Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

АМАЛЬГАМАЦИЯ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С НИКЕЛЕМ

И. Н. Масленицкий, Н. В. Зверевич

С целью обеспечения безотказной работы некоторых приборов возникла необходимость исследования условий хорошего смачивания ртутью изделий из железо-никелевых сплавов. Как известно, смачиваемость ртутью поверхности твердого тела при отсутствии трения между поверхностями является функцией разности свободных поверхностных энергий на границе твердый металл—ртуть. Смачиваемость зависит от состава твердой и жидкой фаз, а также от состояния их поверхностей. При соприкосновении ртути с чистой поверхностью металла поверхностная энергия системы понижается, так как вместо двух поверхностей раздела возникает одна. При наличии на металле какой-либо пленки, мешающей соприкосновению ртути с поверхностью металла, для успешного смачивания необходимо либо устранить заранее эту пленку, либо создать условия, обеспечивающие ее разрыв в момент соприкосновения ртути с поверхностью металла.

Даже при обеспечении постоянства чистоты ртути смачивание ею различных металлов протекает по-разному. Причина этого явления — в состоянии поверхности металлов, что зависит от отношения металлов к кислороду, который образует на поверхности металлов пассивирующие окисные пленки различной толщины и прочности. Процесс образования и последующего разрыва пленок протекает во времени, зависящем от природы металла.

Многочисленные исследования процессов амальгамации [1, 2] показали, что легче всего — почти мгновенно — смачивается ртутью золото, несколько медленнее — серебро. Окисные пленки на этих металлах образуются гораздо медленнее, чем на других. Вследствие незначительной толщины эти пленки легко разрушаются. Медь по смачиваемости ртутью стоит на следующем месте за серебром. Очищенная механически и протравленная кислотами или другими реагентами поверхность медной пластинки легко смачивается ртутью и амальгамируется. Платина и палладий, полученные в условиях, исключающих наличие пленок адсорбированного кислорода, смачиваются ртутью легко. Однако на воздухе они пассивируются легче серебра и золота, и тогда смачивание их прекращается. Пленки окислов, образующихся на платине и палладии, неустойчивы и тонки. Они легко восстанавливаются даже молекулярным водородом, после чего можно достичь удовлетворительного смачивания этих металлов ртутью.

Железо, никель и другие неблагородные металлы непосредственно смачиваются ртутью лишь в исключительных случаях. Например, легко амальгамируется свежий излом металлов, полученный под слоем ртути. В обычных условиях даже тщательно механически очищенные поверхности этих металлов ртутью не смачиваются, так как на их поверх-

ности легко и чрезвычайно быстро образуются плотные окисные пленки. Так, на свежеочищенной поверхности железа при 20° первые грани решетки окислов начинают оформляться уже через 0,05 *сек*, а на поверхности никеля — через 0,95 *сек*. Через 8 *сек* толщина окисной пленки на железе достигает $70 \cdot 10^{-8}$ *см* и железо становится совершенно пассивным к амальгамации. Таким образом, одним из непременных условий смачивания металлов ртутью является безусловная физическая и химическая чистота их поверхности, т. е. полное отсутствие на них пленки окислов. Такое же пассивирующее действие может оказать загрязнение поверхности металла пленками жиров, смазочных масел и т. п.

Состав и состояние поверхности ртути имеют не менее важное значение для успешного смачивания металлов. И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова изучали влияние состава ртути на процесс амальгамации золота, серебра и платины [2]. Они установили, что ртуть, содержащая очень незначительные количества (порядка 0,1% и менее) золота, серебра или цинка, смачивает пластинки золота значительно быстрее, чем чистая ртуть. Это объясняется понижением поверхностного натяжения ртути при изменении ее состава. Улучшение смачивания было получено также и при отрицательной поляризации поверхности ртути при разности потенциалов до 1 *в*. При этом на ртути выделялся водород, который при соприкосновении ртути с поверхностью амальгамируемого металла восстанавливал окислы и тем активировал его поверхность.

Амальгамацию неблагородных металлов можно осуществить иным способом. Еще в начале XIX в. Берцелиус и Понтен указывали, что ртуть, содержащая натрий и аммоний, может амальгамировать многие неблагородные металлы [7]. Зеебек [6], Гей-Люссак и Тенар [7] дают указания по приготовлению и использованию натровой и аммонийной амальгам. Давно известно также свойство цинковой амальгамы в кислой среде смачивать ртутью даже окисленное с поверхности железо Впервые амальгамация цинковой амальгамой в кислой среде была предложена в тридцатых годах XIX в. И. И. Варвинским, горным инженером, преподавателем Петербургского горного института [1]. Как в случае натровой амальгамы, так и в случае амальгамы цинка при взаимодействии металла с жидкой фазой химические реакции сопровождаются выделением атомарного водорода, активизирующего поверхность амальгамируемого металла. С помощью аммонийной амальгамы можно амальгамировать неблагородные металлы прямо на воздухе без участия воды или кислоты [7]. Входящая в состав амальгамы аммонийная группа разлагается с выделением водорода, который и активирует поверхность металла.

В соответствии с запросом промышленности исследовалась амальгамация следующих металлов и сплавов: 1) пермалоя — сплава, состоящего из железа (около 50%) и никеля (около 50%); 2) ковара — сплава, состоящего из кобальта (примерно 18%), никеля (29%) и железа (53%); 3) сплава ЭИ-996, содержащего никель (98%) и бериллий (2%); 4) железа марки «армко»; 5) платины.

Свойства этих металлов, за исключением платины и железа, характеризующие их способность смачиваться ртутью, не нашли отражения в литературе.

При изучении процесса амальгамации железо-никелевых сплавов в основу экспериментальных исследований положены следующие соображения.

По исследованиям Таммана и Ф. Арнтца [8, 3] и И. Н. Плаксина [1], распространение капли ртути по поверхности амальгамируемого металла происходит в две стадии: 1) смачивание поверхности металла ртутью, в результате чего капля ртути растекается по поверхности металла и ее форма из шарообразной превращается в чечевицеобразную;

2) проникновение ртути в глубь металла посредством диффузии и вследствие образования ртутью с амальгамируемым металлом интерметаллических соединений или твердых растворов. Оба эти процесса протекают во времени, причем первый значительно быстрее второго.

Амальгамация металла может быть осуществлена двумя путями. Первый — к моменту соприкосновения чистой ртути и амальгамируемого металла поверхность последнего должна быть абсолютно чиста и свободна от пленок окислов, что осуществляется предварительной физической и химической обработкой. Второй путь — применение жидкой фазы такого состава, чтобы поверхность смачиваемого металла очищалась от пленок окислов в момент его соприкосновения с ртутью за счет продуктов возникающих при этом химических реакций. Оба пути были проверены.

Смачивание металлов и сплавов ртутью

1. Подготовка поверхности металлических пластин и методика оценки смачиваемости. Смачиваемость ртутью изучалась на пластинках размером 1×1 *см* и толщиной 1,2 *мм*, приготовленных из указанных выше железо-никелевых сплавов. Для сравнения такие же пластинки были сделаны из металлов, хорошо смачиваемых ртутью, — из золота, серебра, палладия и меди.

Для изучения процесса смачивания применялся метод измерения краевых углов смачивания каплей ртути, положенной на поверхность металла. Краевой угол θ измерялся со стороны ртути и выражался через величину косинуса. Положительное значение $\cos\theta$ соответствовало наличию смачивания (угол θ острый), тогда как отрицательный знак $\cos\Theta$ указывал на отсутствие смачивания (угол θ тупой). Полное смачивание соответствовало значению $\cos 0 = 1$, отсутствие смачивания $\cos\theta = -1$.

Для подготовки к опытам смачивания поверхность пластин шлифовалась и полировалась наждачной бумагой и окисью хрома (1 2μ) на сукне. Возможные пленки жира снимались электролитическим обезжириванием [4, 5]. Пузырьки водорода, выделяющиеся при этом на поверхности пластинок, отщепляли пленки масел и жиров, которые в присутствии эмульгаторов (жидкого стекла, фосфорнокислого натрия), образуя мелкие капли, всплывали в виде пены. Водород одновременно отщеплял также пленки окислов и других загрязнений. После электролитического удаления жирных пленок пластинки в другом электролите (5% H_2SO_4, 10% HCl) подвергались последовательно катодной и анодной поляризации для устранения наводороживания. После этого пластинки имели чистую поверхность.

Пластинки из золота, серебра и палладия подготовлялись иначе. Они механически шлифовались, полировались, обезжиривались спиртом, эфиром и горячим раствором щелочи. После промывки водой травление золота и серебра осуществлялось 2,5%-ным раствором цианистого калия, а палладия — крепкой азотной кислотой. Подготовка поверхности меди к смачиванию ртутью заключалась в химическом травлении в течение нескольких секунд смесью крепкой серной и азотной кислот

2. Смачивание ртутью пластин после контакта их поверхности с воздухом. Подготовленные к опытам смачивания ртутью пластинки предварительно выдерживались на воздухе, что благоприятствовало образованию на их поверхности пленок окислов. После этого пластинки последовательно помещались на предметный столик проекционной установки, на них выпускалась капля ртути, и через определенные интервалы времени (2, 5, 10, 15 *мин* от начала опыта) фиксировалась форма капель, краевой угол смачивания и определялся его косинус. Изменение косинуса краевого угла смачивания в этих опытах показано

на рис. 1. Для всех металлов и сплавов, кроме золота, практически не произошло смачивания ртутью вследствие образования на поверхности пластинок слоя окисных пленок. Незначительный эффект смачивания наблюдался у ковара, палладия, серебра и меди. Однако сцепление капель ртути с поверхностью этих пластинок слабое, и капли ртути, хотя несколько и деформировались, но легко стряхивались с пластинок и не оставляли следа на их поверхности. На золоте капля ртути мгновенно растекалась, прочно сцеплялась с поверхностью, образуя плотно приставшую амальгаму.

Из полученных результатов следует, что наиболее легко окисляются «армко» и легированный бериллием никель, несколько медленнее, но достаточно интенсивно — пермалой и ковар. Поэтому можно считать, что для всех испытанных сплавов и металлов даже непродолжительный контакт с воздухом перед амальгамацией противопоказан вследствие быстрого образования на их поверхности пленок окислов.

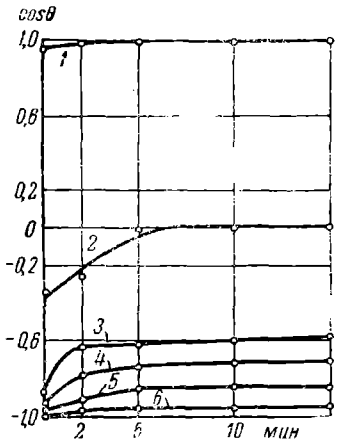


Рис. 1. Кинетика смачивания ртутью металлов после их окисления на воздухе:
1 — золота; *2* — ковара; *3* — серебра; *4* — меди; *5* — пермалоя и *6* — сплава ЭИ-996

3. Смачивание ртутью пластин после восстановления их водородом. Второй серией опытов проверялась возможность освобождения поверх-

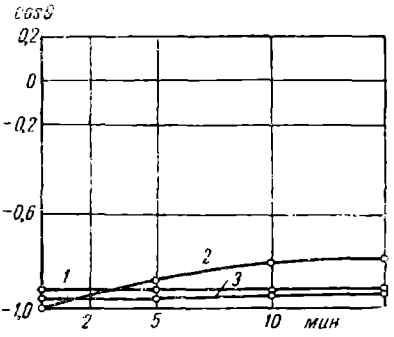
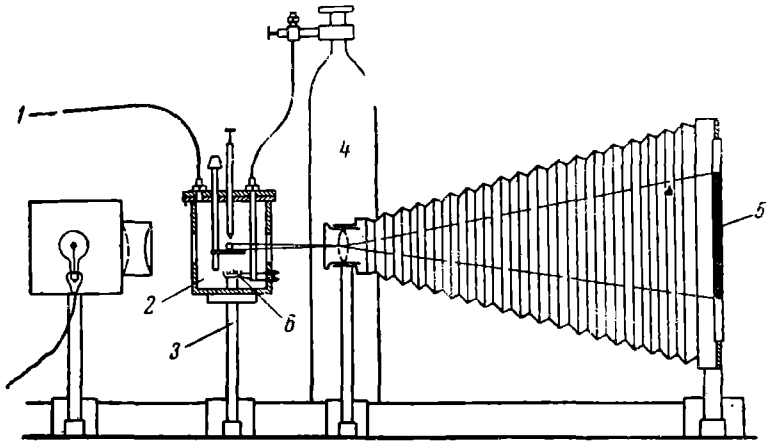


Рис. 2. Кинетика смачивания ртутью металлов, восстановленных в атмосфере водорода:
1 — ковара; *2* — сплава ЭИ-996; *3* — пермалоя

ности сплавов на железо-никелевой основе от покрывающих окислов путем восстановления их в атмосфере водорода. Пластинки, подвергнутые предварительно интенсивному окислению в пламени газовой горелки, закладывались в кварцевую трубку, которая, в свою очередь, помещалась в лабораторную трубчатую электрическую печь. В трубку непрерывно поступал водород, предварительно осушенный и очищенный от примесей. Металлические пластинки нагревались в струе водорода до 450—500° в течение 3 часов, после чего нагрев печи выключался и пластинки охлаждались до комнатной температуры в токе водорода. Охлажденные пластинки помещались на столик проекционной установки, и после выпуска капли ртути замерялись краевые углы. Несмотря на внешне полное восстановление окисленных пленок (синие цвета побежалости окисленной поверхности после восстановления исчезали), смачивания поверхности восстановленных пластинок ртутью не происходило (рис. 2). Сплав ковар, в естественном виде довольно заметно смачивавшийся ртутью, после окислительно-восстановительной обработки поверхности совершенно перестал смачиваться. По-видимому, хотя водород и восстанавливал имевшиеся на металлах окисные пленки, при контакте с воздухом поверхности пластинок мгновенно вновь покрывались окислами металлов. Во избежание такого вторич-

ного окисления был сконструирован реактор, в котором исследуемые образцы металлов могли подвергаться нагреванию, восстановлению водородом и последующему изучению смачиваемости их ртутью в атмосфере водорода (рис. 3). Реактор устанавливался на столик проек-



3. Проекционная установка для измерения краевых углов смачивания:

провод к вакуум-насосу; *2* — реактор; *3* — подвижный столик; *4* — баллон с водородом; *5* — проекционный экран; *6* — электронагреватель

ционной установки. Капли ртути освещались и проектирование на экран производилось через смотровые отверстия, защищенные прозрачной пластмассой. Окисные пленки в образцах металлов и сплавов восстанавливались при 500—600° водородом под давлением около 10 *ат*. В этих условиях образец выдерживался 3 часа, затем нагревание прекращалось, образец охлаждался в атмосфере водорода и на него из пипетки выпускалась капля ртути. Как следует из результатов полученных замеров (рис. 4), ни один из взятых образцов сплава не был смочен ртутью. Исключением было лишь серебро, взятое в качестве эталона для сравнения. Все кривые изменения краевого угла во времени расположились в области практического отсутствия смачивания.

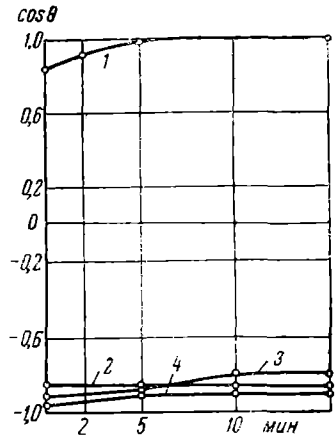


Рис. 4. Кинетика смачивания ртутью металлов, находящихся под давлением водорода в реакторе:

1 — серебра; *2* — пермалоя; *3* — сплава ЭИ-996; *4* — ковара и «армко»

4. Смачивание ртутью поверхности металлических пластин под слоем кислоты после электролитического восстановления окисных пленок. Как показали исследования, обезжиренная и электролитически протравленная поверхность пластин после кратковременного контакта с воздухом оказалась пассивированной к смачиванию ртутью, видимо, вследствие быстрого образования окисных пленок. Чтобы избежать контакта и иметь возможность осуществить соприкосновение ртути с неокислившейся поверхностью исследуемых сплавов, пластинки после снятия окисных пленок и промывания не высушивались, а переносились на столик проекционной установки в кювете под слоем подкисленной воды. Из полученных кривых кинетики изменения косинусов краевых углов (рис. 5) видно, что для серебра, палладия и меди характерен

быстрый подъем кривых в положительную область и достижение значений, соответствующих полному смачиванию через 3—5 *мин*. Визуально это подтверждается быстрым растеканием капли ртути по поверхности металлов.

Из железо-никелевых сплавов в области смачивания располагаются лишь кривые косинусы θ для пермалоя и ковара. Для них величина косинуса краевого угла принимает значение +0,7, что указывает на удовлетворительную смачиваемость этих сплавов ртутью.

Для сплава ЭИ-996 и «армко» кривые изменения краевых углов остались в области отрицательных значений cos Θ, т. е. сплавы ртутью не смачивались. Однако характер деформирования капель ртути и непрерывно медленно возрастающий ход кривых позволяют предполагать возможность смачивания их поверхности ртутью через длительный промежуток времени.

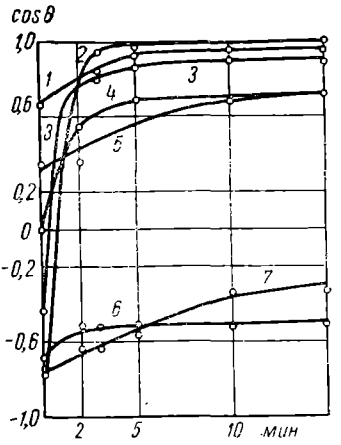


Рис. 5. Кинетика смачивания восстановленной поверхности металлов под слоем воды:
1 — палладия; *2* — серебра; *3* — меди; *4* — ковара; *5* — пермалоя; *6* — «армко»; *7* — сплава ЭИ-996

Причина различий поведения испытанных железо-никелевых сплавов, совершенно идентично подготовленных к смачиванию ртутью, заключается, очевидно, в неодинаковой их химической активности по отношению к кислороду и соответственно в различии скоростей образования и прочности поверхностных окисных пленок.

Устойчивость палладиевых покрытий в ртути

Смачиваемость ртутью любого металла или сплава может быть достигнута после предварительного покрытия неблагородного металла тонкой пленкой благородного металла — золота, серебра или палладия. Однако практика показала, что очень часто такое покрытие оказывается неустойчивым при длительном контакте со ртутью, и смачивание плакированного металла ртутью через некоторое время прекращается. В связи с этим было решено покрыть железо-никелевые сплавы палладием и проверить растворимость палладиевого покрытия в ртути.

О растворимости в ртути золота, серебра и платины имеется достаточно сведений. Растворимость палладия в ртути изучена мало. В литературе как отечественной, так и зарубежной почти нет указаний на его поведение при контакте с ртутью. Лишь А. К. Уббелоде указывает, что предварительное наводораживание палладия ускоряет процесс амальгамации [9]. При этом, по мнению автора, образуется сначала химическое соединение палладия и водорода состава $PdH_{0,6}$ Hg_4, которое смачивается ртутью значительно легче, чем чистый палладий, и образует с ртутью соединение состава $PdH_{0,15}Hg_4$. В случае десорбции водорода амальгама палладия изменяется в цвете, становится темно-серой и состав ее выражается формулой $PdH_{0,15}Hg_4$.

В поставленных нами опытах исследовалось влияние температуры, среды, давления водорода и времени контакта ртути с палладием на его растворимость в ртути. Для проведения опытов был использован качающийся реактор. Ртуть заливалась в стеклянный стакан, который помещался внутри качающегося реактора, пластинка палладия закреплялась так, чтобы обеспечить ее контакт с ртутью, и реактор закрывался. Внутрь реактора подавался воздух или водород под давлением 10 *ат*. Реактор или нагревался до 100°, или охлаждался до 0°.

Для перемешивания ртути реактору сообщалось колебательное движение с амплитудой 10 *см* и числом качаний в минуту 75. В этих условиях ртуть непрерывно омывала помещенную в нее пластинку палладия. Исследования проводились с пластинками металлического палладия и с пластинками пермалоя, покрытыми электролитически слоем палладия толщиной около 3μ. Количество растворенного палладия определялось химическим анализом ртути. Следует отметить одну особенность распределения палладия в ртути: обычно непосредственно на пластинке обнаруживался густой пастообразный слой с повышенным по сравнению с основной массой ртути содержанием палладия. Видимо, на пластинке образовывалась амальгама палладия. Растворимость палладия в ртути определялась по химическому анализу отфильтрованной ртути (см. таблицу).

Несмотря на некоторую неустойчивость и малые численные значения растворимости палладия в ртути, можно констатировать способность палладия растворяться в ртути. С повышением температуры и особенно в атмосфере водорода растворимость палладия заметно возрастает. Если оценивать переход палладия в ртуть (в виде амальгамы и истинного раствора) относительно веса первоначального электролитического покрытия на пластинках из пермалоя, то он возрастает с 4% от общего количества палладия при 0° до 81—85% при 80—106°. Такое резкое возрастание взаимодействия палладия с ртутью при повышении температуры объясняется интенсивным образованием амальгам палладия, образующих плотную оболочку непосредственно на пластинках. В жидкой фазе с повышением температуры количество растворенного палладия повышается незначительно. Сравнивая результаты, полученные в опытах с палладированными пластинками, с результатами опытов, проведенных с металлическим палладием, можно констатировать тот же порядок значений растворимости палладия в ртути при различном соотношении веса ртути к омываемой ею поверхности палладия. Это дает основание считать, что при 0° растворимость палладия в ртути равна примерно 0,002—0,004%, при 20° — 0,01%, при 80° — 0,017—0,030%, а при 100° — 0,04—0,05%. Однако и такая незначительная растворимость делает ненадежным процесс смачивания железо-никелевых сплавов, покрытых слоем палладия. При достаточно длительном контакте с ртутью плакированных палладием сплавов палладиевое покрытие растворится в ртути и железо-никелевые сплавы перестанут смачиваться.

Растворимость палладия в ртути

Среда	Давление водорода, *ат*	Время,		Отношение веса ртути к смачиваемой площади, *г/см²*	Растворимость палладия, % к количеству ртути
		Металлический палладий			
Воздух		25	0	35	0,004
		39	20	57	0,010
Водород		37	80	12	0,017
		32	106	32	0,036
		Пермалой, покрытый слоем палладия [1]			
Воздух	—	42	0	10	0,004
	10	40	0	8	0,002
Водород	10	12	80	15	0,030
	10	40	106	8	0,045

[1] Растворимость палладия в этих опытах, % от веса начального покрытия: на воздухе 4,9; в водороде (сверху вниз) 4; 85,7; 81.

Смачивание металлов и сплавов амальгамами

Как известно, смачивание железо-никелевых сплавов ртутью легче всего осуществить применением амальгам. В первую очередь испытывались аммонийная, натровая и цинковая амальгамы.

Впервые аммонийная амальгама получена Берцелиусом и Понтом в 1805—1809 гг. из твердого карбоната аммония [7]. Позже аммонийную амальгаму стали получать электролизом насыщенных растворов хлористого или углекислого аммония или химическим путем, воздействуя при обыкновенной температуре насыщенным раствором хлористого аммония на ранее полученную амальгаму натрия

$$NaHg + NH_4Cl = NaCl + NH_4Hg.$$

Амальгама аммония очень нестойка и быстро распадается

$$2NH_4Hg = 2NH_3 + 2H + 2Hg.$$

За счет выделяющихся водорода и аммиака объем амальгамы быстро увеличивается (до 5 раз по сравнению с объемом взятой ртути), и она превращается в рыхлую, пенистую малоподвижную массу. Но именно этому свойству непрерывного выделения атомарного водорода, активирующему поверхность металла, аммонийная амальгама и обязана своей способностью амальгамировать неблагородные металлы. По сообщению М. Кайэтэ, пластинка железа, никеля или другого металла встряхивалась в течение некоторого времени с амальгамой аммония [10]. При этом бурно выделялись водород и аммиак, амальгама уменьшалась в объеме и приобретала подвижность и вид ртути, а пластинка смачивалась и покрывалась ртутью.

В наших опытах получавшаяся электролизом амальгама аммония быстро разрушалась после выключения электрического тока. За время извлечения амальгамы из электролизера, ее легкой промывки и просушки амальгама превращалась в металлическую ртуть. Добиться некоторого смачивания металлических пластин удавалось лишь в том случае, когда амальгама извлекалась из электролизера без перерыва электрического тока и лишь слегка просушивалась фильтровальной бумагой. Такая неустойчивость аммонийной амальгамы заставила отказаться от дальнейшего ее изучения как материала для смачивания ртутью железо-никелевых сплавов.

Амальгама натрия может получаться как путем непосредственного растворения небольших порций металлического натрия в ртути, так и электролизом насыщенных растворов углекислого или хлористого натрия. Получающиеся при этом амальгамы натрия не имеют определенного состава, свойства их различны. Так, амальгамы с содержанием натрия 0,8% жидкие, с 1% — обладают значительной вязкостью, а при содержаниях натрия 1,5% и выше — твердые. Химическое соединение $NaHg_4$ содержит 2,8% натрия и имеет кристаллическую структуру и значительную твердость. Основным свойством амальгамы натрия любого состава является ее энергичное взаимодействие с водой

$$2NaHg + 2H_2O = 2NaOH + 2Hg + 2H.$$

Выделяющийся при этом атомарный водород является хорошим восстановителем и используется для активирования поверхности неблагородных металлов.

В наших исследованиях амальгама натрия готовилась электролитическим путем: получалась рыхлая, тестообразная и малоподвижная амальгама. Она слегка промывалась, высушивалась спиртом и фильтровальной бумагой. Амальгамация пластинок металлов осуществлялась в кювете с водой. При нанесении амальгамы на поверхность

сплава сразу началось выделение пузырьков водорода, но полного смачивания поверхности пластин ртутью не наблюдалось. Оставленная на несколько часов капля амальгамы немного растекалась и изменяла свою форму, но легко удалялась с поверхности пластинок, не оставляя на них заметных следов. Поэтому оказалось более целесообразным для амальгамации пластинок железо-никелевых сплавов испытать амальгамы цинка в кислой среде.

По приводимым в литературе данным физико-химических исследований, амальгамы цинка не представляют определенных химических соединений цинка и ртути — на диаграмме системы Zn—Hg констатируются лишь зоны твердых растворов и смешанных кристаллов. Растворимость цинка в ртути при 0° равна 1,63%, а при 99° доходит до 4,73%. В зависимости от количества растворенного цинка изменяется вязкость амальгамы. Цинковая амальгама имеет жидкую консистенцию при атомном соотношении $Hg:Zn>8:1$ и становится твердой при отношении 2:1 [11]. Основным свойством цинковой амальгамы является ее способность в кислой среде амальгамировать неблагородные металлы за счет действия водорода, выделяющегося при растворении цинка в кислоте. Далее за счет активированной адсорбции должно происходить восстановление окислов атомарным водородом.

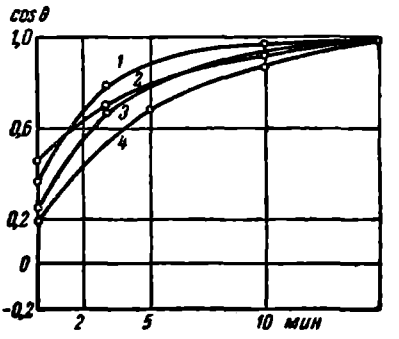


Рис. 6. Кинетика смачивания железо-никелевых сплавов цинковой амальгамой:
1 — пермалоя; 2 — ковара; 3 — «армко»; 4 — сплава ЭИ-996

Для приготовления цинковой амальгамы необходимое по весу количество гранулированного цинка (примерно 1% от веса ртути) обрабатывалось разбавленной серной кислотой для освобождения от окисной пленки, промывалось водой и высушивалось. Затем цинковые пластинки погружались в тигель с ртутью и ртуть нагревалась при помешивании на обычной электрической плитке в течение 10 *мин*. За это время цинк весь растворялся в ртути, образуя жидкую подвижную амальгаму. Исследуемые пластинки очищались описанным выше электролитическим способом и погружались в раствор серной кислоты, а на их поверхность наносились капли цинковой амальгамы. Смачивание всех испытанных сплавов происходило мгновенно, и значение косинусов краевых углов смачивания также получалось близким к +1. Поэтому для подготовленных таким способом пластинок оказалось невозможным построение кинетических кривых смачивания. Чтобы несколько замедлить процесс смачивания для дальнейших опытов, пластинки для окисления их поверхности подвергались предварительно длительному контакту с воздухом. Процесс смачивания окисленных поверхностей цинковой амальгамой протекал успешно. Изменение краевых углов происходило медленнее и могло быть зафиксировано (рис. 6).

Таким образом, в результате проведенной работы было показано, что амальгамацию железо-никелевых сплавов обычными методами осуществить нельзя вследствие отсутствия смачивания ртутью поверхности этим сплавом. Смачиванию препятствует мгновенно образующаяся на поверхности пленка окислов металлов. Удаление этой пленки путем предварительного восстановления окислов водородом оказалось неэффективным вследствие мгновенного обратного окисления поверхности после прекращения тока воздуха. И даже осуществление контакта ртути с восстановленной поверхностью в атмосфере водорода

в большинстве случаев не обеспечивает надежного смачивания поверхности металла.

Наиболее надежным способом амальгамации железо-никелевых сплавов различного состава является воздействие на них цинковой амальгамы в кислой среде, так как в этом случае активация поверхности сплава происходит одновременно с контактом ртути. Такое осуществление процесса в кислой среде исключает сохранение окислов на поверхности металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. Металлургиздат, 1958 стр. 46—50, 109—118.
2. Плаксин И. Н., Кожухова М. А. Изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото—серебро, в зависимости от состава твердой и жидкой фазы Сб. научно-исслед. работ. Главзолото, 1937.
3. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Гостеориздат, 1947.
4. Баймаков Ю. В. Электролиз в металлургии. Металлургиздат, 1939.
5. Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов. Машгиз, 1947.
6. Seebek T. I. Gehlen's Journ., 1805, N 5, p. 482; Ann. Chem. Physik, 180 N 66, p. 191.
7. Berzelius J. J., Pontin. Ann. Physik, 1810, N 36, S. 260.
8. Tamman G., Arntz F. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1930, N 45, S. 19
9. Ubbelohde A. K. J. Chem. Soc., 1950, N 4, p. 1143.
10. Cailletet M. L. Compt. rend. Acad. 1857, 15 Juin.
11. Mellor J. W. Jnorganic and theoretical chemistry. V 4, 1946, S. 1038.