

Massenspektrometrische Untersuchung der Entgasungsprodukte von Wasserstoff-haltigen Al-Si-Legierungen

G. WOLF und W. MANNCHEN

Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.

(Z. Naturforsch. **22 b**, 916—917 [1967]; eingegangen am 6. März 1967)

Die Entgasungsprodukte von wasserstoffhaltigen Aluminium-Silicium-Legierungen werden massenspektrometrisch untersucht. Bei der durch Natriumzusatz veredelten Legierung wird das Auftreten von Siliciumsubhydriden beobachtet. Dies ist nicht der Fall bei der unveredelten Legierung.

Frühere Untersuchungen des einen von uns¹ hatten die Vermutung ergeben, daß in flüssigem und festem Magnesium Valenzbindungen zwischen Silicium und Wasserstoff auftreten, sofern diese Elemente im Grundmetall vorhanden sind. Mit Hilfe von Atomwärmemessungen im Temperaturbereich von etwa 10° bis 300 °K²⁻⁴ konnten diese für den festen Zustand nachgewiesen werden. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Entgasungsprodukte von H₂- und Si-haltigem Magnesium bei etwa 500 °C zeigte die Anwesenheit vor allem von SiH₂, neben weniger SiH₃, SiH und geringen Mengen SiH₄⁵. Im Zusammenhang mit einer Erklärung der Veredelung von Al-Si-Legierungen — sogenannter „Silumineffekt“, d. h. der feinglobularen Ausscheidung des eutektischen Siliciums beim Erstarren als Folge des Zusatzes von geringen Mengen (0,2 bis 0,4 Masse-%) Na bzw. anderen Hydridbildnern, im Gegensatz zu der grobkristallin-nadelförmigen ohne derartige Zusätze — ist neuerdings die Vermutung aufgetaucht, daß auch in Wasserstoff-haltigen Al-Si-Legierungen Valenzbindungen zwischen Wasserstoff und Silicium vorliegen⁶. Mit Hilfe einer massenspektrometrischen Untersuchung der Entgasungsprodukte von Wasserstoff-haltigen Al-Si-Legierungen im festen (500 °C) und flüssigen (700 °C) Zustand sollte dieser Vermutung nachgegangen werden.

Material und Methode

Untersucht wurden zwei Proben, von denen Nr. 1 durch Zusatz von 0,4 Masse-% Na veredelt war. Probe 2 befand sich im unveredelten Zustand. Die Zusammensetzungen beider Proben sind folgende:

Probe 1 (veredelt) Si: 7,3 Masse-%; Wasserstoffgehalt: 0,39 ml/100 g Legierung; Rest-Na-Gehalt: $3,3 \cdot 10^{-3}$ Masse-Prozent.

Probe 2 (unveredelt) Si: 10,5 Masse-%; Wasserstoffgehalt: 0,57 ml/100 g Legierung (ohne Na-Zusatz).

Verwendet wurde ein einfach fokussierendes Massenspektrometer vom Typ „Atlas“-CH-3 mit einer Energie der ionisierenden Elektronen von 65 eV. Die Sinterkorundtiegel wurden vor dem Einsetzen nach einer gründlichen chemischen Reinigung während zehn Stdn. im Sauerstoffstrom bei 1200 °C ausgeglüht und anschließend bei 800 °C zehn Stdn. im Hochvakuum entgast. Eine nochmalige 6—8-stdg. Hochvakuumentgasung bei 750 °C wurde nach dem Ansatz an das Massenspektrometer durchgeführt. Die Aufnahme des Untergrundspektrums geschah anschließend bei der gleichen Temperatur. Während dieser Zeiten befand sich die Probe innerhalb des Kühlschliffes, von wo sie nach Auslösung der Arretierung in den vorher auf die restestemperatur von 500 °C herabgekühlten Tiegel rutschen konnte.

Ergebnisse

a) Untergrund

Bei der Aufnahme der Untergrundspektren traten Peaks der Massenzahlen 17, 18, 28, 29, 30, 32 und 44 auf, deren Intensitäten bei den beiden benutzten Tiegeln etwa den gleichen Wert hatten. Sie werden folgenden Massen zugeordnet: 17: OH; 18: H₂O; 32: O₂; 44: CO₂. Die Massenzahlen 28, 29 und 30 entsprechen dem Molekül CO. Dies geht aus Tab. 1 hervor, in der die relativen Intensitäten dieser Massenzahlen bezogen auf 28 gleich 100 im Vergleich mit den Isotopenhäufigkeiten von ¹²C¹⁶O, ¹³C¹⁶O

¹ W. MANNCHEN, Z. Metallkunde **41**, 255 [1950].

² W. MANNCHEN u. K. BORNKESSEL, Z. Naturforsch. **14 a**, 925 [1959].

³ W. MANNCHEN u. K. BORNKESSEL, Z. Metallkunde **51**, 482 [1960].

⁴ W. MANNCHEN u. G. WOLF, Z. Naturforsch. **21 a**, 1216 [1966].

⁵ K. BORNKESSEL u. J. PILOT, Z. Naturforsch. **16 a**, 432 [1961].

⁶ W. MANNCHEN, Z. Metallkunde **58**, 381 [1967].

Massen- zahl		Relative Intensitäten									Isotopen- häufigkeit
		Tiegel 1					Tiegel 2				
28	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	^{12}C : 98,9
29	1,30	1,28	1,24	1,36	1,38	1,37	1,11	1,13	1,19	1,20	^{13}C : 1,1
30	0,21	0,19	0,19	0,22	0,20	0,19	0,12	0,19	0,20	0,18	^{18}O : 0,2
32	0,20	0,21	0,23	0,18	0,16	0,19	0,16	0,16	0,18	0,21	

Tab. 1. CO und O₂ im Untergrund.

und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ zusammen mit der relativen Intensität des O₂-Peaks angeführt sind.

Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Intensitätsverhältnis Peak 28 zu 44 zugunsten des CO₂. Die absoluten Intensitäten werden in Abhängigkeit von der Zeit kleiner, sind aber nach einer Gesamtauheizzeit im Hochvakuum von etwa 22 Stdn. noch deutlich sichtbar.

b) Probe 1 (veredelt)

Unter Hinweis auf die Tatsache, daß nur ein sehr kleiner Peak der Massenzahl 2 (Wasserstoff) auftrat, sind in Tab. 2 die auf die Intensität 100 der Massenzahl 28 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) bezogenen relativen Intensitäten der Peaks 28, 29, 30, 31, 32 zusammengestellt. Gegenüber dem Untergrundspektrum trat nach Einführen der Probe nur der Peak 31 neu auf. Die Zahlen sind in zeitlicher Reihenfolge angeordnet, wobei zum Aufheizen von 500° auf 700 °C etwa eine Stde. benötigt wurde.

Massen- zahl	Relative Intensitäten						
	500 °C			700 °C			
28	100	100	100	100	100	100	100
29	18,1	16,7	7,7	1,6	1,7	1,8	1,6
30	5,9	4,6	1,4	0,21	0,23	0,20	0,24
31	0,9	0,6	0,25	—	—	—	—
32	3,2	1,1	0,7	0,14	0,17	0,15	0,17

Tab. 2. Probe 1 (veredelt).

Die Tab. 2 zeigt zunächst ein allgemeines Abklingen der Intensitäten mit der Zeit auf die Untergrundwerte der Tab. 1 (CO bzw. O₂). Die anfänglich auftretenden sehr starken Intensitätserhöhungen des Peaks 29 bis 32 zeigen das Vorhandensein zusätzlicher Entgasungsprodukte aus der Probe an, für die wir die Moleküle SiH, SiH₂, SiH₃ und evtl. SiH₄ annehmen. Die Berechtigung für diese Annahme ergibt sich aus folgender Betrachtung:

1. Die Gegenwart von NO kann ausgeschlossen werden.

2. Das Intensitätsverhältnis 30:28 kann, wie ein Vergleich mit dem Äthaneispektrum ergab, nicht ausschließlich auf C₂H₆ zurückgeführt werden.

3. Die Peaks 28 bis 32 können nicht durch die Annahme zweifach ionisierter Teilchen erklärt werden, da in diesem Falle die Peaks der Massen 56 bis 64 auftreten müßten.

4. Die Erhöhung der Intensitäten der Massenzahlen 29 und 30 kann nicht auf das Auftreten von Siliciumisotopen zurückgeführt werden, da in diesem Falle entsprechend den Isotopenhäufigkeiten die Peaks 29 bzw. 30 im Vergleich mit 28 nur eine relative Intensität von maximal 5,1 bzw. 3,3 haben könnten.

c) Probe 2 (unveredelt)

Die bei der unveredelten Probe 2 erhaltenen relativen Intensitäten sind in Tab. 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die anfänglich vorhandenen Intensitätserhöhungen gegenüber dem Untergrund äußerst geringfügig sind. Obgleich auch bei ihnen ein geringes zeitliches Abklingen auftritt, ist auf Grund der schwachen Intensitätserhöhungen keine eindeutige Zuordnung möglich.

Massenzahl	Relative Intensitäten			
	500 °C		700 °C	
28	100	100	100	100
29	3,3	2,0	1,5	1,7
30	0,56	0,33	0,25	0,28
31	0,08	0,03	0,04	—
32	0,18	0,22	0,16	0,06

Tab. 3. Probe 2 (unveredelt).

Für die Erlaubnis zur Benutzung des Massenspektrographen des mineralogischen Institutes und für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Messungen danken die Autoren Herrn Prof. Dr. Rösler und Herrn Dr. Pilot sehr herzlich.