

Die Phasen Nb_3Ga_2 , Ta_5Ga_3 und $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{B}_x$

Von

H. Holleck, W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 27. Januar 1964)

Die Phasen Nb_3Ga_2 , Ta_5Ga_3 und $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ werden aus den Komponenten hergestellt. Nb_3Ga_2 kristallisiert im U_3Si_2 -Typ, Ta_5Ga_3 hat Cr_5Br_3 -Struktur (T 2) und $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ ist mit Mn_5Si_3 (teilweise aufgefüllt) isotyp.

Im Verlaufe von Untersuchungen der Systeme von Übergangsmetallen mit Elementen der 3b-Gruppe wurden die Kombinationen: Nb—Ga, Ta—Ga sowie auch Nb—Al—B und Ta—Al—B studiert.

Die Herstellung der Gallide erfolgte, wie schon früher angegeben, durch Erhitzen der in Quarzampullen eingeschlossenen Komponenten auf etwa 950°C (300 Stdn.). Die verwendeten Ausgangsstoffe waren, wie folgt, charakterisiert: Niob mit 0,01% Fe, 0,01% Mo, 0,1% W, Ta-frei, 0,1% C, 0,4% O; Tantal mit 0,01% Fe, 0,01% Mo, 0,04% W, 0,03% Nb, 0,1% C, 0,4% O der Firma H. C. Starck, Goslar, sowie reines Gallium (Fluka); das eingesetzte Bor war 96proz. Die Legierungen: Nb—Al—B und Ta—Al—B wurden durch Heißpressen hergestellt und vor dem Homogenisieren, wie üblich, von der C-haltigen Außenzone befreit.

Nb_3Ga_2 . Bei Ansätzen von Nb—Ga-Gemengen trat nach Glühen, wie angegeben, und erfolgtem Abkühlen im Ofen bei 30 und 40 At% Ga bevorzugt eine Phase auf, deren Pulverdiagramm Isotypie mit Ta_3Ga_2 ¹ und demgemäß mit der U_3Si_2 -Struktur erkennen ließ. Die Auswertung einer Debye-Aufnahme in Tab. 1 zeigt genügende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 6,922, \quad c = 3,500 \text{ \AA}$$

mit $c/a = 0,5056$.

¹ H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 841 (1963).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Nb₃Ga₂ mit CrK α -Strahlung (ohne Fremddlinien)

(hkl)	10 ⁴ · sin ² θ berechnet	10 ⁴ · sin ² θ gefunden	Int. gef.	Int. ber.
(110)	547	—	—	2,0
(001)	1070	—	—	4,0
(200)	1094	—	—	1,0
(210)	1370	1403	ss	5,9
(111)	1620	1641	ss	10,1
(201)	2165	—	—	—
(220)	2190	2196	st	{ 70,2
(211)	2440	2455	st	{ 37,8
(310)	2740	2761	st	224,8
(221)	3260	—	—	103,9
(320)	3560	3588	s	0,3
(311)	3805	3824	s	24,5
(002)	4280	4287	m ⁺	18,4
(400)	4380	—	—	39,2
(321)	4630	—	—	2,5
(410)	4650	4667	m	{ 8,4
(112)	4827	—	—	{ 26,3
(330)	4925	4948	s ⁻	0,2
(202)	5375	5401	s ⁻	20,7
(401)	5450	—	—	0,1
(420)	5470	5488	ss	0,1
(212)	5650	—	—	7,6
(411)	5720	5730	m	1,6
(331)	5995	6005	m	32,0
(222)	6470	6462	s ⁺	69,1
(421)	6560	6562	s ⁺	19,6
(430)	6845	—	—	5,1
(312)	7020	7025	st	0,9
(510)	7115	—	—	79,6
(322)	7832	7825	m	1,9
(431)	7915	—	—	33,6
(520)	7940	—	—	6,5
(511)	8190	8201	st	1,0
(402)	8655	8657	s	59,9
(440)	8750	8751	s ⁺	5,4
(412)	8930	8929	m ⁺	28,5
(521)	9010	9014	m ⁺	70,0
(332)	9200	9203	m ⁺	89,1
(530)	9300	9304	s	22,1
				11,3

Die Röntgendichte ist $\rho_{R\ddot{o}} = 8,28 \text{ g/cm}^3$. Ein Vergleich der Gitterparameter zwischen Nb₃Ga₂ und Ta₃Ga₂ steht mit der allgemeinen Beobachtung im Einklang, wonach die entsprechende Ta-Phase eine etwas kleinere Zelle besitzt. Der Parameter x_{Ga} ist sicherlich kleiner als

x_{Ga} für U_3Si_2 , während x_{Nb} wieder nahe bei 0,180 liegen dürfte. Die gleichen Werte gelten auch für Ta_3Ga_2^* . Die Parameter, insbesondere $x_{\text{Ga}} = 0,38$ (Tab. 1) erheben nicht Anspruch auf hohe Genauigkeit. Bisher waren Boride, Aluminide, Silicide und Germanide bekannt, welche im U_3Si_2 -Typ kristallisieren². Es ist möglich, daß die Phasen dieses Typs einen Unterschub an Metametal bzw. Metalloid haben, wie dies bei der entsprechenden Ta—B-Phase beobachtet wird. In diesem Falle kann der Platz eines Ga_2 -Paares entweder leer oder nur mit einem Ga-Atom in $1/2\ 00$ und $0\ 1/2\ 0$ besetzt sein.

Ta_5Ga_3 . Bei Ansätzen im Gebiete zwischen 20 und 40 At% Ga wurde eine Kristallart beobachtet, deren Pulveraufnahme auf Isotypie mit der Cr_5B_3 -Struktur (T 2) hinweist. Tab. 2 bringt die Übereinstimmung in den Intensitäten klar zum Ausdruck. Dabei wurden zum Vergleich die berechneten Intensitäten der etwa gleichstreuenden T 2-Phase im System: Mo—Si—B³ herangezogen. Die Gitterkonstanten von Ta_5Ga_3 sind:

$$a = 6,588,$$

$$c = 11,92 \text{ \AA}$$

mit $c/a = 1,81$.

Die Röntgendichte errechnet sich zu: $\rho_{\text{R6}} = 14,3 \text{ g/cm}^3$. Auf die enge Verwandtschaft zwischen dem U_3Si_2 -Typ und dem Cr_5B_3 -Typ wurde bereits früher aufmerksam gemacht⁴. In Ta—Ga-Legierungen mit 25 At% Ga, die 100 Stdn. bei 1000°C in Quarzampullen gegläht wurden, ergab sich kein Anzeichen für die Existenz einer β -Wolfram-Phase. In dieser Probe tritt jedoch eine Phase auf, deren Pulverdiagramm sich tetragonal mit: $a = 10,01$, $c = 5,14 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,514$ indizieren läßt und kürzlich dem W_5Si_3 -Typ zugeordnet wurde⁵.

$\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{B}_x$. Während die Systeme: V—Si, Nb—Si und Ta—Si durch das Bestehen des sehr stabilen Silicides M_5Si_3 (M = Übergangsmetall) charakterisiert sind, scheinen derartige Phasen bei: V—Al, Nb—Al und Ta—Al zu fehlen. Es ist jedoch auf Grund der beobachteten Regelmäßigkeiten bei Metalloid-stabilisierten $\text{D } 8_8$ -Phasen zu erwarten, daß ein Bor-Zusatz zu ternären Phasen in diesem Konzentrationsgebiet führt. Im System: Nb—Al—B besteht mindestens eine ternäre Phase, die in diesem Bereiche (50—55 At% Nb, 5—10 At% B, Rest Al) liegt; die genaue

* Gegenüber den früheren Angaben sind die neu ermittelten Gitterkonstanten von Ta_3Ga_2 mit: $a = 6,817$ und $c = 3,471 \text{ \AA}$ genauer.

² Vgl. H. Nowotny, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 1881.

³ H. Nowotny, E. Dimakopoulou und H. Kudielka, Mh. Chem. **88**, 180 (1957).

⁴ E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. **86**, 859 (1955).

⁵ E. I. Gladyshevsky, W. S. Telegus und W. Ja. Markiv, Kristallografia [russ.] **8**, 921 (1963).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ta₅Ga₃, CrK α -Strahlung

<i>(hkl)</i>	10 ³ · sin ² θ berechnet	10 ³ · sin ² θ gefunden	Int. gef.	Int. ber. für Mo ₅ Si ₂ B (T2)
(002)	36,9	—	—	1,6
(110)	60,4	—	—	0,9
(112)	97,3	97,5	ss	44,8
(200)	120,6	—	—	5,9
(004)	147,5	147,7	ss	37,8
(202)	157,5	161,0	m ⁺	45,2
(211)	161,2			167,2
(114)	207,2			99,6
(213)	235,1	235,0	ssst	350,4
(220)	241,5	242,5	s ⁻	34,4
(105)	260,7	257,6	s	—
(204)	268,1	269,9	m ⁺	120,8
(222)	278,4	279,2	s	8,2
(310)	302,0	303,0	st	178,0
(006)	332,0	333,9	m	49,6
(312)	339,0	—	—	7,3
(215)	382,5	—	—	18,7
(224)	389,0	—	—	3,0
(116)	392,4	—	—	—
(321)	401,8	—	—	5,8
(314)	449,5	—	—	8,4
(206)	452,6	452,9	sss	0,5
(323)	475,5	—	—	8,3
(400)	483,0	482,6	sss	15,8
(402)	502,0	—	—	—
(411)	522,3	522,7	s ⁺	60,7
(330)	543,0	543,6	s ⁺	43,1
(226)	573,5	574,8	ss	25,5
(332)	580,0	579,9	ss	28,6
(008)	590,0	—	—	45,7
(413)	596,0	596,0	m ⁺	85,6
(217)	604,0	604,0	m ⁺	208,0
(420)	604,0			62,6
(325)	623,0			2,0
(404)	630,5	632,8	st	128,8
(316)	634,0			137,8
(422)	641,0			9,8
(118)	650,4	—	—	0
(334)	690,5	690,5	st	317,2
(208)	710,1	708,6	ss	—
(415)	743,5	—	—	13,8
(424)	751,5	—	—	1,5
(431)	764,3	—	—	3,0
(510)	785,0	—	—	12,8
(406)	815,0	844,7	s ⁻	48,0
(512)	882,0	822,7	ss	162,4
(228)	831,5	830,7	s	138,0

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Ta_5Al_3B_x$; $CrK\alpha$ -Strahlung (mit Fremddlinien)

<i>(hkl)</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Int. gesch.	Int. ber. (für Hf_5Al_3)
(11 $\bar{2}$ 0)	87,4	86,5	ss	1,8
(20 $\bar{2}$ 0)	116,4	116,4	s	4,7
(11 $\bar{2}$ 1)	134,3	133,1	s ⁺	6,6
—	140,3	—	ss	TaB
—	168,6	—	sss	—
(0002)	186,0	186,4	s, d, K	0,6
(21 $\bar{3}$ 0)	204,0	201,8	st, d, K	6,2 + TaB
(1012)	217,5	215,2	s ⁺	5,7
—	229,1	—	sss	—
—	235,1	—	sss	—
—	239,5	—	sss	—
(21 $\bar{3}$ 1)	249,3	248,4	st	11,1
(30 $\bar{3}$ 0)	260,7	259,5	s ⁺	4,1
(11 $\bar{2}$ 2)	273,0	272,9	st	8,9
—	280,0	—	s	TaB
—	312,7	—	sss	—
(2 $\bar{2}$ 40)	345,5	346,0	sss	0,2
—	390,9	—	sss	—
—	409,7	—	s ⁻	—
—	420,1	—	ss	—
(30 $\bar{3}$ 2)	447,7	445,9	ss	0,4
(40 $\bar{4}$ 0)	463,4	461,3	s ⁻	0,6
—	484,3	—	ss	—
(11 $\bar{2}$ 3)	505,2	505,9	s ⁻	0,9
—	526,2	—	sss	—
(2 $\bar{2}$ 42)	531,4	532,4	m	3,8
(3 $\bar{2}$ 50)	547,1	547,8	s	0,8
(31 $\bar{4}$ 2)	560,0	561,2	s ⁺	1,7
(3 $\bar{2}$ 31)	593,7	594,4	ms	2,0
(41 $\bar{5}$ 0)	605,7	605,4	m	3,0
(21 $\bar{3}$ 3)	621,8	621,2	m	3,0
(4042)	647,9	647,7	mst	4,2
—	663,6	—	ss	—
—	675,9	—	s	—
—	688,7	—	mst	—
—	708,9	—	s	—
—	726,2	—	s ⁻ , d	—
(0004)	746,3	745,6	s	1,5
(4 $\bar{2}$ 60)	806,5	807,2	m	1,4
(3 $\bar{3}$ 61)	824,7	825,0	m, K	1,9
(20 $\bar{2}$ 4)	861,5	860,9	s ⁺	1,1
(51 $\bar{6}$ 0)	894,0	893,7	s ⁺	1,0
(50 $\bar{5}$ 2)	907,1	907,1	st, K	2,5
(51 $\bar{6}$ 1)	939,8	940,8	m	2,6
(21 $\bar{3}$ 4)	948,6	947,4	st	3,5
(3 $\bar{3}$ 62)	965,8	964,8	sst	1,7
(3 $\bar{2}$ 53)		967,2		3,1

K = Koinzidenz

Zusammensetzung dieser Kristallarten konnte aber noch nicht festgestellt werden, doch ist das Bestehen einer $D 8_8$ -Phase möglich. Dagegen ergab sich eindeutig, daß eine Legierung des Systems: Ta—Al—B mit einer Zusammensetzung von 45 At% Ta, 45 At% Al und 10 At% B (gemäß Ansatz) neben geringen Mengen an TaB die $D 8_8$ -Phase (Mn_5Si_3 -Typ aufgefüllt) enthält. Der tatsächliche Al-Gehalt der Probe ist infolge des Al-Verlustes beim Heißpressen etwas niedriger. Die $D 8_8$ -Phase wurde außerdem auch bei etwas Ta-reicheren Ansätzen beobachtet.

Als Beweis für die Existenz dieser Kristallart dient Tab. 3, wobei die berechneten Intensitätswerte vom gleichstreuenden Hf_5Al_3 ⁶ übernommen wurden. Man erkennt vollkommene Übereinstimmung.

Gitterparameter wurden zu:

$$\begin{aligned} a &= 7,78_9 \\ c &= 5,30_5 \text{ \AA} \text{ und} \end{aligned}$$

$c/a = 0,681$ ermittelt. Ein nennenswerter homogener Bereich scheint nicht zu bestehen. Interessant ist, daß eine Kohlenstoff-Stabilisierung der $D 8_8$ -Phase im System: Ta—Al—C bisher nicht gelang. Dies mag mit der z. B. gegenüber $\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$ größeren Zelle zusammenhängen. Die $D 8_8$ -Phase $\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$, über die kürzlich erst berichtet wurde⁷, ist hinsichtlich der a -Achse merklich kleiner ($\sim 1,5\%$).

Die Phasen $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ und $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{B}_x$

Die $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ entsprechenden $D 8_8$ -Phasen wurden auch in den Dreistoffen: Zr—Al—B und Hf—Al—B gefunden; allerdings sind hier die analogen Verbindungen mit anderen Metalloiden als Stabilisator bereits bekannt; möglicherweise treten diese auch mit Sauerstoff auf. Im übrigen ist in diesem Falle deren Existenz als metastabile Phase im Zweistoff: Zr—Al und Hf—Al nicht auszuschließen⁸.

Eine genaue Auswertung der Daten soll später zusammen mit dem Aufbau von: M—Al—B-Systemen erfolgen. Hierbei sind die Kombinationen: V—Al—B, Nb—Al—B, Ta—Al—B und Cr—Al—B bemerkenswert, weil eine weite Mischphasenbildung der Diboride z. B. (Ta, Al) B_2 auftritt.

Die Arbeit wurde teilweise von dem US-Government unterstützt.

⁶ H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960).

⁷ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 844 (1963).

⁸ Vgl. O. Schob, H. Nowotny und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie **10**, 65 (1962).