

Ein Beitrag zur Struktur hochschmelzender Hafnium-Phasen: HfC—UC, Hf₂Si, HfSi und Hf₅Si₃(C)

Von

H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und der Metallwerk Plansee AG. Reutte (Tirol)

(Eingegangen am 6. Oktober 1958)

UC und HfC lösen sich bei 2000° C bereits nach 2 Stdn. in merklichem Maße. Ein homogener Übergang wird jedoch bei den gewählten Bedingungen nicht erreicht. Hf₂Si und HfSi kristallisieren wie die entsprechenden Zr-Silizide im CuAl₂- bzw. FeB-Typ. Hf₅Si₃, durch Kohlenstoff bzw. Bor stabilisiert, hat D_{8g}-Struktur.

Die nahe Verwandtschaft von Zirkonium- und Hafniumverbindungen tritt naturgemäß noch verstärkt im festen Zustand auf, weil das Atomvolumen von Zr und Hf praktisch gleich groß ist und außerdem die jeweils gemeinsame Komponente zusätzlich vermittelt. Hafnium-Metall ist bezüglich der Raumbeanspruchung um ein geringfügiges kleiner als das leichtere Zirkonium; der Fall liegt ähnlich wie bei den benachbarten 5a-Metallen, Niob und Tantal.

Die raumchemischen Untersuchungen erstrecken sich wieder auf hochschmelzende Karbide und Silizide, weil hier hinsichtlich Stabilität der möglichen Strukturtypen bereits eine Reihe von Regelmäßigkeiten beobachtet wurde¹. Im Besitze von 10 g reinem Hafnium, stellten wir einige Proben her, die für ein röntgenographisches Studium ausreichten. Silizium und Bor wurden mit der bereits früher angegebenen Reinheit verwendet². Das Hafnium gelangte analog wie Ta u. a. in versprödeter

¹ Vgl. etwa H. Nowotny, R. Kieffer und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie 5, 86 (1957).

² Vgl. H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. 87, 447 (1956).

Form als Hydrid zum Einsatz³. Gut gemischte Pulveransätze wurden in einem Wolframrohr-Kurzschlußofen unter Argon gesintert.

UC—HfC. Im Anschluß an eine vorangegangene Arbeit⁴ stellen wir zunächst HfC her. Die Gitterkonstante betrug: $a_w = 4,62_5 k X \cdot E.$, welcher Wert mit der Literatur sehr gut übereinstimmt⁵. Mit Rücksicht auf die vollkommene Mischbarkeit im System: UC—ZrC⁴ wurde ein Ansatz: UC—HfC mit 50 Mol-% bei 1800° C heißgepreßt⁶. Ein Teil der Preßlinge wurde sodann bei 1700° C 2½ Stdn., ein anderer Teil bei 2000° C 1 bzw. 2 Stdn. geglüht. Mit steigender Temperatur und längerer Glühzeit nimmt, wie zu erwarten, die gegenseitige Mischbarkeit zu; eine vollständige Homogenisierung gelang jedoch nicht. UC nimmt rund 30 Mol-% unter Gitterkontraktion: $a_w = 4,86_3 k X \cdot E.$, auf. Dagegen löst HfC etwas weniger UC; die Gitterkonstante des HfC-reichen Mischkristalls (rund 20 Mol-% UC) liegt bei: $a_w = 4,69_0 k X \cdot E.$ Allerdings war der Gleichgewichtszustand nicht erreicht, nachdem die Interferenzen bei hohem Glanzwinkel selbst nach Temperung bei 2000° C (2 Stdn.) stark diffus waren. HfC ist außerordentlich reaktionsträge, doch führte auch ein Ansatz Hf-Hydrid, Kohlenstoff und UC gemäß obiger Mischung nicht zu einem homogenen Mischkristall. Die Löslichkeit von HfC in UC war noch um ein geringes höher als beim Karbidansatz, die Gitterkonstante: $a_w = 4,85_5 k X \cdot E.$ kleiner; HfC dagegen nimmt wieder etwas weniger UC auf. Die ungleich schärferen Interferenzen beim UC-reichen Mk. erklären sich aus dem viel niedrigeren Schmelzpunkt von UC im Vergleich zu HfC. In der Folge soll eine gemeinsame Karburierung der Mischoxyde versucht werden, nachdem ein homogener Übergang bereits wahrscheinlich gemacht ist.

HfC besitzt eine kleinere Gitterkonstante als ZrC, verhält sich also normal; vorausgesetzt wird dabei, daß kein Kohlenstoffdefekt vorliegt, der zwar bei HfC nach *P. G. Cotter* und *J. A. Kohn*⁷ möglich wäre. Nach dem gefundenen Parameter ist jedoch bei dem benützten HfC ein Kohlenstoffunterschuß auszuschließen. Obwohl über das System: HfC—ZrC keinerlei Angaben zu finden sind, außer dem Hinweis, daß sie vollständig mischbar sein sollten, fällt auf, daß, wie schon früher mitgeteilt⁴, „ZrC“ mit dem üblichen Hafniumgehalt von etwa 2—4% Hf eine größere Gitterkonstante als Hafnium-freies ZrC hat. Das bedeutet eine (natürlich schwa-

³ Das Hf-Hydrid bestand nach röntgenographischer Kontrolle in der Hauptsache aus HfH₂.

⁴ *H. Nowotny, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Rev. Met.* **55**, 453 (1958).

⁵ *C. E. Curtis, L. M. Doney* und *J. R. Johnson*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 464 (1954).

⁶ Das verwendete UC hatte entsprechend den früher angegebenen Herstellungsbedingungen eine Gitterkonstante von: $a_w = 4,95_5 k X \cdot E.$

⁷ *P. G. Cotter* und *J. A. Kohn*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 415 (1954).

che) Dilatation im (Zr, Hf) C-Mk, also geringe Abnahme der Stabilität gegenüber dem Idealfall. Dieser Befund steht im übrigen damit im Einklang, daß die Mischphasen der Monokarbide von Metallen derselben Gruppe zur Dilatation (z. B. VC-NbC), dagegen die Mischphasen benachbarter Gruppen zur Kontraktion — d. h. Schmelzpunktserhöhung (z. B. ZrC—TaC) neigen.

Hf—Si. In diesem System ist die Existenz von HfSi_2 bereits bekannt. Die Struktur wurde kürzlich von *J. F. Smith* und *D. M. Bailey*⁸ ermittelt. HfSi_2 wie auch HfGe_2 und ZrGe_2 kristallisieren im ZrSi_2 -Typ⁹: die neuen Parameter werden vollkommen bestätigt. Die Herstellung der Hf—Si-Legierungen erfolgte durch Sinterung von Hf-Hydrid-Silizium-Pulvergemischen bei 1400° C (3 Min. in Argon). Nach der merklich exothermen Reaktion wurden die Preßlinge sodann einer Temperung (1400° C, 1 Stde.) unterworfen. Folgende Mischungen wurden angesetzt: 50; 62,5; 66,6 und 80 At-% Hf. Die Sinterproben erwiesen sich jedoch nach Endglühung in der Zusammensetzung gegenüber dem Ansatz durchwegs als Si-reicher.

Hf₂Si. Diese Phase, welche in den Legierungen mit 66,6 und 80 At-% Hf auftritt, ist wie Zr_2Si mit der CuAl_2 -Struktur (C 16) isotyp. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 6,47, c = 5,20 \text{ k X} \cdot E., c/a = 0,805.$$

Diese Werte beziehen sich auf eine Probe, welche praktisch nur Hf_2Si enthält. In einer Si-reicheren Legierung tritt dieser Konstituent — neben anderen Kristallarten — mit geringfügig größeren Gitterparametern auf. Gegenüber Zr_2Si weicht das Verhältnis c/a stärker von der pseudohexagonalen Symmetrie in der (110)-Ebene ab. Man erkennt dies unmittelbar an der Aufspaltung der Koinzidenzen im Falle von Hf_2Si beim Vergleich der Pulveraufnahme mit jener von Zr_2Si . Die Intensitäten des Debyeogramms von Hf_2Si werden durch jene des praktisch gleichstreuenden Ta_2Si vorzüglich wiedergegeben (Tab. 1). Das Volumen von Hf_2Si ist vergleichsweise zu Zr_2Si um rd. 7% kleiner.

Über den Bereich zwischen Hf_2Si und Hafnium läßt sich wegen der Konzentrationsverschiebung vorerst keine Aussage machen.

Zudem werden Schmelzproben erforderlich sein, da die zu Zr_4Si analoge Hafnium-Phase durch Sintern offensichtlich nicht gebildet wird, ähnlich wie dies bei Zr_4Si der Fall ist. Eine Parallelprobe: Zr—Si gemäß 20 At-% Si ergab, wie früher, Zr (A 3) + Zr_2Si (C 16)¹⁰. Von zwei schwachen zusätzlichen Linien im Debyeogramm beim Ansatz 80 At-% Hf, die

⁸ *J. F. Smith* und *T. M. Bailey*, *Acta cryst.* **10**, 341 (1957).

⁹ *H. Schachmer*, *H. Nowotny* und *H. Kudielka*, *Mh. Chem.* **85**, 1140 (1954).

¹⁰ *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *R. Machenschalk*, *Z. Metallkde.* **45**, 493 (1954).

nicht Si-reicheren Phasen bzw. einer Verunreinigungsphase, z. B. HfC allein zugeordnet werden können, ließe sich die stärkere mit (1011) von Hf bzw. Hf-Mk. deuten. Allerdings würde daraus eine erhebliche Löslichkeit von Si (oder Begleiter) unter merklicher Kontraktion folgen.

Der Bereich Hf_2Si — HfSi bzw. Zr_2Si — ZrSi

Die im Zr—Si-System auftretenden Verhältnisse (die Phasen bei etwa 40 bzw. rd. 43 At-% Si wurden mit U_I und U_II bezeichnet) sind bisher nicht völlig aufgeklärt. In jedem Falle tritt in den Hf—Si-Proben zumindest eine analoge, isotype Kristallart (U_II) auf. Ein Ansatz gemäß 37,5 At-% Si enthält neben geringen Mengen an Hf_2Si als Hauptbestandteil diese bezüglich Struktur noch unbekannt Phase. Wegen der Konzentrationsverschiebung findet man das entsprechende Linienmuster auch bei Ansätzen mit 33,3 At-% sowie neben der D 8₈-Struktur (s. w. unten).

Unter den Vergleichsproben im Gebiet zwischen Zr_2Si und ZrSi befand sich eine Legierung, deren Röntgenogramm sich durch eine tetragonale Zelle mit Abmessungen ähnlich denen von U_3Si_2 indizieren läßt. Trotzdem handelt es sich dabei nicht um eine zu U_3Si_2 isotype Phase¹¹. Darüber soll später berichtet werden.

Hf_5Si_3 (C, B). Durch Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffzusatz werden U_I und U_II zugunsten Zr_5Si_3 mit D 8₈-Typ im System: Zr—Si unterdrückt. Ebenso verhält sich Hf—Si in diesem Konzentrationsbereich. An Hand der jeweils unter gleichen Herstellungsbedingungen untersuchten Zr—Si-Vergleichsproben ergab sich aber, daß die Stabilisierung der D 8₈-Struktur bei Hf—Si weniger leicht vonstatten geht. Durch Kohlenstoff bzw. Bor erhält man im Gebiet bei 40 At-% Si wieder Legierungen, die praktisch nur die Phase mit D 8₈-Struktur enthalten. Bei Zr—Si zeigt sich der D 8₈-Typ bereits nach kurzer Temperzeit. Im übrigen bestehen Anzeichen dafür, daß die beobachtete U_II -Phase in: Hf—Si einen röntgenographisch feststellbaren Homogenitätsbereich besitzt. In einigen Proben findet man ferner geringe Anteile an HfSi oder HfC. Die Auswertung eines Debyeogramms geht aus Tab. 2 hervor; die Intensitäten wurden nicht neu gerechnet, sondern von Ta_5Si_3 (D 8₈) übernommen.

Die Gitterkonstanten sind mit:

$$a = 7,87_4, c = 5,54_7 k X \cdot E., c/a = 0,704_5$$

fast gleich groß wie bei Zr_5Si_3 (D 8₈). Nach dem Befund von E. Parthé¹² an Zr—Si—B ist der Einbau von einigen At-% Bor in Hf_5Si_3 wahrscheinlich.

Die Gitteränderung für Hf_5Si_3 (C, B) bei 5 At-% Bor-Zusatz ist

¹¹ C. H. Dauben. J. Electrochem. Soc. **104**, 521 (1957).

¹² Freundliche private Mitteilung.

Tabelle 1. Intensitäten einer Pulveraufnahme der Hf_2Si -Phase

Index	Int. beob.	Int. ber. (Ta_2Si)	Index	Int. beob.	Int. ber. (Ta_2Si)
(110)	s	19	(213)	m	68
(200)	s	47	(420)	ss	5,6
(002)	ms	69	(042)	s	15
(211)	sst	315	(332)	ms	45
(220)	ms	{ 12	(004)	s	11
(112)		{ 23	(510)	sss	{ 1
(310)	mst	{ 52	(422)		{ 1,9
(022)		{ 52	(323)	—	0
(321) (114)	—	0	(431)	—	0
(400)	ms	{ 6,6	(024)	ss —	5,2
(312)		{ 26	(521)	m	31
(330)	s	68	(413)	m	31
(411)	m —	68			

Tabelle 2. Intensitätsvergleich für Pulveraufnahme von $Hf_5Si_3(C)$ mit D_{8h} -Struktur, Cu-K α -Strahlung

Index	Int. gesch.	Int. ber. f. $Ta_5Si_3(C)D_{8h}$	Index	Int. gesch.	Int. ber. f. $Ta_5Si_3(C)D_{8h}$
(10 $\bar{1}$ 0)	—	1,7	(40 $\bar{4}$ 2)	ms +	70,0
(11 $\bar{2}$ 0)	ms	26,0	(41 $\bar{5}$ 1)	—	0,1
(2020)	m	89,0	(0004)	s, d, K	20,0
(11 $\bar{2}$ 1)	mst	127,0	(5050)	ss	{ 0,4
(0002)	ms, K	12,0	(3252)		{ 1,3
(21 $\bar{3}$ 0)	st	{ 113,0	(1014)	sss	{ 0,03
(1012)		{ 102,0	(2243)		0,2
(21 $\bar{3}$ 1)	st	202,0	(3143)	s, d	{ 0,6
(3030)	st	{ 99,0	(3360)		{ 0,6
(1122)		{ 186,0	(4152)	—	{ 8,9
(2022)	—	0,8	(1124)		{ 2,2
(2240)	sss	5,4	(4260)	s	{ 15,0
(3140)	—	{ 0,4	(2024)		{ 19,8
(2132)	—	{ 0,01	(3361)	.s	15,0
(2241)	sss	0,7	(4261)	—	0,7
(3141)	—	1,7	(5160)	m	{ 12,0
(3032)	ss	4,2	(5052)		{ 17,0
(4040)	ss	14,0	(2134)	s	{ 24,0
(1123)	ss	55,0	(5161)		{ 22,0
(2242)	m	110,0	(3253)	ms	{ 22,0
(3250)	s +	{ 19,0	(3362)		{ 22,0
(3142)		{ 40,0	(3034)	{ 28,0	
(3251)	m +	{ 44,0			
(2133)		{ 51,0			
(4150)	ms	44,0			

d = diffus, K = Koinzidenz.

gegenüber der Bor-freien D_{8s}-Phase allerdings gering; doch erfolgt entsprechend der von Bor gemäß einer Zusammensetzung, die auf dem Schnitt Me₅Si₃-Bor liegt, eine Erhöhung der Gitterkonstante (0,1%).

HfSi. Diese Phase kristallisiert wie ZrSi im FeB-Typ. Die Gitterkonstanten wurden zu:

$$a = 6,84_1, \quad b = 3,74_5 \text{ kX} \cdot E., \quad c = 5,18_1$$

bestimmt. Gegenüber ZrSi ist HfSi wieder merklich kleiner, im Volumen um etwa 5%. Die *b*-Achse, entlang welcher die Si—Si-Zickzack-Ketten liegen, ändert sich verhältnismäßig wenig. Der Gang der Intensitäten wird durch die gerechneten Werte für ZrSi bzw. USi in ausreichender Weise wiedergegeben, Tab. 3.

Wenn man noch HfSi₂ mit einbezieht, bei welchem das Volumen um rd. 2% kleiner ist als bei ZrSi₂, so zeigt sich, daß von den Siliziden lediglich die D_{8s}-Phase eine besondere Stellung einnimmt. Dies kann durch den höheren Gehalt an eingebautem Stabilisator zwanglos erklärt werden. Demnach gehorcht auch die 4 a-Gruppe der Regelmäßigkeit¹, indem die erforderliche Menge an Metalloid zur Bildung der D_{8s}-Struktur von Titan nach Zirkonium zunimmt.

Die Lage derselben verschiebt sich in den Dreistoffen, etwa: Me—Si—B vom binären System Me—Si weg in Richtung Bor beim Übergang von Ti → Hf.

Tabelle 3. Intensitätsvergleich für Pulveraufnahme von HfSi, Cu-K α -Strahlung

Index	sin ² ϕ gef.	sin ² ϕ ber.	Int. gesch.	Int. ber. f. ZrSi
(101)	34,5	34,6	ss	7
(200)	51,4	50,5	ss	40
(011)	64,0	64,0	m	120
(201)	72,8	72,5	ss — s	99
(111)	76,5	76,6	mst	260
(002)	—	88,0	—	0
(210)	91,9	92,5	mst	250
(102)	100,1	100,6	mst	250
(211)	113,6	114,5	mst + <i>K</i>	160
(301)	135,5	135,6	s	130
(202)	—	138,5	—	0
(112)	142,8	142,6	m	170
(020)	168,6	168,0	s	100
(311)	176,6	177,6	ss	18
(212)	—	180,5	—	0
(302)	202,6	201,6	sss	0
(400)		201,9		0
(121)		202,6		1

K = Koizidenz.

Index	$\sin^2 \delta$ gef.	$\sin^2 \delta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber. f. ZrSi
(103)	—	210,6	—	0
(220)	224,8	{ 218,5	m	{ 8
(401)		{ 223,9		{ 51
(013)	244,0	{ 240,0	m +	{ 12
(221)		{ 240,5		{ 29
(312)		{ 243,6		{ 65
(410)		{ 243,9		{ 35
(203)		{ 248,5		{ 12
(113)	253,0	252,6	s +	43
(022)	—	256,0	—	0
(411)	—	265,9	—	10
(122)	269,9	268,6	m	98
(402)	291,9	{ 289,9	ss	{ 0
(213)		{ 290,5		{ 45
(321)	306,2	{ 303,6	m — diff	{ 67
(222)		{ 306,5		{ 0
(303)		{ 311,6		{ 28
(412)	—	331,9	—	0
(501)	336,4	337,5	ss	6
(004)	351,3	{ 352,0	ss	{ 8
(313)		{ 253,6		{ 4
(104)	—	364,6	—	0
(322)	—	369,6	—	0
(420)	—	369,9	—	0
(123)	381,6	{ 378,6	ss	{ 1
(511)		{ 379,5		{ 25
(421)	392,6	391,9	s —	38
(403)	402,9	{ 399,9	s —	{ 21
(031)		{ 400,0		{ 6
(204)		{ 402,5		{ 3
(502)		{ 403,5		{ 4