

Die Kristallstruktur von $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ und Co_2AlSi_2 und der Aufbau einiger Monosilicidsysteme von Übergangsmetallen*

Von

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

Aus den Instituten für physikalische Chemie der Technischen Hochschule und
der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Oktober 1961)

Im Dreistoff: Co—Al—Si werden zwei ternäre Phasen festgestellt, deren Zusammensetzung bei $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ bzw. Co_2AlSi_2 liegt. Die erstgenannte kristallisiert im Ir_3Ge_7 -Typ mit einer Gitterkonstante von: $a_w = 8,07_5 \text{ kX} \cdot \text{E.}$, die zweite ist mit der Ni_2Al_3 -Struktur isotyp und besitzt einen geringen homogenen Bereich. Die Gitterkonstanten sind: $a = 3,86_2\text{—}3,90_2$; $c = 4,74_0$ bis $4,78_1 \text{ kX} \cdot \text{E.}$

CrSi und MnSi bilden miteinander und mit den Monosiliciden von Eisen und Kobalt lückenlose Mischreihen (B 20-Typ). MnSi vermag 70 Mol% NiSi aufzunehmen, NiSi (B 31) nur etwa 5 Mol% MnSi. CrSi löst rd. 40 Mol% NiSi, dagegen ist CrSi in NiSi praktisch unlöslich.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Proben (Elektrolytmangan, sehr reines Chrom und Al-Raffinade [ALAG], die übrigen Komponenten, wie früher beschrieben) wurden in den entsprechenden Verhältnissen eingewogen und in Quarz- bzw. Korundtiegeln unter Argon aufgeschmolzen (Hochfrequenzofen). Chrom- und Mangan-reiche Pulvermischungen zündeten indessen wegen der an der Oberfläche sitzenden Oxydschicht nicht spontan und mußten auf eine genügend hohe Reaktionstemperatur gebracht werden. Zur besseren Wärmeübertragung wurde deshalb der Quarzfingertiegel mit dem Preßling auf eine Graphitunterlage

* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

gesetzt. Die Legierungen des Dreistoffs: Co—Al—Si wurden je 20 Stdn. bei 900° C, die Silicide je 18 Stdn. bei 900° C (Ni-Systeme), 1000 bzw. 1200° C (Mn—Co—Si) homogenisiert. Sämtliche Proben wurden röntgenographiert.

Untersuchungen im System: Co—Al—Si

Über dieses System liegen in der Literatur keinerlei Ergebnisse vor, obwohl die binären Randsysteme gut bekannt sind.

Die Phase $Co_3Al_3Si_4$. Im Dreistoff: Co—Al—Si wurde auf der Konjugationslinie CoAl—Si eine ternäre Kristallart beobachtet, welche in einer Legierung gemäß Zusammensetzung: 28,6 At% Co, 28,6 At% Al und 42,8 At% Si neben geringen Anteilen an Silicium als Hauptmenge in Erscheinung trat. Die Pulveraufnahme einer derartigen Probe läßt sich mit einer kubisch raumzentrierten Zelle indizieren, wobei sich eine Gitterkonstante von: $a_w = 8,07_5$ kX·E. ergibt. Das Linienmuster spricht eindeutig für Isotypie mit der Kristallart Ir_3Ge_7 bzw. Ir_3Sn_7 , Ru_3Sn_7 , Pt_3In_7 usw., also mehr oder weniger homologen Phasen. Es ist bemerkenswert, daß der B-Partner in unserem Falle im richtigen Verhältnis auf eine 12- und 16-zählige Punktlage aufgeteilt ist, entsprechend 4 Formelgewichten $Co_3Al_3Si_4$. Die Röntgendichte von 4,67 g/cm weicht nur wenig von der experimentell ermittelten (4,5 g/cm) ab.

Wie Tab. 1 erkennen läßt, findet man mit den Parametern: $x_{Co} = 0,340$ und $x_{Si} = 0,156$ vorzügliche Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten. Ob die Al- und Si-Atome tatsächlich geordnet oder über die Lagen 12 d) und 16 f) statistisch verteilt sind, läßt sich wegen des gleichen Röntgenstreuvermögens nicht entscheiden, wenn auch die ziemlich genaue stöchiometrische Zusammensetzung — praktisch keine Änderung der Elementarzelle — ebenso wie die Aufteilung in verschiedene kristallographische Plätze für Ordnung spricht. Die Kristallchemie dieses Typs ist von *K. Schubert* und *H. Pfisterer*¹ eingehend behandelt und auf die enge Verwandtschaft mit dem Flußspattyp ist hingewiesen worden. Eine solche Relation ist auf Grund der Nachbarschaft von Aluminium und Silicium einerseits, wie sie mehrfach bei der Verbindungsklasse $Me(Al, Si)_2$ besprochen wurde², und der Existenz von $CoSi_2$ mit C 1-Typ andererseits verständlich. Auch die Vermittlung von 3 b- und 4 b-Elementen in dieser Struktur ist bereits in den bekannten Vertretern bei Galliden und Germaniden ausgedrückt.

Die Phase Co_2AlSi_2 . In obigem System wurde noch eine weitere ternäre Phase aufgefunden, deren charakteristische Zusammensetzung

¹ *K. Schubert* und *H. Pfisterer*, Z. Metallkde. **41**, 433 (1950).

² Vgl. etwa *C. Brukl*, *H. Nowotny*, *O. Schob* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **92**, 781 (1961).

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$; Cr $\text{K}\alpha$ -Strahlung

| (hkl) | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet | Intensität geschätzt | Intensität berechnet | |
|-------|--|---|-------------------------|-------------------------|-------|
| (110) | — | 40,1 | — | 0,3 | |
| (200) | 80,7 | 80,2 | m | 47,8 | |
| (211) | 120,4 | 120,3 | st | 106,9 | |
| (220) | — | 160,4 | — | — | |
| (310) | — | 200,5 | — | — | |
| (222) | 240,3 | 240,6 | m ⁺ | 54,1 | |
| (321) | 280,8 | 280,7 | m | 26,1 | |
| (400) | 320,8 | 320,8 | s ⁻ | 6,3 | |
| (330) | 360,5 | 360,5 | sst | 104,5 | 172,5 |
| (411) | | | | 68,0 | |
| (420) | 400,4 | 401,0 | s | 7,2 | |
| (332) | 441,6 | 441,1 | s | 13,8 | |
| (422) | 481,7 | 481,2 | m | 37,1 | |
| (510) | — | 521,3 | — | — | 0,2 |
| (431) | | | | 0,2 | |
| (521) | 601,3 | 601,5 | s | 9,5 | |
| (440) | 641,2 | 641,6 | s | 13,2 | |
| (530) | 681,7 | 681,7 | sss | 4,3 | 5,5 |
| (431) | | | | 1,2 | |
| (600) | 721,6 | 721,8 | st ⁻ | 43,2 | 59,3 |
| (442) | | | | 16,1 | |
| (611) | 762,0 | 761,9 | m | 6,0 | 16,4 |
| (532) | | | | 10,4 | |
| (620) | — | 802,0 | — | 0,9 | |
| (541) | 842,3 | 842,1 | st ⁺ | 70,4 | |
| (622) | 882,4 | 882,2 | s | 10,1 | |
| (631) | 922,2 | 922,3 | m ⁻ | 19,0 | |

Co_2AlSi_2 entspricht. Die Auswertung der Pulveraufnahme einer Legierung mit 40 At% Co, 20 At% Al und 40 At% Si ist in Tab. 2 wiedergegeben. Das Diagramm läßt sich einwandfrei mit einer hexagonalen (trigonalen) Zelle indizieren und das Muster weist unmittelbar auf Isotypie mit Ni_2Al_3 ³. Die berechneten Intensitäten stimmen damit vollkommen überein. Als Gitterkonstanten ergeben sich für Co_2AlSi_2 : $a = 3,867$; $c = 4,75_2$ kX·E. und $c/a = 1,23_0^*$. Die nahe Beziehung dieses Typs zur C 1- bzw. B 2-Struktur ist ebenfalls mehrfach diskutiert worden⁴, wobei die pseudokubische Symmetrie aus dem Verhältnis

³ Nach A. J. Bradley und A. Taylor, Phil. Mag. **23**, 1049 (1937).

⁴ H. Nowotny, in W. Klemm, Anorg. Chemie, Teil IV. Naturforschung und Medizin in Deutschland, Bd. **23**, Dieterichsche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden, 1949.

* Auch hier ist eine Ordnungsstruktur wegen der Aufteilung der Al-Punktlagen in 1 a) für Al bzw. 2 d) für 2 Si wahrscheinlich.

$c/a \approx \sqrt{3/2}$ klar hervorgeht. Die Kristallart Co_2AlSi_2 besitzt einen homogenen Bereich von einigen Atomprozent.

Die Al-reichen Proben weisen entsprechend einer Si/Al-Substitution etwas größere Parameter ($a = 3,90_2$; $c = 4,78_1$ kX·E.), die Si-reichen Legierungen kleinere (3,86₂; 4,74₀ kX·E.) als bei stöchiometrischer Zusammensetzung auf; das Achsenverhältnis ändert sich praktisch nicht. Als Röntgendichte für Co_2AlSi_2 errechnet man: $\rho_{\text{röntg}} = 5,24$ g/ccm; $\rho_{\text{pyknom}} = 5,32$ g/ccm.

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von Co_2AlSi_2 ; Cr-K α -Strahlung

| (hkl) | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet | Intensität geschätzt | Intensität berechnet |
|---------|--|---|-------------------------|-------------------------|
| (001) | 58,5 | 57,9 | m | 41 |
| (100) | 117,5 | 116,5 | m | 15 |
| (101) | 175,1 | 174,6 | m | 17 |
| (002) | — | 205,8 | — | 1 |
| (102) } | 349,6 | 348,2 | sst | 35 |
| (110) } | | 349,8 | | 85 |
| (111) | 408,0 | 407,7 | s ⁺ | 13 |
| (200) | 466,9 | 466,4 | ss | 5 |
| (003) | — | 521,1 | — | 0,3 |
| (201) | 524,4 | 524,3 | ss | 7 |
| (112) | — | 581,4 | — | 1 |
| (103) | 637,8 | 637,8 | ss | 4 |
| (202) | 697,7 | 698,0 | mst ⁺ | 94 |
| (210) | 816,7 | 816,2 | m ⁻ | 10 |
| (113) } | 873,3 | 870,0 | m | 3 |
| (211) } | | 874,1 | | 6 |
| (004) | 925,9 | 926,4 | m ⁺ | 10 |

Untersuchungen von Monosilicidsystemen

Über den Aufbau einiger Monosilicidsysteme der Eisengruppe wurde kürzlich berichtet⁵. Nach Einbeziehung der Monosilicide CrSi und MnSi werden diese Untersuchungen nunmehr fortgesetzt.

CrSi und MnSi: Für beide Verbindungen stellte *B. Borén*⁶ den B 20-Typ fest. In einer Arbeit über das System Cr—Si bestätigen *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *R. Schroth*⁷ den Befund für CrSi. Auch *N. N. Kurnakov*⁸ nahm auf Grund eines Schmelzpunktmaximums die Existenz einer kongruent schmelzenden Phase dieser Zusammensetzung an. Die

⁵ *A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny*, Mh. Chem. **92**, 961 (1961).

⁶ *B. Borén*, Arkiv kemi, mineral., geol. **11 A**, Nr. 10 (1933).

⁷ *R. Kieffer, F. Benesovsky und R. Schroth*, Z. Metallkde., **44**, 437 (1953).

⁸ *N. N. Kurnakov*, Dokl. Akad. Nauk USSR **26**, 362 (1940).

von uns ermittelten Gitterparameter stimmen mit den Literaturwerten gut überein. Die hergestellten Monosilicide enthielten im Falle von CrSi noch geringe Mengen an CrSi_2 , die MnSi -Proben erhebliche Anteile an Mn_5Si_3 . Eine Prüfung dieses Sachverhaltes zeigte, daß bei Mangan-

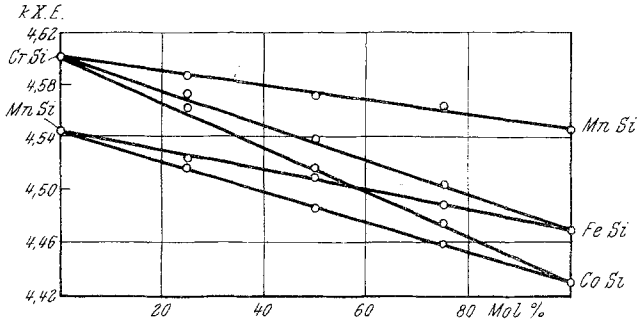


Abb. 1.

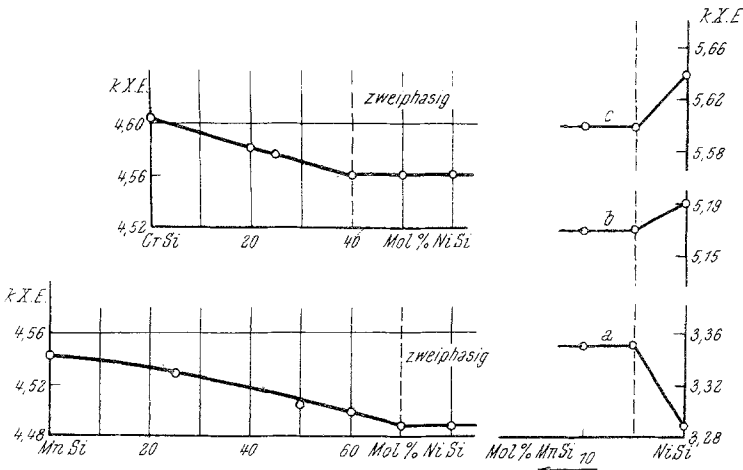


Abb. 2.

monosilicid eine deutliche Verschiebung in der Zusammensetzung gegenüber dem Idealverhältnis vorliegt. Tatsächlich ist ein Si-reicher Ansatz gemäß $\text{MnSi}_{1,25}$ völlig homogen.

Die Schnitte: CrSi—MnSi (FeSi , CoSi) und MnSi—FeSi (CoSi). In allen oben genannten pseudobinären Systemen bestehen lückenlose Mischreihen, die wegen Isotypie und hier erfüllter Volumbedingung auch zu erwarten sind, Abb. 1. Es ist auffallend, daß die Gitterkonstante von MnSi kleiner als jene von CrSi ist, obwohl in den meisten metallischen Phasen in Übereinstimmung mit den Goldschmidt-Radien die Mn-haltigen ein durchschnittlich größeres Volumen besitzen. Auf der anderen Seite

entspricht der kleinere Wert von Mangan gegenüber Chrom dem *Pauling*-schen Radien-System. Wie jedoch oben festgestellt wurde, hängt der kleinere Parameter mit dem von 50 At% abweichenden Gehalt an Mn bzw. Si zusammen. Ob ein Mn-Defekt oder eine teilweise Mn/Si-Substitution besteht, konnte bisher nicht entschieden werden.

Die Schnitte: $\text{CrSi}-(\text{MnSi})-\text{NiSi}$. Infolge des stark unterschiedlichen Aufbaues ist kein lückenloser Übergang möglich, doch löst das kubische CrSi etwa 40 Mol% NiSi, während MnSi sogar 70 Mol% NiSi aufzunehmen vermag. Dagegen löst sich unter den gegebenen Bedingungen in NiSi praktisch kein CrSi und nur wenig (etwa 5 Mol%) MnSi, Abb. 2.

Interessant ist der Befund bei Probe $(\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})\text{Si}$, welche entsprechend diesem Ansatz vollkommen homogen auftritt. Dies ließe sich bei Annahme einer Auffüllung der Lückenplätze mit Nickelatomen verstehen.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der CBS-Laboratories, Stamford, Mass. zustande gekommen, wofür wir bestens danken.