

Über das pseudoternäre System „ZrO“—ZrN—ZrC*

Von

K. Constant, R. Kieffer und P. Ettmayer

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 18. April 1975)

About the Pseudoternary System “ZrO”—ZrN—ZrC

The pseudoternary system “ZrO”—ZrN—ZrC and the corresponding pseudobinary systems “ZrO”—ZrN, “ZrO”—ZrC and ZrC—ZrN have been investigated by X-ray and metallographic techniques at 1600 and 2000 °C.

There is a considerable solid solubility of “ZrO”, which as a pure phase is not existent, in ZrC, ZrN and Zr(C, N). At 1600 °C the boundary solubility of “ZrO” decreases from $\text{ZrC}_{0.45}\text{O}_{0.55}$ to $\text{ZrN}_{0.65}\text{O}_{0.35}$. The solubility of the oxide increases with the temperature to $\text{ZrC}_{0.25}\text{O}_{0.75}$ and $\text{ZrN}_{0.45}\text{O}_{0.55}$ at 2000 °C.

Einleitung

Während bereits umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der Carbide und Nitride der IVa- und Va-Metalle durchgeführt worden sind, wurden die isotypen Suboxide MO vom B1-Typ nur gelegentlich bearbeitet¹⁻³. Sie können bei der Herstellung carbidischer und nitridischer Hartstoffe als Verunreinigung auftreten und beeinflussen in hohem Maße die Eigenschaften der Endprodukte. Über Zweistoffsysteme des Typs $MO—MN$ und $MO—MC$ der kubisch-flächenzentrierten Einlagerungsverbindungen wurden nur wenige Arbeiten bekannt, so etwa über TiO—TiN ⁴ und TiO—TiC ⁵. Das System TiO—TiN—TiC wurde von *Neumann* et al.⁶ im Temperaturbereich von 1100 bis 1500 °C untersucht; es wurde vollständige Mischbarkeit festgestellt.

Zirkoniummonoxid konnte im Gegensatz zum Titanmonoxid nur in der Gasphase nachgewiesen werden. *Kornilov*^{7, 8} berichtet über das

* Herrn Prof. Dr. *Otto Hromatka* zum 70. Geburtstag gewidmet.

Auftreten der Oxide Zr_3O und Zr_6O . Aus diesem Grund wurde für die vorliegenden Untersuchungen ein aus dem Metall und ZrO_2 zusammengesetztes, hypothetisches „ ZrO “ eingesetzt, da eine Löslichkeit in den kubischen Carbiden und Nitriden — wenn überhaupt — nur in Form des Monoxids zu erwarten war.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Zirkoniumcarbid: H. C. Starck, Goslar; Korngröße 3—5 μ ; Kohlenstoff: 11,35% gesamt; Sauerstoff: 0,25%; Stickstoff: 0,35%; Gitterkonstante: 4,699 Å.

Zirkoniumnitrid: Eigenes Produkt; Korngröße 3—5 μ ; Stickstoff: 13,10%; Sauerstoff: 0,14%; Kohlenstoff: 0,03%; Gitterkonstante: 4,571 Å.

Das Nitrid wurde durch mehrmalige Nitridierung von Zirkoniumspänen (Wah Chang Corp., Albany, Oregon) mit Reinststickstoff (60 ppm O_2) im Induktionsofen hergestellt.

„ ZrO “: Eingesetzt als stöchiometrisches Gemisch aus „Zirkonoxid rein“ (Riedel de Haën AG, Seelze-Hannover) und Zirkoniumpulver. Das Zr-Pulver wurde auf dem Weg der Hydrierung, Zerkleinerung und mehrmaligen Dehydrierung aus Zirkoniumspänen (Wah Chang Corp., Albany, Oregon) gewonnen (Sauerstoff: 0,25%; Stickstoff: 0,10%; Wasserstoff: 0,02%; Hafnium: kleiner 0,1 At%).

Geräte und Untersuchungsmethoden

Die Probengemische wurden in einer Planetenkugelmühle mit Hartmetalleinsatz unter Cyclohexan gemahlen und homogenisiert. Nach dem Trocknen wurden die Pulver entweder kalt oder heiß verpreßt (Druck-sinterpresse der Fa. Degussa, Wolfgang bei Hanau) und anschließend in einem Hochtemperatur-Hochvakuumofen, Bauart Degussa, unter Verwendung eines Wolframheizleiters bei einem Argondruck von 400 Torr zwischen 8 und 24 Stdn. getempert. Die auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch, metallographisch und chemisch untersucht.

Phasenuntersuchung

Zur Identifizierung der Phasen, sowie zur Messung der Gitterparameter wurde ein registrierendes Pulverdiffraktometer PW 1010 der Fa. Philips verwendet. Die Messungen erfolgten mit gefilterter $Cu-K\alpha$ -Strahlung.

Bei dem überwiegenden Teil der gesinterten Proben wurde die Homogenität auch auf metallographischem Wege überprüft. Geätzt wurde mit Murakami bzw. Salpetersäure/Methanol.

Chemische Analyse

Die Kohlenstoffbestimmung erfolgte mittels Carmhomat 6-ADG der Fa. Wösthoff, Bochum, auf konduktometrischem Wege.

Der Stickstoffgehalt wurde nach *Dumas, Kjeldahl* und mittels Vakuum-heißextraktion bestimmt. Das *Dumas*-Verfahren lieferte bei Anwesenheit

eines Kupferoxidüberschusses als Oxidationshilfe die besten Ergebnisse. Nach *Kjeldahl* gelang zwar die quantitative Erfassung des Stickstoffes in Nitriden und Oxinitriden, doch war der Aufschluß der Carbonitride und Oxicarbonitride stets mit Stickstoffverlusten verbunden. Die Vakuumheißextraktion liefert nur unter optimalen Bedingungen Resultate, welche mit den nach *Dumas* erhaltenen vergleichbar sind. Voraussetzung für eine quantitative Entgasung war die Verwendung von Graphitkapseln nach *Paesold*¹⁵ sowie das Vorhandensein einer Hilfsmetallschmelze. Über die Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung in den Systemen *M—C—N—O* der IVa-Metalle wird demnächst berichtet.

Die Wasserstoff- und Sauerstoffanalysen wurden ebenfalls mittels Vakuumheißextraktion durchgeführt. Als Analysengerät stand der Exhalograph EA 1 der Fa. Balzers AG, Liechtenstein, zur Verfügung.

Die Anwesenheit metallischer Verunreinigungen wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz überprüft.

Ergebnisse

Das System ZrN—ZrC

Die in verschiedenen Arbeiten⁹⁻¹¹ bereits festgestellte vollständige Mischbarkeit konnte bestätigt werden. Über die Untersuchungen gibt Tab. 1 Auskunft; der Verlauf der Gitterkonstanten ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Tabelle 1. Untersuchungen im System ZrN—ZrC

Zusammensetzung, Mol%	Chem. Analyse, Gew%		Gitterkonstante, Å
	ZrC : ZrN	C	
25,8 : 74,2	2,8	9,4	4,603
47,5 : 52,5	5,7	6,3	4,632
75,9 : 24,1	8,5	3,2	4,659

Die Mischkristalle wurden durch Heißpressen bei 1550 °C und 250 kp/cm² (3 Min.) und anschließendes Glühen im Vak. bei 2000 °C hergestellt.

Das System ZrN—„ZrO“

Für die Untersuchungen wurde ein Teil der Probengemische bei 1500 °C und einem Druck von 250 kp/cm² heißgepreßt, der andere Teil mit 2500 kp/cm² kalt verdichtet. Das Tempern erfolgte bei 1600 bzw. 2000 °C in Argonatmosphäre (400 Torr). Das Gleichgewicht war nach 12stdg. Glühen eingestellt. Wie Röntgenuntersuchungen zeigten, waren die erhaltenen Proben bis zu einem Gehalt von 55 Mol% „ZrO“

einphasig. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung der Mischkristalle zeigt — ähnlich wie im System TiO—TiN⁶ — Anomalien. Abb. 2 stellt den Verlauf der Gitterkonstanten im System ZrN—„ZrO“ dar; in Tab. 2 sind die Analysen und Gitterkonstanten der erhaltenen Zirkoniumoxinitride zusammengestellt.

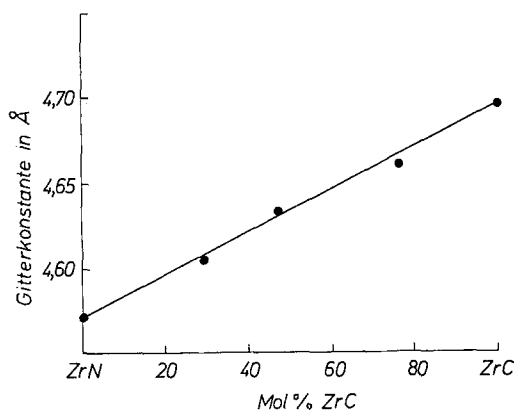


Abb. 1. Gitterkonstanten im System ZrN—ZrC

Tabelle 2. Untersuchungen im System ZrN—„ZrO“

Zusammensetzung,		Chem. Analyse,		Gitterkonstante, Å
Mol% ZrN	„ZrO“	Gew% O	N	
75,4	24,6	3,7	9,4	4,577
70,4	29,6	4,5	8,8	4,579
60,5	39,5	5,9	7,6	4,579
50,4	49,6	7,4	6,3	4,580
40,5	59,5	8,9	5,0	4,580
30,4	69,6	10,4	3,7	4,585
20,3	79,7	11,9	2,5	4,590

Die von *Schiljaew*¹² angegebenen Gitterkonstanten einiger Zirkoniumoxinitride entsprechen dem in Abb. 2 angegebenen Verlauf.

Das System ZrC—„ZrO“

Kosolapova et al.¹³ untersuchten die Löslichkeit von ZrO₂ in ZrC bei 2000 °C. Die sauerstoffreichsten Oxicarbide enthielten 15 At% O. *Zainulin* und Mitarb.¹⁴ berichteten über das Dreistoffsystem Zr—C—O

in der Zr-reichen Ecke bei 1700 °C. Sie konnten ein einphasiges $\text{ZrC}_{0,74}\text{O}_{0,25}$ nachweisen und stellten fest, daß die Löslichkeit für Sauerstoff mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Ausgangssubstanzen wurden bei 1500 °C und 250 kp/cm² heißgepreßt und bei 1600 bzw. 2000 °C in einer Argonatmosphäre

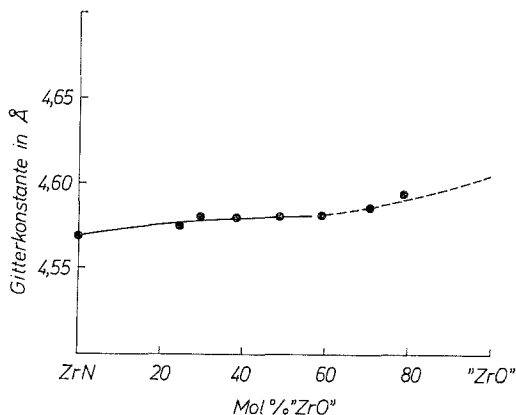


Abb. 2. Gitterkonstanten im System ZrN—„ZrO“

Tabelle 3. Untersuchungen im System „ZrO“—ZrC

Zusammensetzung, Mol% ZrC : „ZrO“	Chem. Analyse, Gew%		Gitterkonstante, Å
	C	O	
75,7 : 24,3	8,5	3,7	4,672
70,8 : 29,1	7,9	4,4	4,667
60,9 : 39,1	7,6	5,9	4,657
50,9 : 49,0	5,6	7,4	4,654
40,9 : 59,0	4,5	8,8	4,646
30,8 : 69,2	3,4	10,4	4,643
20,6 : 79,3	2,2	11,9	4,634

von 400 Torr bis zur Gleichgewichtseinstellung (2mal 8 Stdn.) getempert. Die Pillen wurden abgeschliffen und röntgenographisch sowie chemisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt und in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Die Kurve zeigt eine schwach negative Abweichung von der Vegard-schen Geraden. Der Homogenitätsbereich der Oxicarbide reichte bei 2000 °C bis zu einem Mischkristall der Zusammensetzung $\text{ZrC}_{0,25}\text{O}_{0,75}$.

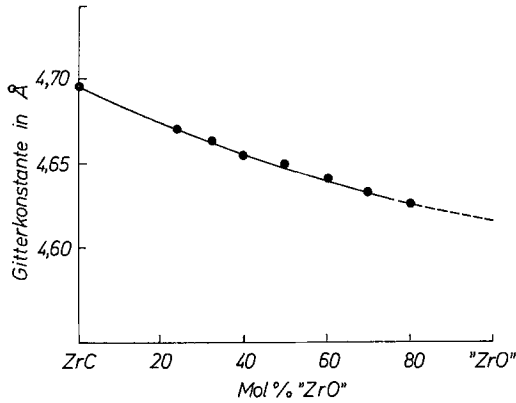


Abb. 3. Gitterkonstanten im System ZrC—„ZrO“

Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben im System „ZrO“—ZrN—ZrC bei 1600 °C

Nr.	Zusammensetzung, Mol%			Zusammensetzung, Gew%		
	„ZrO“	ZrN	ZrC	C	O	N
1	4,7	4,8	90,3	10,1	0,7	0,6
2	4,8	90,1	5,0	0,5	0,7	11,3
3	9,6	29,7	60,6	6,8	1,4	3,7
4	9,6	59,8	30,5	3,4	1,4	7,5
5	9,6	44,7	45,6	5,1	1,3	5,6
6	9,5	9,8	80,6	9,0	1,5	1,2
7	9,7	80,2	10,1	1,1	1,4	10,0
8	24,5	49,9	25,4	2,8	3,7	6,2
9	24,4	24,8	50,7	5,6	3,6	3,1
10	29,2	9,8	60,8	6,8	4,5	1,2
11	32,5	66,3	11,1	1,1	4,4	7,6
12	44,1	9,8	45,9	5,1	6,6	1,2
13	44,4	45,3	10,3	1,1	6,7	5,6
14	49,2	25,1	25,6	2,8	7,4	3,1
15	59,2	10,0	30,7	3,4	8,9	1,2
16	59,4	30,2	10,3	1,1	8,9	3,7
17	79,5	10,1	10,3	1,1	11,8	1,2

Das System „ZrO“—ZrN—ZrC

Das System wurde in zwei isothermen Schnitten bei 1600 und 2000 °C untersucht. In verschiedenen Versuchsreihen wurden die günstigsten Bedingungen für die Einstellung der Gleichgewichte ermittelt. Das Homogenisierungsglügen erfolgte in einem Hochtemperaturofen mit Wolframheizleiter (die Verwendung von Autoklaven mit

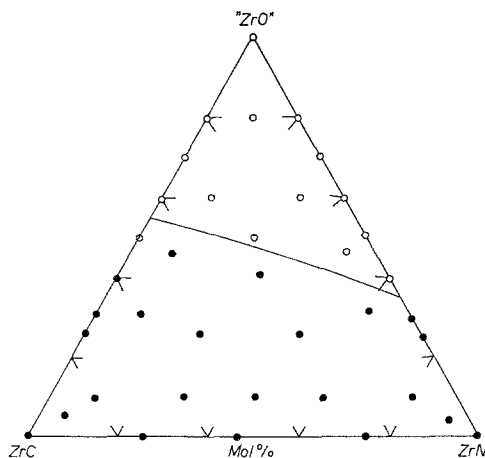


Abb. 4. Das System „ZrO“—ZrN—ZrC bei 1600 °C und Probenlage.
 ● = einphasig; ○ = mehrphasig

Tabelle 5. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben im System „ZrO“—ZrN—ZrC bei 2000 °C

Nr.	Zusammensetzung, Mol%			Zusammensetzung, Gew%		
	„ZrO“	ZrN	ZrC	C	O	N
18	9,6	44,7	45,6	5,1	1,4	5,6
19	29,5	55,1	15,3	1,7	4,4	6,9
20	29,4	34,9	35,6	3,9	4,4	4,4
21	29,4	34,9	35,6	3,8	4,3	4,3
22	29,3	24,9	45,7	5,1	4,4	3,1
23	29,2	14,9	55,8	6,2	4,2	1,9
24	29,4	45,0	25,5	2,8	4,5	5,6
25	39,3	30,0	30,6	3,4	5,9	3,8
26	49,1	15,0	35,7	3,9	7,4	1,9
27	49,4	35,2	15,4	1,7	7,5	4,4
28	49,1	10,0	40,8	4,5	7,4	1,3
29	49,3	25,1	25,6	2,8	7,5	3,1
30	49,4	40,3	10,2	1,1	7,4	5,0
31	59,4	30,3	10,3	1,1	8,9	3,8
32	59,2	10,0	30,7	3,4	9,0	1,2
33	69,5	20,2	10,3	1,1	10,4	2,5
34	69,3	10,1	20,5	2,3	10,4	20,5
35	79,6	10,1	10,3	1,0	11,9	1,2
36	79,5	9,9	10,6	1,0	10,2	1,4

Graphitheizrohren führte zu einer starken Aufkohlung der Proben) in einer Argonatmosphäre von 400 Torr. Nach 8stdg. Glühen wurden die Probenkörper abgeschliffen, zerkleinert, zu Pillen verpreßt und

abermals einer Temperaturbehandlung unterworfen. Temperzeiten über 20 Stdn. führten zu keinen weiteren Änderungen der Gitterparameter. Tab. 4 zeigt die Zusammensetzung der Proben nach der Glüh-

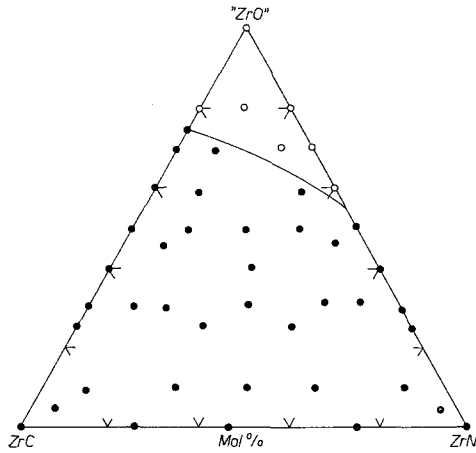


Abb. 5. Das System „ZrO“—ZrN—ZrC bei 2000 °C und Probenlage.
● = einphasig; ○ = mehrphasig

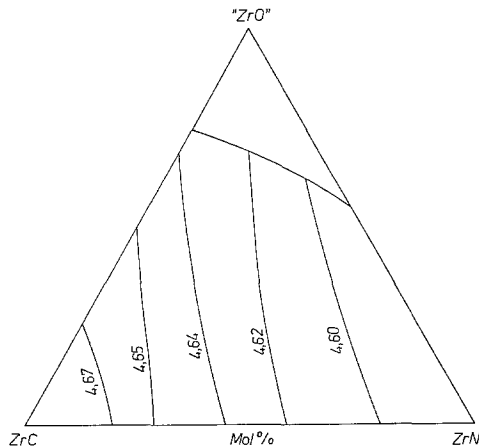


Abb. 6. Verlauf der Gitterparameter (in Å) der Zirkoniumoxikarbonitride

behandlung bei 1600 °C. Es konnte festgestellt werden, daß der Stickstoff- und Kohlenmonoxidabbau sowohl bei 1600 °C, als auch bei 2000 °C erst im Fein- bzw. Hochvakuum zu nennenswerten Verlusten führte.

Die Probenlage und der Existenzbereich der homogenen Mischkristalle im System „ZrO“—ZrN—ZrC bei 1600 °C ist in Abb. 4 dargestellt. Die Löslichkeit für „ZrO“ nimmt vom Randsystem ZrC—„ZrO“, wo sie 55 Mol% beträgt, zum System ZrN—„ZrO“ hin (35 Mol%) ab.

Durch Erhöhung der Homogenisierungstemperatur auf 2000 °C konnte die Löslichkeit bis auf 75 Mol% „ZrO“ in ZrC und 55 Mol%

Tabelle 6. Gitterkonstanten der Zirkoniumoxycarbonitride

Zusammensetzung (Mol% ZrO/ZrN/ZrC)	Gitterkonstante, Å
4,7/ 4,8/90,3	4,681
4,8/90,1/ 5,0	4,577
9,6/29,7/60,6	4,666
9,6/59,8/30,5	4,624
9,5/ 9,8/80,6	4,678
9,7/80,2/10,1	4,577
9,6/44,8/45,6	4,633
24,5/50,0/25,5	4,613
24,4/24,8/50,7	4,640
29,3/ 9,8/60,8	4,664
32,5/66,3/11,1	4,595
29,5/55,2/15,3	4,601
29,4/35,0/35,6	4,625
29,3/24,9/45,7	4,634
29,5/45,0/25,5	4,615
49,2/15,0/35,8	4,638
49,4/35,2/15,4	4,605
49,1/10,0/40,8	4,641
49,3/25,1/25,6	4,623
49,4/40,3/10,3	4,600
59,2/10,0/30,7	4,621

„ZrO“ in ZrN erweitert werden. Die metallisch glänzenden Proben waren goldgelb bis silbrig gefärbt.

In Tab. 5 ist die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben für den Temperaturschnitt bei 2000 °C zusammengefaßt.

Während die Mischkristalle im vorliegenden System auch bei 2000 °C und Grobvakuum keine Zersetzung zeigten, trat bei Vorhandensein einer Schmelzphase, wie sie beispielsweise bei Benetzungsversuchen mit Eisen, Nickel und Kobalt vorlag, eine starke Entgasung unter Abbau von N₂ und CO auf. Diese Reaktion wurde bereits von *Newmann et al.*⁶ bei Abbindeversuchen von Titanoxycarbonitriden mit Nickel beobachtet.

Abb. 5 zeigt das System „ZrO“—ZrN—ZrC und die Probenlage

bei 2000 °C, in Tab. 6 sind die Gitterkonstanten der Zirkoniumoxi-carbonitride angegeben. Abb. 6 gibt einen Überblick über den Verlauf der Gitterparameter im beschriebenen pseudoternären System.

Diskussion der Ergebnisse

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, läßt sich „ZrO“ durch Mischkristallbildung mit Zirkoniumcarbid, -nitrid und -carbonitrid zwischen 1600 und 2000 °C stabilisieren, wobei sich der Existenzbereich der homogenen Mischkristalle mit steigender Temperatur erweitert. Die „ZrO“-enthaltenden Mischkristalle zeigen metallisches Aussehen, wie es für Einlagerungsverbindungen dieser Art typisch ist. Die kleine Differenz der Gitterparameter von ZrN und „ZrO“ läßt den Schluß zu, daß der Größenunterschied der Atomradien von Sauerstoff bzw. Stickstoff in den Einlagerungsverbindungen gering ist.

Literatur

- ¹ P. Ehrlich, Z. Elektrochem. **45**, 362 (1939).
- ² V. Dufek, Z. Petru und V. Brozek, Mh. Chem. **98**, 2424 (1967).
- ³ J. J. Kornilov, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. **7**, Nr. 1, 91 (1971).
- ⁴ O. Schmitz-Dumont und K. Steinberg, Naturwiss. **41**, 117, Heft 5 (1954).
- ⁵ H. Krainer und K. Konopicky, Berg- u. Hüttenmänn. Monatsh. **92**, 169, Heft 10/11 (1950).
- ⁶ G. Neumann, R. Kieffer und P. Ettmayer, Mh. Chem. **103**, 1130 (1972).
- ⁷ J. J. Kornilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **2**, Nr. 2, 343 (1969).
- ⁸ J. J. Kornilov, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. **4**, Nr. 12, 2106 (1968).
- ⁹ R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer und G. Dufek, Metall **26**, 701 (1972).
- ¹⁰ I. N. Danisina, I. N. Vilk, R. G. Avarbe und I. A. Olmetschenko, J. Prikl. Khim. [russ.] **3**, 492 (1968).
- ¹¹ H. Bittner, H. Goretzky, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 518 (1963).
- ¹² W. A. Schiljaew, Poroschkowaya Metall. Nr. 8, 1166 (1972).
- ¹³ T. Y. Kosolapova, V. B. Fedorus, A. D. Panasyuk und G. K. Kotzina, Poroschkowaya Metall. Nr. 1, 109 (1972).
- ¹⁴ G. Zainulin, S. I. Alyamovskii, G. P. Shweikin und P. V. Gel'd, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **6**, Nr. 1, 118 (1970).
- ¹⁵ G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer, Z. Anal. Chem. **232**, Nr. 1, 31 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. Kieffer
 Institut für chemische Technologie
 anorganischer Stoffe
 Technische Hochschule Wien
 Getreidemarkt 9
 A-1060 Wien
 Österreich