

Mn-Zr-Si 三元系 600 °C 等温截面

零妙然^{1,2}, 欧阳义芳², 李沈玲^{1,2}, 祝金明¹, 唐轶媛¹, 朱其明¹, 梁建烈¹

(1. 广西民族大学, 广西 南宁 530006)

(2. 广西大学, 广西 南宁 530004)

摘要: 利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜及能谱分析等手段建立了 Mn-Zr-Si 三元合金体系 600 °C 等温截面。研究发现, Mn-Zr-Si 三元合金系在 600 °C 下存在一个成分为 $Mn_4Si_7Zr_4$ 的新物相, 其结构与 $Fe_4Si_7Zr_4$ 结构相同, 点阵常数为 $a=1.3027$ nm, $c=0.515$ nm。研究还发现, 高温相 Zr_5Si_3 在 600 °C 是稳定的, 未观察到 Zr_3Si 的存在。此外, 还确认了三元化合物 $MnSi_2Zr$ 和 $MnSiZr$ 在 600 °C 下是稳定存在的, 未发现前人提到的三元化合物 $Mn_4Si_6Zr_3$ 。

关键词: 相图; Mn-Zr-Si; 晶体结构

中图分类号: TG113.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0112-05

锆合金具有优良的抗辐射、抗腐蚀性能和良好的高温力学性能, 被用于核反应堆燃料棒的包壳材料。Si 用于制造高硅铸铁、硅钢等合金。 Mn_2Zr 具有很强的储氢性能, 随着 Mn_2Zr 中 Mn 含量的增加, 其吸氢能力增强^[1]。Zr-Mn-Si 体系的化合物 $Zr_3Si_6Mn_4$ 是一种潜在的热电材料^[2]。利用热电材料可以进行温差发电。一般而言, 热电材料热传导系数越低, 其温差发电的效果越好。Mn-Zr-Si 合金系公开报道的三元化合物有 $MnSi_2Zr$ ^[3]、 $MnSiZr$ ^[4]和 $Mn_4Si_6Zr_3$ ^[5]3 个化合物。锆、钛等金属具有较低的热传导系数, Si 具有 4 个外层电子, 与过渡族金属元素存在强烈的相互作用。对 Mn-Zr-Si 三元系相图的研究, 有可能会发现具有优良热电性能的新型金属间化合物。

根据 Okamoto^[6]评估获得的二元系相图, Mn-Zr 体系只含有 1 个二元中间化合物 Mn_2Zr , 其成分范围在 21 at%~40 at%Zr 间。Zr-Si 二元合金系统存在 7 个中间化合物^[7], 分别为: Si_2Zr 、 $SiZr$ 、 Si_4Zr_5 、 Si_2Zr_3 、 Si_3Zr_5 、 $SiZr_2$ 和 $SiZr_3$, 其中 Si_3Zr_5 为高温相, 存在于 1745~2180 °C 间, 温度低于 1745 °C 时, Si_3Zr_5 分解成 Si_2Zr_3 和 $SiZr_2$ 。Brewer^[8]认为, 氧、碳、氮等杂质元素会促进 Si_3Zr_5 的稳定。因此, 使用不纯原材料 Zr 制备样品时, 在温度低于 1745 °C 也能观察到 Si_3Zr_5 。 $SiZr_3$ 的存在与否有一定的争议^[7]。Brewer^[8]认为, 实验未观察到 $SiZr_3$ 的原因, 可能是稳定的 Si_3Zr_5 抑制了 $SiZr_3$ 生成, 或是 $SiZr_3$ 只在某一温度范围内才稳定存在。

Zhan^[9]等人在研究 Ti-Zr-Si 三元合金 500 °C 等温截面时, 发现 Zr-Si 二元边上的 $SiZr_3$ 稳定存在于 1200~1500 °C, 在这个温度以外 $SiZr_3$ 很活泼, 很容易分解成 Zr 和 $SiZr_2$ 。600 °C 下, Mn-Si^[10]二元体系稳定存在的化合物有 $Mn_{85.5}Si_{14.5}$ 、 Mn_3Si 、 Mn_5Si_3 、 $MnSi$ 和 $Mn_{11}Si_{19}$ 。

迄今为止, 尚未有 Mn-Zr-Si 合金体系的相平衡信息报道。对该体系相关关系的研究, 将为核用结构材料、新一代高性能钢铁材料的成分设计, 提供科学依据。

1 实验

本实验原材料为纯度 99.9% 的锰、99.8% 海绵锆和 99.999% 的硅。用精确度为 0.1 mg 的岛津电子天平称量合金的 3 种原材料, 每个合金样品总质量为 2 g。为弥补 Mn 的挥发, 在样品称量时, 每个合金样品多称量 0.5% 左右的锰片。合金是在非自耗真空电弧炉中熔炼的。熔炼过程中, 在确保合金能够熔融的前提下尽可能使用小电流。为减少锰的挥发, 本实验使用熔炼电流为 60 A 左右。为了保证合金能够均匀化, 每个合金至少熔炼 3 次。经真空电弧炉熔炼后的合金再次用岛津电子天平称量。对于那些熔损超过 1% 的合金样品, 按照前面的步骤重新称样熔炼, 直至合金熔损小于 1%。完成以上步骤后, 将合金样品封入真空石英玻璃管中, 置于 600 °C 的管式电阻炉中保温 40 d。合金样品完成规定时间的热处理以后, 被置于冷水, 快

收稿日期: 2015-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51001033); 广西自然科学基金 (2011GXNSFA018030, 2013GXNSFAA019315); 广西高校优秀人才资助计划项目

作者简介: 零妙然, 男, 1986 年生, 硕士, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004, 电话: 0771-3262510, E-mail: lingmiaor@163.com

速冷却。

经过以上步骤处理后的合金样品分成两部分,其中一部分合金试样用玛瑙研钵磨成粉末,用于 X 射线衍射扫描、分析,另一部分用于制备金相试样。X 射线衍射分析用的是 XRD-3 型(北京普析)衍射仪。仪器的辐射源为 Cu K α ,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描速度选择 1 °/min,扫描角度为 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

首先使用常规的光学显微镜对金相试样进行观察,结合 X 射线衍射分析结果选择必要的合金样品用扫描电子显微镜作分析。本实验使用的扫描电镜型号为 Hitachi-S3400N。

2 结果与讨论

利用 X 射线衍射(XRD)、金相显微镜(OM)、扫描电子显微镜及能谱分析(SEM/EDS)等方法分析了 70 多个合金样品。根据实验数据,绘制出了如图 1 所示的 Mn-Zr-Si 三元系 600 °C 等温截面。表 1 为部分合金样品的实验数据。其中,16~30 号合金只做了 XRD 分析。值得一提的是,富 Zr 区合金韧性好,难以制成粉末,故采用块状样品进行 XRD 分析。XRD 衍射峰宽化比较严重,有些物相的衍射峰相互叠加,但不影响分析结果。研究结果显示,该等温截面存在 3 个三元合金相,1 个是正交晶系的 MnSiZr 相^[3],1 个是 MnSi₂Zr^[4],另 1 个是在 1000 °C 时存在的 Mn₄Si₆Zr₃^[5]原子比附近发现的新物相 Mn₄Si₇Zr₄,属于四方结构,点阵常数为 $a=1.3027$ nm, $c=0.5159$ nm。本实验没有观察到 SiZr₃ 和 Mn₄Si₆Zr₃ 的存在。实验过程中,很多合金试样中都能观察到高温相 Si₃Zr₅ 的存在。图 1 的各相成分范围是根据能谱分析结果结合 XRD 物相分析结果绘制而成的。

图 2 是 20 号合金(Mn₄₅Zr₁₅Si₄₀)的 XRD 图谱。XRD 分析发现,这个合金含有 Mn₅Si₃ 相和一套新的谱线,图 2 中箭头标注即为新的衍射谱线。扣除 Mn₅Si₃ 相的衍射谱线后,剩余的粉末衍射谱可以指标化为四方结构,其点阵常数为 $a=1.3027$ nm, $c=0.5159$ nm。进一步分析发现,这套新衍射谱线可由 Fe₄Si₇Zr₄ 衍射谱线完全标定。考虑到 Mn 与 Fe 同属过渡族元素,因此,这个新相可能与 Fe₄Si₇Zr₄ 同构。用 Fe₄Si₇Zr₄ 的晶体结构数据^[11],将 Mn 取代 Fe₄Si₇Zr₄ 中 Fe 原子占位,利用 Powdercell 程序计算衍射峰,计算所得的衍射峰强度与实验合金 Mn₄₅Zr₁₅Si₄₀ 的 X 射线衍射结果的新谱线的强度基本一致。因此本文把这个新相称作 Mn₄Si₇Zr₄。这个化合物的晶体结构,需要开展进一步的工作进行分析。

图 3 是 18 号合金(Mn₁₅Zr₅₅Si₃₀)的 XRD 分析结

果。XRD 分析表明,该合金由 Si₃Zr₅、Si₂Zr₃ 和 SiZr₂ 3 相组成。图中, Si₃Zr₅ 衍射峰最高,属于该合金的基体相,这说明 Si₃Zr₅ 确实存在于 600 °C 条件下。Okamoto^[7]认为, Si₃Zr₅ 属于高温相,只有温度达到 1745 °C 才会稳定存在,在低温下, Si₃Zr₅ 应该分解成 Si₂Zr₃ 和 SiZr₂。为了确定 Si₃Zr₅ 是否最终会完全分解成 Si₂Zr₃ 和 SiZr₂,本实验把经历 600 °C 40 d 退火的合金 Mn₁₅Zr₅₅Si₃₀ 继续封入真空石英管中,在 900 °C 退火 10 d,然后把温度降至 600 °C 退火 20 d, XRD 分析得出的结果与图 3 基本一致。由于没有足够证据证明 Si₃Zr₅ 最终会完全分解,作者认为 Si₃Zr₅ 在 600 °C 是稳定存在的。因此,根据 18 号合金(Mn₁₅Zr₅₅Si₃₀)的分析结果,可确定 Mn-Zr-Si 三元合金系在 600 °C 存在 Si₃Zr₅+Si₂Zr₃+SiZr₂ 三相区。

Okamoto^[7]指出, SiZr₃ 是否属于稳定相,存在较大的争议。为了证实 SiZr₃ 在 600 °C 是否稳定存在,作者在 SiZr₃ 成分附近配制了几个试样。图 4 为 17 号合金(Mn₁₆Zr₆₈Si₁₆)的 X 射线衍射图谱。XRD 图谱中清晰地显示,该合金由 Zr、SiZr₂ 和 Mn₂Zr₃ 相组成,没有观察到 SiZr₃ 的存在。此外,在 Zr-Si 二元边上的 16 号合金(Zr₇₈Si₂₂)的 XRD 分析结果显示,合金由 Zr 和 SiZr₂ 2 个物相组成。因此,可以确定在 600 °C 条件下 SiZr₃ 不存在,而 SiZr₂ 是存在的,这个实验结果与 Zhan^[9]和 He^[12]的结果是一致的。17 号合金的分析结果也说明, Mn-Zr-Si 三元合金系在 600 °C 下确实存在三相区 Zr+SiZr₂+Mn₂Zr。

图 5 为 13 号合金(Mn₈₀Zr₉Si₁₁)的扫描电子显微镜背散射电子照片。在背散射模式下,每个物相的衬底跟该相的平均相对原子量有关,相对原子量越大,在背散射电子模式下的衬底越亮。结合 XRD 的分析结果,可知合金中亮白物相是 MnSiZr,灰色物相为 Mn 相。由此图可以确定, Mn-Zr-Si 三元系在 600 °C 下存在三元物相 MnZrSi。

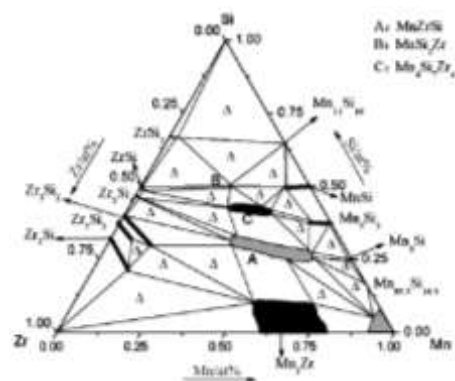


图 1 Mn-Zr-Si 三元系 600 °C 等温截面

Fig.1 Isothermal section of the Mn-Zr-Si ternary system at

600 °C

表 1 Mn-Zr-Si 三元合金 X 射线衍射和扫描电镜及能谱分析结果

Table 1 Results of Mn-Zr-Si alloys analysis by XRD and SEM/EDS

No.	Composition/at%						Phase	Measured composition/at%			Nominal composition/at%			Phase	
	Nominal			Measured				Zr	Mn	Si	Zr	Mn	Si		
	Zr	Mn	Si	Zr	Mn	Si									
1	37	13	50	38	12	50	SiZr	49.8	0.6	49.6	16	78	22	(Zr)	
							Si ₂ Zr	33.4	1.2	65.4				SiZr ₂	
							MnSi ₂ Zr	27.3	29.3	45.4				(Zr)	
2	15	17	68	8.9	20.8	70.3	Si ₂ Zr	37.2	1.7	61.1	17	68	16	16	SiZr ₂
							Si	0.2	0	99.8					Mn ₂ Zr
							Mn ₁₁ Si ₁₉	4.3	35.7	60.0					SiZr ₂
3	19	18	63	20.3	17.4	63.3	MnSi ₂ Zr	24.6	24.1	51.3	18	55	15	30	Si ₃ Zr ₅
							Mn ₁₁ Si ₁₉	0	33.8	66.2					Si ₂ Zr ₃
							Si ₂ Zr	35.2	1.6	63.2					SiZr
4	34	20	43	39	14	47	SiZr	48.8	0.9	50.3	19	24	24	52	Si ₂ Zr
							MnSiZr	30.4	25.6	44					MnSi ₂ Zr
							Mn ₄ Si ₇ Zr ₄	20.7	32.9	46.4					Mn ₄ Si ₇ Zr ₄
5	46	43	11	38	49	13	(Zr)	97.3	1.5	1.2	20	15	45	40	Mn ₄ Si ₇ Zr ₄
							SiZr ₂	66.4	1.8	31.8					Mn ₅ Si ₃
							Mn ₂ Zr	35.4	54.0	10.6					Mn ₄ Si ₇ Zr ₄
6	15	34	51	20	30	50	Mn ₁₁ Si ₁₉	0	34.6	65.4	21	8	47	35	Mn ₅ Si ₃
							MnSi ₂ Zr	24	25	51					MnSiZr
							MnSi	0.2	48.2	51.6					Mn ₂ Zr
7	9	35	56	—	—	—	Mn ₁₁ Si ₁₉	1.8	33.7	64.5	22	26	49	25	MnSiZr
							MnSi ₂ Zr	25.5	23.4	51.1					Mn ₂ Zr
							MnSi	1.3	46.4	52.3					Mn ₁₁ Si ₁₉
8	12	44	44	13.2	46.4	40.4	MnSi	0.1	47.6	52.3	23	4	5	91	(Si)
							Mn ₄ Si ₇ Zr ₄	27.2	26.3	46.5					Mn ₁₁ Si ₁₉
							Mn ₅ Si ₃	2.3	63.4	34.3					Si ₂ Zr
9	34	52	14	37.6	49.4	13	Mn ₂ Zr	35.4	54	10.6	24	7	11	82	(Si)
							Si ₃ Zr ₅	66.4	1.9	31.7					Si ₂ Zr ₃
							Mn ₄ Si ₇ Zr ₄	22.1	30.9	47					Mn ₂ Zr
10	7	51	42	7.4	57.7	34.9	MnSi	1.1	51.4	47.5	25	44	28	28	MnSiZr
							Mn ₅ Si ₃	2.2	62.9	34.9					Mn ₂ Zr
							MnSiZr	28.4	39.6	32					MnSiZr
11	7	61	32	6.5	66.1	27.4	Mn ₄ Si ₇ Zr ₄	26.1	27.5	46.4	26	7	29	64	Mn ₁₁ Si ₁₉
							Mn ₅ Si ₃	1.3	65.3	33.4					Si ₂ Zr
							MnSiZr	15.1	60.3	24.6					MnSiZr
12	3	70	27	5	73	22	Mn ₃ Si	0	77.5	22.5	27	19	58	23	MnSiZr
							Mn ₅ Si ₃	5.7	69.7	24.8					Mn ₂ Zr
							MnSiZr	15.1	60.3	24.6					(Mn)
13	9	80	11	12	75	13	(Mn)	3.8	85.3	10.8	28	12	55	33	Mn ₄ Si ₇ Zr ₄
							MnSiZr	35.9	34.9	29.2					Mn ₅ Si ₃
							MnSi ₂ Zr	25.6	23.4	51.0					MnSiZr
14	14	28	58	14	26	60	Mn ₁₁ Si ₁₉	0	33.7	66.3	29	15	74	11	MnSiZr
							Si ₂ Zr	31.4	1.8	66.8					(Mn)
							Si ₂ Zr	33.2	1.3	65.5					Mn ₂ Zr
15	9	18	73	9.9	15.1	75	(Si)	0.1	0.3	99.6	30	11	84	5	(Mn)
							Mn ₁₁ Si ₁₉	6.5	28.1	65.4					Mn ₂ Zr

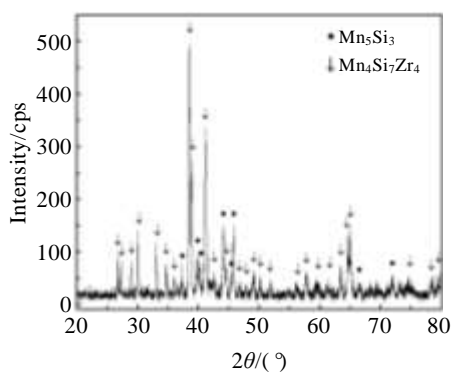


图 2 合金 Mn₄₅Zr₁₅Si₄₀ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of alloy Mn₄₅Zr₁₅Si₄₀

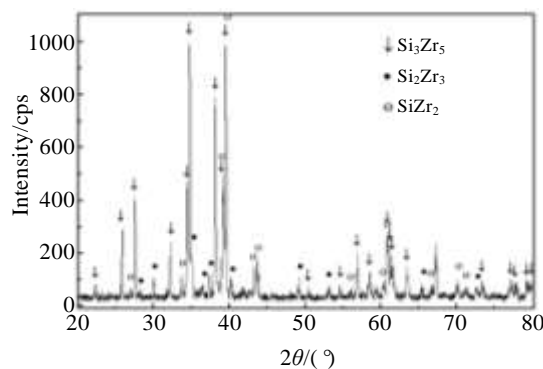


图 3 合金 $Mn_{15}Zr_{55}Si_{30}$ 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of alloy $Mn_{15}Zr_{55}Si_{30}$

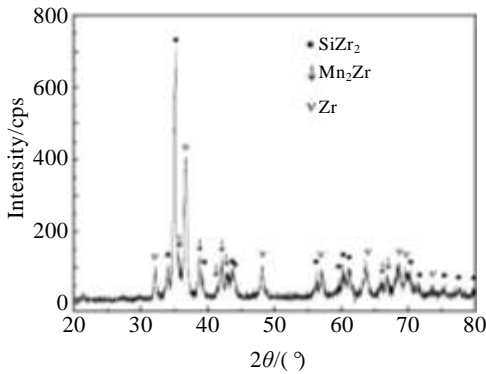


图 4 合金 $Mn_{16}Zr_{68}Si_{16}$ 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the alloy $Mn_{16}Zr_{68}Si_{16}$

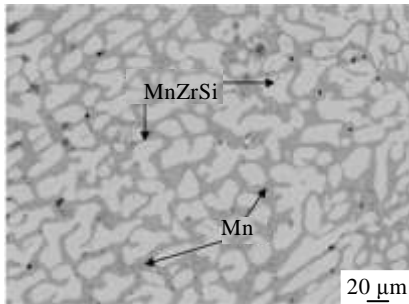


图 5 合金 $Mn_{80}Zr_9Si_{11}$ 的背散射电子像
Fig.5 BSE image of the alloy $Mn_{80}Zr_9Si_{11}$

图 6 是 14 号合金 ($Mn_{28}Zr_{14}Si_{58}$) 的背散射电子像。图中白色板条状的物相为 $MnSi_2Zr$, 颜色最深且相对比较光滑的物相是 $Mn_{11}Si_{19}$, 看起来有很多裂痕的灰白物相是 Si_2Zr 相。3 号合金也存在 $MnSi_2Zr+Mn_{11}Si_{19}+Si_2Zr$ 三相共存的现象。上述结果说明, Mn-Zr-Si 三元系在 600 °C 下仍然存在三元化合物 $MnSi_2Zr$ 。在 600 °C 下, $MnSi_2Zr$ 、 $Mn_{11}Si_{19}$ 与 Si_2Zr 三相平衡共存。

图 7 为 15 号合金 ($Mn_{18}Zr_9Si_{73}$) 的 X 射线衍射图谱及其对应的背散射电子像。图 7a 的 XRD 图谱清晰

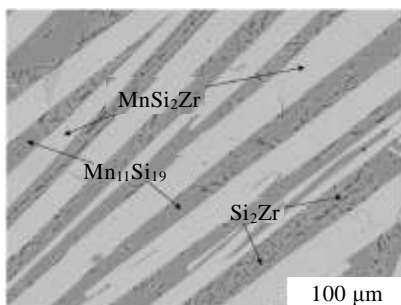


图 6 合金 $Mn_{28}Zr_{14}Si_{58}$ 的背散射电子像

Fig.6 BSE image of the alloy $Mn_{28}Zr_{14}Si_{58}$

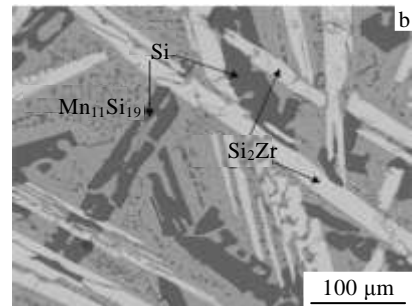
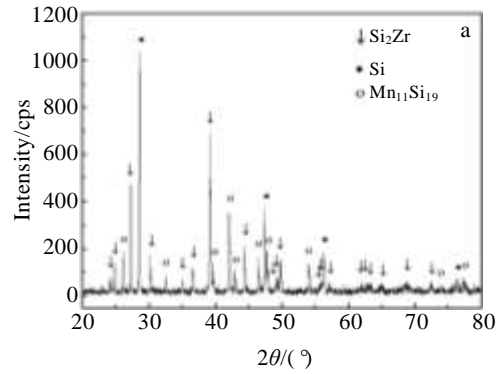


图 7 合金 $Mn_{18}Zr_9Si_{73}$ 的 XRD 图谱及其对应的背散射电子像
Fig.7 XRD pattern (a) and BSE image (b) of the alloy $Mn_{18}Zr_9Si_{73}$

地显示, 合金试样由 Si_2Zr 、 $Mn_{11}Si_{19}$ 和 Si 3 相组成。图 7b 的背散射电子像中, 亮白相的成分为: $Mn_{1.3}Si_{65.5}Zr_{33.2}$, 对应为 Si_2Zr 相; 深黑色物相的成分是: $Mn_{0.3}Si_{99.6}Zr_{0.1}$, 属于 Si 相; 灰白色相成分为: $Mn_{28.1}Si_{65.4}Zr_{6.5}$, 是 $Mn_{11}Si_{19}$ 。因此, 可以确定合金处在 $Si_2Zr+Mn_{11}Si_{19}+Si$ 这个三相区中。这个合金的实验结果说明, Mn-Zr-Si 三元合金体系在 600 °C 等温截面存在一个 $Si_2Zr+Mn_{11}Si_{19}+Si$ 的三相区。

3 结 论

1) Mn-Zr-Si 三元系在 600 °C 存在 3 个三元化合物, 分别是 $MnSiZr$ 、 $MnSi_2Zr$ 、 $Mn_4Si_7Zr_4$, $Mn_4Si_7Zr_4$ 是新发现的物相。未观察到高温相 $Mn_4Si_6Zr_3$ 。

2) 高温相 Si_3Zr_5 稳定存在于 600 °C 下, $SiZr_3$ 不属于 600 °C 下的稳定相。

参考文献 References

[1] Nishimiya N. *Materials Research Bulletin*[J], 1986, 21(9): 1025
[2] Suzuki R O, Kozasa H. *Journal of Electronic Materials*[J],

- 2010, 39(9): 2017
- [3] Venturini G, Steinmetz J, Roques B. *Journal of the Less-common Metals*[J], 1982, 87(1): 21
- [4] Bazela W, Szytula A, Leciejewicz J. *Physica Status Solidi (A)*[J], 1986, 94(1): 207
- [5] Tkachuk A V, Crerar S J, Mar A. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(11): 3939
- [6] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 1998, 19: 93
- [7] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1990, 11(5): 513
- [8] Brewer L, Krikorian O. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1956, 103(1): 38
- [9] Zhan Y Z, Jiang J C, Sun Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 475(1): 131
- [10] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1991, 12: 505
- [11] Evers C B H, Jeitschko W. *Zeitschrift für Kristallographie*[J], 1996, 211(2): 119
- [12] He W, He J M, Wang X H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 494(1): 128

Isothermal Section of Mn-Zr-Si Ternary System at 600 °C

Ling Miaoran^{1,2}, Ouyang Yifang², Li Shenling^{1,2}, Zhu Jinming¹, Tang Yiyuan¹, Zhu Qiming¹, Liang Jianlie¹

(1. Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

(2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The isothermal section of the Mn-Zr-Si ternary system at 600 °C was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive analysis. Results show that there is a new ternary compound $Mn_4Si_7Zr_4$ with cell parameters of $a=1.3027$ nm, $c=0.515$ nm, in the Mn-Zr-Si ternary system whose structure is similar to the tetragonal structure of $Fe_4Si_7Zr_4$. No evidence is found to support the existence of Zr_3Si at 600 °C, which is taken as a stable phase in the previous Zr-Si system. Moreover, XRD and SEM/EDS reveal that Zr_5Si_3 is a stable phase at 600 °C. In addition, $MnSi_2Zr$ and $MnSiZr$ are confirmed to be stable at 600 °C while $Mn_4Si_6Zr_3$ is not found in the present work.

Key words: phase diagram; Mn-Zr-Si; crystal structure

Corresponding author: Liang Jianlie, Ph. D., Professor, College of Science, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, P. R. China, Tel: 0086-771-3262510, E-mail: liangjl1971@126.com