

Über die Präparation und die Eigenschaften von Molybdän-Wolfram-Carbonitriden

Manfred Schreiner¹, Peter Ettmayer* und Richard Kieffer

Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 9. Dezember 1981. Angenommen 26. Februar 1982)

Preparation and Properties of Molybdenum-Tungsten-Carbonitrides

Molybdenum-tungsten-carbonitrides can be prepared by reacting prealloyed powders of Mo and W with carbon in the presence of nitrogen or ammonia. Single phase carbonitrides (Mo, W) (C, N) with the WC-type structure can be obtained. The nitrogen content of these carbonitrides increases with increasing molybdenum content. Flowing ammonia has a decarburizing effect, which has to be counterbalanced by an addition of a carbonaceous gas such as methane. Nitrogen instead of ammonia is equally effective and gives carbonitrides which have a nitrogen content only insignificantly lower than the carbonitrides obtained in flowing ammonia. The lattice parameters of the carbonitrides are found to be slightly smaller than the lattice parameters of the corresponding carbides.

(*Keywords: Carbonitrides; Molybdenum; Tungsten*)

Einleitung

Die thermodynamische Stabilität der Carbide und Nitride der Übergangsmetalle nimmt mit steigender Gruppennummer ab. Während aber die Stabilität der Carbide von der Temperatur nur wenig abhängig ist, steigt der Zersetzungsdruck der Nitride wegen ihrer stark positiven Bildungsentropie mit der Temperatur rasch an. Bei den Nitriden der Metalle der 6. Gruppe des Periodensystems erreicht der Stickstoffgleichgewichtsdruck bereits bei Temperaturen um 1000 °C Werte, die zum Teil erheblich über Atmosphärendruck liegen. Für die Synthese von Wolframnitriden aus den Elementen sind bei diesen Temperaturen bereits Stickstoffdrücke bis über 1000 bar erforderlich.

Obwohl über die Carbonitridsysteme der 6-A-Metalle nur vereinzelt Angaben zu finden sind, kann doch in der Regel erwartet werden, daß ausgedehnte Mischphasenbereiche zwischen den Verbindungen in den Randsystemen existieren. Im System Cr—C—N (Lit.^{2,3}) wird ein breiter Existenzbereich der Phase Cr₂(C, N) beobachtet, der von der binären Phase Cr₂N bis zu einer Zusammensetzung Cr₂(C_{0,24}N_{0,76}) reicht: etwa 75% der Stickstoffatome in Cr₂N können durch Kohlenstoffatome ersetzt werden, ohne daß ein Umbau des Kristallgitters erfolgt. In analoger Weise lassen sich bei 1100 °C etwa 62% der Kohlenstoffatome im Mo₂C durch Stickstoff ersetzen, ohne daß eine Phasenumwandlung erfolgt⁴, aber auch MoN, das in einer WC-Überstruktur kristallisiert, vermag einen großen Teil der Stickstoffatome gegen Kohlenstoff auszutauschen. Im Gegensatz zu MoN, das nur bei sehr hohem Nitridierungspotential (hoher Stickstoffdruck oder Ammoniakzersetzung) hergestellt werden kann, lassen sich die kohlenstoffreichen Molybdäncarbonitride Mo(C, N) mit WC-Struktur bereits bei vergleichsweise niedrigen Stickstoffpartialdrücken darstellen. Diese Beobachtung hat zu der Vermutung geführt, daß die binäre Phase MoC mit WC-Struktur bei tiefen Temperaturen stabil sein sollte⁴. Diese Vermutung ist inzwischen mehrfach bestätigt worden^{5,6}. Das Ausmaß der Substituierbarkeit von Kohlenstoff durch Stickstoff und umgekehrt ist dem Schnitt durch das Phasendiagramm Mo—C—N bei 1100 °C zu entnehmen (s. Lit.⁴).

Das System W—C—N ist bisher noch nicht systematisch untersucht worden. In Analogie zu den Verhältnissen im System Mo—C—N ist zu erwarten, daß auch in der Phase W₂C ein Teil der Kohlenstoffatome durch Stickstoff ersetzt werden kann, wobei aber der Stickstoffzersetzungsdruk der Mischphase W₂(C, N) wegen der vergleichsweise niedrigeren Stabilität der Phase W₂N erheblich über den Werten liegt, die im Fall der Phase Mo₂(C, N) beobachtet werden. Je kohlenstoffreicher die Phase W₂(C, N) ist, desto geringer ist der Stickstoffgleichgewichtsdruck, doch wird die Substituierbarkeit bei niedrigen Stickstoffdrücken gering sein, wie eine Untersuchung der Reaktion der Carbide mit Stickstoff zeigte⁷. Während durch Stickstoff von 300 bar Cr₃C₂ zur Phase Cr₃(C, N)₂, die Phase Mo₂C zur Phase Mo(C, N) mit Stickstoff angereichert werden kann, ist WC gegen Stickstoff vollständig beständig:

Im ternären System Mo—W—C wird bei tiefen Temperaturen vollkommene Mischbarkeit zwischen den isotypen binären Verbindungen MoC und WC beobachtet⁸. Die Phase MoC ist aber im Gegensatz zu WC thermisch nicht stabil und zerfällt — nach Angaben von Rudy⁹ — oberhalb 1180 °C in Mo₂C und Kohlenstoff. Dementsprechend nimmt die Substituierbarkeit des Wolframs durch Mo in WC mit steigender

Temperatur ab, bei den technisch üblichen Sintertemperaturen von 1380—1450 °C beträgt die Substituierbarkeit aber noch immer 85—90%. Ein Schnitt durch das Dreistoffsystem Mo—W—C bei 1750 K nach *Throop* et al.¹² zeigt (s. Abb. 5b, Lit.¹²), daß die Substituierbarkeit von W durch Mo in WC bei dieser Temperatur 85% beträgt, während die Phasen Mo₂C und W₂C volle Mischbarkeit zeigen. Die Lage der Konoden spiegelt die etwas größere thermodynamische Stabilität der Phase WC wider, die Konoden verbinden molybdänreiche (Mo, W)₂C-Mischkristalle mit W-reichen (W, Mo)C-Mischkristallen.

Die Herstellung von einphasigen (Mo, W)C-Präparaten aus Mischungen von Metallpulvern mit Kohlenstoff oder aus Mischungen der Ausgangscarbide Mo₂C + WC + C gestaltet sich schwierig, da die Komponente Mo₂C, die in der Regel entweder in der Ausgangsmischung vorhanden ist oder sich intermediär aus Mo-Pulver + Kohlenstoff bildet, nur wenig Tendenz zeigt, mit überschüssigem Kohlenstoff zu (Mo, W)C zu reagieren. Wegen der Lage der Konoden im System Mo—W—C ist die Triebkraft der Reaktion (Mo, W)₂C + C zu (Mo, W)C vor allem bei molybdänreichen Monocarbidgepräparaten sehr gering. Diese Erfahrung mußten *Albert* und *Norton*¹⁰ und *Dawihl*¹¹ bei der Untersuchung des Systems Mo—W—C machen. Während die erstgenannten Autoren überhaupt keinen Mischkristallbereich ausgehend von WC feststellen konnten, konnte *Dawihl* einen gewissen Mischphasenbereich, aber auch erst nach Anwendung von etwas Co als Diffusionshilfe, beobachten.

Durch Diffusionsglühung der Ausgangssubstanzen, seien es nun Mischungen der Metallpulver oder Mischungen der Carbide WC-Mo₂C mit Kohlenstoff, in Gegenwart von Stickstoff, läßt sich die Herstellung der Mischkristalle deutlich beschleunigen. Die Ursache dafür ist sicherlich darin zu suchen, daß Mo₂C mit Kohlenstoff und Stickstoff vergleichsweise rasch zu Mo(C, N) mit WC-Struktur reagiert, das dann mit dem isotypen WC rascher durch Austausch der Metallatome zur Mischphasenbildung führt.

Auch vom Standpunkt der Thermodynamik kann eine Erklärung für die problemlosere Bildung von einphasigen Mischphasen (Mo, W)(C, N) gefunden werden. Durch den Einbau von Stickstoff in die Phase Mo(C, N) wird die thermodynamische Stabilität der Phase Mo(C, N) gegenüber der bei Temperaturen oberhalb 1180 °C thermodynamisch instabilen Phase „MoC“ angehoben. Da die Lage der Konoden wesentlich von der Differenz der freien Bildungsenthalpien der binären Randphase bei der Temperatur des isothermen Schnitts abhängt, kann durch Erhöhen der Stabilität der Phase Mo(C, N) gegenüber MoC und Erhöhung der Stabilität der Phase W₂(C, N)

gegenüber W_2C der Verlauf der Konoden steiler werden. Das heißt, das Verhältnis der Metallatome Mo und W in den im Gleichgewicht stehenden Phasen $(Mo, W)_2C$ und $(W, Mo)C$ wird im Fall einer Herstellung bei Gegenwart von Stickstoff in den beiden Phasen nicht so unterschiedlich sein wie im stickstofffreien System.

Ergebnisse und Diskussion

Präparation von Molybdän-Wolfram-Carbonitriden $(Mo, W)(C, N)$

In Anlehnung an die technische Darstellung von Molybdän- bzw. Wolframmetall aus den Oxiden bzw. aus den Ammoniumsalzen der Molybdän- bzw. Wolframsäure wurde versucht, durch Reduktion möglichst atomardisperser Mischungen der Oxide bzw. der Ammoniumsalze ein Metall- bzw. Legierungspulver zu erhalten, in dem die Metallatome bereits atomardispers auf die Gitterplätze verteilt vorliegen. Durch Carbonitridierung dieses Mischkristalls in Gegenwart von Ammoniak oder Stickstoff sollte es im Prinzip möglich sein, einphasige Präparate der Zusammensetzung $(Mo, W)(C, N)$ mit WC-Struktur herzustellen, da durch die gemeinsame Reduktion der zeitraubende Diffusionsvorgang der schweren Metallatome bereits vorweggenommen wurde und nur mehr die relativ rasche Diffusion der Kohlenstoff- und Stickstoffatome stattfinden muß. Durch die Gegenwart von Stickstoff während der Carbonitridierung wird der Verlauf der Konoden, die die Phase $(Mo, W)(C, N)$ mit der intermediären Phase $(Mo, W)_2(C, N)$ verbinden, steiler, so daß auch während der Diffusion von C und N in das Innere des Metallgitters nur wenig Tendenz zur Verschiebung des Metallatomverhältnisses Mo:W besteht.

Herstellung des Legierungspulvers

Zur Herstellung eines Pulvers der Molybdän—Wolfram-Legierung wurden folgende Wege beschritten:

a) Die Ammoniumsalze der Wolfram- und der Molybdänsäure werden in einer Rührwerkskugelmühle mit Aceton als Mahlhilfsmittel vermahlen. Nach Entfernung des Mahlhilfsmittels wird die feingemahlene Pulvermischung mit Wasserstoff zum Legierungspulver reduziert.

b) Aus einer gesättigten Lösung der Ammoniumsalze der Wolfram- und Molybdänsäure werden die Hydratsäuren gemeinsam gefällt. Nach Trocknung dieser Ausgangsprodukte werden die Oxide mit Wasserstoff stufenweise bis zur Erreichung der Scheiteltemperatur von $1100^\circ C$ reduziert.

Unter diesen Bedingungen kann ein sauerstofffreies, feinkörniges und homogenes Legierungspulver nach beiden Methoden erhalten werden.

Röntgenbeugungsaufnahmen der metallisch grauen Legierungspulver lassen auf weitgehende Homogenität schließen, wobei sowohl durch Vermahlung der Ammoniumsalze als auch durch Kopräzipitation der Hydratsäuren durch Salpetersäure vergleichbare Homogenität erzielt werden kann.

Die auf diese Weise erhaltenen Legierungspulver wurden mit äquimolaren Mengen an Kohlenstoff in Form von Ruß versetzt und die Mischungen in einem Hartmetallbecher unter Cyclohexan auf einer Planetenkugelmühle 1 Stunde homogenisiert.

Carbonitridierung unter Ammoniak

Die Carbonitridierung der Pulvermischungen unter strömendem Ammoniak bei 1000—1300 °C führt zu deutlichen Kohlenstoffverlusten der Ansätze. Eine Kompensation des Kohlenstofftransports durch Sättigung des Ammoniakstroms mit *n*-Dekan (der Dampfdruck von *n*-Dekan bei Raumtemperatur entspricht etwa dem Kohlenstoffgehalt der Reaktionsgasatmosphäre im Gleichgewicht mit Kohlenstoff bei 1100 °C) führt zu einer Hemmung der Carbonitridierungskinetik. Deshalb wurde dem Ammoniakgasstrom Methan in Mengen von etwa 3 Vol% zugegeben.

Durch Glühen der Legierungspulver im Temperaturbereich 1000—1300 °C in Ammoniak-Methan-Gasatmosphäre gelingt es nicht nur die wolframhaltigen Legierungspulver, sondern auch Molybdänpulver nach etwa 10stündiger Glühdauer in einphasiges (Mo, W) (C, N) bzw. Mo(C, N) überzuführen. Die chemische Analyse ergab die in Tab. 1

Tabelle 1. *Ergebnisse der Carbonitridierung unter strömendem NH₃ + CH₄ bei 1100 °C, 10 Stunden*

(Mo _x , W _y) (C, N)	Gew%	Gew%	Gew%	Röntgenbeugungs-
<i>x</i> <i>y</i>	C _{theor.}	C	N	analyse
0,5 0,5	7,89	7,59	0,21	
0,6 0,4	8,4	8,10	0,25	einphasig,
0,8 0,2	9,6	9,30	0,28	hexagonale
0,9 0,1	10,3	10,0	0,38	WC-Struktur
1,0 0	11,13	10,55	0,53	

wiedergegebenen Resultate. Alle Präparate waren einphasig und ließen röntgenographisch nur noch die Gegenwart der Phase (Mo, W) (C, N) erkennen.

Carbonitridierung unter Stickstoff

Zur Darstellung von (Mo, W) (C, N)-Carbonitriden wurden analog zur Carbonitridierung unter Ammoniak Mischungen der Legierungspulver mit äquimolekularen Mengen an Kohlenstoff unter strömendem Stickstoff oder auch in stationärer Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Als Reaktionstemperatur wurden 1000°, 1200° und 1450 °C gewählt, der

Stickstoffdruck betrug in allen Fällen rund 700 mbar. Die chemische Zusammensetzung der erhaltenen Präparate ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Versuchsergebnisse der Carbonitridierung unter strömendem Stickstoff (0,5 l N₂/min) bei 1000 °C, 10 Stunden

(Mo _x , W _y) (C, N) <i>x</i> <i>y</i>	Gew% C ges.	Gew% N	At% C	At% N	Röntgenbeugungs- analyse
0,5 0,5	7,41	0,20	47,8	1,11	
0,6 0,4	7,89	0,29	47,7	1,50	Einphasiges Produkt, nur Beugungslinien des hex. Carbonitrids
0,7 0,3	8,58	0,37	48,12	1,78	
0,8 0,2	9,20	0,21	48,53	0,95	
0,9 0,1	9,93	0,33	48,45	1,38	
1,0 0	10,54	0,50	47,70	1,93	

Auch bei 1200 °C ist es unter diesen Bedingungen noch möglich, einphasige Carbonitride im gesamten Konzentrationsbereich von $x = 0$ bis 100% Mo zu erhalten $\left(x = \frac{100 \cdot \text{Mo}}{\text{Mo} + \text{W}}\right)$. Bei 1450 °C wird bei Präparaten ohne Wolfram nur mehr das Subcarbonitrid Mo₂(C, N) neben freiem Kohlenstoff, im Bereich bis etwa $x = 70$ wird (wolframreiches) Monocarbonitrid neben (molybdänreicherem) Subcarbonitrid und freiem Kohlenstoff beobachtet, während wolframreichere Präparate ($x \leq 70$) einphasige Produkte ergeben. Die Ergebnisse der Nitridierungsversuche bei verschiedenen Temperaturen werden in Abb. 1 zusammengefaßt.

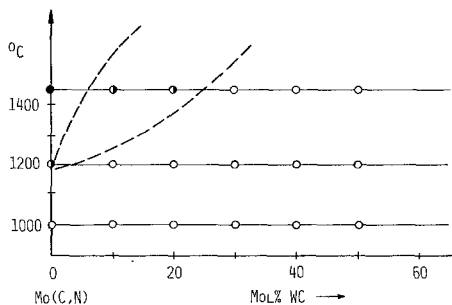


Abb. 1. Ergebnisse der Carbonitridierungsversuche bei verschiedenen Temperaturen; ○ einphasiges (Mo, W) (C, N) mit WC-Struktur; ● mehrphasig: Monocarbonitrid, Sub-Carbonitrid und freier Kohlenstoff; ● Subcarbonitrid (Mo, W)₂(C, N) + freier Kohlenstoff

Die Gitterparameter der bei 1200°C gewonnenen Carbonitridpräparate wurden bestimmt. Die chemische Zusammensetzung und die Abmessungen der Elementarzelle sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Mit zunehmendem Wolframgehalt in der Mischphase nimmt der Stickstoffgehalt ab, wie dies auch aus den Stabilitäten der Carbonitride des Wolframs und des Molybdäns zu erwarten war (s. Tab. 3).

Tabelle 3. *Chemische Zusammensetzung und die Gitterparameter für $(\text{Mo}_x, \text{W}_y)(\text{C}, \text{N})$, hergestellt durch Glühen bei 1200°C, 700 mbar N_2*

$(\text{Mo}_x, \text{W}_y)(\text{C}, \text{N})$ x	y	Gew% C ges.	Gew% N	At% C	At% N	a (nm)	c (nm)
0,5	0,5	7,74	0,28	48,78	1,51	0,29044	0,28275
0,6	0,4	8,21	0,30	48,73	1,53	0,29037	0,28259
0,7	0,3	8,65	0,35	48,43	1,68	0,29036	0,28234
0,8	0,2	9,32	0,27	48,78	1,21	0,29038	0,28227
0,9	0,1	10,11	0,36	48,90	1,49	0,29031	0,28205
1,0	0	10,95	0,45	48,84	1,72	0,29024	0,28194

Zusammenfassung

Carbonitridierung von vorgebildeten (Mo,W)-Legierungspulvern führen im Temperaturbereich von 1000—1200°C zu einphasigen Carbonitriden (Mo,W)(C,N) mit WC-Strukturtyp. Der Stickstoffgehalt der Carbonitride nimmt mit steigendem Molybdängehalt zu. Die Carbonitridierung kann unter strömendem Ammoniak erfolgen, wobei aber die entkohlende Wirkung des strömenden Gases durch Zusatz an kohlend wirkenden Gasen kompensiert werden muß. Sowohl in strömendem als auch in stationärem Stickstoff können ebenfalls Carbonitride dargestellt werden, die Stickstoffgehalte der Carbonitride liegen nur unwesentlich unter denen, die mit strömendem Ammoniak erzielt werden können. Die Gitterparameter der Carbonitride liegen geringfügig unterhalb den Werten, die für die entsprechenden Mischcarbide ermittelt worden sind.

Dank

Dem Forschungsförderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft möchten wir für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsprojektes danken. Herrn Prof. Dr. B. Lux, Institutsvorstand des Instituts für Chemische Technologie anorganischer Stoffe, sind wir für die Ermöglichung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ Auszug aus der an der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Wien approbierten Dissertationsarbeit.
- ² *Ettmayer P.*, *Monatsh. Chem.* **97**, 1248 (1966).
- ³ *Kieffer R.*, *Ettmayer P.*, *Dubsky Th.*, *Z. Metallk.* **58**, 560 (1967).
- ⁴ *Ettmayer P.*, *Monatsh. Chem.* **101**, 1720 (1970).
- ⁵ *Schuster J. C.*, *Rudy E.*, *Nowotny H.*, *Monatsh. Chem.* **107**, 1167 (1976).
- ⁶ *Yih S. W. H.*, *Worcester S. A.*, *Rudy E.*, US-Pat. 4040380 (1977).
- ⁷ *Kieffer R.*, *Nowotny H.*, *Ettmayer P.*, *Freudhofmeier M.*, *Monatsh. Chem.* **101**, 65 (1970).
- ⁸ *Rudy E.*, *Kieffer B. F.*, *Baroch E.*, *Planseeber. Pulvermet.* **26**, 105 (1978).
- ⁹ *Rudy E.*, Vortrag auf der NSF-Conference on Hard Materials, Baltimore 1976.
- ¹⁰ *Albert H. J.*, *Norton J. T.*, *Planseeber. Pulvermet.* **4**, 2 (1956).
- ¹¹ *Dawihl W.*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **262**, 212 (1950).
- ¹² *Throop G. J.*, *Rogl P.*, *Rudy E.*, *High Temperatures—High Pressures* **10**, 553 (1978).