

Zur Entmischung von kubischen Mehrstoffcarbiden

Von

R. Kieffer, H. Nowotny, A. Neckel, P. Ettmayer und L. Usner

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Januar 1968)

Die Mischungslücke in den Systemen: TiC—{ZrC, HfC} und VC—{NbC, TaC} wird im Bereich von 1200° C bis zur Temperatur des kritischen Punktes experimentell ermittelt und mit Hilfe der freien Exzeß-Enthalpie von der Form: $\Delta G^E = x(1-x)\{(a_0 + a_1 T) + (2x-1)(b_0 + b_1 T)\}$ berechnet.

The miscibility gap within the systems: TiC—{ZrC, HfC} and VC—{NbC, TaC} has been experimentally determined in the region from 1200° C up to the temperature of the critical point. A calculation of the binodal curve has been carried out by means of an excess free enthalpy of the form: $\Delta G^E = x(1-x)\{(a_0 + a_1 T) + (2x-1)(b_0 + b_1 T)\}$.

Das Mischungsverhalten der hochschmelzenden Übergangscarbide ist seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen, spielen doch Mischcarbide, insbesondere jene der kubischen Monocarbide, eine erhebliche Rolle als Konstituenten in technischen Legierungen. Bei näherer Betrachtung handelt es sich um den Bereich (T^I , T^{II}) C_{1-x} (es wird hier statt TiC_{1-x} usw. stets TiC usw. geschrieben), im Dreistoff: T^I — T^{II} —C. Relativ früh wurde erkannt¹, daß die Mischungstendenz der analogen Carbide der Volumregel folgt, d. h., daß, sofern die relativen Gitterparameterunterschiede unter 15% (Hume—Rothery-Regel) liegen, lückenlose Mischreihen gebildet werden. Im anderen Falle (15%) sind Mischungslücken bis zum Schmelzgleichgewicht zu erwarten. Diese Regelmäßigkeit

¹ H. Nowotny und R. Kieffer, Z. Metallforsch. 2, 257 (1947).

konnte später bei einer Reihe von HfC- und UC-haltigen Systemen bestätigt werden² und hat sich auch für Carbonitrid- und verwandte Systeme bewährt³.

Es zeigt sich bereits bei der Herstellung derartiger Mischcarbide, welchen häufig bereits eine geringe Menge an Kobalt (1%) zur Diffusionserleichterung zugesetzt war, daß für die Gleichgewichtseinstellung besondere Maßnahmen, z. B. — neben dem Hilfsmetall — genügend hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Aus diesem Grunde wurde auch gelegentlich von der Carburierung der Oxidgemenge oder von den entsprechenden Legierungen ausgegangen. Im allgemeinen wurde gefunden, daß der Nichtgleichgewichts-Zustand, der sich meistens durch Vorliegen mehrerer Mischcarbidgebiete röntgenographisch zu erkennen gibt, nach erneuter Wärmebehandlung bei noch höherer Temperatur in Richtung auf ein einheitliches Mischcarbidgebiet verschoben werden konnte. Diskrepanzen in der Frage, ob eine Mischungslücke verbleibt oder ob sie geschlossen wird, bestehen z. B. noch beim quasibinären System: UC—HfC⁴. Eine Entscheidung bei derartigen Fällen ermöglicht das Studium von quasiternären Systemen vom Typ $T^{\text{I}}\text{C}—T^{\text{II}}\text{C}—T^{\text{III}}\text{C}$, bei welchen man das Schließen der Mischungslücke isotherm verfolgen kann. Derartige Fälle, wie z. B. HfC—UC—TaC, wurden bereits früher in isothermen Schnitten mit Hilfe von Gitterparameterbestimmungen untersucht⁵; sie bestätigen die Existenz einer Mischungslücke bei rund 2050° C, die verhältnismäßig klein ist und eine etwas asymmetrische Lage bezüglich HfC—UC besitzt. Aus derartigen Messungen ergab sich ein Hinweis, daß auch das System: TiC—HfC bei genügend tiefen Temperaturen eine Mischungslücke haben dürfte. Diese experimentellen Befunde lassen sich durch die Annahme einer regulären Mischung gemäß dem symmetrischen Ansatz $\Delta G^E = \sum a_{ij}x_i x_j$ hinsichtlich der Binodalkurve, der beobachteten Konoden und somit der Wechselwirkungsparameter in befriedigender Weise interpretieren. Wenn man die UC-haltigen Systeme nicht mit einbezieht, findet man, daß die Mischungstendenz zwischen den lückenlos-mischbaren Carbiden zwischen der 4a- und 5a-Gruppe (negatives a , also exotherme Mischung) ausgeprägter ist, als bei den 4a—4a-Carbiden und 5a—5a-Carbiden, bei welchen ein positives a , also eine endotherme Mischung, vorliegt. Die positiven Wechselwirkungsparameter wurden in der Folge auch für die Abschätzung der kritischen Mischungstemperatur,

² H. Nowotny, R. Kieffer und F. Benesovsky, *Rév. Métallurgie* **55**, 453 (1958); H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, Ch. Brukl und E. Rudy, *Mh. Chem.* **90**, 669 (1959).

³ H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, *Mh. Chem.* **91**, 348 (1960).

⁴ H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **89**, 701 (1958).

⁵ E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel, *Mh. Chem.* **91**, 176 (1960).

entsprechend: $T_k = \frac{a}{2R}$ herangezogen⁵. Naturgemäß handelt es sich hierbei um eine sehr grobe Abschätzung, da sowohl die Annahme der Entropie für ideale Lösung wie auch der Produktansatz für die Reaktionswärme im allgemeinen unzureichend sind. Von den Wechselwirkungsparametern sieht man aber nichtsdestoweniger, in welchem Falle beobachtbare Mischungslücken erwartet werden können. Dies sollte zutreffen für die Systeme: TiC—HfC, VC—NbC, ferner auch für ZrC—UC, NbC—UC und wegen der Ähnlichkeit von Zr-Carbid und Hf-Carbid, für welche sich eine praktisch athermische Mischung ergibt, auch für TiC—ZrC.

In dem letztgenannten System wurde bereits früher von *Nowotny* und *Kieffer* die beschränkte Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen festgestellt, während bei hohen Temperaturen ein lückenloser Übergang der beiden Carbide besteht¹. In der Zwischenzeit haben *Kowalskii* und *Vrzheshch*⁶ den Verlauf dieser Mischungslücke sowohl durch Zerfall ursprünglich homogener Mischcarbide wie auch durch Reaktion der Carbid-Komponenten angenähert ermittelt. Die Streuung ist naturgemäß erheblich (s. weiter unten) und bringt die träge Gleichgewichtseinstellung zum Ausdruck. Dazu kommt noch, daß die Ermittlung der Binodalkurve aus Gitterparameter-Messungen erfolgt; diese Parameter hängen aber vom Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, in beträchtlichem Maße auch von der gelegentlichen Anwesenheit von Stickstoff und Sauerstoff ab. Die Mischungslücke in den Systemen: TiC—ZrC und TiC—HfC wurde auch von *Brukl* und *Harmon*⁷ bei 1500° C beobachtet; die Lücke verkleinert bzw. schließt sich bei dieser Temperatur mit zunehmendem Kohlenstoffdefekt.

In den meisten technischen Hartmetallen treten nicht die reinen pseudobinären kubischen Mischkristalle, sondern pseudoternäre durch Einlegieren des hexagonalen WC auf. Bei diesen Mischkristallen, z. B. im System TiC—HfC—WC, wurde ebenfalls eine Aufspaltung in zwei pseudoternäre kubische Carbidphasen festgestellt, obwohl die kubischen Komponenten TiC und HfC im untersuchten Temperaturbereich eine lückenlose Mischkristallreihe bilden⁸.

Bestimmung der Mischungslücken in den kubischen Monocarbid-Kombinationen: TiC—{ZrC, HfC}; VC—{NbC, TaC}

Im Hinblick auf die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der reinen Carbid-Komponenten bietet sich für die Untersuchung des Mischungsverhaltens bei nicht zu hohen Temperaturen nunmehr auch die Technik

⁵ A. E. Kowalskii und E. Ya. Vrzheshch in: Hard Metals Production Technology and Research in the USSR, herausgegeben von S. J. Bashkurov, Pergamon Press, 1964.

⁷ C. E. Brukl und D. P. Harmon, AFML-TR-65-2, Part II, Vol. I V, 1966.

⁸ Diplomarbeit E. Malits, Technische Hochschule Wien, 1967.

des Hilfsmetallbades an, worüber vor kurzem ausführlich von *Jangg*, *Kieffer* und *Usner*⁹ berichtet wurde. Bezüglich des Verfahrens sei auf diese Arbeit verwiesen. Nach den bisherigen Erfahrungen beeinflußt das Hilfsmetall Kobalt die Natur der 4a- und 5a-Carbide und ihrer Mischcarbide nicht oder nur unwesentlich, was sich dann lediglich in der Härte zu erkennen gibt. Typische Änderungen im Gitterparameter wurden jedoch bisher nicht beobachtet. Die Anwendung des Kobaltbades gibt vielmehr die Sicherheit, Carbide mit maximalem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff ins Gleichgewicht zu setzen. Für die genaue Ermittlung der Mischungslücken ist das Hilfsmetallbad jedoch nur beschränkt geeignet, da man zwar den Bereich von 1300—1500° C einigermaßen erfassen, aber die ausgeprägte Zonenkristallbildung nicht verhindern kann. Neben dem Hilfsmetall wurde daher außerdem der Weg einer Carburierung der metallischen Mischkristalle eingeschlagen. Dabei hat man allerdings zu berücksichtigen, daß die atomare Metallmischung nicht zwangsläufig in einem Schritt zum Carbidsmischkristall führen muß, weil unter Umständen die Lage der Konoden im Zweiphasengebiet: (T^I , T^{II})-Mischkristall + (T^I , T^{II})-C-Mischkristall, von einem T^I -reichen Mischkristall zu einem T^{II} -reichen Carbidsmischkristall verlaufen kann, was z. B. beim System Hf—Ta—C der Fall ist¹⁰. Die höhere Stabilität des Hf-reichen Carbides mit dem im Vergleich Ta-reichen Metallmischkristall wird sich zweifellos auch in der Kinetik der Carburierung bemerkbar machen. Ferner wurde die Methode der isothermen Verdampfung versucht, bei welcher das Hilfsmetall (Kobalt) im Hochvakuum verdampft wird unter Zurücklassung des Carbids. Wegen des geringen Dampfdrucks von Kobalt kann man hier 1700° C kaum unterschreiten, andererseits besteht dabei schon die Möglichkeit der teilweisen Metallverdampfung aus den Carbiden. Aus diesem Grund fand außerdem der Zusatz zur Diffusionserleichterung (2% Co) Anwendung unter Bedachtnahme darauf, daß die Gleichgewichtseinstellung (Mischungslücke) von beiden Seiten erreicht werden sollte, also 1. ausgehend von den Carbids-Komponenten, 2. ausgehend vom homogenen Mischcarbid.

Die Ergebnisse für die Systeme: TiC—ZrC; TiC—HfC; VC—NbC und VC—TaC sind in den nachstehenden Abb. 1—4 wiedergegeben. Als gemeinsames Merkmal kann man die schwach unsymmetrische Lage der Mischungslücke betrachten, die — wie bereits von *Jangg*, *Kieffer* und *Usner*⁹ bemerkt — jeweils mehr nach der TiC- bzw. VC-Seite, also nach dem tieferschmelzenden Carbid zu, verschoben ist. Dies steht mit der allgemeinen Regel in Einklang, wonach die höher schmelzende Komponente oder Verbindung mehr löst als die tiefer schmelzende, was ins-

⁹ *G. Jangg, R. Kieffer und L. Usner, J. Less-Common Metals* **14**, 269 (1968).

¹⁰ *E. Rudy und H. Nowotny, Mh. Chem.* **94**, 507 (1963).

besondere bei isotypen Komponenten oder Pseudokomponenten gilt. Die Streuung der nach den verschiedenen Methoden erreichten Endzustände ist zwar beträchtlich, doch dürfte die Asymmetrie weniger mit der Tatsache zusammenhängen, daß die Gleichgewichtseinstellung auf der Seite des höher schmelzenden Carbides langsamer vor sich geht. Bemerkenswert

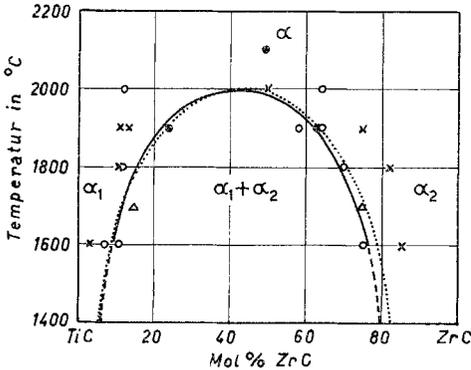


Abb. 1

Abb. 1. Mischungslücke im System TiC—ZrC

- | | | |
|---|---------------------------------|---|
| — | experimentelle | } Löslichkeitskurve |
| ⋯ | berechnete | |
| ○ | aus den Randkomponenten | } Kovalski und
Vrzhesch ⁶
eigene
Untersuchungen |
| × | aus dem homogenen Mischkristall | |
| △ | durch isothermes Abdampfen | |
| ● | aus dem homogenen Mischkristall | |

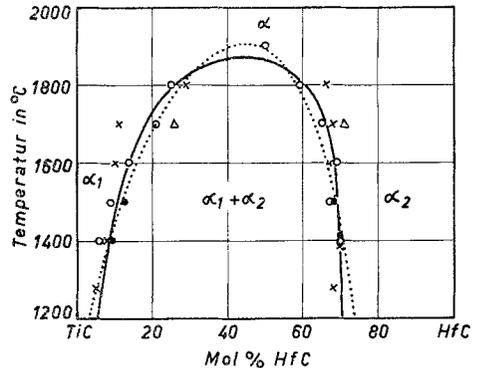


Abb. 2

Abb. 2. Mischungslücke im System TiC—HfC

- | | | |
|---|---|---------------------|
| — | experimentelle | } Löslichkeitskurve |
| ⋯ | berechnete | |
| ○ | aus den Randkomponenten | |
| × | aus dem homogenen Mischkristall | |
| △ | durch isothermes Abdampfen | |
| ● | durch Carburierung des Metallmischkristalls | |

sind die Unterschiede zwischen kurzzeitigem (1 Stde.) und langfristigem (50 Stdn.) Carburieren, aus denen man den relativ komplizierten kinetischen Ablauf der Kohlenstoff-Aufnahme erkennen kann. Im Falle von VC—TaC ist die Carburierung offensichtlich mit einem Shift der Mischungslücke nach einer weniger ausgeprägten Asymmetrie verbunden. Außerdem sieht es so aus, als ob ein aus dem homogenen Mischkristall eingeleiteter Zerfall über die Gleichgewichtslage hinaus nach geringeren Löslichkeiten führt, während sich, wenn man von den Komponenten ausgeht, eine höhere Löslichkeit einstellt. Beides mag mit metastabilen Zuständen, die von der Nukleation abhängen, in Zusammenhang stehen.

Die Gesamtheit der Meßpunkte, die durch Interpolation der Gitterparameter der lückenlosen Carbidreihen gewonnen sind, spricht beim System: TiC—ZrC für eine etwas weniger ausgedehnte Mischungslücke als von *Kowalskii* und *Vrzheschch*⁶ angegeben. Vergleicht man die früher

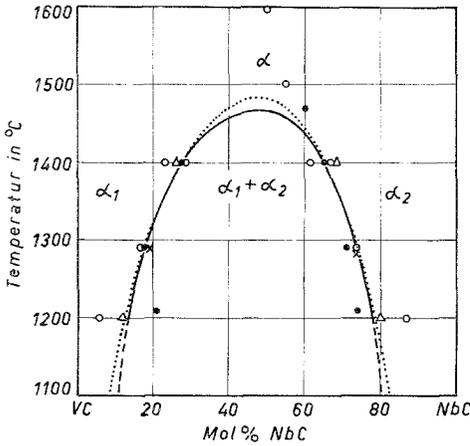


Abb. 3

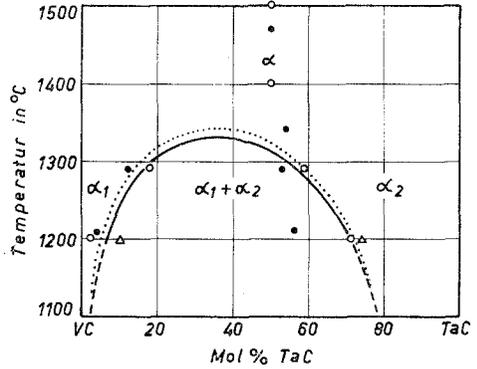


Abb. 4

Abb. 3. Mischungslücke im System VC—NbC

- experimentelle } Löslichkeitskurve
- berechnete } Löslichkeitskurve
- aus den Randkomponenten
- × aus dem homogenen Mischkristall
- △ 1stdg. } Carburierung des Metallmischkristalls
- 50stdg. } Carburierung des Metallmischkristalls

Abb. 4. Mischungslücke im System VC—TaC

- experimentelle } Löslichkeitskurve
- berechnete } Löslichkeitskurve
- aus den Randkomponenten
- △ 1 stdg. } Carburierung des Metallmischkristalls
- 50 stdg. } Carburierung des Metallmischkristalls

ermittelten Wechselwirkungsparameter für TiC—HfC ($a = + 6,8$ kcal) und für VC—NbC ($a = + 2,4$ kcal), so sieht man unschwer ein, daß die kritische Mischungstemperatur im ersten Fall (und damit auch für TiC—ZrC) höher ist als bei VC—NbC (und näherungsweise auch VC—TaC). Zahlenmäßig liegen aber die aus den Wechselwirkungsparametern berechneten Entmischungstemperaturen mit rund 1700 bzw. 600° K wesentlich tiefer. Dies ist aber keineswegs überraschend, weil weder eine Temperaturabhängigkeit von ΔG^E noch ein Ansatz eingeführt wurde, der die Asymmetrie der Mischungslücke zu berücksichtigen vermag. Die Abhängigkeit vom Kohlenstoffdefekt dürfte weniger ins Gewicht fallen.

Wegen der oben erwähnten unzureichenden Gleichgewichtseinstellung dürften allerdings die experimentell beobachteten Entmischungstemperaturen eher zu hoch als zu niedrig sein. Um der unsymmetrischen Lage der

Tabelle 1. Berechnete Konstanten für den Ansatz der freien Zusatzenthalpie

System	a_0 kcal · Mol ⁻¹	a_1 cal · Mol ⁻¹ · Grad ⁻¹	b_0 kcal · Mol ⁻¹	b_1 cal · Mol ⁻¹ · Grad ⁻¹
TiC—ZrC	10,6	— 0,70	— 4,40	1,60
TiC—HfC	3,55	2,30	— 7,45	3,15
VC—NbC	7,00	0,00	— 3,10	1,65
VC—TaC	16,4	— 6,65	— 12,30	6,65

Tabelle 2. Freie Zusatzenthalpie (unsymm. Ansatz) und freie Zusatzenthalpie (symm. Ansatz) für $x = 0,5$

System	T_k in °K (experimentell)	T in °K	ΔG^E kcal/mol	ΔG^E kcal/mol (symm. Ansatz)
TiC—ZrC	2270	2300	2,2	2,3
TiC—HfC	2130	2200	2,2	2,1
VC—NbC	1740	1750	1,7	1,7
VC—TaC	1600	1650	1,4	1,6

Mischungslücken Rechnung zu tragen, wurde für die Abschätzung der freien Zusatzenthalpien folgender Ansatz benützt:

$$\Delta G^E = x(1-x)\{(a_0 + a_1T) + (2x-1)(b_0 + b_1T)\}.$$

Für die chemischen Potentiale der beiden Carbid-Komponenten erhält man mit obigem Ansatz

$$\Delta \mu_1 = RT \ln(1-x) + (a_0 + a_1T)x^2 + (b_0 + b_1T)x^2(4x-3)$$

$$\Delta \mu_2 = RT \ln x + (a_0 + a_1T)(1-x)^2 + (b_0 + b_1T)(1-x)^2(4x-1),$$

wobei x den Molenbruch der zweiten Carbid-Komponente bedeutet. Die Bedingungen für das Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes T_k

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} = 0$$

und

$$\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial x^3} = 0$$

liefern folgende Beziehungen: (x_k = Molenbruch des kritischen Entmischungspunktes)

$$RT_k (1/x_k + 1/1-x_k) = 2(a_0 + a_1T_k) + 6(b_0 + b_1T_k) (2x_k-1)$$

und

$$RT \{1/(1-x_k)^2 - 1/x_k^2\} = 12(b_0 + b_1T_k).$$

Die Konstanten a_0 , a_1 , b_0 und b_1 des Ansatzes werden aus den experimentell bestimmten Werten für die gegenseitige Löslichkeit (x^I , x^{II}) mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_1^I = \mu_1^{II}$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II}$$

und aus den Bedingungen für den kritischen Entmischungspunkt ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Mit den so bestimmten Konstanten a_0 , a_1 , b_0 , b_1 wurden für die oben angeführten Systeme die Löslichkeitskurven berechnet (punktierte Linie); der experimentelle Kurvenverlauf (geschlossene Linie) wird, wie aus Abb. 1 bis 4 ersichtlich, befriedigend wiedergegeben. Der Ansatz erlaubt ferner eine Abschätzung der ΔG^E -Werte. Für deren Aufteilung auf ΔH und ΔSE dürfte vor allem die experimentelle Genauigkeit in den Daten nicht ausreichend sein. Tab. 2 gibt schließlich die Werte von ΔG^E für den Molenbruch $x = 0,5$ für Temperaturen T knapp oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur T_k wieder.

Die ΔG^E - und damit auch die ΔG -Kurven der betrachteten Systeme sind unsymmetrisch. Bei allen Systemen ist das Maximum von ΔG^E nach der Komponente mit dem kleineren Molvolumen verschoben. Der Grenzwert der chemischen Zusatzpotentiale μ_i^E bei verschwindender Konzentration der zweiten Carbid-Komponente ist gegeben durch:

$$\lim_{x=1} \mu_1^E = (a_0 + a_1T) + (b_0 + b_1T)$$

$$\lim_{x=0} \mu_2^E = (a_0 + a_1T) - (b_0 + b_1T).$$

Die Anwendung dieser Beziehungen auf die betrachteten Carbidssysteme zeigt, daß der Einbau eines Carbids in ein Gitter mit kleinerem Volumen einen höheren Arbeitsaufwand erfordert.

Dem US Government danken wir für teilweise Unterstützung dieser Arbeit.