

*Д. А. Петров, М. С. Миргаловская,
Н. А. Стрельникова и Э. М. Конова*
diagram state of Corner System
**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ МАГНИЕВОГО УГЛА СИСТЕМЫ
Mg — Mn — Ce**

Исследование системы Mg — Mn — Ce приобрело большое практическое значение после того, как было установлено, что присадка церия к промышленным сплавам магния с марганцем, выделяющимся среди других сплавов магния высокой коррозионной стойкостью и хорошей свариваемостью, улучшает свойства этих сплавов.

До настоящего времени эта система детально не изучалась. Единственное исследование системы Mg — Mn — Ce было проведено в качестве дипломной работы в МАТИ [1].

Работа по изучению системы Mg — Mn — Ce была проведена в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР в 1953 г.

Ниже приводится краткое описание полученных результатов.

Сплавы готовились в корундизовых тиглях под флюсом (LiCl + KCl). Исходный магний содержал 0,031% Fe; 0,03% Si; 0,009% Al; 0,008% Ca. Церий в качестве примесей содержал около 1,4% суммы редких металлов, сотые доли железа и кремния и тысячные доли щелочных металлов. Марганец применялся в виде безводной химически чистой хлористой соли.

В зависимости от поставленной задачи применялись различные методы приготовления и исследования сплавов. Основными методами при изучении сплавов, лежащих в области первичных выделений α -Mg, были метод термического анализа и метод исследования микроструктуры литых и отожженных сплавов. Отжиг сплавов производился при температуре 300, 400, 500, 550, 570, 600° в течение от 2 до 18 суток. В зависимости от температуры отжиг производился в вакуированных ампулах, в расплаве $K_2Cr_2O_7$, в расплаве смеси солей $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$.

В связи с тем, что метод термического анализа оказался непригодным для изучения сплавов, лежащих в области первичной кристаллизации марганца, растворимость марганца в присутствии церия в зависимости от температуры определялась методом термостатирования пересыщенных марганцем расплавов с последующим отбором проб и их химическим анализом. Предварительно было установлено количество марганца, необходимое для пересыщения расплава при 850° (12%), количество избыточного церия (50%), время насыщения расплава марганцем (~2,5 часа), время отстаивания избыточного марганца при снижении температуры (1,5—2 часа). Для исследования растворимости марганцем и церия в твердом магнии применяли сублимированный магний. Марганец вводился

в виде лигатуры магния с марганцем, содержащей до 2,5% Mn. Лигатура бралась в количестве 130% (по марганцу) и вводилась при температуре 850°. Расплав перемешивался 20 мин., затем вводился церий и еще 5 мин. продолжалось перемешивание. После отстаивания в течение 10 мин. сплав отливался в плоскую холодную изложницу.

Для определения положения моновариантной кривой вместо метода термического анализа, который в данном случае оказался неприменимым, была разработана подсказанная Н. Х. Абрикосовым методика, базирующаяся на следующих теоретических предположениях.

Если сплав составлен из компонентов, один из которых резко отличается по удельному весу от другого, и если фигуративная точка сплава лежит в поле первичной кристаллизации тяжелого компонента (имеется в виду диаграмма перитектического типа), то при остывании сплава выпадающие первичные кристаллы тяжелой фазы будут садиться на дно тигля,

а верхние слои расплава будут обедняться тяжелым компонентом. К концу первичной кристаллизации состав расплава в верхнем слое будет соответствовать составу, отвечающему перитектической точке, если сплав будет двойным, и одной из точек моновариантной кривой, если сплав состоит из трех компонентов. Состав, отвечающий такой точке, может быть

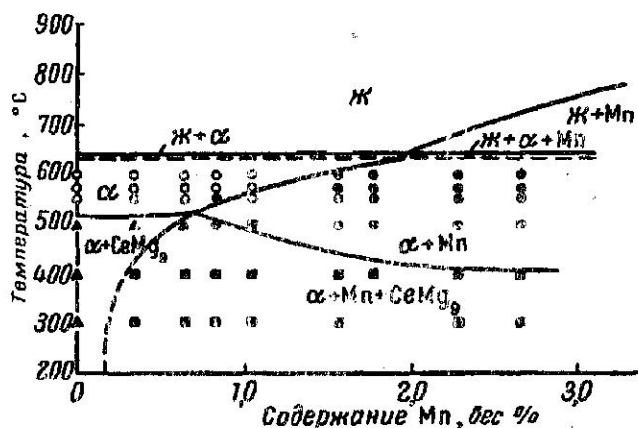


Рис. 2. Диаграмма вертикального разреза (~1,6% Ce)

определен химическим анализом верхнего слоя слитка, а соответствующая температура — методом термического анализа.

Опыты проводились следующим образом. В расплавленный магний при температуре 850° вводился безводный хлористый марганец (12% Mn). Расплав перемешивался и выдерживался при температуре 850° 2,5 часа. Затем вводился церий (150% от требуемого количества). Расплав перемешивался еще 5 мин., после чего медленно (в течение 2 час.) охлаждался до нужной температуры. При заданной температуре расплав выдерживался еще 30 мин. и затем быстро охлаждался. У слитка, тщательно отмытого от флюса, срезалась верхняя часть (высотой около 0,8 см), которая затем разрезалась на куски. Часть из них передавалась на химический анализ, часть подвергалась термическому анализу.

10 Институт металлургии, ч. X

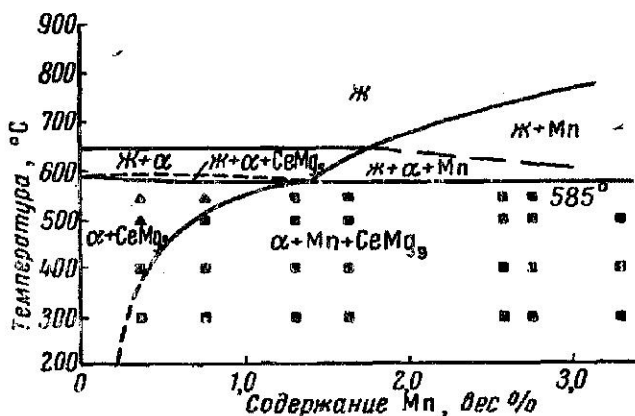


Рис. 1. Диаграмма вертикального разреза (~0,3% Ce)

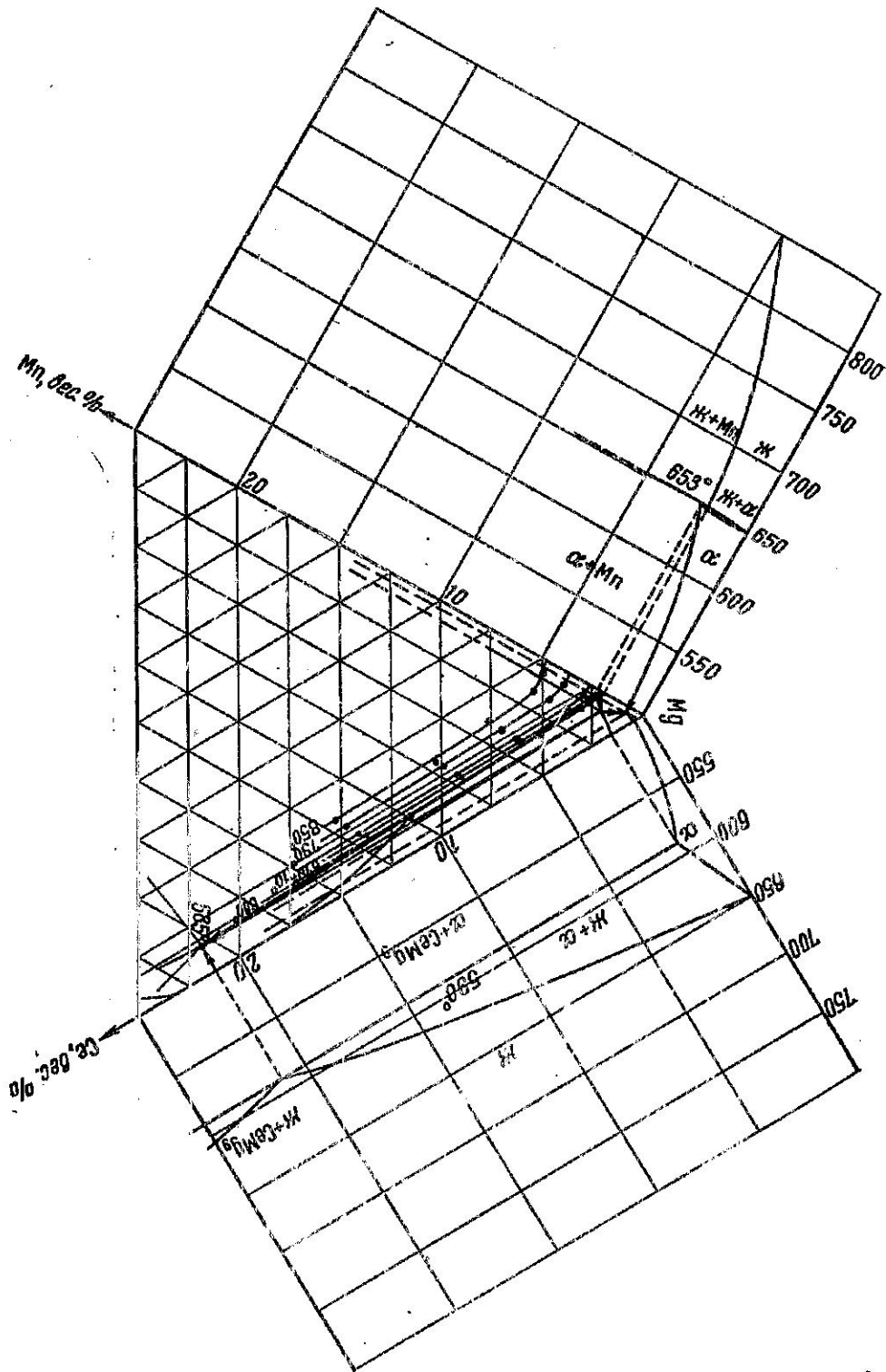


Рис. 3. Диаграмма состояния магниевого угла системы Mg — Mn — Ce

На основе проведенных исследований была произведена триангуляция магниевого угла системы, изучено влияние церия на растворимость марганца в жидком магнии, определено положение моновариантной кривой на диаграмме состояния частичной системы Mg — Mn — CeMg₃, исследована растворимость марганца и церия в твердом растворе магния.

На основании полученных данных были построены диаграммы вертикальных разрезов (рис. 1 и 2) и диаграмма состояния магниевого угла системы Mg — Mn — Ce (рис. 3). Диаграмма состояния системы Mg — Mn построена по данным авторов¹.

В магниевом углу системы расположены три моновариантные линии трехфазных равновесий: ж + Mg + Mn; ж + Mg + CeMg₃; ж + Mn + CeMg₃. Эти линии разделяют три поля первичной кристаллизации: α-Mg, Mn и CeMg₃.

Из положения изотерм на поверхности ликвидуса в поле первичной кристаллизации марганца следует, что при изменении содержания церия от нуля до 1,5% растворимость марганца при высоких температурах (~850°) заметно уменьшается (с ~5 до 3,8%), а при дальнейшем увеличении содержания церия (до 12%) уменьшается незначительно (до 3,4%). Растворимость церия в твердом растворе α-Mg в присутствии марганца несколько уменьшается (более резко при 550—570°). Растворимость марганца в α-Mg в присутствии церия почти не изменяется.

Точка предельного насыщения α-Mg двумя фазами дана с некоторым приближением (0,7% Ce и 1,3% Mn).

Моновариантная линия трехфазного равновесия ж ↔ Mg + Mn начинается на стороне Mg — Mn при 2,0% Mn и в тройной диаграмме приближается постепенно к стороне Mg — Ce, заканчиваясь в тройной точке (~1,45% Mn; ~585°).

До точки, соответствующей примерному составу 97,7% Mg, 2,0% Mn, 0,3% Ce, эта линия характеризует перитектический процесс ж + Mn ↔ Mg, а далее — эвтектический процесс ж ↔ Mn + Mg.

Исходной точкой моновариантной линии трехфазного равновесия ж ↔ Mg + CeMg₃ является точка состава, соответствующая 21% Ce и 590°. Кривая заканчивается в точке тройной эвтектики.

Литература

1. В. И. Михеев

А. Сенникова. Труды МАТИ, т. 7, 1949,

стр. 62.

¹ Диаграмма состояния системы Mg — Mn, построенная по данным авторов, приведена в настоящем сборнике на стр. 142.