

Untersuchung binärer metallischer Systeme mit Hilfe des Amalgamverfahrens. Das System Nickel—Zinn*.

Von

F. Lihl und H. Kirnbauer.

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1955.)

Eine unter Anwendung des Amalgamverfahrens durchgeführte Untersuchung des Systems Nickel—Zinn ergab bis 50 At.-% Zinn sehr gute Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm. In Legierungen mit höherem Zinngehalt wurden jedoch, abweichend von den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen, zwei einander strukturell sehr ähnliche Phasen δ und δ_1 mit schmalen Homogenbereich aufgefunden. Die δ -Phase ist identisch mit der bereits in Schmelzlegierungen festgestellten monoklinen Kristallart; ihre Zusammensetzung ist aber gegenüber dem Schmelzdiagramm gegen die Nickelseite hin verschoben.

Die zinnreichere δ_1 -Phase ist von der δ -Phase durch einen heterogenen Bereich von nur 2,5% getrennt. Bei höheren Temperaturen tritt eine Aufweitung des δ - und eine Verengung des δ_1 -Gebietes ein, wobei der zwischen diesen Phasen liegende heterogene Bereich noch schmaler wird; er umfaßt bei 600° nur mehr 0,5%.

Das Zustandsbild des Systems Nickel—Zinn wurde erstmalig von *L. Guillet*¹ und *G. Voss*² aufgestellt. Die Ergebnisse beider Forscher weichen jedoch in wesentlichen Punkten, einerseits bezüglich der Frage der Mischbarkeit im flüssigen Zustand, andererseits hinsichtlich der Zu-

* Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *L. Guillet*, *Rev. Metallurg.* **4**, 535 (1907).

² *G. Voss*, *Z. anorg. Chem.* **57**, 35 (1908).

sammensetzung und Zahl der Phasen voneinander ab. Auch in späteren Arbeiten³ sind mannigfache Widersprüche enthalten.

*Th. Heumann*⁴ unterzog daher das System unter Anwendung thermischer, mikroskopischer, gefügeanalytischer und röntgenographischer Verfahren einer vollkommenen Neubearbeitung. Seine Untersuchungen bestätigten die Existenz der drei intermediären Phasen Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn_4 ; sie werden mit β , γ und δ bezeichnet. Bezüglich der Homogenbereiche stellte *Heumann* folgendes fest: Die β -Phase ist praktisch auf die stöchiometrische Zusammensetzung Ni_3Sn beschränkt. Ebenso ist auch der Homogenbereich der δ -Phase Ni_3Sn_4 sehr schmal. Die δ -Phase ändert ferner ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Während der Homogenbereich dieser Phase sich bei $500^\circ C$ von 72,2 bis 73 Gew.-% Zinn erstreckt, wird sie bei $700^\circ C$ bei 71 Gew.-% Zinn festgestellt. Schließlich soll nach *Th. Heumann* diese Phase polymorph sein, mit einem Umwandlungspunkt bei ungefähr $600^\circ C$. Die von der Temperatur abhängige Lage der δ -Phase wurde auch von *H. Nowotny* und *K. Schubert*⁵ bestätigt; andererseits wird nachgewiesen, daß kein Polymorphismus besteht. Von den Nickel-Zinn-Phasen kommt nur der γ -Phase ein größerer Homogenbereich zu, dessen Grenzen von *Th. Heumann* mit 56 und 59 Gew.-% Zinn angegeben werden.

Über die Struktur der Nickel-Zinn-Phasen ist folgendes bekannt:

Die β -Phase Ni_3Sn kristallisiert nach *P. Rahlfs*⁶ in einer hexagonalen Zelle vom Mg_3Cd -Typ ($D 0_{19}$ -Typ) mit $a = 5,275 k X E$ und $c = 4,234 k X E$. Diese Angaben stimmen mit den Meßergebnissen von *Th. Heumann* sehr gut überein.

Die γ -Phase Ni_3Sn_2 gehört dem aufgefüllten Nickelarsenidtyp (aufgefüllter $B 8$ -Typ) an. Ihre Struktur war bereits von *I. Oftedal*⁷ dem $NiAs$ -Typ zugeordnet worden, der jedoch die Zusammensetzung noch durch die Formel $NiSn$ kennzeichnete. Die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers ermittelten *W. Mikulas*, *L. Thomassen* und *Cl. Upthegrove*⁸ zu $a = 4,08 k X E$ und $c = 5,18 k X E$.

Die Struktur der δ -Phase Ni_3Sn_4 wurde von *H. Nowotny* und *K. Schubert* aufgeklärt. Sie kristallisiert in einer monoklinen Zelle, deren Abmessungen für die zwei Grenzfälle 73 Gew.-% Zinn (Tiefemperatur) zu $a = 12,20_0$, $b = 4,05_5$, $c = 5,21_5$, $\beta = 105^\circ 3'$ und 71 Gew.-% Zinn (Hochtemperatur) zu $a = 12,29_0$, $b = 4,05_4$, $c = 5,17_0$, $\beta = 103^\circ 48'$

³ *E. Fetz* und *E. R. Jette*, *J. Chem. Physics* **4**, 437 (1936).

⁴ *Th. Heumann*, *Z. Metallkunde* **35**, 206 (1943).

⁵ *H. Nowotny* und *K. Schubert*, *Z. Metallkunde* **37**, 23 (1946).

⁶ *P. Rahlfs*, *Metallwirtsch.* **15**, 343 (1937).

⁷ *I. Oftedal*, *Z. physik. Chem.* **132**, 208 (1928).

⁸ *W. Mikulas*, *L. Thomassen* und *Cl. Upthegrove*, *Trans. Amer. Inst. Metallurg. Engrs.* **111**, 37 (1937).

angegeben werden. *Nowotny* und *Schubert* wiesen ferner auf die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen der γ - und δ -Phase hin. Die Elementarzelle Ni_3Sn_2 kann demnach als Untergitter der größeren Ni_3Sn_4 -Zelle aufgefaßt werden.

Die Löslichkeit des Zinns im Nickel geben *E. R. Jette* und *E. Fetz*⁹ bei 500° C mit 1,8 Gew.-% an; gegen höhere Temperaturen steigt die Löslichkeit stark an. Noch weitaus geringer ist nach Untersuchungen von *D. Hanson*, *E. S. Sandford* und *H. Stevens*¹⁰ die Löslichkeit des Nickels im festen Zinn; sie beträgt bei 228° C weniger als 0,005%.

Untersuchungen mit Hilfe des Amalgamverfahrens¹¹.

Bedingt durch den Aufbau der binären Amalgamsysteme konnte die Herstellung von Mehrmetall-Amalgamen, wie in ähnlichen Fällen¹²⁻¹⁶, durch Mischen der binären Amalgame erfolgen. Wenn auch Untersuchungen lehrten, daß beim Mischen von Nickelamalgam mit flüssigem Zinnamalgam (Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur 0,8% Sn) bereits bei Raumtemperatur eine weitgehende Umsetzung des im Quecksilber gelösten Zinns mit der Phase NiHg_4 ¹⁷ erfolgt, so wurden doch zur Gewinnung der Amalgamgemenge möglichst hochkonzentrierte Amalgame, und zwar ein Nickelamalgam mit 4,63% Ni und ein Zinnamalgam mit 43,4% Sn herangezogen. Das Vermischen der binären Amalgame erfolgte unter Rühren am Wasserbad. Die mit Erhöhung der Temperatur zunehmende Löslichkeit des Zinns im Quecksilber gewährleistete eine einwandfreie Durchmischung der Amalgame und eine weitgehende Reaktion des Zinns mit der Nickel-Quecksilber-Phase.

Aus den so gewonnenen Mehrmetallamalgamen wurde das Quecksilber bei 380° in strömendem, katalytisch gereinigtem Wasserstoff abdestilliert, wobei die Wärmebehandlung bis zur Gewichtskonstanz der Proben fortgesetzt wurde. Außerdem diente als Kontrolle für Quecksilberfreiheit die Übereinstimmung zwischen der aus der Einwaage berechneten Nickel-Zinn-Summe mit der Auswaage. Schließlich wurden auch Legierungen spektroskopisch geprüft.

Die röntgenographische Untersuchung der Legierungen ergab das Bestehen von insgesamt vier intermediären Kristallarten, von denen

⁹ *E. R. Jette* und *E. Fetz*, Metallwirtsch. 14, 165 (1935).

¹⁰ *D. Hanson*, *E. S. Sandford* und *H. Stevens*, J. Inst. Met. London 55, 117 (1934).

¹¹ *F. Lihl*, Z. Metallkunde 46, 434 (1955).

¹² *F. Lihl* und *A. Demel*, Z. Metallkunde 43, 307 (1952).

¹³ *F. Lihl*, Arch. Eisenhüttenwes. 25, 475 (1954).

¹⁴ *F. Lihl* und *P. Jenitschek*, Z. Metallkunde 45, 686 (1954).

¹⁵ *F. Lihl* und *E. Buhl*, Z. Metallkunde, im Druck.

¹⁶ *F. Lihl* und *E. Weisbier*, Z. Metallkunde 46, 579 (1955).

¹⁷ *F. Lihl* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde 44, 359 (1953).

drei mit den bereits bekannten Phasen β , γ und δ identisch sind. Die vierte, neu aufgefundene Phase wurde wegen der Ähnlichkeit ihres Röntgeninterferenzdiagrammes mit dem Diagramm der δ -Phase mit δ_1 bezeichnet. Röntgenogramme der intermediären Phasen sind in Abb. 1 wiedergegeben.

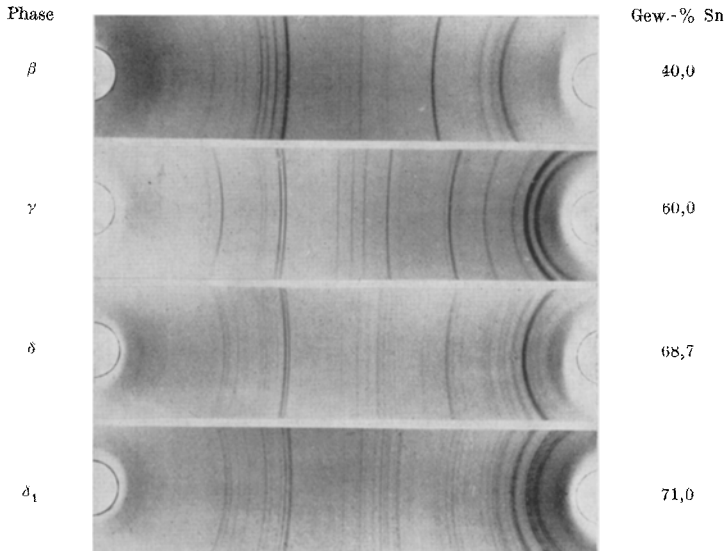


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramme der intermediären Phasen des Systems Nickel-Zinn, aufgenommen mit Cr-K-Strahlung.

Der Aufbau der untersuchten Legierungen geht aus Tabelle 1 hervor:

Tabelle 1. Röntgenographisch festgestellte Phasen in Nickel-Zinn-Legierungen.

| Gewichts-% Sn | Phasen | Gewichts-% Sn | Phasen | Gewichts-% Sn | Phasen |
|---------------|--------------------|---------------|---------------------|---------------|--------------------------|
| 0 | α | 52 | $\beta + \gamma$ | 68,3 | δ |
| 4 | $\alpha + (\beta)$ | 55 | $(\beta) + \gamma$ | 68,7 | δ |
| 10 | $\alpha + \beta$ | 56 | γ | 69 | $\delta + (\delta_1)$ |
| 15 | $\alpha + \beta$ | 57 | γ | 70 | $\delta + \delta_1$ |
| 20 | $\alpha + \beta$ | 58 | γ | 70,3 | $\delta + \delta_1$ |
| 35 | $\alpha + \beta$ | 59 | γ | 70,7 | $(\delta) + \delta_1$ |
| 38 | $\alpha + \beta$ | 60 | γ | 71 | δ_1 |
| 39 | $(\alpha) + \beta$ | 62 | $\gamma + (\delta)$ | 72 | $\delta_1 + (\text{Sn})$ |
| 40 | β | 63 | $\gamma + \delta$ | 73 | $\delta_1 + \text{Sn}$ |
| 41 | $\beta + (\gamma)$ | 64 | $\gamma + \delta$ | 75 | $\delta_1 + \text{Sn}$ |
| 42 | $\beta + \gamma$ | 65 | $\gamma + \delta$ | 77 | $\delta_1 + \text{Sn}$ |
| 45 | $\beta + \gamma$ | 66 | $\gamma + \delta$ | 80 | $\delta_1 + \text{Sn}$ |
| 48 | $\beta + \gamma$ | 67 | $\gamma + \delta$ | 100 | Sn |
| 50 | $\beta + \gamma$ | 68 | $(\gamma) + \delta$ | | |

Die quantitative Auswertung der Röntgenogramme läßt folgende Aussagen über die Homogenbereiche der Phasen zu (diese Angaben gelten auf Grund der Ergebnisse von Wärmebehandlungsversuchen für das Temperaturgebiet zwischen 300 und 400° C):

α -Phase: Da im Röntgenogramm der Legierung mit 4% Zinn bereits die intensivsten Interferenzen der β -Phase deutlich nachweisbar sind, muß auf eine sehr geringe Löslichkeit des Zinns im Nickel geschlossen werden. Sie dürfte, in Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums, bei rund 1% Zinn liegen.

β -Phase: Der Homogenbereich dieser Phase ist sehr eng und bleibt vermutlich auf die stöchiometrische Zusammensetzung Ni_3Sn (40 Gew.-%

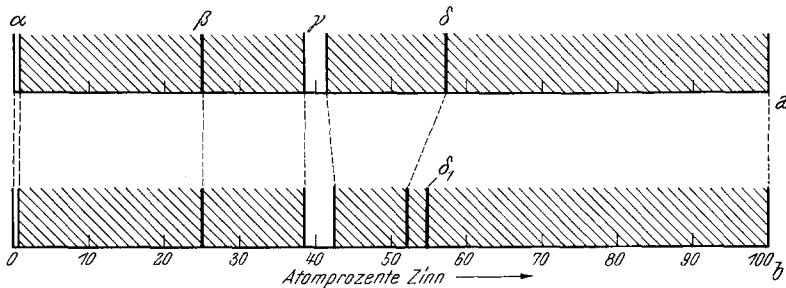


Abb. 2. Phasengrenzen im System Nickel—Zinn,
a) nach dem Schmelzdiagramm, b) nach dem Amalgamverfahren.

bzw. 25 At.-% Zinn) beschränkt. Die Abmessungen der hexagonalen Elementarzelle wurden zu $a = 5,273 \text{ k X E}$ und $c = 4,244 \text{ k X E}$ ($\frac{c}{a} = 0,805$) ermittelt.

γ -Phase: Die Bestimmung der Gitterkonstantenänderung im Homogenbereich ergab als Grenzen 56 bzw. 60 Gew.-% Zinn. Die diesen Grenzen entsprechenden Gitterkonstantenwerte betragen:

für die Legierung mit 56 Gew.-% (38,6 At.-%) Zinn:

$$a = 4,104_0 \text{ k X E}, \quad c = 5,177_1 \text{ k X E}, \quad \frac{c}{a} = 1,261;$$

für die Legierung mit 60 Gew.-% (42,5 At.-%) Zinn:

$$a = 4,035_2 \text{ k X E}, \quad c = 5,105_3 \text{ k X E}, \quad \frac{c}{a} = 1,265.$$

δ -Phase: Der Homogenbereich dieser Phase umfaßt höchstens 0,5%, als mittlere Lage kann 68,5 Gew.-% (51,8 At.-%) Zinn angenommen werden. Das Röntgenogramm dieser Phase ist identisch mit dem einer Schmelzlegierung mit 71 Gew.-% Zinn und entspricht vollständig der von H. Nowotny und K. Schubert bestimmten Ni_3Sn_4 -Struktur.

δ_1 -Phase: Auch der Homogenbereich dieser neuen Phase ist sehr eng, da das Röntgenogramm der Legierung mit 70,7 Gew.-% Zinn noch deutlich die Interferenzen der δ -Phase erkennen läßt, während die Legierung mit 72 Gew.-% Zinn bereits freies Zinn enthält. Somit kann die Zusammensetzung der δ_1 -Phase mit 71 Gew.-% (54,8 At.-%) Zinn festgelegt werden.

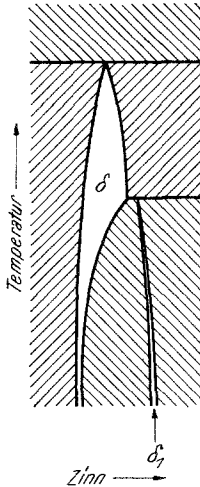


Abb. 3. Teil aus dem Zustandsdiagramm Nickel—Zinn im Bereich der δ - und δ_1 -Phase (schematisch).

In Abb. 2 sind die eigenen Ergebnisse einem isothermen Schnitt durch das Schmelzdiagramm, entsprechend einer Temperatur unter 400° C, gegenübergestellt. Demnach besteht bis etwa 50 At.-% Zinn ausgezeichnete Übereinstimmung, während im Gebiet der zinnreicheren Legierungen bedeutende Abweichungen zu erkennen sind. Die δ -Phase liegt nicht bei 73 Gew.-% (57,2 At.-%) Zinn, sondern bei 68,5 Gew.-% (51,8 At.-%) Zinn, somit nahe der Zusammensetzung NiSn. Außerdem wurde eine neue Phase δ_1 aufgefunden, die, wie die Röntgenogramme der Abb. 1 zeigen, der δ -Phase wohl strukturell ähnlich, jedoch keineswegs mit ihr identisch ist. Legierungen zwischen δ und δ_1 sind einwandfrei heterogen.

Die Existenz zweier δ -Phasen wird auch durch die Tatsache erhärtet, daß ihre Eigenschaften, wie Härte, Bruchaussehen und Farbe, deutlich verschieden sind. Ferner neigt die δ_1 -Phase mehr zur Grobkornbildung als die δ -Phase.

Die δ_1 -Phase bleibt, wie orientierende Untersuchungen lehrten, auch nach langdauernder Wärmebehandlung bei Temperaturen bis 600° C, bestehen. Allerdings tritt dabei, wie die Tabelle 2 erkennen läßt, eine Änderung der Homogenbereiche sowohl der δ - wie auch der δ_1 -Phase ein.

Während die nickelreiche Grenze der δ -Phase, wie aus einem Intensitätsvergleich der γ -Interferenzen vor und nach der Wärmebehandlung geschlossen werden kann, nur eine geringfügige Verlagerung gegen die Zinnseite des Zustandsdiagrammes erfährt, beträgt diese Verschiebung bei der an Zinn gesättigten Grenze dieser Phase mehr als 1%. Der Homogenbereich der δ -Phase wird daher mit steigender Temperatur breiter; er reicht bei 600° C von 68,5 bis 70 Gew.-% Zinn. Diese Verbreiterung des Homogenbereiches mit

Tabelle 2. Aufbau von Legierungen im Bereiche der δ - und δ_1 -Phase bei 600° C.

| Gewichts-% Sn | Phasen |
|---------------|--------------------------|
| 68 | $\gamma + \delta$ |
| 68,7 | δ |
| 70 | δ |
| 71 | $\delta_1 + (\text{Sn})$ |
| 72 | $\delta_1 + \text{Sn}$ |
| 73 | $\delta_1 + \text{Sn}$ |

steigender Temperatur äußert sich auch in deutlichen Linienverschiebungen im Röntgenbild.

Die δ_1 -Phase hingegen erleidet unter Verengung ihres Homogenbereiches eine Verschiebung um rund 0,5% gegen niedrigere Zinngehalte. Ihre Zusammensetzung ändert sich von 71 Gew.-% bei 400° C auf etwa 70,5 Gew.-% bei 600° C. Der heterogene Bereich $\delta + \delta_1$ schrumpft damit von 2,5% auf nur 0,5% zusammen. Es kann daher angenommen werden, daß das Existenzgebiet der δ_1 -Phase nicht mehr weit über 600° C hinausreicht und daß schließlich diese Phase inkongruent unter Umsetzung in δ schmilzt, wie dies die schematische Skizze der Abb. 3 veranschaulicht.

Abschließend sei bemerkt, daß die δ_1 -Phase bereits beim Mischen von Nickelamalgam mit flüssigem Zinnamalgam durch direkte Reaktion des im Quecksilber gelösten Zinns mit NiHg_4 bei Raumtemperatur gebildet wird. An ihrem Aufbau ist jedoch kein Quecksilber beteiligt; die Legierung ist quecksilberfrei.