

Zum Aufbau des Systems: Zirkonium-Silizium.

Von

H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol.

(Eingelangt am 12. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Im System: Zirkonium—Silizium werden die Kristallstrukturen von Zr_5Si_3 und Zr_2Si aufgeklärt; sie kristallisieren im $D 8_3$ - bzw. $C 16$ -Typ, die Gitterkonstanten werden ermittelt. Der Übergang vom $D 8_3$ -Gitter zu der $B 8$ -Struktur wird besprochen.

Auf das gemeinsame Bauprinzip bei Disiliziden wird hingewiesen und eine Revision der in der Literatur angegebenen Struktur von $ZrSi_2$ im obigen Sinne für notwendig gehalten, da $ZrSi_2$ bis 60 Mol-% $TiSi_2$ homogen aufnimmt.

In analoger Weise wie früher¹ wurden die im System: Zr—Si auftretenden Phasen röntgenographisch studiert. Auf Grund der Befunde bei den verwandten Phasen: Ti—Si, Ta—Si, Mo—Si und W—Si konnte das Auftreten weiterer isotypen Gitter vermutet werden.

Eine eingehende thermoanalytische und mikrographische Untersuchung von Zr—Si-Legierungen liegt in einer kürzlich erschienenen Arbeit von C. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen² vor. Diese Autoren wollen folgende intermediäre Kristallarten nachgewiesen haben: Zr_4Si , Zr_2Si , Zr_3Si_2 , Zr_4Si_3 , Zr_6Si_5 , $ZrSi$ und $ZrSi_2$. Davon ist das Disilizid identisch mit dem in der Literatur bereits früher beschriebenen $ZrSi_2$ ³. Nach den mitgeteilten Beobachtungen scheinen allerdings in bezug auf die Phasen: Zr_2Si , Zr_3Si_2 , Zr_4Si_3 einige Unsicherheiten zu bestehen, da die Gleichgewichtslinien in diesem Gebiete lediglich strichliert angegeben werden. Die hier auftretenden Phasen liegen zudem hinsicht-

¹ Vgl. H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 84, 1 (1953).

² C. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen, Preprint, Amer. Soc. Met., Los Angeles, 23. bis 27. 3. (1953).

³ St. Naray-Szabo, Z. Kristallogr. 97 A, 223 (1937).

lich ihrer Zusammensetzung ganz nahe beisammen. Mikroskopisch konnten sie allein durch Farbunterschiede im polarisierten Licht erkannt werden. Mit Ausnahme von Zr_6Si_5 sollen sich alle diese intermediären Kristallarten peritektisch bilden, wobei im Bereiche der vielen aufeinanderfolgenden Phasen die entsprechenden Reaktionstemperaturen sehr hoch liegen.

Für $ZrSi$ geben obige Verfasser eine hexagonale Elementarzelle an mit: $a = 12,77_2$, $c = 7,050$ Å und $c/a = 1,823$.

Röntgenographische Untersuchung an Zr—Si-Legierungen.

Die von uns untersuchten Proben waren auf dem Wege der Drucksinterung zwischen 1000 und 1400° C hergestellt⁴ und anschließend nach Temperung bei 1200 bis 1400 (6 Stdn.) bzw. bei 1800° C (1 Std.) abgeschreckt.

$ZrSi_2$. Die Existenz der Si-reichsten Phase $ZrSi_2$ wird auch hier bestätigt. Einen Strukturvorschlag für dieses Disilizid gibt es zwar³, doch wird dieser von *G. Brauer* und *A. Mitius*⁵ angezweifelt. Man muß auch annehmen, daß das Gitter von $ZrSi_2$ einen ähnlichen Bauplan wie die übrigen Disilizide besitzt⁶. Tatsächlich zeigt sich, daß $ZrSi_2$ mit $TiSi_2$ einen sehr großen Mischkristallbereich zu bilden vermag, der bis rund 60 Mol-% $TiSi_2$ reicht. Ausführliche Ergebnisse über Untersuchungen an neuen mehrkomponentigen Silizidsystemen werden demnächst mitgeteilt.

$ZrSi$. In Übereinstimmung mit den Angaben von *Lundin*, *Mc Pherson* und *Hansen*² identifizierten wir in Legierungen mit 52,0; 50,0 und 48,0 At.-% Si ebenfalls eine derartige Phase. Bei Proben mit 45,5 und 44,5 At.-% Si überlagert sich bereits merklich die nächste Zr-reichere Kristallart (Zr_5Si_3). Eine Strukturbestimmung von $ZrSi$ wurde bis jetzt noch nicht versucht.

Zr_3Si_3 . Es wurden jedoch bei den Drucksinterlegierungen im Gegensatz zu den oben genannten Autoren keine Anzeichen für das Auftreten der Phasen: Zr_6Si_5 , Zr_4Si_3 und Zr_3Si_2 gefunden, sondern vielmehr eine einzige Kristallart festgestellt, die sich wegen ihrer Isotypie mit der $D 8_8$ -Struktur zweifelsfrei als Zr_3Si_3 erwies. Diese Phase trifft man ferner in den Legierungen mit 42,8; 42,0; 40,0; 37,5; 35,5 und 33,3 At.-% Si an; sie stellt — wie aus den gut durchgebildeten Röntgenogrammen (innerhalb eines weiteren Konzentrationsgebietes) geschlossen werden darf — die weitaus stabilste Kristallart des Systems Zr—Si dar. Bemerkenswert ist erstens, daß sie einen ganz schmalen, aber röntgenographisch gut beobachtbaren Homogenitätsbereich aufweist und zweitens

⁴ Vgl. *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, *Z. Metallkunde* **43**, 101 (1952).

⁵ *G. Brauer* und *A. Mitius*, *Z. anorg. Chem.* **249**, 325 (1942).

⁶ *H. J. Wallbaum*, *Z. Metallkunde* **33**, 378 (1941).

Tabelle 1*. Auswertung und Intensitätsberechnung der Zirkonium-silizidphase Zr_5Si_3 , Cu—K-Strahlung (ohne β -Linien).

(hkl)	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(10 $\bar{1}$ 0)	12,75	—	15,0	—
(11 $\bar{2}$ 0)	38,25	39,1	50,0	s
(20 $\bar{2}$ 0)	51,00	51,4	250,0	sm
(11 $\bar{2}$ 1)	57,50	57,7	250,0	m
(0002)	77,00	77,4	69,0	s
(21 $\bar{3}$ 0)	89,25	89,4	380,0	st
(10 $\bar{1}$ 2)	89,75		160,0	
(21 $\bar{3}$ 1)	108,5	109,2	760,0	st
(30 $\bar{3}$ 0)	114,8	115,9	400,0	sst
(11 $\bar{2}$ 2)	115,3		760,0	
(20 $\bar{2}$ 2)	128,0	128,4	12,0	sss
(2240)	153,0	153,9	14,0	sss
(3140)	165,8	166,7	5,0	sss
(21 $\bar{3}$ 2)	166,3		0,07	
(2 $\bar{2}$ 41)	172,3	173,3	7,2	sss
(3141)	185,0	186,7	19,2	ss
(30 $\bar{3}$ 2)	191,8	—	4,2	—
(4040)	204,0	204,7	36,0	s
(11 $\bar{2}$ 3)	211,6	213,2	37,0	s
(2242)	230,0	230,6	200,0	m
(3250)	242,3	242,5	40,0	sm
(3142)	242,8		94,0	
(3231)	261,5	263,7	130,0	mst
(21 $\bar{3}$ 3)	262,6		120,0	
(4150)	267,8	266,8	120,0	s bis m
(4042)	281,0	280,8	190,0	mst
(4151)	287,0	—	0,9	—
(0004)	308,0	309,5	70,0	s bis m
(5050)	318,8	324,1	4,3	ss diffus
(3252)	319,3		5,2	
(1014)	320,8		0,3	
(2243)	326,3		2,7	

* Abkürzungen für die Tabellen 1 und 3:

sss = äußerst schwach,
 ss = sehr schwach,
 s = schwach,
 s bis m = schwach bis mittel,

m = mittel,
 mst = mittelstark,
 st = stark,
 sst = sehr stark.

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(3360)	344,3	345,5	6,4	s diffus
(4152)	345,8		30,0	
(1124)	346,3		3,2	
(3143)	349,1		7,1	
(4260)	357,0	362,2	53,0	s bis m diffus
(2024)	259,0		22,0	
(3361)	363,5		48,0	
(4261)	376,3		—	
(5160)	395,3	396,0	34,0	mst
(5052)	395,8		65,0	
(2134)	397,3		62,0	
(5161)	414,5	414,9	62,0	s bis m
(3253)	415,6		56,0	
(3362)	421,3	421,8	56,0	m
(3034)	422,8		91,0	
(4371)	491,0	—	2,7	—
(5270)	497,3	496,5	9,9	ss
(4044)	512,0	515,7	17,0	s bis m diffus
(5271)	516,5		45,0	
(3363)	517,6		29,0	
(1125)	519,6		9,2	
(4263)	530,3	533,1	5,3	s bis m
(6062)	536,0		50,0	
(6170)	548,3	548,8	32,0	s bis m
(4372)	548,8		36,0	
(3254)	550,3		24,0	
(6171)	567,5	571,3	15,0	mst diffus
(5163)	568,6		49,0	
(2135)	570,6		60,0	
(5272)	574,3		75,0	
(4154)	575,8		79,0	
(4480)	612,0	609,1	55,0	s
(7070)	624,8	626,0	0,14	ss diffus
(5380)	624,8		2,3	
(6172)	625,3		2,0	
(5054)	626,8		3,9	
(4481)	631,3		0,9	
(2245)	634,3	—	1,2	—
(5381)	644,0	—	0,01	—

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(4373)	645,1	646,2	2,1	sss diffus
(3145)	647,1		3,3	
(3364)	652,3		6,3	
(6280)	663,0	666,1	18,0	s bis m diffus
(4264)	665,0		57,0	
(5273)	670,6		43,0	
(6281)	682,3	—	0,6	—
(4482)	689,0	—	2,2	—
(0006)	693,0	701,8	3,2	m diffus
(7072)	701,8		26,0	
(5382)	701,8		73,0	
(5164)	703,3	723,9	46,0	s bis m diffus
(1016)	705,8		17,0	
(6173)	721,6		18,0	
(3255)	723,6	730,1	44,0	s bis m
(7180)	726,8		48,0	
(1126)	731,3		62,0	
(6282)	740,0	—	0,14	—
(2026)	744,0	745,5	0,9	sss
(7181)	746,0		1,1	
(4155)	749,1		—	
(6064)	767,0	765,0	5,3	ss
(5490)	777,3	—	0,5	—
(4374)	779,8	—	0,3	—
(2136)	782,3	—	0,01	—
(4483)	785,3	—	1,0	—
(5491)	797,0	—	0,4	—
(5383)	803,3	802,3	2,8	s
(7182)	803,8		13,0	
(5274)	805,3		21,0	
(3036)	807,8	—	1,1	—
(8080)	816,0	820,1	22,0	m diffus
(6391)	822,5		79,0	
(3365)	825,6		32,0	
(6283)	836,3	837,2	0,8	sss
(4265)	838,3		5,4	
(2246)	846,0		844,2	
(7290)	854,3	853,6	31,0	m diffus
(5492)	855,8		40,0	
(6174)	856,3		79,0	

die sowohl im Hinblick auf Struktur wie auch auf das Schmelzpunktmaximum bestehende Ähnlichkeit mit der analogen Phase im System Ti—Si^{7, 8} bzw. Ta—Si¹. Die Auswertung eines Debyeogramms der Probe mit 37,5 At.-% Si (= Zr₅Si₃) geht aus Tabelle 1 hervor. Diese Legierung ist praktisch homogen, was man auch aus Gefügebetrachtungen gut erkennen kann. Das Diagramm läßt sich gemäß dem *D* 8₈-Typ glatt indizieren mit:

$$a = 7,87_0 \text{ k X} \cdot E,$$

$$c = 5,54_7 \text{ k X} \cdot E$$

und

$$c/a = 0,704_8.$$

Die Intensitätsrechnung steht völlig im Einklang mit der Beobachtung. Dieser Gittertyp ist demnach ziemlich allgemein bei Kombination von Übergangsmetallen mit der 4*b*-Reihe des Periodensystems verbreitet. In Tabelle 2 seien deshalb die bisher gefundenen Vertreter angeführt.

Tabelle 2. Intermetallische Phasen mit *D* 8₈-Struktur.

Silizide	Ti ₅ Si ₃ ⁸	V ₅ Si ₃ ⁹	—	Mn ₅ Si ₃	Fe ₅ Si ₃ ¹⁰
	Zr ₅ Si ₃	Nb ₅ Si ₃ ⁹	„Mo ₅ Si ₃ “ ⁴⁹	.	.
	.	Ta ₅ Si ₃ ¹	„W ₅ Si ₃ “ ⁴⁹	.	.
Germanide,	Ti ₅ Ge ₃ ⁸	.	.	Mn ₅ Ge ₃ ¹¹	—
Stannide und	Ti ₅ Sn ₃ ⁸	.	.	—	—
Plumbide	Zr ₅ Sn ₃ ¹²	.	.	—	—
	Zr ₅ Pb ₃ ¹³	.	.	—	—
Merkuride	Mg ₅ Hg ₃ ¹³	.	.	—	—

. nicht untersucht.

— nicht existent.

Schließlich soll auf den engen Zusammenhang der *D* 8₈-Struktur mit dem *B* 8-Typ bzw. dem aufgefüllten *B* 8-Gitter aufmerksam gemacht werden. Bei den Systemen von Mn bzw. Fe mit Sn wird auch die Mn₅Si₃-Struktur vom teilweise aufgefüllten *B* 8-Gitter abgelöst und somit ein Übergang zu benachbarten Partnern der *B*-Gruppe hergestellt.

Zr₂Si. Die Zr₅Si₃-Phase neigt offensichtlich auch nach der Zr-reichen Seite zu einer peritektischen Umsetzung, bei der Zr₂Si entsteht. In den

⁷ M. Hansen, H. B. Kessler und D. J. McPherson, Trans. Amer. Soc. Metals 44, 518 (1951).

⁸ P. Pietrokowsky und P. Duwez, J. Metals 3, 772 (1951).

⁹ Über V₅Si₃, Nb₅Si₃ sowie die Mischreihen Mo₅Si₃—Ti₅Si₃ und „W₅Si₃“—Ti₅Si₃ wird demnächst berichtet.

¹⁰ Vgl. K. Schubert und K. Anderko, Naturwiss. 39, 351 (1952).

¹¹ Mn₅Ge₃ wurde von Frau Dr. L. Castellaz gefunden.

¹² H. Nowotny und H. Schachner, Mh. Chem. 84, 169 (1953); vgl. auch D. J. McPherson und M. Hansen, Trans. Amer. Soc. Metals 45, 915 (1953).

¹³ G. Brauer, H. Nowotny und R. Rudolph, Z. Metallforsch. 2, 81 (1947).

Tabelle 3*. Auswertung und Intensitätsberechnung der Zirkonium-silizidphase Zr_2Si ; Cu—K-Strahlung.(β -Linien sowie Fremmlinien wurden fortgelassen.)

(hkl)	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(110)	27,36	—	33,7	—
(200)	54,72	55,3	114,0	s
(002)	82,56	83,5	189,0	s bis m
(211)	88,0	89,4	1120,0	• sst
(220)	109,4	110,3	57,0	s bis m
(112)	109,9		107,0	
(310)	136,8	137,3	215,0	st
(022)	137,3		215,0	
(222)	192,0	—	2,6	—
(321)	198,4	—	0	—
(400)	218,9	219,0	13,4	s
(312)	219,4		53,6	
(330)	246,3	247,0	67,0	s bis m
(411)	253,2	254,5	198,0	st
(213)	254,2		198,0	
(420)	273,6	271,5	26,3	Koinzidenz mit A 3
(042)	301,5	301,4	70,0	s bis m
(332)	328,9	329,0	152,0	m
(004)	330,2		38,0	
(510)	355,7	—	0,82	—
(422)	356,2	—	1,64	—
(114)	357,6	—	0,82	—
(431)	362,6	—	0	—
(323)	363,6	—	0	—
(024)	384,9	384,1	9,7	ss
(521)	417,3	417,0	83,0	m
(413)	418,4		83,0	
(440)	437,8	440,8	5,8	s diffus
(512)	438,3		23,2	
(224)	439,6	466,9	11,6	s bis m
(530)	465,2		28,0	
(314)	467,0	491,3	56,0	s bis m
(600)	492,6		42,0	
(442)	520,4	—	0,52	—
(611)	527,0	—	0	—
(433)	527,8	—	0	—
(620)	547,2	547,1	6,8	s diffus
(523)	547,8		13,6	
(044)	549,1	574,8	6,8	m diffus
(062)	575,2		39,3	
(334)	576,5	bis	39,3	m diffus
(541)	581,5		61,8	
(523)	582,5	583,4	61,8	
(215)	584,4		61,8	

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(hkl)	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(424)	603,8	604,0	17,8	s
(622)	629,8	627,7	45,8	s bis m
(631)	636,2	—	0	—
(710)	684,0	—	0,52	—
(550)	684,0	—	0,26	—
(514)	685,9	—	1,05	—
(613)	692,2	—	0	—
(325)	693,8	—	0	—
(640)	711,4	—	6,9	—
(006)	743,0	742—745	10,5	m diffus
(721)	745,6		65,8	
(543)	746,7		65,8	
(415)	748,6		65,8	
(712)	766,6		19,4	
(552)	766,6	765,0	9,7	s diffus
(444)	768,0		9,7	
(116)	770,4		9,7	
(730)	797,7	793,9	26,4	s bis m diffus
(642)	795,4		52,8	
(534)	794,0		52,8	
(026)	793,4		26,4	
(633)	801,4	—	0	—
(064)	822,8	821,4	89,0	s bis m

Legierungen mit 27,0; 20,0 und 18,5 At.-% Si ist jeweils neben einer zweiten Kristallart die Phase Zr_2Si anwesend. Infolge mangelnder Gleichgewichtseinstellung war jedoch eine homogene Zr_2Si -Probe nicht zu erhalten.

Die Auswertung einer Pulveraufnahme von der Legierung mit 20,0 At.-% Si, welche in der Hauptsache Zr_2Si enthält, führte eindeutig auf die C 16-Struktur. Daneben findet man noch die Linien eines A 3-Gitters. Im Falle der Probe mit 27,0 At.-% Si beobachtet man neben den Interferenzen von Zr_2Si noch diejenigen von Zr_5Si_3 . Die Gitterkonstanten von Zr_2Si lassen sich aus Tabelle 3 zu:

$$a = 6,56_8 \text{ k X} \cdot E,$$

$$c = 5,36_1 \text{ k X} \cdot E$$

und

$$c/a = 0,81_6$$

ermitteln. Das Achsenverhältnis entspricht wie bei Ta_2Si einer hexagonalen Pseudosymmetrie und auch die berechneten Intensitäten stimmen für einen Parameter $x = 1/6$ sehr gut mit den geschätzten Werten überein.

Bei den Zr-reichsten Legierungen 16,5; 12,5; 10,0; 7,0 und 4,5 At.-% Si tritt jeweils eine A 3-Struktur in Erscheinung. Als weitere Phase erkennt

man den *C* 16- oder den *D* 8₃-Typ bzw. beide. Das *A* 3-Gitter ist gegenüber dem reinen Zirkonium wenig verändert und dürfte eher dem α -Zr-Mischkristall als einer Zr-reichen Phase (Zr_4Si) mit hexagonaler Überstruktur zukommen.

Unser aufrichtiger Dank für die Unterstützung bei diesen Untersuchungen gilt den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* vom Metallwerk Plansee.