

Untersuchungen im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff

Von

E. Rudy, F. Benesovsky und K. Sedlatschek

Aus der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

An Hand von druckgesinterten, vakuumgeglühten und lichtbogengeschmolzenen Legierungen wurde der Dreistoff Niob—Molybdän—Kohlenstoff röntgenographisch und metallographisch untersucht und eine Aufteilung der Phasenfelder bei 1900 bzw. 1500° vorgenommen.

Die in den Randsystemen Niob—Kohlenstoff und Molybdän—Kohlenstoff auftretenden Phasen wurden bestätigt. Die Existenz der früher beschriebenen hexagonalen γ' -MoC-Phase wird bestätigt, doch weist sie einen Kohlenstoffdefekt auf und entspricht der Formel Mo_3C_2 . Der Homogenitätsbereich der B 1-Phase erstreckt sich von NbC bis rund 70 Mol% Mo_3C_2 ($a = 4,30 \text{ \AA}$), in Schmelzproben bis 97 Mol% Mo_3C_2 ($a = 4,272 \text{ \AA}$). Mo_2C vermag rund 30 Mol% Nb_2C aufzunehmen, während umgekehrt fast keine Löslichkeit besteht. Die Mischphasenbildung von Nb_2C und Mo_2C wird durch das Gleichgewicht B 1-Mk—Metall-Mk unterbrochen.

Aus dem Konodenverlauf werden für die freie Bildungsenergie von MoC_{1-x} (Mo_3C_2) Werte zwischen 6 und 9 kCal/Mol (1850° C) errechnet. Auf Grund weiterer thermodynamischer Überlegungen werden Voraussagen für andere Carbidsysteme gemacht.

Niob—Molybdän-Legierungen finden als hochwarmfeste Werkstoffe steigendes Interesse in der Hochtemperaturtechnik. Der hohe Schmelzpunkt und verhältnismäßig geringe Neutroneneinfangquerschnitte ließen das Molybdän als Konstruktionswerkstoff, beispielsweise in Form von Rohren, in gasgekühlten, graphitmoderierten Hochtemperaturreaktoren aussichtsreich erscheinen. Ein Nachteil von Molybdän liegt in seiner Empfindlichkeit gegen Kohlenstoff bei höheren Temperaturen, wobei Carbiddbildung und Versprödung eintritt. Untersuchungen zeigten, daß die Aufkohlung

von Niob und Tantal viel langsamer erfolgt; dies mag mit der kleinen Beweglichkeit des Kohlenstoffs in dem sehr hochschmelzenden NbC bzw. TaC zusammenhängen. Durch Legieren des Molybdäns mit Niob — Tantal scheidet wegen des zu hohen Einfangquerschnittes aus — und durch Aufbringen von Schichten aus Niob hätte man die Möglichkeit, die Aufkohlung durch den umgebenden Graphit zu verzögern. Es war daher von Interesse, die in dem System Niob—Molybdän—Kohlenstoff auftretenden Phasengleichgewichte zu studieren. Auf Grund der bereits bekannten vollständigen Mischbarkeit von Niob mit Molybdän und des ausgedehnten Bereiches der B 1-Phase sowie wegen der großen Unterschiede in den Bildungsenergien war mit einer günstigen Lösung für das oben geschilderte Problem zu rechnen.

Die Randsysteme Niob—Kohlenstoff¹⁻⁴, Molybdän—Kohlenstoff⁵ und Niob—Molybdän^{6, 7} sind gut bekannt⁸. Im System Niob—Kohlenstoff existieren auf Grund älterer Angaben⁸ und insbesondere auf Grund der sehr eingehenden Arbeiten von *G. Brauer* und Mitarbeitern¹⁻³ die Phasen Nb₂C (hexagonal, L' 3, Bereich von 27,5 bis 33 At% C) und NbC (kubisch flz., B 1, Bereich von 41,1 bis 48 At% C) sowie eine bei 40 At% C liegende Phase ζ (~Nb₃C₂), die nur bei hohen Temperaturen stabil ist, deren Struktur jedoch noch nicht geklärt werden konnte. Eine analoge Phase existiert übrigens auch im System Tantal—Kohlenstoff⁹ und scheint dort höhere Stabilität zu besitzen.

Das Randsystem Molybdän—Kohlenstoff ist von zahlreichen Autoren eingehend untersucht worden⁸. Ein Zustandsschaubild ist von *W. P. Sykes, K. R. van Horn* und *C. M. Tucker*⁵ aufgestellt worden, in dem allerdings nur die sich peritektisch bildende Verbindung Mo₂C (hexagonal, L' 3) und eine höher kohlenstoffhaltige Verbindung unbekannter Struktur angegeben sind. In zahlreichen älteren Arbeiten wird auch ein Carbid MoC beschrieben, ohne daß dessen Einheitlichkeit und Struktur geklärt werden konnte. *W. Dawihl*¹⁰ will ein MoC in WC—MoC-Mischkristallen stabili-

¹ *G. Brauer, H. Renner* und *J. Wernet*: Z. anorg. allg. Chem. **277**, 249 (1954).

² *G. Brauer* und *R. Lesser*: Z. Metallkde. **50**, 8 (1959).

³ *G. Brauer* und *R. Lesser*: Z. Metallkde. **50**, 487 (1959).

⁴ *M. L. Pochon, C. R. McKinsey, R. A. Perkins* und *W. D. Forgeng*: Reactive Metals, New York 1959, Vol. 2, S. 327.

⁵ *W. P. Sykes, K. R. van Horn* und *C. M. Tucker*: Amer. Inst. Min. Met. Engng. Techn. Publ. No. 647 (1935).

⁶ *H. Bückle*: Z. Metallkde. **37**, 53 (1946).

⁷ *H. Braun, K. Sedlatschek* und *B. F. Kieffer*: Planseeber. Pulvermetallurgie **8**, 58 (1960).

⁸ Vgl. die Literaturzusammenstellung bei *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, demnächst.

⁹ *G. Brauer* und *R. Lesser*: Z. Metallkde. **50**, 512 (1959).

¹⁰ *W. Dawihl*: Z. anorg. allg. Chem. **262**, 212 (1950).

siert haben und *H. Nowotny* und *R. Kieffer*¹¹ fanden das MoC in abgeschreckten Mo—C-Schmelzen. Für eine B 1-artige Unterzelle wurde ein Parameter von 4,27 Å angegeben. Die Struktur dieses Carbides, mit γ' -MoC bezeichnet, ist später von *H. Nowotny* und Mitarbeitern¹² als eine dazu verwandte hexagonale Zelle bestimmt worden (D_{6h}^4 -Typ, $a = 3,00 \text{ kX} \cdot \text{E.}$, $c = 14,58 \text{ kX} \cdot \text{E.}$). Dieser Befund konnte von *H. J. Albert* und *J. T. Norton*¹³ sowie von *K. Kuo* und *G. Hägg*¹⁴ bestätigt werden. Niob und Molybdän bilden eine lückenlose Mischreihe^{6, 7}.

Im Dreistoff Niob—Molybdän—Kohlenstoff existieren lediglich Angaben über den Schnitt NbC—Mo₂C^{15, 16}. Danach löst NbC temperaturabhängig bis zu 90 Mol% Mo₂C (2600° C). Umgekehrt ist die Löslichkeit von NbC in Mo₂C gering.

Eigene Untersuchungen

Als Ausgangsmaterial dienten Niobpulver (*H. C. Starck*, Goslar, 98% Nb, 0,8% Ta, 0,3% Fe, Spuren Oxyd, $a = 3,305 \text{ Å}$), Molybdänpulver (Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, 99,95% Mo, $a = 3,147 \text{ Å}$), und Ruß reinst (Degussa, Frankfurt/Main).

Zur Herstellung der Legierungen wurden die gut gemischten Ansätze aus den Komponenten bei Temperaturen von 1900 bis 2500° druckgesintert. Die bereits ziemlich dichten Preßlinge wurden sorgfältig von anhaftendem Graphit befreit und anschließend in einem Hochvakuum-Wolframrohrföfen bei 1900° (10^{-5} Torr) 20 bzw. 30 Stdn. homogenisierend geglüht.

Obwohl die Temperatur im Ofen nach dem Ausschalten innerhalb einer Minute von 1900° auf rund 1000° fiel, war für Legierungen auf dem Schnitt NbC-, MoC die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht ausreichend und Entmischungseffekte waren röntgenographisch zu beobachten. Im allgemeinen jedoch war die Gleichgewichtseinstellung gut und die Röntgenreflexe scharf. Zur Festlegung der Phasengleichgewichte bei tieferen Temperaturen wurden sämtliche Proben 40 Stdn. bei 1500° nachgeglüht. Ein Teil der Legierungen wurde im Lichtbogen niedergeschmolzen und abgeschreckt.

Die Untersuchung der Legierungen erfolgte größtenteils durch Pulveraufnahmen mit Cu-K α -Strahlung; einige der Schmelzproben wurden auch metallographisch geprüft.

Ergebnisse

System Molybdän—Kohlenstoff

Der Parameter von Molybdän in kohlenstoffhaltigen Legierungen war mit $a = 3,148 \text{ Å}$ nur wenig von dem des Reinmolybdäns verschieden.

¹¹ *H. Nowotny* und *R. Kieffer*: Z. anorg. allg. Chem. **267**, 261 (1952).

¹² *H. Nowotny*, *E. Parthé*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*: Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

¹³ *H. J. Albert* und *J. T. Norton*: Planseeber. Pulvermetallurgie **4**, 2 (1956).

¹⁴ *K. Kuo* und *G. Hägg*: Nature [London] **170**, 245 (1952); J. Iron Steel Inst. **173**, 363 (1953).

¹⁵ *H. Nowotny* und *R. Kieffer*: Metallforsch. **2**, 257 (1947).

¹⁶ *J. S. Umanski*: Izv. Sekt. Fiz. Chim. Anal. (1943) 127.

Tabelle 1. Strukturangaben über Molybdäncarbide

Phase	Struktur	Gitterparameter Å			
		Literaturwerte	Eigene Werte		
		a	c	a	c
Mo ₂ C „MoC“	hexagonal L'3-Typ	3,000—3,012	4,732—4,735 ^{15, 18}	2,997—3,012	4,727—4,736
	hexagonal D _{6h} ¹⁴	3,006	15,62 ¹²	3,013	14,64

Tabelle 2. Strukturangaben über Niobcarbide

Phase	Struktur	Gitterparameter Å			
		Literaturwerte	Eigene Werte		
		a	c	a	c
Nb ₂ C NbC	hexagonal L'3-Typ	3,119—3,128	4,957—4,974 ²	3,116—3,124	4,958—4,968
	kubisch B 1-Typ	4,430—4,471	—	4,430—4,470	—

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Molybdän ist klein, was mit Literaturangaben übereinstimmt¹⁷. Die Gitterparameter der weiteren Carbidphasen sind im Vergleich mit Literaturangaben in Tab. 1 zusammengestellt.

Nach den Befunden an sorgfältig erschmolzenen und mehrfach analysierten Proben gelangt man zu dem Schluß, daß die Kristallart γ' -MoC^{11, 12} nur im Gebiet bei 40 At% C auftritt, so daß ihr die Formel Mo₃C₂ zukommt*.

System Niob—Kohlenstoff

Als Gitterparameter in einer Nb₂C—Nb-enthaltenden Legierung wurde innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert wie beim Ausgangspulver gefunden, allerdings hatte das von uns verwendete Niob nicht den hohen Reinheitsgrad wie das Brauersche Metall.

Der Befund von G. Brauer², daß Niob nur wenig Kohlenstoff aufnimmt, konnte also bestätigt werden; in Tab. 2 sind die Gitterparameter der beobachteten Niobcarbidgephasen den Literaturwerten gegenübergestellt.

¹⁷ R. Speiser, J. W. Spretnak, W. E. Few und R. M. Parke: J. Metals **4**, 275 (1952).

¹⁸ H. Tutiya: Sci. Rep. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **19**, 384 (1932).

* Über eine eingehende Diskussion dieser Frage sei auf eine spätere Arbeit verwiesen.

Der Homogenitätsbereich der NbC-Phase erstreckt sich nach unseren Untersuchungen bei 1700° von 41 bis 48 At% C. Der erhaltene Verlauf der Gitterparameter stimmt mit den von *G. Brauer* sehr sorgfältig bestimmten Werten ausgezeichnet überein.

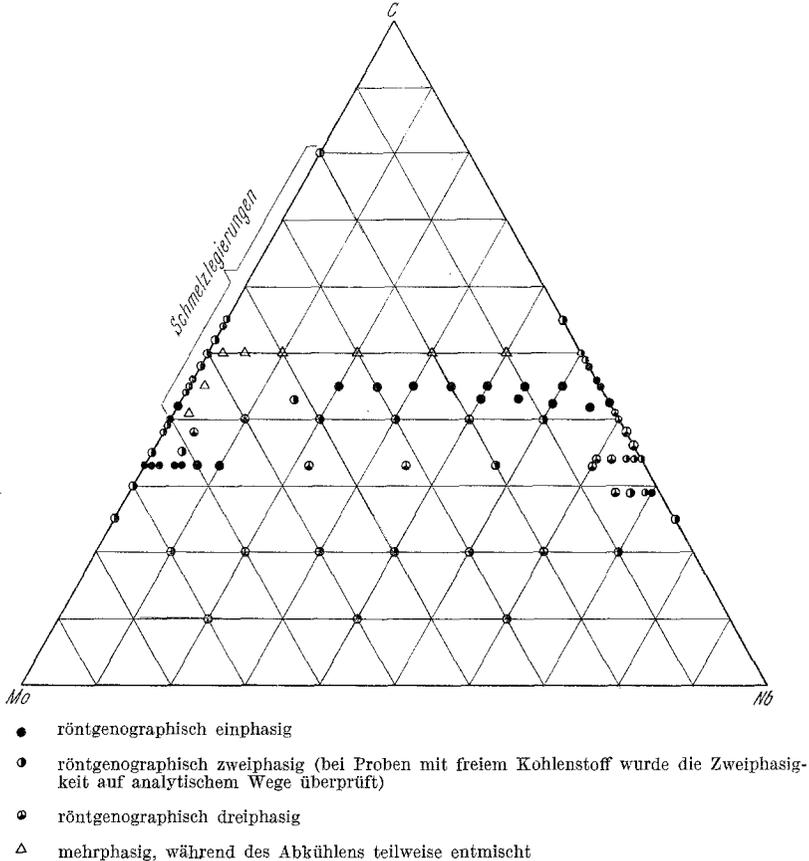


Abb. 1. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde bei 1900° C im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff

System Niob—Molybdän—Kohlenstoff

Insgesamt wurden im ternären Gebiet 55 Legierungen hergestellt, über deren Lage Abb. 1 Auskunft gibt. Der auf Grund von Röntgenbefunden erhaltene Schnitt des Systems bei 1900° ist in Abb. 2 wiedergegeben. Das System weist einen weiten Bereich der kubischen B 1-Phase, der sich bei 1900° bis rund 70 Mol% Mo_3C_2 erstreckt, auf. Als kleinster Gitterparameter für die B 1-Phase wurden $a = 4,295 \text{ \AA}$ gefunden (Abb. 3).

Als weitere Phase mit ausgedehntem Homogenitätsbereich tritt die feste Lösung von Nb_2C in Mo_2C auf. Dreiphasige Legierungen, die neben

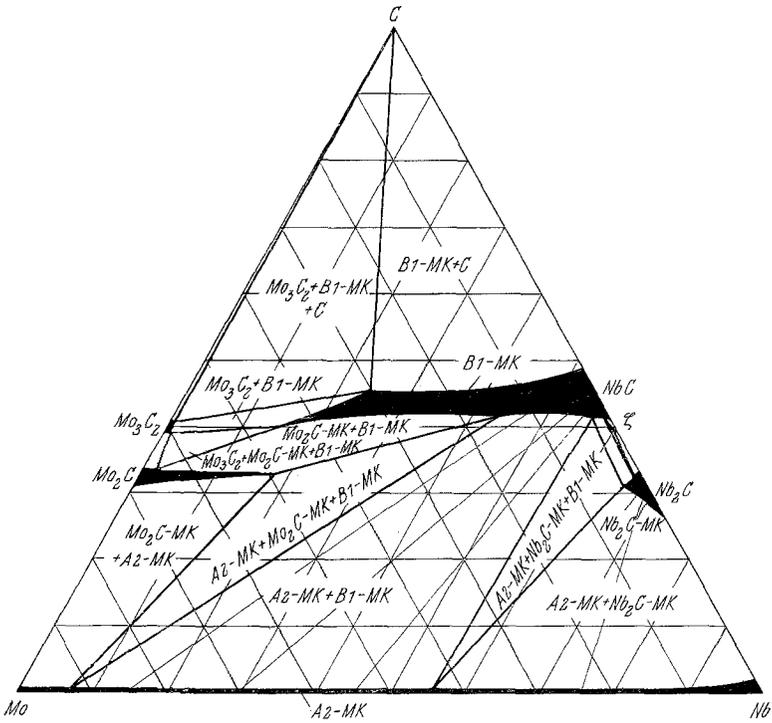


Abb. 2. System Niob—Molybdän—Kohlenstoff. Phasenfeldaufteilung bei 1900° C

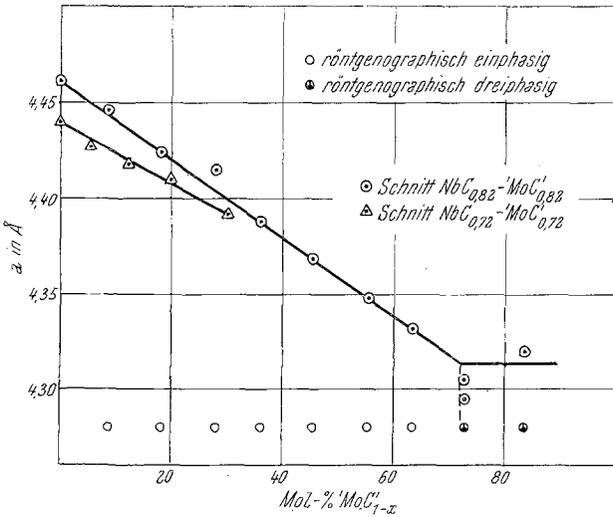


Abb. 3. Verlauf der Gitterparameter der B1-Phase im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff bei 1900° C

dem Me_2C -Mischkristall noch die B 1-Phase sowie den Metallmischkristall enthielten, waren besser im Gleichgewicht als die nur die Subcarbidsmischkristallphase enthaltenden Legierungen. Auch durch längeres Glühen und rascheres Abkühlen konnte keine bessere Gleichgewichtseinstellung erzielt werden; die Röntgenreflexe waren immer etwas unscharf. Als größter Gitterparameter für den $(\text{Mo}, \text{Nb})_2\text{C}$ -Mischkristall wurden in einer dreiphasigen Legierung (B 1 + A 2 + L' 3) $a = 3,04$, $c = 4,81_6$ Å gefunden. Aus dem Verlauf der Gitterparameter in Abb. 4 ergibt sich eine Löslichkeit von rd. 30 Mol% Nb_2C .

Umgekehrt vermag Nb_2C nur wenig Mo_2C aufzunehmen. Der Gitterparameter einer Legierung Nb—Mo—C (1/70/29) von $a = 3,114$ Å, $c = 4,953$ Å liegt etwas unter dem der binären Phase an der kohlenstoffarmen Homogenitätsgrenze. Die Gitterparameter von Nb_2C -Mischkristallen einer dreiphasigen Legierung (B 1 + A 2 + L' 3-Mk),

Nb—Mo—C (62/4/34) mit $a = 3,117$ Å, $c = 4,950$ Å weisen auf einen etwas größeren Bereich auf der kohlenstoffreichen Seite hin. Als kleinste Parameter in einer dreiphasigen Legierung wurden $a = 3,110$ Å, $c = 4,941$ Å gefunden. In einer Legierung Nb—Mo—C (65/1/34) konnten außerdem noch geringe Mengen der von *G. Brauer* beobachteten ζ -Phase festgestellt werden, während sie in molybdänreicheren Legierungen nicht mehr vorhanden war. Der ternäre Bereich der ζ -Phase wird schon bei kleinen Molybdänkonzentrationen durch das Gleichgewicht B 1-Mk— Nb_2C -Mk abgelöst.

Mo_3C_2 vermag praktisch kein Niob bzw. NbC aufzunehmen.

Neben den vorher beschriebenen Einphasenbereichen treten noch folgende Zweiphasengleichgewichte auf: A 2-Mk— Mo_2C -Mk, A 2-Mk—B 1-Mk, A 2-Mk— Nb_2C -Mk, Mo_2C -Mk—B 1-Mk, Mo_3C_2 —B 1-Mk und B 1-Mk—C.

Das Hauptaugenmerk konzentriert sich dabei auf das Zweiphasengebiet: Metall—Mischkristall (A 2-Mk)— $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}$ (B 1-Mk), das auf der Metallseite von 7 bis 56 At% Nb und auf der Carbidsseite (bei etwa 42 At% C) von 2 bis 18 At% Mo reicht (Abb. 5). NbC in Kontakt mit

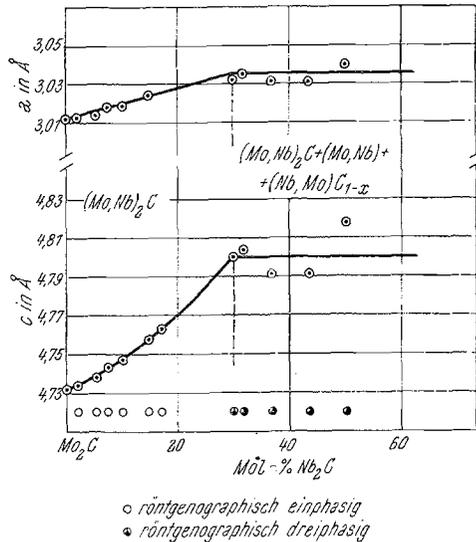


Abb. 4. Verlauf der Gitterparameter beim hexagonalen $(\text{Mo}, \text{Nb})_2\text{C}$ -Mischkristall (1850° C)

Molybdän tauscht daher nur wenig Niob aus, bis das Gleichgewicht erreicht ist und bei nioblegiertem Molybdän wird daher vorzugsweise das Niob carburiert. Erwähnt sei noch, daß der breite Bereich B 1-Mk—C nur durch schroffes Abschrecken erhalten werden kann und bei langsamerem Abkühlen der kohlenstoffreiche B 1-Mischkristall Molybdän in Form von Mo_3C_2 ausscheidet, so daß die Begrenzungskonode C—B 1-Mk bis nahe an den Zweistoff Niob—Kohlenstoff wandert.

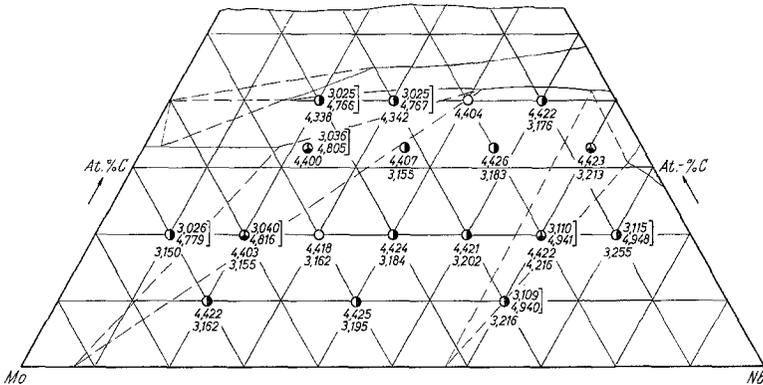


Abb. 5. Gitterparameter von zwei- und dreiphasigen Legierungen im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff. Die zusammengeklammerten Werte sind jeweils a und c der hexagonalen Subcarbidgephase. Bei den anderen Paaren gibt die obere Zahl den Parameter der B 1-Phase an, die untere den der A 2-Phase (Angaben in Å)

Versuche bei 1500°

Die Phasenfeldaufteilung ist die gleiche wie bei 1900°. In der Ausdehnung des $(\text{Mo,Nb})_2\text{C}$ -Mischkristallgebietes konnte keine Änderung festgestellt werden. Als kleinster Wert des B 1-Mischkristalles wurde $a = 4,335 \text{ \AA}$ gefunden, so daß auch der B 1-Bereich auf der metallreichen Seite nur wenig kleiner wird. Auf der kohlenstoffreichen Seite des B 1-Mk befindet sich die Konode B 1-Mk—C nahe am Zweistoff Nb—C (vgl. die diesbezügliche Bemerkung zu den Versuchen bei 1900°).

Untersuchungen an lichtbogengeschmolzenen Legierungen

Legierungen aus dem Zweiphasenbereich B 1-Mk—A 2-Mk waren auch nach dem Schmelzen zweiphasig mit nur wenig veränderten Parametern, verglichen mit den Sinterlegierungen. Abb. 6 zeigt das Gefüge einer solchen Legierung, wobei Carbidekristalle in einer Metallgrundmasse zu erkennen sind. Abb. 7 zeigt das Gefüge einer Legierung mit B 1-Phase und $(\text{Mo,Nb})_2\text{C}$. Man erkennt daraus die peritektische Bildung von $(\text{Mo,Nb})_2\text{C}$ aus dem bereits ausgeschiedenen B 1-Mischkristall und der Metallrestschmelze.

In Tab. 3 sind die Phasen sowie die Gitterparameter der B 1-Phase von Schmelzlegierungen in der Umgebung von „MoC“ angeführt.

Der Parameter der erstgenannten Legierung von $a = 4,272 \text{ \AA}$ kommt dem Parameter $a = 4,269 \text{ \AA}$ für die Subzelle von Mo_3C_2 schon sehr nahe,

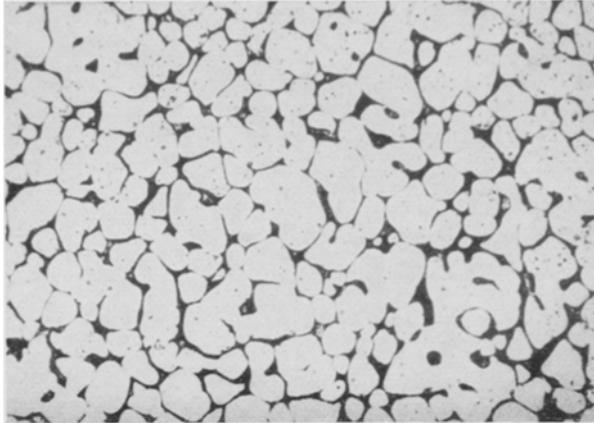


Abb. 6. Gefüge einer Niob—Molybdän—Kohlenstoff-Legierung 47/19/34. $\times 400$. Helle, rundliche B 1-Phase in einer Grundmasse von Niob—Molybdän-Mischkristallen

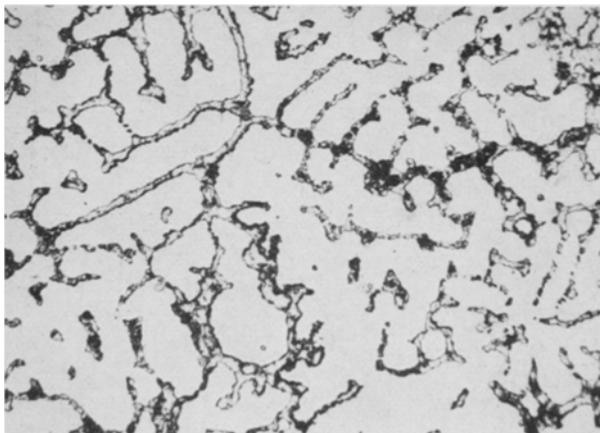


Abb. 7. Gefüge einer Niob—Molybdän—Kohlenstoff-Legierung 30/30/40. $\times 400$. B 1-Mischkristall und $(\text{Mo}, \text{Nb})_2\text{C}$ -Mischkristall

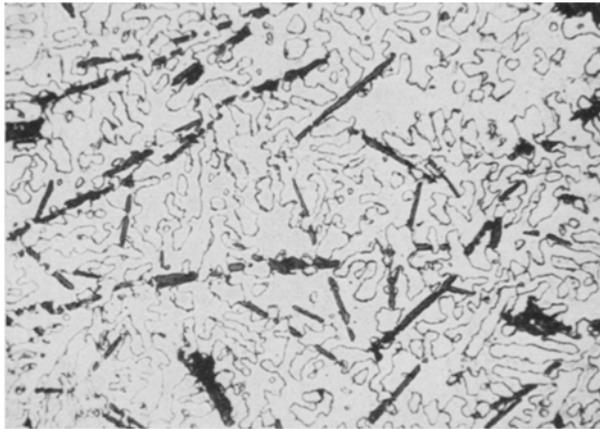
so daß der Homogenitätsbereich der B 1-Phase unterhalb der Liquidusfläche bis rund 97 Mol% Mo_3C_2 reicht¹⁶. Die oben angeführten Schmelzlegierungen mit 45 und 50 At% C wiesen bereits erhebliche Mengen (1,4 bis 2,9%) an freiem Kohlenstoff auf.

In Abb. 8 ist noch das Gefüge einer Legierung Nb—Mo—C (20/30/50) gezeigt, die neben B 1-Mischkristall bereits Graphitnadeln erkennen läßt.

Tabelle 3. Gitterparameter der B 1-Phasen von Schmelzlegierungen in der Umgebung von „MoC“

Zusammensetzung			Gefundene Phasen	Parameter der B 1-Phase (Å)
Nb	Mo	C		
2	57	41	B 1-Mk + wenig Mo ₃ C ₂	4,272
2	53	45	B 1-Mk	4,286
5	45	50	B 1-Mk, Teilgitter	4,309
				4,285
2	48	50	B 1 + Spuren Mo ₃ C ₂	4,281

Die Erstarrung erfolgt bei der raschen Abkühlung in der Lichtbogenschmelzeinrichtung als Zonenmischkristall; auch die Reflexe des Debyeogrammes dieser Legierung waren ziemlich unscharf.

Abb. 3. Gefüge einer Niob—Molybdän—Kohlenstoff-Legierung 20/30/50. $\times 400$. B 1-Zonenmischkristall und Graphitnadeln.

Diskussion der Ergebnisse

Wie schon eingangs erwähnt, war auf Grund der Lösungseffekte sowohl auf der Metall- als auch auf der Monocarbidsseite nicht mit einer vollständigen Mischreihe der Subcarbide zu rechnen. Da sich Nb₂C und Mo₂C peritektisch bilden, können somit auch bei tieferen Temperaturen die $\Delta G_{\text{Me}_2\text{C}}$ -Werte die Verbindungsgerade $\Delta G_{\text{Me}} - \Delta G_{\text{MeC}}$ (wobei ΔG_{Me} gleich Null ist), im entsprechenden $\Delta G - x_c$ -Diagramm nicht erheblich unterschreiten.

Das Zweiphasengleichgewicht (Nb,Mo)C_{1-x} und (Nb,Mo) läßt sich näherungsweise thermodynamisch in der Weise auswerten, als aus dem Konodenverlauf Werte für die Differenz der freien Bildungswärmen von

NbC_{1-x} und MoC_{1-x} ($x \sim 0,25$) erhalten werden können. Eine Berechnung ist insofern auch von Interesse, da die Werte für die Bildungsenergien, besonders von Mo_2C , ziemlich unsicher sind. So wird für $\Delta G_{\text{Mo}_2\text{C}}$ ein Wert von $6,7 \pm 8$ kcal/Mol angegeben¹⁹.

Aus der Minimumbedingung

$$\Delta G = x_{\text{K}} \Delta G_{\text{K}} + x_{\text{M}} \Delta G_{\text{M}}$$

wobei ΔG die integrale freie Bildungsenthalpie des Gemenges, bestehend aus Carbidsmischkristall (K) und Metallschmelzkristall (M), x_{K} und x_{M} die entsprechenden Molenbrüche und ΔG_{K} und ΔG_{M} die integralen freien Bildungswärmen des Carbids- bzw. Metallschmelzkristalls bedeuten, erhält man mit der aus der Stöchiometrie des Metallaustausches herrührenden Nebenbedingung

$$x_{\text{K}} dx_{\text{Me(K)}} + x_{\text{M}} dx_{\text{Me(M)}} = 0$$

$x_{\text{Me(K)}} \cdot x_{\text{Me(M)}} =$ Molenbrüche einer bestimmten Komponente (A oder B) in Carbids- bzw. Metallschmelze,

mit der Multiplikatorenmethode nach *Lagrange* die Beziehung

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{M}}}{\partial x_{\text{M}}} = \frac{\partial \Delta G_{\text{K}}}{\partial x_{\text{K}}}$$

Die Konoden schneiden die entsprechenden ΔG — x -Kurven in Punkten gleichen Anstiegs. Bemerkenswert ist die formelmäßige Analogie zu den Zweistoffen. Durch den zusätzlichen Freiheitsgrad wird die eine Konode des Zweistoffs in den Dreistoffen in ein System von Konoden unter Ausbildung eines endlichen Zweiphasenbereiches aufgelöst. Eine Änderung des maßgeblichen Parameters, in diesem Falle Austausch des Metallatoms, ändert die Konzentration und damit die freie Energie von A nach B bzw. AC_x nach BC_x , so daß hier der Anstieg entlang dieser Bereiche zu berücksichtigen ist. Die Berücksichtigung einer starken C-Abhängigkeit der Grenzen des Zweiphasenbereiches würde als zusätzliche Bedingung gleichen Anstieg auch in der Konodenrichtung bringen; diese Zusatzbedingung ist jedoch bei den zu behandelnden Systemen unwesentlich, da sowohl auf der Metallseite, wo die Kohlenstofflöslichkeit überhaupt zu vernachlässigen ist, als auch auf der Monocarbidsseite diese Grenzen praktisch parallel zur Grundkante A—B verlaufen, also keine nennenswerte Kohlenstoffabhängigkeit vorliegt.

Dreiphasengleichgewichte werden ausgebildet, sobald an drei Stellen verschiedener Bereiche die Anstiege der Freien Energie übereinstimmen; diese Stellen, denen bei konstanter Temperatur eine bestimmte Zusam-

¹⁹ O. Kubaschewski und E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, London 1958.

mensetzung zukommt, bilden die Fußpunkte dieser Dreiphasengleichgewichte. Bei großen Stabilitätsunterschieden der am Gleichgewicht beteiligten Verbindungen, aber insbesondere bei Auftreten von weiten Homogenitätsbereichen bei allen Phasen, können die Grenzknoten schleifende Schnitte mit den entsprechenden $\Delta G-x$ -Kurven ergeben. Eine Gleichgewichtseinstellung ist in solchen Fällen durch die immer vorhandenen Temperaturschwankungen während der Homogenisierung und die damit verbundenen starken Konzentrationsschwankungen sehr erschwert.

Für den Idealfall ist

$$\frac{\partial \Delta G_K}{\partial x_{\text{Mo (K)}}} = \Delta G_{\text{MoC}_{1-x}} - \Delta G_{\text{NbC}_{0,72}} + RT \ln \frac{x_{\text{Mo (K)}}}{x_{\text{Nb (K)}}}$$

$$\frac{\partial \Delta G_M}{\partial x_{\text{Mo (M)}}} = RT \ln \frac{x_{\text{Mo (M)}}}{x_{\text{Nb (M)}}} \quad (\Delta G_{\text{Mo}} = \Delta G_{\text{Nb}} = 0)$$

Dabei ist die Wechselwirkung nicht berücksichtigt. Dieser kann wieder durch den *van Laarschen* Ausdruck $G^{\text{exc}} = \epsilon_{ij} X_i X_j$ Rechnung getragen werden²⁰. Diese Annäherung scheint um so mehr gerechtfertigt, als auf der Carbidsseite nur ein verhältnismäßig kleiner Konzentrationsbereich bestrichen wird und dadurch eine etwaige Konzentrationsabhängigkeit von ϵ_K weniger ins Gewicht fällt.

Ferner wird die Wechselwirkungskonstante der Metalllösung ϵ_M sicherlich erheblich kleiner sein als ϵ_K . Außerdem sind die aus obiger Gleichung resultierenden Zusatzglieder $\epsilon_K(1 - 2x_K)$ bzw. $\epsilon_M(1 - 2x_M)$ in mittleren Konzentrationsbereichen klein, ein Fall, der, mit Ausnahme einer Konode, in diesem System auf der Metallseite zutrifft.

Der Verlauf wird also vorzugsweise durch die Differenz der Bildungswärmen der Carbide sowie durch das ΔG^{exc} des Carbidmischkristalls bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen erhält man

$$\Delta G_{\text{MoC}_{1-x(x \sim 0,3)}} - \Delta G_{\text{NbC}_{0,72}} \cong \epsilon_K (1 - 2x_{\text{MoC}_{1-x}}) + 4,574 T \cdot \log K,$$

wobei T die absolute Temperatur (2100° K) und K gleich

$$\frac{x_{\text{Mo (M)}} \cdot x_{\text{Nb (K)}}}{x_{\text{Nb (M)}} \cdot x_{\text{Mo (K)}}$$

ist. Die entsprechenden Konzentrationen sind dabei aus den experimentell bestimmten Konodenendpunkten zu entnehmen. Da ϵ_K selbst auch unbekannt ist, wurde eine Art „Trial and Error“-Methode angewendet: Die linke Seite von obiger Gleichung wurde als Funktion von ϵ_K dar-

²⁰ E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel: Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

gestellt; bei richtiger Wahl von ϵ_K sollte die Differenz der Bildungsenergien von der Konzentration unabhängig sein. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abb. 9 graphisch dargestellt.

Von sehr mäßigen Schwankungen abgesehen, ist ein eindeutiger Gang der aus 5 Konoden errechneten Werte festzustellen. Gute Konstanz wird bei $\epsilon_K = -0,8 \cdot 10^4$ erzielt, für welche Parameter die Differenz rund

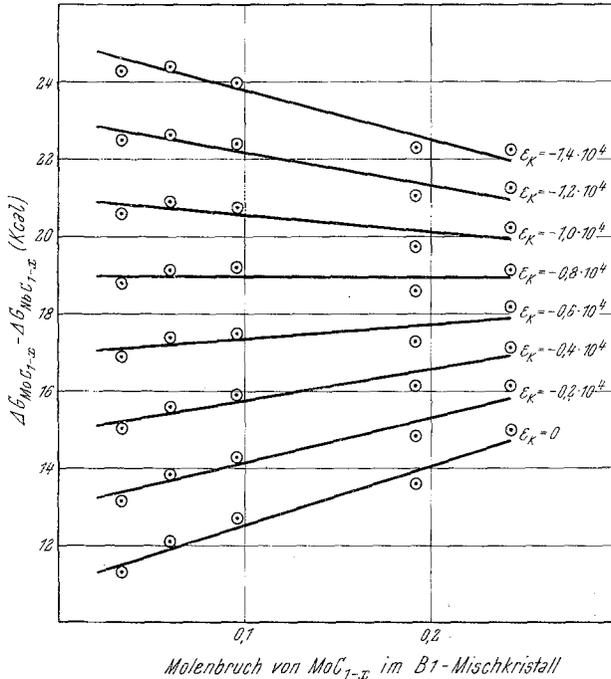


Abb. 9. Abhängigkeit von $\Delta G_{\text{MoC}_{1-x}} - \Delta G_{\text{NbC}_{1-x}}$ von der Konzentration des Molybdäns im B 1-Mischkristall ($T = 1850^\circ \text{C}$)

19 kcal/Mol beträgt. Unter Zugrundelegung eines Wertes von $\Delta G_{\text{NbC}_{1-x}} \sim 28$ kcal/Mol¹⁹ erhält man für $\Delta G_{\text{MoC}_{1-x}}$ rd. 9 kcal/Mol (1850° C), einen Wert, verglichen mit den Literaturangaben, durchaus wahrscheinlich ist.

Eine exotherme Mischkristallbildung Nb—Mo ($\epsilon < 0$), wie sie aus der beobachteten Kontraktion des Gitters bei der Mischkristallbildung zu erwarten ist, verschiebt infolge des gegenteiligen Einflusses des Gliedes $\epsilon_M(1 - 2x_{\text{Mo(M)}})$ den Parameter und damit die Differenz der freien Bildungsenergien nach höheren Werten. Zur Veranschaulichung des Einflusses einer erheblichen Wechselwirkung Nb—Mo wurde eine Serie von Werten mit $\epsilon_M = -0,2 \cdot 10^4$ Cal, einer Wechselwirkungskonstante, die

für Metallösungen schon ziemlich groß ist, in Abb. 10 graphisch dargestellt. Ziemlich gute Konstanz von $\Delta G_{\text{MoC}_{1-x}} - \Delta G_{\text{NbC}_{1-x}}$ wird hier bei einer Differenz von rd. 22 kCal und einem ϵ_K -Wert von $-1,1 \cdot 10^4$ cal erreicht, so daß man in diesem Falle für $\Delta G_{\text{MoC}_{1-x}}$ einen Wert von 6 kCal erhalten würde.

Die Leistungsfähigkeit des Ansatzes sowie die Ablesegenauigkeit reichen nicht aus, um beide Parameter anzugeben, doch ist der wirkliche Wert für $\Delta G_{\text{MoC}_{1-x}}$ zweifellos zwischen den beiden angegebenen Werten zu suchen. Die erhaltene Wechselwirkungskonstante deutet auf eine

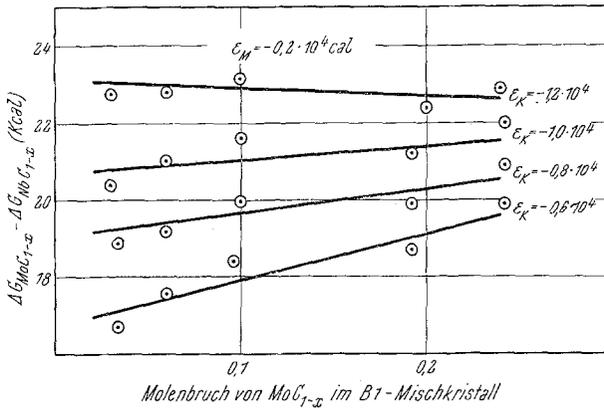


Abb. 10. Abhängigkeit von $\Delta G_{\text{MoC}_{1-x}} - \Delta G_{\text{NbC}_{1-x}}$ von $x_{\text{MoC}_{1-x}}$ unter Berücksichtigung einer Wechselwirkung bei der Mischkristallbildung von Niob—Molybdän ($T = 1850^\circ \text{C}$)

exotherme Mischkristallbildung $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}$ hin, was mit früheren Beobachtungen bei der Mischkristallbildung von Carbiden — benachbarte Carbide verschiedener Gruppennummern bilden Mischkristalle erhöhter Stabilität — in Einklang steht.

Obwohl die Berechnungen nur Näherungscharakter haben, liefern sie doch wertvolle Hinweise auf die Reaktionsmöglichkeiten, zumal bei hochschmelzenden Systemen bisher nur wenig experimentelle Untersuchungen bekannt sind.

Wegen des ähnlichen Atomdurchmessers und der thermodynamischen Daten wird die Phasenfeldaufteilung im System Ta—Mo—C ähnlich sein. Im System V—Mo—C ist wegen der im Vergleich zu TaC und NbC geringeren Bildungsenergie von VC gegebenenfalls mit einer weiten Ausdehnung des $(\text{V}, \text{Mo})_2\text{C}$ -Mischkristallbereiches zu rechnen, auf jeden Fall aber mit einem steileren Verlauf der Konoden.

Ähnlich wie bei den Systemen der genannten Metalle mit Molybdän, dürften die Phasenfeldaufteilungen in den entsprechenden Systemen mit Wolfram sein; insbesondere ist auch hier mit einer, durch ein Gleich-

gewicht B 1-Mk-Metallmischkristall unterbrochenen $(\text{Me,W})_2\text{C}$ -Mischreihe zu rechnen.

In diesem Zusammenhang dürfte auch eine Untersuchung der Va-Metalle untereinander und mit Kohlenstoff von besonderem Interesse sein, da hier die Unterschiede in den Bildungsenergien der Carbide klein sind und nur Löslichkeitseffekte einen Zerfall begünstigen würden. Da aber die Lösungswärmen bei den zur Homogenisierung nötigen Temperaturen nur in der Größenordnung von wenigen Kilokalorien liegen, könnte der Zerfall nur bei geringfügig größerer Stabilität gegenüber der Additivität der Me_2C -Phasen auftreten. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Carbide sind aber zu ungenau, um bei den fraglichen kleinen Differenzen eine einigermaßen verlässliche Abschätzung des Reaktionsmechanismus zu ermöglichen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Grund für den Zerfall der Me_2C -Mischreihe in Metall- und Monocarbidsmischkristalle, bei den oben erwähnten Kombinationen von Va- mit VIa-Metallen und Kohlenstoff, in den hohen Bildungsenergien der Va-Carbide im Vergleich zu den VIa-Carbiden zu suchen ist. Dieser Zerfall wird durch das Auftreten von weiten Löslichkeitsbereichen auf der Metall- und Monocarbidgeite noch weiter begünstigt; dadurch werden weite Zweiphasenbereiche ermöglicht. Thermodynamisch liegen die Verhältnisse so, daß der durch diese Stabilitätsunterschiede bestimmte extreme Konodenverlauf Phasen hoher Bildungsenergie (NbC—TaC-reicher Mk) mit der Metalllösung (Mo—W-reicher Mk) verbindet, so daß die freie Energie des Gemenges tiefer liegt als die des Me_2C (Mo—W-reichen)-Mischkristalles.

Auf Grund der Beschaffenheit der Gleichgewichte im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff kann man für die Praxis den Schluß ziehen, daß durch Verwendung von Schutzschichten aus Niob bzw. einer Nioblegierung mit wenig Molybdän auf dem Molybdängrundwerkstoff die Aufkohlung dieses in Kontakt mit Kohlenstoff gehemmt werden kann. Eine eingehende Klärung der Phasenverhältnisse an diesen hochschmelzenden Systemen mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen ist ferner nach den letzten Entwicklungsrichtungen, beispielsweise bei der Herstellung von metallverstärkten Carbidsformkörpern für Raketendüsen, von großer technischer Bedeutung.

Herr Prof. Dr. *H. Nowotny* hat das Manuskript kritisch überprüft, wofür ihm bestens gedankt sei.