

EUR 4041 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT · EURATOM

LEGIERUNGSBILDUNG ZWISCHEN NIEDRIG-
UND HÖCHSTSCHMELZENDEN METALLEN
DURCH REDUKTION FLÜCHTIGER
METALLHALOGENIDE UND KLÄRUNG DES
AUFBAUS DER SO ERHALTENEN
LEGIERUNGEN

von

Th. HEUMANN (Universität Münster) und H. VENKER (Euratom)

1968



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Metallurgie und Keramik

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt ;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 8.— FF 10.— FB 100.— Lit. 1250 Fl. 7.25

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von L. Vanmelle
Brüssel, Juli 1968

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4041 d

LEGIERUNGSBINDUNG ZWISCHEN NIEDRIG- UND HÖCHST-SCHMELZENDE METALLEN DURCH REDUKTION FLÜCHTIGER METALLHALOGENIDE UND KLÄRUNG DES AUFBAUS DER SO ERHALTENEN LEGIERUNGEN von Th. HEUMANN (Universität Münster) und H. VENKER (Euratom)

Europäische Atomgemeinschaft — EURATOM

ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle — Forschungsanstalt Ispra (Italien)

Metallurgie und Keramik

Brüssel, Juli 1968 — 76 Seiten — 20 Abbildungen — FB 100

Es wird ein Verfahren beschrieben, welches erlaubt, Legierungen zwischen niedrig- und höchstschmelzenden Metallen herzustellen, indem flüchtige Halogenide der höchstschmelzenden Komponente durch das flüssige niedrigschmelzende Metall geleitet und reduziert werden.

EUR 4041 d

FORMATION OF ALLOYS BETWEEN LOW AND HIGH MELTING METALS BY THE REDUCTION OF VOLATILE METAL HALIDES AND CLARIFICATION OF THE COMPOSITION OF THE ALLOYS OBTAINED BY THIS PROCESS by Th. HEUMANN (University of Münster) and H. VENKER (Euratom)

European Atomic Energy Community — EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center — Ispra Establishment (Italy)

Metallurgy and Ceramics

Brussels, July 1963 — 76 Pages — 20 Figures — FB 100

A process is described for the preparation of alloys of metals with a widely different melting-point. Volatile halogenides of the high-melting-point component are passed through the liquid low-melting-point metal, where they are reduced.

EUR 4041 d

FORMATION OF ALLOYS BETWEEN LOW AND HIGH MELTING METALS BY THE REDUCTION OF VOLATILE METAL HALIDES AND CLARIFICATION OF THE COMPOSITION OF THE ALLOYS OBTAINED BY THIS PROCESS by Th. HEUMANN (University of Münster) and H. VENKER (Euratom)

European Atomic Energy Community — EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center — Ispra Establishment (Italy)

Metallurgy and Ceramics

Brussels, July 1968 — 76 Pages — 20 Figures — FB 100

A process is described for the preparation of alloys of metals with a widely different melting-point. Volatile halogenides of the high-melting-point component are passed through the liquid low-melting-point metal, where they are reduced.

EUR 4041 d

FORMATION OF ALLOYS BETWEEN LOW AND HIGH MELTING METALS BY THE REDUCTION OF VOLATILE METAL HALIDES AND CLARIFICATION OF THE COMPOSITION OF THE ALLOYS OBTAINED BY THIS PROCESS by Th. HEUMANN (University of Münster) and H. VENKER (Euratom)

European Atomic Energy Community — EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center — Ispra Establishment (Italy)

Metallurgy and Ceramics

Brussels, July 1968 — 76 Pages — 20 Figures — FB 100

A process is described for the preparation of alloys of metals with a widely different melting-point. Volatile halogenides of the high-melting-point component are passed through the liquid low-melting-point metal, where they are reduced.

Die so freigesetzten Metallatome können in « *statu nascendi* » mit der Schmelze reagieren, ohne daß kinetische Hemmnisse, wie zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit, die Gleichgewichtseinstellung bei relativ niedrigen Temperaturen stören.

Auf diesem Wege wurden Mo-Zn- und Nb-Zn-Legierungen hergestellt, die mikroskopisch, thermoanalytisch und röntgenographisch zur Aufklärung der entsprechenden Zustandsdiagramme untersucht wurden.

The liberated metal atoms react with the melt and equilibrium conditions are obtained because kinetic obstructions (such as a too small diffusion coefficient) are eliminated.

Mo-Zn and Nb-Zn-alloys are prepared by this method and the corresponding phase-diagrams are determined by microscopic, thermo-analytic and X-ray examinations.

The liberated metal atoms react with the melt and equilibrium conditions are obtained because kinetic obstructions (such as a too small diffusion coefficient) are eliminated.

Mo-Zn and Nb-Zn-alloys are prepared by this method and the corresponding phase-diagrams are determined by microscopic, thermo-analytic and X-ray examinations.

The liberated metal atoms react with the melt and equilibrium conditions are obtained because kinetic obstructions (such as a too small diffusion coefficient) are eliminated.

Mo-Zn and Nb-Zn-alloys are prepared by this method and the corresponding phase-diagrams are determined by microscopic, thermo-analytic and X-ray examinations.

EUR 4041 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

LEGIERUNGSBILDUNG ZWISCHEN NIEDRIG-
UND HÖCHSTSCHMELZENDEN METALLEN
DURCH REDUKTION FLÜCHTIGER
METALLHALOGENIDE UND KLÄRUNG DES
AUFBAUS DER SO ERHALTENEN
LEGIERUNGEN

von

Th. HEUMANN (Universität Münster) und H. VENKER (Euratom)

1968



ORGEL Programm

**Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien**

Metallurgie und Keramik

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren beschrieben, welches erlaubt, Legierungen zwischen niedrig- und höchstschmelzenden Metallen herzustellen, indem flüchtige Halogenide der höchstschmelzenden Komponente durch das flüssige niedrigschmelzende Metall geleitet und reduziert werden.

Die so freigesetzten Metallatome können in « statu nascendi » mit der Schmelze reagieren, ohne daß kinetische Hemmnisse, wie zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit, die Gleichgewichtseinstellung bei relativ niedrigen Temperaturen stören.

Auf diesem Wege wurden Mo-Zn- und Nb-Zn-Legierungen hergestellt, die mikroskopisch, thermoanalytisch und röntgenographisch zur Aufklärung der entsprechenden Zustandsdiagramme untersucht wurden.

SCHLAGWORTE

PREPARATION
MOLYBDENUM ALLOYS
ZINC ALLOYS
HALIDES
VOLATILITY
REDUCTION
LIQUID METALS
MELTING POINTS
MOLYBDENUM COMPOUNDS
ZINC
PHASE DIAGRAMS
MICROSCOPY
DTA
X RADIATION
DIFFRACTION

PREPARATION
NIOBIUM ALLOYS
ZINC ALLOYS
HALIDES
VOLATILITY
REDUCTION
LIQUID METALS
MELTING POINTS
NIOBIUM COMPOUNDS
ZINC
PHASE DIAGRAMS
MICROSCOPY
DTA
X RADIATION
DIFFRACTION

Inhaltsübersicht

	Seite
1 Einleitung	5
2 System Mo - Zn	13
2.1 Frühere Untersuchungen verschiedener Autoren	13
2.2 Herstellung der Mo - Zn - Legierungen	14
2.3 Bestimmung der Zusammensetzung der gefundenen Mo - Zn - Phasen	16
2.4 Konstitutionsuntersuchungen	20
2.4.1 Thermoanalytische Methoden	20
2.4.2 Metallographische Untersuchungen	22
2.4.3 Das Zustandsdiagramm Mo - Zn	27
2.5 Strukturuntersuchungen an Mo - Zn - Verbindungen	31
3. Versuche zur Herstellung intermetallischer Verbindungen zwischen Mo - Cd, Mo - Hg, Nb - Cd, Nb - Hg, W - Zn und Ta - Zn	38
4 System Nb - Zn	44
4.1 Frühere Untersuchungen verschiedener Autoren	44
4.2 Die Messung der EMK einer Legierung	46
4.3 Die Bestimmung von Partialdrucken über Legierungen	48
4.4 Versuch zur Messung der EMK von Nb Zn ₃	51

4.5	Versuchsanordnung zur Messung der Aktivitäten von Nb - Zn - Phasen mit der Wägemethode	52
4.6	Versuchsergebnisse	55
4.7	Untersuchung der zinkreichen Seite des Phasendiagramms Nb - Zn	64
5	Schluß	68

LEGIERUNGSBILDUNG ZWISCHEN NIEDRIG- UND HÖCHSTSCHELMZENDEN METALLEN
DURCH REDUKTION FLÜCHTIGER METALLHALOGENIDE UND KLÄRUNG DES AUFBAUS
DER SO ERHALTENEN LEGIERUNGEN⁽⁺⁾

1. EINLEITUNG

Die Schmelzgleichgewichte binärer metallischer Systeme sind heute weitgehend bekannt. Es ist jedoch auffallend, daß die Kenntnis der Zustandschaubilder von Metallen mit stark verschiedenen Schmelzpunkten oft unzureichend ist oder daß nur unsichere Daten vorliegen.

Bei der Aufstellung von Zustandsdiagrammen metallischer Systeme geht man üblicherweise vom schmelzflüssigen Zustand aus. Man kühlt Schmelzen verschiedener Zusammensetzung ab und untersucht die mit sinkender Temperatur erfolgende Änderung verschiedener physikalischer Eigenschaften. Bereits bei der Kristallisation aus der Schmelze können Störungen auftreten. Hingewiesen sei auf die Bildung inhomogener Mischkristalle und auf die unvollständige Umsetzung bei peritektischen Reaktionen. Auch bei Legierungen, die durch Sintern hergestellt werden, ist oft eine starke Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zu beobachten, die auf dem Wege über die Diffusion erfolgen muß, die naturgemäß umso langsamer vonstatten geht, je tiefer die Temperatur sinkt.

Zur Beseitigung solcher Störungen sind oft sehr lange Wärmebehandlungszeiten erforderlich. Als Beispiel sei auf das System Eisen-Nickel verwiesen, dessen Aufklärung E.A. Owen und H.Y. Liu (1) 1949 gelang. Die Gleichgewichtseinstellung bei 350°C konnte nur durch Wärmebehandlung von mehr als einem Jahr erreicht werden, und die

⁽⁺⁾Manuskript erhalten am 3. Mai 1968.

bei 300°C nötige Glühdauer wird auf 40 Jahre geschätzt. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist so gering, daß der kinetische Vorgang praktisch zum Stillstand kommt.

Neben diesen wohlbekanntem Hemmungen in der Einstellung des Gleichgewichts sind mitunter bei der Legierungsherstellung erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, wenn die Legierungskomponenten größere Schmelz- und Siedepunktsunterschiede aufweisen wie z.B. bei Legierungen zwischen Übergangsmetallen der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe des periodischen Systems einerseits und Zink und Cadmium andererseits. Bei 1000°C zum Beispiel hat die eine Komponente bereits einen Dampfdruck von mehreren Atmosphären, während die andere noch weit vom Schmelzpunkt entfernt ist.

Die sehr geringe Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen von höchstschmelzenden Metallen in solchen mit niedrigem Schmelzpunkt steht der Gewinnung eventuell auftretender intermetallischer Verbindungen aus der Schmelze entgegen. Will man auf sintermetallurgischem Wege Legierungen herstellen, so setzt dies voraus, daß die Diffusion mit genügender Geschwindigkeit abläuft, was jedoch im Temperaturbereich der Schmelzpunkte von Zn und Cd für die Übergangselemente der vierten bis sechsten Gruppe des Periodensystems nicht der Fall ist.

Die unvollkommene Kenntnis des Verhaltens von Metallen wie Niob, Tantal, Wolfram und Molybdän gegenüber solchen mit weit niedriger liegenden Schmelzpunkten wie den Alkali- und Erdalkali-

metallen oder Zink und Cadmium mag zum Teil auf diese Schwierigkeiten bei der Legierungsherstellung zurückzuführen sein.

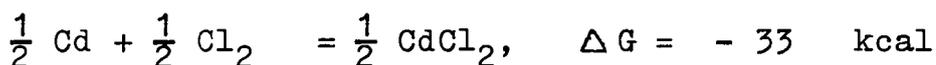
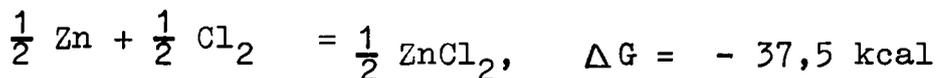
An der Aufklärung dieser Systeme besteht sowohl ein theoretisches wie auch ein praktisches Interesse. Einerseits treten hier kompliziert aufgebaute Phasen auf, wie weiter unten gezeigt wird, andererseits treten in der Technik Probleme auf, die zu ihrer Lösung die Kenntnis dieser Zustandsdiagramme voraussetzen. Ein technologischer Prozeß, dessen Durchführbarkeit eng mit dem Verhalten derartiger binärer Systeme zusammenhängt gab den eigentlichen Anstoß zu den Untersuchungen dieser Arbeit. Er sei daher kurz beschrieben:

Die Übergangsmetalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram gewinnen wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, zum Teil bemerkenswerte Korrosionsbeständigkeit) in der Raketen- und Reaktortechnologie eine zunehmende Bedeutung. Um eine gute Korrosionsbeständigkeit zu erzielen, genügt es oft, Konstruktionsteile mit einem dieser Metalle oder einer Legierung aus ihnen zu überziehen, wozu sich die Abscheidung aus der Gasphase mittels Reduktion der flüchtigen Halogenide mit Wasserstoff eignet (van Arkel). Dieses Verfahren erfordert jedoch z.B. bei Niob und Tantal Temperaturen um 1000° C, was die Abscheidung auf niedrigschmelzenden Metallen wie Aluminium und Magnesium unmöglich macht.

Benutzt man jedoch an Stelle von Wasserstoff dampfförmiges Zink oder Cadmium als Reduktions-

mittel, so ist die Abscheidung der obengenannten Übergangsmetalle bereits bei Temperaturen oberhalb 450°C möglich.

Nachfolgend angeführte Werte für die freien Bildungsenergien der Chlorverbindungen bei 500°C zeigen den Unterschied im Reduktionsvermögen von Zink, Cadmium und Wasserstoff.



Der Dampfdruck bei 500°C beträgt z.B. für Zink 1,3 und für ZnCl₂ 8 Torr, so daß dies Reaktionsprodukt dampfförmig aus dem Reaktionsraum entfernt werden kann, während sich das Übergangsmetall auf darin befindlichen Werkstücken abscheidet. ΔG -Werte und Dampfdrucke wurden nach Kubaschewski und Evans (2) angegeben. Nähere Einzelheiten zur Durchführung des Prozesses wurden bereits früher veröffentlicht (3, 4).

Benutzt man Zink oder Cadmium als Reduktionsmittel, so besteht die Gefahr, daß sie mit dem abzuscheidenden Metall intermetallische Verbindungen bilden oder in Lösung gehen, was die Qualität der abgeschiedenen Überzüge vermindern könnte.

Da bisher nur wenige, zum Teil sich widersprechende Veröffentlichungen über die eventuell entstehenden Phasen vorliegen, schien es notwendig, die Systeme Mo-Zn, Mo-Dd und Nb-Zn genauer zu untersuchen.

Um zur Untersuchung dieser Systeme ein Gleichgewicht zu erhalten ist es aus oben genannten Gründen notwendig, den Diffusionsvorgang möglichst auszuschalten oder auf kleinste Bereiche zu beschränken. Das läßt sich erreichen, wenn sich die feste Legierung erst bei der Versuchstemperatur bildet, indem die Legierungspartner aus einem anderen Aggregatzustand oder einer nicht metallischen Phase heraus gewissermaßen in atomarem Zustand zusammengebracht werden. Auf diese Weise wird gewährleistet, daß die Teilchen zur Gleichgewichtseinstellung nur kurze Wege zurückzulegen haben.

Prinzipiell kommen hierzu in Frage:

1. Das Amalgamverfahren (5). Hierbei dient Quecksilber als Hilfsmetall, welches die Reaktionspartner gelöst oder als Suspension von metallischen Verbindungen enthält. Das Quecksilber kann nach erfolgter Reaktion leicht durch Verdampfen entfernt werden.

Dies Verfahren setzt jedoch voraus, daß beide Reaktionspartner in Quecksilber löslich sind oder Amalgame bilden was für Molybdän und Niob nicht zutrifft.

2. Das Reduktionsverfahren (6). Dies Verfahren bedient sich der Reduktion von Mischkristallen thermisch leicht zersetzlicher Metallverbindungen wie Formiate oder Oxalate und setzt voraus, daß die Legierungsmetalle Verbindungen bilden, die lückenlos mischbar sind, und daß ferner diese Mischkristalle bei einer reduzierenden Wärmebehandlung zu metallischen Legierungen führen. Ferner muß die Bedingung der lückenlosen Mischbarkeit auch für eventuell beim thermischen Zerfall und bei der Reduktion entstehende Zwischenverbindungen wie Oxide erfüllt sein.

Die hier zur Diskussion stehenden Legierungspartner erfüllen diese Bedingungen nicht.

3. Die gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von zwei Legierungspartnern. Dies Verfahren, das zwar in der Technik grosse Bedeutung hat, scheidet aus zwei Gründen aus: zum einen lassen sich Mo, W, Nb und Ta nicht aus wässrigen Lösungen kathodisch abscheiden, sondern allenfalls aus Salzschnmelzen bei Temperaturen oberhalb 700°C, zum anderen würden stark übersättigte Mischkristalle entstehen, bedingt durch das hohe elektrische Feld in der Nernst'schen Doppelschicht.

4. Das Aufdampfverfahren. (7) Bei diesem Verfahren, das Th. Heumann und G. Karsten zur Untersuchung des Systems Fe-Ni bei tiefen Temperaturen benutzten, werden die Reaktionspartner getrennt oder als Vorlegierung verdampft

um dann auf einer Auffängerplatte mit einstellbarer Temperatur zu kondensieren. Dieser Weg dürfte zwar für die Untersuchung der Systeme Mo-Zn, Nb-Zn, Mo-Cd und Nb-Cd, grundsätzlich brauchbar sein, jedoch sind wegen der großen Unterschiede im Schmelz- und Siedepunkt erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten.

5. Das Carbonylverfahren (7) setzt voraus, daß die zur Reaktion zu bringenden Metalle Verbindungen der Form $\text{Me}(\text{CO})_x$ bilden, die sich an der Oberfläche eines erhitzten Auffängers zersetzen, wobei die gewünschte Legierung entsteht. Dies Verfahren scheidet aus, da Zink und Cadmium keine Carbonylverbindungen bilden.

Da die hier angeführten Methoden für die Untersuchung der Systeme Mo-Zn, Mo-Cd und Nb-Zn im Temperaturbereich bis 600°C nicht in Frage kommen oder zumindest ungeeignet sind, war es nötig, andere Wege zu suchen die eine Legierungsbildung bei "niedriger" Temperatur gestatten, ohne daß die Gleichgewichtseinstellung durch zu geringe Diffusion verhindert wird.

Molybdän und Niob bilden flüchtige Chloride, die von Zink reduziert werden. Läßt man MoCl_5 bzw. NbCl_5 durch flüssiges Zink perlen, so können Mo- bzw. Nb-Atome nach erfolgter Reduktion der gasförmigen Verbindung sozusagen in statu nascendi mit Zink reagieren.

Das Zink hat also eine Doppelfunktion: einmal ist es Reduktionsmittel und zum anderen Legierungskomponente.

Nach diesem Prinzip gelang es, wie nachfolgend beschrieben wird, Legierungen der Systeme Nb-Zn und Mo-Zn bei Temperaturen von 420° bis 600°C herzustellen.

Mit Hilfe thermoanalytischer, thermodynamischer, mikroskopischer und Röntgenstruktur-Untersuchungen konnte der Aufbau der Legierungen weitgehend aufgeklärt werden.

2. SYSTEM Mo - Zn

2.1 Frühere Untersuchungen verschiedener Autoren

Gürtler (8) hat bereits 1923 die Bildung von nicht weiter definierten Kristallen beim Eintauchen von Molybdän in Zink festgestellt.

Hingegen schließen Köster und Schmid (9) aus Versuchen, die sie mit in Quarzampullen eingeschlossenen Proben aus Zink und Molybdän- bzw. Wolframpulver anstellten, daß "Wolfram und Molybdän sich bei Temperaturen bis 1350°C nicht mit Zink legieren."

Meussner und Goode (10) erzielten ebenfalls negative Resultate beim Versuch, durch Eintauchen von Mo in flüssiges Zn Verbindungen zwischen diesen Metallen herzustellen.

Heumann (11) schließt aus dem Verhalten von Chrom gegenüber Zink, daß auch Molybdän zinkreiche Phasen bilden könnte.

Martin, Knighton und Feder (12) stellten bei der Bestimmung der Löslichkeit von Mo in Zink die Bildung einer intermetallischen Phase mit nicht genau bestimmter Zusammensetzung (evtl. MoZn_6) fest. Aus der Löslichkeitskurve schlossen sie, daß sie bei 550°C peritektisch in Mo und Zn zerfällt.

Röntgenographisch wurde für diese Verbindung

ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit $a = 7,72 \overset{\circ}{\text{Å}}$ bestimmt.

2.2 Herstellung der Mo-Zn-Legierungen

Um zu untersuchen, ob und gegebenenfalls welche Verbindungen zwischen Molybdän und Zink auftreten, wurde eine Quarzapparatur nach Abb. 1 benutzt. In dieser Vorrichtung wird MoCl_5 mit einer durch einen Vibrator regelbaren Geschwindigkeit von ca. 0,1 g/min in die Heizzone eines Ofens fallengelassen, wo es verdampft und von einem Argonstrom (etwa 0,1 l/min) mitgeführt wird, um dann durch das flüssige Zink zu perlen.

Zur Herstellung der Proben nach diesem Verfahren wurde Zink der Firma Schuchardt vom Reinheitsgrad 99,9985 % verwandt. MoCl_5 von der gleichen Firma wurde zweimal sublimiert, um es von Oxichlorid zu befreien. Das benutzte Argon hatte maximal 40 p.p.m. an Verunreinigungen.

Nachdem etwa 30 Minuten lang MoCl_5 durch die Zinkschmelze geperlt war, wurde die Apparatur aus dem Ofen genommen, um an der Luft abzukühlen.

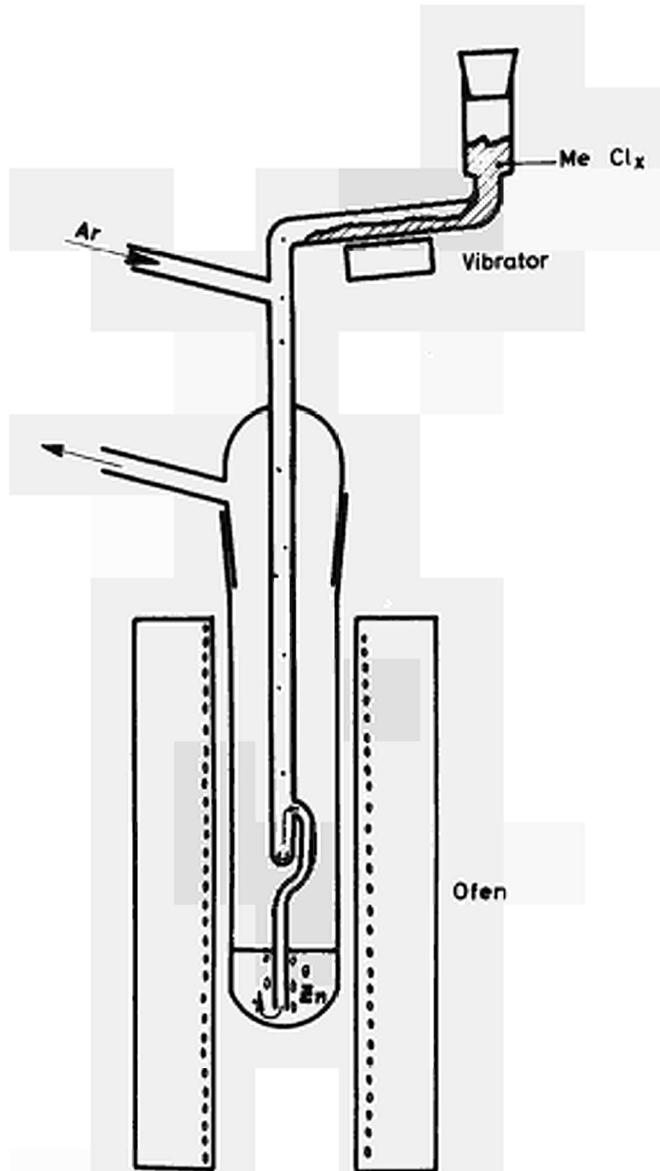


Abb.1.Vorrichtung zur Herstellung von Mo-Zn-Legierungen

Abb. 2 zeigt ein Schliffbild einer bei 550°C hergestellten Probe, in dem deutlich Kristalle einer zweiten Phase in der Zn-Matrix zu beobachten sind.

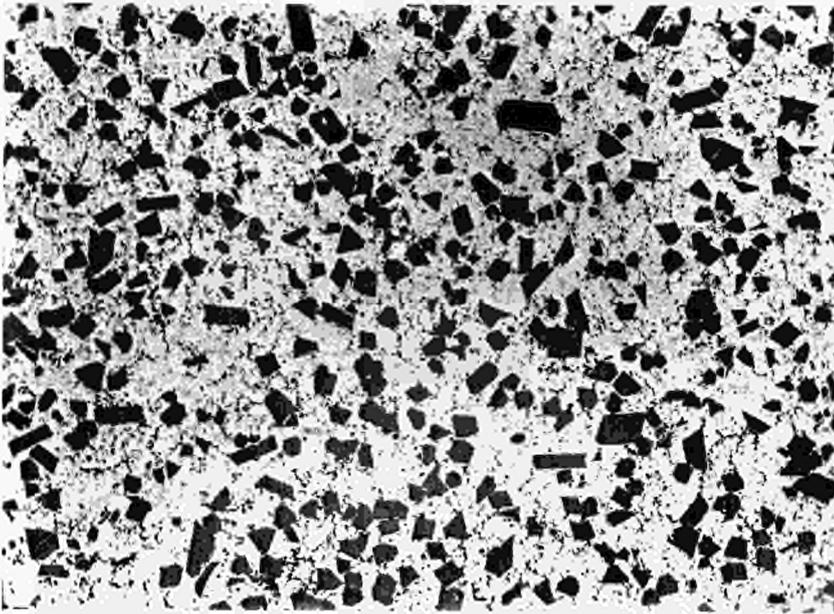


Abb. 2: Kristalle einer Molybdän-Zink-Phase
in der Zinkmatrix (Vergr. 80 x)

Bei diesem Verfahren wird MoCl_5 von Zink reduziert und Molybdän kommt mit Zink in "statu nascendi" in Kontakt. Die Gitterkräfte, die die Molybdänatome sonst in ihrem Kristallverband festhalten, brauchen nicht mehr überwunden zu werden, um die Bildung intermetallischer Phasen zu ermöglichen.

2.3 Bestimmung der Zusammensetzung der gefundenen Mo-Zn-Phasen

Mit der Mikrosonde wurde die stöchiometrische Zusammensetzung der bei 550°C hergestellten Kristalle untersucht.

Tab. 1 gibt die Mittelwerte von 10 Messungen nach Berücksichtigung der Absorption der L_{α} - Linie von Molybdän durch Zink und der K_{α} - Linie von Zink durch Molybdän wieder.

Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls der Mikrosonde ist gering (in der Größenordnung von 1μ) verglichen mit der Kristallitgröße von 20 bis 100μ . Daher sind Meßfehler durch Anregung der Zinkmatrix nicht zu erwarten. Die Ergebnisse waren dementsprechend gut reproduzierbar.

Um auf anderem Wege dies Ergebnis zu bestätigen, wurden die Proben in schwach salzsaures Methanol gehängt, welches mit Glycerin unterschichtet war. Die elektro-chemisch losgelösten Kristalle wurden, nachdem sie hinuntergefallen waren, durch das Glycerin vor weiterem Säureangriff geschützt. Die Trennung von Zink war so vollständig, daß Debye-Scherrer-Aufnahmen keine Zn-Linien mehr zeigten.

100 mg der so isolierten Kristalle wurden röntgenfluoreszenzanalytisch untersucht, wobei sich die in Tab. 1 aufgeführten Werte für Mo und Zn ergaben.

	Mikrosonde	Röntgenfluoreszenzanalyse	MoZn ₇
Mo	17,4 Gew.-%	$18,7 \pm 0,9$	17,3
Zn	81,2	$81,0 \pm 1,5$	82,7
		99,7	

Tab. 1: Analysen von MoZn₇

Auf Grund dieser Ergebnisse soll diese Phase mit MoZn_7 bezeichnet werden. Es ist bekannt, daß Zink auch mit Eisen eine Verbindung der Zusammensetzung FeZn_7 bildet (13). Fe hat einen vergleichbaren Atomradius.

Diese Fe-Zn-Verbindung besitzt jedoch einen Homogenitätsbereich zwischen 88,5 und 93 Gew.-% Zn. Der Formel FeZn_7 entspricht ein Zinkgehalt von 89,2 %. Da bei dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren wegen des immer vorhandenen Überschusses an Zink die zinkreichste Zusammensetzung bevorzugt gebildet wird, ist es möglich, daß MoZn_7 die Grenze des Homogenitätsbereichs zur zinkreichen Seite des Zustandsdiagrammes darstellt.

Bei niedrigen Temperaturen wurde die Bildung einer weiteren, helleren Phase neben den dunklen Kristallen von MoZn_7 beobachtet (Abb. 3)



Abb.3: Kristalle einer zinkreichen Phase neben MoZn_7 (dunkel) (Vergr. 500x)

Zunächst war es schwierig, diese Phase zu erhalten, ohne daß sich gleichzeitig MoZn_7 bildete. Erst bei Temperaturen dicht oberhalb des Schmelzpunktes von Zink gelang es, ausschließlich Kristalle der helleren Phase herzustellen, wobei es sich als notwendig erwies, daß MoCl_5 nur sehr langsam zugeführt wurde.

Die Erklärung könnte darin zu finden sein, daß eine Übersättigung der Zinkschmelze an gelöstem Molybdän die Bildung der weniger kompliziert aufgebauten MoZn_7 -Phase begünstigt, auch wenn sie thermodynamisch in Gegenwart von Zink bis 463°C nicht stabil ist, wie weiter unten beschriebene Versuche zeigen.

Eine Mikrosondenanalyse der helleren Phase ergab die in Tab. 2 aufgeführten Werte. Dort finden sich auch die Ergebnisse einer Röntgenfluoreszenzanalyse von 35 mg der Kristalle, die nach der oben beschriebenen Methode mit salzsaurem Methanol isoliert wurden.

	Mikrosonde	Röntgenfluoreszenzanalyse	MoZn_{22}
Mo	6,1 Gew.-%	6,5 Gew.-%	6,25
Zn	<u>91,2</u>		93,75
	97,3		

Tab. 2: Analysen von MoZn_{22}

Die gefundenen Werte rechtfertigen die Formel MoZn_{22} .

Auch mit Chrom bildet Zink eine Phase mit nur 4,8 At-% Chromgehalt (11). Der Mo-Gehalt von MoZn_{22} beträgt 4,4 At-%. Mit den Übergangselementen Zirkon und Hafnium bildet Zink ebenfalls Verbindungen der Zusammensetzung 1 : 22 (14,15). R.M. Paine (16) hat ferner gefunden, daß Mo mit Beryllium die Verbindung MoBe_{20} eingeht. Auch hier ist der geringe Gehalt an Übergangsmetall charakteristisch.

2.4 Konstitutionsuntersuchungen

2.4.1 Thermoanalytische Methoden

Um den Existenzbereich der so gefundenen Verbindungen zu bestimmen, wurden Proben von etwa 10 g der nach obigem Verfahren hergestellten Legierungen mit etwa 10 % MoZn_7 bzw. MoZn_{22} in der Zink-Matrix thermoanalytisch und differentialthermoanalytisch untersucht (DTA).

Die sich in Quarzröhrchen befindenden Proben wurden mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Ein Kupferblock diente zur Homogenisierung der Ofentemperatur. Die Ni-CrNi-Thermoelemente wurden mit schmelzendem Zink und Aluminium geeicht. Sie waren in dünnen Al_2O_3 -Röhrchen untergebracht, die gleichzeitig dazu dienten, die Schmelze während der Analyse zu bewegen. Als Vergleichskörper für die DTA diente reines Zink. Die Registrierung erfolgte durch einen automatischen Temperaturschreiber.

Mit beiden Thermoanalyseverfahren waren Haltepunkte für die MoZn_{22} enthaltenen Proben bei

480°C und 605°C zu beobachten, für die Proben mit MoZn_7 allein nur bei 605°C. Wurde die Aufheizgeschwindigkeit verlangsamt auf $\frac{1}{2}^\circ \text{C}/\text{min}$, so verschoben sich diese Werte um einige °C nach unten und die Haltepunkte traten weniger deutlich hervor. Dies läßt darauf schließen, daß die Kristalle der Mo-Zn-Phasen überhitzt wurden und erst oberhalb ihres thermodynamisch stabilen Existenzbereichs zerfielen.

MoZn_{22} ging vollständig in MoZn_7 und Zink über, während MoZn_7 in Molybdän und Zink zerfiel, was durch Debye-Scherrer-Aufnahmen belegt werden konnte.

Abb. 4 zeigt fein verteiltes Molybdän in der Zn-Matrix, wie es beim Zerfall von MoZn_7 entsteht.

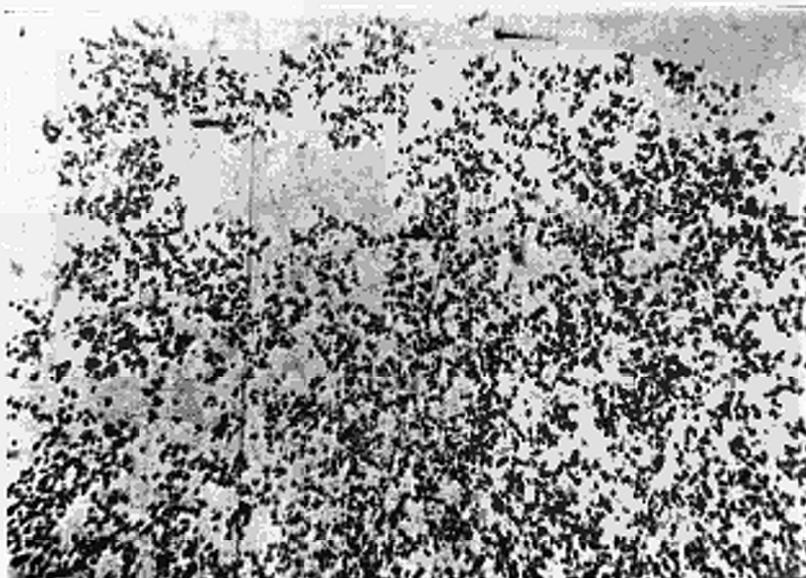


Abb. 4: Durch peritektischen Zerfall von MoZn_7 entstandenes Molybdän (Vergr. 200 x)

Bemerkenswert ist, daß bei der Aufnahme der Abkühlungskurven von Proben bereits zerfallener Verbindungen keine Haltepunkte festgestellt werden konnten.

Auch Schliffbilder zeigten, daß die Umwandlungen irreversibel oder zumindest so langsam verlaufen, daß innerhalb von einigen Stunden keine nennenswerten Mengen MoZn_7 aus Mo und Zn entstehen, ebensowenig wie MoZn_{22} ~~aus~~ MoZn_7 ^{und Zn}. Dies entspricht den negativen Resultaten, die die oben angeführten Autoren zum Teil bei dem Versuch erhielten, durch Reaktion der Metalle Mo und Zn intermetallische Verbindungen herzustellen.

Da die Lage der Haltepunkte von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig war, konnten die so gefundenen Temperaturen für die peritektischen Reaktionen nur als Orientierungswerte dienen. Für eine genauere Bestimmung erwiesen sich metallographische Untersuchungen an getemperten Proben als geeigneter.

2.4.2 Metallographische Untersuchungen

Mengen von zwei bis drei Gramm der Legierungen, die nach 2.2 hergestellt waren und etwa 10 % MoZn_7 oder MoZn_{22} enthielten, wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und jeweils 24 Stunden bei den durch Thermoanalyse bestimmten Haltepunkten getempert.

Im Schlifffbild konnte völlige Zersetzung der Kristalle beobachtet werden. Weitere Proben wurden jeweils bei um 5°C niedrigeren Temperaturen behandelt, bis zu einer Temperatur, bei der nach 48 h keine Zersetzung mehr stattfand. Um den genauen Umwandlungspunkt zu bestimmen, wurden weitere Proben von dieser Temperatur aufwärts in Intervallen von 2°C für 48 Stunden getempert.

Zur Temperaturmessung wurden Ni-CrNi-Thermoelemente benutzt, die mit schmelzendem Zink und Aluminium geeicht worden waren. Sie befanden sich zusammen mit den Quarzampullen in einem Kupferblock.

Der Zersetzungspunkt für MoZn_{22} ergab sich zu 463°C , während derjenige von MoZn_7 zu 575°C bestimmt wurde.

Um die so gefundenen Werte zu bestätigen, wurden Proben nach 2.2 bei konstanter Temperatur hergestellt, bei denen durch ein Thermoelement in der Zinkschmelze die Temperatur genau bestimmt werden konnte.

Bei drei Proben, die bei 570 , 572 und 574°C hergestellt waren, ließen sich mikroskopisch MoZn_7 -Kristalle nachweisen, während Proben, die oberhalb von 575°C hergestellt worden waren, Molybdän in der Zinkmatrix zeigten, ähnlich dem in Abb. 4 gezeigten Schliff.

Bei MoZn_{22} war dieser Nachweis des Existenzbereichs

nicht so eindeutig, da sich in der Umgebung des Zersetzungspunktes (463°C) MoZn_7 und MoZn_{22} nebeneinander bildeten.

Abb. 5 zeigt einen Kristall von MoZn_{22} , der nach 24-stündigem Tempern bei 465°C im Innern in MoZn_7 und Zink zerfallen ist.

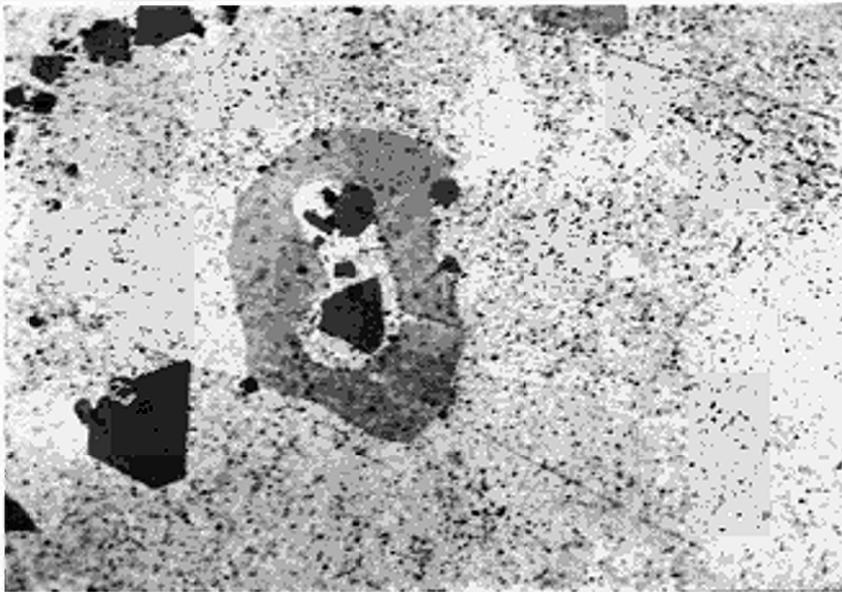


Abb. 5 - peritektischer Zerfall von MoZn_{22} in $\text{MoZn}_7 + \text{Zn}$ (Vergr. 1200 x)

Diese Erscheinung der peritektischen Zersetzung von Innen her war bei MoZn_{22} häufig zu beobachten. Sie läßt sich dadurch erklären, daß ein einmal gebildeter MoZn_7 -Keim im Innern eines MoZn_{22} -Kristalls auf allen Seiten von der bei 465°C zerfallenden zinkreichen Verbindung umgeben ist und die zum Wachstum erforderlichen Mo-Atome über einen verhältnismäßig kurzen Diffusionsweg durch die flüssige Zinkphase erhält.

Diese Umwandlung im Innern der Kristalle bietet eine Möglichkeit, das Verhältnis des Zinkgehaltes der dunkleren Verbindung zu dem der helleren zu überprüfen.

In Tabelle 3 sind die durch Ausmessen der Flächenanteile bestimmten Werte für das beim Zerfall entstehende MoZn_7 und Zink als Mittelwert von 10 Proben wiedergegeben.

Die Dichten von MoZn_7 und MoZn_{22} unterscheiden sich nicht wesentlich (siehe unter 2.5), so daß sich die Zinkgehalte von MoZn_{22} und MoZn_7 verhalten müssen, wie der Quotient aus dem zerfallenen Flächenanteil der MoZn_{22} -Kristalle zum Flächenanteil der deraus entstehenden MoZn_7 -Kristalle.

Es wird dabei die Annahme gemacht, daß die Größe des ursprünglichen MoZn_{22} -Kristalls konstant bleibt, daß also die beim Zerfall eintretende Volumenvergrößerung durch Zink, welches durch entstehende Mikrorisse entweicht, ausgeglichen wird.

Probe	F_{Zn}	F_{MoZn_7}	$F_{Zn+MoZn_7}$
1	120	107	227
2	68	26	94
3	30	10	40
4	50	24	74
5	143	46	189
6	29	21	50
7	112	63	175
8	12	18	30
9	72	20	92
10	123	35	158
	759	370	1129

Tabelle 3 - Flächenanteile von Zn und $MoZn_7$ beim Zerfall von $MoZn_{22}$

Der Mittelwert $\frac{F_{MoZn_7} + F_{Zn}}{F_{MoZn_7}} = 3,06$

entspricht der Zusammensetzung $MoZn_{21,4}$ für die helle Phase und läßt sich mit den Resultaten der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Mikrosonde vereinbaren.

Eine Absolutbestimmung der Zusammensetzung der gefundenen Phasen war auf diesem Weg nicht möglich, da MoZn_7 unter Aufspaltung der Kristalle in Mo und Zn zerfiel.

Die Versuchsergebnisse, vor allem die gut reproduzierbaren Zersetzungstemperaturen, lassen erkennen, daß es sich um thermodynamisch stabile Phasen handelt.

2.4.3 Das Zustandsdiagramm Mo-Zn

Um festzustellen, ob außer MoZn_{22} und MoZn_7 noch eine weitere zinkärmere Mo-Zn-Phase existiert, die sich nach dem hier benutzten Verfahren wegen des immer vorhandenen Zinküberschusses nicht gebildet hat, wurden 50 mg MoZn_7 in einem 10 cm langen Quarzröhrchen eingeschmolzen, welches in einen Ofen mit zwei Temperaturzonen geschoben wurde.

Die MoZn_7 enthaltende Hälfte der Ampulle wurde auf 500°C erhitzt, während die andere Seite im Laufe von 3 Tagen soweit abgekühlt wurde, daß sich auf den Wänden kleine Zinktröpfchen kondensierten.

Die so an Zink verarmte Probe wurde erneut unter Vakuum in einer Quarzampulle eingeschlossen und 48 Stunden bei 500°C getempert.

Unter diesen Bedingungen hätte sich eine eventuell

bei 500°C existierende zinkärmere Mo-Zn-Phase bilden müssen. Hingegen zeigten Debye-Scherrer-Aufnahmen nur die üblichen Linien von MoZn_7 und außerdem die von freigewordenem Molybdän.

Die Löslichkeit von Molybdän in Zink wurde von Martin, Knighton und Feder (12) oberhalb des Schmelzpunktes von Zn gemessen (Abb. 6) und ist sehr gering.

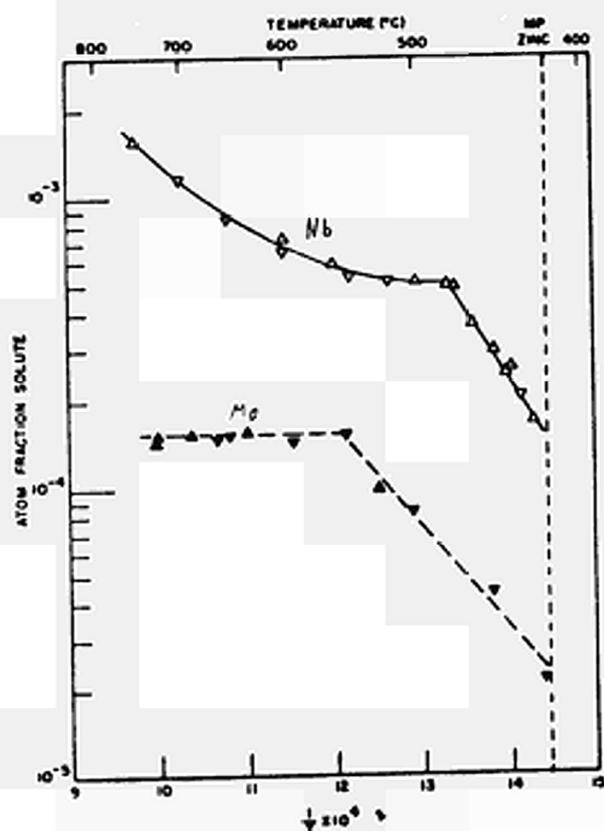


Abb. 6 - Löslichkeit von Mo und Nb in Zink nach Martin u. a.

Ebenso dürfte die Löslichkeit von Zink in Molybdän unbedeutend sein. Literaturangaben hierüber wurden bisher nicht gefunden. Eine Molybdänprobe, die bei 800°C für 96 Stunden in flüssiges Zink getaucht war, hatte keine nachweisbaren Zinkmengen aufgenommen.

Bei dieser Gelegenheit sei auf den Knick in der Löslichkeitskurve bei 550°C hingewiesen. Er entspricht der oben beschriebenen Phasenumwandlung bei 575°C . Die peritektische Reaktion bei 463°C spiegelt sich in der Löslichkeitskurve nicht wieder, was auf die geringe Anzahl von Meßpunkten in diesem Temperaturbereich zurückzuführen sein dürfte.

Aus obigen Ergebnissen läßt sich das Zustandsdiagramm Mo-Zn nach Abb. 7 ableiten. Dabei bleibt noch unbestimmt, welchen Homogenitätsbereich die Phasen MoZn_7 und MoZn_{22} aufweisen.

Auf Schlifffbildern von Proben dieser Verbindungen ließ sich häufig eine Art Schrumpfung der Kristalle beobachten, die sich in der Bildung von Kerben am Rande oder durch Ausscheiden von reinem Zink im Innern bemerkbar machte, wenn die Legierung längere Zeit auf eine Temperatur kurz unterhalb des peritektischen Zersetzungspunktes erhitzt wurde. Diese Phänomene lassen sich durch die Annahme der Existenz eines gewissen Homogenitätsbereiches er-

klären.

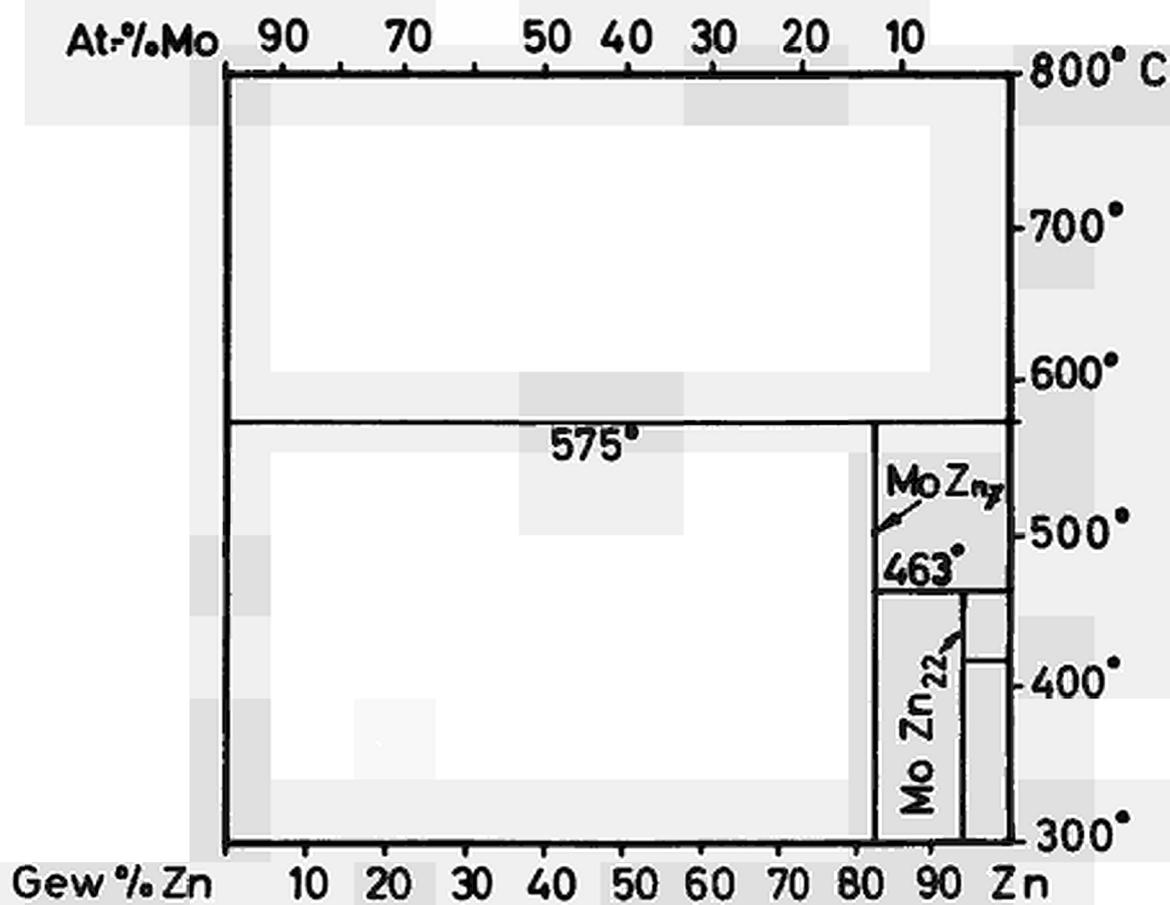


Abb. 7 - Zustandsdiagramm Mo-Zn

2.5 Strukturuntersuchungen an Mo-Zn-Verbindungen

Zur Untersuchung der Kristallstruktur von Mo Zn_7 und Mo Zn_{22} wurden diese Verbindungen aus der Zinkmatrix mit stark verdünnter Salzsäure herausgelöst.

Debye - Scherrer - Aufnahmen der so erhaltenen Substanzen zeigten keine Linien von Zink oder Molybdän.

Abb. 8 zeigt das Liniensystem von Mo Zn_7 , aufgenommen mit Cu K_α -Strahlung. Die auf der Aufnahme angekreuzten Linien sind auf Spuren von ZnO zurückzuführen.

Tabelle 4 zeigt die Zuordnung dieser Linien zu den Gitterebenen im kubischflächenzentrierten System. Die Intensitätsangaben sind geschätzt und die d -Werte unter Zugrundelegung der aus den Rückstrahllinien bestimmten Gitterkonstanten berechnet.



Abb. 8 - Debye - Scherrer - Aufnahme von Mo Zn_7

Tab. 4 - Debye - Linien von MoZn₇

hkl	dber. (Å)	I	geschätzt
111	4,4553	30	
200		-	
220		-	
311	2,3267	20	
222	2,2276	100	x
400	1,9292	90	x
331	1,7704	20	
420		--	
422		--	
511/333	1,4851	20	
440	1,3642	60	x
531	1,3043	20	
600/442		--	
620		--	
533	1,1768	10	
622	1,1633	70	x
444	1,1138	40	x
711/551	1,0806	10	
640		--	
642		--	
731/553	1,0046	20	
800	0,9646	30	x
733	0,9427	10	
820/644		--	
822/660		--	
751/555	0,8911	20	
662	0,8852	50	x
840	0,8627	50	x
911/753	0,8470	20	
664		--	
931	0,8089	20	
844	0,7876	90	x
933/771	0,7756	40	
775			

Die auftretenden Linien lassen sich mit einer kubischen Elementarzelle der Kantenlänge $a = 7,716_8 \text{ \AA}$ vereinbaren, in welcher sich 32 Atome unterbringen lassen, der gefundenen Stöchiometrie entsprechend 4 Formeleinheiten.

Neben den Analysenergebnissen sprechen hier auch sterische Überlegungen für die Formel Mo Zn_7 , wenn man annimmt, daß alle Gitterplätze von Atomen besetzt sind. Martin, Knighton und Feder hatten Mo Zn_6 in Erwägung gezogen.

Die in der Tabelle mit einem Kreuz gekennzeichneten starken Linien entsprechen einem kubischflächenzentrierten Gitter mit der halben Gitterkonstanten.

Bei den übrigen Linien, die zur Lagebestimmung der Mo - Atome dienen können, ist auffallend, daß nur Reflexe, die ungeraden Indekskombinationen entsprechen, auftreten.

Die zuerst naheliegende Annahme, daß sich die Molybdänatome an den Ecken und Flächenmitten der Zelle befinden, ließ sich auf Grund der Auslöschungen nicht aufrechterhalten. Auch andere Anordnungen wie zum Beispiel Mo in den Positionen

$$(000), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right)$$

ließen sich durch Berechnung der Strukturamplituden ausschließen.

Die vorhandenen Linien sind mit folgenden Raumgrup-

pen vereinbar:

228	Fd 3 c	(O _h ⁸)
227	Fd 3 m	(O _h ⁷)
210	F4 ₁ 32	(O ⁴)
203	Fd 3	(T _h ⁴)

Die röntgenographische Dichte von Mo Zn₇ beträgt $8,06 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, wohingegen pyknometrisch bei 100 mg Mo Zn₇ - Pulver ein Wert von $7,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ erhalten wurde.

Abb. 9 gibt eine Debye - Scherrer - Aufnahme von MoZn₂₂ wieder. Die hier auftretenden Linien liegen oft so dicht beieinander und sind so schwach, daß es nötig war, ihre Intensität und die Beugungswinkel mit einem Refraktometer (Cu K_α- Strahlung) zu messen. In Tab. 5 sind die erhaltenen Ergebnisse und die Zuordnung der Reflexe zu den Gitterebenen einer orthorhombischen Zelle mit $a = 6,509$, $b = 10,633$ und $c = 9,206 \text{ \AA}$ wiedergegeben.

Nimmt man an, daß jede Zelle 2 Mo-Atome und 44 Zn-Atome enthält, so berechnet sich daraus eine Dichte von $= 7,99 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.



Abb. 9 - Debye - Scherrer - Aufnahme von MoZn_{22}

Zur Bestimmung der Mo-Positionen im Gitter wäre es nötig Weissenberg- oder v. Laue-Aufnahmen anzufertigen. Die dazu nötigen Einkristalle genügender Größe konnten jedoch weder von MoZn_7 noch von MoZn_{22} hergestellt werden.

Tab. 5: Refraktometer-Messungen an MoZn
22

$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beob.	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ ber.	Δ	$d[\text{Å}]$ beob.	In- ten- sität	h	k	l
193	193	0	5,552	2	110		
210	210	0	5,310	3	101	020	
280	280	0	4,600	1	021	002	
332	333	1	4,223	1	012		
421	420	1	3,755	3	102	121	
474	472	2	3,540	4	030		
631	630	1	3,066	1	003	201	122
755	752	3	2,803	1	032		
773	770	3	2,771	1	220	103	
895	893	2	2,574	4	212		
983	900	3	2,457	1	140	123	
1033	1032	1	2,394	1	230		
1121	1120	1	2,299	1	004	042	
1173	1173	0	2,2488	25	014		
1190	1190	0	2,2317	10	203		
1260	1260	0	2,1701	100	104	300	
1312	1312	0	2,1256	41	050	232	
1454	1452	2	2,0191	4	150		
1470	1470	0	2,008	1	320	124	
1542	1540	2	1,9616	1	302	321	
1596	1593	3	1,9278	2	312		
1681	1680	1	1,8783	2	204	242	
1736	1733	3	1,8489	1	330	134	214
1753	1750	3	1,8398	1	005		
1893	1893	0	1,7704	1	105	303	

$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beob.	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ ber.	Δ	d [Å] beob.	I	Mo h k l	Zn 22 k l
2029	2029	0	1,7101	1	160	
2153	2152	1	1,6592	2	234	252
2243	2240	3	1,6263	1	400	
2294	2293	1	1,6080	1	410	
2383	2380	3	1,5778	1	304	
2436	2433	3	1,5610	1	314	
2521	2520	1	1,5340	5	402	006 244
2574	2573	1	1,5181	1	412	
2661	2660	1	1,4933	1	106	
2999	2993	1	1,4076	1	254	
3361	3360	1	1,3287	5	404	
3413	3413	0	1,3184	1	414	
3500	3500	0	1,3020	3	500	
3552	3552	0	1,2925	1	450	236
3780	3780	0	1,2528	4	306	502
3834	3833	1	1,2439	3	512	316
3990	3990	0	1,2195	1	307	405 522
4250	4250	0	1,1814	2	090	
4616	4618	2	1,1336	1	380	
4673	4673	0	1,1268	1	514	
4757	4760	3	1,1168	1	406	
4810	4811	1	1,9105	1	470	

3. Versuche zur Herstellung intermetallischer Verbindungen zwischen Mo-Cd, Mo-Hg, Nb-Cd, Nb-Hg W-Zn und Ta-Zn
Mo-Cd

Es lag nahe, nach der Untersuchung des Systems Mo-Zn in analoger Weise festzustellen, ob auch Cadmium intermetallische Phasen mit Molybdän bildet.

In der Literatur werden Mo-Cd-Verbindungen nicht erwähnt.

Da eventuell auftretende Phasen bei höheren Temperaturen nicht stabil sind, wurde dicht oberhalb des Schmelzpunktes von Cadmium (321°C) versucht, nach 2.2. Legierungen herzustellen.

Die Schliffe der zwischen 325° und 400° C hergestellten Proben zeigten keine Kristalle einer intermediären Phase. Eine röntgenographische Untersuchung wurde daraufhin nicht angestellt.

Als störend erwies sich, daß das bei der Reduktion entstehende CdCl_2 bei diesen Temperaturen nicht wie ZnCl_2 flüssig ist und sich auf der Schmelze ansammelt, sondern sich als Kruste auf dem Gaseinleitungsrohr kondensiert. Durch diese poröse Schicht konnte nachfolgendes MoCl_5 aufsteigen, ohne in direkten Kontakt mit der Cadmiumschmelze zu kommen. Um auszuschließen, daß durch diese experimentellen Schwierigkeiten die Bildung intermetallischer Phasen unterdrückt wird, wurde eine Vorrichtung nach Abb. 10 benutzt.

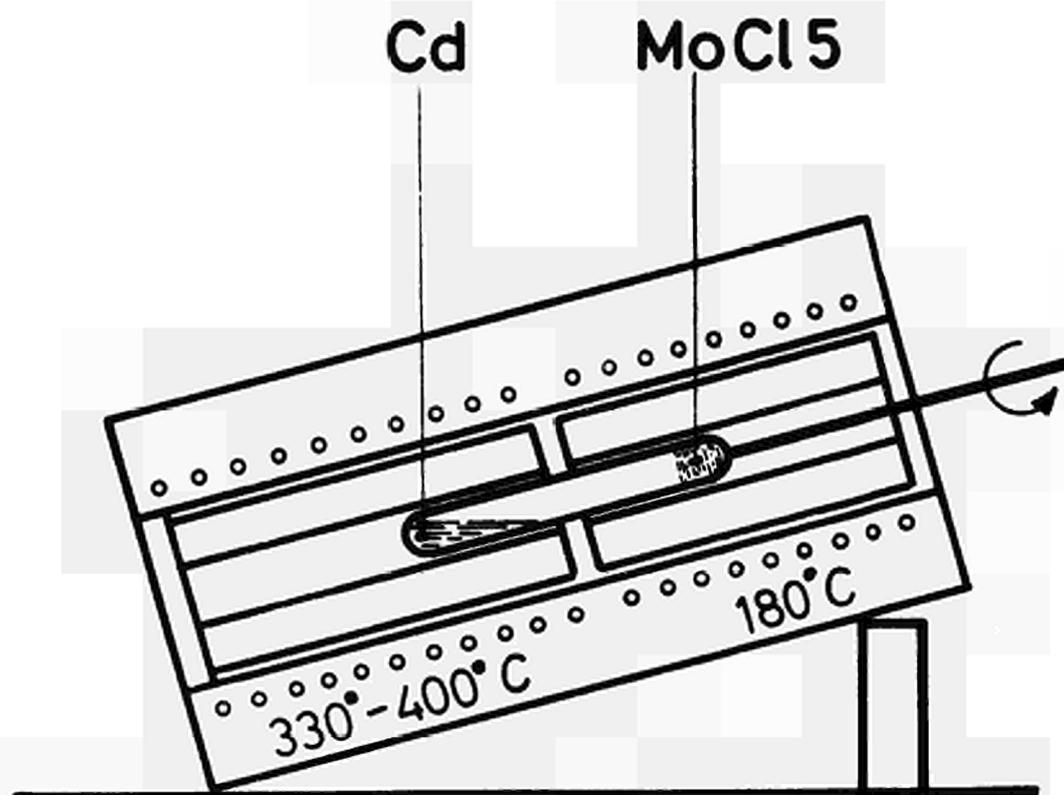


Abb. 10 - Vorrichtung zur Herstellung von Mo-Cd-Legierungen

In einem Ofen mit zwei Heizzonen, der mit einer Neigung von 30° aufgestellt war, dienten zwei Kupferblöcke mit zentraler Bohrung zur Abgrenzung der Temperaturbereiche. In der Bohrung rotierte eine Glasampulle, die sich zur Hälfte in der unteren Zone bei 330°C befand, während die obere Hälfte auf 180°C erhitzt wurde.

Die Ampulle war mit ca. 5 g Cadmium und 2 g Molybdänpentachlorid gefüllt und unter Vakuum verschlossen. MoCl_5 sublimierte in den oberen Teil des Rohres und hielt bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 50 Torr aufrecht, während im unteren Teil die MoCl_5 -Dämpfe mit der durch die Rotationsbewegung fortwährend neu entstehenden Cd-Oberfläche reagieren konnte.

Das bei der Reaktion entstehende CdCl_2 und Oxidhäute konnten somit die vollständige Reduktion des vorhandenen MoCl_5 durch Cd nicht unterbinden.

Das Ende der Reaktion war daran zu erkennen, daß die Atmosphäre in der Glasampulle nicht mehr durch MoCl_5 -Dämpfe gefärbt war.

Auch mit dieser Methode ließ sich keine Reaktion zwischen Molybdän und Cadmium feststellen. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Pulver der so hergestellten Legierungen, welches durch Waschen von CdCl_2 befreit worden war, zeigten ausschließlich die Linien von Molybdän und Cadmium. Es treten also oberhalb des Schmelzpunktes von Cd keine Mo-Cd-Phasen auf.

Mo-Hg

J. Férée (14) gibt an, daß beim Auspressen von „Amalgamen“ mit 2 Gew. % Mo je nach Höhe des angewandten Druckes die Rückstände der Zusammenset-

zung MoHg_9 , MoHg_2 oder Mo_2Hg_3 entsprechen.

Hieraus darf man jedoch nicht schließen, daß wirklich Phasen dieser Zusammensetzung existieren.

Thermodynamisch müßte die Reduktion von MoCl_5 mit Quecksilber möglich sein. Die freien Bildungsenergien bei 120°C betragen nach Glassner (18) für Hg_2Cl_2 : $-23\text{kcal/Grammatom Cl}$, für das stabilste Molybdänchlorid MoCl_2 : $-16\text{ kcal/Grammatom Cl}$.

Nach 2.2 wurde MoCl_5 bei 120°C durch Quecksilberperlen gelassen. Debye - Scherrer - Aufnahmen des festen Rückstandes, der durch Auspressen des Quecksilbers gewonnen wurde, zeigten ausschließlich Linien von Hg_2Cl_2 . Die Abwesenheit von nachweisbaren Mengen elementarem Molybdän läßt darauf schließen, daß die Reduktion von MoCl_5 nicht vollständig verlief.

Außerdem wurde MoCl_5 mit Hg 24 Stunden in einer Glasampulle auf 200° erhitzt. Auch hierbei entstanden keine intermetallischen Phasen sondern ein Gemisch niederer Mo-Chloride und Hg_2Cl_2 .

Somit kann aus diesen Ergebnissen nicht geschlossen werden, daß keine Mo-Hg-Verbindungen existieren, man kann jedoch aus der Tatsache, daß Mo mit Zn Verbindungen eingeht, mit Cd hingegen nicht, ableiten, daß die Existenz von Verbindungen zwischen Mo und dem im Periodensystem unter Cd ste-

henden Hg unwahrscheinlich ist.

Nb-Cd, Nb-Hg

Versuche, mit Hilfe des Reduktionsverfahrens Nb-Cd und Nb-Hg-Legierungen herzustellen konnten nicht durchgeführt werden, da das Reduktionspotential von Cadmium und Quecksilber nicht ausreicht, um NbCl_5 zum Metall zu reduzieren. Bei dem Versuch, Verbindungen aus den Elementen herzustellen, zeigte sich, daß Niobpulver bei 400°C in einer rotierenden Ampulle (siehe Abb. 10) von Cadmium nicht benetzt wird.

W-Zn

WCl_6 wurde von Zn bei 440°C vollständig reduziert. Debye-Scherrer-Aufnahmen der entstandenen Legierung zeigten nur Linien von Zn und W, woraus zu schließen ist, daß diese Metalle keine Verbindungen miteinander bilden. Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Angaben von M.G. Chasanov und P.D.Hunt (19), die auf sintermetallurgischem Wege versuchten, W-Zn-Verbindungen herzustellen. Auch Köster und Schmid (9) hatten, wie bereits oben erwähnt, keine Reaktion feststellen können.

Ta-Zn

Die Reduktion von Ta Cl_5 bei ca. 600°C führte zur Bildung einer intermetallischen Phase, die in Form feiner Nadeln in der Zn-Matrix verteilt ist (Abb. 11), und entsprechend einer Mikrosondenanalyse die Zusammensetzung Ta Zn_3 besitzt.

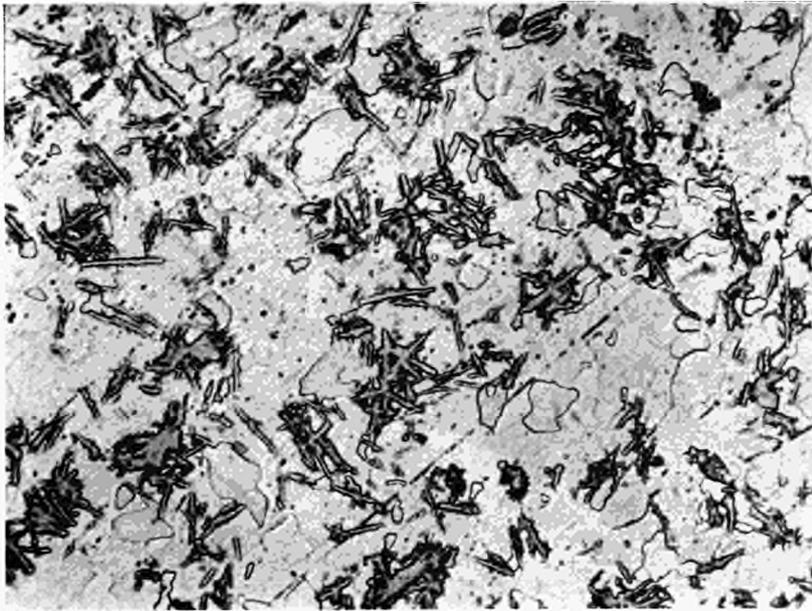


Abb. 11 - Kristalle von Ta Zn_3
(Vergr. 680 x)

4 System Nb - Zn

4.1 Frühere Untersuchungen verschiedener Autoren

Im System Niob-Zink verhalten sich die Reaktionspartner nicht so ausgesprochen träge wie im Fall Molybdän-Zink. B.F. Brown, R.A. Meussner u. a. (20) konnten Nb Zn, Nb Zn_{1,5}, Nb Zn₂ und Nb Zn₃ durch Reaktion zwischen Niob und Zinkdampf bei Temperaturen zwischen 600° und 1000°C herstellen. Die Zinkpartialdrucke der so hergestellten Proben wurden mit Hilfe der Taupunktmethode gemessen, während die peritektischen Zersetzungspunkte der auftretenden Phasen mit Hilfe röntgenographischer und mikroskopischer Methoden bestimmt wurden.

Abb. 12 zeigt das Zustandsdiagramm, das die oben genannten Autoren aus ihren Daten herleiten. N. Rossteutscher und K. Schubert (15) erhielten mit einem Pressling der Zusammensetzung Nb₁₀ Zn₉₀ bei 450° eine Phase, die bei 470° mit Nb Zn₃ und Zn (Nb) im Gleichgewicht steht.

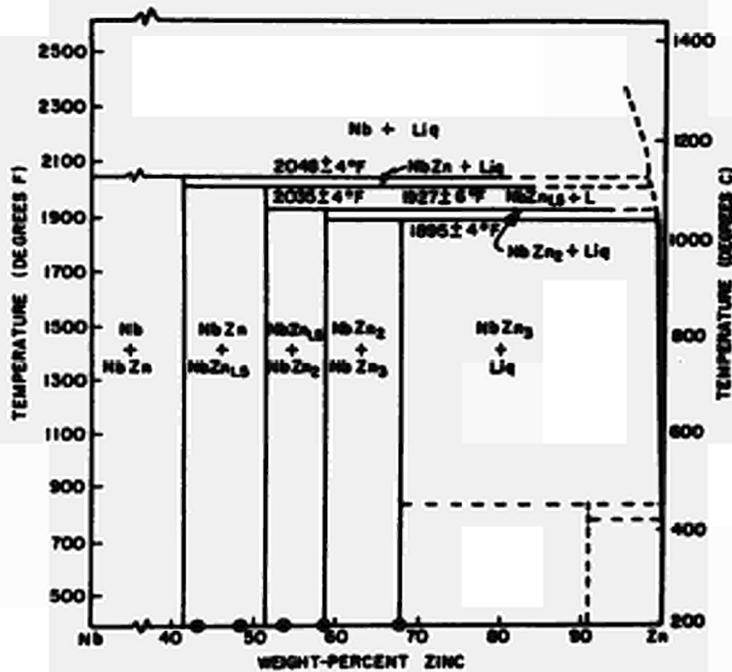


Fig. 1 - Niobium-zinc phase diagram

Abb. 12 - Nb - Zn - Phasendiagramm nach Brown; Meussner u. a.

A.E. Martin, J.B. Knighton und H. M Feder (12) führten Messungen zur Bestimmung der Löslichkeit von Nb in Zn durch.

Der Verlauf der Löslichkeitskurve (Abb. 6) läßt auf eine Phasenumwandlung bei 478°C schließen.

R.E. Seebold und L.S. Birks (21) konnten durch Mikrosondenmessungen an Diffusionsproben die Existenz von NbZn , Nb_2Zn_3 , NbZn_2 und NbZn_3 bei 900°C nachweisen.

Nach Angaben von C.L. Vold (22, 23, 24) kristalli-

siert NbZn_3 im CuAu_3 -Gittertyp mit $a = 3,934 \text{ \AA}$.
 NbZn_2 ist hexagonal, MgNi_2 -Typ, $a = 5,05 \text{ \AA}$,
 $c = 16,32 \text{ \AA}$. Nb_2Zn_3 ist hexagonal, $a = 5,063 \text{ \AA}$,
 $c = 26,43 \text{ \AA}$.

Um die soweit bekannten Resultate zu bestätigen oder zu ergänzen wurde versucht, die thermodynamischen Aktivitäten im System Nb-Zn zu bestimmen. Hierzu kommen hauptsächlich

1. die Messung der elektromotorischen Kraft
2. die Bestimmung von Partialdrucken

in Frage.

4.2 Die Messung der EMK einer Legierung

Taucht man eine Legierung AB (B sei die unedlere Komponente) in einen Elektrolyten, der Salze von B enthält und nimmt als zweite Elektrode reines B, so tritt zwischen beiden Elektroden ein Potentialunterschied ΔE auf.

Dieser rührt daher, daß B bzw. AB verschieden starke Neigung haben, B-Ionen in die Lösung zu senden. Wird nun bei Stromfluß ein Mol B von B nach AB transportiert, so ist dafür die Arbeit A' aufzuwenden.

$$A' = - Z F \Delta E = R T \ln a_B \quad Z = \text{Wertigkeit von B}$$
$$\text{oder } a_B = \exp - \frac{Z F \Delta E}{R T} \quad F = \text{Faradaykonstante}$$

Obwohl derartige E.M.K.-Messungen mit zu den genauesten Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer Größen gehören, müssen bei ihrer Durchführung zahlreiche Faktoren beachtet werden:

1. Der Elektrolyt soll möglichst weitgehend ein Ionenleiter sein,
2. Die Wertigkeit z der Ionen muß einheitlich sein. Schwierigkeiten in dieser Hinsicht treten leicht bei mehrwertigen Elementen, z. B. Übergangsmetallen, auf.
3. Stromfluß, Diffusion oder Konvektion im Elektrolyten können Konzentrationspolarisation verursachen. Aus den gleichen Gründen kann sich die Oberflächenkonzentration der Proben ändern.
Dies macht sich besonders bei Messungen an Proben mit kleinem D.K. bei tiefen Temperaturen stark bemerkbar.
4. Zwischen Elektrolyt und Elektroden, Zuführungen, Gefäßwänden u. a. können Nebenreaktionen auftreten, die zusätzliche Fremdpotentiale bewirken oder durch welche Elektrolyt und Elektroden verunreinigt werden.
5. Infolge Stromfluß kann Polarisierung der Elektroden eintreten.
6. Thermospannungen können die Messungen beeinflussen.

4.3 Die Bestimmung von Partialdrucken bei Legierungen

Um die Aktivität einer Legierung zu bestimmen,
läßt sich die Gleichung

$$a_i = \left(\frac{P_i}{P_{oi}} \right)^T$$

- a_i = Aktivität der Komponente i
- i = A oder B
- P_i = Partialdruck der Komponente i
- T = Temperatur
- P_{oi} = Druck der reinen Komponente i

benutzen.

Es müssen also zwei Drucke bekannt sein:
der Partialdruck P_i der Komponente i der Legierung
bei der Temperatur T und der Dampfdruck P_{oi} des
reinen Metalls i bei der gleichen Temperatur T .
Häufig wird nur P_i gemessen und P_{oi} des reinen
Metalls aus der Literatur übernommen. Bei den so-
genannten Vergleichsverfahren wird der Dampfdruck
der Legierung mit dem bekannten Dampfdruck des
reinen Metalls verglichen.

- a) Eine Ausführungsmöglichkeit besteht in der
Taupunktmethode nach R. Hargreaves (25).
Nach diesem Verfahren bestimmten Meussner und

Goode die Dampfdrucke von Nb-Zn Verbindungen, welche in Abb. 13 wiedergegeben sind.

Die Hauptfehler beim Taupunktverfahren liegen in der Bestimmung der Kondensations- bzw. Verdampfungstemperatur der flüchtigen Komponente bei dem durch die Temperatur der Legierung vorgegebenen Partialdruck im Reaktionsrohr. B.B. Argent (26) u. a., sowie C.E. Birchenall und C.H. Cheng (27) fanden je nach Dampfdruck Differenzen zwischen 2 und 5°C. Aus diesem und anderen Gründen zweifelt L. Seigle (28) am Wert der Taupunktmethode für die genaue Bestimmung von Dampfdrucken.

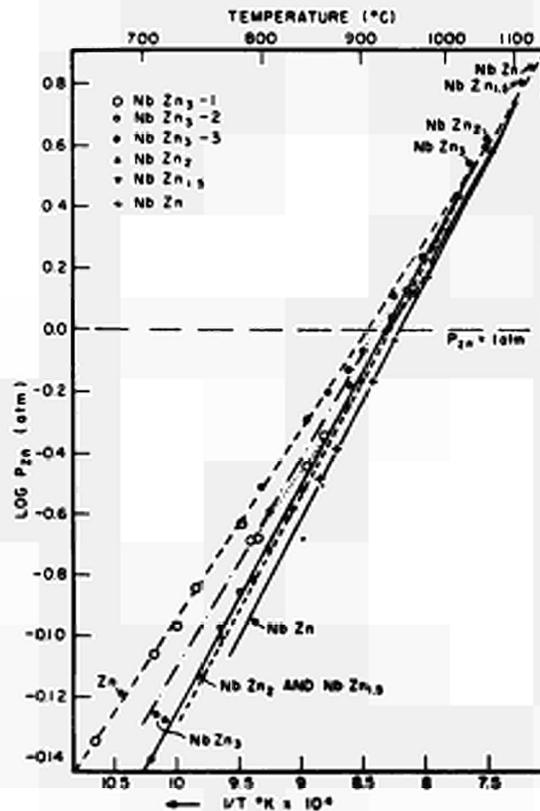


Abb. 13 - Dampfdrucke von Nb - Zn - Legierungen nach dem Taupunktverfahren

b) Eine weitere Ausführungsform der Dampfdruckbestimmung stellt die Wägemethode nach W. Seith und W. Kraus (29) dar. Bei dem vorher besprochenen Verfahren mußte das Reaktionsrohr für jede neue Meßreihe geöffnet werden, um eine Legierung neuer Zusammensetzung einzuführen. W. Seith und W. Kraus wählten eine Versuchsanordnung (Abb. 14), bei der sie die Legierung im Meßrohr selbst entstehen ließen. Wie beim Taupunktverfahren wird auch hier ein Ofen verwandt, welcher die Einstellung eines bestimmten Temperaturgefälles gestattet.

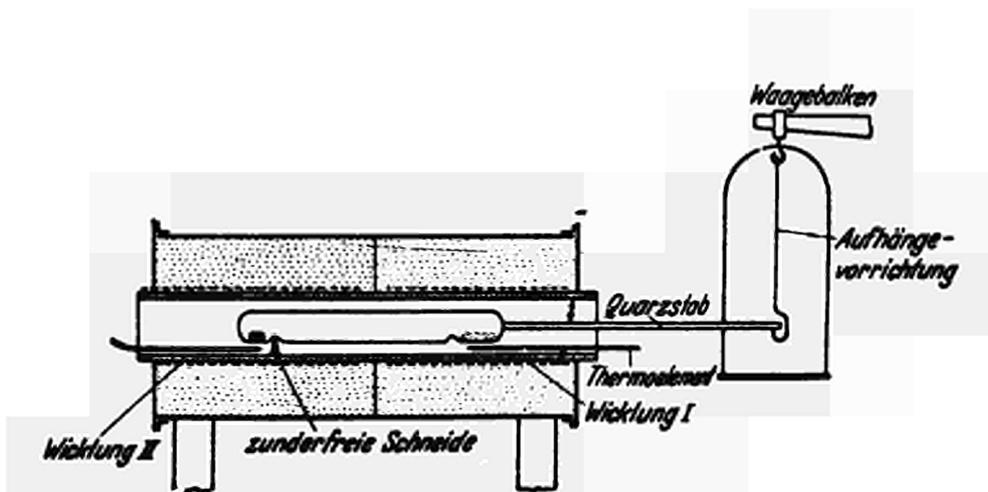


Abb. 14 - Apparatur nach W. Seith und W. Kraus

Im Ofen liegt ein Quarzrohr, das auf der einen Seite die flüchtige Komponente B, auf der anderen

eine abgewogene Menge der Komponente A oder einer Vorlegierung bekannter Zusammensetzung enthält. Die beiden Hälften des Ofens werden auf verschiedene Temperaturen eingestellt. Die Wahl von T_A legt die Isothermentemperatur fest, die von T_B bestimmt die Konzentration der neuentstehenden Legierung, deren Wert mit Hilfe der Hebelgesetze aus der Anzeige der Waage bestimmt werden kann.

- c) Bei Partialdrucken bis herunter zu 0,1 Torr liefert die spektroskopische Absorptionsmessung recht genaue Werte. G. Scatchard und W. Westland (30) bestimmten auf diesem Wege die Partialdrucke des Zinks über α -Ag-Zn Legierungen. Dies Verfahren eignet sich jedoch nur zur Messung sehr kleiner Drucke.

4.4 Versuch zur Messung der EMK von Nb Zn₃

Um die Möglichkeit einer EMK-Messung von Nb-Zn-Legierungen zu untersuchen, wurde Nb Zn₃ durch Reaktion von Niobblech mit Zinkdampf hergestellt, indem ein Reaktionsrohr, das auf der einen Seite Niob und auf der anderen Zink enthielt, in einen Ofen mit zwei verschiedenen Temperaturzonen gebracht wurde.

Die Nb-Seite wurde auf 805°C, die Zn-Seite auf 800°C erhitzt.

Mit einem elektronischen Potentiostaten nach Wenking wurde versucht, das Potentialgefälle zwischen dieser Legierung und reinem Zink in Zn Cl_2 -Lösungen verschiedener Konzentration und verschiedener pH-Werte zu messen.

Die erhaltenen Werte variierten trotz praktisch stromloser Spannungsmessung stark und waren nicht reproduzierbar. Unter 4.2 wurden bereits verschiedene mögliche Gründe für diese Ergebnisse angeführt.

Weitere Versuche mit Nb-Zn-Legierungen anderer Zusammensetzung wurden daraufhin nicht angestellt.

4.5 Versuchsanordnung zur Messung der Aktivität von Nb-Zn-Phasen mit der Wägemethode

Zur Durchführung von Aktivitätsmessungen wurde die Apparatur nach W. Seith und W. Kraus (29) im wesentlichen unverändert nachgebaut, jedoch wurden folgende Modifikationen vorgenommen:

1. Anstatt das Reaktionsrohr auf einer zunderfreien Schneide zu lagern, wurde am Ende eine leicht konkave Quarzscheibe angeschmolzen, die auf einer Quarzspitze auflag.

O. Kubaschewski (31) führt starke Abweichungen der Aktivitätswerte, die W. Seith und W. Kraus an Cu-Zn-

Legierungen nach der Wägemethode bestimmten, von den entsprechenden Werten nach der Taupunktmethode (R. Hargreaves) auf ein Kleben des Quarzes an der zunderfreien Schneide zurück. Die mit der obigen Abänderung erzielte gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte bei Blindversuchen läßt darauf schließen, daß diese Fehlerquelle ausgeschlossen, zumindest aber vermindert wurde.

2. Die Enden des Reaktionsrohres befanden sich, einem Vorschlag von Ch. Raub (32) entsprechend, in je einem Klotz aus Inoxstahl, der Temperaturschwankungen infolge Konvektionsströmungen an den Enden des Rohres weitgehend ausschloß.

Abb. 15 zeigt den Messeinsatz mit dem Quarzrohr, welches in den zwei Klötzen frei beweglich ist.

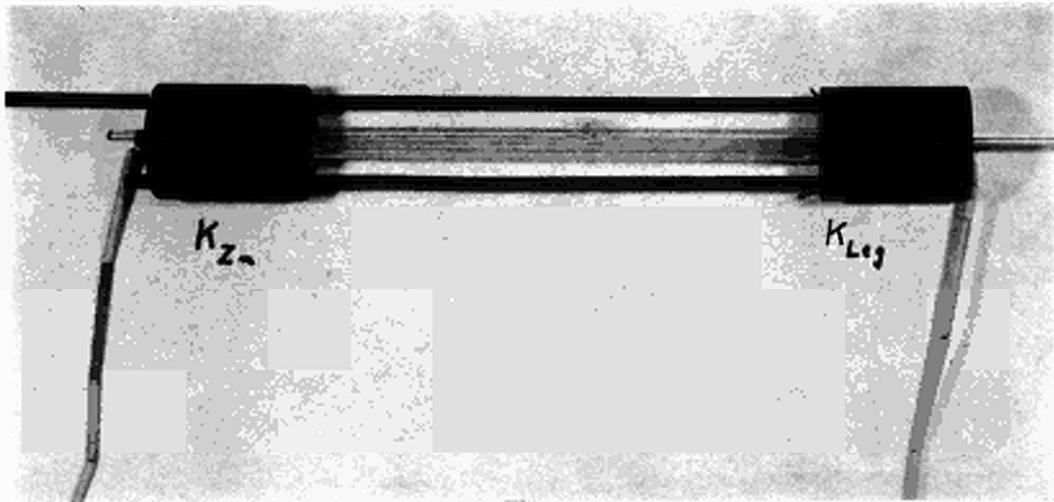


Abb. 15 - Meßeinsatz

Im Innern des Zylinders K_{Zn} befindet sich die Quarzspitze zur Aufhängung des Rohres, während K_{Leg} eine ovale Öffnung für den zur Waage führenden Arm besitzt.

Die Einwaage von 800 mg Zink befand sich auf der mit K_{Zn} bezeichneten Seite und wurde durch eine Einkerbung im Quarzrohr festgehalten.

Um eine möglichst große Oberfläche zu bekommen, wurde Niobfolie durch Säurebehandlung auf eine Dicke von 4μ reduziert. 200 mg dieser Folie wurden zerknittert und locker in das Rohrende bei K_{Leg} geschoben.

Die Distanz zwischen den beiden Aufhängepunkten des so präparierten und evakuierten Rohres betrug 604 mm, während die Schwerpunkte der beiden Reinelemente 273 mm auseinander lagen.

Zur Temperaturmessung dienten Ni-NiCr-Thermoelemente, die mit schmelzendem Zn, Al und Ag geeicht worden waren. Sie wurden durch Bohrungen in den Inox-Klötzchen in eine Position unterhalb des Zinks bzw. des Niobs gebracht.

Eine Analysenwaage (Sartorius Selecta) mit 100 mg optischer Anzeige diente zur Messung der Legierungskonzentration. Sie war durch ein wassergekühltes Kupferblech gegen die Wärmestrahlung des Ofens geschützt. Die Ablesegenauigkeit betrug 0,2 mg.

Die zwei Heizzonen des Ofens wurden von zwei Variac-Transformatoren gespeist, die Temperatur ließ sich

durch getrennte Regler einstellen.

Um die durch den Regelmechanismus bedingten zeitlichen Temperaturschwankungen weitgehend zu kompensieren, wurde der Ofen mit einem Quarzrohr von 10 mm Wandstärke ausgekleidet.

4.6 Versuchsergebnisse

Zur Messung wurde der Meßeinsatz in den Ofen geschoben und der herausragende Arm so mit einem feinen Draht an der Waage befestigt, daß das Reaktionsrohr nach oben und unten gleiche Schwingungsweiten hatte.

Die zeitliche Konstanz der Gewichtsanzeige war gut. Bei einer Betriebstemperatur von 900°C wurden Schwankungen von maximal 0,5 mg an der Waage beobachtet. Während des Aufheizens veränderte sich die Anzeige infolge der durch Dilatation veränderten Hebelverhältnisse um 4 bis 5 mg.

Die Temperaturschwankungen hielten sich in Grenzen von $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Es wurde jedoch eine leichte gegenseitige Beeinflussung der Temperaturen in den beiden Ofenzonen beobachtet, was eine Nachregulierung von T_{Leg} während der Aufnahme einer Aktivitätsisotherme erforderlich machte.

Es erwies sich als zweckmäßig, vor Beginn der eigent-

lichen Messungen die Niobfolie in Nb Zn_3 zu überführen und sich wieder zersetzen zu lassen,, was durch Veränderung des Zinkdampfdruckes im Reaktionsrohr einfach zu realisieren war. Durch diese Operation wurde die Niobfolie porös und ihre Oberfläche aktiviert, was die spätere Gleichgewichtseinstellung begünstigte.

Zur Aufnahme der Aktivitätsisothermen wurde bei vorgegebener T_{Leg} T_{Zn} schrittweise um einige Grad erhöht, bis eine Veränderung der Waagenanzeige auf den Beginn einer Legierungsbildung schließen ließ. Darauf wurde T_{Zn} wieder vermindert, bis eine Abnahme der Waagenanzeige bewies, daß die Legierung an Zink verarmte.

Diese Operationen wurden abwechselnd wiederholt, bis die Anzeige für 30 Minuten konstant blieb.

In diesem Fall wurde angenommen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen dem Dampfdruck von reinem Zink bei T_{Zn} und dem Partialdruck von Zink über der Legierung bei T_{Leg} eingestellt hatte.

Es ergab sich, daß die Konzentrationseinstellung unabhängig von der Diffusionsrichtung (Ein- oder Ausdiffusion) war.

Abb. 16 zeigt den Verlauf der drei gemessenen Isothermen bei 800° , 875 und 950°C .

Bei Temperaturen unterhalb 800°C trat die Gleichgewichtseinstellung so langsam ein, daß es nicht sinnvoll erschien, hier noch Messungen durchzuführen.

Es ist anzunehmen, daß die Gleichgewichtseinstellung durch einen sehr kleinen Diffusionskoeffizienten von Zn in Nb-Zn-Verbindungen gehemmt wurde.

Bei Temperaturen um 1000°C trat hingegen eine Reaktion zwischen Zn und Quarz ein, die Messungen in diesem Temperaturbereich unmöglich machte.

Tab. 6 gibt die Legierungszusammensetzung und die Aktivitäten bei den angegebenen Temperaturen wieder, in Abb. 16 sind diese Werte graphisch dargestellt.

Tab. 6:- Aktivitätsisothermen

800° C				
TLeg [°C]	TZn [°C]	Gew-% Zn	At-% Zn	a
800	739	1,4	2,1	0,45
800	442	9,9	13,5	0,475
800	742	26,0	33,2	0,475
800	744	41,1	49,1	0,48
800	751	45,3	54,0	0,535
801	754	50,6	59,2	0,55
801	758	52,7	61,4	0,58
801,5	765	57,4	66,3	0,63
800	764	61,2	69,0	0,64
800	764	67,0	74,3	0,64
800	767	67,2	74,1	0,66
800	798	76,2	82,0	0,98

875° C

=====

875	819	2,8	4,1	0,54
875	820	13,6	18,2	0,545
875	823	29,0	36,7	0,56
875	823	38,5	47,0	0,56
875	831	42,5	50,5	0,62
876	834	50,3	58,8	0,63
876	842	51,8	60,5	0,69
875	840	57,2	66,0	0,68
875	844	57,2	66	0,71
875	850,5	60,2	68,2	0,76
875	852	67,7	75	0,78
875	872	68,8	76	0,96

950° C
=====

TLeg	TZn	Gew.-% Zn	At-% Zn	a
950	900	2,4	3,6	0,62
949	900	12,8	17,1	0,63
949	902	41,2	49,2	0,645
950	913	42,8	50,8	0,705
950	915	50,6	60	0,72
950	923	50,6	60	0,78
950	924	54,2	63,5	0,79
950	921	57,6	66,4	0,81
951	935	58	66,8	0,865
951	935,5	66,2	73,6	0,87
951	948	69	76,2	0,98

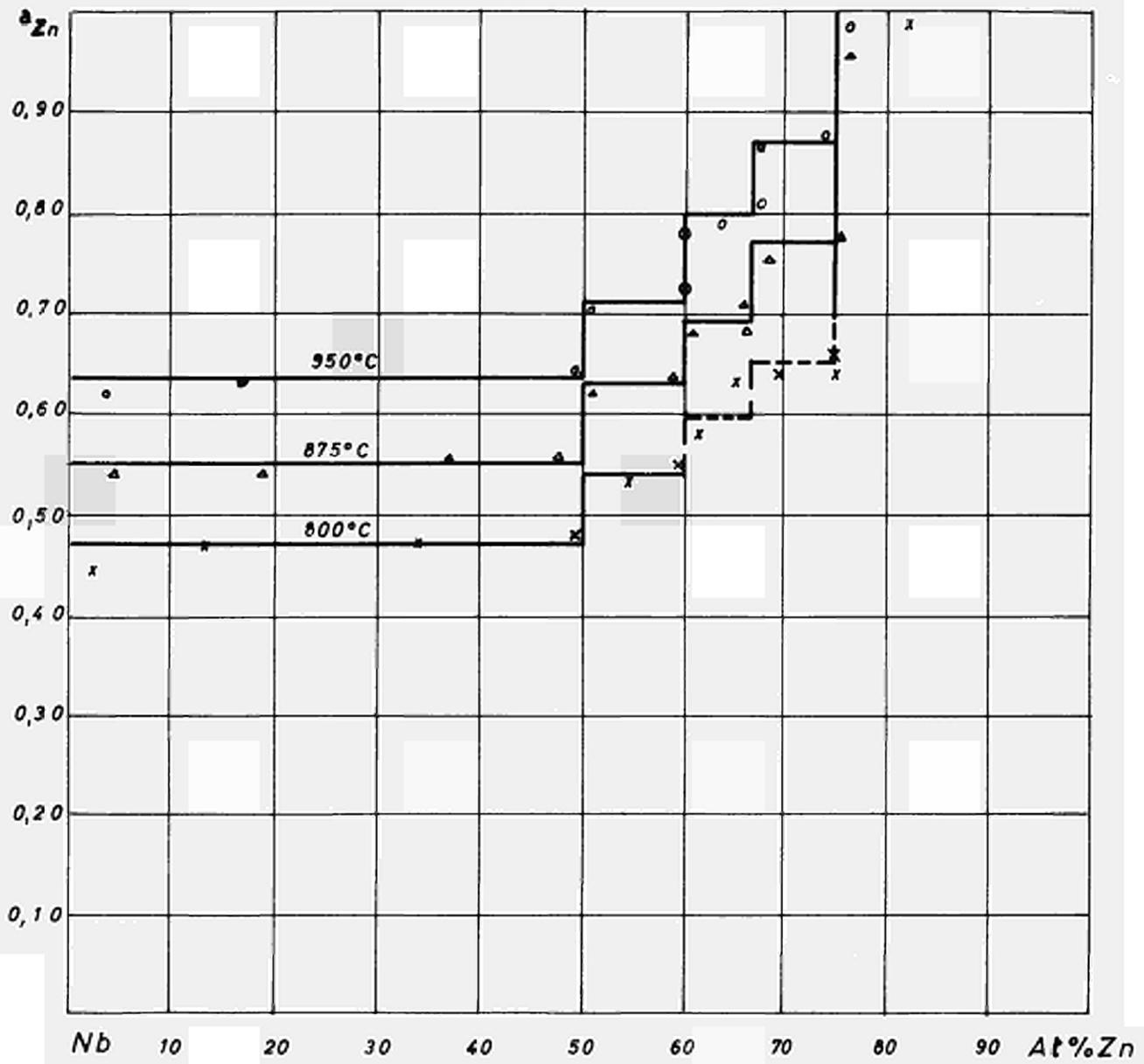


Abb.16 THERMODYNAMISCHE AKTIVITÄTEN IM SYSTEM Nb-Zn

Bei Aktivitätsmessungen mit der oben beschriebenen Anordnung können Fehler hauptsächlich durch

1. ungenaue Bestimmung der Legierungskonzentration
2. ungenaue Temperaturmessung
3. schlechte Gleichgewichtseinstellung

entstehen.

Bei der Konzentrationsmessung traten durch Luftströmungen verursachte Schwankungen der Waagenanzeige von $\pm 0,5$ mg auf. Zusammen mit der Ungenauigkeit beim Ablesen ergibt sich daraus unter Berücksichtigung der Hebelverhältnisse eine Fehlergrenze für die Konzentrationsbestimmung von etwa 1 %.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung kann mit $\pm 1^\circ\text{C}$ angegeben werden. Eventuelle geringe Abweichungen der Zink- bzw. Legierungstemperatur von der Temperatur am Thermoelement, welches sich jeweils 0,5 cm unterhalb des Quarzrohres befand, fallen nicht ins Gewicht, da sich wegen der Symmetrie der Anordnung eventuelle Abweichungen auf beiden Seiten kompensieren.

Für die Genauigkeit der Aktivitätsmessungen ist die Kenntnis der Temperaturdifferenz $T_{\text{Leg}} - T_{\text{Zn}}$ bedeutend entscheidender als die genaue Kenntnis der absoluten Temperatur. Bei 950° etwa verändert sich a_{Zn} im 2-Phasenbereich um 2 %, wenn T um

1°C variiert. Nach Abb. 16 beträgt die Änderung der Aktivitäten in Abhängigkeit von der Isothermentemperatur etwa 1 % pro 4°C im hier untersuchten Temperaturbereich.

Der wesentliche Unsicherheitsfaktor bei den Aktivitätsmessungen liegt nicht in der Genauigkeit der Temperatur- und Konzentrationsmessungen begründet, sondern ist in der langsamen und mangelhaften Gleichgewichtseinstellung zu suchen. Die Meßwerte streuen, besonders bei der 800°C Isotherme stark, was seinen Grund in kinetischen Hemmnissen bei der Legierungsbildung, namentlich in der schon in der Einleitung erwähnten zu geringen Diffusionsgeschwindigkeit von Zink in Niob-Zink-Verbindungen, haben dürfte. Eine Auswertung der Aktivitätswerte zur Berechnung thermodynamischer Daten empfiehlt sich wegen der dadurch bedingten Unsicherheit nicht.

Man kann jedoch aus dem Kurvenverlauf der Isothermen die Existenz der Verbindung Nb Zn, Nb Zn_{1,5}, Nb Zn₂ und Nb Zn₃, im Temperaturbereich 875° bis 950°C ableiten, wodurch die Resultate von Meussner und Goode (9) bestätigt werden.

Ferner läßt sich sagen, daß Phasen, die reicher an Niob als Nb Zn und solche, die reicher an Zink als Nb Zn₃ sind, in diesem Temperaturbereich nicht auftreten.

Daraus, daß die Aktivitäten bei gleicher Konzentration mit wachsender Temperatur zunehmen, ersieht man, daß es sich um exotherme, also thermodynamisch stabile Verbindungen handelt.

Es ist auffallend, daß die Aktivitätsisothermen im wesentlichen oberhalb der Raoult'schen Geraden verlaufen, während in Fällen, in denen die Anziehungskräfte zwischen den A- und B-Atomen größer sind als zwischen den A- bzw. B-Atomen untereinander, eine negative Abweichung zu erwarten ist.

Es gilt:

$$R T \ln a_i = R T \ln x_i + \overline{\Delta H_i} - T \overline{\Delta S_i}^{\text{exc.}}$$

x_i = Konzentration der Komponente i

$\overline{\Delta H_i}$ = partielle molare Enthalpie der Komponente i

$\overline{\Delta S_i}^{\text{exc.}}$ = partielle Überschußentropie der Komponente i

daraus wird, unter Zuhilfenahme des Aktivitätskoeffizienten $f_i = \frac{a_i}{x_i}$, der ein Maß für die Ab-

weichung vom Fall der idealen Lösung darstellt:

$$R T \ln f_i = \overline{\Delta H_i} - T \overline{\Delta S_i}^{\text{exc.}}$$

Die positive Abweichung der Aktivitätswerte ist so zu deuten, daß der Anteil der Überschußentropie gegenüber dem Enthalpieanteil stark überwiegt.

Dies wiederum spricht für einen hohen Ordnungszustand der auftretenden Phasen, auf den auch ihr geringer Homogenitätsbereich zurückzuführen ist.

4.7 Untersuchungen der zinkreichen Seite des Phasendiagramms Nb - Zn

B.T. Brown, R.A. Meussner u.a (20) waren bei ihren Untersuchungen an Proben, die auf sintermetallurgischem Wege hergestellt worden waren, für die zinkreiche Seite des Systems Nb - Zn zu den in Abb. 11 gestrichelt wiedergegebenen vorläufigen Ergebnissen gekommen. In einer späteren Veröffentlichung beschreiben Meussner und Goode (33) zwei Verbindungen, die entsprechend einer Mikrosondenanalyse 16 bzw. 8 Gew-% Nb enthalten, und denen sie die Formeln NbZn_7 und NbZn_{15} zuschreiben. Die Temperatur des peritektischen Zerfalls von NbZn_7 wird mit 478°C angegeben (abgeleitet aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve für Niob in Zink - Abb. 6) während der Stabilitätsbereich von NbZn_{15} mit $< 429^\circ\text{C}$ bezeichnet wird.

Martin, Knighton und Feder (12) konnten bei der Thermoanalyse einer Legierung mit 20 Gew - % Nb und 90 Gew - % Zn einen Haltepunkt bei 485°C beob-

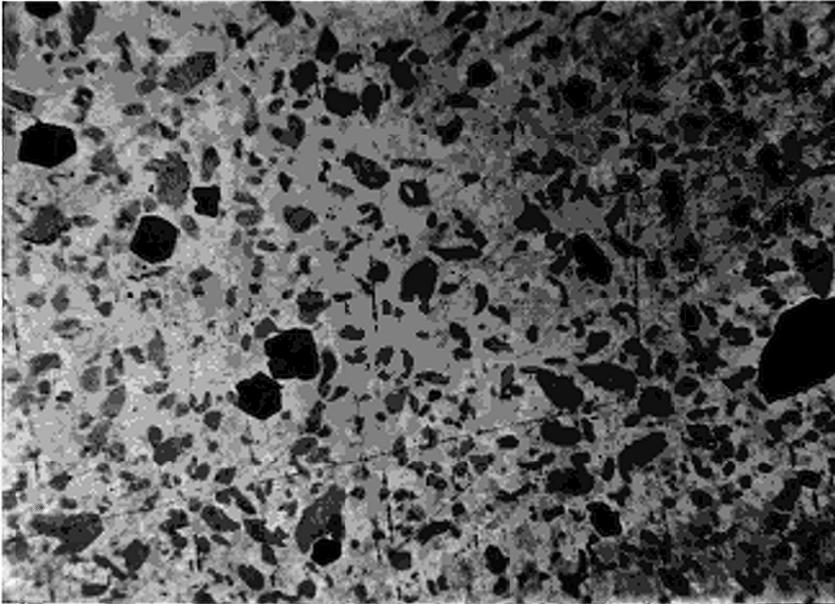
achten. Eine Bestimmung der bei dieser Temperatur zerfallenden Verbindung wurde nicht unternommen.

Um den Sachverhalt hier näher zu untersuchen, wurden im Temperaturbereich zwischen 420 und 500° nach der unter 2.2 beschriebenen Methode Legierungen hergestellt, indem gasförmiges Nb Cl₅ durch flüssiges Zink geleitet wurde. Die Versuchstemperatur wurde von Probe zu Probe um 10°C gesteigert.

Es zeigte sich, daß in allen Fällen bis 480°C eine Verbindung entstand, die nach den Ergebnissen von Mikrosondenanalysen 9,2 Gew-% Nb enthält, entsprechend der Zusammensetzung Nb Zn₁₄.

Mit stark verdünnter Salzsäure wurden Kristalle dieser Verbindung isoliert. Eine Röntgenfluoreszenzanalyse ergab einen Niobanteil von 9,7 %. Dies Resultat entspricht eher der Formel NbZn₁₃, so daß die Frage der genauen Zusammensetzung aus diesen Ergebnissen nicht entschieden werden kann.

Um den Existenzbereich dieser Verbindung festzulegen, wurden bei 450°C hergestellte Proben bei 478, 480, 482 und 485°C je 24 Stunden lang getempert. Abb. 17 zeigt ein Schliffbild, der bei 482°C behandelten Probe, in der die NbZn₁₄-Kristalle zum Teil in Nb Zn₃ und Zn umgewandelt sind. Der peritektische Zerfall findet also zwischen 480 und 482°C statt.



Ab. 17 - Dunkle Kristalle von NbZn₃ neben NbZn₁₄
(bei 482°C getemperte Probe)

Dieses Ergebnis ist in etwa vereinbar mit Resultaten von Rossteutscher und Schubert (15), die angeben, daß eine Verbindung nicht weiter bestimmter Zusammensetzung bei 470°C mit NbZn₃ und Zn im Gleichgewicht steht.

Auch die von Martin, Knighton und Feder (11) angegebenen Umwandlungstemperaturen (478°C aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve, 485°C nach Thermoanalyse) lassen 480°C als peritektische Zufallstemperatur von NbZn₁₄ als gerechtfertigt erscheinen.

Eine weitere, von Meussner und Goode (33) erwähnte zinkreiche Verbindung, die unterhalb 429°C stabil sein soll, war weder in der bei 420°C hergestell-

ten Probe nachzuweisen, noch konnte sie durch 48-stündiges Tempern von NbZn_{14} - enthaltenden Proben bei 400, 420 und 425 ° C hergestellt werden.

Die Identifizierung der aus der Zinkmatrix gelösten Kristalle erfolgte bei den letztgenannten Proben durch Debye - Scherrer - Aufnahmen. Das Liniensystem entsprach immer dem von NbZn_{14} .

Aus den beschriebenen Versuchsergebnissen läßt sich für die zinkreiche Seite des Phasendiagramms Nb - Zn die in Abb. 18 wiedergegebene Form ableiten.

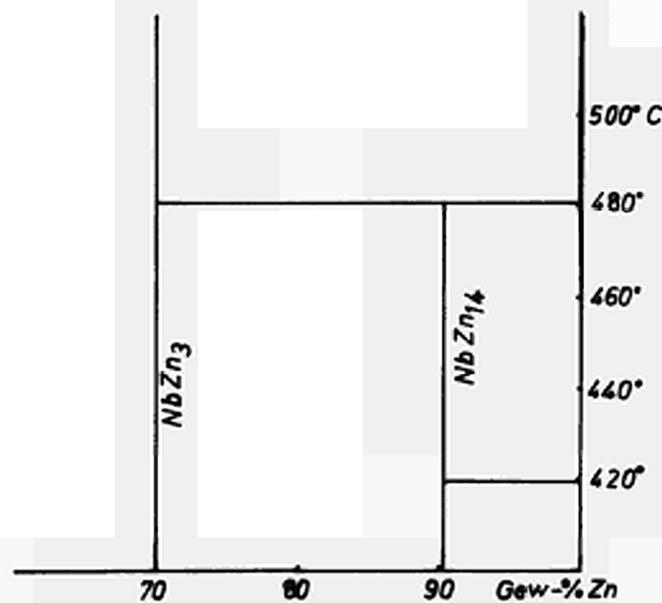


Abb. 18 - Die zinkreiche Seite des Nb - Zn - Zustandsdiagramms

5. Schluß

Das Verhalten von Zink gegenüber Molybdän und Niob entspricht dem Bild, daß auch andere binäre Zustandsdiagramme von Zink mit Übergangsmetallen der 4. bis 8. Gruppe des Periodensystems zeigen. Charakteristisch ist dabei die Existenz zinkreicher Verbindungen mit kleinem Homogenitätsbereich und eine meist geringe Löslichkeit im festen Zustand.

Als Beispiele seien die Systeme Fe-Zn (mit $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, FeZn_7 und FeZn_{10}), Ni-Zn (mit NiZn_8), Zr-Zn (mit ZrZn_6 , ZrZn_{14}) und Zn-Cr (mit CrZn_{17}) aufgeführt.

Abb. 19 und 20 zeigen das Verhalten von Mo und Nb gegenüber anderen Elementen. Mit den waagrecht schraffierten Elementen bilden sie eine kontinuierliche Reihe homogener Mischkristalle und mit den schräg schraffierten Verbindungen metallischen oder halbmetallischen Charakters.

Zur Aufstellung dieser Schemata wurden die Angaben von M. Hansen und R.P. Elliott (34) benutzt. Vollständige Mischbarkeit zeigen Mo und Nb danach nur mit einigen Übergangselementen, die ihren Platz in deren unmittelbarer Nähe im periodischen System haben. Während Nb und Mo mit den meisten Metallen intermetallische Phasen bilden, ist ihr Verhalten gegenüber vielen Elementen im linken und unteren Teil des Periodensystems noch nicht eingehend untersucht worden.

Zink steht am Rande der Zone von Elementen, deren Verhalten gegenüber Molybdän und Niob näher bekannt ist. Der verhältnismäßig geringe Existenzbereich der auftretenden Phasen (Al-Nb- und Al-Mo-Verbindungen sind bis über 2000°C stabil, während Nb-Zn- und Mo-Zn-Verbindungen oberhalb 1120° bzw. 575°C nicht existieren) läßt es möglich erscheinen, daß damit die Grenze der Elemente, die mit Mo und Nb Verbindungen eingehen, erreicht ist. Das würde bedeuten, daß die Alkalimetalle und die in der zweiten Gruppe des periodischen Systems unter Zn stehenden Elemente nicht mit Mo und Nb reagieren.

Tabelle 14. Periodensystem der Elemente

Periode	Gruppe								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	1 H 1,008								2 He 4,003
2	3 Li 6,940	4 Be 9,012	5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,000	9 F 18,99	10 Ne 20,183	
3	11 Na 22,991	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,944	
4	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91
	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,91	54 Xe 131,3	
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La [*] 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 144,91	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96
	79 Au 197,0	80 Hg 200,59	81 Tl 204,39	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po 209	85 At 209	86 Rn 222	
7	87 Fr 223	88 Ra 226,07	89 Ac ^{**} 227,07						

Abb. 19 - Vollkommene Löslichkeit bzw. Verbindungsbildung zwischen Mo und anderen Elementen

Tabelle 16. Verteilungskoeffizienten der Elemente

Perioden	Gruppen							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H 1,0080							2 He 4,005
2	3 Li 6,940	4 Be 9,012	5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,0000	9 F 18,99	10 Ne 20,183
3	11 Na 22,994	12 Mg 24,32	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,973	16 S 32,066	17 Cl 35,457	18 Ar 39,944
4	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85
	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07
	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,91	54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La* 138,92	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 144,91	62 Sm 150,36
	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 208,98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
7	87 Fr 223	88 Ra 226,03	89 Ac** 227,05					

Abb. 20 - Vollkommene Löslichkeit bzw. Verbindungsbildung zwischen Nb und anderen Elementen

Das hier benutzte Verfahren der Reduktion von flüchtigen Metallhalogeniden in einer Legierungskomponente dürfte geeignet sein, diese Frage zu entscheiden.

Nach Abb. 19 und 20 ist es wahrscheinlich, daß Mo-Sb-, Mo-Sn-, Mo-Mg- sowie Nb-Mg-Phasen existieren. Auch in diesen Fällen könnte der hier beschriebene Weg Aufklärung geben.

Es sei darauf hingewiesen, daß in Fällen, in denen das Reduktionsvermögen der flüssigen Legierungskomponente zur Reduktion von flüchtigen Metallhalo-

geniden nicht ausreicht, die pyrolytische Zersetzung von gasförmigen Metallcarbonylen in der Schmelze ein gangbarer Weg zur Legierungsherstellung sein könnte.

Außer der hier beschriebenen Anwendung des Reduktionsverfahrens zur Konstitutionsuntersuchung lassen sich auf diese Weise auch Dispersionslegierungen herstellen, die von technischem Interesse sein können, da sie oft erheblich günstigere mechanische Eigenschaften besitzen als das Grundmetall. So wurde zum Beispiel NbCl_5 durch flüssiges Aluminium geleitet, wobei sich fein verteiltes NbAl_3 in der Aluminiummatrix bildete.

Literaturverzeichnis

1. E. A. Owen, Y. H. Liu, J. Iron Steel Inst. 163 (1949) 132
2. O. Kubaschewski, E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London 1956
3. H. Venker - EUR - Bericht 2111 d
4. F. Brossa, H. W. Schleicher, H. Venker, Proceedings "Surface", Zürich 1967
5. F. Liehl, Z. Metallkunde, 46 (1955) 434
6. F. Liehl, Metall 5 (1951) 183
7. Th. Heumann, G. Karsten, Archiv Eisenhüttenwesen 34 (1963) 781
8. W. Guertler, Z. Metallkunde 15 (1923) 151
9. W. Köster, H. Schmid, Z. Metallkunde 46 (1955) 462
10. R. A. Meussner, R. J. Goode, NRL - Report 5550, 1960
11. Th. Heumann, Z. Metallkunde 39 (1948) 45
12. A. E. Martin, J. B. Knighton, H. M. Feder, J. Chem. Eng. Data 6 (1961) 596
13. M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, New York 1958

14. Sten Samson, Acta Cryst. 14 (1961) 1229
15. Rossteutscher, Schubert, Z. Metallkunde 56 (1965) 730
16. R. M. Paine Acta Cryst. 13 (1960) 680
17. J. Férée, Compt.rend. 122 (1896), 733
18. A. Glassner, ANL-Report 5750
19. M. G. Chasanov, P. D. Hunt NRL-Report 6648, 1962
20. B. T. Brown, R. A. Meussner u. a. NRL-Report 5643
21. R. E. Seebold, L. S. Birks
J. Nucl. Materials 3 (1961) 260
22. C. L. Vold, Acta Cryst. 13 (1960) 743
23. C. L. Vold, Acta Cryst. 14 (1961) 1289
24. C. L. Vold, NRL Report Progr. 1960, 28 - 29
25. R. Hargreaves J. Inst. Met. 64 (1939) Advance
Copy 823
26. B. B. Argent u. a. Trans. Farad. Soc. 8 (1958)
27. C. E. Birchenall, C. H. Cheng , J. Met. 1 (1949) 428
28. L. Seigle J. Met. 4 (1952) 1220
29. W. Seith, W. Kraus Z. Elektrochemie 44 (1938) 88

30. G. Scatchard, R. A. Westlund, J. Am. Chem. Soc.,
75 (1953) 4189
31. F. Weibke, O. Kubaschewski , Thermochemie der Le-
gierungen, Springer 1943
32. Ch. Raub, Dissertation, Univ. Münster 1961
33. A. Meussner, R. J. Goode, Trans. Met. Soc. Aime
233 (1965) 661
34. R. P. Elliott, Constitution of binary Alloys,
First Supplement, New York 1965

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Dawihl, Eistert, Franz, Heumann, Huster, Kappler, Kaulbach, Klemm, Lüb-
be, Micheel, Petersson, Pieper, Predel, Remmert,
Schäfer, Seemann, Straßl, Tietz, van Calker,
Wegner.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Heu-
mann, bin ich für fruchtbare Diskussionen und wert-
volle Hinweise bei der Durchführung dieser Arbeit
zu großem Dank verpflichtet.

Desgleichen gilt mein Dank der Europäischen Atomge-
meinschaft für das mir gewährte Stipendium und
Herrn Dr. H. W. Schleicher für die wohlwollende
Unterstützung dieser Arbeit.

AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office central de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)

CDNA04041DEC