

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.+548.6+542.0

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ce-Ni-Co-Mo

Р. В. КАЛАГОВА, Н. И. КАЛОЕВ, А. И. МАРТИРЯН,
Г. Г. ГРИГОРЯН и Л. Г. АРУСТАМОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 21 VII 1998

Установлены фазовые равновесия в системе кобальт-никель-молибден. Установлен характер взаимодействия фаз в части четверной системы Ce-Ni-Co-Mo в области существования соединений CeCo_5 и $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ при содержании в системе 3 ат. % Мо. На основании полученных результатов построена схема распределения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo при 773 К. Установлена область существования ферромагнетизма.

Рис. 2, библ. ссылок 16.

Взаимодействие в двойных системах церия с кобальтом и никелем изучено достаточно подробно [1-5]. Сведений о строении системы церий-молибден в литературе нет из-за экспериментальных трудностей получения сплавов этих двух металлов, очень сильно отличающихся по температурам плавления: 1077 (Co) и 2895 К (Mo). Изучена лишь взаимная растворимость компонентов [6,7], но не определен характер их взаимодействия. Имеются и некоторые сведения о диаграммах состояния РЗМ-Mo. Так, установлено, что диаграммы состояния систем скандий-молибден [8] и иттрий-молибден [9] имеют эвтектический состав. Интерметаллические соединения не обнаружены и в системах гадолиний-молибден [10] и {эрбий-лютеций}-молибден [11].

Имеются также сведения о строении некоторых тройных систем: молибден-церий-никель при 773 К в богатой никелем области [12] и молибден-иттрий-никель при 870 К [13]. Из литературы известно, что в тройных системах РЗМ с металлами триады Fe (Co, Ni) образуется тройная тетрагональная фаза

типа ThMn_{12} , обладающая магнитными свойствами и родственная бинарным интерметаллидам в системах РЗМ-Ме.

Результаты собственных экспериментов [12] и приведенные в литературе [14] данные показали, что тройное интерметаллическое соединение типа ThMn_{12} в системах $\text{Ce}(\text{Y})\text{-Ni-Mo}$ не образуется. При этом все двойные интерметаллические соединения системы $\text{Ce}(\text{Y})\text{-никель}$ (за исключением Y_3Ni и Y_2Ni_{17} , образующихся в системе Y-Ni-Mo) взаимодействуют с тройным твердым раствором на основе молибдена, что приводит к образованию узких двухфазных областей и трехфазных полей.

В настоящей статье рассмотрено взаимодействие фаз в четверной системе Ce-Ni-Co-Mo в области, богатой кобальтом по разрезу CeMe_5 (где $\text{Me} = (\text{Co}, \text{Ni})$, содержащей 3 ат. % молибдена.

Методика эксперимента

Использованы микроструктурный, рентгенофазовый, локальный рентгеноспектральный методы физико-химического анализа.

Сплавы выплавляли в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона из предварительно спрессованных никеля, кобальта, церия и молибдена высокой чистоты (99.99, 99.95, 99.56 и 99.95% по массе, соответственно). Угар составляет 2% по массе.

Гомогенизацию проводили в течение 800 ч при 1000°C и на протяжении 800 ч при 500°C с последующей закалкой в ледяной воде. Микроструктуру образцов изучали травлением предварительно отполированных образцов насыщенным спиртовым раствором FeCl_3 с последующим фотографированием на микроскопе “МИМ-7” при увеличении 500. Рентгенофазовый анализ был выполнен при помощи дифрактометра “HZG-4B” на кобальтовом K_α -фильтрованном излучении.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Физико-химический анализ молибдена позволил установить, что превращения характеризуются лишь незначительным проникновением молибдена в систему твердого раствора на основе исходных компонентов кобальта и никеля и двойных интерметаллических соединений систем Co-Mo и Ni-Mo . В области сплавов с содержанием молибдена до 50 ат. % между исходными компонентами – кобальтом и никелем – образуется β -фаза, проникающая в тройную систему не менее, чем на 3,5, и не более, чем на 17 ат. %. При этом образуется следующий ряд соединений: Co_3Mo , Co_7Mo_6 , NiMo , Ni_4Mo , Ni_3Mo . Твердые растворы на основе интерметаллических соединений систем Co-Mo и Ni-Mo имеют узкие области гомогенности и незначительно (не более 3 ат. %) проникают в тройную систему вдоль соответствующих по составу изоконцентрат молибдена. Установлено, что только фаза Co_7Mo_6 (β) проникает в систему Ni-Co-Mo приблизительно

на 10 ат. %. Все образующиеся соединения взаимодействуют с (-твердым раствором, образуя при этом области двух- и трехфазных равновесий (рис.1). Полученные данные хорошо коррелируются с данными работы [14].

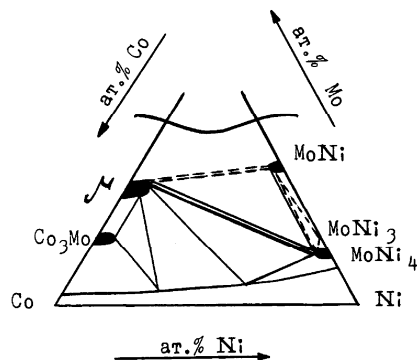


Рис. 1. Схема фазовых равновесий в системе Ni-Co-Mo

В системах церий-кобальт и церий-никель образуется большое число интерметаллических соединений, имеющих узкие концентрационные интервалы устойчивости. Указанные соединения являются либо фазами Лавеса, либо генетически с ними связаны. Подтверждено существование в системе церий-никель-молибден двойных интерметаллических соединений, таких, как CeNi, CeNi₂, CeNi₃, Ce₂Ni₇, CeNi₅, MoNi₄, MoNi₃ и MoNi. Не обнаружено соединение с максимальным содержанием церия, идентифицированное в

работе [15] как Ce₇Ni₃ со структурой типа Th₇Fe₃, которому ранее приписывался состав Ce₃Ni [3]. Возможно, это связано с чистотой исходных компонентов и различиями во времени отжига. Очевидно, что недостаточным временем отжига можно объяснить и существование фаз CeMe₅ (где Me (Co, Ni)). В литературе приводятся противоречивые сведения о температурном интервале существования этих соединений, сравнительный анализ которых о стабильности соединений типа RCo₅ (где R – редкоземельный металл) показал, что эвтектидный распад их на соединения R₂Co₇ и R₂Co₁₇ наблюдается для всех РЗМ.

В системе Ce-Co реализуются следующие интерметаллические соединения: CeCo₂, CeCo₃, CeCo₅, Ce₂Co₇, Ce₂Co₁₇, Ce₂₄Co₁₁. При этом фаза Ce₅Co₁₉, о которой есть сведения в литературе [2], реализующаяся в области концентраций от 77 до 90 ат.% кобальта, нами не обнаружена.

Таким образом, существование при 773К фаз CeNi₅ и CeCo₅, очевидно, можно объяснить недостаточным временем отжига, при котором может начаться эвтектидный распад, а также наличием незначительных примесей в исходных металлах.

Взаимодействие компонентов, образующих двойные интерметаллические соединения, и тетрагональной фазы типа ThMn₁₂ (I), реализующиеся в системе Ce-Co-Mo [16] и обладающие различными кристаллическими структурными типами и стехиометрией, приводит к образованию двух- и трехфазных областей в тройных системах. В случае четверной системы Ce-Ni-Co-Mo развитие этого взаимодействия определяет наличие большого количества двух-, трех- и четырехфазных областей.

Установлено, что при содержании молибдена 3 ат. % (в пределах его растворимости) между интерметаллидами CeCo₅ и CeNi₅ образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 2), характерной особенностью которых является от-

сутствие взаимодействия фаз $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ и Ce_2Ni_7 . При содержании молибдена 3 ат. % в области составов до 17 ат. % церия при 773 К в системе Ce-Ni-Co-Mo реализуется одна область четырехфазного равновесия, пять трехфазных и семь двухфазных областей. На рис. 2 области трехфазных равновесий $\text{CeMe}_5 + \gamma + \text{Ce}_2\text{Co}_{17}(\text{Ce}_2\text{Ni}_7)$ имеют форму треугольников, стороны которых изображены прямыми линиями, вершины треугольников опираются на однофазные области, параллельно распространяющиеся в четверную систему вдоль изоконцентраты церия. Одна из сторон треугольника, ограничивающего трехфазную область $\text{Ce}_2\text{Co}_{17} + \gamma + \text{MoCo}_3$, является прямой линией, т.к. через нее указанная трехфазная область граничит с областью четырехфазного равновесия $\text{Ce}_2\text{Co}_{17} + \gamma + \text{MoCo}_3 + \psi$. Две другие стороны, разделяющие трехфазную область с двухфазными, повторяют форму последних.

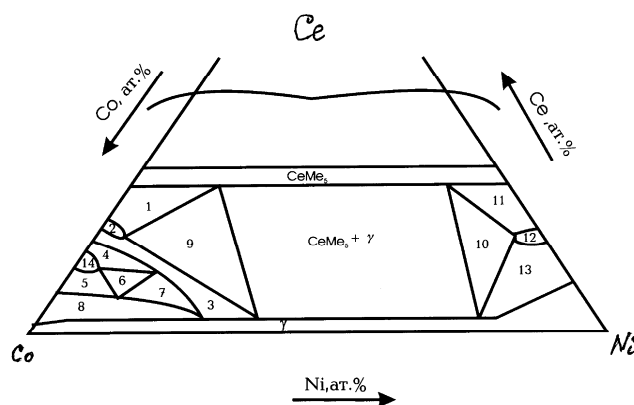


Рис. 2. Схема расположения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo:

1. $\text{CeMe}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_{17}$,
2. $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$, 3. $\text{Ce}_2\text{Co}_{17} + \gamma$,
4. $\text{Ce}_2\text{Co}_{17} + \gamma + \psi$,
5. $\text{Co}_3\text{Mo} + \gamma + \psi$,
6. $\text{Ce}_2\text{Co}_{17} + \gamma + \text{Co}_3\text{Mo} + \psi$,
7. $\text{Ce}_2\text{Co}_{17} + \gamma + \text{Co}_3\text{Mo}$,
8. $\text{Co}_3\text{Mo} + \gamma$,
9. $\text{CeMe}_5 + \gamma + \text{Ce}_2\text{Co}_{17}$,
10. $\text{CeMe}_5 + \gamma + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$,
11. $\text{CeMe}_5 + \text{MoNi}_4$,
12. Ce_2Ni_7 ,
13. $\text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \gamma + \text{MoNi}_4$,
14. $\psi + \gamma$.

Из числа исследованных сплавов наибольший интерес представляют сплавы, обладающие магнитными свойствами. Как видно из рис. 2, между фазами CeNi_5 и CeCo_5 в системе Ce-Ni-Co-Mo при содержании молибдена 3 ат. % существует непрерывный ряд твердых растворов.

Магнитные исследования показали, что сплавы, расположенные по указанному разрезу и содержащие от 0 до 33 ат. % Ni, являются ферромагнитными, а содержащие более 33 ат. % Ni – парамагнитны. При этом обнаруживается определенная стабилизация коэрцитивной силы в интервале от комнатной до 732 К (температура Кюри для CeCo_5). Такая стабилизация обусловлена тем, что в указанном интервале температур, исходя из диаграмм состояния двойных систем и схемы расположения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo, в сплавах не происходят фазовые превращения. При увеличении температуры от комнатной до 732 К для всех образцов наблюдается плавное уменьшение намагниченности насыщения от 0,85 Т для CeCo_5 до полного исчезновения ферромагнитных свойств при содержании никеля в сплавах более 33 ат. %. Это связано с усилением теплового движения атомов, вследствие чего наблюдается разупорядочивание магнитных моментов d-элементов в системе Ce-Ni-Co-Mo.

Таким образом, установлен характер взаимодействия фаз в части четверной системы Ce-Ni-Co-Mo в области существования соединений CeCo_5 и $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ при содержании в системе 3 ат. % Mo. На основании полученных результатов построена схема распределения фазовых областей в системе Ce-Ni-Co-Mo при 773 K. Установлена область существования ферромагнетизма.

Ce-Ni-Co-Mo ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐԻ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՖԱԶԱՅԻՆ ԲԱՐՎԱՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Վ. ԿԱԼԱԳՈՎԱ, Ն. Ի. ԿԱԼՈԵՎ, Ա. Է. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ,

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՈՎԱ

Որոշված են ֆազային հավասարակշռությունները կոբալտ-նիկել-մոլիբդեն համակարգում:

Որոշված են Ce-Ni-Co-Mo քառյակ համակարգում 3 ատոմական % Mo-ի պարունակությամբ CeMe_5 և $\text{Ce}_2\text{Me}_{17}$ միացությունների գոյության մարզում ֆազերի փոխազդեցությունների բնույթները: Ստացված տվյալների հիման վրա կառուցված է 3 ատոմական % Mo-ի պարունակությամբ Ce-Ni-Co-Mo համակարգում (773K) ֆազային մարզերի տեղադրման սխեման:

Որոշված է ֆերրոմագնետիզմի գոյության մարզը:

THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF Ce-Ni-Co-Mo SYSTEM ALLOYS

R. V. CALAGOVA, N. I. CALOEV, A. E. MARTIRYAN,

G. G. GRIGORYAN and L. G. AROUSTAMOVA

In the present paper the phase interaction in quaternary Ce-Ni-Co-Mo system in the range rich with Co by the CeMe_5 section (where Me is Co, Ni) at 3 at.% molybdenum content has been discussed.

The alloys were melted in electric arc furnace in purified argon atmosphere, from preliminary pressed fine metals. Homogenization was carried out during 800 hours at 1000°C and during 800 hours at 500°C with consequent hardening in icy water.

The alloys obtained have been underwent to a microstructural, X-ray phase and local X-ray spectral analysis.

Microstructure of samples was studied by etching preliminary polished samples with FeCl_3 saturated alcohol solutions and photographing them on microscope increased 500 times.

The X-ray phase analysis was performed on diffractometer HZG-4B by cobalt $K\alpha$ -filtered radiation.

The data obtained enabled to establish phase equilibrium in Co-Ni-Mo system at 773 K and up to 50 at.% Mo content range.

The formed solution on the basis of initial Co and Ni solid solution penetrates into the triple system not less than 3,5 and not greater than 17 at.%.

The phase interaction nature has been established in a part of quaternary Ce-Ni-Co-Mo system in the CeMe_5 and CeMe_{17} (where Me is Co, Ni) section existing phase range when Mo content is 3 at.%.

On the basis of results obtained a location scheme for the Ce-Ni-Co-Mo system phase region has been plotted.

On the basis of magnetic property data for alloys of quaternary Ce-Ni-Co-Mo system by the CeMe_5+3 at.% Mo section, the range of ferromagnetism has been determined, when Ni content remains 0-33 at.%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Buschow K.H.* // Philips Res. Repts, 1971, v. 26, №1, p. 49.
- [2] *Khan Y.* // J. Hess. Comm. Met., 1974, v. 34, № 2, p. 191.
- [3] *Vogel R., Fulling W.* // J. Metallik, 1947, v. 38, p. 102.
- [4] *Гшенейдер К.А.* Сплавы РМЗ. М., Мир, 1965, с. 181.
- [5] *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов. М., Металлургия, 1973, 760 с.
- [6] *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов. М., Металлургия, 1970, 455 с.
- [7] *Савицкий Е.М., Барон В.В., Тао Т.Т.* // Металлургия и топливо, 1962, № 1, с. 156.
- [8] *Еременко В.Н., Буянов Ю.Н., Общенко Н.М.* Физико-химические свойства сплавов рения. М., Мир, 1979, с. 27.
- [9] *Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров Н.В., Чистяков О.Д.* // Журнал неорганической химии, 1961, № 7, с. 1732.
- [10] *Baenziger N.C., Moriasty J.L.* // Acta Cryst., 1961, №14, p. 948.
- [11] *Elliot R.P.* // Proc. of the Iourth conf. (New York, 1964), 1965, p. 215.
- [12] *Колагова Р.В., Калоев Н.И., Соколовская Е.М.* // Цветная металлургия, 1988, № 2, с. 122.
- [13] *Соколовская Е.М., Калоев Н.И., Казакова Е.Ф.* // Деп. в ВИНТИ № 470 В-94.
- [14] *Магамедова Л.М.* Автореф. дисс. "Фазовый состав и свойства сплавов иттрия и молибдена с кобальтом и с никелем", канд. хим. наук, Краснодар, 1994.
- [15] *Olcese G.* // J. Less. Comm. met., 1973, v. 33., № 1, p. 71.
- [16] *Калагова Р.В.* Автореф. дисс. "Структура и свойства сплавов молибдена и церия с металлами триады железа". канд. хим. наук, Краснодар, 1988.