

# 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  $D_{38}$ -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:

$$Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}: a = 6,979, c = 4,716 k X \cdot E.$$

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

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<sup>1, 2, 3</sup>, verblieb im wesentlichen die  $M_3Si_2$ -Phase<sup>4</sup>, deren linienreiches Röntgenogramm bisher nicht identifiziert werden konnte.

Es gelang nun mit Hilfe der von *Lebeau*<sup>5</sup> 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  $D_{4h}$ <sup>18</sup>,  $C_{4v}$ <sup>10</sup> und  $D_{2d}$ <sup>10</sup>. 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 ist<sup>6</sup>. 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 Auge<sup>7</sup>.

Wie beim Studium des Dreistoffsystems Mo—Si—C gefunden wurde<sup>8</sup>, 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  $W_3Si_2$ .

<sup>1</sup> H. Nowotny und E. Parthé, Planseeber. **2**, 34 (1954).

<sup>2</sup> R. Kiessling, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 41 (1954).

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> M bedeutet Metall.

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

<sup>6</sup> W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. (London) **1**, 265 (1948).

<sup>7</sup> H. Nowotny, Naturwiss. **26**, 631 (1938).

<sup>8</sup> 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 „ $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ “, das heißt der gegenseitige Austausch von

Tabelle 1. Gitterkonstanten der  $\text{M}_3\text{Si}_2$ -Phasen.

Tetragonal	<i>a</i>	<i>c</i>	$\frac{c}{a}$
$\text{Nb}_3\text{Si}_2$	9,95	5,07	0,51 <sub>0</sub>
$\text{Cr}_3\text{Si}_2$	9,16	4,65	0,50 <sub>8</sub>
$\text{Mo}_3\text{Si}_2$	9,64	4,98	0,51 <sub>7</sub>
$\text{W}_3\text{Si}_2$	9,54	4,93	0,51 <sub>7</sub>

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 +  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  und die Dreiphasenfelder: Ternäre Phase +  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  + CrSi bzw. ternäre Phase +  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  +  $\text{Cr}_3\text{Si}$  festgestellt<sup>9</sup>.

Ein isotypes Gitter konnte auch in W—Si-Proben gefunden werden, die neben Kohlenstoff offensichtlich noch Stickstoff bzw. Sauerstoff enthielten. Die Gitterkonstanten dieser *D* 8<sub>8</sub>-Strukturen sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die berechneten Intensitäten stehen hier nicht völlig mit den beobachteten in Einklang, deshalb, weil wieder mit „ $\text{W}_5\text{Si}_3$ “ gerechnet wurde. Der Austausch von W durch das leichte Si machte sich hier jedoch zweifelsohne bemerkbar. Was die „W—Si“-Phase mit *D* 8<sub>8</sub>-Struktur betrifft, so wurde festgestellt, daß in Übereinstimmung mit *Brewer* und *Krikorian*<sup>10</sup> 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  $\text{WSi}_2$  und vor allem  $\text{W}_3\text{Si}_2$  eindeutig  $\text{WC}^{11}$ . Dagegen dürfte der Stabilisierung derartigen Verbindungen durch  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  eine erhebliche Bedeutung zukommen, wie man dies einerseits der oben zitierten Arbeit bzw. andererseits den ausführlichen Untersuchungen von *Schönberg*<sup>12</sup> entnehmen kann. *Brewer* und *Krikorian* fanden die *D* 8<sub>8</sub>-Phase bei solchen Siliziden erst nach Aufnahme von  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$  bzw. beiden und formulieren solche Phasen:  $(\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{N}_x, \text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_x, \text{Zr}_5\text{Si}_3\text{O}_x)$ . Wahrscheinlich trifft für diese Typen folgende Zusammensetzung zu:  $\text{M}_{5-x}\text{Si}_{3-y}(\text{C}, \text{N}, \text{O})_{x+y}$ . Ähnlich auffallend in dem Sinne ist die Isotypie von  $\text{Cr}_3\text{O}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$  und  $\text{Cr}_3\text{Ge}^{12}$ , wobei die Gitterkonstanten der beiden erstgenannten fast gleich sind.

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

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

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

<sup>12</sup> *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— $K_{\alpha}$ -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 <sub>9</sub>	4,71 <sub>6</sub>	0,67 <sub>6</sub>
$\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}^* \dots \dots \dots$	7,27	5,02	0,69
$\text{W}_{5-x}\text{Si}_{3-y}(\text{C, N, O})_{x+y} \dots \dots \dots$	7,18	4,84	0,67 <sub>5</sub>

\* 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.