

Untersuchungen im System Molybdän—Wolfram—Germanium

Von

P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. September 1963)

Der Dreistoff Molybdän—Wolfram—Germanium wird an Hand von Sinterproben röntgenographisch untersucht. Im Zweistoff Molybdän—Germanium werden die Phasen Mo_3Ge , Mo_5Ge_3 , Mo_2Ge_3 und $\alpha\text{-MoGe}_2$ bestätigt. Auf Grund von Schmelzpunktsmessungen wird ein Zustandsschaubild aufgestellt. Alle genannten Phasen bilden sich peritektisch. Der Dreistoff ist durch beträchtlichen Austausch Mo/W gekennzeichnet, und zwar bei Mo_3Ge 20 At%, bei Mo_5Ge_3 30 At% und bei Mo_2Ge_3 etwa 33 At%. Eine Phasenfeldaufteilung (1350°C) wird vorgenommen.

Das System Molybdän—Germanium wird durch die Existenz der Verbindungen Mo_3Ge ¹, Mo_5Ge_3 ², Mo_2Ge_3 und MoGe_2 in zwei Modifikationen^{3,4} beschrieben. Während die Kristallstruktur der Verbindungen Mo_3Ge , Mo_5Ge_3 und der Hochtemperaturform von MoGe_2 eindeutig bestimmt ist, findet man über Mo_2Ge_3 und die Tieftemperaturform von MoGe_2 keine näheren Angaben.

Im System Wolfram—Germanium konnten unter den üblichen Herstellungsbedingungen keine dem Molybdän—Germanium-System entsprechenden Verbindungen beobachtet werden; es fehlt auch jedes Anzeichen von Mischbarkeit zwischen Germanium und Wolfram⁵. Daher

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

² C. H. Dauben, D. H. Templeton und C. E. Myers, J. Physic. chem. **60**, 443 (1956).

³ A. W. Searcy und R. J. Peavler, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5657 (1953).

⁴ R. J. Peavler und C. G. Beck, J. Physic. Chem. **63**, 2058 (1959).

⁵ H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl, Mh. Chem. **92**, 365 (1961).

war von Interesse, zu untersuchen, inwieweit Wolfram in die Molybdän-germanide eingebaut wird, was Schlüsse auf die Existenzfähigkeit der Wolframgermanide zuläßt.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien dienten Germaniumpulver reinst (Société Générale Métallurgique de Hoboken, Bruxelles) sowie Molybdän- und Wolframpulver mit 99,95% Mo bzw. 99,92% W (Metallwerk Plansee AG.).

Entsprechende Pulvergemenge von 9—14 g wurden in Graphithülsen zu Probenkörpern von 15 mm \varnothing und 7 mm Höhe heißgepreßt (Probenlage vgl. Abb. 6). Anschließend wurden die Proben in Wolframschiffchen in einem waagrechten Wolfram-Rohröfen mit eingelegtem Molybdän-Rohr, unter gegetertem Argon homogenisierend geglüht, und zwar: Proben im Schnitt mit 25 At% Ge 40 Stdn. bei 1470°C; in den Schnitten mit 37,5 At% Ge 60 Stdn. bei 1350°C und mit 60 bzw. 68 At% Ge 50 Stdn. bei 1300°C. Sämtliche Proben wurden röntgenographiert. An Proben im Schnitt bei 25 At% Ge wurden ferner Leitfähigkeitsmessungen und Härtebestimmungen durchgeführt; dazu wurden die zylindrischen Probekörper an den Stirnflächen hochglanzpoliert. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Wirbelstromgerät „Sigmatest“ der Firma Förster, die Härteprüfung mit einem Kleinlasthärteprüfer nach Vickers mit 1 kg Belastung. Proben auf den Germanium-reicheren Schnitten waren für derartige Messungen zu porös.

Ergebnisse

System Molybdän—Germanium

Für die Aufstellung des Dreistoffsystems Germanium—Molybdän—Wolfram erwies sich eine genaue Prüfung des bisher nicht untersuchten Randsystems Molybdän—Germanium als Voraussetzung. Es wurden deshalb Schmelzpunkte von Legierungen des Randsystems in Abständen von etwa 5 At% bestimmt. Der Schmelzvorgang wurde an Segerkegelartigen Proben mit ZrO_2 als Unterlage in einem Wolfram-Rohröfen unter Helium beobachtet; die Temperaturen mikropyrometrisch gemessen. Auf diese Weise ließen sich vor allem die Liquidustemperaturen ziemlich genau bestimmen. Die Schmelztemperaturen, ergänzt durch Gefügeuntersuchungen und röntgenographische Befunde an Schmelzproben, ergeben ein vorläufiges Zustandsdiagramm (Abb. 1). Danach bilden sich sämtliche intermediären Phasen peritektisch. Mo_3Ge entsteht aus: $Mo +$ Schmelze bei etwa 1750°C. Bei dieser Temperatur rasch abgekühlte Proben mit 2, 3 und 5 At% Ge sind röntgenographisch einphasig; Molybdän löst demnach Germanium unter Gitterverkleine-

rung bis etwa 5 At% Ge. Eine Legierung mit 7 At% ist bereits heterogen (Mo-Mk + Mo₃Ge).

Bei einer Probe der stöchiometrischen Zusammensetzung Mo₃Ge wurde ein Gitterparameter von $a = 4,932 \text{ \AA}$ gemessen. Bei einer Probe mit 80 At% Mo war der Parameter $4,937 \text{ \AA}$, bei einer solchen mit 70 At% Mo $4,930 \text{ \AA}$. Diese Unterschiede weisen auf einen Homogenitätsbereich im Zweistoff hin.

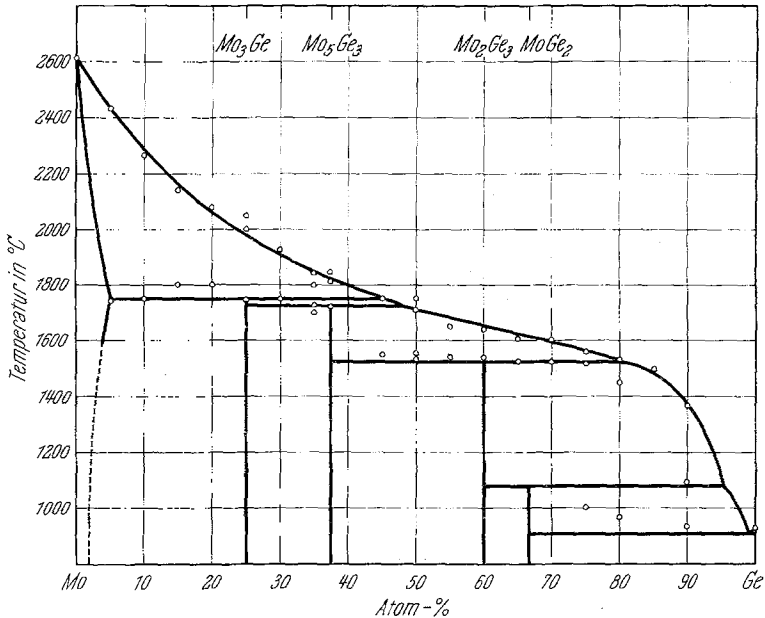


Abb. 1. Zustandsschaubild des Systems Molybdän—Germanium

Mo₅Ge₃ bildet sich bei etwa 1730°C. Die Gleichgewichtstemperaturen beider Verbindungen liegen demnach sehr nahe beisammen. Die Gitterparameter von Mo₅Ge₃ (W₅Si₃-Typ) wurden in Übereinstimmung mit Literaturdaten zu: $a = 9,837 \text{ \AA}$ und $c = 4,973 \text{ \AA}$ bestimmt. Zweiphasige, Germanium-ärmere bzw. -reichere Proben ergaben gleich große Gitterparameter; der Homogenitätsbereich von Mo₅Ge₃ ist daher klein.

Röntgenogramme von Proben mit 68 At% Ge (1350°C) zeigten neben Linien von Germanium, das Linienmuster einer Verbindung, deren Struktur in enger Beziehung mit dem TiSi₂-Typ steht⁶. Die Phase konnte schließlich ziemlich homogen bei 60 At% Ge hergestellt

⁶ Vgl. auch O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. 94, 681 (1963).

werden, was der von *Searcy* und *Peavler* beobachteten Verbindung Mo_2Ge_3 entspricht. Mit den von diesen Autoren angegebenen d -Werten besteht auch vollkommene Übereinstimmung. Die Phase Mo_2Ge_3 besitzt aber einen merklichen Homogenitätsbereich. Man kann dazu eine TiSi_2 -artige Unterzelle zugrunde legen und findet in zwei Richtungen eine Änderung von rund 1%.

Die Gleichgewichtstemperatur: $\text{Mo}_5\text{Ge}_3 + \text{Schmelze} = \text{Mo}_2\text{Ge}_3$ wurde zu 1520°C gemessen. Die letztgenannte Verbindung erweist sich als sehr stabil und ist im Konzentrationsbereich von 40 bis nahe 100 At% Ge

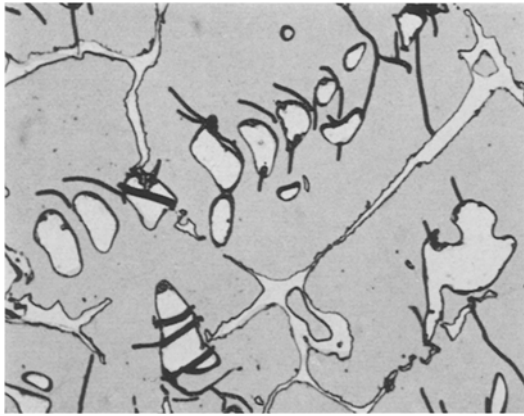


Abb. 2. Gefüge einer dreiphasigen Schmelzlegierung mit 60 At% Ge. Mo_5Ge_3 (primär, weiß), Mo_2Ge_3 (peritektisch, dunkelgrau), Germanium (hellgrau); $\times 400$

Ge zu beobachten. Auf Grund des Gefüges an Schmelzproben ist aber dennoch ein kongruenter Schmelzpunkt für Mo_2Ge_3 auszuschließen. Ein charakteristisches Gefüge einer Schmelzlegierung mit 60 At% Ge, die nicht im Gleichgewicht ist, geht aus Abb. 2 hervor, auf welcher die primären Kristallite von Mo_5Ge_3 (T 1) (weiß), von Mo_2Ge_3 (dunkelgrau) peritektisch umgeben, zu erkennen sind. An der Korngrenze kristallisiert Germanium (hellgrau) aus. In einer Schmelzlegierung mit 80 At% Ge (Abb. 3) ist primär Mo_2Ge_3 (grau) ausgeschieden und von Germanium umgeben.

Während man bei über 1100°C geglühten Sinterproben bzw. auch in abgeschreckten Schmelzproben Mo_2Ge_3 jeweils in Begleitung von Mo_5Ge_3 oder freiem Germanium findet, tritt über 60 At% Ge bei Temperaturen unter 1100°C α - MoGe_2 , die bis jetzt strukturell ungeklärte Tieftemperaturform des Digermanids, auf. β - MoGe_2 mit MoSi_2 -Typ wurde hingegen nicht gefunden. Es sei bemerkt, daß diese Phase metastabil ist, wie kürzlich *R. J. Peavler* und *C. G. Beck*⁴ festgestellt haben. Das Eutektikum zwischen α - MoGe_2 und Ge dürfte nahe dem reinen Germanium

liegen; jedenfalls ist die eutektische Temperatur nur wenig vom Schmelzpunkt des reinen Germaniums verschieden.

Die Liquidustemperaturen im Bereich hoher Germanium-Konzentrationen sind wegen möglicher Konzentrationsverschiebungen durch Germanium-Verdampfung unsicher. Die Löslichkeit von Molybdän in Germanium ist sicher sehr klein, wurde im einzelnen aber nicht untersucht.

Auch Proben im Bereich des Digermanids zeigten nach längeren Glühzeiten Konzentrationsverschiebungen zu Molybdän-reicheren Zu-

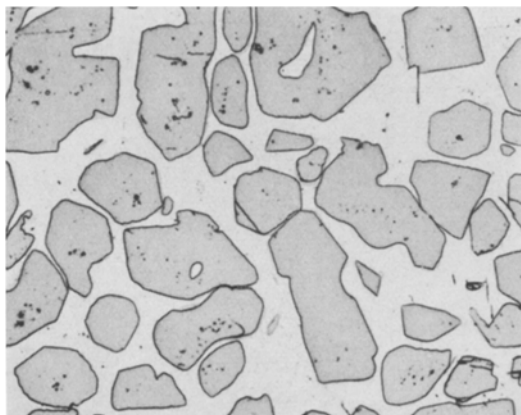


Abb. 3. Gefüge einer Schmelzlegierung mit 80 At% Ge. Mo_3Ge_3 (grau), Ge (weiß); $\times 200$

sammensetzungen. Es war daher eine analytische Kontrolle wegen der zu erwartenden Germanium-Verdampfung erforderlich. Einen Vergleich der Ausgangs- und Endkonzentration von ungefähr bei 1300°C unter Argon 30 Stdn. geglühten Proben zeigten folgende Germaniumgehalte:

Gehalt im Ansatz	Endgehalt der Legierung
At%	At%
75	70,7
70	68,5
65	65,0
60	59,5

Demnach sind Germanium-Verluste von wenigen At% in erster Linie in Gegenwart von freiem Germanium zu berücksichtigen.

Zur Analyse wurden 2 g Probe in Flußsäure—Salpetersäure-Gemisch aufgelöst, auf 100 ml aufgefüllt und die Germanium-Konzentration direkt durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (Philips) unter Zuhilfenahme einer Eichkurve ermittelt.

System Molybdän—Wolfram—Germanium

Im Zweistoff W—Ge wurde der frühere Befund bestätigt (kein Wolfram-Germanid). Dagegen zeigt sich, daß beachtliche Anteile Molybdän durch Wolfram in den Germaniden ausgetauscht werden. Die Löslichkeitsgrenzen (Mo/W-Austausch) konnten nur angenähert ermittelt werden, da bei der angewendeten Glühbehandlung die Einstellung des Gleichgewichtes wegen der geringen Beweglichkeit der Wolfram-Atome sehr träge ist. Bei entsprechend höheren Glühtemperaturen und längeren Glühzeiten ist deshalb ein noch stärkerer Mo/W-Austausch zu erwarten.

Schnitt bei 25 At% Ge (Mo_3Ge)

Der größte Gitterparameter an Legierungen auf diesem Schnitt wurde bei einer Probe der Zusammensetzung $\text{Mo}_{0,575}\text{W}_{0,175}\text{Ge}_{0,25}$, entsprechend 23% Mo/W-Austausch, gemessen. Bis zu dieser Legierung waren auch die Reflexe scharf. Allerdings konnte schon bei 15% Mo/W-Austausch das Vorhandensein eines Molybdän—Wolfram-Mischkristalls $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}$ beobachtet werden. Bei 23% Mo/W-Austausch sind auch schon die Reflexe von Mo_5Ge_3 (T 1) zu sehen. Bei Proben mit einem Mo/W-Verhältnis von ungefähr 40 bis 60% lassen sich röntgenographisch Mo_5Ge_3 und Molybdän—Wolfram-Mischkristall nachweisen. Bei noch höheren Wolframgehalten sind lediglich die Linien entsprechender Wolfram—Molybdän-Mischkristalle zu finden.

Abb. 4 zeigt die Gitterparameteränderung von Mo_3Ge beim Einbau von Wolfram.

In Ergänzung zu den röntgenographischen Befunden wurden zur Festlegung des homogenen Bereiches von $(\text{Mo}, \text{W})_3\text{Ge}$ auch elektrische Leitfähigkeitsmessungen und Härtebestimmungen herangezogen (siehe Abb. 4). Obgleich den Meßwerten infolge der Porosität der Proben mehr qualitative Bedeutung zukommt, gelangt man auf Grund dieser Eigenschaftsänderungen zu etwa demselben Ergebnis hinsichtlich der Löslichkeit von Wolfram bzw. „ W_3Ge “ in Mo_3Ge . Die Leitfähigkeitswerte, die mit zunehmendem Wolframgehalt zunächst abnehmen, zeigen mit dem Auftreten der (Mo, W)-Mischkristall-Phase eine sprunghafte Erhöhung. Der weitere Verlauf ist im wesentlichen durch die Summe der Leitfähigkeit der vorhandenen Phasen bestimmt.

Der Härteverlauf weist einen für Mischkristallbildung charakteristischen Anstieg auf und erreicht bei ungefähr 20 At% Mo/W-Austausch ein Maximum.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde unter den gewählten Herstellungs- und Glühbedingungen (40 Stdn. 1470° , Argon) die Grenze des Löslichkeitsbereiches bei 20% Mo/W-Austausch festgelegt, entsprechend $\text{Mo}_{0,62}\text{W}_{0,13}\text{Ge}_{0,25}$. An dem angrenzenden Dreiphasenfeld sind noch $\text{Mo}_{0,475}\text{W}_{0,150}\text{Ge}_{0,375}$ und $(\text{Mo}_{0,29}\text{W}_{0,71})$ -Mk beteiligt.

Schnitt bei 37,5 At% Ge (Mo_5Ge_3)

Gitterparametermessungen an Wolfram-haltigen Legierungen auf diesem Schnitt führen gemäß Abb. 5 auf eine geringfügige Abnahme der a -Achse (9,827—9,824 Å) und Zunahme der c -Achse (4,988—4,992 Å).

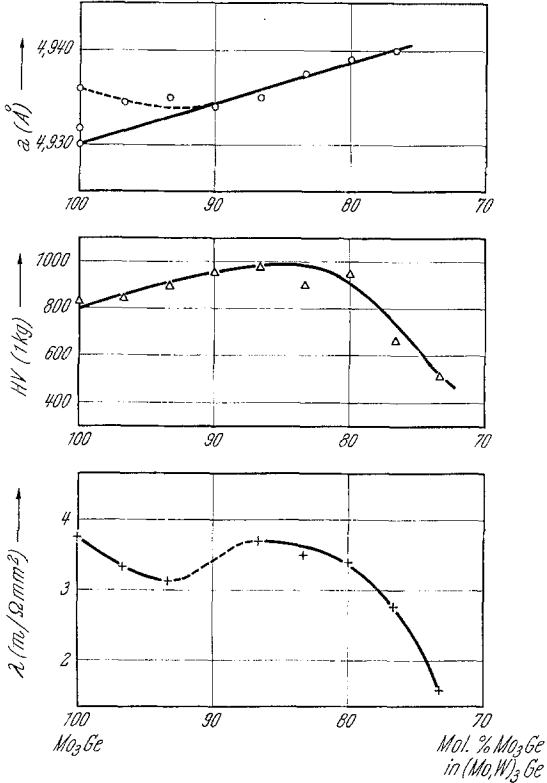


Abb. 4. Gitterkonstantenverlauf, Härte und elektrische Leitfähigkeit von $(Mo, W)_3Ge$ -Mischkristallen

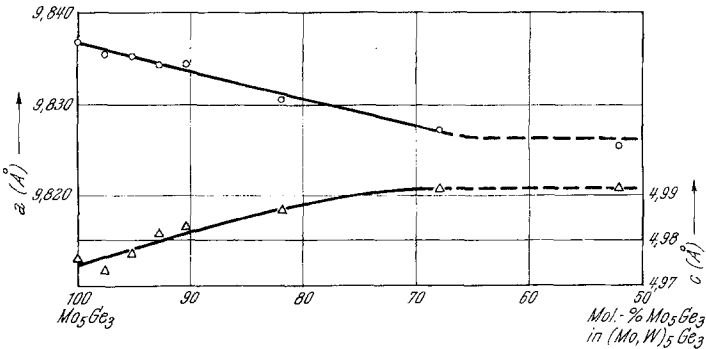


Abb. 5. Gitterkonstantenverlauf bei $(Mo, W)_5Ge_3$

Der homogene Bereich ist auch hier wegen der schon erwähnten trägen Gleichgewichtseinstellung nur ungefähr abzugrenzen und liegt bei den gewählten Bedingungen (60 Stdn. 1350°C) bei rund 30% Mo/W-Austausch. Ab 32% sind die Proben dreiphasig.

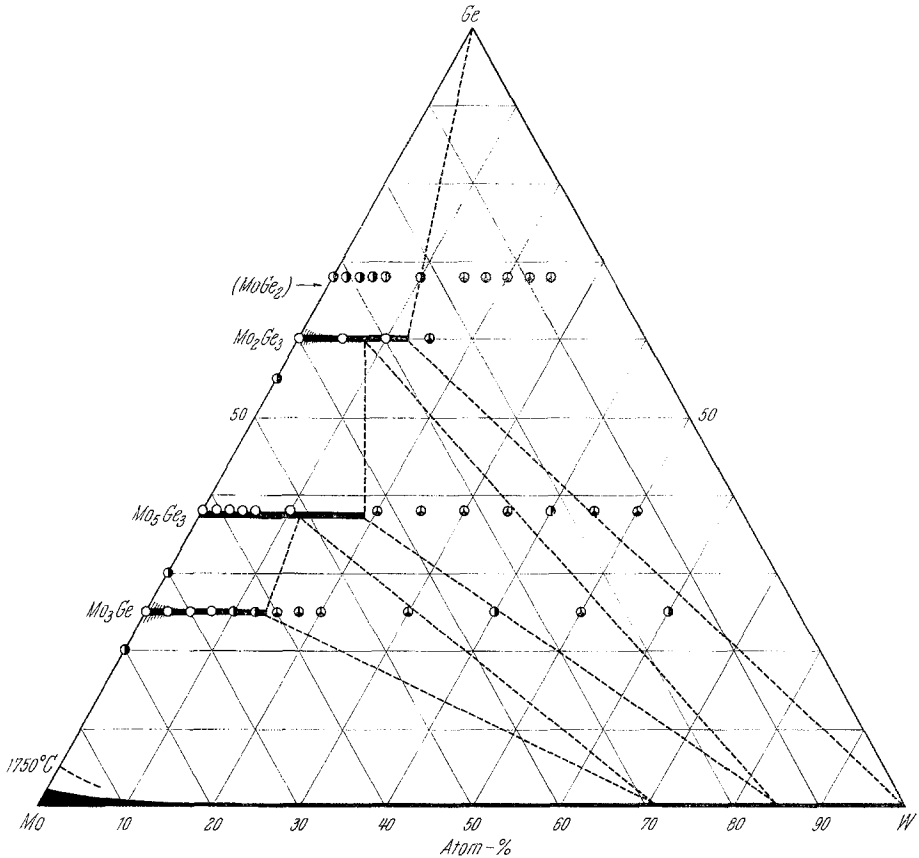


Abb. 6. Phasenaufteilung im System Molybdän—Wolfram—Germanium im Schnitt bei 1350°C

Im angrenzenden Dreiphasenfeld werden damit die Phasen der Zusammensetzung: $(\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{1,5})\text{Ge}_3$; $(\text{Mo}_{0,34}\text{W}_{1,66})\text{Ge}_3$ und $(\text{Mo}_{0,15}\text{W}_{0,85})\text{-Mk}$ festgelegt.

Schnitt bei 60 At% Ge (Mo_2Ge_3)

Die Mo/W-Substitution in Mo_2Ge_3 bei 1350°C reicht auf Grund der bei 60 und bei 68 At% Ge angesetzten Proben bis etwa $(\text{Mo}_{1,4}\text{W}_{0,6})\text{Ge}_3$. Diese Kristallart steht mit Germanium und Wolfram im Gleichgewicht. Die Digermanide $\alpha\text{-MoGe}_2$ und $\beta\text{-MoGe}_2$ wurden unter den angewendeten Bedingungen (1350°C) nicht gefunden.

Auf Grund der röntgenographischen Befunde bei der Untersuchung an Legierungen auf den von Mo_3Ge , Mo_5Ge_3 , Mo_2Ge_3 und MoGe_2 ausgehenden Schnitten wurde eine Phasenfeldaufteilung im System Molybdän—Wolfram—Germanium vorgenommen (Abb. 6). Daraus ist zu entnehmen, daß wohl keine den genannten Phasen entsprechende Wolfram-Germanide existieren, daß aber ein Einbau von Wolfram in die Molybdän-Germanide in beträchtlichem Umfang möglich ist.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Germanium Research Committee, Société Minière du Haut-Katanga, Brüssel, durchgeführt.