

Untersuchungen im Dreistoff: Mn—Al—Si

Von

J. B. Kusma und **H. Nowotny**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1964)

Mn—Al—Si-Legierungen werden aus den Komponenten hergestellt und röntgenographisch untersucht. Es werden vier neue Verbindungen festgestellt und zwei davon kristallchemisch charakterisiert.

$\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ kristallisiert im CrSi_2 -Typ: $a = 4,47_5 \text{ \AA}$, $c = 6,42_7 \text{ \AA}$, $c/a = 1,43_6$; $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ im TiSi_2 -Typ: $a = 7,88_9 \text{ \AA}$, $b = 4,57_0 \text{ \AA}$, $c = 8,50_6 \text{ \AA}$.

Im System: Mn—Al—Si sind folgende Phasen bekannt: $\text{Mn}_3\text{Al}_{21}\text{Si}_5$ (α -Phase) mit kubischer jedoch nicht vollkommen bestimmter Struktur¹ und $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$ (β -Phase) mit hexagonaler Struktur^{1, 2}. Da in den Dreistoffen T —Al—Si ($T = \text{Übergangsmetall}$) im Gebiet zwischen 33 und 62,5 At% T zahlreiche ternäre Verbindungen auftreten, sollte das diesbezügliche Verhalten des Systems Mn—Al—Si geprüft werden.

Die Randsysteme Mn—Al und Mn—Si sind im Aufbau ziemlich kompliziert. Ein Zustandsdiagramm des Systems Mn—Al (bis zu 20 At% Mn) wurde von *Köster* und *Wachtel* aufgestellt³. *Schubert*⁴ führt in diesem System folgende Verbindungen an: Mn_3Al_2 (h_2 —Mg-Typ; h_1 —CuAu-Typ), MnAl (h —CsCl-Typ, r — Cr_5Al_3 -Typ), $\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$ ($\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$ -Typ), MnAl_3 (orthorhombisch), $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ ($\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ -Typ), MnAl_6 (MnAl_6 -Typ) und MnAl_{12} *. Außerdem hat *P. B. Braun* eine Verbindung $\text{Mn}_{1,11}\text{Al}_{0,89}$ mit

* h = Hochtemperaturphase,

r = Raumtemperaturphase.

¹ *W. B. Pearson*, Handb. of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press (1958).

² *K. Robinson*, Acta crystallogr. **5**, 397 (1952).

³ *W. Köster* und *E. Wachtel*, Z. Metallkde. **51**, 271 (1960).

⁴ *K. Schubert*, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1964.

tetragonaler Struktur gefunden⁵. Es sei bemerkt, daß nach *Schubert* eine Mn_3Al_2 -Phase ebenfalls tetragonal ist. Im System Mn—Si bestehen folgende Verbindungen: Mn_3Si (Fe_3Si -Typ), Mn_5Si_3 (Mn_5Si_3 -Typ), $MnSi$ ($FeSi$ -Typ)⁴, Mn_6Si (R-Phase)⁶ und $Mn_{11}Si_{19}$ ⁷. Dagegen bilden Aluminium und Silicium ein einfaches Eutektikum.

Die Untersuchung des Mn—Al—Si-Systems wurde an Hand von rd. 70 Legierungen durchgeführt, deren Zusammensetzung aus Abb. 1 hervorgeht. Kaltgepreßte Mischungen aus den Pulvern ließen wir bei 900 bis 1200°C in Wasserstoffatmosphäre abreagieren. Die Homogenisierungsglühung erfolgte bei 800° (120 Stdn.) und 650°C (250 Stdn.) in abgeschlossenen Quarzampullen. Alle Legierungen wurden mittels Pulveraufnahmen röntgenographisch untersucht (CrK α -Strahlung).

Ergebnisse

Die Verbindung $MnSi^*$ löst weniger als 5 At% Al, was eine schwache Vergrößerung des Gitterparameters hervorruft (von $a = 4,55_2 \text{ \AA}$ auf $a = 4,57_8 \text{ \AA}$). Die geringfügige Verschiebung der Linien auf Pulveraufnahmen von Legierungen, welche die Verbindungen $Mn_{11}Si_{19}$ und r - $MnAl$ enthalten, weist auf geringe Löslichkeit in Richtung des Dreistoffs hin; sie dürfte unter 5 At% liegen. Auf der Pulveraufnahme einer Legierung mit 75 At% Al erkennt man die stärksten Interferenzen der Phase Mn_3Al_{10} sowie andere schwache Linien, die vermutlich der Verbindung Mn_4Al_{11} zugehören. Dagegen wurde die Verbindung $MnAl_3$ mit orthorhombischer Struktur nicht beobachtet. Die daraus für Mn_3Al_{10} erhaltenen Gitterparameter ($a = 7,46_1 \text{ \AA}$, $c = 7,68_9 \text{ \AA}$) sind etwas kleiner als jene für die Phase mit der Zusammensetzung Mn_3Al_{10} ($a = 7,54_3 \text{ \AA}$, $c = 7,89_8 \text{ \AA}$)⁴. Danach könnte Mn_3Al_{10} ein Homogenitätsgebiet haben, das sich nach der manganreicheren Seite hin erstreckt.

Aus einer Pulveraufnahme von Mn_3Al_9Si erhält man die Gitterparameter $a = 7,51_1 \text{ \AA}$, $c = 7,76_1 \text{ \AA}$, die mit den Literaturangaben² gut übereinstimmen. Die Strukturen Mn_3Al_{10} und Mn_3Al_9Si unterscheiden sich voneinander nur dadurch, daß die Punktlage 2a) bei Mn_3Al_{10} durch Al und bei Mn_3Al_9Si durch Si besetzt ist. Die Gitterparameter von Mn_3Al_9Si sind daher kleiner als jene von Mn_3Al_{10} ($r_{Al} > r_{Si}$). Da bei

* $MnSi$ hat einen Mn-Unterschub ($Mn_{0,8}Si$)⁸.

⁵ P. B. Braun, Acta crystallogr. **16**, 737 (1963).

⁶ J. B. Kusma und E. I. Gladischevsky, J. neorg. Chim. [russ.] **9**, 674 (1964).

⁷ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 681 (1963); O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, im Druck (1964).

⁸ K. O. Burger, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **93**, 9 (1962).

kristalchemischen Untersuchungen sehr oft gefunden wurde, daß sich Al und Si gegenseitig ersetzen, wird vermutet, daß $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$ eine feste Lösung von $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ ist.

In einem Teil des Mn—Al—Si-Systems konnten die Phasengleichgewichte bei 800°C ermittelt werden (Abb. 2). Neben der schon bekannten Verbindung $\text{Mn}_3\text{Al}_{21}\text{Si}_5$ (α -Phase) ließen sich bei 800°C drei neue Verbindungen nachweisen, die mit γ , δ und $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ bezeichnet werden.

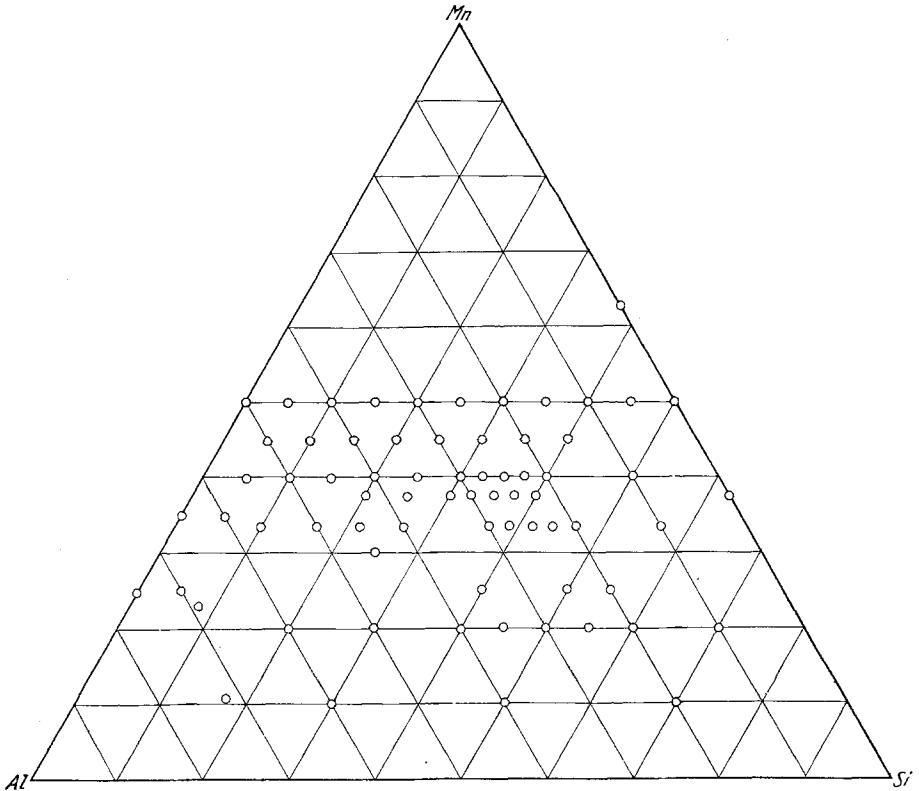


Abb. 1. Probenlage im Dreistoff Mn—Al—Si (in At%)

Die γ -Phase besitzt ein großes Homogenitätsgebiet, das bei 40—45 At% Mn, 35—45 At% Al, 15—20 At% Si liegt. Die δ -Phase wurde im Bereich 20 At% Mn, 30—35 At% Al, 45—50 At% Si gefunden. Die Strukturen der γ - und δ -Phasen konnten bisher nicht entschlüsselt werden.

Die Zusammensetzung der dritten Phase liegt auf dem Schnitt von 33 At% Mn bei etwa 25 At% Al und 41 At% Si, entspricht demnach einer Formel von $\text{Mn}(\text{Si}, \text{Al})_2$, also einem Disilicid. Die Pulveraufnahme dieser Phase ($\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$) läßt sich hexagonal indizieren

(Tab. 1), woraus folgende Gitterparameter berechnet werden: $a = 4,475 \text{ \AA}$, $c = 6,427 \text{ \AA}$, $c/a = 1,436$.

Größe der Gitterparameter, Symmetrie und Zusammensetzung weisen auf den CrSi_2 -Typ (C 40) hin. Um dies zu bestätigen, wurden die Intensitäten für diese Anordnung berechnet: Mn in 3 d) und Al, Si in 6 j) ($x = 1/6$). Die beobachteten und berechneten Werte stimmen gut

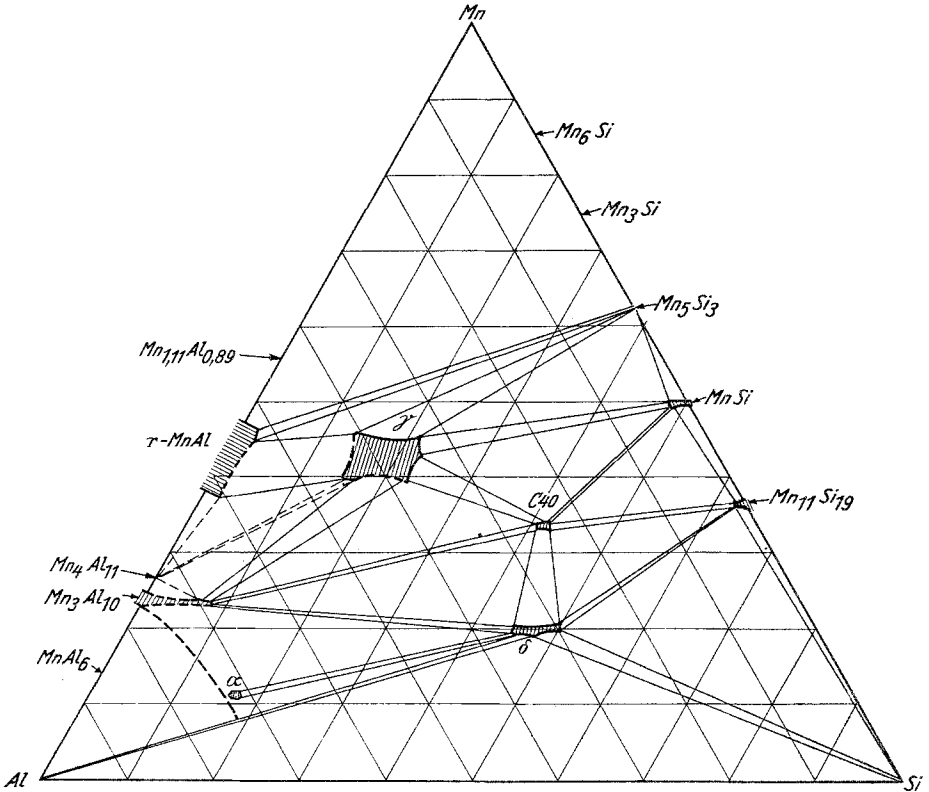


Abb. 2. Phasenfelder-Aufteilung im System: Mn—Al—Si bei 800°C

überein, was die Zugehörigkeit der Verbindung $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ zum CrSi_2 -Typ beweist.

Die Untersuchung der bei 650°C geglähten Legierungen zeigte, daß bei dieser Temperatur auf dem Schnitt bei 33 At% Mn noch eine weitere ternäre Verbindung existiert, deren Zusammensetzung der Formel $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ entspricht. Die Pulveraufnahme von $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ läßt sich rhombisch mit folgenden Gitterparametern indizieren:

$$a = 7,889 \text{ \AA}, b = 4,570 \text{ \AA}; c = 8,506 \text{ \AA}.$$

Tabelle 1. Auswertung einer *Debye*—*Scherrer*-Aufnahme von $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(0001)	—	31,8	—	0
(1010)	87,4	87,3	ssss	1,5
(1011)	119,2	119,1	s	22,3
(0002)	—	127,1	—	0
(1012)	213,2	214,4	ss	3,2
(1120)	262,2	262,0	s	4,4
(0003)	285,5	285,9	m	11,4
(1121)	293,4	293,8	sst	29,6
(2020)	350,5	349,4	sss	1,8
(1013)	—	373,2	—	0,3
(2021)	—	381,2	—	0
(1122)	389,2	389,1	st	13,9
(2022)	—	476,5	—	0
(0004)	—	508,2	—	0
(1123)	548,3	547,9	s	3,1
(1014)	—	595,5	—	0,5
(2130)	—	611,4	—	0,2
(2023)	636,1	635,3	ssss	1,5
(2131)	646,2	643,2	ssss	1,4
(2132)	737,8	738,5	sss	1,4
(1124)	769,4	770,2	st	13,2
(3030)	786,8	786,1	ss	1,7
(0005)	—	794,1	—	—
(3031)	817,4	817,9	st	14,2
(2024)	—	857,6	—	0
(1015)	—	881,4	—	0,7
(2133)	—	897,3	—	0,0
(3032) _{α_1}	906,6	906,9	sst	20,2
(3032) _{α_2}	910,4	910,0		

Auf der Pulveraufnahme sind nur die Linien mit $h + k = 2n$, $k + l = 2n$, $l + h = 2n$ vorhanden. Dies legte die Vermutung nahe, daß $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ zum TiSi_2 -Typ gehört. Die Intensitäten wurden für folgende Punktlagen berechnet: Mn in 8a) und Al, Si in 16e) ($x = \frac{1}{3}$). Die Auswertung und Intensitätsberechnung geht aus Tab. 2 hervor. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung beweist somit den TiSi_2 -Typ.

Die Verbindung steht bei 650°C mit $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ (CrSi_2 -Typ) wie auch mit MnSi , r - MnAl und der γ -Phase im Gleichgewicht.

Vom kristalchemischen Standpunkt sind die Phasen $\text{Mn}(\text{Al}, \text{Si})_2$ in erster Linie jenen im Mo—Al—Si -System ähnlich, in dem bereits früher zwei Verbindungen mit C 40- und C 54-Typ gefunden wurden^{9, 10}. Anderer-

⁹ H. Nowotny und C. Brukl, Mh. Chem. **91**, 313 (1960).

¹⁰ C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 781 (1961).

Tabelle 2. Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(111)	102,8	101,9	s	51,8
(202)	156,5	158,4	ss	29,1
(113)	248,5	246,7	sss	14,1
(311)	270,7	269,9	sst	166
(004)	290,3	289,6	m	74,0
(022)	325,7	323,6	st	125
(220)	335,6	335,2	sss	8,3
(400)		336,0		4,2
(313)	414,9	414,7	st	85,0
(115)	—	536,3	—	4,3
(131)	605,7	604,3	ssss	4,3
(511)		605,9		4,0
(224)	624,3	624,8	sss	8,1
(404)		625,6		4,0
(422)	661,1	659,6	ssss	7,8
(315)	703,4	704,3	m	62,5
(206)	—	735,6	—	4,0
(133)	750,0	749,1	ssss	4,0
(513)		750,7		4,1
(331)	776,7	772,3	m	66,7
(602)	829,3	828,4	st	77,6
(026)	902,4	902,8	st	102
(333)	920,3	917,1	st	110

seits besteht auch Verwandtschaft mit dem System Nb—Al—Si (C 54-Typ) und W—Al—Si (C 40-Typ)¹¹.

Das Achsenverhältnis $c/a \approx c/b \cdot \sqrt{3}$ für den C 54-Typ steigt systematisch beim Übergang von TiSi_2 über $\text{NbAl}_{0,6}\text{Si}_{1,4}$; $\text{MoAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ zu $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ (1,03₃, 1,04₅; 1,06₃, 1,07₈) gemäß dem Wechsel des Übergangsmetalls von der 4a- zur 7a-Gruppe. Diese Zunahme ist offensichtlich mit der Größe des Atomradius der Übergangsmetalle verbunden. Je kleiner dieser, desto größer wird das Achsenverhältnis. Das Mn—Al—Si-System wie auch jenes von Mo—Al—Si ist ein weiteres Beispiel dafür, daß bei einer höheren Außenelektronenkonzentration der CrSi_2 -Typ gegenüber dem TiSi_2 -Typ bevorzugt ist.

Die Kristallstruktur von $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ und $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$ wurde in der Zwischenzeit auch von *K. Schubert* und Mitarbeitern (freundliche Mitteilung) bestimmt.

¹¹ *H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl, Mh. Chem. 92, 193 (1961).*