

## **$P - T - X$ диаграмма состояния системы Co – Mg**

**Ю. В. Левинский, Е. В. Вершинина, М. И. Алымов**

Сплавы Co – Mg изучены недостаточно подробно. Имеющиеся в литературе сведения относятся к исследованию изменений в системе Co – Mg в координатах состав-температура. Однако при этом не учитывается существенная разница в значениях упругости паров Mg и Co в сплаве, что значительно снижает точность получаемых результатов. Предложено проанализировать систему Co – Mg в координатах состав – температура – давление. Приведено подробное описание диаграммы состояния системы в координатах давление – температура, определены проекции линий трехфазных равновесий, построены отдельные изобарные и изотермические сечения пространственной  $p - T - x$  диаграммы состояния системы Mg – Co, а также представлена диаграмма состояния системы Co – Mg в координатах температура – парциальное давление Mg. Полученные результаты могут быть успешно использованы при разработке тройных и более сплавов, содержащих кобальт и магний.

**Ключевые слова:** система кобальт – магний,  $p - T - x$  диаграмма состояния, интерметаллид  $MgCo_2$ , парциальное давление паров Mg.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-7-5-9

### **Введение**

Анализ равновесий в системе Co – Mg представляет интерес как составная часть исследования тройных и более компонентных сплавов на основе Co и Mg.

Особенностью фазовых равновесий в системе Co – Mg является высокая упругость пара Mg, что делает необходимым учитывать при определении равновесного существования фаз не только параметры температуры и состава, но и давления.

Цель настоящей работы — представление взаимодействия в системе Mg – Co в графическом виде на диаграмме состояния в координатах давление – температура – состав ( $p - T - x$  диаграмма состояния), а также построение отдельных изобарных и изотермических сечений.

### **Методика эксперимента**

Для построения  $p - T - x$  диаграмм состояния требуются сведения о зависимости давления насыщенного пара в исследуемой системе от тем-

пературы и концентрации, а также информация о проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав.

Известно, что в системе Co – Mg образуется только одно стехиометрическое соединение  $MgCo_2$ . Взаимная растворимость Mg и Co друг в друге в твердом состоянии ничтожно мала. Равновесный газ над сплавами Co – Mg практически полностью состоит из атомов Mg, поэтому парциальное давление паров Mg можно принимать равным общему давлению газа.

Для построения проекций линий и областей трех-координатной  $p - T - x$  диаграммы состояния системы Co – Mg использованы данные зависимости давления насыщенного пара в температурном интервале 650 – 960 °C для сплавов с содержанием от 29,2 до 99,3 ат. % Mg, полученные в работе [1]. Давление насыщенного пара было измерено методом потока по количеству конденсата, переносимого инертным газом с поверхности сплава. Исходные сплавы Co с Mg получали при взаимодействии Mg с  $CoCl_2$  с последующей отгонкой части Mg и переплавкой [1].

Таблица 1

Константы температурной зависимости  
 $\lg p_{Mg} = -\frac{A}{T} + B$  парциального давления пара Mg  
 ( $p_{Mg}$  в Па) над сплавами Co – Mg

Table 1

Temperature dependence constants  $\lg p_{Mg} = -\frac{A}{T} + B$  of Mg vapor  
 partial pressure ( $p_{Mg}$  in Pa) over Co – Mg alloys

Содержание Mg, ат. %	A	B	Температура, °C
99,3	6620	9,85	650 – 730
96,7	6600	9,73	650 – 690
96,7	6740	9,85	710 – 770
84,8	6600	9,73	640 – 770
70,6	6600	9,73	645 – 770
53,8	7200	9,98	610 – 670
53,8	6600	9,73	700 – 800
33,8	7200	9,98	620 – 680
33,8	4600	9,73	700 – 800
29,2	4600	11,25	900 – 960

Полученные в ходе эксперимента данные зависимости давления пара от температуры были представлены табл. 1.

На рис. 1 приведена проекция линий максимальной растворимости в системе Co – Mg на плоскость “температура – состав” по данным работы [2].

### Результаты

На основании методов построения, изложенных в работе [3], были рассчитаны и построены:  $p - T$  диаграмма состояния системы Co – Mg (рис. 2); изобарное сечение диаграммы состояния системы Co – Mg при давлении  $10^3$  Па (рис. 3); изотермическое сечение диаграммы состояния системы Co – Mg при температуре 800 °C (рис. 4) и диаграмма состояния системы Co – Mg в координатах парциальное давление Mg ( $P_{Mg}$ ) – температура ( $T$ ) при давлении  $P_{общ} \geq 10^4$  Па (рис. 5).

### Обсуждение результатов

Из анализа  $p - T$  диаграммы состояния системы Co – Mg (рис. 2) следует следующее. Кривые 1 – 5 и 5 – 10 (кривые указываются точками начала и конца графических линий на рисунке; буквы “L” и “G” означают жидкая и газообразная фаза, соответственно) показывают давление пара Mg над твердым и жидким Mg [5], а линия 5 – 9 соответствует плавлению Mg. Точкой 4 (температура

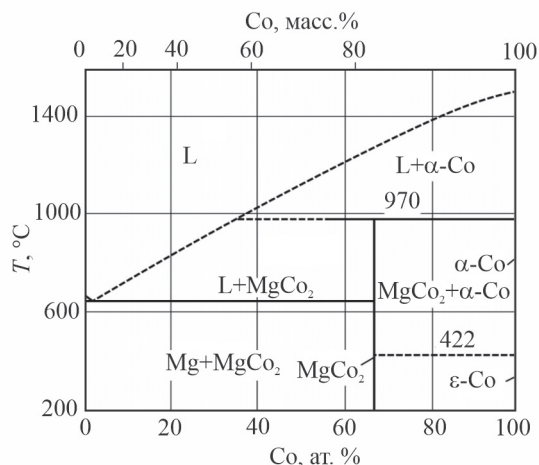


Рис. 1. Проекция линий максимальной растворимости в системе Co – Mg на плоскость температура-состав [2].

Fig. 1. Projection of the maximum solubility lines of the Co – Mg system on the temperature-composition plane [2].

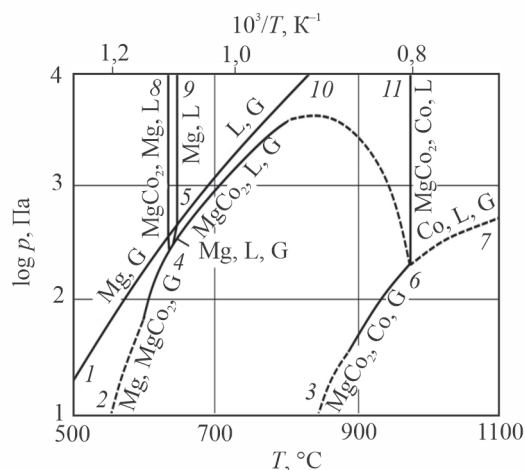


Рис. 2.  $P - T$  диаграмма состояния системы Co – Mg.

Fig. 2.  $P - T$  diagram of the Co – Mg system.

635 °C, давление  $3 \cdot 10^2$  Па) обозначено четырехфазное равновесие  $Mg \rightleftharpoons MgCo_2 \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$ . Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 8 ( $MgCo_2 \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons L$ ), 4 – 5 ( $Mg \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$ ), 4 – 2 ( $Mg \rightleftharpoons MgCo_2 \rightleftharpoons G$ ) и 4 – 6 ( $MgCo_2 \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$ ). Последние две кривые построены с учетом экспериментальных данных, приведенных в табл. 1. Кривая 4 – 6, имеющая максимум при температуре около 850 °C, заканчивается в точке 6 (температура 970 °C, давление  $2 \cdot 10^3$  Па) четырехфазного равновесия  $MgCo_2 \rightleftharpoons Co \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$ . Кривая 3 – 6

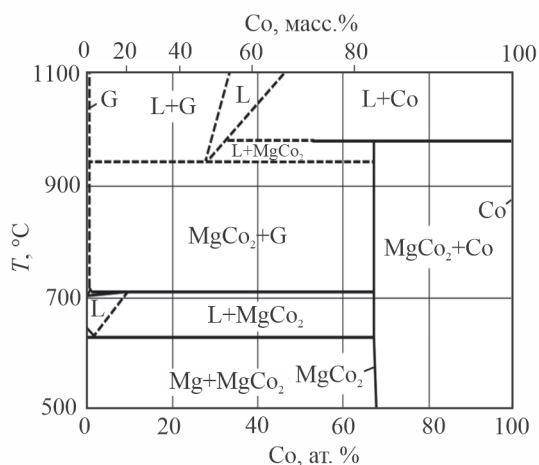


Рис. 3. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Co – Mg при давлении  $10^3$  Па.

Fig. 3. Isobaric cross section of the Co – Mg system diagram at a pressure of  $10^3$  Pa.

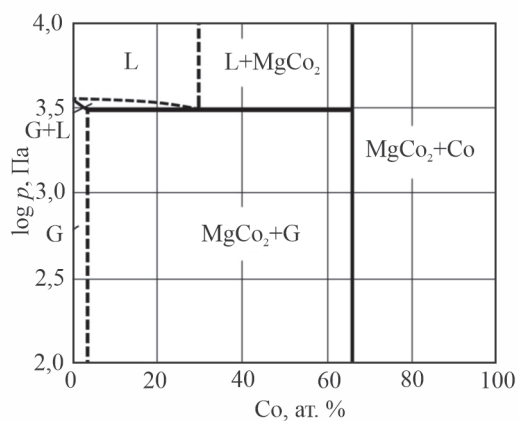


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Co – Mg при температуре  $800$  °C.

Fig. 4. Isothermal section of the Co – Mg system diagram at a temperature of  $800$  °C.

трехфазного равновесия  $MgCo_2 \rightleftharpoons Co \rightleftharpoons G$  построена с учетом данных табл. 1 (сплав, содержащий 29,2 ат. % Mg). Кривая  $b - 7$  заканчивается в тройной точке кобальта.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Co – Mg (рис. 3), построенное по точкам пересечения изобары при давлении  $10^3$  Па с кривыми  $4 - 8$ ,  $6 - 11$  и дважды  $4 - 6$  на рис. 2, показывает четыре горизонтали трехфазных равновесий. При этом эвтектическая и перитектическая реакции

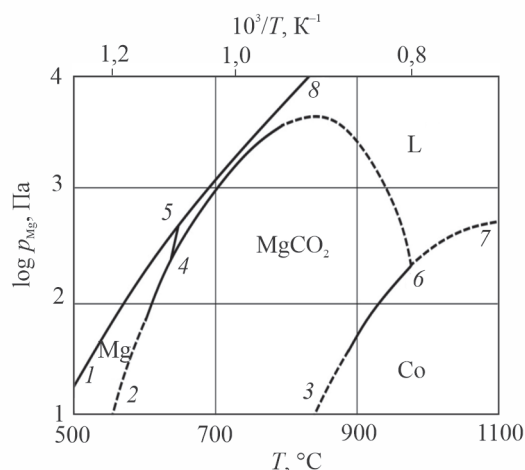


Рис. 5.  $P_{Mg} - T$  диаграмма состояния системы Co – Mg при давлении  $P_{общ} \geq 10^4$  Па.

Fig. 5.  $P_{Mg} - T$  diagram of the Co – Mg system at a pressure  $P_{tot} \geq 10^4$  Pa.

остались неизменными по сравнению с диаграммой (рис. 1).

При температуре  $710$  °C (точка пересечения изобары с низкотемпературной ветвью кривой  $4 - 6$   $p - T$  диаграммы) в равновесии находятся газ, состоящий в основном из пара Mg,  $MgCo_2$  и жидкость, содержащая 10 ат. % Mg. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары с высокотемпературной ветвью кривой  $4 - 6$   $p - T$  диаграммы состояния, из газовой фазы и  $MgCo_2$  вновь образуется жидкость, которая содержит уже 30 ат. % Mg. Таким образом, при нагревании сплавов, содержащих от 0 до 66 ат. % Co, жидкая фаза появляется при температуре  $635$  °C и при температуре  $710$  °C сплавы полностью затвердевают, а при температуре выше  $900$  °C вновь плавятся с образованием обогащенной Co жидкости.

Изотермическое сечение диаграммы состояния Co – Mg при температуре  $800$  °C было построено исходя из того, что на  $p - T$  диаграмме (рис. 2) эта же изотерма при давлении  $7 \cdot 10^3$  Па пересекает одну кривую  $4 - 6$  трехфазного равновесия  $MgCo_2 \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$ . Точке этого пересечения на изотермическом сечении соответствует единственная горизонталь трехфазного равновесия.

На рис. 5 приведена диаграмма состояния первого рода [3, 4], для которой в качестве независимых переменных выбираются две интенсивные характеристики. Для исследуемой системы Co – Mg в качестве независимых интенсивных параметров были выбраны температура и химический потен-

циал Mg ( $\mu_{\text{Mg}}$ ) или величина парциального давления пара магния ( $p_{\text{Mg}}$ ), связанного с химическим потенциалом соотношением  $\mu_{\text{Mg}} = -RT \ln p_{\text{Mg}}$ .

На этой диаграмме, которая легко трансформируется из  $p - T$  диаграммы (рис. 2), существуют только однофазные поля, разделенные линиями двухфазных равновесий. Каждой точке однофазных полей Mg, MgCo<sub>2</sub> и Co диаграммы на рис. 5 соответствуют фазы с разным содержанием Mg и Co. Но в связи с тем, что интерметаллид MgCo<sub>2</sub> практически не имеет области гомогенности, из построенной диаграммы первого рода следует, что этот интерметаллид очень устойчив к колебаниям температуры и давления в очень широких пределах при различных методах его получения и термической обработки.

### Выводы

Исследована система Co – Mg в координатах давление – температура – состав: построена и описана  $p - T$  диаграмма, определены линии трехфазных равновесий, точка четырехфазного равновесия, изобарные и изотермические сечения, приведена диаграмма состояния системы в координатах парциальное давление Mg – температура.

Полученные в настоящей статье результаты будут полезными при разработке сложных сплавов, содержащих Co и Mg.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИСМАН.*

### Литература/References

1. Ту Нгок Чей, В.Ф.Серебряков. Давление пара Mg над сплавами Mg – Ni и Mg – Co. Известия вузов. Цветные металлы, 1984, № 2, с. 120 – 122.
- Tu Ngoc Chey, Serebryakov V.F. Davlenie para Mg nad splavami Mg – Ni i Mg – Co [Mg vapour pressure over Mg – Ni and Mg – Co alloys]. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. [Izvestiya. Non-ferrous Metallurgy], 1984, no. 2, pp. 120 – 122, (in Russ.).
2. Hayeb-Hashemi A.A., Clark Y.B. The Co – Mg (Cobalt – Magnesium) System. Bull. Alloy Phase Diagrams, 1987, v. 8, no. 4, pp. 352 – 354.
3. Левинский Ю.В., Лебедев М.П. P-T-х диаграммы состояния двойных металлических систем. Методы расчета и построения. М.: Научный мир, 2014, 200 с.
- Levinsky V., Lebedev M.P. P-T diagrams of binary metal systems. Calculation and construction methods. Moscow, Scientific World, 2014, 200 p., (in Russ.).
4. Levinsky Yu. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys, ASM, Materials Park, 1997, v. 1, OH 44073, 920 p.
5. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. Vapor pressure equation for the metallic elements 298-2500K. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 23, no. 3, pp. 309 – 313.

*Статья поступила в редакцию — 3.02.2023 г.  
после доработки — 20.02.2023 г.  
принята к публикации — 21.02.2023 г.*

**Левинский Юрий Валентинович** — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (142432 Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: levinsky@mail.ru.

**Вершинина Екатерина Владимировна** — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская площадь, 9), доцент. E-mail: kaver@yandex.ru.

**Алымов Михаил Иванович** — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (142432 Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8), директор, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, специалист в области порошковой металлургии и физики прочности. E-mail: alymov@ism.ac.ru.

## ***P – T – X diagram of the Co – Mg system***

**Y. V. Levinsky, E. V. Vershinina, M. I. Alymov**

Up to now Co – Mg alloys have not been studied in detail. The information available in the literature refers to the study of changes in the Co – Mg system in the composition-temperature coordinates. However, this does not take into account the significant difference in vapor pressure values of Mg and Co in the alloy, which significantly reduces the accuracy of the results obtained. It is proposed to analyze the Co – Mg system in the coordinates composition-temperature-pressure. The following results have been obtained and presented in the article: a detailed description of the Mg – Co system diagram in the pressure-temperature coordinates, the projections of the three-phase equilibrium lines, some isobaric and isothermal sections of the  $p – T – X$  state diagram of Mg – Co system, Mg – Co state diagram in coordinates temperature – partial pressure Mg. The results obtained in this work can be successfully used in the development of ternary and more alloys containing cobalt and magnesium.

**Keywords:** cobalt – magnesium system,  $p – T – X$  state diagram, intermetallide  $MgCo_2$ , partial pressure of Mg vapor.

---

**Levinsky Yuriy** — Merzhanov Institute of structural macrokinetics and materials science, Russian Academy of Sciences (ISMAN, 142432 Chernogolovka, academician Osipian, 8), Dr. Sci., professor, chief researcher, expert in powder metallurgy. E-mail: levinsky@mail.ru.

**Vershinina Ekaterina** — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (125047 Moscow, Miusskaya sq. 9), PhD, associate professor, expert in powder metallurgy. E-mail: kaver@yandex.ru.

**Alymov Mikhail** — Merzhanov Institute of structural macrokinetics and materials science, Russian Academy of Sciences (ISMAN, 142432 Chernogolovka, academician Osipian, 8), Dr. Sci., professor, director, expert in powder metallurgy and physics of strength. E-mail: alymov@ism.ac.ru.