

ХИМИЯ

М. И. КОЧНЕВ

О ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ — МЫШЬЯК

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 VI 1950)

Проблема комплексного использования сырья вызывает необходимость детального исследования различных свойств элементов спутников и их соединений, присутствующих в рудах и заводских продуктах. Кобальт и мышьяк относятся к числу таких спутников.

Диаграмма состояния системы кобальт — мышьяк изучалась более сорока лет назад ⁽¹⁾, причем были намечены основные линии ликвидуса и солидуса на участке до 56% мышьяка и установлено четыре интерметаллических соединения (рис. 1).

Значительное количество химических соединений в рассматриваемой системе, известных из литературных данных ^(1, 2), вызывало сомнение в их действительном существовании. Кроме того, отсутствовали данные о наличии твердых растворов у арсенидов кобальта.

В настоящей работе изучалась кинетика окисления сплавов кобальта с мышьяком в пределах от 44 до 70% кобальта. Исследование проводилось путем определения температур воспламенения сплавов при нагревании их в струе воздуха. За ходом процесса следили по термографическим кривым, записываемым по методу Н. С. Курнакова.

Ряд исследований ^(3, 4) показал, что каждая структурная составляющая сплавов или минералов имеет при известных условиях свою определенную температуру воспламенения или превращения.

Поскольку Фридрихом ⁽¹⁾ в рассматривавшейся им системе у низших арсенидов твердых растворов обнаружено не было, согласно диаграмме состояния (рис. 1), промежуточные сплавы должны состоять из смеси кристаллов чистых смежных арсенидов. При этом предполагалось, что диаграмма «температура воспламенения — состав сплава» будет иметь следующий вид: линия температур воспламенения сплавов между смежными арсенидами пойдет горизонтально и будет определяться температурой воспламенения высшего арсенида, имеющего более низкую температуру воспламенения. При составе, соответствующем второму смежному арсениду температура воспламенения должна скачкообразно измениться и дальше оставаться постоянной до следующего арсенида.

Однако на полученной диаграмме «температура воспламенения — состав сплава» оказалось, что температуры воспламенения сплавов, соответствующие по составу точно стехиометрическим формулам смежных низших арсенидов, отличаются между собой только на 5—10° и возрастают с повышением содержания кобальта в арсенидах. Промежуточные сплавы воспламеняются при более низких температурах, чем чистые арсениды.

Как видно из диаграммы (рис. 2), понижение температуры воспламенения сплавов, отличающихся от химических соединений повышенным

содержанием того или другого элемента, происходит до некоторого предела, после которого кривая идет горизонтально.

Такой ход кривых может быть объяснен образованием у низших арсенидов кобальта твердых растворов ограниченной растворимости. При достижении предела растворимости воспламенение кристаллов

предельного твердого раствора обуславливает дальнейший горизонтальный ход кривой до появления новой структурной составляющей — твердого раствора со стороны смежного арсенида.

Воспламенение твердых растворов арсенидов, образованных с избытком кобальта отмечается на дифференциальной термографической кривой резко выраженным изменением ее направления (см. рис. 3, а). При воспламенении твердых растворов арсенидов, образованных с избытком мышьяка, дифференциальная кривая отклоняется более плавно, в два этапа, которым соответствуют две несколько отличающиеся температуры (рис. 3, б).

Различное поведение при воспламенении в струе воздуха твердых растворов арсенидов кобальта, образованных с избытком кобальта и мышьяка, заключающееся в наличии у последних двух точек реакции

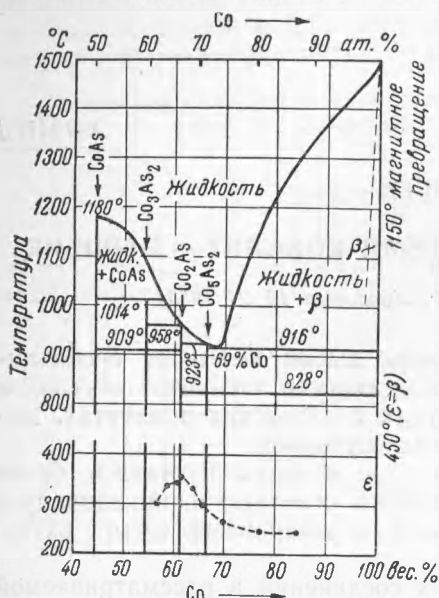


Рис. 1. Диаграмма состояния системы As — Co (по Фридриху)

воспламенения, находится в полном соответствии с типом диаграммы состояния (рис. 1). Низшие арсениды кобальта получают в результате перитектических реакций, которые при быстром охлаждении до конца не протекают. Поэтому при образовании твердых растворов арсенидов с мышьяком в сплаве может присутствовать в небольшом количестве остаточная фаза (твердый раствор) более богатого арсенида, имеющего более низкую температуру воспламенения, который дает первую слабую реакцию воспламенения.

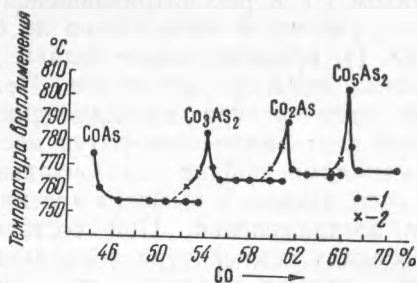


Рис. 2. Диаграмма „температура воспламенения — состав для сплавов кобальта с мышьяком“ (—100 +200 меш.). 1 — 1-я реакция, 2 — 2-я реакция

При образовании твердых растворов с избытком кобальта остаточная фаза может присутствовать только в виде раствора более богатого кобальтом, т. е. с более высокой температурой воспламенения; реакция воспламенения этой фазы перекрывается реакцией основного твердого раствора.

Отчетливые пики температур воспламенения низших арсенидов ко-

бальта на диаграмме состав — свойство подтверждают литературные данные об их существовании.

Понижение температуры воспламенения промежуточных сплавов по сравнению с интерметаллическими соединениями, с точки зрения химии металлических сплавов, может быть объяснено понижением степени упорядоченности в кристаллической решетке (концентрационная неупорядоченность) ⁽⁵⁾.

На основании полученной диаграммы состав — свойство (рис. 2) можно сделать вывод, что низшие арсениды кобальта образуют твердые растворы ограниченной растворимости приблизительно в следующих пределах: CoAs с кобальтом до 46,4% кобальта; Co_3As_2 — от 51 до 55,2% кобальта; Co_2As — от 58,5 до 61,8% кобальта; Co_5As_2 — от 64,6% до 67,5% кобальта.

Поскольку низшие арсениды кобальта образуют твердые растворы, т. е. имеют области однородности, согласно классификации фаз Н. С. Курнакова ⁽⁵⁾, они относятся к интерметаллическим фазам переменного состава. Наличие сингулярных точек на диаграмме состав — свойство позволяет отнести их к типу дальтони́дов.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала
Академии наук СССР

Поступило
27 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1, 1941, стр. 179; *Metallurgia*, 5, 150 (1908). ² Gmelins Handbuch d. anorgan. Chem., 8 Aufl., Sistem-Num. 58, 1931, 36. ³ А. Л. Цефт и М. А. Абдеев, Сборн. труд. УИИ, № 18. ⁴ Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде, Термография, Изд. АН СССР, 1944. ⁵ Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1941.

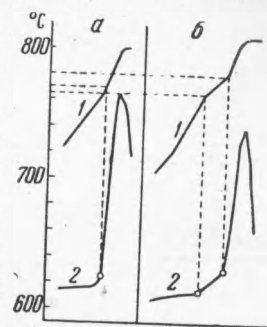


Рис. 3. 1—кривые простой записи температуры, 2—дифференциальные кривые. а — сплав 54,65% Со, б — сплав 60,75% Со