

П. Ф. КОНОВАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{CoO} - \text{V}_2\text{O}_3$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 12 XII 1949)

На протяжении ряда лет нами изучались реакции взаимодействия между окисью бора и окислами магния (1) и цинка (2) в безводной среде с применением термического, петрографического и рентгенографического методов исследования. Следующим этапом нашей работы явилось изучение бинарной системы закиси кобальта — окись бора.

Для изучения взаимодействия между компонентами системы применялись химически чистые закиси кобальта и прокаленная до борного ангидрида борная кислота, из которых были изготовлены 20 сплавов с различным содержанием исходных окислов.

Тщательно приготовленная шихта переносилась в платиновый тигель и помещалась в платиновую печь, где и производилось плавление. Полученные таким образом сплавы первоначально подвергались внешнему осмотру, позволившему установить наличие резко выраженных явлений расслоения расплавов, содержащих до 55,2% закиси кобальта.

В этих сплавах мы констатировали образование двух взаимно несмешивающихся жидкостей, состав которых был определен по данным химического статического и термического анализов.

Полученные сплавы подвергались химическому анализу послойно, т. е. верхний слой а и нижний слой б анализировались отдельно. Химическим анализом нижнего слоя устанавливалось только содержание закиси кобальта, а содержание V_2O_3 вычислялось по разности. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Полученные сплавы подвергались микроскопическому исследованию в шлифах и в порошке, погружаемом в иммерсионные сплавы.

Результаты микроскопических наблюдений контролировались съемкой рентгенограмм. Для установления наличия химического соединения в области ниже температуры ликвации исследованию подвергались не сплавы, а спеки. Микроскопическим исследованием этой серии препаратов установлено, что однофазным является образец химического состава CoO 69,0%, V_2O_3 31,0%.

В сплаве № 13, содержащем 69,0% закиси кобальта, образования ликвационных слоев уже не наблюдалось. Микроскопически сплав № 13 характеризовался однофазной структурой, слагающейся из кристаллов бората $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

В сплавах №№ 14—16 под микроскопом наблюдалась кристаллизация двух боратов $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Сплав № 17 был представлен кристаллами $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. В сплавах №№ 18—20, наряду с боратами $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, констатировано присутствие кристаллов закиси кобальта.

Таблица 1

№ п/п.	Найдено химическим анализом каждого слоя, вес. %		Химический состав смеси в вес. %		№ п/п.	Найдено химическим анализом каждого слоя, вес. %		Химический состав смеси в вес. %	
	V ₂ O ₅	CoO	V ₂ O ₅	CoO		V ₂ O ₅	CoO	V ₂ O ₅	CoO
1а б	95,3 31,2	— 68,8	90,0	10,0	7а б	95,1 31,0	— 69,0	60,0	40,0
2а б	95,4 30,8	— 69,2	85,0	15,0	8а б	95,1 30,9	— 69,1	51,83	48,17
3а б	95,1 31,5	— 68,5	80,0	20,0	9а б	95,3 30,8	— 69,2	47,41	52,59
4а б	96,0 31,3	— 68,7	73,6	16,4	10а б	96,1 31,0	— 69,0	45,0	55,0
5а б	95,8 30,9	— 69,1	70,0	30,0	11	—	—	40,0	60,0
6а б	96,1 30,7	— 69,3	65,02	34,98	12	—	—	35,65	64,35
					13	—	—	31,0	69,0

Термический анализ производился методом получения дифференциальных кривых нагревания. Кривые снимались с предварительно сплавленных и после сплавления подвергнутых химическому анализу смесей. Навеска составляла 5 г. В том случае, когда получались при первичном сплавлении два несмешивающихся между собой слоя, производилось тщательное смешение обоих слоев, и эта смесь использовалась для получения кривой нагревания.

Таблица 2

Образец № 5 2CoO · V ₂ O ₅			Образец № 13 2CoO · V ₂ O ₅			Образец № 17 3CoO · V ₂ O ₅		
№ п/п.	J/J ₀	d/n	№ п/п.	J/J ₀	d/n	№ п/п.	J/J ₀	d/n
1	ср.	2,981	1	ср.	2,982	1	сл.	4,113
2	»	2,839	2	»	2,840	2	»	4,021
3	сильн.	2,625	3	сильн.	2,624	3	ср.	3,519
4	ср.	2,241	4	ср.	2,245	4	сл.	2,997
5	»	2,159	5	»	2,158	5	»	2,894
6	сильн.	2,009	6	сильн.	2,010	6	сильн.	2,701
7	»	1,965	7	»	1,965	7	ср.	2,632
8	ср.	1,901	8	ср.	1,902	8	сильн.	2,270
9	сл.	1,860	9	сл.	1,895	9	»	2,019
10	ср.	1,609	10	ср.	1,608	10	ср.	1,987
11	»	1,586	11	»	1,586	11	сильн.	1,806
12	»	1,506	12	»	1,505	12	ср.	1,752
13	»	1,369	13	»	1,368	13	»	1,690
14	»	1,016	14	»	1,015	14	сл.	1,573
15	»	1,009	15	»	1,009	15	ср.	1,377
16	—	—	16	—	—	16	сл.	1,269

Дифференциальный спай термпары (платина + платина = родий) погружался в инертное вещество — прокаленный глинозем, нормальный же спай погружался в испытуемое вещество. Кривые нагревания были получены для 20 сплавов, причем для большинства сплавов мы получили повторные, вполне идентичные кривые.

Были проведены также рентгенографические исследования сплавов. Рентгенограммы изучавшихся препаратов снимались на железном излучении; экспозиции достигали 20—25 час., при напряжении в 30 кв и силе тока 8 ма. Полученные рентгенограммы промерялись на компараторе; вводились поправки на толщину образца; интенсивность линий определялась визуально по пятибальной системе*.

Рентгенограммы двух сплавов №№ 13 и 17 показали наличие индивидуализированных кристаллических фаз, подтвердив результаты микроскопического и термического анализов.

Список линий боратов $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ приведен в табл. 2.

Рентгенографическое исследование нижней части сплава № 5 подтвердило содержание в ней бората $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$; список линий см. в табл. 2.

Диаграмма состояния системы $\text{CoO} - \text{V}_2\text{O}_3$, построенная нами на основании данных кривых нагревания, статического термоанализа и микроскопических наблюдений, приводится на рис. 1.

Оптические свойства исследованных кристаллов приведены в табл. 3.

В пределах концентраций V_2O_3 от 55 до 95,3 вес. % наблюдаются явления ликвации.

Состав жидкой фазы, богатой V_2O_3 , нами специально не определялся.

Состав жидкой фазы, богатой CoO , нами был определен из табл. 1, промежуточный между составами №№ 10 и 11. В первом из них наблюдалось образование верхнего ликвационного слоя, во втором ликвации уже не наблюдалось.

Таким образом, состав $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ оказался лежащим вне ликвационной области.

Для сплавов №№ 1—10 наблюдались две эндотермические остановки при температурах 900 и 1050°.

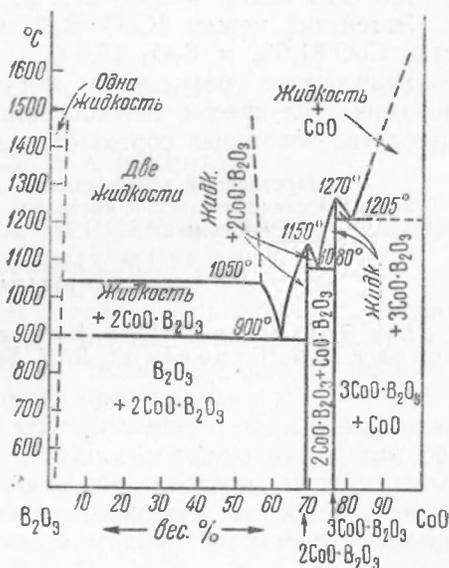


Рис. 1

Таблица 3
Показатели светопреломления боратов кобальта

Формула	N_g	N_p
$2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	$1,86 \pm 0,03$	$1,82 \pm 0,03$
$3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	$1,89 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,03$

Начиная от температуры 1050° и выше наблюдается образование двух несмешивающихся жидкостей.

* Расчет рентгенограмм произведен И. В. Яворским.

Соединение $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ плавится без разложения при температуре 1150° , соединение $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ — при 1270° .

Эвтектика между V_2O_3 и $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ определена по кривым нагревания. Температура плавления эвтектической смеси состава CoO 61,0% и V_2O_3 39,0% 900° .

Эвтектика между $2\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ лежит при 1080° и имеет состав CoO 72,5% и V_2O_3 27,5%.

Эвтектика между $3\text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и CoO лежит при 1205° и имеет состав CoO 81,6% и V_2O_3 18,4%.

Полученные результаты могут быть использованы в производстве керамических красок, изготовлении эмалей и глазурей, а также в производстве некоторых сортов стекла.

Государственный всесоюзный
научно-исследовательский институт
Гипроцемент

Поступило
29 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Торопов и П. Ф. Коновалов, ЖФХ, 11, в. 8 (1940). ² Н. А. Торопов и П. Ф. Коновалов, ДАН, 66, № 6 (1949).