

Der Aufbau einiger Silizidsysteme von Übergangsmetallen.

Von

H. Nowotny, H. Schroth, R. Kieffer und F. Benesovsky.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H. in Reutte/Tirol.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Die pseudobinären Silizidsysteme: TiSi_2 — CrSi_2 , CrSi_2 — TaSi_2 und Cr_3Si — Mo_3Si wurden röntgenographisch untersucht.

TiSi_2 löst sich bis zu rund 90 Mol-% in CrSi_2 . In diesem Paar besteht bei rund 1300° C nur ein schmaler heterogener Bereich.

Die isotypen Disilizide CrSi_2 — TaSi_2 scheinen auch bei einer Temperatur knapp unterhalb der Erstarrung nicht lückenlos ineinander überzugehen; bei 1300° besteht eine breite Mischungslücke (11 bis 60 Mol-% TaSi_2).

Die isotypen Phasen Cr_3Si und Mo_3Si bilden schon bei 1300° eine vollkommene Mischkristallreihe.

Über das Verhalten verschiedener Disilizide von Übergangsmetallen zueinander wurde vor kurzem berichtet¹. Als Fortsetzung bringen wir hier Ergebnisse über röntgenographische Untersuchungen an Pseudobinärsystemen vom Typ $\text{M}(\text{Metall})\text{Si}_2$ und M_3Si^2 . Das einheitliche Bauprinzip bei den Disiliziden, dessen Bedeutung für die Mischungsverhältnisse bereits eingehend erörtert wurde¹, macht einen weitgehenden Austausch der Metallpartner wahrscheinlich. Entsprechend der verschiedenen Kombinationsmöglichkeit der drei Grundtypen: 1. ABAB . . . , 2. ABCABC . . . , 3. ABCDABCD . . . interessierte uns der Aufbau von 2 mit 2 und 2 mit 3. Dazu gehören die Systeme: CrSi_2 — TaSi_2 und CrSi_2 — TiSi_2 . Außerdem sollte die Mischbarkeit von Cr_3Si und Mo_3Si geprüft werden.

¹ H. Nowotny, R. Kieffer und H. Schachner, Mh. Chem. 83, 1244 (1952).

² Vgl. auch H. Nowotny, Radex-Rundschau (1953), Febr., S. 41 sowie Plansee-Berichte 1, 43 (1953).

Herstellung der Proben.

Die Legierungen wurden in zwei Schritten hergestellt. Aus reinem Elektrolyt-Chrom (0,02% C; 0,02% Si und 0,12% Fe), reinstem Tantal (mehr als 99,9% Ta) bzw. Titanhydrid (2,69% Fe, Dest.-Rückst. 0,35%, 0,015% C und Spuren Ca) sowie Silizium (1,31% Fe) wurden zuerst die Disilizide gewonnen; CrSi_2 durch Erschmelzen, TiSi_2 und TaSi_2 durch Sintern bzw. Heißpressen. Die vermahlenden Disilizidkörper, im gewünschten Verhältnis gemischt, erfuhren dann eine Drucksinterung zwischen 1100 bis 1400°. Im Mittel lag die Sinterendtemperatur bei rund 1200° für TiSi_2 — CrSi_2 , bei rund 1350° für CrSi_2 — TaSi_2 . In ähnlicher Weise wurden die Cr_3Si — Mo_3Si -Legierungen hergestellt. Das verwendete Molybdän war reinstes Pulver mit mehr als 99,9% Mo. Die Kohlenstoffaufnahme war durchwegs gering und erreichte in keinem Falle mehr als 0,07% C. Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurden die Drucksinterproben anschließend 10 bis 24 Stdn. unter gegetertem Wasserstoff bei 1300° C geglüht.

Nachstehende Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen³.

Der Schnitt TiSi_2 — CrSi_2 . Wie Abb. 1 erkennen läßt, nimmt das

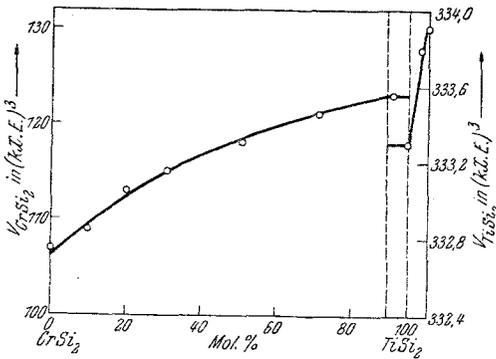


Abb. 1. Verlauf des Volumens der Elementarzellen im System CrSi_2 — TiSi_2 .

TiSi_2 -Gitter nur geringe Mengen an CrSi_2 auf, dagegen reicht überraschenderweise das Stabilitätsgebiet der C 40-Struktur von 0 bis fast 90 Mol-% TiSi_2 . Man kann von einem „nahezu homogenen“ Übergang sprechen, oder anders ausgedrückt: Dem Titandisilizid wird durch geringe Mengen an CrSi_2 eine andere Modifikation aufgezwungen.

An Stelle des Rhythmus 3 tritt jener von 2. Nachdem die Gitter zweiparametrig sind, wurde zweckmäßig der Verlauf des Volumens mit der Konzentration aufgetragen. Zum Beleg für die ausgedehnte Mischkristallbildung ist in Tabelle 2 die Auswertung einer Pulveraufnahme der Legierung mit 90,3 Mol-% TiSi_2 wiedergegeben. Sie führt auf den C 40-Typ.

Das Achsenverhältnis ändert sich beim C 40-Typ nur geringfügig mit der Konzentration; das Volumen steigt entsprechend dem größeren Titanradius mit zunehmendem Titangehalt an. In gleichem Sinne verkleinert sich das Volumen der Elementarzelle für den TiSi_2 -Mischkristall

³ Über die Ergebnisse von thermoanalytischen, Gefüge- und Zunderversuchen wird a. a. O. berichtet.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Legierungen.

| TiSi ₂ —CrSi ₂ in Mol-% | | CrSi ₂ —TaSi ₂ in Mol-% | | Cr ₃ Si—Mo ₃ Si in Mol-% | |
|---|------|---|------|--|------|
| 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| 10,0 | 90,0 | 19,6 | 80,4 | 16,0 | 84,0 |
| 20,6 | 79,4 | 35,4 | 64,6 | 30,1 | 69,9 |
| 30,8 | 69,2 | 48,4 | 51,6 | 42,3 | 57,7 |
| 40,9 | 59,1 | 59,3 | 40,7 | 53,3 | 46,7 |
| 51,0 | 49,0 | 68,6 | 31,4 | 67,4 | 32,6 |
| 60,9 | 39,1 | 76,6 | 23,4 | 72,1 | 27,9 |
| 70,8 | 29,2 | 83,7 | 16,3 | 80,0 | 20,0 |
| 90,3 | 9,7 | 89,8 | 10,2 | 87,1 | 12,9 |
| 95,2 | 4,8 | 95,2 | 4,8 | 93,9 | 6,1 |
| 98,6 | 1,4 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 99,5 | 0,5 | | | | |
| 100 | 0 | | | | |

Tabelle 2. Debye-Aufnahme eines (Cr-Ti)Si₂-Mischkristalls mit 9,7 Mol-% CrSi₂ und 90,3 Mol-% TiSi₂; Cu-K-Strahlung.

| (hkl) | 10 ⁸ · sin ² θ gef. | 10 ⁸ · sin ² θ ber. | Int. |
|---------------|---|---|--------------|
| (100) | 36,4 | 36,19 | schwach |
| β (101) | 40,4 | 40,7 | sehr schwach |
| (101) | 50,6 | 49,47 | schwach |
| (102) | 93,4 | 91,31 | sehr schwach |
| β(111) β(003) | 99,6 | 99,5 | mittelstark |
| (111) (003) | 123,8 | 122,35, 124,02 | sehr stark |
| β (112) | 132,0 | 133,1 | schwach |
| (200) | 144,0 | 144,76 | sehr schwach |
| (112) | 164,1 | 163,69 | sehr stark |
| (113) | 232,1 | 232,59 | schwach |
| β (302) | 304,5 | 310,05 | sehr schwach |
| (114) | 330,6 | 329,05 | mittelstark |
| (301) | 338,9 | 339,45 | „ |
| (302) | 382,4 | 380,83 | „ |
| (220) | 433,9 | 434,28 | „ |
| (115) | 454,7 | 453,07 | „ |
| (006) | 498,3 | 496,08 | sehr schwach |
| (304) | 545,3 | 546,19 | mittelstark |
| (223) | 559,2 | 558,3 | „ |
| β (412) | 662,8 | 662,0 | sehr schwach |
| (305) | 669,4 | 670,21 | schwach |
| (411) | 770,9 | 773,77 | mittelstark |
| (412) | 814,0 | 815,1 | „ |
| (413) | 883,0 | 884,01 | sehr schwach |
| (226) | 930,4 | 930,36 | stark |
| (217) | 930,4 | 928,5 | mittelstark |

Die a- und c-Werte der Elementarzellen gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3. Gitterparameter bei $\text{TiSi}_2\text{-CrSi}_2$ -Legierungen für verschiedene Konzentrationen.

| Mol-% TiSi_2 | $(\text{Cr, Ti})\text{Si}_2$ | | (C 40-Typ) c/a | $(\text{Ti, Cr})\text{Si}_2(\text{TiSi}_2\text{-Typ})$ | | |
|-----------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|--|-------------------|-------------------|
| | a | c | | a | b | c |
| | in kX, E | | | in kX, E | | |
| 0 | 4,42 ₀ | 6,34 ₉ | 1,43 ₇ | — | — | — |
| 10,0 | 4,42 ₈ | 6,44 ₄ | 1,44 ₅ | — | — | — |
| 20,6 | 4,43 ₂ | 6,44 ₈ | 1,44 ₅ | — | — | — |
| 30,8 | 4,48 ₈ | 6,46 ₃ | 1,44 ₀ | — | — | — |
| 51,0 | 4,52 ₆ | 6,49 ₇ | 1,43 ₆ | — | — | — |
| 70,8 | 4,63 ₂ | 6,50 ₄ | 1,40 ₄ | — | — | — |
| 90,3 | 4,66 ₆ | 6,54 ₈ | 1,40 ₄ | — | — | — |
| 95,2 | — | — | — | 8,2 ₂ | 4,7 ₇ | 8,5 ₀ |
| 98,5 | — | — | — | 8,2 ₄ | 4,7 ₇ | 8,5 ₂ |
| 100 | — | — | — | 8,23 ₆ | 4,77 ₃ | 8,52 ₃ |

beim Austausch von Titan durch Chrom. Der heterogene Bereich liegt demnach (für rund 1300°) zwischen 4,8 und 10,5 Mol-% CrSi_2 .

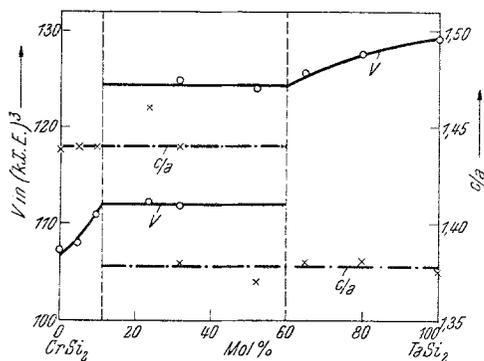


Abb. 2. Verlauf des Volumens der Elementarzellen sowie des Achsenverhältnisses c/a im System $\text{CrSi}_2\text{-TaSi}_2$.

Der Schnitt $\text{CrSi}_2\text{-TaSi}_2$.

Beide Phasen kristallisieren im C 40-Typ, weshalb man einen lückenlosen Übergang annehmen möchte. Doch zeigte sich bei den Proben dieser Reihe, daß eine Mischungslücke auftritt. Abb. 2 veranschaulicht den Gang der Volumina der beiden Elementarkörper und aus Tabelle 4 sind die Gitterkonstanten zu entnehmen.

Der Verlauf der Volumkurven schließt eine ungenügende Gleichgewichtseinstellung weitgehend aus. Vielmehr deutet der Gang der c/a -Werte, die zwar etwas streuen, darauf hin, daß keinerlei Tendenz für einen homogenen Übergang besteht, obwohl die beiden Phasen isotyp sind. Die Volumbedingung für lückenlose Mischbarkeit (*Hume-Rothery*-Bedingung) ist bei hexagonalen Kristallsystemen merklich strenger als bei kubischen; im allgemeinen werden bei nichtkubischen Gittern Radien- bzw. Abstandsdifferenzen größer als 8% nicht mehr überbrückt. Diese Größe wird nun in unserem Falle gerade erreicht, wenn man sich auf den a -Wert bezieht; dagegen fällt der Unterschied im c -Wert weniger ins Gewicht. Daneben dürfte aber auch die Anpassung

Tabelle 4. Gitterkonstanten der Mischkristalle $(Cr, Ta)Si_2$ und $(Ta, Cr)Si_2$.

| CrSi ₂ in Mol-% | in kX. E | | c/a | V in kX. E ³ | Phase |
|-------------------------------|----------|-------|-------|----------------------------|---|
| | a | c | | | |
| 0 | 4,771 | 6,551 | 1,375 | 129,1 | (Ta, Cr)Si ₂ |
| 19,6 | 4,74 | 6,56 | 1,38 | 127,8 | (Ta, Cr)Si ₂ |
| 35,4 | 4,73 | 6,49 | 1,38 | 125,6 | (Ta, Cr)Si ₂ |
| 48,4 | 4,72 | 6,43 | 1,37 | 124,1 | (Ta, Cr)Si ₂ |
| 68,6 | 4,72 | 6,49 | 1,38 | 125,0 | } (Ta, Cr)Si ₂ + (Cr, Ta)Si ₂ |
| | 4,47 | 6,44 | 1,44 | 111,8 | |
| 76,6 | 4,47 | 6,50 | 1,46 | 112,4 | (Cr, Ta)Si ₂ |
| 89,8 | 4,45 | 6,40 | 1,44 | 111,1 | (Cr, Ta)Si ₂ |
| 95,2 | 4,43 | 6,36 | 1,44 | 108,1 | (Cr, Ta)Si ₂ |
| 100 | 4,420 | 6,349 | 1,438 | 107,4 | (Cr, Ta)Si ₂ |

der Metallatome eine Rolle spielen und hier ist die Differenz $\frac{r_{Ta} - r_{Cr}}{r_{Cr}}$ mit 14,5% beträchtlich. Im Hinblick auf das gleichartige Bauelement, das in erster Linie durch die Siliziumnetze gegeben ist, erscheint dies merkwürdig. Man muß aber mit dem besonderen Bindungszustand und damit der Eigensymmetrie der Atome rechnen, denn obzwar das Bauelement bei den Disiliziden ganz charakteristisch ist, fällt auf, daß bei manchen Vertretern der Abstand *in* der Schicht größer ist als *zwischen* benachbarten Schichten. Diese Besonderheit findet ihren Ausdruck in verschiedenen Achsenverhältnissen. Die Mischungslücke liegt bei 1300° demnach zwischen 11 und 60 Mol-% TaSi₂.

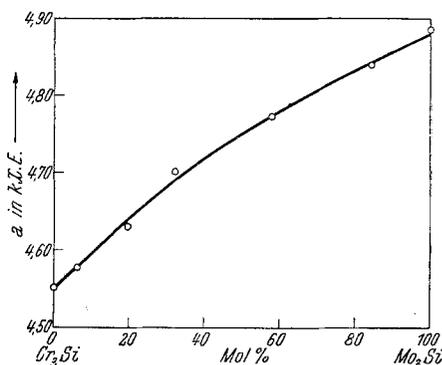


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstanten im System Cr₃Si—Mo₃Si.

Darüber hinaus wurde versucht, einen eventuellen Übergang bei höheren Temperaturen nachzuweisen, zu welchem Zwecke geschmolzene Proben zwischen 20 bis 50 Mol-% TaSi₂ hergestellt wurden.

Es konnte aber bisher kein Hinweis auf Homogenität gefunden werden. Da bei rund 20 Mol-% TaSi₂ der Schmelzpunkt auf 1500° und darunter absinkt, ist eine Schließung der Mischungslücke im festen Zustand von vornherein wenig wahrscheinlich. Es sei nicht verschwiegen, daß die Herstellung der CrSi₂-TaSi₂-Legierungen mittlerer Zusammensetzung gelegentlich Schwierigkeiten bereitet, was auf die Empfindlichkeit von TaSi₂ zurückzuführen ist.

Der Schnitt Cr₃Si—Mo₃Si. Beide Phasen kristallisieren im A 15-Typ. Wie Abb. 3 zeigt, liegt hier eine vollkommene Mischkristallreihe vor analog wie auch bei den reinen Metallen Cr—Mo⁴. Diese Silizide sind in beiden Systemen die metallreichsten Verbindungen⁵. Die Tabelle 5 gibt die Gitterparameter *a* für die verschiedenen Mo₃Si-Konzentrationen.

Tabelle 5. Zusammensetzung und Gitterkonstanten von (Cr, Mo)₃Si-Mischkristallen.

| Mo ₃ Si in Mol-% | <i>a</i> in <i>kX. E</i> | Literaturwerte |
|--------------------------------|-----------------------------|---|
| 0 | 4,55 ₀ | 4,55 ₅ ± 0,003 ⁶ |
| 6,1 | 4,58 ₀ | |
| 20,0 | 4,63 ₁ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,89_0 \text{ }^7 \\ 4,87_8 \text{ }^8 \end{array} \right.$ |
| 32,6 | 4,69 ₅ | |
| 57,7 | 4,76 ₇ | |
| 84,0 | 4,83 ₈ | |
| 100 | 4,87 ₉ | |

Die Gitterkonstanten der reinen Silizide stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Der lückenlose Übergang ist hier im Vergleich zum vorhergehenden System begünstigt durch die Tatsache, daß die M₃Si-Phase kubisch ist und geringere Abstände bzw. Radien zu überbrücken sind.

Zusammen mit den bereits untersuchten Disilizidsystemen lassen sich nunmehr die Verhältnisse für die Pseudodreistoffsysteme vorhersagen.

Herrn cand. phil. *H. Schachner* sind wir für wertvolle Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

⁴ *O. Kubaschewski* und *A. Schneider*, Z. Elektrochem. **48**, 671 (1948).

⁵ Eine interessante, ganz allgemeine Fragestellung betrifft das Verhalten der metallreichsten Phasen zueinander, wenn die beiden Metalle lückenlos mischbar sind. Die zugesetzte Komponente muß nicht immer vermitteln, das heißt die Mischbarkeit erhöhen.

⁶ *B. Borén*, Ark. Kemi, Mineral. Geol., Ser. A **11**, 2 (1933).

⁷ *B. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, Acta Crystallogr. **3**, 261 (1950).

⁸ *E. Cerwenka*, Dissert. Graz, T. H. (1951).