

# Untersuchungen in den Systemen Titan (Zirkonium, Hafnium)—Niob—Kohlenstoff

Von

**P. Stecher, F. Benesovsky, A. Neckel und H. Nowotny**

Aus der Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol und dem  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(*Ein gegangen am 15. August 1964*)

Die Aufteilung der Phasenfelder in den Dreistoffen: Titan (Zirkonium, Hafnium)—Niob—Kohlenstoff wird mit Hilfe gesinterter Proben bei je einer Temperatur ermittelt. Alle drei Systeme sind durch das Auftreten großer homogener Bereiche der Mischcarbide  $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}_{1-x}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Nb})\text{C}_{1-x}$  und  $(\text{Hf}, \text{Nb})\text{C}_{1-x}$  charakterisiert.  $\text{Nb}_2\text{C}$  löst wenig von dem Zweitcarbid. Eine thermodynamische Betrachtung führt zu einer Abschätzung der Stabilitätsdifferenz zwischen  $\text{NbC}_{1-x}$  und  $\text{Nb}_2\text{C}$ .

The ternary systems:  $\text{Ti}(\text{Zr}, \text{Hf})\text{—Nb—C}$  have been examined by means of sintered specimens. The equilibria of the above mentioned systems are characterized by the occurrence of a large domain of the respective solid solutions  $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}_{1-x}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Nb})\text{C}_{1-x}$  and  $(\text{Hf}, \text{Nb})\text{C}_{1-x}$ .  $\text{Nb}_2\text{C}$  dissolves very little of the second carbide. Thermodynamic considerations lead to an evaluation of the difference of stability between  $\text{NbC}_{1-x}$  and  $\text{Nb}_2\text{C}$ .

Mischkörper oder Oberflächenschichten aus Carbiden der 4a- und 5a-Metalle mit bzw. auf Wolfram, Molybdän, Tantal und Niob sowie deren Legierungen sind für Hochtemperaturanwendungen von steigendem Interesse. Obzwar die bisher vorliegenden thermodynamischen Daten der am Gleichgewicht beteiligten Komponenten schon gewisse Schlüsse auf die Stabilitätsverhältnisse zulassen, sind doch hinsichtlich des Verhaltens derartiger Mehrkomponenten-Werkstoffe genaue Kenntnisse über die Phasengleichgewichte insbesondere bei den vorgesehenen Betriebstemperaturen erforderlich. In Fortführung der Untersuchungen

an solchen Dreistoffen<sup>1</sup> mit zwei Übergangselementen aus der 4a- und 5a-Gruppe und Kohlenstoff wurden die Kombinationen der 4a-Metalle mit Niob und Kohlenstoff in Angriff genommen.

In den Metall—Kohlenstoff-Zweistoffen der 5a-Metalle Vanadin, Niob und Tantal tritt neben dem Monocarbid auch ein metallreicheres Carbid  $M_2C$  auf<sup>2</sup> ( $M$  = Übergangsmetall). In den Systemen Nb—C und Ta—C soll ferner eine Hochtemperaturphase der ungefähren Formel  $M_3C_2$ <sup>3</sup> existieren. Dagegen besteht in den Systemen der 4a-Metalle Titan, Zirkonium, Hafnium und Kohlenstoff lediglich das Monocarbid<sup>2</sup>.

Die Hochtemperatur-Modifikation der 4a-Metalle ist jeweils mit den Metallen der 5a-Gruppe lückenlos mischbar<sup>4, 5</sup>.

Strukturchemisch ist die Kenntnis der Löslichkeit von Titan, Zirkonium bzw. Hafnium in  $Nb_2C$  von Interesse, während die Verteilung der Metalle im Monocarbid-Mischkristall einerseits und im Metall-Mischkristall andererseits von erheblichem praktischen Belang ist.

Während die Randsysteme Ti—C, Zr—C, Hf—C und Nb—C sowie die entsprechenden binären Metallsysteme eingehend untersucht wurden, ist in den entsprechenden Dreistoffen lediglich der lückenlose Übergang der Monocarbide  $TiC—NbC$  und  $ZrC—NbC$  bekannt<sup>6, 7</sup>. Die kontinuierliche Mischreihe von  $HfC—NbC$  ist erst in letzter Zeit von *H. Nowotny* und Mitarbeitern<sup>8</sup> bewiesen worden.

### Ausgangsmaterialien und Probenherstellung

Als Ausgangsstoffe dienten Niobpulver mit 0,5% O, 0,1% C, 0,6% Ta (*H. C. Starck*, Goslar); Titanhydridpulver mit 1,5% O, 0,1% C (Metal Hydrides Inc., Beverly, Mass.); Zirkoniumhydridpulver (Metal Hydrides Inc., Beverly, Mass.); Hafniumhydridpulver mit 96,9% Hf, 1,80% Zr, 0,98% H und 0,32% sonstige Verunreinigungen (Wah Chang Corp., Albany/Ore.) sowie reinster Ruß (Degussa, Frankfurt/M.).

Die Probenherstellung erfolgte wie üblich durch Drucksintern der Komponentengemische und nachfolgende Homogenisierungsglühung im Hochvak. von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr. Bei Proben ohne freien metallischen Anteil wurde 1% Co als diffusionserleichternder Zusatz beigemischt<sup>6</sup>. Die Homogenisierungs-Temperaturen wurden zwecks besserer Gleichgewichtseinstellung möglichst hoch gewählt, sie waren allerdings durch den Schmelzpunkt der

<sup>1</sup> *E. Rudy* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **94**, 507 (1963).

<sup>2</sup> Vgl. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Hartstoffe*, Springer Verlag, Wien 1963.

<sup>3</sup> *R. Lesser* und *G. Brauer*, *Z. Metallkde.* **49**, 622 (1958); **50**, 8 (1959).

<sup>4</sup> Vgl. *M. Hansen* und *K. Anderko*, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958, S. 813, 1019, 1023.

<sup>5</sup> *P. Duwez*, *J. Appl. Physics* **22**, 1174 (1951).

<sup>6</sup> *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, *Metallforschung* **2**, 257 (1947).

<sup>7</sup> *J. T. Norton* und *A. L. Mowry*, *Trans. AIME* **185**, 133 (1949).

<sup>8</sup> *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky*, *C. Brukl* und *E. Rudy*, *Mh. Chem.* **90**, 669 (1959).

Metalle und der auftretenden Eutektika nach oben begrenzt und lagen in den Systemen Ti—Nb—C, Zr—Nb—C und Hf—Nb—C (in dieser Reihenfolge) bei 1600°, 1700° und 1800° C; die Glühzeiten betrugen 50 bis 70 Std.

Sämtliche Proben wurden röntgenographisch (Pulveraufnahmen mit CuK $\alpha$ -Strahlung), der homogene Bereich von Nb<sub>2</sub>C wurde zusätzlich auch metallographisch untersucht.

### Ergebnisse

In Tab. 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse der ausgewerteten Pulverdiagramme vereinigt; Abb. 1, 2 und 3 zeigen die Phasenfelderaufteilung der jeweiligen Dreistoffe Ti(Zr, Hf)—Nb—C.

In keinem der Systeme kommt es zur Bildung einer ternären Verbindung; man beobachtet vielmehr jeweils das charakteristische Dreiphasengleichgewicht:  $MC_{1-x}Mk + M_2C \cdot Mk + M \cdot Mk^*$ , das durch folgende Zusammensetzungen und Gitterparameter gekennzeichnet ist:

Ti—Nb—C: bei 1600° C

$MC \cdot Mk = (Ti, Nb) C_{0,67}$	$a = 4,373 \text{ \AA}$	TiC <sub>0,67</sub> in NbC <sub>0,67</sub> : 46%
$M_2C \cdot Mk = (Nb, Ti)_2C$	$a = 3,120 \text{ \AA}$	(Ti <sub>2</sub> C) in Nb <sub>2</sub> C: 13%
	$c = 4,959 \text{ \AA}$	
$M \cdot Mk = (Nb, Ti)$	$a = 3,290 \text{ \AA}$	$\beta$ -Ti in Nb: (~ 9%), unsicher

Zr—Nb—C: bei 1700° C

$MC \cdot Mk = (Zr, Nb) C_{0,7}$	$a = 4,490 \text{ \AA}$	ZrC <sub>0,7</sub> in NbC <sub>0,7</sub> : 36%
$M_2C \cdot Mk = (Nb, Zr)_2C$	$a = 3,140 \text{ \AA}$	(Zr <sub>2</sub> C) in Nb <sub>2</sub> C: 9%
	$c = 4,987 \text{ \AA}$	
$M \cdot Mk = (Nb, Zr)$	$a = 3,302 \text{ \AA}$	$\beta$ -Zr in Nb: (~ 6%), unsicher

Hf—Nb—C: bei 1800° C

$MC \cdot Mk = (Hf, Nb) C_{0,7}$	$a = 4,480 \text{ \AA}$	HfC <sub>0,7</sub> in NbC <sub>0,7</sub> : 29%
$M_2C \cdot Mk = (Nb, Hf)_2C$	$a = 3,139 \text{ \AA}$	(Hf <sub>2</sub> C) in Nb <sub>2</sub> C: 8%
	$c = 4,980 \text{ \AA}$	
$M \cdot Mk = (Nb, Hf)$	$a = 3,295 \text{ \AA}$	$\beta$ -Hf in Nb: (~ 5%), unsicher

Trotz einer erheblichen Unsicherheit in der Gleichgewichtskonzentration im Metall- $Mk$  scheint daraus zu folgen, daß der Gehalt an 4a-Metall in der Reihenfolge Ti—Zr—Hf abnimmt; in allen Fällen ist das Zweiphasenfeld: Monocarbid- $Mk$  + Metall- $Mk$  sehr ausgedehnt. Im Schnitt bei etwa 31—32 At% C reicht die Mischphasenbildung von Nb<sub>2</sub>C in der Reihenfolge Ti, Zr bzw. Hf jeweils bis 13, 9 bzw. 8 At%. Den Verlauf der Gitterparameter zeigt Abb. 4 a—c. In Übereinstimmung mit der Größe der Metallradien wird das Gitter der Nb<sub>2</sub>C-Phase bei Einbau von Titan verkleinert, durch Zirkonium bzw. Hafnium aufgeweitet.

\*  $Mk$  = Mischkristall

Die Verkleinerung des Homogenitätsbereiches der  $\text{Nb}_2\text{C}$ -Mischphase von Titan nach Hafnium hängt teilweise mit der zunehmenden Stabilität der Monocarbide in der Reihenfolge:  $\text{TiC} \rightarrow \text{ZrC} \rightarrow \text{HfC}$  zusammen. Daneben dürfte der Größenfaktor noch eine Rolle spielen. Schließlich

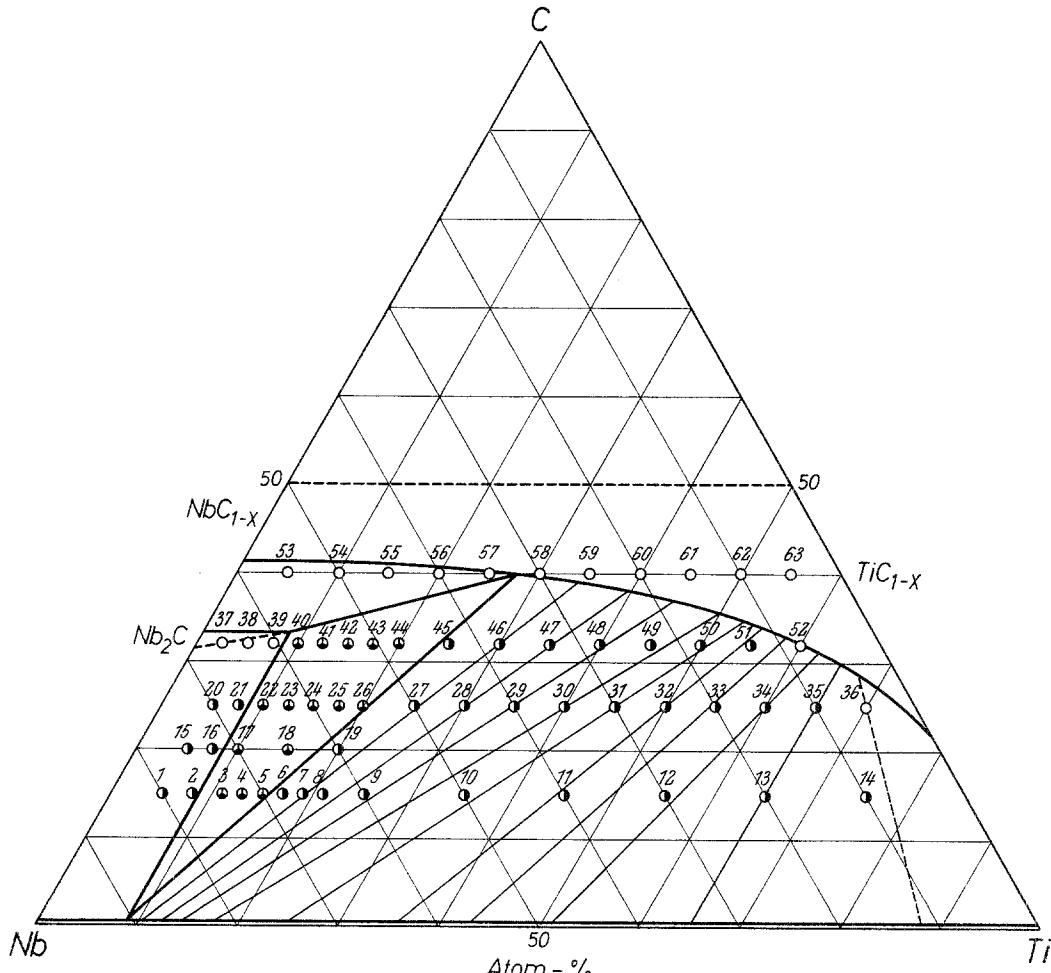


Abb. 1. Phasenfeld-Aufteilung im System: Ti—Nb—C bei 1600°C; die Proben Nr. 37, 38, 39, 53, 54, 55, 56, 57 besitzen nach Analyse einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt

ist auch der Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen. Beispielsweise zeigen abgeschreckte, im Lichtbogenofen unter Helium hergestellte Schmelzproben teilweise andere Befunde. Im Schnitt des Subcarbids reicht das Dreiphasenfeld bei Ti—Nb—C zwar wieder bis etwa 30 At% Ti wie bei Sinterproben, bei Zr—Nb—C aber nur bis etwa 8% und bei Hf—Nb—C bis etwa 7%, das ist merklich weniger als bei den Sinterproben.

Da sich  $\text{Nb}_2\text{C}$  im Zweistoff bei  $3100^\circ\text{C}$  peritektisch bildet, ist verständlich, daß bei hoher Temperatur der Bereich dieser Phase zugunsten der Monocarbid-Phase eingeengt wird. Ein Hinweis für die Existenz der Phase  $\text{Nb}_3\text{C}_2$  fand sich in den hier untersuchten Proben nicht. Das Ge-

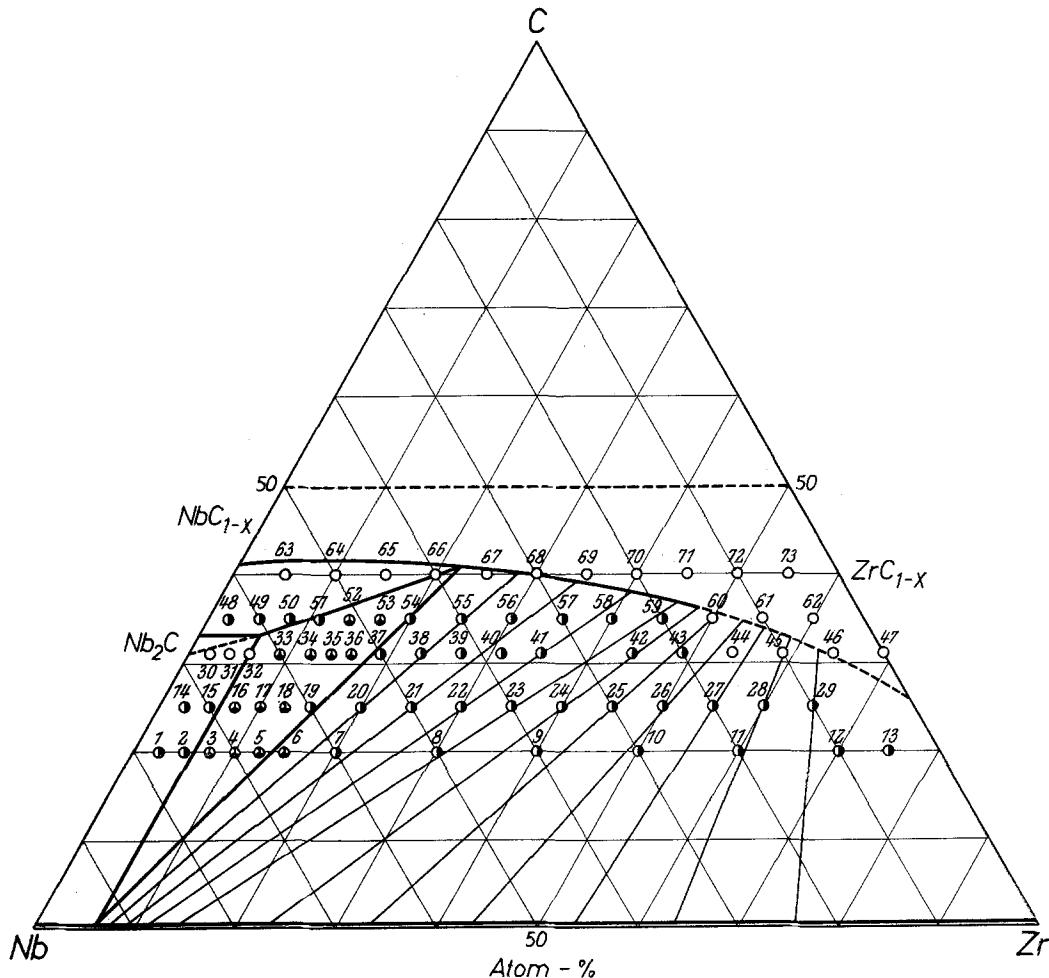


Abb. 2. Phasenfeld-Aufteilung im System: Zr—Nb—C bei  $1700^\circ\text{C}$ ; die Proben Nr. 30, 31, 32, 63, 64, 65, 66, 67 besitzen nach Analyse einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt

füge im Lichtbogen geschmolzener Proben auf dem Schnitt bei 31—32 At% C lässt die peritektische Umwandlung des Monocarbids in die  $\text{Nb}_2\text{C}$ -Phase erkennen (Abb. 5). Der weite Homogenitätsbereich des Monocarbids ist hinsichtlich der Kohlenstoff-Konzentration in der Mischphase kaum eingeengt. Die Gitterparameter auf der kohlenstoffarmen Seite der Mischphase sind merklich kleiner als jene des vollcarburierten

Monocarbids, demnach liegt ein Kohlenstoffdefekt auch bei Monocarbid-Mischkristallen vor.

Proben der Reihe mit 40 At% C waren bei allen drei Systemen röntgenographisch einphasig. Die kohlenstoffarme Grenze des Homogenitäts-

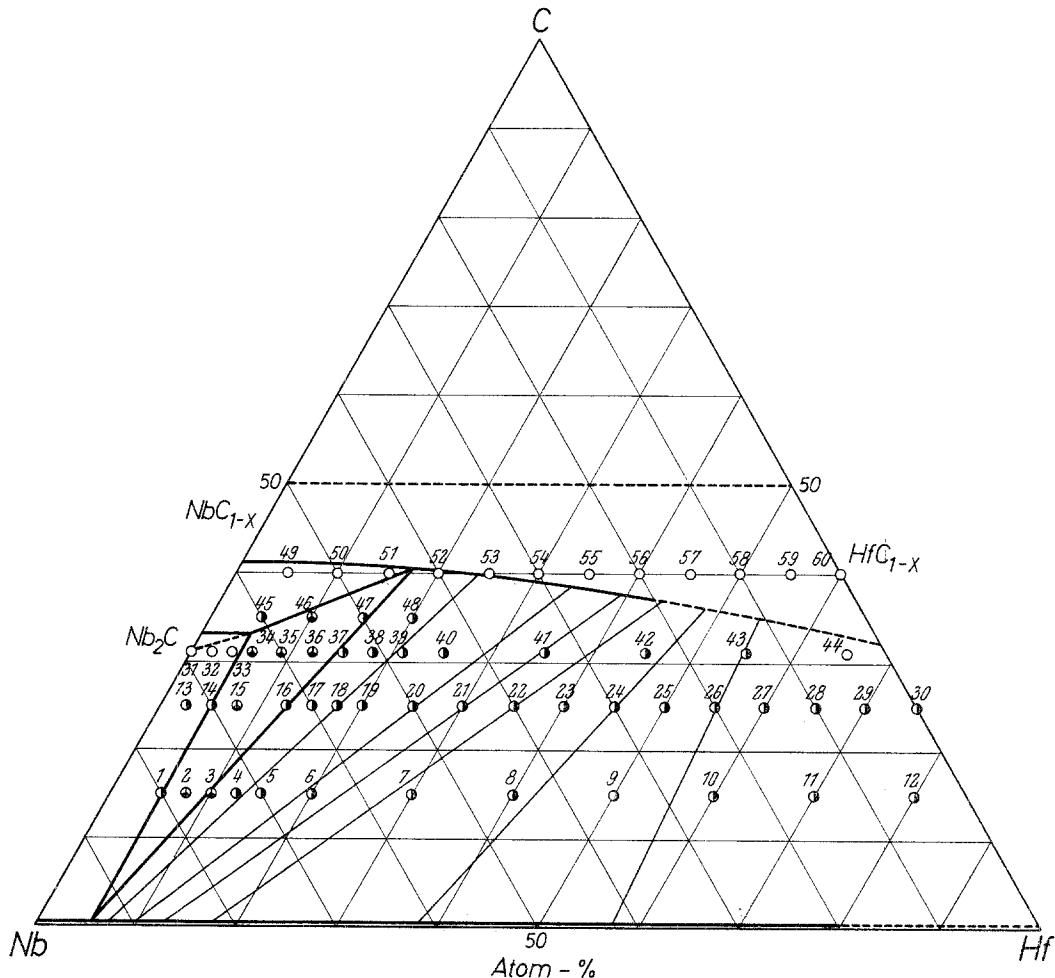


Abb. 3. Phasenfeld-Aufteilung im System: Hf—Nb—C bei 1800°C; die Proben Nr. 31, 32, 33, 49, 50, 51 besitzen nach Analyse einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt

bereiches reicht auf der Niobseite bis etwa 40 At% C und schließt sich bezüglich der Gitterparameter an die Literaturwerte<sup>2</sup> an. Auf der Seite der 4a-Metalcarbide liegt die Homogenitätsgrenze bei noch kleineren C-Gehalten. Der Verlauf der Gitterparameter von Proben bei 40 At% C ist, wie Abb. 6a—c zeigt, insofern bemerkenswert, als einheitlich im Gebiet zwischen 20 und 40 Mol% an 4a-Metalcarbid verhältnismäßig

Tabelle I. Röntgenographische Befunde in Niob-Titan-Kohlenstoff-Legierungen

Probe Nr.	Röntgenographisch identifizierte Phasen	MC-Phase	$\alpha$	$M_2C$ -Phase	$c$	$M$ -Phase
1	$M + M_2C$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	kaum verändert
2	$M + M_2C$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	
3	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	
4	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	
5	$M + M_2C + MC$	4,373	n. b.	n. b.	3,29 Å	
6	$M + MC$	4,359	n. b.	n. b.	3,29 Å	
7	$M + MC$	4,358	n. b.	n. b.	3,29 Å	
8	$M + MC$	4,347	n. b.	n. b.	3,29 Å	
9	$M + MC$	4,342	n. b.	n. b.	3,29 Å	
10	$M + MC$	4,323	n. b.	n. b.	3,29 Å	
11	$M + MC$	4,319	n. b.	n. b.	3,29 Å	
12	$M + MC$	4,313	n. b.	n. b.	3,29 Å	
13	$M + MC$	4,305	n. b.	n. b.	3,29 Å	
14	$M + M_2C$	4,297	n. b.	n. b.	3,29 Å	
15	$M + M_2C$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	
16	$M + M_2C$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	
17	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	3,29 Å	
18	$M + M_2C + MC$	4,370	n. b.	n. b.	3,29 Å	
19	$M + MC$	4,360	n. b.	n. b.	3,29 Å	
20	$M + M_2C$	3,127	4,960	n. b.	n. b.	
21	$M + M_2C$	3,127	4,958	n. b.	n. b.	
22	$M + M_2C + MC$	n. b.	4,957	n. b.	n. b.	
23	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
24	$M + M_2C + MC$	4,374	n. b.	n. b.	n. b.	
25	$M + M_2C + MC$	4,375	n. b.	n. b.	n. b.	
26	$M + M_2C + MC$	4,373	n. b.	n. b.	n. b.	
27	$M + MC$	4,358	n. b.	n. b.	n. b.	
28	$M + MC$	4,354	n. b.	n. b.	n. b.	
29	$M + MC$	4,349	n. b.	n. b.	n. b.	
30	$M + MC$	4,335	n. b.	n. b.	n. b.	
31	$M + MC$	4,329	n. b. = nicht bestimmt	n. b.	n. b.	



Tabelle 2. Röntgenographische Befunde im System: Nb—Zr—C

Probe Nr.	Röntgenographisch identifizierte Phasen	MC-Phase	$M_2C$ -Phase <i>a</i>	$M$ -Phase <i>c</i>
1	$M + M_2C$		n. b.	n. b.
2	$M + M_2C$		n. b.	n. b.
3	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.
4	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.
5	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.
6	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	3,302
7	$M + MC$	4,584		3,303
8	$M + MC$	4,634		n. b.
9	$M + MC$	4,651		n. b.
10	$M + MC$	4,661		n. b.
11	$M + MC$	4,663		n. b.
12	$M + MC$	4,667		n. b.
13	$M + MC$	4,669		n. b.
14	$M + M_2C$		n. b.	n. b.
15	$M + M_2C$		n. b.	n. b.
16	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	3,302
17	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	3,302
18	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	3,303
19	$M + MC$	4,493		n. b.
20	$M + MC$	4,537		n. b.
21	$M + MC$	4,583		n. b.
22	$M + MC$	4,622		n. b.
23	$M + MC$	4,640		n. b.
24	$M + MC$	4,646		n. b.
25	$M + MC$	4,656		n. b.
26	$M + MC$	4,661		n. b.
27	$M + MC$	4,663		n. b.
28	$M + MC$	4,664		n. b.
29	$M + MC$	4,670		
30	$M_2C$		3,135	4,967
31	$M_2C + [MC]$	[4,425]	3,136	4,975
32	$M_2C$		3,140	4,988
33	$M + M_2C + MC$	n. b.	3,139	4,986
34	$M + M_2C + MC$	4,491	n. b.	n. b.
35	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.
36	$M + M_2C + MC$	4,499	n. b.	n. b.
37	$M + MC$	4,520		n. b.
38	$M + MC$	4,540		n. b.
39	$M + MC$	4,558		n. b.
40	$M + MC$	4,588		n. b.
41	$M + MC$	4,593		n. b.
42	$M + MC$	4,637		n. b.
43	$M + MC$	4,648		n. b.
44	$MC$	4,655		
45	$MC$	4,659		
46	$MC$	4,661		
47	$MC$	4,671		
48	$M_2C + MC$	n. b.	3,127	4,967

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Röntgenographisch identifizierte Phasen	MC-Phase	<i>a</i>	$M_2C$ -Phase <i>c</i>	<i>M</i> -Phase
49	$M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	
50	$M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	
51	$M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	
52	$M + M_2C + MC$	4,482	n. b.	n. b.	n. b.
53	$M + M_2C + MC$	4,490	n. b.	n. b.	n. b.
54	$M + MC$	4,520			n. b.
55	$M + MC$	4,543			n. b.
56	$M + MC$	4,572			n. b.
57	$M + MC$	4,597			n. b.
58	$M + MC$	4,624			n. b.
59	$M + MC$	4,625			n. b.
60	$MC$	4,650			
61	$MC$	4,653			
62	$MC$	4,665			
63	$MC$	4,443			
64	$MC$	4,463			
65	$MC$	4,467			
66	$MC$	4,511			
67	$MC$	4,523			
68	$MC$	4,554			
69	$MC$	4,583			
70	$MC$	4,605			
71	$MC$	4,619			
72	$MC$	4,666			
73	$MC$	4,666			

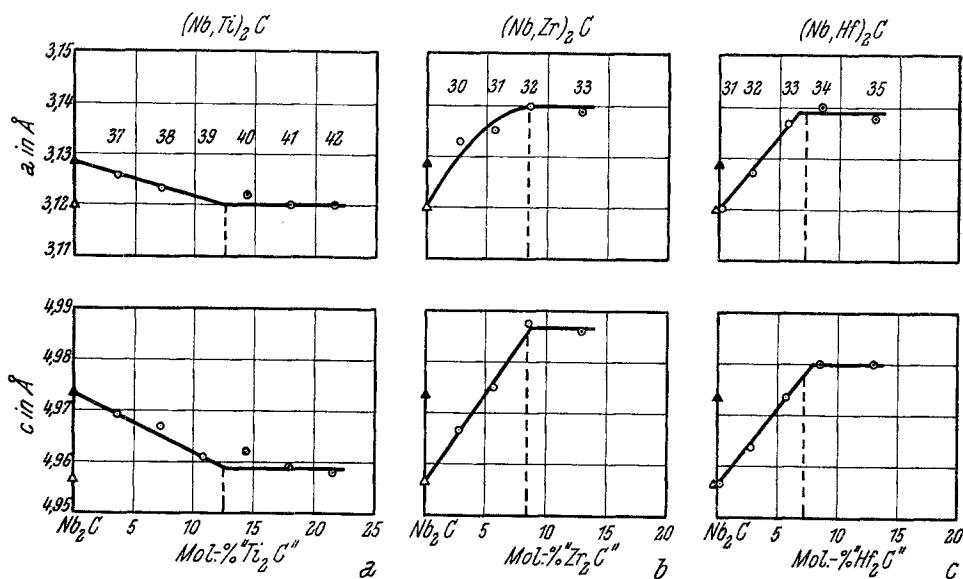
Tabelle 3. Röntgenographische Befunde in Niob—Hafnium—Kohlenstoff-Legierungen

Probe Nr.	Röntgenographisch identifizierte Phasen	MC-Phase	<i>a</i>	$M_2C$ -Phase <i>c</i>	<i>M</i> -Phase
1	$M + M_2C$		n. b.	n. b.	n. b.
2	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
3	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
4	$M + MC$	4,516			3,29
5	$M + MC$	4,527			3,29
6	$M + MC$	4,572			3,29
7	$M + MC$	4,595			3,32
8	$M + MC$	4,608			3,36
9	$M + MC$	4,608			3,39
10	$M + MC$	4,607			3,42
11	$M + MC$	4,608			n. b.
12	$M + MC$	4,613			hex.
13	$M + M_2C + [MC]$		3,134	4,969	n. b.
14	$M + M_2C + [MC]$		3,137	4,979	n. b.
15	$M + M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
16	$M + MC$	4,486			3,29

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Röntgenographisch identifizierte Phasen	MC-Phase	$M_2C$ -Phase		$M$ -Phase
			$\alpha$	$c$	
17	$M$	+ MC	4,496		3,29
18	$M$	+ MC	4,520		3,29
19	$M$	+ MC	4,548		3,29
20	$M$	+ MC	4,566		3,29
21	$M$	+ MC	4,588		n. b.
22	$M$	+ MC	4,608		n. b.
23	$M$	+ MC	4,611		n. b.
24	$M$	+ MC	4,611		n. b.
25	$M$	+ MC	4,613		3,34
26	$M$	+ MC	4,612		3,37
27	$M$	+ MC	4,614		n. b.
28	$M$	+ MC	4,612		n. b.
29	$M$	+ MC	4,614		n. b.
30	$M$	+ MC	4,618		hex.
31	$M_2C$		3,119	4,957	
32	$M_2C$		3,124	4,960	
33	$M_2C$		3,137	4,974	
34	$M + M_2C + MC$	n. b.	3,140	4,980	n. b.
35	$M + M_2C + MC$	4,472	3,138	4,980	3,29
36	$M + M_2C + MC$	4,476	n. b.	n. b.	n. b.
37	$M$	+ MC	4,484		3,29
38	$M$	+ MC	4,506		3,29
39	$M$	+ MC	4,506		3,29
40	$M$	+ MC	4,533		3,29
41	$M$	+ MC	4,575		3,29
42	$M$	+ MC	4,614		n. b.
43	$M$	+ MC	4,616		n. b.
44	$M$	+ MC	4,613		n. b.
45	$M_2C + MC$	n. b.	n. b.	n. b.	
46	$(M) + M_2C + MC$	4,442	n. b.	n. b.	n. b.
47	$M$	+ MC	4,481		n. b.
48	$M$	+ MC	4,500		n. b.
49		MC	4,442		
50		MC	4,461		
51		MC	4,472		
52		MC	4,494		
53		MC	4,516		
54		MC	4,545		
55		MC	4,565		
56		MC	4,588		
57		MC	4,606		
58		MC	4,611		
59		MC	4,619		
60		MC	4,619		

große Parameter auftreten. Einige Proben in diesem Gebiet wurden hinsichtlich des Kohlenstoffs mehrfach überprüft. Die  $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung der 4a-Metalle ist für das gewählte Temperaturgebiet zu berücksichtigen.

Abb. 4a—c. Verlauf der Gitterparameter von  $\text{Nb}_2\text{C}$  in den Systemen:  $\text{Ti}(\text{Zr}, \text{Hf})-\text{Nb}-\text{C}$ .

sichtigen, doch scheint in Systemen mit Titan und Zirkonium die Hochtemperatur- $\beta$ -Form über den ganzen Bereich erhalten zu bleiben.

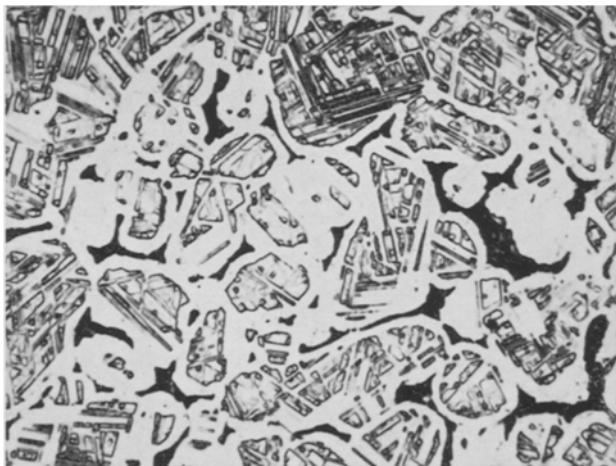


Abb. 5. Gefüge einer Lichtbogen-geschmolzenen Probe mit 63 At% Nb, 5 At% Ti und 32 At% C (400fach)

Im System mit Hafnium findet man dagegen über 80 At% Hf bereits  $\alpha$ -Hf neben Niob-*Mk* und Monocarbid-*Mk*. Abb. 3 berücksichtigt dies nicht; es wird vielmehr vollständige Löslichkeit Nb— $\beta$ -Hf für

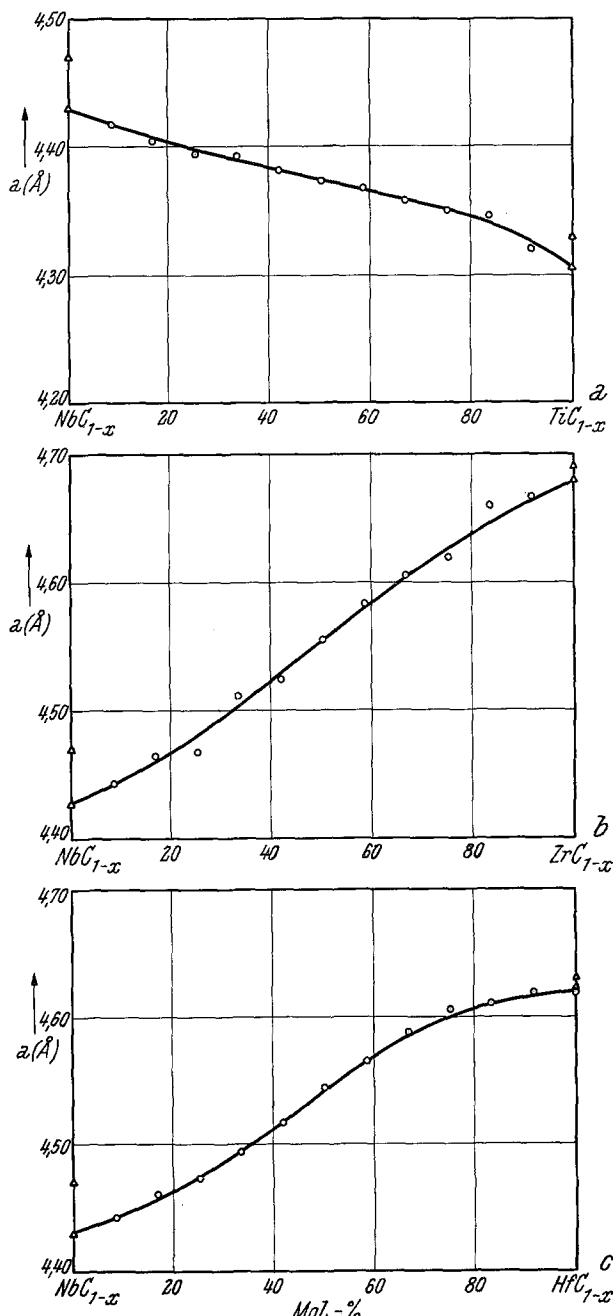


Abb. 6a--c. Verlauf der Gitterparameter von Monocarbid-Mischkristallen bei 40 At% C.  
 $\Delta$  bezieht sich auf die vollcarburierten Monocarbide

1800°C angenommen. Der experimentell beobachtete Konodenverlauf im Zweiphasenfeld Monocarbid-*Mk* + Metall-*Mk* zeigt bei allen Systemen die höhere Stabilität der Monocarbide von 4a-Metallen gegenüber NbC. Die Verteilung von Ti (Zr, Hf) zwischen Carbidphase und Metallphase ist ähnlich wie bei Hf—Ta—C<sup>1</sup>; in der Carbidphase reichert sich das Metall der 4a-Gruppe, in der Metallphase das Metall der 5a-Gruppe an.

### Thermodynamische Betrachtungen im Dreiphasengebiet

Auf Grund der Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen lassen sich Beziehungen über die Stabilität von Nb<sub>2</sub>C gegenüber NbC<sub>1-y</sub> ableiten\*.

Jede der beteiligten Phasen wird dabei als binäre Mischphase aufgefaßt. Im Gleichgewicht sind die chem. Potentiale  $\mu$  der Komponenten Nb, C, *M* in allen drei Phasen einander gleich, z. B.

$$(\mu_{\text{Nb}})_{\text{Nb}-Mk} = (\mu_{\text{Nb}})_{(\text{Nb}, M)\text{C}_{1-y}} = (\mu_{\text{Nb}})_{(\text{Nb}, M)_2\text{C}}$$

Berücksichtigt man, daß die freie Enthalpie von NbC<sub>1-y</sub> bzw. Nb<sub>2</sub>C gleich ist der Summe der chem. Potentiale

$$G(\text{NbC}_{1-y}) = \mu(\text{Nb}) + (1-y)\mu(\text{C})$$

$$\text{bzw. } G(\text{Nb}_2\text{C}) = 2\mu(\text{Nb}) + \mu(\text{C}),$$

so ergibt sich für die freie Enthalpie der Reaktion:

$$\left(2 - \frac{1}{1-y}\right) \text{Nb}_{Mk} + \frac{1}{1-y} \text{NbC}_{1-y}, M_k = \text{Nb}_2\text{C}_{Mk} (\Delta G = 0)$$

die Beziehung:

$$\begin{aligned} \left(2 - \frac{1}{1-y}\right) RT \ln x_{\text{Nb}} + \left(2 - \frac{1}{1-y}\right) a_{\text{Nb}-M} (1-x_{\text{Nb}})^2 + \frac{1}{1-y} \Delta G^\circ(\text{NbC}_{1-y}) \\ + \frac{1}{1-y} RT \ln x_{\text{Nb}_2\text{C}_{1-y}} + \frac{1}{1-y} a_{(\text{Nb}, M)\text{C}_{1-y}} (1-x_{\text{Nb}_2\text{C}_{1-y}})^2 = \\ = \Delta G^\circ(\text{Nb}_2\text{C}) + RT \ln x_{\text{Nb}_2\text{C}} + a_{\text{Nb}_2\text{C}-(M)_2\text{C}} (1-x_{\text{Nb}_2\text{C}})^2 \end{aligned}$$

$\Delta G^\circ(\text{NbC}_{1-y})$  und  $\Delta G^\circ(\text{Nb}_2\text{C})$  sind die Standardwerte der freien Bildungsenthalpien der betreffenden Verbindungen. Die Größen  $a$  sind die Wechselwirkungsparameter, die im Sinne einer regulären Lösung die Abweichungen vom idealen Verhalten erfassen. Die Größen  $1-y$  sowie die Gleichgewichtskonzentrationen  $x_{\text{Nb}}$ ,  $x_{\text{NbC}_{1-y}}$  und  $x_{\text{Nb}_2\text{C}}$  wurden dem Experiment entnommen, die Wechselwirkungsparameter  $a$  wurden

\* Im folgenden wird mit  $y$  der Kohlenstoffdefekt, mit  $x$  der Molenbruch bezeichnet.

Tabelle 4. Wechselwirkungsparameter

$a$ (Wechselwirkungsparameter)	in cal/g Atom bzw. Formelgew.	Bemerkung
$a_{\text{Nb-Ti}}$	+ 4000 bzw. 0	geschätzt aus $a_{\text{Nb-Zr}}$ und $a_{\text{Nb-Hf}}$ siehe Nb—Zr
$a_{\text{NbC}_{1-y}-\text{TiC}_{1-y}}$	— 1200	$\approx a_{\text{NbC}_{1-y}-\text{HfC}_{1-y}}$
$a_{\text{Nb}_2\text{C}-(\text{Ti}_2\text{C})}$		Raoult'scher Bereich
$a_{\text{Nb-Zr}}$	+ 5600 bzw. 0	kritische Entmischungstemperatur im System: Nb—Zr <sup>10</sup> nach C. W. Berghout <sup>11</sup>
$a_{\text{NbC}_{1-y}-\text{ZrC}_{1-y}}$	— 1200	$\approx a_{\text{NbC}_{1-y}-\text{HfC}_{1-y}}$
$a_{\text{Nb}_2\text{C}-(\text{Zr}_2\text{C})}$		Raoult'scher Bereich
$a_{\text{Nb-Hf}}$	+ 7200 bzw. 0	$\approx a_{\text{Ta-Hf}}$ <sup>10</sup>
$a_{\text{NbC}_{1-y}-\text{HfC}_{1-y}}$	— 1200	aus Mischungslücke im Pseudodreistoff <sup>9</sup>
$a_{\text{Nb}_2\text{C}-(\text{Hf}_2\text{C})}$		Raoult'scher Bereich

aus experimentell ermittelten Mischungslücken errechnet oder abgeschätzt (Tab. 4).

Damit ergibt sich für die Differenz der freien Standardwerte der Bildungsenthalpien gemäß:

$$\frac{1}{1-y} \Delta G^\circ (\text{NbC}_{1-y}) - \Delta G^\circ (\text{Nb}_2\text{C}) \approx 2600 \text{ cal/Formelgew.}$$

aus Nb—Ti—C (1873 °K), aus Nb—Zr—C (1973 °K) ≈ 2300 cal/Fgw.  
und aus Nb—Hf—C (2073 °K) ≈ 1800 cal/Fgw.

Diese Werte\* scheinen in Anbetracht der ungenügenden Bestimmung von  $x_{\text{Nb}}$  noch etwas zu hoch zu sein; eine Berechnung mit  $x_{\text{Nb}} = 1$  führt auf Werte, die um etwa 200 cal niedriger sind. Die Ursache hiefür liegt in der Unsicherheit bei der Ermittlung der Konodenlage aus relativ

\* Setzt man die Wechselwirkungskonstanten  $a_{\text{Nb}-M} = \text{Null}$ , so erhöhen sich diese Werte nur unwesentlich (30 cal/Formelgew.).

<sup>9</sup> Vgl. E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel, Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

<sup>10</sup> J. J. English, DMIC-Report 152 Battelle Memor. Instit., Columbus, Ohio, 1961. Inzwischen erschienen zwei Arbeiten über das System: Hf—Nb von A. Taylor und N. J. Doyle, J. Less Common Met. **7**, 37 (1964) einerseits und M. A. Tylkina, J. A. Ziganova und E. M. Savitzki, Z. anorg. Chem. [russ.] **9**, 1650 (1964) andererseits.

<sup>11</sup> C. W. Berghout, Physics Letters **1**, 292 (1962).

C-reichen Legierungen. Dies läßt sich durch die Bestimmung der Differenz  $\Delta G^\circ_{\text{NbC}_{1-y}} - \Delta G^\circ_{\text{MC}_{1-y}}$  als Funktion von  $1-y$  prüfen.

Wegen der teilweise starken Abhängigkeit vom Kohlenstoffdefekt lassen sich über die Stabilität der Monocarbide keine vergleichenden Aussagen machen. Im übrigen sei noch bemerkt, daß das Maximum der Stabilität von Niob-Monocarbiden (und vielleicht auch anderen verwandten Monocarbiden) gar nicht bei oder nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung, sondern merklich entfernt von dieser zu liegen scheint<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup> E. K. Storms, LAMS-2674 Chemistry, Contract W-7405-Eng 36 US Atomic Energy Comm.