

Untersuchungen in den Dreistoffen: Cr—W—Si und Mo—W—Si

Von

R. Kieffer, O. Schob, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der
Metallwerk Plansee AG. in Reutte, Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1962)

Der Schnitt: Me_3Si (Me=Cr, W bzw. Mo, W) wird an Hand heißgepreßter und in Argon homogenisierter Legierungen untersucht; es läßt sich weder das metastabile „ W_3Si “, noch eine W-reiche Mischphase von diesem Typ beobachten. Cr_3Si nimmt bei 1500°C etwa 20 Mol% „ W_3Si “ auf, während Mo_3Si selbst bei 1900°C praktisch kein „ W_3Si “ löst (ev. wenige Mol%). Dagegen bestehen lückenlose Mischreihen zwischen den Me_5Si_3 -Phasen mit W_5Si_3 -Typ. Die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder ist damit möglich.

Das Teilsystem: Cr_3Si —„ W_3Si “

Die Kristallarten Cr_3Si und Mo_3Si sind hinsichtlich Struktur und Existenzbereich gut charakterisiert, doch bestehen bezüglich der analogen Phase im System: W—Si noch immer Zweifel. Wie schon bei der Untersuchung des Dreistoffs: W—Al—Si erwähnt¹, gibt bisher nur die Arbeit von N. N. Matiuschenko, L. N. Efimenko und D. P. Solonichin² einen Hinweis für die Existenz eines metastabilen W_3Si mit β -Wolfram-Typ (Cr_3O). Viele andere Autoren, welche Wolframsilicide³ untersuchten, fanden dagegen keinerlei Anzeichen für das Bestehen einer derartigen Phase. Es war deshalb naheliegend, die Stabilität derselben durch Mischphasenbildung mit den betreffenden homologen Kristallarten ab-

¹ H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 116 (1961).

² N. N. Matiuschenko, L. N. Efimenko und D. P. Solonichin, Fiz. Metallov Metalloved **8**, 878 (1959).

³ R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Gallistl, Z. Metallkde. **43**, 294 (1952).

zuschätzen, um so mehr, als Cr_3Si und Mo_3Si eine lückenlose Mischreihe bilden⁴.

Die Herstellung der Proben geschah, wie bereits mehrfach beschrieben, durch Heißpressen aus den Komponenten. Die Proben wurden von der Carbidhaut befreit und sodann einer Glühbehandlung unterworfen (Argon, 14 Std. bei 1500 bzw. 1900°C für Cr- bzw. Mo-haltige Legierungen). Folgende Ansätze wurden auf dem Schnitt: Cr_3Si — W_3Si gewählt: 0;15;30;45;60 und 75 At% W.

Eine Probe, gemäß 15 At% W, ist fast homogen und besteht aus $(\text{Cr}, \text{W})_3\text{Si}$ -Mk nebst geringen Anteilen an (Cr, W) -Mk und T 1. Dagegen erweist sich die nächstfolgende W-reichere Legierung deutlich als heterogen, wenn auch die Kristallart $(\text{Cr}, \text{W})_3\text{Si}$ etwas W-reicher ist als die Mischphase bei 15 At% W. Der Gitterparameter steigt jedoch nur mäßig. Demnach dürfte die Homogenitätsgrenze für die gewählte Gleichgewichtstemperatur (1500°C) bei etwa 15 At% W liegen. Bei dieser Temperatur besteht offensichtlich keinerlei Tendenz zur Bildung von „ W_3Si “ oder auch nur eines W-reichen $(\text{W}, \text{Cr})_3\text{Si}$ -Mischkristalls. Der Gitterparameter von Cr_3Si ($a = 4,550 \text{ kX} \cdot \text{E.}$)* wird maximal bis: $a = 4,631 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ für etwa $\text{Cr}_{2,4}\text{W}_{0,6}\text{Si}$ aufgeweitet. Ausgehend von dem Parameter: $a = 4,620$ für die Probe mit 15 At% W liefert eine Extrapolation auf „ W_3Si “ eine Gitterkonstante von $a_w = 4,90 \text{ kX} \cdot \text{E.}$, was mit den Angaben von *N. N. Matiuschenko* und Mitarbeitern² in gutem Einklang steht.

Eine röntgenographische Auswertung an Legierungen mit 30 bzw. 45 At% W ergibt in überwiegender Menge die T 1-Phase sowie $(\text{Cr}, \text{W})_3\text{Si}$ und einen W-reichen (Cr, W) -Mischkristall. Die Gitterparameter der T 1-Phase sind bei diesen beiden Zusammensetzungen praktisch gleich und betragen: $a = 9,350$, $c = 4,731 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ und $c/a = 0,506$. Das bedeutet bereits, daß Cr_5Si_3 (T 1) große Mengen an W_5Si_3 (T 1) aufnimmt. Die Probe mit 60 At% W schließlich ist heterogen und enthält neben dem W-reichen (Cr, W) -Mischkristall in überwiegender Menge $(\text{Cr}, \text{W})_5\text{Si}_3$ mit den Gitterparametern: $a = 9,50_5$, $c = 4,82_4 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ und $c/a = 0,508$. Demnach ist ein lückenloser Übergang von Cr_5Si_3 nach W_5Si_3 im T 1-Typ mehr als wahrscheinlich. Aus dem Mittelwert der interpolierten Gitterparameter ergibt sich die Zusammensetzung der T 1-Mischphase, die im Gleichgewicht mit $(\text{Cr}, \text{W})_3\text{Si}$ und (Cr, W) -Mk steht, bei etwa 30 At% W. Der Gleichgewichtspunkt für den (Cr, W) -Mk liegt bei etwa 94 At% W, sofern man den Einfluß der relativ geringen Löslichkeit von Silicium außer acht läßt. Der Schnitt: CrSi_2 — WSi_2 ist aus früheren Untersuchungen bekannt⁵.

* Eigene Messungen, s. auch 3.

⁴ *H. Nowotny, H. Schroth, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **84**, 579 (1953).

⁵ *H. Nowotny, R. Kieffer* und *H. Schachner*, Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

Auf Grund des Befundes an einer Legierung mit 35 At% Cr, 15 At% W, 50 At% Si läßt sich zeigen, daß das Monosilicid nur in einem beschränkten Bereich im Dreistoff auftreten kann. Eine röntgenographische Prüfung ergab im wesentlichen: T 1 (mit $a = 9,236$; $c = 4,66_5$ kX · E.) und C 11 (mit $a = 3,175$; $c = 7,75_5$ kX · E.). Im Gegensatz zu (Cr, W)Si₂ mit C 11-Typ konnte kein (Cr, W)Si₂ mit C 40-Typ beobachtet werden. Die Ausdehnung des Monosilicidbereiches ist nicht ganz gesichert. Aus Abb. 1 geht eine grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder hervor.

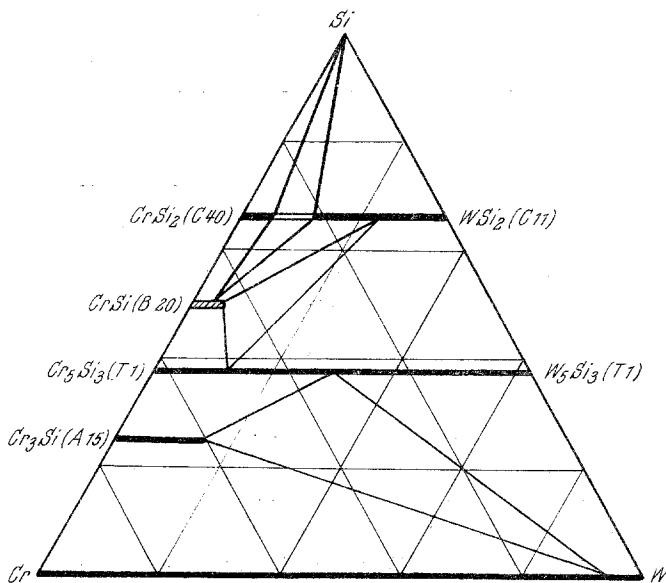


Abb. 1. Schnitt durch den Dreistoff: Cr—W—Si bei 1500° C

Das Teilsystem: Mo₃Si—, W₃Si

Bemerkenswerterweise ist die Mischphasenbildung bei Mo₃Si erheblich kleiner als bei Cr₃Si, obwohl die relative Homogenisierungstemperatur bei beiden Systemen annähernd gleich hoch lag. So ist Legierung mit 15 At% W eindeutig heterogen und zeigt röntgenographisch etwa gleiche Mengen an Mo₃Si-Mk, T 1 und (Mo, W)-Mk. Der Gitterparameter ist in diesem Falle naturgemäß zu unempfindlich, um die Homogenitätsgrenze von (Mo, W)₃Si zu ermitteln. Es dürften sich aber nur wenige Mol% „W₃Si“ in Mo₃Si lösen. Dagegen findet man, wie zu erwarten war, eine vollkommene Mischbarkeit von Mo₅Si₃ (T 1) und W₅Si₃ (T 1). Für die Existenz eines „W₃Si“ bzw. W-reichen (Mo, W)₃Si-Mischkristalls besteht auch hier keinerlei Hinweis. Die Gitterparameter für die T 1-Phase gehen aus nachstehender Tab. 1 hervor.

Ein deutlicher Gang, insbesondere auch im c/a -Wert, ist erkennbar. Die Zusammensetzung der $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$ -Phase ist zwar durch die Angabe in Me_3Si nicht hinreichend gekennzeichnet, doch dürfte die jeweils entsprechende Gleichgewichtskonzentration wenig davon abweichen. Lediglich bei Probe mit 60 At% W beobachtet man eine geringfügige Verschiebung. Hier war das Gleichgewicht nicht völlig eingestellt, was sowohl aus dem etwas diffusen Charakter der Röntgenlinien wie aus der Gitterkonstante für den (Mo, W) -Mk hervorgeht. Zusammen mit den gefundenen Gitterparametern des (Mo, W) -Mischkristalls, die zwar nicht sehr empfindlich variieren, läßt sich das Dreiphasenfeld genügend genau

Tabelle 1. Gitterparameter der $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$ -Phase (T 1)

| Zusammensetzung der Leg. in At% | | | a | c | c/a |
|------------------------------------|----|----|---------|---------|---------------------------------|
| Mo | W | Si | kX · E. | kX · E. | |
| 75 | 0 | 25 | 9,640 | 4,890 | 0,507 ⁶ |
| 60 | 15 | 25 | 9,628 | 4,903 | 0,509 ₂ |
| 45 | 30 | 25 | 9,618 | 4,910 | 0,510 ₅ |
| 30 | 45 | 25 | 9,611 | 4,914 | 0,511 ₂ |
| 15 | 60 | 25 | 9,591 | 4,937 | 0,514 ₇ |
| 0 | 75 | 25 | 9,587 | 4,960 | 0,517 ₄ |
| 0 | 75 | 25 | 9,586 | 4,954 | 0,516 ₅ ⁷ |

festlegen. Damit kann unter Einbeziehung der schon früher untersuchten lückenlosen Mischreihe: MoSi_2 — WSi_2 ⁵ ein vollständiger Schnitt des Dreistoffs: Mo — W — Si bei 1900°C aufgestellt werden (Abb. 2).

Unter den gewählten Bedingungen (1500 bzw. 1900°C) tritt also das als metastabil bezeichnete „ W_3Si “ nicht auf, obwohl dieses von *N. N. Matiuschenko* und Mitarbeitern im Bereich um 1700°C beobachtet wurde. Es wäre allerdings möglich, daß dort² geringe Mengen an Sauerstoff die Entstehung von W_3Si begünstigt haben, während hier, umgekehrt, Reste von Kohlenstoff dessen Bildung unterdrücken. Die C-Gehalte sind jedoch sicherlich gering, weil nur bei der Probe mit 60 At% W eine sehr kleine Menge an stabilisierter D 8₈-Phase zu finden ist. Die Gitterparameter von $(\text{W}, \text{Cr})_5\text{Si}_3$ (X) mit D 8₈-Typ sind: $a = 7,13_5$, $c = 4,824$ kX · E. und $c/a = 0,676_1$. Vor kurzem wurde eine Arbeit⁸ bekannt, in welcher gezeigt wird, daß eine geringe Menge an Chrom neben Kohlenstoff zur Stabilisierung von „ W_3Si_3 “ mit D 8₈-Typ erforderlich ist. Es wurde jedoch vor einiger Zeit⁹ mit Nachdruck betont, daß

⁶ *E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. 86, 859 (1955).*

⁷ *C. H. Dauben, D. H. Templeton und C. H. Myers, J. Phys. Chem. 60, 443 (1956).*

⁸ *V. I. Matkovich und H. H. Rogers, J. Electrochem. Soc. 108, 261 (1961).*

⁹ *E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny, Mh. Chem. 86, 182 (1955).*

die D_{8s} -Struktur in ganz reinen W—Si—C-Proben nicht aufgefunden werden konnte. Gemäß obigen Parametern kann man nach Interpolation auf ein ungefähres Verhältnis W:Cr von 2 schließen. Eine völlige Übereinstimmung mit den übrigen vorliegenden Daten ist aber schwer zu erzielen; offensichtlich ist sowohl der Gehalt an Chrom wie auch an Kohlenstoff maßgebend.

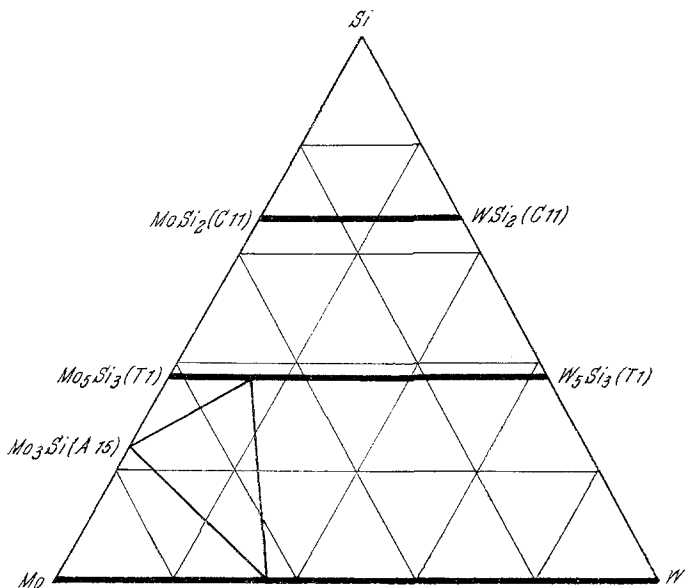


Abb. 2. Schnitt durch den Dreistoff: Mo—W—Si bei 1900° C

Im übrigen wirkt sich die Konkurrenz mit den beiden Mischphasen (Me_5Si_3 und $Me-Mk$) ungünstig für die Bildung von $(Cr, W)_3Si$ bzw. $(Mo, W)_3Si$ aus. Bei Mo—W—Si erkennt man die erhöhte Stabilität von $(Mo, W)_5Si_3$ an dem Volumenminimum bei etwa 25 Mol% Mo_5Si_3 .

Zur Klärung des W_3Si -Problems müssen zweifellos auch die Diffusionsprodukte von W_5Si_3 bzw. $(W, Mo)_5Si_3$ oder $(W, Cr)_5Si_3$ in Wolfram bzw. in W—Mo- oder W—Cr-Mischphasen in einem genügend großen Temperaturbereich unter Beachtung der speziellen Atmosphäre eingehend untersucht werden.

Diese Arbeit kam mit Unterstützung des US-Government zustande, wofür wir bestens danken.