

Über die thermische Stabilität der Eta-Carbide*

Von

P. Eitmayer und R. Suchentrunk

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1970)

Das Auftreten von η -Carbiden vom Typus A_3B_3C , A_2B_4C und A_6B_6C ($A = \text{Fe, Co, Ni}$, $B = \text{Mo, W}$) wurde untersucht. Mit Ausnahme des Systems Fe—Mo—C konnten in allen Systemen η -Carbide des Typs A_6B_6C beobachtet werden. Im System Co—Mo—C ist die Phase $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ oberhalb 1000°C thermisch nicht mehr stabil, sondern zerfällt in $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C} + \mu$ -Phase (Co_7Mo_6). Im System Co—W—C treten im Temperaturbereich 1100 — 1350°C drei strukturell eng verwandte η -Carbide der Zusammensetzungen $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ und $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ auf. Unterhalb 1100°C ist $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ nicht beständig und zerfällt in $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, WC und Kobalt. Isotherme Schnitte durch das System Co—W—C bei 1100°C und 1300°C werden entworfen.

About the Thermal Stability of Eta-Carbides

The occurrence of η -carbides of type A_3B_3C , A_2B_4C , and A_6B_6C ($A = \text{Fe, Co, Ni}$), ($B = \text{Mo, W}$) has been investigated. With the exception of the system Fe—Mo—C the formation of a phase A_6B_6C could be observed in all systems. The phase $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ is not stable at temperatures exceeding 1000°C , but undergoes a decomposition to $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ and μ -phase (Co_7Mo_6). Three structurally related η -phases are observed in the system Co—W—C in the temperature range 1100 to 1350°C : $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, and $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$. Below 1100°C the phase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ is unstable and decomposes, forming $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, WC, and Co. Isothermal sections of the systems Co—W—C are drawn for the temperatures 1100 and 1300°C .

Seit der erstmaligen Isolierung eines η -Carbides der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ durch Westgren und Phragmen^{1, 2} ist eine ganze Reihe von isotypen Komplexverbindungen — neben Carbiden auch Nitride

* Herrn Prof. Dr. R. Kieffer zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ A. Westgren und G. Phragmen, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **13**, 539 (1928).

² A. Westgren, Jernkontorets Ann. **116**, 1 (1933).

und Oxide — vom aufgefüllten Ti_2Ni -Typ aufgefunden worden (Nowotny und Mitarb.³⁻⁵, Holleck und Thümmler⁶). Neben den Verbindungen vom Typ M_6C existiert eine Reihe noch kohlenstoffärmerer Verbindungen vom Typus $M_{12}C$, denen bisher im Vergleich zu den M_6C -Carbiden relativ geringe Beachtung zuteil geworden ist. Angaben über ein Carbid Co_6W_6C (Kislyakova⁷) sind lange Zeit bezweifelt worden, da Rautala und Norton⁸ bei ihrer sehr eingehenden Untersuchung des Systems $Co-W-C$ eine Verbindung dieser Zusammensetzung nicht aufgefunden haben. Inzwischen ist die Existenz dieses Carbides durch Untersuchungen des Systems $Co-Cr-W-C$ von Knotek, Kieffer und Seifahrt⁹ bestätigt worden, die im Randsystem $Co-W-C$ ein Carbid der Formel Co_6W_6C aufgefunden hatten. Das vermutlich isotype Carbid Fe_6W_6C wurde von Lecięjwicz¹⁰ durch Neutronenbeugungsexperimente untersucht, wobei die Punktlagen des Kohlenstoffs bestimmt werden konnten. Whitehead und Brownlee¹¹ fanden im System $Ni-W-C$ eine Verbindung Ni_6W_6C . Neuerdings sind durch Fraker und Stadelmaier¹² auch in den Systemen $Co-Mo-C$ und $Ni-Mo-C$ η -Carbide vom Typus $M_{12}C$ aufgefunden worden.

Die Gründe für die Existenz von bis zu drei strukturell ähnlich aufgebauten Phasen in einem System, wie etwa im System $Co-W-C$ die Phasen Co_6W_6C , Co_3W_3C und Co_2W_4C , sind durchaus nicht klar. Die Strukturen der Phasen Co_6W_6C und Co_3W_3C beispielsweise unterscheiden sich nur durch die Position der Kohlenstoffatome im Gitter. Im Co_3W_3C befinden sich die Kohlenstoffatome im Zentrum leicht verzerrter Wolframoktaeder mit einem Abstand Wolfram—Kohlenstoff von 2,11 Å (im WC 2,20 Å, W_2C 2,13 Å). Dieses aus Wolframatomengebildete Oktaeder wird wieder von 6 Kobaltatomen umgeben, die sich in einem Abstand von 3,31 Å vom Kohlenstoffatom befinden. Im $M_{12}C$ -Carbid liegt das Kohlenstoffatom im Zentrum eines regelmäßigen Oktaeders aus Wolframatomengebildet; der Abstand Wolfram—Kohlenstoff beträgt 2,14 Å. In weiterer Nachbarschaft befinden sich 4 Kobaltatome

³ H. Nowotny, Berg- u. Hüttenm. Mh. **110**, 171 (1965).

⁴ H. Nowotny und F. Benesovsky, „Phase Stability in Metals and Alloys“ (Hrsg. S. Rudman, J. Stringer und R. J. Jaffee) 319, 1966, New York und London (McGraw-Hill).

⁵ H. Nowotny und P. Ettmayer, J. Inst. Metals **97**, 180 (1969).

⁶ H. Holleck und F. Thümmler, Mh. Chem. **98**, 1, 133 (1967).

⁷ E. N. Kislyakova, Zhur. Fiz. Khim. **17**, 108 (1943).

⁸ P. Rautala und J. T. Norton, Trans. AIME **4**, 1045 (1952).

⁹ O. Knotek, R. Kieffer und H. Seifahrt, Arch. Eisenhüttenwesen **39**, 869 (1968).

¹⁰ J. Lecięjwicz, J. Less-Common Metals **7**, 318 (1964).

¹¹ K. Whitehead und L. D. Brownlee, Planseeber. Pulvermet. **4**, 62 (1956).

¹² A. C. Fraker und H. H. Stadelmaier, Trans. AIME **245**, 847 (1969).

in Form eines Tetraeders, der Abstand Kobalt—Kohlenstoff beträgt in diesem Falle 3,23 Å. Die gleichzeitige Besetzung beider Kohlenstoffpositionen (vollständig aufgefüllter Ti_2Ni -Typ) wurde in den Systemen der VIIIa-Metalle mit (Mo, W) und C nicht beobachtet, tritt aber nach *Jeitschko et al.*¹³ in Verbindungen vom Typ Nb_2ZnC_x ($x \approx 0,75$) auf.

Eigene Untersuchungen

Zur Abgrenzung der Stabilitätsbereiche der verschiedenen η -Carbide wurden Legierungen der Zusammensetzung M_6C und $M_{12}C$ mit wechselndem Metallatomverhältnis aus Metall- bzw. Carbidpulvern sowohl auf schmelz- als auch auf pulvermetallurgischem Weg hergestellt. Das Verhältnis A : B-Metall wurde dabei in den Grenzen 1 : 2 bis 2 : 1 variiert.

Tabelle 1. η -Phasen in den Systemen Fe, Co, Ni—(Mo, W)—C

		Molybdän	Wolfram	
Eisen				
900° C		Fe_3Mo_3C	$Fe_6W_6C^*$	Fe_3W_3C
1100° C		Fe_3Mo_3C	$Fe_6W_6C^*$	Fe_3W_3C
1300° C		Fe_3Mo_3C	$Fe_6W_6C^*$	Fe_3W_3C
Kobalt				
900° C	Co_6Mo_6C	$Co_3Mo_3C—Co_2Mo_4C$	Co_6W_6C	Co_2W_4C
1100° C		$Co_3Mo_3C—Co_2Mo_4C$	Co_6W_6C	Co_2W_4C
1300° C		$Co_3Mo_3C—Co_2Mo_4C$	Co_6W_6C	Co_3W_3C Co_2W_4C
1400° C		n. b.	Co_6W_6C	Co_3W_3C Co_2W_4C
Nickel				
900° C	Ni_6Mo_6C	$Ni_3Mo_3C—Ni_2Mo_4C$	Ni_6W_6C	Ni_2W_4C
1100° C	Ni_6Mo_6C	$Ni_3Mo_3C—Ni_2Mo_4C$	Ni_6W_6C	Ni_2W_4C
1300° C	Ni_6Mo_6C	$Ni_3Mo_3C—Ni_2Mo_4C$	Ni_6W_6C	Ni_2W_4C

* Wurde von *Jellinghaus*¹⁴ nicht gefunden.

Tabelle 2. Gitterabmessungen der η -Phasen in den Systemen (Fe, Co, Ni)—W—C und (Fe, Co, Ni)—Mo—C

		Fe_6W_6C : 10,96 Å
Fe_3Mo_3C :	11,10—11,11 Å	Fe_3W_3C : 11,10—11,14 Å
Co_6Mo_6C :	10,95 Å	Co_6W_6C : 10,90 Å
$Co_3Mo_3C—Co_2Mo_4C$:	11,09—11,22 Å	Co_3W_3C : 11,08 Å
		Co_2W_4C : 11,25 Å
Ni_6Mo_6C :	10,89 Å	Ni_6W_6C : 10,90 Å
$Ni_3Mo_3C—Ni_2Mo_4C$:	11,14—11,22 Å	Ni_2W_4C : 11,25 Å

¹³ W. *Jeitschko*, H. *Holleck*, H. *Nowotny* und F. *Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 1004 (1964).

¹⁴ W. *Jellinghaus*, Arch. Eisenhüttenw. **39**, 705 (1968).

Meist wurde unter gereinigtem Argon als Schutzgas, in einigen Fällen auch unter Vakuum gearbeitet. Bei Temperaturen zwischen 900 und 1300° C wurde bis zur Gleichgewichtseinstellung geglüht, die Proben wurden in Wasser abgeschreckt.

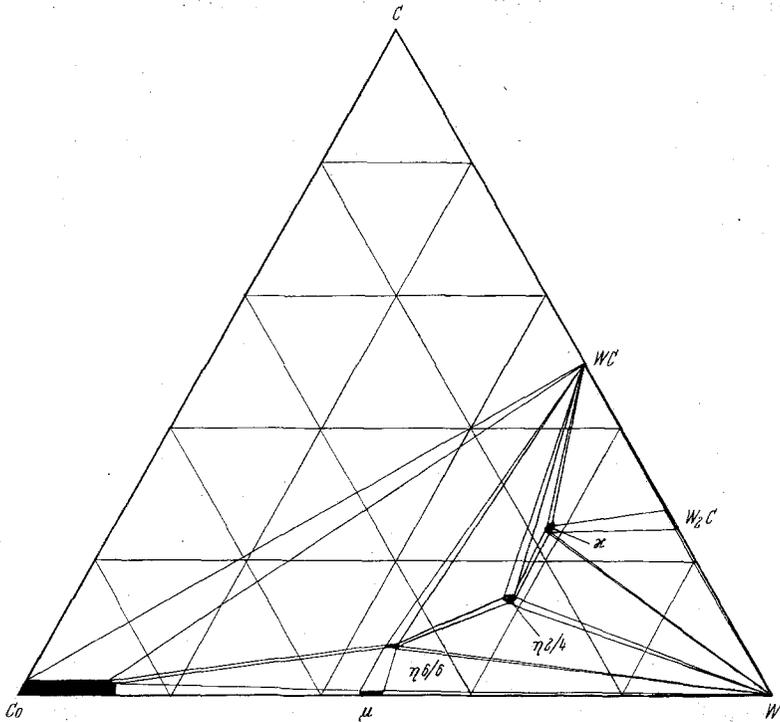


Abb. 1. Isothermer Schnitt durch das System Co—W—C bei 1100° C

Zur Identifizierung der einzelnen Phasen wurden sowohl metallographische als auch röntgenographische Methoden herangezogen. Der Kohlenstoffgehalt wurde in allen Fällen chemisch bestimmt. In Tab. 1 sind die hier aufgefundenen η -Carbidphasen in den Systemen (Fe, Co, Ni)—W—C und (Fe, Co, Ni)—Mo—C zusammengefaßt.

In den Systemen Co—Mo—C und Ni—Mo—C haben die η -Phasen M_6C einen beträchtlichen Homogenitätsbereich in bezug auf das Verhältnis Ni/Mo bzw. Co/Mo, die Formeln Co_3Mo_3C und Co_2Mo_4C bzw. Ni_3Mo_3C und Ni_2Mo_4C stellen Grenzformeln der an Co(Ni) bzw. Mo gesättigten Carbide dar. Wie die Änderung der relativen Intensitäten der Beugungslinien erkennen läßt, erfolgt der Einbau der Molybdänatome nach Auffüllung der Position 48 f) bevorzugt in die Position 16 d) des Raumgitters.

Es fällt auf, daß in den untersuchten Systemen einzig im System Fe—Mo—C kein η -Carbid $M_{12}C$ beobachtet wird. Versuche, eine Phase „ Fe_6Mo_6C “ durch Mischkristallbildung mit Fe_6W_6C zu stabilisieren, schlugen fehl, ebenso wie Versuche, die Phase „ Fe_6Mo_6C “ durch Tempern bei tieferen Temperaturen als $1000^\circ C$ zu erhalten. Im System

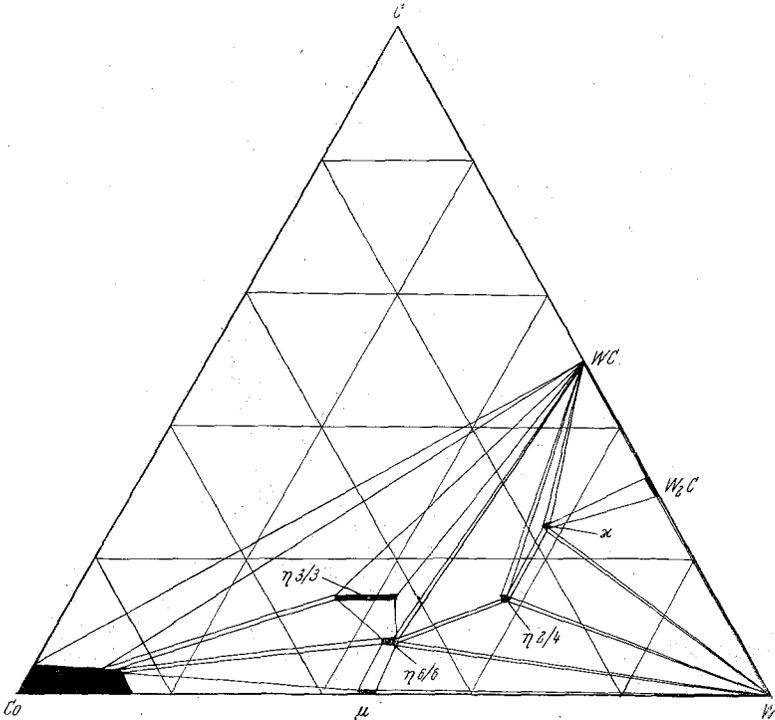


Abb. 2. Isothermer Schnitt durch das System Co—W—C bei $1300^\circ C$

Co—Mo—C stellt nämlich die Phase Co_6Mo_6C die Tieftemperaturphase dar, die bei Temperaturen zwischen 1000 und $1100^\circ C$ in Co_3Mo_3C und μ -Phase zerfällt. Die Verbindung Co_6W_6C hingegen ist bis über $1400^\circ C$ beständig. *Rautala* und *Norton*⁸ nahmen in ihrem Entwurf des Zustandsdiagramms Co—W—C einen sehr breiten Existenzbereich der η -Phase an, der die Zusammensetzungen $Co_{3+x}W_{3-x}C$ bis Co_6W_6C umfaßt. Aus dem in ihrer Arbeit veröffentlichten Beugungsdiagramm der η -Phase geht hervor, daß sie tatsächlich ein Carbid der Zusammensetzung Co_6W_6C beobachtet, diese Verbindung aber offenbar nicht als eigene Phase erkannt hatten.

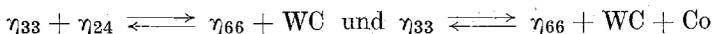
Wegen der Existenz der Phase Co_6W_6C — auch noch bei Temperaturen über $1400^\circ C$ — muß das von *Rautala* und *Norton*⁸ entworfene

Zustandsdiagramm modifiziert werden. Auf Grund der eigenen Untersuchungen und unter Einbeziehung der Ergebnisse von *Rautala* und *Norton*⁸ werden in den Abb. 1 und 2 Zustandsschaubilder des Systems Co—W—C für 1100° C und 1300° C entworfen. Zur besseren Unterscheidung der η -Carbide sind in den Abbildungen folgende Symbole gewählt worden:

η_{33} für $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, η_{24} für $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ und η_{66} für $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$.

Unterhalb 1100° C wird kein $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ mehr beobachtet. Die Umwandlung von $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ in $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ unter WC-Ausscheidung kann auch metallographisch sichtbar gemacht werden. Im Schlibbild einer bei 1100° C wärmebehandelten Legierung der Zusammensetzung $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ sind deutlich die typischen dreieckförmigen WC-Kristalle in einer durch *Murakami*-Ätzung stark angefärbten $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ -Matrix zu erkennen. Durch Wärmebehandlung derselben Legierung bei 1350° C läßt sich der $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ -Zerfall wieder rückgängig machen.

Aus diesen Gründen müssen im System Co—W—C zwischen 1100 und 1350° C zwei Vierphasenebenen angenommen werden, die durch die Reaktionen



charakterisiert sind.

Es soll noch ergänzend bemerkt werden, daß durch geringe Chromzusätze die Phase $(\text{Co,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ auf Kosten der $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ -Phase gegen tiefere Temperaturen hin stabilisiert wird (*Knotek, Kieffer, Seifahrt*⁹). Durch den teilweisen Ersatz der Kobaltatome durch die kohlenstoffaffineren Chromatome wird offenbar die Besetzung der Position 16 c) durch Kohlenstoff gegenüber der Lage 8 a) energetisch begünstigt.

Die Unmischbarkeit der strukturell und hinsichtlich der Gitterabmessungen miteinander so eng verwandten Phasen $A_3B_3\text{C}$ und $A_6B_6\text{C}$ ($A = \text{Fe, Co, Ni}$; $B = \text{Mo, W}$) ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch die Besetzung von Oktaederlücken mit Kohlenstoffatomen, gleichgültig ob es sich um die Positionen 16 c) oder 8 a) handelt, die Besetzung der benachbarten Oktaederlücke blockiert wird.