

Untersuchungen in den Dreistoffen Cer—Thorium(Uran)—Silicium

Von

F. Benesovsky, H. Nowotny, W. Rieger und H. Rassaerts

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1965)

Die Dreistoffe Ce—Th(U)—Si werden mittels gesinterter Proben röntgenographisch untersucht. Aus Schmelzpunktmessungen und Gefügebeobachtung wird ein vorläufiges Zustandschaubild von Cer—Silicium aufgestellt. Neben den bereits bekannten Phasen Ce_3Si_2 , CeSi, $CeSi_{<2}$ und $CeSi_2$ werden zwei neue Verbindungen gefunden: $Ce_{\sim 2}Si$ und $Ce_{\sim 1,2}Si$. Der U_3Si_2 -Typ für Ce_3Si_2 wird bestätigt, die Gitterparameter werden ermittelt. Der Dreistoff Ce—Th—Si ist durch das Auftreten der lückenlosen Mischreihen $(Ce,Th)_3Si_2$, $(Ce,Th)Si$ und $(Ce,Th)Si_2$ gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu sind im System Ce—U—Si die gegenseitigen Löslichkeiten der Ce- bzw. U-Silicide gering.

X-ray studies were carried out within the ternary system Ce—Th(U)—Si using sintered specimens. A preliminary phase diagram of the binary system cerium-silicon has been established on the basis of additional metallographic findings and melting point measurements. Besides the already described phases Ce_3Si_2 , CeSi, $CeSi_{<2}$ and $CeSi_2$ two new compounds $Ce_{\sim 2}Si$ and $Ce_{\sim 1,2}Si$ have been detected. The crystal structure of Ce_3Si_2 has been confirmed, the lattice parameter being determined. The ternary system Ce—Th—Si is characterized by the presence of three continuous solid solution series $(Ce,Th)_3Si_2$, $(Ce,Th)Si$ and $(Ce,Th)Si_2$. By contrast the mutual solubility of the Ce- and U-silicides in the system Ce—U—Si is low.

In Fortführung der Arbeiten über die Dreistoffe vom Typ: Lanthanoid—Actinoid—Nichtmetall¹ wurden die Systeme Cer—Thorium(Uran)

¹ P. Stecher, A. Neckel, F. Benesovsky und H. Nowotny, Planseeber. Pulvermetallurgie **12**, 181 (1964); **13**, 37 (1965).

—Silicium untersucht. Derartige Legierungen können sich in Hochtemperaturreaktoren nach hohen Abbränden in mit SiC überzogenen U(Th)C₂-Brennstoffteilchen bilden.

Im Zweistoff Cer—Silicium sind bisher folgende Silicide bekannt: Ce₃Si₂, CeSi sowie CeSi₂ in zwei Modifikationen (Tabelle 1). Die Phase Ce₃Si₂ mit U₃Si₂-Typ wurde bereits von *Gladischevski* und *Kripjakevitsch*² beobachtet, doch liegen keine Parameterangaben vor. Über CeSi geben Untersuchungen von den oben genannten Autoren einerseits und von *Parthé*, *Hohnke*, *Jeitschko* und *Schob*³ andererseits Auskunft. Die ermittelten Gitterparameter dieser mit FeB isotypen Kristallart stimmen weitgehend überein. CeSi₂ besitzt nach *Brauer* und *Haag*¹¹ die α -ThSi₂-Struktur⁹.

Das System Thorium—Silicium ist eingehend untersucht worden und hinsichtlich der Schmelzpunkte der auftretenden Phasen etwas besser als das analoge Cer-System charakterisiert⁶. Nicht völlig geklärt sind die Verhältnisse im Gebiet des Disilicids, wo neben dem α -ThSi₂ und β -ThSi₂ mit AlB₂-Typ noch zwei Varianten mit Silicium-Unterschub auftreten (Tab. 1).

Die aus der Literatur entnommenen Werte¹² für die intermetallischen Phasen im Zweistoff Uran—Silicium sind zusammen mit eigenen Befunden ebenfalls in Tab. 1 angeführt.

Ausgangsmaterialien, Probenherstellung und Untersuchung

Es wurden pulverförmige Ausgangsmaterialien benutzt, wobei Cer in Form von Cerhydridpulver eingesetzt wurde. Dazu wurde stückiges Cermetall (Fluka A.G., Buchs, 99,5% Ce) bei etwa 400° C 2 Stdn. hydriert. Das Hydrid enthielt nach Pulvern unter Trichloräthylen etwa 0,5% O und 1,2% H. Als Ausgangsstoffe dienten ferner Thoriumpulver mit 0,4% O (U. K. A. E. A., Winfrith) und Uranpulver mit 0,25% O (U. K. A. E. A., Winfrith) sowie

² *E. I. Gladischevski* und *P. J. Kripjakevitsch*, Žur. Strukt. Chim. **5**, 853 (1964).

³ *E. Parthé*, *D. Hohnke*, *W. Jeitschko* und *O. Schob*, Naturwiss. **52**, 155 (1964).

⁴ *L. Brewer* und *O. Krikorian*, J. Electrochem. Soc. **103**, 38 (1956); UCRL 2544, 2888 (1955).

⁵ *E. L. Jacobson*, *R. D. Freeman*, *A. G. Tharp* und *A. W. Searcy*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4850 (1956).

⁶ *P. Stecher*, *F. Benesovsky* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **94**, 549 (1963).

⁷ *A. Brown* und *J. J. Norreys*, Nature [London] **183** 673 (1959); J. Inst. Met. **89**, 238 (1960/61).

⁸ *G. Brauer* und *A. Müllius*, Z. anorg. allgem. Chem. **249**, 325 (1942).

⁹ *F. W. H. Zachariasen*, Acta Cryst. **1**, 265 (1948); **2**, 94 (1949).

¹⁰ *A. Iandelli* und *R. Ferro*, Ann. Chimica **42**, 598 (1952).

¹¹ *G. Brauer* und *H. Haag*, Z. Anorg. Chem. **267**, 198 (1951).

¹² *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer Verlag, Wien 1963.

Tabelle 1. Strukturdaten von Cer-, Thorium- und Uransiliciden

Verbindung	Strukturtyp	Gitterkonstanten Å		Bemerkung
		Literaturwerte	Eigene Werte	
Ce ₂ Si	ungeklärt	—	—	
Ce ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂ -Typ ²	—	a: 7,80 ₅ c: 4,34 ₉	
Ce _{~1,2} Si (Ce ₆ Si ₅)	ungeklärt	—	—	
CeSi	FeB-Typ	a: 8,306 ³ b: 3,967 c: 5,978	a: 8,30 b: 3,96 c: 5,96	
CeSi _{<2}	GdSi _{1,7} -Typ ^{2, 13}			
CeSi ₂	α-ThSi ₂ -Typ	a: 4,175 ⁴ c: 13,848	a: 4,19 c: 13,93	
Th ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂ -Typ	a: 7,835 ⁵ c: 4,154	a: 7,829 ⁶ c: 4,149	
ThSi	FeB-Typ	a: 5,89 b: 7,88 c: 4,15	a: 5,896 ⁶ b: 7,880 c: 4,148	
Th ₃ Si ₅	AlB ₂ -ähnlich	a: 3,985 ⁷ c: 4,228	a: 3,987 ⁶ c: 4,204	
β-Th ₆ Si ₁₁		a: 4,013 ⁷ c: 4,258		
α-Th ₆ Si ₁₁	α-ThSi ₂ -ähnlich	a: 4,01 ⁷ c: 13,89		
α-ThSi ₂	α-ThSi ₂ -Typ	a: 4,126 ⁸ c: 14,346	a: 4,118 —4,125 Si-reich ⁶ c: 14,221 a: 4,10 Si-arm, c: 14,00 extrapol.	
β-ThSi ₂ Tief-temp. Modifik.	AlB ₂ -Typ	a: 4,136 ⁷ c: 4,126	—	
U ₃ Si (ε-Phase)	tetrag., DO _c	a: 6,017 ⁹ c: 8,679	—	zerfällt bei 930° in γ-U und U ₃ Si ₂ ¹⁵
U ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂ -Typ	a: 7,330 ⁹ c: 3,900	bestätigt	
USi	FeB-Typ	a: 5,66 ⁹ b: 7,67 c: 3,91	bestätigt	
α-USi ₂	α-ThSi ₂ -Typ	a: 3,98 ⁹ c: 13,74	a: 3,95 c: 13,68	
β-USi ₂ (U ₃ Si ₅)	AlB ₂ -Defekttyp	a: 3,86 ⁹ c: 4,07	bestätigt	
USi ₃	Cu ₃ Au-Typ	4,034 ¹⁰	bestätigt	

Silicium 99,7% Si (Ges. f. Elektrometallurgie GmbH, Nürnberg). Die Pulvergemische der Komponenten wurden kaltgepreßt und hierauf in einem Wolframrohr-Vakuufofen geglüht. Die Glüh-temp. lagen im Bereich zwischen 850 und

1300° C, je nach Si-Gehalt; außerdem wurden bei den Th-haltigen Legierungen höhere Temperaturen als für Uransilicide gewählt. Die Glühzeiten wurden von 5 bis 20 Stdn. variiert, der Druck betrug 10^{-4} bis 10^{-5} Torr.

Die Proben wurden vorzugsweise röntgenographisch (CrK α -Strahlung) untersucht, wobei metallreiche Pulver in Markröhrchen aufgenommen wurden.

Die Schmelzpunktmessungen erfolgten in üblicher Weise durch Niederschmelzen kleiner segerkegelförmiger Proben in einem Wolfram-Rohröfen unter He und Beobachtung des Schmelzvorganges mittels eines Mikropyrometers. Ein Teil der Schmelzkörper wurde zur Gefügeuntersuchung herangezogen. Derartige Legierungen waren dafür besser geeignet als lichtbogengeschmolzene, weil in diesen starke Konzentrationsverschiebungen durch Verdampfung auftreten.

Ergebnisse

Der Zweistoff Cer—Silicium

Eine Untersuchung desselben ergab eine Bestätigung der Phasen CeSi und CeSi₂; ebenso wurde festgestellt, daß Ce₃Si₂ zum U₃Si₂-Typ gehört. Die Auswertung einer Pulveraufnahme von Ce₃Si₂ liefert folgende Gitterparameter: $a = 7,805$ und $c = 4,349$ Å, $c/a = 0,556$. Eine Intensitätsrechnung mit den für U₃Si₂ gültigen Parametern zeigt bereits gute Übereinstimmung. Die Cer-reichste Verbindung scheint bei etwa Ce₂Si zu liegen und weist auf eine Ähnlichkeit mit dem CuAl₂-Typ hin (z. B. Th₂Ge). Darüber hinaus besteht zwischen CeSi und Ce₃Si₂ noch eine Phase: Ce_{~1,2}Si (Ce₆Si₅). Hinsichtlich des Disilicids findet man neben dem bekannten α -ThSi₂-Typ auch eine dazu nahe verwandte Phase, welche der GdSi_{1,7}-Struktur zukommen dürfte¹³. Anhand der röntgenographischen Befunde, Schmelzpunktsbestimmungen und Gefügebeobachtungen wurde versucht, ein vorläufiges Zustandsschaubild aufzustellen (Abb. 1). Danach schmilzt die stabilste Verbindung in diesem System, CeSi₂, bei rd. 1620° C. Das Eutektikum mit Silicium dürfte, wie schon in einer Arbeit von Vogel¹⁴ angegeben wurde, zwischen 80 und 85 At% Si liegen. Die eutektische Temperatur beträgt etwa 1190° C. Sämtliche Befunde sprechen für einen kongruenten Schmelzpunkt des Disilicids. Ebenso schmilzt CeSi bei etwa 1470° C unzersetzt. Obwohl eine Legierung gemäß Ansatz von 40 At% Si heterogen ist, kann man aus Schmelzpunktsverlauf und Gefügeuntersuchungen auf einen kongruenten Schmelzpunkt von Ce₃Si₂ schließen. Die Heterogenität ist auf eine geringe, aber systematische Konzentrationsverschiebung infolge Cerverlust (vermutlich Ceroxidbildung) zurückzuführen. Die Probe enthält daher: Ce₃Si₂ + Ce_{~1,2}Si. Sowohl nach röntgenographischen Befunden als auch auf Grund der Gefügebeobachtung ist unter den gegebenen Herstellungsbedingungen Ce_{~2}Si die Cer-reichste Phase.

¹³ J. A. Perri, I. Binder und B. Post, J. Physic. Chem. **93**, 616 (1959).

¹⁴ R. Vogel, Z. anorg. Chem. **84**, 323 (1913).

Während $Ce_{\sim 1,2}Si$ ein linienreiches Röntgenogramm aufweist, scheint $Ce_{\sim 2}Si$ eine relativ einfache Struktur oder Unterstruktur zu besitzen*.

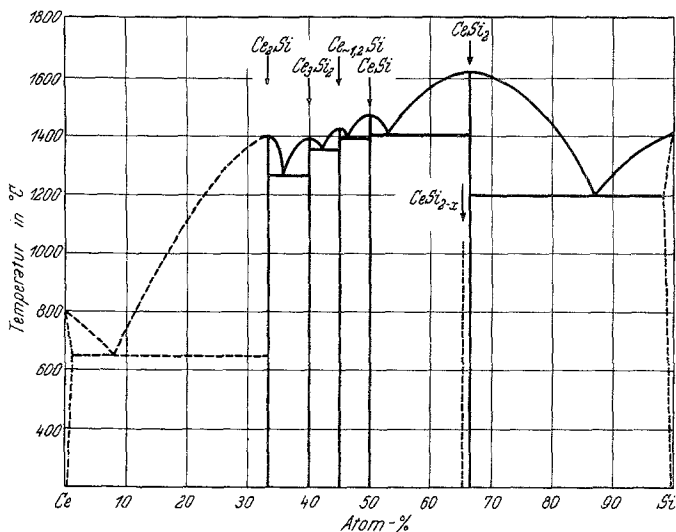


Abb. 1. Vorläufiges Zustandsschaubild des Systems Cer—Silicium

Abb. 2 zeigt das Gefüge einer Schmelzlegierung mit 25 At% Si; man erkennt große Kristalle von $Ce_{\sim 2}Si$ im Eutektikum mit Cer bzw.

Cer-Mischkristall. Bei den wenigen grauen Platten, die auf dem Bilde sichtbar sind, dürfte es sich um ein Oxid handeln. Eine Legierung mit 60 bzw. 65 At% Si zeigt in der Hauptsache die Phase $CeSi_2$ mit wenig Eutektikum ($CeSi_2 + CeSi$, Abb. 3) einerseits und $CeSi_2 + Si$ (Abb. 4) andererseits.

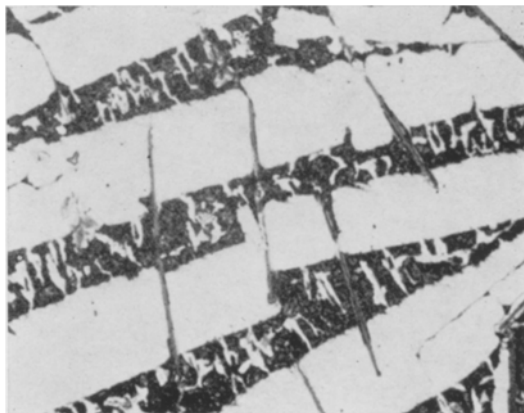


Abb. 2. Gefüge einer Cer—Silicium-Legierung mit 25 At% Si; $\times 400$

Im Zweistoff Uran—Silicium wird die Existenz folgender Pha-

sen bestätigt: U_3Si_2 , geringe Mengen an USi , U_3Si_5 mit Defekt-AlB₂-Typ, USi_2 mit α -ThSi₂-Typ sowie die Phase USi_3 . Nach einer kürz-

* In einem kürzlich erschienenen Buch: Borides, Silicides and Phosphides, von B. Aronsson, T. Lundström u. St. Rundqvist, London und New York, 1965, wird eine tetragonale Phase $CeSi_{\sim 0,5}$ angeführt.

lich erschienenen Arbeit von *Blum* und Mitarb.¹⁵ zerfällt U_3Si (Hochtemperaturmodifikation γ') bei $930^\circ C$ in $\gamma-U + U_3Si_2$.

Auch im Randsystem Thorium—Silicium konnten die schon bekannten Phasen Th_3Si_2 , $ThSi$, Th_3Si_5 und α - und β - $ThSi_2$ bestätigt werden.

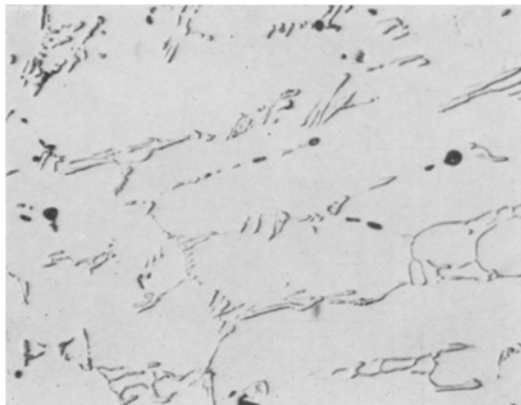


Abb. 3. Gefüge einer Cer—Silicium-Legierung mit 60 At% Si; $\times 400$

begünstigt. Der Verlauf der Gitterparameter über den gesamten Bereich ist in Abb. 6 wiedergegeben; a -Achse

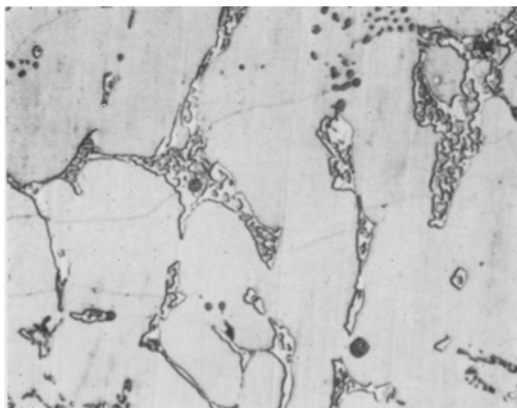


Abb. 4. Gefüge einer Cer—Silicium-Legierung mit 65 At% Si; $\times 400$

ist. Das Zellvolumen nimmt wieder von der Cer- nach der Thorium-Seite ab, doch wächst gleichzeitig die b -Achse. Das Zweiphasenfeld: $(Ce,Th)_3Si_2 + (Ce,Th)Si$ ist weitgehend gesichert mit Ausnahme des Bereiches zwischen Ce_3Si_2 und $CeSi$, wo die Phase $Ce_{\sim 1,2}Si$ auftritt.

Der Dreistoff

Cer—Thorium—Silicium

Wie aus Abb. 5 ersichtlich, ist dieser durch das Auftreten von drei lückenlosen Mischreihen gekennzeichnet. Nachdem Ce_3Si_2 und Th_3Si isotyp sind, ist auch die Bildung einer homogenen Mischphase $(Ce,Th)_3Si_2$ über den gesamten Bereich sowie Volumen ändern sich dabei relativ wenig, die c -Achse dagegen beträchtlich. Da die strukturell noch nicht aufgeklärte Phase der ungefähren Zusammensetzung $Ce_{\sim 2}Si$ keinen merklichen Cer/Thorium-Austausch eingeht, entsteht ein großes Zweiphasenfeld $(Ce,Th)_3Si_2 + (Ce,Th)Mk$. Ebenso gehen die einander entsprechenden Phasen $CeSi$ und $ThSi$ homogen ineinander über, wie aus Tab. 2 zu entnehmen

¹⁵ P. L. Blum, G. Silvestre und M. Vaugoyeau, C. r. Acad. Sci. Paris **260**, 5538 (1965).

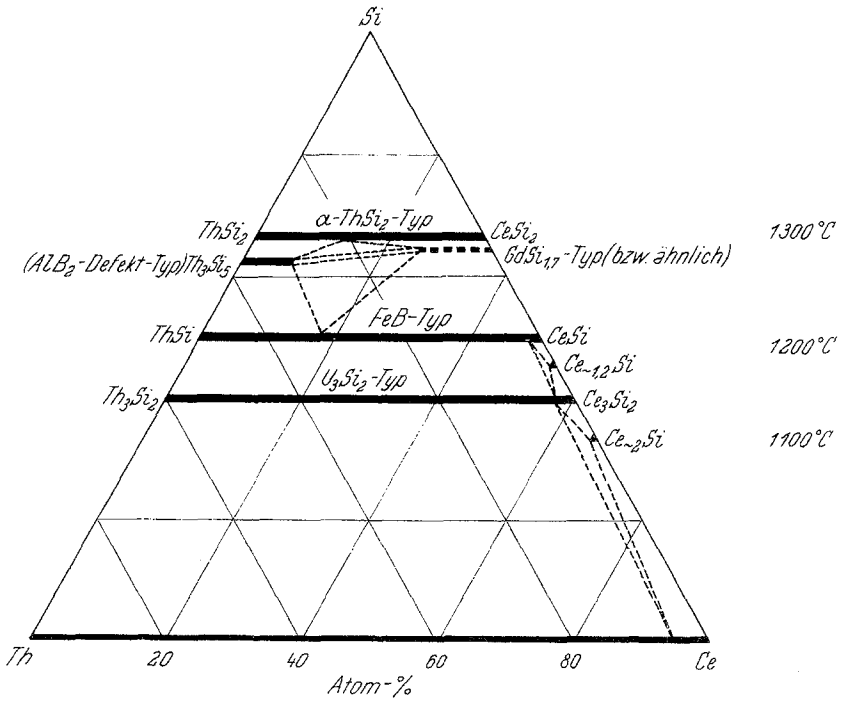


Abb. 5. Phasenfeldaufteilung im System Cer—Thorium—Silicium im Schnitt bei 1300° Metallreicher Bereich bei 1200 bzw. 1100°C.

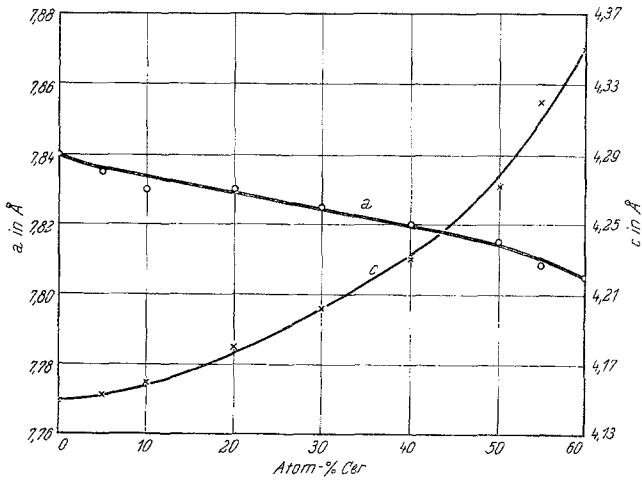


Abb. 6. Verlauf der Gitterparameter bei $(\text{Ce,Th})_5\text{Si}_2$

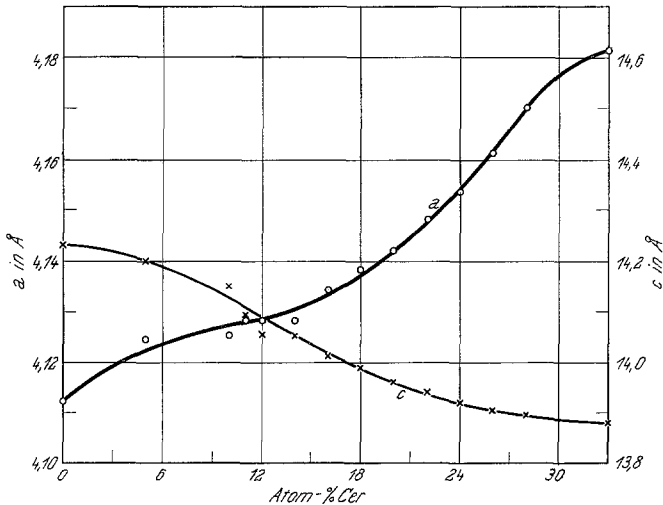
Schließlich scheint auch CeSi_2 mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ vollkommen mischbar zu sein (Abb. 7), doch bedürfen hier die Verhält-

nisse noch einer ausführlichen Untersuchung, da im Mittelgebiet die Tendenz zur Entmischung bereits am Parameterverlauf erkennbar ist. Dies gilt vor allem für den Bereich mit etwas Si-Unterschuß, wo

Tabelle 2. Gitterparameter der (Ce,Th)Si-Mischphase

Th	Atom %		Gitterparameter, in Å		
	Ce	Si	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
50	—	50	7,88	4,15	5,89
45	5	50	7,98	4,09	5,94
40	10	50	7,97	4,08	5,93
30	20	50	8,23	3,99	5,96
20	30	50	8,20	3,99	5,95
10	40	50	8,29	3,94	5,94
5	45	50	8,30	3,94	5,96
—	50	50	8,30	3,96	5,96

die dazu verwandte Kristallart CeSi_{2-x} mit $\text{GdSi}_{1,7}$ -Typ¹³ auftritt sowie auch für den Th/Ce-Austausch im AlB_2 -Typ (β - ThSi_2) bzw. in der Phase Th_3Si_5 .

Abb. 7. Verlauf der Gitterparameter bei $(\text{Ce,Th})\text{Si}_2$

Die Aufspaltung beim CeSi_{2-x} ($\text{GdSi}_{1,7}$ -Typ) scheint empfindlich von der Wärmebehandlung, möglicherweise auch von den Verunreinigungs-komponenten abzuhängen. Neben der orthorhombischen Form ($\text{GdSi}_{1,7}$ -Typ) kann offensichtlich bei der gleichen Zusammensetzung auch der α - ThSi_2 -Typ erhalten werden. Dem Silicium-Defekt entsprechend sind die Gitterparameter von CeSi_{2-x} auch kleiner als jene vom CeSi_2 (α - ThSi_2 -Typ).

Das Debyeogramm des Cersilicids sowie der Mischphase mit $\text{GdSi}_{1,7}$ -Typ ist gegenüber jenem der $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur durch die Aufspaltung der Linien (312) und (305) eindeutig charakterisiert. Allerdings sind die Parameter a und a' viel weniger verschieden als von den russischen Autoren² für den $\text{GdSi}_{1,7}$ -Typ angegeben wurden. Bei Legierungen um 66 At% Si findet man einen Ce/Th-Austausch bis ungefähr zur Hälfte. Die orthorhombische Verzerrung (a und a') scheint dabei zurückzugehen. Jedoch liegen im Bereich um 14 At% Ce, 20 At% Th und 66 At% Si einwandfrei zweiphasige Legierungen vor, wovon mindestens eine Kristallart dem $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ zukommt. Interessant ist der Wechsel beim AlB_2 -Defekttyp für die Mischphase $(\text{Th,Ce})_3\text{Si}_5$ zum $\text{GdSi}_{1,7}$ -Typ mit zunehmendem Cergehalt. Danach sieht es so aus, als ob keine hexagonalen „ CeSi_2 “-Typen auftreten würden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß nach Parthé¹⁶ der AlB_2 -Typ und die $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur durch einen einfachen shift ineinander übergeführt werden können. Die Mischphase von ThSi_{2-x} mit AlB_2 -Typ reicht bis etwa $\text{Th}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Si}_{2-x}$.

Der Dreistoff Cer--Uran—Silicium

Im Gegensatz zu dem analogen Thoriumsystem mischen sich in diesem System die entsprechenden U-Phasen wenig. Es zeigt sich eine geringe gegenseitige Löslichkeit bei den Disiliciden; dabei ändern sich die Gitterparameter von USi_2 ($a = 3,95$, $c = 13,69$) auf $a = 3,96$ und $c = 13,70$ Å für $(\text{U}_{0,85}\text{Ce}_{0,15})\text{Si}_2$. Umgekehrt verkleinern sich die Zellabmessungen von CeSi_2 auf $a = 4,16_5$ und $c = 13,85$ Å für $(\text{Ce}_{2,3}\text{U}_{1/3})\text{Si}_2$. Ferner nimmt U_3Si_2 rd. 20 Mol% Ce_3Si_2 auf, wobei die Parameter a von 7,33 auf 7,39, c von 3,90 auf 3,91₅ Å ansteigen. Die Phase $\text{Ce}_{\sim 1,2}\text{Si}$ nimmt offenbar etwas mehr U-Silicid oder Uran auf als Ce_3Si_2 und Ce_2Si . Im metallreichen Gebiet werden stets nur die Silicide, aber kein freies Metall beobachtet, obwohl die Phasen $\text{Ce}_{\sim 1,2}\text{Si}$, $\text{Ce}_{\sim 2}\text{Si}$ sowie die U_3Si_2 -Mischphase in gut kristallisiertem Zustande auftreten. Danach wird vermutlich das freie Metall oxydiert, ohne daß man jedoch hierfür einen Hinweis findet. Nimmt man dagegen an, daß $\text{Ce}_{\sim 1,2}\text{Si}$ und $\text{Ce}_{\sim 2}\text{Si}$ größere Mengen an Uran einbauen, so müßte dies in einer Weise geschehen, daß entweder Ce und Si substituiert werden oder neben einer Ce/U-Substitution auch eine zusätzliche Einlagerung erfolgt.

Im Vergleich mit dem entsprechenden Thoriumsystem, wo bereits Cer- und Thoriummetall lückenlos mischbar sind, fehlt bei den Uran-Siliciden weitgehend eine solche Vermittlung zwischen Cer und Uran, da diese weder eine intermediäre Phase bilden, noch eine nennenswerte gegenseitige Löslichkeit aufweisen.

¹⁶ Persönl. Mitteilung von Prof. E. Parthé.