

Das Dreistoffsystem: Molybdän—Silizium—Kohlenstoff.

Von

H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky.

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

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Neubearbeitung des Randsystems Mo—C. — Strukturermittlung an MoC. — Thermische Untersuchung an dem Paar Si—C. — Aufstellung des Dreistoffsystems Mo—Si—C durch röntgenographische sowie Schmelzpunktmessungen bzw. mikroskopische Beobachtungen. — Kristallstruktur und Eigenschaften einer neuen ternären Phase.

In der Technik hat das Siliziumkarbid als Hauptbestandteil der bekannten Silit- oder Glocalstäbe für die Beheizung von Hochtemperaturöfen große Bedeutung erlangt. Auf der Suche nach metallischen Werkstoffen, die an Luft noch höhere Betriebstemperaturen erlauben, hat man im MoSi₂ einen außerordentlich zunderbeständigen Körper gefunden und für Heizstäbe bereits erprobt^{1, 2}. Bei der Herstellung von MoSi₂ kann man die Komponenten in Kohletiegeln im Kohlerohr-Kurzschlußofen niederschmelzen oder pulverförmige Mischungen in Graphithülsen in einer Heißpresse zur Reaktion bringen und gleichzeitig verdichten. Die normale Sinterung von Formkörpern erfolgt meist auf Graphitunterlagen in Kohlerohr-Kurzschlußfen unter Wasserstoff. Bei allen diesen Operationen kommt das Molybdndisilizid mit Kohlenstoff in Kontakt.

Da MoSi₂ ein verhältnismäßig guter elektrischer Leiter ist, liegt der Gedanke nahe, durch Zusatz von Oxyden oder von Siliziumkarbid selbst das Strom-Spannungsverhältnis günstiger zu gestalten.

¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, Metall 6, 243 (1952).

² Siehe auch die zusammenfassende Darstellung in: R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag, 1953.

Aus allen diesen Gründen war daher die Kenntnis der Umsetzungen des MoSi_2 mit C oder SiC bzw. von den Verhältnissen im gesamten Dreistoffsystem: Molybdän—Silizium—Kohlenstoff nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von großem praktischen Interesse*.

Die Randsysteme.

Molybdän—Silizium.

Durch Arbeiten von *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*³ wurde dieses Paar in seinem Aufbau praktisch weitgehend aufgeklärt. Neuere Untersuchungen auf der Molybdänseite bestätigen die Aufteilung der Phasfelder bei Raumtemperatur; bei hohen Temperaturen besteht ein Unterschied insofern, als ursprünglich eine Umsetzung: $\text{S} + \text{Mo} - \text{MK} = \text{Mo}_3\text{Si}$ angenommen wurde, während nunmehr die Reaktion: $\text{S} + \text{Mo}_3\text{Si}_2 = \text{Mo}_3\text{Si}$ wahrscheinlich gemacht wird. Infolge der hohen Schmelzpunkte sind solche Aussagen nur sehr schwer kontrollierbar. Nach dem allgemeinen Verhalten der Schmelzpunktserniedrigung der Übergangsmetalle aus der 4 a—6 a-Gruppe durch Siliziumzusatz muß man der zweiten Formulierung den Vorzug geben. Dies wird besonders deutlich, wenn man die recht ähnlich aufgebauten Systeme: Cr—Si und W—Si mit Mo—Si vergleicht. Abb. I zeigt das abgeänderte Zustandsschaubild des Systems Molybdän—Silizium.

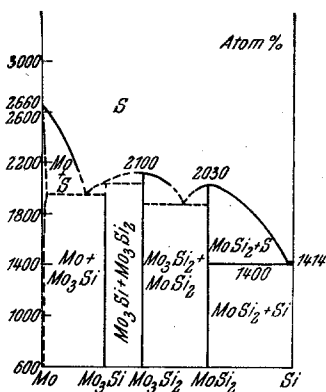


Abb. I. Zustandsdiagramm Molybdän—Silizium.

Molybdän—Kohlenstoff.

Dieses System wurde insbesondere von *W. P. Sykes* und Mitarbeitern⁴ untersucht, wobei die Frage bezüglich einer MoC -Phase offen gelassen wird. Es bestehen aber Beobachtungen über eine unter Normalbedingungen instabile MoC -Phase, welche nach *H. Nowotny* und *R. Kieffer*⁵ durch Mischkristallbildung mit NbC , nach *W. Dawihl*⁶ mit WC stabilisiert werden kann. Für das MoC wird von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*⁵ eine Unterstrukturzelle gemäß einem *B* 1-Typ angegeben.

Mit der Strukturbestimmung an der MoC -Phase befaßten sich ferner

* Auszug aus der Dissertation von *E. Parthé*, Universität Wien (1954).

³ *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, *Z. Metallkunde* **43**, 101 (1952).

⁴ *W. P. Sykes*, *K. R. van Horn* und *C. M. Tucker*, *Amer. Inst. Mining Metallurg. Engr., Techn. Publ. Nr. 647* (1935).

⁵ *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, *Z. anorg. Chem.* **267**, 261 (1952).

⁶ *W. Dawihl*, *Z. anorg. Chem.* **262**, 212 (1950).

K. Kuo und *G. Hägg*⁷, die folgendes finden: eine γ' -Phase, welche vermutlich unterhalb 800° stabil ist, mit hexagonaler Zelle: $a = 2,93 k X \cdot E$, $c = 10,97 k X \cdot E$, sowie eine γ -Phase mit WC-Typ bei hohen Temperaturen. Die letztgenannte Phase wurde bereits von *H. Tutiya*⁸ beobachtet. Während alle diese Autoren ihre Proben durch Aufkohlung von Molybdän in einer CO-Atmosphäre erhielten, stellten wir die Legierungen durch Heißpressen aus Molybdän und Kohlenstoff dar. Nach unseren Beobachtungen treten an rasch abgeschreckten Mo—C-Legierungen mit 50 At.-% C, neben Mo₂C, größere Mengen einer bestimmten Phase auf als bei langsamer Abkühlung, d. h. vor Erreichen der Raumtemperatur zerfällt diese in: Mo₂C + C. Jener Phase wurde daher die Zusammensetzung MoC zugeordnet. Eine bei 700° 12 Stdn. geglühte und abgeschreckte Probe besteht praktisch aus: Mo₂C + C. Schreckt man dagegen eine bei 1900° 3 Stdn. geglühte Legierung ab, so findet man röntgenographisch neben Mo₂C- auch MoC-Linien.

Die Struktur der MoC-Phase.

Obzwar in den Röntgenogrammen von Mo—C-Legierungen mit 50 At.-% C stets etwas Mo₂C festzustellen war, konnten die Linien der MoC-Phase eindeutig hinsichtlich Lage und Intensität ermittelt werden. Die starken Interferenzen zeigen wiederum die Ähnlichkeit mit dem B 1-Typ und eine derartige Auswertung steht in Übereinstimmung mit der seinerzeit beobachteten Gitterkonstante von $4,27 k X \cdot E^5$.

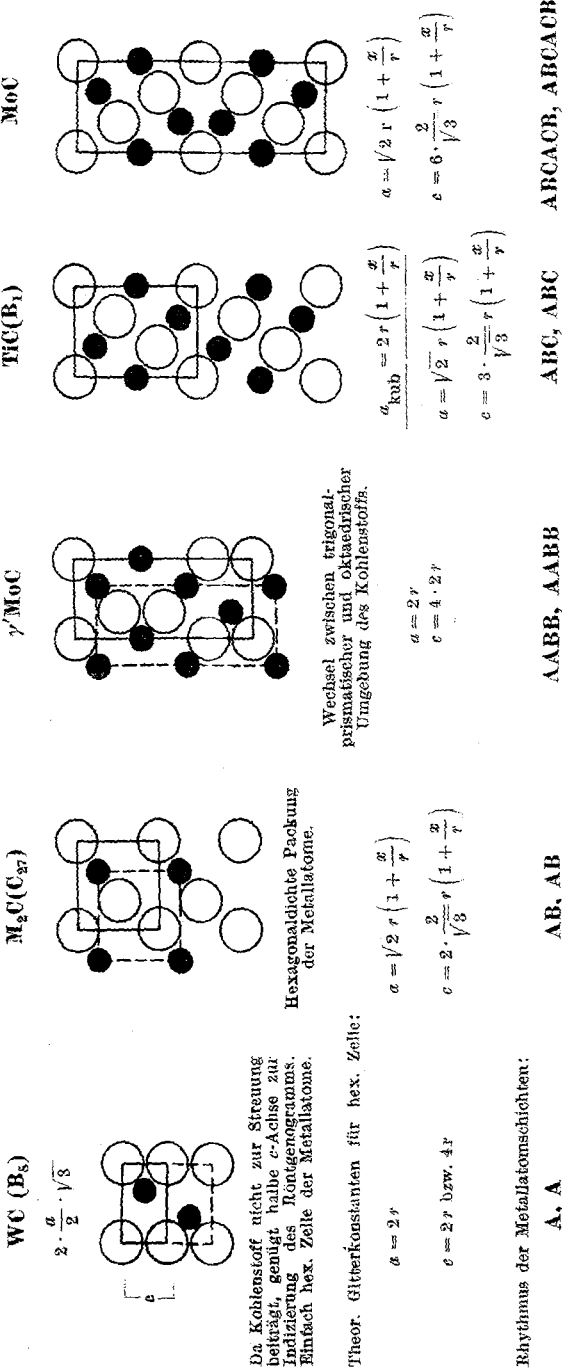
Eine Indizierung nach dem WC- oder dem γ' -Typ entsprechend den Angaben von *K. Kuo* und *G. Hägg* gelingt jedoch nicht. Hingegen läßt sich diese durch Annahme einer hexagonalen Zelle mit:

$$\begin{aligned} a &= 3,00 k X \cdot E, \\ c &= 14,58 k X \cdot E, \\ \frac{c}{a} &= 4,86 \end{aligned}$$

durchführen. Dieser Elementarkörper entsteht, indem man die dem B 1-Typ (Unterstruktur) entsprechende kubische Zelle hexagonal aufstellt und die c -Achse verdoppelt. Auffallend hoch liegt allerdings die für diese Struktur berechnete röntgenographische Dichte (9,46 g/cm³) bei einer vollen Besetzung ($Z = 6$), die jedoch in Anbetracht der häufigen Defektgitterbildung bei solchen Karbiden, Nitriden usw. keineswegs bestehen braucht. Nach den Auslöschungsgesetzen liegt eine Anordnung gemäß der Raumgruppe D_{6h}^4 vor. Darin nehmen die 6 Mo-Atome die

⁷ *K. Kuo* und *G. Hägg*, *Nature* **170**, 245 (1952).

⁸ *H. Tutiya*, *Sci. Rep. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokio **19**, 384 (1932).



Häggsche Einlagerungsstrukturen gezeichnet mit dem oberen Grenzwert des Radienverhältnisses $\frac{x}{r} = 0,50$.

Abb. 2. Aufbau von MoC und verwandten Karbiden.

Punktlagen: 2 a) und 4 f) mit $z = \frac{1}{12}$ ein⁹. Mit diesen Parametern $\left(00 \frac{1}{4}, 00 \frac{3}{4}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{12}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{11}{12}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{7}{12}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{12}\right)$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung für die Intensitätsberechnung (Tabelle 1).

Die nächsten Abstände Mo—Mo betragen im Mittel $2,99 kX \cdot E$. Die Kohlenstoffatome sitzen vermutlich auf den Plätzen: $000, 00 \frac{1}{2}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{6}$.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, handelt es sich bei dieser Struktur um den Rhythmus der Metallschichten nach der Folge: $ABCACB, ABCACB, \dots$, woraus man unmittelbar die Beziehung zum B1-Typ: ABC, ABC, \dots erkennt. Zum Vergleich sind analoge bzw. ähnlich aufgebaute Karbide von Übergangsmetallen der 4 a- bis 6 a-Gruppe mit abgebildet. Dabei ergibt sich bei einer solchen Betrachtung schichtförmiger Bauelemente im Falle des WC-(B8)-Typs ein Rhythmus für die Metallatome: A, A, \dots , beim M_2C -¹⁰(C 27)-Typ: AB, AB, \dots , während der γ' -MoC-Typ als Mischung der beiden $AABB, AABB, \dots$ aufgefaßt werden kann.

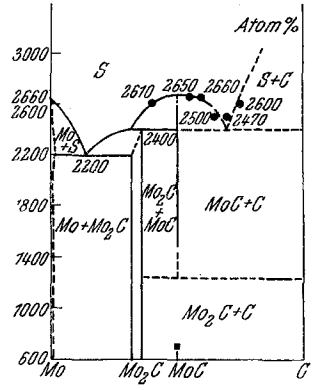


Abb. 3. Zustandsdiagramm Molybdän-Kohlenstoff.

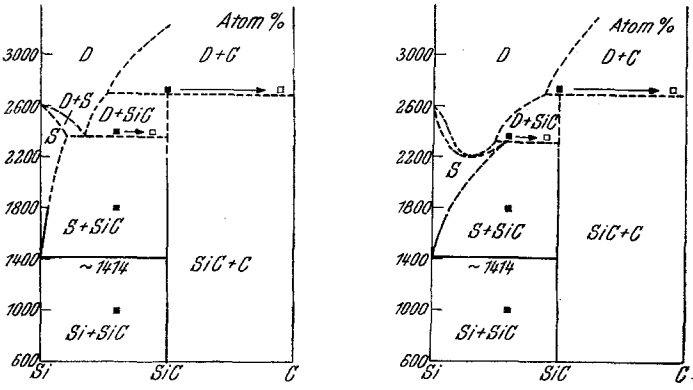


Abb. 4. Mögliche Zustandsdiagramme: Silizium-Kohlenstoff.

In das Zustandsbild nach *W. P. Sykes* sind strichliert, den neuen Befunden Rechnung tragend, die wahrscheinlichen Gleichgewichtslinien

⁹ Wegen des geringen Streuvermögens lassen sich die 6 C-Atome nicht lokalisieren. ¹⁰ M bedeutet darin Metall.

Tabelle I. Auswertung und Intensitätsberechnung der MoC-Phase, Kupfer-K_α-Strahlung*.

Unterstruktur		(hkl)	10 ³ · sin. ² θ berechnet	10 ³ · sin. ² θ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
kubisch (hkl)	hexagonal (hkil)						
(111)	{ (10 $\bar{1}$ 1) (0003)	(0002)	11	—	0	—	K (10 $\bar{1}$ 0) Mo ₂ C
		(0004)	44,6	—	0	—	
		(10 $\bar{1}$ 0)	87,5	—	0	—	
		(10 $\bar{1}$ 1)	90,3	90,4	7,6	mittel	
		(10 $\bar{1}$ 2)	98,5	99,6	19,7	äußerst stark	
		(0006)	100,2	12,8	12,8	äußerst stark	
(200)	(10 $\bar{1}$ 2)	(10 $\bar{1}$ 3)	112,6	113,0	21,2	äußerst stark	K (10 $\bar{1}$ 1) Mo ₂ C
		(10 $\bar{1}$ 4)	132,1	132,0	12,5	sehr stark	
		(10 $\bar{1}$ 5)	157	157,7	3,2	mittel bis schwach	
		(0008)	178	—	0	—	
		(10 $\bar{1}$ 6)	187,7	—	0	—	
		(10 $\bar{1}$ 7)	224	223,3	1,76	schwach	
(220)	{ (11 $\bar{2}$ 0) (10 $\bar{1}$ 4)	(11 $\bar{2}$ 0)	262	262,2	8,0	sehr stark	K (1120) Mo ₂ C
		(10 $\bar{1}$ 8)	265,5	265,3	3,9	mittel bis schwach	
		(11 $\bar{2}$ 2)	273	—	0	—	
		(00010)	278,5	—	0	—	
		(11 $\bar{2}$ 4)	306,6	—	0	—	
		(10 $\bar{1}$ 9)	313	312,7	3,8	mittel bis schwach	
(311)	{ (20 $\bar{2}$ 1) (20 $\bar{2}$ 2) (11 $\bar{2}$ 6) (10 $\bar{1}$ 5)	(20 $\bar{2}$ 0)	350	—	0	—	K (11 $\bar{2}$ 2) Mo ₂ C
		(20 $\bar{2}$ 1)	353	353,8	0,78	äußerst schwach	
		(20 $\bar{2}$ 2)	361	362,2	2,2	sehr stark	
		(11 $\bar{2}$ 6)	362	9,0	9,0	mittel bis schwach	
		(10 $\bar{1}$ 10)	366	365,5	2,2	mittel bis schwach	

												K (2021) Mo_2C
(222)	{ (2022) (0006)	(2023)	375	374,0	2,8	mittel	K (2131) Mo_2C					
		(2024)	394,6	394,3	2,0	mittel bis schwach						
		(00012)	401	401,2	1,3	schwach						
		(2025)	419,6	420,1	0,6	sehr schwach						
		(10111)	424	423,5	0,6	sehr schwach						
		(1028)	440	—	0	—						
		(2026)	450	—	0	—						
		(2027)	486,5	486,0	0,5	sehr schwach						
		(10112)	488	—	0	—						
		(2028)	528	526,2	1,5	schwach						
(400)	(2024)	(11210)	540	—	0	—						
		(00014)	546	—	0	—						
		(10113)	558	557,3	0,5	sehr schwach						
		(2029)	576	574,8	0,5	schwach						
		(2130)	612	—	0	—						
		(2131)	615	614,2	1,0	schwach						
		(2132)	623	—	3,2	diffus, mittel						
		(20210)	628	624,3	1,6	bis schwach						
		(10114)	633	—	1,6	diffus, mittel						
		(2133)	637	636,1	4,3	mittel bis schwach						
(331)	{ (2132) (2025) (1017)	(2134)	656	654,5	3,4	mittel						
		(11212)	663	662,8	7,0	diffus, schwach						
		(2135)	681,6	—	1,2	—						
		(20211)	687	684,1	0,6	—						
		(2136)	712	—	0	—						
		(00016)	714	—	0	—						
		(2132)	—	—	—	—						
		(1126)	—	—	—	—						
		(2132)	—	—	—	—						
		(1126)	—	—	—	—						
(420)	{ (2132) (1126)	(2134)	656	654,5	3,4	mittel bis schwach						
		(11212)	663	662,8	7,0	diffus, schwach						
		(2135)	681,6	—	1,2	—						
		(20211)	687	684,1	0,6	—						
		(2136)	712	—	0	—						
		(00016)	714	—	0	—						
		(2132)	—	—	—	—						
		(1126)	—	—	—	—						
		(2132)	—	—	—	—						
		(1126)	—	—	—	—						

* Die schwachen Mo_2C -Linien sind in dieser Tabelle nicht enthalten; K bedeutet Koinzidenz.

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Unterstruktur		(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
kubisch (hkl)	hexagonal (hkl)						
		(10115)	714	712,9	2,7	diffus, schwach	
		(2137)	748,5	748,5	1,5	diffus, schwach	
		(20212)	751	—	0	—	
(422)	{	(3030)	787	788,2	5,4	mittel bis stark	
		(2134)	790		5,6		
		(3032)	798	0	—		
		(1018)	801	2,96	diffus, schwach		
		(11214)	808	—	0	—	
		(20213)	821	820,1	1,1	diffus, schwach	
		(3034)	831	—	0	—	
		(2139)	838	837,2	9,9	mittel bis stark	
		(3036)	887	886,4	21,2	sehr stark	K (3032) Mo ₃ C
		(21310)	888		10,6		
		(10117)	892	893,5	1,8	mittel	
(511)/(333)	{	(2027)	896	898,9	5,7	mittel bis schwach	
		(0009)	903	904,5	4,2	mittel bis schwach	

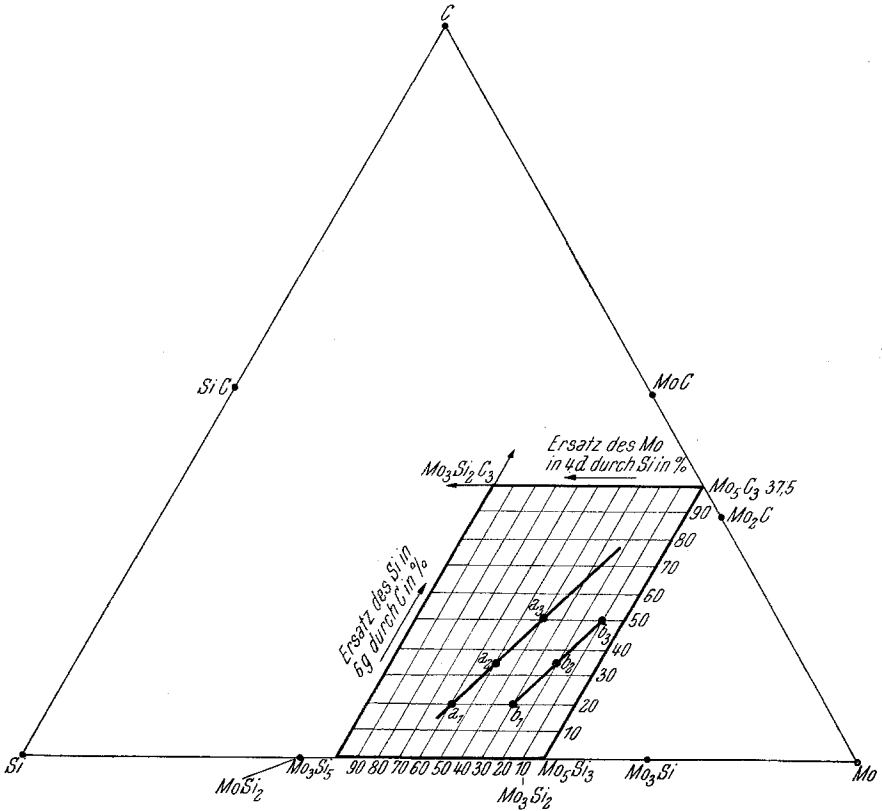


Abb. 5. Schematisches Austauschfeld der ternären Phase im System Mo-Si-C in At%.

6 g $x=0,25$	4 d	6 g $x=0,61$	6 g $x=0,25$	4 d	6 g $x=0,61$	6 g $x=0,25$	4 d	6 g $x=0,61$
Mo ₆	Si ₄	C ₆	Mo ₆	(Mo, Si) ₄	C ₆	Mo ₆	Mo ₄	C ₆
Mo ₆	Si ₄	(C, Si) ₆	Mo ₆	(Mo, Si) ₄	(C, Si) ₆	Mo ₆	Mo ₄	(C, Si) ₆
Mo ₆	Si ₄	Si ₆	Mo ₆	(Mo, Si) ₄	Si ₆	Mo ₆	Mo ₄	Si ₆

im Gebiet oberhalb 33,3 At.-% C eingetragen (Abb. 3). Dabei wurde ferner ein durch Schmelzpunktsbestimmungen aufgefundenenes Eutektikum: $S = MoC + C$ ($\sim 2400^\circ$) berücksichtigt. Die beiden MoC-Modifikationen, γ' - bzw. der WC-Typ nach K. Kuo und G. Hägg blieben außer acht, zumal die Herstellung dort in ganz anderer Weise erfolgt. Bei der Aufklöhung von Molybdän durch CO ist ein zusätzlicher Einbau von

Sauerstoffatomen als stabilisierender Partner nicht ganz von der Hand zu weisen, wogegen das von uns gefundene MoC vor allem sowohl in gesinterten wie auch in geschmolzenen Proben auftritt. Hier dürfte die Gefahr einer solchen Verunreinigung geringer sein.

Silizium—Kohlenstoff.

So bedeutsam und technisch wichtig die Verbindung SiC — das Karborundum mit allen seinen Varietäten — ist, so merkwürdig bleibt

die Tatsache, daß keine systematische Untersuchung über dieses Paar vorliegt. Sehr gut studiert sind dagegen die verschiedenen Modifikationen des SiC, deren Aufbau durch ein einheitliches Bauprinzip geregelt wird¹¹.

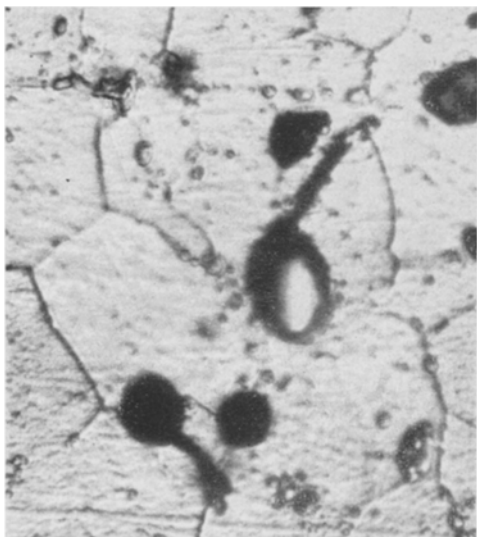


Abb. 6. Gefüge der ternären Phase im System Mo-Si-C. Geätzt mit HF-HNO₃ (× 2000); Poren infolge Drucksinterung.

Auf Grund der Analyse des Verdampfungsrückstandes von verschieden hoch geglühten Si + SiC-Mischungen kann angenommen werden, daß im Zustandsdiagramm bei 1 Atm. ein Gleichgewicht: Dampf + SiC = Silizium-reiche Schmelze beteiligt ist. Nach thermoanalytischen Messungen auf der Silizium-reichen Seite liegt ein Entartungs-

fall der Kristallisation vor. Da die Meßgenauigkeit der thermischen Analyse 10° nicht unterschreitet, ist schwer zu unterscheiden, ob ein entartetes Eutektikum oder Peritektikum besteht.

Eine Analyse des Verdampfungsrückstandes einer Si—C-Probe mit der Zusammensetzung 29 At.-% C ergab nach Glühung bei 1000° und 1800°: 32 bzw. 29 At.-% C, nach Glühung bei 2400° 44 At.-% C. Reines SiC weist nach Glühung bei 2700° 95 At.-% C auf.

Bei Raumtemperatur ergeben die röntgenographische Untersuchung sowie optische Beobachtungen in jedem Falle nur zwei Zweiphasenfelder: Si + SiC und SiC + C. Da auch keine Änderung der Zelldimensionen festzustellen war, dürfte der Homogenitätsbereich von Si und SiC sehr

¹¹ Siehe H. Nowotny, Planseeberichte 1, 43 (1953).

klein sein. Im Zustandsbild (Abb. 4) bleiben die zahlreichen Modifikationen des SiC unberücksichtigt, obwohl z. B. durch *H. N. Baumann*¹² bekannt ist, daß eine Kristallumwandlung bei hohen Temperaturen (oberhalb 2100°) stattfindet. In der Literatur finden sich ferner Angaben, wonach SiC bei rund 2700° schmelzen soll. Nach eigenen Beobachtungen

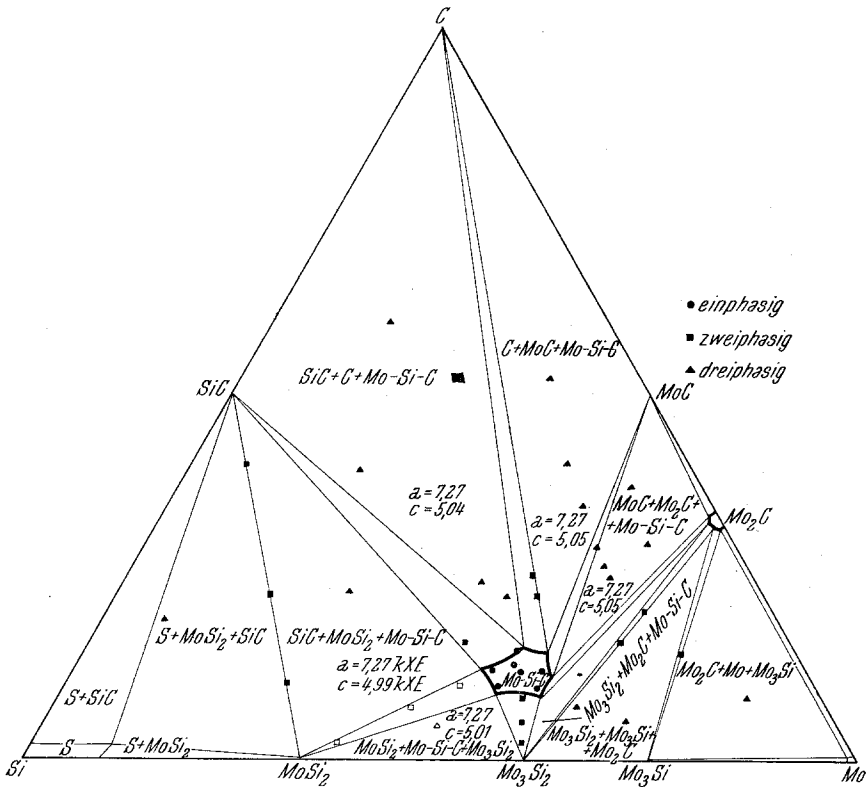


Abb. 7. Isothermer Schnitt im System Mo-Si-C bei 1600° in At%.

handelt es sich aber dabei in Übereinstimmung mit anderen Literaturangaben¹³ sicherlich nicht um ein Schmelzen, sondern um einen Zerfall. Allerdings soll erwähnt werden, daß wir unter Wasserstoff oder Stickstoff als Schutzgas arbeiteten.

Das Dreistoffsystem.

Die Herstellung der Mo—Si—C-Legierungen geschah — wie bereits bei der Besprechung der Randsysteme vermerkt — durch Heißpressen

¹² *H. N. Baumann*, 99th Meeting Electrochem. Soc., Washington 1951.

¹³ *O. Ruff* und *M. Kenschak*, *Z. Elektrochem.* **32**, 518 (1926).

der entsprechenden Pulvermischungen. Die Ausgangsmaterialien waren: Molybdän 99,9% Mo (Metallwerk Plansee G. m. b. H.), Silizium > 99,7% Si und Ruß > 99% C. Außerdem verwendeten wir zur Herstellung von ternären Legierungen Pulver von reinem Mo₂C, MoSi₂ (Metallwerk Plansee G. m. b. H.) und SiC (Elektroschmelzwerk Kempten)¹⁴.

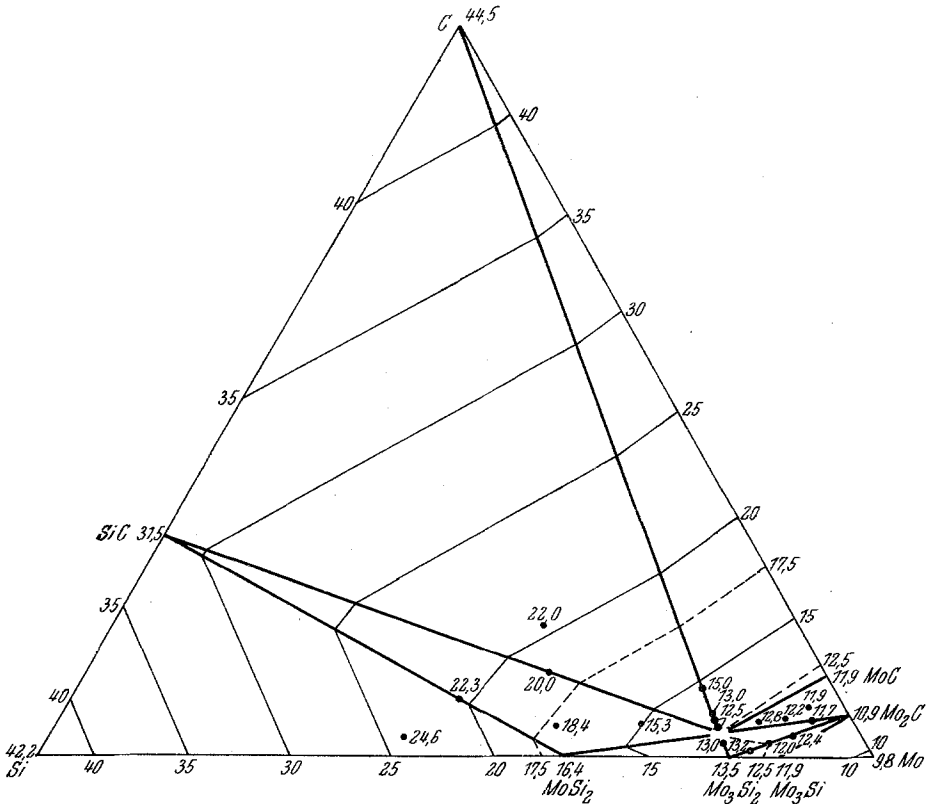


Abb. 8. Spezifisches Volumen von Mo-Si-C-Legierungen (Gew.-%).

Sämtliche Proben wurden bei 1600° 12 Stdn. in einem Wolframrohr-Vakuufofen (10⁻¹ mm Hg) homogenisierend geglüht und dann auf Kohlenstoff analysiert.

Die so hergestellten Legierungen wurden röntgenographiert, ferner deren Dichte und Schmelzpunkt nach der bereits früher beschriebenen Methode ermittelt³. Die gesamten Befunde lassen sich durch den isothermen Schnitt bei 1600° sowie durch Angabe der Schmelzflächen und

¹⁴ Für die Überlassung danken wir Herrn Dr. F. Schroll bestens.

-rinnen einheitlich darstellen. Die Aufteilung der Phasenfelder bei 1600°, die wegen der schwierigen Gleichgewichtseinstellung nicht von vornherein selbstverständlich ist, wird gesichert durch die Untersuchung der Reihen: $\text{SiC} + \text{Mo}_2\text{C}$, $\text{SiC} + \text{Mo}$, $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{C}$, $\text{MoSi}_2 + \text{C}$, $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Si}$, $\text{Mo}_2\text{C} + \text{MoSi}_2$, $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}_3\text{Si}_2$, $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}_3\text{Si}$.

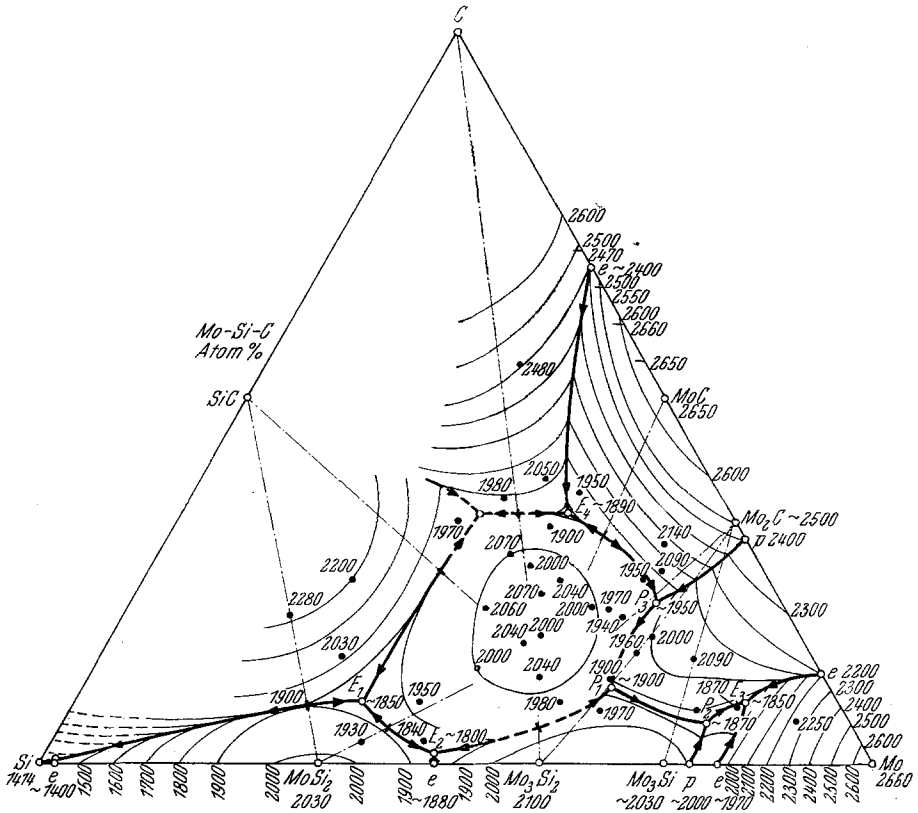


Abb. 9. Schmelzflächen und -rinnen im System Mo-Si-C (At%).

Das interessanteste Ergebnis ist die Existenz einer ternären Phase, die in der $D 8_g$ -Struktur kristallisiert. Sie besitzt einen homogenen Bereich, der sich durch die Änderung der Gitterparameter und Intensitäten klar zu erkennen gibt. Diese Phase, welche strukturell dem Mo_3Si_2 ähnlich ist, wurde bereits bei den Untersuchungen des Randsystems Mo—Si beobachtet, und zwar bei solchen Proben, die einen geringen Kohlenstoffgehalt aufwiesen¹⁵. Sie wurde wegen der Isotypie mit dem $D 8_g$ -Gitter

¹⁵ H. Schachner, E. Cerwenka und H. Nowotny, Mh. Chem. 85, 245 (1954).

als „ Mo_5Si_3 “-Phase bezeichnet. Nachdem Schmelzproben gemäß „ Mo_5Si_3 “, die kohlenstofffrei im Wolframrohr-Kurzschlußofen hergestellt waren, stets Mo_3Si_2 zeigten, scheint somit die Mo—Si—C-Phase singulär zu sein.

Eine genaue röntgenographische Auswertung im Gebiete der ternären Phase zeigte überraschenderweise lediglich eine Änderung der c -Achse, hingegen nicht der a -Achse. Dabei läßt sich nur ein Zusammenhang zwischen Gitterparameter und der Molybdänkonzentration feststellen. Für die Molybdän-reiche Grenze des $D 8_s$ -Typs ergibt sich:

$$a = 7,27 k X \cdot E,$$

$$c = 5,05 k X \cdot E,$$

$$\frac{c}{a} = 0,695,$$

während wir an der Molybdän-armen Homogenitätsgrenze:

$$a = 7,27 k X \cdot E,$$

$$c = 4,99 k X \cdot E,$$

$$\frac{c}{a} = 0,687$$

finden. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Parameter ist nicht sehr ausgeprägt.

Tabelle 2. Intensitätsberechnung der ternären

(hkl)	Mo-arme Proben (Linie α)					
	$\sin^2 \Theta$	Intensität berechnet für Punkt α_1	Intensität berechnet für Punkt α_2	Intensität berechnet für Punkt α_3	Intensität beobachtet	Be- merkung
(10 $\bar{1}$ 0)	14,94	4,5	2,4	1		
(11 $\bar{2}$ 0)	44,82	< 1	< 0,1	< 1	—	
(20 $\bar{2}$ 0)	59,76	13	15,4	18	schwach	
(11 $\bar{2}$ 1)	68,59	30	33,5	36	mittelstark	
(0002)	95,08	10	8,5	7	sehr schwach	
(21 $\bar{3}$ 0)	104,58	20 + 10	21,5 + 10	24 + 10	mittel bis stark	+ $\beta_{(2\bar{1}\bar{3}1)}$
(10 $\bar{1}$ 2)	110,02	15 + 3	16,9 + 3,2	19 + 3,5	mittel	+ $\beta_{(30\bar{3}0)}$
(21 $\bar{3}$ 1)	128,35	60	59	57	sehr stark	
(30 $\bar{3}$ 0)	134,5	19	20	21	mittel	
(11 $\bar{2}$ 2)	139,7	30	33,5	36	mittelstark	
(20 $\bar{2}$ 2)	154,84	< 0,1	< 0,1	< 0,1	—	
(2240)	179,3	< 0,1	< 0,1	< 1	—	

* Die β -Linien sind bis auf Koinzidenzen weggelassen.

Legt man die Annahme zugrunde, wonach der Kohlenstoff die Siliziumatome in 6 g ersetzt, während andererseits die Siliziumatome auf den 4 d-Plätzen das Molybdän teilweise austauschen, so verbleibt man erstens in dem tatsächlichen Existenzbereich der $D 8_3$ -Struktur und zweitens wird es dadurch möglich, die beiden Grenzfälle (Mo-reich und Mo-arm) auch bezüglich der Intensitäten richtig zu deuten. Außerdem erreicht man auf diese Weise eine noch bessere Übereinstimmung für das durch Kohlenstoff stabilisierte „ Mo_5Si_3 “.

Bei diesem Strukturvorschlag macht sich der Ersatz von Silizium durch Kohlenstoff wenig, derjenige von Molybdän durch Silizium genügend bemerkbar, um die Intensitätsunterschiede hervorzubringen, die man beobachtet. Eine derartige Struktur wird nahegelegt durch die Tatsache, daß z. B. im $(Ti, W)_5Si_3$ ein partieller Austausch von Titan durch Wolfram auf der 4 d-Lage erfolgt¹⁵ und daß andererseits in den Disiliziden einheitliche Bauelemente aus Übergangsmetall und Silizium bestehen. Schließlich ist zu bedenken, daß Silizium und Kohlenstoff zwei benachbarte homologe Elemente sind. Der kristallchemische Übergang ist z. B. bewiesen durch die isotype Reihe: Diamant—SiC—Si.

Ein Schema über den idealisierten Austausch gibt Abb. 5. In dem Parallelogramm verbindet Kurve a alle Orte der ternären Phase, für die die Interferenzen $(11\bar{2}1)$ und $(11\bar{2}2)$ gleiche Intensität zeigen, Kurve b

Phase im System Mo—Si—C, Kupfer- K_α -Strahlung*.

Mo-reiche Proben (Linie b)						Mo_5Si_3	
$\sin^2 \Theta$	Intensität berechnet für Punkt b_1	Intensität berechnet für Punkt b_2	Intensität berechnet für Punkt b_3	Intensität beobachtet	Bemerkung	Intensität berechnet	Bemerkung
14,94	< 1	< 0,1	< 0,1	—		1,26	2131 tatsächlich mit Abstand die stärkste Linie. Bei Berechnung gemäß Mo_5Si_3 erreicht 11 $\bar{2}1$ gleiche Intensität!
44,82	< 1	2	4,5	—		4,7	
59,76	18	21	24,5	schwach		22,6	
68,05	30	33	36	mittel		26,7	
92,92	7	6	4,5	sehr schwach		5,3	
104,58	26 + 10	28,5 + 10	30 + 10	mittel bis stark	+ $\beta(2\bar{1}31)$	32,8	
107,86	20	22	24	mittel		24,7	
127,8	61	59	57	sehr stark		64,0	
134,5	25,5	27	28,5	mittel		34,7	
136,74	43	46	49	mittelstark		58,0	
152,68	< 1	0,1	0,1	—		0,72	
179,3	< 1	< 1	1	—		1,2	

alle diejenigen, für welche die Intensität der $(11\bar{2}1)$ etwa $\frac{3}{4}$ jener von $(11\bar{2}2)$ beträgt. Der letztgenannte Fall trifft für Molybdän-reiche Proben, der erste für Molybdän-arme Legierungen zu. Diese Überlegungen werden gestützt durch die in Tabelle 2 angeführte Intensitätsberechnung.

Demnach kommt der ternären Phase die Formel:

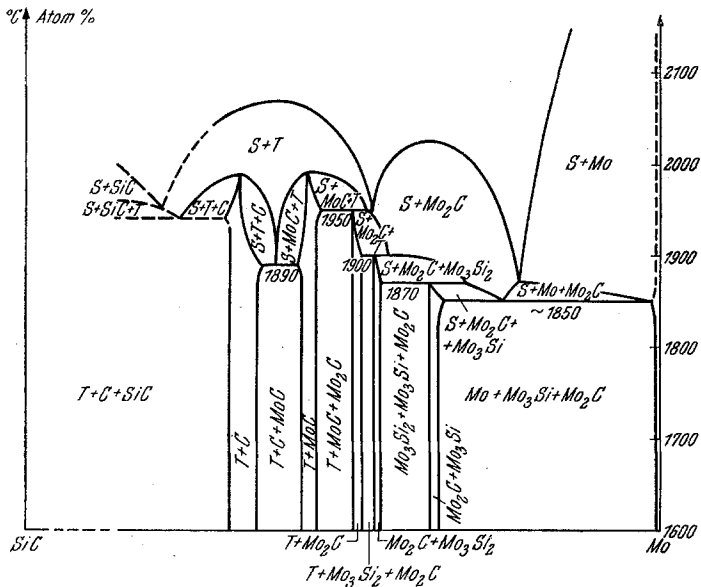
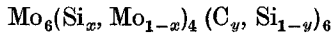


Abb. 10. Schnitt SiC-Mo.

zu, wobei x zwischen 0,10 und 0,55 und y zwischen 0,15 und 0,40 schwanken kann¹⁶.

Die ternäre Verbindung hat metallisches Aussehen und eine Dichte von 8,0 g/cm. Die Mikrohärtigkeit (50 g Belastung) beträgt 1460 kg/qmm. Es handelt sich also um einen mittelharten Hartstoff¹⁷. Abb. 6 zeigt das Gefüge einer Mo—Si—C-Legierung, die aus der ternären Phase besteht. Es läßt sich wegen der großen Beständigkeit dieser Verbindung nur schwer entwickeln.

¹⁶ Röntgenaufnahmen von Cr-Si-C- und W-Si-C-Proben, die nunmehr in ähnlicher Weise wie die Mo-Si-C-Legierungen hergestellt wurden, ließen sich — obzwar sie nicht völlig homogen waren — ebenfalls durch den $D8_s$ -Typ deuten.

¹⁷ Über weitere Eigenschaften der ternären Verbindung wird demnächst berichtet.

Der isotherme Schnitt (Abb. 7) ist gekennzeichnet durch die Zweiphasenfelder: $\text{MoSi}_2 + (\text{Mo—Si—C})$ -Phase, $\text{Mo}_3\text{Si}_2 + (\text{Mo—Si—C})$, $\text{Mo}_2\text{C} + (\text{Mo—Si—C})$, $\text{MoC} + (\text{Mo—Si—C})$, $\text{C} + (\text{Mo—Si—C})$, $\text{SiC} + (\text{Mo—Si—C})$, $\text{MoSi}_2 + \text{SiC}$, $\text{Mo}_3\text{Si}_2 + \text{Mo}_2\text{C}$ und $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_2\text{C}$ sowie die entsprechend schmalen Zweiphasenfelder entlang den Randsystemen. Dazwischen liegen die Dreiphasenfelder, von denen jenes mit $\text{Si} + \text{MoSi}_2 + \text{SiC}$ sowie $\text{SiC} + (\text{Mo—Si—C}) + \text{C}$ die größten sind.

Eine Prüfung der Dichte nach dem Auftriebsverfahren liefert streuende Ergebnisse, da wir keinerlei zusätzlichen metallischen Binder verwendeten. Trotzdem kann der Befund in befriedigender Weise mit der gegebenen Aufteilung der Phasenfelder in Beziehung gebracht werden (Abb. 8). Interessant ist die merkliche Verdichtung der ternären Phase gegenüber Mo_3Si_2 .

Ein ungefähres Bild der Schmelzfläche vermittelt Abb. 9, in der allerdings die Gleichgewichtslinien nahe dem Randsystem Si—C wegen des Auftretens der Dampfphase und somit der ungenügenden Kenntnis von Reaktionstemperaturen offen bleiben. Die ternäre Phase besitzt ein flaches Maximum und dürfte nicht wesentlich stabiler sein als die ähnlich aufgebaute Nachbarphase Mo_3Si_2 . Von dem Gleichgewicht mit der Dampfphase abgesehen, haben die Flächen der primären SiC - und C -Kristallisation zweifellos die größte Ausdehnung. Die Schmelzfläche von Mo_3Si wird infolge der peritektischen Reaktion stark abgeschnürt.

Folgende, in Tabelle 3 angeführten Gleichgewichte können wahrscheinlich gemacht werden:

Tabelle 3. Schmelzgleichgewichte.

Bezeichnung	Reaktion	Temperatur in °C	Bemerkung
E_1	$S = \text{MoSi}_2 + \text{SiC} + T \dots\dots\dots$	rund 1850	gesichert
E_2	$S = \text{MoSi}_2 + \text{Mo}_3\text{Si}_2 + T \dots\dots\dots$	„ 1800	gesichert
E_3	$S = \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo} \dots\dots\dots$	„ 1850	gesichert
E_4	$S = \text{MoC} + T + \text{C} \dots\dots\dots$	„ 1890	
P_1	$S + T = \text{Mo}_3\text{Si}_2 + \text{Mo}_2\text{C} \dots\dots\dots$	„ 1900	möglicherweise entartet
P_2	$S + \text{Mo}_3\text{Si}_2 = \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_2\text{C} \dots\dots\dots$	„ 1870	
P_3	$S + \text{MoC} = \text{Mo}_2\text{C} + T \dots\dots\dots$	„ 1950	möglicherweise entartet

E : ternäres Eutektikum, P : ternäres Peritektikum, S : Schmelze, T : ternäre Phase.

Bei den anderen Umsetzungen kann nicht immer zweifelsfrei entschieden werden, ob eine eutektische oder peritektische Reaktion vorliegt.

Auf Grund der beschriebenen Gleichgewichte muß angenommen werden, daß eine mehr oder weniger vollständige Reaktion zwischen

Kohlenstoff und MoSi_2 die Sinterung von MoSi_2 -Körpern auf Graphitunterlagen ungünstig beeinflusst. Geht man hingegen von der ternären Phase aus, so steht diese nicht nur unmittelbar mit Kohlenstoff im Gleichgewicht, sondern die quasibinär eutektische Schmelze liegt nahe an der ternären Phase, ein Fall, wie er im allgemeinen bei Tränkwerkstoffen erwünscht ist. Ausgehend vom Molybdän-Silizium gewinnt demnach der Schnitt: $\text{Mo}_3\text{Si}_2\text{-C}$ an Bedeutung. Über die vergleichsweise bessere oder schlechtere Zunderbeständigkeit der ternären Mo-Si-C -Phase gegenüber MoSi_2 -Körpern sind noch Versuche im Gange¹⁷.

Interessant ist ferner der Schnitt SiC-Mo wegen der möglichen Hartstoffkombination mit dem an Härte überragenden und ebenso billigen Karborund. Ein metallischer Binder ist im Gleichgewichtsfall bestenfalls nur MoSi_2 bzw. die ternäre Phase, aber nicht Molybdän selbst (Abb. 10). Für technische Silizidkörper kommen wahrscheinlich Siliziumhaltige Legierungen der Eisenmetalle in Frage.