

# Die Kristallstruktur von $V_2C$

Von

**K. Yvon, W. Rieger und H. Nowotny**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1966)

$V_2C$  kristallisiert je nach Art der Entstehung in einer orthorhombischen Form ( $\zeta$ - $Fe_2N$ -Typ) oder mit der bekannten hexagonalen Struktur.

The subcarbide  $V_2C$  crystallizes with an orthorhombic cell ( $\zeta$ - $Fe_2N$ ) as well as with the known hexagonal cell depending on the mode of formation.

Im System Vanadium—Kohlenstoff sind seit langem das Subcarbidge  $V_2C$  sowie  $VC_{1-x}$  (Monocarbidge) bekannt<sup>1</sup>; gelegentlich wird auch eine metastabile  $\zeta$ -Phase erwähnt<sup>2</sup>. Die Struktur von  $V_2C$  wird als hexagonal dicht gepackte Wirtzelle angegeben, in deren oktaedrischen Lücken die Kohlenstoffatome statistisch verteilt sind. Diese Interpretation wurde ganz kürzlich durch den Befund einer Neutronenbeugung an „ $VC_{0,55}$ “ bestehend aus  $V_2C$  + wenig  $VC_{1-x}$  bestätigt<sup>3</sup>. In der Zwischenzeit ergaben sich jedoch mehrfach Hinweise, daß bei analogen Subcarbiden Abweichungen von diesem Strukturtyp auftreten. So fanden *Parthé* und *Sadagopan*<sup>4</sup> bei  $Mo_2C$  eine Ordnung der Kohlenstoffatome, die auch mit Hilfe von Neutronenbeugungsaufnahmen bewiesen wurde. Nach diesen Autoren ist  $Mo_2C$  zwar hexagonal (pseudohexagonal) gehört jedoch zum  $\zeta$ - $Fe_2N$ -

<sup>1</sup> Vgl. etwa *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.

<sup>2</sup> Siehe *E. K. Storms*, LA-2942 UC-25, Metals, Ceramics and Materials TID-4500 (1964).

<sup>3</sup> *A. L. Bowman*, *T. C. Wallace*, *J. L. Yarnell*, *R. G. Wenzel* und *E. K. Storms*, Acta Cryst. **19**, 6 (1965).

<sup>4</sup> *E. Parthé* und *V. Sadagopan*, Acta Cryst. **16**, 202 (1963).

Typ<sup>5</sup>, dem die orthorhombische Symmetrie  $D_{2h}^{14}$  zukommt. Wenig verschieden von dieser Ordnung ist jene bei  $Nb_2C$ , welches mit  $\varepsilon\text{-Fe}_2N$ <sup>6</sup> isotyp ist und von *Terao*<sup>7</sup> an  $Nb_2C$ -Aufdampfschichten gefunden wurde. Der Nachweis der Ordnung erfolgte hier aus Elektronenbeugungsaufnahmen. Wieder verschieden ist die Ordnung bei  $Ta_2C$  ( $TaC_{0,42}$ ) bei welchem aus Neutronenbeugungsaufnahmen ein Anti- $CdJ_2$ -Typ bestimmt wurde<sup>3</sup>. Ferner sprechen neue Befunde für das Bestehen von zwei Modifikationen des jeweiligen Subcarbides, was insbesondere durch Untersuchungen von *Rudy* et al.<sup>8</sup> gezeigt wurde. Schließlich konnten im System:  $Mo-C$  zwei auch hinsichtlich Zusammensetzung verschiedene  $Mo_2C$ -Phasen aufgefunden werden<sup>9</sup>.

Im Verlaufe einer Untersuchung des Systems:  $V-Cr-C$  wurde eine orthorhombische Verzerrung der Elementarzelle von  $V_2C$  beobachtet<sup>10</sup>. Diese Feststellung ließ sich außerdem durch die ausgedehnte Mischphasenbildung  $(V,Cr)_2C$  stützen. Die orthorhombischen Verzerrungen der hexagonalen Packung traten stets in Gegenwart der Metallphase auf; doch sieht es so aus, als ob im Zweiphasengebiet  $V_2C + VC_{1-x}$  die hexagonale Symmetrie bevorzugt sei. In diesem Zusammenhang sei ausdrücklich bemerkt, daß die Probe, an welcher die Neutronenbeugung durchgeführt wurde<sup>3</sup>, ebenfalls  $V_2C + VC$  enthielt. Das Diagramm der orthorhombischen verzerrten Phase  $V_2C$  ließ sich auch mit einer Zelle entsprechend dem  $\zeta\text{-Fe}_2N$ -Typ vollständig indizieren.

Weitere  $V-C$ -Proben wurden mit dem Ziele hergestellt, diese Struktur zu sichern. Kaltgepreßte Pulvermischungen aus Vanadin und Graphit wurden sowohl im Vak. wie unter Schutzgas (Argon) bei  $1350^\circ C$  einige Stunden zur Reaktion gebracht. Daneben wurden auch heißgepreßte Proben aus  $V$ -Metall und  $VC_{1-x}$  hergestellt und einer Homogenisierung bei  $1350^\circ C$  unterworfen. Das Verhältnis  $C/V$  wurde in engen Intervallen variiert. Proben mit 16,6; 25,4; 26,4; 27,5; 29,6; 31,5; 32,5; 33,3; 34,2 At%  $C$  zeigen nach Reaktion eindeutig wieder die orthorhombische Form neben  $V$ -Metall. Man findet aber in den Pulveraufnahmen der Legierungen mit 35,5; 35,9 und 37,3 At%  $C$  keine Aufspaltung mehr, in Übereinstimmung mit den Aufnahmen bei  $VC_{0,55}$ <sup>3</sup>. Bei 35,1 At%  $C$  scheint ein Ungleichgewicht zu bestehen, da man neben  $V_2C$  (orthorhom-

<sup>5</sup> Bezeichnung nach *K. Schubert*, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

<sup>6</sup> *K. H. Jack*, Acta Cryst. **5**, 404 (1952).

<sup>7</sup> *N. Terao*, J. Appl. Phys. [Jap.] **3**, 104 (1964).

<sup>8</sup> Siehe *H. D. Heetderks*, *E. Rudy* und *T. Eckert*, Techn. Rpt. No. AFML-TR-65-2, Part II und III, Vol. I (1965).

<sup>9</sup> *E. Rudy*, *St. Windisch* und *Y. A. Chang*, AFML-TR-65-2, Part I, Vol. I (1965).

<sup>10</sup> *H. Rassaerts*, *R. Kieffer* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **96**, 1536 (1965).

bisch) und  $VC_{1-x}$  auch die Gegenwart eines hexagonalen  $V_2C$  annehmen könnte. Von 35,5 At% C an ist neben dem hexagonalen  $V_2C$  stets  $VC_{1-x}$  zu beobachten, so daß das orthorhombische  $V_2C$  und das hexagonale  $V_2C$  hinsichtlich der Zusammensetzung nicht sehr stark voneinander abweichen dürften.

Der Wechsel der Symmetrie läßt sich mit folgender Annahme erklären. Bei Vergesellschaftung von  $VC_{1-x}$  (regulär) mit  $V_2C$  tritt zweifellos eine epitaxiale Verwachsung entlang der (111)-Ebene von  $VC_{1-x}$  mit der Basis von  $V_2C$  ein, das heißt, die hexagonale Symmetrie wird nicht gestört. Dagegen muß man beim Gleichgewicht V-Metall bzw. Mischphase mit  $V_2C$  eine Verwachsung der Basis mit der dicht belegten (110)-Ebene des Metallkristalls unterstellen, d. h. aber ein Aufwachsen von  $V_2C$  auf einem nur pseudo-hexagonalen Substrat. Tatsächlich sind alle Metall—Metall-Abstände vergleichbar; sie liegen innerhalb der bekannten Mischbarkeitsgrenzen.

Die Auswertung der hexagonalen  $V_2C$ -Phase führt auf die Gitterparameter:  $a = 2,885$ ,  $c = 4,560$  Å mit  $c/a = 1,580$ . Dies steht in Einklang mit den bei Storms und McNeal<sup>11</sup> angegebenen Werten von fünf Autoren an Proben, die jedoch im Gegensatz zu obigen Befunden auf der metallreichen Seite liegen. Nach der C-reichen Seite (also mit  $VC_{1-x}$ ) werden insbesondere die  $a$ -Werte für  $V_2C$  (hexagonal) etwas höher angegeben<sup>3</sup>. Allerdings sind nach Brauer und Schnell<sup>12</sup> die Gitterparameter der hexagonalen Phase in atomaren Ansätzen zwischen  $V(1,00)$ — $C(0,098$ — $0,522)$  praktisch konstant und stimmen mit den neu ermittelten vollkommen überein. Es wird dort auch auf die verwickelten Verhältnisse bezüglich des Ungleichgewichtes sowie die ungenügende Kenntnis des homogenen Bereiches von  $V_2C$  eingegangen. Ferner stellen diese Autoren fest, daß die Änderung der Gitterparameter überhaupt nicht nennenswert sei. Die Ursache hierfür ist sicherlich in der Bildung der orthorhombischen Phase zu suchen, welche bei einer Auswertung leicht übersehen werden kann. Da von den neuen Ansätzen auch N- und O-Bestimmungen durchgeführt wurden (kleiner als 0,8% O und N; 0,04% H), ist die orthorhombische Phase nicht durch eine weitere Nichtmetall-Komponente stabilisiert.

$V_2C$  (orthorhombisch). In Abb. 1 ist eine Pulveraufnahme der orthorhombischen Phase  $V_2C$  wiedergegeben, wobei die wesentlichen Interferenzen zusätzlich pseudo-hexagonal indiziert wurden (Abb. 2). Zum Vergleich ist auch ein Röntgenogramm der hexagonalen  $V_2C$ -Phase abgebildet. Man erkennt neben den Überstrukturlinien (nicht alle indiziert) insbesondere die Aufspaltung der pseudo-hexagonalen Reflexe. Aus der bereits früher angegebenen Indizierung<sup>10</sup> folgt (in Å):

<sup>11</sup> E. K. Storms und R. J. McNeal, J. Physic. Chem. **66**, 1401 (1962).

<sup>12</sup> G. Brauer und W. D. Schnell, J. Less Common Met. **7**, 23 (1964).

$$a = 4,57_7 = c_{\text{hex}}$$

$$b = 5,74_2 = 2a_{\text{hex}}$$

$$c = 5,03_7 \approx \sqrt{3} \cdot a_{\text{hex}}$$

Abb. 1—2

Die Auslöschungen führen unmittelbar auf  $D_{2h}^{14}$ , also auf Isotypie mit  $\text{Mo}_2\text{C}^2$  bzw.  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ . Mit den Parametern:

$$8 \text{ V in 8d) mit } x = 0,250$$

$$y = 0,130$$

$$z = 0,078$$

$$4 \text{ C in 4c) mit } y \approx 3/8$$

findet man, wie Tab. 1 erkennen läßt, ausgezeichnete Übereinstimmung in den Intensitäten. Die Linien (110) und (111) werden nur durch das Streuvermögen von Kohlenstoff bestimmt, so daß man hier den Parameter des Kohlenstoffs relativ genau überprüfen kann; die Metallparameter wurden gegenüber  $\text{Mo}_2\text{C}$  geringfügig verändert.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsvergleich (ohne Absorption) von V<sub>2</sub>C (orthorhombisch); CrK $\alpha$ -Strahlung

( <i>hkl</i> ) pseudohex.	( <i>hkl</i> )	( <i>hkl</i> ) kub.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ , beob.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ , ber.	Int. gesch.	Int. ber.	Bem.
	(110)		102,4	102,7	s <sup>-</sup>	26	
	(111)		154,5	154,4	s	24	
	(020)		—	159,2	—	3	
(10 $\bar{1}$ 0)	{(002) (021)		206,8 211,2	206,8 210,9	m m	120 145	
	(111)		227,1	230,5	s <sup>-</sup>	—	VC <sub>1-x</sub>
(0002)	(200)		251,8	251,6	st	365	
(10 $\bar{1}$ 1)	{(102) (121)		268,9 274,1	269,7 273,8	st <sup>+</sup> sst	530 1000	
	(110)		286—288	282	s	—	V
	(112)	(200)	309,9	309,5	s	6	K; VC <sub>1-x</sub>
	(211)		—	343,1	—	0	
	(022)		—	366,0	—	1	
	(220)		—	410,8	—	1	
	(130)		—	421,1	—	2	
	(122)		—	429,0	—	0	
(10 $\bar{1}$ 2)	{(202) (221)		458, — — 462 diff.	458,4 462,5	mst— —st	{140 210	
	(131)		472,2	472,8	sss	3	
	(212)		—	498,2	—	0	
	(113)		567,5	568,0	sss	2	
	(310)		—	605,9	—	1	
	(222)		—	617,6	—	1	
(11 $\bar{2}$ 0)	(023)		624,0	624,5	st	300	
	(132)		—	627,9	—	2	
	(040)		636,8	636,8	m	140	
	(311)		—	657,6	—	2	
	(231)		—	661,5	—	0	
	(123)		—	687,4	—	5	
	(041)		689,5	688,5	ss	{0,8	
	(141)		751,7	751,4	s <sup>-</sup>	6,5	
	(213)		—	756,7	—	0	
(10 $\bar{1}$ 3)	{(302) (321)		771,5 777,5	772,9 777,0	m st	185 400	
	(312)		—	812,7	—	2	
	(232)		—	816,6	—	0	
	(004)		827,2	827,2	ss	12	
	(042)		843,2	843,6	s	70	
(11 $\bar{2}$ 2)	(223)		876,0	876,1	st	500	
	(133)		—	886,4	—	3	
	(240)		888—	888,4	—	300	
(20 $\bar{2}$ 1)	{(104) (142)		—891 905,5	890,1 906,5	st st	{320 560	
	(330)		—	924,3	—	2	
	(114)		928,6	929,9	sss	4	

K = Koinzidenz, diff. = diffus

Als interatomare Abstände ergeben sich (in Å):

V umgeben von C =	2,01
	2,01
	2,05
V umgeben von V =	2,78 (2)
	2,84 (2)
	2,86 <sub>5</sub> (2)
	2,86 <sub>5</sub> (2)
	2,87 <sub>0</sub> (2)
	2,92 <sub>0</sub> (2)
C umgeben von V =	2,01 (2)
	2,01 (2)
	2,05 (2)

Interessant ist die Tatsache, wonach infolge der Parameteränderung gegenüber der Idealstruktur (hexagonal) der kürzeste V—V-Abstand in die Nähe von  $2r_V$  zu liegen kommt.

Wird ein Pulverdiagramm dieser orthorhombischen Phase nach einer hexagonal dichten Packung ausgewertet, indem man z. B. die starken Linien (023) und (321) hexagonal als  $(11\bar{2}0)$  bzw.  $(10\bar{1}3)$  auffaßt, so ergibt sich in der Tat ein  $a$ -Wert von etwa 2,90 Å, womit sich die in der Literatur aufscheinenden Daten erklären lassen.

Es sei noch bemerkt, daß sich beim Heißpressen von Mischungen aus  $VC_{1-x} + V$ -Metall zuerst die hexagonale Form  $V_2C$  einstellt, wobei noch freies Metall zu sehen ist. Man kann also Proben, bestehend aus hexagonalem  $V_2C +$  Metall, durchaus erhalten. Bei diesem Herstellungsverfahren tritt jedoch nach zusätzlichem Glühen (7 stdg. bei 1400, dann 6 Stdn. bei 1450° C) wieder die orthorhombische Form auf, die dann einen etwas geringeren Aufspaltungsgrad besitzt als die hier ausgewerteten Proben. Demnach ist die Art der Wärmebehandlung entscheidend für die verschiedenartige Ausbildung von „ $V_2C$ “. So ergeben sich für  $VC_{0,45}$ , gebildet aus  $VC_{1-x} + V$ -Metall durch Heißpressen und 13 stdg. Glühen, nachfolgende Gitterparameter:  $a = 4,57_5$ ;  $b = 5,76_0$ ;  $c = 5,02$  Å, d. h. geringfügig verschieden von den oben angegebenen. Zur Aufklärung dieser komplizierten Verhältnisse dürften hier Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen nicht zu umgehen sein.

Dem US-Government danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.