

Karbidphasen des Niobs*)

Von Georg Brauer und Richard Lesser in Freiburg i. Br.

(Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

Untersuchung des binären Systems Niob-NbC auf seine Phasen und deren Grenzen —
Gitterstrukturen und Gitterkonstanten der Phasen

Vor einigen Jahren wurde in unserem Laboratorium eine Untersuchung über das System Niob-Kohlenstoff ausgeführt, in der zum ersten Mal eine Übersicht über die Phasenverhältnisse und die Kristallstrukturen der Niobkarbide erreicht wurde^{1) 2)}. In der Literatur sind drei Phasen beschrieben: die kubisch raumzentrierte Metallphase α (A2-Typ), die Subkarbidphase β mit annähernd hexagonal dichtester Kugelpackung der Metallatome (L3-Typ) und die kubisch flächenzentrierte Vollkarbidphase δ (Steinsalztyp B1). Alle Phasen haben eine gewisse Homogenitätsbreite. Inzwischen konnten die präparativen und analytischen Methoden auf diesem Gebiet wesentlich verbessert werden. Eine Untersuchung des ternären Systems Niob-NbC-NbN³⁾ veranlaßte uns auch zu einer Überprüfung der früher gewonnenen Ergebnisse am binären System Niob-NbC. Dabei führte der neuerdings erreichte höhere Reinheitsgrad⁴⁾ des Ausgangsmaterials und der Karbidpräparate zu gewissen kleineren Korrekturen an den Be-

funden über Phasenbreite und Kristallgitterkonstanten sowie zur Auffindung einer neuen Phase. Hierüber wird im folgenden berichtet.

Eine genaue Beschreibung der verwendeten Ausgangsmaterialien, Darstellungsmethoden und Analysenverfahren findet sich bei unserem Bericht über das ternäre System Niob-NbC-NbN³⁾. Da sich die Herstellung der Niobkarbide nicht wesentlich von

*) Sonderdrucke sind erhältlich bei Dr. Riederer-Verlag GmbH., Stuttgart.

¹⁾ G. Brauer, H. Renner und J. Wernet, Z. anorg. allg. Chem. 277 (1954) 249.

²⁾ Eine ausgezeichnete Zusammenstellung der früheren Literatur findet man in: R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle. Springer-Verlag, Wien (1953).

³⁾ G. Brauer und R. Lesser, Z. Metallkde., demnächst.

⁴⁾ Es handelt sich im wesentlichen um kleine Gehalte an den Nichtmetallen Sauerstoff und Stickstoff.

Tabelle 1. Zusammensetzung und röntgenographische Ergebnisse für eine Auswahl der untersuchten Proben

Präparat Nr.	Zusammensetzung in Gew.-% analytisch bestimmt				C in At.-%	Analysen- Formel	Phasen	Gitterkonstanten in Å				
	Nb	C _{gesamt}	C _{frei}	Nb + C _{gesamt}				α -Phase		β -Phase		δ -Phase
								a	a	c	a	
1	99,12	0,79	—	99,91	5,8	NbC _{0,06}	α, β	3,3011				
3	98,15	1,82	—	99,97	12,5	0,14	α, β	3,3012				
4	96,95	3,00	—	99,95	19,3	0,24	β, α		3,119	4,957		
8	95,69	4,26	—	99,95	25,6	0,34	β, α		3,120	4,957		
9	94,83	5,19	—	100,02	29,7	0,42	β		3,121	4,960		
11	94,04	5,94	—	99,98	32,8	0,49	β		3,123	4,966		
12	93,48	6,45	—	99,93	34,8	0,58	$\beta, \delta, (\zeta)$		3,128	4,974		
13	92,78	7,26	—	100,04	37,7	0,60	$\beta, \delta, (\zeta)$		3,128	4,974	4,4317	
14	92,34	7,61	—	99,95	38,9	0,64	δ, β, ζ				4,4300	
15	92,03	7,93	—	99,96	40,0	0,66	$\delta, \beta, ((\zeta))$				4,4315	
17	91,72	8,28	—	100,00	41,1	0,70	δ				4,4309	
18	91,59	8,34	—	99,93	41,3	0,71	δ				4,4335	
19	91,26	8,61	—	99,87	42,2	0,73	δ				4,4395	
20	90,90	9,12	—	100,02	43,7	0,78	δ				4,4519	
21	90,01	9,95	—	99,96	46,1	0,85	δ				4,4618	
22	89,80	10,15	—	99,95	46,6	0,87	δ				4,4649	
23	89,70	10,24	—	99,94	46,9	0,88	δ				4,4660	
24	89,50	10,51	—	100,01	47,6	0,91	δ				4,4690	
25	89,29	10,66	—	99,95	48,0	0,92	δ				4,4691	
26	89,21	10,72	0,02	99,93	48,2	0,93	δ, C				4,4682	
29	88,94	11,01	0,23	99,95	48,9	0,95	δ, C				4,4692	
30	88,89	11,01	0,15	99,90	48,9	0,95	δ, C				4,4716	
31 a*)			0,25		48,9						4,4690	
35	88,57	11,38	0,53	99,95	49,8	0,99	δ, C				4,4690	

*) Das Präparat Nr. 31 a unterscheidet sich von Nr. 31 nur durch eine unterschiedliche Wärmebehandlung (s. S. 9)

Man kann jedoch tiefergehende Fragen über diese Phasendiagramme stellen. Eine solche Frage ist z. B.: „Warum wechselt die freie Energiekurve in Bild 9 ihre Neigung bei erhöhten Temperaturen und führt

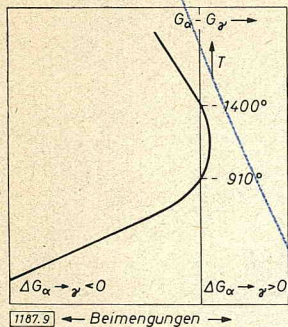


Bild 9. Einfluß von Zusätzen auf die Umwandlungstemperatur von Eisen

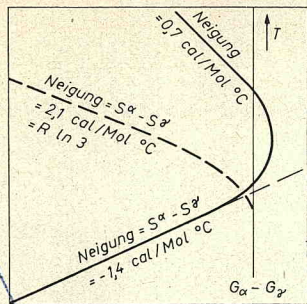


Bild 10. Entropie-Diagramm für die A₃- und A₄-Umwandlung von Eisen

damit zur $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir berücksichtigen, daß die thermodynamische Beziehung gilt

$$dG/dT = -S$$

und daß daher aus dem Diagramm folgt

$$\text{Steigung der Kurve} = S_\alpha - S_\gamma$$

wo S_α und S_γ die Entropie der entsprechenden Phasen darstellen. Bei niederen Temperaturen hat diese Neigung einen Wert von $-1,4 \text{ cal/Mol } ^\circ\text{C}$, wie es in Bild 10 gezeigt ist. Diese Neigung entspricht einer Entropiedifferenz, verursacht durch den Unterschied im Schwingungsspektrum der Atome in den beiden Phasen. Dieses wiederum zeigt sich als Unterschied in der Debye-Temperatur Θ der beiden Phasen. Tatsächlich würde ein Verhältnis $\Theta_\gamma/\Theta_\alpha$ von 1,26 die beobachtete Neigung ergeben. Nun kann die beobachtete freie Energie kurz in zwei Teile zerlegt werden¹⁵⁾, nämlich in einen linearen Teil, der eine Extrapolation der tiefen Temperaturkurve darstellt, und in einen zweiten Teil, der bei tiefer Temperatur Null wird. Dieser zweite Teil stammt von dem Entropiegewinn, wenn die magnetischen Momente der verschiedenen Eisenatome in Unordnung geraten. Bei tiefen Temperaturen sind die magnetischen Momente alle parallel ausgerichtet und haben daher die Entropie Null. Weit über der Curietemperatur, wo das Eisen seinen Ferromagnetismus verloren hat, sind die Spins willkürlich orientiert. Entsprechend den drei möglichen Spin-Orientierungen in Eisen tritt bei der Unordnung ein Entropiegewinn auf von

$$R \ln 3 = 2,1 \text{ cal/Mol } ^\circ\text{C}$$

Das Umbiegen der freien Energiekurve und daher die $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung ist also verbunden mit dem Ein-

¹⁵⁾ H. Johansson, Arch. Eisenhüttenwes. 11 (1937) 241; C. Zener, Trans. AIME 167 (1946) 513; J. C. Fisher, Trans. AIME 185 (1949) 688; W. Rostoker, Trans. AIME 191 (1951) 1203.

¹⁶⁾ C. Zener, Trans. AIME 203 (1955) 619.

setzen der Unordnung der magnetischen Momente der Eisenatome.

Eine andere Frage, die man stellen kann, bezieht sich auf anscheinende Widersprüche in unserem Zustandsbild, wenn man die Martensit-Umwandlungstemperatur betrachtet. Einerseits schließen die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin alle das γ -Feld und scheinen daher die α -Phase zu bevorzugen, d. h. $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}$ ist positiv für diese Elemente. Auf der anderen Seite jedoch erniedrigen Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin die Martensit-Umwandlungstemperatur. Aus diesem Verhalten müssen wir schließen, daß diese Elemente die γ -Phase bevorzugen, d. h. $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}$ ist negativ für diese Elemente. Dieser anscheinende Widerspruch löst sich aber, wenn wir erkennen, daß jedes Legierungselement unabhängig auf die beiden Teile der freien Energiekurve einwirkt. So kann das beobachtete Verhalten von Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin dadurch erklärt werden, daß diese Elemente einerseits die Curietemperatur erniedrigen, d. h. den magnetischen Teil der freien Energiekurve, und gleichzeitig auch den linearen Teil der freien Energiekurve.

Eine andere Frage, die mit diesen Betrachtungen geklärt werden kann, ist die durchhängende Gestalt des $\alpha + \gamma$ -Feldes der Eisen-Chrom-Legierungen. Eine Übersicht hat gezeigt, daß dieses Durchhängen charakteristisch ist für alle weiten γ -Felder, bei denen der magnetische Anteil an der freien Energie mehr erniedrigt wird als der lineare Anteil. Darauf wurde besonders von U. Rösler¹⁶⁾ hingewiesen, der den Einfluß von magnetischen Eigenschaften auf ternäre Eisenlegierungen eingehend untersucht hat.

Ich hoffe nun, es ist mir gelungen, Ihnen mit diesen ausgewählten Beispielen zu zeigen, wie fruchtbar wir Begriffe und Gedankengänge aus der statistischen Mechanik in der Metallkunde anwenden können. Und ich hoffe, ich habe damit mein Versprechen wahrgemacht und gezeigt, daß die Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, die zuerst von Boltzmann erfaßt wurde, es uns ermöglicht, ein intuitives Gefühl für viele Vorgänge der Metallkunde zu erhalten, die sonst unerklärlich bleiben würden.

Zusammenfassung

Es wird die Bedeutung der statistischen Mechanik für die Metallkunde besprochen. Als Beispiele werden herangezogen: der Einfluß innerer Spannungen auf den Elastizitätsmodul, die Deutung der besonderen Eigenschaften von β -Messing und der Einfluß der magnetischen Entropie auf die polymorphe Umwandlung des Mangans und des Eisens.

Summary

The important role is pointed out that statistical mechanics play in metallurgy. Examples are given: The influence of internal strains on Young's modulus, an interpretation of specific properties of β -brass, and the influence of the magnetic entropy on the polymorphic transitions of manganese and iron.

der der Tantalcarbide unterscheidet, kann auch teilweise auf die vorangehende Arbeit verwiesen werden⁵⁾.

Wir stellten insgesamt 36 Niobkarbidpräparate her, von denen eine charakteristische Auswahl in Tabelle 1 angeführt ist. Die Sintertemperaturen lagen im allgemeinen bei 2000 °.

Ergebnisse

Im Untersuchungsbereich treten vier verschiedene Phasen auf: die schon bekannten Phasen α , β und δ sowie die bei den Tantalcarbiden beschriebene neue

entsprechenden Tantalcarbidgepräparaten nicht zu höheren Gehalten an ζ -Phase gelangen. Die Bildungsgeschwindigkeit ist daher entweder extrem gering, oder die günstigsten Bildungsvoraussetzungen waren nicht gegeben. Wir versuchten nicht, durch weitere Variation der Darstellungsbedingungen eine Verbesserung der Ausbeute an ζ zu erreichen, so daß wir zwar grundsätzlich ihre Existenz im Niobsystem als gegeben annehmen können, genauere Angaben zu machen jedoch nicht in der Lage sind.

δ -Phase. Das δ -Gebiet beginnt bei 41,1 At.-% C

($\text{NbC}_{0,70}$) und reicht mit steigendem Kohlenstoffgehalt nach unseren neueren Befunden etwa bis 47,6 At.-% ($\text{NbC}_{0,91}$). Es gelang im Gegensatz zu den Ergebnissen einer früheren Arbeit¹⁾ nicht, stöchiometrisches $\text{NbC}_{1,00}$ ohne einen Gehalt an freiem, graphitischem Kohlenstoff darzustellen. Auch alle anderen Präparate aus diesem Bereich bis zu 47,6 At.-% C besaßen wechselnde Mengen freien Kohlenstoffs. Unsere erste Vermutung, daß dieser noch aus der Synthese stammte und infolge ungleichmäßiger Verteilung nicht zur Reaktion gekommen war, bestätigte sich nicht. Es erwies sich im Gegenteil, daß beim längeren Sintern der Proben der Gehalt an freiem Kohlenstoff anstieg bei gleichzeitiger Verkleinerung der Gitterkonstanten, daß also in Wirklichkeit ein Karbidzerfall auftrat. Das Präparat Nr. 31 ist ein typisches Beispiel. Zu seiner Darstellung wurde ein

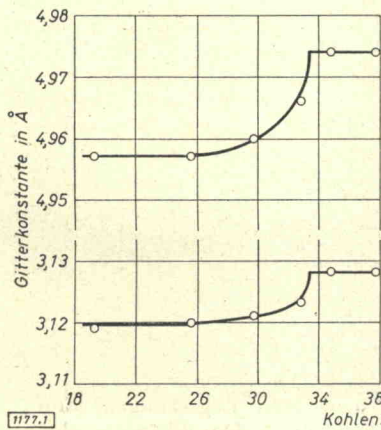


Bild 1. Änderung der Gitterkonstanten der hexagonalen β -Phase im System Niob-NbC

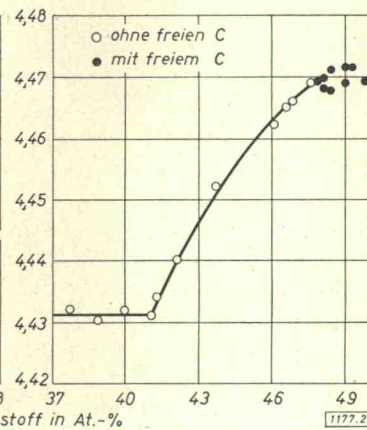


Bild 2. Änderung der Gitterkonstanten der kubischen δ -Phase im System Niob-NbC

Phase ζ ⁵⁾. Eine Zusammenstellung aller analytischen und röntgenographischen Befunde findet sich in Tabelle 1.

α -Phase. Die α -Phase erstreckt sich vom Reiniob mit der Gitterkonstanten 3,3001 Å³⁾ bis etwa zu einem Gehalt von 2,0 At.-% C ($\text{NbC}_{0,02}$). Die Gitterkonstante bei dieser Phasengrenze beträgt 3,3012 Å. Eine Probe des Präparates Nr. 1, das bei 2000 ° hergestellt worden war, wurde anschließend längere Zeit bei 1450 ° getempert. Es ergab sich dabei nur eine unbedeutende Verschiebung der Gitterkonstante auf 3,3009 Å. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Kohlenstoff scheint somit in diesem Bereich nur gering zu sein.

β -Phase. Nach unseren neueren Befunden hat die hexagonale β -Phase ein homogenes Gebiet zwischen 26,5 At.-% C ($\text{NbC}_{0,36}$; $a = 3,120$; $c = 4,957$ Å) und 33,3 At.-% C ($\text{NbC}_{0,50}$; $a = 3,128$; $c = 4,974$ Å). Der Verlauf der Gitterkonstanten innerhalb des Phasenbereichs ist aus Bild 1 zu ersehen.

ζ -Phase. Im Anfang unserer Untersuchung des Niobkarbidsystems übersahen wir zunächst die Existenz der ζ -Phase. Erst nachdem wir die gleiche Phase im Tantalssystem sicherstellen konnten, entdeckten wir bei genauer Betrachtung der Röntgendiagramme der Niobkarbidpräparate Nr. 12, 13 und 14 eine charakteristische Interferenz der ζ -Phase in sehr schwacher Intensität ($d = 19,70$ im Diagramm mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Als wir daraufhin das Präparat Nr. 14 bei 1700, 1800 und 1900 ° längere Zeit sinterten, verstärkte sich zwar die Intensität dieser Interferenz, wir konnten jedoch im Gegensatz zu

Teil des Pulvers Nr. 22 (46,6 At.-% C) mit einer entsprechenden Menge feinsten Rußes gut vermischt, zusammen durch ein Sieb von 10 000 Maschen/cm² gesiebt und zur Reaktion gebracht. Nach einer Sinterzeit von 2 Min. bei 2000 ° und 10⁻⁵ Torr wurde das Produkt gepulvert und ein Teil davon analysiert. Wir fanden einen Gehalt an freiem Kohlenstoff von 0,15 Gew.-% und eine Gitterkonstante von 4,4716 Å. Dann wurde der Rest der Probe 25 Min. lang den gleichen Sinterbedingungen ausgesetzt. Es resultierte Präparat Nr. 31a mit einem Gehalt an freiem Kohlenstoff von 0,25 Gew.-% und $a = 4,4690$ Å. Daraus geht hervor, daß zunächst ein Teil des Kohlenstoffs metastabil karbidisch gebunden und dann beim längeren Sintern wieder graphitisch ausgeschieden wurde. Die gleiche Erscheinung wurde auch an einer Reihe anderer, ähnlicher Präparate beobachtet, die in Tabelle 1 nicht aufgenommen sind.

Wahrscheinlich ist auch das Karbid mit 47,6 At.-% C ($\text{NbC}_{0,91}$) noch nicht die bei 2000 ° vollkommen beständige Grenzverbindung der kubischen δ -Phase, worauf die relativ niedrigen Gitterkonstanten einiger Präparate mit freiem Kohlenstoff hindeuten, doch dürfte eine restlose Gleichgewichtseinstellung erst bei sehr langen Sinterzeiten erfolgen.

Der in der Literatur genannte wahrscheinlichste Wert für „Niobkarbid“ liegt bei 4,461 Å²⁾. Es handelt sich nach unseren Befunden also nicht um reines $\text{NbC}_{1,00}$. Trotzdem halten wir es grundsätzlich für

⁵⁾ R. Lesser und G. Brauer, Z. Metallkde. 49 (1958) 622.

⁶⁾ A. U. Seybolt, Trans. AIME 200 (1954) 774.

möglich, daß unter besonderen Bedingungen ein solches stöchiometrisches, graphitfreies Produkt hergestellt werden kann. Es sollte nach Bild 2 eine Gitterkonstante von etwa 4,476 Å haben, ist jedoch nicht thermisch stabil und zerfällt beim längeren Sintern bei höherer Temperatur. Die in der früheren Arbeit¹⁾ gemachten Angaben über die Darstellung eines solchen Produkts bedürfen einer Korrektur. Die Karbidsinterungen waren damals durch mehrstündiges Erhitzen auf 1600° im Vakuum von höchstens 10^{-3} Torr durchgeführt worden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit unternommene Versuche, $\text{NbC}_{1,00}$ bei gleicher Temperatur aber unter einem Vakuum von 10^{-5} Torr darzustellen, führten zu den gleichen Ergebnissen wie unsere Präparationen bei 2000°. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß die früheren Befunde in Zusammenhang mit kleinen Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigungen der Proben stehen, worauf auch die relativ kleinen Gitterkonstanten hinweisen. Eine Erniedrigung der Konstanten durch Sauerstoffgehalte der Proben ist vom kubischen Tantalkarbid her bekannt²⁾.

Am Präparat Nr. 24 (47,6 At.-% C) wurde pyknometrisch die Dichte bestimmt. Es ergab sich ein Wert von $7,64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Er stimmt gut mit der röntgenographisch berechneten Dichte von $7,73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ überein.

Farben der Präparate

Alle Präparate mit den Phasen α , β und δ waren neutral mittel- bis dunkelgrau. Diejenigen mit freiem Kohlenstoff besaßen daneben einen sehr schwachen violetten Farbstich. In der Literatur beschriebene braune Farbtönungen von Niobkarbidprodukten beruhten vermutlich auf einem Gehalt an Stickstoff, Sauerstoff oder Tantal. Wie bereits an anderer Stelle³⁾ erwähnt, ist ein Präparat der Zusammensetzung 46,5 At.-% C + 2,5 At.-% N ($\text{NbC}_{0,91}\text{N}_{0,05}$) schon braun gefärbt.

¹⁾ I. Cadoff, J. P. Nielsen und E. Miller, „Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkzeuge“, 2. Plansee-Seminar Reutte, Tirol. Springer-Verlag, Wien (1956).

Zusammenfassung

Das binäre System Niob-NbC wurde in Hinsicht auf die existierenden Phasen und deren Grenzen überprüft.

Bei 1800 bis 2000° stellten wir vier verschiedene Phasen fest, nämlich α , β , ζ und δ . Die kubisch raumzentrierte Metallphase α (A2-Typ) reicht vom Reinniob bis zu etwa 2,0 At.-% C ($\text{NbC}_{0,02}$). Der Bereich der β -Phase (L'3-Typ) liegt zwischen 26,5 und 33,3 At.-% C ($\text{NbC}_{0,36}$ bis $\text{NbC}_{0,50}$). Die Phase ζ wurde neu aufgefunden. Sie entspricht der ζ -Phase im System Tantal-Kohlenstoff. Wir erhielten sie jedoch nur in geringer Ausbeute neben anderen Niobkarbidphasen und konnten sie daher nicht näher charakterisieren. Ihr Existenzgebiet liegt zwischen der β - und der δ -Phase.

Das Gebiet der homogenen kubischen δ -Phase (B1-Typ) erstreckt sich von 41,1 At.-% C ($\text{NbC}_{0,70}$) bis zu etwa 47,6 At.-% C ($\text{NbC}_{0,91}$). An Hand von röntgenographischen Präzisionsbestimmungen und genauen Analysen konnten wir zeigen, daß Proben mit sehr hohen Gehalten an karbidisch gebundenem Kohlenstoff thermisch instabil sind und bei längerer Wärmebehandlung einen Teil des Kohlenstoffs wieder graphitisch ausscheiden. Die Gitterkonstante für das relativ beständige kohlenstoffreichste Grenzkarbid der Formel $\text{NbC}_{0,91}$ beträgt 4,4690 Å.

Bei diesen Untersuchungen wurden wir von verschiedenen Stellen durch Beratung, Sachbeihilfen und Apparate unterstützt. Wir möchten dafür Herrn Dr. W. Kroll, Corvallis Ore. USA, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie im Verband der Chemischen Industrie Herrn Dr. H. Lang und der Firma H. C. Starck, Goslar, Herrn Dr. H. Speidel und der Firma W. C. Heraeus, Hanau, sowie Herrn Dr. R. Kieffer und dem Metallwerk Plansee, Reutte, herzlich danken.

Summary

The binary system niobium-niobium carbide was reexamined. α , β , ζ - and δ -phases were found between 1800° and 2000°; the ζ -phase was observed for the first time. It corresponds to the ζ -phase in the system tantalum-carbon. The regions of existence and the structure of the phase (except ζ) were determined. Samples with very high carbide content proved thermally instable, part of the carbon is precipitated after a heat treatment as graphite. The lattice parameter for the relatively stable $\text{NbC}_{0,91}$, the carbide with the highest carbon content, was determined as 4.4690 Å.