

Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC

Von

H. Bittner und H. Goretzki

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1962)

Die magnetische Suszeptibilität an sehr reinen Mono-Carbidproben wird in Abhängigkeit vom Kohlenstoffdefekt gemessen. Mit zunehmendem Kohlenstoffdefekt werden TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} , HfC_{1-x} und VC_{1-x} paramagnetischer. Extrapolation auf stöchiometrisches TiC führt auf Diamagnetismus. NbC_{1-x} und TaC_{1-x} zeigen einen davon abweichenden Verlauf; deren Suszeptibilitäten nehmen im wesentlichen mit steigendem C-Defekt ab und erreichen diamagnetische Werte. Eine Vorstellung zur Deutung des Suszeptibilitätsverlaufes bei TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} , HfC_{1-x} und VC_{1-x} unter Berücksichtigung der Bindungsenergie bei Übergangsmetallen wird entwickelt und eine Erklärung für das magnetische Verhalten von Mischcarbiden gegeben.

Die früher durchgeführten Arbeiten¹ über die Mischkristallreihen der Carbide der 4a- und 5a-Metalle wurden nunmehr durch weitere magnetische Untersuchungen der homogenen Bereiche der Einzelcarbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC ergänzt. Die Proben wurden durch Heißpressen der Metallpulver bzw. Metallhydride mit Ruß hergestellt und anschließend bei 2200° C und $2 \cdot 10^{-5}$ Torr 10 Stdn. homogenisiert. Nach dieser Behandlung waren die Carbide weitgehend frei von ferromagnetischen Verunreinigungen, obwohl die Ausgangssubstanzen bis zu 0,007% Fe enthielten. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff wurde analytisch festgestellt. Wir fanden jedoch nur geringe Abweichungen von der Einwaage. Die in der Literatur beschriebene Abnahme des Gitterparameters

¹ H. Bittner und H. Goretzki, Mh. Chem. **91**, 616 (1960).

mit fallendem Kohlenstoffgehalt ließ sich röntgenographisch in jedem Falle eindeutig nachweisen (Tab. 1).

Bei den magnetischen Messungen der Systeme $TiC_{(1-x)}$, $ZrC_{(1-x)}$, $HfC_{(1-x)}$ und $VC_{(1-x)}$ (Abb. 1 und 2), stellten wir eine starke Abhängig-

Tabelle 1. Zusammensetzung der Carbidproben und Gitterparameter

C gebunden in At%	Gitterkonstante a in Å	C gebunden in At%	Gitterkonstante a in Å
	$TiC_{(1-x)}$		$VC_{(1-x)}$
48,9	4,326	45,8	4,150
48,1	4,327	44,4	4,140
46,9	4,327	43,6	4,136
45,9	4,326	42,6	4,131
45	4,326	40,8	4,128
44,1	4,325	39,5	4,126
42,9	4,323		
41	4,322		
39,9	4,318		
38,1	4,314		
35,6	4,306		
34,7	4,305		
32,5	4,296		
	$ZrC_{(1-x)}$		$NbC_{(1-x)}$
48,9	4,691	49,1	4,47
48,5	4,692	47,9	4,468
47,6	4,689	46	4,465
46,8	4,688	44,1	4,454
45	4,689	42	4,43
43,9	4,69		
42	4,685		
40,2	4,684		
	$HfC_{(1-x)}$		$TaC_{(1-x)}$
47,4	4,638	48,9	4,452
46,5	4,637	48	4,450
45,1	4,634	46,8	4,441
43,8	4,632	46	4,438
42,9	4,629	45	4,430
41,3	4,625	44	4,419
39,5	4,619		
37,1	4,617		
35,3	4,616		
32,8	4,615		

keit der Suszeptibilität vom Kohlenstoffgehalt fest, und zwar werden die Carbide mit geringerem C-Gehalt (zunehmender Kohlenstoffdefekt) stärker paramagnetisch. Der Verlauf der Suszeptibilität ist in weiten Bereichen linear, wodurch es möglich ist, die Werte für eine stöchiometrische Zusammensetzung zu extrapolieren. Entgegen früheren Annahmen wären

demnach stöchiometrisches TiC bzw. VC schwach diamagnetisch. Es ist bekannt, daß die stöchiometrisch zusammengesetzten Carbide entweder schwer herzustellen sind oder überhaupt außerhalb des Existenzbereiches liegen. Für TiC findet man so: $\chi_{\text{Mol}} = -7,5 \cdot 10^{-6}$.

VC ist in seinen Eigenschaften dem TiC, ZrC und HfC wesentlich ähnlicher als den übrigen Carbiden der 5a-Gruppe, wie man das auch von

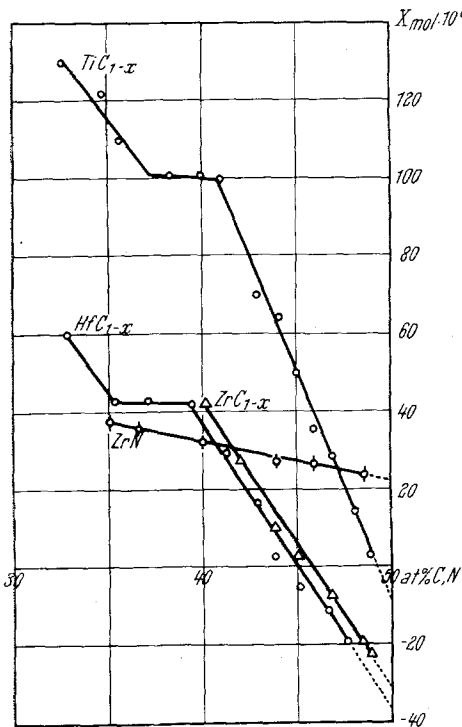


Abb. 1

Abb. 1. Verlauf der Molsuszeptibilitäten von TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} , HfC_{1-x} und ZrN_{1-x}

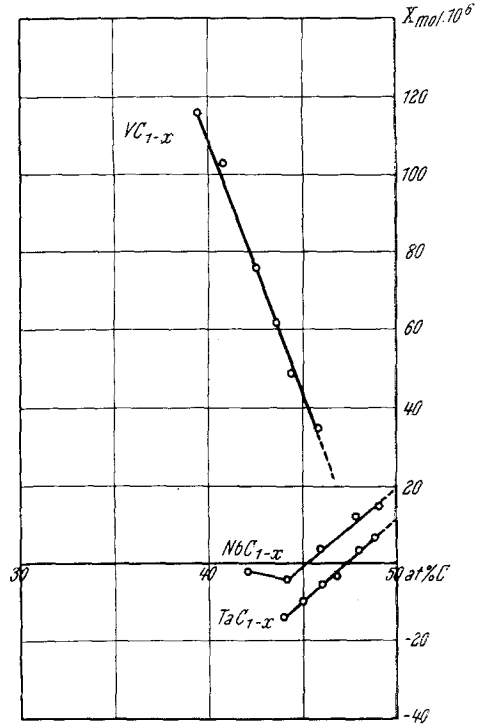


Abb. 2

Abb. 2. Verlauf der Molsuszeptibilitäten von VC_{1-x} , NbC_{1-x} und TaC_{1-x}

anderen Eigenschaften kennt. Aus dem Anstieg der χ_{Mol} -Kurve geht hervor, daß die Metallatome des Wirtgitters in diesen Carbiden mit C-Defekt ein wesentlich größeres paramagnetisches Moment besitzen, als es im reinen Metallgitter der Fall ist. Extrapoliert man den linearen Teil der χ_{Mol} -Kurve im Bereich zwischen 40 und 50 At% Kohlenstoff auf einen verschwindenden Kohlenstoffgehalt, so erhält man die Suszeptibilität eines hypothetischen Ti-, Hf-, Zr- bzw. V-Metalle mit kubisch flächenzentrierter Struktur und entsprechend größeren Atomabständen (Tab. 2). Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre in folgender Weise möglich: Betrachtet man die Atomisierungsenergie der 4a-, 5a- und 6a-Metalle-

Tabelle 2. Suszeptibilitäten bei 20° C von Ti, Zr, Hf und V für das normale Gitter wie für das aufgeweitete Wirtgitter; entsprechend Monocarbide

Metall	Atomsuszeptibilität $A \cdot 10^8$	Atomsuszeptibilität (aufgeweitetes Gitter) $A \cdot 10^6$
Ti	+ 153	+ 580
Zr	+ 122	+ 330
Hf	+ 75	+ 325
V	+ 254	+ 630

Tabelle 3. Atomisierungsenergie (kcal/g-Atom). (Nach L. Brewer²)

Ti	V	Cr
112,7	123	95
Zr	Nb	Mo
146	173	157,5
Hf	Ta	W
168	186,8	200

so zeigt sich, daß die Atomsuszeptibilität mit wachsender Bindungsenergie abnimmt² (Tab. 3). Höhere Bindungsfestigkeit entspricht einer stärkeren Absättigung von Elektronenpaaren. Dieses Ergebnis führt auf die älteste Deutung des magnetischen Verhaltens dieser Übergangsmetalle im Sinne von Néel³, wonach ein Antiferromagnetismus vorliegt, bei dem der Néel-Punkt unterhalb des Schmelzpunktes nicht erreicht wird. Diese Theorie ist später von Zener⁴ sowie von Bader, Ganzhorn und Dehlinger⁵ erweitert worden.

Es ist zu erwarten, daß durch den größeren Atomabstand im aufgeweiteten Gitter, wie es bei den besprochenen Carbiden mit Kohlenstoffdefekt der Fall ist, die antiferromagnetische Kopplung geschwächt wird. Dadurch können sich mehr Spins in Feldrichtung einstellen, wodurch sich eine höhere Molsuszeptibilität ergibt. Dies würde die hohen Suszeptibilitätswerte der überschüssigen Metallatome im homogenen Bereich der Übergangscarbide erklären.

Werden dagegen die Oktaederlücken in dem aufgeweiteten Wirtgitter mit Kohlenstoff aufgefüllt, so kommt es zu einer zunehmenden Absättigung der Spins und die Suszeptibilität nimmt ab. Beim Titancarbid erreicht sie sogar einen diamagnetischen Wert. Diese Vorstellung entspricht den experimentell gefundenen Daten.

² L. Brewer, Amer. Inst. Met. Engrs. Meeting, Feb. 1962, New York.

³ L. Néel, Ann. Physique [X] **18**, 5 (1932); [XI] **5**, 232 (1936).

⁴ C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951); **82**, 403 (1951); **83**, 299 (1951); **85**, 324 (1952). C. Zener und R. R. Heikes, Rev. mod. Physics **25**, 191 (1953).

⁵ F. Bader, K. Ganzhorn und W. Dehlinger, Z. Physik **137**, 190 (1954).

Dagegen fügen sich Niobcarbide und Tantalcarbide nicht in dieses Schema ein. Im Bereich zwischen 44 und 50 At% werden diese Carbide mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zunächst diamagnetischer (Abb. 2), dann erfolgt wieder ein Anstieg der Suszeptibilität. Dieses Verhalten könnte auf die höhere effektive Elektronenkonzentration dieser Metallcarbide zurückzuführen sein. Mit Abnahme des Kohlenstoffgehaltes nimmt auch die Elektronenkonzentration ab und erreicht einen Wert, der jenem bei 4a-Carbiden entspricht. Demnach schließen sich Niob- und Tantalcarbide unterhalb von 44 At% C den Carbiden der 4a-Gruppe an. In diesem Bereich nehmen auch NbC und TaC eine grau, metallähnliche Farbe an. Möglicherweise läßt sich dies mit den Ergebnissen der Arbeit von C. P. Kempter, E. K. Horns und R. J. Fries⁶ in Verbindung bringen. Diese Autoren fanden bei NbC_{0,82} ein Dichteminimum.

Die Ergebnisse in den homogenen Bereichen der 4a- und 5a-Carbide führen auch zu einer zwanglosen Erklärung für das Auftreten des Suszeptibilitätsminimums in den Systemen TiC—NbC und TiC—TaC, die in einer früheren Arbeit behandelt wurden¹. In dem aufgeweiteten Gitter des Mischkristalls kann Titan den Kohlenstoff stärker binden und damit diesen dem Tantal entziehen. Beide Effekte wirken in der gleichen Richtung und führen zu einer Suszeptibilitätserniedrigung, die bei 50 Mol% NbC bzw. TaC am meisten begünstigt ist.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Sauerstoff- und Stickstoffgehalt auf die Carbide sind in Vorbereitung. Außerdem werden Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen an den besprochenen Systemen durchgeführt.

Wir danken Herrn Prof. H. Nowotny für anregende Diskussionen sowie für sein förderndes Interesse. Ebenso danken wir Herrn Direktor Dr. F. Benesovsky und der Metallwerk Plansee AG. Reutte/Tirol, die uns die Herstellung der Proben ermöglicht hat. Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments zustande.

⁶ C. P. Kempter, E. K. Horns und R. J. Fries, J. Chem. Phys. **33**, 1813 (1960).