

Über die Teilsysteme: TiC—HfC und ZrC—HfC

(Vorläufige Mitteilung)

Von

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

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Januar 1959)

Die Monokarbidreihen: TiC—HfC und ZrC—HfC bilden lückenlose Mischreihen.

In den letzten Jahren wurde im Zuge der Feinreinigung von Zirkonium für den Reaktorbau zugleich Hafnium, z. B. in Form seines Oxydes, leichter verfügbar. Es konnten daher Arbeiten über die bis jetzt noch nicht untersuchten Karbidpaare von hochschmelzenden Metallen mit HfC in Angriff genommen werden¹. Über das Verhalten der Karbide der 4 a-Metalle wird zunächst berichtet.

Nach den Untersuchungen von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*² hat man, da die Volumbedingung erfüllt ist, mit einem lückenlosen Übergang in beiden Teilsystemen: HfC—TiC und HfC—ZrC zu rechnen. Zur Prüfung wurden Ansätze mit 20, 40, 60 und 80 Mol% HfC, Rest TiC bzw. ZrC, wie früher unter Zusatz von 1% Co heißgepreßt und 4 Std. 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. Die Karbide wurden durch Karburierung der Oxyde gewonnen; das so erhaltene Titanmonokarbid ($C_{\text{gesamt}} 19,2\%$, $C_{\text{frei}} 0,18\%$) hatte auf Grund der Gitterkonstantenmessung einen geringen Kohlenstoff-

¹ *H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

² *H. Nowotny und R. Kieffer*, Z. Metallkde **38**, 257 (1947).

defekt gemäß TiC_{1-x} mit: $a_w = 4,29_0 \text{ kX} \cdot E$. Die Anwesenheit von Sauerstoff, in Form von $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ eingebaut, kann eher ausgeschlossen werden. Die in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten von ZrC^3 ($C_{\text{gesamt}} 11,85\%$, $C_{\text{frei}} 0,5\%$) weisen auf einen schmalen homogenen Bereich hin; der höchste Wert darunter, entsprechend 50 Atom% C, von $4,68_6 \text{ kX} \cdot E$. weist in Übereinstimmung mit dem von uns an üblichem ZrC beobachteten auf einen Hf- bzw. HfC-Gehalt (2—4%) hin. Tatsächlich wurde für eine Hf-freie ZrC -Probe eine merklich niedrigere Gitterkonstante¹ gefunden. Allerdings haben Kohlenstoffdefekt bzw. Sauerstoffeinbau ebenfalls eine Abnahme der Gitterkonstante zur Folge.

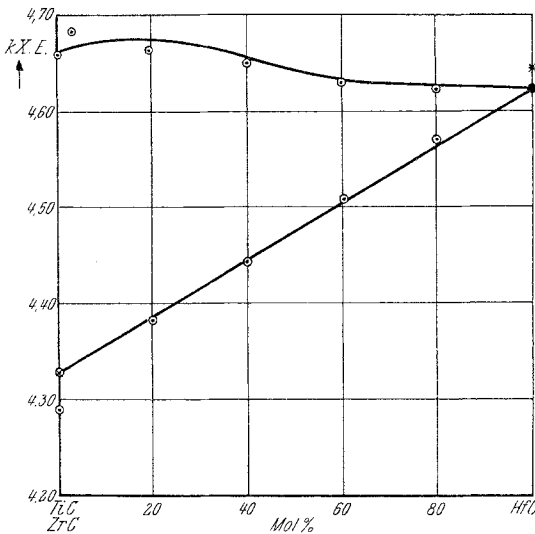


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten in den Teilsystemen TiC—HfC und ZrC—HfC

- Gitterkonstante für TiC mit 50 Atom % C⁴
- Gitterkonstante von HfC mit Gitterdefekt bzw. Sauerstoffeinbau
- * Bisher größte beobachtete Gitterkonstante von HfC

Im Falle von HfC ($C_{\text{gesamt}} 6,26\%$, $C_{\text{frei}} 0,09\%$) erhielten wir auch verschiedene a_w -Werte je nach der Herstellungsart. Das durch Karburierung von HfO_2 mit Ruß (20 Min., 2200°C , Kohlerohr-Kurzschlußofen in H_2 -Atmosphäre) erzeugte Karbid besaß eine erheblich kleinere Gitterkonstante: $a_w = 4,61_3 \text{ kX} \cdot E$. als jenes, welches aus Hafniumhydrid und Kohlenstoff gewonnen wurde⁵.

³ Vgl. *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Co. Inc. 1958.

⁴ *I. Cadoff, J. P. Nielsen* und *E. Miller*, 2. Plansee-Seminar, Reutte, Tirol, 1955, S. 50.

⁵ Bei *P. G. Cotter* und *J. A. Kohn*, J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 415 (1954), wird ein Wert von $4,641 \text{ \AA}$ angegeben.

TiC—HfC und ZrC—HfC. In Abb. 1 sind die Parameter für die verschiedenen Proben eingetragen. Der Verlauf der Gitterkonstante mit der Konzentration zeigt eindeutig das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe zwischen den Monokarbid von Titan und Zirkonium mit HfC. Wegen des relativ ausgeprägten Kohlenstoffdefektes bei TiC läßt sich kein Schluß ziehen, ob ein Abweichen von der Additivität vorliegt; dagegen muß man nach Zuordnung der hohen a_w -Werte von „ZrC“ zu einem Mischkarbid mit 2—4% HfC eine schwache Dilatation bei der Mischkristallbildung ZrC—HfC annehmen.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von *C. E. Ells* und *A. D. McQuillan*⁶ interessant, nach welchen die Umwandlung α — β im System: Zr—Hf ein Minimum passieren soll. Dies gilt auch für das Schmelzen.⁷

⁶ *C. E. Ells* und *A. D. McQuillan*, J. Inst. Met. **85**, 95 (1956).

⁷ *I. I. Kornilow* und *P. B. Budberg*, Doklady Akad. Nauk USSR **119**, 942 (1958)