

# Über einige Monocarbide—Mononitrid-Systeme und deren magnetische Eigenschaften

Von

H. Bittner, H. Goretzki, F. Benesovsky und H. Nowotny

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

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1962)

Carbid—Nitridsysteme von Übergangsmetallen der 4a- und 5a-Gruppe werden röntgenographisch und magnetisch untersucht. Lückenlose Mischreihen werden erstmals beobachtet oder bestätigt bei: TiC—ZrN, TiC—NbN, ZrC—ZrN, ZrC—NbN, ZrN—NbC, NbC—NbN und NbN—TaC. Das hexagonale TaN ist bis zu 70 Mol% in TiC und bis 80 Mol% in ZrC löslich. Die Suszeptibilität der Kombinationen: TiC—ZrN (TaN), ZrC—ZrN (NbN) und NbC—NbN wird gemessen. Der Einfluß von Kohlenstoff im Nitrid ist viel weniger ausgeprägt als jener des Stickstoffs im Carbid. Die Suszeptibilität der  $\alpha$ -Hafnium (Sauerstoff)-Mischphase ist bis etwa 15 At% Sauerstoff praktisch konstant. Die Suszeptibilitäten werden an Hand des Bandmodells für Monocarbide diskutiert.

Vom Standpunkt der chemischen Bindung in hoch schmelzenden Carbiden und Nitriden von Übergangsmetallen sind naturgemäß Metall—C—N-Kombinationen von besonderem Interesse, konnte doch hier ähnlich wie bei den Carbid—Carbid- und Nitrid—Nitrid-Systemen innerhalb der Volumbedingung, fast immer ein lückenloser Übergang beobachtet werden. Eine Reihe derartiger quasibinärer Schnitte wurde von P. Duwez und F. Odell<sup>1</sup>, solche mit HfC bzw. HfN wurden von E. Rudy, H. Nowotny, R. Kieffer und F. Benesovsky untersucht<sup>2</sup>. Weitere Ergebnisse an Monocarbide—Mononitrid-Paaren sind bei E. Rudy zu finden<sup>3</sup>.

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

<sup>2</sup> H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).

<sup>3</sup> E. Rudy, Dissertation, Techn. Hochschule, Wien 1960.

Nachstehend berichten wir über röntgenographische und magnetochemische Messungen an den Teilsystemen: TiC—ZrN, TiC—NbN, TiC—TaN, ZrC—ZrN, ZrC—NbN, ZrC—TaN, ZrN—NbC, NbC—NbN und NbN—TaC.

Bei obigen Kombinationen handelt es sich mit Ausnahme von TaN durchwegs um Kristallarten mit NaCl-Struktur.

#### Herstellung der Proben

Probenansätze im Gewicht von etwa 5—10 g wurden in den entsprechenden Verhältnissen, im allgemeinen von 20 zu 20 Mol%, aus den Monocarbiden und Mononitriden hergestellt. Im Hinblick auf die magnetischen Messungen haben wir die Monocarbide bei rd. 1000°C bis zu 15 Stdn. im Vak. von  $10^{-5}$  Torr geglüht, um die beim Messen der Suszeptibilität störenden Verunreinigungen ferromagnetischer Begleiter (Eisen) auszudampfen. Die Nitride waren wie früher<sup>2, 3</sup> in zwei Stufen hergestellt und wiesen verhältnismäßig geringe ferromagnetische Anteile auf. Die Pulvergemische Carbide—Nitrid homogenisierten wir nach Heißpressen unter schwachem Stickstoffüberdruck bei 1300 (ZrN-haltige) bis 1500°C (übrige Kombinationen), um eine Dissoziation hintanzuhalten; die Außenzone der zylindrischen Proben wurde jeweils nach dem Heißpressen sowie nach Homogenisierung abgeschliffen.

Pulver dieser so gewonnenen Carbonitride wurden sodann röntgenographisch und magnetisch untersucht.

#### Ergebnisse

*TiC—ZrN*: In Übereinstimmung mit den Daten von *Duwez* und *Odell*<sup>1</sup> fanden wir eine lückenlose Mischreihe. So ist der Gitterparameter von  $Ti_{0,4}Zr_{0,6}(C, N)$  mit 4,51 Å völlig gleich dem zugehörigen Wert obiger Autoren. Das heißt, es wird auch hier die gegenüber Additivität verstärkte Neigung zur Dilatation der Zelle bestätigt (Abb. 1).

*TiC—NbN*: Während die Proben des vorangegangenen Systems einigermaßen im Gleichgewicht waren, bilden sich unter den angewandten Bedingungen keine einheitlichen Mischkristalle, obgleich die Tendenz zur kontinuierlichen Mischreihe durchaus erkennbar ist. Infolge des Auftretens zahlreicher Teilgitter, insbesondere im Mittelbereich, läßt sich über die Art des Parameterverlaufes keine Aussage machen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß sich das Fehlen eines Co-Binders in der Diffusionsgeschwindigkeit sehr stark bemerkbar macht; doch mußte in Hinblick auf die magnetischen Messungen von einem ferromagnetischen Binder abgesehen werden.

*TiC—TaN*: Wie bereits *Rudy*<sup>3</sup> festgestellt hat, besteht eine Löslichkeit des nichtisotypen TaN in Titancarbid bis etwa 70 Mol% TaN. Wir gelangten zu einem ähnlichen Befund (s. Abb. 1). Die Homogenitätsgrenze liegt demnach eher noch bei höheren TaN-Gehalten, da sich eine Probe mit 80 Mol% TaN röntgenographisch als fast homogen erweist.

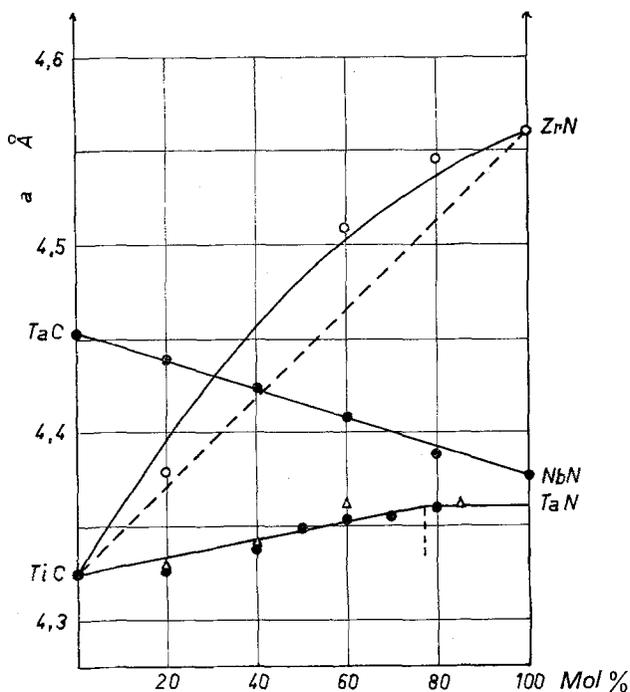


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten in den Systemen TiC—ZrN, TiC—Ta<sub>2</sub>N, TaC—NbN;  
 $\Delta$  Werte von E. Rudy

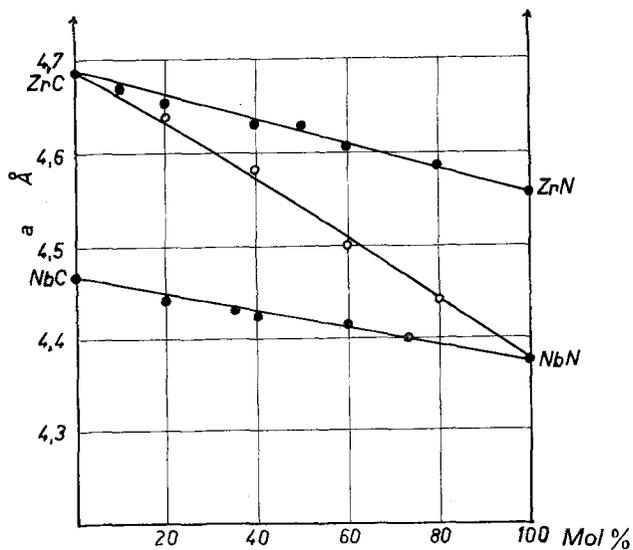


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten in den Systemen ZrC—ZrN, ZrC—NbN, NbC—NbN

*ZrC—ZrN*: Bisher war über dieses Teilsystem nichts bekannt, es sei denn, daß die Herstellung solcher Kombinationen als schwierig beschrieben ist<sup>4</sup>. Es gelang, unter den gewählten Bedingungen eine Reihe einwandfrei homogener Proben herzustellen, die den lückenlosen Übergang klar zu erkennen geben (Abb. 2). In keinem Fall war hier ein zweites Teilgitter im Röntgenogramm sichtbar, und die Interferenzen waren durchwegs scharf (Dublettaufspaltung). Der Verlauf der Parameter zwischen dem Monocarbid und -nitrid ist praktisch linear.

*ZrC—NbN*: Ähnlich gut im Gleichgewicht befanden sich auch Proben dieser Kombination, allerdings tritt bei 40 Mol% NbN ein zweites Teilgitter auf. Auch hier besteht vollkommene Mischbarkeit, wobei die Abweichung gegenüber der Additivität schwach positiv ist, Abb. 2.

*ZrC—Ta<sub>2</sub>N*: Genügend im Gleichgewicht befanden sich auch die Proben dieses Teilsystems. Wie zu erwarten, besteht wegen des verschiedenen Strukturtyps der beteiligten Phasen eine Mischungslücke. Jedoch ist die Löslichkeit im kubischen Gitter wieder sehr ausgeprägt und reicht bis etwa 80 Mol% Ta<sub>2</sub>N, Abb. 3.

*ZrN—NbC*: Der lückenlose Übergang wurde bereits von Rudy<sup>3</sup> wahrscheinlich gemacht. Tatsächlich sind die beiden Komponenten vollkommen mischbar, wie der Verlauf der Gitterparameter beweist, Abb. 3.

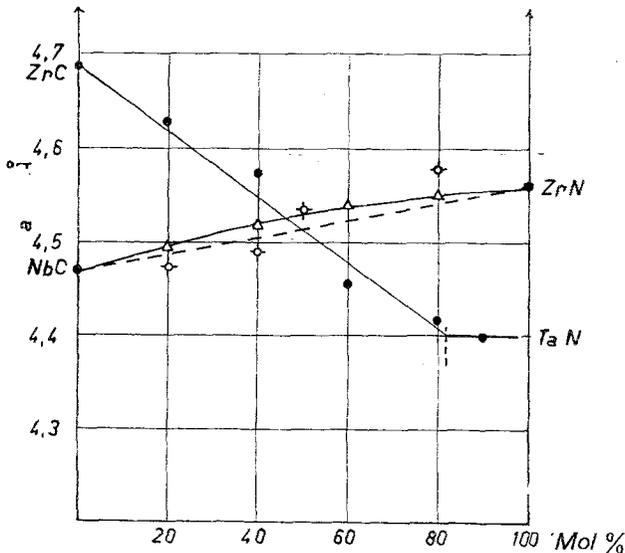


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstanten in den Systemen *ZrC—Ta<sub>2</sub>N* und *ZrN—NbC*  
 △ Werte von E. Rudy

<sup>4</sup> R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe und Hartmetalle, II. Auflage, Springer-Verlag, Wien, im Erscheinen.

*NbC—NbN*: Hier liegt eine Reihe ausführlicher Untersuchungen vor, wobei von *G. Brauer* und *R. Lesser* der homogene Bereich in aller Ausführlichkeit bearbeitet wurde<sup>5</sup>. Das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe konnten wir bestätigen, Abb. 2; der beobachtete, ziemlich lineare Parameterverlauf ist allerdings etwas verschieden von jenem bei *Duwez* und *Odell*.

*NbN—TaC*: Diese Reihe ist bisher nicht untersucht worden. Nach dem Gang der Gitterparameter, Abb. 1, kann auf eine lückenlose Mischreihe geschlossen werden. Es sei aber nicht verschwiegen, daß die NbN-reichen Proben (80 Mol%) nicht im Gleichgewicht waren und auch bereits einen merklichen Stickstoff-Verlust zeigten. Dieser Verlust geht aus der Anwesenheit der metallreichen Phase (Nb, Ta)<sub>2</sub>(C, N) hervor.

### Magnetische Messungen

Die Suszeptibilitäten wurden in der schon beschriebenen Weise<sup>6</sup> gemessen. Die Paare: *ZrC—TaN*, *ZrN—NbC* und *NbN—TaC* konnten allerdings wegen der in diesen Proben vorhandenen ferromagnetischen Verunreinigungen bisher nicht untersucht werden.

Es wurde zunächst, so wie früher für ZrN, die Suszeptibilität von NbN und TaN bestimmt. Die Extrapolation im  $\chi—1/H$ -Diagramm kann hier als zuverlässig betrachtet werden, zumal relativ reine Proben zur Verfügung standen. Eine Unsicherheit liegt jedoch im Stickstoffgehalt, der im allgemeinen etwas unter 50 At% liegt. Man kann indessen annehmen, daß die Suszeptibilität ähnlich wie bei ZrN<sup>6</sup> viel weniger vom Stickstoffgehalt abhängt als jene der analogen Carbide vom C-Gehalt. Aus Tab. 1 gehen die gemessenen  $\chi$ -Werte für NbN und TaN (Formelgewicht) bei Raumtemperatur hervor. Vergleichsweise sind die Daten von TiN und ZrN mit angeführt.

	$\chi_{\text{MeN}} \cdot 10^6$		$\chi_{\text{MeN}} \cdot 10^6$
TiN	+ 37 <sup>7</sup>	VN	nicht gemessen
ZrN	+ 22	NbN	+ 30
HfN	nicht gemessen	TaN	+ 25

Die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Nitrid-Konzentration ist in Abb. 4 und 5 dargestellt. Die  $\chi$ -Werte beziehen sich wieder auf ein Formelgewicht bei Raumtemperatur. Die Suszeptibilität der Mischphasen (M<sup>I</sup>, M<sup>II</sup>) (C, N) liegt stets zwischen den  $\chi$ -Werten der Komponenten (M<sup>I</sup> = Metall I, M<sup>II</sup> = Metall II). Allerdings herrscht die Tendenz vor,

<sup>5</sup> *G. Brauer* und *R. Lesser*, *Z. Metallkde.* **50**, 512 (1959).

<sup>6</sup> *H. Bittner* und *H. Goretzki*, *Mh. Chem.* **91**, 616 (1960); **93**, 1000 (1962).

<sup>7</sup> *A. Münster* und *K. Sagel*, *Z. Physik* **144**, 139 (1956).

daß die nitridreichen Mischphasen durch das Carbide viel weniger beeinflusst werden als umgekehrt.

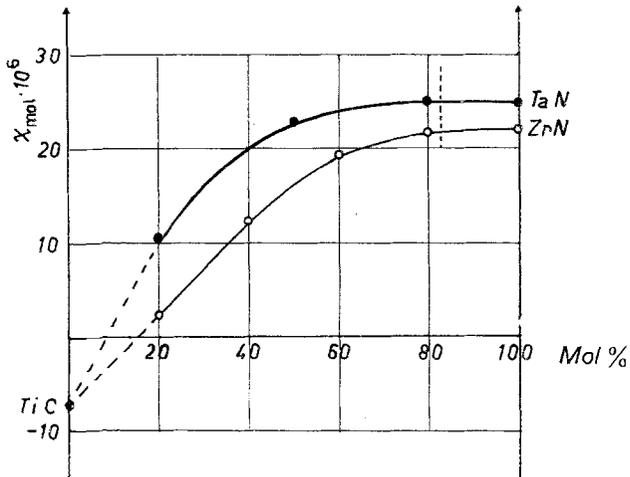


Abb. 4. Verlauf der Molsuszeptibilitäten in den Systemen TiC—ZrN, TiC—TaN

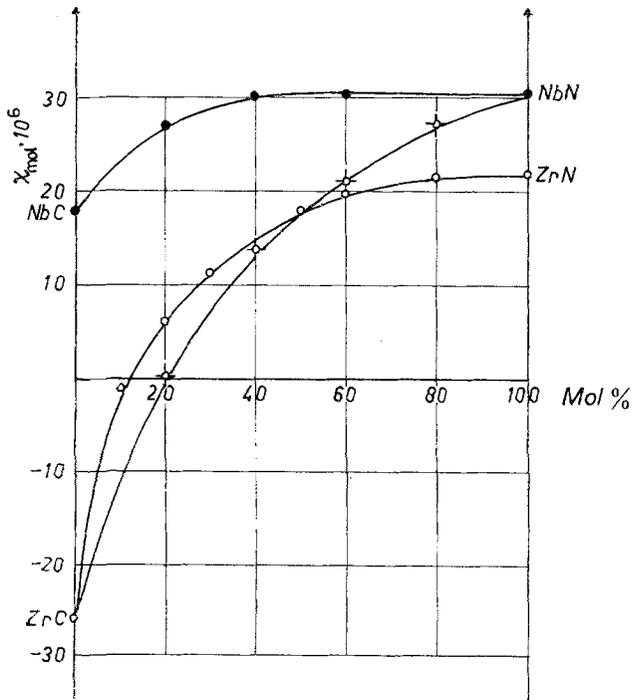


Abb. 5. Verlauf der Molsuszeptibilitäten in den Systemen ZrC—ZrN, ZrC—NbN, NbC—NbN

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß bei stark TiC-haltigen Mischphasen die  $\chi$ -Werte eindeutig abfallen und in Richtung auf Diamagnetismus weisen. Dies unterstreicht die schon früher gemachten Folgerungen an Messungen von  $MC_{1-x}$ -Phasen ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) mit verschiedenem großem C-Defekt. Demnach ist der Einfluß von Stickstoff im Carbid (in magnetischer Hinsicht) ganz ähnlich jenem der Leerstellen. Daß jedoch ein eindeutiger Unterschied z. B. zwischen  $\text{Zr}(C_{1-x}, \square_x)$ - und  $\text{Zr}(C_{1-x}, N_x)$ -Proben besteht, ergibt sich aus dem empfindlichen Farbwechsel. Bei Leerstellen sieht der Bruch metallisch aus, bei Stickstoff-Anwesenheit tritt ein deutlicher brauner Farbton auf. Von *H. Bilz* wurde vor einiger Zeit ein qualitatives Bandschema der Carbide und Nitride der 4. und 5. Gruppe aufgestellt, das er durch Anwendung der Tight-binding-Approximation erhalten hatte<sup>10</sup> (Abb. 6). Es scheint, daß sich der Verlauf der Suszeptibilitäten der Mischcarbide, von gewissen Ausnahmen abgesehen, auf Grund dieses Bandschemas verstehen läßt.

Die Suszeptibilität freier Elektronen ist in erster Näherung gegeben durch:

$$\chi_A = 2 \mu_B^2 z(\zeta_0)$$

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton,  $z(\zeta_0)$  = Zustandsdichte an der Fermigrenze. Hiervon ist nach *Landau* ein diamagnetischer Anteil  $\chi_{A/3}$  abzuziehen.  $z(\zeta_0)$  zeigt nun zwischen der Valenzelektronenkonzentration  $\text{VEK} = 8$  und  $9$  (die Valenzelektronenkonzentration bezieht sich auf die gesamten Valenzelektronen) ein Minimum (Abb. 6).

Tatsächlich wurde in den Systemen TiC—TaC und TiC—NbC ebenso wie bei den Systemen NbC<sub>(1-x)</sub> und TaC<sub>(1-x)</sub> ein Minimum der Suszeptibilität bei einer  $\text{VEK} = 8,5$  gefunden<sup>6</sup>. Steigert man im System  $\text{ZrC}_{(1-x)}$  nach Erreichung des stöchiometrischen  $\text{ZrC}$  die  $\text{VEK}$  weiter durch Einbau von Stickstoff — betrachtet man also anschließend das System  $\text{ZrC—ZrN}$  —, so zeigt sich ein Minimum bei einer  $\text{VEK} = 8$ , somit beim stöchiometrischen  $\text{ZrC}$ , Abb. 7.

Diese Beobachtungen bestätigen die Existenz eines Minimums der Zustandsdichte, wie es von *Bilz* behauptet wurde, wenn auch seine Lage nicht genau bestimmt ist.

Weiterhin war es von Interesse, einen Einblick in das magnetische Verhalten einer typischen Metalloid-Einlagerung zu gewinnen. Es wurde zu diesem Zweck zunächst der  $\alpha$ -Hf-Mischkristall mit Sauerstoff gemessen, da hier eine sehr ausgedehnte Löslichkeit (bis über 20 At% Sauerstoff) besteht, wobei die Gitterparameter mit dem Sauerstoff-Gehalt zunehmen<sup>8</sup>. Die Suszeptibilitätsmessungen gehen aus Abb. 8

<sup>8</sup> *H. Nowotny, H. Braun und F. Benesovsky, Radex-Rdsch. 1960, 367; E. Rudy und F. Benesovsky, J. Less Common Met., in Druck.*

<sup>10</sup> *H. Bilz, Z. Physik 153, 338 (1958).*

hervor. Daraus erkennt man, daß trotz einer erheblichen Wechselwirkung zwischen Hf- und O-Atomen bis 15 At% Sauerstoff die Suszeptibilität, bezogen auf  $HfO_x$ , praktisch konstant bleibt. Ähnlich wie bei  $\alpha-Ti(O)$  und  $\alpha-Zr(O)$  werden die Sauerstoffatome auf den oktaedrischen Lücken  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$  eingebaut, woraus sich die Bil-

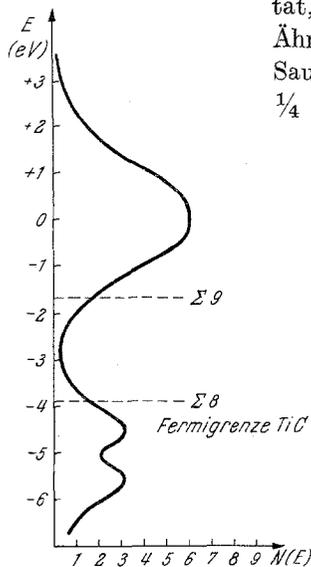


Abb. 6

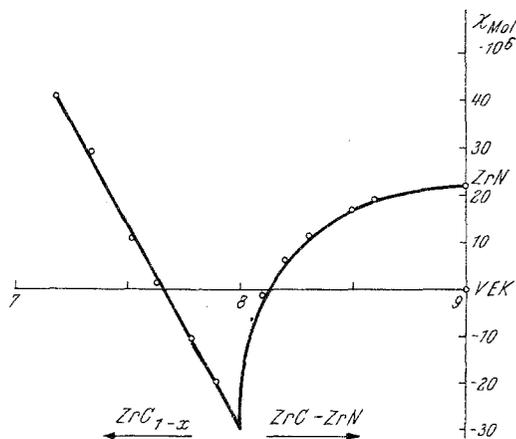


Abb. 7

Abb. 6. Verlauf der Zustandsdichte als Funktion der Energie

Abb. 7. Verlauf der Suszeptibilität in den Systemen  $ZrC_{1-x}$  und  $ZrC-ZrN$  als Funktion der VEK

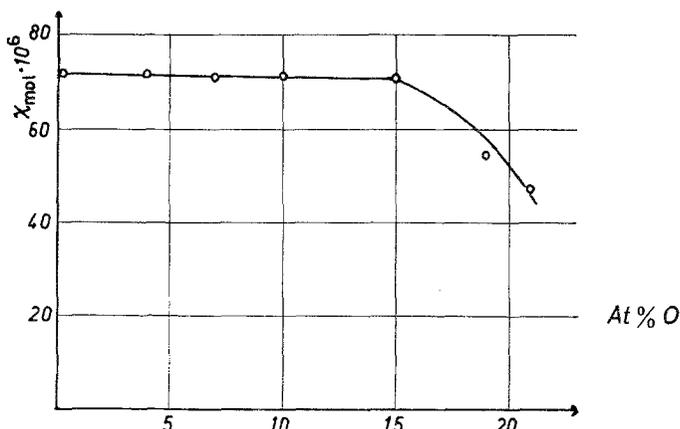


Abb. 8. Verlauf der Molsuszeptibilität im System  $\alpha-Hf-O$

dung von Ordnungsphasen bei einer Zusammensetzung  $M_{2-3}O$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) unmittelbar erklären läßt<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Vgl. etwa *S. Andersen, B. Collén, K. Kuylenstierna und A. Magneli, Acta Chem. Scand. 11, 164 (1957); H. Nowotny und E. Dimakopoulou, Mh. Chem. 90, 620 (1959).*

Es wird gelegentlich behauptet, daß der Sauerstoff als Atom oder  $O^{(+)}$ -Ion und nicht als  $O^{2-}$ -Ion, in diesen Mischphasen vorliegt, weil das Volum des Lückenplatzes mit einem  $O^{2-}$ -Ion nicht verträglich ist. Allerdings zieht ein Elektronentransfer  $M—O$  auch eine Verkleinerung der umgebenden Metallatome nach sich. Sowohl das Auftreten von  $O^{2-}$ -Ionen im Gitter — und in dessen Umgebung demnach positiver Hf-Ionen — wie auch eine typische Atombindung Hf—O sollte zu einem merklichen Abfall des Paramagnetismus führen, der bei Sauerstoffgehalten oberhalb 15 At% auch tatsächlich auftritt. Bei kleinen Sauerstoffgehalten scheinen zwei sich kompensierende Einflüsse maßgebend zu sein; ein diamagnetischer Anteil durch Bildung von  $O^{2-}$ -Ionen sowie eine Zunahme des paramagnetischen Anteils des Wirtgitters infolge der Gitterdilatation bei der Einlagerung.

Über weitere Ergebnisse an derartigen Systemen wird demnächst berichtet.

Die Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments zustande, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.