Ternäre Carbide von Cr, Mo und W mit Platinmetallen

Ternary Carbides of Cr, Mo and W with Platinum Metals

Helmut Holleck*

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Material- und Festkörperforschung,
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1.

Z. Naturforsch. **34b**, 647 (1979);

eingegangen am 21. September/27. Oktober 1978

Ternary Carbides, Constitution,
Transition Metals

Ternary high temperature carbides were found in the system Cr-Ru-C, Cr-Rh-C, Cr-Ir-C, Cr-Pt-C, Mo-Ru-C, Mo-Rh-C, Mo-Os-C, Mo-Ir-C, Mo-Pt-C, W-Ru-C, W-Rh-C, W-Os-S and W-Pt-C. The compounds crystallize in the face centered cubic structure. The carbon content changes systematically with the content and the valence electron concentration of the respective platinum metal.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Konstitution der Carbidssysteme von Übergangsmetallen der 6. Gruppe mit Platinmetallen wurde eine Reihe neuer ternärer Carbide gefunden (vgl. Tab. I). Die Phasen wurden durch Schmelzen von verpreßten Pulvergemischen im Lichtbogen unter Argon hergestellt, bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ($<10^{-8}$ bar) wärmebehandelt und röntgenographisch, metallographisch und zum Teil mikrobereichsanalytisch charakterisiert. Alle Verbindungen kristallisieren kubisch flächenzentriert und sind Hochtemperaturphasen mit Zerfallstemperaturen zwischen 1450 und etwa 2400 K. Zerfallstemperaturen unterhalb 1800 K wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmt, darüber wurden sie aufgrund von Glühbehandlungen abgeschätzt. Die Existenzbereiche bzw. die Herstellungstemperaturen sind Tab. I zu entnehmen. Chrom und Molybdän enthaltende Carbide sind bis zu tieferen Temperaturen stabil als die Komplexcarbide des Wolframs. Die Verbindungen mit Osmium und Iridium haben besonders hohe Zerfallstemperaturen. Die Phasen treten in homogenen Bereichen auf, die sich mit steigender Temperatur ausdehnen. Bei sinkendem Platinmetallgehalt steigt der Kohlenstoffgehalt in den ternären Carbiden an. Beim Übergang von Ru zu Rh bzw. von Os zu Ir und Pt sinkt der Kohlenstoffgehalt. Es ist auffallend, daß die einzelnen Carbide alle bei einer formalen Valenzelektronenkonzentration von etwa 8,4 auftreten. Aus dem Bändermodell der kubischen Hartstoffe folgt, daß zwischen 8 und 9 Valenzelektronen ein Maximum der Bindungsfestigkeit zu erwarten ist

Tab. I. Ternäre kubisch flächenzentrierte Carbide der Übergangsmetalle Cr, Mo und W mit Platinmetallen.

Carbid	Gitterkonstante [nm]	Existenzbereich Bemerkung
(Cr _{0,5} Ru _{0,5})C~ _{0,33}	$a = 0,386$	homogener Bereich stabil bei $1575 \text{ K} \leq T \leq 1730 \text{ K}$
(Cr _{0,5} Rh _{0,5})C~ _{0,25}	$a = 0,379$	homogener Bereich stabil bei $T > 1450 \text{ K}$
(Cr _{0,5} Ir _{0,5})C~ _{0,25}	$a = 0,379$	homogener Bereich; $T = 1773 \text{ K}$
(Cr _{0,5} Pt _{0,5})C~ _{0,1}	$a = 0,383$	homogener Bereich; $T = 1773 \text{ K}$
(Mo _{0,5} Ru _{0,5})C~ _{0,33}	$a = 0,402$	homogener Bereich; $T > \sim 1575 \text{ K}$
(Mo _{0,5} Rh _{0,5})C~ _{0,25}	$a = 0,397$	homogener Bereich; $T > \sim 1630 \text{ K}$
(Mo _{0,5} Os _{0,5})C~ _{0,33}	$a = 0,405$	homogener Bereich in Schmelzproben; $T > 1800 \text{ K}$
(Mo _{0,5} Ir _{0,5})C~ _{0,25}	$a = 0,398$	homogener Bereich in Schmelzproben; $T > 1800 \text{ K}$
(Mo _{0,5} Pt _{0,5})C~ _{0,1}	$a = 0,396$	homogener Bereich; $T > 1500 \text{ K}$
(W _{0,5} Ru _{0,5})C~ _{0,33}	$a = 0,400$	homogener Bereich; $T = 2270 \text{ K}$
(W _{0,5} Rh _{0,5})C~ _{0,25}	$a = 0,395$	homogener Bereich; $T = 2270 \text{ K}$
(W _{0,5} Os _{0,5})C~ _{0,33}	$a = 0,401$	homogener Bereich; $T > 2300 \text{ K}$
(W _{0,5} Pt _{0,5})C~ _{0,1}	$a = 0,399$	homogener Bereich; $T = 2270 \text{ K}$

(vgl. z. B. [1]). Die angegebenen Phasen sind als Übergang von den kubisch flächenzentrierten Carbiden der Übergangsmetalle zu den kubisch flächenzentrierten Platinmetallen aufzufassen. Am Beispiel des Systems Mo-Pt-C konnten wir diesen homogenen Übergang von MoC_{1-x} zu Pt(Mo) bei hohen Temperaturen nachweisen.

Der Aufbau der Systeme der Übergangsmetalle der 6. Gruppe mit Platinmetallen und Kohlenstoff wird an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden. Über Untersuchungen im System Mo-Ru-C berichten wir schon früher [2]. Hinweise für die Existenz einiger der hier beobachteten kubisch flächenzentrierten ternären Carbide wurden bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und nicht definiertem Kohlenstoffgehalt von anderer Seite im Rahmen von Untersuchungen zur Supraleitfähigkeit gefunden [3].

- [1] A. Neckel und H. Nowotny, in F. Benesovsky (Herausg.): Die chemische Bindung in hochschmelzenden Stoffen, Hochtemperaturwerkstoffe S. 1, Springer Verlag, Wien 1969.
- [2] H. Holleck Bericht KfK 1260 (1970).
- [3] A. C. Lawson, J. Less Common Met. **23**, 103 (1971).

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Holleck.
0340-5087/79/0400-0647/\$ 01.00/0