

Е. З. ВИНТАЙКИН, В. А. УДОВЕНКО, Н. Н. ЛУАРСАБИШВИЛИ,
Д. Ф. ЛИТВИН

НОВАЯ УПОРЯДОЧЕННАЯ ФАЗА В СПЛАВАХ $MnAl$

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 16 VIII 1972)

В сплавах марганец — алюминий вблизи состава 55 ат. % Mn имеет место превращение неупорядоченного твердого раствора с г.п.у-решеткой в ферромагнитную метастабильную τ -фазу, обладающую упорядоченной структурой $L1_0$ (¹⁻³). Это превращение, происходящее без изменения состава, включает в себя как коренную перестройку решетки из г.п.у. в г.д.к., так и упорядочение атомов в последней, приводящее к тетрагональности. В настоящее время представляется не вполне ясным механизм образования высокоупорядоченных зародышей τ -фазы в неупорядоченной матрице с г.п.у.-решеткой, хотя в литературе имеются указания на мартенситный характер этого превращения (⁴).

Целью настоящей работы было исследование прямыми структурными методами начальных стадий образования τ -фазы, так как именно на начальных стадиях проявляются особенности фазовых превращений.

Исследовался сплав марганец — алюминий с 70,43 вес. % Mn и 21,41 вес. % Al как в литом, так и в измельченном в порошок состоянии. Применялись рентгенографический и нейтронографический методы исследования. Последний был особенно чувствителен к дифракционным эффектам упорядочения, так как амплитуды ядерного рассеяния нейтронов имеют противоположные знаки ($B_{Al} = 0,35 \cdot 10^{-12}$ и $B_{Mn} = -0,36 \cdot 10^{-12}$ см) и исследованный сплав представлял собой «нулевую матрицу». Исходное состояние достигалось закалкой образцов с $1100^\circ C$ в воду. Рентгенограмма закаленного образца (рис. 1а) свидетельствует о том, что исходное состояние соответствует ϵ -фазе с г.п.у.-структурой. Нейтронограмма, представленная на рис. 2, а, показывает наличие ближнего порядка в г.п.у.-решетке ϵ -фазы. Отметим, что основные отражения ϵ -фазы на нейтронограмме отсутствуют, так как сплав представляет собой нулевую матрицу.

После отжига при $500^\circ C$ в течение 30 мин. структура сплава соответствует полностью сформировавшейся τ -фазе (рис. 1в; 2, б). При уменьшении

Таблица 1
Сверхструктура типа $AuCd$ в ϵ -фазе

Индексы отражений	Расчетные углы	Структурный фактор	Присутствие на нейтронограмме	Индексы отражений	Расчетные углы	Структурный фактор	Присутствие на нейтронограмме
010	$13^\circ 06'$	$(b_{Mn} - b_{Al})$	есть	120	$35^\circ 10'$	$(b_{Mn} - b_{Al})$	есть
001	$14^\circ 04'$	0	нет	121	$38^\circ 04'$	$\sqrt{3}(b_{Mn} - b_{Al})$	есть
100	$22^\circ 45'$	$2(b_{Mn} - b_{Al})$	есть	102	$36^\circ 44'$	$2(b_{Mn} - b_{Al})$	есть
011	$19^\circ 18'$	$\sqrt{3}(b_{Mn} - b_{Al})$	есть	012	$31^\circ 26'$	$(b_{Mn} - b_{Al})$	есть
101	$27^\circ 00'$	0	нет				

П р и м е ч а н и е. Координаты атомов Mn : $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; 0, \frac{5}{8}, \frac{1}{4}$; Al : $\frac{1}{2}, \frac{3}{8}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}$.

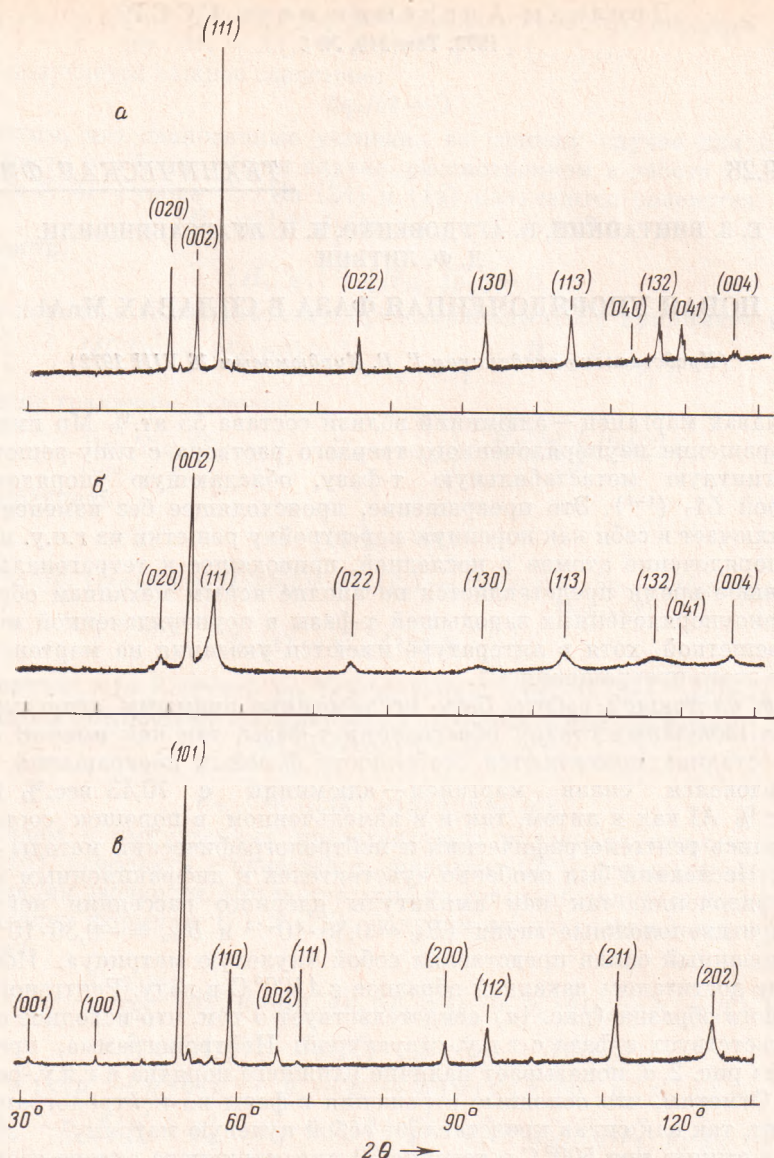


Рис. 1. Рентгенограммы (съемка на автоматическом дифрактометре) сплава MnAl после различных термообработок: а — закалка от 1100°; б — отжиг при 300° в течение 1 часа; в — отжиг при 500° в течение 30 мин.

времени отжига при этой температуре до двух минут удалось зафиксировать дифракционную картину, отвечающую начальным стадиям образования τ -фазы (рис. 2, в). Для нее характерно отсутствие максимумов на месте сверхструктурных отражений τ -фазы, однако в результате отжига наблюдается возрастание диффузных максимумов ближнего порядка, характерного для закаленного сплава с г.п.у.-решеткой ϵ -фазы. Отжиг при 300° С в течение одного часа (рис. 2, б) дает аналогичную описанной выше дифракционную картину. При увеличении температуры до 400° С после отжига в течение одного часа, кроме диффузных максимумов, характеризующих начальные стадии образования τ -фазы, на нейтронограмме присутствуют и отражения сформировавшейся τ -фазы (рис. 2, г). Согласно рентгенограмме (рис. 1, б), отжиг при 300° С в течение одного часа

не приводит к изменению структуры ϵ -фазы. На рентгенограмме присутствуют только отражения г.п.у. ϵ -фазы, однако, все отражения, кроме базисных, сильно уширены.

Такая дифракционная картина свойственна г.п.у.-структуре с дефектами упаковки (⁵). Следовательно, диффузные сверхструктурные максимумы на нейтронограммах начальных стадий образований τ -фазы соответствуют г.п.у.-структуре. Анализ показал, что имеют место сверхструктурные максимумы, свидетельствующие об упорядочении атомов в г.п.у.-ячейке по типу AuCd (B19). Элементарная ячейка этой сверхструктуры приведена на рис. 3а, а структурные факторы и углы отражений, рассчитанные на основании данных о параметрах решетки τ -фазы (³), — в табл. 1. На нейтронограммах имеются дополнительные диффузные максимумы, происхождение которых, как мы покажем ниже, связано с наличием дефектов упаковки.

Дефект упаковки в г.п.у.-решетке представляет собой нарушение гексагональной последовательности укладки плотноупакованных слоев, при котором в тонком слое реализуется координация, свойственная г.д.к.-решетке. Это обстоятельство наводит на мысль, что дефект упаковки в г.п.у.-решетке может быть зародышем τ -фазы.

Из сопоставления картин рентгеновской и нейтронной дифракции явствует, что дефекты упаковки в г.п.у.-решетке возникают по мере увеличения степени упорядоченности ϵ -фазы. Таким образом, можно предположить следующую картину структурных изменений. На самой начальной стадии отпуска закаленной ϵ -фазы происходит упорядочение атомов в г.п.у.-решетке. В областях кристалла с повышенной степенью порядка решетка теряет устойчивость, в ней происходят сдвиги на вектор Бюргерса частичной дислокации г.п.у.-решетки, который равен $b/3$ и направлен по оси b ромбической решетки (рис. 3). Такой сдвиг сразу же приводит к координации атомов сверхструктуры.

Согласно высказанным предположениям, существенной особенностью

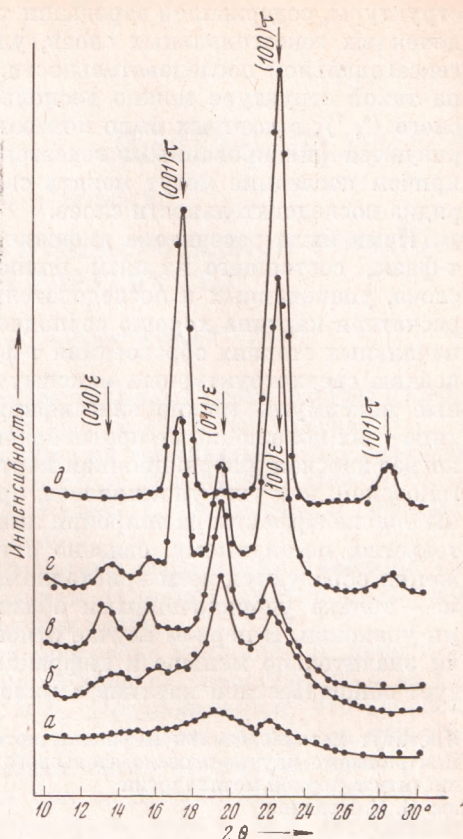


Рис. 2. Нейтронограммы сплава MnAl после различных термообработок. а — закалка от 1100° С; б — отжиг при 300° в течение 1 часа; в — отжиг при 500° в течение 2 мин.; г — отжиг при 400° в течение 1 часа, д — отжиг при 500° в течение 30 мин

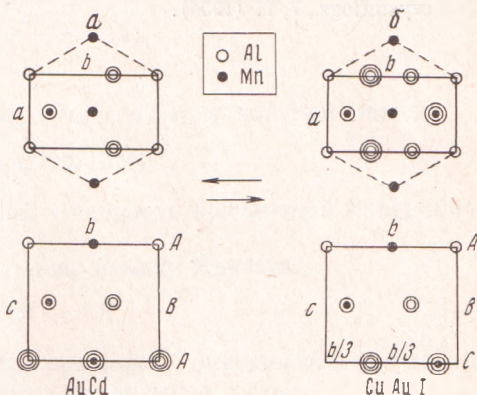


Рис. 3. Кристаллографическая связь между сверхструктурами AuCd (а) и CuAuI (б)

структуры, содержащей зародыши τ -фазы, является наличие высокоупорядоченных гексагональных слоев, уложенных в смешанной кубической и гексагональной последовательности. Для расчета дифракционной картины на такой структуре можно воспользоваться результатами работ Ягодзинского (⁶, ⁷), в которых было показано, что такого рода структуры характеризуются фиксированными гексагональными и кубическими максимумами, причем последние могут менять свое расположение в зависимости от порядка последовательности слоев.

Нами была рассчитана дифракционная картина от плоского зародыша τ -фазы, состоящего из пяти полностью упорядоченных гексагональных слоев, упакованных в последовательности *ВСВAB* и *САВАС*. Полученная расчетная картина хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемой на начальных стадиях образования τ -фазы. На нейтронограмме стрелками показаны сверхструктурные максимумы гексагонального типа, дополнительные максимумы можно классифицировать как максимумы кубического типа — их положение не противоречит общей теории Ягодзинского. Нейтронографическая дифракционная картина более богата по сравнению с рентгеновской; как уже упоминалось, при рентгеновской дифракции четко видны только эффекты расширения линий небазисных отражений. Это обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что рентгеновские основные отражения образуются всем кристаллом, а сверхструктурные на нейтронограмме — только упорядоченными областями, которые пересекаются дефектами упаковки. В первом случае относительное количество дефектов упаковки значительно меньше и дифракционная картина полностью соответствует общеизвестной картине с малой вероятностью дефекта упаковки (⁵).

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии
им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
20 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Kono, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1444 (1958). ² P. B. Braun, J. A. Goedkoop, Acta crystallogr., **16**, 737 (1963). ³ Л. М. Марат, Я. С. Шур и др., Физ. мет. и металловед., **23**, 226 (1967). ⁴ W. Köster, E. Wachtel, Zs. Metallkunde, **51**, 271 (1960). ⁵ А. Гинье, Рентгенография кристаллов, М., 1961, стр. 458. ⁶ H. Jagodzinski, Acta crystallogr., **2**, 201, 214 (1949). ⁷ H. Jagodzinski, Acta crystallogr., **7**, 17 (1954).