

# Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V—Al—Si, Nb—Al—Si, Cr—Al—Si, Mo—Al—Si bzw. Cr(Mo)—Al—Si

Von

C. Brukl, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Legierungen vom Typ: Me—Al—Si (Me = V, Nb, Cr, Mo) werden zum Teil durch Kaltpressen und Reaktion bei 1200°C bzw. durch Heißpressen und Nachverdichten hergestellt. Eine röntgenographische Untersuchung an den homogenisierten Proben zeigt im Schnitt: VSi<sub>2</sub>-VAl(2) einen Austausch von Si durch Al im Disilicid bis etwa  $\frac{1}{3}$ . In der T 1-Phase erfolgt fast kein Ersatz. Es wird mindestens eine ternäre Kristallart beobachtet. Die Aufteilung der Phasenfelder im System: Nb—Al—Si wird vollständig ermittelt. Die Bereiche der  $\sigma$ -Phase, von T 1 und T 2 sowie der Phase Nb(Al, Si)<sub>2</sub> mit C 54-Typ werden einschließlich der Gitterparameter bestimmt. Der Dreistoff: Cr—Al—Si ist im hochschmelzenden Teil durch ausgedehnte Gebiete der Mischphasen vom A 15-, T 1- und C 40-Typ gekennzeichnet. Die Ersetzbarkeit von Si durch Al in CrSi<sub>2</sub> geht über die von K. Robinson<sup>1</sup> angegebene Zusammensetzung noch hinaus. Im System: Mo—Al—Si wird der Bereich der neu aufgefundenen Kristallart mit C 54-Typ festgelegt, womit sich eine Aufteilung der Phasenfelder im gesamten hochschmelzenden Gebiet angeben läßt.

An Schnitten im Vierstoff: Cr—Mo—Al—Si wird der lückenlose Übergang Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>—Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T 1) zunächst nachgewiesen. Bei einem Verhältnis Al/Si = 1 gehen Cr<sub>3</sub>(Al, Si) und Mo<sub>3</sub>(Al, Si) vollständig ineinander über. In der Mischreihe Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>—Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> läßt sich ebenfalls Si durch Al in merklichem Maß ersetzen. Die Mischbarkeit im C 40-Typ wird ausführlich studiert; es bildet sich ein weiter Bereich (Cr, Mo)(Al, Si)<sub>2</sub>. Legierungen aus den untersuchten Systemen stellen potentielle Träger von zunderfesten Materialien dar.

<sup>1</sup> K. Robinson, Acta Cryst. **6**, 667 (1953).

## Der Dreistoff: Vanadin—Aluminium—Silicium

Die Randsysteme Vanadin—Aluminium und Vanadin—Silicium sind weitgehend erforscht<sup>2-4</sup>, insbesondere bestehen hinsichtlich der Vanadin-Aluminide  $\text{VAl}_3$  und  $\text{V}_5\text{Al}_8$ , deren Verhalten gegenüber hochschmelzenden Siliciden in erster Linie interessieren, auch bezüglich der Kristallstruktur genügend detaillierte Angaben. Wegen der bei Disilicidstrukturen beobachteten Regelmäßigkeit haben wir vor allem den Schnitt:  $\text{VSi}_2$ — $\text{VAl}(2)$  untersucht.

Die entsprechenden Proben wurden von 5 zu 5 At% Al aus Vanadinhydrid (Metal Hydrides Co.), Reinstaluminium (Marx & Co., Hallein) und Reinstsilicium (Péchiney) angesetzt, in Graphitmatrizen erhitzt und nachverdichtet. Die Homogenisierungsglühung geschah bei  $1200^\circ\text{C}$  (30 bis 150 Min.) unter Argon.

Eine röntgenographische Prüfung ergibt, daß Silicium in  $\text{VSi}_2$  durch Aluminium bis zu einem Verhältnis von etwa einem Drittel ersetzt wird, gemäß  $\text{V}(\text{Si}_{2/3}\text{Al}_{1/3})_2$ . Die Gitterparameter ändern sich dabei von:  $a = 4,557$  bzw.  $c = 6,360$  auf  $4,59_9$  und  $6,42_6$  kX · E. Bei der Herstellung der Al-reichen Proben traten durchwegs merkliche Al-Verluste auf, so daß sich neben der C 40-Phase noch  $\text{V}_5\text{Si}_3$  (T 1) beobachten ließ. In der T 1-Phase konnte jedoch keine merkliche Substitution Si/Al festgestellt werden. Im Gebiet der V-Aluminide besteht mindestens eine ternäre Kristallart, doch muß die Ermittlung von Zusammensetzung bzw. Struktur dieser Phase (bzw. Phasen) wegen des Al-Verlustes weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

## Der Dreistoff: Niob—Aluminium—Silicium

In den heißgepreßten Proben mit hohem Niob-Gehalt (insbesondere bei Anwesenheit der freien Niob-Phase) fanden sich geringe Mengen an  $\text{Nb}_2\text{C}^*$  infolge Kohlenstoffaufnahme aus der Matrice vor. Die Gleichgewichtsverhältnisse waren aber dadurch nicht merklich beeinflusst. Wie bereits früher mitgeteilt<sup>5</sup>, bestehen hier neben  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , eine  $\sigma$ -Phase mit

<sup>2</sup> O. N. Carlson, D. J. Kenney und H. A. Wilhelm: Trans. Amer. Met. Soc. **47**, 520 (1955).

<sup>3</sup> A. Roth: Z. Metallkde. **32**, 356 (1940). G. Falkenhagen und W. Hofmann: Z. Metallkde. **43**, 69 (1952); W. Rostoker und A. Yamamoto: Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 1136 (1954); G. Brauer, Z. Elektrochem. **49**, 208 (1943); E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny: Mh. Chem. **86**, 859 (1955); R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Schmid: Z. Metallkde. **47**, 247 (1956).

<sup>4</sup> E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid: Mh. Chem. **86**, 385 (1955).

<sup>5</sup> H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl: Mh. Chem. **92**, 193 (1961).

\* Die Gitterparameter von  $\text{Nb}_2\text{C}$  schwanken bei verschiedenen Proben, liegen aber eindeutig unterhalb der Literaturwerte. Insbesondere kann die  $a$ -Achse erheblich kleiner sein (3,06 kX · E.).

einem weiten Homogenitätsgebiet, die Phasen T 1 und T 2 sowie neben dem Disilicid mit C 40-Typ noch ein Nb(Al,Si)<sub>2</sub> mit C 54-Typ, Abb. 1.

Der homogene Bereich der  $\sigma$ -Phase umfaßt etwa 10 At% (ca. 65 bis 75 At% Nb) mit den Gitterparametern:  $a = 9,88_2$ ,  $c = 5,17_6$  bzw.  $a = 9,94_2$ ,  $c = 5,15_3$  kX · E. Das Verhältnis  $c/a$  ändert sich von 0,524 auf 0,519, also viel weniger als bei der  $\sigma$ -Ta—Al-Phase. Die Werte von

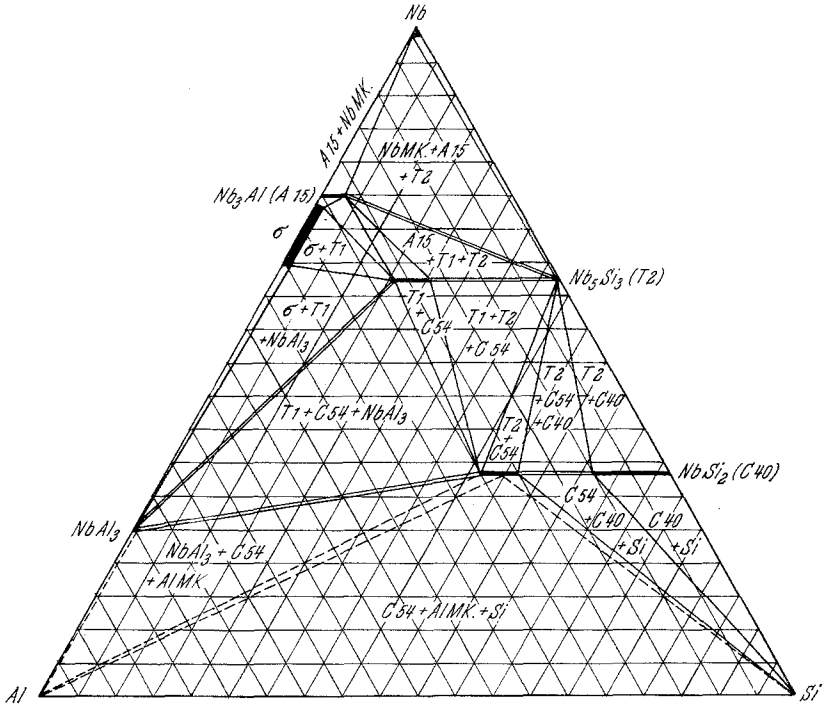


Abb. 1. Phasenfelder-Aufteilung im System: Nb—Al—Si bei 1400° C

Wood, Compton, Matthias und Corenzwit<sup>6</sup> liegen ziemlich genau dazwischen. Die Phase Nb<sub>3</sub>Al<sup>5</sup> (A 15-Typ) konnte nicht in völlig reiner Form erhalten werden, sie ist jedoch — wie schon bemerkt — im Dreistoff, insbesondere bei einer Legierung 75/5/20 eindeutig nachweisbar. Der Gitterparameter stimmt mit:  $a = 5,18_0$  kX · E gut mit dem Literaturwert<sup>6</sup> überein. Durch Si/Al-Austausch wird die Zelle etwas kleiner ( $a = 5,17_1$  kX · E).

Von erheblichem Interesse ist die Feststellung, wonach T 2 praktisch kein Aluminium löst (d. h. daß kein Si/Al-Austausch eintritt). Bereits

<sup>6</sup> E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Matthias und E. Corenzwit: Acta Cryst. 11, 604 (1958).

bei einer Legierung mit 36 At% Si und 2 At% Al liegt Heterogenität vor: T 2 + T 1. Die Auswertung der T 1-Phase mit der Zusammensetzung  $Nb_5(Si_{1,5}Al_{1,5})_3$  geht aus nachstehender Tab. 1 hervor. T 1 besitzt im Gegensatz zu T 2 einen homogenen Bereich von etwa 5 At%. Die *a*-Achse ändert sich durch weitere Si/Al-Substitution von 10,14<sub>0</sub> auf 10,19, während die *c*-Achse mit 5,07<sub>1</sub> kX · E konstant bleibt.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme einer Nb—Si—Al-Legierung mit T 1-Struktur. CrK $\alpha$ -Strahlung

| ( <i>hkl</i> ) | Intensität geschätzt | sin <sup>2</sup> $\phi$ beob. | sin <sup>2</sup> $\phi$ ber. |
|----------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| (211)          | ms                   | 0,1144                        | 0,1141                       |
| (310)          | m                    | 1273                          | 1266                         |
| (002)}         | ms                   | 2053                          | 2033}                        |
| (400)}         |                      |                               | 2026}                        |
| (321)          | mst                  | 2175                          | 2154                         |
| (112)}         | s                    | 2294                          | 2286}                        |
| (330)}         |                      |                               | 2279}                        |
| (202)}         | sst                  | 2556                          | 2539}                        |
| (420)}         |                      |                               | 2532}                        |
| (411)          | st                   | 2680                          | 2661                         |
| (222)          | mst                  | 3067                          | 3046                         |
| (620)          | ms +                 | 5059                          | 5065                         |
| (512)          | ms +                 | 5335                          | 5325                         |
| (541)          | ms —                 | 5695                          | 5700                         |
| (323)}         | mst                  | 6220                          | 6220}                        |
| (631)}         |                      |                               | 6206}                        |
| (550)          | mst +                | 6331                          | 6331                         |
| (602)          | ms —                 | 6585                          | 6591                         |
| (413)          | m                    | 6727                          | 6727                         |
| (004)          | ms                   | 8141                          | 8132                         |
| (642)}         | mst                  | 8602                          | 8617}                        |
| (820)}         |                      |                               | 8610}                        |
| (660)          | s +                  | 9115                          | 9117                         |
| (314)}         | m                    | 9371                          | 9398}                        |
| (732)}         |                      |                               | 9377}                        |
| (750)}         |                      |                               | 9370}                        |

#### Der Dreistoff: Chrom—Aluminium—Silicium

Das Randsystem: Chrom—Aluminium ist durch zahlreiche Kristallarten ausgezeichnet. Eine eingehende Untersuchung stammt von *A. J. Bradley* und *S. S. Lu*<sup>7</sup>, die in dem uns interessierenden Bereich (33,3 bis 100 At% Cr) drei intermediäre Phasen angeben:  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  als Hoch- bzw. Tieftemperaturverbindung, etwa der Zusammensetzung  $Cr_3Al_8$  und die  $\beta$ -Phase ( $Cr_2Al$ ). Die genannten Kristallarten bilden sich

<sup>7</sup> *A. J. Bradley* und *S. S. Lu*: *J. Inst. Met.* **60**, 319 (1937).

peritektisch bzw. peritektoid.  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  gehören nach einer eingehenden Strukturanalyse<sup>8</sup> zu den *Hume-Rothery- $\gamma$* -Phasen bzw. stellen sie eine komplizierter gebaute Abart jenes Typs dar. Bemerkenswert ist ferner die hohe Löslichkeit von Al in Chrom. Ebenso gut bekannt ist der Zweistoff: Cr—Si<sup>9</sup>, in dem sämtliche auftretende Kristallarten hinsichtlich Struktur und vieler Eigenschaften eingehend untersucht worden sind.

Im Dreistoff: Cr—Al—Si wurden bereits früher ternäre Phasen beobachtet<sup>10</sup> und mit  $\alpha$ -(AlCrSi) bzw.  $\beta$ -(AlCrSi) bezeichnet. In der Folge fand *K. Robinson*<sup>1</sup>, daß die  $\beta$ -(AlCrSi)-Phase keine ternäre Kristallart sein soll, sondern vielmehr aus dem Disilicid durch Si/Al-Substitution entsteht. Dieser Autor ermittelt für ein Cr(Al,Si)<sub>2</sub> gemäß der Zusammensetzung 32,2 At% Cr, 53,5 At% Si und 14,3 At% Al die Gitterkonstanten:  $a = 4,496$ ,  $c = 6,377$  Å (C 40-Typ).

Es wird im Zusammenhang mit den Arbeiten von *J. N. Pratt* und *G. V. Raynor*<sup>11</sup> der Meinung Ausdruck verliehen, daß im C 40-Typ Aluminium zusätzlich auch noch Chrom ersetzen kann. Außerdem weisen sie auf die bedeutende Stabilität von Cr(Al,Si)<sub>2</sub> hin.

Bei der  $\alpha$ -(AlCrSi)-Phase liegt dagegen, wie ebenfalls *K. Robinson*<sup>12</sup> zeigen konnte, eindeutig eine ternäre Kristallart vor. Diese an Aluminium relativ reiche Phase (Cr<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>) interessiert jedoch nicht im Rahmen unseres Programms, da diese Kristallart schon bei einer Temperatur von rd. 600° C schmilzt (wahrscheinlich inkongruent).

Bei der Probenherstellung durch Heißpressen (aus den Komponenten bzw. Vorlegierungen) mußte ein teilweiser Al-Verlust in Kauf genommen werden. Der Al-Verlust trat insbesondere beim Glühen im Wolfram-Schiffchen (1300° C) auf, während das Ausquetschen von Aluminium beim Heißpressen durch die oben beschriebene Arbeitsweise weitgehend hintangehalten werden konnte. Einige Ansätze in der Nähe der  $\alpha$ -(AlCrSi)-Phase (10 Proben) waren bereits bei etwa 800° C völlig niedergeschmolzen.

Das stabile Gebiet wird etwa durch eine Linie: Cr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>—Si abgegrenzt.

#### Der Schnitt: CrSi<sub>2</sub>—CrAl(2).

Auf Grund einer großen Zahl homogener und heterogener Proben, bestehend einerseits aus C 40 + Al-Mk + Si, andererseits aus C 40 + T 1, findet man die Mischphasenbildung gemäß Cr(Al,Si)<sub>2</sub> voll bestätigt.

<sup>8</sup> *A. J. Bradley* und *S. S. Lu*: Z. Krist. A **96**, 20 (1937).

<sup>9</sup> *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *H. Schroth*: Z. Metallkde. **44**, 437 (1953); *C. H. Dauben*, *C. E. Myers*, *D. H. Templeton* und *A. W. Searcy*: Abstr. Amer. Cryst. Assn. (Summer Meeting 10); *H. Nowotny*, *B. Lux* und *H. Kudielka*: Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

<sup>10</sup> *L. F. Mondolfo*: Metallogr. of Aluminum Alloys, New York 1943.

<sup>11</sup> *J. N. Pratt* und *G. V. Raynor*: J. Inst. Met. **79**, 211 (1951).

<sup>12</sup> *K. Robinson*, Acta Cryst. **6** 854 (1953).

Eine zweiphasige Legierung mit der Zusammensetzung gemäß: 42 At% Cr, 10 At% Al und 48 At% Si enthält neben T 1 noch die Mischphase C 40 mit Gitterparametern:  $a = 4,48_8$ ,  $c = 6,35_1$  kX · E, welche ziemlich gut jenen von *Robinson*<sup>1</sup> entsprechen. Es zeigt sich aber, daß die Mischphasenbildung in Richtung auf weiteren Si/Al-Austausch vor sich geht. Die größten Parameter liegen bei:  $a = 4,53_4$  und  $c = 6,39_3$  kX · E ( $c/a = 1,41_0$ ). Die maximale Ersetzbarkeit reicht auf Grund der Tab. 2 bis etwa 25 At% Al, entsprechend einer Formel von  $\text{Cr}(\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{0,7})_2$ . Für einen zusätzlichen Austausch Cr/Al findet man dagegen keine typischen Hinweise.

Tabelle 2. Gitterkonstanten der Cr—Si—Al-C 40-Phase

| Austausch%<br>(nach Ansatz) | $a$<br>in kX · E. | $c$               | $c/a$             |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0                           | 4,42 <sub>0</sub> | 6,35 <sub>4</sub> | 1,43 <sub>8</sub> |
| 14,9                        | 4,44 <sub>0</sub> | 6,35 <sub>0</sub> | 1,43 <sub>0</sub> |
| 17,2                        | 4,48 <sub>8</sub> | 6,37 <sub>7</sub> | 1,42 <sub>1</sub> |
| 22,4 I                      | 4,45 <sub>9</sub> | 6,35 <sub>6</sub> | 1,42 <sub>6</sub> |
| 22,4 II                     | 4,51 <sub>0</sub> | 6,36 <sub>6</sub> | 1,41 <sub>2</sub> |
| 29,9 I                      | 4,46 <sub>4</sub> | 6,36 <sub>3</sub> | 1,42 <sub>6</sub> |
| 29,9 II                     | 4,51 <sub>6</sub> | 6,38 <sub>0</sub> | 1,41 <sub>3</sub> |
| 39,0                        | 4,53 <sub>3</sub> | 6,37 <sub>0</sub> | 1,40 <sub>5</sub> |
| 53,3 het.                   | 4,53 <sub>2</sub> | 6,38 <sub>1</sub> | 1,40 <sub>9</sub> |
| 71,5 het.                   | 4,52 <sub>2</sub> | 6,37 <sub>7</sub> | 1,41 <sub>0</sub> |
| 74,2 het.                   | 4,52 <sub>5</sub> | 6,38 <sub>0</sub> | 1,41 <sub>0</sub> |
| 76,5 het.                   | 4,53 <sub>4</sub> | 6,39 <sub>3</sub> | 1,41 <sub>0</sub> |

Nach höheren Cr-Konzentrationen zu existiert ein Zweiphasenfeld: C 40 + T 1 sowie ein Dreiphasenfeld: C 40 + T 1 +  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ ; dies geht aus dem Befund an Legierungen gemäß Ansatz in diesem Gebiet hervor sowie teilweise auch auf Grund einer Reihe von Legierungen mit 15, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 28 und 33 At% Cr, bei denen beim Heißpressen und Tempern Al-Verluste aufgetreten sind.

#### Der Schnitt: CrSi—Cr(Al)

Das Monosilicid wird im Dreistoff bei der vorliegenden Glühung bei 1300° C vollständig unterdrückt. Es läßt sich, wie bereits erwähnt, nur: C 40 + T 1 bzw. C 40 + T 1 +  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  beobachten.

#### Die T 1-Phase

Auf dem Schnitt  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ —Cr(5)Al(3) konnte ein Austausch Si/Al festgestellt werden; er ist jedoch mit etwa 7—8 At% Al wenig ausgeprägt. Die maximale Aufweitung der Zelle von rd. 0,72% ist durch die Parameter:

$a = 9,159$ ,  $c = 4,644$  kX · E gegeben, wobei sich das Achsenverhältnis  $c/a$  praktisch nicht ändert (Abb. 2).

Nach der Al-reichen Seite besteht hier bereits Gleichgewicht mit der sehr stabilen A 15-Phase sowie mit  $Cr_5Al_8$ ; darauf folgt ein schmales Zweiphasenfeld: A 15 +  $Cr_5Al_8$ . In den von uns hergestellten Legierun-

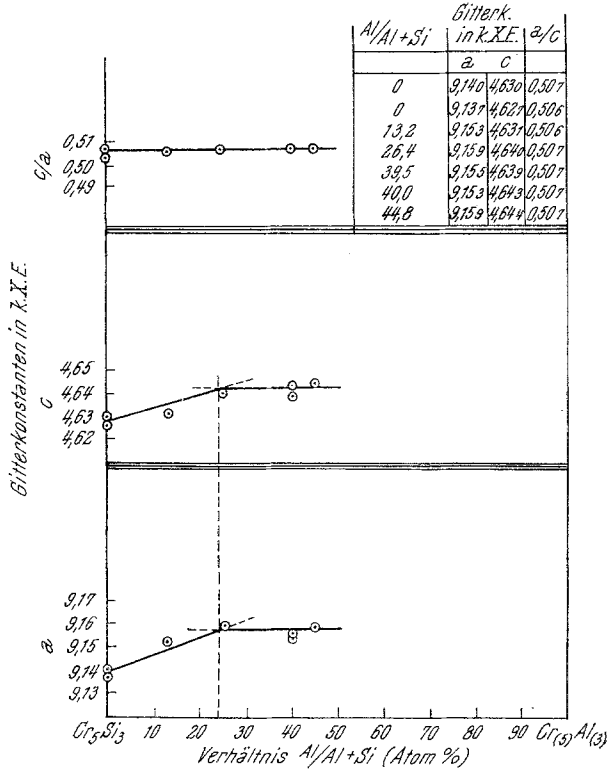


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten in der T 1-Phase  $Cr_3(Si, Al)_3$

gen ist häufig, obwohl eine Glühtemperatur von 1300° C eingehalten und praktisch abgeschreckt wurde, noch die  $\beta$ -Phase zu sehen, also ein Dreiphasenfeld: A 15 +  $Cr_5Al_8$  +  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -( $Cr_2Al$ ) nachweisbar. Ähnliches wurde übrigens auch von Bradley und Lu<sup>7</sup> beobachtet.

### Der Schnitt: $Cr_3Si$ — $Cr(3)Al$

Es zeigt sich hier ein sehr weitgehender Austausch Si/Al, der bis rd. 1:1 reicht, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Gegen das Randsystem Cr—Al zu ist dann die A 15-Phase bereits mit Cr-Mk im Gleichgewicht.

In Übereinstimmung mit dem Befund, wonach Chrom eine erhebliche Menge an Aluminium löst, konnte in Proben mit 5 At% Si, 20 At% Al,

neben der A 15-Phase praktisch nur noch der Cr-Mischkristall nachgewiesen werden. Die sehr geringen Anteile an  $\beta$ -Cr—Al lassen sich offensichtlich durch das nicht genügend rasche Abschrecken erklären. Demnach dürfte sich der Bereich des  $\alpha$ -Mischkristalls nach tiefen Temperaturen zu merklich verkleinern. Tatsächlich ist  $\beta$  bei Legierungen, die von 1300° C abgekühlt wurden, weniger gut beobachtbar als bei 1000°-Proben.

Tabelle 3. Verlauf der Gitterkonstanten der ternären Phase Cr<sub>3</sub>(Si, Al) mit A 15-Typ

| Austausch%<br>(nach Ansatz) | Gitterkonstanten<br>in kX·E. |
|-----------------------------|------------------------------|
| 0                           | 4,547                        |
| 20                          | 4,549                        |
| 40                          | 4,556                        |
| 60                          | 4,563                        |
| 69,8                        | 4,563                        |
| 79                          | 4,564                        |
| 84,8                        | 4,563                        |
| 90                          | 4,563                        |

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 in einem Schnitt zusammengefaßt. In der Hauptsache bezieht sich dieser auf die Verhältnisse bei etwa 1300° C.

Die Löslichkeit von Si in Chrom sowie das Randsystem Cr—Al wurden aus der Literatur übernommen<sup>3, 7</sup>.

Von Interesse ist die Feststellung, wonach der C 40-Typ gelegentlich mit zwei verschiedenen Al-Gehalten bzw. entsprechend verschiedenen Gitterparametern in Erscheinung tritt (Tab. 2). Dies kann am einfachsten dahingehend interpretiert werden, daß Aluminium in den Außenzonen stärker verdampft, wodurch ein Al-ärmerer und ein Al-reicher C 40-Typ beobachtet werden kann. Es ist aber auch möglich, daß bei tiefen Temperaturen eine Entmischung stattfindet. Diese Möglichkeit ist deshalb nicht ganz von der Hand zu weisen, weil sich die Parameter vorzugsweise in jeweils zwei Schwerpunkte konzentrieren. Dies mag auch der Grund sein dafür, daß früher<sup>10</sup> die Cr(Al, Si)<sub>2</sub>-C 40-Phase als ternäre Kristallart aufgefaßt wurde.

#### Der Dreistoff: Molybdän—Aluminium—Silicium

Über einen Teil der Untersuchungen in diesem System ist schon früher berichtet worden<sup>13</sup>. Insbesondere konnte der lückenlose Übergang zwischen Mo<sub>3</sub>Si und Mo<sub>3</sub>Al, der beachtliche Austausch von Silicium durch Aluminium in der T 1-Phase sowie der Bereich der ternären Kristallart

<sup>13</sup> H. Nowotny und C. Brukl: Mh. Chem. **91**, 313 (1960).



mit C 40-Struktur klargelegt werden. In dem noch offenen Teil gegen das Randsystem Mo—Al wurde später noch eine ternäre Mo(Al,Si)<sub>2</sub>-Kristallart aufgefunden, welche C 54-Struktur besitzt<sup>14</sup>. Beim Glühen von Legierungen auf dem Schnitt MoSi<sub>2</sub>—,MoAl<sub>2</sub>“ (im Wolfram-Schiffchen) wurde bei Gehalten von mehr als 33 At% Al bereits bei 1600° C

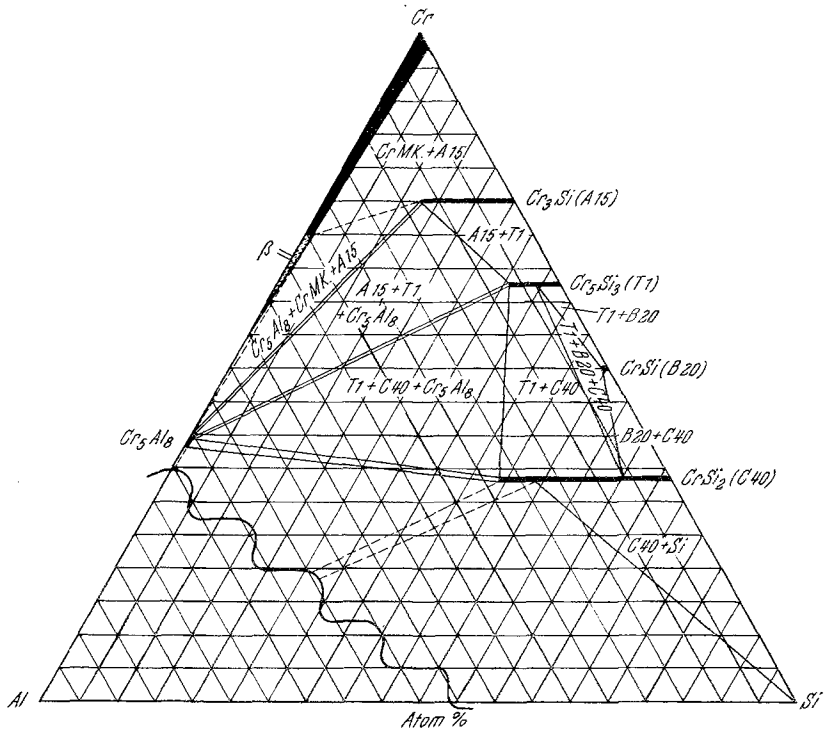


Abb. 3. Phasenfelder-Aufteilung im System: Cr—Al—Si bei 1300° C

ein Schmelzkuchen festgestellt, und zwar war diese Erscheinung um so ausgeprägter, je höher der Al-Gehalt war. Demnach ist der von *F. Sperner*<sup>15</sup> angegebene relativ hohe Schmelzpunkt von „MoAl<sub>2</sub>“ wenig wahrscheinlich. Es ist anzunehmen, daß bei diesem Autor die Al-Verluste merklich höher lagen als dort angegeben. Im übrigen konnten *R. Paine* und Mitarbeiter<sup>16</sup> die Existenz einer „MoAl<sub>2</sub>“-Phase nicht bestätigen, sondern geben MoAl<sub>3</sub> als nächstfolgende Kristallart nach Mo<sub>3</sub>Al an. Tempert

<sup>14</sup> *H. Nowotny, F. Benesovsky, C. Brukl und O. Schob*: Mh. Chem. **92**, 403 (1961).

<sup>15</sup> *F. Sperner*: Z. Metallkde. **50**, 588 (1959).

<sup>16</sup> *R. Paine, A. J. Stonehouse und W. W. Beaver*: Tech. Report 59—29 Part 1 (1960).

man dagegen diese Al-reichen Legierungen (Schnitt:  $\text{MoSi}_2$ — $_{\text{MoAl}_2}$ ) bei  $1300^\circ\text{C}$ , so bleiben die Proben intakt und der Al-Verlust ist in diesem Falle sehr klein. Aus diesem Grunde darf angenommen werden, daß eine Phase nahe der Zusammensetzung „ $\text{MoAl}_2$ “ doch besteht, zumal bei dieser ein charakteristisches Röntgenogramm beobachtet wird. Unter anderen

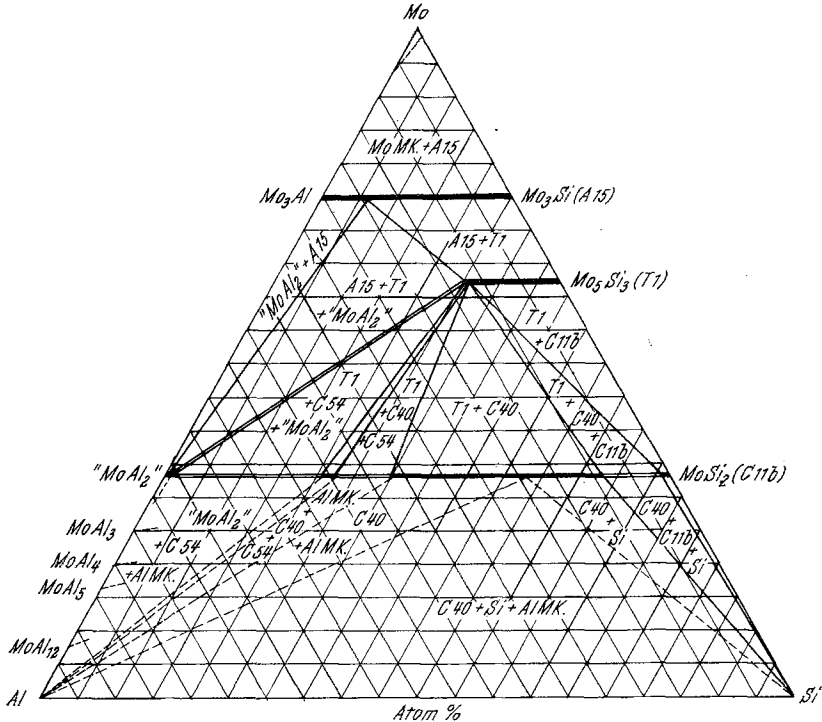


Abb. 4. Phasenfelder-Aufteilung im System: Mo—Al—Si bei  $1600^\circ\text{C}$

ließen wir auch kaltgepreßte Ansätze, entsprechend „ $\text{MoAl}_2$ “, abreagieren. Die dabei erhaltenen Produkte waren weitgehend homogen und zeigten nach Tempern keinerlei Änderung. In der Zwischenzeit wurde noch ein weiteres Mo-Aluminid beschrieben, und zwar als  $\text{MoAl}_4$  (Hochtemperaturform). Die monokline Zelle soll nach *K. Schubert*<sup>17</sup> und Mitarbeitern ähnlich jener von  $\text{WAl}_4$  sein.

Es lag nicht in unserer Absicht, die Al-reichen Aluminide näher zu untersuchen, weil deren Schmelzpunkte vergleichsweise zu den Siliciden relativ niedrig liegen. Im Schnitt (Abb. 4) ist nunmehr die Aufteilung der Phasenfelder durch die neuen Befunde ergänzt. Dieser bezieht sich auf

<sup>17</sup> *K. Schubert, S. Bahn, W. Burkhardt, R. Gohle, H. G. Meissner, M. Pötzsche und E. Stolz: Naturwissensch. 47, 303 (1960).*

der Si-reichen Seite von  $\text{MoSi}_2$  bis Mo auf die Verhältnisse bei  $1600^\circ\text{C}$ , bis „ $\text{MoAl}_2$ “ dagegen auf  $1300^\circ\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen besteht naturgemäß dann Gleichgewicht mit Al(Liquidus) bzw. Si(Liquidus), wobei die Mo-Aluminide bereits inkongruent geschmolzen sind.

Der Vierstoff: Cr—Mo—Al—Si

Der Vierstoff spielt eine erhebliche Rolle im Problem des Zunderschutzes für Molybdän und Niob. Wie in der letzten Zeit von *S. T. Wlodek*<sup>18</sup> berichtet wurde, besteht eine Schutzschicht-bildende Legierung für Niob aus 8% Cr, 40% Mo, 10% Al, 40% Si sowie 2% B, welche Komposition den Markennamen LM-5 trägt.

Die hochschmelzenden Gebiete der Dreistoffe von Cr—Al—Si (s. oben), Mo—Al—Si und Cr—Mo—Si können nunmehr als weitgehend bekannt vorausgesetzt werden. Dagegen liegen über das System: Cr—Mo—Al wenig Angaben vor. Was den Dreistoff: Cr—Mo—Si angeht, so ist hier bereits vor längerer Zeit über Schnitte bei:  $\text{Cr}_3\text{Si—Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{CrSi}_2\text{—MoSi}_2$  berichtet worden<sup>19, 20</sup>.

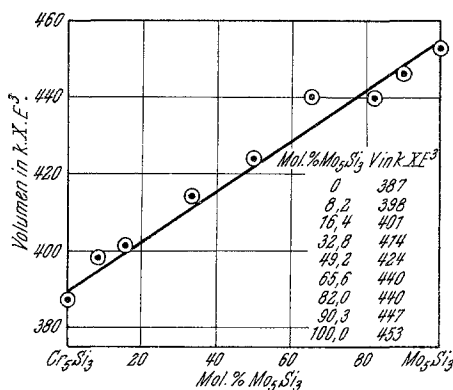


Abb. 5. Verlauf des Zellvolumens von  $(\text{Cr, Mo})_5\text{Si}_3$  (T 1)

Der noch ausstehende Schnitt bei  $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{—Mo}_5\text{Si}_3$ , beide mit T 1-Struktur, wurde zunächst ermittelt. Von einer erheblichen Anzahl an heißgepreßten bzw. kaltgepreßt und abreagierten Proben waren nur wenige Legierungen im Gleichgewicht. Indessen läßt sich, wie Abb. 5 zeigt, ein homogener Übergang zwischen diesen isotypen Phasen nachweisen. Die merkliche Streuung hängt zweifellos mit der schwierigen Gleichgewichtseinstellung zusammen, was den Schluß erlaubt, daß bei tiefen Temperaturen eine Entmischung wahrscheinlich ist. Während aber der Übergang beim A 15- und T 1-Typ lückenlos ist, besteht bei nicht isotypen Disiliciden naturgemäß eine Mischungslücke. Das Verhalten von Chrommonosilicid ist nicht näher untersucht worden, doch wird man dieser Phase im Dreistoff eine geringe Ausdehnung zugrundelegen dürfen.

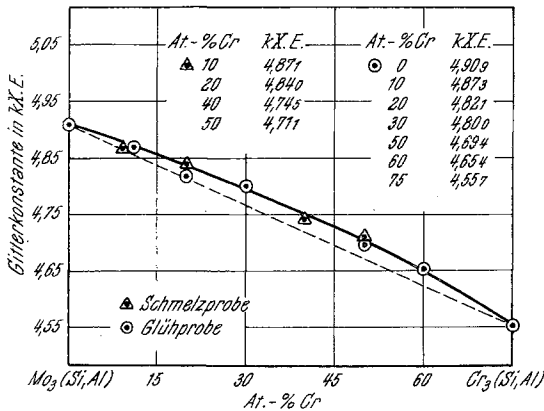
<sup>18</sup> *S. T. Wlodek*: J. Electrochem. Soc. **108**, 177 (1961).

<sup>19</sup> *H. Nowotny, H. Schroth, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*: Mh. Chem. **84**, 579 (1953).

<sup>20</sup> *H. Nowotny, R. Kieffer* und *H. Schachner*: Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

Der Schnitt:  $\text{Mo}_3(\text{Al},\text{Si})-\text{Cr}_3(\text{Al},\text{Si})$ 

Das Zustandsfeld der Kristallart mit A 15-Typ muß wegen der lückenlosen Mischbarkeit von  $\text{Cr}_3\text{Si}-\text{Mo}_3\text{Si}^{19}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Mo}_3\text{Si}^{13}$  bzw. des weitgehenden Austausches Si/Al in  $\text{Cr}_3(\text{Al},\text{Si})$  (s. oben) ziemlich ausgedehnt sein. Es wurden deshalb lediglich die Gitterparameter in der Reihe  $\text{Cr}_3(\text{Al},\text{Si})-\text{Mo}_3(\text{Al},\text{Si})$  bei einem Verhältnis Al:Si = 1 ermittelt. Man erkennt aus Abb. 6 den vollkommenen Übergang der beiden Mischphasen. Die Abweichung der Gitterkonstante in Richtung auf eine Dilatation

Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstante von  $(\text{Cr}, \text{Mo})_3(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})$ 

scheint reell zu sein, da ein eventueller Al-Verlust gegenüber den Werten, welche der Additivität entsprechen, zu kleineren Parametern führen müßte.

Der Schnitt:  $\text{Cr}_5(\text{Al},\text{Si})_3-\text{Mo}_5(\text{Al},\text{Si})_3$ 

Obwohl Silicium in den T 1-Phasen von Chrom und Molybdän nur bis etwa 20 bzw. 35% durch Aluminium ausgetauscht wird, wurde nur der Schnitt in der heterogenen Legierung bei Al:Si = 1 untersucht. Man erhält dementsprechend stets  $(\text{Cr}, \text{Mo})_5(\text{Al}, \text{Si})_3$  T 1 +  $(\text{Cr}, \text{Mo})_3(\text{Al}, \text{Si})$  A 15.

Eine Legierung der Zusammensetzung je 30 At% Cr und Mo, je 20 At% Al und Si zeigt neben A 15-Typ mit:  $a_w = 4,74_1$ , die T 1-Phase mit den Gitterkonstanten:  $a = 9,52_3$ ,  $c = 4,79_2$  kX · E und  $c/a = 0,503$ . Das Achsenverhältnis liegt demnach außerhalb der Werte für die reinen Silicide  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ .

Der *Disilicid*-Schnitt: Dieser wurde für ein Verhältnis Al/Si =  $1/3$  und Al/Si = 1 untersucht. Bei einem Teil der Proben beobachtet man Homogenität, wobei sich eine Mischphase  $(\text{Cr}, \text{Mo})(\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75})_2$  (C 40-Phase) bildet. Allerdings treten wieder infolge gelegentlicher Al-Verluste

auch heterogene Proben auf, in denen noch der C 11-Typ festgestellt wird. Die Gitterparameter einer weitgehend homogenen Legierung der Zusammensetzung: Cr (18 At%), Mo (15), Al (17), und Si (50) liegen mit:  $a = 4,60_5$ ,  $c = 6,48_0$ ,  $c/a = 1,40_7$  zwischen jenen von  $\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})_2$  mit

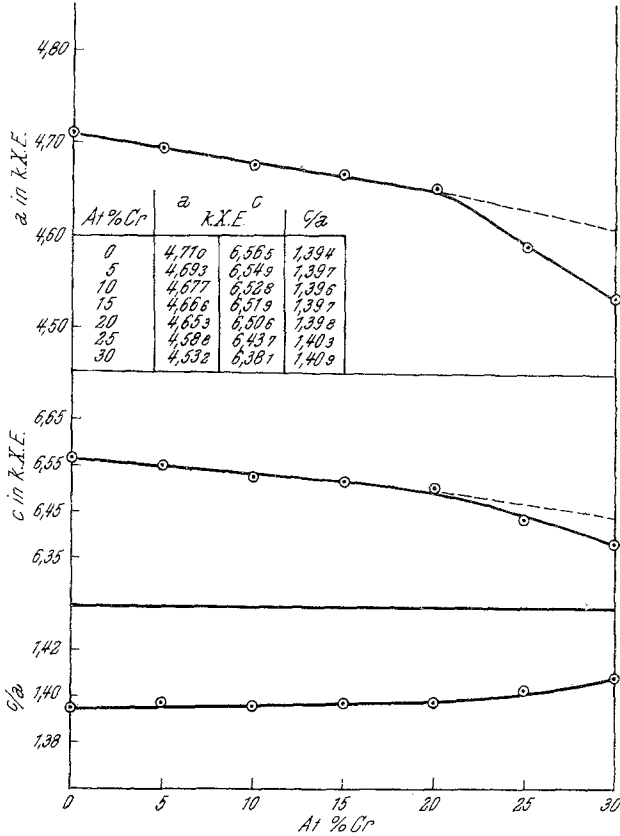


Abb. 7. Verlauf der Gitterparameter von  $(\text{Cr}, \text{Mo})(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})_2$ .

$\text{Al}/\text{Si} = 0,29$  ( $a = 4,48_7$ ,  $c = 6,36_5$ ,  $c/a = 1,42_0$ ) und den für  $\text{Mo}(\text{Al},\text{Si})_2$  gefundenen mit  $\text{Al}/\text{Si} = 0,32$  ( $a = 4,64_2$ ,  $c = 6,50_9$  kX · E,  $c/a = 1,40_4$ ). Bei neu angesetzten Proben im C 40-Gebiet von  $\text{Mo—Al—Si}$  zeigte sich wieder eine merkliche Schwankung in den  $a$ - bzw.  $c$ -Werten. Ob dies auf einen eventuellen Austausch  $\text{Mo}/\text{Al}$  zurückgeht, ist noch nicht geprüft worden.

Der Schnitt:  $\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})_2—\text{Mo}(\text{Al},\text{Si})_2$  bei  $\text{Al}/\text{Si} = 1$  läßt den gegenüber  $\text{Al}/\text{Si} = 1/3$  geringeren Austausch auf der Chromseite eindeutig aus dem Verlauf der Parameter erkennen, Abb. 7. Dies äußert sich in dem

merklichen Abfall der beiden Achsen oberhalb 20 At% Cr. Eine Extrapolation der Parameter auf eine fiktive C 40-Mischphase der Zusammensetzung „ $\text{Cr}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})_2$ “ stimmt mit jenen Parametern befriedigend überein, die man aus einer Extrapolation der Werte  $\text{CrSi}_2$  und  $\text{Cr}(\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{0,63})_2$  erhält.

Das homogene Feld  $(\text{Cr}, \text{Mo})(\text{Al}, \text{Si})_2$  mit C 40-Typ beherrscht demnach neben der A 15-Phase den Vierstoff.

Über das Zunderverhalten dieser quaternären Mischphase wird an anderer Stelle berichtet.

Diese Arbeit wurde teilweise von dem US-Government, Contract No. 91-591 EUC - 1487, unterstützt, wofür wir herzlich danken.