

## Strukturbeziehungen zwischen uranhaltigen Laves-Phasen unter Einbeziehung einer neuen Phase $U(Fe, Al)_2$

VON SIEGFRIED STEEB, GÜNTER PETZOW UND RAGHAV TANK  
*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutschland*

(Eingegangen am 15. November 1962 und wiedereingereicht am 23. Januar 1963)

The mutual solubility of  $UAl_2$  and  $UFe_2$  amounts to 19 mol% at 1000 °C and is accompanied by a change of lattice constants according to the larger radius of Al. A ternary compound  $U(Fe, Al)_2$  (C14 type) has been found in the quasi-binary system  $UAl_2-UFe_2$ , ranging from 33 to 59 mol%  $UAl_2$ . It may be explained in terms of Laves phases. The relative solubility of the structure types C14, C15 and C36 is studied as a function of electron concentration and some new points of view regarding the stacking sequence are given.

### Einleitung und Versuchsdurchführung

Bei Untersuchungen an Uran-Aluminium-Eisenlegierungen konnte nachgewiesen werden, dass die Laves-Phasen  $UFe_2$  und  $UAl_2$  zusammen ein quasibinäres System bilden. In diesem System tritt eine ternäre intermetallische Verbindung auf, die nachfolgend mit  $U(Fe, Al)_2$  bezeichnet wird. Sowohl  $U(Fe, Al)_2$  als auch  $UFe_2$  und  $UAl_2$  weisen bei quasibinären Zusammensetzungen temperaturabhängige Existenzbereiche auf, deren Abgrenzung auf Grund der Ergebnisse von Gefügebeobachtungen, chemischen Analysen sowie thermischen und röntgenographischen Untersuchungen erfolgte (Petzow, Steeb & Tank, 1962). In der vor-

liegenden Abhandlung wird einmal über Untersuchungen zur Strukturbestimmung der Verbindung  $U(Fe, Al)_2$  sowie über die strukturellen Veränderungen der Laves-Phasen  $UFe_2$  und  $UAl_2$  durch Aluminium- bzw. Eisenzusätze berichtet werden. Hierzu wurden entsprechende Legierungsproben, die zur Gleichgewichtseinstellung 8 d bei 1000 °C geglüht und sodann in Wasser abgeschreckt worden waren, nach dem Guinier- und dem fokussierenden Rückstrahl-Verfahren untersucht. Die genaue Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Auswertung der Röntgendiagramme ist in anderem Zusammenhang bereits früher gegeben worden (Petzow, Steeb & Ellinghaus, 1961).

Tabelle 1. Die Änderung der Gitterkonstanten von  $UFe_2$ ,  $U(Fe, Al)_2$  und  $UAl_2$  im System  $UFe_2-UAl_2$  bei 1000 °C.

	Zusammensetzung Mol. %	Gitterkonstanten (kX)			Struktur- Typ	Dichte (g.cm <sup>-3</sup> )	
		a	c	c/a		Berechnet	Gemessen
$UFe_2$	100 $UFe_2$	7,047	—	—	C15	—	—
	92,5 $UFe_2$ + 7,5 $UAl_2$	7,0696	—	—	C15	—	—
	82 $UFe_2$ + 18 $UAl_2$	7,118	—	—	C15	—	—
Löslichkeitsgrenze:							
	81 $UFe_2$ + 19 $UAl_2$						
$UFe_2 + U(Fe, Al)_2$	Heterogen						
$U(Fe, Al)_2$	Löslichkeitsgrenze:						
	67 $UFe_2$ + 33 $UAl_2$						
	62,5 $UFe_2$ + 37,5 $UAl_2$	5,15	7,98	1,55	C14	11,66	11,21
	46 $UFe_2$ + 54 $UAl_2$	5,22	8,16	1,565	C14	10,85	10,21
Löslichkeitsgrenze:							
	41 $UFe_2$ + 59 $UAl_2$						
$U(Fe, Al)_2 + UAl_2$	Heterogen						
$UAl_2$	Löslichkeitsgrenze:						
	19 $UFe_2$ + 81 $UAl_2$						
	17,5 $UFe_2$ + 82,5 $UAl_2$	7,595	—	—	C15	—	—
	12,5 $UFe_2$ + 87,5 $UAl_2$	7,669	—	—	C15	—	—
	7,5 $UFe_2$ + 92,5 $UAl_2$	7,696	—	—	C15	—	—
100 $UAl_2$	7,7485	—	—	C15	—	—	

## Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Änderungen der Gitterkonstanten der drei Phasen  $UFe_2$ ,  $U(Fe,Al)_2$  und  $UAl_2$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung entlang des quasibinären Schnittes  $UFe_2$ - $UAl_2$  angegeben. Obwohl  $UFe_2$  ebenso wie  $UAl_2$  in den entsprechenden binären Systemen Uran-Eisen bzw. Uran-Aluminium praktisch keinen Löslichkeitsbereich haben, weisen beide füreinander ein beachtliches Lösungsvermögen auf. Die angegebenen Werte der Gitterkonstanten für die reinen Phasen  $UFe_2$  und  $UAl_2$  wurden der Literatur entnommen (Katz & Jacobs, 1962; Steeb & Petzow, 1961).

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Netzebenenabstände und  $F$ -Werte von  $U(Fe,Al)_2$

$C14$  ( $MgZn_2$ )-Typ

Zusammensetzung: 37,6 Mol.-%  $UAl_2$

Gitterabmessungen:  $a=5,17$  kX,  $c=8,06$  kX,  $c/a=1,56$

Die beste Übereinstimmung wurde mit den Parameterwerten  $x=-0,1667$  und  $z=0,0625$  berechnet ( $R$ -Faktor = 0,14)

$hkl$	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	$ F_{gem.} $	$ F_{ber.} $
010	4,53 kX	4,52 kX	5,10	3,86
002	4,04	4,03	5,69	6,52
011	3,91	3,91	4,22	5,74
012	2,98	2,98	4,00	3,71
110	2,58	2,58	10,84	11,85
013	2,29	2,30	10,00	10,00
020	2,23 <sub>5</sub>	2,24	7,40	6,21
112	2,18	2,17	8,78	9,96
021	2,15	2,15	6,55	6,35
014	1,85	1,84	2,96	1,38
023	1,71 <sub>5</sub>	1,72	6,85	5,95
120	1,69	1,69	4,24	3,84
121	1,65	1,66	3,59	2,66
114	1,58	1,58	2,56	0
122	1,56	1,56	3,40	3,14
015	1,51	1,52	5,97	7,19
030	1,49	1,50	9,3	9,80
123	1,43	1,43	8,59	8,03
032	1,40	1,40	7,95	8,37
006	1,33	1,34	9,39	8,31

Während  $UFe_2$  und  $UAl_2$  kubische Laves-Phasen vom  $C15$ -Typ ( $Fd\bar{3}m$ ) sind, handelt es sich bei der

ternären Verbindung  $U(Fe,Al)_2$  um eine hexagonale Laves-Phase vom Typ  $C14$  ( $P6_3/mmc$ ), wie sich auf Grund der Auslöschungsbedingungen aus den entsprechenden Röntgenbildern ergab. In Tabelle 2 sind für eine Legierung mit 37,5 Mol.-%  $UAl_2$  die Indizierungen der auftretenden Reflexe, die gemessenen und berechneten Netzebenenabstände sowie die gemessenen und berechneten  $F$ -Werte angegeben. Zur Berechnung der letzteren wurde eine statistische Verteilung der Eisen- und Aluminium-Atome auf den Plätzen der  $B$ -Atome angenommen und ausserdem jeweils dem 013-Reflex der Wert Zehn zugeordnet.

Wie ersichtlich, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten unter Zugrundelegung des  $C14$ -Typs.

## Diskussion der Ergebnisse

## (a) Einfluss der Atomdurchmesser

Aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Werten der Gitterkonstanten ist zu ersehen, dass über dem gesamten Konzentrationsbereich des quasibinären Systems ein steigender Zusatz von  $UAl_2$  eine Vergrößerung der Gitter bewirkt, wobei ein Wechsel der Struktur von  $C15$  ( $UFe_2$ ) über  $C14$  ( $U(Fe,Al)_2$ ) nach  $C15$  ( $UAl_2$ ) erfolgt. Das Anwachsen der Gitterkonstante ist verständlich, da der Atomdurchmesser der Aluminiumatome (2,86 kX) grösser ist als derjenige der Eisenatome (2,54 kX).

Die Anwendung einer Betrachtungsweise von Berry & Raynor (1953) macht ebenfalls offenkundig, dass sich die neue Phase  $U(Fe,Al)_2$  in Bezug auf die Gittergeometrie in die allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten für alle Laves-Phasen einfügt. Diese Betrachtungsweise erfordert die Kenntnis folgender Parameter:

$$S_{AA} = (d_{AA} - d_A) / d_A \cdot 100\% \quad (1)$$

$$S_{BB} = (d_{BB} - d_B) / d_B \cdot 100\% \quad (2)$$

$$W = d_A / d_B \quad (3)$$

Darin bedeuten  $d_A$  und  $d_B$  die Atomdurchmesser,  $d_{AA}$

Tabelle 3. Unterlagen zur Berechnung der Abstände zwischen  $A$ -Atomen ( $d_{AA}$ ) und zwischen  $B$ -Atomen ( $d_{BB}$ ) für die drei Laves-Typen.

Strukturtyp	Parameter	Atomzahl/ El. Zelle	$d_{AA}$	$d_{BB}$	Bemerkungen
$C15$ $Fd\bar{3}m$	keine	24	$(a/4)\sqrt{3}$	$(a/4)\sqrt{2}$	$C15$ tritt vorzugsweise auf für $W = d_A/d_B = \sqrt{3/2}$
$C14$ $P6_3/mmc$	zwei, nämlich im Idealfall $z=1/16$ ; $x=-1/6$	12	$c(\frac{1}{2}-2z)$ $\sqrt{(\frac{1}{4}a^2 + (2cz)^2)}$	$-3xa$ $\sqrt{((3x^2a^2 + c^2/16))}$	Für $c/a \neq \sqrt{8/3} = 1,632$ treten jeweils zwei Abstände $d_{AA}$ und $d_{BB}$ auf
$C36$ $P6_3/mmc$	vier, nämlich z. B. für $MgNi_2$ $z_1 = 0,094 = 3/32$ $z_2 = 0,844 = 27/32$ $z_3 = 1/8$ $x = 1/6$	24	$3c/16$	$a/2$	Diese Abstände $d_{AA}$ und $d_{BB}$ gelten für den Idealwert $c/a = 2 \cdot \sqrt{8/3}$

Tabelle 4. Zahlenwerte für binäre und ternäre Laves-Phasen mit Uran als A-Atom.

Verbindung	Zusammensetzung At. %	Literatur	Typ	Sym- bol	Gitterkonstanten (kX)			Atomabstände (kX)			Atomdurchmesser nach Goldschmidt (kX)			$S_{AA}$ (%)	$S_{BB}$ (%)	$W$
					$a$	$c$		$d_{AA}$	$d_{BB}$		$d_A^*$	$d_{B'}^\dagger$	$d_{B''}^\ddagger$			
(I) Binäre																
UNi <sub>2</sub>	33,3 U	(1)	C14	○	4,949	8,228		3,192	2,474		2,76	2,49	2,49	15,6	-0,8	1,11
UAl <sub>2</sub>	33,3 U	(2)	C15	□	7,748	—		3,35	2,74		2,76	2,86	2,86	21,37	-4,23	0,96
UF <sub>2</sub>	33,3 U	(3)	C15	—	7,047	—		3,05	2,49		2,76	2,54	2,54	10,52	-1,95	1,09
UMn <sub>2</sub>	33,3 U	(4)	C15	—	7,148	—		3,09	2,49		2,76	2,72	2,72	11,95	-7,10	1,01
UCo <sub>2</sub>	33,3 U	(1)	C15	—	6,991	—		3,03	2,47		2,76	2,50	2,50	9,68	-1,15	1,10
UIr <sub>2</sub>	33,3 U	(5)	C15	—	7,494	—		3,24	2,65		2,76	2,71	2,71	17,57	-2,24	1,02
UOs <sub>2</sub>	33,3 U	(5)	C15	—	7,4974	—		3,24	2,65		2,76	2,70	2,70	17,39	-1,84	1,02
(II) Ternäre																
U(Fe,Al) <sub>2</sub>	25 Al; 41,6 Fe	(6)	C14	○	5,145	7,97		2,99	2,57	3,12	2,76	2,54	2,86	13,04	-3,38	1,04
U(Fe,Al) <sub>2</sub>	33 Al; 33 Fe	(6)	C14	—	5,205	8,11		3,04	2,60	3,17	2,76	2,54	2,86	14,85	-6,66	1,02
U(Ni,Fe) <sub>2</sub>	—	(7)	C15	□	7,0397	—		3,05	2,48		2,76	2,49	2,54	10,05	-2,36	1,10
U(Ni,Fe) <sub>2</sub>	54,5 Ni; 12,2 Fe	(1)	C36	□	4,961	16,39		3,07	2,48		2,76	2,49	2,54	11,23	-0,8	1,10
U(Ni,Fe) <sub>2</sub>	53,9 Ni; 12,8 Fe	(1)	C36	□	4,963	16,39		3,07	2,48		2,76	2,49	2,54	11,23	-0,8	1,10
U(Ni,Co) <sub>2</sub>	50,7 Ni; 16 Co	(1)	C36	—	4,952	16,36		3,068	2,47		2,76	2,49	2,50	11,15	-0,8	1,11
U(Ni,Co) <sub>2</sub>	55,6 Ni; 11,1 Co	(1)	C36	—	4,953	16,36		3,068	2,47		2,76	2,49	2,50	11,15	-0,8	1,11
U(Ni,Mn) <sub>2</sub>	50,9 Ni; 15,8 Mn	(1)	C36	—	4,976	16,42		3,08	2,49		2,76	2,49	2,72	11,59	-2,35	1,08

(1) Brook, Williams &amp; Smith (1954-55). (2) Steeb &amp; Petzow (1961). (3) Katz &amp; Jacobs (1962). (4) Wilhelm &amp; Carlson (1950).

(5) Heal &amp; Williams (1955).

(6) Eigene Ergebnisse.

(7) Baenziger, Rundle, Snow &amp; Wilson (1950).

\* Wert für  $\alpha$ -Uran.

† B' = erstgenanntes B Metall in ternären Verbindungen.

‡ B'' = zweitgenanntes B Metall in ternären Verbindungen.

und  $d_{BB}$  die Abstände der A bzw. B Atome im Gitter. Die Berechnungsgrundlagen für die in den Gleichungen (1) bis (3) erforderlichen Abstandswerte sind in Tabelle 3 für die Strukturtypen C14, C15 und C36 zusammengefasst. Die daraus errechneten Werte  $d_{AA}$  und  $d_{BB}$  sowie die verwendeten Atomdurchmesser, Gitterparameter und die nach den Gleichungen (1) bis (3) erhaltenen Werte für  $S_{AA}$ ,  $S_{BB}$  und  $W$  sind in Tabelle 4 aufgeführt. Für ternäre Laves-Phasen vom Typ  $A(B',B'')_2$  ist zu berücksichtigen, dass in der Berechnung ein mittlerer Atomdurchmesser  $d_{\bar{B}}$  Verwendung fand, der nach den jeweiligen atomaren Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Atomsorten B' und B'' aus deren Atomdurchmessern  $d_{B'}$  und  $d_{B''}$  errechnet wurde. Bei einer Auftragung von  $W$  über  $S_{AA}$  bzw.  $S_{BB}$  für eine Reihe von Laves-Phasen mit gemeinsamer A- oder B-Komponente ergibt sich im Idealfall ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Grössen (Berry & Raynor, 1953; Steeb & Petzow, 1961). Dagegen deuten Abweichungen vom linearen Verlauf im  $W(S)$ -Diagramm darauf hin, dass neben dem Bestreben nach Raumerfüllung, also rein geometrischen Gegebenheiten, noch andere Einflüsse wirksam sind (Steeb & Petzow, 1961).

In Fig. 1 ist das  $W(S)$ -Diagramm für die bisher bekannten ternären Laves-Phasen mit Uran als A-Atom wiedergegeben. Die für die einzelnen Phasen errechneten Werte liegen nahezu alle auf einer der beiden Geraden. Die untersuchte U(Fe,Al)<sub>2</sub>-Phase fügt sich gut in diese Darstellung ein. Ausserdem ist in Fig. 2 das  $W(S)$ -Diagramm der bisher bekannten binären Laves-Phasen mit Uran als A-Atom dargestellt.

Üblicherweise schneiden sich die  $S_{AA}$ - und  $S_{BB}$ -Geraden bei  $W = 1,225$  und negativen  $S$ -Werten. Das ist durch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen A- und B-Atomen bedingt, welche die Abstände  $d_{AA}$  und  $d_{BB}$  im gleichen Sinne beeinflussen (Berry & Raynor, 1953). Bei den uranhaltigen Laves-Verbindungen jedoch liegt der Schnittpunkt der  $S$ -Geraden bei positiven Werten von  $S$ . Danach hätte also die zusätzliche zwischenatomare Wechselwirkung, die z. B. von einer beim Legieren grösser gewordenen Fermienergie herrühren kann, bei den Phasen mit Uran als A-Atom eine Vergrösserung der Atomabstände im Vergleich zu denen der reinen Komponenten zur Folge.

## (b) Einfluss der Valenzelektronenkonzentration

Bei Untersuchungen an ternären Legierungen mit Magnesium als A-Atom fanden Laves & Witte (1936), dass bei niederen Valenzelektronenkonzentrationen (1,33 bis 1,80) der C15-, bei höheren (1,90 bis 2,20) der C14- und dazwischen (1,80 bis 2,10) gelegentlich der C36-Typ auftritt (vgl. auch Gorla & Venturello, 1940).

Grundsätzlich gelten diese Beziehungen auch für Laves-Phasen mit Uran als A-Atom (Brook, Williams & Smith, 1954-55). Auch das vorliegende System UF<sub>2</sub>-UAl<sub>2</sub> weist diese Folge der Laves-Typen in Ab-

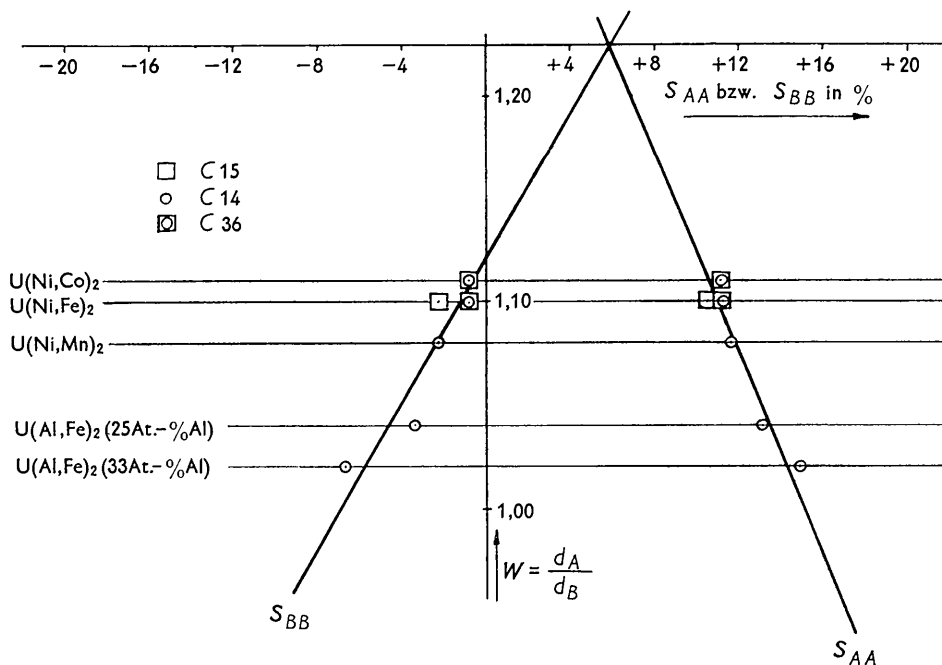


Fig. 1.  $W(S)$ -Diagramm der ternären Laves-Phasen mit Uran als A-Atom.

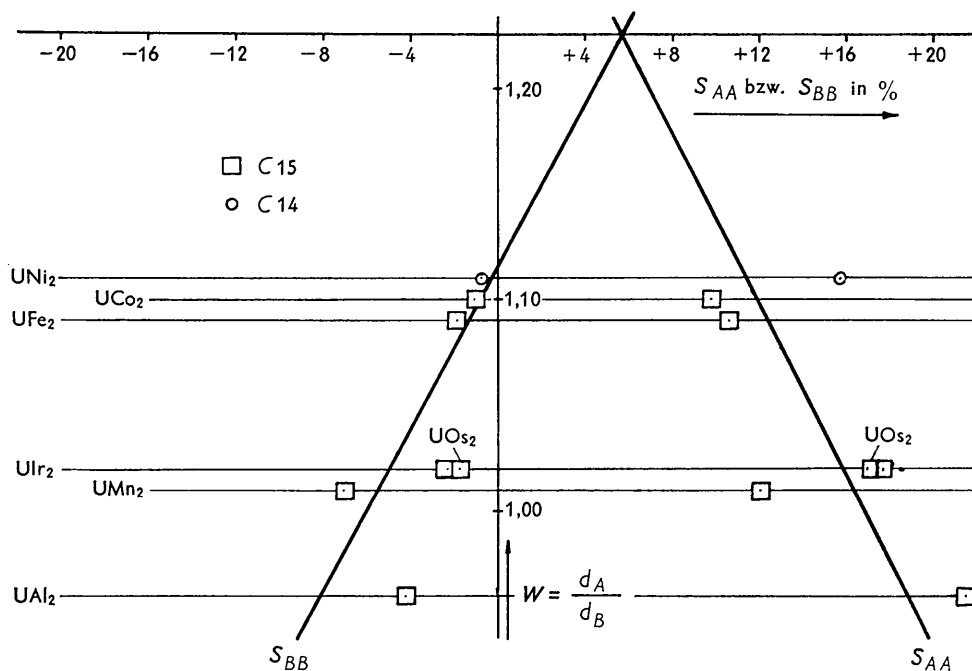


Fig. 2.  $W(S)$ -Diagramm der binären Laves-Phasen mit Uran als A-Atom.

hängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration auf. Bei Hinzunahme der Ergebnisse einer früheren Arbeit über das System Uran-Aluminium-Zirkonium (Petzow, Steeb & Ellinghaus, 1961) ergibt sich insgesamt mit steigender Valenzelektronenkonzentration der in Tabelle 5 dargestellte Wechsel der Strukturtypen.

Tabelle 5. Strukturtypenfolge in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration

Typ	C15	C14	C15	C14
Zusammensetzung	UFe <sub>2</sub> ↔ U(Fe,Al) <sub>2</sub> ↔ UAl <sub>2</sub> ↔ ZrAl <sub>2</sub>			
Valenzelektronenkonzentration	1,1	1,9	2,67	3,33

Somit ist die von Pfeil & Waldron (1950) angegebene Typenfolge um ein weiteres Glied ( $ZrAl_2$ ) ergänzt. Zur Errechnung der in Tabelle 5 angegebenen Valenzelektronkonzentration wurden für Uran, Zirkonium, Eisen und Aluminium die Valenzelektronenzahlen zwei, vier, 0,7 und drei genommen (Pfeil & Waldron, 1950).

### Zur Stapelfolge in Laves-Phasen

Bekanntlich sind die Ähnlichkeiten zwischen den wichtigsten Laves-Phasen  $C14$  ( $MgZn_2$ -Typ),  $C15$  ( $MgCu_2$ -Typ) und  $C36$  ( $MgNi_2$ -Typ) sehr weitreichend. Bei einer Betrachtung der Schichtenfolgen, bei der nur die Zahl der Atome pro Schicht und die Anordnung der  $A$ -Atome berücksichtigt wird, ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen den einzelnen Strukturtypen (Laves & Witte, 1935; Raynor, 1949; Berry & Raynor, 1953), die jedoch die Lage der einzelnen

In Fig. 3 sind schematisch die Gitter der Strukturtypen  $C14$  und  $C36$  senkrecht zur  $c$  Achse in einzelne Ebenen aufgeteilt. Dagegen sind vom Strukturtyp  $C15$ , dessen Elementarzelle wegen der kubischen Symmetrie üblicherweise als Würfel dargestellt wird, (111)-Ebenen abgebildet. Von jeder Ebene liegen die mit  $X$  bezeichneten  $B$ -Atome in der Zeichenebene. Die  $A$ -Atome liegen entweder über oder unter der Ebene der  $B$ -Atome. Im ersten Fall werden sie in Fig. 3 durch einen leeren ( $\circ$ ), im zweiten durch einen vollen ( $\bullet$ ) Kreis gekennzeichnet. Der Abstand der  $A$ -Atome zur zugehörigen Ebene der  $B$ -Atome ist unterschiedlich und beträgt z. B. im Idealfall beim  $C14$ -Typ  $c/16$ . Die in Fig. 3 links von den jeweiligen Ebenen dick gezeichneten Linien geben die Identitätsperioden an. Die Identitätsperiode im  $C15$ -Typ ( $I_{15}$ ) enthält sechs Ebenen, die den Abstand  $c/6$  voneinander haben. Entsprechend sind beim  $C36$ -Typ ( $I_{36}$ ) acht und beim  $C14$ -Typ ( $I_{14}$ ) vier Ebenen in einer Identitätsperiode. Rechts von den jeweiligen Ebenendarstellungen in Fig. 3 ist durch Klammern und die entsprechenden Zeichen ( $\bullet$ ,  $\circ$  und  $X$ ) angedeutet, wie die drei Ebenen jeweils zu einer Schicht zusammenzufassen sind.

Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, dass die  $A$ -Atome in drei verschiedenen Gruppierungen, die zu den mit  $A$ ,  $B$  und  $C$  bezeichneten Schichten zusammengefasst sind, vorkommen. Dagegen sind für die  $B$ -Atome insgesamt fünf Gruppierungen, nämlich  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\bar{a}$  und  $\bar{b}$  möglich. Somit muss eine Beschreibung der Laves-Phasen, die nur die Schichtfolgen  $A$ ,  $B$  und  $C$  enthält, unvollständig sein. Eine verfeinerte Beziehung zwischen den drei Typen ist erst durch die Beachtung der Anordnung der  $B$ -Atome möglich, wodurch eine Unterscheidung zwischen fünf verschiedenen Schichten ( $Aa$ ,  $Bb$ ,  $A\bar{a}$ ,  $Bc$  und  $C\bar{b}$ ) möglich ist. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, kommt die Schicht  $Bc$  nur im  $C15$ -Typ, die Schicht  $A\bar{a}$  nur im  $C36$ -Typ vor.  $C\bar{b}$  tritt bei  $C15$  und  $C36$ ,  $Bb$  bei  $C36$  und  $C14$  und  $Aa$  bei allen drei Laves-Typen auf. Die Schichtbeziehungen zwischen den drei Strukturtypen sind in Fig. 3 durch horizontale Pfeile angezeigt.

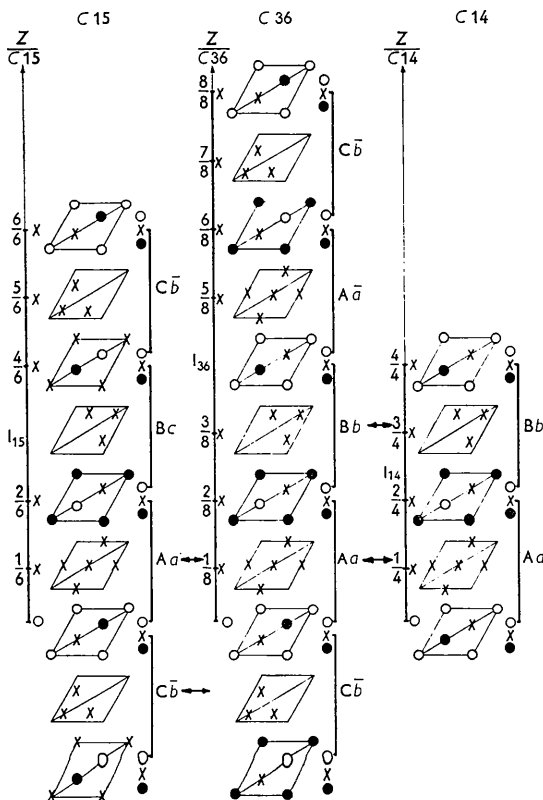


Fig. 3. Die Ähnlichkeiten zwischen den Laves-Phasen  $C14$ ,  $C15$ , und  $C36$ .

$B$ -Atome ausser Acht lassen. Durch Beachtung der genauen Lage der  $B$ -Atome können die bisherigen Vorstellungen über die Beziehungen zwischen den Laves-Phasen verfeinert und ergänzt werden. Auf diese verfeinerten Vorstellungen, die unabhängig auch von Komura (1962) bemerkt wurden, soll nachfolgend unter Zugrundelegung von Fig. 3 näher eingegangen werden.

### Literatur

- BAENZIGER, N. C., RUNDLE, R. E., SNOW, A. I. & WILSON, A. S. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 34.  
 BERRY, R. L. & RAYNOR, G. V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 178.  
 BROOK, G. B., WILLIAMS, G. I. & SMITH, E. M. (1954-55). *J. Inst. Met.* **83**, 271.  
 GORIA, C. & VENTURELLO, G. (1940). *Metallurg. ital.* **32**, 47.  
 HEAL, T. J. & WILLIAMS, G. I. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 494.  
 KATZ, G. & JACOBS, A. J. (1962). *J. Nucl. Mat.* **5**, 338.  
 KOMURA, Y. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 770.  
 LAVES, F. & WITTE, H. (1935). *Metallwirtschaft*, **14**, 645.  
 LAVES, F. & WITTE, H. (1936). *Metallwirtschaft*. **15**, 840.  
 PETZOW, G., STEEB, S. & ELLINGHAUS, I. (1961). *J. Nucl. Mat.* **4**, 316.

PETZOW, G., STEEB, S. & TANK, R. (1962). *Z. Metallk.* **53**, 526.  
 PFEIL, P. C. L. & WALDRON, M. B. (1950). Atomic Energy Research Estab. Report M/R 581.  
 RAYNOR, G. V. (1949). *Progr. Metal Phys.* **1**, 1.

STEEB, S. & PETZOW, G. (1961). *Naturwissenschaften.* **48**, 450.  
 WILHELM, H. A. & CARLSON, O. N. (1950). *Trans. Amer. Soc. Metals.* **42**, 1311.

*Acta Cryst.* (1964). **17**, 95

## The Crystal Structure of MnAs above 40 °C

BY R. H. WILSON AND J. S. KASPER

*General Electric Co. Research Laboratory, Schenectady, New York, U.S.A.*

(Received 26 February 1963)

The crystal structure of MnAs between 40 and 125 °C has been found to be of the MnP ( $B_{31}$ ) type, with  $a=5.72$ ,  $b=3.676$  and  $c=6.379$  Å, space group  $Pnma$  ( $D_{2h}^{18}$ ). The orthorhombic cell is very close in dimensions to the orthohexagonal cell of a hexagonal structure and twinning invariably occurs to give pseudo-hexagonal symmetry. The atomic parameters have been deduced from intensity data for twinned crystals obtained at 55 °C with a precession camera. The distortions from a NiAs type structure are like those in MnP but less in magnitude. The extent of the distortion was found to be temperature dependent and to disappear at 125 °C with a reversion to a NiAs type structure, which occurs also below 40 °C.

### Introduction

Manganese arsenide (MnAs) at room temperature has the NiAs ( $B8_1$ ) structure and is ferromagnetic. At 40 °C\*, however, there occurs a first order phase transition as indicated by changes in volume, specific heat, resistivity and magnetization (Bean & Rodbell, 1962). In particular, the ferromagnetism disappears abruptly. A further transition takes place at 125 °C\*, but this appears to be of the second order type.

Previous crystallographic studies (Willis & Rooksby, 1954), limited to polycrystalline specimens, have indicated a preservation of the NiAs type structure over all temperatures but with a large discontinuity in lattice parameter at 40 °C—specifically, a 1% decrease in  $a$  with rising temperature (the  $c$  axes remaining essentially unchanged). Our preliminary observations with X-rays on polycrystalline samples seemed in accord with these findings, but a neutron diffraction powder pattern at 55 °C revealed discrepancies with the expected pattern, especially in the occurrence of some small peaks not indexable for a NiAs type cell. While, at first, the possibility that the strange peaks were of magnetic origin could not be ruled out, it seemed more likely that a change of crystal structure occurred above 40 °C. Single-crystal studies appeared in order, then, and these demonstrated quite clearly, as will be detailed, that between 40 °C and 125 °C MnAs is not of the NiAs structure type but in fact has an orthorhombic structure of the

MnP type, although the distortions from a hexagonal NiAs structure are small and difficult to detect with X-ray powder techniques. The work reported here is mainly that concerning single-crystal X-ray diffraction results in the range 40 °C to 125 °C.

### Experimental

A variety of appropriately small crystals were studied, mainly by the precession technique with Mo  $K\alpha$  radiation, but some supplementary data were obtained with counter methods. These crystals were selected from an abundant supply kindly provided by D. S. Rodbell of this laboratory. They occurred in an ingot prepared from stoichiometric proportions of the elements which were vacuum melted and then cooled slowly in a temperature gradient. While many crystals were examined and it was verified that the diffraction effects were the same for all of them, the intensity data of Table 1 used for structural analysis are those of an individual crystal with dimensions  $0.06 \times 0.15 \times 0.45$  mm. No chemical analysis of the crystals was made; they were assumed to contain the stoichiometric proportions of the elements.

A temperature of  $55 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$  was used for the study of the structure beyond the first transition. This temperature was achieved simply by focusing the light from the filaments of two small lamp bulbs onto the crystal. For the observations beyond the second transition the temperature was maintained at  $130 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$  by means of a stream of hot air directed at the crystal. The temperatures were measured by a thermocouple placed close to the crystal.

\* The MnAs phase exists over a range of compositions and the exact transition temperatures are dependent on composition.