

# Die Teilsysteme von HfC mit TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C (MoC), WC und UC

Von

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und dem Metallwerk Plansee A. G. Reutte, Tirol

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

In Übereinstimmung mit der Volumregel sind die isotypen Monokarbide von Ti, Zr, Nb und Ta mit HfC lückenlos mischbar. HfC und Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> zeigen keinerlei gegenseitige Löslichkeit, dagegen löst HfC in sehr starkem Maße Mo<sub>2</sub>C bzw. MoC (über 80 Mol%). WC wird von HfC unter den gewählten Bedingungen bis gegen 40 Mol% aufgenommen. HfC und UC lösen sich weitgehend, entgegen der Erwartung jedoch nicht lückenlos. Ein vollkommener Übergang dürfte erst bei hohen Temperaturen (etwa 2500° C) bestehen, aber es genügen 10 Mol% ZrC, um die bei tiefen Temperaturen bestehende Mischungslücke zu schließen.

Das Monokarbid von Hafnium wird als die bisher höchstschmelzende Zweistoff-Verbindung angegeben. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>1</sup> scheint ein Schmelzpunkt von 3890° C auf, der noch um ein geringes jenen von TaC übertrifft. Die Kombination dieser beiden Karbide, welche bereits 1930 von C. Agte und H. Alterthum<sup>2</sup> untersucht wurde, führt zu einem Mischkristall (Hf,Ta)C, dessen Schmelzpunkt bei etwa 80% TaC mit mehr als 4200° C der höchstgemessene überhaupt sein soll. Wenn auch diese Zahlenwerte mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind, was nicht zuletzt in der Meßmethodik bei hochschmelzenden Stoffen liegt<sup>3</sup>, gibt es mehrere Gründe, welche die Aufmerksamkeit auf das außerordentlich stabile HfC lenken.

<sup>1</sup> D. A. Robins, Powder Metallurgy **1958**, 1/2, 172.

<sup>2</sup> C. Agte und H. Alterthum, Z. techn. Phys. **11**, 182 (1930).

<sup>3</sup> Vgl. F. O. Jones, A. G. Knapton und J. Savill, J. Less-Common Metals **1**, 80 (1959).

Schon im Hinblick auf die Systematik der Karbide und deren Mischungsverhalten, aber auch mit Rücksicht auf die Tatsache, daß man als praktisches und häufig zweckmäßiges Maß für die Bindungsstärke in der Festkörperchemie noch immer den Schmelzpunkt heranzieht, ist eine Untersuchung der Teilsysteme von HfC mit Karbiden der 4a-, 5a- und 6a-Gruppe von Interesse<sup>4</sup>. Zweifellos kann Hafniumkarbid in Zukunft ein für die Hochtemperaturtechnik und möglicherweise auch für das Gebiet der Hartstoffe potentieller Werkstoffkonstituent werden<sup>5</sup>, ist doch vergleichsweise seine Stabilität sehr viel größer als jene des homologen ZrC. Hier darf an die Überlegung angeknüpft werden, wonach nicht der Schmelzpunkt schlechthin, sondern der auf den Schmelzpunkt der Komponenten bezogene, also relative Schmp. ein zuverlässiges Kriterium bildet<sup>6</sup>. Auch in der Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation scheinen die Hafniumverbindungen den entsprechenden Zirkoniumverbindungen überlegen zu sein. So finden *R. K. Edwards* und *G. T. Malloy*<sup>7</sup> eine abnehmende Nitrierungsgeschwindigkeit (N<sub>2</sub>) und entsprechend zunehmende Aktivierungsenergie in Richtung von Titan- über Zirkonium- nach Hafnium-Metall.

In diesem Zusammenhang fällt auch der merklich kleinere Gitterparameter von HfC im Vergleich zu ZrC auf. Allerdings ist die Frage des genauen Kohlenstoffgehaltes bei Hafniumkarbid noch nicht genügend geklärt. *D. A. Robins*<sup>8</sup> konnte vor kurzem zeigen, daß auch „TaC“ maximal nur bis zu TaC<sub>0,96</sub> Kohlenstoff aufzunehmen vermag. Im Falle von TiC ist die Schwierigkeit der vollen Karburierung seit langem bekannt; sie kann aber erreicht werden<sup>9</sup>. Bei ZrC muß ein sehr schmales homogenes Gebiet angenommen werden, das die Zusammensetzung ohne Kohlenstoffdefekt ebenfalls mit einschließt. Obwohl es sich um verhältnismäßig kleine Unterschiede handelt, ist bei Vergleich der Karbide: ZrC, NbC, MoC mit jenen der nächsten Periode: HfC, TaC, WC die Tendenz einer stärkeren Volumkontraktion von 6a nach 4a bei gleichzeitiger Erhöhung der Stabilität erkennbar<sup>10</sup>.

In diese Richtung weisen auch die Bildungswärmen  $\Delta H^\circ_{298}$  (je g Mol

<sup>4</sup> *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *R. Kieffer*, Planseeber. Pulvermetallurgie **7**, Nr. 2 (1959).

<sup>5</sup> *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *K. Meßner*, Metall, im Druck.

<sup>6</sup> *H. Nowotny*, 3. Plansee-Seminar, Reutte, Tirol 1958, Springer-Verlag, Wien 1959, 23.

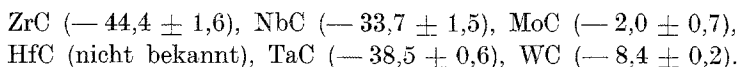
<sup>7</sup> *R. K. Edwards* und *G. T. Malloy*, J. Phys. Chem. **62**, 45 (1958).

<sup>8</sup> *D. A. Robins*, Nat. Phys. Lab. Symposium Nr. 9, Vol. I. Phys. Chem. Metall. Solut. Intermetall. Cpds., London 1959.

<sup>9</sup> *I. Cadoff, J. P. Nielsen* und *E. Miller*, 2. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1955, Springer-Verlag, Wien 1956, 50.

<sup>10</sup> Die stärkere Kontraktion in Richtung auf HfC würde bei Annahme eines stöchiometrisch zusammengesetzten TaC (größere Gitterkonstante) noch deutlicher zum Ausdruck kommen.

in kcal), die nach *O. Kubaschewski* und *Ll. Evans*<sup>11</sup> bzw. *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>12</sup> folgende Werte haben:

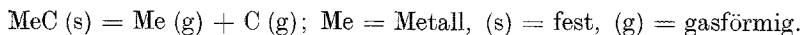


Da  $\Delta H^\circ_{298}$  für TiC mit:  $-43,95 \pm 0,4$  kcal je g Mol etwas niedriger ist als für ZrC, kann man schließen, daß HfC die höchste Bildungswärme in dieser Klasse besitzt. Als weitere Stütze hiefür läßt sich möglicherweise die *Pauling-Beziehung*<sup>13</sup> heranziehen, in welcher die Bildungswärme  $\Delta H$  (je g Mol kcal) gemäß:

$$\Delta H = 23,07 \cdot Z \cdot (X_A - X_B)^2$$

mit den Elektronegativitäten  $X_A$ ,  $X_B$  verknüpft ist. Darin bedeutet  $Z$  die Zahl der Valenzbindungen.

Diese Gleichung, die zunächst nur für Ionengitter hergeleitet wurde, haben *O. Kubaschewski* und *H. A. Sloman*<sup>14</sup> mit Erfolg auch bei einer erheblichen Zahl intermetallischer Verbindungen angewendet. Was die Karbide betrifft, so wächst in jedem Fall der Faktor  $(X_A - X_B)^2$  von 6a nach 4a und damit die Bildungswärme; das gleiche trifft zu, wenn man in einer Gruppe zu dem schwereren Homologen übergeht. Die Zahl  $Z$  ändert sich teilweise gegenläufig, aber sicher in geringerem Ausmaße. *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>12</sup> haben für eine Reihe hochschmelzender Stoffe, darunter auch Karbide, die „Bindungsenergie“ ermittelt, entsprechend:



Danach ist deren Zunahme in der vierten Periode von 6a nach 4a, ebenso jene von WC nach TaC ausgeprägt, dagegen liegt die Bindungsenergie von NbC etwas höher als jene von ZrC. Allerdings scheinen die Reaktionswärmen bei Niob weniger sicher zu sein. Man kann aber zumindest folgern, daß die Bindung bei TaC und HfC annähernd gleich ist. Diese Bindungsenergie unterscheidet sich aber von der Gitterenergie, weil die Bausteine in den Karbiden offensichtlich nicht neutralen Atomen im Grundzustand entsprechen.

Mit der Frage der Ionenbildung in Karbiden haben sich kürzlich *R. Kiessling*<sup>15</sup> sowie *D. A. Robins*<sup>1</sup> auseinandergesetzt. Beide Autoren

<sup>11</sup> *O. Kubaschewski* und *Ll. Evans*, Metall. Thermochem. 3. Aufl., Pergamon Press Ltd. London, 1958.

<sup>12</sup> *L. Brewer* und *O. Krikorian*, Report UCRL — 2544 Berkeley (Cal.) 1954. *O. Krikorian*, Report UCRL — 3352, Berkeley (Cal.) 1956.

<sup>13</sup> *L. Pauling*, Nature of the Chem. Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.) 1948.

<sup>14</sup> *O. Kubaschewski* und *H. A. Sloman*<sup>8</sup>.

<sup>15</sup> *R. Kiessling*, Metallurg. Rev. 2, 77 (1957).

neigen zur Ansicht, daß der Kohlenstoff als Elektronendonator fungiert und als ein gegenüber dem Elementzustand verkleinertes Teilchen ( $C^+$ -Ion nach *Robins*) im Wirtgitter des Metalles vorliegen soll, ein charakteristischer Fall für Einlagerung. Auf diese Weise wird eine Erhöhung der Bindungselektronen, welche für die Stabilität der dichten Packung des Metallgitters notwendig ist, angenähert oder erreicht.

Ein solcher elektronischer Einfluß läßt sich zweifellos durch die Tatsache interpretieren, daß die dichte Packung der Metalle in der 6a-Gruppe ( $Mo_2C$ ,  $W_2C$ ) wenig, in der 5a-Gruppe z. B.  $VC_{0,75}$  oder  $TaC_{0,96}$  bereits mehr Kohlenstoff erfordert. In der 4a-Gruppe erstreckt sich die dichte Packung bis zum atomaren Verhältnis  $Me:C = 1$ .

Dieser Anschauung steht das Konzept des Elektronentransfers Metall—Metalloid gegenüber<sup>16</sup>, das jedoch in seinem Ionencharakter nach *H. Krebs*<sup>17</sup> — ebenso wie das vorangehende Modell — durch ein System von Resonanzbindungen zugunsten der Bildung von Kovalenzen neutralisiert wird.

Der Übergang von der Bindungsenergie zur Gitterenergie hängt — von der thermischen bzw. Nullpunktsenergie abgesehen — im wesentlichen von Ionisierungspotential und Elektronenaffinität der Bausteine ab. Eine Berechnung der Gitterenergie auf Grund von Ionen ist bisher nicht durchgeführt worden, obwohl von *M. L. Huggins* und *Y. Sakamoto*<sup>18</sup> die Brauchbarkeit dieser Methode für Erdalkalichalkogenide gezeigt wurde. Dabei liegen in  $BeO$  beispielsweise sicher keine zweiwertigen Ionen vor, denn die Ausbildung kovalenter Bindungen wird den reinen Ionencharakter auch hier zurückdrängen. Der wesentliche Unterschied zwischen den Monokarbidern  $SiC$  (tetraedrische Umgebung) und  $TiC$  (oktaedrische) liegt zweifellos in der Anwesenheit von d-Zuständen. Im ersten Fall ist die Hybride  $sp^3$ , im zweiten eine solche vom Typ  $d^2sp^3$  maßgebend.

Über die Systeme:  $HfC$  mit  $TiC$  bzw.  $ZrC$ , in welchen jeweils ein lückenloser Übergang nachgewiesen wurde, konnte bereits berichtet werden<sup>19</sup>. Eine kontinuierliche Mischkristallbildung von  $HfC$  und  $UC$  wurde auf Grund einer erheblichen gegenseitigen Löslichkeit zwar angenommen, aber nicht gefunden<sup>20</sup>.

Als Ausgangsstoffe dienten die aus Oxyden durch Karburieren mit Ruß gewonnenen Karbide von Hafnium, Titan, Zirkonium und Uran bzw. die aus Metallpulvern — teilweise unter Verwendung des Hydrids ( $Hf$ ,

<sup>16</sup> Vgl. *H. Nowotny* und *F. Vitovec*, 1. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1952, Springer-Verlag, Wien 1953, 39.

<sup>17</sup> *H. Krebs*, *Acta Cryst.* **9**, 95 (1956).

<sup>18</sup> *M. L. Huggins* und *Y. Sakamoto*, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 241 (1957).

<sup>19</sup> *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *C. Brukl*, *Mh. Chem.* **90**, 86 (1959).

<sup>20</sup> *H. Nowotny*, *E. Laube*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **89**, 701 (1958).

V, Nb, Ta) — und Kohlenstoff hergestellten Karbide: VC, NbC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C (MoC) und WC. Zur Reaktionsbeschleunigung wurde wie in den seinerzeitigen Untersuchungen über Karbidsysteme<sup>21</sup> jeweils 1% Co zugesetzt. Ein Einfluß des Kobalts auf die Mischungsverhältnisse wird nicht beobachtet. So unterscheidet sich gesintertes HfC mit einem erhöhten Kobalt-Zusatz von 10% hinsichtlich der Gitterkonstanten ( $a_w = 4,619$  kX. E.) praktisch nicht von reinem HfC<sup>10</sup>. Die Schwankungen im Parameter sind — wie schon früher bemerkt wurde — vielmehr auf den wechselnden Kohlenstoffgehalt zurückzuführen.

### Teilsysteme von HfC mit isotypen Karbiden

*Systeme:* TiC—HfC, ZrC—HfC. Da die Volumbedingung erfüllt ist, kann mit einem lückenlosen Übergang in beiden Teilsystemen gerechnet werden. Zur Prüfung wurden Ansätze mit 20, 40, 60 und 80 Mol% HfC, Rest TiC bzw. ZrC, heißgepreßt und 4 Stdn. bei 2000° C im Kohlerohr unter Wasserstoff geglüht. Sämtliche auf diese Weise hergestellten Proben waren genügend homogenisiert; dies geht aus der klaren Dublettaufspaltung der Röntgeninterferenzen bei hohen Glanzwinkeln hervor. Der Verlauf der Gitterkonstante mit der Konzentration zeigt eindeutig das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe zwischen den Monokarbidern von Titan und Zirkonium mit HfC<sup>19</sup>. In einer neuen Serie von Proben wurde in Abweichung zur früheren Arbeit im System ZrC—HfC ein praktisch linearer Übergang gefunden, mit nur schwacher Kontraktion auf der HfC-Seite.

*System:* HfC—VC. In Analogie zum System ZrC—VC, bei welchem die Volumbedingung nicht mehr erfüllt ist, kann man mit dem Auftreten einer Mischungslücke rechnen. Proben mit 20, 40, 60, 80 Mol% VC, Rest HfC wurden wie bei den oben genannten Karbidreihen durch Heißpressen und Glühen (4 Stdn., 2000° C) im Kohlerohr unter Wasserstoff hergestellt. Die röntgenographische Auswertung läßt erkennen, daß bezüglich der Karbide sämtliche Legierungen, wie Abb. 1 zeigt, eindeutig heterogen sind. Allerdings besteht unter den gegebenen Verhältnissen eine begrenzte gegenseitige Löslichkeit der Karbide ineinander. Die Gitterkonstante von HfC verkleinert sich zweifelsfrei, doch dürfte die Aufnahme von VC in HfC weniger als 5 Mol% betragen. Umgekehrt wächst der Parameter von VC etwas, was für geringe Löslichkeit von HfC in Vanadinkarbid spricht. Da das benützte Ausgangskarbid VC zudem einen merklichen Kohlenstoffdefekt besitzt ( $a_w = 4,155$  kX. E.), ist die Mischkristallbildung auf der VC-Seite vermutlich noch kleiner als auf der HfC-Seite. Eine genaue Ermittlung der Löslichkeitsgrenzen und deren Temperaturabhängigkeit soll gelegentlich erfolgen.

<sup>21</sup> H. Nowotny und R. Kieffer, Z. Metallforsch. 2, 257 (1947).

*System:* HfC—NbC. Es wurden gleiche molare Ansätze wie vorher verwendet. Nach dem Heißpressen erfolgte wieder Homogenisierung bei 2000° C unter Wasserstoff während 4 Std. Obgleich insbesondere die Proben mit 40 und 60 Mol% NbC noch nicht völlig im Gleichgewicht waren und etwas noch unverändertes HfC enthielten, weist die Lage der Gitterkonstanten des jeweils auftretenden Hauptbestandteils bereits auf das

Bestehen einer lückenlosen Mischreihe hin, was mit der hier erfüllten Volumbedingung in Einklang steht (Abb. 1). Aus den Meßwerten kann

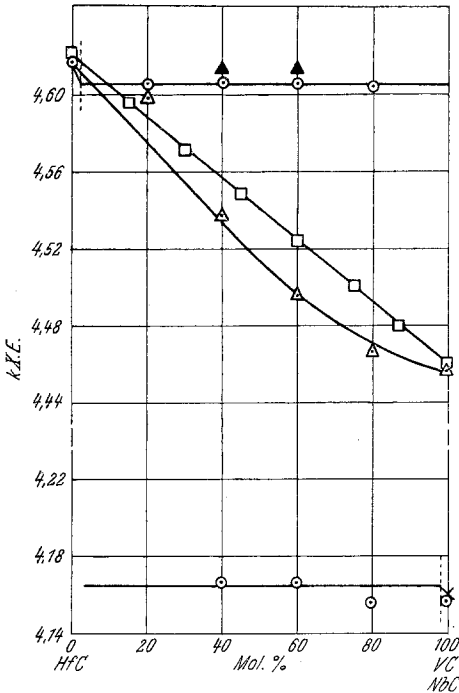


Abb. 1.

Verlauf der Gitterkonstanten in HfC—VC ○  
 und HfC—NbC △ 1. Serie  
 ▲ nicht abreagiertes HfC (in geringer Menge vorhanden)  
 □ 2. Serie  
 × Literaturwert

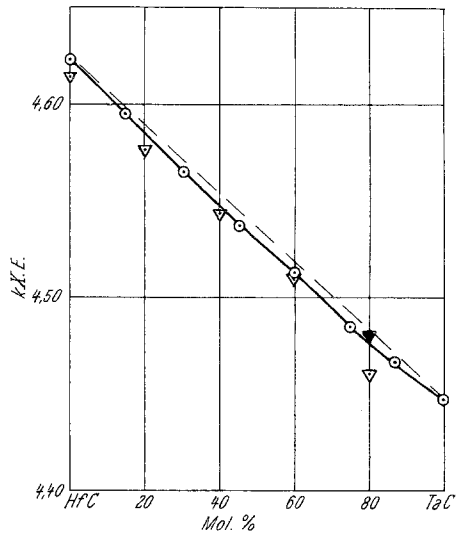


Abb. 2.

Verlauf der Gitterkonstante von HfC—TaC;  
 ▽ 1. Serie  
 ▼ Nebengitter, 1. Serie  
 ○ 2. Serie

nicht ohne weiteres auf eine Kontraktion im Mischkristall (Hf,Nb)C — negative Abweichung von der Additivität — geschlossen werden, weil nicht alles HfC der Ansätze bei 40 und 60 Mol% NbC abreagierte und damit eine Konzentrationsverschiebung im Mischkristall eintrat. Eine zweite Serie mit 15, 30, 45, 60, 75 und 87 Mol% ergab nach Heißpressung und 28stdg. Homogenisierungsglühung bei 2050° C eine vollkommene Gleichgewichtseinstellung und praktisch Linearität im Verlauf der Gitterkonstanten (vgl. Abb. 1).

*System: HfC—TaC.* Ansätze und Herstellung entsprachen vollkommen jenen des vorangegangenen Paares, d. h. die heißgepreßten Proben wurden 28 Stdn. bei 2050° homogenisierend geglüht. Nach dieser Behandlung befanden sie sich vollkommen im Gleichgewicht; der Verlauf der Gitterkonstanten gemäß Abb. 2 zeigt lückenlosen Übergang und merkliche Kontraktion. Damit wird das Ergebnis von *C. Agte* und *H. Alterthum*<sup>2</sup>, welche auf Grund röntgenographischer Untersuchungen lückenlose Mischbarkeit angeben, bestätigt<sup>22</sup>.

*System: HfC—UC.* Bei den ersten Ansätzen von Karbidmischungen im Verhältnis 20, 40, 60 und 80 Mol% UC, Rest HfC, bei 1700° C, 10 Min. heißgepreßt, und bei 2000° C im Vakuum ( $2 \cdot 10^{-5}$  Torr) 5 bzw. 15 Stdn. geglüht, ergab sich wieder eine weitgehende Löslichkeit der Komponenten, wobei gegenüber früher<sup>20</sup> auf Grund der Gitterkonstante der beiden Mischkristalle eine Verschiebung nach einer noch kleineren „Mischungslücke“ eintritt. Diese liegt jedoch mehr auf der Seite von HfC, obwohl man bei isotyper Mischbarkeit im allgemeinen eher eine Verlagerung nach der niedriger schmelzenden Komponente annehmen sollte. In der heterogenen Probe mit 60 Mol% UC lag in der Hauptsache der UC-reiche (U,Hf)C-Mischkristall vor. Die mangelnde Gleichgewichtseinstellung drückt sich bereits in den verschiedenen Gitterkonstanten der heterogenen Proben mit 40 und 60 Mol% für den UC-reichen Mk. einerseits und den HfC-reichen Mk. andererseits aus. Aber eine Verlängerung der Glühung auf 49 Stdn. ändert grundsätzlich nichts. Gegenüber dem System ZrC—UC ist zumindest kinetisch ein beträchtlicher Unterschied festzustellen, indem HfC ungleich träger reagiert.

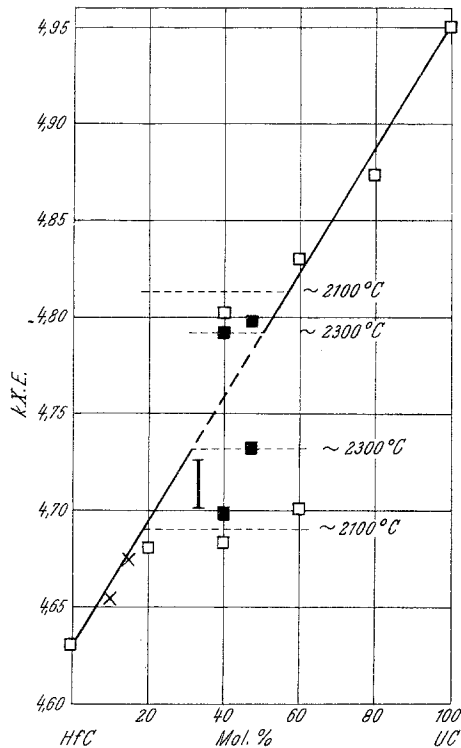


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstanten in HfC—UC;

- 15 Stdn. 2100°C/2 · 10<sup>-5</sup> Torr
- I getemperte Schmelzprobe
- 20 Stdn. 2300° C
- × aus HfO<sub>2</sub> + UO<sub>2</sub> + C

<sup>22</sup> Röntgenographische Auswertungen wurden jedoch von diesen Autoren nicht mitgeteilt.

Weitere Legierungen mit 9,2, 15,3, 33,2, 47,5, 50 und 56,2 Mol% UC, die bei 2300° C (8 bis 25 Std.) gegläht und nachträglich analysiert wurden, führten dann zu einer weiteren Einengung der „Mischungslücke“. Offensichtlich lag aber noch keine völlige Gleichgewichtseinstellung vor. Bei einer Probe mit 47,5 Mol% UC (20 Std. bei 2300° C) tritt der größte Parameter des HfC-reichen Mischkristalls:  $a_w = 4,721$  kX. E. auf. Einige HfC—UC-Proben im Mittelgebiet wurden im Lichtbogenofen erschmolzen, doch war auch hierbei keine Homogenisierung zu erzielen. Bei den angewendeten hohen Temperaturen treten bereits starke Konzentrationsverschiebungen infolge Verdampfens von UC auf und Schmelzproben (33,2 Mol% UC) zeigen zudem eine starke Kristallseigerung bzw. nach Tempern (2300° C, 12 Std.) einen an HfC angereicherten Mischkristall.

Die Gesamtheit der Meßpunkte geht aus Abb. 3 hervor. Eine Anzahl von nicht im Gleichgewicht befindlichen Proben wurde hierbei nicht berücksichtigt. Der höchste Wert von  $a_w$  für den HfC-reichen (Hf,U)C-Mk. liegt bei etwa 4,74 kX. E., der niedrigste des UC-reichen (U,Hf)C-Mk. bei rd. 4,79 kX. E. Zu bemerken ist noch die Tatsache, daß die Phase UC<sub>2</sub> stark in Konkurrenz mit der Mischkristallbildung des Monokarbid tritt. Ob der dabei entstehende Kohlenstoffdefekt die Verhältnisse beeinflußt, ist nicht ohne weiteres feststellbar. Der Verlauf weist zwar auf einen lückenlosen Übergang bei rd. 2500° C, wenn man die Löslichkeitsgrenze extrapoliert. Indessen ist die Mischungslücke bei tiefen Temperaturen sicher, was im Hinblick auf die Verhältnisse ZrC—UC außerordentlich auffallend ist.

Auf dem Wege einer gemeinsamen Karburierung der Oxydgemische von Hf und U (Ruß und äther. Kampferlösung als Binder, 10 Min. bei 2000° C) ließ sich ebensowenig ein lückenloser Übergang erreichen.

Dagegen gelingt dies mit ZrC als Vermittler, welches sowohl mit UC als auch mit HfC lückenlos mischbar ist.

Röntgenographisch konnte an Proben, welche auf dem Schnitt von HfC (60 Mol%), UC (40 Mol%) nach ZrC liegen, festgestellt werden, daß sich die Mischungslücke bei rund 10 Mol% ZrC und 2060° schließt.

Es ist bemerkenswert, wie verschieden sich die Systeme: ZrC—UC einerseits und HfC—UC andererseits verhalten, obwohl die chemische Ähnlichkeit sehr ausgeprägt und die metallischen Radian fast gleich groß sind. Dieser Unterschied sollte demnach auch bei anderen metallischen Phasen, z. B. im System Hf—U in Erscheinung treten.

Über genauere Untersuchungen dieses pseudoternären Systems soll später noch berichtet werden.

#### Teilsysteme von HfC mit nicht isotypen Karbiden

*System:* HfC—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Legierungen mit folgenden Zusammensetzungen wurden hergestellt: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 und 95 Mol% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Rest HfC.



Von etwa 30 Mol%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  an waren die Proben merklich porös und nach einer Behandlung bei  $1700^\circ\text{C}$  durch 4 Stdn. von etwa 40 Mol%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  aufwärts etwas angeschmolzen.

Auf Grund der Röntgenaufnahmen ergibt sich, daß HfC kein  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  löst. Die Änderung der Gitterkonstante von HfC liegt innerhalb der Fehlergrenze. Wenn überhaupt eine Parameteränderung auftritt, so liegt sie eher in Richtung nach größeren Werten. Diese dürften aber mehr durch einen wechselnden Kohlenstoffgehalt, als durch den Einbau von Chrom bedingt sein. Ein Kohlenstoffdefekt kann hier durch die Gegenwart des Chromkarbides leicht geklärt werden. Von 10 bis 40 Mol%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sieht man im Röntgenogramm einige äußerst schwache Interferenzen, die nicht dem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  zuzuordnen sind. Dagegen verschwindet dieses Muster bereits bei 60 Mol%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , wo neben HfC praktisch unverändertes  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  auftritt. Das gilt auch für die Legierung mit 90 und 95 Mol%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Demnach löst auch  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  fast kein HfC. Ob es sich im Mittelgebiet um ein metastabiles Doppelkarbid handelt oder ob die beobachteten Linien auf eine Verunreinigungsphase zurückgehen, wird noch geprüft.

*System:* HfC— $\text{Mo}_2\text{C}(\text{MoC})$ .  
 Analoge Ansätze wie bei: HfC— $\text{Cr}_3\text{C}_2$  wurden durch Heißpressen und Glühen bei  $2000^\circ\text{C}$  (4 Stdn. in Wasserstoff) hergestellt. Bereits von 10 Mol%  $\text{Mo}_2\text{C}$  an waren die Legierungen nicht im Gleichgewicht, was seine Ursache einmal in der nicht genügenden Homogenisierung hat, zum andern durch eine mit abnehmender Tempera-

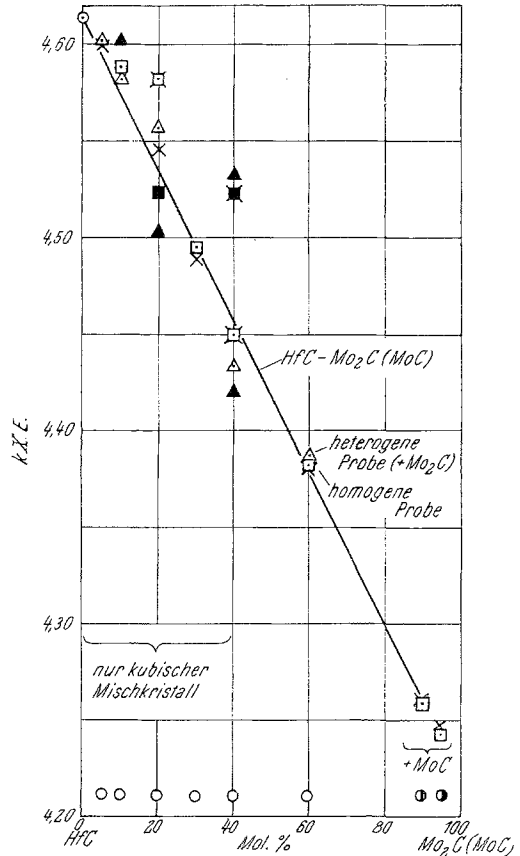


Abb. 4. Verlauf der Gitterkonstanten von HfC— $\text{Mo}_2\text{C}(\text{MoC})$

- $\triangle$  Hauptgitter } 1. Serie
- $\blacktriangle$  Nebengitter } 1. Serie
- $\square$  Hauptgitter } 2. Serie
- $\blacksquare$  Nebengitter } 2. Serie
- $\times$  Proben, neuerlich verkleinert, heißgepreßt und bei  $2000^\circ\text{C}$  geüht (4 Stunden);
- $\circ$  homogen oder nur kubische Phasen
- $\bullet$  heterogen kubische Phase + MoC

tur fallende Löslichkeit erklärt werden kann. Bis rd. 40 Mol% Mo<sub>2</sub>C treten lediglich kubische Karbidphasen auf (bis zu drei deutlich erkennbare Teilgitter von Mischkristallen, welche nicht im Gleichgewicht vorliegen). Eine Aufstellung der Gitterparameter läßt aber bereits die erhebliche Löslichkeit von Mo<sub>2</sub>C in HfC erkennen. Neue Ansätze, die stärker homogenisiert waren und außerdem neben Mo<sub>2</sub>C auch MoC in der Form (ABCACB)<sup>23</sup> enthielten, ergaben selbst bei 90 Mol% Mo<sub>2</sub>C(MoC) in erster Linie einen (Hf,Mo)C-Mischkristall neben MoC. Die genannte MoC-Modifikation löst etwas HfC unter Gittervergrößerung. Nachdem MoC (ABCACB) pseudokubisch ist<sup>24</sup>, hat es den Anschein, als ob die beiden Karbide lückenlos, z. B. über stacking-faults, ineinander übergingen. Der kubische Anteil (Hf,Mo)C ist jedoch grobkörniger als die pseudokubische Phase, so daß auch röntgenographisch die Heterogenität außer Zweifel steht (Abb. 4). Vollkommen röntgen-homogen war eine Probe mit 60 Mol% MoC einer zweiten Serie. Bemerkenswert ist der Abfall des kubischen Gitterparameters von (Hf,Mo)C bis auf:  $a_w = 4,24_2$  kX. E., welcher dem pseudokubischen Parameter für MoC (4,27 kX. E.) ganz nahe kommt. Soweit in den Proben Mo<sub>2</sub>C nachweisbar ist, löst dieses kein HfC.

Ein analoger Befund von *J. S. Umanski*<sup>25</sup>, nämlich die sehr hohe Löslichkeit von 90 Mol% Molybdänkarbid im homologen ZrC bei 2600° C, ist hier zu erwähnen. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Mo<sub>2</sub>C(MoC) in HfC sollte, vergleichsweise mit Mo<sub>2</sub>C(MoC)—ZrC, ausgeprägt sein.

*System: HfC—WC.* Molare Ansätze wie bei HfC—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> wurden hier nach Homogenisierung bei 2000° C verhältnismäßig rasch abgekühlt. Es kann wieder eine bemerkenswert hohe Löslichkeit von WC in HfC festgestellt werden, was mit dem Ergebnis bei ZrC—WC in Übereinstimmung steht. Unter den gewählten Herstellungsbedingungen lösen sich rund 40 Mol% WC, obwohl bei der Probe mit 40 Mol% WC bereits WC in geringen Mengen nachweisbar ist. Abb. 5 zeigt den Verlauf des kubischen Mischkristalls (Hf,W)C. Die Extrapolation führt ziemlich genau auf ein fiktives WC-Gitter mit:  $a_w = 4,30$  kX. E.<sup>26</sup> Die Gitterkonstanten des eingesetzten WC waren:  $a = 2,880$ ;  $c = 2,81$  kX. E., während für den WC-Mischkristall durchweg:  $a = 2,896$ ;  $c = 2,827$  kX. E., also etwas größere Werte gefunden wurden.

<sup>23</sup> *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

<sup>24</sup> *H. Nowotny und R. Kieffer*, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 261 (1952).

<sup>25</sup> *J. S. Umanski*, Izv. Akad. Nauk USSR, Sekt. Phys. Chim. Anal. **16** 127 (1943).

<sup>26</sup> *H. Nowotny und G. Glenk*, Z. Metallforsch. **2**, 265 (1947), geben dafür 4,31 kX. E. an (seinerzeit noch als  $\bar{A}$  bezeichnet).

**Diskussion**

Das von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*<sup>21</sup> aufgestellte Schema über die Mischbarkeit isotyper Monokarbide kann nunmehr gemäß *Abb. 6* ergänzt werden. Dabei wurden auch die Paare mit UC berücksichtigt<sup>27</sup>. Die ThC-Systeme sind mit Ausnahme von jenem mit UC<sup>28</sup> noch nicht untersucht. Über die Reihe HfC—ThC, bei welcher auf Grund von Heißpresungen keinerlei Anzeichen einer gegenseitigen Mischbarkeit gefunden

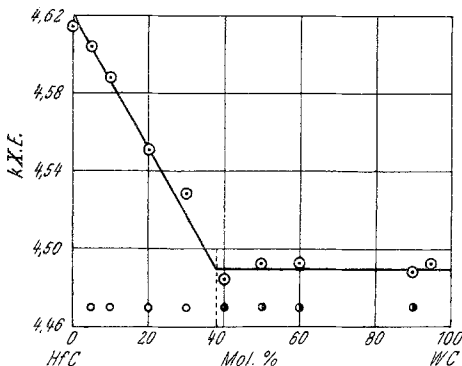


Abb. 5. Verlauf der Gitterkonstanten des kubischen (Hf,W)C-Mischkristalls (bei rd. 2000° C)

- röntgenographisch homogen
- röntgenographisch heterogen

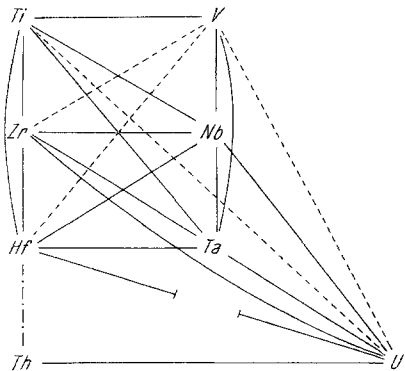


Abb. 6. Mischungsverhältnis der isotypen Monokarbide;

- lückenlos mischbar;
- - - - - Mischungslücke;
- | — zumindest bei tiefer Temperatur Mischungslücke;
- · - · - nicht mischbar

wurden, sowie über weitere quaternäre Monokarbid-Systeme wird später berichtet. Im übrigen wird die Volumregel in obiger Mischungsgruppe erstmals beim Paar: HfC—UC, wahrscheinlich bei: HfC—ThC etwas durchbrochen. Dies mag auch damit zusammenhängen, daß die Aktiniden Thorium und Uran zwar bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den hochschmelzenden Metallen zeigen, aber doch eine eigene Gruppe bilden. Bei nicht isotypen Paaren ist — wie schon des öfteren bemerkt — die Löslichkeit im kubischen Gitter erheblich; im weniger symmetrischen Karbid dagegen klein oder gar nicht vorhanden.

<sup>27</sup> *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube, Mh. Chem. 88, 336 (1957).*

<sup>28</sup> *E. Laube und H. Nowotny, Mh. Chem. 89, 312 (1958); H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube, Planseeber. Pulvermetallurg. 5, 102 (1957); V. Cirilli und C. Brisi, Ricerca Scient. 28/7/1431 (1958).*