

Ein Beitrag zum Dreistoff: Molybdän-Aluminium-Silizium

Von

H. Nowotny und C. Brukl

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

Aus den Komponenten erschmolzene Mo-Al-Si-Legierungen werden in einem ausgedehnten Konzentrationsgebiet röntgenographisch untersucht. Es besteht eine lückenlose Mischreihe zwischen Mo_3Al und Mo_3Si . In Mo_5Si_3 (T 1) kann Silizium bis etwa zu einem Drittel durch Aluminium ersetzt werden. MoSi_2 nimmt nur geringe Mengen an Aluminium auf bis etwa zu Al/Si 0,05. Als ternäre Phase tritt die schon früher beobachtete Kristallart $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ mit CrSi_2 -Typ in einem ausgedehnten Bereich bis zur Zusammensetzung MoSiAl auf. Diese Mischphasen sind mit den Mo-Aluminiden im Gleichgewicht.

Das in Angriff genommene Dreistoffsystem ist von mehreren Gesichtspunkten aus von Interesse. So konnten bereits in früheren Arbeiten^{1, 2} Aussagen über das Rekristallisationsverhalten von Aluminium nach Zusatz geringer Mengen an MoSi_2 gewonnen werden. Besonders herausgestellt sei die Frage des Zunderschutzes von MoSi_2 , wo man annimmt, daß ein dicht abschließender SiO_2 -Film die maßgebliche Rolle spielt. Dabei mag sowohl der Angriff von Aluminium auf das hochschmelzende MoSi_2 wie auch die Bildung von Al-Silikat-Schichten von Bedeutung sein³.

Das noch ausstehende Randsystem: Molybdän-Aluminium ist in der Zwischenzeit von F. Sperner⁴ in den wesentlichen Punkten aufgeklärt worden. Danach sollen die Aluminide MoAl_{12} , MoAl_5 , MoAl_3 und Mo_3Al inkongruent, MoAl_2 kongruent schmelzen (etwa 2000°C). Un-

¹ H. Nowotny und H. Huschka, Mh. Chem. **88**, 494 (1957).

² H. Huschka und H. Nowotny, Z. Metall **12**, 6 (1958).

³ Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Powder Metallurgy No. 1 und 2; 145 (1958).

⁴ F. Sperner, Z. Metallkunde **50**, 588 (1959).

bekannt sind noch die Strukturen von MoAl_3 und MoAl_2 ; für die erstgenannte wird eine tetragonale Elementarzelle angegeben.

Etwa 60 Legierungen wurden aus den Komponenten⁵ sowie aus Molybdän, Aluminium und MoSi_2 bzw. Mo_5Si_3 im Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre erschmolzen. Als Tiegelmateriale⁶ benutzten wir Quarz und Sinterkorund; der Quarztiegel wurde allerdings im Bereich mittlerer und hoher Mo-Konzentrationen durch das Aluminium bereits merklich reduziert, was eine Verschiebung des Ansatzes auf Silizium-reichere Proben bewirkte. Bei den Mo-reichen Proben macht sich auch die Verdampfung von Al und Si bemerkbar. Beim Schmelzen im Lichtbogen-Ofen fand *Sperner*⁴ einen Verlust von 1–3% Al. Die hergestellten Legierungen waren im Falle der Verwendung von Sinterkorund immer, bei Quarztiegeln in überwiegender Zahl genügend homogen und durchwegs metallisch. Die Untersuchung erfolgte auf röntgenographischem Wege (Cu-K α - und Cr-K α -Strahlung).

Der Schnitt: Mo_3Al — Mo_3Si

Beide Kristallarten haben Cr_3O -Struktur (A 15-Typ)^{7, 8}. Wegen der geringen Unterschiede im Gitterparameter ist eine lückenlose Mischreihe

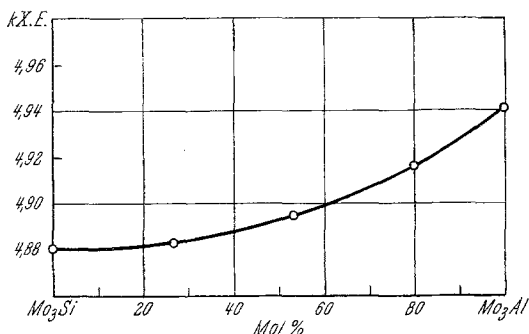


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstante im $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ -Mischkristall

von vornherein wahrscheinlich. Diese wird auch durch die Mo-reichen Proben vollkommen bestätigt. Abb. 1 zeigt die kontinuierliche Änderung im Gitterparameter des $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ -Mischkristalls⁹. Der Verlauf weist in Richtung auf eine geringe Kontraktion bei der Mischphasenbildung¹⁰. Weitere Legierungen, die $\text{Mo}_3(\text{Al, Si})$ enthalten, kommen mit ihren

Gitterkonstanten ebenfalls auf diese Kurve zu liegen; sie wurden aber nicht aufgenommen, da bei einem Teil eine merkliche Konzen-

⁵ Der Reinheitsgrad der Komponenten war derselbe wie in der Arbeit 2 angegebene.

⁶ Der keramische Tiegel befand sich zwecks rascher Erhitzung in einem eng anliegenden Graphittiegel.

⁷ J. L. Ham und A. J. Herzig, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. **73**, 727 (1951).

⁸ D. H. Templeton und C. H. Dauben, Acta Cryst. **3**, 261 (1950).

⁹ Die Gitterparameter der binären Phasen stimmen mit den Literaturangaben überein.

¹⁰ Es ist möglich, daß die Kontraktion infolge der Konzentrationsverschiebungen in Richtung auf Mo_3Si etwas kleiner ist.

trationsverschiebung eingetreten war. Schließlich konnte aus einer heterogenen Probe, die vorwiegend aus $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ und $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ bestand, ein Einkristall dieser Phase in Form einer flachen Nadel (0,1 mm lang) isoliert werden. Eine DK-Aufnahme um die Nadelachse [001] lieferte für die Gitterkonstante den Wert von: $a_w = 4,92 \text{ kX} \cdot \text{E}$, dem Ansatz eines Mo_3Al -reichen Mischkristalls entsprechend. Obwohl die Proben durchwegs rasch abgekühlt waren und die Matrix, in der Hauptsache $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$, feinkristallin anfiel, steht der Befund mit der von *J. L. Ham* und *A. J. Herzig*⁷ angenommenen peritektischen Reaktion im Einklang, weil bei der Schmelztemperatur von ca. 2000°C die Phasen: Liquidus + Mo_3Al bzw. $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ beständig sind, demnach keine primäre Ausscheidung von Molybdän bzw. Mo-Mischkristall erfolgt. Bezüglich der $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ -Phase sei noch bemerkt, daß bereits die Randphasen eine merklich hohe Dichte aufweisen. Zieht man zum Vergleich β -Wolfram heran, das nur geringe Sauerstoff-Mengen zur Stabilisierung erfordert¹¹, so hat dieses mit: $a_w = 5,04 \text{ kX} \cdot \text{E}$ eine wesentlich größere Gitterkonstante. Da die Radien von Molybdän und Wolfram fast dieselben sind, müssen daher in dieser Struktur die Silizium- und noch mehr Aluminium-Bausteine eine starke Kontraktion erleiden.

Die Phasenfelder vom Schnitt: $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Mo}_3\text{Si}$ nach zunehmendem Al- und Si-Gehalt sind durch $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$, $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ sowie durch MoAl_2 bestimmt. Eine Reihe von Legierungen war zweiphasig und enthielt die beiden erstgenannten Kristallarten. $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ tritt nur als T 1-Struktur auf; ein D 8₈- oder T 2-Typ wird durch Aluminium offensichtlich nicht stabilisiert¹². Da ein entsprechendes Aluminid mit T 1 fehlt, ist nur mit einem teilweisen Austausch von Si durch Al in Mo_5Si_3 zu rechnen.

Der Schnitt: $\text{Mo}_5\text{Si}_3-\text{Mo}(5)\text{Al}(3)$

Auf Grund der Gitteränderung an weitgehend homogenen Proben sowie an $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si}) + \text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ enthaltenden Legierungen läßt sich der Austausch von Silizium durch Aluminium in der T 1-Phase deutlich beobachten, gemäß der Bildung eines $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ -Mischkristalls. Die Auswertung einer Probe mit maximaler Zunahme der Gitterkonstanten, führt auf die Werte: $a = 9,67_1$; $c = 4,91_1 \text{ kX} \cdot \text{E}$ und $c/a = 0,508$ (Tab. 1). Die mittlere lineare Aufweitung der Elementarzelle¹³ beträgt rd. 0,3% und entspricht einem Ersatz von Silizium durch Aluminium bis zu einem Drittel.

¹¹ *A. J. Hegedüs, T. Millner, J. Neugebauer und K. Sasvári, Z. anorg. allg. Chem.* **281**, 64 (1955).

¹² Bezeichnung nach *H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem.* **87**, 447 (1956).

¹³ Für reines Mo_5Si_3 gelten die bei ¹² angegebenen Gitterkonstanten. Die bei *E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny [Mh. Chem.* **86**, 182 (1955)] mitgeteilten Werte sind durch Druckfehler entstellt.

In einer Reihe von Proben tritt neben der $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ -Phase die ternäre Kristallart, ferner das Aluminid MoAl_2 auf. Wie weit Silizium in den Aluminiden MoAl_2 , MoAl_3 , MoAl_5 und MoAl_{12} löslich ist, wurde noch nicht näher geprüft; die Aufnahme von Si in MoAl_2 dürfte aber gering sein.

Tabelle 1. Pulveraufnahme einer Mo-Al-Si-Legierung mit Hauptbestandteil $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ -T 1; Cr- $K\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.
(220)	0,1125	0,1118
(211)	1255	1241
(310)	1403	1398
(002)	2175	2168 K
(400)	2233	2237
(321)	2365	2359
(112)	2470	2448
(330)	2553	2517
(202)	2738	2727 K
(420)	2816	2796
(411)	2934	2919
(222)	3298	3286
(521)	4616	4596
(213), (620)	5609	5576; 0,5592
(512)	5834	5803
(541)	6277	6274
(442)	6661	6642
(323)	6694	6695
(631)	6824	6833
(532)	6929	6922
(710), (550)	7002	6991
(602)	7192	7201
(413)	7254	7254
(721)	7939	7952
(004)	8680	8670 K
(712), (652)	9155	9159
(642)	9447	9438

K = Koinzidenz mit $\text{Mo}_3\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,8}$

Der Schnitt: MoSi_2 — MoAl_2

Wie bereits früher festgestellt, besteht ein Disilizidtyp mit CrSi_2 -Struktur, d. h. die Steuerung der Schichtabfolge wird durch Austausch von Si durch Al ähnlich beeinflusst wie bei jenem von Mo durch Ti. Dies kann mit der Erniedrigung der Valenzelektronen-Konzentration in Zusammenhang gebracht werden. Wie die in einem merklichen Bereich variierenden Gitterkonstanten zeigen, besitzt die ternäre Kristallart ein

ausgedehntes homogenes Gebiet, das sich, bezogen auf das Verhältnis Al/Si, von etwa 0,1 bis 0,5, also bis ungefähr MoSiAl erstreckt.

Die niedrigsten Werte liegen auf der Si-reichen Seite bei: $a = 4,61$ und $c = 6,55 \text{ kX} \cdot \text{E}$, die höchsten auf der Al-reichen bei: 4,71 und $6,54 \text{ kX} \cdot \text{E}$. Die letztgenannten stammen aus einer heterogenen Probe mit: $\text{MoAlSi} + \text{MoAl}_2 + \text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$, welche maximale Mengen an Aluminium in der ternären Phase aufwies, aber keine sehr genaue Auswertung zuließ. Die Änderung erfolgt praktisch nur in der a -Achse, während die c -Achse annähernd konstant bleibt. Im Mittel ergibt sich aus 15 verschiedenen Proben (Tab. 2) eine etwas kleinere c -Achse ($6,53 \text{ kX} \cdot \text{E}$). Die Zunahme der Elementarzelle nach der Al-reichen Grenze ist im Vergleich zur $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ -Phase stärker, d. h. die Kontraktion der Aluminiumatome tritt im Disilizid nicht mehr so ausgeprägt in Erscheinung. Das Volum

Tabelle 2. Gitterkonstanten der ternären Phase $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ mit C 40-Typ

Verhältnis Al/Si	Gitterkonstanten in $\text{kX} \cdot \text{E}$	
	a	c
0,10	4,60 ₉	6,55 ₀
0,14	4,62 ₃	6,53 ₃
0,20	4,63 ₈	6,53 ₉
0,32	4,64 ₂	6,50 ₉
0,54	4,66 ₄	6,53 ₂
0,66	4,68 ₅	6,53 ₃
> 1,00	4,71 ₂	6,55 ₀

der kleinsten Elementarzelle der ternären Phase (C 40-Typ) entspricht genau dem dreifachen von jenem des MoSi_2 -MK (C 11-Typ) und stimmt, wie zu erwarten, auch mit dem Volum von $(\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{Si}_2$ (CrSi₂-Typ) überein.

Die Randphase MoSi_2 mit C 11-Typ löst geringe Mengen an MoAl_2 unter schwacher Vergrößerung der Gitterparameter auf: $a = 3,20_2$ und $c = 7,84_3 \text{ kX} \cdot \text{E}$. Der Austausch liegt sicher unter: $\text{Al/Si} = 0,1$. Ein analoger Fall wurde schon früher beim analogen Teilsystem: WSi_2 -Al gefunden¹. Neben dem schon früher nachgewiesenen Dreiphasenfeld: Al-MK + Si + ternäre Phase, tritt natürlich auch Si + MoSi_2 -MK + ternäre Phase auf. Von einigem Interesse mag der Befund sein, wonach der Gitterparameter des Al-Mischkristalls bis auf merklich tiefe Werte ($4,02 \text{ kX} \cdot \text{E}$) absinkt, obwohl nach *Sperner*⁴ keinerlei Löslichkeit von Molybdän in Aluminium besteht und die Änderung der Gitterkonstante durch gelöstes Silizium klein ist¹⁴.

¹⁴ Vgl. *H. J. Axon und W. Hume-Rothery*, Proc. Roy. Soc. **A 193**, 1 (1948).

Die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder unter Verwendung der bekannten Randsysteme ist in Abb. 2 gegeben. Eine genaue Festlegung der Gleichgewichte, insbesondere im Gebiet der Al-reichen Phasen, bei einheitlichen Glühtemperaturen soll später gegeben werden.

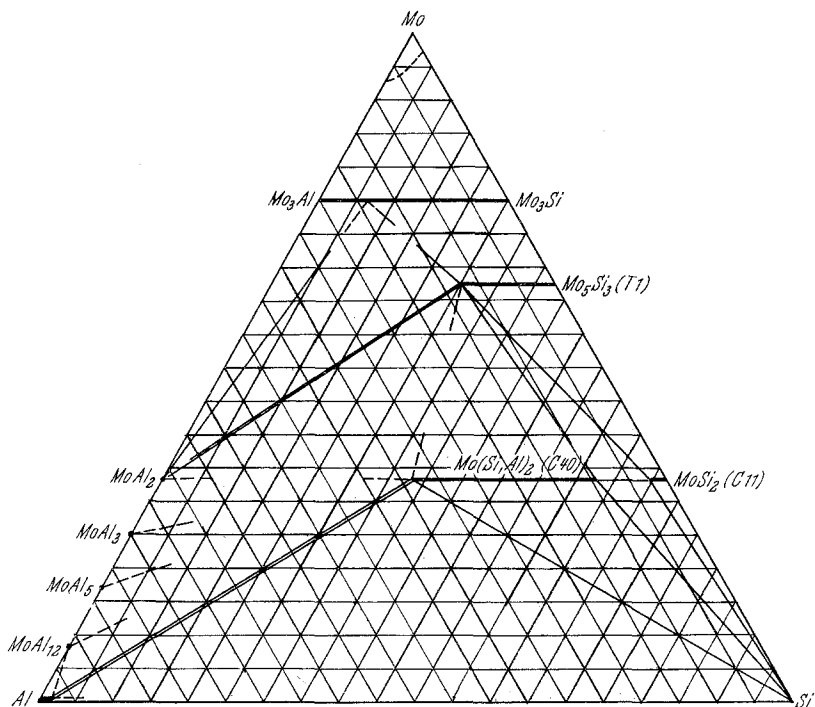


Abb. 2. Phasenfelder im Dreistoff: Mo-Al-Si
Atom %

Diese Untersuchung wurde durch das US Government, Contract No DA-91-591-EUC-1009 unterstützt.