

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. АРХАРОВ, Е. В. СОМОВА и Т. П. ЧУКИНА

О ВНУТРЕННЕЙ АДСОРБЦИИ СЕРЕБРА В ПЛАТИНЕ*(Представлено академиком И. П. Бардиным 16 XI 1950)*

Внутренняя адсорбция в твердых телах является важным фактором для формирования их свойств, особенно в поликристаллических телах, где имеется развитая система межкристаллитных границ, представляющих собою переходные зоны с сильными искажениями кристаллической решетки и, следовательно, с избыточной энергией. Эту энергию можно трактовать аналогично поверхностной энергии на границе раздела фаз. В частности, можно ожидать проявления на этих межкристаллических границах своего рода внутренней адсорбции, влияющей на применение свойств поликристаллических материалов (¹⁻³) и сказывающейся на ходе некоторых явлений в них (^{4, 5}). В некоторых случаях эта межкристаллитная внутренняя адсорбция была обнаружена непосредственно (^{1, 6}).

В более простом виде внутренняя адсорбция должна происходить на наружной поверхности твердого тела, отделяющей последнее от окружающей среды, например внешней атмосферы. Такого рода внутренняя адсорбция проявилась в опытах С. Добинского и М. Неслуховского (⁷), наблюдавших селективное окисление очень малых растворенных примесей в ряде твердых растворов цветных металлов, на внешней поверхности образцов (образование сплошных пленок окислов этих примесей).

Мы сделали попытку обнаружить внутреннюю адсорбцию в наружном поверхностном слое поликристаллического вещества более непосредственным способом. Для этого мы провели следующие опыты с твердым раствором серебра в платине, предполагая, что серебро испытывает в нем положительную внутреннюю адсорбцию.

Образец сплава платины с 0,5% серебра, в виде пластины размером $10 \times 50 \times 1$ мм, нагревался до температуры максимальной растворимости серебра (1180°), выдерживался при этой температуре 2 часа, после чего закаливался в воде. Далее образец погружался в царскую водку (отмеренное количество — 250 см^3) и выдерживался в ней в течение 5 мин. при температуре $20 - 25^\circ$. За это время с поверхности образца стравливался слой толщиной около $2,5 \cdot 10^{-6}$ см, что соответствовало убыли веса образца около 0,6 мг при общей площади его поверхности $11,2 \text{ см}^2$. Затем образец вынимался из травителя и после промывки и сушки вновь подвергался такому же циклу термической и химической обработки. Вес образца контролировался до и после каждой операции травления. Не было замечено изменений веса образца при операциях термической обработки.

Всего было проведено 80 таких циклов. Травление все время производилось в одной и той же порции травителя, в котором накапливались продукты травления от всех циклов. Всего было таким образом растворено 50,5 мг металла. Затем раствор был выпарен досуха, осадок был собран и от него получена спектрограмма.

Для контроля были проделаны два следующих опыта.

1) Контрольный образец того же сплава, после нагрева до 1180° и закалки, травился однократно в другой такой же порции царской водки в течение 150 мин. при 28° , причем за это время растворилось 50 мг сплава, как и в основном опыте.

2) В третьей такой же порции царской водки было растворено 50 мг чистой платины и 0,25 мг чистого серебра (что соответствовало среднему составу исследованного сплава).

Оба контрольных раствора были также выпарены и от осадков получены спектрограммы. При съемке спектрограмм источником служила дуга постоянного тока при силе тока 5 а. Electroды — чистые угли фирмы Хильгер. Межеlectродный промежуток равнялся 2 мм. Экспозиции составляли 2 мин. Определения производились для серебра по линиям 3382,9 и 3280,7 Å и для платины по линиям 3064,7, 2929,8 и 2659,4 Å.

Сравнение спектрограмм показывает, что интенсивность линий серебра относительно линий платины на спектрограммах обоих контрольных образцов существенно меньше, чем на спектрограмме осадка, полученного из основного опыта с многократным травлением закаливаемого образца. Это значит, что в тонком поверхностном слое образца сплава, закаленного от температуры максимальной растворимости, содержание серебра существенно превышает среднюю его концентрацию, что и означает положительную внутреннюю адсорбцию.

На рис. 1 (см. вклейку, стр. 189) приведены эти спектрограммы. Аналитические линии серебра отмечены стрелкой.

Полученный результат был подтвержден трижды в опытах, несколько отличавшихся от описанных выше. Тот же сплав был приготовлен в виде порошка (мелкие опилки с размером частиц, определенным микроскопически, 0,05—0,1 мм) с целью увеличения общей паружной поверхности сплава. Этот порошок, в определенном отвешенном количестве (2,5 г) нагревался до 1180° и после выдержки 40 мин. при этой температуре закаливался в воде. Затем он взвешивался и травился в царской водке. Травление производилось однократно, в течение 5 мин., причем в раствор переходило 60 мг сплава. Далее раствор выпаривался и осадок подвергался спектральному анализу, наряду с контрольными образцами, приготовленными, как и в первой серии опытов.

Во всех этих опытах оказалось, что линии серебра на спектрограммах осадка, полученного от травления закаленного порошка сплава, существенно интенсивнее, нежели на спектрограммах контрольных образцов (при одинаковой интенсивности линий платины), как и в первой серии опытов.

Иначе говоря, и в опытах с порошками сплава подтвердилось, что серебро, растворенное в твердой платине, испытывает положительную внутреннюю адсорбцию, т. е. существенно обогащает слой твердого раствора, прилегающий к наружной поверхности.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Тр. Ин-та физ. мет. УФАН, в. 8, 54, (1946). ² В. И. Архаров, Тр. ЦНИИ, Т. М., 6, № 5 (26), 23 (1946). ³ В. И. Архаров, Доклад на конференции по металловед. и термообработке при УралНИТОМАШ, Свердловск, 1950. ⁴ В. И. Архаров и Т. Ю. Гольдштейн, ДАН, 66, № 6 (1949); Тр. Ин-та физ. мет. УФАН, в. 11 (1950). ⁵ С. А. Немнонов, там же, в. 11 (1950). ⁶ В. И. Архаров и Т. Ю. Гольдштейн, там же, в. 11 (1950). ⁷ С. Добинский и М. Неслуховский, Nature, 141, 81 (1938); 144, 510 (1939).