

Das Homogenitätsgebiet des MoSi₂

Von

Styrbjörn Amberg

(Aus der Forschungsabteilung der AB Kanthal, Hallstahammar, Schweden)

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1960)

Es sind Versuche ausgeführt worden, um die untere Grenze für den Si-Gehalt im Homogenitätsgebiet von MoSi₂ zu bestimmen. Diese Grenze wurde zu $37,4 \pm 1,1\%$ Si bestimmt. Bis zu 36% Si im Silicid wurde immer Mo₅Si₃ neben MoSi₂ röntgenographisch nachgewiesen. Diese Grenze wird von Bindemittelresten aus Äthylsilicat oder Montmorillonit sowie durch Glühen in Wasserstoff bis 1750° C nicht in meßbarem Betrag beeinflußt. In dem gesamten Probematerial konnten auch keine Veränderungen weder der Gitterkonstanten noch der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe der MoSi₂-Phase beobachtet werden.

Molybdändisilicid — MoSi₂ — ist für seine außerordentlich hohe Oxydationsbeständigkeit bekannt und ist deshalb in der letzten Zeit als Hauptbestandteil in Widerstandslegierungen für Öfen interessant geworden.

Im Zusammenhang mit der Erzeugung und Anwendung MoSi₂-haltigen Materials ist es von allgemeinem Interesse, die Umstände in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung von MoSi₂ im System Mo-Si kennenzulernen. Es ist bekannt, daß Mo₅Si₃ gleichzeitig mit MoSi₂ auftritt, falls der Mo-Gehalt erhöht und daß MoSi₂ von Si begleitet wird, wenn der Si-Gehalt erhöht wird.

Die vorliegende Untersuchung ist auf den Teil des MoSi₂-Homogenitätsbereichs abgestellt worden, der nach der Mo-Seite hin liegt, weil diese Grenze das größte technische Interesse beansprucht.

Die beiden Phasen, die also hier in Betracht kommen, sind MoSi₂ und Mo₅Si₃. MoSi₂ kristallisiert nach dem Strukturberichttyp C 11 b, ist also tetragonally raumzentriert. Mo₅Si₃ ist von Typ D 8_m oder T 1, auch tetagonal.

Versuchsmethode

Für die Versuche wurden teils Proben aus reinem Silicid, teils solche mit Bindemittel hergestellt. Es war nämlich zunächst nicht bekannt, ob Bindemittel das Homogenitätsgebiet beeinflussen könnten. So wird in der Patentliteratur behauptet, daß z. B. SiO₂ dazu in der Lage sei.

In der keramischen Industrie sind viele Arten Bindemittel bekannt, die den geformten, ungebrannten Gegenständen Haltbarkeit zur Handhabung geben sollen. Es handelt sich zunächst darum, ein geeignetes Bindemittel zu finden. Organische Bindemittel sind von vornherein ausgeschlossen, weil diese gewöhnlich schon vor dem Verkracken zu Kohlenstoff und Wasserstoff verflüchtigt werden. Sie hinterlassen demnach kaum Reste, die das Homogenitätsgebiet beeinflussen könnten. Eine gebräuchliche Art Bindemittel in der Keramik sind Tone. Weiterhin wird in der Feingießerei Äthylsilicat als Bindemittel angewandt. Beide Typen hinterlassen Reste und Verunreinigungen, die das Untersuchungsresultat möglicherweise beeinflussen können. Wir beschlossen daher, Äthylsilicat als ein Bindemittel zu gebrauchen und einen Montmorillonit-Ton unter den Tonen auszuwählen. Im Hinblick auf die Zusammensetzung des MoSi₂ wurde es als naheliegend angesehen, einen Ton mit hohem SiO₂-Gehalt zu wählen.

Die ausgeführten Versuche bestehen aus zwei Gruppen:

A. Proben aus reinem Silicid und Silicidproben mit Montmorillonitzusatz. Die Proben wurden 5 Min. bei 1500° resp. 1700° in Wasserstoff geeglüht.

B. Silicidproben mit Zusatz von Äthylsilicat. Das Äthylsilicat wurde beim Mischen mit Silicid in Gelform übergeführt. Die Proben wurden getrocknet und 5 Min. bei 1650—1750° in Wasserstoff geeglüht.

Gruppe A. Zu dieser Gruppe gehören Proben, die aus Mo und Si mit wechselndem Si-Gehalt in kleinen Chargen synthetisiert wurden. Die Proben wurden auf eine Korngröße unterhalb 325 mesh pro Zoll gemahlen, und die halbe Probemenge mit Montmorillonit gemischt. Diese wurden dann 5 Min. bei 1500° in Wasserstoff geeglüht. Ein Teil der Proben wurde die gleiche Zeit bei 1700° in Wasserstoff geeglüht. Die Einwaagen, Glühtemperaturen und Analysen gehen aus Tab. 3 (im Anhang) hervor.

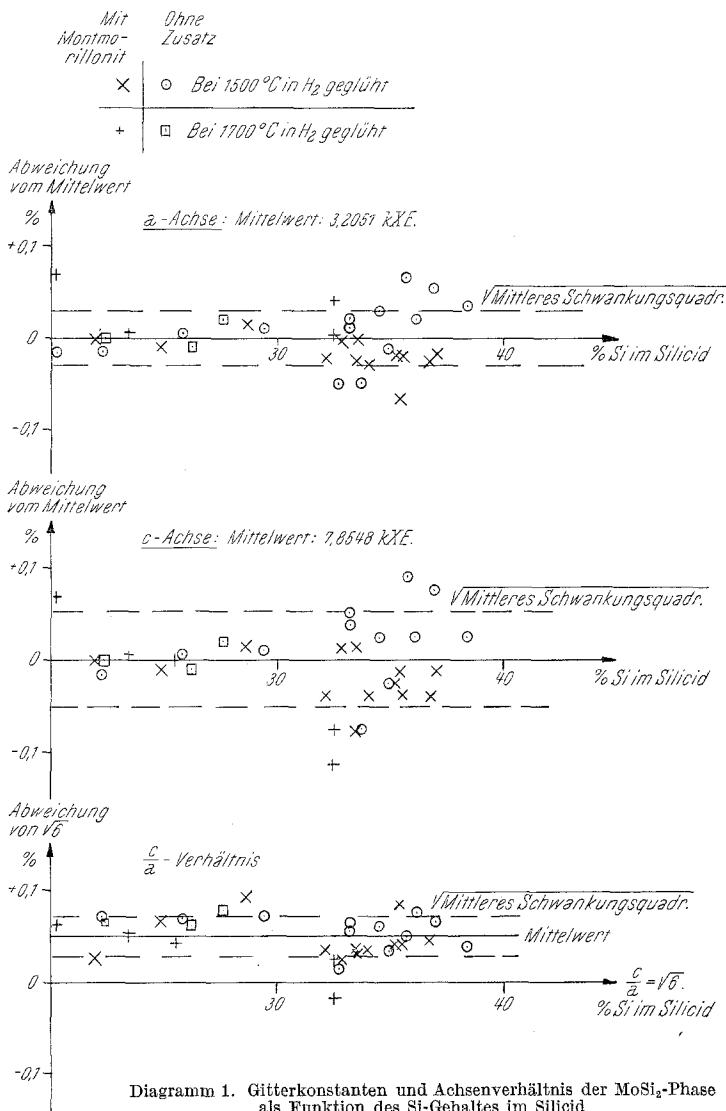
Danach wurden die Proben röntgenographisch untersucht. Die Röntgenogramme wurden nach 2 Gesichtspunkten hin ausgewertet:

a) Die Gitterkonstanten und das Achsenverhältnis der C 11-Phase, MoSi₂, wurden bestimmt.

b) Die Intensität eines Mo₅Si₈-Reflexes (411) wurde gemessen.

Die Resultate zu a) gehen aus Diagramm 1 hervor. Die hier für die verschiedenen Proben aufgeführten Unterschiede sind auf die normale

Streuung der Meßresultate zurückzuführen, und die Werte weisen nicht auf charakteristische, systematische Veränderungen hin. Als Ergänzung



wurden 3 Röntgenaufnahmen gemacht. Diese wurden an den Proben K 1433 A, K 1439 BB und K 1441 A (Tab. 3) vorgenommen. Die Aufnahmen sind in Abb. 1—3 wiedergegeben. Eine C 11-Linie [(411), (325), (307)] kam sehr nahe $\vartheta = 90^\circ$ zu liegen, d. h. in einer Lage, in der die Linien

aus dem Diagramm verschwinden. Die Empfindlichkeit ist hier sehr groß, und man kann den Gitterebenenabstand verschiedener Proben mit einer Genauigkeit von 0,008% vergleichen. Die verschiedenen Proben ergaben keinen Unterschied in der Lage der Linien. Es konnten auch keine Unterschiede der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe entdeckt wer-

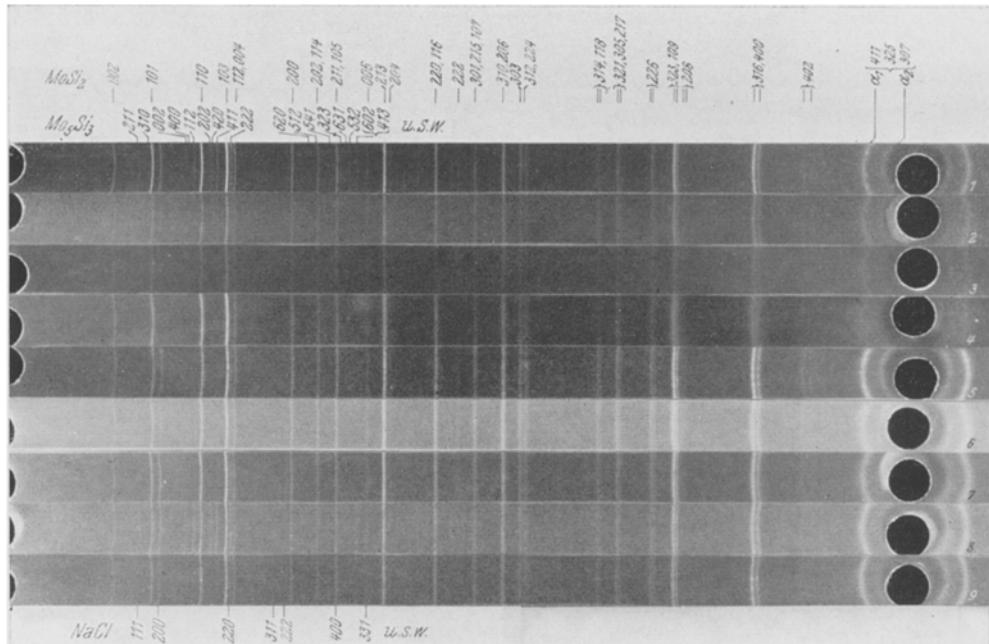


Abb. 1-9.

Strahlung: Cu K α . Lif-monochromator. Die unten angegebenen Si-Gehalte bedeuten i-% im Silicid. Grobes Pulver: < 43 μ (3 mesh). Feines Pulver: 4-8 μ Korngröße. Das Pulver wurde 5 min lang in Wasserstoff bei den angegebenen Temperaturen durchgeführt

- Abb. 1. K 1433 A. 32,7 % Si. Grobes Pulver. Ohne Zusatz. Glühen 1500° C
 Abb. 2. K 1439 BB. 32,5 % Si. Grobes Pulver. Mit Bentonit. Gl. 1700° C
 Abb. 3. K 1441 A. 36,9 % Si. Grobes Pulver. Ohne Zusatz. Gl. 1500° C
 Abb. 4. K 2153. 36,2 % Si. Feines Pulver. Ausgangsmat. für K 2149 B und K 2150 B
 Abb. 5. K 2154. 35,9 % Si. Grobes Pulver. Ausgangsmat. für K 2151 B und K 2152 B
 Abb. 6. K 2149 B. 35,7 % Si. Feines Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1700—1750° C
 Abb. 7. K 2150 B. 34,7 % Si. Feines Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1650—1700° C
 Abb. 8. K 2151 B. 32,8 % Si. Grobes Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1700—1750° C
 Abb. 9. K 2152 B. 35,4 % Si. Grobes Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1650—1700° C

den. Wir erhalten offenbar keine irgendwie charakteristische Verschiebung der Atome im C 11-Gitter in unseren mit Montmorillonit versetzten und bei 1700° in Wasserstoff geglühten Proben im Vergleich zu solchen, die ohne Montmorillonitzusatz bei 1500° in Wasserstoff geglüht sind. Den Röntgenproben war NaCl als Normale zugesetzt worden, und dieses erscheint mit in den Diagrammen. Das Röntgenogramm K 1433 A wurde genau untersucht; es enthielt keine anderen Linien als die von MoSi₂, Mo₅Si₃ und NaCl. Die MoSi₂ nicht zuzuordnenden Linien sind in Tab. 1

aufgeführt und wurden mit den Angaben von *Nowotny, Lux* und *Kudielka*¹ verglichen. Dort stand Mo_5Si_3 mit Mo_3Si in Gleichgewicht, in unserer

Tabelle 1. Probe K 1433 A; MoSi_2 nicht zugehörige Linien

Eigene Untersuchung Probe K 1433 A. CuK α -Strahlung			Messungen von <i>Nowotny, Lux</i> und <i>Kudielka</i> ¹ (CrK α -Strahlung)			
$4 \frac{\lambda}{\delta} \text{ Cu}$ Gemessen	Geschätzte Intensität	Auf $\sin^2 \frac{\lambda}{\delta} \text{ Cr}$ umgerechnet	$\sin^2 \frac{\lambda}{\delta} \text{ Cr}$	Geschätzte Intensität	Indizes	
55,1	s	0,1254	0,1261	m	(211)	NaCl
58,8	s	0,1423	0,1428	m	(310)	
63,6	st	0,1657	—	—		
73,7	ss	0,2207	0,2204	ms	(002)	
74,7	ss	0,2263	0,2277	s	(400)	
76,8	m	0,2388	0,2410	mst	(112)	
—	—	—	0,2440	s	(321)	
—	—	—	0,2545	ss	(330)	
83,0	s	0,2772	0,2746	mst	(202)	
84,0	m	0,2834	0,2840	st	(420)	
86,0	m	0,2966	0,2942	sst	(411)	
91,3	st	0,3323	0,3300	st	(222)	
—	—	—	0,4650	s	(521)	
113,2	s	0,4963	—			NaCl
121,6	ss	0,5534	0,5644	s, d	(620)	
124,4	ss	0,5888	0,5834	ms, d	(512)	
129,7	sss	0,6345	0,6320	s—m	(541)	
134,1	ss	0,6724	0,6718	mst, d	(323)	
136,2	ss	0,6919	0,6895	ms	(631)	
137,7	ss	0,7056	0,6979	ms	(532)	
—	—	—	0,7034	ms	(710) (550)	
140,5	s	0,7303	0,7285	ssst, d	(602) (413)	
—	—	—	0,8023	s	(721)	
—	—	—	0,8692	st, d.	(004)	
—	—	—	0,8983	m, d	(114) (523) (800)	
—	—	—	0,9212	mst, d	(712) (552)	
164,9	ss	0,9582	0,9486	sst, d	(642)	
			0,9582	sst, d	(820)	
$a = 9,63 (2) \text{ kX E}$			$a = 9,62 (8) \text{ kX E}$			
$c = 4,91 (2) \text{ kX E}$			$c = 4,90 (5) \text{ kX E}, \frac{c}{a} = 0,509 (3)$			
$\frac{c}{a} = 0,509 (9)$						

Probe dagegen mit MoSi_2 , was den kleinen Unterschied in den Gitterkonstanten erklären kann. In K 1433 und K 1439 BB kommt deutlich Mo_5Si_3 vor, dagegen nicht in K 1441 A. (Bitte mit den Analysen in Tab. 3 im Anhang vergleichen.)

¹ *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. 87, 462 (1956).

b) wird ausführlich im Anhang behandelt. Als Resultat wurde gefunden, daß die untere Grenze für den Si-Gehalt in der homogenen C 11-Struktur $37,4 \pm 1,1\%$ ist. Auch hier konnte keine Verschiebung der Grenz-

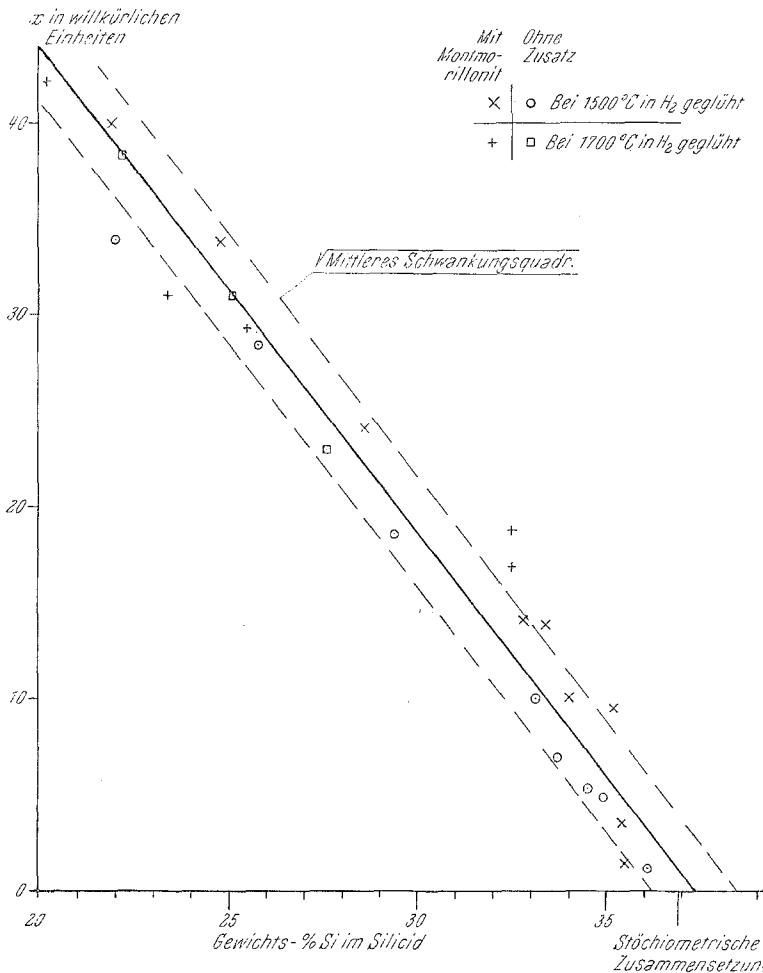


Diagramm 2. Korrigierte Reflexintensität einer Mo₅-Si₃-Linie (411); x als Funktion des Si-Gehaltes im Silicid

zusammensetzung für C 11 als Folge des Glühens bei 1700° in Wasserstoff (Diagramm 2) beobachtet werden, sondern nur eine Abnahme des Si-Gehaltes in der ganzen Probe.

Gruppe B. Die Proben der Gruppe B wurden aus Silicidpulver in zwei verschiedenen Korngrößen hergestellt. Diese betragen 325 mesh ($< 43 \mu$) und 4—8 μ . Das Pulver wurde mit sogenanntem Shaw-binder,

Tabelle 2. Einfluß des Glühens in Wasserstoff auf MoSi₂-Proben mit hydrolysiertem Äthylsilicat

Probe Nr.	Probe	Anfängliche Korngröße μ	Glühtemperatur	Analysenwerte, auf die ganze Probe bezogen				Analysenwert, auf Silicid bezogen, Si in Silicid %	Analysenwert, auf Silicid bezogen, Si in Silicid %	Vorkommen von Mo ₃ Si ₃ im Röntgenogramm
				Total Si %	Total Mo %	Total Fe %	Oxyd %			
K 2153	Reines Pulver, Ausgangsmaterial für K 2149 und K 2150 A und B	4—8	—	35,9	61,7	0,44	—	—	36,2	Fehlt
	Reines Pulver, Ausgangsmaterial für K 2151 und K 2152 A und B	< 43	—	35,8	62,8	0,20	—	—	35,9	Fehlt
K 2149 A	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	4—8	—	35,2	54,7	0,40	11,6	5,0	—	—
	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	4—8	—	35,3	55,7	0,42	10,3	—	—	—
K 2150 A	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	< 43	—	35,5	57,1	0,27	7,7	—	—	—
	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	< 43	—	35,6	55,7	0,27	7,9	—	—	—
K 2152 A	5 Min. in H ₂ geglüht, Probe aus Gruppe A herüihrend	4—8	1700—1750	35,4	58,9	0,49	6,2	2,7	35,7	Sehr wenig

K 2150 B	5 Min. in H ₂ geeglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	4—8	1650—1700	35,2	59,2	0,46	8,7	3,7	34,7	Äußerst wenig
	5 Min. in H ₂ geeglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1700—1750	32,1	64,2	0,22	2,7	0,7	32,8	Reichlich
	5 Min. in H ₂ geeglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1650—1700	34,6	60,8	0,16	3,4	1,3	35,4	Wenig
K 2151 B	5 Min. in H ₂ geeglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1650—1700	34,6	60,8	0,16	3,4	1,3	35,4	Wenig
	5 Min. in H ₂ geeglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1700—1750	32,1	64,2	0,22	2,7	0,7	32,8	Reichlich
	5 Min. in H ₂ geeglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1650—1700	34,6	60,8	0,16	3,4	1,3	35,4	Wenig
K 2152 B										

einem teilweise hydrolysierten Äthylsilicat, gemischt, und zwar 30 cm³ Bindemittel auf 100 g Pulver. Der SiO₂-Gehalt des Bindemittels war etwa 30%. Unmittelbar vor dem Zusammenmischen wurden 1,5 cm³ einer 3proz. Ammoniumcarbonatlösung zugesetzt, um die Gelbildung zu beschleunigen. Nach dem Erstarren des Gemisches wurde die Probe angezündet, wobei Alkohol und Überschuß an Wasser abgetrieben wurden. Danach wurden die Proben 5 Min. bei 1650—1700° bzw. 1700—1750° in Wasserstoff geglüht. Si, Mo und Fe wurden analytisch bestimmt. Das Silicid wurde dann mit Chlor verflüchtigt und das als Oxyd vorliegende Si im Rückstand bestimmt. Dabei wurden 0,2—0,5% MoSi₂ im Oxydrückstand gefunden. Ebenso konnten etwa 0,04—0,08% nicht als Silicid gebundenes Mo gefunden werden, wobei dieser Prozentgehalt sich auf die ganze Probe bezieht: berechnet auf den Chlorierungsrückstand machte diese Mo-Menge etwa 0,6% aus. Auf etwaigen MoSi₂-Rest und Mo im Oxyd haben wir allerdings bei der Bestimmung des Si-Gehaltes im Silicid nicht Rücksicht genommen. Korngrößen, Behandlungsweise und Analysen gehen aus Tab. 2 hervor.

Die Resultate der Röntgenuntersuchung gehen aus den Röntgenogrammen, Abb. 4—9, hervor. Auch das Vorkommen von Mo₅Si₃ ist in Tab. 2 angeführt worden.

Das Ergebnis dieser Untersuchung steht mit der A-Serie völlig im Einklang. Die Schiebtetenabstände im C 11-Gitter wie die Linienintensitäten haben sich nicht geändert, und im Gebiet von 33—36% Si kommt Mo₅Si₃ immer zusammen mit MoSi₂ vor. Es kommen keine anderen Linien vor als die, die MoSi₂, Mo₅Si₃ bzw. NaCl zuzuordnen sind.

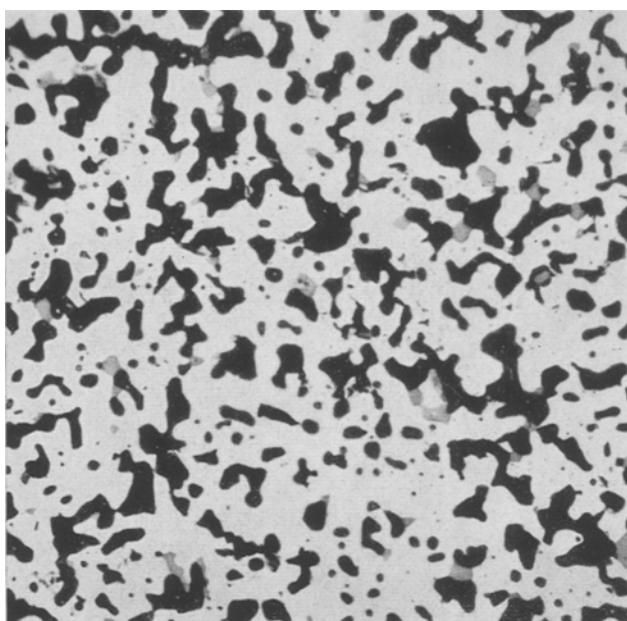


Abb. 10. Probe K 2150 B. 500× vergrößert. MoSi₂ von stöchiometrischer Zusammensetzung mit Äthylsilicat gemischt. 5 min bei 1650—1700°C in Wasserstoff geglüht. Mo₅Si₃ ist grau

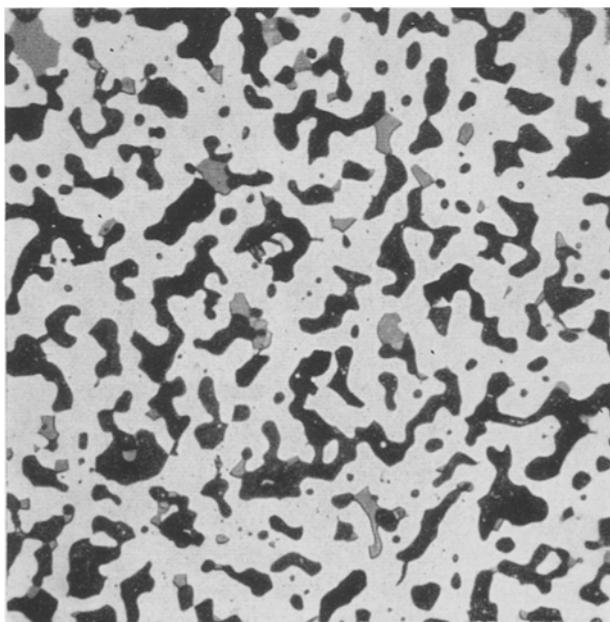


Abb. 11. Probe K 2149 B. 500× vergrößert. Behandelt wie K 2150 B, aber bei 1700—1750°C geglüht

Es wurden auch Mikrobilder des Gefüges der Proben K 2149 B und K 2150 B aus Gruppe A (Tab. 2) aufgenommen, die in Abb. 10 und 11 reproduziert sind. Mo₅Si₃ ist hier mit dem Ätzmittel nach Murakami (10 g K₃Fe(CN)₆, 10 g NaOH und 100 cm³ Wasser) dunkelgrau gefärbt worden. MoSi₂ ist hell, und die schwarze Phase besteht aus Bindemittelresten (hauptsächlich SiO₂).

Schlußfolgerungen

Aus den Versuchen geht hervor, daß die zulässige Abweichung des Si-Gehaltes in MoSi₂ vom stöchiometrischen Wert — 36,9% Si — geringer als 1% sein muß, wenn nicht Mo₅Si₃ gleichzeitig mit MoSi₂ auftreten soll. Eine genaue Bestimmung dieser Grenze ist nicht möglich gewesen; doch da bei den verschiedenen Proben keine Veränderung der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe und keine Verschiebung der Gitterebenenabstände größer als 0,008% bis zu einem Si-Gehalt im Silicid von 36,9% hat festgestellt werden können, ist es wahrscheinlich, daß das Homogenitätsgebiet sich viel weniger als 1% Si in diesen Bereich (36,0—36,9% Si) erstreckt.

Ein Glühen in Wasserstoff bei hoher Temperatur hat das Homogenitätsgebiet wie auch die Kristallstruktur der MoSi₂-Phase nicht meßbar beeinflußt, weder bei An- noch bei Abwesenheit von SiO₂.

Anhang

Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Analysendaten und die Intensität einer Mo₅Si₃-Röntgenlinie zur Bestimmung der unteren Grenze des Si-Gehalts im Homogenitätsgebiet von MoSi₂.

Es war beabsichtigt, den Si-Gehalt in Siliciden zu bestimmen, bei dem die Mo₅Si₃-Phase bei weiterer Zunahme des Si-Gehalts verschwinden würde. Dieser Si-Gehalt muß mit der unteren Grenze des Si-Gehalts im Homogenitätsgebiet des MoSi₂ identisch sein. Für diese Untersuchung wurden einige Proben mit Si-Gehalten von 20—40% im Silicid vorbereitet, wobei der Rest aus Mo bestand. Die Einwaagen, Glühtemperaturen und Analysen gehen aus Tab. 3 hervor. Einerseits wurde der Gesamtgehalt an Si und der Prozentgehalt an Oxyd bestimmt, woraus die Analyse des Silicides berechnet werden konnte. (In einigen Fällen wurde die Si-Analyse an Proben durchgeführt, die zunächst durch Ausziehen mit HF von Oxyden befreit wurden.) Andererseits wurde die Intensität eines Mo₅Si₃-Reflexes in den Röntgenogrammen der Proben gemessen.

Hierauf kann die Methode der kleinsten Quadrate angewandt werden. Dazu muß zunächst der Zusammenhang zwischen dem Si-Gehalt der Silicide und den Intensitäten der Mo₅Si₃-Reflexe ermittelt und in einer Form dargestellt werden, die sich für die Auswertung nach der Methode

Tabelle 3. Unterlagen für die Bestimmung der unteren Grenze des Si-Gehaltes im Existenzgebiet des MoSi₂

Probe Nr.	Si-Einwage im Sifield Rest Mo %	Mont- morillonit- Einwage, als gebrannt gerechnet %	Gliihen- temperatur in Wasserstoff 5 min °C	Gesamt-% Si	Oxyd- gehalt %	Si-Gehalt im Sifield genäß der Analyse σ %	Intensität der Röntgen- linie	Korrigierte Intensität der Mo,Si _x -Linien für verschiedene α-Werte			
								α = 34,0 %	α = 35,5 %	α = 36,9 %	α = 38,5 %
K 1433 A	33,0			32,7	3,8	32,7	—	—	—	—	—
K 1434 A	34,0			33,3	3,6	33,2	—	—	—	—	—
K 1435 A	34,5			33,6	2,0	33,2	33,5	8,8	9,3	9,8	10,4
K 1436 A	35,0	0		34,2	2,9	33,7	23,5	6,1	6,5	6,9	7,3
K 1437 A	35,5			34,8	1,7	34,5	18,0	4,7	5,0	5,3	5,6
K 1438 A	36,0			35,4	2,5	34,9	16,0	4,3	4,6	4,8	5,1
K 1439 A	36,5			36,0	1,7	35,7	4,0	1,0	1,1	1,1	1,2
K 1440 A	37,0			36,4	1,7	36,1	4,0	1,1	1,1	1,2	1,3
K 1441 A	38,0			36,9	3,8	36,9	0,0	—	—	—	—
K 1442 A	39,0			38,4	3,2	38,4	0,0	—	—	—	—
K 1433 B	33,0			32,2	17,0	32,1	—	—	—	—	—
K 1434 B	34,0			33,0	10,1	32,8	40,0	12,2	13,8	13,8	14,7
K 1435 B	34,5			33,6	12,3	33,4	36,2	12,2	13,0	13,7	14,5
K 1436 B	35,0			33,7	12,0	33,5	32,5	10,8	11,5	12,2	12,9
K 1437 B	35,5			34,2	12,2	34,0	26,2	8,8	9,4	9,9	10,5
K 1438 B	36,0			35,2	10,8	35,2	24,7	8,4	8,9	9,4	9,9
K 1439 B	36,5	~9		35,4	12,2	35,4	9,0	3,1	3,3	3,5	3,7
K 1440 B	37,0			35,5	11,0	35,5	4,0	1,3	1,4	1,5	1,6
K 1441 B	38,0			36,3	11,2	36,7	—	—	—	—	—
K 1442 B	39,0			37,0	11,5	37,0	—	—	—	—	—
K 1439 BB1	36,5			33,0	3,7	32,5	60,8	16,5	17,5	18,5	19,6
K 1439 BB2	36,5			33,0	3,7	32,5	54,5	14,8	15,7	16,6	17,6
K 1485 AA	24,0			22,6	1,4	22,2	131,1	29,2	31,3	33,2	35,4
K 1486 AA	27,0			26,0	0,8	25,8	107,0	24,7	26,4	27,9	29,7
K 1487 AA	30,0	0		29,7	1,6	29,4	65,5	16,2	17,3	18,2	19,3
K 1485 AB	24,0			22,6	1,0	22,3	149,0	33,0	35,5	37,5	40,0
K 1486 AB	27,0			25,4	0,8	25,2	117,0	27,8	28,6	30,3	32,2
K 1487 AB	30,0			28,1	2,2	27,6	82,0	20,1	21,4	22,6	24,0
K 1485 BA	24,0			22,5	4,3	21,9	143,5	34,4	36,9	39,2	41,8
K 1486 BA	27,0			25,4	6,3	24,8	111,0	29,3	31,3	33,2	35,3
K 1487 BA	30,0	~9		28,8	4,4	28,6	80,0	20,9	22,3	23,6	25,1
K 1485 BB	24,0			20,8	4,1	20,2	155,0	36,1	38,8	41,3	44,1
K 1486 BB	27,0			23,8	3,5	23,4	112,0	26,8	28,6	30,4	32,4
K 1487 BB	30,0			26,0	5,0	25,5	98,0	25,5	26,9	28,5	30,0

der kleinsten Quadrate eignet. Dieser Zusammenhang kann wie folgt geschrieben werden:

$$\sigma = -kx + \alpha; \quad (1)$$

Hierin sollen σ und x für eine Anzahl Proben bekannt sein und k und α nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden. σ ist der Si-Gehalt im Silicid und x ist die korrigierte Intensität des Mo₅Si₃-Reflexes. σ wird durch Analyse nach der Formel

$$\sigma = \frac{c_{\text{Si}} - \gamma \xi}{1 - \xi};$$

gefunden.

ξ = Oxydgehalt in der Probe

c_{Si} = Totaler Si-Gehalt

γ = Si-Gehalt im Oxyd

In den Fällen, in denen den Proben Montmorillonit zugesetzt worden war, wurde $\gamma = 0,35$, in anderen Fällen = 0,5 gesetzt.

α ist der gesuchte Grenzgehalt an Si

k ist die Proportionalitätskonstante in der Gleichung

$$z = kI; \quad (2)$$

wobei z den Volumenbruch an Mo₅Si₃ in der Röntgenprobe darstellt.

Bei den Intensitätsmessungen wurde die Probe zu Pulver zerkleinert und in der Fixtur eines Philips-Noreco Röntgen-Apparates eben montiert. Der Packungsgrad des Pulvers wurde dabei in allen Proben gleich angenommen. I ist die Intensität der Mo₅Si₃-Reflexe in willkürlicher Einheit. Zwischen I und z soll Proportionalität bestehen.

Im folgenden wird die Gleichung (1) näher untersucht. Es bedeuten:

P = Volumenbruch von Mo₅Si₃ im Silicid

η = Volumenbruch an Oxyd

β = Maximaler Si-Gehalt in homogenem Mo₅Si₃ (14,9 %)

ρ_{ox} = Spezifisches Gewicht des Oxyds (2,50 g/cm³)

ρ_{12} = Spezifisches Gewicht von MoSi₂ (6,22 g/cm³)

ρ_{53} = Spezifisches Gewicht von Mo₅Si₃ (8,22 g/cm³)

Wir beginnen mit Gleichung (2). Die Korrektion für das vorhandene Oxyd ergibt:

$$P = \frac{kI}{1 - \eta} \quad (2a)$$

Der Si-Gehalt im Silicid wird ausgedrückt durch

$$\sigma = \frac{\beta P \rho_{53} + \alpha (1 - P) \rho_{12}}{P \rho_{53} + (1 - P) \rho_{12}};$$

Durch Einsetzen von P ergibt sich (2 a):

$$\sigma = \frac{\beta \frac{kI}{1-\eta} \rho_{53} + \alpha \left(1 - \frac{kI}{1-\eta}\right) \rho_{12}}{\frac{kI}{1-\eta} \rho_{53} + \left(1 - \frac{kI}{1-\eta}\right) \rho_{12}};$$

Nun ist indessen der Gewichtsanteil an Oxyd bekannt, nicht dessen Volumenanteil. Es ist

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\eta \rho_{ox}}{\eta \rho_{ox} + z \rho_{53} + (1 - \eta - z) \rho_{12}} = \\ &= \frac{\eta \rho_{ox}}{\eta \rho_{ox} + kI \rho_{53} + (1 - \eta - kI) \rho_{12}}; \end{aligned}$$

Aufgelöst nach η erhält man

$$\eta = \frac{kI (\rho_{53} - \rho_{12}) + \rho_{12}}{\rho_{12} - \rho_{ox} + \frac{\rho_{ox}}{\xi}};$$

Einsetzen in σ ergibt

$$\begin{aligned} \sigma &= -k \cdot \frac{I}{1-\xi} \left[\alpha - \beta \frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} + \sigma (1 - \xi) \left(\frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} - 1 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \xi \rho_{53} \left\{ \alpha \left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{53}} \right) - \beta \left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{12}} \right) \right\} \right] + \alpha; \end{aligned} \quad (3)$$

Durch Vergleich mit (1) erhält man

$$\begin{aligned} x &= \frac{I}{1-\xi} \left[\alpha - \beta \frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} + \sigma (1 - \xi) \left(\frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} - 1 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \xi \rho_{53} \left\{ \alpha \left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{53}} \right) - \beta \left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{12}} \right) \right\} \right] \end{aligned}$$

Wie ersichtlich, enthält x leider eine Unbekannte, α . Wir können indessen α mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten angeben und können einige α -Werte in x einsetzen. Danach kann man ein Diagramm zeichnen, das den nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Wert von α als Funktion des in x eingesetzten Wertes von α darstellt. In dem Punkt, in welchem die beiden α -Werte gleich sind, finden wir den α -Wert, der den Messungen entspricht. Tab. 4 verzeichnet die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten α -Werte für verschiedene Werte von α in x . Diese sind ebenfalls in Diagramm 3 zu finden. Es geht deutlich hervor, daß das Resultat nur wenig von dem in x eingesetzten α -Wert abhängt.

Die Untersuchung ergibt das Resultat, daß die Linie im Diagramm 2 folgender Gleichung entspricht:

$$\sigma = -0,00395 x + 0,374;$$

σ bedeutet den Gewichtsanteil.

Der mittlere Fehler für α ist aus den Messungen zu $\pm 1,1\%$ berechnet worden. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich auf die Analysenwerte zurückzuführen, mit denen eine zufällige Variation dieser Größenordnung verbunden ist. Wir finden also

$$\alpha = (37,4 \pm 1,1)\% \text{ Si}.$$

Tabelle 4. α -Werte, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate für verschiedene Werte von α in x

α eingesetzt in x % Si	α nach der Methode der kleinsten Quadrate % Si
34,0	37,426
35,5	37,403
36,9	37,392
38,5	37,374

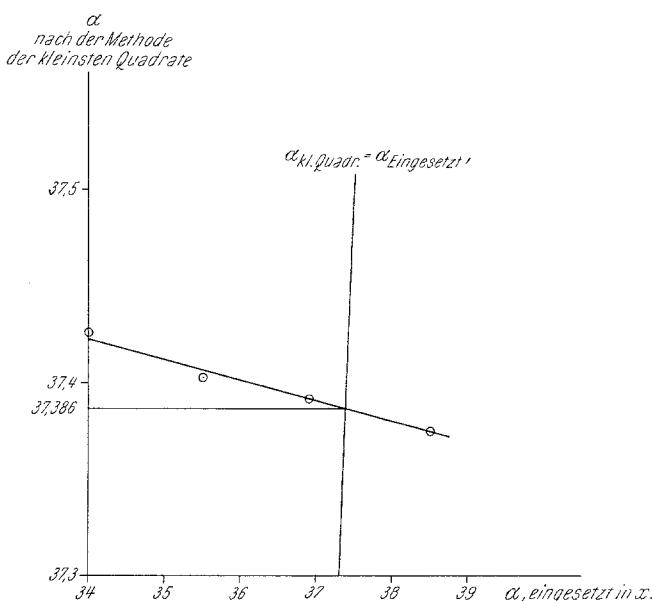


Diagramm 3. Graphische Bestimmung von α aus den Werten, erhalten nach der Methode der kleinsten Quadrate

Für die photographischen Röntgen-Aufnahmen, die Herr Professor Brosset in seinem Institut für anorganische Chemie an der Chalmers Technischen Hochschule in Göteborg hat machen lassen, danke ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst.