

Untersuchungen in den Systemen: Hafnium—Bor—Kohlenstoff und Zirkonium—Bor—Kohlenstoff

Von

H. Nowotny, E. Rudy und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1961)

Die Dreistoffsysteme Hf—B—C und Zr—B—C werden an Hand heißgepreßter und lichtbogengeschmolzener Proben röntgenographisch untersucht. Da im Schnitt bei 1500 bzw. 1400° C keine ternären Phasen auftreten, werden beide Systeme von den Verbindungen der Randsysteme beherrscht. Im Hafnium—Bor-System wird ferner das Monoborid mit FeB-Struktur bestätigt, während im Zirkoniumsystem keine Anzeichen für ein analoges „ZrB“ gefunden werden konnten. HfC_{1-x} vermag rund 6 At% B, ZrC_{1-x} nur wenig B aufzunehmen. Die Diboride lösen praktisch keinen Kohlenstoff, dagegen wird das Hafniummonoborid durch kleine Kohlenstoffgehalte stabilisiert. In abgeschreckten Schmelzlegierungen tritt es dagegen nicht auf; ebenso konnte ZrB₁₂ bei 1400° C und in ternären Schmelzproben nicht gefunden werden.

Infolge der bestehenden Gleichgewichtsverhältnisse im System Zr—B—C(N) und Hf—B—N lassen sich Mischungen der betreffenden Diboride und Monocarbide (Mononitride) mit den Übergangsmetallen selbst abbinden. Im System Zr—B—C erhält man dabei verhältnismäßig zähe Hartmetalle.

Die Diboride und Monocarbide sowie Mononitride der IV a-Übergangsmetalle zeichnen sich durch sehr hohe Schmelzpunkte, Härte und chemische Stabilität aus. Trotzdem haben sie, bis auf TiC, noch keinen Eingang in die Hartmetalltechnik gefunden. Es mag dies mit den Schwierigkeiten in Zusammenhang stehen, einen geeigneten Binder zu finden. Die bei den Carbidhartmetallen verwendeten Eisenmetalle scheiden nämlich bei den Boriden wegen der hier erfolgenden Umsetzungen beim Sintern aus.

Es war daher auch von technischem Interesse zu prüfen, wie sich die genannten Diboride und Monocarbide (Mononitride) gegeneinander verhalten und ob es im Dreistoff Bereiche gibt, in dem derartige Hartstoffkombinationen gegenüber dem freien Übergangsmetall stabil sind. Das freie Übergangsmetall kann in diesem Falle die Rolle des Binders übernehmen.

Von den Systemen Me—B—N und Me—B—C (Me = Ti, Zr, Hf) sind bisher die Dreistoffe: Zr—B—N^{1, 2}, Hf—B—N¹ sowie Ti—B—C und Ti—B—N³ ausführlich, das System Zr—B—C^{4, 2} teilweise untersucht worden. In Verfolgung dieser Fragestellung haben wir den Dreistoff: Hf—B—C bearbeitet und im System Zr—B—C weitere Einzelheiten bestimmt.

Über das Dreistoffsystem: Hf—B—C sind in der Literatur keine Angaben zu finden, obgleich man wegen der chemischen Ähnlichkeit des Hafniums mit Zirkonium mit gewissen Vorbehalten die Verhältnisse des Systems: Zr—B—C zum Vergleich heranziehen kann².

Im Randsystem Hf—B existiert das hexagonale Diborid HfB₂(C 32)^{1, 5} und das Monoborid HfB mit orthorhombischer B 27-Struktur¹. Die von *F. W. Glaser*, *D. Moskowitj* und *B. Post*⁵ angegebene Phase mit B 1-Struktur besteht im reinen Zweistoff Hf—B offensichtlich nicht; es handelt sich dabei vielmehr um eine Kristallart vom Typ Hf(B,C,N,O), wie vor kurzem gezeigt werden konnte¹.

Im Randsystem Hf—C existiert lediglich das kubisch flächenzentrierte HfC (B 1)⁶ mit einem ausgedehnten Homogenitätsbereich⁷⁻⁹. Ein vorläufiges Zustandsschaubild wurde von *F. Benesovsky* und *E. Rudy* entworfen^{9, 10}.

Die Verhältnisse im Randsystem B—C sind noch nicht ganz geklärt. Nach *G. A. Meerson* und *G. V. Samsonov*¹¹ soll B₄C, welches sich peritektisch bei 2000° bildet, die einzige Verbindung sein, während aus anderen Untersuchungen die Existenz mehrerer intermediärer Phasen folgt. Demgegenüber zeigt eine kürzlich von *J. H. Westbrook* und *E. R. Stover*¹²

¹ *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **92**, 415 (1961).

² *H. Nowotny*, *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **91**, 963 (1960).

³ *H. Nowotny*, *F. Benesovsky*, *C. Brukl* und *O. Schob*, Mh. Chem. **92**, 403 (1961).

⁴ *G. V. Samsonov*, In: Fragen der Pulvermetallurgie, Kiew 1959, S. 72.

⁵ *F. W. Glaser*, *D. Moskowitj* und *B. Post*, J. Metals **5**, 1119 (1953).

⁶ Vgl. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag, demnächst.

⁷ *G. V. Samsonov* und *J. S. Umanski*, Harte Verbindungen hochschmelzender Metalle, Moskau 1957, S. 118.

⁸ *H. Nowotny*, *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).

⁹ *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Planseeber. Pulvermetallurgie **8**, 66 (1960).

¹⁰ *H. Nowotny*, *H. Braun* und *F. Benesovsky*, Radex Rdsch. **1960**, 367.

¹¹ *G. A. Meerson* und *G. V. Samsonov*, In: Bor, Moskau 1958, S. 52.

¹² *J. H. Westbrook* und *E. R. Stover*, Gen. Electr. Report No 60-RL-2565M, November 1960.

erschienene Arbeit eine kongruent schmelzende Phase $B_{6,5}C$ ($> 2400^\circ C$) an. Es sei bemerkt, daß sowohl $B_{6,5}C$ als auch B_4C in denselben homogenen Bereich des Borcarbids fallen. Die maximale Ausdehnung dieser Phase ist bei hohen Temperaturen aber noch größer angenommen. In dieser Arbeit wird auch wieder die Existenz eines weiteren C-reicheren Borcarbides angenommen.

Für das Randsystem Zr—B sind von *F. W. Glaser* und *B. Post*¹³ sowie von *W. Schedler*¹⁴ Zustandsdiagramme aufgestellt worden, welche von *H. Nowotny*, *E. Rudy* und *F. Benesovsky*² etwas modifiziert und vereint wurden. Es werden die Verbindungen $ZrB(B\ 1)$, $ZrB_2(C\ 32)$ und ZrB_{12} (UB₁₂-Typ) angegeben. Neue Befunde von *E. Rudy* und *F. Benesovsky*¹ lassen aber die Existenz der kubischen ZrB-Hochtemperaturphase als fraglich erscheinen, obgleich hier bis jetzt keine Monoboridphase mit B 27-Typ gefunden wurde.

Für das Randsystem Zr—C wurde von den schon genannten Autoren^{2, 9, 10} ein Zustandsschaubild aufgestellt. Es existiert nur ZrC (B 1) mit einem weiten Homogenitätsbereich^{6, 8, 9}.

Bezüglich des Dreistoffes Zr—B—C sei auf die Untersuchungen von *F. W. Glaser*¹⁵ sowie *L. Brewer* und *H. Haraldsen*¹⁶ verwiesen, welche feststellten, daß das Diborid gegenüber Kohlenstoff oder B_4C stabil ist, während ZrB und ZrB_{12} instabil sind. *G. V. Samsonov*⁴ findet bei der Umsetzung von ZrO_2 mit B_4C bzw. B_2O_3 und C bei Temperaturen von 2000 bis 2600° C im Reaktionsprodukt auf Grund röntgenographischer Befunde und Härtemessungen Mischkristalle von „ZrB“ und ZrC bzw. Gemische von ZrB_2 und ZrC . Nach Untersuchungen von *H. Nowotny*, *E. Rudy* und *F. Benesovsky*² tritt im Gegensatz zu den *Samsonov*schen Befunden ZrB_2 als beherrschende Phase auf und ein homogener Übergang ZrC —„ZrB“ erfolgt nicht. Auch im System ZrN —„ZrB“ wird ein solcher nur vorgetäuscht².

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten: Hafniumhydrid (Wah Chang Corp., Albany/Oregon, Hauptverunreinigung 2,2% Zr und 0,18% O), Bor, 96proz. (Norton Comp., Worcester; Rest Oxyd und etwas Kohlenstoff), sowie Ruß. Bei einem Teil der Proben wurde Hafniumcarbid ($C_{\text{gesamt}} = 6,36\%$, $C_{\text{frei}} = 0,25\%$) eingesetzt. Die meisten Legierungen stellten wir durch Drucksintern der gut durchmischten Ansätze bei Temperaturen zwischen 1600 und 2500° her. Eine weitere Probenreihe wurde durch Abreagieren von Kaltpreßlingen erhalten. Die Homogenisierungsglühung erfolgte teils unter Argon, teils im

¹³ *F. W. Glaser* und *B. Post*, *J. Metals* **5**, 1117 (1953).

¹⁴ *W. Schedler*, Dissertation Technische Hochschule Graz 1952.

¹⁵ *F. W. Glaser*, *J. Metals* **4**, 391 (1952).

¹⁶ *L. Brewer* und *H. Haraldsen*, *J. Electrochem. Soc.* **102**, 399 (1953).

Vakuum (10^{-3} Torr). Die Vakuumglühung hat den Vorteil, daß die im Bor vorhandenen, teilweise erheblichen Mengen an Sauerstoff durch Bildung von CO bzw. über flüchtige Boroxyde entfernt werden können. Geglüht wurde folgendermaßen: Die Legierungen, welche nur hochschmelzende Verbindungen (HfC , HfB_2) enthielten, wurden zwecks rascherer Gleichgewichtseinstellung 13 bis 38 Stdn. bei 1750°C vorhomogenisiert und hierauf noch

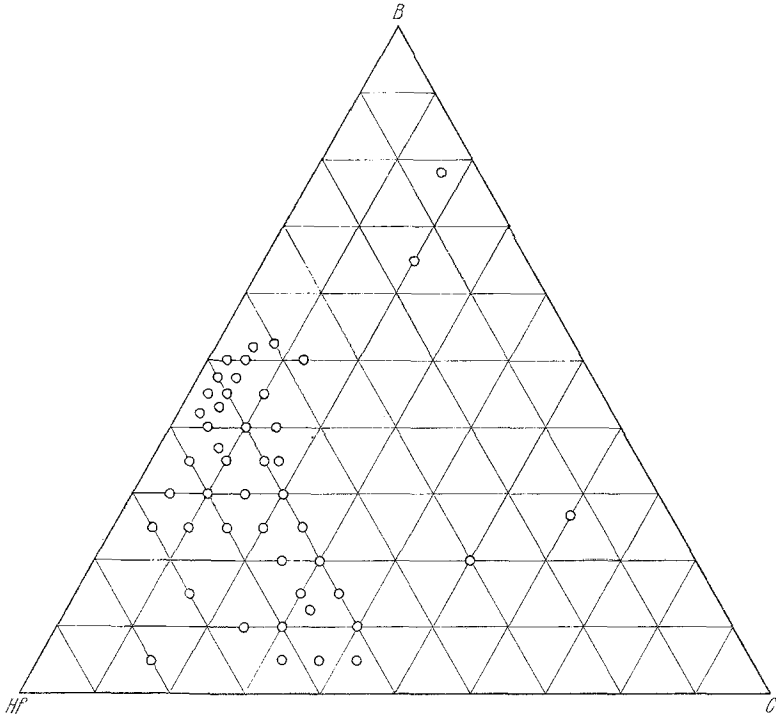


Abb. 1. Probenlage im Dreistoff Hafnium—Bor—Kohlenstoff (in At%)

3 bis 16 Stdn. bei 1500°C gehalten. Die freies Hafnium enthaltenden Legierungen wurden 8 und 16 Stdn. bei 1700 bzw. 1500°C geglüht. Eine Reihe von Proben aus dem Gebiet um HfB wurde außerdem 27 Stdn. bei 1250° nachgeglüht. Im allgemeinen war die Gleichgewichtseinstellung nach der jeweils durchgeführten Behandlung erreicht. Um Einblick in die Verhältnisse bei hohen Temperaturen zu gewinnen sowie auch für metallographische Zwecke wurden einige Legierungen im Lichtbogen geschmolzen und abgeschreckt.

Insgesamt sind im System Hf—B—C rd. 50 Legierungen hergestellt worden, über deren Lage Abb. 1 Auskunft gibt. Die Probenlage im System Zr—B—C ist der Abb. 2 zu entnehmen. Über die Herstellung dieser Proben sei auf die frühere Arbeit verwiesen². Lediglich im Gebiet um

„ZrB“ wurden neue Proben angesetzt und besonders sorgfältig vakuumgeglüht.

Sämtliche Proben wurden röntgenographiert (Pulveraufnahmen mit Cu—K α -Strahlung).

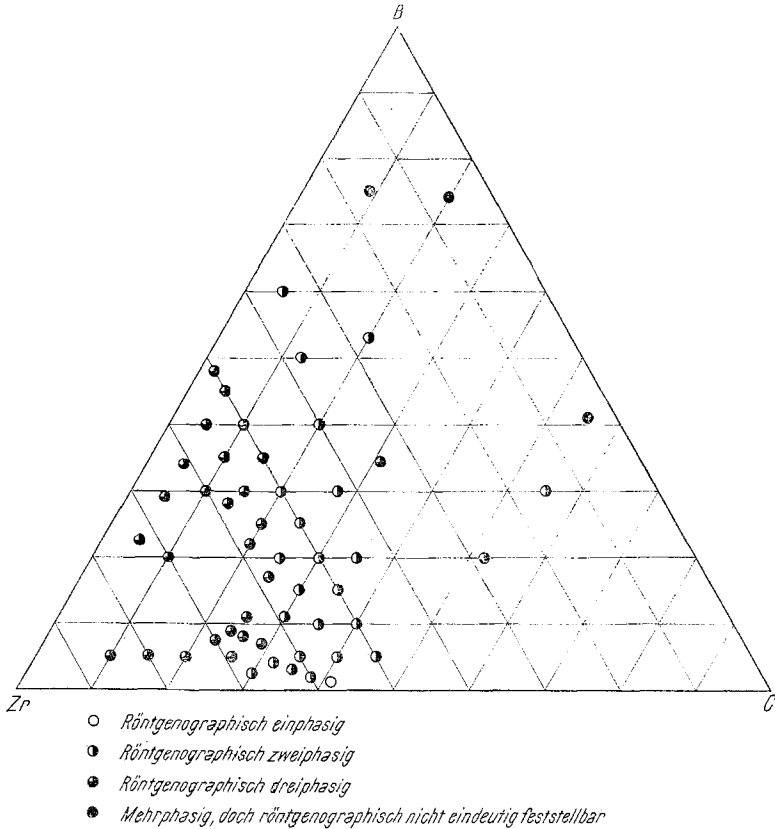


Abb. 2. Probenlage in Dreistoff Zirkonium—Bor—Kohlenstoff (in At%)

Ergebnisse

System: Hafnium—Bor—Kohlenstoff

Auf Grund der Röntgenbefunde gelangt man zu dem in Abb. 3 wiedergegebenen Schnitt bei 1500° C. Die Aufteilung der Phasenfelder wird durch die in den Randsystemen auftretenden Verbindungen charakterisiert. Es bestehen folgende Zweiphasen-Gleichgewichte: Hf(C,B) $_{1-x}$ (B 1)—Hf (B,C) (B 27); Hf (C,B) $_{1-x}$ (B 1) — HfB $_2$; HfB $_2$ —C; HfB $_2$ —B $_4$ C. Interessant ist der homogene Bereich der B 1-Phase, der in diesem Falle wieder kleiner

gierungen; auch bestanden keine Anzeichen für einen Entmischungsvorgang (keine diffusen Reflexe der B 1-Phase im Röntgenogramm).

System: Zirkonium—Bor—Kohlenstoff

Über die röntgenographischen Befunde und Gefügeuntersuchungen wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet². Bezüglich des Schnittes:

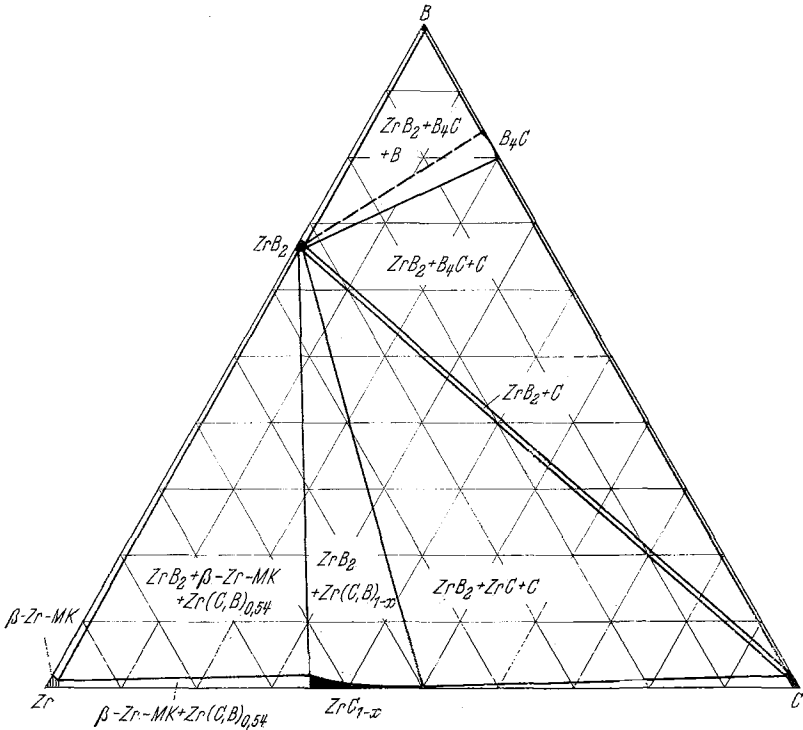


Abb. 5. Aufteilung der Phasenfelder im System Zirkonium—Bor—Kohlenstoff im Schnitt bei 1400° C. Der bei dieser Temperatur beständige β -Zr-Mischkristall wird in bei Raumtemperatur untersuchten Proben nicht beobachtet

„ZrB“—ZrC_{1-x} kann ergänzend gesagt werden, daß ein „ZrB“ mit B 1-Struktur nach den vorliegenden Befunden auch als Hochtemperaturphase nicht zu existieren scheint¹. Legierungen im Gebiet: Zr—ZrB₂—ZrC zeigen diese drei Kristallarten in wechselnden Mengen. Abgeschreckte Schmelzproben auf dem Schnitt „ZrB“—ZrC ergaben ebenfalls nur die oben angeführten Kristallarten. Man findet also in keinem Falle beispielsweise zwei B 1-Gitter, entsprechend einer Kohlenstoff-reichen und Bor-reichen Mischphase.

Auch wird bei den abgeschreckten Proben kein Unterschied im Gitterparameter gegenüber den bei 1400° C geblühten Sinterproben gefunden.

Nichtsdestoweniger beobachtet man eine Auffüllung des Gitters bei starkem Kohlenstoffdefekt. Der Parameter der B 1-Phase bei $ZrC_{0,54}$ beträgt 4,675 Å, während in Legierungen, die neben Diborid noch α -Zirkonium enthielten, merklich höhere Parameter zwischen 4,687 und 4,688 Å beobachtet wurden. Bei hohen Borgehalten zeigt sich wiederum ein Abfall der Gitterparameter auf 4,65 Å, was allerdings in einer ungenügenden Desoxydation seine Ursache haben könnte. In diesem Falle wäre die B 1-Phase ein $Zr(C,O)$ -Mk bzw. $Zr(B,C,O)$ -Mk. Ähnliches wurde auch im Randsystem $Zr-C$ gefunden, wo in ZrC_{1-x} und Zr enthaltenden Legierungen mit steigendem Zirkoniumgehalt die Parameter der B 1-Phase infolge des Sauerstoffes aus dem Zirkonium kleiner wurden.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich ein Schnitt des Systems: $Zr-B-C$ bei 1400° C aufstellen (Abb. 5). Danach existieren nur die schon früher angegebenen Zweiphasengleichgewichte: ZrB_2-ZrC_{1-x} , ZrB_2-C und ZrB_2-B_4C , wovon die ersten beiden quasibinäre Schnitte vom eutektischen Typ darstellen (vgl. Schliffbilder in der früheren Arbeit²). Die Hochtemperaturphase ZrB_{12} (Zersetzungstemperatur < 1800° C) scheint im ternären Feld bei 1400° C nicht auf; auch bei hohen Temperaturen dürfte ihr ternärer Existenzbereich klein sein, da bereits Schmelzproben mit wenigen Atom% C kein ZrB_{12} mehr enthielten.

Diskussion

Die bisher untersuchten ternären Systeme $Me-B-C\{N\}$, ($Me = Ti, Zr, Hf$), sind durch die sehr stabilen Diboride und z. T. Monoboride sowie die Monocarbide bzw. Mononitride gekennzeichnet. Die Systeme $Ti-B-C$ und $Hf-B-C$ ähneln einander im Aufbau, während sich das System $Zr-B-C$ von den beiden durch das Fehlen der analogen Monoboridphase mit B 27-Struktur unterscheidet.

Bezüglich der auftretenden Phasengleichgewichte auf der metallreichen Seite ist ein Vergleich der Systeme von Ti und Hf mit B und C bzw. B und N von Interesse. In den Systemen $Hf-B-C$, $Ti-B-C$ und $Ti-B-N$ steht das Monoborid noch im Gleichgewicht mit der B 1-Phase, während dies bei $Hf-B-N$ nicht mehr der Fall ist; vielmehr tritt hier das Gleichgewicht: $HfB_2-\alpha-Hf$ -Mk auf. Die geringe Stabilität der B 27-Monoboridphase im System: $Hf-B$ wird durch Stickstoff offensichtlich nicht erhöht; dagegen begünstigt die hohe Löslichkeit von Stickstoff in α -Hf das Gleichgewicht: $HfB_2-\alpha-Hf(N)$ -Mischkristall. Demnach dürfte die Boreinlagerung in die B 1-Phase einen geringeren Einfluß haben. Dagegen übt der Kohlenstoff im System $Hf-B-C$ eine stabilisierende Wirkung auf das Monoborid mit B 27-Typ aus, so daß Koexistenz mit diesem auftritt.

Während sich die Gleichgewichte bei $Hf-B-C$ infolge der geringen Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen bei tiefen Temperaturen kaum verändern dürften, ist im System $Hf-B-N$ gegebenen-

falls mit einer Umsetzung von HfB_2 und $\alpha\text{-Hf-Mk}$ zu HfB-Hf(N,B) (B 1) zu rechnen.

Im Hinblick auf eine praktische Verwendbarkeit der genannten Hartstoffe kommen daher zunächst die Systeme von Zr mit B und C bzw. B und N, sowie Hf mit B und N in Frage. In allen diesen Dreistoffen, eventuell Mehrstoffen, stehen nämlich die Diboride und Monocarbide (Mononitride) im Gleichgewicht mit der Metallphase. Mischungen der hochschmelzenden Verbindungen können also durch die entsprechenden Metalle bzw. Metallmischkristalle abgebunden werden. Beispielsweise konnten sehr zähe und harte Verbundlegierungen, bestehend aus ZrB_2 und ZrC_{1-x} , mit wenig Zirkonium abgebunden, erhalten werden. Die entsprechenden stickstoffhaltigen Legierungen waren ziemlich spröde, was jedoch an der Versprödung der Bindemetallphase durch die großen Mengen von eingelagertem Stickstoff liegt.

Frau *A. Tiles* danken wir bestens für die Herstellung der Röntgenaufnahmen.