

п-163

28

Аи

Ас

БЛАГОРОДНЫЕ  
МЕТАЛЛЫ  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

рт

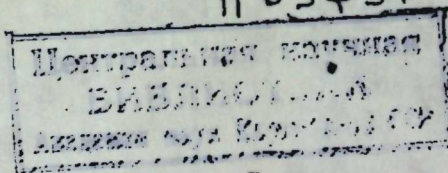


Ответственный редактор академик В. Д. Садовский

Редакционная коллегия:

д-р физ.-мат. наук Н. В. Волкенштейн, д-р физ.-мат. наук В. А. Павлов,  
канд. техн. наук А. А. Куранов, инж. Н. Н. Саханская

п 69796



Технические редакторы:

Р. М. Матлюк, Т. А. Ермакова

Корректоры:

В. А. Зыкова, Н. П. Быданцева

ИС 38108

Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Печ. л. 22,5

Цена 1 р. 70 к.

Подписано к печати 10/IX 1971 г.

Бум. л. 11,5

Тираж 1200

Заказ 167

Цех № 1 объединения «Полиграфист», г. Свердловск, ул. М.-Сибиряка, 145

## ВМЕСТО ПРЕДИСЛОВИЯ

Одной из ведущих областей современного естествознания является физика твердого тела. Очень ярко это сформулировано в директивах XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 годы. Физике твердого тела, наряду с другими разделами фундаментальных наук, в этом историческом документе отводится важное место по созданию научного фундамента технического прогресса, а именно, в разработке новых технических материалов и эффективных методов их обработки.

В самой физике твердого тела обширное место занимает изучение металлического состояния вещества, что диктуется как чисто научным аспектом этой области знания, так и большим практическим значением металлов и сплавов, составляющих «становой хребет» всей современной цивилизации.

Ведущую роль среди технических металлических материалов составляют сплавы на основе так называемых переходных химических элементов. Среди химических элементов периодической системы Менделеева почти половину составляют элементы, электронные оболочки атомов которых имеют недостроенные внутренние *d*- и *f*-слои. Эти элементы и называются переходными. Образованные из атомов этих элементов кристаллы называются переходными металлами. В отличие от нормальных металлов, построенных из атомов без недостроенных *d*- или *f*-слоев электронной оболочки, в переходных металлах мы имеем дело с гораздо большим разнообразием физико-химических свойств. Последнее обусловлено именно тем, что бывшие электроны недостроенных *d*- или *f*-слоев электронной оболочки изолированных атомов переходных элементов принимают, наряду с валентными электронами, активное участие в формировании коллективизированной электронной подсистемы кристаллической решетки переходных металлов. Поэтому как чистые переходные металлы, так и в особенности многочисленные сплавы и соединения представляют собой очень ценную основу при «конструировании» технических материалов для различных областей современной промышленности (машиностроение, радиоэлектроника, атомная энергетика, реактивная техника и т. п.). Общеизвестно, что без участия компонент из группы переходных ме-



таллов в настоящее время не изготавливается ни один жаропрочный, жаростойкий, магнитный, сверхпроводящий сплав.

Особое место среди переходных элементов занимают триады элементов восьмого столбца таблицы Менделеева, являющиеся концами 4d- и 5d-периодов группы палладия: рутений, родий, палладий и группы платины: осмий, иридий, платина. Атомы этих «концевых» элементов переходных периодов характеризуются существенной локализацией *d*-электронов, и, если в ряду 3d-элементов это обстоятельство приводит к появлению широко известных магнитноупорядоченных металлов-ферромагнетиков—железа, кобальта, никеля, то для 4d-и 5d-элементов так называемых «благородных металлов» — к повышению их коррозионной стойкости, жаропрочности, температур плавления и появлению особого комплекса механических свойств. Замечательны эти металлы и тем, что, являясь составляющими различных композиций сплавов, они дают возможность получать уникальные значения физических параметров, которые без их участия ни в каких других сплавах получить не удастся.

Представленные в настоящем сборнике работы наглядно иллюстрируют это утверждение. Дальнейшие исследования этих замечательных металлов и их сплавов должны быть направлены, в первую очередь, на получение сверхчистых металлов, а также на комплексное изучение их разнообразных физических и физико-химических свойств в широком интервале внешних воздействий (температура, давление, магнитные и электрические поля), на создание новых композиций сплавов и открытие новых явлений, которые несомненно найдут широкое применение в практике.

Нет сомнений в том, что широкое развитие экспериментальных исследований в этом плане в соответствии с непрерывно углубляющимися теоретическими представлениями об электронной структуре металлов приведет к открытию новых широких перспектив сознательного практического использования этих материалов.

Нам представляется, что настоящий сборник трудов будет весьма полезным для ученых и инженеров, работающих в этой важной области науки и техники.

академик С. В. Вонсовский

## ПОВЫШАТЬ ТЕХНИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ СПЛАВОВ

За последние 10—15 лет в связи с высокими темпами развития нашей промышленности, особенно таких отраслей как радиотехника, электротехника, электроника, химия и другие, значительно возросло потребление изделий из благородных металлов. Свыше полутора тысяч предприятий, институтов, организаций нашей страны используют их в производстве и научных исследованиях.

Возросло также число организаций и предприятий, которые в той или иной мере ведут поисковые исследования по разработке изделий из благородных металлов. Предприятиями совместно с институтами существенно усовершенствована технология производства и обработки благородных металлов и сплавов. Внедрены процессы вакуумной плавки, полунепрерывного бесструйного литья, плазменно-дуговая плавка, новые методы контроля и анализа благородных металлов, разработаны новые сплавы и новые виды изделий. Расширяется объем применения Pd, как заменителя Pt. За счет внедрения Pd в производство стеклоплавильных сосудов, катализаторных сеток и других изделий значительно снижен расход Pt в народном хозяйстве.

Вместе с тем предприятиями и институтами еще медленно внедряются в производство такие достижения науки и техники, как применение ультразвука при прокатке и волочении труднодеформируемых сплавов, гидроэкструзия, прокатка в вакууме. Медленными темпами и в недостаточном масштабе внедряются вакуумная плавка, плазменно-дуговая плавка и сварка и ряд других прогрессивных процессов. Мы отстаем от некоторых зарубежных фирм в области разработки и производства изделий из биметалла.

Объем научно-исследовательских работ по созданию новых сплавов, изучению их свойств, повышению стабильности, улучшению качества изделий еще недостаточен. А работы, которые проводятся в настоящее время различными предприятиями и организациями, носят, подчас, разобщенный характер, иногда дублируют друг друга. Происходит это, по-видимому, потому,



таллов в настоящее время не изготавливается ни один жаропрочный, жаростойкий, магнитный, сверхпроводящий сплав.

Особое место среди переходных элементов занимают триады элементов восьмого столбца таблицы Менделеева, являющиеся концами 4d- и 5d-периодов группы палладия: рутений, родий, палладий и группы платины: осмий, иридий, платина. Атомы этих «концевых» элементов переходных периодов характеризуются существенной локализацией *d*-электронов, и, если в ряду 3d-элементов это обстоятельство приводит к появлению широко известных магнитноупорядоченных металлов-ферромагнетиков—железа, кобальта, никеля, то для 4d-и 5d-элементов так называемых «благородных металлов» — к повышению их коррозионной стойкости, жаропрочности, температур плавления и появлению особого комплекса механических свойств. Замечательны эти металлы и тем, что, являясь составляющими различных композиций сплавов, они дают возможность получать уникальные значения физических параметров, которые без их участия ни в каких других сплавах получить не удастся.

Представленные в настоящем сборнике работы наглядно иллюстрируют это утверждение. Дальнейшие исследования этих замечательных металлов и их сплавов должны быть направлены, в первую очередь, на получение сверхчистых металлов, а также на комплексное изучение их разнообразных физических и физико-химических свойств в широком интервале внешних воздействий (температура, давление, магнитные и электрические поля), на создание новых композиций сплавов и открытие новых явлений, которые несомненно найдут широкое применение в практике.

Нет сомнений в том, что широкое развитие экспериментальных исследований в этом плане в соответствии с непрерывно углубляющимися теоретическими представлениями об электронной структуре металлов приведет к открытию новых широких перспектив сознательного практического использования этих материалов.

Нам представляется, что настоящий сборник трудов будет весьма полезным для ученых и инженеров, работающих в этой важной области науки и техники.

академик С. В. Вонсовский

## ПОВЫШАТЬ ТЕХНИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ СПЛАВОВ

За последние 10—15 лет в связи с высокими темпами развития нашей промышленности, особенно таких отраслей как радиотехника, электротехника, электроника, химия и другие, значительно возросло потребление изделий из благородных металлов. Свыше полутора тысяч предприятий, институтов, организаций нашей страны используют их в производстве и научных исследованиях.

Возросло также число организаций и предприятий, которые в той или иной мере ведут поисковые исследования по разработке изделий из благородных металлов. Предприятиями совместно с институтами существенно усовершенствована технология производства и обработки благородных металлов и сплавов. Внедрены процессы вакуумной плавки, полунепрерывного бесструйного литья, плазменно-дуговая плавка, новые методы контроля и анализа благородных металлов, разработаны новые сплавы и новые виды изделий. Расширяется объем применения Pd, как заменителя Pt. За счет внедрения Pd в производство стеклоплавильных сосудов, каталитических сеток и других изделий значительно снижен расход Pt в народном хозяйстве.

Вместе с тем предприятиями и институтами еще медленно внедряются в производство такие достижения науки и техники, как применение ультразвука при прокатке и волочении труднодеформируемых сплавов, гидроэкструзия, прокатка в вакууме. Медленными темпами и в недостаточном масштабе внедряются вакуумная плавка, плазменно-дуговая плавка и сварка и ряд других прогрессивных процессов. Мы отстаем от некоторых зарубежных фирм в области разработки и производства изделий из биметалла.

Объем научно-исследовательских работ по созданию новых сплавов, изучению их свойств, повышению стабильности, улучшению качества изделий еще недостаточен. А работы, которые проводятся в настоящее время различными предприятиями и организациями, носят, подчас, разобщенный характер, иногда дублируют друг друга. Происходит это, по-видимому, потому,



что до настоящего времени в нашей стране нет головной научно-исследовательской организации с опытно-промышленной базой по разработке новых сплавов из благородных металлов и изделий из них.

Коллегия Министерства цветной металлургии СССР, Научно-техническое общество цветной металлургии провели в 1969 г. (3—11 апреля) в г. Свердловске Всесоюзную научно-техническую конференцию, в работе которой приняли участие представители 150 предприятий и научных учреждений. На основе обобщения опыта ряда предприятий и научно-исследовательских институтов имелось в виду наметить меры по улучшению качества изделий из благородных металлов и сплавов, рациональному использованию их в промышленности и научных исследованиях; определить основные направления дальнейшего развития этой отрасли на следующее пятилетие.

Прошедший форум специалистов еще раз показал, что усилия коллективов предприятий должны быть направлены на повышение технического уровня производства, внедрение передовых и совершенствование действующих процессов, создание новых видов оборудования, приборов и методов контроля, создание более эффективных сплавов, а также повышение стабильности стандартных сплавов; необходимо освоить производство изделий из биметаллов и металлокерамических композиций, сплавов с повышенным содержанием Pd.

Особое внимание должно быть уделено решению задач, поставленных XXIV съездом КПСС перед работниками цветной металлургии и научными лабораториями по разработке и внедрению экономичных профилей проката, совмещенных технологических процессов (плавка-прокатка, волочение-отжиг) и др.

В области научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ нам представляется необходимым форсировать создание новых сплавов со специальными свойствами, расширить планы изучения свойств сплавов на основе благородных металлов; совершенствовать методы контроля и анализа; создавать новые и совершенствовать действующие конструкции устройств, аппаратов, узлов, деталей из благородных металлов и сплавов.

В настоящем сборнике публикуется часть докладов, представленных на совещании.

Л. А. Васильев

начальник отдела  
Министерства цветной металлургии СССР,  
лауреат Ленинской премии

УДК 671

И. Ф. БЕЛЯЕВ, А. А. КУРАНОВ

## ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

(о б з о р)

Благородные металлы нашли широкое применение в промышленности и научных исследованиях. Без них невозможна работа многих современных аппаратов и приборов. В 1962 г. потребление Pt промышленностью и научно-исследовательскими институтами США составило 8,8 т в год, в ФРГ — 3,44 т в год [1]. В 1966 г. оно увеличилось в США до 19,3 т в год [2] и в ФРГ — до 7 т в год [3]. Следует заметить, что потребление Pt превышает ее производство. Южно-Африканская республика, дающая 50% Pt капиталистическому миру, производит 18,6 т в год [4], а одна только Япония израсходовала в 1963 г. 12,7 т Pt [5].

Подобная картина наблюдается по всем благородным металлам. Производство Ag в капиталистических странах в 1966 г. составило 6526 т, а потребление — 11 100 т [6]. Создавшееся положение заставило США в 1965 г. изъять из обращения серебряные монеты, так как стратегический запас, составляющий более 93 тыс. т, начал катастрофически уменьшаться [7].

Количество патентов свидетельствует о большой работе по внедрению металлов платиновой группы в различные процессы [8]. Так, за 1964—1965 гг. и первую половину 1966 г. в капиталистических странах внедрено 704 патента. В том числе, в Англии — 287, США — 210, Франции — 100, ФРГ — 71 и Голландии — 82. Из этого количества на использование Pd было выдано 364 патента: в Англии — 152, в США — 97, во Франции — 63 и в ФРГ — 32.

В печати стало появляться значительно больше работ по благородным металлам, опубликовано несколько обзоров. В статье Х. Вольфа «Благородные металлы в исследованиях и промышленности» [9] дано подробное описание областей применения благородных металлов, приведен список литературы, охватывающий период до 1959 г. В работах Х. Хольцмана «Благородные металлы и их сплавы в качестве материала для



что до настоящего времени в нашей стране нет головной научно-исследовательской организации с опытно-промышленной базой по разработке новых сплавов из благородных металлов и изделий из них.

Коллегия Министерства цветной металлургии СССР, Научно-техническое общество цветной металлургии провели в 1969 г. (3—11 апреля) в г. Свердловске Всесоюзную научно-техническую конференцию, в работе которой приняли участие представители 150 предприятий и научных учреждений. На основе обобщения опыта ряда предприятий и научно-исследовательских институтов имелось в виду наметить меры по улучшению качества изделий из благородных металлов и сплавов, рациональному использованию их в промышленности и научных исследованиях; определить основные направления дальнейшего развития этой отрасли на следующее пятилетие.

Прошедший форум специалистов еще раз показал, что усилия коллективов предприятий должны быть направлены на повышение технического уровня производства, внедрение передовых и совершенствование действующих процессов, создание новых видов оборудования, приборов и методов контроля, создание более эффективных сплавов, а также повышение стабильности стандартных сплавов; необходимо освоить производство изделий из биметаллов и металлокерамических композиций, сплавов с повышенным содержанием Pd.

Особое внимание должно быть уделено решению задач, поставленных XXIV съездом КПСС перед работниками цветной металлургии и научными лабораториями по разработке и внедрению экономических профилей проката, совмещенных технологических процессов (плавка-прокатка, волочение-отжиг) и др.

В области научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ нам представляется необходимым форсировать создание новых сплавов со специальными свойствами, расширить планы изучения свойств сплавов на основе благородных металлов; совершенствовать методы контроля и анализа; создавать новые и совершенствовать действующие конструкции устройств, аппаратов, узлов, деталей из благородных металлов и сплавов.

В настоящем сборнике публикуется часть докладов, представленных на совещании.

Л. А. Васильев

*начальник отдела  
Министерства цветной металлургии СССР,  
лауреат Ленинской премии*

УДК 671

И. Ф. БЕЛЯЕВ, А. А. КУРАНОВ

## ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

(о б з о р)

Благородные металлы нашли широкое применение в промышленности и научных исследованиях. Без них невозможна работа многих современных аппаратов и приборов. В 1962 г. потребление Pt промышленностью и научно-исследовательскими институтами США составило 8,8 т в год, в ФРГ — 3,44 т в год [1]. В 1966 г. оно увеличилось в США до 19,3 т в год [2] и в ФРГ — до 7 т в год [3]. Следует заметить, что потребление Pt превышает ее производство. Южно-Африканская республика, дающая 50% Pt капиталистическому миру, производит 18,6 т в год [4], а одна только Япония израсходовала в 1963 г. 12,7 т Pt [5].

Подобная картина наблюдается по всем благородным металлам. Производство Ag в капиталистических странах в 1966 г. составило 6526 т, а потребление — 11 100 т [6]. Создавшееся положение заставило США в 1965 г. изъять из обращения серебряные монеты, так как стратегический запас, составляющий более 93 тыс. т, начал катастрофически уменьшаться [7].

Количество патентов свидетельствует о большой работе по внедрению металлов платиновой группы в различные процессы [8]. Так, за 1964—1965 гг. и первую половину 1966 г. в капиталистических странах внедрено 704 патента. В том числе, в Англии — 287, США — 210, Франции — 100, ФРГ — 71 и Голландии — 82. Из этого количества на использование Pd было выдано 364 патента: в Англии — 152, в США — 97, во Франции — 63 и в ФРГ — 32.

В печати стало появляться значительно больше работ по благородным металлам, опубликовано несколько обзоров. В статье Х. Вольфа «Благородные металлы в исследованиях и промышленности» [9] дано подробное описание областей применения благородных металлов, приведен список литературы, охватывающий период до 1959 г. В работах Х. Хольцмана «Благородные металлы и их сплавы в качестве материала для



электрических контактов» [10], Ю. Загошена «Платиновые металлы в качестве катализаторов» [11], А. А. Рудницкого «Промышленное применение благородных металлов в СССР» [12] подробно рассмотрены области применения благородных металлов.

Из более поздних работ следует указать на статью Х. Шлегеля «Состояние развития и изготовления контактов из благородных металлов» [13] и его же работу совместно с И. Ленком «Благородные металлы в современной химической технике» [14]. Очень много сведений по применению и свойствам благородных металлов можно найти в журнале «Платиновые металлы», который издает фирма Джонсон Маттей. Сюда следует добавить обзорные материалы фирмы Энгельгард, Международной никелевой компанией и др. [15—24]. Много полезного материала содержится в книге Е. М. Савицкого, В. П. Поляковой, М. А. Тылкиной [25] «Сплавы палладия».

В своем обзоре мы воспользуемся частью приведенного материала, но в основном постараемся опираться на работы, вышедшие между 1958 и 1969 гг.

#### Платиновые металлы в производстве оптического стекла, стекловолокна и синтетического волокна

Производство качественных оптических стекол — традиционная область применения платиновых металлов. Еще Фарадей на заседании Королевского общества в 1829 г. сообщал, что им получено оптическое стекло необыкновенной чистоты при расплавлении стекла в платиновой ложечке [26]. До сих пор считается, что лишь чистая Pt применима для варки качественных стекол; другие металлы, по данным Престона, окрашивают стекло [26, 27].

Однако появление высокотемпературных стекол требует от промышленности создания стойких при высоких температурах и не окрашивающих стекло сплавов. Эта задача полностью пока не решена.

При производстве стекловолокна за границей широкое распространение получили сплавы Pt с 5—10% Rh, обладающие высокой механической прочностью, жаростойкостью и малой смачиваемостью стеклом [26, 28]. Введение в Pt или платино-родиевый сплав 3% Au изменяет угол смачивания при 1100°С с 14 до 50°. Присутствие Rh незначительно увеличивает угол смачивания Pt стеклом, но выше 1200°С это явление прекращается [29].

В производстве вязкозных нитей применяются платинозолотые [30] и платиноиридиевые сплавы, из которых изготавливаются прядильные фильеры. Особые требования при этом предъявляются к отверстиям диаметром 0,06—0,08 мм, которые долж-

ны быть совершенно круглыми и иметь зеркальную поверхность. Переход от внутренней части к внешней должен описываться гиперболическим законом. Свойства платинозолотых сплавов описаны Дарлингом [31].

Кроме этих сплавов, исследователи предлагают применять палладийиридийродиевые сплавы [32], золотоплатиновые сплавы с добавками Rh и Ir [33]. Запатентованы сплавы Pt с Ag, Be, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ta, Sn и Cu [34].

#### Упрочненные платиновые металлы

Одно из достоинств благородных металлов заключается в том, что они надежнее других металлов работают при высоких температурах порядка 0,7 температуры плавления. Это, прежде всего, относится к Pt и ее сплавам. Однако срок службы таких изделий во многих случаях все же оказывается малым. В связи с этим ищутся пути повышения жаропрочности материалов.

Упрочнение за счет большой деформации, термомеханической обработки неприменимо, так как быстро снимается при повышении температуры. Поэтому исследователи пошли в основном по двум путям — упрочнение материала путем введения в матрицу равномерно распределенных частиц [35—37, 39—41] или за счет включения в матрицу отдельных «усов», волокон и т. д. Такое направление получило название металлургии волоконистых материалов [38, 42—44].

Этими методами удастся значительно повысить жаропрочность материалов. Так, платиновая проволока диаметром 1,27 мм после 100 ч работы при температуре 1450°С имеет предел прочности 9,84 кг/см<sup>2</sup>, тогда как Pt с добавкой Th имеет предел прочности 66,3 кг/см<sup>2</sup> [77]. Добавка в Pt 0,05% окиси бария повышает прочность Pt в 4,3 раза. Упрочнение Pt за счет процесса «фибра» повышает прочность Pt в 1,8 раза в отожженном состоянии, при этом почти не изменяется величина температурного коэффициента электросопротивления.

Упрочнение платиновых металлов очень перспективно для повышения жаростойкости и долговечности изделий. Из этих материалов можно делать термодары, котлы для варки стекла, элементы газовых анализаторов, лабораторную посуду и т. д. За счет этого можно в перспективе значительно сократить расход Pt. Нами разработана технология получения упрочненной Pt.

#### Катализаторы из благородных металлов

До настоящего времени вся мировая химическая промышленность для каталитических процессов использует, в основном,



платиновые катализаторы. По потреблению платиновых металлов эта отрасль стоит на втором месте после производства стекловолокна и стеклопластиков.

Имеется обширная литература по каталитической активности благородных металлов. Мы воспользуемся рядом работ [45—53] и, в частности, работами Загошена, Хольцмана [45, 52].

В июне 1968 г. в Москве, а затем в Новосибирске, проходил Четвертый международный конгресс по катализу, на котором было уделено внимание и каталитической активности благородных металлов. Было показано, например, что только Pt успешно изомеризовала 1, 1, 3-триметилциклопентан в ксилол. Гидрогенизацию циклопропана в пропан лучше обеспечивает Rh, чем Pd и Pt и т. д.

Рассмотрим две группы катализаторов, нашедших практическое применение — катализаторы без носителя и катализаторы на носителях. К первому типу относятся катализаторы, как правило, в виде сетки из платинородиевого сплава, платиновая или палладиевая чернь или губка, коллоидальные растворы Pt или Pd и, наконец, окись Pt и Pd (адамов катализатор).

Скорость реакции при гетерогенном катализе зависит от действующей поверхности катализатора. Для этого платиновые металлы наносят на развитую поверхность какого-либо носителя, который, как правило, не участвует в реакции. В качестве материала для носителя применяют активированный уголь, активированный глинозем, асбест, углекислый кальций, сульфат бария, селикагель и др. Для реакций в газовой фазе выбирают цилиндрическое, шарообразное и гранулированное тело размером в несколько миллиметров. Для реакций в жидкой фазе применяют катализаторы на носителе в форме порошка. Создают катализаторы из сплавов на основе Pt и Pd с пористой поверхностью за счет селективного удаления из сплава одного из компонентов жидким металлом, в котором растворим этот элемент [54].

При производстве азотной кислоты применяется сетка из сплава Pt—Rh или Pt—Pd—Rh. Получают кислоту путем каталитического сжигания аммиака с воздухом. Причем время пребывания газовой смеси на сетке составляет 0,0002 сек.

С помощью сеток из сплава Pt—Rh или Pt—Ru получают синильную кислоту в результате воздействия метана на аммиак, которая необходима при производстве искусственного волокна, органического стекла, а также для покрытия деталей Au и Ag.

Для многих областей техники: электронной промышленности, металлургии, химии и т. д. — необходимы бескислородные газы. Для этих целей применяется палладиевый катализатор на активированном угле. Конечная чистота газа характеризуется содержанием 0,0001% кислорода. Устройство для удаления кислорода не требует присмотра, надежно работает при ком-

натной температуре в течение длительного срока. Принцип, положенный в основу работы катализатора для удаления кислорода, может быть применен для количественного определения кислорода в газах и при производстве тяжелой воды. В последнем случае применяется платинированный активированный уголь.

Для удаления окиси углерода применяется рутениевый катализатор на активированном глиноземе, при очистке этилена от следов ацетилена применяют палладиевый катализатор. Наличие громадного моторного парка, особенно в больших городах и карьерах, работающего на нефтепродуктах, приводит к сильному загрязнению и отравлению атмосферы. Чтобы превратить эти вредные примеси в безвредный углекислый газ и воду, применяют платиновые катализаторы на керамических носителях.

Большой интерес представляют платиновые катализаторы для органической химии. Они активны при низких температурах, обладают ярко выраженной избирательностью действия, устойчивы против коррозии, позволяют производить термически нестабильные соединения.

В последнее время большое применение платиновые металлы нашли в нефтеперерабатывающей промышленности при получении антидетонационного топлива. В США уже в 1955 г. больше половины всех запасов Pt было израсходовано для этих целей [46].

Платиновые катализаторы при длительном применении могут потерять свою активность в результате усталости или отравления S, As, P, Pb или ртутными соединениями. Однако их можно подвергнуть регенерации и вновь вернуть в строй.

### Электрические контакты

Электрические контакты из благородных металлов получили широкое распространение, особенно в слаботочной технике [55, 56]. В качестве контактных материалов применяются сплавы платиновых металлов, очень мало — чистые Au и Pt и более широко — сплавы Ag, а также металлокерамические сплавы [13, 56—58 и др.].

Для характеристики контактных материалов важное значение имеет величина переходного сопротивления, которая складывается из сопротивления поверхностных областей и сопротивления чужеродных слоев, которые образуются в процессе работы контакта в виде налета коричневого или черного цвета.

Серебро плохо работает в серосодержащих средах, так как на его поверхности образуются непроводящие сульфидные слои. Добавка Pd к Ag значительно снижает это явление.

Органические вещества в виде покрытий и деталей приборов создают соответствующую атмосферу в зоне работы контакта.



Тончайшие слои органического вещества, оседая на поверхности контакта, полимеризуются, увеличивая переходное сопротивление. Последнее в меньшей степени относится к Au и сплавам Au. Следует добавить, что в опытах, проведенных на реле, свободном от органических материалов и органических паров, не получено никаких осадков [59]. Здесь же указывается, что иодистые соединения тормозят эффект образования коричневого или черного налета. Ряд типов разрывных контактов работает с небольшим смещением. В результате трения образуется порошок металла, который обладает большим сопротивлением. И, наконец, полированная поверхность обладает большим сопротивлением, чем неполированная. Сопротивление приходит в норму, когда разрушается полированный слой.

Все вышесказанное относится к малым механическим нагрузкам при коммутировании малых токов и напряжений. Лучшими контактными материалами для очень слабых токов и напряжений считаются сплавы на основе Au [56].

При значительных токах и напряжениях надежнее работают контакты на базе Pt и Pd. Для больших мощностей широкое применение получили композитивные материалы типа Ag—CdO, Ag—W и т. д. [60].

#### Сплавы для потенциометров и скользящих контактов

Существует большое разнообразие типов потенциометров, задача которых сводится к выдаче электрического сигнала, функционально зависящего от механического перемещения токосъемной щетки [61]. Потенциометры делятся на три класса по точности омического сопротивления: потенциометры широкого применения 5—15%, повышенной точности — 0,5—1% и высокоточные — не более 0,1%. Как правило, в двух последних классах для обмотки и токосъемника применяют сплавы благородных металлов. Эти потенциометры должны работать безотказно длительное время, в широком интервале температур и часто в агрессивных средах.

К сплавам для прецизионных сопротивлений предъявляются очень жесткие требования. Они должны обладать минимальным температурным коэффициентом электрического сопротивления, стабильностью сопротивления во времени, низкой ТЭДС [62]. Из большого разнообразия сплавов благородных металлов лишь немногие и лишь частично удовлетворяют этим требованиям [61, 63, 64]. Потребность приборостроительной промышленности в разнообразных сплавах огромна, но, к сожалению, до сих пор нет достаточно надежных теоретических разработок по созданию сплавов сопротивления, изучению механизма контактирования, причин образования непроводящих слоев в зоне контактирования. Последнего вопроса мы частично касались

при рассмотрении работы разрывных контактов. Поиск прецизионных сплавов сопротивления непрерывно ведется [62, 65—68].

Особый интерес представляют сплавы Pd. При легировании Pd переходными элементами могут возникать и реализоваться так называемые виртуальные локализованные состояния, когда энергия локализованных уровней станет сравнимой с энергией Ферми металла-основы. При этом происходит резонансный рост сопротивления.

#### Благородные металлы для очистки водорода

Для решения многих чрезвычайно важных задач, особенно при производстве полупроводников, требуется сверхчистый водород. Эта проблема решается путем создания специальных фильтров, широкое применение при этом получил Pd в силу своих уникальных свойств. Pd легко пропускает водород, задерживая все другие газы. Он является лучшим материалом для фильтров при получении сверхчистого водорода. Однако он обладает низкими механическими характеристиками при тех условиях, в которых работают аппараты (избыточное давление, температура порядка 500°С).

Добавка от 0,05 до 10% Ru и Rh повышает температуру рекристаллизации Pd даже при выдержке в течение длительного времени при температуре 1200°С [69]. С другой стороны, добавка Ru или Rh уменьшает проходимость водорода, поэтому следует искать в этом случае компромиссное решение вопроса.

Коннор [72] рекомендует применять сплав Pd—23% Ag, указывая, что Ag повышает скорость диффузии водорода и подавляет  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение, которое вызывает размерную нестабильность, приводящую к разрушению палладиевых элементов. Для фильтров рекомендуются сплавы: Pd—10% Ag—3% Rh; Pd—10% Ag—3% Rh—3% Ru [70]; Pd—2—40% Ag; Pd—2—40% Ag—1—30% Au [91] и т. д. Однако проблему нельзя считать решенной даже удовлетворительно, так как материалы, из которых сделаны фильтры, чрезвычайно ненадежны.

В 1966 г. американская компания «Джей энд Ко платинум дорис» начала производство капиллярных диффузионных трубок, применяемых для получения сверхчистого водорода. Считается, что применение Pd удешевило производство водорода в два раза [8].

#### Тензодатчики из благородных металлов

Экспериментальное исследование деформации—тензометрирование—одно из универсальных средств оценки механических свойств различных объектов. Без исследования процессов деформации невозможно проектирование и создание современных машин, управление многими технологическими процессами [73].



Наибольшее распространение в тензонизмерительной технике получили проволочные датчики [74, 75] из сплавов типа нихрома или константана. Однако эти датчики могут работать до сравнительно невысоких температур. Измерение параметров турбин высокого давления, реактивных двигателей и т. д. требует создания тензодатчиков, работающих при температурах 500—800°С как в статическом, так и динамическом режимах. Это заставило исследователей обратиться к благородным металлам, как к наиболее перспективному материалу. Для этих целей рекомендуются сплавы Pt—Ir [74], Pd 60 + Ag 40 [74, 76], Pd + 36 Ag + 4 Cu [77], Pt (15—65%) — Pd (15—65%) — Ir (2—35%) [78], Pt (5—85%) — Pd (15—80%) — Mo (2—12%) [80], Pt (5—85%) — Rh (<75%) — Pd (<85%) [79] и т. д. с коэффициентами тензочувствительности соответственно: 5,1—0,6—4,5—1,5—4,3—4,0—4,2. Однако пока не найдено достаточно надежных сплавов для производства тензодатчиков.

### Благородные металлы в пружинных сплавах

Пружинные сплавы из благородных металлов применяются в тех случаях, когда требуется высокая эксплуатационная надежность переменных резисторов, натяжных лент измерительных приборов, токосъемников и т. д. Согласно Рахштадту [81], основным свойством пружинных сплавов является сопротивление малым пластическим деформациям, определяемое в условиях кратковременного, а в ряде случаев, и длительного нагружения. Исходя из этой предпосылки, нами был исследован и улучшен сплав Pd + 35 Ag + 5 Cd.

Не вдаваясь в детали вопроса, мы лишь перечислим ряд сплавов, рекомендуемых в качестве пружинных материалов. Это уже названный выше сплав Pd + 35 Ag + 5 Cd, сплавы Pt + 20 Ag, 80 Au + 20 Cu. Сплавы Ir—W при содержании W от 0,7 до 7% имеют небольшую величину релаксации и могут работать при температурах до 700°С [82].

Очень часто для пружин применяют стареющие сплавы. К ним можно отнести такие системы, как Pd—Au—Ag—Pt—Cu, Pt—Au—Ag—Cu, Au—Ag—Pt—Cu—Ni и т. д. [83, 84]. Применяют сплавы, где упрочнение достигается за счет внутреннего окисления, например, сплавы типа Ag—Mg—Ni [84, 85] и т. п.

Нам представляется, что в области поиска пружинных материалов на основе благородных металлов имеются большие потенциальные возможности.

### Сверхпроводники на основе благородных металлов

Обращает на себя внимание интерес исследователей к сверхпроводящим сплавам на основе благородных металлов. Так, в системе Ti—Rh при увеличении содержания Rh от 3 до 10 ат. %

температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастает от 1 до 4°К.

Интерметаллическое соединение MoIr имеет в разупорядоченном состоянии температуру сверхпроводящего перехода 1,85°К, а в упорядоченном состоянии — 8,8°К [87]. Исследования структур сплавов, имеющих состав  $A_3B$ , привело к открытию сверхпроводника Cr—Os, имеющего температуру перехода 4,03°К [88]. В неотожженном состоянии при малой концентрации Rh в системе Zr—Rh температура перехода резко возрастает до 6,0°К по сравнению с температурой перехода чистого Zr и остается постоянной вплоть до 10 ат. % Rh. При 10 ат. % Rh температура перехода скачкообразно поднимается до 12°К [89]. В работе Кебалла и др. [90] указывается, что Ir является сверхпроводником при очень низких температурах, а на основании исследования системы W—Pt высказано предположение, что и Pt является сверхпроводником. Рауб и Веббе [91] описывают несколько модификаций соединения Pd—As, обладающих сверхпроводимостью.

### Магнитные сплавы на основе благородных металлов

Некоторые сплавы на основе благородных металлов обладают интересными магнитными свойствами. Прежде всего, следует сказать о платинокобальтовых сплавах, полученных еще в 1936 г. [92]. Интерес к этим сплавам не ослабевает до сих пор [93—97 и др.], так как исследователи находят пути улучшения их свойств. Для сплавов, описанных в приведенных выше работах, значение коэрцитивной силы находится в интервале 3800—5200 э, остаточного магнетизма 5200—7200 гс, величины  $BH_m$  — в пределах  $10^5$  —  $14 \cdot 10^6$  гс·э. Платинокобальтовые сплавы применяются в тех случаях, когда имеет особое значение размер и вес магнита или когда геометрия его исключает применение других материалов, а требуются очень сильные поля. Очень важна также коррозионная стойкость этих сплавов. Подробное описание свойств подобных сплавов и рекомендации по конструированию магнитов из них даны в ряде статей [98—100 и др.].

На международной конференции, проходившей в Ноттингеме в 1965 г., были представлены доклады по свойствам сплавов Pd—Fe, Pd—Th, Rh—Fe, сплавов Pt с Co, Au, Sn, Pb и Hg [101]. Часть этих сплавов может найти практическое применение. Так, сплавы системы Rh—Fe при нагреве из антиферромагнитного состояния переходят в ферромагнитное, что сопровождается скачкообразным ростом периода решетки  $\alpha'$ -фазы [102, 103]. В сплаве с 53,9 ат. % Rh наблюдается превращение в интервале температур 65—90°С, а в сплаве с 49,6 ат. % Rh — при 50°С. Одновременно с этим эффектом наблюдается резкое изменение коэффициента линейного расширения. В сплаве Rh—Mn (53—



62 ат. % Mn) наблюдается мартенситное превращение  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$  [111]. Превращение при нагреве происходит при 180°С, а при охлаждении при 150°С. Гетерогенная смесь  $\beta_1 + \beta_2$  фаз отличается высокой коэрцитивной силой. Сплавы Pd—Fe имеют высокое значение магнитострикции и низкое значение коэффициента термического расширения [105]. Сплав системы Co—Fe—Au имеет прямоугольную петлю гистерезиса, большую величину остаточного намагничивания и обладает способностью сохранять магнитные свойства при больших механических напряжениях [106]. Этот сплав в виде проволоки или ленты может быть применен для элементов запоминающих устройств сложной формы.

Интересна идея Масона [107], который во избежание обледенения линий электропередач предложил покрывать провод оболочкой из сплава, имеющего температуру Кюри 20—40°С. При нормальных температурах это немагнитный сплав, при низких — магнитный. В последнем случае за счет токов Фуко он будет нагреваться. Эту идею можно использовать в приборах на базе сплавов благородных металлов.

#### Термометрические сплавы из благородных металлов

Наибольшее распространение получили платино-платинородиевые термопары, предложенные еще в 1887 г. Ле-Шателье [108]; до сих пор они считаются наиболее надежными. С помощью этих термопар достаточно точно можно измерять температуру до 1300—1600°С.

Для температур в области 2000°С при работе в окислительной атмосфере из всего разнообразия предлагаемых сплавов наиболее надежно работают иридий-иридийродиевые термопары [108, 109]. Это стандартная продукция, которая выпускается в необходимом количестве.

Однако исследователи ведут поиски новых термопарных материалов, так как к термопарным сплавам предъявляются все более высокие требования, выясняются новые области их применения. Считается, что в идеальном случае термопары должны отвечать следующим требованиям [110]: 1) высокая термоэлектродвижущая сила (ТЭДС); 2) химическая и физическая стойкость в среде, в которой проводятся измерения; 3) линейная зависимость ТЭДС от температуры; 4) незначительная поправка на изменение температуры холодного спая в интервале рабочих температур; 5) воспроизводимость характеристик ТЭДС в ряде измерений; 6) легкое изготовление и приемлемая стоимость материала.

Лоебих предлагает золотопалладиевые сплавы с добавками V и Ni взамен сплавов из неблагородных металлов [111]. Термопары из этих сплавов развивают ТЭДС 60—70 мкВ/град и об-

ладают преимуществами благородных металлов. Для температур от 0 до 2800°С рекомендуется вольфрам-вольфрамрениевая термопара, которая обладает линейной характеристикой в данном интервале температур [112]. Кимура Кейдзо запатентовал сплавы платинониобий взамен платинородиевых сплавов [113]. Так, сплав Pt с 0,96% Nb имеет до 1400°С такую же ТЭДС, что и сплав Pt с 13% Rh.

#### Припой для пайки

Известно, что условно припои делятся на две группы: мягкие припои с температурой плавления не превышающей 350°С и твердые припои с температурой плавления выше 600°С [114]. В последнее время появились припои с температурой плавления между 350 и 600°С, поэтому условно границу между мягкими и твердыми припоями приняли равной 425°С [114].

Рассмотрим вторую группу припоев, как наиболее перспективную с нашей точки зрения. В настоящее время разработано громадное количество припоев [114—118 и др.] А. С. Гладков и др. [115] приводит 590, а Ирвинг [117] — 500 различных составов. Особого внимания заслуживают палладиевые припои [117—122].

Палладиевые припои имеют совокупность свойств, которые выдвигают их на одно из первых мест среди других групп. Они обладают хорошими характеристиками растекаемости и смачиваемости почти со всеми металлами и сплавами, низкой упругостью пара, высокой прочностью и пластичностью, минимальной склонностью к эрозии основного металла, жаростойкостью и коррозионной стойкостью. Они заполняют зазоры шириной до 0,5 мм [120, 121]. Эти припои получили широкое распространение при производстве клистронов, магнетронов и других электровакуумных приборов, вытесняя серебряномедные сплавы [118]; ими производят пайку камер сгорания ракетных двигателей, окон рентгеновских трубок; они позволяют производить ступенчатую пайку [119]; палладиевыми припоями можно паять тонкостенные детали, металлокерамику с металлами, керметы, нержавеющие стали; сплавы типа нимоник, W, Mo, Ti, Zr, Nb, Be; они обладают малым сечением захвата нейтронов и применимы в ядерной технике [120—122].

Существуют обратимые и необратимые виды пайки. К последнему типу относится так называемая реактивная пайка [123]. Так, например, при пайке W пользуются припоем системы Pt—W, имеющим температуру плавления 850°С. В результате пайки происходит реакция между припоем и основным металлом и образуется соединение Pt—W с температурой плавления 2460°. Этот вид пайки применяют для узлов, работающих при повышенных температурах.



Интересны припой системы Au—Ni—Ta и Au—Pt—Pd [124, 124a]. Первый применим для пайки графита с металлом, а второй для пайки фарфора с металлом.

Таким образом, припой — перспективная область применения благородных металлов.

### Посуда, лабораторные принадлежности, аппараты и т. п.

Изготовление лабораторной посуды, принадлежностей, аппаратов и т. п. — традиционная область применения благородных металлов. Номенклатура выпускаемых изделий для этих целей обширна, с ней можно познакомиться по соответствующим каталогам и проспектам [125—130 и др.]. Наибольшее применение для этих целей получила Pt, сплавы Pt с Ir или Rh. Условия применения изделий самые различные. Многие потребители лабораторных изделий предполагают, что в платиновых тиглях, чашках и т. д. можно проводить операции почти со всеми веществами. Это совершенно неверно. Мы воспользуемся рядом рекомендаций по этому поводу, приведенных в некоторых каталогах на платиновые изделия [127, 128].

Платина становится хрупкой и разрушается при контакте с P, As, Sb, S, Se, Te, Pb, Bi, то есть со всеми легкоплавкими металлами, образуя с этими элементами легкоплавкие соединения. Эти вещества не следует нагревать в платиновой посуде. С чистым углеродом Pt слабо реагирует почти до температуры 1740°С. Однако углеродные соединения в присутствии Pt могут восстанавливаться, что может привести к разъеданию посуды. То же самое относится к карбидам. В практической работе в присутствии окисей, силикатов, кремневой кислоты следует избегать восстановительной атмосферы. Кремневые соединения образуют с Pt силициды, которые имеют низкую температуру плавления.

Вещества, выделяющие Cl, разрушают Pt. Щелочные гидроокиси и цианиды взаимодействуют с Pt при высоких температурах. Нельзя нагревать Pt на железных подставках, брать разогретые чашки, тигли и т. д. железными щипцами, ставить горячую посуду на грязную подставку. Подставки должны быть покрыты Pt, кварцем или специальной высокотемпературной керамикой.

Из изложенного вытекает несколько рекомендаций [128]:

1. Не производить операции с царской водкой или смесями соляной кислоты и окисляющих веществ.
2. Избегать плавления или контакта с P, As, Pb, Zn, Sb, Bi и т. д., то есть со всеми легкоплавкими металлами.
3. Избегать плавления щелочных окисей и перекисей и, в меньшей степени, щелочных гидроокисей в присутствии воздуха.

4. Расплавленные нитраты в присутствии щелочных гидроокисей или карбонатов растворяют в небольших количествах Pt. При длительном нагреве Pt растворяется в концентрированной фосфорной кислоте.

5. Pt растворяется при плавлении цианидов с образованием цианида платины и при плавлении щелочных хлоридов с доступом воздуха при температуре 1000°С.

6. Поверхность Pt темнеет в присутствии аммиака, в атмосфере двуокиси серы с образованием сульфида платины, разрушается в присутствии хлора, поверхность Pt разрушает окись железа при температуре примерно 1200°С.

Если соблюдать перечисленные предосторожности, то платиновые приборы могут работать более долгое время.

### Прочие области применения благородных металлов

Благородные металлы нашли применение в виде наконечников опорных штифтов в компасах и научных приборах [131], в виде шариков для наконечников перьев [132] и т. д. Для этих целей применяются сплавы на основе Ir, Os, Ru.

Для исследования легкоплавких силикатов железа вместо платиновых тиглей лучше применять тигли из сплава Pd—Ag, так как при 1250°С Fe мало растворяется в таких тиглях [133, 134]. В резервуарах высокого давления, содержащих агрессивные газы и жидкости, применяются предохранительные диски из благородных металлов [135]. Для этих целей применяются сплавы на основе Pt и Au. При исследовании образцов с малой теплоемкостью для нагревательных обмоток калориметров применяется платиново-вольфрамовый сплав, который обладает малой теплоемкостью и теплопроводностью [136]. Сплав Ag с добавкой 0,35% Pb имеет высокую сопротивляемость кавитационной эрозии [137]. Он применяется в качестве антифрикционного слоя в подшипниках со стальными вкладышами. Платиновые металлы применяются для покрытий контактных пар переключателей, для повышения жаропрочности сплавов, в производстве специальных отражателей и т. д.

\* \* \*

Мы рассмотрели далеко не все области применения благородных металлов. Наша задача заключалась лишь в том, чтобы выделить наиболее важнейшие из них и показать разнообразное применение благородных металлов. С другой стороны, мы хотели бы привлечь к этим проблемам внимание потребителей и исследователей.



# ЛИТЕРАТУРА

1. Vincentz F. Metall, 1963, 17, № 2, 162.
2. Mining J. 1968, 2270, № 6908, 29.
3. Metall, 1967, 21, № 7, 739.
4. S. Afr. Mining a. Eng. J., 1967, 78, No 3858, 61; 63.
5. Сонодо Сейдзи Кочэ рэа тэтару, Rare Metals, 1965, 31, 89.
6. Dunfild R. Mining Ann. Rev., 1967, 11.
7. Magnuson H. F. West. Miner., 1967, 40, No 8, 31; 34.
8. Томская И. В. Металлы платиновой группы в капиталистических странах. ЦНИИ Информации МЛМ СССР, 1967.
9. Wolff H. Metall, 1958, Juli, No 7, 585.
10. Holzmann H. Metall, 1958, Juli, No 7, 630.
11. Sagoschen J. Metall, 1958, Juli, No 7, 604.
12. Рудницкий А. А. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова, вып. 4, 1960, стр. 94.
13. Schlegel H. Deutsche Akademie der Wissenschaften. Über wissenschaftliche Grundlagen der modern Technik, Reihe A, Band 11, Kontaktwerkstoffe in der Elektrotechnik, 1962, s. 29; Stauch und Entwicklung der Schmelztechnisch hergestellten Edelmetall-Kontaktwerkstoffe, NEB Bergbau u. Huttenkombinat Albert Funk, Freiberg.
14. Schlegel H., Lenk J. Zs. der Technischen Hochschule für Chemie, Lemia Merseburg, 1964, n. 2, 215.
15. Powell A. R. Platinum Metals Rev., 1968, 12, No 1, 22.
16. S. Afr. Mining a. Eng. J., 1967, 78, No 3864, 446; 450; 452; 554; 456.
17. Iron Age Metalwork. Internat., 1967, 6, No 7, 17.
18. Donald Mc. S. Afr. Mining a. Eng. J., 1967, 78, No 3894; 2315; 2318; 2320.
19. Ware Alen C. Bull. Bur. Mines., 1965, No 630, 711.
20. Tugwell Gilbert L. Metall prog., 1965, 87, No 6, 79.
21. Tugwell Gilbert L. Metall prog., 1965, 88, No 1, 73.
22. Mining J., 1964, 9.
23. Dowson A. G. New Scientist, 1961, 10, No 241, 796.
24. Betteridge W., Phys D. W. Metall, 1960, 97, No 9, 163; No 10, 183; No 11, 203.
25. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия, М., изд. «Наука», 1967.
26. Preston E. Metall, 1960, 14, No 7.
27. Preston E. Platinum Metals Review, 1966, 10, No 3, 78.
28. Darling A. S. Platinum Metals Review, 1960, 5, No 3, 97.
29. Selman M. R., Spender M. R., Darling A. S. Platinum Metals Review, 1965, No 4, 130.
30. Прядильные фильеры. Проспект фирмы Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K.
31. Darling A. S. Platinum Metals Review, 1962, 6, No 3, 106.
32. Пат. ФРГ № 1077434, 8.09.60.
33. Holzmann Herman. Пат. ФРГ, № 1106966, 7.12.61.
34. Schmid Heinz, Holzmann Herman. Пат. ФРГ, кл. 40в 5 (00) C22c, № 1217626. Заявлен 21.03.62, опублик. 22.12.66.
35. Пат. США кл. 29—528, № 3286334, заявлен 16.07.65, опублик. 22.11.66.
36. Bufferd A. S., Zwilsky K. M., Blucher I. T., Grand N. I. Internat. J. Powder Metallurgia, 1967, 3, No 1, 17.
37. Беляев И. Ф. Цветные металлы, 1957, № 6.
38. Иванов В. С., Копьев И. М., Устинов Л. М. Сб. Металловедение и термообработка, 1965 (Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР), 1966—5—69.
39. Jones D. Gordon. Certific. Engs., 1965, 38, No 8, 365.
40. Grand Nicholas J., Zwilsky Klaus M., Blucher Joseph T. Пат. США, кл. 75—206, № 317504, заявлен 30.10.61, опублик. 30.03.64.
41. Французский пат. кл. C22c, № 1388163, заявлен 23.01.64, опублик. 28.12.64.
42. Knight I. R., Tayler B. Metallurgy, 1962, No 10, 1197.
43. Spannhake M. Ind. ANZ., 88, No 70, 1559.
44. Hibbard W. R. Jr. Fiber Composite Mater., Metals Park, Ohio, Amer. Soc. Metals, 1965, 1.
45. Sagoschen J. Metall, 1958, 12, No 7, 604.
46. Koberstein E. Metall, 1960, 14, No 7.
47. Fourth International Congress on Catalysis. Platinum Metals Review, 1968, 12, No 4, 136.
48. Edelmetall-Katalysatoren. Heraeus.
49. Katalysatoren. DEGUSSA.
50. Katalysatoren Palladium auf Aktivkohle für Labor, Technikum und Betrieb. DEGUSSA.
51. Katalysatoren für Chemie u. Technik. DODYCO.
52. Holzmann H. Chemie — Ingenieur Technik, 1967, 39, H. 2.
53. Химические товары, том II, 1967, изд. «Химия», стр. 261.
54. Fleming Richard, Allan Alloys. Англ. пат., кл. C75. (C22c), № 1039894, заявл. 6.01.64, опублик. 24.08.66.
55. Хольм В. Р. Электрические контакты, ИИЛ., 1961.
56. Elektrische Kontakte. W. C. Heraeus GMBH—Hanau.
57. Контакты из благородных металлов и сплавов, 1967, каталог.
58. Kontakte. Kameroner F. R., GMBH — Pforzheim.
59. Platinum Metals Review, 1967, v. 11, No 2, p. 56.
60. Раховский В. И., Левченко Г. В., Теодорович О. К. Разрывные контакты электрических аппаратов, М., изд. «Энергия», 1966.
61. Чеботарева И. И., Щербина Ю. Д., Кузнецов Е. А. Надежность потенциометрических датчиков, М., изд. «Машиностроение», 1966.
62. Köster W., Hensler J. Metall, 1968, 22, No 1, 1.
63. Potenziometrdrahte. DEGUSSA.
64. Potenziometrdrahte. HERAEUS.
65. Köster W. Metall, 1960, 14, No 7.
66. Platinum Metals Review, 1968, v. 12, No 4, 129.
67. Friedel J. Nuovo cimento. Suppl., 1958, No 7, 287.
68. Тонкая структура и свойства твердых растворов. Под ред. Селлесского Л. П., М., изд. «Металлургия», 1968.
69. Ямамото Юдзо Тото, Поснакара (Кабусики кайся Ямамото киндзоку кэнкюсе). Японск. пат., кл. 10K4, № 15455, заявл. 27.02.61, опублик. 28.09.62.
70. Ямамото Юдзо Тото, Поснакара (Кабусики кайся Ямамото киндзоку кэнкюсе). Японск. пат., кл. 10K4, № 15456, заявл. 5.12.59, опублик. 28.09.62.
71. Ямамото Юдзо Тото, Поснакара (Кабусики кайся Ямамото киндзоку кэнкюсе). Японск. пат. № 13608, 17.08.61.
72. Сонпог Н. Platinum Metals Review, 1962, 6, No 4, 130.
73. Марков Р. А. В сб. Проблемы развития научного приборостроения в СССР, М., изд. «Оптиприбор», 1966.
74. Клюкова Н. П. Термодатчики для измерения при повышенных температурах, М., изд. «Машиностроение», 1965.
75. Глазовский Б. А., Пивен И. В. Электротензометры сопротивления, изд. «Энергия», 1954.
76. Правозеров Н. Л., Савицкий Е. М. Журнал неорг. химии, 1962, 7, № 6.
77. Нехендзи Ю. Е., Адаховский А. П., Хасина Э. А. Энергетическое машиностроение (паротурбостроение). Изд. «НИИИНФОРМ-ТЯЖМАШ».
78. Дон Тосно. Японск. пат., кл. 10K4, № 22141, заявл. 8.02.63, опублик. 30.10.67.
79. Дон Тосно. Японск. пат., кл. 10K4, № 14361, заявл. 15.05.65, опублик. 11.08.66.



80. Дон Тосио. Японск. пат., кл. 10K4, № 22142, заявл. 2.04.64, опублик. 30.10.67.
81. Рахштадт А. Г. Пружинные сплавы, изд. «Металлургия», 1965.
82. Prince Edward George, Romhanui Laszlo Derso. Англ. пат., кл. 7CA C22c, № 974057, заявл. 24.10.66, опублик. 4.11.64.
83. Саколюто Тэруо, Хемми Дэндзо. J. Japan Inst. Metals, 1965, 29, No 4, 382.
84. Barker Clifford. Prod. Engin., 1964, 35, No 10, 62—66.
85. Никольская И. М., Шличинский Е. С., Мочульская Г. А. В сб. «Современные пружинные сплавы, их обработка и испытания», Л., 1967, 36.
86. Dummer Gerald, Oftedal Eyvinu. Zs. Phys., 1968, 208, No 3, 238.
87. Sadagopan V., Pollard E. R., Giessen B. C. Appl. Phys. Letters, 1965, 7, No 3, 73.
88. Nat. Bur. Standards Techn. News Bull., 1967, 51, No 2, 34; 38.
89. Bucker Werner, Dummer Gerald, Gey Wolfgang. Phys. Kodens. Mater., 1963, 1, No 1, 67.
90. Geball T. H., Matthias B. T., Compton N. B., Corenzwit E., Hull G. W. Phys. Rev., 1963, 129, No 1, 182.
91. Raub Ch., Welb G. W. J. Less-Common Metals, 1963, 5, No 3, 271.
92. Кэй Д., Леби Г. Справочник физика-экспериментатора, 1949, стр. 219.
93. Канэко Хидэо Нихон, киндзоку гаккай кайхо. Bull. Japan Inst. Metals, 1965, 5, No 1, 27.
94. Mc Currie R. A. Nature (Engl.), 1967, 216, No 5111, 149.
95. Ватаран Кунисси, Симидзу Сетаро. Японск. пат., кл. 10K4, № 2684, заявл. 14.08.63, опублик. 3.03.66.
96. Семидзу Сетаро, Денси Дзайре. Electron Parts a. Mater., 1966, No 1, 113.
97. Канэко Хидэо, Хомма Мотофими, Охаро Мицухиро. Киндзоку Kinzoku Metals, 1965, 35, No 21, 43.
98. Ford L. A. Platinum Metals Review, 1964, 8, No 3, 82.
99. Грацианов Ю. А., Рабинкин А. Г. Электричество, 1965, № 10, 80.
100. Рабинкин А. Г. Физика металлов и металловедение, 1966, 25, 5.
101. Platinum Metals Review, 1965, 9, No 1, 16.
102. Klonga Miklos Muszeripari kutatoint. Kozl., 1967, No 7, 43.
103. Zsoldas L. Phys. Status Solidi, 1967, 20, No 1, 25.
104. Kussmann A., Muller K., Wollenberger H. Zs. angew. Phys., 1966, 20, No 5, 461.
105. Kussmann A., Jessen K. I. Phys. Soc. Japan, 1962, 47, Suppl. B-1, 136.
106. Bell Labs Rec. 1967, 45, No 8, 268.
107. Mason John Jefferson. Англ. пат., кл. C7A HE A (C22c), № 1034765, заявл. 28.05.65, опублик. 6.07.66.
108. Рудинский А. А. В сб. Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах, М., Изд. АН СССР, 1959, 563.
109. Алексанян И. А., Лелин И. Р., Лапп Г. Б., Брагин Б. К. Тр. НИИ проектного института сплавов и обработки цветных металлов, 1964, вып. 22, 143.
110. Стевен. В сб. Техника высоких температур, ИИЛ, 1959, стр. 414.
111. Loebich Otto. Пат. ФРГ, № 1119933, 5.07.62.
112. Davis D. A. Шведский пат. кл. 427, 8/01, № 194678, заявл. 9. 11. 59, опублик. 23.02.65.
113. Кимура Кейдзо. Ито Се. Японск. пат. кл. 10КИ, № 8557, заявл. 28.10.61, опублик. 10.06.63.
114. Лашко Н. Ф., Лашков С. В. Пайка металлов, 1967, изд. «Машиностроение», стр. 6, стр. 233.
115. Гладков А. С., Подзигина О. П., Чернов О. В. Пайка деталей электровакуумных приборов, 1967, изд. «Энергия», стр. 254.

116. Сланский Адольф, Волман Ярослав. Капиллярная пайка, 1963, изд. «Машиностроение», стр. 82.
117. Irwing R. R. Iron Age Metalwerk. Internat., 1967, 6, No 4, 34.
118. Sloboda M. H. Platinum Metals Rev., 1963, 7, No 1, 8.
119. Gross A. S. Ir. Adames I. B. Weld J., 1963, 42, No 8, 645.
120. Special purpose brazing. Metallurgia, 1961, 63, No 377, 142.
121. Sagoschen I. Metall, 1961, 15, No 9, 870.
122. Rhys W. D., Berry R. D. Metallurgia, 1962, 66, No 391, 255.
123. Metcalfe Arthur G. Metal Progr., 1963, 83, No 5, 83.
124. Luder Erich, Krebl Adolf. Schweisstechnik. (DDRO, 1964, 14), No 3, 122.
- 124a. Wagner Ewald, Pralow Walter, Erust Ludwig. Пат. ФРГ, кл. 406 5/00, (C22c), № 1183247, заявл. 30.01.62, опублик. 5.08.65.
125. Изделия технические из драгоценных сплавов. Сортамент и технические требования, ГОСТ 6563—58.
126. Каталог «Технические изделия из благородных металлов и их сплавов», 1967.
127. Platinum fur das Laboratorium, W. C. Heraeus GMBH, Hanau.
128. Erzeugnisse fur Industrie Technik und Chemie, G. A. Scheid.
129. Platinum Electrodes, Johnson Matthey and Co., Limited.
130. Platinum Implements and Equipment for the Laboratory, Engelhard Industries INC.
131. Jones Bragan. Англ. пат. кл. C7A (C22c) № 1056944, заявл. 8.12.65, опублик. 1.02.67.
132. Reunacker Gretelore. Пат. ФРГ кл. 40в S/100 (C22c), № 107371, заявл. 13.02.52, опублик. 21.10.65.
133. Muam Arnulf. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1963, 42, No 16, 344.
134. J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1961, 14, No 16, 298.
135. Lincoln Arnold. Пат. США, кл. 75—172 № 3057718, заявл. 7.06.60, опублик. 9.10.62.
136. Ho James C., Phillips Norman. Rev. Scient. Instrum., 1965, 36, No 9, 1382.
137. Cerrues Josef F., Luse. Пат. США, кл. 29—1835, № 3097422, заявл. 25.02.60, опублик. 16.07. 63.



И. Т. ФИЛЕНКО

## ЭКОНОМНО РАСХОДОВАТЬ, ИСКАТЬ ЗАМЕНИТЕЛИ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

В народном хозяйстве ежегодно расходуется значительное количество драгоценных металлов, потребление их с каждым годом возрастает, в результате остродефицитными становятся Ag, Pt, Ir. Рациональное использование драгоценных металлов и изыскание возможностей их дальнейшей экономии за счет снижения отходов и потерь, внедрения заменителей, увеличения выхода годных изделий, увеличения срока службы катализаторов и оборудования из драгоценных металлов — являются в настоящее время одной из главных задач. Актуальность этой задачи определяется не только тем, что драгоценные металлы — это валютные ценности нашего государства, но также и тем, что в некоторых отраслях промышленности они еще не имеют полноценных заменителей.

Большое значение в решении этих вопросов имеет деловой контакт с научно-исследовательскими институтами, конструкторскими бюро — разработчиками аппаратуры и технологических процессов, связанных с применением драгоценных металлов. Практика показывает, что при совместных усилиях вопросы экономии драгоценных металлов решаются в более сжатые сроки и с наибольшей эффективностью. Это можно видеть, в частности, на примерах наших деловых взаимоотношений с научно-исследовательскими институтами стеклопластиков и стекловолокна, азотной промышленности, электромеханики, искусственного волокна и другими.

Известно, что в отдельных случаях при выборе научно-исследовательских тем по благородным металлам недостаточно оценивается их значимость, а это приводит к затрате государственных средств, времени и энергии, которые не компенсируются практическими результатами проведенных исследований. Отдельными институтами проводятся такие работы, которые вообще не следовало бы начинать, так как эти проблемы давно решены. В частности, это отмечалось при подведении итогов Всесоюзного совещания по электрическим контактам и контактным материалам (Москва, март 1969 г.). Донецкий институт «Ги-

проНИИСэлектрощахт» на этом совещании сообщил, например, о работах по изучению влияния состава припоев на качество соединения контактов с контактодержателями. Докладчиками были сделаны выводы о том, что наиболее эффективной является пайка припоем ПСр-72 (надежное крепление), то есть повторен известный вывод о значительных преимуществах припоя ПСр-72 перед ПСр-10, ПСр-45 и доказывать это не требовалось.

Обобщение ревизионных материалов нередко показывает, что научно-исследовательские институты слабо изучают опыт работы предприятий по экономии драгоценных металлов, решение вопросов, связанных с внедрением рационализаторских предложений по экономии драгоценных металлов, задерживается на длительное время, а отдельные предложения необоснованно отклоняются. Такие факты были вскрыты в организациях Министерства электронной промышленности, потребляющих значительное количество драгоценных металлов в производстве полупроводниковых и электровакуумных приборов, в организациях Министерства электротехнической промышленности (производство серебряноцинковых аккумуляторов, низковольтной аппаратуры), на предприятиях приборостроения (производство часов в позолоченном корпусе). Материалы ревизий были доведены до сведения соответствующих министерств для принятия необходимых мер и установления деловых связей институтов с предприятиями; обращалось внимание на необходимость своевременного рассмотрения рационализаторских предложений на местах, внедрения их в производство и сокращения за счет этого расхода драгоценных металлов (совершенствование технологических процессов, снижение отходов и потерь, внедрение заменителей). Многие из этих предложений были внедрены в производство.

При проектировании некоторых предприятий не всегда учитывается возможность замены драгоценных металлов другими материалами. Так, для ввода второй очереди по производству плавиковой кислоты на Полевском криолитовом заводе была сконструирована установка на основе фторопласта; при этом плавиковая кислота получается более чистая, чем с использованием Pt. Пришлось приложить немало усилий для того, чтобы решить вопрос о применении установок ИРЕА на основе фторопласта взамен Pt. Чтобы составить представление, где главным образом следует искать возможности экономии драгоценных металлов, укажем основные направления потребления их в народном хозяйстве.

Золото расходуется в основном для выпуска полупроводниковых и электровакуумных приборов, реле, потенциометров и других изделий; серебро в значительных количествах идет на изготовление контактов к различным приборам, конденсаторов, штепсельных разъемов, резисторов, серебряноцинковых аккумуля-



ляторов, оборудования для химической промышленности и кинофотоматериалов; платина главным образом потребляется химической промышленностью для производства стекловолокна, слабой азотной кислоты, конденсаторов, алюмоплатиновых катализаторов при производстве высокооктановых бензинов, а также в производстве реле, потенциометров, тиглей для плавки оптического стекла и выращивания кристаллов.

На заводах централизованного производства изделий и полупроводников из драгоценных металлов еще есть существенные недостатки в их расходовании. В частности, технология изготовления отдельных видов продукции несовершенна, допускаются ее нарушения, что приводит к увеличению количества отходов, снижению выхода годных изделий. Так, плавка Ag иногда производится без покрова из древесного угля; некоторые сплавы ( $\text{Ag}+12\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}+20\text{Pd}$ ) выплавляют в графитовых тиглях с покровом из древесного угля, что приводит к науглероживанию и ухудшению качества сплавов; при изготовлении прутков из сплава  $\text{ZrCrM}-583-80$  до 24% его переводится в стружку; допускается прокатка золотых сплавов на станах, загрязненных другими металлами. В 1969 г. в партии зубопротезных дисков весом 42 кг был обнаружен Cd; инспекция пробирного надзора возвратила эту партию на завод. В декабре 1968 г. потребителям было отправлено 136 кг серебряной полосы заниженной пробы (против 875°), в связи с чем на нескольких ювелирных фабриках имелся массовый брак изделий.

Каким образом можно обеспечить экономию драгоценных металлов?

Прежде всего, необходимо обеспечить выполнение мероприятий, предусмотренных решениями директивных органов, в установленные сроки. Уже многое сделано по сокращению потребления и металлов платиновой группы в производстве стекловолокна, слабой азотной кислоты и других химических продуктов. Но эта работа должна продолжаться, источники сокращения расхода драгоценных металлов далеко не исчерпаны. Надо оказать помощь предприятиям по внедрению стеклоплавильных сосудов с уменьшенным содержанием Pt. Серьезное внимание следует обратить на сокращение потребления драгоценных металлов в промышленности искусственного волокна.

Сокращение расхода драгоценных металлов может быть достигнуто предприятиями за счет применения металлокерамики и биметалла, для изготовления контактов, а также за счет замены Ag 999 пробы сплавами Ag с другими металлами.

Известно, что Ag, обладая высокой электропроводностью, не обеспечивает соответствующей износостойчивости как контактный материал. Это заставляет ученых искать новые контактные материалы на основе Ag с добавками других металлов, повышающих его износостойчивость. Оказывается, добавки не-

которых металлов к Ag повышают его износостойчивость и при определенных содержаниях практически не снижают электропроводность. Об этом говорилось, в частности, на Московском совещании по контактным материалам. Однако практических выводов из этих исследований пока не сделано. А они крайне необходимы, так как помимо улучшения эксплуатационных свойств сплавов может быть получена значительная экономия Ag. То же можно сказать и о платиноиридиевых сплавах, используемых в качестве контактных материалов. Внедрение биметаллических контактов далеко не исчерпывает проблемы экономии. Необходимо продолжить работы по изысканию заменителей, например, создавать сплавы на основе Pd с различными добавками.

Непечатый край работы по сокращению потребления Au и Ag на гальванические покрытия деталей промышленного назначения. Золото в основном применяется в электронной технике и в приборостроении; Pd как заменитель Au применяется мало, несмотря на неоднократные указания директивных организаций. Причем, достаточно обоснованных возражений против палладиевых покрытий не имеется.

Совершенно недостаточно проводятся работы по замене Au другими видами покрытий. Вопросы улучшения качества и повышения надежности аппаратуры решаются конструкторами в большинстве случаев путем увеличения толщины покрытия деталей Au и Ag, тогда как необходимо работать над вопросами повышения качества осадков, их твердости и улучшения структуры. Экономия при этом может составить десятки тонн Ag.

Большая проблема в гальванике — сокращение потребления Au и Ag за счет исключения покрытия нерабочих поверхностей деталей. В отдельных случаях бесполезно покрывается металлом до 80% общей поверхности. Механическая изоляция поверхностей деталей, изготавливаемых миллионами, неприемлема; видимо, нужно искать другие пути и, в частности, внедрять широко биметаллы. Каунасский радиозавод будет применять биметалл пока только на плоских деталях, на которые расходуется 30% Ag, а 70% его расходуется на серебрение проволоки для контактов. Вопрос применения биметалла для этих целей пока остается открытым.

Надо внедрять вольфраморенневые термодары взамен платиноиридиевых; вопрос о возможности их применения Министерством черной металлургии решен, однако промышленное производство таких термодаров еще не налажено.

Для очистки выхлопных газов автомобилей разработан катализатор на основе Pt (расход Pt на 1 нейтрализатор составляет 13—28 г). Ведутся работы по замене ее Pd, но, учитывая большое количество автомобилей, эксплуатируемых в закрытых горных выработках, глубоких карьерах и крупных промышленных



городах, надо работать над созданием катализаторов для очистки выхлопных газов без применения драгоценных металлов.

Следует внедрять лабораторную посуду из фторопласта вместо Pt при анализах, не связанных с высокими температурами. При производстве окиси этилена предприятиями Министерства химической промышленности СССР сейчас расходуется много азотнокислого серебра, внедрение разработанных заменителей позволит снизить его расход на 60—70%, но решается этот вопрос медленно. Много Ag потребляется для оборудования, используемого в производстве различных химикатов. Надо искать заменители. Значительно сократить расход Ag можно при изготовлении отдельных видов светочувствительных пленок, а также путем освоения новых светочувствительных материалов, не содержащих Ag.

Научно-исследовательские институты должны изучать опыт работы предприятий по экономии драгоценных металлов, обобщать его и оперативно внедрять в производство.

УДК 671

И. А. АНДРЮЩЕНКО

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ И ПЛАНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

За последние годы нами проведены исследования технологических параметров изготовления бронзовых контактов, частично плакированных серебром и серебряными сплавами с применением различных способов. Найден оптимальный технологический процесс с предварительной холодной деформацией, последующим горячим прессованием, затем холодной прокаткой ленточной заготовки, дающий устойчивые хорошие результаты. Первые серии ленточных заготовок по этой технологии уже изготовлены. Создана база для массового производства контактов с частичным плакированием. При этом долговечность изделий, в частности работающих в переключателе телевизионных каналов, резко повысилась, и получен большой экономический эффект за счет экономии серебра.

Не меньшее значение имеют работы по исследованию технологического процесса и освоению производственного выпуска электрических контактов типа СОМ-8, композиции серебро—окись меди с серебряным слоем. Практика показала, что долговечность таких контактов значительно выше по сравнению с контактами из других материалов, в частности, из композиции серебро—окись кадмия. Экономический эффект только по тем показателям, которые поддаются относительно простому подсчету, составляет в народном хозяйстве страны несколько сотен тысяч рублей.

Изделия из материала серебро—окись кадмия на ряде предприятий изготавливаются прессованием порошков. Нами в результате проведенных исследований разработана и освоена технология изготовления проволоки из материала типа СОК-15. По результатам опытной партии получены положительные заключения от потребителя. Созданы новые сплавы для зубного протезирования и общей хирургии. Разработаны и внедрены в практику некоторых лечебных учреждений новые биметаллы и



сплавы с заданными свойствами, с меньшим содержанием золота.

Большие задачи по дальнейшему улучшению качества продукции, освоению производства трудоемких прокатно-тянутых и штампованных изделий потребовали освоения целого комплекса новых технологических процессов. Назовем лишь отдельные мероприятия, которые, вероятно, могут быть полезны и в других производствах.

Одной из основ качества металлического изделия является создание плотного слитка, без газовых включений, трещин, усадочной рыхлости, резких ликвационных явлений и т. п. Основная группа сплавов с благородными металлами переведена нами на непрерывное литье, что, помимо улучшения строения слитка, повысило выход годных изделий при обработке давлением на 2—11%, в зависимости от марки сплава; производительность труда повысилась до 20%.

Хорошие результаты дало также освоение плавки и отливки специальных сплавов в вакуумной плавильно-литейной установке: монтируется вакуумный агрегат, в котором отливка слитка будет осуществляться непрерывным способом.

Внедрению непрерывной отливки сопутствовали: разработка оснастки, способов подачи расплава в кристаллизатор и повышение ее скорости, подбор смазок, флюсов и прочее.

Для металлургов важнейшее значение имеют способы обработки металла давлением. Для производства полос и ленты нами проведены комплексные работы, которые дали повышение точности проката и существенный рост производительности труда. Крупный слиток прокатывается на механизированном реверсивном стане до толщины 2—4 мм; затем заготовка поступает на стан Кварто с моталками для рулонной прокатки. Толщина ленты контролируется с помощью радионуклидных толщиномеров.

В случае вырубки из лент различных деталей применяются автоматизированные штампы.

При получении особо тонких лент из серебра и сплавов золота толщиной до 3 мк в виде рулонов используется 20-валковый прокатный стан с радионуклидными толщиномерами. При этом производительность производства фольги повышена по сравнению с применяемым ранее способом столочной прокатки в несколько раз, а ее качество полностью удовлетворяет потребителей.

Интересные работы проведены по освоению наиболее прогрессивной технологии производства проволоочных заготовок гидравлическим выдавливанием. Цилиндрические шашки высотой от 100 до 350 мм и диаметром от 50 до 100 мм поступают в индукционную проходную печь, нагреваемую током повышенной частоты. В результате сокращения цикла обработки или полного

устранения отдельных технологических операций, имевшихся при получении катанки, производительность труда повышена на большинстве сплавов более чем в два раза, особенно на сплавах с фосфором ПСр15, ПСр25Ф. С применением гидравлического горячего выдавливания удалось получить также заготовки биметаллической проволоки, в частности, медной с серебряным покрытием.

Для различных пластичных сплавов с невысокими прочностными характеристиками, например, серебряных сплавов с высоким содержанием Pb, Sn, In, хорошие результаты дало холодное выдавливание проволоки готовых размеров через многоочковые матрицы. Даже многократное волочение проволоки из сплавов указанного типа оказалось малопродуктивным по сравнению с процессом выдавливания. Коллектив многое сделал для того, чтобы оснастить производство современными высокопроизводительными технологическими процессами, позволяющими изготавливать качественную продукцию, соответствующую техническим требованиям.

Анализ потребностей промышленности показывает, что возникла необходимость выпуска биметаллов и триметаллов из многих сочетаний сплавов. Нам необходимы установки промышленного типа для получения заготовок биметаллов, в частности, для диффузионной вакуумной сварки. В связи с этим надо серьезно поставить вопрос о создании более мощной установки для диффузионной сварки биметаллов.

Очень важно организовать централизованное производство специализированного инструмента для изготовления различных изделий из благородных металлов и сплавов. Этот вопрос имеет прямое отношение и к улучшению планирования производства. Оно должно быть связано и с планированием изготовления средств производства, однако этому важному участку работы еще не уделяется должного внимания. Исключительно важное значение имеет также общее планирование производства изделий из благородных металлов и сплавов. Без правильного планирования производства изделий из благородных металлов не может быть и хорошей организации производства.



Г. С. ХАЯК, Б. А. ПУПЫРЕВ

## КОМПЛЕКСНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

В 1960 г. в соответствии с постановлением Совета Министров СССР Комитет стандартов, мер и измерительных приборов определил базовую организацию по стандартизации благородных металлов, сплавов и изделий из них. Эта мера была своевременной и необходимой, так как высокие темпы развития промышленности вызвали значительный рост производства и потребления изделий из благородных металлов и их сплавов. С созданием базовой организации появилась возможность проводить комплексную стандартизацию в отрасли, то есть стандартизацию по взаимосвязанным этапам. Вначале — стандартизация чистых (аффинированных) металлов и методов анализа чистых металлов, затем, на этой основе, стандартизация сплавов и методов анализа их и заключительный этап — стандартизация изделий из благородных металлов и сплавов. Этот принцип и был положен в основу работы базовой организации.

Продукция предприятий отрасли весьма разнообразна: слитки, гранулы, порошки из благородных металлов; листы, полосы, ленты, фольга толщиной от нескольких микронов до 10 мм и толще; проволока диаметром от 15—20 мк до 10—12 мм; трубки тянутые диаметром от 0,5 мм с толщиной стенки 50 мк до 60 мм с толщиной стенки 3,5 мм; сварные трубы диаметром до 200 мм и более; припой на основе благородных металлов в виде полос, проволоки, фольги; контакты металлические и металлокерамические различных типов, сетки различного плетения с количеством ячеек от 100 до 20 тыс. на 1 см<sup>2</sup>; различная лабораторная посуда и аппаратура; стеклоплавильные сосуды; котлы для варки стекла и много других видов индивидуальных изделий и промышленной аппаратуры.

Указанная продукция выпускается и контролируется в настоящее время по 59 государственным стандартам и более чем по 250 техническим условиям.

В начальный период работы базовой организации было обращено внимание на стандартизацию аффинированных метал-

лов, которые в основном определяют качество сплавов, а следовательно, и качество изделий. Совместно с предприятиями отрасли впервые были разработаны стандарты на Pt и Pd, аффинированные в слитках (ГОСТ 12341—66 и ГОСТ 12340—66), Ir, Rh, Ru, Os, аффинированные в порошке (ГОСТ 12338—66, ГОСТ 12342—66, ГОСТ 12343—66, ГОСТ 12339—66). В новых стандартах предусмотрено значительное повышение качества металлов по сравнению с ранее действовавшими техническими условиями за счет снижения содержания примесей. Введено ограничение содержания таких примесей, как Pb, Si, Al, Sn, Sb.

В производстве благородных металлов особое значение придается их аттестации по результатам анализа химического состава. Поэтому одновременно с разработкой стандартов на платиновые металлы проводились работы по стандартизации методов анализа их. В результате впервые были разработаны стандарты на методы анализа Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os (ГОСТ 12226—66, ГОСТ 12225—66, ГОСТ 12223—66, ГОСТ 12227—66, ГОСТ 12228—66, ГОСТ 12224—66), предусмотрены современные методы спектрального определения примесей.

В настоящее время закончена разработка проектов стандартов на Pt и Pd, аффинированные в порошке. С принятием этих проектов будет завершена работа по стандартизации аффинированных металлов платиновой группы. Введение стандартов на аффинированный Pd в слитках и порошке повышенной чистоты будет способствовать расширению его применения в промышленности как заменителя Pt и даст народному хозяйству значительный экономический эффект.

Закончены работы по стандартизации аффинированных Au и Ag в слитках и методов их анализа. Введены в действие отраслевые стандарты на Au в слитках (ЦМТУ 07—5—68) и Ag в слитках (ЦМТУ 07—6—68), а также государственные стандарты на методы анализа Au (ГОСТ 13611—68) и Ag (ГОСТ 13638—68). В новых стандартах предусмотрены металлы повышенной чистоты, введено ограничение таких примесей, как Fe, Pb, Sb, Bi. В стандарты на определение химического состава Au и Ag введены современные методы спектрального анализа.

Завершение работ по стандартизации первичных металлов создало условия для разработки и пересмотра старых стандартов на марки благородных металлов и их сплавов: ГОСТ 6836—54 «Серебро и серебряномедные сплавы. Марки», ГОСТ 6835—56 «Золото и золотые сплавы. Марки», ГОСТ 8395—57 «Платина, палладий, иридий, родий и их сплавы. Марки». В результате пересмотра повышается качество сплавов за счет снижения содержания примесей. Стандарты дополняются новыми сплавами, которые нашли широкое применение в промышленности и ювелирном деле. В них даются рекомендации по примерному назначению сплавов.



Необходимость пересмотра старых стандартов вызвана еще и тем, что в них нет единой системы маркировки сплавов. В маркировке сплавов на основе платиновых металлов цифры обозначают процентное содержание компонентов, а в стандартах на золотые и серебряномедные сплавы (ГОСТ 6835—56 и ГОСТ 6836—54) — содержание благородных металлов в пробах (число частей в тысячных весовых долях сплава). Это объясняется тем, что ранее стандарты на благородные металлы и сплавы разрабатывались различными организациями. Так, ГОСТ 8395—57 на платиновые металлы и сплавы был разработан Министерством цветной металлургии СССР, а ГОСТ 6835—56 и ГОСТ 6836—54 были внесены Министерством местной промышленности РСФСР.

В новых стандартах намечается ввести единую систему маркировки сплавов.

Работа по пересмотру стандартов на марки благородных металлов и сплавов начата. Так, в 1967 г. проведен пересмотр ГОСТ 8395—57, который содержал марки сплавов на основе Pt, Pd, а также ряд сплавов на основе Au и Ag с компонентами платиновых металлов. Такое многообразие сплавов в одном документе создавало определенные неудобства в пользовании стандартом. В результате пересмотра ГОСТ 8395—57 создано четыре новых стандарта: ГОСТ 13498—68 «Платина и платиновые сплавы. Марки», ГОСТ 13462—68 «Палладий и палладиевые сплавы. Марки», ГОСТ 13099—67 «Иридий. Марки» и ГОСТ 13098—64 «Родий. Марки», а стандарты на золотые и серебряные сплавы дополнены сплавами, входившими ранее в ГОСТ 8395—57. В новых стандартах на сплавы из металлов платиновой группы, которые содержат около 50 марок, предусмотрено: снижение норм содержания примесей на 15—20%; сужены пределы допускаемых отклонений в содержании некоторых компонентов; увеличено количество определяемых примесей. Так, в Pt по старому стандарту определялось пять примесей. В новом стандарте предусмотрено определение 13 примесей. Снижено содержание Fe в платинопалладиевых, платинорутениевых, платиномедных сплавах с 0,05 до 0,03—0,04%; в палладиевосеребряномедном сплаве — с 0,08 до 0,04% и т. д. Это улучшит качество сплавов и повысит стабильность их свойств. В новых стандартах приведены примерные рекомендации по применению сплавов.

Одновременно со стандартизацией марок сплавов химической и спектральной лабораториями проведена разработка новых методик определения химического состава сплавов на основе Pt и Pd, а также Au и Ag с содержанием платиновых металлов. На основе этого созданы стандарты на методы анализа этих сплавов (ГОСТ 12550—66 — ГОСТ 12564—66).

При разработке новых стандартов и пересмотре старых учи-

тываются предложения и требования потребителей по введению в них показателей качества. Однако следует иметь в виду, что определение каждого нового показателя или новой примеси связано с затратами дорогих металлов. Поэтому такого рода предложения удовлетворяются при технико-экономическом обосновании их необходимости.

Приводим некоторые сравнительные данные наших и зарубежных стандартов.

Базовая организация пользуется зарубежными стандартами, представляемыми Всесоюзным информационным фондом стандартов. К сожалению, этот фонд весьма ограничен в части стандартов на благородные металлы, сплавы и изделия из них.

Аффинированные металлы в слитках и порошках по содержанию основного металла и по нормам допустимых содержаний примесей в них стоят на уровне зарубежных стандартов, а в ряде показателей превосходят их. Так, например, в Ag с содержанием основного вещества 99,99% допускается Fe: по ЦМТУ 07—5—68 — не более 0,001%, по японскому стандарту — 0,002%; соответственно, Pb — 0,002 и 0,001%; Bi — 0,002 и 0,001%. Кроме того, в нашем стандарте ограничивается содержание Sb, Ti, суммы Pd и Pt, а также Au. В японском стандарте ограничено содержание Cu.

Сравнительные данные по Au — наш стандарт ЦМТУ 07—6—68 и стандарт ГДР (TGL 4316 — 1963 г.). Допустимое содержание Fe в нашем стандарте — 0,001%, в немецком — 0,006%; Bi, соответственно, 0,001 и 0,001%; Pb — 0,002 и 0,001%.

Как видно из приведенного сравнения, содержание Fe в наших стандартах значительно ниже, чем в зарубежных. Однако допустимое содержание примеси Pb, наоборот, в японских и немецких стандартах ниже, чем в наших. По статистике фактических данных содержание этой примеси в наших металлах, как правило, не превышает 0,001%.

Что касается платиновых металлов, то данные для сравнения весьма ограничены, но они говорят о том, что наши металлы по чистоте не уступают зарубежным.

В журнале «Platinum Metals Rev.» № 2 за 1968 г. есть сообщение о том, что в США предложено включить в стандарт Pt, имеющую температурный коэффициент электросопротивления  $3,927 \cdot 10^{-3}$ . У нас в стандарте (ГОСТ 8588—64) имеется Pt марки ПЛО с ТКЭС  $3,925 \cdot 10^{-3}$ . По договоренности, выпускается Pt и с более высоким температурным коэффициентом электросопротивления.

Следует отметить, что стандарты издания 1954—1957 гг. страдают существенным недостатком — в них нет показателей физико-механических свойств. В результате пересмотра старых стандартов эти недостатки будут устранены. Исследователь-



ские и опытные работы по установлению показателей свойств проволоки из платиновых металлов и сплавов начаты в 1969 году.

Изготовление изделий с дополнительными требованиями по механическим свойствам, удельному электросопротивлению, термоэлектродвижущей силе и другим показателям производится по отдельным техническим условиям. С введением в стандарты показателей физико-механических свойств количество технических условий резко сократится.

В результате работ по унификации контактов из благородных металлов и сплавов разработаны единые отраслевые технические условия «ЦМТУ 07—53—66» и каталог контактов взамен 5 ранее действовавших технических условий. Каталог издан большим тиражом и разослан заинтересованным организациям и потребителям контактов. Внедрение единого каталога дает значительный эффект в народном хозяйстве.

Аналогичная работа проведена по техническим изделиям из благородных металлов и сплавов, в результате чего создан единый каталог на изделия, издан большим тиражом и разослан основным потребителям.

Главные направления в работе по стандартизации благородных металлов и сплавов и изделий из них:

1. Улучшение качества стандартных сплавов за счет повышения стабильности их свойств. Эта работа должна идти в двух направлениях: а) за счет совершенствования технологии плавки и обработки, б) за счет улучшения химического состава сплавов.

2. Глубокое изучение свойств сплавов. Часть наших сплавов изучена еще недостаточно. Данные по физическим, технологическим, эксплуатационным свойствам ряда сплавов, внедренных в промышленность, далеко не полные, в результате чего осложнена работа по рациональному подбору и эффективному использованию их в промышленности и научных исследованиях. Недостаточно полные сведения о свойствах некоторых сплавов осложняют разработку стабильных технологических процессов изготовления изделий.

Необходимо расширить объем исследований в этом направлении. Они должны проводиться в лабораториях основных предприятий-изготовителей под методическим руководством научно-исследовательских институтов. Для этого надо расширить лабораторные научно-исследовательские базы предприятий.

УДК 546.96

Н. М. СЕНИЦИН

## ПРИМЕНЕНИЕ РУТЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Металлический рутений, сплавы и соединения его с другими металлами обладают рядом ценных и специфических свойств, которые позволяют использовать рутений в различных областях современной техники. Увеличение выпуска Ru и повышение его чистоты позволяет ставить вопрос о расширении областей его применения, об использовании Ru вместо Ir, Rh, Os и Pt. Рутений — самый «неблагородный» элемент из платиновых металлов, что следует из его положения в периодической таблице Д. И. Менделеева. Тем не менее он не растворяется в концентрированных кислотах и щелочах и в отличие от Pt не растворяется даже в кипящей царской водке. В компактном состоянии это светлый, блестящий металл, температура плавления которого  $\sim 2250^\circ\text{C}$ , а кипения  $\sim 4700^\circ\text{C}$ .

Рутений является специфическим катализатором многих реакций и часто бывает каталитически более активным, чем Pt; он дает много сплавов с ценными свойствами, хорошие покрытия на различных поверхностях, проявляет сверхпроводниковые свойства при низких температурах и обладает другими интересными свойствами. Однако многие из этих свойств Ru до сих пор не находят широкого применения. С нашей точки зрения, это объясняется тем, что до сих пор не получен металлический Ru высокой чистоты. Кроме того, это объясняется недостаточным навыком работы с соединениями Ru и определенными трудностями получения многих из них в индивидуальном состоянии.

Анализ литературных данных, опубликованных в отечественной и зарубежной печати, а также некоторый опыт работы с Ru и его соединениями, накопленный в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, позволяет нам наметить следующие основные области применения Ru и его соединений.

**Рутениевые покрытия.** Тонкие пленки из Ru, нанесенные на поверхность различных материалов, существенно изменяют их качество. Покрытия получают путем нанесения Ru на нагретую поверхность из газовой фазы, напылением из газовой или жидкой фазы, электрохимическим или химическим осаждением.



Рутений можно нанести на другой металл, на сплав, на стекло, фарфор, кварц, на пористые носители: керамику, уголь, графит, силикогель, окись алюминия, пемзу и т. д. Нанесение пленок на материалы производят с целью изменения их физических, механических и химических свойств: проводимости, термостойкости, упругости, твердости, пластичности, износостойкости, коррозионной устойчивости, химической устойчивости к агрессивным средам и т. д. Тонкие пленки часто резко увеличивают срок жизни изделий. Нанесение Ru на пористые поверхности производят при получении рутениевых катализаторов.

Покрyтия из благородных металлов в последние годы приобретают все большее значение в различных областях электротехники, радио- и электротехнике, в химической промышленности и ювелирном деле. Если сами благородные металлы дороги даже для изготовления небольших деталей, то получение покрытий из благородных металлов принципиально по-иному решает вопрос о их применении. Например, в электротехнике рутениевые покрытия могут быть использованы для изготовления различных подвижных и неподвижных контактов, контактных колец и пружин, контактных болтов и заклепок. Рутениевые покрытия с успехом служат в электродах и нитях радиоламп, применяются в ювелирном деле, могут предохранять корпуса судов от обрастаний в море. Металлизированными рутениевой пленкой стеклянными электродами в ряде случаев можно заменять платиновые электроды.

**Сплавы рутения.** Сплавы Ru используются для изготовления различных изделий, катализаторов, а также могут быть применены для получения покрытий. Запатентовано множество сплавов, содержащих Ru, для приготовления шариков «вечных» перьев. Сплавы рутения  $\text{LaRu}_2$ ,  $\text{CeRu}_2$ ,  $\text{ScRu}_2$ ,  $\text{YRu}_2$  обладают сверхпроводимостью;  $\text{PrRu}_2$ ,  $\text{EuRu}_2$  — ферромагнитны; тугоплавкие сплавы получают из всевозможных композиций, содержащих Ru в смеси с Ir, Os, Ta, Re. Небольшие добавки Ru к Ag и Pd придают им твердость и механическую прочность, резко увеличивая, например, сроки службы приготовленных из них контактов. Сплавы Ru и покрытия из них перепективны и в ювелирном деле.

**Рутениевые катализаторы.** Рутений, так же как Pt и Pd, обладает каталитическими свойствами, но часто отличается от них большей селективностью и избирательностью. Широкое распространение получил гетерогенный катализ, основанный на каталитической активности металлического Ru и его сплавов. Наиболее экономически эффективные катализаторы получают при нанесении Ru на различные носители с сильно развитыми поверхностями. Такие катализаторы должны быть механически, химически и термически устойчивыми, Ru должен прочно удержи-

живаться на поверхности, при необходимости легко регенерироваться и обладать высокой каталитической активностью. Известны десятки работ и патентов по использованию рутениевых катализаторов в различных областях химической, нефтехимической, фармацевтической, газовой промышленности.

Для получения селективно работающих катализаторов, дающих воспроизводимые результаты, необходимо применять при их изготовлении достаточно чистый Ru. Наличие в Ru примесей других металлов резко понижает избирательность катализатора и воспроизводимость экспериментальных данных.

В последние годы все шире начинает находить применение гомогенный катализ, когда в качестве катализатора используются определенные химические соединения Ru, растворимые в реакционной смеси.

**Очистка водорода.** Интересное свойство металлического Ru — сорбировать и пропускать водород — используется для извлечения водорода из смеси газов и получения сверхчистого водорода, необходимого для полупроводниковой техники.

В атомной технике Ru может быть использован в реакторостроении как конструктивный материал, поскольку его изотопы обладают невысоким сечением захвата нейтронов. Рутений используется для приготовления источников  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения. Широкое применение нашли изотопы Ru-103 и Ru-106 в качестве меченых атомов. Они успешно используются для контроля производства, разработки новых технологических и аналитических методик извлечения Ru, очистки других ценных металлов от Ru, контроля толщины микропленки Ru на подложке, контроля потерь Ru в различных процессах и т. д. Интересно заметить, что в ядерных реакторах в процессе распада урана и плутония помимо радиоактивных изотопов образуется большое количество стабильных изотопов Ru. Таким образом, ядерный реактор является своего рода поставщиком Ru.

В заключение особое внимание следует обратить на применение непосредственно координационных соединений Ru.

Очень часто, говоря о применении Ru, подразумевают применение металлического Ru или его сплавов, тогда как в последние годы все шире начинают применяться различные координационные и элементоорганические соединения Ru. Действительно, получение чистого металлического Ru идет через очистку его координационных соединений. Для приготовления катализаторов также используются координационные соединения, причем каталитическая активность Ru часто существенно зависит от природы применяемых соединений. Гомогенный катализ целиком определяется природой используемых соединений. Для получения тонких пленок (покрытий) с успехом используются элементоорганические соединения типа рутеноцена, а также карбонилы. Качество пленок, полученных электрохимическим методом, во



многим зависит от применяемых в электролите соединений Ru. Некоторые соединения для этих целей вообще непригодны.

Соединения Ru используются для добавок в различные стекла и эмали в качестве стойких красителей. Хлориды Ru увеличивают люминесценцию люминола, полнамины Ru обладают флюоресцирующими свойствами,  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$  является пьезоэлектриком, четырехокись рутения служит сильнейшим окислителем.

Многие соединения Ru являются биологически активными веществами. В одних случаях соединения Ru вызывают различные аллергические реакции и экземы, но известны примеры, когда их использовали для лечения кожных заболеваний и рака.

Используя соединения Ru, удалось связать молекулярный азот воздуха при обычных температурах. В связи с этим высказано предположение, что соединения Ru в живой природе служат катализаторами процессов связывания молекулярного азота воздуха в молекулы аминокислот.

Таким образом, Ru и его соединения обладают очень многими ценными свойствами, еще многие тайны Ru предстоит открыть — все это говорит о том, что с каждым годом неуклонно будет расти спрос на Ru и расширяться сферы и объемы его применения.

УДК 621.791.7

В. Р. АБРАМОВИЧ

## ЗАМЕНА ПАЙКИ СЕРЕБРЯНЫМИ ПРИПОЯМИ СВАРКОЙ В ЗАЩИТНЫХ ГАЗАХ

В судостроительной промышленности для изготовления трубопроводов и емкостей в большом количестве применяется Si и сплавы на ее основе, хотя в совсем недалеком прошлом эти трубопроводы и емкости изготовлялись с применением только серебряных припоев.

Для изготовления медных изделий применяется раскисленная Si марки МЗС (МЗР), вместо ранее применявшейся Si марки МЗ; ибо, как показали исследования, при тепловой обработке (горячей гибке, сварке и пайке) меди, содержащей более 0,01 % кислорода, в местах, нагретых до высоких температур, и в частности по границе сплавления при сварке, возникает сетка пор и трещин.

При содержании кислорода в Si около 0,1 % свойства сварных соединений, выполненных обычным способом сварки, крайне низки. Именно, непонимание причин, вызывавших резкое снижение механических свойств таких соединений, приводило ранее к «ходячему» мнению о недопустимости вообще сваривать медь и невозможности получения соединений хорошего качества.

Нам удалось установить причину катастрофического снижения свойств таких сварных соединений, следствием чего явилась рекомендация — снизить содержание кислорода в меди до 0,01 %. Эта рекомендация была реализована заводами цветной металлургии.

Для изготовления различных сварных конструкций широко применяются никельжелезомарганцовистые, алюминиевомарганцовистые и алюминиевоникельжелезомарганцовистые бронзы, латунь стандартных марок, алюминиевомышьяковистая латунь и некоторые другие сплавы на основе меди. При изготовлении из указанных металлов трубопроводов, аппаратов и др. емкостей, предназначенных для транспортировки агрессивных сред, за рубежом еще и сейчас применяется пайка припоями, содержащими значительное количество Ag — 60—70 %. Некоторый поворот в технической политике наметился в США в 1965—1966 гг.,



так как в результате эксплуатации трубопроводов суда иногда терпели аварии и даже тонули из-за разрушения лаяных соединений. Началось освоение методов сварки. Однако и сейчас в иностранных журналах утверждается, что трубопроводы из сплавов на медной основе, например, из алюминий-мышьяковой латуни и ряда других сплавов, вообще нельзя сваривать из-за низкого качества получаемых соединений.

В СССР с 1950 г. началась разработка сначала припоя для пайки меди, не содержащего серебра и стойкого в агрессивных средах, а затем сварочных материалов и технологии ручной и механизированной сварки изделий из меди и сплавов на ее основе. Работы первого направления закончились созданием припоя марки ЛКФ 85—4—0,3, который может применяться в определенных случаях для пайки меди. Второе направление завершилось созданием сварочных материалов и комплекса технологических процессов — сначала ручной электродуговой, затем ручной аргонодуговой, далее полуавтоматической сварки плавящимся электродом в азоте и аргоне и, наконец, автоматической сварки неплавящимся электродом в аргоне и гелии для сварки меди и сплавов на ее основе.

Наиболее эффективными и потому широко применяемыми процессами является полуавтоматическая сварка в азоте и аргоне плавящимся электродом и ручная аргонодуговая сварка неплавящимся электродом.

В зависимости от диаметра и толщины стенки свариваемого изделия и типа соединения наиболее целесообразно или необходимо применять тот или иной способ сварки. Однако, не вдаваясь в технические подробности, можно сказать, что с помощью разработанных способов можно, например, сваривать трубы любых диаметров и при любой толщине стенок и приваривать к ним различные детали — ниппели, штуцеры, фланцы, приварыши из бронз различных марок и латуни.

Чтобы избежать неудач при внедрении сварки меди и сплавов на ее основе, следует рекомендовать, прежде всего, разобраться в их специфических свойствах, среди которых необходимо отметить такие, как высокая теплопроводность, теплоемкость, способность растворять в себе газы при плавлении, особенно водород, затрудненный выход этих газов при прекращении сварки в силу высоких скоростей кристаллизации, низкая прочность при высоких температурах и т. д. Все это требует совершенно иного подхода, чем при сварке стальных конструкций, где при любой толщине свариваемого металла и любой протяженности швов формирование шва и, в частности, величина провара, практически остаются постоянными по всей длине шва. При сварке меди формирование шва, если не учесть теплофизических свойств металла и не принять необходимые технологические меры, будет крайне неравномерным — вначале возмо-

жен непровар, а затем проявляется склонность к прожогу. Все эти затруднения преодолимы при условии соблюдения необходимой для каждого конкретного случая технологии.

Весьма часто в различных отраслях промышленности для соединения деталей из меди и сплавов на ее основе со сталями применяется ручная газовая пайка серебряными или другими припоями. Во многих случаях заводам не удается получить качественного соединения. Наиболее характерным дефектом при таком процессе является образование значительных трещин в стали в местах контакта с жидким припоем. Чтобы избежать образования макротрещин в стали при контакте ее с жидким цветным металлом, следует, во-первых, заменить пайку аргонодуговой или плазменной сваркой; во-вторых, выбрать сварочные материалы, содержащие элементы, обладающие хорошей растворимостью в стали; в-третьих, сварку необходимо вести при минимально возможной погонной энергии сварки.

Для получения необходимого качества сварных соединений меди и ее сплавов и для соединения их со сталью, а также для быстрого освоения новых процессов очень важна разработка и широкое внедрение нормативных документов, охватывающих все вопросы, с которыми сталкиваются конструктор и технолог.

В судостроительной промышленности действуют такие нормативы — нормалы, регламентирующие конструктивные элементы свариваемых кромок и выполненных швов, основные положения по технологии сварки и правила контроля качества сварных соединений. Указанные документы могут служить образцом для создания подобных нормативов во всех отраслях промышленности.

Многолетняя эксплуатация изделий из меди и сплавов на ее основе показала высокую надежность сварных соединений, что, пожалуй, важнее, чем экономия серебра, достигаемая за счет замены пайки сваркой в защитных газах.



Е. М. САВИЦКИЙ, В. П. ПОЛЯКОВА.

## ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Среди большого числа металлических материалов благородные металлы занимают особое и значительное место. Уникальные физико-химические свойства делают их чрезвычайно важными для промышленного применения и интересными для теоретических расчетов и исследований. В сферу исследований и применения вслед за технологичными Au, Ag, Pt и Pd вовлекаются тугоплавкие благородные металлы Ir, Rh, Os и Ru как основные действующие компоненты новых эффективных материалов. Главными потребителями благородных металлов в мировом масштабе являются приборостроение и химия, в том числе и нефтехимия. На долю этих отраслей приходится около 80% мирового потребления благородных металлов.

Однако возможности благородных металлов исчерпаны полностью. Изыскание эффективных областей их применения основывается на наиболее полном изучении свойств чистых металлов и их сплавов. К сожалению, до сих пор нет теории сплавов, которая позволила бы рассчитать сплав с требуемым сочетанием свойств. Современное металловедение основывается на основных достижениях физики и химии.

Основные положения физико-химической теории металлов и сплавов:

1. Взаимосвязь электронного строения металлических материалов с их свойствами. Чем подробнее и точнее знания об электронном строении металлов и сплавов, в частности о поверхностях Ферми [1], тем быстрее и реальнее можно влиять на их свойства.

2. Периодический закон Д. И. Менделеева, определяющий свойства элементов и их физико-химическое взаимодействие.

3. Физико-химический анализ, разработанный Н. С. Курнаковым, определяющий зависимость изменения свойств сплавов от структуры и вида диаграммы состояния. Разработанные Н. С. Курнаковым законы для двойных систем продолжают развиваться и дальше. Устанавливаются новые закономерности взаимодействия и зависимости свойств в тройных и многокомпонентных системах.

Область исследования благородных металлов, возможность получения их в наиболее чистом виде, особенно тугоплавких, значительно отстает от исследований таких металлов, как W, Mo, Nb и т. д. Очередной задачей является создание металловедения и металлографии благородных металлов, подобно тому, как они созданы для W и Mo, Nb, Ti, Cu и Al и др.

В последнее время все большее число исследователей начинает заниматься изучением свойств тугоплавких металлов пла-

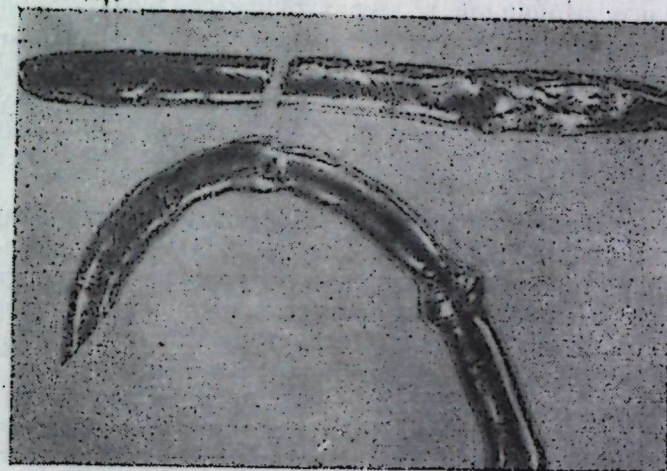


Рис. 1. Монокристалл рутения (внизу) и рутений, полученный методом дуговой плавки.

тиновой группы, их дислокационной структурой, влиянием примесей внедрения на структуру и свойства.

Появились работы по взаимодействию тугоплавких металлов с кислородом, водородом, углеродом и азотом [2]. Однако они не позволяют сделать однозначный вывод о степени влияния элементов внедрения на структуру и свойства платиноидов.

В Институте металлургии им. А. А. Байкова проводятся работы по получению чистых платиновых металлов методом зонной рафинировки в высоком вакууме и получению совершенных монокристаллов, разрабатываются методы металлографического анализа для выявления тонкой структуры и типичных примесей внедрения.

На рис. 1 показан образец Ru, полученный методом дуговой плавки, и монокристаллический образец, полученный методом зонной рафинировки. Отмечается значительная пластичность монокристаллического образца на изгиб. Примесная и



дислокационная структуры монокристаллов Ru, полученные различными методами травления на различных кристаллографических плоскостях, приведены ниже. Разработан методика электролитической полировки и электролитического травления для выявления тонкой структуры монокристаллов Ru и Os.

Влияние примесей на структуру кристаллизации монокристалла Ru проявляется в образовании ячеистой структуры, которая в поперечном и продольном сечении напоминает связку карандашей (рис. 2а—в). Установлено, что возникновение ее связано с величиной температурного градиента, концентрационным переохлаждением, скоростью роста и кристаллографической ориентировкой выращиваемого монокристалла. При таком характере кристаллизации наблюдается преимущественное распределение примесей вдоль стенок ячеек (рис. 2в). Ранее подобная структура имела место лишь для легкоплавких Zn и Cd [3].

Общепризнанной методики выявления дислокационной структуры благородных металлов нет. Для гексагональных тугоплавких металлов этот вопрос в литературе освещен тоже недостаточно и притом сам процесс сопровождается значительным трудом. Дислокационная структура монокристалла Ru, полученная методом ионной бомбардировки, на плоскостях призмы I рода, призмы II рода и  $\sim 40^\circ$  с плоскостью призмы II рода показана на рис. 3а—в. Количественная оценка линий и фигур травления на различных кристаллографических плоскостях монокристалла Ru позволяет определить плотность дислокаций, которая составляет  $10^7 \text{ см}^{-2}$  [4].

Представляет интерес изучение металлографическим методом характера, качественного и количественного состава включений. Выделения графита на поверхности шлифа монокристалла Os, установленные методом локального спектрального анализа, показаны на рис. 4.

Исследование металлов в монокристаллических состояниях позволяет наиболее полно оценить анизотропию их свойств. Результаты измерения твердости на различных плоскостях монокристаллов Ru и Os по плоскости базиса 250 и 420  $\text{кг/мм}^2$  и призмы — 100 и 230  $\text{кг/мм}^2$  соответственно.

Определены некоторые термоэмиссионные характеристики монокристалла Ir в вакууме  $10^{-9}$  тор. На рис. 5 приведено термоэмиссионное изображение Ir в проекторе Мартина. По яркости свечения определен следующий порядок увеличения работы выхода различных граней:  $[311]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ . В приборе с плоской геометрией определены ричардсоновские работы выхода, соответственно равные по грани  $[100]$  —  $5,50 \pm 0,05 \text{ эв}$ ;  $[110]$  —  $4,85 \pm 0,05 \text{ эв}$ . Получены следующие значения по полному току: для грани  $[100]$  при  $1900^\circ \text{ К}$  —  $5,37 \pm 0,05 \text{ эв}$ ; для грани  $[110]$  при  $1900^\circ \text{ К}$  —  $4,83 \pm 0,05 \text{ эв}$  [5].

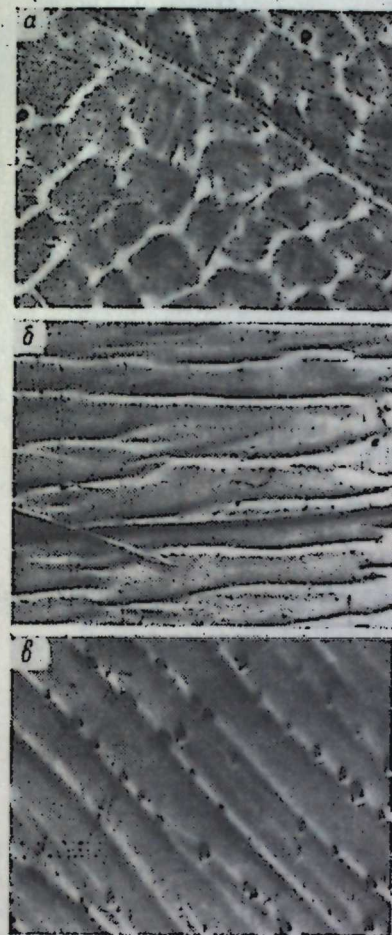


Рис. 2. Ячеистая структура роста монокристаллов рутения.

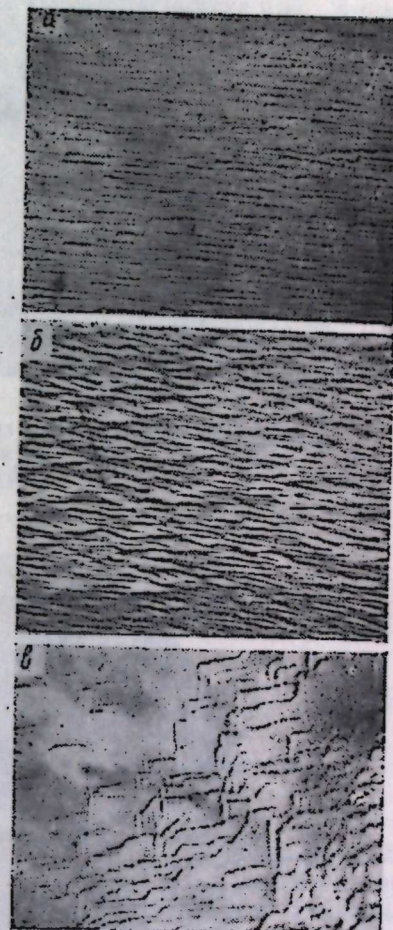


Рис. 3. Тонкая структура рутения, полученная методом ионной бомбардировки:

а — на плоскости призмы I рода,  $\times 1000$ ; б — то же, II рода,  $\times 1350$ ; в — то же, под углом  $40^\circ$  к плоскости призмы II рода,  $\times 1350$ .



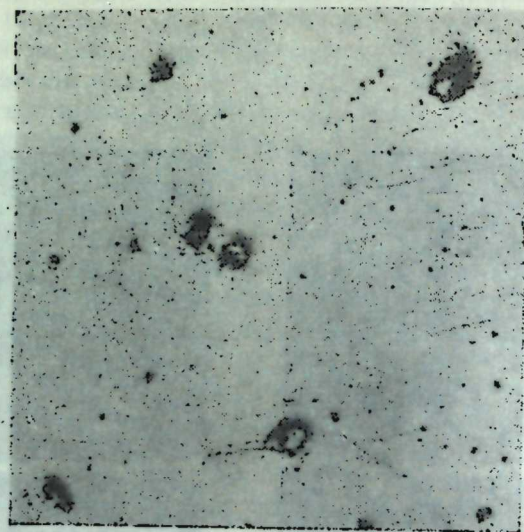


Рис. 4. Выделения графита в монокристалле осмия.  $\times 200$ .

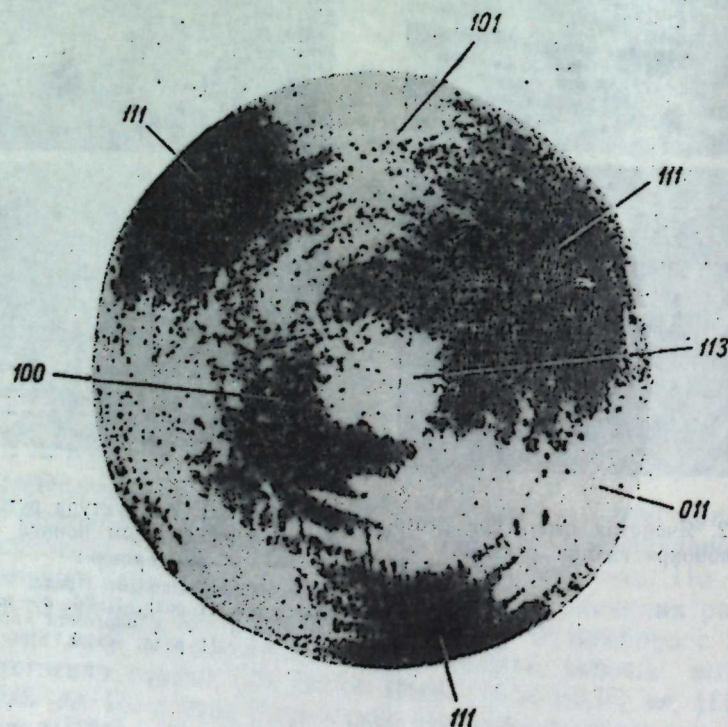


Рис. 5. Термоэмиссионное изображение иридия в проекторе Мартина.

Теоретической основой создания сплавов с заданными свойствами являются диаграммы состояния, в которых в наиболее полной форме заложена информация о характере взаимодействия компонентов, изменениях фазового состава и структуры в зависимости от состава и температуры.

По исследованности диаграмм состояния металлы платиновой группы могут быть поставлены в таком порядке: Pt и Pd, Ru и Ir, Rh и Os. Количество тройных систем весьма мало. Наиболее полно исследовано физико-химическое взаимодействие

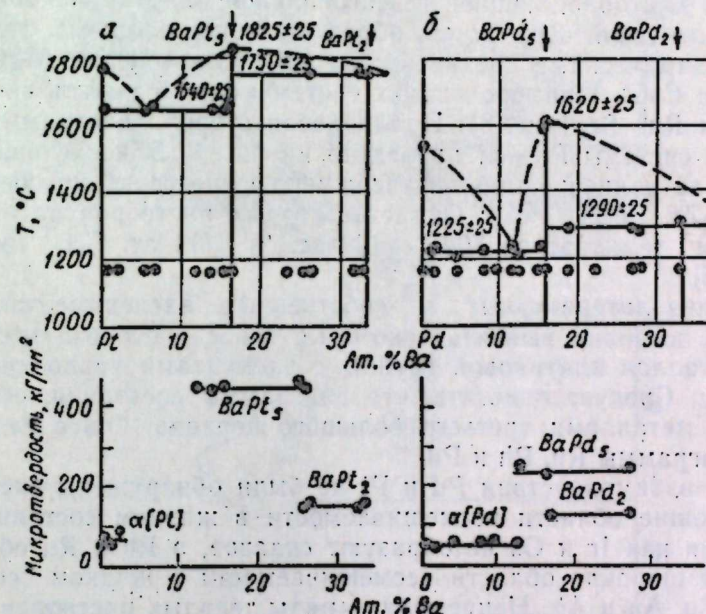


Рис. 6. Диаграммы состояния и микротвердость фаз систем: а — платина—барий; б — палладий—барий.

металлов платиновой группы с тугоплавкими переходными металлами IV—VIII групп; значительно менее — взаимодействие с легкоплавкими, щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами [6—12]. До сих пор отсутствуют диаграммы состояния между элементами платиновой группы, как то: Pt—Ru, Ir—Ru, Pt—Pd, Ru—Rh, Ir—Rh и т. д. Ниже приведено несколько диаграмм состояния, построенных в последнее время в нашей лаборатории.

Изучены диаграммы состояния Pt и Pd с Ba до 33 ат. % Ba [13, 14]. В исследованном интервале концентраций установлено существование соединений  $BaMe_5$  и  $BaMe_2$  (рис. 6). Предполагаемое соединение  $BaMe_3$  не было обнаружено.

Исследованы и исследуются системы платиновых металлов с редкоземельными металлами: Pd и Pt со Sc [15], Pt с Nb [16],



Pd с Ce [6], Ru с Y и Sc [17, 18]. Обнаружено, что при взаимодействии платиновых металлов, имеющих ГЦК решетку, с РЗМ, в системах образуется большое число химических соединений. Примером такой системы может служить приведенная диаграмма Pd—Sc (рис. 7). Кристаллическая структура и состав большей части этих соединений требуют дальнейшей проверки. Установленным является образование соединений  $AB_2$  — лавес-фазы типа  $MgCu_2$  с кубической структурой и АВ — со структурой CsCl.

Ru и Os, обладающие гексагональной плотноупакованной кристаллической структурой, образуют менее сложные системы с 1—2 химическими соединениями  $AB_2$  — лавес-фазы  $MgCu_2$  и АВ типа CsCl. Примером таких систем может служить система Ru—Y и Ru—Sc (рис. 8). Палладиевая сторона диаграммы состояния системы Pd—Zr приведена на рис. 9. В исследованном интервале концентраций подтверждено существование соединений  $Pd_3Zr$ ,  $Pd_2Zr$ ,  $PdZr$ : Область твердых растворов на основе Pd при температуре  $700^\circ \sim 12$  вес. % (14 ат. %), см. работу [15].

Анализ литературных и собственных экспериментальных данных позволил выявить некоторые особенности взаимодействия металлов платиновой группы с элементами периодической системы. Следует отметить, что диаграммы состояния, образованные металлами третьего большого периода, более сложны, чем диаграммы Ru, Rh и Pd.

При взаимодействии Pd и Pt не были обнаружены системы, образующие области несовместимости в жидком состоянии, в то время как Ir и Os не образуют сплавов, а Rh и Ru обнаруживают широкие области несовместимости в жидком состоянии с Cu, Au и Ag. Непрерывные ряды твердых растворов Ru и Os наблюдаются только в системах с металлами VII и VIII групп, обладающими изоморфной кристаллической структурой. Гранцентрированные металлы платиновой группы образуют более сложные диаграммы состояния. Количество химических соединений по мере удаления по периодической системе значительно возрастает. В системах с РЗМ количество химических соединений достигает девяти.

Характерно, что даже близлежащие изоморфные металлы не образуют непрерывных рядов твердых растворов в широком интервале температур и концентраций. Так, в системах Pt с Ag и Au [7, 12], Ir с Pd и Ni [12, 19] имеет место перитектическое взаимодействие. Во многих системах, кристаллизующихся с образованием непрерывного ряда твердых растворов, при понижении температуры наблюдается распад твердых растворов или образование соединений Курнакова [19, 22].

Диаграммы состояния с участием Ru и Os сравнительно просты. Количество соединений в системе с переходными металла-

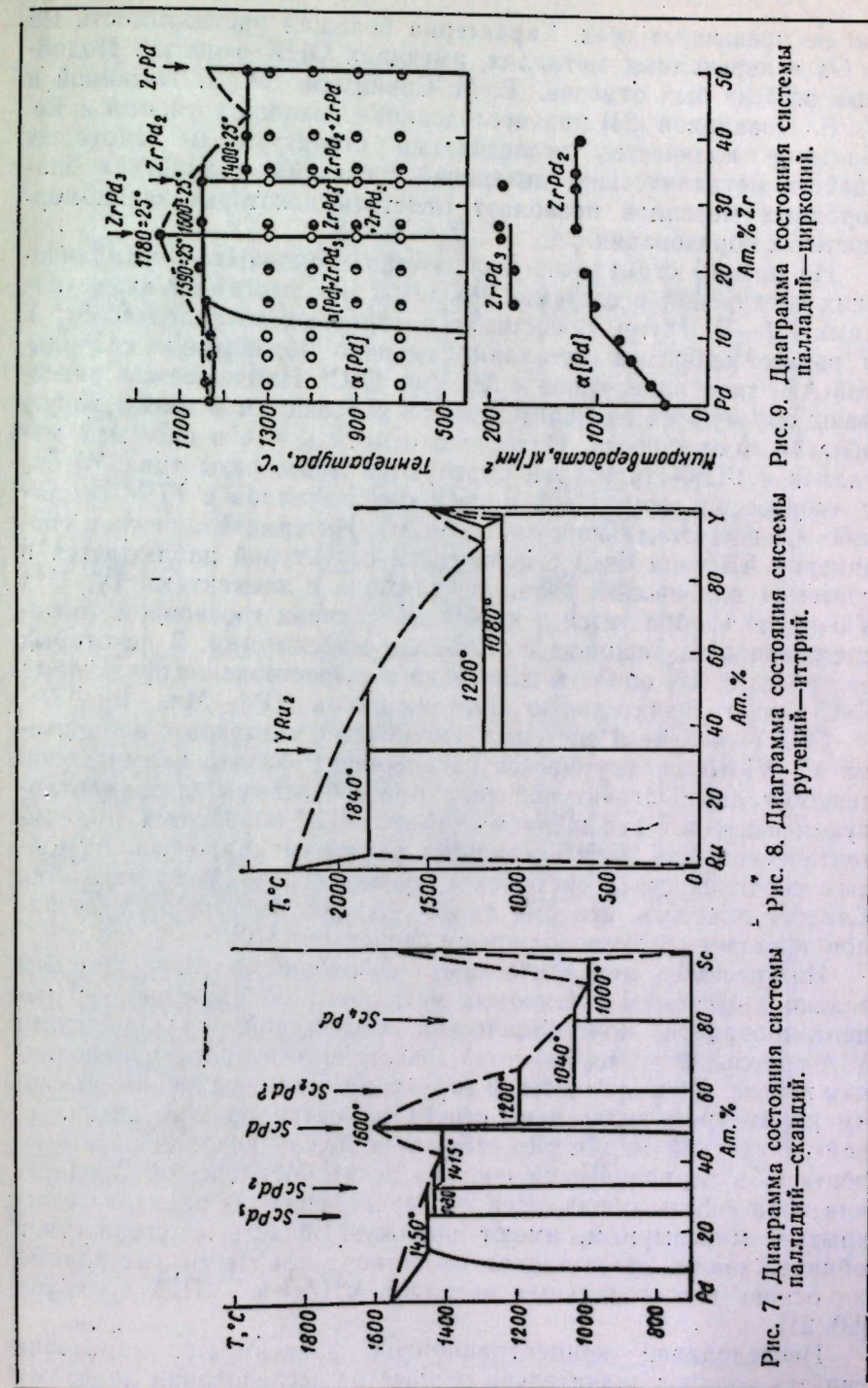


Рис. 9. Диаграмма состояния системы палладий—цирконий.

Рис. 8. Диаграмма состояния системы палладий—иттрий.

Рис. 7. Диаграмма состояния системы палладий—скандий.



ми не превышает прех. Характерна большая растворимость Ru и Os в переходных металлах, имеющих ОЦК решетку. Подобный эффект был отмечен Е. М. Савицким, М. А. Тылкиной и К. Б. Поваровой [24] при исследовании сплавов с участием Re. Большое количество исследований структуры и некоторых свойств металлических соединений в системах с участием благородных металлов позволяет отметить некоторые закономерности их образования.

На рис. 10 схематично изображено положение металлических соединений в системах Ru, Os и Ir с переходными металлами III—VI групп. В системах платиновых металлов со Sc, Y и редкоземельными металлами типично образование соединений АВ<sub>2</sub> типа лавес-фазы и АВ типа CsCl. Наблюдаемые лавес-фазы образуются по перитектическим реакциям и имеют узкую область гомогенности. Интересно отметить, что в системах металлов с ГЦК структурой образуются лавес-фазы типа MgCu<sub>2</sub> с кубической структурой, в системах металлов с ГПУ решеткой — с гексагональной, типа MgZn<sub>2</sub>. Интерметаллическое соединение АВ типа CsCl с кубической структурой наблюдается в системах платиновых металлов также и с элементами IV, V и VII групп и образуется в известных случаях в основном непосредственно из расплава с открытым максимумом. В некоторых системах [6, 17] область гомогенного существования фазы типа CsCl имеет значительную протяженность (Pd—Mn, Ru—Ti).

Обнаруженное в системах платиновых металлов с элементами V—VI групп химическое соединение  $\sigma$ -фаза с примитивной тетрагональной структурой типа  $\beta$ -U (30 атомов на элементарную ячейку) и с отношением осей  $c/a=0,52$  образуется по перитектическим или перитектоидным реакциям аналогично подобным соединениям в системах других переходных металлов. Следует отметить, что ряд лавес- и  $\sigma$ -фаз благородных металлов обладает сверхпроводящими свойствами [10].

Интересным металлическим соединением, наблюдаемым только в системах платиновых металлов, обладающих гранецентрированной кристаллической структурой, с элементами VIA группы W и Mo, является гексагональная плотноупакованная  $\epsilon$ -фаза. Кристаллическая структура этих соединений по своим параметрам аналогична структуре металлов с гексагональной структурой Re, Os, Ru, лежащих между исходными компонентами в периодической системе Д. И. Менделеева. Соединения типа  $\epsilon$ -фазы образуются непосредственно из расплава с открытым максимумом, имеют широкую область гомогенности и обнаруживают значительное сходство с твердыми растворами на основе гексагональных металлов VIIA и VIIIA подгрупп [20, 21].

Исследование концентрационной зависимости изменения свойств сплавов значительно отстает от исследования диаграмм

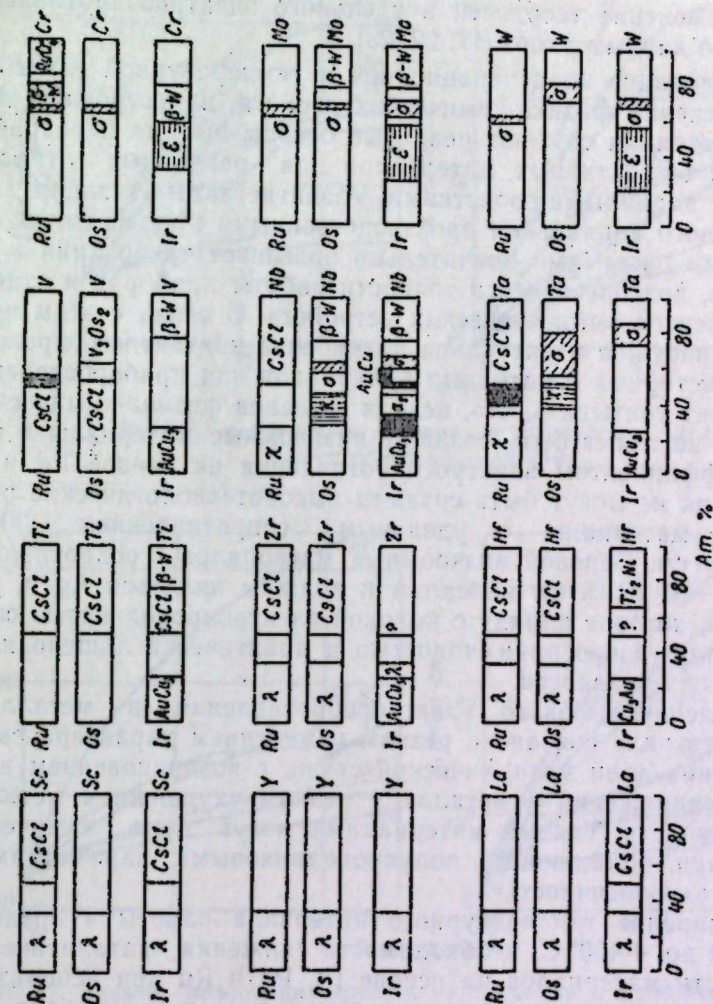


Рис. 10. Положение металлических соединений в системах осмия и рутения, осмия и иридия.



состояния. В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию физических и химических свойств отдельных металлических соединений и сплавов. Влияние легирующих добавок на механические, электрические и другие физические свойства Pd подробно рассмотрено в работе [6]. Систематических и обобщающих работ по свойствам сплавов Pt и других тугоплавких платиноидов пока нет. На рис. 11 и 12 приведено изменение твердости и удельного электросопротивления Pt и Ru по данным работ [17, 22, 23].

Исследование концентрационной и температурной зависимостей изменения физико-химических свойств и построение диаграмм состояния создают реальные основы выбора и разработки новых эффективных материалов для различных отраслей техники с заданными свойствами. Развитие автоматизации и дистанционного управления производственными процессами и специальными системами значительно повышает требования к надежности, долговечности и точности работы приборов и отдельных элементов автоматических устройств. В связи с этим чрезвычайно насущна и актуальна разработка контактных, проводящих, резисторных и катодных материалов для приборостроения. Но следует учитывать, что, исходя из основ физико-химического анализа, не могут быть созданы низкоомные материалы с низким коэффициентом электросопротивления на основе Pd и Pt, так же как не могут быть созданы высокотехнологические резисторные материалы с удельным сопротивлением 300—400 мком·см. Основой низкоомных материалов с сопротивлением до 5—10 мком·см являются и должны являться Ag и, особенно Au, которое наряду с высокой электропроводностью обладает малой газовой восприимчивостью и практически лишено каталитической активности.

Появление высокого электросопротивления в металлическом материале связано с резким изменением характера связи, уменьшения доли металлической связи, с возникновением внутренних напряжений в металле, с резким ухудшением металлических свойств. Такими материалами могут быть химические соединения, обладающие полупроводниковыми параметрами и низкой технологичностью.

Расширение температурного интервала работы в пределах от  $-100$  до  $+400^\circ\text{C}$ , необходимость снижения каталитической активности материалов на основе Pt, Pd и Ru при использовании их в электронизмерительной аппаратуре и повышения этой активности при более низких температурах при использовании в катализе требует изучения влияния легирующих добавок на каталитическую активность, жаропрочность и теплостойкость этих материалов. Особенно широко в последнее время за рубежом применяются Pd и палладиевые сплавы в качестве так называемого «водородного» катализатора для получения сверх-

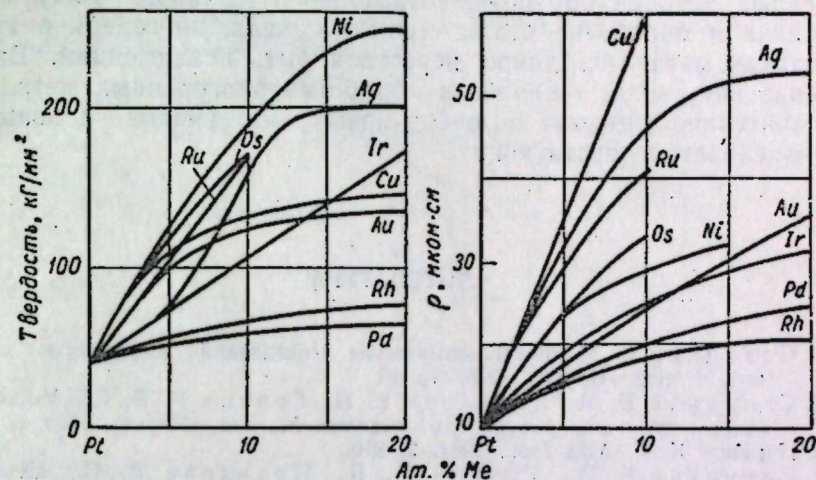


Рис. 11. Влияние легирующих добавок на твердость и удельное электросопротивление платины.

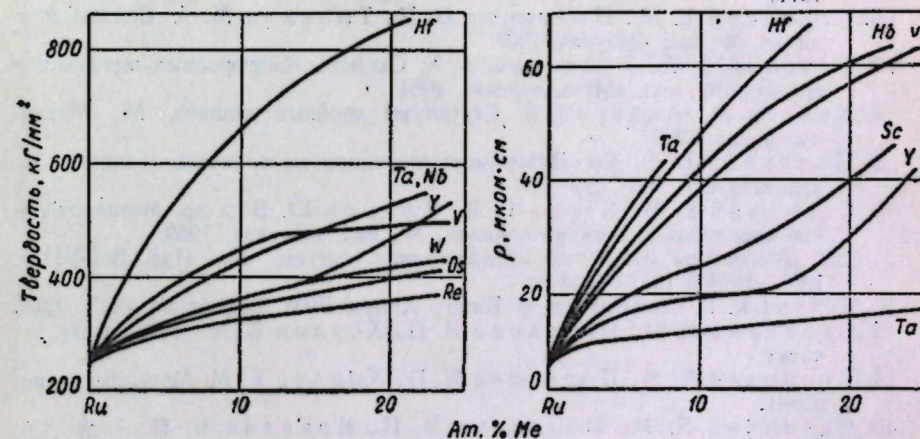


Рис. 12. Влияние легирующих добавок на твердость и удельное электросопротивление рутения.



чистого водорода, синтеза полупродуктов нефти, производства медицинских препаратов. Одной из важных задач повышения свойств применяемых материалов на основе благородных металлов является внедрение в технологический процесс современных методов обработки металлов и сплавов. Вакуумная плавка и обработка стали, меди и никеля, не говоря о тугоплавких металлах, давно перестали быть исключением. Внедрение вакуумной технологии обработки благородных металлов значительно упростит освоение новых материалов и повысит жизнеспособность существующих.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М. Физико-химические исследования жаропрочных сплавов, М., изд. «Наука», 1968, стр. 19.
2. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б. Сб. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, М., изд. «Наука», 1969.
3. Hume K. F. *Acta Met.*, 1954, 2, 810.
4. Савицкий Е. М., Горина Н. Б., Полякова В. П., Шелякин А. Б. Сб. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, М., изд. «Наука», 1970.
5. Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н. и др. Сб. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов, М., изд. «Наука», 1970.
6. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия, М., изд. «Наука», 1967.
7. Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов, М., изд. «Металлургия», 1964.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, М., Металлургиздат, 1960.
9. Полякова В. П. Сб. Диаграммы состояния металлических систем, М., изд. «Наука», 1968, стр. 191.
10. Савицкий Е. М., Барон В. В., Ефимов Ю. В. и др. Металловедение сверхпроводящих материалов, М., изд. «Наука», 1969.
11. Сб. Диаграммы состояния металлических систем, М., Изд. ВИНТИ, 1955—1964 и 1957—1968 гг.
12. Elliot R. P. *Construction of Binary Alloys. First Supplement*, N. Y., 1965.
13. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Хорлин Е. М. Металлы (в печати).
14. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Хорлин Е. М. Металлы (в печати).
15. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Кривдин Б. П. и др. Сб. Диаграммы состояния металлических систем, М., изд. «Наука», 1970.
16. Колесниченко В. Е., Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Сб. Диаграммы состояния металлических систем, М., изд. «Наука», 1970.
17. Рошан Н. Р., Полякова В. П., Савицкий Е. М. Сб. Диаграммы состояния металлических систем, М., изд. «Наука», 1970.
18. Горина Н. Б., Рошан Н. Р., Полякова В. П., Савицкий Е. М. Труды VI совещания по редкоземельным металлам, М., изд. «Наука», 1970.
19. Hume-Rothery W. *Plat. Met. Rev.*, 1966, 10, № 3.
20. Haworth C., Hume-Rothery W. *Phil. Mag.*, 1598, 3, 1013.

21. Тылкина М. А., Полякова В. П., Шехтман В. Ш. *Журнал неорг. химии*, 1963, 8, 2549.
22. Рудницкий А. А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов, М., Изд. АН СССР, 1956.
23. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, М., Физматгиз, 1962.
24. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения, М., изд. «Наука», 1965.



Основные металлохимические свойства элементов

| Характеристика                                    | Pd                          | Pt                                    | Ba          |
|---------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------|
| Ат. номер . . . . .                               | 46                          | 78                                    | 56          |
| Ат. вес . . . . .                                 | 106,4                       | 195,09                                | 137,34      |
| Ат. объем, $\text{см}^3/\text{г. атом}$ . . . . . | 8,87                        | 9,1                                   | 39          |
| Ат. радиус, $\text{\AA}$ . . . . .                | 1,37                        | 1,38                                  | 2,21        |
| Ионный радиус, $\text{\AA}$ . . . . .             | 2+0,50<br>(теор.)<br>4+0,64 | 2+0,50<br>(теор.)<br>4+0,64<br>3+1,02 | 2+1,38      |
| Электроотрицательность . . . . .                  | 2,08                        | 2,07                                  | 1,0         |
| Потенциал ионизации, эв . . . . .                 | 8,33                        | 9,0                                   | 5,21        |
| Кристалл. структура . . . . .                     | ГЦК                         | ГЦК                                   | ОЦК         |
| Параметры решетки, $\text{\AA}$ . . . . .         | $a_0=3,8825$                | $a_0=3,9158$                          | $a_0=5,009$ |
| Плотность при 20 °С, $\text{г/см}^3$ . . . . .    | 12,02                       | 21,45                                 | 3,5         |
| Температура плавления, °С . . . . .               | 1554                        | 1773                                  | 710         |

Таблица 2

Кристаллографические данные соединений в системах Pt—Ba и Pd—Ba

| Соедине-<br>ние    | Тип<br>кристалл.<br>решетки | Тип<br>структуры   | Параметры решетки, $\text{\AA}$ |                |            | $R_B/R_A$     | Лит.<br>источник |
|--------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------|------------|---------------|------------------|
|                    |                             |                    | $a_0$                           | $c_0$          | $c/a$      |               |                  |
| Pt <sub>5</sub> Ba | гекс.                       | Cu <sub>5</sub> Ca | 5,494<br>5,505                  | 4,333<br>4,342 | —<br>0,789 | 1,62<br>1,617 | [3]<br>[5]       |
| Pt <sub>5</sub> Ba | куб.                        | Cu <sub>5</sub> Mg | 7,920                           | —              | —          | 1,617         | [2,5]            |
| Pd <sub>5</sub> Ba | куб.                        | Cu <sub>5</sub> Mg | 7,953                           | —              | —          | 1,630         | [2,5]            |

Система Pt—Ba. На рис. 1 приведена часть диаграммы плавкости системы Pt—Ba со стороны благородного металла, построенная по результатам исследования значительного количества образцов в литом (закаленном) состоянии и после гомогенизирующего отжига при 1350° в течение 25—50 ч.

На рентгенограммах сплавов Pt—Ba с небольшим содержанием бария сдвига линий не наблюдалось. Это свидетельствует о том, как отмечалось выше, что Ba в Pt практически не растворяется. В сплавах же с содержанием Ba 0,05—0,5% в литом и отожженном состояниях видны точечные выделения второй фазы.

Структура сплавов с содержанием Ba до 3—3,5 вес. % (5 ат. %) состоит из первичных кристаллов чистой Pt и эвтектики, которая, в свою очередь, состоит из Pt и интерметаллида Pt<sub>5</sub>Ba. В литых сплавах эвтектика располагается в основном на ветвях дендритных ячеек и по границам зерен, в гомогенных сплавах — отдельными включениями. На рис. 2 показаны наи-

УДК 546.92+546.98

В. Н. ДМИТРИЕВА, Н. П. ЕСАУЛОВ,  
Н. Н. ЖУРАВЛЕВ, В. М. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ ПЛАТИНА—БАРИЙ И ПАЛЛАДИЙ—БАРИЙ

Согласно [1], сплавы Pt—Ba и Pd—Ba — эмиссионные материалы. Отсутствие диаграмм состояния этих систем, естественно, затрудняет разработку технологии получения сплавов и выяснение механизма их электронной эмиссии. Поэтому работы по изучению фазового состава, части диаграмм плавкости систем Pt—Ba и Pd—Ba со стороны благородного металла и природы отдельных структурных составляющих являются актуальными.

До настоящего времени было лишь известно [2], что Pt и Pd способны связывать Ba, образуя интерметаллические соединения, кристаллизующиеся по типу фаз Лавеса ( $\text{MgCu}_2$ ), и, кроме этого, в системе Pt—Ba образуется соединение состава Pt<sub>5</sub>Ba со структурой типа  $\text{CaCu}_5$  [3].

В силу основных положений металлохимии о взаимодействии элементов между собой [4], а именно, в силу большого различия атомных радиусов, потенциалов ионизации, электроотрицательностей, а также различия валентностей и кристаллических структур компонентов, что определяется разным положением их в периодической системе, нельзя ожидать заметной растворимости Ba в Pt и Pd. В табл. 1 и 2 приведены основные характеристики металлов, определяющие их химическое взаимодействие, и данные по интерметаллическим соединениям.

Исследования проводились методами микроструктурного и рентгеноструктурного фазового анализов, термического анализа и методом измерения микротвердости.

Сплавы выплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в лунке медного водоохлаждаемого кристаллизатора, в атмосфере аргона. Для изготовления сплавов были использованы материалы с содержанием основного металла не ниже 99,9%. Микрошлифы травили в нагретом до кипения растворе царской водки. Термический анализ проводился в атмосфере аргона на микрообразцах с помощью установки и по методике, описанной в работе [6]. Рентгенограммы с образцов записывались на установках УРС-50И и «Дрон-1» в Си-излучении.



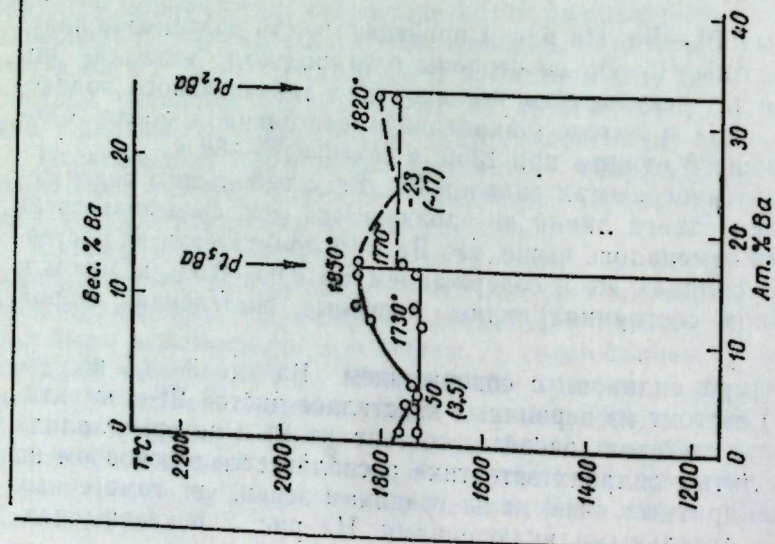


Рис. 1. Диаграмма плавления системы Pt—Ba.

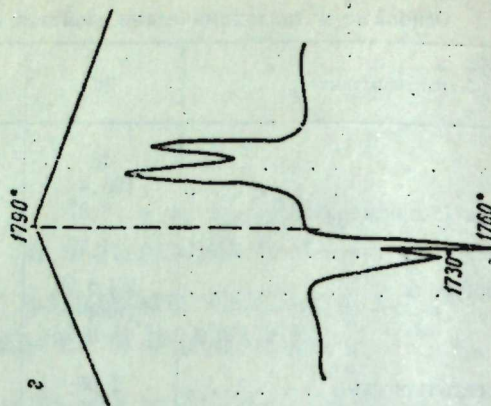
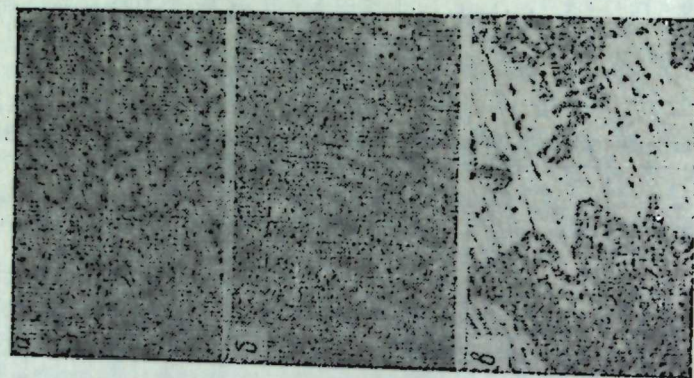
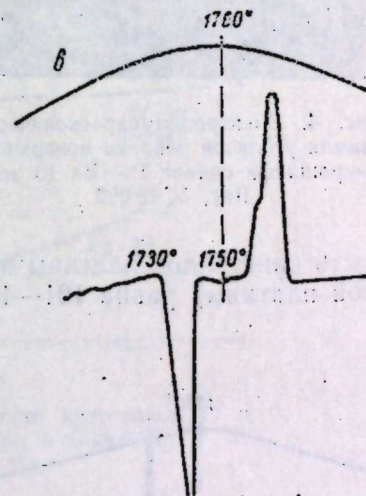
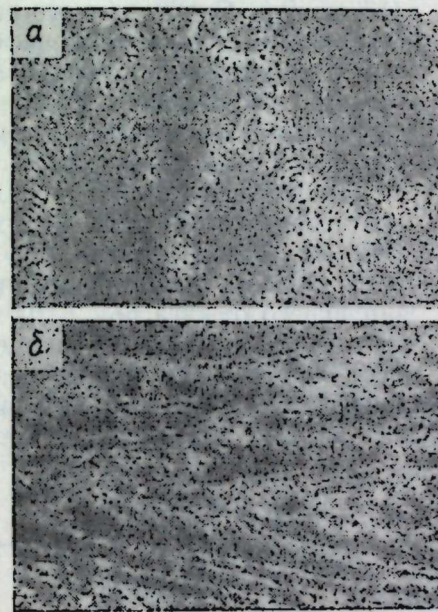


Рис. 2. Микроструктура сплава Pt—Ba (1,5% Ba):

а—после гомогенизирующего отжига при 1350°—50 ч; х340; б—литого, х340; в—то же, х1000; з—термограмма.

Рис. 3. Микроструктура сплава Pt—Ba по составу, близкому эвтектическому, х340:

а — литого (3,4 вес.% Ba); б — то же (3,5 вес.% Ba); в — термограмма.



более характерная термограмма и микроструктура сплава Pt—Ba с содержанием Ba ~1,5%. На кривых четко выявляются два эффекта: первый при 1730° — соответствует плавлению эвтектики, второй при 1760° — плавлению платины. Сплавы с содержанием Ba около 3,5 вес. % (5 ат. %) — эвтектические. Эти сплавы за счет неравновесной кристаллизации, обусловленной большими скоростями охлаждения, и, в основном, за счет

различного положения плоскости шлифа к фронту кристаллизации или, другими словами, к направлению расположения

структурных составляющих, имеют различную микроструктуру (рис. 3а—б). Эвтектика в сплавах Pt—Ba имеет стержневую структуру. Это видно из рис. 3б и подтверждается электронным микроскопическим исследованием угольных реплик микрошлифа (рис. 4). На термограммах таких сплавов выявляется только один эффект, соответствующий температуре плавления эвтектики (см. рис. 3в). Температуру эвтектики принимаем равной 1730°.

Сплавы с содержанием Ba от состава эвтектики до состава, соответствующего Pt<sub>5</sub>Ba (12,6 вес. % или 16,6 ат. % Ba), состоят по структуре из первичных кристаллов Pt<sub>5</sub>Ba и эвтектики. На рис. 5 приведены характерная термограмма и микроструктура сплава Pt—Ba с содержанием Ba 10 вес. % (~12 ат. %). На тер-



мограмме четко выявляются два эффекта: эффект при  $1730^{\circ}$  соответствует плавлению эвтектики, а эффект при  $1850^{\circ}$  — плавлению соединения  $Pt_5Ba$ .

Эффект при  $1850^{\circ}$  подтверждается анализом термограммы сплава, близкого к составу, соответствующему интерметаллиду  $Pt_5Ba$ . На рис. 6 приведена термограмма сплава с содержанием Ba около 13 вес. % (17 ат. %). Сплав данного состава в литом состоянии является однофазным. Следовательно, соединение  $Pt_5Ba$  — конгруэнтноплавящееся, с температурой плавления  $1850^{\circ}$ .

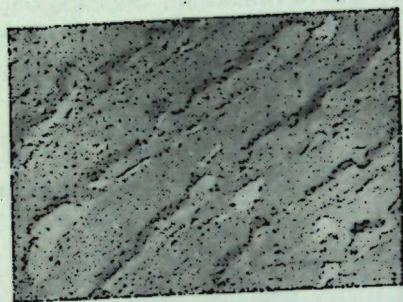


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок угольной реплики поверхности микрошлифа сплава Pt—Ba (3 вес. % Ba),  $\times 19\,000$ .

Микротвердость кристаллов соединения  $Pt_5Ba$  в литом состоянии равна  $826\text{--}1030\text{ кГ/мм}^2$ , после гомогенизирующего отжига при  $1350^{\circ}$  в течение 24 ч она составляет  $557\text{--}883\text{ кГ/мм}^2$ . Микротвердость кристаллов платины в литом состоянии (на слитке из чистой платины) равна  $101\text{--}107\text{ (114) кГ/мм}^2$ . Изменение микро-

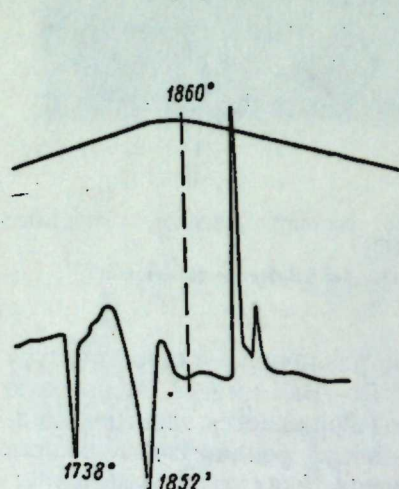


Рис. 5. Термограмма сплава Pt—Ba (10 вес. % Ba).

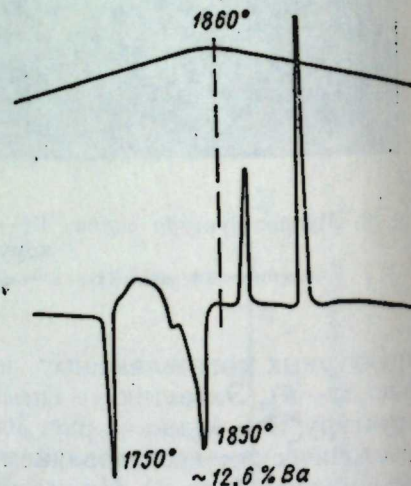


Рис. 6. Термограмма литого сплава Pt—Ba, по составу близкого к  $Pt_5Ba$  ( $\sim 12,6$  вес. % Ba).

твердости кристаллов платины в сплавах в зависимости от содержания бария показано на рис. 7. Снижение микротвердости кристаллов платины и палладия вызвано влиянием геттерных

свойств бария в сплавах Pt—Ba и Pd—Ba с содержанием Ba до 0,5 вес. %. Барий, как активный металл, поглощая и связывая газовые и другие вредные примеси, очищает кристаллы Pt и Pd.

По данным работы Хойманна [3], соединение  $Pt_5Ba$  имеет гексагональную решетку типа  $CaCu_5$  с параметрами  $a=5,494\text{ \AA}$ ,  $c=4,333\text{ \AA}$  и стабильно только при высоких температурах. Рас-

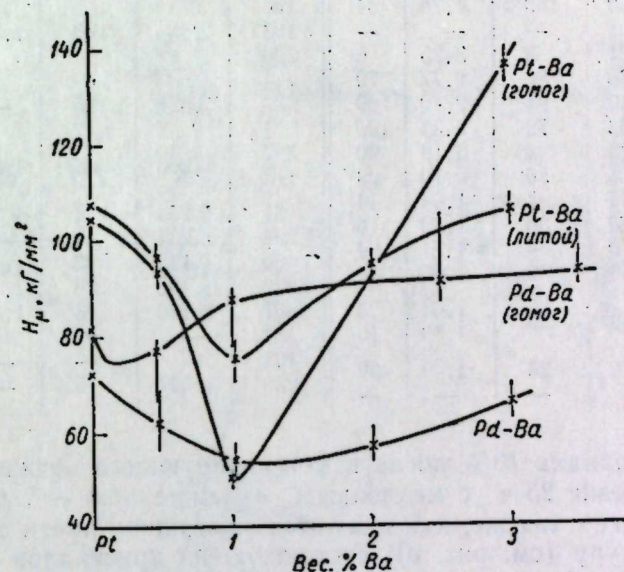


Рис. 7. Изменение микротвердости кристаллов Pt и Pd в системах Pt—Ba и Pd—Ba в зависимости от содержания Ba.

пад этой фазы может быть частично подавлен закалкой. Температура распада нами не определялась.

Проведена работа по получению соединения  $Pt_5Ba$ , по составу близкого к стехиометрическому, и его рентгеноструктурному анализу. Результаты этих исследований (табл. 3) показали, что соединение  $Pt_5Ba$  кристаллизуется в гексагональной сингонии с периодами  $a=5,49\text{ кХ}$ ;  $c=4,33\text{ кХ}$ , что согласуется с данными Хойманна [3]. В табл. 3 приведены межплоскостные расстояния и интенсивности линий рентгенограмм, снятых с гомогенных образцов, отвечающих составу  $Pt_5Ba$  и  $Pd_5Ba$ .

Проведено также исследование по определению возможного распада соединения  $Pt_5Ba$  при низких температурах. Литой сплав состава  $Pt_5Ba$ , однофазный по структуре (см. рис. 7), отжигали при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 30 ч и  $700^{\circ}\text{—}50^{\circ}\text{C}$  в ампулах из тугоплавкого стекла, откачанных до давления  $1\cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. После отжига микроструктура сплава не изменилась. Отсутствие распада  $Pt_5Ba$  подтверждает и то, что в сплавах с содержа-



Таблица 3  
Данные рентгенографического исследования соединений  $Pt_5Ba$  и  $Pd_5Ba$

| hkl | $Pt_5Ba$ |     | $Pd_5Ba$ |     | hkl | $Pt_5Ba$ |     | $Pd_5Ba$ |    |
|-----|----------|-----|----------|-----|-----|----------|-----|----------|----|
|     | d        | I   | d        | I   |     | d        | I   | d        | I  |
| 100 | 4,80     | 100 | 4,78     | 34  | 122 | —        | —   | —        | —  |
| 001 | —        | —   | —        | —   | 103 | 1,38     | 100 | 1,38     | 34 |
| 101 | 3,21     | 8   | 3,25     | 6   | 220 | —        | —   | —        | —  |
| 110 | 2,76     | 84  | 2,77     | 70  | 130 | 1,325    | 16  | —        | —  |
| 200 | 2,40     | 94  | 2,40     | 80  | 221 | —        | —   | —        | —  |
| 111 | 2,32     | 72  | 2,34     | 100 | 302 | 1,268    | 4   | 1,285    | 5  |
| 002 | 2,19     | 8   | 2,19     | 20  | 113 | —        | —   | —        | —  |
| 201 | 2,08     | 50  | 2,10     | 28  | 131 | 1,264    | 4   | 1,266    | 5  |
| 102 | 1,95     | 4   | 1,94     | 14  | 203 | 1,234    | 4   | —        | —  |
| 120 | 1,80     | 30  | 1,80     | 6   | 400 | 1,195    | 12  | 1,193    | 5  |
| 112 | 1,70     | 4   | 1,71     | 4   | 222 | 1,163    | 26  | 1,165    | 33 |
| 121 | 1,66     | 5   | 1,66     | 12  | 401 | 1,150    | 16  | 1,151    | 10 |
| 202 | —        | —   | 1,61     | 4   | 132 | —        | —   | —        | —  |
| 300 | 1,60     | 20  | 1,59     | 10  | 123 | —        | —   | —        | —  |
| 301 | 1,49     | 28  | 1,49     | 22  | 230 | 1,097    | 6   | —        | —  |
| 003 | —        | —   | —        | —   |     |          |     |          |    |

нием Ва порядка 10% после гомогенизирующего отжига при  $1350^\circ$  в течение 25 ч с медленным охлаждением  $\sim 5$  град/мин мы наблюдаем так же, как и в литом состоянии, почти однофазную структуру (см. рис. 6), состоящую из кристаллов  $Pt_5Ba$  с тонкой прослойкой эвтектики  $(Pt+Pt_5Ba)$ . Рентгенофазовый анализ этих сплавов также не подтверждает распада соединения  $Pt_5Ba$ .

Имеется определенная трудность в получении  $Pt_5Ba$  в чистом виде. Условия плавки (высокие температуры и скорость охлаждения) и присутствие активного металла — Ва значительно осложняют получение гомогенных сплавов, отвечающих составу соединения. При этом сплавы, близкие к составу  $Pt_5Ba$ , получают очень пористые.

В системе  $Pt-Ba$  наблюдаются две эвтектические реакции: первая —  $L_1 = Pt + Pt_5Ba$  при содержании бария  $\sim 5$  ат. %, о которой уже говорилось выше, и вторая —  $L_2 = Pt_5Ba + Pt_2Ba$  при содержании Ва  $\sim 23$  ат. % (17 вес. %). В структуре сплавов с содержанием бария 15 вес. % после гомогенизирующего отжига при  $1350^\circ$  в течение 25 ч. наблюдаются первичные кристаллы  $Pt_5Ba$  и эвтектика  $(Pt_5Ba + Pt_2Ba)$  — рис. 8а. Для литых сплавов с содержанием Ва около 20 вес. % (рис. 10б) характерна структура с наличием первичных кристаллов  $Pt_2Ba$  и эвтектики  $(Pt_5Ba + Pt_2Ba)$ . На рис. 8в — г приведены термограмма и микроструктура литого сплава, близкого к составу  $Pt_2Ba$ . На термограммах (рис. 6 и 8г) выявляются эффекты при

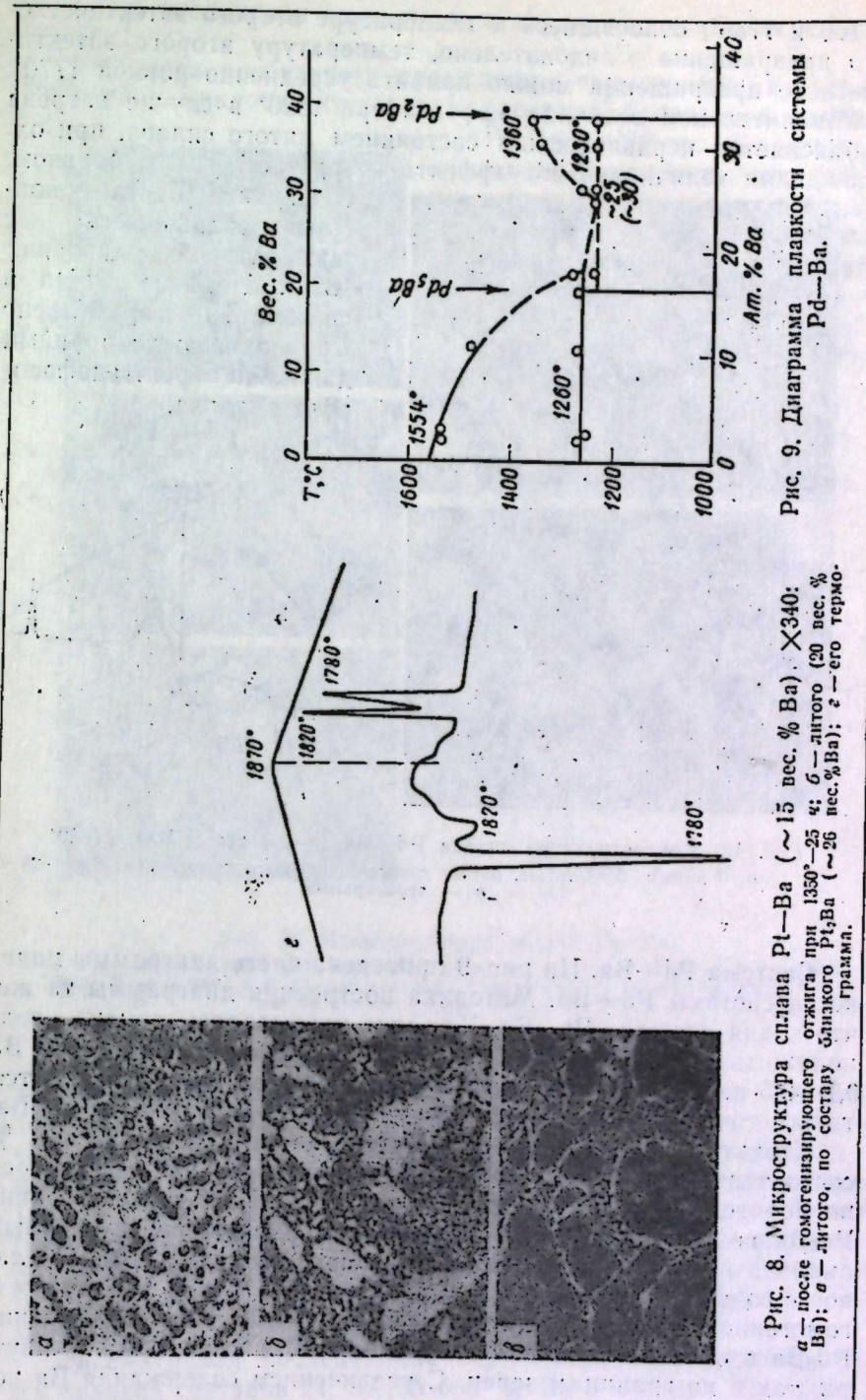
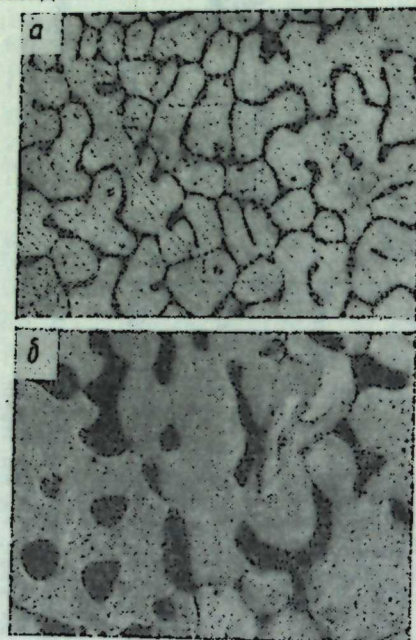


Рис. 8. Микроструктура сплава  $Pt-Ba$  ( $\sim 15$  вес. % Ва)  $\times 340$ : а — после гомогенизирующего отжига при  $1350^\circ$  — 25 ч; б — литого (20 вес. % Ва); в — литого, по составу близкого  $Pt_2Ba$  ( $\sim 26$  вес. % Ва); г — его термограмм.



1760 и 1780°, относящиеся к температуре второго эвтектического превращения. Следовательно, температуру второго эвтектического превращения можно принять усредненно равной 1770°. Незначительная величина эффекта при 1820° в случае нагрева объясняется неравновесным состоянием литого сплава, при охлаждении величина этого эффекта возрастает. Таким образом,



соединение  $Pt_2Ba$  — конгруэнтноплавящееся, с температурой плавления 1820°. Наличие  $Pt_2Ba$  в системе  $Pt-Ba$ , согласно [2], подтверждено нами данными рентгенофазового анализа.

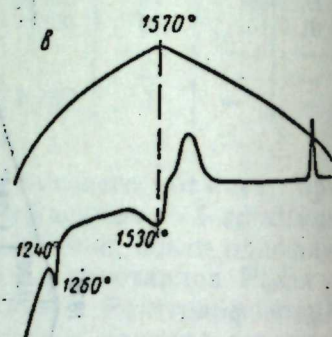


Рис. 10. Микроструктура сплава  $Pd-Ba$  (~2,0 вес. %  $Ba$ ),  $\times 340$ :  
а — литого; б — то же, после гомогенизирующего отжига при 1200° — 25 ч;  
в — термограмма.

**Система  $Pd-Ba$ .** На рис. 9 приведена часть диаграммы плавления системы  $Pd-Ba$ . Методика построения диаграммы та же, что и для системы  $Pt-Ba$ . Как уже указывалось, трудно предположить растворимость  $Ba$  в  $Pd$ . В сплавах с содержанием  $Ba$  0,1—0,5 вес. % в литом и томогенном состояниях наблюдаются также точечные выделения второй фазы — соединения  $Pd_5Ba$ .

Структура сплавов  $Pd-Ba$  с содержанием  $Ba$  до 20 вес. % состоит из кристаллов  $Pd$  и соединения  $Pd_5Ba$ , образующегося по перитектической реакции  $Pd + L = Pd_5Ba$ . Существование  $Pd_5Ba$  подтверждено микроскопическим и рентгеноструктурным анализами. Характерные термограммы и микроструктуры сплавов с содержанием  $Ba$  около 1,5—2,5 и 10—15 вес. % в литом и гомогенном состояниях приведены на рис. 10 и 11. Соединение  $Pd_5Ba$  в сплавах с малым содержанием  $Ba$  выпадает как внутри, так и по границам зерен. С увеличением содержания  $Ba$  ко-

личество соединения возрастает, и характер выпадения изменяется.

Учитывая особенности предыдущих термограмм и термограммы и микроструктуры литого сплава, близкого к составу  $Pd_5Ba$  (~20 вес. %) — рис. 12, можно установить, что соединение  $Pd_5Ba$  образуется при температуре перитектического превращения порядка 1260°. Соединение  $Pd_5Ba$  в системе  $Pd-Ba$  впервые обнаружено в нашей работе и его существо-

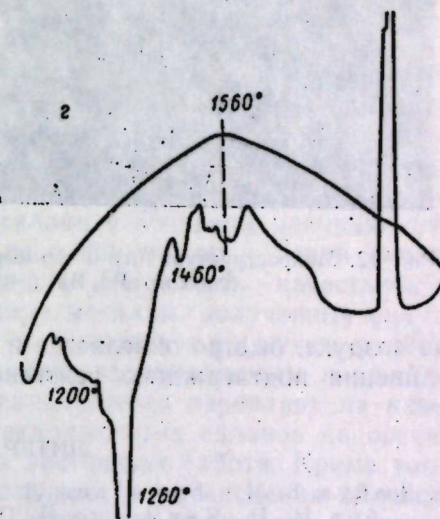
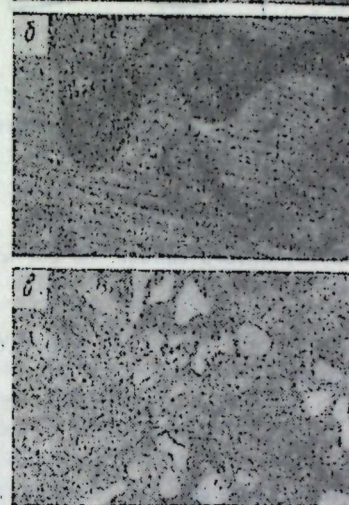


Рис. 11. Микроструктура сплава  $Pt-Ba$ :  
а — литого (~10 вес. %  $Ba$ ),  $\times 340$ ; б — то же, после гомогенизирующего отжига 1200° — 50 ч,  $\times 1000$ ; в и г — соответственно микроструктура и термограмма литого сплава  $Pd-Ba$  (~12,5 вес. %  $Ba$ ),  $\times 450$ .

вание доказано результатами рентгеноструктурного анализа (см. табл. 3). Соединение  $Pd_5Ba$ , как и  $Pt_5Ba$ , кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет решетку типа  $CaCu_5$  с периодами  $a = 5,53 \pm 0,02$  кХ,  $c = 4,32 \pm 0,02$  кХ. Микротвердость кристаллов  $Pd_5Ba$  в литом состоянии равна 150—225  $кг/мм^2$ , после гомогенизирующего отжига при 1200° — 25 ч, она составляет 320—405 (468)  $кг/мм^2$ . Микротвердость кристаллов  $Pd$  в литом и гомогенном состояниях — 60—85  $кг/мм^2$ . Изменение ее в зависимости от содержания  $Ba$  показано на рис. 8.

Рассматривая последующие термограммы и микроструктуры сплавов составов 24, 30, 35 вес. %  $Ba$  и состава, близкого к



$Pd_2Ba$ , можно предположить, что сплавы состава от соединения  $Pd_5Ba$  до  $Pd_2Ba$  претерпевают эвтектическое превращение  $L = Pd_5Ba + Pb_2Ba$  при температуре  $1230^\circ$  с эвтектической точкой при  $\sim 30$  вес. %  $Ba$  (25 ат. %).

Соединение  $Pd_2Ba$  — конгруэнтно-плавящееся, с температурой плавления  $\sim 1360^\circ$ . Оно очень неустойчиво

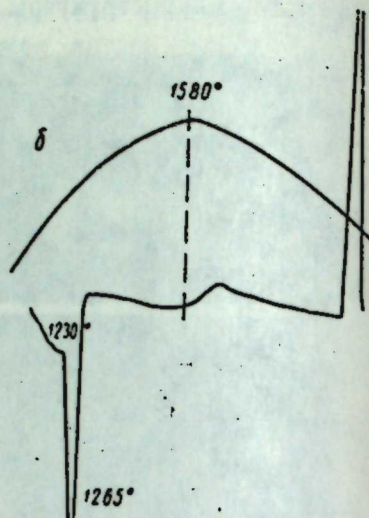
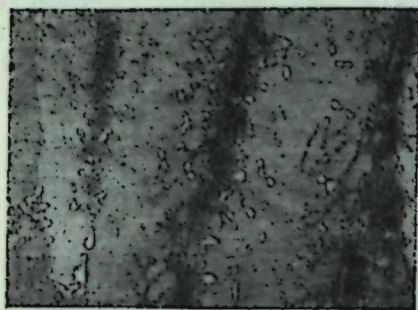


Рис. 12. Микроструктура (а) и термограмма (б) литого сплава, по составу близкого  $Pd_5Ba$  ( $\sim 20$  вес. %  $Ba$ ),  $\times 340$ .

на воздухе, быстро окисляется и разлагается. Наличие этого соединения подтверждено рентгенографически.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дюбуа Б. Ч., Ермолаев Л. А., Есаулов Н. П., Стародубов И. П., Якименко Л. П. Радиотехника и электроника, 1967, 12, № 8, 1523.
2. Wood E. A., Compton V. B. Acta cryst., 1958, 11, № 6, 429.
3. Neumann Th. Zur Kenntnis der im  $Cu_5Ca$  — Typkristallisierenden Verbindungen. Nachr. Akad. Wissensch. göttingen, 1950, A2 (1), 1.
4. Корнилов И. И. и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы, М., изд. «Наука», 1966.
5. Невитт М. В. Электронная структура переходных металлов и химия сплавов, М., изд. «Металлургия», 1966.
6. Дмитриева В. Н., Жмудь Е. С. Термографические и рентгенофазовые исследования процессов, происходящих при спекании алюминатных катодов в водороде. Электронная техника, сер. 1; Электроника СВЧ, 1967, вып. 7, стр. 83.

УДК 671

С. Г. ГУЩИН, В. Ф. БЛАЖИЕВСКИЙ,  
Н. М. ДОМБРОВСКАЯ, В. И. ЛАКОМСКИЙ,  
О. С. ЗАБАРИЛО, Ю. И. ЕРМОЛЕНКО

### ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА НА СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Изделия из благородных металлов и сплавов применяются чаще всего в самых ответственных приборах, агрегатах и в других сложных и дорогостоящих установках. Срок службы и надежность работы этих изделий во многом определяется качеством металла, из которого они изготовлены.

Сплавы из благородных металлов в основном получают индукционной плавкой в тиглях из окиси магния. Такой способ плавки не всегда дает возможность изготовить качественные заготовки. Некоторые благородные металлы, полученные индукционной плавкой, по качеству и физико-механическим свойствам не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к продукции. Изучению влияния плазменнотугового переплава на качество и свойства некоторых нетехнологичных сплавов на основе платины и палладия посвящена настоящая работа. Кроме того, ставилась задача выяснить возможность раскисления сплавов, ускорения процесса переплава, снижения удельного расхода мощности и экономии аргона.

Исследованы сплавы  $Pt+7\% Rh$ ,  $Pd+10 Ag+5 Ni$  (вес. %);  $Pd-W$ . Переплав исходных заготовок проводился на установке УПП-3. Для сплавов  $Pd-W$  и  $Pd-10 Ag-5 Ni$  он был осуществлен по двум вариантам: 1) в атмосфере аргона; 2) в атмосфере аргон-водород.

При переплаве сплавов в атмосфере аргона поверхность жидкой ванны и торец переплавляемой заготовки покрываются шлаковой пленкой, в аргонородной среде образование окисной пленки не наблюдается. Слитки после плазменнотугового переплава имели светлую, почти зеркальную поверхность, а после обычного переплава в среде аргона — серую, сетчатую. Переплав  $Pt+7 Rh$  проводился в атмосфере аргона, образования окисных пленок также не наблюдалось, слитки имели гладкую, светлую поверхность. Слитки индукционной плавки и после плазменнотугового переплава плотные, в них со-



вершенно отсутствуют усадочные раковины, отчетливо выражена направленная кристаллизация. Результаты измерений плотности исходного металла и металла после плазменнотугового переплава приведены в таблице.

Плотность металла после плазменнотугового переплава несколько больше, чем металла индукционной плавки. При этом

Плотность металла в исходном состоянии и после плазменнотугового переплава

| Вид плавки                   | Плотность, г/см <sup>3</sup> |        |             |
|------------------------------|------------------------------|--------|-------------|
|                              | Pd—W                         | Pt+7Rh | Pd+10Ag+5Ni |
| Индукционная                 | 12,98                        | 20,10  | 11,292      |
| Плазменнотугового переплава: |                              |        |             |
| верх слитка                  | 12,99                        | 20,19  | 11,428      |
| середина слитка              | 13,0                         | 20,34  | 11,432      |
| низ слитка                   | 13,0                         | 20,41  | 11,435      |

в нижней части слитков она выше, чем в верхней. Анализ сплавов до и после плазменнотугового переплава показал, что химический состав их практически не изменился. Сохранение относительного содержания элементов в сплавах после плазменнотугового переплава исключает проведение корректирующей подшивки тех или иных компонентов при изготовлении заготовок. Вполне возможна и полная отмена химического анализа исходных заготовок.

В процессе исследования был проведен спектральный анализ содержания примесей в исходном металле и после плазменнотугового переплава. Установлено, что после плазменнотугового переплава в сплаве палладий—вольфрам происходит снижение содержания примесей алюминия, никеля, платины, железа и кремния. Чистота металла по неметаллическим включениям имеет решающее значение при изготовлении стеклоплавильных устройств высокой химической стойкости и жаропрочности. Спектральный анализ содержания примесей в сплаве Pt+7Rh показал, что в результате плазменнотугового переплава происходит снижение содержания палладия от 0,06 до 0,02%; железа от 0,01 до 0,005%; свинца от 0,012 до 0,007%. Незначительно уменьшается также содержание алюминия, кремния, магния. Были изучены некоторые физико-механические свойства сплавов Pd—W, Pt+7Rh, Pd+10Ag+5Ni, выплавленных различными способами. Результаты исследований сплава палладий—вольфрам приведены на рис. 1. Следует отметить, что предел прочности сплава палладий—вольфрам плазменнотугового переплава несколько ниже, а относительное удлинение выше, чем у металла индукционной плавки, что говорит о более высокой чистоте сплава, полученного в результате плазменнотугового переплава.

Исследования сплава, полученного двойным переплавом в атмосфере аргона и аргоноводородной атмосфере, показали, что физико-механические свойства сплава двойного переплава аналогичны свойствам металла одинарного переплава. Следовательно, для улучшения технологических показателей сплава палладий—вольфрам достаточен однократный переплав в среде аргона.

Плазменнотуговой переплав сплава Pt+7Rh позволил увеличить предел прочности его от 24,5 до 32,4 кг/мм<sup>2</sup>. Удельное сопротивление сплава Pt+7Rh в этом случае незначительно отличается от сплава, полученного индукционной плавкой, и равняется 0,187 ом × мм<sup>2</sup>/м.

В процессе исследований, проведенных на образцах различных видов плавки, была изучена зависимость предела прочности, удельного сопротивления и относительного удлинения от температуры отжига сплава Pd+

+10Ag+5Ni. Полученные результаты приведены на рис. 2—4.

Сплав Pd+10Ag+5Ni плазменнотугового переплава имеет более высокие пределы прочности, относительное удлинение и удельное электросопротивление по сравнению с металлом индукционной плавки. Относительное удлинение увеличивается с ростом температуры отжига, достигая максимального значения при 900°С. При этой температуре металл плазменнотугового переплава имеет удлинение, равное 45%, а металл индукционной плавки — 38%. Плазменно-водородный переплав сплава Pd+10Ag+5Ni позволил увеличить предел прочности при оптимальной температуре отжига от 42 до 54 кг/мм<sup>2</sup>.

Исследования металлов плазменнотугового переплава показали существенное улучшение качества сплавов. Отмечается снижение содержания примесей в металле, почти полностью устраняются неметаллические включения и образование газовых раковин. Кроме того, несмотря на высокую температуру факела плазмы, потери благородных металлов при плазменнотуговом переплаве примерно в два раза меньше, чем при индукционном. Результаты исследований позволяют надеяться на уве-

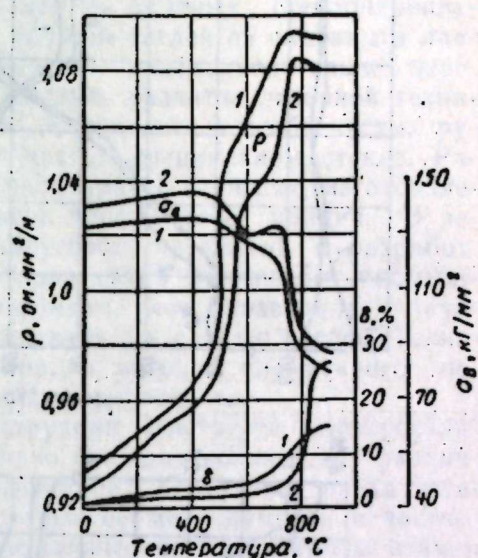


Рис. 1. Свойства сплава палладий—вольфрам, полученного индукционной плавкой и плазменнотуговым переплавом: 1 — плазменный переплав; 2 — индукционный.



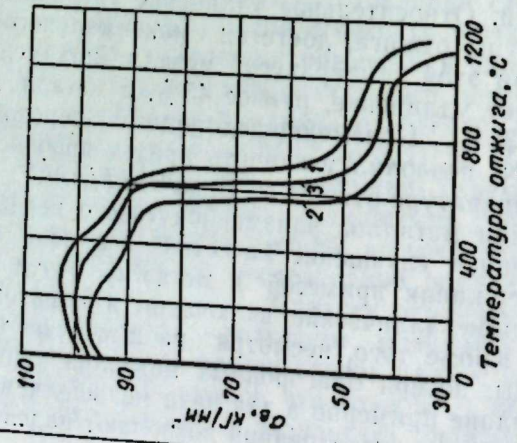


Рис. 2. Предел прочности сплава Pd+10Ag+5Ni до и после плазменно-водородного переплава: 1 — верх слитка; 2 — заготовка; 3 — низ слитка.

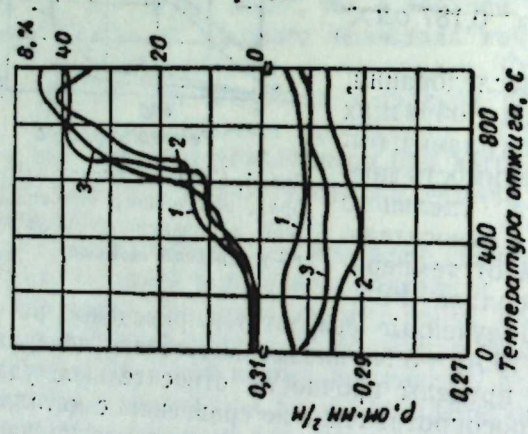


Рис. 3. Свойства сплава Pd+10Ag+5Ni до и после плазменно-водородного переплава: 1 — верх слитка; 2 — заготовка; 3 — низ слитка.

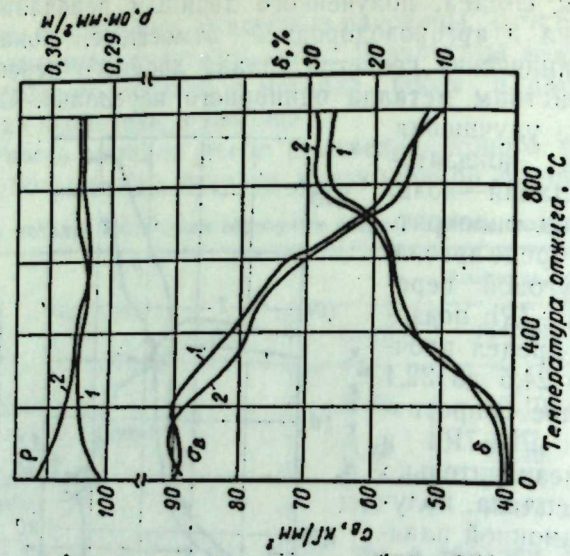


Рис. 4. Свойства сплава Pd+10Ag+5Ni после плазменно-водородного переплава: 1 — низ слитка; 2 — верх слитка.

личение срока службы различных изделий и, в частности, стеклоплавильных устройств, изготовленных из металлов плазменно-дугового переплава.

Из сплавов, полученных на плазменно-дуговой установке УПП-3, изготовлена большая партия опытных стеклоплавильных устройств и тиглей. Срок службы тиглей из платины и платинородневых сплавов, полученных плазменно-дуговым переплавом, увеличился на 10%. Быстрое развитие лазерной техники и приборостроения вызвало потребность в особо чистых рубиновых кристаллах и особо чистом специальном стекле. Ранее плавка этих материалов проводилась в тиглях, изготавливаемых из спрессованных заготовок порошкового иридия. В результате внедрения плазменно-дугового переплава и разработки специальных кристаллизаторов стало возможным промышленное получение плавного иридия, что позволило значительно повысить качество изготавливаемых из него тиглей. Технология получения плавного иридия методом плазменного переплава разработана и внедрена в производство.

На установке УПП-3 конструкции Института электросварки им. Е. О. Патона выплавлено большое количество различных сплавов (более 20 наименований). С момента пуска установки модернизированы некоторые ее механизмы и, в частности, внедрены новые цельнометаллические плазмотроны взамен ранее применявшихся плазмотронов с заполнителем из оксидного компаунда, что повысило надежность и производительность всей установки в целом. Дальнейшее повышение производительности и коэффициента стабильности работы УПП-3 может быть достигнуто в результате внедрения модернизированных реверсивных редукторов приводов подачи и вытягивания и бессильфонных механизмов установки плазмотронов.

Широкий переход на данный вид переплава несколько сдерживается дополнительными трудозатратами и потерями драгоценных металлов, связанными с приготовлением исходных заготовок, а также большим расходом аргона. Внедрение установок рециркуляции аргона и установок гарнисажной безэлектродной плавки позволит сделать этот вид переплава более рентабельным. Увеличение срока службы и улучшение качества изделий, изготовленных из металла плазменно-дугового переплава, даст значительную экономию.



И. Ф. БЕЛЯЕВ, А. К. АНДРИАНОВ,  
В. С. СЫТОВ

## ВАКУУМНАЯ ПЛАВКА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Применение вакуума в металлургической промышленности является одним из средств, обеспечивающих производство высококачественных изделий и полуфабрикатов из разных сплавов и металлов. Плавка и литье в вакууме дают возможность получить металлы и сплавы с более высокими физико-механическими характеристиками по сравнению с открытой плавкой. Несмотря на это, применение вакуумной плавки в металлургической промышленности далеко не всегда оценивается должным образом. Объясняется это, в первую очередь, низкой производительностью вакуумных плавильных установок, сложностью и дороговизной оборудования.

Указанные недостатки, в совокупности с рядом специфических особенностей при обработке благородных металлов, долгое время не давали возможности применить вакуумную плавку для этих металлов в производственных условиях. Однако постоянно растущий спрос на благородные металлы и рост требований к качеству изделий из них вызывают необходимость постоянного совершенствования процессов обработки, к числу которых следует отнести в первую очередь плавку и литье.

Плавка благородных металлов производится главным образом в индукционных высокочастотных печах, обеспечивающих высокую производительность и более стабильный химический состав, в открытой атмосфере, с применением различных защитных покровов из шлаков, древесного угля, природных и нейтральных газов. Разливка ведется, в основном, в металлические формы бесструйным способом. Следует отметить, что с момента внедрения этого метода резко повысилось качество получаемых слитков, особенно металлов и сплавов серебряной группы. Для сплавов платиновой группы этот способ также дал возможность повысить качество отливок и улучшить условия труда, но не мог полностью ликвидировать недостатки открытой плавки.

Известно, что благородные металлы могут содержать различные газы в виде включений в порах, раковинах, в виде растворов и химических соединений, а также адсорбированных по-

верхностных тонких плен. Так, например, в платине уже при  $1340^{\circ}\text{C}$  растворяется 0,2 объема водорода на 1 объем металла и большое количество кислорода. В палладии растворяются все газы, особенно много водорода; кроме того, он растворяет более 300 объемов нейтрального газа аргона и более 400 объемов неона. Другие благородные металлы также поглощают большое количество газов. Исключением является азот, который не взаимодействует с водородом.

Естественно, газы, попадая различными путями в расплав, делают отливки загазованными. Наиболее радикальным средством борьбы с этим пороком является вакуумная плавка. Но применительно к благородным металлам она обладает существенным недостатком, заключающимся в том, что испарение металлов в вакууме заметно возрастает, что приводит к потерям металла.

Несмотря на это, нами были начаты экспериментальные работы по освоению вакуумной плавки платины на установке ОКБ-880, рассчитанной на плавку в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

При проведении первых плавов сразу обнаружилось трудности: 1) стремление поддерживать вакуум в пределах  $5-2 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. затягивало процесс плавки до 2-3 ч, что приводило к снижению производительности труда и к большим потерям металла; 2) продолжительный контакт расплава с тигля загрязнял металл материалом тигля.

Действительно, анализ первых плавов показал, что потери платины в 2-3 раза превышали допустимые нормы для открытой плавки. Производительность снижалась в 5-6 раз, в платине обнаруживались значительные следы материала тигля.

Для ликвидации указанных недостатков было решено провести плавки в форвакууме в пределах  $(1-8) \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. Результаты оказались обнадеживающими: слитки получились хорошего качества, время плавки резко сократилось, а потери незначительно превышали допустимые для открытой плавки.

В дальнейшем процесс был упрощен в следующем направлении. Плавка начиналась в открытой атмосфере, что давало возможность плавить любую шихту без предварительного придания ей компактной формы, чего нельзя было сделать при закрытом процессе. После загрузки последней порции шихты производилось вакуумирование расплава с одновременным подъемом температуры до номинального значения. Далее производилась отливка в вакууме. При таком варианте ведения процесса были получены слитки хорошего качества, а производительность и потери доведены до пределов открытой плавки.

Убедившись в том, что снижение давления в плавильной камере ниже 1 мм рт. ст. не оказывает решающего влияния на дегазацию, расплава, дальнейшие эксперименты в тех же условиях были продолжены на сплавах платина-родий с содержанием



последнего до 40%. Эти эксперименты закончены с положительным результатом.

При плавке сплавов платина—палладий—родий особых трудностей не наблюдалось. Однако следует отметить такое явление. Палладий обладает большой летучестью по сравнению с платиной и родием. При плавке этих сплавов уже при вакууме  $1 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. после дегазации начинается сильное испарение расплава с образованием ионизированной короны над тиглем. При понижении вакуума или температуры это явление исчезает. Получение качественных слитков из подобных сплавов в условиях открытой плавки требует строгого поддержания технологических параметров.

УДК 621.791.35

Е. А. ИВАНОВ

## ПЛАВКА И КОНТРОЛЬ СЕРЕБРЯНОГО ПРИПОЯ ПСр72-В

Сплавы вакуумной обработки с минимальными содержаниями газов и элементов, с высокой упругостью паров приобретают все большее значение при изготовлении деталей приборов ответственного назначения.

Одним из распространенных сплавов является припой марки ПСр72-В. При обеспечении требований технических условий по минимальному содержанию газов и примесей припой не всегда удовлетворял условиям технологических испытаний на растекаемость, охрупчивание и разбрызгиваемость. Проведенные исследования позволили сделать вывод о наиболее вредном влиянии кислорода, находящегося в сплаве в виде закиси меди. Технология получения припоя с предварительной переплавкой исходного сырья — серебра в вакууме и с применением бескислородной меди обеспечила выплавку припоя требуемого качества.

Припой марки ПСр72-В, содержащий 72% серебра и 28% меди, является эвтектическим сплавом. Индекс «В» означает вакуумное исполнение. Аналогичный припой марки ПСр72 не вакуумного исполнения изготавливается в соответствии с требованиями ГОСТ 8190—56 «Припой серебряные». Под терминном «вакуумное исполнение» подразумевается плавка, отливка и термическая обработка в вакууме, поскольку, как показали исследования, газы проникают в процессе плавки, отливки и нагрева твердого сплава.

В припое должно быть минимальное содержание кислорода, водорода, азота и других газов, а также примесей с высокой упругостью паров серы, фосфора, свинца, цинка, мышьяка, висмута и ряда других примесей, особенно углерода, являющихся в вакуумплотных швах вредными.

Исследования показали, что растворенные газы — азот, водород, окислы углерода в вакуумной плавке удаляются даже при относительно неглубоком разрежении ( $1 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст.). Однако одна из наиболее вредных примесей — закись меди — остается в сплаве и при высоких степенях разрежения. Она явля-



ется основной причиной, вызывающей разбрызгивание сплава при пайке в среде водорода.

Проведенные исследования параметров технологических процессов определили наиболее оптимальные технологические условия подготовки исходных компонентов плавки, отливки, термической обработки припоя. В качестве исходных материалов берется серебро, предварительно переплавленное в вакууме  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., и бескислородная медь. Изготовление сплава ведется в индукционной вакуумной печи при разрежении  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. с выдержкой после полного расплавления 40 мин при весе металла около 100 кг. Отливка слитка осуществляется также в вакууме, в той же печи при температуре 1020—1040°С. Во избежание диффузии газов в металл промежуточные и окончательный отжижки проводятся в вакуумных печах при разрежении  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

Разработаны методики контроля качества припоя на охрупчивание, разбрызгивание и загрязнение, методики определения количества газов. Термины «охрупчивание» и «разбрызгивание» припоя хорошо известны в практике. В условиях соблюдения режимов вакуумной обработки сплава оба названных явления имеют чаще всего одну причину — наличие закиси меди в сплаве. При контрольном отжиге сплава, содержащего закись меди, в среде водорода последний соединяется с кислородом закиси меди. Но образование разбрызгивания сплава при его расплавлении происходит и в случае наличия газов и примесей с высокой упругостью паров.

Загрязнение сплава нередко отмечалось на пробе, расплавленной в среде водорода. Оно заметно на поверхности припоя в виде налета черного цвета. Исследователи отмечают при этом наличие в припое углерода, который, находясь в весьма малых количествах, в условиях промышленных вакуумных плавов практически остается в сплаве. Поэтому возникает необходимость решения вопросов не только по устранению возможности засорения сплава углеродом, но и по снижению его содержания в исходном сырье. В исходном серебре высокой чистоты отмечались случаи наличия значительного количества углерода. Это вызывает необходимость контроля исходного сырья.

Установлено также, что металлические и неметаллические примеси с высокой упругостью пара частично вакуумируются при глубоком разрежении расплава. Однако в условиях промышленного производства при значительном объеме металла в печи этот процесс длителен, и более рациональным является использование исходного сырья высокой чистоты. Поэтому в качестве исходных материалов берется серебро СВЧ и медь МБ1 достаточно высокой чистоты.

Важным вопросом является количественное определение примесей, особенно серы, фосфора и углерода. Разработаны спо-

собы определения содержания весьма малых количеств различных металлов спектральным способом, методики изготовления спектральных эталонов и определения количества серы, фосфора и углерода. Однако требуется провести значительные работы по созданию единых методов и повышению точности определений.

Вместе с тем, пока нет основания считать, что технические требования по содержанию в сплаве ПСр72-В регламентированных количеств примесей и газов являются достаточно обоснованными. Очевидно, в связи с этим определялась необходимость проведения на различных предприятиях контрольных операций на охрупчивание, разбрызгивание и загрязнение, которые, однако, требуют значительного совершенствования в части установления более объективной оценки по количественному определению каждого из явлений.



Н. А. БАТРАКОВ, Ю. А. КОНОНОВ

### ТИГЛИ ДЛЯ ПЛАВКИ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ ОКИСЛОВ

Высокоогнеупорные окислы тория, бериллия, циркония, кальция, магния и алюминия, имеющие температуры плавления выше  $2000^{\circ}\text{C}$ , широко применяются для изготовления тиглей и различных деталей, предназначенных для плавки и разлива тугоплавких, благородных и редкоземельных металлов и сплавов. Более высокая стойкость изделий из окислов наблюдается, если в качестве исходных материалов использовать окислы, подвергнутые предварительному плавлению. Такие высокоогнеупорные окислы в меньшей степени взаимодействуют с расплавленными металлами; они применяются для изготовления тиглей вакуумных индукционных печей.

Практическое значение для плавки металлов платиновой группы имеют плавленные окислы магния, алюминия и циркония, а также смеси этих окислов, поскольку окислы тория и бериллия токсичны и слишком дороги для промышленного применения, а  $\text{CaO}$ , являясь весьма устойчивым окислом в вакууме, легко гидратируется на воздухе, что приводит к разрушению изделий. Плавка платины в тиглях из окиси кальция приводит даже к очистке ее и позволяет получать металл высокой чистоты. В тиглях из двуокиси циркония, стабилизированной окисью кальция или окисью магния, плавят осмий, иридий, платину, рутений, родий, палладий. Все эти металлы и их сплавы плавят также и в тиглях из электроплавленной окиси магния. В вакууме, при температурах около  $2000^{\circ}$ , двуокись циркония в десятки раз устойчивее окислов магния и алюминия, однако в связи с высокой тугоплавкостью циркония (температура плавления его  $1845^{\circ}$ ) наблюдается переход циркония, хотя и в незначительных количествах, в переплавляемый металл, в то время как магний и алюминий легко возгоняются и улетучиваются, осаждаясь в виде окислов белого цвета на холодных частях вакуумной камеры.

Свойства высокоогнеупорных окислов хорошо изучены и достаточно подробно освещены в литературе [1, 2]. Однако керамические материалы, изготовленные из этих окислов, сильно

зависят от чистоты окислов и добавок, специально вводимых для улучшения спекания и получения более плотного изделия, для повышения термостойкости, уменьшения смачиваемости металлами и шлаками, для уменьшения скорости испарения в вакууме и устранения усадочных явлений в процессе обжига, для получения конструкционно стойких и неразупрочняющихся материалов во всем рабочем интервале температур, а также для регулирования других свойств.

Изучение влияния химического состава и технологии изготовления изделий из высокоогнеупорных окислов на свойства огнеупорных материалов является объектом многолетних исследований, проводимых проф. П. С. Мамыкиным с сотр. [2—4] на кафедре технологии силикатов УПИ им. С. М. Кирова.

Наиболее широкое применение для изготовления тиглей индукционных печей, работающих на воздухе, в среде нейтрального газа или в вакууме, получила электроплавленная окись магния, называемая также плавленным магнезитом (марки ПМ-93, ПМ-95 по МРТУ 14-06-31—64) или периклазом электротехническим (марки ПЭ по ГОСТ 13236—67, содержащая от 93 до 98 вес. %  $\text{MgO}$ , а остальное — примеси окислов кальция, кремния, алюминия и железа).

С целью повышения термостойкости тиглей, изготовленных на основе периклаза, уменьшения смачиваемости и скорости испарения в вакууме, получения неразупрочняющихся, безусадочных набивных масс было изучено влияние различных неорганических полимерных веществ, вводимых от долей процента до 30—40% в виде окислов алюминия, циркония или хрома в тонкодисперсном (мельче  $0,060\text{ м.м.}$ ) состоянии или в виде гидроксидов и других водорастворимых соединений, способных в процессе нагрева полимеризоваться. Комбинирование различных неорганических полимерных связующих позволяет получать неразупрочняющиеся массы и изделия высокой термостойкости за счет образования на поверхности зерен периклаза твердых растворов окислов, шпинелей, высокополимеров с высокими термомеханическими свойствами вместо силикатных прослоек в виде тонких пленок силикатного стекла, скрепляющих зерна периклаза в обычных, ранее применявшихся материалах.

Термодинамическую устойчивость различных окислов в процессе нагрева как в вакууме, так и в различных средах можно оценить по изменению свободной энергии образования окислов. Чем больше тепла выделяется при образовании того или иного окисла, тем прочнее и устойчивее соединение в вакууме и при высоких температурах. Из диаграммы на рис. 1, построенной на основе справочных термодинамических данных [5], видно, что наиболее устойчивым окислом является  $\text{ThO}_2$ . Окислы благородных металлов — термодинамически неустойчивые соединения ( $\Delta F$  не превышает 10—60 ккал/моль) и легко разлагаются при



высоких температурах. Поскольку спекание набивных тиглей индукционных печей часто производится при помощи графитового шаблона, при помощи диаграммы рис. 1 можно определить температуру восстановления различных окислов углеродом

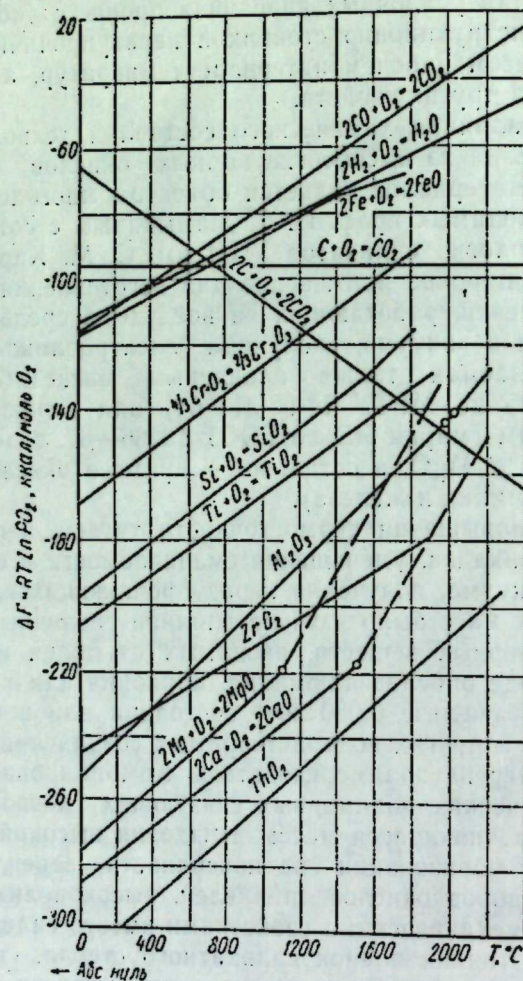


Рис. 1. Зависимость свободной энергии образования окислов от температуры.

или CO. Эти температуры определяются как точки пересечения кривых изменения свободной энергии образования окислов с кривой образования CO. На основании этой диаграммы можно также объяснить высокое содержание MgO в рабочей зоне на глубине до 5—7 мм от внутренней поверхности тигля.

Примеси, а также добавки, вводимые в периклаз для регулирования спекания и различных свойств, при спекании графитовым шаблоном набивного тигля восстанавливаются и возгораются или диффундируют в более глубокие слои набивки за счет термодиффузии, упрочняя следующие переходные и малоизмененные зоны. Различные слои и зоны, образующиеся в процессе спекания и последующих плавов, напоминают собой «слоеный пирог» (как бы тигель в тигле), что обуславливает более высокую стойкость набивных тиглей по сравнению с предварительно обожженными тиглями, изготовленными методом прессования или литья из шликеров, в которых такая зональность отсутствует.

Для того чтобы устранить усадку периклаза в процессе спекания и службы, а также возникновение и развитие трещин, обусловленное усадочными явлениями при спекании периклаза, было изучено влияние добавок до 40%  $Al_2O_3$ , который вводился в виде глинозема по ГОСТ 6912—54, а также в виде белого электрокорунда марки ЭБ-99 с размером зерен 10 и 100 мкм и в виде гидрооксихлоридов алюминия и алюмофосфатов. Различное влияние некоторых из этих добавок на линейные размеры опытных образцов после обжига при 1580° показано на рис. 2. Кажущаяся пористость образцов с увеличением содержания  $Al_2O_3$  возрастала с 23% у чисто периклазовых образцов до 33—40% при содержании в исходной шихте 40%  $Al_2O_3$ . Предел прочности при сжатии уменьшается по логарифмической зависимости с 1160 до 90 кг/см<sup>2</sup>.

Необходимо отметить повышение прочности до 1200—1370 кг/см<sup>2</sup> при введении в периклаз 1%  $Al_2O_3$ . В результате дальнейших технологических исследований с учетом производственных условий было установлено, что наиболее термостойкие, безусадочные массы получаются при введении в шихту 8% электрокорунда, фракции не крупнее 88 мкм. Введение же в эту шихту еще до 0,5—1,5%  $Cr_2O_3$  или только окиси хрома (для лучшего распределения добавок вводили их в виде водных растворов уксуснокислого хрома и гидрооксихлоридов алюминия или циркония) приводит к значительному повышению тер-

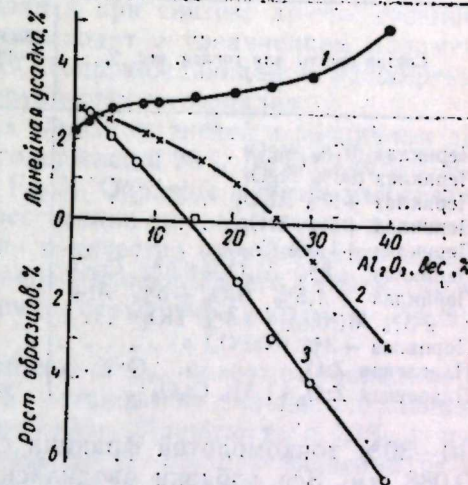


Рис. 2. Изменение линейных размеров образцов после обжига при 1580°С в зависимости от вида и количества вводимой добавки  $Al_2O_3$  к окиси магния: 1 — глазем ч.д.а. фр. 60 мкм; 2 —  $\alpha$ - $Al_2O_3$  корунд, фр. 10 мкм; 3 — то же, фр. 100 мкм.

6\*



мостойкости и к уменьшению смачиваемости огнеупоров расплавленными металлами. Критерии плотности опытных тиглей и углы смачиваемости платиной различных составов шихт приведены в таблице.

Опытные образцы и тигли изготавливались из плавленного электротехнического периклаза с 60—70% зерен 3—0,2 мм и

| Состав шихты для тиглей, вес. %                                                                                                | Кажущаяся пористость, % | Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> | Угол смачиваемости платиной, град |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Периклаз (97% MgO) . . . . .                                                                                                   | 23,4                    | 2,78                                   | 99                                |
| Периклаз (90% MgO) . . . . .                                                                                                   | 23,3                    | 2,77                                   | 118                               |
| Периклаз +8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                                                                          | 20,1                    | 2,81                                   | 133—143                           |
| Периклаз +5% ZrO <sub>2</sub> . . . . .                                                                                        | 18,4                    | 3,00                                   | 113                               |
| Периклаз +1,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                                                                        | 21,9                    | 2,75                                   | 108                               |
| Периклаз +8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                                     | 23,7                    | 2,75                                   | 116                               |
| Периклаз +1,5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5% Al+<br>+3% Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +0,5% TiO <sub>2</sub> . . . . . | 24,0                    | 2,63                                   | 116                               |
| Периклаз +3% (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> . . . . .                                                                       | 20,8                    | 2,84                                   | 106                               |
| Плавная ZrO <sub>2</sub> . . . . .                                                                                             | 21,50                   | 4,33                                   | 140                               |
| Плавная ZrO <sub>2</sub> +1,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                                                        | 21,8                    | 4,32                                   | 143                               |

40—30% тонкомолотой фракции с размером зерен не более 0,088 мм. Все добавки вводились в тонкодисперсном виде путем тщательного перемешивания их с тонкомолотой составляющей шихты.

Опытные образцы и тигли из электроплавленной двуокиси циркония изготавливались из 85% ZrO<sub>2</sub>, стабилизированной 6% CaO перед плавкой, фракции 3—0,2 мм и 15% ZrO<sub>2</sub> моноклинной, нестабилизированной, фракции меньше 0,088 мм.

Выбор состава шихты и добавки определяются условиями службы. Например, при плавке платины и металлов платиновой группы после аффинажа целесообразно в шихту вводить 5—10% двуокиси циркония или же набивку магнетитовых тиглей производить со шпинельной связкой, поскольку известно, что шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и двуокись циркония обладают высокой химической устойчивостью к различным агрессивным расплавам солей, кислот и металлов при высоких температурах.

Для получения плотных изделий из благородной шпинели — MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с высокой термостойкостью и химической стойкостью нами разработан новый способ, заключающийся в том, что исходные компоненты при предварительном синтезе шпинели смешиваются в соотношении, отклоняющемся от стехиометрического до 5—8%, а после обжига при 1400° С в шихту вводится основной диффундирующий компонент до стехиометрического соотношения. В результате обжига при 1650° пористость изделий не превышает 0,5%; прочность на сжатие составляет выше

4000 кг/см<sup>2</sup>. Термостойкость изделий, изготовленных по данному способу, в 5 раз выше по сравнению с обычными шпинельными изделиями. Высокая плотность изделий при спекании достигается при более низкой температуре (на 50—120° ниже, чем по обычной технологии) за счет получения при предварительном синтезе шпинели с определенной степенью дефектности, что облегчает последующее спекание шпинельных изделий. Этот способ может быть использован и при синтезе других соединений, образование которых происходит с увеличением параметров кристаллической решетки, сопровождающемся расширением, разрыхлением и даже разрушением материалов.

При изготовлении опытных образцов, тиглей и различных деталей применялся периклаз, содержащий 96% MgO; 2,70% CaO; 0,2% SiO<sub>2</sub>; 0,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образцы и тигли изготавливались методом полусухого прессования под удельным давлением 500 кг/см<sup>2</sup> при применении в качестве органического связующего 5%-ного водного раствора поливинилового спирта (можно применять также декстрин, сульфитно-спиртовую барду, шеллак и т. д.).

При изучении влияния добавок ZrO<sub>2</sub>, которые вводились в периклаз в количестве до 20%, установлено сильное спекающее влияние добавок двуокиси циркония. Пористость с 20% у периклаза без добавок снижалась до 2—3% при введении от 5 до 20% ZrO<sub>2</sub> после обжига при 1600° и до 0,5% после обжига при 1650°. Усадка составляла 7—11%. Образцы без разрушения и без заметных изменений выдерживали свыше 14 теплосмен (1300—20° С), в то время как периклазовые образцы без добавок разрушались после второй теплосмены. Однако прочность образцов с добавкой 5—20% двуокиси циркония с 250 кг/см<sup>2</sup> снижалась до 20 кг/см<sup>2</sup> после испытания на термостойкость. Для получения неразупрочняющихся набивных масс двуокись циркония вводили в виде ZrOCl<sub>2</sub>. Введение ZrO<sub>2</sub> в периклаз приводит к уменьшению смачиваемости огнеупоров платиной.

С целью повышения термостойкости тиглей были изучены керамометаллические смеси периклаза с порошкообразными хромом, молибденом, вольфрамом, ниобием, которые вводились в количестве 5—50% по весу. После обжига в водородной печи при 1100° кажущаяся плотность керметов составляла 3,0—4,8 г/см<sup>3</sup>, а пористость 13—17%. Наиболее высокой стойкостью характеризовались тигли с добавкой 50% вольфрама, а также 30% молибдена, которые выдерживают свыше трех плавов при температурах около 2600°, в то время как тигли из одного периклаза часто разрушаются уже во время первой плавки. Тигли из CaO в этих условиях при относительно высокой термостойкости сильно оплавляются, так как рабочая температура близка к температуре плавления CaO.

Весьма высокую стойкость в производственных условиях



при плавке платины и ее сплавов с родием получали в тиглях емкостью на 20—25 кг платины, изготовленных из периклаза с добавкой 1,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые выдержали свыше 200 плавов, а с добавкой комбинированной связки, состава 15%  $\text{B}_2\text{O}_3$  + 50%  $\text{Al}$  + 30%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  + 5%  $\text{TiO}_2$ , которая вводилась в количестве 10% от веса периклаза, тигли выдерживали свыше 180 плавов. После спекания графитовым шаблоном тигель имел гладкую и как бы оглазурованную поверхность, на которой даже и после службы отсутствовали трещины, характерные для тиглей, изготовленных из периклаза без добавок. Регулярный анализ металла после плавки указывал на высокую чистоту выплавленного металла и на отсутствие засоров, как и в случае других, рекомендуемых нами составов и опробованных в производственных условиях.

С целью установления возможности засорения металла огнеупорными частицами было проведено искусственное засорение платины зернами 0,1 и 1 мм периклаза и корунда. Вследствие большой разности в плотности этих материалов керамические частицы всплывали или прижимались к стенкам тигля, поэтому засорения металла почти не происходило. Однако в металл переходят легче более мелкие частицы. Наличие окислов в сплаве Pt+Rh (7% родия) привело к снижению твердости со 150 до 142—145 ед. по Бринеллю. При прокатке, а особенно после отжига при 1100°, от растертых неметаллических включений на поверхности металла появляется белый налет в виде цепочек или полосок окислов. Зерна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  легко удаляются с поверхности слитка, зерна же  $\text{MgO}$  удалить труднее, что указывает на более сильное взаимодействие металла с  $\text{MgO}$ . При наличии засоров в металле могут появляться трещины, а в процессе сварки — стекловидные шарики и шлак, поэтому правильный выбор огнеупорных материалов, соответствующих добавок к ним для регулирования термомеханических свойств, а также разработка рациональной технологии изготовления тиглей и различных деталей с учетом специфических условий службы, имеет большое значение для повышения качества выплавленных металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мармер Э. Н., Гуревич О. С., Мальцева Л. Ф. Высокотемпературные материалы, М., изд. «Металлургия», 1967.
2. Череланов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов, М., изд. «Металлургия», 1964.
3. Мамыкин П. С., Стрелов К. К. Технология огнеупоров, Москва—Свердловск, Metallurgizdat, 1959.
4. Мамыкин П. С., Батраков Н. А. Петрография огнеупоров, шлаков и синтетических материалов, сб. трудов ВУПС, Свердловск, УФАН СССР, 1968.
5. Верятин У. Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ, М., Атомиздат, 1965.

УДК 546.92

В. Е. МОИСЕЕВ, А. И. ТИМОФЕЕВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Влияние вредных примесей в технологии чистой платины и ее сплавов является малоизученной и трудной задачей, так как обычные методы анализа не всегда позволяют определять содержание этих примесей с необходимой чувствительностью.

В последнее время для анализа чистых веществ исследователи все чаще привлекают нейтронно-активационный метод, имеющий ряд преимуществ перед другими методами: большая чувствительность, независимость окончательных результатов анализа от чистоты применяемых реактивов, простота изготовления эталонов, высокая специфичность метода, основанная на различии ядерно-физических свойств образующихся радиоактивных изотопов [1]. Определению ультрамалых количеств различных примесей в Pt методом нейтронно-активационного анализа посвящен ряд работ [2—6]. Моррис и Киллик, используя процедуры радиохимического разделения, наблюдали в образцах чистой Pt следы Ag [2], Au [3], Os и Ir [4], Se и Te [5], As и Sb [6].

В настоящей работе предлагается методика определения содержания Sb, Bi, P, Ag в чистой Pt и сплаве Pt—Rh методом активационного анализа с применением радиохимического разделения изотопов примесей.

Образцы чистой Pt или сплава Pt—Rh весом ~30 мг совместно с эталонами определяемых примесей облучались в течение 10 ч в канале реактора ИВВ-2 с потоком тепловых нейтронов  $3 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup>·сек. Отношение быстрых нейтронов к тепловым в месте облучения составляет ~1%. Эталонны приготавливали путем нанесения на полоску безыольного фильтра следующих микрообъемов раствора: Sb, P, Ag —  $2 \cdot 10^{-5}$  г; Bi —  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Время выдержки образцов после активации 2—3 суток.

Облученный образец Pt протравливали при нагревании в соляной кислоте и растворяли в царской водке в присутствии носителей определяемых элементов в количестве 10—20 мг в расчете на элемент. По окончании осаждения хлороплатинат аммония и хлорид серебра. В фильтрате определяли после выделения сульфидов Sb и Bi. Из осадка сульфидов Bi извлекали при нагревании разбавленной азотной кислотой, после чего производилась радиохимическая очистка анализируемых элементов.



Сурьму выделяли окончательно в виде оксихинолината Sb, очищали экстракцией бензолом из сернокислого раствора и осаждением в виде сульфида Sb; Bi выделяли в виде фосфата Bi, очищали экстракцией хлороформом из азотнокислого раствора в виде купфероната Bi и пересаживанием фосфата Bi. Фосфор выделяли в виде магнийаммоний фосфата, очищали осаждением фосфатомолибдата аммония соосаждением радиоактивных примесей с осадками сульфида Sb и оксалата La и повторным осаждением магнийаммоний фосфата. Серебро выделяли в виде подата, очищали соосаждением примесей с осадком гидроокиси Fe, осаждением хлорида Ag и пересаживанием осадка подата Ag. Конечные осадки переносились на алюминиевые подложки. Химический выход носителей определяли гравиметрическим методом.

Основные характеристики изотопов исследуемых примесей приведены в табл. 1. Измерение препаратов проводилось по бе-

Таблица 1  
Ядерно-физические характеристики исследуемых изотопов

| Изотоп  | Уд. сечение активации, см <sup>2</sup> /г | Период полураспада, сутки | Вид излучения, используемый для анализа | Энергия, Мэв |
|---------|-------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|--------------|
| Sb-122  | $1,9 \cdot 10^{-2}$                       | 2,8                       | Гамма                                   | 0,564        |
| Sb-124  | $8,6 \cdot 10^{-3}$                       | 60,9                      | Гамма                                   | 0,603        |
| Bi-210  | $5,5 \cdot 10^{-5}$                       | 5,0                       | Бета                                    | 1,16         |
| P-32    | $3,7 \cdot 10^{-3}$                       | 14,3                      | Бета                                    | 1,71         |
| Ag-110m | $8,4 \cdot 10^{-3}$                       | 270                       | Гамма                                   | 0,656; 0,883 |

та или гамма-излучению в зависимости от определяемого изотопа. Обсчет бета-активности осуществлялся на установке, состоящей из пересчетного прибора ПП-12 и счетчика типа МСТ-18. Радиохимическая чистота выделенных препаратов про-

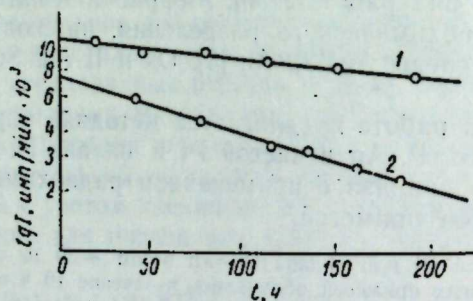


Рис. 1. Кривые распада изотопов:  
1 — фосфор-32 ( $T_{1/2} = 14,1$  сут.); 2 — висмут-210 ( $T_{1/2} = 4,2$  сут.).

верялась измерением периода полураспада и сравнением кривых поглощения излучения препаратов и эталонов.

Измерение гамма-активности препаратов выполнялось на многоканальном анализаторе АИ-100 с использованием блока «мертвого» времени и кристалла датчика NaI(Tl) размером 70×70 мм.

При измерениях на кристалл помещался алюминиевый фильтр толщиной 4 мм. Идентификация изотопов производилась по энергии излучения и по периоду полураспада. Экспериментально найденные значения периодов полураспада изотопов фосфора и висмута совпадают с литературными данными (рис. 1). Гамма-спектры изотопов Sb и Ag показаны на рис. 2. Расчет активности изотопов Sb и Ag выполнялся по площади полезно-

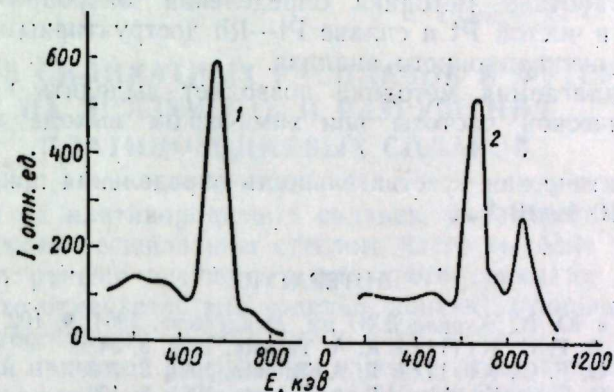


Рис. 2. Гамма-спектры изотопов:  
1 — сурьма-122; 2 — серебро-110 г.

го сигнала фотопика. За предел чувствительности принимался полезный сигнал, равный трем стандартным отклонениям фоновой скорости [7].

В табл. 2 приведены результаты анализа образцов Pt и сплава Pt—Rh. При расчете содержания P поправка на конку-

Таблица 2  
Результаты нейтронно-активационного анализа промышленных образцов платины

| Образец | Содержание примеси, % |                     |                     |                     |
|---------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|         | Sb                    | Bi                  | P                   | Ag                  |
| Pt-1    | $7,5 \cdot 10^{-5}$   | $7,0 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | $4,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Pt-2    | $1,2 \cdot 10^{-4}$   | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Pt-Rh-1 | $2,4 \cdot 10^{-3}$   | $7,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $9,5 \cdot 10^{-4}$ |
| Pt-Rh-2 | $1,1 \cdot 10^{-3}$   | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | $9,5 \cdot 10^{-2}$ | $2,9 \cdot 10^{-2}$ |

Примечание. Точность определения 10—40%.

рирующие реакции по быстрым нейтронам  $S^{32}(n, p)P^{32}$  и  $Cl^{35}(n, \alpha)P^{32}$  не учитывалась, так как для наших условий облучения это влияние пренебрежимо мало [8].



Предел обнаружения примесей для потока тепловых нейтронов  $3 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup>·сек и времени облучения 10 ч составляет: Sb —  $2 \cdot 10^{-6}\%$ , Bi —  $4 \cdot 10^{-5}\%$ , P —  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , Ag —  $6 \cdot 10^{-6}\%$  (навеска 30 мг, время «охлаждения» 5 суток, время измерения 30 мин).

### Выводы

1. Разработана методика определения микропримесей Sb, Bi, P, Ag в чистой Pt и сплаве Pt—Rh деструктивным методом нейтронно-активационного анализа.
2. Предлагаемая методика позволяет выделять препараты радиохимической чистоты при химическом выходе носителей 25—80%.
3. Практическая чувствительность определения примесей составляет  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев Ю. В. Журнал ВХО им. Менделеева, 1964, 9, 162.
2. Morris D. F. C., Killick R. A. Talanta, 1959, 3, 34.
3. Morris D. F. C., Killick R. A. Talanta, 1961, 8, 793.
4. Morris D. F. C., Killick R. A. Talanta, 1961, 8, 129.
5. Morris D. F. C., Killick R. A. Talanta, 1963, 10, 279.
6. Morris D. F. C., Killick R. A. Talanta, 1962, 9, 879.
7. Лобанов Е. М., Хуснутдинов Р. И. Сб. Активационный анализ элементного состава геологических объектов, Ташкент, 1967, стр. 5.
8. Gibbons D., Simpson H. Conf. on Uses of Radioisotopes in Physical Sciences and Industry, paper 72, Copenhagen, 1960. (Гиббонс Д., Симпсон Г. Кн. Получение и применение радиоактивных изотопов. Международная конференция по применению радиоизотопов в физических науках и промышленности, Копенгаген, 1960. Избр. доклады иностранных ученых. М., Госатомиздат, 1962, стр. 168).

УДК 546.92+546—97

И. И. НОВИКОВ, Е. И. РЫТВИН,  
Ф. С. НОВИК, С. С. ПРАПОР

### ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И ФУТЕРОВКИ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВОВ

Изделия из платинородиевых сплавов, работающих в контакте с жидким бесщелочным стеклом, часто выходят из строя значительно раньше среднего нормального срока их службы. Особенно это отмечается для изделий, контактирующих с некоторыми агрессивными силикатными расплавами.

Основной причиной разрушения изделий из платинородиевых сплавов, находящихся в течение длительного времени при высоких температурах даже под небольшими напряжениями от собственного веса, является ползучесть. Поэтому важно знать, как влияет физико-химическое взаимодействие силикатного расплава с поверхностью платинородиевого сплава на его ползучесть и разрушение. Сведений об испытаниях на ползучесть платиновых сплавов в контакте с силикатными расплавами в литературе нам неизвестно.

На рис. 1 показана схема установки для испытаний плоских образцов на ползучесть и длительную прочность платиновых сплавов в контакте с силикатным расплавом<sup>1</sup>.

Удлинение образца измеряется катетометром по смещению риски на открытой части верхнего захвата. Ошибка в измерении смещения риски составляет  $\pm 0,02$  мм. Учитывая, что площадь сечения верхнего захвата на порядок больше площади поперечного сечения рабочей части образца и пренебрегая деформацией алуцидовой трубы 6, можно по смещению риски на верхнем захвате строить кривые ползучести образца в расплаве стекло-массы.

Образцы, вырезанные из ленты, имели длину рабочей части 35—40 мм и сечение  $5 \times 0,5$  мм. Для стабилизации размера зерна перед испытаниями образцы отжигали в течение 3 ч при температуре, равной или большей, чем температура испытания на ползучесть.

<sup>1</sup> В этой части работы принимал участие Ю. А. Уткин.



На рис. 2 приведены данные для сплава Pt+7Rh (вес. %). Аналогичные результаты получены для Pt+10Rh и Pt+15Rh. Скорость ползучести в бесщелочном стекле такая же, как и в воздушной атмосфере. Этот факт очень важен. С одной стороны, он показывает, что бесщелочное стекло, являясь относительно

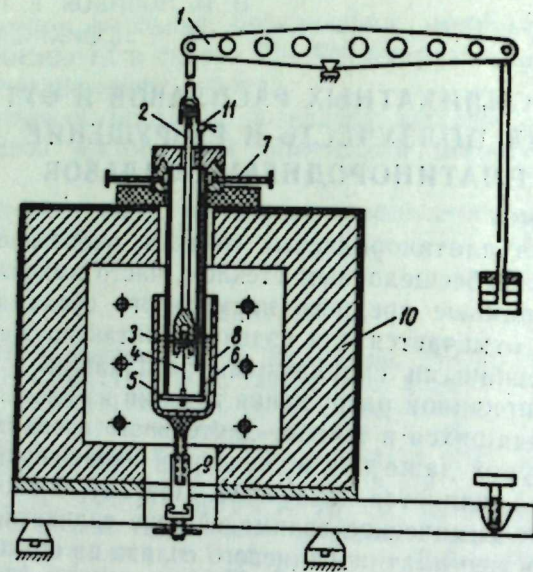


Рис. 1. Схема установки для испытаний на ползучесть и длительную прочность образцов в силикатных расплавах:

1 — рычажное нагружающее устройство; 2 — верхний захват; 3, 5 — стержни; 4 — образец; 6 — керамическая труба; 7 — винты крепления; 8 — алюминиевый стакан; 9 — подъемный столик; 10 — электрическая печь сопротивления; 11 — термопара.

инертным по отношению к платинородиевому сплаву, не может явиться причиной ускоренного разрушения изделий. С другой стороны, учитывая полученные результаты, можно производить сравнительные испытания на ползучесть и длительную прочность платинородиевых сплавов в воздушной атмосфере, что методически несравненно более просто.

В стекломассе с содержанием окислов железа около 20% ползучесть резко ускорена по сравнению с испытанием на воздухе (рис. 3).

В этом случае сильное действие на ползучесть оказывают расплавы базальтов. Поскольку базальты относительно тугоплавки, испытания в них проводили только при 1400° С.

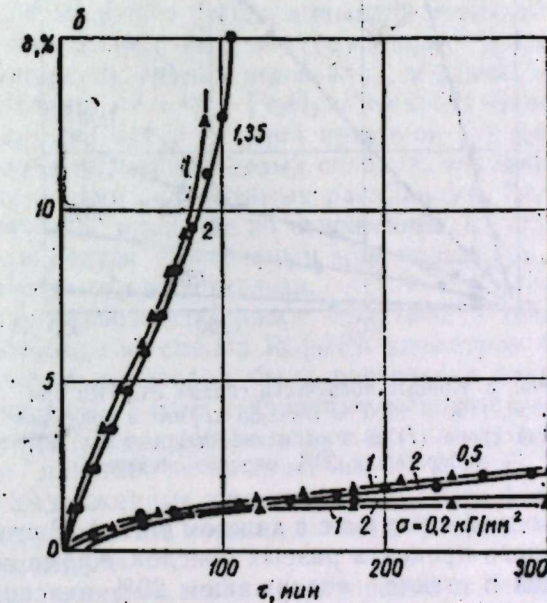
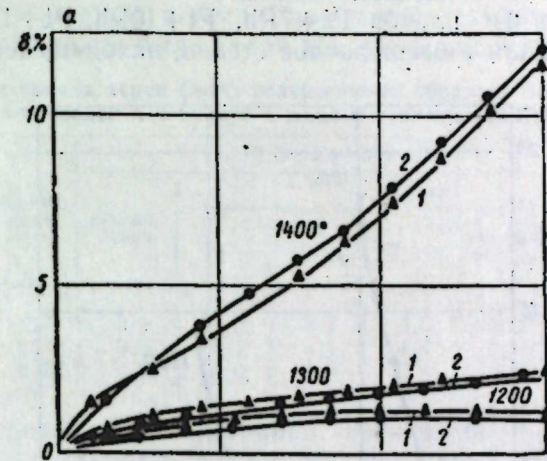


Рис. 2. Кривые ползучести сплава Pt+7Rh:

а — при 1200, 1300 и 1400° и начальном напряжении  $\sigma = 0,5 \text{ кг/мм}^2$ ; б — при 1300° и  $\sigma = 0,2, 0,5 \text{ и } 1,35 \text{ кг/мм}^2$ ; 1 — в воздушной среде; 2 — в расплаве бесщелочного стекла, содержащего  $\text{SiO}_2 - 54,15\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14,86\%$ ;  $\text{CaO} - 18,06\%$ ;  $\text{MgO} - 4,8\%$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 8\%$ ; щелочей — до 1%.



Для выяснения вредного воздействия отдельных окислов в силикатном расплаве на стойкость платинородневых сплавов были проведены следующие опыты.<sup>2</sup>

Пластины из сплавов Pt+7Rh, Pt+10Rh, Pt+15Rh и Pt+20Rh помещали в бесщелочное стекло, находящееся в алунодо-

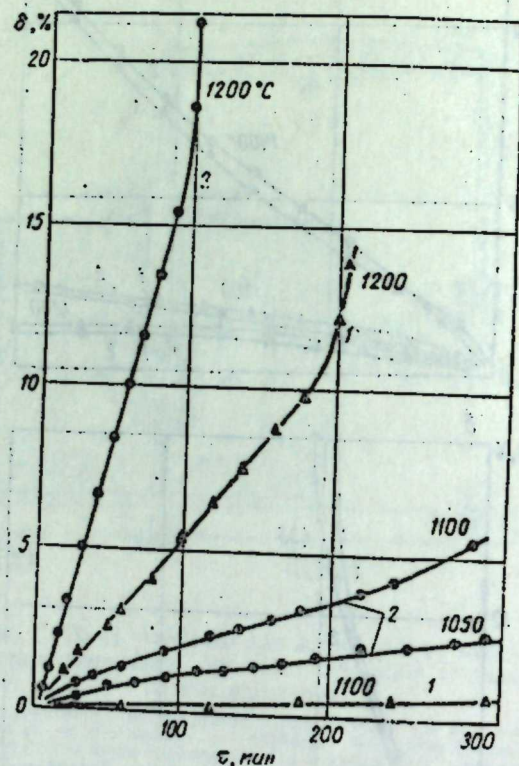


Рис. 3. Кривые ползучести сплава Pt+7Rh при 1050, 1100 и 1200° и  $\sigma = 1,35 \text{ кг/мм}^2$  в воздушной среде (1) и в расплаве стекломассы (2), содержащей 20% окислов железа.

вом тигле (по одной пластинке в каждом тигле). В стекло добавляли около одного процента разных окислов. Кроме того, проводили испытания в стекле, содержащем 20% окислов железа. Образцы в расплаве стекломассы выдерживали при 1300°С в течение 2, 3 и 10 ч. Одновременно ставились контрольные опыты с пластинами того же сплава в воздушной среде и в расплаве бесщелочного стекла. После окончания опытов образцы извлекали из стекломассы и на двое суток помещали в концентри-

рованную плавиковую кислоту для очищения поверхности от остатков стекла. Затем производили микроструктурный анализ и измеряли среднюю величину границ зерен (см. таблицу).

После выдержки в бесщелочном стекле микроструктура поверхности образца была такой же, как и после выдержки в воз-

Ширина границ зерен (мкм) полированных образцов сплава Pt+7Rh, находящихся в контакте с жидкой стекломассой при 1300°С

| Время<br>выдержки,<br>ч | На воз-<br>духе | В бесщелочном стекле |                  |                               |                                |                   |                  | В стекле,<br>содержа-<br>щем 20%<br>окислов<br>железа |
|-------------------------|-----------------|----------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------------------------|
|                         |                 | без до-<br>бавок     | добавки          |                               |                                |                   |                  |                                                       |
|                         |                 |                      | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | окалина<br>железа | аромо-<br>железо |                                                       |
| 2                       | 3,2             | 3,3                  | 3,6              | 3,7                           | 4,0                            | 5,4               | 4,0              | 4,1                                                   |
| 3                       | 3,3             | 3,5                  | 4,1              | 4,1                           | 4,4                            | 5,9               | 4,5              | 4,4                                                   |
| 10                      | 4,7             | 4,9                  | 5,0              | 5,4                           | 6,1                            | 8,1               | —                | 6,1                                                   |

душной среде. Ширина границ зерен в обоих случаях была практически одинаковой. Добавки некоторых окислов, а также железа в бесщелочное стекло вызывали существенное изменение границ — они были в виде растравленных канавок. Наиболее сильное уширение границ вызывали добавки в бесщелочное стекло окалины железа и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Межкристаллитная коррозия, по-видимому, является главной причиной ускорения ползучести и разрушения платинородневых сплавов, находящихся в контакте с агрессивными силикатными расплавами. Бесщелочное стекло, практически инертное по отношению к платинородневному сплаву, становится агрессивным при попадании в него небольших количеств окалины железа.

Предварительная выдержка при 1300° в течение 4 ч проволочных образцов из сплава Pt+7Rh диаметром 0,8 мм в бесщелочном стекле, в котором была растворена сталь марки Ст. 3, привело через 4—5 мин к хрупкому межкристаллитному разрушению их при последующем испытании на растяжение в воздушной среде при 1200° и напряжении 0,7 кг/мм<sup>2</sup>. В то же время образцы, выдержанные в расплаве исходного бесщелочного стекла, не разрушились в течение 12 ч (до разрушения эти образцы не были доведены).

Следует отметить, что растворение в бесщелочном стекле промышленной стали, по сравнению с растворением карбонильного железа и железа зонной очистки, вызывало значительно более сильное разъедание поверхности и охрупчивание платинородневых образцов (из-за хрупкости их невозможно было испытать). Это легко объяснить вредным действием Si, S, P и других примесей в стали. Вредные окислы, в особенности окислы Fe, ускоряют разрушение изделий из платинородневых сплавов, находясь не только в силикатном расплаве, но и в футеровке. В от-

<sup>2</sup> В этой части работы принимали участие М. В. Степанова и Г. А. Баленкова.



дельных случаях это приводит к катастрофически быстрому выходу из строя футерованных изделий. Например, анализ причин быстрого выхода из строя серии изделий из сплава Pt+7Rh показал следующее.

На внешней поверхности имелось большое число сквозных отверстий кратерообразной (конической) формы. Размеры от-



Рис. 4. Структура внутренней поверхности стенки изделия вблизи сквозного отверстия и трещины;  $\times 20$ .

верстий на внешней поверхности стенки, как правило, были больше, чем размеры тех же отверстий на внутренней поверхности, контактировавшей с расплавом бесщелочного стекла. Спектральный анализ металла непосредственно около места разрушения показал резко повышенное содержание Fe, в то время как вне пораженных участков железа не было обнаружено. Микроструктура внутренней поверхности стенки в непосредственной близости от сквозных отверстий характеризовалась такими же широкими границами зерен (рис. 4), как и в том случае, когда

специально создается контакт платинородиевого сплава с Fe. В то же время вдали от сквозных отверстий границы зерен были обычно тонкие. Трещины, идущие от отверстий, имели межкристаллитный характер (см. рис. 4).

Форма отверстий, спектральный и микроскопический анализы, а также факт практически одновременного появления отверстий на большой поверхности, позволили сделать вывод, что причиной образования этих отверстий было химическое взаимодействие платинородиевого сплава с Fe, находящимся в футеровке, возможно, в форме окислов.

Поэтому при изготовлении футеровочного материала допускаемый брак в некоторых случаях можно объяснить попаданием в футеровочную смесь вредных окислов и металлов. Такие случаи можно предотвратить, если организовать производство качественных футеровочных материалов (с обязательной магнитной сепарацией).



Л. А. ЛЫСЕНКО

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРОВОЛОКИ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Применение современного волочильного и другого технологического оборудования дало возможность организовать производство проволоки диаметром 0,02—10 мм, фасонных профилей, труб общего назначения диаметром 5—40 мм, прецизионных труб диаметром 0,5—5 мм с толщиной стенки до 0,1 мм. Создано производство микропроволоки диаметром 0,015 мм, а также микропроволоки в стеклянной и медной оболочках диаметром от 0,002 до 0,02 мм.

Проволоки и изделия из них находят самое широкое применение в различных отраслях электротехнической, приборостроительной, радиотехнической, электронной, химической промышленности. Ниже приводятся некоторые характеристики проволоки, изготавливаемой из благородных металлов и их сплавов.

### Платина и платиновая группа металлов и сплавов

Платиновая группа охватывает свыше 40 различных сплавов. Чистая Pt очень пластична, легко поддается обработке волочением, выдерживает без промежуточного отжига деформации 99,99%, выпускается в виде проволоки диаметром от 8 мм до 18 мк. В зависимости от степени деформации она может иметь предел прочности от 40 до 98 кг/мм<sup>2</sup>. Из Pt выпускается проволока трех марок. Наибольшая чистота платины, полученная нами, определяется отношением  $R_{100}/R_0$ , равным 1,3927.

Сплавы Pt с Ir имеют значительно большие прочность, твердость, электросопротивление и высокую химическую стойкость. Обработка сплавов платины с добавками до 15 вес. % Ir не вызывает особых затруднений. Наиболее известный сплав марки Pt+10Ir — потенциометрический и контактный материал, выпускается в виде проволоки диаметром от 30 мк до 5 мм. Сплавы с содержанием Ir от 15 до 30 вес. % до определенного размера обрабатываются только в горячем состоянии на ротационно-ковочных машинах. Основным сплав этой группы Pt+25Ir употребляется главным образом для специальных контактов, выдерживающих большие мощности и высокую частоту включений.

Отжижки платиноиридиевых сплавов производятся в интервале 1100—1200° С с обязательной закалкой в воде. При 750° в сплавах происходит упорядочение, и нагрев при этой температуре увеличивает прочность. При температурах выше 1000° образуются летучие окислы иридия, поэтому в нагревательной технике эти сплавы не применяются. Для этих целей в основном используются Pt—Rh сплавы. Rh так же, как и Ir, сильно упрочняет Pt. Обработка платиноиридиевых сплавов аналогична обработке платиноиридиевых. Сплавы с 20 вес. % Rh и выше также обрабатываются в горячем состоянии на ротационно-ковочных машинах. Платиноиридиевые сплавы с содержанием Rh от 1 до 40% идут в основном для изготовления термопар.

Более сложные в обработке сплавы платины с медью Pt+2,5 Cu; Pt+8,5 Cu (вес. %). Для них общая деформация за этап волочения допускается не более 85%, проводится большое количество промежуточных отжигов в защитной атмосфере углекислого газа, так как при нагреве на воздухе сплавы сильно окисляются.

Самой ответственной операцией при изготовлении проволоки из Pt+8,5Cu является стабилизирующий отжиг, который проводится в защитной атмосфере при 500° С. Изменение температуры отжига на  $\pm 10^\circ$  резко сказывается на удельном электросопротивлении сплава: оно может меняться от 0,44 до 0,54 ом·мм<sup>2</sup>/м. Необходимо отметить, что при длительном хранении готовой проволоки, изготовленной из этого сплава, наблюдается изменение электросопротивления ее. Можно значительно улучшить физико-механические свойства сплава Pt+8,5Cu и даже увеличить его износостойкость при некотором изменении параметров по удельному электросопротивлению и разрывной нагрузке.

Сплавы платины с никелем (4,5—10 вес. % Ni) в основном используются для изготовления контактов, работающих в определенных областях нагрузок, а также для изготовления специальных щеток. Волочение платиноникелевых сплавов производится на многократных станках по типовым маршрутам алмазных волок. Для получения определенного, узкого интервала по пределу прочности (90—100 кг/мм<sup>2</sup>) необходимо при волочении строго выдерживать общую степень деформации.

При эксплуатации изделий из платины и ее сплавов следует учитывать, что существуют так называемые «платиновые яды». Это такие элементы, как P, As, Si, Pb, Sn. При нагревании в контакте с ними платиновые изделия становятся хрупкими. Для чистой Pt нежелателен перегрев выше 800—850° С — изделие в этом случае становится очень мягким. Металлы Ir, Rh и сплавы Ir с Rh в холодном состоянии имеют низкую пластичность. Поэтому волочение этих металлов производится в горячем состоянии. Нагрев проволоки перед волокой до 1400—1000° осуществ-



Таблица 1  
Свойства платины и некоторых платиновых сплавов

| Марка сплава (вес. %)    | Предел прочности в нагартованном состоянии, кг/мм <sup>2</sup> | Свойства в отожженном состоянии      |              | Удельное электросопротивление, ом · мм <sup>2</sup> /м |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------|
|                          |                                                                | Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup> | Удлинение, % |                                                        |
| Pt т. ч. . . . .         | 40—98                                                          | 16                                   | 25—30        | 0,11—0,106                                             |
| Pt+10 Ir . . . . .       | 60—80                                                          | 42—38                                | 10—12        | 0,24—0,26                                              |
| Pt+25 Ir . . . . .       | 118—90                                                         | 77                                   | 10—12        | 0,344                                                  |
| Pt+8,5 Cu . . . . .      | 110—105                                                        | 58—60                                | 17—23        | 0,48—0,52                                              |
| Pt+2,5 Cu . . . . .      | 60—65                                                          | 36,0                                 | 13—12        | 0,3                                                    |
| Pt+4,5 Ni . . . . .      | 90—140                                                         | 60,0                                 | 18—17        | 0,23—0,21                                              |
| Pt+7 Rh . . . . .        | 65—75                                                          | 29—27                                | 13—20        | 0,19                                                   |
| Pt+30 Rh х. ч. . . . .   | 60—120                                                         | 49—53                                | 21—25        | 0,188                                                  |
| Pt+3,5 Rh+4 Pd . . . . . | 69—65                                                          | 25,0                                 | 20—26        | —                                                      |

ляется электроток. Таким способом получают проволоку Ir и Rh диаметром от 5 мм до 50 мк.

Свойства платины и некоторых платиновых сплавов приведены в табл. 1.

#### Палладий и сплавы на основе палладия

Для Pd, как и для других металлов платиновой группы, характерны особые физико-химические свойства — жаростойкость, хорошая технологичность и коррозионная стойкость в ряде агрессивных сред. Чистый Pd очень пластичный металл, легко поддается холодной деформации, протягивается в тончайшую проволоку диаметром 20 мк. При нагреве на воздухе до 400—870° образуются окислы Pd, которые диссоциируют при нагреве до 900° и выше. Отжиг проволоки производится при температуре 900° на воздухе. В случае отжига в атмосфере водорода Pd поглощает его в большом количестве, в связи с чем ухудшаются его механические свойства, уменьшается электропроводность.

Помимо Pd, для изготовления проволоки применяется свыше 20 сплавов на его основе. Сплавы Pd с Ag и Pt хорошо обрабатываются волочением до диаметра 20 мк. При волочении сильно увеличиваются их прочностные характеристики. Для сплавов Pd—Ag характерна склонность к газопоглощению, поэтому отжиг сплавов производится в защитной атмосфере углекислого газа. Из этой группы сплавов широко известен потенциометрический сплав марки Pd+40Ag (вес. %). Сплавы Pd с Ag находят широкое применение при изготовлении токоподводов, электросопротивлений, контактов и т. д. Такое же назначение имеют сплавы с добавкой Cu—сплав Pd+36Ag+Cu (вес. %).

Сплавы Pd с Ir имеют высокую прочность. И чем больше в сплаве Ir, тем выше прочность сплава и труднее его обработка.

Сплав Pd+18Ir (вес. %) в деформированном состоянии имеет предел прочности от 80 до 180 кг/мм<sup>2</sup> в зависимости от степени деформации. Сплавы Pd+18Ir склонны к старению. При нагреве проволоки при 850° в течение 60 мин прочность сплава можно увеличить на 20%. Сплавы Pd с Ir употребляются для изготовления контактов, токосъемников, специальных щеток, осей для роликов и т. д. Проволока, предназначенная для изготовления контактов, поставляется в отожженном состоянии.

Интересным сплавом палладиевой группы является сплав Pd—W. Доказано значительное преимущество этого сплава по

Таблица 2  
Свойства палладия и некоторых палладиевых сплавов

| Марка сплава (вес. %)   | Предел прочности в нагартованном состоянии, кг/мм <sup>2</sup> | В отожженном состоянии               |              | Удельное электросопротивление, ом · мм <sup>2</sup> /м |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------|
|                         |                                                                | Предел прочности, кг/мм <sup>2</sup> | Удлинение, % |                                                        |
| Pd 99,9 . . . . .       | 10—18                                                          | 23—25                                | 40,0         | 0,113—0,141                                            |
| Pd+40 Ag . . . . .      | 34—38                                                          | 80—100                               | 29—34        | 0,38—0,42                                              |
| Pd+36 Ag+4 Cu . . . . . | 47—51                                                          | 85—100                               | 41—43        | 0,4—0,42                                               |
| Pd+10 Ir . . . . .      | 38                                                             | 110—80                               | 25           | 0,3                                                    |
| Pd+18 Ir . . . . .      | 56—60                                                          | 180—80                               | 19—21        | 0,38—0,4                                               |
| Pd+20 W . . . . .       | 88—76                                                          | 120—170                              | 20           | 1,1—0,8                                                |

сравнению с другими потенциометрическими сплавами по надежности на контактирование и износостойкость при больших контактных давлениях. Из этого сплава выпускается проволока диаметром от 0,3 мм до 18 мк в отожженном и нагартованном состояниях. Характеристика Pd и сплавов на его основе приведена в табл. 2.

#### Серебро и сплавы на основе серебра

Серебряная проволока в основном идет для изготовления контактов. Известно, что Ag очень пластичный металл, выдерживает без промежуточного отжига большие деформации и легко вытягивается в тончайшую проволоку. Проволока поставляется в твердом и мягком состояниях. При отжиге, если этого требует технология, необходимо учитывать не только температурный режим, но и среду отжига. Отжигают Ag на воздухе. Отжиг в атмосфере водорода приводит к «водородной болезни». Проволока становится хрупкой, растрескивается. Только специальное бескислородное серебро — так называется, не подвержено водородной болезни. При длительном хранении деформированной серебряной проволоки наблюдается явление возврата или отдыха, предел прочности падает до 30%. Это происходит потому, что температура начала рекристаллизации сильно нагартованного Ag соответствует комнатной.



Проволока изготавливается из 20 сплавов на основе Ag. В основном это сплавы Ag с Cu. Они имеют большую прочность, твердость, меньшую пластичность, допускают общие деформации не более 90%. Чем выше концентрация Cu, тем в большей степени сплавы подвержены окислению при нагревании на воздухе. Поэтому отжиг серебряномедных сплавов производится только в защитной атмосфере углекислого газа.

Добавка в серебряномедный сплав 2 вес. % никеля значительно ухудшает его технологические свойства. Так называемый аргадур — сплав  $Ag+20Cu+2Ni$ , при волочении очень быстро нагартовывается, допустимая степень деформации не более 80%. На поверхности проволоки выявляются дефекты в виде отдельных выкрашиваний и плен. Микроструктура отожженного сплава представляет собой двухфазную структуру, причем твердый раствор имеет твердость  $95 \text{ кг/мм}^2$ , эвтектика  $60 \text{ кг/мм}^2$ . Наличие в сплаве микроучастков столь разных по твердости может привести при определенных условиях к повышенному износу изделий.

### Золото и сплавы на его основе

Группа сплавов Au является самой сложной в обработке. Чистое Au очень пластичный металл, протягивается в тончайшую проволоку без промежуточных отжигов по всему циклу обработки, но предел прочности его остается низким —  $35-38 \text{ кг/мм}^2$ . Свойства золота и его сплавов приведены в табл. 3. Хранение проволоки при комнатной температуре в течение 20 дней отрицательно сказывается на некоторых ее характери-

Таблица 3

Свойства золота и некоторых сплавов на его основе

| Марка сплава            | Предел прочности в нагартованном состоянии, $\text{кг/мм}^2$ | Свойства после отжига              |              | Удельное электросопротивление, $\text{ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------|
|                         |                                                              | Предел прочности, $\text{кг/мм}^2$ | Удлинение, % |                                                                       |
| Зл . . . . .            | 35                                                           | 18—15                              | 20—35        | 0,022                                                                 |
| ЗлМ-800 . . . . .       | 80—104                                                       | 55                                 | 22           | 0,041—0,137                                                           |
| ЗлСрМ-500-200 . . . . . | 119                                                          | 77—64                              | 10—13        | 0,126                                                                 |
| ЗлХ-2,8 . . . . .       | 92—130                                                       | 57—50                              | 20—28        | 0,51—0,53                                                             |
| Зл-91 . . . . .         | 96—110                                                       | 54                                 | 20—30        | 0,188                                                                 |
| ЗлХ-0,5 . . . . .       | 92—110                                                       | 56—50                              | 20—28        | 0,23—0,26                                                             |
| ЗлПл-10 . . . . .       | 55,0                                                         | 48                                 | 25—28        | —                                                                     |
| ЗлН-5 . . . . .         | 71—73                                                        | 43—45                              | 21—24        | 0,18                                                                  |

стиках; так, предел прочности снижается с 37 до  $25 \text{ кг/мм}^2$ . Поэтому рекомендуется хранить проволоку при минусовых температурах. Свойства отожженной проволоки в процессе хранения при комнатной температуре не меняются. Добавление Cu в Au

сильно изменяет его свойства: растет удельное электросопротивление, предел прочности, износостойкость и т. д. Сплавы Au с Cu мало пластичны, быстро нагартовываются, после чего становятся хрупкими. Максимально допустимая деформация при волочении — 70%. Отжиг проволоки производится в защитной среде с обязательной закалкой в воде. Сплав Au с Cu марки ЗлМ-800 называют классически упорядочивающимся сплавом. Упорядочение происходит при  $250-360^\circ \text{C}$ . При этом предел прочности сплава возрастает почти в 2 раза, а пластичность падает до нуля. Сплав употребляют для изготовления специальных пружин, контактов, щеток, колец и т. д. Поскольку в деформированном состоянии он очень хрупок, проволока поставляется согласно требованиям технических условий, со степенью деформации 17—22%, то есть подвергается предварительному отжигу на предвыходном диаметре. Для изделий сложной конфигурации можно рекомендовать мягкую проволоку с последующим нагревом готовых изделий при температуре упорядочения.

Аналогично двойным сплавам обрабатываются тройные сплавы Au с Cu и Ag. В сплаве ЗлСрМ-500-200 при термообработке происходит сложный процесс упорядочения и старения. Добавка в золото Ni, Pt, Pd сильно упрочняет его. Сплавы эти не сложны в обработке, легко поддаются волочению до тончайших диаметров. Самыми трудными в обработке сплавами группы золота считаются сплавы ЗлХ-2,8 и ЗлХ-0,5, применяемые для изготовления потенциометров. Сплавы ЗлХ-2,8 и ЗлХ-0,5 имеют высокую коррозионную стойкость, стабильность электросопротивления, высокое сопротивление износу и надежность контактирования при малых давлениях.

Далее необходимо остановиться на производстве микропроволоки диаметром от 20 до 1 мк. Уже несколько лет поступает в производство микропроволока из Au и Pt «в медной рубашке». Волочение такой проволоки не представляет особых трудностей. Но в готовом виде она имеет ряд недостатков — трудно контролируется, может быть загрязнена Cu, иметь неравномерности по диаметру, разрывы внутренней жилы в медной рубашке и другие. В связи с этим нами была разработана технология волочения «голой» золотой проволоки диаметром до 12 мк. Однако низкая прочность золотой проволоки, трудности заправки ее в волоку сильно осложняют волочение. Производительность изготовления «голой» микропроволоки в 20 раз ниже, чем изготовление проволоки «в медной рубашке».

Спрос на микропроволоку в связи с развитием радиотехники и радиоэлектроники постоянно растет. Поэтому продолжают поиски других путей изготовления микропроволоки. На ряде предприятий производится литая микропроволока в стеклянной изоляции по методу А. В. Улитовского. Получена литая проволока из золота и сплава Ag—Au диаметром от 18 до 10 мк в



стеклянной изоляции толщиной 2—5 мк. Стеклянная оболочка — это не только изоляция, но и надежное средство повышения прочности микропровода и защита поверхности от загрязнений, повреждений и окислений.

Токоподводящая жила микропровода, образующаяся в стеклянной оболочке при кристаллизации литого металла, имеет почти полированную поверхность без микротрещин и неровностей, а изолирующая ее — сплошная, однородная и очень прочная стеклянная оболочка не имеет точечных повреждений, присутствующих эмалевой изоляции.

Высокая теплостойкость, электрическая и механическая прочность микропроводов в стеклянной изоляции и возможность использования их в вакууме и в условиях высокой влажности выгодно отличают их от обычно применяемой микропровода.

УДК 671

А. П. АДАХОВСКИЙ, Л. П. САЗОНОВА,  
Н. А. БОГДАНОВ

## ПЛОСКИЙ ПРОКАТ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Изготовление изделий из благородных металлов и сплавов способом листовой прокатки в основном не вызывает необходимости в создании каких-то особых технологических операций и соответствует обычной технологии листовой прокатки. Выбор той или иной схемы зависит от обрабатываемого металла или сплава, от размеров готовых листов и полос, от назначения изделий и технических условий на них. В целом технологическая схема, определяющая изготовление изделий листовой прокаткой, состоит из нескольких операций: обработки давлением, термической, химической обработки (по мере надобности).

Листовая прокатка благородных металлов и сплавов производится обычно в холодном состоянии (за исключением иридия и родия и сплавов с высоким содержанием этих металлов и биметаллов) на двухвалковых прокатных станах с размерами валков диаметром от 220 до 420 мм и длиной бочки от 280 до 900 мм.

Наряду с типовыми схемами обработки на нашем предприятии применяются и особые схемы, связанные с изготовлением таких изделий, как фольга и плющенные ленты из благородных металлов и сплавов. Изготовление фольги из благородных металлов ведется способом листовой прокатки пакетов фольги. Фольга из чистых металлов, таких как платина, золото, серебро, палладий, а также из сплавов ПЛИ-10, ПЛРД-10, ЗлСр-600-400 изготавливается толщиной до 1 мк. Фольга из родия может быть изготовлена толщиной до 4 мк, а из иридия — толщиной до 10 мк. Особенности изготовления фольги заключается в том, что фольга толщиной до 50 мк прокатывается в 8 слоев, а более тонкая фольга производится в специальной рубашке.

Изготовление тончайшей фольги (до 1 мк) технологически более сложный процесс. В этом случае карточки заготовок перекладываются листами парафинированной бумаги, вырезанными по размерам заготовок на фольгу. Парафинированная бумага обеспечивает смазку заготовок, облегчает их деформацию и в то же время препятствует слипанию листов фольги между собой при обработке.



Довольно значительное место в общем объеме готовых изделий занимают плющенные ленты разных размеров, поставляемые как в бухтах, так и на катушках. Сортамент выпускаемых лент велик: ленты изготавливаются шириной от 0,15 до 3 мм, толщиной от 0,004 до 0,5 мм. Получают такие ленты из проволоочных заготовок методом плющения на прокатных станах. Если готовая лента имеет толщину не менее 0,1 мм, а ширину не более 2,5 мм, то диаметр заготовки рассчитывается исходя из равенства площадей поперечного сечения готовой ленты и заготовки. Если лента очень тонкая и широкая, то диаметр заготовки подбирается опытным путем.

Изготовление биметаллов Pt—Pd и Ag—Cu ведется по обычной технологической схеме: совместная пластическая деформация в горячем состоянии с обжатием за проход 40—45% и последующая деформация в холодном состоянии до конечной толщины. Соотношение слоев Pt и Pd 1:5. Полосы биметалла Ag—Cu изготавливаются толщиной 2; 1,5 и 0,8 мм с соотношением слоев 1:3, 1:2 и 1:1.

В последние годы в связи с внедрением новых методов плавки и литья благородных металлов и с вводом в строй новых видов оборудования для обработки и отжига полуфабрикатов и изделий во многом изменилась и технология обработки основной группы металлов и сплавов, таких как Pt, Pt+7Rh, Au+20Cu и других. Прежде всего, резко улучшилось качество поставляемых в обработку заготовок и их плотность, увеличился их вес и улучшилось качество изготавливаемых из них изделий.

Ввод в строй заготовительного стана с размерами валков 420×900 мм позволил обрабатывать пластины шириной до 600 мм и готовить изделия крупных размеров, такие как тигли емкостью до 100 л из платины с минимальным количеством сварных швов и вести процесс прокатки за меньшее количество проходов.

Одним из самых сложных в обработке является сплав Au+20Cu. Он обладает высокими упругими и контактными свойствами и хорошей износостойкостью, используется для изготовления контактных колец, щеток и т. д. Работа по совершенствованию технологии плавки, литья и обработки сплава ведется уже несколько лет. Вначале не могли получить слитки высокого качества. Пластины получались хрупкие, плохо поддавались обработке, на промежуточных отжигах на пластинах выявлялись пузыри и плены.

После проведения ряда исследований была отработана технология плавки и литья этого сплава. Установлено, что для обработки давлением необходимо, чтобы литые пластины после отжига имели твердость не более 180 ед. по Бринеллю. Для получения качественных изделий из этого сплава первоначальная

степень деформации на заготовительной прокатке должна быть высокой.

Сплав при отжиге окисляется и поэтому нуждается в защитной среде. Технология отжига полос была отработана таким образом, что отжиг проводился в слабовосстановительной атмосфере (смеси окиси и двуокиси углерода) с закалкой в воде. При этом твердость полос снижалась до 160—145 ед., но во время заковки в воде под действием возникающих термических напряжений они раскалывались на отдельные части.

В настоящее время найдены пути снижения скорости заковки, обеспечивающей допустимую твердость полос после отжига и их хорошее качество. Удалось получить плотные слитки из таких сплавов как Pd—Ag—Ni, Pd+40Cu и др. Сплав Pd—Ag—Ni используется для аппаратов тонкой очистки водорода, он быстро нагартовывается и выдерживает между отжигами суммарную деформацию не более 50%, особенно при толщине менее 1 мм. Твердость пластин в отожженном состоянии составляет 110—125 ед. по Виккерсу, твердость деформированных полос перед отжигом 210—220 ед. Сплав Pd+40Cu, используемый для контактов и выпускаемый в виде полос, обрабатывается аналогичным образом, подвергается неоднократным отжигам между этапами деформации.

Для стеклоплавильных сосудов разработаны новые сплавы на основе платиновых металлов. Заготовки для проката из этих сплавов изготавливаются методом плазменного переплава. Технология проката отличается от технологии для сплава Pt+7Rh тем, что единичные обжатия и суммарные степени деформации между отжигами для этих сплавов меньше, чем для сплава Pt+7Rh, а температура отжига их несколько выше.



Б. В. РОЗАНОВ, В. Е. СЛОБЦОВ,  
Н. И. ТИМОФЕЕВ, В. А. МИТЮШОВ,  
И. С. МУРЗИН, Л. Д. ГОЛЬМАН,  
Л. Ю. МАКСИМОВ, Ю. А. АНТОНОВ

## ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В последние годы в нашей стране и за рубежом начинается промышленное использование гидростатического прессования, при котором истечение металла через отверстия матрицы происходит под действием жидкости высокого давления, находящейся в контейнере [1, 2]. Этот процесс перспективен для производства полуфабрикатов из благородных металлов и сплавов, где могут быть реализованы следующие основные достоинства этого метода.

1. Отсутствие контакта между заготовкой и стенками контейнера позволяет получать из контейнера с круглым отверстием заготовки любой формы. Это весьма существенно при производстве изделий из благородных металлов, для которых характерно большое разнообразие размеров и форм исходных заготовок и готовых изделий при незначительном объеме выпуска.

2. Оптимальна схема напряженного и деформированного состояний, что позволяет деформировать при комнатной температуре малопластичные и хрупкие сплавы, а при обработке пластичных сплавов получать большие степени деформации без промежуточных отжигов по сравнению с прокаткой, ковкой, волочением. Кроме того, при этом «залечиваются» микро- и макродефекты, имеющиеся в литом металле. Ниже приводятся результаты, полученные при обработке гидростатическим прессованием технически чистого Au, сплавов Pd—W и Pt—Ag.

Золото, как известно, является одним из наиболее пластичных металлов. Однако при волочении тонкой проволоки зачастую наблюдаются ее разрывы. Во многом это объясняется тем, что дефекты, имеющиеся в слитке, при дальнейшей обработке давлением (ковке, прокатке, волочении) полностью не исчезают. При тонком волочении размер этих дефектов нередко оказывается соизмеримым с диаметром проволоки, вследствие чего ее прочность в местах расположения дефектов резко снижается.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что гидростатическое прессование способствует «залечиванию» дефектов в ряде материалов. Можно было предполагать, что это явление должно наблюдаться и при обработке Au. Для проверки предположения проводилась сравнительная обработка Au из одного и того же слитка до получения тонкой проволоки по существующей технологии (ковка, прокатка, грубое волочение до диаметра 1,2 мм, тонкое волочение) и с использованием гидростатического прессования. Следует отметить, что заготовка для гидропрессования была получена из средней, наиболее рыхлой части слитка, которая по существующей технологии для получения тонкой проволоки не используется.

Гидростатическое прессование велось через матрицу с углом наклона образующей конуса 20°, с вытяжкой 5,35. В качестве рабочей жидкости и смазки использовалось машинное масло. Полученный прутки диаметром 10,8 мм подвергали грубому волочению до диаметра 1,2 мм и тонкому волочению. Результаты,

| Метод предварительной обработки                                      | Начальный вес, г | Диаметр готовой проволоки, мм | Вес готовой проволоки, г | Выход годного, % |
|----------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|
| Прокатка (заготовка из боковой части слитка) . . . . .               | 965,6            | 0,030<br>0,050                | 235,3<br>10,0            | 25,4             |
| Гидростатическое прессование (заготовка из средней части слитка) . . | 671,3            | 0,030<br>0,025                | 221,05<br>102,89         | 48,4             |

полученные при тонком волочении, приведены в таблице. Видно, что гидростатическое прессование приводит к существенному увеличению выхода тонкой проволоки. В дальнейшем гидростатическое прессование заготовок из Au проводилось при вытяжках 3,5—16. Результаты приведены на рис. 1. Выход годного металла при тонком волочении до диаметра 0,020—0,050 мм составлял 52,4—71,4%.

Сплав Pd+20W (вес. %). Поскольку существующая технология получения заготовок из сплава Pd+20W методом обратной вытяжки из расплава отличается весьма низкой производительностью, в настоящее время разработана технология плазменной плавки и литья слитков из Pd+20W диаметром 50—70 мм. В связи с этим возникает проблема их обработки до размеров, необходимых для прокатки и волочения, то есть до диаметра менее 30 мм. При высоких температурах сплав Pd+20W сильно окисляется и охрупчивается. Поскольку крупные слитки имеют



недостаточную пластичность и при низких температурах, в качестве метода холодной обработки давлением было опробовано гидростатическое прессование.

Заготовки диаметром до 31 мм из слитка Pd+20W плазменной плавки выдавливали с вытяжками 2,16—4,32. В ходе экспериментальных работ были опробованы различные смазки, рабочие жидкости и матрицы. Установлено, что при использовании смеси глицерина с этиленгликолем и двуслойной смазки (слой кашалотового жира на слой стеарата натрия) процесс гидропрессования идет стабильно, колебаний давления почти не наблюдается. Из полученной зависимости давления от вытяжки (рис. 2) следует, что при использовании слитков диаметром 60 мм

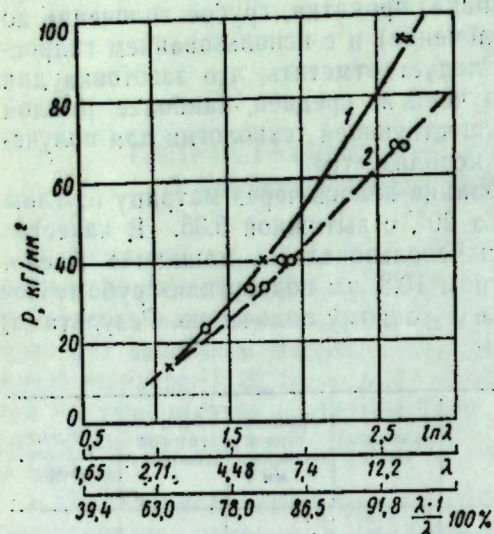


Рис. 1. Зависимость давления от степени деформации при гидропрессовании золота: 1 — по пиковому давлению; 2 — по давлению при установившемся процессе.

возможно, получить за один проход прутки диаметром менее 30 мм, что позволяет вести их дальнейшую обработку. При этом давление в контейнере не будет превышать 15000 кг/см². Прутки, полученные прессованием, имели удовлетворительное качество поверхности и пластичность, достаточную для дальнейшей холодной обработки — прокатки и волочения до диаметра 0,020—0,030 мм.

Сплав Pt+20 Ag. Слитки из сплавов Pt+20 Ag и его модификации Pt+20Ag+5Pd+0,5Ru имеют дендритную структуру, причем дендриты и междендритные промежутки представляют собой две фазы с различными коэффициентами линейного расширения. Для измельчения литой структуры эффективно применение холодной обработки давлением с большими степенями деформации. Поскольку исходный материал малопластичен, было опробовано гидростатическое прессование.

Литые заготовки диаметром 17 и 24 мм покрывались смазкой на основе дисульфида молибдена. В качестве рабочей жидкости применялась смесь глицерина с этиленгликолем. Использовались матрицы с углом наклона образующей конуса 20°. Готовые прутки имели гладкую поверхность. Результаты гидропрессова-

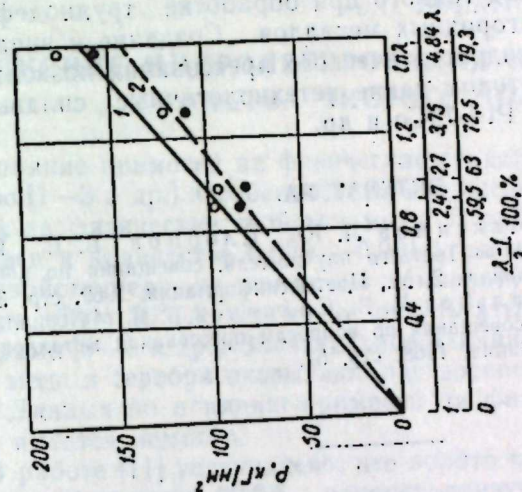


Рис. 3. Зависимость давления от степени деформации при гидропрессовании прутков из сплавов Pt+20Ag и Pt+20Ag+5Pd+0,5Ru: 1 — по пиковому давлению; 2 — по давлению при установившемся процессе.

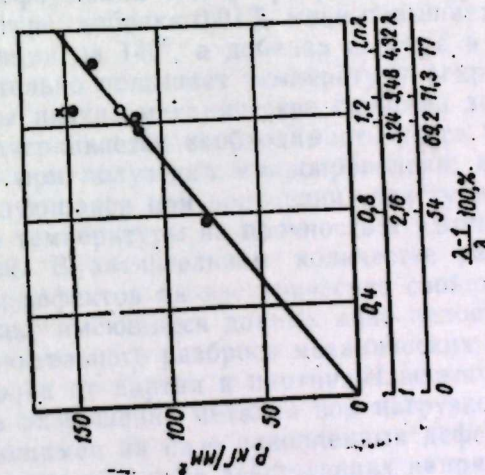


Рис. 2. Зависимость давления от степени деформации при гидропрессовании сплава Pd+20W. Экспериментальные данные получены при использовании смазок: ● — стеарат натрия и кашалотовый жир; × — коллоидный графит в касторовом масле.



ния с вытяжками-2,4—4,84—приведены на рис. 3.—Зависимость давления в контейнере от логарифма вытяжки близка к линейной.

Таким образом, гидростатическое прессование способствует залечиванию дефектов, имеющихся в заготовках из Au, что приводит к существенному повышению выхода годного металла при волочении тонкой проволоки. Позволяет упростить технологию и повысить выход годного при обработке труднодеформируемых сплавов благородных металлов. Создание и внедрение мощных установок гидростатического прессования позволит обрабатывать этим методом такие нетехнологичные сплавы, как Pt+20Ag, Pd+20W, Pt+78Co и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольман Л. Д., Максимов Л. Ю., Слобцов В. Е., Розанов Б. В. Материалы Третьего научно-техн. совещания по вопросам прессования металлов, ч. 2, М., Цветметинформация, 1969, стр. 50.
2. Езерский К. И., Мальцев М. В., Соловьев В. Я. Материалы Третьего научно-техн. совещания по вопросам прессования металлов, ч. 2, М., Цветметинформация, 1968, стр. 57.

УДК 546.59

А. А. КУРАНОВ, Э. Н. КАЛАШНИКОВА,  
М. П. ЛОПАТИН, А. С. ЛАПТЕВСКИЙ

#### ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЧИСТОГО ЗОЛОТА

Влияние примесей на физические свойства металлов общеизвестно [1—3 и др.]. Особенно детально исследовано влияние примесей на физические свойства меди. В работе [4] показано, что примеси в количестве 0,0001—0,001% не изменяют механических свойств меди, но повышают температуру ее рекристаллизации на 100—150°. Аналогичные результаты получены и другими авторами [5—8 и др.]. Значительное влияние на физические свойства меди и серебра оказывают растворенные в них газы [9, 10 и др.]. Данных по влиянию примесей на физические свойства золота имеется немного.

В работе [11] установлено, что золото чистотой 99,999 со степенью деформации 99,9% рекристаллизуется при комнатной температуре; добавка 0,01% меди повышает температуру рекристаллизации на 140°, а добавка серебра в пределах 0,25—1% незначительно повышает температуру рекристаллизации. В [12] отмечены низкие механические свойства золотых микропроволок, подчеркивается необходимость учета тонких структурных явлений при получении микропроволоки; в [13] рассматривается образующаяся при волочении текстура проволоки и в [14] влияние температуры на прочность и удлинение золотых микропроволок. В значительном количестве работ рассматривается влияние дефектов на электрические свойства золота.

Однако имеющихся данных явно недостаточно для объяснения значительного разброса механических свойств золотых микропроволок от партии к партии. Известно, что в большинстве случаев разрушение металла под нагрузкой идет по трещинам, образующимся на базе накопленных дефектов и последующего роста трещины в поле действующих напряжений. Рост трещины обусловлен выходом на ее поверхность вакансий и дислокаций. Присутствие в металле примесей затрудняет движение дислокаций, препятствуя тем самым росту зародившейся трещины.

Взаимодействие дислокаций с примесными атомами можно разделить на упругое и электрическое. Поле упругих напряжений вокруг примесного атома будет возрастать с увеличением



разницы атомных радиусов примесного атома и атомов основного металла. Оно будет равно нулю, если оба сорта атомов будут иметь близкий атомный радиус. Электрическое взаимодействие вызывается разными зарядами ионов атомов примесного и основного элементов, то есть разницей их валентностей. Для элементов одной группы такое взаимодействие равно нулю.

Наибольшее упрочняющее действие оказывают атомы со сложной кристаллической структурой (кремний, теллур и т. д.). При внедрении в металл с кубической структурой таких примесей образуются комплексы, в которых число ближайших соседей примесного атома больше, чем атомов основного элемента. Энергия активации таких комплексов очень велика, поэтому они практически неподвижны в металле, а это затрудняет движение дислокаций, упрочняя металл.

Для проверки высказанных предположений было проведено ряд экспериментов. В качестве исходного материала использовано золото чистотой 99,9999, из которого было приготовлено 22 сплава с Be, B, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Pd, Ag, In, Sb, Te, Pt, Pb, Bi. Каждый сплав содержал 0,01 вес. % одного из перечисленных элементов. Сплавы выплавлялись в вакуумированных кварцевых ампулах, разрежение в которых было не ниже  $10^{-5}$  мм рт. ст. Потери при плавке контролировались взвешиванием образцов с точностью до 0,0001 г. Сплавы получены в заданных соотношениях, что было подтверждено спектральным анализом. Исследование свойств производилось на проволочных образцах диаметром 0,3 мм, степень деформации которых составляла 99,99%.

На рис. 1 приведены результаты измерений предела прочности в зависимости от номера элемента в периодической системе. Для всех элементов наблюдается тот или иной тип взаимодействия. У сплава  $\text{Au}+0,01\text{Ag}$  в пределах ошибки измерений оно равно нулю — равные валентности и близкие атомные диаметры [15]. Не вписываются в изложенную модель сплавы золота с магнием и палладием. Для трактовки типа взаимодействия правильнее было бы сравнивать сплавы с одинаковыми атомными концентрациями. Однако, как нам кажется, приведенные данные имеют практический интерес для оценки влияния примесей на свойства золота технической чистоты.

Для одиннадцати сплавов золота с Ag, Cu, In, Ni, Cr, Fe, Al, Ga, Te, Si, Be была изучена зависимость предела прочности от концентрации добавки в интервале  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  вес. %. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что упрочняющее действие элементов проявляется до какой-то предельной концентрации, ниже которой присутствие примеси уже не влияет на величину предела прочности (Al, Ga).

На ряде партий золотых микропроволок наблюдается явление «самоотжига» при комнатной температуре. Это подтверждается

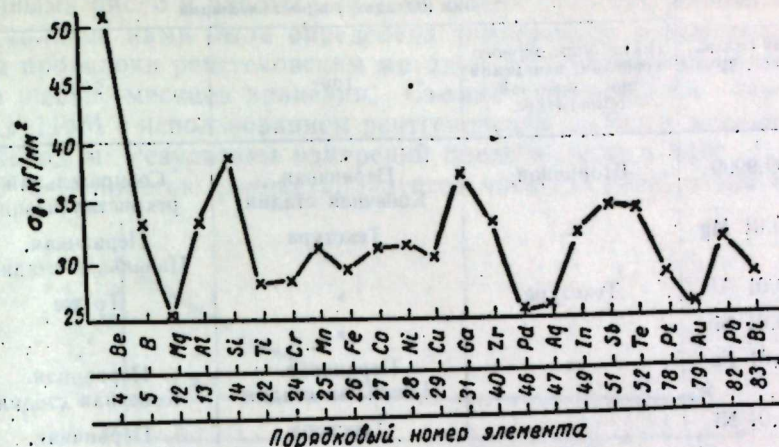


Рис. 1. Результаты измерений предела прочности в зависимости от номера элемента в периодической системе.

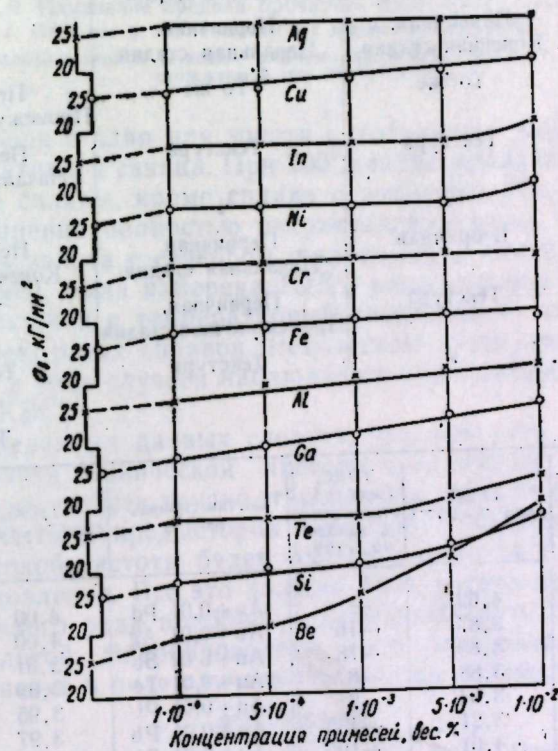


Рис. 2. Зависимость предела прочности золота от концентрации добавки.



Таблица 1

| Состав сплава,<br>вес. % | Вид и стадии рекристаллизации                                    |                                    |                                    |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                          | После полугодового хранения, измерения при комнатной температуре | 100°                               | 200°                               |
| Au 99,9999               | Вторичная                                                        | Первичная.<br>Конечная стадия      | Собирательная<br>рекристаллизация  |
| Au+0,01 Mg               | —                                                                | Текстура                           | Первичная.<br>Начальная стадия     |
| Au+0,01 Al               | Текстура                                                         | »                                  | То же                              |
| Au+0,01 Si               | »                                                                | »                                  | »                                  |
| Au+0,01 Fe               | »                                                                | Первичная.<br>Начальная стадия     | Первичная.<br>Конечная стадия      |
| Au+0,01 Ni               | »                                                                | Текстура                           | Первичная.<br>Начальная стадия     |
| Au+0,01 Cu               | »                                                                | Первичная.<br>Конечная стадия      | Собирательная                      |
| Au+0,01 Pd               | Первичная.<br>Конечная стадия                                    | Первичная.<br>Начальная стадия     | »                                  |
| Au+0,01 Ag               | То же                                                            | То же                              | Первичная.<br>Промежуточная стадия |
| Au+0,01 Sb               | Текстура                                                         | Текстура                           | Первичная.<br>Начальная стадия     |
| Au+0,01 Te               | »                                                                | »                                  | То же                              |
| Au+0,01 Pt               | Вторичная                                                        | Первичная.<br>Начальная стадия     | Первичная.<br>Конечная стадия      |
| Au+0,01 Pb               | Текстура                                                         | Первичная.<br>Промежуточная стадия | То же                              |
| Au+0,01 Bi               | »                                                                | Текстура                           | Текстура                           |

Таблица 2

| Состав сплава,<br>вес. % | ТКЭС,<br>град <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> | ТЭДС,<br>мкВ (по<br>отношению<br>к золоту<br>99,9999) | Состав сплава,<br>вес. % | ТКЭС,<br>град <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup> | ТЭДС,<br>мкВ (по<br>отношению<br>к золоту<br>99,9999) |
|--------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Au (99,9999)             | 4,02                                           | —                                                     | Au+0,01 Pd               | 4,00                                           | -9,0                                                  |
| Au (т. ч.)               | 3,87                                           | -16                                                   | Au+0,01 Ag               | 4,00                                           | +2                                                    |
| Au+0,01 Mg               | 3,89                                           | -18                                                   | Au+0,01 Sb               | 3,61                                           | -99                                                   |
| Au+0,01 Al               | 3,88                                           | -8                                                    | Au+0,01 Te               | 3,89                                           | -10                                                   |
| Au+0,01 Si               | 3,94                                           | -2                                                    | Au+0,01 Pt               | 3,95                                           | -54                                                   |
| Au+0,01 Fe               | 3,21                                           | -433                                                  | Au+0,01 Pb               | 3,97                                           | -1                                                    |
| Au+0,01 Ni               | 4,01                                           | -105                                                  | Au+0,01 Bi               | 3,95                                           | -11                                                   |
| Au+0,01 Cu               | 3,98                                           | -9                                                    |                          |                                                |                                                       |

Примечание. Измерения ТЭДС проведены при 500°С.

данными рис. 3 и работы [11]. Для золота чистотой 99,9999 и ряда сплавов нами была определена температура рекристаллизации проволоки рентгеновским методом после изготовления и через шесть месяцев хранения. Съёмка проводилась камерой РКУ-114М с использованием рентгеновской трубки с медным антикатодом. Результаты измерений представлены в табл. 1. При 100°С полностью рекристаллизуется чистое золото и наблюда-

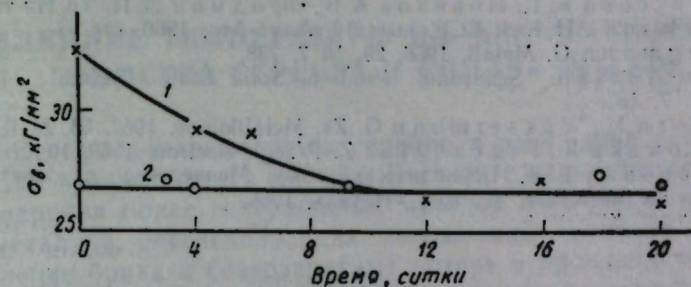


Рис. 3. Изменение предела прочности проволоки диаметром 0,04 мм в зависимости от времени хранения:  
1 — деформированной (степень деформации 99,99%, Au т. ч.); 2 — отожженной при 240°С—15 мин.

ется начальная стадия для золота с добавками железа, меди, серебра, платины и свинца. При 200° рекристаллизуются все рассмотренные сплавы, кроме сплава с висмутом. После шестимесячного хранения полностью рекристаллизовалось чистое золото и сплавы золота с серебром, палладием и платиной.

И, наконец, была измерена ТЭДС ряда сплавов в паре с золотой проволокой и температурный коэффициент электросопротивления некоторых сплавов. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что в ряде случаев наблюдается значительное изменение ТЭДС и ТКЭС.

Из приведенных данных следует, что получить микропроволочку из золота технической чистоты с заданным комплексом механических свойств трудно, так как это зависит от различной металлургической предыстории образца. Микропроволочка из золота высокой чистоты будет «самоотжигаться» уже в процессе ее изготовления. Все это должно быть учтено при изготовлении различного рода приборов. Вероятный путь стабилизации свойств золотой микропроволочки — это микролегирование ее или применение в ряде случаев сплавов на основе золота.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов Г. М., Барсуков А. Д. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1969, № 2, 39.
- Орлов А. Н. Вестник АН СССР, 1960, № 5, 94.
- Мороз Л. С. Тр. Ин-та физики металлов АН СССР, вып. 23, Свердловск, 1960, стр. 49.



4. Hegedüs Zoltan. Csepeli műsz-közgard. szemle 1969, 7, № 1, 17.
5. Nowak Stanisław. Rudy i metale mezel, 1968, 13, № 12, 649.
6. Hasler Günter. Prol. Internat Conf., Strength Metals and Alloys, Tokyo, 1967—1968, p. 790.
7. Лайнер Д. И., Крупникова Е. И. Сб. Структура и свойства текстурованных металлов и сплавов, М., изд. «Наука», 1969, стр. 147.
8. Althaus B. Metall, 1963, 17, № 7, 708.
9. Klein Mark J., Huggins Robert A. Trans. Met. Soc. AIME, 1962, 224, № 5, 903.
10. Черноусова К. Т., Новиков А. В., Фридман Л. П. Тр. Ин-та ядерной физики АН Каз. ССР, вып. 10, Алма-Ата, 1960, стр. 3.
11. Zurngmann G. Metall, 1966, 20, № 7, 738.
12. Cohn Adolph. Semicond. Prod. a. Solid State Technol., 1964, 7, вып. 7, 18.
13. Ahlborn H., Wassermann G. Zs. Metallkunde, 1962, 53, № 6, 422.
14. Morkowska K., Przewdzia Z. Przegl. electron, 1969, 10, № 9, 440.
15. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, М., изд. «Наука», 1966.

УДК 546.57

И. Л. ПЕРЛИН, Р. А. ХОМЯЧКОВА

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРА И СПЛАВА $\text{CrM 875}$

Спрос промышленности на серебро в настоящее время значительно превышает его добычу. В связи с этим ставится задача внедрения более совершенных методов обработки драгоценных металлов, обеспечивающих повышение выходов годного, устранение брака и безвозвратных потерь в производстве, улучшение качества металлов с целью повышения долговечности изделий из них.

Изделия и полуфабрикаты из серебра и сплавов на его основе до недавнего времени получали в основном путем холодной обработки. В последнее время при изготовлении прокатнотных изделий из серебряных сплавов применяется горячая обработка в сочетании с последующей холодной деформацией.

Вопросы, связанные с технологией изготовления изделий из драгоценных металлов, в том числе серебра и его сплавов, методами обработки давлением мало изучены и недостаточно освещены в литературе. В большей части проводившихся ранее работ в основном рассматривались механические свойства при комнатной температуре в зависимости от степени холодной деформации и температуры отжига [1]. Исследований прочности и пластичности серебряных сплавов в зависимости от температуры проводилось очень немного [2].

Основой для установления технически обоснованных термо-механических параметров горячей обработки является тщательное изучение влияния температуры, скорости и степени деформации на прочность и пластичность сплавов. Показатели пластичности и прочности необходимо знать как для литого, так и для горячедеформированного состояний. Подобные данные для серебра и его сплавов в литературе отсутствуют.

Первым этапом исследований является определение механических свойств в условиях повышенных температур, позволяющее выбрать оптимальные температуры горячей обработки. В настоящей работе приведены результаты изучения свойств серебра чистотой 99,99 % и серебряномедного сплава  $\text{CrM 875}$  (87,4 % серебра, ост. медь).



Механические свойства определялись при статическом растяжении гладких цилиндрических образцов. Для их изготовления в промышленных условиях полунепрерывным способом были отлиты слитки диаметром 100 мм. От средней части слитков отрезались темплеты, из которых вытачивались продольные образцы для горячих испытаний, а также шашки для последующего прессования. Шашки прессовались в горячем состоянии на прутки диаметром 12 мм, затем из них также изготавливались образцы размером: диаметр 3 мм, расчетная длина 15 мм. Головки образцов имели нарезку. Образцы серебра исследованы при температурах 500–800°С, а сплава — 450–750°С.

Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Р-5 со скоростью движения захватов 10 мм/мин. Образцы вместе с захватами нагревались в трубчатой электропечи до заданной температуры и выдерживались при ней в течение 10 мин. В результате были определены предел прочности  $\sigma_b$ , относительное сужение  $\psi$  и удлинение  $\delta$  как в литом, так и прессованном состояниях, позволившие построить кривые зависимости прочностных и пластических свойств при растяжении от температуры (рис. 1 и 2). В дальнейшем пластичность при растяжении будем называть одним словом — «пластичность». В связи с тем, что удлинение для сплава Ср М 875 в прессованном состоянии достигает значительных размеров, для него зависимость показателей пластичности  $\psi$  и  $\delta$  построена в полулогарифмических координатах.

Из рисунков видно, что свойства серебра и исследуемого сплава в литом и деформированном состояниях значительно отличаются. Изменение пластичности в зависимости от температуры в литом состоянии имеет сложный характер. Для чистого серебра в интервале 600–650° выявлен «провал» пластичности, а для сплава при 650° — всплеск ее. Подобные явления обнаружены при определении механических свойств меди и ее сплавов [3, 4].

С переходом от литого к горячедеформированному состоянию пластичность резко повышается. Во всем исследуемом интервале температур как чистое серебро, так и сплав имеют очень высокое относительное сужение, при всех температурах близкое к 100%.

Образцы сплава в прессованном состоянии обнаруживают явление сверхпластичности по удлинению, величина которого достигает 750%. Удлинение определялось обычным методом по формуле

$$\delta_{\text{усл}} = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

( $l_0$  и  $l_k$  — длина рабочей части образца до и после испытания соответственно).

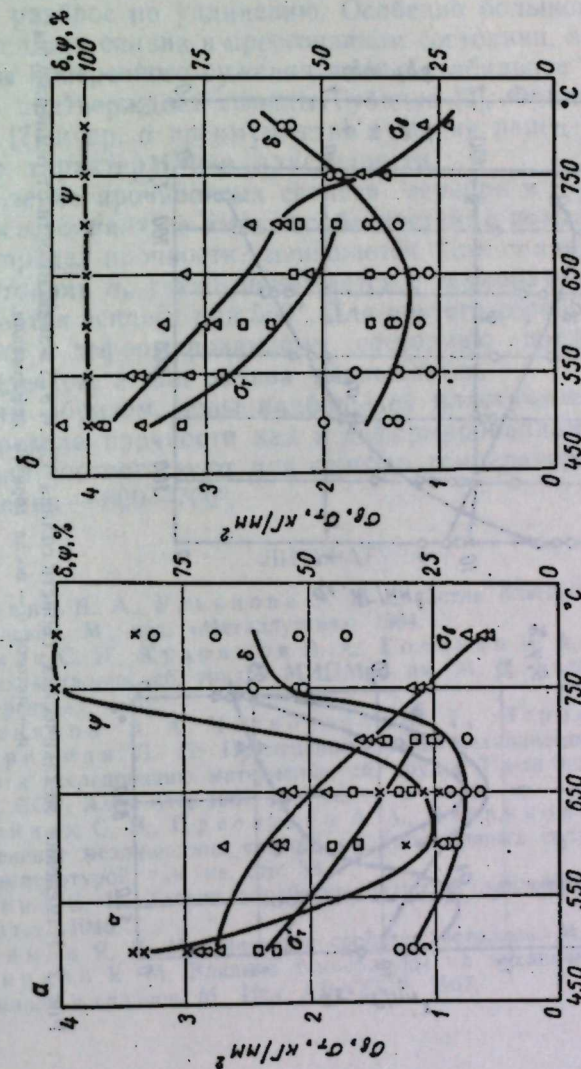


Рис. 1. Изменение механических свойств серебра в зависимости от температуры: а — литого; б — после горячей деформации.



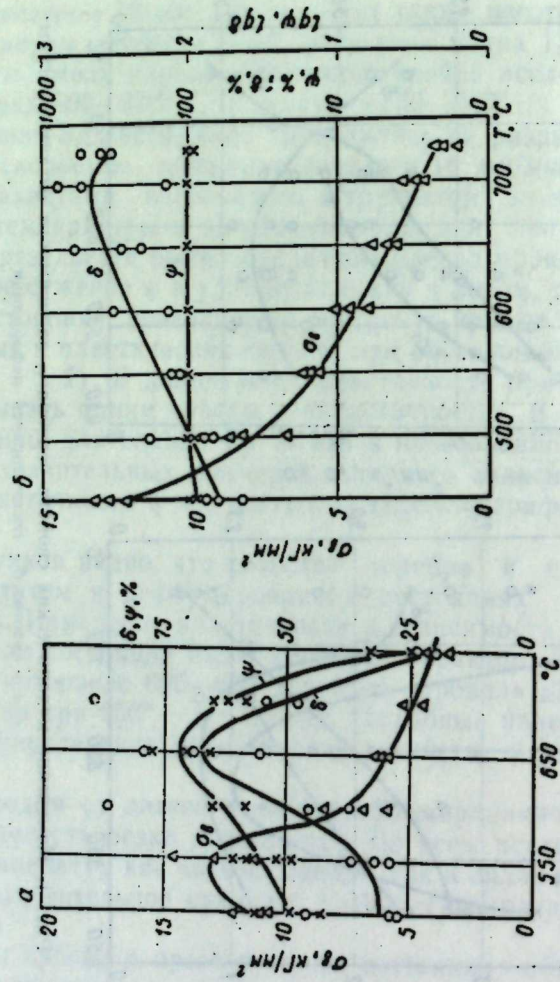


Рис. 2. Изменение механических свойств сплава Ср М 875 в зависимости от температуры: а — литого; б — после горячей деформации.

Анализ формы «разорванных» горячепрессованных образцов показывает, что у чистого серебра образуется локализованная шейка, а у сплава часть образцов в большинстве имеют форму конусов (сосулек).

Образцы, разорванные при одной температуре, имеют значительный разброс по удлинению. Особенно большой разброс наблюдается для сплава в прессованном состоянии, в то время как величины поперечного сужения имеют стабильное значение. Это еще раз подтверждает выводы Губкина [5], Фридмана [6], Савицкого [7] и др. о преимуществе сужения перед удлинением в качестве характеристики пластичности.

Изменение прочностных свойств серебра в литом и прессованном состоянии не имеет особенностей: с повышением температуры предел прочности уменьшается. Для сплава в прессованном состоянии  $\sigma_b$  также понижается с температурой, а в литом наблюдается всплеск при 550°. Для чистого серебра с переходом от литого к деформированному состоянию предел прочности увеличивается, а для сплава уменьшается.

Таким образом, зоны наибольшей пластичности и наименьшего предела прочности как в деформированном, так и литом состоянии соответствуют для серебра температурам 680—800°C, для сплава — 600—700°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов, М., изд. «Металлургия», 1964.
2. Берман С. И., Кудряшов В. А., Головин В. А. Технология цветных металлов, сб. трудов МИЦМиЗ им. М. И. Калинина, М., Металлургиздат, 1952.
3. Пресняков А. А., Черноусова К. Т., Чернышева Ю. П., Фридман Л. П. Применение физико-механических методов анализа к исследованию материалов, сб. трудов Ин-та ядерной физики АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1967, стр. 92.
4. Волейник С. Н., Пресняков А. А., Червякова В. В. и др. Изменение механических свойств медносеребряных сплавов с составом и температурой, там же, стр. 58.
5. Губкин С. И. Теория обработки металлов давлением, М., Металлургиздат, 1946.
6. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов, М., Оборонгиз, 1952.
7. Савицкий Е. М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов, М., Изд. АН СССР, 1957.



З. А. ТИМОФЕЕВА, Т. Г. ПЕТРОВА

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВА НА ПЛАТИНОВОЙ ОСНОВЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РАСТЯЖЕК ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Растяжки, широко применяемые в настоящее время в электроприборостроении в качестве опор подвижной части измерительного механизма приборов, представляют собой тончайшие ленты, сечение которых измеряется в микронах. Толщина растяжек составляет  $3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$  мм, сечение  $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>. Материалом для изготовления растяжек до недавнего времени обычно служили различные типы бронз. Однако недостаточно высокие прочностные, упругие и антикоррозионные свойства значительно ограничивают их использование в современных электроизмерительных приборах.

Необходимость поисков и применение новых материалов для изготовления растяжек вызывается также требованиями, которые предъявляет современное электроприборостроение. В зависимости от условий применения растяжки при высокой прочности и малом упругом последствии должны обладать стабильностью физико-механических свойств во времени при повышенных температурах, высокой динамической прочностью при ударах, вибрации, тряске, иметь малое удельное электросопротивление или малую термоэлектродвижущую силу по отношению к другим металлам и т. д.

В результате исследования группы сплавов на основе Pt и Pd установлено, что лучшим сплавом для растяжек массового применения является сплав ПлСр20. Платиносеребряные растяжки наряду с достаточно высокими пределами прочности ( $200 \text{ кг/мм}^2$ ) и упругости ( $160 \text{ кг/мм}^2$ ) имеют малую величину упругого последствия при кручении (0,05% от угла закручивания), немагнитны и коррозионно устойчивы. Большим достоинством таких растяжек является их высокая теплостойкость. Потеря механических свойств происходит только при нагреве выше  $600^\circ \text{C}$ .

Ниже приведены характеристики сплава Pt+20 вес. % Ag:

|               |                                                |                |                                               |
|---------------|------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|
| $\sigma_b$    | 200 кг/мм <sup>2</sup>                         | $\beta$        | 0,05%                                         |
| $\sigma_{пл}$ | 160 »                                          | $\alpha_\beta$ | $-1 \cdot 10^{-3} \text{ } 1/^\circ \text{C}$ |
| $H$           | 550 »                                          | $\rho$         | 0,3 ом·мм <sup>2</sup> /м                     |
| $E$           | 17 500 »                                       | $\alpha_R$     | $10 \cdot 10^{-4} \text{ } 1/^\circ \text{C}$ |
| $G$           | 7 000 »                                        | $e_{Cu}$       | -8 мкВ/°C                                     |
| $\alpha_E$    | $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ } 1/^\circ \text{C}$ | $\alpha_I$     | $14 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^\circ \text{C}$ |

Благодаря этим качествам изготавливаемые из ПлСр20 растяжки нашли широкое применение в приборостроении. Если за период с 1957 по 1965 гг. заводом «Вибратор» было изготовлено их около 1 млн. штук, то за один только 1968 г. производство растяжек достигло 1,8 млн., а в 1969 г. — 3 млн. При этом объем производства ограничивается производственными возможностями завода и не удовлетворяет всех запросов.

По своим характеристикам растяжки из сплава ПлСр20, изготавливаемые в соответствии с ГОСТ 9444—60, находятся на со-

| Характеристика                                | Отечественные<br>растяжки<br>из ПлСр20<br>ГОСТ<br>9444—60 | Австрия        |         | ФРГ     |          |          |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|---------|---------|----------|----------|
|                                               |                                                           | ПЛИ30          | ПЛН8,5  | Гера 75 | Гера 101 | Гера 215 |
| Противодействующий момент, мг·см/90°          | 0,02—10                                                   | 0,05—2,2       | 0,10—16 | 0,05—10 | 0,03—100 | 0,1—0,7  |
| $\sigma_b$ при растяжении, кг/мм <sup>2</sup> | 200                                                       | 175            | 100     | 200     | 150      | 170      |
| Упругое последствие, % от угла закручивания   | 0,05                                                      | не нормируется |         | 0,35    | 0,28     | 0,34     |
| $\rho$ , ом·мм <sup>2</sup> /м                | 0,3                                                       | 0,35           | 0,29    |         |          |          |

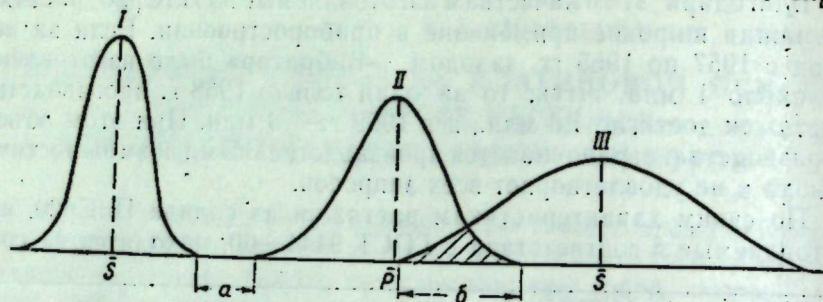
временном техническом уровне и во многих случаях превосходят образцы ведущих зарубежных фирм (см. таблицу). О высоком качестве отечественных растяжек из платиносеребряного сплава свидетельствуют многочисленные факты обращения к нашим внешнеторговым организациям иностранных приборостроительных фирм с просьбами о поставке им изделий.

Из практики известно, что внезапные отказы механизмов возникают в том случае, когда уровень внешних нагрузок превышает внутренний запас прочности отдельных изделий [1]. Такие образцы с пониженной внутренней прочностью можно рассматривать как дефектные, обладающие какой-то конечной степенью ухудшения своих характеристик. Наличие дефектных образцов в общей совокупности элементов приводит к нарушению однородности качества продукции, снижает ее эксплуатационные характеристики и увеличивает вероятность отказа отдельных элементов в рабочих условиях. В случае нормальных распределе-



ний величин внешних нагрузок и прочностных характеристик может иметь место или запас прочности (рисунок, а), или появиться повышенное количество отказавших образцов, если распределение прочности упругих и электрических свойств элементов (растяжек) характеризуется высокой дисперсией (рисунок, б).

Анализ статистических данных по качеству проволоки из сплава ПлСр20 за 1966—1968 гг. показал, что она имеет скры-



Влияние на число отказов дисперсии внутренней прочности  $\bar{S}$  (I, III), элементов и внешних нагрузок  $\bar{P}$  (II).

тые технологические дефекты, приводящие к ее расщеплению при плющении в ленту с коэффициентом формы 10. Процент ее брака в этом случае не является постоянной величиной. Для некоторых партий проволока с указанным дефектом составляет в среднем 15—30% общего веса. Для отдельных диаметров процент брака колеблется в более широких пределах — от 0 до 70%. Такая неоднородность исходной проволоки влияет на надежность растяжек и ограничивает возможность повышения эксплуатационных параметров приборов.

Входной контроль проволоки и испытания растяжек, проводимые в процессе их изготовления, в основном, устраняют влияние дефектов проволоки на их качество. Однако невозможность проведения 100%-ного контроля прочностных свойств оставляет некоторую вероятность наличия скрытых дефектов, связанных с расщеплением, что может привести к снижению надежности приборов, в которых такие растяжки будут использованы.

Технико-экономический расчет показывает, что повышение только на 2% надежности (увеличение срока службы) электроизмерительных приборов, выпускаемых нашей промышленностью, за счет устранения скрытых технологических дефектов в платиносеребряных растяжках даст годовую экономическую эффективность, составляющую около 180 тыс. руб. Как правило, значительное увеличение прочности изделия (повышение  $\bar{S}$ , см. рисунок) невозможно без его существенных изменений (замена материала, конструкции и т. д.).

Поэтому для обеспечения повышенных требований к надежности ответственных упругих элементов (растяжек) необходимо уменьшить разброс значений всех характеристик исходного материала в каждой партии. Такое направление работ особенно важно и, вероятно, является единственным, когда нужно повысить надежность изделий, уже запущенных в серийное производство.

Эта задача не может быть решена силами самих приборостроителей. Ответственность за это должны нести предприятия-изготовители полуфабрикатов.

В большинстве случаев уменьшение дисперсии значений основных характеристик материалов не требует решения сложных технических проблем. Это может быть достигнуто путем более тщательного изучения и отработки отдельных ответственных операций технологического процесса, разработки и внедрения надежных методов контроля, создания прецизионных условий, необходимых для производства сплавов ответственного назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалева А. Г. Стандарты и качество, 1968, № 9, 39.



Н. И. ТИМОФЕЕВ, Л. А. ЕВДОКИМОВА,  
Б. В. ГОЛОВЧАНСКИЙ, М. Я. ПИМКИН

### УПРУГИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ — СЕРЕБРО — КОБАЛЬТ

Сплав палладий — серебро — кобальт применяется для контактных пружин [1, 2] таких электромеханических приборов, как дистанционные коммутаторы, шаговые моторы и др. Пружинны изготовляются из материала в твердом (нагартованном) состоянии. Полосы сплава ПдСрК-35-5 выпускаются по ГОСТ 8399—57 без испытания механических свойств. Для расчета и эксплуатации пружин необходимо знать значения предела и модуля упругости сплава. Публикации по вопросу о пределе упругости для сплава ПдСрК-35-5 нам не известны. С целью исследования упругих характеристик полос сплава ПдСрК-35-5 толщиной 0,3; 0,2 и 0,16 мм была проведена настоящая работа.

Рис. 1. Зависимость предела упругости полос из сплава ПдСрК-35-5 от степени деформации.

Предел упругости определялся по методу А. Г. Рахштадта и М. А. Штремеля [3] при продольном изгибе образцов, вырезанных из полос сплава. Как известно, сопротивление малым пластическим деформациям является основным свойством пружинного сплава [4], поэтому испытания образцов на предел упругости проводились до появления весьма малой остаточной деформации (0,001%).

Модуль упругости сплава ПдСрК-35-5 определялся методом резонансных колебаний на приборе «Эластомат». Испытанию подвергали образцы диаметром 4—5 мм. Было исследовано влияние степени деформации полос, дорекристаллизационного отжига и направления волокон на предел упругости сплава ПдСрК-35-5.

На рис. 1 показано (для продольных образцов), что предел упругости сплава возрастает с увеличением степени деформации

до 50%, а в интервале 50—70% меняется незначительно, полосы большей толщины при одинаковой степени деформации имеют несколько больший предел упругости.

Известно, что дорекристаллизационный отжиг бронз БРОФ-6,5-0,15; БрКМц3-1 и др., применяемых для изготовления пружин, существенно повышает их предел упругости по сравне-

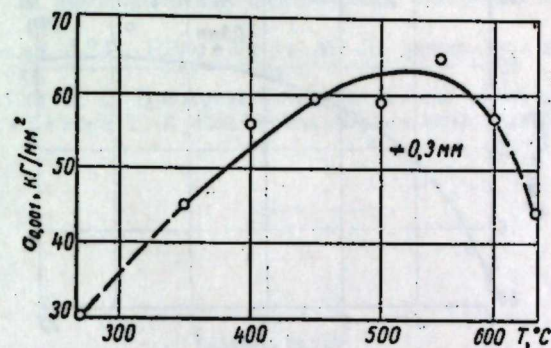


Рис. 2. Зависимость предела упругости сплава ПдСрК-35-5 от температуры отжига.

нию с нагартованным состоянием [4]. Низкотемпературный отжиг сплава ПдСрК-35-5 также повышает его предел упругости, для температур 400—600° примерно в два раза (рис. 2, данные для отжига в вакууме). Определено также, что увеличение степени деформации при прокатке мало влияет на прирост предела упругости после отжига. Более значительно при отжиге повышается предел упругости тонких полос. На рис. 3 показано, что при продолжительности отжига до 60 мин предел упругости сплава повышается, свыше 60 мин — начинает уменьшаться.

Оптимальным для повышения предела упругости сплава ПдСрК-35-5 является отжиг в вакууме по режиму: температура 450—500°С, выдержка 30—45 мин.

При исследовании влияния направления волокна установлено, что величина предела упругости сплава ПдСрК-35-5 в поперечном направлении и под углом 45° выше на 15—25%, чем в продольном направлении.

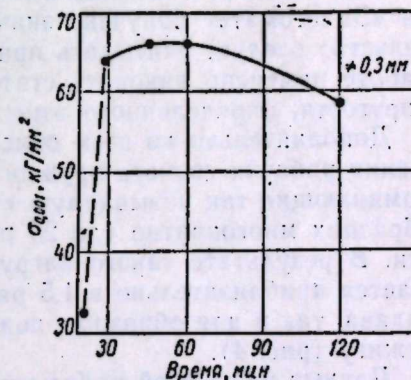


Рис. 3. Зависимость предела упругости сплава ПдСрК-35-5 от продолжительности отжига.



При отжиге анизотропия предела упругости несколько уменьшается.

Значение модуля упругости получено, как было отмечено выше, на цилиндрических образцах. В связи с тем, что пружины из сплава ПдСрК-35-5 работают на изгиб, были проведены испытания модуля упругости на образцах, вырезанных из полос

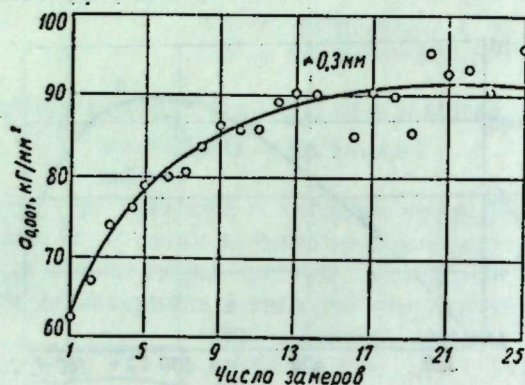


Рис. 4. Предел упругости сплава ПдСрК-35-5 при многократном испытании отожженного образца.

сплава, при изгибных колебаниях [5]. Результаты оказались значительно ниже полученных методом резонансных колебаний.

Так, некоторые образцы имели  $E=8500 \text{ кг/мм}^2$ , в то время как на «Эластомате» получено значение  $13\,000 \text{ кг/мм}^2$ . Это обстоятельство следует учитывать при расчете пружин. В дальнейшей работе намечено накопить статистические данные для модуля упругости, определенного этим методом.

Дополнительно ко всем описанным исследованиям для улучшения рабочих свойств пружин были проведены испытания, напоминающие так называемую «тренировку». На одних и тех же образцах многократно (до 25 раз) определялся предел упругости. В результате такого нагружения предел упругости повышается приблизительно в 1,5 раза как для твердого состояния сплава, так и для образцов, подвергнутых низкотемпературному отжигу (рис. 4).

Данные настоящей работы послужили основой для принятия ТУ 314—67 «Полосы сплава ПдСрК-35-5 с гарантированным пределом упругости», в которых предусмотрены:

- а) регламентация степени деформации полос (50—70%);
- б) проверка предела упругости полос в твердом состоянии и после отжига по оптимальному режиму при получении заготовок от поставщика;

в) справочные данные по пределу прочности, удлинению и твердости полос, представляющие интерес для конструкторов и технологов приборостроительных предприятий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия, М., изд. «Наука», 1967.
2. Усов В. В. Металловедение электрических контактов, М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
3. Рахштадт А. Г., Штремель М. Л. Заводская лаборатория, 1960, № 6, 744.
4. Рахштадт А. Г. Пружинные сплавы, М., изд. «Металлургия», 1965.
5. Ромашевский Г. А. Изв. вузов, Черная металлургия, 1961, № 1, 139.



При отжиге анизотропия предела упругости несколько уменьшается.

Значение модуля упругости получено, как было отмечено выше, на цилиндрических образцах. В связи с тем, что пружины из сплава ПдСрК-35-5 работают на изгиб, были проведены испытания модуля упругости на образцах, вырезанных из полос

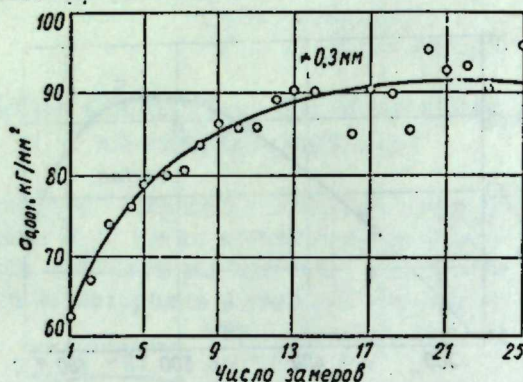


Рис. 4. Предел упругости сплава ПдСрК-35-5 при многократном испытании отожженного образца.

сплава, при изгибных колебаниях [5]. Результаты оказались значительно ниже полученных методом резонансных колебаний.

Так, некоторые образцы имели  $E=8500$  кг/мм<sup>2</sup>, в то время как на «Эластомате» получено значение 13 000 кг/мм<sup>2</sup>. Это обстоятельство следует учитывать при расчете пружин. В дальнейшей работе намечено накопить статистические данные для модуля упругости, определенного этим методом.

Дополнительно ко всем описанным исследованиям для улучшения рабочих свойств пружин были проведены испытания, напоминающие так называемую «тренировку». На одних и тех же образцах многократно (до 25 раз) определялся предел упругости. В результате такого нагружения предел упругости повышается приблизительно в 1,5 раза как для твердого состояния сплава, так и для образцов, подвергнутых низкотемпературному отжигу (рис. 4).

Данные настоящей работы послужили основой для принятия ТУ 314—67 «Полосы сплава ПдСрК-35-5 с гарантированным пределом упругости», в которых предусмотрены:

- а) регламентация степени деформации полос (50—70%);
- б) проверка предела упругости полос в твердом состоянии и после отжига по оптимальному режиму при получении заготовок от поставщика;

в) справочные данные по пределу прочности, удлинению и твердости полос, представляющие интерес для конструкторов и технологов приборостроительных предприятий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия, М., изд. «Наука», 1967.
2. Усов В. В. Металловедение электрических контактов, М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
3. Рахштадт А. Г., Штремель М. Л. Заводская лаборатория, 1960, № 6, 744.
4. Рахштадт А. Г. Пружинные сплавы, М., изд. «Металлургия», 1965.
5. Ромашевский Г. А. Изв. вузов, Черная металлургия, 1961, № 1, 139.



Л. А. ЕВДОКИМОВА, Н. И. ТИМОФЕЕВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРУЖИННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПЛАТИНА — СЕРЕБРО

Сплав ПлСр-20 (80% платины +20% серебра) применяется для изготовления упругих элементов, используемых для крепления подвижной части измерительного механизма приборов. Он обладает уникальным сочетанием ценных для растяжек свойств: малым упругим последствием, высоким пределом прочности и сравнительно хорошей электропроводностью. Однако технологически очень труден, что объясняется широким интервалом кристаллизации ( $1185-1600^{\circ}\text{C}$ ), крайне медленным протеканием процессов диффузии и большой твердостью. Сплав ПлСр-20 применяется в виде проволоки диаметром 0,02 мм и более. Производство его требует чрезвычайно больших трудозатрат, велики потери драгметалла (10—11% к весу готовой продукции), очень низкий выход годного (20—25% по всему циклу). Нами была проведена работа с целью изменить состав сплава таким образом, чтобы, с одной стороны, облегчить его обработку, с другой — сохранить все свойства, необходимые для растяжек.

Исследованы сплавы, полученные легированием ПлСр-20 палладием в количестве 3—10%. Тройная диаграмма палладий—платина—серебро, исследованная В. А. Немиловым с сотрудниками [1], содержит область твердых растворов и область гетерогенной смеси (рисунок). Исследованные нами сплавы не выходят за пределы гетерогенной области и испытывают перитектическое превращение так же, как и сплав ПлСр-20. При увеличении содержания палладия температура ликвидуса и солидуса плавно возрастает для сплавов бинарной системы палладий—серебро и плавно снижается для системы палладий—платина. Следовательно, добавка палладия к сплаву ПлСр-20 сужает интервал кристаллизации.

Чтобы избежать возможного снижения предела прочности при легировании палладием, в тройной сплав платина—палладий—серебро добавляли упрочняющие добавки в количестве до 1%. Исследованы 16 сплавов с содержанием платины 70—80%, серебра 17—20%, палладия 3—10%, иридия, родия, рутения, марганца до 1%. Свойства изучались на проволоке  $\varnothing 0,07-0,1$  мм со степенью деформации 97—98,5%.

Удельное электросопротивление всех сплавов ниже, а предел прочности выше, чем для проволоки того же диаметра, изготовленной из сплава ПлСр-20.

Из проволоки девяти сплавов на заводе «Вибратор» были изготовлены растяжки, которые затем подвергались термообра-

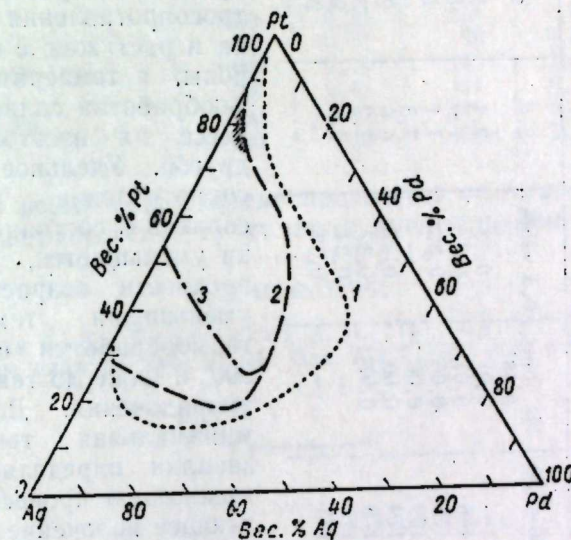


Диаграмма состояния сплава платина—палладий—серебро:  
1 — граница гетерогенной области; 2 — граница перитектической реакции; 3 — граница гетерогенной области при температуре перитектики; заштрихованный участок — область исследованных сплавов.

ботке и исследованиям согласно ГОСТ 9444—60. Результаты приведены в табл. 1. Упорядочение в сплавах происходит в том же интервале температур, что и для ПлСр-20, то есть при  $600-700^{\circ}\text{C}$ . Однако свойства при этом меняются в меньшей степени, чем для сплава ПлСр-20. Особенно мало изменяется предел прочности. Так, для сплава платина +20% серебра +10% палладия он не меняется совсем, для остальных сплавов возрастает в среднем на 10—15% против 25% для ПлСр-20. Несмотря на это, растяжки из сплавов с рутением и иридием удовлетворяют требованиям ГОСТ 9444—60 по удельному электросопротивлению и пределу прочности, так как имеют более оптимальные значения их до термообработки.

При прокатке тонкой проволоки в ленту в процессе изготовления растяжек из сплава ПлСр-20 наблюдается значительное расщепление, в среднем до 30% от веса переработанной проволоки, являющееся следствием ранее отмеченных особенностей природы сплава. Сплавы с рутением дефектов при плющении не



Таблица 1

| Сплавы (вес. %)   | Испытание проволоки                 |                                  |                                |      | Испытания растяжек по ГОСТ 9444-60       |                                  |       |  |  |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------|------------------------------------------|----------------------------------|-------|--|--|
|                   | $\rho$ ,<br>ом · мм <sup>2</sup> /м | $\sigma$ ,<br>кг/мм <sup>2</sup> | $\rho$ ,<br>мм <sup>2</sup> /м | в. % | ТЭДС <sub>теп</sub><br>к Сп.,<br>мВ/град | $\sigma$ ,<br>кг/мм <sup>2</sup> | $H_p$ |  |  |
|                   |                                     |                                  |                                |      |                                          |                                  |       |  |  |
| Pt+20Ag           | 0,46—                               | 130—150                          | Не более                       | 0,08 | 8,0                                      | 200                              | 550   |  |  |
| Pt+20Ag+5Pd       | 0,43                                | —                                | 0,07                           | 0,07 | 7,4                                      | 170                              | —     |  |  |
| Pt+20Ag+10Pd      | 0,43                                | 166                              | 0,07                           | 0,07 | 7,9                                      | 165                              | —     |  |  |
| Pt+20Ag+5Pd+1Rh   | 0,39                                | 176                              | 0,06                           | 0,06 | 7,1                                      | 180                              | —     |  |  |
| Pt+20Ag+3Pd+1Mn   | 0,46                                | 169                              | 0,06                           | 0,06 | 7,5                                      | —                                | 480   |  |  |
| Pt+20Ag+5Pd+1Ru   | 0,43                                | 179                              | 0,09                           | 0,09 | 6,6                                      | 200                              | 450   |  |  |
| Pt+20Ag+5Pd+0,5Ru | 0,42                                | 175                              | 0,07                           | 0,07 | 7,7                                      | 200                              | 500   |  |  |
| Pt+20Ag+3Pd       | 0,43                                | 170                              | —                              | —    | 9,0                                      | 200                              | —     |  |  |
| Pt+20Ag+5Pd+0,3Ir | 0,42                                | 173                              | —                              | —    | —                                        | 210                              | —     |  |  |

обнаружили, видимо, благодаря дегазирующему действию рутения.

Существует зависимость между значениями предела прочности и удельного электросопротивления проволоки и растяжек, с одной стороны, и температурой термообработки сплавов в процессе их изготовления, с другой. Удельное электросопротивление проволоки сплавов в состоянии поставки уменьшается, а предел прочности возрастает при уменьшении температуры термообработки с 1000 до 900° и ниже до температуры упорядочения. Допустимая минимальная температура закалки определяется возможностью провести последующее волочение с необходимой степенью деформации, так как с понижением температуры отжига снижается и удлинение.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что после упорядочения при 600° различие в свойствах несколько сглаживается. Ощутимая разница наблюдается для сплава ПтСр-20 в значениях предела прочности, а для сплавов с палладием — в значениях удельного электросопротивления.

Понижение температуры термообработки представляет собой резерв улучшения физико-механических свойств сплава. Оно может применяться не по всему циклу обработки, а лишь на последнем этапе, или на-

Таблица 2

| Сплавы (вес. %) | Т-ра промежуточного отжига в процессе изготовления проволоки, °С | Проволока, деформированная на 98%                          |                               | Проволока, отожженная по режиму 1 ч                        |                               |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|
|                 |                                                                  | $\rho$ ,<br>$\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$ | $\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\rho$ ,<br>$\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$ | $\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup> |
| Pt+20 Ag        | 1000                                                             | 0,50                                                       | 137                           | 0,34                                                       | 171                           |
|                 | 900                                                              | 0,41                                                       | 155                           | 0,32                                                       | 184                           |
| Pt+20 Ag+3 Pd   | 1000                                                             | 0,49                                                       | 143                           | 0,40                                                       | 168                           |
|                 | 900                                                              | 0,43                                                       | 153                           | 0,35                                                       | 170                           |
| Pt+18 Ag+5 Pd   | 1000                                                             | 0,47                                                       | 140                           | 0,40                                                       | 165                           |
|                 | 900                                                              | 0,43                                                       | 154                           | 0,36                                                       | 164                           |

оборот, по всему циклу, кроме последнего отжига. В этом случае, однако, результаты будут менее значительными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Немиллов В. А., Рудницкий А. А., Полякова Р. С. Известия сектора платины, вып. 23, М., Изд. АН СССР, 1949, стр. 104.







## Анализ основных параметров резисторов

Исходные данные для решения поставленной задачи следует искать в рассмотрении тех параметров резисторов, достижение которых обуславливается значениями  $\rho$  и  $d$ . При этом следует обратить внимание на тот тип резистивного элемента, на параметры которого значения  $\rho$  и  $d$  оказывают наибольшее влияние.

Все многообразие конструкций резисторов, с точки зрения возможных разновидностей резистивных элементов, в любом случае представляющих собой однослойную намотку, может быть сведено к четырем типам (табл. 3). Наибольшую функцию-

Таблица 3

Типы и функции переменных проволочных резисторов

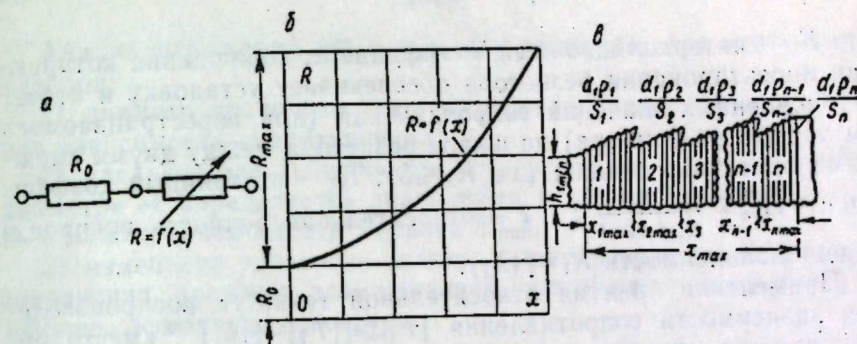
| Типы резисторов      | Выполняемые функции                        |                    |                                           |                                                                 |
|----------------------|--------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                      | Создание сопротивления электрическому току | Рассеяние мощности | Реализация текущих значений сопротивления | Обеспечение постоянства относительного приращения сопротивления |
| Однооборотные:       |                                            |                    |                                           |                                                                 |
| линейный . . . . .   | +                                          | +                  | +                                         | —                                                               |
| нелинейный . . . . . | +                                          | +                  | +                                         | +                                                               |
| Многооборотные:      |                                            |                    |                                           |                                                                 |
| линейный . . . . .   | +                                          | +                  | +                                         | —                                                               |
| нелинейный . . . . . | +                                          | +                  | +                                         | +                                                               |

Примечание. Знаком + обозначено выполнение функций резистором.

нальную нагрузку несут нелинейные резисторы, для резистивных элементов которых проволока является техническим средством, обеспечивающим выполнение всех функций. Поэтому основные параметры резисторов рассматриваются на примере резистивного элемента нелинейного однооборотного резистора, воспроизводящего монотонную возрастающую зависимость сопротивления  $R=f(x)$  (см. рисунок). Требуемая зависимость сопротивления воспроизводится методом секционирования каркаса резистивного элемента, одностороннего профилирования высоты его при постоянном для всех секций диаметре проволоки и посекционнопеременном удельном электросопротивлении ее. Такое сочетание параметров относительно возможных методов воспроизведения обеспечивает использование простейшего оборудования для намотки и достижение постоянной угловой разрешающей способности резистора. Последнее позволяет применять для согласования угловых разрешающих способностей резистора и привода его органа управления простейшие (линейные) преобразователи перемещения (вращения).

Таким образом, каждой секцией резистивного элемента (последовательно) воспроизводится участок зависимости сопро-

тивления  $R_n=f(x_n)$ , где  $x_n$  — аргумент (геометрический параметр) резистора в пределах  $n$ -й секции резистивного элемента (угол поворота или расстояние перемещения). Основные пара-



Однооборотный нелинейный переменный проволочный резистор:  
а — схема включения; б — график функции; в — резистивный элемент (в разрезе).

метры приведенного на рисунке резистивного элемента выражаются условиями размещения [2] и разрешения. Первое условие характеризует возможность размещения (посекционно) требуемого сопротивления секции  $R_n$  в пределах секции каркаса с заданной поверхностью намотки  $S_n$  (ограниченной верхним пределом) из выбранной проволоки и для первой секции выражается неравенством

$$\frac{\rho_1}{d_1^3} \leq \frac{R_0}{K_1 K_3 h_{1\min}} \quad (1)$$

где  $\rho_1$  и  $d_1$  — удельное электросопротивление и диаметр проволоки намотки первой секции соответственно;  $R_0$  — номинальное значение исходного сопротивления (содержится в условии задачи и может быть определено из  $R=f(x)|_{x=0}$ );  $K_1$  — коэффициент пропорциональности между поверхностью  $S_1$  и площадью продольного сечения  $F_1$  первой секции каркаса резистивного элемента ( $K_1 = \frac{S_1}{F_1} > 2$ );  $K_3$  — постоянный коэффициент ( $K_3 = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{\pi K_2}$ );  $K_2$  — коэффициент шага укладки витков намотки ( $K_2 = \frac{t_u}{d}$ ;  $1,1 \leq K_2 \leq 2,2$  [3]);  $h_{1\min}$  — минимальная высота каркаса первой секции резистивного элемента (определяется конструкцией каркаса).

Второе условие характеризует возможность реализации текущих значений сопротивления  $R_1$  первой секции резистивного элемента с требуемой резистивной разрешающей способностью



(относительным приращением сопротивления на один виток намотки) и выражается неравенством

$$\frac{d_1}{\rho_1} \leq \frac{TK_5 h_{1\min}}{K_4 R_0}, \quad (2)$$

где  $K_5$  — интерполяционный коэффициент, соблюдение которого при проектировании резистора обеспечивает установку и отсчет установленных значений сопротивления (или перестраиваемого им параметра прибора) по шкале резистора между двумя смежными отметками шкалы ( $3 \leq K_5 \leq 5$ );  $K_4$  — постоянный коэффициент ( $K_4 = \frac{\pi}{K_1 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}$ );  $T$  — относительная точность воспроизведения зависимости  $R_1 = f(X_1)$ .

Применение понятия относительной точности воспроизведения зависимости сопротивления  $|T| \geq [|T|] = [| \delta |]^{-1}$  вместо общепринятого понятия относительной погрешности воспроизведения зависимости сопротивления  $| \delta | \leq [| \delta |]$  более логично, так как характеризующее этот параметр значение возрастает вместе с улучшением качества резистора, тогда как при оценке посредством относительной погрешности повышение качества резистора соответствует уменьшению значения погрешности. Из неравенств (1) и (2) следует:

а) возможность выполнения в пределах секции каркаса с ограниченной поверхностью требуемого сопротивления определяется значениями  $\rho$  и  $d$ ;

б) возможность выполнения в пределах той же секции того же сопротивления с заданной резистивной разрешающей способностью зависит от тех же параметров резистивной проволоки.

Оптимальные значения  $\rho$  и  $d$ , то есть удовлетворяющие одновременно обоим условиям, могут быть найдены путем решения системы неравенств (3), полученной из неравенств (1) и (2),

$$\begin{aligned} \frac{\rho_1}{d_1^3} &\leq \frac{R_0}{K_1 K_3 h_{1\min}}; \\ \frac{d_1^2}{\rho_1} &\leq \frac{TK_5 h_{1\min}}{K_4 R_0}. \end{aligned} \quad (3)$$

Решая систему (3) относительно  $\rho_1$  и  $d_1$  подстановкой, найдем выражение для определения оптимального значения  $\rho_1$  из первого неравенства

$$\rho_1 \leq \frac{R_0 d_1^3}{K_1 K_3 h_{1\min}}. \quad (4)$$

Подставив далее выражение для  $\rho_1$  во второе неравенство, получим формулу для определения оптимального значения  $d_1$

$$d_1 \leq \frac{K_1 K_3 K_4}{K_5}. \quad (5)$$

Анализ выражений (4) и (5) дает основание для следующих выводов:

1) диаметр проволоки есть функция точности воспроизведения зависимости сопротивления;

2) удельное электросопротивление проволоки при известном диаметре ее определяется значениями исходного сопротивления  $R_0$  и минимальной высоты каркаса  $h_{1\min}$ ;

3) изменение удельного электросопротивления вызывает для сохранения прежней размещающей способности ее в  $n^{1/3}$  раз меньшее изменение диаметра.

#### Разработка оптимальных рядов $\rho$ и $d$ проволоки

Следует отметить, что ряды значений  $\rho$  и  $d$  проволоки являются оптимальными в том случае, если они содержат такую минимальную номенклатуру значений  $\rho$  и  $d$ , которая одновременно обеспечивает создание резисторов с любыми практически целесообразными сочетаниями значений сопротивления и разрешающей способности. Выполнение этих условий возможно при наличии такой резистивной проволоки, которая при равной размещающей способности (характеризуется усредненным поверхностным модулем электросопротивления  $r_s$  ом/мм<sup>2</sup> [2]) обладает различной разрешающей способностью (характеризуется величиной, обратной усредненному линейному модулю электросопротивления  $r_l^{-1}$  м/ом) и наоборот. Для удовлетворения этим требованиям характер распределения значений  $\rho$  и  $d$  в пределах оптимальных рядов должен соответствовать геометрически равномерному распределению [3] и обуславливается взаимной функциональной связью рассмотренных величин. Оптимальный ряд значений  $d(\rho)$ , соответствующий минимальной номенклатуре значений  $d(\rho)$  при геометрически-равномерном распределении  $d(\rho)$  в необходимых пределах, зависит от характера распределения значений кубов диаметров согласно (1), которое должно соответствовать распределению нормированных значений точности  $T$ . Практически при синтезе резистивных сплавов оптимальные значения  $\rho$  для достижения одновременно и минимума ТКЭС могут несколько отличаться от расчетных.

Нормированные значения  $T$  в соответствии с установленными [4] допустимыми отклонениями текущих значений сопротивления резисторов от номинальных значений, а также коэффициенты дискретности распределения значений  $T$  приведены в



табл. 4. Значения точности распределены геометрически-равномерно при среднем значении коэффициента дискретности распределения

$$\bar{K}_T = \frac{1}{t} \sum K_{T_i} = 2,185 = 2,18 \text{ с отклонением от среднего}$$

значения в плюсовую сторону на 12,8%, в минусовую — на 9%. Следовательно, как кубы оптимальных диаметров, так и опти-

Таблица 4

Нормированные значения точности

| Допускаемое отклонение<br> δ , %                                               | 0,01            | 0,02                | 0,05                | 0,10            | 0,20                | 0,50                | 1,0             | 2,0                 | 5,0                 |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| Абсолютное значение точности  T  =  δ  <sup>-1</sup>                           | 10 <sup>4</sup> | 5 · 10 <sup>3</sup> | 2 · 10 <sup>3</sup> | 10 <sup>3</sup> | 5 · 10 <sup>2</sup> | 2 · 10 <sup>2</sup> | 10 <sup>2</sup> | 5 · 10 <sup>1</sup> | 2 · 10 <sup>1</sup> |
| Коэффициент дискретности распределения значений $T(K_T = \frac{T_i}{T_{i-1}})$ | —               | 2,0                 | 2,5                 | 2,0             | 2,0                 | 2,5                 | 2,0             | 2,0                 | 2,5                 |

мальные значения удельного электросопротивления в указанных выше пределах должны быть распределены также геометрически равномерно с коэффициентом дискретности распределения

$$\bar{K}_d = \bar{K}_p = \bar{K}_T = 2,18.$$

Кроме указанных требований, искомые номинальные значения  $d$  должны соответствовать установленным [4], а искомые номинальные значения  $\rho$  выражаться числом с одной значащей цифрой, так как получаемые расчетные значения  $\rho$  являются ориентировочными. Тогда по известным значениям  $\rho_{\min}$ ,  $\rho_{\max}$ ,  $d_{\min}$  и  $d_{\max}$  оптимальные количества значений  $\rho$  —  $m_{\text{opt}}$  и  $d$  —  $p_{\text{opt}}$  могут быть определены соответственно по формулам (6) и (7) [6]:

$$m_{\text{opt}} = [(\ln \bar{K}_T)^{-1} (\ln \rho_{\max} - \ln \rho_{\min})] + 1; \quad (6)$$

$$p_{\text{opt}} = [(\ln \bar{K}_T^{-1}) (\ln d_{\max}^3 - \ln d_{\min}^3)] + 1, \quad (7)$$

а искомые расчетные значения  $\rho$  и  $d$  — по формулам (8) и (9) [7]:

$$\rho_m = \rho_{\min} \bar{K}_T^{m-1}; \quad (8)$$

$$d_p = \sqrt[3]{d_{\min}^3 \bar{K}_T^{p-1}}. \quad (9)$$

В соответствии с (6) и (7):

$$m_{\text{opt}} = [(\ln 2,18)^{-1} (\ln 2 - \ln 0,02)] + 1 = [(0,7793)^{-1} \ln 10^2] + 1 = (1,279 \cdot 4,6052) + 1 = 5,89 + 1 = 6,89 \approx 7;$$

$$p_{\text{opt}} = \{(\ln 2,18)^{-1} [\ln (4 \cdot 10^{-1})^3 - \ln (2 \cdot 10^{-2})^3]\} + 1 = [(0,7793)^{-1} \ln (8 \cdot 10^{-3})] + 1 = [1,279 (\ln 8 + 3 \ln 10)] + 1 = [1,279 (2,0794 + 6,9078)] + 1 = (1,279 \cdot 9,9878) + 1 = 12,92 + 1 = 13,92 \approx 14.$$

Определение искомых оптимальных значений  $\rho$  и  $d$  выполнено по формулам соответственно (8) и (9) табличным методом (табл. 5 и 6). Учитывая, что  $|\Delta \bar{K}_T| \geq 9\%$  а также необходимость

Таблица 5

Расчет оптимальных значений  $\rho$

| $m$                                                                                   | 1    | 2      | 3       | 4      | 5      | 6      | 7      |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| $m-1$                                                                                 | 0    | 1      | 2       | 3      | 4      | 5      | 6      |
| $K_T^{m-1} = 2,18^{m-1} = a$                                                          | 1,0  | 2,180  | 4,752   | 10,360 | 22,480 | 49,210 | 110,80 |
| $\rho_m = \rho_{\min} \cdot a = 2 \cdot 10^{-2} \cdot a, \text{ мком} \cdot \text{м}$ | 0,02 | 0,0436 | 0,09504 | 0,2072 | 0,4496 | 0,9842 | 2,216  |
| $\rho_m$ округл. мком · м                                                             | 0,02 | 0,04   | 0,10    | 0,20   | 0,40   | 1,0    | 2,0    |

Таблица 6

Расчет оптимальных значений  $d$

| $p$ | $p-1$ | $\bar{K}_T^{p-1} = 2^{p-1}$ | $d_{\min} \cdot \bar{K}_T^{p-1} = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 2^{p-1} = a, \text{ мм}^3$ | $d_p = \sqrt[3]{a}, \text{ мм}$ | $d_{\text{округл.}} \text{ мм}$<br>ГОСТ 2771-57 |
|-----|-------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1   | 0     | 1                           | $8 \cdot 10^{-3}$                                                                  | $2 \cdot 10^{-2}$               | —                                               |
| 2   | 1     | 2                           | $1,6 \cdot 10^{-2}$                                                                | $1,52 \cdot 10^{-2}$            | 0,025                                           |
| 3   | 2     | 4                           | $3,2 \cdot 10^{-2}$                                                                | $3,175 \cdot 10^{-2}$           | 0,032                                           |
| 4   | 3     | 8                           | $6,4 \cdot 10^{-2}$                                                                | $4 \cdot 10^{-2}$               | —                                               |
| 5   | 4     | $1,6 \cdot 10$              | $1,28 \cdot 10^{-1}$                                                               | $5,04 \cdot 10^{-2}$            | 0,050                                           |
| 6   | 5     | $3,2 \cdot 10$              | $2,56 \cdot 10^{-1}$                                                               | $6,35 \cdot 10^{-2}$            | 0,063                                           |
| 7   | 6     | $6,4 \cdot 10$              | $5,12 \cdot 10^{-1}$                                                               | $8 \cdot 10^{-2}$               | —                                               |
| 8   | 7     | $1,28 \cdot 10^2$           | $1,024 \cdot 10^{-1}$                                                              | $1,01 \cdot 10^{-1}$            | 0,10                                            |
| 9   | 8     | $2,56 \cdot 10^2$           | $2,048 \cdot 10^{-1}$                                                              | $1,27 \cdot 10^{-1}$            | 0,13                                            |
| 10  | 9     | $5,12 \cdot 10^2$           | $4,096 \cdot 10^{-1}$                                                              | $1,6 \cdot 10^{-1}$             | —                                               |
| 11  | 10    | $1,024 \cdot 10^3$          | $8,192 \cdot 10^{-1}$                                                              | $2,095 \cdot 10^{-1}$           | 0,20                                            |
| 12  | 11    | $2,048 \cdot 10^3$          | $1,6384 \cdot 10^{-1}$                                                             | $2,54 \cdot 10^{-1}$            | 0,25                                            |
| 13  | 12    | $4,096 \cdot 10^3$          | $3,2768 \cdot 10^{-1}$                                                             | $3,2 \cdot 10^{-1}$             | —                                               |
| 14  | 13    | $8,192 \cdot 10^3$          | $6,5536 \cdot 10^{-1}$                                                             | $4,04 \cdot 10^{-1}$            | 0,40                                            |



округления расчетных значений  $d_p$  до установленных и сложность расчетов при определении  $d_p$  по формуле (9), представляется целесообразным использовать при вычислении округленное значение коэффициента распределения  $K_{T0}=2$  вместо  $K_T=2,18$ .

Из данных табл. 5 следует, что оптимальный ряд значений удельного электросопротивления проволоки в пределах 0,02—2 мком·м перекрывается семью значениями; значения  $\rho$ —0,02 и 0,04 мком·м—следует считать низкоомными, 0,1; 0,2 и 0,4 мком·м—среднеомными, 1,0 и 2,0 мком·м—высокоомными; округленные значения  $\rho$  соответствуют значениям ряда предпочтительных чисел R20 [7].

Из табл. 6 видно, что оптимальный ряд значений диаметров проволоки в пределах 0,02—0,4 мм перекрывается четырнадцатью значениями; значения  $d$  (с учетом округления) соответствуют значениям ряда предпочтительных чисел R10 [7]. Полученные номинальные значения  $d$  предусмотрены и некоторыми зарубежными стандартами (напр., [8]).

#### ВЫВОДЫ

Разработка и дальнейший серийный выпуск резистивной проволоки из сплавов благородных металлов, имеющей значения основных параметров в широких пределах в соответствии с предложенными рядами оптимальных значений  $\rho$  и  $d$ , а также малые значения ТКЭС, ТЭДС и временной нестабильности  $\rho$ , могли бы обеспечить наибольший полезный эффект в народном хозяйстве в целом в результате упрощения как производства проволоки, так и расчета, проектирования и повышения функциональной способности резисторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ганелин Г. З. Измерительная техника, 1970, № 2, 94.
2. Ганелин Г. З. Вопросы радиоэлектроники, сер. радиодетали и узлы, 1960, 3, 118.
3. Сименс Х. Стандартизация, перев. с немецкого, М., Стандартгиз, 1966, стр. 107.
4. ГОСТ 9664—61. Сопротивления электрические. Допускаемые отклонения от номинальной величины сопротивления, п. 2.
5. ГОСТ 2771—57. Проволока круглая холоднотянутая. Сортамент, табл. 1.
6. Бронштейн И. Н. и Семендяев К. А. Справочник по математике, М., Физматгиз, 1962, стр. 160.
7. ГОСТ 8032—56. Предпочтительные числа и ряды предпочтительных чисел, п. 2.
8. MNOSZ 12369—53. Krom—aluminium—vas ötvözesű körszelvényű ellenalashuzal  $\rho$ —1,35.

УДК 537.311

М. П. ЛОПАТИН, А. А. КУР...  
И. Б. КЛЮЕВ.

### НЕКОТОРЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ СПЛАВОВ С НИЗКИМИ ТЕМПЕРАТУРНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Для прецизионных потенциометров в измерительной технике необходимы сплавы с различными сопротивлениями (от 0,02 до 2 ом·мм<sup>2</sup>/м), которые должны обладать низкими ТКЭС. Зависимость сопротивления от температуры должна быть линейной в области эксплуатационных температур. Сопротивление не должно меняться со временем.

Широко применяемые в технике резистивные сплавы на основе Ni не являются достаточно коррозионностойкими. Поэтому встает задача создания сплавов с низкими ТКЭС на основе благородных металлов. В качестве основного элемента в них служит Pd, так как он по своим свойствам и электронной структуре очень близок к Ni, причем это сходство даже ближе, чем можно судить по положению данных металлов в периодической системе. С точки зрения электронной структуры, Pd является самым интересным из благородных металлов, так как его уровень Ферми находится вблизи максимума кривой плотности состояний, а в  $d$ -зоне имеются незанятые, дырочные состояния [1].

Изменение свойств Pd при легировании его различными элементами определяется перестройкой электронных оболочек основного и легирующего элементов. При добавлении к нему Au, Ag, V, Mo и т. д. легирующие элементы передают свои валентные электроны в  $d$ -зону Pd, заполняют ее и уменьшают тем самым плотность состояний. Другие элементы, такие, как Rh, которые имеют энергию  $d$ -зоны, меньшую, чем у Pd, отнимают электроны из  $d$ -зоны Pd, увеличивая плотность состояний [2]. После полного заполнения дырок  $d$ -зоны Pd электроны легирующего элемента начинают заполнять зону проводимости, то есть при легировании зона проводимости должна изменяться, чтобы приспособить избыточные для  $d$ -зоны электроны. Необходимо рассматривать изменение в зонной структуре металла, вызванное легированием, так как  $d$ -зона менее чувствительна, чем зона проводимости, к малым изменениям в потенциале; она почти не



изменяется по ширине, и вершина ее остается практически постоянной по энергиям в энергетической шкале. Зона проводимости расширяется и смещается относительно  $d$ -зоны таким образом, чтобы приспособить валентные электроны легирующего элемента [3]. При сплавлении число состояний вблизи поверхности Ферми будет меняться.

При расчете электрических свойств сплавов можно использовать модель жесткой зоны, если учесть, что при легировании взаимодействия между  $d$ -зоной и зоной проводимости изменяет энергетическую щель между зонами и не меняет ширину их. Это возможно при малых концентрациях примеси; так как при больших происходит сдвиг поверхности Ферми и плотность состояния резко меняется. Влияние легирования сводится к определению изменения в плотности состояния сплава, для чего необходимо знать плотность состояний чистого растворителя и смещение уровней, вызванное легированием. Численные методы определения плотности состояний являются очень сложными, поэтому используют кривую зависимости удельной электронной теплоемкости сплавов от концентрации, так как она прямо пропорциональна плотности состояний вблизи поверхности Ферми.

Температурную зависимость сопротивления можно также представить через изменение плотности состояний вблизи поверхности Ферми в зависимости от концентрации легирующего элемента и от температуры. Изменение сопротивления с температурой характеризуется абсолютным и относительным температурными коэффициентами электросопротивления. Предполагая линейную зависимость сопротивления от температуры

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)],$$

получаем связь относительного и абсолютного коэффициентов [4]

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{\rho} \beta.$$

Это выражение приближенно выполняется в узком интервале температур (например, вблизи комнатных).

Абсолютный ТКЭС  $\beta$  характеризует наклон кривой сопротивления — температура при любых значениях последней, а относительный  $\alpha$  — величину сопротивления при данной температуре относительно сопротивления при  $0^\circ \text{C}$ . Оба эти изображения температурной зависимости электросопротивления сплавов физически равноценны, но для понятия природы изменения сопротивления необходимо рассматривать  $\beta$ .

При небольших добавках легирующего элемента, когда выполняется правило Маттиссена

$$\rho = \rho(T) + \rho(x).$$

наблюдается линейная зависимость сопротивления от температурных коэффициентов. При дальнейшем легировании может быть различный ход зависимости  $\rho$  от  $\alpha$  и  $\beta$ , так как они становятся функциями от температуры и концентрации легирующего элемента.

Рассмотрим механизмы влияния легирующих элементов на  $\beta$ . Если электроны легирующего элемента заполняют  $d$ -зону, то плотность состояний в ней уменьшается, а следовательно, уменьшается вероятность термического рассеяния  $s$ -электронов в  $d$ -зоне на член  $\Delta\rho_{sd}$ . Выражение для электросопротивления сплава можно представить в виде [5]

$$\rho = \rho_0 - \Delta\rho_{sd} + \Delta\rho,$$

где  $\Delta\rho$  включает увеличение сопротивления в зависимости от концентрации легирующего элемента (остаточное сопротивление);  $\rho_0 - \Delta\rho_{sd}$  — часть термического рассеяния. Для  $\beta$  получаем выражение

$$\beta = \left( \frac{d\rho_0}{dT} - B\Delta\rho_{sd} \right) + A\Delta\rho,$$

где

$$B = \frac{1}{\Delta\rho_{sd}} \frac{d(\Delta\rho_{sd})}{dT}; \quad A = \frac{1}{\rho} \frac{d(\Delta\rho)}{dT}.$$

Член  $(-B\Delta\rho_{sd})$  включает влияние уменьшения термического рассеяния электронов в  $d$ -зоне.

Температурная зависимость члена  $A\Delta\rho$  дает положительный вклад в  $\beta$  и играет важную роль при малых концентрациях добавки. При этом энергия Ферми основного металла почти не изменяется, плотность состояния в  $d$ -зоне и член  $\Delta\rho_{sd}$ , которые зависят от нее, остаются почти постоянными, поэтому начальный ход зависимости  $\beta$  от концентрации определяется вкладом члена  $A\Delta\rho$ . При концентрациях, когда металлы легирующей добавки перестают отдавать электроны в  $d$ -зону палладия, наблюдается резкое падение  $\beta$ . При больших концентрациях энергия Ферми сдвигается вверх по энергетической шкале, что приводит к уменьшению плотности состояний в  $d$ -зоне палладия и падению  $\beta$  благодаря члену  $(-B\Delta\rho_{sd})$ . Такой эффект особенно заметен при легировании элементами с большим числом валентных электронов, такими, как  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ . Уменьшение  $\beta$  происходит до тех пор, пока идет заполнение  $d$ -зоны. При концентрациях, когда  $d$ -зона основного металла заполнена, начинается заполнение зоны проводимости. При этом в сплаве увеличивается число свободных электронов. Сопротивление сплава постепенно уменьшается с концентрацией добавки, а ТКЭС начинает расти, так как увеличивается вероятность теплового рассеяния электронов проводимости. В этом случае в ТКЭС основную роль



играет член  $d\rho_0/dT$ , который компенсирует вклады остальных членов.

В некоторых сплавах при упорядочении наблюдается уменьшение и даже появление отрицательных ТКЭС. Для объяснения этого эффекта можно предложить следующую картину изменения электронного спектра сплава. При упорядочении в сплаве возникают дополнительные зоны Бриллюэна, ограничивающие плоскости которых проходят вблизи поверхности Ферми неупорядоченного состояния. При этом на поверхности Ферми появляются дырочные области. Электроны, находящиеся вблизи поверхности Ферми, поведением которых определяются электрические свойства, могут попасть в такую часть энергетического спектра, где эффективная масса аномальна и даже меняет знак. В сплаве вблизи поверхности Ферми возникают электронные дырки, которые имеют достаточно высокую эффективную массу и могут переносить значительный ток. Дырки принимают участие в электропроводности, и в сплаве возникает механизм электропроводности, похожий на механизм проводимости в полупроводниках, то есть электрон-дырочная проводимость. В таких случаях электросопротивление падает с повышением температуры, так как при этом вероятность для электрона попасть в дырочную область возрастает и эффективное число носителей увеличивается. Относительный коэффициент уменьшается и даже становится отрицательным, когда концентрация дырок достигает определенной величины.

Уменьшение ТКЭС иногда наблюдается при легировании двойного сплава третьим элементом. Сплавы палладия, у которых  $d$ -зона полностью заполнена валентными электронами легирующего элемента, имеет довольно низкий относительный ТКЭС, но не всегда удовлетворяющий условиям работы (например, сплав Pd—40% Ag). Для дальнейшего понижения величины ТКЭС можно использовать механизм изменения электронной структуры, аналогичный предложенному выше, то есть искусственное создание электронных дырок. Если легировать двойной сплав Pd с заполненной  $d$ -зоной элементом, у которого энергия  $d$ -зоны меньше, чем  $d$ -зоны у Pd (например, родий), то атомы легирующего элемента будут отнимать электроны из  $d$ -зоны сплава. В последней возникнут электронные дырки и появится эффект, аналогичный эффекту, возникающему при упорядочении.

Для подтверждения механизма появления низкого и отрицательного ТКЭС при упорядочении и при легировании необходимы данные по изменению постоянной Холла, полученные при тех же условиях, при которых измеряется электросопротивление. Эти данные могли бы сказать о характере проводимости в сплаве и о характере носителей тока. При упорядочении постоянная Холла уменьшается и в некоторых случаях даже становится от-

рицательной. На ее величину оказывают влияние возникающие электронные дырки. К сожалению, нет данных по влиянию легирования двойного сплава третьим элементом на величину его постоянной Холла для сплавов, у которых появляются отрицательные ТКЭС.

Для получения сплавов с низкими и отрицательными ТКЭС можно использовать следующие факторы: подбирать такие легирующие элементы, которые бы резко сдвигали уровень Ферми основного металла с повышением концентрации добавки и уменьшали плотность состояния вблизи поверхности Ферми (например, для Pd такими элементами являются Cr, Mo, W). В сплавах, у которых  $d$ -зона полностью заполнена валентными электронами легирующего элемента, для понижения их ТКЭС возможно легирование двойного сплава элементами, которые будут создавать в нем дырочную проводимость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N. F. Proc. Roy. Soc., 1936, A153, 699; 1936, A156, 368.
2. Köster W., Hagmann D. Zs. Metallkunde, 1961, 52, № 11, 721.
3. Friedel J. Advance Phys., 1954, 3, 461.
4. Hansen M., Jonson W. Trans. AIME, 1951, 191, 1184.
5. Köster W., Gmöling W., Hagmann D. Zs. Metallkunde, 1963, 56, № 6, 325.



В. Г. КУРАНОВ, В. В. СМОЛИН

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ БЛАГОРОДНЫХ СПЛАВОВ ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ

Замечательные свойства благородных сплавов до последнего времени служили гарантией надежности слаботочных скользящих контактов, условия работы которых отличаются от статических.

В зарубежных работах отказы платиновых контактов объяснялись каталитической полимеризацией органических паров, отмечалась безуспешность попыток ее устранения [1, 2]. Аналогичные описания причин отказов контактов из благородных металлов появились и в отечественной литературе [3]. Проводятся мероприятия по устранению полимеризации. Известные описания каталитической полимеризации противоречивы. Отмечается наличие полимеризации в сплавах, не являющихся сильными катализаторами, подчеркивается неэффективность введения отравителей каталитических свойств и заполнения пространства инертными газами. Отказы платиновых контактов имеют место не на всех контактных элементах, работающих в одинаковых условиях. Полировка контактов усиливает образование изолирующих частиц, которые обнаруживались в потенциометрах, намотанных «голым» проводом [4].

Предположение о возможности фрикционного окисления благородных сплавов было проверено на контактной паре  $Pt + 10Ir - Pd + 18Ir$ . В условиях трения на контактной поверхности образуются коричневые частицы и пленки, вызывающие нарушения контактирования (рис. 1). Анализ изолирующих продуктов был сделан кафедрой аналитической химии Саратовского государственного университета и подтвердил предположение, что изолирующие коричневые продукты являются оксидами платины типа  $R_2O_3 \times xH_2O$ , которые обильно выпадали по краям контактной дорожки. Интенсивность фрикционного окисления платиновых и других контактов исследовалась косвенным путем. Для этого использовалась специальная методика и установка, непрерывно регистрирующая число и длительность отказов за все время испытаний [5].

Первоначальные исследования проводились на паре  $Pt + 10Ir - Pd + 18Ir$ , в которой эффект фрикционного окисления

проявлялся наилучшим образом. Удаление полированного слоя, ускоряющего окисление, давало лишь временное улучшение контактирования, ибо сохранялись другие виды пластического де-

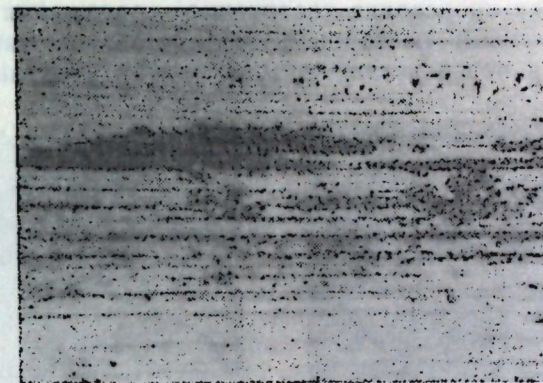


Рис. 1.

формирования, при которых насыщались кислородом более глубокие слои. Было замечено, что при полировке частицы окислов выпадают локально из белого слоя, при нагартовке сначала об-

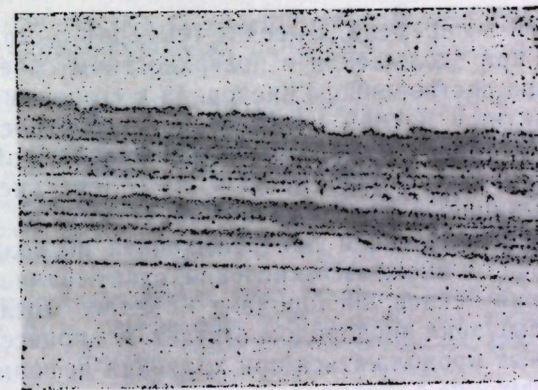


Рис. 2.

разуется сплошная окисная пленка, которая затем разрушается на отдельные частицы. Созревание пленки сопровождается ухудшением контактирования, а после ее разрушения контактирование восстанавливается (рис. 2—4). Удаление из сплава кислорода вакуумным отжигом или закалкой снижает интенсивность окисления; при этом образуются бледные пленки, не ухудшающие контактирования (см. рис. 2, [6]).



Известно, что платиновые сплавы являются переносчиками кислорода и поглощают его в больших количествах, особенно в мелкораздробленном состоянии, при котором возрастает поглощающая поверхность [7]. При трении и пластическом деформировании также происходит увеличение поглощения кислорода, ибо многократными повторными воздействиями увеличивается поглощающая поверхность, которая при этом оказывается как

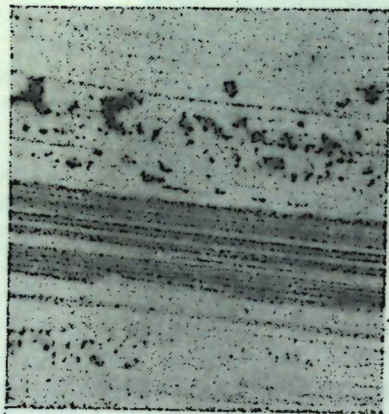


Рис. 3.

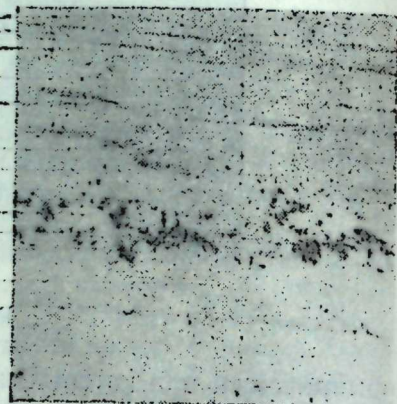


Рис. 4

бы развернутой по времени. Высокие температурные градиенты, возникающие при скольжении в поверхностном слое, вызывают термодиффузию растворенного кислорода к «горячим» и возбужденным контактным пятнам и окисление поверхностного слоя. Окисление кислородом металла подтверждено испытаниями в нейтральной атмосфере, где удаление из сплава кислорода вызывало схватывание, а при наличии его возникало окисление. Окисление было замечено и при испытаниях на воздухе, когда при недостаточном внешнем окислении схватывание наступало после истощения запаса кислорода в металле. Было замечено также, что насыщение кислородом отстает от процесса деформирования и может продолжаться при хранении деформированных образцов. Ухудшение контактирования наблюдается и после перерывов в работе (отдыха) при длительных испытаниях.

Окисление кислородом металла можно назвать каталитическим окислением, или самоокислением; при котором сплав, содержащий кислород, становится катализатором при окислении собственного поверхностного слоя.

Были изучены и другие контактные сплавы на основе Au, Pt, Pd, Ag. В результате было установлено, что все известные нам контактные пары при непрерывной регистрации контактирования имеют отказы, вызванные каталитическим окислением.

Сплавы, склонные к насыщению кислородом (на основе Ag), окисляются внешним и внутренним кислородом, участие которого в этом процессе зависит от степени пластического деформирования при скольжении и концентрации кислорода в сплаве. Сплавы, не склонные к насыщению кислородом (на основе Pd и Au), окисляются главным образом кислородом среды при превышении пластического деформирования над разрушением, например при скольжении мягкого контакта по твердой и гладкой поверхности, не являющейся источником окисления. Лучшими контактными свойствами обладают Au и Ag, окислы которых весьма не устойчивы, что облегчает получение неполного окисления, при котором обеспечивается хорошая смазка, устраняющая схватывание, но не образуется окисная пленка, способная препятствовать прохождению тока.

Итак, механизм каталитического окисления является периодическим и включает три стадии в каждом периоде. Для создания надежных контактных пар необходимо равенство процессов разрушения и окисления. Обеспечение условия надежности может быть получено образованием между контактными поверхностями третьего рабочего тела, обладающего антифрикционными и контактными свойствами, и приближением, таким образом, процесса скольжения к качению. Третьим рабочим телом может быть газ, жидкость, твердое тело или их комбинации. Такую же роль играют окисная пленка, твердая смазка и диффундирующая из сплава мягкая составляющая, обладающая неустойчивыми или токопроводящими окислами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хольм Р. Электрические контакты, М., ИИЛ, 1961.
2. Мерл В. Электрический контакт, М., Госэнергониздат, 1962.
3. Электрические контакты. Труды 3-го Всесоюзного совещания, М., изд. «Энергия», 1964.
4. Кислицын Е. А. Труды МАТИ, вып. 52, М., Оборонгиз, 1961.
5. Куранов В. Г., Смолин В. В., Протасов Б. В. Доклад на 5-м Всесоюзном совещании по электрическим контактам, 1969.
6. Куранов В. Г. Электрические контакты, М., изд. «Энергия», 1967.
7. Некрасов А. В. Курс общей химии, М., Госхимиздат, 1952.



А. А. КУРАНОВ, И. Б. КЛЮЕВА

# **НОВЫЕ СПЛАВЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Для увеличения надежности и разрешающей способности измерительных постоянных и переменных резисторов необходима коррозионностойкая проволока, имеющая удельное электросопротивление в пределах от 2 до 200 мком·см, низкий температурный коэффициент сопротивления (порядка не выше  $2 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ ) и низкую ТЭДС в паре с медью.

Известно множество сплавов благородных металлов с различным значением удельного электросопротивления. Например, все двойные сплавы палладия запатентованы фирмой Гереус [1] как сплавы сопротивления. В отечественном приборостроении широко применяются потенциметрические сплавы ЗлХ-0,5; ЗлХ-2,8; ПЛМ-8,5; ПЛИ-10; ПдСр-40; ПдСрМ-36-4 и др. Однако резистивные сплавы, помимо определенных значений электрических параметров, должны быть стабильными во времени, износостойкими и технологичными. Они, как правило, работают в паре с токоъемником. Проблема получения надежных резистивных материалов вырастает в проблему получения критерия надежности контактной пары. Пока это решается эмпирически [2]. Необходимо найти сплавы, имеющие требуемые электрические характеристики, не упуская из поля зрения стабильность, износостойкость, технологичность. Но пригодность сплавов как резистивных материалов можно пока установить после испытания в приборах.

В таблице представлены марки сплавов, разработанные нами в последние годы. В основном это сплавы на основе палладия, менее дорогого и дефицитного аналога платины. Некоторые из них уже испытаны и получили удовлетворительную оценку. Например, сплавы ПдВИд-78 и ПдВИд-86 не только не уступают по износостойкости сплаву ПдВ-20, но и превосходят его (в паре с токоъемником из сплава платина — никель при нагрузке 30—40 Г). Сплав ЗлПдВн-7,5 с удельным электросопротивлением порядка 150 мком·см является коррозионностойким резистивным материалом. Сплав ПлПдСр-50 с удельным электросопротивлением как у константана можно рекомендовать для

Новые резистивные сплавы и их свойства

| Сплав                | $\rho$ , мком·см |        | $\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup> |        | $\delta$ , % | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-5}/1$ | ТЭДС, мВ/мм |
|----------------------|------------------|--------|---------------------------------|--------|--------------|----------------------------------|-------------|
|                      | Деформ.          | Отожж. | Деформ.                         | Отожж. |              |                                  |             |
| ЗлПдТ-1 . . . . .    | 88               | 200    | 125                             | 88     | 11           | -2,8                             | 11,8        |
| ЗлПдВн-2 . . . . .   | 76               | 173    | 105                             | 59     | 23           | 1,9                              | 5,2         |
| ЗлПдВн-5 . . . . .   | 126              | 146    | 112                             | 74     | 24           | 45,6                             | 0,9         |
| ЗлПдВн-7,5 . . . . . | 139              | 152    | 125                             | 84     | 20           | 12,0                             | 0,4         |
| ПдВТ-1 . . . . .     | 100              | 115    | 172                             | 100    | 26           | 6,2                              | 3,0         |
| ПдВТ-2 . . . . .     | 109              | 122    | 188                             | 109    | 23           | 6,5                              | 1,9         |
| ПдВВн-2 . . . . .    | 107              | 122    | 175                             | 99     | 24           | 7,3                              | 0,9         |
| ПдВИд-78 . . . . .   | 94               | 110    | 159                             | 99     | 23           | 5,8                              | 3,5         |
| ПдСрБ-0,08 . . . . . | 43               | 43     | 81                              | 38     | 24           | 4,1                              | 39,9        |
| ПдВИд-86 . . . . .   | 47               | 48     | 122                             | 73     | 28           | 56,9                             | 1,2         |
| ПдВИд-88 . . . . .   | 46               | 42     | 110                             | 66     | 30           | 70,0                             | 4,8         |
| ПлПдСр-40 . . . . .  | 53               | 53     | 112                             | 85     | 12           | 35,2                             | 13,4        |
| ПлПдСр-30 . . . . .  | 50               | 48     | 96                              | 78     | 20           | 39,9                             | 11,7        |
| ПлПдСр-50 . . . . .  | 51               | 50     | 124                             | 77     | 14           | 34,7                             | —           |
| ЗлМГ-800 . . . . .   | 20               | 20     | 115                             | 55     | 23           | 40,6                             | 1,7         |
| ЗлМИд-4 . . . . .    | 19               | 18     | 97                              | 48     | 21           | 52,3                             | 1,6         |
| СрМИд-5 . . . . .    | 9                | 8      | 77                              | 35     | 35           | 94,1                             | 1,4         |
| СрМГ-2 . . . . .     | 8                | 6      | 65                              | 35     | 21           | 120,0                            | 1,9         |
| СрМБ-0,2 . . . . .   | 3                | 2      | 63                              | 33     | 24           | 34,0                             | 0,6         |

потенциметров, работающих в условиях повышенной влажности.

Все сплавы можно условно разделить по величине удельного электросопротивления на три большие группы: низкоомные (2—20 мком·см), среднеомные (40—50 мком·см), высокоомные (выше 100 мком·см). Получение резистивных материалов из благородных металлов для каждой группы сопротивлений имеет свои особенности и трудности. Так, например, создание низкоомных материалов на основе благородных металлов ограничивается их электросопротивлением: чистое серебро имеет удельное электросопротивление 1 мком·см, золото — 2 мком·см, а платиновые металлы — порядка 10 мком·см. Для достижения низкого сопротивления нужно слабо легировать эти металлы, но тогда они будут иметь высокий температурный коэффициент электросопротивления, а также, вероятно, низкую износостойкость. Получение сплавов со средним значением удельного электросопротивления в сочетании с малым ТКЭС и ТЭДС относительно просто. Но здесь неумолимо встает проблема выбора контактной пары и надежности, чтобы из множества существующих сплавов выбрать наилучший. При изыскании сплавов с высоким сопротивлением (порядка 200 мком·см) возникают следующие трудности. Для резисторов нужны однородные пластинчатые сплавы, чтобы из них изготавливать микронную проволоку и ленту. Это



должны быть в основном твердые растворы, так как химические соединения, хотя и обладают высоким электросопротивлением, хрупки и с трудом поддаются пластической деформации. Следовательно, нужны компромиссные решения.

Теории построения сплавов с заданными свойствами нет. Наибольший интерес среди исследований, посвященных электрическим свойствам сплавов, представляют работы Кестера [3, 4], Фриделя [5] и др.

Нами совместно с лабораторией низких температур Института физики металлов АН СССР было изучено влияние легиро-

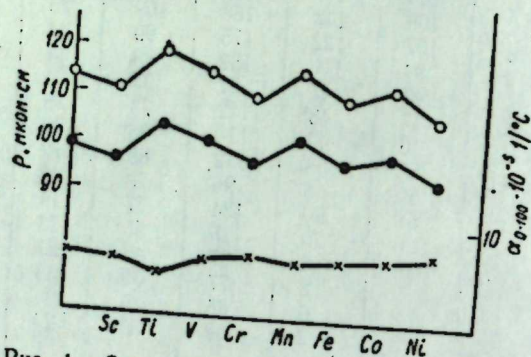


Рис. 1. Зависимость электрических свойств палладийвольфрамового сплава от валентности 3d-элемента:  
○ —  $\rho$  отожж.; ● —  $\rho$  деф.; × — ТКЭС.

вания 1 ат. % 3d-элемента на электрические свойства палладийвольфрамового сплава (палладий + 11,2 ат. % вольфрама). Все 3d-элементы, введенные в таких количествах, можно считать находящимися в растворе в матрице из палладийвольфрамового сплава. Оказалось, что 3d-элементы в количестве 1 ат. % немонотонно изменяют электросопротивление сплава палладия с вольфрамом. На ломаной кривой, изображающей зависимость  $\rho$  палладийвольфрамового сплава от валентности легирующего элемента (рис. 1), пики получились для титана и марганца. Кривая температурного коэффициента  $\rho$  тоже немонотонна: максимуму на кривой  $\rho$  соответствует минимум на кривой ТКЭС. Пилообразная кривая получается как для отожженных, так и для деформированных сплавов. Внешне она напоминает кривую изменения  $\rho$  меди при легировании ее переходными металлами [6, 7], появление пиков на которой объясняется с помощью модели локализованных состояний Фриделя [5] и возникновением резонансного взаимодействия. Если предположить, что вольфрам отдает все 6 валентных электронов в d-полосу палладия, то сплав палладия с 11 ат. % вольфрама можно грубо оценить как «без-

дефектный» палладий и рассматривать его как матрицу, в которой растворяется 1 ат. % 3d-элемента, то есть представить тройной сплав как квазибинарный разбавленный твердый раствор. Эти результаты позволили предложить способ легирования для получения многокомпонентных сплавов — твердых растворов с высоким  $\rho$ , а также использовать титан как легирующий элемент для увеличения  $\rho$  палладийвольфрамового сплава.

На рис. 2 показана зависимость  $\rho$  сплава, легированного титаном, от содержания последнего. При легировании палладийвольфрамового сплава титаном до 4 ат. % электросопротивление увеличивается в деформированном (разупорядоченном) состоянии на 12%. Известно, что в сплаве палладия с вольфрамом образуется ближний порядок, приводящий к росту  $\rho$  на 13% [7], то есть легирование 4 ат. % титана увеличивает  $\rho$  сплава так же, как и ближний порядок, приводящий к росту титана действует слабее, чем ближний порядок: величина удельного электросопротивления палладийвольфрамового сплава из-за 1 ат. % титана возрастает на 3—4%, а из-за реализации ближнего порядка — на 13%.

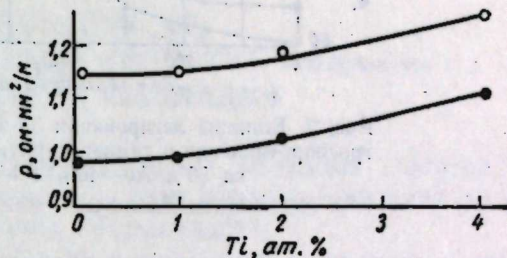


Рис. 2. Влияние содержания титана на электросопротивление палладийвольфрамового сплава:  
○ — медленно охлажденного от 900°; ● — деформированного.

Используя оба влияния — легирование и упорядочение — можно увеличить  $\rho$  палладийвольфрамового сплава на 20% (с 97 до 122 мкОм·см). В смысле сочетания влияния легирования и структурного превращения на увеличение  $\rho$  интересен сплав золота—палладия—железа, имеющий после термообработки уникально высокое для твердых растворов сопротивление — (190 мкОм·см), ТКЭС =  $2-7,5 \cdot 10^{-5}$  1/°C при хорошей пластичности (порядка 23%) [8].

На рис. 3 кривая 1 представляет собой температурную зависимость  $\rho$  сплава золото—палладий—железо. Электросопротивление после отжига при 500° становится в 2,6 раза выше, чем в деформированном или закаленном от высоких температур состоянии, но с повышением температуры резко падает. Было изучено влияние легирования 17 переходными металлами на его электрические свойства. Путем легирования 3d-элементами, во-первых, удалось увеличить зону существования порядка, вызывающего рост  $\rho$  (кривая 2), во-вторых, сделать  $\rho$  мало зависящим от температуры отпуска или отжига (кривые 3 и 4), но достаточно высоким.



Таким образом, для получения сплавов с особыми электрическими свойствами следует использовать и легирование метал-

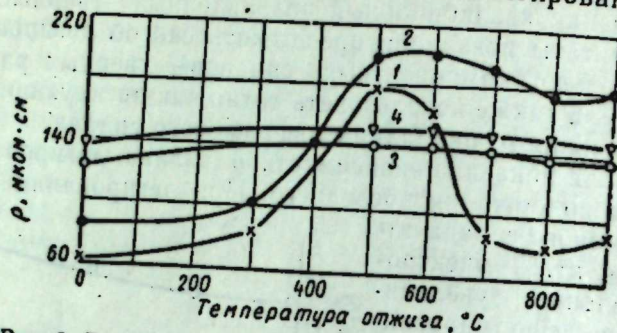


Рис. 3. Влияние легирования 3d-элементами на электросопротивление и температурную зависимость сплава 50% Au-40% Pd-10% Fe: 1—до легирования; 2-4—после легирования 3d-элементами.

лов и сплавов, и структурные превращения в них, особенно изменения тонкой структуры твердых растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Walter Paul. Патент ФРГ, кл. 40 в 5/00 (C22C), № 1092212 от 23/I. 1964.
2. Darling A. S. Platin. Met. Rev., 1968, 12, № 4, 122.
3. Сб. Тонкая структура и свойства твердых растворов, перев. с немецкого, под ред. Я. П. Селицкого, М., изд. «Металлургия», 1968.
4. Köster W., Heusler J. Metall, 1968, 22, № 1, 1.
5. Friedel J. Suppl. Nuovo Cimento, 1958, 7, 10, 287.
6. Linde J. Phys. Suppl., 1958, 24, 109.
7. Алимов Ш. А. и Кацнельсон А. А. ФММ, 1966, 22, 468.
8. Schneider J. и др. Патент США, № 2780543 от 5/II. 1957.

УДК 537.311

Н. В. ВОЛКЕНШТЕ

### ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ЖЕЛЕЗА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Известно, что для неферромагнитных металлов электросопротивление можно представить в виде суммы нескольких механизмов рассеяния электронов проводимости

$$R = R_0 + R_{\text{эфф}}(T) + R_{\text{э.э.}}(T) + R_{\text{магн}}(T),$$

где  $R_0$  — рассеяние электронов проводимости на «статических» дефектах (примесь, дислокации и т. п.);  $R_{\text{эфф}}(T)$  — рассеяние электронов проводимости на тепловых колебаниях решетки;  $R_{\text{э.э.}}(T)$  — электрон-электронное рассеяние;  $R_{\text{магн}}(T)$  — рассеяние электронов проводимости на магнитных моментах атомов примеси. Практически электрон-электронное рассеяние и рассеяние электронов проводимости на магнитных моментах примеси имеют значение при температурах, ниже комнатных.

Таким образом, для температур, выше комнатных, сопротивление определяется рассеянием на дефектах и тепловых колебаниях решетки  $R = R_0 + R_{\text{эфф}}(T)$ , а температурный коэффициент  $\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{\partial R_0}{\partial T} + \frac{\partial R_{\text{эфф}}}{\partial T}$ . Изменение с температурой рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки — всегда величина положительная, то есть  $\frac{\partial R}{\partial T} > 0$ , и заметно меняется только при переходе от простого металла к переходному.

Основные резервы для вариации удельного сопротивления сплавов и температурного коэффициента заложены в  $R_0$ , то есть связаны с рассеянием электронов проводимости на примесях, дислокациях и т. д. Теоретические работы последнего десятилетия показали, что  $R_0$  является температурнозависимой величиной [1, 2]. При добавлении некоторых примесей наблюдается резонансный рост величины сопротивления и резкое падение температурной зависимости. В данном случае  $\frac{\partial R_0}{\partial T} < 0$ , причем эта зависимость с отрицательным коэффициентом может ока-

заться настоль-  
температуры  
ленная рас-  
тогда до  
эфф. О со-  
такой



заться настолько сильной, что возможна полная компенсация температурной зависимости с положительным знаком, обусловленная рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки, тогда для сплава может быть почти нулевой температурный коэффициент.

Основными параметрами, характеризующими примесь в металле, являются разность масс атомов примеси и матрицы  $\Delta m$ , разность чисел валентных электронов атомов примеси и матрицы  $\Delta z$ , магнитный момент примеси  $S$ . Наиболее сильным параметром, действующим на удельное сопротивление и температурный коэффициент, является  $\Delta z$ . Именно этот фактор может приводить к резонансному увеличению рассеяния электронов на примеси, при этом температурный коэффициент сплава может даже менять знак. Параметры  $\Delta m$  и  $S$  гораздо в меньшей степени влияют на величину электросопротивления и его температурный коэффициент при комнатной температуре, но вносят очень сильные искажения в температурную зависимость сопротивления при низких температурах [3, 4].

В связи с тем, что сопротивления из сплавов, содержащих Pd, работают в широком интервале температур, в том числе и при низких, необходимо знать искажения, которые вносят в температурную зависимость добавки, имеющие магнитный момент. Для этого в немагнитные сплавы, содержащие Pd, вводились атомы, имеющие магнитный момент. Исследование температурной зависимости парамагнитной восприимчивости показало, что выбранные нами сплавы в изученном интервале температур — парамагнетики, и на атомах Co и Fe локализуется магнитный момент.

Было исследовано электросопротивление в интервале температур 20—273°K сплавов системы Pd—Mo, содержащих 5; 10; 20; 80; 90 и 95 ат. % Pd, и этих сплавов с малыми добавками Co. Кроме того, изучались электрические свойства сплавов системы Cu—Pd, содержащих 5; 10; 20; 30; 60 и 80 ат. % Pd и этих же сплавов с добавкой 1 ат. % Fe. Сплавы системы Pd—Mo были выплавлены в дуговой печи в атмосфере чистого гелия. Чистота исходных компонентов составляла: Pd—99,98; Mo—99,99; Co—99,99. Сплавы гомогенизировались при 1000°С в течение 100 ч. в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст., после чего закачивались в воду. Состав полученных сплавов контролировался по химическому анализу, однородность распределения Mo и Co проверялась на микроанализаторе. Из полученных слитков вырезались образцы для измерения восприимчивости и электросопротивления. Сплавы системы Pd—Mo выплавливались в индукционной печи в атмосфере чистого аргона и гомогенизировались в течение 30 ч при 800°С. После гомогенизации слитки протягивались в прутки диаметром 1—3 мм, затем отжигались в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. при 800°С в течение часа с последующей закалкой в воде. Чистота исходных материалов составляла: Pd—99,98; Cu—99,99; Fe—99,98. Электросопротивление измерялось обычным четырехконтактным методом.

В результате исследования температурной зависимости электросопротивления сплавов системы Pd—Mo, содержащих 5; 10 и 20 ат. % Pd и 1 ат. % Co, установлено, что при 40, 20°K на кри-

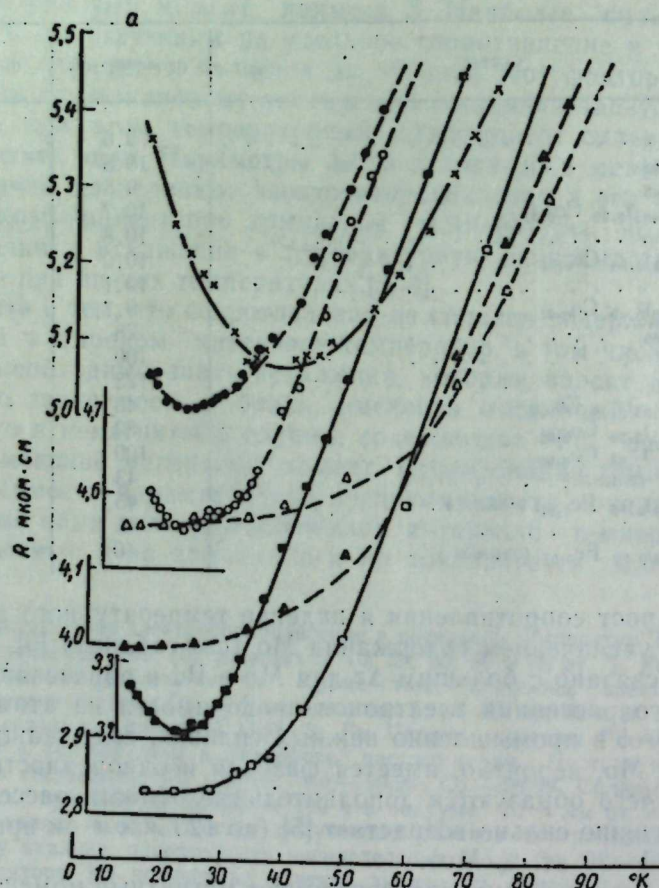
вых  $R(T)$  имеется минимум, обусловленный взаимодействием электронов проводимости с магнитными моментами атомов Co (см. рисунок). При температуре жидкого азота и выше зависимость сопротивления от температуры имеет линейный характер, причем  $\partial R/\partial T$  мало меняется при введении Co, а величина сопротивления немного возрастает (см. таблицу). В сплавах этой же системы, содержащих 80; 90 и 95 ат. % Pd, подтвержден

| Состав                                                                             | $\rho$ , мком · см | $\partial \rho / \partial t \cdot 10^3$ |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|
| Mo                                                                                 | 5,6                | 48,9                                    |
| Mo <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub>                                              | 10,8               | 31,3                                    |
| Mo <sub>0,95</sub> Pd <sub>0,05</sub>                                              | 9,8                | 30,4                                    |
| (Mo <sub>0,95</sub> Pd <sub>0,05</sub> ) <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub>        | 10,7               | 28,4                                    |
| Mo <sub>0,9</sub> Pd <sub>0,1</sub>                                                | 10,8               | 25,5                                    |
| (Mo <sub>0,9</sub> Pd <sub>0,1</sub> ) <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub>          | 10,0               | 25,3                                    |
| Mo <sub>0,8</sub> Pd <sub>0,2</sub>                                                | 10,1               | —                                       |
| (Mo <sub>0,8</sub> Pd <sub>0,2</sub> ) <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub>          | 9,7                | 24,7                                    |
| Pd <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,05</sub>                                              | 28                 | 23,2                                    |
| Pd <sub>0,9</sub> Mo <sub>0,1</sub>                                                | 100                | 20                                      |
| Pd <sub>0,8</sub> Mo <sub>0,2</sub>                                                | 123                | 10                                      |
| (Pd <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,05</sub> ) <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub>        | 43                 | 35                                      |
| (Pd <sub>0,9</sub> Mo <sub>0,1</sub> ) <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub>          | 80                 | 32                                      |
| (Pd <sub>0,8</sub> Mo <sub>0,2</sub> ) <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub>          | 100                | 15                                      |
| Pd <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,1</sub> (закал.)                                       | 43                 | 23                                      |
| (Pd <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,1</sub> ) <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> (закал.) | 45                 | 23                                      |
| Pd <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,1</sub>                                                | 45                 | 13                                      |
| (Pd <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,1</sub> ) <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> (отожж.) | 40                 | 16                                      |

сильный рост сопротивления и падение температурного коэффициента с увеличением содержания Mo (см. таблицу) [6]. Во-первых, это связано с большим  $\Delta z$  для Mo в Pd и образованием резонансного рассеяния электронов проводимости на атомах Mo. Кроме того, в промышленно важных сплавах, содержащих 10 и 20 ат. % Mo, вероятно, имеется фазовая неоднородность, в результате чего образуются дополнительные области рассеяния, и сопротивление сильно возрастает [5] (до 123 мком · см при  $t_{комн}$  в сплаве Pd—20 ат. % Mo).

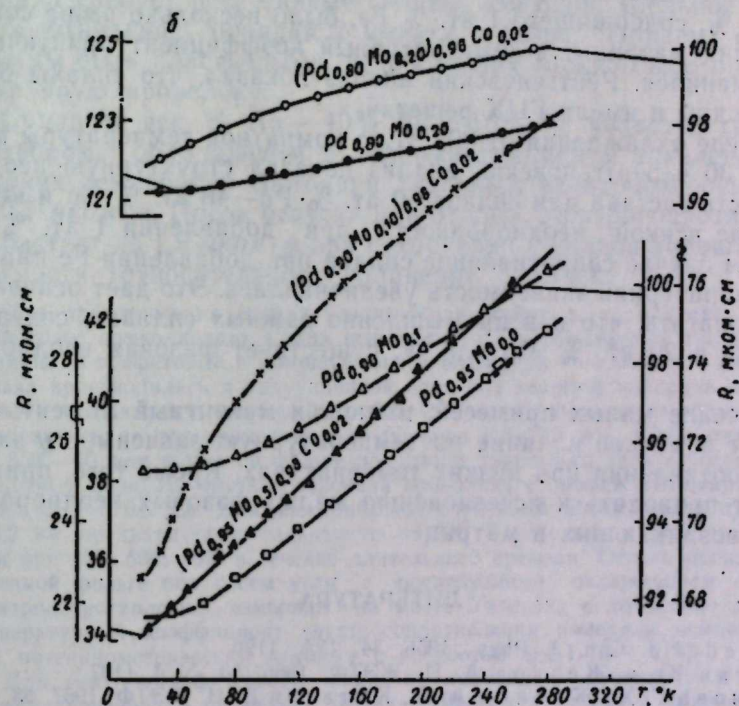
Введение Co, атомы которого имеют магнитный момент, вызывает в этих сплавах низкотемпературную аномалию, логарифмическое падение сопротивления с понижением температуры (см. рисунок, б). Таким образом, добавка атомов Co к сплавам с различным содержанием Pd приводит или к логарифмическому росту сопротивления с понижением температуры (сплава на основе Mo), или к логарифмическому падению (как в сплавах с большим содержанием Pd). Кроме того, добавка малого количества Co в сплавы, содержащие 10 и 20 ат. % Mo, вызывает сильное падение величины сопротивления и значительный рост температурной зависимости. Чтобы понять причину падения со-





Температурная зависимость электросопротивления сплавов

а: X —  $\text{Mo}_{0.22} \text{Co}_{0.01}$ ; ● —  $(\text{Mo}_{0.15} \text{Pd}_{0.2})_{0.22} \text{Co}_{0.01}$ ; ○ —  $(\text{Mo}_{0.15} \text{Pd}_{0.1})_{0.22}$   
 □ —  $\text{Mo}_{0.15} \text{Pd}_{0.05}$ ; б: ○ —  $(\text{Pd}_{0.85} \text{Mo}_{0.10})_{0.95} \text{Co}_{0.05}$ ; ● —  $\text{Pd}_{0.85}$



системы Pd—Mo и этих же сплавов с малыми добавками Co:

$\text{Co}_{0.01}$ : △ —  $\text{Mo}_{0.15} \text{Pd}_{0.1}$ ; ▲ —  $\text{Mo}_{0.15} \text{Pd}_{0.11}$ ; ■ —  $\text{Mo}_{0.15} \text{Pd}_{0.05} \text{Co}_{0.01}$   
 $\text{Mo}_{0.10}$ : + —  $(\text{Pd}_{0.20} \text{Mo}_{0.10})_{0.95} \text{Co}_{0.05}$ ; ▲ —  $(\text{Pd}_{0.15} \text{Mo}_{0.15})_{0.95} \text{Co}_{0.05}$ ; △ —  $\text{Pd}_{0.85} \text{Mo}_{0.11}$ ; □ —  $\text{Pd}_{0.85} \text{Mo}_{0.15}$



противления при добавлении Со, были исследованы магнитные и электрические свойства сплавов системы Си—Pd, имеющие, согласно существующим представлениям, непрерывный ряд твердых растворов, которые поэтому могут использоваться как модельные.

Для сплавов, закаленных от 800°С, содержащих 1 ат. % Fe, на кривых  $R=f(t)$  имелись низкотемпературные аномалии, аналогичные тем, что возникали в системе Pd—Mo при добавлении Со. При концентрациях ниже 20 ат. % Pd на кривых  $R(T)$  для сплавов, содержащих Fe, имелся минимум; в области концентраций 30—60 ат. % Pd вид аномалии менялся от минимума к логарифмическому падению.

После закалки от 800°С сопротивление сплава 60 ат. % Pd—40 ат. %, содержащего 1 ат. % Fe, было несколько выше сопротивления матрицы, а температурный коэффициент практически не изменился. Рентгеновский анализ показал, что сплавы были однородны и имели ГЦК решетку.

После охлаждения от 800°С до комнатной температуры в течение 30 ч рентгеновский анализ показал структурную неоднородность состава для сплава 60 ат. % Pd—40 ат. % Си и исчезновение всякой неоднородности при добавлении 1 ат. % Fe. В этом случае сопротивление сплава при добавлении Fe падало, а температурная зависимость увеличивалась. Это дает основание предполагать, что и в промышленно важных сплавах, содержащих 10 и 20 ат. % Мо или W, существует фазовая неоднородность.

Внесение малых примесей, имеющих магнитный момент, оказывает заметное влияние на температурную зависимость электросопротивления при низких температурах. Кроме того, примесь может приводить к исчезновению малых фазовых неоднородностей, возникающих в матрице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Friedel J. Can. J. Phys., 1956, 34, 12A, 1190.
2. Каган Ю. и Жернов А. П. ЖЭТФ, 1966, 50, № 4, 1107.
3. Панова Г. Х., Жернов А. П., Кутацев В. И. ЖЭТФ, 1967, 53, № 2, 423.
4. Kondo J. Progr. Theor. Phys., 1964, 32, № 1, 37.
5. Кацнельсон А. А. и Шевчук Л. М. ФММ, 1967, 24, 683.
6. Köster W., Gmöhling W. u. Hagmann D. Zs. Metallkunde, 1963, B54, № 6.

УДК 546.59+546.98

А. А. КУРАНОВ, И. Б. КЛЮЕВА,  
А. С. ЛАПТЕВСКИЙ, Р. А. САСИНОВА

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ ЗОЛОТО — ПАЛЛАДИЙ — ЖЕЛЕЗО

Для уменьшения габаритов и веса приборов современная техника требует резистивные сплавы, имеющие удельное электросопротивление порядка 2 мком·м и выше. Причем сплавы должны быть пластичными, чтобы из них можно было получать микронную проволоку.

Сплав 50 вес. % Au—40% Pd—10% Fe является твердым раствором, обладающим в деформированном и закаленном от высоких температур состоянии удельным электросопротивлением 0,7 мком·м. После отпуска или отжига электросопротивление возрастает до 1,9 мком·м при сохранении у сплава хорошей пластичности (относительное удлинение ~23%).

Для приготовления сплава использовали золото т. ч., палладий т. ч. и порошковое армо-железо. Сплав выплавлялся в корундовых тиглях, замурованных в графитовые с помощью окиси алюминия и мелкого магнетита. Плавка производилась в индукционной печи под защитой водорода и аргона. Расплав всасывался в кварцевые трубки Ø 7 мм с помощью вакуума. Прутки вальцевались на ручьевого стане до размера 2,3×2,3 мм, затем отжигались при 850°—60 мин в медной фольге под слоем древесного угля с последующей закалкой в воде. Из прутков волочили проволоку с промежуточными отжигами на Ø 1 и 0,5 мм. Для электрических измерений использовали проволоку Ø 0,2 мм, предварительно закаленную от 900°. Проволоку в виде бухт отпускали при 400; 500; 600° в течение длительного времени. Отпуск производился в медной фольге под слоем угля с последующим охлаждением в воде. Электросопротивление измеряли на мосте Уитстона с точностью до 0,5%. Температурный коэффициент электросопротивления измеряли компенсационным потенциометрическим методом с точностью  $\pm 0,1 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ .

Для рентгенографического анализа применяли проволоку Ø 0,8 мм. Съемку производили по методу Дебая—Шерера в камере с высокой разрешающей способностью типа РКУ-114-М, с использованием трубки с медным антикатодом. Закаленные от 900° образцы отпускались при 500° — температурно-максимального эффекта превращения — в течение различного промежутка времени. После термообработки их протравливали в царской водке. Контроль за изменением параметра осуществлялся рентгенографически с использованием камеры типа ИКРОС. Расчет производился по линии (422). Плоские образцы использовались и для измерения микротвердости.

Исследуемый сплав после кратковременного отпуска при 500° из закаленного от 900° состояния имеет электросопротивление, в два с лишним раза превышающее величину электро-



противления закаленного сплава. При этом ТКЭС становится отрицательным (рис. 1, кривые 1 и 2). Изменение свойств связывается с присутствием железа, так как в подобных сплавах с никелем и кобальтом такого явления не наблюдается [1]. Нами

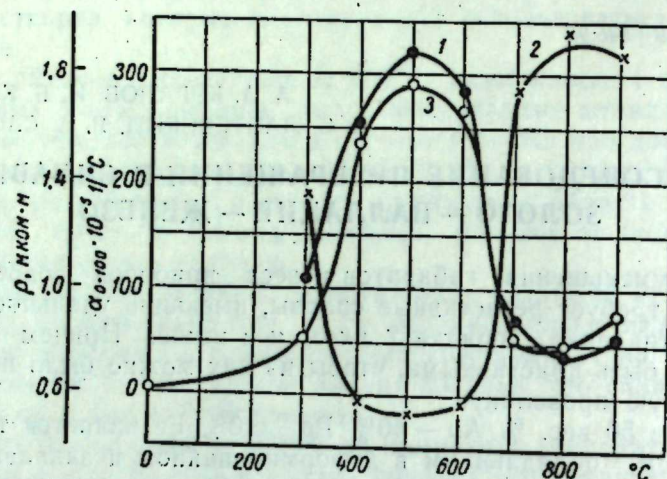


Рис. 1. Температурная зависимость электрических свойств сплава  $Au+40Pd+10Fe$ : 1 — электропроводность закаленного от  $900^{\circ}$  сплава от температуры отпуска; 2 — ТКЭС закаленного от  $900^{\circ}$  сплава от температуры отпуска; 3 — электропроводность сплава, отожженного после деформации порядка 80%.

было установлено, что высокое электросопротивление получается не только после отпуска закаленного сплава, но и после отжига при соответствующей температуре деформированного сплава (рис. 1, кривая 3).

Микроструктура закаленного от  $900^{\circ}$  сплава и затем отпущенного при  $500^{\circ}$ , когда образуется высокое электросопротивление, одинакова: выделений фаз не видно (рис. 2). Зато микротвердость и предел прочности значительно возрастают после отпуска при  $500^{\circ}$  (рис. 3). С точки зрения формальной теории, такое изменение свойств, особенно электросопротивления, можно считать происходящим из-за возникновения  $K$ -состояния [2, 3].

Для установления характера превращения, являющегося, по-видимому, причиной увеличения электросопротивления при отпуске, было проведено параллельно рентгенографическое исследование и изучено изменение электрических свойств при изотермическом отпуске. Образец, отпущенный при  $500^{\circ}$  — 30 мин из закаленного от  $900^{\circ}$  состояния, помимо линий твердого раствора давал целую серию дополнительных линий малой интенсивности. Они располагались в больших и малых углах. Дальнейшее увеличение времени отпуска не приводило к изменению количества дополнительных линий. Дополнительным линиям были

приписаны индексы, которые оказались запрещенными для ГЦК решетки: (100) и т. д. Это свидетельствует о том, что в сплаве образуется дальний порядок. Как уже отмечалось, при термообработке электросопротивление возрастает в два с лишним раза по сравнению с закаленным и деформированным состоянием. Исходя из этого можно предположить, что упорядочение и является ответственным за увеличение сопротивления при  $500^{\circ}$ .

На рентгенограммах, снятых с образцов, отпущенных при  $600^{\circ}$  — 6 мин, тоже наблюдаются сверхструктурные линии. Причем на таких рентгенограммах сразу появляются и так называемые сателлиты. На образцах, отпущенных от  $500^{\circ}$ , они получаются лишь после 16 ч отпуска. При увеличении продолжительности отпуска сателлиты становятся интенсивнее и начинают отступать от линий твердого раствора. При этом интенсивность сверхструктурных линий ослабляется.

В опытах контролировалось изменение параметра кристаллической решетки в зависимости от термообработки, что может дать ценные сведения о ходе процесса упорядочения, так как изменение периода решетки при образовании сверхструктуры должно зависеть от степени дальнего порядка. В первые 30 мин отпуска при  $500^{\circ}$  происходит резкое изменение параметра решетки, что также говорит о перестройке кристаллической решетки.

Таким образом, налицо структурное превращение, результатом которого является экстремальное изменение свойств сплава во время отпуска при  $500^{\circ}$ . И самым замечательным является рост электросопротивления и падение ТКЭС. Обычно все металлические сплавы с металлической связью и электронной проводимостью имеют положительный ТКЭС. Отрицательный ТКЭС

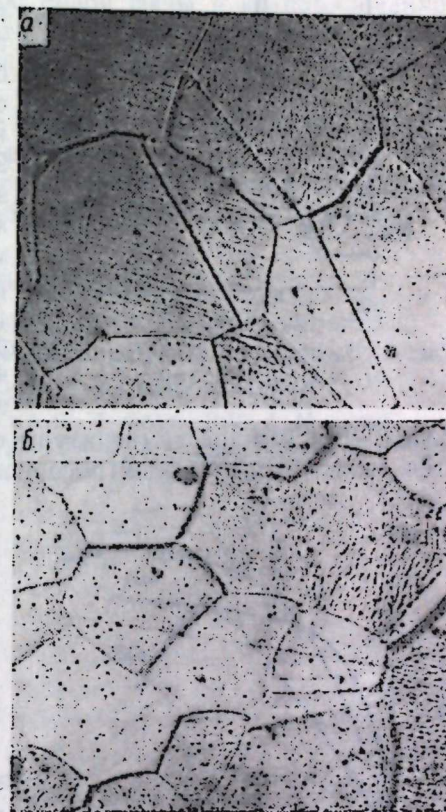


Рис. 2. Микроструктура сплава,  $\times 500$ : а — закаленного от  $900^{\circ}$ ; б — отпущенного при  $500^{\circ}$  после предварительной закалки от  $900^{\circ}$ .



характерен для полупроводников. Следовательно, можно ожидать возникновения в тройном сплаве, содержащем переходные металлы, возникновения такого энергетического спектра электронов, который мог бы изменить и характер проводимости при упорядочении [4, 5]. С другой стороны, нельзя оставить без внимания кинетику процесса. В результате изотермической выдержки закаленного от 900° сплава при 400; 500; 600° электрические свойства меняются так, что их изменения можно увязать с гетерогенным распадом твердого раствора (рис. 4 и 5). Изотермы температурного коэффициента являются зеркальным отображением изотерм электросопротив-

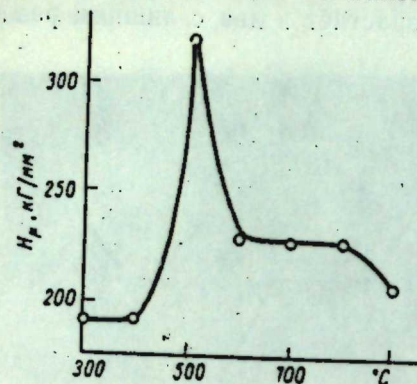


Рис. 3. Зависимость микротвердости от температуры отпуска.

ления. Для каждой температуры отпуска через 15 мин достигается свой максимум электросопротивления. Далее рост слабый,

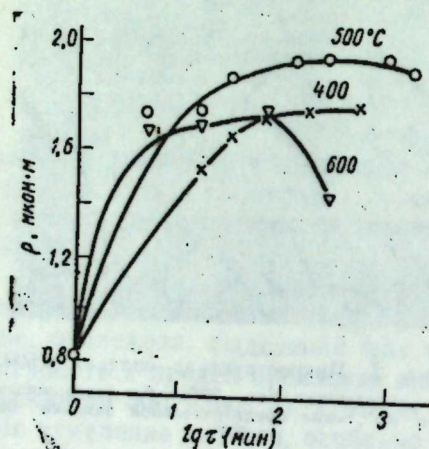


Рис. 4. Изменение электросопротивления при изотермическом отпуске закаленного от 900° сплава.

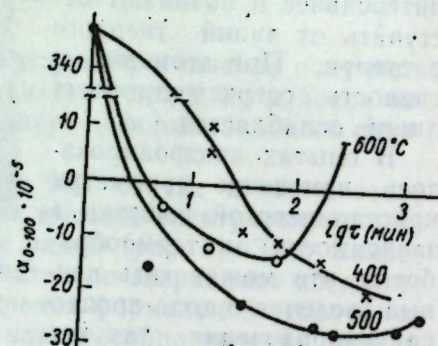


Рис. 5. Изменение ТКЭС при изотермическом отпуске закаленного сплава.

а через 16 ч выдержки при 500° электросопротивление начинает падать; в это время на рентгенограмме появляются сателлиты.

Если предположить, что упорядочение в исследуемом сплаве идет как гетерогенная реакция, то возможно существование малых упорядоченных областей в неупорядоченной матрице. Малые области (порядка нескольких десятков ангстрем) могут умень-

шить длину свободного пробега электронов и увеличить электросопротивление сплава. Образовавшиеся упорядоченные области, по-видимому, имеют для каждой температуры отпуска определенный размер и растут мало. А в этот период отпуска происходит подготовка к выделению новой фазы в неупорядоченном матричном растворе. Когда эти выделения в процессе отпуска растут, сопротивление уменьшается, сателлиты отделяются от линий основного раствора.

Итак, в сплаве  $\text{Au} + 40\text{Pd} + 10\text{Fe}$  образуется дальний порядок, который устанавливается, по-видимому, как гетерогенная реакция. Исследуемый сплав является примером сплава с понижением электропроводности при образовании дальнего порядка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Julius Schneider и др. Патент США, № 2780543 от 5/11. 1957 г.
2. Thomas H. Zs. Metallkunde, 1950, 41, 495.
3. Köster W. Metall, 1967, № 7, 14.
4. Смирнов А. А. Труды ИФМ УФАН СССР, вып. 12, 1949.
5. Кадыкова Г. Н. и Селицкий Я. П. ФММ, 1956, 3, № 3, 497.
6. Köster W., Schepner F. Сб. Тонкая структура твердых растворов, перев. с нем., М., изд. «Металлургия», 1968, стр. 30.



Р. И. МИНЦ, Д. Д. КОРОСТЕЛЕВ,  
Э. А. ПЛЕХАНОВА, Г. А. ПОЛЯКОВ,  
И. Б. КЛЮЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАДЕЖНОСТИ СКОЛЬЗЯЩИХ ТОКОПОДВОДОВ КОЛЛЕКТОРНОГО ТИПА

Сплавы на основе благородных металлов нашли широкое применение в скользящих токоподводах коллекторного типа прецизионных приборов. Анализ надежности их показал, что основной причиной отказов является рост переходного контактного сопротивления  $R_k$  до 30—50 ом с последующей полной потерей контакта.

Решение проблемы повышения надежности скользящих токоподводов связано с необходимостью исследования основных силовых воздействий и закономерностей физических явлений, протекающих в зоне контакта на поверхности взаимодействующих материалов.

При работе скользящие токоподводы находятся под воздействием нагрузок — ударных, многократно повторяющихся. В этих условиях нагружения в поверхностных слоях материалов создается неравномерное напряженное состояние, и поведение материала значительно отличается от поведения его при других видах нагружения. Обычно разрушение поверхности материалов при контактном нагружении носит избирательный характер. Это происходит в результате того, что отдельные структурные и фазовые составляющие микрообъемов имеют различные прочностные характеристики. Избирательный характер разрушения можно продемонстрировать на сплаве ПЛИ-10. На рисунке показана микроструктура поверхности в зоне трения коллекторного кольца, отработавшего 1000 ч в приборе при контактном усилии 1,5 Г, рабочем токе 0,5 а и в условиях вибрационных и ударных нагрузок. В этом сплаве происходит избирательное разрушение участков, прилегающих к границам зерен, а тело зерен деформировано и вытянуто в направлении скольжения.

С целью выбора надежной контактной пары нами были взяты сплавы ПЛИ-10, ПЛИ-25; ПдСр-40, ПдИ-18, ПдВ-20, ЗЛХ-0,5 и ЗЛМ-800, полученные обычным металлургическим путем, и сплав АПдНС-70, изготовленный методом порошковой металлургии. Было изучено поведение коллекторных колец, покрытых

электролитическим родием. Результаты исследования показали, что в условиях работы скользящего токоподвода все контактные пары из сплавов на основе платины и палладия не удовлетворяют требованиям надежного контактирования. Коллекторные кольца из этих сплавов в зоне трения быстро разрушаются, и происходит накопление мелкодисперсных окисленных продук-



тов износа, в результате чего  $R_k$  достигает 12—30 ом при наработке до 250 ч. Скопление большого количества вторичных образований на поверхности в зоне контакта приводит к полному отказу токоведущего устройства. Такой характер износа и накопления вторичных мелкодисперсных структур в процессе трения проявляется также и в сплаве палладия АПдНС-70, полученного методом порошковой металлургии. Только коллекторные кольца, покрытые родием, работающие в паре с ПдИ-18, показали в условиях лабораторных испытаний высокое сопротивление износу и высокую надежность по контактированию. Переходное контактное сопротивление этих пар после 500 ч наработки оставалось стабильным и не превышало 2 ом. Однако из-за трудоемкости технологического процесса электролитического покрытия родием и нестабильности толщины покрытия не удалось внедрить в серийное производство данную контактную пару.

Наиболее надежной применительно к условиям работы скользящего токоподвода коллекторного типа является контактная пара: кольцо из сплава ЗЛХ-0,5 и щетка из сплава ЗЛМ-800. При работе прибора до 2000 ч  $R_k$  оставалось стабильным, а значение его не превышало 5 ом. Опыт серийного производства и эксплуа-



таци приборов в течение двух лет показал, что данная контактная пара позволила полностью устранить внутризаводской возврат приборов по дефекту «плохое контактирование» и ликвидировать отказы в эксплуатации. Коллекторные кольца из сплава ЗлХ-0,5, снятые с приборов после наработки 2000 ч, имеют выглаженную дорожку трения глубиной не более 0,2 мк, по краям которой наблюдается скопление незначительного количества продуктов износа в виде желто-бурого порошка.

Проводились также исследования всех контактных пар на электроэрозийную стойкость. Для этого контакты подвергались 2000 ударных коммутаций пусковых токов до 1,5 а. В этих условиях нагружения отмечалось искрообразование, а на поверхности коллекторных колец — очаги эрозийного разрушения. На кольцах из сплава ЗлХ-0,5, в отличие от сплавов на основе платины и Pd, площадь эрозии гораздо больше, соответственно больше и продуктов эрозии. Однако продукты эрозии на ЗлХ-0,5 при дальнейшей эксплуатации коллекторов увеличивают  $R_k$  менее значительно, чем продукты эрозии платиновых сплавов. Так,  $R_k$  у пары ЗлХ-0,5/ЗлМ-800 после ударных коммутаций увеличивается до 5—8 ом, а у пары ПЛИ-10/ПДИ18—до 25—30 ом.

Помимо исследования поведения материалов, проводилась оценка влияния различных конструктивных и технологических факторов на повышение надежности работы скользящих токоподводов коллекторного типа прецизионных приборов. Опробовалось дублирование токосъемников, повышалась стабильность контактного усилия, предусматривались меры по уменьшению искрообразования и т. д. Однако из всего комплекса конструкторско-технологических мероприятий, направленных на повышение надежности скользящих токоподводов, замена материала контактной пары является наиболее эффективной.

УДК 537.311

В. А. ПАВЛОВ, Л. В. РАБИНОВИЧ,  
Н. Н. КАЗАКОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ

Потенциометры, являющиеся датчиками электрических сигналов, широко используются в приборостроении. Они отличаются конструктивно, но ко всем из них предъявляются общие требования — сохранение надежного контактирования и общего сопротивления в процессе эксплуатации и хранения. Нами длительное время эксплуатировались различные потенциометры, у которых контактирование осуществлялось при движении щетки — мухалапки — или контакта со сферической или цилиндрической рабочей поверхностью при давлении от 1 до 45 Г в зависимости от условий эксплуатации. Значительное количество отказов в процессе приемки, типовых испытаний и эксплуатации наблюдалось у потенциометров с обмоткой из сплава ПМ-8,5 и ПИ-10, работающих при давлении 0,5—1,5 Г, а также у потенциометров с обмоткой из сплава ПдСрМ-36-4, работающих при давлении 25—40 Г.

С помощью методов рентгеноструктурного и металлографического анализа были исследованы причины отказов потенциометров, испытаны новые потенциометрические сплавы, изучены явления, наблюдавшиеся в зоне движения контакта по обмотке потенциометров. Весь комплекс работ позволил наметить конкретные мероприятия и практически исключить отказы потенциометров с обмоткой из сплавов на основе благородных металлов. В настоящее время номенклатура потенциометрических сплавов сокращена и в качестве материала для обмоток рекомендованы сплавы марок ЗлХ-0,5, ЗлХ-2,8, Зл-91 и ПдВ-20 как наиболее надежные.

Работа скользящего контакта представляет собой типичный пример действия пары «сухого трения» и сопровождается сложными механическими, теплофизическими и химическими процессами в зоне трения. Поэтому при исследовании потенциометров целесообразно использовать достижения современной теории трения и износа. Разными исследователями предложено несколько типов классификации видов износа. Нам кажется наи-



более приемлемой классификация Б. И. Костецкого, указавшего на 5 основных видов износа: схватывание 1-го рода, окислительный износ, схватывание 2-го рода, или тепловой износ, абразивный износ, усталостный износ.

Доказано, что основным процессом при всех этих видах изнашивания является пластическая деформация. С процессом пластической деформации связано возникновение металлических связей контактирующих поверхностей, упрочнение и разрушение металла поверхностных слоев, образование теплоты трения, процессы усталости и т. д. При износе схватыванием 1-го рода пластическая деформация способствует выходу на поверхность ювенильных участков металла, сближению контактирующих поверхностей и возникновению механических связей. При окислительном изнашивании пластическая деформация усиливает диффузионные явления, способствует протеканию процессов окисления и т. д. Поэтому наряду с определением основного ведущего вида износа каждой трущейся пары всегда интересно знать способность металла подвергаться пластической деформации, характер упрочнения при пластической деформации, связь способности к пластической деформации с дислокационной структурой материала.

Были изучены особенности сдвиговой пластической деформации группы наиболее распространенных потенциометрических сплавов на основе благородных металлов. Особенность исследований заключалась в том, что при установлении связи износостойчивости с физико-механическими характеристиками материалов учитывались не исходные свойства материалов (твердость, сопротивление разрыву и т. д.), как это делали другие авторы, а изменение этих свойств в процессе пластического деформирования. Такой подход вызван тем обстоятельством, что, как известно, исходные прочностные свойства материалов не могут полностью характеризовать их износостойчивость при всех видах износа. Так, например, сплавы ПИ-10 ( $\sigma_b = 120 \text{ кг/мм}^2$ ) и ПМ-8,5 ( $\sigma_b = 260 \text{ кг/мм}^2$ ) одинаково сильно изнашиваются при работе потенциометрической пары в условиях, связанных с пластическим течением материала, когда ведущим видом износа является износ схватыванием 1-го рода. Сплав Зл-91 ( $\sigma_b = 190 \text{ кг/мм}^2$ ) при этих же условиях мало изнашивается. Критерием упрочняемости материалов служил коэффициент упрочнения, определяемый из диаграмм растяжения, построенных в истинных значениях. Был построен график, связывающий износостойчивость потенциометрических сплавов с коэффициентом упрочнения. Интересно отметить, что сплавы, имеющие коэффициент упрочнения более 1 и относящиеся к износостойчивым, имеют диаграмму растяжения «низкотемпературного типа» и характеризуются хрупким разрушением образцов; сплавы с низким коэффициентом упрочнения имеют диаграмму растяжения

«высокотемпературного типа» и характеризуются значительным течением образца до разрыва.

В Институте физики металлов АН СССР изучалась дислокационная структура материалов и определялась энергия дефектов упаковки. В результате был предложен новый метод оценки износостойчивости потенциометрических сплавов. Конечно, исследование пластической деформируемости материалов узлов трения не исчерпывает всего многообразия явлений, сопровождающих трение материалов скользящего контакта. При изучении вопросов качества контактирования, бесспорно, интересны исследования энергетического состояния поверхностей, вида и проводимости образующихся пленок, которые при решении конкретных задач промышленности необходимо связывать с теорией трения, так как, в конечном счете, отказы потенциометров из благородных металлов происходят вследствие наличия на контактирующих поверхностях продуктов износа.

В настоящее время перед промышленностью ставится задача создания «благородного константана» — сплава с удельным электросопротивлением  $\rho = 0,5$  и с хорошей износостойкостью (не уступающей константану). Создание его позволит повысить сроки эксплуатации потенциометров.

Важной задачей, на наш взгляд, является стандартизация потенциометрических и контактных материалов, сокращение их номенклатуры, выпуск специальных каталогов по этим материалам с рекомендациями по их использованию.



Л. В. РАБИНОВИЧ, Н. Н. КАЗАКОВА,  
З. М. ГРАМОТЕЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОЛЛЕКТОРНЫХ УСТРОЙСТВ

Контактные пары для коллекторов в зависимости от условий работают с разными удельными и токовыми нагрузками и с разной скоростью вращения. При изготовлении коллекторных устройств используются специальные коррозионностойкие сплавы на основе благородных металлов. Исследование нами проводилось в следующих направлениях:

1) выбор материала контакта для коллекторов из нержавеющей стали, работающих в герметизированном корпусе при напряжении 27 в и токе 2 а;

2) выбор контактных пар на основе благородных металлов для коллекторного устройства, предназначенного для передачи малых токов и напряжений (микроамперы и милливольты), работающего в условиях повышенной влажности, воздействия паров морской воды и перепада температур;

3) отработка рациональной технологии изготовления токо-съемных колец из благородных металлов с минимальным расходом их.

Коллекторы испытывались на специальной установке, позволяющей производить вращение с различной скоростью. Контактное взаимодействие осуществлялось через пружины, укрепленные на общей колодке. В процессе испытаний проверялось количество контактирования, визуально оценивался износ, а в конце изучались состояние контактной поверхности и величина износа колец и контактов. После проведения испытаний кольца и контакты просматривались на металлографическом микроскопе в простом и поляризованном свете и фотографировались. Коллекторы из нержавеющей стали марки ЭИ474 испытывались при контактном давлении 10—15 Г и ресурсе до 50 ч при скорости 6000 об/мин. Испытание велось с контактами из сплавов ПдСр-40, ЗлМ-750, ПдВ-20 и Н41ХТ (табл. 1). Как видно из табл. 1, наименьший износ колец и контактов наблюдается при работе с контактами из сплава ЗлМ-750.

Для изготовления коллекторов, предназначенных для передачи электрических сигналов малой величины (миллиамперы и

Таблица 1  
Результаты испытаний колец из стали ЭИ474 с различными контактами

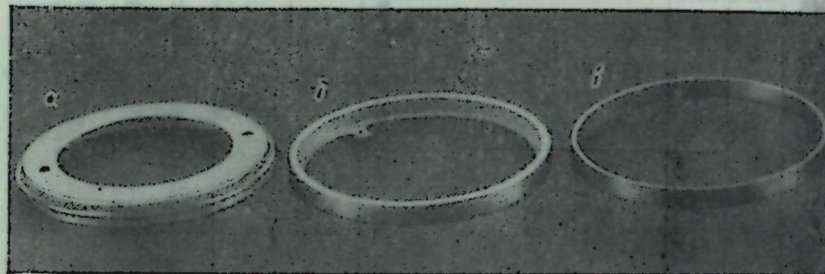
| Твердость,<br>HV | Контакты |               | Контактное давление, Г |          | Износ, мк |            | Характер износа                                                                                                   |
|------------------|----------|---------------|------------------------|----------|-----------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  | Материал | Твердость, HV | начальное              | конечное | щеток     | коллектора |                                                                                                                   |
| 250              | ПдСр-40  | 206           | 14                     | 5        | 1,8       | 30         | Значителен<br>Мал<br>Значителен для щеток<br>и мал для коллектора<br>Значителен для коллектора<br>и мал для щеток |
| 250              | ЗлМ-750  | 254           | 14                     | 11       | 0,1       | 4          |                                                                                                                   |
| 250              | ПдВ-20   | 365           | 14                     | 4        | 1,2       | 5          |                                                                                                                   |
| 250              | НЧТХТ    | 440           | 14                     | 6        | 0,3       | 30         |                                                                                                                   |

Таблица 2  
Результаты испытаний проволоочных и биметаллических колец

| Материал |          | Твердость кольца, HV |                 | Переходное сопротивление, ом |                 | Контакт-тирование | Износ      |                                                        |
|----------|----------|----------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-------------------|------------|--------------------------------------------------------|
|          |          | до испытания         | после испытания | до испытания                 | после испытания |                   | кольца, мк | контакта                                               |
| ЗлХ-0,5  | ЗлМ-800  | 200                  | 250             | 0,010                        | 0,009           | Хорошее<br>»<br>» | Нет        | Незначительный<br>»<br>Небольшой, есть продукты износа |
| ЗлМ-800  | ЗлХ-0,5  | 220                  | 280             | 0,013                        | 0,009           |                   | »          |                                                        |
| ПдСр-40  | АПдНС-70 | 144                  | 193             | 0,055                        | 0,038           |                   | 0,8        |                                                        |
| ПдСр-40  | АПдС-70  | 144                  | 200             | 0,054                        | 0,042           | »<br>»            | 0,8        | Большой, много продуктов износа                        |
| ПдВ-20   | АПдНС-70 | 180                  | 254             | 0,054                        | 0,064           |                   | 0,5        |                                                        |
| АПдНС-70 | АПдС-70  | 110                  | 171             | 0,028                        | 0,038           | Плохое            | 6          |                                                        |



милливольты), к которым предъявляется особо жесткое требование по стабильности переходного сопротивления, необходимо применять благородные металлы. Большие габариты колец от 50 до 150 мм требуют выбора технологии, позволяющей наиболее экономно расходовать благородные металлы. Анализ существующих технологических процессов производства токосъемных колец позволил установить, что наиболее рациональными являются токосъемные кольца из круглой проволоки, напаянной на латунное основание (рисунок, а); из биметаллов с рабочей поверхностью из благородного металла (рисунок, б); с гальваническим покрытием латуни или бронзы благородными



Вид испытанных колец:

а — проволоочное; б — биметаллическое; в — с гальваническим покрытием.

металлами (рисунок, в). Были изучены сплавы на основе Au марок ЗлХ-0,5 и ЗлМ-800; палладиевые сплавы марок ПдСр-40 и ПдВ-20; металлокерамические сплавы марок АПдНС-70 и АПдС-70; биметаллы с поверхностью из золотых и палладиевых сплавов и покрытия сплавами золота и серебром.

Кольца испытывались при контактном давлении 30 Г и ресурсе работы 300 ч при скорости 15 об/мин. Были проведены испытания в камере повышенной влажности и в камере морского тумана. Определялся коэффициент трения. Результаты испытаний приведены в табл. 2—4. Как видно из таблиц, наименьшее количество продуктов износа и лучшее качество контактирования получено на парах из золотых сплавов. В процессе испытаний происходит наклеп поверхности, значительное упрочнение металла, о чем говорит рост твердости почти всех сплавов в зоне движения контакта.

В результате исследований можно сделать следующие выводы:

1. Коллекторы из нержавеющей стали ЭИ474 имеют лучшую работоспособность в паре с контактами из сплава марки ЗлМ-750.

2. Для коллекторных колец, работающих в условиях воздействия агрессивных сред и пропускающих токи малой величины,

Таблица 3  
Результаты испытаний колец с гальваническими покрытиями

| Материал | покрытия кольца | Твердость кольца, НВ |                 | Переходное сопротивление, ом |                 | Контактирование | Износ      |                                                                |
|----------|-----------------|----------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|------------|----------------------------------------------------------------|
|          |                 | до испытания         | после испытания | до испытания                 | после испытания |                 | кольца, мк | контакта                                                       |
| ЗлСр-10  | ЗлХ-0,5         | 128                  | 130             | 0,006                        | 0,019           | Хорошее         | 1          | Толщина покрытия 1,5 мк. Небольшой износ, продуктов износа нет |
|          | АПдНС-70        | 300                  | 300             | 0,009                        | 0,009           | »               | 1          |                                                                |
|          | ЗлМ-800         | 300                  | 300             | 0,009                        | 0,009           | »               | 1          |                                                                |

Таблица 4  
Результаты испытаний биметаллических колец

| Материал | кольца  | Твердость кольца, НВ |                 | Переходное сопротивление, ом |                 | Контактирование | Износ      |                                                                  |
|----------|---------|----------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------------------------------------------------------------|
|          |         | до испытания         | после испытания | до испытания                 | после испытания |                 | кольца, мк | контакта                                                         |
| ЗлМ-750  | ЗлХ-0,5 | 206                  | 260             | 0,018                        | 0,016           | Хорошее         | 0,5        | Толщина слоя 150 мк. Незначительный износ, продуктов износа мало |
|          | ЗлМ-375 | 180                  | 180             | 0,018                        | 0,013           | »               | 1          | Толщина слоя 150 мк.                                             |
|          | ПдСр-40 | 170                  | 170             | 0,016                        | 0,05            | »               | 1,5        | Средний износ, есть продукты износа                              |



наилучшими эксплуатационными характеристиками по высокому качеству контактирования и максимальной износостойкости обладают следующие пары: кольцо—двигок; ЗЛМ-800—ЗЛХ-0,5; ЗЛХ-0,5—ЗЛМ-800; ЗЛМ-750—ЗЛХ-0,5. Контактная пара (кольцо—сплав ПдСр-40, контакт—сплав АПдНС-70) обладает меньшей износостойкостью по сравнению с золотыми сплавами, однако она также обеспечивает надежную работоспособность в условиях испытаний.

3. Гальваническое покрытие колец серебром не может быть рекомендовано ввиду низкой его износостойкости. Покрытия же колец родием и золотыми сплавами при длительной эксплуатации обладают малой надежностью, а при изготовлении их требуется тщательная отработка технологического процесса, исключается дополнительная обработка в сборке.

4. Наиболее экономичным способом изготовления токосъемных колец, обеспечивающих их высокую эксплуатационную надежность, является получение бесшовных биметаллических колец с рабочей поверхностью из благородного металла.

УДК 621.3.032.272

М. Б. ПЕРЕХОДНИК, А. П. ДАВИДОВ,  
А. П. КАЗЬМИН, А. В. ПАЦОРА

## ПРИМЕНЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ДЛЯ УЗЛА ТОКОСЪЕМА ВРАЩАЮЩИХСЯ ТРАНСФОРМАТОРОВ

Материалы, применяемые для скользящих контактов вращающихся трансформаторов (ВТ), должны удовлетворять следующим основным требованиям: высокая износостойкость, стабильность переходного сопротивления, механическая и термическая обрабатываемость, экономичность. По литературным данным [1—3], эти требования находятся в непосредственной связи со следующими свойствами контактных материалов: высокая удельная проводимость, высокая теплопроводность, устойчивость к химическим изменениям, например к окислению и т. п. (стабильность переходного сопротивления), низкое давление паров (контроль за электрической дугой, уменьшение износа), тугоплавкость (предотвращение приваривания, уменьшение износа), твердость (в зависимости от контактного давления), однородность структуры в случае, когда материал для контактов является порошковым сплавом (равномерность износа).

К выбору контактных материалов для микромашин типа ВТ существует различный подход в зависимости от конструкции контактного узла и рабочих токов. Для ВТ габаритов от 100 до 50 мм (ВТ-1, ВТ-2, ВТ-3, ВТ-5) применяются кольца в сочетании со щеткой-контактом. Кольцо в сочетании с контактом проволочного или ножевого контакта (из плоской ленты) применяется для ВТ малых габаритов (40 мм и ниже: 4ВТ; 2,5ВТ; 3,2ВТ). Причем если для щеточных контактов основным является высокая износостойкость и стабильность переходного сопротивления, то для ножевых и проволочных необходимы материалы износостойкие, с высокими пружинными свойствами.

В настоящее время существует небольшое количество сплавов (по зарубежным данным), имеющих удовлетворительное сочетание механических и электрических свойств. Такие же контактные материалы, как ПЛИ-25, ПЛИ-10, ПДИ-10, обладающие хорошими электрическими и упругими свойствами, обнаруживают низкую устойчивость против истирания.



С целью выбора контактной пары для узла токосъема были проведены испытания следующих металлов и сплавов: Ср.999; ПдН-4,5; ПдВ-20; АПдС-70; ПдВМ-10-2; ЗлХ-0,5; ПдСрБ-40-0,08; ПдВМд-86; ПдВИ-1; СрНМ-2-20; ПдВ-10; ПдВТ-10; ПдИ-10; ПдИ-18; АПдНС-70; Ср.999+2% слюды; АПдНС-70-2% слюды; ЗлМ-800; ЗлСрМ-583-30; ЗлМГ-800; ЗлМБ-10-0,02; 70% Ср+30% Си; СН-30; СН-40; ПдИ-25; ПдИ-10. Испытания контактной пары СрНМ-2-20-Ср.999, серийно выпускаемой нашей промышленностью, в условиях повышенных температур (+100°) и скорости (10 об/мин) показали непригодность ввиду образования значительного количества продуктов износа, которые приводят к перемыканию обмоток. В результате ВТ выходит из строя.

С целью уменьшения продуктов износа были проведены исследования по упрочнению поверхностного слоя нагартовкой. Нагартовке подвергалось кольцо из сплава СрНМ-2-20. Для этой цели было специально изготовлено приспособление с регулируемым нажатием ролика на кольцо. Режимы нагартовки подбирались экспериментально: усилие нажатия на кольцо 4 кг, скорость вращения кольца 60 об/мин, время нагартовки 10 мин. Контроль за качеством обработки производился визуально. Известно, что процесс нагартовки приводит, помимо некоторого упрочнения поверхностного слоя, к более равномерному распределению компонентов в сплаве, а также к измельчению зернистости в поверхностном слое, что уменьшает износ.

Кроме того, процесс нагартовки сопровождается насыщением поверхностного слоя кислородом, оказывает полирующее влияние (чистота поверхности кольца становится равной чистоте накатывающего ролика). К недостаткам данного процесса относятся высокая трудоемкость (время нагартовки одного коллектора ВТ составляет 40 мин) и отсутствие объективного метода контроля.

Проведенные испытания с нагартованными кольцами показали незначительное увеличение ресурса работы ВТ при некотором улучшении качества контактирования. В ряде случаев нагартованные кольца работают неудовлетворительно. Так, испытания в течение 300 ч при скорости вращения 60 об/мин показали, что нагартованные кольца работают аналогично ненагартованным (износ абразивно-окислительный с перемыканием токоведущих частей). В целом процесс нагартовки не обеспечивает необходимого повышения износостойкости и надежности контактной пары СрНМ-2-20—Ср.999. Приведенные данные позволяют сделать заключение о непригодности этой пары для узла токосъема вращающихся трансформаторов с повышенными требованиями по долговечности, температуре и влажности окружающей среды.

Результаты проведенных испытаний показывают, что сплавы, содержащие такие компоненты, как Ni, Ru, Ir и слюду, также работают неудовлетворительно. Сплавы ПдВА-10; ПдИ-10, ПдИ-18, Ср.999+2% слюды; АПдНС-70+2% слюды; СН-30, СН-40, СрНМ-2-20 уже после наработки 250—500 ч (что составляет незначительную часть полного ресурса) образуют большое количество продуктов износа. Хорошие результаты показывают сплавы на основе Au, а также металлокерамика. Продуктов износа в этом случае образуется в 10—12 раз меньше по весу, нежели в сплавах, содержащих Ni, Ru и Ir. Образующиеся продукты износа представляют собой нетокопроводящий аморфный порошок темно-коричневого либо черного цвета, причем характер их у сплавов на основе Au и у металлокерамических в течение всего ресурса испытаний не меняется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крагельский И. В. Трение и износ, М., Машгиз, 1962.
2. Хольм Р. Электрические контакты, М., ИИЛ, 1961.
3. Школьник Л. Н., Шахов В. И. Технология и приспособления для упрочнения и отделки деталей накатыванием, М., Машгиз, 1964.



Н. С. АГУШЕВИЧ, А. П. АДАХОВСКИЙ,  
Е. Ю. НЕХЕНДЗИ

# УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ТИПА ПЛАТИНА—ВОЛЬФРАМ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕНЗОДАТЧИКОВ

Начиная с 1963 г. в зарубежной литературе в качестве основного материала для изготовления чувствительной решетки тензодатчиков сопротивления, предназначенных для измерения статических (медленно изменяющихся с температурой и временем) деформаций и напряжений при высоких температурах, рекомендуется сплав Pt с 8—9,5% W, обозначаемый иногда фирменными индексами HT-1200 и др. (напр., [1, 2]). Сплав не защищен специальным патентом, так как был известен ранее в качестве электротехнического материала для потенциометров и контактов [3] и выпускался для этой цели зарубежными фирмами (например, сплавы 479 и 1765 фирм США). Сообщалось, что сплав имеет линейную, воспроизводимую характеристику  $R(t)$  с величиной ТКЭС  $\alpha \sim 2 \cdot 10^{-4}$ , которая термокомпенсируется при помощи «петли» (термометра сопротивления) из платиновой проволоки или термопары, включенных в схему моста.

Высокотемпературные тензодатчики из сплава Pt—W являются в настоящее время основным типом, выпускаемым ведущими фирмами США, Англии и ФРГ, однако в последнее время сокращается число рекомендаций по верхнему температурному пределу их применения и стабильности [4].

Несмотря на перспективность применения в измерительной технике и приборостроении, сплавы системы Pt—W изучены недостаточно. Согласно принятой в настоящее время диаграмме состояния [5], растворимость W в Pt составляет 62% при 2460°; для более низких температур данные отсутствуют. Температура плавления сплава Pt+9%W 1900°. Литературные данные не дают общего представления о зависимости физико-механических свойств сплавов от состава, механической и термической обработки.

Прецизионные характеристики сопротивления (высокое удельное сопротивление  $\rho \sim 0,7 \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ ; сравнительно низкий ТКЭС  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ ) разбавленных ( $\sim 9 \text{ вес. \%}$ ) твердых растворов W в Pt, по-видимому, могут быть объяснены в рамках теории локализованных состояний по Фриделю.

Были разработаны специальные прецизионные способы плавки, обработки давлением и термообработки сплавов типа Pt—W. Термообработка по специальному режиму повышает электросопротивление  $\rho$  и уменьшает ТКЭС холоднодеформированной проволоки (указывает на вероятное изменение электронной структуры сплава), обеспечивает пластичность и технологичность микропроволоки диаметром 0,03 мм при изготовлении тензодатчиков шаряду с сохранением высокой прочности (более 90 кг/мм<sup>2</sup>).

Исследовались сплавы, содержащие 3,0; 5,0; 8,0; 8,25; 8,5; 8,75; 9,0; 9,25 вес. % W. На рис. 1 приведены характеристики ТКЭС в интервале 0—100° термообработанной проволоки 0,03 мм в зависимости от содержания W в пределах 8—9,25%. Из рис. 1 видно, что характеристики улучшаются с повышением содержания W. Однако при наличии в сплаве более 9% W ухудшается пластичность при обработке давлением, свариваемость с выводными проводниками и технологичность при намотке тензорешетки. Поэтому в настоящей статье в качестве базисного сплава для исследования и улучшения выбран сплав Pt+9W. Вместе с тем проводится дальнейшая работа по увеличению содержания W в сплаве при одновременном устранении отмеченных недостатков.

В качестве основных метрологических характеристик сопротивления сплава по принятой типовой методике были исследованы: изменение сопротивления  $\Delta R/R(t)$  в процессе изотермических выдержек при различных температурах; последующее изменение сопротивления при комнатной температуре  $\Delta R_0/R_0 = f(t_{\text{отж}})$ ; температурная зависимость сопротивления сплава в исходном состоянии и после отжига при различных температурах. Последняя зависимость была изучена в наиболее удобной форме: в виде температурной зависимости ТКЭС  $\alpha(t)$  и чувствительной дифференциальной температурной характеристики сопротивления сплава и платинового термометра сопро-

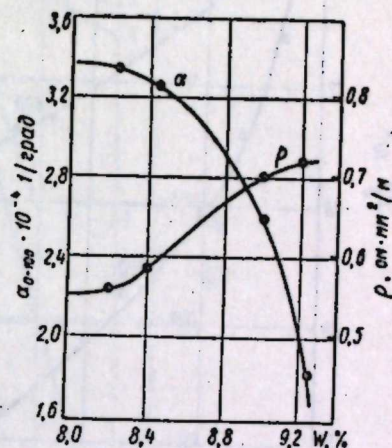


Рис. 1. Физические свойства сплавов Pt—W в зависимости от содержания W.

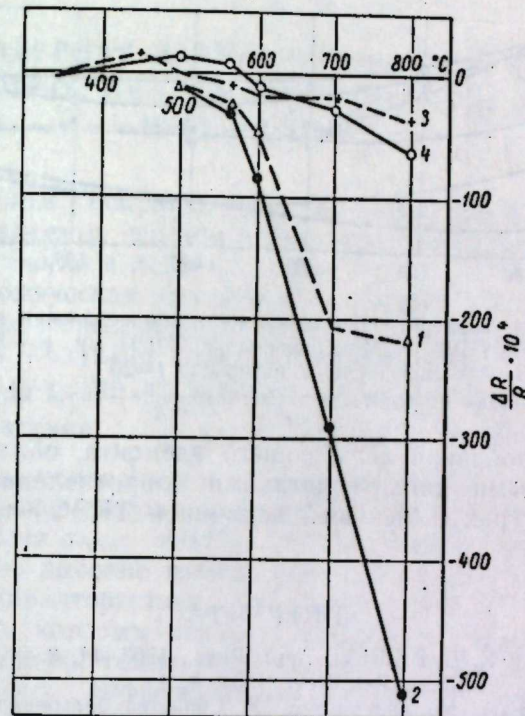


Было установлено, что выше  $\sim 400^\circ$  микропроволока  $\varnothing 0,03$  мм сплава Pt+9W не вполне стабильна, причем неста-

Температурная зависимость сопротивления показана на рис. 4, из которого видно, что модифицированный сплав ЛС-22 обладает  $\alpha < 2 \cdot 10^{-4}$  (кривая 5), меньшей, чем ТКЭС базисного сплава Pt+9W различных партий (кривые 1—5). Это также является определенным преимуществом нового сплава с точки зрения повышения точности тензоизмерений. При рассмотре-

ний рис. 4 видно, что у сплавов типа Pt—W температурная зависимость сопротивления в действительности не вполне линейна, причем знак и характер нелинейности определяются от абсолютной величины ТКЭС. Отсюда можно прийти к выводу, что наиболее линейной характеристикой  $R(t)$  обладает сплав с величиной  $\alpha \sim 2,2 \cdot 10^{-4}$ . Вопрос о нелинейности  $R(t)$  имеет практическое значение для осуществления оптимальной температурной компенсации.

186



1—Pt+9% W;  $\Delta R_0/R_0$  после каждого цикла нагрева, отжига, охлаждения с печью; 2 — то же; суммарное  $\Delta R_0/R_0$ ; 3 — ЛС-22;  $\Delta R_0/R_0$  после каждого цикла; 4 — то же, суммарное  $\Delta R_0/R_0$ .



Коэффициент тензочувствительности  $S(t)$  тензодатчиков из проволоки Pt+9W при различных температурах приведен ниже

|                     |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 20   | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 560  |
| $S$                 | 3,50 | 3,42 | 3,34 | 3,25 | 3,18 | 3,02 | 2,94 |

Итак, проведено исследование сплавов в образцах проволоки  $\varnothing 0,03$  и  $0,3$  мм. Разработан модифицированный сплав мар-

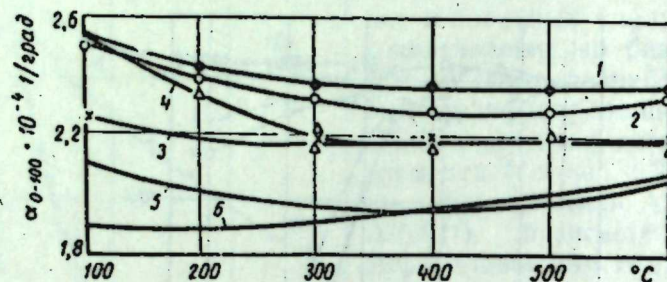


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления сплавов типа Pt-W. Микропроволока  $\varnothing 0,03$  мм;  $\alpha$  — средний ТКЭС в интервале  $t=20^\circ$ :

1-5 — сплав Pt+9% W, различные партии; 6 — сплав ЛС-22.

ки ЛС-22 с добавкой легирующего элемента, обладающий более стабильными характеристиками сопротивления при высоких температурах и меньшей величиной ТКЭС, чем базисный Pt+9W.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Easterling K. E. British J. Appl. Phys., 1963, 14, 2.
2. Bertoldo R. Platinum Met. Rev., 1964, 8, 1.
3. Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов (справочник), М., изд. «Металлургия», 1964.
4. Вол Л. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 2, М., Физматгиз. 1962, стр. 443.

УДК 537.311

Е. Ю. НЕХЕНДЗИ, А. П. АДАХОВСКИЙ

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПАЛЛАДИЙСЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ И ЕЕ АНОМАЛИИ

Тензодатчики сопротивления являются наиболее универсальным средством экспериментального исследования напряженного состояния в деталях машин в рабочих условиях. Ожидаемая экономическая эффективность разработки и применения высокотемпературных тензодатчиков (ВТД) весьма высока.

Проблема создания сплавов сопротивления для ВТД заключается в том, что из измеряемого относительного приращения сопротивления  $\frac{\Delta R}{R}(\epsilon, t, \tau)$  (где  $\epsilon$  — относительная де-

формация;  $t$  — температура,  $\tau$  — время) необходимо исключить температурно-временную зависимость  $\Delta R/R(t, \tau)$  с погрешностью не более  $\sigma_{\Delta R/R} \pm 0,2\%$ . Иными словами, предъявляются исключительно высокие требования к стабильности и воспроизводимости характеристики  $R(t)$  к величине ТКЭС сплавов, удовлетворить которым особенно сложно вследствие широкого интервала рабочих температур и неизбежности различного рода необратимых диффузионных процессов, протекающих в сплавах при повышенных температурах. Таким образом, разработка сплавов для ВТД — это задача изыскания прецизионных сплавов сопротивления с весьма жесткими допусками для широкого интервала температур.

Длительное время для тензодатчиков применяли медноникелевые, хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы. С целью эффективного повышения температурного предела и точности авторами, начиная с 1959 г., проводится изыскание для ВТД сплавов сопротивления на основе благородных металлов, которые бы позволили резко увеличить число возможных систем твердых растворов с достаточно высоким удельным сопротивлением и окалиностойкостью, подлежащих исследованию и отбору.

Были изучены двух-, трех- и четырехкомпонентные сплавы на базе систем Pd—Ag, Au—Pd, Au и Pt с добавками переходных металлов, Pd—W и др., всего более 70 наименований.



В настоящей статье содержатся данные, связанные с разработкой и исследованием палладий-серебряных сплавов.

Система твердых растворов замещения Pd—Ag, в которой имеет место  $s-d$  обмен между электронами проводимости металла I группы (Ag) и вакантными  $d$ -уровнями переходного металла VIII группы (Pd), является классической для поисков в ее пределах прецизионных сплавов сопротивления. Макси-

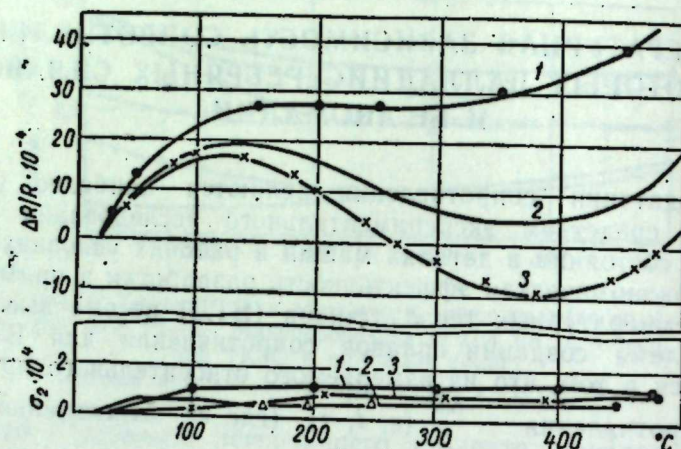


Рис. 1. Зависимость сопротивления  $R(t, \sigma)$  термообработанного на ближний порядок сплава Pd+36Ag+4Cu от температуры отжига: 1 — 550; 2 — 600; 3 — 700°.

мальным удельным сопротивлением в системе ( $\rho \approx 0,3-0,4 \text{ ом} \times \text{мм}^2/\text{м}$ ) обладают сплавы, содержащие 30—50 % Ag.

Н. Л. Правоверовым и Е. М. Савицким [1] разработаны и исследованы тензометрические сплавы на базе сплава Pd+35Ag с добавками 2—3% различных легирующих элементов; лучшие электрические свойства ( $\rho$ , ТКЭС) получены у сплава, легированного W, а также другими переходными тугоплавкими металлами. В результате нами был рекомендован сплав, легированный металлом I группы (Cu), отвечающий по химическому составу стандартному сплаву Pd + 36Ag + 4Cu (ГОСТ 8395—57). Приводимые ниже характеристики относятся к сплаву, изготовленному по стандартной технологии, и исследованной микропроволоке диаметром 0,03 мм.

Предложен отжиг сплава на  $K$ -состояние по режиму 400—700°, обеспечивающий S-образную кривую  $R(t)$ , характерную для ближнеупорядоченного состояния твердого раствора. Как видно из рис. 1, в результате отжига достигается самотермокомпенсированная прецизионная характеристика  $R(t)$  с близ-

ким к нулю ТКЭС в широком интервале температур (от комнатной до 450—500°) и малыми относительными приращениями сопротивления  $\Delta R/R(t)$  в указанном интервале, которые могут быть исключены путем введения поправки. При повторных нагревах характеристика  $R(t)$  хорошо воспроизводится. Дисперсия результатов, выраженная на рис. 1 в виде средних квадратичных отклонений индивидуальных характеристик—отдельных образцов от средней характеристики  $\Delta R/R(t)$  в единицах относительной деформации  $\epsilon$ , достаточно мала. В целом достигнутые характеристики  $R(t)$  и ТКЭС сплава в стабильном состоянии вполне удовлетворяют сформулированным выше требованиям к измерению деформаций и напряжений в интервале температур от 20 до 450°. Выше 450° имеет место нестабильность сопротивления  $R(t)$ , связанная с окислением микропроволоки.

Из рис. 1 видно, что степень образования ближнего порядка ( $K$ -состояния) в сплаве увеличивается при повышении температуры отжига. Образование ближнего порядка подтверждается также литературными данными [2—6], где выводы о ближнеупорядоченном состоянии базируются на изучении на  $R(t)$ -кривых, а зависимости удельного сопротивления и эффекта Холла при комнатной температуре от степени пластической деформации и, позднее, от температуры отжига.

При исследовании палладий-серебряных сплавов, термообработанных на ближний порядок, обнаружено новое явление, которое заключается в следующем. После определенного вида деформирования отожженных проволок (например, после изгиба с растяжением, намотки изделий и др.) в области температур выше 250—300° наблюдается аномальный провал характеристики  $R(t)$  на величину до  $\Delta R/R = (-3) - (-4) \%$ . При изотермических выдержках в этой области температур сопротивление  $R(t)$  постепенно возрастает до начального значения  $R_0$ , с последующим восстановлением нормальной прецизионной характеристики  $R(t)$ . Типичные примеры, иллюстрирующие обнаруженное явление, приведены на рис. 2—4. Вместе с тем неотожженная проволока не чувствительна к влиянию намотки и не обнаруживает аномального провала  $R(t)$  (кривая 5 на рис. 2). Для кинетических кривых  $R(t)$  характерно падение сопротивления в начальный период изотермической выдержки (рис. 3).

Новизна явления заключается в том, что падение сопротивления после деформации наблюдается не при комнатной температуре, а при нагреве сплава в области температур выше 250—300°. Естественно связать этот факт с протеканием определенных диффузионных процессов, например с временным нарушением ближнего порядка твердого раствора вследствие термической активации дефектов, возникших при деформировании сплава с последующим восстановлением структуры при



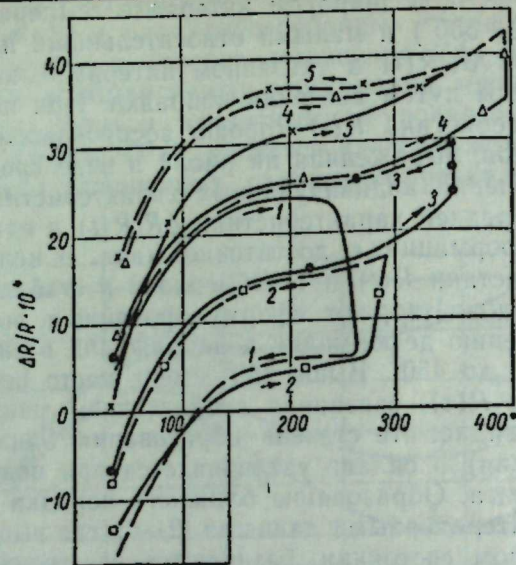


Рис. 2. Характеристики сопротивления  $R(t)$  образцов свободно намотанной, отожженной при  $450^\circ$  проволоки  $0,03$  мм сплава  $\text{Pd}+36\text{Ag}+4\text{Cu}$  при ступенчатом нагреве: 1—1-й нагрев до  $100; 200; 250^\circ$ , выдержка  $1$  ч, охлаждение, стабильность при  $100; 200^\circ$ ; 2, 3, 4—2-, 3-, 4-й нагревы соответственно до  $280; 350; 400^\circ$ , выдержка  $1$  ч, охлаждение; 5—нагрев до  $200; 300$  и  $350^\circ$  с неотожженной проволоки.

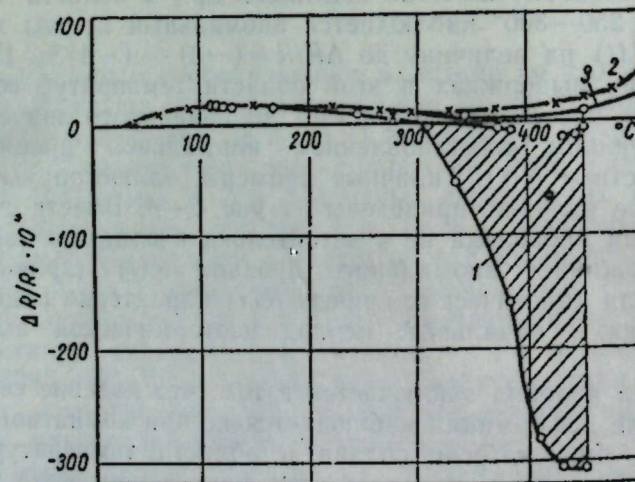


Рис. 3. Характеристики сопротивления тензодатчиков (проволока, отожженная при  $600^\circ$ ): 1—1-й нагрев до  $450^\circ$ — $1$  ч, заштрихована область разброса; 2, 3—2-й и 3-й нагревы до  $500^\circ$ — $3$  ч и  $500^\circ$ — $2$  ч соответственно.

одновременном устранении дефектов. Такой тип процесса, насколько нам известно, не был ранее описан в литературе. Анализ других возможных вариантов, основанных на результатах [7—9] и на наших экспериментальных данных, показывает, что процессы дальнейшего упорядочения — разупорядочения или выпадения и растворения второй фазы здесь маловероятны. В области провала  $R(t)$  одновременно резко возрастает

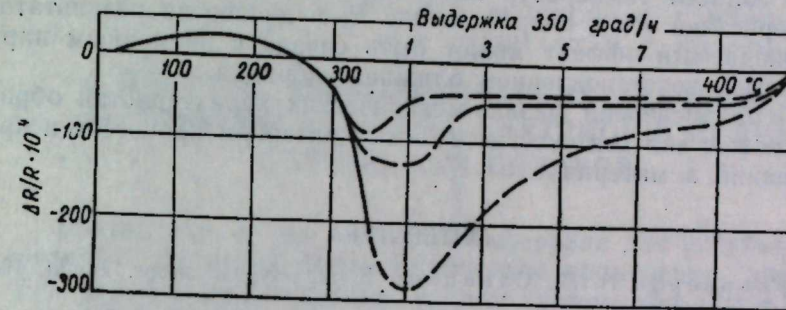


Рис. 4. Характеристики сопротивления тензодатчиков (проволока, отожженная при  $600^\circ$ ). Нагрев до  $350^\circ$ — $8$  ч.

дисперсия характеристик образцов. После дополнительного отжига, наряду с восстановлением начальных  $R_0R(t)$ , случайные отклонения также уменьшаются до нормальной величины (см. рис. 3, 4).

Таким образом, мера дисперсии физико-механических характеристик при статистических исследованиях материала может выступать в качестве чувствительного критерия протекающих процессов и превращений. Этот вывод имеет самостоятельное значение.

Описанное явление препятствует практическому применению исследованных палладийсеребряных сплавов в качестве прецизионных материалов для измерительной техники. Необходимо использовать определенные технологические приемы для предотвращения аномальных провалов характеристик  $R(t)$  или проводить дополнительные термообработки изделий после намотки. Полученные данные указывают на целесообразность введения типового испытания по контролю влияния намотки на характеристики прецизионных сплавов.

Итак, при разработке сплавов сопротивления на основе благородных металлов для высокотемпературных тензодатчиков исследованы характеристики некоторых палладийсеребряных сплавов. В результате отжига сплава  $\text{Pd}+36\text{Ag}+4\text{Cu}$  на ближний порядок ( $K$ -состояние) при  $400$ — $700^\circ$  получена прецизионная, самотермокомпенсированная характеристика  $R(t)$  с близким к нулю ТКЭС в интервале температур от комнатной до  $450$ — $500^\circ$ .



Обнаружено новое явление, заключающееся в том, что у отожженного сплава после определенного вида деформации (например, после намотки тензодатчиков, проволочных сопротивлений и др.) наблюдается аномальный глубокий провал характеристики  $R(t)$  в некоторой области температур, с одновременным резким увеличением дисперсии результатов. После изотермической выдержки (дополнительной термообработки) в этой области температур восстанавливаются нормальные характеристики  $R(t)$ , сопротивление  $R_0$  и дисперсия результатов. Наблюдаемый эффект может быть связан с временным нарушением и восстановлением ближнего порядка.

Мера дисперсии физико-механических характеристик образцов может явиться чувствительным критерием процессов и превращений в материале.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Правоверов Н. Л., Савицкий Е. М. Журнал неорг. химии, 1962, 7, № 6, 1336.
2. Aarts W. H., Macmillan A. S. Acta Met., 1957, 5, № 9, 525.
3. Правоверов Н. Л. Изв. вузов, Физика, 1962, № 3, 74.
4. Chen T. K., Nicholson M. E. Acta Met., 1964, 12, 687.
5. Westerlund R. W., Nicholson M. E. Acta Met., 1966, 14, 569.
6. Seemann A. J., Renndiet G. Zs. Physik, 1966, 196, 5, 486.
7. Немцов В. А., Григорьев А. Г., Соколовская Е. М. Изв. сектора платины, вып. 29, М., Изд. АН СССР, 1954.
8. Савицкий Е. М., Правоверов Н. Л. Журнал неорг. химии, 1961, 6, № 2, 499.
9. Савицкий Е. М., Правоверов Н. Л. Журнал неорг. химии, 1961, 6, № 12, 2776.

УДК 539.301.32

Т. В. АКСЕНОВА, Г. А. МАЧУЛЬСКАЯ,  
А. Г. РАХШТАДТ, Е. С. ШПИЧИНЕЦКИЙ

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ВНУТРИОКИСЛЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ

В последнее время в качестве материала для упругих электрических контактов получили широкое применение упрочняемые внутренним окислением сплавы системы  $Ag-Mg-Ni$ , где упрочняющим элементом является Mg, образующий при высокотемпературном нагреве окислы, когерентно связанные с матрицей. Основной задачей, стоящей перед металлургами при изготовлении сплава, является сохранение Mg в активной форме. Необходимо избегать образования и коагуляции окислов как в процессе литья и кристаллизации, так и во время всей дальнейшей обработки сплава.

Было установлено, что метод литья является определяющим фактором для получения высокого уровня упругих свойств сплава, упрочняемого внутренним окислением. Исследовалось несколько вариантов плавления и разливки (рис. 1):

I. Плавка в обычной индукционной печи под аргоном, подаваемым сверху на жидкий металл, с последующей разливкой в струе защитного газа (вариант 1). Качество слитков неудовлетворительное: пористость, шлаковые включения, на готовой ленте — плены, пузыри. Свойства сплава после внутреннего окисления очень низкие, причем также низка стабильность свойств.

II. Плавка в графитовом тигле под покровом прокаленного древесного угля с последующей направленной кристаллизацией (вариант 2). Исключаются разливка в изложницу и связанное с ней окисление расплава. Качество поверхности улучшается, однако еще встречаются плены и пузыри. Наблюдается некоторый рост упругих свойств сплава.

III. Вакуум-компрессионный метод плавления и литья. Упругие свойства сплавов значительно выше, чем в предыдущих двух вариантах.

Метод вакуум-компрессионного литья изучался более подробно. Было выяснено (вариант 3), что плавка с предварительной дегазацией Ag в вакууме и разливкой в аргоне дает более



высокие упругие свойства, чем плавление в этой же печи, но с расплавлением Ag в атмосфере Ag (вариант 4). Исследовалось влияние различных марок Ag, используемых в шихте, на конечные упругие свойства деформированного металла, подвергнутого внутреннему окислению (серебро вакуумплавленное марки Ср.9999; анодное Ср.9999, высокой чистоты марки Ср.999999 и гранулированное). Как видно из диаграммы (рис. 1, варианты 5—8), ни одна из этих марок Ag не имеет

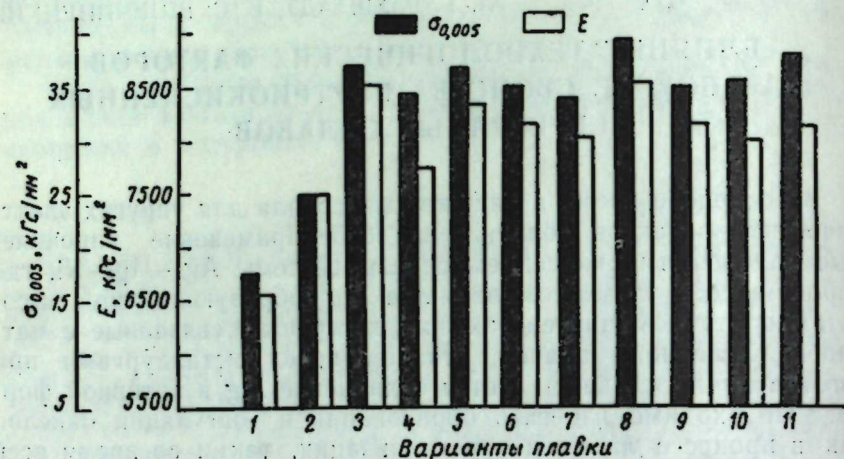


Рис. 1. Влияние технологии плавки и литья на упругие свойства внутриокисленного сплава системы Ag—Mg—Ni.

значительного преимущества перед другой, исключая гранулированное (вариант 8). В качестве инертного газа использовались Ag и He. Опыты показали, что упругие свойства металла, приготовленного в атмосфере Ag и He, практически одинаковы (рис. 1, вариант 9—плавка под He).

Для того чтобы связать остаточный кислород в жидком Ag и тем самым защитить Mg от частичного окисления в процессе плавки, было опробовано предварительное раскисление жидкого Ag литьем, имеющим большее сродство к кислороду, чем Mg. Поэтому предполагалось, что Li свяжет не только кислород, имеющийся в исходном Ag, но и кислород, растворяющийся в Ag при плавке в вакууме. Уровень упругих свойств сплавов, раскисленных Li, не повысился (рис. 1, вариант 10). На улучшение качества поверхности ленты положительное влияние оказало предварительное раскисление расплава небольшими добавками Al. На поверхности ленты не обнаружено каких-либо включений, пузырей и плен. Упругие свойства сплава остаются на высоком уровне (рис. 1, вариант 11).

Большой интерес представляют данные, полученные при исследовании влияния промежуточных смягчающих отжигов и

термомеханической обработки на механические и особенно упругие свойства. Как известно, серебряные сплавы, подвергаемые упрочнению внутренним окислением, используются на многих предприятиях как в нагартованном, так и в отожженном состоянии. Необходимость в смягчающих отжигах возникает в процессе изготовления проволоки и ленты, а также при штамповке деталей. Для того чтобы избежать внутреннего окисления, отжиги проводят в защитной атмосфере или в вакууме. Одним из приемов безокислительного нагрева, которым пользуются на заводах, не имеющих специального термического оборудования, является отжиг в тарах с древесным углем.

Нами установлено, что режимы смягчающего отжига оказывают существенное влияние на механические и особенно

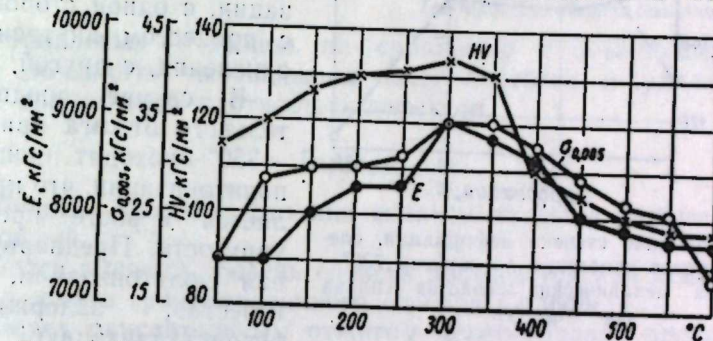


Рис. 2. Влияние температуры предварительного отжига на механические свойства внутриокисленного сплава системы Ag—Mg—Ni.

упругие свойства. Изучались образцы сплава Ag—Mg—Ni (содержание Mg и Ni от 0,2 до 0,3%), подвергнутые последующему сквозному окислению по оптимальному режиму для тонких образцов, а именно 730°—1,5 ч. На рис. 2 приведены данные по изучению влияния предварительного смягчающего отжига при выдержке 1 ч). Следует заметить, что аналогичные результаты были получены при отжиге в вакууме. Из диаграммы следует, что по мере увеличения температуры отжига от 100 до 600° предел упругости, а также модуль упругости и твердость сплава сначала возрастают, достигая максимального значения в районе температур 300—350°, а затем начинают падать и при 600° имеют значения, более низкие, чем в нагартованном состоянии. Предел и модуль упругости замерялись по методике А. Г. Рахштадта и М. А. Штремеля.

В настоящее время трудно объяснить все те сложные процессы, от которых зависит ход кривых на приведенной диаграмме. Объяснение можно найти при исследовании микроструктуры после окисления. Образцы, окисленные сразу после деформации, имеют неравномерную зернистую структуру и низ-



Percentage of the population in the labor force by sex and age group, 1950-1970

| Year | Male 15-64 | Male 65+ | Female 15-64 | Female 65+ |
|------|------------|----------|--------------|------------|
| 1950 | 65         | 35       | 55           | 45         |
| 1955 | 75         | 25       | 65           | 35         |
| 1960 | 85         | 15       | 75           | 25         |
| 1965 | 90         | 10       | 80           | 20         |
| 1970 | 95         | 5        | 85           | 15         |

[illegible]

152

4. Стравливание поверхностного слоя толщиной 10 мк заметно улучшает предел упругости сплава Ag—Mg—Ni.



кие механические свойства, а предварительно отожженные при низких температурах ( $\sim 300^\circ$ ) и окисленные по тому же режиму ( $730^\circ - 1,5$  ч) — мелкозернистую равномерную. Предварительный отжиг при более высоких температурах (начиная с  $400^\circ$  и выше) и последующее окисление дают очень крупное зерно. Создается впечатление, что внутреннее окисление как бы фиксирует микроструктуру, полученную до окисления, так как дальнейший нагрев при более высоких температурах этой микроструктуры не меняет. Итак, мы имеем дело с двумя конкурирующими процессами, а именно с процессом рекристаллизации, с одной стороны, и с процессом внутреннего окисления, с другой.

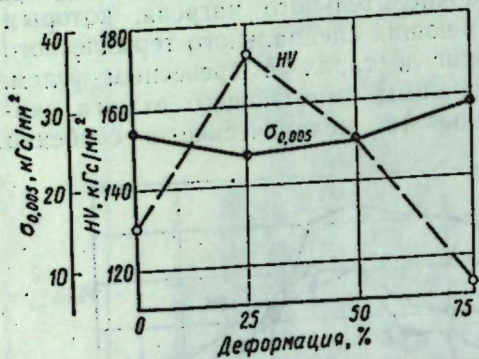


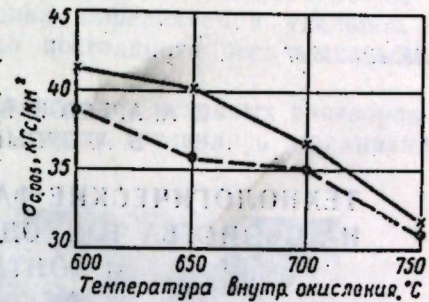
Рис. 3. Влияние степени деформации, следующей после окисления по режиму  $730^\circ - 1,5$  ч, на механические свойства сплава Ag—Mg—Ni.

В случае предварительного отжига при  $300 - 350^\circ$  проходят процессы полигонизации, что проявляется в росте предела упругости. Предварительная полигонизация, как известно, задерживает рекристаллизацию. Скорость внутреннего окисления оказывается выше скорости рекристаллизации. В случае нагрева непосредственно на температуру окисления скорость рекристаллизации выше скорости окисления, упругие свойства падают. Как известно, одним из приемов повышения упругих свойств, применяемых для пружинных материалов, является термомеханическая обработка. Она обычно заключается в упрочнении термически обработанных материалов последующей деформацией. Изучалось влияние степени деформации, следующей после внутреннего окисления. Было замечено (рис. 3), что с увеличением степени деформации при незначительном росте предела упругости наблюдается сначала возрастание, а затем резкое падение твердости. Можно полагать, что характер изменения кривой твердость—степень деформации связан с наложением процессов упрочнения при деформации с процессами нарушения когерентности окисных включений с матрицей.

Как известно, состояние поверхности материала перед внутренним окислением оказывает также большое влияние на достигаемые в итоге упругие свойства. Был проведен ряд опытов по кратковременному травлению образцов перед внутренним окислением. Выяснилось, что заметное увеличение предела упругости на образцах тройного сплава Ag—Mg—Ni можно до-

стичь при обработке их концентрированной азотной кислотой в течение 20 сек. За это время снимается слой порядка 10 мк с каждой стороны. На рис. 4 показано увеличение предела упру-

Рис. 4. Влияние травли поверхностного слоя на упругие свойства внутрискисленного сплава системы Ag—Mg—Ni  
× — образцы, травленные в  $\text{HNO}_3$  (конц.), 20 сек; ● — обычные образцы.



гости травленных образцов по сравнению с обычными. Это можно объяснить уменьшением шероховатости и удалением слоя с повышенной плотностью дефектов.

#### Выводы

1. Лучшим способом отливки сплавов является вакуум-компрессионный.
2. Более высокий уровень свойств достигается при использовании в шихте гранулированного серебра  $\text{Sr.9999}$ .
3. Перед окислительным отжигом целесообразно проводить предварительный отжиг при  $300 - 350^\circ$ ; в результате обеспечиваются мелкозернистая структура и более высокие свойства.
4. Стравливание поверхностного слоя толщиной 10 мк заметно улучшает предел упругости сплава Ag—Mg—Ni.



Е. А. АРЕСТОВ, В. Б. КУРОПЯТНИК, Е. В. МАРКОВ,  
Б. А. ПУПЫРЕВ, А. Л. ШПОРТКО, Б. А. ЮДИН

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СВОЙСТВА ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ШИХТЫ И КОНТАКТОВ

Свойства контактов во многом зависят от структурных характеристик, которые определяются способом изготовления шихты и контактов. Из существующих методов получения порошков для контактов особый интерес представляет химический. Он является в настоящее время наиболее прогрессивным в силу своей простоты, экономичности и обеспечивает получение порошков высокого качества [1]. Основным же преимуществом его является возможность одновременного совместного осаждения нескольких компонентов, входящих в состав данной композиции. При изготовлении шихты для контактов СОК15М и СН30М возможность достижения высокой дисперсности и однородности в распределении частиц составляющих заложена в самом методе получения солевых смесей.

Существует два основных варианта химического способа получения порошков: раздельное получение термически нестойких солей необходимых компонентов с последующим их сухим или мокрым механическим перемешиванием; совместное осаждение из растворов термически нестойких солей. В данной работе мы рассмотрим влияние условий осаждения солевых смесей и условий их прокаливания на одну из характеристик порошков — размер частиц, который зависит прежде всего от концентрации, pH и температуры исходных растворов, порядка и скорости их сливания, степени перемешивания, природы осадителя, а также от температуры, времени и атмосферы разложения солевых смесей композиции серебро—окись кадмия типа СОК15М.

Для определения размеров частиц в солевых смесях был использован метод Дерягина [2], который является простым и достаточно надежным при определении внешней удельной поверхности частиц правильной формы. Сравнение полученных результатов с электронномикроскопическими дает удовлетворительное совпадение. На рис. 1 представлен электронномикроскопический снимок кристаллов солевой смеси СОК15М, полученной осажде-

нием Ag и Cd двууглекислым натрием. Кристаллы имеют форму параллелепипеда с основанием в форме квадрата. Солевые смеси для исследования готовились при красном свете для предотвращения возможного частичного разложения карбонатов, что могло бы привести к завышению определяемой удельной поверхности, и высушивались до постоянного веса в сушильном шкафу при 60—80°С.

При изучении влияния концентрации исходных растворов на дисперсность осадка солевые смеси готовились приливанием



Рис. 1. Электронномикроскопический снимок кристаллов солевой смеси СОК15М,  $\times 5000$ .

растворов нитратов серебра и кадмия к насыщенному при комнатной температуре раствору двууглекислого натрия за один и тот же промежуток времени. Уменьшение концентрации растворов до 0,2 *мол/л* уменьшает размер частиц в осадке до 0,2 *мкм*.

На рис. 2а приведены результаты изучения влияния скорости приливания раствора нитратов серебра и кадмия к насыщенному раствору осадителя при постоянном перемешивании мешалкой. Слишком быстрое приливание к осадителю приводит к значительному пересыщению, что способствует образованию мелкокристаллического осадка карбонатов серебра и кадмия. Повышение температуры растворов приводит к увеличению среднего размера кристаллов (рис. 2б). Повышение температуры от 0 до 90° вызывает укрупнение кристаллов в 2 раза. Так как присутствие при осаждении солей веществ, увеличивающих растворимость осадка, как правило, способствует образованию более крупных кристаллов, то при осаждении карбонатов серебра и кадмия бикарбонатом натрия понижение pH исходных растворов нитратов приводит к образованию более крупных кри-



сталлов. Это объясняется тем, что карбонаты серебра и кадмия, будучи солями слабой угольной кислоты, растворяются в кислой среде лучше, чем в воде. На рис. 2в представлена зависимость

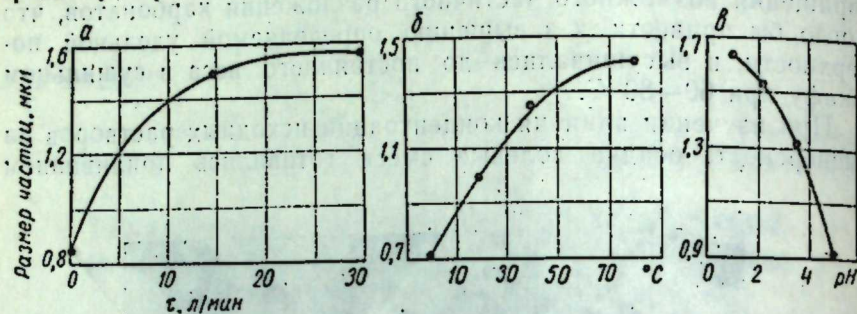
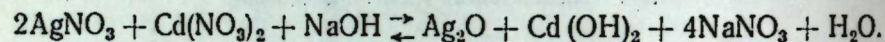
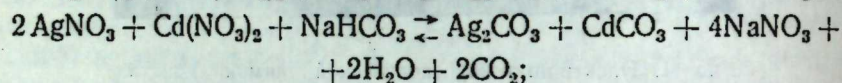
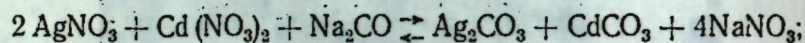


Рис. 2. Влияние скорости сливания растворов (а), температуры (б) и pH растворов (в) на размер кристаллов солевой смеси.

размера частиц от pH исходных растворов нитратов. Оптимальные значения pH лежат в интервале 3—5.

В настоящее время при химическом способе производства шихты для контактов СОК15М используются как солевые смеси карбонатов, так и гидроокисные, получающиеся по схемам:



В связи с этим представляет интерес сопоставить размеры частиц в осадках, получающихся при использовании этих осадителей:  $\text{NaHCO}_3$ —1,26 мкм;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ —1,16 мкм;  $\text{NaOH}$ —1,05 мкм. При использовании в качестве осадителя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кристаллы имеют несколько меньшие размеры, чем при использовании  $\text{NaHCO}_3$ . Так как при осаждении щелочью образуются кристаллы других фаз, то сравнивать их с карбонатами нельзя.

На основании проведенных всесторонних исследований были определены оптимальные условия приготовления солевых смесей для тонкодисперсной шихты композиции СОК15М: влажность соли 15%; толщина слоя в противне 5—7 мм; температура разложения 416—420°; время разложения 15—20 мин; атмосфера—воздух; текучесть смеси 9—10 г/сек; насыпной вес ее 1,3—1,4 г/см<sup>3</sup>; содержание серебра 85%.

На свойства готовой шихты влияют условия не только получения солевых смесей, но и их дальнейшей термообработки. Известно, что изготавливаемая химическим способом шихта для контактов типа СОК15М [3] обладает большей, по сравнению с гру-

бодисперсной, активностью к спеканию, которая обычно характеризуется большей усадкой, большей конечной плотностью и твердостью образцов. Рис. 3а—б иллюстрируют влияние температуры и длительности изотермической выдержки шихты на ее удельную поверхность, определенную на приборе Дерягина. Характерен экспоненциальный спад величины удельной поверхности со временем, указывающий на то, что наиболее активной является шихта, образующаяся в начальный момент, а выдержка в течение часа значительно снижает ее активность. Следовательно, при разложении солей необходимо давать минимальную выдержку. Повышение температуры также ускоряет процесс потери активности (см. рис. 4б). Следовательно, необходимо разлагать солевые смеси при возможно низкой температуре [4—6]. На рис. 4 приведен электронномикроскопический снимок шихты, подтверждающий наличие у нее очень развитой поверхности.

На основании исследований были определены оптимальные условия приготовления тонкодисперсных контактов типа СОК15М.

|                                         | Гранулированная шихта | Негранулированная шихта |
|-----------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Давление прессования, т/см <sup>2</sup> | 1,5—2,0               |                         |
| Спекание:                               |                       |                         |
| температура, °C . . .                   | 860—880               | 3,5—4,0                 |
| время, мин . . .                        | 70—80                 | 800—820                 |
| атмосфера, тор . . .                    | Воздух или аргон      | 60                      |
|                                         | 10 <sup>-1</sup>      |                         |
| Давление калибровки, т/см <sup>2</sup>  | 8—10                  | 8                       |
| Отжиг:                                  |                       |                         |
| температура, °C . . .                   | 450                   | 450                     |
| время, мин . . .                        | 30                    | 30                      |

Физико-механические характеристики готовых тонкодисперсных контактов типа СОК15М в зависимости от способа изготовления смеси характеризуются следующими данными:

|                                                            | Карбонатный | Щелочной | Грубодисперсный |
|------------------------------------------------------------|-------------|----------|-----------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup> . . .                         | 9,9         | 9,8      | 9,6             |
| Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup> . . .            | 87          | 82       | 58              |
| Предел прочности на изгиб, кг/мм <sup>2</sup> . . .        | 46,5        | 28       | 12              |
| Удельное электросопротивление, ом·мм <sup>2</sup> /м . . . | 0,025       | 0,026    | 0,028           |

Наиболее высокими физико-механическими характеристиками обладают контакты типа СОК15М, изготовленные из карбонатных смесей. Микроструктура тонкодисперсных контактов мелкозерниста и однородна. Средний размер частиц в готовом контакте порядка 1 мкм. Структура контактов типа СОК15 круп-



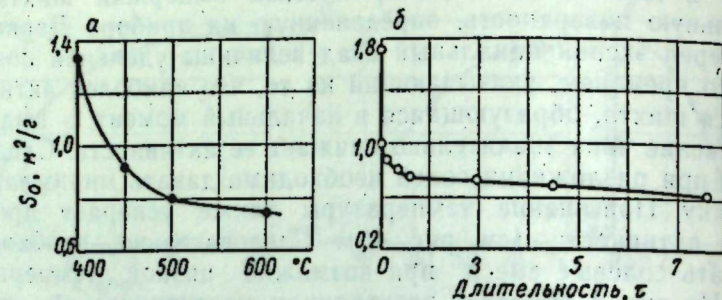


Рис. 3. Влияние температуры (а) и длительности (б) изотермической выдержки при разложении солевой смеси на величину удельной поверхности шихты.



Рис. 4. Электронномикроскопический снимок шихты СОК15М, полученной разложением солевой смеси при 450° в течение часа,  $\times 25\,000$ .

позерниста и неоднородна, имеются включения серебра и окиси кадмия размером 100—150 мкм.

На свойства металлокерамических контактов в значительной степени влияет способ их крепления к контактодержателям. Применяемый в настоящее время способ нагрева контактов держателей и контактов в газовом пламени ухудшает их качество, так как при этом возможен значительный перегрев. Наиболее прогрессивным способом пайки или приварки контактов к контактодержателям является электроконтактный и индукционный способы, осуществляемые на контактных сварочных машинах, или индукторах ТВЧ. Припаянные или приваренные этими способами контакты типа СОК15М, СН30М и СН40М практически не изменяют свои физико-механические характеристики.

На основании проведенных исследований во ВНИИЭлектроаппарате впервые в Советском Союзе была разработана и внедрена промышленная технология изготовления тонкодисперсной шихты и контактов типа СОК15М. Электрические испытания выпускаемых серийных контактов типа СОК15М на контакторах КТ6000, КТ7000, ПА311 и других электрических аппаратах показали, что их износостойкость в 2,5—3 раза выше, чем у грубодисперсных контактов типа СОК15.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корниенко В. А., Смага Н. Н., Юдин Б. А. Авт. свид. 150953, Бюлл. изобр., 1962, № 20.
2. Дерягин Б. В., Зоховаева Н. Н., Талаев Н. В., Филипповский В. В. Определение удельной поверхности порошковых тел по сопротивлению фильтрации разреженного газа, Изд. АН СССР, 1957.
3. Корниенко В. П., Смага Н. Н., Юдин Б. А. Электротехническая промышленность, 1961, № 1, 20.
4. Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, изд. Томского университета, 1963.
5. Pashley D. W., Stowell M. G., Jacobs M. H., Law T. Y. Phil. Mag., 1964, 10, 127.
6. Гегузин Я. Е. Физика спекания, М., изд. «Наука», 1967.



Н. М. НИКОЛЬСКАЯ, Н. А. ШВАРЦ,  
Е. С. ШПИЧИНЕЦКИИ

## НОВЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ

Палладий в качестве основы контактных сплавов является весьма перспективным. Он имеет высокую температуру плавления, хорошую электропроводность и высокую пластичность. Известна высокая коррозионная стойкость Pd, в частности, стойкость к образованию сульфидных пленок. Палладий в несколько раз дешевле Pt и гораздо менее дефицитен.

Исследовалось влияние Ti, Zr и Cr в области твердых растворов на механические и электрические свойства Pd. Выбор легирующих компонентов был основан на том условии, что они должны быть хорошими упрочнителями Pd и что тугоплавкие окислы, образуемые этими активно окисляющимися металлами, должны повысить эрозионную стойкость Pd и уменьшить склонность контактов к свариванию.

Двойные сплавы Pd с указанными элементами получали в дуговой луночной печи с нерасходуемым электродом в атмосфере инертного газа. Образцы для исследований в виде полос и проволоки были приготовлены путем прокатки и волочения с промежуточными отжигами в вакууме. Модуль упругости сплавов определялся методом динамического резонанса, а предел упругости — по методу А. Г. Рахштадта и М. А. Штремеля [1] (метод продольного изгиба) при допуске на остаточную деформацию 0,005%.

Изучение механических свойств двойных сплавов показало, что Ti, Zr и Cr являются эффективными упрочнителями Pd (табл. 1). Установлено, что путем деформации при комнатной температуре можно получить высокую твердость и высокий предел упругости сплавов. Низкотемпературный отжиг деформированных сплавов (ниже температуры начала рекристаллизации) приводит к дополнительному возрастанию предела упругости (табл. 1). Легирование указанными элементами в два-три раза повышает релаксационную стойкость Pd при 200°. Предварительный низкотемпературный отжиг (300°) увеличивает релаксационную стойкость как чистого палладия, так и сплавов. Ti-

тан, цирконий и хром в количестве до 5 вес. % повышают температуру начала рекристаллизации Pd на 200—300°.

Проводилось исследование коррозионной стойкости сплавов в сравнении с чистым Pd в растворе хлористого железа и хлористого палладия. Коррозионная стойкость, оценивавшаяся по по-

Таблица 1  
Некоторые механические свойства палладиевых сплавов

| Сплав, вес. % | Твердость, HV        |                                  | Модуль упругости, кгс/мм <sup>2</sup> | Предел упругости, σ <sub>0,005</sub> , кгс/мм <sup>2</sup> |                                                            |
|---------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|               | после деформации 75% | после вакуумного отжига при 860° |                                       | после деформации 75%                                       | после деформации и последующего низкотемпературного отжига |
| Pd            | 90                   | 40                               | 14500                                 | 30                                                         | 38                                                         |
| Pd+2 Zr       | 140                  | 70                               | 15200                                 | 33                                                         | 50                                                         |
| Pd+3 Ti       | 220                  | 130                              | 15300                                 | 48                                                         | —                                                          |
| Pd+3 Cr       | 160                  | 70                               | 15500                                 | 35                                                         | 50                                                         |

тере веса, склонности к пассивации и изменению коррозионного тока, при легировании возрастает, что, по-видимому, обусловлено пассивирующим влиянием окислов неблагородных металлов.

В табл. 2 приведены данные по удельному электросопротивлению и контактному сопротивлению сплавов. Удельное сопро-

Таблица 2  
Удельное и контактное сопротивление сплавов

| Сплав, вес. % | Удельное электросопротивление после отжига в вакууме, ом · мм <sup>2</sup> /м | Контактное сопротивление, ом (нагрузка 20 Г) |                             |       |      |                                                                            |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|-------|------|----------------------------------------------------------------------------|
|               |                                                                               | после деформации                             | после отжига на воздухе при |       |      | после отжига на воздухе при 800° и последующего вакуумного отжига при 800° |
|               |                                                                               |                                              | 300°                        | 400°  | 800° |                                                                            |
| Pd            | 0,010                                                                         | 0,007                                        | 0,007                       | 0,030 | 1,45 | 0,007                                                                      |
| Pd+2 Zr       | 0,152                                                                         | 0,016                                        | 0,020                       | 0,253 | 1,45 | 0,007                                                                      |
| Pd+3 Ti       | 0,279                                                                         | 0,024                                        | 0,021                       | 0,210 | 1,45 | 0,014                                                                      |
| Pd+3 Cr       | 0,275                                                                         | 0,025                                        | 0,025                       | 0,140 | 1,45 | 0,013                                                                      |

тивление измерялось методом двойного моста, а контактное — на специально сконструированной установке по схеме перекрещивающихся проволок в статическом режиме при контактном давлении 20 Г и токе 150 ма.

Данные табл. 2 показывают, что нагрев на воздухе до 300° не вызывает повышение контактного сопротивления. Возраста-



ние контактного сопротивления после отжига на воздухе при 400° можно объяснить образованием при этой температуре окисла Pd [2]. Последующий вакуумный отжиг при 700—800° приводит к полному восстановлению низкого контактного сопротивления. Полученные данные являются доказательством того, что Ti, Zr и Cg в указанных концентрациях (до 3%) не образуют сплошной пленки на поверхности сплава. Микроскопические исследования обнаруживают значительное внутреннее окисление сплавов при нагреве на воздухе при 700—1000°.

Изложенные в данной работе результаты позволили создать сложнотермостойкие сплавы Pd с еще более высоким уровнем механических свойств. В качестве примера можно привести сплав № 58, модуль упругости которого достигает 16500 кгс/мм<sup>2</sup>, предел упругости 60 кгс/мм<sup>2</sup>, и сплав № 60, удельное электро-сопротивление которого не превышает 0,2 ом·мм<sup>2</sup>/м и контактное сопротивление не более 0,01 ом (при контактном давлении 20 Г). Испытание двойных сплавов в макетах приборов в режиме средних токов показало, что легирование Ti, Zr и Cg повышает эрозионную стойкость Pd, увеличивая вдвое срок службы. Эти элементы понижают также склонность контактов к свариванию. Новые сплавы могут применяться в качестве материалов для упругих контактов в новых приборах. Они являются, кроме того, эффективными заменителями платиноиридиевого сплава ПЛИ-10 для обычных разрывных контактов в некоторых типах коммутационных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахштадт А. Г., Штремель М. А. Заводская лаборатория, 1961, № 1, 89.
2. Keil A. Metall, 1961, 15, № 7, 655.

УДК 542.943

В. П. ФЕДОРЕНКО, Е. С. ШПИЧИНЕЦКИЙ

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Известно, что склонность сплава к внутреннему окислению определяется термической неустойчивостью окислов основного металла, диффузионной подвижностью кислорода в основном металле, свободной энергией образования окислов легирующих элементов, которая должна быть более отрицательной по отношению к окислу основного металла [1].

В настоящей статье сообщаются некоторые данные, полученные при изучении кинетики внутреннего окисления и происходящего при этом упрочнения для двойных сплавов на основе Pd и Ag с активными элементами: Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Zr, Cd, La, Ce, Hf, введенными в сплав в количестве 0,5 ат. %, а также сплавов в системе Ag—Pd—Mg с постоянными содержанием 0,3 вес. % Mg.

Выплавка и разливка сплавов производилась в печи типа ТТВ-4 и в дуговой луночной печи в атмосфере чистого гелия. Исследование кинетики внутреннего окисления производилось на образцах размером 4,5×4,5×15 мм в деформированном и предварительно отожженном (в защитной атмосфере) состояниях. Образцы окислялись на воздухе и в кислороде при 500—900° (для сплавов на основе Ag) и 900—1200° (для палладиевых сплавов). Выявление и исследование зоны внутреннего окисления производилось на поперечных шлифах методом металлографии и измерения микротвердости.

В таблице приведены энергии активаций и константы окисления сплавов на основе Ag и Pd для всего изученного интервала температур. Во всех случаях окисление подчиняется параболическому закону  $\mu^2 = kt$ . Если расположить исследованные элементы в серебряных сплавах по скорости окисления при 500°, то очевидно, что наиболее высокую скорость окисления имеют сплавы, легированные элементами с минимальной растворимостью.

Из сопоставления констант окисления при 600° для деформированных и предварительно отожженных сплавов следует, что предварительный безокислительный высокотемпературный от-



Энергии активации и константы окисления предварительно отожженных сплавов

| Легированный элемент | Сплавы на основе серебра                                     |      |      |      |      | Сплавы на основе палладия                                    |       |       |       |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|------|------|------|------|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                      | Константы окисления $K \cdot 10^3 \text{ мм}^2/\text{ч}$ при |      |      |      |      | Константы окисления $K \cdot 10^3 \text{ мм}^2/\text{ч}$ при |       |       |       |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       |       |
|                      | 500°                                                         | 600° | 700° | 800° | 900° | 900°                                                         | 1000° | 1100° | 1200° |
| Мг                   | 0,79                                                         | 2,41 | 7,4  | 19,6 | 33,8 | 0,26                                                         | 0,73  | 1,7   | 4,36  |
| Al                   | 0,48                                                         | 1,96 | 6,72 | 13,2 | 33,8 | 0,12                                                         | 0,32  | 1,1   | 1,78  |
| Ca                   | 1,44                                                         | 3,6  | 8,84 | 28,2 | 45,7 | 0,14                                                         | 0,44  | 1,16  | 2,7   |
| Ti                   | 0,9                                                          | 2,03 | 5,18 | 11,0 | 20,6 | 0,14                                                         | 0,29  | 0,84  | 1,36  |
| Cr                   | 3,02                                                         | 8,28 | 19,6 | 48,0 | 76,0 | 0,11                                                         | 0,38  | 0,91  | 2,03  |
| Zr                   | 0,96                                                         | 3,02 | 9,22 | 21,0 | 39,8 | 0,13                                                         | 0,4   | 0,96  | 1,82  |
| Cd                   | 0,53                                                         | 2,5  | 8,28 | 19,6 | 48,0 | 0,19                                                         | 0,5   | 1,09  | 2,14  |
| La                   | 0,84                                                         | 3,84 | 7,06 | 16,9 | 26,4 | 1,45                                                         | 3,98  | 7,24  | 17,8  |
| Ce                   | 6,08                                                         | 16,9 | 39,2 | 72,3 | —    | 2,69                                                         | 7,24  | 15,1  | 30,2  |
| Hf                   | 0,63                                                         | 1,91 | 5,01 | 9,12 | 19,9 | 0,12                                                         | 0,4   | 0,72  | 1,78  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 32,2  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 32,0  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 32,8  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 29,7  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 34,5  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 30,6  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 29,6  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 28,8  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 30,3  |
|                      |                                                              |      |      |      |      |                                                              |       |       | 30,7  |

жиг деформированного металла снижает скорость окисления серебряных сплавов, легированных Al и Mg, и повышает скорость окисления при легировании Ca, Cd, La, Ce. При легировании Ti, Cr, Zr, Hf скорость окисления сплавов в деформированном и отожженном состоянии остается практически постоянной. В палладиевых сплавах решающую роль играют величина зерна, характер выделения и коагуляция окисных частиц.

Результаты исследования кинетики окисления сплавов системы Ag—Pd—0,3 Mg показали, что небольшие добавки Pd к

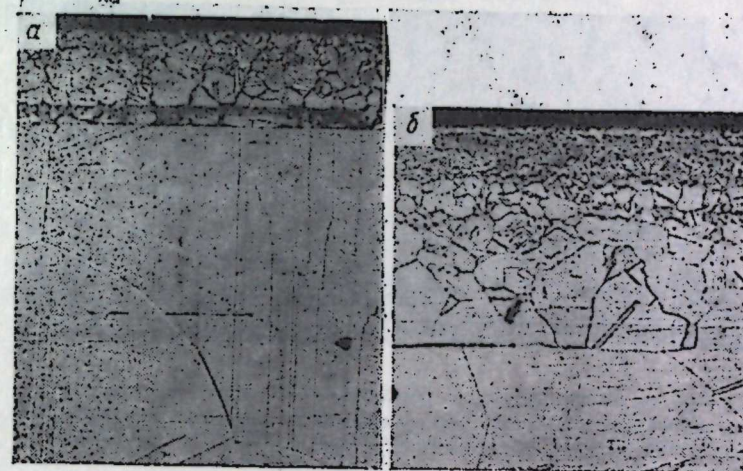


Рис. 1. Микроструктуры окисленных сплавов на основе Ag после термоокислительного нагрева при 500°—2 ч и последующей закалки из соляной ванны в воде от 900°:  
а — Ag + 0,5 ат. % Al; б — Ag + 0,5 ат. % Ca.

сплаву Ag—0,3 Mg снижают склонность его к внутреннему окислению. Для сплава Ag—0,3 Mg константа окисления при 700° составляет  $10,6 \cdot 10^2 \text{ мм}^2/\text{ч}$ , для сплава Ag+1% Pd+0,3% Mg— $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2/\text{ч}$ .

На рис. 1 и 2 приведены характерные микроструктуры зоны внутреннего окисления сплавов Ag и Pd, легированных Al и Ca. С целью выявления окисленной зоны сплавы Ag подвергались дополнительному нагреву в соляной ванне до 900° с последующей закалкой в воде. Зона внутреннего окисления на сплавах Pd выявляется в результате травления непосредственно после окислительной термообработки. На палладиевых сплавах после окислительных отжигов при 1100—1200° наблюдается коагуляция окисных частиц. Для сплавов Pd с Ca, Cd, La, Ce при 800—



900° имеет место преимущественно окисление по границам зерен. С повышением температуры до 1200° фронт окисления по границам и по зерну выравнивается.

Процессы внутреннего окисления серебряных сплавов во всех случаях сопровождаются упрочнением, величина которого зависит от степени дисперсности окисных частиц, их формы, наличия или отсутствия когерентного взаимодействия их с матрицей, от температурной стабильности и твердости окислов. Максимальное упрочнение серебряных сплавов достигнуто в результате внутреннего окисления на воздухе. По эффективности уп-

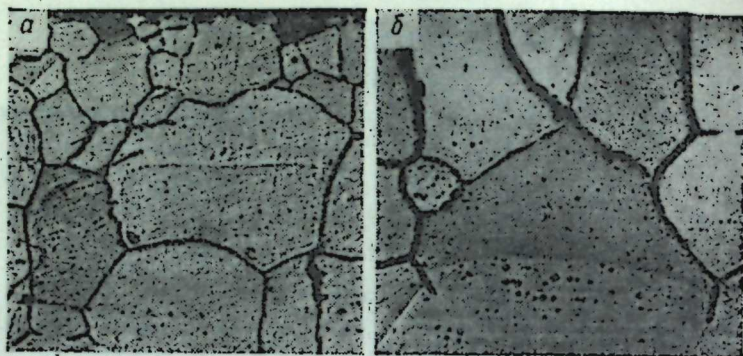


Рис. 2. Микроструктуры окисленных сплавов на основе Pd:  
а — Pd+0,5 ат. % Са после термоокислительной обработки при 900°—14 ч;  
б — Pd+0,5 ат. % Са после термоокислительной обработки при 1200°—4 ч.

рочнения легирующие элементы можно расположить в следующем порядке: Cd, Al, Mg, Zr, Hf и Ti. Твердость окисленной зоны в этом случае в 3—5 раз превышает твердость сплава; отожженного в гелии при соответствующих температурах, и составляет 110—150 кг/мм<sup>2</sup>.

Эффект упрочнения сплавов на основе Pd значительно ниже, чем сплавов на основе Ag. Максимальные твердости окисленной зоны получены в результате окисления при 900° в кислороде. В этом случае эффективность упрочнения легирующих элементов уменьшается от Ti к Al: Ti, Zr, Hf, Cr, Al. Относительная твердость окисленной зоны в 2—3 раза превышает твердость сплава, отожженного в гелии при соответствующей температуре, и составляет 120—190 кг/см<sup>2</sup>. Окисление указанных сплавов при 1100—1200° приводит к коагуляции окислов и резкому снижению твердости.

Полученные нами данные позволили выделить группу сплавов в системе Ag—Pd—Mg, эффективно упрочняемых в результате внутреннего окисления. Сплавы после термоокислительной обработки имеют  $E=10000\text{—}12000$  кг/см<sup>2</sup> и  $\sigma_{0,005}=45\text{—}50$  кг/мм<sup>2</sup>

при электросопротивлении 11 мком·см и контактным сопротивлением 0,008—0,01 ом.

Итак, в результате проведенных исследований установлено, что скорости и характер внутреннего окисления сплавов определяются скоростью диффузии кислорода, растворимостью легирующих элементов в матрице, их сродством к кислороду и склонностью легирующих элементов сегрегировать на межзеренных границах. Показано существенное влияние состояния исходного материала на скорость и характер окисления, а также на прирост твердости, найдены эффективные сплавы системы Ag—Pd—Mg для электрических контактов, упрочняемых внутренним окислением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Spengler H. Metall, 1959, 13, 7.



УДК 621.316.57

Г. Н. БРАТЕРСКАЯ, О. К. ТЕОДОРОВИЧ

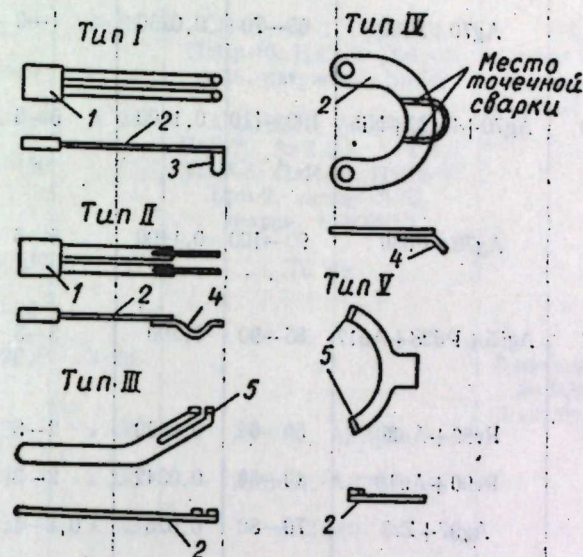
## НОВЫЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЛАБОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ

Развитие современной энергетики, транспорта, радиотехники, а также автоматизации и механизации производственных процессов выдвинуло одну из главных проблем — создание широкого ассортимента новых материалов, способных обеспечить работу механизмов в совершенно необычных условиях, касающихся нагрузок, среды, температур, давлений и т. п. Одним из основных требований, предъявляемых к новым электроконтактным материалам для слаботочных аппаратов и приборов, является минимальное стабильное во времени контактное сопротивление.

На рисунке представлены некоторые формы контактов, которые применяются в настоящее время в прецизионной аппаратуре. Для такого типа изделий нами была разработана технология изготовления металлокерамических материалов в виде ленты любой толщины и проволоки любого диаметра, включающая приготовление смеси механическим смешиванием порошков металлов в соответствующих пропорциях; прессование заготовок на холоде в разъемных металлических прессформах с давлением  $0,5 \text{ т/см}^2$ ; спекание заготовок в водороде или аргоне при  $800-850^\circ$ ; повторную допрессовку спеченных заготовок с давлением  $4-5 \text{ т/см}^2$  и повторное спекание допрессованных заготовок с целью уменьшения в них пористости. После повторного спекания пористость заготовок составляет  $3-5\%$ . Такие заготовки могут быть подвергнуты пластической деформации на холоде: прокатке и волочению в прутки, проволоку или ленту. Данным способом могут быть изготовлены сплавы марок СН-30, АПдНС-70, АПдС-70, МСПдЗ-17, АРЗ-80, АРЗ-90, МСЦ-3 (см. таблицу).

Сплавы с добавками сульфидов (СН28ДСМ-7,5, СН28Сд-5 и др.) изготовляют по другой технологической схеме: прессование смесей порошков, спекание прессовок при  $800-850^\circ$  (в аргоне) с последующей допрессовкой и повторным спеканием.

Были проведены широкие лабораторные и производственные испытания новых металлокерамических контактных материалов непосредственно в радиоприемниках, пилотажных приборах, микровыключателях, различного рода потенциометрах и коллекторах и даны рекомендации по их применению (см. таблицу).



Наиболее распространенные конструкции контактов-щеток:

1 — манжета; 2 — бронза; 3, 4 и 5 — металлокерамические столбик, проволока и контакт.

Все указанные в таблице материалы обладают низким сопротивлением. Испытание на влагуостойчивость, теплоустойчивость и холодоустойчивость показали, что их контактное сопротивление изменяется в допустимых для прецизионных приборов пределах. Контакты из этих материалов могут работать в аргоне и азоте.

Металлокерамические контакты из сплавов МСЦ-3, АРЗ-80, АРЗ-90 могут использоваться при повышенной температуре (до  $600^\circ$ ). Контактное сопротивление контактов из сплава МСЦ-3 изменяется в пределах  $0,8-1 \text{ мом}$ ; из сплавов АРЗ-80 и АРЗ-90 в пределах  $2-2,5 \text{ мом}$ ; из сплавов —  $0,8$  до  $1,8 \text{ мом}$ . Металлокерамические сплавы на основе серебра и никеля с добавками твердых смазочных наполнителей (дисульфида молибдена и сульфида цинка) и жидкого наполнителя (галлия) могут быть использованы



Состав и свойства слаботочных контактов

| Марка сплава | Химический состав, вес. % (допуск $\pm 0,5$ ) | Твердость по Виккерсу, кг/мм <sup>2</sup> | Удельное электро-сопротивление, ом · мм <sup>2</sup> /м | Контактное сопротивление, мом, при $I=2a$ , $V=24$ в, $P=20$ Г | Тип контакта         |
|--------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------|
| СН-30        | Ag70+Ni30                                     | 65—70                                     | 0,0250                                                  | 1—2                                                            | Скользкий Разрывной  |
| НПдНС-70     | Ag70+Pd25+Ni5                                 | 100—110                                   | 0,1600                                                  | 5—6                                                            | Разрывной Скользящий |
| АПдС-70      | Ag70+Pd30                                     | 90—100                                    | 0,1400                                                  | 5—6                                                            | Скользкий Разрывной  |
| МСПд3-17     | Ag55+Pd28+Au17                                | 85—90                                     | 0,200                                                   | 3—5                                                            | Скользкий Разрывной  |
| АРЗ-80       | Re80+Au20                                     | 50—60                                     | 0,0420                                                  | 2—3                                                            | Разрывной            |
| АРЗ-90       | Re90+Au10                                     | 40—50                                     | 0,0342                                                  | 2—3                                                            | »                    |
| МСЦ-3        | Ag97+Zr3                                      | 70—80                                     | 0,025                                                   | 0,8—1,0                                                        | »                    |
| СН-28ДсМ-7,5 | Ag64+MoS <sub>2</sub> 7,5                     | 35—40                                     | 0,0435                                                  | 10—15                                                          | Скользкий            |
| СН-28Сц-5    | Ag66+Ni28+ZnS5                                | 40—50                                     | 0,0340                                                  | 10—12                                                          | »                    |
| ССц-5        | Ag95+ZnS5                                     | 23—24                                     | 0,0252                                                  | 2                                                              | »                    |
| ССц-10       | Ag90+ZnS10                                    | 22—23                                     | 0,0317                                                  | 2—3                                                            | »                    |
| СКСц-5       | Ag94+Cd1+ZnS5                                 | 26—27                                     | 0,026                                                   | 3—5                                                            | »                    |
| СКСц-10      | Ag89+Cd1+ZnS10                                | 29—30                                     | 0,032                                                   | 3—8                                                            | »                    |

для контактов скольжения, работающих в глубоком вакууме. Коэффициент трения при работе в паре с бериллиевой бронзой у контактов из композиции СН28Сц-5 и СН28ДсМ-7,5 не превышает 0,43—0,45, а у контактов из композиции с жидким наполнителем — 0,2.

и рекомендуемые режимы применения

| Рекомендуемые режимы работы |          |         | Рекомендуемая контактная пара                                                                           | Сортамент изделий                                                   |
|-----------------------------|----------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $I$ , а                     | $P$ , Г  | $V$ , в |                                                                                                         |                                                                     |
| 0,001—3                     | 1,5—40   | До 36   | СН-30, СГ-3, СН29Г-3, ПдСр-40, ПЛМ-8, ПдИ-18; медь, латунь-62, БрБ-2                                    | Проволока $\varnothing 0,04—5$ мм; лента толщиной 0,1—4 мм          |
| 0,001—100                   | 1,5—40   |         |                                                                                                         |                                                                     |
| До 1                        | 1,5—2,0  | » 36    | АПдНС-70, АПдС-70, ПдВ-20, ЗлХ-2,8; ЗлХ-0,5, ПЛМ-8; ПдИ-10, ПдСр-40, БрБ-2, латунь Л-62, нихром, Н80ХЮД | То же                                                               |
| $10^{-6}—6$                 | 1,5—150  |         |                                                                                                         |                                                                     |
| $10^{-6}—6$                 | 1,5—150  | » 36    | То же                                                                                                   | »                                                                   |
| До 2                        | 1,5—20   |         |                                                                                                         |                                                                     |
| До 2                        | 1,5—20,0 | » 36    |                                                                                                         | Проволока $\varnothing$ от 5 мм до 0,04 мм; лента толщиной 0,1—4 мм |
| 1—3                         | 25—30    | » 30    | АРЗ-80, АРЗ-90                                                                                          | То же                                                               |
| 1—3                         | 25—30    | » 30    | АРЗ-80, АРЗ-90                                                                                          | »                                                                   |
| 1—3                         | 25—30    | » 30    | МСЦ-80                                                                                                  | »                                                                   |
| 0,1—3                       | 20—150   | » 24    | БрБ-2                                                                                                   | »                                                                   |
| 0,1—3                       | 20—150   | » 24    | БрБ-2                                                                                                   | »                                                                   |
| 0,1—2                       | 20—150   | » 24    | БрБ-2                                                                                                   | »                                                                   |
| 0,1—2                       | 20—150   | » 24    | БрБ-2                                                                                                   | »                                                                   |
| 0,1—2                       | 20—150   | » 24    | БрБ-2                                                                                                   | »                                                                   |
| 0,1—2                       | 20—150   | » 24    | БрБ-2                                                                                                   | »                                                                   |



В. М. ГРЯЗНОВ, А. П. МИЩЕНКО, В. П. ПОЛЯКОВА,  
Е. М. САВИЦКИЙ, В. С. СМЕРНОВ, Е. В. ХРАПОВА

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Целью данной работы было изучение возможности улучшить каталитические свойства Pd добавками других металлов. Известно, что катализаторы, содержащие два разных металла, в некоторых случаях более активны, чем каждый из этих металлов. Однако такие исследования велись с катализаторами на носителе, которые представляют собой сложную систему частиц

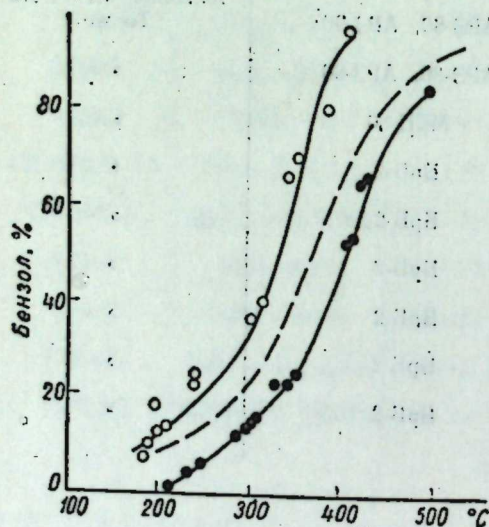


Рис. 1. Дегидрогенизация циклогексана:  
○ — Pd+5%Ni; ● — Pd+10%Ni; — — — Pd.

металлов различных размеров. Каталитическая активность таких систем сильно зависит от способа их приготовления и обычно малоустойчива. Нам были приготовлены бинарные сплавы Pd с Ni, Ru, Rh, Re, Ag и Pt, которые и исследовались как катализаторы реакций дегидрирования парафинов, олефинов и нафтен, гидродеалкилирования гомологов бензола, дегидроциклизации парафинов. Сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу и прокатывались в фольгу толщиной 50 мк. Видимая поверхность

Изучение дегидрогенизации циклогексана показало, что введение в состав сплава таких металлов, как Ru, Ni, Rh, повышает каталитическую активность катализатора по сравнению с Pd. На рис. 1 показано изменение степени превращения циклогексана в бензол в зависимости от температуры для Pd и двух палладий-никелевых сплавов. Во всем изученном диапазоне температур глубина дегидрирования на сплаве с 5% Ni выше, чем на чистом Pd, а на сплаве с 10% Ni — ниже. Следовательно, с увеличением содержания Ni в Pd каталитическая активность в отношении данной реакции проходит через максимум. Активность палладий-серебряных сплавов, содержащих 10; 20; 40 и 50% Ag, оказалась более низкой, чем чистого Pd.

Сплавы Pd с Ni и Rh обнаружили высокую активность в отношении дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Из рис. 2, на котором показана зависимость выхода бензола из н. гексана на этих сплавах, следует, что при 500° достигается почти полное превращение. Сплав Pd с Rh более активен, чем сплав Pd с Ni. При дегидроциклизации н. гептана основными продуктами являются бензол и толуол, суммарный выход которых на сплаве Pd с Rh при 550° близок к 85%. На известных промышленных катализаторах такой избирательности достигнуть не удастся.

Исследование дегидрирования изоамиленов до изопрена — мономера синтетического каучука — на сплавах Pd показало, что введение таких металлов, как Ni и Rh, приводит к получению высокоактивных катализаторов. На рис. 3 показан выход изопрена в зависимости от температуры. В присутствии сплава с 5% Ni изоамилена за один проход на 81% превращается в изопрен при 287°, побочных продуктов реакции не образуется. На промышленном кальций-никель-фосфатном катализаторе выход изопрена не превышает 40% при гораздо более высокой температуре (630°), когда процесс осложнен образованием ряда побочных продуктов. На сплаве Pd с 10% Rh при 550° из изопентана за один проход было получено 24% изопрена, тогда как на

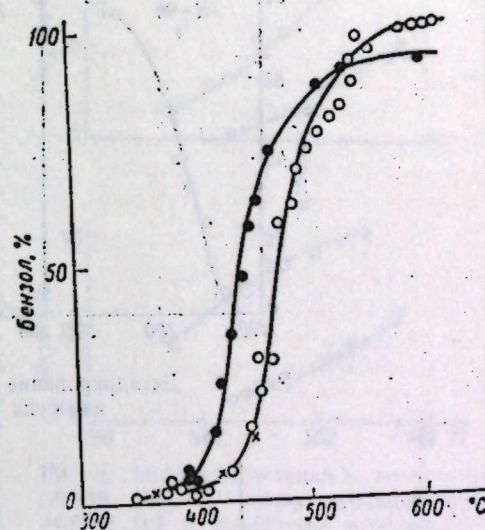


Рис. 2. Дегидроциклизация н. гексана:  
○ — Pd-Ni; ● — Pd-Rh; × — Pd.



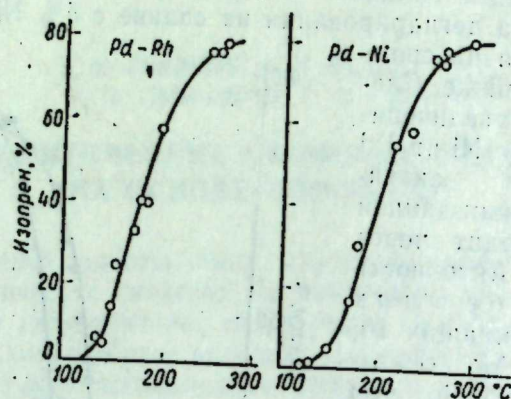


Рис. 3. Дегидрирование изоамилена до изопрена.

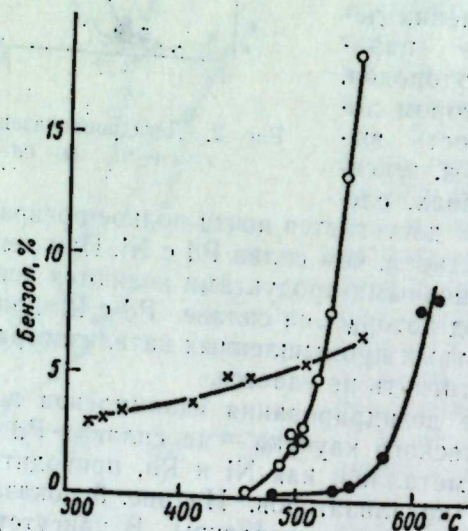


Рис. 4. Гидродеалкилирование толуола:  
● — Pd; ○ — Pd-Ni; × — Pd-Re.

промышленном окиснохромовом катализаторе выход изопрена не превышает 15%. Аналогично ведет себя и палладийникелевый сплав, но на нем кроме изопрена образуется до 15% изоамилена. Введение второго компонента в Pd благоприятно для реакций, идущих с присоединением водорода, например гидродеметилирования толуола.

На рис. 4 показан выход бензола при гидродеалкилировании толуола на Pd, сплаве Pd с Ni и Pd с Re. При 520°, когда на Pd реакция еще не заметна, на палладийникелевом и палладийренийном катализаторах выход бензола равен 5%. Палладийренийный катализатор позволяет получать заметные количества бензола уже при 300°.

Таким образом, в отношении некоторых реакций палладиевые сплавы превосходят катализаторы, используемые в промышленности. Кроме того, каталитическая активность их может быть значительно повышена предварительной

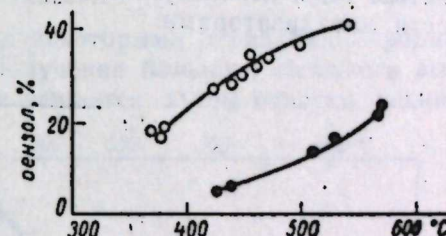
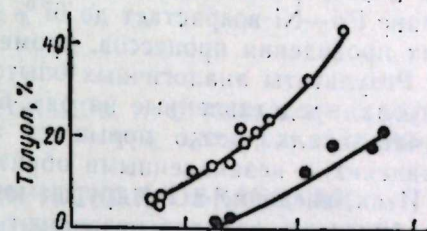


Рис. 5. Дегидроциклизация н. гептана на сплаве Pd-Rh, предварительно закаленном (○) и термически необработанном (●).

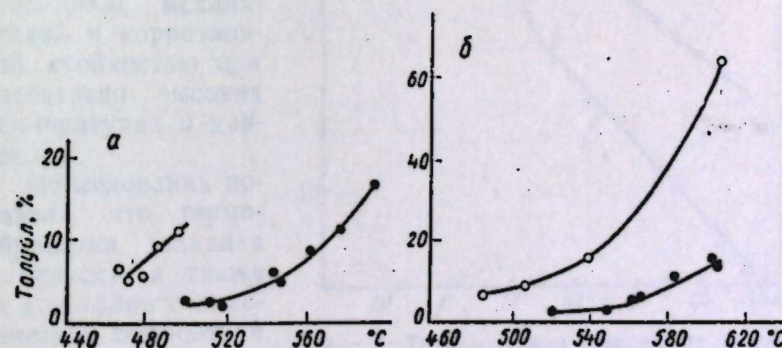


Рис. 6. Гидродеалкилирование толуола на закаленных (○) и не-закаленных (●) образцах сплавов Pd-Rh (а) и Pd-Ni (б).

термообработкой, которая заключается в выдерживании сплава при 700—800° в течение часа и резком охлаждении его 2—3 мин до температуры проведения каталитического процесса.



Как видно из рис. 5, закалка приводит к увеличению выхода бензола и толуола при дегидроциклизации н. гептана в среднем в 2—3 раза. Степень дегидрогенизации циклогексана на сплаве Pd—Ni возрастает до 67% против 41% при тех же условиях проведения процессов, кроме термообработки катализатора. Результаты аналогичных опытов по гидродеалкилированию толуола, представленные на рис. 6, говорят о том, что и в этом случае закалка резко повышает активность катализаторов по сравнению с незакаленными образцами.

Итак, введение в Pd других металлов и термообработка таких бинарных сплавов позволяют резко повысить каталитическую активность и избирательность действия по сравнению с чистым Pd и используемыми в настоящее время в промышленности катализаторами.

УДК 546.98+546.57

В. А. ГОЛЬЦОВ, П. В. ГЕЛЬД, И. Ф. БЕЛЯЕВ,  
Г. Е. КАГАН, Н. И. ТИМОФЕЕВ

### ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ — СЕРЕБРО

В настоящее время перед некоторыми отраслями народного хозяйства стоит проблема получения больших количеств высококачественного водорода, которая решается путем очистки технического водорода (или  $-\ln P$  выделения его из смеси газов) диффузией через фильтры из сплавов на основе Pd. В связи с этим большое значение приобретает разработка сплавов, обладающих высокой водородопроницаемостью, механической и коррозионной стойкостью при достаточно высоких температурах и давлениях.

Исследования показали, что термообработка (закалка и отпуск), а также ее сочетание с пластической обработкой могут изменять водородопроницаемость сплавов в широких пределах (в 3—10 раз), в частности сплава Pd+15Ag+5Pt (вес. %).

Образцы предварительно нагревались до 1100°—1,5 ч, медленно (100 град/ч) охлаждались до комнатной температуры, а за-

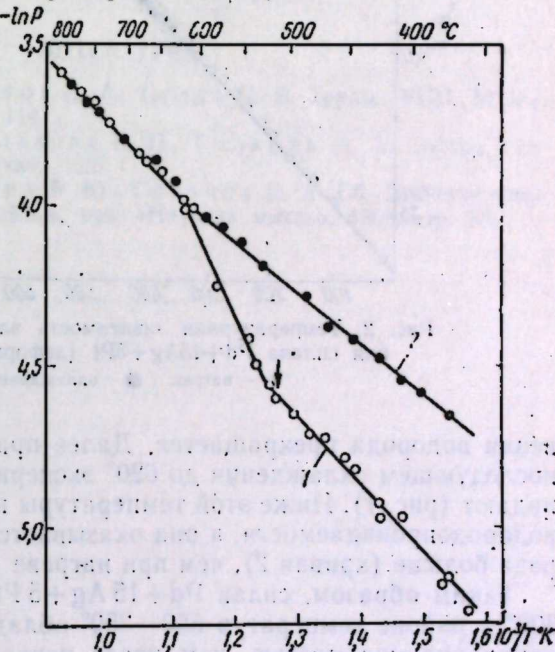


Рис. 1. Температурная зависимость водородопроницаемости сплава Pd+15Ag+5Pt (вес. %):  
○ — нагрев; ● — охлаждение.



тем отжигались до  $300-500^{\circ}-20$  ч. После этого водородопроницаемость  $P$  измерялась по методике, описанной в [1]. Как видно из рис. 1 (кривая 1), при нагревании сплава от  $360$  до  $515^{\circ}$  его  $P$  меняется по экспоненциальному закону. Выше  $515^{\circ}$  температурный коэффициент  $\partial P/\partial T$  возрастает. При  $620^{\circ}$  на политерме  $P(T)$  вновь наблюдается излом и аномальный рост скорости проникно-

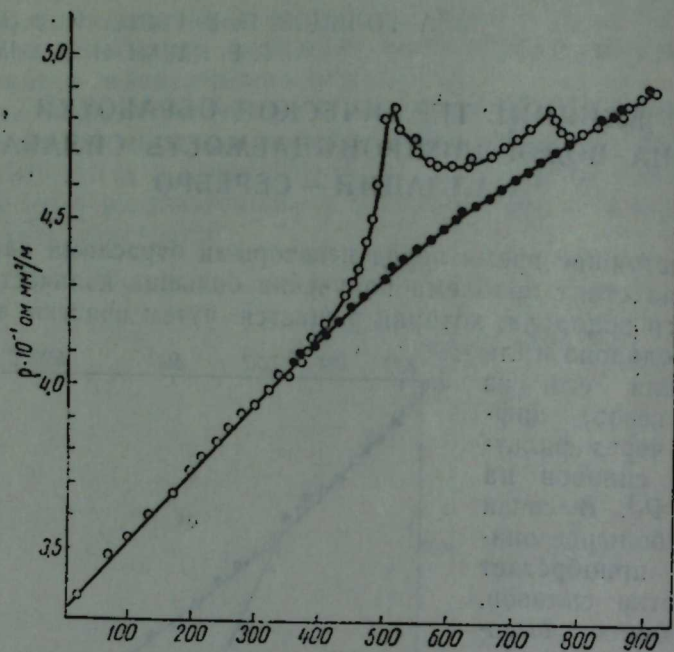


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления сплава  $\text{Pd}+15\text{Ag}+5\text{Pt}$  (деформация 95%):

○ — нагрев; ● — охлаждение.

вления водорода прекращается. Далее при нагревании до  $810^{\circ}$  и последующем охлаждении до  $620^{\circ}$  экспериментальные точки совпадают (рис. 1). Ниже этой температуры наблюдается гистерезис водородопроницаемости, и она оказывается приблизительно в 1,5 раза больше (кривая 2), чем при нагреве (кривая 1).

Таким образом, сплав  $\text{Pd}+15\text{Ag}+5\text{Pt}$  после охлаждения от  $800^{\circ}$  в районе температур  $550-350^{\circ}$  обладает более высокой водородопроницаемостью, чем после первоначальной термообработки. Имелись основания [2, 3] предположить, что это обусловлено развитием процесса атомного упорядочения, особенно интенсивно развивающегося между  $350$  и  $500^{\circ}$  и приводящего к структуре, условно именуемой  $K$ -состоянием. Действительно, исследование температурной зависимости электросопротивления  $\rho$  сплавов, подвергнутых обжатию на 95 % (рис. 2.), подтверждает это. Как видно из рис. 2, при нагревании до  $390^{\circ}$  электросопро-

тивление возрастает практически по линейному закону. Выше этой температуры  $\rho$  аномально быстро растет вплоть до  $500^{\circ}$ . Подобное изменение  $\rho$  при нагревании деформированных сплавов является типичным признаком образования  $K$ -состояния. При температуре выше  $500^{\circ}$  оно постепенно разрушается и наблюдается возврат электросопротивления, коррелирующий с изменением водородопроницаемости. При охлаждении вследствие малой скорости образования  $K$ -состояния политерма  $\rho(T)$  носит монотонный характер.

Итак, изменения водородопроницаемости и удельного электросопротивления сплава  $\text{Pd}+15\text{Ag}+5\text{Pt}$  коррелируют между собой. Это позволяет предположить, что причины их изменения имеют одинаковую природу и связаны с образованием и разрушением структуры ближнего порядка в сплавах  $\text{Pd}$  с  $\text{Ag}$ . В заключение подчеркнем, что сделанные выводы имеют несомненное значение для разработки путей регулирования водородопроницаемости сплавов  $\text{Pd}$  с  $\text{Ag}$  в широких пределах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Выходец В. Б., Гольцов В. А., Гельд П. В. Труды УПИ, № 167, Свердловск, 1968, стр. 114.
2. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия. М., изд. «Наука», 1967.
3. Гельд П. В., Кошелева В. Ю., Гольцов В. А. Сб. Диффузионные процессы в металлах, Киев, изд. «Научная мысль», 1968, стр. 89.



К. И. ЛЯЩЕНКО, А. Г. БОНДАРЕНКО

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРИБОРАХ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

На протяжении многих лет нами разрабатывается и серийно изготавливается ряд газоанализаторов и сигнализаторов, предназначенных для анализа или сигнализации о наличии взрывоопасных концентраций горючих газов и паров в воздухе производственных помещений.

Для определения взрывоопасных концентраций применен термохимический метод как один из самых простых и универсальных. Метод основан на измерении количества тепла, выделенного на катализаторе в результате окисления на нем молекул горючих газов или паров. В качестве катализатора применяются чувствительные элементы (ЧЭ), изготовленные из платиновой проволоки в виде спирали. После изготовления ЧЭ проходят специальную химическую обработку (активацию), увеличивающую их каталитическую активность.

В датчике ЧЭ включены в мостовую измерительную схему. Основными параметрами ЧЭ являются сопротивление ЧЭ и приращение сопротивления за счет тепла, выделенного при каталитической реакции окисления. Температура проволоочного ЧЭ, при которой происходит устойчивое окисление того или иного газа, различна. Для анализа таких газов, как пропан, метан, пары керосина, температура ЧЭ должна быть порядка 650—750°С.

В конце 50-х годов в связи с развитием химической промышленности резко возросли требования к термохимическим приборам, которые должны работать непрерывно длительное время, не требовать подстройки нуля и анализировать не только отдельные компоненты, но и суммы в несколько десятков компонент. При таких условиях работы приборы выходили из строя буквально через несколько дней. Это объясняется:

1. Недопустимо большим дрейфом нуля моста, связанным с изменением сопротивления платиновой спирали.

2. Перегоранием ЧЭ вследствие довольно высокой рабочей температуры, при которой происходит утоньшение проволоки в середине элемента.

3. Потерей каталитической активности, когда прибор ее реагирует на повышение концентрации горючих компонентов.

Несколько лет тому назад на нашем предприятии проводилась работа по исследованию платиновой проволоки с точки зрения ее пригодности в качестве катализатора и термометра сопротивления в измерительном элементе. На первом этапе исследований было установлено, что перегорание чувствительного элемента, а также дрейф нулевого уровня измерительного моста происходят в результате распыления платины, рекристаллизации и изменения состояния поверхности проволоки. В работе [1] указано, что заметное испарение платины наблюдается только при температурах выше 1300°С, например, при 1500° оно равно  $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Наши же исследования позволяют сделать вывод, что распыление платины имеет место уже при температурах порядка 700°С, а при 900° относительное изменение сопротивления образца из платиновой проволоки Пл-3 диаметром 0,08 мм за 1 ч составляло: в атмосфере кислорода — 24%; на воздухе — 3,5%; в атмосфере аргона — 0,5%.

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что в основном изменение сопротивления ЧЭ происходит за счет окисления поверхностного слоя платины с последующим испарением окислов. Немаловажное значение в стабильности работы ЧЭ играет рекристаллизация платиновой проволоки. Известно [2], что температура рекристаллизации платины равна 630°С. Рабочая температура ЧЭ 650—700°. Через несколько дней работы размер кристаллов в проволоке становится сопоставимым с ее диаметром (0,08 мм). Под действием электромагнитных и тепловых ударов в момент включения и выключения прибора зерна смещаются относительно друг друга по границам, вследствие чего происходят броски нулевого уровня измерительного моста.

Исходя из вышесказанного, можно наметить три основных направления по пути повышения качества ЧЭ: 1) снизить рабочую температуру элемента; 2) ввести легирующие добавки в платину, чтобы уменьшить распыление и рекристаллизацию последней; 3) разделить функцию термометра сопротивления и катализатора.

С целью исследования возможности уменьшения рабочей температуры ЧЭ проводилась работа по повышению активности платиновой проволоки за счет палладирования и вжигания паст из драгметаллов. Положительных результатов не достигнуто. Использование ЧЭ с растянутыми витками в середине увеличивает работоспособность ЧЭ, но не технологично в изготовлении.

Для того чтобы увеличить надежность и стабильность ЧЭ термохимических газоанализаторов и сигнализаторов, проводилась большая работа по выбору материала для их изготовления на основе платины. Исследовано 42 образца проволок из разных материалов: Pt — металлокерамической, Pt — плавленной, Pt — упрочненной с волокнистой структурой, из сплавов Pt



с бериллием; гафнием, вольфрамом, ниобием, родием, рутением, палладием и иридием, а также из тройных сплавов платина—родий—палладий, платина—родий—рутений и платина—палладий—родий—рутений.

По изменению сопротивления образцов, нагретых до температуры 900°С на воздухе, определялась скорость испарения, а по приращению сопротивления за счет тепла, выделившегося при окислении на них молекул метана и водорода определенной концентрации, — их каталитическая активность. Минимальную скорость испарения имели образцы из сплавов Pt—Ni, Pt—Be, но каталитическая активность их была недостаточна.

Для изготовления ЧЭ использована проволока из Pt с волокнистой структурой, которая больше других отвечает тем требованиям, которые предъявляются к материалу для изготовления ЧЭ.

В качестве термометра сопротивления была выбрана платиновая проволока, а функцию катализатора выполняла проволока из  $Al_2O_3$ , пропитанная хлорным палладием или платиной. Благодаря такому разделению облегчились условия работы платиновой проволоки. Увеличилась активность поверхности, уменьшилась рабочая температура. Но такие ЧЭ имеют свои отрицательные качества: они более подвержены воздействию различных каталитических ядов, механическая прочность их ниже, чем у ЧЭ из платиновой проволоки.

Учитывая большое количество приборов, ранее выпущенных с проволоочными ЧЭ, и все возрастающие требования к выпускаемым приборам, необходимо продолжить начатые работы по улучшению качества и свойств платиновой проволоки, используемой в термометрах сопротивлений и катализаторах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бойцов А. В., Бойцова Г. Ф. Благородные металлы, М., Металлургиздат, 1946.
2. Штейнберг С. С. Металловедение, Свердловск, Металлургиздат, 1961.

УДК 546.11.66.074.36

А. С. КРЫЖНЕНКО, А. П. КЛИМЕНКО,  
А. Ф. ПАЛЬВАЛЬ, Г. А. СИСТЕР

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

В настоящее время для целого ряда отраслей промышленности необходим в больших количествах водород высокой степени чистоты, содержащий не более  $10^{-7}$ — $10^{-9}\%$  примесей. Для получения его обычно применяют установки, в которых очистка технического водорода осуществляется каталитическим восстановлением кислорода с последующей адсорбцией образующейся воды силикагелем, а других примесей — активированным углем.

Адсорбционные установки, используемые для получения водорода высокой степени чистоты, сложны в конструктивном решении и требуют больших капитальных затрат на их изготовление. Поэтому не всегда имеется возможность обеспечить потребителей дешевым особо чистым водородом в достаточном количестве.

Еще с 1866 г. известно свойство водорода диффундировать через металлические мембраны. Установлено, что водород диффундирует через большинство металлов, но степень поглощения его металлами различна. Медь, никель и железо, например, поглощают водород с одновременным поглощением тепла. Титан, тантал, напротив, соединяются с водородом, выделяя тепло и образуя кристаллографические соединения — гидриды. В эндотермических металлах растворимость водорода низкая и скорость диффузии через мембрану мала, а в экзотермическом — водород связывается с металлом настолько прочно, что скорость диффузии также незначительна.

Между этими двумя группами металлов находится палладий и некоторые его сплавы. Эта группа металлов способна без образования гидридов растворять достаточное количество водорода и обеспечивать желаемую скорость диффузии. Дальнейшие исследования показали, что осуществление процесса диффузии через сплавы палладия сопряжено со многими трудностями. Контакт палладиевых мембран с водородом, имеющим тем-



пературу ниже  $300^{\circ}$ , недопустим вследствие образования хрупкой  $\beta$ -фазы. Экспериментально установлено также, что некоторые сплавы на основе палладия не образуют ломкой фазовой перегруппировки. В качестве добавок к палладию в этом случае используют серебро, золото, рутений, никель и ряд других металлов. Добавки не только предотвращают образование хрупкой фазы, но и значительно повышают коэффициент проницаемости фольги из сплава по сравнению с чистым палладием. С лучшей стороны зарекомендовал себя сплав палладия с серебром. Частично можно это объяснить тем, что оба компонента имеют кубические гранецентрированные решетки (ребро элементарной кубической решетки серебра равно  $4,08 \text{ \AA}$ , а палладия —  $3,88 \text{ \AA}$ ), что позволяет при образовании твердых растворов незначительно изменять кристаллическую решетку палладия и сохранять возможность свободной диффузии водорода и непроницаемости для других газов. Добавка к палладию серебра в количестве 15—30 вес. % повышает коэффициент проницаемости фольги на 15—20%.

Известную трудность в получении особо чистого водорода диффузионным методом в промышленных условиях представляет образование складчатости на фольге в результате различных коэффициентов термического расширения фольги и конструкционного материала, которая приводит в конечном счете к образованию микротрещин.

Для устранения этого недостатка в патентной литературе предлагается ряд технологических дополнений в процессе пуска и установки диффузионной системы, а также использование в качестве конструкционных материалов металлов или их сплавов с коэффициентом термического расширения, близким к таковому для фольги из сплава на основе палладия. Вероятно, найдет место способ, предложенный США, который позволяет вести процесс диффузии при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ . Он заключается в том, что на поверхность палладиевых мембран наносится каталитический слой из гидридов металлов (урана, титана, циркония и др.).

Несмотря на целый ряд трудностей, метод получения особо чистого водорода диффузионным путем нашел широкое распространение за рубежом. Для примера можно назвать промышленную установку, работающую в США. Ее производительность составляет  $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$  чистого водорода. Строительство и эксплуатация подобных установок ведется и в ряде других стран (Англия, Франция, Япония, ФРГ, Швеция и др.).

Преимуществом диффузионного метода является то, что водород высокой степени чистоты можно получить из любого водородобогащенного газа. Кроме того, этот способ безопасен: до тех пор пока палладий катализирует образование воды,

взрывоопасная концентрация смеси кислород—водород образоваться не может. Процесс отличается простотой эксплуатации, малогабаритностью оборудования и соответственно малым количеством обслуживающего персонала. Дорогостоящая диффузионная ячейка практически не изнашивается, что позволяет при нарушении целостности фольги, заменив ее новой, использовать прежнюю ячейку. Процесс легко автоматизируется и является самым экономичным по сравнению с методом глубокого охлаждения и адсорбции. По предварительным подсчетам, внедрение этого метода даст экономический эффект, исчисляемый миллионами рублей в год.

Известно, что для промышленного получения особо чистого водорода применяются элементы трубчатой конструкции с пористой подложкой из нержавеющей стали, трубчатые элементы, состоящие из пучка тонкостенных цельнотянутых трубок диаметром до 3 мм, плоские элементы с пористой подложкой и плоские элементы без пористой подложки.

В случае использования диффузионных элементов трубчатой конструкции с применением пористой подложки, продольный и круговые швы фольги из сплава на основе палладия припаиваются серебром, золотом или различными сплавами на основе серебра и золота, состав которых обычно не указывается. Поскольку паяные швы имеют ряд недостатков, для получения вакуум-плотного шва могут быть применены и различные виды сварок.

При использовании диффузионных элементов трубчатой конструкции из цельнотянутых трубок толщина стенки должна быть не менее 0,1 мм, так как трубки с более тонкой стенкой не выдерживают повышенных давлений и трудоемки в изготовлении. Кроме того, на поверхности трубок могут быть мелкие царапины, что приводит обычно к образованию микротрещин.

В связи с тем, что проницаемость фольги обратно пропорциональна ее толщине, и в зависимости от параметров ведения процесса, толщина фольги, применяемая за рубежом, колеблется в пределах 0,1—0,0001 мм.

Нами исследованы образцы мембран различной толщины (0,09; 0,08; 0,06; 0,05; 0,02 мм). Выбор оптимальной толщины фольги зависит от параметров ведения процесса и от величины зерен пористой подложки. Следует отметить, что получение фольги толщиной менее 5 мкм представляет определенную трудность, так как наличие в атмосфере пыли приводит к образованию дефектов на ее поверхности и уменьшает ее прочность. Для получения тонких диффузионных пленок за рубежом используется электрохимический метод и метод напыления в электрической дуге. В настоящее время нами проводится работа по электрохимическому получению плотных палладий-серебряных покрытий.



Большую трудность при изготовлении диффузионных аппаратов, если в них использована фольга, полученная прокаткой, представляет выбор способа закрепления фольги на пористой подложке.

Нами испытывались образцы сварных и паяных швов, полученных различными видами сварок и пайки (сварка электронным лучом в вакууме, контактно-конденсаторная, аргоно-дуговая, диффузионная и микроплазменная виды сварок, пайка серебром и припоем на основе золота).

В настоящее время можно с уверенностью сказать, что проблема оптимального метода закрепления фольги в ближайшем будущем будет решена. Найдены пути и к предотвращению образования складок на поверхности фольги.

На лабораторной установке нами испытывались диффузионные элементы различных видов (плоские и трубчатые с пористой подложкой из нержавеющей стали, трубчатые из пучка цельнотянутых трубок и др.). В результате разработано несколько конструкций, отвечающих современным требованиям. В настоящее время имеются все предпосылки для создания промышленной установки по получению водорода высокой степени чистоты диффузионным методом. Разработан метод контроля содержания примесей в конечном продукте с концентрацией  $10^{-8}$ — $10^{-9}\%$  и ведутся работы по созданию вариантов схем получения особо чистого водорода применительно к различным водородосодержащим газам. В химической, радиотехнической, металлургической и других отраслях народного хозяйства особо чистый водород найдет широкое применение.

УДК 541.128

В. А. МИТЮШОВ, Н. И. ТИМОФЕЕВ, Ю. П. ЖУКОВ  
**НЕКОТОРЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЫБОРА  
СПЛАВОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
АММИАКА**

Из ста с лишним элементов периодической таблицы только 12, находящиеся в группах VIII и IB, обладают каталитическими свойствами.

Каталитическая активность в ряду VIII группы может возрастать или снижаться в зависимости от того, где находится максимум адсорбционной прочности. Единой строгой теории катализа, позволяющей предсказывать каталитическое поведение сплавов, пока нет [1, 2]. Приложение зонной теории к металлам представляет большие трудности, а к сплавам тем более. Этим объясняется медленная разработка новых катализаторов для окисления аммиака, представляющего существенный этап в получении разбавленной азотной кислоты.

В нашей промышленности используется сплав: платина +3,5% родия +4% палладия [3]. В последние годы нами совместно с ГИАП разработаны новые сплавы с повышенным содержанием палладия. При выборе их приходилось пользоваться частными приближенными зависимостями, которые проверялись экспериментом. Прежде всего, сетка должна быть жаропрочной, поскольку работает при температурах 900—980°С, и достаточно пластичной, так как испытывает знакопеременную нагрузку. Поэтому при температурах 20, 800 и 1000°С определяли сопротивление разрыву и относительное удлинение. Кроме того, исследовано сопротивление ползучести. Оказалось, что увеличение в сплавах платина—родий до определенного предела содержания палладия повышает прочность и сопротивление ползучести.

Для предварительной оценки каталитической активности сплава была разработана методика, суть которой заключается в следующем.

Образец проволоки  $\varnothing 0,09$  мм, длиной 250 мм помещается в печь сопротивления, температура которой повышается от комнатной до 700—800°С. При возрастании температуры через каждые 20—30° замеряется электрическое сопротивление образца как в воздушной среде, так и при пропускании через



с постоянной скоростью смеси 10 об. % аммиака с воздухом. Реакция идет с выделением тепла, и чем выше каталитическая активность исследуемого образца, тем в большей степени возрастает температура его. Изменение (прирост) температуры фиксируется.

Сравнительные кривые для сплавов: платина+10% родия; платина +3,5% родия+4% палладия; сплав 2 палладия, ха-

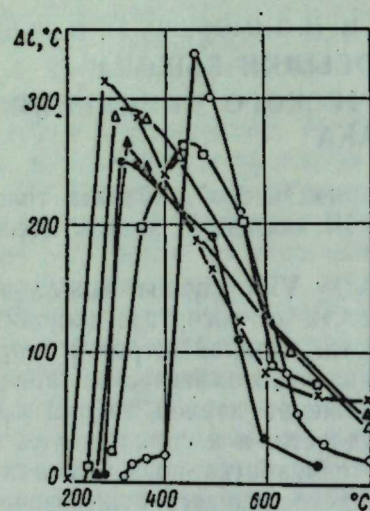


Рис. 1. Приращение температуры образцов платины и сплавов в зависимости от температуры испытания в атмосфере смеси аммиака с воздухом:

● — Pt+10Rh; □ — Pt+3,5Rh+4Pd; Δ — сплав 2; ▲ — Pd; ○ — Pt; × — Rh.

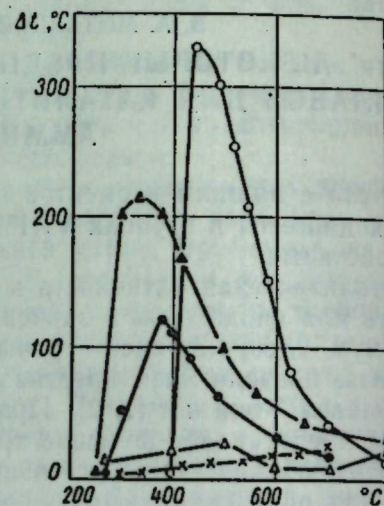


Рис. 2. Влияние бериллия, гафния и иридия на каталитическую активность платины:

○ — Pt; ● — Pt+0,1 Be; × — Pt+0,1Hf; Δ — Pt+0,9Hf; ▲ — Pt+10Ir.

актеризующие каталитическую активность, приведены на рис. 1.

Реакция катализа начинается в интервале 220—270°С почти для всех рассматриваемых металлов и сплавов и резко усиливается до максимума при дальнейшем нагреве образца на 20—30°С. Начало реакции окисления аммиака на чистой платине фиксируется при более высокой температуре — 300° и резко возрастает при 450°. Более низкая температура начала реакции характерна для образца родия, затем сплава 2, палладия, сплавов платина +10% родия; платина +3,5% родия+4% палладия. Абсолютная величина прироста температуры выше для родия и платины, для остальных образцов примерно на одном уровне.

На рис. 2 показано влияние добавок иридия, бериллия и гафния на активность платины. Видно, что 10% иридия пони-

жают активность платины в 1,5 раза; 0,1% бериллия — в 3 раза, а 0,1 и 0,9% гафния почти полностью подавляют реакцию окисления аммиака. Можно предположить, что эти металлы образуют плотную окисную пленку на поверхности образца, которая препятствует катализу.

По результатам исследования были выбраны сплавы оптимального состава, промышленные испытания сеток из этих сплавов закончились положительно: степень конверсии аммиака по сравнению со стандартными сетками выше на 1—2%, удельные потери платиноидов ниже на 20—30%, механическая стойкость на уровне стандартных сеток.

Испытания сеток на лабораторной установке конверсии аммиака в окись азота, моделирующей процесс промышленной установки, и промышленные испытания сеток на химических заводах выполнены канд. хим. наук М. А. Мининвичем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bond G. C. Plat. Met. Rev., 1968, 12, 3, 100.
2. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1959, 10, вып. 1, 5.
3. Платина и платиновые сплавы. Марки. ГОСТ 13498—68, М., Стандартгиз, 1968.



Н. А. ВАТОЛИН, А. И. ТИМОФЕЕВ, Э. Л. ДУБИНИН

## УПРУГОСТЬ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С СЕРЕБРОМ

В настоящее время коэффициент использования благородных металлов и сплавов на их основе непрерывно возрастает. Однако термодинамические и физико-химические свойства расплавов изучены пока недостаточно, что создает определенные трудности в усовершенствовании технологии выплавки сплавов.

Особый интерес представляет исследование упругости пара расплавов. Измерение давления пара над расплавами есть наиболее простой метод получения величины термодинамических активностей компонентов в расплаве, что в свою очередь позволяет рассчитать все остальные характеристики раствора: изобарно-изотермический потенциал  $\Delta Z$ , теплоту смещения  $\Delta H$  и энтропию смещения  $\Delta S$ . Кроме того, по значениям упругости пара можно судить в какой-то мере о влиянии компонентов расплава на их взаимную растворимость, о пределах расслаивания в многокомпонентных жидких металлических сплавах и потерях отдельных компонентов сплава в зависимости от состава, температуры и среды.

Точное определение давления пара металлов и сплавов при 1400—1900°K представляет собой довольно сложную экспериментальную задачу. Расчет термодинамической активности компонента  $a_i$  облегчается тем, что для нахождения его достаточно знать лишь отношение давления пара этого компонента над сплавом к давлению пара его над чистым растворителем при одной и той же температуре, так как

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (1)$$

где  $p_i$  — давление пара компонента над сплавами;  $p_i^0$  — давление пара компонента над чистым растворителем.

Наиболее надежным методом измерения давления пара металлов в интервале температур 1400—1900°K является эффузионный метод Кнудсена, который позволяет определить скорость истечения насыщенного пара металла из эффузионной ячейки в

вакуум через отверстие малого размера [1]. В этом случае  $p$  определяется уравнением

$$p = \frac{m}{Sk_{отв}\tau} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (2)$$

Здесь  $\tau$  — время, сек;  $m$  — масса испарившегося металла за время  $\tau$  через калиброванное отверстие площадью  $S$ ;  $k_{отв}$  — коэффициент Кляузинга, учитывающий сопротивление истечения пара через эффузионное отверстие. Условия применения метода Кнудсена подробно описаны в [1].

Для исследования скорости испарения металлов и сплавов при высоких температурах была разработана высоковакуумная установка, позволяющая работать при температурах до 2100°K и вакууме  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. За основу была взята высокочастотная индукционная печь мощностью 6 кВт, с рабочей частотой 5,28 Мгц. Схема установки показана на рис. 1.

Эффузионная камера (рис. 2) представляет собой огнеупорный тигель 4 из  $Al_2O_3$  высотой 8 мм и диаметром 6 мм, закрытый сверху диафрагмой 5, которая монолитно соединяется с тиглем корундовой смесью на магнийфосфатной связке. Отверстие диафрагмы калибруется волочением медной проволоки с присадкой алмазной пудры, а ее размеры определяются путем замера толщины проволоки микрометром с точностью 0,001 мм. Диаметр отверстия диафрагм изменялся в пределах 0,300—0,800 мм, а толщина — 0,400—0,700 мм. Спай термпары 3 располагается в углублении эффузионной камеры. Для получения более стабильной температуры вольфрамовый нагреватель 2 защищен алуновыми экранами.

Температура измерялась Ir Rh-50/Ir Ru-10 термпарой, градуированной по образцовой термпаре. В результате стабилизации сетевого и анодного напряжения и экранирования вольфрамового нагревателя колебания температуры в процессе эксперимента не превышали  $\pm 3^\circ$ . Эффузионная камера находилась в зоне равномерного нагрева вольфрамового нагревателя и изменения температуры по высоте ее не наблюдалось. Перед экспериментом пустая эффузионная камера отжигалась в вакууме при 1973°K в течение 2—3 ч. Количество испарившегося металла определялось взвешиванием конденсата и эффузионной камеры до и после опыта. Полученный конденсат, кроме того, подвергался химическому анализу. Отклонения от среднего значения количества испарившегося металла в параллельных опытах не превышали  $\pm 5\%$ .

Опыты по испарению чистого серебра (99,999%) проводились в интервале 1200°—1490°K. Установлено, что величины упругости пара серебра незначительно изменяются в зависимости от диаметра отверстия диафрагмы. Зависимость равновесного



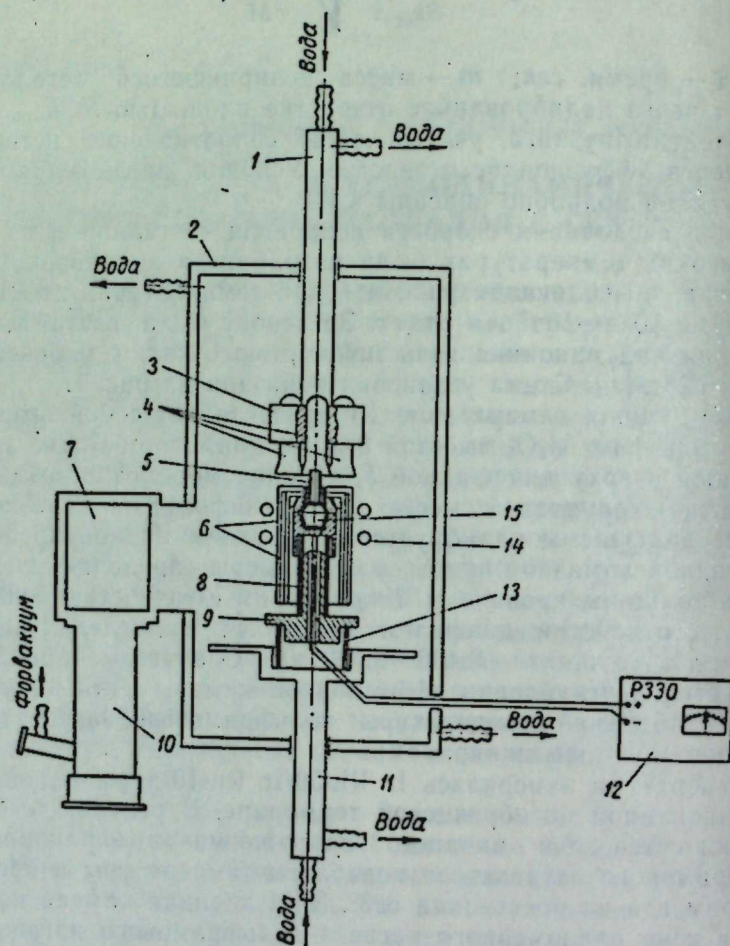


Рис. 1. Схема установки для определения пара металлов и сплавов при высоких температурах:

1 — верхний подвижный водоохлаждаемый шток, 2 — водоохлаждаемая камера, 3 — медная водоохлаждаемая державка, 4 — ловушка из молибденового стекла, 5 — трубка из окиси алюминия для сбора части конденсата, 6 — экран из окиси алюминия, 7 — азотная ловушка, 8 — подставка из окиси алюминия, 9 — подставка вольфрамовая, 10 — диффузионный насос ЦВЛ100С, 11 — нижний водоохлаждаемый шток, 12 — потенциометр Р-330, 13 — кольцо из окиси алюминия, 14 — нидуктор, 15 — эффузионная камера Кнудсена.

давления пара серебра от температуры может быть выражена уравнением

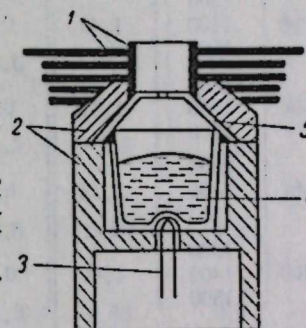
$$\lg p = 8,467 - \frac{13\,685,0}{T}, \quad (3)$$

которое удовлетворительно согласуется с данными других авторов [1, 2].

Кроме  $p_{Ag}$ , по описанной выше методике была измерена упругость пара палладия в интервале 1600—1900° К и сплавов

Рис. 2. Эффузионная камера с вольфрамовым нагревателем:

1 — экраны из окиси алюминия, 2 — вольфрамовая нагревательная камера, 3 — термопара, 4 — тигель из окиси алюминия, 5 — диафрагма из окиси алюминия.



палладий—серебро при температурах 1300—1500° К. Для исследования использовался губчатый палладий (99,99%), пред-

Таблица 1

Исходные данные для расчета давления пара палладия по уравнению (2)

| $T, ^\circ K$ | Площадь отверстия диафрагмы $S \cdot 10^{-17} \text{ мм}^2$ | Коэффициент Кнудзинга для отверстия | Время экспозиции, сек | Кол-во испарившегося серебра, г | $p_{изм} \cdot 10^{+4} \text{ мм рт. ст.}$ | $p_{равн} \cdot 10^{+4} \text{ мм рт. ст.}$ |
|---------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1600          | 0,968                                                       | 0,463                               | 10800                 | 0,00005                         | 6,800                                      | 7,25                                        |
|               | 1,846                                                       | 0,540                               | 10800                 | 0,00011                         | 7,70                                       |                                             |
|               | 3,64                                                        | 0,598                               | 10800                 | 0,00022                         | 6,25                                       |                                             |
| 1700          | 0,968                                                       | 0,463                               | 7200                  | 0,00017                         | 36,10                                      | 39,5                                        |
|               | 1,846                                                       | 0,540                               | 7200                  | 0,00035                         | 33,10                                      |                                             |
|               | 3,64                                                        | 0,596                               | 7200                  | 0,00072                         | 31,50                                      |                                             |
| 1800          | 3,64                                                        | 0,596                               | 3600                  | 0,00142                         | 132,0                                      | —                                           |
| 1873          | 0,968                                                       | 0,463                               | 3600                  | 0,00083                         | 368,0                                      |                                             |
|               | 1,846                                                       | 0,540                               | 3600                  | 0,00169                         | 339,0                                      |                                             |
|               | 3,64                                                        | 0,596                               | 3600                  | 0,00359                         | 331,0                                      |                                             |
| 1900          | 0,968                                                       | 0,463                               | 3600                  | 0,00111                         | 497,0                                      | 530,0                                       |
|               | 1,846                                                       | 0,540                               | 3600                  | 0,00236                         | 476,0                                      |                                             |
|               | 3,64                                                        | 0,596                               | 3600                  | 0,00496                         | 457,0                                      |                                             |

варительно сплавленный в вакууме в тиглях, изготовленных из  $Al_2O_3$ . Исследования при каждой температуре проводились три раза, для расчета были взяты средние значения. Навеска сплава составляла 5 г. Количество испарившегося металла при ис-



| Ag, вес. % | N <sub>Ag</sub> | T, °K | S <sub>отв</sub> · 10 <sup>3</sup> , м² | K <sub>отв</sub> | m <sub>Ag</sub> · 10 <sup>3</sup> , г/г | p <sub>изм</sub> , мм рт. ст. | a <sub>Ag</sub> | a <sub>Pd</sub> |
|------------|-----------------|-------|-----------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| 100        | 1               | 1300  | 1,50                                    | 0,460            | 0,27                                    | 0,00645                       | 1               | 0               |
|            |                 | 1400  |                                         |                  | 1,50                                    | 0,0372                        |                 |                 |
|            |                 | 1500  |                                         |                  | 6,72                                    | 0,172                         |                 |                 |
| 80,06      | 0,798           | 1300  | 1,46                                    | 0,465            | 0,18                                    | 0,00447                       | 0,75            | 0,13            |
|            |                 | 1400  |                                         |                  | 1,08                                    | 0,0272                        |                 |                 |
|            |                 | 1500  |                                         |                  | 4,93                                    | 0,129                         |                 |                 |
| 60,8       | 0,606           | 1300  | 1,51                                    | 0,462            | 0,09                                    | 0,00227                       | 0,47            | 0,37            |
|            |                 | 1400  |                                         |                  | 0,64                                    | 0,01570                       |                 |                 |
|            |                 | 1500  |                                         |                  | 3,16                                    | 0,0804                        |                 |                 |
| 40,2       | 0,401           | 1300  | 1,43                                    | 0,462            | 0,05                                    | 0,00123                       | 0,28            | 0,63            |
|            |                 | 1400  |                                         |                  | 0,33                                    | 0,00837                       |                 |                 |
|            |                 | 1500  |                                         |                  | 1,80                                    | 0,0480                        |                 |                 |
| 20,18      | 0,200           | 1300  | 1,40                                    | 0,464            | 0,03                                    | 0,0008                        | 0,14            | 0,85            |
|            |                 | 1400  |                                         |                  | 0,18                                    | 0,0047                        |                 |                 |
|            |                 | 1500  |                                         |                  | 0,90                                    | 0,0241                        |                 |                 |

следующих температурах не превышало 1% от первоначального веса образца. Полученные результаты по упругости пара палладия представлены в табл. 1. Температурную зависимость давления пара можно представить формулой

$$\lg p_{Pd}^{тв} = 8,831 - \frac{19\,099,4}{T}, \quad (4)$$

которая удовлетворительно согласуется с [5]. Теплота испарения палладия составила 366 кдж/моль.

Для исследования сплавов палладий—серебро использованы образцы, содержащие 20,18; 40,2; 60,8 и 80,06% серебра, приготовленные из чистых компонентов. С учетом полной идентичности условий испарения чистого серебра и сплавов всех составов активность серебра рассчитывалась по уравнениям [1]:

$$\Delta \bar{Z}_{Ag} = 19,15T \lg a_{Ag}, \text{ дж/моль}; \quad (5)$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = -19,15T^2 d \lg a_{Ag} / dT, \text{ дж/моль}; \quad (6)$$

$$\Delta \bar{Z}_{Ag} = \Delta H_{Ag} - T \Delta S_{Ag}, \text{ дж/моль}; \quad (7)$$

$$\Delta G = N_{Pd} \int_0^1 \Delta \bar{G}_{Ag} d\gamma, \text{ дж/моль}, \quad (8)$$

где  $\gamma = N_{Ag}/N_{Pd}$ . По вычисленным значениям активностей, со-

Таблица 2

ческие свойства сплавов Pd—Ag

| $-\Delta \bar{Z}_{Ag}$ , кдж/моль | $-\Delta \bar{H}_{Ag}$ , кдж/моль | $-\Delta \bar{S}_{Ag}$ , дж/моль, °K | $-\Delta \bar{Z}$ , кдж/моль | $-\Delta H$ , кдж/моль | $+\Delta S$ , дж/моль, °K | $-\Delta \bar{Z}_{изб}$ , кдж/моль | $-\Delta \bar{S}_{изб}$ , дж/моль, °K |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| —                                 | —                                 | —                                    | —                            | —                      | —                         | —                                  | —                                     |
| 3,6                               | 4,1                               | 0,3                                  | 8,2                          | 8,6                    | —0,25                     | 2,1                                | 4,3                                   |
| 9,5                               | 18,5                              | —6,0                                 | 10,7                         | 11,5                   | —0,6                      | 2,3                                | 6,2                                   |
| 16,1                              | 31,0                              | —10                                  | 9,9                          | 8,8                    | 2,20                      | 1,5                                | 3,4                                   |
| 24,5                              | 19,25                             | 3,5                                  | 6,8                          | 1,8                    | 3,35                      | 0,4                                | 0,8                                   |

гласно уравнениям (5)—(8), определены парциальные и интегральные значения термодинамических функций  $\Delta \bar{Z}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , которые приведены в табл. 2.

Диаграмма состояний [4] палладий—серебро показывает неограниченную растворимость компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях. Для таких систем могут наблюдаться небольшие положительные или отрицательные отклонения активностей от идеального поведения. Полученные нами изотермы активностей компонентов обнаруживают сложный ход концентрационной зависимости: отрицательные отклонения от закона Рауля для серебра и знакопеременные — для палладия. Интегральный изобарно-изотермический потенциал и энтальпия смешения отрицательны во всем интервале составов, причем их концентрационная зависимость асимметрична с экстремумом вблизи 40% палладия.

Известно, что при сплавлении палладия с серебром происходит заполнение недостроенного 4d-уровня палладия за счет 5s-электронов серебра. При содержании 60% серебра [5] 4d-уровень палладия оказывается полностью заполненным, что приводит к уменьшению энергии Ферми, то есть к общему понижению энергии и повышению стабильности системы [6, 7]. Полученные результаты: экстремумы  $\Delta \bar{Z}$  и  $\Delta H$  вблизи  $N_{Pd}=0,4$  и отрицательные значения их во всем интервале концентрации, вероятно, связаны с межатомным взаимодействием компонентов донорно-акцепторного характера.



Таким образом, путем измерения скорости испарения палладия, серебра и их сплавов эффузионным методом Кнудсена получены значения термодинамических активностей, рассчитаны интегральные величины  $\Delta Z$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и значения теплоты испарения палладия при 1700—1873° К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов, М., Изд. АН СССР, 1961.
2. Krupkowski A., Colonka I. Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. techn., 1964, 12, № 1, 69.
3. Darling A. S. Platinum Metals Rev., 1964, 8, № 4, 134.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, М., Металлургиздат, 1962.
5. Vogt E. Physikalische Eigenschaften der Metall Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1958.
6. Darby I. B. Acta Met., 1968, 14, 265.
7. Pratt I. N. Trans. Faraday Soc., 1960, 56, № 7, 975.

УДК 536.422.4

#### И. И. НОВИКОВ, Е. И. РЫТВИН, Л. П. УЛЫБЫШЕВА ОСОБЕННОСТИ ВОЗГОНКИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

При длительной эксплуатации изделий из платины, палладия и их сплавов в воздушной среде при температурах выше 1200° С происходит возгонка этих металлов и их взаимодействие с окружающей средой. Установлено, что в воздушной атмосфере без приложения нагрузки при температурах 1200—1400° из-за возгонки наблюдается уменьшение веса платины такого же порядка, что и в вакууме. Аналогичное явление происходит в случае нагрева на воздухе при 1200—1400° сплавов платины с родием.

Для палладия в том же интервале температур характерно несколько иное поведение: при 1200—1350° наблюдается привес или незначительное уменьшение веса; выше 1375° уменьшение веса становится уже заметным и далее оно прогрессирует с ростом температуры.

Для платинопалладиевых сплавов были установлены следующие закономерности (рис. 1). При 1350° С с увеличением содержания палладия скорость возгонки сплава уменьшается; при 1375° увеличение содержания палладия вызывает сравнительно небольшое повышение скорости возгонки; для 1400° характерно резкое возрастание скорости возгонки с повышением содержания палладия. Такое влияние состава при разных температурах легко объясняется указанным выше поведением платины и палладия, связанным с нагреванием в воздушной среде.

При исследовании закономерностей возгонки в воздушной атмосфере образцов платины, палладия и стандартного сплава

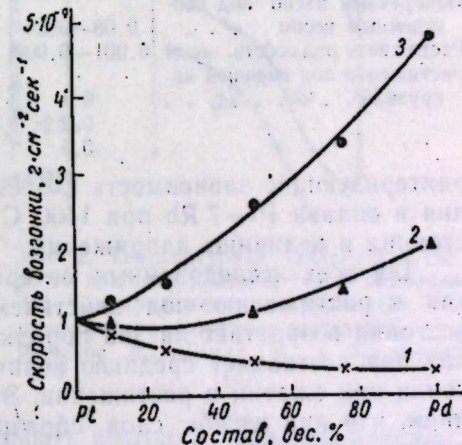


Рис. 1. Зависимость скорости возгонки от состава платина-палладиевых сплавов при 1350° (1); 1375° (2); 1400°С (3).



Pt+7 Rh было обнаружено, что в состоянии сжатия, изгиба и растяжения скорость возгонки указанных материалов существенно различна.

После испытаний плоских образцов толщиной 0,5 мм, общей площадью поверхности 25 см<sup>2</sup>, весом 11 г (Pd т. ч.) и 20 г (Pt т. ч. и Pt+7 Rh), находившихся в состоянии сжатия под действием собственного веса, потеря веса из-за возгонки составила несколько десятитысячных долей грамма. Убыль веса таких же образцов, испытанных на изгиб и растяжение под действием собственного веса и приложенной нагрузки, составляет сотые-десятые доли грамма. В таблице приведены данные, ха-

| Напряженное состояние                  | $\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup> | Скорость возгонки, г/см <sup>2</sup> · сек |                      |                      |
|----------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                                        |                               | Pt (т. ч.)                                 | Pd (т. ч.)           | Pt+7 Rh              |
| Сжатие под собств. весом               | 0,001—0,002                   | $2 \cdot 10^{-10}$                         | $2,6 \cdot 10^{-9}$  | $2 \cdot 10^{-10}$   |
| Поперечный изгиб под собственным весом | 0,03—0,04                     | $1 \cdot 10^{-9}$                          | $0,88 \cdot 10^{-8}$ | $4,3 \cdot 10^{-9}$  |
| Растяжение под собств. весом           | 0,001—0,002                   | $2,7 \cdot 10^{-9}$                        | $0,96 \cdot 10^{-8}$ | $1,54 \cdot 10^{-8}$ |
| Растяжение под внешней нагрузкой       | 0,1                           |                                            | $1,40 \cdot 10^{-7}$ |                      |
|                                        | 0,2                           | $3,6 \cdot 10^{-8}$                        | $1,92 \cdot 10^{-7}$ | $1,90 \cdot 10^{-8}$ |
|                                        | 0,5                           |                                            |                      | $2,26 \cdot 10^{-8}$ |

актеризующие зависимость скорости возгонки платины, палладия и сплава Pt+7 Rh при 1400°С от схемы напряженного состояния и величины напряжений.

Для всех исследованных материалов при переходе от сжатия к растяжению под действием собственного веса скорость возгонки возрастает на два порядка, при изгибе же в этом случае она составляет среднюю величину между скоростями возгонки при сжатии и растяжении. Это согласуется с тем положением, что при изгибе слон образца выше нейтральной линии сжаты, а ниже ее — растянуты.

С увеличением растягивающего напряжения от 0,001—0,002 кг/мм<sup>2</sup> (под действием собственного веса) до 0,2 кг/мм<sup>2</sup> скорость возгонки платины возрастала в 1,3 раза, сплава Pt+7 Rh в 1,2 раза, палладия в 2 раза. Следовательно, изменение схемы напряженного состояния при очень малых напряжениях (замена сжатия растяжением под собственным весом) приводит к увеличению скорости возгонки на два периода, а увеличение растягивающих напряжений от 0,001—0,002 до 0,1—0,5 кг/мм<sup>2</sup> вызывает возрастание скорости возгонки в пределах одного порядка. Важно то, что очень малые растягивающие напряжения обуславливают большую (по абсолютной величине) скорость возгонки платины, палладия и сплава Pt+7 Rh при 1400°. Многократные чередования испытаний в разной последовательности на одном и том же образце с разной

схемой напряженного состояния не изменяют величины скоростей возгонки, характерных для каждого вида испытаний.

Таким образом, управляя схемой напряженного состояния изделия, можно ускорять или замедлять возгонку платиновых металлов и сплавов в воздушной атмосфере. При этом необходимо учитывать различное влияние схемы напряженного состояния и величины напряжений на скорость возгонки в разных температурных интервалах.

Установлено (рис. 2), что при растягивающем напряжении 0,1 кг/мм<sup>2</sup> с повышением температуры от 1200 до 1350°С привес образцов палладия возрастает, при 1375° уменьшается, а при 1400° четко проявляется убыль веса. Для палладия в интервале 1375—1400° характерно изменение в соотношении скоростей протекания процессов, приводящих к убыли веса (возгонка палладия и его летучего окисла), и процессов, вызывающих привес (газопоглощение и образование химических соединений в твердой фазе палладия с газами). Скорость возгонки образцов платины при растягивающих напряжениях 0,1 и 0,5 кг/мм<sup>2</sup> с повышением температуры от 1200 до 1400° непрерывно возрастает, причем во всем интервале температур скорость ее тем больше, чем больше растягивающие напряжения.

Таким образом, в зависимости от природы металла при температурах выше 1200° в напряженном состоянии растяжения для платины и палладия могут по-разному активироваться различные физико-химические процессы.

Рассмотрение особенностей возгонки платины и палладия остаются, в основном, справедливыми и для сплавов на их основе, причем закономерность возгонки того или иного сплава в значительной мере определяется содержанием в нем платины и палладия. Это положение подтверждено при испытании сплавов Pt+7 Rh, Pt+10 Rh+25 Pd, Pt+5 Rh+40 Pd ряда других композиций.

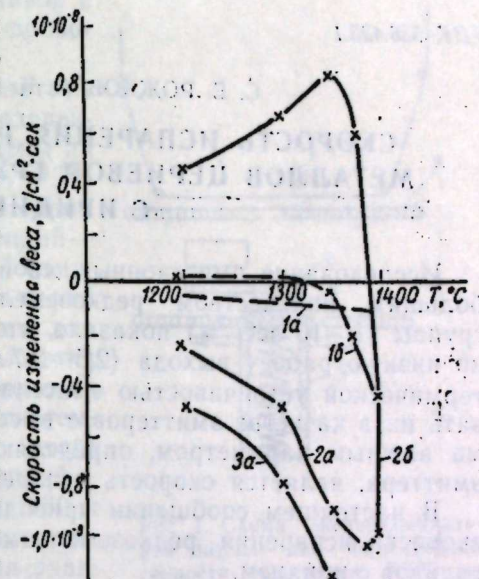


Рис. 2. Температурная зависимость скорости возгонки платины (а) и палладия (б) без приложения нагрузки (1) и с приложением нагрузки, создающей напряжение 0,1 кг/мм<sup>2</sup> (2) и 0,5 кг/мм<sup>2</sup> (3).



С. Е. РОЖКОВ, О. К. КУЛТАШЕВ, Т. И. ВАСИЛЬЕВА

# СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ ИЗ СПЛАВОВ С ИРИДИЕМ

Исследование эмиссионных свойств сплавов иридия с небольшим количеством редкоземельных металлов цериевой группы (1—10 вес. %) показало, что сплавы имеют сравнительно низкую работу выхода (2,5—2,7 эв) и отличаются высокой термической устойчивостью эмиссии. Это позволяет использовать их в качестве эмиттеров с высокой плотностью тока. Весьма важным параметром, определяющим долговечность термоэмиттера, является скорость испарения активного металла.

В настоящем сообщении приводятся результаты измерения скорости испарения редкоземельных металлов (РЗМ) из их сплавов с иридием.

Образцы изготавливались сплавлением исходных компонентов в дуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном поду в атмосфере химически чистого аргона. Для получения однородных образцов каждый слиток переплавлялся не менее трех раз. Чистота иридия составляла 99,99%, а РЗМ 99,8%. Состав сплавов контролировался химическим анализом и металлографическим исследованием шлифов. Сплавы представляли собой двухфазные системы, из которых одна фаза — чистый иридий, а другая — интерметаллическое соединение, богатое иридием  $\text{MeIr}_2$ ,  $\text{MeIr}_5$  [1—3].

Измерение скорости испарения проводилось двумя независимыми способами: по скорости напыления РЗМ на вольфрамовую ленту и по убыли РЗМ в сплаве после длительной экспозиции эмиттера в вакууме при высокой температуре. Скорость напыления РЗМ на ленту определялась методом Беккера (по времени достижения минимума работы выхода). Предполагалось, что количество атомов РЗМ на поверхности вольфрама, соответствующее минимуму работы выхода, равно так же, как и для тория  $4,2 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup> [4]. Мы считаем это предположение оправданным, так как атомные радиусы РЗМ и тория близки друг другу.

Лампа, в которой проводилось исследование скорости испарения, показана на рис. 1. За счет использования титанового

распыляемого геттера и манометрической лампы Байярда-Альперта в лампе выдерживался вакуум  $5 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-8}$  тор.

Убыль РЗМ в образце определялась с помощью спектрального анализа до и после высокотемпературного прогрева сплава в вакууме. Этим методом исследованы скорости испарения лантана и празеодима из их сплавов с иридием. Прогрев сплавов проводился при 1800°С.

Экспериментальные результаты по скорости испарения, определенные методом Беккера, приведены на рис. 2. Скорость испарения РЗМ оказалась довольно низкой: наименьшей обладает сплав иридий—церий, наибольшей иридий—самарий. Так, для сплава иридий—церий скорость испарения ниже, чем для чистого иридия [5]. С помощью этих же ламп определялось изменение скорости испарения при высокотемпературном прогреве. Для этого сплавы иридий—церий и иридий—празеодим прогревались при 1780 и 1570°С соответственно и периодически снималась температурная зависимость скорости испарения. Как следует из рис. 3, скорости испарения церия и празеодима из их сплавов с иридием на протяжении 160—250 ч изменяются незначительно.

Полученные данные по скорости испарения позволяют оценить долговечность эмиттеров, изготовленных из этих сплавов, в том случае, если влиянием ионной бомбардировки можно пренебречь. Например, пластина размером  $1 \times 1 \times 0,3$  мм с содержанием лантана 10 вес. % будет эмиссионноспособной в течение 600 ч при температуре 1800°С, обеспечивающей плотность тока 100—150 а/см<sup>2</sup>. Для сравнения укажем, что при такой же плотности тока скорость испарения вольфрама выше примерно на четыре порядка [6], а борид лантана на два [7].

Данные по скорости испарения РЗМ, полученные спектральным методом для сплавов иридий—лантан и иридий—празеодим, находятся в достаточно хорошем соответствии с данными, полученными методом Беккера (см. таблицу).

По углу наклона зависимости логарифма скорости испарения от обратной температуры (см. рис. 2) определялась теплота активации испарения  $\lambda$  РЗМ из сплава. Значения  $\lambda$  оказались довольно высокими: 6,4; 6,7; 6,1; 5,2 эв соответственно для

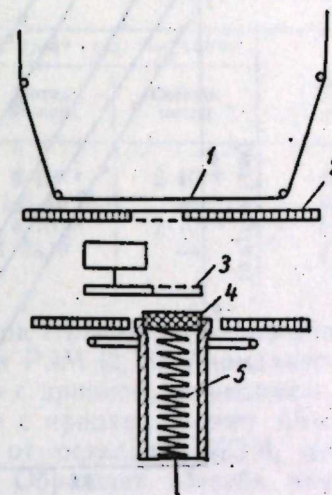


Рис. 1. Схема экспериментальной лампы для определения скорости испарения РЗМ из сплавов с иридием методом Беккера:

1—вольфрамовая лента; 2—анод-диффрагма; 3—заслонка; 4—сплав; 5—подогреватель.



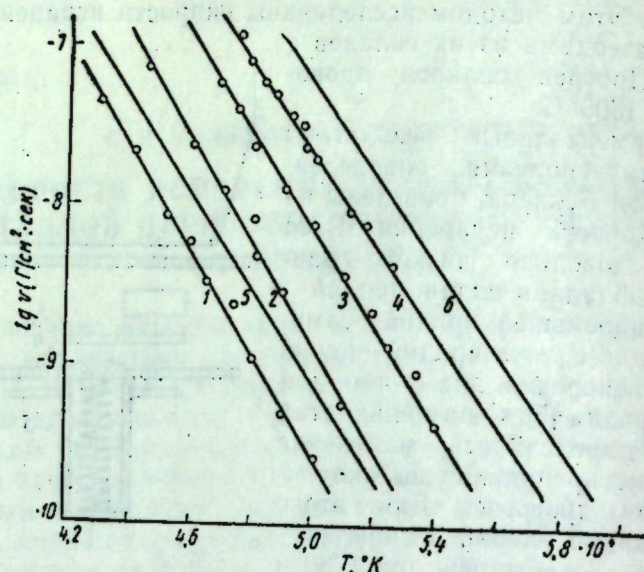


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости испарения от обратной температуры для сплавов: 1—Ir—Ce; 2—Ir—La; 3—Ir—Pr; 4—Ir—Sm; 5—Ir [5] 6—LaB<sub>6</sub> [7].

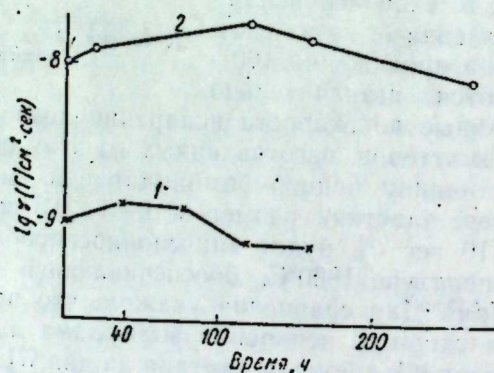


Рис. 3. Изменение логарифма скорости испарения за время высокотемпературного прогрева:

1 — сплав Ir—Ce, прогрев при 1780°C; 2 — сплав Ir—Pr, прогрев при 1570°C (измерение скорости испарения проводилось при 1780°C).

сплавов иридий—лантан, иридий—церий, иридий—празеодим и иридий—самарий (см. таблицу).

Теплота активации испарения РЗМ из их сплавов с иридием уменьшается от лантана к самарию. Исключение составляет церий, для которого значения  $\lambda$  заметно выше, чем для лантана.

| Сплав           | РЗМ, вес. % | $v, \text{г/см}^2 \cdot \text{сек}; T=2100^\circ\text{K}$ |                   | $\lambda \pm 0,2 \text{ эв}$ |
|-----------------|-------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------|
|                 |             | Метод Беккера                                             | Спектр. метод     |                              |
| Ir—La . . . . . | 8,4         | $9 \cdot 10^{-8}$                                         | $2 \cdot 10^{-8}$ | 6,4                          |
| Ir—Ce . . . . . | 13          | $1,6 \cdot 10^{-8}$                                       | —                 | 6,7                          |
| Ir—Pr . . . . . | 4,7         | $4 \cdot 10^{-8}$                                         | $7 \cdot 10^{-8}$ | 6,1                          |
| Ir—Sm . . . . . | 5,5         | $1 \cdot 10^{-8}$                                         | —                 | 5,2                          |

Уменьшение  $\lambda$  РЗМ в ряду сплавов IrLa—IrSm аналогично снижению теплоты испарения чистых РЗМ [2, 3]. Аномально большое значение  $\lambda$  церия из сплавов с иридием, по-видимому, обусловлено тем, что церий в сплаве с иридием может иметь валентность, равную 4, в отличие от остальных РЗМ, которые всегда остаются трехвалентными. Обращает на себя внимание малая скорость испарения и большая  $\lambda$  РЗМ из их сплавов с иридием. Это связано с тем, что иридий и РЗМ сильно отличаются друг от друга по электроотрицательности, что приводит к появлению в интерметаллидах ионной составляющей связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Compton V. a. Matthias B. Acta cryst., 1959, 12, 651.
2. Гшнейднер К. Сплавы редкоземельных металлов, М., изд. «Мир», 1965.
3. Спеддинг Ф., Даан А. Редкоземельные металлы, М., изд. «Металлургия», 1965.
4. Danforth W. E. a. Coldwater D. L. J. Appl. Phys., 1960, 31, 1715.
5. Hampson R. F., Walker R. F. Journ. Res. NBS, 1961, 65A, № 4, p. 289.
6. Эспе В. Технология электровакуумных материалов, т. 1, М., Госэнергоиздат, 1962.
7. Ardenne M. Tabellen der Elektronen Physik, Ionenphysik u. Übermikroskopie, 1956, 1, 78.



Е. И. РЫТВИН, В. В. МАЛАШКИН

# ПОТЕРИ ВЕСА РОДИЯ, РУТЕНИЯ, ВОЛЬФРАМА И ИХ СПЛАВОВ ПРИ 1800 И 2000°С

Высокие температуры плавления родия (1960°С), рутения (2450°) и вольфрама (3400°) позволяют рассматривать эти металлы как основу жаропрочных материалов [1]. Известно, что вольфрам из-за сильного окисления на воздухе может подвергаться высокотемпературному нагреву только в вакууме или в среде нейтральных газов, а родий и рутений можно нагревать как в указанных условиях, так и непосредственно на воздухе [2].

Однако склонность к окислению и возгонке рассматриваемых металлов до последнего времени изучена недостаточно полно. В работах [3—5] указаны характеристики окисления и возгонки некоторых тугоплавких металлов при температурах, не превышающих 1500°С. Этих данных, естественно, недостаточно для того, чтобы судить о степени сублимации в разных средах таких металлов, как родий, рутений, вольфрам и их сплавов при 1800—2000°С. Между тем, располагать такими данными в ряде случаев совершенно необходимо: операции термической обработки рассматриваемых металлов и их эксплуатация проводятся очень часто именно при 1800—2000°С.

Для исследования были выбраны вольфрам, рутений, родий и сплавы вольфрам—50% рутения, вольфрам—50% родия. Образцы металлов и сплавов готовили в виде таблеток  $d=8$  мм,  $h=2$  мм методом порошковой металлургии при двухстороннем прессовании на гидропрессе ( $p=200$  кг/см<sup>2</sup>). Полученные таблетки на установке МВП-5 спекали в течение 30 мин в вакууме ( $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) при 1800° (родий) и 2000° (ост. металлы). Температуру измеряли оптическим параметром. Остаточная пористость спеченных образцов не превышала 5—15%. Вес образцов при 1800 и 2000° определяли после 30-минутного нагрева в аргоне, вакууме ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) и на воздухе. Взвешивание до и после нагрева проводили на весах АДВ-200 с точностью до 4-го знака после запятой. Потери образцов в весе относили к их площади в единицу времени; и таким образом определяли скорость возгонки в г/см<sup>2</sup>·сек. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Видно, что минимальные удельные потери веса образцов имеют место при нагреве в аргоне. Нейтральная атмосфера и нормальное давление газа лучшим образом предотвращают образование окислов и возгонку. При нагреве в вакууме скорость возгонки металлов увеличивается, что связано с облегчением отрыва атомов в условиях отсутствия нормального давле-

Таблица 1

| Металл, сплав           | Температура<br>испыт., °С | Удельные потери веса образцов, г/см <sup>2</sup> ·сек |                       |                       |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                         |                           | аргон                                                 | вакуум                | воздух                |
| Вольфрам . . . . .      | 2000                      | $84,8 \cdot 10^{-7}$                                  | —                     | —                     |
| Рутений . . . . .       | 2000                      | $1,76 \cdot 10^{-7}$                                  | $4,22 \cdot 10^{-8}$  | $2,497 \cdot 10^{-8}$ |
| Родий . . . . .         | 1800                      | $1,18 \cdot 10^{-7}$                                  | $1,14 \cdot 10^{-8}$  | $1,25 \cdot 10^{-8}$  |
| W+Ru (50:50 вес. %) . . | 2000                      | $5,58 \cdot 10^{-7}$                                  | $1,359 \cdot 10^{-8}$ | $8,075 \cdot 10^{-8}$ |
| W+Rh (50:50 вес. %) . . | 2000                      | $1,639 \cdot 10^{-7}$                                 | $5,152 \cdot 10^{-8}$ | $8,747 \cdot 10^{-8}$ |

ния нейтрального газа. Интересно отметить, что скорость возгонки рутения при 2000° в аргоне на порядок (в 25 раз) меньше, чем в вакууме, а скорость возгонки родия при 1800° соответственно меньше на 2 порядка. Возможно, это связано с тем, что возгонка родия происходит при более высокой гомологической температуре (0,93), чем рутения (0,83). Поэтому можно предположить, что в рассматриваемом случае влияние температуры на скорость возгонки металлов проявляется при нагреве в вакууме значительно сильнее, чем в атмосфере аргона.

Принципиально меняется скорость возгонки рутения и родия при нагреве на воздухе по сравнению с нагревом в вакууме. При нагреве на воздухе скорость возгонки рутения на порядок выше, чем в вакууме, а для родия соответственно на порядок ниже. По-видимому, при нагреве на воздухе происходит образование окислов, скорость возгонки которых у родия и рутения может быть коренным образом отлична: (предположительно при 1800°С) окислы родия имеют сравнительно малую скорость возгонки, а окислы рутения при 2000°С, наоборот, характеризуются интенсивным протеканием процесса возгонки. Поскольку состав окислов родия и рутения, кинетика их образования и диссоциации при 1800—2000°С практически не изучены, утвердительно раскрыть природу отмеченного поведения рассматриваемых металлов в настоящее время не представляется возможным. Следует лишь предположить, что большая скорость возгонки рутения на воздухе при 2000° может быть связана с существованием при этой температуре сильно летучего оксида.

Особый интерес представляет анализ возгонки сплавов вольфрама с родием и рутением. Скорость возгонки сплава вольфрама с родием и рутением.



фрам — 50% рутения в разных средах при 2000° примерно в 3—3,5 раза выше, чем чистого рутения в тех же условиях. Так же, как и для рутения, для этого сплава характерно, что скорость его возгонки при 2000° на воздухе выше, чем в вакууме. Таким образом, скорость возгонки сплава вольфрам—рутений в разных средах при 2000°, по-видимому, в значительной степени определяется характеристиками сублимации чистого рутения. Особенно важно подчеркнуть сравнительно высокую стойкость на воздухе вольфраморутениевого сплава (так же, как и вольфрамородиевого), так как чистый вольфрам, как было отмечено выше, в атмосфере воздуха при 2000° практически «исчезает».

Несколько сложнее дать анализ скорости возгонки сплава вольфрам — 50% родия, так как этот сплав исследован при 2000°, а чистый родий при 1800°. Для анализа вольфрамородиевого сплава воспользуемся данными об упругости паров [6], взаимосвязанными со скоростью испарения металлов через уравнение Лангмюра [7]

$$v = \frac{p}{17,14 \sqrt{\frac{T}{M}}},$$

где  $v$  — скорость испарения (возгонки),  $г/см^2 \cdot сек$ ;  $p$  — упругость пара, мм рт. ст.;  $T$  — абс. температура, °К;  $M$  — молекулярный вес.

Используя уравнение Лангмюра, расчетным путем были определены упругости паров в вакууме рутения при 2000° и родия

Таблица 2

| Металл            | Расчетные значения<br>(по данным опыта) |                         | Табличные значения |                         |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
|                   | $t, ^\circ C$                           | $p, \text{ мм рт. ст.}$ | $t, ^\circ C$      | $p, \text{ мм рт. ст.}$ |
| Рутений . . . . . | 2000                                    | $3,5 \cdot 10^{-4}$     | 2055               | $1,0 \cdot 10^{-4}$     |
| Родий . . . . .   | 1800                                    | $8,8 \cdot 10^{-4}$     | 1703               | $1,0 \cdot 10^{-4}$     |
|                   |                                         |                         | 2030               | $1,0 \cdot 10^{-2}$     |

при 1800° (табл. 2). Здесь же приведены табличные данные [5] об упругости паров рутения и родия при соответствующих температурах.

Удовлетворительное совпадение расчетных значений упругости паров металлов с табличными позволяет с достаточной уверенностью использовать справочные сведения об упругости пара чистого родия для анализа экспериментальных данных скорости возгонки вольфрамородиевых сплавов при 2000°. Расчеты, выполненные по уравнению [7], показывают, что при 2000° скорость испарения родия в вакууме может быть  $10^{-4} г/см^2 \cdot сек$ , то

есть значительно больше скорости возгонки рутения, соответствующей по данным опыта  $10^{-6} г/см^2 \cdot сек$  (см. табл. 1). Вероятно, поэтому при 2000° в вакууме скорость возгонки вольфрамородиевого сплава в 3,5 раза выше, чем вольфраморутениевого.

Однако при нагреве на воздухе скорости возгонки рассматриваемых двух сплавов практически одинаково возможны за счет того, что соотношение скоростей возгонки окислов родия и рутения иное, чем соответствующее соотношение для чистых металлов.

Выполненные исследования скорости возгонки родия, рутения, вольфрама и их сплавов при 1800 и 2000°С в вакууме, аргоне и на воздухе указывают на существование в различных средах принципиально различных механизмов возгонки для изучаемых металлов и позволяют практически оценить возможность их нагрева и применения в условиях высоких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, М., ИИЛ, 1962.
2. Справочник по машиностроительным материалам, т. 2, 1959.
3. Джаффи Р. и др. Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы, М., ИИЛ, 1963, стр. 43.
4. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов, 1967, стр. 122.
5. Реппекамп В. Ruthenium «Metallen», 1963, № 12, р. 366.
6. Справочник химика, т. 1. М., Госхимиздат, 1962.
7. Langmuir J. Phys. Rev., 1913, № 5; 1914, № 4.



В. А. МИТЮШОВ, Н. И. ТИМОФЕЕВ, В. М. КАРБОЛИН

# ТЕРМОПАРЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение температур до 2700°C в вакууме, нейтральной и восстановительной среде в настоящее время не составляет трудности. Для этого разработано и используется ряд термопар из вольфрама, рения, молибдена и их сплавов. Для измерения температур до 2100°C на воздухе, в окислительных и агрессивных средах могут быть применены термопары, изготовленные из благородных металлов и сплавов. Измерение температуры выхлопных газов тепловых двигателей — одна из основных областей использования высокотемпературных термопар из благородных металлов и сплавов. В таких условиях срок службы термопар сочтен несколькими часами и даже минутами. Металлургическая техника нуждается в термопарах, позволяющих замерять температуру расплава до 1800—1900°C. Проблемой в этом случае становится разработка огнеупорных материалов, защищающих термопару от расплавленного металла.

При разработке материалов или выборе высокотемпературных термопар встречается ряд трудностей, которые не всегда легко могут быть разрешены. Материалы термопар, если они не сделаны из чистых металлов, имеют тенденцию при высоких температурах изменять свой состав, что можно объяснить различной испаряемостью компонентов. Все благородные металлы при высоких температурах в кислородосодержащей среде обладают повышенными потерями вследствие образования летучих окислов. В вакууме происходит химическая очистка материала термопар за счет улетучивания легко испаряемых примесей. Материал одного термоэлектрода в месте спая диффундирует в другой, особенно когда один из них чистый металл.

Термоэлектроды изменяют свой состав в условиях нейтронного облучения. Так, родий превращается в палладий, а в вольфрам-ренийовой термопаре происходит превращение вольфрама в рений, а рения в осмий [1]. Это объясняется большим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов родия, вольфрама, рения. Учитывая малое сечение захвата тепловых нейтронов платины ( $8,1 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>) и молибдена ( $2,5 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>),

американские исследователи предложили термопару с применением сплавов Pt—Mo [2].

Термоэлектроды могут взаимодействовать с углерод-или серосодержащей и другими агрессивными средами. При этом происходит охрупчивание их. При высокой температуре изменяется кристаллическая структура термоэлектродов, происходит собирательная рекристаллизация, тем самым ухудшаются прочностные свойства и материал становится хрупким. Между

Таблица 1  
Свойства термопар из благородных металлов и сплавов

| Тип термопары                     | Т-ра применения, °C |       | Условия применения                              |
|-----------------------------------|---------------------|-------|-------------------------------------------------|
|                                   | мин.                | макс. |                                                 |
| Pt+10 Rh—Pt . . . . .             | 0                   | 1600  | Окисл. среда                                    |
| Pt+30 Rh—Pt+6 Rh . . . . .        | 300                 | 1800  | То же                                           |
| Pt+40 Rh—Pt+20 Rh . . . . .       | 1000                | 1850  | »                                               |
| Ir+40 Rh—Ir . . . . .             | 0                   | 2000  | Окисл. инерт. среда                             |
| Ir+60 Rh—Ir . . . . .             | 300                 | 2000  | То же                                           |
| Ir+50 Rh—Ir+10 Ru . . . . .       | 0                   | 2100  | »                                               |
| Rh—Pt+8 Re . . . . .              | 100                 | 1800  | Вакуум                                          |
| Ir—W . . . . .                    | 1000                | 2100  | То же                                           |
| Pt+5 Mo—Pt+0,1 Mo . . . . .       | 0                   | 1600  | Нейтронное облучение                            |
|                                   |                     |       | То же                                           |
| Pt+5 Mo—Pt+1 Mo . . . . .         | 0                   | 1600  | Градировка, близкая к термопаре хромель-алюмель |
| Pd+31 Pt+14 Au—Au+35 Pd . . . . . | 0                   | 1300  |                                                 |

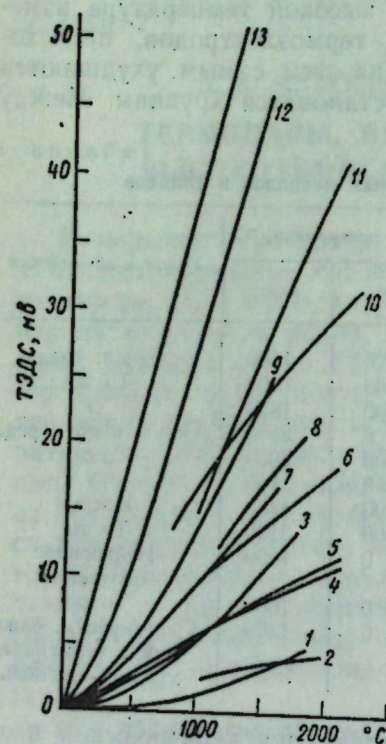
собой термоэлектроды обычно разделяются керамической изоляцией, а от окружающей среды термопара защищена огнеупорным чехлом. При высоких температурах происходит взаимодействие керамики с материалом термопары.

Все эти факторы сказываются на изменении термоэлектрических свойств термопар, делают ее менее стабильной и менее воспроизводимой в повторных тепловых циклах, чем ограничивают срок использования. Поэтому выбор подходящих термоэлектродных материалов и защитных огнеупорных материалов крайне затруднителен и в каждом конкретном случае требует специальной проверки.

В табл. 1 приведены основные типы термопар на основе благородных металлов, применяемых в настоящее время в мировой практике. На рисунке показаны градуировочные кривые этих термопар. Наилучшей термопарой, обладающей относительно высокой термоэлектродвижущей силой, стабильностью и воспроизводимостью до 1800°C является Pt+30% Rh—Pt+6% Rh термопара. Отечественной промышленностью освоено производство проволоки для термопар [3], нашедших широкое приме-



нение в металлургической технике. Основные свойства огнеупоров, пригодных для использования в качестве защитных материалов для термопар, приведены в табл. 2. Наилучшими материалами по стойкости, по взаимодействию с материалами



Термоэлектродвижущая сила термопар:

1 — 40% Rh + Pt — 20% Rh + Pt; 2 — Ir — 40% Ru + Ir; 3 — 30% Rh + Pt — 6% Rh + Pt; 4 — 40% Rh + Ir — Ir; 5 — 60% Rh + Ir — Ir; 6 — 50% Rh + Ir — 10% Ru + Ir; 7 — 10% Rh + Pt — Pt; 8 — Rh — 8% Re + Pt; 9 — 5% Mo + Pt — 1% Mo + Pt; 10 — 20% Re + W — 5% Re + W; 11 — Ir — W; 12 — 5% Mo + Pt — 0,1% Mo + Pt; 13 — 35% Pd + Au — 14% Au + 31% Pt + Pd.

термопар следует считать окись алюминия, применяемую до 1900°C, и окись тория, применяемую до 2400°C.

При разработке новых сплавов для высокотемпературных термопар прежде всего принимаются такие свойства, как жаростойкость, величина и стабильность термоэлектродвижущей силы. Нами исследована серия сплавов на основе иридия с родием, рутением, рением, вольфрамом, гафнием. Состав и свойства сплавов приведены в табл. 3—5. Свойства сплавов исследовались на проволоке диаметром 0,5 мм. Определялась ТЭДС по отношению к платине с ТКЭС  $3,926 \cdot 10^{-3}$ , температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале температур 0—100°C, удельное электропроводление, предел прочности и удлинение в зависимости от температуры отжига, кратковременная прочность при высоких температурах испытания (1500, 1800, 2000°C), твердость, летучесть сплавов на воздухе при температурах до 2000°C.

Положительный термоэлектрод Ir + 50% Rh имеет максим

мальную ТЭДС при всех сочетаниях иридия с родием. При этом наибольшую ТЭДС (9,2 мВ при 1000°C) развивает пара (Ir + 50% Rh)/(Ir + 10% Ru) (табл. 6). При всех других комбинациях значение ТЭДС ниже, и для сплавов характерны стабильность и незначительное изменение ТЭДС.

Наиболее высокой жаростойкостью обладают сплавы иридия с родием, увеличение содержания родия до 50% в этом сплаве уменьшает летучесть иридия в три раза. Легирование иридия рутением не меняет существенно жаростойкости чистого иридия. При 2000°C иридий дает потери на проволоке диа-

Таблица 2

Характеристики огнеупорных материалов, применяемых для термопар [4]

| Показатели                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO                                            | MgO                                    | ThO <sub>2</sub>             | ZrO <sub>2</sub>            | BN                                                  |
|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|
| Рабочая т-ра                        | 1900                           | 2400                                           | 2400                                   | 2700                         | 2500                        | 3000 в N <sub>2</sub> или в диссоц. NH <sub>3</sub> |
| Т-ра плавления                      | 2050                           | 2470—2550                                      | 2800                                   | 3030—3300                    | 2600—2700                   | 3000                                                |
| Давл. пара при 1730°, атм.          | $5,7 \cdot 10^{-6}$            | $8,3 \cdot 10^{-9}$                            | $7,2 \cdot 10^{-4}$                    | $3,0 \cdot 10^{-6}$          | $1 \cdot 10^{-6}$           | отл.                                                |
| Термостойкость                      | оч. хор.                       | отл.                                           | пл.                                    | пл.                          | хор.                        | отл.                                                |
| Хим. стойкость:                     |                                |                                                |                                        |                              |                             |                                                     |
| окислит. атмосфера                  | хор.                           | удовл.                                         | плохая                                 | хор.                         | хор.                        | —                                                   |
| углерод                             | хор.                           | удовл.                                         | плохая                                 | удовл.                       | удовл.                      | —                                                   |
| металл                              | хор.                           | хор.                                           | удовл.                                 | удовл.                       | хор.                        | —                                                   |
| Сопротивл. окислению                | оч. высокое                    | не окисл.                                      | стаб. на возд. до 1400°                | окисл.                       | не окисл.                   | сток до 800—1000°                                   |
| Сопротивл. восстановл.              | восстан. угл.                  | диссоц. в парах H <sub>2</sub> O сильнее 1800° | восст. угл. — содер. атмосф. при 1380° | восст. углер. при выс. т-рах | диссоц. в парах свыше 1900° | —                                                   |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>        | 4,0                            | 3,0                                            | 3,58                                   | 10,50                        | 5,6                         | 2,27                                                |
| Удельн. теплосъемность, кал/г-град  | 0,304                          | 0,497                                          | 0,25                                   | 0,66                         | 0,157                       | —                                                   |
| Теплопроводность                    | 43,26 при 1300°                | приблиз. к метал.                              | 343 при 100°                           | 92,11 при 100°               | (20—1000°) 20,62 при 1300°  | 167,48 до 502,44                                    |
| Тепловое расшир., × 10 <sup>6</sup> | 8,5 (25—800°)                  | 9,2 (25—800°)                                  | 13,5 (20—1000°)                        | 2931 при 1000°               | 5,0 (0—1400°)               | 0,05—10                                             |

Примечание. Температура исде указана в °C.



Свойства иридия и его сплавов

Таблица 3

| Сплавы, (вс. %) | $\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | о.м. $\rho$ , мм <sup>2</sup> /м | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3}$ |
|-----------------|---------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Ir              | 41                              | 2            | 0,060                            | 4,200                          |
| Ir+10 Rh        | 41                              | 2            | 0,100                            | 2,219                          |
| Ir+40 Rh        | 50                              | 6            | 0,117                            | 1,847                          |
| Ir+50 Rh        | 54                              | 5            | 0,118                            | 1,841                          |
| Ir+60 Rh        | 55                              | 5            | 0,106                            | 2,090                          |
| Ir+10 Ru        | 58                              | 2            | 5,104                            | 2,248                          |
| Ir+15 Ru        | 65                              | 3            | 0,110                            | 2,109                          |
| Ir+20 Ru        | 50                              | 2            | 0,121                            | 2,048                          |
| Ir+10 Re        | 62                              | 3            | 0,226                            | 1,059                          |
| Ir+5 W          | 47                              | 4            | 0,199                            | 1,132                          |
| Ir+1 Hf         | 55                              | 4            | 0,074                            | —                              |

метром 0,5 мм в течение 1 ч до 22% от первоначального веса. Термоэлектроды из иридия и его сплавов после нагрева до высоких температур (выше 1200°C) становятся хрупкими, они разрушаются при 2—3 перегихах. Нами были проведены ис-

Таблица 4  
Механические свойства иридия и его сплавов при  $T_{исп}=1500-2000^\circ\text{C}$ 

| Металл, сплав (вс. %)  | Временное сопротивление разрыву (кг/мм <sup>2</sup> ) при |       |       | Удлинение (%) при |       |       |
|------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
|                        | 1500°                                                     | 1800° | 2000° | 1500°             | 1800° | 2000° |
| Ir металлокерамический | 16                                                        | 8     | 8     | 6                 | 0     | 0     |
| Ir плавный             | 16                                                        | 15    | 10    | 9                 | 9     | 6     |
| Ir+0,1 Ce              | 23                                                        | 17    | 11    | 15                | 11    | 9     |
| Ir+0,1 La              | 24                                                        | 16    | 12    | 21                | 21    | 11    |
| Ir+10 Rh               | 18                                                        | 13    | 10    | 11                | 13    | 15    |
| Ir+40 Rh               | 17                                                        | 10    | 6     | 3                 | 2     | 2     |
| Ir+50 Rh               | 13                                                        | 7     | 6     | 7                 | 10    | 11    |
| Ir+60 Rh               | 12                                                        | 8     | 6     | 9                 | 7     | 6     |
| Ir+10 Ru               | 30                                                        | 22    | 19    | 6                 | 10    | 8     |
| Ir+15 Ru               | 40                                                        | 28    | 20    | 4                 | 8     | 8     |
| Ir+20 Ru               | 36                                                        | 24    | 18    | 4                 | 5     | 5     |
| Ir+10 Re               | 36                                                        | 277   | 22    | 7                 | 12    | 11    |
| Ir+5 W                 | 33                                                        | 21    | 19    | 4                 | 9     | 12    |

следования влияния микролегирования редкоземельными металлами церием и лантаном на пластичность иридия. Пластичность повышается при введении в иридий 0,05—0,1% церия или лантана, предел прочности при растяжении снижается примерно на 20%, а удлинение увеличивается в 2—3 раза (см. табл. 4).

Иридиевые термоэлектроды теряют пластичность при длительной выдержке (десятки часов) при высоких температурах не только в атмосфере воздуха, но и в глубоком вакууме

( $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.) Природа охрупчивания иридиевых сплавов неясна, но поскольку разрушение происходит по границам крупных зерен, есть основание полагать, что оно связано с межкуристаллитной сегрегацией примесей, которые всегда содержатся в иридии. Для иридия и его сплавов характерно погло-

Таблица 5  
ТЭДС иридия и его сплавов относительно платины с  $T_{КЭС}=3,926 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}^{-1}$ 

| Металл, сплав (вс. %) | ТЭДС, мкв; свободные концы при 0°C |      |       |       |       |
|-----------------------|------------------------------------|------|-------|-------|-------|
|                       | 300°                               | 600° | 900°  | 1200° | 1500° |
| Ir                    | 2540                               | 6204 | 10918 | 16606 | 22890 |
| Ir+10 Rh              | 3209                               | 7815 | 13439 | 19957 | 26908 |
| Ir+40 Rh              | 3888                               | 9362 | 15852 | 23209 | 31045 |
| Ir+50 Rh              | 3918                               | 9381 | 15891 | 23267 | 31184 |
| Ir+60 Rh              | 3838                               | 9235 | 15671 | 23031 | 30947 |
| Ir+10 Ru              | 1580                               | 4193 | 7759  | 12356 | 17724 |
| Ir+15 Ru              | 1340                               | 3668 | 6911  | 11182 | 16231 |
| Ir+20 Ru              | 1225                               | 3369 | 6393  | 10452 | 15378 |
| Ir+10 Re              | 2730                               | 6874 | 12139 | 18478 | 25525 |
| Ir+5 W                | 2674                               | 6724 | 11909 | 18178 | 25207 |
| Ir+1 Hf               | 2476                               | 6127 | 10814 | 16478 | 22743 |

щение больших количеств водорода, кислорода. Рутений, по сравнению со всеми металлами платиновой группы, поглощает наибольшее количество углерода. Отсюда оправданным явля-

Таблица 6  
Градуировочная характеристика термопары Ir+50Rh/Ir+10Ru

| $T$ , °C | ТЭДС, мв (свободные концы, °C) | $T$ , °C | ТЭДС, мв (свободные концы, °C) |
|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| 100      | 0,67                           | 1100     | 10,11                          |
| 200      | 1,45                           | 1200     | 10,99                          |
| 300      | 2,33                           | 1300     | 11,84                          |
| 400      | 3,27                           | 1400     | 12,66                          |
| 500      | 4,27                           | 1500     | 13,45                          |
| 600      | 5,29                           | 1600     | 14,22                          |
| 700      | 6,30                           | 1700     | 14,99                          |
| 800      | 7,29                           | 1800     | 15,76                          |
| 900      | 8,26                           | 1900     | 16,54                          |
| 1000     | 9,20                           | 2000     | 17,34                          |

ется введение редкоземельных металлов для связывания кислорода в тугоплавкие соединения. Для связывания углерода в пограничных слоях зерна следовало бы опробовать микролегирование железом иридия и его сплавов с рутением, как это сделано в аналогичном случае с молибденом [5].



# ЛИТЕРАТУРА

1. Blumenthal J. L., Ogren J. R., Ham R. C. Plat. Met. Rev., 1967, 11, № 2, 49.
2. Tseng Y., Robertson A., Zysk E. D. Engelhard Ind. Techn. Bulletin, 1967, 9, № 3, 77.
3. Гриволока для термоэлектродов термопар из химически чистой платины и сплавов платины с родием, ГОСТ 10821—64, М., Стандартиздат, 1964.
4. Wasan W. P., Gupta C. L. Engelhard Ind. Techn. Bulletin, 1967, 8, № 3, 85.
5. Белоус О. А. и др. Физико-химическая обработка материалов, 1968, 6, 84.

УДК 537.32

Т. Ф. ТАРАСОВА, И. С. ГИЛЬДЕНГОРН,  
И. Л. РОГЕЛЬБЕРГ

## ТЕРМОПАРА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ИЗ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЙ—ХРОМ И ПАЛЛАДИЙ—АЛЮМИНИЙ

В настоящее время возросла необходимость в датчиках для контактных измерений температуры, позволяющих длительно (в течение сотен и тысяч часов) измерять температуры порядка 1100—1300°С в окислительных средах. Для этой цели используются термопары, в основе своей содержащие благородные металлы — платинородий — платиновая (ПП), платинель или подобные им.

Была поставлена задача создать такую термопару из сплавов на основе палладия, которая не содержала бы золота или иных (чем палладий) платиноидов. Решение этой проблемы связано одновременно с необходимостью расширения областей технического применения палладия и экономии в связи с этим платины.

Для разработки новых композиций сплавов на основе палладия проведены систематические исследования термоэлектрических свойств и жаростойкости двойных и тройных твердых растворов палладия с элементами III—VIII групп периодической системы, а именно: Mn, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Nb, W, Mo, V и Re.

Как видно из рис. 1, большинство элементов при введении в палладий увеличивают его ТЭДС, и только два — Al и Mn —

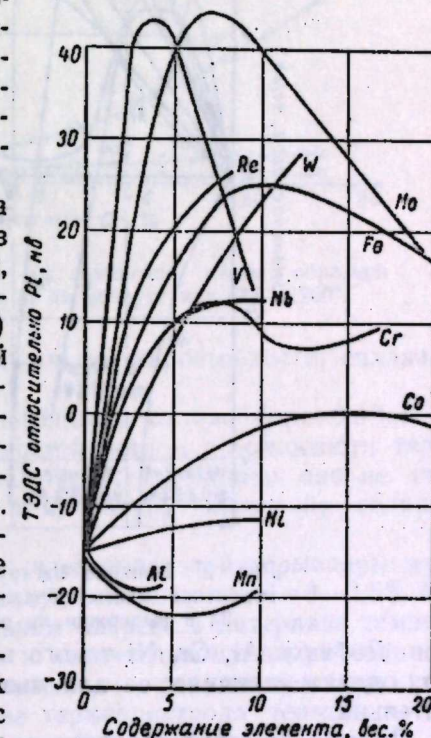


Рис. 1. ТЭДС твердых растворов на основе палладия при 1200°С.



уменьшают ее. Максимальная ТЭДС наблюдалась в сплавах с ~5% V и 7,5% Mo (~41 мВ при 1200°). Исследования кратковременной стабильности сплавов (нагрев на воздухе при 1200°, 2 ч) показали, что добавки Mo, V, W, Nb, Co, Fe и Re весьма существенно влияют на ТЭДС сплава и поэтому не могут быть использованы в качестве термоэлектродных материала-

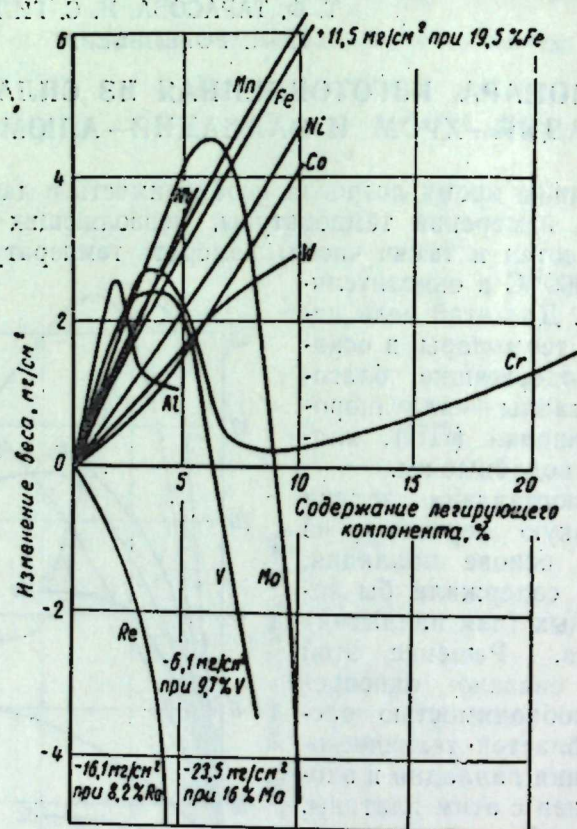


Рис. 2. Влияние легирующих элементов на изменение массы образцов палладия после 24 ч выдержки на воздухе при 1200°.

лов. Добавки Al, Cr, Ni такого влияния на ТЭДС не оказывают, однако величина ее для двойных сплавов Pd—Ni незначительна.

Данные по жаростойкости для всех исследованных сплавов при температурах 800, 1000 и 1200°С показали, что только на сплавах палладия с алюминием (не менее 3% Al) и хромом (не менее 8% Cr) образуются защитные слои окислов  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , которые обеспечивают удовлетворительную жаростойкость и стабильность ТЭДС (рис. 2).

На основании полученных экспериментальных данных по ТЭДС, жаростойкости и термоэлектрической стабильности в качестве термоэлектродных материалов рекомендованы сплавы систем Pd—Cr (положительный электрод) и Pd—Al (отрицательный электрод).

Рассмотрим подробнее свойства термопары, составленной из сплавов палладий—хром и палладий—алюминий. Положительный термоэлектрод термопары—сплав, содержащий 10—10,5% Cr, отрицательный—сплав, содержащий 3—3,5% Al.

Уменьшение и увеличение содержания хрома в сплаве отрицательно сказывается на стабильности ТЭДС, что находится

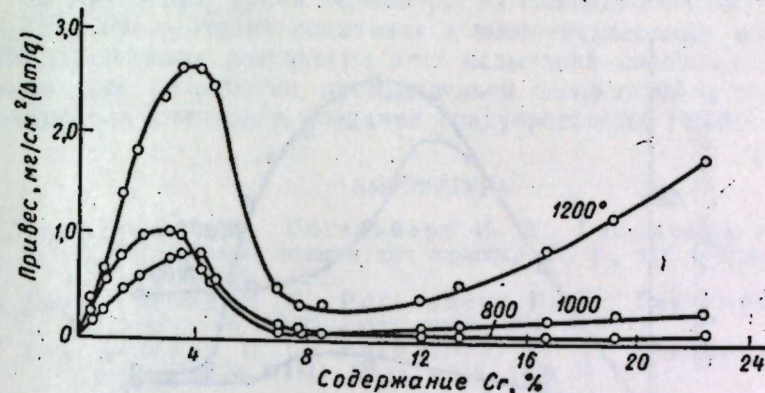


Рис. 3. Влияние добавок хрома на изменение массы образцов палладия после 24 ч выдержки на воздухе при 800—1200°.

в полном соответствии с данными по жаростойкости сплавов (рис. 3).

Увеличение содержания алюминия в сплаве (более 3,5% Al) приводит к увеличению окалинстойкости и стабильности термоэлектрической характеристики (рис. 4), однако оно не допустимо, так как понижает температуру плавления сплава (~1300°С).

Недостатком отрицательного электрода этой термопары является интенсивное внутреннее окисление сплава Pd—3—3,5% Al по границам зерен при длительном нагреве в интервале температур 1000—1100°, приводящее к значительному охрупчиванию его. Последнее не является серьезным препятствием при использовании сплава в качестве термоэлектрода термопары в статических условиях, однако приобретает важное значение в условиях динамического нагружения термопар.

В связи с этим были предприняты попытки повысить жаростойкость сплава Pd—3Al путем дополнительного легирования. Наиболее действенным оказалось легирование сплава никелем. Как уже отмечалось, двойные сплавы палладия с никелем до-



статочны стабільны, но развіваюць невялікую велічыню ТЭДС. Введзенне нікеля ў сплав  $\text{Pd}-3\text{Al}$  ў колькасці да 6% значна павысіла яго жарастойкасць пры  $1000-1100^\circ\text{C}$ . Паложнае ўплывае нікеля заключаецца, па-віднаму, ў тым, што нікель павялічвае дыфузію алюмінія ў сплаве к поверхнасці. В выніку зашчытнага слоя аксіда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пры тэмпературах  $1000$  і  $1100^\circ\text{C}$  утвараецца ўжо пры змяшчэнні алюмінія, равном 3%, захоўваючы сплав ад далейшага ўнутранага акіслення і охрупчвання.

Изучение термоэлектрических характеристик сплава  $\text{Pd}-3\text{Al}-5\text{Ni}$  показало, что повышенная жаростойкость сплавов

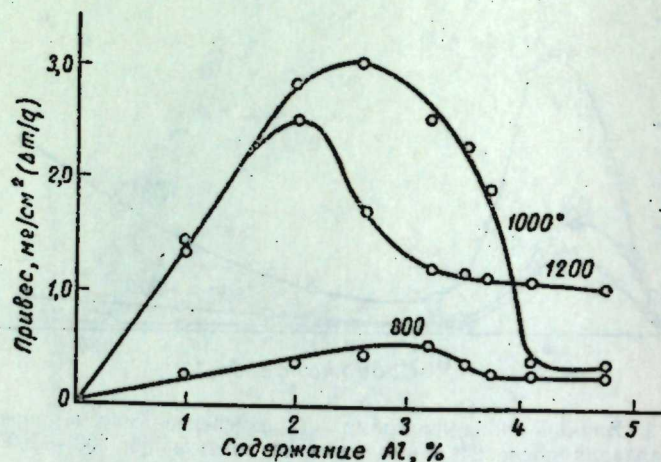


Рис. 4. Влияние добавок алюминия на изменение массы образцов палладия после 24 ч выдержки на воздухе при  $800-1200^\circ$ .

обуславлівае дастатковую стабільнасць ТЭДС ў выпадку доўгіх вытрыжак пры высокіх тэмпературах. Кrome тoгo, давакi нiкеля нескілька павышаюць ТЭДС ад'іцельнага электрада. Исследование влияния предварительной термической обработки показало, что она существенно сказывается на стабильности градуировки термопары  $\text{Pd}-10\text{Cr}/\text{Pd}-3\text{Al}-5\text{Ni}$ .

Предварительный отжиг ( $800^\circ$ , 2 ч) обеспечивает минимальную нестабильность пары за счет взаимной компенсации изменений ТЭДС отдельных термоэлектродов. Максимальный дрейф градуировки при  $800-1200^\circ$  термопары  $\text{Pd}-10\text{Cr}/\text{Pd}-3\text{Al}-5\text{Ni}$  за 1000 ч нагрева при  $1200^\circ$  в лучшем из рассмотренных случаев составил  $\pm 0,1$  мВ ( $\pm 4,5^\circ$ ), что следует признать вполне удовлетворительным для технических термопар.

Термопара из сплавов  $\text{Pd}-\text{Cr}$  и  $\text{Pd}-\text{Al}$  развивает ТЭДС порядка 25—27 мВ при  $1200^\circ$  ( $\sim 22$  мкВ/град) и имеет длитель-

ный срок службы. Если термопара хромель-алюмель при  $1200^\circ$  на воздухе выдерживает 50—100 ч, а термопара из модифицированных хромель-алюмель — 300—500 ч, то термопара  $\text{Pd}+10\text{Cr}-\text{Pd}+3\text{Al}+5\text{Ni}$  более 2000 ч (диаметр термоэлектродов 1,2 мм).

Таким образом, термопара из сплавов  $\text{Pd}+10\text{Cr}-\text{Pd}+3\text{Al}+5\text{Ni}$  является весьма перспективной для технических целей, так как, не имея в своем составе золота и других платиноидов, она обладает удовлетворительной стабильностью, достаточной чувствительностью ( $\sim 22$  мкВ/град) и большим сроком службы при высоких температурах.

В настоящее время термопары из сплавов  $\text{Pd}+10\text{Cr}-\text{Pd}+3\text{Al}+5\text{Ni}$  проходят испытания в эксплуатационных условиях. Положительные результаты этих испытаний послужат основанием для разработки промышленной технологии проволок из указанных сплавов и создания градуировочных таблиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасова Т. Ф., Рогельберг И. Л., Гильденгорн И. С. Сб. Исследование сплавов для термопар III, М., изд. «Металлургия», 1969, стр. 5; 115.
2. Гильденгорн И. С., Рогельберг И. Л., Тарасова Т. Ф. Авт. и свид., № 210422; Бюлл. изобр., 1968, № 6.
3. Гильденгорн И. С., Рогельберг И. Л., Тарасова Т. Ф. Авт. и свид., № 214141; Бюлл. изобр., 1968, № 11.



Е. В. ВАСИЛЬЕВА, М. И. ЗАХАРОВА, И. Ю. ЛАЗАРЕВА

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ ПЛАТИНЫ С НЕБЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ВЗАМЕН ТЕХНИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОСУДОВ СТЕКЛОВАРЕНИЯ

Задача настоящего исследования — разработка новых жаропрочных сплавов Pt с неблагородными металлами и изучение их свойств в аспекте возможного применения для изготовления сосудов оптического стекловарения взамен нелегированной Pt.

На основании данных по разработке принципов жаропрочных сплавов [1—4], а также с учетом опыта специалистов стекольной промышленности, для легирования платины были выбраны Ti, Zr, Nb, Ta, W и Re. Основой для легирования служила платина двух сортов: Pt-1 и Pt-2, в которых чистота по примесям составляла соответственно 99,95 и 99,90% Pt; в Pt-2 содержалось несколько больше Fe и Si. Концентрации элементов в сплавах были выбраны в пределах твердого раствора согласно имеющимся диаграммам состояния.

Сплавы выплавляли в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Все испытания проведены на рекристаллизованной проволоке  $\varnothing$  0,3—0,5 мм. Температуры рекристаллизации определяли рентгеновским методом Лауэ в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Механические свойства исследованы при 20, 1300 и частично при 1500°C. Длительные испытания с определением времени до разрушения проводили при 1300°C и напряжениях 1, 2 и 2,5 кг/мм<sup>2</sup>. Жаростойкость (летучесть) исследовали методом периодического взвешивания на воздухе при 1300°C в течение 100 ч. После окисления определяли фазовый состав образующихся окислов рентгеноструктурным методом (по Дебаю в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении). Термостойкость испытывали на кольцах из проволоки при 1300°C на базе 50 циклов.

Состав и свойства сплавов приведены в таблице.

Легирование платины Ti, Zr, Nb и 5% Ta значительно повышают температуру рекристаллизации сплавов. Остальные элементы почти не влияют на эту характеристику. Результаты изучения кинетики окисления платины и ее сплавов свидетельствуют о том, что наиболее близкие к платине значения по

Некоторые свойства сплавов платины

| Составы сплавов (вес. %)  | Температура рекристаллизации, °C | Окисление за 100 ч при 1300°C, мг/см <sup>2</sup> | HV, кг/мм <sup>2</sup> ; p=5 кг | H <sub>и</sub> , кг/мм <sup>2</sup> ; p=50 Г | $\sigma_{20^\circ\text{C}}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\delta_{20^\circ\text{C}}$ , % | $\sigma_{1300^\circ\text{C}}$ , кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma_{1500^\circ\text{C}}$ , кг/мм <sup>2</sup> | Время до разрушения при 1300°C, ч |                                 |                                 |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                           |                                  |                                                   |                                 |                                              |                                                  |                                 |                                                    |                                                    | $\sigma=1,0$ кг/мм <sup>2</sup>   | $\sigma=2,0$ кг/мм <sup>2</sup> | $\sigma=2,5$ кг/мм <sup>2</sup> |
| Pt-1                      | 800                              | -0,017                                            | —                               | 50,0                                         | 20,0                                             | 64,6                            | 2,79                                               | —                                                  | 0,75                              | 0,033                           | —                               |
| Pt <sub>1</sub> +1W       | 800                              | -0,063                                            | —                               | 76,6                                         | 35,5                                             | 44,6                            | 6,70                                               | —                                                  | 1,16                              | 0,134                           | —                               |
| Pt <sub>1</sub> +5W       | 800                              | -0,367                                            | —                               | 114,4                                        | 50,9                                             | 39,4                            | 10,85                                              | —                                                  | 2,75                              | 0,43                            | 0,28                            |
| Pt <sub>1</sub> +1Re      | 800                              | -0,493                                            | —                               | 128,4                                        | 52,6                                             | 34,5                            | 4,83                                               | —                                                  | 3,27                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>1</sub> +5Re      | 800                              | -5,270                                            | —                               | 204,0                                        | 82,7                                             | 46,8                            | 15,75                                              | —                                                  | 9,25                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>1</sub> +2Nb      | 800                              | +1,073                                            | —                               | 240,0                                        | 80,6                                             | 47,4                            | 8,06                                               | —                                                  | 5,0                               | 0,56                            | —                               |
| Pt-2                      | 800                              | -0,650                                            | 53,1                            | 82,0                                         | 25,5                                             | 6,4                             | 2,74                                               | 1,7                                                | 0,5                               | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,05Ti   | 800                              | -0,454                                            | 60,3                            | 90,0                                         | 31,7                                             | 6,4                             | 2,91                                               | —                                                  | 0,72                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,25Ti   | 800                              | -0,617                                            | 100,3                           | 127,0                                        | 36,7                                             | 7,7                             | 3,27                                               | —                                                  | 1,0                               | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +1,3Ti    | 1000                             | +1,074                                            | 25,1                            | 286,0                                        | 56,4                                             | 9,0                             | 4,53                                               | 2,75                                               | 5,6                               | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,19Ta   | 800                              | -0,518                                            | 57,1                            | 85,0                                         | 28,6                                             | 8,0                             | —                                                  | —                                                  | —                                 | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,92Ta   | 1000                             | -0,553                                            | 84,1                            | 130,0                                        | 31,7                                             | 15,4                            | 3,95                                               | —                                                  | 0,97                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +4,7Ta    | 1200                             | +2,0811                                           | 262,0                           | 296,0                                        | 78,5                                             | 19,3                            | 6,0                                                | 3,53                                               | 9,83                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,47Nb   | 850                              | -0,549                                            | 80,2                            | 114,0                                        | 39,1                                             | 8,4                             | 3,76                                               | —                                                  | 0,62                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,94Zr   | 850                              | -0,729                                            | 58,3                            | 88,0                                         | 26,9                                             | 8,4                             | 3,05                                               | —                                                  | 0,68                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,05TiC  | 800                              | -0,806                                            | 57,7                            | 80,5                                         | 26,9                                             | 10,0                            | 2,95                                               | —                                                  | 0,43                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,19TaC  | 800                              | -0,819                                            | 99,0                            | 103                                          | 26,9                                             | 5,0                             | 3,18                                               | —                                                  | 0,28                              | —                               | —                               |
| Pt <sub>2</sub> +0,094ZrC | 800                              | -0,950                                            | 67,0                            | 86,5                                         | 26,8                                             | 11,5                            | 2,96                                               | —                                                  | 0,37                              | —                               | —                               |



убыли веса имеют сплавы с 1 и 5% W, а также 1% Re. Меньшую, чем для Pt, убыль веса имели сплавы с 0,05 и 0,25% Ti; 0,19 и 0,92% Ta и 0,47% Nb. Интенсивно окислялись сплавы Pt с добавками 5% Re. Рентгеноструктурный анализ поверхности окисленных образцов показал преимущественное окисление неблагородных компонентов с образованием соответствующих окислов. Так, на поверхности сплава с 5% W образуется тонкий слой  $WO_3$ , на сплавах с ниобием окисел  $\beta-Nb_2O_5$ ; на сплавах с танталом —  $Ta_2O_5$ . На поверхности сплавов с 1 и 5% Re, как и при окислении Pt, окислы не обнаруживаются, что связано с образованием летучих окислов Pt и Re в условиях опыта.

Результаты исследования механических свойств сплавов при комнатной температуре показали значительное упрочнение Pt в результате легирования рением и танталом. Прочность сплава с 5% Ta была более чем в 4 раза, а сплава с 5% Re — более чем в 3 раза выше, чем Pt. В последнем случае во столько же раз повышалась и пластичность. Хорошим сочетанием прочности и пластичности обладал сплав Pt+5% W. При кратковременном нагружении при 1300° наиболее благоприятным оказалось легирование 1 и 5% W, 5% Ta и 5% Re, что соответствует и диффузионной подвижности легирующих элементов. Сплав с 5% Ta при 1500° имеет прочность почти в 3 раза выше, чем платина.

В процессе длительного нагружения при 1300° и напряжении 1, 2 и 2,5 кг значительное упрочнение дало легирование платины 5% W (почти в 4 раза); 1 и 5% Re (в 5 и 11 раз соответственно); 2% Nb и 1,3% Ti (в 7 раз). Легирование 5% Ti дало упрочнение в 13 раз. По уровню жаропрочности сплавы с 5% Re и 5% Ta почти в 2 раза превосходят известный сплав Pt+7% Rh и лишь незначительно уступает сплаву с 10% Rh.

Таким образом, на основе Pt могут быть созданы сплавы с неблагородными металлами, уровень жаропрочности которых при 1300—1500° в несколько раз превосходит жаропрочность основы и лишь немногим уступает жаропрочности известного сплава Pt+10% Rh. По термостойкости и летучести сплавы не уступают нелегированной платине. Оптимальными по комплексу свойств следует считать сплавы с 5% Ta; 1,3% Ti; 1 и 5% Re; 0,047% Nb; 1% W. Эти сплавы были рекомендованы для испытания на стеклоустойчивость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева Е. В., Прокошкин Д. А. МТМ, 1967, № 8, 2.
2. Васильева Е. В., Прокошкин Д. А. Сб. Физико-химические исследования жаропрочных сплавов, М., изд. «Наука», 1968.
3. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. ДАН СССР, 1967, 177, № 5, 1069.
4. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В., Вергасова Л. Л. МТМ, 1967, № 3, 44.

УДК 546.92

И. М. БУЖИНСКИЙ, В. А. ДАНИЛЕНКО

### ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ЕЕ СПЛАВОВ ПРИ ВАРКЕ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Достижения последних лет в области производства оптического стекла связаны с расширением применения платины и ее сплавов в качестве огнеупорных материалов [1, 2].

Основной составной частью процесса стекловарения является плавление стеклообразующих окислов, наиболее распространенная температура плавления смесей, образующих стекло, 1250—1300°C.

Отдельные окислы и особенно соли, из которых они образуются при этих температурах, чрезвычайно активны и вступают во взаимодействие со всеми известными материалами. Использование в качестве огнеупоров керамических материалов приводит к неоднородности в виде пузырей, камней и свилей, снижению светопропускания стекла.

Применение платины и ее сплавов в качестве огнеупорных материалов позволило при варке ряда марок оптического стекла несколько снизить пузырность, разработать технологию получения высокооднородных заготовок оптического стекла очень сложных по химическому составу марок по наивысшим категориям бесвиальности, пузырности, светопоглощения, предусмотренным ГОСТ 3514—67. Применение платины и ее сплавов для изготовления отдельных узлов стекловаренных печей позволяет механизировать процесс выработки стекла, создавать принципиально новые технологические процессы по его варке и выработке. Следует отметить, что организация производства целого ряда оптических стекол стала возможной только благодаря использованию платины в качестве огнеупорного материала. Однако широкое применение платины и ее сплавов для варки оптического стекла выявило и ряд недостатков, главными из которых являются ползучесть и растворение платины в стекле при высоких температурах. Для варки оптического стекла используется технически чистая платина и сплав платины с родием. Содержание родия составляет 0,3—7%. В процессе длительной эксплуатации при высокой температуре (1300—1450°C) платиновые изделия деформируются, меняют свою фор-



му и линейные размеры, что приводит к сокращению срока службы изделий.

Так, толщина нижней части стекловаренного сосуда увеличивается в 2—3 раза, верхней части стенки уменьшается в 1,5 раза, высота сосуда уменьшается на 20—30%, диаметр увеличивается на 10—20%. Следует отметить, что проводимые мероприятия по разработке технологии получения платиновых изделий повышенной прочности при высоких температурах дают положительные результаты. Так, линейная деформация одного из стекловаренных сосудов, изготовленного методом плазменодуговой плавки, уменьшилась в 2 раза. По предварительным данным, срок службы стекловаренных сосудов должен увеличиться на 5—10%. Работы в этом направлении должны продолжаться.

Одним из важных свойств платины, обусловивших ее применение для производства оптического стекла, является химическая инертность платины к стеклу. Однако авторами [3, 4] установлено, что контакт оптических стекол с металлической платиной при высокой температуре приводит к образованию в стекле кристаллов платины и платинатов, что может быть объяснено химическим взаимодействием платины и стекла и летучестью паров платины. Интенсивность указанных процессов в основном зависит от температуры, продолжительности контакта стекла с платиной, состава примесей. Практические наблюдения показывают, что изменение примеси железа в тысячных долях процента увеличивает потери платины на варку в 1,5—2 раза. Растворение платины и ее сплавов в стекле на несколько порядков меньше растворения керамических материалов, несмотря на это отрицательное влияние ее все же сказывается.

Растворение платины и ее сплавов приводит к образованию центров кристаллизации, окрашиванию стекла, приросту светопоглощения, что ограничивает ее применение. В ряде исследований показано, что возможно создание двойных сплавов платины с благородными металлами, по своим свойствам (жаропрочности) превосходящих используемые нами сплавы платины с родием. Имеется ряд путей по повышению качества сплавов, сокращению потерь при эксплуатации платиновых изделий, повышению эффективности применения платины и ее сплавов.

С нашей точки зрения перспективными являются следующие направления.

1. Изучение влияния отдельных вредных примесей и легирующих добавок на свойства платиновых изделий и внедрение в производство наиболее эффективных добавок, таких как бериллий, ниобий, титан, тантал.

2. Разработка и внедрение в производство новых технологических процессов по изготовлению платиновых изделий, обе-

спечивающих повышенные качества изделий, снижение растворения и ползучести изделий.

3. Создание новых конструктивных решений при изготовлении изделий, в частности, создание биметаллических двухслойных изделий: внешняя часть изделий может быть выполнена из материала с малой ползучестью и большой жаропрочностью, внутренняя, имеющая контакт со стеклом, должна иметь хорошую химическую устойчивость к самым агрессивным средам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Престон Э. Glass, 1960, 37, № 3.
2. Престон Э. Glass, 1960, 37, № 7, 327.
3. Кинд Н. Е. Оптико-механическая промышленность, 1961, № 3, 50.
4. Кинд Н. Е., Синцова И. Т. Оптико-механическая промышленность, 1960, № 5, 9.



И. Ф. БЕЛЯЕВ, В. М. КАРБОЛИН, П. Н. ПРОКОПЬЕВ,  
Н. И. ТИМОФЕЕВ, Т. В. ЧЕСНОВА

### ПЛАТИНА ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И ЕЕ СВОЙСТВА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Основным недостатком изделий из платины является их низкая механическая прочность при высоких температурах. Высокая чистота металла понижает температурный порог рекристаллизации, вследствие чего уже сравнительно небольшие температуры при эксплуатации и незначительные усилия при этом вызывают разрушение изделия.

Использование больших степеней деформации при обработке давлением дает незначительное упрочнение. Однако с повышением температуры оно быстро снимается. Так, проволока из платины производственного изготовления  $\varnothing 0,5$  мм (предварительная степень деформации 99,6% и отжиг при  $1200^\circ$ , 2 ч) после испытания при  $20^\circ\text{C}$  имеет  $\sigma_B = 8,9$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\delta = 5\%$  и при  $1200^\circ$   $\sigma_B = 2,1$  кг/мм<sup>2</sup>;  $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3} \text{ 1/град} = 3,92_2$ .

По литературным данным, как в зарубежной практике, так и в отечественной при обработке цветных металлов известны несколько направлений по упрочнению металлов [1—6]. Нами исследованы три метода: 1) включение дисперсных частиц тугоплавкого окисла; 2) применение легирования малыми добавками элементов с высокой температурой плавления; 3) создание волокнистой структуры в металле.

Повышая прочность проволоки, необходимо было сохранить термоэлектрические свойства в пределах, заданных ГОСТ 10821—64 и 8588—64. В качестве исходного материала использовалась платина химически чистая с температурным коэффициентом электросопротивления (ТКЭС) не ниже  $\alpha_{0-100} = 3,92_2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ . Для изучения физико-механических свойств упрочненной платины всех видов были приготовлены образцы проволок  $\varnothing 0,5$  мм. Результаты исследования приведены ниже.

Упрочнение платины мелкодисперсными нерастворимыми частицами окислов производилось в двух вариантах: металло-керамическом (м. к.) и в варианте внутреннего окисления. В качестве окисла были выбраны  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —для внутреннего окисления и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$ —для металлокерамического варианта.

При сравнении с обычной производственной платиной, платина м. к. и платина м. к., упрочненная окислами, имеют повышенные (в 2—2,5 раза) прочностные свойства при наличии

Таблица 1  
Свойства платины м.к., упрочненной тугоплавкими окислами (проволока  $\varnothing 0,5$  мм, деформация 99,6%, предварительный отжиг при  $1200^\circ$ , 2 ч)

| Металл                                | Свойства при $T, ^\circ\text{C}$ |              |                             | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
|                                       | 20°                              |              | 1200°                       |                                               |
|                                       | $\sigma_B, \text{ кг/мм}^2$      | $\delta, \%$ | $\sigma_B, \text{ кг/мм}^2$ |                                               |
| Платина м.к.                          | 19,5                             | 12           | 6,6                         | 3,91 <sub>2</sub>                             |
| То же + 0,05% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 16,9                             | 31           | 4,5                         | 3,92 <sub>1</sub>                             |
| То же + 0,1% $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 16,6                             | 24           | 4,1                         | 3,91 <sub>0</sub>                             |
| То же + 0,05% $\text{BaO}$            | 17,1                             | 28           | 6,1                         | 3,91 <sub>5</sub>                             |

хорошей пластичности (табл. 1). Термоэлектрические свойства несколько ниже, но находятся в пределах, требуемых ГОСТом.

Упрочнение внутренним окислением алюминия в платине производилось на готовом размере проволок, а также на про-

Таблица 2  
Свойства платины в результате внутреннего окисления алюминия в платине

| Диаметр<br>проволоки,<br>мм | Режим окисления     |                      | Свойства при $T, ^\circ\text{C}$ |              |                             | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
|                             | $T, ^\circ\text{C}$ | Продолжительность, ч | 20°                              |              | 1200°                       |                                               |
|                             |                     |                      | $\sigma_B, \text{ кг/мм}^2$      | $\delta, \%$ | $\sigma_B, \text{ кг/мм}^2$ |                                               |

#### Окисление на воздухе

|         |      |     |      |    |     |                    |
|---------|------|-----|------|----|-----|--------------------|
| 0,5     | 1200 | 9   | 12   | 10 | 1,9 | 3,89 <sub>0</sub>  |
| 0,5     | 1200 | 25  | 11,6 | 13 | 2,0 | 3,91 <sub>0</sub>  |
| 0,5     | 1400 | 100 | 13,8 | 15 | 2,5 | 3,91 <sub>45</sub> |
| 1,2×1,2 | 1400 | 100 | 14,0 | 13 | 2,4 | 3,80 <sub>20</sub> |

#### Окисление в атмосфере кислорода

|         |      |     |      |    |   |                   |
|---------|------|-----|------|----|---|-------------------|
| 0,5     | 1200 | 60  | 15,7 | 16 | — | 3,91 <sub>7</sub> |
| 1,2×1,2 | 1200 | 100 | 14,4 | 18 | — | 3,72 <sub>8</sub> |

волоке промежуточного размера. Режим окисления: отжиг при  $1200$  и  $1400^\circ$  на воздухе и в атмосфере кислорода. Контроль за окислением осуществлялся по температурному коэффициенту электросопротивления. Заметное окисление проволоки произошло при отжиге в атмосфере кислорода при температуре  $1200^\circ$  в течение 60 ч (табл. 2).

Прочностные свойства данных образцов в сравнении с обычной платиной также несколько выше. На промежуточном раз-



Легирование платины малыми добавками гафния, ниобия, вольфрама, бериллия дает значительное упрочнение, но при

Таблица 3

Свойства платины, легированной малыми добавками (проволока  $\varnothing 0,5$  мм, деформация 99,6%, предварительный отжиг при  $1200^\circ$ , 2 ч)

| Состав сплава (вс. %)    | Свойства при T, °C               |      |                                  |                                           |
|--------------------------|----------------------------------|------|----------------------------------|-------------------------------------------|
|                          | 20°                              |      | 1200°                            | $\sigma_{0.001} \cdot 10^{-3}$<br>1/ε рад |
|                          | $\sigma_B$<br>кг/мм <sup>2</sup> | δ, % | $\sigma_B$<br>кг/мм <sup>2</sup> |                                           |
| Pt+0,24 Nb               | 17                               | 7    | 3,1                              | 3,22 <sub>0</sub>                         |
| Pt+0,46 Hf               | 18,7                             | 6    | 3,2                              | 3,34 <sub>1</sub>                         |
| Pt+0,47 W                | 20,2                             | 13   | 3,5                              | 3,07 <sub>4</sub>                         |
| Pt+0,04 Be               | 25,5                             | 10   | 3,6                              | 2,85 <sub>5</sub>                         |
| Pt+0,1 Hf                | 11,6                             | 13   | —                                | 3,89 <sub>6</sub>                         |
| Pt+0,01 B                | 11,5                             | 11   | 2,3                              | 3,92 <sub>1</sub>                         |
| Pt+0,05 B                | 19,7                             | 9,6  | —                                | 3,23 <sub>7</sub>                         |
| Pt+0,05 B <sub>4</sub> C | 15,0                             | 14   | —                                | 3,47 <sub>8</sub>                         |
| Pt+0,05 TiC              | 10,3                             | 6    | 2,2                              | 3,70 <sub>0</sub>                         |

этом ТКЭС имеет низкие величины, ТЭС — очень высокие (табл. 3—5). По термоэлектрическим свойствам, согласно ГОСТу, такая платина не может быть применена для термо-

Таблица 4

Температурный коэффициент электросопротивления проволоки  
в зависимости от состава добавки.

| Материал проволоки                                               | Отжиг<br>при 1200 °С<br>в течение | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-1}$<br>$1/2 \text{ рад}$ |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Платина х. ч. производственная . . . . .                         | 0,5 ч                             | 3,92 <sub>2</sub>                                   |
| Платина х. ч. волокнистая, Ø волокна 4 мк . . . . .              | 2 ч                               | 3,92 <sub>2</sub>                                   |
| Платина х. ч. волокнистая, Ø волокна 0,12 мк +<br>+BaO . . . . . | 2 ч                               | 3,92 <sub>4</sub>                                   |
| Платина х. ч. после внутреннего окисления . . . . .              | 60 ч                              | 3,91 <sub>7</sub>                                   |
| Платина х. ч. +0,1% гафния . . . . .                             | 2 ч                               | 3,89 <sub>8</sub>                                   |
| Платина х. ч. +0,05% бора . . . . .                              | 2 ч                               | 3,23 <sub>7</sub>                                   |
| Платина х. ч. +0,05% карбида бора . . . . .                      | 2 ч                               | 3,47 <sub>8</sub>                                   |
| Платина х. ч. +0,05% карбида титана . . . . .                    | 2 ч                               | 3,70 <sub>9</sub>                                   |
| Платина х. ч. металлокерамическая . . . . .                      | 2 ч                               | 3,91 <sub>3</sub>                                   |

пар. Добавки к платине бора в количествах 0,01—0,05%; 0,05%  $B_4C$  и 0,05%  $TiC$  также выводят ТКЭС за пределы нормы. Прочностные свойства увеличиваются только за счет до-

Таблица 5

Температурная зависимость ТЭДС проволоки ( $\varnothing 0,5$  мм, предв. деформ. 99,6%)

| Вид проволоки                                  | Отжиг при 1200°С в течение | ТДС при температуре замера, °С |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                |                            | 100                            | 200   | 300   | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  | 1100  | 1200  |
| Платина производственная                       | 30 мин                     | ± 0                            | + 1   | + 1   | + 2   | + 4   | + 5   | + 6   | + 7   | + 8   | + 9   | + 10  | + 10  |
| Платина волокнистая, Ø 4 мк . . . . .          | 120 »                      | + 1                            | + 1   | + 2   | + 3   | + 5   | + 7   | + 7   | + 8   | + 9   | + 10  | + 11  | + 12  |
| Платина волокнистая, Ø 0,12 мк + ВаО . . . . . | 120 »                      | ± 0                            | ± 0   | ± 0   | + 0,5 | + 0,5 | + 0,5 | + 1   | + 1   | + 1   | + 2   | + 3   | + 3   |
| Платина после внутреннего окисления . . . . .  | 60 «                       | + 1                            | + 4   | + 6   | + 9   | + 12  | + 14  | + 16  | + 18  | + 20  | + 22  | + 25  | + 27  |
| Платина + 0,1% гафния . . . . .                | 60 мин                     | + 7                            | + 11  | + 16  | + 13  | + 29  | + 34  | + 39  | + 46  | + 51  | + 58  | + 66  | + 73  |
| Платина + 0,05% бора . . . . .                 | 120 »                      | + 53                           | + 137 | + 218 | + 294 | + 374 | + 444 | + 513 | + 582 | + 650 | + 717 | + 796 | + 855 |
| Платина + 0,05% В <sub>4</sub> С . . . . .     | 120 »                      | + 17                           | + 49  | + 87  | + 119 | + 155 | + 186 | + 207 | + 247 | + 274 | + 302 | + 333 | + 365 |
| Платина + 0,05% карбида титана . . . . .       | 120 »                      | + 39                           | + 94  | + 151 | + 199 | + 252 | + 300 | + 355 | + 411 | + 465 | + 523 | + 590 | + 659 |
| Платина металлокерамическая . . . . .          | 120 »                      | + 3                            | + 6   | + 10  | + 13  | + 16  | + 19  | + 22  | + 24  | + 26  | + 28  | + 32  | + 35  |



бавки бора и карбида бора. Упрочнение платины легированием может представлять интерес для других целей, не связанных с применением термоэлектродных материалов.

Упрочнение за счет создания волокнистой структуры в платине позволяет сохранить и даже улучшить термоэлектрические свойства при увеличении прочностных свойств. Технологически проволока готовилась по методу «Фибра», описанного в [7].

Таблица 6  
Свойства платины волокнистой (проволока  $\varnothing 0,5$  мм, деформ. 99,6%; предварительный отжиг  $1200^\circ\text{C}$ , 2 ч)

| Характеристика волокна              | Свойства при $T, ^\circ\text{C}$ |              |                                  | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3}$<br>1/град |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------------------|
|                                     | 20°                              |              | 1200°                            |                                          |
|                                     | $\sigma_B$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $\delta, \%$ | $\sigma_B$<br>кг/мм <sup>2</sup> |                                          |
| Диаметр волокна, мк:                |                                  |              |                                  |                                          |
| 4                                   | 16,3                             | 33           | 3,4                              | 3,92 <sub>1</sub>                        |
| 0,2                                 | 16,3                             | 33           | 3,2                              | 3,92 <sub>23</sub>                       |
| 0,12+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18,9                             | 26           | 4,0                              | 3,91 <sub>43</sub>                       |
| 0,12+BaO                            | 19,0                             | 36           | 4,1                              | 3,92 <sub>6</sub>                        |
| 2 (волокна м.к.)                    | 16,6                             | 12           | 5,0                              | 3,91 <sub>6</sub>                        |

Идея метода заключается в прессовании пучка проволок  $\varnothing 0,25$  мм в заготовку, которая дальше обрабатывается ковкой и волочением в проволоку до  $\varnothing 0,5$  мм. Волокнистый материал имеет высокую удельную прочность, которая, как правило, тем выше, чем выше прочность каждого волокна.

Нами испытаны образцы волокнистой проволоки, имеющие диаметр волокна от 4 до 0,12 мк. Добавки в волокнистый материал окислов алюминия и бария создают еще большее упрочнение. В табл. 6 приведены результаты исследований. Видно, что волокнистый материал в сравнении с платиной имеет повышенные прочностные и термоэлектрические свойства. В случае добавки окисла бария в волокнистый материал величина ТКЭС сохраняется.

Образцы упрочненной платины были испытаны при высокотемпературном отжиге  $1400^\circ$ , 100 ч. Данные табл. 7 показывают, что волокнистая платина в сравнении с обычной сохраняет высокую прочность. Для платины обычной характерно крупнозернистое строение, видна граница между двумя зернами; для платины волокнистой — вытянутые вдоль деформации зерна. Измельчение структуры в волокнистом материале очевидно.

Из трех представленных методов для упрочнения термоэлектродных проволок нами выбран последний.

Свердловским филиалом ВНИИМ проведены испытания термопар из волокнистой проволоки и сделано заключение, что

Таблица 7  
Свойства платины после отжига при  $1400^\circ$ , 100 ч (проволока  $\varnothing 0,5$  мм, предварительная деформация 99,6%)

| Вид проволоки                                                             | Свойства при $T, ^\circ\text{C}$ |              |                                  | $\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3}$<br>1/град |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------------------|
|                                                                           | 20°                              |              | 1200°                            |                                          |
|                                                                           | $\sigma_B$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $\delta, \%$ | $\sigma_B$<br>кг/мм <sup>2</sup> |                                          |
| Производственная                                                          | 8,7                              | 9            | 1,6                              | 3,91 <sub>6</sub>                        |
| Волокнистая, $\varnothing$ волокна 0,2 мк                                 | 11,1                             | 14           | 2,0                              | 3,91 <sub>7</sub>                        |
| То же, $\varnothing$ волокна 0,12 мк +<br>+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,0                             | 18           | 2,5                              | 3,91 <sub>7</sub>                        |
| То же, $\varnothing$ волокна 0,12 мк +<br>+BaO                            | 15,8                             | 19           | 2,9                              | 3,92 <sub>0</sub>                        |
| После внутреннего окисления                                               | 13,8                             | 15           | 2,5                              | 3,91 <sub>4</sub>                        |
| Платина+0,05% бора                                                        | 13,5                             | 14           | 2,5                              | 3,90 <sub>6</sub>                        |

проволока имеет улучшенные свойства и по стабильности термоэлектрической характеристики не уступает платиновой проволоке, применявшейся до настоящего времени для изготовления образцовых термопар.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Irmann R. Metallurgia, 1952, 46, № 275, p. 125.
2. Zwilsky K. M., Grant N. J. J. Metals, 1957, 9, № 10, 1197.
3. Семенов Ю. Н., Шмаков Г. С., Яблокова Л. А. Порошковая металлургия, 1961, № 3, 40.
4. Knight J. R., Taylor B. Powder Metallurgy, 1962, № 10, 108.
5. Савицкий К. В., Григорьева В. В., Куликов В. А., Савицкий А. П., Сергеев В. М. Порошковая металлургия, 1967, № 1, 31.
6. Беляев И. Ф. Цветные металлы, 1957, № 6.
7. Betteridge W. Metall Ind., 1962, 14, 101.
8. Бренер С. Волокнистые композиционные материалы, перев. с англ. под ред. С. З. Бокштейна, М., изд. «Мир», 1967.



М. П. МАТВЕЕВА, И. М. ЛАТЫПОВА

## ПОВЫШЕНИЕ ЖАРОПРОЧНОСТИ ПЛАТИНЫ

Применение Pt и ее сплавов в стекольной промышленности позволило решить ряд важнейших вопросов, связанных с улучшением качества стекла и изделий из него, а также увеличить производительность. Особенно это относится к специальным оптическим стеклам, варка которых производится в тиглях из Pt, и стекломасса перемешивается также с помощью платиновых мешалок.

Однако практика работы показывает, что платиновые изделия обладают недостаточной прочностью. Даже при невысоких температурах они легко деформируются, нарушая правильность геометрической формы и размеров. Особенно тяжелым становится положение при варке стекол в температурном интервале до 1500°: платиновые сосуды «оседают» вследствие низкой жаропрочности, рекристаллизуются, становясь хрупкими и ломкими. На рабочей поверхности тигля при этом появляется шероховатость, в связи с чем контактная поверхность платина — стекло сильно увеличивается. Этому способствует развитие процессов ползучести, наблюдается механический отрыв чешуек Pt, которые, попадая в стекло, частично растворяются, а частично остаются в виде включений неправильной формы. Кроме того, в ряде случаев происходит химическое взаимодействие Pt с расплавами стекол, которое неблагоприятно сказывается на качестве стекла, вызывая его окраску и загрязняя точечными включениями различной степени дисперсности. Все это приводит как к значительным потерям Pt, так и к ухудшению качества стекла.

Повышать температурный уровень жаропрочности Pt можно двумя:

- 1) путем воздействия на прочность межатомной связи (при легировании более тугоплавкими элементами и элементами, снижающими диффузионную подвижность),
- 2) созданием специфической структуры, обладающей высокой стабильностью при больших температурах, которая в значительной степени затруднила бы развитие процессов пластической деформации и разупрочнения.

Первый путь, по нашему мнению, представляется малоперспективным. Дело в том, что легированием можно повысить тем-

пературный уровень жаропрочности лишь до определенного предела, выше которого металл уже не может работать даже и при невысоких напряжениях. В основном легирование достигает цели до температур ниже 0,7  $T_{пл}$ . Но при температурах порядка 0,7  $T_{пл}$  и выше в легированных сплавах происходит интенсивное термическое разупрочнение. Второй способ основан на принципе блокирования пластической деформации устойчивой субструктурой, что может быть достигнуто как применением специальных режимов термопластической обработки, так и использованием принципов создания композиционного материала металл — тугоплавкий окисел (или карбид).

В Институте металлургии им. А. А. Байкова были проведены работы по упрочнению чистой Pt путем введения частиц  $Al_2O_3$ , а также  $ThO_2$ . В настоящей статье сообщаются результаты исследований свойств Pt, упрочненной окислами  $Al_2O_3$ , которые вводят методом порошковой металлургии, методом электроионлучевой плавки и др. Мы вводили в Pt 2, 5 и 10 вес. %  $Al_2O_3$ . Нужно отметить, что расплавленная Pt усваивает лишь определенное количество окислов, а в расплавленном состоянии в дуге или под электронным лучом образуются две расслаивающиеся жидкости. Остывший слиток Pt представляет собой как бы королек, заключенный в скорлупу из окислов  $Al_2O_3$ . При ударе скорлупа растрескивается, и королек легко очищается от налипшего на поверхность слоя окисла.

Полученный таким образом металл пронизан частичками  $Al_2O_3$  различной формы и разных размеров. Из рис. 1 видно, что частички  $Al_2O_3$  располагаются беспорядочно, но преимущественно по границам зерен или субзерен, образуя как бы ячеистую структуру. Особенно хорошо это видно при наблюдении в темном поле. Такая структура в объеме металла подобна каркасу, и при пластической деформации распространение пластической деформации протекает преимущественно в объемах, разделенных стенками, состоящими из частичек  $Al_2O_3$ . Изменение микротвердости в участках, свободных от включений  $Al_2O_3$ , показывает, что микротвердость платины практически не изменилась, что говорит о том, что взаимодействия между платиной и  $Al_2O_3$  не произошло, и  $Al_2O_3$  распределился в металле в виде включений.

Испытание образцов на ползучесть при 1300° и напряжении 0,430 кг/мм<sup>2</sup> показало, что жаропрочность Pt повысилась. Скорость ползучести и деформация при ползучести уменьшились, а время до разрушения увеличилось. Однако разброс значений по результатам испытания на ползучесть получается довольно значительным. Это может быть связано как с наличием частиц  $Al_2O_3$  довольно крупного размера (до 2—3 мк), так и с относительно

Плавка материала производилась совместно с Е. М. Мирошкиной и К. А. Осиповым.



неравномерным их распределением в объеме. Для устранения этого, а также для увеличения эффекта, связанного со сведением частиц  $Al_2O_3$  в  $Pt$ , и дальнейшего использования возможности воздействия на жаропрочность с помощью структурного фактора были изготовлены образцы слоистого типа—так называемая фиброплатина, упрочненная частицами  $Al_2O_3$ . Фиброплатина пред-

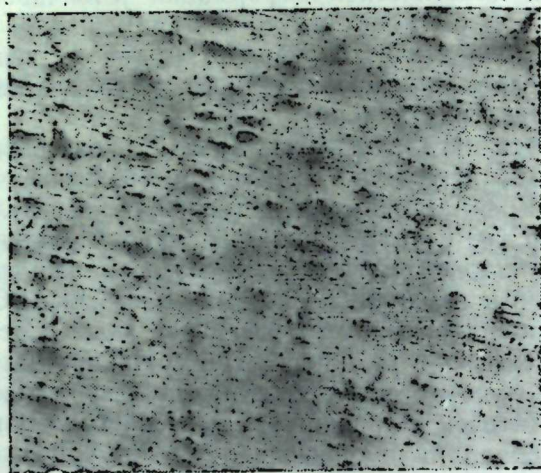


Рис. 1. Микроструктура  $Pt$  с частицами  $Al_2O_3$  в литом состоянии (без травления),  $\times 340$ .

ставляет собой материал из однородных слоев с толщиной каждого слоя порядка 100—150 мк и изготавливается путем пластической деформации пакета карточек сначала под молотом при  $1200^\circ$  со степенью деформации 85%, а затем, в холодную между плоскими валками со степенью деформации до 50—60%. Повторение такой операции несколько раз приводит к получению требуемой толщины слоя.

Для уменьшения различий в свойствах в продольном и поперечном направлениях по отношению к направлению прокатки направление прокатки после каждого цикла менялось на  $90^\circ$ . Интересно отметить, что после такой термопластической деформации частички  $Al_2O_3$  измельчаются и с помощью обычных увеличений на световом микроскопе становятся трудно различимыми. Кроме того, набор пластин очень малой толщины создает статистически равномерное распределение частичек в объеме фиброплатины.

Фиброплатина с упрочнением частицами  $Al_2O_3$  подвергалась рекристаллизационному отжигу при  $1200^\circ$ —1 ч. Микроструктура фиброплатины с  $Al_2O_3$  представлена на рис. 2. Для сравнения представлена микроструктура фиброплатины, не упрочненной частицами  $Al_2O_3$ . Из приведенных микрофотографий с введением

$Al_2O_3$  видно, что в материале произошло подавление собирательной рекристаллизации. В отличие от фиброплатины, не упрочненной частицами  $Al_2O_3$ , не наблюдается прорастания зерен

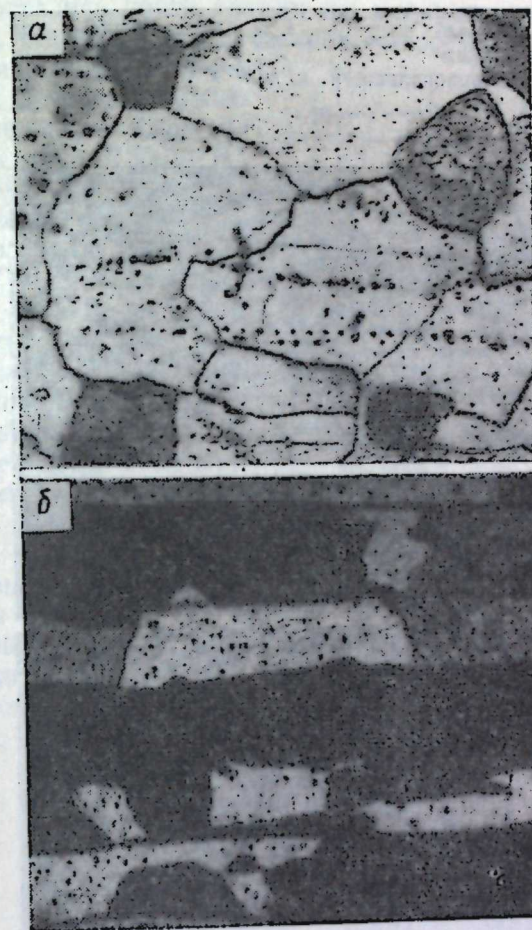


Рис. 2. Микроструктура фиброплатины после рекристаллизационного отжига:

а — без упрочнения частицами; б — с упрочнением частицами  $Al_2O_3$  (травление царской водкой);  $\times 340$ .

из слоя в слой вследствие менее прочного контакта между слоями за счет наличия мелкодисперсных частиц  $Al_2O_3$ .

Микротвердость фиброплатины с (условн.) 5%  $Al_2O_3$  составляет  $H_{50r} = 76$ —80 кг/мм<sup>2</sup>, а с содержанием (условн.) 10%  $Al_2O_3$  —  $H_{5r} = 72$ —76 кг/мм<sup>2</sup>. Это подтверждает, однако, то предположение, что количество частичек  $Al_2O_3$  остается примерно одинаковым независимо от того, вводилось 5 или 10%  $Al_2O_3$ . Из отож-



женных заготовок были изготовлены плоские образцы для испытания при комнатной и повышенных температурах; данные прочности при комнатной температуре приведены ниже:

|                                                | Pt исходная | Pt с 5% $Al_2O_3$ |
|------------------------------------------------|-------------|-------------------|
| Твердость, $кг/мм^2$ . . . . .                 | 48—50       | 78                |
| Прочность, $кг/мм^2$ . . . . .                 | 14,6        | 24,7              |
| Предел пропорциональности, $кг/мм^2$ . . . . . | 11,0        | 18,5              |
| Удлинение, % . . . . .                         | 46          | 41                |

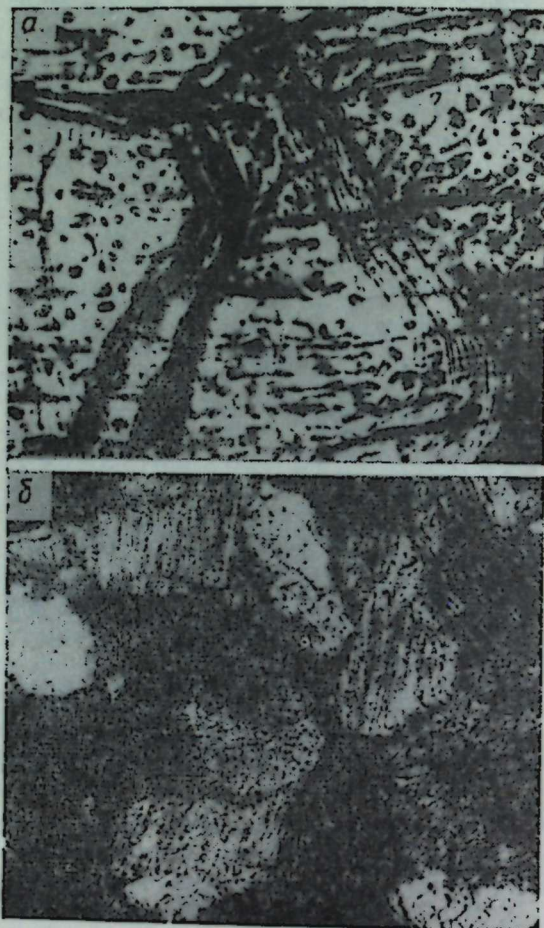


Рис. 3. Микроструктура платины после испытания на ползучесть при 1300°:  
а—исходная Pt без упрочнения; б—фиброплатина с частицами  $Al_2O_3$ ;  $\times 340$ .

Ползучесть исследовали при 1300° и напряжении  $\sigma = 0,430$   $кг/мм^2$ . Некоторые образцы разрушились, простояв около 100 ч

с небольшой деформацией. Исследование микроструктуры разрушенного образца показало, что разрушение происходит не по границам, как в чистой Pt, а по телу зерна. Границы в этом случае являются в большинстве неповрежденными. Сами зерна не выросли, остались почти такими же мелкими, какими были до испытания. На рис. 3 представлена микроструктура фиброплатины с частичками  $Al_2O_3$  и без них в зоне разрушения после испытания на ползучесть при 1300°. На рис. 4 показана деформация ряда материалов в процессе ползучести при  $\sigma = 0,430$   $кг/мм^2$ . Из рисунка видно, что деформация фиброплатины с содержанием условных 5 вес. %  $Al_2O_3$  очень незначительна, материал не разрушился, простояв более 100 ч, причем внешний вид его мало изменился.

Таким образом, можно сделать вывод, что за счет изменения структуры материала путем субструктуры, стабилизированной дисперсными частичками тугоплавких окислов, можно значительно повысить жаропрочность Pt, сохранив при этом ее основные физико-химические свойства.

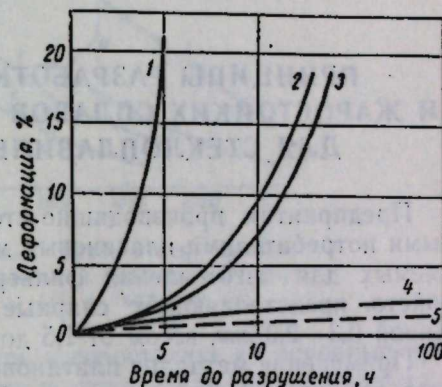


Рис. 4. Кривые ползучести некоторых материалов при 1300°:  
1—Pt; 2—фиброплатина; 3—Pt+10%Rh; 4—Pt+0,06%Th; 5—Pt+5,0%  $Al_2O_3$ .



Е. И. РЫТВИН

# ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ ЖАРОПРОЧНЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ СПЛАВОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАВИЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

Предприятия, производящие стекловолокно, являются крупными потребителями платиновых металлов и их сплавов, применяемых для изготовления фильерных стеклоплавильных устройств, представляющих сварные конструкции из листов толщиной 0,3—2,0 мм, весом от 1,5 до 4,0 кг.

Применение металлов платиновой группы и сплавов на их основе для стеклоплавильных устройств обусловлено особенностями их эксплуатации: прямой нагрев на воздухе до 1000—1500°C и выше, контакт при этих температурах с силикатными расплавами, циклические колебания температуры  $\pm 25^\circ$ , напряжения до десятых долей  $\text{кг/мм}^2$ .

Высокотемпературный нагрев устройств в атмосфере воздуха исключает возможность использования таких тугоплавких металлов, как W, Mo, Nb и др. Особенности конструкции и необходимость контакта устройств с силикатными расплавами сильно затрудняют применение металлокерамических и металлоподобных материалов.

Таким образом, из большого числа различных элементов основной материала для стеклоплавильных устройств могут быть только металлы платиновой группы и, прежде всего, Pt и Pd.

До середины 60-х годов традиционными материалами для изготовления стеклоплавильных сосудов были сплавы Pt с 5—10 вес. % Rh. Однако в 60-х годах в связи с ростом производства стекловолокна и увеличением потребности в платинородиевых сплавах возникла проблема сокращения удельного расхода Pt и Rh на тонну стекловолокнистых материалов. Были проведены исследования по разработке новых сплавов, которые имели бы достаточно высокие жаропрочность и жаростойкость, меньший удельный вес, устойчивость к силикатным расплавам и малую смачиваемость, сравнительно низкие стоимость и дефицитность.

Как показано выше, выбор металла-основы сплавов для стеклоплавильных устройств весьма ограничен. По существу для этих целей могут использоваться только Pt и Pd. Применение других металлов платиновой группы (Rh, Ir, Os, Ru), как прави-

ло, нецелесообразно. Это можно объяснить их дефицитностью и высокой стоимостью или большой скоростью возгонки при нагреве и плохими технологическими характеристиками. Определяя Pt и Pd как металл-основу сплавов для стеклоплавильных устройств,

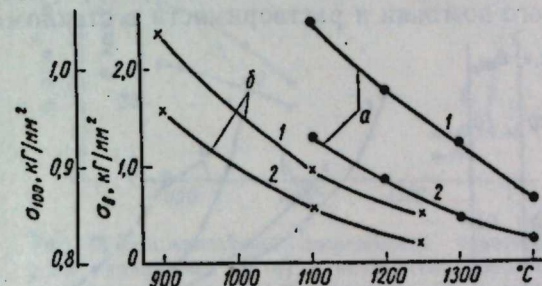


Рис. 1. Температурная зависимость кратковременной (а) и длительной (100-часовой) (б) прочности платины (1) и палладия (2).

ройств, необходимо рассмотреть и сопоставить их основные практически важные характеристики: показатели жаропрочности в воздушной атмосфере и в силикатном расплаве, скорость возгонки на воздухе, растворимость в расплаве стекломассы и смачиваемость им.

На рис. 1—4 показаны температурные зависимости характеристик жаропрочности, скорости возгонки на воздухе и смачиваемости силикатным расплавом Pt и Pd. Скорость растворимости этих металлов в алюмоборосиликатном расплаве при 1300—1400° не превышает скоростей возгонки на воздухе, причем при 1400° растворимость в стекломассе Pd выше, чем Pt. Видно, что в рассмотренном интервале температур (1200—1400°) кратковременная и длительная прочность, а также время до разрушения для Pt могут быть несколько выше, чем для Pd. Однако жаропрочность при равных homologических температурах и сопротивление ползучести с Pt. Это объясняется стадией для Pd более высокие по сравнению с Pt. Это обстоятельство, а также высокая температура плавления и малая скорость возгонки Pd до 1350° выдвигают Pd в один ряд с Pt в качестве основы сплавов для отдельных элементов стеклоплавильных устройств. В ряде случаев представляется эконо-

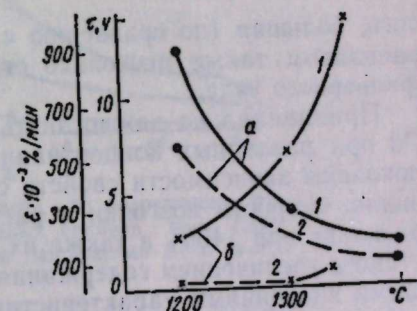


Рис. 2. Температурная зависимость времени до разрушения (а) и скорости ползучести (б) платины (1) и палладия (2) при напряжении 0,5  $\text{кг/мм}^2$ .



мически целесообразным и технически возможным применение в конструкциях чистого Pd. Но во всех случаях необходимо учитывать, что Pd следует использовать только при температурах до 1350—1375°, так как выше этих температур резко возрастают скорости его возгонки и растворимости в стекломассе. Кроме

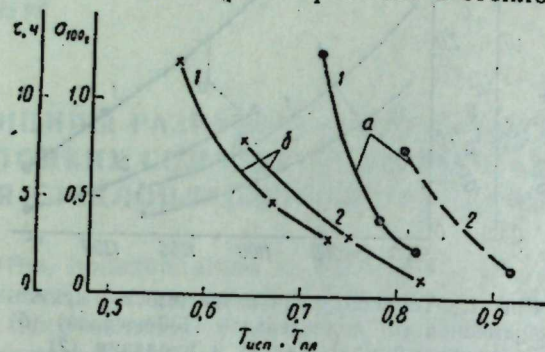


Рис. 3. Сравнительные характеристики жаропрочности платины (1) и палладия (2) при одинаковых гомологических температурах: а—время до разрушения при напряжении 0,5 кг/мм<sup>2</sup>; б—длительная (100-часовая) прочность.

того, большая (по сравнению с Pt) смачиваемость силикатным расплавом также несколько ограничивает применение Pd для фильерного узла.

Принципиально важно знать свойства двойных сплавов Pt и Pd при различных концентрациях этих металлов. На рис. 5, 6 показаны зависимости свойств от состава сплавов Pt—Pd. Очевидно, скорости возгонки и растворения сплавов в силикатном расплаве при 1400°, а также их смачиваемость при 1200° возрастают с увеличением содержания Pd. Область сплавов с наибольшими значениями характеристик жаропрочности соответствует содержанию Pd в пределах 15—50%. Из рис. 5 следует, что использование двойных сплавов Pt—Pd, так же как чистого Pd, может быть эффективно при температурах выше 1400°.

Известно, что повышение характеристик жаропрочности Pt, Pd и их сплавов может быть достигнуто за счет дополнительного легирования. Однако выбор легирующих элементов ограничивается, как правило, благородными металлами; Rh, Ir, Ru и Au. Применение других, неблагородных металлов в качестве легирующих элементов платиновых сплавов, при условии высокой температуры эксплуатации, может быть затруднено. Так, например, по данным Е. А. Кузнецова и Д. В. Игнатова, при содержании в Pt добавок Cu и Fe уже при 600° наблюдается избирательное окисление этих элементов. В работах М. Г. Черняка и А. А. Рудницкого с сотр. еще в 50-х годах показано, что введенный в Pt хром в количестве 1% при 1350° избирательно раство-

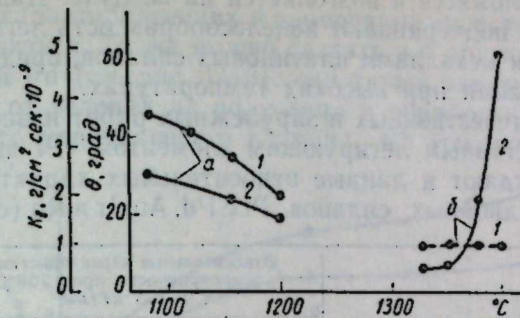


Рис. 4. Температурная зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  (а) и константы скорости возгонки на воздухе (б) платины (1) и палладия (2).

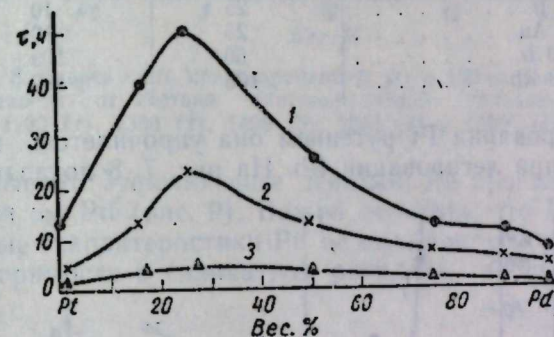


Рис. 5. Зависимость времени до разрушения от состава платинопалладиевых сплавов при 1200 (1), 1300 (2) и 1400°C (3) и напряжении 0,5 кг/мм<sup>2</sup>.

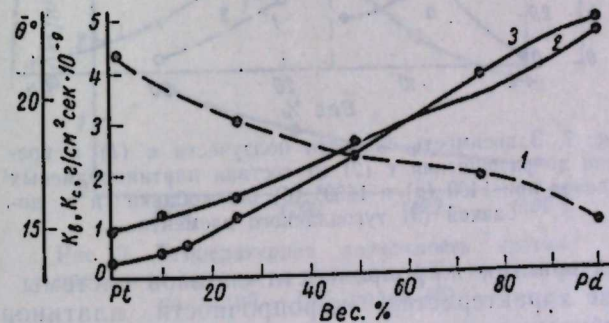


Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  (1) при 1200°C, константы скорости возгонки на воздухе (2) и константы скорости растворения в стекломассе (3) при 1400° от состава платинопалладиевых сплавов.



рется в стекломассе и возгоняется на воздухе. Далинг, Селман и Бонэ также подчеркивают нецелесообразность легирования не благородными металлами платиновых сплавов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

Из ряда отечественных и зарубежных работ известно, что наиболее эффективным легирующим элементом Pt является Rh. Это подтверждают и данные относительных характеристик жаропрочности двойных сплавов Pt с Pd, Au, Ir и Rh (см. таблицу).

| Сплав (вес. %) | Относительные характеристики жаропрочности при 1200°C и $\sigma = 0.5 \text{ кг/мм}^2$ |                          |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
|                | Долговечность                                                                          | Сопротивление ползучести |
| Pt             | 1                                                                                      | 1                        |
| Pt+10 Pd       | 3                                                                                      | —                        |
| Pt+5 Ir        | 25                                                                                     | 10                       |
| Pt+5 Au        | 25                                                                                     | 10                       |
| Pt+10 Ir       | 60                                                                                     | 100                      |
| Pt+10 Rh       | >100                                                                                   | >100                     |

При легировании Pt рутением она упрочняется, но не так сильно, как при легировании Rh. На рис. 7, 8 показаны зависи-

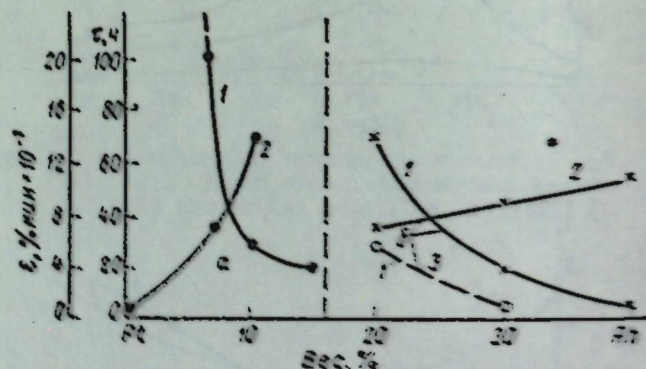


Рис. 7. Зависимость скорости окисления (1) и времени до разрушения (2) от состава платинородиевых сплавов при 1400 (а) и 1600° (б) без добавки и с добавкой (3) тугоплавкого элемента.

мости характеристик жаропрочности сплавов системы Pt—Rh. При анализе характеристик жаропрочности платинородиевых сплавов необходимо учитывать, что эти характеристики могут зависеть не только от содержания в сплаве Rh, но и от условий плавления и технической обработки, а также от содержания вредных примесей. Поэтому возможно, что с изменением режимов предварительной обработки исследуемых сплавов вид и расположе-

ние кривых, характеризующих жаропрочные свойства, могут несколько измениться. То же можно сказать и о других платиновых сплавах, Pt и Pd (см. рис. 1—3): они также могут изменяться в зависимости от условий их получения и обработки. Однако сам факт сильного упрочняющего влияния Rh (см. рис. 7) сомне-

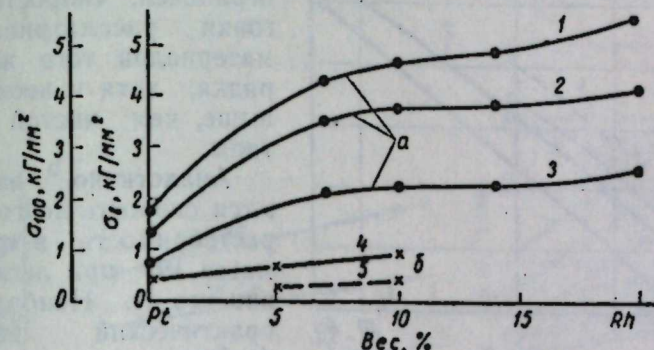


Рис. 8. Зависимость кратковременной (а) и 100-часовой (б) прочности от состава платинородиевых сплавов при 1200 (1), 1300 (2), 1400 (3), 1250 (4) и 1500° (5).

ний не вызывает. Упрочняющее действие Rh проявляется и при легировании им Pd (рис. 9). Важно отметить, что Rh, повышая жаропрочные характеристики Pt, не вызывает ускорения возгонки и растворимости в силикатном расплаве, а смачиваемость

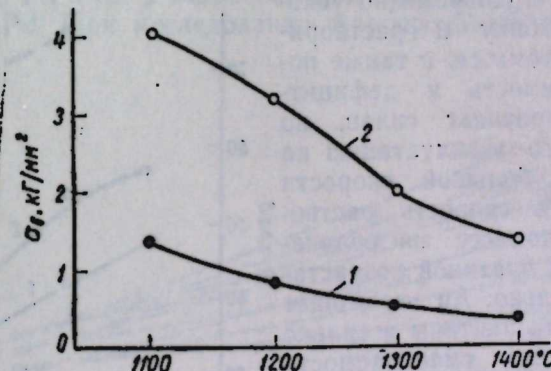


Рис. 9. Температурная зависимость кратковременной прочности палладия (1) и сплава палладий — 15% родия (2).

платинового сплава с 7—15% Rh несколько меньше, чем чистой Pt. С введением в платину Ir или Ru скорость возгонки сильно возрастает: при 1200—1400° для сплава Pt+10% Ir она на порядок, а для сплава Pt+10% Ru на два порядка выше, чем для чистой платины (рис. 10).



Эту особенность платинорутениевых и платиноиридиевых сплавов можно связать с избирательным окислением Ru и Ir и образованием сильно летучих окислов этих металлов. В силикатном расплаве, где доступ кислорода к сплавам ограничен, скорость возгонки рассматриваемых материалов того же порядка, хотя и несколько выше, чем чистой платины.

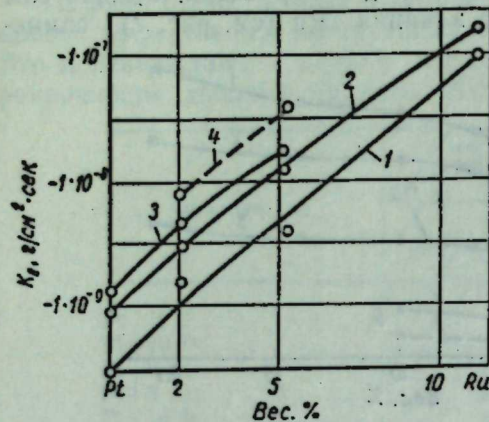


Рис. 10. Зависимость скорости возгонки платинорутениевых сплавов от состава при 1200 (1); 1300 (2); 1400 (3) и 1500° (4).

Из приведенных данных видно, что Rh сильно повышает жаропрочность Pt и Pd, не ускоряет их возгонку и растворимость в стекломассе, не увеличивает смачиваемость; Ir, упрочняя платиновый сплав, одновременно ускоряет его возгонку и растворимость в стекломассе, а также повышает стоимость и дефицитность; Ru упрочняет сплав, но усложняет его эксплуатацию на воздухе из-за большой скорости возгонки, хотя скорость растворения в стекломассе по сравнению с чистой платиной возрастает незначительно; Au повышает жаропрочность платины и сильно уменьшает его смачиваемость силикатными расплавами.

Располагая данными о свойствах Pt, Pd и их сплавов, а также данными о раздельном влиянии Rh, Ir, Ru и Au на жаропрочные характеристики, скорость возгонки, растворимость в стекломассе и смачиваемость платины, можно более обоснованно выбирать тройные, четверные и более сложные системы для получения

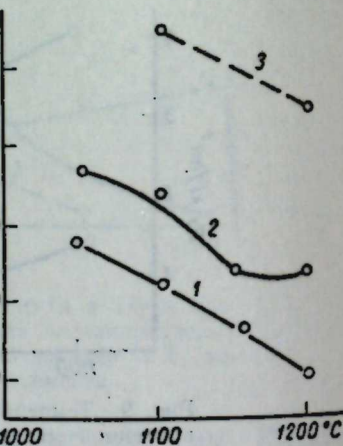


Рис. 11. Температурная зависимость краевого угла смачивания платины (1), сплава ПлРд7 (2) и сплава ПлЗлЗ (3).

сплавов с заранее заданными свойствами. К таким системам могут быть отнесены Pt—Rh—Pd, Pt—Rh—Au, Pt—Rh—Ir, Pt—Ir—Au, Pt—Rh—Pd—Ru и др.

Для разработки сплавов на основе указанных систем были выполнены специальные исследования с использованием статисти-

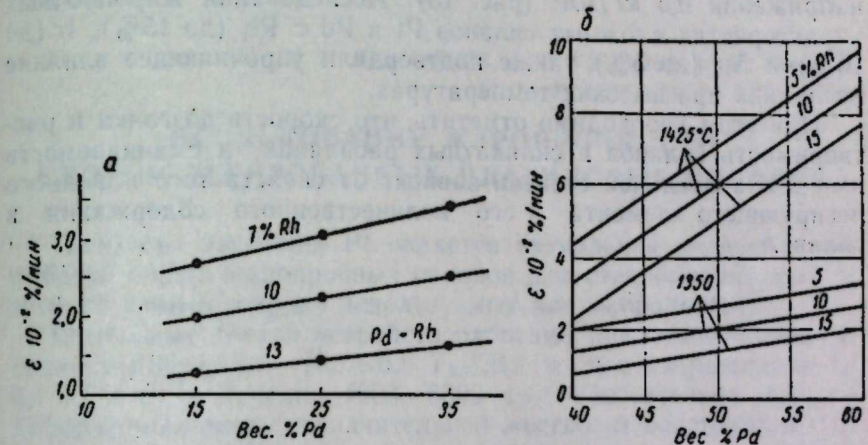


Рис. 12. Зависимость скорости ползучести от состава платинорудийпалладиевых сплавов при напряжении 0,5 кг/мм²

ческих методов планирования экспериментов. На рис. 12 показана роль Pd и Rh в сопротивлении ползучести тройных сплавов Pt—Rh—Pd. При исследовании жаропрочности тройных и чет-

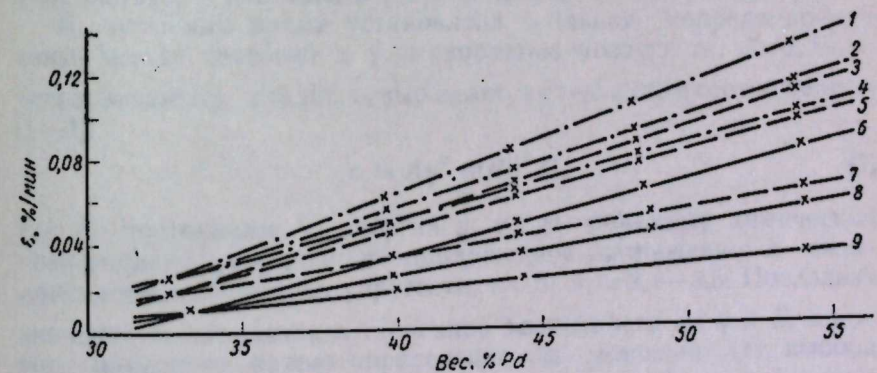


Рис. 13. Зависимость скорости ползучести от состава сплавов платины с родием, палладием и рутением при 1400°C и напряжении 0,5 кг/мм²: 1—Pt+10% Pd+4,5% Ru; 2—Pt+10% Pd+2,5% Ru; 3—Pt+12,5% Pd+4,5% Ru; 4—Pt+10% Pd+0,5% Ru; 5—Pt+12,5% Pd+2,5% Ru; 6—Pt+15% Pd+4,5% Ru; 7—Pt+12,5% Pd+2,5% Ru; 8—Pt+15% Pd+2,5% Ru; 9—Pt+15% Pd+0,5% Ru.

верных сплавов Pt с содержанием Pd до 30%, Rh—до 15% и Ru до 10% были определены области оптимальных составов. Установлена благоприятная роль Ru (до 1,0—3,0%) как упрочните-



ля при высоких температурах сплавов Pt с Rh и Pd при содержании последнего до 30%. Дальнейшие исследования сплавов системы Pt—Rh—Pd—Ru с содержанием 35—55% Pd показали, что в высокопалладиевых сплавах увеличение содержания Ru более 0,5% понижает их сопротивление ползучести при 1400° и напряжении 0,5 кг/мм<sup>2</sup> (рис. 13). Исследования жаропрочных характеристик сложных сплавов Pt и Pd с Rh (до 15%), Ir (до 10%) и Au (до 5%) также подтвердили упрочняющее влияние последних при высоких температурах.

При этом необходимо отметить, что скорость возгонки и растворимость сплавов в силикатных расплавах и смачиваемость ими в значительной степени зависят от свойств того или иного легирующего элемента и его количественного содержания в сплаве.

УДК 546.92

Н. И. ТИМОФЕЕВ, А. В. ГУЩИНА, В. И. ШАЛАЕВ  
И. Б. ТКАЧЕНКО, В. А. ПАВЛОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОПРОЧНОСТИ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ

Проблема экономии Pt является актуальной задачей в разработке новых жаропрочных сплавов для стеклоплавильных устройств взамен широко используемых платинородиевых.

Отдельные детали устройств работают при относительно высоких температурах (0,7—0,8  $T_{пл}^{\circ}K$ ), малых напряжениях (до 0,1 кг/мм<sup>2</sup>) в течение 4000—5000 ч и относительно больших деформациях ввиду незначительной жесткости конструкций. При таких условиях происходит ползучесть материала и, как результат этого, разрушение. При высоких температурах платиновые сплавы представляют собой однородный твердый раствор, поэтому повышение сопротивления ползучести следует ожидать за счет легирования такими металлами, которые увеличивали бы межатомные связи в сплаве и изменяли дислокационную структуру сплавов—уменьшали энергию дефекта упаковки (д. у.).

В настоящее время установлена сильная корреляционная связь между энергией д. у. и скоростью ползучести, которая на установившейся стадии  $\dot{\epsilon}_s$  выражается следующим соотношением [1—4]:

$$\dot{\epsilon}_s = A\gamma^m (\sigma/E)^n D, \quad (1)$$

где  $A$ —постоянная;  $\gamma$ —энергия д. у.;  $D$ —объемный химический коэффициент диффузии;  $\sigma$ —приложенное напряжение;  $E$ —нере-лаксированный модуль упругости;  $n=5$ ;  $m=2,4—3,5$ . Поскольку значение  $\dot{\epsilon}_s$  находится в степенной зависимости от  $\gamma$  и  $E$ , понятно, насколько важно определение их значений для выбора сплавов оптимального состава.

Целью настоящего исследования было изыскание жаропрочных сплавов, способных заменить стандартный сплав Pt+7Rh. Ввиду хорошей коррозионной стойкости платиновых металлов в расплавленном стекле для легирования платинородиевых сплавов были использованы коррозионностойкие и менее дефицитные Pd и Ru.



Сплавы выплавлены в атмосфере Ar, в шихте использованы Pt, Pd и Rh чистотой выше 99,9 %. Ru—99,8 %. Кратковременная прочность измерялась на проволочных образцах диаметром 0,4 мм при 1000; 1200; 1400°C. Образцы предварительно отжигались при 1450°. Эти испытания необходимы для оценки прочности конструкции сосуда, подвергающегося воздействию быстро нарастающих нагрузок.

Испытание сплавов на ползучесть выполнялось при 1370° и напряжении 0,32; 0,5; 0,75; 1,0 кг/мм<sup>2</sup> в вакууме 5·10<sup>-5</sup> мм рт. ст. [3]. Энергия д. у. определялась на порошках, приготовленных из сплавов, рентгеновским способом [5—8]. Модуль упругости измерялся на установке «Эластомат» методом резонансных колебаний, температурная зависимость модуля упругости определялась до 700—800°. Нерелаксированный модуль упругости при 1370° рассчитывался по данным температурной зависимости модуля на прямолинейном участке. Правомерность экстраполяции обсуждена в работе [3].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены результаты испытания сплавов на растяжение при кратковременном нагружении при 1000—1400°.

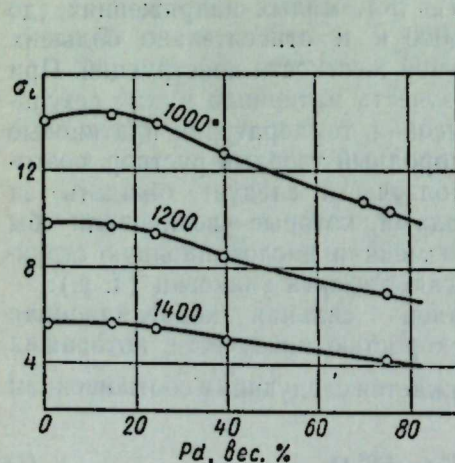


Рис. 1. Влияние содержания палладия в сплаве Pt+10Rh+3Ru+nPd на кратковременную прочность.

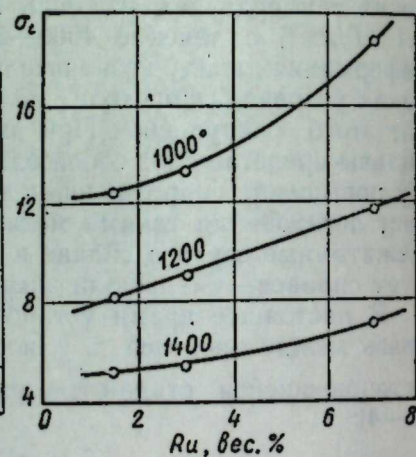


Рис. 2. Влияние содержания рутения в сплаве Pt+25Pd+10Rh+nRu на кратковременную прочность.

С увеличением содержания Pd до 25% в сплавах Pt+10Rh+3Ru+nPd (рис. 1) незначительно изменяются прочностные свойства (на 4—5%). При дальнейшем увеличении Pd до 75% предел прочности уменьшается на 2%. Добавление к сплаву Pt+25Pd+10Rh+nRu от 1,5 до 7% Ru повышает прочность на 35% (рис. 2). Такое упрочнение при легировании Ru объясняется кристаллической структурой его (ГПУ), высоким модулем упругости, высокой температурой плавления. Платина и палладий близки по физическим свойствам (табл. 1), их параметры решетки

| Металлы и сплавы (вес. %) | γ, эрг/см³ | E <sub>25°</sub> , кг/мм² | -dE/dt | E <sub>1370°</sub> , кг/мм² |
|---------------------------|------------|---------------------------|--------|-----------------------------|
| Pt                        | 120±20     | 15 200                    | 3,75   | 10 500                      |
| Pd                        | 90±20      | 11 600                    | 1,65   | 9 200                       |
| Rh                        | >180       | 38 000                    | 10,92  | 24 100                      |
| Ru                        | —          | 42 000                    | —      | —                           |
| Pt+7Rh                    | 50±20      | 17 200                    | 3,84   | 12 020                      |
| Pt+10Rh                   | 50±20      | 19 750                    | 2,28   | 14 100                      |
| Pt+15Pd+10Rh+3Ru          | 30±10      | 20 900                    | 5,00   | 14 400                      |
| Pt+25Pd+10Rh+3Ru          | 30±10      | 18 500                    | 5,0    | 12 250                      |
| Pt+25Pd+10Rh+1,5          | 30±10      | 19 800                    | 6,25   | 13 800                      |
| Pt+40Pd+10Rh+3Ru          | 40±10      | 19 800                    | 4,33   | 13 900                      |
| Pt+75Pd+10Rh+3Ru          | 30±10      | 16 350                    | 3,50   | 11 770                      |

ки различаются менее чем на 5%, поэтому при легировании наблюдается небольшое снижение жаропрочности. При совместном легировании несколькими компонентами следует ожидать повышения сопротивления ползучести. Это хорошо подтверждается результатами исследования зависимости скорости ползучести  $\dot{\epsilon}_s$  (рис. 3) и времени до разрушения  $\tau$  (рис. 4) от напряжения  $\sigma$ : жаропрочность сплава Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru выше, чем сплавов Pt+7Rh и Pt+10Rh. Только при низком напряжении (0,32 кг/мм<sup>2</sup>) свойства сложнoleгированного сплава и сплава Pt+10Rh выравниваются. Увеличение содержания Pd в сплаве Pt+10Rh+3Ru+nPd до 40% ускоряет ползучесть в 5 раз при  $\sigma = 0,322$  кг/мм<sup>2</sup> (рис. 5). При напряжении 1,0 кг/мм<sup>2</sup> это различие сокращается в 2,5 раза. Дальнейшее легирование сплава Pd (до 75%) существенно не изменяет  $\dot{\epsilon}_s$ , но  $\tau$  постоянно уменьшается (рис. 6). Повышение сопротивления ползучести при совместном легировании сплава несколькими металлами можно однозначно объяснить их влиянием на энергию д. у., модуль упругости и его температурную зависимость сплавов (см. табл. 1). Допустив, что в сплавах одной системы и при равенстве температур испытания (1370°), объемные химические коэффициенты диффузии  $D$  равны (экспериментальное определение их является сложной технической задачей), можно проверить справедливость формулы (1) по отношению  $\dot{\epsilon}_s$  для разных сплавов

$$\frac{\dot{\epsilon}_{s1}}{\dot{\epsilon}_{s2}} = \frac{A_1 \gamma_1^m (\sigma/E_1)^n D_1}{A_2 \gamma_2^m (\sigma/E_2)^n D_2} = \frac{\gamma_1^m E_2^n}{\gamma_2^m E_1^n} \quad (2)$$

при условии, что  $A_1=A_2$ ;  $D_1=D_2$ ;  $\sigma=\text{const.}$  В табл. 2 приведены соотношения  $\dot{\epsilon}_{s1}/\dot{\epsilon}_{s2}$ , определенные экспериментально и вычисленные по формуле (2) при значении показателей  $m=3$  и  $n=4$  (в-



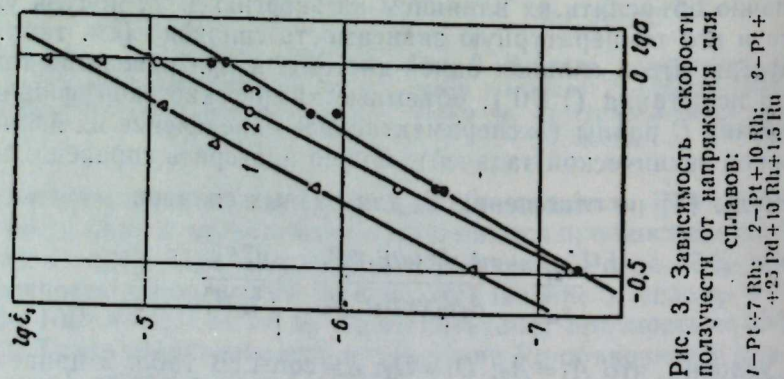


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести от напряжения для сплавов:  
1 — Pt+7Rh; 2 — Pt+10Rh; 3 — Pt+25Pd+10Rh+1.5Ru

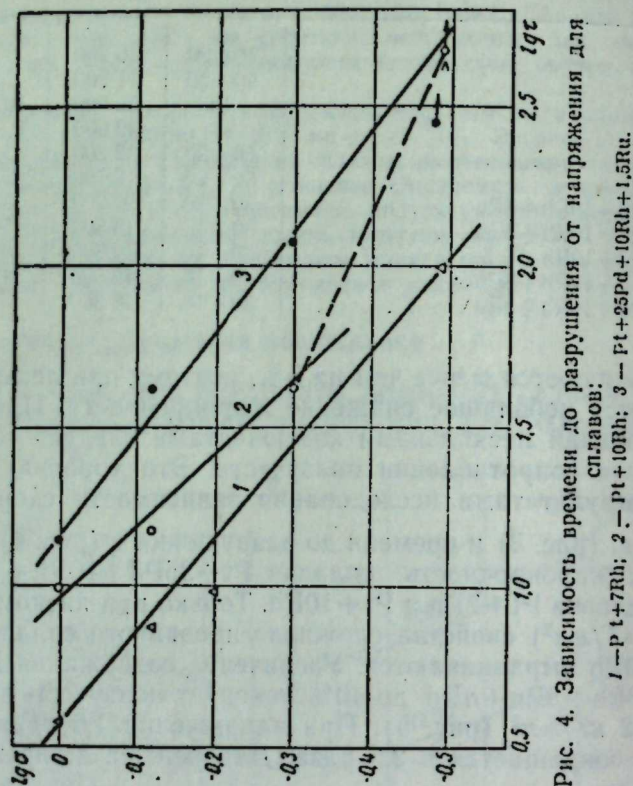


Рис. 4. Зависимость времени до разрушения от напряжения для сплавов:  
1 — Pt+7Rh; 2 — Pt+10Rh; 3 — Pt+25Pd+10Rh+1.5Ru

личина показателя  $n=3-4$  обычна для твердых растворов [9, 10]). Сравнивая наблюдаемые отношения с вычисленными, следует отметить близкое совпадение, что говорит о хорошей корреляции  $\epsilon_s$  и  $\sqrt{E_n}$ .

Исходя из положительного влияния Ru на кратковременную прочность сплава Pt+25Pd+10Rh+nRu (см. рис. 2), следовало

Таблица 2

| Сплав (вес. %)                          | $\epsilon_s/\epsilon_{s_0}$ |             |
|-----------------------------------------|-----------------------------|-------------|
|                                         | наблюдаемое                 | вычисленное |
| Pt+7Rh/Pt+10Rh . . . . .                | 2,0                         | 2,2         |
| Pt+40Pd+10Rh+3Ru/Pt+15Pd+10Rh+3Ru . . . | 2,64                        |             |
|                                         | 2,4                         |             |
| Pt+40Pd+10Rh+3Ru/Pt+25Pd+10Rh+3Ru . . . | 3,9                         | 3,2         |
|                                         | 3,0                         |             |
|                                         | 1,8                         |             |
| Pt+40Pd+10Rh+3Ru/Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru . . | 1,5                         | 1,7         |
|                                         | 1,8                         |             |
|                                         | 2,6                         |             |
| Pt+40Pd+10Rh+3Ru/Pt+75Pd+10Rh+3Ru . . . | 1,25                        | 2,7         |
|                                         | 1,10                        |             |
|                                         |                             | 1,45        |

бы ожидать повышения сопротивления ползучести. Однако время до разрушения сплава Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru в 2 раза выше, чем у сплава с 3% Ru (рис. 7). Это можно объяснить ухудшением пластичности при сложном легировании. Пластичность сплавов является наиболее важной характеристикой материалов, работающих в условиях высоких температур и больших деформаций. Суммарная деформация отдельных узлов стеклоплавильных сосудов может достигать нескольких десятков процентов. При малой пластичности сплава происходит образование трещин и разрушение элементов. При анализе кривых ползучести установлено, что некоторые двойные сплавы, например Pt+7Rh, Pt+10Rh, на ускоренной стадии ползучести способны деформироваться на десятки процентов без разрушения и видимого появления трещин с образованием шейки или с равномерным сужением по всей рабочей длине образца. В этих сплавах при ползучести микроскопически наблюдается миграция границ зерен (рис. 8), которая задерживает или подавляет возникновение пор, трещин. Сложнолегированные сплавы получают деформацию в основном на установившейся стадии ползучести и могут разрушаться аномально без ускоренной стадии с образованием трещин (рис. 9). Возникновение трещин в этих сплавах в широком интервале напряжений, по-видимому, связано с отсутствием миграции границ зерен, которая нами не наблюдалась на исследованных образцах.



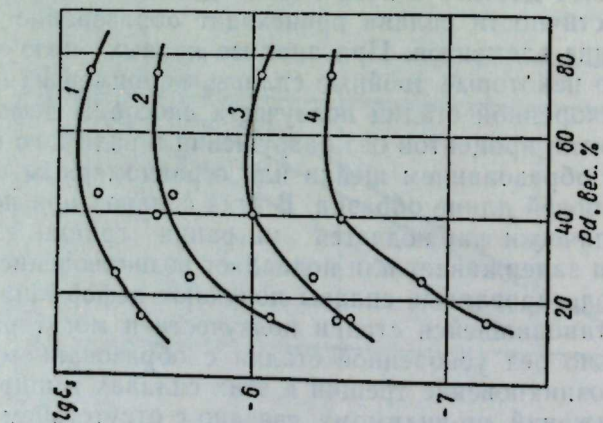


Рис. 5. Влияние содержания Pd в сплаве Pt + 10Rh + 3Ru + nPd на скорость ползучести при различных напряжениях ( $\text{кг/мм}^2$ ): 1—1; 2—0.75; 3—0.5; 4—0.32.

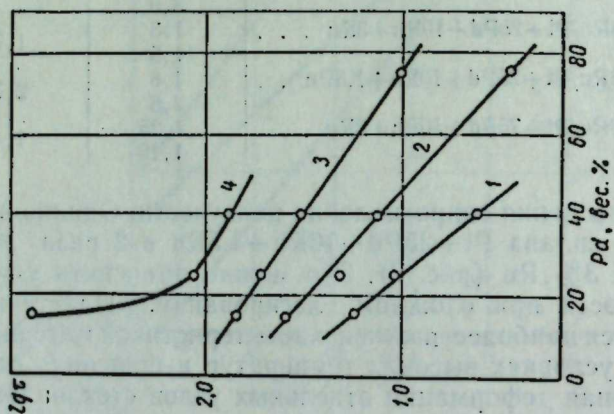


Рис. 6. Влияние содержания палладия в сплаве Pt + 10Rh + 3Ru + nPd на время до разрушения при различных напряжениях ( $\text{кг/мм}^2$ ): 1—1; 2—0.75; 3—0.5; 4—0.32.

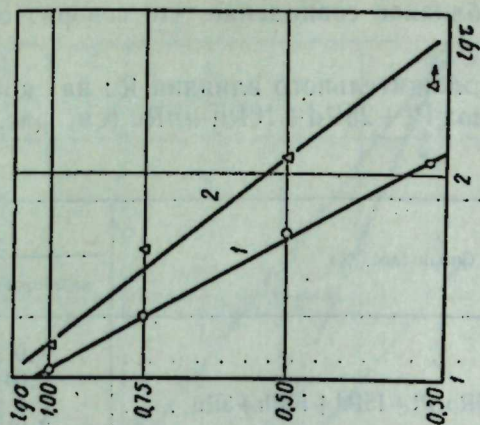


Рис. 7. Зависимость времени до разрушения от напряжения для сплавов: 1 — Pt + 23Pd + 10Rh + 3Ru; 2 — Pt + 25Pd + 10Rh + 1.5Ru.



Рис. 9. Микроструктура сплава Pt + 15Pd + 10Rh + 3.5Ru после ползучести при  $\sigma = 0.75 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\times 300$ .

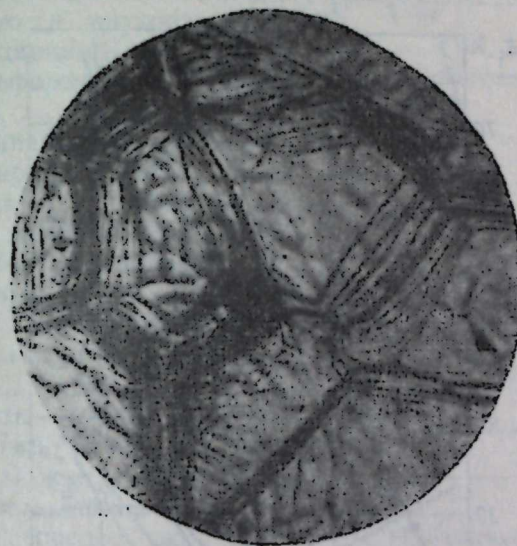


Рис. 8. Микроструктура сплава Pt + 7Rh после 160 суток эксплуатации сосуда,  $\times 100$ .



Подробное обсуждение причин трещинообразования на ускоренной стадии ползучести дано в монографии Гарофало [11]. Можно ожидать повышения пластичности при ползучести многокомпонентных сплавов после вакуумного переплава [12]. В об-

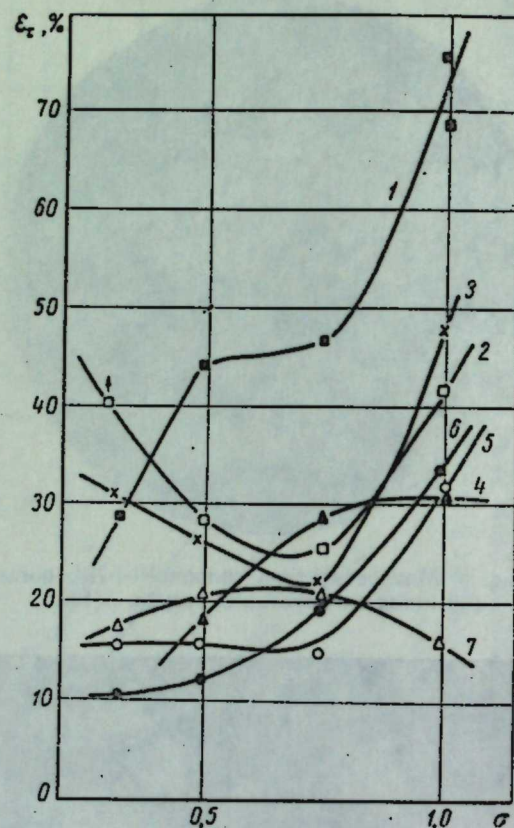


Рис. 10. Зависимость деформации до разрушения от напряжения для сплавов:

1—Pt+7Rh; 2—Pt+10Rh; 3—Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru;  
4—Pt+75Pd+10Rh+3Ru; 5—Pt+15Pd+10Rh+3Ru;  
6—Pt+25Pd+10Rh+3Ru; 7—Pt+40Pd+10Rh+3Ru

щем случае пластичность характеризуется деформацией до разрушения  $\epsilon_\tau$  (рис. 10). Однако, как нам кажется, ее лучше оценить деформацией на ускоренной стадии ползучести  $\epsilon_p$ , тогда

$$\epsilon_p = \epsilon_\tau - \epsilon_s, \quad (3)$$

где  $\epsilon_s = \epsilon_s \cdot \tau$ , отсюда

$$\epsilon_p = \epsilon_\tau - \dot{\epsilon}_s \tau.$$

Из исследованных сплавов наибольшей пластичностью облада-

ют сплавы Pt+7Rh и Pt+10Rh (рис. 11). Сплав с 1,5% Ru более пластичный, чем с 3% Ru. Трудно объяснить изгибы кривых при  $\sigma = 0,75 \text{ кг/мм}^2$  (см. рис. 10 и 11). Возможно, это связано с изменением соотношения вклада межзеренного и внутризеренного деформационного скольжения в общую деформацию при этом напряжении.

В дополнение к изучению свойств жаропрочности сложного легированных сплавов были проведены промышленные испытания стеклоплавильных сосудов, отдельные узлы которых изготовлены из новых сплавов. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Следует отметить, что стойкость некоторых сосудов колебалась в больших пределах. Это можно объяснить неотработанностью технологии изготовления сосудов из новых сплавов (плавка, сварка). При стабильной технологии следует ожидать, что сосуды из сплава оптимального состава Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru могут превзойти по средней стойкости стандартные сосуды (160—180 суток).

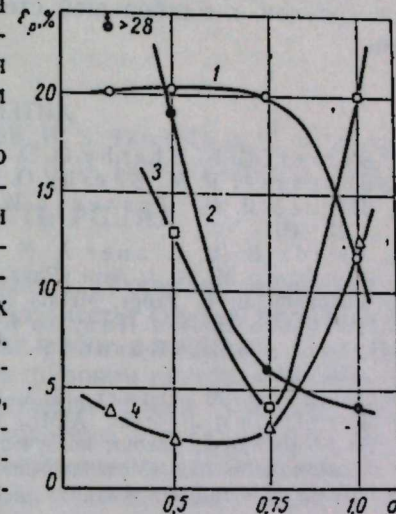


Рис. 11. Зависимость пластичности на ускоренной стадии ползучести от напряжения для сплавов:

1—Pt+7Rh; 2—Pt+10Rh; 3—Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru; 4—Pt+25Pd+10Rh+3Ru

Таблица 3

| Сплав (вес. %)                  | Общее содержание Ru, Pd в сосуде, % | Количество сосудов, шт. | Средняя стойкость сосудов, сутки |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Pt+15 Pd+10 Rh+3,5 Ru . . . . . | 28                                  | 8                       | 150                              |
| Pt+15 Pd+10 Rh+3 Ru . . . . .   | 28                                  | 4                       | 120                              |
| Pt+40 Pd+10 Rh+3 Ru . . . . .   | 55                                  | 4                       | 60                               |
| Pt+25 Pd+10 Rh+1,5 Ru . . . . . | 36                                  | 6                       | 195                              |

### Выводы

1. Установившаяся скорость ползучести платиновых сплавов хорошо коррелирует с изменением энергии д. у. и нерелаксируемым модулем упругости этих сплавов.

2. Для промышленного внедрения может быть рекомендован более дешевый сплав оптимального состава Pt+25Pd+10Rh+1,5Ru, имеющий сопротивление ползучести и пластичность, близкие к стандартному сплаву Pt+7Rh.



3. Сплав Pt+10Rh обладает большим сопротивлением ползучести (особенно при низких  $\sigma$ ) и высокой пластичностью, благодаря чему может быть рекомендован для изготовления элементов сосудов, в наибольшей степени подвергающихся деформации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barrett C. R., Sherby O. D. Trans. AIME, 1965, 233, 1116.
2. Bonesteel R. M., Sherby O. D. Acta Met., 1966, 14, 385.
3. Шалаев В. И., Ткаченко И. Б. и Павлов В. А. ФММ, 1969, 27, 331.
4. Wilcox B. A., Clauer A. N. J. Met. Sci. 1969, 3, 26.
5. Paterson M. S. J. Appl. Phys., 1952, 23, 805.
6. Wagner B. E. Progr. Metals Phys., 1959, 8, 147.
7. Носкова Н. И. и Павлов В. А. ФММ, 1962, 14, 899.
8. Носкова Н. И., Павлов В. А. и Немнов С. А. ФММ, 1965, 20, 920.
9. Sellars C. M., Quarrell A. G. J. Inst. Metals, 1962, 90, 329.
10. Weertmann J. Trans. AIME, 1960, 218, 207.
11. Гарофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов и сплавов, М., изд. «Металлургия», 1968, стр. 252.
12. Грант Н. Атомный механизм разрушения. М., Metallurgizdat. 1963.

УДК 546.97.

В. И. ШАЛАЕВ, И. Б. ТКАЧЕНКО, В. А. ПАВЛОВ,  
Н. И. ТИМОФЕЕВ, А. В. ГУЩИНА

#### ПОЛЗУЧЕСТЬ РОДИЯ

В обзорах Шерби и Мак Лина [1, 2] описано поведение различных чистых металлов при ползучести. Однако внимательное рассмотрение экспериментальных работ показывает, что лишь отдельные металлы [3] изучены в широком интервале температур и напряжений. Исследования установившейся скорости ползучести большинства металлов проведены в ограниченном интервале условий испытаний, что затрудняет построение общей теории ползучести, поэтому работы, посвященные широкому изучению феноменологии скорости установившейся ползучести, в этом смысле по-прежнему актуальны.

Родий был выбран потому, что несмотря на сравнительно широкое использование в специальных отраслях промышленности в чистом виде и в сплавах с платиной, поведение его при ползучести исследовано слабо. Большинство работ [4—6] посвящено изучению только длительной прочности родия. Основная цель нашего исследования — определить зависимости скорости установившейся ползучести родия от температуры и напряжений. Для обобщенного представления экспериментальных данных использована одна из наиболее распространенных теорий, основанная на переползании краевых дислокаций [7].

#### Методика эксперимента

В качестве исходного материала был взят порошок родия с содержанием примесей (по сертификату): Si < 0,02; Cu < 0,005; следы Al и Ba; летучих компонентов 0,01%. Порошок переплавлялся в магнетитовом тигле с помощью индукционной печи. Из расплава методом обратной вытяжки кристаллизовался пруток диаметром 30 мм. Эти операции проводились в защитной атмосфере аргона. Пруток ковался на воздухе при температуре 1500—1600°С до пластины толщиной 8 мм, которая далее прокатывалась в горячую (1200°) до толщины 1,5 мм. Из полученного листа после промежуточного отжига (1200°—30 мин) с помощью штампа вырубались образцы (рис. 1). В результате спектральный анализ показал присутствие 0,01% Si и следы Au, Fe, Cu, Al, Ni, Pb. Сумма всех примесей не превышала 0,02%.

Перед испытаниями на ползучесть образцы механически полировались и отжигались при 1600—1800° в течение 1 ч на стабильное крупное зерно (1,5—2 мм). Отжиг и испытания проводились в вакууме (динамическое давление не



превышало  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.). Ползучесть родия изучалась на машинах типа ПВ-3012 посредством одноосного растяжения при постоянном напряжении, которое обеспечивалось с точностью 1% от прилагаемой нагрузки за счет периодического снятия грузов, рассчитанных предварительно из условий однородного удлинения и постоянства объема рабочей длины образца. После появления шейки снятие грузов прекращалось. В процессе испытаний температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 3-5^\circ\text{C}$ , а удлинение образца измерялось с ошибкой  $\pm 0,005$  мм с помощью катетометра КМ-6.

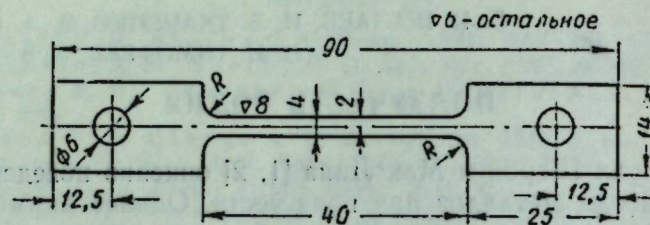


Рис. 1. Форма образца для испытания на ползучесть.

Кривые ползучести были построены на основании периодических измерений расстояния между метками, ограничивающими рабочую длину образца. Метки наносились на образцы перед испытаниями с помощью алмазной пирамидки твердотвердого ТП-2. Испытания на ползучесть проводились в интервале температур  $630-1770^\circ\text{C}$  при напряжениях от 0,406 до  $20,33 \text{ кг/мм}^2$ .

Энергия активации ползучести  $Q$  родия определялась как с помощью циклирования температуры на одном образце, так и на разных образцах, испытанных при одном напряжении, но при разных температурах. Значения  $Q$  вычислялись по углу наклона регрессионных прямых, выражающих зависимость между скоростью установившейся ползучести и обратной температурой при постоянном напряжении. Регрессионные прямые строились по экспериментальным точкам с помощью метода наименьших квадратов.

Металлографическое изучение поверхности образцов после испытаний на ползучесть и съемка микрофотографий проводились с помощью оптического микроскопа «Ерп-2». Температурная зависимость модуля упругости родия определялась на установке «Эластомат» методом измерения частоты собственных колебаний образца, описанным в [20], в интервале температур  $20-780^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

Известно, что ползучесть является термически активированным процессом, а скорость установившейся ползучести  $\dot{\epsilon}$  зависит от температуры [8]

$$\dot{\epsilon} = A \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

где  $Q$ —энергия активации ползучести;  $R$ —газовая постоянная;  $T$ —абсолютная температура;  $A$ —константа.

Для выяснения механизма, определяющего процесс ползучести, необходимо знать его энергию активации. До сих пор в литературе нет данных исследований характеристик родия при ползучести. В нашей работе определялась энергия акти-

вации ползучести родия при различных напряжениях и температурах (рис. 2, таблица). Получено значение энергии активации  $91 \text{ ккал/моль}$  (при температурах  $842-1676^\circ\text{C} \geq 0,5 T_{пл}$ ).

Данные, приведенные в таблице, показывают, что нет систематического изменения высокотемпературной энергии актива-

Определение энергии активации ползучести родия

| $\sigma, \text{ кг/мм}^2$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $Q, \text{ ккал/моль}$ | $S_Q, \text{ ккал/моль}$ | $m$ | $\bar{Q}$ | $S_{\bar{Q}}$ |
|---------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|-----|-----------|---------------|
| 1,0                       | 1490—1676           | 89,7                   | 25,6                     | 4   | 91,0      | 5,1           |
| 2,18                      | 1156—1298           | 88,9                   | 8,1                      | 3   |           |               |
| 4,0                       | 998—1196            | 88,7                   | 9,3                      | 12  |           |               |
| 7,4                       | 842—950             | 99,2                   | 3,3                      | 4   |           |               |

Примечание. Здесь  $\sigma$ —напряжение при испытании на ползучесть;  $T$ —температура испытания;  $Q$ —энергия активации ползучести;  $\bar{Q}$ —среднее значение ее;  $S_Q$ —среднеквадратичная ошибка измерения  $Q$ ;  $m$ —число экспериментальных точек, использованных для определения  $Q$ .

ции ползучести ни с температурой, ни с напряжением  $\sigma$ . Различия в значениях  $Q$  для напряжений от 1 до  $7,4 \text{ кг/мм}^2$  не существенно и подтверждает независимость энергии активации

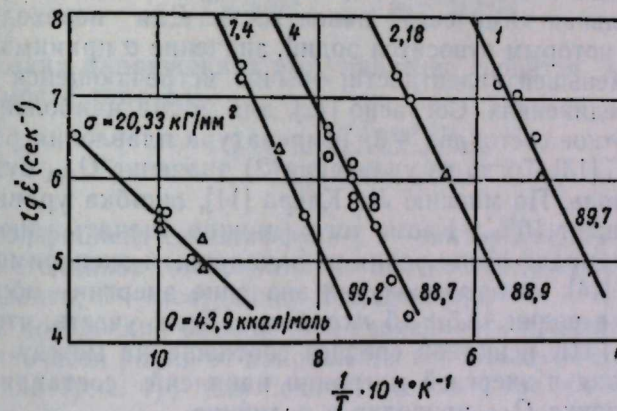


Рис. 2. Определение энергии активации ползучести родия:  $\Delta$ —значения скорости установившейся ползучести, полученные после циклирования температуры [9];  $\circ$ —значения скорости установившейся ползучести, полученные на разных образцах

ползучести чистых металлов от напряжения при температурах выше  $0,5 T_{пл}$ , наблюдаемую ранее [9]. Сравнение регрессионных прямых зависимости (1) (см. рис. 2) с помощью методов корреляционного и регрессионного анализов [10] показало, что все эти прямые не имеют статистически значимого различия и



истинные значения их угловых коэффициентов равны, то есть в исследованном интервале температур высокотемпературная энергия активации ползучести не является функцией температуры (анализ проводился со статистической достоверностью  $P=0,95$ ). Среднее значение  $Q$  и среднеквадратичная ошибка определялись по четырем значениям энергии активации ползучести с учетом статистического веса каждого из них [10] (см. таблицу).

Полученное значение высокотемпературной энергии активации ползучести родия ( $Q=91$  ккал/моль) было бы интересно сравнить со значением энергии активации самодиффузии, поскольку Дорн [8] показал, что при температурах выше  $0,5 T_{пл}$  металлы характеризуются преимущественно одним механизмом ползучести, и энергия активации этого процесса в общем случае равна энергии активации самодиффузии. Но в настоящее время не известны данные по диффузии родия, поэтому можно попытаться оценить энергию активации самодиффузии родия  $Q_{с-д}$  по эмпирическому выражению, учитывающему температуру плавления металла, его решетку и валентность [11]

$$Q_{с-д} = RT_{пл} (k + 1,5v), \quad (2)$$

где  $k$  — константа, равная 15,5 для металлов с ГЦК решеткой;  $v$  — нормальная химическая валентность. Для переходных металлов, к которым относится родий, значение  $v$  принимается равным наименьшей валентности, обычно встречающейся в химических соединениях. Согласно [12], для родия наиболее устойчивое валентное состояние +3. Температура плавления родия равна  $1960^\circ\text{C}$  [13]. Тогда из уравнения (2) значение  $Q_{с-д}$  будет равно 89 ккал/моль. По мнению Ле Клера [11], ошибка уравнения (2) не превышает 10%. Кроме того, можно оценить энергию активации самодиффузии родия по закалочным экспериментам Антверпена [14], который получил значение энергии образования вакансий в родии  $48,5 \pm 3,5$  ккал/моль. Если учесть, что для металлов с ГЦК решеткой среднее соотношение между энергией образования и энергией миграции вакансий составляет  $\sim 1,25$  [15], то оценка  $Q_{с-д}$  приводит к величине

$$Q_{с-д} = Q_{образ} + Q_{мigr} = 1,8Q_{образ} = 87 \text{ ккал/моль.}$$

Сопоставление оценок энергии активации самодиффузии родия (89 и 87 ккал/моль) и полученного значения энергии активации высокотемпературной ползучести (91 ккал/моль) показывает, что они близки. Следовательно, можно предположить, что высокотемпературная ползучесть родия контролируется процессом переползания дислокаций, который связан с диффузией вакансий [7].

На рис. 3 приведена зависимость скорости ползучести родия от напряжения  $\sigma$ . Она удовлетворяет степенному закону

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (3)$$

( $n$  — меняется с напряжением).

Гарофало предложил [16] эмпирическое уравнение ползучести

$$\dot{\epsilon} = c (\sinh \beta \sigma)^n, \quad (4)$$

где  $c, \beta$  — константы.

Это уравнение объединяет зависимость скорости ползучести как при низких, так и при высоких напряжениях (при низких напряжениях зависимость степенная, при высоких — экспоненциальная). В настоящее время предложено несколько моделей пластической деформации на установившейся стадии ползучести. Теоретическое рассмотрение этих моделей [7] приводит к обобщенному выражению зависимости скорости второй стадии ползучести от температуры, напряжения и упругих констант металла, близкому к (4)

$$\dot{\epsilon} = \frac{3\pi^2 \sigma^2 D}{2\sqrt{2}\mu^2 b^2} \sinh \left( \frac{\sqrt{3}\sigma^{2.5} b^{1.5}}{8\mu^{1.5} M^{1/2} kT} \right). \quad (5)$$

При низких напряжениях это уравнение сводится к степенной зависимости типа (3)

$$\dot{\epsilon} = \frac{3\sqrt{6}\pi^2 \sigma^{4.5} D}{32b^{1/2} M^{1/2} \mu^{3.5} kT} \quad (6)$$

( $D$  — коэффициент самодиффузии;  $b$  — вектор Бюргерса;  $M$  — плотность источников дислокаций на плоскости скольжения;  $\mu$  — модуль сдвига;  $k$  — постоянная Больцмана).

Для построения обобщенной зависимости приведенной скорости ползучести родия от напряжения использовано уравнение (6) Виртмана (рис. 4); для подсчета ее было взято значение энергии активации самодиффузии, принятое равным величине экспериментально определенной энергии активации ползучести. Температурная зависимость модуля упругости определялась путем экстраполяции низкотемпературной линейной зависимости в область высоких температур. Правомерность такой операции обсуждалась в работе [17].

Уравнение Виртмана (6) с помощью простых преобразований и соотношений

$$D = D_0 \exp(-Q/RT); \quad \mu/\mu_0 = E/E_0;$$



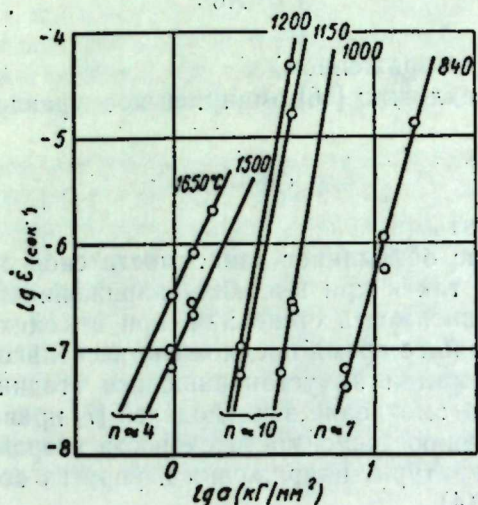


Рис. 3. Зависимость скорости установившейся ползучести родия от напряжения.

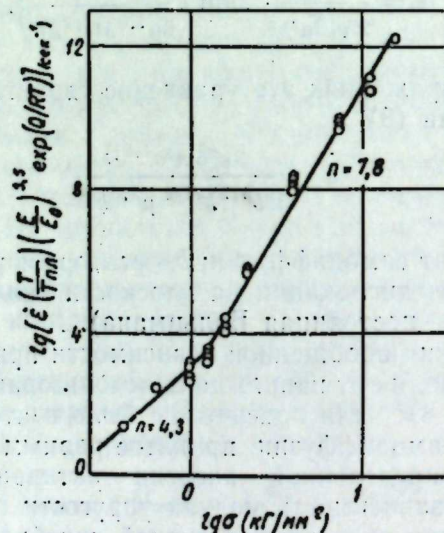


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости ползучести родия от напряжения.

$$A = \frac{3\sqrt{6}\pi^2 D_0}{32b^{1/2} M^{1/2} k\mu_0^{3.5} T_{пл}}$$

можно привести к виду:

$$K = \dot{\epsilon} \left( \frac{E}{E_0} \right)^{3.5} \left( \frac{T}{T_{пл}} \right) \exp \frac{Q}{RT} = A \sigma^{4.5}, \quad (7)$$

где  $A$  — константа для данного металла;  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $K$  — приведенная скорость ползучести.

Из рис. 4 видно, что зависимость приведенной скорости ползучести родия от напряжения сложная. При напряжениях меньше  $1,3 \text{ кг/мм}^2$  зависимость степенная с показателем степени  $n=4,3$

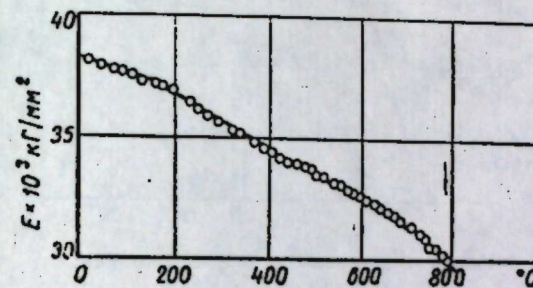


Рис. 5. Температурная зависимость модуля Юнга родия.

(среднеквадратичная ошибка определения  $n$   $S_n = \pm 0,4$ ), что практически совпадает с величиной  $n=4,5$ , предсказываемой теорией [7] и экспериментально наблюдаемой для ряда металлов [3]. При напряжениях больше  $1,3 \text{ кг/мм}^2$  экспонента, согласно [7], близка к степенной зависимости с большим показателем степени  $n$ , равным 7,8 (среднеквадратичная ошибка определения  $n$  в этом случае составляет  $S_n = \pm 0,5$ ). Переход степенной зависимости к экспоненциальной происходит при низких напряжениях ( $\sigma = 1,3 \text{ кг/мм}^2$ ), и протяженность степенной зависимости очень коротка, хотя родий имеет высокий модуль упругости. Можно было бы ожидать длинный участок степенной зависимости; как это наблюдалось для Ni и Al [3]. Такое поведение родия позволяет предположить, что на тех металлах, где обнаружен показатель степенной зависимости  $n > 5$ , исследователи фактически работают в экспоненциальной ветви зависимости Виртмана для приведенной скорости ползучести от напряжения, которая близка к степенной с большим показателем степени  $n$ .

Таким образом, зависимость скорости ползучести родия от напряжения качественно удовлетворяет уравнению Виртмана. Следовательно, можно считать, что при температурах выше  $0,5$



$T_{пл}$  и напряжениях  $0,4 \leq \sigma < 20 \text{ кг/мм}^2$  ползучесть родия контролируется переползанием краевых дислокаций.

Металлографическое исследование поверхности образцов родия после испытаний на ползучесть позволило понять вид кривых ползучести (рис. 6). Как детально показали авторы работы [18] на никеле, скачки деформации на кривых ползучести обеспечиваются в этом случае протеканием процессов рекристаллизации.

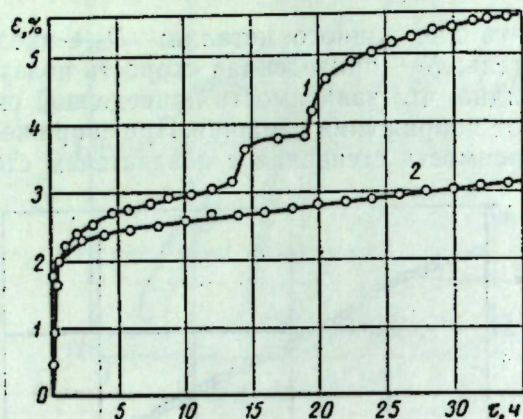


Рис. 6. Вид кривых ползучести родия:  
1— $T_{исп} = -1364^\circ \text{С}$ ,  $\sigma = 1,6 \text{ кг/мм}^2$ ; 2— $T_{исп} = -842^\circ \text{С}$ ,  
 $\sigma = 7,4 \text{ кг/мм}^2$ .

На образцах родия наблюдалась миграция границ зерен и новые границы зерен (рис. 7), обусловленные протеканием рекристаллизации при ползучести. Выявление границ зерен происходило благодаря вакуумному травлению, специального травления для этого не требовалось. Кроме того, вакуумное травление обеспечило и наблюдение субструктуры, образующейся в процессе ползучести.

Следы скольжения, появившиеся в процессе испытания, имеют обычный вид, характерный для материала в условиях ползучести (см. рис. 7). При больших напряжениях следы скольжения тонкие и располагаются часто, так как чем выше величина приложенных напряжений, тем легче преодолевается сопротивление пластической деформации упрочненных областей, и между уже существующими следами скольжения появляются новые [19]. При высоких температурах следы скольжения более широкие, грубые, так как при повышении температуры облегчается переползание дислокаций и образование на них порогов. Это ведет к более легкому переходу скольжения с плоскости на плоскость, в результате чего увеличивается число элементарных плоскостей скольжения в следах, и следы скольжения становятся шире [19].

Таким образом, качественное наблюдение микроструктуры

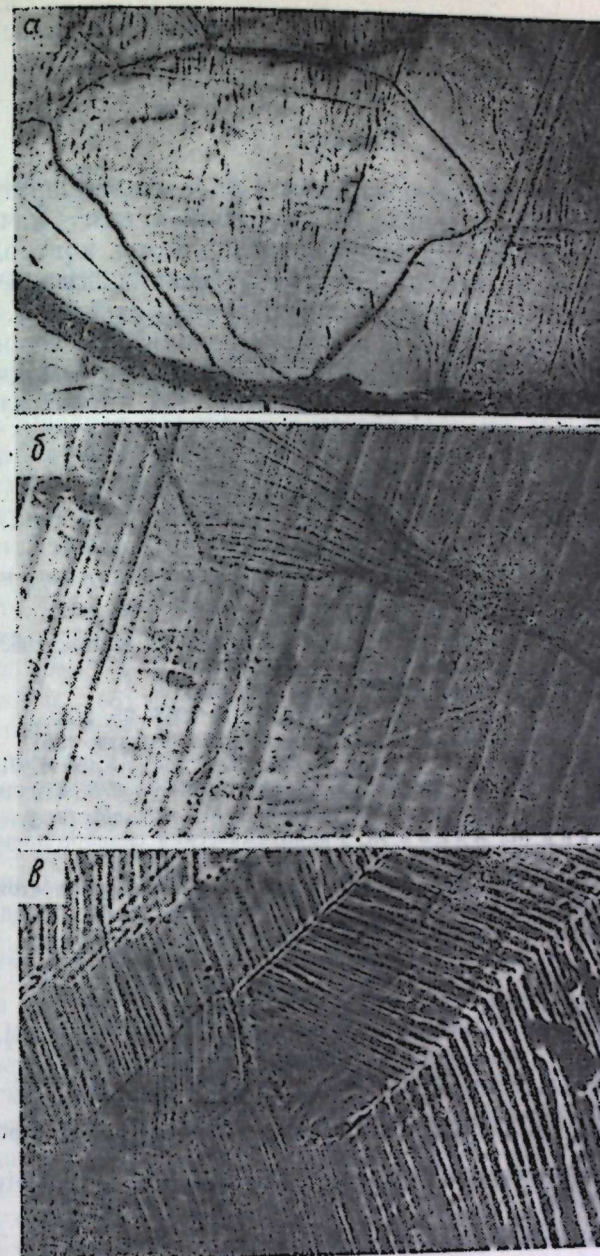


Рис. 7. Структура поверхности родия после испытания на ползучесть:

а—новое зерно,  $T_{исп} = 1645^\circ \text{С}$ ,  $\sigma = 1,28 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\times 120$ ; б—миграция границы зерна, грубые следы скольжения,  $T_{исп} = 1565^\circ \text{С}$ ,  $\sigma = 1,6 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\times 120$ ; в—тонкие следы скольжения,  $T_{исп} = 770^\circ \text{С}$ ,  $\sigma = 20,33 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\times 375$ .



родия не обнаружило особенностей проявления пластической деформации родия при ползучести.

### Выводы

Поведение родия при ползучести в области температур 630—1170°С при напряжениях  $0,4 \leq \sigma < 20,33 \text{ кг/мм}^2$  качественно удовлетворяет модели Виртмана и, по-видимому, контролируется переползанием дислокаций. Энергия активации ползучести родия в области 840—1680° при напряжениях от 1 до 7,4 кг/мм<sup>2</sup> составляет 91 ккал/моль, эта величина находится в хорошем согласии с косвенными оценками энергии активации самодиффузии. При испытаниях на ползучесть выше 0,5  $T_{пл}$  наблюдалась рекристаллизация родия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sherby O. D. Acta Met., 1962, 10, 135.
2. McLean D. Metall. Rev., 1962, 7, № 28, 481.
3. Weertman J. Trans. AIME, 1960, 218, № 2, 207.
4. Platinum Metals Rev., 1963, 7, № 4, 144.
5. Reinacher G., Douglass R. W., Jaffe R. T. Metall., 1963, 17, № 7, 699.
6. Proc. Amer. S. Test Mater., 1962 (1963), 62, 627.
7. Weertman J. J. Appl. Phys., 1955, 26, 1213; 1957, 28, 362.
8. Дорн Д. Сб. Ползучесть и возврат, М., Metallurgizdat, 1961.
9. Sherby O. D., Litton, Dorn D. Acta Met., 1957, 5, № 4, 219.
10. Айвазян С. А. Заводская лаборатория, 1964, № 7-8, 832; 973.
11. Сб. Диффузия в металлах с ОЦК решеткой, М., изд. «Металлургия», 1969.
12. Гайсинский М., Адлов Ж. Радиохимический словарь элементов, М., Атомиздат, 1958, стр. 154.
13. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных, М., Физматгиз, 1962, стр. 112.
14. Antwerpen F. Physica, 1965, 31, № 12, 1777.
15. Физическое металловедение, под ред. Р. Кана, т. 3, М., изд. «Мир», 1968, стр. 107.
16. Garofalo F. Trans. AIME, 1963, 227, 351.
17. Шалаев В. И., Ткаченко И. Б. и Павлов В. А. ФММ, 1969, 27, 331.
18. Richardson G. I., Sellars C. M., Tegart W. J. Acta Met., 1966, 14, 1225.
19. Розенберг В. М. Ползучесть металлов, М., изд. «Металлургия», 1967, стр. 40.
20. Сб. Испытания металлов, под ред. К. Нитце, М., изд. «Металлургия», 1967, стр. 331.

УДК 546.98+546.92

Н. П. ЕСАУЛОВ, В. М. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

### ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПЛАТИНА—БАРИЙ И ПАЛЛАДИЙ—БАРИЙ

Пластическая деформация сплавов Pt—Ba, Pd—Ba необходима для получения как требуемого сортамента (ленты, проволоки), так и определенной структуры. Одним из условий равномерно эмиттирующего двухфазного сплава является соизмеримость эффективной длины миграции активного металла со средним размером фазы основного металла.

Настоящая работа посвящена изучению механизма деформационного упрочнения методом построения диаграмм твердости и анализа изменения микроструктуры при пластической деформации литых двухфазных сплавов Pt—Ba, Pd—Ba с разным содержанием Ba, а также определению их механических свойств.

Сплавы выплавлялись в дуговой печи в атмосфере Ar. Для изготовления их использовались материалы с содержанием основного металла не ниже 99,9%. Содержание Ba определялось химическим анализом. Структурные изменения и изменения механических свойств контролировались последовательно после каждого цикла обработки: прокатки и отжига. Травление микрорельефов проводилось в нагретом до кипения растворе царской водки. Данные для построения кривых изменения механических свойств сплавов получены путем усреднения не менее трех значений, разброс между которыми составлял не более 5—6%. Твердость по Бринеллю измерялась на прессе ТШ-2 при нагрузке 250 кг, диаметр шарика 5 мм. Для исследования прочности и удлинения на ленточных образцах была использована разрывная машина РМП-500 при нагрузке 100 кг, для записи диаграмм растяжения—машина ЗМ-40.

Двухфазные гетерогенные сплавы почти всегда обладают большим сопротивлением деформации. Большое влияние на деформацию таких сплавов оказывает количество второй фазы, ее твердость и хрупкость. Вторая фаза, выпадающая как внутри, так и по границам зерен и ветвям дендритных ячеек (рис. 1а и 2а), сильно повышает твердость сплава и снижает его пластичность. И чем выше содержание Ba в сплаве и, следовательно, второй фазы, тем выше сопротивление деформации.



На рис. 3 представлено изменение твердости сплавов Pt—Ba, Pd—Ba в литом состоянии и после гомогенизирующего отжига в вакууме ( $P=1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение 25 ч при 1350° для сплава Pt—Ba и при 1200° для сплава Pd—Ba в зависимости

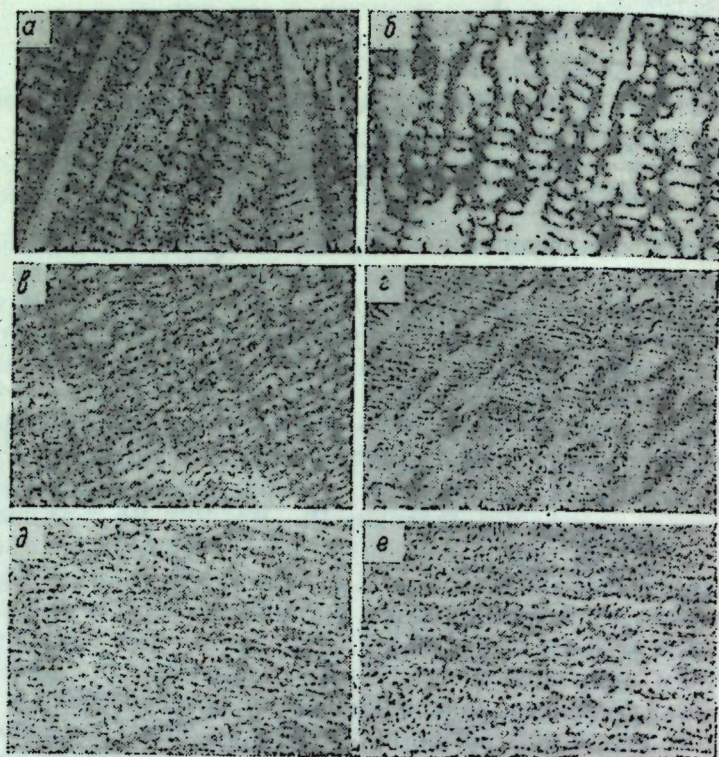


Рис. 1. Изменение микроstructures сплава Pt—Ba (~1,5% Ba) при холодной прокатке ( $H=4,8$  мм),  $\times 340$ :

а—исходная литая структура; б—структура проката,  $h < H/2$ , шлиф перпендикулярен к направлению прокатки; в—то же, шлиф в направлении прокатки; г—структура проката,  $h < H/3$ , шлиф—в направлении прокатки; д—структура ленты,  $h=0,8$  мм, шлиф перпендикулярен к направлению прокатки; е—структура ленты,  $h=0,15$  мм, шлиф перпендикулярен к направлению прокатки.

от содержания Ba. Сплавы Pt—Ba, имеющие до 3—3,5% Ba, — доэвтектические, со структурой Pt+эвтектика (Pt+Pt<sub>5</sub>Ba). Довольно быстрое возрастание количества эвтектики с изменением содержания Ba в них вызывает резкое увеличение твердости до 200—210 кг/мм<sup>2</sup> в литом и до 250—260 кг/мм<sup>2</sup> в гомогенном состоянии. В заэвтектических сплавах (свыше 3,5—4% Ba) преобладает вторая фаза, и твердость в этом случае характеризуется твердостью второй фазы—интерметаллида Pt<sub>5</sub>Ba—и ма-

ло изменяется в зависимости от состава. Несколько меньшие значения твердости для литых сплавов с высоким содержанием Ba по сравнению с гомогенными того же состава вызвано, вероятнее всего, частичным подавлением разделительной диффузии в жид-

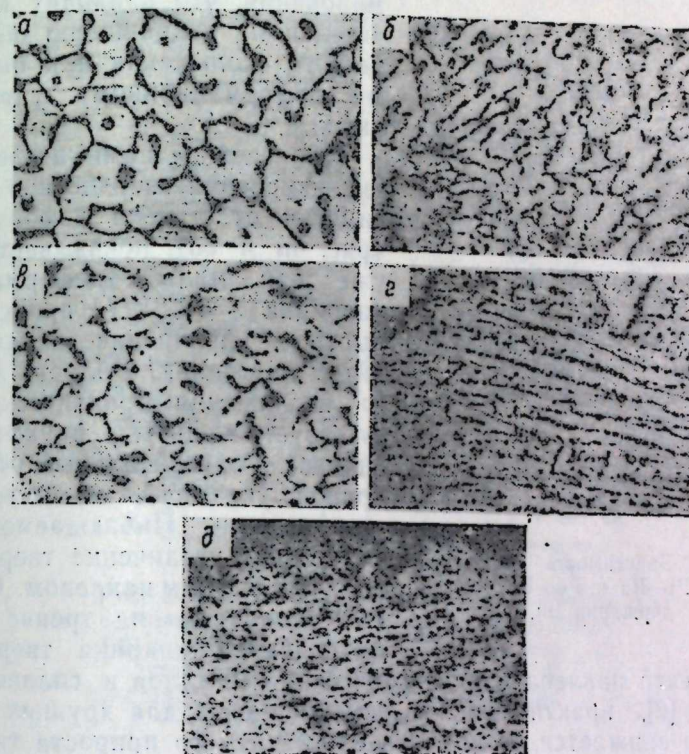


Рис. 2. Изменение микроstructures сплава Pd—Ba (~1,5% Ba) при холодной прокатке ( $H=5,2$  мм):

а—исходная литая структура,  $\times 340$ ; б—структура проката,  $h < H/2$ , шлиф перпендикулярен к направлению прокатки,  $\times 200$ ; в—структура проката,  $h < H/3$ , шлиф перпендикулярен к направлению прокатки,  $\times 340$ ; г—то же, шлиф—в направлении прокатки,  $\times 200$ ; д—структура ленты,  $h=0,15$  мм, шлиф перпендикулярен к направлению прокатки,  $\times 340$ .

ком состоянии и выравнивающей диффузии в твердом состоянии, высокой скоростью охлаждения [1] при плавке в дуговой печи.

Сплавы Pd—Ba с содержанием Ba до 20%—перитектические, со структурой Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. С возрастанием количества второй фазы—интерметаллида Pd<sub>5</sub>Ba—наблюдается незначительное изменение твердости. Сплавы с содержанием Ba свыше 3% не поддаются обработке давлением в обычных условиях в основном из-за их хрупкости, а сплавы с меньшим содержанием Ba прокатываются в ленту толщиной 50 мкм и менее, а также можно



получать из них проволоку диаметром до 50—60 мкм с промежуточными отжигами.

Известно, что одной из причин упрочнения двухфазных сплавов является интенсивное возрастание плотности дислокаций вблизи частиц второй фазы уже на самой ранней стадии деформирования, что приводит к значительному сокращению области легкого скольжения и к быстрому деформационному упрочнению.

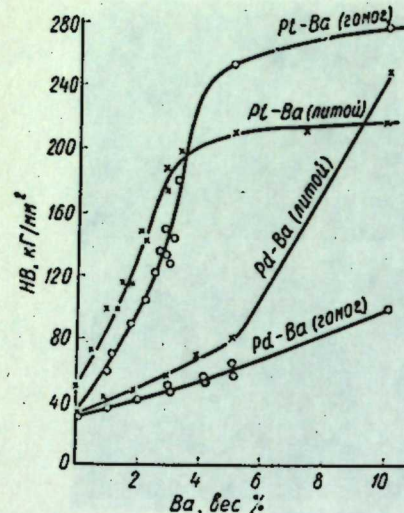


Рис. 3. Зависимость твердости сплавов Pt—Ba и Pd—Ba от содержания Ba.

Проведенное нами исследование изменения твердости в зависимости от степени деформации (рис. 4а и 5а) показывает, что уже при малых деформациях (порядка 3—5%) происходит быстрое упрочнение сплавов в литом состоянии. Область легкого скольжения практически отсутствует в литых двухфазных сплавах. Горизонтальный участок кривой указывает на пластическое течение. Наблюдаемое затем резкое увеличение твердости вызвано полным наклепом. С учетом поправки на трение при вдавливании шарика твердость

от момента наклепа для пластических металлов и сплавов, по данным [2], практически не изменяется, а для хрупких — несколько снижается. С момента наблюдаемого прироста твердости дальнейшее увеличение деформации обычно приводит к разрушению, которое происходит по границам зерен и ветвям дендритных ячеек ввиду наличия на них хрупкой второй фазы.

Большое влияние на характер упрочнения сплавов оказывает неравномерность распределения Ba в слитке. Увеличение степени неравномерности литого двухфазного сплава может привести к полному сокращению зоны пластического течения (рис. 4а и 5а, кривые 3 и 2 соответственно). В силу неравномерности литого состояния ничего нельзя сказать о влиянии изменения содержания Ba на характер диаграмм, только лишь можно предположить, что с увеличением содержания Ba зона пластического течения будет сокращаться.

Представленные диаграммы твердости соответствуют упрочнению литых двухфазных гетерогенных сплавов. Такое утверждение основывается на прямой пропорциональной зависимости между временным сопротивлением разрыву (пределом прочности)  $\sigma_b$  и твердостью  $HV$ , то есть  $\sigma_b = C \cdot HV$  (где  $C$  — коэффи-

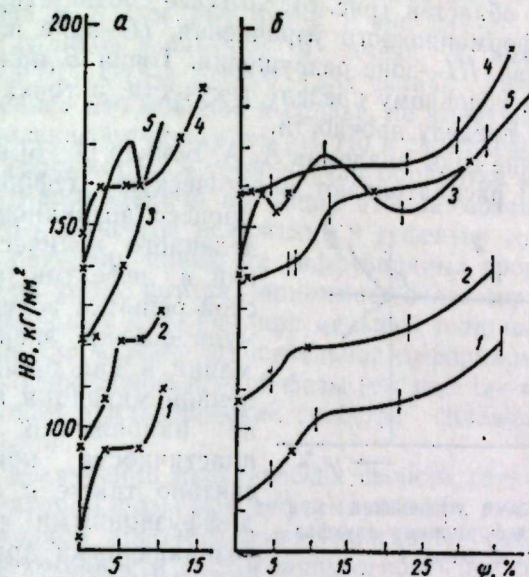


Рис. 4. Зависимость твердости сплавов Pt—Ba с разным содержанием Ba в исходном литом (а) и деформированном (б) состоянии от степени деформации при прокатке  $\psi$ : 1—0,71% Ba; 2—0,94% Ba; 3—1,07% Ba; 4—1,48% Ba; 5—1,81% Ba.

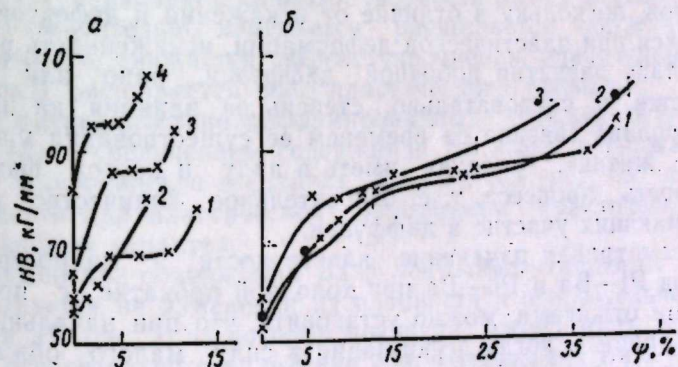


Рис. 5. Зависимость твердости сплавов Pd—Ba с разным содержанием Ba в исходном литом (а) и деформированном (б) состоянии от степени деформации при прокатке  $\psi$ : 1—0,91% Ba; 2—1,08% Ba; 3—1,8% Ba; 4—>2% Ba.



циент, отражающий влияние напряженного состояния и трения) [2]. Следовательно, диаграмму упрочнения для двухфазных гетерогенных сплавов при пластической деформации можно представить из трех областей (рис. 6), которые соответствуют: I—зоне быстрого деформационного упрочнения, II—зоне пластического течения сплава, III—зоне разрушения. Точка B приблизительно соответствует условному пределу текучести, а точка C—приблизленно равна пределу прочности.

В последние годы академик А. А. Бочвар [4—6] и ряд других ученых [3—7] рассматривают пластическую деформацию как

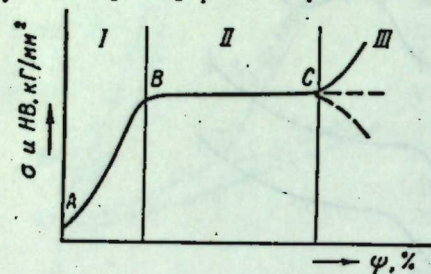


Рис. 6. Диаграмма упрочнения при пластической деформации двухфазных сплавов.

процесс возникновения определенного количества искажений и дефектов кристаллической решетки вследствие аккумулялирования энергии деформации и как процесс направленной миграции атомов в поле напряжений. Изменение пластичности при прокатке связано также с «побочными» диффузионными процессами, возникающими при этом. Вернее, изменение пластичности сплавов является следствием развития побочных диффузионных процессов, приводящих к появлению дополнительных искажений, и их взаимодействия с дефектами, образующимися при деформации. При этом степень влияния диффузионных процессов на пластичность связана также с устойчивостью возникающих дефектов, поскольку в отличие от искажений и дефектов, образующихся при пластической деформации, искаженность решетки вследствие развития побочной диффузии, рано или поздно снимается, и, следовательно, степень ее влияния на пластичность сплава связана со временем ее существования или «временем жизни». Следует иметь в виду и другой фактор — массовость процесса, т. е. относительное количество атомов, принимающих участие в диффузии.

Рассматривая изменение пластичности и микроструктуры сплавов Pt—Ba и Pd—Ba при холодной прокатке с промежуточными отжигами, можно установить, что при начальных циклах обработки, когда деформация в силу малого обжатия и кратковременности проходит только в поверхностных слоях слитка и, естественно, относительное количество атомов, принимающих участие в побочной диффузии, незначительно, исходная литая структура почти не изменяется, и вид ее сохраняется вплоть

<sup>1</sup> Термин «побочная диффузия» применил А. А. Пресняков [3] с целью отметить тот факт, что диффузионный процесс связан с определенными превращениями, которые сопровождают деформирование.

до толщины  $h \leq H/2$  ( $h$  — толщина проката, изменяющаяся в ходе обработки;  $H$  — исходная толщина слитка) (см. рис. 1а—б, рис. 2а—б). Незначительную деформацию можно заменить лишь в направлении прокатки при суммарной относительной деформации свыше 50% (см. рис. 1в—г и рис. 2в—г). Промежуточный отжиг сплавов в вакууме в течение 30 мин при  $T=900^\circ$  (для сплава Pt—Ba) и  $T=800^\circ$  (для сплава Pd—Ba), снимающий внутреннее напряжение в сплаве, не имеет заметного влияния на изменение микроструктуры. Но в своей совокупности пластическая деформация и термическая обработка сплавов приводит в силу направленной миграции атомов, возникновения определенного количества искажений и дефектов кристаллической решетки и развития побочных диффузионных процессов к дроблению второй фазы, которая принимает более округленную форму и обособленный вид. Так, при меньшей толщине проката примерно после суммарной относительной деформации свыше 70% наблюдается дробление второй фазы (см. рис. 1г—е и рис. 2в—д). С этого момента пластические свойства сплавов значительно увеличиваются.

Резкое увеличение пластических свойств сплавов с момента дробления второй фазы при деформировании, по-видимому, вызвано появлением дополнительных плоскостей скольжения и появлением возможности дислокациям огибать при своем движении включения второй фазы. По диаграммам твердости сплавов, предварительно деформированных до частичного дробления второй фазы (суммарная относительная деформация свыше 50%), можно судить об увеличении их пластических свойств (см. рис. 4б и 5б). Из рис. 4б и 5б видно, что характер диаграмм по сравнению с кривыми твердости литых сплавов (рис. 4а и 5а) значительно изменяется: расширяется область легкого скольжения, снижается эффект упрочнения, значительно (почти в 5 раз) расширяется зона пластического течения.

В предварительно деформированных сплавах Pt—Ba (см. рис. 4б) с увеличением содержания Ba заметно снижается эффект упрочнения, а в сплавах Pd—Ba (см. рис. 5б) изменение твердости при пластической деформации практически имеет одинаковый характер.

Изменение содержания Ba в ленточных образцах заметно сказывается на изменении их прочности и относительного удлинения. Из рис. 7, на котором показана зависимость прочности  $\sigma_b$  и относительного удлинения  $\delta$  от содержания Ba в отожженной ленте толщиной  $h=0,1$  мм из сплавов Pt—Ba и Pd—Ba, видно, что с увеличением содержания Ba относительное удлинение для обоих сплавов резко падает, прочность для сплава Pt—Ba резко возрастает, а для сплава Pd—Ba она изменяется незначительно. Сильно изменяются механические свойства лент от их состояния: деформированного или отожженного. При этом



меняется и вид диаграмм растяжения. Характерный вид диаграмм растяжения для обоих сплавов в деформированном и отожженном состоянии показан на рис. 8.

В результате исследования эмиссионных свойств сплавов Pt—Ba и Pd—Ba с разным содержанием Ba выявлено, что нац.

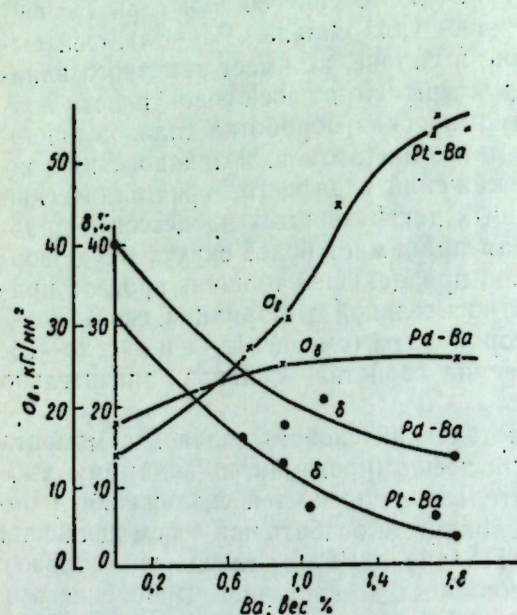


Рис. 7. Зависимость прочности  $\sigma_b$  и относительного удлинения  $\delta$  от содержания Ba в отожженной ленте ( $h=0,1$  мм).

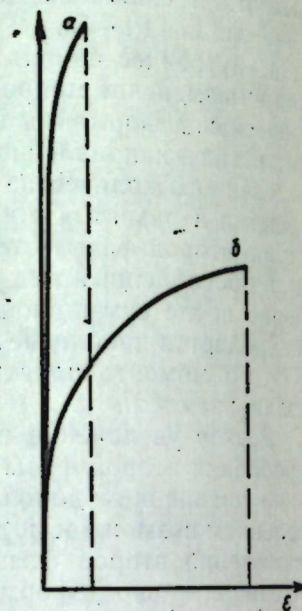


Рис. 8. Диаграмма растяжения двухфазных сплавов Pt—Ba и Pd—Ba в деформированном (а) и отожженном (б) состоянии.

более эффективными являются сплавы с оптимальным содержанием Ba порядка 1,5%, основные свойства которых представлены в таблице.

| Основные свойства сплавов Pt+Ba и Pd+Ba |                    |                    |
|-----------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Свойства                                | Сплав              |                    |
|                                         | Pt—Ba              | Pd—Ba              |
| Эмиссионные                             |                    |                    |
| Ф, эв                                   | 2,2                | 2,5                |
| $\sigma_{\max}$ , при $E_p^m$ , эв      | 3,0/800            | 2,6/550            |
| $T_{\max \text{ раб.}}$ , °K            | 1450               | 1250               |
| $T_{\text{пл.}}$ , °K                   | 2025 <sup>+5</sup> | 1815 <sup>+5</sup> |

(Продолжение таблицы)

| Свойства                                                                                                                         | Сплав                      |                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                                                                                                                  | Pt—Ba                      | Pd—Ba                      |
| Механические                                                                                                                     |                            |                            |
| НВ слитка, кг/мм²:                                                                                                               |                            |                            |
| в литом состоянии                                                                                                                | 90—120                     | 45—60                      |
| после гомогенизирующего отжига ( $\tau_{\text{выд}} = 25$ ч; $T_{\text{Pt—Ba}} = 1350^\circ$ ; $T_{\text{Pd—Ba}} = 1200^\circ$ ) | 80—100                     | 40—50                      |
| $H_\mu$ слитка (основная фаза), кг/мм²:                                                                                          |                            |                            |
| в литом состоянии                                                                                                                | 78—90                      | 50—70                      |
| после гомогенизирующего отжига (режим тот же)                                                                                    | 50—60                      | 70—84                      |
| $\sigma_b$ (лента $h=0,1$ мм), кг/мм²:                                                                                           |                            |                            |
| после деформации                                                                                                                 | 60—75                      | 29—33                      |
| после отжига                                                                                                                     | 51—56                      | 20—27                      |
| $\delta$ (лента $h=0,1$ мм), %:                                                                                                  |                            |                            |
| после деформации                                                                                                                 | 0—4                        | 2                          |
| после отжига                                                                                                                     | 6—8                        | 10—16                      |
| Число изгибов с перегибом (лента $h=0,1$ мм):                                                                                    |                            |                            |
| после деформации                                                                                                                 | 25—35                      | 20                         |
| после отжига                                                                                                                     | 100—200                    | 200                        |
| Режим технологического отжига                                                                                                    |                            |                            |
| $T$ , °C                                                                                                                         | 900                        | 800                        |
| $\tau$ , мин                                                                                                                     | 30                         | 30                         |
| $P \cdot 10^{-5}$ , мм рт. ст.                                                                                                   | <1                         | <1                         |
| Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$ град <sup>-1</sup>                                                       | $\alpha$ 20°—900°<br>10,13 | $\alpha$ 20°—850°<br>12,86 |

### Выводы

1. Исследованы диаграммы твердости двухфазных гетерогенных сплавов Pt—Ba и Pd—Ba и показано изменение характера упрочнения в зависимости от их состояния (литое, деформированное и термически обработанное) и от содержания бария.
2. Предлагается характерная для всех двухфазных гетерогенных сплавов диаграмма упрочнения при их пластической деформации.
3. Дается объяснение механизмов изменения пластичности двухфазных сплавов.
4. Показано, что с момента дробления второй фазы происходит резкое увеличение пластичности.
5. Приведены основные физико-механические свойства сплавов с оптимальным содержанием Ba порядка 1,5% и показано изменение механических свойств ( $HV$ ,  $\sigma_b$ ,  $\delta$ ) в зависимости от содержания Ba.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов, М., Металлургиздат, 1962.



1. С.С. Исследования в области измерения твердости. Труды метрологических институтов СССР, вып. 41 (1947), 1947, стр. 33—34, 35—36.
2. Пресняков А. А. Физическая природа аномалий пластичности у металлов. Докл. АН СССР, 1943.
3. Бондар А. А. Докл. АН СССР, ОТН, 1943, № 5.
4. Бондар А. А. Препринтская Ю. А. Докл. АН СССР, 1947, 113, № 3.
5. Бондар А. А. Докл. АН СССР, ОТН, 1945, № 5.
6. Мина Р. М., Кортов В. С. Докл. АН СССР, Физика, 1948, № 2, 61.

УДК 539.376

И. И. НОВИКОВ, Ф. С. НОВИК,  
Е. И. РЫТВИН, С. С. ПРАПОР

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ ПЛАТИНА—ПАЛЛАДИЙ—РУТЕНИЙ— РОДИЙ

Для стеклоплавильных устройств в производстве стекловолокна необходимо иметь конструкционные платиновые сплавы, отличающиеся возможно более высокой стойкостью против высокотемпературной ползучести [1]. В связи с этим изучали ползучесть сплавов в платиновом углу концентрационного тетраэдра Pt—Pd—Ru—Rh.

Построение зависимости свойств от состава в многокомпонентных системах обычно требует большого числа опытов. Объем экспериментальной работы можно значительно сократить, если воспользоваться способами планирования экспериментов, один из которых (метод симплексных решеток) и был предложен для построения диаграмм состав—свойство в системах с любым числом компонентов [2]. Суть метода заключается в определении изучаемого свойства у некоторого числа специальным образом выбранных сплавов с целью построения математических моделей зависимости свойств от состава для всей системы. Использование планирования экспериментов кроме сокращения числа опытов (что уже само по себе существенно, особенно при изучении сплавов благородных металлов) имеет и другие достоинства, связанные прежде всего с возможностью аналитического описания зависимостей. В частности, отпадает необходимость в пространственном представлении многокомпонентных систем, так как свойства можно определять из уравнений непосредственным расчетом; получение зависимости для многокомпонентной системы позволяет построить без дополнительных экспериментов аналогичные зависимости для всех систем, составляющих данную многокомпонентную и др.

Для изучения части системы Pt—Pd—Ru—Rh были основания предполагать наличие в основном твердых растворов. В связи с этим использование метода симплексных решеток в данном случае особенно благоприятно, так как получаемые в



2. Сб. Исследования в области измерения твердости. Труды метрологических институтов СССР, вып. 91 (151), 1967, стр. 33—38, 58—76.
3. Пресняков А. А. Физическая природа аномалий пластичности у металлических сплавов, Алма-Ата, Изд. АН Каз. ССР, 1963.
4. Бочвар А. А. Изв. АН СССР, ОТН, 1948, № 5.
5. Бочвар А. А., Преображенская Ю. А. ДАН СССР, 1957, 113, № 3.
6. Бочвар А. А. Изв. АН СССР, ОТН, 1946, № 5.
7. Минц Р. И., Кортоз В. С. Изв. вузов, Физика, 1968, № 3, 44.

УДК 539.376

И. И. НОВИКОВ, Ф. С. НОВИК,  
Е. И. РЫТВИН, С. С. ПРАПОР

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ ПЛАТИНА—ПАЛЛАДИЙ—РУТЕНИЙ— РОДИЙ

Для стеклоплавильных устройств в производстве стекловолокна необходимо иметь конструкционные платиновые сплавы, отличающиеся возможно более высокой стойкостью против высокотемпературной ползучести [1]. В связи с этим изучали ползучесть сплавов в платиновом углу концентрационного тетраэдра Pt—Pd—Ru—Rh.

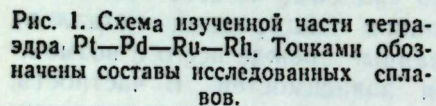
Построение зависимости свойств от состава в многокомпонентных системах обычно требует большого числа опытов. Объем экспериментальной работы можно значительно сократить, если воспользоваться способами планирования экспериментов, один из которых (метод симплексных решеток) и был предложен для построения диаграмм состав—свойство в системах с любым числом компонентов [2]. Суть метода заключается в определении изучаемого свойства у некоторого числа специальным образом выбранных сплавов с целью построения математических моделей зависимости свойств от состава для всей системы. Использование планирования экспериментов кроме сокращения числа опытов (что уже само по себе существенно, особенно при изучении сплавов благородных металлов) имеет и другие достоинства, связанные прежде всего с возможностью аналитического описания зависимостей. В частности, отпадает необходимость в пространственном представлении многокомпонентных систем, так как свойства можно определять из уравнений непосредственным расчетом; получение зависимостей для многокомпонентной системы позволяет построить без дополнительных экспериментов аналогичные зависимости для всех систем, составляющих данную многокомпонентную и др.

Для изучения части системы Pt—Pd—Ru—Rh были основания предполагать наличие в основном твердых растворов. В связи с этим использование метода симплексных решеток в данном случае особенно благоприятно, так как получаемые в



Зависимость стойкости сплавов против высокотемпературной ползучести искали в виде уравнения неполного кубического приближения

Для определения коэффициентов этого уравнения определяли скорость ползучести на установившейся стадии  $\dot{\epsilon}$  (в %/мин)



при температурах 1300, 1400 и 1500° и начальном напряжении 0,5 кг/мм<sup>2</sup> 14 сплавов, составы которых указаны на рис. 1 и в матрице планирования (см. таблицу). Таким образом, зависимость скорости ползучести от состава строили для части тетраэдра  $x_1$ — $x_2$ — $x_3$ — $x_4$ , где  $x_1$ —100%;  $x_2$ ;  $x_3$  и  $x_4$  — сплавы Pt соответственно с 30% Pd, 10% Ru и 15% Rh. Индексы у выбранных сплавов определяют их координаты в тетраэдре  $x_1$ — $x_2$ — $x_3$ — $x_4$ . Например, сплав  $x_{12}$  содержит по  $1/2$   $x_1$  и  $x_2$ , сплав  $x_{234}$  — по  $1/3$   $x_2$ ,  $x_3$  и  $x_4$  и т. д. Переход от координат сплавов в тетраэдре  $x_1$ — $x_2$ — $x_3$ — $x_4$  к координатам в тетраэдре Pt—Pd—Ru—Rh и обратно осуществляется по формулам:

$$Pd = 30x_2 (\%);$$

$$Ru = 10x_3 (\%); \quad Rh = 15x_4 (\%);$$

$$Pt = 100x_1 + 70x_2 + 90x_3 + 85x_4 (\%);$$

$$\text{Pt} = 100 - \text{Pd} - \text{Ru} - \text{Rh} (\%).$$

Ползучесть сплавов определяли по методике, описанной ранее [1]. При каждой температуре испытывали на ползучесть по два образца. Средние арифметические значения скорости

**Матрица планирования и результаты опытов**

| Номер сплава | Состав сплавов                   |       |       |       |      | Скорость получения        |     |    |     |                     |                                                   |       |        |                                    |        |        |
|--------------|----------------------------------|-------|-------|-------|------|---------------------------|-----|----|-----|---------------------|---------------------------------------------------|-------|--------|------------------------------------|--------|--------|
|              | в кодовом масштабе, доли единицы |       |       |       |      | в натуральном масштабе, % |     |    |     |                     |                                                   |       |        |                                    |        |        |
|              | $x_1$                            | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ |      | Pt                        | Pd  | Ru | Rh  | Кодовое обозначение | $\dot{\varepsilon} \cdot 10^{-3} \% / \text{мин}$ |       |        | $\lg \dot{\varepsilon} \cdot 10^3$ |        |        |
|              |                                  |       |       |       |      |                           |     |    |     |                     | 1300°                                             | 1400° | 1500°  |                                    | 1300°  | 1400°  |
| 1            | 1                                | 0     | 0     | 0     | 100  | 0                         | 0   | 0  | 0   | $y_1$               | 17,0                                              | 17,0  | 770,0  | 1,2304                             | 1,2304 | 2,8865 |
| 2            | 0                                | 1     | 0     | 0     | 70   | 30                        | 0   | 0  | 0   | $y_2$               | 26,0                                              | 45,0  | 285,0  | 1,4150                             | 1,6532 | 2,4548 |
| 3            | 0                                | 0     | 1     | 0     | 90   | 0                         | 10  | 0  | 0   | $y_3$               | 4,4                                               | 7,5   | 32,0   | 0,6435                             | 0,8751 | 1,5051 |
| 4            | 0                                | 0     | 0     | 1     | 85   | 0                         | 0   | 0  | 15  | $y_4$               | 1,5                                               | 4,1   | 5,0    | 0,1761                             | 0,6128 | 0,6990 |
| 5            | 1/2                              | 1/2   | 0     | 0     | 85   | 15                        | 0   | 0  | 0   | $y_{12}$            | 111,0                                             | 760,0 | 1625,0 | 2,0453                             | 2,8808 | 3,2108 |
| 6            | 1/2                              | 0     | 1/2   | 0     | 95   | 0                         | 5   | 0  | 0   | $y_{13}$            | 5,8                                               | 13,7  | 58,0   | 0,7634                             | 1,1367 | 1,7634 |
| 7            | 1/2                              | 0     | 0     | 1/2   | 92,5 | 0                         | 0   | 0  | 7,5 | $y_{14}$            | 5,8                                               | 11,8  | 12,0   | 0,7634                             | 1,0719 | 1,0792 |
| 8            | 0                                | 1/2   | 1/2   | 0     | 80   | 15                        | 5   | 0  | 0   | $y_{23}$            | 5,4                                               | 20,5  | 56,0   | 0,7324                             | 1,3118 | 1,7482 |
| 9            | 0                                | 1/2   | 0     | 1/2   | 77,5 | 15                        | 0   | 0  | 7,5 | $y_{24}$            | 13,0                                              | 10,8  | 24,0   | 1,1139                             | 1,0334 | 1,3802 |
| 10           | 0                                | 0     | 1/2   | 1/2   | 87,5 | 0                         | 5   | 0  | 7,5 | $y_{34}$            | 3,3                                               | 7,0   | 7,5    | 0,5185                             | 0,8451 | 0,8751 |
| 11           | 1/3                              | 1/3   | 1/3   | 0     | 86,7 | 10                        | 3,3 | 0  | 0   | $y_{123}$           | 1,7                                               | 27,0  | 69,0   | 0,2304                             | 1,4314 | 1,8388 |
| 12           | 1/3                              | 1/3   | 0     | 1/3   | 85   | 10                        | 0   | 0  | 5   | $y_{124}$           | 3,6                                               | 47,3  | 96,0   | 0,5563                             | 1,6749 | 1,9823 |
| 13           | 1/3                              | 0     | 1/3   | 1/3   | 91,7 | 0                         | 3,3 | 0  | 5   | $y_{134}$           | 2,0                                               | 4,9   | 30,0   | 0,3010                             | 0,6902 | 1,4771 |
| 14           | 0                                | 1/3   | 1/3   | 1/3   | 81,7 | 10                        | 3,3 | 0  | 5   | $y_{234}$           | 3,3                                               | 5,0   | 9,0    | 0,5185                             | 0,6990 | 0,9542 |



ползучести на установившейся стадии приведены в таблице, а абсолютные значения в разных условиях опытов сильно различаются, часто на несколько порядков. В связи с этим значения скорости ползучести были прологарифмированы и в уравнениях типа (1) зависимой переменной  $y$  считали логарифм скорости ползучести ( $\lg \dot{\epsilon}$ ).

С учетом параллельных экспериментов, рандомизированных во времени, рассчитали дисперсию опыта  $S_{\lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3)}^2$ , которая оказалась равной 0,1140. После реализации опытов, заданных матрицей планирования (см. таблицу), для каждого из условий эксперимента рассчитали коэффициенты моделей (1) по формулам:

$$\beta_i = y_i;$$

$$\beta_{ij} = 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j;$$

$$\beta_{ijk} = 27y_{ijk} - 12(y_{ij} + y_{ik} + y_{jk}) + 3(y_i + y_j + y_k).$$

Получены модели:  
для 1300°

$$\begin{aligned} \lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3) = & 1,2304x_1 + 1,4150x_2 + 0,6435x_3 + 0,1761x_4 + \\ & + 2,8904x_1x_2 - 0,6942x_1x_3 + 0,2406x_1x_4 - 1,1874x_2x_3 + \\ & + 1,2734x_2x_4 + 0,4348x_3x_4 - 26,4057x_1x_2x_3 - 23,5866x_1x_2x_4 - \\ & - 10,2666x_1x_3x_4 - 7,6743x_2x_3x_4; \end{aligned} \quad (2)$$

для 1400°

$$\begin{aligned} \lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3) = & 1,2304x_1 + 1,6532x_2 + 0,8751x_3 + 0,6128x_4 + \\ & + 5,7560x_1x_2 + 0,3358x_1x_3 + 0,6012x_1x_4 - 1906x_2x_3 - 0,3984x_2x_4 + \\ & + 0,4046x_3x_4 - 14,0277x_1x_2x_3 - 4,1217x_1x_2x_4 - 9,8541x_1x_3x_4 - \\ & - 9,9873x_2x_3x_4; \end{aligned} \quad (3)$$

для 1500°

$$\begin{aligned} \lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3) = & 2,8865x_1 + 2,4548x_2 + 1,5051x_3 + 0,6990x_4 + \\ & + 2,1606x_1x_2 - 1,7296x_1x_3 - 2,8542x_1x_4 - 0,9270x_2x_3 - \\ & - 0,7868x_2x_4 - 0,9078x_3x_4 - 10,4820x_1x_2x_3 - 3,6006x_1x_2x_4 + \\ & + 10,5411x_1x_3x_4 - 8,3019x_2x_3x_4. \end{aligned} \quad (4)$$

Гипотезу об адекватности полученных моделей (соответствие их объекту исследования) проверяли по результатам 19 контрольных опытов при наиболее важных для практики температурах (1300 и 1400°). Контрольные опыты выбирали в основном таким образом, чтобы их результаты в дальнейшем могли служить для улучшения моделей. Адекватность уравнений оценивали сравнением экспериментальных и табличных значений  $t$ -критерия [2]. Оказалось, что модели (2)–(4) следует считать адекватными, так как во всех случаях экспериментальные значения  $t$ -критерия были меньше табличных при 95%-ной доверительной вероятности.

Дисперсию значений логарифма скорости ползучести предсказываемых моделями (2)–(4), определяли из выражения

$$S_{\lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3)}^2 = \frac{S_{\lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3)}^2}{n} \xi,$$

где  $n$  — число опытов в каждой точке плана;  $\xi$  — величина, зависящая от положения сплава в концентрационном тетраэдре [2]. В данном случае

$$S_{\lg(\dot{\epsilon} \cdot 10^3)}^2 = 0,0570\xi. \quad (5)$$

С помощью полученных моделей можно не только предсказать скорость ползучести любого сплава в изученной части тетраэдра Pt—Pd—Ru—Rh, но и проанализировать характер зависимости данного сплава от состава по любым разрезам четверной системы (включая все тройные и двойные диаграммы, ограничивающие тетраэдры  $x_1$ — $x_2$ — $x_3$ — $x_4$ ). Воспользовавшись этим, строили изоскоростные сечения поверхностей  $\lg \dot{\epsilon}$ . Расчеты по моделям (2)–(4) вели на электронной счетной машине «Вильнюс».

На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости логарифма скорости ползучести сплавов в изученных частях тройных систем Pt—Pd—Ru, Pt—Pd—Rh и Pt—Ru—Rh при 1400° и начальном напряжении 0,5 кг/мм<sup>2</sup>. Анализ построенных зависимостей позволил выявить следующие закономерности. В системе Pt—Pd—Ru при всех температурах испытаний стойкости сплавов против ползучести заметно ухудшается к стороне Pt—Pd. При 1300° наиболее стойкие сплавы лежали в области примерно 3–6% Ru, 4–16% Pd, ост. Pt. При 1400° (см. рис. 2а) и 1500° замкнутой области составов сплавов, стойких против ползучести, внутри треугольника не наблюдается. Наибольшей стойкостью против ползучести при этих температурах обладает двойной сплав Pt с 10% Ru. Любые добавки Pd ухудшают этот сплав, причем наиболее интенсивно при 1500°. Оказалось, что



введение 2—8% Ru в сплавы Pt с 10—25% Pd повышает сопротивление ползучести сплавов так же, как и введение в них примерно такого же количества Rh. В системе Pt—Pd—Rh наиболее стойкими против ползучести при всех температурах испытаний были двойные сплавы Pt с примерно 15% Rh. Сравни-

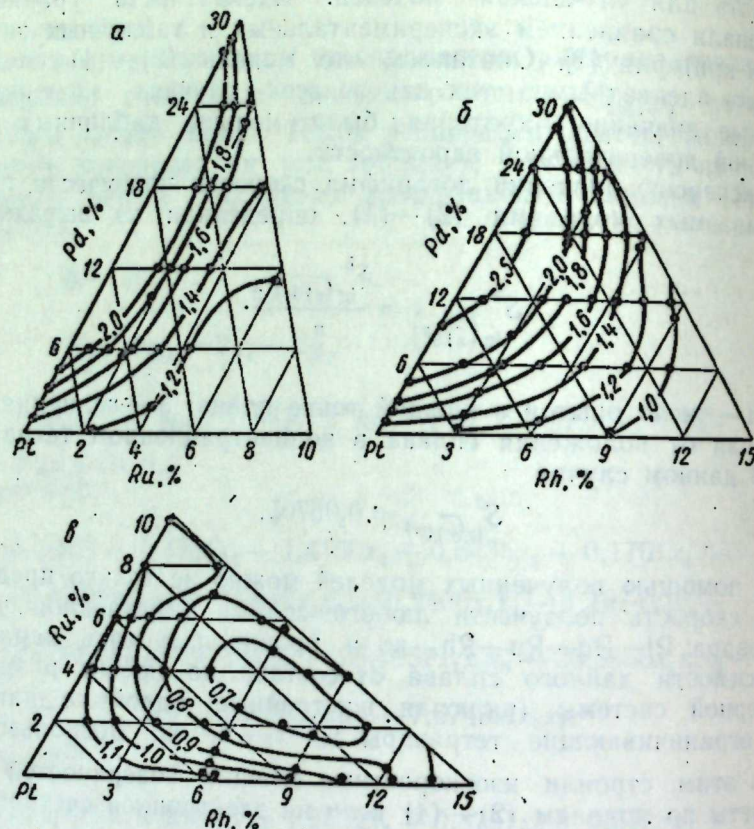


Рис. 2. Зависимости логарифма скорости ползучести при 1400° и начальном напряжении 0,5 кГ/мм² от состава в части систем Pt—Pd—Ru (а), Pt—Pd—Rh (б) и Pt—Ru—Rh (в), рассчитанные по модели (3).

тельно невысокую скорость ползучести имеют сплавы с 5—7% Rh и 15% Pd (см. рис. 2б).

Весьма перспективна с точки зрения разработки жаропрочных сплавов система Pt—Ru—Rh. Уже в изученной части ее при всех температурах испытаний имеются сплавы, отличающиеся высокой стойкостью против ползучести (см. рис. 2в). Сплавы с 5—10% Rh и 2—4% Ru значительно жаропрочнее двойных сплавов при 1300—1400°. Одновременное введение в Pt 1—3% Rh и 3—6% Ru также эффективно повышает сопротивление ползучести, как и добавление только 7% Rh. Харак-

терной особенностью системы Pt—Ru—Rh оказалась относительно слабая температурная зависимость скорости ползучести.

Однако для стеклоплавильных устройств, кроме жаропрочности, не меньшее значение имеет жаростойкость сплавов. Введение Ru в платинородиевые сплавы может интенсифицировать окисление при высоких температурах и длительных выдержках. Поэтому рекомендации об использовании сплавов, содержащих Ru, потребуют проверки в реальных условиях эксплуатации сосудов.

Несомненный интерес представляет анализ стойкости против ползучести четверных сплавов Pt с Pd, Rh и Ru. Анализ полученных моделей показал, что жаропрочность их достаточно высока, причем наиболее удачное сочетание жаропрочных свойств, удельного веса и стоимости достигается при содержании в платиновом сплаве 10—25% Pd, 7—10% Rh и 1—3% Ru. Среднее значение скорости ползучести сплавов указанных составов при исходном напряжении 0,5 кГ/мм² составляет: при 1300°—2—7·10<sup>-3</sup>%/мин, при 1400°—4—10·10<sup>-3</sup>%/мин, при 1500°—5—15·10<sup>-3</sup>%/мин. Для сравнения следует указать, что скорость ползучести промышленного жаропрочного сплава Pt+10Rh при том же начальном напряжении и температуре 1500° равна 6·10<sup>-3</sup>%/мин.

Полученные в результате планирования экспериментов математические модели позволили рекомендовать к опробованию в стеклоплавильных сосудах (после уточнения состава и проверки других свойств) сплавы:

- 1) Pt с 1—3% Rh и 3—6% Ru в элементах, температура эксплуатации которых около 1400°, и Pt с 7—15% Rh и 3—8% Ru в элементах, работающих при температурах около 1500°;
- 2) Pt с 7—12% Rh и 15—25% Pd и Pt с 4—8% Ru и 15—25% Pd для изготовления элементов сосудов, температура эксплуатации которых 1300—1400°;
- 3) четверные Pt с 15—25% Pd, 7—10% Rh и 1—3% Ru (взамен сплава Pt+7Rh) в большинстве элементов стеклоплавильных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков И. И., Новик Ф. С., Рывин Е. И., Прапор С. С., Ловинская Е. Н. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1967, № 4, 132.
2. Новик Ф. С., Миц Р. С., Малков Ю. С. Заводская лаборатория, 1967, 33, 840.



М. Г. ЧЕРНЯК, С. Ф. ПЯТКИН, А. А. РУДНИЦКИЙ,  
А. Н. ЗОЛотова, В. В. БОРОДАШКИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОВОЛОКНА<sup>1</sup>

Мировой опыт показал, что сплавы платиновой группы являются наиболее рациональным современным материалом в процессах, где требуется жаростойкость в условиях контакта с расплавом стекла и обеспечение чистоты последнего (что особенно важно для производства оптических стекол и для процесса получения стекловолокна).

Потери сплава при изготовлении и эксплуатации стеклоплавильных устройств существенно отражаются на себестоимости продукции. Быстрые темпы роста промышленности стекловолокна в связи с развитием производства стеклопластиков и расширением применения стекловолокнистых материалов в других отраслях современной техники влекут за собой дальнейший рост использования платинородиевого сплава. В связи с этим сокращение расхода этого драгоценного металла, его замена менее дорогим или, на первых порах, сокращение его расхода за счет создания менее металлоемкой конструкции стеклоплавильных устройств стали одной из актуальных задач промышленности стекловолокна.

Настоящее исследование электрофизических и физико-механических свойств некоторых сплавов базировалось на изучении их основных свойств, важных для работы в принятой конструкции стеклоплавильного устройства без его существенного изменения, которое повлекло бы за собой необходимость замены всего электропитающего оборудования и регулирующей аппаратуры, роста затрат и затруднило бы процесс внедрения. Учитывалось также, что отдельные элементы стеклоплавильного устройства (тело сопротивления) работают при разных температурах в различных зонах этого устройства (от 1180 до 1450—1500°) в контакте с агрессивной стекломассой разного химического состава.

<sup>1</sup> Работа проводилась ВНИИСтекловолокна совместно с ИОНХом АН СССР.

Определенные требования к механическим свойствам, предъявляемые к сплаву, диктуются наличием значительных напряжений вследствие термических перепадов на различных участках стеклоплавильного устройства и технологией изготовления фильерной пластины, фильерных насадок (фильер) и других элементов. Эталонном для сравнения указанных свойств, в том числе смачиваемости и летучести при высоких температурах, был принят стандартный платинородиевый сплав Pt+7 Rh [1, 2], оправдавший себя в условиях длительной работы в промышленности стекловолокна.

Для исследования была выбрана серия сплавов на основе Pt и Pd исходя из анализа имеющихся литературных данных о свойствах металлов системы Pt—Pd [2, 3]. Были изучены удельное электросопротивление, деформация изгибу при температурах > 1000°, растворимость при высокой температуре в расплавленной стекломассе двух химических составов, наиболее широко используемых в промышленности стекловолокна, и летучесть при нагреве на воздухе до 1350°.

Для конструкции стеклоплавильных устройств большое значение имеет твердость сплава. Из [3] известно, что при содержании 40% Pd в платинопалладиевом сплаве его твердость превышает твердость стандартного платинородиевого сплава. Увеличение количества Pd повышает прочность на разрыв (при содержании 30% Pd  $\sigma = 28 \text{ кг/мм}^2$ ). По величине удельного электросопротивления Pt и Pd при 0°С близки между собой [4]. В сравнении с  $\rho$  стандартного платинородиевого сплава (93% Pt и 7% Rh), равного  $21,1 \cdot 10^{-4} \text{ мком}\cdot\text{см}$  при 100°,  $\rho$  платинопалладиевого сплава с содержанием 26,7% Pd несколько больше.

Летучесть платиновых металлов при нагревании на воздухе очень мала. У Pt и Pd при высоких температурах (900—1300°) летучесть близка между собой [2]. Температура плавления платинопалладиевого сплава хотя и ниже температуры плавления стандартного платинородиевого сплава, но рационально выбранное соотношение Pt и Pd в сплаве может обеспечить достаточную его тугоплавкость, которая даст возможность вести работу при температурах порядка 1400—1450°.

Для процесса формования стеклянного волокна существенное значение имеет смачиваемость стекломассой фильерной пластины стеклоплавильного устройства при температуре выработки стеклянного волокна 1200—1220°. Повышенная смачиваемость, зависящая от состава металлов, из которых изготовлен сплав, и химического состава стекла, является отрицательным фактором. В [5] установлено, что сплавы с содержанием Pd и чистый Pd обладают большей степенью смачиваемости по сравнению со стандартным платинородиевым сплавом (рис. 1). Вследствие этого до разработки особой конструкции фильер



или других методов снижения смачиваемости фильерной пластины последняя должна изготавливаться из платинородиевого сплава.

Палладий обладает почти в два раза меньшим удельным весом в сравнении с Pt, что имеет существенное значение для сокращения расхода драгоценных металлов за счет меньшего

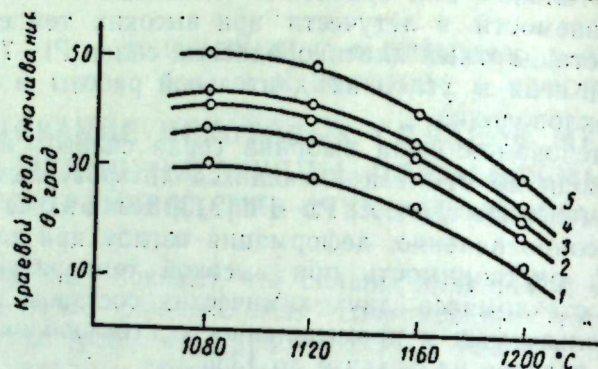


Рис. 1. Кривые смачиваемости различных металлов стеклом:  
1—100% Pd; 2—75%Pd+25%Pt; 3—75% Pt+25% Pd; 4—100%Pt;  
5—93% Pt+7% Rh.

веса конструкции стеклоплавильного устройства. Вместе с тем стоимость Pd меньше стоимости Pt и Rh.

На основании вышеизложенного представлялось целесообразным определить рациональный состав сплава для стеклоплавильных устройств или для их отдельных элементов с учетом условий работы (температура, наличие контакта со стекломассой и др.). Были изучены ранее неисследованные свойства сплавов Pt+25Pd и Pt+75Pd (такие, как стеклоустойчивость в расплаве стекломассы, летучесть и деформация при высоких температурах на воздухе) и уточнены данные по электропроводности при повышенной температуре.

Опытные платинопалладиевые сплавы изготавливались из чистых Pt и Pd на высокочастотной установке. Полученные слитки в холодном состоянии прокатывались на вальцах в пластины, из которых вырезались образцы размером 10×15×1 мм для исследования на стеклоустойчивость в расплаве стекломассы и на летучесть на воздухе при высокой температуре, а также образцы размером 50×0,5×0,5 мм для исследования на деформацию при 1350°. При этом стеклоустойчивость и летучесть образцов определялись по потере их в весе после выдержки в расплаве стекла и на воздухе при заданной температуре.

**Стеклоустойчивость.** Подготовленные образцы испытывались в высокотемпературной электропечи при воздействии на них стекломассы алюмоборосиликатного состава (53,56% SiO<sub>2</sub>; 14,56% CaO; 4,16% MgO; 10,75% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,75%

Na<sub>2</sub>O) и известковонатриевого (73,75% SiO<sub>2</sub>; 8,23% CaO; 0,22% MgO; 0,4% — (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>); 0,09% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17,06% Na<sub>2</sub>O; 0,39% SO<sub>3</sub>). Контроль и измерение температуры в электропечи производились с помощью калиброванной платино-платинородиевой термопары, колебание температуры при этом не превышало 10°. Результаты испытаний платинопалладиевых образцов на стеклоустойчивость в алюмоборосиликатном и известковонатриевом стеклах показаны соответственно на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что в обоих случаях наибольшую раствори-

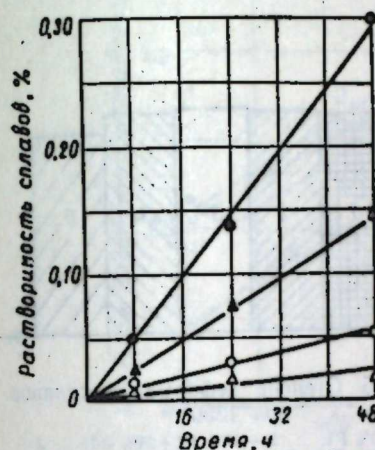


Рис. 2. Растворимость сплавов в расплавленном алюмоборосиликатном стекле при 1350° в зависимости от времени воздействия расплава:  
△ — 100% Pt; ○ — 75% Pt+25% Pd;  
● — 25%Pt+75% Pd; ▲ — 100% Pd

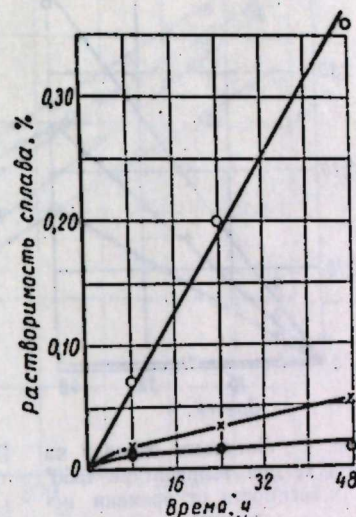


Рис. 3. Растворимость сплавов в расплавленном известковонатриевом стекле при 1350° в зависимости от времени воздействия расплава:  
● — 100% Pt; × — 75Pt+25Pd;  
○ — 100% Pd.

мость имеет чистый Pd, а наименьшую — чистая Pt. Растворимость зависит от процента содержания Pt и сравнительно невелика. С повышением содержания Pt в сплавах растворимость их уменьшается. Необходимо также отметить, что все сплавы растворяются в известковонатриевом (щелочном) стекле более интенсивно, чем в алюмоборосиликатном, и растворимость их также возрастает с увеличением количества Pd в сплаве. Наблюдается несколько уменьшенная растворимость сплава с меньшим содержанием Pd при воздействии стекломассы в первый период времени 8 ч.

**Летучесть.** Исследование летучести сплавов производилось в высокотемпературной электропечи и воздушной среде при той же температуре (1350°) и экпозиции в течение 8, 24 и 48 ч.



Результаты испытаний приведены на рис. 4. У чистой Pt при данных условиях эксперимента потерь почти не обнаружено. Опытные же сплавы Pt с Pd дают потери по летучести в зависимости от процентного содержания Pd в сплаве. Наибольшие потери имеет при нагреве на воздухе также чистый Pd.

**Деформация.** При определении деформации сплавов образцы укреплялись в горизонтальном положении на специальной керамической подставке. Один конец пластины закреплялся

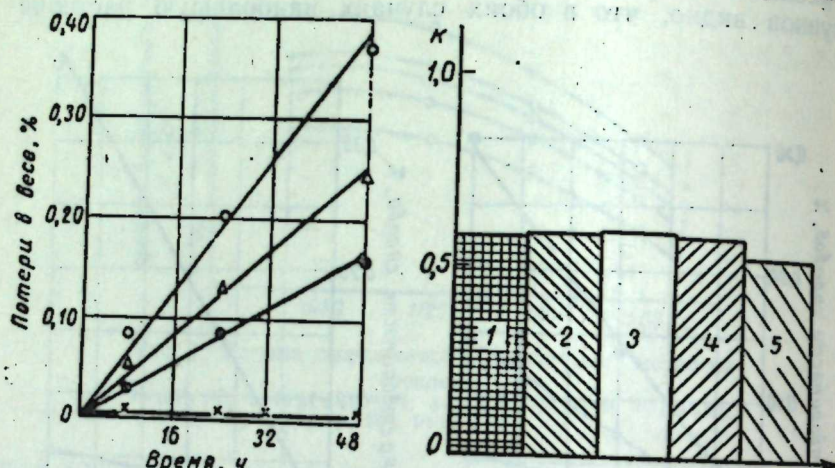


Рис. 4. Летучесть сплавов на воздухе при температуре 1350° в зависимости от времени испытания:

× — 100% Pt; ● — 75% Pt+25% Pd; Δ — 25% Pt+75% Pd; ○ — 100% Pd

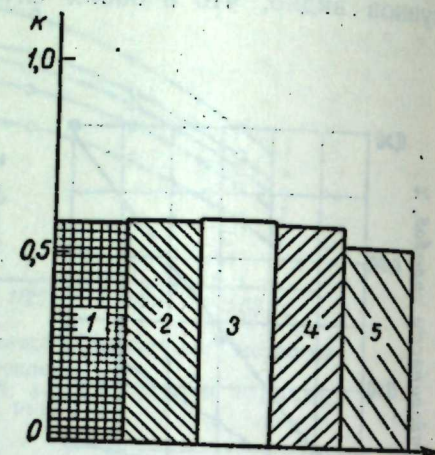


Рис. 5. Степень деформации сплавов при 1350°:

1 — 100% Pt; 2 — 75% Pt+25% Pd; 3 — 25% Pt+75% Pd; 4 — 100% Pd; 5 — 99% Pt+1% Cr.

между двух фарфоровых трубочек, а другой оставался незакрепленным (в виде консоли); на него подвешивался грузик из жаропрочного сплава (драгоценных металлов) весом 3,267 г. Образцы выдерживались в электропечи при 1350° в течение 5 ч. Под действием высокой температуры незакрепленный конец образца сплава с грузиком прогибался на определенный угол, по которому устанавливалась степень деформации. Условный коэффициент деформации определялся по формуле

$$k = \frac{A}{l},$$

где  $k$  — условный коэффициент деформации;  $A$  — стрела прогиба образца, мм;  $l$  — длина консольной части образца, мм.

Результаты испытаний приведены на рис. 5. Степень деформации чистых металлов и сплавов на их основе примерно одинакова. Присадка же Cr к Pt даже в небольших количествах

значительно повышает твердость металла и уменьшает величину деформации при повышенной температуре.

**Удельное электросопротивление.** Стеклоплавильное устройство в производстве стеклянного волокна является одновременно и емкостью, где плавится стекло и подготавливаются к формированию волокна, и телом сопротивления. Поэтому при выборе сплава для стеклоплавильных устройств (электропечи) необхо-

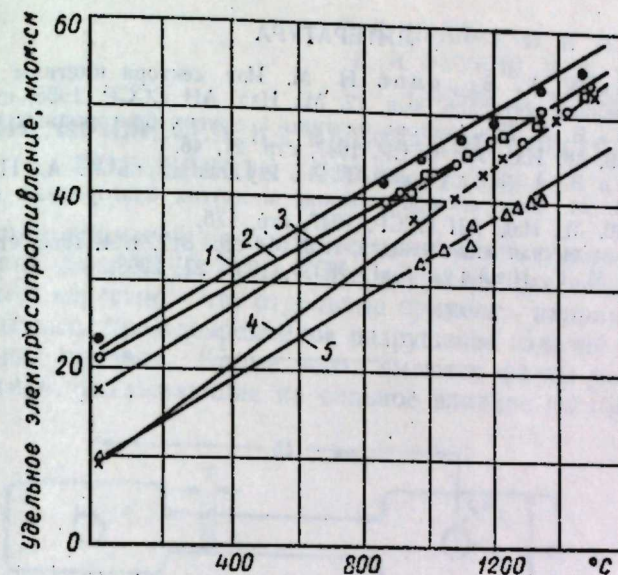


Рис. 6. Удельное сопротивление сплавов в зависимости от температуры:

1 — 75% Pt+25% Pd; 2 — 25% Pt+75% Pd; 3 — 93% Pt+7Rh; 4 — 100% Pt; 5 — 100% Pd.

димо знать его удельное электросопротивление. Для изучения его слитки опытных сплавов, содержащих Pd, ковались и протягивались в проволоку диаметром 0,4 мм. Данные по удельному электросопротивлению сплавов в зависимости от температуры приведены на рис. 6. Результаты исследований позволяют использовать имеющееся на заводах электропитающее оборудование, предназначенное для стеклоплавильных устройств из стандартного платинородиевого сплава.

На основании проведенных исследований установлено, что лучшим из опытных сплавов по своим физико-химическим и электрическим свойствам является платинопалладиевый сплав с содержанием 75% Pt, незначительно уступающий сплаву Pt+7Rh. Благодаря сравнительно высокой стеклоустойчивости, небольшим потерям по летучести, незначительной деформации и близким значениям удельного электросопротивления при вы-



соких температурах опытные сплавы могут быть рекомендованы для изготовления стеклоплавильных устройств электропечей.

В результате испытаний в производственных условиях стеклоплавильных устройств из платинородиевого сплава, а также устройств с отдельными элементами из Pd было установлено, что они мало отличаются от устройств, изготовленных из стандартного платинородиевого сплава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Немилов В. А., Воронов Н. М. Изв. сектора платины и других благородных металлов, вып. 12, М., Изд. АН СССР, 1935, стр. 27.
2. Немилов В. А. Изв. сектора платины и других благородных металлов, вып. 19, М., Изд. АН СССР, 1947, стр. 21, 46.
3. Немилов В. А., Видусова Т. А., Рудницкий А. А., Пуцки-на М. М. Изв. сектора платины и других благородных металлов, вып. 20, М., Изд. АН СССР, 1947, стр. 176.
4. Краткая химическая энциклопедия, т. 3, М., стр. 845; т. 4, 1965, стр. 73.
5. Черняк М. Г., Найдус Г. Г. ЖТФ, 1957, 27, 2268.

УДК 539.376

С. С. ПРАПОР, И. И. НОВИКОВ,  
Е. И. РЫТВИН, И. Ф. БЕЛЯЕВ,  
С. Г. ГУЩИН, Н. И. ТИМОФЕЕВ

#### ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ПОЛЗУЧЕСТЬ СПЛАВА Pt+7Rh

О влиянии примесей на ползучесть платиновых сплавов при температурах выше  $0,75 T_{пл}$  в литературе данных не имеется. Вместе с тем известно, что отдельные примеси, например Si и S, могут вызвать преждевременное разрушение изделий из платинородиевых сплавов. Кроме того, имеются факты из заводской практики, указывающие на сильное влияние чистоты пла-

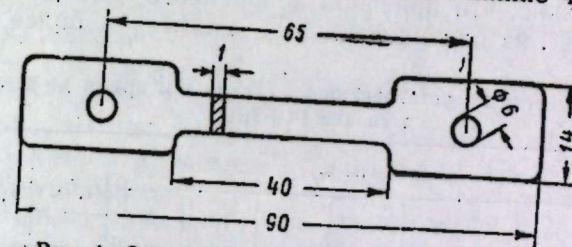


Рис. 1. Образец для испытания на ползучесть.

тиородиевых сплавов на их стойкость против ползучести. Например, когда из лома отработавших изделий без аффинажа были изготовлены новые изделия из сплава Pt+7Rh (вес. %), то они сравнительно быстро вышли из строя. Это можно предположительно объяснить ползучестью платинородиевого сплава, содержащего большое количество вредных примесей.

Для выяснения роли чистоты сплава были поставлены следующие опыты. Образцы для испытаний на ползучесть, полученные штамповкой из листового материала, имели форму и размеры, показанные на рис. 1. Составы двух плавок и результаты испытаний на ползучесть при напряжении  $0,5 \text{ кг/мм}^2$  приведены в таблице и на рис. 2.

Оказалось, что при  $1300^\circ\text{C}$  скорость ползучести сплава Pt+7Rh, характеризующегося относительно большим содержанием примесей Si, Cu, Sb, Pb, Mg и Al, более чем в два раза превышает скорость ползучести того же сплава, но другой



плавки, содержащей следы большинства примесей. Следует подчеркнуть, что и в первом случае содержание всех примесей не выходило за допуски ГОСТа. Несколько неожиданным оказалось малое различие скоростей ползучести сплава плавки 1 и 2 при 1400°С. Однако при этом существенно различалось время до разрушения сплава Pt+7Rh плавки 1 и 2.

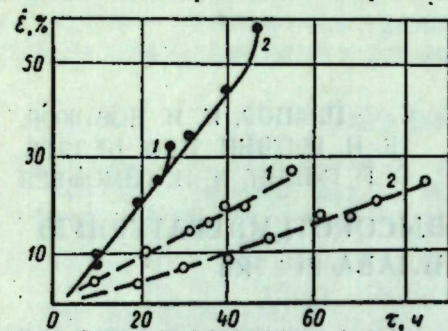


Рис. 2. Кривые ползучести сплава Pt+7Rh плавки 1 и 2 при 1300° (---) и 1400° (—) и начальном напряжении 0,5 кг/мм².

ГОСТа) на скорость ползучести и на время до разрушения. Вполне возможно, что причиной ускоренного выхода из строя одних изделий из платинородневых сплавов и более долгой

Хотя полученные результаты и не позволяют сделать вывод о влиянии той или иной примеси на ползучесть, однако исключительно важным является обнаруженный факт сильного влияния чистоты сплава Pt+7Rh по металлическим примесям (в пределах

Скорость ползучести на установившейся стадии  $\dot{\epsilon}$  и время до разрушения  $\tau$  сплава Pt+7Rh

| Содержание элемента, % |      |      |       |       |     |        |       |       |       | $t, ^\circ\text{C}$ | $\dot{\epsilon}, \%$<br>/мин | $\tau, \text{ч}$ |
|------------------------|------|------|-------|-------|-----|--------|-------|-------|-------|---------------------|------------------------------|------------------|
| Pt                     | Rh   | Pd   | Si    | Sb    | Fe  | Cu     | Pb    | Al    | Mg    |                     |                              |                  |
| 93,02                  | 6,92 | 0,02 | 0,013 | 0,007 | Сл. | 0,0073 | 0,005 | 0,002 | 0,006 | 1300                | 0,007                        | 55               |
| 93,05                  | 6,93 | 0,02 | —     | —     | Сл. | —      | Сл.   | Сл.   | —     | 1400                | 0,019                        | 28               |
|                        |      |      |       |       |     |        |       |       |       | 1300                | 0,003                        | 85               |
|                        |      |      |       |       |     |        |       |       |       | 1400                | 0,019                        | 47               |

Примечание. Первая строка — данные для плавки 1, вторая строка — данные для плавки 2.

службы других, является повышенное содержание примесей в металле первых и пониженное содержание примесей в металле вторых изделий (здесь имеются в виду изделия, которые не имели никаких отклонений от технических условий изготовления, монтажа и эксплуатации).

УДК 539.301.32

В. П. КЕТОВА, В. И. ШАЛАЕВ,  
И. Б. ТКАЧЕНКО, В. А. ПАВЛОВ,  
Н. И. ТИМОФЕЕВ, А. В. ГУЩИН

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ ЮНГА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В работах [1—3] выявлена эмпирическая зависимость между скоростью на установившейся стадии ползучести  $\dot{\epsilon}$  и модулем Юнга  $E$  металлов и сплавов при  $T \geq 0,5 T_{пл}$

$$\dot{\epsilon} = AD \left( \frac{\sigma}{E} \right)^n, \quad (1)$$

где  $A$  — константа;  $D$  — коэффициент самодиффузии;  $\sigma$  — приложенное напряжение;  $n \sim 5$ . Высокое значение показателя степени при  $\sigma/E$  заставляет обратить внимание на величину модуля Юнга при разработке жаропрочных сплавов. Например, изменение модуля Юнга на 13% при сохранении значений остальных членов уравнения (1) приводит к изменению скорости ползучести в два раза.

Поскольку экономия Pt в жаропрочных сплавах остается актуальной, продолжают поиски новых сплавов с меньшим содержанием Pt. Рациональный подбор легирующих элементов в новых сплавах требует предварительного изучения  $E$ , величина которого существенно влияет на жаропрочность. Поэтому основной задачей работы является изучение поведения модуля Юнга и его температурной зависимости при легировании Pt и ее сплавов.

В качестве чистых исходных металлов были использованы: Pt—99,99%, Pd—99,98%; Rh—99,96%, Ru—99,9%. Для каждого сплава вес шихты составлял 500 г. Все плавки проводились в корундовом тигле на высокотемпературной печи в среде аргона. С целью перемешивания в жидком состоянии расплав выдерживался 3—4 мин, а затем охлаждался с выключенной печью. Выплавленные слитки подвергались горячей ковке (1000—1600°) до получения прутков диаметром  $\sim 8$  мм. После промежуточного отжига (1200°—0,5 ч) из прутков путем волочения и токарной обработки изготавливались цилиндрические образцы диаметром 4—5 мм, длиной 100 мм. Отклонение среднего диаметра образца по длине и его эксцентricность не превышали  $\pm 0,01$  мм. Образцы после изготовления подвергались рекристаллизационному отжигу при 1200°—1 ч. Отжиг осуществлялся в вакуумной печи типа ТВВ-4 при давлении ниже чем  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Охлаждение проводилось в вакуумной камере с выключенной печью.



Расчет модуля Юнга (в кг/мм<sup>2</sup>) проводился по формуле, полученной из теории упругих колебаний стержня,

$$E = K \cdot \frac{P}{l} \cdot \left(\frac{l}{d}\right)^4 \cdot \chi^2, \quad (2)$$

где  $P$  — вес образца, г;  $l$  — длина, см;  $d$  — диаметр образца, см;  $\chi$  — собственная частота поперечных колебаний, гц;  $K = 1,64 \cdot 10^{-8}$  — коэффициент пропорциональности, учитывающий размерность других членов выражения (2). Собственная частота колебаний образца измерялась на установке типа «Эластомат», в которой предусмотрено возбуждение колебаний образца от генератора звуковой частоты. Отсчет частоты происходил в момент резонанса вынужденных и собственных колебаний образца. Явление резонанса наблюдалось по фигурам Лиссажу на осциллографе. Температура образца задавалась в специальной печи и измерялась с помощью платино-родиевой термометры на потенциометре типа ПП. Температурный интервал определений  $E$  составлял от 20 до 600–800° С. Изменение диаметра и длины образца при нагреве не учитывалось. Точность измерений  $E$  равна  $\pm 1\%$  полученного значения.

Результаты измерений  $E$  и его зависимости от температуры  $dE/dt$  сведены в табл. 1–4 и графики на рис. 1–4. На рис. 1

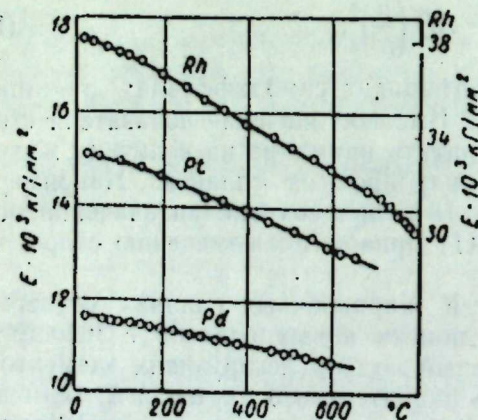


Рис. 1. Температурная зависимость модулей Юнга Pt, Pd и Rh.

терно для исследованных нами металлов и сплавов (рис. 1). Существование нелинейных участков связано с явлениями ре-

Таблица 1

| Металл | $E_{25^\circ\text{C}} \cdot 10^3$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $-\frac{dE}{dt}$<br>кг/мм <sup>2</sup> · град | $E_{25^\circ\text{C}} \cdot 10^3$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $-\frac{dE}{dt}$<br>кг/мм <sup>2</sup> · град |
|--------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Rh     | 38,00                                                   | 10,70                                         | 38,70                                                   | 10,60                                         |
| Pt     | 15,20                                                   | 3,75                                          | 17,33                                                   | 3,60                                          |
| Pd     | 11,60                                                   | 1,65                                          | 12,33                                                   | 1,35                                          |

Примечание. Данные последних двух колонок взяты из [4].

лаксации напряжений, которые возбуждают поперечные колебания образца при измерениях резонансной частоты. Несомненно, что механизмы релаксационных явлений в этих районах температур различны. При температурах ниже 100° релаксация может быть связана с линейными или точечными дефектами [5]. Предположение о наличии релаксации, обусловленной линейными или точечными дефектами, качественно помогает понять не только заниженные значения модуля Юнга при комнатной температуре (по сравнению с данными Кестера [4]), но и температурный ход модуля Юнга до 100°. Нелинейное изменение  $E$  в районе 600–800° С ( $0,3$ – $0,5 T_{\text{пл}}$ ) для исследованных нами металлов и сплавов, как показали Ке [6] и Зинер [7], может быть связано с релаксацией по границам зерен. Самойлова и Постников [8] экспериментально наблюдали пик внутреннего трения для Pt в районе 760°. Такой пик, видимо, имеет место во всех исследованных нами металлах и сплавах в указанном интервале температур.

График на рис. 2 выявляет характер действия разных легирующих элементов на  $E$  платиновых твердых растворов при 25°. Из рис. 2 и табл. 2 видно, что чем выше температура плавления и  $E$  легирующего элемента, тем быстрее растет  $E$  с увеличением концентрации легирующего элемента. Подобная зависимость

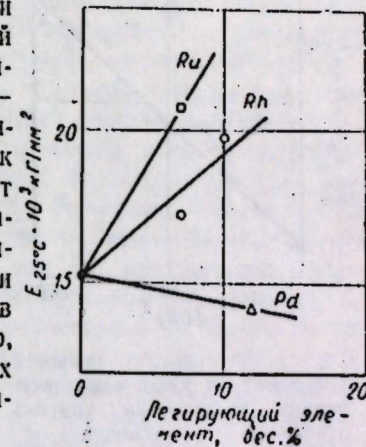


Рис. 2. Влияние легирования на модуль Юнга бинарных сплавов на основе Pt.

Таблица 2

| Сплавы | $\frac{dE}{dc} \cdot 10^4$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $T_{\text{пл}}$ , °С | $E_{25^\circ\text{C}} \cdot 10^3$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $\Delta R \cdot 10^{-8}$ Å | $(\Delta R)^2 \cdot 10^{-16}$<br>[Å] <sup>2</sup> |
|--------|--------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|
| Pt+Ru  | 4,4                                              | 2500                 | 42,00                                                   | 6,21                       | 38,5                                              |
| Pt+Rh  | 2,6                                              | 1966                 | 38,00                                                   | 4,25                       | 18,0                                              |
| Pt+Pd  | 0,5                                              | 1554                 | 11,60                                                   | 1,17                       | 1,4                                               |

Примечание. Значения  $T_{\text{пл}}$  и  $E_{25^\circ}$  (для Ru) взяты из таблиц [9], а  $\Delta R = \left(\frac{d_{\text{Pt}} - d_i}{2}\right)$ , где  $d_i$  — ближайшее расстояние между атомами, из таблиц [10]:

отмечалась на других сплавах [11]. В настоящее время отсутствует последовательная теория металлических твердых растворов, позволяющая объяснить и вычислить изменение  $E$  с легированием. Остальные теоретические работы затрагивали лишь



частные случаи [12] или модельные сплавы непереходных металлов [13]. Поэтому отметим лишь корреляцию между абсолютной величиной наклона прямых  $dE/dc$  на рис. 2 и разницей межатомных расстояний основы и легирующих металлов  $\Delta R$ , которая графически представлена на рис. 3. Все это позволяет заключить, что при легировании платины Ru, Rh и Pd величина

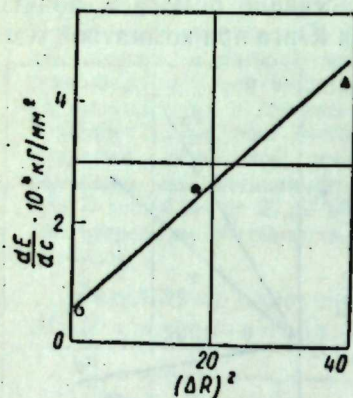


Рис. 3. Зависимость скорости роста модуля Юнга с концентрацией от величины упругих искажений, обусловленных легированием:  
○ — Pd; ● — Rh; Δ — Ru.

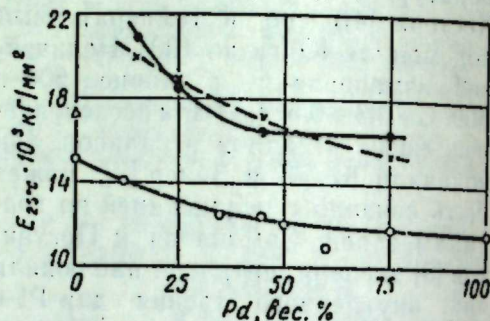


Рис. 4. Влияние содержания Pd на модуль Юнга бинарного и сложного сплавов:  
○ — Pt-Pd; Δ — Pd+7% Rh; ● — сложный сплав (опытные данные); X — сложный сплав (расчетные данные).

$dE/dc$  тем больше, чем сильнее упругие искажения решетки сплава  $\Delta R$  и выше  $E$  и  $T_{пл}$  легирующего элемента. Этот вывод имеет место и для непрерывных твердых растворов на основе Ni [14, 15].

В табл. 3 представлены результаты измерений  $E$  бинарных сплавов Pt-Pd. Диаграмма состояния этой системы еще не

Таблица 3

| Состав сплавов, вес. % | $E_{25^\circ C} \cdot 10^3$ , кг/мм <sup>2</sup> | $dE/dt$ , кг/мм <sup>2</sup> · град | Состав сплавов, вес. % | $E_{25^\circ C} \cdot 10^3$ , кг/мм <sup>2</sup> | $dE/dt$ , кг/мм <sup>2</sup> · град |
|------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Pt+6,9Ru               | 20,0                                             | 5,25                                | Pt+45Pd                | 12,40                                            | 3,30                                |
| Pt+7,0Rh               | 17,20                                            | 3,5                                 | Pt+50Pd                | 12,05                                            | 2,50                                |
| Pt+10Rh                | 19,75                                            | 4,3                                 | Pt+60Pd                | 11,05                                            | 2,70                                |
| Pt+12Pd                | 14,10                                            | 4,0                                 | Pt+75Pd                | 11,90                                            | 2,15                                |
| Pt+35Pd                | 12,55                                            | 3,0                                 |                        |                                                  |                                     |

построена. Хансен [16] и Савицкий [17] указывают, что эти металлы образуют непрерывный твердый раствор. Изучение поведения  $E$  с легированием позволяет получить дополнительную информацию по этому вопросу. Сводный график изображен на рис. 4, где использованы  $E$  сплавов, измеренные при 25°. Сни-

жение  $E$  с увеличением концентрации Pd происходит практически линейно до содержания 35% Pd. При 40% Pd наклон уменьшается и, видимо, сохраняет свое значение вплоть до 100% Pd. Отклонение значения  $E$  при содержании 60% Pd от монотонной зависимости требует экспериментального уточнения.

В настоящее время неизвестны работы, где бы изучался вопрос об особенностях структуры твердых растворов Pt-Pd в широком интервале температур и концентраций. Лишь Кацнельсон и Алимов [18] показали слабо выраженное образование ближнего порядка в сплаве эквимолярного состава (35 вес. %). В [18] параметры ближнего порядка достигают максимума при отжиге 600° — 2 ч (учитывались четыре координационные сферы). Дальнейшее увеличение температуры отжига (до 800° включительно) уменьшает параметры ближнего порядка последних трех координационных сфер. Величина параметра на первой сфере сохраняется. Этот сплав, в нашем случае, не выпадает из общей зависимости (см. рис. 4), что, вероятно, связано как с особенностью охлаждения образцов в вакуумной печи после рекристаллизационного отжига, так и со слабой выраженностью ближнего порядка. Специальных же опытов по влиянию термообработки сплавов на  $E$  не проводилось. Отклонение значения  $E$  в сплаве 60% Pd (72,5 ат. %) может быть связано с более выраженным ближним порядком. Однако проверка этого предположения требует специально поставленного исследования. Поэтому на основе имеющихся данных можно заключить, что  $E$  при комнатной температуре в системе Pt-Pd монотонно снижается с увеличением содержания Pd.

Результаты измерений  $E$  сложных сплавов помещены в табл. 4. На рис. 4 изображена зависимость  $E$  сплава, содержащего оптимальные концентрации Rh и Ru в зависимости от содержания Pd, для сравнения помечен треугольником  $E$  сплава Pt+7% Rh. Модуль Юнга сложного сплава остается выше, чем у стандартного (Pt+7% Rh) вплоть до 35% Pd. Поскольку температурная зависимость  $E$  сложного сплава сильнее, чем у стандартного (см. табл. 4, колонка  $dE/dt$ ), повышение температуры снизит предельную концентрацию Pd, при которой  $E$  сложного и стандартного сплавов равны. Оценки показывают, что при температурах эксплуатации этих сплавов предельная концентрация Pd снижается до 25%.

Характер уменьшения  $E$  сложного сплава с концентрацией аналогичен найденному для бинарной системы Pt-Pd. Более ярко выраженная нелинейность снижения  $E$  частично объясняется тем, что с увеличением концентрации атомы Pd заменяют не только атомы Pt, но и некоторую часть атомов Ru и Rh, хотя весовые концентрации последних сохраняются. Такое заключение подтверждается табл. 4, где приведены рассчитанные



атомные проценты легирующих элементов сложных сплавов, и основывается на том, что атомный вес Pt (195) почти вдвое превышает атомный вес Pd (106,4), весовая концентрация которого в сплаве изменяется.

Используя данные табл. 2, 4 можно построить расчетную зависимость  $E$  сложного сплава от содержания Pd. Расчетная кривая (см. рис. 4) получена при следующих предположениях:

Таблица 4

| Состав сплавов, ат. % |       |       |      | $E_{25^\circ\text{C}} \cdot 10^3 \text{ кг/мм}^2$ |        | $-\frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{\text{град}}$ |
|-----------------------|-------|-------|------|---------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------|
| Pt                    | Pd    | Rh    | Ru   | Опыт                                              | Расчет |                                              |
| 57,9                  | 22,15 | 15,25 | 4,70 | 20,90                                             | 19,90  | 5,0                                          |
| 46,75                 | 34,6  | 14,25 | 4,40 | 18,50                                             | 18,90  | 5,0                                          |
| 28,15                 | 55,35 | 12,65 | 3,85 | 16,65                                             | 17,20  | 4,10                                         |
| 6,9                   | 78,9  | 10,85 | 3,35 | 16,35                                             | 15,40  | 3,50                                         |

$E$  бинарного сплава меняется линейно с увеличением концентрации легирующего элемента (см. рис. 2); действие каждого легирующего элемента на  $E$  сплава независимо. Все упрощающие предположения заложены в следующем выражении, которое использовалось при вычислениях

$$E_{\text{спл}} = E_0 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{dE}{dc} \right)_i c_i \quad (3)$$

где  $E_0$  — модуль Юнга основы сплава (в нашем случае Pt),  $c_i$  — атомная концентрация  $i$ -компоненты в сплаве. Как видно из верхней части рис. 4, расчетная кривая близка к экспериментальной, хотя и не полностью воспроизводит ее характер. Максимальное расхождение расчетных значений от экспериментальных достигает 6%. Основой расхождения следует считать неточность предположения о независимости действия каждого легирующего элемента в отдельности на модуль Юнга сложного сплава.

### Выводы

1. При легировании Pt одним из элементов (Ru, Rh, Pd) изменение  $E$  бинарного сплава с концентрацией происходит тем сильнее, чем больше упругих искажений вносится в решетку сплава и чем выше  $E$  и температура плавления легирующего элемента.

2.  $E$  в системе Pt—Pd снижается непрерывно с увеличением содержания Pd вплоть до 100%.

3.  $E$  четверного сплава снижается значительно быстрее с увеличением содержания Pd, чем в системе Pt—Pd.

4. В изученном интервале концентраций Pd  $E$  четверного сплава может быть аппроксимирован выражением типа (4) с ошибкой не более 6%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Barret C. R., Sherby O. D. Trans. AIME, 1965, 233, 1116.
2. Bonesteel R. M., Sherby O. D. Acta. Met., 1966, 14, 385.
3. Шалаев В. И., Ткаченко И. Б. и Павлов В. А. ФММ, 1969, 27, 331.
4. Köster W. Zs. Metallkunde, 1948, 39, 1.
5. Кестер. Сб. Внутреннее трение и дефекты в металлах, М., изд. «Металлургия», 1965, стр. 401.
6. Ке Тин-суй. Сб. Упругость и неупругость, М., ИИЛ, 1954, стр. 207.
7. Зинер К. Сб. Упругость и неупругость, М., ИИЛ, 1954, стр. 157.
8. Самойлова А. Я. и Постников В. С. Тр. межвузовского совещания «Релаксационные явления в металлах и сплавах», М., Metallurgizdat, 1960, стр. 251.
9. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1, М., Физматгиз, 1959, стр. 38.
10. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов, М., Metallurgizdat, 1959, стр. 8.
11. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов, М., Машгиз, 1956, стр. 314.
12. Zener C. Acta Cryst., 1949, 2, 163.
13. Орлов А. Н. ЖЭТФ, 1951, 21, 1090.
14. Павлов В. А., Крючков Н. Ф. и Федотов И. Д. ФММ, 1957, 5, 374.
15. Meissner J. Zs. Metallkunde, 1959, 50, 207.
16. Хансен Х., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. 2, М., Metallurgizdat, 1962.
17. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия, М., изд. «Наука», 1967, стр. 135.
18. Кацнельсон А. А. и Алимов Ш. А. ФММ, 1967, 24, 1117.



Е. И. РЫТВИН, Э. Х. ШУЛЕ, В. М. КУЗЬМИН,  
А. А. МЯГЧЕНКОВ, В. П. УЛЫБЫШЕВА,  
В. И. ХОРЕВСКИЙ, К. Е. ДРИЖАН,  
И. Ф. БЕЛЯЕВ, С. Г. ГУШИН,  
Н. И. ТИМОФЕЕВ, Б. А. ПУПЫРЕВ,  
В. А. МИТЮШОВ

### ПРИМЕНЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В КОНСТРУКЦИЯХ СТЕКЛОПЛАВИЛЬНЫХ СОСУДОВ

Развитие промышленности стекловолокна вызвало необходимость постоянно увеличивать потребность в дорогом сплаве Pt+7Rh (вес. %) — до недавнего времени единственном материале, применяемом для изготовления стеклоплавильных сосудов. Среди путей экономии этого металла (сокращение удельного расхода на тонну стекловолокна) могут быть названы такие, как частичная замена сплава Pt+7Rh менее дефицитным материалом, например Pd. При этом замена не должна отрицательно сказываться на чистоте стекломассы, технологических параметрах формования стекловолокна и производительности сосудов.

Анализ температурных условий эксплуатации стеклоплавильных сосудов показывает, что нет особой технической необходимости использовать сплав Pt+7Rh для изготовления трубок и токоподводов, которые не нагреваются выше 1200°. Стремление заменить этот сплав в трубках и токопроводах менее дефицитным материалом привело к необходимости более подробного изучения свойств Pd. Этот сравнительно дешевый и неостродефицитный металл наиболее близок по своим свойствам к Pt, хорошо соединяется с ней сваркой (пайкой). Он может достаточно эффективно использоваться в атмосфере воздуха до температур 1200—1300°. Вместе с тем вопросы применения Pd в контакте со стекломассой при 1400—1200° и более низких температурах требуют особого рассмотрения.

Полученные экспериментальные данные указывают на ограниченную возможность использования Pd или сплавов на его основе по следующим причинам: растворимость в стекломассе Pd ( $5 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>сек, 1400°) значительно выше, чем Pt ( $1 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>сек, 1400°); образующиеся при 350—850° на поверх-

ности Pd устойчивые окисные соединения взаимодействуют со стеклом, нарушают его однородность и вызывают прекращения процесса формирования волокон. Последнее особенно четко наблюдалось при эксплуатации опытных сосудов с палладиевыми трубками. При заполнении трубок холодными стеклошариками, как это обычно бывает при неисправности загрузочного аппарата, температура трубок понижается с 1000—1200 до 700—900°, что приводит к образованию окислов. Окислы попадают в расплав стекломассы, при формировании волокна вызывают большую обрывность волокон и падение производительности сосуда в 1,5—2 раза. Так, обрывность волокон нити № 55 начинается через 40—45 мин после снижения температуры трубок и образования на их внутренних стенках пленки окислов. Это примерно соответствует времени прохождения стекломассы от зеркала расплава до фильерной пластины. Было установлено, что эксплуатация сосуда с палладиевыми трубками в реальных цеховых условиях не может быть эффективной из-за образования пленки окислов Pd, попадающей в расплав стекломассы. Образование окислов на внутренней поверхности палладиевых трубок можно предотвратить путем нанесения на нее тонкого слоя платины. Так, биметалл палладий (основа) — платина (покрытие) был определен в качестве заменителя сплава Pt+7Rh в трубках стеклоплавильных сосудов.

Применение Pd для изготовления токоподводов, не контактирующих со стекломассой, представлялось менее сложной задачей, чем использование его в трубках сосудов. Но образование при 350—850° окисной пленки на поверхности токоподводов также недопустимо, так как это вызывает ухудшение электрического контакта с водоохлаждаемыми медными шинами и приводит к перегреву и оплавлению Pd. Поэтому, определяя Pd как заменитель сплава Pt+7Rh при изготовлении токоподводов сосудов, необходимо повысить технические требования к их эксплуатации. Была разработана технология изготовления комбинированных стеклоплавильных сосудов из разных металлов (сплавов) с использованием Pd, что позволило уменьшить потребление Pt в промышленности стекловолокна. Опыт эксплуатации на ряде заводов сосудов с уменьшенным расходом платины показал их высокую экономическую эффективность.



Л. Г. АЛЕКСАНДРОВА, Г. А. ЖИТАРЕВ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРЬ ПЛАТИНЫ, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРГИДРОЛЯ

В производстве пергидроля через надсерную кислоту в качестве анодного материала электролизеров используется Pt марки Пл-99,93 по ГОСТ 8395-57 и сетки-семянки по СТУ 49.1076.63. Применяемые в настоящее время электролизеры блочного типа имеют несколько анодных пакетов с содержанием Pt в каждом около 120 г.

Одним из каналов потерь Pt вследствие ее анодного растворения является унос Pt с готовым продуктом и цикловыми растворами. Существующие физико-химические методы определения Pt (колориметрический [1, 2], спектральный [3], полярографический [4, 5]) в условиях данного производства применить нельзя из-за недостаточной их чувствительности и большого количества посторонних ионов. Для разработки методики определения Pt в цикловых растворах нами избран инверсионный вольтамперометрический метод [6] с использованием электрода из угольной пасты, позволяющий находить ультрамалые количества анализируемого вещества ( $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$  %). Сущность метода состоит в концентрировании Pt при контролируемом потенциале на поверхности электрода в виде металлического осадка и анодном растворении последнего при линейно изменяющемся потенциале. Кривые анодного растворения Pt регистрировались на осциллографическом полярографе О2А-ЦЛА по трехэлектродной системе и фиксировались фотоаппаратом марки «Зенит». Угольная паста для электрода готовилась по методу Джекобса [7] растиранием 5 г угольной пыли спектральной чистоты с 2 мл  $\alpha$ -хлорнафталина. Изготовление электрода производилось ежедневно наполнением стеклянной трубочки с внутренним диаметром 3 мм. Контакт к угольной пасте осуществлялся медной проволокой. В качестве вспомогательных электродов использовались насыщенные каломельные электроды.

Все применяемые реактивы были марки х.ч. без дальнейшей очистки. Стандартный раствор Pt имел концентрацию 2 мг/мл

и разбавлялся до нужной концентрации перед анализом. Растворы готовились на ионнообменной воде, дважды перегнанной из щелочного раствора перманганата калия. Для определения потенциала электроосаждения Pt снималась катодная полярограмма раствора, содержащего  $2 \cdot 10^{-3}$  % Pt. В качестве фонового электролита использовалась 1N серная кислота. Потенциал полуволны Pt на этом фоне равен  $-0,85$  в (рис. 1). Значение потенциала электроосаждения Pt взято отрицательнее потенциала полуволны на 0,15 в и равно  $-1,0$  в. Время проведения концентрирования Pt на электроде 30 мин. Электрорастворение Pt проводилось при линейно изменяющемся потенциале в интервале напряжений 0,0—+2,0 в. Потенциал анодного растворения Pt равен +1,5 в (рис. 2). Установлено, что высота анодного пика растворения Pt прямо пропорциональна концентрации Pt в растворе (рис. 3).

Рис. 1. Полярограмма восстановления Pt в 1N растворе  $H_2SO_4$ : 1—фон 1N  $H_2SO_4$ ; 2—восстановление платины.

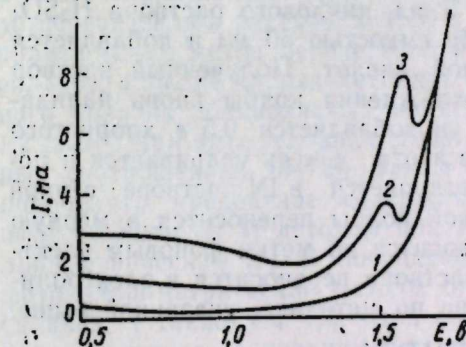
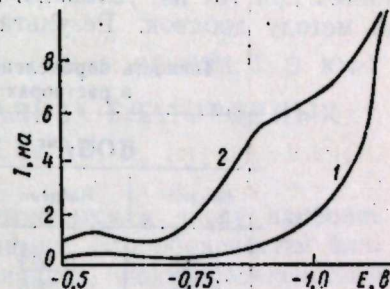


Рис. 2. Полярограммы анодного растворения:

1—фон 1N  $H_2SO_4$ ; 2—кривая растворения Pt,  $c_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$  %; 3—кривая растворения Pt,  $c_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$  % с добавкой стандартного раствора.

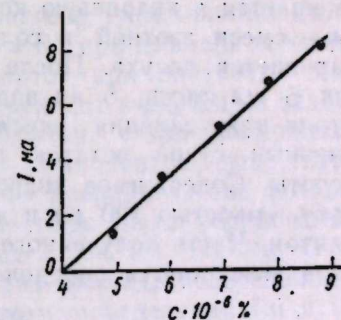


Рис. 3. Зависимость высоты анодного пика от концентрации Pt в растворе.

помещается в электролитическую ячейку, устанавливается потенциал, равный +1,5 в, включается магнитная мешалка и ток гелия и производится очистка электрода в течение 15 мин. По окончании очистки устанавливается потенциал  $-1,0$  в и проводится концентрирование Pt путем электроосаждения на элект-



роде в течение 30 мин. Затем снимается анодная кривая от 0,0 до +2,0 в. Скорость развертки устанавливается 1 в/сек. Во время регистрации анодного тока растворения перемешивание раствора не производится. Кривая фонового электролита снимается при тех же условиях. Искомая концентрация находится по методу добавок. Результаты определения Pt приведены в

Точность определения содержания платины в растворах серной кислоты

| Pt, мг/л |         |        | Ошибка, % |
|----------|---------|--------|-----------|
| Введено  | Найдено | Ошибка |           |
| 0,02     | 0,023   | +0,003 | +15       |
| 0,06     | 0,056   | -0,004 | -6,7      |
| 0,10     | 0,106   | +0,006 | +6        |
| 0,14     | 0,145   | +0,005 | +3,6      |
| 0,18     | 0,178   | -0,002 | -6,3      |
| 0,20     | 0,180   | -0,02  | -10,0     |

Примечание.  $E_{\text{накопл}} = 1,0$  в;  $t_{\text{накопл}} = 30$  мин;  $v$  — скорость развертки, 1 в/сек; интервал напряжения 0,0—+2,0 в; средняя относительная ошибка  $\pm 7,9\%$ .

таблице. Присутствующие в растворе ионы Cu, Mn, Al,  $\text{SO}_4$ , Cl не мешают определению Pt. Чувствительность метода  $5 \cdot 10^{-6}\%$ . Точность определения 7,9%.

Для определения платины 5 мл циклового раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  помещается в кварцевую колбу емкостью 50 мл и добавляется 5 мл смеси азотной и соляной кислот. Полученный раствор упаривается досуха. После охлаждения колбы вновь наливается 5 мл смеси, 5 мл воды и добавляется 0,5 г хлористого натрия для удаления окислов азота. Смесь упаривается и полученный сухой остаток растворяется в 1N растворе серной кислоты. Содержимое кварцевой колбы переносится в мерную колбу, емкостью 100 мл и доводится до метки фоновым электролитом. Часть полученного раствора переносится в электролизер и выполняется определение по методике, указанной выше.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mayer A. S., Ayers G. N. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2671.
2. Сендэл Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М., изд. «Мир», 1965.
3. Прокофьев В. К. Фотографические методы спектрального анализа металлов и сплавов. М.—Л., Гостехтеориздат, 1952.
4. Бардин М. Б., Ляликов Ю. С. Журнал аналит. химии, 1955, 10, 1021.
5. Браинина Х. Э., Ройзенблат Е. М. Заводская лаборатория, 1967, 33, 274.
6. Силыкова С. И., Чулкина Л. С. Журнал аналит. химии, 1968, 23, 841.
7. Emmet S. Jacobs. Anal. Chem., 1963, 12, 2112.

УДК 671.

В. Г. ЛЕВИАН, Т. П. ЮФА

#### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Анализ платиновых металлов относится к числу наиболее трудных разделов аналитической химии. Это объясняется близостью химических свойств платиноидов, неизбирательностью большей части применяемых в анализе реагентов, трудностью перевода металлов в растворимое состояние, а также склонностью этих элементов к образованию устойчивых комплексных соединений.

Описанные в литературе классические весовые методы длительны и трудоемки [1—4]. Одним из первых методов, разработанным и внедренным нами, был фотоколориметрический метод определения Ig в платиноиридиевых сплавах [5] с содержанием Ig от 3 до 10 вес. %. Однако сплавы с содержанием Ig от 15% и выше не могли быть проанализированы из-за отсутствия метода перевода в раствор. В 1951 г. нами был разработан электролитический метод перевода в раствор труднорастворимых сплавов, а также чистых металлов Ig и Rh при помощи переменного тока из солянокислых электролитов при плотности тока  $1,2 \text{ а/см}^2$ . При этих условиях сплав переходит в раствор в заданных соотношениях [6—8]. Таким образом, стало возможным определять процентное содержание компонентов существующим весовым [3, 4] методом или вновь разработанным фотоколориметрическим [8]. В последующие годы были разработаны фотоколориметрические методы определения Rh, Pd, Ru, Os в сплавах, а также Cu, Co, Cr в сплавах палладиевосеребряных, платинородных, основанные на прямом определении Cu и Co в присутствии Ag и Pd по окраске аммиачных комплексов [4, 9]. Весовые методы как наиболее длительные потребовали замены их на экспрессные [10, 11]. Так, весовой метод определения Ag в палладиевосеребряных сплавах был заменен на объемно-аналитический, в котором анализ Ag проводится из аммиачных растворов в присутствии Pd [12]. Образующийся тетрамин палладия не мешает установлению эквивалентной точки при титровании Ag. В настоящее время Ag в платиносеребряных сплавах анализируют потенциометрическим методом также из аммиачных растворов титрованием КУ; эквивалент-



ная точка устанавливается по скачку потенциала. Серебро в серебряномедных сплавах, в сплавах-припоях и контактах определяется методом автоматического титрования из азотнокислых растворов. Конец титрования фиксируется по величине заданного потенциала, установленного на задатчике титратора.

Широкое распространение получили трилометрические методы определения Zn, Ni, Pd в их сплавах; Ni и Zn определяются прямым титрованием, Pd — методом обратного титрования в присутствии Pt, Rh и Ru. Метод основан на образовании комплексного соединения Pd с трилоном Б, избыток последнего оттитровывается уксуснокислым цинком. Индикатором служит ксиленоловый оранжевый [13—16].

Внедрение новых сплавов требует от химиков новых поисков, разработок новых методов анализа, достаточно быстрых и точных. Наши работы последних лет направлены на изменение и улучшение пробоотбора и методов анализа некондиционных отходов производства. Были разработаны новые схемы платиновых растворов, комбинированный химико-спектральный метод определения благородных металлов в бедных отходах производства, новая схема анализа богатых материалов производства. Методы основаны на отделении неблагородных металлов при помощи ионнообменных смол с последующим разделением Pt, Pd и Au от Ir и Rh однохлористой ртутью. Ir и Rh определяются фотоколориметрическим методом, Ir — по фиолетовой окраске, получаемой при окислении Ir до высшей валентности хлорной кислотой, Rh — по розовой окраске, образуемой при действии иодистого калия и хлористого олова. Внедрение новых схем анализа позволило сократить время анализа в три-четыре раза и увеличить точность определения платиноидов в несколько раз за счет отмены трех плавок.

В дальнейшем задачей химической лаборатории является более широкое применение ионнообменных смол, внедрение спектрофотометрических методов и методов автоматического титрования платиновых металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Звягинцев О. Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, М., Металлургиздат, 1945.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы, М., изд. «Наука», 1964.
3. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская А. А. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, М., изд. «Наука», 1965.
4. Гинзбург С. И., Сальская А. Г. Аналитическая химия, 1962, 17, 492.
5. Левнан В. Г., Юфа Т. П. Анализ благородных металлов, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 65.
6. Юфа Т. П., Ченцова М. А. Анализ благородных металлов, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 65.

7. Леблан А. И. Руководство по электрохимии, М., ОНТИ, 1931, стр. 316.
8. Эршлер Б. В., Розенталь К. И. Труды совещания по электрохимии, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 446.
9. Федоров И. А., Родин М., изд. «Наука», 1966.
10. Тревелл Ф., Голл В. Курс аналитической химии, т. 1, М., ОНТИ, 1933.
11. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганической химии, М., изд. Химической литературы, 1957.
12. Ченцова М. А., Юфа Т. П., Левнан В. Г. Анализ благородных металлов, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 121.
13. Пришибин Р. Комплексоны в химическом анализе, М., ИИЛ, 1960.
14. Спр. Пробоотбирание и анализ благородных металлов, М., изд. «Металлургия», 1968.
15. Шахова П. Г. Заводская лаборатория, 1966, 10, 1201.
16. Юфа Т. П., Яблонская Н. Г., Башмакова К. М. Анализ благородных металлов, М., изд. «Металлургия», 1965, стр. 188.



В. Д. ПОНОМАРЕВА, А. А. КУРАНОВ,  
М. М. СВИРИДОВА, Н. И. ЧЕНЦОВА,  
Н. П. РУКША

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

При создании тех или иных изделий из благородных металлов с заданными свойствами требуется, кроме прочих условий, определенный химический состав металла. Для контроля химического состава сырья и готовой продукции из благородных сплавов необходимы оперативные и достоверные методы анализа. Широкое распространение в практике получил эмиссионный спектральный анализ, как один из самых экономичных, быстрых и точных аналитических методов. Им анализируются чистые металлы (Pt, Pd, Ir, Rh, Au, Ag), различные сплавы на платиновой, золотой, серебряной основах, отходы производства. Этот метод используется как вспомогательный при химических анализах. С его помощью определяют химический состав пробирных королек, определяют Ir и Rh в нерастворимых осадках некондиционных отходов производства, выбирают рациональную методику химического анализа и т. п.

Большое разнообразие анализируемых марок сплавов привело к созданию большого количества конкретных методик. Проведенная работа по унификации методов анализа позволила сгруппировать одноименные методики и сократить их количество в 2—3 раза. Интерес представляют следующие:

- 1) методика анализа Pt и платиновых сплавов по определению шестнадцати примесей [1];
- 2) методика анализа трехкомпонентного сплава Pt—Rh—Pd на определение содержания компонентов до 5% [2];
- 3) методика определения Pd, Rh, Au и Ir до 2% в Pt на растворах;
- 4) методика анализа губчатых Ir и Rh [1, 3, 4];
- 5) методика анализа Au, Ag, золотых и серебряных сплавов [5—9];
- 6) комбинированные химико-спектральные методы анализа бедных отходов производства,

Поскольку методики охватывают определение большого количества элементов, а образцы имеют различную форму и структуру, полный анализ сложных проб складывается из нескольких вариантов: глобульного, королькового и варианта анализа монолитной пробы [1, 10, 11]. Значительное количество разработанных нами методик являются ГОСТами [12].

В заводской лаборатории получили широкое развитие:

- 1) освоение глобульных методов, позволяющих работать с весьма малыми количествами вещества и открывающих широкие перспективы применения синтетических эталонов;
- 2) применение методов порошковой металлургии при изготовлении синтетических эталонов, что помогло решить трудоемкую проблему изготовления стандартных образцов и установления их химического состава;
- 3) освоение и модифицирование разных вариантов метода добавок при корректировке эталонов.

Метод с применением глобульной дуги оказался наиболее перспективным. Используя фракционное поступление примесей в разрядный промежуток и находя оптимальные условия испарения и возбуждения атомов в глобульной дуге, удалось повысить чувствительность ряда определяемых элементов до 10<sup>-5</sup>%.

Получение достоверных результатов при спектральном анализе возможно лишь при наличии надежных эталонов. Нами применяются литые эталоны, эталоны, приготовленные из растворов или солей, и эталоны из металлокерамических порошков в зависимости от конкретных условий. Метод создания металлокерамических эталонов обладает рядом преимуществ. Эти эталоны можно приготовить практически с любым сочетанием компонентов без необходимости контролировать их химический состав. Широкие возможности применения такого рода эталонов открывает глобульный метод, так как проба и эталон переводятся в дуге в единое состояние. В этом случае становится безразличной так называемая предыстория образцов.

Были изучены процессы в глобульной дуге и выяснена роль диффузии в облаке разряда, исследованы процессы перемешивания порошковых металлов, найдены оптимальные условия приготовления порошковых смесей и режимы гомогенизирующих отжигов эталонных образцов [13—15]. Проведенные исследования позволили разработать и внедрить методы приготовления металлокерамических эталонов Pt, Pd, Ir, Rh, Au, Ag и ряда платиновых сплавов [4, 13, 15, 16]. Всего приготовлено более 100 комплектов эталонов. Следует заметить, что пока нет централизованного приготовления эталонных образцов для анализа благородных металлов. Это усложняет работу лабораторий. Вопрос эталонирования надо решать в целом, тем более что имеется стандарт на порядок изготовления и аттестации стандартных образцов [17].



# ЛИТЕРАТУРА

1. Прообоотбирание и анализ благородных металлов, М., изд. «Металлургия», 1968, стр. 376.
2. Куранов А. А. Анализ благородных металлов, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 143.
3. Ченцова Н. И. Материалы Уральского совещания по спектроскопии, Свердловск, Metallurgizdat, 1958, стр. 102.
4. Куранов А. А., Пономарева В. Д. и Ченцова Н. И. Журнал аналит. химии, 1960, 5, 476.
5. Куранов А. А., Рукша Н. П. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, Львов, изд. Львовского ун-та, 1958, стр. 421.
6. Куранов А. А. и Свиридова М. М. Материалы Второго уральского совещания по спектроскопии, Свердловск, Metallurgizdat, 1959, стр. 85.
7. Куранов А. А., Рукша Н. П. и Свиридова М. М. Анализ благородных металлов, М., Изд. АН СССР, стр. 139, 142.
8. Куранов А. А. и Свиридова М. М. Материалы Второго уральского совещания по спектроскопии, Свердловск, Metallurgizdat, 1959, стр. 116.
9. Куранов А. А., Рукша Н. П. Материалы Третьего уральского совещания по спектроскопии, Свердловск, Metallurgizdat, 1962.
10. Золотухин Г. Е., Недлер В. В., Турко М. Н. Методы анализа платиновых металлов золота и серебра, М., Metallurgizdat, 1960, стр. 208.
11. Куранов А. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1962, 24, 874.
12. ГОСТ 12226—66. Платина. Методы анализа. ГОСТ 12225—66. Палладий. Методы анализа. ГОСТ 12223—66. Иридий. Методы анализа. ГОСТ 12227—66. Родий. Методы анализа. ГОСТ 13611—68. Золото. Методы анализа. ГОСТ 13638—68. Серебро. Методы анализа. ГОСТ 12550—67—ГОСТ 12564—67. Сплавы драгоценных металлов. Методы анализа, М., Стандартгиз, 1967.
13. Куранов А. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1959, 23, 9, 1140.
14. Клоцман С. М., Куранов А. А., Пономарева В. Д. и Тимофеев А. И. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР, М., Госиздат, 1961, стр. 188.
15. Куранов А. А. Анализ благородных металлов, Цветметинформация, 1965, стр. 133.
16. Куранов А. А. и Свиридова М. М. Заводская лаборатория, 1959, 5, 621.
17. ГОСТ 14263—69. Общие требования к стандартным образцам веществ и материалов.

# СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| С. В. Воиновский. Вместо предисловия                                                                                                                                                     | 3   |
| Л. А. Васильев. Повышать технический уровень производства новых сплавов                                                                                                                  | 5   |
| И. Ф. Беляев, А. А. Куранов. Применение благородных металлов в промышленности и научных исследованиях                                                                                    | 7   |
| И. Т. Филейко. Экономно расходовать, искать заменители драгоценных металлов                                                                                                              | 24  |
| И. А. Андрющенко. Основные направления в усовершенствовании технологии и планирование производства изделий из благородных металлов и их сплавов                                          | 29  |
| Г. С. Хаяк, Б. А. Пупырев. Комплексная стандартизация благородных металлов, сплавов и изделий из них                                                                                     | 32  |
| Н. М. Сигицин. Применение рутения в различных областях промышленности                                                                                                                    | 37  |
| В. Р. Абрамович. Замена пайки серебряными припоями сваркой в защитных газах                                                                                                              | 41  |
| Е. М. Савицкий, В. П. Полякова. Диаграммы состояния и свойства благородных металлов и их сплавов                                                                                         | 44  |
| В. Н. Дмитриева, Н. П. Есаулов, Н. Н. Журавлев, В. М. Рождественский. Исследование фазового состава сплавов платина—барий и палладий—барий                                               | 58  |
| С. Г. Гущин, В. Ф. Блажиевский, И. М. Домбровская, В. И. Лакомский, О. С. Забарилло, Ю. И. Ермоленко. Влияние плазменнотермического переплава на свойства благородных металлов и сплавов | 69  |
| И. Ф. Беляев, А. К. Андрианов, В. С. Сытов. Вакуумная плавка благородных металлов                                                                                                        | 74  |
| Е. А. Иванов. Плавка и контроль серебряного припоя ПСр72-В                                                                                                                               | 77  |
| Н. А. Батраков, Ю. А. Кононов. Тигли для плавки металлов платиновой группы, изготовленные из окислов                                                                                     | 80  |
| В. Е. Моисеев, А. И. Тимофеев. Определение некоторых микропримесей в платине методом нейтронно-активационного анализа                                                                    | 87  |
| И. И. Новиков, Е. И. Рытвин, Ф. С. Новик, С. С. Прапор. Влияние силикатных расплавов и футеровки на ползучесть и разрушение платинобродневых сплавов                                     | 91  |
| Л. А. Лысенко. Некоторые вопросы производства проволоки из благородных металлов и сплавов                                                                                                | 98  |
| А. П. Адаховский, Л. П. Сазонова, Н. А. Богданов. Плоский прокат из благородных металлов и сплавов                                                                                       | 105 |
| Б. В. Розанов, В. Е. Слобцов, Н. И. Тимофеев, В. А. Митюшов, И. С. Мурзин, Л. Д. Гольман, Л. Ю. Максимов, Ю. А. Антонов. Гидростатическое прессование благородных металлов               | 108 |
| А. А. Куранов, Э. Н. Калашникова, М. П. Лопатин, А. С. Лаптевский. Влияние микролегирования на некоторые свойства чистого золота                                                         | 113 |
| И. Л. Перлин, Р. А. Хомякова. Влияние температуры на механические свойства серебра и сплава СрМ 875                                                                                      | 119 |



|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| З. А. Тимофеева, Т. Г. Петрова. Использование сплава на платиновой основе при производстве растяжек для электронизмерительных приборов                                    | 124 |
| Н. И. Тимофеев, Л. А. Евдокимова, Б. В. Головчанский, М. Я. Пимкин. Упругие свойства сплава палладий—серебро—кобальт                                                      | 128 |
| Л. А. Евдокимова, Н. И. Тимофеев. Исследование пружинных сплавов на основе системы платина—серебро                                                                        | 132 |
| Г. З. Ганелин. Оптимальные ряды значений основных параметров тянутой резистивной проволоки                                                                                | 136 |
| М. П. Лопатин, А. А. Куранов, И. Б. Ключева. Некоторые предпосылки создания сплавов с низкими температурными коэффициентами электропроводности                            | 145 |
| В. Г. Куранов, В. В. Смолин. Изменение свойств благородных сплавов при скольжении                                                                                         | 150 |
| А. А. Куранов, И. Б. Ключева. Новые сплавы сопротивления на основе благородных металлов                                                                                   | 154 |
| Н. В. Волкенштейн, Л. А. Угодникова, Ю. Н. Цновки. Влияние малых добавок железа и кобальта на электрические свойства сплавов на основе палладия                           | 159 |
| А. А. Куранов, И. Б. Ключева, А. С. Лаптевский, Р. А. Сазимова. Исследование превращений в сплаве золото—палладий—железо                                                  | 165 |
| Р. И. Милиц, Д. Д. Коростелев, Э. А. Плеханова, Г. А. Поляков, И. Б. Ключева. Исследование надежности скользящих токоподводов коллекторного типа                          | 170 |
| В. А. Павлов, Л. В. Рабинович, Н. Н. Казакова. Исследование материалов для изготовления потенциометров                                                                    | 173 |
| Л. В. Рабинович, Н. Н. Казакова, З. М. Грамотеева. Исследование материалов для коллекторных устройств                                                                     | 176 |
| М. Б. Переходник, А. П. Давыдов, А. П. Казьмин, А. В. Пацора. Применение драгоценных металлов и сплавов для узла токосъема вращающихся трансформаторов                    | 181 |
| Н. С. Агушевич, А. П. Адаховский, Е. Ю. Нехендзи. Улучшение физико-механических свойств сплава типа платина—вольфрам для высокотемпературных тензодатчиков                | 184 |
| Е. Ю. Нехендзи, А. П. Адаховский. Температурная зависимость сопротивления некоторых палладийсеребряных сплавов и ее аномалии                                              | 189 |
| Т. В. Аксенова, Г. А. Мамульская, А. Г. Рахштадт, Е. С. Шпичинецкий. Влияние технологических факторов на упругие свойства внутриокисленных серебряных сплавов             | 195 |
| Е. А. Арестов, В. Б. Куропятник, Е. В. Марков, Б. А. Пупырева, А. Л. Шпортко, Б. А. Юдин. Технологические факторы, влияющие на свойства тонкодисперсной шихты и контактов | 200 |
| И. М. Никольская, Н. А. Шварц, Е. С. Шпичинецкий. Новые палладиевые сплавы для электрических контактов                                                                    | 206 |
| В. П. Федоренко, Е. С. Шпичинецкий. Исследование кинетики внутреннего окисления сплавов на основе серебра и палладия, содержащих активные элементы                        | 209 |
| Г. Н. Братерская, О. К. Теодорович. Новые металлокерамические материалы для слаботоковых электрических контактов                                                          | 214 |
| В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, В. С. Смирнов, Е. В. Храпова. Каталитические свойства сплавов на основе палладия                            | 218 |

|                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В. А. Гольцов, П. В. Гельд, И. Ф. Беляев, Г. Е. Кагай, Н. И. Тимофеев. Влияние термической обработки на водородопроницаемость сплавов палладий—серебро                                  | 223 |
| К. И. Лященко, А. Г. Бондаренко. Применение платиновых катализаторов в приборах для газового анализа                                                                                    | 226 |
| А. С. Крыжиенко, А. П. Клименко, А. Ф. Пальваль, Г. А. Систер. Перспективы использования сплавов на основе палладия для промышленного получения водорода высокой степени чистоты        | 229 |
| В. А. Митюшов, Н. И. Тимофеев, Ю. П. Жуков. Некоторые предпосылки выбора сплавов для каталитического окисления аммиака                                                                  | 233 |
| Н. А. Ватолин, А. И. Тимофеев, Э. Л. Дубичкин. Упругость пара и термодинамические свойства сплавов палладия с серебром                                                                  | 236 |
| И. И. Новиков, Е. И. Рытвин, Л. П. Улыбышева. Особенности возгонки платиновых металлов и сплавов                                                                                        | 243 |
| С. Е. Рожков, О. К. Култашев, Т. И. Васильева. Скорость испарения редкоземельных металлов цериевой группы из сплавов с придием                                                          | 246 |
| Е. И. Рытвин, В. В. Малашкин. Потери веса родия, рутения, вольфрама и их сплавов при 1800 и 2000°С                                                                                      | 250 |
| В. А. Митюшов, Н. И. Тимофеев, В. М. Карболин. Термодатчики, предназначенные для высокотемпературных измерений                                                                          | 254 |
| Т. Ф. Тарасова, И. С. Гильденберг, И. Л. Рогенберг. Термопара, изготовленная из сплавов палладий—хром и палладий—алюминий                                                               | 261 |
| Е. В. Васильева, М. И. Захарова, И. Ю. Лазарева. Разработка и исследование сплавов платины с неблагородными металлами взамен технической платины для изготовления сосудов стекловарения | 266 |
| И. М. Бужинский, В. А. Даниленко. Применение платины и ее сплавов при варке оптического стекла                                                                                          | 269 |
| И. Ф. Беляев, В. М. Карболин, П. Н. Прокопьев, Н. И. Тимофеев, Т. В. Чеснокова. Платина повышенной прочности и ее свойства при высоких температурах                                     | 272 |
| М. П. Матвеева, И. М. Латыпова. Повышение жаропрочности платины                                                                                                                         | 278 |
| Е. И. Рытвин. Принципы разработки жаропрочных и жаростойких сплавов платины и палладия для стеклоплавильных устройств                                                                   | 284 |
| Н. И. Тимофеев, А. В. Гущина и В. И. Шалаев, И. Б. Ткаченко, В. А. Павлов. Исследование жаропрочности сложнотелесированных платиновых сплавов                                           | 293 |
| В. И. Шалаев, И. Б. Ткаченко, В. А. Павлов, Н. И. Тимофеев, А. В. Гущина. Ползучесть родия                                                                                              | 303 |
| Н. П. Есаулов, В. М. Рождественский. Пластическая деформация и механические свойства сплавов платина—барий и палладий—барий                                                             | 313 |
| И. И. Новиков, Ф. С. Новик, Е. И. Рытвин, С. С. Прапор. Высокотемпературная ползучесть сплавов в системе платина—палладий—рутение—родий                                                 | 323 |
| М. Г. Черняк, С. Ф. Пяткин, А. А. Рудницкий, А. Н. Золотова, В. В. Бородашкин. Исследование некоторых сплавов металлов платиновой группы, применяемых в производстве стекловолокон      | 330 |
| С. С. Прапор, И. И. Новиков, Е. И. Рытвин, И. Ф. Беляев, С. Г. Гущина, Н. И. Тимофеев. Влияние примесей на высокотемпературную ползучесть сплава Pt-7Rh                                 | 337 |



- В. П. Кетова, В. И. Шалаев, И. Б. Ткаченко, В. А. Павлов,  
Н. И. Тимофеев, А. В. Гушина. Температурная зависи-  
мость модуля Юнга платиновых металлов и сплавов 339
- Е. И. Рывин, Э. Х. Шуле, В. М. Кузьмин, А. А. Мягчен-  
ков, В. П. Улыбышева, В. И. Хоревский, К. Е. Дри-  
жан, И. Ф. Беляев, С. Г. Гушин, Н. И. Тимофеев,  
Б. А. Пупырев, В. А. Митюшов. Применение палладия в  
конструкциях стеклоплавильных сосудов 346
- Л. Г. Александрова, Г. А. Житарев. Определение потерь пла-  
тины, используемой в качестве анодного материала в производ-  
стве пергидроля 348
- В. Г. Левнан, Т. П. Юфа. Химические методы анализа благород-  
ных металлов и сплавов 351
- В. Д. Пономарева, А. А. Куранов, М. М. Свиридова,  
Н. И. Ченцова, Н. П. Рукша. Спектральный метод анализа  
благородных металлов 354

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка     | Напечатано                                                             | Должно быть                                                       |
|------|------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 8    | 14 св.     | компанией                                                              | компани                                                           |
| 14   | 19 св.     | Pd + 35Ag + 5Cd                                                        | Pd + 35Ag + 5Co                                                   |
|      | 16 св. }   |                                                                        |                                                                   |
| 75   | 7 св.      |                                                                        |                                                                   |
| 75   | 23 св.     | Исключением является азот                                              | Исключением является золото                                       |
| 98   | 7 св.      | с тигля                                                                | с тиглем                                                          |
| 101  | 3 св.      | Pt + 101 г                                                             | Pt + 101 г                                                        |
| 101  | 3 св.      | Pd + 181 г                                                             | Pd + 181 г                                                        |
|      | Табл. 2    | Предел прочности в на-<br>гартованном состоянии,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Предел прочности в отож-<br>женном состоянии, кг/мм <sup>2</sup>  |
|      | колонка 2  |                                                                        |                                                                   |
|      | колонка 3  | В отожженном состоянии                                                 | В нагартованном состоя-<br>нии                                    |
| 132  | 25 св.     | применяется                                                            | выпускается                                                       |
| 157  | 11 св.     | титана                                                                 | титаном                                                           |
| 157  | 24 св.     | приводящий к росту                                                     | а легирование 1 ат. %                                             |
| 186  | 16 св.     | с точки повышения                                                      | с точки зрения повыше-<br>ния                                     |
| 191  | 19 св.     | на изучении на R(t)                                                    | на изучении R(t)                                                  |
| 191  | 20 св.     | а зависимости                                                          | а также зависимости                                               |
| 216  | Таблица    | АПДС-70                                                                | АПДПС-70                                                          |
|      | 1 колонка  | К. И. Ляшенко<br>сплав 2 палладия<br>диссоц. NH                        | К. И. Ляшенко<br>сплав 2, для палладия<br>диссоц. NH <sub>3</sub> |
| 226  | 3 стр. св. |                                                                        |                                                                   |
| 359  | 1 св. }    |                                                                        |                                                                   |
| 234  | 4 св. }    |                                                                        |                                                                   |
| 257  | 7 св.      | 277                                                                    | 27                                                                |
|      | Табл. 2    |                                                                        |                                                                   |
|      | последняя  |                                                                        |                                                                   |
|      | колонка    |                                                                        |                                                                   |
|      | 3 стр. св. | Pt + 25Pd + 10Rh + 1,5                                                 | Pt + 25Pd + 10Rh + 1,5Ru                                          |
| 258  | Табл. 4    |                                                                        |                                                                   |
|      | колонка 3  |                                                                        |                                                                   |
|      | 2 стр. св. | Б. А. Пупырева                                                         | Б. А. Пупырев                                                     |
| 295  | Табл. 1    |                                                                        |                                                                   |
|      | 1 колонка  |                                                                        |                                                                   |
|      | 3 стр. св. | 13 св.                                                                 |                                                                   |
| 358  | 13 св.     |                                                                        |                                                                   |



Цена 1 р. 70 к.