

Ein Niob—Zink-Oxid und zwei Niob—Zink-Nitride mit η -Carbid-Struktur

Von

H. H. Stadelmaier und R. A. Meussner

Aus dem Department of Engineering Research, North Carolina State of the University of North Carolina at Raleigh und dem U. S. Naval Research Laboratory, Washington (D. C.), USA.

(Eingegangen am 16. November 1964)

Durch Reaktion von Zink mit Niob—Sauerstoff- bzw. Niob—Stickstoff-Legierungen entstehen ternäre Phasen mit η -Carbidstruktur. Die Gitterkonstanten betragen 11,549 Å für das Oxid und 11,545 bzw. 11,655 Å für die Nitride. Die Zusammensetzung des Oxids entspricht $\text{Nb}_3\text{Zn}_3\text{O}_{0,4}$.

The reaction of zinc with niobium—oxygen or niobium—nitrogen alloys produces ternary phases with the η -carbide structure. The lattice constant of the oxide is 11,549 Å and those of the nitrides are 11,545 and 11,655 Å. The composition of the oxide is $\text{Nb}_3\text{Zn}_3\text{O}_{0,4}$.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung von Zinküberzügen auf Niob wurde die Fähigkeit des Zinks bzw. seiner Niobverbindungen, eingelagerte Atome aus dem darunterliegenden Niob aufzunehmen, beobachtet. Diese Beobachtung¹ wurde durch die nachgewiesene Bildung einer ternären Phase gedeutet, deren Zusammensetzung für das Oxid zu $\text{Nb}_{50}\text{Zn}_{45}\text{O}_5$ angegeben wurde². In vorliegender Untersuchung soll gezeigt werden, daß die so gebildeten ternären Phasen mit Sauerstoff und Stickstoff die η -Carbidstruktur haben.

Versuchsdurchführung

Einzelheiten über Versuchsdurchführung und Eigenschaften der Zinküberzüge gehen aus einer Arbeit von *Brown* und Mitarb.¹ sowie aus weiteren dort zitierten Arbeiten hervor. Prinzipiell handelt es sich dabei um den An-

¹ B. F. Brown, R. A. Meussner, C. D. Carpenter, R. J. Goode, A. J. Pollard, G. Sandoz, T. C. Lupton und R. L. Newbegin, NRL Report 5643, Aug. (1961).

² R. J. Goode und R. A. Meussner, Rept. NRL Prog., Juli (1962).

griff von Zinkdampf (Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials 99,995 Gew.%) auf hochreines Niob bei einer Temp. von 845°C, wodurch zunächst der Überzug gebildet wurde. Anschließend erfolgte eine Glühbehandlung bei Temp. zwischen 850 und 1070°C. Die Nichtmetalle Sauerstoff und Stickstoff wurden durch Legieren des Niobs mit Nb₂O₅ bzw. mit nitriertem Niob vor dem Aufdampfen des Zinks eingeführt. Einige ternäre Niob—Zink—Sauerstoff-Legierungen wurden pulvermetallurgisch hergestellt. Dazu wurden verwendet: Niob mit einem Reinheitsgrad von 99,7 Gew.%, Zink mit einem Reinheitsgrad von 99,9 Gew.% sowie Zinkoxid ZnO mit einem Reinheitsgrad von 99,7 Gew.%. Die Preßlinge wurden in evakuierten Ampullen aus Quarzglas gesintert.

Niob—Zink-Oxid

Tab. 1 zeigt die Glühbehandlung sowie die Analysen dreier Proben innerhalb des Dreiphasengebietes NbO + NbZn₃ + ternäres Oxid. Probe Nr. 3 ist beinahe einphasiges ternäres Oxid. Die aus Tab. 2 ersichtlichen Röntgeninterferenzen des ternären Oxides sind typisch für die η_1 -Carbid-Struktur, wie man etwa durch Vergleich mit den Interferenzen von Fe₃W₃C³ erkennt. Nach der Analyse der Probe Nr. 3 gelangen wir jedoch zur Formel Nb₃Zn₃O_{0,4}, so daß nur 40% der Nichtmetallplätze besetzt werden. Das ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß zwar die Nichtmetallsubtraktion eine vollständige sein kann, wie etwa in Ti₂Ni, Ti₂Cu⁴, Sc₂Ni oder Sc₂Pd⁵, jedoch nicht sein braucht, wie in Ti₄Cu₂O⁴. Die Gitterkonstante unseres Niob—Zink-Oxides ist mit $a = 11,549 \text{ \AA}$ etwas größer als die des Ti₄Cu₂O, die unterschiedlich zu 11,47 \AA ⁴ bzw. 11,435 \AA ⁶ angegeben wird. Das ternäre Oxid in der aufgedampften Legierungsschicht hat ebenfalls eine Gitterkonstante von 11,549 \AA . Daß es sich dabei um keine binäre Phase handeln kann, geht aus dem Fehlen einer solchen Phase bei Reaktion von Zink mit nichtmetallfreiem Niob hervor.

Niob—Zink-Nitride

Bei der Reaktion von aufgedampftem Zink und einer Niob—Stickstoff-Legierung mit 0,42 Gew. % N, 0,02 Gew. % O und 0,004 Gew. % C wurde eine Phase mit der η_1 -Carbid-Struktur und einer Gitterkonstante von 11,545 \AA gefunden. Die Phase war durch die ganze Dicke der Legierungsschicht verteilt. In einigen Fällen zeigte die Legierungsschicht konsistent zwei Phasen mit η_1 -Carbid-Struktur, deren eine die oben angegebene Gitterkonstante hatte. Die Gitterkonstante der zweiten Phase war dagegen größer und betrug $a = 11,655 \text{ \AA}$. Durch Vergleich mit η_1 -W₃Co₃C und η_2 -W₄Co₂C⁷, wo η_2 die höhere Gitterkonstante und die geringeren

³ A. Westgren, Jernkont. Ann. **116**, 1 (1933).

⁴ W. Rostoker, Trans. AIME **194**, 209 (1952).

⁵ A. T. Aldred, Trans. Met. Soc. AIME **224**, 1082 (1962).

⁶ M. H. Mueller und H. W. Knott, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 674 (1963).

⁷ R. Kiessling, Sympos. Reactivity of Solids, Göteborg (1952) S. 1065.

Tabelle 1. Niob—Zink—Sauerstoff-Legierungen

Lfd. Nr.	Wärmebehandlung, Stdn./°C	Analyse in At%		
		Nb	Zn	O
1	21/470, 206/982,* 259/982	48,5	38,5	13,0
2	21/470, 206/982, —	38,8	49,8	11,4
3	24/476, 212/982,* 259/982	46,4	47,2	6,4

* gepulvert und erneut gesintert

Tabelle 2. Pulveraufnahme von Nb₃Zn₃O_{0,4}. CuK α -Strahlung

$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{beob.}}$	hkl	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{beob.}}$	hkl
3,48	sss	311	1,359	st	822; 660
3,31	sss	222	1,332	m	751; 555
2,865	s	400	1,266	s	911; 753
2,633	m	331	1,257	s	842
2,347	st	422	1,229	sss	664
2,212	sst	511; 333	1,160	mst	771; 755
2,034	mst	440	1,131	ms	10,2,0; 862
1,945	sss	531	1,117	ms	951; 773
1,920	ms	442	1,111	ms	10,2,2; 666
1,824	sss	620	1,041	ms	11,1,1; 775
1,759	sss	533	1,008	s	11,3,1; 971; 955
1,737	s	622	1,005	ss	10,4,4; 882
1,661	sss	444	—	—	—
1,614	ms	711; 551	—	—	—
1,538	sss	642	0,8007	ms	12,8,0
1,499	ms	731; 553	0,7858	sst	{14,4,2; 12,6,6 10,10,4
1,441	sss	800			
1,408	ms	733			

relativen Intensitäten der (400)- und (422)-Interferenzen aufweist, kann man schließen, daß unsere zweite Nitridphase vom η_2 -Typ ist. Über ein Niob—Zink-Nitrid mit einer Gitterkonstante von 11,547 Å ist im Zusammenhang mit einer umfassenden Untersuchung von Phasen mit aufgefülltem Ti₂Ni-Typ berichtet worden⁸. Die Frage, welchem der beiden Typen, η_1 oder η_2 , dieses Nitrid angehört, ist also noch nicht eindeutig geklärt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung der stabilen ternären Phase im Zinküberzug ruft das chemische Potentialgefälle hervor, das die Diffusion der Metalloidatome aus der Nioblegierung heraus unterhält. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man beim Angriff von flüssigem Zink auf Eisen—Kohlenstoff-

⁸ W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1004 (1964).

Legierungen, wobei das Perowskit-Carbid Fe_3ZnO in der Legierungsschicht gebildet wird⁹.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Phasen gehören einer größeren Gruppe mit dem $E9_3$ -Strukturtyp an, deren bisher bekannte Oxidvertreter von *Karlsson*¹⁰, *Rostoker*⁴, *Schönberg*^{11, 12} sowie *Nevitt* und Mitarb.¹³ beschrieben worden sind. Nitride dieser Gruppe sind kürzlich von *Jeitschko*, *Nowotny* und *Benesovsky*¹⁴ beschrieben worden. Noch früher hat *Schönberg*¹¹ in einer Fußnote auf das Bestehen von η -Nitriden der T -Metalle Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel mit Molybdän und Wolfram hingewiesen, jedoch ist eine weitere Bestätigung bisher nicht erfolgt. Im η -Oxid und den Nitriden meidet das Zinkatom die Berührung mit dem Nichtmetallatom, was verständlich wird, wenn man als Gitterbauprinzip die Bildung der Baugruppe $[T_6X]$ ($T = \text{Übergangsmetall}$, $X = \text{Nichtmetall}$) betrachtet¹⁵. Ebenso verhält sich aber auch das Metametal M in den Boriden $T_{23-m}M_mB_6$ ¹⁶, wo die analoge Baugruppe $[T_8B]$ ist.

Es besteht übrigens kein Grund, weshalb man nicht die Oxide mit η bezeichnen sollte. Man hat hauptsächlich deswegen davon Abstand genommen, weil neuerdings angenommen wurde, daß die Lage der Nichtmetallatome in den Carbiden und Oxiden verschieden ist¹⁷. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß diese Vorstellung auf einem Mißverständnis beruht. Die Punktlagen, auf denen sich die Nichtmetallatome im einen oder anderen Fall befinden sollen, nämlich (e) und (d) in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, sind äquivalent, wie man sich durch Verschieben der Elementarzelle um eine halbe Gitterkonstante leicht überzeugt. Um die neuen Atomparameter nach *Mueller* und *Knott*⁶ in die bisher gebräuchlichen^{3, 7, 10} überzuführen, muß folgende Änderung für die Punktlagen (e) und (f) vorgenommen werden: Man ersetze $x(e)$ durch $7/4 - x(e)$ sowie $x(f)$ durch $1/2 - x(f)$. Diese Operation bleibt ohne Einfluß auf die Atomanordnung, vertauscht jedoch die Bedeutung der festen Punktlagen (c) und (d). Dieser Sachverhalt ist keineswegs unbekannt und wird z. B. im Lehrbuch von *Buerger*¹⁸ ausführlich dargelegt.

⁹ *L. J. Hütter* und *H. H. Stadelmaier*, *Z. Metallkde.* **49**, 600 (1958).

¹⁰ *N. Karlsson*, *Nature* [London] **168**, 558 (1951).

¹¹ *N. Schönberg*, *Acta Chem. Scand.* **8**, 932 (1954).

¹² *N. Schönberg*, *Acta Met.* **3**, 14 (1955).

¹³ *M. V. Nevitt*, *J. W. Downey* und *R. A. Morris*, *Trans. Met. Soc. AIME* **218**, 327 (1960).

¹⁴ *W. Jeitschko*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **95**, 156 (1964).

¹⁵ *H. Nowotny*, *W. Jeitschko* und *F. Benesovsky*, *Planseeber. Pulvermetallurg.* **12**, Nr. 1, 31 (1964).

¹⁶ *H. H. Stadelmaier*, *R. A. Draughn* und *G. Hofer*, *Z. Metallkde.* **54**, 640 (1963).

¹⁷ *M. V. Nevitts* Beitrag in *P. A. Beck*: *Electronic Structure and Alloy Chem. Transition Elements*, Wiley & Sons, New York, London (1963).

¹⁸ *M. J. Buerger*, *Crystal-Structure Analysis*, Wiley & Sons, New York, London (1960), S. 253.