

Ein Beitrag zum System: Hafnium-Germanium

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky und O. Schob

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien und der Metallwerk Plansee A. G. Reutte/Tirol

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

Hafnium-Germanium-Legierungen wurden nach dem Sinter- und Schmelzverfahren aus den Komponenten hergestellt und röntgenographisch untersucht. Das Bestehen der Phasen $\text{Hf}_5\text{Ge}_3(\text{C}, \text{O})$ mit D₈₈-Struktur sowie des Digermanids mit ZrSi_2 -Typ konnte bestätigt werden. Daneben existiert ein Hf_2Ge mit CuAl₂-Struktur. Die Gitterkonstanten dieser Phase sind: $a = 6,574$; $c = 5,361 \text{ kX} \cdot \text{E}$ und $c/a = 0,8156$. Anzeichen für die Existenz weiterer Phasen, einer Hafnium-reichen sowie eines Monogermanids, konnten in den teilweise etwas sauerstoffhaltigen Hf-Ge-Legierungen gefunden werden.

Während Zweistoffe der Metalle Titan und Zirkonium mit sehr vielen Elementen, zum Teil auch ziemlich genau bekannt sind, liegen über die entsprechenden Systeme mit dem allerdings selteneren Hafnium viel weniger Angaben vor. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß metallisches Hafnium bis vor kurzer Zeit nicht ohne weiteres zu erhalten war. In den letzten Jahren hat sich jedoch die Situation geändert, weil bei der zur Herstellung von nuklearreinem Zirkonium erfolgenden Zirkonium-Hafnium-Trennung beträchtliche Mengen Hafniumoxyd anfallen, die entweder nach dem *van Arkel*- oder *Kroll*-Verfahren zu Metall verarbeitet werden können. Dadurch wird Hafnium-Metall immer leichter zugänglich.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über hochschmelzende Kombinationen, insbesondere von Übergangsmetallen der 4 a- bis 6 a-Gruppe des Periodensystems mit Metalloiden haben wir nach dem Studium von

HfC-haltigen Systemen¹ und des Paars Hf-Si das Zweistoffsysten: Hafnium-Germanium in Angriff genommen. Die merkliche chemische Ähnlichkeit des Hafniums mit Zirkonium, sowie jene von Germanium mit Silizium lässt einige Vergleiche in diesen Kombinationen zu. So ist hier die D_{8₈}-Phase von besonderem Interesse, welche z. B. beim System: Zr-Ge einen erheblich hohen Schmelzpunkt von etwa 2300° C besitzt², obwohl die Atomradien ziemlich groß sind. In diesem System werden die Phasen Zr₃Ge, Zr₅Ge₃, ZrGe und ZrGe₂³ angegeben. Im Paar: Zirkonium-Silizium⁴ existieren Zr₂Si, U_I, U_{II}⁵, ZrSi und ZrSi₂; möglicherweise auch noch Zr₄Si⁶. Von den Phasen Zr₃Si₂, Zr₄Si₃ und Zr₆Si₅ entsprechen zwei offensichtlich U_I und U_{II}. Das früher angegebene Zr₅Si₃⁴ ist eine durch geringe Mengen Kohlenstoff stabilisierte ternäre Phase. Im System: Hafnium-Silizium wurden die Phasen Hf₂Si, Hf₅Si₃⁷, HfSi und HfSi₂⁸ gefunden, wobei die Frage, ob Hf₅Si₃ mit D_{8₈}-Struktur eine binäre Phase ist, noch offen bleibt. Im System: Hafnium-Germanium endlich ist bisher die Phase HfGe₂ (isotyp mit ZrGe₂, HfSi₂ und ZrSi₂) röntgenographisch identifiziert worden⁹. In der Zwischenzeit wurde auch die Kohlenstoff-stabilisierte D_{8₈}-Phase, gemäß Hf₅Ge₃(C) von E. Parthé¹⁰ gefunden.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien dienten ein Hafniumschwamm der Firma Wa Chang Corp., Albany/Oregon, mit 2,2% Zr; 0,01% Mg; 0,01% Cl; 0,007% Fe; 0,004% Si u. a. und ein Germaniumpulver hoher Reinheit der Firma Otavi Minen-Eisenbahn Ges. Der Hafniumschwamm wurde nach vorheriger Hydrierung unter reinstem Wasserstoff in Form des Hydridpulvers eingesetzt. Die Probenherstellung erfolgte einmal durch Reaktion der Pulvermischung unter Argon bei etwa 1000° C, zum anderen durch Heißpressen bei 1000° C und 4stdg. Homogenisierung bei 1700° C

¹ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

² O. N. Carlson, P. E. Armstrong und H. A. Wilhelm, Trans. Amer. Soc. Met. **48**, 843 (1956).

³ H. J. Wallbaum, Naturwiss. **32**, 76 (1944).

⁴ R. Kieffer, F. Benesovsky und R. Machenschalk, Z. Metallkde. **45**, 483 (1954).

⁵ H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

⁶ O. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen, Trans. Amer. Soc. Met. **45**, 901 (1953).

⁷ H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

⁸ B. Post, F. W. Glaser und D. Moskowitz, J. Chem. Phys. **22**, 1264 (1954).

⁹ J. F. Smith und D. M. Bailey, Acta Cryst. **10**, 341 (1957).

¹⁰ E. Parthé, Acta Cryst. **12**, 559 (1959).

unter Argon sowie durch Schmelzen abreagierter Mischungen unter Argon in einem Wolframrohrofen. Die Proben, entsprechend Ansätzen mit 5; 10; 20; 25; 33,3; 37,5; 50 und 66,6 At % Ge wurden röntgenographisch, die Schmelzproben auch metallographisch untersucht.

Bei 5, 10 und 20 At % Ge tritt neben dem α -Hf-Mischkristall: $a = 3,203$; $c = 5,097 \text{ kX} \cdot E$ und $c/a = 1,591$, eine neue Kristallart in geringer Menge auf. Eine Identifizierung derselben war noch nicht möglich; sicher ist lediglich, daß es sich nicht um eine A 3-Überstrukturphase einer Hafnium-reichen Kristallart handelt. Da dieselbe bei den 20 At % Ge-Ansätzen nur beim Schmelzen entstand, liegt hier entweder eine Hochtemperaturphase oder eine Verunreinigungsphase vor, zumal der Hf-Mischkristall eine Zunahme der Gitterparameter zeigt, vermutlich also Sauerstoff (Stickstoff) enthält. Allerdings fanden wir bei Parallelproben von Hf-Si-Legierungen im Gebiet von 10 At % Si unverändertes α -Hafnium. In einer nicht im Gleichgewicht befindlichen Probe mit 20 At % Ge weist der α -Hf-Mischkristall etwas kleinere Gitterkonstanten auf: $a = 3,198$; $c = 5,083 \text{ kX} \cdot E$; $c/a = 1,593$; daneben treten hier im Röntgenogramm etwas HfGe_2 , ein D 8₈-ähnliches Muster sowie sehr schwache Linien einer weiteren Kristallart auf, die als Hf_2Ge (C 16-Typ) identifiziert werden konnten. Von der oben erwähnten Hafnium-reichsten Phase, z. B. bei 5 At % Ge, war in diesem Fall nichts mehr zu beobachten.

In einer heißgepreßten Probe gleicher Zusammensetzung lag Hf_2Ge — neben α -Hf-Mischkristall und der D 8₈-Struktur — in merklicher Menge vor. Eine Auswertung des Filmes wurde nur im Hinblick auf die Hf_2Ge -Phase durchgeführt und geht aus Tab. 1 hervor. Die berechneten Intensitäten wurden von Zr_2Si übernommen, wo praktisch das gleiche Streuverhältnis auftritt. Als Gitterkonstanten für Hf_2Ge berechnet man daraus: $a = 6,574$, $c = 5,361 \text{ kX} \cdot E$ und $c/a = 0,8156$. Die Struktur weicht demnach nur wenig von der pseudohexagonalen Symmetrie ($c/a = 0,816$) ab.

Eine Schmelzprobe mit 20 At % Ge enthält praktisch nur α -Hf-Mischkristall und die D 8₈-Phase (Hf_5Ge_3). Hf_2Ge dürfte daher keine kongruent schmelzende Phase sein, sondern aus Schmelze + Hf_5Ge_3 gebildet werden. Der α -Hf-Mischkristall weist hier wieder die hohen Werte auf. Ebenso treten in einer heißgepreßten Probe mit 25 At % Ge bevorzugt: α -Hf-MK und D 8₈-Phase auf, während Hf_2Ge nur zu geringen Anteilen nachweisbar ist. Bei schwach durchreagierten Proben mit 25 At % Ge wird α -Hf-MK mit kleineren Parametern, ferner HfGe_2 und eine D 8₈-artige Phase beobachtet. Analoge Befunde stellt man auch bei ungenügender Gleichgewichtseinstellung an Proben mit 33,3 und 37,5 At % Ge fest. Vergleichsweise bildet sich unter gleichen Verhältnissen die Phase Hf_2Si sehr leicht und weist eine ungleich höhere Stabilität auf.

Tabelle 1. Auswertung einer Legierung Hf-Ge, 20 At% Ge, Hf₂Ge-Phase, Cu-K α -Str

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Int. gesch.	Int. ber.	Koinzidenzen
(110)	27,4	—	—	0,33	
(200)	54,8	56,9	sss	1,14	D 8 ₈
(002)	82,4	84,5	sss	1,89	
(211)	89,1	90,4	sst	11,20	A 3 u. D 8 ₈
(220)	109,6	—	—	0,57	
(112)	109,8	109,8	st	1,07	D 8 ₈
(310)	137,0	—	—	2,15	
(022)	137,2	137,9	st	2,15	
(222)	192,0	—	—	0,03	
(321)	198,7	—	—	—	
(400)	219,2	—	—	0,13	
(312)	219,4	221,1	sss	0,54	
(330)	246,6	247,0	sss	0,67	
(411)	253,5	—	—	1,98	
(213)	253,9	253,8	ss	1,98	
(420)	274,0	274,6	sss	0,26	
(042)	301,6	303,0	s	0,70	
(332)	329,0	—	—	1,52	A 3
(004)	329,6	330,6	mst	0,38	
(510)	356,2	—	—	—	
(422)	356,4	—	—	0,01	
(114)	357,0	—	—	—	
(431)	363,1	—	—	—	
(323)	363,5	—	—	—	
(024)	384,4	—	—	0,09	
(521)	417,9	—	—	0,83	
(413)	418,3	418,3	st diff	0,83	D 8 ₈
(440)	438,4	—	—	0,06	
(512)	438,6	439,1	ss	0,23	A 3
(224)	439,2	—	—	0,11	
(530)	465,8	—	—	0,28	
(314)	466,6	466,9	sss	0,56	
(600)	493,2	493,0	ss	0,42	
(442)	520,8	—	—	—	
(611)	527,5	—	—	—	
(433)	527,9	—	—	—	
(620)	548,0	—	—	0,07	
(532)	548,2	548,8	sss	0,14	A 3 u. D 8 ₈
(044)	548,8	—	—	0,07	
(062)	575,6	—	—	0,39	
(334)	576,2	574,8	ss diff	0,39	A 3 u. D 8 ₈
(541)	582,3	—	—	0,62	
(523)	582,7	583,4	s	0,62	
(215)	583,5	—	—	0,62	
(424)	603,6	602,2	ss diff	0,18	

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Int. gesch.	Int. ber.	Koinzidenzen
(622)	630,4	629,4	s	0,46	A 3
(631)	637,1	—	—	—	
(710)	685,0	—	—	—	
(550)	685,0	—	—	—	
(514)	685,8	—	—	0,01	
(613)	692,3	—	—	—	
(325)	693,1	—	—	—	
(640)	712,4	—	—	0,07	
(006)	741,6	—	—	0,10	
(721)	746,7	742,4	mst diff	0,66	A 3
(543)	747,1	747,0		0,66	
(415)	747,9			0,66	
(712)	767,4			0,19	
(552)	767,4			0,10	
(444)	768,0	767,9	ss	0,10	
(116)	769,0			0,10	
(730)	794,6			0,26	
(642)	794,8	795,3	s—m diff	0,53	
(534)	795,4			0,53	
(026)	796,4			0,26	
(633)	801,9	—	—	—	
064)	822,8	821,4	sss diff	8,09	D 8 ₈

In anderen Proben dieser Zusammensetzung trat nach Schmelzen bzw. Heißpressen bereits als Hauptphase die D 8₈-Struktur auf. Orientierende Schmelzpunktsmessungen, über die zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll, weisen auf ein Maximum nahe der D 8₈-Phase, deren Schmp. merklich über 2000° C zu liegen scheint. Die röntgenographische Vermessung an etwa 10 Legierungen, die vorzugsweise die D 8₈-Phase enthielten, zeigte verschieden große Gitterparameter, die zwischen $a = 7,855$; $c = 5,546 \text{ kX} \cdot \text{E}$; $c/a = 0,706$ und $a = 7,895$; $c = 5,534 \text{ kX} \cdot \text{E}$; $c/a = 0,701$ liegen. Die Unterschiede, die insbesondere im Achsenverhältnis c/a sowie in der wechselnden Koinzidenz von Linien deutlich sind, gehen weniger auf die Zusammensetzung (Ge-Gehalt) zurück, sondern offensichtlich auf die Menge des eingebauten Stabilisators (Sauerstoff und in zweiter Linie Kohlenstoff). E. Parthé¹⁰ findet bei einem Zusatz von 3 At% Kohlenstoff etwa dazwischenliegende Werte. Das kleinere Zellvolum liegt vorzugsweise bei den heißgepreßten Proben und hohem Ge-Gehalt vor, das größte Volum bei geschmolzenen Legierungen und niedrigem Ge-Gehalt.

Im Vergleich zur Phase Zr_5Ge_3 mit D 8₈-Typ, die als binäre Phase ohne Stabilisator angegeben wird, weist Hf_5Ge_3 etwas kleinere Gitterkonstanten auf, wie das im Falle der entsprechenden Zr- und Hf-

Phasen meist gefunden wird¹¹. Demnach sollte bei Hf_5Ge_3 die Stabilisatormenge nicht sehr hoch sein. Unter ähnlichen Herstellungsbedingungen ist Hf_5Si_3 (D 8₈) vielmehr gegenüber Hf_2Si zurückgedrängt.

In Proben mit 50 At% Ge findet man in geringen Mengen das Mono-germanid HfGe mit FeB-Typ, daneben die D 8₈-Phase und HfGe_2 . Die Gitterparameter konnten aus den wenigen und schwachen Linien nicht genau ermittelt werden. Sie liegen aber in der Nähe der Werte für das isotype ZrSi .

Die Daten über das sehr stabile Digermanid werden voll bestätigt. Eine Ge-reichere Phase scheint nicht zu existieren, da die Legierungen, welche zwar nicht ganz im Gleichgewicht waren, neben Hf_5Ge_3 und HfGe_2 noch Germanium, aber keine weitere Kristallart beobachten ließen.

¹¹ Die Hf_5Si_3 -Phase mit D 8₈-Typ besitzt im Falle geringer Mengen an Stabilisator noch etwas kleinere Gitterkonstanten (ca. 0,3%) bei gleichem Achsenverhältnis als in der Arbeit⁷ angegeben. Dies geht aus einer Reihe neu hergestellter Hf-Si-Legierungen hervor. Ohne absichtlichen Zusatz eines Metalloids (B, C, N, O) war keine homogene Probe mit D 8₈-Typ allein zu erhalten. Das Linienmuster einer U-Phase im binären System: Hf-Si trat wieder gleichzeitig auf. Auffallend ist der Befund von *Smith* und *Bailey*⁹, wonach die Elementarzelle von HfGe_2 größer als jene von ZrGe_2 sein soll. Nach *H. J. Wallbaum*³ sind die Gitterparameter von ZrGe_2 allerdings praktisch gleich groß wie jene von HfGe_2 .