

Die „MoC“-Phase mit WC-Struktur

Von

Julius Schuster, Erwin Rudy und Hans Nowotny

Institut für physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich, und
Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon, U.S.A.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Februar 1976)

The "MoC"-Phase with WC Structure

Molybdenum carbide of formula MoC with WC type structure is a low temperature phase. The formation of this carbide is enhanced by the presence of some iron, cobalt or nickel. MoC and WC form a complete series of solid solutions with WC type structure.

Nach dem mehrfach und genau untersuchten Zustandsdiagramm des Systems: Molybdän—Kohlenstoff besteht, zumindest oberhalb 1190 °C, kein Molybdän-carbid MoC mit WC-Struktur¹, obwohl mehrere Autoren über die Existenz eines derartigen Molybdän-carbids berichten. Der erste Befund darüber stammt von *Tutiya*², der von einer Tieftemperaturphase spricht und die Gitterparameter angibt (Tab. 1). Die offenbar gleiche Kristallart beschreiben auch *Sykes* et al.³; allerdings soll diesen Autoren zufolge die Struktur von „MoC“ komplizierter als der WC-Typ sein.

Zu einer ähnlichen Auffassung gelangten auch *Matthias* et al.⁴ auf Grund von Untersuchungen an Lichtbogen-geschmolzenen Proben mit Ansatz von 52 At% C. Ohne Zahlenangaben wird bemerkt, daß das Pulverdiagramm jenem von *Sykes* et al. entspricht, abgesehen von etwas größeren Netzebenen-Abständen, was dem höheren C-Gehalt zugeschrieben wurde. In dieser Zeit war allerdings der verwickelte Aufbau des Mo—C-Systems unbekannt, so daß eine einwandfreie Zuordnung der Interferenzen gar nicht möglich war. Die „MoC“-Phase mit WC-Typ wurde dagegen von *Kuo* et al.⁵ einwandfrei bestätigt (Tab. 1) und schließlich auch von *Browning* et al.⁶ beobachtet. In den beiden Fällen^{5,6} entstand die in Rede stehende Phase durch Reaktion von Molybdän mit CO bei 700—900 bzw. 680—850 °C.

Tabelle 1. Gitterparameter von MoC

Lit.	Reaktion (System)	Zusammensetzung (At%)				Metall	Temp., °C
		Mo	C	N	O		
2	Mo + CO						750—800
5	Mo + CO						700—900
10	Mo ₂ C + N ₂	67,4	31,2	1,4			1100 (14 Stdn.) 1450 (1 Stde.)
11	Mo ₂ C + N ₂	66,3	31,1	1,8			1100
11	Mo ₂ N + C	56,3	39,3	3,6			
	Mo—C—Fe	35	40			25 Fe	heißgepreßt u. geschmolzen
	Mo—C—Fe	42	56			2 Fe	+ 1150 (300 Stdn.)
	Mo—C—Co	50	35	10 ppm	25 ppm	15 Co	+ 1050 (384 Stdn.) wie oben
		59	38	12 ppm	20 ppm	3 Co	+ 1050 (384 Stdn.) wie oben
	Mo—C—Ni	52	38			10 Ni	+ 1050 (384 Stdn.) wie oben
		60	31			9 Ni	+ 1050 (384 Stdn.)

Nach *Browning* et al. soll „MoC“ mit WC-Typ unterhalb 700 °C instabil werden. In diesem Zusammenhang sei noch ein weiteres Mo-Carbid, γ' -MoC, erwähnt, das *Kuo* et al. durch Carburieren von Molybdän bei tiefen Temperaturen hergestellt haben, das aber offensichtlich kein zweites Mal erhalten werden konnte. Es wurde daher die Vermutung geäußert, daß „MoC“ mit WC-Typ und γ' -MoC mit einer eng dazu verwandten Struktur Fremdstoff-stabilisierte Phasen seien⁷. Eine Sauerstoffstabilisierung war nicht nur wegen der Natur des Carburierungsmittels (CO) naheliegend, sondern wurde in der Folge durch Befunde über Oxycarbide von *Ferguson* et al.⁸ gestützt. Die Molybdän-carbidphase mit WC-Struktur wurde schließlich auch beim Nitridieren von Mo₂C aufgefunden⁹ und als Mo(C,N) formuliert in der Annahme, daß dieses „MoC“ ein Stickstoff-stabilisiertes, metastabiles Carbid ist.

Tatsächlich weichen die Gitterparameter der Kristallart Mo(C,N) kaum von jenen der „MoC“-Phase ab (Tab. 1). Für eine mögliche Stickstoff-Stabilisierung der „MoC“-Phase spricht vor allem das Ergebnis einer Untersuchung über den Dreistoff: Molybdän—Kohlenstoff—Stickstoff durch *Ettmayer*¹⁰. Die Bildung der Mo(C, N)-Phase mit WC-Struk-

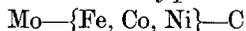
und Mo(C, N) mit WC-Typ

Druck, at	MoC Å oder kX.E.	Mo(C, N)	Koexistente Phasen	Bemerkung
	$a = 2,901$ kX.E. $c = 2,768$ kX.E. $a = 2,898$ Å $c = 2,809$ Å			
30		$a = 2,900$ Å	Mo ₂ C	bzw.
270		$c = 2,799$ Å		Mo ₂ (C, N)
300		$a = 2,899$ Å	Mo ₂ C	bzw.
		$c = 2,809$ Å		Mo ₂ (C, N)
		$a = 2,899$ Å	Mo ₂ C	bzw.
		$c = 2,809$ Å		Mo ₂ (C, N)
	$a = 2,90$ Å $c = 2,83$ Å		Mo ₂ C + α -Fe-Mk	kein Gleichgewicht
	$a = 2,899$ Å $c = 2,820$ Å		Mo ₂ C + Graphit	
	$a = 2,90_5$ Å $c = 2,82_5$ Å		Mo ₂ C + (η -MoC _{1-x})	
	$a = 2,90_1$ Å $c = 2,82_2$ Å		Mo ₂ C + Ni-Mk	

tur wird hier über einen weiten Bereich nachgewiesen. Bei 1100 °C und $p \leq 300$ at steht Mo(C_{0,85}N_{0,15}) mit Mo₂C(N) und Kohlenstoff im Gleichgewicht. Nach dem Parameterverlauf schließt die Mo(C,N)-Phase praktisch kontinuierlich an MoN an, obwohl das Mononitrid eine Überstruktur gemäß: $a' = 2a$, $c' = 2c$ besitzt¹¹. Der Übergang von der Überstruktur des Mononitrids zu Mo(C, N) mit WC-Typ drückt sich unmittelbar in der nicht linearen Änderung der a -Achse aus. Die Aufhebung der Überstruktur von MoN erfolgt offenbar leicht, so auch durch Mo/Ni- oder Mo/Co-Substitution, da Mo_{0,8}Co_{0,2}N und Mo_{0,8}Ni_{0,2}N ebenfalls im WC-Typ kristallisieren, wie Schönberg¹² gefunden hat. Extrapolation der Gitterparameter von Mo(C, N) auf „MoC“ führt ebenfalls auf Werte, die praktisch mit den beobachteten für N-freie Proben übereinstimmen (Tab. 1). Während nach den Befunden im Mo—C—N-System der Einfluß von Sauerstoff auf die Stabilisierung von „MoC“ ausgeschlossen werden kann, ist nicht geklärt, ob die „MoC“-Phase mit WC-Struktur eine binäre oder tatsächlich eine ternäre, z. B. Stickstoff-stabilisierte Kristallart ist. Die Frage nach der Existenz der MoC-Phase (WC-Typ), die auch Storms¹³ in einer Kompilation über Übergangsmetallcarbide als widersprüchlich bezeichnet, ist sowohl

im Hinblick auf Stabilität in neuartigen Hartstoffsystemen, z. B. Ti(C, N)—Mo(C, N)¹⁴ wie auch für das supraleitende Verhalten der Mo-Carbide von Interesse¹⁵.

Die „MoC“-Phase mit WC-Typ in den Dreistoffen:



Bei der Untersuchung dieser Dreistoffe, über die an anderer Stelle berichtet wird, konnte die „MoC“-Phase mit WC-Struktur erneut

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme Mo(52)—C(38)—Ni(10) CrK α -Strahlung

Int.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$, beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$, ber.	MoC	Mo ₂ C	Ni
s	164,1	164,7	(0001)		
s	193,5	193,4		(10 $\bar{1}$ 0)	
ms	208,2	207,8	(10 $\bar{1}$ 0)		
s	234,0	234,6		(0002)	
st	252,3	252,0		(10 $\bar{1}$ 1)	
s	312,5	312,5			(111)
m	373,0	372,5	(10 $\bar{1}$ 1)		
ms	427,5	427,9		(10 $\bar{1}$ 2)	
m ⁻	580,5	580,0		(11 $\bar{2}$ 0)	
ms	623,0	623,4	(11 $\bar{2}$ 0)		
s	659,5	658,7	(0002)		
st	720,7	721,2		(10 $\bar{1}$ 3)	
ss	772,5	773,4		(20 $\bar{2}$ 0)	
m	787,0	788,1	(11 $\bar{2}$ 1)		
st	814,7	814,6		(11 $\bar{2}$ 2)	
st	830,5	831,2	(20 $\bar{2}$ 0)		
m	832,6	832,1		(20 $\bar{2}$ 1)	
mst	867,0	866,5	(10 $\bar{1}$ 2)		
m	939,0	938,4		(0004)	
m	993,0	995,9	(20 $\bar{2}$ 1)		

beobachtet werden. Als Ausgangsmaterial wurden die reinen Komponenten und Mo₂C verwendet*. Die Herstellung der Schmelzproben

* Verwendete Ausgangsmaterialien:

Mo ₂ C	31 At% C, gebunden 3,8 At% C, frei 0,1 At% Fe 0,65 At% Sauerstoff	(Treibacher Chem. Werke)
Co	99,5 At% Co	(Koch-Light)
Fe	puriss	(Fluka A.G.)
Ni	puriss	(Fluka A.G.)
C	Reaktargraphit	
WC		(Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol)

erfolgte aus Pulvermischungen, wie früher beschrieben¹. In Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm Mo—C ließ sich in geschmolzenen und abgeschreckten Legierungen der Dreistoffe Mo—Co—C und Mo—Ni—C kein Hinweis für die Bildung von MoC (WC-Typ) finden. Dagegen tritt diese Phase in zahlreichen Mo—Co—C- und Mo—Ni—C-Legierungen auf, die 380—390 Stdn. bei 1050 °C bzw. 300 Stdn. bei

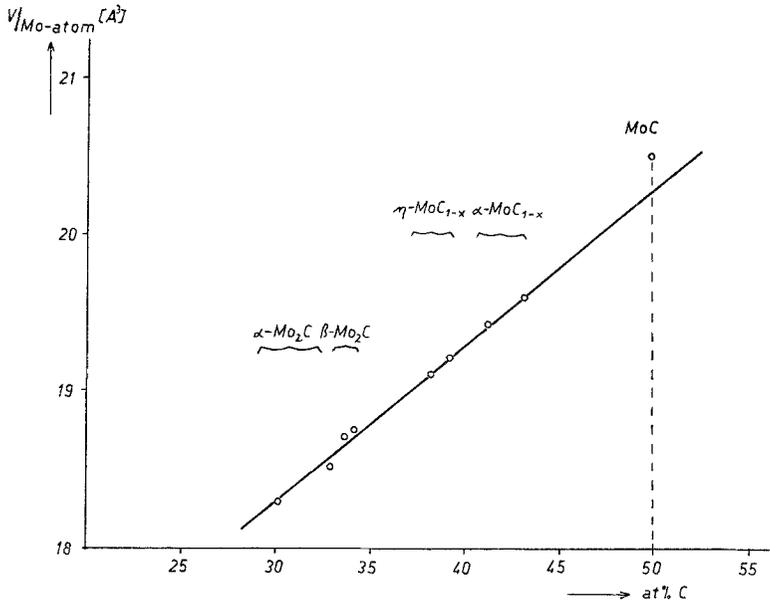


Abb. 1. Verlauf des vergleichbaren Zell-Volumens der Molybdäncarbide in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

1100 °C geglüht wurden. Das Gebiet umfaßt in den Systemen Mo—Co—C und Mo—Ni—C vorzugsweise die Zusammensetzung von etwa 35—62 At% Mo und 25—65 At% C, doch ist die MoC-Phase mit WC-Typ auch in einer bei 1050 °C angelassenen Legierung mit 25 At% Mo und 14 At% C gut nachweisbar. Der Mengenanteil von MoC, vergleichsweise zu Mo₂C, hängt naturgemäß vom atomaren Verhältnis C/Mo sowie von der Löslichkeit des Molybdäns in Kobalt bzw. Nickel ab. Eine röntgenographische Auswertung charakteristischer Proben geht aus Tab. 2 hervor. Die Gitterparameter der MoC-Phase mit WC-Typ in den Dreistoffen Mo—{Co, Ni}—C sind ebenfalls in Tab. 1 angeführt.

Nach sorgfältigen analytischen Befunden* der bei 1050 °C angelas-

* Die Analysen wurden bei Wah Chang Corp., Albany (Ore.), durchgeführt.

senen Legierungen im System: Mo—Co—C kann eine Stabilisierung dieser MoC-Phase durch Stickstoff und Sauerstoff nunmehr ausgeschlossen werden. Ein stabilisierender Einfluß der Eisenmetalle auf MoC andererseits ist mehr als unwahrscheinlich, weil z. B. in einer Legierung mit 62 At% Mo und 35 At% C (3 At% Ni) freies Nickel (bzw. Ni—*Mk*) noch röntgenographisch nachweisbar vorliegt.

In entsprechenden Schmelzproben, die nicht der Wärmebehandlung bei 1050 °C unterworfen wurden, tritt dagegen die MoC-Phase mit WC-Typ in den Systemen Mo—{Co, Ni}—C nicht auf, was darauf hinweist, daß diese Kristallart eine Tieftemperaturphase ist.

Im analogen System Mo—Fe—C wurde die MoC-Phase mit WC-Typ zunächst nur in geringer Menge und in mäßig kristallisiertem Zustand beobachtet (Tab. 1). Die Glüh­temperatur (1130° bzw. 1190 °C) lag hier allerdings höher als bei den Co- und Ni-haltigen Legierungen. Merkwürdigerweise gibt es bei Schmelzproben mit 20 At% Mo, 40 At% C; 35 At% Mo, 40 At% C und 45 At% Mo, 30 At% C (keine Wärmebehandlung) ebenfalls Anzeichen für die Bildung obiger MoC-Phase. Ihr Anteil ist aber sehr gering; zudem macht der diffuse Charakter der Pulverinterferenzen die Auswertung und die Aussage unsicher. In der Folge hat sich jedoch gezeigt, daß im Mo—Fe—C-System ebenfalls die MoC-Phase mit WC-Typ einwandfrei gefaßt werden kann, z. B. bei einer Legierung mit 42 At% Mo, 56 At% C und 2 At% Fe, die nach Aufschmelzen 300 Stdn. bei 1150 °C gegläht wurde.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Volumina der Mo-Carbide, der unabhängig von der Lage des Existenzgebietes (Hochtemperatur- oder Tieftemperaturphasen) fast linear mit dem Kohlenstoffgehalt je Mo-Atom zunimmt, Abb. 1. Der daraus extrapolierte Wert für MoC (50 At% C) liegt jedoch unter dem experimentell ermittelten, was eher zum Ausdruck bringt, daß die MoC-Phase mit WC-Typ gegenüber α -MoC_{1-x}(γ -MoC_{1-x}, Mo₂C etc.) + Graphit geringere Stabilität aufweist.

Die Mischreihe MoC—WC

Die Existenz einer derartigen Mischreihe liegt wegen der fast gleichen Gitterparameter unmittelbar auf der Hand. Allerdings kann a priori die Ausbildung einer lückenlosen Mischreihe beeinträchtigt sein, wenn die Stabilitätsbereiche hinsichtlich der Temperatur merklich verschieden sind. Versuche (Mo, W) C-Mischkristalle herzustellen, werden erstmals von *Dawihl*¹⁶ beschrieben. Unter den dort gewählten Herstellungsbedingungen, Sinterung im Kohlerohr unter Wasserstoff bei 1600—2000 °C, scheint nach röntgenographischen Befunden bei einer einzigen Probe nur das WC-Gitter auf, während die übrigen Ansätze WC + Mo₂C (neben Graphit) enthalten. Obwohl keine weiteren Daten, insbesondere

keine Gitterparameter angegeben wurden, halten *Kieffer et al.*⁷ auf Grund der Kohlenstoffbilanz die Bildung eines (Mo, W)C-Mischkristalls mit WC-Typ für wahrscheinlich. Dagegen finden *Albert et al.*¹⁷ bei der Erstellung des Zustandsdiagramms Mo—W—C für 1700 °C praktisch keinerlei Löslichkeit von WC für MoC und umgekehrt.

Tabelle 3. *Probenansätze für die Mischungsreihe MoC—WC*

at%				Befund			
Mo	W	C	Co	bei 1190° geglüht		bei 1230° geglüht	
				Mo ₂ C bzw. (Mo, W) ₂ C	(Mo, W)C	Mo ₂ C bzw. (Mo, W) ₂ C	(Mo, W)C
41,0	0,0	57,0	2,0	hauptsächl.	wenig	hauptsächl.	—
40,6	0,5	56,9	2,0	hauptsächl.	wenig	hauptsächl.	—
40,2	1,0	56,8	2,0	viel	wenig	hauptsächl.	—
39,8	1,5	56,8	1,9	halb	halb	hauptsächl.	Spuren
39,4	2,0	56,7	1,9	halb	halb	hauptsächl.	wenig
38,6	3,0	56,6	1,9	wenig	viel	halb	halb
37,7	4,0	56,5	1,8	wenig	hauptsächl.	wenig	viel
36,9	5,0	56,3	1,8	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
32,8	10,0	55,6	1,6	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
28,7	15,0	54,9	1,4	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
24,6	20,0	54,2	1,2	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
20,5	25,0	53,5	1,0	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
16,4	30,0	52,8	0,8	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
12,3	35,0	52,1	0,6	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
8,2	40,0	51,4	0,4	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
4,1	45,0	50,7	0,2	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.
0,0	50,0	50,0	0,0	Spuren	hauptsächl.	Spuren	hauptsächl.

Das von diesen Autoren beschriebene MoC war aber identisch mit dem jetzt als η -MoC_{1-x}(Mo₃C₂) bezeichneten Molybdäncarbid, welches von *Nowotny et al.*¹⁸ strukturell aufgeklärt wurde.

Danach ist die Frage nach einer Mischreihe MoC—WC mit WC-Typ weitgehend ungeklärt, zumal WC bis zu sehr hohen Temperaturen stabil ist (es zerfällt peritektisch in Schmelze und Graphit erst oberhalb 2770 °C)¹⁹, während MoC mit WC-Typ offensichtlich nur bei tiefen Temperaturen beständig ist.

Folgende Proben (Tab. 3) wurden daher angesetzt; in der Absicht für diese Reihe Ausgangsstoffe zu verwenden, welche bereits MoC (mit WC-Typ) enthalten, benützten wir Mischungen aus „MoC“ (41 At% Mo, 57 At% C, 2 At% Co) und WC (50 At% C). Gesinterte Proben wurden aufgeschmolzen und wieder 300 Stdn. bei 1190 °C bzw. bei 1230 °C geglüht (10⁻⁶ Torr).

Die röntgenographische Auswertung der so hergestellten Mo—W—C—(Co)-Proben (bei 1190 °C gegläht) führt auf den in Abb. 2 wiedergegebenen Verlauf der Gitterparameter, der nunmehr zweifelsfrei

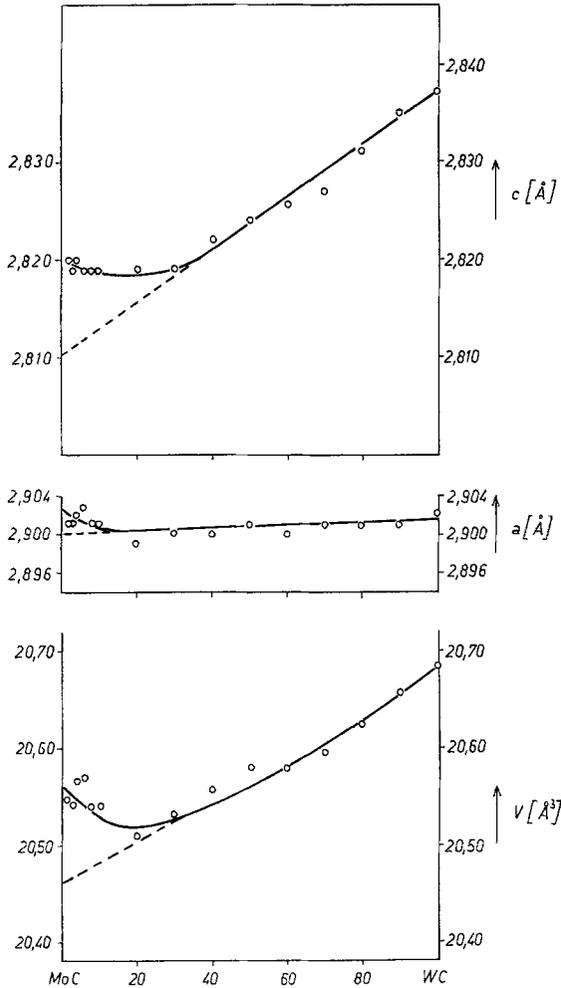


Abb. 2. Verlauf der Gitterparameter im Teilsystem: MoC—WC mit WC-Struktur

die Bildung einer ausgedehnten und wahrscheinlich lückenlosen Mischreihe (Mo, W)C mit WC-Typ nachweist. Auffallend ist vor allem, daß sich der a -Parameter praktisch nicht ändert, während der c -Parameter von WC an gegen MoC gleichmäßig abfällt, wenn man vom Bereich 90—100 Mol%

MoC zunächst absieht. Dementsprechend erkennt man an den Röntgenogrammen (Cr-K α) die Mischphasenbildung besonders deutlich an dem Linienpaar (11 $\bar{2}$ 0) und (0002). In Tab. 3 ist der jeweilige Zustand der Proben angegeben, woraus hervorgeht, daß bis etwa 70 Mol% MoC die Mischphase (Mo, W)C praktisch allein vorliegt, während gegen die MoC-Seite in zunehmendem Maße Mo₂C bzw. (Mo, W)₂C auftritt, neben Graphit, der in geringer Menge fast bei allen Proben nachweisbar ist. Die Bildung von (Mo, W)₂C scheint vereinbar zu sein mit den genauen Messungen nach Rudy¹⁹ im Bereich von Mo₂C und W₂C. Im C-reichen Gebiet, also an der Homogenitätsgrenze von Mo₂C + C bzw. W₂C + C liegt der *c*-Parameter von Mo₂C höher (4,77 Å) gegenüber von 4,73 Å für W₂C.

Die im Bereich zwischen 90 und 100 Mol% MoC gemessenen Parameter für (Mo, W)₂C weisen mehr nach dem kleineren Wert. Eine Ermittlung des Mo/W-Verhältnisses ist aber nicht möglich, weil wegen des mangelnden Gleichgewichtes auch der Kohlenstoff-Gehalt in (Mo, W)₂C unbekannt ist und mit zunehmendem C-Defekt die Parameter (auch *a*, wenn auch viel schwächer) abnehmen.

Die ungefähre Konstanz der Parameter in MoC-reichen Proben läßt sich durch die Heterogenität erklären, wenn man annimmt, daß der WC-Anteil in der Mischphase größer ist als vorgelegt. Trotzdem dürfte dies nicht zutreffen, weil WC-freie Proben aus den Dreistoffen Mo—{Fe, Co, Ni}—C ebenfalls die niedrigen *c*-Parameter besitzen, wie etwa jene im Gebiet zwischen 90 und 100 Mol% MoC. Der Verlauf der Parameter scheint vielmehr ebenfalls Ausdruck zu sein für die mäßige Stabilität von MoC mit WC-Typ. Die stöchiometrische Zusammensetzung von reinem MoC ist wahrscheinlich aber nicht völlig gesichert.

Die bei etwas höherer Temperatur (1230 °C) geglühten Proben zeigen deutlich den Zerfall des (Mo, W)C-Mischkristalls auf der MoC-reichen Seite. So erkennt man bei Vergleich von Mo(96)—W(4)—C, geglüht bei 1190 °C einerseits und bei 1230 °C andererseits, eindeutig diesen Zerfall; bei der höheren Temperatur sind gegenüber Mo₂C bzw. (Mo, W)₂C nur mehr geringe Mengen an Monocarbide zu beobachten.

Über die Anwendung der Wolfram-Substitution durch Molybdän in Hartstoffen siehe a. a. o.²⁰.

In der Zwischenzeit, wurde ein vollständiges Zustandsschaubild für das System Mo—W—C veröffentlicht*. Die Gitterparameter der Mischreihe (Mo, W)C zeigen einen praktisch linearen Verlauf zwischen MoC (*a* = 2,9017 Å; *c* = 2,8195 Å) und WC (*a* = 2,906 Å; *c* = 2,8368 Å).

* E. Rudy, Proceedings of the Vth Annual National Science Foundation Conference on Hard Materials, Baltimore, June 7–9, 1976 (Martin-Marietta, June 1976).

Literatur

- ¹ *E. Rudy, St. Windisch, A. J. Stosick und J. R. Hoffman*, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 1247 (1967).
- ² *H. Tutiya*, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. **19**, No. 384/92; Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **11**, 120 und 121 (1932).
- ³ *W. P. Sykes, K. R. Van Horn und C. M. Tucker*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs. **117**, 173 (1935).
- ⁴ *B. T. Matthias und J. K. Hulm*, Phys. Rev. **87**, 799 (1952).
- ⁵ *K. Kuo und G. Hägg*, Nature **170**, 245 (1952).
- ⁶ *L. C. Brouning und P. H. Emmett*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4773 (1952).
- ⁷ Siehe *R. Kieffer und F. Benesovsky*, Hartstoffe. Wien: Springer. 1963.
- ⁸ *I. F. Ferguson, J. B. Ainscough, D. Morse und A. W. Miller*, Nature **202**, 1327 (1964).
- ⁹ *R. Kieffer, H. Nowotny, P. Eitmayer und M. Freudhofmeier*, Mh. Chem. **101**, 65 (1970).
- ¹⁰ *P. Eitmayer*, Mh. Chem. **101**, 1920 (1970).
- ¹¹ Siehe *W. B. Pearson*, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford: Pergamon Press. 1967.
- ¹² *N. Schönberg*, Acta Met. **2**, 427 (1954).
- ¹³ *E. K. Storms*, Refractory Carbides. London: Academic Press. 1967.
- ¹⁴ *E. Rudy und G. J. Throop*, Mh. Chem. **104**, 1164 (1973).
- ¹⁵ *R. H. Willens und E. Buehler*, J. Appl. Phys. **38**, 405 (1967).
- ¹⁶ *W. Dawidl*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 212 (1950).
- ¹⁷ *H. J. Albert und J. T. Norton*, Planseeber. Pulvermetall. **4**, 2 (1956).
- ¹⁸ *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 552 (1954).
- ¹⁹ *E. Rudy*, Compendium of Phase Diagram Data. Ohio: AFML. Wright-Patterson AF. 1969.
- ²⁰ US-Pat. Anm.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Nowotny
Institut für physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich