

ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ПЛАТИНОВЫХ И ДР. БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Немилев



В. А. Немилев,
доктор химии

Изучение сплавов металлов платиновой группы, в связи с ежегодно расширяющимися областями их применения, в настоящее время все больше и больше привлекает внимание научных кругов. Для СССР, обладающего богатейшими месторождениями платины и золота, исследование сплавов благородных металлов должно представлять исключительный интерес.

Интересно отметить, что одни из первых работ, посвященных изучению сплавов платины, были произведены в России еще в 1798 г., когда русский ученый А. А. Мусин-Пушкин изучал применение платиновых сплавов для изготовления медалей и предложил сплав из одной части платины и четырех частей меди, хорошо пригодный для этой цели.

Вскоре после открытия платиновых россыпей в Гороблагодатском (в 1824 г.) и Нижне-Тагильском (в 1825 г.) округах, когда возник вопрос о применении металлической платины, управляющий Гороблагодатским округом обербергмейстер Н. Ф. Мамышев с сотрудниками изучал свойства сплавов платины с медью, причем указал на свойства ковкого, блестящего сплава с содержанием 80% платины, на который крепкие кислоты почти не действуют, и на сплав с 67% платины, бледно-розового цвета, пригодный для изготовления украшений.

Вскоре было найдено применение для платины в виде платиновой монеты, чеканка которой, однако, прекратилась в 1846 г. С 1867 г., когда были отменены ограничения торговли

платиной, почти вся платиновая руда стала вывозиться за границу, и в России приходилось покупать изделия из русской платины заграничного изготовления, интерес к изучению сплавов платиновых металлов исчез надолго.

В 1918 г., с введением государственной монополии на платину, перед советской наукой была поставлена задача изучения химии платиновых металлов и в частности их сплавов. Развитие современной металлографии многим обязано новой отрасли общей химии, физико-химическому анализу, методы которого, благодаря работам Н. С. Курнакова и его учеников, все глубже и глубже проникают в изучение химического равновесия¹.

Н. С. Курнаковым и его учениками введено понятие о сингулярных точках на кривых „состав—свойство“, указывающих на образование, при данном соотношении компонентов, определенного химического соединения. Плавные кривые свойств, имеющие место при наличии твердых растворов, в случае образования химического соединения, обладают в соответствующей точке резким минимумом или максимумом. Изменение физических свойств металла при прибавлении к нему другого компонента происходит настолько резко, что может служить критерием при определении чистоты металла. Сравнивая свойства совершенно чистой платины с торговой, содержащей Fe 0,07% и Ir 0,04%, А. Т. Григорьев² установил, что электросопротивление чистой платины при 25° составляет 10,882 микроома, торговой — 11,447, твердость по Бринеллю для чистой платины 24,3 кг/мм², торговой — 28,8 кг/мм². Таким образом даже минимальная примесь к чистому металлу заметно изменяет его физические свойства.

В Платиновом институте, основанном в 1918 г., ныне вошедшем в состав Института общей и неорганической химии Академии наук СССР, был изучен целый ряд систем сплавов платиновых и других благородных металлов. Кроме ряда систем, имеющих, главным образом, практическое значение и представляющих непрерывные ряды твердых растворов, как, например, платина — иридий³, платина — родий⁴, платина — никель⁵, платина — кобальт, платина — молибден⁶, был изучен целый ряд систем, в которых из образовавшихся из жидкого состояния твердых растворов, при дальнейшем охлаждении, выделяются определенные интерметаллические соединения. Такие случаи, наблюдавшиеся ранее только в двух системах, а именно — магний — кадмий, исследованной Г. Г. Уразовым⁷, и золото — медь, подробно исследованной Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным и М. Заседателевым⁸, а позднее Н. С. Курнаковым и Н. В. Агеевым⁹, — оказались довольно частыми у сплавов металлов VIII группы периодической системы, платиновых и железных.

Не имея возможности останавливаться на всех подобных системах, изученных методами физико-химического анализа, остановлюсь только на некоторых.

Платина — железо. Природа сплавов платины с железом представляет глубокий интерес не только для химика-металлографа, но и для минералога-генетика, так как самородная платина является природным сплавом платины с другими металлами, главным образом, с железом, содержание которого иногда доходит до 25 вес. %.

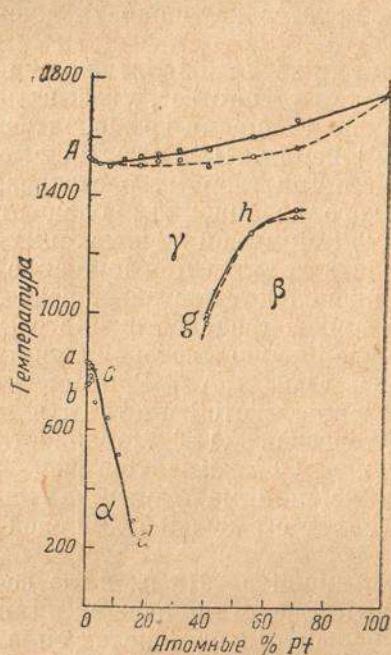


Рис. 1. Диаграмма плавления системы Fe — Pt.

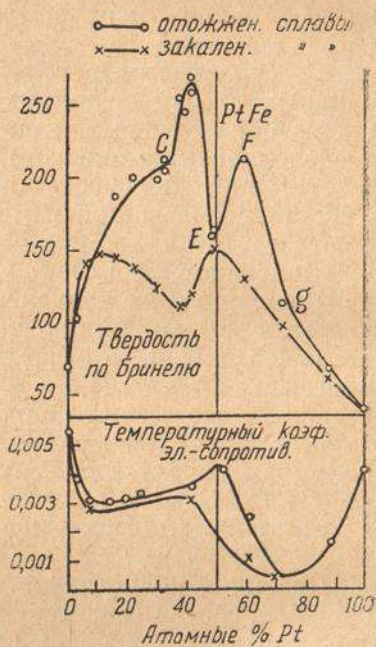


Рис. 2. Диаграмма изменения твердости и коэффициента электро-сопротивления отожженных и закаленных сплавов для системы Fe — Pt.

Сплавы платины с железом впервые были исследованы Isaak'ом и Тамман'ом в 1907 г. методом термического анализа (рис. 1). Существование на диаграмме линии *gh* вызывается, по мнению авторов, превращением твердого раствора γ в твердый раствор β , сопровождающимся выделением тепла. Сущность этого превращения, однако, не могла быть выяснена применением одного только метода термического анализа. Изучение системы различными методами физико-хими-

ческого анализа³ выяснило природу этого превращения. Кривая твердости (по Бринеллю) отожженных при температуре ниже линии *gh* (рис. 1) сплавов, представлена на рис. 2, верхней кривой. Эта кривая указывает на увеличение твердости сплавов по мере прибавления платины к железу. Твердость увеличивается до содержания около 40 атомных процентов платины, затем резко падает к 50 атомным % платины, где в точке *E* мы имеем типичную сингулярную точку-минимум, соответствующую химическому соединению PtFe. При увеличении содержания платины твердость вновь начинает увеличиваться вплоть до 60 атомных %, после чего плавно понижается к чистой платине. Совсем другой вид кривой твердости получается у сплавов, закаленных выше температуры превращения *gh*. Нижняя кривая состоит из двух дугообразных ветвей, плавно переходящих одна в другую около точки *X*. Каждая кривая характерна для непрерывного ряда твердых растворов, причем в области *X* имеется разрыв непрерывности, объясняющийся, вероятно, влиянием аллотропического превращения железа.

Другие методы физико-химического анализа вполне подтверждают сделанные предположения. Кривая температурных коэффициентов электросопротивления для отожженных сплавов имеет максимум сингулярную точку, соответствующую 50 ат % платины — химическому соединению PtFe. Кривая температурных коэффициентов электросопротивления для сплавов, закаленных выше температур, определяемых кривой *gh*, имеет, аналогично кривой твердости закаленных сплавов, плавный перегиб в области около 30—40 атомных % платины. Изучение микроструктуры отожженных и закаленных сплавов вполне подтвердило выводы, полученные другими методами. Закаленные сплавы обладают структурой твердых растворов, отожженные сплавы области 50 атомных % платины имеют совершенно другой вид. На фотографии 1 (рис. 10) представлен сплав с содержанием 48,68 атомных % платины, закаленный выше температуры превращения. На фотографии 2 — тот же сплав в отожженном состоянии.

При отжиге происходит перекристаллизация твердого раствора, который превращается в новую твердую фазу — игольчатые кристаллы химического соединения PtFe. Несомненным выводом исследования является наличие непрерывного твердого раствора при высоких температурах (выше линии *gh* рис. 1), который при температурах линии *gh* распадается с образованием определенного химического соединения PtFe. Микроструктуру распавшегося твердого раствора наблюдал С. Ф. Жемчужный в естественных сплавах — самородной платине¹¹. Это указывает на то, что природные сплавы платины, после своего образования, подвергались настолько

медленному охлаждению, что распадение твердого раствора успешно совершится.

Платина—медь. Природа сплавов платины с медью благодаря применению методов физико-химического анализа также может считаться в значительной степени выясненной⁵. Исследование Derinckel'я¹², произведенное методом термического анализа, заставляло предполагать наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Однако изучение твердости сплавов указало на то, что в данном случае мы имеем дело с более сложными превращениями. Тщательно повторенный термический анализ (рис. 3) указал на превращение в твердом состоянии, имеющее место у сплавов области

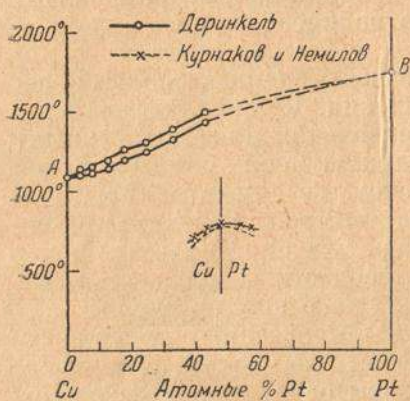


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы Cu—Pt.

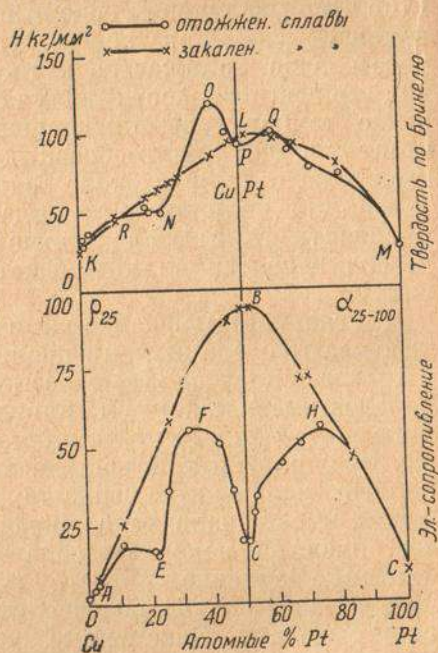


Рис. 4. Диаграмма изменения твердости и коэффициента электросопротивления отожженных и закаленных сплавов для системы Cu—Pt.

40—60 атомных % платины (кривая *gh*). Однако самая природа превращения была выяснена только благодаря сопоставлению результатов термического метода с результатами кривых твердости и электросопротивления отожженных (при температурах ниже кривой *gh*) и закаленных (выше *gh*) сплавов. На рис. 4 представлены кривые твердости и кривые электросопротивления и его температурного коэффициента. Кривые твердости и электросопротивления закаленных сплавов представляют собой дугообразные кривые с плавным максимумом, характерные для непрерывного

ряда твердых растворов. Кривая изменения температурного коэффициента закаленных сплавов — плавная кривая с плоским минимумом.

На кривых свойств отожженных сплавов имеются резко выраженные сингулярные точки-минимум при 50 атомных % платины для твердости и электросопротивления и сингулярная точка-максимум на кривой температурных коэффициентов, указывающие на наличие в отожженном состоянии химического соединения PtCu, появляющегося в твердом состоянии при температурах линии *gfh*. Данные микроструктуры вполне подтверждают результаты других методов исследования. Фотография 3 (рис. 10), относящаяся к закаленному сплаву с содержанием 50,86 атомных % платины, изображает твердый раствор. Тот же сплав после отжига (фотография 4) заметно изменил свое строение, видны двойниковые игольчатые кристаллы образовавшегося химического соединения PtCu. На кривых свойств отожженных сплавов в области около 25 атомных % платины имеются резкие изгибы кривых, напоминающие сингулярные точки. Однако исследование кривых охлаждения в этой области и микроструктуры не обнаружило каких-либо превращений. Рентгенографическое исследование системы, произведенное Johansson и Linde¹³, установившее наличие сверхструктурных линий в области 25 атомных % Pt, подтверждает существование соединения CuPt в отожженном состоянии. Температура выделения этого соединения из твердого раствора лежит около 500°, как показало произведенное нами исследование электросопротивления закаленных при различных температурах сплавов.

П а л л а д и й — м а р г а н е ц. Система, исследованная методами термического анализа, твердости и микроструктуры¹⁴, аналогично с описанными системами платина — железо и платина — медь, образует после застывания жидкого раствора непрерывный ряд твердых растворов, с минимумом около 25—30 атомных % палладия.

При охлаждении твердого раствора в области, богатой марганцем, происходят выделения тепла (рис. 5), вызываемые, по видимому, аллотропическими превращениями марганца. В области около 50 атомных % палладия также имеется превращение в твердом состоянии, сопровождаемое выделением тепла и вызываемое, как это показало исследование твердости по Бринеллю, образованием химического соединения PtMn. Твердость по Бринеллю (рис. 6) растет при прибавлении палладия к марганцу, достигает максимума около 20 атомных % палладия и затем падает к химическому соединению PtMn, которому соответствует резко выраженная сингулярная точка-минимум.

При дальнейшем прибавлении палладия к марганцу твер-

дость сначала дает второй максимум около 60 атомных % палладия, а затем плавно понижается к чистому палладию. Образование химического соединения PdMn из твердого раствора происходит, как это видно из термической диаграммы, при температуре около 1150°.

Золото—марганец. Ярким примером применения физико-химического анализа к изучению металлических сплавов может служить изучение системы золото—марганец.

Произведенные ранее исследования этой системы различными авторами¹⁵, главным образом методом термического анализа и отчасти рентгеновским, дали в высшей степени

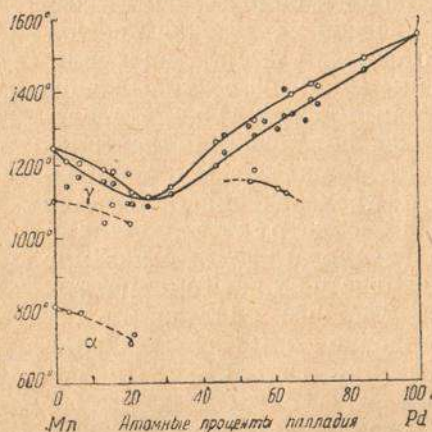


Рис. 5. Диаграмма плавкости системы Mn—Pd.

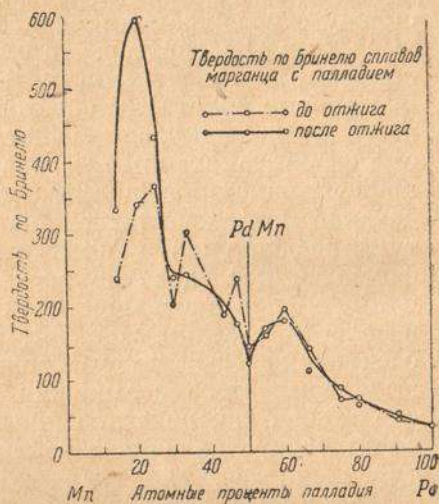


Рис. 6. Диаграмма изменения твердости отожженных и закаленных сплавов для системы Mn—Pd.

разноречивые результаты. Произведенное в ИОНХ исследование¹⁶ путем сопоставления результатов различных методов физико-химического анализа, позволило сделать более уверенные заключения о природе этих сплавов.

Термическая диаграмма, полученная при помощи регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова (рис. 7), приводит к выводу о наличии при высоких температурах твердых растворов, испытывающих в области 25 и 66 атомных % золота превращения в твердом состоянии. Исследование твердости и, главным образом, электросопротивления и его температурного коэффициента внесло значительную ясность в диаграмму состояний этой системы. На кривых твердости (рис. 8), закаленных выше температур превращений и отожженных ниже этих температур сплавов

(исследованных неполностью вследствие хрупкости сплавов марганцевой стороны диаграммы), имеется сингулярная точка-минимум, соответствующая химическому соединению AuMn, образовавшемуся из жидкого состояния и образующему при высоких температурах твердые растворы с обоими компонентами. В области 66 атомных % золота у отожженных сплавов имеется сингулярная точка-минимум, соответствующая образовавшемуся из твердого раствора определенному соединению Au₂Mn, у закаленных сплавов той же области имеется главный максимум кривой твердости, результат наличия при высоких температурах твердых растворов соединения AuMn в золоте. Более полные и резкие

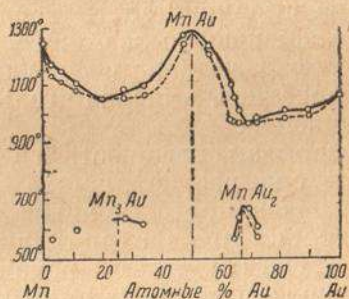


Рис. 7. Диаграмма плавкости системы Mn — Au.

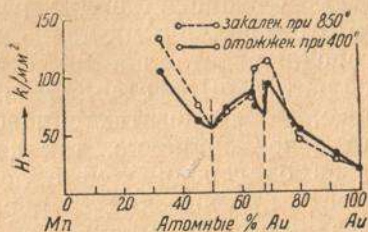


Рис. 8. Диаграмма изменения твердости отожженных и закаленных сплавов для системы Mn — Au.

результат наличия при высоких температурах твердых растворов соединения AuMn в золоте. Более полные и резкие

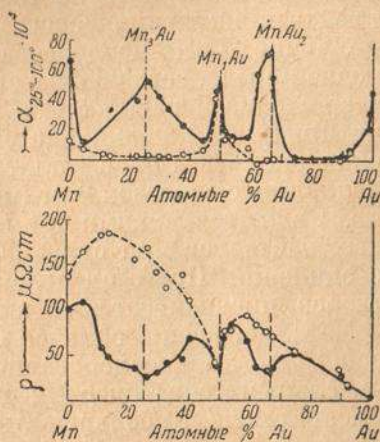


Рис. 9. Диаграмма изменения температурного коэффициента электросопротивления и электросопротивления отожженных и закаленных сплавов для системы Mn — Au.

результаты дает исследование электросопротивления и его температурного коэффициента (рис. 9).

Кривые закаленных сплавов обладают одной сингулярной точкой — точкой-минимум у электросопротивления и точкой-максимум у его температурного коэффициента, соответствующей химическому соединению AuMn, образовавшемуся из жидкого состояния при затвердевании и остающегося неизменным при охлаждении. Плавные ветви кривых, идущие от соединения к компонентам, подтверждают наличие при высоких температурах твердых растворов этого соединения в золоте и в марганце. Кривые отожженного состояния обла-

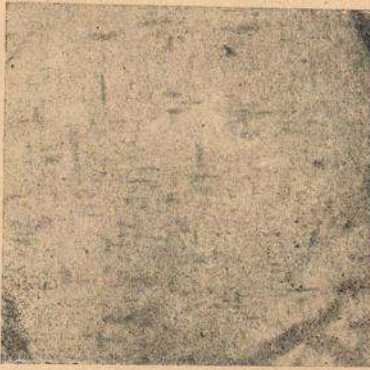
дают каждая тремя сингулярными точками: точками-минимум у кривой электросопротивления и точками-максимум у температурного коэффициента. Одна из этих точек, общая с кривыми закаленных сплавов, принадлежит соединению $AuMn$, две другие относятся к химическим соединениям $AuMn_2$ и Au_2Mn , образующимся при распадении твердого раствора. Микроструктура соединения $AuMn$ остается неизменной независимо от термической обработки, это полигональные зерна; микроструктура сплавов областей соединений $AuMn_2$ и Au_2Mn меняется при закалке и отжиге. На фотографии 5 (рис. 10) представлен сплав с 69,1 атомного % золота, закаленный, видны однородные кристаллы твердого раствора. На фотографии 6 — тот же сплав после отжига при температуре ниже температуры образования соединения. Кристаллы твердого раствора распались, выделив игольчатые двойники химического соединения.

Учение Д. И. Менделеева о разрывах сплошности в однородной среде, встреченное сначала с недоверием, нашло подтверждение в работах Н. С. Курнакова и его учеников как на примерах жидких систем, так и на примерах металлических сплавов. Сплавы платины с железом, медью, хромом¹⁷, палладия с железом¹⁸ и марганцем, золота с марганцем и др. являются яркими примерами разрыва сплошности твердых растворов при охлаждении и образования химических соединений. При этом пологие кривые свойств твердых растворов превращаются в кривые с сингулярными точками.

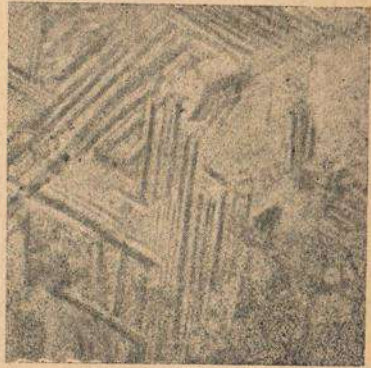
Металлография сплавов благородных металлов является обширной малоисследованной областью. Представляя значительный теоретический интерес, изучение этих сплавов имеет также и большое практическое значение, так как исключительные свойства сплавов благородных металлов, главным образом их неокисляемость при высоких температурах, делают их совершенно незаменимыми в технике.

ЛИТЕРАТУРА

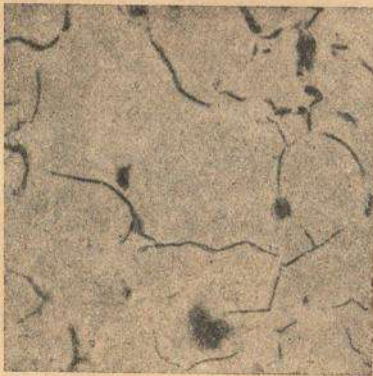
1. Н. С. Курнаков, Растворы и сплавы, „Основы химии“ Менделеева (1928), (1931). Прерывность и непрерывность при химических превращениях вещества (Сорена, 1932, вып. 3). „Особые точки Д. И. Менделеева в учении о растворах“ (Сборник „Ак. Н. Карлу Марксу“ — Ленинград, 1933 г.). 2. А. Т. Григорьев, Изв. Ин-та по изуч. платины и других благородных металлов*, в. 6 (1928), стр. 178. 3. В. А. Немиллов, Изв. по изуч. платины и других благородных металлов, в. 7 (1929), 13; Z. f. An. u. allg. Ch., 204 (1932), 41. 4. В. А. Немиллов и И. М. Воронов, Изв. по изуч. платины и других благородных металлов, в. 12 (1935), 27; Z. f. anorg. u. allg. Ch., 226 (1936), 185. 5. Н. С. Курнаков и В. А. Немиллов, Изв. ин-та по изуч. платины и других благородных металлов, в. 8 (1931), 17; Z. f. anorg. u. allg. Ch., 210 (1933), 13. 6. В. А. Немиллов, Изв. ин-та по изуч. платины и других благородных металлов, в. 9 (1932), 23; Z. f. anorg. u. allg. Ch., 213 (1933), 283. 7. В. А. Немиллов и И. М. Воронов (сдано в печать), в. 14, Изв. ин-та по изуч. платины и других благород-



Фот. 1.



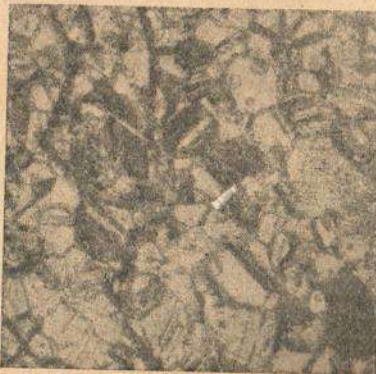
Фот. 2.



Фот. 3.



Фот. 4.



Фот. 5.



Фот. 6.

Рис. 10 Фотографии микрошлифов 1—6.

ных металлов. 8. Г. Г. Уразов, Изв. СПб политехнического ин-та, **14** (1910), 675. 9. Изв. СПб. политехнического ин-та **22**, (1914); Journ. Inst. of Metals, **15**, (1916), 305. 10. Изв. ин-та физ.-хим. анализа, **6**, (1933), 25. Journ. Inst. of Metals **46** (1931), № 2. 11. Изв. ин-та физ.-хим. анализа, т. 1, в. 2 (1921), 417. 12. Z. f. anorg. Ch. **54**, (1907). 13. Annalen d. Physik **78**, (1925), 439; **82**, (1927), 449. 14. А. Т. Григорьев, Изв. ин-та физ.-хим. анализа, т. VII (1935), 75. 15. N. Раггавало и А. Перрет, Gazz. Chim. Ital. **45**, 1. (1915), 293; L. Нави и S. Кургоронлу. Z. f. anorg. u. allg. Ch. **95**, (1916), 105; Mosez E. Raub u. E. Vincke. Z. f. anorg. u. allg. Ch. **210**, (1933), 67; H. Brumm u. U. Dehlinger. Metallwirtsch. **13**, (1934), № 2, 23. 16. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий, Доклады Академии наук, III. № 8 (1935), Изв. ин-та по изуч. платины, **13** (1936). 17. В. А. Немилов, Изв. Ин-та по изуч. платины и других благородных металлов, **II**, (1933), 125; Z. f. anorg. u. allg. Ch., **128** (1934), 33. 18. А. Т. Григорьев, Изв. ин-та по изуч. платины, **8** (1931), 25.
