

Zur Kristallstruktur von W_2C

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Yvon, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. Januar 1968)

Der Aufbau der Subcarbide T_2C ($T = V, Nb, Ta$) sowie der Carbohydride T_2CH ($T = Ti, Zr, Hf, V, Nb$) ist durch die starke Ordnungstendenz der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome in einem hexagonal dicht gepackten Metallgitter gekennzeichnet. Die geordnete Einlagerung der Nichtmetalle führt deshalb häufig zur Bildung von Überstrukturen, wobei vorzugsweise der ϵ - Fe_2N -Typ und der ζ - Fe_2N -Typ auftreten. Bei ζ - V_2C und ξ - Nb_2C führt die Ordnung zudem zu einer Abweichung von der hexagonalen Symmetrie, die sich auch in einer orthorhombischen Verzerrung des metallischen Wirtgitters manifestiert¹. Die orthorhombische Verzerrung bei V_2C und Nb_2C wurde kürzlich auch von *Rudy* et al. beobachtet². Diese Verzerrungen werden durch Einbau von Wasserstoff teilweise wieder aufgehoben¹. Das Subcarbid Ta_2C kristallisiert im Anti- CdJ_2 -Typ, der auch das Wirtgitter für den Wasserstoff bei den hexagonalen Carbohydriden der IV A-Metalle bildet.

Auch bei den Subcarbiden der VI A-Metalle ist der geordnete Aufbau der Normalfall. So wurde bei Untersuchungen im Dreistoff $V-Cr-C$ in der $(V, Cr)_2C$ -Phase auch noch bei einem Cr/V -Verhältnis von 1,5 gefunden, daß die Ordnung der Kohlenstoffatome im ζ - Fe_2N -Typ erhalten bleibt³.

¹ K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer, *Mh. Chem.* **98**, 34, 2164 (1967).

² E. Rudy und Ch. E. Brukl, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 265 (1967).

³ H. Rassaerts, R. Kieffer und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **96**, 1536 (1965).

Im Falle des Subcarbides Mo_2C ist dieselbe Kohlenstoffordnung seit langem bekannt; allerdings bleibt die Struktur pseudohexagonal⁴. Von *Rudy* et al.⁵ wird bereits auf das Bestehen von zwei Mo_2C -Modifikationen hingewiesen, so daß das Auftreten einer weiteren Ordnungsstruktur in diesem System wahrscheinlich ist.

Das System Wolfram—Kohlenstoff wurde von zahlreichen Autoren beschrieben⁶. So beobachteten *Rudy* und *Windisch*⁷ mit Hilfe von Differential-Thermoanalysen zwei Phasenübergänge, denen sie verschiedene Ordnungszustände des Kohlenstoff-Teilgitters zuschreiben. Als γ - W_2C wird die hexagonale Phase mit statistischer Verteilung der C-Atome bezeichnet. Diese Phase reicht von 2450° C bis zum Schmelzpunkt. Durch Abschrecken der W_2C -Proben von Temperaturen um 2400° C in einem Zinnbad erhielten diese Autoren eine orthorhombische Modifikation β - W_2C . Das Röntgenogramm dieser Phase zeigt ähnlich wie das von ζ - V_2C oder ξ - Nb_2C Aufspaltungen einiger pseudohexagonaler Reflexe. Die Gitterparameter werden mit:

$$a = 4,728, b = 6,009, c = 5,193 \text{ \AA}$$

angegeben. Die Abweichung von der hexagonalen Symmetrie ist hier wesentlich kleiner als bei ζ - V_2C oder ξ - Nb_2C , nähert sich also dem pseudohexagonalen Mo_2C . Gestützt auf Untersuchungen im System Mo—W—C wird für diese Phase auch eine Kohlenstoffordnung gemäß dem ζ - Fe_2N -Typ vorgeschlagen.

Als α - W_2C wird schließlich die hexagonale Phase mit Anti-Cd J_2 -Struktur bezeichnet, welche von *Butorina* und *Pinsker*⁸ mittels Elektronenbeugung ermittelt wurde.

Experimentelles

Pulveransätze von Wolfram und Kohlenstoff (etwa 200 g) im atomaren Verhältnis C/W = 0,5 wurden heißgepreßt und bis zu 3 Stdn. im Hochvakuum geglüht. Da die Art der Temperaturbehandlung maßgebend für die Ausbildung der verschiedenen Kohlenstoffordnungen in W_2C zu sein scheint, wurde ein Teil des Ansatzes von 2400° langsam abgekühlt (etwa 100°/min), während die restlichen Proben von 2400°, 2300°, 2200° bzw. 2100° C in einem Sn-Bad im Hochvak. abgeschreckt wurden.

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

⁵ *E. Rudy*, *St. Windisch* und *Y. A. Chang*, AFML-TR-65-2, Part I, Vol I, (1965).

⁶ Siehe *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Hartstoffe*, Springer-Verlag, Wien 1963.

⁷ *E. Rudy*, *St. Windisch* und *J. R. Hoffmann*, AFML-TR-65-2, Part I, Vol. **6** (1965).

⁸ *L. N. Butorina* und *Z. G. Pinsker*, *Soviet. Phys. Cryst.* **5**, 560 (1960).

⁹ *E. Parthé* und *V. Sadagopan*, *Mh. Chem.* **93**, 264 (1962).

Die Röntgenogramme aller Proben waren praktisch gleich und zeigten das bekannte Linienmuster der hexagonal dichten Metallpackung von W_2C . Die Gitterparameter der einfachen Zelle stimmen mit den bekannten Werten überein:

$$a = 2,99_2 \text{ \AA}, \\ c = 4,72_1 \text{ \AA}.$$

Keine der abgeschreckten Proben zeigte Tendenz zu einer orthorhombischen Verzerrung. Danach ist zu schließen, daß in diesem Fall die Abschreckung nicht intensiv genug war.

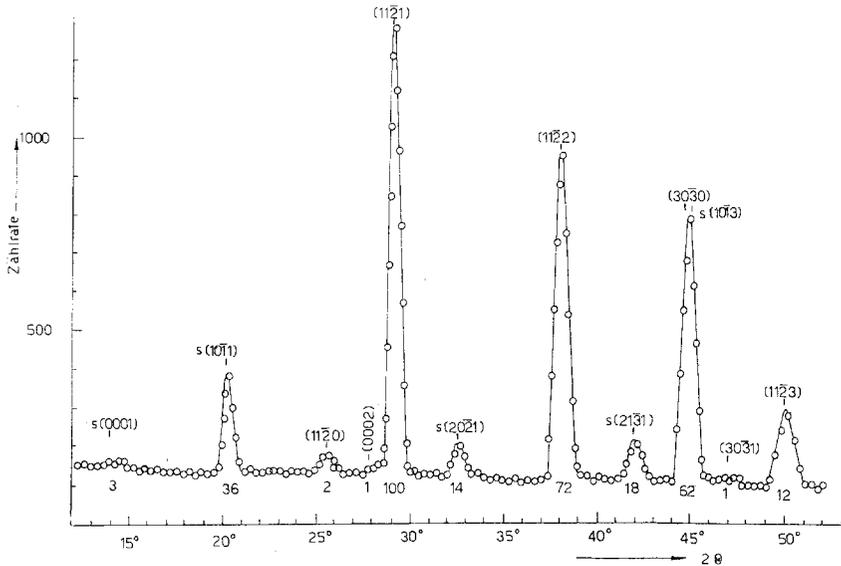


Abb. 1. Neutronenbeugungs-Diagramm von W_2C mit ϵ - Fe_2N -Typ

Zur Bestimmung der Kohlenstoffpositionen wurden an diesen Proben Neutronenbeugungsaufnahmen durchgeführt. Es zeigten alle Ansätze im wesentlichen dasselbe Beugungsdiagramm (Abb. 1). In diesem treten nunmehr überraschenderweise Kohlenstoff-Überstrukturlinien *s(hk \bar{l})* auf, welche das Vorliegen einer neuen W_2C -Ordnungsstruktur anzeigen. Diese entspricht wieder dem ϵ - Fe_2N -Typ. Die Gitterparameter dieser Phase sind demnach:

$$a = 5,18_4 \text{ \AA} (2,99_2 \cdot \sqrt{3}) \\ c = 4,72_1 \text{ \AA}; c/a = 0,911.$$

Die Zahlen unter den Interferenzen in Abb. 1 geben die berechneten Intensitäten an. Die Streulängen von W und C sind: $f_W = 0,47 \cdot 10^{-12}$ cm und $f_C = 0,66 \cdot 10^{-12}$ cm. Die Wellenlänge der thermischen Neutronen betrug: $= 1,131 \text{ \AA}$.

Die Ordnung der von hohen Temperaturen abgeschreckten Proben ist jedoch nicht vollständig, sondern ein Teil der Kohlenstoffatome nimmt bereits die Plätze von statistisch verteilten Oktaeder-Lücken ein. Dies geht aus

den schwächeren Intensitäten aller Überstrukturlinien $s(hkil)$ hervor. Die beobachtete „ $\epsilon-W_2C$ “-Ordnungsphase scheint also in den L'_3 -Typ bei höheren Temperaturen überzugehen. Nach tieferen Temperaturen zu wurde in keinem Fall ein Abweichen der Struktur vom $\epsilon-Fe_2N$ -Typ gefunden. Auch Wolframcarbid-Proben, die neben W_2C noch freies Wolfram oder WC enthielten, zeigten dieselbe Struktur der hexagonalen Phase. Die Neutronenbeugung einer Legierung „ $WC + W_2C$ “ bestätigt darüber hinaus die Kristallstruktur der WC-Phase⁹.

Die verschiedenen Kohlenstoffordnungen in den Subcarbiden wurden bereits eingehend besprochen¹. Es sei noch bemerkt, daß komplexere Ordnungsmuster durchaus zu erwarten sind. Auch ist es möglich, daß sich bereichsweise verschiedene Ordnungen einstellen. Eine allgemeine Aufklärung des Problems setzt daher eine Neutronenbeugungs-Analyse bei hohen Temperaturen voraus.

Herrn Prof. *Higatsberger* danken wir für die freundliche Aufnahme im Reaktorzentrum-Seibersdorf der Österr. Studiengesellschaft GmbH. für Atomenergie. Die Arbeiten wurden teilweise durch das U. S. Government unterstützt.