

# Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff\*

Von

H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien,  
der Versuchsanstalt der Metallwerke Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol,  
und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingelangt am 4. April 1956)

Die Rolle von Zusätzen an Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Bor bei Siliziden der Übergangsmetalle (4 *a*- bis 6 *a*-Gruppe) wurde vorzugsweise im Gebiete von 40 At.-% Si untersucht. Die ternäre Phase mit  $D 8_8$ -Struktur wird am besten durch Kohlenstoff, sodann durch Bor und in geringem Maße durch Stickstoff gebildet. Sauerstoff führt bei der 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe nicht zur Stabilisierung.

Der Zusammenhang zwischen Stabilität und dem Abstandskriterium in den Phasen *T* 1, *T* 2 und  $D 8_8$  wird erörtert. Im Falle des Borzusatzes ändert sich auch das Gitter der *T* 1- bzw. *T* 2-Phase.

Die Verhältnisse im System Zr—Si werden unter Verwendung von Jod-Zirkonium erneut einer kritischen Untersuchung unterzogen. Daraus geht hervor, daß die im üblichen Zirkonium vorhandenen Verunreinigungen genügen, eine oder zwei intermediäre Kristallarten zu unterdrücken.

In ähnlicher Weise zeigt auch ein neuerliches Studium des Systems Ta—Si, daß bei kohlenstofffreien Legierungen die  $D 8_8$ -Phase nicht gebildet wird. Ebenso tritt als tantalreichste Phase eine Kristallart auf, die der von *L. Brewer*, *A. W. Searcy*, *D. M. Templeton* und *C. H. Dauben*<sup>1</sup> gefundenen entspricht.

Die ungefähre isotherme Aufteilung der Phasenfelder für die Systeme V—Nb—Si (C-haltig) und V—Ta—Si (C-haltig) wird

---

\* Herrn Prof. Dr. *E. Schmid* zum 60. Geburtstag ergebenst zugeeignet.

<sup>1</sup> *L. Brewer*, *A. W. Searcy*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **33**, 291 (1950).

angegeben. In  $V_3Si$  kann Vanadin durch Niob in merklichem Ausmaße, durch Tantal geringfügig ersetzt werden. Auch  $Ta_2Si$  bzw.  $Ta_{4-5}Si$  nehmen ihrerseits Vanadin auf.

$V_5Si_3$ — $Ta_5Si_3$  ( $D\ 8_8$ ) gehen lückenlos ineinander über.  $Nb_5Si_3$  ( $T\ 1$ ) löst bis rund 40 Mol.-%  $V_5Si_3$ .

Die Untersuchung von Systemen der Metalle aus der 4 *a*-, 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe des Periodensystems mit Silizium hatten unter anderem ergeben, daß die gelegentlich verschiedenen Befunde hinsichtlich der bestehenden Kristallarten auf Anwesenheit geringer Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff zurückzuführen sind<sup>2, 3, 4</sup>. Eine Aufklärung dieser Verhältnisse ist demnach nur durch ein Studium der entsprechenden Dreistoffsysteme möglich, wie das z. B. vollständig für  $Mo-Si-C^3$ , in großen Zügen aber auch für eine Anzahl anderer Systeme bereits durchgeführt wurde<sup>4</sup>. Es werden in der Folge Versuche beschrieben, welche den Einfluß der oben genannten kleinen Metalloide im Gebiet der metallreichen Silizide zeigen. In diese Untersuchungen wurde auch das Bor mit einbezogen.

*Verwendete Ausgangsstoffe:* Die Metalle Zirkonium, Vanadin, Niob und Tantal (in kompakter Form) wurden mit besonders reinem Wasserstoff hydriert<sup>5</sup>, im Hartmetallmörser zerkleinert und auf eine Korngröße, kleiner als 60  $\mu$ , gesiebt.

*Zirkonium* (Murex Ltd. Rainham, Essex, England) in Schwammform (C-Gehalt = 0,03 Gew.-%). Die Hydrierung erfolgte zwischen 250 und 450° C; wegen Selbstentzündungsgefahr wurde unter Methanol zerkleinert.

*Jod-Zirkonium* (Foote Mineral Comp., Philadelphia, USA) 99,7% Zr und Hf

|    |          |                |          |
|----|----------|----------------|----------|
| Si | 0,01%    | Ca             | 0,01%    |
| Al | 0,01%    | Cu             | < 0,01%  |
| Mg | < 0,003% | Ti             | 0,1%     |
| Pb | < 0,001% | W              | < 0,001% |
| Mn | < 0,001% | Hf             | 2,40%    |
| Cr | 0,001%   | C              | < 0,001% |
| Sn | < 0,001% | O <sub>2</sub> | < 0,01%  |
| Fe | 0,1%     | N <sub>2</sub> | < 0,01%  |
| Ni | 0,01%    | H <sub>2</sub> | < 0,02%  |
| Mo | < 0,001% |                |          |

wurde, wie oben beschrieben, hydriert ( $H_2 = 1,68\%$ ).

*Vanadin* duktil, in stückiger Form (Electro Metallurgical Comp., Div. of Union Carbide and Carbon Corp. Niagara Falls, N. Y.), mit 99,86% V; 0,1% C und 0,01% Fe. Nach Zerspanung wurde bei 1100° C hydriert.

<sup>2</sup> A. G. Knapton, Nature 175, 730 (1955).

<sup>3</sup> H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 85, 255 (1954).

<sup>4</sup> L. Brewer und O. Krikorian, AEC. UCRL 2544, Univ. of California (1954).

<sup>5</sup> B. Lux, Planseeberichte 4, 7 (1956).

*Niob* (H. C. Starck, Goslar) als grobes Pulver mit 98,0% Nb, etwa 0,8% Ta, etwa 0,3% Ti und etwa 0,3% Fe (Chlorierungsrückstand 1,0%, Oxydationswert 38,0) wurde bei 1300° C hydriert.

*Tantal* in Form eines Sinterstabes aus Tantalpulver (H. C. Starck). Der Stab wurde im Hochvak. durch Erhitzen gereinigt, sodann zerspannt, paketiert und bei 1300° C hydriert. Es verbleiben dabei lediglich max. 1% Nb; 0,1% Fe und 0,04% C als Verunreinigung.

*Chrompulver* mit 0,04% C (Elektrolytechrom, Schmelztechnik München).

*Molybdän-* und *Wolframpulver* (Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol) mit rund 0,01% C.

*Silizium* (99,9% Si, Péchiney Paris) in Pulverform.

*Bor* (Degussa, Frankfurt/Main), etwa 83% B; etwa 1,8% Fe; etwa 1,3% Mg und etwa 0,3% Si. — Grade „D“ Copper Boron mit 96,35% B; 0,34% C; 0,62% Fe.

*Kohlenstoff* (Flammruß, Aschegehalt 0,14%).

### Metallsilizide mit Kohlenstoffzusatz

Aus den in entsprechenden Verhältnissen angesetzten Mischungen der Metalle bzw. Metallhydride, Silizium und Kohlenstoff wurden Preßlinge hergestellt und gesintert. Um keine weiteren Verunreinigungen einzuschleppen, bestanden hierbei die Probenunterlagen aus dem jeweils gleichen, schon vorgesinterten Material, so daß der untersuchte Preßling mit dem Molybdänschiffchen nicht in Kontakt stand<sup>6</sup>. Als Schutzgas diente gereinigtes Argon. In dem verwendeten Hochtemperaturofen (wasserstoffgeschütztes Wolframrohr) ist daher im eingeführten, mit gereinigtem Argon gefüllten Molybdänrohr wegen der Diffusion mit einer mit wenig Wasserstoff verdünnten Argonatmosphäre zu rechnen (Abb. 1). Auf die dadurch mögliche Bildung von Kohlenwasserstoffen und deren Einfluß auf die Stabilisierung der  $D\delta_8$ -Phasen wird später eingegangen.

*Zr—Si—C*: Wir untersuchten den Schnitt: Zr—Si (40 At.-% Si)—Kohlenstoff. Die Ansätze enthielten: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 und 10,0 At.-% Kohlenstoffzusatz; die Sinterzeit betrug bei 1600° C etwa 12 Stdn.

Die „C-freie“ Probe enthält hauptsächlich die Phase mit der  $D\delta_8$ -Struktur sowie eine Kristallart, die nicht dem ZrSi entspricht. Nach einer Untersuchung von C. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen<sup>7</sup> sollten in diesem Bereich neben  $Zr_3Si_2$ ,  $Zr_4Si_3$  und  $Zr_6Si_5$  bestehen; dagegen konnten diese Phasen bei Proben, die nach dem Heißpreßverfahren hergestellt waren, nicht beobachtet werden<sup>8</sup>. O. Krikorian<sup>9</sup> gibt an, daß

<sup>6</sup> Während der Hydrierung wird kein Festkleben der Metalle auf dem Molybdänschiffchen beobachtet (keine Molybdänaufnahme durch Diffusion).

<sup>7</sup> C. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen, Trans. Amer. Soc. Metals 45, 901 (1953).

<sup>8</sup> H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk, Mh. Chem. 84, 677 (1953).

<sup>9</sup> O. Krikorian, AEC. UCRL 2888, Thesis Univ. of California (1955).



Zirkonium nur eine Phase zwischen  $Zr_5Si_3$  und  $ZrSi$  einschiebt. Die beobachtete Kristallart müßte daher der siliziumreichen Phase, also dem  $Zr_6Si_5$  ( $U_{II}$  in Abb. 2) entsprechen. Aus dem Befund für die „C-freie“ Probe und diejenige mit 0,1 At.-% C-Zusatz folgt, daß die Kristallart  $Zr_3Si_2$  bereits durch die Anwesenheit von etwa 0,3 At.-% C unterdrückt

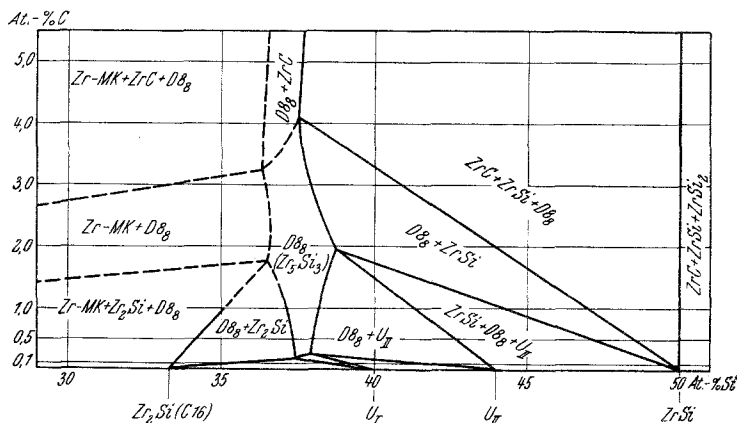


Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder im Mittelgebiet des Systems Zr—Si—C

wird. Eine Identifizierung der Röntgeninterferenzen nach einem  $U_3Si_2$ -Typ war im übrigen nicht möglich. Der Befund steht jedoch insofern im Gegensatz zu dem von O. Krikorian<sup>9</sup> angegebenen Aufbau des Dreistoffsystems, als dort nicht  $ZrSi$ , sondern  $ZrSi_2$  mit  $ZrC$  im Gleichgewicht steht.

Für einen Teil der in diesem Gebiete zum Vergleich hergestellten Zr—Si-Zweistofflegierungen verwendeten wir auch Jod-Zirkonium. Auf dem Sinterwege (1600° C, 17 Stdn., Argon) wurden Proben, entsprechend einer Ausgangskonzentration 20; 33,3; 37,5; 40; 42,8 und 45,5 At.-% Si, gewählt. Dabei ergab sich, daß keine dieser Legierungen homogen anfiel. Bei der Zusammensetzung gemäß  $Zr(4)Si$  liegen neben den Interferenzen von  $Zr_2Si$  noch weitere Linien im Röntgenogramm vor, die sich mit der Ausgangssubstanz (Hydrid) identifizieren lassen. Dies ist so zu verstehen, daß das neben  $Zr_2Si$  freie Zirkonium beim Abkühlen der Probe neuerlich Wasserstoff aufnimmt. Tatsächlich weist der diffuse Charakter eines Teiles der Hydridlinien auf nicht völlige Gleichgewichtseinstellung hin. Für eine Annahme, wonach ein zirkoniumreiches Silizid durch Wasserstoff zerstört wird, besteht nach dem allgemeinen Verhalten derartiger Silizide wenig Grund; ein „ $Zr_4Si$ “ ist daher auszuschließen. Alle übrigen Proben waren heterogen und enthielten fast immer mehr als zwei Konstituenten. So war bei Legierungen mit 33,3, 37,5 und 40,0 At.-% stets  $Zr_2Si$  zugegen. Ebenso war die  $D8_8$ -Phase

praktisch in jeder Legierung vorhanden. In der Probe mit 45,4 At.-% Si überwiegt ZrSi. Es treten jedoch nunmehr zwei neue Linien-systeme auf, welche ihre Schwerpunkte bei den Proben mit 40,0 und 42,8 At.-% Si besitzen und die — ebenso wie oben — mit  $U_I$  und  $U_{II}$  bezeichnet werden (Abb. 2); denn es besteht Übereinstimmung zwischen der siliziumreicheren Kristallart und der bereits beschriebenen, welche in den Legierungen mit gewöhnlichem Zirkonium auftrat. Das würde bedeuten, daß bei Verwendung von Jod-Zirkonium die zwischen  $Zr_5Si_3$  ( $D\ 8_8$ ) und  $ZrSi^{11}$  liegenden zwei Phasen erfaßt werden, bei mit Kohlenstoff schwach verunreinigtem Zirkonium nur die siliziumreichere von diesen beobachtet wird, während unreines Zirkonium beide Phasen unterdrückt. Die nahe-liegendste Deutung dieser Befunde besteht darin, daß der  $D\ 8_8$ -Typ bei hochreinen Komponenten von Zirkonium und Silizium völlig verschwindet. Abb. 2 zeigt das Gebiet um 40 At.-% Si im System Zr—Si—C unter dieser Annahme. Bei der  $D\ 8_8$ -Struktur vergrößert sich die  $c$ -Achse mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, während die  $a$ -Achse praktisch gleichbleibt. Damit geht eine Erhöhung der Symmetrie einher (Stabili-sierung im ternären System). Unter „C-freier“ Probe wird hier die Le-gierung der Zusammensetzung  $Zr(3)Si(2)$  ohne Zusatz verstanden, ob-wohl das verwendete Zirkonium bereits einen Kohlenstoffgehalt von 0,3 At.-% aufweist. Die Proben, die aus Jod-Zirkonium hergestellt wurden, eignen sich für die Gittervermessung des  $D\ 8_8$ -Typ nicht, weil dessen Interferenzen von jenen der anderen Phasen schon sehr stark verdeckt werden. Die hier gefundenen Gitterkonstanten der  $D\ 8_8$ -Struktur liegen im Bereich von:

| „C-freie“ Proben           | C-haltige Proben           |
|----------------------------|----------------------------|
| $a = 7,89_8\ k\ X \cdot E$ | $a = 7,89_3\ k\ X \cdot E$ |
| $c = 5,54_8\ k\ X \cdot E$ | $c = 5,56_8\ k\ X \cdot E$ |
| $c/a = 0,702_5$            | $c/a = 0\ 705_5$           |

$Nb-Si-C$ : Proben der Zusammensetzung  $Nb(4)Si$  ohne Kohlen-stoffzusatz ergaben nach Sinterung in Wasserstoffatmosphäre abermals keinen Hinweis auf das Bestehen einer Phase der Zusammensetzung „ $Nb_4Si$ “<sup>12</sup>. Man findet im Gegenteil wieder  $Nb_5Si_3$  ( $T\ 2$ -Struktur) neben Niob-Hydrid mit  $a_w = 3,46\ k\ X \cdot E$ , das bei der Abkühlung aus dem nicht abreagierten Niobmetall entsteht. Legierungen dieser Zusammen-

<sup>11</sup> Die Untersuchung einiger Ti—Si-Proben (Titanschwamm Osaka Titanium, Co. Ltd. Amagasaki, Japan, mit 0,054% Fe; 0,034% Si; 0,004% C; 0,03% N<sub>2</sub>; 0,55% Al und Spuren Mg) im Mittelgebiet ergab das Bestehen einer Phase in der Nähe der Zusammensetzung TiSi, wie sie schon von M. Hansen, H. D. Kessler und D. J. McPherson [Trans. Amer. Soc. Metals 44, 518 (1951)] vermutet wurde. Es konnte dabei festgestellt werden, daß die Struktur von „TiSi“ derjenigen von ZrSi sehr ähnlich, wenn nicht über-haupt isotyp ist.

setzung sowie einer solchen, die Nb(2)Si entspricht, wurden mit 5,0, 10,0 und 20,0 At.-% C versetzt und unter Argon geschmolzen. Die Probe Nb(4)Si mit 5 At.-% C untersuchten wir auch im gesinterten Zustand (Wasserstoffatmosphäre, 1800° C, 2 Std.). In dieser Legierung läßt sich neben der *T* 2-Phase<sup>12</sup> und Niob-Hydrid eine Kristallart nachweisen, die nicht durch ein einfaches Karbid (Nb<sub>2</sub>C oder NbC) gedeutet werden kann. Dieselbe Phase tritt auch in den geschmolzenen Proben mit 5 und 10 At.-% C auf; hier ist bereits Nb<sub>2</sub>C erkennbar. Der *T* 2-Typ tritt zurück zugunsten der *D* 8<sub>8</sub>-Phase. Bei 20 At.-% C liegt in der Hauptsache die *D* 8<sub>8</sub>-Phase sowie Nb<sub>2</sub>C vor. Im Falle des Kohlenstoffzusatzes bei Nb(2)Si finden wir bei 5 At.-% C neben Niobmetall den *D* 8<sub>8</sub>-Typ, bei 20 At.-% diese Phase und NbC. Dabei zeigt sich, daß mit steigendem Kohlenstoffgehalt die *c*-Achse des *D* 8<sub>8</sub>-Typs von 5,23 auf 5,27 *k* X · *E* anwächst, während die *a*-Achse ziemlich konstant bleibt. Diese eigenartige Änderung der Elementarzelle wurde auch bei Mo—Si—C und, wie oben gezeigt, bei Zr—Si—C angetroffen. Von der unbekannten Phase abgesehen, stimmen die Befunde mit denjenigen von *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>4</sup> überein. Das *D* 8<sub>8</sub>-Feld reicht demnach nicht bis zum Randsystem: Nb—Si.

*Ta—Si—C*: In dem von uns untersuchten Schnitt Ta(3)Si(2)—C (1600° C, 12 Std., Argon) besteht die „C-freie“ Probe praktisch nur aus Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*T* 2); in der Probe mit 0,1 At.-% C ist der *D* 8<sub>8</sub>-Typ noch nicht nachweisbar: erst von 0,5 At.-% bis 10 At.-% C ist diese ternäre Phase immer deutlicher im Röntgenogramm zu sehen. Bei 5 At.-% C ist die Menge von *T* 2 bereits äußerst gering. Kohlenstoffreichere Proben zeigen in diesem Gebiet neben der ternären Phase bereits TaC. In diesem Falle wird der *D* 8<sub>8</sub>-Typ also keinesfalls ganz leicht stabilisiert; es müssen vielmehr vergleichsweise erhebliche Mengen an Kohlenstoff eingebaut sein.

Es ist überraschend zu beobachten, daß derartige Carbosilizide durch Übertragung des Kohlenstoffs von anderen Carbosiliziden (Mo—Si—C) in einer Wasserstoffatmosphäre (bei 1700° C) auf dem Wege der Kohlenwasserstoffbildung entstehen können<sup>13</sup>. Dabei geht z. B. die ternäre Mo—Si—C-Phase selbst teilweise in die *T* 1-Phase über

<sup>12</sup> Die C-freien und C-haltigen Legierungen unterscheiden sich geringfügig im Achsenverhältnis der *T* 2-Phase (*c/a* nimmt mit C-Zusatz zu).

<sup>13</sup> Die Übertragung von Kohlenstoff auf C-freie Tantalproben läßt sich unmittelbar durch Versuche in Wasserstoffatmosphäre zeigen. Der Kohlenstoff wird nämlich aus einer Mo—Si—C-Probe in die Tantal-silizidprobe übergeführt, obwohl die Proben einige Zentimeter voneinander entfernt liegen. In Übereinstimmung damit steht der Befund, daß bei tiefer Temperatur (1400°) wegen der geringeren Spaltung von Methan mehr Kohlenstoff übertragen werden kann — also sogar TaC-Bildung auftritt — als bei hoher Temperatur (1900° C).

(siehe weiter unten). Eine solche Übertragung tritt jedoch im Falle des Systems Ta—Si—C bei Sinterung in Argonatmosphäre nicht auf. Das bedeutet, daß in der Apparatur nur wenig Wasserstoff vorhanden sein kann.

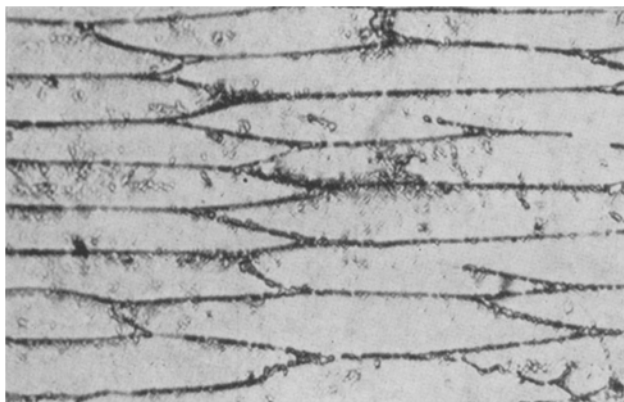


Abb. 3. Gefüge von  $\text{Ta}_2\text{Si}$ .  $\times 600$

Bei den Tantal- und Niobphasen mit  $T'2$ -Struktur findet man bei schwankenden C-Gehalten Gitteränderungen, die auf einen schmalen homogenen Bereich hinweisen. Es sei noch bemerkt, daß mit einem

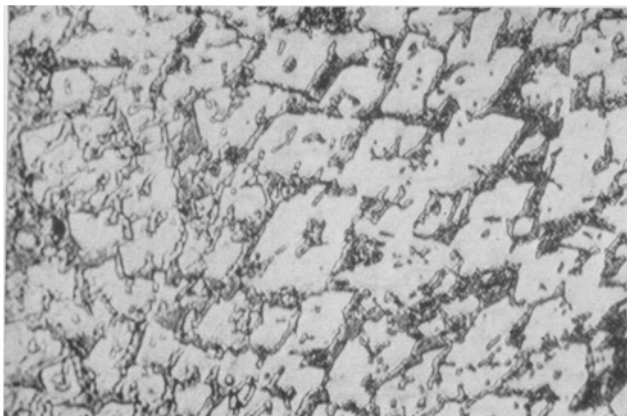


Abb. 4. Gefüge von  $\text{Ta(3)Si}$ .  $\times 600$

Parameter von 0,160 für die Lage 16 ( $l$ ) ähnlich wie bei  $\text{NbGe}_{0,54 \pm 0,06}$  und  $\beta\text{-TaGe}_{0,5}$  (vgl. *H. Nowotny, A. W. Searcy und J. F. Orr, J. Physic. Chem., im Druck*) eine noch bessere Übereinstimmung bei der Intensitätsberechnung erzielt wird.

Ferner wurde noch das Verhalten einiger metallreicherer Proben untersucht. Das Röntgenogramm einer gesinterten Legierung (5 Stdn., 1600° C) der Ausgangszusammensetzung  $\text{Ta(4)Si} + 10 \text{ At.-% C}$  läßt folgende



Abb. 5. Gefüge von  $\text{Ta(4)Si}$ .  $\times 600$

Kristallarten erkennen:  $\text{Ta}_2\text{Si} + T2\text{-Phase} + \text{Ta}_2\text{C}$ . Das Tantal reagierte hier nicht vollständig ab. Auffallend ist jedoch, daß die  $T2\text{-Phase}$  statt der  $D8_8\text{-Struktur}$  auftritt. Demnach sind bei 1600° C die Phasen



Abb. 6. Gefüge von  $\text{Ta(5)Si}$ .  $\times 600$

$T2 + \text{Ta}_2\text{C}$  und nicht  $\text{Ta}_2\text{Si} + D8_8$  im Gleichgewicht. Proben von Ta mit 6,1 At.-% Si,  $\text{Ta(5)Si}$  und  $\text{Ta(2)Si}$  (in Argon vorgesintertes Material) wurden jeweils mit 10, 20 und 30 At.-% C-Zusatz vermischt und im Lichtbogen niedergeschmolzen. Nach dem röntgenographischen Befund

bestehen in diesem Gebiete die Phasen Ta—MK,  $Ta_2C$ , TaC,  $Ta_{4-5}Si$ ,  $Ta_3Si$  sowie die  $D 8_8$ -Phase. Die jeweils auftretenden Phasenfelder stimmen hier mit den von *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>4</sup> angegebenen überein. Es ist zu berücksichtigen, daß der Einbau von Kohlenstoff von einer Verdrängung des Siliziums begleitet wird, beispielsweise nach der Reaktion:



Tantalsilizidproben mit Gehalten von 6,1; 16,7; 20,0 und 25,0 At.-% Si ergaben nach dem Schmelzen der vorgesinterten Proben im Lichtbogen



Abb. 7. Gefüge eines Tantal-MK mit 6,1 At.-% Si.  $\times 600$

(Argon) eine Phase, welche nicht mit der früher beschriebenen hexagonalen Kristallart, sondern mit der von *L. Brewer*, *A. W. Searcy*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*<sup>1</sup> angegebenen übereinstimmt. Die noch offene Frage betrifft in erster Linie die Zusammensetzung dieser Phase. Röntgenogramm wie Schliffbilder an derartigen Legierungen sprechen für einen Siliziumgehalt größer als 20 At.-%. Eine Probe der Ausgangszusammensetzung  $Ta(3)Si$  enthält etwas  $Ta_2Si$ , das Gefüge ist eindeutig heterogen (Abb. 4). Eine Probe gemäß  $Ta(4)Si$  zeigt im Gefüge weitgehende Homogenität (Abb. 5, Schliffbild senkrecht zur Kristallisationsrichtung). In einer Legierung entsprechend  $Ta(5)Si$  sieht man bereits Ta bzw. Ta-MK sowohl im Röntgenogramm als auch im Schliffbild (Abb. 6).

Es sei bemerkt, daß die früher gefundene  $Ta_{4,5}Si$ -Phase<sup>14</sup> strukturchemisch mit  $Ta_2C$  nahe verwandt ist. Demnach dürfte die  $DO_{19}$ -Struktur ebenfalls eine durch Kohlenstoff stabilisierte Kristallart sein. Das

<sup>14</sup> *H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem.* 84, 1 (1953).

vermutete Eutektikum zwischen  $Ta_2Si$  und  $Ta_{4-5}Si$  wird durch die Gefügebildung bestätigt. Abb. 6 spricht ferner für das Bestehen eines Eutektikums zwischen Ta-MK (primäre Dendriten) und  $Ta_{4-5}Si$ , wie seinerzeit angenommen. Normal gesinterte Proben mit 6,1; 14,2; 16,7; 20,0; 25,0 und 28,5 At.-% Si ohne Kohlenstoffzusatz in Wasserstoffatmosphäre waren nach 4 Stdn. bei 1800° C noch nicht im Gleichgewicht und ließen stets neben  $Ta_2Si$  noch Tantal-Hydrid und nur schwach  $Ta_{4-5}Si$  erkennen.

*Cr—Si—C*: Bei der Herstellung derartiger Proben trat wegen der langen Sinterzeit von 40 Stdn. bei 1350° C in Argon ein merklicher Verlust an Silizium auf, so daß die ursprüngliche Zusammensetzung von  $Cr(3)Si(2)$  nach der Chromseite zu verschoben war. Man findet daher in den Röntgenogrammen neben der *T* 1-Phase  $Cr_3Si$ . Bis etwa 0,5 At.-% C tritt die *T* 1-Phase auf, bei höheren Gehalten an Kohlenstoff schließt sich ein Gebiet an, indem neben *T* 1 in zunehmendem Maße die *D* 8<sub>g</sub>-Struktur vorliegt. Ab 2,0 At.-% C vermindert sich der Anteil der *T* 1-Phase stark. Die Gitterkonstantenänderung in der *T* 1- bzw. *D* 8<sub>g</sub>-Phase ist nicht ausgeprägt. Bis 10 At.-% C tritt bei den genannten Proben keine andere Phase, also kein Chromkarbid in Erscheinung. Es besteht somit kein Zweifel mehr, daß die *D* 8<sub>g</sub>-Phase in diesem System als ternäre Kristallart anzusehen ist, wie schon vermutet wurde<sup>15</sup>.

*W—Si—C*: Sinterproben (12 Stdn. bei 1600° C in Argon) zeigen auf Grund von Pulveraufnahmen als Hauptbestandteil bis 5 At.-% C stets die *T* 1-Phase, bei 10 At.-% C ist daneben bereits WC stabil. Es muß aber bemerkt werden, daß auch Wolfram bzw. W-MK in wechselnder Menge und  $W_2C$  nachweisbar sind. Nach dem Schmelzen zeigt die Probe mit 2 At.-% C einen geringeren Anteil an W-MK, während die Legierung mit 10 At.-% C neben der *T* 1-Phase eine nunmehr größere Menge an  $W_2C$  erkennen läßt. Ein weiterer Bestandteil könnte  $WSi_2$  sein. Die Untersuchung von heiß gepreßten Proben ohne bzw. mit 2 At.-% C führt sowohl im Herstellungszustand wie auch nach dem Aufschmelzen zu demselben Befund, das heißt, es ließ sich bei den nach dem oben angegebenen Verfahren gewonnenen Legierungen die *D* 8<sub>g</sub>-Phase nicht nachweisen. Wie später noch gezeigt wird, kommt es zur Bildung dieser W—Si—C-Phase (*D* 8<sub>g</sub>) nur dann, wenn genügend große Mengen an Kohlenstoff eingebaut werden.

Zur Aufklärung der Stabilität der verschiedenen  $M_5Si_3$ -Phase untereinander dienten Untersuchungen über Mischreihen, wobei die Ausgangskomponenten bezüglich Metall und Struktur jeweils ungleich waren.

$Ta_5Si_3(C)$ , (*D* 8<sub>g</sub>-Struktur) —  $Mo_5Si_3$  (*T* 1-Phase): Proben, die neben  $Mo_5Si_3$  (*T* 1) und  $Ta_5Si_3$  (C) mit *D* 8<sub>g</sub>-Struktur noch TaC enthalten,

<sup>15</sup> E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny, Mh. Chem. 86, 182 (1955).

weisen nach einer Sinterzeit von 14 Stdn. bei 1400° C in Wasserstoffatmosphäre noch keine Anzeichen einer Mischkristallbildung auf; es kann lediglich ein schlechteres Streuvermögen der Ausgangsstoffe beobachtet werden. Hingegen führt eine Sinterung von 8 Stdn. bei 1900° C zu einer beiderseitigen MK-Bildung, wie Abb. 8 zeigt. Trotz Zusatz von Kohlenstoff wird hier die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase ( $D 8_8$ ) nicht gebildet.

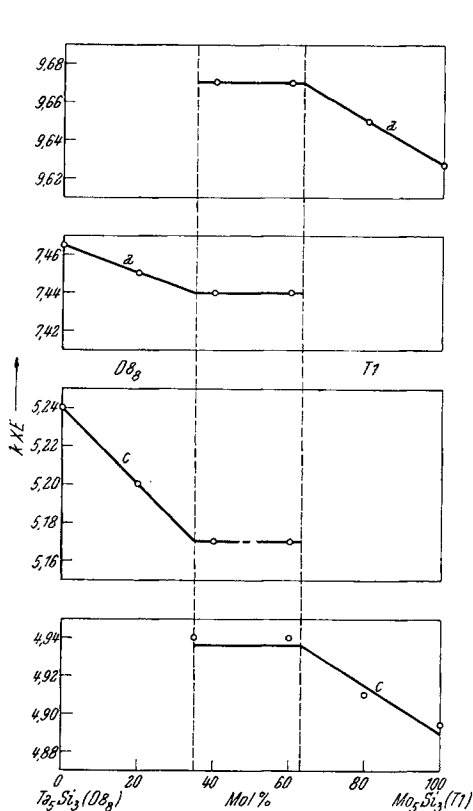


Abb. 8. Verlauf der Gitterkonstanten in der Mischreihe  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  ( $D 8_8$ )— $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ( $T 1$ ) bei 1800° C

$\text{Ta}_5\text{Si}_3$  ( $T 2$ -Phase)— $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ( $D 8_8$ -Struktur): Bei Ansätzen von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 15 \text{ At.-% C}$  ( $D 8_8$ ) und  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  ( $T 2$ ) erhält man nach Sinterung bei 1900° C in Wasserstoff ein zunächst unerwartetes Ergebnis: Es entsteht einerseits  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  mit  $D 8_8$ -Struktur und andererseits  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  als  $T 1$ -Phase und  $D 8_8$ . Der Kohlenstoff wird offenbar von  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  sehr begierig aufgenommen und sogar der Mo—Si—C-Phase ( $D 8_8$ ) entzogen. Als Kohlenstoffüberträger kommen im wesentlichen wieder Kohlenwasserstoffe in Frage.

Beim Ansatz von 20 Mol-%  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ( $D 8_8$ ) und 80 Mol-%  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  ( $T 2$ ) ergibt sich ein  $(\text{Ta}, \text{Mo})_5\text{Si}_3$ -Mischkristall ( $D 8_8$ ) mit denselben Gitterkonstanten wie in der vorangegangenen Reihe. Dasselbe gilt für 40 Mol-%  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ( $C$ ) ( $D 8_8$ ), wobei auch noch TaC neben dem  $(\text{Mo}, \text{Ta})_5\text{Si}_3$  ( $T 1$ -Typ) beobachtet wird. Ebenso stimmt die Probe

mit 60 Mol-%  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ( $D 8_8$ ) mit der oben genannten Reihe überein, dagegen führt die 80 Mol-% enthaltende Probe zu einer  $T 1$ -Phase mit abweichenden Gitterkonstanten.

Eine analoge Mischreihe bei 1400° C zeigt ebenso eine Entkühlung der Mo—Si—C-Phase, was zur Bildung von  $(\text{Mo}, \text{Ta})_5\text{Si}_3$  ( $T 1$ ) bei gleichzeitigem Auftreten von sehr viel TaC Anlaß gibt, während die  $(\text{Ta}, \text{Mo})_5\text{Si}_3$ -Phase mit  $D 8_8$ -Struktur schwächer in Erscheinung tritt.

## Metallsilizide mit Stickstoffzusatz

*Zr—Si—N<sub>2</sub>*: Auch hier wurde der Schnitt: Zr(3)Si(2)—Stickstoff untersucht. Der Stickstoff wurde in Form von ZrN eingebracht (Sinterung in gereinigtem Argon, 13 Stdn. bei 1600° C). Bei Proben mit geringen Stickstoffgehalten findet man neben der Hauptmenge der *D* 8<sub>8</sub>-Phase eine geringe Menge der Kristallart *U*<sub>I</sub>, ganz ähnlich wie im System Zr—Si—C. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt verringert sich der Anteil an diesen beiden Phasen. Bis zu einem Zusatz von 5 At.-% N<sub>2</sub> bleibt die *D* 8<sub>8</sub>-Struktur stabil. Ihre Gitterkonstanten ändern sich geringfügig, und zwar ganz ähnlich wie in der bei Kohlenstoff beschriebenen Weise. Bei Sinterproben mit 10 At.-% N<sub>2</sub> finden wir neben der *D* 8<sub>8</sub>-Phase bereits ZrSi und ZrN.

Im Ammoniakstrom bei 1400° C bzw. 1800° C länger als 10 Stdn. behandelte Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Proben lassen als Hauptbestandteil die Bildung von ZrN erkennen. Das in Frage stehende Gebiet des isothermen Schnittes im Zustandsdiagramm: Zr—Si—N<sub>2</sub> gleicht daher demjenigen von Zr—Si—C völlig.

*V—Si—N<sub>2</sub>*: Eine Sinterprobe aus Vanadinhydrid, Silizium und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gemäß V(5)Si(3) + 10 At.-% N<sub>2</sub> ergab nach Sinterung (14 Stdn. bei weniger als 1400° C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre) etwas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sowie als Hauptmenge VN. Die Bildung von Vanadinsilizid fehlt unter diesen Bedingungen vollständig. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß bei diesen Versuchen mit Nitridzusatz insbesondere bei Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit einer H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu rechnen ist. Tatsächlich wird auch eine Gasentwicklung beobachtet.

Geht man von V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*T* 1) aus und behandelt dieses 14 Stdn. in strömendem Ammoniak (1400° C), so erhält man in der Hauptsache wieder VN und interessanterweise zwar wenig, aber eindeutig V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> mit *D* 8<sub>8</sub>-Struktur.

*Nb—Si—N<sub>2</sub>*: Zur selben Feststellung gelangt man auch in diesem System; bei 1400° C (14 Stdn.) in Ammoniak behandelte Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*T* 2)-Proben gehen in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> mit *D* 8<sub>8</sub>-Struktur und NbN ( $a_2 = 4,40 k X \cdot E$ ) über. Die Gitteränderung der *D* 8<sub>8</sub>-Phase ist wiederum in der *c*-Achse beträchtlich (von 5,24 auf etwa 5,28), während die *a*-Achse fast konstant bleibt. Das oben angegebene NbN mit NaCl-Struktur sollte nach neuen Untersuchungen von N. Schönberg<sup>16</sup> einem NbN<sub>0,9</sub>O<sub>0,1</sub> entsprechen, da, wie der Autor angibt, es nicht möglich ist, diese Phase sauerstofffrei herzustellen<sup>17</sup>. Es zeigt sich aber, daß bei einer Temperatur von 1800° C dieses Niobnitrid allein entsteht, das dann nicht nur viel schärfere Inter-

<sup>16</sup> N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, 208 (1954).

<sup>17</sup> Die Anwesenheit geringer Wasserdampfmenge im NH<sub>3</sub> ist nicht ausgeschlossen.

ferenzen aufweist, sondern vor allem auch mit einer merklich größeren Gitterkonstanten von  $a_w = 4,43_5 k X \cdot E$  auftritt. Wir sind der Ansicht, daß es sich hierbei um ein ziemlich reines Nitrid handelt.

*Ta—Si—N<sub>2</sub>*: Bei dieser Versuchsreihe wurden als Ausgangsstoffe Tantalhydrid, Silizium und TaN verwendet (13 Stdn. bei 1600° C in gereinigter Argonatmosphäre). Bei den Ansätzen bis 5 At.-% N<sub>2</sub> ist der wesentliche Konstituent stets die *T* 2-Phase. In geringer Menge tritt ferner TaSi<sub>2</sub> auf. Die Proben, entsprechend einem Ansatz von 10 At.-% N<sub>2</sub>, analysiert zu 3 At.-% N<sub>2</sub><sup>18</sup>, enthalten sowohl im gesinterten als auch im geschmolzenen Zustand Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*T* 2)-Phase, geringe Mengen an *D* 8<sub>8</sub>-Phase und vermutlich etwas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Einige weitere Linien des Röntgenogramms sind offensichtlich Tantalnitriden zuzuordnen, doch läßt sich TaN selbst nur in sehr geringer Menge nachweisen. Stellt man derartige Legierungen aus Tantal, Silizium und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> her (10 Stdn. bei 1600° C, Wasserstoffatmosphäre), so zeigen sie gemäß dem Schnitt Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>—N<sub>2</sub> neben der *T* 2-Phase auch die *D* 8<sub>8</sub>-Kristallart. Bei einem Ansatz von 20 At.-% N<sub>2</sub> verbleibt in der so hergestellten Probe ein (analysierter) Stickstoffgehalt von 5 At.-%. Gelegentlich findet man bei solchen Proben auch TaSi<sub>2</sub>. Sofern sich die *D* 8<sub>8</sub>-Phase nicht bildet, findet man zwar kein Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mehr, aber eine andere, nicht näher identifizierbare Phase, die wiederum einem Tantalnitrid entsprechen sollte. Zweifellos sind die unterschiedlichen Befunde auf das teilweise Abdissoziieren von Stickstoff zurückzuführen, wie auch die Analysen beweisen. Eine tantalreiche Probe gemäß dem Schnitt: Ta(4)Si—N<sub>2</sub> weist nach Sinterung bei 1400° C (14 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre) als Hauptkomponente TaN auf. Eine weitere unbekannte Kristallart ist wieder einem Tantalnitrid zuzuschreiben, doch findet man hier außerdem die *D* 8<sub>8</sub>-Struktur mit veränderten Gitterparametern.

Mit Ammoniak ergibt eine Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Probe bei 1400° C analog dem Niob eine *D* 8<sub>8</sub>-Phase mit einem ebenfalls höheren *c/a*-Wert, neben *T* 2 und einem Ta(N, O) mit NaCl-Struktur ( $a_w = 4,42 k X \cdot E$ ). Nach *N. Schönberg*<sup>19</sup> soll allerdings diese Phase ein reines „TaO“ sein. Bei 1800° C liegt dann nur mehr diese Phase mit  $a_w = 4,43 k X \cdot E$  vor. Auffallend sind hier die sehr scharfen Interferenzen derselben, die auf eine beträchtliche Stabilität dieser Phase schließen lassen.

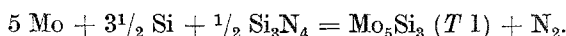
*Cr—Si—N<sub>2</sub>*: Ausgangsstoffe für den Schnitt: Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>—N<sub>2</sub> waren Chrom, Silizium und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; gesintert wurde in Wasserstoffatmosphäre

<sup>18</sup> Die Stickstoffanalysen wurden nach der von *M. K. Disen* und *G. F. Hüttig* abgeänderten *Kjehldahl*-Methode durchgeführt. (Planseeberichte 4, 1956, im Druck). Herrn Dipl.-Ing. *H. Wörl*, Inst. f. anorg. u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule Graz, danken wir für die Durchführung der Analysen.

<sup>19</sup> *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. 8, 240 (1954).

12 Std. bei 1400° C. Als Ergebnis zeigt sich die Bildung der *T* 1-Phase bis zu einem Ansatz von 10 At.-% N<sub>2</sub>. Der stickstoffreichste Ansatz (20 At.-% N<sub>2</sub>) führte dagegen vorzugsweise zur Bildung von Cr<sub>3</sub>Si. Die Analyse ergibt einen maximalen Stickstoffgehalt von nur wenigen Zehntel At.-% N<sub>2</sub> in Übereinstimmung mit der starken Gasentwicklung bei der Sinterung der Metallsilizide aus der 6 *a*-Gruppe. Die Ammoniakbehandlung einer *T* 1-Phase ließ keinerlei Schlüsse zu, da der in NH<sub>3</sub> in geringen Mengen vorhandene Wasserdampf zur Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt. Vergleichsweise nimmt die Stabilität der Nitride nach der 6 *a*-Gruppe hin mehr ab als die der Oxyde.

*Mo—Si—N<sub>2</sub>*: In gleicher Weise hergestellte Proben (Schnitt: Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>—N<sub>2</sub>), die 9 Std. bei 1700° C in Wasserstoffatmosphäre gesintert wurden, enthalten bis zu Ansätzen von 20 At.-% N<sub>2</sub> stets die *T* 1-Phase. Der Stickstoff entweicht hier offensichtlich gemäß der Gleichung:



Es liegt weder eine Parameter- noch Intensitätsänderung im Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> vor. Der analysierte Stickstoffgehalt liegt im Falle des stickstoffreichsten Ansatzes bei rund 0,5 At.-%.

Mit Ammoniak bei 1400° C (14 Std.) geht Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*T* 1) in Mo und Mo<sub>3</sub>Si über. Dagegen bleibt die *T* 1-Phase bei 1800° C vollkommen erhalten. Die bei 1400° beobachtete Vergasung von Silizium könnte leicht durch eine SiO-Bildung (Wasserdampf im NH<sub>3</sub>) erklärt werden, doch wäre aber auch eine Vergasung als SiN denkbar. MoSi<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> behandelt, ergibt ebenfalls eine Konzentrationsverschiebung. Es bildet sich die *T* 1-Phase.

*W—Si—N<sub>2</sub>*: Ähnlich wie im Falle des Cr—Si—N<sub>2</sub> beobachtet man eine Verschiebung gegen die Metallseite. Man findet an solchen Proben (10 Std. bei 1700° C, Wasserstoffatmosphäre) durchwegs die *T* 1-Struktur, jedoch in wechselnder Menge Wolfram bzw. W-MK.

Auch Heißpreßlinge mit 2 At.-% N<sub>2</sub> im Ausgangszustand bzw. geschmolzen ergeben dasselbe Bild.

In der gesamten 6 *a*-Gruppe wird die *D* 8<sub>g</sub>-Phase bei den gewählten Bedingungen durch Stickstoff nicht stabilisiert. Durch Ammoniakbehandlung von W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*T* 1)-Proben vergast Silizium wieder teilweise (1400° C) oder vollkommen (1800° C).

Bei sämtlichen so hergestellten Proben (Verwendung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) muß man mit Verlusten an Silizium und Stickstoff rechnen.

#### Metallsilizide mit Sauerstoffzusatz

*Ta—Si—O<sub>2</sub>*: Im gleichen Schnitt wie oben wurden Legierungen (Ausgangsmaterial: Tantal-Hydrid, Silizium und Quarzmehl) mit steigendem Sauerstoffgehalt durch Sinterung bei 1700° C während 7 Std. in

Tabelle I. Auswertung einer Molybdän-Silizid-Phase  
 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (0,1 At.-%,  $\text{O}_2$ -Zusatz)  $T$  1-Struktur;  
 Cr- $K_\alpha$ -Strahlung

| $(h\ k\ l)$ | $10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$ | $10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$ | $I_{\text{gesch.}}$ |
|-------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| (100)       | 14,08                                    | —                                         | —                   |
| (001)       | 54,25                                    | —                                         | —                   |
| (200)       | 56,3                                     | —                                         | —                   |
| (101)       | 68,3                                     | —                                         | —                   |
| (220)       | 112,5                                    | —                                         | —                   |
| (211)       | 124,7                                    | 126,1                                     | m                   |
| (310)       | 140,8                                    | 142,8                                     | m                   |
| (301)       | 180,7                                    | —                                         | —                   |
| (002)       | 217,1                                    | 220,4                                     | ms                  |
| (400)       | 225                                      | 227,7                                     | s                   |
| (112)       | 245,2                                    | 241,0                                     | mst                 |
| (321)       | 247                                      | 244,0                                     | s                   |
| (330)       | 253                                      | 254,5                                     | ss                  |
| (202)       | 273,4                                    | 274,6                                     | mst                 |
| (420)       | 282                                      | 284,0                                     | st                  |
| (411)       | 293                                      | 294,2                                     | sst                 |
| (222)       | 329,6                                    | 330,0                                     | st                  |
| (312)       | 357,9                                    | —                                         | —                   |
| (510)       | 366                                      | —                                         | —                   |
| (402)       | 442                                      | —                                         | —                   |
| (440)       | 450                                      | —                                         | —                   |
| (501) }     | 459                                      | —                                         | —                   |
| (431) }     |                                          |                                           |                     |
| (521)       | 462                                      | 465,0                                     | s                   |
| (332)       | 470                                      | —                                         | —                   |
| (530)       | 478                                      | —                                         | —                   |
| (422)       | 499                                      | —                                         | —                   |
| (103)       | 503                                      | —                                         | —                   |
| (600)       | 506                                      | —                                         | —                   |
| (213)       | 559                                      | —                                         | —                   |
| (620)       | 562                                      | 564,4                                     | s, d                |
| (611)       | 574                                      | —                                         | —                   |
| (512)       | 583                                      | 583,4                                     | ms, d               |
| (303)       | 615,5                                    | —                                         | —                   |
| (541)       | 630,0                                    | 632,0                                     | s—m                 |
| (323)       | 672                                      | 671,8                                     | mst, d              |
| (442)       | 667                                      | —                                         | —                   |
| (631)       | 687                                      | 689,5                                     | ms                  |
| (532)       | 695                                      | 697,9                                     | ms                  |
| (710) }     | 704                                      | 703,4                                     | ms                  |
| (550) }     |                                          |                                           |                     |
| (602)       | 723 }                                    | 728,5                                     | ssst, d             |
| (413)       | 728 }                                    |                                           |                     |
| (640)       | 731                                      | —                                         | —                   |
| (701)       | 743                                      | —                                         | —                   |
| (622)       | 779                                      | —                                         | —                   |

(Fortsetzung der Tabelle 1)

| ( <i>h k l</i> )   | $10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$ | $10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$ | $I_{\text{gesch.}}$ |
|--------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| (721)              | 799                                      | 802,3                                     | s                   |
| (730)              | 815                                      | —                                         | —                   |
| (503) }<br>(433) } | 841                                      | —                                         | —                   |
| (004)              | 868                                      | 869,2                                     | st, d               |
| (114)              | 896                                      | 898,3                                     | m, d                |
| (523)              | 897                                      |                                           |                     |
| (800)              | 900                                      |                                           |                     |
| (651)              | 912                                      | —                                         | —                   |
| (712) }<br>(552) } | 921                                      | 921,2                                     | mst, d              |
| (204)              | 924                                      |                                           |                     |
| (642)              | 948                                      | 948,6                                     | sst, d              |
| (820)              | 956                                      | 958,2                                     | sst, d              |
| (811)              | 968                                      | 969,2                                     | ms, d               |

Die Gitterkonstanten ergeben sich daraus zu:  $a = 9,62_8 \text{ k X} \cdot E$ ,  
 $c = 4,90_5 \text{ k X} \cdot E$ .

einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. In der Probe mit 0,1 At.-%  $O_2$  gemäß Ansatz findet sich neben der  $T$  2-Phase (Hauptbestandteil) noch in geringer Menge die  $D$   $8_8$ -Struktur vor. Bei höheren Sauerstoffgehalten (im Ansatz) tritt neben  $T$  2 noch  $Ta_3Si$  auf. Dieses Ergebnis — Konzentrationsverschiebung — hängt zweifellos mit der Bildung von  $SiO$  zusammen. Infolge dieser Sauerstoffreinigung der Metallsilizide kann nicht entschieden werden, ob Sauerstoff den  $D$   $8_8$ -Typ stabilisiert. Ein Ansatz:  $Ta(4)Si + \text{At.-% } O_2$  zeigt nach Sinterung  $Ta_3Si$ ,  $T$  2-Phase und Tantal-Hydrid (siehe weiter oben). Die Sinterdauer von 5 Stdn. bei  $1600^\circ C$  genügt hier zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes offensichtlich noch nicht.

$V-Si-O_2$ : In einer analogen Probe:  $V(5)Si(3) + 10 \text{ At.-% } O_2$  läßt sich immer die Bildung der  $T$  1-Phase nachweisen.

$Cr-Si-O_2$ : Derselbe Befund wie beim System:  $Cr-Si-N_2$  wird auch hier beobachtet. Legierungen aus Chrom, Silizium und  $SiO_2$  (7 Stdn. bei  $1450^\circ C$  in Wasserstoffatmosphäre) enthalten die  $T$  1-Phase, bei höherem Sauerstoffzusatz tritt mehr  $Cr_3Si$  auf. Die Gitterkonstanten der  $T$  1-Phase sind unverändert, ebenso die von  $Cr_3Si$ . Eine Probe mit 20 At.-%  $O_2$  weist auf nicht völlig reagiertes  $SiO_2$  hin.

$Mo-Si-O_2$ : Ganz analog tritt neben der  $T$  1-Phase bei hohen Sauerstoffzusätzen noch  $Mo_3Si$  auf. Die  $T$  1-Phase mit einem geringfügigen, aber beobachtbaren Homogenitätsbereich ist in dieser Reihe besonders gut ausgeprägt, weshalb eine vollständige Auswertung angegeben wird. Die Gitterkonstanten sind gegenüber den früher mitgeteilten genauer<sup>15</sup> (Tabelle 1).

$W-Si-O_2$ : Sinterproben (6 Std. bei  $1700^\circ C$  in Wasserstoffatmosphäre) zeigen nach röntgenographischer Untersuchung die  $T1$ -Phase sowie in wechselnder Menge die Wolfram-Phase. Die Erklärung für die Konzentrationsverschiebung liegt wieder in der  $SiO$ -Abdampfung. Analoge Befunde ergeben heißgepreßte wie auch geschmolzene  $W_5Si_3$ -Proben mit 2 At.-%  $O_2$ -Zusatz.

### Metallsilizide mit Borzusatz

Um einen ersten Einblick zu bekommen, wie sich ein Zusatz von Bor auf die hochschmelzenden Silizide auswirkt, wurden Legierungen aus Metall, Silizium und technischem Bor der Zusammensetzung  $M(5)Si(3) + 5 \text{ At.-% „Bor“}$  durch Sintern in Argonatmosphäre hergestellt. Diese Proben wurden nachträglich im Lichtbogen geschmolzen. Es zeigt sich, daß Bor in die  $M_5Si_3$ -Phasen homogen aufgenommen werden kann (Tabelle 2). Bei Vanadin und Tantal wurden auch Ansätze mit dem reineren Bor gemacht, die zu demselben Ergebnis führten. Es zeigt sich, daß auch Bor die  $D8_s$ -Phase stabilisiert und im Gegensatz zu den anderen Stabilisatoren auch von den Phasen  $T1$  und  $T2$  aufgenommen wird.

Tabelle 2. Metallsilizide  $M_5Si_3$  mit Zusatz von 5 At.-% techn. Bor nach dem Schmelzen

| Phase                      | Struktur              | Gefundene<br>Gitterkonstanten           | Gitterkonstanten<br>der Reinsilizide                 |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $Zr_5Si_3(B) \dots\dots$   | $D8_s$                | $a = 7,92$<br>$c = 5,56$                | $a = 7,89_8$<br>$c = 5,55$                           |
| $V_5Si_3(B) \dots\dots$    | $D8_s$                | $a = 7,18$<br>$c = 4,89$                | $a = 7,12_1$<br>$c = 4,83_2$                         |
| $Nb_5Si_3(B) \dots\dots$   | $D8_s$                | $a = 7,54$<br>$c = 5,25$                | $a = 7,52_1$<br>$c = 5,23_8$                         |
| $Nb_5(Si, B)_3 \dots\dots$ | + $T2$ (wenig)        | $a = 6,46$<br>$c = 11,75$               | $a = 6,77_7$<br>$c = 11,86_0$                        |
| $Ta_5Si_3(B) \dots\dots$   | $D8_s$                | $a = 7,47$<br>$c = 5,23$                | $a = 7,45_9$<br>$c = 5,21_5$                         |
| $Ta_5(Si, B)_3 \dots\dots$ | + $T2$ (wenig)        | $a = 6,45$<br>$c = 11,78$               | $a = 6,50_3$<br>$c = 11,84_9$                        |
| $Cr_5(Si, B)_3 \dots\dots$ | $T1$                  | $a = 9,14$<br>$c = 4,57$                | $a = 9,16$<br>$c = 4,64$                             |
| $Cr_5Si_3(B) \dots\dots$   | + $D8_s$ (sehr wenig) |                                         |                                                      |
| $Mo_5(Si, B)_3 \dots\dots$ | $T1$                  | $a = 9,60$<br>$c = 4,85$                | $a = 9,63$<br>$c = 4,90_5$                           |
| $W_5(Si, B)_3 \dots\dots$  | $T1$                  | $a = 9,58$<br>$c = 4,93$<br>Neue Werte: | $a = 9,54$<br>$c = 4,93$<br>$a = 9,56$<br>$c = 4,96$ |

Die relativ starke Änderung der Gitterkonstanten bei Borzusatz (5 bzw. 2 At.-%) liegt eindeutig außerhalb des Variationsbereiches der Reinsilizide. Das Gitter der  $D_{8s}$ -Phase wird durchwegs aufgeweitet (Auffüllung). Bei den  $T1$ - und  $T2$ -Phasen ist dagegen mit Ausnahme des Wolfram-Silizides eine Kontraktion festzustellen.

Hervorzuheben ist ferner die Tatsache der Stabilisierung des  $D_{8s}$ -Typs in der 5  $a$ -Gruppe. Unter den gegebenen Bedingungen kann auch beim Chrom ein Anzeichen für das analoge Verhalten festgestellt werden. Es sei hier erwähnt, daß  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  selbst in der  $T2$ -Struktur auftritt.

#### Untersuchungen im System:

V—Ta—Si und V—Nb—Si

Im Zusammenhang mit den metallreichen Siliziden vom Typ  $\text{M}_3\text{Si}$  sollte auch die Austauschmöglichkeit der Metalle in der 5  $a$ -Gruppe geprüft werden. Während in der 6  $a$ -Gruppe  $\text{Cr}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_3\text{Si}$  existieren, gibt es nur eine isotype Phase in der 5  $a$ -Gruppe, nämlich  $\text{V}_3\text{Si}$ . Es wurden daher Legierungen auf dem Schnitt:  $\text{V}_3\text{Si}$ —Nb(3)Si bzw.  $\text{V}_3\text{Si}$ —Ta(3)Si durch Sinterung und Schmelzen ( $1400^\circ$ , 7 Std. in Wasserstoffatmosphäre) hergestellt. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, daß in  $\text{V}_3\text{Si}$  Vanadin durch Niob ersetzt werden kann. Auf der

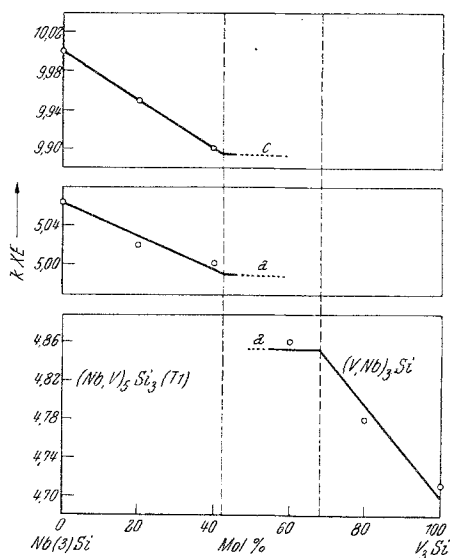


Abb. 9. Verlauf der Gitterkonstanten in der Mischreihe  $\text{V}_3\text{Si}$ —Nb(3)Si

anderen Seite werden in der  $T2$ -Phase ( $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ) rund 15 At.-% Niob durch Vanadin substituiert, wobei sich lediglich die  $a$ -Achse verkleinert. Bei geschmolzenen Proben bildet sich in diesem Gebiet die  $T1$ -Phase (Hochtemperaturmodifikation), deren Gitteränderung aus Abb. 9 hervorgeht. Im Gegensatz zur  $T2$ -Struktur ändern sich beide Achsen bis etwa 40 At.-%. Die gleichzeitig auftretende Metallphase besteht aus einem Nb—V-MK mit  $a_w = 3,23 k X \cdot E$  bei 20 Mol-%  $\text{V}_3\text{Si}$  und mit  $a_w = 3,17 k X \cdot E$  bei 40 Mol-%  $\text{V}_3\text{Si}$ . Im anschließenden heterogenen Gebiet sind  $(\text{V}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})_3\text{Si}$ ,  $(\text{V}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$  ( $D_{8s}$ ) und V—Nb-MK im Gleichgewicht. Der Strukturwechsel von  $(\text{Nb}, \text{V})_5\text{Si}_3$ — $T1$  nach dem Dreiphasenfeld  $(\text{Nb}, \text{V})_5\text{Si}_3$ — $D_{8s}$  verstößt nicht gegen die Phasenregel, weil in Wirklichkeit ein 4-Stoffsystem vorliegt. Die vierte Komponente ist durch den Kohlenstoff des Vanadins gegeben, welcher in einem

relativ weiten Bereich den  $D 8_8$ -Typ aufrechterhält. Abb. 10 gibt die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder wieder. Die Lage der Konoden ist für die metallreiche Phase sowie für die  $D 8_8$ -Struktur berücksichtigt worden. Da sich der Schnitt auf das Verhalten bei Temperaturen knapp unterhalb der Schmelze bezieht, wurde die  $\sigma$ -Phase in V—Nb außer acht gelassen.

Gesinterte Proben auf dem analogen Schnitt:  $V_3Si$ —Ta(3)Si lassen in  $V_3Si$  nur einen geringen Austausch von Vanadin durch Tantal (weniger

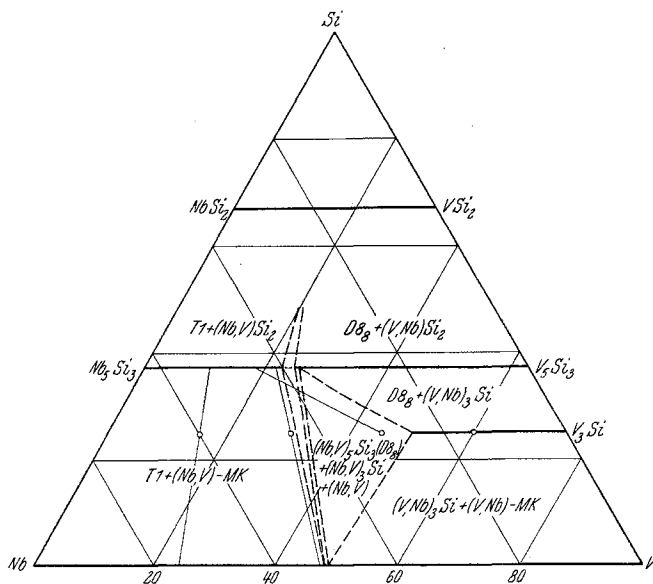
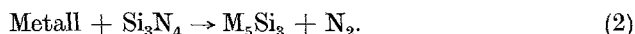
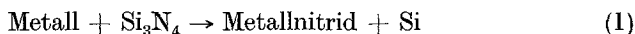
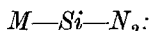


Abb. 10. Vorläufige Aufteilung der Phasenfelder im System Nb—V—Si (kohlenstoffhaltig)

als 5 At.-% Ta) erkennen. Das dabei noch auftretende  $Ta_2Si$  zeigt bei dieser Sintertemperatur noch keine Tendenz zur Mischphasenbildung. Schmelzproben ergeben auf diesem Schnitt bei 20 Mol.-%  $V_3Si$  die  $Ta_{4-5}Si$ -Phase mit verkleinerter Elementarzelle. Daneben liegen geringe Mengen des Ta—V-MK sowie  $Ta_2Si$  vor. Eine Konzentrationsverschiebung infolge der hier sehr hohen Schmelztemperatur wäre möglich. Bei 40 Mol.-%  $V_3Si$  beobachtet man  $Ta_2Si$ , das unter Gitterkontraktion etwas Vanadin homogen aufnimmt sowie  $(Ta, V)_5Si_3$  mit  $D 8_8$ -Typ und  $(Ta, V)$  MK. Recht ähnlich ist der Befund bei 50 Mol.-%  $V_3Si$ , während bei 60 Mol.-%  $V_3Si$  die  $D 8_8$ -Phase sowie das Metall stark überwiegen. Die Probe mit 80 Mol.-%  $V_3Si$  enthält bereits einen Mischkristall  $(V, Nb)_3Si$  neben der  $(V, Nb)_5Si_3$ -Phase mit  $D 8_8$ -Struktur und V—Ta-MK ( $\alpha_v = 3,17 k X \cdot E$ ).



mehr nach (2) verläuft, bei Titan, Zirkonium, Tantal und Wolfram (1) und (2) gleichwertig sind. Hohe Temperaturen bewirken, daß die Karbide gegenüber dem kohlenstoffstabilisierten Silizid unbeständig werden. Im Vergleich zu Molybdän ist bei Wolfram das Karbid verhältnismäßig stabil, was bereits ein Hinweis für die schwierige Bildung der  $D\ 8_8$ -Phase bei diesem Metall ist.



Bei Anwesenheit von Stickstoff errechnet man für niedrige Temperaturen die Metallnitridbildung für Zirkonium und Tantal als stabileren Zustand. Bei Molybdän ist bereits  $Si_3N_4$  neben dem Metall beständiger als  $MoN$ . Bei hohen Temperaturen ist dagegen in jedem Falle (Zr, Ta, Mo) das Metallsilizid beständiger.

$M-Si-O_2$ : In diesem System wurden auch die Konstituenten  $SiO$  und  $H_2O$  mit berücksichtigt. Die Rechnung zeigt, daß bei tiefen Temperaturen in der 4  $a$ -Gruppe das Metalloxyd neben Silizium stabil ist, bei hoher Temperatur jedoch wegen der  $SiO$ -Vergasung die Metallsilizidbildung gefördert wird. Dagegen ist bei Tantal und Molybdän auch bei tiefer Temperatur das Metall neben  $SiO_2$ , bei hoher Temperatur das Metallsilizid neben  $SiO$  beständig. Die Oxyde der 5  $a$ - und 6  $a$ -Gruppe können nicht auftreten. Ebenso findet man, daß bei Anwesenheit von Wasserstoff die Bildung von Wasserdampf bei mittleren Temperaturen nicht möglich ist.

Eine Gegenüberstellung der in den behandelten Systemen auftretenden ternären Phase vom  $D\ 8_8$ -Typ offenbart einen eindeutigen Gang in bezug auf die Menge des stabilisierenden Kohlenstoffs. Wie Tabelle 3 zeigt, tritt diese  $D\ 8_8$ -Phase in der 4  $a$ -Gruppe bereits bei so geringen Kohlenstoffgehalten auf, wie sie im handelsüblichen sogenannten reinen Titan- und Zirkonschwamm vorhanden sind. Erst bei Verwendung von Jod-Zirkonium geht der Anteil an  $D\ 8_8$ -Phase zurück. Sie verschwindet aber nicht (oder noch immer nicht) vollständig.

Versuche mit Jod-Titan würden für dieses Problem — ternäre oder binäre Phase — besonders aufschlußreich sein.

In der 5  $a$ -Gruppe bedarf es bei Vanadin bereits etwa 1 At.-% C, bei Niob rund 3 At.-% C und bei Tantal etwa 5 At.-% C für die Bildung der praktisch reinen  $D\ 8_8$ -Phase. Diese Zahlen können nur als rohe Werte betrachtet werden, da auch das Verhältnis Metall:Silizium mit von Einfluß ist und unter Umständen dies auch ein Ausdruck einer mehr oder weniger raschen Umsetzung sein könnte. Interessant ist das analoge Verhalten in der 6  $a$ -Gruppe, wo bei Chrom bereits 5 At.-%

Tabelle 3. Einfluß der Zusätze C, B, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auf Metallsilizide im Gebiet von 37,5 bis 40 At.-% Si (Bildung der D 8<sub>8</sub>-Phase)

|                      | Ti                    | V                              | Cr                        |
|----------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------|
| C.....               | +                     | + (1 At.-%)**                  | + (5 At.-%)               |
| B.....               | } nicht<br>untersucht | + (5 At.-%)                    | + (> 5 At.-%)             |
| N <sub>2</sub> ..... |                       | +                              | —                         |
| O <sub>2</sub> ..... |                       | —                              | —                         |
|                      | Zr                    | Nb                             | Mo                        |
| C.....               | + (0,3 At.-%)         | + (3 At.-%)**                  | + (10 At.-%) <sup>3</sup> |
| B.....               | +                     | + (> 5 At.-%)                  | —                         |
| N <sub>2</sub> ..... | +                     | +                              | —                         |
| O <sub>2</sub> ..... | + <sup>4</sup>        | —                              | —                         |
|                      | Hf                    | Ta                             | W                         |
| C.....               | } nicht<br>untersucht | + (5 At.-%)*                   | + (> 10 At.-%)            |
| B.....               |                       | + (> 5 At.-%)                  | —                         |
| N <sub>2</sub> ..... |                       | + (etwa 10 At.-%) <sup>4</sup> | —                         |
| O <sub>2</sub> ..... |                       | —                              | —                         |

\* In Übereinstimmung mit *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>4</sup>.\*\* Nach *H. Schmid*, Diss. Techn. Hochschule Graz (1955).+ D 8<sub>8</sub> vorhanden.— D 8<sub>8</sub> im untersuchten Bereich nicht vorhanden.

bei Molybdän rund 10 At.-% Kohlenstoff zur Stabilisierung benötigt werden. Im Falle des Wolframs sollte man danach annehmen, daß der Kohlenstoffbedarf noch größer sein müßte.

Fast ebenso gut scheint das Bor diese ternäre D 8<sub>8</sub>-Phase zu stabilisieren; obzwar hier noch keine quantitativen Angaben gemacht werden können, entsteht bei Zusatz von 5 At.-% B zum Zr(5)Si(3) ausschließlich die D 8<sub>8</sub>-Phase mit starker Gitteränderung. Das bedeutet, daß an sich eine geringere Menge Bor schon zur Stabilisierung genügt. In der 5 *a*-Gruppe reichen dagegen 5 At.-% B bei Niob und Tantal noch nicht aus. Bei Vanadin ist der Umschlag nach D 8<sub>8</sub> eindeutig, wenn auch ein ganz geringer Anteil einer Phase, die *T* 2 ähnlich ist, beobachtet werden kann.

In der 6 *a*-Gruppe gelingt die Stabilisierung nur bei Chrom und selbst hier entstehen bei 5 At.-% B nur geringe Mengen an D 8<sub>8</sub>-Phase. Diese fehlt bei den gewählten Borgehalten im Falle von Molybdän und Wolfram ganz.

Der Stickstoff vermag die ternäre Phase ebenfalls zu stabilisieren, was mit Sicherheit an Zirkonium und in der 5 *a*-Gruppe nachgewiesen ist. Zweifellos gilt dies auch für Titan. In keinem Falle war aber eine D 8<sub>8</sub>-Phase in der 6 *a*-Gruppe aufzufinden.

Für die Fähigkeit des Sauerstoffs, unter den gewählten Bedingungen die ternäre Phase zu bilden, bestehen weder in der 5 *a*- noch in der 6 *a*-Gruppe Anzeichen. Bezüglich des Zr—Si—O<sub>2</sub>-Systems sei auf die Arbeit *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>4</sup> verwiesen. Danach scheint in der 4 *a*-Gruppe der Sauerstoff zu stabilisieren.

Es läßt sich die bemerkenswerte allgemeine Tendenz einer Abnahme des Verhältnisses *c/a* von der 4 *a*- zur 6 *a*-Gruppe feststellen. Diese ist zwischen Ta—Si—C (*D* 8<sub>8</sub>) und W—Si—C (*D* 8<sub>8</sub>) besonders ausgeprägt, was u. a. einen Hinweis auf den vergleichsweise hohen C-Gehalt von W—Si—C (*D* 8<sub>8</sub>) liefert.

Eine formale Reihung der in diesem Gebiete konkurrierenden Phasen erlaubt auch das von *F. Laves* und *J. H. Wallbaum*<sup>23</sup> angegebene strukturelle Kriterium. Dabei zeigt sich, daß der Quotient

$$K = \frac{2 d_{\text{MSi}}}{d_{\text{MM}} + d_{\text{SiSi}}}$$

für den *D* 8<sub>8</sub>-Typ durchwegs tiefer liegt als derjenige von *T* 1 und *T* 2. Die Verschiebung des *K*-Wertes sowohl in einer homologen Reihe wie auch von der 4 *a*- nach der 6 *a*-Gruppe liegt im Sinne der Abnahme des elektropositiven Charakters des Metalls. Die Metalloide vermögen dann leichter in den metallischen Zustand übergeführt werden. Die *D* 8<sub>8</sub>-Phase leitet — wie bereits ausgeführt wurde<sup>24</sup> — zu dem NiAs-Typ und seinen Varianten (WC, *B* 31 sowie die aufgefüllten und Defektstrukturen) über<sup>25</sup>.

Nach obigem Befunde hat die ternäre Phase durchaus nicht immer die gleiche Zusammensetzung; je ausgeprägter die Bildungstendenz ist, um so näher reicht das Gebiet der *D* 8<sub>8</sub>-Phase an das Randsystem heran.

In diesem Zusammenhang sind die früheren Untersuchungen über die Systeme Zr—Si<sup>8</sup> und Ta—Si<sup>14</sup> in einer teilweise anderen Weise zu interpretieren. Die dort dargelegten Verhältnisse beziehen sich jeweils auf einen X—T-Schnitt mit nicht zu vernachlässigenden C-Gehalten. Interessant dabei ist vor allem, daß sich der Einfluß der verschiedenen kleinen Metalloide bei den übrigen Silizidphasen nicht oder kaum bemerkbar macht. Hier ist insbesondere die Frage bei der Ta-reichen Phase noch offen. Ähnliches mag auch für die anderen metallreichen Phasen, insbesondere bei Zirkonium<sup>7</sup> und Niob<sup>2</sup> gelten.

Wir danken den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol, und Herrn Prof. Dr. *G. F. Hüttig*, Technische Hochschule Graz, für ihre tatkräftige Unterstützung, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrug.

<sup>23</sup> *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Z. angew. Mineral. 4, 17 (1941/42).

<sup>24</sup> *H. Nowotny* und *E. Parthé*, Planseeber. 2, 34 (1954).

<sup>25</sup> Bezüglich der *K*-Werte siehe *B. Lux*, Dissertation Techn. Hochschule Graz (1956).