

Herstellung der harten und hochschmelzenden Übergangsmetallcarbide aus dem Hilfsmetallbad*

Von

R. Kieffer, H. Rassaerts und O. Schob

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Januar 1965)

Das Carburieren der Übergangsmetalle der IVa—VIa-Gruppe des Periodensystems im Hilfsmetallbad stellt ein einfaches, schnellarbeitendes Verfahren zur Gewinnung Stickstoff- und Sauerstoffarmer hochgekohlter Carbide dar. Vorgebildete Carbide können so auch umgefällt und gereinigt werden, wobei der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt auf etwa $\frac{1}{10}$ abgesenkt werden kann.

Als Hilfsmetall eignen sich bes. Reinkobalt und eine 70/30 Fe—Ni-Legierung. Neben WC, TaC, NbC und TiC wurden erstmals die Carbide ZrC, HfC, VC, Mo₂C und (Cr,Co)₇C₃ aus dem Hilfsmetallbad hergestellt und beschrieben.

The carburising of the transition metals of the IVa—VIa group of the periodic system with the help of an auxiliary metal bath represents a simple rapidly working process for the production of carbides high in bound carbon and with a low content of oxygen and nitrogen. Prefabricated carbides can easily be reprecipitated and purified. Oxygen and nitrogen contents are lowered to about a tenth of the original values. The most suitable auxiliary metals are cobalt and a 70/30 Fe—Ni-alloy.

Besides WC, TaC, NbC and TiC the carbides ZrC, HfC, VC, Mo₂C and (Cr, Co)₇C₃ are produced and described for the first time.

Einleitung

Die harten, hochschmelzenden und säurebeständigen Carbide der Übergangsmetalle der IVa—VIa-Gruppe des Periodensystems bilden sich beim Einbringen des jeweiligen Übergangsmetalles in eine Kohlenstoffangereicherte Hilfsmetallschmelze und können durch anschließende Säurebehandlung des Regulus in sehr reiner Form isoliert werden.

* Frau Prof. Dr. *Erika Cremer* zum Geburtstag herzlichst gewidmet.

Der Vorgang dabei ist analog der Darstellung einer chemischen Verbindung aus zwei Komponenten durch Reaktion in einem Lösungsmittel und anschließendes Auskristallisieren, begünstigt durch eine stark temperaturabhängige Löslichkeit. Nur wird im vorliegenden Fall ein flüssiges Metall als Lösungsmittel verwendet, da die notwendigen Bildungstemperaturen sehr hoch liegen. Die auf diese Art hergestellten Carbide sollen sich besonders durch das Fehlen an nichtmetallischen Verunreinigungen, insbesondere durch sehr niedrige Stickstoff- und Sauerstoff-Gehalte auszeichnen. Diesen Umstand macht sich übrigens der analytische Chemiker bei der Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung in hochschmelzenden Metallen und Carbiden* mit Hilfe des Exhalographen (Balzers AG.) zu Nutze. Dabei wird ja bekanntlich die möglichst quantitative Extraktion von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff aus der Probe mittels eines überkohlten Metallbades angestrebt.

Es besteht deshalb auch die Möglichkeit, Carbide, welche durch Aufkohlung von Metallen oder Oxiden im festen Zustand hergestellt worden sind, durch Umkristallisation weitgehend von Sauerstoff und Stickstoff zu befreien.

Außer den reinen Carbiden lassen sich auch ihre Mischkristalle aus dem Hilfsmetallbad herstellen, wenn gleichzeitig verschiedene Metalle oder Carbide eingesetzt werden. Diese Mischkristalle zeichnen sich ebenso durch besondere Stickstoff- und Sauerstoffarmut aus.

Über die gewonnenen Erfahrungen bei der Herstellung carbidischer Hartstoffe aus dem Hilfsmetallbad sowie über ihre Eigenschaften wird im folgenden berichtet:

Arbeitsmethodik

Bei der Wahl der Hilfsmetalle sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen:

1. Das Hilfsmetall soll ein hohes Lösungsvermögen für das Übergangsmetall aufweisen, um einen glatten Reaktionsablauf zu ermöglichen.

2. Die Stabilität der intermediär gebildeten Hilfsmetallcarbide und intermetallischen Verbindungen soll möglichst klein sein im Vergleich zur Stabilität des gewünschten Endproduktes, d. h. des Übergangsmetallcarbides.

3. Das Hilfsmetall soll vom gebildeten Übergangsmetallcarbid leicht und möglichst vollständig trennbar sein, d. h. gute Lösbarkeit in nicht-oxidierenden Säuren und möglichst keine Löslichkeit im Carbid besitzen.

Auf Grund schon bekannter Erfahrungstatsachen¹⁻⁴ bieten sich als Badmetalle hauptsächlich Fe, Co, Ni, Al und deren Legierungen an. Zur

* Durch Vakuum-Heißextraktion z. B.

¹ P. M. McKenna, Metal Progr. **36**, 152 (1939); U.S. Pat. 2 113 353 bis 2 113 356 (1937).

² R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe (Wien, Springer-Verlag, 1963).

³ B. Feikenheuer, D.R.P. 571 292 (1933).

⁴ H. Nowotny und R. Kieffer, Metallforsch. **2**, 236, 257 (1947).

Herstellung der Carbide wurden meist Übergangs- und Hilfsmetall im gewählten Verhältnis in einen Tiegel aus reinem Graphit eingebracht, mit Graphitstaub überschichtet und der Tiegel offen in einen Kohlerohr-Kurzschlußofen eingesetzt. Sodann wurde das Reaktionsgut innerhalb einer Stunde auf eine Temp. von 1800° C gebracht, auf welcher es 2—3 Stdn. gehalten wurde. Die Abkühlung auf Raumtemp. erfolgte während einer Dauer von 2 Stdn.

Während des ganzen Vorganges wurde Wasserstoff (Reinheit: 99,85% H, 0,15% O, Spuren von Verunreinigungen) oder Argon als Schutzatmosphäre verwendet. Da der verwendete *Tammann*-Ofen mit speziellen Hauben zur Beschickung mit Schutzgas versehen war, konnte die Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases bei hohen Temperaturen sehr klein gehalten werden. Dadurch wurde sowohl die Einschleppung von Verunreinigungen durch das Schutzgas sehr gering gehalten als auch ein zu großer Wärmeabtransport durch den Wasserstoff verhindert.

Bei gegen Sauerstoff und Stickstoff besonders empfindlichen Metallen wurde die Chargierung direkt in das bereits geschmolzene Hilfsmetall vorgenommen. Damit wurde das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen im empfindlichen Temperaturbereich von 800—1000° C vor dem Schmelzen verhindert, da in der Schmelze praktisch kein Kontakt des Übergangsmetalles mit den Verunreinigungen der Gasphase stattfinden kann. Derselbe Effekt wird erreicht, wenn der Ansatz im geschlossenen Graphittiegel in den schon auf 1500° C vorgeheizten Ofen gebracht wird.

Die Isolierung der Carbide aus der Hilfsmetallmatrix erfolgt im allgemeinen durch Behandlung des zerkleinerten Regulus mit warmer Salzsäure. Für die Auflösung von Nickel mußten der Salzsäure wiederholt geringe Mengen HNO_3 zugesetzt werden. Dabei war zu beobachten, daß die Carbide in heißen oxydierenden Säuren wesentlich stärker angegriffen werden als den Literaturangaben zu entnehmen ist. Durch einen Versuch wurde festgestellt, daß WC von einer heißen HCl— HNO_3 (2:1) Mischung unter WO_3 -Bildung in relativ kurzer Zeit zersetzt wird.

Die Reinigung der Carbide von anhaftendem Graphit ließ sich entsprechend dem spezif. Gewicht des Carbides mehr oder minder erfolgreich durchführen. Während bei den spezif. schweren Carbiden (WC, TaC, HfC, NbC, Mo_2C) der Kohlenstoff durch wiederholtes Aufschlänmen und Dekantieren fast quantitativ entfernt werden konnte, ließ sich die Trennung bei den übrigen Carbiden (TiC, ZrC, VC, Cr_7C_3) nur nach vorhergehender Behandlung mit Flußsäure erreichen³. Bei besonders leichten und feinkörnig anfallenden Carbiden war daher der Gehalt an freiem Kohlenstoff naturgemäß etwas höher.

Ergebnisse

1. Herstellung der Carbide im Hilfsmetallbad

Die vergleichende Betrachtung der freien Enthalpie (siehe $\Delta G/T$ -Diagramm, Abb. 1⁵⁻⁷) für die Bildung der Carbide zeigt, daß z. B. aus

⁵ O. Kubaschewski und E. L. Evans, Metallurg. Thermochem., 2. Aufl., Wiley, New York 1956.

⁶ P. E. Thomas und E. T. Hayes, Metallurgy of Hafnium, US Government Printing Office, 1960.

⁷ G. V. Samsonow und Ya. S. Umanskiy, „Hard Compounds of Refractory Metals“ Übersetzung aus dem Russischen von der National Aeronautics and Space Administration, Washington 1962.

einer mit Kohlenstoff angereicherten Aluminiumschmelze von vornherein nur die Carbide der IVa- und Va-Gruppe hergestellt werden können, da nur diese stabiler als Aluminiumcarbid sind. Die IVa- und Va-Carbide

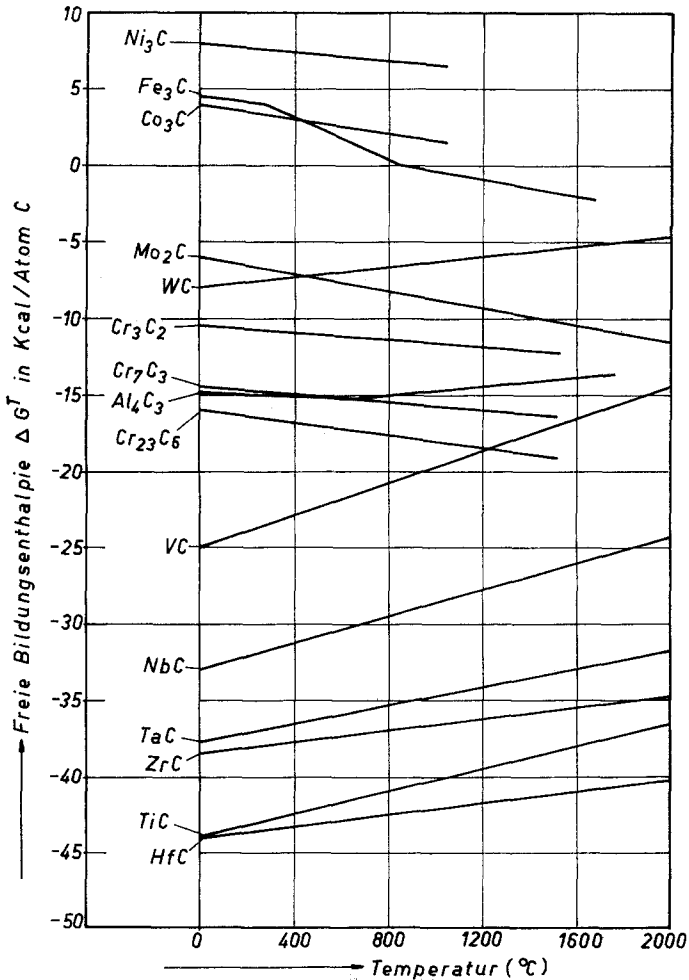


Abb. 1. Freie Bildungsenthalpie der Carbide

wiesen allerdings einen bedeutenden Kohlenstoffdefekt auf. Bei den Vertretern der VIa-Gruppe konnten nur die überraschenderweise säurebeständigen Aluminide, z. B. WAl_4 , isoliert werden.

Im Gegensatz zu Aluminium, dessen Carbid sehr stabil ist, sind die Metalle der Eisengruppe und deren Legierungen als Hilfsmetall wesentlich besser geeignet, da sie nur bei sehr hohen Temperaturen beständige Carbide bilden.

1.1. Kobalt-Hilfsmetallbad

Die im Kobalt-Hilfsmetallbad hergestellten Carbide zeigten durchwegs einen hohen Aufkohlungsgrad (Siehe Tab. 1). Insbesondere die Car-

Tabelle 1

Gew. Ver- hältnis Über- gangsmetall- Hilfsmetall	Temp., °C	Heiz- dauer, Stdh.	C _{ges.} Gew. %	C _{frei} Gew. %	C _{geb.} Gew. %	Röntgenograph. Identifizierung (Gitterkonstante in Å)	Bemerkungen
Kobalt-Metallbad							
W 1:3	1800	3	6,21	0,11	6,11	WC (n. b.)*	
W 2:3	1800	3	6,15	0,05	6,10	WC (n. b.)	
W 1:1	1800	3	6,13	0,07	6,06	WC (n. b.)	
Mo 2:3	1800	3	6,17	0,32	5,85	Mo ₂ C (n. b.)	
Mo 1:1	1850	3	6,08	0,26	5,82	Mo ₂ C (n. b.)	
Cr 2:3	1800	3	9,2	0,80	8,4	Cr ₇ C ₃ (n. b.)	18% Co
Cr 1:1	1800	3	9,4	0,75	8,65	Cr ₇ C ₃ (n. b.)	11,5% Co
Ta 1:2	1800	3	6,25	0,12	6,13	TaC (4,45 ₅)	
Ta 1:1	1800	3	6,12	0,03	6,09	TaC (4,45 ₅)	
Nb 1:2	1800	3	11,6	0,30	11,3	NbC (4,47 ₁)	
Nb 1:1	1800	3	11,5	0,35	11,15	NbC (4,47 ₁)	
Eisen-Metallbad							
Ti 1:4	1800	2	20,0	0,80	19,2	TiC (4,32 ₆)	
Ti 1:1	1800	2	19,8	1,50	18,3	TiC (4,31 ₄)	
Zr 1:3	1800	2	9,1	0,65	8,45	ZrC (4,70 ₁) (4,67 ₁)	2phasig
Zr 1:3	2000	½	11,5	0,30	11,2	ZrC (4,70 ₁)	
V 1:2	2000	½	18,1	0,45	17,65	VC (4,16 ₈)	
Ta 2:3	1800	2	6,30	0,25	6,05	TaC (4,45 ₅)	
Cr 2:3	1800	2	8,60	0,45	8,15	Cr ₇ C ₃ (n. b.)	43% Fe
W 2:3	1800	2	6,15	6,08	6,07	WC (n. b.)	
Eisen—Nickel-Metallbad							
Ti 1:3	2000	½	19,8	10,6	19,2	TiC (4,32 ₅)	
Zr 1:3	2000	½	11,8	0,7	11,1	ZrC (4,70 ₁)	
V 1:3	2000	½	18,4	0,60	17,8	VC (4,16 ₈)	
Nb 1:1	1800	2	11,3	0,10	11,2	NbC (4,47 ₁)	
Ta 1:1	1800	2	6,16	0,08	6,08	TaC (4,45 ₅)	
W 1:1	1800	2	6,20	0,1	6,10	WC (n. b.)	
Nickel-Metallbad							
Ti 1:3	1800	2	20,4	1,1	19,3	TiC (4,32 ₆)	
W 1:1	1800	2	6,15	0,05	6,10	WC (n. b.)	

* n. b. = nicht bestimmt.

bide der VIa-Metalle sowie TaC und NbC konnten in praktisch stöchiometrischer Zusammensetzung und mit gut ausgeprägtem Kristallhabitus isoliert werden. Die Konzentrationsverhältnisse im Metallbad, Aufheiz-

geschwindigkeit und Änderung der Schutzatmosphäre beeinflussten dabei den Aufkohlungsgrad nur in geringem Maße. Bei der Bildung von Mo_2C und WC muß jedoch ganz besonders auf genügenden Kohlenstoffüberschuß geachtet werden, da Mo und W mit den Eisenmetallen bei ungenügendem Kohlenstoffangebot Doppelcarbide, wie z. B. $[(\text{Mo}, \text{W})_3\text{Co}_3]\text{C}$, zu bilden vermögen. Chrom wird nur bis zu Cr_7C_3 aufgekohlt, da dieses Carbide durch teilweisen Ersatz der Chromatome durch Kobaltatome stabilisiert wird. Dagegen sind die zu Defektgitter und zur Mischkristallbildung mit ihren isotypen Oxiden und Nitriden neigenden Carbide der IVa-Metalle sowie das Vanadincarbide gegen Änderungen der Carburierungsbedingungen empfindlicher. Die Herstellung dieser Carbide wird daher später noch genauer beschrieben.

Die Größe der erhaltenen Carbidekristalle ist, je nach der Stellung des Metalles im Periodensystem, verschieden. Entsprechend ihrer Löslichkeit im Hilfsmetall sind aber die Carbide der IVa-Metalle immer die feinstkörnigen und diejenigen der VIa-Metalle die grobkörnigsten.

Die absoluten Größenverhältnisse lagen in folgenden Bereichen:

IVa-Metallcarbide: 50—120 μm , Va-Metallcarbide: 100—200 μm ,

VIa-Metallcarbide: 150—350 μm .

Größere Kristalle konnten durch wiederholtes Abkühlen und Aufschmelzen, sog. „Pendelschmelzen“, gezüchtet werden.

In manchen Fällen zeigten die Carbidekristalle charakteristische Farben, wie vor allem die Vertreter der Va-Gruppe:

VC: grau, braunstichig, NbC: braun-violett, TaC: goldgelb.

Mo_2C zeigte einen metallischen, silbrig-grauen Glanz. Alle übrigen Carbide sind in verschiedenen Abstufungen hellgrau bis mausgrau.

1.11. *Titancarbid*

Die Herstellung von reinem Titancarbid durch Reaktion des Metalles oder Oxides mit festen Kohlungsmitteln stößt auf einige Schwierigkeiten, da Titancarbid sehr stark zur Bildung von Mischkristallen mit seinem isotypen Oxid oder Nitrid neigt². Es muß daher als Erfolg gewertet werden, daß aus dem Hilfsmetallbad ad hoc ein Titancarbid mit 19,5 Gew. % an gebundenem Kohlenstoff isoliert werden konnte. Die Einflüsse der verschiedenen Faktoren, welche für den Aufkohlungsgrad von Bedeutung sind, wurden aber nicht genauer untersucht; jedoch konnte an Hand einiger orientierender Einzelversuche nachgewiesen werden, daß eine Verminderung der Anheizzeit, Erhitzungsdauer und Konzentration von Titan im Metallbad sowie eine Erhöhung der Temperatur die Aufkohlung begünstigen (siehe Tab. 2). Der höhere Wert an gebundenem Kohlenstoff bedingt dabei eine Aufweitung des Carbidegitters.

Auch die Senkung des Druckes, wodurch eine gute Entgasung des Hilfsmetallbades bewirkt wird, führt zu höherer Aufkohlung. So konnte

Tabelle 2. Titancarbid

Gew. Verhältnis Ti : Co	Temp., °C	Heiz- dauer, Std.	C _{ges.} Gew. %	Gew. % C _{frei}	C _{geb.} ** Gew. %	Gitterpara- meter ***, in Å
1 : 5	1800	3	20,6	1,1	19,5	4,32 ₇
1 : 4	1800	3	20,2	0,9	19,3	4,32 ₆
1 : 2	1800	3	21,1	1,6	19,5	4,32 ₇
3 : 4	1800	3	19,9	1,1	18,8	4,32 ₁
1 : 1	1800	3	19,5	1,5	18,0	4,32 ₂
1 : 2	2000 *	3	19,7	1,0	18,7	4,31 ₉
1 : 1	2000 *	1	19,9	0,9	19,0	4,32 ₃

* Aufheizgeschwindigkeit: In 5 Min. auf 1500° C, in 15 Min. auf 2000° C.

** Theoret. Kohlenstoffgehalt: 20,05%.

*** Höchstwert, der in der Literatur angegeben wird*: 4,3316 Å.

beispielsweise im Vakuumofen bei 0,1 Torr ein Titancarbid mit 19,7 Gew. % gebundenem Kohlenstoff erhalten werden. Es bleibt daher durchaus noch die Möglichkeit offen, daß unter anderen als den hier angewendeten Bedingungen Produkte erhalten werden können, die annähernd stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt aufweisen sollten.

1.12. Zirkoniumcarbide

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Herstellung von TiC treten auch bei der ZrC-Darstellung aus Zirkonoxid auf, da die Tendenz zur Bildung von sehr stabilen Zr(C,N,O)-Mischkristallen noch ausgeprägter ist als im analogen Falle des Titans². Gerade hier kommt aber der große Vorteil des Hilfsmetallbades, weitgehend O- und N-freies Carbide erzeugen zu können, voll zur Geltung. Unter den gleichen Carburierungsbedingungen im Metallbad wie für Titancarbid wurde aber überraschenderweise bei Zirkonium ein heterogenes Produkt, bestehend aus zwei Phasen gleicher Kristallstruktur, jedoch mit 2 verschiedenen Gitterkonstanten, erhalten. Bei der kubischen Phase mit dem größeren Gitterparameter handelt es sich um ein annähernd stöchiometrisch aufgekohltes ZrC.

Die zweite kleinere kubische Phase dürfte ein koexistenter Zr(C,N,O)-Mischkristall sein. Beide Phasen lassen sich durch eine längere Diffusionsglühung bei 1600—1800° C zu einer einzigen mit dazwischenliegender Gitterkonstante vereinigen. In diesem Zusammenhang ist vor allem auch die Tatsache von Interesse, daß mit größer werdender Konzentration des Zirkoniums im Metallbad die kleinere Mischkristallphase immer dominierender wird (Siehe Tab. 3). Entsprechend der bei der TiC-Herstellung gewonnenen Erfahrung wurde daher die Aufheizzeit und Heizdauer sehr kurz sowie die Konzentration sehr klein gewählt, um den Einbau von N-

² J. Cadoff, J. P. Nielsen und E. Miller, 2. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1955, S. 50.

Tabelle 3. Zirkoniumcarbid

Gew. Verhältnis Zr:Co	Temp., °C	Heiz- dauer, Stdn.	C _{ges.} Gew. %	C _{frei} Gew. %	C _{geb.} ** Gew. %	Gitterpara- meter***, in Å	Bemer- kungen
1:4	1800	3	9,3	0,7	8,6	4,70 ₁ 4,68 ₇	2 kub. Phasen
1:2	1800	3	9,5	1,3	8,2	4,70 ₁ 4,68 ₂	2 kub. Phasen
1:1	1800	3	8,8	0,8	8,0	4,70 ₀ 4,67 ₇	2 kub. Phasen
2:1	1800	3	8,1	0,6	7,5	4,67 ₅	eine kub. Phase
1:6	2000 *	½	11,5	0,2	11,3	4,70 ₁	eine kub. Phase
1:3	2000 *	½	12,2	—	11,2	4,70 ₁	eine kub. Phase

* Aufheizgeschwindigkeit: In 5 Min. auf 1500°C, in 15 Min. auf 2000°C.

** Theoret. Kohlenstoffgehalt: 11,64% C.

*** Höchstwert, der in der Literatur angegeben wird¹: 4,69764 Å.

und O-Atomen weitgehend zu unterbinden. Die kurze Anheizzeit wurde so erreicht, daß entweder das Zirkoniummetall in das schon geschmolzene Kobalt eingebracht wurde, oder es wurde der Tiegel samt Charge erst in den auf 1500° C vorgeheizten Ofen eingesetzt. In beiden Fällen war zu beobachten, daß sofort nach der Chargierung eine stark exotherme Reaktion, erkennbar an der momentanen Temperatursteigerung verbunden mit einer Gasentwicklung, einsetzte. Daraus kann man schließen, daß die Carburierungsreaktion im Metallbad in sehr kurzer Zeit abläuft und eine zu lange Heizdauer nur den Einbau von Verunreinigungen fördert. In der vorliegenden Arbeit wurden mit Zeiten von 30 Minuten sehr gute Ergebnisse erzielt. Das auf die beschriebene Weise hergestellte Zirkoniumcarbid war einphasig und wies einen Kohlenstoffgehalt von C_{geb.} = 11,3% auf.

Tabelle 4. Hafniumcarbid

Gew. Verhältnis Hf*:Co	Temp., °C	Heiz- dauer, Stdn.	C _{ges.} Gew. %	C _{frei} Gew. %	C _{geb.} *** Gew. %	Gitterpara- meter †, in Å
1:3	1800	3	6,43	0,12	6,31	4,62 ₁
2:3	1800	3	6,20	—	6,20	4,61 ₆
2:3	2000 **	½	6,60	0,05	6,55	4,63 ₁

* Enthielt 2,2% Zr.

** Aufheizgeschwindigkeit: In 5 Min. auf 1500°C, in 15 Min. auf 2000°C.

*** Theoret. Kohlenstoffgehalt: 6,30% C.

† Höchstwert, der in der Literatur für zirkoniumfreies Hafniumcarbid angegeben wird¹⁰: 4,628 Å.

⁹ C. P. Kempter und R. J. Fries, *Analyt. Chem.* **32**, 570 (1960).

¹⁰ H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, *Mh. Chem.* **91**, 348 (1960).

1.13. *Hafniumcarbid*

Völlig ähnliche Verhältnisse wie bei den zwei bisher behandelten Vertretern der IVa-Gruppe findet man auch beim Hafniumcarbid vor.

Unter den dort günstig befundenen Bedingungen läßt sich auch hier stickstoff- und sauerstoffarmes, praktisch völlig aufgekohltes Hafniumcarbid gewinnen.

1.14. *Vanadincarbid*

Obwohl das Vanadin ein Metall der Va-Gruppe ist, zeigt sein Monocarbid Eigenschaften, wie man sie bei den Carbiden der IVa-Gruppe findet. Entsprechend den dort herrschenden Verhältnissen neigt auch VC noch stark zur Mischkristallbildung mit dem entsprechenden Oxid und Nitrid.

Wie aus Tab. 5 zu ersehen ist, läßt sich Vanadin nur bis zu VC_{0,92} aufkohlen. Selbst beim Schmelzen des Vanadincarbides im Kohlerohrfen bei genügendem Kohlenstoffangebot konnte keine Zunahme an gebundenem Kohlenstoff verzeichnet werden. Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit den neuesten Angaben von *G. Brauer* und *W. D. Schnell*.¹¹

Tabelle 5. Vanadincarbid

Gew. Verhältnis V:Co	Temp., °C	Heizdauer, Stdn.	C _{ges.} Gew. %	C _{frei} Gew. %	C _{geb.} ** Gew. %	Gitterparameter***, in Å
1:3	1800	3	18,8	1,2	17,6	4,16 ₇
1:2	1800	3	18,3	0,5	17,8	4,16 ₈
2:3	1800	3	18,5	1,0	17,5	4,16 ₆
1:2	2000 *	½	18,1	0,4	17,7	4,16 ₈

* Aufheizgeschwindigkeit: In 5 Min. auf 1500°C, in 15 Min. auf 2000°C.

** Theoret. Kohlenstoffgehalt: 19,08% C.

*** Höchstwert, der in der Literatur angegeben wird¹²: 4,182 Å.

1.2. *Herstellung der Carbide im Eisen-(Nickel)-Hilfsmetallbad*

Die im Eisenhilfsmetallbad hergestellten Carbide fielen etwas feinkörniger als die aus dem Kobalt gewonnenen an, wiesen aber praktisch denselben Gehalt an gebundenem Kohlenstoff auf (Tab. 1). Nachteilig wirkte sich allerdings der große Graphitanfall bei der Säurebehandlung aus.

Diese Schwierigkeit kann behoben werden, wenn eine schon in der Heißextraktionstechnik gebräuchliche Eisenlegierung mit 30 Gew. % Nickel verwendet wird. Diese Legierung zeichnet sich durch ein relativ geringes Lösungsvermögen für Kohlenstoff aus. Das 70 Fe/30 Ni-Metall-

¹¹ *G. Brauer* und *W. D. Schnell*, *J. Less-Common Metals* **3**, Nr. 1 (July 1964).

¹² *N. Schönberg*, *Acta Chem. Scand.* **8**, 624 (1954).

bad bewährte sich bei der Herstellung der Carbide ausgezeichnet und muß neben Kobalt als das günstigste Metallbad bezeichnet werden.

Bei Anwendung von Reinnickel als Hilfsmetallbad und nachfolgender Behandlung mit oxidierenden Säuren ist der Angriff relativ groß, so daß seine Verwendung nur bei besonders oxidationsbeständigen Carbiden und Carbidsmischkristallen zu empfehlen ist. Die Qualität der Carbide ist aber adäquat den aus den Fe und Co-Bädern isolierten (Tab. 1).

Tabelle 6. Typische Analysen einiger technischer Carbide, hergestellt durch Reaktion der Komponenten im festen Zustand

	C _{ges.} %	C _{frei} %	Sauerstoff (ppm)	Stickstoff (ppm)	Bemerkungen
Wolframcarbide	6,12	0,04	800	n. b.	
Titancarbid	19,70	0,40	2000	800	
Tantalcarbide	6,17	0,04	250	80	Nb < 500 ppm
Niobcarbide	11,10	0,056	800	400	Ta < 500 ppm

Tabelle 7. Typische Analysen einiger aus dem Hilfsmetallbad hergestellter Carbide

	C _{ges.} %	C _{frei} %	Sauerstoff (ppm)	Stickstoff (ppm)	Bemerkungen
Wolframcarbide	6,13	0,03	50	—	
Titancarbid	20,0	0,3—0,50	300—500	80—120	
Tantalcarbide	6,19	0,05	40	< 10	Nb < 500 ppm
Niobcarbide	11,60	0,30	100	< 10	Ta < 500 ppm

2. Reinheit wichtiger Carbide

Der Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff in technisch reinen (s. Tab. 6) und aus dem Hilfsmetallbad hergestellten Carbiden (s. Tab. 7) wurde mit Hilfe eines Balzers-Exhalographen bestimmt. Bei den Va- und VIa-Carbiden wird der Stickstoff praktisch im Metallbad entfernt, der Sauerstoffgehalt auf ca. 1/10 herabgesetzt. Bei dem IVa-Carbid TiC tritt eine wesentliche Reinigung auf, ohne daß die letzten Mengen Stickstoff und Sauerstoff unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen entfernt werden konnten.

Wir danken dem US-Government für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit.