

Die Kristallstruktur der Subcarbide von Übergangsmetallen

Von

K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. September 1966)

Wie kürzlich gezeigt, tritt V_2C sowohl in der früher angenommenen $L'3$ -Struktur als auch in einer orthorhombischen Form auf, die mit ζ - Fe_2N isotyp ist¹. Eine orthorhombische Modifikation wurde in der Zwischenzeit auch von *Rudy* und Mitarbeiter² beobachtet. Ferner sei erwähnt, daß bereits *Volkova* und *Gel'd*³ bei einer Untersuchung des Dreistoffs $V-C-O$ ein orthorhombisches V -Subcarbid — neben dem hexagonalen — beschreiben. Die strukturellen Verhältnisse der Subcarbide sind demnach ungleich verwickelter, als man bisher der Meinung war.

Kristallstruktur der Nb-Subcarbide

Eine Umwandlung des Subcarbids Nb_2C oberhalb $2400^\circ C$ wurde mit Hilfe einer Differential-Thermoanalyse von *Rudy* und *Harmon*⁴ festgestellt. Außerdem ist durch eine Untersuchung von *Terao*⁵ die Existenz einer Phase Nb_2C mit ϵ - Fe_2N -Typ bewiesen worden. Während die meisten Autoren für Nb_2C eine $L'3$ -Struktur (statistische C-Verteilung) unter-

¹ K. Yvon, W. Rieger und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **97**, 689 (1966).

² Persönliche Mitteilung von Dr. E. Rudy, Aerojet General Corpor., Sacramento (Cal.), U.S.A.

³ N. M. Volkova und P. V. Gel'd, *Izvest. Vys. Uchebnik zavedenii Tsvetnaya Metallurgija*, No. 3, 77 (1965); s. auch S. I. Alyamovskii, G. P. Sheikin und P. V. Gel'd, *J. Neorg. Khim.* **8**, 2000 (1963).

⁴ E. Rudy und D. P. Harmon, Progress Report, Contract AF-33 (615)-1249 (1965).

⁵ N. Terao, *J. Appl. Phys. [Jap.]* **3**, 104 (1964).

stellen⁶, beschreiben *Alyamovskii*, *Shveikin* und *Gel'd*³ ein orthorhombisches Subcarbid $\text{NbC}_{\sim 0,4}$ mit: $a = 5,37_1$, $b = 4,95_6$ und $c = 3,12_9$ kXE. Diese Phase wurde durch partielle Oxydation von Nb-Carbid erhalten, was die Bildung eines Oxycarbides nicht ganz ausschließt.

Herstellung der Nb-Subcarbide

Mischungen von Niob-Pulver (Reaktorqualität der Fa. H. Starck, Goslar) und Reaktorgraphit wurden im Bereich von rd. 20 bis 40 At% C heißgepreßt und sodann bei 2000° C 10 Stdn. im Hochvakuum (10^{-5} Torr) geglüht. Daneben wurde ein Ansatz mit 32,8 At% bei 1700° 7 Stdn. in gereinigtem Argon geglüht. Eine derartige Probe zeigt ein Röntgenogramm, das sich — von sehr geringen Mengen von NbC_{1-x} abgesehen — wohl in Übereinstimmung mit der üblichen Auffassung hexagonal indizieren läßt. Tatsächlich stimmen die so ermittelten Gitterparameter: $a = 3,12_2$ und $c = 4,96_0$ Å mit den von *Lesser* und *Brauer*⁷ angegebenen Werten für etwa diese Zusammensetzung gut überein.

Eine analytische Bestimmung dieser Probe mit dem Exhalographen (Balzers) ergab: 2 At% O, keinen Stickstoff und etwa 1 At% H, das heißt, daß der Sauerstoff nicht ganz vernachlässigt werden kann. Überstrukturlinien lassen sich im Röntgenogramm nicht feststellen, so daß die Annahme einer statistischen Verteilung naheliegt. Indessen ist hier das Streuverhältnis C/Nb bereits sehr klein, weshalb eine Neutronenbeugung an diesem Präparat (80 g) durchgeführt wurde.

Das Ergebnis der Neutronenbeugung liefert den eindeutigen Hinweis, daß im oben beschriebenen Nb_2C (oder Oxycarbid) keine statistische Verteilung der Nichtmetallatome vorliegt. Wie das Diagramm in Abb. 1 erkennen läßt, treten die durch die Ordnung der Kohlenstoffatome gemäß dem $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ hervorgerufenen Reflexe in der richtigen Intensitätsfolge auf. Damit steht unser Befund im vollkommenen Einklang mit jener Nb_2C -Modifikation, die von *Terao*⁵ mit Hilfe von Elektronenbeugung bestimmt wurde. Die Zellabmessungen sind mit:

$$a = 5,40_7 (3,12_2 \times \sqrt{3})$$

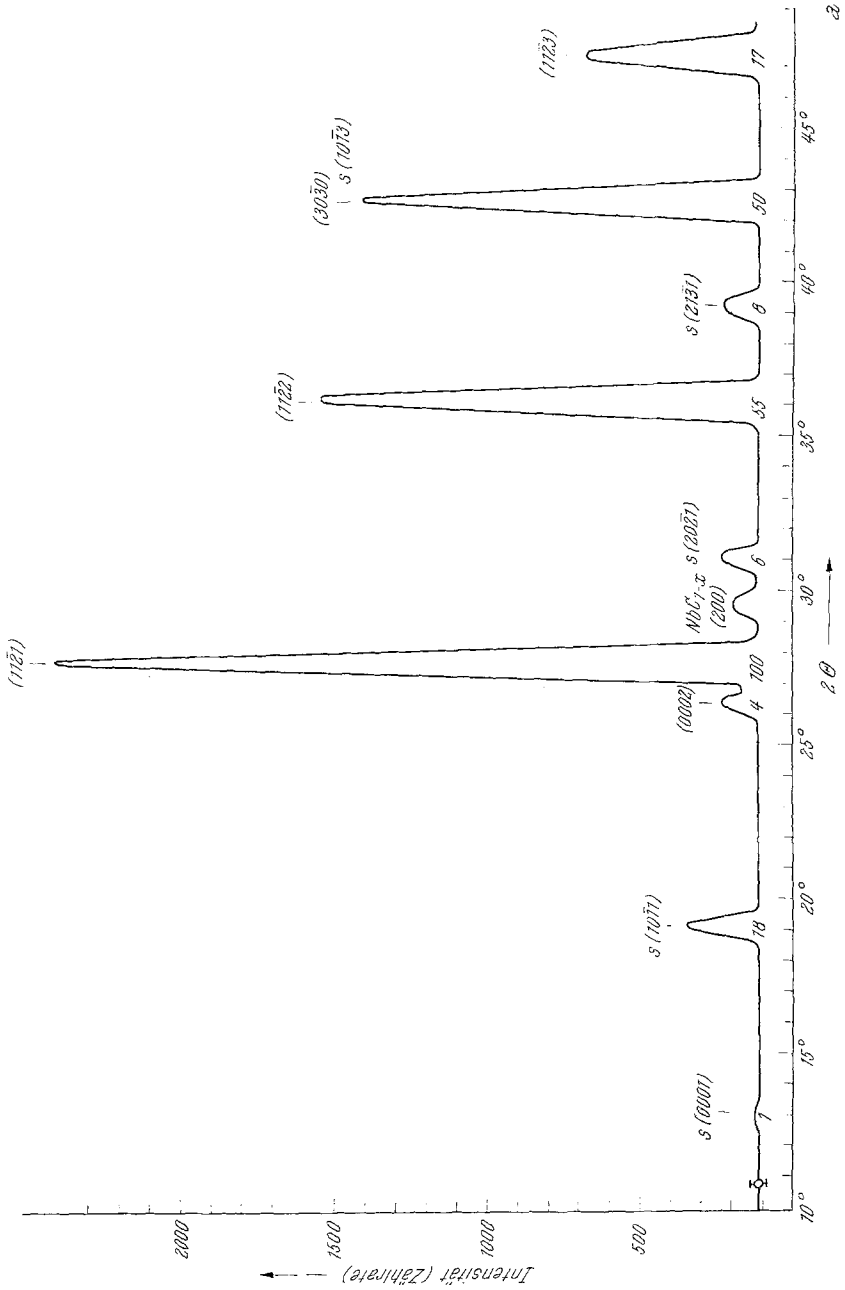
$$c = 4,96_0 \text{ \AA}$$

völlig identisch.

Wegen der Übereinstimmung in den Parametern ($5,40_7 = 3,12_2 \times \sqrt{3}$) ist der Schluß zu ziehen, daß die bisher einfach hexagonal indizierten Röntgenogramme von Nb_2C , für welche stets statistische Kohlenstoffverteilung (L'3-Typ) angenommen wurde, in Wirklichkeit einer geordneten Struktur, nämlich dem $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ, entsprechen.

⁶ S. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, 1963.

⁷ R. Lesser und G. Brauer, Z. Metallkde. **49**, 622 (1958).



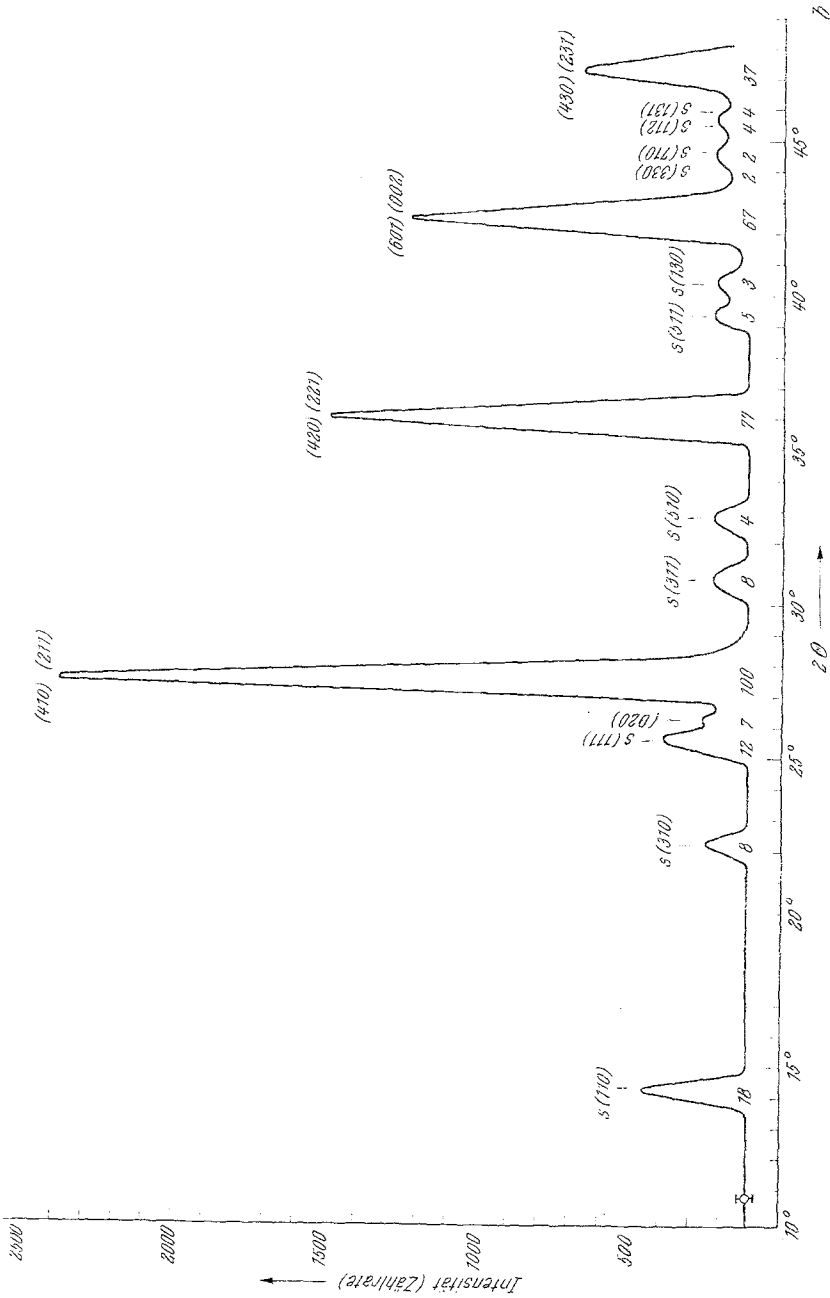


Abb. 1a und b. Neutronbeugungs-Aufnahme von s-Nb₂C (a) und s-Nb₂C (b). Die Zahlen unter den Interferenzen geben die berechneten Intensitäten an. Mit s (hkl) sind die Linien bezeichnet, die durch Kohlenstoffordnung gegenseitiger statistischer Verteilung entstehen

Wird eine Probe gemäß Ansatz von 32,8 At% C bei 2000° C (20 Stdn.) im Hochvakuum geglüht, so entsteht eine neue Modifikation, die sich im Röntgenogramm durch die Aufspaltung von Linien gegenüber jenem der hexagonalen Form zu erkennen gibt. Bemerkenswert ist der Befund an einer bei 1800° C geglühten Probe, in welcher sowohl die hexagonale wie die neue Phase beobachtet werden. Ob dies auf einen zweiphasigen Übergang oder auf eine makroskopische Heterogenität zurückzuführen ist, wurde nicht näher untersucht.

Die ξ -Nb₂C-Phase

Nach einer chemischen Analyse der Proben, welche röntgenographisch das reine Muster der neuen Modifikation (ξ -Nb₂C) zeigen⁸, enthalten diese nur mehr sehr geringe Anteile an Sauerstoff (0,5 At% O), keinen Stickstoff und 0,3 At% H. Ein Röntgenogramm sowie eine Neutronenbeugungsaufnahme dieser Phase sind in Tab. 1 ausgewertet. Die Indizierung gelingt durch eine orthorhombische Aufspaltung, ähnlich wie dies beim V₂C mit ζ -Fe₂N-Typ der Fall war. Allerdings findet man hier eine andere Kohlenstoff-Ordnung als die von V₂C oder Mo₂C, indem nicht eine Verdopplung von a_{hex} , sondern von $\sqrt{3} a_{\text{hex}}$ auftritt. Die Gitterparameter ergeben sich demnach zu:

$$a = 10,92_0 \approx 2 \sqrt{3} a_{\text{hex}}$$

$$b = 4,97_4 \approx c_{\text{hex}}$$

$$c = 3,09_0 \approx a_{\text{hex}}$$

Die Auslöschungsgesetze führen auf Grund der Neutronenbeugungsaufnahmen zu dem charakteristischen Raumsystem C_{2v}⁹-Pnma; daneben ist auch C_{2v}² möglich, was die Zahl der freien Parameter erhöht.

Mit nachstehenden Parametern:

$$4 \text{ C} \quad \text{in } 4 \text{ a) } x = 0,375; \quad y = 0,00; \quad z = 0,00$$

$$4 \text{ Nb}_I \quad \text{in } 4 \text{ a) } x = 0,0417; \quad y = 0,75; \quad z = 0,00$$

$$4 \text{ Nb}_{II} \quad \text{in } 4 \text{ a) } x = 0,2083; \quad y = 0,25; \quad z = 0,00$$

gelangt man zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten für die Neutronenbeugung. Die Röntgen-Intensitäten stehen in vollkommenem Einklang, sind aller-

⁸ Unabhängig haben *A. L. Bowman* und Mitarbeiter (freundliche persönliche Mitteilung von *Dr. K. Storms*, UC, Los Alamos) offensichtlich die gleiche Phase beobachtet und als α -Nb₂C bezeichnet ($a_0 = 10,9060$, $b_0 = 3,0960$, $c_0 = 4,9688$ Å).

Tabelle 1. Auswertung von Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen an ξ -Nb₂C

Untereinzelne (hkl)	(hkl)	Röntgen (Cr-K _α -Strahlung)				Neutronen ($\lambda = 1,1309 \text{ \AA}$)			
		$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Int. beob.	Int. ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Int. beob.	Int. ber.
	(200)	44,0	—	—	0	10,7	—	—	0
	(110)	63,9	—	—	0,9	15,6	15,4	15	18
	(210)	96,9	—	—	0	23,6	—	—	0
	(001)	137,3	—	—	0	33,5	—	—	0
	(310)	151,8	—	—	0,2	37,0	37,1	6	8
(1010)	{(400)	175,9	176,0	s	10,2	42,9	—	—	< 1
	{(201)	181,2	180,8	m	19,5	44,2	—	—	< 1
	(011)	190,2	—	—	0	46,4	—	—	0
	(111)	201,2	—	—	0,3	49,1	49,1	11	12
(0002)	(020)	211,8	212,0	st	34,8	51,7	51,6	6	7
	(120)	222,8	—	—	0	54,3	—	—	0
(1011)	{(410)	228,8	229,0	st	51,9	55,8	} 56,5	} 100	34
	{(211)	234,2	233,8	ssst	100,0	57,1			
	(220)	255,7	—	—	0	62,4	—	—	0
	(311)	289,1	—	—	0,1	70,5	70,5	6	8
	(320)	310,7	—	—	0	75,8	—	—	0
	(401)	313,1	—	—	0	76,4	—	—	0
	(510)	327,7	—	—	< 0,1	80,0	79,7	6	4
	(121)	360,1	—	—	0	87,8	—	—	0
	(411)	366,1	—	—	0	89,3	—	—	0
(1012)	{(420)	387,7	387,5	s	9,2	94,6	} 95,5	} 65	26
	{(221)	393,0	392,6	m	18,0	95,9			
	(600)	395,7	—	—	0	96,5	—	—	0
	(321)	448,0	—	—	0	109,3	—	—	0
	(610)	448,6	—	—	0	109,4	—	—	0
	(511)	465,0	—	—	< 0,1	113,4	113,5	5	5
	(520)	486,6	—	—	0	118,7	—	—	0
	(130)	487,6	—	—	< 0,1	118,9	119,2	5	3
	(230)	520,5	—	—	0	127,0	—	—	0
	(421)	524,9	—	—	0	128,1	—	—	0
(1120)	(601)	532,9	533,1	m	23,2	130,0	} 131,4	} 59	45
	(002)	549,0	548,0	s	11,3	134,0			
	(330)	575,5	—	—	< 0,1	140,4	—	—	2
	(611)	585,9	—	—	0	142,9	—	—	0
	(710)	591,5	—	—	< 0,1	144,3	143,7	4	2
	(202)	593,0	—	—	0	144,7	—	—	0
	(620)	607,5	—	—	0	148,2	—	—	0
	(112)	613,0	—	—	< 0,1	149,5	} 151,4	} 5	4
	(031)	613,8	—	—	0	149,8			
	(521)	623,8	—	—	0	152,2	—	—	0
	(131)	624,8	—	—	< 0,1	152,4	—	—	4
	(212)	646,0	—	—	0	157,6	—	—	0
(1013)	{(430)	652,4	652,8	m	14,9	159,2	} 160,3	} 30	12
	{(231)	657,8	657,8	st	29,9	160,5			
	(312)	700,9	—	—	< 0,1	171,0	—	—	3

Fortsetzung Seite 40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Untereinzele		Röntgen (Cr-K α -Strahlung)				
(hkl)	(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Int. beob.	Int. ber.	
(20 $\bar{2}$ 0)	(800)	703,4	704,2	ss	2,2	
	(331)	712,7	—	—	< 0,1	
	(402)	724,9	723,1	ss	4,4	
	(711)	728,7	—	—	< 0,1	
	(621)	744,7	745,5	st	39,6	
	(720)	750,3	—	—	0	
	(530)	751,3	—	—	< 0,1	
	(810)	756,3	757—	st	16,5	
	(20 $\bar{2}$ 1)	(022)	760,8	760,5	—	20,3
		(122)	771,8	—	—	0
(412)		777,8	776,7	st	34,2	
(431)		789,7	—	—	0	
(222)		804,8	—	—	0	
(801)		840,6	—	—	0	
(0004)		(040)	847,2	848,0	m	14,8
	(140)	858,2	—	—	0	
	(322)	559,8	—	—	0	
	(630)	872,2	—	—	0	
	(512)	876,7	—	—	< 0,1	
	(721)	887,6	—	—	0	
	(531)	888,6	—	—	< 0,1	
	(240)	891,2	—	—	0	
	(811)	893,6	—	—	0	
	(20 $\bar{2}$ 2)	(820)	915,2	916,5	m	10,8
(422)		936,7	935,6	m	25,1	
(901)		843,2	—	—	< 0,1	

dings praktisch unbeeinflusst von den Kohlenstoffatomen. Als interatomare Abstände ergeben sich:

Nb _I umgeben von 3 C in	2,20 ₅ (1)
	2,18 (2)
6 Nb _I in	3,09 (2)
	3,06 (4)
6 Nb _{II} in	3,14 (4)
	3,08 (2)
Nb _{II} umgeben von 3 C in	2,18 (2)
	2,20 ₅ (1)
6 Nb _{II} in	3,09 (2)
	3,06 (4)
6 Nb _I in	3,14 (4)
	3,08 (2)

C umgeben von 3 Nb_I in 2,18 (2)
 2,20₅ (1)
 3 Nb_{II} in 2,18 (2)
 2,20₅ (1)

Die Struktur geht aus Abb. 2 hervor.

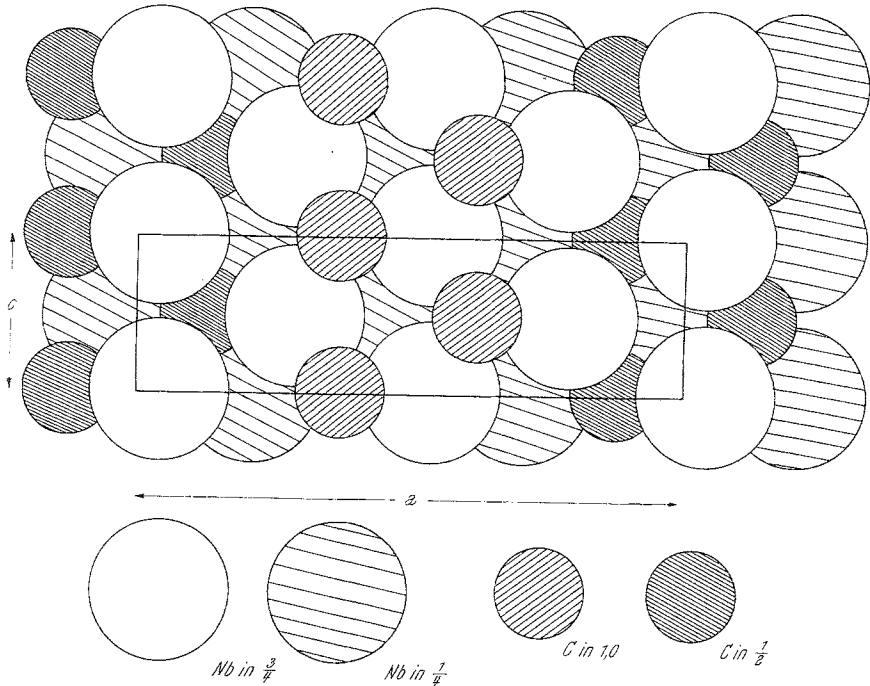


Abb. 2. Die Kristall-Struktur von ξ -Nb₂C (α -Nb₂C); Projektion parallel zu [010]

Die Nb₂C-Modifikation mit statistischer Verteilung darf man demnach am ehesten der Hochtemperaturphase (β -Nb₂C nach *Rudy et al.*) zuschreiben. Allerdings fehlt eine entsprechende strukturchemische Untersuchung darüber. Es sei noch bemerkt, daß die orthorhombische Form (ξ -Nb₂C bzw. als α -Nb₂C bei *Bowman et al.*⁶ bezeichnet) nach erneutem Glühen bei 1750° C (5 Stdn. im Hochvak.) keinerlei Tendenz zur Rückbildung in die hexagonale Form (ε -Nb₂C) aufweist.

Da die entsprechenden Zellvolumina von ε -Nb₂C und ξ -Nb₂C praktisch gleich sind, ferner die Zusammensetzung der beiden hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes nur wenig verschieden sind, ist die Annahme gerechtfertigt, daß die Stabilität von ε -Nb₂C vom Sauerstoffgehalt nicht erheblich beeinflußt wird.

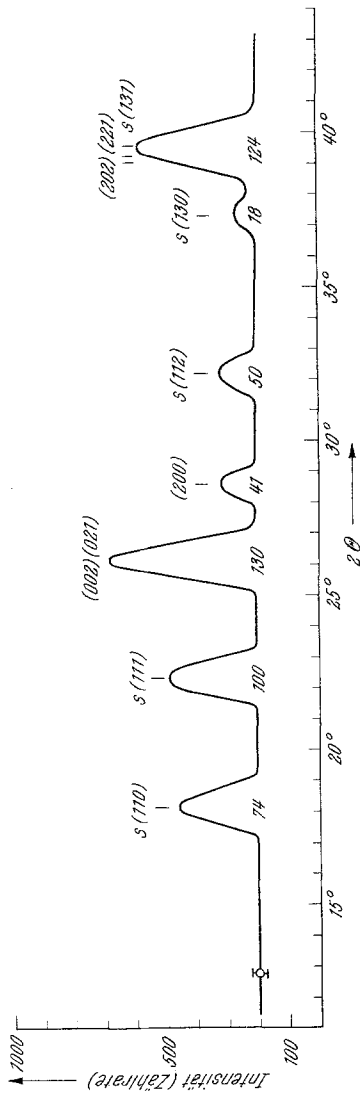


Abb. 3. Neutronenbeugungs-Aufnahme von V_2C (ζ - Fe_2N -Typ)

Interessant ist auch das Verhalten von ξ - Nb_2C gegenüber Wasserstoff bei Drucken bis 20 Atm und Temperaturen bis etwa $800^\circ C$. Wie früher beobachtet⁹, vermögen Carbide der Übergangsmetalle verhältnismäßig große Mengen an Wasserstoff einzubauen bzw. Carbohydride zu bilden. Die Phase ξ - Nb_2C nimmt dabei Wasserstoff bis zur ungefähren Zusammensetzung von $Nb_2CH_{\sim 1}$ auf, wobei das Zellvolum etwas anwächst: $a = 10,92_0$; $b = 5,01$ und $c = 3,12_3$ Å unter gleichzeitiger Annäherung an die hexagonale Symmetrie ($a/c \rightarrow 2\sqrt{3}$). Die Natur der Wasserstoffpositionen (Tetraeder- oder Oktaederlücken bzw. Grad der Ordnung) ist jedoch noch unbekannt.

Die Phase V_2C mit ζ - Fe_2N -Typ

Obwohl wegen der hier günstigeren Streuverhältnisse die Positionen des Kohlenstoffs genügend genau aus röntgenographischen Daten bestimmt werden konnten¹, wurde neuerdings eine Neutronenbeugungs-Aufnahme von dieser Phase (60 g) durchgeführt und ausgewertet. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ergibt sich vollkommene Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung bei Annahme der Kohlenstoffatome auf den Ideallagen ($y = 3/8$ statt ungefähr $3/8$, wie in der oben zitierten Arbeit¹). Diese genaue Aussage ist hier möglich, weil praktisch die Kohlenstoffatome allein die Intensitäten bestimmen.

Im Zusammenhang damit wurde auch die Anti- CdJ_2 -Struktur von Ta_2C (Tiefemperaturmodifikation) durch Neutronenbeugung bestätigt¹⁰. Inzwischen hat sich bei Untersuchungen im V—C-System die Existenz

⁹ H. Goretzki, H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1521 (1964).

¹⁰ A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel und E. K. Storms, Acta Cryst. **19**, 6 (1965).

einer weiteren V_2C -Phase ergeben, die sich hexagonal indizieren läßt und wahrscheinlich mit $\epsilon\text{-Fe}_2N$ strukturgleich ist. Die näheren Existenzbedingungen sind indessen noch nicht festgelegt. Die neue Phase wurde bei Ansätzen aus Vanadinpulver und Graphit nach Heißpressen einerseits

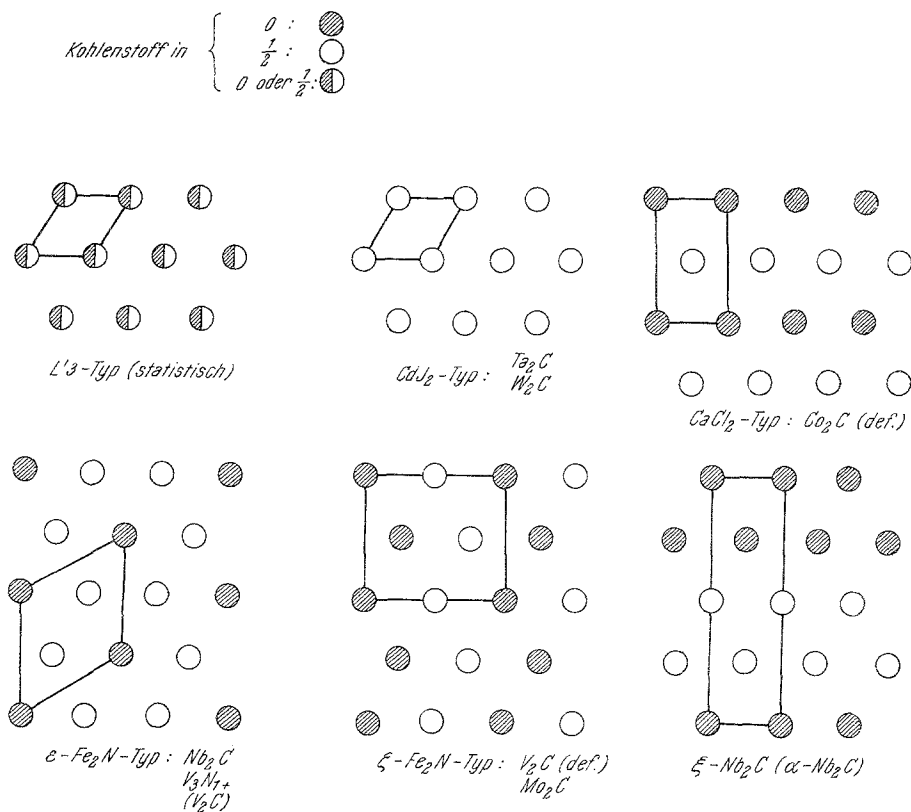


Abb. 4. Kohlenstoffpositionen (ohne Metallatompackung) gemäß verschiedenen Ordnungsmustern: def. bedeutet orthorhombische Verzerrung. [Bei $\xi\text{-Nb}_2C$ ($\alpha\text{-Nb}_2C$) ergänze man: (def.)]

erhalten sowie bei Glühen ($900^\circ C$, 7 Tage) von Pulvermischungen eines schwach sauerstoffhaltigen Vanadins mit Kohlenstoff im evakuierten Quarzrohr. Diese Phase entspricht demnach in jeder Weise dem Nb_2C mit $\epsilon\text{-Fe}_2N$ -Typ. Eine Indizierung unter der Annahme dieser Struktur führt für $\epsilon\text{-V}_2C$ (möglicherweise etwas sauerstoffhaltig) auf die Gitterparameter:

$$a = 5,00_5 \approx a_{\text{hex}} \cdot 3$$

$$c = 4,55_1 \approx c_{\text{hex}}$$

Im übrigen sind die Röntgenogramme von $\epsilon\text{-V}_2\text{C}$ und $\epsilon\text{-V}_2\text{N}_{1-x}$ (in der Literatur¹¹ als V_3N_{1+} angeführt) völlig gleich. Die letztgenannte Phase wurde aus $\text{V} + \text{VN}$ hergestellt und ist ebenfalls in der Lage, erhebliche Mengen an Wasserstoff im Gitter aufzunehmen. Ferner kann Stickstoff den Kohlenstoff in der orthorhombischen Form bis zu einem merklichen Anteil substituieren. So ist eine Probe mit $\text{V}_2\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ homogen und zeigt das gleiche Muster wie V_2C mit $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ.

Diskussion

Der Aufbau der Subcarbide von Übergangsmetallen ist daher keineswegs einfach und wird offensichtlich durch die starke Ordnungstendenz der Kohlenstoffatome in der Metallpackung bestimmt. Während man bei sogenannten Monocarbiden bisher vergeblich nach einer über den NaCl-Typ hinausgehenden Ordnungsstruktur gesucht hat — es bestehen wohl einige indirekte Hinweise dafür —, ist der geordnete Aufbau bei den Subcarbiden offenbar der Normalfall. In Abb. 4 ist eine schematische Darstellung der Kohlenstoffpositionen für verschiedene (relativ einfache) Ordnungstypen gegeben, wobei allgemein eine Besetzung von Oktaedertücken in einer hexagonalen oder fast hexagonalen Kugelpackung der Übergangsmetall-Atome vorausgesetzt ist. Es lassen sich naturgemäß noch andere, komplexere Ordnungsmuster konstruieren, doch fehlen bisher entsprechende Vertreter. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch der jeweils unterschiedliche $T\text{—C}$ -Abstand, wobei die kürzesten $T\text{—C}$ -Abstände merklich kleiner sind als in den Monocarbiden, z. B. 2,18 in $\zeta\text{-Nb}_2\text{C}$ gegenüber 2,22—2,23 für NbC_{1-x} . Noch deutlicher ist dies bei V_2C ($\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$) und VC_{1-x} zu sehen. Dieses Verhalten kann als weiterer Beweis für das Vorherrschen von starken $T\text{—C}$ -Bindungen (oder allgemein zwischen Übergangsmetall-Atom und Nichtmetall-Atom) in derartigen Hartstoff-Phasen angesehen werden.

Herrn Dr. *W. Jeitschko* danken wir für wertvolle Ratschläge, dem US-Government für teilweise Unterstützung dieser Arbeit.

Die Neutronenbeugungs-Aufnahmen wurden am Reaktor Seibersdorf der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie G. m. b. H. durchgeführt. Herrn Professor Dr. *M. J. Higatsberger* haben wir für sein großes Entgegenkommen bestens zu danken.

¹¹ S. *K. Schubert*, Die Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964. Der $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ wird hier als Fe_3N -Typ beschrieben mit Auffüllung in 0, 0, 0,250.