

Hochschmelzende Systeme mit Hafniumkarbid und -nitrid

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität
Wien und der Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft Reutte/Tirol

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen bilden die Systeme: $\text{HfN}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{TiC}$, $-\text{ZrC}$, $-\text{HfC}$, $-\text{NbC}$, $-\text{TaC}$ sowie $\text{HfC}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{NbN}$ lückenlose Mischreihen. VN und TaN lösen sich in großen Mengen in HfN. Ebenso nimmt HfC sehr viel TaN in fester Lösung auf. Die homogenen Bereiche von ZrC_{1-x} und HfC_{1-x} werden ermittelt.

Von den Pseudozweistoffsystemen der Nitride hochschmelzender Übergangsmetalle der 4 a- und 5 a-Gruppe mit B 1-Struktur sind von *P. Duwez* und *F. Odell*¹ alle Kombinationen bis auf jene mit HfN untersucht worden. Auch sind die Systeme mit dem hexagonalen TaN bisher noch unbekannt, obzwar hier das Verhalten hinsichtlich der Mischarkeit von grundsätzlicher Bedeutung ist.

Über die Systeme zwischen Karbiden und Nitriden findet man bereits bei *C. Agte* und *K. Moers*² einige Angaben; ausführliche Untersuchungen stammen ebenfalls von *P. Duwez* und *F. Odell*¹. Nicht aufgeklärt sind lediglich die Paare der Monokarbide mit HfN bzw. TaN sowie jene der Mononitride mit ZrC und HfC. Im Rahmen unserer Arbeiten über metallische Hartstoffe haben wir eine Anzahl HfC-haltiger Pseudozweistoffsysteme geprüft.

¹ *P. Duwez* und *F. Odell*, J. Electrochem. Soc. **97**, 299 (1950).

² *C. Agte* und *K. Moers*, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 233 (1931).

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien für die Mischung dienten Metallkarbide bzw. -nitride, die durch Karburierung der entsprechenden Metalloxyde (4 a-Gruppe) oder der Metalle (5 a-Gruppe) bzw. durch Nitrieren entsprechender Metall- oder Hydridpulver hergestellt wurden. Aus den so gewonnenen Hartstoffen, welche analytisch überprüft wurden, stellten wir durch Drucksintern Mischungen (20, 40, 60, 80 Mol%) unter Zusatz

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen

System	Reaktions-dauer, Stdn.	Temperatur °C	Atmosphäre
HfN—TiN	6	2200	Stickstoff
HfN—ZrN	6	2000	Stickstoff
HfN—VN	8 1/2	1600	Stickstoff
HfN—NbN bzw.			
HfN—Nb (N, O)	9 1/2	1900	Stickstoff
HfN—TaN	9 1/2	1900	Stickstoff
HfN—TiC	6 1/2	2100	Stickstoff
HfN—ZrC	13	1700	Argon
HfN—HfC	13	1700	Stickstoff
	6	2200	Argon
HfN—VC	8 1/2	1650	Stickstoff
HfN—NbC	13	1700	Stickstoff
	6	2200	Argon
HfN—TaC	13	1700	Stickstoff
	6	2200	Argon
HfC—TiN	6 1/2	2100	Stickstoff
HfC—ZrN	6 1/2	2100	Stickstoff
HfC—VN	8 1/2	1650	Stickstoff
HfC—NbN bzw.			
HfC—Nb (N, O)	8	1800	Stickstoff
HfC—TaN	8	2000	Stickstoff

von 1% Kobalt her. Anschließend erfolgte die Homogenisierung durch Glühen in einem Wolframrohr-Kurzschlußofen unter reinem Stickstoff bzw. Argon; Glühdauer und -temperatur gehen aus Zahlentafel 1 hervor. Die Untersuchung der Proben geschah röntgenographisch durch Pulveraufnahmen mit Cu-K α -Strahlung.

Bei den Systemen: Karbid—Nitrid bereitet das Einhalten bestimmter Glühbedingungen erhebliche Schwierigkeiten, weil beispielsweise einerseits Karbid-reiche Proben mit 4 a-Metallen von Stickstoff bei hohen Temperaturen angegriffen werden, andererseits die Abspaltung von Stickstoff bei den angewendeten Temperaturen unter Edelgas beträchtlich sein kann. Bei Systemen mit TaN steht der B 1-Mischkristall bei Temperaturen oberhalb 1800°C mit der Phase Ta₂N, bei 1500°C mit TaN

im Gleichgewicht. Der Zersetzungsdruk (1 atm) von TaN liegt demnach zwischen 1600°C und 1800°C ³.

Die Systeme: $\text{HfN}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{VN}$, $-\text{NbN}$, $-\text{TaN}$

Das Ergebnis der Prüfung an vollkommen im Gleichgewicht befindlichen Proben entspricht nur teilweise der Erwartung. Die Paare: $\text{TiN}-\text{HfN}$ und $\text{ZrN}-\text{HfN}$ sind lückenlos mischbar (Abb. 1), wie das im

Falle der Karbide gefunden wurde⁴. Auch der in Richtung auf eine schwache Dilatation weisende Verlauf der Gitterkonstante stimmt mit der in solchen Systemen beobachteten Regelmäßigkeit⁵ überein. Allerdings sind die diesbezüglichen Aussagen hier mit Vorsicht zu bewerten, weil bei den Nitriden ein nicht näher bekannter Stickstoffdefekt eine Verschiebung der Parameter verursachen kann. Nichtsdestoweniger ist wegen des relativ glatten Verlaufes eine merkliche Schwankung im Stickstoffgehalt auszuschließen. Danach ist beim System $\text{HfN}-\text{TiN}$ über den ganzen Konzentrationsbereich eine schwache Gitterdilatation

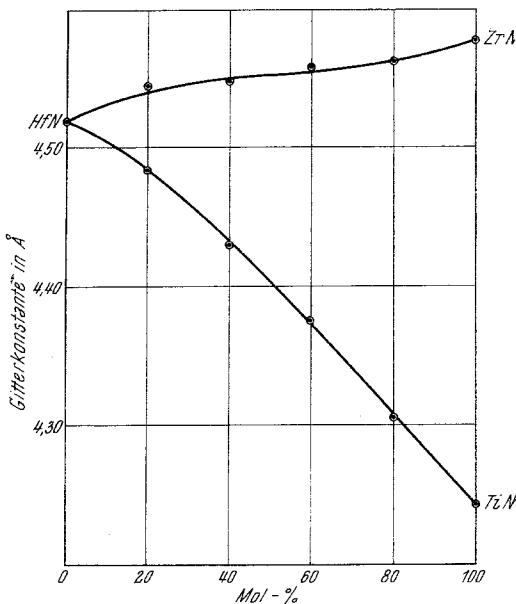


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen: $\text{HfN}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$

zu beobachten, während im System $\text{ZrN}-\text{HfN}$ nur auf der HfN -Seite eine merkliche Aufweitung eintritt. Zu bemerken ist hier noch die Tatsache, daß die Proben im System $\text{TiN}-\text{HfN}$ ungleich leichter ins Gleichgewicht

³ Bei den angewendeten Temperaturen dürfte der Zersetzungsdruk bereits nahe an 1 atm. herankommen. Auf Grund der Gitterkonstanten der Reinnitride war aber die Aufnahme von Stickstoff weitgehend stöchiometrisch. Messungen über Dissoziationsdrucke in Karbonitriden des Niobs haben vor kurzem *G. Brauer* und *R. Lesser* [Z. Metallkd. **50**, 487 (1959)] mitgeteilt. Von Interesse ist dabei der Schluß, daß sich Kohlenstoff und Stickstoff in dem kubischen Karbonitrid $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ weitgehend gleich verhalten müssen; die Isobare im Karbonitrid ist praktisch vom Verhältnis C/N unabhängig.

⁴ *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und C. Brukl*, Mh. Chem. **90**, 86 (1959).

⁵ *E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel*, Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

zu bringen sind als jene im System TiC—HfC und auch kein Anzeichen einer Entmischungstendenz zu beobachten ist wie im analogen Karbidsystem.

HfN—VN: Nach der Volumbedingung ist keine Mischbarkeit zu erwarten. Es zeigt sich jedoch im System Nitrid-Nitrid im Vergleich zum analogen Karbid-Karbid-Paar eine verstärkte Neigung zur Mischung. Ein vorläufiges Bild vom Verlauf der Gitterkonstanten gibt Abb. 2. Die Löslichkeit von VN in HfN ist — mit mehr als 40 Mol-% — ausgeprägt. Die Mischbarkeit auf der VN-Seite ist ebenfalls erheblich größer als bei den entsprechenden Karbiden, besonders in Anbetracht der wesentlich niedrigeren

Gleichgewichtstemperatur bei den Nitriden. Gegenüber dem Karbid schrumpft die Mischungslücke bereits auf rd. 50 Mol-%, was im Sinne der stärkeren Vermittlung bei Nitriden charakteristisch ist. Man darf annehmen, daß die noch stärkere Polarität der Nitride gemäß einem Elektronentransfer vom Metall zum Stickstoff zu

einer günstigeren Anpassung der Bausteingröße führt. Diese Auffassung deckt sich mit der früher entwickelten Vorstellung des Bindungsmechanismus in dieser Gruppe hochschmelzender Hartstoffe⁶. Die im HfN-reichen (Hf, V)N-Mischkristall offensichtlich bestehende Tendenz zur Dilatation (gegenüber idealer Mischung) ist ein naheliegender Befund.

Die Proben des Systems *HfN—NbN*⁷ wurden 8½ Stdn. bei 1700°C unter Stickstoff geeglüht. Es konnte keine Änderung der Gitterparameter

⁶ H. Nowotny, Pulvermetallurgie, 1. Plansee-Seminar. Hrsg. von F. Benesovsky, Springer-Verlag, Wien 1953.

⁷ Nach G. Brauer und R. Lesser⁸ existiert die B1-Struktur auch beim reinen Nitrid im Bereich von 46,9 bis fast 50 At.% N, jedoch ist diese NbN-Phase unterhalb 1230°C instabil.

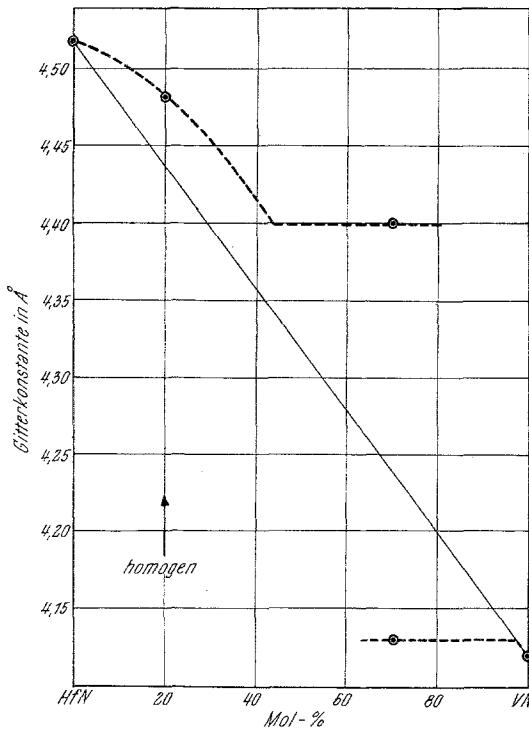


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstante im System HfN—VN

der Ausgangskomponenten festgestellt werden. An den überraschenden Befund änderte auch eine Glühung bei 1900° C ($9\frac{1}{2}$ Stdn.) nichts. Die Karbide von Hafnium und Niob sind dagegen lückenlos mischbar. Eine ausführliche Prüfung ist hier erforderlich, zumal die Volumbedingung gut erfüllt ist. Allerdings könnte dem in NbN vorhandenem Sauerstoffgehalt ein erheblicher Einfluß zukommen⁸. Der Sauerstoff ist wesentlich elektronegativer und kann demnach die für die Volumregel maßgebenden Radien der Hf- und Nb-Bausteine stärker differenzieren.

Neue Ansätze führten zu dem gleichen Ergebnis.

Das System: $HfN-TaN$ zeigt, wie Abb. 3 erkennen läßt, einen weiten Bereich der kubischen Mischphase $(Hf, Ta)N$, der sich bis 75 Mol% TaN ausdehnt. Die begrenzte Mischarkeit erklärt sich aus dem Fehlen eines TaN mit B 1-Typ. Die Neigung zur Entmischung drückt sich in der Dilatation aus, wobei man für ein fiktives B 1-Gitter von TaN etwa den Parameter von $NbN_{0,9} O_{0,1}$ zugrundelegen kann⁸.

Eine Änderung der Gitterparameter durch wechselnden Stickstoffgehalt ist dabei wenig wahrscheinlich, da eine Abnahme des Stickstoffgehaltes eher eine Erniedrigung des Gitterparameters nach sich ziehen würde. Die Struktur des ϵ - TaN , dessen Zusammensetzung bei 50 At.-% liegt, wurde von *N. Schönberg*⁹ sowie von *G. Brauer* und

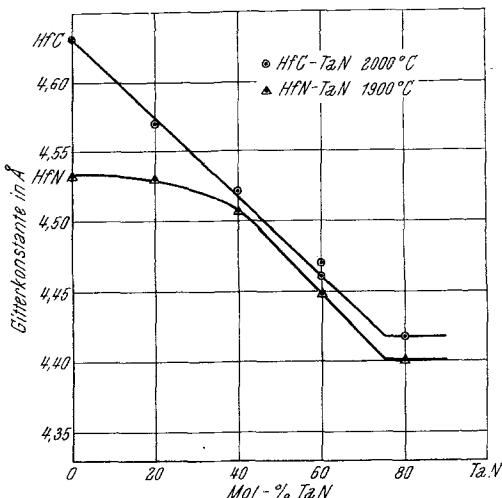


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen $HfN-TaN$ und $HfC-TaN$

*K. H. Zapp*¹⁰ ermittelte. Ähnlich wie bei den reinen Niobnitriden — z. B. hat δ - $NbN_{0,95}$ eine B 8-Struktur — sind hier neben den Metall-Metalloid-bindungen auch Me-Me-Bindungen maßgebend.

Vergleichsweise kann das Karbid-System: $TiC-WC$ herangezogen werden, bei dem ebenfalls eine ganz bedeutende Löslichkeit des nicht isotopen WC im kubischen TiC vorliegt. Auch spielt im Wolframkarbid die Bindung zwischen den Wolframatomen untereinander bereits eine Rolle.

⁸ Geringe Mengen an Sauerstoff, die von Niob sehr leicht aufgenommen werden, erhöhen die Stabilität der B 1-Struktur; vgl. *N. Schönberg*, Acta chem. Scand. **8**, 208 (1954).

⁹ *N. Schönberg*, Acta chem. Scand. **8**, 199 (1954).

¹⁰ *G. Brauer* und *K. H. Zapp*, Naturwiss. **40**, 604 (1953), Z. Metallkde. **50**, 492 (1959).

Karbonitride

Wegen der ausgeprägten Defektgitterbildung in Monokarbiden wurden im Zusammenhang mit dem Austausch: Kohlenstoff—Stickstoff die Ver-

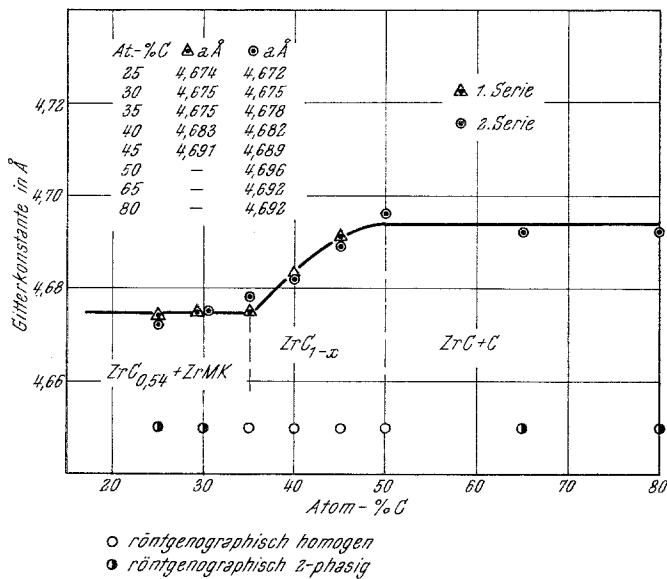


Abb. 4. Homogenitätsbereich des Zirkoniumkarbids bei 1400°C; Verlauf der Gitterkonstante

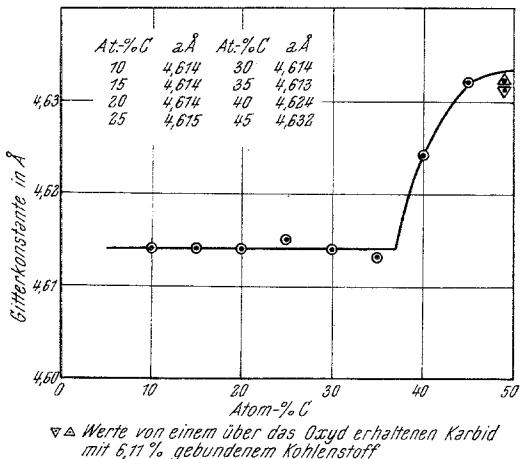


Abb. 5. Verlauf der Gitterkonstante von Hafniumkarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration (1550°C)

hältnisse in den Zweistoffen: Zr—C und Hf—C nochmals studiert. In beiden Fällen besteht für die Monokarbid-Phase analog wie bei TiC ein weites Homogenitätsgebiet (Abb. 4 und 5); es reicht für Zr C_{1-x} (1400°C)

von 35 bis rd. 50 At% C, für HfC_{1-x} ($1550^{\circ}C$) von 37 bis 49 At% C. Obwohl eine merkliche Temperaturabhängigkeit des homogenen Bereiches bestehen dürfte, ist eine Regelmäßigkeit in der Weise zu erkennen, daß der homogene Bereich, d. h. die Defektgitterbildung, von TiC nach HfC abnimmt. Die Monokarbide der 5 a-Gruppe verhalten sich diesbezüglich etwas verschieden. Allerdings fehlen auch hier einheitlich vergleichbare Temperaturangaben.

Das System: $HfC-TaN$. Dieses ist dem letztgenannten Nitrid-Nitrid-Paar in Abb. 3 gegenübergestellt. Die Mischphasenbildung ist bei $HfC-TaN$ praktisch genau so groß wie jene von $HfN-TaN$; doch ist zu beachten, daß die Gleichgewichtstemperatur um $100^{\circ}C$ höher liegt. Der Gitterparameter ändert sich hier fast linear. Man muß aber annehmen — dies auch im Hinblick auf die von *G. Brauer* und *R. Lesser*³ bei Karbonitriden des Niobs sehr eingehend studierten Verhältnisse — daß ein eventueller Defekt an Kohlenstoff und vor allem an Stickstoff eine Gitterdilatation kompensieren wird. Eine solche Überlegung gilt zweifellos auch für die nachstehenden Pseudozweistoffe.

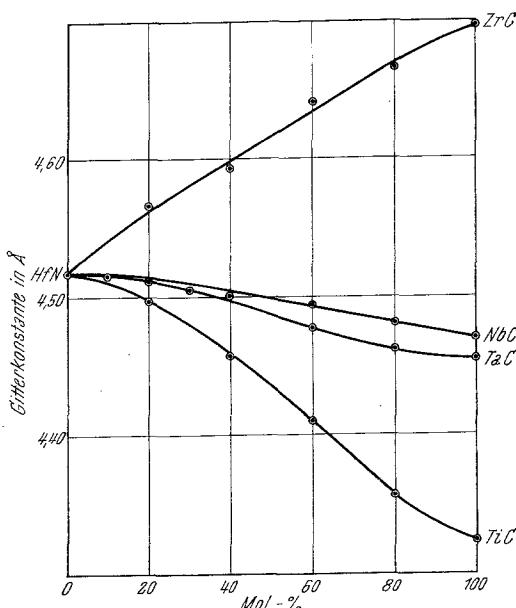


Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen $HfC-TiN$, $-ZrN$, $-HfN$ und $-NbN$.

Wie aus Abb. 6 hervorgeht, sind alle genannten Hartstoffe lückenlos mischbar. Die teilweise beobachteten Schwankungen im Verlauf der Gitterparameter sind sicher mit dem Metalloiddefekt in Beziehung zu bringen. Interessant ist, daß HfC und NbN bzw. $Nb(N, O)$ ebenfalls glatt ineinander übergehen^{7, 8}. Das völlig andersartige Verhalten gegenüber $HfN-NbN$ bzw. $Nb(N, O)$ soll ausführlich in dem Pseudodreistoff: $HfC-HfN-Nb(N, O)$ untersucht werden. Es liegt die Annahme nahe, daß die Anwesenheit des Kohlenstoffs den stark elektronegativen Charakter des Sauerstoffs zurückdrängt.

Die Systeme: $HfN-TiC$, $-ZrC$, $-NbC$ und $-TaC$. Auch in dieser Reihe sind sämtliche Pseudozweistoffe durch den lückenlosen Übergang

gekennzeichnet (Abb. 7). Der nicht ganz einheitliche Verlauf der Gitterparameter dürfte wieder mit dem wechselnden Stickstoffgehalt zusammenhängen. Die gegenüber der Vegard-Linie nach unten abweichenden Werte deuten offensichtlich auf geringere Stickstoffgehalte als dem Ansatz entspricht. Bei einer Anzahl von Vorproben zeigte sich, daß der Kohlenstoff in der Lage ist, den Stickstoff in den Mischphasen mehr oder weniger zu verdrängen. Der wechselnde Gehalt an Stickstoff drückt sich auch in dem etwas verschiedenen Parameterwert der Mischphase ($\text{Me}^{\text{I}}_{0,5} \text{ Me}^{\text{II}}_{0,5}$) ($\text{C}_{0,5} \text{ N}_{0,5}$) aus, je nachdem, ob von $\text{Me}^{\text{I}}\text{C}—\text{Me}^{\text{II}}\text{N}$ oder $\text{Me}^{\text{II}}\text{N}—\text{Me}^{\text{I}}\text{C}$ ausgegangen wird.

Für 50 At% Metalloid (Kohlenstoff + Stickstoff) hat man eher mit einer durchschnittlichen Dilatation zu rechnen. Es sei hier noch auf einen anderen Umstand aufmerksam gemacht. Die Gitterparameter nehmen bemerkenswerterweise vom Monokarbid über das Mononitrid zum Monoxyd ab, z. B. $\text{TiC}—\text{TiN}—\text{TiO}$. Neben der Lückenbildung auf Metalloidplätzen, welche zu einer Verschiebung in der Zusammensetzung und naturgemäß einer Abnahme des Gitterparameters führt, muß zusätzlich mit einer Fehlbesetzung der Metallpositionen gerechnet werden. Dies zeigt sich besonders deutlich bei NbO , bei dem sowohl ein Viertel der Metallplätze wie ein Viertel der Sauerstoffpositionen unbesetzt sind.

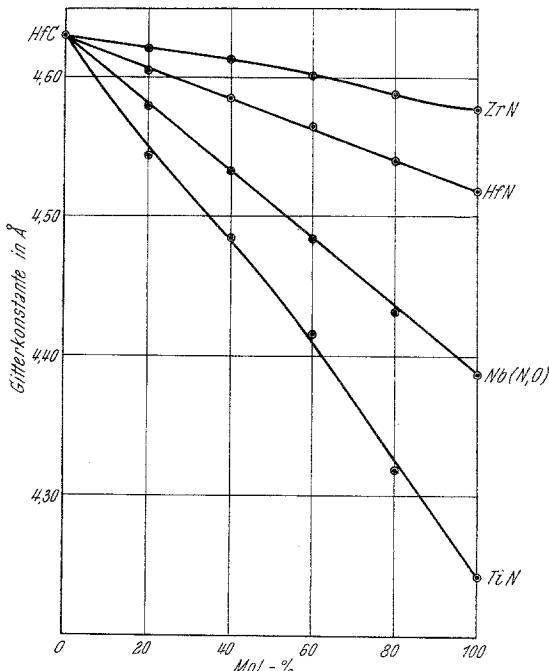


Abb. 7. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen $\text{HfN}-\text{TiC}$, $-\text{ZrC}$, $-\text{HfC}$, $-\text{NbC}$, $-\text{TaC}$

Diskussion der Ergebnisse

Die Hf-haltigen Nitrid- und Karbonitridsysteme unterscheiden sich bezüglich der B1-Struktur grundsätzlich nicht von jenen der analogen Zr-haltigen Pseudozweistoffe, soweit diese bekannt sind. Eine Ausnahme zeigt sich jedoch in der Mischungslücke $\text{HfN}—\text{NbN}$, während im Gegensatz dazu $\text{ZrN}—\text{NbN}$ eine kontinuierliche Mischreihe ergeben. Soferne die Volumbedingung erfüllt ist, sind, vom oben genannten System:

HfN—NbN abgesehen, alle Paare lückenlos mischbar. Da NbN in den Mischungen als B1-Typ auftritt, kann dieses anomale Verhalten nicht durch die bei tiefen Temperaturen einsetzende Instabilität allein bedingt sein, zumal TaN sogar ohne B1-Form in erheblichem Maße in HfN löslich ist. Auch die bedeutende Zunahme der Löslichkeit von VN in HfN — vergleichsweise zum Karbidsystem — weist auf die Besonderheit beim System: HfN—NbN.

Was das HfN—VN-System betrifft, so wird hier die Volumbedingung zwar nicht hinsichtlich der Radien des Metalls, wohl aber in der relativen Differenz der Gitterparameter etwas günstiger. Man darf annehmen, daß das stärker unedle und größere Metallatom, also Hafnium, mehr ionisiert wird als Vanadium, wodurch sich die Rümpfe besser angleichen. Eine systematische Fehlbesetzung mit einer eventuellen Ordnungstendenz oder Clusterbildung kann damit einhergehen. Bemerkenswert ist, daß im analogen System: ZrN—VN *Duwez* und *Odell* bei 2550°C eine viel größere Mischungslücke (> 94%) finden.

Die Gesamtheit der Karbonitridsysteme zeigt klar, daß sich Kohlenstoff- und Stickstoffbausteine in dieser Klasse recht wenig unterscheiden.

Über einige physikalische Eigenschaften dieser Mischphasen wird später berichtet.

Mischkristallbildung der Hydroxylapatite von Calcium und Strontium

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Hayek und H. Petter

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

Die Frage nach der Möglichkeit und den Grenzen des Einbaus von Strontium in das Gitter des Calcium-hydroxylapatites, welcher den wesentlichen Bestandteil der Mineralsubstanz der Knochen bildet, hat in letzter Zeit wegen der Verseuchung der Atmosphäre mit Radio-Strontium erheblich an Bedeutung gewonnen. Wegen der Analogie des Gitterbaus¹ und der Ähnlichkeit der Ionenradien (Ca = 1,06, Sr = 1,26 nach *Goldschmidt*) ist zwischen Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ und Sr₁₀(PO₄)₆(OH)₂ Mischkristallbildung zu erwarten.

Versuche in dieser Richtung haben *Lagergren* und *Carlström*² unternommen. Sie brachten Gemische der beiden Apatite im festen Zustand bei 1300° zur Umsetzung und erhielten röntgenographisch einheitliche

¹ R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 215 (1939).

² C. Lagergren und D. Carlström, Acta Chem. Scand. **11**, 545 (1957).