

Disilizidsysteme

Von

H. Kudielka und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und der
Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol

Mit 23 Abbildungen

(Eingelangt am 4. April 1956)

Mit Hilfe röntgenographischer und thermoanalytischer Methoden wurden weitere Systeme von Disiliziden der 4., 5. und 6. Gruppe untersucht.

Interessante Befunde ergeben sich bei: $\text{Cr}(\text{Ta})\text{Si}_2$ — TiSi_2 — $\text{Mo}(\text{W})\text{Si}_2$, TiSi_2 — TaSi_2 — CrSi_2 und CrSi_2 — TaSi_2 — MoSi_2 . Zwischen $\text{Cr}(\text{Ta})\text{Si}_2$ und $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2$ bzw. $(\text{Ti}, \text{W})\text{Si}_2$ mit C 40-Typ besteht ein lückenloser Übergang. Außerdem wird die Mischungslücke im System CrSi_2 — TaSi_2 durch TiSi_2 bzw. MoSi_2 geschlossen.

Wegen der praktischen Bedeutung der Disilizide hochschmelzender Metalle wurde im Anschluß an vorangegangene Untersuchungen¹⁻⁴ der Aufbau der Zweistoffsysteme ZrSi_2 — TaSi_2 , ZrSi_2 — CrSi_2 , ZrSi_2 — MoSi_2 , TiSi_2 — TaSi_2 , TaSi_2 — MoSi_2 und TaSi_2 — WSi_2 studiert. Ferner untersuchten wir den grundsätzlichen Aufbau nachstehender Dreistoff-(Quasidreistoff-) Systeme: TiSi_2 — CrSi_2 — WSi_2 , TiSi_2 — CrSi_2 — MoSi_2 , TiSi_2 — ZrSi_2 — MoSi_2 , TiSi_2 — TaSi_2 — MoSi_2 , TiSi_2 — TaSi_2 — CrSi_2 , TiSi_2 — TaSi_2 — WSi_2 , TaSi_2 — CrSi_2 — MoSi_2 .

¹ H. Nowotny, R. Machenschalk, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 85, 241 (1954).

² H. Nowotny, H. Schroth, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 84, 579 (1953).

³ H. Nowotny, R. Kieffer und H. Schachner, Mh. Chem. 83, 1243 (1952).

⁴ E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid, Mh. Chem. 86, 385 (1955).

^{4a} Unveröffentlicht. ^{4b} Vorliegende Arbeit.

Tabelle 1 (linke Hälfte)

<p>$TiSi_2$, C 54</p> <p>5 — 45 — 1300° C</p> <p>1</p> <p>$ZrSi_2$</p> <p>$HfSi_2$</p>	<p>5 15 — 1800° C</p> <p>1</p> <p>VSi_2</p> <p>$NbSi_2$</p> <p>~ 50 — 1300° C</p> <p>4 b</p> <p>$TaSi_2$</p>	<p>7 12 — 1300° C</p> <p>2</p> <p>$CrSi_2$</p> <p>7 — C 40 — 60 — 1300° C</p> <p>3</p> <p>$MoSi_2$</p> <p>5 — C 40 — 42 — 1300° C</p> <p>3</p> <p>WSi_2</p>
<p>$ZrSi_2$, C 49</p> <p>$HfSi_2$</p>	<p>~ 0 — 1300° C</p> <p>1</p> <p>VSi_2</p> <p>$NbSi_2$</p> <p>68 — 1300° C</p> <p>4 b</p> <p>$TaSi_2$</p>	<p>~ 0 — 1300° C</p> <p>4 b</p> <p>$CrSi_2$</p> <p>5 — 1300° C</p> <p>4 b</p> <p>$MoSi_2$</p> <p>WSi_2</p>
<p>$HfSi_2$, C 49</p>	<p>VSi_2</p> <p>$NbSi_2$</p> <p>$TaSi_2$</p>	<p>$CrSi_2$</p> <p>$MoSi_2$</p> <p>WSi_2</p>

Tabelle I (rechte Hälfte)

<p>VSi_2, C 40</p> <p>0 — 100 1550° C — 4</p> <p>NbSi_2</p> <p>0 — 100 4 a</p> <p>TaSi_2</p>	<p>CrSi_2</p> <p>64 — 96 1550° C — 4</p> <p>MoSi_2</p> <p>WSi_2</p>	<p>CrSi_2, C 40</p> <p>32 — 54 1300° C — 3</p> <p>MoSi_2</p> <p>16 — 30 1300° C — 3</p> <p>WSi_2</p>
<p>NbSi_2, C 40</p> <p>TaSi_2</p>	<p>CrSi_2</p> <p>MoSi_2</p> <p>WSi_2</p>	<p>MoSi_2, C II</p> <p>0 — 100 1300° C — 3</p> <p>WSi_2</p>
<p>TaSi_2, C 40</p>	<p>40 — 88 1300° C — 2</p> <p>CrSi_2</p> <p>56 — 84 1300° C — 4 b</p> <p>MoSi_2</p> <p>30 — 76 1300° C — 4 b</p> <p>WSi_2</p>	<p>WSi_2, C II</p>

Die Mischreihen wurden aus den einzelnen Disiliziden durch Heißpressen und nachfolgendes Tempern bei 1300° C (24 Std., H₂-Atmosphäre, Titangetter)⁵ hergestellt. Die Disilizidkomponenten wurden ihrerseits in Mengen von je 1 bis 2 kg durch Abreagieren (Sintern) von Kaltpreßlingen unter Wasserstoff im Kurzschlußofen gewonnen. Die Ausgangssilizide wurden röntgenographisch geprüft und durchwegs als einheitlich erkannt.

Pseudo-Zweistoffsysteme

Tabelle 1 (S. 472/473) gibt eine Zusammenstellung aller Disilizidkombinationen der 4., 5. und 6. Gruppe einschließlich der noch nicht

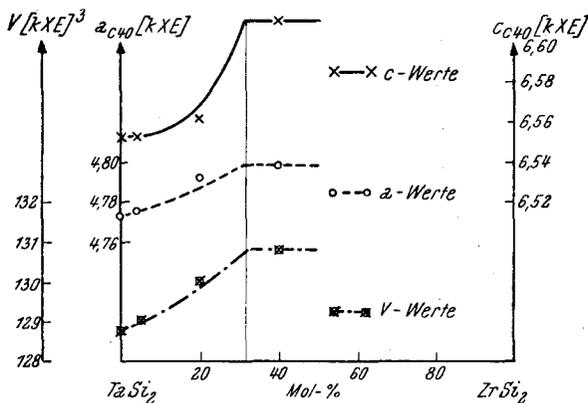


Abb. 1. Verlauf von Gitterkonstanten und Elementarzellvolum im System TaSi₂—ZrSi₂.

bearbeiteten. Bei den bereits untersuchten Systemen sind die entsprechenden Literaturstellen angemerkt.

ZrSi₂—TaSi₂: In diesem System stellt man trotz fehlender Isotypie eine beträchtliche Löslichkeit von ZrSi₂ in TaSi₂ fest, die bei 1300° C bis etwa 30 Mol-% ZrSi₂ reicht. Im Röntgenogramm der Probe, die 40 Mol-% ZrSi₂ enthält, sieht man bereits neben den Linien des (Ta, Zr)Si₂-Mischkristalls ganz schwach solche von ZrSi₂. Die besonders bei den Rückwärtsinterferenzen auftretende Linienverbreiterung deutet auf nicht völlige Gleichgewichtseinstellung hin. Die Löslichkeit von TaSi₂ in ZrSi₂ ist so geringfügig, daß sie erst an den letzten Rückwärtsinterferenzen bemerkbar wird. Die 4 Mol-% TaSi₂ enthaltende Legierung ist bereits zweiphasig. In der Abb. 1 ist der Verlauf von Elementarzellvolum und Gitterkonstanten dargestellt.

⁵ Im Falle des ZrSi₂ wurde diesmal mit Erfolg das Zirkonhydrid eingesetzt, wodurch die Reaktion leicht unter Kontrolle gehalten werden konnte. Im Vergleich zur Herstellung aus Zr-Metall geht die Reaktionswärme auf rund ein Drittel zurück.

$ZrSi_2$ — $CrSi_2$: Hier zeigt keine der beiden Komponenten bei $1300^\circ C$ merkliche Löslichkeit, was auch auf Grund des Befundes der früher untersuchten Reihe $ZrSi_2$ — VSi_2 ¹ in Anbetracht des noch größeren Unterschiedes der Radien von Zr und Cr zu erwarten war. Alle Legierungen erwiesen sich bei der röntgenographischen Untersuchung als heterogen.

$ZrSi_2$ — $MoSi_2$: In $ZrSi_2$ lösen sich etwa 5 Mol-% $MoSi_2$. Die dabei beobachtbare Kontraktion des C 49-Gitters ist in Abb. 2 dargestellt. Die $MoSi_2$ -Komponente bleibt unverändert.

$TiSi_2$ — $TaSi_2$: Während in $TiSi_2$ die Ti-Lagen praktisch nicht durch Tantal ersetzt werden können, lösen sich in $TaSi_2$ etwa 50 Mol-% $TiSi_2$. Die Abhängigkeit der Gitter-

konstanten von der Konzentration konnte hier zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze wegen der nahezu gleichen Atomradien von Ti und Ta nicht benutzt werden.

Die Festlegung der Löslichkeit mit einem Wert von etwa 50 Mol-% erfolgte deshalb auf Grund des röntgenographischen Befundes der Legierungen mit 40 und 60 Mol-% $TaSi_2$; erstere war eindeutig heterogen, letztere völlig homogen. Die Schmelzpunktmessungen weisen auf die Existenz eines Eutektikums bei etwa 15 Mol-% $TaSi_2$ hin (Abb. 3). Die Angaben

über den Schmelzpunkt von $TaSi_2$ schwanken. Der von uns verwendete Wert stammt aus dem Buch von R. Kieffer und P. Schwarzkopf⁶. Die offensichtlich nach unten abweichenden Schmelzpunkte bei den pseudo-binären Legierungen für 4 und 20 Mol-% $TiSi_2$ lassen sich aber auch durch eine Konzentrationsverschiebung im System Ta—Si erklären.

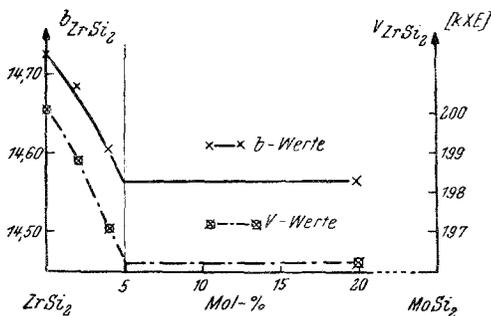


Abb. 2. Verlauf von Elementarzellvolumen und b -Werten im $(Zr, Mo)Si_2$ -MK

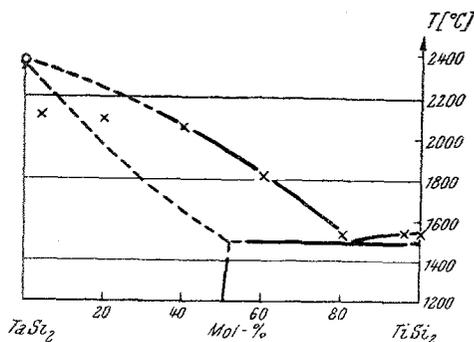


Abb. 3. Schmelzdiagramm des Systems $TiSi_2$ — $TaSi_2$

⁶ Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

$TaSi_2$ — $MoSi_2$: Im System $TaSi_2$ — $MoSi_2$ zeigen beide Komponenten Löslichkeit. Die Löslichkeitsgrenze des $(Ta, Mo)Si_2$ -Mischkristalls liegt bei etwa 60 Mol-% $MoSi_2$ ($1300^\circ C$), während $MoSi_2$ 15 Mol-% $TaSi_2$ aufnimmt (Abb. 4). Die teilweise stark streuenden Schmelzpunkt-

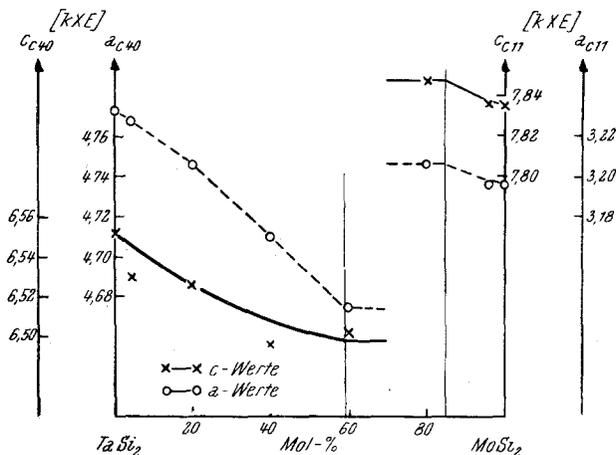


Abb. 4. Gitterkonstantenverlauf im System $TaSi_2$ — $MoSi_2$

messungen sind mit einem eutektischen Punkt bei etwa 30 Mol-% $TaSi_2$ verträglich. Es sei wieder auf das Verhalten $TaSi_2$ -reicher Legierungen verwiesen.

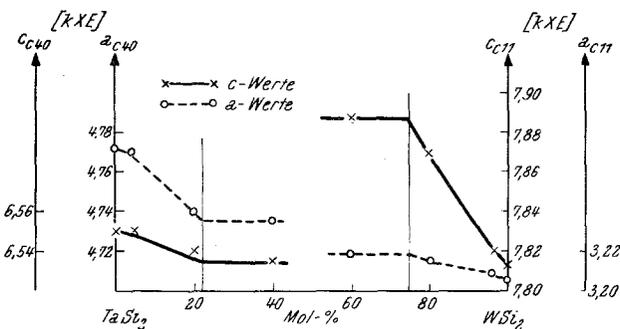


Abb. 5. Gitterkonstantenverlauf im System $TaSi_2$ — WSi_2

$TaSi_2$ — WSi_2 : Wie zu erwarten, liegen wegen der kristallchemischen Ähnlichkeit von $MoSi_2$ und WSi_2 hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei $TaSi_2$ — $MoSi_2$; beide Löslichkeitsgrenzen sind gegen $TaSi_2$ hin verschoben (Abb. 5 und 6).

(Pseudo-) Dreistoffsysteme von Disiliziden

Eine Voraussage des grundsätzlichen Aufbaues kann in den meisten Fällen bereits aus der Kenntnis der entsprechenden Zweistoffsysteme gemacht werden, weshalb im allgemeinen mit wenig Proben das Auslangen gefunden werden konnte. Das einzige bisher untersuchte System ist $TiSi_2-MoSi_2-WSi_2^3$.

Von folgenden Dreistoffsystemen wurden die isothermen Schnitte bei $1300^\circ C$ röntgenographisch untersucht²:

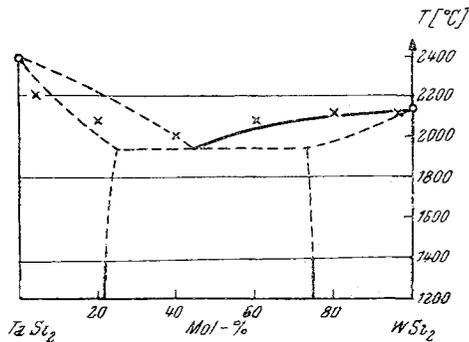
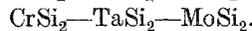
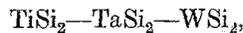
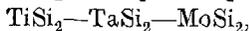
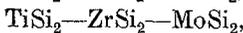
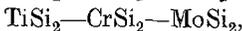


Abb. 6. Melzdiagramm des Systems $TaSi_2-WSi_2$

Mit Ausnahme des $ZrSi_2$ enthaltenden Systems wurden die Schmelzpunkte bzw. Schmelzintervalle bestimmt.

Das $ZrSi_2$ enthaltende Dreistoffsystem nimmt möglicherweise eine Sonderstellung ein, weil $ZrSi_2$ von C. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen⁵ als inkongruent schmelzend angegeben wird. Aus der Schmelze abgeschreckte Legierungen der Zusammensetzung $Zr(1)Si(2)$ zeigen jedoch nicht $ZrSi_2$, sondern $ZrSi_2$. Es könnte aber hierbei die Abschreckgeschwindigkeit unzureichend gewesen sein. Probenzusammensetzung und Ergebnisse sind in den üblichen Dreiecks-

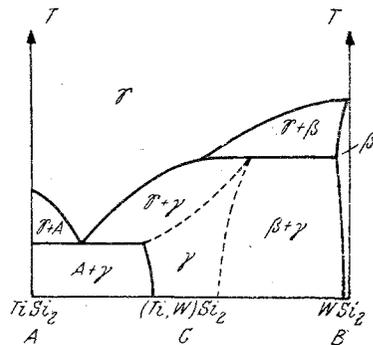


Abb. 7. Melzdiagramm des Randsystems $TiSi_2-WSi_2$ (schematisch)

Abschreckgeschwindigkeit unzureichend gewesen sein. Probenzusammensetzung und Ergebnisse sind in den üblichen Dreieckskoordinaten dargestellt, wobei in den homogenen Bereichen auch der Gang der Gitterkonstanten (isoparametrische Linien) verfolgt werden kann. Frühere Untersuchungen sind mitberücksichtigt (Kreise).

² Es handelt sich um die Schnitte bei der Zusammensetzung MSi_2 im jeweiligen Vierstoffsystem $A-B-C-Si$ (A, B, C: Metall).

⁵ C. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen, Trans. amer. Soc. Metals 44, 518 (1952).

$TiSi_2-CrSi_2-WSi_2$: Die drei Randsysteme $TiSi_2-CrSi_2$, $CrSi_2-WSi_2$ und $TiSi_2-WSi_2$ waren bereits bekannt. Wegen zu geringer Schmelzpunktsunterschiede läßt sich nicht entscheiden, ob die im letztgenannten

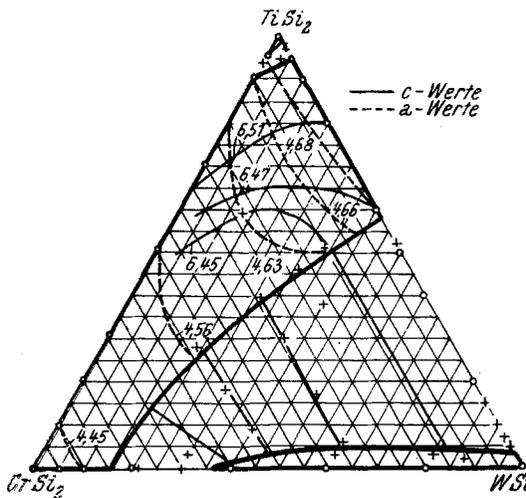


Abb. 8. Isothermer Schnitt (1300° C)

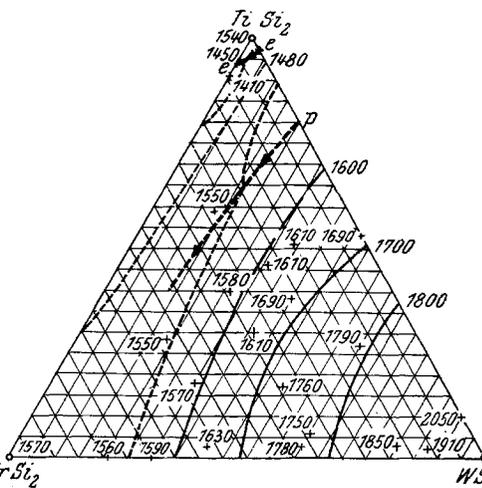


Abb. 9. Schmelzdiagramm $TiSi_2-CrSi_2-WSi_2$

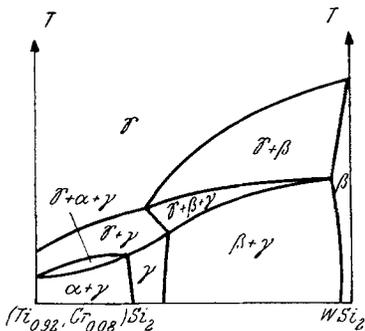


Abb. 10

System bestehende $C 40$ -Phase offen oder verdeckt schmilzt. Aus diesem Grunde wurde nunmehr eine Legierung mit 48 Mol-% WSi_2 sowohl bei 1300° C getempert als auch mit Hilfe einer *Langmuir*-Fackel niedergeschmolzen, wobei die Deckfläche des zylindrischen Heißpreßlings erhitzt wurde, bis die Schmelze entlang des Zylindermantels abließ und auf der Schamotteunterlage rasch erstarrte. Das Röntgenogramm einer solchermaßen geschmolzenen und abgeschreckten Probe wurde nun mit

jenem der getemperten Legierung verglichen; im ersteren Falle waren fast nur Linien von WSi_2 feststellbar, während im letzteren ganz überwiegend der $CrSi_2$ -Typ auftrat. Dieses Verhalten kann durch verdecktes Schmelzen erklärt werden (Abb. 7).

In diesem Pseudo-Dreistoffsystem ist vor allem bemerkenswert, daß sich der homogene Bereich des $C 40$ -Typs vom $CrSi_2$ bis in das gegenüberliegende Randsystem erstreckt (Abb. 8 und 9). Einen von der WSi_2 -Ecke ausgehenden $x-T$ -Schnitt zeigt Abb. 10.

$TiSi_2-CrSi_2-MoSi_2$: Da sich $MoSi_2$ und WSi_2 in kristallchemischer Hinsicht ganz ähnlich verhalten, lieferte die Untersuchung des vorliegenden Pseudo-Dreistoffsystems ähnliche Ergebnisse wie das System

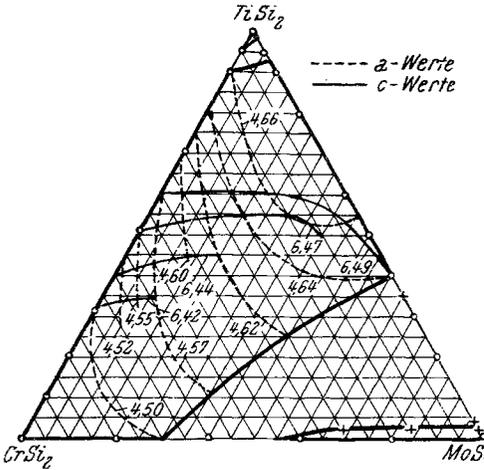


Abb. 11. Isothermer Schnitt (1300°C)

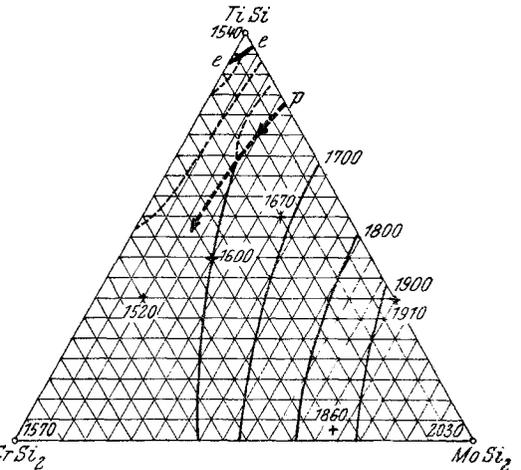


Abb. 12. Schmelzdiagramm $TiSi_2-CrSi_2-MoSi_2$

$TiSi_2-CrSi_2-WSi_2$ (Abb. 11 und 12). Abb. 13 gibt den Verlauf der Elementarzellvolumina und des Achsenverhältnisses c/a in einem Schnitt durch den homogenen $C 40$ -Bereich von $(Ti, Cr, Mo)Si_2$ wieder. Um festzustellen, ob die $C 40$ -Phase im Randsystem $TiSi_2-MoSi_2$ ebenfalls verdeckt schmilzt,

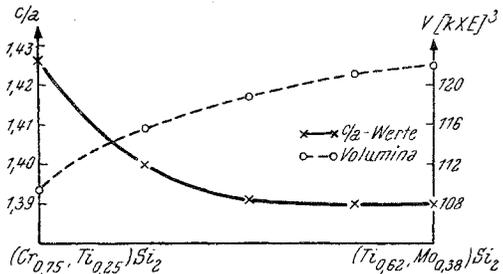


Abb. 13. Verlauf von Achsenverhältnis und Zellvolumen im $(Ti, Cr, Mo)Si_2-MK$

wurde eine Legierung mit 35 Mol-% $TiSi_2$ diesmal im Kroll-Ofen niedergeschmolzen. Es ergeben sich wieder Anzeichen für verdecktes Schmelzen, da das Abkühlen durch Stromabschaltung bei diesem Verfahren einer Abschreckung gleichkommt. Aus einem Vergleich der Gitterkonstanten des $C 40$ -Typs in der getemperten und der geschmolzenen Probe geht hervor, daß der Homogenitätsbereich der $C 40$ -Phase in diesem Randsystem bei der peritektischen Temperatur gegen $MoSi_2$ hin verschoben ist. Die Gitterkonstanten für den $C 40$ -Typ liegen dann bei: $a = 4,63_0$ und $c = 6,50_5 k X \cdot E$. Mit analogen Ver-

hältnissen dürfte im Pseudo-Zweistoffsystem $TiSi_2$ — WSi_2 zu rechnen sein, wo sich wegen der zu geringen Menge an peritektisch gebildeter C 40-Phase keine Ermittlung der Gitterkonstanten durchführen ließ.

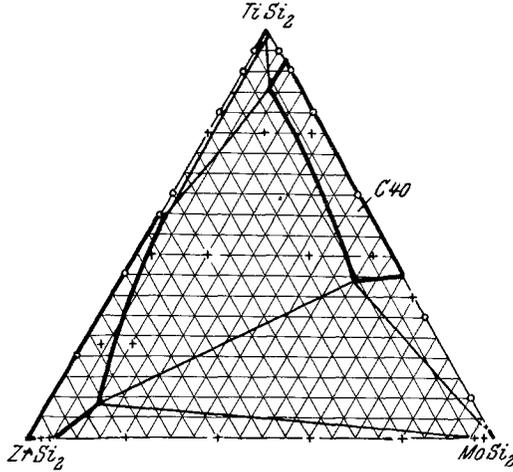


Abb. 14

$TiSi_2$ — $ZrSi_2$ — $MoSi_2$:

Dieses System wurde nur röntgenographisch untersucht; es zeigt die erwartete Phasenfeldaufteilung entsprechend Abb. 14.

$TiSi_2$ — $TaSi_2$ — $CrSi_2$:

Wie schon Untersuchungen über das Randsystem $CrSi_2$ — $TaSi_2$ ergeben haben, bilden die beiden isotypen Komponenten keine lückenlose Mischkristallreihe, was auf den erheblichen Radienunterschied zwischen den beiden Metallatomen zu-

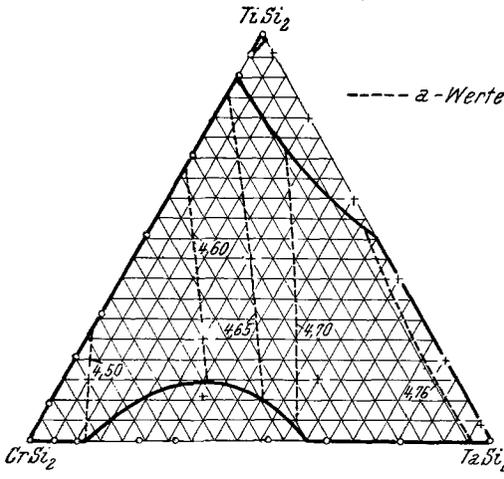


Abb. 15. Isothermer Schnitt (1800° C)

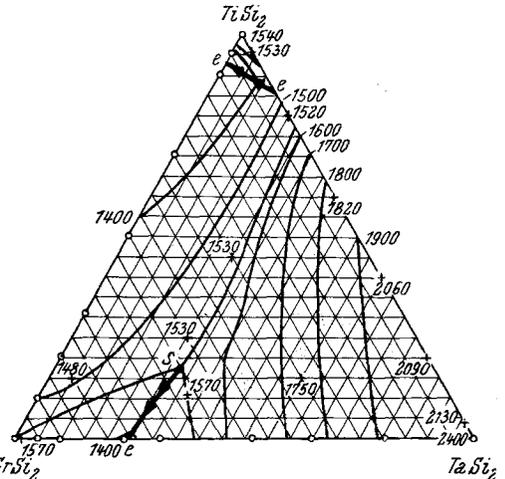


Abb. 16. Schmelzdiagramm $TiSi_2$ — $CrSi_2$ — $TaSi_2$

rückgeführt werden kann. Doch schien es möglich — der Atomradius von Ti liegt zwischen dem von Cr und Ta —, die Mischungslücke zu schließen, was tatsächlich experimentell gefunden werden konnte (Abb. 15).

Das Abschnüren der Mischungslücke macht sich, wie aus Abb. 16 hervorgeht, durch das Auftreten eines singulären Punktes (s) auf der Schmelzfläche bemerkbar.

$TiSi_2$ — $TaSi_2$ — $MoSi_2$: Auch bei diesem System war die Frage von Interesse, ob $TaSi_2$ in die isotype $(Ti, Mo)Si_2$ -Phase homogen übergeht. Die Löslichkeitsgrenzen bei $1300^\circ C$ und der Verlauf der Gitterkonstanten

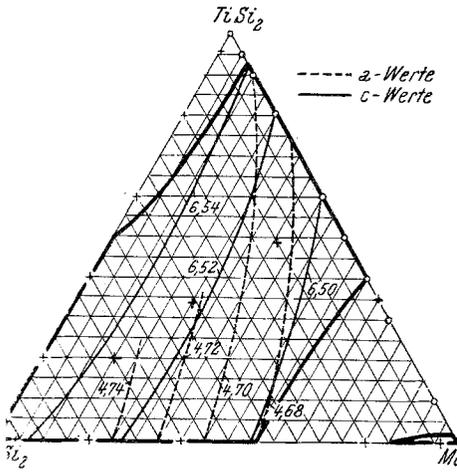


Abb. 17. Isothermer Schnitt ($1300^\circ C$)

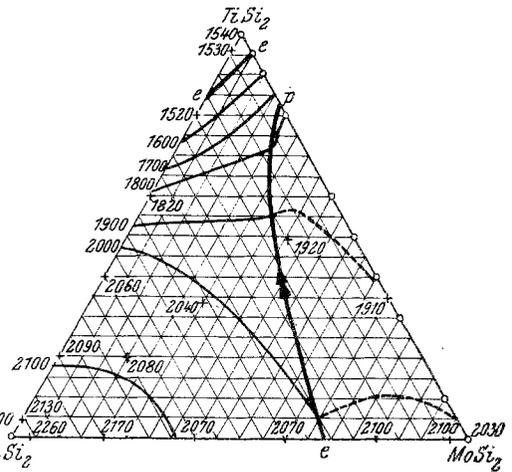


Abb. 18. Schmelzdiagramm $TiSi_2$ — $TaSi_2$ — $MoSi_2$

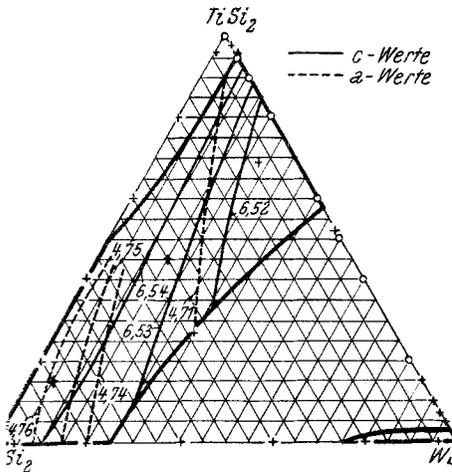


Abb. 19. Isothermer Schnitt ($1300^\circ C$)

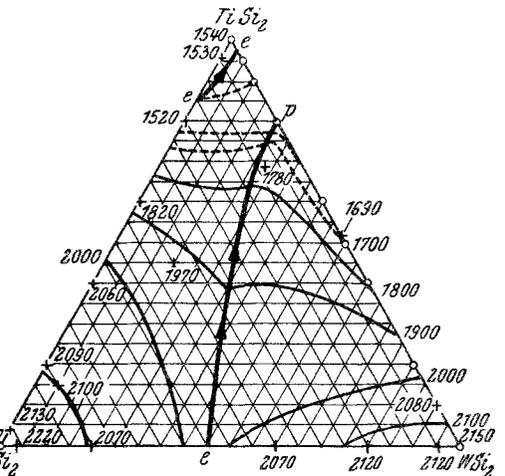


Abb. 20. Schmelzdiagramm $TiSi_2$ — $TaSi_2$ — WSi_2

im ausgedehnten homogenen C_{40} -Bereich gehen aus Abb. 17 hervor. Die Untersuchung des Schmelzverhaltens führte unter Berücksichtigung der in den Randsystemen herrschenden Verhältnisse zur Annahme einer Schmelzrinne zwischen dem Peritektikum ($TiSi_2$ — $MoSi_2$) und dem Eutektikum ($TaSi_2$ — $MoSi_2$) (Abb. 18).

$TiSi_2$ — $TaSi_2$ — WSi_2 : Wegen der weitgehenden kristalchemischen Ähnlichkeit von $MoSi_2$ und WSi_2 ist dieses Pseudodreistoffsystem wieder ganz analog aufgebaut wie das oben beschriebene (Abb. 19 und 20).

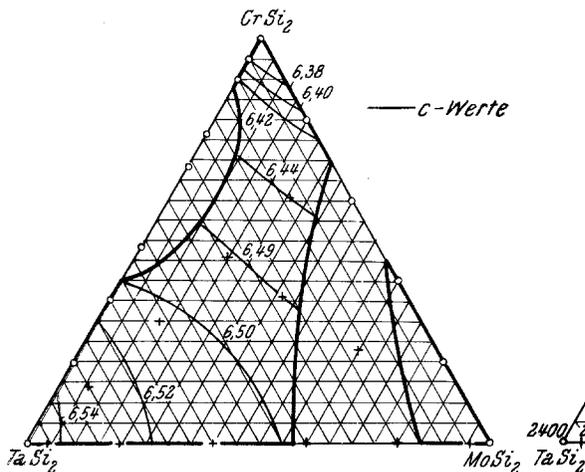


Abb. 21. Isothermer Schnitt (1300° C)

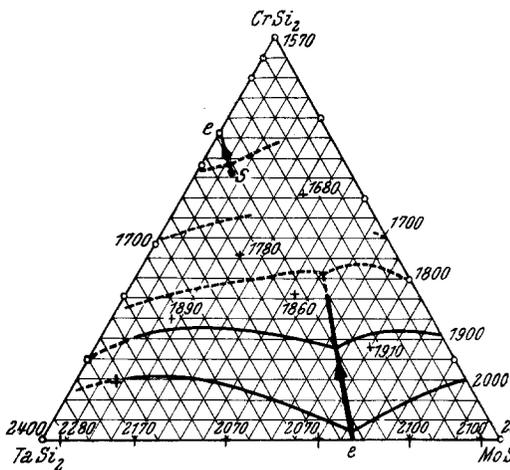


Abb. 22. Schmelzdiagramm $CrSi_2$ — $TaSi_2$ — $MoSi_2$

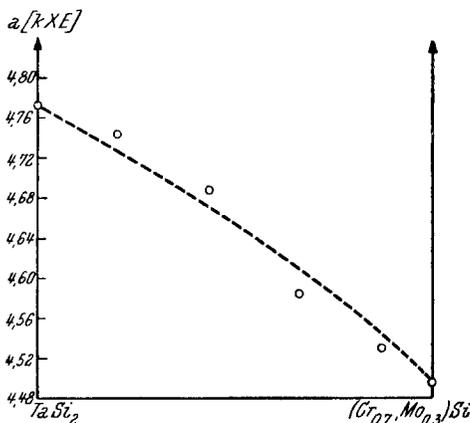


Abb. 23

$TaSi_2$ — $CrSi_2$ — $MoSi_2$: Wie bereits erwähnt, läßt sich die Mischungslücke zwischen $CrSi_2$ und $TaSi_2$ durch Zusatz von $TiSi_2$ überbrücken. Aus dem folgenden isothermen Schnitt geht hervor, daß dies auch durch $MoSi_2$ -Zugabe möglich ist (Abb 21). $MoSi_2$ liegt gleichfalls hinsichtlich der Größe des Metallatoms zwischen $TaSi_2$ und $CrSi_2$. Dementsprechend ist im Schmelzdiagramm wieder

mit der Ausbildung eines singulären Punktes zu rechnen (Abb. 22). Die im Randsystem $TaSi_2$ — $MoSi_2$, beginnende eutektische Rinne endet als peritektische in $CrSi_2$ — $MoSi_2$. Abb. 23 gibt den Gitterkonstantenverlauf der C 40-Phase im Schnitt $TaSi_2$ — $(Cr_{0,7}, Mo_{0,3})Si_2$ wieder.

Wir danken den Herren Dr. R. Kieffer und Dr. F. Benesovsky von der Metallwerke Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol für ihre tatkräftige Unterstützung.