

## Neue Kappa-Phasen

Von

E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Februar 1966)

In Kombinationen  $\text{Mo}-\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}-\text{Al}-\text{C}$  sowie  $\text{W}-\{\text{Mn, Fe}\}-\text{Al}-\text{C}$  bestehen Komplexcarbide, die sich an die K (*Kappa*)-Phasen anschließen. Das Wirtgitter ist mit dem  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ -Typ verwandt. In den K-Carbiden tritt wiederum ein Teilgitter auf, das aus einer Verkettung von  $[T_6X]$ -Oktaedern über Ecken entsteht. Aluminium erweist sich für die Bildung von K-Phasen ähnlich günstig wie für  $\eta$ -Carbide.

Complex carbides have been detected within the combinations:  $\text{Mo}-\{\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}\}-\text{Al}-\text{C}$  as well as  $\text{W}-\{\text{Mn, Fe}\}-\text{Al}-\text{C}$ . These carbides are structurally closely related to the K-phases, the parent lattice being similar to the  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ -type. The K-carbides reveal the well known structural principle of complex carbides insofar as  $[T_6X]$ -octahedra are linked together by corners. Aluminium is favorable for the formation of K- and  $\eta$ -phases.

Kürzlich wurde über Komplexcarbide vom Typ der  $\eta$ -Carbide berichtet, in welchen neben zwei Übergangsmetallen und Kohlenstoff noch Aluminium als wesentliche Komponente mitbeteiligt ist<sup>1</sup>.  $\text{Nb}_3\text{MnAl}_2\text{C}$  ist ein Beispiel dafür, doch kann das Verhältnis zwischen dem kleinen Übergangsmetall und Al in erheblichen Grenzen variieren. Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde, gehören die  $\eta$ -Carbide zu einer einheitlichen Klasse von Verbindungen, die durch gemeinsame Merkmale, z. B. das Auftreten der  $[T_6X]$ -Oktaeder, ausgezeichnet sind<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 1543 (1965).

<sup>2</sup> H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie **12**, 31 (1964).

In den Systemen: Mo—{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}—Al—C sowie W—{Mn, Fe}—Al—C wurden neue Komplexcarbide beobachtet, die gleiche Struktur besitzen (Tab. 1). Auf Grund einer Einkristallaufnahme des Mo—Fe—Al-Carbids gelang die Indizierung sowie die Festlegung der Raumgruppe  $D_{6h}^4$  (P 6<sub>3</sub>/mmc). Die Gitterparameter und vor allem das Achsenverhältnis  $c/a \approx 1$  legen eine Isotypie mit der von *Rautala* und *Norton*<sup>3</sup> im System: W—Co—C aufgefundenen K(*Kappa*)-Phase nahe. Diese Phase

Tabelle 1. K-Phasen und verwandte Wirtgitter

| System   | a (Å)             | c (Å)             | c/a   | Bemerkung         |
|--|-------------------|-------------------|-------|-------------------|
| W <sub>10</sub> Co <sub>3</sub> C <sub>4</sub>                   | 7,848             | 7,848             | 1,000 | 3                 |
| W <sub>9</sub> Co <sub>3</sub> C <sub>4</sub>                    | 7,826             | 7,826             | 1,000 | 4                 |
| W <sub>16</sub> Ni <sub>3</sub> C <sub>6</sub>                   | 7,818             | 7,818             | 1,000 | 5                 |
| W—Ni—C   | 7,848             | 7,848             | 1,000 | 6                 |
| Mo—Mn—Al—C   | 7,87 <sub>6</sub> | 7,86 <sub>7</sub> | 0,999 | homogener Bereich |
| Mo—Fe—Al—C   | 7,84 <sub>9</sub> | 7,84 <sub>8</sub> | 1,000 |                   |
| Mo—Co—Al—C   | 7,95 <sub>0</sub> | 7,84 <sub>3</sub> | 0,986 |                   |
| Mo—Ni—Al—C   | 7,89 <sub>3</sub> | 7,85 <sub>0</sub> | 0,995 |                   |
| Mo <sub>12</sub> Cu <sub>3</sub> Al <sub>11</sub> C <sub>6</sub> | 7,95 <sub>2</sub> | 7,86 <sub>5</sub> | 1,010 |                   |
| W—Mn—C   | 7,75 <sub>6</sub> | 7,75 <sub>6</sub> | 1,000 | 6                 |
| W—Mn—Al—C  | 7,90 <sub>3</sub> | 7,78 <sub>7</sub> | 0,986 |                   |
| W—Fe—Al—C  | 7,89 <sub>5</sub> | 7,85 <sub>7</sub> | 0,995 |                   |
| Mn <sub>3</sub> Al <sub>10</sub>                                 | 7,543             | 7,898             | 1,048 | 7                 |
| Mn <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> Si                               | 7,513             | 7,745             | 1,031 | 7                 |
| Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> (D 8 <sub>11</sub> -Typ)         | 7,656             | 7,543             | 0,992 | 7                 |

wurde als W<sub>10</sub>Co<sub>3</sub>C<sub>4</sub> formuliert; jedoch fand später *Schönberg*<sup>4</sup>, von dem ein Strukturvorschlag für die K-Phase stammt, daß eine Zusammensetzung W<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>C<sub>4</sub> wahrscheinlicher sei. In der Folge wurde von *Whitehead* und *Brownlee* eine weitere K-Phase im Dreistoff: W—Ni—C beobachtet, für die eine Formel W<sub>16</sub>Ni<sub>3</sub>C<sub>6</sub> angegeben wird<sup>5</sup>. Die W—Ni—C-K-Phase hat bereits *Kuo*<sup>6</sup> beschrieben, der auch eine W—Mn—C-K-Phase auffand. Hinsichtlich der Zusammensetzung der W—Ni—C-K-Phase besteht eine Unsicherheit, da eine Probe mit Ansatz W : Ni : C = 16 : 3 : 6 neben der K-Phase noch erhebliche Mengen an WC enthält. Nach *Schönberg* werden die Intensitäten einer

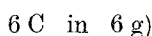
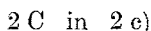
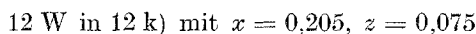
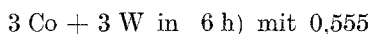
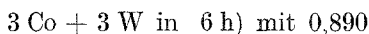
<sup>3</sup> P. Rautala und J. T. Norton, J. Met. 4, 1045 (1952).

<sup>4</sup> N. Schönberg, Acta Met. 2, 837 (1954).

<sup>5</sup> K. Whitehead und L. D. Brownlee, Planseeber. Pulvermetallurgie 4, 62 (1956).

<sup>6</sup> K. Kuo, Diskussion zu P. Rautala und J. T. Norton, J. Met. 5, 744 (1953).

Pulveraufnahme durch Aufteilung der Atome auf folgende Punktlagen gut wiedergegeben:



Die Aufteilung von Kobalt- und Wolfram-Atomen in 6 h) läßt offensichtlich auch andere Zusammensetzungen zu; die relative Menge an 6a-Metall kann also bei anderen Kombinationen kleiner oder größer sein, was insbesondere in Gegenwart von Aluminium nahegelegt wird.

Den oktaedrischen Strukturen ist die Ausbildung eines metallischen Wirtgitters gemeinsam, in welchem die oktaedrische *T*-Gruppierung mit einem Nichtmetallatom (C, N, O) aufgefüllt wird<sup>2</sup>. Gelegentlich kann teilweise auch ein Metall der *B*-Gruppe (also Metalle anstelle des *T*-Atoms) in das *T*<sub>6</sub>-Oktaeder eintreten. Es war daher die Frage zu stellen, ob bei den K-Phasen ein analoges Bauprinzip besteht, zumal jene im System: W—Co—C zwischen W<sub>2</sub>C und der  $\eta$ -Phase bzw. der zu dieser eng verwandten  $\Theta$ -Phase liegt. Die Punktlagen 6h), 6h) und 12k) der Metallatome werden interessanterweise auch in den Aluminiden Mn<sub>3</sub>Al<sub>10</sub> sowie Mn<sub>3</sub>Al<sub>10</sub>Si repräsentiert, wenn man von der 2a)-Lage für 2 Al oder 2 Si absieht. Tatsächlich sind Volumen und vor allem das Achsenverhältnis *c/a* sowie die Parameter der Atomlagen fast gleich und dies gilt auch für Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, wenn man die Lagen 2a) für 2 Al und 2d) für 2 Co unberücksichtigt läßt. Man sieht leicht ein, daß sich für die Komplexcarbide die Position 2a) zur möglichen Auffüllung eines Metallpolyeders (Ikosaeders) z. B. durch Al anbietet. Im Sinne des verallgemeinerten Bauprinzips von Komplexcarbiden ist aber wesentlich, daß die 6g)-Position des Kohlenstoffs wieder in einem Metalloctaeder liegt, das vorzugsweise durch Übergangsmetallatome gebildet wird. Sofern bei diesen Oktaedern eine statistische Verteilung von *T*-Atomen mit Al besteht, muß man wegen der geringeren Affinität Al—C wieder annehmen, daß nicht alle Oktaeder mit Kohlenstoff besetzt werden. Die Position von 2c) für Kohlenstoff scheint räumlich dagegen weniger begünstigt zu sein\*.

Es sei bemerkt, daß bereits auf eine ähnliche enge Verwandtschaft zwischen der Wirtstruktur des  $\eta$ -Carbides (W<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>C) und Cr<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>

\* In der Zwischenzeit wurde eine Arbeit von P. Kripjakevitch, J. Strukt. Khim. [russ.] 4, 117 u. 282 (1963) bekannt, in der bereits auf den Zusammenhang zwischen dem Wirtgitter und W<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>C<sub>4</sub> hingewiesen wird.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_3\text{Al}_{11}\text{C}_6$ :  
 $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

| $(hkl)$          | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$<br>beob. | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$<br>ber. | Int.<br>beob.  | Int.<br>ber. |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------|
| (0001)           | —                                   | 21,2                               | —              | 0            |
| (10 $\bar{1}$ 0) | 28,4                                | 27,7                               | s <sup>+</sup> | 13           |
| (10 $\bar{1}$ 1) | —                                   | 48,9                               | —              | 1            |
| (11 $\bar{2}$ 0) | —                                   | 83,0                               | —              | 1            |
| (0002)           | —                                   | 84,8                               | —              | 0            |
| (20 $\bar{2}$ 0) | —                                   | 110,7                              | —              | 0            |
| (10 $\bar{1}$ 2) | 113,5                               | 112,5                              | ss             | 2            |
| (20 $\bar{2}$ 1) | 132,0                               | 131,9                              | ss             | 1            |
| (11 $\bar{2}$ 2) | —                                   | 167,8                              | —              | 0            |
| (21 $\bar{3}$ 0) | 195,6                               | {193,7                             | m              | {24          |
| (20 $\bar{2}$ 2) |                                     | {195,5                             |                | {25          |
| (21 $\bar{3}$ 1) | —                                   | 214,9                              | ss             | 2            |
| (10 $\bar{1}$ 3) | 219,5                               | 218,6                              | m <sup>+</sup> | 64           |
| (30 $\bar{3}$ 0) | 250,0                               | 249,0                              | m <sup>-</sup> | 39           |
| (30 $\bar{3}$ 1) | 269,9                               | 270,2                              | ss             | 100          |
| (21 $\bar{3}$ 2) | 279,2                               | 278,5                              | st             | 82           |
| (20 $\bar{2}$ 3) | 302,4                               | 301,6                              | m <sup>-</sup> | 31           |
| (22 $\bar{4}$ 0) | 333,9                               | {332,0                             | s              | {4           |
| (30 $\bar{3}$ 2) |                                     | {333,8                             |                | {0           |
| (0004)           | —                                   | 339,4                              | s              | 10           |
| (31 $\bar{4}$ 0) | —                                   | 359,7                              | —              | 1            |
| (10 $\bar{1}$ 4) | —                                   | 367,0                              | —              | 0            |
| (31 $\bar{4}$ 1) | —                                   | 380,9                              | —              | 0            |
| (21 $\bar{3}$ 3) | 384,1                               | 384,6                              | s              | 4            |
| (22 $\bar{4}$ 2) | 416,6                               | 416,8                              | ss             | 1            |
| (11 $\bar{2}$ 4) | —                                   | 422,4                              | —              | 0            |
| (30 $\bar{3}$ 3) | —                                   | 439,9                              | —              | 0            |
| (40 $\bar{4}$ 0) | 442,5                               | {442,7                             | s <sup>+</sup> | {2           |
| (31 $\bar{4}$ 2) |                                     | {444,5                             |                |              |
| (20 $\bar{2}$ 4) | 450,3                               | 450,0                              | s <sup>+</sup> | 6            |
| (40 $\bar{4}$ 1) | —                                   | 463,9                              | —              | 0            |
| (22 $\bar{4}$ 3) | —                                   | 522,9                              | —              | 0            |
| (32 $\bar{5}$ 0) | 527,9                               | {525,7                             | s <sup>+</sup> | {3           |
| (40 $\bar{4}$ 2) |                                     | {527,5                             |                |              |
| (21 $\bar{3}$ 4) | 533,1                               | 533,0                              | ss             | 2            |
| (32 $\bar{5}$ 1) | —                                   | 546,9                              | —              | 0            |
| (31 $\bar{4}$ 3) | —                                   | 550,6                              | s              | 11           |
| (10 $\bar{1}$ 5) | —                                   | 557,9                              | ss             | 2            |
| (41 $\bar{5}$ 0) | —                                   | 581,0                              | —              | 0            |
| (30 $\bar{3}$ 4) | —                                   | 588,4                              | —              | 4            |
| (41 $\bar{5}$ 1) | —                                   | 602,2                              | —              | 1            |
| (32 $\bar{5}$ 2) | —                                   | 610,5                              | —              | 1            |
| (40 $\bar{4}$ 3) | 634,5                               | 633,6                              | ss             | 2            |
| (20 $\bar{2}$ 5) | 641,2                               | 640,9                              | s              | 4            |
| (41 $\bar{5}$ 2) | —                                   | 665,8                              | —              | 0            |
| (22 $\bar{4}$ 4) | 671,0                               | 671,4                              | ss             | 1            |

Fortsetzung (Tabelle 2)

| ( <i>hkl</i> )   | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$<br>beob. | $10^3 \cdot \sin^2 \theta$<br>ber. | Int.<br>beob.  | Int.<br>ber. |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------|
| (50 $\bar{5}$ 0) | 691,3                               | 691,6                              | s              | 5            |
| (31 $\bar{4}$ 4) | 699,1                               | 699,0                              | s              | 3            |
| (50 $\bar{5}$ 1) | —                                   | 712,9                              | —              | 1            |
| (32 $\bar{5}$ 3) | 716,0                               | 716,6                              | st             | 60           |
| (21 $\bar{3}$ 5) | —                                   | 723,9                              | —              | 0            |
| (33 $\bar{6}$ 0) | 747,0                               | 747,0                              | st             | 61           |
| (0006)           | —                                   | 763,6                              | s <sup>z</sup> | 12           |
| (41 $\bar{5}$ 3) | —                                   | 771,9                              | —              | 0            |
| (42 $\bar{6}$ 0) | —                                   | 774,6                              | —              | 0            |
| (50 $\bar{5}$ 2) | 779,6                               | 776,5                              | sst            | {31<br>89    |
| (30 $\bar{3}$ 5) |                                     | 779,3                              |                |              |
| (40 $\bar{4}$ 4) | —                                   | 782,0                              | —              | 0            |
| (10 $\bar{1}$ 6) | —                                   | 791,3                              | —              | 0            |
| (42 $\bar{6}$ 1) | —                                   | 795,9                              | —              | 0            |
| (33 $\bar{6}$ 2) | —                                   | 831,8                              | —              | 0            |
| (11 $\bar{2}$ 6) | —                                   | 846,6                              | —              | 0            |
| (51 $\bar{6}$ 0) | —                                   | 857,6                              | —              | 0            |
| (42 $\bar{6}$ 2) | —                                   | 859,5                              | —              | 0            |
| (32 $\bar{5}$ 4) | —                                   | 865,0                              | —              | 0            |
| (20 $\bar{2}$ 6) | —                                   | 874,3                              | —              | 0            |
| (51 $\bar{6}$ 1) | —                                   | 878,9                              | —              | 0            |
| (50 $\bar{5}$ 3) | —                                   | 882,5                              | —              | 3            |
| (31 $\bar{4}$ 5) | —                                   | 889,9                              | —              | 3            |
| (41 $\bar{5}$ 4) | —                                   | 920,4                              | —              | 0            |
| (51 $\bar{6}$ 2) | 942,3                               | 942,5                              | m              | 32           |
| (21 $\bar{3}$ 6) | —                                   | 957,3                              | —              | 3            |
| (42 $\bar{6}$ 3) | 965,5                               | 965,5                              | st             | 86           |
| (40 $\bar{4}$ 5) | —                                   | 972,9                              | —              | 1            |

aufmerksam gemacht worden ist<sup>7</sup>. Danach kann folgende Aufteilung angenommen werden:

$$8 \text{ Mo} + 4 \text{ Al in } 12\text{k) } (x = 0,215; z = -0,062)$$

$$4 \text{ Mo} + 2 \text{ Al in } 6\text{h) } x = 0,450$$

$$3 \text{ Cu} + 3 \text{ Al in } 6\text{h) } x = 0,110$$

$$6 \text{ C in } 6\text{g)}$$

$$2 \text{ Al in } 2\text{a)}$$

Diese Anordnung vermittelt gewissermaßen zwischen  $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ . Mit obigen Parametern ergibt sich, wie Tab. 2 zeigt, befriedigende

<sup>7</sup> Siehe K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten für  $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_3\text{Al}_{11}\text{C}_6$ .

Man erkennt bei den K-Phasen in jedem Falle die nahezu gleichen Gitterparameter; auch unterscheidet sich die Intensitätsfolge bei den hier angeführten K-Phasen nur wenig. Als durchschnittliche Formel

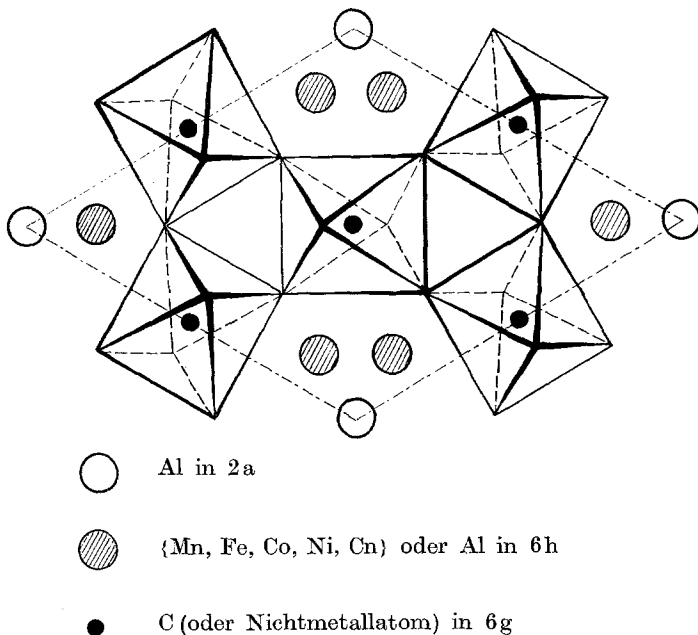


Abb. 1. Elementarzelle des Mo—Cu—Al—C-Komplexcarbids (Kappa-Phase). Gegenüber der K-Phase  $\text{W}_6\text{Co}_4\text{C}_4$  erfolgt hier Austausch Mo/Al und Cu/Al; ferner sind Metallpolyeder noch durch Al-Atome aufgefüllt. Andererseits ist die 2c)-Lage nicht mit Kohlenstoffatomen besetzt.

ergibt sich z. B.  $(\text{Mo}, \text{Al})_9(\text{Cu}, \text{Al})_4\text{C}_{3-x}$ , wobei das gelegentliche Auftreten eines einfachen Carbids für einen Kohlenstoffdefekt spricht. Wie bei den aufgefüllten  $\beta$ -Mn-Phasen, H-Phasen und auch  $\eta$ -Carbiden,  $\eta$ -Oxiden usw. erweisen sich Metalle und hier insbesondere die 3b-Metalle mit Al als sehr wirkungsvolle Partner.

Aus Abb. 1 erkennt man nunmehr die  $[T_6C]$ -Oktaeder, die ähnlich über Ecken verknüpft sind wie bei den Perowskit-Carbiden und bei  $\beta$ -Mangan-Carbiden. Die Oktaeder sind regelmäßiger als beim  $\beta$ -Mn-Carbid-Typ, aber nicht völlig regulär wie beim Perowskit-Carbid.

Ein teilweiser Mo—Al-Austausch ist auch bei dem  $\beta$ -Mn-Carbid  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  beobachtet worden<sup>8</sup>. Interessant ist, daß auch Chrom und Mangan in erheblicher Menge (ca. 30 At% Cr) in  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  eingebaut werden

<sup>8</sup> W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 247 (1963).

können, wobei das Gitter stark kontrahiert. Als Konkurrenzphase tritt dann bei noch höherer Mn-Konzentration die K-Phase auf, bei Chrom-Substitution die H-Phase. Außerdem besteht die Variante gegenüber den Al-freien K-Phasen darin, daß die Position 2a) durch Aluminium mehr oder weniger stark aufgefüllt ist.

Der wesentliche Abstand  $T-C$  ist mit 2,08 Å wiederum gut vergleichbar mit jenem in den einfachen Mo-Carbiden, z. B. beträgt dieser 2,13 Å im kubischen  $MoC_{1-x}$ . Wie bei allen Komplexcarbiden ist der  $T-C$ -Abstand etwas kleiner.

Die Verwandtschaft zwischen den Kohlenstoff- oder allgemein Nichtmetall-stabilisierten metallischen Wirtgittern drückt sich in den entsprechenden Beziehungen der Vertreter der Wirtgitter selber aus. Ob eine ternäre Wirtphase (also C-frei) existiert, bzw. welcher Mindestgehalt an Al für die Aufrichtung der K-Phasen erforderlich ist, soll Gegenstand einer weiteren Prüfung sein. Im Falle der W—Ni—C-K-Phase, die sich erst bei 1800° C bildet<sup>5</sup>, wird Aluminium offenbar in fester Lösung aufgenommen. Der Al-Zusatz fördert erheblich die Bildung der K-Phasen.