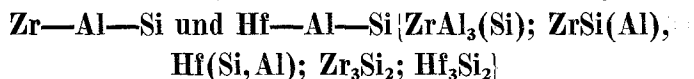


## Strukturbestimmung an einigen Phasen in den Systemen:



Von

**O. Schob, H. Nowotny und F. Benesovsky**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der  
Metallwerk Plansee A. G., Reutte, Tirol

*(Eingegangen am 29. September 1961)*

Die  $\text{ZrAl}_3$ -Struktur wird bestätigt; man findet jedoch in deren Nachbarschaft bei Si-haltigen Legierungen eine weitere Kristallart  $\text{Zr}(\text{Al}, \text{Si})_3$ , welcher der  $\text{TiAl}_3$ -Typ zukommt. Die Gitterkonstanten dieser Phase sind:  $a = 5,509$ ,  $c = 8,990$  kX·E. und  $c/a = 1,632$ .

Die früher als U II bezeichnete Kristallart im System: Zr—Si wird als ein Monosilicid mit CrB-Typ erkannt und durch Aluminium stabilisiert. Die Abmessungen der Elementarzelle liegen zwischen:  $a = 3,754$  und  $3,780$ ;  $b = 9,89_2$  und  $10,05_0$  bzw.  $c = 3,746$  und  $3,78$  kX·E., wobei die hohen Werte einer Zusammensetzung  $\text{Zr}(\text{Al}_{\sim 0,3}\text{Si}_{\sim 0,7})$  entsprechen. Ähnlich wie bei  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Si})_2$  führt die Al/Si-Substitution zu einer pseudo-tetragonalen Symmetrie. Eine analoge, jedoch ternäre Kristallart  $\text{Hf}(\text{Al}_{\sim 0,5}\text{Si}_{\sim 0,5})$  kristallisiert ebenfalls im CrB-Typ mit den Parametern:  $a = 3,707$ ;  $b = 9,87_0$ ;  $c = 3,746$  kX·E. Im Mittelgebiet: Hf—Si tritt eine sehr stabile Kristallart  $\text{Hf}_3\text{Si}_2$  mit  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Struktur auf:  $a = 6,986$ ;  $c = 3,664$  kX·E. und  $c/a = 0,5245$ . Mit Hilfe dieser Kristallart gelingt nunmehr auch der Nachweis der Existenz von  $\text{Zr}_3\text{Si}_2$  mit  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Typ, was die Angaben von *L. Brewer* und *O. Krikorian* bzw. *C.H. Dauben* bestätigt. Als Gitterkonstanten werden:  $a = 7,068$ ;  $c = 3,707$  kX·E. und  $c/a = 0,5245$  ermittelt.

Beim Studium der Dreistoffe: Me—Al—Si (Me = Übergangsmetall) konnten weitere Zr- und Hf-haltige Kristallarten gefunden werden, über die nachstehend berichtet wird.

Im Laufe der Untersuchungen an derartigen Dreistoffen mit Metallen der 5 a- und 6 a-Gruppe ist der elektronische Einfluß beim Austausch Si/Al insbesondere bei den Disiliciden offenkundig geworden<sup>1</sup>. Es war daher anzunehmen, daß sich mit Titan, Zirkonium und Hafnium ähnliche Übergänge im Strukturtyp zeigen werden; außerdem sollte das Verhalten der noch ungeklärten Phasen im System: Zr—Si bei Si/Al-Ersatz betrachtet werden.

Sämtliche Proben waren in folgender Weise hergestellt: Nach Kaltpressen der Pulvermischungen ließen wir die Ansätze bei ca. 1200° C unter Argon abreagieren. Diese Produkte wurden sodann gepulvert und nochmals kaltgepreßt. Die Homogenisierung erfolgte schließlich während 4—12 Std. bei 1200° C (Argon).

Die Zweistoffe: Zr—Al und Hf—Al zählen zu jenen Paaren, welche eine sehr große Zahl von intermediären Phasen aufweisen<sup>2</sup>. Von einer erheblichen Anzahl derselben ist auch die Struktur gesichert<sup>3</sup>. Eine diesbezügliche Aufklärung der Zr- und Hf-Silicide ist noch nicht so weit fortgeschritten.

*ZrAl<sub>3</sub>(Si)*. Für die Al-reichste Kristallart HfAl<sub>3</sub> konnten kürzlich sowohl der TiAl<sub>3</sub>-Typ (D 0 22) wie die ZrAl<sub>3</sub>-Struktur (D 0 23) beobachtet werden. Proben gemäß Ansatz von ZrAl<sub>3</sub> waren einphasig und zeigten röntgenographisch den charakteristischen ZrAl<sub>3</sub>-Typ, wobei die Gitterparameter:  $a = 4,01$  und  $c = 17,27$  kX·E. in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten stehen<sup>4</sup>. Im Dreistoff: Zr—Al—Si traten nun bemerkenswerterweise, insbesondere am Schnitt: ZrAl<sub>3</sub> — ZrSi, zwei neue Kristallarten auf, wovon sich die erste Al-reich und mit der TiAl<sub>3</sub>-Struktur isotyp erwies. In Tab. 1 ist die Auswertung des Pulverdiagrammes einer heterogenen Legierung mit 33,3 At% Zr, 45 At% Al und 21,7 At% Si für diese Al-reiche Phase wiedergegeben. Man erkennt daraus die vorzügliche Übereinstimmung hinsichtlich der Intensitäten, obwohl zum Vergleich nur jene des isotypen HfAl<sub>3</sub> herangezogen wurden. Demnach stabilisiert teilweiser Austausch von Al durch Si auch bei Zirkonium die zweite Form. Die Gitterkonstanten für Zr(Al, Si)<sub>3</sub> sind:  $a = 5,509$  (bzw. 3,892);  $c = 8,990$  kX·E. und  $c/a = 1,632$  (bzw. 2,306). Die genaue Zusammensetzung steht noch nicht fest — möglicherweise ist auch das Verhältnis Zr/Al + Si von  $\frac{1}{3}$  etwas verschieden — doch genügen offensichtlich geringe Si-Mengen zur Aufrichtung des D 0 22-Typs. Unter

<sup>1</sup> Vgl. etwa C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 781 (1961).

<sup>2</sup> H. Nowotny, Aluminium **37**, 580 (1961).

<sup>3</sup> H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960); **92**, 330 (1961). L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. **14**, 1220, 2244 (1960); L. E. Edshammar und St. Anderson, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960). K. Schubert u. Mitarbeiter, Naturwissensch. **47**, 512 (1960).

<sup>4</sup> G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 1 (1939).

Annahme einer reinen Al/Si-Substitution für 25 At% Zr ergibt sich bei Berücksichtigung des um etwa 1,5% kleineren Zellvolumens eine Formel gemäß  $Zr(Al_{\sim 0,9}Si_{\sim 0,1})_3$ . Unter den gewählten Bedingungen ist der Schnitt:  $Zr(Al_{\sim 0,9}Si_{\sim 0,1})_3$ — $ZrSi(Al)$  stabil gegenüber  $ZrAl_2$  (C 14-Typ) und  $ZrSi_2$ .

Tabelle 1. Auswertung\* einer Pulveraufnahme von Legierung Zr—Si—Al (33,3/21,7/45);  $TiAl_3$ -Typ;  $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet für $HfAl_3$
(002)	64,6	64,7	s	25,4
(111)	102,1	102,2	m	59,8
(200)	172,0	172,9	ss	14,7
(113)	231,3	231,8	sss	19,2
(202)	236,6	237,7	sst	56,8
(004)	258,4	258,8	sm	10,8
(220)	344,0	343,8	mst	16,3
(222)	408,6	408,2	s	7,4
(204)	430,4	430,6	ss	6,9
(311)	446,1	446,3	sm	13,8
(115)	489,7	489,8	s	6,0
(313)	575,3	575,5	sm	11,8
(006)	581,4	—	—	1,5
(224)	602,4	602,1	mst	18,2
(400)	688,0	688,0	m	9,0
(402)	752,6	754,0	st	6,0
(206)	753,4			
(331)	790,1	789,9	sss-d	6,8
(315)	833,7	833,7	sm-d	15,7
(420)	860,0	859,6	ss-d	7,8
(117)	877,3	877,3	s-d	11,1
(333)	919,3	920,3—926,0	sst-d	11,1
(422)	924,6			
(226)	925,4			
(404)	946,4	947,2	sst-d	41,2

\* Ohne Linien von „ $ZrSi$ “ (CrB-Typ).

*Die UII-Phase.* Für das Mittelgebiet des Systems: Zr—Si konnte bis jetzt keine befriedigende Lösung gegeben werden. Neben den durch *C. E. Lundin*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*<sup>5</sup> beobachteten Phasen:  $Zr_3Si_2$ ,  $Zr_4Si_3$ ,  $Zr_6Si_5$  wurde noch die Kristallart:  $Zr_5Si_3(X)$  nachgewiesen, die jedoch in sehr reinen, binären Proben nicht erfaßt werden konnte. Diese Phase wird durch geringe Mengen kleiner Nichtmetalle (B, C, N, O) außerordentlich leicht stabilisiert. Einer nächst  $ZrSi$  fol-

<sup>5</sup> *C. E. Lundin*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Amer. Soc. Met., Reprint Nr. 41 (1952).

genden, etwas Zr-reicheren Phase wurde die ungefähre Zusammensetzung  $Zr_6Si_5$  zugeordnet und mit U II bezeichnet<sup>6</sup>. Die Proben mit bevorzugten Mengen an U II waren jedoch nie völlig homogen, was auch die Indizierung des Röntgenogramms vereitelte, obgleich dieses keinen allzu komplizierten Charakter besitzt. Aus der neuen Legierung, insbesondere Al-haltigen Proben in der Umgebung von 50—55 At% Zr ergab sich nun eindeutig, daß die U II-Phase einem Monosilicid mit CrB-Struktur entspricht, welche durch Aufnahme von Aluminium stabilisiert wird. Eine Legierung mit 50 At% Zr, 40 At% Si und 10 At% Al ist praktisch homogen und weist ein sehr gut durchgebildetes Debyeogramm auf, das in Tab. 2 ausgewertet ist. Die Isotypie mit dem gleichstreuenden  $YSi$ <sup>7</sup> ist unverkennbar. Demnach zeichnet sich bei den Monosiliciden eine ähnliche Regelmäßigkeit ab wie bei den Disiliciden. Während die Monosilicide der 2 a- und 3 a-Gruppe bzw. der Lanthaniden und Actiniden im CrB-Typ kristallisieren, gehören die Monosilicide von Ti, Zr und Hf zum FeB-Typ. Eine Erniedrigung der Gesamtelektronenkonzentration durch Si/Al-Austausch gemäß  $Zr(Si,Al)$  erhöht dementsprechend die Stabilität des CrB-Typs. Das Diagramm von Zr—Si-Proben mit 55 At% Zr (Al-frei, aber nicht völlig sauerstofffrei) ließ sich glatt als  $ZrSi$  mit CrB-Typ und  $Zr_5Si_3(X)$  mit D<sub>8s</sub>-Typ indizieren. Auch in Proben (neu bzw. seinerzeit hergestellt) mit 56,5 und 58 At% Zr können in der Hauptsache diese beiden Phasen nachgewiesen werden. Es ist bemerkenswert, daß der FeB-Typ von  $ZrSi$  stets nur in Proben mit Gehalten kleiner als 50 At% Zr auftritt, während der CrB-Typ bei Legierungen mit Zr-Gehalten größer als 50 At% vorgefunden wird.

Die Gitterkonstanten für  $ZrSi$  mit CrB-Typ bzw. für  $Zr(Si, Al)$  sind:  $a = 3,75_4 - 3,78_0$ ;  $b = 9,89_2 - 10,05_0$  und  $c = 3,74_6 - 3,78$  kX·E. Ähnlich wie im Falle von Ti (Al, Si)<sub>2</sub> mit  $ZrSi_2$ -Typ wird auch hier die Zelle durch Si/Al-Austausch pseudotetragonal. Diese Erscheinung ist sicher nicht ganz zufällig, da die Bauprinzipien der CrB- und  $ZrSi_2$ -Struktur eng verwandt sind. Das Zellvolumen von  $ZrSi$  mit CrB-Typ ist mit 139,4 (kX·E.)<sup>3</sup> genau gleich groß wie jenes von  $ZrSi$  mit FeB-Typ.

Eine analoge Phase Hf (Si, Al) mit CrB-Typ konnte auch im Dreistoff: Hf—Al—Si beobachtet werden. In einer Legierung mit 50 At% Hf, 35 At% Si und 15 At% Al tritt diese Struktur einerseits mit  $Hf_3Si_2$ , in einer Probe mit 43 At% Hf, 29 At% Si und 28 At% Al ziemlich homogen auf. Die Auswertung einer Pulveraufnahme von Hf (Al<sub>~0,5</sub>Si<sub>~0,5</sub>) geht aus Tab. 3 hervor. Die Intensitäten stimmen weitgehend mit jenen von  $ZrSi$  (CrB-Typ) überein. In unmittelbarer Nähe des Zweistoffes ist  $HfSi$  mit FeB-Typ stabil, was im Gegensatz zum Zr-System auch bei

<sup>6</sup> H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk, Mh. Chem. **84**, 677 (1953); H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

<sup>7</sup> E. Parthé, Acta Cryst. **12**, 559 (1959).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Zr-Si-Al (50/40/10); „ZrSi“ mit CrB-Typ; CrK $\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(020)	52,5	—	—	0,24
(110)	105,1	106,6	s	19,2
(021)	144,5	146,0	sm	68,5
(111)	197,1	198,4	st	124
(130)	210,2	211,2	mst	75,5
(040)	210,1			
(131)	302,2	303,0	m <sup>+</sup>	33,2
(041)	302,1			
(200)	368,0	368,7	m	24,2
(002)	368,0			
(220)	420,5	—	—	0,02
(150)	420,3			
(022)	420,5			
(060)	472,7	473,6	ss	2,54
(112)	473,1			
(151)	512,3	513,1	m <sup>+</sup>	16,6
(221)	512,5			
(061)	564,7	564,8	s	14,4
(240)	578,1	577,9	mst	11,3
(042)	578,1			
(132)	578,2			
(241)	670,1	669,7	s <sup>+</sup>	22,2
(202)	736,0	735,7	mst	29,9
(170)	735,4			
(222)	788,5	—	—	0,02
(152)	788,3			
(171)	827,4	—	—	2,69
(080)	840,3			
(310)	841,1	840,6	s-d	1,98
(260)	840,7			
(062)	840,7			
(023)	880,5	880,1	s <sup>+</sup> -d	13,4
(311)	933,1	933,3	ssst-d	55,4
(113)	933,1			
(261)	932,7			
(081)	932,3			
(330)	946,2	946,3	sst-d	42,4
(242)	946,1			

Hf-reicheren Proben, z. B. 58 At% Hf, 37 At% Si und 5 At% Al, der Fall ist. Die Kristallart mit CrB-Typ ist an die Gegenwart von Aluminium gebunden. Die Gitterparameter mit:  $a = 3,707$ ,  $b = 9,870$  und  $c = 3,746$  kX·E. führen auf ein Zellvolumen von  $137,2$  (kX·E.)<sup>3</sup>, das wegen des erheblichen Austausches Si/Al gemäß Hf (Si<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>) merklich größer als jenes von HfSi (FeB-Typ) ist. Ein Übergang von

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Hf-Si-Al (43/29/28) Hf(Si,Al) mit CrB-Typ, CrK $\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt
(020)	53,6	—	—
(110)	108,4	108,8	s
(021)	146,6	147,8	m
(111)	201,4	201,5	st
(040)	214,4	215,0	mst
(130)	215,6		
(041)	307,4	307,7	m
(131)	308,6		
(002)	372,0	372,3	sm
(200)	380,0	380,9	sm
(022)	425,6	—	—
(150)	430,0	—	—
(220)	433,6	—	—
(112)	480,4	481,1	s <sup>+</sup>
(060)	482,4		
(151)	523,0	521,4—528,4	sst-d
(221)	526,6		
(061)	575,4	575,5	s
(042)	586,4	587,5	st
(132)	587,6		
(240)	594,4	593,7	s-d
(241)	687,4	686,5	sm-d
(170)	751,6	749,5—752,5	sst-d
(202)	752,0		
(152)	802,0	—	—
(222)	805,6	—	—
(171)	844,6	—	—
(080)	857,6	—	—
(062)	854,4	853,5	ssss-d
(260)	862,4	862,0	ssss-d
(310)	868,4	—	—
(023)	890,6	890,8	sm-d
(113)	945,4	944,7	st-d
(081)	950,6	951,0	—
(261)	955,4	956,8	sm
(311)	961,4	961,7—966,3	mst-d
(242)	966,4	972,7	ss-d
(330)	975,6		

Hf(Si $\sim$ 0,5Al $\sim$ 0,5) zur Phase HfAl (CrB-ähnlich) konnte bisher nicht beobachtet werden.

Auf die Ähnlichkeit im Aufbau zwischen dem Zr—Si und Hf—Si wurde bereits früher aufmerksam gemacht<sup>8</sup>. Das typische CrB-Muster

<sup>8</sup> H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Hf-Si (40 At% Si); Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> mit U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Typ; CrK $\alpha$ -Strahlung

(hkl)	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ berechnet	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet für V <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
(110)	53,5	54,7	sss	2,6
(001)	97,3	97,3	s	1,4
(200)	107,1	—	—	0,2
(210)	133,8	135,3	mst	11,6
(111)	150,8	151,3	mst	8,6
(201)	204,4	204,8	sst	21,3
(220)	214,1	215,0	sm	4,8
(211)	231,1	231,6	sst	13,8
(310)	267,7	268,1	st	7,4
(221)	311,4	311,3	ssss-d	—
(320)	348,0	348,4	ssss-d	0,6
(311)	365,0	365,0	ssss-d	—
(002)	389,2	389,0	m	4,0
(400)	428,3	—	—	0,1
(112)	442,7	—	—	0,2
(321)	443,3	—	—	—
(410)	455,0	454,8	mst	4,9
(330)	481,8	481,9	ss	0,3
(202)	496,3	496,0	ssss-d	—
(212)	523,0	522,5	mst-d	{ 4,4
(401)	525,6	527,6		
(420)	535,3	535,6	m	2,4
(411)	552,3	552,0	st	10,4
(331)	579,1	579,0	st <sup>+</sup>	15,7
(222)	603,3	603,3	mst	7,3
(421)	632,6	632,4	s	2,9
(312)	656,9	656,7	sst	32,4
(430)	669,2	—	—	*)
(510)	695,9	696,1	ssss-d	—
(322)	737,2	737,1	ss-d	—
(431)	766,5	—	—	—
(520)	776,2	776,4	s	—
(511)	793,2	793,1	sst	—
(402)	817,5	—	—	—
(412)	844,2	843,6	sst	—
(440)	856,5	856,1	s-d	—
(332)	871,0	874,1	sst-d	—
(521)	873,5			
(003)	875,7			
(530)	910,1	910,0	sst-d	—
(422)	924,5	923,5	sst	—
(113)	929,2	—	—	—
(441)	953,8	953,7	sm-d	—
(600)	963,6	963,4	sst	—
(203)	982,8	—	—	—
(610)	990,4	—	—	—

\* Nicht mehr berechnet.

Tabelle 5. Auswertung einer Legierung Zr-Si, 40 At% Si,  $Zr_3Si_2$  mit  $U_3Si_2$ -Typ;  $CrK\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet		Intensität geschätzt
(110)	52,3	—	—	
(001)	95,0	—	—	
(200)	104,5	—	—	
(210)	130,7	131,8	s	
(111)	147,3	147,6	s	Koinz. $ZrSi$ (CrB)
(201)	199,5	200,5	st	
(220)	209,0	210,5	s-d	
(211)	225,7	227,1	st	
(310)	261,3	261,7	m-d	
(221)	304,0	—	—	
(320)	339,7	—	—	
(311)	356,3	—	—	
(002)	380,0	379,8	s	
(400)	418,1	—	—	
(112)	432,3	—	—	
(321)	434,7	—	—	
(410)	444,2	445,3	sm	
(330)	470,3	470,0	ssss-d	
(202)	484,5	—	—	
(212)	510,7	—	—	
(401)	513,1	512,0	sss-d	
(420)	522,6	522,4	sss-d	
(411)	539,2	539,8	sm	Koinz. $Zr_2Si$ (C 16)
(331)	565,3	565,9	sm	
(222)	589,0	588,3	sm	
(421)	617,6	617,6	sm	Koinz. $Zr_5Si_3$ (D 8 <sub>8</sub> )
(312)	641,3	641,4	m	
(430)	653,3	—	—	
(510)	679,4	681,1	ss	Koinz. $ZrSi$ (CrB)
(322)	719,7	—	—	
(431)	748,3	747,6	sss-d	
(520)	757,8	758,0	sss	
(511)	774,4	775,8	m-d	Koinz. $Zr_5Si_3$ (D 8 <sub>8</sub> )
(402)	798,1	—	—	
(412)	824,2	824,1	m	
(440)	836,2	836,5	ssss-d	
(332)	850,3	—	—	
(521)	852,8	853,1	sm-d	
(003)	855,0	—	—	
(530)	888,4	888,3	sm-d	
(422)	902,6	902,4	sm-d	Koinz. $Zr_5Si_3$ (D 8 <sub>8</sub> )
(113)	907,3	—	—	
(441)	931,2	931,2	st-d	
(600)	940,7	940,6	sm <sup>+</sup> -d	Koinz. $ZrSi$ (CrB)
(203)	959,5	—	—	
(610)	966,8	—	—	
(531)	983,4	982,6	m-d	
(213)	985,7	—	—	



wird in binären Legierungen mit 53, 55 und 57 At% Hf nicht beobachtet, es besteht vielmehr eine UI-ähnliche Kristallart in diesem Bereich neben HfSi mit FeB-Typ, bzw. werden geringe Mengen an Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(X) mit D 8<sub>2</sub>-Struktur gefunden. Bei 60 At% Hf, 40 At% Si konnte indessen die Existenz einer sehr stabilen Phase festgestellt werden, deren gut ausgebildetes Röntgenogramm einwandfrei Isotypie mit der U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Struktur erkennen ließ. Die Auswertung ist in Tab. 4 gegeben, in welcher zum Beweis die Übereinstimmung mit der Intensitätsfolge des etwa gleich streuenden V<sub>3</sub>B<sub>2</sub> angeführt ist. Es hat sich in der Folge gezeigt, daß sich das Linienmuster des U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Typs gelegentlich in manchen Röntgenogrammen von Zr—Si-Legierungen des analogen Gebietes vorfindet. Mit Hilfe des Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Diagramms konnte daher eine zweifelsfreie Auswertung der Zr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Phase durchgeführt werden (Tab. 5). Die Intensitätsfolge ist jener von Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> bzw. V<sub>3</sub>B<sub>2</sub> ganz ähnlich. Damit wird der Befund von C. H. Dauben<sup>9</sup> voll bestätigt. Zr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> mit U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Typ ist zwar in der Literatur erwähnt, jedoch sind keine näheren Daten bekanntgegeben worden. Eine Indizierung entsprechend einem U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Typ wurde bereits früher versucht, konnte aber nicht befriedigen, weil eine große Zahl von Linien, mindestens eine weitere unbekannt Phase, ungeklärt blieb<sup>8</sup>.

Die Gitterkonstanten für die beiden isotypen Phasen sind:

$$\text{Zr}_3\text{Si}_2: a = 7,068; c = 3,707 \text{ kX.E.}, c/a = 0,524_5$$

$$\text{Hf}_3\text{Si}_2: a = 6,986; c = 3,664 \text{ kX.E.}, c/a = 0,524_5$$

Über die Dreistoffsysteme: Ti(Zr, Hf)—Al—Si erfolgt eine ausführliche Mitteilung.

Diese Arbeit wurde durch das US-Government, Contract No 91.591 EUC-1487 unterstützt.

<sup>9</sup> C. H. Dauben, J. Electrochem. Soc. **104**, 521 (1957).