

# Die Dreistoffe: Molybdän— und Wolfram—Aluminium—Kohlenstoff

Von

W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1963)

Die Dreistoffe Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff und Wolfram—Aluminium—Kohlenstoff werden an Hand von Sinter- und Schmelzproben untersucht. Auf Grund von röntgenographischen und metallographischen Befunden sowie Schmelzpunktsbestimmungen wird eine Phasenfeldaufteilung vorgenommen. Im System Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff bildet sich peritektisch die ternäre Phase  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  ( $\beta$ -Mangan aufgefüllt); eine isotype Phase wird im System mit Wolfram nicht beobachtet.

Dem Aufbau der Systeme: Mo—Al—C und W—Al—C kommt insofern praktische Bedeutung zu, als Molybdän-carbid als warmfestes Tiegelmateriale bei neuartigen Verfahren zur Herstellung von Aluminium vorgeschlagen wird<sup>1</sup>. Während über die Randstoffsysteme Mo—C<sup>2</sup> und W—C<sup>2</sup>,<sup>3</sup> eingehende Untersuchungen vorliegen, bestehen bei den Randsystemen Mo—Al<sup>4</sup> und W—Al<sup>5-7</sup> wegen der Vielzahl der auf-

<sup>1</sup> E. Herrmann, Z. Metallkde. **53**, 617 (1962).

<sup>2</sup> Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, 1963, S. 163, 187.

<sup>3</sup> Auf das Zustandsdiagramm von S. V. Sara und R. T. Dolloff, WADD TR 60—143 (1962), mit der kubischen  $\beta$ -Phase (etwa 37,5 bis 50 At. % C; 2525 bis 2785° C) wird bei L. Kaufmann und E. V. Clougherty, AIME Meeting, Dallas, 1963 [Contract AF 33 (657)-9826, 1963] Bezug genommen.

<sup>4</sup> F. Sperner, Z. Metallkde. **50**, 588 (1959).

<sup>5</sup> W. D. Clark, J. Inst. Met. **66**, 271 (1940).

<sup>6</sup> J. Adam und J. B. Rich, Acta Cryst. [Kopenhagen] **7**, 813 (1954); **8**, 349 (1955).

<sup>7</sup> Vgl. H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 116 (1961).

tretenden Kristallarten, insbesondere der Al-reichen Phasen, noch Unsicherheiten. Im System Al—C tritt die seit langem bekannte Phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  auf<sup>8</sup>. Nach Untersuchungen von *W. Jeitschko*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*<sup>9</sup> ist der Dreistoff Mo—Al—C durch die Bildung einer ternären Verbindung  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  gekennzeichnet, deren Struktur sich vom  $\beta$ -Mangan-Typ herleitet.

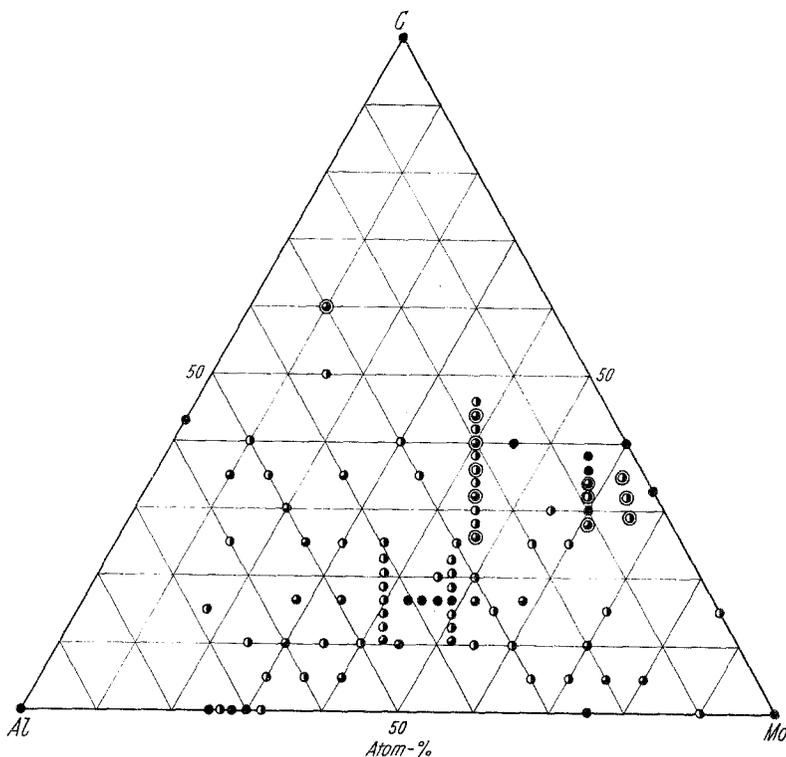


Abb. 1. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde für das System Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff. ● einphasig, ⊖ zweiphasig, ⊕ dreiphasig, ⊙ metallographisch untersuchte Sinterproben

### Probenherstellung

Die Probenherstellung der Legierungen im System Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff wurde schon früher beschrieben<sup>9</sup>. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde sind in Abb. 1 angegeben. Ergänzend sei noch bemerkt, daß die Proben nach Abreagieren in Graphitmatrizen gepulvert und ein zweites Mal heißgepreßt wurden. Auf diese Weise

<sup>8</sup> *M. v. Stackelberg* und *E. Schnorrenberg*, *Z. physik. Chem.* **B 27**, 37 (1934).

<sup>9</sup> *W. Jeitschko*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **94**, 247 (1963).

ließen sich relativ dichte Probenkörper herstellen, die bei 650° (60 Stdn.), 1000° (40 Stdn.), 1250° (24 Stdn.) bzw. 1450° (12 Stdn.) unter Zirkonium-gegetertem Argon geglüht wurden. Einige Proben wurden auch in einem Kroll-Lichtbogenofen unter Argon niedergeschmolzen.

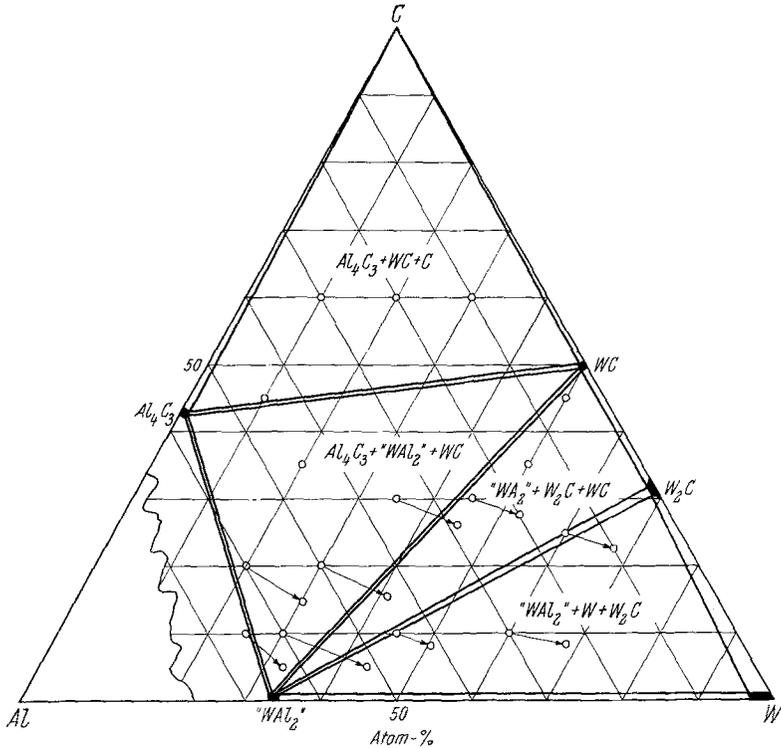


Abb. 2. Konzentrationsverschiebung bei lichtbogenschmolzenen Legierungen im Dreistoff Wolfram—Aluminium—Kohlenstoff und Phasenfeldaufteilung. Die Phase  $WC_{1-x}$  (kubisch) ist dabei nicht berücksichtigt

Im System Wolfram—Aluminium—Kohlenstoff (Ausgangsmaterialien: Aluminiumpulver und Ruß wie früher, Wolframpulver der Metallwerke Plansee AG., Reutte/Tirol, 99,92% W) wurden die Proben ebenso wie bei Mo—Al—C zunächst durch Kaltpressen, schnelles Aufheizen auf etwa 1800°C mit anschließendem Heißpressen in Graphitmatrizen, sodann Pulvern und ein zweitesmaliges Heißpressen hergestellt. Wegen des großen Unterschiedes im Schmelzpunkt der Komponenten und der außerordentlichen Reaktionsträgheit der zuerst sich bildenden Wolframcarbide war aber die Gleichgewichtseinstellung in den auf diese Weise hergestellten Preßlingen wesentlich schlechter als bei Mo—Al—C-Legierungen. Bei Glühzeiten von 12 Stdn. (1450°C) verdampfen bereits beträchtliche

Mengen Aluminium, ohne daß die verbleibende Legierung ins Gleichgewicht kommt. Die Proben wurden daher in Quarzröhrchen eingeschlossen und 10 Tage bei 900° C geglüht. Auf diese Weise konnte zwar die Verdampfung des Aluminiums verhindert werden, die Proben waren aber trotzdem nicht im Gleichgewicht. Die besten Ergebnisse wurden bei lichtbogengeschmolzenen Legierungen erzielt; dabei traten allerdings beträchtliche Verluste an Aluminium und auch an Kohlenstoff auf. In Abb. 2 ist neben der ursprünglichen Probenzusammensetzung die Lage nach dem Lichtbogenschmelzen, durch Pfeile gekennzeichnet, angegeben. Eine Homogenisierung der lichtbogengeschmolzenen Proben erfolgte nicht.

### Ergebnisse

#### *System Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff*

In den Randsystemen Molybdän—Kohlenstoff und Aluminium—Kohlenstoff wurden die aus der Literatur bekannten Phasen identifiziert. Im Zweistoff: Molybdän—Aluminium konnte die Phase  $\text{Mo}_3\text{Al}$  ( $\text{Cr}_3\text{O}$ -Typ) erneut bestätigt werden<sup>10</sup>. In Legierungen mit etwa 28 At% Mo tritt die von *W. H. Taylor*<sup>11</sup> sowie auch von *M. Pötzschke* und *K. Schubert*<sup>12</sup> bestimmte monokline Phase  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  (früher  $\text{MoAl}_2$ ) auf. Die nächste Aluminium-reiche Phase  $\text{MoAl}_3$  bei etwa 25 At% Mo wurde ebenfalls noch in die Untersuchung mit einbezogen. Für diese Kristallart schlägt *Sperner*<sup>4</sup> eine tetragonale Zelle vor. Die Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Molybdän wurde von *J. L. Ham* und *A. J. Herzig*<sup>13</sup> übernommen.

Die gelbe, salzartige Verbindung  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , die sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, soll nach Literaturangaben bei etwa 2000° C sublimieren. Aus diesem Grunde wurden die entsprechenden Proben im allgemeinen nicht über 1800° C erhitzt. Indessen wurde selbst beim Lichtbogenschmelzen, wahrscheinlich wegen der kurzen Schmelzdauer, kein Abdampfen von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  beobachtet; in solchen Schmelzproben konnte diese Phase sowohl röntgenographisch als auch im Gefüge einwandfrei identifiziert werden.

Im Dreistoff: Mo—Al—C tritt, wie schon früher berichtet<sup>9</sup>, die ternäre Phase  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  auf, deren Schmp. nahe 1700° C liegt. Auf dem Schnitt mit 16,7 At% C wurden Proben auch bei 650 sowie 1450° C geglüht. Es ergaben sich aber keine Hinweise auf das Bestehen einer weiteren ternären Phase wie in den Systemen: Nb—Al—C und

<sup>10</sup> *H. Nowotny* und *C. Brukl*, *Mh. Chem.* **91**, 313 (1960).

<sup>11</sup> *W. H. Taylor*, Univ. of Cambridge, Cavendish Lab., AF 61(052)50 (1961).

<sup>12</sup> *M. Pötzschke* und *K. Schubert*, *Z. Metallkde.* **53**, 548 (1962).

<sup>13</sup> *J. L. Ham* und *A. J. Herzig*, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs.* **73**, 727 (1951).

Ta—Al—C<sup>14</sup>. Gemäß der beobachteten Phasenfeldaufteilung (Abb. 3) steht  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  mit den binären Phasen  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3$  im Gleichgewicht. Der Homogenitätsbereich der ternären Phase erstreckt sich von ungefähr 47 bis 51 At% Mo, bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 16,7 At% C, entsprechend einer vollständigen Auffüllung der Lücken im  $\beta$ -Mangangitter.  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  bildet sich peritekt-

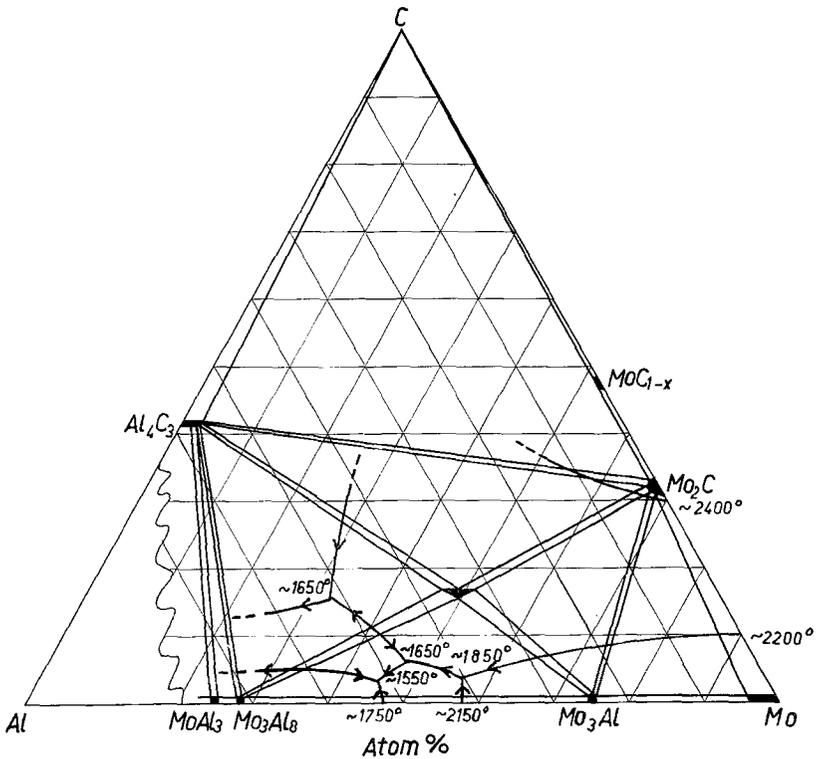


Abb. 3. Phasenfeldaufteilung im System Molybdän—Aluminium—Kohlenstoff im Schnitt bei 1450° und Kristallisationsflächen

tisch aus  $\text{Mo}_2\text{C}$  + Schmelze, was sowohl aus den Röntgenogrammen, wie insbesondere sehr eindrucksvoll aus Gefügebildern von lichtbogen-geschmolzenen Legierungen hervorgeht.

Eine Probe mit der Zusammensetzung der ternären Phase war nach Sintern und Homogenisieren vollkommen einphasig und wurde als  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  identifiziert. Nach Aufschmelzen im Lichtbogen und Abschrecken dieser Legierung erkennt man in Abb. 4 die primär ausgeschiedenen Kristallite von  $\text{Mo}_2\text{C}$  (weiß), umgeben von  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  (graue peritektische Höfe), sowie außerhalb (dunkel) die erstarrte Restschmelze, im wesentlichen  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ .

<sup>14</sup> W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 332 (1963).

Infolge der raschen Erstarrung hat  $\text{Mo}_2\text{C}$  nicht völlig mit Schmelze ausreagiert. Als Gleichgewichtsreaktion im Dreistoff ergibt sich demnach:

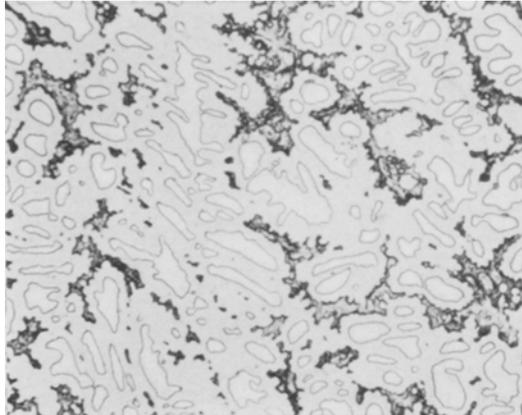
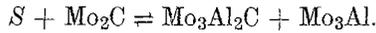


Abb. 4. Gefüge einer Schmelzlegierung entsprechend der Zusammensetzung  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , elektro-wischpoliert, 500fach

Eine im Lichtbogen erschmolzene Legierung mit 60 At% Mo, 24 At% Al und 16 At% C zeigt im Gefüge  $\text{Mo}_2\text{C}$  (weiße Kerne, stark umrandet),  $\text{Mo}_3\text{Al}$  (helle Dendriten) und  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  (graue Matrix), Abb. 5. Das Gefüge

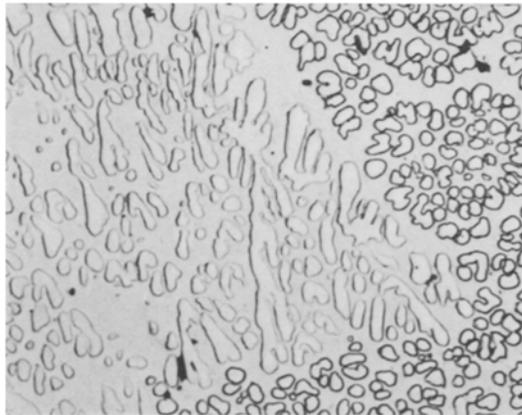
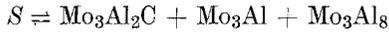


Abb. 5. Gefüge einer Schmelzlegierung mit 60 At% Mo, 24 At% Al und 16 At% C, elektro-wischpoliert, 500fach

einer analog hergestellten Probe mit 75 At% Mo, 15 At% Al und 10 At% C, in der  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}$  und etwas Mo bzw. Mo-Mischkristall vorliegen, läßt auf eine weitere peritektische Reaktion schließen:



Die Vierphasenebene dürfte bei etwa 1850° C liegen\*. Ferner wird die Existenz eines ternären Eutektikums:



bei rd. 1550° C angenommen, wofür allerdings eine typische Gefügebeobachtung fehlt. Für die Al-reiche Seite ist z. B. das Gefüge einer Legierung mit 28 At% Mo, 56 At% Al und 16 At% C charakteristisch (Abb. 6). Man sieht auf dieser primäre Kristallite von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (dunkelgrau) in Form von Platten sowie  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  (weiß) in einer Grundmasse

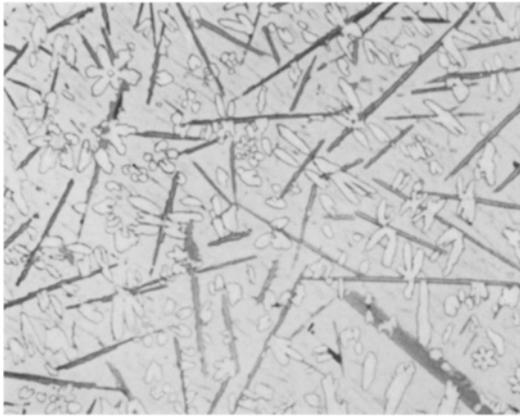


Abb. 6. Gefüge einer Schmelzlegierung mit 28 At% Mo, 56 At% Al und 16 At% C, elektro-wischpoliert, 500fach

von  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  (grau). Bei einer etwas Mo-reicheren Probe läßt sich dagegen neben  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -Kristallen  $\text{Mo}_2\text{C}$ , wieder peritektisch umgeben von  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , feststellen. Das Gefüge spricht für die Existenz eines Gleichgewichtes:



Ein typisches Gefüge einer Sinterlegierung mit 38 At% Mo, 18 At% Al und 44 At% C enthält  $\text{Mo}_2\text{C}$  (weiß),  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (grau) und Graphit (schwarz) und geht aus Abb. 7 hervor. Unter den gewählten Bedingungen tritt  $\text{MoC}_{1-x}$  nicht auf.

Auf Grund von Schmelzpunktsbestimmungen an Segerkegel-artigen Legierungsproben in einem Wolframrohr-Ofen wurde versucht, den Verlauf der Schmelzrinnen- und -flächen festzulegen. Die in Abb. 3 angegebenen Temperaturen erheben nicht Anspruch auf hohe Genauigkeit.

\* Der Konjunktionsfall:  $S + \text{Mo} + \text{Mo}_2\text{C} = \text{Mo}_3\text{Al}$  ist weniger wahrscheinlich, da für  $\text{Mo}_3\text{Al}$  keine Kohlenstoff-Löslichkeit beobachtet wird.

Im Hinblick auf die Frage der Beständigkeit von  $\text{Mo}_2\text{C}$  gegenüber Aluminium wurde die Löslichkeit von Al in diesem Carbid eingehend studiert. Röntgenographisch lassen sich kleine Mengen von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  wegen seines verhältnismäßig geringen Streuvermögens neben  $\text{Mo}_2\text{C}$  schlecht nachweisen. Infolge der annähernden Gleichheit der Atomradien von Molybdän und Aluminium ist auch eine Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  in  $\text{Mo}_2\text{C}$  aus einer eventuellen Änderung der Gitterparameter sehr unsicher. Die Löslichkeitsgrenze wurde daher durch Gefügeuntersuchungen an Heißpreßlingen festgelegt. Dabei ergab sich, daß die Löslichkeit bei

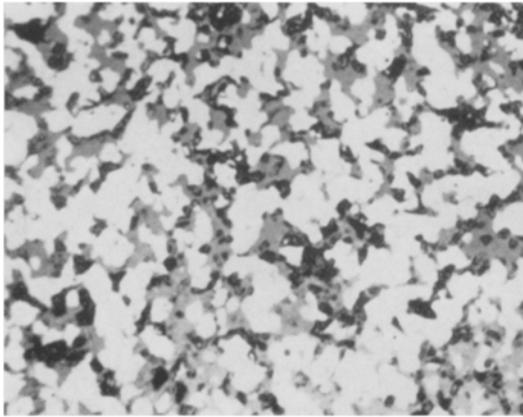


Abb. 7. Gefüge einer Sinterlegierung mit 38 At% Mo, 18 At% Al und 44 At% C, trocken poliert, ungeätzt, 800fach

$1450^\circ\text{C}$  unter 3 At% Al liegen muß. Auch  $\text{Al}_4\text{C}_3$  scheint etwas  $\text{Mo}_2\text{C}$  zu lösen, da eine merkliche Änderung, insbesondere in der  $c$ -Achse, erfolgt (von  $a = 3,322$  und  $c = 25,16 \text{ \AA}$  auf  $a = 3,320$  und  $c = 24,83 \text{ \AA}$  für hexagonale Indizierung). Der mögliche Einfluß von Sauerstoff ist allerdings nicht näher erfaßt worden.

Kohlenstoff löst sich in den Phasen  $\text{Mo}_3\text{Al}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Al}_3$  und  $\text{MoAl}_3$  nur in geringem Maße.

#### System W—Al—C

Im Randsystem: W—C konnten die bekannten Phasen WC und  $\text{W}_2\text{C}$  bestätigt werden. Das von verschiedenen Forschern<sup>3, 15</sup> angegebene kubische WC wurde bei den gewählten Bedingungen nicht beobachtet.

Das System W—Al wurde lediglich im Bereich zwischen Wolfram und der Wolfram-reichsten Aluminium-Phase bearbeitet. In lichtbogen-

<sup>15</sup> Vgl. <sup>2</sup>, S. 190.

geschmolzenen Proben, welche anschließend in geschlossenen Quarzröhrchen geglüht wurden, konnte eine Phase der ungefähren Zusammensetzung  $WAl_2$  identifiziert werden.

Im Dreistoff W—Al—C traten weder in lichtbogengeschmolzenen noch in langzeitgeglühten Proben ( $900^\circ\text{C}$ ) Anzeichen für eine zu  $Mo_3Al_2C$  analoge ternäre Phase auf. Eine Phasenfeldaufteilung des Systems ist in Abb. 2 wiedergegeben. WC und  $W_2C$  stehen danach mit  $WAl_2$  im Gleichgewicht. Sämtliche binären Phasen zeigen nach dem Befund an den Gitterparametern nur geringfügige Löslichkeit für die dritte Komponente.