

Untersuchungen im Dreistoff: Ni—Al—Si sowie von Mono- und Disilicidsystemen einiger Übergangsmetalle

Von

A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule und der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. April 1962)

An Hand von Schmelzproben wird das Mischungsverhalten einiger Disilicidpaare (V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni) festgestellt. VSi_2 — CrSi_2 bilden eine lückenlose Mischreihe; CrSi_2 löst rund 25 Molproz. MnSi_2 ; in etwa gleichem Ausmaße lösen einander MnSi_2 und FeSi_2 . Alle übrigen Paare: CrSi_2 — FeSi_2 , — CoSi_2 bzw. — NiSi_2 und MnSi_2 — CoSi_2 bzw. — NiSi_2 zeigen nur geringe Mischbarkeit. Auch die Löslichkeit von CrSi_2 in MnSi_2 ist nicht ausgeprägt.

Im Dreistoff Ni—Al—Si werden die ternären Kristallarten $\text{Ni}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})$ mit FeSi-Typ ($a = 4,52_8 \text{ kX} \cdot \text{E.}$) und $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})_7$ mit Ir_3Ge_7 -Typ ($a = 8,27_4 \text{ kX} \cdot \text{E.}$) aufgefunden. Der weitgehende Übergang von NiAl nach NiSi_2 wird vom Standpunkt der Strukturverwandtschaft diskutiert. Auch in der Phase Ni_2Al_3 erfolgt ein merklicher Austausch Al/Si.

Als Fortsetzung der strukturehemischen Untersuchungen an Siliciden und Aluminosiliciden von Übergangsmetallen^{1,2} studierten wir einerseits die pseudobinären Schnitte: CrSi_2 — MeSi_2 (Me = V, Mn, Fe, Co, Ni) und MnSi_2 — MeSi_2 (Me = Fe, Co, Ni) sowie andererseits den Dreistoff: Ni—Al—Si im Gebiete NiAl—NiSi—Si—Al. Die Herstellung der Proben erfolgte auf dem seinerzeit beschriebenen Wege. Chrom und Vanadium wurden jedoch als Disilicid eingesetzt.

¹ A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny, Mh. Chem. **92**, 961 (1961).

² K. O. Burger, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **93**, 9 (1962).

Disilicidsysteme

Die Verbindungen VSi_2 und CrSi_2 gehören dem TaSi_2 -Typ (C 40) an³⁻⁵, während die Struktur des MnSi_2 noch immer unbekannt ist. *B. Borén*⁴ schlägt auf Grund einer DK-Aufnahme eine tetragonale Zelle mit den Gitterparametern $a = 5,513$ und $c = 17,422$ kX · E. mit einem c/a -Wert von 3,16 vor. Nach kürzlich erschienenen Arbeiten von *V. A. Korshunov*, *F. A. Sidorenko*, *P. V. Gel'd* und *K. N. Davydov*^{6, 7} weist die Mangan-disilicidphase eine Defektstruktur gemäß $\text{MnSi}_{1,67-1,73}$ auf. Nach Ansicht dieser Autoren soll die von *Borén* angegebene Zelle nicht richtig sein.

VSi_2 — CrSi_2 : Die aus Pulvermischungen der beiden Disilicide gewonnenen Schmelzproben waren auch nach 24stdg. Tempern nicht vollständig im Gleichgewicht. Nichtsdestoweniger läßt sich, wie zu erwarten, lückenlose Mischbarkeit für VSi_2 — CrSi_2 auf Grund von Pulveraufnahmen nachweisen (Tab. 1).

Tabelle 1. Gitterkonstanten im System VSi_2 — CrSi_2

	a	c	c/a
	[in kX · E.]		
VSi_2	4,55 ₃	6,35 ₂	1,39 ₅
$(\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{Si}_2$	4,48 ₀	6,34 ₇	1,41 ₆
$(\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,75})\text{Si}_2$	4,44 ₄	6,34 ₂	1,42 ₇
CrSi_2	4,40 ₈	6,34 ₂	1,43 ₉

CrSi_2 — MnSi_2 : CrSi_2 löst fast 25 Mol% MnSi_2 , wobei die Gitterparameter von $a = 4,40_8$ auf 4,39₁ bzw. $c = 6,34_2$ auf 6,32₃ kX · E. abnehmen. MnSi_2 löst geringe Mengen an CrSi_2 unter Gitteraufweitung.

CrSi_2 — FeSi_2 : CrSi_2 löst etwas FeSi_2 unter geringfügiger Gitterverkleinerung. Auch FeSi_2 nimmt wenige Mol% CrSi_2 auf.

CrSi_2 — CoSi_2 : CrSi_2 nimmt praktisch kein CoSi_2 auf, dagegen vermag CoSi_2 etwa 1 Mol% CrSi_2 in das Gitter einzubauen.

CrSi_2 — NiSi_2 : Die beiden Disilicide zeigen auch nach Temperung (18 Stdn. bei 950° C) keinerlei Anzeichen gegenseitiger Löslichkeit.

MnSi_2 — FeSi_2 : Beide Disilicide lösen ungefähr 25 Mol% des Partners. Die Gitterparameter des FeSi_2 ändern sich von $a = 2,68_5$ auf 2,69₀ und von $c = 5,12_3$ auf 5,11₈ kX · E. Bis zur Zusammensetzung entsprechend Mn:Fe = 3 treten im Röntgenogramm keine FeSi_2 -Linien auf.

³ *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkde. **33**, 378 (1941).

⁴ *B. Borén*, Arkiv kemi mineral. geol. **11** A, Nr. 10 (1933).

⁵ *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *H. Schroth*, Z. Metallkde. **44**, 437 (1953).

⁶ *V. A. Korshunov* und *P. V. Gel'd*, Fiz. Metal. i Metalloved, Akad. Nauk SSSR **11**, 945 (1960).

⁷ *V. A. Korshunov*, *F. A. Sidorenko*, *P. V. Gel'd* und *K. N. Davydov*, Fiz. Metal. i Metalloved, Akad. Nauk SSSR **12**, 277 (1961).

$MnSi_2$ — $CoSi_2$: $CoSi_2$ löst weniger als 5 Mol% $MnSi_2$; der Gitterparameter ändert sich geringfügig. Auch $MnSi_2$ löst nur wenig $CoSi_2$.

$MnSi_2$ — $NiSi_2$: Die Disilicide lösen einander kaum, nur am Gitter-

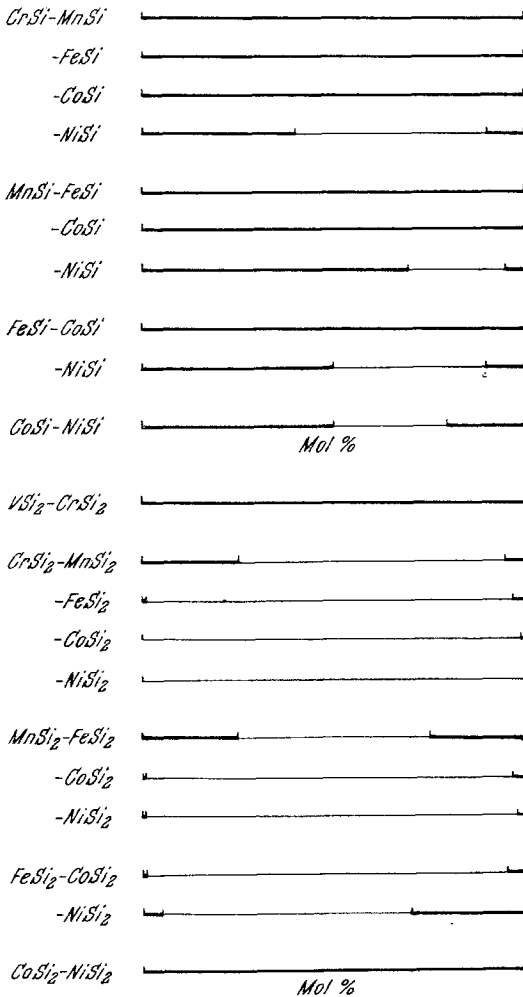


Abb. 1. Mischungsverhalten von Mono- und Disilicidpaaren

parameter des $NiSi_2$ läßt sich eine geringe Änderung feststellen. Nach Temperung (72 Std. bei $700^\circ C$ bzw. 24 Std. bei 800 und $900^\circ C$) werden röntgenographisch auf dem Schnitt zwischen den Proben mit 4,2/29,1/66,7 und 29,1/4,2/66,7 At% Mn/Ni/Si auch die Phasen (Mn, Ni) Si [B 20-Typ] und Si nachgewiesen. Bei der Zusammensetzung 16,7/16,7/66,6 treten die beiden letztgenannten Phasen allein auf, und zwar wird in diesem Falle die (Mn, Ni) Si-Phase mit einem Parameter von 4,51₄ kX·E. beobachtet. In Abb. 1 wird schematisch das Mischungsverhalten der Mono- und Disilicide von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel wiedergegeben⁸.

Von den lückenlosen Mischreihen isotyper Phasen abgesehen, erkennt man bei den Monosiliciden die Tendenz, daß sich die Mischungslücke in der angegebenen Reihenfolge

⁸ Bezüglich der Monosilicidsysteme sei auch auf eine Arbeit von B. Aronsson verwiesen, worin die Mischbarkeit von $MnSi$ — $FeSi$ beschrieben wird [Acta chem. scand. **12**, 308 (1958)].

Der Dreistoff Ni—Al—Si

Die über dieses System vorliegenden Arbeiten beschränken sich auf die Verhältnisse in der Aluminium-Ecke, doch fehlen auch hier diesbezügliche Strukturdaten. Die in einer zusammenfassenden Darstellung⁹ gezogene Schlußfolgerung über die Existenz ternärer Phasen erweist sich, wie in der Folge gezeigt wird, als unzutreffend.

Die Herstellung der Proben erfolgte ähnlich wie beim System Co—Al—Si². Die erschmolzenen Proben wurden 24—60 Stunden bei 750°C homogenisiert. Im Bereich NiAl—NiSi—Si—Al wurden etwa 20 Proben hergestellt, um insbesondere wieder den Einfluß des Si/Al-Austausches in Silicidstrukturen kennenzulernen.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ni(Si_{0,5}Al_{0,5}) [B 20-Typ]; CrK_α-Strahlung

(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	10 ³ · sin ² θ beobachtet	Intensität berechnet*	Intensität beobachtet
(110)	127,5	127,3	43,1	m
(111)	191,2	190,8	15,4	s
(200)	255,0	254,5	13,0	s
(210)	318,8	319,2	94,5	sst
(211)	382,5	382,4	46,8	st
(220)	510,0	—	0,8	—
(300) } (221) f	573,8	574,0	5,7	s ⁻
(310)	637,5	637,8	4,2	ss
(311)	701,3	701,8	20,3	m
(222)	765,0	765,0	6,8	s ⁻
(320)	828,8	828,6	19,2	m
(321)	892,5	892,9	76,6	sst

* Berechnet für CoSi.

Die bekannten Phasen der Randsysteme: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl sowie NiSi und NiSi₂ konnten bestätigt werden^{10, 11}. Von Interesse ist der Schnitt NiAl—NiSi insoferne, als bezüglich der Koordinationszahl ein Übergang von 8 nach 6 erfolgt. Obzwar das von Borén⁴ angegebene NiSi mit B20-Typ (Koordinationszahl 7) im binären Ni—Si-System nicht aufgefunden werden konnte, bleibt die Frage seiner Stabilisierung im B20-Typ offen. Es zeigt sich jedenfalls, daß eine ternäre Kristallart Ni(Al_{0,5}Si_{0,5}) mit dieser Struktur existiert. Die Auswertung einer Pulveraufnahme dieser Phase, welche bei der gewählten Glüh-temperatur in einem relativ engen Bereich auftritt, geht aus Tab. 2 hervor. Der Gitter-

⁹ Vgl.: Konstitution der ternären metallischen Systeme. Herausgegeben von W. Gürtler, Berlin-Dahlem (1958).

¹⁰ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., New York-Toronto-London 1958. McGraw-Hill Book Comp., Inc.

¹¹ W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys. Pergamon Press, London-New York-Paris-Los Angeles 1958.

parameter liegt zwischen $a = 4,52_2$ an der Si-reichen bzw. $a = 4,54_4$ kX·E. an der Al-reichen Grenze. Die Intensitäten wurden nicht neu gerechnet, sondern von dem praktisch gleich streuenden CoSi übernommen⁴.

Der Gitterparameter der B20-Phase ist wegen des Radius von Al merklich größer als jener von FeSi und CoSi, die vergleichsweise im Volum dem NiSi entsprechen. Der gefundene Parameter übersteigt aber auch wesentlich den von Borén⁴ angegebenen Wert $a = 4,43_7$ Å, weshalb unwahrscheinlich ist, daß es sich dabei um eine Al-stabilisierte Phase handelt. Ob sich der homogene Bereich von Ni (Al, Si) bei hohen Temperaturen eventuell nach der Si-Seite verschiebt, wurde nicht näher geprüft.

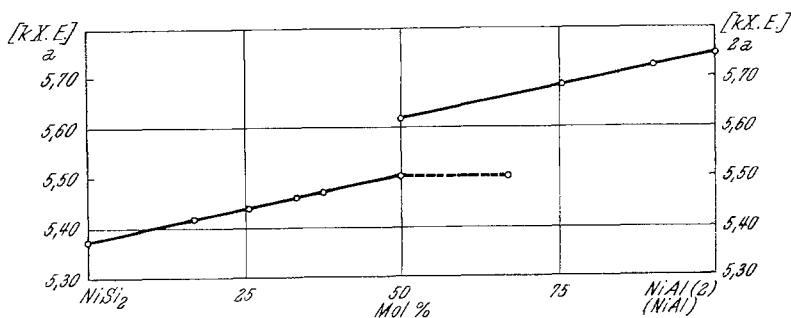


Abb. 2. Verlauf der Gitterparameter der Phasen B 2 und C 1 im Dreistoff

Aus Legierungen der Zusammensetzung Ni/Al/Si : 50/37,5/12,5; 50/45/5 und 45/27,5/27,5 geht der weite homogene Bereich von NiAl im Dreistoff hervor. Auf Grund der Gitterparameter sieht es so aus, als ob bei hohen Temperaturen die Mischungslücke zwischen NiAl und NiSi₂ noch kleiner sein würde. Selbst eine vollkommene Mischreihe könnte nach den bei Flußspatphasen beobachteten Gesetzmäßigkeiten^{12, 13} in Betracht gezogen werden, zumal derartige Übergänge, insbesondere zum Heusler-Typ, etwa bei PdMnSb—Pd₂MnSb, bekannt sind¹⁴. Die Defektgitterbildung (Abnahme des Gitterparameters mit zunehmendem Al-Gehalt) von NiAl im binären System nach der Al-reichen Seite zu ist mehrfach untersucht worden^{15, 16}. Dies bedeutet im Sinne des Al/Si-Austausches bereits eine Vorbedingung für die Abnahme der mittleren Koordinationszahl (< 8). Mit anderen Worten: es wandert ein Teil des 4. flächenzentrierten Gitters (Ni-Atome) aus dem Verband unter gleichzeitiger Substitution von Al durch Si aus. Tatsächlich findet man, wie Abb. 2 erkennen läßt, im Gebiete zwischen NiAl und NiSi₂ eine

¹² H. Nowotny und B. Glatzl, Mh. Chem. **83**, 237 (1952).

¹³ H. Nowotny und F. Holub, Mh. Chem. **91**, 877 (1960).

¹⁴ F. A. Hames, J. appl. Physics, Suppl. **31**, 370 (1960).

¹⁵ A. J. Bradley und A. Taylor, Proc. Roy. Soc. A **159**, 56 (1937).

¹⁶ L. N. Guseva, Dokl. Akad. Nauk SSSR **77**, 415 (1951).

starke Angleichung der Parameter: $a = 5,50$ kX·E. für C 1 und $2a = 5,60$ kX·E. für B 2. Diese Gitterkonstanten beziehen sich auf eine in Argon erkaltete Legierung der Zusammensetzung 45/27,5/27,5, während nach der Temperung bei etwa 800°C die Differenz der Parameter und damit die Mischungslücke größer wird. Es sei bemerkt, daß in der ungetemperten Probe auf alle Fälle noch die einfache raumzentrierte Zelle besteht.

Wegen der nahen Verwandtschaft von Ni_2Al_3 mit der C1-Struktur ist der merkliche Austausch von Al durch Si nicht überraschend. Gegenüber der binären Phase nehmen in der Probe 40/40/20 die Gitterparameter von $a = 4,02_8$ auf $3,99_2$ bzw. $c = 4,89_1$ auf $4,78_1$ kX·E. ab. Infolge der gleichzeitigen Abnahme von c/a durch die Si/Al-Substitution wird die pseudokubische Symmetrie noch stärker aufgehoben.

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Ni_3(Al, Si)_7$ [Ir₃Ge₇-Typ]; CrK_α-Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität berechnet*	Intensität beobachtet
(110)	38,2	—	0,3	—
(200)	76,4	76,9	47,8	m
(211)	114,6	114,7	106,9	st
(220)	152,8	—	—	—
(310)	191,0	—	—	—
(222)	229,2	229,1	54,1	mst
(321)	267,4	267,6	26,1	m
(400)	305,6	306,2	6,3	s ⁻
(330)}	343,8	343,8	172,5	sst
(411)}				
(420)	382,0	382,4	7,2	s ⁻
(332)	420,2	420,1	13,8	s
(422)	458,4	458,2	37,1	m
(510)}	496,6	—	0,2	—
(431)}				
(521)	573,0	573,0	9,5	s ⁻
(440)	611,2	610,8	13,2	s
(530)}	649,4	649,4	5,5	sss
(433)}				
(600)}	687,6	687,3	59,3	mst
(442)}				
(611)}	725,8	725,4	16,4	m ⁻
(532)}				
(620)	764,0	—	0,9	—
(541)	802,2	802,3	70,4	st
(622)	840,4	839,7	10,1	ss
(631)	878,6	878,4	19,0	s

* Berechnet für $Co_3Al_3Si_4$.

Der Bereich des NiSi (MnP-Typ) ist im ternären Gebiet wenig ausgeprägt. Eine Legierung mit 50/5/45 ist bereits heterogen und besteht aus der B20-Phase und dem MnP-Typ. Das Volumen der Elementarzelle von Ni(Si, Al) ist etwas größer als jenes der binären Phase NiSi.

Die Phase $Ni_3(Al, Si)_7$: Im Gebiete zwischen $NiAl_3$, Ni_2Al_3 und $NiSi_2$ tritt eine weitere ternäre Phase auf, die sich zu der früher beschriebenen Kristallart $Co_3Al_3Si_4^2$ isotyp erweist. Die Auswertung einer Probe gemäß Ansatz 30/55/15 ist in Tab. 3 wiedergegeben. Der gleiche Gitterparameter von $a = 8,274 \text{ kX} \cdot \text{E}$. konnte auch in einer heterogenen Legierung 20/60/20 [$NiAl_3 + Si + Ni_3(Al, Si)_7$] beobachtet werden. Vergleichsweise ist die Gitterkonstante der ternären Nickelphase erheblich größer als jene von $Co_3Al_3Si_4$. Dies steht mit der Tatsache im Einklang, wonach die ternäre Nickel-Phase bei einem viel größeren Verhältnis Al/Si (ca. 5) aufgefunden wird. Dieses Verhältnis stimmt auch mit einer Radienbetrachtung überein.

Die Parameter der Phase $NiAl_3$ weisen im ternären Gebiete keinerlei Änderung auf.

Der Austausch von Aluminium und Silicium in Phasen mit Übergangsmetallen zeigt bemerkenswerte Regelmäßigkeiten^{17, 18}. Ganz allgemein wird in ternären Kristallarten der Existenzbereich des Strukturtyps erheblich erweitert. Dies scheint insbesondere für einfache Kristallstrukturen zu gelten.

Ein ähnlicher Fall wurde bereits von *P. Esslinger* und *K. Schubert*¹⁹ für die homologen 3b- und 4b-Elemente beobachtet: so kristallisieren auch $CoGe_{0,75}Ga_{0,25}$; $RhGe_{0,80}Ga_{0,20}$; $NiGe_{0,16}Ga_{0,84}$ und $PdGe_{0,20}Al_{0,80}$ im B20-Typ. Von Interesse ist ferner die Tatsache, daß einige Silicide des Osmiums und Rhodiums, insbesondere der B20-Typ von OsSi, offensichtlich erst durch Al (möglicherweise Sauerstoff) stabilisiert werden, wie kürzlich *L. N. Finnie*²⁰ festgestellt hat.

Die Arbeit wurde von den CBS-Laboratories Stamford in dankenswerter Weise unterstützt.

¹⁷ *C. Brühl, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **92**, 967 (1961).

¹⁸ *H. Nowotny*, *Aluminium* **37**, 580 (1961).

¹⁹ *P. Esslinger* und *K. Schubert*, *Z. Metallkde.* **48**, 126 (1957).

²⁰ *L. N. Finnie*, *Less-common Metals* **4**, 24 (1962).