

Eine σ -Phase im System Chrom—Molybdän—Silicium

Von

E. Rudy und H. Nowotny

Department of Materials Science, Oregon Graduate Center, Beaverton,
Oregon, U.S.A.,

und

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Oktober 1973)

A σ -Phase in the System Chromium—Molybdenum—Silicon

A ternary σ -phase ($\text{Cr}_{0,39-0,57}\text{Mo}_{0,47-0,29}\text{Si}_{0,14}$) has been detected in the chromium—molybdenum—silicon system at 1500 °C. The novel σ -phase, which displays only a small degree of ordering, undergoes eutectoid decomposition at ca. 1200 °C, into $(\text{Cr}, \text{Mo}) + (\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$. The relative stability of the ternary σ -phase and the non-existing binary σ -phases (Cr—Si , Mo—Si) were estimated from the observed equilibria. With respect to the coexistent phases there is an amount of 2500 cal/g atom metal necessary for stabilizing of the ternary σ -phases at 1500 °C. The slight deviation from completely random distribution reflects on the entropy change and there is fair agreement with the entropy change calculated from the temperature dependency of $\Delta G_z, \sigma$.

σ -Phasen treten bevorzugt in binären Systemen von Übergangsmetallen auf, werden aber auch gelegentlich in Dreistoffen von zwei Übergangsmetallen und Silicium beobachtet, wie etwa $\text{Cr}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Si}_{0,2}$ ¹. Für viele dieser σ -Phasen ist eine Außenelektronen-Konzentration von 6—7 charakteristisch. Seltener findet man σ -Phasen bei Übergangsmetall-Aluminiden oder in phosphorhaltigen Dreistoffen².

Im System Cr—Mo—Si wurde eine σ -Phase aufgefunden, die bei etwa 1500 °C (abgeschreckt) einen homogenen Bereich von $\text{Cr}_{0,57}\text{Mo}_{0,29}\text{Si}_{0,14}$ bis $\text{Cr}_{0,39}\text{Mo}_{0,47}\text{Si}_{0,14}$ besitzt. Nach tiefen Temperaturen zu (etwa 1200 °C) schrumpft das Homogenitätsgebiet der σ -Phase; sie zerfällt schließlich unter Bildung einer $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ -Mischphase und von Cr—Mo-Mischkristallen.

Der Metall-reiche Teil dieses Systems ist nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. So ist selbst im Zweistoff Cr—Mo, der nach älteren Angaben³ ein Schmelzpunktminimum aufweisen soll, nicht bekannt, ob die vermutete Mischungslücke bei tiefen Temperaturen tatsächlich existiert. Neue Messungen⁴ ergaben im übrigen keinen Anhaltspunkt für das Bestehen eines Schmelzpunktminimums. Aus thermochemischen Überlegungen folgern *Lafitte* et al.⁵ eine Entmischungstemperatur von etwa 700 °C (40 At% Mo), und *Goldschmidt*⁶ hat nach Anlassen von Cr—Mo-Legierungen mit 50 At% Mo bei 600 °C Linienverbreiterung der Pulverinterferenzen beobachtet. Oberhalb 800 °C fanden dagegen *Svechnikov* et al.⁷ noch keinen Hinweis auf eine Phasentrennung. Bemerkenswert ist ferner eine Angabe von *Prokoshkin* et al.⁸ über Bildung einer Cr—Mo-Phase in Diffusionspaaren (1400 °C) sowie über *Hall*-Effekt-Messungen, die auf die Existenz von Cr—Mo-Phasen oder auf Singularitäten in diesem Zweistoff hindeuten⁹.

Während das Zustandsdiagramm Cr—Si gut mit Daten belegt ist¹⁰, gilt dies nicht für das System Mo—Si; so sind z. B. die Angaben über die Schmelzpunkte von Mo₃Si und Mo₅Si₃ nicht konsistent unter der Annahme, daß sich gemäß Zustandsdiagramm Mo₃Si aus liqu. + Mo₅Si₃ bildet¹¹.

Im Dreistoff Chrom—Molybdän—Silicium ist der lückenlose Übergang von Cr₃Si nach Mo₃Si seit langem bekannt¹². Isotherme Schnitte bei 1300 und 1500 °C wurden von *Svechnikov* et al.¹⁰ untersucht. Die Ergebnisse stimmen bezüglich der lückenlosen Mischreihe der A 15-Phasen und der gegenseitigen, jedoch beschränkten Löslichkeit der Disilicide mit früheren Befunden überein¹². Außerdem wurde die lückenlose Mischbarkeit der T₁-Phasen (Cr₅Si₃—Mo₅Si₃) und das Bestehen einer ternären Kristallart (17,7% Mo und 26,5% Si) nachgewiesen. Die letztgenannte Kristallart wurde nicht näher charakterisiert.

Probenherstellung

Die Ausgangsstoffe waren Chrom- und Molybdän-Metall sowie CrSi₂ und MoSi₂. Die entsprechenden Pulvermischungen wurden heißgepreßt (Größe der Proben: etwa 1,5 cm³) und sodann im Lichtbogen niedergeschmolzen. Die Wärmebehandlung der in Tantal-Hülsen eingelegten Proben erfolgte in einem Induktionsofen.

Ergebnisse

Sämtliche Proben wurden röntgenographisch (Pulveraufnahmen mit Chrom-K _{α} -Strahlung) untersucht. Die Befunde (siehe Tab. 1) an Legierungen mit 20 At% Si liefern unmittelbar eine Bestätigung für das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe Cr₃Si—Mo₃Si bei hohen Temperaturen. Allerdings treten an manchen Proben Aufspaltungen in zwei oder drei Teilgitter der (Cr, Mo)₃Si-Mischphase in Erscheinung.

Berücksichtigt man jeweils den Hauptanteil der (Cr, Mo)₃Si-Mischphase, so ergibt sich ein Parameterverlauf, der gegenüber Additivität auf schwache Dilatation hinweist, die auch früher beobachtet wurde¹².

Tabelle 1. Gitterparameter (in Å) der koexistierenden Mischphasen im Dreistoff: Cr—Mo—Si

Cr At%	Mo At%	Si	1530 °C (71 Stdn.)		zusätzlich 1250 °C (100 Stdn.)	
			σ	Cr—Mo—Mk (Cr, Mo) ₃ Si	σ	Cr—Mo—Mk (Cr, Mo) ₃ Si
50	45	5	—	—	—	—
66	20	14	—	3,02	—	3,02
56	30	14	—	2,950	—	2,950
46	40	14	9,128; 4,760	—	—	3,000
36	50	14	9,205; 4,798	—	—	—
26	60	14	9,285; 4,847	3,078	9,22; 4,83	—
55	25	20	—	3,085	≈ 9,23; 4,83	3,073
42	38	20	σ	—	—	3,095
26	54	20	—	—	—	2,980
				4,750**	σ	—
				4,810†	—	3,08

* Zwei weitere Teilgitter mit: $a = 4,72$ und $4,70$ Å.

** Geringe Menge eines Teilgitters mit: $a = 4,73$ Å.

*** Mittelwert, zwei Teilgitter mit: $a = 4,76_5$ und $4,71_5$ Å, ferner geringe Menge eines weiteren Teilgitters mit dazwischenliegendem Parameter.

† Geringe Menge eines Teilgitters mit: $a = 4,80_0$ Å.

— bedeutet, daß die jeweilige Phase röntgenographisch nicht beobachtet wird, aber in sehr geringen Mengen vorhanden sein kann.

Allerdings handelt es sich dabei um Legierungen, in welchen $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ mit etwas Cr—Mo-*Mk* oder σ bzw. beiden Phasen vergesellschaftet ist, so daß Verteilungsgrad sowie der nicht näher bekannte Einfluß von Silicium auf den Parameter von $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ einerseits und (Cr, Mo) -*Mk* andererseits außer acht bleiben (s. w. u.). Wie ebenfalls der Tab. 1 zu entnehmen ist, tritt bei Proben mit 14 At% Si in zunehmendem Maße eine σ -Phase auf, die bei einer Gleichgewichtstemperatur von 1530 °C (abgeschreckt) einen röntgenographisch gut vermeßbaren Homogenitätsbereich besitzt. Glühen der Proben bei 1250 °C bewirkt Verkleinerung des σ -Gebietes und verstärkt schließlich die Tendenz zum Zerfall in Cr—Mo-*Mk* und $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ -Mischphase. Auch Proben mit 42 At% Cr und 20 At% Si enthalten nach zusätzlicher Glühung bei 1250 °C weniger σ als nach Tempern bei 1530 °C. Das Auftreten eines zweiten Teilgitters von $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ hängt hier zweifellos mit der Zerfallsreaktion $\sigma = (\text{Cr}, \text{Mo})\text{Mk} + (\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ und unvollständiger Gleichgewichtseinstellung zusammen.

Die Cr—Mo—Si- σ -Phase. Zur näheren Charakterisierung der σ -Phase und ihres Existenzbereiches wurden weitere Probenansätze mit Glühtemperaturen bei 1500 °C (24 Stdn.) und zusätzlich bei 1170 °C (189 Stdn.) untersucht. Die Befunde (Tab. 2) lassen erkennen, daß sich das Gebiet der σ -Phase bei etwa 1500 °C (abgeschreckt) vorzugsweise in Richtung eines Metallaustausches Cr/Mo von etwa $\text{Cr}_{0,58}\text{Mo}_{0,28}\text{Si}_{0,14}$ bis $\text{Cr}_{0,38}\text{Mo}_{0,48}\text{Si}_{0,14}$ erstreckt. Die Ausdehnung des Bereiches nach höheren Si-Gehalten scheint nicht erheblich zu sein, dagegen ist nach dem Befund an Probe mit 56 At% Cr und 13 At% Si auf der Cr-reichen Seite eine Verlagerung des Bereiches nach etwas kleineren Si-Gehalten wahrscheinlich. Entsprechend sind auch die Gitterparameter dieser Legierung vergleichsweise etwas größer als jene von Probe mit 56 At% Cr und 14 At% Si (1530 °C).

Der Zerfall der σ -Phase in Cr—Mo-*Mk* und $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ bei tiefen Temperaturen (1170 °C) ist nunmehr ausgeprägt. Sowohl homogene Proben (1500 °C, abgeschreckt) wie auch heterogene, die bei dieser Wärmebehandlung vorzugsweise die σ -Phase enthalten, zeigen nach Glühung bei 1170 °C als Hauptbestandteil $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ und Cr—Mo-*Mk* neben sehr wenig oder Spuren an σ -Phase (Tab. 2). Auf Grund der Gitterparameter, insbesondere jener von Probe mit 46 At% Cr und 14 At% Si (1250 °C, 100 Stdn. abgeschreckt) läßt sich die Zusammensetzung der σ -Phase bei der Zerfallsreaktion abschätzen. Die Streuung in den Gitterparametern der σ -Phase nach Wärmebehandlung (1170 °C, 189 Stdn.) ist auf Nichtgleichgewichte (kein völliger Ablauf der Zerfallsreaktion) zurückzuführen. Die Einschnürung des homogenen Bereiches der σ -Phase in Richtung auf eine Mo-reichere Zusammensetzung ist aber auch hier erkennbar. Sie liegt bei etwa $\text{Cr}_{\sim 43}\text{Mo}_{\sim 43}\text{Si}_{14}$.

Tabelle 2. *Gitterparameter (in Å) der σ -Phase (Cr—Mo—Si) und koexistenter Phasen*

Cr At%	Mo Si	1500 °C (24 Stdn.)		zusätzlich 1170 °C (189 Stdn.)	
		σ	Cr—Mo—Mk (Cr, Mo) ₃ Si	σ	Cr—Mo—Mk (Cr, Mo) ₃ Si
58	28 14	9,12 ₅ ; 4,74 ₅	—	Spuren	2,98 ₅
58	31 11	9,13 ₀ ; 4,76 ₀	2,97 ₅	wenig	2,99 ₃
56	31 13	9,14 ₅ ; 4,76 ₅	—	wenig	3,00 ₀
51	35 14	9,17 ₀ ; 4,78 ₅	*	wenig	3,02 ₂
50	40 10	9,19 ₀ ; 4,79 ₀	3,01 ₂	≈ 9,20; 4,79 ₅	3,02 ₅
48	38 14	9,18 ₀ ; 4,79 ₀	*	≈ 9,20; 4,79 ₅	3,03 ₂
46	37 17	9,20 ₀ ; 4,79 ₀	—	9,20; 4,79 ₆	3,04 ₆
46	40 14	9,21 ₅ ; 4,80 ₅	*	wenig	3,04 ₀
46	40 14	9,21 ₅ ; 4,80 ₅	*	wenig	3,04 ₀
44	42 14	9,22 ₀ ; 4,81 ₀	—	≈ 9,25; 4,81 ₅	3,05 ₀
41	45 14	9,22 ₀ ; 4,81 ₅	≈ 3,05 ₅ *	Spuren	3,06 ₀
40	49 11	9,23 ₀ ; 4,81 ₅	3,05 ₀	≈ 9,23; 4,82	3,05 ₂
39	48 13	9,26 ₀ ; 4,83 ₀	3,06 ₀	Spuren	3,06
38	46 16	9,25 ₀ ; 4,83 ₀	—	Spuren	3,06 ₃
37	49 14	9,25 ₀ ; 4,83 ₀	—	Spuren	3,06 ₃

* Nicht völlig im Gleichgewicht.

** Geringe Menge eines Teilgitters: $a = 4,77_5$ Å.*** Geringe Menge eines Teilgitters: $a = 4,76_5$ Å.† 2 Teilgitter: $a = 4,77$ Å und 4,75 Å.†† 2 Teilgitter: $a = 4,72$ Å und 4,75 Å.

Die Gitterparameter der Mischphasen Cr—Mo und $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ erlauben die ungefähre Ermittlung der Konode für die Zerfallsreaktion unter Verwendung der bekannten Gitterparameter für Cr—Mo-*Mk*¹³ und von linear interpolierten Werten für $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$, das heißt, daß die Löslichkeit von Si in Cr—Mo-*Mk* und in $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ — diese ist jedenfalls im Zweistoff Cr—Si merklich¹⁰ — nicht berücksichtigt wird.



Abb. 1 a

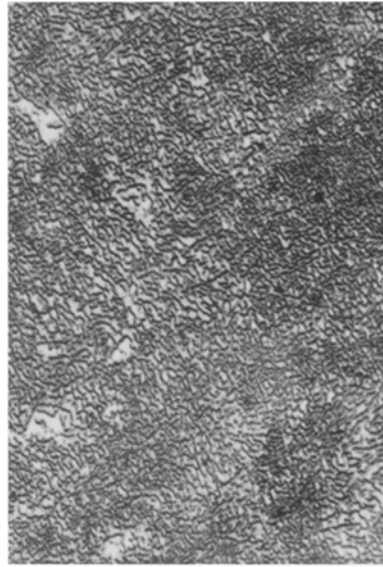


Abb. 1 b

Abb. 1. Gefüge einer Cr—Mo—Si-Legierung (56 At% Cr, 31 At% Mo, 13 At% Si). a) Nach Homogenisierung bei 1500 °C und abgeschreckt. Die Matrix ist σ -Phase, runde Kristalle Cr—Mo-Mischphase; 250fach. b) Wie bei a) und zusätzlich bei 1170 °C (189 Std.) gegläht und abgeschreckt. Eutektoider Zerfall: $\sigma = \text{Cr—Mo-Mischphase} + (\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$. Man sieht sehr kleine Kristalle von $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ und Cr—Mo-Mischphase; 450fach

Die Lage der Konode für den eutektoiden Zerfall der σ -Phase und der benachbarten Konoden weist auf eine Verteilung hin, nach der Chrom selbst im Mittelbereich nur wenig in der $(\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$ -Mischphase, Molybdän dementsprechend ebenso wenig im Cr—Mo-*Mk* angereichert wird. Nach diesem Befund kann man bereits auf vergleichbare Stabilität der binären A 15-Phasen schließen.

Der eutektoide Zerfall wird auch durch die Gefügebeobachtung einwandfrei belegt. In Abb. 1 und 2 ist das Gefüge einer Probe mit 56 At% Cr, 31 At% Mo, 13 At% Si nach Wärmebehandlung bei

1500 °C (Hauptmenge, σ -Phase) jenem nach Wärmebehandlung bei 1170 °C ($\text{Cr—Mo—Mk} + (\text{Cr, Mo})_3\text{Si}$ -Eutektoid) gegenübergestellt.

Die Ausdehnung des Existenzbereiches nach höheren Temperaturen zu wurde nicht näher untersucht, obwohl nach den Gitterparametern der Legierung mit 36 At% Cr und 14 At% Si (1530 °C, abgeschreckt) ein noch etwas größerer Bereich als bei 1500 °C bestehen muß. Es ist nicht bekannt, ob die σ -Phase in einer Reaktion mit Schmelze entsteht oder im festen Zustand z. B. durch peritektoider Bildung aus Cr—Mo—Mk und $(\text{Cr, Mo})_3\text{Si}$. Eine Anzahl von σ -Phasen ist nur in einem begrenzten Temperaturintervall beständig.

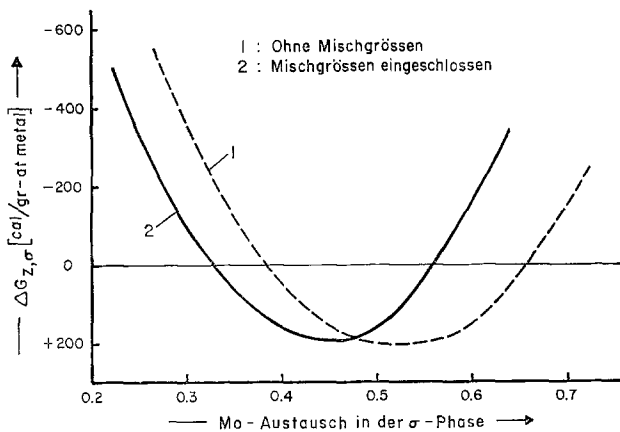


Abb. 2. Relative Stabilität der σ -Phase im Dreistoff Chrom—Molybdän—Silicium bei etwa 1500 °C

Die Ordnung der σ -(Cr, Mo, Si)-Phase. Die Änderung der Linienintensität von Pulveraufnahmen der σ -Phase ist trotz merklicher Unterschiede des Cr/Mo-Verhältnisses nicht signifikant. Daraus kann man bereits schließen, daß keine starke Ordnungstendenz vorliegt. In Übereinstimmung mit den Regelmäßigkeiten, die dem Besetzungsmodus bei Polyederphasen zugrunde liegen¹⁴, sollten die Si-Atome zusammen mit einem Teil der Cr-Atome die Position in den Polyedern mit K. Z. = 12, die größeren Mo-Atome die Position in den Polyedern mit K. Z. = 15 einnehmen. Die Polyeder mit K. Z. = 14 können gemischt besetzt sein. Die freien Atomparameter der verschiedenen σ -Phasen unterscheiden sich kaum. Wegen ähnlicher Größenverhältnisse wurden jene der σ -Mo—Co-Phase¹⁵ herangezogen. Mit der Annahme einer vollkommen statistischen Verteilung von Cr-, Mo- und Si-Atomen stehen die berechneten mit den beobachteten Intensitäten für $\text{Cr}_{0,46}\text{Mo}_{0,40}\text{Si}_{0,14}$ (Tab. 3) bereits weitgehend, allerdings nicht ganz im Einklang. Andererseits führt eine Anordnung gemäß:

2 (Cr + Si) in 2a	A
8 (Cr + Si) in 8i	D
4 Mo in 4g	B
8 (Cr + Si) in 8i	C
8 Mo in 8j	E

ebenso wie Vertauschung von C und E zu erheblichen Unstimmigkeiten in den Intensitätsverhältnissen. Für eine teilweise (schwache) Ordnung, nämlich in Richtung auf eine Besetzung gemäß:

2 (Cr + Si) in 2a	A
8 (Cr + Si) in 8i	D
4 (Cr + Mo + Si) in 4g	B
8 (Cr + Mo + Si) in 8i	C
8 (Cr + Mo + Si) in 8j	E

ergibt sich genügende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten. Die schwache Ordnung macht sich insbesondere an dem gut sichtbaren Linienpaar (311) und (002) bemerkbar. Für die Ermittlung der genauen Aufteilung, die gelegentlich sehr kompliziert sein kann, reichen die Pulverdaten nicht aus.

Diskussion

Die Existenz der neuen σ -Phase ist interessant sowohl bezüglich der Elektronenkonzentration wie auch hinsichtlich der Entwicklungsreihen Element-artiger Phasen (Grundstrukturen und Polyederstrukturen). Da im allgemeinen bei Übergangsmetall-reichen Phasen für Silicium eine Elektronenkonzentration $e/a = 4$ angenommen wird¹⁶, liegt das Verhältnis e/a für die Cr—Mo—Si- σ -Phase merklich unter dem üblichen Wert (6—7). Ihre Ausnahmestellung geht ferner aus dem Wechsel in der bekannten Abfolge hervor: Krz. \rightarrow β -W (Cr₃Si) \rightarrow σ \rightarrow χ \rightarrow hdp \rightarrow kfz, indem im Cr—Mo—Si-System nach der kubischen Raumzentrierung zuerst σ und dann die β -W-Phase auftritt. Eine Besonderheit der Cr—Mo—Si- σ -Phase kann in dem fast ausschließlich Metall—Metall-Austausch gesehen werden, während z. B. Silicium den Bereich der Cr—Mn- σ -Phase auch durch Metall—Silicium-Substitution stark erweitert. Offenbar besteht ein Zweig von σ -Phasen, Al-haltige und Si-haltige, die bei niedriger Außenelektronen-Konzentration (kleiner als 6) stabil sind, wie z. B. Nb₂₋₃Al¹⁷ und Ta₂₋₃Al¹⁸. Im Falle des Nb—Al-Systems folgt die σ -Phase unmittelbar auf die β -W-Phase (Nb₃Al), was bereits eine Änderung in der Struktursequenz andeutet.

Das Auftreten der σ -Phase im Mittelbereich (Cr, Mo)-Mischkristalle + (Cr, Mo)₃Si-Mischphase ist schließlich insofern bemerkenswert, weil

Tabelle 3. *Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Cr}_{0,46}\text{Mo}_{0,40}\text{Si}_{0,14}$ (σ -Phase); Cr-K- α Strahlung*

<i>(hkl)</i>	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	
	beob.	ber.		st.	<i>t. O.</i>
(110)	—	31,0	n. b.	0,4	0,7
(200)	—	62,0	—	0,0	0,2
(101)	72,3	{ 72,5	ss	{ 4,9	3,1
(210)		{ 77,4		{ 0,0	
(111)	88,4	88,0	sss	0,7	1,7
(220)	—	123,9	—	0,0	2,0
(211)	—	134,5	—	0,0	1,7
(310)	155,2	154,9	sss	1,8	6,7
(221)	—	181,0	—	0,3	0,2
(301)	196,3	196,4	sss	0,9	6,3
(320)	201,9	201,4	sss	0,4	3,9
(311)	212,4	211,9	s	9,0	20,7
(002)	227,7	228,2	s	31,5	21,3
(400)	247,5	247,8	sss	0,1	2,6
(321)	259,0	{ 258,4	ss	{ 1,3	3,2
(112)		{ 259,1		{ 3,1	
(410)	263,7	263,3	mst	115,3	118,6
(330)	277,7	278,8	ms	50,4	57,7
(202)	288,7	290,1	ms	47,7	58,6
(212)	304,6	305,6	m	98,0	102,4
(420)	—	309,8	—	0,6	0,3
(411)	320,0	320,3	mst	144,0	132,0
(331)	336,3	335,8	ms	72,1	58,8
(222)	351,2	352,1	ss	14,7	12,4
(421)	—	366,8	—	0,7	0,9
(312)	383,2	383,1	ss	14,8	13,0
(430)	—	387,2	—	0,6	0,0
(510)	—	402,7	—	1,5	1,1
(322)	—	429,5	—	3,5	1,3
(501)	444,0	{ 444,3	ssss	{ 0,2	0,1
(431)		{ 444,3		{ 4,7	
(520)	—	449,2	—	0,1	0,1
(511)	—	459,7	—	4,9	1,0
(402)	—	476,0	—	0,6	0,1
(412)	—	491,5	—	0,2	0,6
(440)	—	495,6	—	0,1	0,2
(521)	—	506,2	—	2,5	0,6
(332)	—	507,0	—	0,0	0,2
(530)	—	526,6	—	0,0	0,2
(103)	—	528,9	—	0,3	0,3
(422)	538,1	537,9	ssss	0,0	2,6
(113)	—	544,4	—	0,0	0,2
(441)	—	552,7	—	0,1	0,3
(600)	—	557,6	—	0,0	0,4
(610)	—	573,1	—	0,0	0,1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

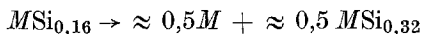
(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	
	beob.	ber.		st.	$t. O.$
(531)	—	583,6	—	0,0	0,0
(213)	—	590,8	—	0,0	0,3
(432)	615,0	615,4	s	3,3	9,4
(620)	—	619,5	—	0,8	2,5
(611)	630,1	{ 630,1	s	{ 0,3	1,1
(512)		{ 630,9		{ 3,5	6,6
(540)	633,5	635,0	ss	0,9	3,7
(223)	—	637,3	—	0,0	0,0
(303)	—	652,8	—	0,2	1,5
(313)	667,0	668,3	ss ⁻	2,2	5,4
(621)	677,5	{ 676,6	ms	{ 5,7	8,7
(522)		{ 677,3		{ 12,1	22,7
(541)	690,5	692,1	sss	3,7	4,9
(630)	—	697,0	—	0,1	1,1
(323)	—	714,7	—	0,5	1,2
(442)	—	723,8	—	0,2	0,5
(631)	753,7	{ 754,0	mst	{ 0,9	1,5
(532)		{ 754,8		{ 61,5	72,9
(710)	775,2	{ 774,4	st	{ 0,3	1,6
(550)		{ 774,4		{ 20,4	23,0
(413)		{ 776,7		{ 76,5	69,7
(602)	785,4	785,7	s	37,3	34,8
(333)	791,0	792,2	s ⁺	42,5	34,1
(612)	801,0	801,2	s	27,4	29,1
(640)	—	805,4	—	0,0	0,1
(701)	817,0	816,0	ssss	2,0	3,5
(720)	821,4	820,9	mst	68,7	78,8
(423)	—	823,1	—	0,5	0,6
(711)	832,0	{ 831,5	s ⁺	{ 0,3	0,1
(551)		{ 831,5		{ 34,7	27,2
(622)	847,3	847,7	s	20,7	19,0
(641)	862,1	{ 862,4	s ⁻	{ 3,1	3,6
(542)		{ 863,2		{ 19,5	12,8
(721)	877,4	877,9	ms	48,4	32,5
(730)	—	898,3	—	0,2	0,0
(503)	—	{ 900,6	—	{ 0,2	0,1
(433)		{ 900,6		{ 6,0	2,7
(004)	913,5	912,7	ms	70,2	68,8
(513)	—	916,1	—	7,1	1,1
(632)	—	925,1	—	1,8	0,1
(114)	—	943,7	—	0,0	0,1
(650)	945,5	944,8	ss	9,0	8,7
(731)	—	955,4	—	3,4	0,0

n. b. = nicht beobachtbar, st. = statistische Verteilung, $t. O.$ = teilweise Ordnung.

wegen der beobachteten Gleichgewichte keine nennenswerten Beiträge durch Mischphasenbildung in den ternären Mischreihen zu erwarten sind. Die Stabilisierung der ternären σ -Phase ist daher einem zunächst nicht bekannten Wechselwirkungsparameter zuzuschreiben. Die Dreiphasengleichgewichte erlauben eine Abschätzung der Stabilisierungsenergie sowie der Stabilität der nicht-existenten binären σ -Phasen Cr—Si und Mo—Si. Es gilt die Beziehung¹⁹:

$$\Delta G_{Z, \sigma M}^0 + \overline{\Delta G_{Z, \sigma M}^{\text{misch}}} = \overline{\Delta G_{Z, \sigma M}} \quad (M = \text{Cr oder Mo})$$

in der $\Delta G_{Z, \sigma M}^0$ die freie Zersetzungsenthalpie der binären σ -Phasen gemäß:



und $\overline{\Delta G_{Z, \sigma M}^{\text{misch}}}$ die partiellen freien Mischungsenthalpien für obige Reaktion bedeuten.

Die integrale freie Zersetzungsenthalpie (relative Stabilität) der ternären σ -Phase kann dann in bekannter Weise aus den partiellen Größen berechnet werden, entsprechend:

$$\Delta G_{Z, \sigma} = X_{\text{Cr}} \overline{\Delta G_{Z, \sigma \text{Cr}}} + X_{\text{Mo}} \overline{\Delta G_{Z, \sigma \text{Mo}}} \\ (X_{\text{Cr}}, X_{\text{Mo}} \text{ in der } \sigma\text{-Phase}).$$

Die Lage der Konoden ist in den angrenzenden Zweiphasenbereichen [Cr—Mo— $Mk + (\text{Cr}, \text{Mo})_3\text{Si}$] durch die Gradientenbedingung¹⁹ festgelegt. Auf Grund der Gitterparameter zweiphasiger Legierungen ergibt sich ein fast äquivalenter Metallaustausch in den koexistenten Mischphasen (Cr, Mo) und (Cr, Mo)₃Si und somit in grober Näherung etwa gleiche Stabilität für die beiden A 15-Phasen Cr₃Si und Mo₃Si ($\Delta G_{f, \text{Cr}_3\text{Si}}^0 \approx \Delta G_{f, \text{Mo}_3\text{Si}}^0$ bei 1500 °C). Vergleichsweise seien die Bildungsenthalpien $\Delta H_{f, 298}^0$ für Cr₃Si: $-33,7 \pm 5,2$ kcal/Formelgewicht²⁰ und für Mo₃Si: $-23,5 \pm 4$ kcal/Formelgewicht^{20, 21, 22} angeführt. Aus der Kompilation von *Hultgren* et al.²³ folgt für $\Delta G_{f, \text{Mo}_3\text{Si}}^0$ etwa 24 kcal/Formelgewicht bei 1800 °K. Nimmt man für Cr₃Si einen vernachlässigbaren ΔS -Wert an (wie bei Mo₃Si), so unterscheiden sich die freien Bildungsenthalpien etwa wie die ΔH_f° -Werte. Die relative Stabilität der σ -Phase wird somit nur wenig durch die Mischphasenbildung der Metalle einerseits und in der A 15-Struktur andererseits beeinflusst. Dies zeigt Abb. 2, in welcher die freie Zersetzungsenthalpie (relative Stabilität) der σ -Phase als Funktion des Cr—Mo-Verhältnisses (Mo-Austausch) mit und ohne Berücksichtigung der Mischgrößen aufgetragen ist. Aus der Lage des Dreiphasengleichgewichtes ergibt sich dann unmittelbar die relative Stabilität der binären σ -Phasen:

— 2300 cal/gAt M für Cr—Si und — 2900 cal/gAt M für Mo—Si. Nach diesen Werten sind die binären σ -Phasen keinesfalls merklich instabil gegenüber den jeweiligen Gemischen: Metall + M_3 Si-Phase (A 15-Struktur). Der für Stabilisierung der ternären σ -Phase notwendige zusätzliche Beitrag liegt somit bei etwa 2500 cal/gAt M . Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der relativen Stabilität der ternären σ -Phase ist zweifellos mit der Teilordnung (bzw. teilweise statistische Verteilung) verknüpft. So erhält man bei Annahme vollständig statistischer Verteilung über alle Subgitterplätze für die Mischentropie der σ -Phase $\text{Cr}_{0,46}\text{Mo}_{0,40}\text{Si}_{0,14}$:

$$\Delta S_{\text{stat. Vert.}}^{\text{misch}} = 2,30 \text{ Cl/gAt Metall,}$$

während sich für den Fall einer statistischen Verteilung im Metall-subgitter allein, z. B. in der $(\text{Cr, Mo})_3\text{Si}$ -Mischphase ein Wert von

$$\Delta S_{\text{teil Ord.}}^{\text{misch}} = 1,37 \text{ Cl/gAt Metall}$$

errechnet. Die Differenz beider Beträge entspricht in sehr angenäherter Weise dem Wert von 0,60 Cl/gAt M , der sich aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Stabilität $\left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)$ der σ -Phase bei rund 1500 °C und 1200 °C (Stabilitätsgrenze) errechnet.

Literatur

- ¹ *H. P. Stüwe*, Trans. Met. Soc. AIME **215**, 408 (1959).
- ² Siehe *W. B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals. Oxford etc.: Pergamon Press. 1967.
- ³ Siehe *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement. New York etc.: McGraw-Hill. 1969.
- ⁴ *E. Rudy*, Ternary Phase Equilibria etc. Part V: Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2. Report 1969.
- ⁵ *M. Lafitte* und *O. Kubaschewski*, Trans. Faraday Soc. **57**, 932 (1961).
- ⁶ *H. J. Goldschmidt*, in: *A. G. Quarrel*, Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten. Amsterdam: Elsevier. 1961.
- ⁷ *V. N. Svechnikov* und *G. F. Kobenzhenko*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **155**, 611 (1964); Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **155**, 287 (1964).
- ⁸ *D. A. Prokoshkin* und *O. I. Sidunova*, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Mashinostr. **1960** (5), 101.
- ⁹ *N. V. Grum-Grzhimailo* und *I. A. Popov*, J. Neorg. Khim. **3**, 1227 (1958).
- ¹⁰ *V. N. Svechnikov*, *Yu. A. Kocherzhinski* und *L. M. Yupko*, Sb. Nauchn. Tr. Inst. Metallofiz., Akad. Nauk Ukr. SSR **20**, 94 (1964).
- ¹¹ *G. B. Cherniak* und *A. G. Elliott*, J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 136 (1964).
- ¹² *H. Nowotny*, *H. Schroth*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **84**, 579 (1953); *H. Nowotny*, *R. Kieffer* und *H. Schachner*, Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

¹³ W. Trzebiatowski, H. Ploszek und J. Lubzowski, *Analyt. Chem.* **19**, 93 (1947); *Roczn. Chem.* **21**, 22 (1947); O. Kubaschewski und A. Schneider, *Z. Elektrochem.* **48**, 671 (1942); H. D. Kessler und M. Hansen, *Trans. Amer. Soc. Met.* **42**, 1008 (1950).

¹⁴ Clara B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, in: B. C. Giessen, *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*. New York-London: Plenum Press. 1969.

¹⁵ J. B. Forsyth und L. M. D'Alte Da Veiga, *Acta Cryst.* **16**, 509 (1963).

¹⁶ P. A. Beck, in: P. S. Rudman et al., *Phase Stability in Metals and Alloys*. New York etc.: McGraw-Hill. 1967.

¹⁷ C. R. McKinsey und G. M. Faulring, *Acta Cryst.* **12**, 701 (1959).

¹⁸ H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **92**, 116 (1961); L.-E. Edshammar und B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1219 (1960).

¹⁹ E. Rudy, *Z. Metallkde.* **54**, 112 (1963).

²⁰ A. Searcy und L. Finnie, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 268 (1962).

²¹ A. Searcy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **40**, 431 (1957).

²² L. Brewer und O. Krikorian, *J. Electrochem. Soc.* **38**, 103 (1956).

²³ R. Hultgren, R. L. Orr and K. K. Kelley, *Supplement to Selected Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, University of California, Berkeley-Cal. 1964, 1968. Von T. G. Chart (NPL Rep. Chem. 1972) werden folgende Werte ausgewählt: $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ für Cr_3Si : $-22,0 \pm 4,0$ kcal/Formelgewicht, $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ für Mo_3Si : $-27,8 \pm 2,8$ kcal/Formelgewicht.

*Prof. Dr. H. Nowotny
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich*