

Н. М. ВОРОНОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СИСТЕМЫ ПЛАТИНА-КРЕМНИЙ

(Диссертация на степень кандидата химии)

Изучением физико-химической природы сплавов платины с кремнием занимались многие исследователи. Интерес, проявленный к выяснению взаимоотношения между данными элементами объясняется не только теоретическим значением этой системы, как системы, состоящей из металла и металлоида, но и тем вредным влиянием, какое кремний или кремнекислоту содержащие вещества при повышенной температуре оказывают на платиновые изделия.

Однако в какой-либо мере систематического изучения свойств платино-кремневых сплавов до сего времени предпринято не было; имеющиеся же работы носят препартивный характер, причем их можно разделить на 2 группы: 1) работы, имеющие целью выяснение взаимодействия платины с кремнеземом и 2) работы, относящиеся к получению препаратов из платины и свободного кремния.

J. Boussingault (1) указывает, что сродство между платиной и кремнием настолько велико, что платина при нагревании с кремнекислоту содержащими веществами в присутствии угля дает силицид.

A. Colson (2) таким способом получает силицид  $Pt_2Si$  и кроме того, накаливая платиновую проволоку в смеси кремнезема с сажей, наблюдает образование соединения  $Pt_3Si_2$ , которое дальнейшему силицированию не подвергается и плавится при красном калении.

C. Memminger (3) случайно (во время анализа топаза), когда платиновый тигель с порошком топаза был помещен в графитовый тигель и в течение двух часов выдерживался при температуре около  $1000^\circ$ , получил силицид состава  $Pt_9Si$  — хрупкий, обнаруживающий на изломе пластинчатые и иглообразные агрегаты и с трудом растворяющийся в царской водке; при этом во время растворения поверхность образца покрывается желатинообразной  $SiO_2$ , которая препятствует дальнейшему растворению и, следовательно, должна время от времени удаляться.

Автор считает, что образование силицида обязано взаимодействию  $SiO_2$ , углерода и платины.

F. P. Miles (4), действуя на платину при яркокрасном нагревании смесью  $SiF_4$  и  $CO$ , пропущенной над магнезией, получил силицид, обладающий свойствами, подобными описанным в работе Memminger'a.

Освобождение кремния из  $\text{SiF}_4$  по Miles зависит от присутствия CO и магния, соединяющегося со фтором; образующийся кремний реагирует с платиной.

К первой же группе работ можно отнести работу Н. Н. Warren (5), который, считая общеизвестным тот факт, что кремний «в момент выделения» при повышенной температуре превращает платину в хрупкий силицид, сам получает сплав платины с 10% кремния путем нагревания платины с кремнефтористым калием.

Из значительного количества работ второй группы, в виду их однотипности, остановимся только на некоторых.

Уже I. Berzelius в 1824 г. (6) указывает на легкое проникновение кремния в платину при нагревании и в присутствии восстановителя.

C. A. Winkler в 1864 г. (7), нагревая кремний в платиновом тигле, отмечает, что уже при красном калении происходит оплавление стенок тигля; если же поднять температуру до белого каления, то из тигля и кремния получается блестящая кристаллическая масса, настолько хрупкая, что рассыпается «между пальцами».

Сплавлением платины с избытком кремния под слоем криолита автор получил кристаллическое, серое на изломе соединение состава  $\text{PtSi}_8$ ; избыточный же против данного соотношения кремний переходит в шлак.

A. Guyard в 1877 г. (8), нагревая в краснокалильном жару в тигле с угольной набойкой губчатую платину с измельченным кристаллическим кремнием, получил хрупкое кристаллическое вещество, растворимое в царской водке. Анализ препарата показал, что он содержит 90.5% платины и 9.5% кремния, на основании чего Guyard высказывает предположение, что полученный им препарат содержит силицид состава  $\text{Pt}_2\text{Si}$ .

Наконец, Lebeau и Novitzky (9) в 1907 г. в сплаве из платины и кремния определили и свободный кремний; последний мог быть удален щелочью, и таким образом выделялось соединение  $\text{PtSi}$ ; точка плавления его около  $1100^\circ$ , нерастворимо ни в соляной, ни в серной, ни в азотной кислоте, но растворимо в царской водке. В результате нагревания  $\text{PtSi}$  в расплавленном олове получается смесь из свободного кремния с призматическими кристалликами соединения, которое после обработки едким калием оказалось соответствующим формуле  $\text{Pt}_2\text{Si}$ .

Из рассмотренного материала можно сделать следующие выводы.

1. Свободный кремний при нагревании с платиной непосредственно реагирует с последней, образуя с ней ряд химических соединений.

2. Оксись кремния также образует с платиной силициды, однако эта реакция осуществима только в присутствии соответствующего восстановителя, способствующего освобождению кремния из  $\text{SiO}_2$ .

3. Сплавы платины с кремнием обладают значительно более низкой температурой плавления, нежели чистая платина и кремний.

Нами было предпринято систематическое изучение системы Pt — Si методами термического анализа и микроструктуры, а в тех случаях, когда это позволяли соответствующие свойства сплавов, — методами твердости, электросопротивления и термоэлектродвижущей силы.

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исходными материалами для приготовления сплавов с содержанием кремния до 12.6 вес. % (ок. 50 ат. %) служили губчатая платина с содержанием примесей до 0.2% и кристаллический порошкообразный кремний марки Кальбаум; для более богатых кремнием сплавов применялся кремний в куске с содержанием примесей (Fe+Al) до 1.8%.

Сплавление компонентов производилось в электрической индукционной печи высокой частоты в тиглях из шамотовой массы без предохранительного слоя, но в вакууме.

Сплавы с содержанием кремния до 10 вес. % получались очень легко, так как перед сплавлением удавалось хорошо впрессовать кремний в платину. Значительно труднее было получить сплавы с содержанием кремния от 10 до 12.6 вес. %, так как неполностью впрессованный в платину порошкообразный кремний при нагревании окислялся. Совершенно не удалось таким путем получить сплавы с большим содержанием кремния, чем 12.6 вес. %, почему и пришлось воспользоваться менее чистым кремнием, но в куске, который можно было расплавить, как в криптолтайной, так и высокочастотной печи и который легко сплавлялся с платиной, мало при этом окисляясь.

Полученный таким путем сплав в том же тигле помещался в графитовый тигель криптолтайной печи, где и расплавлялся вновь для записи кривой охлаждения.

Плавка и здесь производилась без шлака, так как при плавлении сплав покрывался тонкой пленкой окиси кремния, которая и предохраняла сплав от дальнейшего окисления.

Интересно отметить, что пленка эта настолько прочна, что два куска сплава одинакового состава, нагреваемых в одном тигле, при температуре плавления переходят в жидкое состояние, причем каждый сохраняет иногда даже форму твердого куска, но вследствие отделяющей их пленки один с другим не смешивается. В этих случаях необходимо было механически (путем размешивания) разрушить пленку, чтобы куски слились в один, в противном случае необходим очень значительный перегрев. В особенности данное явление наблюдалось в случае сплавов с содержанием кремния выше 12 вес. %.

Кривые охлаждения записывались посредством регистрирующего пиromетра акад. Н. С. Курнакова до температуры 200—300°. Вес сплавов колебался от 35 до 45 г для сплавов до 23 вес. % Si и от 15 до 20 г — для сплавов, более богатых кремнием.

Перед началом записи из каждого сплава — путем насасывания в фарфоровую трубочку — бралась проба для анализа. В сплавах с содержанием кремния до 12.6 вес. % производилось определение и платины и кремния.

Мелко раздробленная навеска сплава растворялась при кипячении в царской водке, причем образующаяся на поверхности растворяемого сплава  $\text{SiO}_2$  растиралась стеклянной палочкой; этого было достаточно, чтобы сплав полностью растворился в царской водке.

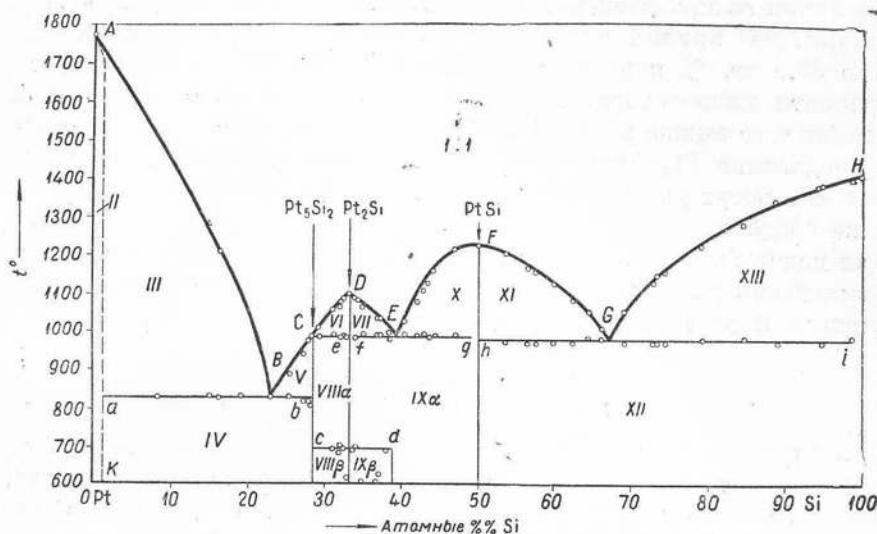
Трехкратным выпариванием раствора с соляной кислотой удавалось с достаточной полнотой коагулировать  $\text{SiO}_2$ , которая отфильтровывалась,

Таблица 1

Весовые % Si	Атомные % Si	Температура кристаллизации °C			
		начало кристал- лизации	эвтектика	переходная точка	превраще- ние в твердом состоянии
0.00	0.0	1 765	—	—	—
1.30	8.4	? 1 281	830 830	—	—
2.50	15.1	1 210	825	—	—
2.80	16.2	?	830	—	—
3.30	19.2	—	825	—	—
4.20	23.0	885	830	—	—
4.70	25.5	935	820	—	—
5.10	27.2	979	820	—	—
5.30	28.0	983	816	—	—
5.35	28.2	1 009	—	983	?
6.10	31.1	1 054	—	990	694
6.36	32.1	1 065	—	983	685
6.40	32.2	1 077	—	987	702
6.48	32.5	1 088	—	987	699
6.65	33.1	1 099	—	—	614
6.80	33.7	1 097	981	—	694
6.90	34.0	1 090	987	—	700
7.20	35.0	1 065	983	—	604
7.70	37.0	1 035	983	—	604
7.77	37.1	1 031	978	—	625
8.20	38.3	999	983	—	690
8.95	40.6	1 023	987	—	—
9.50	42.2	1 073	983	—	—
9.80	43.1	1 104	987	—	—
10.00	43.6	1 127	981	—	—
10.30	44.4	1 153	981	—	—
11.50	47.5	1 218	984	—	—
12.60	50.1	1 229	—	—	—
14.20	53.5	1 203	977	—	—
15.70	56.5	1 169	975	—	—
16.00	57.6	1 159	975	—	—
17.70	59.9	1 129	977	—	—
19.20	62.3	1 084	975	—	—
20.60	64.4	1 051	983	—	—
21.80	66.0	1 010	980	—	—
24.30	69.1	1 058	975	—	—
28.00	73.0	1 132	981	—	—
28.20	73.2	1 147	979	—	—
28.30	73.3	1 147	977	—	—
29.60	74.5	1 158	977	—	—
35.50	79.3	1 221	980	—	—
44.40	84.7	1 281	983	—	—
55.40	89.5	1 345	977	—	—
72.20	94.8	1 384	975	—	—
94.00	99.1	1 404	983	—	—
100.00	100	1 412	—	—	—

прокаливалась и взвешивалась. В фильтрате (через хлороплатинат аммония) определялась платаина. В сплавах с содержанием кремния выше 12.6 вес. % анализом определялась только платаина; образующаяся же при растворении сплава смесь  $\text{SiO}_2$  со свободным мелко дисперсным кремнием предварительно отфильтровывалась. Результаты химического анализа показали, что для сплавов с 0—10 вес. % кремния угар последнего в редких случаях превышал 0.5%, обычно же он колебался от 0.1 до 0.3 вес. %; для сплавов с большим содержанием кремния угар доходил до 3—4%.

Полученные в результате термического анализа данные приведены в табл. 1 и графически изображены на фиг. 1.



Фиг. 1.

Температура плавления платины от прибавления Si резко падает по кривой  $AB$  (с каждым весовым процентом прибавленного кремния температура плавления понижается в среднем на  $225^\circ$ ). Вполне отчетливая эвтектическая остановка наблюдается уже для сплава 8.4 ат. % Si (1.3 вес. %) при  $830^\circ$ . Однако, вследствие высокой температуры плавления первоначально образующихся кристаллов, начало кристаллизации сплава этого состава определить не удалось. Начиная с 23 ат. % Si (4.2 вес. %) кривая начала кристаллизации идет вверх почти с той же скоростью, как и падала, и при 28.2 ат. % Si достигает температуры переходной точки, равной  $983^\circ$ .

При этой температуре химическое соединение  $\text{Pt}_5\text{Si}_2$  (теория требует 28.58 ат. % Si) плавится с разложением. От дальнейшего прибавления Si температура плавления по линии  $CD$  вновь поднимается, достигая максимума ( $1100^\circ$ ) при 33.3 ат. % Si, что отвечает химическому соединению  $\text{Pt}_2\text{Si}$ . При температуре  $983^\circ$  первоначально выпавшее (по кривой  $CD$ ) соединение  $\text{Pt}_2\text{Si}$  реагирует с жидкой фазой, образуя соединение  $\text{Pt}_5\text{Si}_2$ ,

ординате которого на кривых охлаждения по линии *Ce* соответствует наибольшая продолжительность остановки.

По ниспадающей кривой *DE* выкристаллизовывается соединение  $\text{Pt}_2\text{Si}$ . В эвтектической точке *E* (ок. 39.1 ат. % Si) кривая *DE* пересекается с ветвью *EFG* кристаллизации химического соединения  $\text{PtSi}$ , температура плавления которого равна  $1229^\circ$ .

По ветви *GH* выкристаллизовывается кремний, образующий с соединением  $\text{PtSi}$  эвтектику — состава 67.4 ат. % Si и 32.6 ат. % Pt с температурой плавления ок.  $980^\circ$ .

Ясная эвтектическая остановка наблюдается уже при 99.1 ат. % Si (94.0 % весовых).

По линии *cd* при температуре ок.  $700^\circ$ , следовательно уже в твердом состоянии, на кривых охлаждения сплавов с содержанием кремния от 28.6 до 39.1 ат. % появляются остановки, продолжительность которых от ординаты химического соединения  $\text{Pt}_2\text{Si}$  убывает к точкам *c* и *d*, на основании чего можно высказать предположение, что при данной температуре соединение  $\text{Pt}_2\text{Si}$  претерпевает превращение. Точки, лежащие ниже прямой *cd*, могут указывать только на наличие задержек в превращении того же соединения.

Для подтверждения результатов термического анализа, а также в целях выяснения характера превращения в твердом состоянии, пришлось обратиться к другим методам исследования.

### ТВЕРДОСТЬ

Для определения твердости сплавов с содержанием кремния свыше 5 ат. % служили те же образцы, что и для изучения кривых охлаждения. В целях более подробного выяснения влияния небольших примесей кремния на свойства платины, были специально приготовлены сплавы с содержанием Si от 0 до 1.8 ат. % (до 0.26 вес.), для которых исходными материалами служили губчатая химически чистая платина (с термоэлектродвижущей силой по отношению к стандартной платине при  $1000^\circ$  = —0.025 милливольта) и кристаллический порошкообразный кремний марки Кальбаум. (Сравнение твердости сплавов, приготовленных из платины различной чистоты, оправдывается контрольным опытом: твердость сплава с 5.2 ат. % Si, приготовленного из химически чистой платины, равна 127.4, а твердость сплава того же состава, но из технически чистой платины, равна 130.7, — разница, которой можно пренебречь).

Приготовление этих сплавов так же производилось способом, описанным в разделе «Термический анализ».

Состав сплавов с содержанием кремния до 0.69 ат. % (0.1 вес. %) после сплавления принимался неизменным, так как анализ сплавов с содержанием кремния от 0.69 ат. % не дал сколько-нибудь заметного расхождения между составом шихты и составом сплавов. (Анализом определялась только  $\text{SiO}_2$ .)

Сплавы с содержанием кремния до 28 ат. % после надлежащей шлифовки были подвергнуты отжигу при температуре  $800^\circ$  в течение 190 ча-

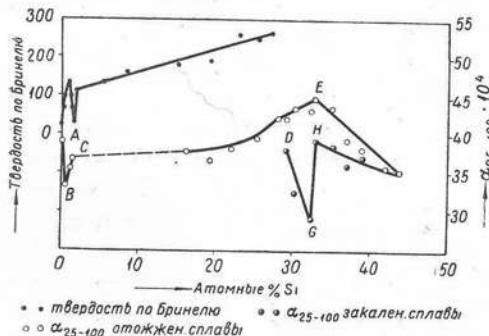
сов и постепенно охлаждались вместе с печью. Твердость отожженных сплавов определялась на прессе Бринелля при нагрузке в 250 кг.

Полученные результаты приведены в табл. 2 и изображены на фиг. 2; участок кривой твердости сплавов с содержанием Si до 1.8 ат. % изображен, кроме того, еще и на фиг. 3 — в большем масштабе.

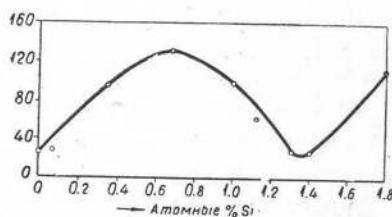
Таблица 2

Весовые % Si	Атомные % Si	Твердость по Бринеллю в кг/мм <sup>2</sup>	
		отожженных сплавов	закаленных сплавов
0.00	0.00	25.2	25.2
0.01	0.07	28.3	27.1
0.05	0.35	96.0	96.0
0.10	0.69	132.0	126.2
0.14	1.00	99.2	106.1
0.16	1.13	62.7	64.2
0.19	1.30	27.6	27.6
0.20	1.40	27.6	29.3
0.26	1.80	113.0	—
0.78	5.20	130.7	—
1.30	8.40	161.3	—
2.50	15.10	182.3	—
3.30	19.20	192.0	—
4.20	23.00	261.3	—
4.70	25.50	250.6	—
5.10	27.20	268.1	—

Криволинейное повышение твердости сплавов с увеличением содержания в них кремния до 0.69 ат. % характерно для твердого раствора.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

В свою очередь прямая зависимость твердости от состава для сплавов с содержанием кремния от 1.8 до 27.2 ат. % характерна для двухфазной системы, состоящей в данном случае из твердого раствора химического соединения  $Pt_5Si_2$  в платине и самого соединения  $Pt_5Si_2$ .

Непонятным остается ход кривой в интервале 0.69—1.8 ат. % Si: понижение твердости к 1.4 ат. % Si и новое повышение к 1.8%. В целях

выяснения изменений растворимости в твердом состоянии при более высокой температуре и в целях возможности сравнить результаты, полученные методом твердости, с результатами измерения термоэлектродвижущей силы,<sup>1</sup> сплавы с содержанием кремния до 1.4 ат. % были закалены с 1000°, после предварительной выдержки их при этой температуре в течение 168 часов.

Твердость закаленных сплавов также приведена в табл. 2. Расхождение между величинами твердости закаленных и отожженных сплавов лежит в пределах ошибок опыта и общего характера кривой твердости не меняет.

Твердость сплавов с большим содержанием Si, чем 27.2 ат. %, при помощи имевшихся в нашем распоряжении приборов определить не удалось: хрупкость их настолько велика, что под прессом Бринелля при нагрузке в 250 кг они растрескивались на мелкие части, а под алмазным конусом прибора Эйвери (типа Роквел) выкрошились даже при нагрузке в 60 кг.

### МИКРОСТРУКТУРА

Для исследования микроструктуры в большинстве случаев служили сплавы, оставшиеся после записи кривых охлаждения и определения твердости, и только некоторые приготовлялись специально. Травление шлифов производилось разбавленной царской водкой. Растворимость сплавов в отдельных кислотах (соляной и азотной) незначительна: ни одного сплава даже при кипячении в этих кислотах протравить не удалось.

С большим трудом травлением в царской водке выявлялась структура твердого раствора, а также и чистой платины: не успевают с достаточной ясностью обозначаться границы кристаллитов, как начинают разъединяться самые кристаллиты. И только продолжительным (около получаса) кипячением в сильно разбавленной царской водке удалось более или менее удовлетворительно выявить структуру этих сплавов.

Неблагоприятно повлияла хрупкость сплавов не только на определение твердости, но и на изучение микроструктуры: при полировании шлифов первоначально выкристаллизовавшаяся составляющая еще не приобретет зеркальной поверхности, а эвтектика уже выкрашивается. В особенности это относится к эвтектике, состоящей из кремния и химического соединения PtSi.

Исследование подвергались все сплавы в отожженном состоянии; структура сплавов с содержанием Si от 28.6 до 39 ат. % изучалась кроме того еще и в закаленном состоянии. Отжиг сплавов с содержанием Si до 28.6 ат. % описан в разделе «Твердость»; сплавы с содержанием Si выше 39 ат. % отжигались при температуре 950° в течение 144 час. с последующим медленным охлаждением.

Образцы в интервале концентраций кремния от 28.6 до 39 ат. % были закалены в холодной воде с 900° после предварительной выдержки их

<sup>1</sup> Определение термоэлектродвижущей силы производилось при  $t = 1000^\circ$ ; см. ниже в разделе «Термоэлектродвиг. сила».

ТАБЛИЦА 1

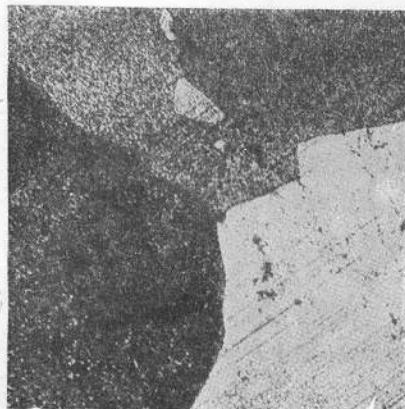


Фото 1. 0.01% Si. Увел. 280. Отожж.



Фото 2. 0.69% Si. Увел. 280. Отожж.

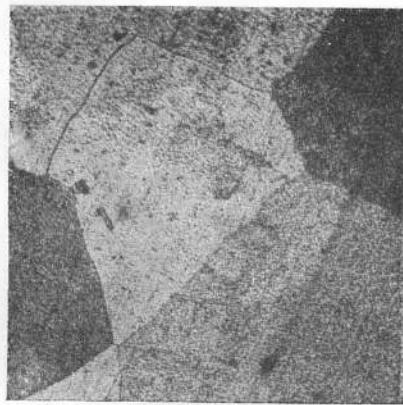


Фото 3. 1.3% Si. Увел. 280. Отожж.

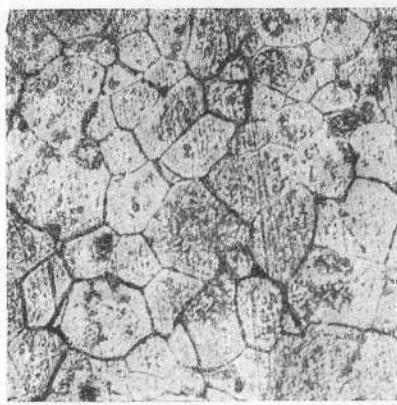


Фото 4. 1.8% Si. Увел. 137. Отожж.

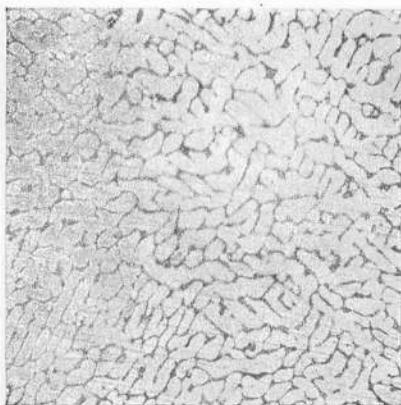


Фото 5. 5.2% Si. Увел. 75. Отожж.

Атомные проценты Si.



Фото 6. 19.2% Si. Увел. 280. Отожж.

ТАБЛИЦА II



Фото 7. 23.0% Si. Увел. 280. Отожж.

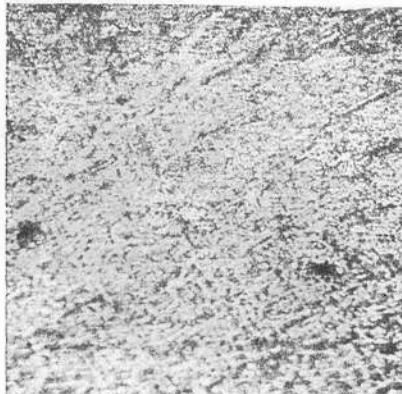


Фото 8. 28.2% Si. Увел. 137. Отожж.



Фото 9. 29.2% Si. Увел. 137. Отожж.



Фото 10. 33.1% Si. Увел. 137. Закалени.



Фото 11. 33.4% Si. Увел. 137. Отожж.  
Атомные проценты Si.

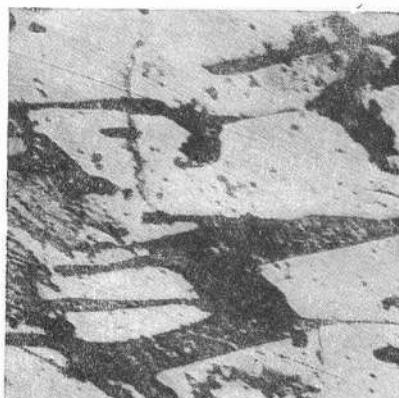


Фото 12. 37.4% Si. Увел. 137. Закалени.

ТАБЛИЦА III

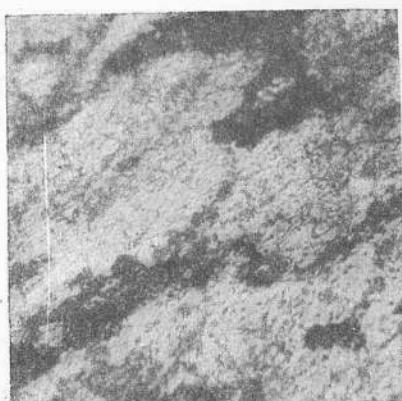


Фото 13. 37. 11% Si. Увел. 137. Отожж.



Фото 14. 40.6% Si. Увел. 137. Отожж.

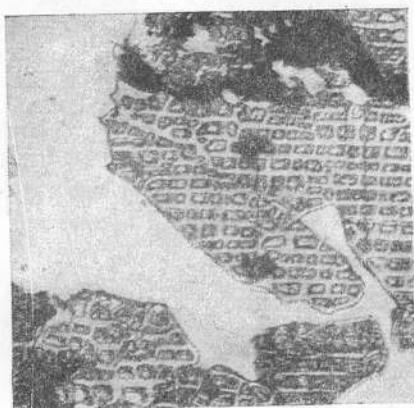


Фото 15. 44.4% Si. Увел. 280. Отожж.

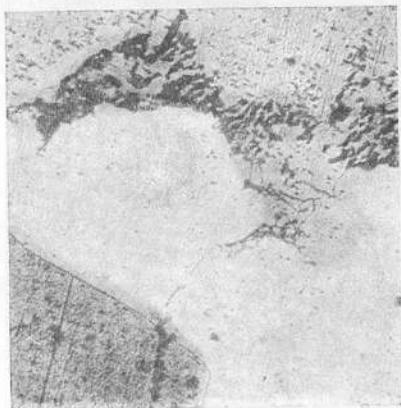


Фото 16. 51.4% Si. Увел. 137. Отожж.

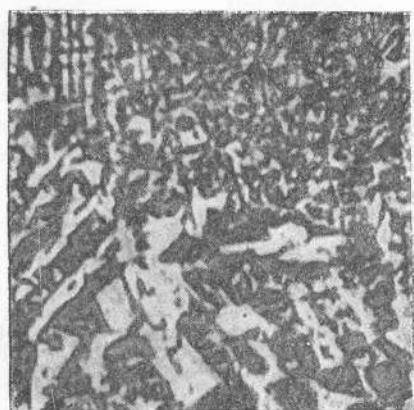


Фото 17. 69.1% Si. Увел. 280. Отожж.

Атомные проценты Si.

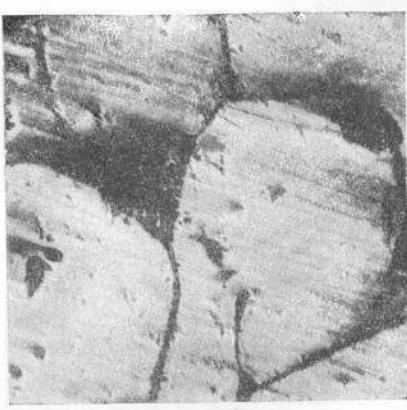


Фото 18. 94.8% Si. Увел. 137. Отожж.

при этой температуре в течение 169 часов. После изучения структуры в закаленном состоянии эти же образцы подверглись отжигу в общей сложности в течение 264 часов: при  $t = 730^\circ$  — 24 ч., в течение 12 часов охлаждались до  $t = 700^\circ$ , при которой были выдержаны в течение 72 часов, затем при  $680^\circ$  — 96 часов; в течение остальных 60 часов температура отжига медленно понижалась до комнатной.

Превращение в сплавах рассматриваемой концентрации происходит около  $700^\circ$ , так как закаливание контрольных образцов состава  $\text{Pt}_2\text{Si}$  с температур 740 и  $670^\circ$  не меняет структуры в первом случае закаленных сплавов, а во втором — отожженных. На табл. I, II и III приведены микрографии как отожженных, так и закаленных сплавов.

На фото 1 представлена структура чистой платины; фото 2 и 3 относятся к сплавам с 0.69 и 1.3 ат. % Si соответственно; обе последние фотографии характерны для однофазной системы, чем подтверждается существование твердого раствора данных концентраций. Заметное появление межкристаллитного вещества (в данном случае эвтектики) наблюдается только для сплавов с 1.8 ат. % Si (0.26 вес. %) — фото 4.

С дальнейшим повышением кремния в сплавах убывает количество первоначально выкристаллизовавшейся (по кривой  $AB$ , фиг. 1) составляющей, и увеличивается количество эвтектики: для сплава с содержанием кремния 23.0 ат. % (4.2 вес. %) все поле шлифа занято эвтектикой (фото 7).

Сплав состава  $\text{Pt}_5\text{Si}_2$  (фото 8) травится по всей поверхности шлифа без выявления отдельных кристаллов; еще более разъедается при травлении сплав с 29.2 ат. % Si (фото 9), но здесь на общем фоне соединения  $\text{Pt}_5\text{Si}_2$  видны «прожилки» превращенного (в результате отжига) химического соединения  $\text{Pt}_2\text{Si}$ .

Фото 10 и 11 соответствуют химическому соединению  $\text{Pt}_2\text{Si}$ ; первая — для закаленного, вторая — для отожженного состояния. В результате отжига крупные кристаллиты соединения  $\text{Pt}_2\text{Si}$  превращаются в чешуйчатые конгломераты, и сплав, кроме того, покрывается большим количеством трещин.

Та же картина наблюдается на фото 12 и 13 для сплава с 37.1 ат. % Si: ясно выраженные кристаллиты соединения  $\text{Pt}_2\text{Si}$ , окруженные эвтектикой, — в закаленном состоянии и превращение кристаллитов в чешуйчатые конгломераты — в результате отжига. Эвтектика (на фото 13) вследствие выкрашивания при полировке выглядит сплошной составляющей черного цвета. Таким образом, несмотря на недостаточную ясность структуры соединения  $\text{Pt}_2\text{Si}$  в отожженном состоянии, все же есть основание утверждать, что превращения в твердом состоянии, обнаруженные термическим анализом, носят характер перехода соединения  $\text{Pt}_2\text{Si}$  из одной модификации в другую.

Составные пять фотографий служат полным подтверждением результатов термического анализа. На фото 14 (40.6 ат. % Si) на общем фоне эвтектики видны отдельные кристаллы химического соединения  $\text{PtSi}$ ; на фото 15 (44.4 ат. % Si) соединение занимает уже значительную часть шлифа. Фото 16 (51.4 ат. % Si) соответствует соединению  $\text{PtSi}$  и небольшому избытку кремния, который выкристаллизовывается, как составная

часть эвтектики, состоящей из PtSi и кремния. Фото 17 отвечает сплаву с содержанием кремния 69.1 ат. %; на этой фотографии белая составляющая есть кремний, первоначально выкристаллизовывающийся по кривой GH (фиг. 1), серая же составляющая — эвтектика. Наконец, на фото 18 (94.8 ат. % Si) кристаллы кремния занимают уже большую часть шлифа и лишь небольшие участки заняты эвтектикой. Строение эвтектики PtSi + Si, как это видно из последних трех фотографий, выявить трудно вследствие того, что при полировании шлифа она выкрашивается.

### ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФИЦИЕНТ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Образцами для определения электросопротивления сплавов с содержанием кремния до 1.3 ат. % служили проволоки около 1 мм в диаметре, приготовленные из тех же сплавов, которые применялись для изучения твердости и микроструктуры. Возможность механической обработки (прокатка и протяжка) сплавов находится в полном соответствии с их твердостью: сплавы с 1.3—1.4 ат. % обрабатываются так же легко, как и чистая платина; с повышением твердости увеличивается и трудность обработки: если проволоки из чистой платины и из сплавов с 1.3—1.4 ат. % Si в процессе протяжки до диаметра в 1 мм не отжигались, то сплав с 0.69 ат. % Si до того же диаметра удалось протянуть с большим трудом, несмотря на многократный отжиг.

Сплавы с содержанием кремния, большим, чем 1.4 ат. %, обработке совершенно не поддаются; так например, сплав с 1.8 ат. % Si (0.26 вес. %) дает трещины уже при прокатке в вальцах. Образцы с содержанием кремния от 16.1 до 44.1 ат. % (2.7—10.2 вес. %) готовились по методу Н. И. Степанова (10) насасыванием в фарфоровые трубочки. Образцов, более богатых кремнием, вследствие чрезвычайной их хрупкости получить не удалось: образцы ломались при извлечении из трубочек, в которые они были насосаны. Так как проволоки приготавливались из отожженных сплавов, то перед измерением электросопротивления, в целях снятия наклена, они были отожжены только в течение 48 часов при температуре 1100°.

Отжиг и закалка насосанных палочек производились аналогично отжигу и закалке сплавов, приготавляемых для изучения микроструктуры, с той только разницей, что палочки (во избежание окисления) отжигались в запаянных фарфоровых трубочках.

Что продолжительность отжига была достаточной, проверено на контрольном образце с 33 ат. % Si: величина температурного коэффициента электросопротивления этого образца, отожженного только в течение 48 часов при  $t=670^\circ$ , не изменилась после дополнительного 96-часового отжига при той же температуре. Следовательно, процесс превращения в твердом состоянии совершается быстрее, чем то время, в течение которого сплавы подвергались отжигу как для изучения микроструктуры, так и для определения электросопротивления. Измерение электросопротивления производилось с помощью двойного моста Томсона в масляном термостате при температурах 25 и 100°.

Для проволок вычислено удельное электросопротивление  $\rho$  и температурный коэффициент электросопротивления  $\alpha$  в интервале 25—100°, для палочек, ввиду их незначительной длины и неправильной формы, вычислен только температурный коэффициент электросопротивления.

Для проволок температурный коэффициент вычислен по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100\rho_{25} - 25\rho_{100}},$$

где  $\rho_{100}$  и  $\rho_{25}$  — величины удельного электросопротивления данного образца при соответствующих температурах. Для сплавов — палочек вычисление производилось по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{R_{100} - R_{25}}{100R_{25} - 25R_{100}},$$

где  $R_{100}$  и  $R_{25}$  — величины омического сопротивления образца при неизменном расстоянии между зажимами, определенные непосредственным измерением.

Полученные результаты приведены в табл. 3 и графически изображены на фиг. 2; на фиг. 4 представлена кривая удельного электросопротивления и в большем масштабе изображен участок  $ABC$  (из фиг. 2) кривой температурного коэффициента электросопротивления.

Таблица 3

Весовой %	Атомный %	Отожженные сплавы					Закаленные сплавы
		$\rho_{25} \cdot 10^6$	$\rho_{100} \cdot 10^6$	$\lambda_{25} \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{100} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{25-100}$	
0.00	0.00	11.450	14.492	8.731	6.901	0.00389	—
0.01	0.07	11.493	14.535	8.703	6.877	0.00387	—
0.05	0.35	12.043	14.856	8.306	6.729	0.00338	—
0.10	0.69	12.895	15.852	7.758	6.309	0.00331	—
0.16	1.13	11.602	14.442	8.621	6.925	0.00355	—
0.19	1.31	11.543	14.450	8.663	6.920	0.00367	—
2.70	16.10	—	—	—	—	0.00375	—
3.35	19.40	—	—	—	—	0.00366	—
3.90	22.00	—	—	—	—	0.00380	—
4.70	25.50	—	—	—	—	0.00395	—
5.30	28.00	—	—	—	—	0.00421	—
5.70	29.40	—	—	—	—	0.00420	0.00385
5.90	30.40	—	—	—	—	0.00432	0.00323
6.50	32.50	—	—	—	—	0.00430	0.00290
6.60	33.00	—	—	—	—	0.00446	0.00392
7.24	35.20	—	—	—	—	0.00435	0.00384
7.80	37.10	—	—	—	—	0.00392	0.00360
8.40	39.10	—	—	—	—	0.00381	0.00371
9.50	42.20	—	—	—	—	0.00358	0.00360
10.20	44.10	—	—	—	—	0.00351	0.00350

Падение величины температурного коэффициента и рост удельного электросопротивления для сплавов с содержанием кремния до 0.69 ат. % служит доказательством образования твердого раствора  $Pt_5Si_2$  в платине. Однако дальнейший ход кривой температурного коэффициента значительно отклоняется от ожидаемой для двухфазной системы прямолинейной зависимости и в то же время не представляется характерным для твердого раствора — резкий скачок температурного коэффициента от точки  $B$  к точке  $C$  (фиг. 2) не может служить доказательством того, что сплавы с содержанием кремния от 0.69 до 1.8 ат. % идентичны со сплавами твердого раствора с содержанием Si до 0.69 ат. %.

Ход кривой температурного коэффициента электросопротивления для сплавов с содержанием Si выше 1.4 ат. % в отожженном состоянии находится в согласии с результатами, полученными предыдущими методами.

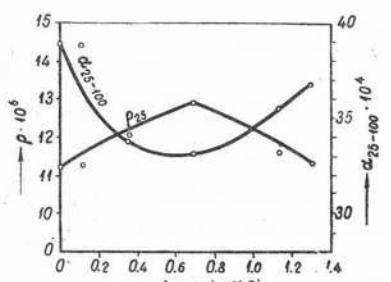
Величина температурного коэффициента сплава, приближающегося по составу к соединению  $Pt_2Si$  (точка  $E$ ), служит подтверждением того, что это соединение существует и при обычной температуре, и, следовательно, характер превращений в твердом состоянии, обнаруженных предыдущими методами, надо отнести к переходу соединения  $Pt_2Si$  при температуре около 700° из одной модификации в другую.

Кривая температурного коэффициента электросопротивления  $DGHF$  для сплавов в закаленном состоянии характерна для модификации химического соединения  $Pt_2Si$ , устойчива при температуре выше 700° и находится в равновесии с соединением  $Pt_5Si_2$ , с одной стороны (влево от точки  $H$ ), и с соединением  $PtSi$  — с другой.

Резкое падение величины температурного коэффициента от точки  $H$  к точке  $G$  (32.5 ат. % Si) можно объяснить тем, что соединение  $Pt_2Si$  в закаленном состоянии с небольшим избытком соединения  $Pt_5Si_2$  образует твердый раствор, хотя на основании кривой охлаждения сплава с содержанием Si 33.1 ат. % к такому заключению притти трудно, а микроструктуру этого сплава (табл. II) фото 10 с одинаковым правом можно отнести и к химическому соединению и к твердому раствору.

### ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

Сколько-нибудь удовлетворительных сведений о влиянии небольших примесей кремния на термоэлектрические свойства платины в литературе нет; между тем, общизвестен тот факт, что термоэлектродвигущая сила платино-платинородиевой термопары, вследствие продолжительной работы последней, сильно меняется, в большинстве случаев уменьшаясь. Термоэлектродвигущая сила платиновой ветви такой термопары по отношению к стандартной платине возрастает на десятки и даже на сотни микровольт, причем это возрастание всегда имеет положительный знак.



Фиг. 4.

Предположение, что причиной этого явления служит кремний, никем проверено не было. Представлялось поэтому интересным наряду с выявлением зависимости термоэлектродвижущей силы твердого раствора от его концентрации сравнить величину и знак термоэлектродвижущей силы платино-кремниевых сплавов с величиной и знаком термоэлектродвижущей силы платиновой ветви работавшей термопары.

Образцы для определения термоэлектродвижущей силы в виде проволок 0.5 мм диаметром и около 1 м длиной приготавливались из отожженных сплавов, служивших для изучения твердости и микроструктуры. Приготовить удалось проволоки из сплавов с содержанием кремния до 1.4 ат. % Si (0.2 вес. %).

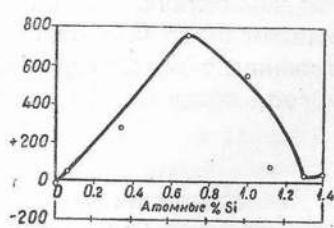
Для удаления наклепа проволоки после протяжки подвергали отжигу в течение 15 минут при температуре около 1300°, пропуская через них электрический ток. Продолжительность и температура отжига контролировались измерением термоэлектродвижущей силы отожженного образца: последняя в результате более продолжительного повторного отжига изменялась только в пределах ошибок измерений (от 2 до 5 микровольт).

Измерение производилось в пиromетрической лаборатории завода. Оптического стекла в Ленинграде с помощью потенциометра фирмы Leeds and Northrup. Температура горячего спая измеряемого образца с проволокой из стандартной платины поддерживалась с помощью «точечной печи», весьма ценная особенность которой заключается в том, что она нагревает только точку спая термопары, чем достигается чрезвычайно резкое падение температуры по длине измеряемого образца; холодный спай пары находился при комнатной температуре. В целях установления однородности измеряемого образца термоэлектродвижущая сила определялась через каждые 5 см по всей его длине.

Результаты измерений термоэлектродвижущей силы сплавов по отношению к стандартной платине при температуре горячего спая, равной 1000°, приведены в табл. 4 и на фиг. 5.

Таблица 4

Весов. % Si	Атомн. % Si	Термоэлектродви- жущая сила в микровольтах
0	0	- 25
0.01	0.07	+ 50
0.05	0.35	270
0.10	0.69	750
0.14	1.0	540
0.16	1.13	74
0.19	1.3	30
0.20	1.4	35



Фиг. 5.

Термоэлектродвижущая сила чистой платины равна -25 микровольт, но уже незначительная примесь кремния, равная 0.01 ат. % (0.01 вес. %), повышает термосилу до + 50 микровольт. С дальнейшим повышением

содержания кремния в сплавах возрастает и величина их термоэлектродвижущей силы, достигая максимума +750 микровольт для сплава с содержанием Si 0.69 ат. %, откуда она начинает уменьшаться, и для сплавов с 1.3—1.4 атомных % Si составляет соответственно только +30 и +35 микровольт, мало, таким образом, отличаясь от термоэлектродвижущей силы чистой платины.

Если принять, что зависимость термоэлектродвижущей силы от концентрации твердого раствора аналогична таковой для удельного электросопротивления (11), то приведенные данные подтверждают наличие твердого раствора только на примере сплавов с содержанием кремния до 0.69 ат. %; падение же величины термоэлектродвижущей силы для сплавов с большим содержанием кремния опять-таки, как и в случае с результатами твердости и электросопротивления, не характерно для твердого раствора.

Все три метода: твердость, электросопротивление и термоэлектродвижущие силы для сплавов с содержанием кремния до 1.4 ат. % удивительно согласно дают указания на образование непрерывного ряда твердых растворов между платиной и веществом, содержащим 98.6 ат. % Pt и 1.4 ат. % Si. Но так как существование химического соединения из 70 атомов платины и одного атома кремния не является правдоподобным и, кроме того, микроструктура и возможность механической обработки сплавов с содержанием кремния от 0.69 до 1.4 ат. % подтверждают существование твердого раствора этой концентрации, то остается предположить, что и эти сплавы представляют также твердый раствор химического соединения  $Pt_5Si_2$  в платине. (Необходимо иметь в виду то обстоятельство, что влияние посторонних примесей, которые могли при плавке перейти из шамотового тигля в сплавы, учесть было трудно. Однако, если влиянием посторонних примесей на свойства сплавов богатых кремнием можно пренебречь, то на свойства сплавов с небольшим содержанием кремния они могли оказать существенное влияние).

Относительно ответа на второй вопрос, поставленный в начале этого раздела, можно на основании полученных данных указать, что из большого количества агентов, которые могут в условиях работы термопары повлиять на ее термоэлектродвижущую силу, кремний является основным, так как величина и знак термосилы платино-кремневых сплавов с содержанием Si до 0.69 ат. % находится в полном соответствии с величиной и знаком термоэлектродвижущей силы платиновой ветви термопары, термосила которой в результате продолжительной работы изменилась.

## ВЫВОДЫ

На основании сопоставления результатов исследования системы платина-кремний методами термического анализа, твердости, микроструктуры, электросопротивления и термоэлектродвижущих сил, — можно сделать следующие выводы:

1. Диаграмму состояния системы Pt — Si (фиг. 1) можно разграничить на следующие 15 полей:
  - поле I — выше кривой начала кристаллизации — относится к раствору компонентов в жидкком состоянии;

поле II — (до 1.4 ат. % Si) — твердый раствор силицида  $Pt_5Si_2$  в платине;

поле III — твердый раствор + жидкость, меняющая свой состав по линии  $AB$ ;

поле IV — твердый раствор +  $Pt_5Si_2$ ;

поле V — кристаллы силицида  $Pt_5Si_2$  + жидкость;

в полях VI и VII силицид  $\alpha Pt_2Si$  находится в равновесии с жидкостью, меняющей свой состав по линии  $DC$  с одной стороны и по линии  $DE$  — с другой.

VIII.  $\alpha - \alpha Pt_2Si + Pt_5Si_2$       }  
IX.  $\alpha - \alpha Pt_2Si + PtSi$       } устойчивы при температуре выше 700°;

VIII.  $\beta - \beta Pt_2Si + Pt_5Si_2$       }  
IX.  $\beta - \beta Pt_2Si + PtSi$       } устойчивы при температуре ниже 700°.

поля X и XI относятся к первоначально выкристаллизовывающемуся соединению  $PtSi$  в равновесии с жидкостью;

поле XII —  $PtSi + Si$  и, наконец, поле XIII — кристаллы кремния + жидкость, меняющая свой состав по кривой  $HC$ .

2. Из данных, полученных в результате работ предыдущих исследователей, подтверждается только существование химических соединений  $Pt_2Si$  и  $PtSi$ , другие же открытые ими силициды ( $Pt_9Si$ ,  $Pt_3Si_2$ ,  $PtSi_8$ ) являются следствием трудностей, с какими можно получить препараты силицидов  $Pt_5Si_2$ ,  $Pt_2Si$  и  $PtSi$  в чистом виде.

3. Обнаруженное нами химическое соединение  $Pt_5Si_2$  в предыдущих работах описано не было.

4. Основная причина хрупкости платиновых изделий (лабораторные тигли, чашки), хрупкости и перегорания платиновых обмоток печей сопротивления не только (и даже не столько) в образовании твердого раствора кремния-платины, но и в образовании хрупких легкоплавких силицидов платины, для возникновения которых достаточно соприкосновения платины с веществами, содержащими кремнекислоту при повышенной температуре в условиях восстановительной атмосферы.

Уместно поэтому заметить, что замена, например, обычно применяемых для изготовления платиновых печей сопротивления фарфоровых трубок материалами, не содержащими кремнекислоты, должна значительно увеличить продолжительность работы платиновых обмоток.

5. Небезинтересно отметить аналогию в сродстве кремния с различными металлами восьмой группы периодической системы элементов. В исследованных двойных системах кремния с металлами восьмой группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) кремний с каждым из них образует несколько химических соединений, причем для всех упомянутых систем являются общими силициды состава  $Me_2Si$  и  $MeSi$ ; не доказано лишь существование соединения  $Fe_2Si$ .

6. Различие между металлами платиновой группы (Pd, Pt) и металлами железной группы в их отношении к кремнию заключается в том, что первые не дают силицидов более богатых кремнием, чем соотношение 1 : 1,

в то время как железо, кобальт и никель дают силициды состава  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}_3$ , что может быть объяснено большей основностью металлов железной группы.

7. Растворимость кремния в металлах восьмой группы в твердом состоянии убывает от железа к платине: если в  $\alpha$ -железе растворяется до 16 вес. % кремния, то в платине растворимость его не превышает 0.2%. Кобальт и никель, как и следовало отсюда ожидать, занимают среднее положение: растворимость Si в твердом кобальте равна 7.5%, а в никеле — ок. 6% при  $t=1100^\circ$  и понижается до нуля при обычновенной температуре.

Нерастворимость кремния в палладии в твердом состоянии (по данным Lebeau и Lolibous, 12) можно объяснить недостаточно полным исследованием области, богатой палладием.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность В. А. Немилову, указаниями и советами которого я при выполнении настоящей работы пользовался.

Поступило в редакцию 9 марта 1935 г.:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Boussingault, Ber. 9, 603, (1876).
2. A. Colson, A. Chem., 87 (1882).
3. C. Memminger, Am. Chem., J., 7, 172, (1885—1886).
4. Miles F. P., Am. Chem., J., 8, 428, (1886).
5. N. Warren, Chem. News, 67, 303, (1893).
6. J. Berzelius, Ann. der Phys. (Pogg.), 220 (1824).
7. C. A. Winler, J. prakt. Chem. 91, 193 (1864).
8. A. Guyard, ЖРХО, 9, 98 (1877).
9. Lebeau u. Novitzky, Chem., Soc. 92, 11, 785 (1907).
10. Н. И. Степанов, ЖРХО, 40, 1448 (1908).
11. В. А. Немилов и Н. М. Воронов, О сплавах платины с родием. Изв. Платинового инст., вып. 12.
12. Lebeau u. Jolibous, C. r., 146, 1028 (1908).