

Über Hafniumkarbid enthaltende Karbidsysteme

(HfC—TiC—VC, —NbC—VC, —TaC—VC, —UC—ZrC,
—UC—NbC und —UC—TaC)

Von

E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol.

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1959)

Die Monokarbide der Metalle der IV a- und V a-Gruppe des Periodensystems sind untereinander, bis auf die Paare ZrC—VC^{1, 2} und HfC—VC^{3, 4} lückenlos mischbar. Die Rolle des Zusatzes von Drittkarbiden, wie TiC, NbC und TaC, zum Paar ZrC—VC wurde durch Arbeiten von *J. T. Norton* und *A. L. Mowry*⁵ eingehend ermittelt. Danach besteht im Pseudodreistoff auf dem Schnitt bei 2000° C jeweils eine Mischungslücke, welche am stärksten durch NbC und am wenigsten durch TiC eingengt wird; TaC liegt in seiner Wirkung dazwischen.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des analogen Paares HfC—VC gegen dieselben Drittkarbide zu untersuchen, weil sich herausstellte, daß Zirkonium und Hafnium selbst in dieser Verbindungsklasse keine vollkommen homologen Elemente sind. Im System: HfC—UC⁴ tritt nämlich im Gegensatz zu den Verhältnissen im System: ZrC—UC^{6, 7},

¹ *Nowotny, H. und R. Kieffer*, Metallforsch. **2**, 257 (1947).

² *Norton, J. T. und A. L. Mowry*, Trans. AIME **185**, 133 (1949).

³ *Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky und C. Brukl*, Mh. Chem. **90**, 86 (1959).

⁴ *Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy*, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

⁵ *Norton, J. T. und A. L. Mowry*, J. Metals **3**, 923 (1951).

⁶ *Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube*, Mh. Chem. **88**, 336 (1957).

⁷ *Brownlee, L. D.*, J. Brit. Nuclear Energy **4**, 35 (1959).

(lückenlos mischbar) bei 2000° C noch eine Mischungslücke auf. Aus diesem Grunde wurde auch der Einfluß von Drittkarbiden auf das letztgenannte System studiert. Die relativ große Ähnlichkeit der Monokarbid hinsichtlich Aufbau, Eigenschaften und Bindungsmechanismus macht zudem diese Dreistoffe einer näherungsweisen thermodynamischen Auswertung zugänglich.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dienten die feingemahlten Einzelkarbid (< 60 μ). Eine Übersicht über Zusammensetzung und Gitterparameter der eingesetzten Karbid gibt Tab. 1.

Tabelle 1. Angaben über die verwendeten Karbid

Karbid	C in Gew. %	C frei, in Gew. %	C theor., in Gew. %	a in Å*
TiC	19,02	0,19	20,0	4,324
ZrC	12,33	1,46	11,6	4,696
HfC	6,40	0,33	6,3	4,632**
VC	18,35	1,83	19,1	4,165
NbC	11,50	0,52	11,4	4,470
TaC	6,04	0,05	6,2	4,456
UC	4,90	0,03	4,8	4,962

* Gegenüber früheren Veröffentlichungen sind hier Å-Einheiten benützt.

** Das Hafniumkarbid besitzt einen ausgedehnten Homogenitätsbereich, der sich wie bei den meisten analogen Monokarbid unter Bildung einer Defektstruktur nach der metallreichen Seite erstreckt. Bei 1550° C liegt die Zusammensetzung von HfC_{1-x} zwischen 37 und 49 At% C. Es scheint, daß eine vollständige Karburierung (50 At% C) nicht möglich ist. Eine ausführliche Mitteilung erfolgt später.

Die Karbid wurden auf dem üblichen Weg durch Karburierung der entsprechenden Oxyde oder der Metallpulver mit Ruß bei rund 2000° C hergestellt. TiC und VC wiesen einen beträchtlichen Kohlenstoffdefekt auf, welchem Umstand bei der Herstellung der Dreistoffproben durch Zugabe der erforderlichen Menge an Kohlenstoff in Form von Ruß gemäß dem Sollwert Rechnung getragen wurde. Die Schwierigkeit der vollständigen Durchkarburierung bei manchen Karbid ist aber seit langem bekannt. In Bezug auf die erhaltenen Gitterkonstanten besteht gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten.

Die Herstellung der notwendigen Probekörper erfolgte nach den bereits früher beschriebenen Methoden durch Heißpressen und nachfolgende Homogenisierungsglühung. In allen Fällen wurde zur Diffusionserleichterung etwa 1% Co zugesetzt. Die Glühung geschah im Kohleofen unter Wasserstoff; lediglich UC-haltige Proben mußten wegen der Überkohlungsgefahr des Urankarbid zu UC_2 unter gereinigtem Argon getempert werden.

Die schnelle Abkühlung nach Ausschaltung des Ofens wurde als ausreichend erachtet, den Zustand bei der Homogenisierungstemperatur einzufrieren.

Die Glühbehandlung der verschiedenen Systeme ist in nachstehender Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2. Angabe von Glühtemperatur und -dauer

System	Glühtemperatur °C	Glühdauer Stdn.
HfC—VC	2050	28
HfC—VC—TiC	2050	28
HfC—VC—NbC	2050	25
HfC—VC—TaC	2050	18
HfC—UC—ZrC	2050	15
HfC—UC—NbC	2050	15
HfC—UC—TaC	2050	15

Nach dieser Behandlung waren die Probekörper praktisch vollständig im Gleichgewicht*.

Die Identifizierung der vorhandenen Phasen erfolgte ausschließlich röntgenographisch.

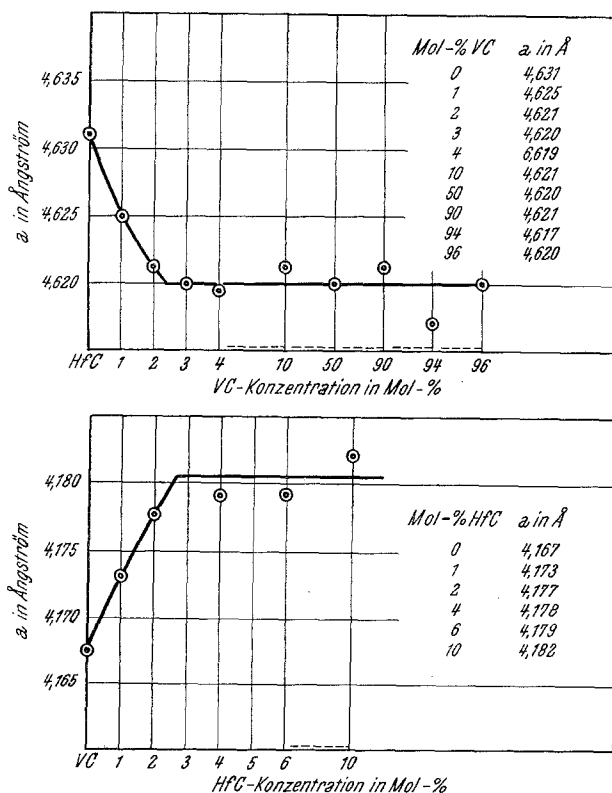


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten von HfC in Abhängigkeit von der VC-Konzentration bei 2050°C

* Die Röntgeninterferenzen (Pulveraufnahmen) bei großem Glanzwinkel waren scharf, die Dublettaufspaltung vollkommen.

Abb. 2a. HfC—VC—TiC: Schnitt bei 2050° C.; Gitterkonstanten in Ångström

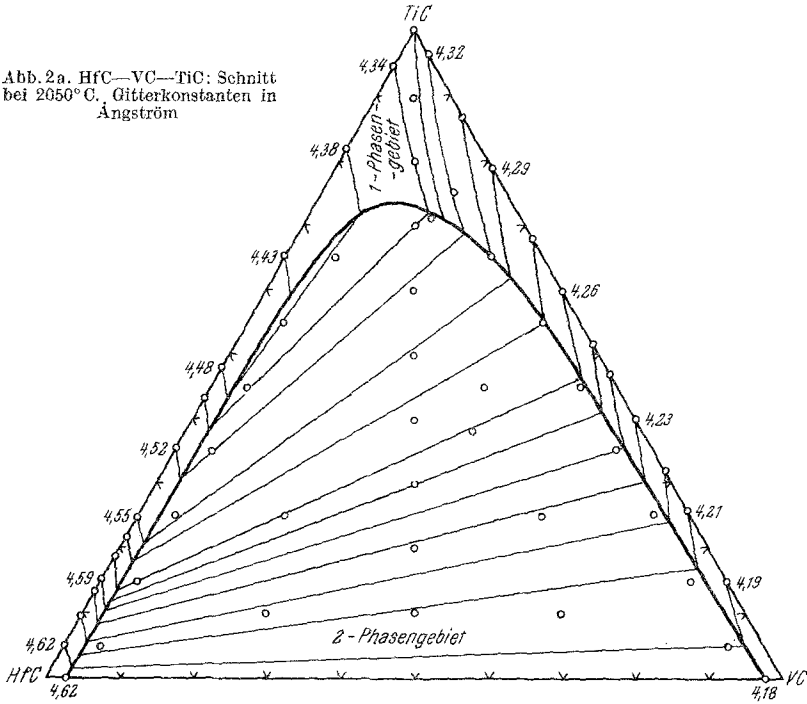


Abb. 2 b. Beobachtete und berechnete Binodalkurve bzw. Konoden im Pseudodreistoff:

HfC—VC—TiC;
 P_K = Kritischer Punkt.
Beob.: ———; ber.: - - -

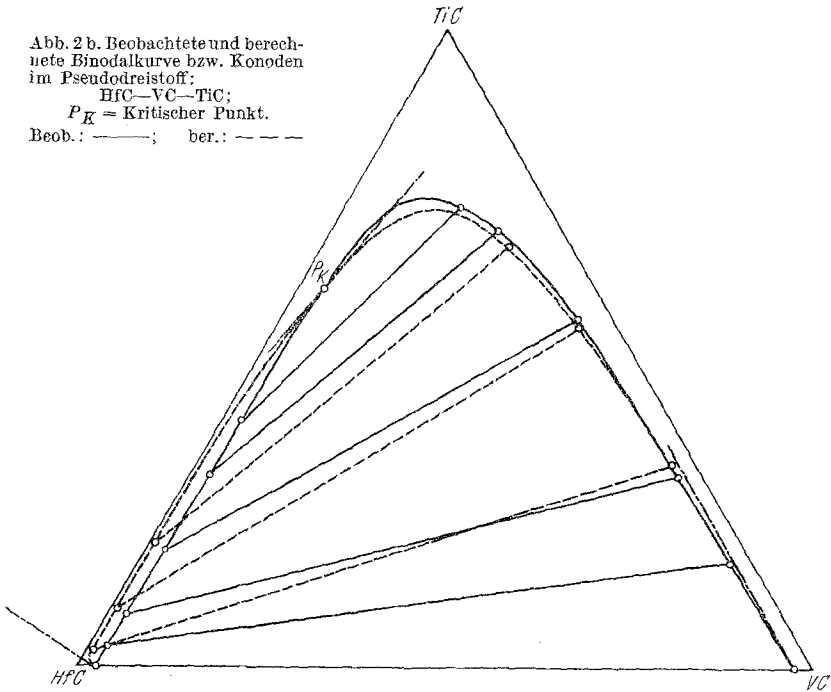


Abb. 3 a. $\text{HfC}-\text{VC}-\text{NbC}$: Schnitt
bei 2050°C . Gitterkonstanten in
Ångström

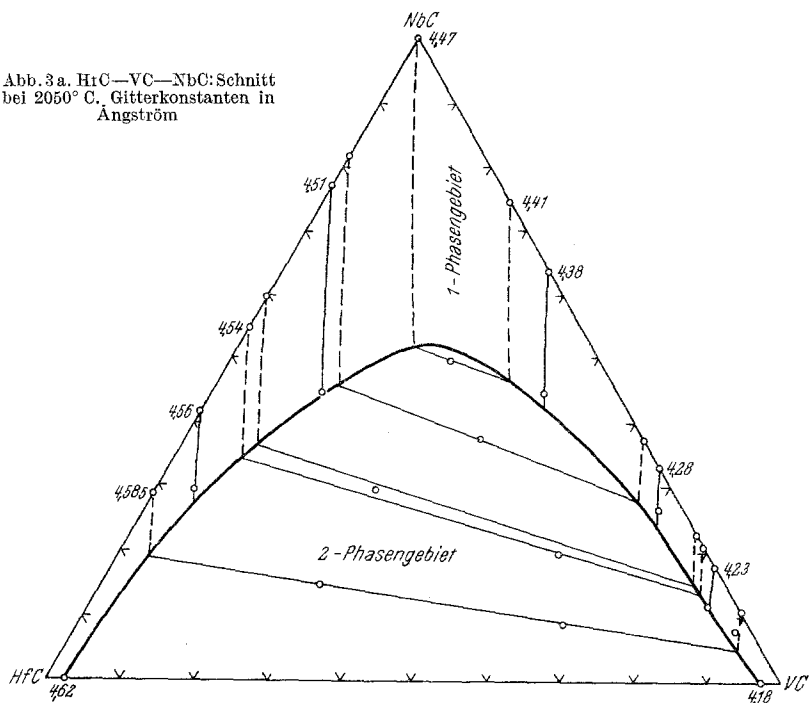
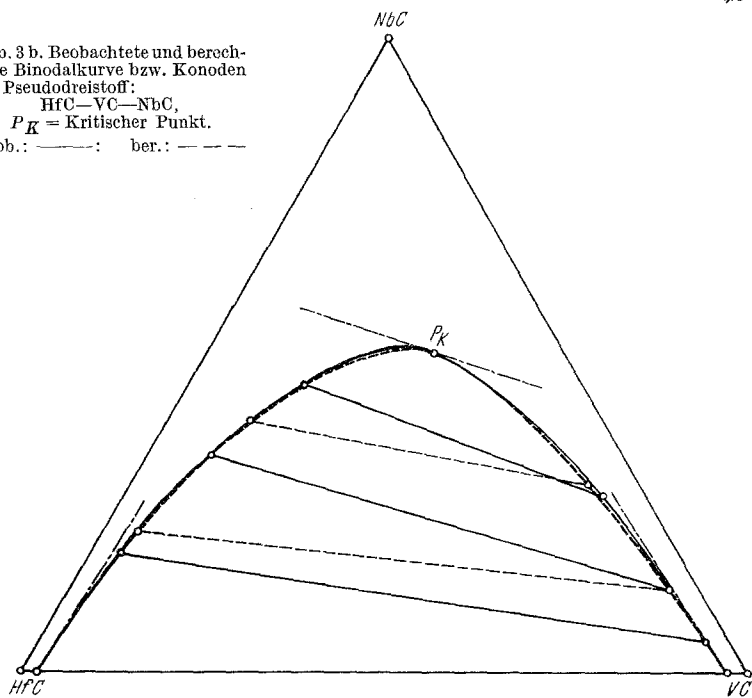


Abb. 3 b. Beobachtete und berech-
nete Binodalkurve bzw. Konoden
im Pseudodreistoff:

$\text{HfC}-\text{VC}-\text{NbC}$,

P_K = Kritischer Punkt.

Beob.: ———: ber.: - - - -



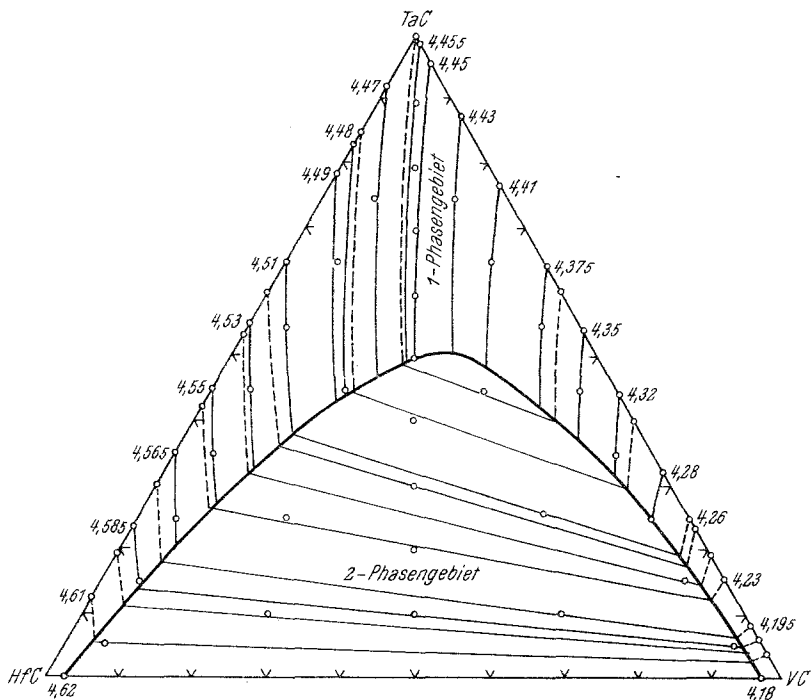


Abb. 4. HfC—VC—TaC; Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

Systeme: HfC—VC—MeC ($Me = Ti, Nb, Ta$)

Der Aufbau der Randsysteme wurde bereits mitgeteilt^{1-5, 8, 9}. Lediglich das Paar HfC—VC wurde zur genauen Festlegung des Homogenitätsbereiches nochmals untersucht. Die Auswertung der Pulveraufnahmen ist in Abb. 1 aufgezeigt. Danach ist die Löslichkeit bei 2050° C auf beiden Seiten praktisch gleich groß und beträgt rund 2,5 Mol%. Im analogen Paar ZrC—VC² beträgt die Löslichkeit bei 2100° C rund 5 Mol% auf der ZrC-reichen und weniger als 2 Mol% auf der VC-reichen Seite.

Die Lage der Mischungslücke der untersuchten Proben samt isoparametrischen Linien und Konoden geht aus den Abb. 2 bis 4 für die Schnitte in den Systemen HfC—VC—MeC ($Me = Ti, Nb, Ta$) bei 2050° C hervor. Sie sind im Charakter den entsprechenden Dreistoffen mit ZrC ähnlich. Durch TiC wird die Mischungslücke im ZrC-System bei rund 77 Mol% TiC, im HfC-System, nur wenig davon verschieden, bei rund 73 Mol%

⁸ Krainer, H. und C. Konopicky, Arch. Eisenhüttenwes. **21**, 119 (1950).

⁹ Kovalsky, A. E. und J. S. Umansky, J. fiz. Chim. (russ.) **20**, 769 (1946).

TiC geschlossen. Das kann mit dem Volumen in Einklang gebracht werden, da HfC einen etwas kleineren Gitterparameter als ZrC besitzt; auf diese Weise werden im Falle von HfC die Unterschiede zu TiC und VC geringer.

NbC verhält sich dagegen in beiden Fällen nahezu gleich: die Mischungslücke besitzt auch fast dieselbe Form. Der Scheitelpunkt liegt im HfC-System bei rund 52 Mol% NbC, im ZrC-System bei 51 Mol% NbC.

Viel stärker ausgeprägt als im ZrC-System ist die Mittlerwirkung des TaC im entsprechenden HfC-System. Während die Mischungslücke beim ersteren bis 65 Mol% TaC reicht, wird sie beim HfC-System bereits bei 50 Mol% TaC geschlossen (bei annähernd gleicher Temperatur). Eine Erklärung dieses Verhaltens liefert das Zweistoffsystem HfC—TaC: die Legierungsreihe zeigt über den ganzen Bereich eine merkliche Kontraktion gegenüber der *Vegard*-Geraden, was eindeutig auf größere Stabilität der Mischkristalle gegenüber den Einzelkarbiden hinweist. Gegenüber Niob besitzt Tantal einen etwas kleineren Atomradius, was auch noch im Hinblick auf den Kohlenstoffdefekt bei TaC angenommen werden kann. Eine höhere Löslichkeit im Falle von HfC—VC—TaC steht damit im Einklang.

Die allgemeine Richtung der Konoden ist in den HfC-Systemen ähnlich jener in den ZrC-Systemen und kann lediglich in erster Näherung durch die Größenverhältnisse der am System beteiligten Elemente erklärt werden. Die Unterschiede in der Ausdehnung der Mischungslücke sowie der speziellen Lage der Konoden sind aber in anderer Weise bedingt. Messungen von Mischungswärmen an Karbiden liegen bis jetzt nicht vor; man kennt zwar bei manchen Karbidsystemen die Temperaturabhängigkeit der Sättigungslinie, doch sind dies meist Paare nicht-isotyper Gitter, wie z. B. TiC—WC. Eine Berechnung der Mischungswärme aus solchen Daten ist außerdem wegen der meist ungenügenden Gleichgewichtseinstellung bei tiefen Temperaturen eine fragwürdige Angelegenheit.

Systeme: HfC—UC—MeC (Me = Ta, Nb, Zr)

Über die Randsysteme UC—MeC (Me = Zr, Hf, Nb, Ta) wurde vor kurzem berichtet^{4, 6, 7, 10, 11}. Danach zeigen HfC und UC bereits bei 2000° C eine erhebliche gegenseitige Löslichkeit, weshalb zu erwarten war, daß durch Zusatz von Mittlerkarbiden die Mischungslücke im ternären System rasch geschlossen wird. Abb. 5, 6 und 7 zeigen die untersuchten Schnitte. Die gemessenen Gitterkonstanten im HfC-reichen Mischkristall zeigen bei den verschiedenen Systemen geringe Schwankungen⁴.

¹⁰ Nowotny, H., R. Kieffer und F. Benesovsky, Rev. Mét. **55**, 453 (1958).

¹¹ Brownlee, L. D.: J. Inst. Met. **87**, 58 (1958/59).

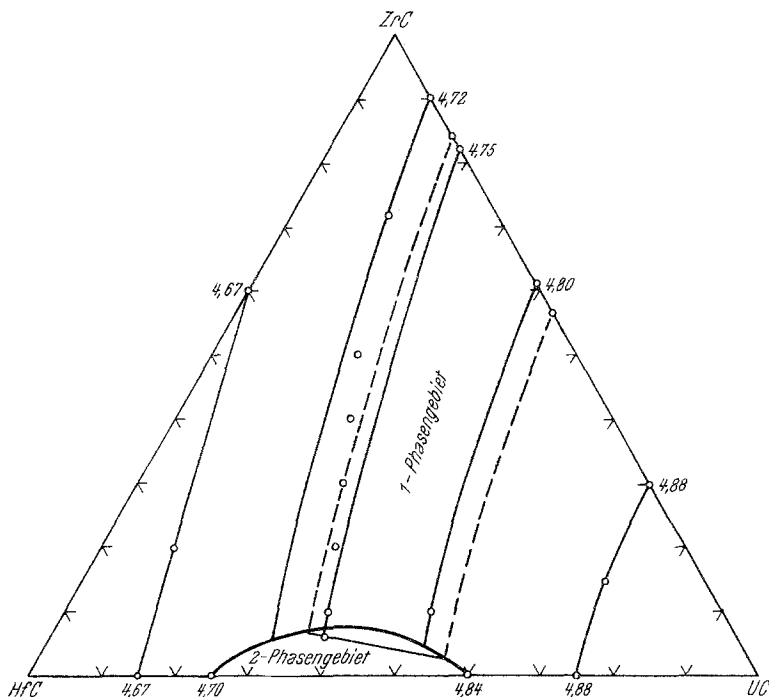


Abb. 5. HfC—UC—ZrC: Schnitt bei 2050°C. Gitterkonstanten in Ångström

Am leichtesten vermittelt hier ZrC, das radienmäßig am günstigsten ist. Doch wird auch durch NbC und TaC die Mischungslücke bereits bei Zusätzen von weniger als 20 Mol% geschlossen. Die hier bestehenden geringen Unterschiede lassen sich jedoch durch den Volumfaktor nicht mehr deuten.

In diesem Zusammenhang seien die eben bekannt gewordenen Ergebnisse im Pseudodreistoffsystem: ZrC—ThC—UC erwähnt¹². Wieder anders als im System HfC—ThC, in dem von uns⁴ unter den gegebenen Herstellungsbedingungen (2200°C) praktisch keinerlei Löslichkeit gefunden wurde, konnte von V. E. Ivanov und T. A. Badajeva¹² im analogen System ZrC—ThC eine geringe gegenseitige Löslichkeit beobachtet werden. UC, das sowohl mit ZrC als auch ThC lückenlos mischbar ist, vermittelt im Pseudodreistoffsystem, so daß die Mischungslücke nach den genannten Autoren bei etwa 70 Mol% UC geschlossen wird.

¹² Ivanov, V. E. und T. A. Badajeva, United Nations, Proc. II. Intern. Conf. Geneva 1958, Vol. 6, 139.

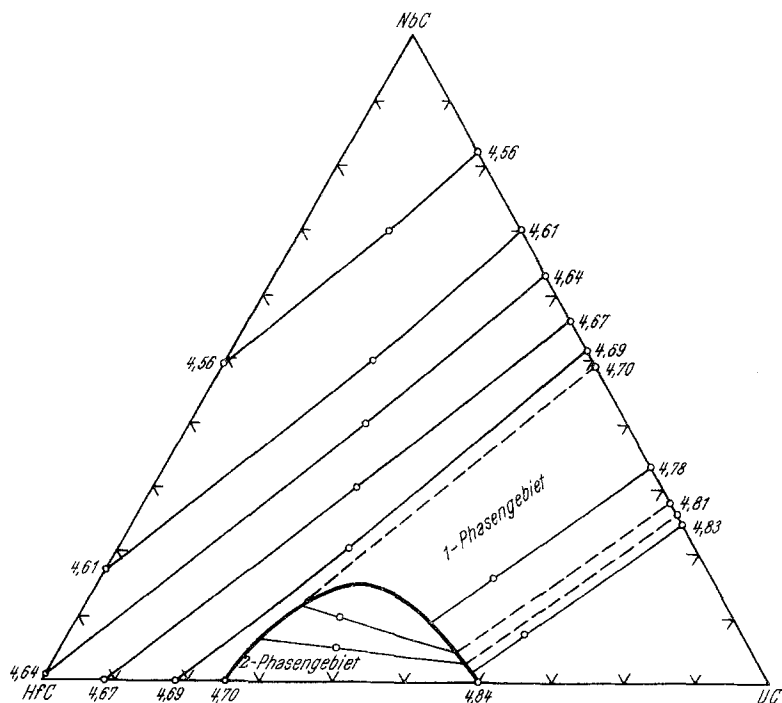


Abb. 6. HfC—UC—NbC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

Berechnung der Mischungswärmen und Diskussion

Wie bereits früher betont wurde, führen die Monokarbidgruppen — sofern die Volumbedingung erfüllt ist — zu Mischkristallen erhöhter, jene der gleichen Gruppen dagegen zu einer gegenüber dem Idealfall geringeren Stabilität. Im letztgenannten Falle geben sie zu einer Gitterdilatation Anlaß.

Eine näherungsweise Auswertung ist nach dem Ansatz für die reguläre Mischung: $\Delta G = \sum a_{ij} x_i x_j + RT \sum \ln x_i$ möglich. Man erhält daraus nach *Lagrange* die Gleichungen der Konoden und kann aus diesen mit Hilfe des Zustandsdiagramms grundsätzlich die Wechselwirkungskonstanten a_{ij} bestimmen. Der Ansatz ist zweifellos zu vereinfachen, um sichere quantitative Aussagen über den Verlauf der freien Energie im ternären Gebiet machen zu können, doch läßt er, wie unten gezeigt wird, einige interessante Folgerungen zu.

Aus dem Verlauf der Konoden sieht man klar, daß die Lösungstendenz TiC—ZrC (HfC) schwächer ist als jene von TiC—VC, wenngleich der Unterschied der Radien bzw. der Gitterkonstanten a priori zugunsten von diesem liegt. Es fällt auf, daß die Konoden sehr stark nach HfC hin-

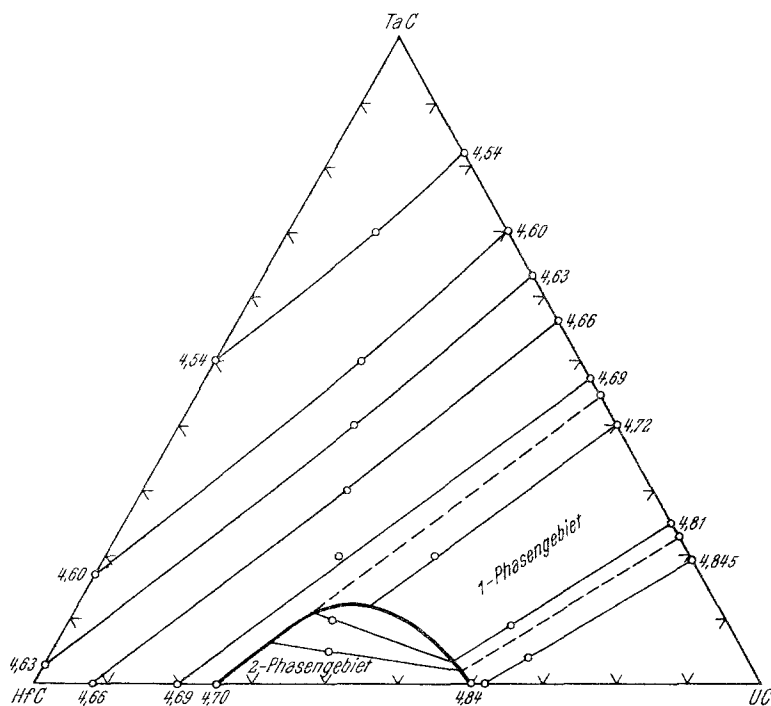


Abb. 7. HfC—UC—TaC: Schnitt bei 2050° C. Gitterkonstanten in Ångström

gerichtet sind, mit anderen Worten: Selbst bei gleichen Teilen der drei Komponenten ist ein stark HfC-reicher Mischkristall mit einem HfC-armen (Ti, Hf, V)C im Gleichgewicht. Man kann daraus unmittelbar schließen, daß der kritische Punkt der Mischungslücke bei entsprechend tiefer Temperatur an den Zweistoff TiC—HfC wandert, wie Abb. 2 zeigt. Tatsächlich sind im allgemeinen die Gleichgewichtseinstellungen in diesem Gebiet (rund 50 Mol%) schwer zu erreichen, was auf eine mögliche Mischungslücke im Paar TiC—HfC bei genügend tiefen Temperaturen hinweist.

Unter Verwendung von obigem Ansatz erhält man für die Richtungsänderung der Konode, $z \ll 1$ vorausgesetzt, den Ausdruck

$$z_1/z_2 = (x_1/x_2)^{\frac{c-b}{a}}$$

also z. B. den Verteilungskoeffizienten¹³ für das Mittlerkarbid. Wegen der vollkommenen Mischbarkeit des Mittlerkarbides mit den beiden an-

¹³ Vgl. etwa J. L. Meijering, NPL Symposium No. 9, Physical Chem. of Metallic Solut. and Intermetallic Compounds, Vol. II, 1959.

deren werden die Wechselwirkungsglieder b und c klein im Vergleich zu a sein. Man sieht, daß der Drehungssinn der Konode von der Differenz $c - b$ abhängt.

Prüft man den obigen Ansatz auf seine numerische Brauchbarkeit im vorliegenden Fall, so ist die Übereinstimmung genügend. Zweckmäßig geht man vom Gleichungstriplet für die Konoden aus:

$$\ln x_1/x_2 - \ln y_1/y_2 + a/RT (y_1 - y_2 + x_2 - x_1) + (b/RT - c/RT) (z_1 - z_2) = 0, \text{ usw.}$$

Wie nach der Art des Ansatzes zu erwarten, werden im allgemeinen die so erhaltenen a_{ij} wieder Funktionen der Zusammensetzung sein, so daß eine weitere Anpassung an die tatsächlichen Verhältnisse nur durch die Veränderlichkeit der Wechselwirkungskonstanten gewährleistet wird.

Durch einen Grenzübergang findet man aus obigem Gleichungstriplet sofort die Neigung der Tangente an die Binodalkurve im kritischen Punkt, sofern dieser 2. Ordnung ist, zu:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{K.P.} = \frac{a + b - c}{a - b + c},$$

welcher Ausdruck für eine erste Überprüfung geeignet sein kann.

Für $a > c > b$ weist diese Tangente bevorzugt nach der Komponente B. Im Einklang damit steht, daß sich bei beiden Systemen: TiC—ZrC—VC und TiC—HfC—VC die Konodenrichtung sehr stark ändert, gewissermaßen um ZrC bzw. HfC gedreht ist. Demnach ist tatsächlich die Affinität von TiC zu den Karbiden seiner Homologen merklich geringer als jene zu den Karbiden der Nachbargruppe 5 a. Völlig analog ist die Verteilung der Mittlerkarbide NbC und TaC, welche sich in dem Karbid TiC (benachbarte Gruppennummer) stärker anreichern als im Karbid gleicher Gruppennummer (VC). In Übereinstimmung mit seiner Stellung im Periodensystem ist beim Monokarbid des Urans die Affinität zu den hier vorkommenden Karbiden ganz allgemein geringer als jene der Karbide von Übergangsmetallen untereinander.

Für die quantitative Durchrechnung wurde von der Mischungslücke des Systems: HfC—VC ausgegangen, welche bei der gewählten Temperatur symmetrisch ist. Man gewinnt daraus a nach der Beziehung:

$$\ln \frac{x}{1-x} = -\frac{a}{RT} (1-2x).$$

Die Werte b und c wurden aus der Lage des kritischen Punktes sowie jener der Tangente $n_K = \frac{dy}{dx}$ an die Binodal- bzw. Spinodalkurve in P_K (siehe Abb. 2 b) ermittelt, denn es gilt:

$$\frac{1}{x^2} + \frac{n_K^3}{y^2} = \frac{(n_K + 1)^3}{z^2}$$

und ferner:

$$n_K = \frac{\partial^2 G / \partial x^2}{\partial^2 G / \partial x \partial y} = \frac{-2b + \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{z}\right) RT}{a - b - c + \frac{RT}{z}}$$

bzw.

$$= \frac{\partial^2 G / \partial x \partial y}{\partial^2 G / \partial y^2} = \frac{a - b - c + \frac{RT}{z}}{-2c + \left(\frac{1}{y} + \frac{1}{z}\right) RT}$$

Die damit durchgeführte Berechnung der Binodalkurve zeigt eine bemerkenswerte Konsistenz mit dem jeweiligen Gesamtverlauf, siehe Abb. 2b und 3b. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Konoden ist leidlich. Dazu darf bemerkt werden, daß einerseits die Lage der Konoden nicht übermäßig genau sein kann und andererseits die Leistungsfähigkeit des Ansatzes begrenzt ist. Wohl lassen sich die Gitterparameter mit genügender Präzision angeben, doch ist eine völlige Gleichgewichtseinstellung, insbesondere bei sich ändernder Löslichkeit mit der Temperatur, nicht immer gesichert.

Im Falle der UC-haltigen Systeme ist eine Berechnung von vorneherein erschwert, weil die Mischungslücke eine unsymmetrische Lage aufweist. Allerdings treten vornehmlich bei der Lösung von UC in HfC erhebliche Widerstände gegenüber der Gleichgewichtseinstellung auf⁴. Für eine Abschätzung kann man jedoch von einer symmetrischen Mischungslücke im Pseudozweistoff ausgehen.

Auf diese Weise ergeben sich die in Tab. 3 angeführten Mischungswärmen $\Delta H = \Delta G^{ex.}$.

Tabelle 3. Berechnete integrale Mischungswärmen ΔH in kcal/Mol für pseudo-binäre Karbidsysteme (50 Mol%).

HfC—VC	+ 4,3	} Mischungslücke bei 2050° C
HfC—UC	+ 2,4	
HfC—TiC	+ 1,7	} lückenlos mischbar bei 2050° C
HfC—ZrC	0,0	
HfC—NbC	— 0,3	
HfC—TaC	— 0,3	
TiC—VC	— 3,3	
NbC—VC	+ 0,6	
ZrC—UC	+ 1,5	}
NbC—UC	+ 1,7	

Die Größe der Mischungswärmen ist durchaus plausibel und spiegelt oben angegebene Regel wider.

Diese Untersuchung kam mit teilweiser Unterstützung durch das U. S. Government, Contract No DA-91-591-EUC-1009 zustande.