

Untersuchungen im System: Wolfram—Silicium—Germanium

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Februar 1961)

Wolfram-Germanium-Legierungen werden in verschiedenen Verhältnissen und nach mehreren Methoden hergestellt, doch lassen sich weder Wolfram-Germanide noch eine gegenseitige Löslichkeit nachweisen. Im Dreistoff W—Si—Ge bildet sich eine ternäre Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $W_{0,4}Si_{0,35}Ge_{0,25}$; ferner wird Silicium durch Germanium in WSi_2 bis rd. 15 At%, in W_5Si_3 (T 1) bis rd. 5 At% substituiert. Eine grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder wird gegeben.

Obwohl der Zweistoff: Molybdän—Germanium ebenso wie die binären Systeme Molybdän—Silicium und Wolfram—Silicium ausführlich untersucht sind, existieren über das Paar: Wolfram—Germanium keinerlei Angaben. Wegen der engen Verwandtschaft von Wolfram und Molybdän ist man geneigt anzunehmen, daß auch beim System Wolfram—Germanium analoge intermetallische Phasen auftreten. Folgende Molybdän-Germanide wurden nachgewiesen^{1, 2, 3}: Mo_3Ge , Mo_5Ge_3 , Mo_2Ge_3 , α - und β - $MoGe_2$, deren Struktur im Falle von Mo_3Ge (A 15)¹, Mo_5Ge_3 (T 1)⁴ und β - $MoGe_2$ (C 11)¹ ermittelt wurde.

Die Kenntnis des Systems: Wolfram—Germanium ist von einigem Interesse, da vor kurzem im analogen Silicium-System auch eine Phase W_3Si mit A 15-Typ aufgefunden wurde⁵. Auf diese Weise entsprechen

¹ A. W. Searcy, R. J. Peavler und H. J. Yearian, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 566 (1952).

² A. W. Searcy und R. J. Peavler, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5657 (1953).

³ R. J. Peavler und C. G. Beck, J. Phys. Chem. **63**, 2058 (1959).

⁴ C. H. Dauben, D. H. Templeton und C. E. Myers, J. Phys. Chem. **60**, 443 (1956).

⁵ N. N. Matiuschenko, L. N. Efimenko und D. P. Solowichin, Fiz. Metallov Metalloved **8**, 878 (1959).

Molybdän—Silicium und Wolfram—Silicium einander praktisch vollkommen. Nachdem erste orientierende Versuche mit Wolfram—Germanium-Legierungen überraschenderweise auf das Bestehen eines einfachen eutektischen Systems hinwiesen, ohne daß ein Germanid beobachtet werden konnte, wurde nunmehr der Dreistoff: W—Si—Ge ausführlich untersucht. Dabei sollte das Silicium die eventuelle Bildung von Germaniden erleichtern, da ja Silicium und Germanium eine lückenlose Mischreihe bilden.

Die Ausgangsstoffe waren zweimal reduziertes Wolframpulver hoher Reinheit (Metallwerk Plansee AG), Reinsilicium (Péchiney, St. Jean de Maurienne) und sehr reines Germaniumpulver (Otavi Minen Eisenbahngesellschaft). Aus Pulvermischungen von Wolfram und Germanium versuchten wir durch verschiedene Operationen, wie Drucksintern, Normalsintern, Lichtbogenschmelzen und anschließendes langdauerndes Glühen bei 1000° C in abgeschlossenen Quarz- bzw. Molybdängefäßen Wolfram—Germanium-Phasen in ähnlicher Zusammensetzung wie die oben genannten Molybdänverbindungen herzustellen. Die Röntgenogramme der so erhaltenen geglühten Proben zeigten jedoch stets nur die Linien des Wolframs und jene des Germaniums. In der Folge wurden noch Legierungen gemäß Ansatz: W—Ge mit 20, 30, 35, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 At% W hergestellt. Die kompakten Proben hatten durchweg metallisches Aussehen und erwiesen sich völlig gleichmäßig über den ganzen Probenquerschnitt. Lediglich nach Glühung bei 1250° C koagulierte das Germanium und sammelte sich teilweise an der Oberfläche der Proben. Auch in diesem Falle war in den homogenisierten Bereichen der Legierungen immer unverändertes Wolfram und ebenso unverändertes Germanium röntgenographisch festzustellen. Möglicherweise ist dieses Ergebnis die Ursache, daß bisher nichts über das System veröffentlicht wurde. Man hat aber zu beachten, daß die Legierungsbildung hier außerordentlich stark behindert sein mag, einerseits durch die große Schmelzpunktdifferenz zwischen Wolfram und Germanium, da bei tiefen Temperaturen die Reaktionsträgheit von Wolfram nicht überwunden wird, andererseits bei hohen Temperaturen Germanium leicht verdampft. Dies gilt besonders unter der Annahme wenig stabiler Germanide, wenn diese z. B. nur bei tiefen Temperaturen existent wären. Bei Versuchen im Molybdäntiegel, in welchen heißgepreßte W—Ge-Legierungen, mit Wolfram-Blech umhüllt, eingesetzt waren, ergab sich eine deutliche Germanidbildung am Molybdän, jedoch wieder keine Germanidbildung am Wolfram. Es kann daher der Schluß gezogen werden, daß Wolframgermanide — wenn überhaupt — nur unter erhöhtem Druck bei sehr langen Reaktionszeiten darstellbar sind. Im übrigen fehlen auch Anzeichen für eine gegenseitige Löslichkeit.

Es sei erwähnt, daß vergleichsweise die Aluminidbildung des Wolframs ohne Schwierigkeiten erfolgt, obgleich Aluminium noch merklich tiefer schmilzt als Germanium und annähernd gleich flüchtig ist.

Der Dreistoff: Wolfram—Silicium—Germanium

Eine weitere Prüfung dieser Frage erfolgte im Dreistoff: W—Si—Ge. Im Zweistoff: W—Si⁶⁻⁸ bestehen die Phasen W_5Si_3 (T 1)^{9, 10}, WSi_2

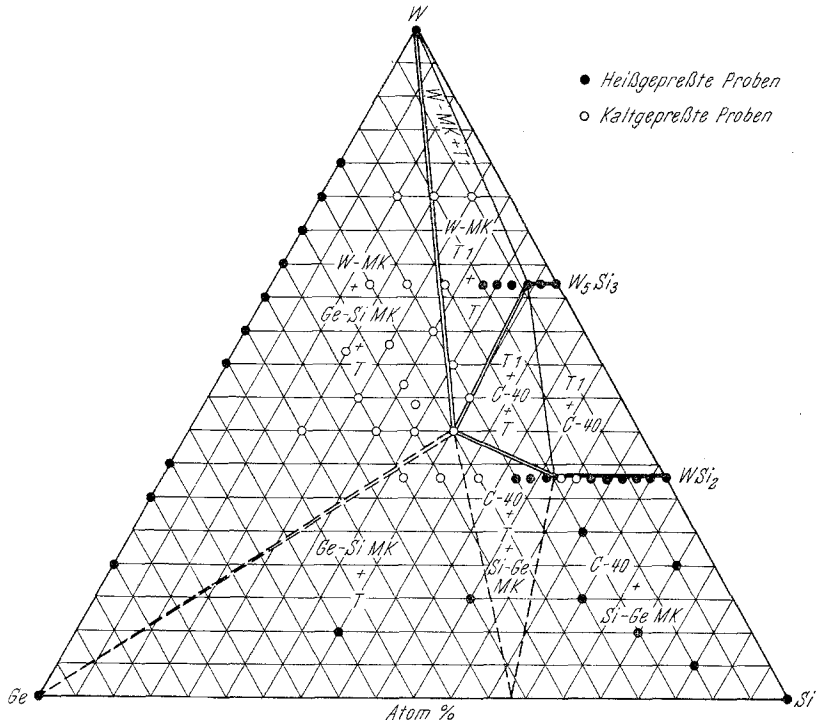


Abb. 1

(C 11)¹¹ sowie — wie schon bemerkt — W_3Si^5 . Si und Ge sind zwar lückenlos mischbar, doch weiß man, daß die Gleichgewichtseinstellung außerordentlich träge vor sich geht¹².

⁶ L. Brewer, A. W. Searcy, D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 291 (1950).

⁷ R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Gallistl, Z. Metallkunde **43**, 284 (1952).

⁸ R. Blanchard und J. Cueilleron, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **244**, 1782 (1957).

⁹ E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. **68**, 859 (1955).

¹⁰ W. Obrowski, J. Inst. Met. **89**, 79 (1960).

¹¹ W. Zachariasen, Z. Physik. Chem. **128**, 39 (1927).

¹² Vgl. H. Stöhr und W. Klemm, Z. anorg. Chem. **241**, 305 (1939); E. R. Johnson und S. M. Christian, Phys. Rev. **95**, 560 (1954).

In Abb. 1 sind sämtliche Proben eingetragen. Legierungen mit vollen Punkten waren durch Heißpressen der Pulvermischungen gewonnen, während die mit offenen Kreisen gekennzeichneten Proben durch Kaltpressen und Aufheizen bis 1000° C unter Wasserstoff in

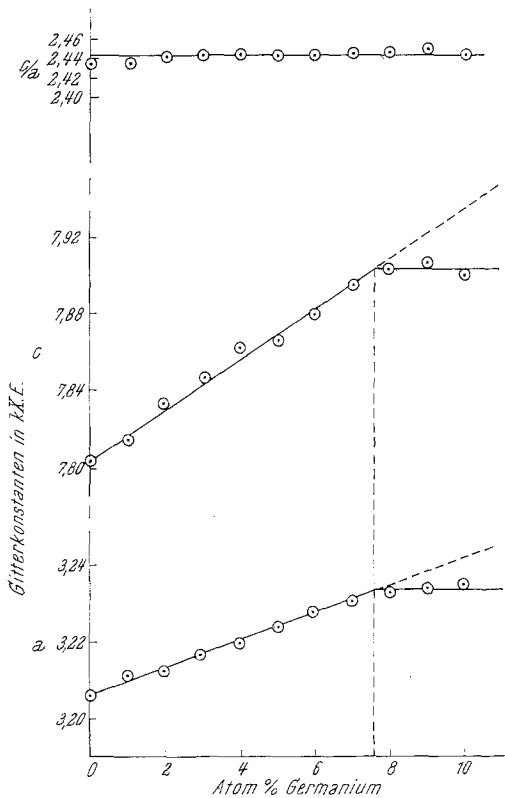


Abb. 2

einem Muffelofen hergestellt wurden. Die jeweils nachfolgende Glühdauer (1000° C) betrug rund 40 Std. Bei dieser Behandlung schmilzt das Germanium in Legierungen mit mehr als 25 At% Ge bereits teilweise wieder aus. Legierungen, welche die Germanium-Koagulation nicht zeigen, haben kompaktes metallisches Aussehen ähnlich wie die Silicide.

Der Schnitt: $W\text{Si}_2$ — $W\text{Ge}(2)$. Die röntgenographische Auswertung der hier vorliegenden Proben läßt klar den Austausch Si/Ge im C 11-Typ bis etwa 15 At% Ge erkennen (Abb. 2). Bemerkenswert ist die Konstanz des Achsenverhältnisses c/a . Ein für „ $W\text{Ge}_2$ “ extrapolierter C 11 b-Typ ergäbe:

$a = 3,33$; $c = 8,23$ kX. E.,

also merklich höhere Werte als bei β - MoGe_2 . Im allgemeinen weichen jedoch die entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Phasen im Gitterparameter recht wenig voneinander ab.

Im Gebiet zwischen dem $W(\text{Si}, \text{Ge})_2$ und Si—Ge wird naturgemäß die erstgenannte Kristallart beobachtet, dagegen waren die meisten Proben bezüglich der Mischphase Si—Ge nicht oder nicht völlig im Gleichgewicht. So enthält beispielsweise eine Legierung mit 15 At% W, 65 At% Si und 20 At% Ge neben $W(\text{Si}, \text{Ge})_2$ zwei Mischkristalle Si—Ge, wovon einer Silicium-reich ($a_w = 5,433$), der andere Germanium-reich ($a_w = 5,560$ kX. E.) ist. Die Gleichgewichtseinstellung wird hier offensichtlich durch die Ausbildung hochschmelzender Phasen zusätzlich erschwert.

Der Reaktionsablauf erweist sich auf der Germanium-reichen Seite als besonders träge; beispielsweise findet man bei einer Probe mit 10 At% W, 35 At% Si, 55 At% Ge praktisch nur die reinen Ausgangskomponenten. Es wurde deshalb der Mittelwert der Mischkristallparameter herangezogen, um die Konzentration des Gleichgewichtes im Si—Ge-Mk aufzufinden.

Der Bereich: $W\text{Si}_2$ — $W_5\text{Si}_3$ —W—Ge

In allen Legierungen, welche in dieses Gebiet fallen, tritt eine ternäre Kristallart mit einem nicht sehr ausgedehnten Homogenitätsbereich auf. Infolge der unvermeidlichen Konzentrationsverschiebung läßt sich die Zusammensetzung nicht sehr genau festlegen, doch liegt der Schwerpunkt bei $W_{0,4}Si_{0,35}Ge_{0,25}$. Das Röntgenogramm weist lediglich eine Ähnlichkeit mit dem Muster von $ZrSi_2$ auf, aber es besteht keine Isotypie. Ebenso zeigt ein Vergleich mit dem Linienmuster von Mo_2Ge_3 eine Verwandtschaft, jedoch dürfte keinerlei Isotypie vorliegen. Die Zuordnung wird auch erschwert, weil fast in allen Proben Reste von Wolfram sowie Germanium infolge unvollständiger Reaktion bzw. Zerfall der ternären Phase, vorliegen und die Linien von Wolfram und Germanium mit jenen der ternären Phase teilweise koinzidieren. Das Diagramm von $W_{0,4}Si_{0,35}Ge_{0,25}$ (T) enthält zudem eine große Zahl sehr schwacher Interferenzen, so daß eine Strukturbestimmung nur mit Hilfe eines Einkristalls aussichtsreich ist.

Der Schnitt:



In W_5Si_3 (T 1) wird wiederum Silicium durch Germanium bis rund

5 At% Ge unter Vergrößerung der Elementarzelle substituiert. Dabei ändert sich praktisch nur die *a*-Achse, wie aus Abb. 3 hervorgeht.

In den meisten Legierungen im Felde: W_5Si_3 —W—Ge tritt jeweils die ternäre Phase unter den gewählten Bedingungen auf. In einem Falle liegt jedoch eine Probe mit: $W_5(Si,Ge)_3 + W + Ge$ vor, was entweder auf ungenügende Reaktion zurückgeht bzw. durch eine nahe der Glüh-temperatur liegenden Vierphasenebene, gemäß $W + T = T1 + Ge\text{-Mk}$, erklärt werden kann.

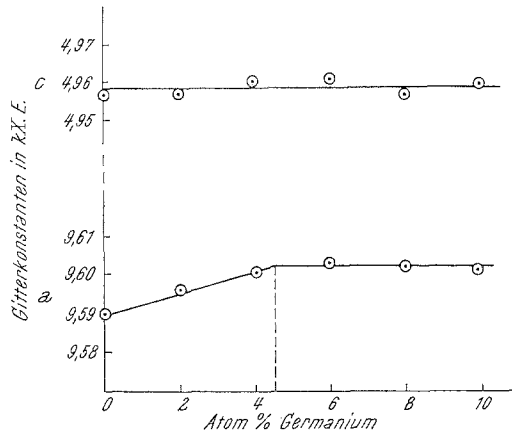


Abb. 3

Anzeichen für die Existenz von W_3Si konnten in den vorliegenden Legierungen nicht beobachtet werden.

Frau *A. Tiles* danken wir für die Herstellung der Röntgenaufnahmen.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das US-Government, Contract No. AD-91-591-EUC 1487, unterstützt.