

**Zur Kenntnis der Teilsysteme:
UC-TiC, -ZrC, -VC, -NbC, -TaC, -Cr₃C₂, -Mo₂C und -WC**

Von

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und der Metallwerk Plansee GmbH., Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. April 1957)

Da Uranmonokarbid für den Reaktorbau an Interesse gewinnt, wurden im Hinblick auf eine Stabilisierung durch hochschmelzende Karbide der 4 a-, 5 a- und 6 a-Gruppe Proben in den Teilsystemen: UC-TiC, -ZrC, -VC, -NbC, -TaC, -Cr₃C₂, -Mo₂C und -WC mittels Heißpreßverfahren hergestellt und röntgenographisch untersucht. UC-ZrC und UC-TaC bilden lückenlose Mischkristallreihen. An UC-NbC konnte eine solche nur wahrscheinlich gemacht werden, da das verwendete NbC als Mischphase Nb (C, N, O) vorlag. UC erweist sich als gutes Lösungsmittel für alle übrigen Karbide, insbesondere für VC. Dagegen lösen sich die genannten Karbide der 4 a-, 5 a- und 6 a-Gruppe in UC nur wenig oder praktisch gar nicht. In den Systemen der Karbide der 6 a-Gruppe treten ternäre Karbid-Phasen auf, wovon eine isotype Kristallart in U-Mo-C und U-W-C, wahrscheinlich auch in U-Cr-C existiert. Die Gitterkonstante für Hf-freies ZrC wird zu $4,66_3 k X \cdot E$ ermittelt.

Das gegenseitige Verhalten hochschmelzender Monokarbide ist durch die Arbeiten verschiedener Autoren¹ weitgehend aufgeklärt worden; das gilt vor allem für die kubischen B 1-Phasen, während die meist starke Temperaturabhängigkeit des Lösungsvermögens bei Kombination vom B 1- mit dem homöotekten WC-(B 8)-Typ nicht in allen Fällen studiert ist. Es hat sich gezeigt, daß erstens bei Erfüllung der raumchemischen Bedingung zwischen den isotypen kubischen Monokarbid-

¹ Vgl. R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

eine lückenlose Mischreihe folgt, und daß zweitens die Löslichkeit des hexagonalen Karbids (auch vom Typ Me₂C²) im kubischen stets größer ist als umgekehrt³.

Obgleich Uran zur Aktinidenreihe gehört, haben wir das Studium über das Mischungsverhalten des Monokarbid UC (B1-Typ) mit MeC- und verwandten Phasen der 4 a-, 5 a- und 6 a-Gruppe des Periodensystems in Angriff genommen, zumal insbesondere beim Paar: UC-ZrC die Volumbedingung für eine lückenlose Mischkristallreihe recht günstig ist. Im übrigen bildet, wie bekannt, γ -Uran selbst mit einigen der hier in Frage stehenden Metallen, wie: Titan, Zirkonium und Niob, eine vollkommene Lösungsreihe. Dagegen fehlt eine solche im Falle des γ -Urans mit Vanadin, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram⁴. Dem Uran-Monokarbid könnte in Zukunft erhöhte Bedeutung im Reaktorbau zukommen, was noch mehr für hochschmelzende UC-reiche Mischkarbide zutreffen mag⁵.

Herstellung der Proben: Als Ausgangsstoffe wurden fast durchwegs die Monokarbid benützt, die in den entsprechenden Verhältnissen zusammen gemischt und bei 1800° C heißgepreßt wurden. Wie bei früheren Untersuchungen³ haben wir zum Zwecke der Reaktions erleichterung jeweils 1% Kobalt zugesetzt. Ein spezifischer Einfluß dieser Hilfsphase konnte bis jetzt nicht beobachtet werden. Die Preßlinge sind sodann 4 Stdn. bei etwa 2000° C in einem Wolfram-Kurzschlußofen⁶ unter Argon geglüht worden. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf eine vorangegangene Arbeit verwiesen⁵. Das verwendete Uran-Monokarbid wurde vorher röntgenographisch auf Homogenität geprüft. Das Diagramm zeigte als Hauptmenge UC, daneben geringe Anteile an UC₂ mit gegenüber den Literaturwerten⁴ etwas kleineren Gitterparametern: $a = 3,517$ und $c = 5,987 k X \cdot E$, was auf einen geringen C-Defekt gemäß UC_{2-x} hinweist⁷.

UC-TiC

Proben folgender Zusammensetzung wurden untersucht: 10; 20; 40; 60; 80 und 90 Mol-% TiC. Die röntgenographische Auswertung weist auf eine Löslichkeit von etwa 10 Mol-% TiC in UC unter den gegebenen Herstellungsbedingungen, nachdem die Röntgenaufnahme der Legierung mit 10 Mol-% TiC kaum, jene mit 20 Mol-% TiC das Titankarbidgitter bereits deutlich erkennen läßt. Die Linien des UC-Mischkristalls sind nicht ganz scharf; zudem tritt in beiden Proben (mit 10 und 20 Mol-% TiC) UC₂ in einer gegenüber dem Ausgangskarbid

² Me bedeutet Metall.

³ H. Nowotny und R. Kieffer, Z. Metallforsch. 2, 257 (1947).

⁴ Vgl. H. A. Saller und F. A. Rough, U. S. Atomic Energy Commission BMI-100 (1955), Battelle Memorial Institute.

⁵ R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Nowotny, Planseeber. Pulvermetallurgie 5, 33 (1957).

⁶ Vgl. H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. 87, 447 (1956).

⁷ Nach einer Auswertung von Herrn Dr. H. Kudielka, unveröffentlicht.

etwas größeren Menge auf. Mit zunehmendem TiC-Gehalt nimmt der UC_2 -Anteil noch etwas zu⁸. Auch bei den Legierungen mit 80 und 90 Mol-% TiC, in deren Aufnahmen das Gitter des UC-Mischkristalls praktisch verschwunden ist, kann man noch etwas UC_2 feststellen. Die Interferenzen im Mittelgebiet, in welchem eine UC-reiche Mischphase und eine TiC-reiche Mischphase nebeneinander vorliegen, sind

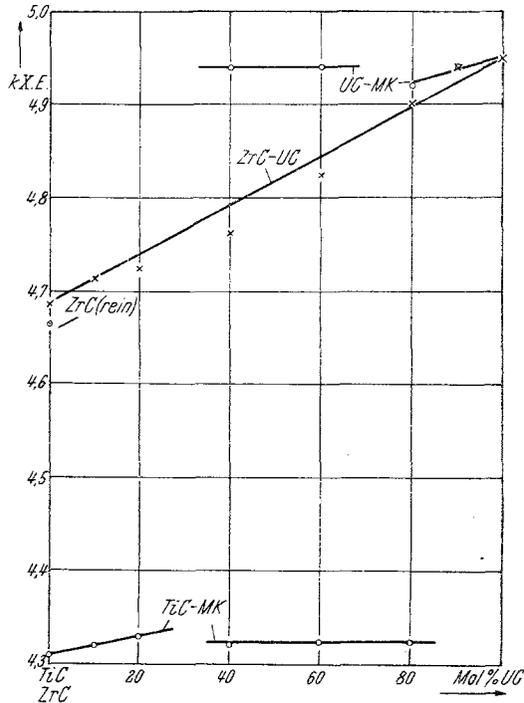


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten in den Systemen: TiC-UC; ZrC-UC

bei hohen Glanzwinkeln stark diffus. Das Lösen von TiC in UC erfolgt unter Gitterkontraktion (Abb. 1), doch weisen die Gitterparameter der Mischphase eine im Vergleich mit der zu erwartenden Additivität viel zu geringe Änderung auf. Das gleiche — eine ganz geringfügige Zunahme des TiC-MK-Parameters — beobachtet man auf der Titankarbidseite. Da einerseits jedoch bei den TiC-reichen Proben UC_2 vorhanden und andererseits der Kohlenstoffdefekt einen merklichen Einfluß auf den Parameter von TiC ausübt¹, läßt sich der Schluß auf eine TiC-Mischphasenbildung unter Gittervergrößerung nicht zwingend führen. Indessen

⁸ Es hat den Anschein, als ob die Gitterparameter der UC_2 -Phase bei den verschiedenen Legierungen etwas schwanken würden. Die Zunahme an UC_2 könnte eine Folge des im TiC vorhandenen freien Kohlenstoffes sein.

deuten alle gemachten Beobachtungen darauf hin, daß sich die Proben in keinem Falle im Gleichgewichtszustand befanden. Wenn auch eine Tendenz zur Mischphasenbildung auf Grund dieser Versuchsreihe zweifelsfrei bewiesen ist, so dürfte erst eine Erhöhung der Sintertemperatur bzw. eine Verlängerung der Heißpreßdauer unter gleichzeitiger Erweiterung des Problems auf das Gebiet: UC-UC₂-TiC eine restlose Aufklärung bringen.

UC-ZrC

Der röntgenographische Befund an Proben mit Gehalten von 10; 20; 40; 80 und 90 Mol-% ZrC offenbart das *Bestehen einer lückenlosen Mischreihe*. Wenn auch die Streuung der Meßpunkte (vgl. Abb. 1) merklich ist, erkennt man doch, daß der Verlauf der Gitterkonstanten von der Additivität fast nicht abweicht⁹. Trotzdem war bei den meisten Mischkarbiden das Gitter nicht völlig ausgeheilt; lediglich die Probe mit 90 Mol-% ZrC lieferte ein scharfes Röntgenogramm. Das in den Aufnahmen von UC-reichen Proben (10; 20 und 40 Mol-% ZrC) noch schwach sichtbare Gitter von UC₂ blieb praktisch unverändert. Der Austausch Uran und Zirkonium betrifft somit nur das Monokarbid. Eine durch das Vorhandensein wechselnder Mengen an UC₂ bedingte Konzentrationsverschiebung dürfte nicht sehr ins Gewicht fallen. Das hier verwendete Zirkonmonokarbid wurde einerseits aus Hf-freiem, andererseits aus Hf-haltigem Zirkonblech hergestellt. Die in Abb. 1 gesondert eingetragene Gitterkonstante mit $4,66_3 k X \cdot E$ bezieht sich auf das reine ZrC.

UC-VC

Es lagen Legierungen folgender Zusammensetzung vor: 10; 20; 40; 60; 80 und 90 Mol-% VC. Wegen der hierbei beobachteten merkwürdigen Gitteränderung der UC-Mischphase, setzten wir eine zweite Probereihe an. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen führte in jedem Falle auf eine Mischungslücke, doch löst UC bemerkenswert viel VC, trotz des hier erheblichen Unterschiedes im Gitterparameter, welcher für die Karbide mit rund 19%¹⁰ merklich oberhalb der *Hume-Rothery*-Grenze zu liegen kommt. Das verwendete VC hatte einen wechselnden Kohlenstoffgehalt; sein Gitterparameter lag zwischen: $4,14_5$ und $4,15_7 k X \cdot E$ ¹¹. Nach *N. Schönberg*¹² erstreckt sich der homogene

⁹ Nach Abschluß unserer Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer englischen Untersuchung, in welcher der homogene Übergang: UC-ZrC sowie die Additivität der Gitterkonstanten bestätigt wird.

¹⁰ Bezogen auf: $\frac{\Delta a}{a_{VC}}$

¹¹ Es sei erwähnt, daß für die Herstellung des Monokarbids vom Vanadin-oxid ausgegangen wurde.

¹² *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. 8, 624 (1954).

Bereich von $VC_{0,75}$ mit $a = 4,136$ bis $VC_{0,96}$ mit $a = 4,182$ Å. Der Gitterparameter der UC-Mischphase weist beim ersten Ansatz ein flaches Maximum auf, das heißt eine Probe mit 10 Mol-% VC besitzt einen eindeutig höheren a -Wert als reines UC. Bei 40 Mol-% VC beginnt die

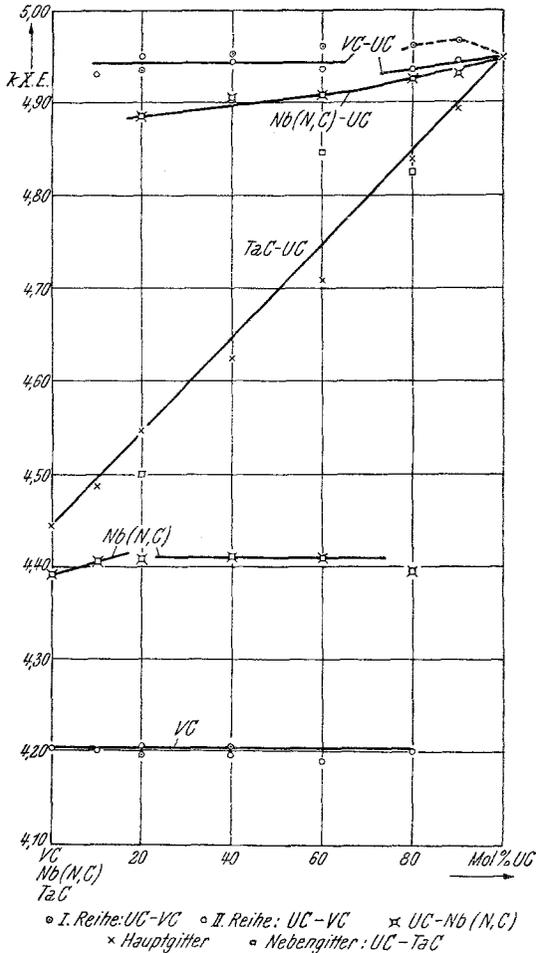


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten in den Systemen: VC-UC; Nb(N, C)-UC; TaC-UC

Gitterkonstante abzusinken. Diese Probe ist jedoch nicht mehr völlig homogen; im Debyeogramm ist das VC-Gitter bereits schwach sichtbar. In der zweiten Reihe war jedoch die analoge Probe etwas stärker heterogen und die (U, V)C-Mischphase zeigte nunmehr einen gegenüber UC kleineren Gitterparameter (Abb. 2). Darnach muß angenommen werden, daß im ursprünglichen Ansatz der Zustand der Gleichgewichtseinstellung

näher lag. In beiden Fällen waren die Legierungen mit 60, 80 und 90 Mol-% VC heterogen und enthielten stets die UC-Mischphase neben VC. Die Mischbarkeit auf der VC-Seite ist gering, da bereits die 90-Mol-%-VC-Probe die UC-Mischphase röntgenographisch ausgeprägt anzeigt. Die Gitterkonstanten von VC in den heterogenen Legierungen unterliegen ähnlichen Schwankungen wie jene der (U, V)C-Phase, jedoch fällt eine Änderung mehr in Richtung nach kleineren Werten auf. Dies dürfte weniger mit einem eventuellen UC-Einbau (sollte eher größer werden) als mit der Defektstruktur des VC_{1-x}, möglicherweise mit der Aufnahme von O₂ bzw. N₂ zusammenhängen. Auch hier ist eine wesentliche Erhöhung von Sintertemperatur bzw. -dauer erforderlich, um die Verhältnisse völlig klarzustellen; indessen bleibt der Befund über das starke Lösevermögen von UC für Vanadinkarbid überraschend. Eine Additivität scheint im homogenen Gebiet auch im Gleichgewichtsfall nicht zu bestehen.

UC-NbC

Die in analoger Zusammensetzung hergestellten Proben wurden in gleicher Weise untersucht, obwohl für die Herstellung des Niobmonokarbid nur ein ziemlich sauerstoffreiches und auch stickstoffhaltiges Niobmetall zur Verfügung stand. Das so gewonnene Niobkarbid enthielt noch viel Sauerstoff sowie Stickstoff und war mehr als eine Mischphase Nb (C, N, O) bzw. Nb (N, C) anzusehen. Die Gitterkonstante derselben betrug: $a = 4,40 kX \cdot E$, lag also merklich unterhalb jener für reines NbC. Die Legierungen weisen aber nichtsdestoweniger auf die Bildung von Mischphasen auf beiden Seiten hin (U, Nb)(C, N, O) bzw. (Nb, U)(C, N, O), deren Parameter ab- bzw. zunehmen, jedoch wiederum beträchtlich von der Additivität abweichen¹³. Eine neu angesetzte Reihe: UC-NbC, mit reinem Niobkarbid ließ an den Proben mit 20, 40 und 60 Mol-% NbC die Bildung einer *lückenlosen Mischkristallreihe* erkennen, obgleich eine völlige Gleichgewichtseinstellung fehlte. Die Meßwerte dieser Reihe, welche nicht in die Abb. 2 aufgenommen wurden, deuten auf weitgehende Additivität hin.

UC-TaC

An Legierungen mit 10; 20; 40; 60; 80 und 90 Mol-% TaC stellten wir auf röntgenographischem Wege den *homogenen Übergang von UC nach TaC fest*. Die in Abb. 2 eingetragenen a -Werte, welche praktisch auf einer Geraden liegen, liefern den Beweis hierfür. Der ungenügende Gleichgewichtszustand auch dieser Proben geht einmal aus dem diffusen Charakter der letzten Linien hervor, zum anderen aus dem Vorhanden-

¹³ Die Erklärung hierfür ist aber in erster Linie wieder in der ungenügenden Gleichgewichtseinstellung und wahrscheinlich weniger in dem Sauerstoff- und Stickstoffgehalt zu suchen.

sein meist geringer Mengen eines zweiten Mischkristallgitters neben dem Hauptanteil. Der Parameter dieser zusätzlichen Mischphase ist ebenfalls in Abb. 2 eingezeichnet. Besonders deutlich waren die zwei Teilgitter bei 20; 40 und 80 Mol-% TaC ausgebildet. Das Auftreten von zwei mitunter drei Mischkristallen mit mehr oder weniger definierten Gitterkonstanten wurde bereits früher bei den hochschmelzenden Karbid-systemen beobachtet³.

UC-Cr₃C₂

Die Legierungsansätze waren wie oben: 5; 10; 20; 40; 60; 90 und 95 Mol-% Cr₃C₂. In der Probe mit 5 Mol-% Cr₃C₂ treten zwei Mischkristalle U(Cr)C auf, von welchen das in größerer Menge vorhandene Gitter eine größere ($4,97 k X \cdot E$), das andere Teilgitter eine kleinere Gitterkonstante ($4,91 k X \cdot E$) als reines UC aufweist. Es besteht hier sowie bei der 10-Mol-%-Probe keinesfalls Gleichgewicht. Von 20 Mol-% Cr₃C₂ an ist das gesamte Gebiet von einer Phase beherrscht, die auf ein ternäres Karbid (T) hinweist. Weitere schwache Linien, die vor allem beim Diagramm der Legierung mit 10 Mol-% Cr₃C₂ noch sichtbar werden, lassen sich jedoch mit obiger ternärer Phase allein nicht deuten.

UC-Mo₂C

An Legierungen mit 5; 10; 40; 60; 80; 90 und 95 Mol-% UC ergab sich eine geringe Löslichkeit von Mo₂C im kubischen Karbid. Der Gitterparameter wird im U(Mo)C-Mischkristall kleiner und hat in der 10-Mol-%-Mo₂C-Probe einen Wert von $4,93_8 k X \cdot E$. Beide Legierungen (5 und 10 Mol-% Mo₂C) sind aber bereits heterogen. Im Mittelgebiet tritt wieder eine nicht näher identifizierte Kristallart auf, die wieder einer ternären Phase (T) zugeordnet werden muß, nachdem sich die Bereiche: U(Mo)C + T; T; T + Mo₂C feststellen lassen.

UC-WC

Es standen Sinterproben folgender Zusammensetzung zur Verfügung: 5; 10; 20; 40; 60; 80; 90 und 95 Mol-% WC. Die beiden erstgenannten Legierungen enthalten praktisch nur einen UC-Mischkristall, wobei die Gitterkonstante bei Einbau von WC in das Uranmonokarbid bis auf $4,92 k X \cdot E$ abfällt. Während die Röntgenaufnahme der Probe mit 5 Mol-% WC eine vollkommene Aufspaltung der letzten Linien erkennen läßt, ist dies bei 10 Mol-% nicht mehr der Fall (keine Gleichgewichtseinstellung). Die 20 Mol-% WC enthaltende Legierung ist bereits heterogen, doch sinkt der Gitterparameter der U(W)C-Mischkristalle noch etwas ab ($4,90_6 k X \cdot E$). Auf der Seite des hexagonalen W-Monokarbid besteht dagegen keine merkliche Löslichkeit für UC; schon die Probe mit 95% WC ist eindeutig heterogen. In dieser Legierung findet man

noch grobkristallines W₂C. Im dazwischenliegenden Gebiet treten zwei neue charakteristische Liniensysteme auf, wovon die eine deutlich ausgeprägte Kristallart mit der entsprechenden U-Mo-C-Phase (T) isotyp ist. Die U-W-C-Phase besitzt gegenüber dieser eine etwas größere Zelle und erstreckt sich über einen röntgenographisch erkennbaren Bereich. Die andere (ternäre) Kristallart tritt etwa im Gebiet bei 20 Mol-% WC auf, ist aber schon mit UC-Mischkristallen und der Phase (T) vergesellschaftet; sie dürfte daher gar nicht auf dem Schnitt der Monokarbide liegen. Der schon erwähnten T-Phase kommt die ungefähre Zusammensetzung: Mo_{0,4} U_{0,6} C₂ bzw. W_{0,4-0,6} U_{0,6-0,4} C₂ zu. Im übrigen ist auch die analoge Chrom-Phase (T) strukturell eng dazu verwandt, wenn nicht überhaupt isotyp.

Eine neue Versuchsreihe: UC-WC mit gleichen Ansätzen, jedoch intensiverer Sinter- und Wärmebehandlung ergab völlig gleichartige Ergebnisse.