

Untersuchungen im System Tantal—Wolfram—Kohlenstoff

Von

Erwin Rudy, Elisabeth Rudy und F. Benesovsky

Aus der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

Der Dreistoff Ta—W—C wird mittels druckgesinterter und lichtbogengeschmolzener Legierungen röntgenographisch untersucht und eine Phasenfeldaufteilung bei 1700° C vorgenommen. Die lückenlose Mischbarkeit von Ta und W konnte bestätigt werden. Die Mischreihe der isotypen Me_2C -Phasen wird durch ein Gleichgewicht Monocarbid—Metallmischkristall unterbrochen. TaC ($a = 4,456 \text{ \AA}$) vermag bei der Gleichgewichtstemp. rd. 30 Mol% WC_{1-x} zu lösen ($a = 4,394 \text{ \AA}$). In Ta_2C wird ein nur geringer Austausch beobachtet, während sich der homogene Bereich von W_2C bis rd. 23 Mol% Ta_2C erstreckt. Im WC konnte keine Löslichkeit festgestellt werden.

Aus den Phasengleichgewichten werden die Zersetzungsenthalpien der Phasen Ta_2C und W_2C errechnet. Die auf Grund thermodynamischer Daten errechnete Phasenfeldaufteilung im System Ta—W—C stimmt mit den experimentell gefundenen gut überein. Die in den bisher untersuchten Carbidsystemen auftretenden Gleichgewichte werden diskutiert.

Im Rahmen der Arbeiten über hochschmelzende Carbidsysteme^{1,2} war nunmehr der Dreistoff Tantal—Wolfram—Kohlenstoff Gegenstand der Untersuchungen. Die hochschmelzenden und zum Teil sehr harten Carbide der IVa- bis VIa-Übergangsmetalle spielen als Härte-träger in den Sinterhartmetallen für Zerspanungszwecke eine große Rolle. Daneben bahnen sich in neuester Zeit Entwicklungen an, welche dahin gehen, die ungewöhnliche Erosionsfestigkeit der Carbide mit den guten Hochtemperatüreigenschaften der hochschmelzenden Metalle in geeigneten Verbundlegierungen zu vereinen und technisch auszunützen. Dabei soll

¹ E. Rudy, F. Benesovsky und K. Sedlatschek, Mh. Chem. **92**, 841 (1961).

² E. Rudy, El. Rudy und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie **10**, 42 (1962).

insbesondere die Temperaturwechselbeständigkeit carbidischer Legierungen verbessert werden. Ein wichtiges Problem bei der Entwicklung derartiger Verbundwerkstoffe ist die Frage der Verträglichkeit der Hartstoff- mit den entsprechenden Metallphasen bei den angestrebten Arbeitstemperaturen. Da diese Temperaturen in einem Bereich liegen, in dem Phasenumsetzungen auch bei hochschmelzenden Stoffen schon mit beträchtlichen Geschwindigkeiten ablaufen, können nur solche Legierungen eingesetzt werden, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Unter den Arbeitsbedingungen sollen also die Einzelphasen erhalten bleiben und nicht Reaktionen eingehen, welche die Lebensdauer des Werkstoffes ungünstig beeinflussen und die Verwendbarkeit in Frage stellen. Die Kenntnis der in solchen Mehrstoffen auftretenden Phasengleichgewichte ist daher Vorbedingung für die Lösung derartiger Probleme.

In einer früheren Arbeit¹ wurde bereits darauf hingewiesen, daß in dieser Richtung bei manchen Kombinationen von V a- mit VI a-Metallen und Kohlenstoff mit guten Aussichten zu rechnen ist. Eine besondere Stellung nimmt dabei das Tantalcarbid ein, da es mit einem Schmelzpunkt von nahezu 3900° C einer der höchstschmelzenden Stoffe überhaupt ist.

Tantal und *Wolfram* bilden eine lückenlose Mischreihe³⁻⁵. Der Verlauf der Gitterparameter zeigt eine geringfügige Kontraktion gegenüber dem Idealverlauf, was auf eine Stabilitätszunahme bei der Mischkristallbildung schließen läßt. Die technologischen Eigenschaften von Tantal—Wolfram-Legierungen wurden von einigen Autoren untersucht^{5, 6}.

Das System *Wolfram—Kohlenstoff*⁷ wurde wegen seiner großen hartmetalltechnischen Bedeutung schon frühzeitig eingehend untersucht und ein Zustandsschaubild aufgestellt⁸. Es existiert das kongruent schmelzende W_2C sowie ein sich peritektisch bildendes Monocarbid. Kürzlich wurde auf Grund mikroskopischer Befunde über das Auftreten einer Hochtemperaturphase W_5C_3 berichtet⁹. Ein kubisches „WC“ konnte weder durch Hochdrucksynthese¹⁰ noch durch Abschreckversuche¹¹ stabilisiert werden, obzwar in Aufspritzschichten ein solches auftreten soll¹².

³ H. Bückle, Z. Metallkde. **37**, 53 (1946).

⁴ C. H. Schramm, P. Gordon und A. R. Kaufmann, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **188**, 195 (1950).

⁵ R. Kieffer, K. Sedlatschek und H. Braun, Z. Metallkde. **50**, 18 (1959).

⁶ R. H. Myers, Metallurgia [Manchester] **42**, 3 (1950).

⁷ Vgl. die Ausführung über das System W—C bei R. Kieffer und F. Benesovsky: Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1962, S. 187.

⁸ W. P. Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel Treatm. **18**, 968 (1930).

⁹ R. T. Dolloff und R. Y. Sara, WADD TR 60-143 (1961).

¹⁰ L. Kaufman u. a., WADD TR 60-893 (1961).

¹¹ E. Rudy, F. Benesovsky und El. Rudy, Mh. Chem. **93**, 693 (1962).

¹² K. Körner, Pers. Mitt. 1957.

Die Strukturdaten der Wolframcarbide sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Strukturdaten von Wolfram- und Tantalcarbiden

Phase	Struktur	Gitterparameter Å	
		Literaturwerte	Eigene Werte
W ₂ C	hex. L' 3-Typ*	$a = 2,9857^{13}$ $c = 4,712$ $a = 2,9888^{15}$ $c = 4,7167$	$a = 2,993$ bis $2,994$ $c = 4,727$ bis $4,728$
W ₅ C ₃	n. b.	n. b. ⁹	
WC	hex. B _n -Typ**	$a = 2,897$ kX · E. ¹⁴ $c = 2,827$ kX · E.	$a = 2,906$ bis $2,907$ $c = 2,837$ bis $2,839$
Ta ₂ C	hex. L' 3-Typ	$a = 3,101$ TaC _{0,41} ¹⁸ $c = 4,933$ $a = 3,106$ TaC _{0,50} $c = 4,945$	$a = 3,105$ TaC _{0,50} $c = 4,945$
ζ (TaC _{0,64})	n. b.	n. b. ¹⁸	n. b.
TaC	kub. B 1-Typ	$a = 4,411$ TaC _{0,74} ¹⁸ $a = 4,5444$ TaC _{1,00}	$a = 4,413$ TaC _{0,74} $a = 4,454$ TaC _{1,00}

* Dem isotypen Mo₂C ist allerdings auf Grund von Neutronenbeugungsaufnahmen von *E. Parthé* und *V. Sadagopan*¹⁶ orthorhombische Struktur zuzuschreiben, und es ist zu unterstellen, daß das W₂C ähnlich aufgebaut ist.

** Vgl. auch die Neutronenbeugungsuntersuchungen von *E. Parthé* und *V. Sadagopan*¹⁷ sowie *D. Meinhardt* und *O. Krisement*^{17a}

Das System *Tantal—Kohlenstoff*¹⁹ ist ebenfalls eingehend untersucht und ein Zustandsschaubild²⁰ entworfen worden. Es existiert ein metallreiches Carbid Ta₂C mit hexagonaler Struktur sowie ein kubisches Monocarbide. Beide Phasen haben einen merklichen Homogenitätsbereich (vgl. Tab. 1). Ferner wurde von *R. Lesser* und *G. Brauer*¹⁸ in der Umgebung der Zusammensetzung TaC_{0,64} (39 At% C) das Auftreten einer Hochtemperaturphase (ζ) beobachtet, deren Struktur aber nicht geklärt werden konnte.

¹³ *H. Krainer* und *K. Konopicky*, Berg- und Hüttenmänn. Mh. **92**, 166 (1947).

¹⁴ *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, Z. Metallkde. **38**, 257 (1947).

¹⁵ *A. G. Metcalfe*, J. Inst. Met. **73**, 591 (1947).

¹⁶ *E. Parthé* und *V. Sadagopan*, Pers. Mitt. 1962.

¹⁷ *E. Parthé* und *V. Sadagopan*, Mh. Chem. **93**, 263 (1962).

^{17a} *D. Meinhardt* und *O. Krisement*, Vortrag Dtsch. Ges. Metallkde., München 1962.

¹⁸ *R. Lesser* und *G. Brauer*, Z. Metallkde. **49**, 622 (1958).

¹⁹ Vgl. die Ausführungen über das System Ta—C bei *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*: Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1962, S. 141.

²⁰ *F. H. Ellinger*, Trans. Amer. Soc. Met. **31**, 89 (1943).

Im Dreistoff $Ta-W-C$ liegt eine Reihe von Untersuchungen über den Schnitt $TaC-WC$ vor^{14, 21-24}. Übereinstimmend wird dabei eine stark temperaturabhängige Löslichkeit von WC in TaC (bei 2000° etwa 27 Mol% WC) angegeben, während umgekehrt fast keine Löslichkeit besteht. Schmelzproben aus $TaC + W_2C$ sind röntgenographisch und mikroskopisch zweiphasig²⁵.

Eigene Untersuchungen

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diente Tantalpulver ($Fe = 0,014\%$, $C = 0,036\%$, $Nb = 0,21\%$, $W = 0,002\%$, Spuren Mo , $a = 3,307 \text{ \AA}$, H. C. Starck, Goslar), Wolframpulver (99,95% W , Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, $a = 3,167 \text{ \AA}$) und Ruß reinst (Degussa, Frankfurt/Main). Für die Herstellung der Legierungen (72 Proben) wurde das Drucksintervallverfahren benutzt; die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 1700 und $2500^\circ C$. Die Heißpreßlinge wurden unter den in Tab. 2 angege-

Tabelle 2. Glühbedingungen für die Tantal—Wolfram—Kohlenstofflegierungen

Proben aus dem Bereich	Dauer (Std.n.)	Temperatur $^\circ C$
$Ta-C$	10	2000
	+ 10	1700
$(W, Ta)-(W, Ta)_2C$.	20	1900
	+ 20	1700
$(W, Ta)_2C-C$	30	2000
	+ 38	1700

benen Bedingungen homogenisierend gegläht. Abgesehen von Entmischungserscheinungen in wolframreichen Proben der Mischreihe $(Ta, W)C_{1-x}$, die durch die verhältnismäßig langsame Ofenabkühlung auftraten, waren die Proben nach dieser Behandlung im Gleichgewicht. Zwecks Ermittlung der Phasengleichgewichte bei hohen Temperaturen wurden einige der Legierungen im Lichtbogen niedergeschmolzen und abgeschreckt. Die Untersuchung der Legierungen erfolgte zum größten Teil röntgenographisch durch *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mit CuK_α -Strahlung. Sämtliche Legierungen wurden auf ihren Gehalt an gebundenem und freiem Kohlenstoff analysiert und die Probenlage auf diese Werte bezogen.

Ergebnisse

System Tantal—Wolfram

Im Randsystem selbst wurden keine Proben hergestellt, aber auf Grund der röntgenographischen Befunde auf der metallreichen Seite des Dreistoffes

²¹ A. E. Kovalski und J. S. Umanski, J. Fiz. Chim. **20**, 773 (1946).

²² H. Nowotny, R. Kieffer und O. Knotek, Berg- und Hüttenmänn. Mh. **96**, 6 (1951).

²³ L. D. Brownlee, G. A. Geach und T. Raine, Iron Steel Inst., Spec. Rep. No. 38, London 1947, S. 73.

²⁴ A. E. Kovalski und L. A. Kanova, Zavod. Labor. **16**, 1362 (1950).

²⁵ C. Agte und H. Alterthum, Z. techn. Physik **11**, 182 (1930).

besteht bezüglich der lückenlosen Mischbarkeit von Tantal mit Wolfram kein Zweifel.

System Wolfram—Kohlenstoff

Über Untersuchungen in diesem System wurde schon in einer früheren Arbeit berichtet¹¹. Danach gelingt es nicht, ein zu Mo_3C_2 ²⁶ analoges kubisches Wolframcarbid WC_{1-x} („ W_3C_2 “) durch schroffes Abschrecken von Schmelzen zu stabilisieren. Dieser Befund steht in Einklang mit Hochdruckversuchen von L. Kaufman u. a.¹⁰, bei welchem es selbst bei 2000–3000° und 90 kb. nicht

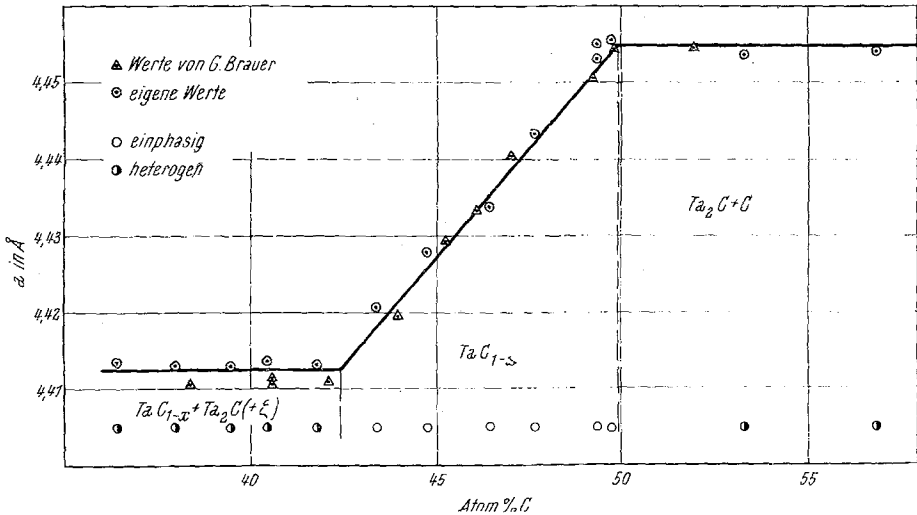


Abb. 1. Verlauf des Gitterparameters in der B1-Phase im System Tantal—Kohlenstoff. $T = 1700^\circ \text{C}$

gelang, ein kubisches WC zu stabilisieren, während ein kubisches MoC ²⁶ leicht erhalten werden konnte (2000°, 35 kb.). K. Kirner¹² will aber in nach dem Flame-Plate-Verfahren hergestellten Aufspritzschichten ein kubisches WC ($a = 4,23 \text{ \AA}$) gefunden haben.

System Tantal—Kohlenstoff

Die bereits früher bekannten Phasen konnten bestätigt werden. Der von uns ermittelte Homogenitätsbereich der B1-Phase stimmt mit den Angaben von R. Lesser und G. Brauer¹⁸ ausgezeichnet überein (Abb. 1). Auch konnte das Auftreten der von den oben genannten Autoren beschriebenen ξ -Phase eindeutig beobachtet werden; ihre Reindarstellung und Indizierung gelang allerdings nicht.

System Tantal—Wolfram—Kohlenstoff

Im ternären Feld wurden die Legierungen heiß gepreßt und gemäß Tab. 2 gegläht. Die Lage der Proben nach den Analysenwerten sowie die

²⁶ E. V. Clougherty, K. H. Lothrop und J. A. Kafalas, Nature [London] **191**, 1194 (1961).

Röntgenbefunde sind in Abb. 2 wiedergegeben. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Phasenfeldaufteilung im Schnitt bei 1700° gemäß Abb. 3 vorgenommen.

Ta₂C vermag bei der Gleichgewichtstemperatur nur geringe Mengen W bzw. W₂C aufzunehmen. Im Mittel werden in Legierungen aus dem

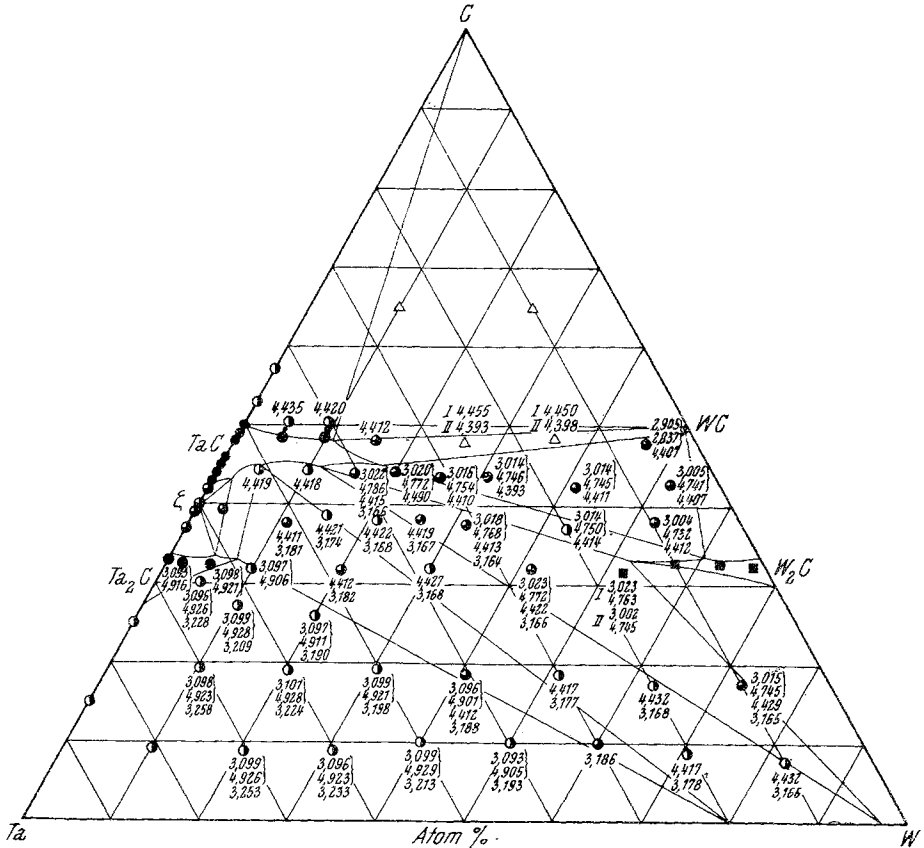


Abb. 2. Probenlage und Röntgenbefunde im System Tantal—Wolfram—Kohlenstoff

- Einphasig
- ⊙ Zweiphasig
- ⊖ Dreiphasig
- Gleichgewicht nicht vollständig eingestellt
- △ Teilweise Entmischung

Dreiphasenfeld (Ta, W)₂C—(Ta, W)C_{1-x}—(Ta, W) Parameter von $a = 3,096$, $c = 4,904$ Å für die Me₂C-Phase gefunden, die eindeutig unterhalb jener von reinem Ta₂C liegen. Auf Grund der Gitterparameteränderung sowie der qualitativen Röntgenbefunde an Legierungen aus dem Zweiphasenbereich (Ta, W)₂C—(Ta, W) läßt sich ein Austausch von etwa 10 Mol% W₂C angeben. Der Bereich auf der W₂C-Seite ist dagegen größer: Nach dem Gitterparameterverlauf (Abb. 4) beträgt die Löslichkeit rd.

23 Mol% Ta_2C . Dazu ist zu bemerken, daß die Gleichgewichtseinstellung auf der W_2C -Seite äußerst träge erfolgt und in den Legierungen immer noch Anteile von WC und dem Mischkristall (W, Ta) festzustellen sind. Verhältnismäßig leicht können sowohl W_2C - als auch wolframreiche Mischkristalle der Reihe $(Ta, W)_2C$ durch Schmelzen in reiner Form hergestellt werden.

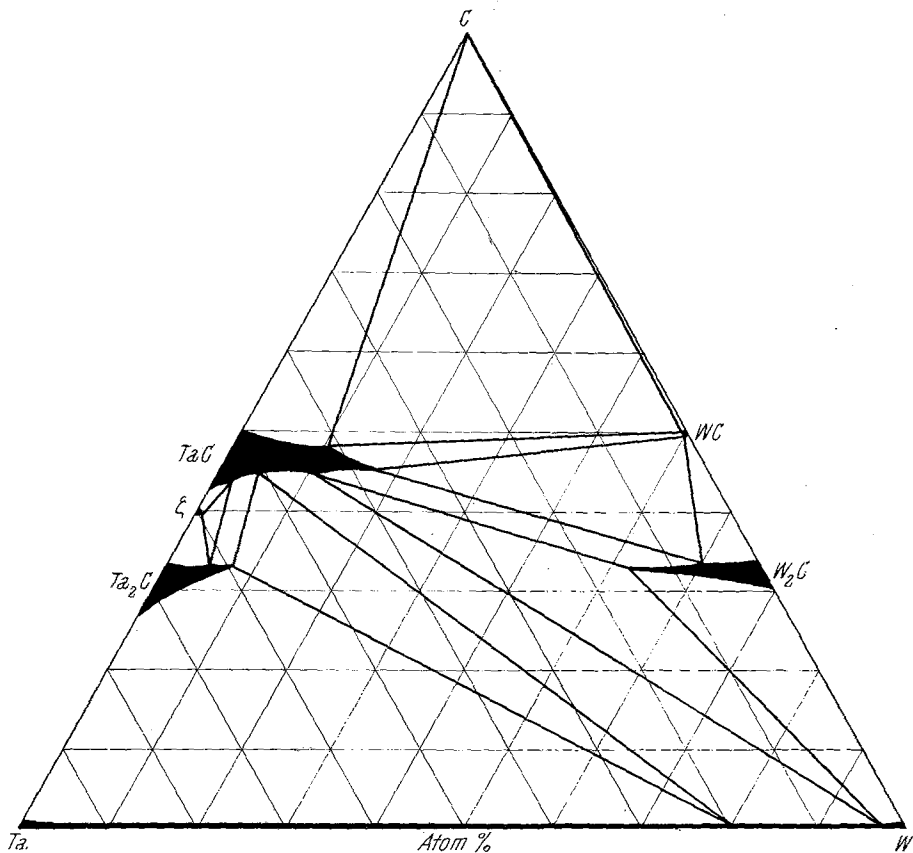


Abb. 3. Phasenaufteilung im System Tantal—Wolfram—Kohlenstoff. Schnitt bei 1700° C

Tantalmonocarbide vermag bei 1700° C rund 30 Mol% WC zu lösen (Abb. 5). Allerdings beobachtet man, daß, ausgehend von reinem TaC, der Kohlenstoffdefekt der kubischen Mischkristalle mit zunehmendem Wolframgehalt zunimmt, um sich schließlich bei sehr hohen Temperaturen einer Zusammensetzung Me_3C_2 bzw. „ W_3C_2 “ zu nähern (vgl. dazu die späteren Ausführungen über die an Schmelzlegierungen beobachteten Phasenverhältnisse).

Wie bereits bei der Untersuchung des Systems Nb—Mo—C¹ festgestellt werden konnte, ist auch im System Ta—W—C die Entmischungs-

tendenz kohlenstoffreicher Legierungen aus der kubischen Mischreihe größer als diejenige an der kohlenstoffarmen Seite. Bei ungenügenden Abschreckbedingungen erfolgt die Entmischung bis zu nahezu reinem TaC. Nach den bisherigen Beobachtungen ist die Entmischungsgeschwindigkeit selbst stark vom Radienverhältnis der Metallpartner abhängig. In den Mischreihen (Ti, Mo) C_{1-x} , (Ti, V) C_{1-x} , (V, Mo) C_{1-x} und (V, W) C_{1-x} ist sie durchwegs gering und nimmt mit steigendem Radienverhältnis etwa nach der Reihenfolge Nb, Ta, Zr, Hf zu.

Im Wolframmonocarbid konnte unter den gewählten Bedingungen kein Austausch festgestellt werden.

Das Dreiphasengleichgewicht (Ta, W) C_{1-x} —WC—(W, Ta) $_2$ C auf der Mischreihe (W, Ta) $_2$ C liegt bei rd. 10 Mol% Ta $_2$ C. Bemerkenswert ist die beidseitige Abschnürung der Mischreihen (Ta, W) $_2$ C und (W, Ta) $_2$ C durch ein Gleichgewicht Monocarbid—Metallphase. Ähnliches Verhalten wird in dem schon früher untersuchten System Nb—Mo—C¹ beobachtet. Grundsätzlich ist dieses Verhalten einerseits auf die großen Unterschiede

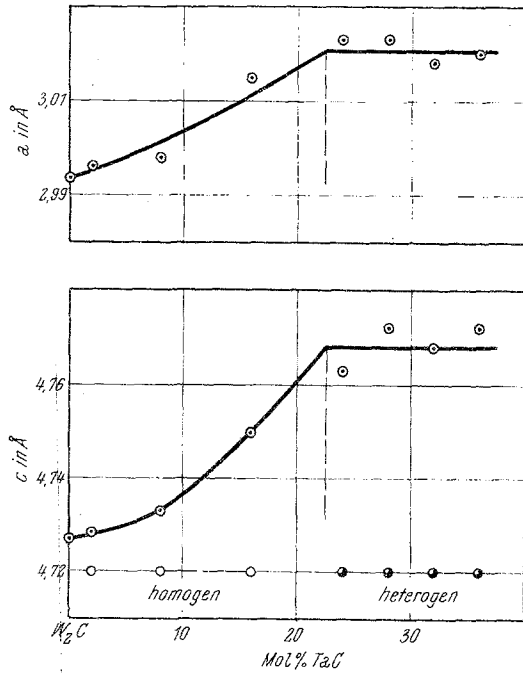


Abb. 4. Verlauf der Gitterparameter des hexagonalen (W, Ta) $_2$ C-Mischkristalls. $T = 1700^\circ\text{C}$

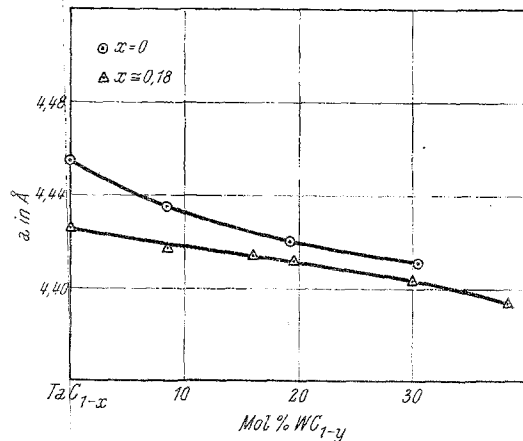


Abb. 5. Verlauf des Gitterparameters der kubischen (Ta, W) C_{1-x} -Lösung. $T = 1700^\circ\text{C}$

in den Bildungsenergien der V a- und VI a-Carbide, andererseits auf die relativ geringen Zersetzungsenergien der Me_2C -Phasen zurückzuführen. Eine eingehendere Besprechung dieser Erscheinung an Hand thermodynamischer Überlegungen erfolgt weiter unten. Der ternäre Existenzbereich der ζ -Phase ist klein und er wird schon bei geringen Wolframkonzentrationen durch ein Gleichgewicht: B1-Phase— $(Ta, W)_2C$ -Mischkristall gegen das ternäre Feld abgeschnürt.

Untersuchungen an lichtbogengeschmolzenen Legierungen

Die für 1700° angegebene Phasenfeldaufteilung bleibt grundsätzlich auch bei hohen Temperaturen erhalten; insbesondere verbleibt die Metallphase im Gleichgewicht mit der Monocarbidgephase und die Konzentrationen der abschließenden Dreiphasengleichgewichte sind ebenfalls nur wenig verschieden von den Werten bei tieferen Temperaturen.

Der homogene Bereich der B1-Phase reicht unterhalb der Liquidusflächen bis etwa 80 Mol% WC_{1-x} . Als kleinster Gitterparameter wurde $a = 4,25 \text{ \AA}$ gefunden, welcher dem für ein hypothetisches WC_{1-x} (W_3C_2) extrapolierten Wert von $4,236 \text{ \AA}$ im System V—W—C¹¹ schon recht nahe kommt. Ein Übergang kann allerdings auch hier nicht erzwungen werden.

Auf Grund von sorgfältig durchgeführten Kohlenstoffanalysen konnte festgestellt werden, daß sich die kubische Lösung bei hohen Wolframkonzentrationen in Richtung einer hypothetischen (kubischen) Randverbindung W_3C_2 bewegt, so daß die im System V—W—C¹¹ erhaltenen Resultate gestützt werden.

Thermodynamische Überlegungen und Berechnungen

In der Reihe der bisher untersuchten Dreistoffsysteme mit carbidbildenden Metallen stellt das System Ta—W—C neben Nb—Mo—C einen weiteren Fall dar, bei dem die Mischreihe der isotypen Me_2C -Phasen durch ein Gleichgewicht: Monocarbid—Metallphase unterbrochen wird. Vollständige Mischreihen von Mo_2C bzw. W_2C werden nur mit dem energetisch tiefer liegenden V_2C gebildet. In einer früheren Arbeit²⁷ wurden Ansätze entwickelt, mit deren Hilfe aus den Daten der Randsysteme die grundsätzliche Phasenfeldaufteilung errechnet werden kann. Umgekehrt können bei Fehlen dieser Daten aus der experimentell ermittelten Phasenfeldaufteilung Rückschlüsse auf die Bildungsenergien der Randphasen gezogen werden. Auf diese Weise konnten aus den Systemen V—Mo—C, V—W—C, Nb—Mo—C und Ta—W—C die freien Bildungsenergien der Vanadin-, Molybdän- und Wolframcarbide errechnet sowie Näherungswerte für TaC und NbC angegeben werden²⁷.

²⁷ E. Rudy, Z. Metallkde., demnächst.

Am Beispiel des Systems Ta—W—C soll die Berechnungsmethode kurz erläutert und an Hand der erhaltenen thermodynamischen Daten die auftretenden Gleichgewichtstypen diskutiert werden.

Die Stabilitätsbedingung für ein Dreiphasengleichgewicht $(A, B)C_u - (A, B)C_v - (A, B)C_w$ lautet²⁷:

$$(u - v) \overline{\Delta G}_{AC_w} + (v - w) \overline{\Delta G}_{AC_u} + (w - u) \overline{\Delta G}_{AC_v} = 0 \quad \text{bzw.}$$

$$(u - v) \overline{\Delta G}_{BC_w} + (v - w) \overline{\Delta G}_{BC_u} + (w - u) \overline{\Delta G}_{BC_v} = 0.$$

Die gestrichelten Werte bedeuten dabei die thermodynamischen Potentiale der betreffenden Phasen in den verschiedenen Mischreihen.

Für die zwei in unserem Falle vorliegenden Gleichgewichte

$(Ta, W)C_{0,82} - (Ta, W)C_{1/2} - (Ta, W)$ wird somit ($u = 0$; $v = 1/2$; $w = 0,82$):

$$-0,50 \overline{\Delta G}_{TaC_{0,82}} - 0,32 \overline{G}_{Ta} + 0,82 \overline{\Delta G}_{Ta_2C} = 0 \quad \text{bzw.}$$

$$-0,50 \overline{\Delta G}_{WC_{0,82} \text{ (kub.)}} - 0,32 \overline{G}_W + 0,82 \overline{\Delta G}_{W_2C} = 0.$$

Nach Zerlegung in Grund- und konzentrationsabhängige (Misch-)Terme sowie Umformung erhält man:

$$-1,22 \Delta G_{TaC_{0,82}} + \Delta G_{Ta_2C} = 1,22 \Delta G_{TaC_{0,82}}^{\text{mix}} + 0,78 \overline{G}_{Ta}^{\text{mix}} - 2 \Delta G_{Ta_2C}^{\text{mix}}$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt nun nichts anderes als den negativen Betrag des Energieumsatzes der Reaktion $Ta_2C \rightarrow 1,22 TaC_{0,82} + 0,78 Ta$, dar, welcher der Zersetzungsenergie (ΔG_{ZTa_2C}) von Ta_2C in ein Defektmonocarbide sowie Tantal entspricht. Zur Berechnung der Mischgrößen wäre eine Kenntnis des Verlaufes der Aktivitäten der entsprechenden Phasen in den Mischreihen notwendig. Ein Blick auf die Lage des Gleichgewichtes zeigt aber, daß die Fußpunkte auf den Mischreihen $(Ta, W)_2C$ bzw. $(Ta, W)C_{1-x}$ nahe den Randverbindungen Ta_2C und TaC_{1-x} liegen und Nichtidealitätsterme vernachlässigt werden ($\Delta G_{TaC_{1-x}}^{\text{mix}}$; $\Delta G_{Ta_2C}^{\text{mix}} \sim 0$). In der Mischreihe der Metalle ist aus dem regelmäßigen Verlauf der Soliduskurve auf nur geringe Abweichungen von der Idealität zu schließen. Abweichungen vom Idealverhalten können näherungsweise durch den quadratischen Ansatz von *van Laar* für die Exzeßenthalpien berücksichtigt werden. Damit erhält man:

$$-\Delta G_{ZTa_2C} = 0,78 \varepsilon_{Me} (1 - x_{Ta})^2 + RT \ln \frac{x_{TaC_{0,82}}^{1,22} \cdot x_{Ta}^{0,78}}{x_{Ta_2C}^2}$$

Setzt man als Fehler $\varepsilon_M = \pm 1000$ cal, innerhalb welcher Grenzen das tatsächliche Mischverhalten sicherlich zu suchen ist, an, so erhält man mit den experimentellen Fußpunkten:

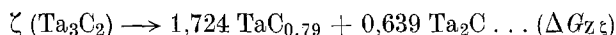
$$x_{Ta} = 0,20; \quad x_{Ta_2C} = 0,88; \quad x_{TaC_{0,82}} = 0,92$$

$$\Delta G_{ZTa_2C} = 4200 \pm 600 \text{ cal/Mol.}$$

Abschätzung der Stabilität der ζ -Phase

In der von R. Lesser und G. Brauer¹⁸ aufgefundenen ζ -Phase wird kein merklicher Austausch beobachtet; die Phase selbst wird schon bei geringen Wolframkonzentrationen gegen das ternäre Feld abgeschnürt, und es kommt ihr aus diesem Grunde nur geringe Stabilität zu.

Die Fußpunkte des Dreiphasengleichgewichtes ζ -B 1-Mk—Me₂C-Mk liegen sehr nahe den Randverbindungen TaC_{1-x} und Ta₂C; Nichtidealitätsterme gehen daher nicht in das Resultat ein, andererseits gelingt aber die exakte Festlegung der Gleichgewichtskonzentrationen auf experimentellem Wege sehr schwer. Den Berechnungen ist ein Umsatz gemäß



zugrunde zu legen. Mit

$$x_{\text{TaC}_{0,79}} \cong 0,96; \quad x_{\text{Ta}_2\text{C}} \cong 0,93; \quad x_{\zeta} \sim 1$$

erhält man ($\Delta G_{\zeta}^{\text{mix}} = 0$).

$$G_{\zeta}^{1700^\circ\text{C}} = 640 \text{ cal/Mol.}$$

Zweiphasenbereich (Ta,W)C_{1-x}—(W,Ta)

Wegen der extremen Konodenlage und der dadurch bedingten großen Ungenauigkeit bezüglich der Festlegung der Begrenzungskonoden des Zweiphasengleichgewichtes (Ta,W)C_{1-x}—(W,Ta) ist eine genaue thermodynamische Auswertung dieses Gleichgewichtes nicht möglich.

Im Mittel erhält man nach einer bereits früher beschriebenen Methode¹:

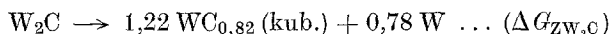
$$\Delta G_{\text{TaC}_{1-x}}^{1800^\circ\text{C}} - \Delta G_{\text{WC}_{1-x}}^{1800^\circ\text{C}} (\text{kub.}) \sim -35000 \text{ cal.}$$

Stabilität von W₂C

Eine Berechnung der Stabilität von W₂C kann in derselben Weise wie bei Ta₂C erfolgen. Nach der Lage des Dreiphasengleichgewichtes ist hier das Mischverhalten der B 1-Phase zu berücksichtigen. Gewisse Anhaltspunkte liefert ein Vergleich der Löslichkeitsbereiche von kubischen Monocarbiden verschiedener Metalle mit Wolfram¹¹; danach ist bei den Systemen mit Niob und Tantal — zumindest auf der kohlenstoffreichen Seite — mit positiven Mischungswärmen zu rechnen.

Bei der Annäherung durch den *van Laarschen* Ansatz wird für die genannten Metalle ein Parameter von $\varepsilon \sim 6000$ cal erhalten. Ein ähnlicher Wert wird der Mischreihe der Me₂C-Phasen zu unterstellen sein, doch ist der Einfluß nichtidealen Mischverhaltens in diesem Falle gering, da der Fußpunkt auf der Me₂C-Mischreihe ziemlich weit auf der Wolframseite liegt, das thermodynamische (Misch-)Potential von W₂C also nahezu Null ist.

Gemäß der Umsetzung (siehe oben):



erhält man somit:

$$-\Delta G_{ZW_2C} = -2 \varepsilon_{Me_2C} (1 - x_{W_2C})^2 + 1,22 \varepsilon_{MeC_{1-x}} (1 - x_{WC_{0,82}})^2 + \\ + RT \cdot \ln \frac{x_{WC_{0,82}}^{1,22} \cdot x_W^{0,78}}{x_{W_2C}^2}$$

Wählt man den Streubereich absichtlich sehr groß, so daß das tatsächliche Mischverhalten sicherlich eingeschlossen ist, setzt man also z. B.: $2000 < \varepsilon < 6000$ cal/Mol, so erhält man:

$$x_W \sim 0,97; \quad x_{W_2C} \cong 0,78; \quad x_{WC_{0,82}} = 0,20; \\ \Delta G_{ZW_2C}^{1700^\circ C} = 3520 \pm 1000 \text{ cal/Mol.}$$

Zur Berechnung der Zersetzungsenergie von W_2C in das hexagonale Monocarbide ist noch eine Kenntnis der relativen Stabilität von WC_{1-x} (kub.) zu WC (hex.), also die Umwandlungsenergie des kubischen in das hexagonale Carbide, notwendig. Aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven der kubischen Monocarbide erhält man $\Delta G_u^{1800^\circ C} = 2400 \pm \pm 600$ cal/Mol¹¹.

Aus der unterhalb von $1800^\circ C$ erfolgenden Zersetzung von Mo_3C_2 in Mo_2C und C sowie aus den Systemen $V-Mo-C$ und $Nb-Mo-C$ konnten Absolutwerte für die Vanadin- und Molybdäncarbide errechnet werden. Die aus den Untersuchungen im System $V-W-C$ erhaltenen Differenzen der Bildungsenergien von Vanadin- und Wolframcarbiden können nun zur Errechnung der Bildungsenergien der Wolframcarbide herangezogen werden²⁷.

Man erhält:

$$\Delta G_{WC(\text{hex.})} = -3600 \pm 1200 \text{ cal/Mol} \\ \Delta G_{WC(\text{kub.})}^{1800^\circ C} = -1200 \pm 1000 \text{ cal/Mol} \\ \Delta G_{W_2C}^{1800^\circ C} = -5000 \pm 1400 \text{ cal/Mol.}$$

$\Delta G_{TaC_{1-x}}^{1800^\circ C}$ wird nach der vorher angegebenen Differenz:

$$\approx -36000 \text{ cal/Mol.}$$

Von einer zahlenmäßigen Angabe der Bildungsdaten von Ta_2C wird abgesehen, da wohl die errechnete Zersetzungsenergie von Ta_2C gesichert ist, die Absolutwerte aber mit dem Fehler des Monocarbides behaftet sein würden. Zu Berechnungszwecken können aber die mittels obigen Werten errechneten Daten verwendet werden, da zur Festlegung des Dreiphasengleichgewichtes nur die relativen Stabilitäten der Phasen in die Berechnungen eingehen und die Lage der Zweiphasengleichgewichte sowie der Verlauf der Konoden bei hohen Stabilitätsunterschieden auf weitere Veränderungen nur noch wenig anspricht.

Berechnung der Phasenfeldaufteilung im System Ta—W—C
auf Grund der Bildungsdaten der Randphasen

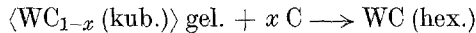
Zur Berechnung ist das System in mehrere Bereiche zu zerlegen, und zwar in:

1. (Ta, W) C_{1-x} —WC—C
2. (Ta, W) C_{1-x} —WC—W₂C
3. (Ta, W)—(Ta, W) C_{1-x} .

Der Bereich (Ta, W) C_{1-x} —WC—C

Über die Gestalt der Sattelfläche entlang der Komponente C im ΔG — x -Diagramm der kubischen Lösung ist nichts bekannt. Da die zu Ta C_{1-x} entsprechende Verbindung auf der Wolframseite bei der Zusammensetzung W₃C₂ liegt, wird als Begrenzungskurve der kubischen Mischreihe eine Gerade entlang TaC—W₃C₂ angenommen. Dieselbe Vereinfachung gilt für alle weiteren Begrenzungen von Zweiphasenbereichen.

Das genannte Gleichgewicht ist durch folgende Reaktion zu charakterisieren:



Nach der vorher angeführten Gleichgewichtsbedingung sowie unter Zugrundelegung regulären Mischverhaltens erhält man als Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{(Ta,W)C_{1-x}} (1 - x_{WC_{1-x}})^2 + RT \cdot \ln x_{WC_{1-x}} &= \\ &= \Delta G_{WC \text{ (hex.)}} - \Delta G_{WC_{1-x} \text{ (kub.)}} \end{aligned}$$

Die rechtsstehende Differenz entspricht dem negativen Betrag der Umwandlungsenergie WC (hex.) \rightarrow WC (kub.) und beträgt nach den früheren Rechnungen -2400 cal/Mol. Für die Rechnung wird dieser Wert konstant über dem gesamten Homogenitätsbereich angenommen. Die Berechnung geschieht nun in der Weise, daß die linke Seite obiger Gleichungen als Funktion von $x_{WC_{1-x}}$ ($\varepsilon_{MeC_{1-x}} = 6000$ cal/Mol, $T = 2000^\circ$ K) dargestellt wird. Der Schnittpunkt mit der Geraden

$$\Delta G_{WC \text{ (hex.)}} - \Delta G_{WC_{1-x} \text{ (kub.)}} = -2400 \text{ cal/Mol}$$

liefert den gesuchten Konzentrationswert. Man erhält:

$$x_{WC_{1-x}} = 0,21.$$

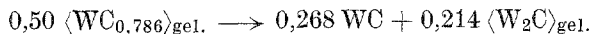
Der Bereich (Ta, W) C_{1-x} —WC—W₂C

Aus dem Fußpunkt des vorher behandelten Dreiphasengleichgewichtes ist ersichtlich, daß sich der Homogenitätsbereich der kubischen Lösung bei der vorgegebenen Gleichgewichtstemperatur nicht sehr weit nach der

Wolframseite erstreckt, die untere Grenze des Homogenitätsbereiches demnach nahe der des Tantalcarbides liegen wird. Damit wird die Gleichgewichtsbedingung ($u = \frac{1}{2}$; $v = 0,786$; $w = 1$):

$$-0,286 \Delta G_{\text{WC (hex.)}} - 0,214 \overline{\Delta G}_{\text{W}_2\text{C}}^* + 0,50 \overline{\Delta G}_{\text{WC}_{0,786} \text{ (kub.)}} = 0$$

entsprechend einer Reaktionsgleichung:



Zur Festlegung der Fußpunkte dieses Dreiphasengleichgewichtes ist noch die Bedingung gleichen Anstiegs der freien Enthalpien in den Mischreihen $(\text{Ta}, \text{W})_2\text{C}$ und $(\text{Ta}, \text{W})\text{C}_{1-x}$ hinzuzunehmen. Die Bedingungen für dieses Gleichgewicht lauten also:

$$\left[\frac{\delta \Delta G_{(\text{Ta}, \text{W})\text{C}_{1-x}}}{\delta x_{\text{WC}_{1-x}}} \right]_{T, p} = \left[\frac{\delta \Delta G_{(\text{Ta}, \text{W})_2\text{C}}}{\delta x_{\text{W}_2\text{C}}} \right]_{T, p} \quad (\text{I})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{MeC}_{1-x}} (1 - x_{\text{WC}_{1-x}})^2 - 0,428 \varepsilon_{\text{Me}_2\text{C}} (1 - x_{\text{W}_2\text{C}})^2 + RT \cdot \ln \frac{x_{\text{WC}_{1-x}}}{x_{\text{W}_2\text{C}}^{0,428}} = \\ = 0,572 \Delta G_{\text{WC}} + 0,428 \Delta G_{\text{W}_2\text{C}} - \Delta G_{\text{WC}_{1-x} \text{ (kub.)}} \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Gleichung (I) wird graphisch aufgelöst, indem man aus den Steigungskurven die entsprechenden Konzentrationen abnimmt, also die Funktion $x_{\text{W}_2\text{C}} = f(x_{\text{WC}_{1-x}})$ sucht.

Man findet dabei, daß in mittleren Bereichen $x_{\text{WC}_{1-x}} \ll x_{\text{W}_2\text{C}}$ ist; damit kann Term 2 in Gleichung (II) vernachlässigt werden. Diese wird somit:

$$\varepsilon_{\text{MeC}_{1-x}} (1 - x_{\text{WC}_{1-x}})^2 + RT \cdot \ln \frac{x_{\text{WC}_{1-x}}}{f(x_{\text{WC}_{1-x}})} = -1930.$$

Die Lösung erfolgt wiederum am besten graphisch. Man erhält

$$x_{\text{WC}_{1-x}} = 0,40$$

und aus den Steigungskurven den dazugehörigen Wert

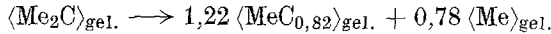
$$\begin{aligned} x_{\text{W}_2\text{C}} &= 0,98 \\ (x_{\text{WC}} &\sim 1). \end{aligned}$$

Der Bereich (Ta, W) — $(\text{Ta}, \text{W})\text{C}_{1-x}$

Um Anhaltspunkte über die prinzipielle Phasenfeldaufteilung im metallreichen Gebiet zu erhalten, untersuchen wir zunächst die Stabilität der $(\text{Ta}, \text{W})_2\text{C}$ -Mischreihe gegenüber dem Gleichgewicht entsprechender heterogener Mischungen aus Metall- und Monocarbidsmischkristallen. Zur Abschätzung genügt dabei die Annahme idealen Mischverhaltens.

* Bei den Me_2C -Phasen müßte sich die Konzentrationsangabe auf $\text{MeC}_{\frac{1}{2}}$ beziehen.

Die entsprechende Zersetzungsreaktion ist:



Der Energieumsatz obiger Reaktion sei mit ΔG_{R} bezeichnet.

Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung für das Dreiphasengleichgewicht sowie den Bedingungen gleicher Steigungen an den Fußpunkten der Gleichgewichte erhält man nach einiger Umformung wahlweise die untenstehenden zwei (identischen) Bedingungen:

$$(v - w) \Delta G_{\text{BC}_u} + (w - u) \Delta G_{\text{BC}_v} + (u - v) \Delta G_{\text{BC}_w} + \\ + RT \cdot \ln (x_{\text{BC}_v} + K_2 x_{\text{AC}_v})^{v-u} \cdot (x_{\text{BC}_v} + K_1 x_{\text{AC}_v})^{w-v} = 0,$$

bzw.

$$(v - w) \Delta G_{\text{AC}_u} + (w - u) \Delta G_{\text{AC}_v} + (u - v) \Delta G_{\text{AC}_w} + \\ + RT \cdot \ln (x_{\text{AC}_v} + K_2' x_{\text{BC}_v})^{v-u} \cdot (x_{\text{AC}_v} + K_1' x_{\text{BC}_v})^{w-v} = 0,$$

wobei

$$RT \cdot \ln K_1 = \Delta G_{\text{AC}_v} - \Delta G_{\text{BC}_v} - \Delta G_{\text{AC}_u} + \Delta G_{\text{BC}_u},$$

$$RT \cdot \ln K_2 = \Delta G_{\text{AC}_v} - \Delta G_{\text{BC}_v} - \Delta G_{\text{AC}_w} + \Delta G_{\text{BC}_w},$$

$$K_1' = \frac{1}{K_1} \quad \text{und} \quad K_2' = \frac{1}{K_2} \quad \text{ist.}$$

Diese Bedingungen verknüpfen die Gleichgewichtskonzentration mit den energetischen Größen; der Gesamtenergieumsatz ist nur im Gleichgewichtsfall Null und jede Abweichung davon resultiert in einem Auftreten einer bestimmten Reaktionsenergie ΔG_{R} . Im vorliegenden Fall wird somit: ($u = 0$; $v = \frac{1}{2}$; $w = 0,82$)

$$\Delta G_{\text{R}} = \Delta G_{\text{ZW}_2\text{C}} - 2,445 RT \cdot \ln K_{\text{m}}$$

$$K_{\text{m}} = (x_{\text{W}_2\text{C}} + K_2 \cdot x_{\text{Ta}_2\text{C}})^{\frac{1}{2}} (x_{\text{W}_2\text{C}} + K_1 \cdot x_{\text{Ta}_2\text{C}})^{0,32}$$

$$K_1 (2000^\circ \text{K}) = 0,004426$$

$$K_2 (2000^\circ \text{K}) = 28,05.$$

Wir vermerken noch, daß für alle Werte $\Delta G_{\text{R}} \geq 0$ die Mischreihe der Me_2C -Phasen erhalten bleibt und für $\Delta G_{\text{R}} \leq 0$ ein Zerfall in Monocarbide- und Metallmischkristalle eintritt.

In Abb. 6 ist ΔG_{R} als Funktion von $x_{\text{W}_2\text{C}}$ dargestellt. Die Endpunkte der Kurve geben die Zersetzungsenergien der Reinverbindungen ($\Delta G_{\text{ZTa}_2\text{C}} = 4200 \text{ cal/Mol}$; $\Delta G_{\text{ZW}_2\text{C}} = 3520 \text{ cal/Mol}$) wieder. Ausgehend von Ta_2C fällt die Kurve rasch ab und durchschreitet bereits bei rund 2 Mol% W_2C die Nulllinie. Das Minimum der Kurve liegt bei etwa 45 Mol% W_2C , ΔG_{R} beträgt in diesem Falle — 7500 cal/Mol. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Nulllinie auf der W_2C -Seite liegt bei etwa 95 Mol% W_2C .

Zwischen 2 und 95 Mol% W_2C ist also die Mischreihe $(Ta, W)_2C$ instabil und zerfällt in (Ta, W) - und $(Ta, W)C_{1-x}$ -Mischkristalle. Aus den Konzentrationspunkten bei $\Delta G_R = 0$ können nun mit Hilfe der Steigungskurven die Gleichgewichtskonzentrationen der (Ta, W) - und $(Ta, W)C_{1-x}$ -Mischreihe bestimmt werden.

Nach den Rechnungen tritt also mit Sicherheit eine Aufspaltung der $(Ta, W)_2C$ -Mischreihe ein. Die weitere Rechnung geht nun dahin, die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen bei nichtidealem Verhalten zu bestimmen.

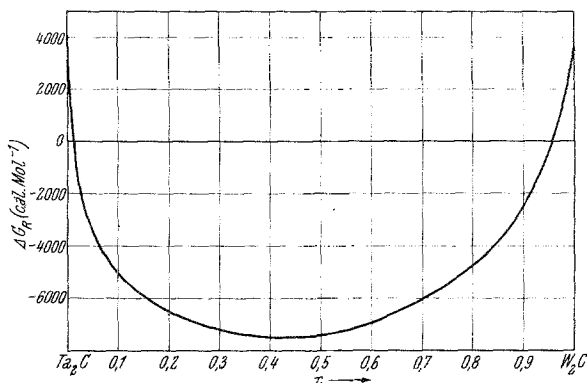


Abb. 6. Freie Reaktionsenthalpien des Umsatzes $(Me_2C)_{gel.} \rightarrow 1,22 (MeC_{0,82})_{gel.} + 0,78 (Me)_{gel.}$ bei $2000^\circ K$. ($Me = W, Ta$)

Trägt man diesem wiederum durch die quadratische Annäherung Rechnung, so erhält man aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung für das Dreiphasengleichgewicht auf der Tantalcarbidgeite die Bedingung ($\epsilon_{Me} \approx 0$)

$$\Delta G_{ZTa_2C} = -2 \epsilon_{Me_2C} (1 - x_{Ta_2C})^2 + 1,22 \epsilon_{MeC_{1-x}} (1 - x_{TaC_{1-x}})^2 + RT \cdot \ln \frac{x_{TaC_{1-x}}^{1,22} \cdot x_{Ta}^{0,78}}{x_{Ta_2C}^2}$$

Aus den Steigungskurven findet man, daß

$$Ta_2C; TaC_{1-x} \approx 1 \gg x_{Ta}.$$

Die Zersetzungsenergie von Ta_2C wird also fast ausschließlich durch das thermodynamische Lösungspotential von Ta aufgebracht. Obige Gleichung reduziert sich somit auf:

$$\Delta G_{ZTa_2C} = 0,78 RT \cdot \ln x_{Ta}.$$

Einsetzen der Gleichgewichtstemperatur sowie des Wertes -4200 cal/Mol für ΔG_{ZTa_2C} ($2000^\circ K$) liefert schließlich

$$x_{Ta} = 0,23.$$

Aus den Steigungskurven folgt:

$$\begin{aligned}x_{\text{Ta}_2\text{C}} &= 0,995 \\x_{\text{TaC}_{1-x}} &= 0,998.\end{aligned}$$

Die Berechnung des Dreiphasengleichgewichtes auf der Wolframseite erfolgt vollkommen analog:

$$\begin{aligned}-\Delta G_{\text{ZW}_2\text{C}} &= -2 \varepsilon_{\text{Me}_2\text{C}} (1 - x_{\text{W}_2\text{C}})^2 + 1,22 \cdot \varepsilon_{\text{MeC}_{1-x}} (1 - x_{\text{WC}_{1-x}})^2 + \\ &+ RT \cdot \ln \frac{x_{\text{WC}_{1-x}}^{1,22} \cdot x_{\text{W}}^{0,78}}{x_{\text{W}_2\text{C}}^2}\end{aligned}$$

Aus den Steigungskurven folgt:

$$x_{\text{W}} \approx 1; \quad x_{\text{W}_2\text{C}} \gg x_{\text{WC}_{1-x}}$$

Die vereinfachte Form unter Berücksichtigung eines Wertes von + 3520 cal/Mol für $\Delta G_{\text{ZW}_2\text{C}}$ ist daher

$$-3520 = + 1,22 \varepsilon_{\text{MeC}_{1-x}} \cdot (1 - x_{\text{WC}_{1-x}})^2 + RT \cdot \ln \frac{x_{\text{WC}_{1-x}}^{1,22}}{x_{\text{W}_2\text{C}}^2}$$

Aus den Steigungskurven erhält man $x_{\text{W}_2\text{C}} = f(x_{\text{WC}_{1-x}})$ und damit kann die rechte Seite obiger Gleichung als Funktion von $x_{\text{WC}_{1-x}}$ dargestellt werden. Der Schnittpunkt mit $\Delta G_{\text{ZW}_2\text{C}}$ liefert:

$$x_{\text{W}_2\text{C}} = 0,95.$$

Aus den Steigungskurven folgt:

$$\begin{aligned}x_{\text{WC}_{1-x}} &= 0,30 \\x_{\text{W}} &= 0,995\end{aligned}$$

Konodenverlauf im Zweiphasenbereich (Ta, W) — (Ta, W)C_{1-x}

Die Konzentrationsendpunkte können direkt aus den Steigungskurven der Me—MeC_{1-x}-Phasen abgenommen werden (Abb. 7).

Die auf Grund der errechneten Daten entworfene Phasenfeldaufteilung des Systems Tantal—Wolfram—Kohlenstoff ist in Abb. 8 gezeigt; in den Hauptzügen stimmt es mit den experimentell gefundenen ausgezeichnet überein. Lediglich die homogenen Bereiche von Ta₂C und W₂C werden gegenüber dem Experiment etwas zu klein gefunden; dazu ist zu bemerken, daß einerseits die Leistungsfähigkeit des Näherungsansatzes selbst begrenzt ist, andererseits die Genauigkeit der Festlegung der Phasengrenzen bei geringerer Konzentration mittels röntgenographischer Untersuchungsmethoden selbst beschränkt ist; dies trifft insbesondere auf den Bereich um W₂C zu, wo eine vollkommene Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht werden konnte. Die metastabile ζ-Phase wurde bei den Berech-

nungen außer acht gelassen; der Grund dafür war der, daß einerseits die früher durchgeführte Abschätzung ihrer Stabilität eine gewisse Fehlerbreite aufweist, andererseits ihre Zusammensetzung sehr nahe der des Monocarbidefektmischkristalls liegt und so bereits geringfügigste Abweichungen vom angenommenen geradlinigen Verlauf des Homogenitätsbereiches des $(\text{Ta}, \text{W})\text{C}_{1-x}$ -Mischkristalles über Abschnürung bzw. Bildung eines Gleichgewichtes mit der Metallphase entscheiden. In dieser Hinsicht interessant dürften die Verhältnisse im System Ta—Mo—C sein: Im analogen System Nb—Mo—C wird nur ein sehr geringer Austausch im Nb_2C beobachtet, und es ist anzunehmen, daß sich Ta_2C gleich verhält. In diesem Falle sollte die ζ -Phase ein Zweiphasengleichgewicht mit dem (Mo, Ta)-Mischkristall bilden.

Diskussion der Phasenaufteilungen der bisher untersuchten Carbide mehrstoffe

In früheren eigenen Arbeiten wurden bisher die Systeme V—Mo—C², V—W—C¹¹ und Nb—Mo—C¹ untersucht, während aus fremden Untersuchungen die Aufteilung der Phasenfelder in den Systemen Ti—Mo—C²⁸, Ti—W—C²⁹, Ti—Ta—C³⁰ und Mo—W—C²⁸ bekannt ist. In den Systemen der Va-Metalle mit Molybdän, Wolfram sowie Kohlenstoff bildet nur V_2C mit Mo_2C und W_2C vollständige Mischreihen, während diese Bereiche bei den Systemen Ta—W—C und Nb—Mo—C durch ein Zweiphasengleichgewicht B1-Mischkristall—Metallphase unterbrochen sind. Die Phasenaufteilungen von Ta—Mo—C und Nb—W—C wurden an Hand thermodynamischer Daten errechnet²⁷; danach ist auch in diesen Systemen mit Sicherheit mit einem Zerfall dieser Mischreihen zu rechnen.

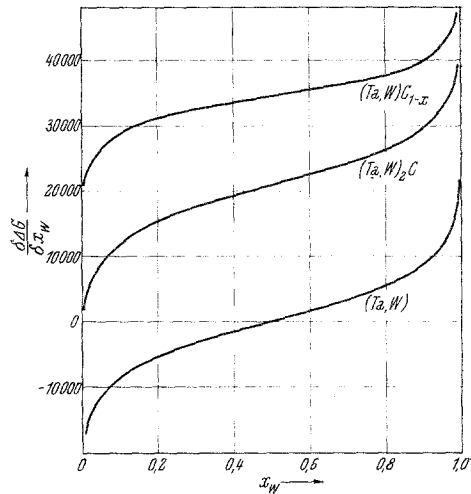


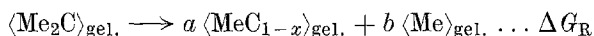
Abb. 7. Differentialquotient der integralen freien Bildungsenthalpien der Metall- und Carbidschreihen im System Tantal—Wolfram—Kohlenstoff ($T = 2000^\circ \text{K}$)

²⁸ H. J. Albert und J. T. Norton, Planseeber. Pulvermetallurgie **4**, 2 (1956).

²⁹ H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Z. Metallkde. **45**, 97 (1954).

³⁰ J. G. McMullin und J. T. Norton, J. Metals **5**, 1205 (1953).

Aus dem Verlauf der Zersetzungsenergien der Me_2C -Mischreihen entsprechend einem Umsatz



kann auch das Verhalten der Carbide der Va-Metalle gegeneinander vorausgesagt werden. ΔG_R bleibt bei den Kombinationen V—Nb—C,

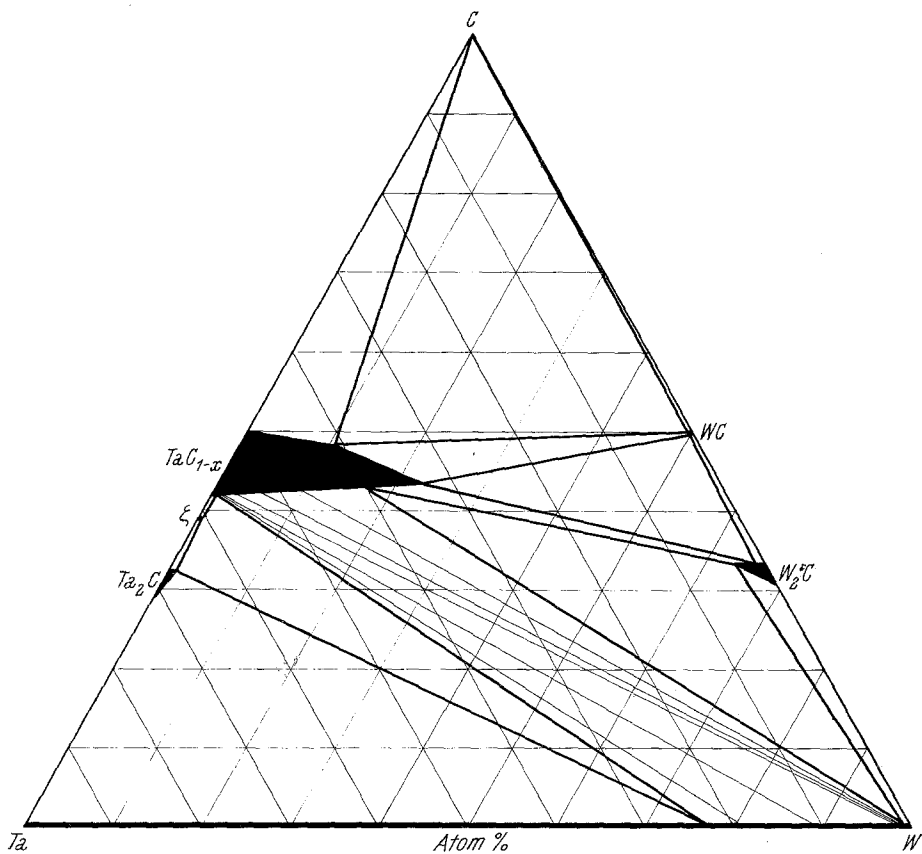


Abb. 8. Berechnete Phasenfeldaufteilung im System Tantal—Wolfram—Kohlenstoff bei 2000°K

V—Ta—C und Nb—Ta—C bei allen Konzentrationen positiv, und ein Zerfall ist daher nicht zu erwarten²⁷. Es sei aber vermerkt, daß in den beiden erstgenannten Beispielen V—Nb—C und V—Ta—C, ebenso wie in den Systemen V—Mo—C und V—W—C die Zersetzungsenergien in mittleren Konzentrationsgebieten bereits sehr kleine Werte annehmen. Da in den IVa-Carbiden die analogen Me_2C -Phasen fehlen, tritt ab einer gewissen Konzentration eine Abschnürung der Me_2C -Bereiche ein, wie aus den bereits untersuchten Systemen hervorgeht. Eine Vorausberechnung

der Phasenfeldaufteilung in diesen Systemen ist nicht möglich, da die relative Stabilität der Phasen „Ti(Zr, Hf)₂C“ nicht bekannt ist. Eine experimentelle Untersuchung dieser Systeme wird daher von besonderem Interesse sein, weil damit Aussagen über die Stabilität solcher fiktiver Verbindungen gemacht werden können, die kalorimetrisch prinzipiell nicht erfaßt werden können.

Herrn Prof. *H. Nowotny* danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.