

Untersuchungen der Teilsysteme: Aluminium-TiSi₂, -ZrSi₂, -MoSi₂ und -WSi₂*

Von

H. Nowotny und H. Huschka

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. April 1957)

Zur Prüfung des Verhaltens hochschmelzender Disilizide gegenüber Aluminium wird der grundsätzliche Aufbau abgeschreckter Legierungen im Bereich: Al-Si-MeSi₂ (Me = Ti, Zr, Mo, W) untersucht. Im Falle von Molybdän und Wolfram wird das Bestehen einer ternären Phase Mo(Si, Al)₂ bzw. W(Si, Al)₂ mit C-40-Struktur nachgewiesen. Der Austausch von Silizium durch Aluminium führt demnach bezüglich der Lagerung des charakteristischen Bauelementes von der Folge AB zu ABC. Bei Wolfram stellt man die Mischphasenbildung — Austausch von Si und Al — sowohl in der C-11- wie in der C-40-Struktur fest. Die Gitterkonstanten werden für einige Legierungen angegeben. In den Teilsystemen mit Zirkon und Titan treten ebenfalls ternäre, aber nicht zu obigen isotype Phasen auf. ZrSi₂ löst ZrAl₂ unter Veränderung der Achsenverhältnisse der Zelle.

Im Zusammenhang mit einer Arbeit, in welcher der Einfluß von TiSi₂, ZrSi₂, MoSi₂ und WSi₂ auf Rekristallisation und Zipfelbildung bei Aluminium¹ untersucht wurde, erwies sich notwendig, den grundsätzlichen Aufbau Al-reicher Legierungen in Gegenwart hochschmelzender Disilizide zu ermitteln, nachdem die Phasenfelderaufteilung in keinem der Systeme Al-Si-Me (Ti, Zr, Mo, W) bisher bekannt war. Vom praktischen Gesichtspunkt abgesehen, besteht darüber hinaus noch ein erhebliches kristallchemisches Interesse an solchen Si- bzw. Al-reichen Phasen. Da man vielfach in den sehr stabilen Siliziden einen weitgehenden

* Herrn Professor Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstage in aufrichtiger Verehrung zugeeignet.

¹ Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

Austausch von Silizium und Bor findet², ist die Frage naheliegend, ob die im Periodensystem benachbarten Elemente Aluminium und Silizium nicht ebenfalls zu einer weitgehenden Substitution in metallischen Phasen befähigt sind³.

Analog wie bei den kürzlich beschriebenen Systemen: B-Si-Mo bzw. B-Si-W benützten wir auch hier vorzugsweise die röntgenographische Methode. Diese wurde durch einige Gefügeuntersuchungen ergänzt.

Die Herstellung der Proben geschah durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten⁴. Die Einsätze lagen zwischen 20 und 100 g; es wurden Fingertiegel (100 mm lang) aus Sinterkorund verwendet. Geschmolzen wurde in einem *Tammann*-Ofen unter Argonatmosphäre. Die stark exotherme Reaktion der Silizid- bzw. Aluminidbildung trat bei etwa 1200 bis 1300° C auf. Sämtliche Schmelzen erhitzen wir zum Zwecke der restlosen Auflösung der schwer schmelzbaren Metalle bis auf 1600° C. Die Proben wurden jeweils nach Herausnehmen aus dem Ofen samt Tiegel abgeschreckt. Die so gewonnenen Reguli hatten eine glatte Form und wiesen keinerlei Oxydschicht auf. Im wesentlichen begnügten wir uns, Proben charakteristischer Zusammensetzungen herzustellen, z. B. beim System: Al-Si-Mo die auf den Schnitt-

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Legierungen⁵

Bezeichnung	Al	Si	Mo	W	Ti	Zr
	in At %					
M ₁	40	40	20	—	—	—
M ₂	62	25	13	—	—	—
M ₃	44,5	43	12,5	—	—	—
W ₁	62	25	—	13	—	—
W ₂	47	46	—	7	—	—
W ₃	33,3	33,3	—	33,3	—	—
Z ₁	50	33,5	—	—	—	16,5
Z ₂	70	20	—	—	—	10
Z ₃	44,5	42,5	—	—	—	13
Z ₄	33,3	33,3	—	—	—	33,3
T ₁	50	33,5	—	—	16,5	—
T ₂	70	20	—	—	10	—
T ₃	39,5	38,5	—	—	22	—

² Vgl. *H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka*, Mh. Chem. 87, 447 (1956).

³ Der Austausch von Si⁴⁺- und Al³⁺-Ionen z. B. in den Silikaten ist geläufig.

⁴ Aluminium (VAW-Ranshofen) mit mehr als 99,9% Al; Silizium (Péchiney, Paris) mit 99,9% Si in Pulverform. Molybdän und Wolfram (Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol) mit rund 0,01% C. Die Herstellung der Versuchsproben erfolgte mit Unterstützung der Versuchsanstalt der Vereinigten Aluminiumwerke A. G. und der Österr. Metallwerke A. G., Ranshofen, wofür den Direktionen unser bester Dank ausgesprochen sei.

⁵ Die Herstellung der wolframhaltigen Legierungen wurde wiederholt. Ihre Untersuchung lieferte aber stets das gleiche Ergebnis.

punkten liegenden Legierungen der Konjugationslinien: Al-MoSi₂, Si-MoAl₅ und Si-MoAl₂. In der vorstehenden Tabelle 1 sind diese angeführt.

Die Teilsysteme: Al-Si-Mo(W)Si₂-Mo(W)Al₂

Die Zweistoffe: Al-Si⁶ sowie Mo(W)-Si⁷ sind in fast allen Einzelheiten bekannt. Dagegen fehlen die vollständigen Zustandsdiagramme von: Al-Mo⁸ bzw. Al-W⁹. Von den hier interessierenden Kristallarten sind die strukturellen Daten von Al bzw. Al-MK, Si, MoSi₂, WSi₂, MoAl₅, WAl₅¹⁰, MoAl₁₂ und WAl₁₂ bereits ermittelt worden.

Die röntgenographische Prüfung von M₁, M₂ und M₃ zeigte stets neben Al bzw. Al-MK¹¹ und Silizium das Auftreten einer neuen Phase, die weder einem Mo-Aluminid noch einem binären Mo-Silizid entspricht. Demnach handelt es sich um eine ternäre Mo-Si-Al-Phase, die sich durch eine Salzsäurebehandlung der kompakten Legierungen leicht freilegen ließ. Dabei geht Aluminium in Lösung, während man Silizium zufolge einer Art Flotation durch Dekantieren der Lösung abtrennen konnte. Der gewaschene Rückstand wird in Form von gut ausgebildeten Kristallnadeln (0,2 × 1 bis 2 mm) bzw. Kristalldrüsen erhalten. Von dieser ternären Phase konnten Einkristall- sowie Pulveraufnahmen gemacht werden. Eine Analyse¹² lieferte die ungefähre Formel MoSi_{1,6}Al_{0,4}, mit anderen Worten ein Disilizid, in welchem offensichtlich ein Teil des Siliziums durch Aluminium ersetzt ist. Eine Bestätigung dieser Auffassung ergab die Bestimmung der Kristallstruktur dieser ternären Phase. Aus Tabelle 2 geht die Auswertung einer Pulveraufnahme mit Cu-K_α-Strahlung hervor. Aus DK- und *Weißberg*-Aufnahmen von hexagonal prismatischen Kriställchen um die Nadelachse ergab sich auch eine hexagonale Zelle (Drehrichtung war die *c*-Achse) mit: $a = 4,9_6$ und $c = 6,8_5 kX \cdot E$. Die genauen Werte wurden aus einer Pulveraufnahme bestimmt zu: $a = 4,66_5$ und $c = 6,54_5 kX \cdot E$. Das Linienmuster legt ebenso wie die gefundene Symmetrie und die Gitterabmessungen eine Isotypie mit dem C 40-Typ nahe. Tatsächlich entspricht das Debyeogramm vollkommen jenem von (Mo_{0,6}, Ti_{0,4})Si₂¹³, wo etwa ähn-

⁶ Vgl. *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

⁷ Vgl. *R. Kieffer* und *P. Schwarzkopf*, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

⁸ *R. L. Wachtel*, Powder Metallurgy Bulletin 6, 99 (1952).

⁹ Über die Al-reichen Phasen MoAl₁₂ bzw. WAl₁₂ berichten *J. Adam* und *J. B. Rich*, Acta Crystallogr. (London) 7, 813 (1953).

¹⁰ *J. Adam* und *J. B. Rich*, Acta Crystallogr. (London) 8, 349 (1954).

¹¹ Die Gitterkonstante des Al-MK ist nur um wenig geringer als jene vom Reinstaluminium, was eine geringe Löslichkeit von Silizium und Molybdän in Al bedeutet.

¹² Bestimmt wurden Silizium und Aluminium.

¹³ *H. Nowotny*, *R. Kieffer* und *H. Schachner*, Mh. Chem. 83, 243 (1952).

Tabelle 2. Auswertung von Pulveraufnahmen der Phasen Mo(Si, Al)₂ bzw. W(Si, Al)₂ mit Intensitätsberechnung (C 40-Typ), Cu-K_α-Strahlung

Index	Mo(Si, Al) ₂				W(Si, Al) ₂			
	10 ³ · sin ² θ gef.	10 ³ · sin ² θ ber.	Int. gef.	Int. ber.	10 ³ · sin ² θ gef.	10 ³ · sin ² θ ber.	Int. gef.	Int. ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	36,4	36,3	s	22	35,8	35,5	s	98
(10 $\bar{1}$ 1)	49,8	50,1	st	119	49,8	49,2	st	526
(0002)	—	55,3	—	0	—	54,9	—	0
(10 $\bar{1}$ 2)	91,4	91,6	m	51	90,4	90,4	m	273
(11 $\bar{2}$ 0)	109,2	108,9	ms	29	108,2	106,5	s	56
(11 $\bar{2}$ 1)	123,8	122,7	sst	159	120,4	120,2	sst	387
(0003)		124,5		57	122,6	123,5	m	133
(20 $\bar{2}$ 0)	145,2	145,2	ms	29	142,8	142,0	m	149
(20 $\bar{2}$ 1)	—	159,0	—	0	—	155,7	—	0
(10 $\bar{1}$ 3)	—	160,8	—	5	—	159,0	—	26
(11 $\bar{2}$ 2)	164,1	164,2	st	95	161,6	161,4	st	236
(20 $\bar{2}$ 2)	—	200,5	—	0	—	196,9	—	0
(0004)	—	221,3	—	0	—	219,5	—	0
(11 $\bar{2}$ 3)	233,6	233,4	ms	14	232,1	230,0	s	34
(21 $\bar{3}$ 0)	—	254,1	—	24	248,5	248,5	sss	13
(10 $\bar{1}$ 4)	257,6	257,6	s	12	256,1	255,0	ss	64
(21 $\bar{3}$ 1)	269,9	267,9	m	18	265,3	262,2	m	94
(20 $\bar{2}$ 3)		269,7		7		265,5		128
(21 $\bar{3}$ 2)	309,5	309,4	ms	27	303,0	303,4	ms	71
(30 $\bar{3}$ 0)	—	326,7	—	4	—	319,5	—	10
(11 $\bar{2}$ 4)	330,6	330,2	m	31	325,7	326,0	s	78
(30 $\bar{3}$ 1)	340,5	340,5	m	29	333,9	333,2	s	71
(0005)	—	345,8	—	0	—	343,0	—	0
(20 $\bar{2}$ 4)	—	366,5	—	0	—	361,5	—	0
(21 $\bar{3}$ 3)	—	378,6	—	2	—	372,0	—	13
(30 $\bar{3}$ 2)	382,4	382,0	m	23	375,7	374,4	ms	59
(10 $\bar{1}$ 5)		382,1		8		378,5		25
(22 $\bar{4}$ 0)	435,6	435,6	m	19	427,0	426,0	s	107
(22 $\bar{4}$ 1)	—	449,4	—	0	—	439,7	—	0
(30 $\bar{3}$ 3)	454,7	451,2	m	5	—	443,0	—	11
(11 $\bar{2}$ 5)		454,7		18	447,7	449,5	s	45
(31 $\bar{4}$ 0)	—	471,9	—	1	—	461,5	—	5
(21 $\bar{3}$ 4)	475,6	475,4	s	7	466,1	468,0	ss	37
(31 $\bar{4}$ 1)	486,0	485,7	s	12	475,6	475,2	ss	37
(22 $\bar{4}$ 2)	—	490,9	—	0	—	480,9	—	0
(20 $\bar{2}$ 5)	—	491,0	—	0	—	485,0	—	0

Fortsetzung der Tabelle 2

Index	Mo(Si, Al) ₂				W(Si, Al) ₂			
	10 ³ · sin ² θ gef.	10 ³ · sin ² θ ber.	Int. gef.	Int. ber.	10 ³ · sin ² θ gef.	10 ³ · sin ² θ ber.	Int. gef.	Int. ber.
(0006)	498,3	497,9	s	6	493,0	493,9	sss	15
(3142)	527,9	527,2	s	6	515,7	616,4	s	34
(1016)	—	534,2	—	1	—	529,4	—	4
(3034)	548,8	548,0	ms	15	538,4	539,0	ss	37
(2243)	560,9	560,1	m	32	548,8	549,5	ms	83
(4040)	581,7	580,8	sss	3	567,9	568,0	sss	18
(4041)	—	594,6	—	0	—	581,7	—	0
(3143)	—	596,4	—	3	—	585,0	—	8
(2135)	604,0	599,9	sd	6	593,7	591,5	sss	32
(1126)	—	606,8	—	3	—	600,4	—	9
(4042)	—	636,1	—	0	—	622,9	—	0
(2026)	642,8	643,1	s	7	634,5	635,9	s	35
(2244)	—	656,9	—	0	—	645,5	—	0
(3035)	672,6	672,5	ms	13	662,8	682,5	s	35
(3250)	—	689,7	—	1	—	674,5	—	4
(0007)	—	677,7	—	0	—	672,3	—	0
(3144)	693,8	693,2	s	6	—	681,0	—	32
(3251)	—	703,5	—	6	687,3	688,2	sd	32
(4043)	705,0	705,3	ms	7	—	691,5	—	36
(1017)	714,5	714,0	sss	3	706,6	707,8	sss	16
(3252)	745,5	745,0	sd	6	727,0	729,4	ss	34
(2136)	—	752,0	—	2	—	742,4	—	9
(4150)	762,0	762,3	ss	4	—	745,5	—	3
(4151)	776,7	776,1	m	28	759,0	759,2	ms	77
(2245)	—	781,4	—	0	—	769,0	—	0
(1127)	786,8	786,6	ms	15	776,7	778,8	ss	39
(4044)	—	802,1	—	0	—	787,5	—	0
(3253)	—	814,2	—	2	—	798,0	—	10
(4152)	—	817,6	—	32	798,1	800,4	msd	84
(3145)	817,4	817,7	m	8	—	804,5	—	40
(3036)	—	824,6	—	4	—	813,4	—	11
(2027)	—	822,9	—	0	—	814,3	—	0
(4153)	886,4	886,8	sd	10	866,9	869,0	ssd	26
(0008)	—	885,1	—	0	—	878,1	—	0
(5050)	—	907,5	—	1	—	887,5	—	6
(3254)	910,6	911,0	sd	11	889,7	894,0	ssd	56

Fortsetzung der Tabelle 2

Index	Mo(Si, Al) ₂				W(Si, Al) ₂			
	10 ³ · sin ² θ gef.	10 ³ · sin ² θ ber.	Int. gef.	Int. ber.	10 ³ · sin ² θ gef.	10 ³ · sin ² θ ber.	Int. gef.	Int. ber.
(50 $\bar{5}$ 1)	921,2	921,3	ssd	6	—	901,2	—	29
(10 $\bar{1}$ 8)		921,4		6		913,6		31
(40 $\bar{4}$ 5)	—	926,6	—	0	916,5	911,0	msd	0
(22 $\bar{4}$ 6)	931,3 α ₁	933,5	std	59	—	919,9	—	150
	936,3 α ₂							
(50 $\bar{5}$ 2)	962,9	962,8	ssd	9	943,1	942,4	ssd	42
(31 $\bar{4}$ 6)	—	—	—	—	961,6	955,4	sd	24
(33 $\bar{6}$ 0)	—	—	—	—		958,5		27
(41 $\bar{5}$ 4)	983,4	983,6	md	99	—	965,0	—	233

liche Streuvermögen vorliegen. Eine Intensitätsberechnung steht in völliger Übereinstimmung zu dieser Annahme. Mit der experimentell bestimmten Dichte von 6,0 g/ccm errechnet man ebenfalls in vollkommenem Einklang mit dieser Struktur $Z = 3$ Formelgewichte Mo(Si_{0,8}, Al_{0,2})₂. Der gleiche Befund in bezug auf die ternäre Phase gilt auch für das analoge W-haltige System. Die Gitterkonstanten der ternären W-Si-Al-Phase, welche wieder durch Lösen mit HCl usw. isoliert werden kann¹⁴, betragen $a = 4,71$, und $c = 6,56$, $k X \cdot E$. Die sin² θ-Werte einer Pulveraufnahme der W-Si-Al-Phase sind in Tabelle 2 samt Intensitätsberechnung mit aufgenommen.

Wie schon früher¹³ eingehend untersucht worden ist, werden die Strukturen der Disilizide der 4 *a*-, 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe des P. S. von einem einheitlichen Bauprinzip beherrscht. Unter anderem konnte gezeigt werden, daß aus dem MoSi₂ (C 11)-Typ mit der AB-Folge und dem TiSi₂-Typ mit ABCD-Rhythmus die C 40-Struktur (ABC) gebildet wird. Beim Austausch von Silizium durch Aluminium wird gewissermaßen aus dem MoSi₂ die etwas höher symmetrische C 40-Struktur stabilisiert. Hier liegt somit ein weiteres Beispiel einer strukturchemischen Lenkung vor. In diesem Sinne können die ternären Phasen Mo(Si, Al)₂ bzw. W(Si, Al)₂ als die entsprechenden pseudokubischen Modifikationen von MoSi₂ angesehen werden. Dieser Sachverhalt wird noch dadurch unterstrichen, daß im Falle von Al-Si-WSi₂-, „WAl₂“ die WSi₂-Phase erhebliche Mengen an „WAl₂“ homogen aufnimmt. Die Gitterkonstanten von WSi₂¹³ ändern sich im Mittel um etwa 0,5%. Durch Austausch der Si- mit Al-Atomen vergrößert sich die Zelle. Das

¹⁴ Auch hier bestand das Isolat aus hexagonal prismatischen Nadeln (etwa 0,1 × 1 bis 2 mm).

Volumen des El.-Körpers der ternären Phasen beträgt ziemlich genau das $\frac{3}{2}$ -fache von jenem des C 11-Typs, wie dies aus der Geometrie zu folgern ist. Daß der Wert etwas (um 2% bei Mo-Si-Al-Phase) höher liegt, erklärt sich durch Einbau des gegenüber Si- größeren Al-Atoms.

Desgleichen haben Legierungen W_1 und W_2 unterschiedliche Gitterkonstanten, das heißt sowohl der AB-Typ (C 11) wie auch der ABC-Typ (C 40) besitzen homogene Bereiche, in welchen sich Silizium durch Aluminium in verschiedenem Ausmaße ersetzen. Auf Grund der Radien dürften Si und Al bis zu einem Verhältnis 1:1 austauschen. Ob eine analoge Mischphasenbildung auch bei Molybdän besteht, wurde bis jetzt nicht geprüft.

Während im Teilsystem mit Molybdän das Dreiphasenfeld: Al-MK + Si + C 40 für die Wirkung des Zusatzes von Mo-Disilizid zu Aluminium entscheidend ist, wird bei W-Disilizid-Zusatz zu Aluminium in erster Linie das Feld: Al-MK + Si + WSi_2 -MK bestimmend sein. Wie weit dieser Zustand (Abschreckproben) bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt, müssen weitere Temperversuche zeigen.

Das Teilsystem: Al-Si-Zr(Ti) Si_2 -Zr(Ti)Al $_3$

Die Randsysteme: Zr-Al und Zr-Si wurden von *D. J. McPherson* und *M. Hansen*¹⁵ sowie *C. E. Lundin*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*¹⁶ ausführlich untersucht; ferner sind die Verhältnisse im Paar: Zr-Si von *H. Schachner*, *H. Nowotny* und *R. Machenschalk*¹⁷ sowie von *L. Brewer* und *O. Krikorian*¹⁸ nochmals eingehend geprüft worden².

Bemerkenswert ist die Feststellung, wonach $ZrSi_2$ wiederum zu einer Mischphasenbildung in Richtung auf $ZrAl_2$ Anlaß gibt. Die Zelle von $ZrSi_2$ ändert sich im wesentlichen durch Aufnahme von Al in der Weise, daß sich die *b*-Achse verkleinert, die beiden anderen (*a* und *c*) etwas größer werden¹⁹. Vermutlich wird das merklich gewellte $ZrSi_2$ -Bauelement²⁰ bei Aluminiumaustausch etwas ebener. Der $ZrSi_2$ -MK bildet mit Al-MK und Si analog wie beim wolframhaltigen System ein ausgedehntes Zustandsfeld.

Wir suchten ferner nach einer entsprechenden ternären Phase auf der Verbindungslinie $ZrSi_2$ - $ZrAl_2$ (50 Mol-%) und bekamen ein Isolat,

¹⁵ *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Trans. Amer. Soc. Metals **46**, 354 (1954).

¹⁶ *E. Lundin*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Amer. Soc. Metals, Preprint Nr. 41 (1952).

¹⁷ *H. Schachner*, *H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. **84**, 677 (1953).

¹⁸ *L. Brewer* und *O. Krikorian*, AEC. UCRL 2544 Univ. of California (1954).

¹⁹ Die Achsen in der *a*- und *c*-Richtung ändern sich verschieden stark.

²⁰ *H. Schachner*, *H. Nowotny* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **85**, 1140 (1954).

dessen Röntgenaufnahme sich von jener der gesamten Legierungen praktisch nicht unterscheidet. Das Isolat der Mischphase wurde — ähnlich wie oben — nach einer HCl-Behandlung erhalten. Da also fast kein Al bzw. Al-MK, weder Si noch ZrSi₂-MK oder eines der Zr-Aluminide auftritt, nehmen wir an, daß es sich wieder um eine singuläre Kristallart handelt. Eine Ähnlichkeit besteht in erster Linie zu den Siliziden²¹. Die Zr-Aluminide werden demnach bei Zusatz von ZrSi₂ zu Aluminium noch durch weitere Si-haltige Phasen abgeschnürt.

In dem entsprechenden Teilsystem mit Titan läßt sich wiederum die Existenz einer ternären Phase Ti-Si-Al nachweisen, welche mit Al-MK und Si im Gleichgewicht steht. Das Diagramm vom Isolat aus der Al-reichsten Probe wies aber Unterschiede gegenüber den Aufnahmen der Legierung T₁ und T₃ auf. Am meisten fällt die Ähnlichkeit der ternären Zr- bzw. Ti-Phase mit dem ZrSi auf. Es ist anzunehmen, daß sich die Struktur vom ZrSi herleiten läßt.

²¹ Der ternären Zr-Al-Si-Phase scheint eine relativ hohe Symmetrie zuzukommen.