

# Das Dreistoffsystem: Chrom-Silizium-Bor

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien  
und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee A. G., Reutte (Tirol)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1958)

Der Aufbau des Dreistoffsystems: Chrom—Silizium—Bor wird im Schnitt bei 1300° C auf Grund heißgepreßter Proben ermittelt. Neben den bekannten binären Silizid- und Boridphasen, deren Existenz bestätigt wird, tritt als beherrschende Kristallart bei der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}$  die ternäre D 8<sub>8</sub>-Phase auf.  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  (T 2) nimmt erhebliche Mengen an  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  auf.

Im Anschluß an die Untersuchung der Systeme: Mo—Si—B und W—Si—B<sup>1</sup> wurde das Zustandsdiagramm von Cr—Si—B studiert, in der Absicht, die Lage der Existenzbereiche der T 1-, T 2- bzw. D 8<sub>8</sub>-Phase sowie deren kristalchemische Gesetzmäßigkeit kennenzulernen. Chromboride haben erhebliche technische Bedeutung, z. B. als Bestandteil verschleißfester Aufspritzlegierungen, gewonnen<sup>2</sup> und Chromsilizide scheinen ein gegenüber früheren Angaben<sup>3</sup> erheblich besseres Zunderverhalten zu besitzen<sup>4</sup>.

Chrom-Silizium: Ein grundsätzliches Zustandsdiagramm ist von R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Schroth<sup>5</sup> angegeben worden; es erfährt le-

<sup>1</sup> H. Nowotny, E. Dimakopoulou und H. Kudielka, *Mh. Chem.* **88**, 180 (1957); H. Nowotny, R. Kieffer und F. Benesovsky, *Planseeber. Pulvermetallurgie* **5**, 86 (1957).

<sup>2</sup> Z. B. Colmoy, vgl. A. B. Post, E. Pipitz und W. H. Hertz, *Powder Met. Bull.* **7**, 149 (1956).

<sup>3</sup> R. Kieffer, F. Benesovsky und K. Konopicky, *Ber. dtsh. keram. Ges.* **31**, 223 (1954).

<sup>4</sup> H. A. De Vincentis und W. E. Russel, *Ceram. Abstr.* **1956**, 2401.

<sup>5</sup> H. Schroth, *Dissertation*, T. H. Graz, 1952; R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Schroth: *Z. Metallkde.* **44**, 437 (1953).

diglich hinsichtlich der T 1-Phase eine geringfügige Änderung, da die strukturehemische Analyse für eine Zusammensetzung  $\text{Cr}_5\text{Si}_2$  anstatt  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  spricht<sup>6</sup>. Nicht näher bekannt war die Löslichkeit von Silizium in festem

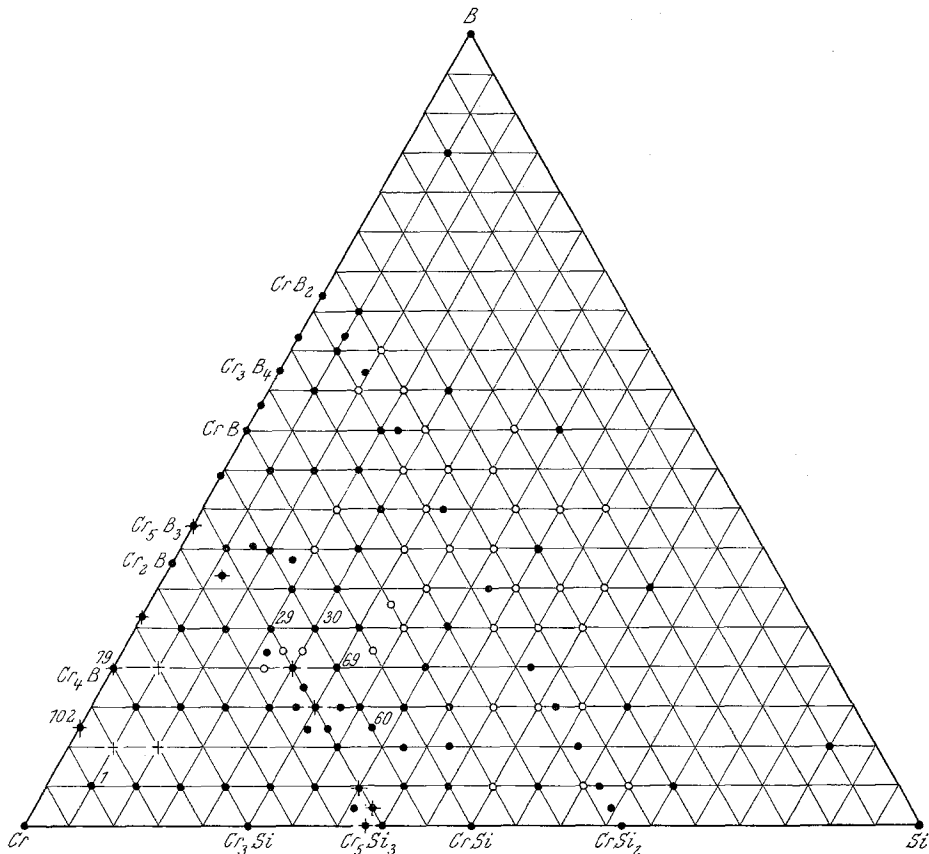


Abb. 1. Lage der Proben • Röntgenographisch untersucht + Schmelzproben

Chrom sowie die genaue Lage der Reaktionstemperaturen:  $S = \text{Cr}-\text{Mk} + \text{Cr}_3\text{Si}$  bzw.  $S = \text{T} 1 + \text{CrSi}$  ( $S = \text{Schmelze}$ ).

Chrom-Bor: Ein vorläufiges Schaubild von Chrom bis  $\text{CrB}$  stammt von *F. W. Glaser*<sup>7</sup>, der folgende Phasen nachweist:  $\text{Cr}_2\text{B}$  mit einem merklich breiten homogenen Bereich,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  ( $\text{Cr}_3\text{B}_2$ ) und  $\text{CrB}$ . Strukturehemische Untersuchungen von *R. Kießling*<sup>8</sup> einerseits sowie *F. Bertaut* und *P. Blum*<sup>9</sup> andererseits führten zum Nachweis von  $\text{Cr}_4\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$  (C 16-Typ),

<sup>6</sup> *E. Parthé, H. Schachner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 182 (1955).

<sup>7</sup> *F. W. Glaser*, Private Mitt. 1954.

<sup>8</sup> *R. Kießling*, Acta Chem. Scand. **3**, 595 (1949).

<sup>9</sup> *F. Bertaut* und *P. Blum*, C. r. Acad. Sci. [Paris], **236**, 1055 (1953).

$\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  und  $\text{CrB}_2$  (C 32-Typ). Ferner liegen im Rahmen einer zusammenfassenden Besprechung von hochschmelzenden Boriden Angaben über das Verhalten von Chrom-Bor-Phasen vor<sup>10</sup>.

Bezüglich des Randsystems: Bor-Silizium sei auf eine vorangegangene Mitteilung<sup>1</sup> hingewiesen und bemerkt, daß eine Phase  $\text{SiB}_n$  ( $n \geq 10$ ) von *E. Parthé* als  $\text{SiB}_{12}$  identifiziert wurde. Diese ist identisch mit  $\text{AlB}_{12}$  und entspricht offensichtlich einer Bormodifikation<sup>11</sup>. Dagegen wurde in jüngster Zeit ein Silikoborid der Formel  $\text{SiB}_6$  gefunden<sup>12</sup>, für dessen Existenz sich bereits bei *H. Moissan*<sup>13</sup> Hinweise finden.

#### *Herstellung der Proben und Untersuchungsmethoden*

Folgende Ausgangsstoffe gelangten zur Verwendung:

Elektrolyt-Chrom in Pulverform (Schmelztechnik-München) mit max. 0,04% C, etwa 0,1% Fe und 0,02% Si.

Silizium (Péchiney-Paris) 99,9% Si mit 0,01% Fe.

Bor (Cooper Metal Association) Grade „D“ in Pulverform, 96,35% B mit 0,34% C, 0,62% Fe.

Pulvermischungen ( $> 60 \mu$  Korngröße) der in Abb. 1 verzeichneten Probenansätze wurden wie früher heißgepreßt<sup>14</sup>. Die so hergestellten Preßlinge wurden dann sorgfältig von den Außenzonen durch Abschleifen befreit, eine Maßnahme, durch welche ein Einwandern von oberflächlich aufgenommenem Kohlenstoff beim nachträglichen Tempern weitgehend hintangehalten wird. Trotz der hohen Affinität des Kohlenstoffs zu Chrom war die Aufnahme gering, wie die Analysen der geglühten Legierungen beweisen. Die C-Gehalte lagen zwischen 0,03 und 0,08%. Das Tempern erfolgte wieder unter gereinigtem Argon bei 1300° (13 Std.). Die Glühzeit war relativ kurz, um die Borverluste gering zu halten. Neben rd. 120 heißgepreßten und getemperten Legierungen wurden noch einige Schmelzproben im Lichtbogenofen hergestellt.

Die Untersuchung erstreckte sich auf röntgenographische und Schmelzpunktmessungen sowie auf Gefügebeobachtungen<sup>15</sup>.

#### *Ergebnisse in den Randsystemen*

Mittels der Cr-Si-Proben, deren Ansätze die obengenannten Phasen einschließen, konnten die Befunde über  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}$  und  $\text{CrSi}_2$  voll

<sup>10</sup> *P. Schwarzkopf* und *F. W. Glaser*, *Z. Metallkde.* **44**, 353 (1953).

<sup>11</sup> Freundl. Mitteilung von Herrn *Dr. E. Parthé*, MIT Cambridge (Mass.).

<sup>12</sup> *G. V. Samsonow* und *V. S. Latyschewa*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **105**, 499 (1955); *F. C. Cline*, *Nature* [London] **181**, 476 (1958).

<sup>13</sup> *H. Moissan* und *A. Stock*, *C. r. Acad. Sci. (Paris)* **131**, 139 (1900).

<sup>14</sup> *E. Cerwenka*, *Dissertation*, T. H. Graz 1951.

<sup>15</sup> Über das Zunderverhalten und andere Eigenschaften dieser Legierungen wird a. a. O. berichtet.

bestätigt werden; dies gilt auch von den Schmelzpunkten dieser Kristallarten. In den chromreichen Proben war neben  $\text{Cr}_3\text{Si}$  eine geringe Menge von  $\text{Cr}_2\text{N}$  nachweisbar; Stickstoff wird beim Tempern leicht eingeschleppt. Chrom vermag einige Atomprozent Si homogen einzubauen, doch ist die Gitterkonstante von  $2,89 k X.E$  für den in Probe 1 beständigen Chrom-Mischkristall nicht charakteristisch, weil auch Stickstoff zugegen sein kann.  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  tritt im Zweistoff: Cr—Si nur in einem sehr schmalen Homogenitätsgebiet auf. Lediglich an der letzten Linie — (004)-Reflex einer Aufnahme mit Cr- $K_\alpha$ -Strahlung — ist eine äußerst geringe Gitteränderung meßbar<sup>16</sup>. Eine Probe mit 40 Atom-% Si ist röntgenographisch nicht

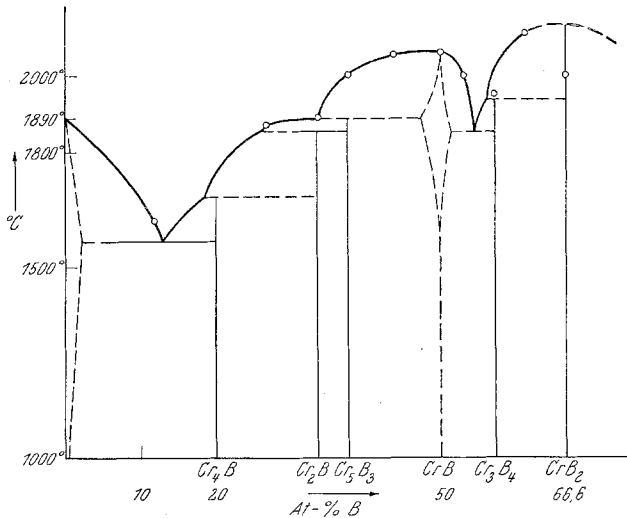


Abb. 2. Zustandsdiagramm: Cr— $\text{CrB}_2$ , aufgestellt unter zusätzlicher Verwendung von Daten nach *F. W. Glaser*

völlig homogen; es sind geringe Mengen von  $\text{Cr}_3\text{Si}$  vorhanden, was mit der Annahme einer peritektischen Reaktion:  $\text{S} + \text{Cr}_3\text{Si} = \text{Cr}_5\text{Si}_3$  im Einklang steht.

Von den Chromboriden konnten  $\text{CrB}_2$  rein,  $\text{CrB}$  ziemlich homogen,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  dagegen nur in heterogenen Proben neben  $\text{CrB}_2$  bzw.  $\text{CrB}$  nachgewiesen werden. Die Existenzbereiche dieser Phasen sind im Zweistoffsystem durchweg sehr schmal und röntgenographisch kaum feststellbar. Die Gitterkonstanten stimmen mit den Literaturangaben überein.

Die Phase  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  mit T 2-Typ<sup>17</sup> konnte in den Sinterproben nur zusam-

<sup>16</sup> Die Gitterkonstanten stimmen mit den seinerzeit gemessenen überein; *H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka: Mh. Chem. 87, 447 (1956).*

<sup>17</sup> Nach *E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. 86, 859 (1955)*; als T 2-Typ aufgefaßt. Damit im Einklang steht auch die hohe Löslichkeit von  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ , d. h. Austausch von Bor durch Silizium.

men mit  $\text{CrB}$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{B}$  gefaßt werden. Als Gitterkonstanten ergeben sich für  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ :  $a = 5,43$ ,  $c = 10,05 \text{ kX. E.}$  Der Wert für die  $c$ -Achse ist merklich kleiner als jener von Bertaut und Blum<sup>9</sup> und es deutet nichts auf eine Gitteränderung im Zweistoff: Cr—B.  $\text{Cr}_2\text{B}$  läßt sich in heterogenen Legierungen sowohl neben T 2 und CrB, wie auch zusammen

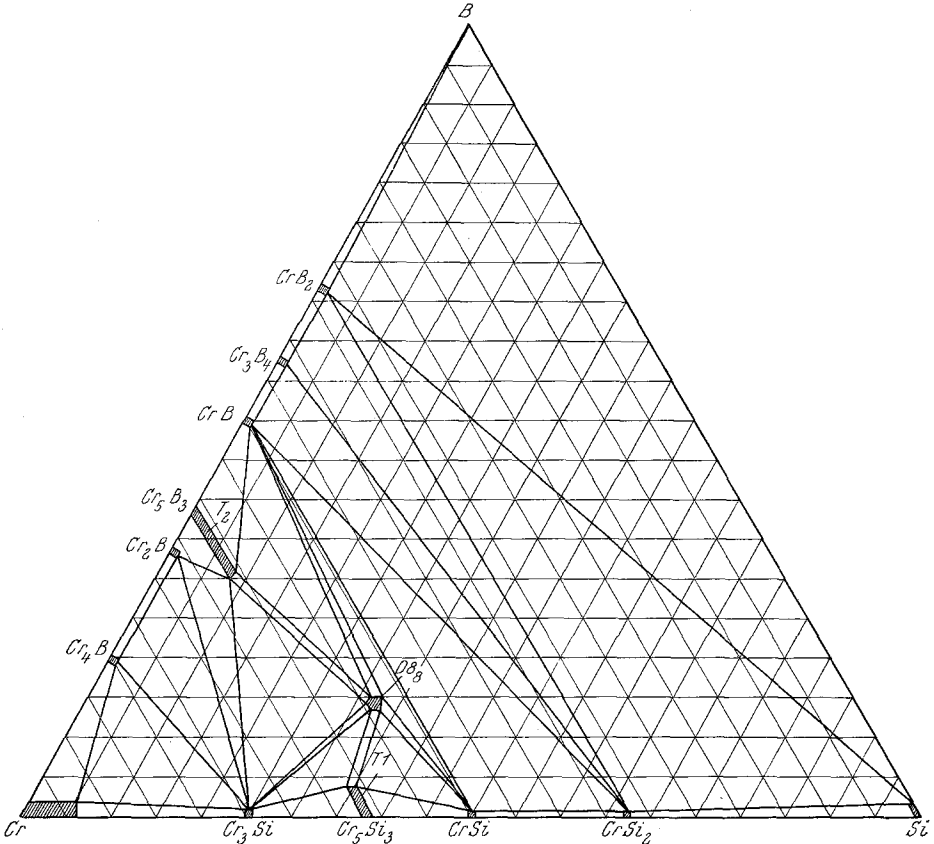


Abb. 3. Aufstellung der Phasenfelder im Dreistoff: Cr—Si—B im Schnitt bei 1300° C

mit  $\text{Cr}_4\text{B}$  bzw. Cr—Mk. identifizieren. Die Gitterparameter von  $\text{Cr}_2\text{B}$  stimmen mit den Literaturangaben gut überein.  $\text{Cr}_4\text{B}$  wird in heterogenen Legierungen neben Cr—Mk. nachgewiesen. In den binären Cr—B-Proben trat keinerlei Nitrid als Verunreinigung auf. Auf Grund von Schmelzpunktmessungen ist der in Abb. 2 angegebene Verlauf der Liquiduslinie einigermaßen gesichert, die Lage der nonvarianten Gleichgewichte (bei konstantem Druck) wahrscheinlich.

Der Schmelzpunkt von  $\text{CrB}_2$  wurde durch E. R. Honak<sup>18</sup> zu 1850° C

<sup>18</sup> E. R. Honak, Dissertation T. H. Graz, 1951.

$\pm 50^\circ \text{C}$  bestimmt. Allerdings ist sicher, daß zwischen  $\text{CrB}_2$  und Bor ein tiefschmelzendes Eutektikum besteht. Es ist möglich, daß infolge geringer Anteile desselben eine niedrigere Temperatur vorgetauscht wird.

*Das Dreistoffsystem: Cr—Si—B*

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse liefert im Schnitt bei  $1300^\circ$  die in Abb. 3 gezeigte Aufteilung der Phasenfelder. Ähnlich wie bei den homologen Systemen mit Molybdän und Wolfram tritt eine ternäre Kristallart — bei etwa  $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}$  — auf. Während aber bei Mo—Si—B und

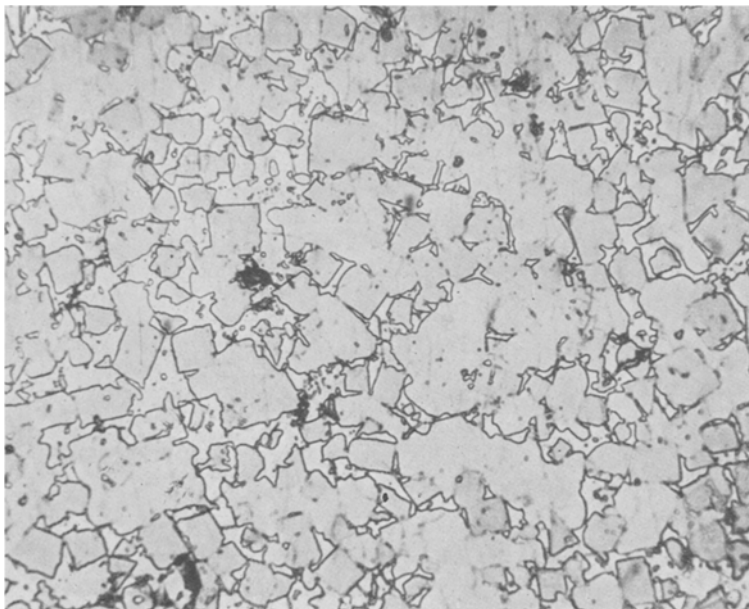


Abb. 4. Gefügebild einer Legierung mit 55 At% Cr, 32,5 At% Si und 12,5 At% B. Befund: vorwiegend  $D_{8s}$ -Phase. 600fach

W—Si—B die T 2-Phase charakteristisch ist, rückt diese bei Cr—Si—B an das Randsystem. Dafür schiebt sich ähnlich wie z. B. bei V—Si—B die  $D_{8s}$ -Struktur ein<sup>19</sup>. Die Befunde an geschmolzenen Proben stimmen jeweils mit dem betreffenden Zustandsfeld überein.

Die röntgenographische Ermittlung der Lage der ternären Phase stößt hier auf einige Schwierigkeiten, weil sich ihr Linienmuster mit dem eines Gemisches von  $\text{CrSi} + \text{CrB}$  weitgehend deckt; doch sollte nach den bisher aufgefundenen Regelmäßigkeiten eine Zusammensetzung in Richtung auf das zugesetzte kleine Metalloid zu erwarten sein. Tatsächlich ist auch eine Legierung Nr. 60 ziemlich homogen, Abb. 4. Trotz der un-

<sup>19</sup> H. Kudielka, H. Nowotny und G. Findeisen, Mh. Chem. **88**, 1048 (1957).

genügenden Gleichgewichtseinstellung tritt die D 8<sub>8</sub>-Phase in sehr vielen Proben im Mittelgebiet stark auf (z. B. Probe Nr. 30, 69).

Die Gitterkonstanten der D 8<sub>8</sub>-Phase gemäß Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B liegen mit:  $a = 7,05$ ,  $c = 4,72 k X \cdot E$ ,  $c/a = 0,670$  etwas über den entsprechenden Werten der durch Kohlenstoff stabilisierten Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Phase mit D 8<sub>8</sub>-Typ<sup>6</sup>. Dies läßt sich wegen der zusätzlichen Auffüllung des Gitters durch das gegenüber Kohlenstoff größere Bor-Atom verstehen. Die Auffüllung des idealen D 8<sub>8</sub>-Gitters (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) ist hier bereits beträchtlich, was als Hinweis gewertet werden kann, daß dessen Stabilität bezüglich Auffüllung, maximal Me: (Si + X) = 1:1, fast erreicht wird. Dies erklärt, warum keine D 8<sub>8</sub>-Phase bei Mo—Si—B bzw. W—Si—B angetroffen wird.

In den Silizidphasen tauscht, wie schon früher gezeigt werden konnte<sup>16</sup>, allein T 1 merkliche Mengen Silizium durch Bor aus, wobei sich die Zelle verkleinert (Si—B-Substitution). Analog wird in den Borid-Phasen Bor durch Silizium offensichtlich nur in der T 2-Phase in größeren Mengen ersetzt; auch hier liegt ein Substitutionstyp vor. Die Gitterkonstanten wachsen beträchtlich bei Löslichkeit von Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; Messungen an Probe 29 ergaben:  $a = 5,63$  und  $c = 10,48 k X \cdot E$ . Analog erfolgt bei Substitution eine Kontraktion des T 2-Gitters bei Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, im Falle Silizium durch das kleinere Bor ersetzt wird.

Chrom nimmt sicher viel weniger von Bor als von Silizium auf, weil in Probe 1 neben dem Cr—Mk. lediglich Cr<sub>4</sub>B vorhanden ist.

Die Schmelzpunktmessungen im Dreistoffsystem Cr—Si—B erlauben wegen der merklichen Streuung keine sichere Festlegung der Schmelzflächen<sup>20</sup>, doch sind die beherrschenden Kristallarten CrB<sub>2</sub>, CrB und Cr<sub>3</sub>Si. Die ternäre Phase Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B dürfte im Gegensatz zu T 1 und T 2 gerade noch unzersetzt schmelzen.

<sup>20</sup> Über eine versuchsweise Angabe der Schmelzflächen, siehe *E. Piegger*, Dissertation, T. H. Graz, 1958.