

Über das pseudoternäre System „HfO“—HfN—HfC*

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 "HfO"—HfN—HfC

The pseudoternary system "HfO"—HfN—HfC and the corresponding pseudobinary systems "HfO"—HfN, "HfO"—HfC and HfC—HfN have been examined by metallographic and X-ray methods within the temperature range of 1600 to 2000 °C.

The field of homogeneity for the hafniumoxycarbonitrides is not extended. The oxygen content of the solid solutions decreases from hafniumoxycarbides to hafniumoxynitrides. The miscibility ends at 1600 °C for HfC_{0,75}O_{0,25} and HfN_{0,80}O_{0,20} and at 2000 °C for HfC_{0,70}O_{0,30} and HfN_{0,75}O_{0,25} resp.

Einleitung

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Löslichkeit von Monoxiden in Carbiden, Nitriden und Carbonitriden, wie TiO—TiN—TiC¹ oder „ZrO“—ZrN—ZrC², erfolgte im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen die Erfassung des Homogenitätsbereiches von Hafniumoxycarbiden, -oxynitriden und -oxycarbonitriden. Diese können als unerwünschte Begleiter in Hartstoffsystemen auftreten. Bezüglich der Entwicklungen Hf-haltiger Hartstoffe und Hartmetalle sei auf die Literatur verwiesen³⁻⁶.

Da eine HfO-Phase nicht bekannt ist, wurde als hypothetisches Monoxid ein stöchiometrisches Gemisch aus Hf und HfO₂ eingesetzt. Diese Methode hatte bereits bei der Herstellung hochsauerstoffhaltiger Zirkoniumoxycarbonitride unerwartet gute Resultate gebracht. Neben röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen inter-

* Herrn Prof. Dr. H. Grubitsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

essierte vor allem die chemische Analyse und die Feststellung, wie weit sich die Vakuumheißextraktion für die Gasbestimmung in den aufgetretenen Phasen eignet.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Hafniumcarbid: Eigenes Produkt, hergestellt aus HfO_2 (Wah Chang Corp., Albany, Oregon); Korngröße: 3–5 μ ; Gesamtkohlenstoff: 6,56%; Sauerstoff: 0,17%; Stickstoff: 0,15%; Gitterkonstante: 4,623 Å.

Hafniumnitrid: Eigenes Produkt; hergestellt durch mehrmalige Nitrierung von Hafniumspänen (Wah Chang Corp., Albany, Oregon) mit Reinststickstoff (60 ppm O_2); Stickstoffgehalt: 7,15%; Sauerstoffgehalt: 0,15%; Korngröße: 3–5 μ ; Gitterkonstante: 4,516 Å.

„ HfO “: Stöchiometrisches Gemisch aus HfO_2 (Wah Chang Corp., Albany, Oregon) und Hafniumpulver. Ausgangsmaterial für das Hf-Pulver waren Hafniumplatten (Wah Chang Corp.), welche gehobelt, hydriert, zerkleinert und mehrmals dehydriert wurden (Korngröße: 3–5 μ ; Sauerstoffgehalt: 0,15%; Stickstoffgehalt: 0,05%; Wasserstoffgehalt: 0,02%; Zirkoniumgehalt: etwa 3%).

Geräte und Untersuchungsmethoden

Die Probengemische wurden in einer Planetenkugelmühle unter Cyclohexan homogenisiert. Die Pulver wurden anschließend teils heiß (1500 °C), teils kalt zu Pillen verpreßt und bei 1600 °C bzw. 2000 °C bis zur Einstellung des Gleichgewichtes gegläht. Die Temperungen erfolgten in einem Hochtemperaturofen mit Wolframheizrohr unter Edelgas (400 Torr Argon).

Phasenuntersuchungen

Zur Identifizierung der Phasen und zur Bestimmung der Gitterkonstanten stand ein registrierendes Pulverdiffraktometer der Fa. Philips, Type PW 1010, zur Verfügung. Gemessen wurde mit gefilterter $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Von den Proben wurden Schliche angefertigt, welche auch metallographisch auf das Vorhandensein verschiedener Phasen überprüft wurden.

Chemische Analyse

— Der Kohlenstoff wurde konduktometrisch nach *Wösthoff* bestimmt (Carmhomat 6-ADG).

Der Stickstoffgehalt wurde nach *Dumas*, *Kjeldahl* und mittels Vakuumheißextraktion festgestellt. Wie erwartet, lieferte nur das *Dumas*-Verfahren zufriedenstellende Ergebnisse. Nach *Kjeldahl* ergaben sich meist Minderbefunde. Das Verfahren der Vakuumheißextraktion mittels Exhalograph EA 1 der Fa. Balzers AG, Liechtenstein, ergab erst bei Temperaturen über 2000 °C und bei Verwendung von Graphitkapseln nach *Paesold*⁷ und Hilfsmetallbädern eine quantitative Entgasung.

Der Sauerstoff wurde ebenfalls mit dem Exhalographen bestimmt. Es traten ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Stickstoffbestimmung auf.

Die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes mittels Vakuumheißextraktion erfolgte problemlos.

Ergebnisse

Das System HfC—HfN

Wie *Nowotny* und Mitarb.⁸ berichten, besteht in diesem System vollständige Mischbarkeit. Die lineare Abhängigkeit des Gitterparameters von der Konzentration konnte in eigenen Untersuchungen

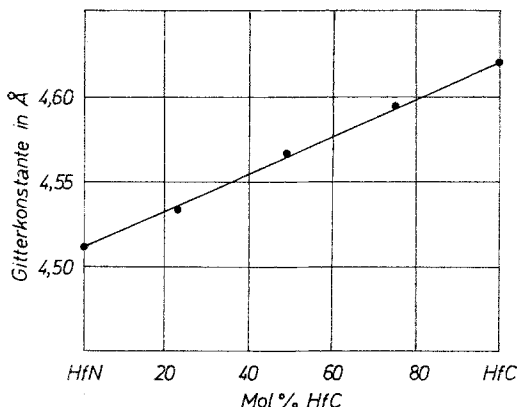


Abb. 1. Gitterkonstanten im System HfN—HfC

Tabelle 1. Untersuchungen im System HfC—HfN

Zusammensetzung, Mol % HfC : HfN	Chem. Analyse, Gew %		Gitterkonstante, Å
	C	N	
25,3 : 74,6	1,7	5,3	4,538
49,8 : 50,2	3,3	3,6	4,569
75,1 : 24,9	4,9	1,8	4,597

bestätigt werden. Die Mischkristalle wurden durch Heißpressen (250 kp/cm², 1500 °C, 3 Min.) und anschließendes Glühen bei 2000 °C unter 400 Torr Argon hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 1 und Abb. 1 zusammengefaßt.

Das System HfN—„HfO“

Über dieses System waren keine ausführlichen Arbeiten bekannt, obwohl *Schiljaew* et al.⁹ einige Gitterkonstanten von Hafniumoxinitriden anführen. Die angegebenen Werte passen gut zu der bei den

eigenen Untersuchungen gefundenen Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung, wie in Abb. 2 dargestellt ist. Wie im System ZrN—„ZrO“ ist ein Bereich mit geringer Änderung festzustellen. Tab. 2 gibt eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Proben.

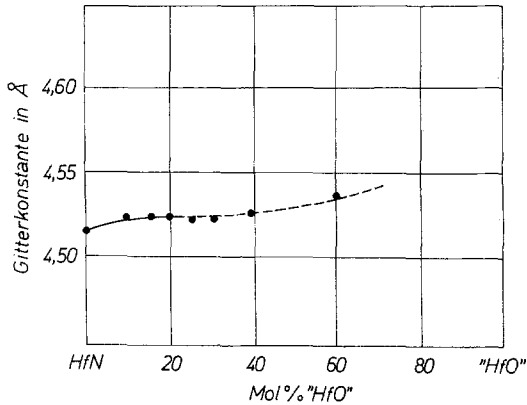


Abb. 2. Gitterparameter im System HfN—„HfO“

Tabelle 2. Untersuchungen im System HfN—„HfO“

Zusammensetzung,		Chem. Analyse,		Gitterkonstante, Å
Mol%	Mol%	Gew%	Gew%	
HfN	„HfO“	N	O	
91,8	8,2	6,5	0,6	4,523
84,6	15,4	6,0	1,2	4,524
80,5	19,5	5,7	1,4	4,524
75,1	24,9	5,3	2,0	4,525
69,8	30,2	4,9	2,4	4,523
60,2	39,8	4,2	3,2	4,526
40,4	59,6	2,9	4,8	4,534

Die Löslichkeit für „HfO“ ist gering: Sie beträgt bei 1600 °C 20 Mol% und steigt bei 2000 °C auf 25 Mol%.

Das System HfC—„HfO“

Die Proben wurden in ähnlicher Weise hergestellt. Die Änderung des Gitterparameters hat einen linearen Verlauf. Bei 1600 °C können im Mischkristall 25 Mol% „HfO“ und bei 2000 °C 30 Mol% „HfO“ gelöst werden.

Abb. 3 und Tab. 3 geben einen Überblick über Probenzusammensetzung und Gitterkonstanten.

Das System „HfO“—HfN—HfC

Das System wurde bei 1600 °C und 2000 °C untersucht. Das Tempern erfolgte unter 400 Torr Argon. Ein Verlust an CO oder N₂ durch die

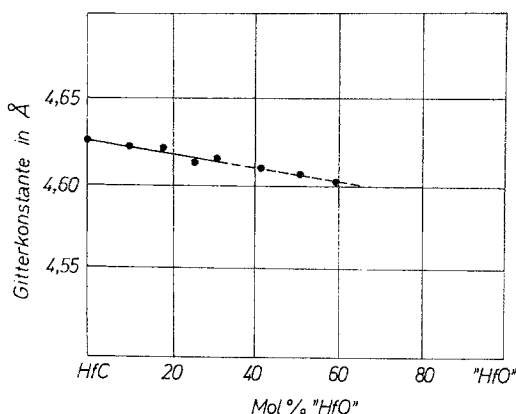


Abb. 3. Gitterkonstanten im System HfC—„HfO“

Tabelle 3. Untersuchungen im System HfC—„HfO“

Zusammensetzung, Mol% HfC „HfO“		Chem. Analyse, Gew% C O		Gitterkonstante, Å
90,2	9,8	5,9	0,8	4,620
84,0	16,0	5,5	1,3	4,618
75,2	24,8	4,9	2,0	4,612
70,3	29,7	4,5	2,4	4,615
58,9	41,1	3,8	3,3	4,610
50,1	49,9	3,2	4,0	4,607
38,9	61,1	2,5	4,9	4,603

Glühbehandlung konnte nicht festgestellt werden. Nach 3 × 8stdg. Sintern konnten keine Änderungen in den auftretenden Phasen mehr festgestellt werden. Tab. 4 zeigt die Probenlage.

Abb. 4 vergegenwärtigt das System „HfO“—HfN—HfC bei 1600 °C und die Lage der Proben.

Durch Erhöhung der Sintertemperatur konnte die Löslichkeit

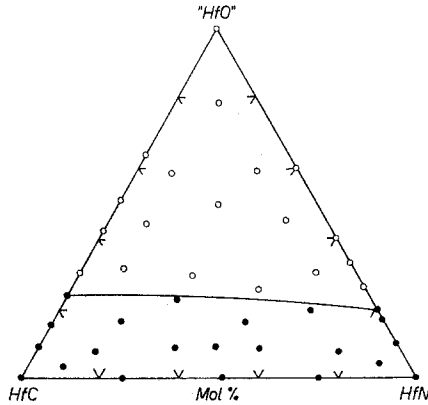


Abb. 4. Das System „HfO“—HfN—HfC bei 1600 °C und Probenlage.
 ● Einphasig; ○ mehrphasig

Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben im System
 „HfO“—HfN—HfC bei 1600 °C

Nr.	Zusammensetzung, Mol%			Zusammensetzung, Gew%		
	„HfO“	HfN	HfC	C	O	N
1	4,9	90,0	5,1	0,3	0,4	6,35
2	4,6	3,9	91,4	5,9	0,4	0,3
3	9,6	43,9	46,4	2,9	0,8	3,2
4	9,7	59,5	30,8	1,9	0,8	4,3
5	9,5	28,5	61,9	3,9	0,8	2,1
6	9,8	80,4	9,8	0,6	0,7	5,7
7	9,3	9,3	81,4	5,2	0,8	0,7
8	19,0	19,0	61,9	3,9	1,6	1,4
9	19,3	38,7	41,9	2,6	1,6	2,8
10	24,0	24,7	51,2	3,2	2,0	1,8
11	29,5	60,5	9,9	0,6	2,4	4,3
12	32,1	10,7	57,1	3,9	2,4	0,7
13	44,6	45,3	10,1	0,6	3,6	3,2
14	43,5	9,6	46,8	2,9	3,6	0,7
15	48,8	25,1	26,1	1,6	4,0	1,8
16	59,0	29,5	10,5	0,7	4,8	2,1
17	59,0	9,8	31,2	1,9	4,8	0,7
18	78,6	9,8	11,5	0,7	6,4	0,7

für „HfO“ um etwa 5 Mol% erhöht werden. Auch bei 2000 °C trat beim Glühprozeß kein Defekt an CO oder N₂ auf.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tab. 5 und 6, sowie graphisch in den Abb. 5 und 6 zusammengefaßt.

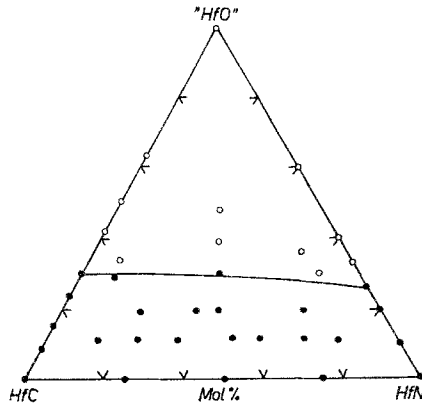


Abb. 5. Das System „HfO“—HfN—HfC bei 2000 °C und Probenlage.
 ● Einphasig; ○ mehrphasig

Tabelle 5. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben im System „HfO“—HfN—HfC bei 2000 °C

Nr.	Zusammensetzung, Mol%			Zusammensetzung, Gew%		
	„HfO“	HfN	HfC	C	O	N
19	9,4	13,4	77,1	4,9	0,8	1,0
20	9,4	33,7	56,8	3,6	0,8	2,5
21	9,1	46,8	44,0	2,9	0,8	3,6
22	9,6	53,5	36,8	2,3	0,7	3,9
23	9,7	64,1	26,1	1,6	0,9	4,6
24	9,6	74,3	16,0	1,0	0,8	5,4
25	9,4	24,3	66,2	4,2	0,8	1,8
26	19,4	59,5	21,0	1,3	1,6	4,3
27	19,0	19,0	61,9	3,9	1,6	1,4
28	19,3	38,7	41,9	2,6	1,7	2,8
29	28,8	34,3	36,8	2,3	2,4	2,5
30	28,5	9,5	61,9	3,9	2,4	0,7
31	29,1	59,5	11,3	0,7	2,3	4,3
32	33,3	9,5	57,1	3,6	2,8	0,7
33	34,7	55,3	9,9	0,6	2,8	3,9
34	39,3	29,5	31,1	1,9	3,2	2,1
35	48,8	25,1	26,1	1,6	4,0	1,8

Diskussion der Ergebnisse

Die reinen Monoxidphasen ZrO und HfO lassen sich nicht isolieren, doch ist es möglich, sie durch Mischkristallbildung zu stabilisieren. Der Existenzbereich der Hafniumoxycarbonitride ist im Vergleich

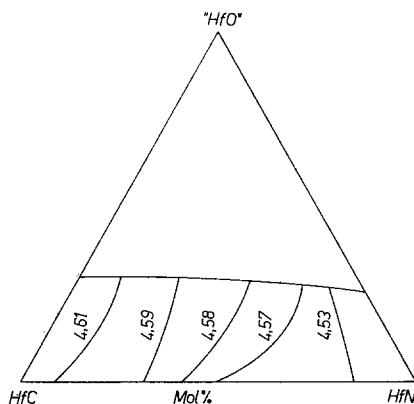


Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstanten (in Å) der Hafniumoxycarbonitride

Tabelle 6. Gitterkonstanten der Hafniumoxycarbonitride

Zusammensetzung (Mol% HfO/HfN/HfC)	Gitterkonstante, Å
4,9/90,0/ 5,1	4,528
4,6/ 3,9/91,4	4,644
9,4/13,4/77,0	4,610
9,4/33,7/56,8	4,590
9,1/46,8/44,0	4,584
9,6/53,5/36,8	4,592
9,7/64,1/26,1	4,571
9,4/24,3/66,2	4,602
19,4/59,5/21,0	4,573
19,0/19,0/61,9	4,606
19,3/38,7/41,9	4,583
28,8/34,3/36,8	4,593
28,5/ 9,5/61,9	4,606
29,1/59,5/11,3	4,543

zu den Zirkoniumoxycarbonitriden beträchtlich kleiner; er kann durch Temperaturerhöhung von 1600 °C auf 2000 °C nur geringfügig vergrößert werden.

Die Mischkristalle im System „HfO“—HfN—HfC erweisen sich als äußerst temperaturbeständig, doch tritt bei Einwirkung von Schmelzen der Eisenmetalle eine Zersetzung unter heftiger Gasentwicklung auf.

Literatur

- ¹ G. Neumann, R. Kieffer und P. Ettmayer, Mh. Chem. **103**, 1130 (1972).
- ² K. Constant, R. Kieffer und P. Ettmayer, Mh. Chem. **106**, 823 (1975).
- ³ R. Kieffer, F. Benesovsky und K. Messmer, Metall **13**, 912 (1959).

- ⁴ R. Kieffer, G. Trabesinger und N. Reiter, Planseeber. Pulvermetallurg. **17** (1), 25 (1969).
- ⁵ R. Kieffer und P. Ettmayer, Chemie-Ing.-Technik **46**, 843 (1974).
- ⁶ R. Kieffer und P. Ettmayer, Österr. Chemie-Z. **2**, 2 (1974).
- ⁷ G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer, Z. Anal. Chem. **232**, Nr. 1, 31 (1967).
- ⁸ H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).
- ⁹ V. A. Schiljaew, Yu. G. Zainulin, S. I. Alyamovskii und G. P. Shveikin, Poroschkow. Metallurgia Nr. 8, 116, 38 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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