

Die Kristallstruktur von V_3Al und sein Mischungsverhalten mit isotypen Phasen

Von

H. Holleck, F. Benesovsky und H. Nowotny

Aus der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Februar 1963)

Im Bereich der homogenen Mischphase $V_{1,00-0,47}Al_{0,00-0,53}$ wird die metastabile Kristallart V_3Al erfaßt. V_3Al besitzt Cr_3O -Struktur (β -Wolfram-Typ). Lückenlose Mischreihen von V_3Al mit V_3Sb und Nb_3Sn werden nachgewiesen. Unter gleichen Bedingungen, Homogenisierung bei 1000 und 1100°C, treten dagegen mit V_3Si , V_3Ge und Nb_3Al Mischungslücken auf.

Nach der bisher bekannten Verteilung der Komponenten im Periodensystem¹, die zur Bildung von Phasen mit Cr_3O -Struktur befähigt sind, erschien es interessant, vanadiumreiche V—Al-Legierungen zu untersuchen, obwohl eine Löslichkeit bis etwa 53 At% Al im Vanadium gefunden wurde². Der Gitterparameter wächst dabei von: $a = 3,031 \text{ \AA}$ (reines Vanadium) auf: $a = 3,077 \text{ \AA}$ (Homogenitätsgrenze). Das in *M. Hansens* zusammenfassender Darstellung entworfene³ Zustandsdiagramm V—Al basiert hauptsächlich auf den Ergebnissen von *W. Rostoker* und *A. Yamamoto*⁴ einerseits sowie *O. N. Carlson*, *D. J. Kenney* und *H. A. Wilhelm*⁵ andererseits. Danach bestehen die Phasen: V_5Al_8 , VAL_3 , VAL_6 und VAL_{11} ; dagegen ist die Existenz von VAL_7 nicht völlig

¹ *F. Laves*, in: Theory of Alloys, Amer. Soc. Met., Cleveland/Ohio, 1956. Siehe auch: *M. V. Nevitt*, Alloy Chemistry of Transition Elements, AIME-Meeting, February 1962, New York.

² *C. B. Jordan* und *P. Duwez*, Trans. Amer. Soc. Met. **48**, 789 (1956).

³ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, Toronto, London 1958.

⁴ *W. Rostoker* und *A. Yamamoto*, Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 1136 (1954).

⁵ *O. N. Carlson*, *D. J. Kenney* und *H. A. Wilhelm*, Trans. Amer. Soc. Met. **47**, 520 (1955), s. auch ebenda S. 537.

gesichert. Von den genannten Phasen, die sich durchwegs peritektisch bilden, sind V_5Al_8 ⁵ und VAl_3 ⁶ auch kristallchemisch eindeutig charakterisiert. Vor kurzem wurde die Phase VAl_6 von *A. E. Ray* und *J. F. Smith*⁷ strukturell aufgeklärt; dieser Kristallart kommt die Zusammensetzung V_4Al_{23} zu.

Probenherstellung

Die Ausgangsstoffe waren Schmelzvanadium mit 99,9% V (Vanad. Corp. of America) und Aluminiumpulver (Marx & Co., Hallein). Vanadium wurde (ohne Hydrierung) zu Pulver zermahlen und mit Aluminiumpulver im Verhältnis entsprechend 20, 25, 30, 40 und 50 At% Al gemischt. Diese Ansätze wurden sodann in Graphitmatrizen unter einem Druck von etwa 500 kg/cm² kalt gepreßt und anschließend unter mäßigem Druck rasch auf eine Temperatur von etwa 1500°C gebracht. So erhaltene Preßlinge waren vollkommen dicht; es lagen keinerlei Anzeichen für ausgepreßtes Aluminium vor. Die Proben wurden in der Folge 6 bzw. 10 Stdn. bei 1000°C geglüht.

Ergebnisse

Die Untersuchung der Proben erfolgte röntgenographisch mit Hilfe von Pulveraufnahmen (CrK_{α} -Strahlung). Das Röntgenogramm der Probe mit 20 At% Al zeigte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben² die V(Al)-Mischphase; der Parameter wurde zu: $a = 3,048 \text{ \AA}$ ermittelt. Hingegen trat in Legierungen mit 25 At% Al neben dieser Mischphase eindeutig eine neue Kristallart als Hauptbestandteil auf. Da der Gitterparameter der V(Al)-Mischphase mit $a = 3,054 \text{ \AA}$ ziemlich genau jenem für 25 At% Al entspricht², kommt der neuen Phase zweifellos die Formel V_3Al zu. Proben mit 30 und 40 At% Al enthielten neben der V(Al)-Mischphase Spuren einer nicht identifizierten Phase. Die Gitterparameter der V(Al)-Mischphase liegen mit: $a = 3,061 \text{ \AA}$ (30 At%) und $a = 3,066 \text{ \AA}$ (40 At%) ganz nahe den von *Carlson*, *Kenney* und *Wilhelm*⁵ angegebenen Werten. Diese Autoren finden: $a = 3,065 \text{ \AA}$ für 35 At% Al. In den Proben mit 50 At% Al tritt neben der V(Al)-Mischphase ($a = 3,068 \text{ \AA}$) ganz deutlich V_5Al_8 auf. Die Homogenitätsgrenze für V(Al) liegt demnach bei 1000°C bei etwa 45 At% Al, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Hansen*³ über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit. Auch der Gitterparameter bei maximaler Aufweitung ($a = 3,068 \text{ \AA}$) stimmt mit einem nach Literaturangaben⁵ extrapolierten Wert sehr gut überein. Der Parameter der V_5Al_8 -Phase wurde zu: $a = 9,205 \text{ \AA}$ bestimmt.

⁶ *G. Brauer*, Z. Elektrochem. **49**, 208 (1943).

⁷ *A. E. Ray* und *J. F. Smith*, Acta Crystallogr. [Kopenhagen] **13**, 876 (1960).

Die Phase V_3Al

Die Auswertung der Pulveraufnahme der Probe mit 25 At% Al ist in Tab. 1 wiedergegeben. Indizierung und Intensitäten lassen unmittelbar die Cr_3O -Struktur erkennen. Die berechneten Intensitäten für V_3Al stimmen aber nicht besonders gut mit den beobachteten überein. Zum Vergleich wurden daher die Intensitäten für V_3Sb errechnet, wobei sich zeigt, daß mit dem wesentlich höheren Atomformfaktor von Sb teilweise eine bessere Übereinstimmung erzielt wird. Dieser Sachverhalt wird auch, wie später ausgeführt, bei der Mischreihe V_3Sb-V_3Al bestätigt. Als Gitterparameter für V_3Al ergibt sich: $a = 4,926 \text{ \AA}$. Im Vergleich mit entsprechenden Vanadium- und Niob-Phasen (Cr_3O -Typ) ist die Gitterkonstante von V_3Al bemerkenswert groß. Tatsächlich ist das Volumen der V_3Al -Zelle um rd. 4% größer als jenes der Mischphase $V(Al)$ mit 25 At% Al, bezogen auf gleiche Teilchenzahl. Die V_3Al -Zelle (Cr_3O -Typ) weist im übrigen selbst gegenüber einem Mischkristall mit 53 At% Al (maximaler Parameter) ein größeres relatives Volumen auf. Dies ist offensichtlich auch der Grund, warum sich die V_3Al -Phase schwer bildet und bisher übersehen wurde.

Da diese Phase auch unter den gewählten günstigsten Bedingungen nicht völlig homogen erhalten werden konnte, sollte die Stabilität von V_3Al durch sein Mischungsverhalten mit anderen β -Wolfram-Phasen charakterisiert werden. Die Probenherstellung unter Zugabe von 25, 50 und 75 Mol% Zweitphase erfolgte wieder durch Heißpressen von Pulvermischungen der Komponenten und anschließende Homogenisierung bei $1000^\circ C$ (10 Stdn.) unter Argon.

Die Systeme V_3Al-V_3Sb und V_3Al-Nb_3Sn

Auf Grund der weitgehenden Homogenität der Legierungen sowie des Verlaufes der Gitterparameter steht der lückenlose Übergang gemäß Abb. 1 von V_3Al und V_3Sb außer Frage, obgleich in der Probe mit 75 Mol% V_3Al Anteile der $V(Al)$ -Mischphase mit: $a = 3,057 \text{ \AA}$ vorliegen. Dieser Wert weist auch auf eine geringfügige Verschiebung im Al-Gehalt hin, und zwar derart, daß der Vanadium-Gehalt in der β -Wolfram-Phase etwas erhöht zu sein scheint. Damit im Einklang ist der

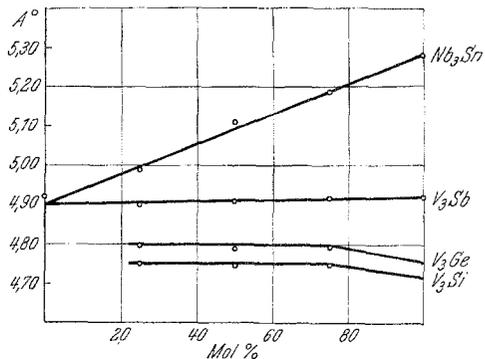


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter der Mischphasen mit β -Wolfram-Struktur

extrapolierte Wert für V_3Al mit: $a = 4,90 \text{ \AA}$. Allerdings ist die Parameteränderung von V_3Sb nach V_3Al geringfügig.

Bemerkenswert ist, daß sich die Linienintensitäten der β -Wolfram-Mischphase $V_3Al_xSb_{1-x}$ nicht wesentlich ändern; auch für V_3Al stimmen die relativen Intensitäten mit jenen von V_3Sb sehr gut überein, obwohl Antimon einen viel größeren Atomformfaktor besitzt. Dies kann die

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahme einer V—Al-Legierung mit 25 At% Al (CrK_α -Strahlung)

Index <i>hkl</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet		Bemerkung
				V_3Al	V_3Sb	
(110)	109,2	108,0	st	43	40	
—	122,6	—	sss	—	—	Fremdlinie
(200)	217,5	216,0	st	46	38	
—	247,0	—	sss	—	—	Fremdlinie
(210)	271,0	270,0	st ⁺	431	43	
(110)	281,5	279,5	m	—	—	V(Al)-Mischphase
(211)	325,7	324,0	sst	416	223	
(220)	433,9	432,0	s	4	7	
(310)	541,8	540,0	ms	7	5	
(200)	559,2	558,0	ss	—	—	V(Al)-Mischphase
—	635,5	—	sss	—	—	Fremdlinie
(222)	—	646,2	—	71	0,4	
(320)	701,8	702,8	m	151	15	
(321)	756,0	756,0	sst	211	118	
(211)	837,2	837,2	m	—	—	V(Al)-Mischphase
(400)	863,3	863,5	st	168	43	
(330) _l	969,8	971,0	st ⁻	8,7	20	
(411) _f				35,2	82	

Folge einer Metalloidstabilisierung oder aber einer Fehlordnung im Sinne eines Ersatzes von Aluminium durch Vanadium sein.

Der Verlauf der Gitterparameter im Schnitt: V_3Al-Nb_3Sn läßt ebenfalls auf eine lückenlose Mischreihe schließen (Abb. 1), wobei auch hier durch Extrapolation für V_3Al ein a -Wert von etwa $4,90 \text{ \AA}$ resultiert. Danach sieht es so aus, als ob die metastabile Phase V_3Al mit Cr_3O -Struktur einen merklichen Bereich besitzen würde. Wegen der Metastabilität der Phase ist jedoch der Schluß nicht zwingend. Interessant ist ferner die Feststellung einer T 1-Phase $(V, Nb)_5(Al, Sn)_3$ mit: $a = 9,79$; $c = 5,14 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,52_4$, die in der Probe mit 75 Mol% V_3Al neben der β -Wolfram-Phase beobachtet wird. Eine derartige T 1-Phase mit Aluminium-Stabilisierung wurde schon früher im System: Nb—Si—Al aufgefunden⁸.

⁸ H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl, Mh. Chem. 92, 193 (1961).

Die Systeme $V_3Al—V_3Si$ ($—V_3Ge$, $—Nb_3Al$)

Eine Probenreihe wurde bei 1100°C (18 Stdn.) unter Argon homogenisiert, eine andere bei 1000°C (10 Stdn.), doch waren alle Legierungen mit Ausnahme von V_3Si und V_3Ge mit jeweils 25 Mol% V_3Al heterogen. Demnach bestehen in allen drei Fällen weite Mischungslücken. Es ist möglich, daß hier die Glühbehandlung nicht genügend den Zusätzen angepaßt war.

Die Proben mit 25 Mol% V_3Al , Rest V_3Si oder V_3Ge , waren vollkommen homogen und fügen sich hinsichtlich des Gitterparameters (Abb. 1) in den zu erwartenden Verlauf ein.

In den heterogenen Legierungen auf diesen beiden Schnitten tritt neben der β -Wolfram-Phase wieder die $V(Al)$ -Mischphase in Erscheinung. Proben auf dem Schnitt $V_3Al—Nb_3Al$ enthalten neben geringen Anteilen an Nb_3Al die σ -Phase auf der Niob-reichen Seite, während man auf der Vanadium-reichen Seite hauptsächlich einen (V, Nb, Al) -Mischkristall ($a = 3,08 \text{ \AA}$) beobachtet. Es ist möglich, daß in den Niob-reichen Legierungen mit einem geringen Verlust an Aluminium zu rechnen ist.

Die Phase V_3Al besteht nach dem gegenwärtigen Befund offensichtlich nur innerhalb eines beschränkten Temperaturbereiches. Die Bildungsbedingungen werden gegenwärtig studiert. Dabei soll auch geprüft werden, ob diese Kristallart eine reine, binäre Phase ist, denn kleine Mengen an Metalloiden (C, N, O) können infolge der Herstellungsweise durchaus eingeschleppt werden. Der metastabile Charakter von V_3Al kommt nicht allein durch das merklich größere Volumen gegenüber der Mischphase zum Ausdruck, sondern auch im Vergleich analoger Paare: $Mo_3Al—Mo_3Si$ einerseits und $V_3Al—V_3Si$ andererseits. Die Parameterdifferenz ist für die Vanadiumphasen erheblich größer. Die Diskrepanz wird ebenso auffällig, wenn man V_3Al als Ordnungsstruktur der $V(Al)$ -Mischphase auffaßt. Denn im allgemeinen besitzen die geordneten Zustände wegen der zusätzlichen Kräfte das relativ kleinere Volumen. Ein interessantes Beispiel in diesem Zusammenhang ist Ti_3Hg , das sowohl im Cr_3O -Typ wie auch im Cu_3Au -Typ (geordnete kubisch dichte Packung) kristallisiert. Das Volumen ist für den Cr_3O -Typ um etwa 3% kleiner. Für einen Vergleich mit der Mischphase im Falle V_3Al hätte man allerdings noch die Korrektur gemäß Übergang von K. Z. 12 zu 8 zu berücksichtigen, die etwa obigen Betrag kompensiert.

Im Hinblick auf das Verhalten der β -Wolfram-Phasen bei tiefen Temperaturen (Supraleitfähigkeit) kommt solchen Kombinationen⁹ Bedeutung zu, es sei jedoch bemerkt, daß z. B. *G. F. Hardy* und *J. K. Hulm*¹⁰ für eine Legierung der Zusammensetzung $V_3Si_{0,9}Al_{0,1}$ einen gegenüber V_3Si etwas niedrigeren Sprungpunkt bestimmt haben.

⁹ *H. Holleck, F. Benesovsky* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **93**, 996 (1962); **94**, 473 (1963).

¹⁰ *G. F. Hardy* und *J. K. Hulm*, Physic. Rev. **93**, 1004 (1954).