

Ein Beitrag zum Aufbau von Siliziden der Übergangsmetalle.

Von

E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität, dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol.

(Eingelangt am 24. Dezember 1954.)

Eine zur Mo—Si—C-Phase mit D_3 -Struktur isotype Verbindung wurde auch bei Cr—Si—C gefunden. Ferner konnte eine analoge Phase bei W—Si-Legierungen angetroffen werden, die neben Kohlenstoff noch N_2 bzw. O_2 enthielten. Die Gitterkonstanten betragen:

$$Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}: a = 6,97, c = 4,71, k X \cdot E.$$

$$W_{5-x}Si_{3-y}(C, N, O)_{x+y}: a = 7,18, c = 4,84, k X \cdot E.$$

Die bereits teilweise ermittelten Phasen der Zusammensetzung M_3Si_2 wurden in den Systemen mit Cr, Mo, W, Nb durchwegs als isotyp erkannt. Sehr wahrscheinlich trifft dies auch für die analogen Phasen V_3Si_2 und Ta_3Si_2 zu. Die Zusammensetzung dieser Kristallarten kann möglicherweise etwas gegen die Metall-reiche Seite verschoben sein. Sie kristallisieren tetragonal mit der wahrscheinlichen Raumgruppe D_{4h}^{18} (C_{4v}^{10} , D_{2d}^{10}); die Gitterkonstanten sind:

$$Cr_3Si_2: a = 9,16, \\ c = 4,64, k X \cdot E,$$

$$Mo_3Si_2: a = 9,64, \\ c = 4,98, k X \cdot E,$$

$$W_3Si_2: a = 9,54, \\ c = 4,93, k X \cdot E,$$

$$Nb_3Si_2: a = 9,95, \\ c = 5,07, k X \cdot E.$$

Nachdem die meisten der Silizide von Übergangsmetallen, besonders jene der technisch wichtigen 4., 5. und 6. Hauptreihe, hinsichtlich ihres

Aufbaues aufgeklärt worden sind^{1, 2, 3}, verblieb im wesentlichen die M_3Si_2 -Phase⁴, deren linienreiches Röntgenogramm bisher nicht identifiziert werden konnte.

Es gelang nun mit Hilfe der von *Lebeau*⁵ angegebenen Methode der Umsetzung von Kupfersilizid mit Metall Einkristalle von Cr_3Si_2 zu erhalten. Die in der Kupferschmelze eingebetteten Silizidkristalle wurden nach Erkalten des Regulus durch abwechselnde Behandlung mit Salpetersäure und Natronlauge freigelegt. Sie lagen in Form dünner Nadeln von etwa 3 bis 4 mm Länge vor. Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen um die Nadelachse führten zu einer tetragonalen Elementarzelle mit den Auslöschungsgesetzen: (*hkl*) nur $h + k + l = 2n$; (*hk0*) nur $h + k = 2n$; (*h0l*) nur $h = 2n$ und $l = 2n$; (*hhl*) nur $l = 2n$. Als charakteristische Raumsysteme ergeben sich dann D_{4h} ¹⁸, C_{4v} ¹⁰ und D_{2d} ¹⁰. Damit war es möglich, auch die Pulveraufnahmen von Cr_3Si_2 zu indizieren. Die Gitterkonstanten von Cr_3Si_2 errechnen sich daraus zu:

$$a = 9,16 k X \cdot E, c = 4,64 k X \cdot E \text{ und } \frac{c}{a} = 0,507.$$

Ein Vergleich des Debyeogramms von Cr_3Si_2 mit jenen von Nb_3Si_2 , Ta_3Si_2 , Mo_3Si_2 und W_3Si_2 legte die Isotypie aller dieser Silizide nahe. Tatsächlich lassen sich die Pulveraufnahmen unter der Annahme einer analogen Zelle indizieren. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten solcher tetragonalen M_3Si_2 -Phasen. Die Zahl der Formelgewichte ist 6 bei Annahme von M_3Si_2 , dagegen 4 für die ebenfalls zu diskutierende Formel M_5Si_3 .

Von den M_3Si_2 -Phasen kennt man z. B. U_3Si_2 , dessen Aufbau durch das Auftreten von Si-Paaren in einem U-Wirtsgitter (Einlagerungsprinzip) gekennzeichnet ist⁶. Eine Verwandtschaft mit obigen Siliziden ist jedoch wegen des merklich kleineren Metallradius nicht anzunehmen. Es springt vielmehr eine Ähnlichkeit mit den isotypen Cr_3P , Mn_3P , Fe_3P und Ni_3P ins Auge⁷.

Wie beim Studium des Dreistoffsystems Mo—Si—C gefunden wurde⁸, wird das tetragonale Mo_3Si_2 schon durch geringe Kohlenstoffgehalte von der $D 8_8$ -Struktur abgelöst. Wir prüften daher die entsprechenden Verhältnisse bei Cr_3Si_2 und W_3Si_2 .

¹ H. Nowotny und E. Parthé, Planseeber. **2**, 34 (1954).

² R. Kiessling, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 41 (1954).

³ R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953. — P. Schwarzkopf und R. Kieffer, Refractory Hard Metals. New York: Macmillan-Verlag. 1953.

⁴ M bedeutet Metall.

⁵ P. Lebeau und J. Figueras, C. r. acad. sci., Paris **136**, 1329 (1903).

⁶ W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. (London) **1**, 265 (1948).

⁷ H. Nowotny, Naturwiss. **26**, 631 (1938).

⁸ H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

Es zeigte sich, daß die analoge Cr—Si—C-Phase besteht, deren Auswertung aus Tabelle 2 hervorgeht. Dabei rechneten wir aber mit einer Idealformel „Cr₅Si₃“, das heißt der gegenseitige Austausch von

Tabelle 1. Gitterkonstanten der M₃Si₂-Phasen.

| Tetragonal | a | c | $\frac{c}{a}$ |
|---------------------------------|------|------|-------------------|
| Nb ₃ Si ₂ | 9,95 | 5,07 | 0,51 ₀ |
| Cr ₃ Si ₂ | 9,16 | 4,65 | 0,50 ₈ |
| Mo ₃ Si ₂ | 9,64 | 4,98 | 0,51 ₇ |
| W ₃ Si ₂ | 9,54 | 4,93 | 0,51 ₇ |

Cr durch Si und vor allem Si durch C wurde nicht berücksichtigt. Trotzdem stimmen die Intensitäten befriedigend überein, da durch obigen Ersatz die Streuvermögen nur wenig geändert werden. Die Cr—Si—C-Phase dürfte ähnlich wie Mo—Si—C singularär sein. So wurden auch an Proben mit verschiedenen C-Gehalten das Zweiphasenfeld: Ternäre Phase + Cr₃Si₂ und die Dreiphasenfelder: Ternäre Phase + Cr₃Si₂ + CrSi bzw. ternäre Phase + Cr₃Si₂ + Cr₃Si festgestellt⁹.

Ein isotypes Gitter konnte auch in W—Si-Proben gefunden werden, die neben Kohlenstoff offensichtlich noch Stickstoff bzw. Sauerstoff enthielten. Die Gitterkonstanten dieser D 8₈-Strukturen sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die berechneten Intensitäten stehen hier nicht völlig mit den beobachteten in Einklang, deshalb, weil wieder mit „W₅Si₃“ gerechnet wurde. Der Austausch von W durch das leichte Si machte sich hier jedoch zweifelsohne bemerkbar. Was die „W—Si“-Phase mit D 8₈-Struktur betrifft, so wurde festgestellt, daß in Übereinstimmung mit *Brewer* und *Krikorian*¹⁰ in ganz reinen W—Si—C-Proben keine mit dem Mo—Si—C gleichartige Verbindung aufzufinden war. In derartigen Dreistofflegierungen findet sich im interessierenden Gebiet neben WSi₂ und vor allem W₃Si₂ eindeutig WC¹¹. Dagegen dürfte der Stabilisierung derartiger Verbindungen durch N₂ bzw. O₂ eine erhebliche Bedeutung zukommen, wie man dies einerseits der oben zitierten Arbeit bzw. andererseits den ausführlichen Untersuchungen von *Schönberg*¹² entnehmen kann. *Brewer* und *Krikorian* fanden die D 8₈-Phase bei solchen Siliziden erst nach Aufnahme von N₂ oder O₂ bzw. beiden und formulieren solche Phasen: (Ta₅Si₃N_x, Nb₅Si₃N_x, Zr₅Si₃O_x). Wahrscheinlich trifft für diese Typen folgende Zusammensetzung zu: M_{5-x}Si_{3-y}(C, N, O)_{x+y}. Ähnlich auffallend in dem Sinne ist die Isotypie von Cr₃O, Cr₃Si und Cr₃Ge¹², wobei die Gitterkonstanten der beiden erstgenannten fast gleich sind.

⁹ Angaben über das System Cr—Si: *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *H. Schroth*, Z. Metallkunde **44**, 437 (1953).

¹⁰ *L. Brewer* und *O. Krikorian*, UCRL 25, 44 Univ. of California 1954.

¹¹ Angaben über das System W—Si: *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Gallistl*, Z. Metallkunde **43**, 284 (1952).

¹² *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. **8**, 221 (1954).

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung der ternären Cr—Si—C-Phase im D_{8_8} -Typ, Cr— K_{α} -Strahlung.

| (hkl) | $10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$ | Intensität berechnet | Intensität geschätzt |
|-------|--|---|----------------------|----------------------|
| (100) | 35,79 | — | 1,2 | — |
| (001) | 58,79 | — | 0 | — |
| (110) | 107,4 | — | 0,4 | — |
| (200) | 143,2 | 145 | 6,8 | sehr schwach |
| (111) | 166,2 | 168 | 4,7 | sehr schwach |
| (002) | 235,2 | 236 | 6,6 | schwach |
| (210) | 250,6 | 251 | 19,5 | mittelstark |
| (102) | 271,0 | 272 | 12,6 | mittel |
| (211) | 309,4 | 311 | 53,2 | äußerst stark |
| (300) | 322,2 | 324 | 29,2 | stark |
| (112) | 342,6 | 343 | 43,7 | sehr stark |
| (202) | 378,4 | 379 | 1,7 | äußerst schwach |
| (220) | 429,6 | — | 0,6 | — |
| (310) | 465,4 | 466 | 1,2 | äußerst schwach |
| (212) | 485,8 | — | 0,01 | — |
| (221) | 488,4 | 489 | 2,0 | sehr schwach |
| (311) | 524,2 | 525 | 5,4 | schwach |
| (302) | 557,2 | — | 0,2 | — |
| (400) | 572,8 | 573 | 2,4 | sehr schwach |
| (113) | 636,6 | — | 1,0 | — |
| (222) | 664,8 | 665 | 26,0 | mittelstark |
| (320) | 680,2 | 680 | 2,5 | äußerst schwach |
| (312) | 700,6 | 701 | 8,0 | schwach |
| (321) | 739,0 | 740 | 24,1 | mittelstark |
| (410) | 751,8 | 753 | 17,8 | mittelstark |
| (213) | 779,8 | 778 | 42,3 | sehr stark |
| (402) | 808,0 | 808 | 39,5 | stark |
| (411) | 810,6 | — | 0,8 | — |
| (500) | 895,0 | 897 | 7,0 | mittelschwach |
| (322) | 915,4 | 915 | 9,7 | mittelschwach |
| (004) | 940,7 | 940,7 | 48,5 | mittelstark |
| (223) | 958,9 | 958,9 | 7,5 | mittelschwach |

Tabelle 3. Gitterkonstanten der D_{8_8} -Phasen der 6. Hauptreihe.

| Hexagonal | a | c | $\frac{c}{a}$ |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y} \dots \dots \dots$ | 6,97 ₉ | 4,71 ₆ | 0,67 ₆ |
| $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}^* \dots \dots \dots$ | 7,27 | 5,02 | 0,69 |
| $\text{W}_{5-x}\text{Si}_{3-y}(\text{C}, \text{N}, \text{O})_{x+y} \dots \dots \dots$ | 7,18 | 4,84 | 0,67 ₅ |

* Mittelwerte.

Herrn Dr. E. Cerwenka, Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol, danken wir herzlich für die Herstellung verschiedener Silizidproben, den Herren Dr. R. Kieffer und Dr. F. Benesovsky für stete und tatkräftige Hilfe.