

# Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Phasen vom ternären MnCu<sub>2</sub>Al-Typ

Von

G. Hofer und H. H. Stadelmaier

Aus dem Department of Engineering Research der North Carolina State  
University, Raleigh (N. C.), USA

(Eingegangen am 28. Dezember 1966)

In 16 ternären Systemen werden neue Phasen vom L<sub>21</sub>-Strukturtyp gefunden. Im System Be—Cu—Si wird eine ternäre Phase mit dem  $\gamma$ -Messing-Strukturtyp und in Mg—Ni—Si eine G-Phase beobachtet.

New phases with the L<sub>21</sub> structure type are found in 16 ternary systems. In the system Be—Cu—Si a ternary phase with the  $\gamma$ -brass structure and in Mg—Ni—Si a G-phase is observed.

Seit dem Erscheinen des Buches von Schubert<sup>1</sup>, in dem sechzehn Vertreter des ternären L<sub>21</sub>-Strukturtyps tabelliert sind, sind weitere Phasen bekanntgeworden, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. In einer kurzen Mitteilung berichten Heine und Zwicker<sup>2</sup> über elf ternäre Phasen, die nach dem gleichen Prinzip zusammengesetzt sind. Ihre Struktur wird als B 2-(CsCl)-Typ gedeutet. Da aber zwei Phasen (TiNi<sub>2</sub>Al und TiNi<sub>2</sub>In) dabei sind, die bekannten Vertretern des L<sub>21</sub>-Typs entsprechen, vermuten wir, daß ein Teil der Überstrukturlinien nicht beachtet worden ist.

Tabelle 1. Neuere Phasen mit dem MnCu<sub>2</sub>Al-Strukturtyp

MgNi <sub>2</sub> In <sup>3</sup>	TiCo <sub>2</sub> Ga <sup>4</sup>	TiCu <sub>2</sub> In <sup>3</sup>	TiNi <sub>2</sub> Sb <sup>5</sup>	VCo <sub>2</sub> Si <sup>6</sup>
TiFe <sub>2</sub> Ga <sup>4</sup>	TiNi <sub>2</sub> Ga <sup>4</sup>	TiFe <sub>2</sub> Sb <sup>5</sup>	VFe <sub>2</sub> Ga <sup>4</sup>	MnCo <sub>2</sub> Si <sup>6</sup>
TiCo <sub>2</sub> Al <sup>3</sup>	TiNi <sub>2</sub> In <sup>3</sup>	TiCo <sub>2</sub> Sb <sup>5</sup>	VCo <sub>2</sub> Ga <sup>4</sup>	

<sup>1</sup> K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer, Berlin (1964).

<sup>2</sup> W. Heine und U. Zwicker, Naturwiss. 17, 391 (1962).

Tabelle 2. Untersuchte Legierungen (Gußzustand)

Zusammensetzung in At%				Deutung	Gitterkonstante von L <sub>2</sub> , Å		
A	M	B					
25	Be	50	Co	25	Si	~ BeCo <sub>2</sub> Si (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> ) + Co + Co <sub>2</sub> Si	5,37
20,7	Be	55,2	Co	24,1	Ge	BeCo <sub>2</sub> Ge (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> ) + Co <sub>7</sub> Ge <sub>4</sub> + CoBe	5,46
25	Y	50	Co	25	Si	Co <sub>5</sub> Y + CoSi + YSi + ?	—
25	Ti	50	Co	25	Al	TiCo <sub>2</sub> Al (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	5,87
25	V	50	Co	25	Zn	Zn + binär Co—V	—
25	Ta	50	Co	25	Zn	Co <sub>2</sub> Ta + ?	—
25	V	50	Co	25	Al	VCo <sub>2</sub> Al (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	5,76
25	Zn	50	Co	25	Si	Co <sub>2</sub> Si + ?	—
25	Zn	50	Co	25	Ge	ZnCo <sub>2</sub> Ge (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> oder B <sub>2</sub> )	5,74
20,7	Be	55,2	Ni	24,1	Si	BeNi <sub>2</sub> Si (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> ) + NiBe + Ni <sub>2</sub> Si	5,43
20,7	Be	55,2	Ni	24,1	Ge	NiBe (B <sub>2</sub> ) + Ni <sub>1,7</sub> Ge	—
20,7	Mg	55,2	Ni	24,1	Si	G-Phase (D <sub>8</sub> <sub>a</sub> ), $a = 11,29$ Å	—
25	Zr	50	Ni	25	Al	*~ ZrNi <sub>2</sub> Al (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> ) + NiAl (B <sub>2</sub> ) + binär Zr—Ni	6,10
25	Nb	50	Ni	25	Zn	NbNi <sub>3</sub> + NbZn <sub>3</sub>	—
25	Ta	50	Ni	25	Zn	TaNi <sub>2</sub> + Zn	—
25	Mo	50	Ni	25	Cu	binär Ni—Cu + MoNi <sub>4</sub> + Mo	—
25	Cu	50	Ni	25	Sb	CuNi <sub>2</sub> Sb (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	5,86
25	Zn	50	Ni	25	Si	ZnNi <sub>2</sub> Si (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	5,69
25	Zn	50	Ni	25	Ge	~ ZnNi <sub>2</sub> Ge (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> oder B <sub>2</sub> ) + NiZn + binär Ni—Ge	5,74
25	Zn	50	Ni	25	Sn	~ ZnNi <sub>2</sub> Sn (ternär) B <sub>2</sub> , $a = 2,92$ Å) + bin. Ni—Sn	—
25	Be	50	Cu	25	Si	γ-Messing-Typ (ternär), $a = 8,29$ Å	—
25	Ti	50	Cu	25	Zn	*A <sub>2</sub> oder B <sub>2</sub> , $a = 3,02$ Å (erweitertes CuZn?) + ?	—
25	Ti	50	Cu	25	Cd	TiCu + ?	—
25	Ti	50	Cu	25	Al	*TiCu <sub>2</sub> Al (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	6,00
25	Ti	50	Cu	25	In	*~ TiCu <sub>2</sub> In (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> ) + binär Cu—Ti	6,22
25	Ti	50	Cu	25	Si	Cu <sub>3</sub> Si + Ti <sub>2</sub> Cu + binär Ti—Si	—
25	Ti	50	Cu	25	Ge	Cu <sub>3</sub> Ge + Ti <sub>2</sub> Cu + Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	—
25	Ti	50	Cu	25	Sn	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> + binär Ti—Sn	—
25	Zr	50	Cu	25	Zn	*ZrCu <sub>2</sub> Zn (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	6,18
25	Zr	50	Cu	25	Cd	ZrCu <sub>2</sub> Cd (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	6,34
25	Zr	50	Cu	25	Al	*ZrCu <sub>2</sub> Al (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	6,22
25	Zr	50	Cu	25	In	ZrCu <sub>2</sub> In (L <sub>2</sub> <sub>1</sub> )	6,37
25	Zn	50	Cu	25	Si	CuZn (B <sub>2</sub> ) + binär Cu—Si	—
25	Zn	50	Cu	25	Ge	CuZn + Cu <sub>3</sub> Ge + Ge	—
25	Zn	50	Cu	25	Sn	B <sub>2</sub> (ternär?) $a = 2,98$ Å + Sn + ?	—
25	Al	50	Cu	25	Si	Cu <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> + Si	—

\* Zuerst von Heine und Zwicker<sup>2</sup> untersucht.

Unsere Legierungen, die in evakuierten Ampullen aus Quarzglas geschmolzen und im Gußzustand untersucht worden sind, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sieben davon decken sich mit den von Heine und

Zwicker<sup>2</sup> untersuchten Fällen und bestätigen unsere Vermutung, daß diese meist vom Typ  $L 2_1$  sind. Nicht bestätigen konnten wir  $TiCu_2Sn$ . Ferner handelt es sich bei  $TiCu_2Zn$ , wo nur die Interferenzen des  $A 2$ -Typs sicher nachgewiesen werden können, möglicherweise um eine homogene Phase, die aus  $CuZn$  hervorgeht. Neben dem Zusammensetzungstyp  $AM_2B$  ( $A =$  Übergangsmetall) ist offenbar auch  $B^I M_2 B^{II}$  möglich, wie etwa im Fall  $ZnNi_2Si$ . Auch die Hochtemperaturphase  $Cu_3Sb$  mit  $D 0_3$ -Typ<sup>7</sup> dürfte damit verwandt sein. Die Gitterkonstanten sind nur auf zwei Dezimalstellen angegeben, weil die Phasen meistens ausgedehnte Homogenitätsbereiche haben. Es ist auch nicht zu erwarten, daß die mittlere Zusammensetzung stöchiometrisch ist, wie wir z. B. aus einer Untersuchung über den Dreistoff  $Zn-Ni-Si$ <sup>8</sup> ersehen können. Bei  $Zn-Ni-Sn$  ist möglicherweise die Hochtemperaturphase  $NiZn$  ( $B 2$ -Typ) durch Zinnzusatz stabilisiert worden.  $ZnNi_2Si$  ist dagegen eine selbständige ternäre Phase. In  $Zn-Co-Ge$  und  $Zn-Ni-Ge$  fehlen zusätzliche Überstrukturlinien für den  $L 2_1$ -Typ. Da ihre Intensitäten aus der Differenz der Atomfaktoren für Zink und Germanium folgen, kann zwischen  $B 2$  und  $L 2_1$  nicht entschieden werden. In  $Be-Cu-Si$  tritt im Gegensatz zu  $Be-Co-Si$  und  $Be-Ni-Si$  statt  $L 2_1$  die  $\gamma$ -Messing-Struktur auf. Diese wird auch im Zweistoff  $Cu-Si$  als Hochtemperaturphase beobachtet. Mit den Silicium- und Germanium-Legierungen berührt die vorliegende Arbeit auch das Gebiet der  $G$ -Phasen<sup>9</sup>. Eine neue  $G$ -Phase wird bei  $Mg_6Ni_{16}Si_7$  gefunden.

Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren für  $BeCo_2Si$  und  $ZrNi_2Al$  zeigt Tab. 3.  $ZrNi_2Al$  ist insofern interessant, als dort die Interferenzen 200, 222, 420 fehlen, was eigentlich eher für auf  $A 4$  aufgebaute Gittertypen charakteristisch ist. Hier kommen die Auslöschungen dadurch zustande, daß für diese Linien der Strukturformfaktor gegeben ist durch  $|F| = 8 f_{Ni} - 4(f_{Al} + f_{Zr})$ . Da  $f_{Al} + f_{Zr} \approx 2 f_{Ni}$ , wird  $|F|$  klein.

Für  $BeCo_2Si$ ,  $BeCo_2Ge$ ,  $ZnCo_2Ge$ ,  $BeNi_2Si$ ,  $ZnNi_2Si$  und  $CuNi_2Sb$  erkennt man als Bildungsbedingung eine Valenzelektronenkonzentration von  $3/2$ . Bei  $AM_2B$  ( $A$  aus Titan- bzw. Vanadgruppe) liegen die Ver-

<sup>2</sup> W. J. Markiw und M. J. Tesljuk, Dopow. Akad. Nauk Ukr. RSR **1962**, 1607.

<sup>4</sup> W. J. Markiw, E. I. Gladyschewsky und J. B. Kusma, Dopow. Akad. Nauk Ukr. RSR **1962**, 1329.

<sup>5</sup> E. I. Gladyschewsky, W. J. Markiw, J. B. Kusma und E. E. Tscherskashin, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. **10**, 71 (1963).

<sup>6</sup> E. I. Gladyschewsky, Porosch. Metallurgija **10** (4), 46 (1962).

<sup>7</sup> A. Boettcher und R. Thun, Z. anorg. Chem. **283**, 26 (1956).

<sup>8</sup> H. H. Stadelmaier, J. M. Brett und G. Hofer, wird veröffentlicht.

<sup>9</sup> F. X. Spiegel, D. Bardos und P. A. Beck, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 575 (1963).

Tabelle 3. Auswertung von  $\text{BeCo}_2\text{Si}$  und  $\text{ZrNi}_2\text{Al}$ 

$(hkl)$	$\text{BeCo}_2\text{Si}, \text{CoK}_\alpha, R = 0,163^*$		$\text{ZrNi}_2\text{Al}, \text{CuK}_\alpha, R = 0,137^*$	
	$ F $ beob.	$ F $ ber.	$ F $ beob.	$ F $ ber.
111	45	32	125	98
200	143	118	0	17
220	209	184	354	324
311	16	26	92	80
222	95	89	0	8
400	140	154	224	277
331	11	22	72	70
420	63	76	0	4
422	114	137	192	245
333			76	64
511			76	64
440			179	220
531			58	60

\* Zuverlässigkeitsindex  $R = \Sigma \left| |F|_{\text{beob.}} - |F|_{\text{ber.}} \right| / \Sigma |F|_{\text{beob.}}$

hältnisse nicht so einfach. Auch zeigen  $\text{TiNi}_2\text{Al}$  und  $\text{ZrNi}_2\text{Al}$  den  $L 2_1$ -Typ, die dazu isoelektronischen Legierungen  $\text{VNi}_2\text{Zn}$  und  $\text{NbNi}_2\text{Zn}$  dagegen nicht. Zählt man die jetzt bekannten Vertreter dieses Typs, so ergibt sich 49, so daß es sich um eine häufig auftretende Phase handelt.