

Untersuchungen zur Kohlenstofflöslichkeit in Molybdän und Molybdän-Va-Metall-Legierungen

II. Ergebnisse und Diskussion

Klaus Schulze, Hyung-Jin Kim* und Hermann Jehn

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Institut für Werkstoffwissenschaften
Heisenbergstr. 5, D-7000 Stuttgart 80
Fed. Rep. of Germany

초 록

순수 Mo, 와 Mo-Nb, Mo-Ta (≤ 10 at % Nb, Ta) 합금을 1,500-2,060 °C 범위에서 탄소의 고용도를 연구하였다. 특수한 침탄방법으로 C_2H_2 를 시편에 침탄한후 열처리하여 부분적으로 석출하거나 완전석출에 관계없는 화학적 분석방법으로 행하였다.

순수 Mo에서 최대탄소 고용도는 $\log C_{Cmax} = 7.02 - 9.490/T$ 이다. Nb, Ta를 미량첨가하면 탄소의 최대 고용도는 적어진다.

Mo-Nb, Mo-Ta계에서 농도와 온도에 따르는 탄소의 고용도는 Arrhenius식을 적용할 수 없다.

Nb-, Ta-농도와 온도에 따라 Mo_2C 와 Nb-, Ta-물 함유한 여러가지 탄화물상을 만들거나 α 고용체와 Mo가 포함된 NbC, TaC와 평형상태를 나타내기 때문이다. 실험온도 범위에서 Nb, Ta를 첨가량을 증가하면 탄화물 내부에 NbC, TaC로 석출된다.

고온에 용해된 α -고용체는 150-200 K/Min으로 냉각하면 석출물은 결정입계나 결정내부에 나타난다.

순수 Mo에 Nb, Ta를 첨가하여도 경도, 파괴실험에서와 같이 인장강도는 크게 증가하지 않는다.

Zusammenfassung

Die Löslichkeitsgrenze von C in Mo und Mo-reichen Mo-Nb- und Mo-Ta-Legierungen (< 10 At-%

Nb bzw. Ta) wurde im Temperaturbereich 1500 bis 2060 °C untersucht. Eine spezielle Kohlenstoff-dotierungs-Technik (Karbrieren in C_2H_2 bis zur Ausbildung einer Karbidrandschicht und Homogenisieren; siehe Teil I) mit nachfolgender chemischer Analyse des C-gesättigten Kerns erlaubte es, die Sättigungskonzentration zu bestimmen, auch wenn

* 한양대학교 공과대학 화공과 조교수

eine teilweise oder vollständige Ausscheidung des C erfolgt war.

Die Löslichkeit von C in reinem Molybdän wird durch die Beziehung $c_{C,max} = 7,02 \cdot 9490/T$ ($c_{C,max}$ in Gew.-ppm, T in K) widergegeben. Durch Nb- und Ta-Zusätze wird die maximale C-Löslichkeit erniedrigt. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit für die C-Löslichkeit der Nb- und Ta-enthaltenden Legierungen kann nicht durch ein einheitliches System von Arrheniusbeziehungen beschrieben werden, weil je nach Nb- oder Ta-Konzentration und Temperatur verschiedene Karbidphasen-Nb- bzw. Ta-haltiges MO_2C oder Mo-haltiges NbC bzw. TaC mit dem α -Mischkristall im Gleichgewicht stehen. Legierungen mit höheren Nb- und Ta-Zusätzen zeigen bereits bei den Temperaturen, bei denen die C-Dotierung erfolgte, Zonen innerer Karburierung durch NbC- bzw. TaC-Ausscheidungen. Der bei hohen Temperaturen im α -Mischkristall gelöste Kohlenstoff scheidet sich bei den Abkühlgeschwindigkeiten von 150-200 K/min an Korngrenzen und innerhalb der Körner aus.

Das Zulegieren von Nb und Ta zeigte gegenüber reinen Mo-C-Legierungen keine Verbesserung der Raumtemperatur-Duktilität, wie aus Mikrohärt- und Bruchlast-Messungen hervorgeht.

1. Einleitung

Molybdän besitzt wie alle Metalle mit krz Struktur bei tiefen Temperaturen eine sehr geringe Löslichkeit für die interstitiell gelösten Elemente C, N und O. Auf die mechanischen Eigenschaften von Mo bei tiefen Temperaturen kann sich die Ausscheidung von Mo-Karbiden aus den C-haltigen Mischkristallen sehr nachteilig auswirken. Dies kommt im wesentlichen durch eine Zunahme der Duktil-Sprödbruch-Übergangstemperatur zum Ausdruck. Andererseits können sich die feindispersen Karbidausscheidungen festigkeitssteigernd auswirken. Für systematische Untersuchungen des Einflusses von Legierungselementen auf die Eigenschaften und auf das Verhalten von Mo-Basislegierungen ist es wichtig, die maximalen C-Löslichkeiten in reinem Mo und beim Zusatz

geringer Mengen der Legierungselemente zu kennen. Dabei müssen Legierungs- und Homogenisierungstechniken sowie Analysenverfahren angewandt werden, die es gestatten, den bei der Homogenisierungstemperatur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegenden C-Gehalt exakt zu erfassen. Wie in Teil I dieser Arbeit¹⁾ beschrieben wurde, eignet sich die Dotierungstechnik (mit C_2H_2) bis zur Ausbildung einer an C gesättigten Probe mit einer äußeren Karbidschicht und eine anschließende C-Analyse des Gesamtkohlenstoff-Gehaltes des Probenkerns hierfür besonders gut. Es ist bekannt, daß die Va-Metalle Nb und Ta stabilere Karbide als Mo bilden. Über die maximale C-Löslichkeit in Nb- bzw. Ta-haltigen Mo-Mischkristallen liegen nur sehr wenig Daten vor. Der Einfluß von Nb- oder Ta-Zusätzen auf die mechanischen Eigenschaften von C-enthaltendem Molybdän ist bisher noch nicht untersucht worden.

Zur experimentellen Bestimmung der Löslichkeit wurden reines Molybdän und Mo-Legierungen mit Nb- bzw. Ta-Gehalten von 0,5, 1, 2, 5 und 10 At.-% unter Verwendung von lichtbogengeschmolzenen Vorlegierungen im Elektronenstrahl-Ofen erschmolzen und zu Stäben von 8 mm ϕ in der Abzugskockille umgeschmolzen. Aus diesen wurden die Zylinderproben herausgearbeitet, wie in Teil I dieser Arbeit¹⁾ beschrieben, die anschließend mit C dotiert wurden. Alle weiteren experimentellen Einzelheiten sind in Teil I enthalten.

2. Löslichkeitsgrenze von C in reinem Mo

2-1 Versuchsergebnisse

Die experimentell ermittelten Sättigungskonzentrationen für C in reinem Mo sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die C-Sättigungskonzentrationen liegen im Bereich zwischen 40 Gew.-ppm bei 1500°C und 9000 Gew.-ppm bei 2100°C und sie zeigen eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Die Sättigungskonzentration von C läßt sich für das binäre Mo-C-System im gesamten untersuchten Temperaturbereich mit Hilfe einer Arrheniusbeziehung darstellen ($c_{C,max}$ in Gew.-ppm, T in K):

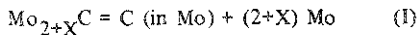
$$\log c_{C, \max} = 7,02 - 9490/T \quad (1)$$

Tabelle 1. Maximale C-Löslichkeit in Mo

Homogenisierung		C-Gehalt	Standard- abweichung	Anzahl der Analysen
Temperatur in °C	Zeit in min	in Gew.-ppm	in Gew.-ppm	
1500	4440	54,4	4	7
1500	4440	40,8	8	6
1600	3600	81,7	8	5
1700	1360	174,4	26	6
1800	780	264,5	9	5
1900	520	436,0	50	5
2000	420	728,7	19	6
2080	270	982,4	50	5
2090	270	967,5	28	5

2-2 Thermodynamische Daten

Die Standardenthalpie der Gleichgewichtsreaktion zwischen maximal gelöstem C und dem Mo_{2+X}C

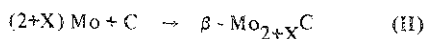


läßt sich aus der Gleichung (1) über $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ berechnen mit ΔG° in J/mol

$$\Delta G_I^\circ = 181680 - 36,76 T \quad (1c)$$

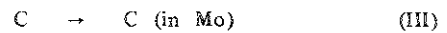
Der Standardzustand ist hier die unendlich verdünnte Lösung bezogen auf den Molbruch $N = 1$.

Unter Zuhilfenahme bekannter Werte für die freie Reaktionsenthalpie der Karbidbildung²⁾ entsprechend der Reaktion:



$$\text{mit } \Delta G_{II}^\circ = -38640 - 15,38 T \quad (2)$$

läßt sich die freie Lösungsenthalpie der Reaktion



$$\text{zu } \Delta G_{III}^\circ = 143040 - 52,14 T \quad (3)$$

berechnen. Man sieht, daß die Lösung von C in Mo stark endotherm ist, und daß die Aktivität von gelöstem C mit steigender Temperatur abnimmt. Die hier vorliegenden Werte beziehen sich auf den Umsatz von 1 mol C. Die von uns berechnete freie Lösungsenthalpie von C in Mo (Gl. (3)) stimmt gut mit den Berechnungen von Seigle et al.²⁾ überein, wenn man berücksichtigt, daß für die vorliegende Berechnung ein ΔG_{II}° -Wert für die Hochtemperaturphase $\beta\text{-Mo}_{2+X}\text{C}$ verwendet wurde, der von Seigle et al. aus Messungen für die Tieftemperaturphase $\alpha\text{-Mo}_{2+X}\text{C}$ abgeschätzt wurde.

2-3 Literaturvergleich

In Bild 1 sind die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung in einer T-c-Darstellung zusammen mit den Ergebnissen anderer Autoren aufgetragen. Die

Sättigungslöslichkeiten wurden jeweils mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bestimmt. Gebhardt, Fromm und Roy^{3,4)} und Rudman⁵⁾ benutzen ebenfalls die hier angewandte Dotierungstechnik,

indem sie die in Graphit^{3,4)} bzw. in einem Mo₂C/C-Pulvergemisch⁵⁾ eingebetteten Proben isotherm glühten und anschließend den C-Gehalt des Probenkerns chemisch analysierten. Aus Bild 1 geht hervor,

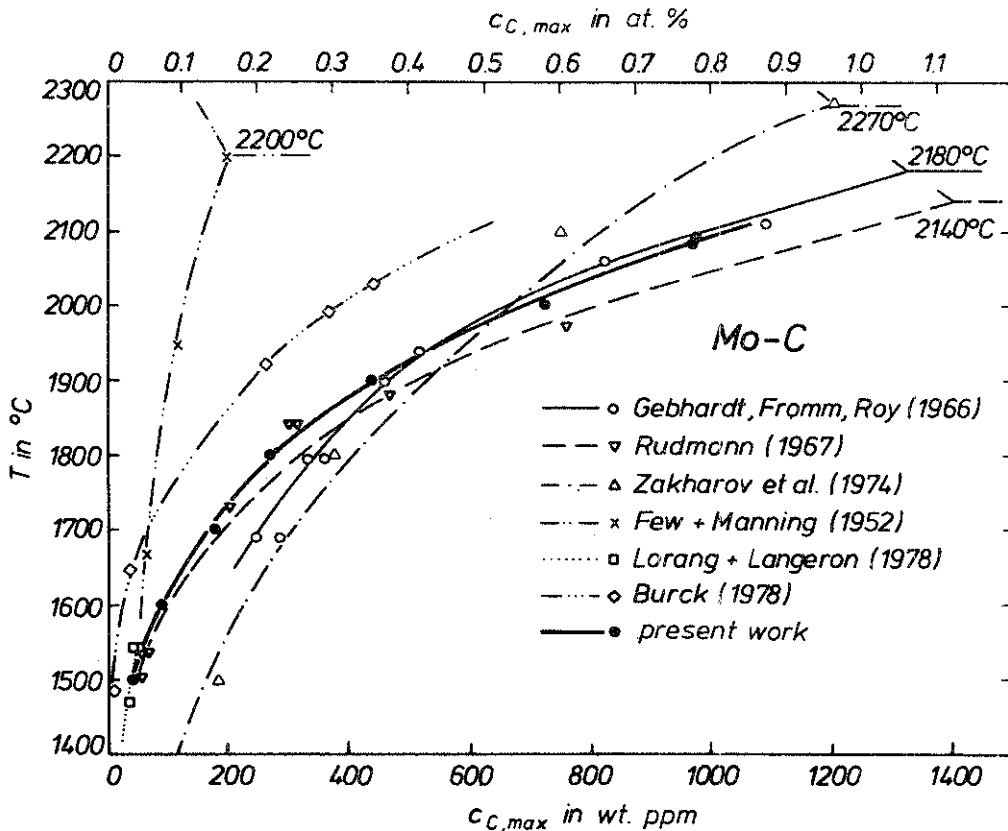


Bild 1 T-c-Darstellung der maximalen C-Löslichkeit in reinem Mo.

daß die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bei Temperaturen oberhalb von 1900 °C sehr gut mit denen von Gebhardt et al.³⁾ übereinstimmen. Die Ergebnisse von Rudman⁵⁾ liegen jeweils um 160 Gew.-ppm über diesen Werten.

Auffallend ist auch die wesentlich niedrige Temperatur für die eutektische Reaktion $L \rightarrow \alpha\text{-Mo} +$

$\beta\text{-Mo}_{2+x}\text{C}$ bei 2140 °C nach Rudman⁵⁾ gegenüber 2180 °C nach Gebhardt et al.³⁾. Few and Manning⁶⁾ ermittelten als eutektische Temperatur $T = 2200$ °C, Zakharov et al.⁷⁾ 2270 °C und Nadler und Kempfer⁸⁾ 2210 °C. Unterhalb von 1800 °C stimmen unsere Resultate gut mit den von Rudman⁵⁾ ermittelten überein. Für 1380 bis 1550 °C werden von Lorang

und Langeron⁹⁾ in Entgasungsversuchen ebenfalls sehr gut übereinstimmende Ergebnisse gefunden. Die Werte von Gebhardt et al.³⁾ liegen für den Temperaturbereich von 9600 bis 1800 °C bei deutlich höheren Konzentrationen. Die Ergebnisse von Burck¹⁰⁾ wurden durch Dotieren von Einkristallen in Kohlenwasserstoffatmosphären erhalten, und die geringeren Löslichkeiten gegenüber den Messungen von Gebhardt et al.³⁾ und Rudman⁵⁾ wurden mit einer geringeren Defektstruktur der Karbidschicht bei der Verwendung von Einkristallen und damit einer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit des C im Karbid und im Metall erklärt. Die von uns angewandte Dotierungstechnik mit C_2H_2 liefert die C-Sättigungskonzentration bei der Homogenisierungstemperatur im Gleichgewicht, unabhängig von Art und Konzentration an Karbiden der Randschicht und Ausscheidungen im Kern. Die von Burck¹⁰⁾ erhaltene geringere Sättigungskonzentration kann wegen fehlender experimenteller Angaben im Vergleich mit den vorliegenden Messungen nicht erklärt werden.

Mit Hilfe der Legierungstechnik fanden Zakharov et al.⁷⁾ eine geringere Temperaturabhängigkeit, wobei im Vergleich zu den anderen Messungen die Sättigungskonzentrationen bei hohen Temperaturen wesentlich niedriger und bei tiefen Temperaturen deutlich höher liegen. Die Ursachen hierfür können die unzureichende Abschreckung der Lösung bei höheren Konzentrationen (und damit ein Minderbefund bei Härtemessungen) sowie die Bildung feindisperser Ausscheidungen bei niedrigen Sättigungskonzentrationen (und damit erhöhte Härtewerte) sein. Die älteren, sehr niedrigen Werte von Few und Manning⁶⁾ beruhen auf der mikroskopischen Beobachtung von Schlifflinien C-haltiger Proben, die von der Homogenisierungstemperatur schnell abgekühlt wurden. Wie die Ergebnisse zeigen, konnte der C-Gehalt nicht in Lösung gehalten werden.

3. Löslichkeitsgrenze von C in Mo-Nb- und Mo-Ta-Legierungen

3-1 Löslichkeitsgrenze

In Tabelle 2 sind die experimentell bestimmten Sättigungskonzentrationen für C in den untersuchten Mo-Legierungen mit 0,5, 1, 1,5 und 10 At.-% Niob bzw. Tantal zusammengestellt und in Bild 2a und b in einer T-c-Darstellung wiedergegeben. Mit steigendem Gehalt an Niob bzw. Tantal nimmt bei allen Temperaturen die maximale C-Löslichkeit ab, wobei die Abnahme im Bereich geringer Konzentrationen besonders ausgeprägt ist. Dies zeigt auch die Darstellung in Bild 3 besonders deutlich. Wie bei reinem Molybdän geht die Sättigungskonzentration mit fallender Temperatur stark zurück.

Für die Mo-Nb-C- bzw. Mo-Ta-C-Legierungen läßt sich die C-Löslichkeitslinie nicht mehr einheitlich durch Arrheniusgleichungen wiedergeben, weil bei höheren Nb- oder Ta-Gehalten je nach Temperaturbereich und Legierungskonzentration verschiedene Karbide (Nb- bzw. Ta-haltiges Mo_2C oder Mo-haltiges NbC bzw. TaC) als Gleichgewichtsphasen vorliegen (vgl. Bild 4). Die T-c-Kurven für die maximale C-Löslichkeit müßten beim Übergang von einer, mit dem α -Mischkristall im Gleichgewicht stehenden Karbidphase zur anderen, entsprechend der Kante doppelter Sättigung, einen leichten Knick aufweisen, der mit steigendem Legierungsmetall-Gehalt bei jeweils höheren Temperaturen auftritt. Im Rahmen der vorliegenden Meßgenauigkeit und der gewählten Versuchsbedingungen lassen sich diese Änderungen in der Phasengrenze nicht bestimmen.

3-2 Diskussion

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Zusätze von Nb und Ta die Löslichkeitsgrenze von Mo in praktisch der gleichen Weise beeinflussen. Dies ist deutlich an Bild 3a und b zu erkennen. Dieses Verhalten ist an sich auch zu erwarten, weil die thermochemischen Größen von NbC und TaC sich nur sehr geringfügig unterscheiden. Die Gibbs-Energie der Bildung der Karbide beträgt bei 1800 K (1523 °C) beispielsweise -136,85 und -141,8 kJ/mol für NbC und TaC¹¹⁾. Vergleichbare Untersuchungen zur Löslichkeitsgrenze von C in Molybdän-Va-Metall-

Table 2. Maximale C-Löslichkeit in Mo-Nb- und Mo-Ta-Legierungen

Nb- oder Ta-Gehalt (At.-%)	Homogenisierung		Mo-Nb-Legierungen			Mo-Ta-Legierungen		
	Temp. (°C)	Zeit (min)	C-Gehalt (Gew.ppm)	Standard Abweichung (ppm)	Zahl der Analysen	C-Gehalt (Gew.ppm)	Standard Abweichung (ppm)	Zahl der Analysen
0,5	1500	4220	59.5	6	6	53.4	3	6
	1700	1320	125	3	6	129	9	6
	1900	520	343	27	5	303	17	6
	2060	260	756	13	5	765	12	6
1	1500	4220	50.9	3	5	58.8	3	6
	1700	1320	116	6	6	119	4	6
	1900	520	330	21	5	321	12	5
	2060	260	704	14	5	678	9	4
2	1500	4220	54.8	3	5	54.5	2	6
	1700	1320	129	3	4	114	3	6
	1900	520	317	20	6	283	27	6
	2060	260	694	28	6	660	16	5
5	1500	4220	48.3	6	5	61.0	2	6
	1700	1320	104	3	5	135	2	6
	1900	520	277	19	5	237	8	6
	2060	260	683	37	6	642	11	6
10	1500	4220	29.3	4	5	26.0	5	6
	1700	1320	115	2	5	95.2	12	5
	1900	520	228	11	7	256	19	6
	2060	260	658	34	5	571	54	6

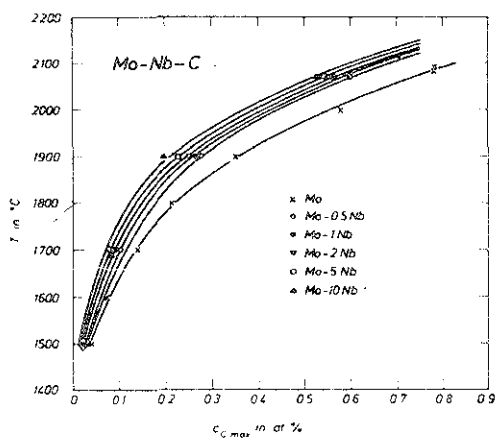
Legierungen finden sich in der Literatur nur für das System Mo-Nb-C. Zhakarov¹²⁾ bestimmte die maximale C-Löslichkeit an lichtbogengeschmolzenen Mo-Nb-C-Legierungen mit Ausgangsgehalten bis zu 3 At.-% Nb und 2,4 At.-% C. Diese Ergebnisse werden in Bild 3a verglichen. Die vorliegenden eigenen Untersuchungen zeigen vor allem höhere C-Werte bei den hohen Temperaturen und wesentlich geringere Werte bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu den Angaben von Zhakarov¹²⁾. Dies entspricht den Abweichungen, die auch für reines Molybdän gefunden wurden. Bemerkenswert ist, daß sich die Löslichkeitslinien nach der vorliegenden Arbeit und nach Zhakarov¹²⁾

sowohl für reines Mo als auch für eine Mo-2At.-% Nb-Legierung jeweils bei etwa 1900 °C schneiden.

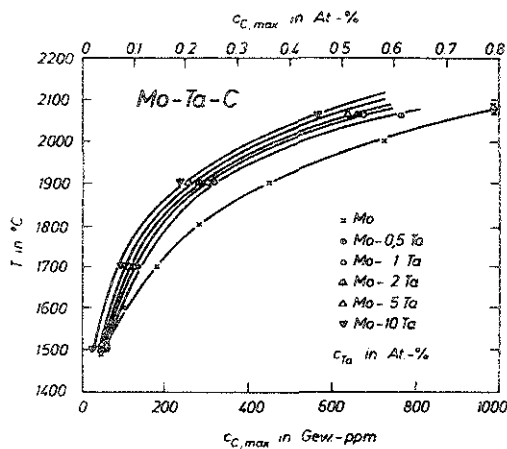
4. Phasendiagramm

4-1 Phasenbeziehungen

Die vorliegenden Untersuchungen betreffen jeweils die Mo-Ecke der ternären Systeme Mo-Nb-C und Mo-Ta-C, deren Phasenbeziehungen von Rudy, Brukl und Windisch^{9,14)} eingehend studiert wurden. Wie die isothermen Schnitte für 1500 °C zeigen (Bild 4a und c), weisen die Karbide Mb₂C und NbC bzw. TaC ein hohes Lösungsvermögen für das jeweils

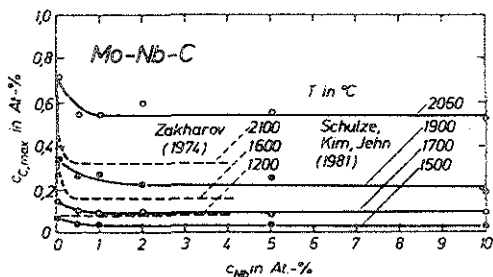


(a)

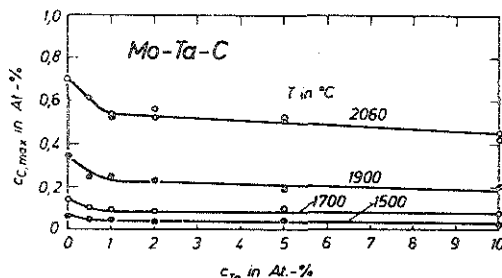


(b)

Bild 2 a) T-c-Darstellung der maximalen C-Löslichkeit in Mo-Nb-Legierungen
 b) T-c-Darstellung der maximalen C-Löslichkeit in Mo-Ta-Legierungen



(a)



(b)

Bild 3 a) Maximale C-Löslichkeit $c_{C,max}$ in Mo in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt für 1500, 1700, 1900 und 2060 °C.

b) Maximale C-Löslichkeit $c_{C,max}$ in Mo in Abhängigkeit vom Ta-Gehalt für 1500, 1700, 1900 und 2060 °C.

andere metall auf, das mit steigender Temperatur noch zunimmt (Bild 4b). Der Verlauf der Konoden in den Zweiphasengebieten α -Mischkristall + Karbid markiert eine ausgeprägte Anreicherung der Va-Metalle in allen Karbidphasen im Vergleich zum α -Mischkristall. Die Systeme Mo-Nb-C und Mo-Ta-C

entsprechen sich weitgehend mit der Ausnahme, daß im System Mo-Ta-C eine Ta-reiche ternäre β -Ta-Mo-C-Karbidphase zusätzlich auftritt. Bei Temperaturen oberhalb von 1655 °C tritt im Randsystem Mo-C ein η -MoC_{1-x}-Karbid auf (vgl. Bild 4b). Dieses, wie auch die weiteren Änderungen im Bereich höherer

Karbid, spielen jedoch für die vorliegende Untersuchung keine Rolle. Sie können allerdings während der Dotierung in einer kohlenwasserstoffhaltigen

Atmosphäre als zusätzliche Oberflächenschichten entstehen, beeinflussen jedoch die Bestimmung der Phasengrenze des α -Mischkristalls nicht.

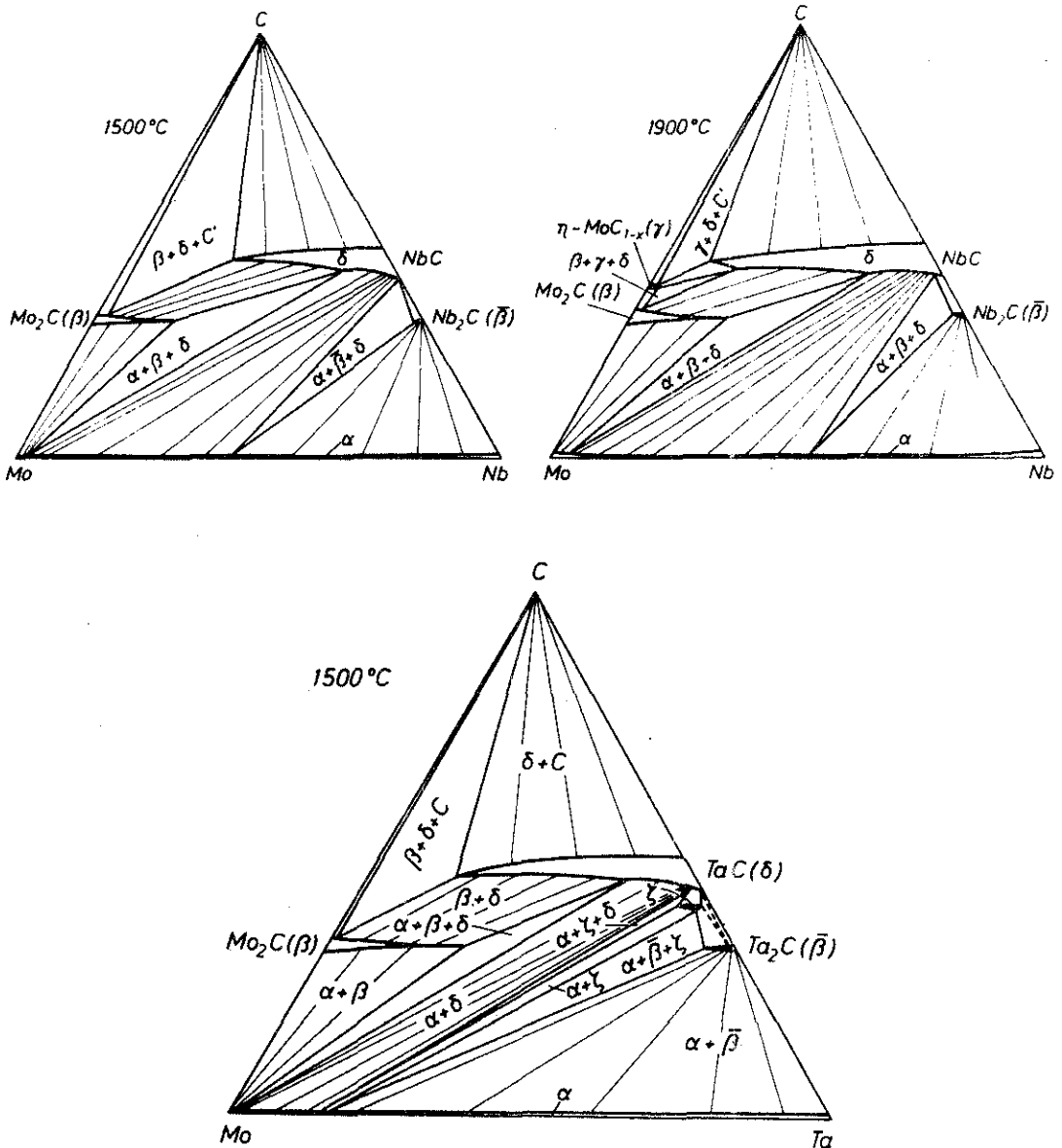


Bild 4 Isotherme Schnitte durch das Zustandsdiagramm Mo-M-C

- a) Mo-Nb-C, 1500 °C
- b) Mo-Nb-C, 1900 °C
- c) Mo-Ta-C, 1500 °C

Im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen ist das Auftreffen des Dreiphasengebietes α -(Mo,M) + (Mo,M)₂C + (M,Mo)C auf der α -(Mo,M)-Randphase von besonderer Bedeutung (M = Nb bzw. Ta). Dieser Punkt verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Nb- bzw. Ta-Konzentrationen. Nach dem Mo-Nb-C-Phasendiagramm¹³⁾ werden für diesen Punkt für 1500 °C 2 At.-% Nb und für 2200 °C etwa 15 At.-% Nb angegeben. Aus den eigenen Aufkohlungsversuchen kann jedoch geschlossen werden, daß zumindest bei tieferen Temperaturen (< 2000 °C) die Nb-Gehalte für den Übergang von (Mo,Nb)₂C zu (Nb,Mo)C¹ als Gleichgewichtsphase niedriger liegen. Im System Mo-Ta-C läßt sich für das Auftreffen des Dreiphasenfeldes eine Konzentration von 1,2 bzw. 8 At.-% Ta für 1500 und 2050 °C aus dem Phasendiagramm entnehmen. Die eigenen Aufkohlungsversuche bestätigen diese Angaben. Der Ta-Gehalt liegt bei 1500 °C zwischen 1 und 2 At.-%. Auch bei 1700 °C liegt diese Konzentration noch knapp unter 2 At.-% Ta. Für 1900 °C liegt der Wert zwischen 2 und 5 At.-% Ta. Für Mo-Ta-Legierungen mit 10 At.-% Ta bildet (Ta,Mo)C für alle untersuchten Temperaturen die Gleichgewichtsphase. Die mit dem α -(Mo,Ta)-Mischkristall im Gleichgewicht stehende Karbidphase bestimmt die Phänomenologie der beim Aufkohlen aus der Gasphase sich ausbildenden Karbidschichten. Im Falle des Nb- bzw. Ta-haltigen Mo₂C wächst eine äußere Karbidschicht auf der Probe auf, während im Fall des Mo-haltigen NbC bzw. TaC sich eine Zone innerer Karburierung ausbildet. In beiden Fällen können bei fortschreitender Aufkohlung weitere äußere Karbidschichten aufwachsen. Diese Verhältnisse sind in Bild 5 veranschaulicht. Die Schichten der äußeren und inneren Karbidbildung sind deutlich zu erkennen. Bemerkenswert ist, daß der Zusatz von 1 At.-% Legierungsmetall im Fall von Tantal noch zu einer äußeren Karbidschicht führt (Bild 5b), während bei Niob bereits innere Karbidbildung auftritt (Bild 5a). 2 At.-% Ta führen dann ebenfalls zur inneren Karbidbildung (Bild 5c). Im Probeninneren zeigen alle Legierungen gleichmäßig

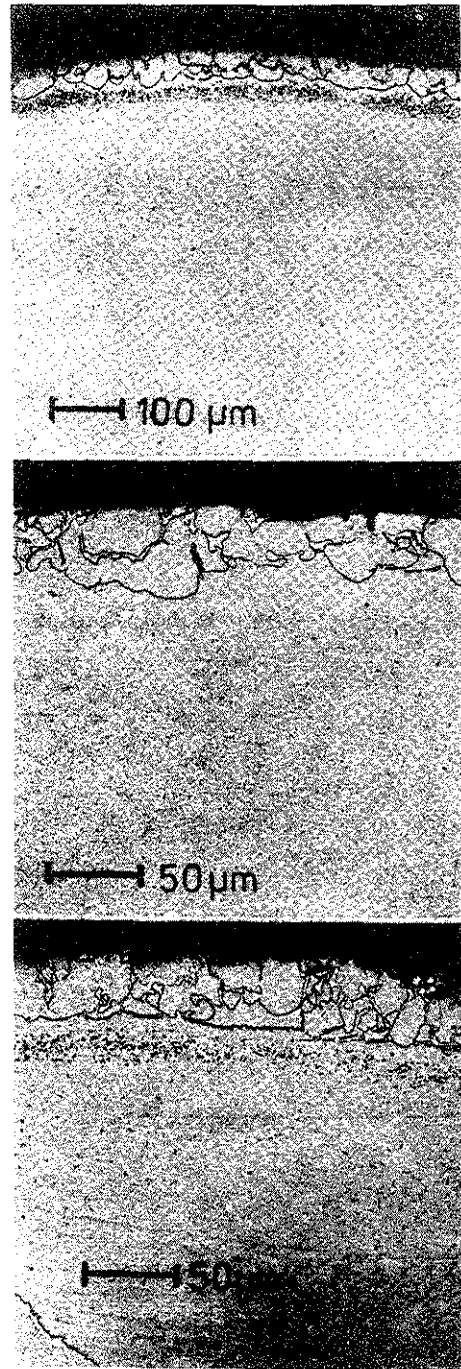


Bild 5 Gefüge von karburierten und homogenisierten Mo-Nb-C- und Mo-Ta-C-Legierungen
 a) Mo - 1 At.-% Nb, 1500 °C
 b) Mo - 1 At.-% Ta, 1500 °C
 c) Mo - 2 At.-% Ta, 1500 °C

verteilte Karbidausscheidungen, die sich erst während der langsamen Abkühlung der gesättigten α -Mischkristalle gebildet haben.

5. Mechanische Eigenschaften

Gegossenes und rekristallisiertes Molybdänmetall ist bei Raumtemperaturen außerordentlich spröde. Dies wird auf Ausscheidungen (Karbide, Oxide) in den Korngrenzen zurückgeführt. Bei Raumtemperatur weist Molybdän für interstitiell gelöste Verunreinigungen oder Zusätze (C, N, O) nur eine außerordentlich geringe Löslichkeit auf, die zur Ausscheidung der bei hohen Temperaturen gelösten Nichtmetalle während des Abkühlens führt. Diese Elemente lassen sich nur durch extreme Abschreckbedingungen in Lösung halten. Über den Einfluß von C-Gehalten auf die mechanischen Eigenschaften von Molybdän liegen verschiedene Untersuchungen vor^{15, 18-21}).

Der Einfluß der C-Konzentration und von Wärmebehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften von C-haltigem Mo ist noch nicht vollständig verstanden. Es werden vielfach widersprüchliche Ergebnisse erhalten¹⁷), die zum Teil auch auf Unterschiede in Ausgangszustand, C-Gehalt und Wärmebehandlung beruhen. Neuere Untersuchungen an hochreinem Molybdän^{22, 23}) lassen den Schluß zu, daß die Sprödigkeit von reinem Molybdän intrinsisch ist. Geringe Gehalte an gelöstem Kohlenstoff führen zu einer Verbesserung der Duktilität, wobei die Haftfestigkeit der Korngrenzen durch den im Korngrenzenbereich gelösten (segregierten) Kohlenstoff erhöht wird. Bei höheren C-Gehalten wird die Duktilität durch das Auftreten von Karbidausscheidungen in den Korngrenzen wieder vermindert¹⁵). Erwähnt sei auch der starke Einfluß von O-Verunreinigungen auf die mechanischen Eigenschaften, der verschiedentlich im Zusammenhang mit gleichzeitig vorhandenen C-Gehalten diskutiert wird¹⁷). Systematische Untersuchungen über den Einfluß der Zulegierung von Niob oder Tantal auf die Eigenschaften von Molybdän liegen nicht vor.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zur Kohlenstofflöslichkeit wurden auch die Bruchlast und

die Mikrohärtigkeit der Mo-Nb-C- bzw. Mo-Ta-C-Legierungen bestimmt. Die bei den Vierpunkt-Biegetest-Versuchen erhaltenen Bruchflächen wurden zusätzlich im Rasterelektronenmikroskop untersucht (vgl. Teil I dieser Arbeit).

5-1 Biegebruchversuche

In Bild 6 sind die experimentell in den Vierpunkt-Biegetests an den gekerbten Zylinderproben ermittelten Werte der Bruchlast in Abhängigkeit vom C-Gehalt aufgetragen. Dabei entsprechen die C-Konzentrationen dem gesamten C-Gehalt, der bei den Homogenisierungstemperaturen in den α -Mischkristallen gelöst war. Während der nachfolgenden Ofenabkühlung wurde der Kohlenstoff jedoch größtenteils als Karbide ausgeschieden. Die Bruchlast dient hier als relatives Maß für die Brucharbeit und somit für die Festigkeit der Mo-Basislegierungen. Aus Bild 6a und b ist ersichtlich, daß sich für die ofenabgekühlten Proben keine systematische Abhängigkeit der Bruchlast vom C-Gehalt ergibt. Die Meßpunkte sind weit gestreut im Bereich zwischen 170 und 320 N für die Mo-Nb-C-Legierungen und zwischen 200 und 320 N für die Mo-Ta-C-Legierungen. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden zeigen mittlere Werte von 270 N für beide Systeme Mo-Nb-C und Mo-Ta-C. Die relative große Streuung der Meßpunkte ist auch durch das grobkörnige Gefüge der Proben verursacht. Die Last-Dehnung-Kurven lassen eine leichte plastische Verformung der Proben und teilweise ein unterkritisches Rißwachstum erkennen.

Die Bruchflächen sämtlicher Biegeproben wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht (vgl. Bild 7). Dabei erwies sich die Auswertung nicht allzu aussagefähig, wie schon aus den stark streuenden Werten für die Bruchlast hervorgeht. Die Bruchflächen und Querschliffe zeigen, daß die bei den hohen Temperaturen dotierten und homogenisierten Proben sehr grobkörnig sind und Korngrößen bis in den Bereich der Probenabmessungen auftreten (bis über 1 mm). Hierdurch kann möglicherweise ein interkristalliner Bruchverlauf nicht oder nur zu einem

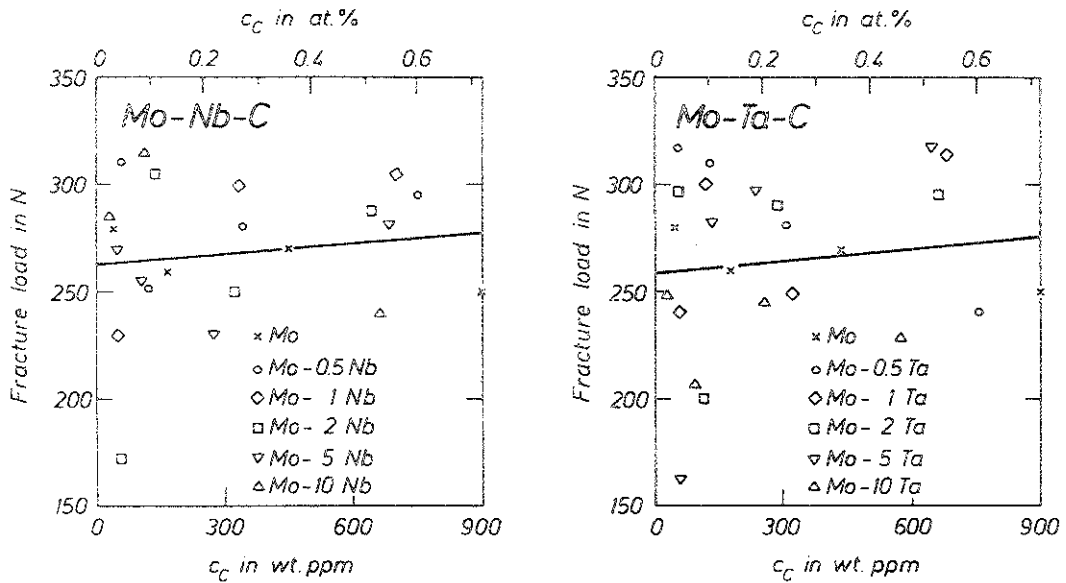


Bild 6 Bruchlast von Mo-Nb-C- (Bild 6a) und Mo-Ta-C-
Legierungen (Bild 6b) für verschiedene C-Gehalte.

geringen Anteil auftreten, weil im Bereich des Rißfortschritts keine Korngrenzen vorhanden sind. Die Proben weisen vor allem bei den höheren Homogenisierungstemperaturen (1900, 2060 °C) wegen des höheren C-Gehaltes eine größere Zahl von Ausscheidungen im Korninnern und fast vollständig belegte Korngrenzen auf. Beispiele hierfür sind die Proben Mo-0.5 At.% Nb/1900 °C-Homogenisierungstemperatur und Nb-1 At.% Nb/2100 °C, die fast ausschließlich beziehungsweise überwiegend ein interkristallines Bruchgefüge zeigen (Bild 7a und b). Der Querschnitt der Probe (Bild 7b) zeigt, die erwähnte Verteilung der Ausscheidungen. Bei höheren C-Gehalten und höheren Gehalten an Zusatzmetall (Nb oder Ta) werden plattenförmige Karbidausscheidungen in den Körnern beobachtet, die im transkristallinen Bruchverlauf gut sichtbar sind. Bild 7d zeigt dies für eine Mo-1 At.% Nb Probe, die bei 1700 °C homogenisiert wurde. Die bekannten federnförmigen Karbidausscheidungen werden in den Fällen

des interkristallinen Bruchverlaufs beobachtet. Die Kornflächen einer Mo-1 At.% Nb-Legierung/2600 °C zeigen diese Belegung mit Ausscheidungen. Dieses Bruchgefüge ist dem einer reinen Molybdänprobe (1900 °C) ähnlich (vgl. Bild 13a in Teil I dieser Arbeit/1/). Bild 7c gibt das vorwiegend transkristalline Bruchgefüge einer Probe Mo-5 At.% Ta/1700 °C wieder. Trotz des relativ feinen Kornes verläuft der Bruch transkristallin.

Allgemein läßt sich folgende Tendenz feststellen: Bei kleinen Gehalten an C und Nb bzw. Ta erfolgt der Bruch weitgehend transkristallin. Mit steigenden Gehalten an C und Zusatzmetall erfolgt der Bruch zu einem großen Teil interkristallin. Allerdings wird der interkristalline Bruch bei den Proben mit grober Korngeometrie aus geometrischen Gründen wieder weniger häufig beobachtet. Die Proben mit 10 At.% Zusatzmetall brechen fast ausschließlich transkristallin. Der spröde trans- oder interkristalline Bruch von Molybdän wird auch von Statkevich²⁰⁾ beobachtet.

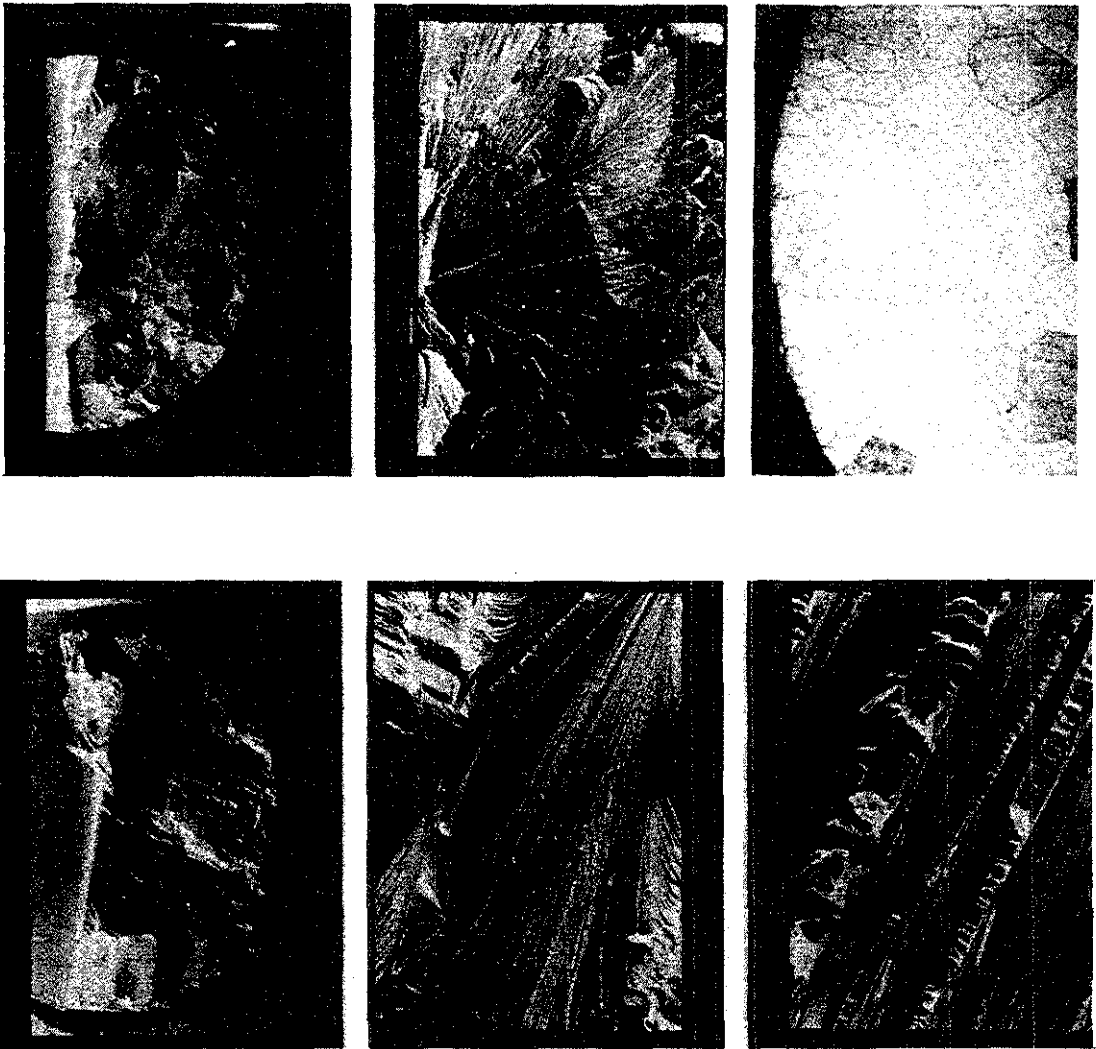


Bild 7 Bruchgefüge und Querschliffe von Mo-Nb-C und Mo-Ta-C-Legierungen (sättigungsgeglüht, ofenabgekühlt)

a) Mo-0,5 At.-% Nb, 1900 °C; Bruch interkristallin

b) Mo - 1 At.-% Nb, 2060 °C; Bruch vorwiegend interkristallin

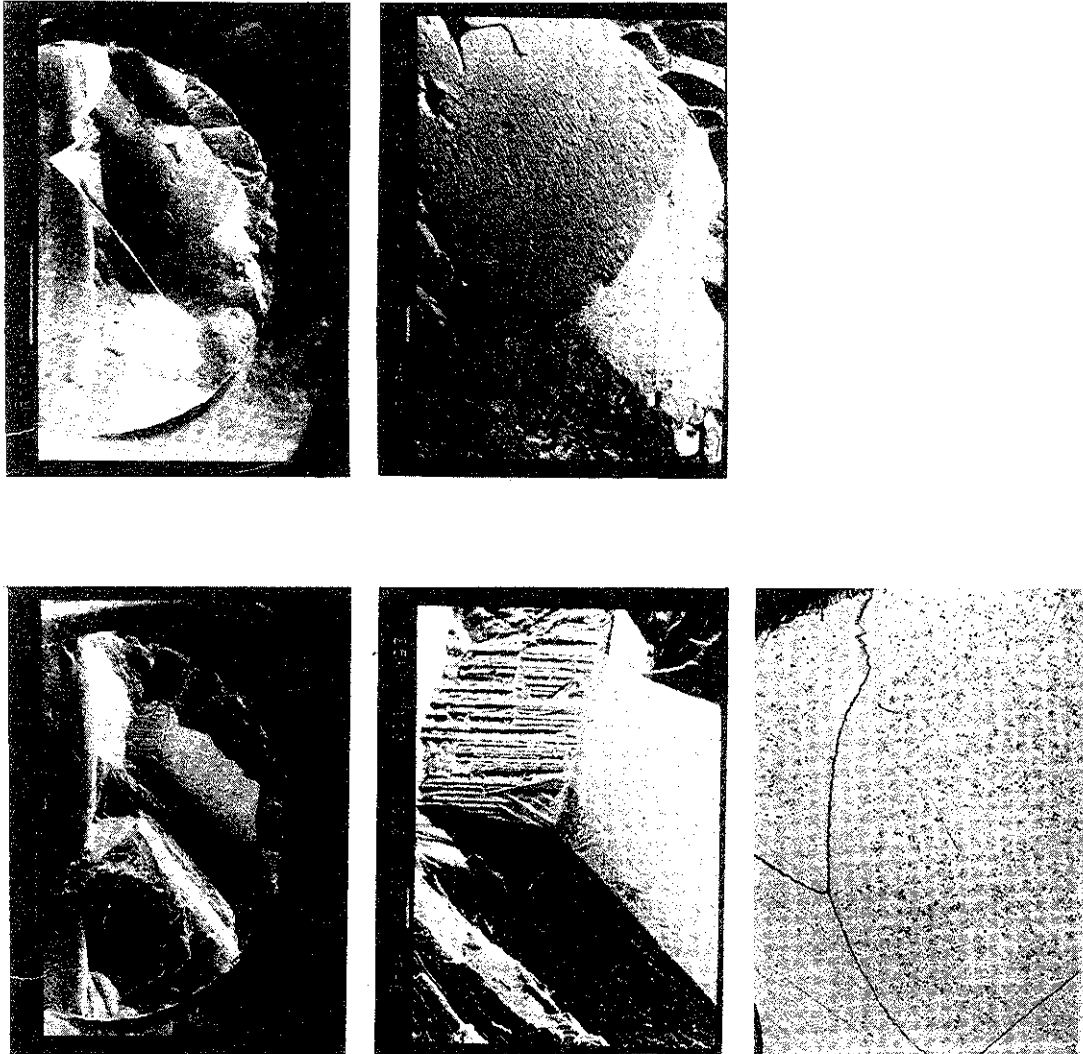


Bild 7 Bruchgefüge und Querschliffe von Mo-Nb-C und Mo-Ta-C-Legierungen (sättigungsgeglüht, ofenabgekühlt)

c) Mo - 5 At.-% Ta, 1700 °C; Bruch vorwiegend transkristallin

d) Mo - 1 At.-% Nb, 1700 °C; Bruch transkristallin

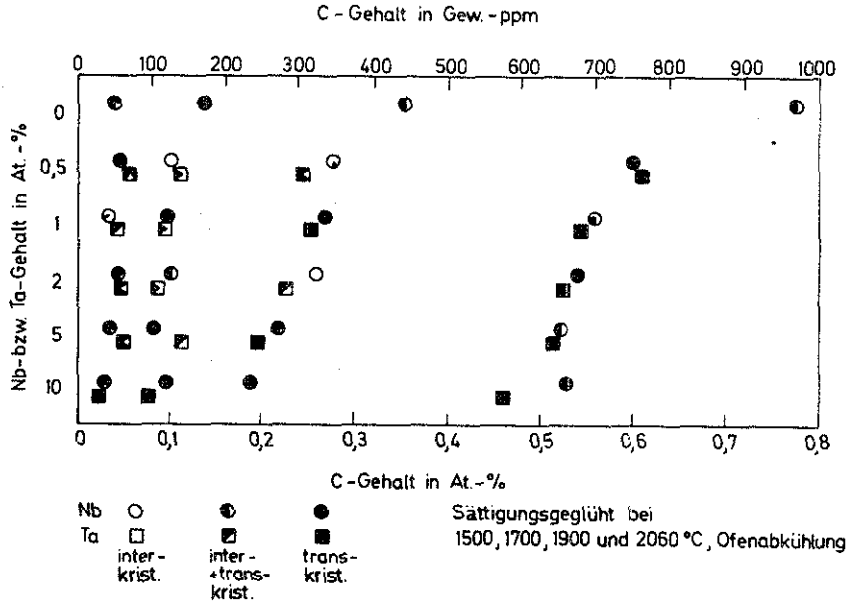


Bild 8 Bruchcharakteristik in Abhängigkeit vom Gehalt an C und Nb bzw. Ta (schematisch).
○: Nb, □: Ta; gefüllt: transkristallin, leer: interkristallin, teilweise gefüllt: trans- und interkristallin mit ungefährer Verteilungsangabe.

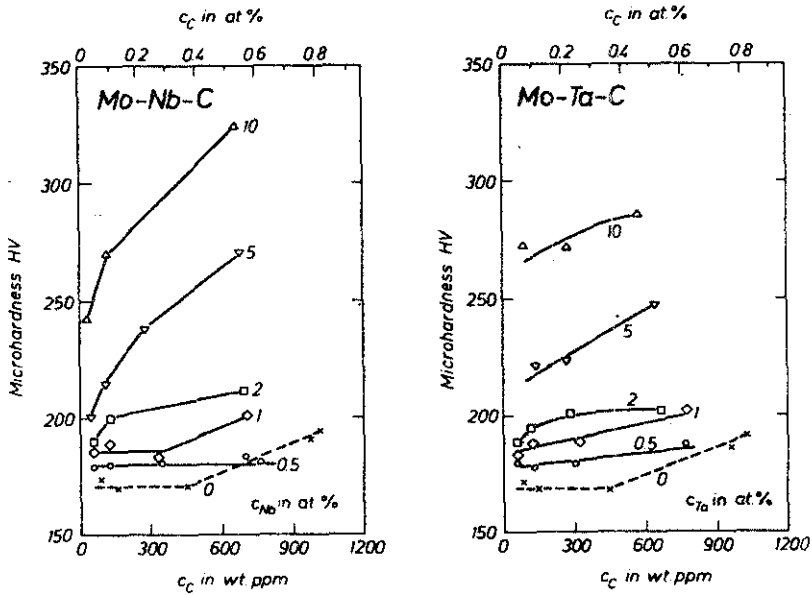


Bild 9 Mikrohärtigkeit (HV) der Mo-Nb-C (Bild 7a) und der Mo-Ta-C-Legierungen (Bild 7b) für verschiedene C-Gehalte (---Literaturwerte nach 18).

Inkohärente Ausscheidungen verursachen zwar eine Rißbildung, aber sie blockieren auch die Rißausbreitung. Die Bruchcharakterisierung ist in Bild 8 schematisch wiedergegeben, wobei die Proben entsprechend ihres Gehältes an Nb bzw. Ta und an C eingezeichnet sind.

5-2 Härte

In Bild 7a und b ist die Mikrohärtigkeit der Mo-Nb- und Mo-Ta-Legierungen in Abhängigkeit vom Gesamtkohlenstoffgehalt wiedergegeben. Man erkennt, daß die Mikrohärtigkeit der hochlegierten Proben (5 und 10 At.-% Nb bzw. Ta) stark mit steigendem C-Gehalt zunimmt. Dabei werden bei Mo-Nb-C-Legierungen deutlich höhere Härtewerte bei den hohen C-Konzentrationen beobachtet als bei Ta-haltigen Legierungen. In starkem Maße hängt die Härte auch vom Gehalt an Nb bzw. Ta ab, wobei jedoch für Gehalte bis etwa 150 ppm C sich die Mo-Nb-C- und Mo-Ta-C-Legierungen weitgehend entsprechen. Auch bei geringeren Gehalten an Zusatzmetall (<2 At.-% Nb bzw. Ta) sind nur geringe Unterschiede in den Härtewerten festzustellen. Ein leichter Anstieg ist bei 1 und 2 At.-% Nb und bei 0,5, 1 und 2 At.-% Ta zu beobachten. Zum Vergleich sind Härtewerte für Molybdän aus der Literatur eingetragen⁹⁶⁾, die für höhere C-Gehalte (1000 Gew.-ppm) einen leichten Anstieg zeigen. Erwähnt sei nochmals, daß die angegebenen C-Konzentrationen den gesamten C-Gehalt wiedergeben, unabhängig davon, welcher Anteil nach der Ofenabkühlung noch in Lösung verblieben ist. Der Härteanstieg dürfte jedoch hauptsächlich auf der Mischkristallhärtung durch die Nb- bzw. Ta-Zusätze und die Ausscheidungs- bzw. Dispersionshärtung durch die Karbidausscheidungen verursacht sein. Welcher Anteil auf einer eventuellen zusätzlichen Kohlenstoffmischkristallhärtung beruht, kann nicht festgelegt werden.

Literatur

- 1) H. Jehn, H.-J. Kim und K. Schulze, Korean Inst. Metals 19, (1981) 1083 (33).

- 2) L.L. Seigle, C.L. Chang und T.P. Sharma, Metall. Trans. A 10A (1979) 1223.
- 3) E. Gebhardt, E. Fromm und U. Roy, z. Metallkde. 57 (1966) 732.
- 4) E. Fromm und U. Roy, phys. stat. sol. 9 (1967) K83.
- 5) R.S. Rudman, Trans. AIME 239 (1967) 1949.
- 6) W.E. Few und G.K. Manning, Trans. AIME 194 (J. Metals 4) (1952) 271.
- 7) A.M. Zakharov, J.J. Novikov, V.G. Parshikov und Yu.A. Belych, Izv. V.U.Z. Tsvet. Met. (1969), H. 5, 120.
- 8) M.R. Nadler und C.P. Kemper, J. Chem. Phys. 64 (1960) 1468.
- 9) G. Lorang und J.P. Langeron, High Temp.-High Pressures 10 (1978) 165.
- 10) P. Burck, Dissertation, Bergakademie Freiberg, DDR (1977).
- 11) I. Barin, O. Knacke und O. Kubaschewski, Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin (1973) und Supplement, Springer-Verlag (1977).
- 12) A.M. Zakharov, Izv. V.U.Z. Tsvet. Met. 17 (1974) H. 1, 129; Nonferrous Metals (Tsvet. Met.) 17 (1974) 59.
- 13) E. Rudy, C.E. Brukl und St. Windisch, Trans. AIME 239 (1967) 1796.
- 14) E. Rudy, E.C. Brukl und St. Windisch, J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 239.
- 15) Y. Hiraoka, M. Ohada, R. Watanabe, J. Less-Common Metals 75 (1980) 31.
- 16) N. Aritomi, Trans. Nat. Res. Inst. Met. (Jap.) 21 (1979) 18.
- 17) A. Kumar und B.L. Eyre, Proc. Royal Soc. London A370 (1980) 431-458.
- 18) B. A. Movchan, V. N. Statkevich, I. S. Malashenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya (1974) No. 3, 199; Russ. Metallurgy (1974) No. 3, 126.
- 19) Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada, R. Watanabe, J. Nucl. Mater. 78 (1978) 192.
- 20) V.N. Statkevich, V.G. Tkachenko, Fiz. Met. Metalloved. 42 (1976) 1247, Phys. Met.

Metallogr. 42 (1976) No. 6, 107.
 21) J.P. Touboul, L. Minel, J.P. Langeron, J. Less-Common Metals 30 (1973) 279.
 22) J.B. Brosse, R. Fillit, M. Biscondi, Scripta Met. 15 (1981) 619.
 23) G. Lorang, P. Ailloud, L. Debove, J.-C. Rouchaud, M. Fedoroff, J.-P. Langeron, Z. Metallkde. 74 (1983) 458.

* 질 의 응 답 *

☐ 니켈이나 합금강, 스텐레스강에 은도금을 할 때 부착력이 좋은 도금을 하려면 어떻게 해야 하는가?

☑ 일반적으로 활성화처리와 니켈스트라이크를 한 후 은 스트라이크, 은도금을 하며 가열해 주는데 구체적인 방법을 예시하면 다음과 같다.

1. 증기탈지, 녹제거, 마스크처리
2. 90 °C에서 5 A/dm²로 3~5분간 양극 알카리 전해탈지.
3. 온수로 수세
4. 보메 20°짜리 염산 50% (부피%) 용액에서 8 A/dm²로 4~6분간 음극으로 전해하여 활성화 시킨 후 수세.
5. 우드(Wood) 니켈용액에서 8 A/dm²로 1~2분간 스트라이크 도금하고 수세.
6. 은 2~4 g/l, 유리 시안화카리 70~80 g/l 용액에서 1.6~3.2 A/dm²로 30초간 스트라이크 도금. 이때 물체를 도금액에 넣기 전에 음극선을 연결해 주어야 한다.
7. 1.1~2.2 A/dm²로 은도금을 한다. 이 도금액은 은이 30~33 g/l, 유리 시안화카리 90~115 g/l, 탄산카리 15~45 g/l를 포함하며 적당한 광택제로 첨가한다.
8. 수세후 뜨거운 물로 다시 세척하고 말린 다음 마스크를 제거한다.
9. 불활성 분위기로에서 502~518 °C로 20~60분간 가열해 준다.
10. 도금층에 부풀음이나 기타 부착력이 나쁜 곳이 있는가 검사한다.

☐ 표면적이 1.5 dm²인 강철판들을 산성색도금 하는데 도금 광택이 균일하지 않고 특히 구멍이 뚫린 근처는 광택이 없다. 어떠한 이유 때문인가? 용액의 분석 결과는 좋게 나왔다. 실제 도금작업

은 랙크 한개에 5개의 철판을 붙이고 랙크 30개를 한번에 넣고 120A를 통해주며 20분간 도금한다. 이 때 도금조는 1130 ℓ짜리며 음극 2개와 양극 3개를 그림과 같이 설치하였다.

☑ 우선 도금작업시의 전류밀도가 너무 낮다. 음극의 면적은 225 dm² (1.5 × 5 × 30) 랙크의 노출면을 생각하지 않더라도 0.53 A/dm²로써 광택 범위의 하한에 속한다.

산성 주석도금에서 광택도금을 얻기 위해서는 전류밀도를 1.2 A/dm²로 올려 주어야 한다. 전류밀도를 올릴 때 전류밀도가 높은 곳에서는 가스 발생이 있으므로 눈으로 보아서 가스가 발생하지 않을 때까지 전류밀도를 낮추어 고정시키면 된다. 또 한가지 언급할 것은 그림에서와 같이 양극배치를 했을 때 중앙의 양극에서는 좌우 양쪽으로 전류가 흐르기 때문에 실제 전류밀도는 균일해지지 않는다는 것이다. 오히려 중앙의 양극에는 양 끝의 양극보다 두배의 전류를 흘려 주어야만 (양 끝에는 30A씩, 중앙에는 60 A) 전류분포가 균일해진다. 이렇게 전류의 차이를 주기 위해서는 중앙의 양극 바에 더 많은 양극을 걸어 주거나, 음극을 중앙의 양극 쪽으로 더 가깝게 설치하거나 또는 좌우 끝의 양극에 저항을 연결해서 전류가 적게 흐르게 해 주면 된다. 또는 장치의 변화없이 도금을 반쯤한 후 (10분후) 음극에 걸린 랙크를 180도 돌려 걸어 주어 전류밀도가 낮은 위치에 오도록 하여 도금을 계속할 수도 있다.

☐ 크롬도금 탱크 밑에 가타앉은 노란색 찌꺼기는 무엇이며 어떻게 버려야 하는가?

☑ 크롬산염이거나 크롬산을 포함하고 있는 황산 바리움일 것이다. 납이나 크롬은 유독한 물질이므로 크롬 6가이온을 3가이온으로 환원시켜 수산화물로 침전시켜 폐기하여야 한다.