

Ein Beitrag zum Dreistoff: Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff

Die Phase $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

Von

W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und dem
Metallwerk Plansee, A. G. Reutte/Tirol

(Eingegangen am 4. Dezember 1962)

Der Aufbau des Systems: Mo—Al—C im Gebiet hochschmelzender Legierungen, die durch Sintern und Heißpressen hergestellt werden, ist durch das Bestehen einer ternären Kristallart der ungefähren Zusammensetzung $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ charakterisiert. Die Struktur dieser Phase läßt sich vom β -Mangantyp herleiten.

Kombinationen von Übergangsmetallen und Metalloiden sind in letzter Zeit an verschiedenen Stellen ausführlich untersucht worden; insbesondere gilt dies für die Metalle der Eisengruppe¹. Außerdem ist vom Standpunkt der kristalchemischen Systematik das Verhalten hochschmelzender Übergangsmetalle mit zwei B-Elementen z. B. Me—B—C, Me—Si—C oder Me—Al—Si von erheblichem Interesse². Molybdän-carbid wird außerdem als Auflagematerial bei neuen Verfahren der technischen Aluminiumgewinnung verwendet, so daß der Untersuchung des Systems: Mo—Al—C unmittelbare praktische Bedeutung zukommt.

Über den Dreistoff: Mo—Al—C, über den als ersten in der Reihe solcher Legierungen berichtet wird, ist bisher nichts bekannt; indessen sind die Randsysteme weitgehend erforscht. So bestehen im Paar: Mo—Al die Phasen Mo_3Al^3 , Mo_3Al_8 sowie mehrere Al-reiche Kristallarten⁴. Mo_3Al_8 , dessen Struktur vor einiger Zeit von *W. H. Taylor*⁴

¹ Vgl. *H. H. Stadelmaier*, Z. Metallkde. **52**, 758 (1961).

² *O. Schob, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Planseeber. Pulvermetallurgie **10**, 65 (1962).

³ *J. L. Ham und A. J. Herzig*, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. **73**, 727 (1951).

⁴ *W. H. Taylor*, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, England, Techn. (Final) Report, Contract No. AF 61(052)-50, 21. August 1961.

ermittelt wurde, liegt zwischen den Phasen MoAl_2 und MoAl_3 , die von *F. Sperner*⁵ angegeben wurden. Nach *Taylor* entspricht jedoch Mo_3Al_3 der von *Sperner* beobachteten Phase MoAl_3 , während das Dialuminid offensichtlich nicht immer gefunden wird⁶. Über das System: Mo—C wurde zuletzt von *E. Rudy* und *F. Benesovsky*⁷ eine ausführliche Darstellung gegeben. Schließlich ist im Zweistoff: Al—C die Phase Al_4C_3 seit langem bekannt⁸.

Probenherstellung

Es bestand die Absicht, in erster Linie das Gebiet der hochschmelzenden Legierungen in seinem Aufbau zu erfassen. Etwa 30 Proben wurden daher dementsprechend über den Bereich zwischen 35 und 100 At.% (Mo + C) verteilt. Die Ausgangsstoffe waren Molybdän der Metallwerk Plansee A. G. (99,95% Mo), Aluminium-Pulver der Fa. Dr. Marx, Hallein*; und Ruß der Fa. Degussa („reinst“). Mischungen (etwa 5—25 g) wurden in verschiedenen Ansätzen in Graphithülsen kalt gepreßt, sodann auf etwa 1500°C rasch aufgeheizt und möglichst schnell wieder abgekühlt. Es sei bemerkt, daß man bei langsamem Aufheizen bis auf etwa 1000°C zu keinen einheitlichen Proben gelangt, weil einerseits die Carburierung erst bei einer wesentlich höheren Temperatur einsetzt, und andererseits das Aluminium ausseigert. Die aluminiumarmen Legierungen konnten nach erfolgter Reaktion durch Heißenpressen gut nachverdichtet werden. Die Nachverdichtung führt dagegen bei aluminiumreichen Proben zum gegenteiligen Effekt; die aluminiumreichen Phasen werden nämlich dabei vollständig ausgepreßt. Sämtliche Proben wurden bei 1000°C im Wolframrohr-Kurzschlußofen unter gegetertem Argon 20—30 Stdn. geglüht. Als Getter diente metallischer Zirkonium-Schwamm. Die Al_4C_3 -haltigen Proben mußten unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Von sämtlichen Proben wurden Pulveraufnahmen hergestellt, wobei wegen der Hydrolyse von Al_4C_3 jene Proben, welche diese Verbindung enthielten, in *Mark*-Röhrchen aufgenommen wurden. Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung ist die Feststellung einer ternären Phase nahe der Zusammensetzung $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$; ferner scheint Mo_2C etwas Al_4C_3 zu lösen, während die Löslichkeit der übrigen binären Phasen für die dritte Komponente in jedem Fall klein zu sein scheint. Bei rd. 1000°C konnten bisher folgende Dreiphasenfelder nachgewiesen werden: $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C} + \text{Mo}_2\text{C-Mk} + \text{Mo}_3\text{Al}$, $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C} + \text{Mo}_2\text{C-Mk} + \text{Al}_4\text{C}_3$, $\text{Mo}_2\text{C-Mk} + \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{C}$ sowie $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C} + \text{Mo}_3\text{Al} + \text{Mo-Aluminid}$ (Al-

* O_2 : 0,25, Zn: 0,06, Si: 0,20, Mg: 0,008, Fe: 0,37, Mn: 0,02, Cu: 0,009%.

⁵ *F. Sperner*, Z. Metallkde. **50**, 588 (1959).

⁶ *R. Paine*, *A. J. Stonehouse* und *W. W. Beaver*, Techn. Report 29-59, Part 1 (1960).

⁷ *E. Rudy*, *F. Benesovsky* und *K. Sedlatschek*, Mh. Chem. **92**, 841 (1961); siehe auch: *R. Kießler* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe und Hartmetalle, Springer-Verlag (Wien) 2. Aufl., im Druck.

⁸ *M. v. Stackelberg* und *E. Schnorrenberg*, Z. Physik. Chem. **B 27**, 37 (1934).

reicher)*. Ob dabei neben MoAl_3 (bzw. Mo_3Al_8) auch MoAl_2 auftritt, wurde noch nicht geprüft.

Die Phase $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Das Röntgenogramm dieser Kristallart zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem β -Mangan-Diagramm. Tatsächlich ergab die Auswertung, Tab. 1, eine kubische Symmetrie mit einem Gitterparameter, der mit $a = 6,84_6$ für die Al-reiche und $a = 6,85_2$ $kX \cdot E$ für die Al-arme Grenze ähnlich jenem von Ag_3Al mit β -Manganstruktur ist. Überdies ist die Intensitätsfolge weitgehend analog jenen typischer β -Mn-Phasen. Mit den bekannten Positionen einer 12- und einer 8zähligen Lage erhält man insoferne Übereinstimmung, als das Verhältnis Mo/Al bei ca. 1,5 gefunden wird. Dabei entspricht die Al-arme Grenze ziemlich genau der Formel $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Als Röntgendichte erhält man für $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ einen Wert von $\rho_R = 7,24$ g/cm^3 . Für die Aufstellung eines Strukturvorschlages waren noch folgende Überlegungen maßgebend. Da das Kohlenstoffatom gegenüber Molybdän und Aluminium einen merklich kleineren Radius besitzt und demnach eher zur Bildung eines Einlagerungstyps als zu einem Substitutionstyp führen sollte, wurde die β -Manganstruktur hinsichtlich der möglichen Lückenlagen untersucht. Dabei ergab sich, daß eine 4-zählige Lückenposition in 4a) der Raumgruppe O^7 existiert, die bereits unter Verwendung der üblichen Parameter des β -Mn-Typs [x_{I} in 8c) = 0,061, x_{II} in 12d) = 0,206] für den Einbau von Kohlenstoffatomen groß genug ist. In Einklang mit der gefundenen Zusammensetzung sind es genau 4 C-Atome auf 12 Mo- und 8 Al-Atome. Daraus kann man sofort auf eine endgültige, strukturechemisch ideale Zusammensetzung gemäß $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ schließen; allerdings erstreckt sich der homogene Bereich von einem Verhältnis $\text{Mo}/\text{Al} = 1,5$ bis gegen 1. Aus Tab. 1 geht die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten hervor, wobei die oben angeführten Parameter herangezogen wurden. Es ist von erheblichem Interesse festzustellen, daß die Kohlenstoff-Umgebung durch die Molybdän-Atome allein gebildet wird, und zwar sitzt ein Kohlenstoff-Atom in einem ziemlich regulären Molybdän-Oktaeder. Dies entspricht weitgehend dem Aufbau binärer Einlagerungsphasen, wo entweder die oktaedrische Umgebung oder jene eines trigonalen Prismas in Erscheinung tritt. Die Molybdän-Atome befinden sich ziemlich genau zwischen 2 Kohlenstoffatomen in einem Abstand von je $\text{Mo}-\text{C} = 2,14$ Å. Dieser Wert steht sehr gut mit den Abständen in Molybdän-Carbiden im Einklang. Es ist anzunehmen, daß analoge Phasen mit den benachbarten Übergangsmetallen ebenfalls existieren, die offensichtlich zum Typus einer neuen, metalloidd stabilisierten intermetallischen Phase gehören.

* Das C-reiche Carbid MoC_{1-x} (kubisch bzw. hexagonal ABCACB...) tritt bei dieser Temperatur nicht in Erscheinung.

Ähnlich wie z. B. bei den D_{8g} -Phasen, die insbesondere bei großen Metallatomen eine teilweise oder völlige Auffüllung der oktaedrischen Lücken durch das kleine Metalloidatom ermöglichen, ist eine teilweise Lückenbesetzung im β -Mangantyp ebenfalls ins Auge zu fassen. Aufschlußreich ist noch folgende Betrachtung: In den Systemen vom Typus $M-Me-X$ (M = Übergangsmetall, Me = Metametal und X = Metalloid) wurden von *H. H. Stadelmaier* und Mitarbeitern¹ eine große Zahl von metalloidstabilisierten Phasen aufgedeckt, und zwar für eine Zusammensetzung M_3MeX . Es besteht nun völlige Parallelität mit dem von uns gefundenen Mo_3Al_2C insofern, als bei den M_3MeX -Phasen mit Perovskittyp ebenfalls eine typisch metallische Struktur, nämlich der Cu_3Au -Typ, in einer oktaedrischen Lückenposition mit Kohlenstoff oder Stickstoffatomen ganz oder teilweise aufgefüllt und damit stabilisiert wird. Es sei noch in diesem Zusammenhang bemerkt, daß sowohl die dichte Packung (auch geordnet) als auch der β -Mn-Typ zu charakteristischen elektronischen Strukturen zählen.

Tabelle 1. Auswertung eines Röntgenogramms (Pulveraufnahme) der Phase Mo_3Al_2C ; Cu-K α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität gefunden
(110)	25,6	25,2	47	st
(111)	38,5	37,9	21	m
(210)	64,6	63,1	40	mst
(211)	78,0	75,7	17	s
(220)	103,0	101,0	7	ss
(221)	114,9	113,5	205	ssst
(310)	127,0	126,1	112	ssst
(311)	141,9	138,7	44	st
(222)	154,3	151,3	8	ss
(320)	167,1	164,0	8	ss
(321)	179,0	176,6	5	ss
(400)	—	201,8	0,2	—
(410)	216,9	214,5	8	ss
(322)				
(411)	230,3	227,1	27	m
(330)				
(331)	—	239,7	0,3	—
(420)	254,3	252,3	24	m
(421)	268,7	264,9	7	ss
(332)	279,8	277,6	13	m—s
(422)	303,6	302,8	7	ss
(430)	316,6	315,3	16	m
(431)	330,4	327,9	42	st
(510)				
(333)	342,9	340,6	12	m
(511)				

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität gefunden
(432) {	367,9	365,8	39	st
(520) }				
(521)	381,4	378,4	11	m
(440)	406,3	403,6	1,4	sss
(441) {	—	416,3	0,1	—
(522) }				
(433) {	430,4	428,9	6,1	ss
(530) }				
(531)	433,8	441,5	22	m
(442)	455,6	454,1	9	s
(610)	469,5	466,8	13	s
(611) {	480,3	479,4	23	m
(532) }				
(620)	—	504,6	0,2	—
· *	·	·	·	·
·	·	·	·	·
·	·	·	·	·
·	·	·	·	·
(653)	883,1	882,0	29	m
(660) {	908,7	908,3	8	ss
(822) }				
(661) {	921,2	920,9	12	ss-s
(830) }				
(743) {	933,5	933,5	35	m
(750) }				
(831) }				
(751) {	945,7	946,2	7	ss
(555) }				
(662)	—	958,7	0,3	—
(654) {	970,9	971,3	38	mst
(832) }				
(752)	983,8	983,9	65	st

* Ein Teil der Tabelle wird nicht wiedergegeben.