

# Das Dreistoffsystem Zirkonium—Silicium—Bor

Von

E. Parthé\* und J. T. Norton

Aus dem Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Das Dreistoffsystem Zr—Si—B wurde unter vorzugsweiser Benutzung von Röntgenmethoden untersucht und ein Schnitt des ternären Phasendiagramms bei 1400°C wurde aufgenommen. Als einzige ternäre Phase wurde diejenige beobachtet, über die Nowotny und Mitarbeiter früher berichtet hatten; sie entspricht der Formel  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{B})_3$ , besitzt D<sub>8s</sub>-Struktur und enthält etwa 5 Atom% Bor. Das System wird mit anderen Me—Si—B-Systemen verglichen, über die kürzlich berichtet wurde.

## Einleitung

Das bestehende Interesse an neuen hochschmelzenden und zunderfesten Stoffen hat zum intensiven Studium vieler ternärer Systeme geführt, im besonderen zu dem der Systeme des Typs Me—Si—X, in dem Me ein Übergangsmetall der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente (PSE) und X ein Metalloid wie B, N oder O darstellt. Die erste systematisch studierte Gruppe waren die Me—Si—C-Systeme, deren Phasendiagramme nun ziemlich gut bekannt sind. Zu Beginn unserer Untersuchungen war noch keines der Me—Si—B-Systeme bekannt und es erschien uns von besonderem Interesse, das Zr—Si—B-System zu studieren. Kürzlich wurden jedoch die Phasendiagramme der ternären Systeme des Si und des B mit Vanadium<sup>1</sup>, Tantal<sup>1</sup>, Chrom<sup>2</sup>, Molybdän<sup>3</sup>

\* Gegenwärtige Anschrift: University of Pennsylvania, Philadelphia, USA.

<sup>1</sup> H. Kudielka, H. Nowotny und G. Findeisen, Mh. Chem. **88**, 1048 (1957).

<sup>2</sup> H. Nowotny, E. Piegger, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **89**, 611 (1958).

<sup>3</sup> H. Nowotny, E. Dimakopoulou und H. Kudielka, Mh. Chem. **88**, 180 (1957).

und Wolfram<sup>3</sup> veröffentlicht. Wir glauben, mit der Veröffentlichung der vorliegenden Studie die Basis für eine allgemeine Betrachtung der ternären Systeme dieses Typs zu erweitern.

### Frühere Arbeiten

Die binären Systeme Zr—B und Zr—Si wurden durch verschiedene Autoren ziemlich vollständig untersucht, und ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. *Das System Zr—B*: Es existieren drei binäre Phasen:  $\text{ZrB}_{12}$  mit  $\text{UB}_{12}$ -Struktur<sup>4</sup>,  $\text{ZrB}_2$  mit  $\text{AlB}_2$ -Struktur<sup>5</sup> und  $\text{ZrB}$ , das ein NaCl-Gitter besitzt<sup>6</sup>. Die Phasen  $\text{ZrB}$  und  $\text{ZrB}_{12}$  sind nur in bestimmten Temperaturbereichen stabil und es ist schwierig, sie in reinem Zustand zu erhalten. Im Schnitt des Diagramms bei 1400° C ist jedoch nur  $\text{ZrB}_2$  stabil.

2. *Das System Zr—Si*: Die Strukturen dreier Zirkoniumsilicide sind bekannt:  $\text{ZrSi}_2$  hat einen eigenen Strukturtyp<sup>7</sup>,  $\text{ZrSi}$  besitzt FeB-Struktur<sup>8</sup> und  $\text{Zr}_2\text{Si}$  besitzt  $\text{CuAl}_2$ -Struktur<sup>8, 9</sup>.

Es existieren zwei weitere Phasen, die sog.  $\text{U}_\text{I}$ -Phase bei etwa 40 Atom% Si und die sog.  $\text{U}_\text{II}$ -Phase bei etwa 44 Atom% Si, deren Strukturen noch unbestimmt sind. Die für  $\text{U}_\text{I}$  vorgeschlagene  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Struktur konnte nicht bestätigt werden<sup>10</sup>.

Bemerkenswerterweise stabilisiert ein geringer Gehalt an Kohlenstoff eine Phase, die durch  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{C})_3$  beschrieben werden kann und eine  $\text{D}_{8h}$ -Struktur besitzt; zur Stabilisierung dieser Phase sind nur etwa 0,3 Atom% C erforderlich. Es handelt sich dabei um eine echte ternäre Phase, die aber so nahe dem binären System liegt, daß man von sehr kohlenstoffarmen Materialien ausgehen muß, um die  $\text{Zr}_2\text{Si}$ -Phase des Zweistoffsystems beobachten zu können<sup>10</sup>.

3. *Das System Si—B*: Vor kurzem wurde über zwei Siliciumboride berichtet:  $\text{SiB}_6$  mit einer orthorhombischen Elementarzelle<sup>11, 12</sup> und  $\text{SiB}_4$  mit einer rhomboedrischen Elementarzelle<sup>13, 14</sup>. Es könnten aber noch weitere Siliciumboride existieren; dieses System bedarf noch weiterer Untersuchungen.

<sup>4</sup> B. Post und F. W. Glaser, J. Metals **4**, 631 (1952).

<sup>5</sup> J. T. Norton, H. Blumenthal und S. J. Sindeband, Trans. AIME **185**, 749 (1949).

<sup>6</sup> B. Post und F. W. Glaser, J. Chem. Phys. **20**, 1050 (1952).

<sup>7</sup> H. Schachner, H. Nowotny und H. Kudielka, Mh. Chem. **85**, 1140 (1954).

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

<sup>9</sup> P. Pietrokowsky, Acta Cryst. **7**, 435 (1954).

<sup>10</sup> H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

<sup>11</sup> C. F. Cline, J. Electrochem. Soc. **106**, 322 (1959).

<sup>12</sup> R. F. Adamsky, Acta Cryst. **11**, 744 (1958).

<sup>13</sup> C. F. Cline und D. E. Sands, Nature [London] **185**, 456 (1960).

<sup>14</sup> E. Colton, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1002 (1960).

4. *Das System Zr—Si—B*: Eine begrenzte Studie des Zr—Si—B-Systems durch H. Nowotny und Mitarbeiter<sup>10</sup> zeigte, daß eine ternäre Phase der Zusammensetzung  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{B})_3$  mit etwa 5 Atom% B existiert. Sie ist isomorph mit der durch Kohlenstoff stabilisierten  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$ -Phase, die hexagonale D8<sub>8</sub>-Struktur besitzt. Es wurde jedoch weder ihr Homogenitätsbereich festgelegt noch wurden ihre Gleichgewichtsbeziehungen zu anderen Phasen bestimmt. Nur ein begrenzter Teil des Diagrammes wurde untersucht.

### Experimentelles Verfahren

Proben der binären und ternären Legierungen wurden durch Heißenpressen der gemischten Pulver in Graphitformen hergestellt. Als Ausgangsmaterialien dienten gepulvertes Silicium von 99,7% Reinheit, Borpulver von 99% Reinheit und sehr reines Zirkoniumhydridpulver. Die Pulver wurden in einer Hartmetall-Kugelmühle gemischt und dann in die Form der Heißenpresse gebracht. Die Temperatur in der Preßform wurde während der gewünschten Zeitspanne bei 1400°C gehalten, dann wurde die die Probe enthaltende Form in Öl abgeschreckt. Nachdem die Probe der Preßform entnommen worden war, wurde ihre durch Kohlenstoff verunreinigte Oberfläche abgeschliffen. Trotz dieses Verfahrens besaßen einige Proben einen geringen Kohlenstoffgehalt bis zu einem Maximum von etwa 1 Atom%.

Die Si—B-Proben zeigten keine Reaktion beim Pressen bei 1400°C. Da es nicht möglich war, die zur Bildung der Siliciumboride notwendige Temperatur zu erreichen, wurde der Bereich  $\text{ZrB}_2$ —Si—B des ternären Systems nicht untersucht.

Abb. 1 zeigt die 26 verschiedenen Zusammensetzungen der Proben, die zur Aufstellung der charakteristischen Merkmale des ternären Diagramms benutzt wurden. Wie die chemische Analyse der Proben zeigte, behielten diese ihre anfängliche Zusammensetzung bis auf geringfügige Verunreinigungen mit Kohlenstoff bei. Die Zustandsgebiete wurden mit Hilfe der in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse bestimmt.

### Ergebnisse

Abb. 2 zeigt den Schnitt des ternären Diagramms Zr—Si—B. Unter Benutzung der verfügbaren Bildungswärmen konnte abgeschätzt werden, daß  $\text{ZrB}_2$  eine sehr stabile Phase sein und im Gleichgewicht mit Silicium und allen Zirkoniumsiliciden existieren sollte. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Es tritt nur eine einzige ternäre Phase, die oben erwähnte Nowotny-Phase  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{B})_3$  auf, die nahe der Zr—Si-Seite des Dreistoffsystems liegt. Sie hat hexagonale D8<sub>8</sub>-Struktur mit den Gitterkonstanten  $a = 7,94 \text{ \AA}$  und  $c = 5,57 \text{ \AA}$ . Ihr relativ schmaler Homogenitätsbereich liegt bei 5 Atom% Bor. Diese Phase existiert im

Gleichgewicht mit  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrSi}$ ,  $\text{U}_\text{I}$ ,  $\text{U}_\text{II}$  und  $\text{Zr}_2\text{Si}$ , nicht aber mit  $\text{Zr}$ . Die Untersuchung des Diagramms in der Umgebung dieser ternären Phase wird durch den Umstand erschwert, daß bei einem Gehalt der Legierung von nur 0,3 Atom% Kohlenstoff die ternäre Phase  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{C})_3$  gebildet

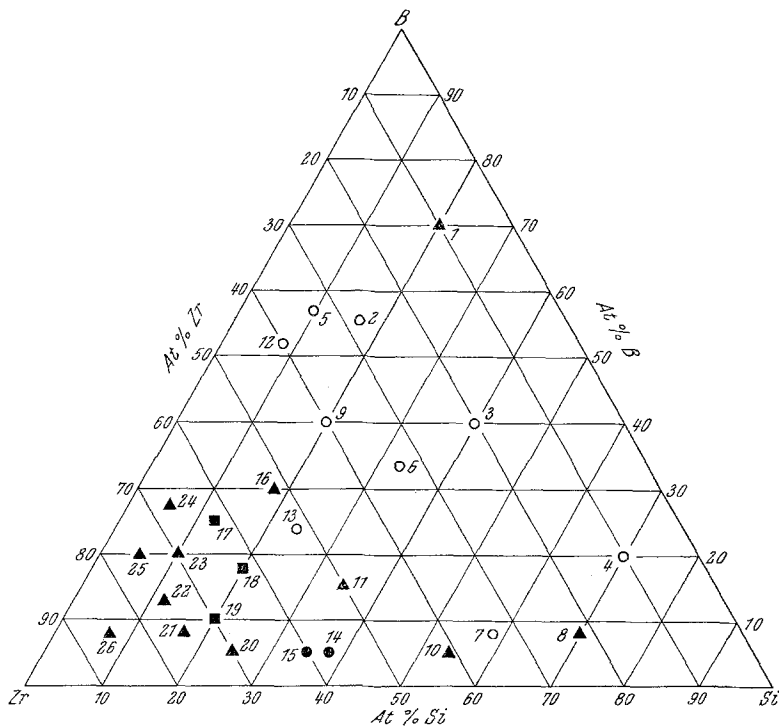


Abb. 1. Die 26 Proben in Zr—Si—B

- 1 Phase
- 2 Phasen
- ▲ 3 Phasen
- 4 Phasen, Verunreinigung mit Kohlenstoff, Anwesenheit von  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{C})_3$

wird, die mit der borhaltigen ternären Phase isomorph ist und nahezu dieselben Gitterkonstanten ( $a = 7,88 \text{ \AA}$  und  $c = 5,55 \text{ \AA}$ ) wie diese besitzt. Ferner steht die kohlenstoffhaltige Phase mit Zr im Gleichgewicht, was für die borhaltige Phase nicht zutrifft. Nur Proben mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt geben die tatsächliche Situation wieder. Trotz dieser Schwierigkeiten konnten die Grenzen der Zwei- und Dreiphasenflächen eindeutig festgelegt werden. Die genauen Grenzen des Homogenitätsbereiches der  $\text{Zr}_5(\text{Si}, \text{B})_3$ -Phase wurden nicht festgelegt, doch ist der Homogenitätsbereich sicher ziemlich schmal.

Proben, die aus reinem  $\text{ZrB}_2$ , Si und B hergestellt wurden, zeigten nach dem Heißpressen nur die Beugungslinien von  $\text{ZrB}_2$  und Si und von amorphem Bor. Die Gitterkonstante des Si verkleinerte sich ein wenig

nach der Reaktion mit B von  $5,42_8 \text{ \AA}$  zu  $5,41_4 \text{ \AA}$ , was — wie *Nowotny*<sup>3</sup> angenommen hatte — eine geringe Löslichkeit von B in Si anzeigt. In der Zirkonumecke des Diagramms wurde nur die hexagonale Form des Zr beobachtet. Bei Sättigung mit Bor stiegen die Gitterkonstanten dieser

Tabelle 1. Proben des ternären Systems

Proben- nummer	Zusammensetzung in Atomprozent			Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse
	Zr	Si	B	
1	10	20	70	ZrB <sub>2</sub> + Si + B (diffus)
2	28	16,5	55,5	ZrB <sub>2</sub> + Si
3	20	40	40	ZrB <sub>2</sub> + Si
4	10	70	20	Si + ZrB <sub>2</sub>
5	33,3	10	56,7	ZrB <sub>2</sub> + ZrSi <sub>2</sub>
6	33,3	33,3	33,3	ZrB <sub>2</sub> + ZrSi <sub>2</sub>
7	33,3	58,3	8,4	ZrSi <sub>2</sub> + ZrB <sub>2</sub>
8	22	70	8	ZrSi <sub>2</sub> + Si + ZrB <sub>2</sub>
9	40	20	40	ZrB <sub>2</sub> + ZrSi
10	41	54	5	ZrSi + ZrSi <sub>2</sub> + ZrB <sub>2</sub>
11	50	25	15	Zr <sub>5</sub> (Si, B) <sub>3</sub> + ZrSi + ZrB <sub>2</sub>
12	40	8	52	ZrB <sub>2</sub> + Zr <sub>5</sub> (Si, B) <sub>3</sub>
13	52	24	24	ZrB <sub>2</sub> + Zr <sub>5</sub> (Si, B) <sub>3</sub>
14	57	38	5	Zr <sub>5</sub> (Si, B) <sub>3</sub>
15	60	35	5	Zr <sub>5</sub> (Si, B) <sub>3</sub>
16	52	18	30	ZrB <sub>2</sub> + Zr <sub>5</sub> (Si, B) <sub>3</sub> + Zr <sub>2</sub> Si
17	62,5	12,5	25	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si + Zr <sub>5</sub> (Si, C) <sub>3</sub>
18	62,5	20	17,5	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si + Zr <sub>5</sub> (Si, C) <sub>3</sub>
19	70	20	10	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si + Zr <sub>5</sub> (Si, C) <sub>3</sub>
20	70	25	5	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si
21	75	17	8	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si
22	75	12,5	12,5	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si
23	70	10	20	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si
24	68	5	27	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si
25	75	5	20	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si
26	85	7,5	7,5	ZrB <sub>2</sub> + Zr + Zr <sub>2</sub> Si

Form von  $a = 3,23_0 \text{ \AA}$  und  $c = 5,13_3 \text{ \AA}$  auf  $a = 3,25_4 \text{ \AA}$  und  $c = 5,20_6 \text{ \AA}$  an, was wieder eine geringe Löslichkeit von B in Zr anzeigt.

### Diskussion

Die wichtigsten Merkmale des Zr—Si—B-Systems sind die große Stabilität der binären Phase ZrB<sub>2</sub> in bezug auf die anderen Phasen und die Existenz von nur einer ternären Phase, welche als Zr<sub>5</sub>(Si, B)<sub>3</sub> beschrieben und als feste Lösung von B in der hypothetischen binären Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Phase mit einem Borgehalt von etwa 5 Atom% angesehen werden kann. *Aronsson*<sup>15</sup> hat gezeigt, daß die Elementarzelle der D8<sub>8</sub>-Struktur

<sup>15</sup> B. Aronsson, Acta Chem. Scand. **12**, 31 (1958).

zwei oktaedrische Löcher enthält, die im Falle des  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$  einen Radius von etwa 0,83 Å besitzen und in denen wahrscheinlich die Boratome untergebracht sind. Ein Vergleich mit anderen Me—Si—B-Systemen, über die Kieffer und Benesovsky<sup>16</sup> zusammenfassend berichtet haben, zeigt, daß der zur Stabilisierung der *Nowotny*-Phase notwendige Borgehalt von

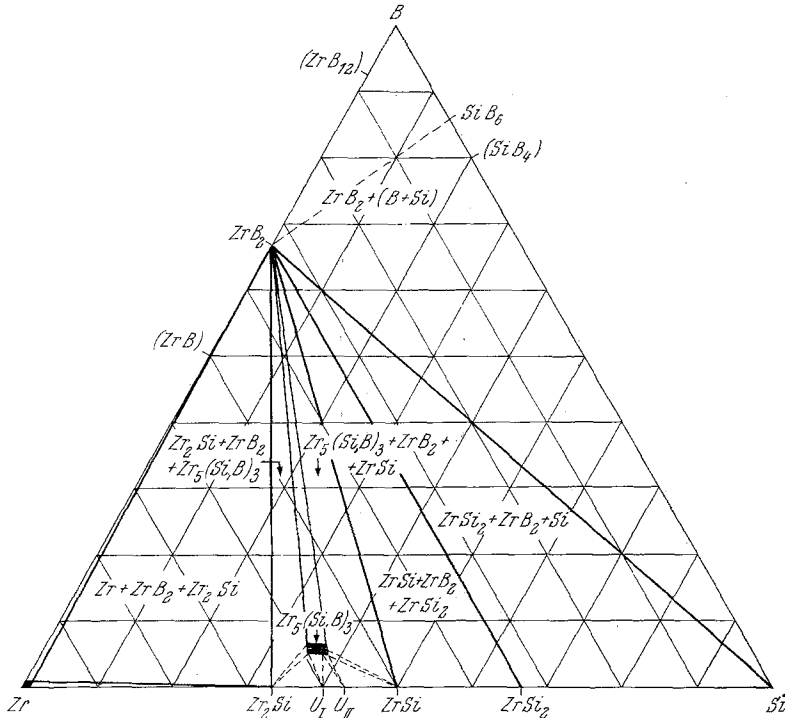


Abb. 2. Querschnitt durch Zr—Si—B bei 1400° C. Die kleine Liquidusregion bei der Si-Ecke wurde in dem ternären Schnitt nicht aufgenommen

System zu System variiert. Der notwendige Borgehalt scheint anzusteigen, wenn das Metall im Me—Si—B-System durch Metalle ersetzt wird, die im PSE in derselben Gruppe, aber unter ihm bzw. in derselben Horizontalreihe, aber rechts von ihm stehen. Dies läßt es möglich erscheinen, den Zusammensetzungsbereich, in dem diese Phase stabil ist, von einer Art Elektronenkonzentrations-Regel aus zu betrachten. Dies konnte im Falle der durch Kohlenstoff stabilisierten *Nowotny*-Phasen auch tatsächlich erfolgreich durchgeführt werden<sup>17</sup>; für die durch Bor stabilisierten *Nowotny*-Phasen sind jedoch zur Zeit nicht genügend genaue Daten

<sup>16</sup> R. Kieffer und F. Benesovsky, Powder Metallurgy **1**, 145 (1958). Das dort wiedergegebene Zr—Si—B-Diagramm besitzt nur vorläufigen Charakter und ist durch das hier veröffentlichte zu ersetzen.

<sup>17</sup> E. Parthé, Powder Met. Bull. **8**, 23 (1957).

verfügbar. Folgt man den an Hand der kohlenstoff-stabilisierten *Nowotny*-Phasen entwickelten Gedankengängen, so sollte mit Mo oder W keine borstabilisierte Phase gebildet werden können. In diesen beiden Fällen sind zur Stabilisierung mehr Boratome notwendig als in den oktaedrischen Lücken der  $D_{8h}$ -Struktur untergebracht werden können.

Außer den *Nowotny*-Phasen, die ternäre Legierungen vom Zwischengittertyp sind, existieren in den Me—Si—B-Systemen die sog. T 2-Phasen mit  $Cr_5B_3$ -Struktur. Diese sind ternäre Legierungen vom Substitutionstyp. Die Änderung der Zusammensetzung dieser Phasen wurde bereits von *Nowotny* diskutiert<sup>1</sup>. Diese Phase wurde nicht im Zr—Si—B-System beobachtet. Entsprechend den bisherigen Erfahrungen würde man diese T 2-Phase in der Nähe der Zr—Si-Seite erwarten und es sollte nicht überraschen, wenn die zwei noch unaufgeklärten Phasen  $U_I$  und  $U_{II}$  Ähnlichkeiten mit der diskutierten T 2-Phase zeigen sollten.

Die mechanischen Eigenschaften und die Zunderfestigkeit der ternären Legierungen des Zr—Si—B-Systems wurden nicht untersucht. Es ist jedoch kaum zu erwarten, daß die ternären Legierungen wesentlich andere Eigenschaften besitzen als die eingehend untersuchten binären Silicide und Boride, da die einzige ternäre Phase so nahe am Zweistoffsystem liegt. Während man bei den ternären Legierungen des Zirkoniums kaum hoffen darf, daß sie bessere Eigenschaften als die binären Legierungen besitzen, dürften sich die Me—Si—B-Systeme der Metalle der 5. und 6. Nebengruppe des PSE als interessanter erweisen, weil bei ihnen die stabilen ternären Phasen weiter entfernt von den binären Grenzen des Systems sind.

Diese Untersuchungen wurden durch die Atomic Energy Commission (Kontrakt Nr. AT [30-1]-981) gefördert. Die Autoren danken auch an dieser Stelle für diese Unterstützung. Ebenso danken sie Herrn *Warren Holbrook* für dessen Beiträge zum experimentellen Teil dieser Arbeit.