

УДК 539.219.3

ФАЗЫ α И β СИСТЕМЫ Al–Mn–Si**Н.В. Казеннов, К.Б. Калмыков, С.Ф. Дунаев, Н.Л. Зверева,
Н.Е. Дмитриева***(кафедра общей химии; e-mail: kbkalmikov@mail.ru)*

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа исследованы области гомогенности и кристаллические структуры тройных фаз α и β на основе соединений Al_9Mn_2Si и Al_9Mn_3Si при температуре 823 К. Установлено, что фаза α образуется в области составов 7,4–15,9 ат.% Si при изоконцентрате марганца ~18 ат.%. Фаза β имеет область гомогенности от 3,7 до 18,5 ат.% Si и располагается параллельно стороне Al–Si при концентрации марганца 24–26 ат.%. Построен фрагмент изотермического сечения системы Al–Mn–Si в области сплавов, богатых алюминием.

Ключевые слова: фазовые равновесия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, алюминиевые сплавы, диффузия, квазикристаллы.

Интерес к изучению тройной диаграммы состояния Al–Mn–Si обусловлен существованием довольно большого количества квазикристаллических соединений в сплавах на основе данной системы. В большинстве случаев квазикристаллические соединения системы Al–Mn–Si получают методом сверхбыстрой закалки, однако в литературе присутствует информация о том, что при определенных составах в системе Al–Mn–Si образуются квазикристаллические фазы и при обычных скоростях охлаждения [1].

Исследованию диаграммы состояния Al–Mn–Si в области, богатой алюминием, посвящено большое количество работ [2–11], однако данные о характере фазовых равновесий и областей гомогенности фаз в тройной системе в ряде работ противоречат друг другу.

Первые два тройных соединения (фазы α и β) в системе Al–Mn–Si были обнаружены авторами [2] в 1938 г. Фаза α легко образуется при кристаллизации расплавов алюминия, содержащих более 2% кремния и марганца. Позднее было найдено [3], что фаза α соответствует формуле Al_9Mn_2Si и имеет кубическую решетку (Pm3) с параметром $a = 12,625 \text{ \AA}$. По данным [4, 5] область гомогенности α -фазы располагается в интервале концентраций от 10 до 13 ат.% Si и ~18 ат.% Mn, что не согласуется с результатами работ [6, 7].

Особый интерес вызывают результаты работы [1], в которой исследовалась кристаллическая решетка α -фазы на основе тройного соединения Al_9Mn_2Si .

Авторы утверждают, что кристаллическая структура α -фазы может быть представлена как укладка 54-атомных икосаэдральных скоплений.

Фаза β на основе соединения Al_9Mn_3Si обладает гексагональной структурой (P6₃/mmc) с параметрами решетки $a = 7,513 \text{ \AA}$ и $c = 7,745 \text{ \AA}$ [8]. Авторы [9] рассматривают фазу β как продолжение области гомогенности двойного соединения Mn_3Al_{10} , обнаруженного в работе [10]. Однако в более поздних исследованиях [11] сведения о существовании этой фазы в двойной системе Al–Mn не подтвердились. Данные об области гомогенности β -фазы довольно противоречивы, это соединение было обнаружено различными авторами в интервале концентраций от 0 до 20 ат.% Si и от 23 до 29 ат.% Mn.

Таким образом, структура уже давно известных тройных соединений системы Al–Mn–Si до настоящего времени однозначно не установлена. И данные об областях гомогенности фаз α и β , полученные различными авторами, не согласуются друг с другом. Цель настоящей работы – определение области гомогенности тройных α - и β -фаз на основе соединений Al_9Mn_2Si и Al_9Mn_3Si соответственно, установление характера фазовых равновесий с участием данных фаз, а также определение зависимости параметров кристаллической решетки от состава.

Методика эксперимента

Строение диаграммы состояния тройной системы Al–Mn–Si исследовали методом равновесных сплавов.

В качестве исходных материалов использовали Al чистотой 99,99%, Si монокристаллический и Mn (“Riedel-de-Haon”) чистотой 99,98%. Сплавы выплавляли в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с пятикратным переплавом. Полученные слитки заворачивали в ниобиевую фольгу толщиной 100 мкм и отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воде. Продолжительность гомогенизирующего отжига составляла 300, 600 и 1000 ч при температуре 823 К.

Образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “LEO EVO-50 XVP” (“Karl Zeiss”) при ускоряющем напряжении 15 кВ (QBSD-детектор) энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) с использованием детектора “INCA energy 450” (“Oxford Instruments”) и рентгенофазового анализа (“STOE STADI P”, Cu-K_{α1} Ge (111) – монохроматор). Образцы для СЭМ и ЭДМА заливали в электропроводящую пластмассу и шлифовали на абразивах различной зернистости.

С целью повышения точности определения состава фаз методом энергодисперсионного микроанализа стандартизацию проводили с использованием специально приготовленного эталона на основе соединения Al₉Mn₃Si. Состав соединения подтверждали методом рентгеноструктурного анализа на извлеченных из образца монокристаллах, которые в дальнейшем использовали для калибровки приборов. Параметры съемки и рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Фаза α на основе соединения Al₉Mn₂Si

Энергодисперсионный анализ состава фаз в образцах, содержащих до 20 ат.% Mn и до 20 ат.% Si, по-

Таблица 1

Параметры съемки и рентгеноструктурного анализа

Пространственная группа	P6 ₃ /mmc
<i>a</i> (Å)	7,503(2)
<i>c</i> (Å)	7,745(2)
Объем ячейки (Å ³)	377,6
<i>Z</i>	2
Излучение	Mo K _α
Дифрактометр	CAD4
Метод сканирования	ω
Максимальный 2θ (град)	60
Показатели <i>h, k, l</i>	0 ≤ <i>h, k, l</i> ≤ 13
Полное число рефлексов	459
Количество рефлексов в уточнении	368
Фактор недоверности <i>R</i> ₁ [*]	2,7%

$$* R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

зволил определить границы области гомогенности α-фазы (табл. 2), при этом проводили не менее 5 измерений для каждой фазовой области и обрабатывали их методами математической статистики. Ошибка измерений составляла не более 0,5 ат.%. Результаты локального анализа фазовых областей приведены в табл. 2. Обозначения фаз τ₁–τ₆ соответствуют принятым в работе [4]. Данная фаза имеет узкую область гомогенности по марганцу и располагается при ~18 ат.% Mn и от 7,4 до 15,9 ат.% Si. Микроструктуры некоторых образцов после отжига в течение 1000 ч при 823 К представлены на рис. 1.

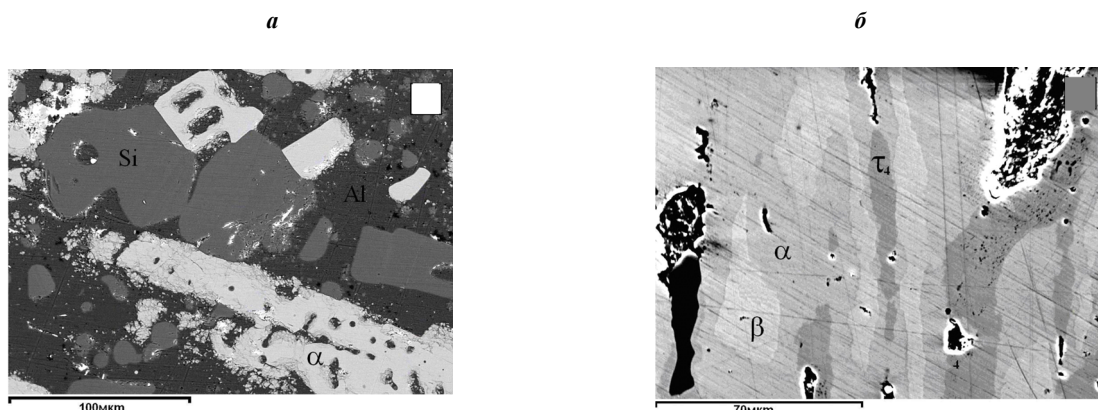
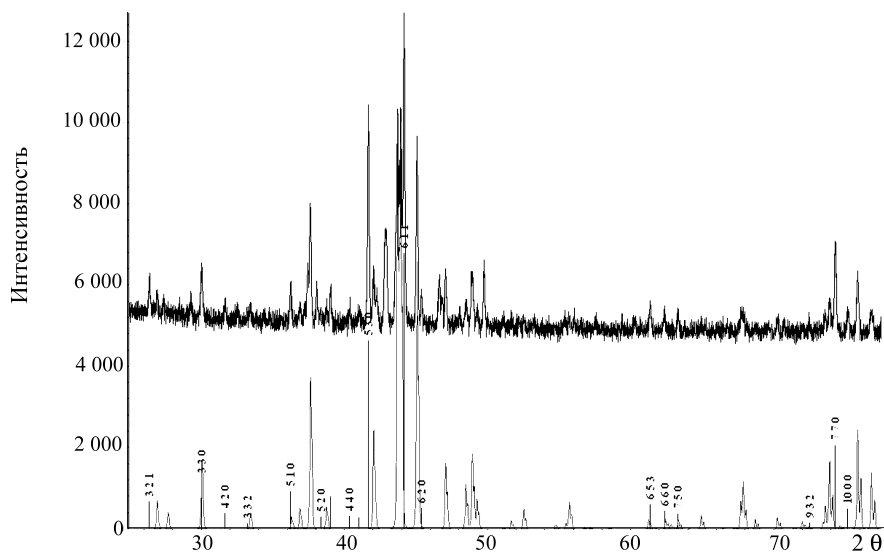


Рис. 1. Микроструктуры образцов системы Al–Mn–Si из трехфазных областей Al+Si+α (а) и α + β + τ₄ (б)

Таблица 2

Границы области гомогенности α -фазы при 823 К

Номер сплава	Фазовая область	Состав α -фазы, ат.%		
		Al	Si	Mn
1	$\alpha + \text{MnAl}_6$	75,0	7,4	17,6
2	$\alpha + \text{Al} + \text{MnAl}_6$	74,3	7,9	17,8
3	$\alpha + \text{Al}$	71,9	9,9	18,2
4	$\alpha + \text{Al} + \text{Si}$	68,5	13,5	18,0
5	$\alpha + \beta + \tau_4$	66,7	15,9	17,4
6	$\alpha + \beta$	66,3	15,5	18,2
7	$\alpha + \beta$	66,5	15,1	18,4
8	$\alpha + \beta$	67,2	14,8	18,0
9	$\alpha + \beta$	68,5	13,2	18,3
10	$\alpha + \beta$	70,1	11,3	18,6
11	$\alpha + \beta$	71,5	10,1	18,4
12	$\alpha + \beta$	72,4	9,1	18,5
13	$\alpha + \beta + \text{MnAl}_6$	74,6	7,3	18,1
14	α	69,4	12,0	18,6

Рис. 2. Дифрактограмма образца № 6 из двухфазной области $\alpha + \beta$

Параметры кристаллической решетки α -фазы определяли рентгенофазовым анализом методом порошка. На рис. 2 показана дифрактограмма образца

№ 6 (табл. 2) из двухфазной области $\alpha + \beta$ и рассчитанная теоретическая дифрактограмма соединения $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}$, а также положение пиков фазы

Таблица 3

Индексирование рентгенограммы образца № 6

D	$I(\text{rel})$	h	k	l	Фаза	D	$I(\text{rel})$	h	k	l	Фаза
4,4676	8,50	2	2	0	α	2,0487	100,00	6	1	1	α
3,9952	27,97	3	1	0	α	2,0097	61,60	2	0	3	β
3,8579	23,33	0	0	2	β	1,9961	7,66	6	2	0	α
3,7199	4,22	1	1	0	β	1,9286	17,42	0	0	4	β
3,6468	5,82	2	2	2	α	1,8757	8,20	3	0	2	β
3,3759	10,08	3	2	1	α	1,8601	20,91	2	2	0	β
3,3105	6,47	1	0	2	β	1,8478	5,47	1	0	4	β
2,9735	18,42	3	3	0	α	1,5094	9,01	6	5	3	α
2,9735	18,42	2	0	1	β	1,4878	6,59	6	6	0	α
2,8234	5,78	4	2	0	α	1,4678	5,56	7	5	0	α
2,6936	2,02	3	3	2	α	1,4678	5,56	3	1	3	β
2,6778	5,21	1	1	2	β	1,3826	5,77	4	1	1	β
2,4763	13,81	5	1	0	α	1,3797	5,72	3	2	2	β
2,4340	5,89	2	1	0	β	1,3028	2,41	9	3	2	α
2,3887	39,06	1	0	3	β	1,3028	2,41	2	1	5	β
2,3447	4,51	5	2	0	α	1,2859	6,04	0	0	6	β
2,3216	4,75	2	1	1	β	1,2812	10,93	3	2	3	β
2,3055	11,86	5	2	1	α	1,2755	30,42	7	7	0	α
2,2323	4,63	4	4	0	α	1,2627	7,44	10	0	0	α
2,1987	4,25	4	4	1	α	1,2530	20,84	3	0	5	β
2,1656	68,48	5	3	0	α	1,2394	8,90	3	3	0	β
2,1470	18,07	3	0	0	β	1,2263	4,70	9	5	0	α
2,0692	77,97	3	0	1	β	1,2219	8,11	5	0	2	β
2,0593	76,15	2	1	2	β	1,2041	3,49	10	3	1	α

α - $\text{Al}_9\text{Mn}_2\text{Si}$. В табл. 3 представлены значения индексов плоскостей фаз α и β .

Кристаллическая решетка данной фазы имеет кубическую структуру с параметром $a = 12,6275(6) \text{ \AA}$, причем параметр решетки практически не изменяется в зависимости от концентрации Si. Фаза α находится в равновесии с Al, Si, фазой MnAl_6 , а также тройными соединениями τ_4 [4] и β .

Фаза β на основе $\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}$

Для определения границы области гомогенности β -фазы был приготовлен ряд образцов. Фазовый и элементный состав полученных сплавов был исследован методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа и рент-

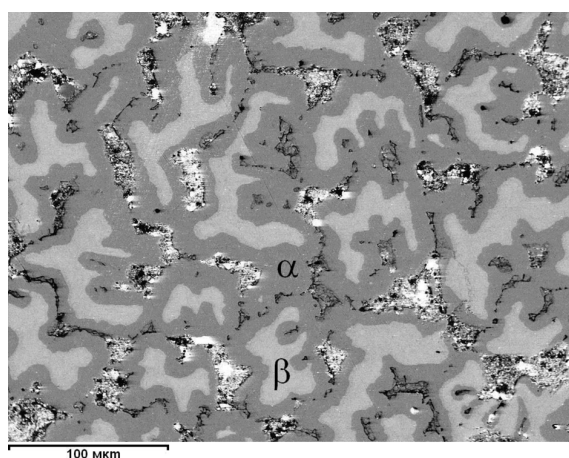


Рис. 3. Микроструктура двухфазного образца из области $\alpha + \beta$

генофазового анализа. В табл. 4 представлены результаты энергодисперсионного микроанализа образцов. Исходя из анализа состава трехфазных образцов, в первом приближении удалось установить границу области гомогенности соединения Al_9Mn_3Si . Фаза β лежит в интервале концентраций кремния от 3,7 до 18,5 ат. %.

Для уточнения границ области гомогенности были приготовлены и исследованы образцы из двухфазных областей $\alpha + \beta$, $\beta + \tau_6$, $\beta + \tau_2$. Исследование этих образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа позволило точно установить область гомогенности соединения Al_9Mn_3Si относительно концентрации марганца. Фаза β лежит в довольно узком интервале концентраций от 24 до 26 ат. % Mn. Область гомогенности соединения $\beta-Al_9Mn_3Si$ расположена параллельно стороне Al-Si. Это обусловлено тем, что в кристаллической решетке β -фазы атомы кремния в основном замещают атомы алюминия, а не атомы марганца. Микроструктура образца № 9 из двухфазной облас-

ти после отжига в течение 1000 ч при 823 К представлена на рис. 3.

При определении границы области гомогенности β -фазы со стороны тройных соединений τ_2 , τ_6 и двойного соединения $Mn_{11}Al_{15}$ было установлено, что вследствие низкой диффузионной подвижности элементов полную гомогенизацию сплавов осуществить практически невозможно, поскольку для этого требуются отжики длительностью в десятки тысяч часов. Однако на границах фаз в сплаве равновесная концентрация элементов достигается довольно быстро, уже после 600 ч отжига, и не меняется при дальнейшей термообработке. На рис. 4 (а, б) приведены микроструктура образца № 18 (табл. 4) и качественное распределение элементов по линии, проходящей через фазовую границу τ_2/β . На границе между фазами τ_2 и β образовалась темная полоса без четкой фазовой границы. Это указывает на то, что концентрация Al на границе фаз выше, чем в центре зерен. Таким образом, можно утверждать, что даже после 1000 ч отжига образец полностью в равновесие не пришел.

Таблица 4

Границы области гомогенности β -фазы при 823 К

Номер сплава	Фазовая область	Состав β -фазы, ат. %		
		Al	Si	Mn
5	$\alpha+\beta+\tau_4$	59,3	15,7	25,0
6	$\alpha+\beta$	56,7	16,8	26,5
7	$\alpha+\beta$	60,1	15,3	24,6
8	$\alpha+\beta$	61,7	14,2	24,1
9	$\alpha+\beta$	64,8	10,6	24,6
10	$\alpha+\beta$	64,0	9,3	26,7
11	$\alpha+\beta$	66,4	8,6	25,0
12	$\alpha+\beta$	67,4	8,0	24,6
13	$\alpha+\beta+MnAl_6$	69,1	6,6	24,3
15	$\beta+Mn_4Al_{11}+Mn_{11}Al_{15}$	70,8	3,7	25,5
16	$\beta+Mn_{11}Al_{15}$	65,3	8,0	26,7
17	$\beta+\tau_6$	64,0	9,3	26,7
18	$\beta+\tau_6$	64,6	9,4	26,0
19	$\beta+\tau_2$	59,1	15,9	25,0
20	$\beta+\tau_1+\tau_2$	57,8	18,3	23,9
21	$\beta+\tau_1+\tau_4$	57,8	18,5	23,7

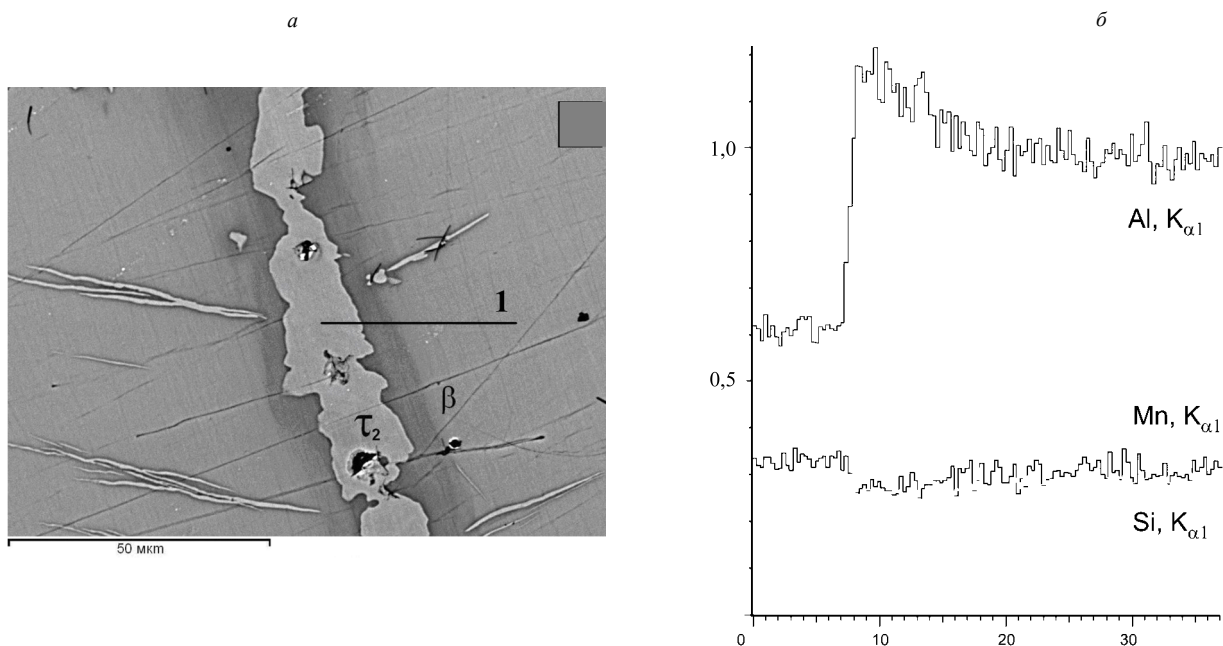


Рис. 4. Микроструктура двухфазного образца № 18 из области $\tau_2 + \beta$ после 1000 ч отжига при 823 К (а) и качественное распределение элементов по линии 1(б)

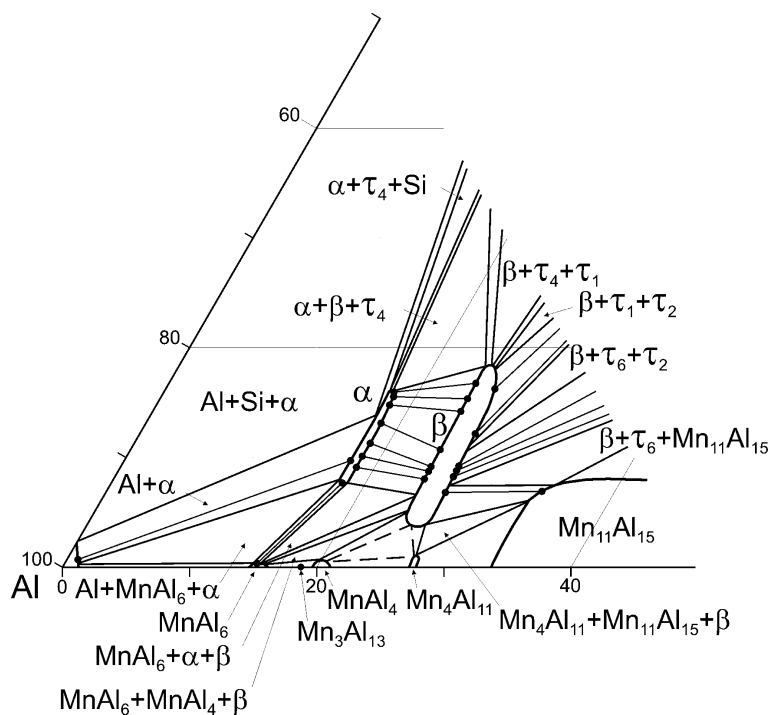


Рис. 5. Фрагмент диаграммы состояния при 823 К в области, богатой алюминием

По-видимому, вышеописанный эффект обуславливает то, что в некоторых работах [4] фаза β была обнаружена в сплавах системы Al–Mn–Si при более высоких концентрациях марганца, чем это установлено в настоящей работе.

Фаза β кристаллизуется в гексагональной сингонии, параметры кристаллической решетки тройного соединения β -Al₉Mn₃Si, определенные в настоящей работе, практически не зависят от состава: $a = 7,4376(7)$ Å, $c = 7,7149(7)$ Å. Данный факт указывает на то, что в кристаллической решетке β -фазы идет преимуще-

ственно замещение атомов алюминия на атомы кремния. Соединение β -Al₉Mn₃Si находится в равновесии с тройными фазами τ_1 , τ_2 , τ_4 , τ_6 [4] и α , а также с двойными фазами системы Al–Mn: MnAl₆, MnAl₄, Mn₄Al₁₁ и Mn₁₁Al₁₅.

Таким образом, в результате проведенных исследований было определено положение области гомогенности фаз α и β системы Al–Mn–Si, уточнен характер фазовых равновесий в районе их существования и построена диаграмма состояния при 823K в области сплавов, богатых алюминием (рис. 5).

Данное исследование было выполнено при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00694-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elser V., Henley C. L. // Phys. Rev. Lett. 1985. **55**. P.2883.
2. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р. и др. // Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния / Под ред. Н.Х. Абрикова. М., 1977.
3. Cooper M.A., Robinson K. // Acta Cryst. 1966. **20**. P. 614.
4. Krendelsberger N., Weitzer F., Schuster J. // Metallurgical and materials transactions. 2002. **33a**. P. 3311.
5. Raghavan V. // JPED. 2007. **28**. N 2. P. 192.
6. Гасик М.И., Поляков О.И. // Изв. АН СССР. Металлургия. 1982. №4. С. 196.
7. Kusma J. B., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1964. **95**. N 4-5. P. 1266.
8. Robinson K. // Acta Cryst. 1952. **5**. P. 397.
9. Aravamudhan R., Schubert C. Z. // Metallkunde. 1965. **56**. N 1, P. 44.
10. Gorichok B.O., Vengrenovich R.D. // Soviet Non-Ferrous Metals Research, translated from Izvestiya Vuz. Tsvetnaya Metallurgiya. 1977. **5**. P. 149.
11. McAlister A.J., Murray J.L. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Ed. T.B. Massalski. V. 1. Ohio, 1990.

Поступила в редакцию 20.01.10

PHASES α AND β OF THE Al–Mn–Si SYSTEM

N.V. Kazennov, K.B. Kalmykov, S. F. Dunaev, N. L. Zvereva, N. E. Dmitrieva

(Division of General Chemistry)

The fields of homogeneity and the crystal structures of threefold α and β phases on the basis of Al₉Mn₂Si and Al₉Mn₃Si at 823 K were investigated by methods of scanning electronic microscopy, X-ray and electron probe microanalysis. It was established that the α phase is formed in the field 7,4–15,9 at. % Si at manganese concentration ~18 at. %. The β phase has area of homogeneity from 3,7 to 18,5 at. % Si and settles down in parallel Al–Si side at concentration of manganese 24–26 at. %. The fragment of isothermal section of the Al–Mn–Si system in the field of the alloys rich with aluminum was constructed.

Key words: phase equilibrium, scanning electron microscopy, x-ray analysis, aluminum alloys, diffusion, quazycrystals.

Сведения об авторах: Казеннов Никита Владимирович – инженер кафедры общей химии химического факультета МГУ (kbaikalmykov@mail.ru); Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Дунаев Сергей Федорович – зав. кафедрой общей химии химического факультета МГУ, профессор, докт. хим. наук; Зверева Наталья Леонидовна – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Дмитриева Наталья Евгеньевна – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.