

Neutronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen über die Struktur des Wolframcarbides WC und Vergleich mit älteren Elektronenbeugungsdaten*

Von

Erwin Parthé und Varadachari Sadagopan

Aus dem Department of Metallurgical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia (Pa.), USA und dem Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.), USA.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. September 1961)

Eine Neutronenbeugungsuntersuchung des WC zeigt, daß WC in hexagonaler Form kristallisiert. Die Wolframotope besetzen die Gitterpunkte 000, die Kohlenstoffatome die Gitterpunkte $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$. Die Neutronenbeugungsstudie beweist im Gegensatz zu Elektronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen überzeugend, daß WC nicht in einem Gitter des NiAs-Strukturtyps kristallisiert**.

Einführung

Im W—C-System kommen zwei Carbidphasen vor: das Monocarbide WC und das Diwolframcarbide W_2C . Die erste Untersuchung der Struktur des Monocarbides WC führten *Westgren* und *Phragmén*¹ mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode durch. Wegen der großen Unterschiede in den Streufaktoren des W und des C konnten bei Anwendung dieser Technik aber nur die Positionen der W-Atome bestimmt werden. Wie die genannten

* Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde durch die National Science Foundation und der theoretische Teil dieser Arbeit durch Kontrakt AF 49 (638)-1027 unterstützt. Diese Studie ist zum Teil ein Beitrag des Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, unterstützt bei der Advanced Research Projects Agency, Office of the Secretary of Defense.

** Eben gelangt uns eine kurze Mitteilung von *J. Leciejewicz* [Acta cryst. **14**, 200 (1961)] zur Kenntnis, der zu gleichen Resultaten kam.

¹ *A. Westgren* und *G. Phragmén*, Z. Anorg. Chem. **156**, 27 (1926).

Autoren fanden, besetzen die W-Atome die Eckpunkte einer einfachen hexagonalen Elementarzelle, in deren Hohlräumen die C-Atome untergebracht sein sollten. In jeder Elementarzelle gibt es zwei Arten derartiger trigonal-prismatischer Hohlräume: die eine bei $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ und die andere bei $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$. Eine dieser Lücken beherbergt ein C-Atom.

Die Details des Strukturvorschlages von *Westgren* und *Phragmén* — dieser Strukturvorschlag soll später kurz als „Kurzform“ bezeichnet werden — sind:

$$\begin{array}{ll} a = 2,90 \text{ \AA} & D_{3h}^4 - \overline{P 6 m 2} \\ c = 2,83 \text{ \AA} & 1 \text{ W in } 000; \\ c/a = 0,975 & 1 \text{ C in } \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}. \end{array}$$

Kurze Zeit später wies jedoch *Hägg* darauf hin, daß die verfügbaren Röntgendaten auch in anderer Weise interpretiert werden könnten². Er zeigte, daß wegen der Unmöglichkeit, die Positionen der C-Atome präzise zu bestimmen, für WC auch der NiAs (B 8)-Strukturtyp in Frage komme. Die entsprechende Elementarzelle besäße dann eine c-Achse von doppelter Länge und beinhalte zwei Formeleinheiten WC.

Dieser NiAs-Strukturvorschlag für WC, der später kurz als „Langform“ bezeichnet werden soll, hat die folgenden Strukturcharakteristika:

$$\begin{array}{ll} a = 2,90 \text{ \AA} & D_{6h}^4 - P 6_3/mmc \\ c = 5,66 \text{ \AA} & 2 \text{ W in } 000, 00\frac{1}{2}; \\ c/a = 1,95 & 2 \text{ C in } \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}. \end{array}$$

Dieser Vorschlag läßt zwar die Positionen der W-Atome ungeändert, die C-Atome besetzen aber nun nach diesem Vorschlag abwechselnd Lücken der einen und dann Lücken der anderen Art (Abb. 1).

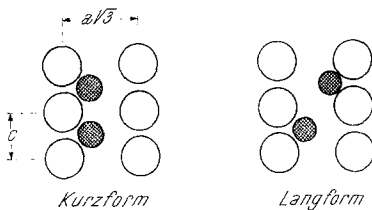


Abb. 1. Zwei Strukturvorschläge für WC. Positionen der Atome in der 1120-Ebene der entsprechenden hexagonalen Elementarzellen

Ein dritter Strukturvorschlag stammt von *Schönberg*³, nach welchem das WC eine teilweise ungeordnete NiAs-Struktur besitze, und der somit irgendwie zwischen den beiden erstgenannten Strukturvorschlägen steht.

Im Hinblick auf diese verschiedenen Strukturvorschläge schien es von Interesse zu sein, eine experimentelle Technik zu wählen, die eine eindeutige Lösung dieser Frage gestattet. Da sich die Neutronen-Streufaktoren des W und des C nur um etwa 50% unterscheiden — der Streufaktor für C ($6,61 \cdot 10^{-13}$ cm) ist sogar größer als der für W ($4,66 \cdot 10^{-13}$ cm) —, durfte erwartet werden, daß eine

² G. Hägg, Z. Phys. Chem. B 12, 33 (1931).

³ N. Schönberg, Acta Met. [New York] 2, 427 (1954).

Neutronenbeugungsstudie die tatsächliche Struktur des WC zweifelsfrei ergeben müsse.

Experimenteller Teil

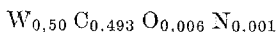
Der zu dieser Studie benutzte MIT 1-Megawatt-Forschungsreaktor arbeitet mit angereichertem ^{235}U -Brennstoff und schwerem Wasser als Moderator. Die aus einem Reaktorschlitz emittierten langsamen Neutronen müssen einen als Monochromator wirkenden Blei-Einkristall passieren, der so orientiert ist, daß er einen Strahl langsamer Neutronen mit einer Wellenlänge von $1,20 \text{ \AA}$ aussondert. Dieser monochromatische Neutronenstrahl fällt auf die im Mittelpunkt eines großen Diffraktometerkreises (von rund 150 cm Radius) fixierte Probe. Der Probehälter ist aus Vanadium gefertigt und von zylindrischer Gestalt. Da Vanadium die Neutronen nicht beugt, liefert er keine Beiträge zum Beugungsspektrum. 128 g WC wurden zur Untersuchung eingesetzt.

Die Intensität des von der Probe gebeugten Neutronenstrahles wurde an verschiedenen Positionen des Diffraktometerkreises mittels eines mit BF_3 -Gas gefüllten Neutronenzählers gemessen, der von $2\Theta = 20^\circ$ bis zu $2\Theta = 115^\circ$ entlang des Diffraktometerumfangs bewegt werden kann.

Da die Intensität des ungebeugten Neutronenstrahles schwankt, muß ein Hilfszähler in den Strahlengang des monochromatischen Primärstrahles eingebaut werden. Diese Methode des durch einen Hilfszähler kontrollierten Zählens hat den Vorteil, bei der Auszählung auch von irgendwelchen Änderungen der Reaktorkontrollstäbe unabhängig zu sein. Dies von uns benutzte Neutronendiffraktometer wurde von Prof. *Skull* entworfen und in seinen einzelnen Teilen und Operationen näher beschrieben⁴.

Zwecks Vergleiches schien es notwendig zu sein, auch ein Röntgenbeugungsspektrum von WC aufzunehmen. Zu diesem Zweck wurde ein Philips-Diffraktometer benutzt. Wir haben keine Elektronenbeugungsaufnahmen gemacht. Alle die Beugung von Elektronen am WC betreffenden experimentellen Daten haben wir der Arbeit von *Butorina*⁵ entnommen.

Das bei unseren Versuchen verwendete WC wurde aus der kommerziellen Produktion erhalten. Es hatte nach der chemischen Analyse die Zusammensetzung:



Ferner wurde bis zu $0,1\%$ freier Kohlenstoff gefunden. Eine Rechnung zeigte, daß die geringen Sauerstoff- und Stickstoffmengen praktisch keinen Effekt auf den Strukturfaktor haben und daher bei der Auswertung der Resultate vernachlässigt werden können.

Analyse der Beugungsspektren

a) Röntgenbeugung

Die Beugungsversuche mit Röntgenstrahlen ergaben ein Beugungsdiagramm, das in Abb. 2a wiedergegeben ist. Die für die Kurzform

⁴ *C. G. Skull*, "Neutron and X-ray Diffraction Studies of Solids", AF-OSR TR 60-III Technical Report No. 5 (1960).

⁵ *L. N. Butorina*, Kristallografiya 5, 233 (1960), translated in Soviet Physics-Crystallography 5, 216 (1960).

Tabelle 1. $^{\circ}F$ -Werte für Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung am WC

<i>hkl</i>		Röntgenbeugung			Elektronenbeugung			Neutronenbeugung		
<i>KF</i>	<i>LF</i>	$^{\circ}F$ ber. <i>KF</i>	$^{\circ}F$ ber. <i>LF</i>	$^{\circ}F$ exp. <i>LF</i>	$^{\circ}F$ ber. <i>KF</i> *	$^{\circ}F$ ber. <i>LF</i>	$^{\circ}F$ exp.* <i>LF</i>	$^{\circ}F$ ber. <i>KF</i>	$^{\circ}F$ ber. <i>LF</i>	$^{\circ}F$ exp. <i>LF</i>
0001			0			0			0	
0001	0002	115,1	115,1	100,5	129,7	115,5	146,2	17,3	17,3	17,4
1010	1010	114,5	114,3	114,3	133,1	129,4	132,6	52,3	12,0	49,4
1011			4,8			24,5			50,8	
0003			0			0			0	
1011	1012	109,7	109,7	105,8	122,7	122,7	106,2	86,9	70,6	83,1
1013			3,3			13,1			50,8	
1120	1120	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0002	0004	98,8	98,8	94,4	97,4	97,4	114,9	100	100	102,4
1121			0			0			0	
1121	1122	87,0	87,0	85,0	65,2	64,6	65,4	17,3	17,3	16,1
2020	2020	87,6	87,6	85,7	69,5	68,2	69,5	52,3	12,0	45,6
1012	1014	87,0	87,0	85,1	67,8	67,2	66,3	52,3	12,0	49,4
2021			3,3			9,0			50,8	
1123			0			0			0	
2021	2022	87,0	87,0	86,8	72,1	71,2	57,6	86,9	70,6	85,3
0005			0			0			0	
2023			2,7			6,8			50,8	
1015			2,7			6,6			50,8	
1122	1124	82,2	82,2	80,0	65,3	64,5	51,3	100	100,0	98,3
2130	2130	75,0	75,0	72,9	50,0	49,1	62,6	52,3	12,0	41,8
0003	0006	73,0	73,0	70,3	45,9	45,3	45,7	17,3	17,3	14,1
2022	2024	74,4	74,4	76,5	49,2	48,5	45,7	52,3	12,0	50,8
2131			2,7			5,5			50,8	
2131	2132	75,7	75,6	74,0	52,0	52,0	51,5	86,9	70,6	86,3
Residuum- faktor <i>R</i>		0,032	0,046		0,081	0,094		0,046		0,522

* Daten aus *Butorinas Arbeit*°.*KF* = Kurzform, *LF* = Langform.

und die Langform berechneten $|^0F|$ -Werte, die in den Kolonnen 3 und 4 der Tab. 1 angegeben sind, zeigen, daß mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht zwischen diesen beiden Strukturvorschlägen unterschieden werden kann. Dies kann etwas mathematischer durch den Residuumfaktor

$$R = \frac{\sum \left\{ |^0F|_{\text{exp.}} - |^0F|_{\text{ber.}} \right\}}{\sum |^0F|_{\text{exp.}}}$$

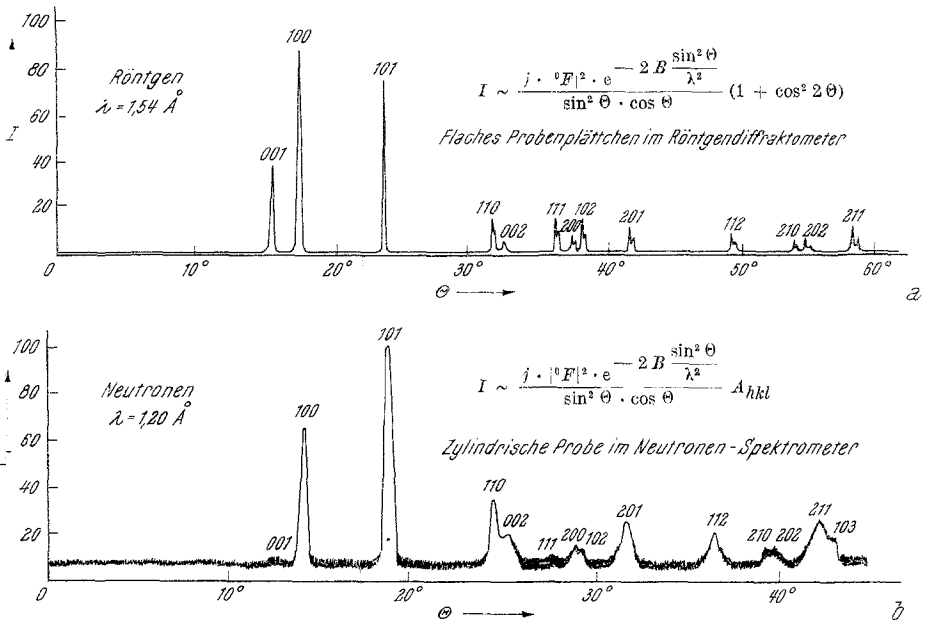


Abb. 2. Vergleich der Röntgen- und Neutronenbeugungsdiagramme des WC. (Im Kurvenzug I ist die Linie zwischen 001 und der Ordinatenachse etwas gewellter als gezeichnet.)

ausgedrückt werden. Um $|^0F|_{\text{exp.}}$ zu erhalten, muß die Gleichung

$$I_{\text{integr.}} \sim \frac{j \cdot |^0F|^2 \cdot e^{-2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2}}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} (1 + \cos^2 2\theta)$$

angewandt werden. Wegen der speziellen Röntgenoptik des Diffraktometers wurden nach Cullity⁶ keine Absorptionskoeffizienten berücksichtigt. Da das zur Aufnahme gelangende WC-Pulver ein 400-Maschen-Sieb passierte, wurden ferner primäre Auslöschungseffekte nicht berücksichtigt. Der Debye-Waller-Temperaturkoeffizient B wurde nach

⁶ P. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley (1956).

der Methode von *Buerger*⁷ bestimmt. Sein Betrag von $B = 0,63 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ steht in guter Übereinstimmung mit dem von *Butorina*⁵ berichteten Wert von $0,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Der *R*-Faktor wurde für die Kurzform zu 0,03, für die Langform zu 0,04₆ berechnet. Im Hinblick auf die Werte des *R*-Faktors würden beide Strukturvorschläge mögliche, korrekte, mit den Röntgenergebnissen jedenfalls in Einklang stehende Strukturen darstellen.

b) Elektronenbeugung:

Eine Elektronenbeugungsstudie des WC wurde von *Butorina*⁵ ausgeführt. Aus den Resultaten schloß die Autorin, daß WC in der Kurzform kristallisiert. Die von ihr angegebenen $|^{\text{T}}F|_{\text{ber.}}$ - und $|^{\text{T}}F|_{\text{exp.}}$ -Werte wurden durch den Temperaturfaktor dividiert und sind in den Kolonnen 6 und 9 der Tab. 1 angegeben. Unabhängig von diesen berechneten wir die $|^{\text{0}}F|_{\text{ber.}}$ -Werte für die Kurzform und die Langform in der von *Barrett*⁸ beschriebenen Weise unter Benutzung der Gleichung für die Berechnung der Elektronenstreufaktoren

$$f_{\text{Elektr.}} = (Z - f_{\text{Röntg.}}) \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2$$

Die so erhaltenen $|^{\text{0}}F|$ -Werte sind in Kolonne 7 und 8, Tab. 1, angegeben. Wie der Vergleich der Kolonnen 6 bis 9 der Tab. 1 zeigt, ist es nicht möglich, auf Grund dieses Zahlenmaterials einen bündigen Schluß bezüglich der wahren Struktur des WC zu ziehen. Der *R*-Faktor beträgt für die Kurzform nach den Ergebnissen von *Butorina* 0,081, während unsere Werte 0,094 für die Kurzform bzw. 0,093 für die Langform sind. Dies zeigt abermals, daß auch mittels der Elektronenbeugungsmethode nicht zwischen Kurz- und Langform entschieden werden kann.

c) Neutronenbeugung

Die bei den verschiedenen, individuellen Positionen des Neutronenzählers beobachteten Neutronenintensitäten wurden auf einem Diagrammpapier aufgezeichnet und ergaben das Beugungsdiagramm der Abb. 2b. Es zeigt deutlich, daß seine Intensitätsmaxima von den Intensitätsmaxima des Röntgendiagrammes verschieden sind. Wieder wurden die $|^{\text{0}}F|_{\text{ber.}}$ -Werte für die Kurz- und die Langform berechnet; sie sind in Kolonne 10 und 11 der Tab. 1 eingetragen. Diese Werte unterscheiden sich nun beachtlich voneinander. Besonders die Über-

⁷ M. J. Buerger, "Crystal Structure Analysis", Wiley, New York (1960).

⁸ C. S. Barrett, "Structure of Metals", McGraw Hill, S. 598 (1952).

strukturlinien, die bei der Langform für 101, 103, 105, 201, 203 und 211 zu erwarten sind, haben keine signifikante Intensität. Die $|^0F|_{\text{exp.}}$ -Werte wurden nach der von Bacon⁹ angegebenen Formel berechnet, die in seiner Notierung lautet:

$$I_{\text{integr.}} \sim \frac{j \cdot |^0F|^2 \cdot e^{-2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2}}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot A_{hkl}$$

Da ein Vergleich der relativen integrierten Intensitäten für die Entscheidung der behandelten Frage vollkommen ausreicht, war es nicht nötig, die absoluten Intensitäten zu berechnen. Ein Durchlässigkeitsversuch gestattete, $\mu \cdot r_{\text{Probe}} = 0,432$ zu berechnen. Unter Benutzung der von Bacon gegebenen Daten wurde aus diesem $\mu \cdot r_{\text{Probe}}$ -Wert der numerische Wert des Absorptionsfaktors A_{hkl} erhalten. Die sich so schließlich ergebenden $|^0F|_{\text{exp.}}$ -Werte sind in Kolonne 12 der Tab. 1 aufgeführt. Der R -Faktor für die Kurzform beträgt 0,046, der für die Langform hingegen 0,525. Diese Werte wurden unter der Annahme errechnet, daß nicht beobachtete Linien eine Intensität haben können, die der Hälfte der geringsten beobachteten Intensität entspricht. Diese von Buerger⁷ vorgeschlagene Prozedur soll eine Zunahme des R -Faktors infolge Nichtberücksichtigung der unter dem Intensitätsschwellenwert liegenden Linien verhindern. Nichtsdestoweniger ist aber der R -Faktor für die Langform über 10mal so groß als der der Kurzform. Die wahre Struktur des WC ist daher die Kurzform und nicht die NiAs-Struktur. Es liegen auch keine Anzeichen für Gitterstörungen vor, wie sie Schönberg³ angenommen hat.

Schlußfolgerungen

Die Untersuchung hat gezeigt, daß WC einen eigenen Strukturtyp besitzt, der vom NiAs-Strukturtyp verschieden ist. Die nun schon 30 Jahre währende Unsicherheit bezüglich der wahren Struktur des WC, die dessen eigene Strukturnotierung in den Strukturberichten verhinderte, ist somit beseitigt. Die WC-Struktur ist ein unabhängiges Glied in der Gruppe der NiAs-Strukturen, wie bereits Jellinek¹⁰ annahm. Gründe für die Bildung der WC-Struktur anstatt der NiAs-Struktur können nicht angegeben werden. Wir können nur Aussagen dahingehend machen, daß mit zunehmender Heteropolarität der Bindung die NiAs-Struktur der WC-Struktur gegenüber vorgezogen werden sollte. Es läßt sich zeigen, daß die Madelung-Konstante für den WC-Struktur-

⁹ G. E. Bacon, "Neutron Diffraction", Clarendon Press, Oxford (1955).

¹⁰ F. Jellinek, Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 311 (1959).

typ kleiner ist als für den NiAs-Strukturtyp, wenn man vergleichbare Zellendimensionen annimmt¹¹.

Diese Arbeit wurde am MIT-Versuchsreaktor mit dem von Prof. *Shull* entworfenen Diffraktometer ausgeführt. Die Autoren sind Herrn Prof. *C.G. Shull* für zahlreiche wertvolle Diskussionen, die sie mit ihm während der verschiedenen Stadien des experimentellen und des interpretationellen Programmes hatten, zu großem Dank verpflichtet.

¹¹ *E. Parthé*, Z. Krist. (in Vorbereitung).