

Untersuchungen in den Systemen Tantal—Aluminium—Silicium und Wolfram—Aluminium—Silicium

Von

H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1960)

Der Aufbau von Tantal—Aluminium—Silicium-Legierungen wird im Gebiete von 20 bis 80 At.% Si und 10 bis 75 At.% Al ermittelt. Im binären System Tantal—Aluminium werden die Phase $TaAl_3$ bestätigt, eine weitere nicht näher identifizierte Kristallart zwischen 33 bis 50 At.% Ta sowie die Existenz einer σ -Phase mit einem breiten homogenen Bereich (ca. 64 bis 80 At.% Ta) festgestellt. In den Phasen $TaSi_2$ und Ta_5Si_3 -T läßt sich Silicium in erheblichem Maße durch Aluminium ersetzen. In dem untersuchten Teil des Dreistoffs besteht keine ternäre Phase.

Die Aufteilung der Phasenfelder bei Wolfram—Aluminium—Silicium-Legierungen im Gebiete bis 70 At.% Si und 79 At.% Al ist wie jene des analogen Molybdän-Systems durch die Existenz der ternären Mischphase $W(Si_{0,7-0,3}, Al_{0,3-0,7})_2$ mit C 40-Struktur gekennzeichnet; in WSi_2 mit C 11-Typ wird Silicium durch Aluminium bis etwa $W(Si_{0,8}Al_{0,2})_2$ substituiert. Dagegen beobachtet man fast keinen Austausch Si/Al in W_5Si_3 .

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Systeme vom Typ: Me—Al—Si (Me = Übergangsmetall)^{1, 2} wurden die Dreistoffe Tantal—Aluminium—Silicium und Wolfram—Aluminium—Silicium bearbeitet.

¹ H. Nowotny und C. Brukl, Mh. Chem. **91**, 313 (1960).

² Die Systeme Cr—Al—Si und Cr—Mo—Al—Si sind in Vorbereitung.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien dienten Reinaluminiumpulver (W. Marx & Co., Hallein), Tantalpulver (H. C. Stark, Goslar), zweifach reduziertes Wolframpulver (Metallwerk Plansee AG.) und Siliciumpulver mit 99,8% Si (Péchiney, St. Jean de Maurienne). Ansätze bis 25 At.% Al wurden heißgepreßt, die restlichen durch Kaltpressen und Reaktion der Mischung in einem Wolframrohrföfen unter Argon hergestellt. Binäre Tantal—Aluminium-Legierungen wurden auch im Lichtbogen unter Argon erschmolzen. Sämtliche Proben gelangten nach einer homogenisierenden Glühung bei 1400 bzw. 1500° C zur röntgenographischen sowie metallographischen Untersuchung.

System: Tantal—Aluminium

Auf der tantalarmen Seite konnte die von *G. Brauer*³ gefundene Phase $TaAl_3$ bestätigt werden⁴. Die von uns ermittelten Gitterkonstanten: $a = 5,42_0$ und $c = 8,52_0$ kX.E. stimmen mit den von obigem Autor angegebenen sehr gut überein. Im Gebiet zwischen 50 und 66 At.% Al tritt eine neue Kristallart auf, die offensichtlich niedrige Symmetrie besitzt. Die Analyse einer Probe, welche nach röntgenographischer Identifizierung vorzugsweise diese Phase neben geringen Mengen an $TaAl_3$ enthielt, ergab 66,1 At.% Al. Die Zusammensetzung der Legierung war demnach gegenüber dem Ansatz (75 At.% Al) merklich verschoben, doch sprechen die meisten Beobachtungen in diesem Gebiet für eine Zusammensetzung in der Nähe von 60 At.% Al; eine Formel „ $TaAl_2$ “ ist wahrscheinlich. Das Pulverdiagramm von „ $TaAl_2$ “ weist eine Ähnlichkeit einerseits zum $ZrAl_3$ -Typ bzw. auch zum $ZrSi_2$ -Gitter auf.

Proben mit weniger als 50 At.% Al gemäß Ansatz waren zweiphasig; darin ließ sich röntgenographisch neben der „ $TaAl_2$ “-Phase eine tantalreiche Kristallart beobachten. Diese entsteht in einem weiten Bereich und erweist sich mit der σ -Phase Nb_2Al ⁵ im homologen System Nb—Al isotyp.

In einer Legierung mit 10 At.% Al im Ansatz konnten schließlich Tantal-Mischkristall und geringe Mengen an σ -Phase nachgewiesen werden.

Die (Ta—Al)- σ -Phase

Die Röntgenogramme von Tantal—Aluminium-Legierungen mit Ansätzen 20 bis 50 At.% Al bzw. Analysenwerten kleiner als 35 At.% Al erlauben eine einwandfreie Indizierung mit einer tetragonalen Zelle, wobei die Intensitätsfolge weitgehend jener der kürzlich beobachteten σ -Phase (Nb_2Al) entspricht (s. Tab. 1). Die Gitterkonstanten liegen auf der Al-reichen Seite ($Ta_{\sim 2}Al$) bei: $a = 9,80_5$; $c = 5,22_1$ kX.E.; $c/a = 0,532$ und auf der Ta-reichen Seite, etwa Ta_3Al bei: $a = 9,96$; $c = 5,15$ kX.E.; $c/a = 0,517$.

³ *G. Brauer*, Naturwiss. **26**, 710 (1938); Z. anorg. allg. Chem. **242**, 1 (1939).

⁴ *V. M. Glazov*, *M. V. Malcev* und *J. D. Tschistjakov*: Izv. Akad. Nauk SSSR, Od. Techn. **1956**, 131.

⁵ *C. R. McKinsey* und *G. M. Faulring*, Acta Cryst. **12**, 701 (1959).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme mit $Ta_{\sim 2}Al$ - σ -Phase,
Cr— $K\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ beob.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	Int. geschätzt	Int. Nb_2Al - σ -Phase geschätzt
(101)	61,9	61,5	s	s
(210)	68,6	68,0	s	s
(111)	76,4	75,1	sss	ss
(211)	116,5	115,9	ss	ss
(310)	136,7	135,9	ss	s
(301)	170,4	170,3	s	s
(320)	177,3	176,7	ss	
(311)	184,7	183,9	ms	—
(002)	191,9	191,8	ssss	s
(112)	219,3	219,0	ss	—
(410)	231,8	231,1	st	sst
(330)	246,4	{244,7	st	st
(202)		{246,2		st
(212)	260,7	259,7	mst	sst
(411)	279,7	279,0	mst	sst
(331)	293,5	292,6	ms	m
(222)	301,9	300,5	ss	s
(312)	329,0	327,7	s	s
(530)	464,3	{462,2	s	—
(422)		{463,7		—
(432)	532,4	531,6	s	s
(620)	545,7	543,8	ss	—
(540)	557,8	557,4	ss	—
(313)	568,9	567,4	ss—sss	—
(522)	586,7	586,0	mst	m
(621)	592,3	591,7	sss	—
(532)	654,2	654,0	st	m
(413)	663,4	662,6	mst	m
(335)	679,5	{676,2	mst—d	m
(550)		{679,7		
(710)		{679,7		
(612)	695,1	697,8	m	—
(720)	720,6	720,5	st	m
(622)	735,5	735,5	ss	ss
(542)	750,5	749,1	ssss	ss
(004)	768,2	{767,1	mst	keine Angaben mehr
(721)		{768,4		
(820)	924,5	924,4	mst	
(741)	932,6	{931,6	s	
(811)		{931,6		
(613)		{934,5		
(324)	943,8	943,8	s	
(821)	973,3	{972,3	mst	
(623)		{975,3		

Interessant ist die Lage der etwa gleich starken Interferenzen (330) und (202). Bei $Ta_{\sim 2}Al$ fallen diese zusammen, während sie bei $Ta_{\sim 3}Al$ deutlich aufspalten. Im analogen System: Niob—Aluminium existiert neben der σ -Phase eine Kristallart $Nb_3Al^3, 6$ mit A 15-Struktur. Demnach drückt sich im Tantalssystem die enge kristalchemische Verwandtschaft zwischen der σ -Phase und dem β -Wolfram-Typ in der Ausbildung eines breiten Bereiches bis Ta_3Al aus. Das Volumen der (Ta—Al)- σ -Phase ist kleiner als jenes der (Nb—Al)- σ -Phase.*

Aus dem Röntgenogramm einer heterogenen Probe (Ta-Mk + etwas σ -Phase) erhält man für Tantal einen Parameter von 3,29 kX.E. Gelegentlich wurden in geglühten Proben etwas größere Werte beobachtet; diese Änderung ist jedoch auf geringe Mengen an Sauerstoff zurückzuführen. Eine Löslichkeit von Aluminium würde zweifellos zu einer Verkleinerung des Parameters führen.

System: Tantal—Silicium

Das binäre System Tantal—Silicium ist durch mehrere Arbeiten aufgeklärt^{7, 8}. Es existieren die Phasen $Ta_{4,5}Si$ mit noch unbekannter Struktur**, Ta_2Si (C 16), Ta_5Si_3 (T 1 und T 2) sowie $TaSi_2$ (C 40). Unklar ist noch der Transformationsmechanismus von Ta_5Si_3 (T 1) in Ta_5Si_3 (T 2). Diese beiden Kristallarten wurden früher als Tieftemperatur- bzw. als Hochtemperatur-Phase beschrieben und mit α - Ta_5Si_3 bzw. β - Ta_5Si_3 bezeichnet⁹. Die Zuordnung zu einem bestimmten Temperaturbereich ist jedoch noch nicht gesichert. Häufig wird Ta_5Si_3 (T 2) bei tiefen Temperaturen beobachtet und deshalb α - Ta_5Si_3 genannt.

Dreistoff: Tantal—Aluminium—Silicium

Eine Prüfung des Schnittes $TaSi_2$ -, $TaAl_2$ zeigt wie beim System Mo—Al—Si¹ einen Austausch von Silicium durch Aluminium im Disilicid. Tab. 2 läßt die Parameteränderung des $Ta(Si, Al)_2$ -Mischkristalls in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt klar erkennen.

⁶ E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Matthias und E. Corenzwit, Acta Cryst. **11**, 604 (1958).

⁷ R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Nowotny und H. Schachner, Z. Metallkde. **44**, 242 (1953).

⁸ H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem.; Veröffentlichung vorgesehen.

⁹ B. Aronsson, Ark. Kemi **16**, 379 (1960).

* Anm. bei der Korrektur: Die σ -Phase (Ta_2Al) ist inzwischen auch von L. E. Edshammar und B. Holmberg, Acta Chem. Scand. **14**, 1219 (1960), gefunden und beschrieben worden.

** Ein $Ta_{4,5}Si$ mit DO 19-Typ ist vermutlich eine Metalloid-stabilisierte Phase.

Ein merklicher Aluminiumverlust bei der Herstellung trat bei diesen Legierungen nicht ein; demnach erfolgt ein Austausch von Silicium durch Aluminium im Disilicid bis etwa 22 At. % Al. Proben mit höheren Gehalten sind bereits eindeutig heterogen und enthalten in zunehmendem Maße die $Ta_5(Si, Al)_3$ -T 2-Phase bzw. $TaAl_3$. So liegen in einer Legierung gemäß Ansatz: 33 At. % Ta, 27 At. % Si, 40 At. % Al eindeutig die Kristallarten: $Ta(Si, Al)_2$, $Ta_5(Si, Al)_3$ und $TaAl_3$ vor. Erst bei einer Probe mit 2 At. % Si und 65 At. % Al findet man auf diesem Schnitt neben $TaAl_3$ etwas „ $TaAl_2$ “.

Tab. 2. Gang der Gitterparameter in $Ta(Si, Al)_2$

Atom % im Ansatz		Gitterkonstante kX.E.		<i>c/a</i>
Si	Al	<i>a</i>	<i>c</i>	
67	0	4,77 ₃	6,55 ₈	1,37 ₄
62	5	4,77 ₅	6,56 ₅	1,37 ₅
57	10	4,78 ₄	6,59 ₈	1,37 ₉
52	15	4,79 ₂	6,62 ₉	1,38 ₃
47	20	4,79 ₆	6,63 ₁	1,38 ₃
42	25	4,79 ₈	6,63 ₈	1,38 ₃
37	30	4,80 ₀	6,63 ₅	1,38 ₃

$TaAl_3$ nimmt nur ganz geringe Mengen an Silicium auf; lediglich bei der letzten sehr starken Interferenz (333) bzw. (422), in einem Diagramm mit Chrom-K α -Strahlung, ist eine entsprechende Verschiebung im Falle der Legierung 33 At. % Ta, 7 At. % Si, 60 At. % Al gerade noch meßbar. Bei „ $TaAl_2$ “ ist keinerlei Löslichkeit bzw. Austausch von Aluminium durch Silicium zu bemerken.

Schnitt: Ta_5Si_3 — $Ta_{(5)}Al_{(3)}$

In den vorliegenden Proben war unter den gewählten Herstellungsbedingungen auch auf der Seite des Silicids stets nur die T 2-Form vorhanden. Es hat aber den Anschein, als ob die T 1-Form die reine binäre Ta_5Si_3 -Phase sei.

Auf obigem Schnitt beobachtet man eindeutig eine Mischphasenbildung, wobei die Gitterparameter der T 2-Phase bei Ersatz von Silicium durch Aluminium wieder merklich vergrößert werden. Für Ta_5Si_3 fanden wir in Übereinstimmung mit früheren Messungen^{10, 11}: $a = 6,49_8$; $c = 11,86_3$ kX.E. $c/a = 1,82_6$; bei $Ta_5(Si, Al)_3$ in einer fast homogenen Legierung mit 62 At. % Ta, 18 At. % Si, 20 At. % Al: $a = 6,55_0$; $c = 11,96_7$ kX.E.; $c/a = 1,82_8$.

In der Folge tritt auf diesem Schnitt bei noch höheren Al-Gehalten neben T 2 die σ -Phase stark in Erscheinung; z. B. enthält eine Probe mit

¹⁰ E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid, Mh. Chem. **86**, 285 (1955).

¹¹ E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. **86**, 859 (1955).

62 At. % Ta, 8 At. % Si, 30 At. % Al etwa gleiche Mengen an T 2 und σ -Phase. Die σ -Phase nimmt etwas Silicium (< 3 At. % Si) unter Verkleinerung der Zelle auf.

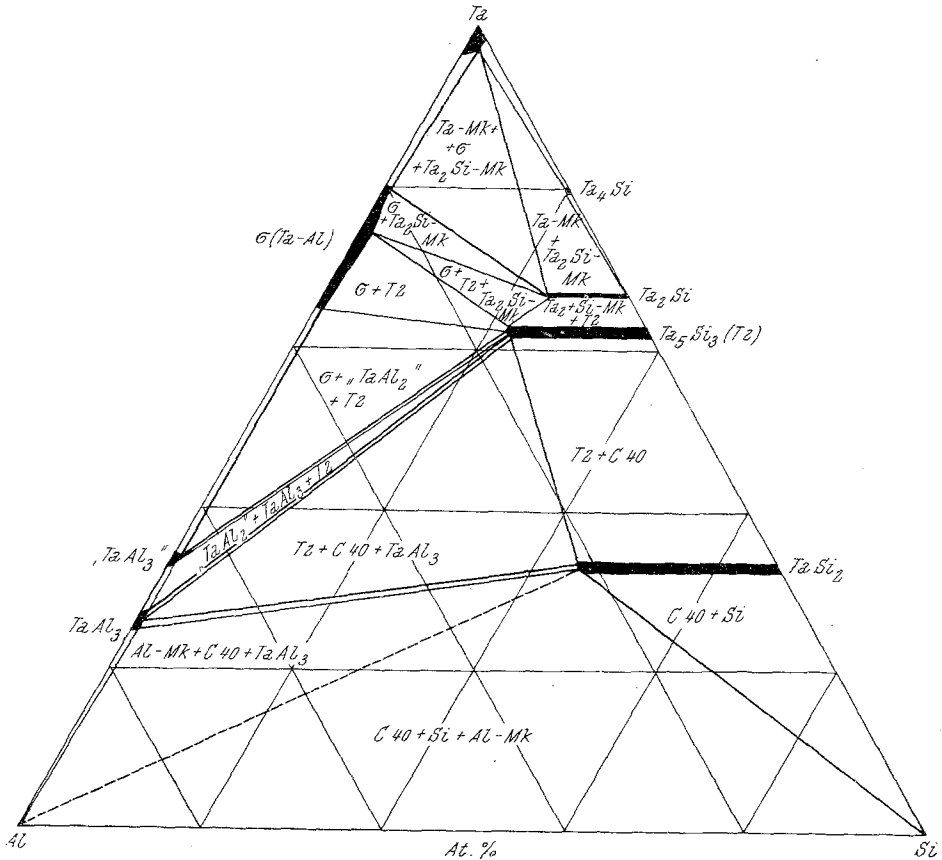


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder bei 1400° C
(Im Zweistoff Ta—Al soll es statt „TaAl₃“ richtig heißen: „TaAl₂“.)

Schnitte: Ta₂Si—Ta₂Al und Ta₄Si—Ta(4)Al

Auf dem Schnitt Ta₂Si—Ta₂Al kann in Ta₂Si bis zu 9 At. % Al unter Vergrößerung des Gitterparameters ausgetauscht werden; so findet man in einer homogenen Probe mit 67 At. % Ta, 23 At. % Si und 10 At. % Al Ansatz folgende Werte: $a = 6,17_8$; $c = 5,04_8$ kX.E. Proben mit mehr als 10 At. % Al waren heterogen und enthielten die σ -Phase sowie T 2.

Im Gebiet von 80 At. % Ta (Ta₄Si) und auf dem Schnitt Ta₄Si—Ta(4)Al wurden in den Röntgenogrammen hauptsächlich die Interferenzen von Ta-Mk und Ta₂(Si, Al) beobachtet. Bei höheren Aluminiumgehalten trat ferner die σ -Phase auf. Die bei Pulveraufnahmen im Bereich von Ta₄Si

Für das Randsystem *Wolfram—Aluminium* liegt ein unvollständiges, teilweise nicht gesichertes Zustandsdiagramm vor, nach dem mehrere Aluminide, insbesondere Al-reiche Phasen, gebildet werden¹². Von diesen Kristallarten sind WAl_{12} und WAl_5 hinsichtlich Struktur vollständig bestimmt¹³. Auch bezüglich der Phase WAl_4 dürfte keinerlei Zweifel bestehen¹². Für weitere Phasen, die bei hohen Temperaturen auftreten sollen, sind die Formeln WAl_3 und WAl_2 vorgeschlagen worden¹⁴. Wolfram-reiche Phasen wurden offensichtlich nicht festgestellt.

System: Wolfram—Silicium

Dieses wurde von *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *E. Gallistl*¹⁵ aufgestellt. Danach existieren W_5Si_3 mit eigenem Typ¹⁶ sowie WSi_2 (C 11). Kürzlich wurde von *N. N. Matiuschenko*, *L. N. Efimenko* und *D. P. Solonichin*¹⁷ noch eine Phase W_3Si mit A 15-Struktur und einem Gitterparameter von 4,910 Å angegeben. Die genannten Autoren fanden diese Kristallart an der Grenzfläche $W—W_5Si_3$ bei Proben, die durch Diffusion von Silicium in Wolfram (Erhitzen auf 1700° C in Luft) hergestellt wurden. Da die Gitterkonstante wenig größer ist als jene von Mo_3Si und merklich kleiner als für β -Wolfram, sollte an der Existenz von W_3Si nicht gezweifelt werden. Wahrscheinlich ist W_3Si jedoch eine metastabile Phase.

Die Temperaturen der Eutektika von: $W—W_5Si_3$, $W_5Si_5—WSi_2$ und $WSi_2—Si$ wurden auch von *R. Blanchard* und *J. Cueilleron*¹⁸ gemessen; hierfür werden die Werte 2210, 2010 und 1390° C angegeben.

Kürzlich wurde von *W. Obrowski*¹⁹ das Gebiet: $W—WSi_2$ erneut untersucht und gefunden, daß W_5Si_3 offensichtlich peritektisch gebildet wird; außerdem soll diese Phase einen merklichen Homogenitätsbereich aufweisen, der sich gegen die Silicium-Seite erstreckt. Dies würde im Einklang stehen zu der seinerzeit gegebenen Formulierung dieser Phase als W_3Si_2 (Ta_3Si_2 , Nb_3Si_2 usw.)²⁰.

¹² *W. D. Clark*, *J. Inst. Met.* **66**, 271 (1940). Von *J. A. Bland* und *D. Clark*, *Acta Cryst.* **11**, 231 (1958) wurde kürzlich die Struktur von WAl_4 bestimmt. Diese Phase besitzt eine monokline Zelle mit 30 Atomen.

¹³ *J. Adam* und *J. B. Rich*, *Acta Cryst.* **7**, 813 (1954); **8**, 349 (1955).

¹⁴ *O. Kubaschewsky*, *Z. Metallkde.* **41**, 159 (1950).

¹⁵ *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *E. Gallistl*, *Z. Metallkde.* **43**, 284 (1952).

¹⁶ *B. Aronsson*, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1107 (1955); die W_5Si_3 -Struktur wird häufig mit T 1 bezeichnet.

¹⁷ *N. N. Matiuschenko*, *L. N. Efimenko* und *D. P. Solonichin*, *Fiz. Metallov Metalloved.* **8**, 878 (1959).

¹⁸ *R. Blanchard* und *J. Cueilleron*, **244**, 1782 (1957).

¹⁹ *W. Obrowski*, *J. Inst. Met.* **89**, 79 (1960).

²⁰ *E. Parthé*, *H. Schachner* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **86**, 182 (1955).

Der Dreistoff

In diesem System wurde bereits früher eine ternäre Phase $W(Si, Al)_2$ gefunden und ihre Struktur als C40-Typ erkannt²¹. Mit etwa 50 W—Al—Si-Legierungen, die im allgemeinen bei 1500° C geglüht waren, läßt sich eine grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder im Gebiet bis etwa 70 At. % Al bzw. Si angeben (Abb. 2). Der beträchtliche Homogenitätsbereich der ternären Phase wird aus dem Gang der Gitterparameter ersichtlich (Tab. 3); die C40-Struktur erstreckt sich unter den gewählten

Tab. 3. Gitterkonstanten der C-40 Phase in W—Al—Si

Zusammensetzung Atom %			a	c	c/a
W	Si	Al	in kX.E.		
33,7	47	19,3*	4,68 ₇	6,54 ₃	1,39 ₆
36,7	32,9	30,4*	4,70 ₁	6,55 ₉	1,39 ₅
36,1	29,2	34,7*	4,71 ₈	6,57 ₂	1,39 ₃
35,4	27,3	37,3*	4,73 ₅	6,59 ₁	1,39 ₂
35	20	45	4,73 ₁	6,60 ₂	1,39 ₂
45	20	35 °	4,73 ₄	6,58 ₉	1,39 ₂
40,1	11,3	48,6 °	4,73 ₉	6,60 ₆	1,39 ₄
75	5	20 °	4,73 ₆	6,60 ₄	1,39 ₄
80	10	10 °	4,71 ₉	6,56 ₄	1,39 ₁

* Analysenwert.

° Diese Proben enthalten außerdem W-Mk.

Tab. 4. Gitterkonstanten von $W(Si, Al)_2$, C-11-Phase

Zusammensetzung Atom %			a	c	c/a
W	Si	Al	in kX.E.		
33	67	—	3,20 ₅	7,81 ₃	2,43 ₃
35	60	5	3,21 ₀	7,81 ₃	2,43 ₄
25	70	5	3,20 ₆	7,83 ₄	2,44 ₄
25	65	10	3,20 ₆	7,83 ₁	2,44 ₃
25	60	15	3,20 ₇	7,85 ₃	2,45 ₀
33,9	49,3	16,9*	3,21 ₁	7,92 ₅	2,46 ₃

* Analysenwert.

Bedingungen von $W(Si_{0,7}Al_{0,3})_2$ bis $W(Si_{0,3}Al_{0,7})_2$. Interessant ist auch der gegenüber $MoSi_2$ merklich stärkere Austausch von Silicium und Aluminium in der WSi_2 -Phase (C 11). Die Mischphasenbildung reicht bis etwa $W(Si_{0,8}Al_{0,2})_2$; dabei vergrößern sich die Gitterparameter auf: $a = 3,21_1$, $c = 7,92_5$ kX.E. ($c/a = 2,46_5$) (Tab. 4). Bemerkenswert nimmt die c-Achse ungleich stärker zu.

²¹ H. Nowotny und H. Huschka, Mh. Chem. 88, 494 (1957).

In W_5Si_3 (T 1) ist der Austausch Al/Si mit maximal $1/10$ viel weniger ausgeprägt als bei der analogen Mo_5Si_3 -T 1-Phase. Das Volum wächst nur um 0,2%; allerdings ist zu beachten, daß Aluminium eine merkliche Kontraktion erfährt. Das W-reichste Aluminid, das mit Wolfram bzw. W-Mk, T 1 sowie mit der ternären Phase im Gleichgewicht steht, liegt in der Nähe von 30 At. % Al, doch entspricht diese Kristallart wegen der fehlenden Isotopie offensichtlich nicht einem Mo-Aluminid z. B. $MoAl_2$. Nach *R. M. Paine, A. J. Stonehouse* und *W. W. Beaver*²² konnte nur $MoAl_3$, jedoch kein $MoAl_2$ beobachtet werden.

Ein Hinweis auf das Bestehen von W_3Si war in den hier untersuchten Legierungen nicht gegeben. Am ausgedehntesten ist das Zweiphasenfeld: W-Mk + T (ternäre Phase), dann folgt jenes mit WSi_2 -Mk (C 11) + T 1 und schließlich W-Mk + T 1.

Der Wolfram-Mischkristall besitzt etwas geringere Gitterparameter als reines Wolfram, wobei auf Grund dieser Werte in heterogenen Proben mit wechselndem Verhältnis Al/Si wesentlich mehr Aluminium als Silicium gelöst wird. In jedem Falle liegt hier ein Substitutionsmischkristall vor. Der kleinste Parameter liegt bei: $a_w = 3,149$ kX.E. Die Kontraktion des Aluminiums im Wolfram-Mk ist ähnlich wie jene in Mo_3Al .

Das Verhalten der Silicide gegenüber den Aluminiden der Übergangsmetalle verdient nicht nur aus praktischen Gründen wegen des möglichen Zunderschutzes hochschmelzender Metalle und Legierungen Beachtung; vor allem liegt hier ein wenig untersuchtes Gebiete vor, in dem der elektronische Einfluß im Bindungscharakter dieser Stoffklasse sichtbar wird. Von Bedeutung ist ferner ein Vergleich der entsprechenden Übergangsmetall-Borosilicide mit den Aluminosiliciden, weil hier der Radius einmal erheblich kleiner (Bor), das andere Mal merklich größer (Aluminium) als der des Siliciums ist.

In Metall-reichen Phasen sind lückenlose Übergänge von Silicid zu Aluminid bekannt, so nach *J. P. Seliskii*²³ bei $Fe_3(Al, Si)$ oder bei $Mo_3(Al, Si)$ ¹. Aber auch bei Metall-armen Phasen wurde schon früher in $Cr(Al, Si)_2$ durch *J. N. Pratt* und *G. V. Raynor*²⁴ ein merklicher Austausch von Silicium durch Aluminium beobachtet. In der Folge konnte der Strukturwechsel in den Disilicidtypen durch Al/Si-Austausch auf Grund einer Verringerung der Valenzelektronenkonzentration (*VEK*) erklärt werden²⁵

²² *R. M. Paine, A. J. Stonehouse* und *W. W. Beaver*, WADC Techn. Rep. 59—29, Part I, Jan. 1960.

²³ *J. P. Seliskii*, *Z. Fiz. Chim. USSR* **20**, 587 (1941).

²⁴ *J. N. Pratt* und *G. V. Raynor*, *J. Inst. Met.* **79**, 211 (1951).

²⁵ *H. Nowotny, F. Holub* und *A. Wittmann*, NLP-Symposium, Teddington, 1959.

Bei noch metallärmeren Kristallarten, wie etwa $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$, die *K. Robinson*²⁶ als typische Elektronenverbindungen ansieht, wird wegen der Ähnlichkeit mit Co_2Al_5 ganz verschieden von obigen Befunden eine Formulierung $(\text{Mn},\text{Si})_2\text{Al}_5$ vorgeschlagen, also bevorzugte Angleichung der Metallatome mit Silicium.

In den meisten derartigen Me—Al—Si-Phasen ist jedoch der homogene Bereich klein, z. B. bei den vielen Al-reichen ternären Fe—Al—Si-Phasen. Das gilt auch für die Löslichkeit bzw. den Austausch in den Metall-armen binären Kristallarten.

Bei den hier untersuchten Systemen erfolgt wie bei CrSi_2 sowie Mo—Al—Si der Austausch wieder viel stärker in den Siliciden als bei den Aluminiden. Hinsichtlich der Disilicide besteht ein einheitliches Verhalten. Der C 40-Typ ist in erster Linie für eine *VEK* der 5 a-Gruppe charakteristisch — demnach hat man für Chrom eine geringere *VEK* als 6, also 5—5,5, anzunehmen. Gegenüber $\text{Mo}(\text{Al},\text{Si})_2$ und $\text{W}(\text{Al},\text{Si})_2$ wird in CrSi_2 etwas weniger Silicium durch Aluminium ausgetauscht, weil bei Mo—Al—Si und W—Al—Si der gesamte Bereich der C 40-Struktur, also auch jener maximaler *VEK* mit eingeschlossen wird. Ähnlich kann man die Tatsache deuten, daß im C 11-Typ bei WSi_2 wegen einer leicht erhöhten *VEK* bei Wolfram gegenüber Molybdän ein noch größerer Austausch Si/Al möglich ist als beim analogen MoSi_2 . Von Interesse ist die Frage, ob bei weiterer Erniedrigung der *VEK* schließlich der C 54-Typ stabilisiert werden könnte. Bisher sind aber noch nicht genügend Aluminium-reiche Kristallarten $\text{Me}(\text{Al},\text{Si})_2$ untersucht.

Während sich Aluminium in den Disiliciden stark an Silicium angleicht, ist dies bei Bor nicht der Fall. Die entsprechenden Disilicide und Diboride lösen einander fast gar nicht, wie an Nb—B—Si²⁷, Ta—B—Si²⁸, Cr—B—Si und Mo—B—Si beobachtet wurde²⁹.

Dagegen ist die Wirkung von Bor und Aluminium auf die Me_5Si_3 -Phase ähnlich. Sowohl in der T 1- wie in der T 2-Form substituieren sowohl Bor als auch Aluminium das Silicium; allerdings vermag der Zusatz von Aluminium gegenüber Bor keine ternäre D 8₈-Struktur zu bilden. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß insbesondere bei obigen Phasen mit großen Metallatomen (z. B. Nb, Ta) der Einbau des Stabilisators in den Lücken erfolgt. Für eine derartige Einlagerung ist aber das Aluminium-

²⁶ *K. Robinson*, Acta Cryst. **6**, 667 (1953).

²⁷ *H. Nowotny*, *F. Benesovsky*, *E. Rudy* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **91**, 975 (1960).

²⁸ *H. Nowotny*, *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Veröffentlichung vorgelesen; vgl. Dissertation *E. Rudy*, Techn. Hochsch. Wien 1960.

²⁹ Vgl. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Powder Metallurgy (1958), Nr. 1/2 S. 145.

atom offensichtlich zu groß. Bemerkenswert ist der gegenüber Mo_5Si_3 (T 1) und auch Ta_5Si_3 (T 2) viel geringere Austausch Si/Al bei W_5Si_3 (T 1). Dies mag in der Tatsache seine Erklärung finden, daß Wolfram-reiche Aluminide nicht existieren und W_3Si offensichtlich nur metastabil ist.

Für die Röntgenaufnahmen danken wir Frau *A. Tiles*.

Diese Untersuchung entstand durch teilweise Unterstützung des US-Governments, Contract No. 91—591 EUC — 1487.