

Zur Existenz einer Phase Co_3Al vom Cu_3Au -Strukturtyp

M. Ellner, S. Kek und B. Predel

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, Seestr. 75, W-7000 Stuttgart 10 (Deutschland)

(Eingegangen am 6. Juni 1992)

Abstract

Phase equilibria in the binary system Co–Al were investigated at concentrations between 25 and 32 at.% Al. Neither a stable nor a metastable phase Co_3Al isotypical with Cu_3Au was found by means of heat treatment or splat cooling techniques. Oxidation of powdered alloys yielded a cubic primitive phase, cP, $a=3.6552(2)$ Å, observed in earlier investigations. The structure of this compound Co_3AlO_x is of the partially filled perovskite type. Comparing the average 3d electron densities of quasi-homologous phases, the possibility of the existence of a high pressure phase $\text{Co}_3\text{Al}(p)$ with Cu_3Au structure is discussed.

Zusammenfassung

Im Konzentrationsbereich von 25 bis 32 At.% Al wurden im System Co–Al konstitutionelle Untersuchungen durchgeführt. Es konnte weder eine stabile noch eine durch *splat cooling* herstellbare metastabile Phase Co_3Al vom Cu_3Au -Strukturtyp gefunden werden. Durch Oxidation pulverisierter Proben wird die Existenz einer bereits früher beobachteten kubisch primitiven Phase, cP, $a=3,6552(2)$ Å bestätigt. Die Struktur dieser Verbindung Co_3AlO_x wird dem teilweise aufgefüllten Perowskit-Typ zugeordnet. Die Möglichkeit, daß eine Hochdruckphase $\text{Co}_3\text{Al}(p)$ durch Hochdrucksynthese hergestellt werden könnte, wird unter dem Gesichtspunkt der mittleren 3d-Elektronendichten quasihomologer Phasen diskutiert.

1. Einleitung

Das Phasendiagramm Co–Al [1–3] weist im Bereich des Molenbruchs $x_{\text{Al}}=0$ bis 0,50 folgende Phasen auf: ϵ -Co (Mg-Typ), den Mischkristall α -Co(Al) (Cu-Typ) und die intermetallische Verbindung CoAl vom CsCl-Typ [4]. Während im ϵ -Co Aluminium kaum löslich ist [4], nimmt der Mischkristall α -Co(Al) Aluminium bei 1400 °C bis zum Molenbruch $x_{\text{Al}}=0,16$ auf [5]. Durch rasche Abkühlung der Schmelze kann die metastabile Löslichkeitsgrenze des Mischkristalls α -Co(Al) bis zum Wert von $x_{\text{Al}}=0,185$ ausgedehnt werden [6]. Die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Molenbruch im Homogenitätsbereich des Mischkristalls α -Co(Al) wurde an *splat-cooling*-Proben [6] bzw. an bei 900 °C wärmebehandelten Proben [7] gemessen.

Eine metastabile kubische Phase α' wurde in kobaltreichen Legierungen bei langsam ablaufender Phasenumwandlung α -Co(Al) \rightarrow ϵ -Co + CoAl von Bradley und Seager beobachtet [4]. Pearson [8] vermutet, daß diese metastabile Phase die Stöchiometrie Co_3Al hat und zum Cu_3Au -Typ isotyp ist. In einem größeren Konzentrationsbereich fand Edwards diese α' -Phase bei seinen röntgenographischen Untersuchungen im

System Fe–Co–Al [9]. Eine Legierung $\text{Co}_{72,5}\text{Al}_{27,5}$ wies diese Phase mengenmäßig ausreichend auf, so daß die Bestimmung der Gitterparameter und der Struktur durchführbar war. Danach handelt es sich um eine zu Cu_3Au isotype Phase Co_3Al , $a=3,6507$ Å. Edwards vermutet, daß diese Phase bei Temperaturen unterhalb von 525 °C stabil ist [9].

Jüngere röntgenographische Untersuchungen von Nikolin und Schewtschenko andererseits zeigen, daß im Bereich des Molenbruchs $x_{\text{Al}}=0,04$ bis 0,16 vier metastabile martensitische langperiodische polytype Phasen existent sein sollten [10]. In zusammenfassenden Kompendien [11–15] werden nur einige der angeführten Veröffentlichungen [4, 9, 10] erwähnt.

Die vorliegende Untersuchung geht der Frage nach, ob eine stabile oder durch *splat cooling* herstellbare metastabile Phase Co_3Al existent ist. Diese Fragestellung ist in Bezug auf die Stabilität der zu Ni_3Al homologen und quasihomologen binären und ternären Phasen von Bedeutung [16].

2. Experimentelle Methoden

Die Legierungen wurden aus Elementen folgender Reinheit hergestellt: Kobalt 99,9% (Ventron) und Alu-

minium 99,999% (Ventron). Die Elemente (Gesamteinwage ca 3g) wurden in einem Induktionsofen unter Argon-Atmosphäre (Messer-Griesheim 5.0) erschmolzen. Da die anschließende Gewichtskontrolle bei allen Proben vernachlässigbare Differenzen im Vergleich zur Einwage ergab, wurde auf eine chemische Analyse verzichtet. Alle Reguli wurden in Silicaampullen, die mit einem Argon-Restgasdruck von einigen mbar gefüllt waren, homogenisiert. Die Homogenisierung erfolgte bei 850 °C (3 Tage). Die Homogenität der Proben wurde röntgenographisch und metallographisch kontrolliert. Teile der Reguli wurden in einer Achat-Kugelmühle pulverisiert und zur weiteren Wärmebehandlung in evakuierte Silicaröhrchen eingeschmolzen. Es wurden folgende Wärmebehandlungen der pulverisierten Legierungen durchgeführt:

1330 °C	20 min	700 °C	35 d
1000 °C	1 h	600 °C	50 d
850 °C	1 d	500 °C	50 d

Alle Wärmebehandlungen wurden durch schnelles Einwerfen der Ampullen in Wasser abgebrochen.

Die *splat-cooling*-Präparation wurde in einer Drehflügel-Apparatur mit Bornitrid-Tiegeln durchgeführt [17, 18]. Zur Herstellung von *splat-cooling*-Proben wurden kleine Stücke der wärmebehandelten Reguli verwendet. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 10^6 – 10^{10} K s^{-1} [19].

Zur Ermittlung der Phasengleichgewichte sowie zur Vermessung der Gitterparameter wurden Guinieraufnahmen (Enraf-Nonius-Kamera FR 552) unter Verwendung von $\text{CoK}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt. Guinieraufnahmen, die zur Vermessung von Gitterparametern verwendet wurden, waren mit Silizium geeicht. Die Lage der Beugungslinien wurde mit einem Abbe-Komparator (Optik-Zeiss-Jena) gemessen. Zur Verfeinerung der Gitterparameter durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate sind alle beobachtbaren Reflexe verwendet worden.

3. Meßergebnisse

Guinieraufnahmen der pulverisierten, bei 1330 °C (20 min) wärmebehandelten Proben $\text{Co}_{75}\text{Al}_{25}$... $\text{Co}_{68}\text{Al}_{32}$, zeigten Beugungslinien von CoAl (CsCl-Typ) einphasig. Dagegen wiesen Guinieraufnahmen von den bei 1000 °C (1 h) bzw. 850 °C (1 d) wärmebehandelten Legierungen Phasengleichgewichte von α - $\text{Co}(\text{Al})$ und CoAl auf; metallographische Untersuchungen konnten das Ergebnis der röntgenographischen Phasenanalyse bestätigen. Diese Beobachtungen stimmen mit den im Phasendiagramm [1–3] dargestellten Phasengleichgewichten überein. Eine längerfristige Wärmebehandlung von pulverisierten Legierungen (35 Tage und länger)

lieferte dagegen Gleichgewichte von drei Phasen. Neben α - $\text{Co}(\text{Al})$ und CoAl wurden Beugungslinien einer kubisch primitiven Phase (cP) beobachtet.

Eine Gitterparametervermessung der Probe $\text{Co}_{75}\text{Al}_{25}$ (Regulus 3 d 850 °C, Wasserabschreckung; Pulver 50 d 500 °C, Wasserabschreckung) ergab den Wert $a = 3,6552(2)$ Å. Das Ergebnis der mit Hilfe von Guinieraufnahmen durchgeführten Phasenanalyse der Legierungen mit einer Zusammensetzung $x_{\text{Al}} = 0,25$ bis 0,32 zeigt Tabelle 1. In den Guinieraufnahmen der *splat-cooling*-Proben $\text{Co}_{72}\text{Al}_{28}$, $\text{Co}_{74}\text{Al}_{26}$ und $\text{Co}_{75}\text{Al}_{25}$ wurden Beugungslinien von CoAl , α - $\text{Co}(\text{Al})$ und ferner die der kubisch primitiven Phase beobachtet.

4. Diskussion

Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Gitterparameter der kubisch primitiven Phase stimmt mit den Angaben von Edwards [9] gut überein; auffallend ist allerdings der Wert des Gitterparameters. In Abb. 1 sind die der früher veröffentlichten Arbeiten [6, 7] entnommenen Gitterparameter des Mischkristalls α - $\text{Co}(\text{Al})$ in Abhängigkeit vom Molenbruch gezeigt. Die Meßwerte $a = 3,6552(2)$ Å bzw. $a = 3,6507$ Å [9], die einer hypothetischen Phase Co_3Al vom Cu_3Au -Typ (cP4) entsprechen könnten, liegen weit oberhalb der Geraden, die die Abhängigkeit des Gitterparameters vom Molenbruch für die Phasen der Cu-Familie (d.h. Cu- und Cu_3Au -Typ) darstellt. Die Linearität der Abhängigkeit der Gitterparameter in den Homogenitätsbereichen der zur Cu-Familie zugehörigen Phasen wurde für Systeme mit Übergangsmetallen einerseits und den Elementen der B-Gruppen andererseits festgestellt [7, 20–22].

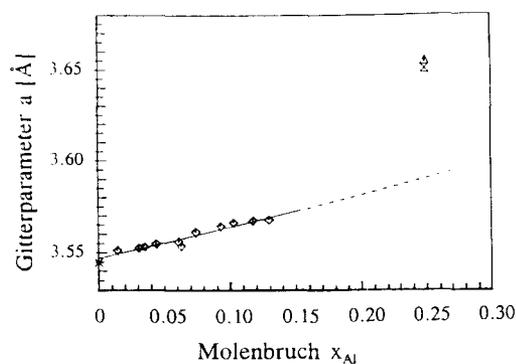
In Abb. 2 ist nach Angaben der Lit. 7 und 23–27 8 das mittlere Atomvolumen in Abhängigkeit vom Molenbruch ($V^{\text{A}} = f(x_{\text{Al}})$) für die Phasen des Systems $\text{Co}-\text{Al}$ aufgetragen. Das mittlere Atomvolumen der kubisch primitiven Phase wurde unter der Annahme berechnet, daß die Anzahl der Atome je Elementarzelle $N^Z = 4,0$, d.h. $V^{\text{A}} = 12,20$ Å³ ist.

Diese Annahme ist indessen nicht zutreffend, weil das mittlere Atomvolumen für eine solche dichtgepackte Phase vom Cu_3Au -Typ (Koordinationszahl 12) sogar größer wäre, als das mittlere Atomvolumen der strukturell lockerer aufgebauten zu CsCl isotypen Verbindung CoAl (Koordinationszahl 8). Man muß daher annehmen, daß die α' -Phase keine binäre, sondern eine ternäre Phase ist, die durch Sauerstoff stabilisiert wird.

Die Besetzung von oktaedrischen Lücken in den Phasen der Cu-Familie durch interstitielle Atome wie Kohlenstoff und Stickstoff ist seit langem bekannt: Fe_3AlC_x , $a = 3,727 \dots 3,787$ Å [29–31], Co_3AlC_x , $a = 3,70$

TABELLE 1. Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse an Legierungen Co₇₅Al₂₅...Co₆₈Al₃₂ (Guinieraufnahmen mit CoK α -Strahlung)

Co ₆₈ Al ₃₂	R:850 °C, 3 d.P:1330 °C, 20 min	CoAl
Co ₇₂ Al ₂₈	R:850 °C, 3 d.P:1330 °C, 20 min	CoAl
Co ₇₅ Al ₂₅	R:850 °C, 3 d.P:1330 °C, 20 min	CoAl
Co ₆₈ Al ₃₂	R:850 °C, 3 d.P:1000 °C, 1 h	CoAl + α -Co
Co ₇₀ Al ₃₀	R:850 °C, 3 d.P:1000 °C, 1 h	CoAl + α -Co
Co ₇₂ Al ₂₈	R:850 °C, 3 d.P:1000 °C, 1 h	CoAl + α -Co
Co ₇₄ Al ₂₆	R:850 °C, 3 d.P:1000 °C, 1 h	CoAl + α -Co
Co ₇₅ Al ₂₅	R:850 °C, 3 d.P:1000 °C, 1 h	CoAl + α -Co
Co ₆₈ Al ₃₂	R:850 °C, 3 d.P:850 °C, 1 d	CoAl + α -Co
Co ₇₀ Al ₃₀	R:850 °C, 3 d.P:850 °C, 1 d	CoAl + α -Co
Co ₇₂ Al ₂₈	R:850 °C, 3 d.P:850 °C, 1 d	CoAl + α -Co
Co ₇₄ Al ₂₆	R:850 °C, 3 d.P:850 °C, 1 d	CoAl + α -Co
Co ₇₅ Al ₂₅	R:850 °C, 3 d.P:850 °C, 1 d	CoAl + α -Co
Co ₆₈ Al ₃₂	R:850 °C, 3 d.P:700 °C, 35 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x
Co ₇₀ Al ₃₀	R:850 °C, 3 d.P:700 °C, 35 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x
Co ₇₂ Al ₂₈	R:850 °C, 3 d.P:700 °C, 35 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x
Co ₇₄ Al ₂₆	R:850 °C, 3 d.P:700 °C, 35 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x
Co ₇₅ Al ₂₅	R:850 °C, 3 d.P:700 °C, 35 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x
Co ₆₈ Al ₃₂	R:850 °C, 3 d.P:600 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₀ Al ₃₀	R:850 °C, 3 d.P:600 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₂ Al ₂₈	R:850 °C, 3 d.P:600 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₄ Al ₂₆	R:850 °C, 3 d.P:600 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₅ Al ₂₅	R:850 °C, 3 d.P:600 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₆₈ Al ₃₂	R:850 °C, 3 d.P:500 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₀ Al ₃₀	R:850 °C, 3 d.P:500 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₂ Al ₂₈	R:850 °C, 3 d.P:500 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₄ Al ₂₆	R:850 °C, 3 d.P:500 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co
Co ₇₅ Al ₂₅	R:850 °C, 3 d.P:500 °C, 50 d	CoAl + α -Co + Co ₃ AlO _x + ϵ -Co

Abb. 1. Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Molenbruch und der Gitterparameter der Phase α' : α -Co (*), Lit. 15; α -Co(Al) (\diamond), Lit. 7; α' -Phase (X), Lit. 9; α' -Phase (Δ), diese Arbeit.

Å [31], Ni₃AlC_x, $a = 3,62$ Å [31] bzw. Ni₃AlN_x, $a = 3,80$ Å [32]. Eine statistische Besetzung der Punktlage (b) (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) durch Sauerstoffatome ist im Falle des α -Cu(Al) Mischkristalls nicht nur aus Gründen der Atomgröße denkbar, sondern bezüglich des Chemismus auch sehr wahrscheinlich. Das im Vergleich zum stabilen quasihomologen Ni₃Al vorhandene Defizit an d-Elektronen wird im α -Co(Al) Mischkristall durch Sauerstoffatome kompensiert. Wenn keine statistische Besetzung, sondern die vollständige Besetzung der

Punktlage (b) erfolgt, würde eine Perowskit-Struktur vorliegen. Der α' -Phase soll deswegen die Formel Co₃AlO_x zugeschrieben werden.

Die analoge Verbindung Co₃AlC_x weist bei $x = 0,59$ den Gitterparameter $a = 3,70$ Å auf. Da interstitiell gelöster Kohlenstoff die Struktur weit weniger aufweitet als interstitiell gelöster Sauerstoff und der Gitterparameter für Co₃AlO_x mit $a = 3,66$ Å kleiner ist als der von CoAlC_x, kann vermutet werden, daß für CoAlO_x der Wert $x < 0,5$ ist. Die Tatsache, daß in der vorliegenden Untersuchung die perowskitartige α' -Phase erst bei länger andauernder Wärmebehandlung auftritt, während sie bei kurzer Wärmebehandlung nicht beobachtet wurde (vgl. Tabelle 1), ist als Folge der Oxidationskinetik zu verstehen.

Die Existenz einer metastabilen Phase Co₃Al vom Cu₃Au-Typ ist trotz der vorliegenden Untersuchungen keinesfalls ausgeschlossen. Die beiden quasihomologen Metalle Kobalt und Nickel unterscheiden sich allein in ihrer 3d-Elektronenkonfiguration. Die mittlere 3d-Elektronendichte für Ni₃Al (Cu₃Au-Typ) beträgt $D_d = 0,661$ 3d-el Å⁻³. Der Wert des Gitterparameters einer hypothetischen metastabilen Phase Co₃Al vom Cu₃Al-Typ, wie sie durch Extrapolation aus Abb. 1 erhältlich ist, dürfte $a \approx 3,558$ Å betragen. Dies entspricht einer mittlerer 3d-Elektronendichte $D_d \approx 0,599$ 3d-el Å⁻³. Man kann annehmen, daß die im Vergleich

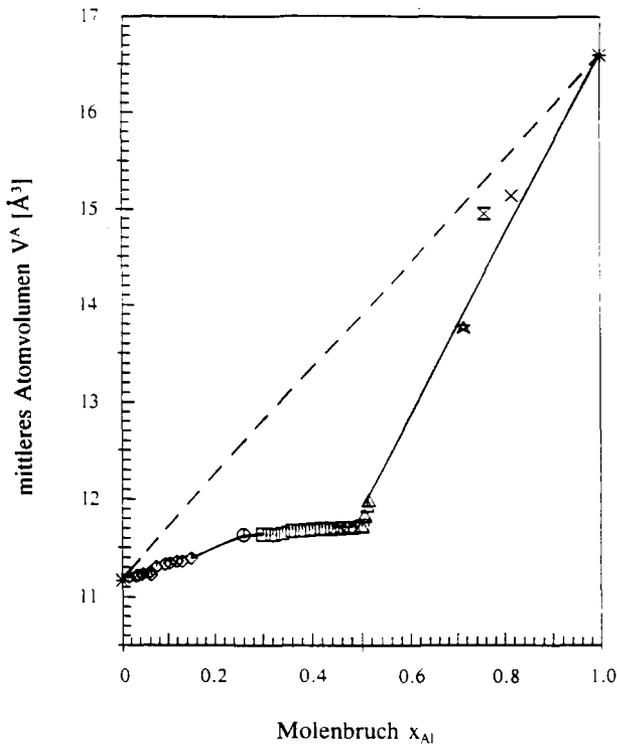


Abb. 2. Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens V^A vom Molenbruch für das binäre System Co–Al. α -Co und Al (*), Lit. 15; α -Co(Al) (\diamond), Lit. 7; CoAl (CsCl-Typ) (\circ), Lit. 23, bzw. (\square), Lit. 24 bzw. (\triangle), Lit. 25; Co_2Al_5 (Co_2Al_5 -Typ) (\star), Lit. 26; $\text{Co}_4\text{Al}_{14}$ (\otimes), Lit. 27; CoAl_9 (CoAl_9 -Typ) (\times), Lit. 28.

zu Ni_3Al etwas niedrigere extrapolierte mittlere 3d-Elektronendichte von $\text{Co}_{75}\text{Al}_{25}$ durch eine Kompression des Materials erhöht wird. Demzufolge dürfte eine metastabile Hochdruckphase $\text{Co}_3\text{Al}(p)$ vom Cu_3Au -Typ existieren.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

1 A. J. McAlister, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 10 (1989) 646.

- 2 T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian und L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl., ASM International, Metals Park, OH, 1990.
- 3 B. Predel, *Phasengleichgewichte, kristallographische und thermodynamische Daten binärer Legierungen*, Landolt-Börnstein, Neue Serie, Bd. 5a, Springer, Berlin, 1991.
- 4 A. J. Bradley und G. C. Seager, *J. Inst. Met.*, 64 (1939) 81.
- 5 J. Schramm, *Z. Metallkd.*, 41 (1941) 381.
- 6 H. L. Luo und P. Duwez, *Can. J. Phys.*, 41 (1963) 758.
- 7 M. Ellner, K. Kolatschek und B. Predel, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 171.
- 8 W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, 1958.
- 9 O. S. Edwards, *J. Inst. Met.*, 66 (1941) 67.
- 10 B. I. Nikolin und N. N. Schewtschenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, 51 (1981) 74.
- 11 W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Bd 2, Pergamon, Oxford, 1967.
- 12 Landolt-Börnstein, Bd 6, *Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen*, Springer, Heidelberg 1971.
- 13 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser und K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Metals Park, OH, 1973.
- 14 P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH, 1985.
- 15 P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM, Metals Park, OH, 1991.
- 16 S. Ochiai, Y. Oya und T. Suzuki, *Acta Metall.*, 32 (1984) 289.
- 17 B. Predel und G. Duddek, *Z. Metallkd.*, 69 (1978) 773.
- 18 F. Sommer, T. Lang und B. Predel, *Z. Metallkd.*, 78 (1987) 596.
- 19 F. Sommer und J. Wachter, *Int. J. Rapid Solidif.*, 3 (1988) 223.
- 20 M. Ellner, *J. Less-Common Met.*, 60 (1978) P15.
- 21 M. Ellner, *J. Less-Common Met.*, 75 (1980) P5.
- 22 M. Ellner, *J. Less-Common Met.*, 78 (1981) P21.
- 23 T. Takayama, M. Y. Wey und T. Nishizawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 22 (1981) 315.
- 24 M. Ellner, S. Kek und B. Predel, *J. Alloys Comp.*, demnächst.
- 25 R. Meyer, E. Wachtel und V. Gerold, *Z. Metallkd.*, 67 (1976) 97.
- 26 J. B. Newkirk, P. J. Black und A. Damjanovic, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 532.
- 27 R. Hudd und W. H. Taylor, *Acta Crystallogr.*, 15 (1962) 441.
- 28 A. M. B. Douglas, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 19.
- 29 F. R. Morral, *J. Iron Steel Inst.*, 130 (1934) 419.
- 30 K. Löhberg und W. Schmidt, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 11 (1948) 607.
- 31 L. J. Huetter und H. H. Stadelmaier, *Acta Metall.*, 6 (1958) 367.
- 32 H. H. Stadelmaier und T. S. Yun, *Z. Metallkd.*, 52 (1961) 477.