

Der Dreistoff: Vanadin — Chrom — Kohlenstoff

Von

H. Rassaerts, R. Kieffer und H. Nowotny

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1965)

An Hand von heißgepreßten und Lichtbogen-geschmolzenen Proben wird eine ungefähre Aufteilung der Phasenfelder (Glühbehandlung bei 1350° C) gegeben. Der Dreistoff ist charakterisiert durch die Mischphasen $(V, Cr)C_{1-x}$ und $(V, Cr)_2C$ sowie durch das Bestehen einer ternären Kristallart der ungefähren Zusammensetzung Cr_2VC_2 . Die Chromcarbide, insbesondere Cr_7C_3 und $Cr_{23}C_6$, vermögen ebenfalls Vanadincarbid zu lösen. Besonders ausgedehnt sind die Zweiphasenfelder: $(V, Cr)_2C + (V, Cr)$ -Mischkristall sowie $(V, Cr)_{1-x} + C$.

Hotpressed and arc-melted V—Cr—C samples, annealed at 1350° C, have been examined by X-ray techniques. From the determination of the phase equilibria the occurrence of extended solid solutions of the respective carbides $(V, Cr)C_{1-x}$ and $(V, Cr)_2C$ has been shown. Furthermore a ternary phase of the approximative formula Cr_2VC_2 has been observed. Cr-carbides in particular Cr_7C_3 and $Cr_{23}C_6$, exhibit some solubility for V-carbides. The largest two phase-fields are found to be: $(V, Cr)_2C + (C, Cr)$ -solid solution as well as $(V, Cr)C_{1-x} + carbon$.

Die Übergangsmetallcarbide beanspruchen sowohl allein wie in Kombination erhebliches technisches Interesse. Jedoch wurden chromhaltige Systeme diesbezüglich bisher wenig untersucht, weshalb vor kurzem eine erste Übersicht über die Verhältnisse bei Cr—W—C gegeben wurde¹. Ähnlich wie dieser Dreistoff, spielt auch das System V—Cr—C im Hinblick auf das Problem der Schnelldrehstähle eine erhebliche Rolle.

¹ P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny, Planseeber. Pulvermetallurgie **12**, Nr. 2, August 1964; E. Rudy und Y. A. Chang, 5. Plansee-Seminar (1964), S. 786.

Die beiden Randsysteme: V—C und Cr—C können als weitgehend gesichert gelten, obgleich beim Zweistoff: V—C die Frage der maximalen Aufkohlung von VC_{1-x} noch offen ist, wie auch andererseits über die Lage der Kohlenstoff-Atome bei V_2C (Ordnung oder Unordnung) nichts Näheres bekannt ist. Der größte Gitterparameter für VC_{1-x} stammt von Schönberg², doch ist dieser Wert bis jetzt nicht wieder beobachtet worden. Es sei bemerkt, daß der maximale Parameter nicht notwendigerweise mit dem geringsten C-Defekt korreliert sein muß. Für V_2C werden entsprechend seinem homogenen Bereich ebenfalls variable Gitterparameter angegeben³. Bezüglich der Chromcarbide herrscht allgemein Übereinstimmung bei $Cr_{23}C_6$ und Cr_7C_3 , deren Existenzbereiche ziemlich schmal sind. Dagegen ist die Frage, ob ein Monocarbide besteht, noch immer offen. Dies ist ein weiterer Anlaß, Kohlenstoff-reiche, Cr-haltige Carbide zu untersuchen, um so über eine etwaige Stabilisierung eines „Cr-Monocarbids“ Aufschluß zu gewinnen. Über den Zweistoff: V—Cr, in dem vollkommene Mischbarkeit bereits von Martens und Duwez⁴ nachgewiesen wurde, bestehen keinerlei Zweifel.

Zum Dreistoff: V—Cr—C wurden dagegen in der Literatur keine Hinweise gefunden.

Eigene Untersuchungen

Ausgangsstoffe und Probenherstellung

Als Ausgangsstoffe dienten calciothermisch gewonnenes Vanadinpulver mit mindestens 99,5% V (Ges. für Elektrometallurgie), Elektrolyt-Chrompulver mit 0,63% O, 0,01% C, 0,003% Fe (Union Carbide Corp.) und Graphitpulver, ultrafein, mit 99,95% C (Graphitwerk Kropfmühle b. Passau). Die Probenherstellung erfolgte wie üblich durch Drucksintern der Pulvergemische und anschließende Vakuumglühung (10^{-4} bis 10^{-5} Torr) bei 1350°C . Proben auf dem Schnitt $(V, C)_2C$ und solche kohlenstoffreicherer Zusammensetzung wurden 80 Stdn. bei 1350°C geglüht, während bei metallreicheren Legierungen schon bei 50stdg. Glühzeiten Gleichgewicht erreicht wurde. Wegen der trägen Gleichgewichtseinstellung bei manchen Proben wurden die Glühzeiten gelegentlich auf 100 Stdn. erhöht.

Bei den Lichtbogengeschmolzenen Proben trat infolge Chromverdampfung eine merkliche Konzentrationsverschiebung auf, die eine anschließende Chromanalyse nötig machte. Stichprobenweise Bestimmungen des Chromgehalts an gesinterten Legierungen zeigten dagegen keine merkliche Differenz gegenüber den Ausgangszusammensetzungen.

Sämtliche Proben wurden als Pulver röntgenographisch mit Chrom-K α -Strahlung untersucht.

² N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, 624 (1954).

³ W. B. Pearson, Handb. of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press 1958 und R. Kieffer und F. Benesovsky, „Hartstoffe“ Wien, Springer-Verlag 1963, S. 125.

⁴ H. Martens und P. Duwez, Trans. Amer. Soc. Met. 44, 484 (1952).

Ergebnisse

Zusammensetzung der Proben gemäß Ansatz und qualitative Röntgenbefunde gehen aus Abb. 1 hervor. Wie die daraus in Abb. 2 ermittelte Phasenfeldaufteilung erkennen läßt, ist der Dreistoff durch das Auftreten einer ternären Phase sowie durch die erhebliche Mischphasen-

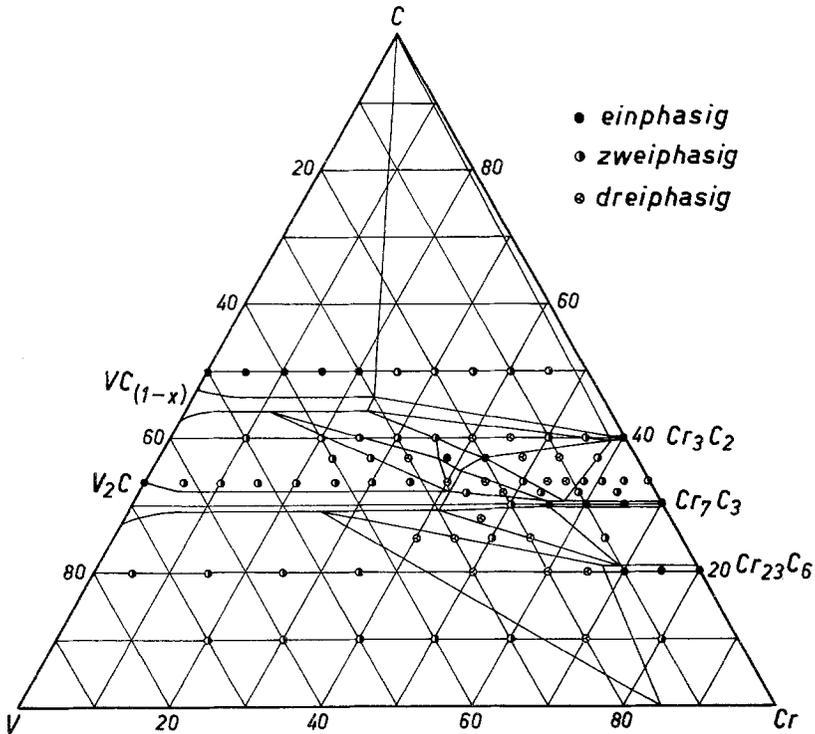


Abb. 1. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde im System V—Cr—C.
(Kohlenstoff bei C-reichen Proben nicht beobachtbar)

bildung der beiden Vanadincarbide gekennzeichnet. Der Schnitt bei 10 und 20 At% C — Proben wie oben behandelt — zeigte im Bereich bis 30 At% V, 60 At% Cr, 10 At% C sowie 45 At% V, 20 At% C, 35 At% Cr lediglich zwei Phasen, nämlich (V, Cr)-Mischkristall + (V, Cr)₂C-Mischphase. Die Festlegung der Konoden erfolgte aus dem Gitterparameter von (V, Cr) unter Heranziehung der Werte für (V, Cr) nach den oben zitierten Autoren. Im Einklang mit der so gefundenen Lage der Konoden ist der röntgenographische Befund an Legierung mit 35 At% V, 45 At% Cr, 20 At% C, in welcher neben (V, Cr) + (V, Cr)₂C noch Cr₂₃C₆ beobachtet wird; doch löst auch dieses Cr-reichste Carbide bemerkenswerte Mengen an V-Carbid. Die Gleichgewichtskonzentration entspricht demnach einer

Formel $\text{Cr}_{19}\text{V}_4\text{C}_6$ mit $a = 10,724 \text{ \AA}$, obwohl über eine mögliche Ordnung nichts ausgesagt werden kann.

Die Phase $(\text{V}, \text{Cr})_2\text{C}$. Die Röntgenogramme der V_2C -Phase bzw. von $(\text{V}, \text{Cr})_2\text{C}$ lassen sich wohl mit der bekannten Struktur indizieren, doch sei nicht verschwiegen, daß einige wenige Linien, insbesondere gut beobacht-

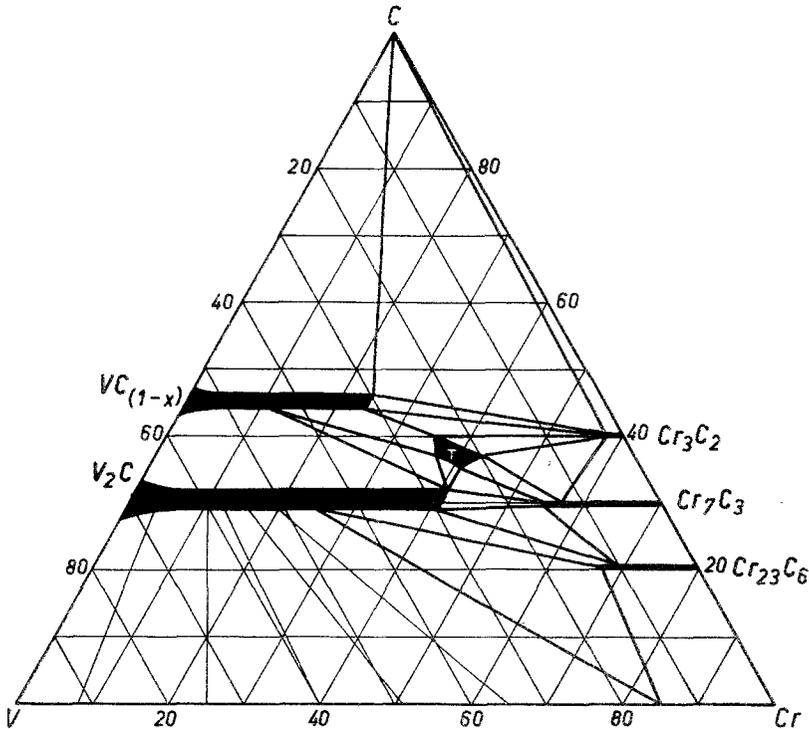


Abb. 2. Vanadin—Chrom—Kohlenstoff. Isothermer Schnitt bei 1350 °C

bar bei $\text{CrK}\alpha$ -Aufnahmen, Aufspaltungen erkennen lassen. Diese Erscheinung (Aufspalten der Linien) läßt sich bereits im binären V—C-System erkennen; so zeigt eine Legierung gemäß $\text{VC}_{0,50}$ röntgenographisch bei Reflex $(20\bar{2}1)$, hexagonal wie üblich indiziert, deutlich zwei Linien. Man muß a priori an mehrere Möglichkeiten denken: Einerseits die Bildung einer Überstruktur mit größerer Zelle, aber gleicher Symmetrie wie bei Nb_2C -Aufdampfschichten⁵; diesem $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ entspricht auch die Mo_2C -Ordnungsphase nach Parthé und Sadagopan⁶, wenn man die kleinere, rhombische Zelle aufgibt — oder andererseits die Bildung einer bei höheren

⁵ N. Terao, Jap. J. Appl. Phys. **3**, 104 (1964).

⁶ E. Parthé und V. Sadagopan, Acta Crystallogr. [Kopenhagen] **16**, 202 (1963).

Temperaturen beständigen zweiten „ V_2C -Phase“, deren Zusammensetzung C-reicher sein könnte⁷. Die Auswertung aller Proben, welche $(V, Cr)_2C$ enthalten, also einschließlich jener, die im Zweiphasenfeld: $(V, Cr)_2C + (V, Cr)C$ liegen, führt zu der aus

Abb. 3 ersichtlichen Abhängigkeit der Gitterparameter, die sich bei Annahme einer rhombischen Zelle ergeben. In der Tat erhält man mit dieser gegenüber der hexagonalen Symmetrie geringen Abweichung bei allen

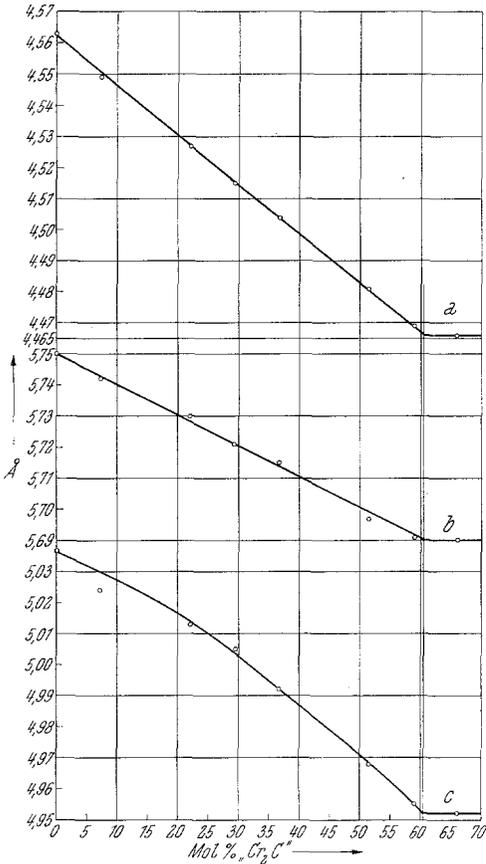


Abb. 3

Abb. 3. Gitterkonstantenverlauf in der $(Cr,V)_2C$ -Mischphase

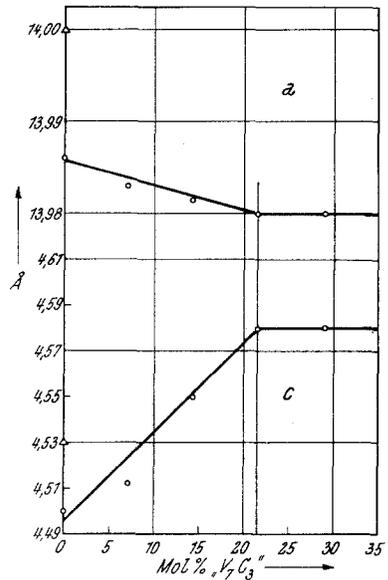


Abb. 4

Abb. 4. Gitterkonstantenverlauf in der $(Cr,V)_2C_3$ -Phase

Diagrammen gute Übereinstimmung. Als Beispiel ist Probe mit 55 At% V, 25 At% Cr und 20 At% C in Tab. 1 ausgewertet. Ermittelt man den Wert $2c/b$, so stellt man eine Abnahme von $1,75_2$ in Richtung auf $\sqrt{3}$ mit zunehmendem Chromgehalt in $(V, Cr)_2C$ fest. Das heißt, die hexagonale Symmetrie wird auch bei der Cr-reichsten Mischphase noch nicht erreicht. Danach sieht es so aus, als ob bei V_2C unter den gewählten Herstellungsbedingungen gar kein einfacher hexa-

⁷ Dies ist bei Mo_2C der Fall, mündl. Mitteilung von E. Rudy.

gonaler Einlagerungstyp existieren würde. Diese Frage muß aber noch ausführlicher untersucht werden. In jedem Fall ist die ausgedehnte Mischphasenbildung $(V, Cr)_2C$ bis etwa $Cr/V = 1,5$ gesichert.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung mit 55 At% Vanadin, 25 At% Chrom und 20 At% Kohlenstoff; $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt
(002)	209,08	208,88	m
(021)	211,50	211,66	m
(200)	255,45	255,45	m
(102)	273,62	272,74	m
(121)	276,74	275,52	sst
(202)	464,48	464,33	m
(221)	466,69	467,11	m
(023)	629,41	629,41	m
(040)	637,82	637,82	s
(302)	781,62	783,62	m
(321)	786,50	786,40	m
(042)	846,70	846,70	s
(223)	882,58	884,86	m
(240)	891,08	893,27	m—s
(104)	897,31	899,39	m—s
(142)	908,67	910,56	m*

* Ohne Linien des Vanadin—Chrom-Mischkristalls.

Der Bereich zwischen 33 und 50 At% C

Die Cr-reichste $(V, Cr)_2C$ -Mischphase steht mit Cr_7C_3 , das seinerseits etwas V-Carbid zu lösen vermag, im Gleichgewicht. Der Verlauf der Gitterparameter von $(Cr, V)_7C_3$ geht aus Abb. 4 hervor. Zu bemerken ist jedoch, daß infolge der hohen Stabilität des Monocarbids wie auch infolge Bildung einer ternären Phase *T* gelegentlich Ungleichgewichte im Feld $(V, Cr)_2C + (Cr, V)_7C_3$ beobachtet werden. Möglicherweise liegt in der Nähe der Glüh Temperatur eine Vierphasenebene, die der Reaktion: $(V, Cr)_2C + (Cr, V)_7C_3 = T + (Cr, V)_{23}C_6$ zukommt.

Die ternäre Phase T. Diese wurde in ziemlich homogener Form in den Legierungen mit 25 At% V, 35 At% Cr, 40 At% C; 25 At% V, 38 At% Cr, 37 At% C und 20 At% V, 43 At% Cr, 37 At% C beobachtet. Das röntgenographische Linienmuster ist komplex, weist aber mit jenem von Cr_7C_3 gewisse Ähnlichkeiten auf. Die ternäre Phase besitzt einen schmalen, aber röntgenographisch erkennbaren Bereich und steht, wie die Befunde an Legierungen mit 15 At% V, 45 At% Cr, 40 At% C, 16,7 At% V, 50 At% Cr, 33,3 At% C, und 27 At% V, 40 At% Cr, 33 At% C beweisen, mit dem Monocarbid, Cr_3C_2 , $(Cr, V)_7C_3$ und $(V, Cr)_2C$ im Gleichgewicht.

Das Monocarbide $(V, Cr)C_{1-x}$. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, erstreckt sich die Monocarbidegemischphase weit gegen das Chromcarbide, allerdings fehlen Anzeichen dafür, daß ein „CrC“ mit wenig VC stabilisiert werden

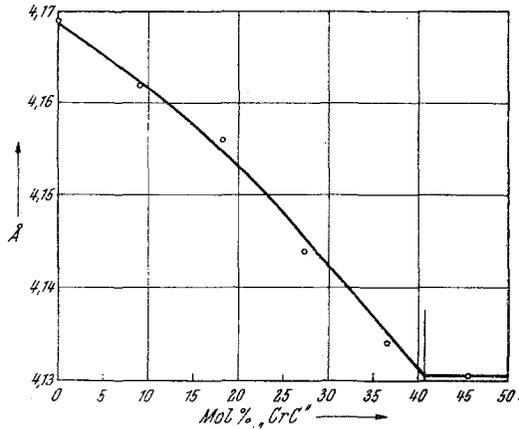


Abb. 5. Gitterkonstantenverlauf in der $(Cr, V)C_{1-x}$ -Phase

kann. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei $TiC-(Cr_3C_2)$, wo eine maximale Löslichkeit von 51 Gew. % Cr_3C_2 in TiC festgestellt wurde⁸. Es scheint jedoch möglich, aus lichtbogengeschmolzenen $V-Cr-C$ -Proben eine noch höhere Löslichkeit von Cr -Carbid in VC_{1-x} zu erreichen. Das V -reichste $(V, Cr)C_{1-x}$ steht mit Cr_3C_2 und Kohlenstoff im Gleichgewicht.

⁸ A. Carter, J. Inst. Met. **83**, 481 (1955).