

## Kristallechemie der Metallcarbide und ihre Bedeutung in der Metallkunde

Von Dr. W. EPPRECHT

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung der EMPA  
und des Mineralogischen Institutes der ETH, Zürich

### 1. Einleitung

Die weitaus wichtigsten metallischen Werkstoffe sind Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, nämlich *Stahl* und *Guß-eisen*. Dabei wird das Eisen heute vielfach mit anderen Metallen legiert, vor allem mit den ihm am nächsten verwandten Elementen Cr, Mn, Co und Ni. Daneben werden in immer steigendem Maße auch Ti, V, Nb, Ta, Zr, Cu, Al und vor allem auch Mo und W zulegiert. Für Spezialzwecke werden sogar fast eisenfreie *Co-Legierungen* (z. B. *Stellite*, *Vitallium*) oder *Nickel-Chrom-Legierungen* (z. B. *Nimonic* usw.) hergestellt. Die Verhüttungsweise des Eisens und der verwandten Metalle brachte es von alters her mit sich, daß dieselben stets einen mehr oder weniger großen *Kohlenstoffgehalt* besitzen. Völlig C-freie Eisensorten und -legierungen besitzen auch heute noch nur eine sehr geringe praktische Bedeutung. Der anfänglich ungewollt erhaltene, heute genau lenkbare Kohlenstoffgehalt von Stahl, Gußeisen und verwandten Legierungen hat zur Folge, daß der elementare Kohlenstoff (als *Graphit*) und die *Metallcarbide* in diesen Werkstoffen eine ganz bedeutende Rolle spielen. Im folgenden soll die Kristallechemie dieser Carbide zusammengefaßt werden, indem ihr Gitterbau, ihre Bildungsweise und ihre Zusammensetzung in den praktisch verwendeten Werkstoffen erörtert wird. Dabei soll auch die Bedeutung der Carbide für die Eigenschaften dieser Legierungen beleuchtet werden.

### 2. Die Kristallstruktur der Metallcarbide

Bei Verbindungen  $A_xB_y$ , zu denen die Carbide gehören, hängt die Art des verwirklichten Kristallgittertypus nicht nur vom stöchiometrischen Verhältnis  $x:y$  ab, sondern vor allem auch vom Größenverhältnis der Atomradien  $r_B:r_A$ . Die Atomradien der in Frage kommenden Metalle sind in Tab. I zusammengestellt; für Kohlenstoff kann annäherungsweise der in Diamant vorliegende Radius 0,77 Å angenommen werden; er ist allerdings in Carbiden oft noch etwas kleiner. Das Verhältnis  $r_C:r_{Me}$  schwankt für die betrachteten Metalle zwischen 0,48 und 0,67. Sieht man zunächst von den Doppelcarbiden ab, so erkennt man, daß bei einem unter 0,59 liegenden Verhältniswert einfache Carbidgeitter mit dichtest gepackten Metallatomannordnungen verwirklicht sind, nämlich der *Steinsalztypus* (kubisch

dichteste Packung) und die beiden hexagonalen Strukturtypen *WC* (einfache hexagonale Packung) und *W<sub>2</sub>C* (hexagonal dichteste Metallatomannordnung). In den genannten Typen sind die C-Atome gegenüber den Metallatomen so klein, daß sie sich ohne weiteres zwischen die dicht gepackten Metallatome in die unbesetzten Räume einlagern können.

Tab. I

Atomradien von Carbidmetallen	Verhältnis $r_C:r_{Me}$	In metallischen Werkstoffen vorkommende Carbide und ihr Strukturtypus*
Zr 1,60 Å	0,48	ZrC (1)
Nb 1,47	0,52	NbC/Nb <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (1)
Ta 1,47	0,52	TaC (1), Ta <sub>2</sub> C (3)
Ti 1,47	0,52	TiC (1)
W 1,41	0,55	WC (2), W <sub>2</sub> C (3), Doppelcarbide (6 und 8)
Mo 1,40	0,55	MoC (2), Mo <sub>2</sub> C (3), Doppelcarbide (6 und 8)
V 1,35	0,57	VC (1), V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (1 mit Leerstellen)
Cr 1,28 ±	0,60 ±	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (5), Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (7), Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (6), Doppelcarbide (8)
Mn 1,28 ±	0,60 ±	Mn <sub>3</sub> C (4), Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (5), Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (6)
Fe 1,26-1,25	0,61-0,62	Fe <sub>3</sub> C (4), Fe <sub>2</sub> C (verwandt mit 3), Doppelcarbide (6 und 8)
Co 1,25	0,62	Co <sub>3</sub> C (4), Doppelcarbide (6 und 8)
Ni 1,25	0,62	Ni <sub>3</sub> C (4), Doppelcarbide (6 und 8)
Si 1,15	0,67	(SiC, nie in metallischen Werkstoffen)
C 0,77 (0,6-0,8)	-	-
N 0,5-0,7	-	-

* (1) NaCl-Typus (2) WC-Typus (3) W <sub>2</sub> C-Typus (4) Fe <sub>3</sub> C-(Zementit)-Typus	(5) Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -Typus (6) Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> -Typus (7) Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Typus (8) Me <sub>3-3</sub> <sup>I</sup> Me <sub>3-2</sub> <sup>II</sup> C-Typus
--	--

Ist der Verhältniswert größer als 0,59, so treten kompliziertere Strukturtypen auf, da nun die C-Atome gegenüber den Metallatomen zu groß sind, um zwischen die dichtest gepackten Metallatome ohne weiteres einlagerbar zu sein. Es treten entweder Deformationen der obengenannten Strukturtypen oder aber ganz neue Gitter auf. Wie bei den einfacheren Typen bleiben jedoch die C-Atome stets von sechs gleich weit entfernten Metallatomen regelmäßig umgeben. Hier zu nennen sind die Gittertypen des *Zementites* (Fe<sub>3</sub>C), von Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sowie des Carbides Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Handelt es sich nicht um binäre Carbide  $Me_xC_y$ , sondern um Carbide aus Mehrstoffsystemen  $Me^I-Me^{II} \dots -C$  (die römischen Ziffern geben lediglich an, daß es sich um verschiedene Metalle handelt), so müssen zwei Fälle unterschieden werden: entweder bilden sich *Substitutionsmischkristalle*, in denen sich die Metalle  $Me^I, Me^{II} \dots$  gegenseitig ganz oder teilweise vertreten können, oder aber es treten neue Carbidentypen auf, die sogenannten *Doppelcarbide*.

Mischkristallbildung ist besonders beim Zementittypus und beim Steinsalztypus ausgeprägt. Dabei gilt der kristalchemische Grundsatz, nach dem die gegenseitige Vertretung von Elementen um so leichter eintritt, je ähnlicher die Atomradien sind. So geht z. B. Wolfram nur in beschränktem Maße in  $Fe_3C$  in Lösung, dagegen sehr leicht in  $TiC$ . Ferner ist auch verständlich, daß zwischen  $ZrC$  und  $NbC$  wegen der Ähnlichkeit der Atomradien von Zr und Nb eine sehr weitgehende, zwischen  $ZrC$  und  $VC$  jedoch nur eine sehr beschränkte Mischbarkeit besteht. Abb. 1 stellt schematisch die Mischbarkeitsverhältnisse zwischen den im NaCl-Typus kristallisierenden Carbiden dar. Sie gibt zugleich einen Einblick in die Möglichkeit der Bildung mehrfacher Mischkristalle, indem sie z. B. zeigt, daß offenbar Mischkristalle von der Zusammensetzung  $(Nb, Ta, Ti)C$  praktisch von fast allen möglichen Zusammensetzungen auftreten können, daß aber z. B. bei  $(V, Nb, Zr)C$  große Mischungslücken bestehen müssen.

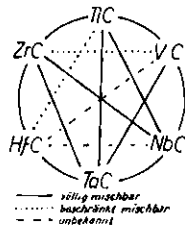


Abb. 1. Schema der Mischbarkeit von Carbiden mit NaCl-Struktur

Ist in Systemen mit mehr als einem Metall und Kohlenstoff der Unterschied der Metallatomradien deutlich, jedoch nicht sehr groß, so bestehen Mischungslücken zwischen den einzelnen binären Carbiden. Scheidet sich nun, wie weiter unten näher erläutert wird, z. B. in einem W-haltigen Stahl mit ca. 15 Gew. % W bei der Abkühlung aus dem W und C enthaltenden Eisenmischkristall ein Carbid aus, so erwartet man auf Grund der großen Affinität von Wolfram gegenüber Kohlenstoff die Bildung eines Wolframcarbides. Die im Eisenkristall liegenden großen W-Atome vermögen jedoch nicht leicht zu diffundieren, so daß hier die Ausscheidung eines reinen W-Carbides praktisch unterbunden wird. Die Natur sucht sich in diesem Falle durch die Bildung von *Doppelcarbiden* vom Typus  $Fe_3W_3C$  oder  $Fe_{21}W_2C_6$  einen Ausweg. Ganz allgemein sind in metallischen Werkstoffen derartige Doppelcarbide häufig zugegen, wenn es sich um C-haltige Legierungen handelt, die einerseits eines oder mehrere der Metalle Fe, Cr, Mn, Co und Ni, ander-

seits eines oder beide der Metalle Mo und W enthalten, wenn somit neben Kohlenstoff und den Metallen W und (oder) Mo mit relativ großen Atomen noch kleinere Metallatome in beträchtlicher Menge vorhanden sind.

Über die einzelnen Metallecarbide, welche in legierten Stählen vorkommen, hat in neuester Zeit H. J. GOLDSCHMIDT<sup>1</sup> eine eingehende Zusammenstellung veröffentlicht, auf die hier verwiesen sei. In der vorliegenden Arbeit sollen außer den Stahlcarbiden auch die Carbide der oft eisenarmen Speziallegierungen mit betrachtet werden, jedoch auf die Aufzählung von Einzelheiten verzichtet werden. Über die einzelnen in Frage kommenden Carbidstrukturtypen kann etwa folgendes zusammenfassend gesagt werden:

#### a) Steinsalztypus, $MeC$

Diesem kubisch dichtest gepackten Gittertypus (Abb. 2a) gehören die Carbide  $NbC, TaC, TiC, VC, ZrC,$

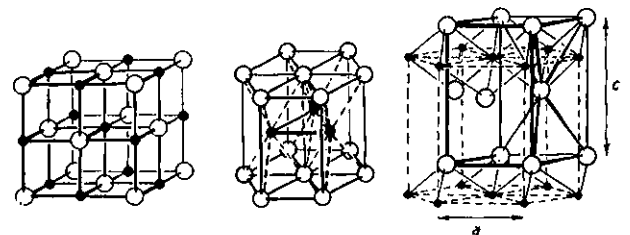


Abb. 2  
a) Steinsalzgitter    b) WC-Gitter    c)  $W_2C$ -Gitter

In allen Figuren a-e werden Metallatome durch Kreise, C-Atome durch schwarze Punkte veranschaulicht

$ThC$  und  $HfC$  an, vermutlich auch  $CrC^2$ . Die Bedingungen, welche verwirklicht sein müssen, damit diese Struktur bei Carbiden auftritt, wurden oben bereits erwähnt, ebenso die auf Abb. 1 dargestellten binären Mischungsverhältnisse. Die Kohlenstoffgitterplätze sind manchmal nicht alle besetzt, so daß Abweichungen von der Zusammensetzung  $Me_1C_1$  vorkommen, insbesondere bei VC, das oft die Zusammensetzung  $V_4C_3$  hat. In V-haltigen Stählen sollen sogar nebeneinander VC und  $V_4C_3$  vorkommen. Auch  $Nb_4C_3$  kommt vor, das den Endwert einer Reihe  $Nb_4C_{4-3}$  darstellt. Entsprechend ihrer Raumbeanspruchung lösen sich die W-Atome in beträchtlichem Umfang in VC,  $TiC, NbC$  und  $TaC$  unter Bildung von Mischkristallen (z. B.  $[Ti, W]C$ ), die in Hartmetallen keine Seltenheit darstellen. Ebenso ist Molybdän zum teilweisen Ersatz von V, Zr, Ta, Nb in derartigen Carbiden befähigt. Währenddem Eisen in solchen Carbiden nur sehr wenig löslich ist, scheint es in  $V_4C_3$  in erheblichem Umfang V vertreten zu können, ist doch V das kleinste Atom, welches noch ein Carbid vom Steinsalztypus bildet<sup>3,4,5</sup>.

<sup>1</sup> H. J. GOLDSCHMIDT, J. Iron Steel Inst. (London) 160, 345 (1948).

<sup>2</sup> H. J. GOLDSCHMIDT, Nature 162, 455 (1948).

<sup>3</sup> J. B. AUSTIN, Trans. Amer. Soc. Metals 38, 28 (1947).

<sup>4</sup> C. E. BAIN, Functions of Alloying Elements in Steel, A. S. M., Cleveland, Ohio 1941.

<sup>5</sup> W. KOCU, Stahl u. Eisen 69, 1 (1949).

## b) WC-Typus

Bei einfach-hexagonaler Anordnung der Metallatome ist dieser Gittertypus verwirklicht (Abb. 2b). Die C-Atome sind so eingelagert, daß sie zusammen mit den Metallatomen ein hexagonal-innenzentriertes Gitter aufbauen. MoC und WC kristallisieren in diesem Typus. Ni und Co sind besonders in WC in gewissem Umfange löslich<sup>6</sup>, dagegen scheint Eisen nur sehr untergeordnet zum Ersatz des Wolframs befähigt zu sein<sup>3</sup>. Ti, Zr, V, Nb und Ta sind in WC nur in sehr geringen Mengen löslich<sup>7,8</sup>.

c) W<sub>2</sub>C-Typus (Anti-CdJ<sub>2</sub>-Typ)

Bei hexagonal dichtester Metallatompäckung und einem Verhältnis Me:C = 2:1 ist die als Anti-CdJ<sub>2</sub>-Typus zu bezeichnende Gitterart verwirklicht. Die Metallatome nehmen die J-Gitterplätze des CdJ<sub>2</sub>-Types ein, die C-Atome die Cd-Plätze (Abb. 2c). Außer W<sub>2</sub>C kristallisieren auch Mo<sub>2</sub>C und Ta<sub>2</sub>C in diesem Gittertypus. Verwandt scheint auch Fe<sub>2</sub>C zu sein. Nickel scheint in Mo<sub>2</sub>C gut löslich<sup>9</sup>, dagegen Eisen auch hier praktisch unlöslich zu sein<sup>3</sup>. Ebenso sind Ti, Ta, Nb, V und Zr nur in sehr geringen Mengen löslich<sup>7</sup>.

d) Zementit-Typus, Me<sub>3</sub>C

Dieser orthorhombische Strukturtypus ist bei den meisten binären Metallecarbiden verwirklicht, deren Atomradienverhältnis  $r_C:r_{Me}$  den Wert 0,59 übersteigt, so bei Mn<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, Co<sub>3</sub>C, Ni<sub>3</sub>C. Metalle mit einem Atomradius von 1,2–1,3 Å vermögen sich darin weitgehend zu ersetzen. So besteht eine lückenlose Mischbarkeit zwischen Mn<sub>3</sub>C und Fe<sub>3</sub>C; (Fe, Cr)<sub>3</sub>C kann bis mindestens 17% Cr enthalten, wobei eine Steigerung der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung besonders stark ist. Dagegen löst sich Vanadium nur bis zu etwa 0,5% in Zementit, ebenso W nur in sehr geringen Mengen, während Mo bis zu etwa 6 Gew.% ausmachen kann<sup>9</sup>. Die großen Atome Ti, Ta, Nb, Zr können Fe in dieser Struktur praktisch nicht ersetzen. Ni<sub>3</sub>C und Co<sub>3</sub>C sind instabil, und auch die an und für sich in ziemlich weitem Umfange mögliche Lösung von Co und Ni in Zementit macht denselben instabil, indem sie bei Glühen einen Zerfall mit Graphitbildung begünstigen<sup>3,10,11,12</sup>. Chrom bewirkt jedoch bei Co<sub>3</sub>C eine Stabilisierung, ebenso Mangan bei Ni<sub>3</sub>C<sup>11,13</sup>.

In den oben beschriebenen Strukturtypen ist jedes Kohlenstoffatom regelmäßig von sechs gleich weit entfernten Metallatomen umgeben, und zwar beim NaCl-

und W<sub>2</sub>C-Typus so, daß jedes C-Atom im Mittelpunkt eines Oktaeders liegt, dessen Eckpunkte von Metallatomen besetzt sind, während beim WC-Gitter das Kohlenstoffatom jeweils im Zentrum eines trigonalen Prismas sitzt, dessen Ecken Metallatomzentren darstellen. Diese oktaedrischen bzw. prismatischen Koordinationspolyeder sind in den genannten Gittertypen lückenlos parallel aneinandergereiht, während sie bei den nachfolgend beschriebenen Typen und beim Zementit nicht mehr so hochsymmetrisch angeordnet sind.

e) Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Typus

Eine etwas kompliziertere hexagonale Struktur besitzen die beiden Carbide Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, wobei eine enge strukturelle Verwandtschaft zum unten beschriebenen Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Gitter besteht. Das Koordinationspolyeder der Metallatome um ein C-Atom ist auch hier ein trigonales Prisma. Mischkristalle mit Eisen oder Mangan (oder beiden) sind häufig. Im Carbid (Fe, Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> müssen jedoch mindestens 35 Gew.% Chrom enthalten sein<sup>3</sup>. Reines Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub> wurde bisher in Werkstoffen nicht gefunden, sondern nur das Mischcarbid (Cr, Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub><sup>3,14</sup>.

f) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Typus

Von den bekannten Carbiden besitzt nur gerade Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> diesen Gitterbau, der als D5<sub>10</sub>-Struktur bekannt ist. Es handelt sich um ein orthorhombisches Gitter mit trigonal-prismatischer Anordnung der Cr-Atome um die Kohlenstoffatome. In Werkstoffen wurde es bisher nur in Cr-haltigem Gußeisen gefunden, in welchem Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> stabiler sein soll als Zementit<sup>11,15</sup>.

g) Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Typus (früher «Cr<sub>4</sub>C»)

Dieser kubische Strukturtypus besitzt eine große Elementarzelle mit 116 Atomen und einer Kantenlänge von ca. 10,6 Å. Er tritt besonders dann in metallischen Werkstoffen auf, wenn neben viel Chrom auch Eisen und speziell noch kleine Mengen Mo und (oder) W zugegen sind. Man kann dieses Gitter am besten beschreiben, wenn man sich den Elementarwürfel in 8 Teilwürfel zerlegt denkt, an deren Eckpunkten abwechselungsweise kleine Würfel und Kubo-Oktaeder sitzen. Die Ecken der letzteren beiden Körper sowie die Mittelpunkte der Kubo-Oktaeder und der 8 Teilwürfel sind mit Metallatomen besetzt (Abb. 2d). Die in den Zentren der 8 Teilwürfel liegenden Gitterplätze – und nur diese – können teilweise oder ganz von Wolfram oder Molybdänatomen eingenommen werden. Die übrigen dieser acht Plätze und alle andern genannten Metallatomplätze sind mit Cr-, Fe-, Co- oder Mn-Atomen besetzt. Auf allen Kanten der 8 Teilwürfel sitzt ungefähr in der Mitte je ein C-Atom. Diese Atomverteilung führt insgesamt zu einer Elementarzelle mit 24 C- und 92 Metallatomen, von denen maximal 8 Mo- oder W-Atome sein können. Man

<sup>14</sup> F. WEVER und W. KOCH, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 143 (1950).

<sup>15</sup> A. WESTGREN und G. PHRACMEN, Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. Serie III 2, Nr. 5 (1926).

<sup>6</sup> V. ADELSKÖLD, A. SUNDELIN und A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem. 212, 401 (1933).

<sup>7</sup> H. NOWOTNY und R. KIEFER, Z. Metallforsch. 2, 257 (1947).

<sup>8</sup> A. C. METCALFE, J. Inst. Metals 73, 591 (1947).

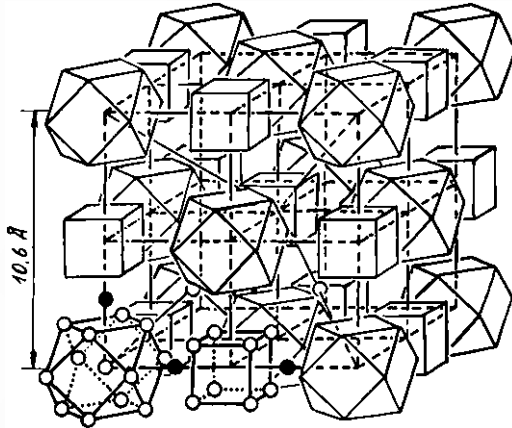
<sup>9</sup> W. KOCH und H. WIESTER, Stahl u. Eisen 69, 73 (1949).

<sup>10</sup> J. B. AUSTIN, Metal Progr. 50, 1191 (1946).

<sup>11</sup> E. C. PICOTT, Iron & Steel 20, 43 (1947).

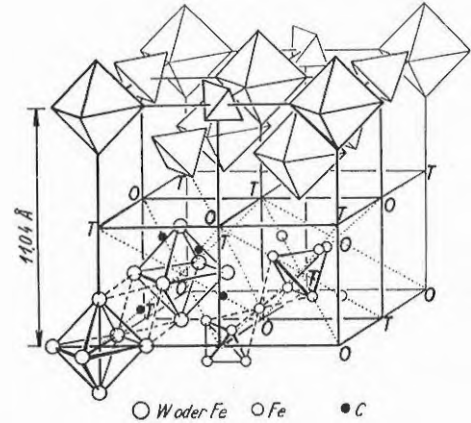
<sup>12</sup> A. HULTGREN, Trans. Amer. Soc. Metals 39, 915 (1947).

<sup>13</sup> B. JACOBSON und A. WESTGREN, Z. physik. Chem. B 20, 361 (1933).



2 d)  $Cr_{23}C_6$ -Gitter, links unten sind die einzelnen Atomschwerpunkte durch Kreise dargestellt (leer=Metall, schwarz=Kohlenstoff), im übrigen sind nur die Polyeder abgebildet, deren Eckpunkte Metallatommittelpunkte darstellen

kann daher für dieses Carbid die Formel  $(Cr, Fe, Mn, Co)_{23-x}(Mo, W)_xC_6$  angeben, wobei  $x$  maximal 2 beträgt. Dieses Carbid ist das einzige, welches nicht 6 Metallatome um jedes C-Atom herum gelagert enthält, sondern deren 8.



2 e)  $Fe_4W_2C$ -Gitter, unten sind die Atomschwerpunkte als Kreise dargestellt, oben ist eine Lage Polyeder abgebildet, deren Ecken die Lage von Metallatomzentren veranschaulichen. Im übrigen wird durch die Buchstaben O (=Okttaeder) und T (=Tetraeder) angedeutet, daß in der abgebildeten Elementarzelle noch weitere solche Polyeder vorhanden sind, die aus Gründen der Anschaulichkeit weggelassen wurden

*h)  $Fe_4W_2C$ -Typus, sogenanntes Schnelldrehstahlcarbide*

Ist in einem System  $Me^I-Me^{II} \dots -C$  relativ viel Mo oder W vorhanden, so besteht infolge der hohen Affinität

dieser Metalle zu Kohlenstoff die Tendenz zur Einlagerung von mehr als  $\frac{2}{23}$  Mo- (oder W-) Atome in das Doppelcarbide, d.h. mehr, als dies im  $Cr_{23}C_6$ -Typus möglich ist. In diesem Falle wird ein Gitter stabil, in welchem die Metallatomplätze bis zur Hälfte von W oder Mo besetzt sein können. Auch diese Struktur ist kubisch mit einer ca. 11 Å messenden Gitterkonstanten. Sie läßt sich beschreiben als eine in 8 Teilwürfel unterteilte Einheitszelle, welche in ihren Eckpunkten und Zentren abwechselungsweise mit Oktaedern und Tetraedern besetzt sind. Die Eckpunkte der Oktaeder sind dabei im reinen  $Fe_4W_2C$  regellos mit Fe- und W-Atomen besetzt, während die Tetraederecken nur Eisenatommittelpunkte darstellen. In jedem der 8 Teilwürfel liegen je 4 Kohlenstoffatome so auf den Körperdiagonalen, daß sie jeweils zwischen 2 Oktaeder zu liegen kommen (d.h. in  $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}$ ,  $\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}$ ,  $\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}$ ), weshalb sie oktaedrisch von 6 Metallatomen umgeben sind (Abb. 2e). Von den insgesamt 96 Metall-

Tab. 2. Die Kristallgitter der in metallischen Werkstoffen vorkommenden Carbide

Metall	Carbid	Gittertypus	Symmetrie	Gitterdimensionen			
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
Ni	$Ni_3C$	Zementit	orthorhombisch				
Co	$Co_3C$	Zementit	orthorhombisch	4,52	5,08	6,73	
Fe	$Fe_3C$	Zementit	orthorhombisch	4,51	5,08	6,73	
	$Fe_2C$		orthorhombisch oder hexagonal	9,04	15,66	7,92	
Mn	$Mn_3C$	Zementit	orthorhombisch				
	$Mn_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	10,56			
	$Mn_7C_3$	$Cr_7C_3$	hexagonal	13,87		4,53	3,06
Cr	$Cr_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	10,64			
	$Cr_7C_3$	$Cr_7C_3$	hexagonal	13,98		4,52	3,09
	$Cr_3C_2$	$Cr_3C_2$	orthorhombisch	2,82	5,52	11,46	
	$CrC$	NaCl (?)	kubisch	3,61			
V	$VC/V_4C_3$	NaCl	kubisch	4,30-4,13			
Ti	TiC	NaCl	kubisch	4,31			
Mo	$Mo_2C$	$W_2C$	hexagonal	2,99		4,72	1,58
	$MoC$	WC	hexagonal	2,90		2,77	0,955
Nb	$NbC/Nb_4C_3$	NaCl	kubisch	4,44			
Zr	ZrC	NaCl	kubisch	4,68			
W	$\alpha-W_2C$	$W_2C$	hexagonal über $2400^\circ\beta-W_2C$	2,99		4,71	1,58
	WC	WC	hexagonal	2,89		2,83	0,973
Ta	TaC	NaCl	kubisch	4,44			
	$Ta_2C$	$W_2C$	hexagonal	3,09		4,92	1,59
Ni-W	$Ni_3W_3C$	$Me_{I-3}^I Me_{2-3}^{II} C$	kubisch	11,15			
Co-W	$Co_4W_2C$		kubisch	11,01			
Fe-W	$Fe_{4-3}W_{2-3}C$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	11,04-11,08			
	$Fe_{21}W_2C_6$		kubisch	10,51			
Fe-Mo	$Fe_{4-3}Mo_{2-3}C$	$Me_{I-3}^I Me_{2-3}^{II} C$	kubisch	11,19-11,12			
	$Fe_{21}Mo_2C_6$		kubisch	11,53			
Cr-W	$Cr_{21}W_2C_6$	$Cr_{23}C_6$	kubisch	10,98-11,04			

In dieser Tabelle sind nur die reinen Carbide und Doppelcarbide berücksichtigt, die Mischkristalle sind im Text näher erläutert.

atomen der Elementarzelle liegen 48 an den Eckpunkten der Oktaeder, wobei mindestens 32 derselben mit W und (oder) Mo besetzt sein müssen. Somit erhält man die Formel  $Fe_{4-3}W_{2-3}C$ , wobei die Summe  $Fe + W$  stets 6 betragen muß. Anstelle von Eisenatomen können Cr-, Mn-, Ni- oder Co-Atome treten, wobei besonders die letzteren beiden in  $Fe_{4-3}(W, Mo)_{2-3}C$  gut löslich sind. Auch die reinen Co- und Ni-Glieder dieses Doppelcarbids sind in Legierungen gefunden worden, so z. B.  $Ni_3W_3C$  und  $Co_4W_2C$  und  $(Co, Ni)_5W_3C^{16}$ .

Für die Metallkunde bedeutungsvoll ist ferner die Tatsache, daß Kohlenstoff und Stickstoff ähnliche Atomradien besitzen. Dadurch ist es möglich, daß in Carbiden ein Teil der C-Atome ohne Veränderung des Gittertypes durch N-Atome ersetzt werden kann. Dies ist bei TiC sicher nachgewiesen worden, dürfte jedoch auch in anderen Carbiden vorkommen.

In Tab. 2 sind die bisher in metallischen Werkstoffen bestimmten Carbide zusammengestellt und ihre Gitterdimensionen angegeben.

3. Die Bildung von Metallecarbiden in Werkstoffen

a) Carbidbildung im System Eisen-Kohlenstoff

Die Verteilung der Kohlenstoffatome in den aus Eisen-schmelzen erstarrten Eisenkristallen ist von grundlegender Bedeutung für die Bildung und Zusammensetzung der Eisencarbide. Ebenso spielen die Umwandlungsprozesse, welche bei der Abkühlung oder Erhitzung von

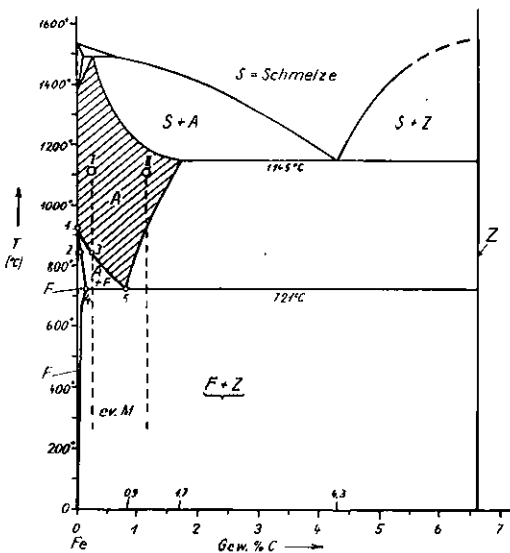


Abb. 3. Die Eisenecke des Systemes Fe-C

C-haltigem Eisen erfolgen, bei der Carbidbildung eine entscheidende Rolle. Wir betrachten daher für die nachfolgenden Überlegungen am besten die Fe-Ecke des Systemes Fe-C, welche in Abb. 3 wiedergegeben ist. Das mit A bezeichnete Einphasenfeld stellt den Stabilitäts-

bereich des Austenites ( $\gamma$ -Fe) dar, welcher eine kubisch-flächenzentrierte Struktur gemäß Abb. 4a besitzt. Der Eisenatomradius beträgt in dieser Struktur und in Carbiden 1,17–1,25 Å, derjenige von Kohlenstoff 0,60–0,77 Å. Kristalchemisch ist somit zu erwarten, daß an Gitterpunkten des Austenites, welche von allen Eisenatomzentren 0,6 + 1,17 = 1,77 Å weit entfernt sind, eine Einlagerung von C-Atomen möglich ist. Im Austenitgitter sind nun die Kantenmittelpunkte und der Elementarzellmittelpunkt 1,79 Å von den nächstgelegenen Eisenatomzentren entfernt, so daß an diesen Punkten eine Einlagerung von C-Atomen theoretisch möglich ist. Tatsächlich konnte N. J. PETCH<sup>17</sup> nachweisen, daß im  $\gamma$ -Eisen die Kohlenstoffatome an diesen, in Abb. 4a mit Kreuzen markierten Gitterplätzen liegen, ohne daß

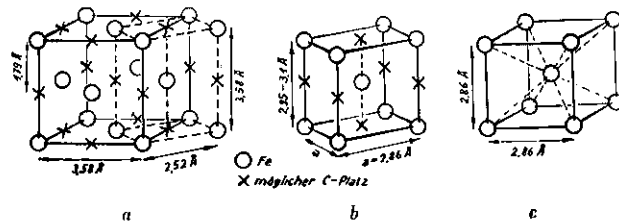


Abb. 4

- a) Austenitgitter, kubische Elementarzelle (ausgezogen) und «tetragonale» Zelle (gestrichelt). Kreuze bezeichnen mögliche Einlagerungsplätze für C-Atome
- b) Martensitgitter, tetragonal, in paralleler Aufstellung zur «tetragonalen» Austenitzelle. c meist etwa 2,95 Å
- c) Ferritgitter, kubische Elementarzelle

durch sie eine merkliche Gitterausweitung verursacht würde. Beim maximalen C-Gehalt von 1,7 Gew. % des Austenites ist nur  $1/12$  der möglichen C-Plätze besetzt. Für das Verständnis der Umwandlungsvorgänge ist oft eine tetragonale Aufstellung des Austenites nützlich, die aus Abb. 4a hervorgeht (gestrichelte Elementarzelle). In diesem Falle ist  $c : a = 3,56 : 2,52 = 1,43$ .

Der im Feld F von Abb. 3 einzig stabile Ferrit ( $\alpha$ -Fe) besitzt in seiner kubisch innen-zentrierten Struktur nirgends Plätze, welche von allen Eisenatomzentren mindestens 1,77 Å entfernt wären. Die von allen umliegenden Eisenatommittelpunkten am weitest entfernten Punkte sind in diesem Gitter nur 1,52 Å weit von den nächsten Fe-Zentren abgelegen, was zeigt, daß eine Einlagerung von C-Atomen in die Gitterhohlräume des Ferrites sehr unwahrscheinlich ist. Dies wird durch die außerordentlich geringe Löslichkeit des Kohlenstoffes in Ferrit bestätigt (maximale Löslichkeit bei 723 °C: 0,035 %; bei 20 °C: 0,007 Gew. % C).

Der genannte kristalchemische Gegensatz zwischen Ferrit und Austenit gegenüber Kohlenstoff kommt entscheidend zur Geltung, wenn C-haltiger Austenit abgekühlt wird. Bei einer Zusammensetzung I (Abb. 3) beginnt sich bei Erreichen von Punkt 3 Ferrit von der durch Punkt 2 gegebenen Zusammensetzung auszubilden. Die C-Armut des neugebildeten Ferrites bewirkt

<sup>16</sup> Eigene Untersuchungen des Verfassers.

<sup>17</sup> N. J. PETCH, J. Iron & Steel Inst. (London) 145, 111 (1942).

eine Kohlenstoffanreicherung im noch nicht umgewandelten Austenit, bis schließlich beim Erreichen des Eutektoidpunktes 5 der  $\gamma$ -Fe-Rest unter Ausscheidung von Zementit in Ferrit übergeht. Je nach Abkühlungsschnelligkeit, Unterkühlung, C-Gehalt des Ursprungsaustenites usw. entstehen ganz verschiedenartige Verteilungen der Zementit- und der Ferrit-Kristalle. Diese besonders mikroskopisch gut unterscheidbaren Strukturen sind technisch von großer Bedeutung, da je nach der Art der Zementit-Ferrit-Vermengung ganz verschiedene Eigenschaften des Austenitumwandlungsproduktes resultieren. Auf diese Verhältnisse nur hinweisend, möchten wir hier hervorheben, daß bei der  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe-Umwandlung *Eisencarbid durch Reaktion im festen Zustand entsteht*. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Anfangszusammensetzung des Austenites übereutektoid ist (Beispiel II in Abb. 3), nur scheidet sich dort bei der Abkühlung zuerst Zementit aus und erst beim Erreichen von 721 °C auch Ferrit.

Bei der Umwandlung von Austenit in Ferrit wird fast der gesamte im Austenit gelöste Kohlenstoff aus dem Eisengitter herausgedrängt. Da die Umwandlung in der Praxis fast stets rasch abläuft, haben die Kohlenstoffatome trotz ihres relativ hohen Diffusionsvermögens in Eisen keine Zeit, während dieses Prozesses weit zu wandern, um sich z. B. an den Kristallgrenzflächen anzureichern. Es kommt daher im Innern der Austenitkristalle zu einer Carbidausfällung. Nach den Untersuchungen von R. F. MEHL<sup>18</sup> beginnt die Umwandlung im eutektoiden Punkt 5 (Abb. 3) mit der Bildung eines schüppchenförmigen Zementitkristälchens, das meist an einer Korngrenze entsteht. Dieses wächst nun vor allem in der Blättchenebene rasch weiter und entreißt dem dicht über und unter ihm liegenden Austenit den Kohlenstoff. Dadurch entstehen zwei am Zementitblättchen liegende C-arme Lamellen, die plötzlich in Ferrit umschlagen. Hierbei wird vermutlich in der dem Zementit abgewendeten Seite der beiden Ferritlamellen der noch vorhandene Kohlenstoff weggedrängt, so daß außerhalb der Ferritplättchen wieder C-reicher Austenit entsteht, der neuerdings zur Zementitlamellenbildung Anlaß gibt. Die im Mikroschliff verfolgbaren Stadien sind in Abb. 5 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, wie im Austenit gewissermaßen eine rhythmische Zementit-Ferrit-Ausscheidung erfolgt. Das Lamellenpaket wächst dabei immer mehr in die Breite und Länge und kann ferner durch Ausbildung neuer, anders orientierter Zementitkeime auch Anlaß zum Wachstum weiterer Lamellenpakete geben (Abb. 5 d, e). Nach und nach werden alle Austenitkristalle völlig in solche Lamellenpakete übergeführt. Das hierbei entstandene Umwandlungsgefüge wird *Perlit* genannt, wobei betont werden muß, daß Perlit nicht eine Kristallart darstellt, sondern ein Gemenge zweier Phasen, nämlich von Ferrit und Zementit. Abb. 6 zeigt den Mikroschliff eines Perlitstahles. Daß die Diffusion

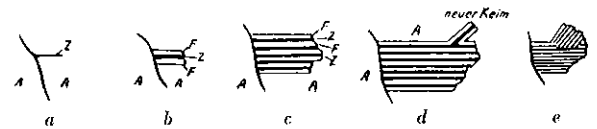


Abb. 5. Schema der Perlitbildung aus Austenit

- a) Von Austenit-(A)-Korngrenze aus wächst ein Zementitkeim (Z)  
 b) Bildung von zwei Ferritlamellen (F) über und unter dem Zementit  
 c) Wachstum des Zementit-Ferrit-Lamellenpaketes  
 d) Bildung eines neuen Zementitkeimes neuer Lage  
 e) Wachstum beider Lamellenpakete unter Aufzehrung des Austenites

des Kohlenstoffes bei der Perlitbildung eine entscheidende Rolle spielt, ist daraus ersichtlich, daß die Ferrit- und Zementitlamellen um so dünner ausfallen, je größer die Umwandlungsgeschwindigkeit ist, d. h. je schneller die Abkühlung des Austenites erfolgt.

Das Lamellengefüge des Perlites ist instabil, so daß Glühungen dicht unterhalb der Eutektoidtemperatur oder kurze über diese Temperatur hinausgehende Erhitzungen eine «Koagulation» der Zementitlamellen bewirken, welche eine kugelige Ausbildung der Carbideilchen zur Folge hat (sogenannte «Sphäroidisation»), wie sie beispielsweise auf Abb. 7 zu sehen ist.

Geht die Abkühlung des Austenites so rasch vor sich, daß die C-Atome während der Umwandlung des Eisens praktisch überhaupt nicht mehr zu diffundieren vermögen, so entsteht unterkühlter, instabiler Austenit. In diesem Falle bleibt die Perlitbildung aus, und erst unter einer erheblich tiefer als die Eutektoidtemperatur gelegenen Grenztemperatur beginnt eine Umwandlung abzulaufen. Es entstehen dabei schlagartig zuerst einzelne, bei weiterer Abkühlung immer mehr nadel- bis blättchenartige Gebilde die Austenitkristalle aufzuzehren. Bei genügend tief gehender Erkaltung verdrängen sie das  $\gamma$ -Fe völlig, andernfalls hinterlassen sie noch zwickelartigen «Restaustenit». Das Umwandlungsprodukt wird *Martensit* genannt, der eine tetragonale Struktur gemäß Abb. 4b besitzt. Die mit Kreuzen bezeichneten Stellen sind die Gitterplätze der Kohlenstoffatome. Ein Vergleich der Abbildungen 4a und b zeigt sofort die nahe Verwandtschaft des Martensitgitters mit dem Austenit, insbesondere bei Betrachtung der «tetragonalen» Austenitelementarzelle. Während im Austenit  $c/a$  1,43 beträgt, ist dieser Quotient im Martensit normalerweise 1,00–1,04, wobei mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Quotient ebenfalls zunimmt. Es besteht auch eine enge Strukturverwandtschaft zwischen Ferrit und Martensit; denn wie ein Blick auf die Abbildungen 4b und c zeigt, ist Martensit gewissermaßen ein schwach tetragonal verzerrtes Ferritgitter, das durch Einlagerung von C-Atomen in der c-Achsenrichtung etwas aufgeweitet ist. Nimmt der C-Gehalt im Martensit (z. B. durch Ausscheidung des Kohlenstoffes) ab, so nähert sich das Martensitgitter immer mehr dem Ferritzustand, was insbesondere beim Erhitzen von Martensit deutlich verfolgt werden kann, indem dabei das Achsenverhältnis immer kleiner wird und gegen 1,00 strebt, und andererseits eine Ausscheidung von elementarem Kohlenstoff oder

<sup>18</sup> R. F. MEHL, J. Iron & Steel Inst. (London) 159, 113 (1948).

Carbid erfolgt. Je nach Umfang dieses sich beim sogenannten «Vergüten» von Martensitstahl einstellenden Martensitzerfalles entsteht mehr oder weniger Graphit und Zementit in sehr feindisperser Verteilung, was ähnlich wie bei den Perlitstählen ein großes Variationsfeld der Festigkeitseigenschaften des Stahles bedingt.

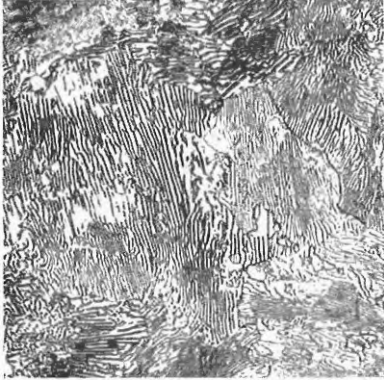


Abb. 6. Mikrobild von Perlitstahl. Die in Abb. 5 schematisch veranschaulichten Lamellensysteme, welche ehemalige Austenitkörner völlig verdrängen, sind deutlich sichtbar. 200fach vergrößert

Kristallechemisch wichtig ist die Tatsache, daß sowohl im Austenit wie im Martensit die gelösten C-Atome bereits von sechs gleich weit entfernten Metallatomen umgeben sind, so wie in den Carbiden. Es ist somit schon in den C-haltigen Eisenkristallen ein Vorstadium von Carbidgeeimen verwirklicht, was die Carbidbildung bei Umwandlungsprozessen begünstigt.

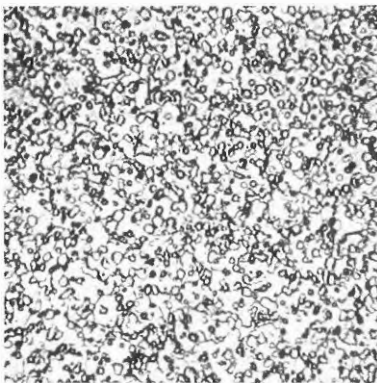


Abb. 7. Stahl mit runden Carbidkörnchen, welche durch Glühen aus Zementitlamellen eines Perlites erhalten wurden. 500fach vergrößert

Eine weitere Ausscheidungsart von Carbiden im festen Zustand ist neuerdings beim raschen Abschrecken von Austenit in das Temperaturgebiet zwischen Eutektoidpunkt (721 °C) und Martensitbildungspunkt und nachfolgendes isothermes Glühen erreicht worden (sogenannte «Bainitische Umwandlungsvorgänge»). In diesem Falle entstehen im unterkühlten Austenit Ferritnadeln und nachfolgend feine Carbidkörnchen, die nach und nach den ganzen Austenit aufzehren und zum Bainitgefüge führen, das sich mechanisch sowohl vom Perlit- wie auch vom Martensit- und angelassenen Martensitgefüge unterscheidet.

Alle genannten Carbidbildungsprozesse sind *Reaktionen im festen Zustand*, welche durch die Diffusionsvorgänge des Kohlenstoffes im Eisengitter gesteuert werden; Perlit-zementit bildet sich bei relativ hohen Temperaturen und langsamer Abkühlung, Bainit bei mittleren Temperaturen nach Abschrecken und isothermem Glühen des unterkühlten  $\gamma$ -Eisens und schließlich das Martensitanlaßcarbid bei relativ tiefen Temperaturen durch Glühen von Martensit. In reinen Kohlenstoffstählen spielt die Bildungstemperatur des Carbides hierbei nur insofern eine Rolle, als die Größe und Verteilungsart der Zementitteilchen je nach ihrer Höhe verschieden ausfällt und daß bei relativ niedrigen Temperaturen nicht Zementit, sondern entweder Graphit oder aber  $\text{Fe}_3\text{C}$  gebildet wird<sup>19</sup>. Im übrigen bleibt die Zusammensetzung des entstehenden Carbides konstant. Wichtig wird jedoch die Bildungstemperatur des Carbides für seine Zusammensetzung bei legierten Stählen, d. h. in metallischen Mehrstoffsystemen, da dort eine starke Temperaturabhängigkeit der Carbidbildungsbereiche und des Mischkristallbildungsvermögens besteht (siehe weiter unten).

Im System Fe-C tritt bei C-Gehalten über 1,7% das Eisencarbid als primäres Kristallisat auf, d. h. Zementit scheidet sich dann bereits bei der Erstarrung aus der Schmelze aus. Diesen Zementit bezeichnen wir als *Primärcarbid* im Gegensatz zu den durch Reaktionen im festen Zustand entstehenden *Sekundärcarbiden*. (Diese Definition steht teilweise im Gegensatz zum Gebrauch bei angelassenen Stählen, wo oft mit «Sekundärcarbiden» jene Carbidgeeime bezeichnet werden, welche erst bei der Wärmebehandlung entstehen, im Gegensatz zu den Carbiden, welche im gegebenen Anlieferungszustand des betreffenden Werkstoffes schon vorhanden waren.)

Eine dritte Gruppe von metallischen Werkstoffen enthält Carbide, welche weder durch primäre Auskristallisation noch bei Reaktionen im festen Zustand gebildet werden, sondern die durch *Zusammensintern vorgebildeter Carbide* wesentlich am Aufbau des betreffenden Metalles beteiligt sind. Da bis heute keine Sinterwerkstoffe mit reinem Eisencarbid gebraucht werden, soll die Entstehungsweise dieser Sintercarbide weiter unten mit den Legierungscarbiden besprochen werden.

#### b) Carbidbildung in kohlenstoffhaltigen Eisenlegierungen

Werden dem Eisen andere Metalle zulegiert, so bewirken dieselben gegenüber dem reinen Fe-C-System entweder eine Verengung des Austenitphasenfeldes (so die Metalle Cr, W, Mo, V, Ti, Al) oder aber eine Erweiterung desselben (insbesondere Mn, Ni, Co). Innerhalb des  $\gamma$ -Phasenfeldes ist in diesem Falle ein Mischkristall mit Austenitstruktur stabil, auf dessen Gitterplätzen die Eisen- und Legierungsmetallatome statistisch

<sup>19</sup> W. CRAFTS und J. L. LAMONT, Metals Technol. (Sept. 1948).

regellos verteilt sind. Liegt bei einer gegebenen Legierungszusammensetzung bei Raumtemperatur das Stabilitätsfeld des Ferrites, so entsteht bei der Abkühlung des legierten Austenites Perlit, Bainit oder Martensit, je nach den Abkühlungsbedingungen. Dabei entsteht nicht reines Eisencarbid, sondern ein legiertes Carbid, dessen Zusammensetzung und Struktur stark von den Bildungsbedingungen abhängen und erst in zweiter Linie von der Art der Legierungselemente und deren Affinität gegenüber von Kohlenstoff.

Vom rein chemischen Standpunkt aus wäre zu erwarten, daß sich in derartigen Legierungen das Carbid desjenigen Legierungselementes bildet, welches sich am leichtesten mit Kohlenstoff verbindet. Die Affinitätsreihe der Metalle gegenüber Kohlenstoff stellt sich wie folgt dar:

Co - Ni - Fe - Mn - Cr - Mo - W - Ta - V - Nb - Ti.  
Hiebei bildet immer das rechts stehende Element leichter Carbide als das links stehende. In einem Cr-haltigen Stahl sollte sich daher ein Chromcarbid ausscheiden, oder zum mindesten ein Cr-haltiges Mischcarbid, was jedoch lange nicht immer der Fall ist. Werden z. B. martensitische Stähle von den Zusammensetzungen 0,35-0,52% C und 3,88-11,73% Cr (Rest Fe) nach dem Abschrecken (= Martensitbildung) gegläht, so entstehen die in Tab. 3 aufgeführten Carbide (nach CRAFTS und

Tab. 3. Zusammensetzung des Carbides nach Tempern von martensitischem Cr-Stahl (0,35-0,52% C; 3,88-11,73% Cr), nach CRAFTS und LAMONT<sup>19</sup>

Glüh-temperatur °C	Carbid
316°	Fe <sub>3</sub> C
427°	Fe <sub>3</sub> C
538°	Fe <sub>3</sub> C + Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
593°	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
649°	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
704°	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>

LAMONT<sup>19</sup>). Man sieht, daß tiefe Glüh-temperaturen Eisencarbide, höhere jedoch Chromcarbide ergeben. Dies beruht offenbar darauf, daß beim Tempern des Martensites die Chromatome bei den vorliegenden tieferen Temperaturen (bis ca. 500°C) im Eisengitter nicht genügend leicht zu diffundieren vermögen, um zur Chromcarbidbildung Anlaß geben zu können. Der beim Martensitzerfall freiwerdende Kohlenstoff verbindet sich daher mit den am häufigsten vorhandenen Atomen, d. h. mit Eisen unter Eisencarbidbildung. Erst die erhöhte Mobilität der Chromatome oberhalb von 500° ermöglicht es dem reaktionsfähigeren Chrom, Carbide zu bilden. Ganz ähnlich verhalten sich auch Vanadiumstähle, bei denen tieferes Tempern Fe<sub>3</sub>C ergibt, höheres jedoch V<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>20</sup>.

Entsprechend verhalten sich auch die im Perlit liegenden Carbide. WEVER und KOCH<sup>14</sup> zeigten z. B., daß die Sekundärcarbide bei perlitischer Umwandlung von Cr-Mn-Austenit je nach der Umwandlungstemperatur

verschieden zusammengesetzt sind. Die Abb. 8 zeigt graphisch die Zusammensetzung der Sekundärcarbide und des Ferrites, welche beim Abschrecken eines Cr-Mn-Stahles (0,88 C, 0,27 Si, 1,05 Mn, 4,81 Cr, 0,017 P, 0,025 S, Rest Fe) auf eine zwischen 600° und 725°C liegende Glüh-temperatur entstehen. Ferner ist auch die Geschwindigkeit der Austenitumwandlung eingezeichnet, die bei 675°C ein ausgeprägtes Maximum aufweist.

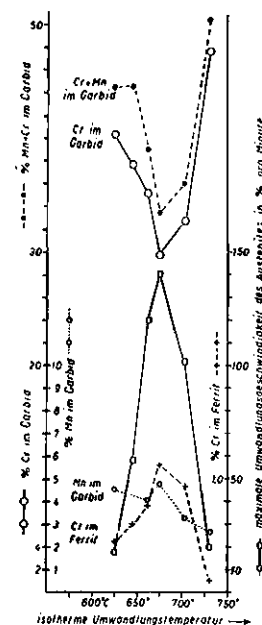


Abb. 8. Legierungsgehalt von Sekundärcarbiden und Ferrit eines Cr-Mn-Stahles in Abhängigkeit der Entstehungstemperatur des Carbides. Der Stahl wurde von 850°C jeweils auf die Umwandlungstemperatur abgeschreckt und hierauf isotherm umgewandelt (nach F. WEVER und W. KOCH)

Die Zusammensetzung des Perlitcarbides ist hier von drei Faktoren abhängig: von den Diffusionsverhältnissen, der Umwandlungsgeschwindigkeit und der chemischen Affinität der verschiedenen Metalle gegenüber Kohlenstoff. Bei 725°C entsteht das legierungsmetallreichste Carbid (Cr, Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> infolge des bei dieser Temperatur relativ großen Diffusionsvermögens von Cr und Mn in Eisen. Das Chrom hat hier infolge der relativ langsam erfolgenden Umwandlung von Austenit in Ferrit Zeit, zu den Carbidkeimen zu wandern. Naturgemäß entsteht gleichzeitig ein relativ Cr-armer Ferrit. Bei stärkerer Austenitunterkühlung auf z. B. 675° kann Chrom in der zur Verfügung stehenden kurzen Umwandlungszeit nicht mehr wesentlich zu den Carbidkeimen diffundieren. Da die Umwandlung  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe unabhängig von der Diffusionsmöglichkeit der Chromatome erfolgt, reagieren nun die freiwerdenden C-Atome mit den am häufigsten vorhandenen Metallatomen unter Bildung von Zementit, der geringe Mengen Cr enthalten kann ((Fe, Cr)<sub>3</sub>C). Gleichzeitig entsteht ein relativ Cr-reicher Ferrit. Die erzwungene Zementitbildung führt jedoch nicht zu einem Gleichgewichtszustand, so daß längeres Glühen bei 675° den Zerfall von (Fe, Cr)<sub>3</sub>C zur Folge hat, wobei sich Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ausscheidet. Bei noch tieferen Temperaturen bildet sich schließlich wieder von Anfang an Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, da bei der nunmehr sehr langsamen Reaktion die Chromatome genügend Zeit haben, sich im Carbid zu sammeln.

<sup>20</sup> W. KOCH und H. J. WIESTER, Stahl u. Eisen 69, 80 (1949).



Die genannten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß sich je nach der Wärmebehandlung ein und desselben Stahles sehr verschiedene Carbidentypen und -zusammensetzungen ergeben können, was Hand in Hand mit einer Variation des Legierungselementgehaltes im Ferrit geht.

Da die *Korrosionsbeständigkeit*, *Zunderbeständigkeit* und weitere Eigenschaften der Stähle weitgehend vom *Legierungsgehalt des Ferrites* abhängig sind (in rein austenitischen Stählen von demjenigen des Austenites) und nicht etwa von der Gesamtzusammensetzung des Stahles, wird ohne weiteres klar, welche große Bedeutung der Carbidgehalt von Werkstoffen zukommt, d. h. wieviel von den Legierungselementen an Carbide gebunden und wieviel in den Eisenkristallen gelöst ist.

Der vor allem gefürchteten Korrosionsunbeständigkeit von normalerweise korrosionsfesten Chromstählen infolge von übermäßiger Chromcarbidausscheidung und damit verbundener Cr-Verarmung der Eisenkristalle wird heute durch *Sondercarbidgebung*, d. h. durch Bindung des Kohlenstoffes an Ti, Nb, W usw. begegnet («*Stabilisierung*»). Aber auch in stabilisierten Legierungen kann unter Umständen durch spezielle Bildungsbedingungen ein Cr-reiches Carbidge ausgeschieden werden. In Cr-haltigen Sonderstählen entstehen nur Cr-arme Carbide, wenn relativ hohe Carbidgebildungstemperaturen herrschen, da bei allen Ausscheidungen und Umwandlungen die gegenüber C reaktionsfähigen Zusatzelemente (Ti, Mo, W, Nb) relativ große und somit schwer bewegliche Atome aufweisen, die im Grundmassemischkristall erst bei hohen Temperaturen zu diffundieren vermögen.

Auch in rein austenitischen Stählen, d. h. jenen Eisenlegierungen, bei welchen das Stabilitätsfeld der  $\gamma$ -Phase bis zur Raumtemperatur hinabreicht (z. B. 18-Cr-8-Ni-Stähle, Mn-Ni-Stähle, hochlegierte Co-Ni-Cr-Stähle usw.), können Carbide verschiedenster Typen vorhanden sein, und zwar dann, wenn der C-Gehalt höher ist, als es dem Lösungsvermögen von Austenit entspricht. Häufig ist bei hochlegierten Stählen eine C-Übersättigung vorhanden, die bei längerem Glühen zur Carbidgeausscheidung Anlaß gibt. Diese dauert auch beim Glühen zwischen 700–900° oft viele tausend Stunden an. Da ein noch höheres Glühen die Ausscheidung nicht beschleunigt, sondern im Gegenteil wieder zur Lösung der Carbide führt, ist es oft unmöglich, solche Legierungen vollkommen stabil zu machen, d. h. so zu behandeln, daß ein Gebrauch bei relativ hohen Temperaturen (600–800°) keine weitere Carbidgevermehrung zur Folge hat. Man hilft sich deshalb in diesen Fällen so, daß ein Überschuß an Zusätzen hoher Affinität in die Legierung gebracht wird (Ti, Ta, Nb), so daß sich nur Carbide mit sehr geringem Cr-Gehalt bilden können.

### c) Carbide in eisenfreien Legierungen

In den Leichtmetall-Legierungen spielen Aluminiumcarbide praktisch keine Rolle; ebenso sind in Blei, Zink-

und Zinnlegierungen keine Carbide vorhanden. Sehen wir ferner von den sehr ungenügend bekannten Edelmetallcarbiden und Kupfercarbiden ab, so spielen nur in Legierungen der Metalle Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta und W Carbide eine wesentliche Rolle. Die im einzelnen bekannten Carbide dieser Metalle wurden oben bereits erwähnt, ebenso ihre Mischkristallbildungsmöglichkeiten.

Die Bildungstypen der Carbide, welche bei den Eisenlegierungen bereits besprochen wurden, nämlich primäre Auskristallisation aus Schmelzen, sekundäre Ausscheidung durch Reaktion im festen Zustand, sind hier ebenso möglich wie dort; da die Bildung der Carbide aus den Zwei- und Mehrstoffdiagrammen  $Me^I-Me^{II} \dots C$  theoretisch ableitbar ist und sich ähnlich wie im System Fe-C behandeln läßt, soll hier auf die Besprechung der Bildungsvorgänge im einzelnen verzichtet werden.

Technisch wichtig sind vor allem die C-haltigen Chrom-Nickel-Legierungen sowie die W- und Mo-haltigen Cr-, Co-, und Ni-Legierungen, in denen neben binären Carbiden auch Doppelcarbide der Typen  $(Cr, Co, Ni)_{21}$   $(W, Mo)_2C_6$  und  $(Cr, Co, Ni)_{4-3}(W, Mo)_{2-3}C$  vorkommen. In den heute in Gasturbinen häufig verwendeten Vitaliumlegierungen (z. B. 27 Cr, 65 Co, 6 Mo, 0,2 C) fand sich z. B. das Carbidge  $(Co, Cr, Mo)_{23}C_6$ , in Cr-W-Ni-Co-Legierungen  $(Cr, Co, Ni)_3W_3C$ , in Cr-Co-Ni-Mo-Legierungen  $(Cr, Co, Ni)_3Mo_3C^{16}$ .

Neben den genannten Bildungsarten spielt bei eisenfreien Werkstoffen auch die *Sinterung vorgebildeter Carbide* eine wesentliche Rolle. Die hohe Härte vieler Carbide macht nämlich carbidgehaltige Legierungen zum geeigneten Werkstoff für Schneidezwecke. Schnelldrehstähle enthalten sehr viel Wolframdoppelcarbidge. Da jedoch reine Carbide sehr spröde sind, werden heute Hartmetalle durch Zusammensintern von Carbidgepulver und Bindemetallpulver hergestellt, was zu außerordentlich harten und zähen «Metallen» führt.

In der Regel werden über 80% Carbidgepulver mit Hilfsmetallpulver gemischt, gepreßt und nachfolgend bei Temperaturen bis zu 1600° gesintert. Am häufigsten wird WC-Pulver verwendet, das durch Carburieren aus W-Pulver hergestellt wurde; es wird meist mit Co-Metall zusammengesintert. Aus  $TiO_2$  gewonnenes TiC findet ferner ebenfalls Verwendung, wobei als Bindemetall Nickel oder Ni-Co-Legierungen gebraucht werden. Dem WC wird manchmal auch TiC oder TaC beigemischt, wobei Mischkristalle vom Typus  $(W, Ti)C$  entstehen, die je nach Titangehalt mehr oder weniger spröde sind und somit in ihrer Zusammensetzung genau bekannt sein müssen. Auch das Titancarbidge kann Abweichungen von der Zusammensetzung TiC aufweisen, insbesondere dadurch, daß die Carbidgebildung nicht vollkommen ablief und Mischkristalle  $Ti(C, O)$  vorliegen. Alle Bestimmungen der Mischkristallzusammensetzung sind für die Produktion der Hartmetalle sehr wichtig, chemisch jedoch sehr schwierig auszuführen, da die Bestimmung von Sauerstoffspuren in TiC und des Ti-Gehaltes von  $(W, Ti)C$  in

einem Gemisch aus  $TiC$  und  $(Ti, W)C$  nur mit großem Aufwand möglich ist. Hier hat sich die Röntgenanalyse als sehr leistungsfähig erwiesen, da die Messung der Gitterkonstanten unmittelbar sehr genaue Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der fraglichen Mischkristalle ziehen läßt.

Beim Zusammensintern von Carbiden und Bindemetall löst sich oft ein Teil der Carbidpartikeln im Metall, um bei der Abkühlung zum größten Teil wieder ausgeschieden zu werden. Man kann daher in Mikroschliffen in der zwischen den primären Carbidkristallen liegenden Metallgrundmasse noch fein verteilte Carbidausscheidungen erkennen. Das Mikrostrukturbild einer gesinterten Hartmetall-Legierung ist auf Abb. 9 wieder gegeben.

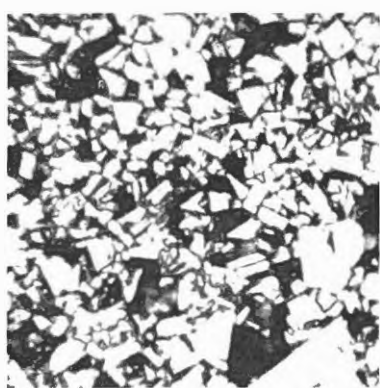


Abb. 9. Mikrostruktur eines Hartmetalles. Die einzelnen Carbidkörner (weiß) sind mit Bindemetall (dunkel) lückenlos verkitet. Sintermetall. 1500fach vergrößert

#### 4. Die Zusammensetzung der Carbide in Legierungen

Für Zweistoffsysteme, wie  $Fe-C$ ,  $Cr-C$  usw., ist die Zusammensetzung der Carbide und ihr Stabilitätsbereich bei gegebener Gesamtzusammensetzung auf Grund der mehr oder weniger gut bekannten Phasendiagramme heute meist leicht ableitbar. Jedoch schon für Systeme mit zwei Metallen neben Kohlenstoff, erst recht aber bei Vielstoffsystemen ist eine Voraussage der Zusammensetzung und des Gittertypes der Carbide für eine gegebene Legierungszusammensetzung sehr schwierig oder unmöglich, da die fraglichen Systeme noch sehr unvollkommen erforscht sind. Man ist deshalb im Einzelfall auf die eingehende Untersuchung der Carbide angewiesen.

##### a) Untersuchungsmethoden

Bis vor etwa zehn Jahren wurden in der Metallkunde die Carbide lediglich auf Grund ihres Aussehens und ihres Ätzverhaltens im Mikroschliff identifiziert, was zu vielen Fehldiagnosen führte. Seither haben vor allem KOCH, KRÄINER, KLINGER, WIESTER und WEVER<sup>8, 9, 11, 20-25</sup> gezeigt, daß durch vorsichtige elektrolytische Auflösung

der Metallgrundmasse die Carbide praktisch unverändert aus Legierungen separiert werden können, wodurch die direkte Analyse derselben möglich wurde. Die chemische Untersuchung von Elektrolyserückständen gab in vielen Fällen gute Einblicke in die Zusammensetzung der Werkstoffcarbide. Viele Legierungen enthalten jedoch mehr als eine Carbidart, so daß diese Art der Analyse nur die Gesamtzusammensetzung eines Carbidgebietes ergab. Hier führte nun die Röntgenfeinstrukturanalyse zu wesentlichen Fortschritten. Pulveraufnahmen (Methode von DEBYE und SCHERRER) von Elektrolyserückständen zeigen mit ihren Interferenzlinien nicht nur die Art der vorkommenden Gittertypen an, sondern ihre Auswertung läßt in den meisten Fällen auch die Zusammensetzung der Einzelkomponenten angeben. Sehr gute Ergebnisse werden vor allem bei der Kombination röntgenographischer mit chemischen Methoden erzielt. Das Röntgenverfahren ist zudem die einzige Analysenart, welche auch ohne Zerstörung des Werkstückes direkt eine Bestimmung des Carbides zuläßt, gestattet es doch das Rückstrahlverfahren (Abb. 10) ohne weiteres,

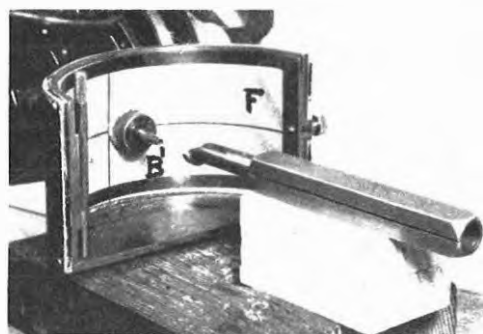


Abb. 10. Versuchsanordnung beim Röntgenrückstrahlverfahren. Der Röntgenstrahl, welcher von links aus der Röhre tritt, wird durch eine Blende (B) so abgeschirmt, daß nur ein feines Strahlenbündel auf das zu untersuchende Hartmetall fällt. Auf dem Film (F), der halbzyklinderrförmig um den beleuchteten Metallpunkt gelegt ist, werden die rückwärts abgebeugten Röntgenstrahlen aufgefangen

Interferenzlinien der Carbide bei direkter Bestrahlung des Werkstückes zu erhalten, anhand derer es möglich ist, eine Bestimmung durchzuführen. Hierbei ist es allerdings notwendig, daß ein relativ hoher Carbidgehalt vorliegt, wie er etwa in Schnelldrehstählen oder Hartmetallen verwirklicht ist. Derartige Carbidbestimmungen wurden in dem im Titel erwähnten Laboratorium schon mehrfach mit Erfolg durchgeführt.

##### b) Die Carbide der einzelnen Metalle und ihr Vorkommen in Legierungen

Dem Chemiker wird in der Metallindustrie heute nicht selten die Frage nach der Zusammensetzung der Carbide einer bestimmten Legierung gestellt. Da Zustandsdiagramme für die komplizierteren Legierungen, vor allem

<sup>21</sup> P. KLINGER und W. KOCH, Stahl u. Eisen 68, 321 (1948).

<sup>22</sup> H. KRÄINER, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 33 (1950).

<sup>23</sup> H. KRÄINER, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 39 (1950).

<sup>24</sup> H. KRÄINER, Arch. Eisenhüttenwesen 21, 119 (1950).

<sup>25</sup> HOUDREMONT, P. KLINGER und BLASCHCZYK, Krupp-Forschungsber., 3117 (1941).

für legierte Stähle, weitgehend fehlen, erfordert die Beantwortung genaue Untersuchungen, für die nicht jedes Laboratorium eingerichtet ist. Wir stellen daher im folgenden noch kurz die Resultate der uns bekannten diesbezüglichen Veröffentlichungen zusammen, wobei bereits einige Gesetzmäßigkeiten ersichtlich werden. Dabei sind nur jene Angaben verarbeitet, welche auf chemischen und röntgenographischen Befunden beruhen, und zudem wird das Hauptgewicht auf die stahlartigen Legierungen gelegt.

**Titan-Zusätze** in niedrig- und hochlegierten Stählen (z. B. mit 18% Cr und 8% Ni) führen bei 870°C zu optimaler TiC-Bildung; über 980° löst sich TiC in Eisen, während bei 670° die großen Ti-Atome bereits nicht mehr genügend leicht zu diffundieren vermögen, um eine TiC-Ausscheidung zu ermöglichen. Obschon TiC gewichtsmäßig nur viermal so viel Ti wie C enthält, ist in Stahl zur völligen Abbindung des Kohlenstoffes an Titan die sieben- bis neunfache Menge Ti notwendig, da stets ein Teil desselben im Eisengitter gelöst bleibt<sup>26,27</sup>. Der Einbau von Ti in (Nb, Ta) C und von bis 10% Ti in WC wurde bisher nur in praktisch eisenfreien Werkstoffen, z. B. in Hartmetallen, beobachtet<sup>7,28</sup>. Wichtig ist die Möglichkeit des C-Ersatzes durch Stickstoff in TiC, da die Anwesenheit von Ti(N,C)-Mischkristallen in Stahl eine scheinbare Absättigung des Kohlenstoffes an Titan vortäuschen kann. Titangehalte in andern als den erwähnten Carbiden wurden in Werkstoffen bisher nicht festgestellt.

**Niob-Tantal:** Diese beiden Metalle bilden leicht ein Mischcarbid (Nb, Ta) C, das in Eisenlegierungen infolge des gegenüber Ti merklich kleineren Atomradius von Nb und Ta leichter entsteht als TiC. Der hier notwendige Nb + Ta-Überschuß für eine restlose Abbindung des Kohlenstoffes an diese beiden Metalle ist daher nicht so groß wie bei Ti-Stählen<sup>12</sup>. Ist der Nb-Gehalt zu gering, so bilden sich Carbide anderer Legierungsmetalle, meist Chromcarbide, was eine Herabsetzung der Korrosionsfestigkeit der betreffenden Legierung nach sich zieht. Über die Löslichkeit von Nb und Ta in andern Carbiden ist nichts bekannt, was Werkstoffe anbelangt.

**Vanadium** geht in niedriglegierten Stählen und in Gußeisen in den Zementit ein, und zwar bis zu einem Legierungsgehalt von 0,5 Gew. % V; bei höheren Gehalten bildet sich  $V_4C_3$ , das erhebliche Mengen Eisen zu lösen vermag<sup>3-5,19</sup>. In hochlegierten Stählen fällt V höchstens bei gleichzeitig sehr niedrigem W-, Mo-, Nb- und Ti-Gehalt Vanadiumcarbid aus, im allgemeinen reichern sich jedoch seine Atome in den Carbiden anderer Metalle an, was eine Folge seiner mittleren Atomgröße ist.

**Wolfram** ist infolge der mittleren Raumbeanspruchung seiner Atome praktisch in allen Stahlcarbiden in gewis-

sem Umfange löslich, nämlich zu wenigen Prozenten in Zementit<sup>3</sup>, sehr gut in  $TiC^{7,8,28}$  und bis zu 40 Atom-% in  $NbC^7$ . Der Umfang der Löslichkeit von W in Carbiden vom Typus  $Me_{4-3}^I Me_{2-3}^{II} C$  und  $Cr_{23}C_6$  wurde bereits in Abschnitt 2 besprochen; Mischkristalle aller erdenklichen Zusammensetzungen kommen in Werkstoffen auch tatsächlich vor.  $W_2C$  und WC treten in Stahl nur sehr selten auf<sup>3,6</sup>, letzteres ist jedoch Hauptbestandteil in Hartmetallen. In *niedriglegierten Stählen* tritt als Perlitcarbid  $(Fe, W)_3C$  auf, falls der W-Gehalt der Legierung 0,6 Gew. % W nicht übersteigt<sup>12</sup>. Enthält der Stahl 0,6–5% W, so erscheint immer mehr  $(Cr, Fe, W)_{23}C_6$  neben Zementit<sup>3,12,29,30</sup>, welches letzterer bis zu maximal 5% W nachgewiesen wurde<sup>3</sup>. Bis zu mindestens 11% W (im Stahl) ist das Hauptcarbid  $(Fe, Cr, W)_{23}C_6$ , dessen optimale Bildungsbedingungen jedoch schon bei einem 2-%-W-Stahl liegen<sup>12,30,31</sup>. Wärmebehandlungen des Stahles oberhalb von 750°C führen schon bei ca. 2,5-%-W-Stählen zu einer  $(Fe, Cr)_{4-3} W_{2-3} C$ -Ausscheidung; das letztgenannte Doppelcarbid kann schon in 3,6-%-W-Stählen das Hauptcarbid sein<sup>6,7,12,29</sup> und stellt in allen stahlartigen Legierungen mit *hohem W-Gehalt* das einzige wichtige Carbid dar (Schnelldrehstähle)<sup>6,31</sup>. Ist neben W auch Cr in erheblichen Mengen zugegen, so tritt auch  $(Cr, W, \dots)_{23}C_6$  in Erscheinung, das offenbar durch Chrom stabilisiert wird. So wurde in einer Legierung aus 42% W und 57% Cr mit 0,75% C ausschließlich  $(Cr, W)_{23}C_6$  gefunden<sup>6</sup>.

**Molybdän** verhält sich sehr ähnlich wie Wolfram, indem es in *niedriglegierten Stählen* sowohl in den Perlit wie beim Martensitzerfall in den Zementit eingeht und sich darin um so mehr anreichert, um so höher die Bildungstemperatur desselben ist<sup>3,9,32,33</sup>. Beim Martensitzerfall kann noch in einem 3,2 Gew. % Mo enthaltenden Stahl  $(Fe, Mo)_3C$  entstehen, das Perlitcarbid besteht hingegen bei Mo-Gehalten über 1% aus  $(Fe, \dots, Mo)_{23}C_6$ , ja es kann schon bei 0,46-%-Mo-Stahl aus diesem Doppelcarbid bestehen. Auch anfänglich entstandener Perlit-zementit  $(Fe, Mo)_3C$  kann in sehr niedriglegierten Stählen durch Glühen in dasselbe übergeführt werden<sup>3,5,32</sup>. Eine direkte  $(Fe, \dots, Mo)_{23}C_6$ -Ausscheidung bei Martensitzerfall wurde bei 10% Mo enthaltenden Stählen beobachtet<sup>33</sup>. Auch wenn neben Molybdän größere Mengen Cr, Ni oder Co anwesend sind, erscheint das genannte Doppelcarbid, wurde doch in einem Stahl mit 18% Cr, 8% Ni und 3% Mo sowie in einer 27-Cr-65-Co-6-Mo-Legierung jedesmal  $Me_{21}^I Mo_2 C_6$  festgestellt<sup>18</sup>. Erst in *Legierungen mit über 6 Gew. % Mo* tritt auch  $Fe_{4-3} Mo_{2-3} C$  auf<sup>3,5</sup>, das in allen mit Molybdän hochlegierten

<sup>29</sup> D. A. OLIVER und C. T. HARRIS, West Scotland Iron Steel Inst., März 1947.

<sup>30</sup> B. M. ROSENBAUM, N. A. C. A. Technical Note No. 1580, Washington (Juli 1948).

<sup>31</sup> V. I. ARKHAROV, I. S. KVATER und S. T. KISELEV, Bull. Acad. Sci. URSS, Classe Sci. Techn. 749 (1947).

<sup>32</sup> F. E. BOWMAN, Trans. Amer. Soc. Metals 36, 61 (1946).

<sup>33</sup> R. S. ARCHER, J. BRIGGS und C. M. LOEB, *Molybdenum, Steels, Irons, Alloys*. Climax-Molybdenum Co. London (1947).

<sup>26</sup> F. J. PHILLIPS, Trans. Amer. Soc. Metals 39, 891 (1947).

<sup>27</sup> P. BARDENHEUER und W. A. FISCHER, Arch. Eisenhüttenwesen 16, 31 (1942/43).

<sup>28</sup> H. NOWOTNY und G. GLENK, Z. Metallforsch. 2, 265 (1947).

Stählen nachgewiesen wurde. – Bei hohen Glüh-temperaturen können die beiden Doppelcarbidge-arten unter  $\text{Mo}_2\text{C}$ -Bildung zerfallen<sup>9,9</sup>.

**Chrom** hat gegenüber Kohlenstoff eine wesentlich geringere Affinität als die vorerwähnten Metalle, jedoch eine noch wesentlich größere als Eisen und Mangan. Entsprechend dieser Mittelstellung, die sich auch in der Raumbeanspruchung der Atome wiederholt, kann sich Chrom in die meisten Carbide in gewissem Umfange einlagern. Chromzementit  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$  tritt in allen *niedriglegierten Stählen* bis zu einem Gehalt von 3,75 Gew. % Cr auf, wobei mit steigender Bildungstemperatur auch der Cr-Gehalt des Zementites in ein und demselben Stahl ansteigt: Bainit-zementit enthält kaum mehr Cr als der Stahl selbst, Perlit-zementit bis achtmal mehr, was bis zu einem Gehalt von 18 % Cr im Zementit selbst führen kann<sup>3,5</sup>. In Legierungen mit 4–11 % Chrom tritt Chromzementit nur noch als instabile Phase auf, vor allem nach dem Zerfall von Martensit. *Mittlere Cr-Gehalte* von Stahl (3–11 %) enthalten als Perlit-carbid  $(\text{Cr,Fe, . .})_7\text{C}_3$ , und auch schon niedriglegiertere Stähle können anfänglich ausgeschiedenen Chromzementit beim Tempern nachträglich noch in dieses Carbid umwandeln, das stabiler ist als Chromzementit<sup>3,5,14,34</sup>. Legierungen mit mehr als 11 Gew. % Cr enthalten ausschließlich  $(\text{Cr,Fe,Mn,W,Mo})_{23}\text{C}_6$ , das schon bei etwas über 3 % Cr auftreten kann, jedoch nur dann, wenn noch W und (oder) Mo zugegen sind<sup>31</sup>. In *hochlegierten Stählen* mit wenig Chrom geht dieses Metall in die Carbide anderer Legierungselemente ein, z. B. in  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . Sehr hohe Bildungstemperaturen (z. B. 1200 °C) sollen auch instabiles CrC entstehen lassen<sup>2</sup>.

**Mangan** ist bei fast gleicher Atomgröße gegenüber Kohlenstoff nur wenig reaktionsfähiger als Eisen. Es geht in alle Eisen- und Chromcarbide leicht ein und reichert sich darin gegenüber der Legierungszusammensetzung an (bis achtfach), und zwar um so mehr, je höher die Bildungstemperatur ist<sup>3,14</sup>. Auch in den Doppelcarbiden vermag sich Mangan zu lösen.

**Eisen.** Obschon in jedem auch nur wenig legierten Stahl Metalle vorhanden sind, die stärkere Carbidbildner sind als Eisen, entsteht in ihnen bei genügendem Kohlenstoffgehalt Zementit, und zwar deshalb, weil die Eisenatome darin in erdrückender Mehrheit gegenüber den nicht leicht diffundierenden Legierungselementatomen zugegen sind, wodurch für die  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Keime die Wahrscheinlichkeit der Bildung und ihres Wachstumes viel größer ist als für Keime von Sondercarbiden. Bei hohen Legierungsgehalten wird allerdings  $\text{Fe}_3\text{C}$  instabil, kann sich jedoch bei relativ niedrigen Temperaturen (z. B. beim Tempern von Martensit) u. U. trotzdem noch bilden. In diesem Falle diffundieren einzig noch die C-Atome, so daß beim Wachstum eines Zementitkeimes alle umliegenden Metallatome ins Carbidgitter einge-

baut werden. Hiedurch entsteht ein Zementit, dessen Metallgehalte denjenigen der Legierungszusammensetzung fast genau entsprechen.  $\text{Fe}_3\text{C}$  entsteht nur bei relativ tiefen Temperaturen. Ein Teil der Kohlenstoffatome kann bei Zementit durch Stickstoffatome ersetzt sein. In Doppelcarbiden ist Eisen in erheblichen Mengen einlagerbar, ebenso in  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  und  $(\text{V,Fe})_4\text{C}_3$ . Diese Carbide treten nur bei höheren Legierungsgehalten auf.

**Nickel** bildet bei Anwesenheit von viel Eisen keine Carbide und geht auch nur sehr untergeordnet in Stahlcarbide ein. Zementit wird durch Ni-Gehalte instabil<sup>11,13</sup>, kann jedoch durch gleichzeitig gelöstes Mangan stabilisiert werden. In praktisch eisenfreien Legierungen kommt Ni als Carbidbildner vor, so wurde z. B.  $(\text{Ni,Mo})_2\text{C}$  in einer 55-Mo-43-Ni-2-%-C-Legierung und  $(\text{W,Ni})\text{C}$  neben  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$  in einer 60-W-39-Ni-1-%-C-Legierung gefunden<sup>6</sup>. In Legierungen der Zusammensetzungen 15–30 Cr, 15–30 W, 15–32 Ni mit 0,1 bis 0,6 % C fand ich ferner  $(\text{Cr,Co,Ni})_3\text{W}_3\text{C}$ .

**Kobalt** wirkt ähnlich wie Nickel, indem es sich nur untergeordnet in Stahlcarbiden löst und den Zementit instabil macht<sup>11</sup>. Eisenarme Legierungen können  $(\text{Cr,Co,Ni})_3\text{W}_3\text{C}$  enthalten, so z. B. bei der Zusammensetzung 47-W-52-Co-1-%-C<sup>6</sup> oder in Ni-Co-W-Cr-Legierungen<sup>16</sup>. In Vitallium (z. B. 65-Co-27-Cr-6-Mo-0,2-C) fand sich ferner  $(\text{Co,Cr,Mo})_{23}\text{C}_6$ . Kobalt tritt somit bei Armut an Fe an dessen Stelle in Doppelcarbiden, ähnlich wie Nickel. – In WC ist Kobalt in erheblichem Umfange löslich, was besonders in Sinterhartmetallen eine gewisse Rolle spielt.

**Silicium** löst sich nur wenig in den Metallecarbiden des Stahles. Am ehesten kommt es noch in Zementit vor, besonders dann, wenn er bei niedriger Temperatur gebildet wurde. Hat Silicium bei der Carbidkristallisation Zeit, um zu diffundieren, so entsteht ein Si-armes Carbid (z. B. Perlit-zementit), während bei sehr schneller Kristallisation bzw. tiefer Bildungstemperatur Si-reicherer Zementit entsteht<sup>12,35</sup>. Der Einbau von Siliciumatomen ins Zementitgitter erhöht dessen Instabilität und führt oft zur Graphitisierung des Zementits.

Die Bildung und Zusammensetzung der Carbide in Metallen und Legierungen läßt sich nach den obigen Ausführungen kristallechemisch leicht verstehen. Da die Diffusion von Legierungselementatomen bei der Carbidkristallisation in festen Legierungen maßgebend ist, spielt nicht das chemische Verhalten der Metalle gegenüber Kohlenstoff, sondern die Raumbeanspruchung der Metallatome die Hauptrolle. Da Diffusionsvorgänge in Kristallen ferner temperatur- und zeitabhängig sind, muß für die Beurteilung der Carbidzusammensetzung auch die Bildungstemperatur und die Bildungszeit mitberücksichtigt werden.

<sup>34</sup> T. LYMAN und A. R. TROIANO, Trans. Amer. Soc. Metals 37, 401 (1947).

<sup>35</sup> A. HULTGREN und E. HÄGGELUND, Trans. Amer. Soc. Metals 39, 820 (1947).