

Magnetische Messungen an den Teilsystemen
TiC—ZrC, TiC—HfC, ZrC—HfC, TiC—VC, TiC—NbC,
TiC—TaC und NbC—TaC
(Vorläufige Mitteilung)

Von

H. Bittner und H. Goretzki

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der
Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1960)

Im Anschluß an Arbeiten über den Aufbau von Systemen hochschmelzender Monocarbide¹ untersuchten wir die magnetischen Eigenschaften einiger Mischcarbide der 4a- und 5a-Metalle. Die untersuchte Verbindungsklasse, die zum B₁-Typ gehört, bildet in den im Titel angegebenen Kombinationen lückenlose Mischkristallreihen. Die Proben wurden durch Carburierung der Oxyde und anschließende Temperung hergestellt, wobei auf einen Co-Zusatz wegen des störenden Einflusses auf die magnetische Messung verzichtet wurde. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen erwiesen sich sämtliche Carbide als hinreichend homogen.

Die Suszeptibilitätsmessungen führten wir an einer magnetischen Pendelwaage mit elektrodynamischer Kompensation durch. Die Deviation des Pendels wurde mit Hilfe eines Differentialtransformators über ein Spiegelgalvanometer registriert. Mit dieser Meßanordnung erreichten wir eine Empfindlichkeit von 10^{-2} dyn/cm, bezogen auf die Meßskala des Spiegelgalvanometers. Über die Konstruktion der magnetischen Waage wird in Kürze gesondert berichtet.

Bei der Herstellung der Proben wurde besonders darauf geachtet, ferromagnetische Verunreinigungen auszuschalten. Wegen der großen

¹ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy, *Mh. Chem.* **90**, 669 (1959).

Härte der Carbide ist es schwierig, das Probenmaterial auf eine definierte Korngröße zu zerkleinern, ohne störende Verunreinigungen einzuschleppen, z. B. bei Verwendung von Hartstoffmörsern. Darum haben wir die Carbidproben nur grob zersplittert und anschließend mit konzentrierter HCl gereinigt. Die weitere Zerkleinerung der Proben erfolgte sodann in einem Porzellanmörser. Für die Auswertung der Messung wurden grundsätzlich nur Werte herangezogen, bei denen die $\chi_g \cdot 1/H$ -Geraden parallel oder nur ganz schwach geneigt zur Abszisse lagen (Abb. 1). Die Messungen wurden zunächst bei 18°C durchgeführt.

Von den Monocarbiden standen TiC, HfC, VC und TaC in ausreichend reiner Form zur Verfügung. Die Suszeptibilitätswerte von NbC und ZrC wurden durch Extrapolation aus den Diagrammen der Mischreihen TaC—NbC, TiC—ZrC und HfC—ZrC gewonnen. Der geschlossene Verlauf dieser Kurven läßt vermuten, daß die extrapolierten Meßwerte wenig von den tatsächlichen abweichen.

Der C-Gehalt (gebundenes C) wurde von den untersuchten Proben noch nicht bestimmt, doch wurden sie vollständig carburiert (also kein C-Defekt).

Für die Molsuszeptibilitäten der Monocarbide fanden wir folgende Werte:

$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$		$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	
TiC	+ 5,7	VC	+ 26,2
ZrC	— 23	NbC	+ 15,3
HfC	— 25,5	TaC	+ 9,3

Bemerkenswert ist der stark diamagnetische Charakter von ZrC und HfC, sowie die Tatsache, daß die Suszeptibilitätswerte dieser beiden Verbindungen so dicht beieinander liegen. Der Verlauf der Suszeptibilitäten ist bei den Carbidssystemen der gleichen Gruppe, also bei TiC—ZrC, TiC—HfC, ZrC—HfC und NbC—TaC linear (Abb. 2). Bei den Mischcarbiden der 4a- und 5a-Metalle ist eine Tendenz zum gekrümmten Verlauf der Suszeptilitätswerte vorhanden, die besonders stark bei dem System TiC—TaC hervortritt, wo in dem Bereich zwischen 40 und 50 Molprozent TaC sogar Diamagnetismus auftritt, obwohl die beiden Komponenten schwach paramagnetisch sind (Abb. 3).

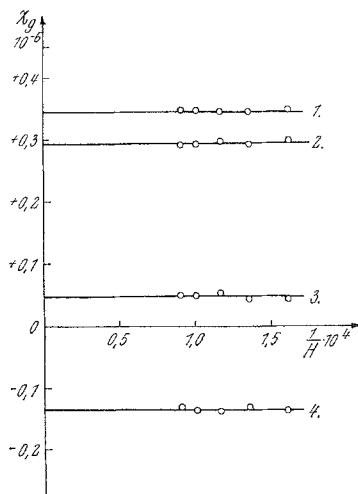


Abb. 1. $\chi_g \cdot 1/H$ -Geraden der Carbide
 1. TiC—VC 60 Mol % VC
 2. TiC—VC 40 Mol % VC
 3. TaC
 4. HfC

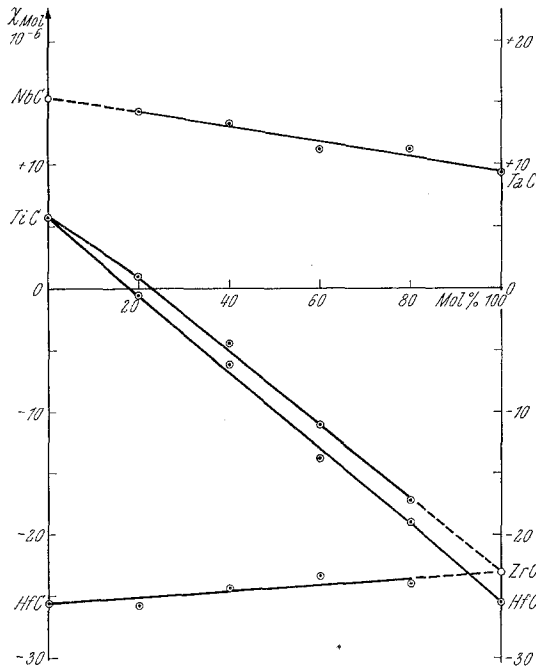


Abb. 2. Verlauf der Molsuszeptibilitäten in den Systemen NbC—TaC, TiC—ZrC, TiC—HfC, HfC—ZrC. Die Werte für NbC und ZrC sind extrapoliert

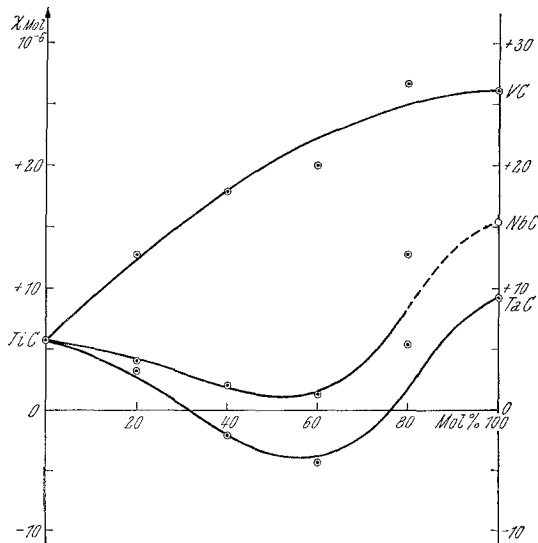


Abb. 3. Verlauf der Molsuszeptibilitäten in den Systemen TiC—VC, TiC—NbC und TiC—TaC

Wie früher gefunden wurde, besteht Tendenz zur verstärkten Mischung (exotherme Reaktion) bei Partnern aus benachbarten Metallgruppen, geringe Mischungstendenz (endotherme Reaktion) bei gleicher Gruppennummer².

Über die restlichen Mischungsreihen der Carbide der 4a- und 5a-Metalle erfolgen weitere Messungen, wobei auch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität berücksichtigt wird.

Wir danken Herrn Professor Dr. *H. Nowotny* für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein förderndes Interesse. Ebenso danken wir Herrn Dipl.-Ing. *E. Rudy* und der Metallwerk-Plansee AG Reutte/Tirol für die Herstellung der Proben.

² *E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer* und *A. Neckel*, Mh. Chem. **91**, 176 (1960).