

Strukturuntersuchungen an Siliziden*.

Von

E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien,
dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und der Metallwerke Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. April 1955.)

Die Struktur der isotypen Phasen V_3Si_2 , Nb_3Si_2 , Ta_3Si_2 und Cr_3Si_2 wurden nach dem Vorschlag von Aronsson (Raumgruppe D_{2d}^{11}) gerechnet. Die röntgenographische Analyse dieser Phasen spricht mehr für eine Zusammensetzung von M_5Si_3 .

Im System Nb—Si und Ta—Si wurde eine isotype Phase gefunden, die als Hoch- bzw. Tieftemperaturmodifikation der „ M_3Si_2 “-Phasen angesprochen werden kann. Sie lässt sich tetragonal indizieren.

Die durch Kohlenstoff stabilisierten M_5Si_3 -Phasen mit $D\ 8_8$ -Typ bilden bei V_5Si_3 — Nb_5Si_3 eine lückenlose Mischreihe, während bei dem Paar V_5Si_3 — Zr_5Si_3 möglicherweise eine geringe Mischungslücke besteht.

VSi_2 und $NbSi_2$ sind ebenfalls im festen Zustande lückenlos mischbar; das System VSi_2 — $MoSi_2$ zeigt eine sehr starke Löslichkeit auf der VSi_2 -Seite. $MoSi_2$ nimmt dagegen nur wenig VSi_2 auf.

Von den Siliziden der Übergangsmetalle aus der 4a-, 5a- und 6a-Gruppe konnten bisher sämtliche Strukturen ermittelt werden mit Ausnahme von jenen Kristallarten, die sich im mittleren Konzentrationsgebiet ausbilden. Wegen der teilweise sehr hohen Stabilität einerseits, aber auch infolge der hier offensichtlich besonders verwickelten Verhältnisse andererseits ist aber gerade die Kenntnis vom Aufbau dieser Phase interessant. Wie in einer vorangegangenen Mitteilung^{1, 2} gezeigt

* Herrn Professor Dr. Emil Abel aus Anlaß seines 80. Geburtstages in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

¹ E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny, Mh. Chem. 86, 183 (1955).

² Vgl. auch: H. Nowotny und E. Parthé, Planseeber. 2, 34 (1954).

wurde, sind sämtliche Phasen mit der Formel M_3Si_2 bzw. M_5Si_3 isotyp für V, Nb, Ta, Cr, Mo und W. Bei diesen Siliziden scheint es sich um reine binäre Phasen zu handeln, das heißt, daß keinerlei Einfluß von C, N₂ und O₂ besteht.

Wie verschiedene Untersuchungen zeigten^{3, 4}, geben die oben angeführten kleinen Metalloide Anlaß zur Stabilisierung einer unmittelbar anschließenden ternären Phase, welche im $D\ 8_8$ -Typ kristallisiert. Nach *L. Brewer* und *O. Krikorian*⁴ soll im Falle von Zr—Si und Nb—Si ein homogener Übergang von der binären zur ternären $D\ 8_8$ -Struktur auftreten oder mit anderen Worten, Zr_5Si_3 bzw. Nb_5Si_3 nehmen Kohlenstoff unter Mischkristallbildung auf. Ähnlich dürfte auch der Fall bei Gegenwart von Sauerstoff liegen. Bei anderen Systemen dagegen deuten alle Befunde darauf hin, daß die durch kleine Atome stabilisierte $D\ 8_8$ -Phase eine echte ternäre Phase ist und auch nur in Anwesenheit von C, N₂ und O₂ — wenn auch sehr geringer Mengen — auftreten kann. So gut wie sicher trifft dies zu für die Silizide der 6a-Gruppe, insbesondere für die ternäre Phase in dem von uns ausführlich studierten System Mo—Si—C³. Ähnlich wie bei Mo—Si—C sind auch die Verhältnisse bei Ta—Si—C bzw. Ta—Si—N₂, was den hier in Frage stehenden mittleren Konzentrationsbereich betrifft^{4, 5}; allerdings wird hier noch eine weitere Phase angegeben, die als Modifikation des „ Ta_3Si_2 “ (Ta_5Si_3) zu deuten ist. Die Beobachtungen an einem zwar sehr großen Material waren bisher noch immer nicht ausreichend, um eine Aussage zu machen, inwieweit diese zweite Modifikation ein reines oder ein durch geringe Gehalte an C, N₂, O₂ stabilisiertes Silizid ist.

Neuerdings konnte auch von *A. G. Knapton*⁵ nachgewiesen werden, daß die reinen Silizide im Mittelgebiet bei V, Nb, Ta, Cr, Mo und W isotyp sind. Dieser Autor ordnet obigen Phasen die Formel M_5Si_3 zu⁶. Zum Nachweis, daß die Silizide mit $D\ 8_8$ -Struktur keine reinen binären Phasen sind, setzte er jeweils den Reinsiliziden Kohlenstoff (1 bis 2%) zu und erhielt in allen Fällen die $D\ 8_8$ -Struktur. Es bestehen Anzeichen dafür, daß die Tieftemperaturmodifikation von „ Ta_3Si_2 “ (Ta_5Si_3) der Hochform von „ Nb_3Si_2 “ (Nb_5Si_3) entspricht und umgekehrt.

³ *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 85, 255 (1954).*

⁴ *L. Brewer und O. Krikorian, UCRL 25 44, Univ. of California (1954).*

⁵ *A. G. Knapton, Nature 175, 730 (1955).*

⁶ Beide Formeln M_3Si_2 und M_5Si_3 sind möglich, da der Unterschied in der Konzentration mit 40 bzw. 37,5 At.-% Si gering ist. Gefügeuntersuchungen machen die Annahme ersterer wahrscheinlich, dagegen sprechen die Röntgenbefunde für M_5Si_3 .

Tabelle 1. Auswertung von *Weißenberg*-Aufnahmen von „ Cr_3Si_2 “
(Cr_5Si_3), Cr- K_α -Strahlung.Äquator, um *c*-Achse gedreht, $l = 0$.

(hkl)	$10^2 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^2 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(200)	62,8	62,7	3,84	ss	
(400)	250,2	250,7	54,8	st	
(600)	565,2	—	0,24	—	
(110)	31,4	31,4	0,38	sss	
(310)	157,0	156,5	12,0	ms	
(510)	408,2	408,0	0,90	sss	
(710)	785,0	783,9	51,6	st	
(220)	125,6	124,9	3,92	ss	
(420)	314,0	312,7	105,7	sst	
(620)	628,0	627,7	31,0	m	
(330)	282,6	282,4	40,4	mst	
(530)	532,8	531,4	8,74	ms	
(730)	910,6	910,6	5,06	ms	
(440)	501,4	500,9	5,44	s ⁺	
(640)	815,4	—	0,02	—	
(550)	785,0	783,9	63,6	mst	

1. Schichtlinie, $l = 1$.

(101)	76,1	—	0	—	Da $z = 0,25$
(301)	201,7	—	0	—	bzw. 0,75
(501)	452,9	—	0	—	$h \neq 1$ alle
(701)	829,7	—	0	—	ausgelöscht
(211)	138,9	139,1	5,36	s	
(411)	327,3	327,4	104,4	sst	
(611)	641,3	—	0,3	—	
(321)	264,5	265,3	48,4	st	
(521)	515,7	514,8	11,2	ms	
(721)	892,5	892,9	24,0	mst	
(431)	452,9	452,9	1,56	ss	
(631)	766,9	766,4	36,6	mst	
(541)	704,1	704,2	11,44	ms	

2. Schichtlinie, $l = 2$.

(202)	304,4	304,6	80,0	st	
(402)	491,8	493,0	7,52	ms	
(602)	806,8	806,5	95,4	sst	

Fortsetzung der Tabelle 1.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(112)	273,0	274,6	7,88	ms	
(312)	398,6	399,5	0,22	ss	
(512)	649,8	649,5	8,00	ms	
(222)	366,2	367,2	92,8	st	
(422)	555,6	555,0	0,01	sss	
(622)	869,6	870,4	10,6	mst-	
(332)	524,2	525,3	7,4	ms	
(532)	774,4	775,2	31,6	mst-	
(442)	743,0	743,2	34,4	mst	

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von „ V_5Si_2 “ (V_5Si_3), Cr- K_α -Strahlung.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(100)	14,77	—	0	—	
(110)	29,6	—	0,23	—	
(001)	58,03	—	0	—	
(200)	59,15	—	1,94	—	
(101)	72,8	—	0	—	
(220)	118,3	—	1,27	—	
(211)	132,0	—	6,60	—	
(310)	147,7	—	7,30	—	
(301)	191,1	—	0	—	
(002)	232,1	232,1	22,5	sm	
(400)	237,0	238,0	14,6	s	
(321)	250,4	251,5	38,8	mst	
(112)	261,7	—	3,76	—	
(330)	266,0	267,4	10,4	s	
(202)	291,3	292,0	39,3	mst	
(420)	295,7	296,6	50,3	st	K (2131) V_5Si_3 D 8 ₈
(411)	309,4	309,5	97,7	sst	K (3030) V_5Si_3 D 8 ₈
(222)	350,4	350,5	40,7	mst	
(312)	379,8	—	0,19	—	
(510)	384,5	—	0,4	—	
(501)	427,6 {	—	0 {	—	
(431)	427,6 {	—	1,23 {	—	
(402)	469,1 {	470,0	3,0 {	sss	
(440)	473,5 {	—	1,07 {	sss	
(521)	486,5	488,0	8,33	ss	
(332)	498,1	498,0	3,03	sss	
(530)	502,7	502,0	3,37	ss	K (3141) V_5Si_3 D 8 ₈
(422)	527,8	—	0,07	—	
(600)	532,5	—	0,014	—	
(103)	537,3	—	0	—	

Fortsetzung der Tabelle 2.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(620)	591,6	592,8	12,87	s	
(213)	596,5	—	0,6	—	
(611)	605,0	—	0,23	—	
(512)	616,6	—	6,3	—	
(303)	655,6	—	0	—	
(541)	664,5	665,0	8,54	ss, d.	
(442)	705,6	705,8	12,83	s	
(323)	714,9	714,5	24,5	m	
(631)	723,5	723,9	32,3	m bis mst	K (4150) V_5Si_3 D 8 ₈
(532)	734,8	734,7	27,6	m	
(710)	739,5	739,3	22,7	—	
(550)	739,5	—	13,7	mst	
(602)	764,6	765,0	42,5	mst	
(640)	769,0	—	0,01	—	
(413)	773,9	773,8	91,4	sst	
(701)	783,0	—	0	—	
(622)	823,7	824,0	20,1	m	
(721)	842,0	841,0	25,8	m	
(730)	857,5	857,9	13,23	s	
(503)	892,1	—	0	—	
(433)	892,1	—	4,1	—	
	α_1 927,0	α_1 926,8	—	—	
(004)	α_2 929,0	α_2 929,5	163,0	ssst	
(800)	946,0	—	1,57	—	
(523)	α_1 949,0	α_1 948,6	80,17	sst	
	α_2 952,0	α_2 952,4	—	—	
(114)	957,6	—	0,028	—	
	α_1 958,9	—	—	—	
(651)	α_2 960,9	958,2	20,95	s, d.	
(712)	α_1 969,3	—	—	—	
	α_2 972,5	α_1 969,2	239,0	—	
(552)	α_1 969,3	—	—	ssst	
	α_2 972,5	α_2 973,0	158,0	—	

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von „Nb₃Si₂“ (Nb₅Si₃), Cr-K_x-Strahlung.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(100)	13,08	—	0	—
(110)	26,2	—	2,64	—
(001)	51,04	—	0	—
(200)	52,35	—	2,85	—
(101)	64,12	—	0	—
(220)	104,8	—	7,29	—
(211)	116,4	117,0	30,2	m
(310)	130,8	131,0	27,2	m

Fortsetzung der Tabelle 3.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(301)	168,8	—	0	—
(002)	204,2	205,0	26,15	m
(400)	209,3	209,0	18,3	s
(321)	221,0	222,0	69,9	st bis sst
(112)	230,4	230,0	11,52	ss
(330)	235,5	236,0	10,5	ss
(202)	256,6	257,0	36,75	mst
(420)	261,8	262,0	56,5	st
(411)	273,5	274,0	104,4	sst
(222)	309,0	309,0	57,3	st
(312)	335,0	—	0,05	—
(510)	340,2	—	0,24	—
(501)	378,2	—	0	—
(431)	378,2	—	1,49	—
(402)	413,5	415,0	1,10	—
(440)	418,3	415,0	0,49	sss
(521)	430,5	430,5	5,85	sss
(332)	439,7	—	0,22	—
(530)	445,0	—	0,66	—
(422)	466,0	—	0,31	—
(600)	471,2	471,5	1,41	sss
(103)	472,1	—	0	—
(620)	523,8	524,0	13,9	—
(213)	524,4	524,0	3,37	sm
(611)	535,0	—	0,12	—
(512)	544,4	545,0	13,5	sm
(303)	576,8	—	0	—
(541)	587,5	588,0	17,1	sm
(442)	622,5	624,0	11,6	s
(323)	629,0	630,0	23,2	m
(631)	640,0	641,0	28,7	m
(532)	649,2	649,5	22,8	m-
(550)	654,2	654,5	13,85	—
(710)	654,2	—	24,6	mst
(602)	675,2	676,0	42,5	mst
(640)	681,0	—	0,03	—
(413)	681,5	682,4	56,3	st bis sst
(701)	692,2	—	0	—
(622)	728,0	—	2,0	—
(721)	745,0	—	8,0	—
(730)	759,0	—	0,09	—
(503)	786,2	—	0	—
(433)	786,2	—	2,03	—
(004)	α_1 815,2	α_1 817,0	47,7	st bis sst
	α_2 818,0	α_2 819,0		
(523)	838,5	—	12,95	—
(800)	839,0	840,0	0,36	s, d.
(114)	843,2	—	0,2	—
(651)	849,5	850,0	7,04	ss, d.

Fortsetzung der Tabelle 3.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(712)	$\alpha_1 856,7$ $\alpha_2 859,0$	$\alpha_1 857,0$ $\alpha_2 860,0$	30,4 19,1	st bis sst
(552)	$\alpha_1 856,7$ $\alpha_2 859,0$			
(204)	869,4	—	0,71	—
(642)	$\alpha_1 882,9$ $\alpha_2 885,5$	883,0	134,0	ssst, d.
(820)	$\alpha_1 888,5$ $\alpha_2 890,0$	889,0	110,0	ssst, d.
(811)	$\alpha_1 899,0$ $\alpha_2 902,0$	900,0	8,78	ss, d.
(741)	$\alpha_1 899,0$ $\alpha_2 902,0$	—	2,8	
(224)	$\alpha_1 920,0$ $\alpha_2 922,3$	921,0	8,24	sss, d.
(613)	943,0	—	0,99	—
(660)	$\alpha_1 940,0$ $\alpha_2 943,0$	$\alpha_1 939,0$ $\alpha_2 942,0$	156,0	ssst
(314)	$\alpha_1 946,2$ $\alpha_2 948,5$	$\alpha_1 946,0$ $\alpha_2 949,0$	65,0	sst
(732)	$\alpha_1 960,9$ $\alpha_2 963,5$	$\alpha_1 961,0$ $\alpha_2 965,0$	153,0	ssst
(750)	$\alpha_1 967,0$ $\alpha_2 969,0$	968,0	44,8	st, d.

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von „ Ta_3Si_2 “
(Ta_3Si_3), Cr-K α -Strahlung.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(100)	13,5	—	0	—	
(110)	27,0	—	8,1	—	
(001)	51,35	—	0	—	
(200)	54,0	—	4,55	—	
(101)	64,85	—	0	—	
(220)	108,0	107,1	19,8	sss	
(211)	118,85	119,8	79,6	mst	
(310)	135,0	135,5	70,5	mst	
(301)	172,9	—	0	—	
(002)	205,0	204,7	45,25	ms	
(400)	216,0	216,5	32,2	s ⁻	
(321)	226,9	226,0	97,0	sst	
(112)	232,0	232,0	27,6	s ⁻	
(330)	243,0	241,0	15,4	st	K
(202)	259,0	260,0	48,6	mst	
(420)	270,0	269,9	81,5	st, d.	
(411)	280,9	280,8	156,0	ssst, d.	
(222)	313,0	312,7	96,0	sst, d.	

Fortsetzung der Tabelle 4.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(312)	340,0	—	0,58	—	
(510)	351,0	—	0,23	—	
(501)	388,9	—	0	—	
(431)	388,9	—	2,51	—	
(402)	421,0	—	0,57	—	
(440)	432,0	—	0,36	—	
(521)	442,9	—	6,6	—	
(332)	448,0	—	0,15	—	
(530)	459,0	—	0,41	—	
(422)	475,0	—	1,37	—	
(103)	475,5	—	0	—	
(600)	486,0	—	5,15	—	
(213)	529,5	—	10,4	—	
(620)	540,0	543,6	26,5	ss, d	
(611)	550,4	—	0,1	—	
(512)	556,5	560,9	34,2	s, d	
(303)	583,5	—	0	—	
(541)	604,3	604,0	40,0	s, d	
(442)	637,5	—	21,3		
(323)	637,5	637,8	46,4	m, d	
(631)	658,8	—	54,4		
(532)	664,5	662,8	45,5	mst, d	
(710)	675,0	—	50,3		
(550)	675,0	674,3	27,6	mst, d	
(602)	691,0	—	91,5		
(413)	691,0	690,5	94,0	st, d	
(640)	702,0	—	0,1	—	
(701)	712,3	—	0	—	
(622)	745,5	—	0,6	—	

Die Strukturen der reinen Silizidphasen vom Typ „ M_3Si_2 “
 (M_5Si_3) .

Von B. Aronsson⁷ wurde unmittelbar nach unserer letzten Mitteilung¹ ein Strukturvorschlag für das Mo- und W-Silizid angegeben und es zeigte sich, daß damit — wie die Tabellen 1 bis 4 beweisen — die isotypen Phasen bei Vanadin, Niob, Tantal und Chrom in ihrer Struktur vollkommen bestimmt sind. Durch die spezielle Wahl der z -Parameter bei der 8-zähligen Punktlage in D_{2d}^{11} für Si mit 0,75 und der 6-zähligen für das Metallatom mit 0,25 entsteht die von uns angegebene zusätzliche Auslöschung: $(h0l)$ nur mit h -gerade und l -gerade. Demnach ist das Raumsystem D_{2d}^{11} charakteristisch, welches im übrigen auch im Falle einer systematischen Auslöschung von $(h0l)$ als mögliche Raumgruppe in Frage käme.

⁷ B. Aronsson, Acta Chem. Scand. 9, 137 (1955).

In Tabelle 1 sind die Intensitäten einer *Weissenberg*-Aufnahme von „ Cr_3Si_2 “ (Cr_5Si_3) berechnet. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist im Äquator wie auch auf der I. und II. Schichtlinie ausgezeichnet.

Die folgenden Tabellen 2, 3, 4 geben die entsprechenden Auswertungen für die Pulveraufnahmen. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5. Gitterkonstanten der „ M_5Si_2 “ (M_5Si_3)-Phasen mit Metallen der 5a-Gruppe.

Zusammensetzung nach metallographischem Befund	Zusammensetzung nach röntgenographischem Befund	a ($\text{kX} \cdot E$)	c ($\text{kX} \cdot E$)	c/a
V_3Si_2	V_5Si_3	$9,41_0$	$4,74_7$	0,505
Nb_3Si_2	Nb_5Si_3	$9,99_8$	$5,06_2$	0,506
Ta_3Si_2	Ta_5Si_3	$9,8_6$	$5,0_5$	0,512

Gegenüber den früher mitgeteilten Werten für die Nb-Verbindung sind die neuen etwas genauer. Allerdings können die Gitterparameter grundsätzlich etwas schwanken (geringer homogener Bereich⁸ oder auch Verunreinigungen).

In der Folge gelang es, Einkristalle von Nb_5Si_3 und Ta_5Si_3 herzustellen, die jeweils der anderen Modifikation der „ M_5Si_3 “-Phase bzw. einer ganz eng benachbarten Verbindung entsprachen. Die nach dem Kupfersilizidverfahren erhaltenen Kristalle hatten die Form von rechteckigen Spießen bzw. Plättchen. Erstgenannte stellen die oben beschriebene Form dar, während — wie durch Vergleich mit den Pulveraufnahmen eindeutig erkannt werden konnte — die Plättchen der in dem Mittelgebiet bisher noch identifizierten Phase zukommen.

Von derartigen sehr kleinen Kristallen wurden Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen hergestellt; ihre Auswertung führte ebenfalls auf eine tetragonale, raumzentrierte Elementarzelle mit den Abmessungen: $a = 6,55_7$; $c = 11,86_0$ für Nb_5Si_3 und: $a = 6,50_3$; $c = 11,84_9$ für Ta_5Si_3 .

Die Systeme V_5Si_3 (C) — Nb_5Si_3 (C) und V_5Si_3 (C) — Zr_5Si_3 (C).

Diese durch Kohlenstoff stabilisierten Silizide weisen im ersten Fall eine lückenlose Mischreihe auf, während bei dem zweiten Paar möglicherweise eine Mischungslücke besteht, was im Hinblick auf derartige Systeme bei den analogen Karbiden oder Nitriden durchaus nicht verwunderlich wäre. Bei den Systemen, die Vanadin und Zirkonium enthalten, ist

⁸ W. Rostocker und A. Yamamoto, Trans. A. I. M. E. 46, 1136 (1954).

die Volumsbedingung meist nur mehr schlecht erfüllt, weshalb z. B. bei VC—ZrC oder VN—ZrN breite Mischungslücken gefunden wurden. Es sei aber bemerkt, daß die Volumsbedingung (bis 15% bei kubischer Struktur, etwa 10% bei nicht kubischer) meist auf Einzelbausteine bezogen wird. Anderseits wird es zweifellos auch Typen geben, bei welchen die Gesamtheit, also die Gitterparameter maßgebend sind. Zudem ist vielleicht gerade bei den Zr-haltigen Systemen zu beachten, daß das

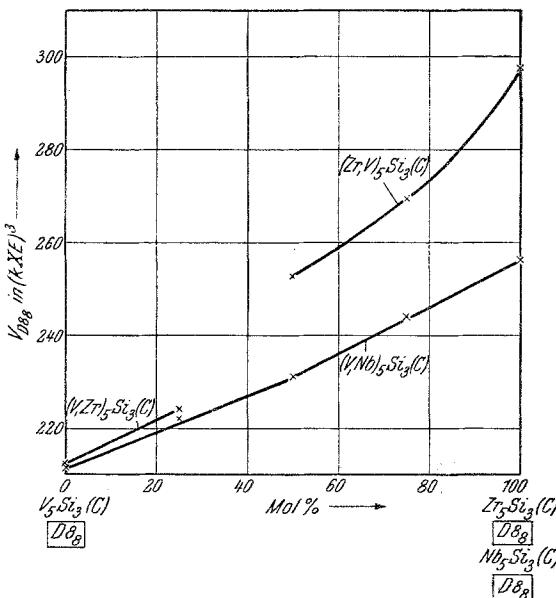


Abb. 1. Verlauf des Zellvolumens bei $V_5Si_3-Zr_5Si_3$ und $V_5Si_3-Nb_5Si_3$.

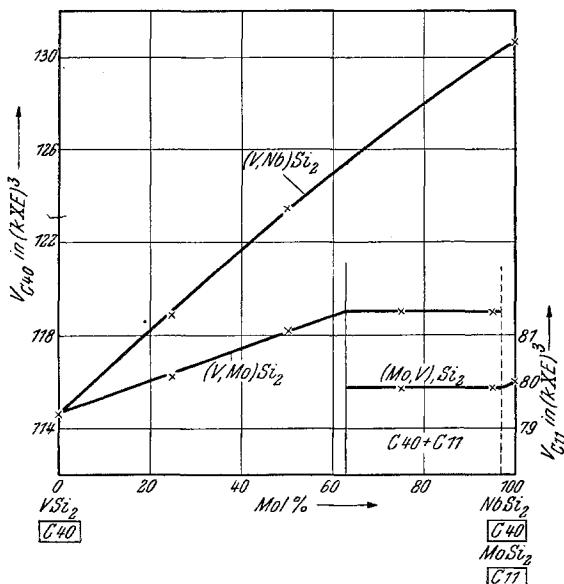
in dünnen Häuten häufig vorhandene Zr-Oxyd offensichtlich die Diffusion außerordentlich stark herabsetzen kann. Da aber gerade bei den D_{8g} -Typen ein glatter Einbau von Verunreinigungen, wie O_2 usw., möglich ist, ja diese Struktur überhaupt erst stabilisiert, erscheint das Problem der weiten Mischkristallbildung bei $V_5Si_3(C)-Zr_5Si_3(C)$ in einem etwas anderen Lichte.

Tabelle 6 bzw. Abb. 1 geben den Verlauf der Gitterkonstanten bzw. des Volumens der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Konzentration für die beiden Paare wieder.

Auf Grund der gefundenen Werte für Gitterkonstanten bzw. Volumen könnte man auch bei $V_5Si_3(C)-Zr_5Si_3(C)$ einen lückenlosen Übergang vermuten. Jedoch sind die Ergebnisse — die Probenanzahl ist zu klein — auch mit einer geringen Mischungslücke bei rund 40 Mol-%

Tabelle 6. Zusammensetzung und Gitterkonstanten der untersuchten $D\ 8_8$ -Legierungen.

V ₅ Si ₃ (C) — Nb ₅ Si ₃ (C) Tempertemp.: 1550° C Mol-% Nb ₅ Si ₃ (C)	Gitterkonstanten in $k \cdot X \cdot E$		V ₅ Si ₃ (C) — Zr ₅ Si ₃ (C) Tempertemp.: 1550° C Mol-% Zr ₅ Si ₃ (C)	Gitterkonstanten in $k \cdot X \cdot E$	
	a	c		a	c
0	7,12 ₁	4,83 ₂	0	7,12 ₁	4,83 ₂
25	7,24 ₇	4,88 ₈	25	7,25 ₀	4,92 ₆
50	7,32 ₄	4,96 ₇	50	7,55 ₈	5,11 ₄
75	7,45 ₁	5,07 ₀	75	7,69 ₄	5,26 ₉
100	7,52 ₁	5,23 ₈	100	7,87 ₀	5,54 ₇
Gesamtkohlenstoff- gehalt zwischen 0,2 und 0,4 Gew.- % C			Gesamtkohlenstoff- gehalt zwischen 0,1 und 0,2 Gew.- % C		

Abb. 2. Verlauf des Zellvolumens bei VSi₂—NbSi₂ und VSi₂—MoSi₂.

Zr₅Si₃ (C) verträglich. Es fehlt allerdings für die Annahme eines heterogenen Bereiches gerade jene Probe im Zweiphasengebiet. Doch soll nicht verschwiegen werden, daß insbesondere bei der Probe mit 50 Mol-% Zr₅Si₃ (C) zusätzliche Interferenzen beobachtet wurden, die für das Vorhandensein einer weiteren, nicht identifizierbaren Phase sprechen. Die Linien lassen sich weder dem $D\ 8_8$ -, noch dem „M₃Si₂“ (M₅Si₃)-Typ zuordnen.

Die Systeme $\text{VSi}_2\text{--NbSi}_2$ und $\text{VSi}_2\text{--MoSi}_2$.

Auch hier findet man — wie nicht anders zu erwarten — einen lückenlosen Übergang vom VSi_2 zum NbSi_2 , da einerseits beide zum C 40-Typ gehören und weil anderseits neben der chemischen Ähnlichkeit auch die *Hume-Rothery*-Bedingung erfüllt ist. Die Gitterkonstanten sind aus Tabelle 7, das Zellvolumen aus Abb. 2 zu entnehmen.

Tabelle 7. Zusammensetzung und Gitterkonstanten der untersuchten Disilizidlegierungen.

$\text{VSi}_2\text{--NbSi}_2$ Tempertemp.: 1550°C Mol-% NbSi_2	Gitterkonstanten in $k\text{X}\cdot\text{E}$		$\text{VSi}_2\text{--MoSi}_2$ Tempertemp.: 1550°C Mol-% MoSi_2	Gitterkonstanten in $k\text{X}\cdot\text{E}$	
	a	c		a	c
0	4,56 ₂	6,35 ₉	0	C 40 4,56 ₂	6,35 ₉
25	4,62 ₂	6,43 ₆	25	C 40 4,58 ₉	6,40 ₃
50	4,68 ₁	6,49 ₅	50	C 40 4,59 ₃	6,46 ₉
100	4,78 ₅	6,57 ₆	75	{ C 40 4,60 ₃ C 11 3,19 ₅	6,49 ₅ 7,80 ₀
			95	{ C 40 4,60 ₅ C 11 3,19 ₅	6,49 ₂ 7,83 ₀
			100	C 11 3,19 ₆	7,83 ₄

Das System $\text{VSi}_2\text{--MoSi}_2$ gehört zum Typus C 40—C 11, wobei VSi_2 große Mengen an MoSi_2 (bis rund 65 Mol-% MoSi_2) homogen aufnimmt, während MoSi_2 nur etwa 3 Mol-% VSi_2 löst.

Wir nehmen die Gelegenheit wahr, an dieser Stelle den Herren Doktor *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerk Plansee G. m. b. H. in Reutte, Tirol, für die unermüdliche Hilfe, die sie uns während dieser Arbeiten angedeihen ließen, herzlichst zu danken.