

Untersuchungen in den Systemen: Mangan—{Vanadin, Rhenium, Eisen}—Silicium

Von

S. Setz, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1968)

Die strukturechemischen Verhältnisse werden in den Dreistoffen: Mn—{V, Re, Fe}—Si für einen Zustand — 1000° C homogenisiert und abgeschreckt — untersucht. Die neu aufgefundene Mn—Re- χ -Phase ist hinsichtlich der Ordnung mit der Re—Nb- χ -Phase vergleichbar. Mn₅Si₂ wird durch Mn/Re-Austausch bei 1000° C stabilisiert. Einer ternären Kristallart (X) mit erheblichem Homogenitätsgebiet kommt die ungefähre Formel Mn₂₋₃Re₂₋₁Si zu. Der Austausch Mn/Re in Mn₅Si₂ erfolgt nur in der 6g-Lage. MnSi und ReSi sind lückenlos mischbar.

Gitterparameter für die Mn—Re—Si- und V—Mn—Si- σ -Phasen werden bestimmt. V₃Si löst etwa 50 Mol% Mn₃Si. Die lückenlose Mischreihe Mn₃Si—Fe₃Si wird bestätigt; gegenüber Literaturbefunden besteht jedoch im ganzen Bereich ein Ordnungszustand (BiF₃-Typ).

The ternary systems: Mn—{V, Re, Fe}—Si have been studied after anneal at 1000° C followed by a quench by means of X-ray methods. The newly found Mn—Re- χ -phase compares with the Re—Nb- χ -phase as far as the ordering is concerned. Mn₅Si₂ can be stabilized by Re/Mn-substitution up to higher temperatures. A ternary phase X having a large homogeneous region, can roughly be described by a formula Mn₂₋₃Re₂₋₁Si. Re substitutes Mn within the Mn₅Si₂-phase occupying the 6g positions only. Lattice parameters of the Mn—Re—Si- and V—Mn—Si- σ -phases have been determined. V₃Si dissolves about 50 mole% Mn₃Si. The solid solutions Mn₃Si—Fe₃Si can be confirmed; however there is an ordering throughout the whole domain (BiF₃-structure type).

Eine Anzahl von Silicidsystemen mit zwei Übergangsmetallen ist bereits erforscht¹, allerdings sind insbesondere Kombinationen, an welchen Mangansilicide beteiligt sind, weniger bekannt. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß bei diesem System etwas komplexere strukturechemische Verhältnisse bestehen, wie die Existenz der Defektdisilicide beweist². Außerdem ist auch die manganreiche Seite des binären Mn—Si-Systems durch das Auftreten von Polyederphasen verwickelter als dies bei Siliciden der IVa- bis VIa- bzw. VIIIA-Metalle der Fall ist.

Aus diesem Grunde wurde das Verhalten von Mn—Si gegenüber einem weiteren Übergangsmetall, nämlich Vanadin, Rhenium und Eisen geprüft. Diese Dreistoffe sind überdies im Hinblick auf Halbleitereigenschaften von Interesse.

Herstellung der Proben

Soweit nicht gesondert angegeben, wurden die meisten Proben aus den pulverförmigen Komponenten* durch Sintern bei 1200° C (2—4 Stdn.) im Wolframrohrföfen unter gegetertem Argon hergestellt. Ein Teil der Proben, insbesondere die Rhenium-haltigen, wurden im Lichtbogenföfen niedergeschmolzen. Sämtliche Legierungen wurden anschließend bei 1000° C geglüht (20 Stdn., bzw. 60 Stdn. für die Rhenium-haltigen Proben). Ferner wurden einzelne Proben einer Glühung bei 800° C (80 Stdn.) unterworfen.

Der Zweistoff: Mn—Si

Im Temperaturschnitt von 1000° C (abgeschreckt) wird auf der Mangan-Seite β -Mn gefunden, das nach *Bardos, Malik, Spiegel* und *Beck* 14 At% Si löst³. Nach diesen Autoren folgt bei etwa 18 At% Si die v-Phase (gelegentlich auch als N-Phase bezeichnet)^{4, 5}. Außerdem wird eine R-Phase (Mn_3Si) bei Temperaturen von 800° C und darunter beobachtet⁴. Die Phasen Mn_3Si , Mn_5Si_3 und $MnSi$ sind seit langem bekannt^{6, 7}.

* *Vanadin*, Ges. f. Elektrometallurgie m. b. H., Nürnberg, V ~ 99,5%; Fe: 0,15%; Si: 0,17%; C: 0,08%; O: 0,1%; *Elektrolytmangan*, Ges. f. Elektrometallurgie m. b. H., Nürnberg, Mn ~ 99,4%; Fe: 0,04%; Si: 0,02%; C: 0,01%; O: 0,3%; S: 0,02%; *Rhenium*, H. C. Starck, Goslar, Re ~ 99,8%; Mo: 0,003%; Fe: 0,003%; Si: 0,001%; O: 0,15%; *Carbonylisen*, BASF, Ludwigshafen, Fe ~ 99,8%; C: 0,01%; O: 0,18%; *Silicium*, Péchiney, Usine de St. Jean de Maurienne, Si ~ 99,9%; Fe: 0,01%; O: 0,08%.

¹ *E. I. Gladyshevskii*, Poroschk. Metallurgia **10**, 46 (1962).

² *O. Schwomma, H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **94**, 681, 924 (1963).

³ *D. I. Bardos, R. K. Malik, F. X. Spiegel* und *P. A. Beck*, Trans. Met. Soc. AIME **236**, 40 (1966).

⁴ Siehe *Yu. B. Kuzma* und *E. I. Gladyshevskii*, J. Neorg. Khim. **9**, 674 (1964).

⁵ *K. Amark, B. Borén* und *A. Westgren*, Metallwirtsch. **15**, 835 (1936).

⁶ *B. Borén*, Arkiv Kemi Min. Geol. **11A**, No. 10 (1933).

⁷ *B. Aronsson*, Acta Chem. Scand. **12**, 308 (1958); **14**, 1414 (1960).

Neueren Datums ist der Nachweis der Existenz der Tieftemperaturphase Mn_5Si_2 ⁸. Schließlich sei auf die kürzlich beschriebenen Mn-Defektdisilicide $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ verwiesen⁹.

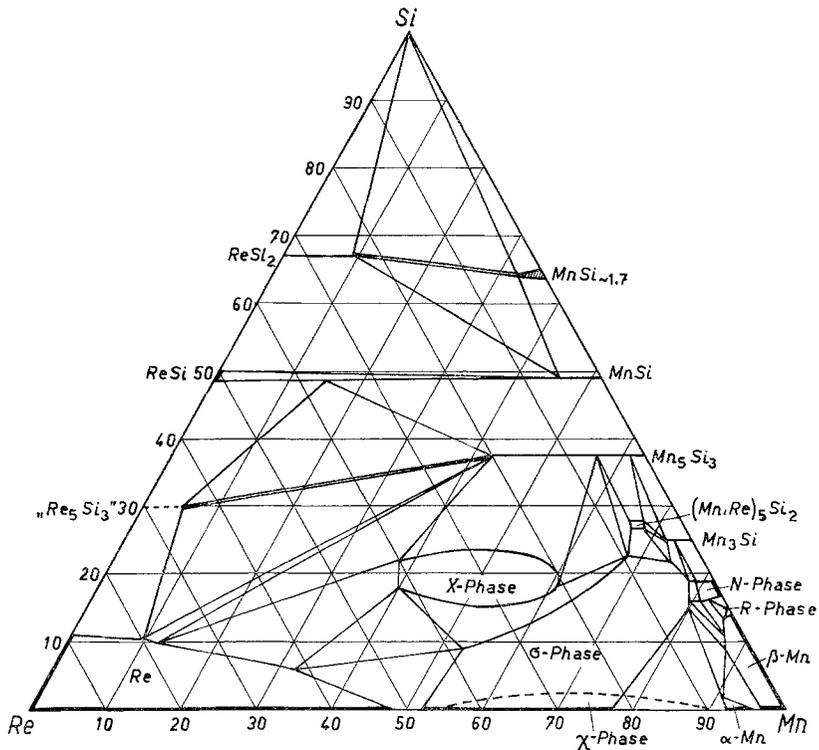


Abb. 1. Dreistoff Re—Mn—Si. Schnitt bei 1000° C (in At%)

Die Zweistoffe: Re—Si und Mn—Re

Das erstgenannte System wurde von *Knapton*¹⁰ aufgeklärt; danach sollen die Kristallarten Re_5Si_3 mit W_5Si_3 -Typ, ReSi (FeSi -Typ) und ReSi_2 (MoSi_2 -Typ) bestehen. Nach *Kopeczkii*, *Shektman*, *Ageev* und *Savitzkii*¹¹ ist das System: Mn—Re durch das Auftreten einer intermediären Phase (σ -Phase) gekennzeichnet¹².

⁸ J. P. Sénateur und R. Fruchart, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **258**, 1524 (1964).

⁹ G. Flicher, H. Völlenké und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 2173 (1967).

¹⁰ A. G. Knapton, Plansee Proc. **1958**, 412.

¹¹ Č. V. Kopeczkii, V. S. Shektman, N. V. Ageev und E. M. Savitzkii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **125**, 87 (1959).

¹² E. M. Savitzkii, M. A. Tylkina, R. V. Kirilenko und Č. V. Kopeczkii, J. Neorg. Khim. SSSR **6**, 1474 (1961).

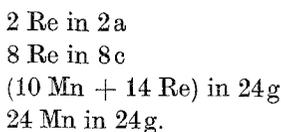
Der Dreistoff: Mn—Re—Si

Die Phasenfeld-Aufteilung für 1000° C (abgeschreckt) auf Grund von über 100 Proben geht aus Abb. 1 hervor.

Die β -Mn-Phase: Die Ausdehnung derselben bis 14 At% Si bei etwa 1000° C wird bestätigt ($a = 6,280 \text{ \AA}$ für 14 At% Si gegenüber $6,277 \text{ \AA}$ ⁵). Rhenium stabilisiert die β -Mn-Phase bis etwa 3 At% unter Parameter-Vergrößerung ($6,327 \text{ \AA}$). Es sei aber bemerkt, daß die Bildung der β -Mn-Phase durch geringe Mengen an Nichtmetall, vor allem Sauerstoff, begünstigt wird. Eine Probe mit 5 At% Si, 5 At% Re und 90 At% Mn (bei 1200° C geglüht) enthält die Phasen α -Mn und β -Mn ($a = 6,32 \text{ \AA}$).

Die α -Mn-Phase: Diese weist in dem untersuchten Temperaturbereich kein großes homogenes Gebiet auf; es besteht nur geringe Tendenz, Silicium zu lösen. Für etwa 5 At% Re stimmt der Gitterparameter ($a = 8,938 \text{ \AA}$) ziemlich gut mit dem Literaturwert ($8,942 \text{ \AA}$ für 5,6 At% Re) überein.

Die χ -Phase: Wie bereits mitgeteilt¹³, bildet sich beim Sintern (1000° C) von Mn—Re-Ansätzen mit 10 At% Re und mehr eine χ -Phase aus. Hinsichtlich der Gitterparameter sei ebenfalls auf die vorangegangene Arbeit verwiesen¹³. Die Intensitätsberechnung für eine Zusammensetzung von 41 At% Re und 59 At% Mn (Tab. 1) führt auf folgende Ordnungsstruktur:



Als Parameter wurden jene von α -Mn verwendet. Die Ordnung ist ähnlich jener wie sie bei der Nb—Re- χ -Phase von *Steadman* und *Nuttall*¹⁴ gefunden wurde, allerdings in der Weise, daß Niob die Plätze des Rheniums und Rhenium diejenigen von Mangan in der Mn—Re- χ -Phase einnimmt. Im Gegensatz zu dem ausgedehnten Bereich der χ -Phase im binären System Mn—Re scheint keinerlei Löslichkeit für Silicium zu bestehen; ganz im Gegenteil erleichtert der Si-Gehalt die Bildung der σ -Phase (s. w. u.). Auffallend ist, wie schon berichtet, die Vergesellschaftung der Mn—Re- χ -Phase mit der γ -Mn-Mischphase. Ein merklicher Einfluß von Sauerstoff auf die Entstehung der χ -Phase scheint nicht vorzuliegen, zumal diese Kristallart auch zusammen mit der Mn—Re- σ -Phase beobachtet wird. Rhenium und Technetium sind übrigens die häufigsten Partner von χ -Phasen, was offensichtlich die Neigung aller Elemente der VIIa-Gruppe charakterisiert, die α -Mangan-Struktur anzustreben.

¹³ S. Setz, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **99**, 730 (1968).

¹⁴ R. Steadman und P. M. Nuttall, *Acta Cryst.* **17**, 62 (1964).

Tabelle 1. Intensitätsberechnung für die Mn—Re- χ -Phase

(<i>hkl</i>)	Int.ber.	Int.gesch.*	(<i>hkl</i>)	Int.ber.	Int.gesch.*
(110)	2	—	(600) (442)	173	s+
(200)	11	—	(611) (532)	110	s-
(211)	300	s	(620)	0	—
(220)	22	—	(541)	64	ss
(310)	7	—	(622)	47	ss-
(222)	18	—	(631)	65	ss
(321)	22	—	(444)	155	s+
(400)	57	ss	(710) (550) (543)	178	s+
(411) (330)	1770	sst	(640)	0	—
(420)	0	—	(721) (633) (552)	1410	sst
(332)	150	s	(642)	72	ss
(422)	160	s	(730)	158	s+
(510) (431)	57	ss	(732) (651)	464	mst
(521)	5	—			
(440)	0	—			
(530) (433)	22	—			

* Geschätzte Intensitäten für Pulveraufnahmen von Mn—Re-Legierungen mit 30 At% bzw. 45 At% Re, wobei das Diagramm der Re-reicheren Probe stärker berücksichtigt ist.

Die σ -Phase: Proben im binären System Mn—Re lassen zwischen 23 und 48 At% Re nach Lichtbogen-Schmelzen und darauffolgendem Anlassen bei 1000° C auf einen nur mäßigen Gleichgewichtszustand schließen. Die Gitterparameter der hier beobachteten σ -Phase sind deshalb nicht sehr genau. Für eine Probe mit 45 At% Re findet man: $a = 9,20_1 \text{ \AA}$, $c = 4,80_2 \text{ \AA}$; $c/a = 0,52$. Diese Werte sind nur wenig größer als jene für 40 At% Re nach *Kopeckii* et al.¹¹. Für eine Probe gemäß 25 At% Re ergibt sich: $a = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 4,72 \text{ \AA}$; $c/a = 0,515$. Der c -Wert steht nicht mit dem von *Savitzkii* et al.¹² angegebenen in Einklang.

Im Dreistoff besitzt die σ -Phase eine erhebliche Ausdehnung; der Bereich weitet sich stark nach der Mn—Si-Seite aus, ähnlich wie dies auch im System Mn—Cr—Si der Fall ist³. Analog ist auch das Verhalten bezüglich der geringen Ordnungstendenz in beiden σ -Phasen. Die σ -Phasen werden häufig vom Gesichtspunkt einer konstanten Valenzelektronen-Konzentration (VEC) diskutiert, wobei e/a -Werte von 5,6 bis 7,7 charakteristisch sein sollten; das günstigste Verhältnis liegt bei 6,6¹⁵. Einige typische Gitterparameter im homogenen σ -Gebiet sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Die Re-Mischphase: Diese überdeckt ebenfalls ein weites homogenes Gebiet bis etwa 11 At% Si und etwa 48 At% Mn. Nach beiden Seiten nehmen die Parameter ab (Tab. 3).

¹⁵ W. Hume-Rothery, „The Structures of Alloys of Iron“, Pergamon, Oxford 1966.

Tabelle 2. Gitterparameter der Mn—Re—Si- σ -Phase

Zusammensetzung in At%			a (Å)	c (Å)	c/a
Re	Si	Mn			
30	—	70	9,170	4,728	0,515
25	5	70	9,085	4,720	0,519
20	10	70	8,984	4,687	0,521
10	20	70	8,886	4,666	0,525
35	10	55	9,062	4,732	0,522
25	10	65	9,005	4,700	0,522
10	10	80	8,917	4,657	0,522

Tabelle 3. Gitterparameter der Re-Mischphase

Zusammensetzung in At%			a (Å)	c (Å)	c/a
Re	Si	Mn			
90	10	—	2,760 ₅	4,448	1,611
85	5	10	2,759	4,449	1,612
75	5	20	2,757	4,445	1,612
53	—	47	2,753	4,447	1,615

Die Sequenz: β -Mn-Typ \rightarrow α -Mn (χ) \rightarrow σ \rightarrow hex. dichte Packung entspricht teilweise einer von *Hume-Rothery* aufgestellten Regelmäßigkeit¹⁵. Wie meistens, hat man dem leichten Element (Mn) eine etwas niedrigere Zahl an Valenzelektronen zuzuordnen als dem schweren (Re) derselben Gruppe.

Die binären Phasen R, N (ν) und Mn_3Si konnten bestätigt werden. Die R-Phase wird jedoch von anderen Autoren erst unterhalb 1000° C beobachtet. Es ist möglich, daß die Abschreckgeschwindigkeit hier ungenügend war. Die geringe Stabilität erkennt man aus der Tatsache, daß die R-Phase im Dreistoff stark abgeschnúrt ist. In der Nähe der Mn_3Si -Mischphase wurde eine ternäre Kristallart mit einer ungefähren Zusammensetzung von $Mn_{4,96}Re_{0,44}Si_{2,00}$ gefunden, was einen Zusammenhang mit der Tieftemperaturphase Mn_5Si_2 nahelegt. Wie eine Auswertung der Pulveraufnahme einer derartigen Legierung zeigt, handelt es sich um ein Re-stabilisiertes Mn_5Si_2 . Die Gitterparameter: $a = 8,931$ Å; $c = 8,696$ Å ($c/a = 0,974$) führen auf ein etwas größeres Volumen als jenes von Mn_5Si_2 . Die Re-stabilisierte Phase Mn_5Si_2 entspricht offensichtlich der Mischphase (Mn, Fe)₅Si₂. Nach *Sénateur* und *Fruchart*⁸ besitzt diese Phase mit 34% Fe die Parameter: $a = 8,866$ Å, $c = 8,655$ Å und $c/a = 0,976$. Dieselbe Kristallart scheint auch mit der von *Shoemaker* und *Shoemaker*¹⁶ gefundenen Phase der Formel $V_{26,5}Fe_{44}Si_{29,5}$, isotyp zu sein. Es ist möglich, daß

¹⁵ *Clara B. Shoemaker* und *D. P. Shoemaker*, Amer. Cryst. Assn. Summer Meeting, Gatling Progr. and Abstr. 72 (1965).

die Zusammensetzung etwas von dem Verhältnis Metall:Silicium = 5:2 abweicht.

Die X-Phase: Der Dreistoff ist im Si-armen Teil von einer ternären Phase X mit einem ausgedehnten homogenen Bereich beherrscht. Dieser erstreckt sich vorzugsweise bei 20 At% Si, von 20 bis 40 At% Re. Röntgenogramme dieser Kristallart lassen sich versuchsweise mit einer tetragonalen (pseudokubischen) Zelle indizieren. Näherungsweise kann die X-Phase als $Mn_{2-3}Re_{2-1}Si$ formuliert werden; allerdings steht die Ausdehnung dieser Phase in Richtung auf variablen Si-Gehalt außer Zweifel.

Der Schnitt: Mn_5Si_3 —, Re_5Si_3 “. Rhenium substituiert Mangan im Mn_5Si_3 -Typ in ziemlichem Ausmaße. Interessant ist dabei die Art des Re-Einbaues in das Mn_5Si_3 -Gitter, indem lediglich die Manganatome in der 6g-Position ausgetauscht werden. Dies wird durch die Intensitätsberechnung der Pulveraufnahme einer Probe im Bereich von etwa 20 At% Re, 43 At% Mn und 37 At% Si bewiesen (Tab. 4). Danach erfolgt hier der Austausch in anderer Weise als bei $(Ti, W)_5Si_3$, bei welcher Phase die W-Atome in der Punktlage 4d) substituieren¹⁷. Die Gitterparameter für maximalen Mn/Re-Austausch in der Mn_5Si_3 -Struktur sind: $a = 6,937 \text{ \AA}$, $c = 4,803 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,69_2$.

Die Existenz einer Phase in der Nähe von 37 At% Si und 63 At% Re im Zweistoff: Re—Si konnte bestätigt werden; auch wurde gefunden, daß die Pulveraufnahme dieser Kristallart dem W_5Si_3 -Typ sehr ähnlich sieht. Eine Indizierung nach diesem Typus gelang jedoch nicht. Es sei erwähnt, daß die von *Knapton* angenommene Isotypie mit W_5Si_3 (auch T1 genannt) auf einer versuchsweisen Indizierung beruht. Im übrigen ist noch zu bemerken, daß dieses Re-Silicid bisher nur in einem mäßig kristallisierten Zustand gefaßt werden konnte. Legierungen gemäß einem Ansatz mit 37,5 At% Si enthalten neben dieser „ Re_5Si_3 “-Phase noch ReSi. Andererseits findet man bei Ansätzen mit 25 At% Si neben der besagten Phase kaum freies Rhenium. Demnach scheint dieses Silicid, wie schon früher von *Searcy* und *McNees*¹⁸ vermutet, Re-reicher zu sein.

Der Schnitt: MnSi—ReSi. Obgleich nicht sämtliche Proben auf diesem Schnitt völlig im Gleichgewicht waren, ist der homogene Übergang der beiden isotypen Phasen aus der Auswertung der Pulveraufnahmen klar erkennbar (Tab. 5). Ob die schwache Dilatation gegenüber einem linearen Verlauf des Parameters charakteristisch ist oder mit den erwähnten Ungleichgewichten in Zusammenhang steht, kann nicht entschieden werden.

Der Schnitt im Bereich von 64 bis 67 At% Si: Die Parameter von $ReSi_2$ ändern sich durch Re/Mn-Austausch bis auf: $a = 3,133 \text{ \AA}$, $c =$

¹⁷ H. Schachner, E. Cerwenka und H. Nowotny, Mh. Chem. **85**, 245 (1954).

¹⁸ R. A. McNees und A. W. Searcy, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5920 (1955).

Tabelle 4. Auswertung der Pulveraufnahme einer Re—Mn—Si-Legierung (20 At% Re, 43 At% Mn, 37 At% Si), Cr-K α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gem.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(100)	35,8	36,3	ss	41
(110)	—	109,1	—	1
(200)	145,2	145,4	sss	30
(111)	166,7	165,9	s	77
(002)	229,1	227,5	ss	35
(210)	254,6	254,5	s	64
(102)	265,3	263,8	s	48
(211)	312,7	311,4	st	200
(300)	329,0	327,2	sss	24
(112)	337,2	336,6	s	61
(202)	—	372,9	—	0
(220)	—	436,2	—	0
(310)	—	472,6	—	0
(212)	482,6	482,0	sss	11
(221)	493,0	493,1	sss	9
(311)	—	529,5	—	0
(302)	—	554,7	—	0
(400)	581,7	581,7	s	21
(113)	620,9	620,9	ss	14
(222)	662,8	663,8	s	30
(320)	690,5	690,7	sss	6
(312)	700,2	700,1	ss	13
(321)	747,0	747,6	s +	49
(410)}	766,4	763,4}	st	147
(213)}		766,4}		
(402)	809,2	809,2	mst	97
(411)	—	820,3	—	1
(500)}	909,6	908,8}	mst	82
(004)}		910,0}		
(322)		—		
(104)}	947,1	946,4}	ss	16
(223)}		948,1}		

Tabelle 5. Gitterparameter im Schnitt MnSi—ReSi

Zusammensetzung in At%			a (Å)
Re	Si	Mn	
50	50	—	4,771
45	50	5	4,759
40	50	10	4,752
35	50	15	4,740
30	50	20	4,711
20	50	30	4,668
15	50	35	4,656
5	50	45	4,582
0	50	50	4,557

7,667 Å; $c/a = 2,447$. Es ist zu bemerken, daß in erster Linie die c -Achse kleiner wird, während die a -Achse schwach zunimmt.

Das Defekt-Disilicid des Mangans löst etwas Re-Silicid, wobei im Falle einer Legierung mit 3 At% Re und 64 At% Si eine Phase gemäß $(\text{Mn, Re})_{15}\text{Si}_{26}$ wahrscheinlich gemacht wird. Das Auftreten der verschiedenen Defekt-Disilicide ist, wie bereits berichtet⁹, nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Art der Herstellung und Wärmebehandlung abhängig¹⁹.

Die Zweistoffe: V—Si und V—Mn

Bezüglich des Zweistoffes V—Si sei auf die Angaben bei *Kieffer*, *Benesovsky* und *Schmid*²⁰ verwiesen. Neuere Daten über die Löslichkeit von Si in Vanadin stammen von *Efimov*²¹ einerseits und *Bruning*²² andererseits. Bei 1000° C ist danach die Löslichkeit gering (etwa 1 At%).

Im V—Mn-System, das von *Waterstrat*²³ untersucht wurde, bestehen eine Ordnungsstruktur VMn²⁴ sowie eine σ -Phase²⁵.

Der Dreistoff: V—Mn—Si

Eine Untersuchung wurde wieder im Temperaturschnitt bei 1000° C durchgeführt, doch konnten nicht alle Bereiche bisher aufgeklärt werden. Der Si-arme Teil dieses Systems ist jedoch jenem des vorangegangenen Dreistoffs sehr ähnlich. So existiert wieder ein Feld der β -Mangan-Phase, das sich durch Aufnahme von relativ viel Silicium und von wenig des zweiten Übergangsmetalle auszeichnet. Ebenso ist das Feld des α -Mangans stark abgeschnürt.

Die V—Mn—Si- σ -Phase: Analog ist auch das Auftreten der σ -Phase Mn₃V, die durch Silicium in einem großen Homogenitätsgebiet stabilisiert wird und sich bei 10 At% Si von 60 bis 92 At% Mn erstreckt. Die Gitterparameter für einige Legierungen gehen aus Tab. 6 hervor. Man sieht, daß mit zunehmendem Si-Gehalt der a -Parameter merklich, der c -Parameter etwas weniger stark abnimmt; c/a steigt von Mn₃V (0,517) mit dem Si-Gehalt an.

Die V-Phase: Diese reicht, wie schon bekannt ist²³, bei Temperaturen von 900 bis 1000° C bis über 50 At% Mn. Dieser Befund konnte bestätigt werden, ebenso das Auftreten einer Ordnungsstruktur VMn (CsCl-Typ), die ohne Schwierigkeiten an den Überstrukturlinien, insbesondere am (210)-Reflex bei Chrom-Aufnahmen erkennbar ist.

¹⁹ Siehe auch *G. Flieler*, Dissertation, Univ. Wien, 1968.

²⁰ *R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Schmid*, Z. Metallkde. **47**, 247 (1956).

²¹ *Yu. V. Efimov, J. Neorg. Khim.* **8**, 1522 (1963).

²² *H. A. C. M. Bruning*, Philips Res. Repts. **22**, 349 (1967).

²³ *R. M. Waterstrat*, Trans. Met. Soc. AIME **224**, 240 (1962).

²⁴ *J. P. Darby*, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 1460 (1963).

²⁵ *H. P. Stuwe*, Trans. Met. Soc. AIME **215**, 408 (1959).

Tabelle 6. Gitterparameter der V—Mn—Si- σ -Phase (in Å)

Zusammensetzung in At%			a	c	c/a
V	Mn	Si			
40	50	10	8,955 ₅	4,651 ₅	0,519 ₀
30	60	10	8,936 ₃	4,640	0,519 ₀
20	70	10	8,896 ₀	4,629 ₂	0,520
10	80	10	8,869 ₂	4,628 ₄	0,522
10	75	15	8,842 ₅	4,629 ₀	0,523

Ähnlich wie im System: Mn—Re—Si ist auch die R-Phase wieder zugunsten der N-Phase (ν -Phase) beim Dreistoff: V—Mn—Si abgeschnürt. In unmittelbarer Nachbarschaft derselben tritt eine ternäre Kristallart auf, die keinen merklichen homogenen Bereich besitzt. Diese Verbindung weist strukturechemisch eine Ähnlichkeit mit der μ -Phase auf und dürfte wieder eine Polyeder-Phase sein. In V-reichen Proben tritt sie zusammen mit dem V_3Si -Mischkristall auf.

Der Schnitt: V_3Si — Mn_3Si . Die Kristallart V_3Si mit Cr_3Si -Typ besitzt — wie manche der sogenannten β -Wolfram-Phasen bereits im binären System — einen homogenen Bereich. So konnten die Angaben nach *Efimov*²¹ bestätigt werden, wonach die Vanadin-reiche Seite dieser Phase ($V_{\sim 4}Si$) einen größeren Gitterparameter besitzt als V_3Si . Der Bereich von etwa 20—25 At% Si wurde kürzlich auch von *Bruning*²² beobachtet. Die V/Mn-Substitution erfolgt bis zu einem atomaren Verhältnis von etwa 1, scheint jedoch für höhere Metallgehalte geringer zu sein. Umgekehrt nimmt Mn_3Si wenig V_3Si auf (etwa 4 Mol%).

Der Schnitt: $V_5Si_3(T1)$ — $Mn_5Si_3(D8_8)$. Die V_5Si_3 -Phase mit W_5Si_3 -Typ löst Mangansilicid bis zu einem atomaren Verhältnis $Mn/V = 1/3$, während die Mn_5Si_3 -Phase bis zu einem Verhältnis V/Mn etwa 0,4 homogen ist. Die Gitterparameter der im Gleichgewicht stehenden Mischphasen sind:

$$a = 9,306 \text{ \AA}; c = 4,708 \text{ \AA};$$

$$c/a = 0,505_9$$

für $(V_{0,68}Mn_{0,32})_5Si_3$ mit W_5Si_3 -Typ
und

$$a = 6,933 \text{ \AA}; c = 4,808 \text{ \AA};$$

$$c/a = 0,693_4$$

für $(V_{0,36}Mn_{0,64})_5Si_3$ mit $D8_8$ -Typ.

In der Phase $MnSi$ findet nur eine geringe Mn/V-Substitution statt. Im Bereich der Defektdisilicide des Mangans stellt man ebenfalls einen Mangan—Vanadin-Austausch fest; für eine homogene Legierung mit 2 At% V, 34 At% Mn und 64 At% Si sind die röntgenographischen Daten am besten mit einer Mischphase zu vereinbaren, die von $Mn_{26}Si_{45}$ aus-

geht⁹. Die Substitution von Vanadin durch Mangan reicht in der Phase VSi_2 bis etwa ein Drittel. Die Gitterparameter für $\text{V}_{0,69}\text{Mn}_{0,31}\text{Si}_2$ sind:

$$a = 4,522; c = 6,3637 \text{ \AA}; c/a = 1,407.$$

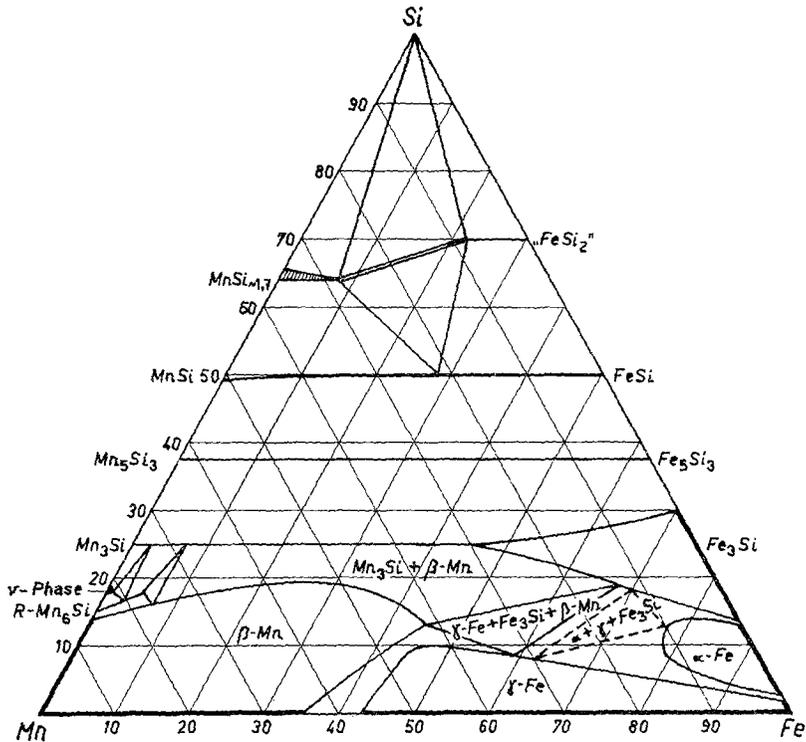


Abb. 2. Dreistoff Mn—Fe—Si. Schnitt bei 1000° C (in At%)

Der Dreistoff: Mn—Fe—Si

Der Zweistoff: Fe—Si ist bereits mehrfach untersucht worden; bezüglich der auftretenden Kristallarten sei auf die Zusammenstellung bei Pearson²⁶ verwiesen. Das gleiche ist vom Zweistoff Fe—Mn zu sagen, in dem die metastabile Phase mit hexagonal dichter Packung auftritt.

Ferner liegen im Dreistoff Mn—Fe—Si bereits Ergebnisse über das Mischungsverhalten von Mn_3Si — Fe_3Si ²⁷; Mn_5Si_3 — Fe_5Si_3 ²⁸; MnSi — FeSi ²⁹

²⁶ W. B. Pearson, A. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, 1967.

²⁷ E. I. Gladyshevskii, P. J. Kripjakevic und Ju. B. Kuzma, Fiz. Metal. Metalloved 2, 454 (1956).

²⁸ B. Aronsson, Acta chem. Scand. 12, 308 (1958).

²⁹ A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny, Mh. Chem. 93, 674 (1962).

und $\text{MnSi}_{2-x}\text{—FeSi}_2$ ²⁹ vor. Außerdem haben *Séateur* und *Fruchart*⁸ die Substitution von Mangan durch Eisen in Mn_5Si_2 studiert.

Die Untersuchung des Dreistoffes wurde ebenfalls für einen Schnitt bei 1000°C (abgeschreckt) durchgeführt (Abb. 2). Dabei konnte keine ternäre Kristallart beobachtet werden. Der Bereich der β -Manganphase erstreckt sich weit in den Dreistoff, was bereits von *Bardos et al.*³ festgestellt wurde. Bemerkenswert ist auch die ausgeprägte Löslichkeit von Silicium in der Mangan-reichen γ -Fe-Phase. Das Feld von α -Fe beschränkt sich bei 1000°C auf die Fe—Si-Seite, reicht aber bis 10—12 At% Mn. In der R-Phase wird Mangan durch etwa 5 At% Fe substituiert, während die ν -Phase (N) im Dreistoff abgeschnürt wird.

Die lückenlose Mischreihe $\text{Fe}_3\text{Si—Mn}_3\text{Si}$ wird bestätigt, doch zeigt sich gegenüber den Literaturangaben, daß bei 25 At% Si stets die geordnete Struktur (BiF₃-Typ) auftritt; die von *Gladyshevskii et al.*²⁷ angegebenen Parameter²⁶ sind daher zu verdoppeln. Interessant ist diese Mischphase insoferne, als von Mn_3Si bis $\text{Mn}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{Si}$ kein Homogenitätsbereich bezüglich des Silicium-Gehaltes zu beobachten ist. Ein solcher tritt erst ab dieser Zusammensetzung bis zum binären Fe—Si-System auf.

Die schon bekannten Mischreihen $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{—Fe}_5\text{Si}_3$ sowie MnSi—FeSi wurden ebenso bestätigt, wie die merkliche gegenseitige Löslichkeit des Disilicides bzw. des Defektdisilicides. Die Löslichkeit in den Mangan-defektdisiliciden wirft allerdings wieder die Frage nach der besonderen Art der Metallsubstitution auf, die zweifelsfrei nur durch Einkristalluntersuchungen geklärt werden kann⁹. Der Mangan—Eisenaustausch verschiebt die Zusammensetzung in Richtung auf einen höheren Defekt¹⁹. Daß es sich in diesem Gebiete wieder um eine Pseudo-Mischphase handelt, ist bereits diskutiert worden.