

Über eine neue Chi-Phase im System Kobalt—Chrom—Wolfram—Kohlenstoff

Von

P. Ettmayer und H. Seifahrt

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 9. Januar 1969)

Im System Co—Cr—W—C wird eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$ beobachtet. Diese Phase kristallisiert mit α -Mangan-Struktur mit dem Gitterparameter $a = 8,892 \text{ \AA}$. An Hand von röntgenographischen Intensitätsmessungen wird die wahrscheinliche Verteilung der Atome der Elementarzelle ermittelt.

A New Chi-Phase in the System Cobalt—Chromium—Tungsten—Carbon

In the system Co—Cr—W—C a compound of composition $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$ has been observed. This phase has an α -manganese type structure and a lattice constant $a = 8.892 \text{ \AA}$. By means of intensity measurements of X-ray diffraction lines the probable distribution of atoms on the lattice sites has been evaluated.

Bei der Untersuchung des Systems Co—Cr—W—C durch *Knotek*, *Seifahrt* und *Kieffer*¹ wurde eine neue Phase beobachtet, deren Beugungsmuster sich kubisch innen-zentriert mit einer Gitterkonstante $a = 8,892 \text{ \AA}$ indizieren ließ. Die Ähnlichkeit dieser Phase in Beugungsmuster und Gitterabmessungen mit den von *Kasper*² und *H. J. Goldschmidt*³ in den Systemen Fe—Cr—Mo—(C) und Fe—Cr—W—(C) aufgefundenen und näher untersuchten Chi-Phasen mit α -Mangan-Struktur legte die Annahme

¹ O. Knotek, H. Seifahrt und R. Kieffer, Arch. Eisenhüttenw. **39**, 869 (1968).

² J. S. Kasper, Acta Met. **2**, 456 (1954).

³ H. J. Goldschmidt, Metallurgia **56**, 17 (1957).

nahe, daß es sich auch bei der im System Co—Cr—W—C aufgefundenen Phase um eine Chi-Phase handle.

Versuche zur Darstellung einer einphasigen Legierung, die nur Chi-Phase enthält, führten bei der Zusammensetzung 34,6 Gew.% Co, 30,0 Gew.% Cr, 34,8 Gew.% W und 0,57 Gew.% C zu einem nahezu einphasigen Produkt, das nur noch geringe Anteile an μ -Phase $(\text{Co, Cr})_7\text{W}_6$ und α -Kobalt-Mischkristall enthält.

Aus dieser Zusammensetzung läßt sich unter Benutzung der experimentell ermittelten Dichte, $d = 9,98 \text{ g/cm}^3$, berechnen, daß sich in der Elementarzelle 25 Kobaltatome, 25 Chromatome, 8 Wolframotope und 2 Kohlenstoffatome befinden. Diese Annahme deckt sich nicht ganz mit der von Knotek et al.¹ angegebenen Formel $(\text{Co}_{12}\text{Cr}_{12}\text{W}_4)\text{C}$, die ebenfalls unter Berücksichtigung der Analysengenauigkeit mit der experimentell gefundenen Zusammensetzung vereinbar wäre, doch erscheint die Besetzung der 58 Punktlagen in der Elementarzelle durch Metallatome wahrscheinlicher als eine teilweise Ersetzung durch Kohlenstoffatome.

Experimentelles

Die Legierungen wurden aus den in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammengewogenen Komponenten erschmolzen. Als Ausgangsmaterialien dienten Kobaltpulver, Elektrolytchrom, Wolframpulver und Wolframcarbid. Die Komponenten wurden vermischt und in Korundtiegeln im Kohlerohrkurzschlußofen unter Argon erschmolzen. Die Legierungen wurden chemisch analysiert und vor der metallographischen und röntgenographischen Untersuchung einer Wärmebehandlung bei 1050°C für die Dauer von 150 Stdn. unterzogen.

Für die metallographischen Untersuchungen bewährte sich die Ätzlösung nach Murakami, die eine differenzierte Anfärbung der einzelnen Phasen ermöglichte.

Für röntgenographische Untersuchungen wurden Pulveraufnahmen in Debye—Scherrer-Kameras mit 57,4 mm Durchmesser, für die Messung der Linienintensitäten ein registrierendes Röntgendiffraktometer PW 1050 der Firma Philips herangezogen.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde auf röntgenographischem Wege mit Hilfe einer Hochtemperaturkammer der Fa. Paar, Graz, nach der Methode von Ebel⁴ auf röntgenographischem Wege ermittelt.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit an einem Schmelzregulus stand ein Gerät Sigmatest-T des Institutes Dr. Förster, Reutlingen, zur Verfügung, das auf dem Prinzip der Wirbelstrommessung beruht.

Die Härtemessungen wurden am Gerät zur Kleinlasthärteprüfung Mikrotester der Otto Wolpert-Werke, Ludwigshafen, mit Belastungen von 100 g und 200 g durchgeführt.

Ergebnisse

Nach den Ergebnissen der metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen grenzen an den Existenzbereich der (Co—Cr—W—C)-Chi-

⁴ H. Ebel und W. Novak, Acta phys. Austr. **24**, 161 (1966).

Phase folgende Zweiphasengebiete: $\chi + \alpha\text{-Co}$; $\chi + (\text{Co, Cr, W})_{23}\text{C}_6$; $\chi + \tau$ -Carbid, $\chi + \mu$ -Phase $(\text{Co, Cr})_7\text{W}_6$ und $\chi + \sigma$ -Phase.

Der Homogenitätsbereich ist offenbar in Bezug auf alle Komponenten sehr gering, was auch die Schwierigkeiten bei der Erschmelzung eines vollständig einphasigen Produktes erklärt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in den Systemen Fe—Cr—Mo—(C) und Fe—Cr—W—(C) ist die Chi-Phase im Kohlenstoff-freien Randsystem Co—Cr—W nicht existent. Allerdings erwähnt *Goldschmidt*³ die Existenz einer Chi-Phase der Zusammensetzung CoW in binären, von 1350° C abgeschreckten Kobalt—Wolfram-Legierungen. Dieser Befund ist vielleicht im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Interesse.

Im Schliffbild eines rasch erstarrten Schmelzregulus mit der Zusammensetzung der Chi-Phase sind große Primärdendriten von μ -Phase zu sehen, die von peritektischen Säumen von Chi-Phase umgeben sind. Diese Konstituenten sind in ein feinlamellares Gefüge von α -Kobalt-Mischkristall, σ -Phase und $M_{23}C_6$ eingebettet. Erst durch langes Tempern gelingt es, μ -Phase, α -Co, σ -Phase und $M_{23}C_6$ zum Verschwinden zu bringen und die Chi-Phase einphasig zu erhalten.

In Tab. 1 sind die wichtigsten experimentell bestimmten Eigenschaften der Co—Cr—W—C-Chi-Phase zusammengefaßt.

Tabelle 1. Eigenschaften der Chi-Phase $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$

Zusammensetzung: 30 Gew. % Cr, 34,6 Gew. % Co, 34,8 Gew. % W,
0,57 Gew. % C
41,21 at. % Cr, 41,93 at. % Co, 13,52 at. % W,
3,39 at. % C

Zahl der Atome in der Elementarzelle: 25 Cr, 25 Co, 8 W, 2,0 C.

Raumgruppe: $I \bar{4}3 m$.

Gitterparameter: 8,892 Å.

Härte: HV_{0,2} 1250 \pm 50 kp/mm².

Schmelzpunkt: 1300° C (Zers.).

Elektr. Leitfähigkeit: < 0,5 m/Ω mm².

Dichte: gem.: 9,98 g/cm³, ber.: 10,08 g/cm³

Therm. Ausdehnungskoeffizient (röntgenographisch):

20— 600° C; 8,5 · 10⁻⁶

600—1000° C; 16,7 · 10⁻⁶

Mit Hilfe von Pulveraufnahmen wurde versucht, die wahrscheinliche Besetzung der 58 Punktlagen in der Elementarzelle zu ermitteln. In erster Näherung wurde angenommen, daß die Atome die Punktlagen der Manganatome in α -Mangan mit denselben Raumkoordinaten einnehmen. Bedingt durch das große Streuvermögen der Wolframatomatome läßt sich mit großer Sicherheit die Aussage treffen, daß die Wolframatomatome die Lagen 2 (a) und 8 (c) der Raumgruppe $I \bar{4}3 m$ einnehmen. Dies war aus dem größeren Platzbedarf der Wolframatomatome auch anzunehmen und findet Parallelen in anderen Chi-Phasen, wie etwa in der von *Kasper*² mit Hilfe von Neutronenbeugung untersuchten Chi-Phase im System Cr—Fe—Mo, in deren Gitter die Molybdänatomatome ebenfalls die Punktlagen 2 (a) und

Tabelle 2. Beugungsdiagramm der Chi-Phase $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$ Kupfer K α -Strahlung $a = 8,892 \text{ \AA}$ Raumgruppe I $\bar{4}3m$ 24 Cr in 24 (g) $x = 0,089$ $z = 0,278$ 24 Co in 24 (g) $x = 0,356$ $z = 0,042$ 6 W + 2 (Cr, Co) in 8 (c) $x = 0,317$

2 W in 2 (a)

(hkl)	$\sin^2\theta \cdot 1000$ berechnet	$\sin^2\theta \cdot 1000$ gemessen	Intensität berechnet	Intensität gemessen
(110)	15,03	14,9	189,1	130
(200)	30,06	—	24,2	20
(211)	45,10	45,0	181,1	140
(220)	60,13	59,8	59,8	40
(310)	75,16	—	0,0	—
(222)	90,19	—	5,0	—
(321)	105,22	105,2	159,5	170
(400)	120,26	—	23,5	—
(330)	—	—	628,2	—
(411)	135,29	135,2	1000,0	1630
(420)	150,32	—	27,9	—
(332)	165,35	165,4	196,8	250
(422)	180,38	180,6	177,8	210
(431)	—	—	19,0	—
(510)	195,42	—	4,9	—
(521)	225,48	—	20,6	—
(440)	240,51	—	0,6	—
(530)	—	—	16,0	—
(433)	255,54	—	0,4	—
(442)	—	—	72,6	—
(600)	270,58	270,7	16,3	75
(611)	—	—	7,2	—
(532)	285,61	285,5	111,5	128
(620)	300,64	—	0,1	—
(541)	315,67	315,9	29,4	—
(622)	330,70	330,2	57,5	48
(631)	345,74	—	11,5	—
(444)	360,77	360,5	72,9	59
(710)	—	—	4,1	—
(543)	375,80	375,7	21,5	160
(550)	—	—	98,0	—
(640)	390,83	—	1,7	—
(633)	—	—	99,3	—
(552)	405,86	405,5	36,7	390
(721)	—	—	226,5	—
(642)	420,90	—	2,7	—
(730)	435,93	—	5,0	—
(732)	—	—	4,8	—
(651)	465,99	465,1	64,8	74
(800)	481,02	—	2,6	—

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	$\sin^2\theta \cdot 1000$ berechnet	$\sin^2\theta \cdot 1000$ gemessen	Intensität berechnet	Intensität gemessen
(811)			5,1	
(741)	496,06	496,5	53,8	50
(554)			6,1	
(644)			13,4	
(820)	511,09	510,4	53,9	70
(653)	526,12	—	15,6	—
(822)	541,15	540,10	29,5	48
(660)			52,5	
(831)			51,1	
(743)	556,10	555,7	26,4	75
(750)			0,2	
(662)	571,21	—	12,1	—
(752)	586,25	—	22,0	—
(840)	601,28	—	7,3	—
(910)			0,2	
(833)	616,31	—	20,5	—
(842)	631,34	—	7,2	—
(921)			4,4	
(761)	646,37	—	2,1	—
(655)			9,3	
(664)			27,9	
(754)			69,9	
(851)	676,44	675,9	11,7	75
(930)			25,7	
(932)	706,50	—	1,8	—
(763)			23,1	
(844)	721,53	—	8,5	—
(853)			96,4	
(941)	736,57	735,5	37,7	120
(770)			7,3	
(860)			5,6	
(1000)	751,60	—	1,0	—
(772)			18,0	
(1011)	766,36	—	23,5	—
(1020)			1,8	
(862)	781,66	780,8	61,7	50
(950)			0,2	
(943)	796,69	—	31,7	—
(1022)			25,1	
(666)	811,73	—	4,3	—
(1031)			27,3	
(765)	826,76	826,7	2,4	100
(952)			96,3	
(855)			28,9	
(774)	856,82	856,0	80,4	70
(871)			6,4	

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	$\sin^2\theta \cdot 1000$ berechnet	$\sin^2\theta \cdot 1000$ gemessen	Intensität berechnet	Intensität gemessen
(864)}	871,85	---	39,2}	40
(1040)}			20,4}	
(961)}	886,89	886,9	139,6}	150
(1033)}			0,5}	
(1042)	901,92	901,4	150,1	150
(1110)}	916,95	916,9	124,4}	nb
(954)}			5,6}	
(873)}			15,1}	
(963)			83,0}	
(1121)}	947,01		22,6}	nb
(1051)}			106,5}	
(880)	962,05		59,2	
(1130)}	977,08		14,7}	nb
(970)}			69,9}	
(882)}	992,11		7,3}	nb
(1044)}			40,7}	

nb = nicht bestimmt.

Tabelle 3. Beugungsdiagramm der Chi-Phase, Chrom K α -Strahlung

(hkl)	$1000 \cdot \sin^2\theta$	$1000 \cdot \sin^2\theta$	Intensität gemessen	Intensität für Verteilg. I	Intensität berechnet für Verteilg. II
(110)	33,18	33,5	190	190	515
(200)	66,37	—	—	34	55
(211)	99,56	100,3	370	384	142
(220)	132,75	133,0	130	103	82
(310)	165,94	—	—	1	0
(222)	199,13	—	—	1	37
(321)	232,32	233,0	200	158	307
(400)	266,51	—	—	21	11
(411)}	298,70	299,2	1700	717}	477
(330)}				969}	933

Verteilung I:

I $\bar{4}3m$ 2 W (2 a): 0; 0; 0;
 6 W + 2 (Cr, Co) (8 c): 0,317; 0,317; 0,317
 24 Cr (24 g): 0,089; 0,089; 0,278;
 24 Co (24 g): 0,356; 0,356; 0,042

Verteilung II:

I $\bar{4}3m$ 2 W (2 a): 0; 0; 0;
 6 W + 2 (Cr, Co) (8 c): 0,317; 0,317; 0,317
 24 Cr (24 g): 0,356; 0,356; 0,042
 24 Co (24 g): 0,089; 0,089; 0,278

8 (c) besetzen. Da in der Elementarzelle der Chi-Phase im Co—Cr—W—C-System nur 8 Wolframotope enthalten sind, wird eine statistische Verteilung von 2 Chrom- und/oder Kobaltatomen und 6 Wolframotomen in der achtzähligen Lage angenommen. Die Kobalt- und Chromatome sind auf die zwei 24zähligen Punktlagen verteilt, wobei Intensitätsberechnungen ebenfalls für eine geordnete Verteilung in dem Sinne sprechen, daß die Chromatome bevorzugt die Lage I einnehmen und somit die im Ursprung befindlichen Wolframotope in Form eines regelmäßigen Polyeders umgeben, während die Kobaltatome die Lage II bevorzugen. Dies läßt sich vor allem bei Ausnützung der anomalen Dispersion der Chromatome bei Verwendung von CrK α -Strahlung gut demonstrieren, wie dies in Tab. 3 gezeigt wird. Die Lage der Kohlenstoffatome konnte nicht bestimmt werden, da selbst bei Verwendung von Neutronenbeugung ihr Beitrag zur Intensität zu klein wäre.

Diskussion

In binären Systemen, vor allem der Übergangsmetalle der fünften und sechsten Periode des Periodensystems, wurden intermetallische Verbindungen mit α -Mangan-Struktur recht häufig beobachtet. Wenn man von den binären Phasen mit Magnesium als der einen Komponente absieht, wie etwa Mg₁₇Al₁₂ oder (SEM)₅Mg₂₄ (SEM = Selten-Erd-Metall), so scheint als Stabilitätsbedingung für die Bildung dieser Phasen nach Rudman⁵ eine mittlere Gruppennummer von etwa 7 eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung zu sein. Der Ausdruck: „mittlere Gruppennummer“ wird dem Ausdruck „Valenzelektronenkonzentration“ vorgezogen, da in vielen Fällen unbekannt ist, wieviele Elektronen sich tatsächlich an der Bindung beteiligen.

Neben der strukturempirischen mittleren Gruppennummer bestimmen offenbar auch die relativen Größenverhältnisse der am Kristallbau beteiligten Atome eine wesentliche Rolle. In vielen Fällen konnte eine geordnete Verteilung der Atome auf die einzelnen Gitterplätze der Elementarzelle beobachtet werden, wobei die größeren Atome die volumsgrößereren Gitterplätze 2 (a) und 8 (c) bevorzugen. In diesem Zusammenhang sei auf eine neuere Arbeit von Setz, Nowotny und Benesovsky⁶ verwiesen, die eine Phase mit geordneter α -Mangan-Struktur im System Mn—Re beschreibt. Auch in den ternären und quaternären Verbindungen mit α -Mangan-Struktur tritt Ordnung der Metallatome häufig auf. Die nahe Verwandtschaft der Chi-Phasen hinsichtlich Gitteraufbau und Elektronenstruktur mit anderen „elektronischen“ Phasen, σ -, μ -, R- und P-Phasen, auf die ver-

⁵ P. S. Rudman, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 64 (1967).

⁶ S. Setz, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **99**, 730 (1968).

schiedentlich hingewiesen worden war (siehe *Wernick*⁷) spiegelt sich auch in der engen Nachbarschaft dieser Phasen in den Zustandsdiagrammen und den geringen relativen thermodynamischen Stabilitätsdifferenzen wider. So reichen manchmal der Einfluß von Temperatur oder von geringen Mengen an Verunreinigungen an Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Sauerstoff schon aus, um die Stabilitätsverhältnisse zu verschieben und eine Phase auf Kosten einer anderen zu stabilisieren. Beispiele für die stabilisierende Wirkung von Kohlenstoff und Silicium können Tab. 4 entnommen werden.

Tabelle 4. Ternäre und quaternäre Chi-Phasen

Verbindung	Gitterkonstante Å	Mittlere Gruppen- Nummer	Atomver- teilung	Literatur
Co ₅ Cr ₃ Si ₂	8,705—8,726	7,1	geordnet?	8
Co ₅₂ V _{2,8} Si ₂	8,747	6,96		9
Co ₄ Cr ₂ Ti	8,82	7,42		8
Co ₂₅ Cr ₂₅ W ₈ C ₂	8,892	7,18	geordnet	
Cr ₁₂ Fe ₃₆ Mo ₁₀	8,920	7,22	geordnet	2
Cr ₂₃ Fe ₂₈ W ₇	8,85—8,91	6,97	geordnet	3
(Cr—Fe—W—C)	8,85—8,95		geordnet	3
Cr ₁₅ Fe ₃₄ Ti ₉	8,922	6,86		10
Cr ₁₃ Fe ₃₅ Ni ₃ Ti ₇	8,856	7,17		12
Cr—Fe—Mo—Ni—Ti	8,89			11
Fe ₅ V ₃ Si ₂	8,943	6,3		9
Ni ₅ V ₃ Ge ₂	8,92	7,3		9

Den Herren Professoren *R. Kieffer* und *O. Knotek* danken wir für die stete Unterstützung unserer Arbeit, Herrn Prof. *H. Nowotny* sind wir für seine Mithilfe bei der Strukturaufklärung zu Dank verpflichtet. Zur Intensitätsberechnung des Pulverdiagramms stellten uns *W. Jeitschko* und *E. Parthé* ein Programm zur Verfügung, die Rechenarbeit wurde am Institut für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt.

⁷ *H. J. Wernick*, in: *J. H. Westbrook* (ed.): *Intermetallic Compounds*, 197, New York (1967).

⁸ *E. I. Gladyshevskij*, *P. I. Kripyakevic* und *Yu. B. Kuzma*: *J. Strukt. Khim.* **3**, 414 (1962).

⁹ *E. I. Gladyshevskij*, *P. I. Kripyakevic*, *M. I. Tessljuk*, *O. Ss. Sarecuju* und *Yu. B. Kuzma*: *Kristallografija* [russ.] **6**, 267 (1961).

¹⁰ *N. G. Boriskina* und *I. I. Kornilov*, *J. Neorg. Khim.* [SSSR] **4**, 2171 (1959).

¹¹ *H. Hughes* und *D. T. Llewelyn*, *J. Iron & Steel Inst.* **192**, 170 (1959).

¹² *W. Koch* und *C. Ilschner-Gensch*, *Arch. Eisenhüttenw.* **27**, 453 (1956).