

Zur Struktur der Hochtemperaturphase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})^*$

J. Braun, M. Ellner und B. Predel

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, Seestr. 75,
W-7000 Stuttgart 1 (FRG)

(Eingegangen am 11. November 1991)

Abstract

The high temperature phase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ (γ_1) was prepared by splat cooling. The structure of this phase is of the same type as Cu_5Zn_8 ($cI52$; $I\bar{4}3m$; $a=9.090(1)$ Å). Powder diffraction data are given and compared with the electron diffraction patterns. The symmetry relationship between the high temperature phase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ and the low temperature phase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{l})$ is shown and the influence of the valence electron concentration on the formation of structural vacancies is discussed.

Zusammenfassung

Durch rasche Abkühlung der Schmelze wurde die Hochtemperaturphase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ (γ_1) gewonnen. Sie ist zu Cu_5Zn_8 isotyp ($cI52$; $I\bar{4}3m$; $a=9,090(1)$ Å). Es werden Pulveraufnahmedaten mitgeteilt und mit Elektronenbeugungsaufnahmen verglichen. Ferner wird die Symmetriebeziehung zwischen der Hochtemperaturphase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ und der Raumtemperaturphase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{r})$ erläutert und der Einfluss der Valenzelektronenkonzentration auf die Leerstellenbildung diskutiert.

1. Einleitung

Im System Cr–Al treten zwischen $x_{\text{Al}}=0,58$ und $0,70$ mehrere zu γ -Messing homöotype Phasen auf. Dieses Phasenbündel wurde von Bradley und Lu [1] aufgeklärt, und die Phasen als γ_1 , γ_2 , γ_3 und γ_4 bezeichnet. Köster *et al.* [2] untersuchten das Phasendiagramm neu und legten die Phasengrenzen genauer fest. Eine neuere Untersuchung von Ellner *et al.* [3] konnte diese Darstellung im wesentlichen bestätigen.

Die Struktur der Phase γ_2 ist vom Cr_5Al_8 -Typ, einer rhomboedrisch verzerrten γ -Messing-Variante, mit einem rhomboedrischen Winkel $\alpha < 90^\circ$ [1, 4]. Die Phase γ_4 , $\text{Cr}_4\text{Al}_9(\text{r})$, hat ebenfalls eine rhomboedrisch verzerrte γ -Messing-Struktur, jedoch ist hier im Gegensatz zu γ_2 , der rhomboedrische Winkel $\alpha > 90^\circ$ [5, 3]. Die Phase γ_3 ($\text{Cr}_4\text{Al}_9(\text{h}_1)$), deren genaue Struktur bis jetzt noch nicht aufgeklärt wurde, ist ebenfalls ein γ -Messing-Homöotyp. Die

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zum 60. Geburtstag gewidmet.

Hochtemperaturphase γ_1 kann mit konventionellen Verfahren nicht abgeschreckt werden; ihre Struktur ist bisher unbekannt. Erst vor kurzem konnte durch Splat-Cooling eine Phase präpariert werden, die vermutlich mit γ_1 identisch ist [3]. Danach hat diese Phase die kubische γ -Messing-Struktur vom Cu_5Zn_8 -Typ. Der Homogenitätsbereich der Phase erstreckt sich von $x_{\text{Al}}=0,58-0,70$, also über die Zusammensetzungen Cr_5Al_8 und Cr_4Al_9 hinaus. Die Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Molenbruch x_{Al} wurde in der Arbeit [3] untersucht.

In einer kürzlich erschienen Publikation berichten Swamy *et al.* [6] über rasch abgeschreckte Cr–Al-Legierungen mit $x_{\text{Al}}=0,8-1,0$. Sie beobachteten ausser einer quasikristallinen mehrere kristalline Phasen. In einer Probe mit 20 At.-% Al wurden zwei kubische Phasen beobachtet. Die eine, die mit γ_4 , Al_7Cr_3 , bezeichnet wurde, soll isotyp mit Al_9Cu_4 sein. Für die andere kubische Phase wird der Gitterparameter $a=12,7 \text{ \AA}$ angegeben; ihre Struktur ist unbekannt.

In vorliegender Arbeit wird über die Struktur von $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ berichtet. Die Ergebnisse, die mittels Röntgenbeugung an pulverförmigen Proben erhalten wurden, werden mit den Elektronenbeugungsaufnahmen von Swamy *et al.* [6] verglichen.

2. Experimentelle Methoden

Die Legierungen wurden aus Chrom mit 99,99% Reinheit (Koch–Light) und Aluminium mit 99,99% Reinheit (Ventron) hergestellt. Sie wurden im Lichtbogenofen unter Argon-Schutzgas erschmolzen. Die knopfförmig erstarrten Reguli sind zur Kontrolle des Gewichtsverlusts nochmals gewogen worden. Splat-Cooling-Proben konnten mit einer Drehflügelapparatur [7] und einem Stosswellenrohr [8] hergestellt werden. Guinieraufnahmen dieser Proben wurden mit $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen (Enraf–Nonius FR 552). Zur Ermittlung der Gitterparameter ist Silizium als Eichsubstanz verwendet worden. Die Beugungslinien wurden mit einem Abbe-Komparator (VEB Optik Zeiss Jena) vermessen. Für die Verfeinerung der Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate sind sechs Reflexe verwendet worden. Die Intensitäten der Beugungsreflexe wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX [9] berechnet.

3. Ergebnisse

Die Guinieraufnahmen der Splat-Cooling-Proben zeigen die γ -Messing-Phase einphasig im Konzentrationsbereich von $\text{Cr}_{42}\text{Al}_{58}$ bis $\text{Cr}_{30}\text{Al}_{70}$. Die Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Molenbruch x_{Al} wurde bereits früher mitgeteilt [3].

Die Struktur des $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ ist vom Cu_5Zn_8 -Typ ($cI52$; $I\bar{4}3m$; $a=9,090(1) \text{ \AA}$). Die Pulveraufnahmedaten von $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ für die Legierung $\text{Cr}_{32,7}\text{Al}_{67,3}$ sind

TABELLE 1

Pulveraufnahmedaten^a von Cr₆Al₈(h)^b

Röntgenbeugung diese Arbeit					Elektronenbeugung Swamy <i>et al.</i> [6]			
<i>hkl</i>	<i>d_c</i> (Å)	<i>d₀</i> (Å)	<i>I₀</i>	<i>I_c</i>	<i>hk0</i>	<i>hkk</i>	<i>hk (h-k)</i>	<i>hk (h-k)/3</i>
110	6,428	6,422	m	98	m	s	m	m
200	4,545	—	nbt	3	s	s	—	—
211	3,711	3,713	mst	237	—	s	s	m
220	3,214	—	nbt	6	m	s	ms	m
310	2,875	—	nbt	2	s	—	—	m
222	2,624	2,622	s	13	—	s	—	—
321	2,4294	—	nbt	15	—	—	s	—
400	2,2725	—	nbt	<1	s	s	—	—
330 } 411 }	2,1425 2,1425	2,1425	sst	1000 633	st —	st s	st —	mst m
420	2,0326	—	nbt	4	s	—	—	—
332	1,9380	1,9378	s	70	—	s	—	ms
422	1,8555	1,8559	m	114	—	mst	ms	ms
431 } 510 }	1,7827 1,7827	1,7836	ss	9 12	— fms	— —	s —	— —
521	1,6596	—	nbt	5	—	—	—	ms
440	1,6069	—	nbt	6	nbt	s	s	s
530 } 334 }	1,5589 1,5589	—	nbt	<1 4	nbt —	— s	— —	— —
442 } 600 }	1,5150 1,5150	1,5148	mst	86 82	— mst	s nbt	— —	— —
532	1,4746	1,4745	ss	22	—	—	s	—
611	1,4746	—	—	10	—	nbt	—	—
620	1,4373	—	nbt	<1	nbt	—	—	s
541	1,4026	—	nbt	15	—	—	ss	—
622	1,3704	—	nbt	<1	—	nbt	—	—
631	1,3402	1,3389	ssd	46	—	—	—	s
444	1,3120	1,3106	ssd	83	—	s	—	—
543 } 550 } 710 }	1,2855 1,2855 1,2855	1,2851	ssd	7 43 <1	— nbt nbt	— nbt —	— nbt —	— nbt —
640	1,2606	—	nbt	11	nbt	—	—	—
552 } 633 } 721 }	1,2370 1,2370 1,2370	1,2370	st	13 190 187	— — —	nbt nbt —	— nbt —	— — s
642	1,2147	—	nbt	11	—	—	nbt	—
730	1,1936	—	nbt	6	nbt	—	—	—

TABELLE 1 (Fortsetzung)

^aExperiment: Cr_{32,7}Al_{67,3} Stosswellensplatt; Guinieraufnahme (Cu K α_1); geeicht mit Silizium.

^bStruktur: Cu₅Zn₈-Typ; *I43m*; *cI52*; $a=9,090(1)$ Å.

6 Al in c	0.1062	0.1062	0.1062
2 Cr in c	0.1062	0.1062	0.1062
8 Cr in c	0.8300	0.8300	0.8300
10 Cr in e	0.3522	0.0000	0.0000
2 Al in e	0.3522	0.0000	0.0000
24 Al in g	0.3087	0.3087	0.0394

in Tabelle 1 aufgeführt. Die Atomlagen wurden von V₅Al₈ [4] übernommen. Für die Verteilung der Cr- und Al-Atome sind die Modelle von Cu₅Zn₈ [10] und V₅Al₈ [4] verwendet worden. Die beste Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Reflexintensitäten ergab sich mit gemischter Besetzung der Positionen c und e der Raumgruppe *I43m*. Eine ähnliche Besetzung liegt auch in der Struktur von Cr₅Al₈(r) vor [4], wo allerdings die Positionen wegen der niedrigeren Symmetrie aufgespalten sind.

Ein Vergleich mit den Elektronenbeugungsaufnahmen von Swamy *et al.* [6] zeigt, dass die in seiner Arbeit mit γ_4 , Al₇Cr₃ bezeichnete kubische Phase identisch mit Cr₅Al₈(h) (Cu₅Zn₈-Typ) ist. Obwohl die Auslöschungsregeln für ein kubisch raumzentriertes Bravais-Gitter erfüllt sind, ordnet er diese Phase irrtümlicherweise dem kubisch primitiven Al₉Cu₄-Typ zu. Die andere von Swamy *et al.* [6] gefundene Phase mit kubischer Symmetrie erwies sich bei näherer Betrachtung ebenfalls als Cr₅Al₈(h). Dabei handelt es sich lediglich um eine andere Projektion der Elektronenbeugungsaufnahme. Die Intensitäten der auf diesen Aufnahmen beobachteten Reflexe wurden in Tabelle 1 mit aufgenommen. Die Tabelle zeigt eine gute Übereinstimmung der Röntgen- und Elektronenbeugungsdaten. Damit ist bestätigt, dass es sich jeweils um die gleiche Phase Cr₅Al₈(h) (Cu₅Zn₈-Typ) handelt.

4. Diskussion

Die Phase Cr₅Al₈(h), die durch Splat-Cooling erhalten wurde, ist den vorliegenden Ergebnissen nach identisch mit der Hochtemperaturphase γ_1 [1]. Einen Hinweis darauf geben die Symmetriebeziehungen: die Raumgruppe *R3m* der Tieftemperaturphase γ_2 , Cr₅Al₈(r), ist eine translationengleiche maximale Untergruppe der Raumgruppe *I43m* der Hochtemperaturphase Cr₅Al₈(h) [11, 12]. Ausserdem zeigten Macek *et al.* [13], dass die Orientierungsbeziehungen zwischen den Domänen der γ_2 -Phase den Rückschluss auf die kubische Symmetrie der γ_1 -Phase erlauben.

Cr₅Al₈(h) gehört zu den γ -Messing-Phasen, die nach der Hume-Rothery-Regel [14] bei der Valenzelektronenkonzentration (VEK) von 21/13 auftreten. Köster *et al.* [2] berechneten aus dieser Elektronenkonzentration im s-Band für Cr₅Al₈ 6,6 d-Elektronen und für Cr₄Al₉ 7,5 d-Elektronen je Cr-Atom. Offensichtlich ist der Valenzelektronenbeitrag des Chroms vom Alumi-

umgehalt und der Temperatur abhängig. Damit lässt sich erklären, warum im System Cr–Al ein ganzes Bündel von γ -Messing-Homöotypen auftritt. Die rhomboedrisch verzerrte Tieftemperaturphase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{r})$ wird nach Brandon *et al.* [4] durch die Bandstrukturenergie stabilisiert.

Der Übergang von der Stöchiometrie Cr_5Al_8 zu Cr_4Al_9 geschieht wahrscheinlich sowohl infolge einer Substitution der Chrom- durch Aluminiumatome als auch durch Leerstellenbildung. Die Substitution erfolgt vermutlich in Position 12(e) der Raumgruppe $I43m$ [15]. Nach der Norbury-Regel [16] ist zu erwarten, dass bei einer Erhöhung der VEK zusätzlich Leerstellen eingebaut werden. Hinweise darauf gibt es bei der Tieftemperaturphase $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{r})$ [3], jedoch konnte für $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ der Beweis wegen fehlender Dichtemessungen nicht erbracht werden. Im quasihomologen System V–Al existiert eine isotype Phase vom Cu_5Zn_8 -Typ. Ihre Struktur wurde von Brandon *et al.* [4] verfeinert. Mit dieser Phase kann $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{h})$ am ehesten verglichen werden, da es in anderen benachbarten Systemen von Übergangsmetallen mit Al keine kubische γ -Messing-Phase gibt. Nur im System Mn–Al kennt man eine zu $\text{Cr}_5\text{Al}_8(\text{r})$ isotype Phase Mn_5Al_8 . Die Hochtemperaturphase $\text{MnAl}(\text{h})$ ist aber nicht vom Cu_5Zn_8 -Typ, sondern vom W-Typ [17].

Literatur

- 1 A. J. Bradley und S. S. Lu, *J. Inst. Met.*, 60 (1937) 319.
- 2 W. Köster, E. Wachtel und K. Grube, *Z. Metallkde.*, 54 (1963) 393.
- 3 M. Ellner, J. Braun und B. Predel, *Z. Metallkde.*, 80 (1989) 374.
- 4 J. K. Brandon, W. B. Pearson und P. W. Riley, *Acta Crystallogr., Sect B*, 33 (1977) 1088.
- 5 T. Lindahl, A. Pilotti und S. Westman, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 748.
- 6 V. T. Swamy, S. Ranganathan und K. Chattopadhyay, *J. Mater. Res.*, 4 (1989) 539.
- 7 F. Sommer, T. Lang und B. Predel, *Z. Metallkde.*, 78 (1987) 596.
- 8 G. Bucher, M. Ellner, F. Sommer und B. Predel, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 1367.
- 9 K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, 10 (1977) 73.
- 10 J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chie, R. M. McMillan und W. B. Pearson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 1412.
- 11 T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Reidel, Dordrecht, 1983.
- 12 H. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.*, 9 (1980) 139.
- 13 M. Macek, V. Krasavec und V. Marinkovic, *Phys. Status Solidi A*, 49 (1978) 767.
- 14 W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.*, 35 (1926) 295.
- 15 S. Westman, *Chem. Commun. Univ. Stockholm*, 4 (1972).
- 16 A. L. Norbury, *J. Inst. Met.*, 65 (1939) 355.
- 17 M. Ellner, *Metall. Trans. A*, 21 (1990) 1669.