

Untersuchungen im System Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff

Von

Erwin Rudy, F. Benesovsky und Elisabeth Rudy

Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1962)

An Hand von druckgesinterten, vakuumgeglühten und lichtbogengeschmolzenen Legierungen wurde der Dreistoff V—W—C röntgenographisch und metallographisch untersucht und eine Phasenfeldaufteilung bei 1500 bzw. 1800°C vorgenommen. Vanadin und Wolfram sowie V_2C und W_2C sind lückenlos mischbar. VC nimmt bei 1800° rd. 43 Mol% WC in fester Lösung auf ($a = 4,224 \text{ \AA}$ an der C-reichen Seite, $a = 4,208 \text{ \AA}$ an der C-armen Seite des Homogenitätsbereiches), während im WC praktisch kein Austausch beobachtet werden konnte.

Die Verteilungsgleichgewichte in den Zweiphasenbereichen $(V, W) - (V, W)_2C$ und $(V, W)_2C - (V, W)C_{1-x}$ werden thermodynamisch behandelt und daraus Werte für die Differenzen der Bildungsenergien von Vanadin- und Wolframcarbiden und der Konodenverlauf errechnet. Thermodynamische Überlegungen an MeC—WC-Systemen liefern als Umwandlungsenergie für eine Transformation von hexagonalem Wolframmonocarbide in eine fiktive kubische Form einen Wert von rd. + 2000 cal/Mol (1700—2000°).

Die Kenntnis der Phasengleichgewichte in den Gesamtdreistoffsystemen der 4a- bis 6a-Übergangsmetalle ist nicht nur für allfällige Hochtemperatur- und Reaktor Anwendungen von Interesse, sondern es besteht auch die Aussicht, gewisse Kombinationen hartmetalltechnisch auszunutzen. Während die pseudobinären Schnitte der isotypen Monocarbid untereinander und mit WC bzw. Mo_2C eingehend untersucht wurden^{1, 2}, liegen

¹ Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1962.

² F. Benesovsky und E. Rudy, Metall 14, 875 (1960).

über die gesamten Dreistoffe nur Ergebnisse bei Ti—W—C³, Ti—Mo—C⁴, Ti—Ta—C⁵ und Mo—W—C⁴ vor.

Die von uns mit den Systemen Nb—Mo—C⁶ und V—Mo—C⁷ begonnenen Arbeiten wurden auf das System V—W—C erweitert. Die Randsysteme sind dabei gut bekannt.

Im System Vanadin—Kohlenstoff⁸ existiert das sich peritektisch bildende V₂C, welches isotyp mit den anderen Me₂C-Phasen der 5a-Metalle sowie mit Mo₂C und W₂C ist. Es hat nach *N. Schönberg*⁹ einen Homogenitätsbereich von 27 bis 33,3 At. % C. Das kubische Monocarbide VC, isotyp mit den Monocarbiden der 4a- und 5a-Metalle, schmilzt kongruent bei etwa 2830° und hat einen Homogenitätsbereich von 43 bis 49 At. % C. Die Löslichkeit von Kohlenstoff im Metallgitter beträgt bei 1000° rund 1 At. %. Strukturangaben und Gitterparameter der Vanadincarbide sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Struktur und Gitterparameter von Vanadin- und Wolframcarbiden

Phase	Struktur	Gitterparameter Å	
		Literaturwerte kX · E.	Eigene Werte Å
V ₂ C	hexag. L'3-Typ	$a = 2,881—2,906$ $c = 4,547—4,597$	VC _{0,37} ⁹ $a = 2,880$ kohlenstoff- VC _{0,50} $c = 4,561$ arme Seite
VC	kub. B1-Typ	$a = 4,136$ bis 4,182	VC _{0,75} ⁹ $a = 4,128$ kohlenstoff- arme Seite VC _{0,96} $a = 4,173$ VC _{0,94}
W ₂ C	hexag. L'3-Typ	$a = 2,9857$ ¹³ $c = 4,712$ $a = 2,9888$ ¹⁴ $c = 4,7167$	$a = 2,993—2,994$ $c = 4,727—4,728$
WC	hexag. B _h -Typ*	$a = 2,897$ ¹⁵ $c = 2,827$	$a = 2,906—2,907$ $c = 2,837—2,839$

* Nach *K. Kirner* (Pers. Mitt. 1957) existiert auch ein WC mit B1-Struktur, $a = 4,23$ Å.

Im System Wolfram—Kohlenstoff¹⁰ existieren das unzersetzt schmelzende W₂C und das sich peritektisch bildende WC. W₂C entspricht nicht genau der stöchiometrischen Zusammensetzung, es hat einen

³ *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Z. Metallkde.* **45**, 97 (1954).

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

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

⁶ *E. Rudy, F. Benesovsky und K. Sedlatschek, Mh. Chem.* **92**, 841 (1961).

⁷ *E. Rudy, El. Rudy und F. Benesovsky Planseeber. Pulvermetallurgie* **10**, Nr. 1/2 (1962).

⁸ *W. Rostoker und A. Yamamoto, Trans. Amer. Soc. Met.* **46**, 1136 (1954).

⁹ *N. Schönberg, Acta Chem. Scand.* **8**, 624 (1954).

¹⁰ *W. P. Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel Treatm.* **18**, 968 (1930).

Kohlenstoffunterschluß von etwa 2 At. %^{11, 12}. Wolfram vermag nur sehr geringe Mengen Kohlenstoff zu lösen. Die Strukturdaten der Wolframcarbide sind ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellt.

Im System Vanadin—Wolfram liegt auf Grund von Gitterkonstantenbestimmungen eine lückenlose Mischkristallreihe vor^{16, 17}.

Im Dreistoff Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff ist der Schnitt VC—WC mehrfach untersucht worden^{15, 18–20}, wobei übereinstimmend eine stark temperaturabhängige Löslichkeit von WC in VC angegeben wird. (bei 1500°: 12 Mol %¹⁵, bei 2200° rd. 50 Mol %²⁰). Bei sehr hohen Temperaturen soll auch WC merklich VC lösen¹⁹.

Eigene Untersuchungen

Ausgangsmaterial und Probenherstellung: Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diente Vanadinhydridpulver, das durch Hydrieren (3 Stdn./350°) von Schmelzvanadin (99,5% V, Vanadium Corp. of America, Cambridge [Ohio]) erhalten worden war. Das Hydrid enthielt geringe Mengen Sauerstoff und Kohlenstoff ($a = 3,040 \text{ \AA}$). Ferner wurden benutzt: Wolframpulver (99,95% W, Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, $a = 3,167 \text{ \AA}$) und Ruß reinst (Degussa, Frankfurt/Main).

Tabelle 2. Glühbedingungen für die Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff-Legierung

Proben aus dem Gebiet	Temperatur °C	Dauer (Stunden)
V—(V _{0,4} W _{0,6})— (V _{0,4} W _{0,6}) ₂ C—V ₂ C	1500	30
(V _{0,4} W _{0,6})—W— W ₂ C—(V _{0,4} W _{0,6}) ₂ C	1800 + 1500	20 + 20
V ₂ C—W ₂ C—C	2100 + 1800	20 + 20
V—Mo	1600	15
W—C	1700	17

¹¹ P. Rautala und J. T. Norton, 1. Plansee Seminar, Reutte/Tirol 1952, S. 303.

¹² H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Z. Metallkde. 45, 97 (1954)

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

¹⁴ A. G. Metcalfe, J. Inst. Met. 73, 591 (1947).

¹⁵ H. Nowotny und R. Kieffer, Z. Metallkde. 38, 257 (1947).

¹⁶ W. Rostoker und A. Yamamoto, Trans. Amer. Soc. Met. 46, 1136 (1954).

¹⁷ R. Kieffer, K. Sedlatschek und H. Braun, Z. Metallkde. 15, 18 (1959).

¹⁸ L. P. Molkov und I. V. Vikker, Vestn. Metalloprom. 16, 75 (1936).

¹⁹ J. S. Umanski, Izv. Sekt. Fiz. Chim. Anal. 127 (1943).

²⁰ M. A. Gurewitsch und B. F. Ormont, Metalloved. Obr. Metallov Nr. 1, 7 (1958).

Für die Herstellung der Legierungen wurde, wie in früheren Arbeiten bereits beschrieben, das Drucksinterverfahren benutzt; die Heißpreßtemperaturen betragen 1600—2000°. Die auf diese Weise erhaltenen, bereits ziemlich dichten Preßlinge wurden durch Abschleifen von der anhaftenden Graphithaut befreit und in einem Wolframrohrkurzschlußofen im Vak. von $4 \cdot 10^{-5}$ Torr homogenisiert. Tab. 2 gibt Auskunft über die Homogenisierungsbedingungen. Bei den kohlenstoffreichen Legierungen wurde zur Diffusionserleichterung 1% Cobalt zugesetzt. Die Legierungen waren nach dieser Behandlung gut im Gleichgewicht. Ein Teil der Legierungen wurde auch im Lichtbogen unter Argon niedergeschmolzen. Nach der Glühbehandlung bzw. nach dem Schmelzen wurden die Legierungen analytisch auf ihren Gehalt an freiem und gebundenem Kohlenstoff untersucht, wobei sich bei vanadinreichen Proben eine geringe Abnahme des Kohlenstoffgehaltes gegenüber den Einwaagewerten zeigte. Diese Abnahme ist auf den im Hydrid vorhandenen Gehalt an Sauerstoff zurückzuführen. Die Untersuchung der Legierungen erfolgte zum Großteil durch Pulveraufnahmen, wobei Vanadinreiche Proben mit Cr-K α -Strahlung und Molybdänreiche Legierungen mit Cu-K α aufgenommen wurden. Einige Sinter- und Schmelzproben wurden auch metallographisch überprüft.

Ergebnisse

System Vanadin—Wolfram

Die in diesem System in Abständen von 15 At.% gelegten und 15 Stdn. bei 1600° geglühten Legierungen erwiesen sich als einphasig. Der Verlauf der Gitterparameter ist fast linear (Abb. 1). Das von uns verwendete Vanadin hatte nach der Dehydrierung einen Parameter von 3,040 Å, welcher merklich höher als der in der Literatur für Reinvanadin angegebene Wert von $a = 3,0258$ Å liegt²¹.

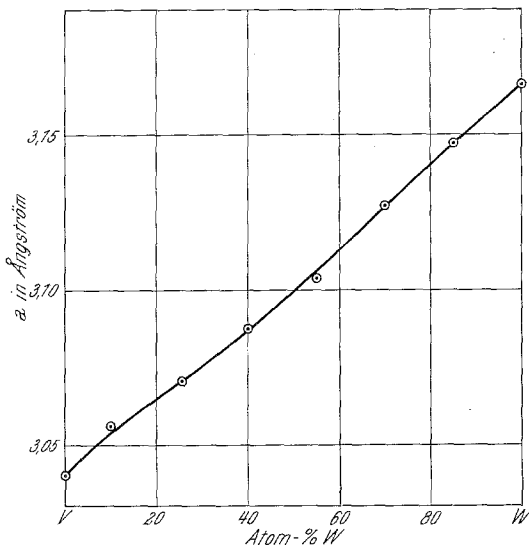


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter im System Vanadin—Wolfram

Kohlenstoff-gesättigtes Vanadin mit 1 At.% C hat eine Gitterkonstante von 3,038 Å⁹. Der von uns gefundene höhere Wert für das Metall

dürfte also auf Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffgehalt zurückzuführen sein.

²¹ A. U. Seybolt und H. T. Sumsion, J. Metals 5, 292 (1953).

System Vanadin—Kohlenstoff

Eine Legierung mit 20 At.% C enthielt neben der Metallphase ($a = 3,043$) noch die V_2C -Phase mit $a = 2,880 \text{ \AA}$, $c = 4,561 \text{ \AA}$. Eine weitere Legierung mit 31 At.% C erwies sich als einphasig (V_2C) mit $a = 2,884 \text{ \AA}$; $c = 4,568 \text{ \AA}$. Bei 40 At.% C konnten neben der Monocarbidgephase ($a = 4,128 \text{ \AA}$) noch V_2C nachgewiesen werden. Trotz verschiedener Herstellungsbedingungen gelang es uns nicht, eine vollständige Carburierung bis zu dem von *N. Schönberg*⁹ erhaltenen Wert von 49 At.% zu erreichen. Sämtliche Legierungen mit einem Gehalt von über 47 At.% C ($a = 4,173 \text{ \AA}$) enthielten bereits freien Kohlenstoff; in den meisten Fällen konnte sogar nur eine Carburierung bis 46 At.% ($a = 4,167 \text{ \AA}$) erzielt werden.

System Wolfram—Kohlenstoff

Im Randsystem wurden 10 Legierungen durch 17stdg. Vakuumglühung bei 1700° hergestellt. Die Phasen W_2C ($a = 2,993 - 4 \text{ \AA}$;

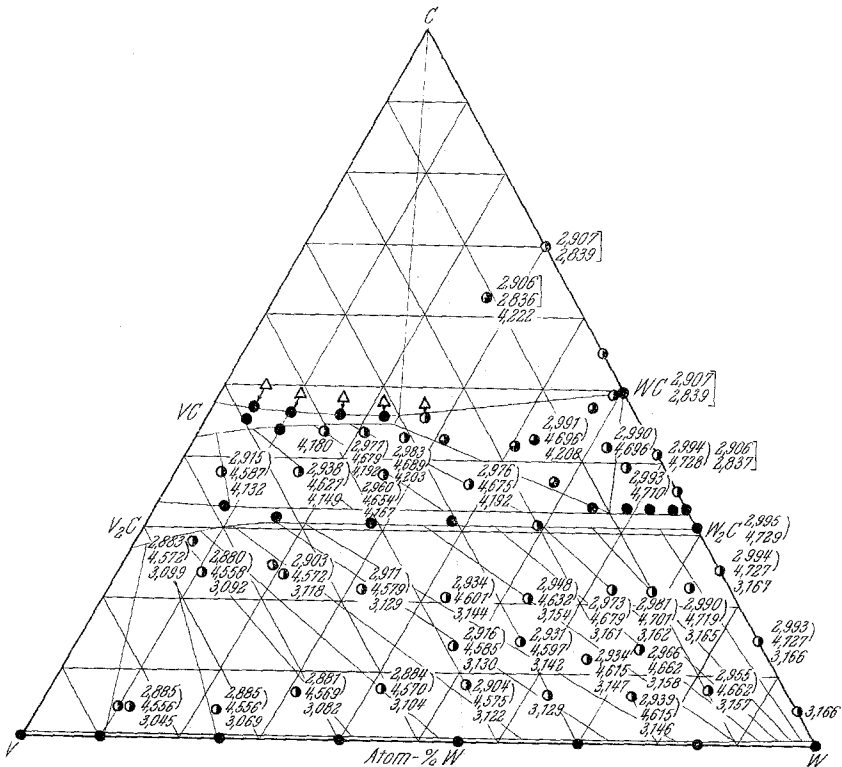


Abb. 2. Probenlage und Röntgenbefunde im System Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff
 ● Einphasig. ● Zweiphasig. ● Dreiphasig. △ Proben mit freiem Kohlenstoff. △ Pfeile deuten auf die Probenlage nach Abzug des analytisch bestimmten freien Kohlenstoffes hin. Werte in runder Klammer für die (V, W)₂C-Phase, in eckiger Klammer für WC, und ohne Klammer für die Metall- bzw. B1-Phase

$c = 4,727-8 \text{ \AA}$) und WC ($a = 2,906-7 \text{ \AA}$; $c = 2,837-9 \text{ \AA}$) konnten bestätigt werden. Eine Löslichkeit von Kohlenstoff in Wolfram konnte nicht nachgewiesen werden. Die Phase W_2C ist sehr schwer auf dem Sinterwege rein zu erhalten. Selbst nach 150stdg. Glühen bei 1800° waren noch geringe Mengen von WC und W zu erkennen. Röntgenogramme

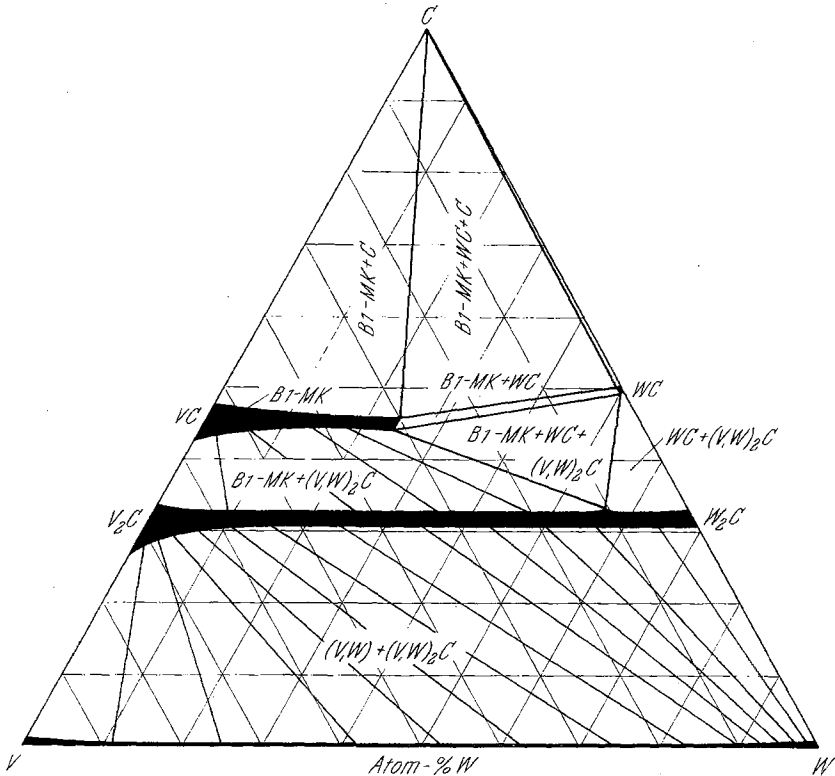


Abb. 3. Phasenaufteilung und Konodenverlauf im System Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff
 Bereich V—W— V_2C — W_2C : Schnitt bei 1500° . Bereich V_2C — W_2C —C: Schnitt bei 1800°

von Legierungen, die aus dem Lichtbogen abgeschreckt wurden, zeigten dagegen die Phase rein mit scharfer Ausbildung der Reflexe. Das Monocarbide WC zerfällt durch Schmelzen im Lichtbogen teilweise in W_2C und Kohlenstoff.

System Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff

Im ternären Gebiet wurden 53 Legierungen hergestellt und gemäß den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen homogenisiert. Die Probenlage sowie die Röntgenbefunde sind in Abb. 2 zusammengestellt. Die Phasenaufteilung des Systems bei 1500 bzw. 1800° ist in Abb. 3 wiedergegeben.

V_2C und W_2C bilden eine lückenlose Mischreihe. Der Verlauf der Gitterparameter dieser Mischreihe ist der Abb. 4 zu entnehmen.

Die bereits im System $V—Mo—C$ beobachtete, gegenüber der Metallphase bevorzugte Anreicherung des Vanadins in der Carbidphase tritt hier in verstärktem Maße auf.

Die Röntgenreflexe der Legierungen aus dem Zweiphasengebiet $(V, W)—(V, W)_2C$ waren durchwegs schärfer als jene der analogen Legierungen im System $V—Mo—C$, so daß der Konodenverlauf hier exakter festgelegt werden konnte.

Auf der kohlenstoffreichen Seite des Systems wird ein weiter Bereich der kubischen $B1$ -Lösung beobachtet. Bei 1800° nimmt VC_{1-x} rund 43 Mol-% WC auf. Den Verlauf der Gitterparameter zeigt Abb. 5. Die Parameter der Legierungen auf der kohlenstoffreichen Seite des Bereiches liegen merklich höher als jene von Legierungen an der kohlenstoffarmen Seite.

Die auf Grund von sorgfältig durchgeführ-

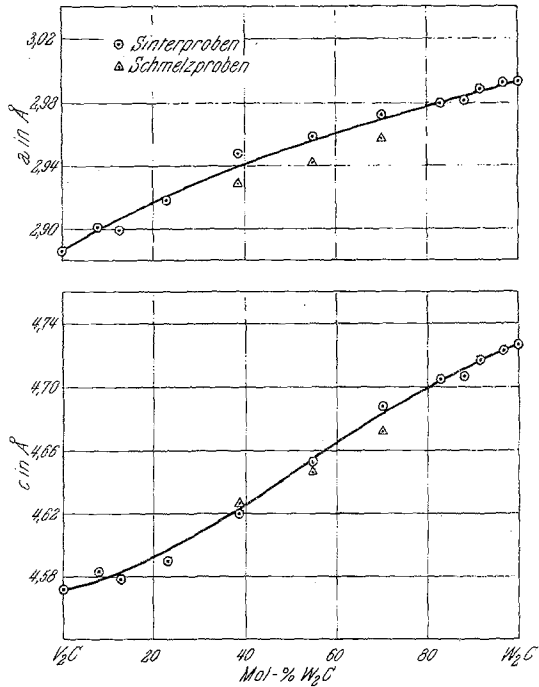


Abb. 4. Verlauf der Gitterparameter der Mischreihe $V_2C—W_2C$ × Sinterproben + Schmelzproben

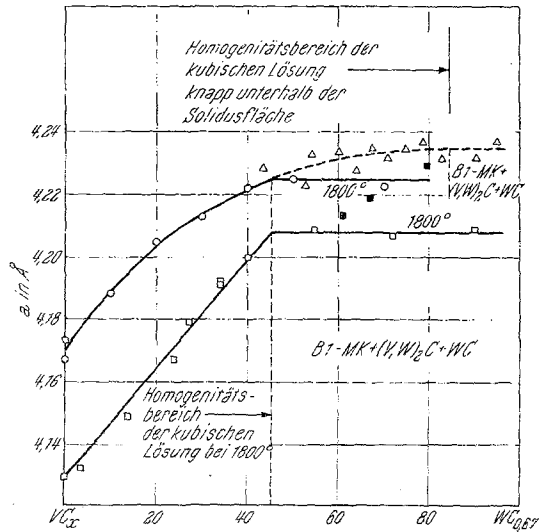


Abb. 5. Verlauf der Gitterparameter des kubischen Mischkristalls auf den Schnitten $VC_{0,79}—WC_{0,67}$ (△) und $VC_{0,85}—WC_{0,67}$ (○)
 △: Abgeschreckte Schmelzlegierungen a. d. kohlenstoffreichen Seite
 ■: Abgeschreckte Schmelzlegierungen a. d. kohlenstoffarmen Seite

ten Kohlenstoffanalysen festgelegte Begrenzungskurve gegen Kohlenstoff fällt leicht von 47 At. % C (VC_{1-x}) auf 46 At. % C am Ende des Homogenitätsbereiches der kubischen Lösung ab. Mit steigendem Wolframgehalt

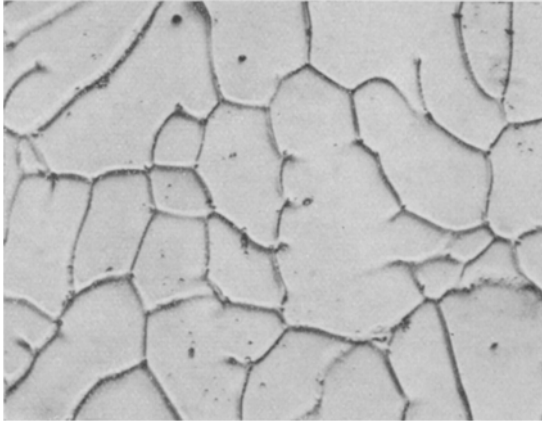


Abb. 6. Gefüge einer abgeschreckten V—W—C-Schmelzlegierung 20/49/31. Stark geätzt. $(V, W)_2C$ -Mischkristall. $\times 600$

wird die Breite des Homogenitätsbereiches geringer und beträgt bei der Grenzzusammensetzung nur mehr 2 At. % C (4 At. % C beim binären VC_{1-x}).

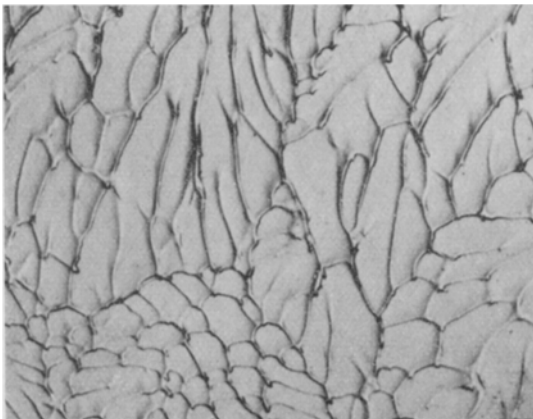


Abb. 7. Gefüge einer abgeschreckten V—W—C-Schmelzlegierung 15/42/43. Fast einphasig, röntgenographisch nur B 1-Phase feststellbar. $\times 400$

Der B 1-Mischkristall bildet ein ausgedehntes Zweiphasengleichgewicht mit der Subcarbidmischreihe und ein weiteres mit WC, in dem selbst kein merklicher Austausch bei der Gleichgewichtstemperatur festgestellt werden konnte. Das von diesen Phasen gebildete Dreiphasengleichgewicht: B 1-Mk—WC— $(V, W)_2C$ -Mk liegt auf der Mischreihe $(V, W)_2C$ bei rund 15 Mol. % V_2C .

Der Verlauf im Zweiphasenbereich $(V, W)_2C-(V, W)C_{1-x}$ weist auf eine bevorzugte Anreicherung des Vanadins in der Monocarbidphase gegenüber der Mischreihe $(V, W)_2C$ hin.

Auf der metallreichen Seite treten noch das Zweiphasengleichgewicht B1-Mk—C auf, die Begrenzungskonode liegt am Ende des Homogenitätsbereiches des B1-Mischkristalls.

Ein weiteres Dreiphasenfeld, B1-Mk—WC—C, schließt das Phasenfeld gegen die Kohlenstoffseite ab.

Untersuchungen an Schmelzlegierungen.

Abgeschreckte Schmelzlegierungen aus der Reihe V_2C-W_2C waren einphasig, wobei die Röntgenreflexe der Mischkristalle scharf waren. Seigerungen traten daher nicht auf, wie auch das Gefüge beispielsweise einer Schmelzlegierung 20/49/31 in Abb. 6 zeigt.

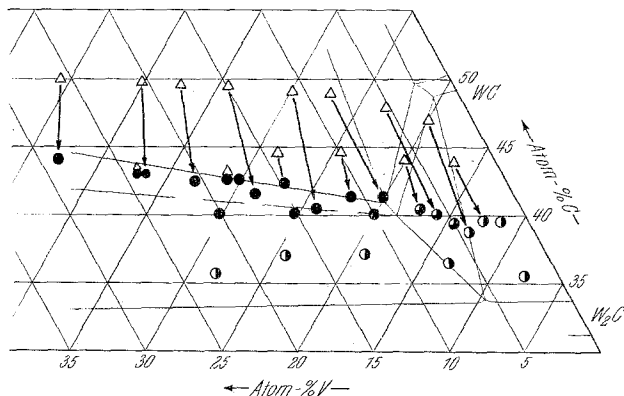


Abb. 8. Lage der Schmelzproben im Gebiet von WC

● röntgenographisch einphasig. ◐ röntgenographisch zweiphasig. ◑ röntgenographisch dreiphasig. △ Probenlage vor Abzug des freien Kohlenstoffs. Die Pfeile deuten auf die Probenlage nach Abzug des freien Kohlenstoffs hin

Auf der kohlenstoffreichen Seite konnte bei Schmelzproben ein Ansteigen des Löslichkeitsbereiches der B1-Phase festgestellt werden. Eine Legierung 15/42/43 war röntgenographisch und mikroskopisch einphasig (Abb. 7).

Um die Phasenaufteilung unterhalb der Solidusflächen möglichst genau festzulegen, wurde erneut eine Legierungsreihe in der Umgebung von WC angesetzt (Abb. 8), sorgfältig im Lichtbogen niedergeschmolzen und abgeschreckt. Die auf Grund der Röntgenuntersuchungen sowie Kohlenstoffanalysen erhaltene Phasenaufteilung ist in Abb. 9 angegeben. Bemerkenswert ist der Verlauf des Homogenitätsbereiches der kubischen B1-Phase. Ausgehend von VC_{1-x} nimmt mit zunehmendem Wolframgehalt der Kohlenstoffgehalt der Phase immer mehr ab und

das Feld verläuft mit ziemlicher Genauigkeit gegen eine hypothetische Randverbindung „ W_3C_2 “.

Gleichartiges Verhalten wird in den Systemen mit Molybdän beobachtet. Im Gegensatz zu diesem System kann aber beim Wolfram auch bei hohen Temperaturen kein vollständiger Übergang erzwungen werden; alle Legierungen mit Gehalten über 85 Mol. % „ W_3C_2 “ waren dreiphasig. Der Anstieg der Gitterparameter flacht mit zunehmendem Wolframgehalt immer mehr ab und bleibt ab etwa 60 Mol. % W_3C_2 nahezu konstant (vgl. Abb. 5). Der daraus extrapolierte Wert für ein

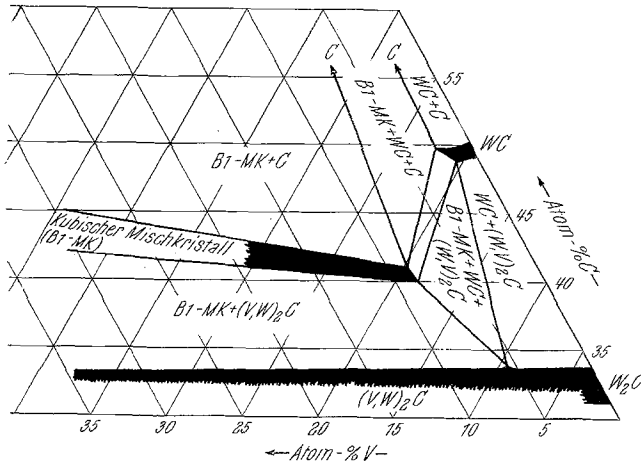


Abb. 9. Phasenfeldaufteilung im System Vanadin—Wolfram—Kohlenstoff in der Umgebung von WC und W_3C_2 knapp unterhalb der Solidusfläche ($T \sim 2400-2600^\circ$)

kubisches „ W_3C_2 “ liegt bei $a = 4,236 \text{ \AA}$, also unter dem Wert des kubischen Molybdänearbids von $a = 4,27-4,28 \text{ \AA}$.

Von K. Kirner konnte in Hartmetall-Aufspritzschichten, die nach dem Flame-Plating-Verfahren aufgebracht worden waren, das Auftreten eines kubischen Wolframcarbids mit $a = 4,23 \text{ \AA}$ beobachtet werden. Dieser Parameter liegt sehr nahe dem von uns extrapolierten Wert, und die Existenz dieser kubischen Wolframcarbidgeform ist daher nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

Unter extremen Abschreckbedingungen konnte von uns kürzlich die kubische Hochtemperaturmodifikation von Mo_3C_2 erhalten werden⁷. Ähnliche Versuche wurden auch beim Wolframcarbidgeform durchgeführt, wobei in folgender Weise verfahren wurde: Heißgepreßte Ansätze mit Kohlenstoffgehalten von 40–55 At. % wurden grob zerkleinert in Graphithülsen eingefüllt, mit einem Graphitstempel verschlossen und in einer Heizpatrone aus Graphit auf etwa 3000° erhitzt. Unter Druckanwendung ($\sim 10 \text{ Atm.}$) wurde die Schmelze durch ein im Boden der Hülse befindliches Loch von 1 mm Durchmesser mit großer Geschwindigkeit

ausgespritzt. Der aus der Düse kommende scharfe Strahl von Wolframcarbidschmelze wurde gegen eine wassergekühlte Kupferoberfläche gerichtet und die Schmelze auf diese Weise außerordentlich rasch abgekühlt. In keinem der Röntgenogramme dieser Legierungen konnten Linien einer kubischen Phase beobachtet werden; es tritt lediglich W_2C neben WC und C auf. Eine Stabilisierung durch bloßes Abschrecken gelingt daher nicht. Im Hinblick auf die Möglichkeit, Mo_3C_2 durch hohe Drücke in der kubischen Modifikation zu stabilisieren²⁵, ist allerdings anzunehmen, daß das Wolframcarbidgebiet sich ähnlich verhält. Das Auftreten hoher Drücke bei den *Kirnerschen* Versuchen durch das Aufprallen der Schmelze und durch Spannungen bei der Erstarrung des Cobaltbinders ist sehr wahrscheinlich und dürfte zu einer Stabilisierung des kubischen Wolframcarbides geführt haben.

Thermodynamische Überlegungen

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung²²

$$\left[\frac{\partial \Delta G_{(MK_1)}}{\partial x_A (MK_1)} \right]_{T, p} = \left[\frac{\partial \Delta G_{(MK_2)}}{\partial x_A (MK_2)} \right]_{T, p}$$

für ein Zweiphasengleichgewicht lassen sich die Gleichgewichte (V, W) — $(V, W)_2C$ und $(V, W)_2C$ — $(V, W)C_{1-x}$ näherungsweise thermodynamisch auswerten.

Für den Idealfall wird

$$\Delta G_{(V, W)} = RT (x_W \ln x_W + x_V \ln x_V)$$

und in gleicher Weise

$$\Delta G_{(V, W)C_{1/2}} = \Delta G_{VC_{1/2}} + x_{W_2C} (\Delta G_{WC_{1/2}} - \Delta G_{VC_{1/2}} + RT (x_{W_2C} \ln x_{W_2C} + x_{V_2C} \ln x_{V_2C}))$$

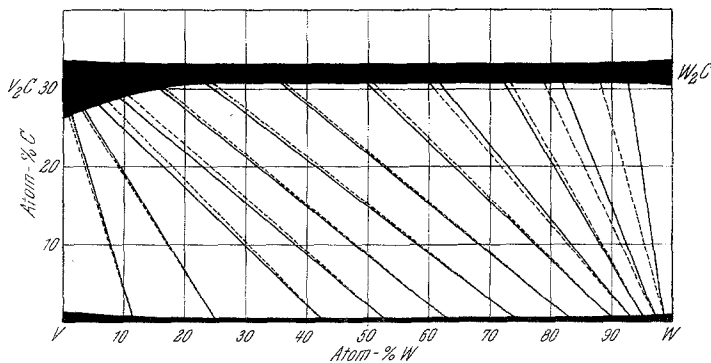


Abb. 10. Tatsächlicher (ausgezogen) und berechneter (gestrichelt) Konodenverlauf im Zweiphasenfeld (V, W) — $(V, W)_2C$ bei 1500°

²² E. Rudy, Planseeber. Pulvermetallurgie **10**, Nr. 1/2 (1962).

Differentiation und Umstellung liefert:

$$RT \ln \frac{x_W}{x_V} \cdot \frac{x_{V_2C}}{x_{W_2C}} = \Delta G_{WC_{1/2}} - \Delta G_{VC_{1/2}}$$

Die Verteilungskonstante $K = \frac{x_W}{x_V} \cdot \frac{x_{V_2C}}{x_{W_2C}}$ kann dabei als erste

Überprüfung dienen. Aus dem experimentell bestimmten Konodenverlauf — in Abb. 10 auf einer rechteckigen Basis aufgetragen — wurden die in Tab. 3 angegebenen Werte abgelesen und daraus K ausgerechnet.

Abgesehen von geringen Schwankungen wird gute Konstanz von K beobachtet, das Mischkristallverhalten scheint daher nicht beträchtlich von der Idealität abzuweichen.

Tabelle 3. Gleichgewichtskonzentrationen im Zweiphasenbereich $(V, W) - (V, W)_2C$ und daraus errechnete K -Werte*

x_W^{**}	x_{W_2C}	K
0,52	0,10	9,74
0,63	0,16	8,93
0,74	0,24	9,00
0,83	0,36	8,68
0,90	0,50	9,00
0,93	0,62	8,18
0,95	0,72	7,39
		K 8,70

* Die Randkonoden wurden wegen zu geringer Ablesegenauigkeit weggelassen.

** x_W bzw. $x_{W_2C} = 1 - x_V$ bzw. $1 - x_{V_2C}$.

Der mit dem mittleren K -Wert von 8,70 berechnete Konodenverlauf (in Abb. 10 gestrichelt eingezeichnet) stimmt mit dem gemessenen ausgezeichnet überein. Die etwas stärkeren Abweichungen auf der wolframreichen Seite sind eher auf die Schwierigkeiten bei der Festlegung der Konoden im Bereich sehr kleiner Konzentration zurückzuführen.

Mit Hilfe der oben angegebenen Gleichung erhält man:

$$\Delta G_{WC_{1/2}} - \Delta G_{VC_{1/2}} = 4,574 \cdot 1750 \log 8,72 = 7500 \text{ cal.}$$

Umrechnung auf molare Größen, die in diesem Falle das Doppelte des oben angegebenen Wertes betragen, liefert:

$$\Delta G_{W_2C} - \Delta G_{V_2C} \approx 15000 \text{ cal/Mol (1750°K)}$$

Die Gleichgewichtskonzentration im System $(V, W)_2C - (V, W)C_{1-x}$ zusammen mit den daraus errechneten K -Werten sind in Tab. 4 angeführt. Der Verlauf der Konoden konnte in diesem Falle wegen der schwierigeren Gleichgewichtseinstellung nicht so genau festgelegt werden,

wie jener im metallreichen Teil; immerhin wird aber auch hier gute Konstanz der Verteilungskonstante beobachtet. Mit einem mittleren K -Wert von 4,05 und einer Gleichgewichtstemperatur von 2050°K erhält man nach der gleichen Methode:

$$\Delta G_{\text{WC}_{(1-x)}} - \Delta G_{\text{VC}_{(1-x)}} - (\Delta G_{\text{WC}_{1/2}} - \Delta G_{\text{VC}_{1/2}}) = 5700 \text{ cal}$$

Substitution für $\Delta G_{\text{W}_2\text{C}} - \Delta G_{\text{V}_2\text{C}}$ und Verdoppelung auf den molaren Wert liefert schließlich:

$$\Delta G_{\text{WC}_{(1-x)}} - \Delta G_{\text{VC}_{(1-x)}} = 20700 \text{ cal/Mol (2050°K)}$$

Thermodynamik des „kubischen“ WC

Die Pseudozweistoffe der sehr stabilen Monocarbide der 4a- und 5a-Metalle mit WC sind durch weite Homogenitätsbereiche auf der kubischen Seite gekennzeichnet, während umgekehrt im WC fast keine Löslichkeiten bestehen. Das hexagonale WC ist also in der Lage, sich dem B1-Gitter anzupassen bzw. in eine kubische Form überzugehen. In einer früheren Arbeit²² wurde ein Ansatz entwickelt, aus dem unter Zuhilfenahme der Löslichkeitskurven auf die Umwandlungsenergie $\text{WC}_{\text{hex.}} \rightarrow \text{WC}_{\text{kub.}}$ geschlossen werden kann. Danach liegt die Homo-

Tabelle 4. Gleichgewichtskonzentrationen im Zweiphasenbereich $(\text{V}, \text{W})_2\text{C} - (\text{V}, \text{W})\text{C}_{1-x}$ und daraus errechnete K -Werte

$x_{\text{W}_2\text{C}}$	$x_{\text{WC}_{1-x}}$	K
0,145	0,045	3,60
0,375	0,12	4,40
0,53	0,245	3,48
0,70	0,33	4,74

genitätsgrenze an der Stelle, wo die partielle freie Enthalpie des Wolframcarbids im kubischen Mischkristall der Umwandlungsenergie $\text{WC}_{\text{kub.}} \rightarrow \text{WC}_{\text{hex.}}$ entspricht. Es ist also $\overline{\Delta G_{\text{WC (B1-Lösung)}}} = \Delta G_U$, wobei im Idealfall $\overline{\Delta G_{\text{WC}}} = RT \ln x_{\text{WC}}$ gilt. Der Nichtidealität kann nach einem vereinfachten Ansatz von *van Laar* Rechnung getragen²³ werden und nach einer „Trial and Error“-Methode⁶ die wahrscheinlichsten Wechselwirkungskoeffizienten ermittelt werden. Am günstigsten ist es dabei, Partner zu wählen, deren Atomradien ähnlich dem des Wolframs sind, in diesen Fällen, beispielsweise beim Titan, sind nur geringe Wechselwirkungsparameter zu erwarten. Die aus einigen Pseudozweistoffen errechneten Umwandlungsenergien (bei rd. 2000°K) sind zusammen mit den ermittelten Wechselwirkungsparametern in Tab. 5 zusammengestellt. Die er-

²³ E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel, *Mh. Chem.* **91**, 176 (1960).

rechneten Werte der Umwandlungsenergien liegen alle bei + 2000 cal/Mol. Nach höheren Temperaturen sinken diese Werte beträchtlich. So erhält man beim System TiC—WC, bei dem die Löslichkeitskurve auch bei hohen Temperaturen genau untersucht wurde, bei einer Temperatur von 2750°K (Zersetzungspunkt von WC = 2870°K) einen Wert von nur mehr + 300 cal/Mol.

Tabelle 5. Aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven einiger MeC—WC-Systeme. Errechnete Umwandlungsenergien $W_{\text{Chex.}} \rightarrow \text{„WC}_{\text{kub.}}\text{“}$

System	Wechselwirkungsparameter ϵ_{ij} cal · 10 ⁻⁴	Berechnete Umwandlungsenergie G_{U} cal/mol
TiC—WC	+ 0,18	2000 bis 2150
VC—WC	+ 0,30	2000 bis 2300
NbC—WC	+ 0,60	2000 bis 2200
ZrC—WC	+ 0,70	2000 bis 2200

Die gleiche Tendenz ist im übrigen auch in den analogen Systemen mit Molybdän zu beobachten. Die hexagonale Molybdänphase der Formel Mo_3C_2 (früher MoC), die bereits eine dem kubischen Typ²⁴ verwandte Struktur hat²⁵, wird bei hohen Temperaturen gegenüber der kubischen Form immer instabiler⁷. Ein Übergang der hexagonalen in die kubische Form bei Temperaturen über 2000°C konnte ebenfalls wahrscheinlich gemacht werden. Auch gelingt eine Stabilisierung der kubischen Form durch sehr geringe Zusätze an Uran, Thorium sowie Bor leicht^{26, 27}.

Ein weiterer Umstand, dem früher noch zu wenig Beachtung geschenkt wurde, betrifft den Kohlenstoffgehalt der Mischkristalle. Nach unseren bisherigen Untersuchungen in dem System Me—Mo—C tendieren die Mischkristallbereiche durchwegs nach der metallreichen Seite, also ausgehend von MeC nach Mo_3C_2 ^{6, 7}. Die gleichen Verhältnisse werden in den Systemen mit Wolfram beobachtet. Eine Stabilisierung des kubischen (W, V) C_{1-x} -Mischkristalls gelingt daher leichter in kohlenstoffärmeren Legierungen. Streng genommen kann daher nicht von einem Teilsystem MeC—WC, sondern MeC_{1-x} —WC, wobei x mit steigendem Wolframgehalt immer größer wird und sich schließlich dem Grenzwert 0,33 nähert, gesprochen werden. Eine kubische Modifi-

²⁴ E. V. Clougherty, K. H. Lothrop und J. A. Kafalas, Nature [London] **191**, 1194 (1961).

²⁵ H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

²⁶ E. Rudy, Diskussionsvortrag 4. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1961.

²⁷ E. Rudy, F. Benesovsky und L. E. Toth, Z. Metallkunde, demnächst.

kation des Wolframcarbids müßte demnach eher eine Zusammensetzung entsprechend W_3C_2 haben. Dies würde auch im Einklang mit den Anschauungen von *R. E. Rundle*²⁸ stehen, wonach durch die sich mit zunehmendem Kohlenstoffdefekt verringernde Valenzelektronenkonzentration eine Annäherung an die Verhältnisse bei den Carbiden der 5a-Metalle erreicht wird.

Konodenberechnung

Obwohl den thermodynamischen Rechnungen, die auf Schnitten bei Einzelsystemuntersuchungen fußen, nur Näherungscharakter zukommt, besitzen sie doch beträchtlichen Aussagewert.

So kann mit Hilfe der Gleichungen eine Vorausberechnung des Konodenverlaufes für andere Temperaturen, die experimentell schwer zu beherrschen sind, durchgeführt werden. Damit können dann gewisse Voraussagen für das Verhalten solcher Stoffe unter diesen Bedingungen gemacht werden.

Ferner bieten die Überlegungen auch die Möglichkeit, die Verhältnisse in noch nicht untersuchten Vielkomponentensystemen vorauszusagen: So können z. B. die aus den Systemen V—W—C und V—Mo—C ermittelten Daten zur Vorausberechnung des Systems Mo—W—C* benützt werden. Aus den errechneten Daten

$$\Delta G_{Mo_2C} - \Delta G_{V_2C} = 8240 \text{ cal/Mol}$$

sowie den früher angegebenen Werten für das System V—W—C errechnet sich:

$$\Delta G_{W_2C} - \Delta G_{Mo_2C} = 6760 \text{ cal/Mol}$$

Die Verteilungskonstante für das Zweiphasengleichgewicht (Mo, W)—(Mo, W)₂C erhält man aus der oben angegebenen Gleichung (1750°K)

$$\Delta G_{WC_{1/2}} - \Delta G_{MoC_{1/2}} = 4,574 \cdot 1750 \log K$$

$$K = \frac{x_W}{x_{Mo}} \cdot \frac{x_{Mo_2C}}{x_{W_2C}}$$

Für 1750°K erhält man mit den oben angegebenen Daten $K = 2,57$. Der damit errechnete Konodenverlauf stimmt mit den zur Zeit bekannten experimentellen Werten tatsächlich gut überein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* bestens für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

* Das System Mo—W—C ist bereits von *H. J. Albert* und *J. T. Norton*⁴ in den Grundzügen aufgeklärt worden. Zur Zeit sind bei uns an diesem System eingehende Untersuchungen im Gange.

²⁸ *E. R. Rundle*, *Acta Cryst.* [London] **1**, 180 (1948).