

Molybdän- und Molybdän-Wolfram-Carbide im Temperaturbereich von 600—1600 °C

Julius C. Schuster und Hans Nowotny*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich,
und Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, Conn.,
U.S.A.

(Eingegangen 18. April 1978. Angenommen 28. April 1978)

Mo- and (Mo,W)-Carbides Within the Temperature Range of 600-1600 °C

Cubic Mo- and (Mo,W)-carbides have been found to occur in temperature regions down to 600 °C. In the presence of small amounts of iron metals however mainly hexagonal MoC and (Mo,W)C do form instead. Another Mo-subcarbide has been detected in the low temperature region, also partly depending on the presence of stabilizers.

(*Keywords: Carbides; Crystal Structures; Molybdenum Carbides; Molybdenum—Tungsten Carbides*)

Einleitung

Die Systeme Mo—C und W—C sind hinsichtlich der auftretenden Carbide und deren Kristallstrukturen weitgehend, aber nicht völlig analog. Dies gilt vor allem für die Existenzbereiche der betreffenden Carbide. Kürzlich wurde das Monocarbide MoC mit WC-Struktur erneut nachgewiesen und als Tieftemperaturphase (< 1180 °C) erkannt. Ebenso konnte die Bildung einer lückenlosen Mischreihe (Mo,W)C mit diesem Strukturtyp einwandfrei nachgewiesen werden¹. Der Übergang ist bemerkenswert, weil sich die thermische Stabilität dieser MoC-Phase von jener der WC-Phase beträchtlich unterscheidet; das Wolframcarbide zerfällt erst oberhalb 2700 °C.

Über kubische Molybdän- und Wolframcarbide mit Defekt-NaCl-Struktur berichten offenbar als erste *Lander* und *Germer*^{2,3}. Diese Autoren stellten solche Carbide sowohl durch Pyrolyse der Metallcarbonyle wie auch durch Carburierung der Metalle mit CO bei 400 °C her. Als Gitterparameter wird für beide

Carbide $a = 4,14 \text{ \AA}$ angegeben. Diese Befunde wurden in neuerer Zeit von mehreren Autoren bestätigt⁴⁻⁷. Wegen des zum Teil beträchtlichen Kohlenstoffdefektes, bezogen auf ein Monocarbide, werden diese Phasen gelegentlich als Subcarbide bezeichnet⁸. Durch Pyrolyse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ finden *Ferguson et al.*⁹ ebenfalls die kubische Mo-Carbidephase mit Gitterparametern zwischen $a = 4,152 \text{ \AA}$ und $4,181 \text{ \AA}$. Allerdings weist dieses „Carbide“ einen Sauerstoffgehalt bis zu 26,5 At% auf, weshalb das Produkt als Mo-, Oxidecarbide“ formuliert wird. Oxidecarbide sind auch von anderen Übergangsmetallen bekannt^{5,10} und selbst beim hexagonalen MoC mit WC-Struktur trat die Vermutung auf, daß diese Phase ein Oxidecarbide sein könnte¹¹, weil sie leicht bei Carburierung von Molybdän mit CO entsteht. Für ein kubisches Oxidecarbide der Zusammensetzung $\text{MoC}_{0,46}\text{O}_{0,38}$ finden *Lux et al.*⁵ einen Parameter von $4,187 \text{ \AA}$. Von diesen Autoren wurde ferner ein neues Mo-Carbide MoC_x röntgenographisch identifiziert, aber nicht näher charakterisiert.

Ein erster Hinweis für die Existenz eines Sauerstoff-freien, kubischen MoC_{1-x} ergab sich aus rasch abgeschreckten Proben von Ansätzen aus Molybdän und Graphit, die im Lichtbogen aufgeschmolzen waren¹². Die näherungsweise Auswertung für eine kubisch-flächenzentrierte Kristallart führte auf einen Parameter von $a = 4,27 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist sehr viel größer als die vorher genannten. Demnach sind alle Produkte mit einem Parameter unter $4,2 \text{ \AA}$ Oxidecarbide zuzurechnen, obwohl *Babad-Zakhrayapin et al.*^{4,8} der Meinung sind, daß die Oxidecarbide einen größeren Parameter besitzen. Es sei aber bemerkt, daß bei den vergleichsweise isotypen Verbindungen MeC , MeN , MeO (z. B.: $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$) die Gitterparameter in dieser Reihenfolge abnehmen, was zum Teil auf zunehmendem Defekt zurückzuführen ist. Die kubischen Carbide MoC_{1-x} und WC_{1-x} mit einer Zusammensetzung von $x \sim 0,3$ wurden wiederholt beobachtet und sind als Sauerstoff-freie Hochtemperaturphasen bekannt¹³⁻¹⁸. Für kubisches MoC_{1-x} liegt der Parameter bei etwa $4,27 \text{ \AA}$ ¹⁴⁻¹⁶ in Übereinstimmung mit obigem Befund¹²; für kubisches WC_{1-x} werden Werte zwischen $4,215 \text{ \AA}$ und $4,24 \text{ \AA}$ angegeben^{17,18}. Im Gegensatz zu Sauerstoff-freiem kubischen WC_{1-x} läßt sich Sauerstoff-freies kubisches MoC_{1-x} leicht bei tiefen Temperaturen stabilisieren. Es genügt ein geringer Anteil an kubischem Übergangsmetallcarbide oder selbst an Übergangsmetallen, die stabile kubische Carbide ergeben^{14, 16, 19-22}. Auch der Zusatz von Bor stabilisiert kubisches MoC_{1-x} bei Raumtemperatur¹⁵. Extrapolation der Parameter in den kubischen Mischreihen ergibt im Mittel für reines MoC_{1-x} wieder $4,27 \text{ \AA}$. Über kubische Carbide von Molybdän und Wolfram berichten neuerdings auch *Matsumoto et al.*²³⁻²⁶. Diese Autoren benutzten Plasmabogen sowie einen Plasma-Jet-Reaktor mit gereinigtem Argongas zur Carburierung von MoO_3 - und WO_3 -Graphit-Pulvermischungen. Derartige kubische Carbide enthielten geringe Mengen an Sauerstoff und etwas freien Kohlenstoff. Die Gitterparameter für die kubischen MoC- und WC-Phasen werden zu $4,27 \text{ \AA}$ bzw. $4,25 \text{ \AA}$ angegeben.

In Tab. 1 sind die bisher zugänglichen Daten zusammengestellt. Man erkennt daraus, daß die durch Transportreaktion⁸ ($1300-1800 \text{ }^\circ\text{C}$, 5×10^{-2} Torr) gebildete kubische W-Carbidephase offensichtlich kein Sauerstoff-reiches Oxidecarbide sein kann. Der Parameter von $4,24 \text{ \AA}$ ist der größte bisher gemessene Wert und übertrifft jenen für geschmolzene und abgeschreckte Proben, die aus den Komponenten hergestellt wurden. Nach bisherigen Ergebnissen wäre zu schließen,

Tabelle 1. Gitterparameter von MoC_{1-x} und WC_{1-x} bzw. Mo- und W-Oxycarbiden mit Defekt-NaCl-Struktur

Lit.	Gitterparameter [Å]	Probenherstellung	Temp. [°C]	Bemerkungen
				Mo-Carbide
2,4	4,14—4,16	Pyrolyse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$	400—600	19—26,5 At % Sauerstoff gefunden
5,9	4,152—4,187		300—500	
8	4,14	Carburierung von Mo mit CO	geschmolzen	abgeschreckt
12,16,18	4,27	Mo + Graphit	geschmolzen	abgeschreckt, bis zu 2 At % Sc, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb oder V zugesetzt
19—21,23—25	4,24—4,281		geschmolzen	bei 1400 °C gegläht, 2 At % ThC oder UC zugesetzt
14,15,22	4,27		geschmolzen	abgeschreckt, 2 At % B zugesetzt
15	4,27		1400—1800	Druck: 70 kbar
27,29	4,27			
				W-Carbide
2,4,6,7	4,12—4,19	Pyrolyse von $\text{W}(\text{CO})_6$	400—800	H_2 -Atmosphäre
5	4,181		350	24 At % Sauerstoff gefunden
13,17,18	4,215—4,220	W + Graphit	heißgepreßt	abgeschreckt
26	4,24		geschmolzen	abgeschreckt, Ti, Zr oder Hf zugesetzt
8	4,24		1300—1800	Transportreaktion, 5×10 Torr. Luft-Atm.
30	4,336		1800	Ti-Zusatz, Druck: 35—60 kbar

daß die kubischen Carbide von Molybdän und Wolfram nur bei hohen Temperaturen existieren, während bei tieferen Temperaturen (400—800 °C) die Gegenwart von Sauerstoff oder eines anderen stabilisierenden Faktors erforderlich ist. Ein stabilisierender Faktor z. B. für kubisches Mo-Carbid ist, von Abschrecken abgesehen, hoher Druck (z. B. 70 kbar)²⁷⁻³⁰.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien dienten Metall- und Carbidpulver, wie sie in der früheren Arbeit angegeben wurden¹. Die gut vermischten Pulvergemenge wurden mit einigen Tropfen einer 10prozentigen etherischen Kampherlösung versetzt und kalt verpreßt. Die in Zr-Folie verpackten Preßlinge wurden etwa 1 h evakuiert und dann 10—30 min im Wolframrohrkurzschlußofen unter reinstem Wasserstoff bei 800—1200 °C gesintert („entwacht“). Der Wasserstoff wurde 2—3mal abgepumpt und erneuert, um vorhandene Kampherreste zu entfernen. Die meisten Legierungen wurden im *Pirani*-Schmelzpunktofen unter reinstem Wasserstoff, der übrige Teil in einem Lichtbogenofen unter gegetertem Argon aufgeschmolzen. Anschließend wurde eine Reihe von Proben in einem Graphittiegel, mit einer Zr-Folie als Getter umgeben, bei Temperaturen zwischen 800 und 1600 °C im Hochvakuumofen ($p < 10^{-6}$ Torr) bis zu 1000 h geglüht. Für eine Wärmebehandlung im Temperaturbereich 600—950 °C wurden Proben in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen und bis zu 4500 h geglüht. Sämtliche Proben hatten metallischen Glanz; sie wurden röntgenographisch untersucht.

Die kubischen Carbide MoC_{1-x} und WC_{1-x}

Mo—C-haltige Proben

Ansätze für die Mo—C-haltigen Legierungen erfolgten im Hinblick auf den möglichen Einfluß von Eisenmetallen¹ jeweils mit und ohne Zusatz von Fe, Co bzw. Ni. Dazu wurden Pulvermischungen aus Mo_2C , Graphit und einem dieser Übergangsmetalle eingesetzt.

In den Eisenmetall-freien Proben (entsprechend dem binären Mo—C-System) findet man bei Temperaturen von 800—1150 °C nach langen Glühzeiten (1000 h) stets kubisches und hexagonales MoC in wechselnden Mengen neben Hauptanteil Mo_2C und Graphit (Nichtgleichgewicht). Es besteht die Tendenz, daß die kubische Phase umso mehr dominiert, je tiefer die Glühtemperatur ist. Der Befund überrascht, weil einerseits die hexagonale MoC-Phase (WC-Typ) selbst als Tieftemperaturphase angesehen werden muß und andererseits kubisches MoC_{1-x} als Hochtemperaturphase bekannt ist. Es sei bemerkt, daß sich MoC (WC-Typ) bei diesen Eisenmetall-freien Proben bei Temperaturen von beispielsweise 800 °C noch nach 4500 h nachweisen läßt, allerdings in mäßig kristallisiertem Zustand. Glüht man bei 1150 °C (1000 h), so nimmt der Anteil an kubischem MoC_{1-x} ab, jener an

hexagonaler Carbidphase zu. Gleichzeitig geht dieses Carbid in einen gut kristallisierten Zustand über.

Die Eisenmetall-haltigen Proben zeigen dagegen unter gleichen Bedingungen eine Bevorzugung des hexagonalen MoC mit WC-Typ. Die kubische Mo-Carbidphase wird lediglich nach extrem langer Glühzeit und dann nur in sehr geringer Menge beobachtet.

(Mo,W)C-Mischkristalle mit Defekt-NaCl-Typ

Für die Mischcarbide wurden die oben hergestellten Vorlegierungen und Wolframcarbide (WC) verwendet. Da bei den Eisenmetallzusatz-



Abb. 1. REM-Aufnahme von $\text{Mo}_{0,39}\text{W}_{0,025}\text{Co}_{0,019}\text{C}_{0,566}$, geblüht 1100 h bei 950°C (Vergrößerung: 200fach): Graphitlamellen in Matrix aus $(\text{Mo,W})\text{C}_{\text{hex}}$ und etwas $(\text{Mo,W})_2\text{C}$

freien Mischungen Diffusion und Reaktivität wesentlich geringer sind, ist zu erwarten, daß das Gleichgewicht selbst nach sehr langen Glühzeiten nicht erreicht wird. Möglicherweise ist auch die Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff verschieden groß, je nachdem ob man Eisenmetall zusetzt oder nicht. Das Bestehen von Nichtgleichgewicht bei den Eisenmetall-freien Carbiden erkennt man aus der gleichzeitigen Anwesenheit der Subcarbidsphase und Kohlenstoff. Metastabile Zustände liegen aber auch bei Carbidproben mit Eisenmetallzusatz vor, da in der Mehrzahl der Proben Subcarbide $(\text{Mo,W})_2\text{C}$ und freier Kohlenstoff (Abb. 1) nachweisbar sind.

Wie aus Tab. 2 und 3 ersichtlich, tritt die kubische Mischphase $(\text{Mo,W})\text{C}_{1-x}$ in Eisenmetall-freien Proben in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich auf. Wieder wird unter sonst gleichen Bedingungen die kubische Mischphase praktisch nicht gebildet, wenn

Tabelle 2. Probenansätze und Ergebnisse der röntgenographischen Analyse

Temp. und Glühdauer	MoC WC (Mol %)	Ansatz ohne Eisenmetall* (Phasenteil in %)					Temp. und Glühdauer	MoC WC (Mol %)	Ansatz ohne Eisenmetall* (Phasenteil %)											
		1	5	6	1	3			5	1	2	5	6	1	5					
1600 °C	100	0	100				100	0												
	98	2	80	20			98	2	15	50	5	30	80	20						
	95	5	80	20			95	5	60	40	40	60	20							
	92	8	60	40	60	30	92	8	60	40	40	40	60	60						
	90	10	60	40	70	30	90	10	20	40	20	20	30	70						
1200 °C	80	20	10	90	20	80	80	20	40	20	20	20	80	20						
	60	40	10	90	20	80	60	40	50	30	20	10	90	20						
	20	80	100	10	90	90	20	80	40	60	60	100	20	10						
	100	0			90	10	100	0	60	40	40	30	80	20						
	98	2	95	5	70	20	95	5	40	30	30	30	80	20						
200 h	95	5	70	20	10	60	92	8	40	30	30	92	8							
	92	8	50	30	20	30	90	10	50	20	30	90	10							
	90	10	50	40	10	20	80	20	60	10	30	80	20							
	80	20	30	70	20	80	60	40	10	90	90	60	40							
	60	40	10	90	10	90	20	80	10	10	90	20	80							
1300 °C	20	80	5	95	5	95	20	80	10	10	90	20	80							
	100	0			90	10	100	0	60	40	40	30	80							
	98	2	95	5	70	20	95	5	40	30	30	95	5							
	95	5	70	20	10	60	92	8	40	30	30	92	8							
	92	8	50	30	20	30	90	10	50	20	30	90	10							
1200 °C	90	10	50	40	10	20	80	20	60	10	30	80	20							
	80	20	30	70	20	80	60	40	10	10	90	60	40							
	60	40	10	90	10	90	20	80	10	10	90	20	80							
	20	80	5	95	5	95	100	0	100	70	30	70	30							
	100	0	90	5	5	100	98	2	70	5	25	50	50							
200 h	95	5	80	20	60	40	92	8	70	5	25	50	50							
	92	8	60	20	20	40	90	10	70	5	25	50	50							
	90	10	50	50	10	90	80	20	10	90	20	80	80							
	80	20	30	70	10	90	60	40	50	50	10	90	20							
	60	40	20	80	10	90	20	80	20	80	20	80	20							
1150 °C	20	80	5	95	5	95	100	0	60	10	30	70	30							
	100	0	60	20	20	40	98	2	60	10	30	80	20							
	98	2	30	70	30	70	92	8	60	40	40	92	8							
	95	5	30	70	30	70	90	10	60	10	30	80	20							
	90	10	30	70	30	70	90	10	60	10	30	80	20							

950 h	90	10	30	70	80	20	10	70
	85	15	20	80	20	80	40	60
	80	20	10	90	20	80	20	80
	100	0			100	0	100	
1100 °C	98	2	90		700 °C	98	2	30
	95	5	80	10		95	5	40
200 h	92	8	70	20	530 h	92	8	50
	90	10	60	30		90	10	60
	80	20	20	80		80	20	70
	60	40	10	90		60	40	10
	20	80	10	90		20	80	30
1050 °C	100	0	60	20	600 °C	95	5	30
1000 h	98	2	50	50	530 h	92	8	40
						90	10	50

Temp. und Glühtemp. (Mol %)	Ansatz							
	ohne Eisenmetall			mit Eisenmetall				
MoC WC	1	2	5	6	1	4	5	6
(Phasenanteil in %)								

800 °C	100	0	65	5	30	90	5	5
	98	2	65	5	30	95	5	5
	95	5	80	20	90	90	5	5
4500 h	90	10	10	60	5	25	95	5
	85	15	60	30	10	90	5	5
	80	20	10	50	20	20	85	10
	70	30	60	40	20	80		
	50	50	60	40	20	80		
	10	90	30	70	20	80		

1 = pseudohexagonales Mo₂C mit $c/a = 1,57_6$ [bzw. (Mo, W)₂C], 2 = pseudohexagonales Mo₂C mit $c/a = 1,60$ [bzw. (Mo, W)₂C],
 3 = hexagonales Mo₂C mit $c/a = 1,58_6$ [bzw. (Mo, W)₂C], 4 = orthorhombisch verzerrtes Mo₂C [bzw. (Mo, W)₂C], 5 = hexagonales
 MoC mit WC-Typ [bzw. (Mo, W)C], 6 = kubisches MoC_{1-x} mit NaCl-Typ [bzw. (Mo, W)C_{1-x}}].}

* Zusammensetzung der Mo---C-Komponente ohne Fe-Metall; Mo_{0,42}C_{0,58}; Zusammensetzung der Mo---C-Komponente mit Fe-Metall: Mo_{0,41}(Fe, Co, Ni)_{0,02}C_{0,57}}.

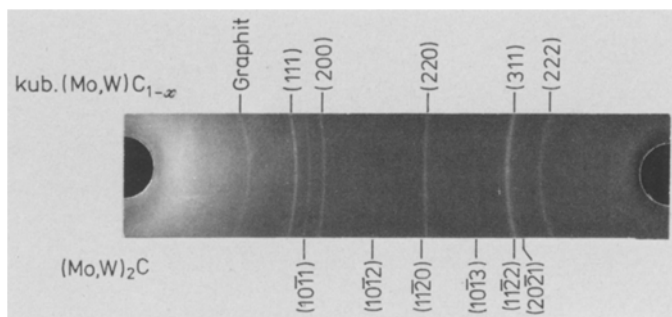


Abb. 2. Röntgenogramm (Cr-K α) von $\text{Mo}_{0,336}\text{W}_{0,10}\text{C}_{0,564}$, geglüht 250 h bei 900°C

Tabelle 3. Gitterparameter von $(\text{Mo,W})\text{C}_{1-x}$ mit Defekt-NaCl-Typ (in Å)

Glüh­temperatur [°C]	Probenzusammensetzung								
	Mo	42,0	41,2	39,9	38,6	37,8	35,7	33,6	25,2
	W	0,0	1,0	2,5	4,0	5,0	7,5	10,0	20,0
	C	58,0	57,8	57,6	57,4	57,2	56,8	56,4	54,8
1600			4,24 ₃	4,24 ₅	4,24 ₆	4,25 ₄			
1300			4,24 ₂	4,24 ₇	4,25 ₇	4,25 ₂			
1200					4,25 ₈				
1150		4,25 ₂							
1100			4,25 ₅	4,25 ₀	4,25 ₈	4,25 ₀			
1050		4,24 ₄							
1000			4,23 ₅	4,23 ₃	4,23 ₄	4,23 ₉		4,24 ₀	4,23 ₇
950				4,24 ₀	4,24 ₁	4,24 ₇		4,24 ₀	
900			4,23 ₇	4,23 ₇	4,23 ₇	4,24 ₆		4,26 ₁	
800		4,24 ₃	4,23 ₉	4,23 ₁	4,23 ₇	4,23 ₀	4,22 ₄	4,23 ₂	
700			4,22 ₈	4,22 ₈	4,23 ₀	4,22 ₆		4,23 ₀	4,23 ₀
600				4,21 ₇	4,21 ₇	4,22 ₀		4,21 ₇	

Eisenmetall (etwa 2 At%) anwesend ist. In diesem Falle wird wie bei Wolfram-freien Ansätzen die Bildung der hexagonalen $(\text{Mo,W})\text{C}$ -Mischphase bevorzugt, was die früheren Ergebnisse über die Mischphase mit WC-Struktur bestätigt¹. Ferner sieht man, daß in Eisenmetall-freien Proben die kubische Mischphase $(\text{Mo,W})\text{C}_{1-x}$ für ein atomares W/Mo-Verhältnis von etwa 25% zwischen 600 und 900°C den Hauptanteil darstellt. Eine charakteristische Pulveraufnahme einer Probe mit erheblichem Anteil an kubischem Mischkarbid ist in Abb. 2

wiedergegeben. Dieser Mischphasenbereich deckt sich etwa mit jenem Gebiet, in dem sich das Volumen der hexagonalen (Mo,W)C-Mischphase wenig vom reinen hexagonalen MoC unterscheidet. Da die Gitterparameter der kubischen (Mo,W)C_{1-x}-Mischphase zwischen $a = 4,22 \text{ \AA}$ und $4,26 \text{ \AA}$ ermittelt wurden (Tab. 3), kann man einen merklichen Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben ausschließen. Das Existenzgebiet des kubischen Mischcarbides (Mo,W)C_{1-x} muß demnach bis zu verhältnismäßig tiefen Temperaturen reichen, im Gegensatz zur Annahme, daß der Übergang MoC_{1-x}—WC_{1-x} (kubisch) nur bei hohen Temperaturen erfolgt³¹. Es ist möglich, daß eine eutektoide Reaktion von kubischem (Mo,W)C_{1-x} unter Bildung von MoC (hex.) und WC bei tiefen Temperaturen stattfindet. Das gebildete MoC (hex.) zerfällt seinerseits wieder in Mo₂C + Graphit (oberhalb von 1180 °C). Die leichte Stabilisierung von kubischem MoC_{1-x}, z. B. durch geringe Mengen an Sauerstoff, kann offenbar das Feld des Mischcarbides auf der MoC-reichen Seite merklich vergrößern.

Das Verhalten von Mo₂C und (Mo,W)₂C bei tiefen Temperaturen

Oberhalb von 1000 °C werden in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen³¹ hexagonale oder pseudo-hexagonale Mischkristalle (Mo,W)₂C beobachtet. Es sei aber bemerkt, daß hexagonales Mo₂C¹⁸ mit $c/a = 1,58_5$ in den hier untersuchten Proben nur in Gegenwart von Eisenmetallen beobachtet wird (Tab. 2). Bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C findet man im Bereich bis etwa W/Mo = 25 % (atomar) in Eisenmetall-freien Proben eine hexagonale oder pseudo-hexagonale Tieftemperaturform, die ein deutlich größeres c/a -Verhältnis ($c/a = 1,60$) aufweist als die in der Literatur angegebenen Werte. Die Indizierung (Tab. 4) erfolgt pseudo-hexagonal mit der kleinsten orthorhombischen Zelle (Co₂N-Typ³²). Das mit den Gitterparametern ($a = 5,155 \text{ \AA}$, $b = 4,774_6 \text{ \AA}$ und $c = 2,976_5 \text{ \AA}$) ermittelte Volumen (2fach) beträgt $146,5 \text{ \AA}^3$. Dieses ist auch etwas kleiner als das Volumen von Mo₂C, welches bei höherer Temperatur (1050 °C) entsteht. Die Mo₂C-Phase mit dem großen c/a -Verhältnis (1,60) scheint demnach Kohlenstoff-ärmer zu sein. In Übereinstimmung damit wäre das Vorliegen von relativ mehr Monocarbide.

Nach sehr langen Glühzeiten (4500 h) bei 800 °C tritt in Co-haltigen Proben eine orthorhombische, nicht mehr pseudo-hexagonal indizierbare Mo₂C-Phase auf. Eine derartige Kristallart wurde bereits früher als Ordnungsstruktur (ζ -Fe₂N-Typ) beschrieben¹⁶. Die Aufspaltung der pseudo-hexagonalen Reflexe z. B. (11 $\bar{2}$ 0) und (20 $\bar{2}$ 0) im Pulverdiagramm (Cr-K α -Strahlung) ist in Wolfram-haltigen Proben in Gegenwart von Kobalt besonders ausgeprägt. Der Ordnungstyp (CO₂N, ζ -Fe₂N, ξ -Nb₂C

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme (Cu-K α) von Mo_{0,42}C_{0,58}
(bei 800 °C gegläht)

I _{gesch.}	sin ² Θ \times 1000 _{beob.}	Mo ₂ C (c/a = 1,60)		MoC _{1-x} (kub.)	
		sin ² Θ \times 1000 _{ber.}	(hkl)	sin ² Θ \times 1000 _{ber.}	(hkl)
m	89,5	{	89,3	200	
			89,5	101	
m	101,2			99,6	111
s	104,2		104,0		010
st	115,3	{	115,3	210	
			115,5	111	
m	133,5			132,8	200
m	193,8	{	193,4	220	
			193,6	121	
st(d)	267,7	{	267,9	301	265,6
			268,1	002	220
m	323,3	{	323,7	131	
			323,7	230	
s	356,7	{	357,2	400	
			357,4	202	
m	366,4			365,2	311
m	371,7	{	372,0	321	
			372,1	022	
m	384,1	{	383,2	410	
			383,3	212	
s	398,6			398,4	222
s	415,6		416,5	040	
s	461,6	{	461,3	420	
			461,4	222	
s	505,2	{	505,7	141	
			505,7	240	
s	530,5			531,2	400
m	590,2	{	591,4	232	
			591,4	430	
m(d)	626,8	{	625,1	402	
			625,1	501	
			625,2	103	
				630,8	331
m	651,2	{	651,1	113	
			651,2	412	
s	663,6			664,0	420
m	685,7	{	684,3	042	
			684,3	314	
m(d)	730,1	{	729,2	422	
			729,2	521	
			729,2	123	
	796,0			796,8	422
m(d)	803,0	{	803,7	600	
			804,0	303	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

I _{gesch.}	$\sin^2\Theta \times 1000_{\text{beob.}}$	Mo ₂ C ($c/a = 1,60$)		MoC _{1-x} (kub.)	
		$\sin^2\Theta \times 1000_{\text{ber.}}$	(<i>hkl</i>)	$\sin^2\Theta \times 1000_{\text{ber.}}$	(<i>hkl</i>)
st(d)	859,1	859,4	133	896,4	333; 511
		859,4	432		
		859,4	531		
m(d)	905,5	907,8	620	896,4	333; 511
		908,0	323		
s	937,3	937,0	060		

(d) = diffus

oder kompliziertere Kohlenstoffordnung) ist jedoch ohne Neutronenbeugung nicht feststellbar. Die hier gefundene orthorhombische Verzerrung der hexagonalen Wirtszelle ist analog jener im W₂C³³, weshalb die Annahme einer orthorhombischen Mischreihe (Mo,W)₂C naheliegt. Der Co-Zusatz ist so gering, daß die Ausbildung eines Carbides (Mo,W,Co)₂C mit Co₂N-Typ weniger wahrscheinlich ist. Außerdem sollte man bei tiefen Temperaturen eine eher komplexere Ordnung der Kohlenstoffatome erwarten. Nach *Parthé et al.*³⁴ einerseits, und *Christensen*³⁵ andererseits besteht eine Ordnung gemäß ζ -Fe₂N-Typ (Verdoppelung der oben angegebenen *c*-Achse). Allerdings ist nach dem letztgenannten Autor keine vollständige Ordnung der Kohlenstoffatome im ζ -Fe₂N-Typ für die von ihm untersuchte Einkristallprobe Mo₂C gefunden worden. Die Intensitätsabfolge in den Pulverdiagrammen, vor allem im Hinblick auf die Aufspaltung der pseudohexagonalen Reflexe, stimmt im vorliegenden Falle weitgehend mit jener von *Christensen* überein. Der zitierten Arbeit³⁵ ist zu entnehmen, daß das Ordnungsmuster der Kohlenstoffatome komplexer ist als im ζ -Fe₂N-Typ. Die Ordnung der Kohlenstoffatome könnte z. B. aus einer Kombination des ζ -Fe₂N-Typs und ξ -Nb₂C-Typs³⁶ bestehen, da die Elementarzelle dieser (einfachen orthorhombischen) Ordnungsstrukturen aus einer Verdoppelung der c ($\approx a_{\text{hex.}}$)-Achse_(Co₂N-Typ) bzw. der a ($\approx a_{\text{hex.}} \sqrt{3}$)-Achse_(Co₂N-Typ) hervorgeht.

Dank

Die REM-Aufnahmen wurden auf dem Institut für Bodenkunde der Universität für Bodenkultur (Wien) durchgeführt, wofür Hr. *P. Stiasny* sehr bedankt sei.

Literatur

- ¹ J. Schuster, E. Rudy und H. Nowotny, Mh. Chem. **107**, 1167 (1976).
- ² J. J. Lander und L. H. Germer, Met. Tech. **14**, 14 (1946).
- ³ J. J. Lander und L. H. Germer, Trans. AIME **175**, 648 (1948).
- ⁴ A. A. Babad-Zakhryapin, L. T. Lysenko und L. M. Gert, Fiz. Metal. Metalloved. **21**, 782 (1966).
- ⁵ H. Lux und A. Ignatowitz, Chem. Ber. **101**, 809 (1968).
- ⁶ V. V. Toryanik, V. D. Krylov und Ya. S. Umanski, Dokl. Akad. Nauk SSSR **212**, 86 (1973).
- ⁷ M. V. Sokor und W. G. Syrikin, Zh. Fiz. Khim. **48**, 155 (1974).
- ⁸ A. A. Babad-Zakhryapin, L. M. Gert und L. R. Valyavko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. **4**, 1366 (1968).
- ⁹ I. F. Ferguson, J. B. Ainscough, D. Morse und A. W. Miller, Nature **212**, 1327 (1964).
- ¹⁰ H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys. London: Butterworth. 1967.
- ¹¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe. Wien: Springer. 1963.
- ¹² H. Nowotny und R. Kieffer, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 261 (1951/52).
- ¹³ K. Körner, persönliche Mitteilung an R. Kieffer; zitiert in 11.
- ¹⁴ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube, Mh. Chem. **88**, 336 (1957).
- ¹⁵ E. Rudy, Elisabeth Rudy und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermet. **10**, 42 (1962).
- ¹⁶ E. Rudy, St. Windisch, A. J. Stosick und J. R. Hoffmann, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 1247 (1967); Techn. Rept. AFML-65-2, Pt. 1 (1966).
- ¹⁷ R. V. Sara, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, 251 (1965).
- ¹⁸ E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data. Ohio: AFML. Wright-Patterson AF. 1969.
- ¹⁹ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).
- ²⁰ V. N. Eremenko, T. Ya. Velinkanova und L. V. Artyukh, Str. Svoistva Primen. Metallid. 2nd Mater. Simp. 1972 (I. I. Kornilov, Hrsg.).
- ²¹ V. N. Eremenko, T. Ya. Velinkanova, L. V. Artyukh und S. V. Shabanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. **10**, 1249 (1974).
- ²² Z. M. Alekseeva und O. S. Ivanov, Str. Svoistva Splavov dlya At. Energ. (1973).
- ²³ O. Matsumoto, M. Saito und S. Ohtsuki, Chem. Lett. **1973**, 649.
- ²⁴ O. Matsumoto, M. Saito und T. Yoshino, Bull. Chem. Soc. Jap. **47**, 2226 (1974).
- ²⁵ O. Matsumoto und Y. Mitarai, Denki Kagaku **44**, 815 (1976).
- ²⁶ O. Matsumoto, H. Hirise, Y. Kawara und T. Ohue, High Temp. Sci. **9**, 27 (1977).
- ²⁷ E. W. Clougherty, K. H. Lothrop und J. A. Kafalas, Nature **101**, 1194 (1961).
- ²⁸ A. E. Koval'skii, I. I. Timofeyeva und E. A. Rybakova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. **1968**, 232.
- ²⁹ A. Ya. Shinyaev, V. B. Fedorov, L. V. Gorshkova und B. D. Chernov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **212**, 1336 (1973).
- ³⁰ L. G. Sevast'yanova, Yu. A. Velikodnyi, E. V. Zubova, L. M. Kovba, V. M. Krutskikh und N. A. Kudrya, Dokl. Akad. Nauk SSSR **229**, 357 (1976).
- ³¹ E. Rudy, NSF Conference on Hard Materials. Baltimore, Maryland, 1976. (M. Marietta, Hrsg.). 1976.
- ³² J. Clarke und K. H. Jack, Chem. and Ind. (Rev.) **1951**, 1004.

- ³³ *V. S. Telegus, E. I. Gladyshevskii und P. I. Kripyakevich*, *Kristallografiya* **12**, 936 (1967).
- ³⁴ *E. Parthé und V. Sagadopan*, *Acta Cryst.* **16**, 202 (1963).
- ³⁵ *A. N. Christensen*, *Acta Chem. Scand.* **A 31**, 509 (1977).
- ³⁶ *K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer*, *Mh. Chem.* **98**, 34 (1967).