

Der Einfluß von Wasserstoff auf Titancarbid

Von

H. Goretzki, H. Bittner und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 30. Juli 1964)

Beim Hydrieren von TiC_{1-x} -Proben wird erstens Wasserstoff in den Defektmischkristall des Monocarbids eingebaut. Zweitens entsteht eine ternäre Phase der ungefährnen Zusammensetzung Ti_2CH , die eine hexagonal dicht gepackte Wirtzelle besitzt. Die Gitterparameter dieser ternären Phase werden ermittelt. Dehydrieren liefert wieder die wasserstoff-freien Phasen TiC_{1-x} oder $TiC_{1-x} + \alpha\text{-Ti}$. Die analoge ternäre Phase wird auch im System: $Hf-C-H$ gefunden. Die Phasen Ti_2CH und Hf_2CH schließen sich in den Gitterparametern und vor allem im c/a -Verhältnis weitgehend an V_2C , $(Cr_{0,8}W_{0,2})_2C$ bzw. Ta_2C und W_2C an.

Hydrogen dissolves in titanium carbide having a carbon defect. A ternary compound of the approximative formula Ti_2CH has been detected, a hexagonal close packed parent lattice being determinated. Dehydrogenation leads to the starting carbides again. The formation of the analogous phase Hf_2CH has also been observed. The lattice of the both compounds can be related to those of the respective carbides such as V_2C , $(Cr_{0,8}W_{0,2})_2C$, Ta_2C and W_2C .

Obgleich die technisch wichtigen Übergangsmetalcarbide vielfach in Wasserstoffatmosphäre geeglüht werden, ist bis jetzt wenig bekannt geworden, welche Rolle dem Wasserstoff hierbei zukommt. So wird behauptet, daß bei stöchiometrischem TiC , das im übrigen sehr schwer herzustellen ist, keinerlei Veränderung durch Wasserstoff erfolgt. Im Zusammenhang mit der Beständigkeit von TiC und anderen hochschmelzenden Carbid- sowie Nitridphasen wurde erst kürzlich auch das Verhalten von TiC gegenüber atomarem Wasserstoff zwischen 300° und $2000^\circ K$

geprüft¹, wobei im Falle der Carbide, wie TiC, ZrC, HfC und anderer, innerhalb der Meßgenauigkeit keinerlei Reaktion beobachtet wurde. Allerdings erschien vor kurzer Zeit eine Notiz², wonach in La(Ti, Zr, Hf, V)—C—H-Systemen eine Verbindung gemäß $T\text{C}\cdot\text{T}\text{H}_x$ (T = Übergangsmetall) gebildet werden soll. Das Problem einer Hydrierung der Carbide von Übergangsmetallen erscheint jedoch nicht allein vom Standpunkt einer Reaktion des Carbids schlechthin interessant, sondern auch deshalb, weil die Wirkung von zwei Nichtmetallatomen sehr verschiedener Größe kristallechemisch neue Möglichkeiten bietet.

In der Folge wird über Ergebnisse von Untersuchungen an den Teilsystemen: (Ti, Zr, Hf) mit den entsprechenden Carbiden und Hydriden, insbesondere im Gebiete: Ti—TiC— TiH_2 , berichtet, wobei für die Charakterisierung die röntgenographische Methode, für die Frage des Einbaus von Wasserstoff auch die NMR-Methode herangezogen wurde. Über die Meßergebnisse nach dem letztgenannten Verfahren wurde gesondert berichtet³.

Herstellung der Proben

Ausgegangen wurde von Proben, welche durch Heißpressen von Ti-Hydrid (Metal Hydrides Corp., Beverly [Mass.], Grade E) mit Ruß in verschiedenen Verhältnissen hergestellt worden sind. Der Kohlenstoffgehalt der Proben wurde durch Analysen kontrolliert. Pulveraufnahmen ergaben die in Tab. 1 zusammengestellten Gitterparameter, die in sehr guter

Tabelle 1. Zusammensetzung, Aufbau, Gitterparameter der Ausgangssubstanzen und Hydrierbedingungen

C gebunden At%	Phasen	a	a und c (\AA)	Art der Hydrierung (H_2 -Druck)
20	α -Ti + TiC_{1-x}	4,290	2,950	4,247
31	TiC_{1-x}	4,293		
33,5	TiC_{1-x}	4,300		
35,5	TiC_{1-x}	4,306		
38	TiC_{1-x}	4,312		
40	TiC_{1-x}	4,315		
43	TiC_{1-x}	4,320		
45	TiC_{1-x}	4,322		
48,1	TiC_{1-x}	4,326		
				{ 1. (780 Torr)
				{ 2. (50—75 Atm)
				{ (50—75 Atm)

Übereinstimmung mit diesen Analysen einerseits und den Literaturwerten andererseits stehen. Außerdem wurden einige dieser so gewonnenen

¹ C. E. May, D. Koneval und G. C. Fryburg, NASA MEMO 3-5-59 E März 1959; C. E. May und P. D. Hoekstra, NASA TN D-844 Mai 1961; W. H. Philipp, NASA TN-1053 August 1961.

² J. Rexer, Dissert. Abstr. 23, 853 (1962).

³ H. Bitner, Mh. Chem. 95, 1514 (1964).

Ausgangsproben auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft. Die hergestellten Proben liegen vornehmlich im Bereich der Monocarbidd-Phasen, aber auch im heterogenen Gebiet, bestehend aus α -Ti + TiC_{1-x} ; es wurde deshalb in das zu untersuchende Problem die Hydridbildung von Titan miteinbezogen. Der Aufbau des Systems Titan-Wasserstoff ist ziemlich eingehend untersucht worden, wenn auch besonders in Hinblick auf die Löslichkeit von Wasserstoff in α -Ti eine merkliche Diskrepanz bestehen blieb. Nach einer Arbeit von G. Hägg⁴ existieren neben der Mischphase α -Ti(H), die bis 33 At% H reichen soll ($a = 3,11$, $c = 5,02 \text{ kX} \cdot E$), die Hydride TiH (β -Phase) sowie TiH_2 (γ -Phase). Die β -Phase besitzt danach eine kfz. Struktur mit $a = 4,39 \text{ kX} \cdot E$, TiH_2 gehört offensichtlich einem schwach tetragonal verzerrten CaF_2 -Typ an. Dagegen findet Mac Quillan⁵ eine viel geringere Löslichkeit von Wasserstoff in α -Ti (8 At%), wie dies unmittelbar aus der geringen Änderung der Zellparameter von α -Ti hervorgeht. Es sei allerdings bemerkt, daß die Löslichkeiten wie auch die Stabilität der Hydride sehr stark von Druck und Temperatur abhängen. Auch in einer neuen Arbeit von Sof'ina, Azarkh und Orlova⁶ ist, wie aus deren Abb. 3 ersichtlich, praktisch keine Gitteränderung von α -Ti festzustellen, wenngleich diese Autoren eine Löslichkeit von 15 At% H angeben.

Hydrierung und Dehydrierung der TiC-Proben

Der zur Hydrierung verwendete Wasserstoff aus einer Bombe wurde über Titan-Schwamm bei 700°C gegetttert.

Es wurden durchschnittlich Probenmengen (Pulverform) von 0,5 g in einem Mo-Schiffchen im Quarzrohr kurzzeitig auf etwa 1000°C gebracht; dabei herrschte schwacher H_2 -Überdruck. Sodann wurden die Proben bei 600°C 4 Stdn. unter H_2 -Überdruck belassen. Außerdem erfolgte die Hydrierung einer Serie von Carbidproben in einem Druckofen zwischen 50—75 Atm H_2 im Bereich von 400—900°C. Nach Abschalten des Ofens wurde der Druck bis zum Erkalten belassen.

Dehydriert wurde bei 600, 800 und 1100°C in der abgeschlossenen Apparatur (Mo-Schiffchen) bis auf einen Wasserstoffdruck von 1 Torr. Der Wasserstoffgehalt der so behandelten Proben wurde in jeder Phase (Hydrierung oder Dehydrierung) analytisch ermittelt*.

Ergebnisse

Bereits die ersten hydrierten Proben von TiC_{1-x} (TiC mit Kohlenstoffdefekt) zeigten überraschenderweise eine beträchtliche Aufnahme von Wasserstoff, der in keinem Fall mit einer bloßen Adsorption erklärt werden konnte.

Der Bereich $TiC_{1-x}-H$

Es besteht Übereinstimmung mit dem Befund in den zitierten Arbeiten¹ hinsichtlich der Wasserstofflöslichkeit in stöchiometrischem

* Für die Durchführung der Analysen sind wir Herrn Dr. J. Zak zu Dank verpflichtet.

⁴ G. Hägg, Z. physik. Chem. B **11**, 433 (1931).

⁵ A. D. Mac Quillan, Proc. Roy. Soc. A **204**, 309 (1950).

⁶ V. V. Sof'ina, Z. M. Azarkh und N. N. Orlova, Kristallografiya **3**, 539 (1958).

bzw. fast stöchiometrischem TiC. Eine derartige TiC-Probe zeigte nach Hydrieren weder Aufnahme von H₂ noch eine Änderung des Gitterparameters. Dagegen nimmt mit steigendem Kohlenstoffdefekt in TiC_{1-x} die H₂-Aufnahme sehr rasch zu. So findet man bei einer homogenen Probe TiC_{1-x} mit 36 At% C ($x = 0,56$) sowohl nach Hydrieren unter schwachem Überdruck wie auch bei höherem Druck (bis 75 At) einen Wasserstoffgehalt von 20 At% H.

Die Legierung bleibt dabei röntgenographisch einphasig und weist einen geringfügig vergrößerten Gitterparameter auf, der von $a = 4,306$ auf $a = 4,310 \text{ \AA}$ ansteigt. Die Homogenität bezüglich des Wasserstoffs ließ sich auch durch NMR-Messungen sicherstellen³. Durch Erhitzen auf 1100 °C wurde der Wasserstoff vollständig aus dem Gitter entfernt. Dagegen ließ sich in Carbohydriden, die bei 900 °C dehydriert wurden, noch Wasserstoff nachweisen.

Beim vollständigen Dehydrieren kontrahiert allerdings das TiC_{1-x}-Gitter nicht auf den ursprünglichen Wert. Mit Rücksicht auf die starke Expansion, welche der Wasserstoff bei Titanmetall in den Titanhydriden bewirkt, ist dieser Befund bemerkenswert, wie überhaupt die geringfügige Aufweitung des TiC_{1-x}-Gitters bei Einbau von rund 20 At% H eine auffallende Erscheinung ist. Man kann dies mit der hohen Stabilität von TiC (sehr starke Ti—C-Bindungen) in Zusammenhang bringen. Bei

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme des hexagonal dicht gepackten Ti-Carbohydrids, Cu—K α -Strahlung

Index	θ	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.
(010)	16,9	84,5	83,2
(002)	18,1	96,5	92,9 K
(011)	19,1	107,1	106,4
(012)	24,9	177,3	176,1
(110)	30,1	251,5	249,5 K
(013)	32,8	293,4	292,2
(112)	35,9	343,8	342,5 K
(021)	36,8	358,8	355,9
(022)	40,7	425,2	425,6
(014)	42,4	454,7	454,6
(023)	47,4	541,8	541,7
(121)	51,1	604,0	605,6 K
(114)	52,0	621,0	621,0
(122)	55,3	675,3	675,3
(030)	59,9	748,8	749,0
(123)	62,8	791,1	791,4
(032)	66,6	842,3	842,3
(025)	72,9	913,5	913,0

Die Linien des kubischen TiC_{1-x}H_y wurden fortgelassen.

K = Koinzidenz.

schwachem Hydrieren von TiC_{1-x} (mit 31 und 33,5 At% C) beobachtet man dasselbe Verhalten, das heißt, der H-Gehalt bei Probe mit 31 At% C beträgt rund 24 At% H gemäß einer Zusammensetzung $\text{TiC}_{0,46}\text{H}_{0,46}$.

Danach entwickelt sich das homogene Gebiet von TiC_{1-x} im Dreistoff mit Wasserstoff zu einem nach diesem zulaufenden Feld. Druckhydrierte Proben mit 31 und 35,5 At% C im Ausgangs-Titancarbid zeigen röntgenographisch nunmehr neben $\text{TiC}_{1-x}\text{H}_y$ eine weitere Kristallart, die sich mit einer hexagonal dicht gepackten Wirtzelle indizieren läßt. Ein ähnliches Ergebnis scheint auch *Rexer*² gefunden zu haben, doch fehlen dort nähere Daten. Der ermittelte H-Gehalt in den beiden hydrierten Proben beträgt 24,5 bzw. 29,5 At% H, doch läßt dies wegen der Heterogenität keine genaue Aussage über den H-Gehalt der neuen Phase zu, da das Mengenverhältnis röntgenographisch schwer abzuschätzen ist. Als Beweis für die Indizierung ist in Tab. 2 eine Auswertung des hydrierten Carbids mit 31 At% C (Ausgang) wiedergegeben. Die Auswertung der neuen ternären Kristallart, die in der Folge mit T bezeichnet werden soll, führt zu den Gitterparametern

$$\begin{aligned}a &= 3,078 \text{ \AA}, \\c &= 5,047 \text{ \AA}, \\c/a &= 1,641.\end{aligned}$$

Diese Phase steht mit $\text{TiC}_{1-x}\text{H}_y$ ($a = 4,30 \text{ \AA}$) im Gleichgewicht. Auf Grund der Gitterparameter von T, die übrigens, vom Wasserstoff abgesehen, auf das Vorliegen einer analogen Phase wie etwa V_2C , Nb_2C usw. hinweisen, könnte man versucht sein, die ternäre Phase T mit dem von Hägg beobachteten maximal aufgeweiteten α -Ti(H) mit: $a = 3,11$ und $c = 5,01 \text{ \AA}$ zu identifizieren. Es zeigt sich eindeutig, daß beim Dehydrieren solcher Proben, welche die T-Phase enthalten, der ursprüngliche Zustand, nämlich α -Ti + TiC_{1-x} , vollkommen wieder hergestellt wird (Reversibilität). Demnach handelt es sich bei der T-Phase um ein Carbohydrid, dessen Zusammensetzung, wie weiter unten ausgeführt wird, bei etwa Ti_2CH bzw. $\text{TiC} \cdot \text{TiH}_x$ liegt. Ob sich mit diesem Sachverhalt die stark verschiedene Wasserstofflöslichkeit in α -Ti und insbesondere die offensichtliche Diskrepanz in den Gitterparametern deuten läßt, soll Gegenstand weiterer Untersuchungen bleiben.

Das Gebiet α -Ti— TiC_{1-x} —H

Wie bereits die leichte Hydridbildung von α -Titan erwarten läßt, sollte im heterogenen Bereich die H_2 -Aufnahme noch rascher vor sich gehen. Tatsächlich tritt nunmehr nach Hydrieren wieder die ternäre Phase T auf, je nach dem jeweiligen Wasserstoffgehalt. Durch Wasserstoffabbau werden demnach die entsprechenden Zwei- und Dreiphasenfelder durchlaufen.

Eine bei 75 Atm. hydrierte Probe mit 20 At% C (Ausgang) weist neben TiH ($a = 4,44_6$ Å) die T-Phase in einem sehr gut kristallisierten Zustand auf. Die Gitterparameter derselben betragen:

$$\begin{aligned}a &= 3,08 \text{ \AA}, \\c &= 5,05 \text{ \AA}, \\c/a &= 1,64.\end{aligned}$$

Der H-Gehalt lag bei 49 At%. Diese Probe wurde nun bei zwei verschiedenen Temperaturen teilweise dehydriert.

1. Bei 600°C und einem Gleichgewichtsdruck von 1 Torr läßt sich mit Sicherheit das Dreiphasenfeld: T-Phase + α -Ti(H) + TiH feststellen.

2. In der bei 800°C dehydrierten Probe findet man die ternäre Phase T mit den Parametern

$$\begin{aligned}a &= 3,059 \text{ \AA}, \\c &= 4,99 \text{ \AA}, \\c/a &= 1,632,\end{aligned}$$

neben $\text{TiC}_{1-x}\text{H}_y$ mit dem verhältnismäßig kleinen Parameter von $a = 4,28$ Å. Der H-Gehalt in dieser Phase ist offensichtlich sehr niedrig. Das mit beiden noch im Gleichgewicht stehende α -Ti(H) unterscheidet sich mit $a = 2,945$ Å und $c = 4,702$ Å nur ganz wenig von reinem α -Titan.

Interessant ist auch die Gegenüberstellung der Gitterparameter von Ti_2CH mit jenen der Subcarbide V_2C und $(\text{Cr}_{0,8}\text{W}_{0,2})_2\text{C}$ ⁷, aus welcher der monotone Abfall von a , c und c/a ersichtlich ist.

Untersuchungen an den Systemen mit Zr und Hf weisen auf ganz ähnliche Verhältnisse hin. Darüber sowie über eine Systematik von Übergangsmetall—C—H Kombinationen wird später berichtet.

Es sei noch bemerkt, daß eine Hydrierung (75 At% H) von HfC_{1-x} (37,39 und 41 At% C) auch von ZrN_{1-x} wieder zur Bildung einer analogen Phase T führt. So lassen sich z. B. die Röntgenogramme, von der Mischphase $\text{HfC}_{1-x}\text{H}_y$ abgesehen, mit einer hexagonal dichten Packung: $a = 3,28_0$, $c = 5,44_5$ Å und $c/a = 1,66$ indizieren. Demnach handelt es sich wieder um eine Kristallart der ungefähren Zusammensetzung Hf_2CH ; das heißt, daß sich diese Carbohydride an die Subcarbide Ta_2C und W_2C vollkommen anschließen, was durch Vergleich der Gitterparameter in auffälliger Weise in Erscheinung tritt. Auch hier dürfte die Position des Wasserstoffs ein interessantes Problem bieten.

Dem US-Government wird für Unterstützung gedankt.

⁷ P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny, Planseeber. Pulvermetallurg. **12**, 89 (1964).