

Hochtemperatur-röntgenographische Untersuchungen an manganreichen Mangan—Vanadin- und Mangan—Chrom-Legierungen

Von

E. Lugscheider und P. Ettmayer*

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien, A-1060 Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Februar 1971)

*High Temperature X-Ray Investigation of Mn-rich Mn—V
and Mn—Cr Alloys*

The manganese rich portions of the phase diagrams Mn—V and Mn—Cr have been investigated by means of a high temperature X-ray technique. In the system Mn—V two new phases, α' and β' , have been observed with α -manganese and β -manganese type structure, resp. These phases are probably to be classified as χ - and π -phase. The γ -manganese solid solution with vanadium has a wider range of homogeneity as compared with previous work. The existence of a σ -phase Mn_3V and phase equilibria below 700° C reported previously could be confirmed. The linear thermal expansion of the intermetallic compounds σ , α' , β' , the α - and δ -manganese solid solutions with vanadium has been evaluated. A tentative phase diagram for the manganese rich portion is given. The main features of the system Mn—Cr according to previous investigations could be confirmed. The linear thermal expansion of the σ -phase Mn_3Cr is reported.

Die manganreiche Seite der Systeme Mn—V und Mn—Cr wurde hochtemperatur-röntgenographisch untersucht. Im System Mn—V treten bei 90 At% Mn zwei bisher nicht beobachtete Phasen, α' und β' , mit α - bzw. β -Manganstruktur auf. Diese gehören möglicherweise der Klasse der χ - bzw. π -Phasen an. Die γ -Mischphase besitzt einen größeren Existenzbereich als in der Literatur angegeben. Die Existenz der σ -Phase Mn_3V , sowie die Phasenzustände bis 80 At% Mn und bei manganreicheren Legierungen unterhalb 700° C werden bestätigt. Das lineare thermische Ausdehnungsverhalten der Phasen σ , α' und β' sowie des α - und δ -Mischkristalls werden angegeben. Für den manganreichen Teil wird ein vorläufiges Zustandsdiagramm entworfen. Im System Mn—Cr konnte in großen Zügen Über-

* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny in Dankbarkeit gewidmet.

einstimmung mit Literaturangaben gefunden werden. Es wird das lineare thermische Ausdehnungsverhalten der σ -Phase Mn_3Cr angegeben.

Durch die Allotropie des Mangans und durch die mangelnde Abschreckbarkeit seiner Hochtemperaturmodifikationen ist die Untersuchung der manganreichen Seite vieler Manganlegierungen nach den herkömmlichen Methoden sehr erschwert. Diese Schwierigkeiten spiegeln sich auch in den bisher über die Systeme Mangan—Vanadin und Mangan—Chrom erschienenen Arbeiten^{1, 2}. Bei den eigenen Untersuchungen wurde ein von *Ebel*³ entwickelter und von der Fa. Paar in Graz lieferbarer Hochtemperaturzusatz zum Vertikal-Röntgen-Goniometer der Fa. Philips benutzt. So konnten bei hohen Temperaturen ablaufende Phasenumwandlungen und Phasenreaktionen direkt beobachtet und die beteiligten Phasen an Hand ihrer Beugungsmuster identifiziert werden.

Experimentelles

Herstellung der Legierungen

Als Ausgangsmaterialien standen zur Verfügung:

Elektrolytchrom in Pulverform: Ges. f. Elektrometallurgie, Nürnberg.

Elektrolytmangan in Pulverform: A. Johnson & Co., Stockholm.

Vanadinmetall in Pulverform: Wah Chang Corp., Albany, Oregon, USA.

Die Metallpulver wurden auf ihre wichtigsten Verunreinigungen untersucht. Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden nach dem Verfahren der Heißextraktionsanalyse im Exhalograph der Fa. Balzers AG, Balzers, Liechtenstein, bestimmt.

Tabelle 1. Analyse der Metallpulver (Verunreinigungen in ppm)

	N	O	H	C	Fe	Na	S
Chrom	10	790	20	nb	nb	500	nb
Mangan	150	2000	40	100	700	nb	300
Vanadin	270	3990	150	nb	nb	nb	nb

Die Mangan—Vanadin-Legierungen **1, 2, 3, 5, 8** und die Mangan—Chromlegierung **1** wurden im elektrischen Lichtbogenofen unter gereinigter Argonatmosphäre erschmolzen. Um völlige Homogenität der Legierungen zu erreichen, wurde mehrmals aufgeschmolzen. Da Verluste an dem rel. leicht verdampfenden Mangan nicht vermeidbar waren, mußten die Schmelzknöpfe mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in einem Gerät PW 1540 der

¹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., New York: McGraw-Hill, 1958.

² *R. P. Elliot*, Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw Hill, 1965.

³ *H. Ebel* und *W. Novak*, Acta Phys. Austr. **24**, 161 (1966).

Firma Philips analysiert werden. Die restlichen Legierungen wurden in einem Kohlerohrkurzschlußofen nach dem Tammann-Prinzip unter Argonüberdruck (10 at) in Sinterkorundtiegeln erschmolzen. Die Legierungen wurden zur Erreichung vollständiger Homogenität 30 Min. auf Schmelztemperatur gehalten. Da keine Manganverdampfung beobachtet wurde und die Reaktion der Legierungen mit dem Tiegel vernachlässigbar war, konnte auf eine Analyse dieser Proben verzichtet werden.

Tabelle 2. Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Mn—V:									
Legierungen	1	2	3	4	5	6	7	8	9
At% Mn	56.5	65.4	79.6	86.0	88.3	90.0	92.5	95.5	97.5
At% V	43.5	34.6	20.4	14.0	11.7	10.0	7.5	4.5	2.5

Mn—Cr:					
Legierungen	1	2	3	4	5
At% Mn	77.8	84.0	88.0	94.0	98.0
At% Cr	22.2	16.0	12.0	6.0	2.0

Hochtemperatur-röntgenographische Untersuchungen

Die Hochtemperaturkammer war mit einem durch direkten Stromfluß heizbaren Metallband (Ta, Mo etc.), welches gleichzeitig als Probenträger diente, ausgestattet. Dieses erhielt mittels einer beweglichen Klemmbacke eine Vorspannung, wodurch eine exakte Probenlage bezüglich des *Bragg—Brentano*-Strahlenganges, unabhängig von der Temperatur, gesichert war. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem am Heizband befestigten Thermopaar.

Da in Anbetracht der Manganverdampfung bei höheren Temperaturen Arbeiten unter Vak. nicht möglich war, erfolgten die Untersuchungen in gereinigter, stationärer H₂- und fallweise He-Atmosphäre. Durch letztere konnte eine an sich denkbare Stabilisierung von Hochtemperaturphasen durch Wasserstoff ausgeschlossen werden.

Die relativ große Empfindlichkeit von Manganlegierungen gegen Atmosphärien bei höheren Temperaturen ließ den Einbau einer getrennt heizbaren Getterwendel in der Hochtemperaturkammer als zweckmäßig erscheinen. Durch Aufheizen der Titanwendel auf Weißglut konnten vor jedem Versuch letzte Spuren an Sauerstoff und Stickstoff aus dem vorgereinigten Schutzgas entfernt werden.

Beim Meßvorgang (Cu-K α -Strahlung) wurde die Temperatur der feinpulverisierten Legierung stufenweise, von Raumtemperatur ausgehend, erhöht, und bei jeder Versuchstemperatur die Röntgeninterferenz in einem bestimmten Glanzwinkelbereich registriert. Als solcher wurde 2 Θ = 38—53° gewählt, da in diesem Bereich die charakteristischen und intensiven Interferenzen der zu untersuchenden Phasen liegen.

Für die Ermittlung von Gitterkonstanten wurden höhere Interferenzen herangezogen bzw. ein ThO₂-Standard mitgemessen.

Um eine Veränderung der Zusammensetzung der Legierung durch partielle Verdampfung einer Komponente zu vermeiden, wurde als oberste Grenze jene Versuchstemperatur gewählt, bei der erstmals ein Verdampfen

des Mangans beobachtet wurde. Sie liegt je nach Zusammensetzung und Legierungspartner zwischen 1000 und 1100° C.

Durch die Übereinstimmung der nach dem Abkühlen der Proben registrierten Interferenzen mit den ursprünglichen Raumtemperaturaufnahmen konnte die Stabilisierung der beobachteten Hochtemperaturphasen durch Verunreinigungen aus dem Schutzgas oder den Legierungskomponenten ausgeschlossen werden; desgleichen eine Veränderung der Legierungszusammensetzung durch partielle Verdampfung einer Komponente.

Die praktisch trägheitslose Temperatureinstellung in Verbindung mit der kurzen Registrierzeit ist als besonderer Vorteil dieser Hochtemperaturkammer, gerade bei Untersuchungen in eng gestaffeltem Temperaturintervall, anzusehen.

System Mangan—Vanadin

Im System Mangan—Vanadin sind als binäre Verbindungen eine Ordnungsphase VMn⁴ und eine σ -Phase Mn₃V⁵ bekannt, die Phasengleichgewichte zwischen 20 und 100 At% Mn bis 1150° C wurden im wesentlichen von *Waterstrat*⁶ an abgeschreckten Legierungen röntgenographisch und mikroskopisch untersucht.

In Abb. 1 werden die eigenen, hochtemperatur-röntgenographischen Ergebnisse den Ergebnissen von *Waterstrat* gegenübergestellt.

Wie ersichtlich, konnte eine weitgehende Übereinstimmung mit den Angaben von *Waterstrat* bei Legierungen mit bis zu 80 At% Mn sowie bei manganreicheren unterhalb von 700° C gefunden werden. Abweichende Ergebnisse wurden durch hochtemperatur-röntgenographische Untersuchungen im Bereich manganreicher Legierungen bei etwa 10 At% V oberhalb von 700° C gewonnen. Gerade für den Konzentrationsbereich 80—100 At% Mn oberhalb 700° C scheinen aber die Kriterien für die Untersuchungsmethoden *Waterstrats* nicht mehr gegeben zu sein, da die in diesem Gebiet existenten festen Lösungen von Vanadin in β -, γ - und δ -Mangan, wie der Autor selbst bestätigt, nicht abschreckbar sind.

Es werden zwei bisher nicht beschriebene, bei Raumtemperatur nicht stabilisierbare Phasen, α' und β' , mit α -Mn bzw. β -Mn-Struktur beobachtet. Der Existenzbereich des γ -Mn-Mischkristalls ist anscheinend beträchtlich und wird durch steigenden Vanadinzusatz zu tieferen Temperaturen hin stabilisiert.

Die α' -Phase, die zwischen 700 und 840° C im Konzentrationsbereich 87—93 At% Mangan beobachtet wurde, ist unserer Meinung nach als eigene Phase anzusehen und ist somit zur Klasse der χ -Phasen zu rechnen, welche in Übergangsmetallsystemen häufig bei einer Valenzelektronen-

⁴ J. P. Darby, Trans. Met. Soc. AIME 227, 1460 (1963).

⁵ H. P. Stinwe, Trans. Met. Soc. AIME 215, 408 (1959).

⁶ R. M. Waterstrat, Trans. Met. Soc. AIME 224, 240 (1962).

konzentration (VEK) von 6.5—7.0 beobachtet werden⁷. Tatsächlich besitzt die α' -Phase eine VEK von 6.73 bis 6.85. Die mit den röntgenographischen Ergebnissen ebenfalls zu vereinbarende Annahme eines homogenen Phasenfeldes zwischen α - und α' -Phase glauben wir aus folgenden Gründen ausschließen zu können:

Der Verlauf des Gitterparameters der α -Manganphase in Abhängigkeit von der Temperatur im Konzentrationsbereich von 86—97.5 At% Mn

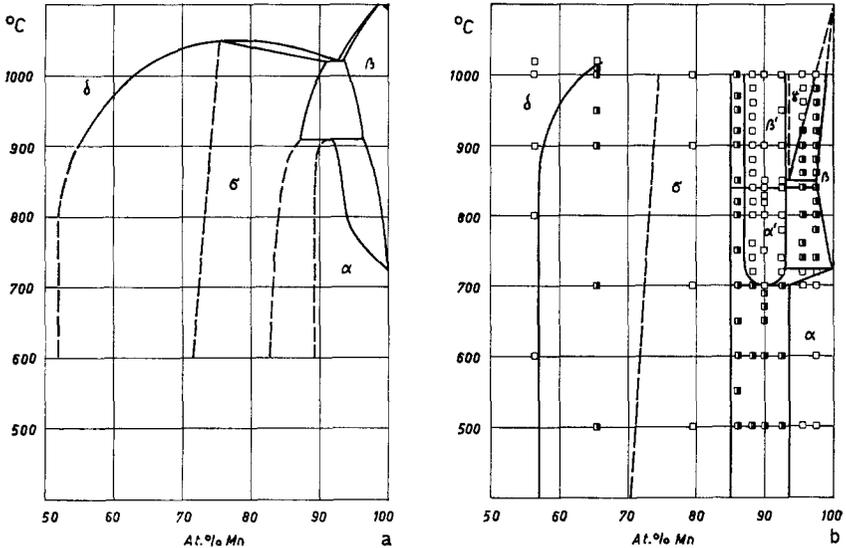


Abb. 1. Der manganreiche Teil des Systems Mn—V. a) Nach *Waterstrat*⁶; b) nach eigenen hochtemperatur-röntgenographischen Untersuchungen. □ Einphasige Legierungen, ■ zweiphasige Legierungen

(Abb. 2) zeigt eine deutliche und reproduzierbare Unstetigkeit bei 700° C, auch wurde eine unterschiedliche, lineare thermische Ausdehnung der α' -Phase und des α -Mischkristalls beobachtet.

Aus phasentheoretischen Gründen muß zwischen 700° C (Temp. des Eutektoids $\alpha + \sigma \rightleftharpoons \alpha'$) und 725° C ($\alpha\text{-Mn} \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}$) ein Bereich angenommen werden, in dem α - und α' -Phase miteinander im Gleichgewicht stehen. Eine röntgenographische Verifizierung ist wegen der nahezu identischen Gitterparameter der beiden Phasen allerdings nicht möglich.

Die Existenz einer Phase α' mit α -Manganstruktur neben α -Mischphase scheint ungewöhnlich zu sein, doch wurde inzwischen über einen ähnlichen Fall im System Mn—Re berichtet⁸.

⁷ H. J. Goldschmidt, Metallurgia [Manchester] **56**, 17 (1957).

⁸ S. Setz, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **99**, 730 (1968).

Die Phase α' geht bei etwa 840° C praktisch diffusionslos in eine Phase β' mit β -Mn-Struktur über. Hier ist die Annahme eines homogenen Phasenfeldes mit β -Mn-Mischkristall ausgeschlossen. Die Phasenfelder der bis über 1000° C beständigen β' -Phase und der β -Mischphase sind deutlich durch Heterogenitätsbereiche mit der γ -Phase getrennt. Die β' -Phase gehört somit zur Klasse der π -Phasen, welche als Hochtemperaturmodifikation von χ -Phasen mehrfach beobachtet wurden⁷.

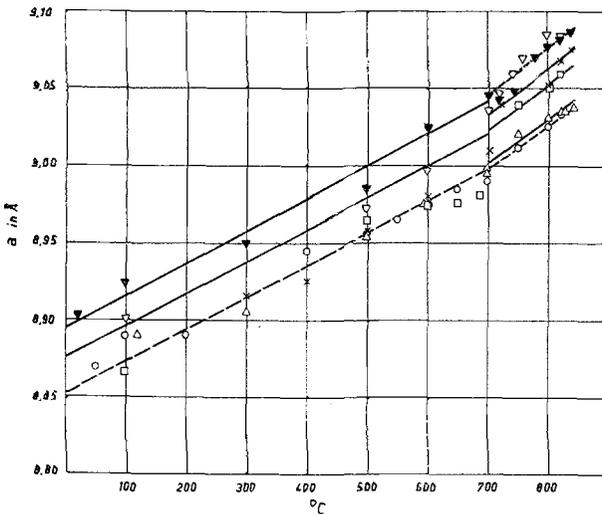


Abb. 2. Gitterparameter der α -Manganstruktur (86—97.5 At% Mn) in Abhängigkeit von der Temperatur. O 86 At% Mn, Δ 88.3 At% Mn, \square 90 At% Mn, \times 92.5 At% Mn, ∇ 95.5 At% Mn, \blacktriangledown 97.5 At% Mn. - - - - - Legierungen im Zweiphasengebiet, ——— Legierungen im Einphasengebiet

Auch dies ist ein indirekter Beweis für die Existenz einer α' -Phase. Da sich die Atomformfaktoren der beiden Komponenten Mangan und Vanadin zu wenig unterscheiden, konnte röntgenographisch nichts über eine eventuelle Ordnungsstruktur der α' - bzw. β' -Phase ausgesagt werden.

Zwischen 93 und 97 At% Mn wird ein schmales Zweiphasengebiet ($\beta + \beta'$) vermutet. Der Gitterkonstantenverlauf der β' - und der α' -Phase in Abhängigkeit von der Konzentration (Abb. 3) beweist die Einphasigkeit im Bereich zwischen 87 und 93 At% Mangan.

Die Abnahme der Gitterparameter der Phasen α bzw. α' und β bzw. β' mit steigendem Vanadinegehalt scheint erstaunlich, da bei Vergleich der Atomradien von Vanadin ($r = 1.34 \text{ \AA}$) und Mangan ($r = 1.26 \text{ \AA}$) eher eine Zunahme des Zellvolumens von α - bzw. β -Mangan zu erwarten wäre. Eine Anomalie ähnlicher Art, aber mit vertauschten Vorzeichen,

tritt allerdings auch im Bereich des β -Mangan—Nickel-Mischkristalls auf (Nickel: $r = 1.24 \text{ \AA}$)⁹.

Dieses anomale Verhalten der Mn—V-Mischphasen spiegelt sich auch in der Gitterabmessung des δ -Mischkristalls. Die auf verschiedenen Arbeiten^{10, 11} und eigenen Messungen basierende Abb. 4 läßt erkennen,

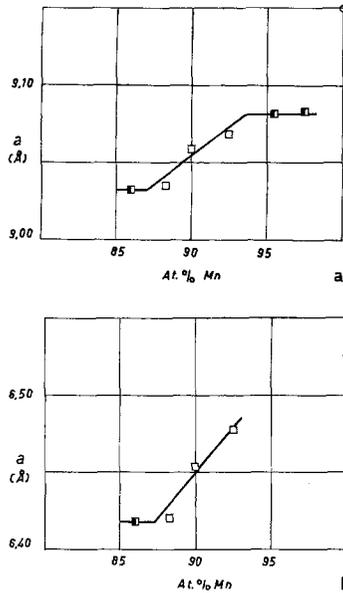


Abb. 3. Abhängigkeit des Gitterparameters von der Zusammensetzung. a) Der Phase α' bei 820° C; b) der Phase β' bei 900° C. Eigene Messungen: □ Einphasige Legierungen, ■ zweiphasige Legierungen, ○ Basinski und Christian¹¹ (β -Mn bei 900° C, α -Mn auf 820° C extrapoliert)

daß das Zellvolumen des Mischkristalls bei etwa 50 At% V ein Minimum haben dürfte. Dies steht wahrscheinlich mit dem Auftreten der Ordnungsphase VMn mit CsCl-Struktur im Zusammenhang. Im Gegensatz zur allgemeinen Tendenz der Zellvolumskontraktion von Mn bis etwa VMn nimmt das Zellvolumen der σ -Phase allerdings mit steigendem Vanadin Gehalt zu¹².

Wie bereits erwähnt, wurde eine Stabilisierung der γ -Mischphase durch Vanadinzusatz zu tieferen Temperaturen hin beobachtet. Der γ -Mischkristall zerfällt bei 850° C und 93.3 At% Mn eutektoid in die

⁹ B. R. Coles und W. Hume-Rothery, J. Inst. Met. **80**, 85 (1951).

¹⁰ F. Petter, Diplomarbeit Techn. Hochschule Wien 1967.

¹¹ Z. S. Basinski und J. W. Christian, Acta Met. **1**, 753 (1953); Proc. Roy. Soc. A **223**, 554 (1954).

¹² H. P. Stüwe, Trans. Met. Soc. AIME **215**, 408 (1959).

β' -Phase und den β -Mischkristall. Eine Kontamination durch Stickstoff, wodurch die Aufweitung des γ -Mangangebietes ebenfalls hervorgerufen werden kann, ist trotz der unternommenen Anstrengungen, unter extrem reiner Atmosphäre zu arbeiten, nicht ganz auszuschließen. Gegen diesen Verdacht spricht der beobachtete Gitterparameter des γ -Mischkristalls ($a = 3.821 \text{ \AA}$ bei 1000° C und 95.5 At\% Mn , $a = 3.825 \text{ \AA}$ bei 1000° C und 97.5 At\% Mn), der im Vergleich zum Gitterparameter des γ -Mangans ($a = 3.855 \text{ \AA}$ bei $1100^\circ \text{ C}^{11}$) und der Phase Mn_4N ($a = 3.834 \text{ \AA}$

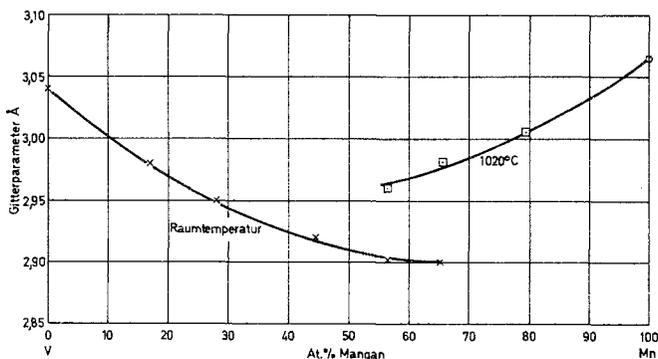


Abb. 4. Gitterparameter des Mn—V- δ -Mischkristalls in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. \times *Petter*¹⁰ (Messungen an von 1000° C abgeschreckten Legierungen), \circ *Basinski* und *Christian*¹¹ (Hochtemperaturröntgenographische Messungen extrapoliert auf 1020° C). \square Eigene Messungen (Hochtemperatur-Röntgengoniometer-Messungen bei 1020° C)

bei Raumtemp.¹³) entsprechend der allgemeinen Tendenz manganreicher Mn—V-Legierungen etwas tiefer liegt, während Stickstoff eine Gitteraufweitung verursachen sollte. Die Existenz der σ -Phase Mn_3V bis über 1000° C konnte bestätigt werden, die Phasenfeldbegrenzung des homogenen δ -Mischkristalls stimmt bei hohen Temperaturen ebenfalls gut mit den Angaben *Waterstrats*⁶ überein.

Die Änderung der Gitterparameter der Phasen σ , β' sowie des δ -Manganmischkristalles mit der Temperatur zeigen Abb. 5 und 6.

Eine Verfälschung der eigenen Untersuchungsergebnisse etwa durch selektive Verdampfung oder durch Stabilisierung der beiden neu beobachteten Phasen durch Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, scheint wenig wahrscheinlich. Die Umwandlungen von $(\sigma + \alpha)$ - in α' - und von α' - in β' -Phase konnten beliebig oft und in beiden Richtungen reproduziert werden. Nach jedem Versuch konnte nach Abkühlung auf Raumtemperatur wieder die ursprüngliche Phasenverteilung gefunden

¹³ *C. Brisi*, Metallurg. Ital. **47**, 405 (1955).

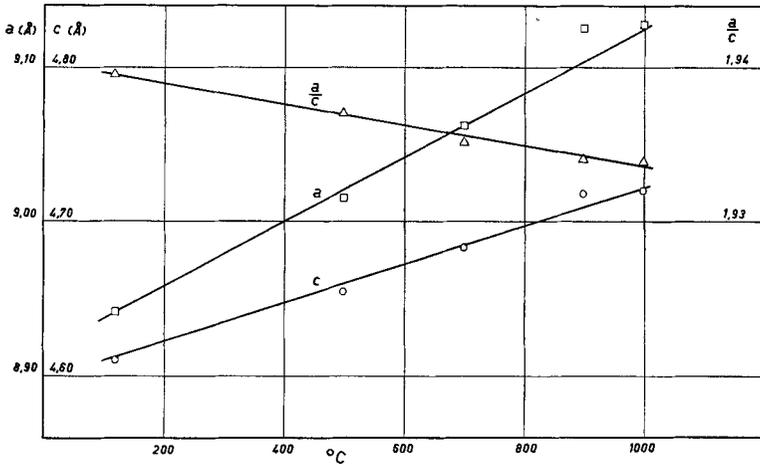


Abb. 5. Abhängigkeit der Gitterparameter und des Achsenverhältnisses

$\frac{a}{c}$ von σ -Mn₃V (79.6 At% Mn) von der Temperatur

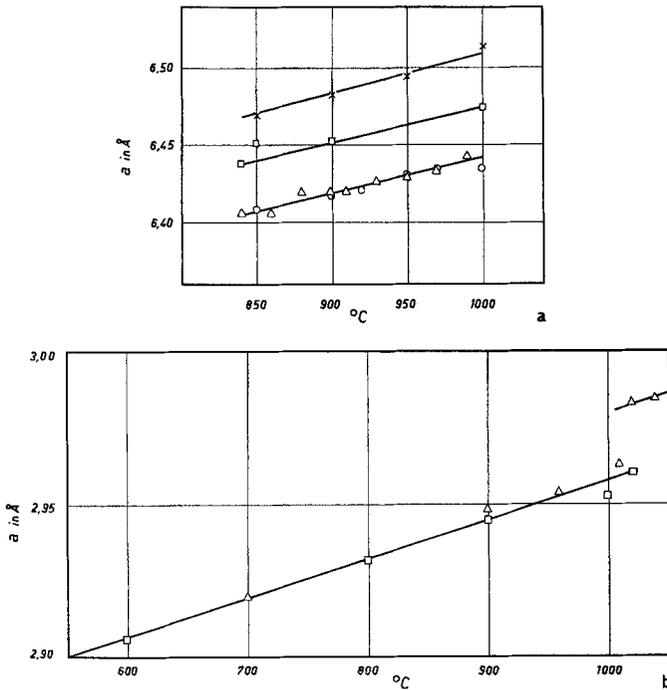


Abb. 6. Abhängigkeit des Gitterparameters von der Temperatur. a) Der β' -Phase, \circ 86 At% Mn, Δ 88.3 At% Mn, \square 90 At% Mn, \times 92.5 At% Mn; b) der festen Lösung von Vanadin in δ -Mangan, \square 56.5 At% Mn, Δ 65.4 At% Mn

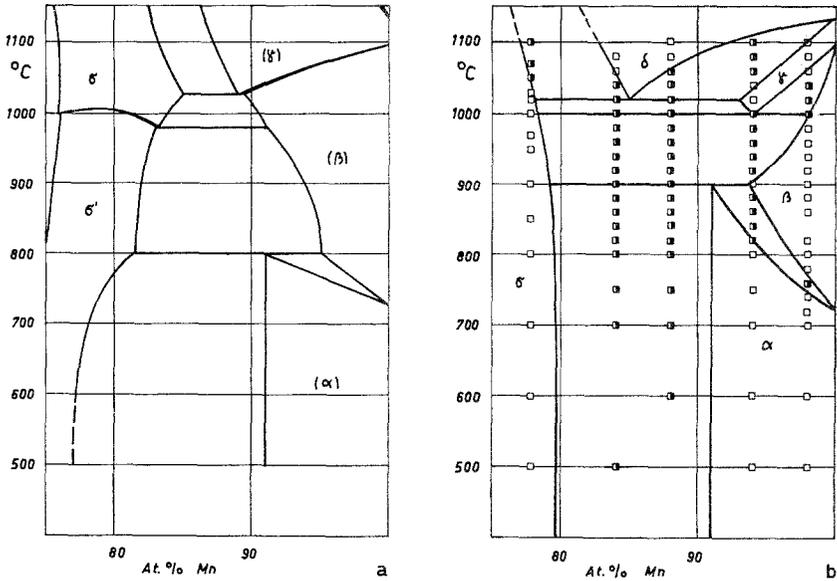


Abb. 7. Der manganreiche Teil des Systems Mn—Cr. a) Nach Hansen¹; b) nach eigenen hochtemperatur-röntgenographischen Untersuchungen, \square einphasige Legierungen, \blacksquare zweiphasige Legierungen

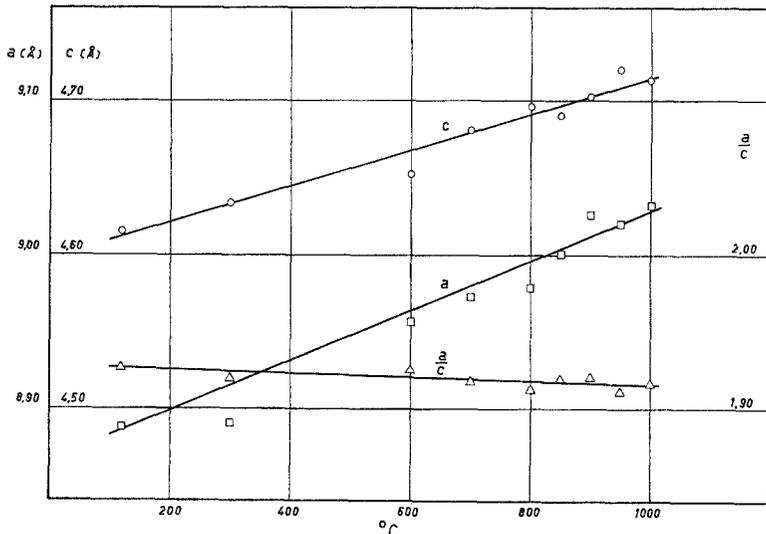


Abb. 8. Abhängigkeit der Gitterparameter und des Achsenverhältnisses $\frac{a}{c}$ von σ -Mn₃Cr (77.8 At.-% Mn) von der Temperatur

werden. Auch konnten die beiden Phasen α' und β' zusammen mit Mn—V- σ -Phase beobachtet werden.

Das System Mangan—Chrom

Der auf Grund hochtemperatur-röntgenographischer Ergebnisse erstellte manganreiche Teil des Systems unterhalb 1100° C wird in Abb. 7 dem von *Hansen*¹ angegebenen und im wesentlichen auf Arbeiten von *Carlile et al.*¹⁴ und *Pearson et al.*¹⁵ fußenden Zustandsschaubild gegenübergestellt. Die Existenz der intermetallischen Verbindung vom σ -Typ konnte bestätigt werden, die in Analogie zum System Mn—V erwarteten Phasen α' und β' konnten hingegen nicht beobachtet werden.

Wie bereits *Hellawell* und *Hume-Rothery*¹⁶ vermuteten, ist das von *Carlile et al.*¹⁴ angegebene γ -Mangangebiet das Gebiet des homogenen δ -Mischkristalls; entsprechend ist das als $(\sigma + \gamma)$ bezeichnete Zweiphasenfeld das Zweiphasengebiet $(\sigma + \delta)$.

Der homogene δ -Mischkristall mit 85 At% Mn zersetzt sich bei 1020° C eutektoid in die σ -Phase und den γ -Mischkristall. Der γ -Mischkristall zerfällt ebenfalls eutektoid bei etwa 1000° C in $\sigma + \beta$. Der Bereich des homogenen γ -Mischkristalls wird im Gegensatz zu den Angaben von *Hellawell* und *Hume-Rothery*¹⁶ mit steigendem Chromgehalt nicht eingeschnürt, sondern ähnlich wie im System Mn—V zu tieferen Temperaturen hin stabilisiert.

Die Bildung des α -Mischkristalls durch eine peritektoiden Reaktion aus σ -Phase und β -Mischphase konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Pearson* und *Hume-Rothery*¹⁷ bei 91 At% Mn beobachtet werden. Doch mußte auf Grund der eigenen Untersuchungen die peritektoiden Temperatur bei 900° C angenommen werden.

Das lineare thermische Ausdehnungsverhalten der σ -Phase CrMn_3 ist der Abb. 8 zu entnehmen.

Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* danken wir dafür, daß er uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

¹⁴ *S. J. Carlile, J. W. Christian* und *W. Hume-Rothery*, *J. Inst. Metals* **76**, 169 (1949).

¹⁵ *W. B. Pearson* und *W. Hume-Rothery*, *J. Inst. Metals* **81**, 311 (1952).

¹⁶ *A. Hellawell* und *W. Hume-Rothery*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **249**, 417 (1957).

¹⁷ *W. B. Pearson* und *W. Hume-Rothery*, *J. Inst. Metals* **81**, 311 (1955).