

Untersuchungen an Silizidsystemen.

Von

H. Nowotny, R. Machenschalk, 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. Reutte/Tirol.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Die Legierungsreihen: TiSi_2 — ZrSi_2 , TiSi_2 — VSi_2 , ZrSi_2 — VSi_2 , V_3Si — Cr_3Si und V_3Si — Mo_3Si wurden röntgenographisch aufgeklärt. Während TiSi_2 von ZrSi_2 bis zu fast 60 Mol-% homogen aufgenommen wird, löst dagegen TiSi_2 praktisch kein ZrSi_2 . VSi_2 nimmt bis zu 85 Mol-% TiSi_2 auf; andererseits besteht nur eine geringe Löslichkeit von VSi_2 in TiSi_2 . Das Paar ZrSi_2 — VSi_2 ist völlig unmischbar; V_3Si gibt sowohl mit Cr_3Si wie mit Mo_3Si einen lückenlosen Übergang.

Die kristallchemischen Grundlagen für den Aufbau von Silizidsystemen der Übergangsmetalle und die sich daraus ergebenden Strukturprobleme wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten¹ besprochen. Darüber hinaus verlangt auch das hervorragende Zunderverhalten der Disilizide eine weitere systematische Erforschung dieser Stoffklasse.

Das Titan kam wieder in Form von Titanhydrid (93,1% Ti, 0,4% Fe, 0,5% Ca, 0,3% Destillationsrückstand) in Anwendung; Zirkoniummetall (Fa. Gignoux u. Cie, Lyon) mit 98,0% Zr, etwa 0,2% Fe, 0,5 bis 0,8% Ti, 0,2 bis 0,4% Si, 0,5 bis 1% Hf; reines Vanadinmetall mit 99,8% V (Union Carbide & Carbon Corp., New York); reinstes Elektrolytchrom mit mehr als 99% Cr (0,1% Fe, 0,02% Si, 0,02% C), Molybdänmetall der Metallwerk Plansee G. m. b. H. (99,9% Mo) und Silizium (Lonza-Werke) mit 1,4% Fe sowie reinstes Si mit 99,7% Si amerikanischer Herkunft. Das Vanadinmetall wurde vor dem Ansatz der Pulvermischung zwecks leichterer Zerkleinerung hydriert. Bezüglich der Methode der Probenherstellung verweisen wir auf die genannten Veröffentlichungen¹.

¹ Vgl. H. Nowotny, R. Kieffer und H. Schachner, Mh. Chem. 83, 1243 (1952).

Sämtliche Proben wurden nach der Drucksinterung 20 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre bei 1300° getempert.

Folgende Disilizide wurden untersucht (Tabelle 1):

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Disilizide.

| TiSi ₂ —ZrSi ₂ Reaktionstemp.: 1100—1200° C Sinterendtemp. 1300—1350° C Mol-% ZrSi ₂ | TiSi ₂ —VSi ₂ Reaktionstemp.: 1100—1150° C Sinterendtemp.: 1350—1450° C Mol-% VSi ₂ | ZrSi ₂ —VSi ₂ Reaktionstemp.: 1100—1200° C Sinterendtemp.: 1300—1400° C Mol-% VSi ₂ |
|--|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 20 |
| 5 | 5 | 40 |
| 10 | 10 | 60 |
| 20 | 20 | 80 |
| 40 | 40 | 100 |
| 60 | 60 | |
| 80 | 80 | |
| 100 | 100 | |

TiSi₂—ZrSi₂. Da ZrSi₂ inkongruent schmilzt, handelt es sich hierbei nicht um einen quasibinären Schnitt. Wie bereits vermerkt², löst ZrSi₂ bis nahe 60 Mol-% TiSi₂. In Abb. 1 sind in der üblichen Weise die Volumina der Elementarzellen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Man erkennt, daß die Zelle von ZrSi₂ bis gegen 60 Mol-% TiSi₂ durch Austausch des großen Zirkoniumatoms durch

Tabelle 2. Zusammensetzung der untersuchten M₃Si-Legierungen und Gitterkonstanten.

| V ₃ Si—Cr ₃ Si Reaktionstemp.: 1300° C Sinterendtemp.: 1500° C Mol-% Cr ₃ Si | Gitterkonstanten in kX. E. | V ₃ Si—Mo ₃ Si Reaktionstemp.: 1250° C Sinterendtemp.: 1500° C Mol-% Mo ₃ Si | Gitterkonstanten in kX. E. |
|--|--|--|--|
| 0 | 4,71 ₁ ; 4,71 ₂ ³ | 0 | 4,71 ₁ |
| 20 | 4,67 ₆ | 20 | 4,74 ₈ |
| 40 | 4,63 ₁ | 40 | 4,77 ₈ |
| 60 | 4,60 ₁ | 60 | 4,81 ₁ |
| 80 | 4,56 ₈ | 80 | 4,84 ₅ |
| 100 | 4,54 ₈ ; 4,55 ₅ ⁴ | 100 | 4,87 ₈ ; 4,89 ₀ ⁵ |

² H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk, Mh. Chem. 84, 677 (1953).

³ H. J. Wallbaum, Z. Metallkunde 31, 362 (1939).

⁴ B. Borén, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. A 11, Nr. 10 (1933).

⁵ D. H. Templeton und C. H. Dauben, Acta Crystallogr. (London) 3, 261 (1950).

das kleinere Titan abnimmt. Die genaue Lage der Homogenitätsgrenze interpolierten wir zu 55 Mol-% TiSi_2 . Eine Löslichkeit auf der TiSi_2 -Seite ist deutlich beobachtbar, aber gering und kann auf Grund der Gitteränderungen auf weniger als 5 Mol-% ZrSi_2 abgeschätzt werden.

Der Schnitt TiSi_2 — VSi_2 .

Dieses pseudobinäre System sollte sich wegen gleicher Bauelemente analog dem TiSi_2 — CrSi_2 verhalten¹. Tatsächlich finden wir hier wie dort einen außergewöhnlich weitreichenden homogenen Bereich für die C 40-Struktur, die entsprechend ihrem Aufbau (quasikubischer Rhythmus) die stabilste unter den Disilizidtypen darstellt. Dieser Gittertyp tritt auch am weitesten häufigsten auf. VSi_2 löst bis zu 85 Mol-% TiSi_2 , wie aus Abb. 2 ersichtlich. Demnach läßt sich eine Legierung mit rund 15 Mol-% VSi_2 wieder als stabilisierte C 40-Struktur von TiSi_2 auffassen.

Wie man an den verschiedenen Disilizidreihen feststellen kann, besteht nur eine geringe Tendenz zum Austausch im TiSi_2 -Gitter. Auch bei dem vorliegenden Paar werden weniger als 5 Mol-% VSi_2 gelöst. Entsprechend dem Verhalten von TiSi_2 und VSi_2 sowie auf Grund von Schmelzpunktmessungen an Mischungen scheint hier ein pseudobinärer Schnitt vom eutektischen Typ aufzutreten.

ZrSi_2 — VSi_2 . Es ist bekannt, daß sowohl ZrC — VC wie auch ZrN — VN wegen der nicht erfüllten *Hume-Rothery*-Bedingung keinerlei Mischungsvermögen im festen Zustand aufweisen. Demnach ist für dieses System im Gegensatz zu den anderen Kombinationen von Übergangsmetall-Siliziden, -Karbiden usw. eine ausgedehnte Mischungslücke zu erwarten⁶. Diese Vermutung wird vollauf durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die Diagramme der verschiedenen ZrSi_2 — VSi_2 -Proben zeigen

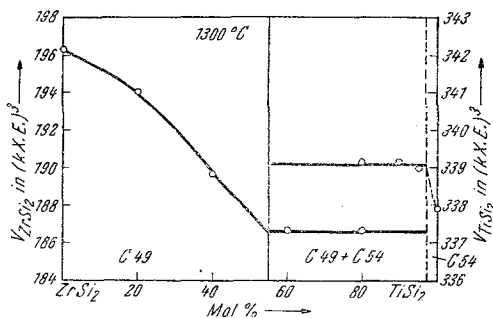


Abb. 1.

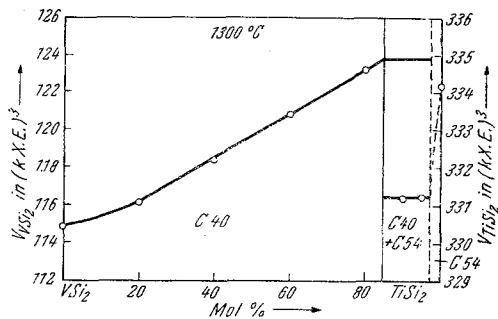


Abb. 2.

⁶ Vgl. H. Nowotny, Plansee-Berichte f. Pulvermetallurgie 1, 43 (1953).

stets die Linien der Ausgangskomponenten: $ZrSi_2 + VSi_2$. Selbst an den Rückwärtsinterferenzen kann man nicht mit Sicherheit eine Änderung angeben.

Daß hierbei die Volumbedingung maßgebend ist und nicht die Verschiedenheit im Bauprinzip, wird durch die Tatsache unterstrichen, daß sich die strukturell ungleichen Phasen $TiSi_2$ und $ZrSi_2$ in einer beträchtlichen Menge vertreten;

zudem zeigt gerade der C 40-Typ (VSi_2) — wie oben bemerkt — die stärkste Neigung für einen Metallaustausch.

V_3Si-Cr_3Si bzw. Mo_3Si . Diese kristallisieren in isotypen Gittern (A 15-Typ). Es ist bei obigen Reihen eine vollkommene Mischbarkeit zu erwarten, nachdem eine günstige Radienbedingung besteht. Die

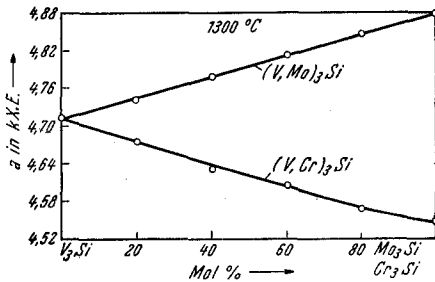


Abb. 3.

Verhältnisse beziehen sich auf 1300° , bei welcher Temperatur diese Silizide sicher noch beständig sind (Mo_3Si schmilzt inkongruent bei rund 2000°). Die röntgenographische Untersuchung liefert eindeutig den Beweis für eine vollkommene Mischkristallreihe zwischen V_3Si-Cr_3Si bzw. V_3Si-Mo_3Si . Vorstehende Tabelle 2 und Abb. 3 geben die Gitterkonstanten für die verschiedenen Legierungen wieder.

Mit der Kenntnis der verschiedenen Silizidsysteme von jeweils zwei Übergangsmetallen ist der Aufbau mehrkomponentiger Silizide nunmehr leicht zu überblicken. Solche Kombinationen dürften vor allem für die Entwicklung zunderfester Hochtemperaturwerkstoffe von Bedeutung sein. Auf die merklich verbessernde Wirkung des $TiSi_2$ in solchen Legierungen sei aufmerksam gemacht.

Herrn Dr. H. Schachner danken wir an dieser Stelle für wertvolle Aussprachen.