

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

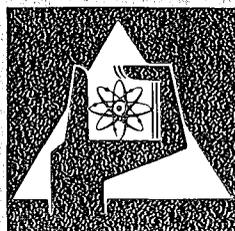
August 1975

KFK 2161

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Herstellung, Aufbau und Eigenschaften von  
Hafniumverbindungen im System Hf-C-N-O**

G.D. Brundiers



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2161

Institut für Material- und Festkörperforschung

Herstellung, Aufbau und Eigenschaften von  
Hafniumverbindungen  
im System Hf-C-N-O\*

von

G. D. Brundiers

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

\* Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität  
Karlsruhe genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Hochdichte, homogene und größtenteils sauerstoffarme und einphasige Proben wurden im gesamten ternären Homogenitätsbereich der kubischen Hafniumkarbonitride, desgleichen stöchiometrische Hf-Karboxide im gesamten Löslichkeitsbereich durch Reaktionsdrucksintern von Pulvergemischen aus HfC, HfN, Hf-Metall, Hf-Oxid und Kohlenstoff bis zu Temperaturen von 3000°C und Drücken bis zu 550 kp/cm<sup>2</sup> in einer Vakuumheißpresse nach einem neu entwickelten Verdichtungsverfahren hergestellt; u. a. erstmals kleine unterstöchiometrische Nitrideinkristalle. Die Verdichtung der Pulver wurde als Funktion der Nichtmetallkonzentration untersucht.

In einem Hochtemperaturmitteldruckautoklav wurden durch Gleichgewichtsreaktionen von Karbid mit Stickstoff Karbonitride mit Stickstoffgehalten bis zu N/Hf = 0,37 hergestellt.

Sämtliche Proben wurden durch Dichtebestimmung, chemische, röntgenografische und metallografische Analyse, zum Teil auch durch quantitative Gefüge- und Mikrosondeuntersuchungen charakterisiert.

Aufgrund von Phasenanalysen wurden in den Dreistoffsystemen Hf-C-N und Hf-N-O isotherme Schnitte und im System Hf-C-O der Existenzbereich der kubischen  $\delta$ -Phase bei jeweils etwa 1500°C und 1 atm N<sub>2</sub> bzw. Ar dargestellt.

Als charakteristische Eigenschaften wurden Gitterparameter, Ausdehnungskoeffizient, Mikrohärtigkeit und elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Nichtmetallkonzentration untersucht.

Diese Eigenschaften können wegen des großen Mischkristallbereichs in weitem Umfang kontinuierlich variiert werden: der elektrische Widerstand zwischen 15 und 215  $\mu\Omega\text{cm}$ , die Mikrohärtigkeit zwischen 1200 und 2400 kp/mm<sup>2</sup>, der Ausdehnungskoeffizient zwischen 4,9 und  $7,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ .

Für bestimmte Zusammensetzungen treten extreme Eigenschaftswerte auf. Z.B. besitzt der stöchiometrische Mischkristall HfC<sub>0,58</sub>N<sub>0,42</sub> die höchste Härte bei relativ geringem spezifischem Widerstand (42  $\mu\Omega\text{cm}$ ) und thermischer Ausdehnung ( $7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ).

Mit Hilfe des Parameters Valenzelektronenkonzentration VEK können die festgestellten Eigenschaften mit der Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-niveau in Verbindung gebracht werden. In den stöchiometrischen Verbindungen treten Extremwerte von Eigenschaften bei  $VEK = 8,4 \pm 0,1$  auf, bei der sich das Fermi-niveau im Minimum der Zustandsdichte befindet und damit maximale Bindungsenergie vorliegt. In den unterstöchiometrischen Karbonitriden verschiebt sich mit zunehmender Leerstellenkonzentration das Maximum der Härte und damit der Bindungsfestigkeit zu kleineren Werten von VEK bei gleichzeitiger Abnahme der Bindungsfestigkeit. Daraus könnte man schließen, daß sich das Minimum der Zustandsdichte ebenfalls zu kleinen VEK-Werten innerhalb des Bereichs von  $VEK = 8-8,5$  verschiebt und gleichzeitig breiter wird.

Preparation, structure and properties of Hafnium compounds  
in the system Hf-C-N-O

Abstract

Highly dense, homogenous and single phase Hafnium Carbonitride samples (with low oxygen content) were prepared in the whole concentration range of the ternary cubic carbonitrides. Stoichiometric Hafnium oxycarbides were also prepared within the range of solubility. The precodure involved the hot pressing of powders of HfC, HfN, Hf; Hf-Oxide and carbon at temperatures of  $3000^{\circ}\text{C}$  and pressures up to  $550 \text{ kpf/cm}^2$  using a novel technique. Small single crystals of slightly substoichiometric HfN were also repared. The densification of the powders was studied as a function of the non-metal concentration. Carbonitrides with N/Hf ratio of 0,37 were prepared in a high temperature autoclave operating at medium pressures by the reaction of HfC with nitrogen.

All the samples were characterized by density measurements, chemical, x-ray and metallographic analysis and in some cases with the aid of quantitative metallography and microprobe analysis. The phase studies were used to plot isothermal sections in the systems Hf-C-N and Hf-N-O and determine the existence range of the cubic  $\delta$ -phase at 1500°C and 1 atm. N<sub>2</sub> or Ar in the system Hf-C-O.

Typical properties investigated were lattice parameter, thermal expansion, microhardness and electrical resistivity as function of the non-metal content. As a result of the large homogeneity range, the resistivity varies from 15 - 215  $\mu\Omega\text{cm}$ , the microhardness from 1200 - 2400  $\text{kp/mm}^2$  the thermal expansion coefficient from 4,9 -  $7,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ .

For specific concentrations extreme values in the properties are attained; the stoichiometric solid solution  $\text{HfC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$  has the highest hardness with low resistivity (42  $\mu\Omega\text{cm}$ ) and the mal expansion ( $7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ).

With the aid of the valence electron concentration (VEC) parameter, the properties can be correlated with the density of states of electrons at the Fermi level. In stoichiometric compounds extreme values of the properties are found at a  $\text{VEC} = 8,4 \pm 0,1$  at which the Fermi level is at a minimum of the density of states and high bonding energies are prevalent. In substoichiometric carbonitrides the hardness maximum shifts with increasing vacancy concentration to lower values of the VEC. At the same time there is a decrease in the bond strength. This seems to indicate that the minimum in the density of states shifts to lower VEC values within the range 8-8,5 whilst broadening itself simultaneously.

## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Eigenschaften metallischer Hartstoffe</u>	3
2.1 Deutung der Eigenschaften durch verschiedene Bindungsmodelle	4
2.2 Hafniumverbindungen im System Hf-C-N-O	26
2.2.1 Die binären Verbindungen $\text{HfC}_x$ und $\text{HfN}_y$	26
2.2.1.1 Herstellung	26
2.2.1.2 Zustandsgleichgewichte	30
2.2.1.3 Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizient	31
2.2.1.4 Mechanische Eigenschaften	34
2.2.1.5 Elektrische und magnetische Eigenschaften	37
2.2.2 Die ternären Verbindungen $\text{HfC}_x\text{N}_y$ , $\text{HfC}_x\text{O}_z$ und $\text{HfN}_y\text{O}_z$	47
2.2.2.1 Stöchiometrische Karbonitride $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$	47
2.2.2.2 Stöchiometrische Karboxide $\text{HfC}_x\text{O}_{1-x}$	50
2.2.2.3 Unterstöchiometrische Karbonitride $\text{HfC}_x\text{N}_y$ und Karboxide $\text{HfC}_x\text{O}_z$	50
2.2.2.4 Hafniumoxinitride $\text{HfN}_y\text{O}_z$	50
3. <u>Herstellung von hochdichten Proben durch Drucksintern von Pulvern und Reaktionsdrucksintern von Pulvergemischen</u>	52
3.1 Hafniumkarbide $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ mit geringem N- und O-Gehalt	54
3.2 Hafniumkarbonitride	61
3.2.1 Stöchiometrische Hafniumkarbonitride $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$	61
3.2.2 Unterstöchiometrische Hafniumkarbonitride $\text{HfC}_x\text{N}_y$	74
3.2.3 Stöchiometrische Hafniumoxikarbide $\text{HfC}_x\text{O}_{1-x}$	79
3.3 Stöchiometrische Karbonitride aus vorgebildeten Karbonitridpulvern mit Zusätzen	81
3.3.1 Reaktion von HfC im Autoklav	82
3.3.2 Reaktion von HfC im Sinterofen	86
3.3.3 Heißpressen von Karbonitridausgangspulvern und Gemischen mit Metall und Nitridzusatz	87
3.4 Weiterverarbeitung der Proben	89

	<u>Seite</u>
4.	<u>Charakterisierung und Aufbau der Hafnium-Verbindungen</u> 90
4.1	Zusammensetzung der Proben 90
4.2	Dichtebestimmungen 111
4.3	Gefügeuntersuchungen 120
4.4	Mikrosondenanalyse 142
4.5	Röntgenografische Phasenanalyse und Existenzbereich der kubischen Hartstoffphase $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 147
5.	<u>Eigenschaften der Hafniumverbindungen</u> 166
5.1	Gitterparameter 166
5.2	Ausdehnungskoeffizient 186
5.3	Mikrohärte 192
5.4	Elektrische Leitfähigkeit 217
6.	<u>Schlußfolgerungen</u> 234
6.1	Eigenschaften von Hafniumkarbid im Homogenitätsbereich 234
6.2	Eigenschaften von Karbonitriden $\text{HfC}_x\text{N}_y$ und Karboxiden $\text{HfC}_{1-z}\text{O}_z$ im gesamten Homogenitätsbereich 237
7.	<u>Zusammenfassung</u> 257
8.	<u>Literatur</u> 265

## 1. Einleitung und Problemstellung

Die Hartstoffe sind in technischer und theoretischer Hinsicht eine der wichtigsten Gruppen der hochschmelzenden Verbindungen [1]. Die klassischen Hartstoffe Diamant, Korund, Achat, Siliziumkarbid und Borkarbid dienten schon lange wegen ihrer hohen Härte als verschleißfeste Werkstoffe. Neben diesen nichtmetallischen Hartstoffen [2, 3], zu denen auch Bornitrid, Siliziumnitrid und die Oxide Berylliumoxid, Zirkonoxid und Thoriumoxid zählen, traten die hochschmelzenden und hochtemperaturbeständigen metallischen Hartstoffe [4-22], besonders die Karbide in den Vordergrund. Unter den Karbiden haben WC und TiC weite Anwendung [23] in der Werkzeug-, Reaktor- und Raumfahrtindustrie [24] gefunden, wegen ihrer Tieftemperatursprödigkeit besonders als Hartmetalle [25], d.h. in Verbindung mit einem Hilfsmetall z.B. 95% WC 5% Co. Unter den metallischen Hartstoffen der hochschmelzenden Übergangsmetalle gewinnen die kubisch-flächenzentrierten Hafniumverbindungen [1, 2, 16, 25] zunehmend an Bedeutung. Durch die reaktor-technisch notwendige Abtrennung des Hafniums vom Zirkonium fallen seit einigen Jahren größere Mengen von Hafnium an. In der Hartmetalltechnologie wurden schon erfolgreiche Versuche unternommen, andere Hartstoffkomponenten durch Hafniumkarbide [26, 27] in den konventionellen Hartmetallen zu ersetzen. Der nächste Schritt ist der Übergang von mehr oder weniger reinen Misch-Karbiden zu den Karbonitriden, die z.B. **zerspanungstechnologische** Vorteile oder korrosionshemmende Wirkungen mit sich bringen können.

Andererseits sind Untersuchungen dieser Hafniumverbindungen grundsätzlich interessant. Erstens wurde in den früheren Veröffentlichungen [28 - 177] der Einfluß von Stickstoff und oder Sauerstoff auf die Herstellung und die Eigenschaften von Hafniumkarbiden im Homogenitätsbereich nicht beschrieben. Die angegebenen niederen Gitterkonstanten von HfC lassen auf eine merkliche Verunreinigung schließen. Nur wenige neuere Arbeiten [178 - 190] gehen von der Herstellung und Verwendung genau charakterisierter oder sehr reiner HfC-Proben aus. Einige Autoren [178, 181-183] haben einzelne Eigenschaften auch in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt untersucht. Zweitens beschränkten sich die Veröffentlichungen über Verbindungen im System Hf-C-N entweder auf Darstellung und röntgenografische Analyse (von Pulvern) im quasi-binären Schnitt HfC-HfN [33, 34, 191-194] oder

auf die Untersuchung der Beständigkeit von Hafniumkarbid gegen Stickstoff bis zu 300 at [195, 196]. Aus den Ergebnissen [192-196] wurden Gleichgewichtskonzentrationen und Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von Temperatur und Stickstoff-Druck abgeleitet. Hafniumnitrid wurde im Vergleich zu Hafniumkarbid weit weniger eingehend untersucht [28,29,33-35,42,47,48,93,160,190,197-225], besonders, was den Einfluß von Leerstellen<sup>1)</sup> betrifft [93,200,203-308,217,221,223-225]. Die genaue Zusammensetzung, insbesondere der Sauerstoffgehalt ist nur in wenigen Arbeiten [190, 223] angegeben.

Bisher wurden die Herstellungsbedingungen von dichten Formkörpern aus Hf-Karbonitriden, Karboxiden und Karboxidnitriden weder durch Drucksintern noch durch eine andere Methode beschrieben. Deshalb fehlen sowohl mechanische Eigenschaftswerte als auch Leitfähigkeitswerte. Die Abhängigkeit der Eigenschaften wie Härte, elektrische Leitfähigkeit und Gitterkonstante, sowie Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von der Nichtmetall- und Leerstellenkonzentration sollten zu einer qualitativen Deutung der Bindungskräfte beitragen. Z.B. können Extremwerte bei einer bestimmten Valenzelektronen-Konzentration<sup>2)</sup> auftreten. HfC hat 8, HfN 9 Valenzelektronen. Mehrere theoretische [268,272-275,283,296,297,300,311-314] und experimentelle Untersuchungen [233,252-262,297-300,303-308] an verschiedenen Hartstoffen deuten darauf hin, daß die Stabilität der Bindung bei einer Valenzelektronen-Konzentration zwischen 8 und 9 maximal ist, weil hier die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermigrenze ein Minimum einnimmt. Abb. 2.11 (Seite 15) zeigt das Bandmodell von Ern und Switendick [273] für TiC, TiN und TiO. Die Zustandsdichten wurden nach der APW-Methode berechnet, wobei die C- und N-Atome als elektrisch neutral und das O-Atom als einwertig negatives Ion angenommen wurde.

Die vorliegenden Untersuchungen gehen vom einphasigen Bereich  $\text{HfC}_{1-x}$  im System Hf-C aus, wobei der Einfluß geringer Sauerstoff-, Stickstoff- und Zirkongehalte berücksichtigt wird. Durch Änderung des Kohlenstoffgehaltes soll die Konzentrationsabhängigkeit der Eigenschaften bestimmt und außerdem auf die Eigenschaftswerte von reinem stöchiometrischem HfC extrapoliert werden, um diese mit neuen Literaturwerten, z.B. der Mikrohärtigkeit, des Gitterparameters und der elektrischen Leitfähigkeit [88,178,179,181-183,187] vergleichen zu können. Im Anschluß an die Randsystemuntersuchungen sollen die Herstellungsbedingungen von dichten Formkörpern und deren Eigenschaften in der Mischkristallreihe  $\text{HfC}_x\text{-HfN}_y$  unter Berücksichtigung der Sauerstoff- und Leerstellenkonzentration untersucht werden. Wegen der großen Bedeutung des Sauerstoffs werden zusätzlich einige Oxidkarbide und Oxidnitride in die Arbeit einbezogen.

1) Der Begriff "Leerstellen" umfaßt den gesamten Bereich der Defekte im Hartstoffgitter.

2) Die Valenz-Elektronen-Konzentration (VEK) bedeutet die Anzahl der Bindungselektronen pro Formeleinheit oder "Molekül".

## 2. Eigenschaften metallischer Hartstoffe

Die metallischen Hartstoffphasen sind Verbindungen der Übergangsmetalle, vor allem der 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems, also Metalle mit nichtaufgefüllter d-Schale mit den Nichtmetallatomen Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Silizium und teilweise Wasserstoff. Sie gehören zu den Einlagerungsphasen [12, 226-233, 235] mit weiten, temperaturabhängigen Homogenitätbereichen. Das bedeutet, daß das Konzentrationsverhältnis von Nichtmetall zu Metallatom in weiten Grenzen veränderlich ist; z.B. bei den Karbiden zwischen etwa 0,7 und 1,0. Abb. 2.1 und 2.2 zeigen die Phasendiagramme der Karbide und Nitride nach Storms [22]. Die Nichtmetallatome sitzen in oktaedrischen, manchmal tetraedrischen Zwischengitterplätzen einer kubischen oder hexagonal dichtesten Metallatompackung. Das Modell in Abb. 2.3 zeigt die Anordnung dieser Gitterlücken: Die am häufigsten auftretenden Zusammensetzungen sind MX und M<sub>2</sub>X, wobei X das Nichtmetallatom ist.

Die meisten kubischen Hartstoffe weisen nur geringe Unterschiede im Gitterparameter auf und bilden untereinander oft Mischkristallreihen (Abb. 2.4). Da sowohl die Metall- als auch die Nichtmetall-Komponenten ausgetauscht werden können, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten der Zusammensetzung. Die Hartstoffphasen besitzen eine ungewöhnliche Kombination von ionischen, kovalenten und metallischen Eigenschaften, die alle konzentrationsabhängig sind und häufig bei bestimmten Konzentrationen Extremwerte haben:

- 1.) Die meisten Mono-Karbide, -Nitride und -Oxide und deren Mischkristalle haben Kristallstrukturen, wie sie in ionischen Verbindungen gefunden werden. Z.B. kristallisieren die kubischen Monokarbide und Nitride bis auf Ausnahmen in der NaCl-Struktur.
- 2.) Die metallischen Hartstoffe zeichnen sich durch hohen Schmelzpunkt, Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen und große Härte und Festigkeit bei hohen Temperaturen aus, - etwa vergleichbar mit Diamant, Bor- und Si-Karbid, also ausgesprochen kovalenten Verbindungen -, außerdem durch hohe chemische Beständigkeit.
- 3.) Die metallischen Hartstoffe besitzen große, mit steigender Temperatur abnehmende elektrische und thermische Leitfähigkeit. Sie sind meist schwach paramagnetisch, manchmal auch diamagnetisch und werden in bestimmten Nichtmetallkonzentrationsbereichen supraleitend mit hohen Sprungtemperaturen.

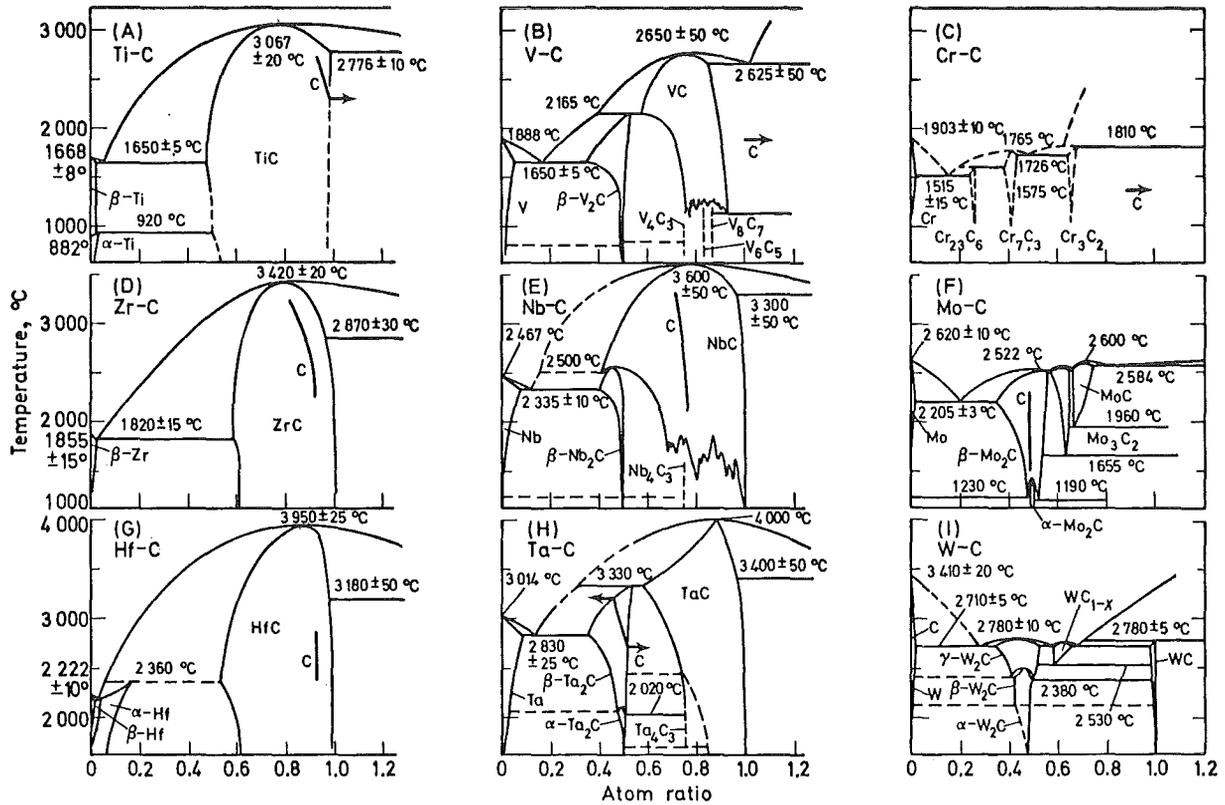


Abb. 2.1: Phasendiagramme der Karbide der 4., 5. und 6. Gruppe. C = kongruent verdampfende Zusammensetzung.

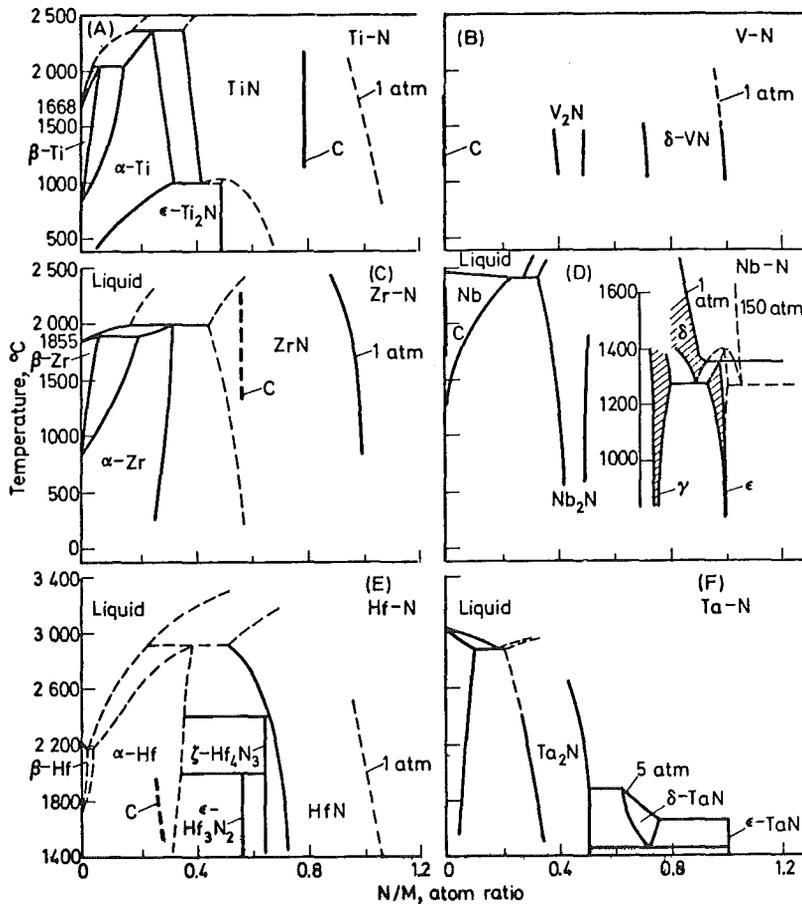
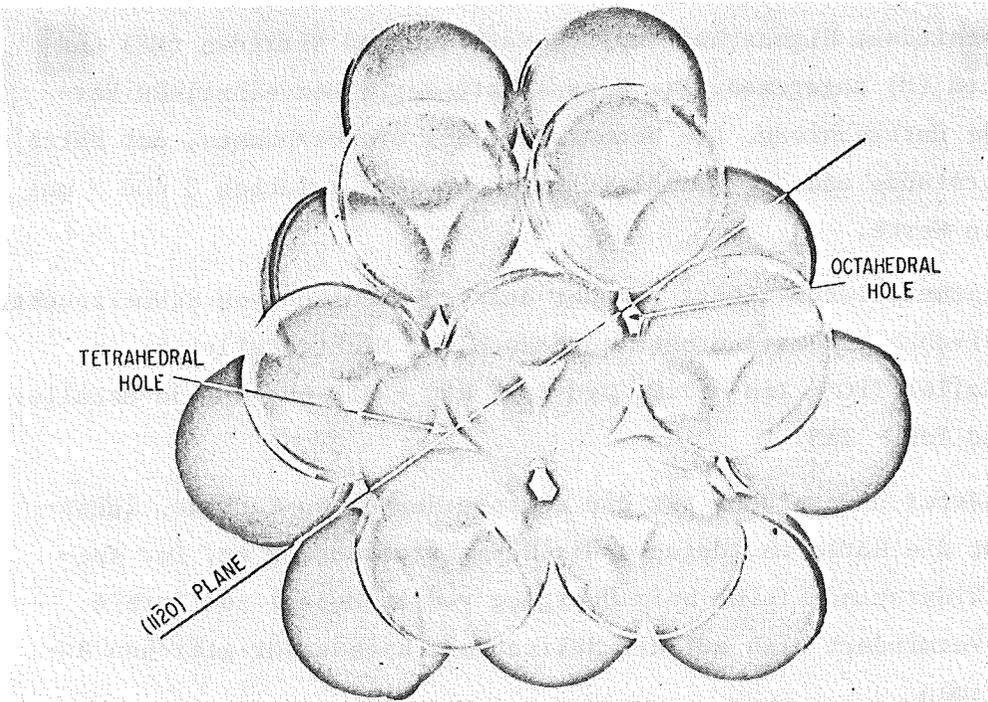


Abb. 2.2: Phasendiagramme der Nitride der 4. und 5. Gruppe. Abb. 2.1 und 2.2 nach Storms [22].



Bem. :

Zur besseren

Wiedergabe direkt

aus [11] S.315

übertragen

J.H.Westbrook u.

E.Stover in High

Temp. Materials +

Techn.

Verlag Wiley 1967

Abb. 2.3: Modell dichtest gepackter Atome mit Oktaeder- und Tetraederlücken nach M. Kronberg aus [11] S. 315.

		SOLVENT CARBIDE										
		Ti	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W	U	Th
SOLUTE CARBIDE	Ti	☐	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	V	⊗	☐	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Cr*	⊗	⊗	☐	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Zr	⊗	⊗	⊗	☐	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Cb	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Mo†	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	☐	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Hf	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	☐	⊗	⊗	⊗	⊗
	Ta	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	☐	⊗	⊗	⊗
	W**	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	☐	⊗	⊗
	U	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	☐	⊗
	Th	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	☐

- ☐ COMPLETE SOLID SOLUBILITY
- ⊗ ESSENTIALLY IMMISCIBLE
- ⊗ APPROX. MAX. SOLID SOLUBILITY
- ☐ UNKNOWN
- ⊗ DOES NOT FORM NaCl STRUCTURE

\*\* WC

†† Relations shown at ~2300°C, probably complete solubility at 2500°C

\* Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

† Mo<sub>2</sub>C (MoC)

a) Mischbarkeit von Karbiden der 4.-6. Gruppe des Periodensystems aus [11], S. 321.

b) Mischbarkeit von Nitriden und Karbiden der Übergangsmetalle der 4a- und 5a-Gruppe des Periodensystems

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC*
TiN	●	●	●	●	●	●
ZrN	●	●	●	○	●	●
HfN	●	●	●	○	●	●
VN	●	○	○	●	●	●
NbN	●	●	●	●	●	●

● = vollkommene Mischbarkeit

○ = keine oder beschränkte Mischbarkeit

c) Mischbarkeit der Nitride der 4a- und 5a-Metalle

ZrN	●			
HfN	●	●		
VN	●	○	○	
NbN	●	●	●	●
	TiN	ZrN	HfN	VN

● = vollkommene Mischbarkeit

○ = keine oder beschränkte Mischbarkeit

aus [194] S. 708

Abb. 2.4: Mischbarkeit von Karbiden, Karbonitriden und Nitriden der 4. bis 6. Gruppe

In Tab. 2.1 sind verschiedene Eigenschaften<sup>1)</sup> von Karbiden und Nitriden (MX) und deren Metallkomponenten (M) angegeben. Die Eigenschaftswerte der einzelnen Verbindungen zeigen große Unterschiede. Die Höchstwerte des Schmelzpunkts, der Härte, des elektrischen Widerstands und der Wärmeleitfähigkeit sind zwischen 3 und 5 mal höher als die tiefsten Werte.

Die Bedeutung der Nichtmetallatome folgt aus der starken Änderung von Schmelzpunkt, Mikrohärtigkeit und elektrischem Widerstand beim Austausch der Nichtmetallatome in den Reihen der 4a-Metalle: TiC - TiN - TiO, ZrC-ZrN, HfC - HfN und der 5a-Metalle: VC - VN, NbC - NbN und TaC - TaN.

Die 4a-Karbide sind härter und spröder als die entsprechenden 5a-Karbide. Innerhalb einer Reihe nimmt die Härte ab, dagegen die Schmelztemperatur zu. Der spezifische elektrische Widerstand bleibt beim Übergang vom 4a-Metall zum Karbid fast unverändert und vermindert sich auf die Hälfte beim Einbau der gleichen Anzahl von Stickstoffatomen.

Dieses Verhalten deutet auf ein verwickeltes Zusammenspiel verschiedengearteter Wechselwirkungen dieser Verbindungen hin. Einige Modelle wurden vorgeschlagen, die mehr oder weniger geeignet sind, die angeführten Eigenschaften zu erklären. Die bisher bekannten quantenmechanischen Bandberechnungen konzentrieren sich vorwiegend auf das Karbid, Nitrid und Oxid von Titan.

## 2.1 Deutung der Eigenschaften durch verschiedene Bindungsmodelle

Die ältesten Vorstellungen stammen von Hägg [235]. Danach werden "kleine" Nichtmetallatome in die "Lücken" der dichtest gepackten "großen" Metallatome eingelagert. Als Stabilitätskriterium fand Hägg 1930 das Radienverhältnis der beiden Atomarten. Unter der Annahme eines Metall-Metall-Atomkontaktes ergibt sich für den Oktaederzwischengitterplatz der Radius  $R_X = 0,41 R_M$ . In Abb. 2.5 ist die Elementarzelle einer kubisch flächenzentrierten Hartstoffphase dargestellt. Verbindungen dieses Typs können bis zu einem Radienverhältnis von 0,59 auftreten. Diese obere Grenze wurde empirisch ermittelt; d.h. bei einer Vergrößerung der Metallatomabstände bis zu 13% bleiben die Verbindungen stabil.

---

<sup>1)</sup> Die Werte beziehen sich mit Ausnahme von VC auf die stöchiometrische Zusammensetzung, abgesehen vom Schmelzpunkt.

Verbindung	Gitterkonstante in Å	Ausdehnungskoeff. in 10 <sup>-6</sup> /°C		Schmelzpunkt in °C		Mikrohärte in kp/mm <sup>2</sup>		Elastizitätsmodul in 10 <sup>3</sup> kp/mm <sup>2</sup>		Spezif. elektr. Widerstand in μΩcm		Wärmeleitfähigkeit in cal/cm·grad	
		MX	M	MX	M	MX	M	MX	M	MX	M	MX	M
TiC	4,328	7,4	8,7	3067	1668	2800	70-130	32,2	11	45	42	0,05	0,037
TiN	4,240	9,35	8,7	2949	1668	2000	70-130	25,6	11	25	42	0,046	0,037
TiO	4,170	-	8,7	1750	1668	1300	70-130	-	11	120	42	-	0,037
ZrC	4,698	6,7	5,8	3420	1852	2600	90-200	38,8	6,9	43	43	0,049	0,05
ZrN	4,577	7,24	5,8	2982	1852	1500	90-200	-	6,9	21,1	43	0,049	0,05
HfC	4,640	6,6	5,9	3950	2230	2200	170-250	47,1	14	37	32	0,07	0,054
HfN	4,518	6,9	5,9	3387	2230	1600	170-250	-	14	15	32	0,052	0,054
VC <sub>0,87</sub>	4,166	-	9,7	2648	1890	2700	60-150	44,3	16	60	25		0,08
VN	4,140	8,1	9,7	2177	1890	1500	60-150	-	16	85	25	0,027	0,08
NbC	4,470	6,6	7,2	3600	2468	1800	40-160	34,5	10,6	51	13	0,034	0,13
NbN	a2,958 c11,272	10,1	7,2	2204	2468	1400	40-160	-	10,6	~60	13	0,009	0,13
TaC	4,456	6,3	6,5	3983	2996	1600	30-150	29,1	18,1	42	12	0,053	0,133
TaN	a5,185 c2,908	3,6	6,5	3093	2996	1000	30-150	-	18,1	128	12	0,021	0,133
CrN	4,149	2,3	10	1500	1875	1100	110-150	-	42	-	2,6	0,028	0,23
WC	a2,906 c2,837	5,0 4,2	4,5	2776	3410	2100	300-380	72,7	41,3	19,2	5	0,07	0,307

Tab. 2.1: Eigenschaften von Übergangsmetall-Karbid- und -Nitriden der 4. bis 6. Gruppe.

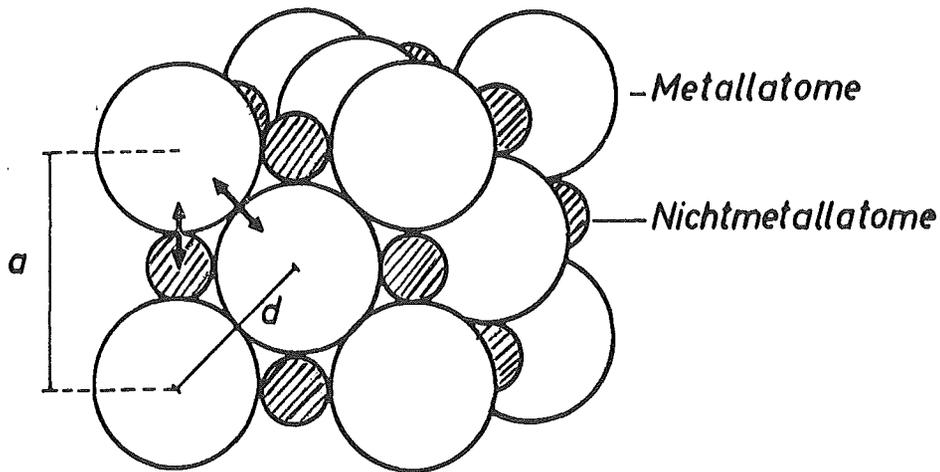


Abb. 2.5: Aufbau einer kubisch flächenzentrierten Hartstoffphase  
 $a$  = Gitterparameter,  $d$  = Abstand benachbarter Metallatome

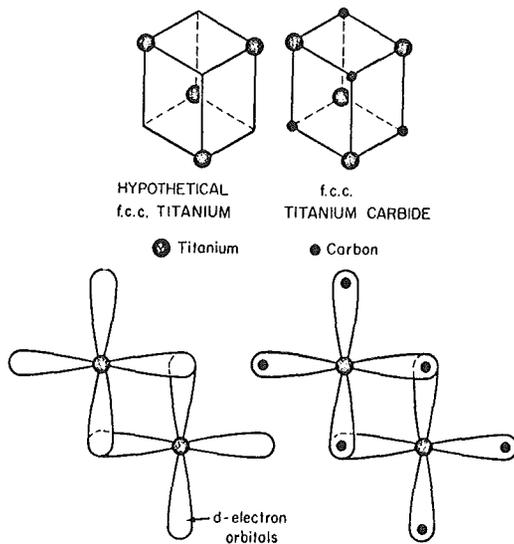


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Bindung zwischen  $\pi$ -orientierten 3d-Funktionen in TiC und im hypothetischen kubisch flächenzentrierten Titanmetall - Veranschaulichung der Lage der Kohlenstoffatome im Überlappungsbereich zwischen Orbitalen benachbarter Atome nach Lye aus [14]

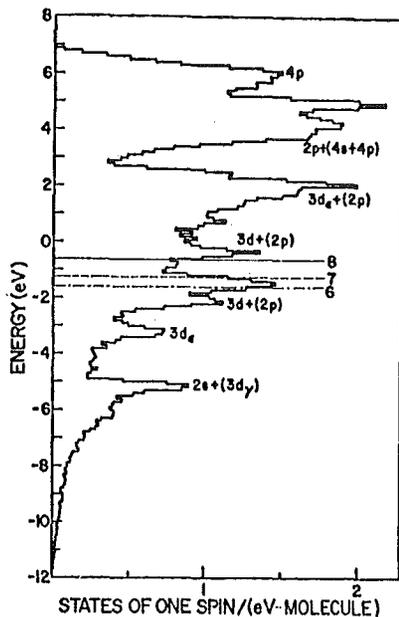


Abb. 2.7: Zustandsdichtediagramm für TiC nach Lye und Logothetis [239]

Die Radienverhältnisse einiger Verbindungen sind in Tab. 2.2 aufgeführt. Die Metallatomradien entsprechen den Atomradien im Metall, die Nichtmetall-Atomradien ergeben sich als Differenz aus Gitterparameter und Metallatomradius. Für die Tetraederlücken gelten Radienverhältnisse von 0,29 bis 0,34; dafür kommt ausschließlich der Wasserstoff in Betracht. Diese Stabilitätskriterien werden von nahezu allen kubischen Hartstoffen erfüllt.

### Das Übergangsmetall-Modell (ÜMM)

Ausgehend von dem Häggschen Einlagerungsmodell fassen Kiessling [236], Robins [237] und Dempsey [238] die Hartstoffe als metallische Lösungen der Nichtmetalle in den Übergangsmetallen auf. Sie stützen sich dabei auf folgende Tatsachen:

- 1.) Die Metall-Metall-Abstände in den Hartstoffen sind nicht viel größer als in den reinen Metallen.
- 2.) Die elektrischen Eigenschaften sind von gleicher Größenordnung.
- 3.) Die ersten Ionisationspotentiale der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatome sind relativ klein und unterscheiden sich wenig voneinander.

Diese Argumente dienen zu dem Schluß, die Metall-Metall-Bindung sei für die Stabilität und die beobachteten Eigenschaften entscheidend, dagegen die Metall-Nichtmetall-Bindung vergleichsweise unbedeutend<sup>1)</sup>. Die Grundlage dieses Übergangsmetall-Modells bildet nach Dempsey die Annahme, daß mindestens ein Elektron von den energetisch höher liegenden Nichtmetall-2p-Grundzuständen in das d-Band der Metallatome überführt wird. Die C-, N- und O-Atome haben jeweils 2 2s-Elektronen und 2,3 bzw. 4 2p-Elektronen. Diese Donator-Akzeptor-Wechselwirkung verursacht eine Kernladungsabschirmung der Metallatome und sollte umso stärker sein, je defekter die d-Hülle der Metallatome und je kleiner die Hauptquantenzahl ist. Die Berechtigung für seine Annahme sieht Dempsey in der monotonen Schmelzpunktänderung sowohl der reinen Metalle als auch der Hartstoffe mit der Anzahl der Metall-Valenzelektronen und in der Mischkristallbildung mit weiten Homogenitätsbereichen. Dem Schmelzpunktmaximum entsprechen 6 Elektronen im d-Band. Kürzlich hat Siegel [301] versucht, die Argumente von Dempsey auf die Mikrohärtigkeit auszudehnen.

Costa und Conte [7] und Lye und Logethetis [239] haben Energiebänder für TiC und TiN nach der LCAO-Methode (Linearkombination von Atomorbitalen) in der "tight-

---

<sup>1)</sup> Die Metallatom-Metallatom-Wechselwirkung wird im wesentlichen durch lokalisierte Bindungen zwischen den Metall-Atomen dargestellt (s.z.B. Abb.2.6) aufgrund der teilweisen Orbital-Überlappung der d-Elektronen.

Verbindung	Atomradius im Metall in Å	Radius des Nicht- metalls in Å	Radiusverhältnis
TiC	1.47	0.69	0.47
ZrC	1.61	0.74	0.46
HfC	1.59	0.73	0.46
TiN	1.47	0.65	0.44
ZrN	1.61	0.68	0.42
HfN	1.59	0.70	0.42
VC	1.31	0.77	0.59
NbC	1.43	0.80	0.56
TaC	1.42	0.81	0.57
VN	1.31	0.76	0.58

Tab. 2.2: Radienverhältnisse von Karbiden und Nitriden

binding"-Näherung berechnet.<sup>1)</sup> Das periodische Gitterpotential wurde so gewählt, daß die daraus folgende Ladungsverteilung im Gitter mit den grundlegenden Vorstellungen des Übergangsmetall-Modells übereinstimmt. Die intensive Metall-Metall-Wechselwirkung wird durch schmale  $3d_{\epsilon}$ -Energiebänder hervorgerufen, was eine positive Teilionisierung der Nichtmetallatome voraussetzt. In Abb.2.6 ist eine schematische Darstellung gegeben. Costa und Conte sprechen von einer halb-polaren Bindung zwischen Metall und Nichtmetall statt von einer regelrechten Ionisierung der Metallatome. Unter diesen Bedingungen sollte es möglich sein, die Bevölkerung der d-Zustände zu erhöhen und gleichzeitig eine kovalente Metall-Nichtmetall- und eine verstärkte Metall-Metall-Bindung zu erzeugen. Lye und Logothetis behandeln die im Zwei-Zentren Formalismus auftretenden Integrale als frei wählbare Parameter, die an die gemessenen optischen Eigenschaften von TiC angepaßt werden. Aus Abb. 2.7 erkennt man ein Minimum der Zustandsdichte an der Fermikante, wodurch die Stabilität von TiC erklärt wird. Der Transfer von 1,25 Elektronen aus der Ladungswolke des C-Atoms zu der des Ti-Atoms zieht nicht unmittelbar einen entsprechend großen Ladungsunterschied nach sich, weil die 3d-Funktionen am Ti die Plätze der C-Atome überlappen.

<sup>1)</sup> Unter tight-binding Näherung versteht man eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Elektronenenergie  $E$  als Funktion des Wellenzahlvektors  $\vec{k}$  mit Hilfe der Blochschen Einelektronennäherung.

In einer neueren Arbeit kommt Costa [240] zu dem Schluß, daß man am Übergangsmetall-Modell Abstriche machen muß, um den folgenden Tatsachen Rechnung zu tragen:

- 1.) geringere Zustandsdichten bei den Verbindungen als bei den Metallen,
- 2.) starke (d, 2p)-Hybridbildung,
- 3.) geringe s-Zustandsdichte des Metalls.

Gegen die verschiedenen Abwandlungen des Übergangsmetall-Modells sprechen mehrere Gesichtspunkte:

- 1.) Der Elektronenübergang steht im Widerspruch zur Elektronegativitätsskala der Elemente nach Pauling [241].
- 2.) Die Ähnlichkeit der ersten Ionisationspotentiale der C-, N- und H-Atome bedeuten i.a. durchaus nicht die gleiche Ionisationswahrscheinlichkeit im Kristall [242].
- 3.) Die unter der Voraussetzung der kovalenten Bindung berechneten M-C-Abstände unterscheiden sich kaum von den experimentellen Abständen [243, 244].
- 4.) Die Zahl der freien Ladungsträger ist in  $M^4C$  nahe bei Null, in  $M^5C$  nahe bei eins [151, 153, 158, 160, 245-247]. Mit zunehmender Auffüllung des Gitters wächst die Beweglichkeit, und die Leitungselektronenkonzentration nimmt ab [22, 248-251].
- 5.) Durch die Ergebnisse von Röntgenspektraluntersuchungen [252-264] und neuen Elektronenspektroskopiemessungen (ESCA) [17, 298-300] hat sich die Vorstellung über die Metall-Nichtmetallbindung allmählich gewandelt. Meistens wird nur noch von einer Verschiebung der 2p-Elektronenwolke zu den Metallatomen gesprochen, bzw. umgekehrt von den 3d- und 4s-Elektronen der Metalle zu den C-Atomen.
- 6.) Vor allem versagt das Übergangsmetall-Modell bei der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften. Insbesondere die hohe Härte und Sprödigkeit stimmt eher mit Vorstellungen von einer starken kovalenten Metall-Nichtmetall-Wechselwirkung neben der Metall-Metall-Bindung überein.

#### Modell der Metall-Nichtmetall-Wechselwirkung

Ausgehend von einer quantenchemischen Betrachtungsweise gelangt Rundle [265] zu qualitativen Vorstellungen über bevorzugte M-X-Wechselwirkungen, die von Hume-Rothery [266] und Krebs [267] weiterentwickelt wurden. Nach Rundle bildet sich eine Elektronen-Bindung zwischen einem herausgegriffenen Atom (Ti) mit seinen jeweils 6 nächsten Nachbarn (C) aus, was eine dem ÜMM entgegengesetzte Ladungs-

verteilung nahelegt. Die entscheidende Rolle in den Verbindungen der 4. und 5. Gruppe spielt die  $\sigma$ -Bindung unter Beteiligung der 2s- und 2p-X-Atome und der  $4s^1 4p^3 3d^2$ -Hybride der Metallatome. Die überschüssigen Valenzelektronen der Metallatome bilden die M-M-Bindungen durch Überlappen der  $d_{\epsilon}$ -Funktionen der M-Atome. Nach Hume-Rothery weisen im Gegensatz zu Rundle die höheren Schmelztemperaturen von  $M^4C$  gegenüber  $M^5C$  daraufhin, daß die M-M-Bindungen wenig wirksam sind. Maßgebend für die Bindung in TiC und analogen Verbindungen ist die Ausbildung starker oktaedrischer  $d^2 sp^3$ -Hybride im Ti-Atom zu den 6 umgebenden C-Atomen (Abb. 2.8). Krebs berücksichtigt auch die durch Überlappung der  $d_{\epsilon}$ - und  $p_{\pi}$ -Bahnen der M- bzw. der C-Atome entstehende, in Abb. 2.9 dargestellte  $\pi$ -Bindung.

Bilz [268] hat die Bandstruktur von TiC und TiN und analogen Verbindungen quantenmechanisch im Blochschen Einelektronenmodell nach einer vereinfachten LCAO-Methode berechnet, in der die Kristallfeldaufspaltung berücksichtigt wird. Das Bandschema in Abb. 2.10 zeigt ein breites 4s-Band mit geringer Zustandsdichte, dem schmale d-Bänder hoher Zustandsdichte überlagert sind; diese sind in Übereinstimmung mit dem wenig gerichteten Charakter dieser Zustände für die metallischen Eigenschaften verantwortlich.

Die M-X-Wechselwirkung führt zu einer Absenkung des p-Bandes, dessen gerichtete Eigenfunktionen mit einer stark kovalenten Bindungskomponente in Einklang gebracht werden können. Die hohe Stabilität von TiC und TiN erklärt sich in diesem Bild zwanglos durch die Lage der Fermigrenze, die bei TiC knapp unter und bei TiN knapp über dem Minimum der Zustandsdichte liegt. Die Elektronenzustände bilden ein einheitliches Valenzband, das auch gleichzeitig Leitungsband ist. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenspektromessungen liegen die M-M-Bindungs-Elektronen energetisch höher als die M-X-Bindungs-Elektronen. Wegen der gleichen Kristallstruktur wird für die Karbide, Nitride und Oxide eine einheitliche Verteilung der Zustandsdichte angenommen; danach sollten viele Eigenschaften dieser Stoffe nur durch die Lage der Fermigrenze  $E_F$  in einem einheitlichen starren Band, d.h. letzten Endes durch die VEK bestimmt werden. Zur Auffüllung des bindenden Bandes sind etwa 8,5 Elektronen erforderlich; die Mischkristalle TiC-TiO, TiC-TiN, ZrC-TaC, HfC-TaC mit VEK=8,5 sind daher besonders hochschmelzend, hart, fest und relativ schlecht leitend.

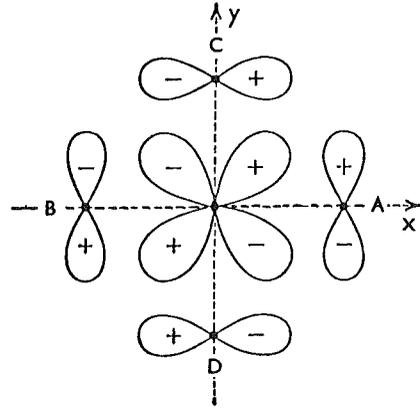
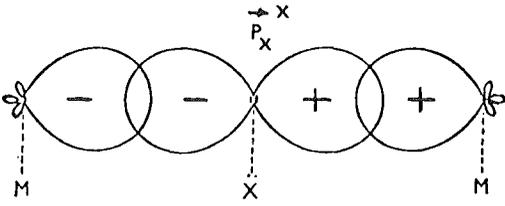


Abb. 2.8:  $d^2sp^3$  Hybridorbitale an zwei Ti-Atomen (M) und ein 2p Orbital an einem C-Atom (X), die eine  $\sigma$ -Bindung bilden; nach Hume-Rothey [266] aus [275].

Abb. 2.9: Beispiel einer  $\pi$ -Bindung in der x-y-Ebene,  $d_{xy}$ -Orbital des zentralen Ti-Atoms und  $p\pi$ -Orbitale der benachbarten C-Atome (A,B,C,D); nach Krebs [267] aus [275].

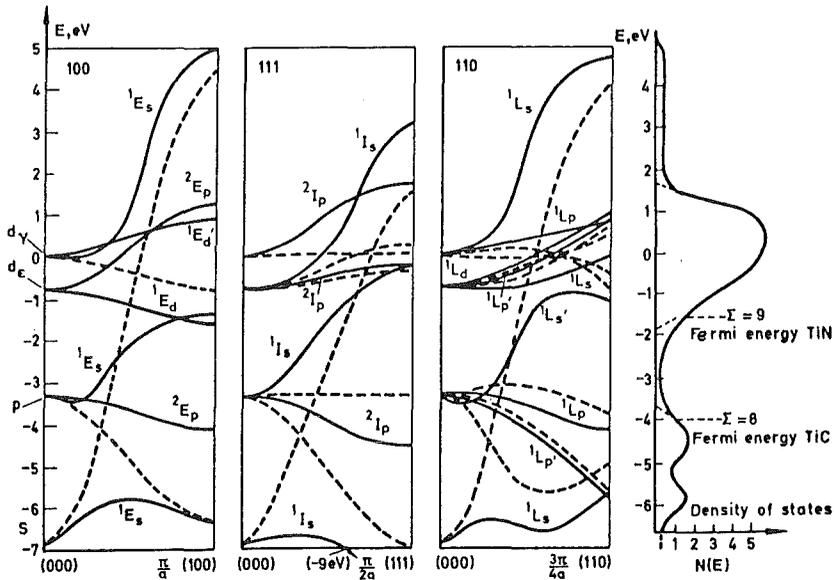


Abb. 2.10: Energiebänder und Zustandsdichte-Diagramm nach Bilz [268] aus [275].

Mit zunehmender  $VEK > 8,5$  erhöht sich die Zahl der antibindenden Elektronen, daraus folgt eine geringere Stabilität [272] (kleinere Schmelztemperatur und Härte). Somit können die strukturelle Stabilität und die mechanischen Eigenschaften von TiC, TiN und TiO auf die Lage von  $E_F$  bezogen werden.

Die Näherungen des Bilzschens Modells, d.h. die Annahme eines stöchiometrischen Gitters, Abgeschlossenheit der atomaren Funktionen innerhalb des  $M_6X$ -Komplexes, Berücksichtigung nur der  $d^2sp^3$ -Hybride, die Vernachlässigung der Abschirmung der M-M-Wechselwirkung durch die X-Atome und der Polarität der Bindungen und die Abschätzung der Integrale lassen nur eine qualitative Analyse der Eigenschaften zu.

Zur genaueren Darstellung der Bindungsverhältnisse haben Ern und Switendick [273] die "Augmented plane wave" (APW)-Methode<sup>+) benützt, um die Bandstrukturen von TiC, TiN und TiO zu berechnen. C und N werden als neutrale Atome und O als einwertig negatives Ion angenommen, was durch neue selbstkonsistente APW-Rechnungen von Switendick [274] und durch Deutung von Röntgen-Emissions-Spektren [263, 264] bestätigt wurde. Abb. 2.11 zeigt die Zustandsdichte: Das 2s-Band ist durch eine Energielücke getrennt vom darüberliegenden Band mit vorwiegend (2p + 3d)-Charakter. Es liefert wegen der starken Wechselwirkung zwischen den X-2p- und den M-3d-Zuständen den entscheidenden kovalenten Beitrag in TiC und TiN. Das bindende wird vom antibindenden (2p + 3d)-Band etwas überlappt. Das Minimum der Zustandsdichte liegt bei etwa 8 VEK; für TiC liegt  $E_F$  in diesem Minimum, für TiN nur wenig darüber, was die hohe Stabilität dieser Verbindungen erklärt. Aus dem Vergleich [275] der Ladungsverteilungen in den Atomsphären mit den Ladungen der freien Atome folgt für TiC eine Zunahme der Besetzung des 3d-Zustandes um etwa 0,6, des 4p-Zustandes um etwa 0,3 und eine Abnahme im 4s-Zustand um etwa 0,15 Elektronen, gleichzeitig wird aber die Ladungsdichte des 2p-Zustandes um etwa 0,5 Elektronen erhöht.</sup>

---

<sup>+) Die APW-Methode erfordert die Kenntnis eines Ausgangs-Einelektron-Potentials, das innerhalb der einzelnen Atomsphären kugelsymmetrisch und zwischen ihnen konstant ist (muffin-tin potential), dagegen nicht eine "a priori"-Annahme über den Grad der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Zuständen. Das "muffin-tin"-Potential sollte dem Einelektron-Potential der tatsächlichen Ladungsverteilung im Kristall so nahe wie möglich kommen. Das Gesamtpotential in jeder Atomsphäre setzt sich aus dem Coulomb- und dem aus der Gesamtladungsdichte durch die Slater'sche Freie-Elektronennäherung abgeleiteten Austausch-Term zusammen. Die Berechnung kann auch durch Vergleich der angenommenen Ausgangs-Elektronenkonfiguration mit der aus den besetzten Zuständen der berechneten Bandstruktur erhaltenen Ladungsverteilung selbst-konsistent gemacht werden. Die Schwierigkeit bei der Anwendung dieser Methode für Verbindungen wie Karbide und Nitride liegt in der Abschätzung des Potentials sowohl für das Metall als auch für das Nichtmetallatom. D.h. die Methode ist selbstkonsistent in bezug auf das Start-Potential, aber dieses Potential kann sich in Abhängigkeit von der angenommenen Ionizität ändern.</sup>

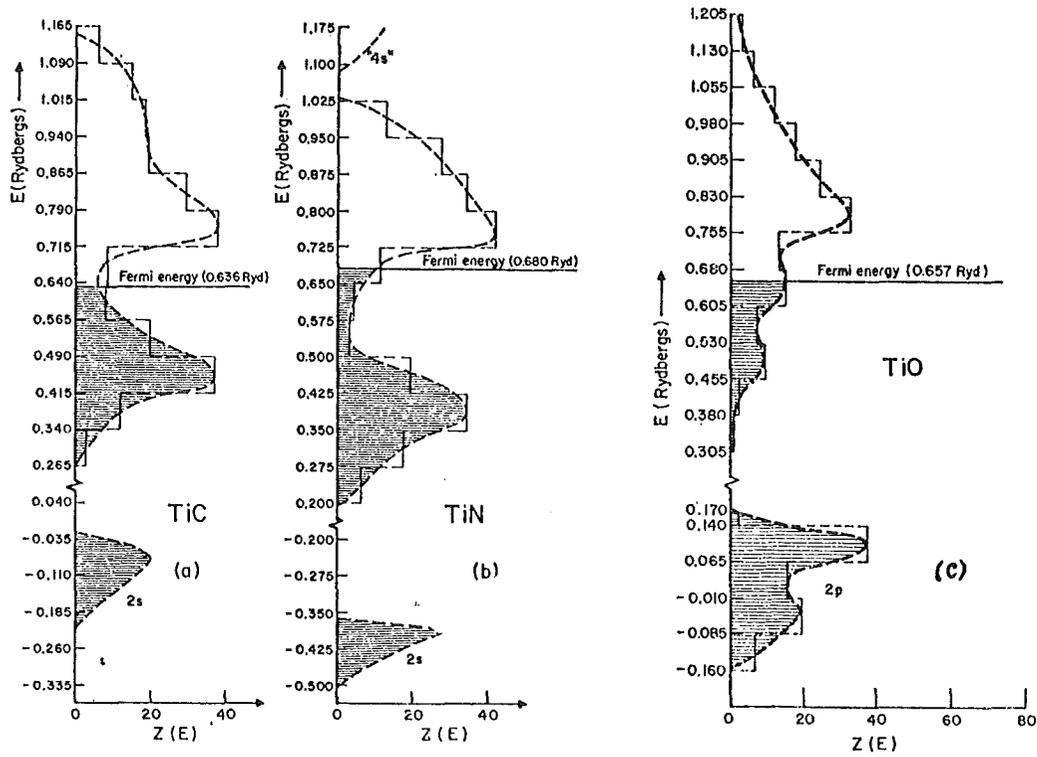


Abb. 2.11: Zustandsdichtediagramm für a) TiC, b) TiN und c) TiO in Elektronen pro primitiver Zelle  $\times$ Rydberg nach Ern und Switendick [273].

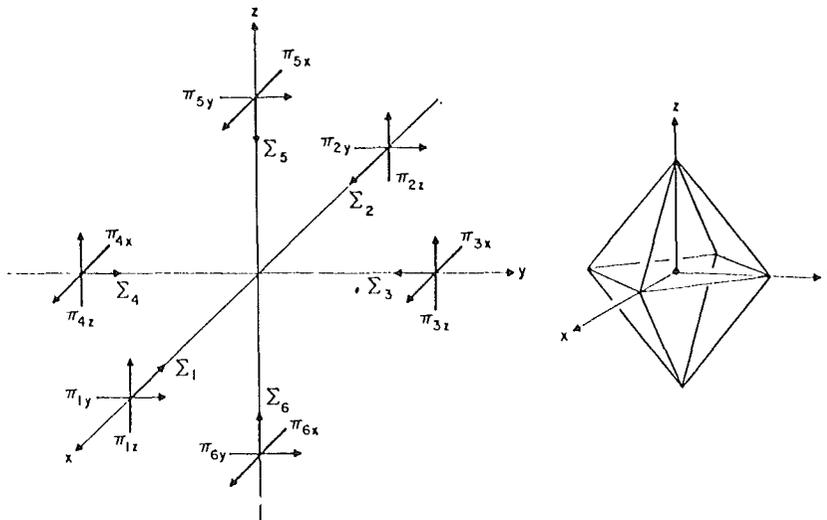


Abb. 2.12: Regulärer Oktaeder aus sechs Anion-Liganden um ein zentrales Kation. Bezugsachsen für  $\Sigma$ - und  $\pi$ -Anion-Liganden-Orbitale eines Oktaeder-Clusters nach S.P. Denker [283].

Demnach findet nicht bloß eine Elektronen-Überführung vom X-2p-Zustand in den M-3d-Zustand oder umgekehrt statt. In TiN tritt eine geringe Ladungsdichteerhöhung im 3d-Zustand der Ti-Sphäre auf. Die Besetzung der 2p-Zustände wird jedoch um etwa 1 Elektron erhöht. Noch ausgeprägter ist der Effekt bei TiO entsprechend der angenommenen Ionisierung:  $\text{Ti}^+(3d)^2(4s)0^-(2s)^2(2p)^5$ ; lediglich die 2p-Ladungsdichte nimmt um 0,1 Elektron zu. Wenn der Ionencharakter in Richtung TiO zunimmt, muß gleichzeitig die Kovalenz abnehmen. Allgemein konnten Ern und Switendick feststellen, daß die 3d-Funktionen einen stärker bindenden Charakter besitzen als im Metall. Das gleiche Verhalten zeigt die 2p-Funktion in TiC, weniger ausgeprägt in TiN. Die aus APW-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse von Ern und Switendick bestätigen grundsätzlich das Bilzschke Modell und geben darüberhinaus Auskunft über die Ladungsverteilung in den beiden Atomsphären, über den Zustandscharakter und über den stärkeren Beitrag von lokalisierten M-M-Bindungen.

Trotz der teilweisen Berücksichtigung der M-M- und der polaren Wechselwirkung entstehen in der starren Band-Näherung wegen der Vernachlässigung der Strukturdefekte, der tetragonalen Verzerrungen des Gitters und der ihnen entsprechenden Änderungen des Aufspaltungscharakters der d-Zustände und der Abschirmung der M-M-Wechselwirkung durch die X-Atome Widersprüche zu experimentellen Ergebnissen:

- 1.) Nach Straumanis u.a. [276] liegen in  $\text{Ti}_{0,9}\text{N}$  aufgrund des chemischen Reaktionsverhaltens sowie von Gitterenergie-Berechnungen als Bausteine  $\text{Ti}^{3+}$ - und  $\text{N}^{3-}$ -Ionen neben N-Atomen vor.
- 2.) Obwohl die VEK in stöchiometrischem TiO (8,55) und VO ( $\approx 9,4$ ) verschieden sind, ist die Leerstellenkonzentration ihrer Gitter praktisch gleich ( $\approx 15\%$ ) und trotz der gleichen VE-Zahl in Nb und V unterscheiden sich die VEK in VO (9,4) und NbO (8,25) und die Gitterdefekte (15 und 25%) erheblich. VN (VEK  $\approx 9,8$ ) hat eine höhere "Stöchiometrie" als VC (VEK  $\approx 8,7$ ).
- 3.) Trotz ähnlicher Atomradien in  $M^4$ - und  $M^5$ -Metallen bilden Zr, Hf und Ta keine Monoxide.
- 4.) Die minimale Leerstellenkonzentration des C-Untergitters in  $\text{VC}_x$  (12%) ist erheblich größer als bei  $\text{TaC}_x$  (3%) und  $\text{NbC}_x$  (1%). Die Atomisierungswärme von  $\text{VC}_x$  ist wesentlich größer als bei  $\text{NbC}_x$ .

5.) Ein Minimum im Energieband bei VEK = 8,5 konnte aus der Deutung verschiedener Eigenschaftsmessungen an einer Reihe von Mischkristallen nicht bestätigt werden. Z.B. nimmt in Zr-C-N, Zr-Nb-C und Nb-C-N mit steigender VEK die Hallkonstante nach Piper [151] ab und unter Annahme einer reinen Elektronenleitung die Trägerkonzentration fast linear zu. Gleichzeitig erhöht sich auch die Sprung-Temperatur nach Toth [277, 278, 279].

Die Elektronenenergie der M-M-Bindung ist nach Geld u.a. [280, 281, 302] umso höher, je geringer die X-Leerstellenkonzentration und je größer die Elektronegativität ist. Die abschirmende Wirkung der X-Atome auf die M-M-Bindung, deren mittlere Energie im Unterschied zur M-X-Wechselwirkung stark konzentrationsabhängig ist, erklärt einige wichtige Strukturbesonderheiten; z.B. die Konzentrationsgrenzen der Phasenstabilität, die Ursachen für Ordnungserscheinungen und Änderungen der Leerstellenkonzentrationen und die Mischbarkeit, die Konzentrations- und Temperatur-Abhängigkeiten der elektrischen, magnetischen und der thermodynamischen Eigenschaften. Z.B. wird beim Übergang von den Karbiden zu den Nitriden und weniger ausgeprägt zu den Oxiden eine merkliche Abnahme der Atomisierungswärme  $H_A$  beobachtet.

Conklin und Silversmith [296] folgern aus APW-Bandstrukturberechnungen an TiC, die auf "muffin tin" Gitterpotentialen verschiedener Ladungsverteilungen beruhen, daß eine Konfigurationsmischung aus kovalenter Bindung von bindenden Kombinationen der C-2p und der Ti-3d Wellenfunktionen und ionischer Bindung durch den Elektronenübergang von Ti zu C vorliegt. Da der räumliche Ladungstransport zwischen den Ti- und C-Atomrümpfen wegen der diffusen Ti-4s und C-2p-Wellenfunktionen, d.h. wegen der weiten räumlichen Ladungsverteilung viel geringer ist als die Zahl der von Ti- zu C-Zuständen überführten Elektronen, sind hier die einfachen Ionisierungsvorstellungen ausgehend von stark lokalisierten Orbitalen nicht anwendbar; der Grad der Ionizität ist stark von den jeweils betrachteten physikalischen Eigenschaften abhängig.

Nach Conklin und Silversmith ist bei optischen Experimenten der in der Nähe des Kohlenstoffkerns lokalisierte Ladungsanteil vielleicht um ein Elektron erhöht und der Ladungscharakter hat sich so modifiziert, daß sich ein höherer Ladungsanteil mit dem Kohlenstoffkern bewegt als bei einem atomaren Charakter der Ladungsverteilung um den Kohlenstoffkern der Fall wäre.

Schoen und Denker [282] haben die Bandstruktur und Zustandsdichte von TiO als Funktion der Leerstellenkonzentration in der APW-virtual crystal-Näherung berechnet. Theoretische Werte von verschiedenen Transporteigenschaften werden mit dem Experiment verglichen, um die Gültigkeit eines Ein-Elektron-muffin-tin-Potentialmodells für nichtstöchiometrische Verbindungen zu prüfen. Es beschreibt die meisten Transporteigenschaften gut, aber nicht die Bindungskräfte.

Denker [283] geht in einer neueren Arbeit davon aus, daß, obwohl verschiedene Bindungsmechanismen wirksam sind, kontinuierliche Übergänge von einem vorherrschenden Bindungstyp zu einem anderen stattfinden. Experimentell beobachtete, mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften werden auf die VEK bezogen, und die elektronischen Bandstrukturen werden mit Hilfe von Molekül-Orbitalen unter Einschluß der Kation-Kation und Kation-Anion-Wechselwirkung beschrieben. Der Grad der Anion- und Kation-Wechselwirkung kann weitgehend durch die mit Clustern von Atom-Orbitalen verknüpften Überlappungsintegrale dargestellt werden. Somit können Eigenschaften, die die Bindung und Stabilität in diesen Verbindungen charakterisieren, auf die mittlere oder effektive VEK und damit direkt auf Atom-Orbitale bezogen werden. Die durch hohen Schmelzpunkt und niedere Verdampfungsgeschwindigkeit charakterisierte maximale Stabilität und optimale Bindungsenergie werden durch diejenigen Kristallstrukturen erreicht, in denen nahezu alle bindenden Orbitale besetzt und die antibindenden leer sind. Da die aus beiden Wechselwirkungs-Typen abgeleiteten Energie-Zustände sich im Festkörper zu Bändern verbreitern und einander energetisch überlagern, ergibt sich maximale Stabilität für VEK zwischen 8 und 9.

Bei der Behandlung der strukturellen Stabilität und des Ursprungs der Gitter-leerstellen ist es notwendig, interatomare Elektronen-Korrelationseffekte in die Energieband-Darstellung einzubeziehen. Ausgangspunkt ist ein isolierter Oktaeder-Komplex  $M_6X$  (Abb. 2.12). Von jedem Molekül-Orbital stammt ein bindendes und antibindendes Niveau. Die bindenden Orbitale sind vorwiegend um die Anionen-Liganden, die nichtbindenden und antibindenden um das Zentral-X-Atom lokalisiert. Ohne Bandüberlappung wären TiC und HfC Halbleiter. Verbindungen mit mehr VE, z.B. TaC, TiN und TiO, füllen teilweise höher liegende antibindende Niveaus und sollten metallisch sein. Das hoch liegende Kation-Anion-Bindungs-Band ist in TiC und HfC leicht entvölkert, da das überlappende breite Band einige Elektronen abzieht, so daß  $E_F$  gerade unterhalb des oberen Randes des bindenden Bandes liegt. Dies schließt ein, daß das System  $TiC_{1-x}N_x$  oder

$\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{C}$  ( $x < 1$ ) genug VE enthält, um alle bindenden Zustände zu füllen und damit maximale Härte und maximalen Schmelzpunkt im Vergleich zum reinen TiC oder HfC zu erreichen. Da kleine Stöchiometrieänderungen die VEK oder die Gesamtstellenkonzentration nicht stark ändern, bleibt die Bevölkerung der wesentlich unter  $E_F$  liegenden bindenden Niveaus konstant. Wenn jedoch  $E_F$  durch einen antibindenden Zustand geht, werden Stöchiometrieänderungen eine bedeutende Auswirkung auf diese Niveaus haben. 5% Leerstellen stabilisieren die NaCl-Struktur von TiN. Das Vorhandensein einer großen Leerstellen-Konzentration in TiO drückt  $E_F$  leicht unter diejenige von TiN, da  $\text{VEK}_{\text{TiC}} = 8,0$   $< \text{VEK}_{\text{TiO}} = 8,55$   $< \text{VEK}_{\text{TiN}} = 8,6$ . Die geringere Härte und der tiefere Schmelzpunkt für TiO und die geringe Stabilität der NaCl-Struktur (d.h. der bei  $1225^\circ \text{K}$  beobachtete Phasenübergang) weisen jedoch darauf hin, daß  $E_F$  innerhalb des antibindenden Bandes und wahrscheinlich über dem TiN-Zustand liegt (Jahn-Teller-Effekt), aber jedenfalls nahe bei TiN. In TiO (15% Leerstellen) ist die freie Energie um 1,1 eV geringer ( $T = 0 \text{ K}$ ), verglichen mit dem 100% dichten stöchiometrischen Kristall. Der mit zunehmender Oxidation zunehmende Ionencharakter läßt eine stärkere Trennung von antibindenden und bindenden Zuständen erwarten. Durch Absenken der Energie der bindenden Zustände werden höherliegende, zusätzliche antibindende Niveaus entvölkert. Somit wird das TiO-Gitter durch zwei Mechanismen - Leerstellen- und zunehmender Ionenbindungscharakter - stabilisiert. Tab. 2.3 enthält die Leerstellenkonzentrationen. Für einige Verbindungen wie  $\text{TiO}_x$  und  $\text{VO}_x$  ist VEK nur schwach von  $x$  abhängig. Das bedeutet, daß zwar das Verhältnis der VE, die z.B. an der Kation-Kation-Bindung teilnehmen, sich ändert, aber die Summe ungefähr konstant bleibt, auch die M- und X-Valenzen bleiben gleich, unabhängig von der gebildeten Verbindung.

Verbindung	Valenzelektronen- konzentration 100% dicht und stöchiometrisch	Leerstellenkon- zentration in %	Verbindung	Valenzelektronen- konzentration 100% dicht und stöchiometrisch	Leerstellenkonzen- tration in %	+)
TiC	8	< 2.0	TiO	10	15	
ZrC	8	< 3.5	VN	10	1	
HfC	8	< 4.0	NbN	10	13	
VC	9	8.5	TaN	10	2	
NbC	9	0.5-3.0	VO	11	15-17	
TaC	9	0.5	NbO	11	25	
TiN	9	4.0				
ZrN	9	3.5				
HfN	9	-				

Tab. 2.3: Leerstellenkonzentration in Karbiden, Nitriden und Oxiden nach Denker [283]

$$+) \text{ Leerstellenkonzentration} = 100 \left( 1 - \frac{\text{Pyknometerdichte}}{\text{Röntgendichte}} \right)$$

Aus Untersuchungen an einer Reihe von binären und pseudobinären Hartstoffen [162, 164, 284] wird geschlossen, daß die magnetischen Eigenschaften hauptsächlich durch die Leitungs-Elektronen bestimmt werden, wobei die Suzeptibilität nach Abb. 2.13 und 2.14 allgemein für VEK zwischen 8 und 9 minimal ist.

Im pseudobinären System TaC-HfC ist die Verdampfungs- [95, 288] und Oxidationsgeschwindigkeit [60] (Abb. 2.15) minimal, der Schmelzpunkt (Abb. 2.16) [72] maximal für  $(\text{TaC}_{0,93})_{80}(\text{HfC}_{0,93})_{20}^+$ , das bedeutet maximale Stabilität für VEK = 8,5.

In Übereinstimmung mit der Theorie und den von  $\text{TiC}_x$  extrapolierten Werten hat  $\text{TiN}_{0,78}$  (VEK = 7.9) die kleinste thermische Ausdehnung und der Gitterparameter zeigt nur geringe negative Abweichungen von der Vegardschen Geraden [289].

Die Mikrohärtigkeit von  $\text{TiC}_x$  und  $\text{TaC}_x$  ist nach Abb. 2.17 maximal für  $x = 1,0$  bzw.  $x = 0,8$ , d.h. VEK  $\approx 8$ , [290, 291, 140]. Das allgemeine mechanische Verhalten von  $\text{TiC}_x$  ist ähnlich dem kovalenter, diamantartiger, kubischer Halbleiter mit gleichen Gleitsystemen, elastischem Verhalten bei Raumtemperatur und plastischem Verhalten bei hohen Temperaturen [290]. Qualitativ sollte die Peierls-Kraft stark temperaturabhängig sein, d.h. die Versetzungen müßten thermisch aktiviert werden, um die Peierls-Kraft zu überwinden [292]. Die kritische Schubspannung wächst in (einkristallinem)  $\text{TiC}_x$  mit  $x$  [293], dagegen fällt in (polykristallinem)  $\text{TaC}_x$  nach Abb. 2.18 die Biegespannung mit steigendem  $x$  für  $x \leq 0,9$  in Übereinstimmung mit der Theorie, steigt aber wieder an für  $x > 0,9$ . Wenn der Gitterwiderstand jedoch thermisch überwunden ist, ist die Festigkeit weitgehend unabhängig vom C-Gehalt.

Die Ergebnisse von Supraleitungsexperimenten [277 - 279] weisen nach Abb. 2.19 und 2.20 darauf hin, daß sowohl die stöchiometrischen als auch die nichtstöchiometrischen Carbide und Nitride durch das vorgeschlagene Bandmodell behandelt werden können. Nimmt man an, daß sowohl die Debye-Temperatur ( $T_D$ ) als auch der BCS-Wechselwirkungs-Parameter von der Leerstellenkonzentration nur schwach abhängig ist, stellt der Verlauf in Abb. 2.20 die qualitative Änderung der Zustandsdichte  $N(E)$  mit VEK dar;  $N(E)$  ist danach minimal für VEK  $\approx 8$ .

---

+ )Neuere Untersuchungen [77, 78] zeigen, daß das ausgeprägte absolute Maximum nach Abb. 2.16 durch Stöchiometrieverschiebung während des Experimentes zustande kommt. Dagegen ist ein schwaches relatives Maximum [78] für etwa gleiche Metallatomkonzentrationen ( $\text{Ta:Hf} \approx 1:1$ ) nicht auszuschließen.

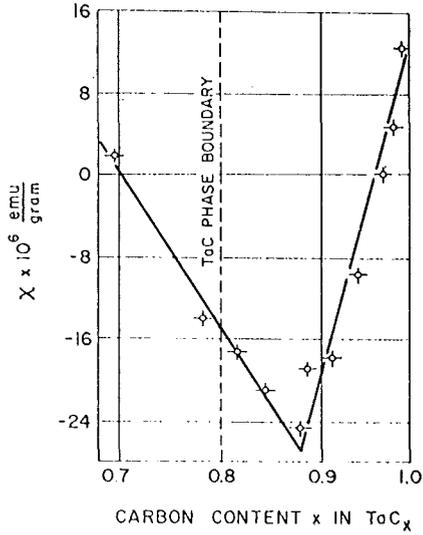


Abb. 2.13: Magnetische Suszeptibilität von  $TaC_x$  nach Dubrovskaya und Matveyenko [284].

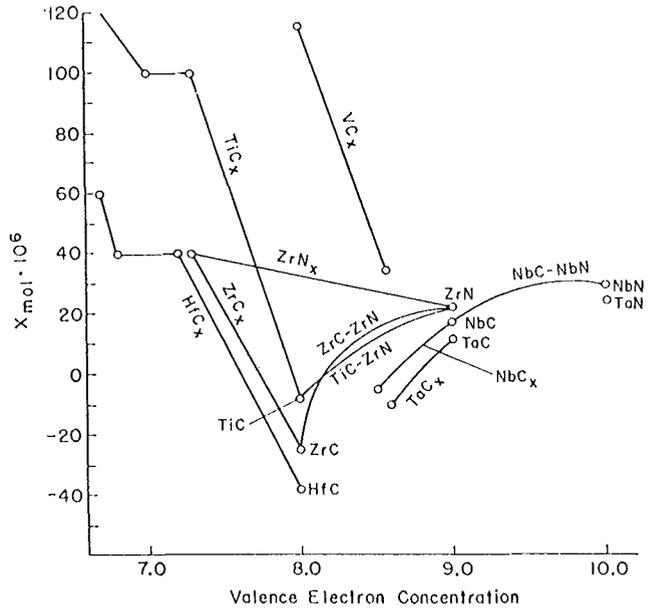


Abb. 2.14: Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Valenzelektronenkonzentration nach Bittner und Goretzki [162-164].

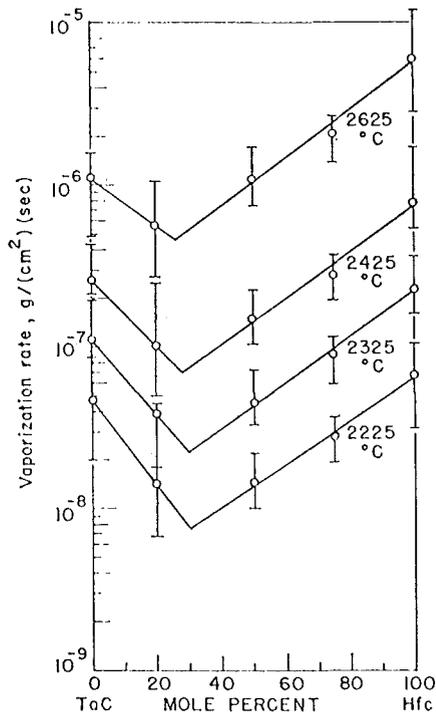


Abb. 2.15: Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum als Funktion der Ausgangskarbidzusammensetzung nach Deadmore [95].

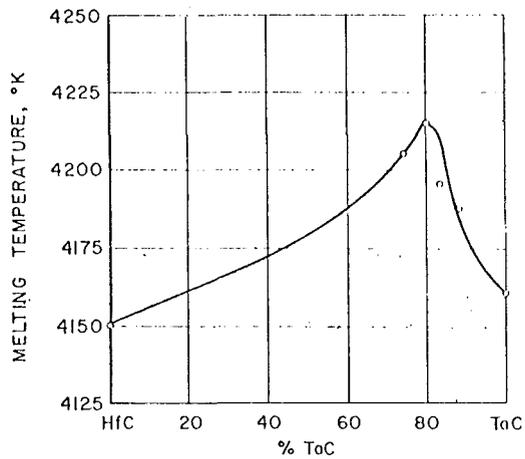


Abb. 2.16: Änderung des Schmelzpunkts im Mischkarbid HfC-TaC nach Agte und Alterthum [72].

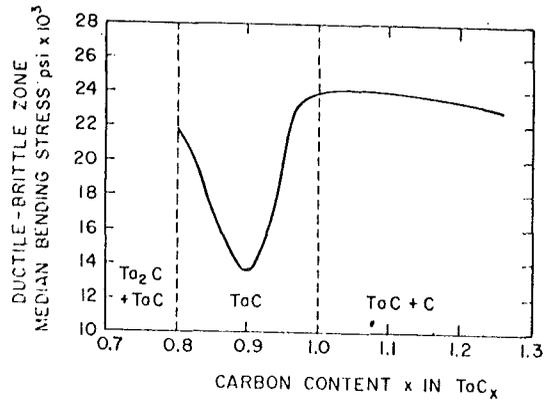
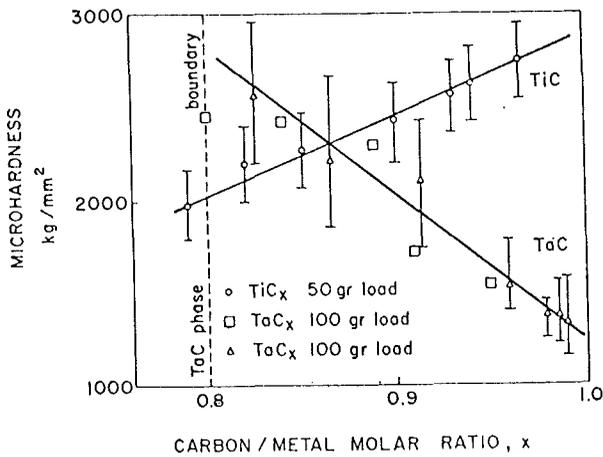


Abb. 2.17: Mikrohärte über dem Kohlenstoffgehalt für TiC und TaC nach Williams und Lye [290], Santoro [291] und Steinitz [140].

Abb. 2.18: Mittlere Biegefestigkeit in der Übergangszone duktil-spröde als Funktion des Kohlenstoffgehalts x in TaC<sub>x</sub> nach Johansen und Cleary [294].

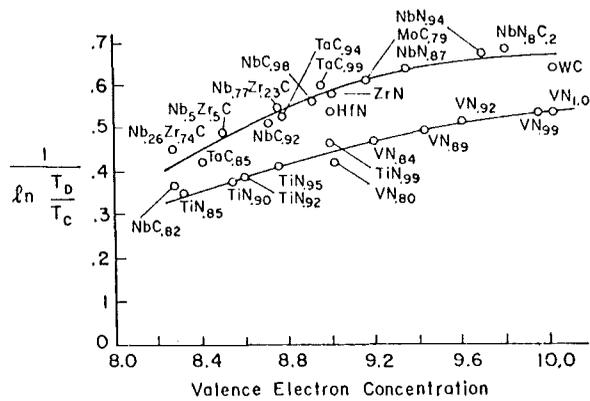
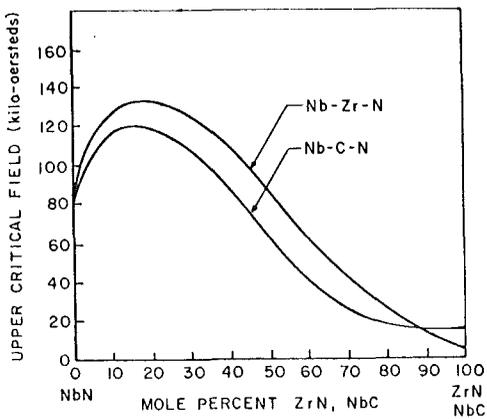


Abb. 2.19: Änderung der oberen kritischen Feldstärke in Nb-C-N und Nb-Zr-N nach Toth u.a. [321] und Pessall u.a. [322].

Abb. 2.20: Zusammenhang zwischen kritischen Temperaturen und der Valenzelektronenkonzentration von Carbiden und Nitriden nach Toth u.a. [279].

Die Ähnlichkeit in der Größe und der Temperaturabhängigkeit der Hallkoeffizienten ( $R_H$ ) verschiedener Verbindungen mit gleicher VEK weisen nach Abb. 2.21 und Tab. 2.4 darauf hin, daß die Bandstrukturen durch Unterschiede in den Ionenrümpfen nicht stark verändert werden und daß die elektronischen Eigenschaften weitgehend durch die Valenzelektronen bestimmt sind. Die einfachste Erklärung dieser Daten ist, daß die zusätzlichen Elektronen (VEK >8) ein neues Energieband auffüllen (Abb. 2.22). Für VEK  $\approx$  8 besteht jedoch eine im Ein-Elektron-Modell nicht vorhergesagte Temperaturabhängigkeit des von jedem Band transportierten Ladungsanteils und damit von  $R_H$ , wie aus Abb. 2.23 hervorgeht.

Nach einer neuen selbstkonsistenten APW-Rechnung, die sich auf neue experimentelle Daten von Röntgen- und Elektronenspektraluntersuchungen (ESCA) stützt, kommt Ramqvist [300] zu dem Schluß, daß in den Karbiden die Metallatome positiv und die Kohlenstoffatome negativ geladen sind. Die elektrostatische oder Madelung-Energie kubischer Karbide ist demnach kleiner als ein Drittel der gesamten Bindungsenergie und gleich der Bildungswärme des Karbids.

<i>Compound</i>	<i>Hall coefficient extrapolated to 0°K (cm<sup>3</sup>/coulomb)</i>
TiC <sub>0.985</sub> N <sub>0.009</sub>	- 23.0 × 10 <sup>-4</sup>
TiC <sub>0.961</sub> N <sub>0.025</sub>	- 21.0
TiC <sub>0.952</sub> N <sub>0.042</sub>	- 12.4
TiC <sub>0.948</sub> N <sub>0.047</sub>	- 10.9
TiC <sub>0.930</sub> N <sub>0.075</sub>	- 8.5
TiC <sub>0.85</sub> N <sub>0.09</sub>	- 12.2
ZrC <sub>0.96</sub>	- 30.1
ZrC <sub>0.85</sub> N <sub>0.11</sub>	- 13.9
HfC <sub>0.84</sub> N <sub>0.11</sub>	- 21.1
Zr <sub>0.74</sub> Nb <sub>0.26</sub> C	- 4.5
Zr <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> C	- 2.49
Zr <sub>0.23</sub> Nb <sub>0.77</sub> C	- 2.01
NbC	- 1.55
TaC	- 1.30
ZrN <sub>0.95</sub>	- 1.75
NbC <sub>0.5</sub> N <sub>0.4</sub>	- 0.56

Tab. 2.4: Hallkoeffizienten einiger Karbide und Nitride  
nach Piper [151].

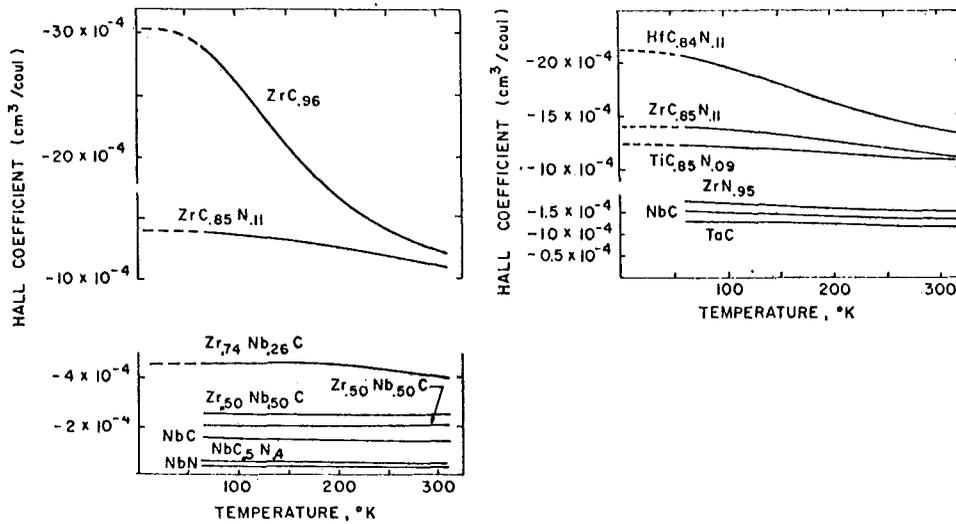


Abb. 2.21: Vergleich der Hallkoeffizienten von Verbindungen mit Valenzelektronenkonzentrationen zwischen 8 und 10 nach Piper [151].

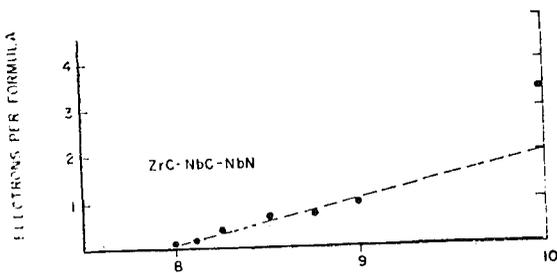


Abb. 2.22: Elektronenzahl pro Formeleinheit aus Hall-Messungen als Funktion der Valenzelektronen für das Mischkristallsystem ZrC-NbC-NbN nach Piper [151]. Die gestrichelte Kurve stellt das für die Auffüllung eines parabolischen Energiebandes vorhergesagte Verhalten dar.

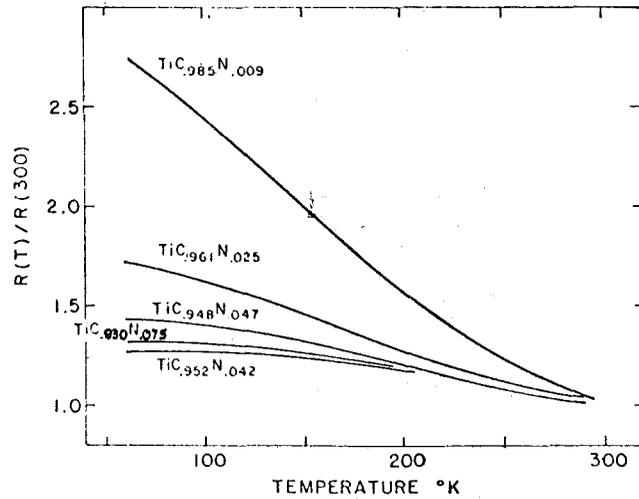


Abb. 2.23: Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten von Stickstoffdotiertem TiC nach Piper [151].

## 2.2 Hafniumverbindungen im System Hf-C-N-O

Die früheren Untersuchungen konzentrierten sich im wesentlichen auf die mehr oder weniger stöchiometrischen Verbindungen HfC und HfN und wurden erst in neuerer Zeit auf die Homogenitätsbereiche der binären Randsysteme  $\text{HfC}_x$  und  $\text{HfN}_y$  ausgedehnt. Das Monoxid "HfO" existiert nicht.

Abgesehen von den in der Einleitung aufgeführten Arbeiten über das lückenlose Mischkristallsystem HfC-HfN sind nur einige Fragen zum Aufbau und Existenzbereich des kubischen Oxinitrids  $\text{HfN}_y\text{O}_z$  [320-322] behandelt worden. Über ternäre Verbindungen  $\text{HfC}_x\text{N}_y$  und  $\text{HfC}_x\text{O}_z$  und quaternäre Verbindungen  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  liegen keine Untersuchungen vor. Stöchiometrische Karboxide  $\text{HfC}_{1-z}\text{O}_z$  mit kleinem Sauerstoffgehalt  $z \lesssim 0,05$  wurden bisher nur im Zusammenhang mit der Reduktion von Hafniumoxid  $\text{HfO}_2$  mit Kohlenstoff zu HfC [38, 39] erwähnt. Die  $\delta$ -Phase  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  umfaßt im wesentlichen die kubisch-flächenzentrierten metallischen Hafniumverbindungen, denn:

- 1.) das reine Monoborid HfB existiert nicht [324]
- 2.) das durch Stickstoff und Sauerstoff stabilisierte Nitroxiborid  $\text{HfB}_{1-x}(\text{N},\text{O})_x$  ist orthorhombisch für  $x \neq 0,35$  [324]
- 3.) das metallische Diborid  $\text{HfB}_2$  ist hexagonal, seine Löslichkeit im stöchiometrischen HfN ist bei Raumtemperatur etwa 1% nach Medvedeva [325], dagegen 3% nach Rudy und Benesovsky [200] und steigt mit der Leerstellenkonzentration bis nahezu 20% an ( $\text{HfN}_{0,38}\text{B}_{0,39}$ ) bei 1700 °C. Die Löslichkeit nimmt mit abnehmender Temperatur wahrscheinlich stark ab.<sup>+)</sup>

### 2.2.1 Die binären Verbindungen $\text{HfC}_x$ und $\text{HfN}_y$

#### 2.2.1.1 Herstellung

Polykristalline Karbid- und Nitridproben, insbesondere auch HfC und HfN, werden gewöhnlich pulvermetallurgisch hergestellt: Das Metall-, Hydrid- oder Oxidpulver reagiert beim Sintern bzw. Drucksintern (mit oder ohne Binder) oder beim Schmelzen (eventuell im Hilfsmetallbad) mit dem Kohlenstoff oder Stickstoff. Der Kohlenstoff kann außer in Form von Graphit auch als karburierendes Gas, der Stickstoff auch als Ammoniak und das Metall als Halogenid oder Karbonyl vorliegen.

<sup>+)</sup>   $\text{HfC}_x$  löst bei 1500 °C nur rund 4-6% Bor [73].

Darstellungsmethoden für HfC:

a) Direkte Reaktion des Metalloxids mit Kohlenstoff im Überschuß ab etwa 1900 °C im Schutzgas oder reduzierender Atmosphäre [30-41, 76-78]:



Das Produkt ist je nach Temperatur und Restgasdruck ein mehr oder weniger sauerstoffhaltiges Oxikarbid  $\text{HfC}_{1-z}\text{O}_z$  [38, 39]. Nach Zhelankin u.a. [38] bildet sich im Temperaturintervall 1743 - 2033 K unter 70-1000 Torr CO ein Oxikarbid  $\text{HfC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  mit konstanter Zusammensetzung. Nach Storms [10] ist HfC von allen Karbiden am schwierigsten zu reinigen. Nur durch Vakuumbehandlung über 2500 °C oder Schmelzen kann der Sauerstoffgehalt erheblich verringert werden.

Um relativ reine Verbindungen zu erhalten, ist als Ausgangsstoff das Metall oder Hydrid eher geeignet, das jeweils aus  $\text{HfCl}_4$  oder  $\text{HfJ}_4$  gewonnen wird [326].

b) Direkte Reaktion der Elemente im Schutzgas oder Vakuum gewöhnlich durch Sintern [76, 86, 168, 178, 183] oder Drucksintern [34, 42, 43, 70, 79] von Pulvern oberhalb 1900 °C, gelegentlich durch Schmelzen von Presslingen im Lichtbogen [60-63, 183], im Plasma [59], durch Reaktion von flüssigem Hf mit C etwa 200-300 °C unterhalb der eutektischen Temperatur Karbid-Graphit (3180 °C) [181, 185] oder durch Reaktion von Hf im überkohlten Hilfsmetallbad aus Fe-Co-Ni-Legierungen [49, 50].



Da Hafnium mit Kohlenstoff träge, jedoch mit Sauerstoff schnell reagiert, ist es manchmal vorteilhaft, vom (reinen) Hydrid auszugehen (das leicht aus reinem massivem Hf-Metall zu gewinnen ist) und es unter den gleichen Bedingungen wie (2) zu reagieren [44-46, 67, 74, 190].

c) Direkte Reaktion des Metallhydrids mit Kohlenstoff

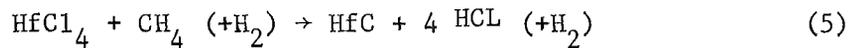


d) Die Darstellung durch Gaskarburierung hat bisher nur Ramqvist [183] beschrieben: Dünne widerstandserhitzte Metalldrähte reagierten bei 2000 °C mit Methan bei niedrigem Druck je nach Reaktionszeit zu Karbiden  $\text{HfC}_x$  verschiedener Zusammensetzung; Stöchiometrie wurde nach 15 h erreicht ( $x = 1$ ):



Im Gegensatz zu den Karbiden der 5a-Übergangsmetalle konnten die Karbidröhte nicht ohne Risse hergestellt werden.

e) Moers [28] hat als erster 1931 HfC durch Ausscheidung aus der Gasphase nach der Reaktion



hergestellt, um z.B. einen HfC-Überzug auf einem Wolframdraht zu bilden.

Die angegebenen Temperaturen sind notwendig, um die Reaktion (1)-(4) innerhalb kurzer Zeit ablaufen zu lassen, die Reaktion setzt zwar schon bei tieferen Temperaturen ein, diese reichen aber nicht zur Homogenisierung der Proben aus. Die zur Darstellung von HfC nach Reaktion (1)-(5) angewandten Methoden sind mehr oder weniger geeignet, um Proben zur Untersuchung von mechanischen und elektrischen Eigenschaften herzustellen. Das Reaktionssintern von Kaltpresslingen nach Reaktion (1)-(3) bewirkt nur eine relativ geringe Verdichtung [30-36, 39, 79, 168, 178]. Der Vorgang muß nach Zwischenvermahlung in der Regel mehrmals wiederholt werden, um homogenes Karbid zu erhalten. Um die Porosität auf weniger als etwa 10% zu verringern, ist die gleichzeitige Anwendung eines Pressdruckes von 100-400 kp/cm<sup>2</sup> notwendig. Die übliche Methode zur Herstellung von 90-98% dichten Proben mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt HfC<sub>x</sub> ist das Heißpressen von vorgebildeten Karbiden bei Temperaturen zwischen 2000 und 2800 °C und Pressdrücken von 180-400 kp/cm<sup>2</sup> [52, 54-58, 77, 78, 87, 89, 90, 183, 190]. Das gewünschte Verhältnis Kohlenstoff zu Metall läßt sich auch durch Reaktionsdrucksintern von entsprechenden Karbid-Metall-Gemischen verändern. Die Reinheit der erhaltenen Proben hängt außer von der Ausgangszusammensetzung wesentlich von der Entgasung des Pulvers vor dem Heißpressen, dem Restgasdruck im Heißpressofen bzw. von der Reinheit des Schutzgases und der maximalen Drucksintertemperatur ab [52, 58, 183, 190].

Als Sinterhilfe dient oft ein Zusatz von Fe, Co oder Ni [33, 34, 194].

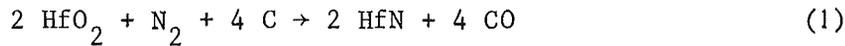
Kleine vollkommen dichte, homogene und reine Proben sind nach Reaktion (2) und (3) durch wiederholtes Umschmelzen im Lichtbogen unter sauberen Bedingungen (Gettermaterial, reinstes Schutzgas (Ar)) zu erzielen [74, 75, 178, 183].

Die Karburierung von hochreinem massivem Hf-Metall in der flüssigen Phase bei 2800-3000 °C stellt ein sehr aufwendiges und langwieriges Verfahren zur Herstellung von 100% dichten, reinen und relativ großen Proben dar [181, 182, 185].

Solche Proben dienen auch unter Anwendung einer modifizierten strain anneal-Technik kürzlich als Ausgangsmaterial zum Wachstum von relativ großen HfC-Einkristallen [184, 186]. Kleine nahezu stöchiometrische HfC-Einkristalle konnten nach einem abgewandelten Czochralski-Prozeß aus der Eisenschmelze gezogen werden [187].

Darstellungsmethoden für HfN:

a) Nitrierung des Metalloxidpulvers in Gegenwart von Kohlenstoff bei etwa 1800 °C [1]:

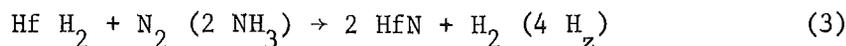


Die Reaktion ist unvollständig, je kleiner der Sauerstoffgehalt desto größer ist der Kohlenstoffgehalt mit steigender Temperatur.

b) Direkte Reaktion von Hf-Metallpulver mit Stickstoff oder Ammoniak bei 1200-1500 °C [198, 199, 193, 194, 200, 203, 204, 208, 219, 222, 224]:

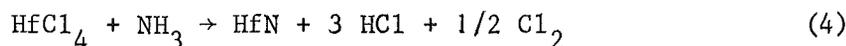


c) Nitrierung des Hydridpulvers bei 1200-1500 °C [33, 34, 190, 225]:

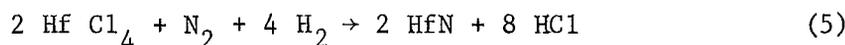


Oberhalb von etwa 2000 °C ist eine stöchiometrische Nitrierung bei 1 atm nicht mehr möglich. Andererseits ist zur Homogenisierung und Reinigung eine höhere Temperatur notwendig. HfN ist noch empfindlicher gegen Sauerstoff als HfC, da eine Reinigung wie beim Karbid durch überschüssigen Kohlenstoff nicht möglich ist und die Selbstreinigung bei hohen Temperaturen ( $\gtrsim 2500$  °C) nur mit großen Stickstoffverlusten zu erkaufen ist. Deshalb ist eine vollständige gleichmäßige Nitrierung nur in mehreren Stufen möglich.

d) Reaktion von Hafniumtetrachlorid mit Ammoniak [18, 21, 29]:



e) Abscheidung aus der Gasphase durch Reaktion des Chlorids mit Stickstoff-Wasserstoffgemischen [28, 221, 223] bei Temperaturen zwischen 1100 und 2700 °C, z.B. an einem glühenden Wolfram-Draht [28]:



Während nach der Reaktion (5) polykristalline Aufwachsschichten oder kleine Einkristalle entstehen, fallen bei den übrigen Reaktionen Pulver an, die durch Sintern [201] oder Heißpressen [52, 190, 219, 222] analog zum HfC zu mehr oder minder dichten und reinen Nitridproben mit verschiedenem Stickstoffgehalt verdichtet werden können. Die Herstellung größerer Einkristalle nach Reaktion (5) ist bisher noch nicht gelungen.

f) Plasmaspritzen von Hafnium in Stickstoffatmosphäre zur Erzeugung dünner Schichten [206].

### 2,2.1.2 Zustandsgleichgewichte

a) System Hf-C: Das Monokarbid  $\text{HfC}_x$  ist die einzige Karbidphase, sie erstreckt sich bei 1500 °C von  $\text{HfC}_{0,59}$  bis  $\text{HfC}_{0,985}$  [71, 183]. Mehrere sich teilweise widersprechende Phasenbeziehungen [35, 65-71] wurden veröffentlicht, vermutlich wegen unterschiedlicher Sauerstoffgehalte und Zirkongehalte; Zirkon bewirkt eine Schmelzpunktabsenkung. Abb. 2.1 zeigt u.a. das von Rudy [70, 71] vorgeschlagene Zustandsdiagramm im System Hf-C. Der kongruente Schmelzpunkt wurde von Storms [22] um 22° auf 3950 °C korrigiert, möglicherweise wegen Zirkonverunreinigung.  $\text{HfC}$  verdampft kongruent bei der Zusammensetzung  $\text{HfC}_{0,93}$  im Temperaturbereich 2400-2900 °C [110]. Ordnungserscheinungen bei niedrigen Kohlenstoffgehalten analog zu  $\text{Ti}_2\text{C}$  sind bisher nur im Karbohydridsystem nachweisbar [230-233]. Eine Reihe von Autoren haben Dampfdruckwerte [92-95, 99, 100, 104, 107], Verdampfungsgeschwindigkeiten [95, 104], Bildungsenthalpien [96, 97, 99, 101, 102, 104, 105] und andere thermodynamische Daten [91-110] bestimmt.

b) System Hf-N: Die Untersuchungsbedingungen sind hier wesentlich schwieriger [22] als beim Karbid, nicht nur wegen der größeren Affinität zum Sauerstoff sondern auch wegen komplexer Phasenbeziehungen, wegen der von verschiedenen Bedingungen abhängigen Metallatom-Leerstellenkonzentration und dem zusätzlichen Parameter Stickstoffdruck.

In früheren Arbeiten nahmen Rudy u.a. [200] neben der Existenz des kubischen  $\text{HfN}_x$  im Bereich  $0,72 \leq x \leq 1,10$  bei 1500 °C die Existenz einer  $\text{Hf}_2\text{N}$ -Phase an. Booker und Brukl [203] haben in einer umfangreichen Systemuntersuchung ebenfalls diese Phase erwähnt. Kürzlich identifizierte Rudy [204, 205] diese Phase als stickstoffdefektes  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$  und beobachtete zusätzlich ein von ihm als  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  benanntes ebenfalls stickstoffdefektes Nitrid. Die in den Proben enthaltenen Sauerstoffverunreinigungen sind unbekannt. Nach Untersuchungen von Giorgi u.a. [224] existiert  $\text{HfN}$  zwischen  $\text{HfN}_{0,75}$  und mindestens  $\text{HfN}_{1,12}$  bei einer Temperatur von 1500 °C. Storms [22] hat aus den Daten der erwähnten Arbeiten [203, 204, 224] das in Abb. 2.2 neben anderen Nitridsystemen gezeigte Phasendiagramm Hf-N konstruiert. Das Schmelzpunktmaximum bei 3387 °C [203] für  $\text{HfN}_{0,96}$  ist nicht eingezeichnet, da  $\text{HfN}$  bei diesen Temperaturen und 1 atm Stickstoffdruck sehr schnell Stickstoff verliert. Ältere Schmelzpunkt-  
werte sind 2700 °C [209] und 2982 °C [211].<sup>+)</sup>

---

<sup>+)</sup> Ettmayer u.a. [217] haben vor kurzem über neue Schmelzpunktbestimmungen nach der Piranimethode in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Stickstoffdruck berichtet.

Thermodynamische Eigenschaften von HfN wurden von mehreren Autoren untersucht [93, 209-217] beziehungsweise zusammengefaßt [5, 6, 9, 21, 22].

### 2.2.1.3 Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizient

Der Gitterparameter reagiert sehr empfindlich auf gelöste Gase und wird deshalb oft zur Charakterisierung der Proben herangezogen.

a) Hafniumkarbid: In Abb. 2.24 sind Meßergebnisse für den Gitterparameter von HfC über dem Kohlenstoffgehalt aufgetragen, soweit vorhanden mit Angaben über Chemische Analyse von Stickstoff, Sauerstoff, Zirkon und Wärmebehandlung der Proben. Der Einbau von Stickstoff und Sauerstoff in das Nichtmetallgitter verkleinert erheblich den Metallatomabstand, worauf die Unterdrückung des Maximums bei älteren Messungen zurückzuführen ist. Die in Abb. 2.24 eingezeichneten Werte sind entsprechend der angegebenen Zirkonkonzentration korrigiert unter Annahme einer linearen Beziehung zwischen  $\text{HfC}_x$  und  $\text{ZrC}_x$ .

b) Hafniumnitrid: Der Gitterparameterverlauf ist in Abb. 2.25 als Funktion der Stickstoffkonzentration dargestellt [200, 203, 224, 225, 231]. Der ungewöhnliche, schwache Abfall des Gitterparameters mit zunehmendem Stickstoffgehalt wird auf Leerstellenbildung im Metalluntergitter zurückgeführt [202, 203], deren Wirkung die der Auffüllung des Nichtmetallgitters überwiegt.<sup>1)</sup> Dieses Verhalten zeigt sonst nur noch  $\text{ZrN}_y$ .

Werte für den Ausdehnungskoeffizient von HfC und HfN sind in Tab. 2.5 aufgeführt. Mit Ausnahme einer stickstoffhaltigen Hafniumkarbidprobe liegt  $\alpha$  zwischen  $6,30$  und  $7,10 \cdot 10^{-6}$  grad im Temperaturbereich  $25-1000$  °C.  $\alpha$  nimmt mit der Temperatur zu. Samsonov u.a. [88] haben im Gegensatz zu Adams u.a. [179] für heißgepreßtes HfC eine leichte Zunahme von  $\alpha$  mit der Leerstellenkonzentration festgestellt. Die mit Dilatometer und mit Röntgenkammer erhaltenen Werte stimmen relativ gut miteinander überein.

Timofeeva u.a. [219] haben im Tieftemperaturbereich von  $93 - 300$  K eine sehr kleine Gitteraufweitung gemessen.

---

1) Die von Toth [21] S. 90 gegebene Darstellung des Gitterparameters von  $\text{HfN}_y$  berücksichtigt nicht die unterschiedlichen Zirkongehalte in den Untersuchungen [200, 224, 225]. Deshalb ist der unterstöchiometrische Sättigungswert nicht, wie dort angegeben  $a_{\text{max}} = 4,526$  Å sondern  $a_{\text{max}} = 4,523$  Å. Außerdem beträgt die Stickstoffkonzentration der stickstoffreichsten Probe von Giorgi u.a. [224] nicht  $y_{\text{max}} = 1,18$  sondern  $y_{\text{max}} = 1,118$ , was den bisher höchsten zuverlässig gemessenen Stickstoffgehalt darstellt. Die Werte von Rudy u.a. [200] und Booker u.a. [203] wurden wegen unzureichender Spezifikation der Proben nicht zur Anpassung der Gitterparameterkurve an die Meßwerte herangezogen. Der Mittelwert für stöchiometrisches  $\text{HfN}_{1,00}$  beträgt demnach  $a = 4,5175 \pm 0,0010$  Å. Der Sauerstoffgehalt  $z$  dieser Proben wurde nicht bestimmt, abgesehen von der Arbeit von Zainulin u.a. [321] ( $z=0,00$ ).

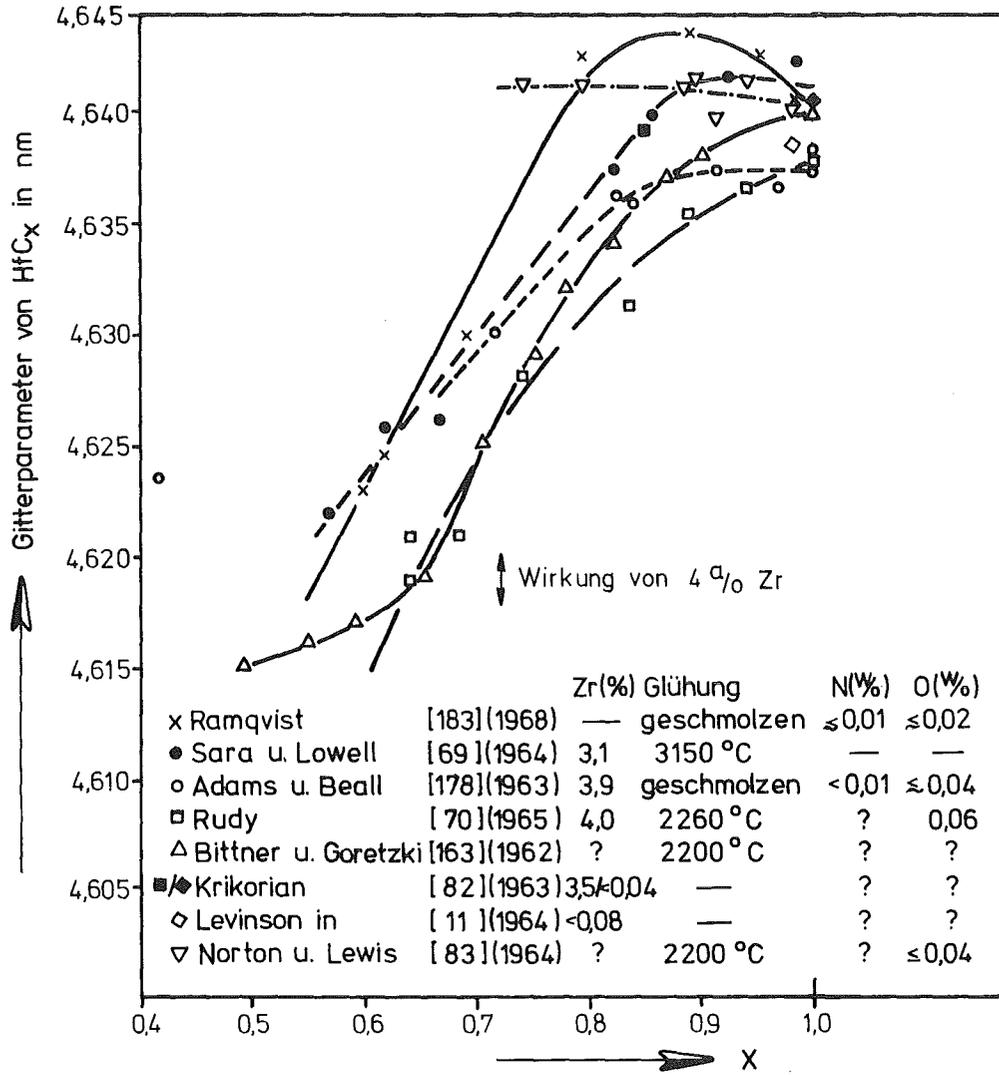


Abb. 2.24: Gitterparameter von Hafniumkarbid  $HfC_x$  als Funktion der Zusammensetzung.

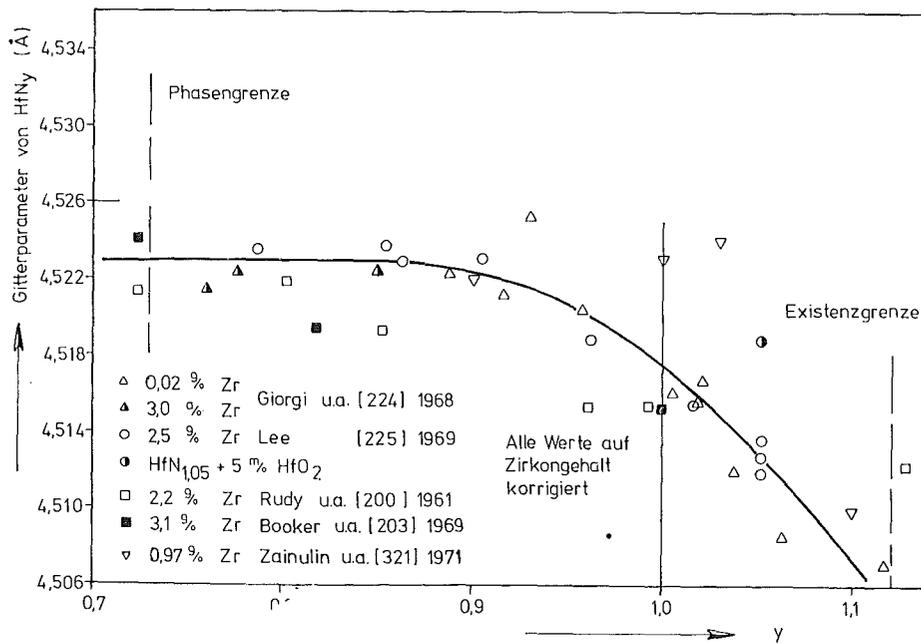


Abb. 2.25: Gitterparameter von Hafniumnitrid  $HfN_y$  als Funktion der Zusammensetzung.

Zusammen- setzung	Herstellung Gitterkonst. (Å)	Messme- thode	$\bar{\alpha} \cdot 10^6$ , grad	Temperatur- bereich (°C)	Autor	Jahr
HfC	HP	Dilatomet.	6,59	25-612	Grisaffe	<u>111</u> 1960
HfC <sub>0,87</sub> N <sub>0,13</sub>	HP	Dilatomet.	5,17	25-2020	Neel u.a.	<u>114</u> 1962
HfC	R(1)HP 4,635	Dilatomet.	6,30		Samsonov u.a.	<u>40</u> 63
HfC <sub>0,95</sub>	R(1)S	Röntgen	6,38-7,14	25-2026	Houska	<u>115</u> 1964
HfC <sub>0,88</sub>		Röntgen	6,10-7,38	25-2600	Richardson	<u>116</u> 65
HfC <sub>0,99</sub>	R(2)f1.4,640	Dilatomet.	6,95-7,15	500-2000	Brizes	<u>181</u> 1968
HfC <sub>0,80</sub>	geschmolzen +	Dilatomet.	6,60	100-900	Adams u.a.	<u>179</u> 68
HfC <sub>1,0</sub> <sup>+1,3%</sup>	gegossen	Dilatomet.	7,03	100-900	Adams u.a.	<u>179</u> 68
HfC <sub>1,0</sub> ←	extrapoliert	Dilatomet.	7,10	100-900	Adams u.a.	<u>179</u> 68
HfC <sub>0,95</sub>	4,6345		6,75	25-1010	Kosolapova	<u>119</u> 69
HfC <sub>0,96</sub>	HP 3100 °C	Dilatomet.	6,19-7,54	1000-2600	Jun u.a.	<u>121</u> 1971
HfC <sub>0,98</sub>	R(2)HP 4,639	Dilatomet.	6,70	25-1000	Samsonov u.a.	<u>88</u> 71
HfC <sub>0,91</sub>	R(2)HP 4,636	Dilatomet.	6,72	25-1000	Samsonov u.a.	<u>88</u> 71
HfC <sub>0,80</sub>	R(2)HP 4,635	Dilatomet.	6,76	25-1000	Samsonov u.a.	<u>88</u> 71
HfC <sub>0,71</sub>	R(2)HP 4,631	Dilatomet.	6,78	25-1000	Samsonov u.a.	<u>88</u> 71
HfC <sub>0,62</sub>	R(2)HP 4,629	Dilatomet.	6,80	25-1000	Samsonov u.a.	<u>88</u> 71
HfN	HP	Dilatomet.	6,9	20-1100	Verkhoglyadova	<u>218</u> 1962
HfN <sub>1,00</sub>	R(2)HP 4,510	Röntgen	4,4	93-300 K	Timofeeva u.a.	<u>219</u> 1972

HP = heißgepresst; S = gesintert; R( ) = Reaktion ( ) in Abschnitt 2.21

f1. = Flüssig-Karburierung

Tab. 2.5: Mittlerer Ausdehnungskoeffizient  $\bar{\alpha}$  von HfC und HfN  
- Literaturwerte,

#### 2.2.1.4 Mechanische Eigenschaften

Hafniumpkarbid: Die Karbide der 4a-Übergangsmetalle besitzen die größte Härte und Festigkeit von allen metallischen Verbindungen. Innerhalb der Gruppe nimmt die Härte und Festigkeit mit steigendem Atomgewicht von TiC zu HfC ab [15, 17, 22]. Abgesehen von den verschiedenen Meßbedingungen wie z.B. Prüflast, Belastungsdauer sind die meisten älteren Härtewerte relativ hoch, im Durchschnitt  $2700 \text{ kp/mm}^2$ , was vor allem von den im Gitter gelösten "Verunreinigungen" Stickstoff und Sauerstoff, von der Vorgeschichte und dem Gefüge der Proben herrührt. Die heißgepreßten Proben besitzen die größte Härte. Neuere Mikrohärtewerte sind in Tab. 2.6 als Funktion des Kohlenstoffgehaltes eingetragen. Die Abweichung und Streuung der Meßwerte ist wegen der angegebenen Gründe sehr hoch. Die Härte nimmt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt bis zur Phasengrenze etwa linear ab. Einige Festigkeitswerte und Werte elastischer Konstanten von HfC sind in Tab. 2.7 zusammengefaßt.

Rowcliffe u.a. [187] haben Platizität und Sprödigkeit von kleinen HfC-Einkristallen in Abhängigkeit von der Kristallorientierung untersucht und Härteschwankungen von  $\pm 5\%$  um den Mittelwert  $H_{V0,2} = 2000 \text{ kp/mm}^2$  festgestellt. Samsonov und Stasovskaya [143] haben für die Härtemessung die Begriffe optimale Last und Sprödigkeitsfaktor eingeführt. Die Last heißt optimal, wenn die Anzahl der Härteeindrücke mit und ohne Ausbrüche gleich groß ist. Für (stöchiometrisches) HfC ist dies bei etwa 50 p Belastung der Fall,  $H = 1932 \text{ kp/mm}^2$ . Samsonov und Stasovskaya vergleichen die Härte verschiedener Hartstoffe nicht bei gleicher Last, sondern wenn sich die Proben im "gleichen Zustand" befinden.

Hafniumnitrid: HfN besitzt im Vergleich zu HfC eine wesentlich geringere Härte. Die einzigen bisher bekannten Härte Daten sind:

HfN<sub>0,86</sub>:  $H = 1640 \text{ kp/mm}^2$ , Vickers, 50 p [218]

HfN<sub>1,00</sub>:  $H = 1600 \text{ kp/mm}^2$ , Vickers, 100 p [219]

Härtemeßreihen als Funktion des Stickstoffgehalts und Festigkeitsmessungen fehlen.

Zusammensetzung	Herstellung Gitterkonst. (Å)	Vickers Knoop	Last (p)	Mikrohärte (kp/mm <sup>2</sup> )	Autor Jahr
HfC	R(1)HP 4,6365	V	50	2900	Curtis u.a. /30/ 1954
HfC	R(1) 4,641	K	100	2600	Cotter u.a. /31/ 1954
HfC	R(1)HP	V	50	2700	Nowotny u.a. /32/ 1959
HfC	HP 4,631	K	50	2050	Sanders u.a. /54/ 1961
HfC	R(3)	K	100	2640	Deadmore u.a. /74/ 1965
HfC	R(1)HP 4,635	V?	50?	2600	Samsonov u.a. /40/ 1963
HfC	R(2),Co-Bad	V	50	2500	Jougg u.a. /50/ 1967
HfC	HP/AA gegossen	V	50?	~2100	Westbrook u.a. /11/ 1967
HfC <sub>1+x</sub>	Zonenschmelzen	K	100	~2100	Koester u.a. /142/ 1967
HfC	HP	V	80	2640	Bazhenova u.a. /144/ 1969
HfC	HP	V?	50?	2360	Kovalchenko u.a. /145/ 1969
HfC	R(1)/R(2) Pulver <sup>+) </sup>	V	50	1932	Samsonov u.a. /143/ 1966
HfC <sub>1.0</sub>	R(2)AA	K	100	2276	Adams u.a. /178/ 1963
HfC <sub>0.82</sub>	und	K	100	2104	Adams u.a. /178/ 1963
HfC <sub>0.63</sub>	gegossen	K	100	1951	Adams u.a. /178/ 1963
HfC <sub>0.99</sub>	R(2)f1 4.640	V	100	2250	Brizes /181/ 1968
HfC <sub>0.60</sub>	R(2)f1 4.640	V	100	1900	Brizes /181/ 1968
HfC <sub>0.985</sub>	R(2)AA 4.6402	V	50	2460	Ramqvist /183/ 1968
HfC <sub>0.890</sub>	R(2)AA 4.6435	V	50	2400	Ramqvist /183/ 1968
HfC <sub>0.795</sub>	R(2)AA 4.6298	V	50	2280	Ramqvist /183/ 1968
HfC <sub>0.690</sub>	R(2)AA 4.6298	V	50	2190	Ramqvist /183/ 1968
HfC <sub>0.595</sub>	R(2)AA 4.6230	V	50	2080	Ramqvist /183/ 1968
HfC <sub>0.98</sub>	R(2)HP 4.639	V	50	2830	Samsonov u.a. /88/ 1971
HfC <sub>0.91</sub>	R(2)HP 4.636	V	50	2590	Samsonov u.a. /88/ 1971
HfC <sub>0.80</sub>	R(2)HP 4.635	V	50	2280	Samsonov u.a. /88/ 1971
HfC <sub>0.71</sub>	R(2)HP 4.631	V	50	2000	Samsonov u.a. /88/ 1971
HfC <sub>0.62</sub>	R(2)HP 4.629	V	50	1810	Samsonov u.a. /88/ 1971

AA = Lichtbogenschmelzen unter Argon; übrige Zeichen siehe Tab. 2.5

<sup>+)</sup> Härtemessung an eingebetteten Pulverteilchen

Tab. 2.6: Mikrohärte von HfC<sub>x</sub> - Literaturwerte.

Zusammensetzung	Herstellung Gitterkonst. (Å)	Elastizitätsmod. ( $10^{10} \text{ N/m}^2$ )	Schubmodul ( $10^{10} \text{ N/m}^2$ )	Kompressionsm. ( $10^{10} \text{ N/m}^2$ )	Temp. (°C)	Autor, Jahr
HfC	HP	35,2	-	-	20	Lyaschenko u.a. /135/ 1961
HfC	HP (4.638)	32,1	-	-	ZT	Sanders u.a. /54/ 1961
HfC	S	31,7-42,1	17,9	-	ZT	Zitat in Lynch u.a. /139/ 1966
HfC <sub>0.97</sub>	HP 4.6374	46,2	19,5	24,3	ZT	Brown u.a. /180/ 1966

Zusammensetzung	Herstellung Gitterkonst. (Å)	Porosität (%) Korngröße (µm)	Biegebruchfestigkeit ( $10^6 \text{ N/m}^2$ )	Zugfestigkeit ( $10^6 \text{ N/m}^2$ )	Temp. (°C)	Autor, Jahr
HfC	HP (4.638)	~5/12,7	214	-	ZT	Sanders u.a. /54/ 1961
HfC	S (4.638)	~5/42,2	165	-	ZT	Sanders u.a. /54/ 1961
HfC	HP	5/8	352	-	ZT	Sanders u.a. /146/ 1969
HfC	HP	5/8	290	-	1000	Sanders u.a. /146/ 1969
HfC	HP	5/8	131	-	1900	Sanders u.a. /146/ 1969
HfC	HP	5/8	228	-	2650	Sanders u.a. /146/ 1969
HfC <sub>0.99</sub>	R(2) f1.4.640	0/?	-	248	1000	Brizes /181/ 1963
HfC <sub>0.99</sub>	R(2) f1.4.640	0/?	-	131	1600	Brizes /181/ 1963
HfC <sub>0.99</sub>	R(2) f1.4.640	0/?	-	83	2200	Brizes /181/ 1963
HfC <sub>0.99</sub>	R(2) f1.4.640	0/?	-	38	2700	Brizes /181/ 1963

Tab. 2.7: Elastische Eigenschaften und Festigkeit von HfC - Literaturwerte.

### 2.2.1.5 Elektrische und magnetische Eigenschaften

Übergangsmetall-Karbide und Nitride besitzen elektrische und magnetische Eigenschaften ähnlich wie Metalle.

#### 1. Elektrischer Widerstand:

Mit abnehmender Temperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu.

Die Leitfähigkeit von HfC soll sogar höher sein als die von Hf-Metall [152, 327], während die Unterschiede zwischen den Metallen und den stöchiometrischen Karbiden von Ti, Zr, Nb und Ta vernachlässigbar sind [152]. Der Widerstand steigt steil an, wenn Kohlenstoff bzw. Stickstoff aus dem Gitter entfernt wird.

Die in Tab. 2.8 zusammengefaßten Literaturwerte des spezifischen elektrischen Widerstands von HfC und HfN streuen stark wegen

- a) unterschiedlicher - nicht angegebener - Leerstellenkonzentration
- b) unterschiedlicher - nicht angegebener - Verunreinigungen
  - α) im Gitter gelöster Sauerstoff und Stickstoff bzw. Kohlenstoff
  - β) metallische oder oxidische Verunreinigungen, besonders in Korngrenzen
- c) unterschiedlichen - nicht charakterisierten Gefüges, insbesondere hohe Porosität bzw. unzureichende Korrektur dieser Porosität und Korngrenzen-effekte.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands von HfC ist bisher nur an wenigen, zum Teil ungenügend charakterisierten Proben gemessen worden:

$\frac{\Delta \rho}{\rho \Delta T} = 1,42 \cdot 10^{-3} / K$  ( $T = 300-2300$  K) [156] und für Ti- und Zr-Karbid scheint der Temperaturkoeffizient mit zunehmender Leerstellenkonzentration abzunehmen [22] :  $d\rho/dT = 0,066 \mu\Omega \text{ cm/K}$  für  $T > \Theta_R = 760$  K [152].

Zusammen- setzung	Herstellung	Gitter- konst. (Å)	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	Porosität (%)	Temp. (K)	Autor, Jahr
Hf-Metall	geschmolzen		32,3	0	293	Kieffer u.a. /327/1971
HfC	HP		37*		293	Rudy u.a. /149/1960
HfC	R(1)HP	4.640	51,5	6-23,6	293	Samsonov u.a. /39/1961
HfC	R(1)HP	4.635	45,0	~5	293	Samsonov u.a. /40/1963
HfC	HP	4.631	50,8*	3,8	293	Sanders u.a. /54/1961
HfC <sub>0,84</sub> N <sub>0,11</sub>	R(3)HP		59+42*	5-15	293+4,2	Piper /151/1964
HfC <sub>0,97</sub> N <sub>0,015</sub> O <sub>0,005</sub>	HP	4.6379	27,5+12,1	2,6	293+0	Clinard u.a. /152/1968
HfC + 1,3% C	AA+gegossen		250 <sup>+</sup>	0	293	Adams u.a. /178/1963
HfC	"		28,3+161	0	293+2025	Adams u.a. /179/1968
HfC	HP		142+245		1373+3373	Paderno u.a. /157/1965
HfC <sub>0,964</sub> N <sub>0,030</sub> O <sub>0,006</sub>	HP	4.6374	24,6	3,38	293	Brown u.a. /180/1966
HfC <sub>0,99</sub>	R(2)S		350*		293	Golikova u.a. /153/1966
HfC <sub>0,96</sub>	R(2)S		395*		293	Golikova u.a. /153/1966
HfC <sub>0,84</sub>	R(2)S		340*		293	Golikova u.a. /153/1966
HfC <sub>0,76</sub>	R(2)S		255*		293	Golikova u.a. /153/1966
HfC <sub>0,985</sub>	R(4)?	4.6402	37	~0	293	Ramqvist /17/1969
HfC <sub>0,70</sub>	R(4)?	4.6328	90	0	293	Ramqvist /17/1969
HfC <sub>0,98</sub>	R(2)HP	4.639	39	7,5	293	Samsonov u.a. /88/1971
HfC <sub>0,91</sub>	R(2)HP	4.636	81	6,0	293	Samsonov u.a. /88/1971
HfC <sub>0,80</sub>	R(2)HP	4.635	124	5,5	293	Samsonov u.a. /88/1971
HfC <sub>0,71</sub>	R(2)HP	4.631	148	4,6	293	Samsonov u.a. /88/1971
HfC <sub>0,62</sub>	R(2)HP	4.629	159		293	Samsonov u.a. /88/1971
HfN <sub>0,86</sub>	HP		33		293	Samsonov u.a. /220/1962
HfN <sub>0,965</sub> C <sub>0,058</sub>	R(5)		17,8	~0	293	Neshpor u.a. /221/1967
HfN <sub>0,860</sub>	R(5)		18,8	~0	293	Neshpor u.a. /221/1967
HfN <sub>1,0</sub>	R(2)HP		32+10	~5	293+100	Shvedova u.a. /222/1971
HfN <sub>1,0</sub> (~15%O)	R(5)		13,3+118,8	~0	293+2200	Petrova u.a. /223/1972

\*Keine Porositätskorrektur; <sup>+</sup>Mikrorisse möglich; Zeichenerklärung in Tab. 2.5-6.

Tab. 2.8: Spezifischer Elektrischer Widerstand  $\rho$  von HfC<sub>x</sub> und HfN - Literaturwerte.

## 2. Halleffekt:

Hallkoeffizienten  $R_H$  geben Auskunft über die Zahl der Ladungsträger im Leitfähigkeitsband, die Bandform als Funktion der Elektronenkonzentration und zusammen mit dem Widerstand über die Beweglichkeit der Ladungsträger. Tab. 2.9 enthält die Ergebnisse der Hallmessungen, die zum Teil erheblich voneinander abweichen, vermutlich wieder aus den gleichen, bei den anderen Eigenschaften angeführten Gründen. Hallmessungen in Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration liegen nur aus einer Untersuchung [153] für drei verschiedene Konzentrationen von  $HfC_x$  vor.

$R_H$  ist negativ für alle untersuchten Karbide und Nitride, d.h. die Elektronenleitung herrscht vor.  $R_H$  nimmt bei den stöchiometrischen Karbiden und Nitriden mit steigender VEK ab. Unter Benutzung eines einfachen Einbandmodells erhöht sich die Leitungselektronenkonzentration (LEK) von nahezu Null für die 4a-Karbide auf ungefähr eins für die 5a-Karbide und 4a-Nitride und nimmt beim Übergang zu den 5a-Nitriden wieder um eins zu.

Der Betrag von  $R_H$  fällt zunächst steil und dann schwächer mit zunehmender Kohlenstoff-Leerstellenbildung in den 4a- und 5a-Karbiden ab. TiC und ZrC zeigen im Gegensatz zu den 5a-Karbiden und 4a- und 5a-Nitriden eine starke Temperaturabhängigkeit von  $R_H$ , die Mathiessen-Regel ist also nicht erfüllt.

Die Zahl der Ladungsträger nimmt von 0 K mit steigender Temperatur zu [151, 250].  $R_H$  erreicht für  $TiC_x$  zwischen 600 und 1200 K ein Minimum je nach Kohlenstoffgehalt und steigt für bestimmte Konzentrationsbereiche mit der Temperatur wieder an [327], woraus die Mitwirkung von Löcherleitung bei höheren Temperaturen erhellt.

Zusammen- setzung	Herstellung	$R_H$ ( $10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{Cb}$ )	LEK	Temp. ( K )	Autor, Jahr
HfC HfC	HP	- 12,4 - 18,1	0,09	293 293	Lvov u.a./ <u>150</u> /1960 Tsuchida, u.a./ <u>158</u> /1961
HfC <sub>0.84</sub> N <sub>0.11</sub> HfC <sub>0.84</sub> N <sub>0.11</sub>	R(3)HP R(3)HP	- 13,75 → -21,1		293 → 0	Piper / <u>151</u> /1964 Piper / <u>151</u> /1964
HfC <sub>0.96</sub> HfC <sub>0.81</sub> HfC <sub>0.75</sub>	R(2)S R(2)S R(2)S	- 14,8 - 1,9 - 1,2	0,05 0,43 0,48	293 293 293	Golikova u.a./ <u>153</u> /1966 Golikova u.a./ <u>153</u> /1966 Golikova u.a./ <u>153</u> /1966
HfN <sub>0.86</sub>	HP	- 4,2		293	Samsonov u.a./ <u>220</u> /

LEK = Leitungselektronenkonzentration im Einbandmodell; Zeichenerklärung in Tab. 2.5-6

Tab. 2.9: Hallkoeffizient  $R_H$  von HfC und HfN - Literaturwerte,

Zusammen- setzung	Herstellung	Gitterkon- stante ( $\mathcal{A}$ )	$\chi$ ( $10^{-6} / \text{Mol}$ )	Temp. ( K )	Autor, Jahr
HfC <sub>0.65</sub> HfC <sub>0.75</sub> HfC <sub>0.78</sub> HfC <sub>0.87</sub> HfC <sub>0.90</sub> HfC <sub>1.0</sub>	R(2)HP R(2)HP R(2)HP R(2)HP R(2)HP extrapoliert	4.619 4.629 4.632 4.637 4.638	+ 42,5 + 16,5 + 2,5 - 11,5 - 19,5 → -3,7	293 293 293 293 293 293	Goretzki u.a./ <u>163</u> /1962 Goretzki u.a./ <u>163</u> /1962
HfC	HP		- 25,5	293	Samsonov u.a./ <u>160</u> /1964
HfC <sub>0.67</sub> HfC <sub>0.82</sub> HfC <sub>0.94</sub> HfC <sub>1.0</sub>	R(2)HP R(2)HP R(2)HP R(2)HP	4.6338 4.6378 4.6392	16,1 - 6,0 - 12,5 - 6,9	293 293 293 293	Samsonov u.a./ <u>165</u> /1968 Samsonov u.a./ <u>165</u> /1968 Samsonov u.a./ <u>165</u> /1968 Samsonov u.a./ <u>165</u> /1968

Zeichenerklärung in Tab. 2.5-6

Tab. 2.10: Magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von HfC<sub>x</sub> - Literaturwerte,

### 3. Magnetische Suszeptibilität:

Die magnetischen Eigenschaften sind durch das Pauliprinzip mit der Paarbildung von Leitungselektronen und mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau verknüpft. Die Suszeptibilität  $\chi$  [162-166, 284-287] ist stark vom Nichtmetall- zu Metallverhältnis abhängig; bei den 4a-Karbiden nimmt  $\chi$  besonders ausgeprägt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Das umgekehrte Verhalten gilt für  $\text{NbC}_x$  und  $\text{TaC}_x$ . In Tab. 2.10 sind die Messergebnisse zusammengefaßt, für  $\text{HfN}_x$  sind keine Daten bekannt. Wird  $\chi$  für Karbide  $\text{MC}_x$  und Nitride  $\text{MN}_x$  über VEK aufgetragen, zeigt sich nach Abb. 2.14 deutlich ein Minimum bei  $\text{VEK} = 8$ , abgesehen von  $\text{ZrN}_x$  und  $\text{VC}_x$ , was von Metalleerstellen beziehungsweise Ordnungsstrukturen herrühren könnte.

### 4. Thermospannung:

Die Seebeckkoeffizienten von  $\text{HfC}_x$  und  $\text{HfN}$  sind in Tab. 2.11 aufgeführt. Die Thermospannung der Karbide und Nitride ist negativ und nimmt dem Betrag nach mit zunehmender VEK und zunehmender Massenzahl innerhalb einer Gruppe ab, außer bei den 4a-Karbiden. Die Entfernung von Kohlenstoff aus dem Gitter bewirkt in  $\text{TiC}_x$  eine Zunahme von  $S$  [7, 329] bis zu schwach positiven Werten [7]. Die gleichen Autoren [327], die ein Minimum von  $R_H$  über  $T$  bei  $\text{TiC}$  feststellten, fanden bei etwas höheren Temperaturen ein Maximum für den Seebeckkoeffizienten  $S$  [328], was für eine Änderung des Leitungsmechanismus bei höheren Temperaturen spricht.

Zusammen- setzung	Herstellung	S ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	Temp. ( K)	Autor, Jahr
HfC	HP	- 11,7	293	Lvov u.a. $\overline{150}$ 1960
HfC	HP	- 12,5	293	Lvov u.a. $\overline{159}$ 1962
HfC <sub>0.98</sub>	R(2)S	- 3,9	293	Golikova u.a. $\overline{153}$ 1966
HfC <sub>0.95</sub>	R(2)S	- 3,3	293	Golikova u.a. $\overline{153}$ 1966
HfC <sub>0.81</sub>	R(2)S	- 1,9	293	Golikova u.a. $\overline{153}$ 1966
HfC <sub>0.76</sub>	R(2)S	- 1,6	293	Golikova u.a. $\overline{153}$ 1966
HfC <sub>1.00</sub>	R(2)HP	- 10,9	293	Kuchma $\overline{166}$ 1967
HfC <sub>0.89</sub>	R(2)HP	- 12,3	293	Kuchma $\overline{166}$ 1967
HfC <sub>0.83</sub>	R(2)HP	- 13,5	293	Kuchma $\overline{166}$ 1967
HfC <sub>0.68</sub>	R(2)HP	- 9,0	293	Kuchma $\overline{166}$ 1967
HfC <sub>0.62</sub>	R(2)HP	- 9,9	293	Kuchma $\overline{166}$ 1967
HfN <sub>0.86</sub>	HP	- 2,96	293	Samsonov u.a. $\overline{220}$ 1962
HfN <sub>0.86</sub>	R(5)	- 2,9	293	Neshpor u.a. $\overline{221}$ 1967

Zeichenerklärung in Tab. 2.5 und 2.6

Tab. 2.11: Seebeckkoeffizient S von HfC<sub>x</sub> und HfN<sub>0.86</sub> - Literaturwerte.

## 5. Supraleitfähigkeit

Viele Karbide und Nitride haben verhältnismäßig hohe kritische Temperaturen  $T_c$ , die nur noch von einigen A15-Verbindungen übertroffen werden ( $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Sn$ ) [21]. In den Karbiden der 4. Gruppe wurde ein Übergang in den supraleitenden Zustand nicht beobachtet, ebenfalls nicht in Chromkarbid. Eine teilweise Aufklärung von Widersprüchen bei früheren Messungen gelang durch den Nachweis der starken Abhängigkeit von  $T_c$  vom Leerstellengehalt.

$HfN_x$  besitzt einen ungewöhnlichen Verlauf von  $T_c$ . Während in den meisten Systemen  $T_c$  steil mit der Leerstellenkonzentration abnimmt, ist zwischen  $HfN_{0.75}$  und  $HfN_{0.95}$   $T_c$  fast konstant, um dann mit zunehmender Stickstoffkonzentration bis  $HfN_{1.1}$  fast linear abzunehmen [224, 225].

Der Sauerstoff stellt, besonders in der 4. Gruppe, eine grundsätzliche Verunreinigung dar, die im allgemeinen  $T_c$  erniedrigt, in  $HfN_x$  wahrscheinlich stark abhängig vom Metall-Nichtmetallverhältnis. In Tab. 2.12 sind die  $T_c$ -Werte von  $HfC$  und  $HfN_x$  neben denen der übrigen 4a-Karbide und Nitride aufgezählt. Allgemein nimmt  $T_c$  bei den stöchiometrischen Hartstoffverbindungen mit VEK zu bis zu etwa  $VEK = 9.5$ .

Zusammensetzung	Herstellung	Gitterkonstante (Å)	T (K)	Autor, Jahr
HfC HfC HfC HfC <sub>0.985</sub>	R(1)S Einkristall	4,63 4,644	<1,23 <1,20 <1,28 <1	Meissner u.a. / <u>155</u> / 1932 Hardy u.a. / <u>167</u> / 1954 Alekseevski u.a. / <u>168</u> / 1967 Smith u.a. / <u>184</u> / 1970
ZrC TiC			<0,05 <0,05	Pessall u.a. / <u>216</u> / 1967 Pessall u.a. / <u>216</u> / 1967
HfN			8,83	Pessall u.a. / <u>216</u> / 1967
HfN <sub>1.118</sub> HfN <sub>1.063</sub> HfN <sub>1.038</sub> HfN <sub>1.021</sub> HfN <sub>1.018</sub> HfN <sub>1.005</sub> HfN <sub>0.958</sub> HfN <sub>0.930</sub> HfN <sub>0.916</sub> HfN <sub>0.888</sub>	R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S R(2)S	4,5070 4,5085 4,5119 4,5167 4,5156 4,5160 4,5204 4,5253 4,5212 4,5223	<2 3,9 4,6 5,7 6,6 6,3 8,1 8,3 8,3 8,4	Giorgi u.a. / <u>224</u> / 1968 Giorgi u.a. / <u>224</u> / 1968
HfN <sub>1.050</sub> HfN <sub>1.020</sub> HfN <sub>0.963</sub> HfN <sub>0.900</sub> HfN <sub>0.863</sub> HfN <sub>0.854</sub>	R(2+3)S R(2+3)S R(2+3)S R(2+3)S R(2+3)S R(2+3)S	4,515 4,5185 4,522 4,525 4,5265 4,527	4,1 6,8 8,7 9,3 9,2 9,2	Lee / <u>225</u> / 1969 Lee / <u>225</u> / 1969
ZrN TiN			10,0 5,49	Pessall u.a. / <u>216</u> / 1967 Pessall u.a. / <u>216</u> / 1967

Zeichenerklärung in Tab. 2.5 und 2.6

Tab. 2.12: Supraleitungs- Sprungtemperaturen  $T_c$  von HfC und HfN<sub>x</sub> - Literaturwerte.

## 6. Spezifische Elektronenwärme

Der Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen  $\gamma$  (Elektronenanteil der spezifischen Wärme) ist proportional zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Im Vergleich zu den Werten der meisten Übergangselemente und ihren festen Lösungen sind die Karbid- und Nitridwerte sehr nieder, was auf niedrige Werte der Zustandsdichte am Fermi-Niveau hinweist [21]. Analog zur Suszeptibilität haben die Karbide der 4. -Gruppe den geringsten  $\gamma$ -Wert.  $\gamma$  steigt etwa linear mit VEK an. Für eine gegebene Gruppennummer haben nahezu stöchiometrische Karbide und Nitride fast den gleichen  $\gamma$ -Wert, wie aus Tab. 2.13 hervorgeht. In den Karbiden der 5. Gruppe fällt  $\gamma$  monoton mit dem Nichtmetallgehalt, in  $NbN_x$  gilt das umgekehrte in einem kleinen Bereich.

## 7. Thermische Leitfähigkeit

Wie viele andere Eigenschaften der Karbide und Nitride sind ihre thermischen Leitfähigkeitswerte  $\lambda$  ungewöhnlich und weichen signifikant von der eines typischen Übergangsmetalls ab [20, 21, 330]. In den Karbiden ist der Beitrag der Elektronen klein und übersteigt niemals 10% der gesamten Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, sodaß  $\lambda$  hauptsächlich von den Phononen herrührt. Aus Tieftemperaturexperimenten 1-10 K ( $NbC_x$ ) geht hervor, daß die Phononen in den Karbiden hauptsächlich durch Leitungselektronen gestreut werden. Bei hohen Temperaturen ist der Elektronenanteil  $\lambda_e$  ähnlich hoch wie der Gitteranteil  $\lambda_g$ , z.B. sind in TiC über 500 °C die beiden Anteile gleich groß.  $\lambda_g$  ist nahezu unabhängig von der Temperatur, was auf starke Phononen-Punktdefekt-Wechselwirkung [330] zurückgeführt wird. In Tab. 2.14 stehen die thermischen Leitfähigkeitswerte der Karbide und Nitride der 4. Gruppe.

Zusammensetzung	Herstellung	Gitterkonstante (Å)	$\gamma$ mJ/K <sup>2</sup> ·Mol	$\Theta_D$ K	Autor, Jahr
HfC ZrC TiC		4,636	0,75 0,75 0,75	436 491 614	Chang u.a. /109/71 Pessall u.a. /216/67 Pessall u.a. /216/67
HfN HfN <sub>1.04</sub> HfN <sub>0.98</sub> HfN <sub>0.90</sub> HfN <sub>0.84</sub>	R(2+3)S R(2+3)S R(2+3)S R(2+3)S		2,73 2,00 2,35 2,12 2,10	421 425 400 383 371	Pessall u.a. /216/67 Lee /225/ 1969 Lee /225/ 1969 Lee /225/ 1969 Lee /225/ 1969
ZrN TiN			2,67 2,5	515	Pessall u.a. /216/67 Costa /240/1969

$\Theta_D$  = Debyetemperatur, berechnet aus der Spezifischen Wärme

Tab. 2.13: Elektronenanteil der spezifischen Wärme  $\gamma$  von HfC und HfN<sub>x</sub> - Literaturwerte.

Zusammensetzung	Herstellung	$\lambda$ (cal/cmsek·grad)	Temp. (°C)	Autor, Jahr
HfC HfC ZrC TiC TiC	HP HP HP	0,070 0,062 0,049 0,05 0,088	0 20 20 600	J.Inst.Met. /170/1961 Samsonov u.a. /160/ 64 Samsonov u.a. /160/ 64 Vasilos u.a. in /1/ 54 Samsonov u.a. /160/ 64
HfN <sub>0.86</sub> HfN <sub>0.86</sub>	HP R(5)	0,052 0,012	20 20	zitiert in Samsonov /18/ 1969 Neshpor u.a. /221/ 1967
ZrN TiN		0,049 0,046	20 20	Samsonov u.a. /220/ 1962 zitiert in Samsonov /5/ 1961

Zeichenerklärung in Tab. 2.5 und 2.6

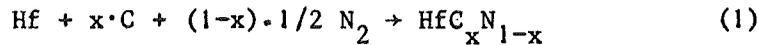
Tab. 2.14: Thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  von HfC und HfN - Literaturwerte.

2.2.2 Die ternären Verbindungen  $\text{HfC}_x\text{N}_y$ ,  $\text{HfC}_x\text{O}_z$  und  $\text{HfN}_y\text{O}_z$

2.2.2.1 Stöchiometrische Karbonitride

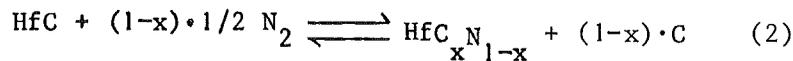
Stöchiometrische Karbonitride können grundsätzlich durch 4 Methoden hergestellt werden:

1.) Reaktion der drei Elemente Hf, C und N oberhalb von 1700 °C



durch Karbonitrierung im Tammanofen bei 1 atm  $\text{N}_2$  zwischen 1700 und 2370 °C, wobei sich x von etwa 0,68 bis 0,85 verschiebt [192, 193]. Das Gleichgewicht stellte sich nach 12 bzw. 0,75 h ein.

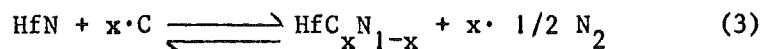
2.) Reaktion von HfC mit Stickstoff oberhalb von 1700 °C



a) z.B. Nitrierung im Tammanofen zwischen 1700 und 2370 °C, den Temperaturen entsprechen im Gleichgewichtszustand, der nach 8 bzw. 0,25 h erreicht wurde,  $x \approx 0,68$  und  $x \approx 0,85$  [192, 193].

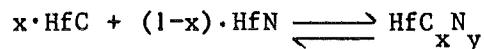
b) Nitrierung bei 1800 °C und 1 atm  $\text{N}_2$ , 10 h,  $x = 0,86$ , im Autoklav bei 30 atm  $\text{N}_2$ , 10 h,  $x = 0,30$  und bei 300 atm  $\text{N}_2$ , 2 h,  $x = 0,40$  [195, 196].

3.) Reaktion von HfN mit Kohlenstoff oberhalb von 1700 °C



Karburierung im Tammanofen zwischen 1700 °C, 10 h,  $x \approx 0,78$  und 2370 °C, 0,5 h,  $x \approx 0,85$  unter 1 atm  $\text{N}_2$  [192, 193].

4.) Reaktion von HfC mit HfN oberhalb von 2200 °C in Ar oder  $\text{N}_2$

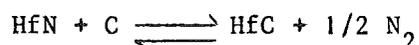


a) durch Drucksintern mit Zusatz von 1% Co bei etwa 2000 °C und anschließendem Glühen bis zu 2150 °C in  $\text{N}_2$  [33, 34].

b) durch Sintern unter Zusatz von 1-2% Co bei 1900 °C in 400 Torr  $\text{N}_2$  [194]. Die Pulvermischungen sind zuvor in einer Hartmetallkugelmühle bis zu einer mittleren Korngröße von 1,5 µm vermahlen worden.

Die angegebenen Reaktionsbedingungen reichen zwar aus zur Einstellung des Gleichgewichts aber nicht zur Herstellung von dichten Karbonitridformkörpern.

Der Zweck der Untersuchung der Reaktionen (1)-(3) war die Bestimmung der Gleichgewichtslage in der Reaktion



mittels röntgenografischer und chemischer Analyse als Funktion der Temperatur  $\bar{192, 193}$ . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Erreichung des Gleichgewichts ist die Diffusion in der festen Phase. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante im Bereich 1700 - 2300 °C wird beschrieben durch

$$\log K_G = -3380/T + 200 \quad (\text{T in K})$$

$K_G$ -Werte aus thermodynamischen Daten sind in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. Die Aktivierungsenergie zur Karbonitridbildung mit der Zusammensetzung  $\text{HfC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$  aus HfC beträgt 128+40 kcal/mol, sie entspricht der Steigung der Kurve  $\ln 1/\tau$  über  $1/T$ ;  $\tau$  ist die zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit.

Aus der Gitterkonstantenänderung der Karbonitride mit der Zusammensetzung folgt gute Übereinstimmung mit der Vegardgerade  $\bar{33, 34, 191, 194}$  und lückenlose Mischbarkeit Karbid-Nitrid  $\bar{33, 34, 194}$ , wie aus Abb. 2.26 zu sehen ist. Aus der Reaktion von HfC mit Stickstoff als Funktion des Druckes bei zwei Temperaturen, 1400 und 1800 °C, geht hervor, daß entsprechend den Ergebnissen bei 1 atm  $\text{N}_2$   $\bar{192, 193}$  diese Reaktion erst oberhalb 1700 °C verstärkt einsetzt und daß sich der Stickstoffgehalt in der festen Lösung nur sehr langsam mit dem Stickstoffdruck erhöht auf 40% N ( $\text{HfC}_{0,60}\text{N}_{0,40}$ ) bei 300 at im Unterschied zu Titan- und Zirkon-Karbonitriden  $\bar{195, 196}$ †)

Die Extrapolation auf 52% N ergäbe bereits einen Gleichgewichtsdruck von  $10^4$  at. Daraus folgt praktisch die Unmöglichkeit der Darstellung von HfN in Gegenwart von Kohlenstoff. Ein weiterer Nachteil ist neben der geringen Reaktionsgeschwindigkeit die Abscheidung von Graphit in der Probe, der die Reaktionsgeschwindigkeit weiter vermindert und andererseits beim nachfolgenden Sintern die Reaktion des Graphits mit dem Karbonitrid, wodurch der Stickstoffgehalt wieder gesenkt wird.

†) Die Hf-Karbonitride zeigten im Vergleich zu den anderen Karbonitriden der vierten bis sechsten Gruppe die am stärksten ausgeprägten Diffusionszonen.

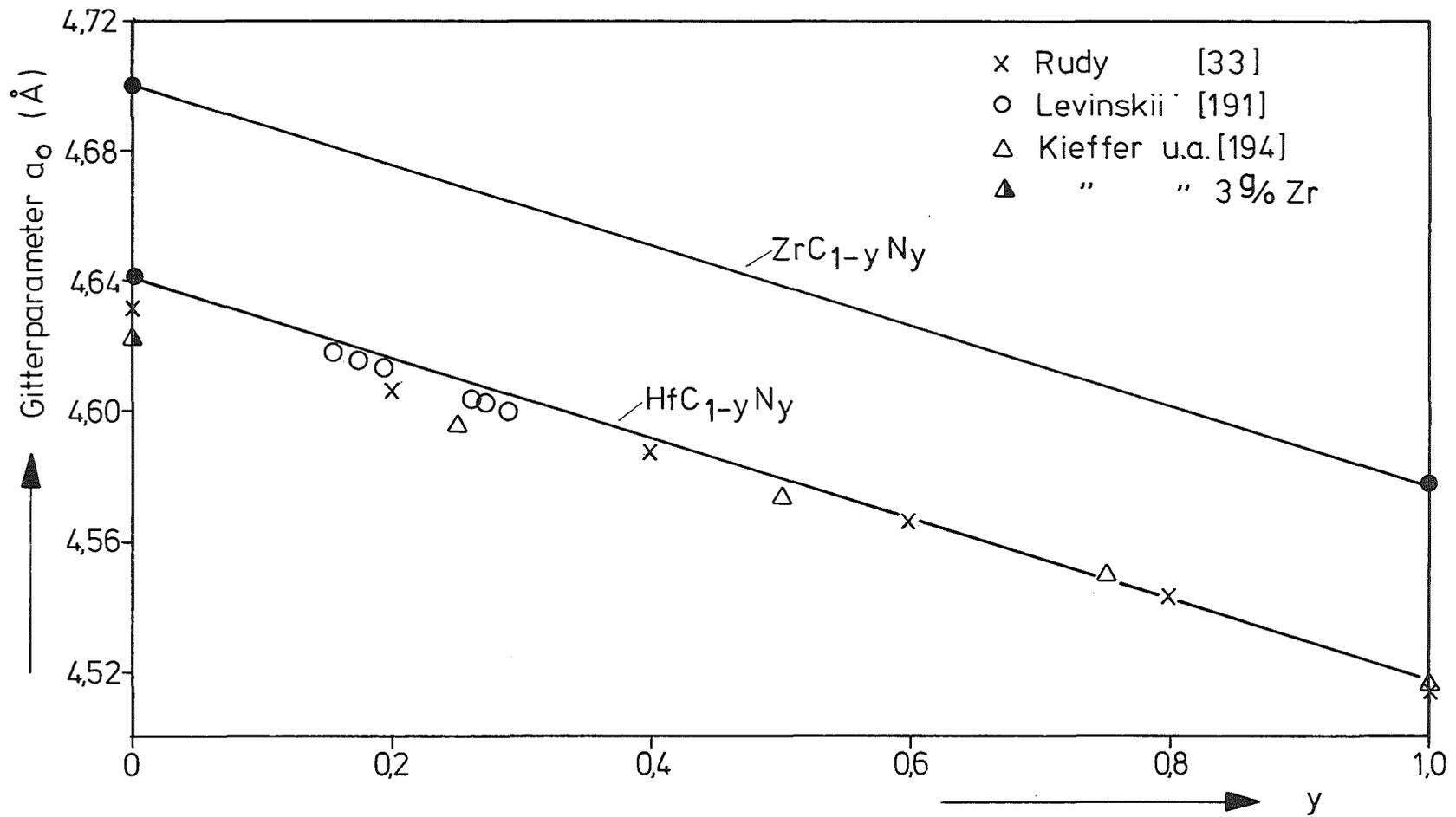


Abb. 2.26: Gitterparameter von Karbonitriden  $HfC_{1-y}N_y$  und  $ZrC_{1-y}N_y$  in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration  $y$ .

### 2.2.2.2 Stöchiometrische Karboxide

Hafniumkarboxide wurden bisher nur im Zusammenhang mit der unvollständigen Umsetzung von Hafniumoxid mit Kohlenstoff zu HfC erörtert nach Reaktion (1) in Abschnitt 2.2.1:

- a)  $\text{HfO}_2 + 2.9\text{C} \rightleftharpoons \text{HfC}_{0,95}\text{O}_{0,05} + 1.95\text{CO}$  zwischen 1470 und 1760 °C [38];  
 b)  $\text{Hf}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{HfC-HfO} + \text{CO}$  im Bereich 1200-1800°C, wobei  $\text{Hf}_2\text{O}_3$  als Zwischenstufe in der Reduktion von  $\text{HfO}_2$  auftreten soll [39].

Bei der Untersuchung der Hochtemperaturoxidation von leicht unterstöchiometrischem Hafniumkarbid  $\text{HfC}_{0,95}$  in Sauerstoff ( $p_{\text{O}_2} \approx 10$  Torr), die entlang den Korngrenzen mit linearer Geschwindigkeit fortschreitet, wurde die Bildung von Karboxiden nicht festgestellt [177].

### 2.2.2.3 Unterstöchiometrische Karbonitride und Karboxide

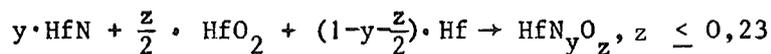
Unterstöchiometrische Hafnium-Karbonitride und Karboxide wurden in der Literatur nicht behandelt, abgesehen von der röntgenografischen Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von zwei einzelnen Karboxidproben [320]:

- a)  $\text{HfC}_{0,66}\text{O}_{0,21}$   $a_0 = 4,6173 \text{ \AA}$   $\alpha = 6,8 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$  (25-900 °C)  
 b)  $\text{HfC}_{0,57}\text{O}_{0,13}$   $a_0 = 4,6051 \text{ \AA}$   $\alpha = 7,3 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$  (25-900 °C)  
 Stickstoff- und Zirkonanalyse fehlen.

### 2.2.2.4 Hafniumoxidnitride

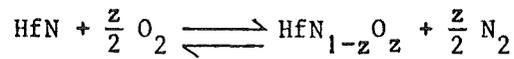
Bisher liegen zwei Untersuchungen über kubische Oxinitride vor; die nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt wurden:

- 1.) Reaktion von HfN mit  $\text{HfO}_2$  und Hf-Metall bei 1500 °C im Vakuum ( $10^{-5}$  Torr) [321]



z wurde indirekt aus der Differenz des Hafnium- und Stickstoffgehaltes gewonnen. Daraus ergibt sich eine relativ große Ungenauigkeit im Sauerstoffgehalt.

2.) Oxidation von HfN zwischen 750 und 900 °C im Sauerstoff  $\bar{[322]}$ , Sauerstoffpartialdruck zwischen  $10^{-24}$  und  $10^{-21}$  N·m<sup>-2</sup>



Der Oxidationsgrad des Nitrids wurde aus der Stickstoffkonzentration in der Gasphase berechnet unter der Annahme der Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff bei gleichzeitiger Einhaltung der Stöchiometrie. Diese Annahme ist nicht berechtigt, da HfN überstöchiometrisch sein kann. Die Oxinitridproben wurden chemisch nicht analysiert. Der mit dem Stickstoffgehalt  $y$  ungefähr linear abfallende Gitterparameter  $a$  für  $y \geq 0,72$  und der konstante Verlauf von  $a$  bei weiterer Oxidation unter gleichzeitiger Bildung der monoklinen Oxidphase  $\text{HfO}_2$  weisen auf die Existenz des kubischen Oxinitrids  $\text{HfN}_y \text{O}_z$  im Bereich  $y \geq 0,72$  hin. Der Schluß auf einen maximalen Sauerstoffgehalt  $z = 0,26$  ist unzulässig, da bei Leerstellenbildung auch im Metallgitter  $y+x > 1$  sein kann. Der Ausgangsstoff hatte die Zusammensetzung  $\text{HfN}_{0,98}$ . Ausgehend von den Gleichgewichtskonzentrationen im System HfN-'HfO' wurden die Aktivitäten der Lösungskomponenten zwischen 1023 und 1073 K, die Mischungswärmen, die freien Energien und Entropien bestimmt.

Zainulin u.a.  $\bar{[321]}$  haben aus der röntgenografischen und chemischen Analyse von 13 Proben im System Hf-N-O den Existenzbereich des kubischen Oxinitrids (4 Proben) ungefähr abgegrenzt, der in Abb. 4.33, Abschnitt 4.5 dargestellt ist.

Die maximale Sauerstofflöslichkeit ist etwa 23% für die nahezu stöchiometrische Zusammensetzung. Aus Pyknometer-Dichtebestimmungen<sup>+)</sup> wird auf die Besetzung des Metall- und Nichtmetalluntergitters geschlossen. Danach sollte sogar in  $\text{HfN}_{0,74} \text{O}_{0,16}$ , also bei 20% Nichtmetalldefekt eine Metallfehlbesetzung von 8% vorliegen, was im Hinblick auf die wahrscheinliche Ursache für die Abnahme des Gitterparameters in  $\text{HfN}_y$  mit abnehmendem  $y$  zweifelhaft ist. Von zwei dieser einphasigen Proben wurde der Ausdehnungskoeffizient bestimmt  $\bar{[320]}$ :

- a)  $\text{HfN}_{1,10} \text{O}_{0,00}$      $a = 4,5110 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 7,88 \cdot 10^{-6} / \text{grad}$  (100 - 900 °C)  
 b)  $\text{HfN}_{0,74} \text{O}_{0,16}$      $a = 4,5233 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 8,08 \cdot 10^{-6} / \text{grad}$  (25 - 900 °C).

<sup>+)</sup> Wegen des großen Dichteunterschieds von HfN und Pyknometerflüssigkeit und wegen des hohen Dampfdrucks von gut benetzenden Pyknometerflüssigkeiten ist diese Dichtebestimmung relativ ungenau.

### 3. Herstellung von hochdichten Proben durch Drucksintern von Pulvern und Reaktionsdrucksintern von Pulvergemischen

#### Ausgangsstoffe

Als Ausgangssubstanzen dienten leicht unterstöchiometrische, technisch reine Hafniumkarbid-Pulver etwas verschiedener Zusammensetzung der Fa. Starck, Goslar, (Vakuum-Qualität), Hafnium-Metallpulver der Fa. Remy, Hamburg, und der Fa. Cerac, Mikropure, Driebergen Holland, Hafniumnitridpulver der Fa. Auer-Remy, Hamburg, und der Fa. Starck, Goslar, und hochreine Spektralkohle der Fa. Ringsdorff, Bad Godesberg. Die mittlere Teilchengröße der Pulver außer der Spektralkohle war mit -325 bzw. -425 mesh angegeben. Die Korngröße war z.B. bei HfC (5) 3-4  $\mu\text{m}$ .

Die Ergebnisse der chemischen Analyse zeigt Tab. 3.1. Die Hf-Konzentration ergibt sich jeweils aus dem Rest von 100%, ebenso der gebundene Kohlenstoff aus der Differenz vom gesamten Kohlenstoff und freien Kohlenstoff. In der 2. Spalte steht das Ergebnis der Umrechnung in das Atomverhältnis Nichtmetall zu Metall  $x_n$  ( $n = \text{C, N, O}$ ). Die Überstöchiometrie in  $\text{HfO}_2$  ist zum Teil durch Analysefehler und bis zu etwa 10% durch Hafniumsilikatbildung ( $\text{HfSiO}_4$ ) verursacht. Die geringere echte Überstöchiometrie ist möglicherweise durch andere Elemente wie C, N usw. stabilisiert.

	HfC (4)		HfC(5)		HfC(6)		HfC(7)	
	p(g/o)	x <sub>n</sub>						
Cgeb.	6.15	.937	6.13	0.932	5.89	.915	5.98	0.925
Cfr	0.06	.009	0.049	.007	0.17	.026	0.13	0.020
N	0.51	.067	0.39	.051	0.51	.067	0.54	0.071
O	0.35	.040	0.14	.016	0.36	.042	0.055	0.006
Hf	88.4		88.9		90.5		90.6	
Zr	4.25		4.02		1.82		2.30	170 ppm Si
Ti	0.20		0.30	2 ppm Co	0.44		0.28	170 ppm Ca
Fe	0.07		0.04	9 ppm Ni	0.25		0.08	<5 ppm Mg
	<u>S=1.044</u>		<u>S=0.999</u>		<u>S=1.023</u>		<u>S=1.002</u>	

p = Gewichtsanteil, S =  $\sum X_n = x+y+z$  Gesamtmetallgehalt in HfC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

	HfN(2)		HfN(3)		HfN(4)		HfN(5)		HfN(6)	
	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>
C	0.01	.0015	0.025	.004	0.17	.027	0.01	.001	.012	.002
N	6.07	.802	6.35	.849	7.36	.995	6.17	.816	6.30	.833
O	0.27	.032	0.51	.059	0.80 <sup>+</sup>	.095	0.31	.035	0.35	.041
Hf	90.3		90.4		88.1		90.4		90.0	
Zr	3.23		2.50		3.00		3.06		3.3	
Ti	<0.05		<0.05		0.03		<0.01		-	
Fe	0.02		0.11		0.25		0.01		0.01	
Si	<0.01		0.01		0.007		<0.01		-	
Mg	0.05		0.053		0.022/0.017		0.049		0.05	
	<u>S=0.836</u>		<u>S=0.912</u>		<u>S=1.117</u>		<u>S=0.853</u>		<u>S=0.876</u>	

<sup>+</sup>) Der Sauerstoffgehalt hat im Lauf eines Jahres durch Umsetzung mit Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) von 0,68 g/o auf 0,85 g/o zugenommen.

	Hf(1)		Hf(2)		Hf(3)		HfO <sub>2</sub>	
	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>	p(g/o)	x <sub>n</sub>
C	0.0055	<.001	0.14	.020	<0.0160 <sup>+</sup>	.002	0.012	.002
N	<0.02	<.003	<0.07	<.009	<0.0098 <sup>+</sup>	.001	<0.5	.075
O	0.17	.019	1.22	.140	0.20	.022	16.8	2.213
Hf	97.3		94.2		97.0		80.8	
Zr.	2.38		4.05		2.75		1.47	
Ti	<0.05		<0.05		<0.0020 <sup>+</sup>		0.28	
Fe	0.016		0.11		<0.0072 <sup>+</sup>		0.067	
Mg	-		0.09		<0.0010 <sup>+</sup>		0.0017	
Si	-		-		<0.0040 <sup>+</sup>		0.07	
	<u>S=0.023</u>		<u>S=0.169</u>		<u>S=0.024</u>		<u>S=2.290</u>	

Tab. 3.1: Chemische Analyse der Ausgangsstoffe.

<sup>+</sup>) Spektralanalyse der Fa.Cerac/Pure

### 3.1 Hafniumkarbide $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ mit geringem N- und O-Gehalt

Die Proben wurden in der Vakuum-Drucksinteranlage IHP 1 der Firma Heraeus verdichtet. Vorversuche (Reihe 0) haben gezeigt, daß durch geeignete Wärmedämmung aus Graphitfilz und Pressmatrizen aus Graphit mit Innendurchmesser von 26-30 mm die Sintertemperatur von ca. 1900 °C auf ca. 2500 °C bei einem Druck von etwa 500 kp/cm<sup>2</sup> gesteigert werden konnte. Abb. 3.1 zeigt eine Skizze der Heißpresse. Der Druck wird von beiden Stempeln auf die schwebende Matrize übertragen.

Die durch induktive Erhitzung aufgetretenen Schwierigkeiten bei hohen Temperaturen, besonders die beim Vakuumbetrieb aufgrund ungenügender elektrischer Isolation entstandenen Glimm- und Lichtbogenentladungen, konnten erst durch eine neu konstruierte, besonders isolierte Heizeinrichtung beseitigt werden.

Die Druckmessung erfolgte über eine Kraftmeßdose, die Temperaturmessung durch ein Infrarotpyrometer, das bei Temperaturen zwischen 100 °C und 3000 °C mit einem optischen Mikro-Pyrometer geeicht wurde. Abb. 3.2 zeigt die Temperatureichkurve und die Beziehung zwischen Matrizen-Temperatur und übertragener Leistung. Für die Temperaturbestimmung wurden außer für das Quarzfenster keine weiteren Korrekturen verwendet, da die Anordnung den Bedingungen des Schwarzen Körpers nahekommt. Weiter wurde angenommen, daß die Probestemperatur innerhalb der absoluten Fehlergrenzen von etwa 5% gleich der Temperatur der Matrizenoberfläche war. Die relative Genauigkeit zweier beliebiger Versuche war etwa 2,5%.

Abb. 3.3 veranschaulicht grob die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur bei verschiedenen Haltezeiten, bzw. von der Haltezeit bei verschiedenen Temperaturen unter etwa gleichen Preßdrücken. Die Dichtebestimmung wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Der Anteil an benetzenden Verunreinigungsmetallen (Fe, Co, Ni) in der Ausgangssubstanz war  $\leq 0,07$  g/o.

Um auch bei mittleren Temperaturen höhere Dichten zu erzielen, wurden mehrere Vorversuche mit verschiedenen Hilfsmetallen, vor allem an der Philips-Heißpresse in Luft durchgeführt.

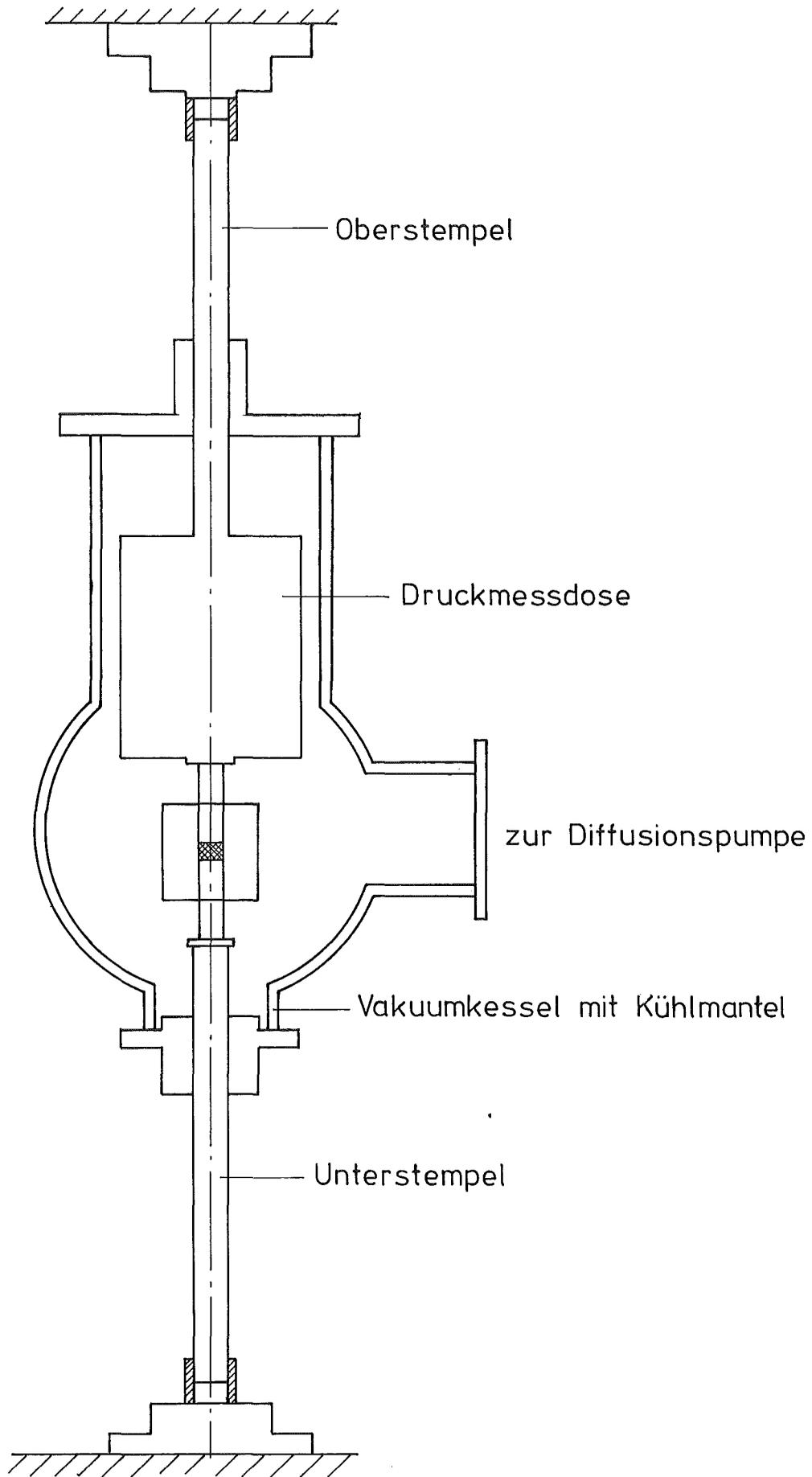


Abb. 3.1. Vakuum-Heißpresse IHP 1

Fa. Heraeus, Hanau

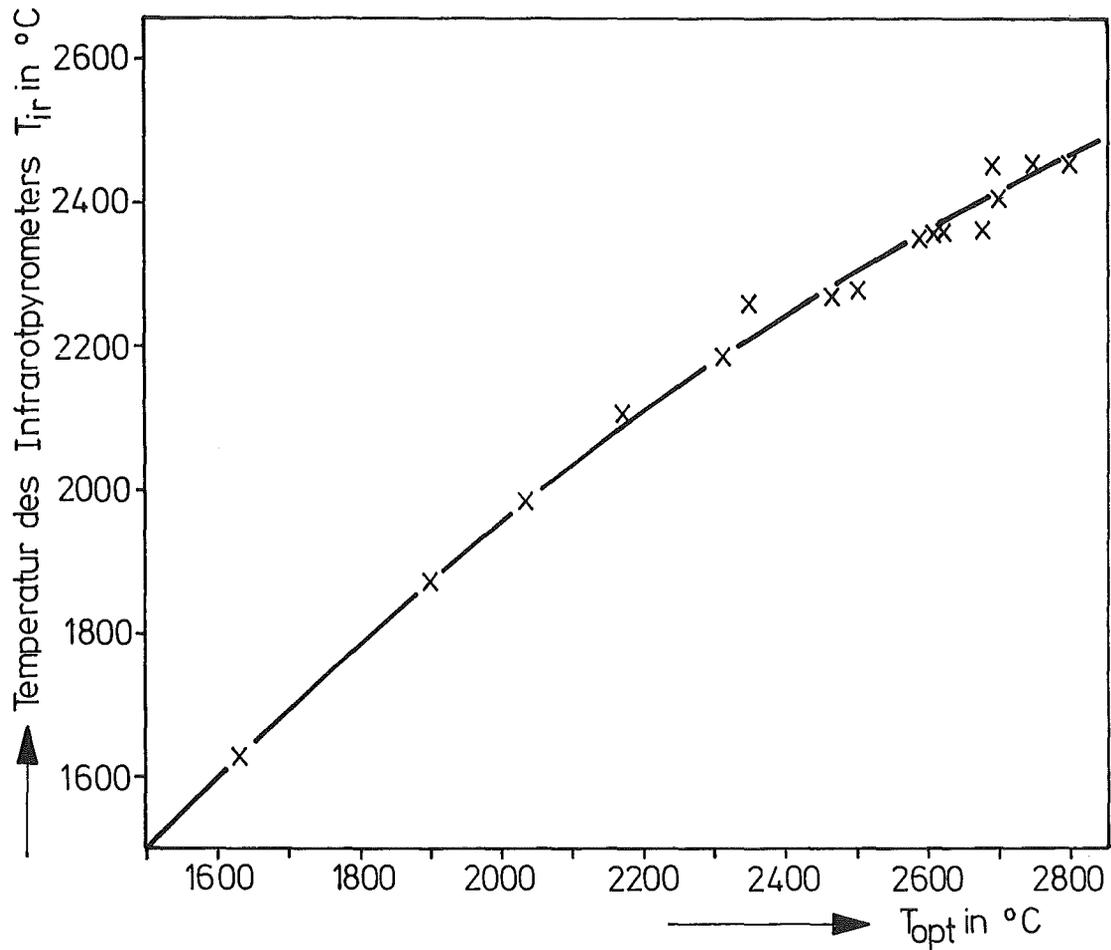


Abb. 3.2a: Zusammenhang zwischen Temperatur des Infrarotpyrometers  $T_{ir}$  und der Temperatur des optischen Mikropyrometers  $T_{opt}$ .

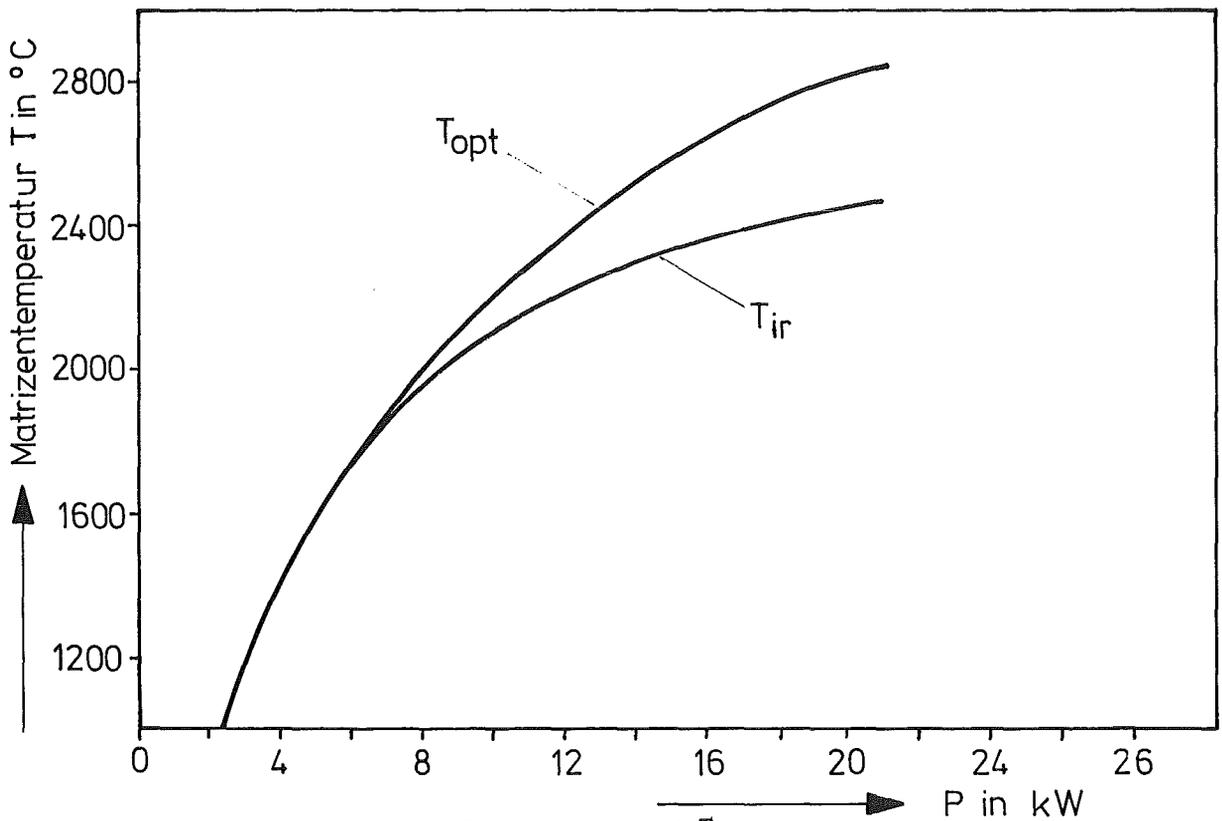


Abb. 3.2b: Abhängigkeit der Matrixtemperatur  $T$  von der übertragenen Leistung  $P$ .

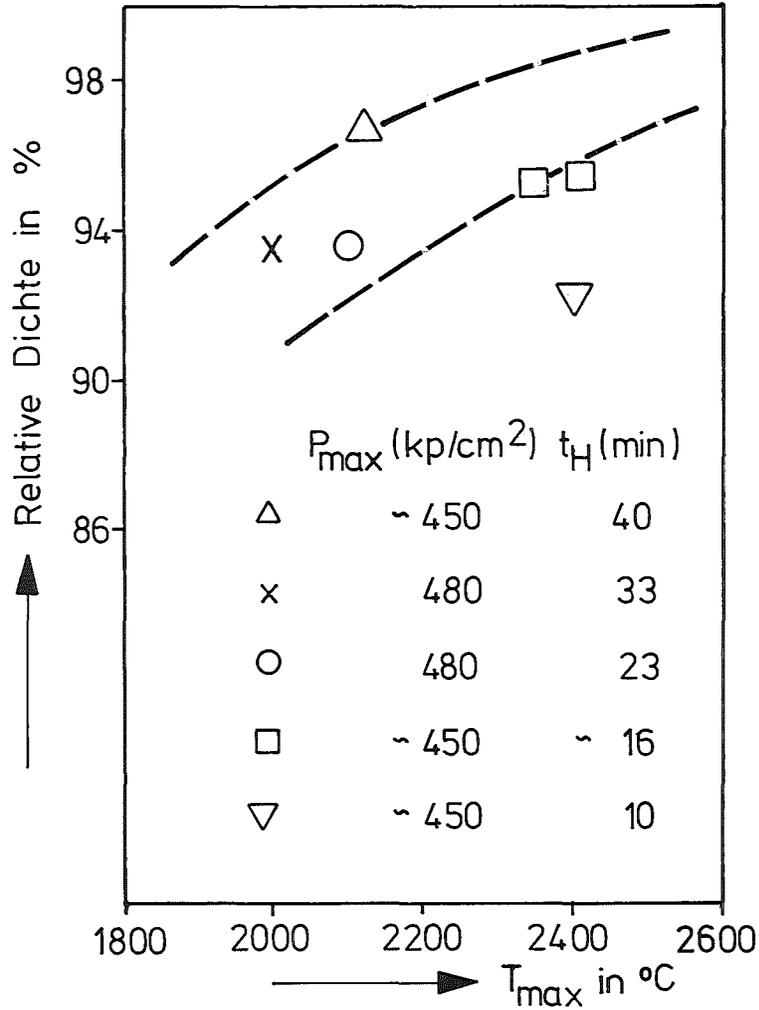


Abb. 3.3a: Abhängigkeit der relativen Dichte von HfC von der Drucksintertemperatur  $T_{\max}$  bei verschiedenen Haltezeiten  $t_H$  und etwa konstanten Pressdrücken  $P_{\max}$ .

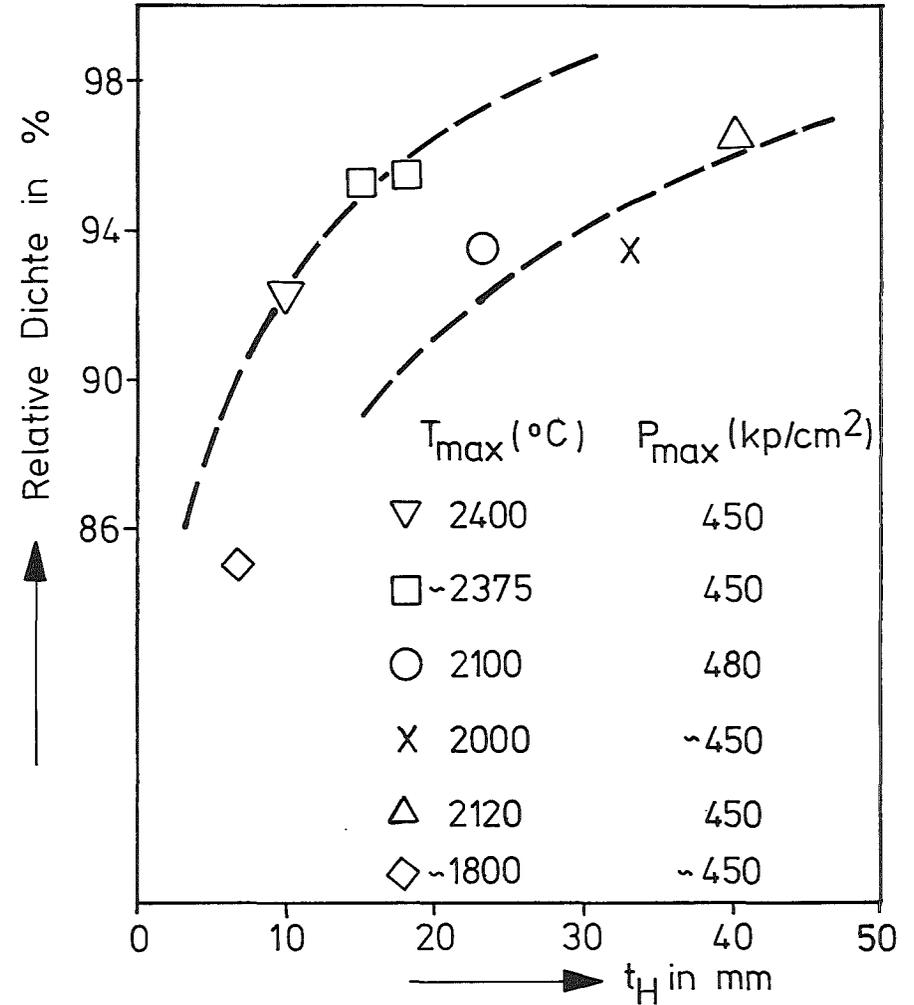


Abb. 3.3b: Abhängigkeit der relativen Dichte von HfC von der Haltezeit  $t_H$  bei verschiedenen Temperaturen  $T_{\max}$  und etwa konstanten Pressdrücken  $P_{\max}$ .

Die feststehenden Graphitmatrizen werden im direkten Stromdurchgang erhitzt. Der Druck wird auf beide Stempel nach dem Prinzip der Dezimalwaage übertragen. Der Matrizendurchmesser war 10 mm, die Einwaage 5-10 g. Abb. 3.4 zeigt den Einfluß der Metalle Mn, Mn-Fe, Fe und Co auf die Enddichte. Der Co-Zusatz bringt offenbar die größte Sintererleichterung, was in Übereinstimmung mit Benetzungsuntersuchungen [173] steht; nur Ni würde HfC noch besser benetzen. Beim Drucksintern ist maximal 80% des Bindemetallanteils herausgedampft.

#### Reihe 1 Karbide HfC(5) + Hf(1) mit geringem Co-Zusatz

Wegen der Empfindlichkeit von gefügeabhängigen Eigenschaften, besonders der elektrischen Leitfähigkeit, gegenüber auch geringen Mengen dieser Metalle wurde bei der Herstellung von  $\text{HfC}_{1-x}$  aus HfC(5) und Hf(1) in der Vakuum-Heißpresse nur ein Co-Anteil von 0,1 bzw. 0,2 g/o zugesetzt. Nach dem Einbringen der Matrize in die Heißpresse wurde die Probe bei etwa  $100 \text{ kp/cm}^2$  kalt vorgepreßt. Nachdem das Vakuum  $10^{-3}$  Torr erreicht hatte, wurde die Matrize langsam auf etwa  $700^\circ\text{C}$  erhitzt und bei dieser Temperatur das Pulver während 1/2 bis 2 h entgast.

Aus Abb. 3.5 wird die sinterfördernde Wirkung des geringen Co-Zusatzes deutlich. Aus dem Verlauf der Stempelbewegung während des Verdichtungsvorgangs folgte, nach welcher Haltezeit die Grenzdichte erreicht war.

In Abb. 3.6 ist die Dichte der Proben als Funktion des Gewichtsanteils an Hf-Metall bei ungefähr gleichen Drucksinterbedingungen dargestellt. Der Druck wurde schon bei ca.  $1500^\circ\text{C}$  aufgegeben; die eutektische Schmelztemperatur im System HfC-Co liegt unterhalb von  $1500^\circ\text{C}$ .

Obwohl die Sintertemperatur  $1950^\circ\text{C}$  relativ nieder ist, genügt offenbar schon ein Anteil von 17,5 g/o Hf-Metall, um die theoretische Dichte zu erreichen. Einem Gewichtsanteil von p % entspricht eine Leerstellenkonzentration von ebenfalls  $\approx p$  %. Der Co-Anteil verringerte sich beim Verdichten um etwa 50%. Nach dem Abschleifen der äußeren Schicht wurden die Proben etwa 100 h bei  $2000^\circ\text{C}$  im Hochvakuum geglüht. Die Co-Analyse ergab für alle Proben einen Gewichtsanteil  $\leq 0,01\%$ . In Abb. 3.7 ist die Enddichte von Proben aus HfC-Pulver HfC(6), das als Verunreinigung schon 0,25% Fe enthielt, und von einigen Proben der Reihen 0 und 1 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

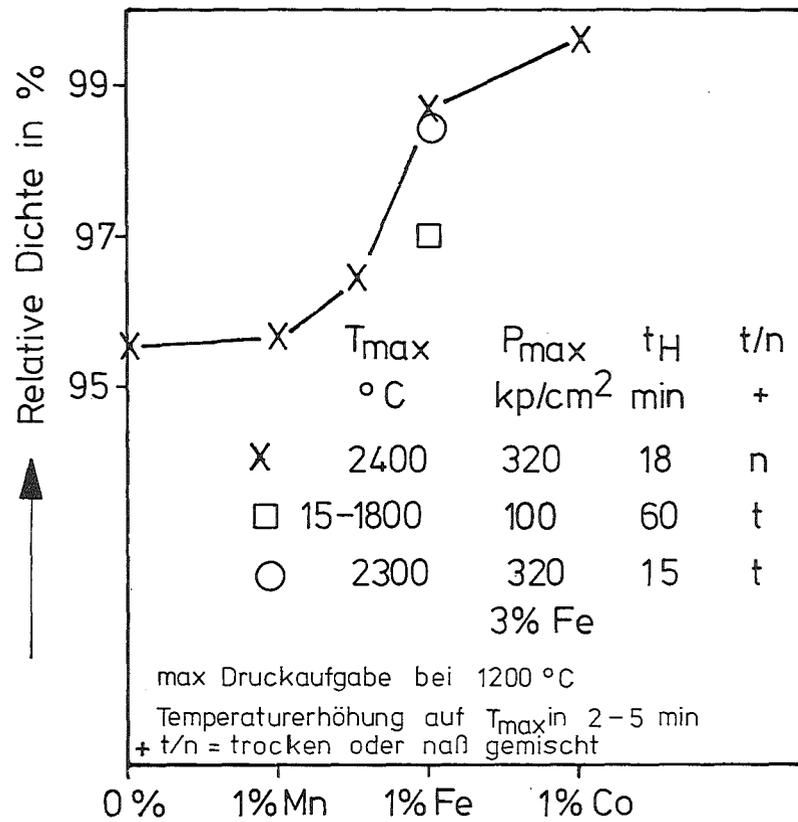


Abb. 3.4: Relative Dichte von HfC in Abhängigkeit vom Bindemetallzusatz.

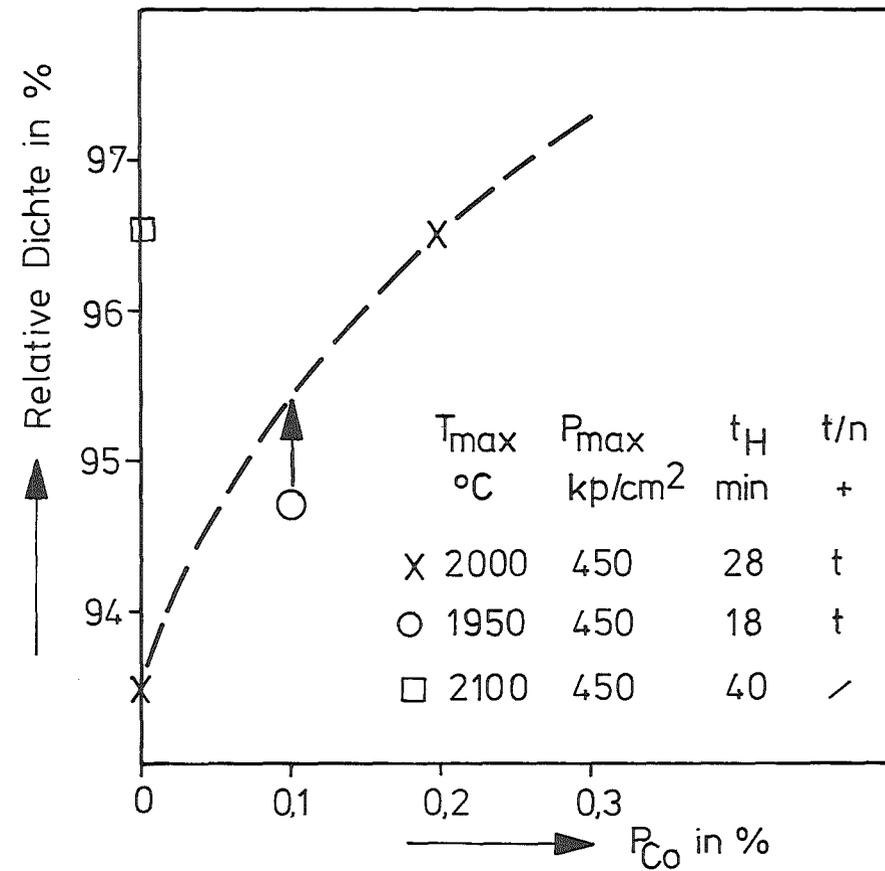


Abb. 3.5: Relative Dichte in Abhängigkeit von der Kobalt-Konzentration  $p_{Co}$ .

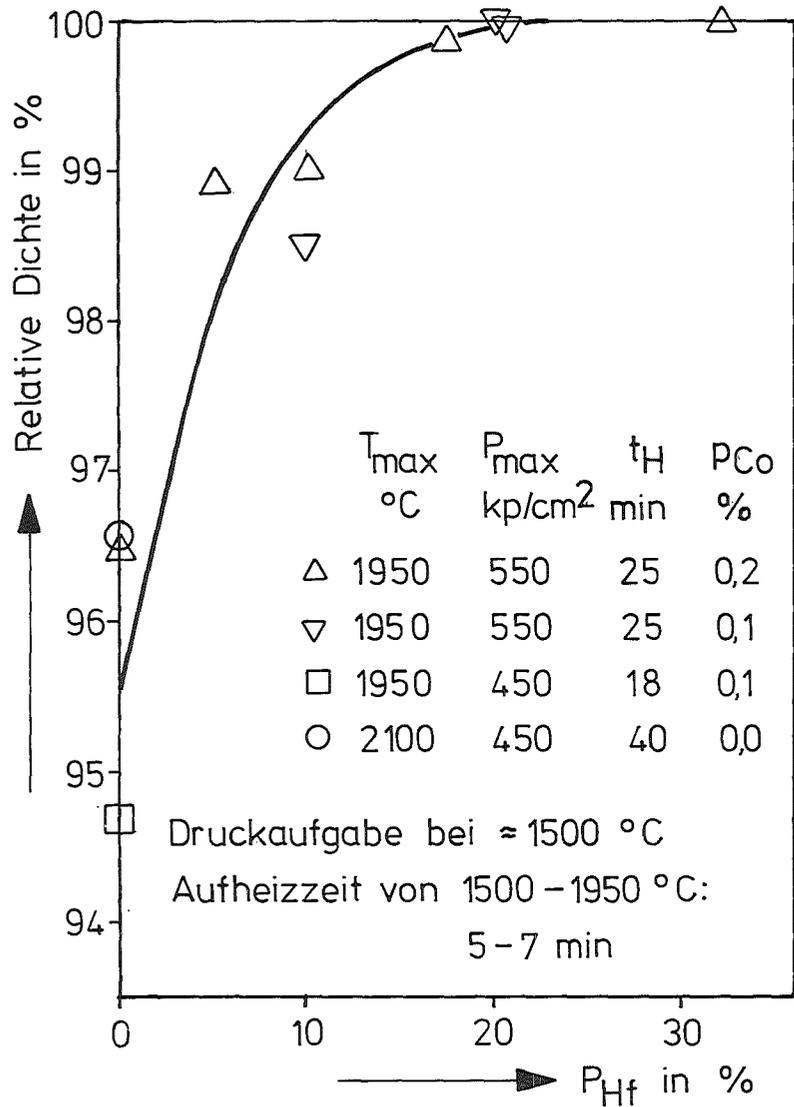


Abb. 3.6: Relative Dichte von Hf-Karbid als Funktion des zugesetzten Hf-Metallanteils  $p_{Hf}$ .

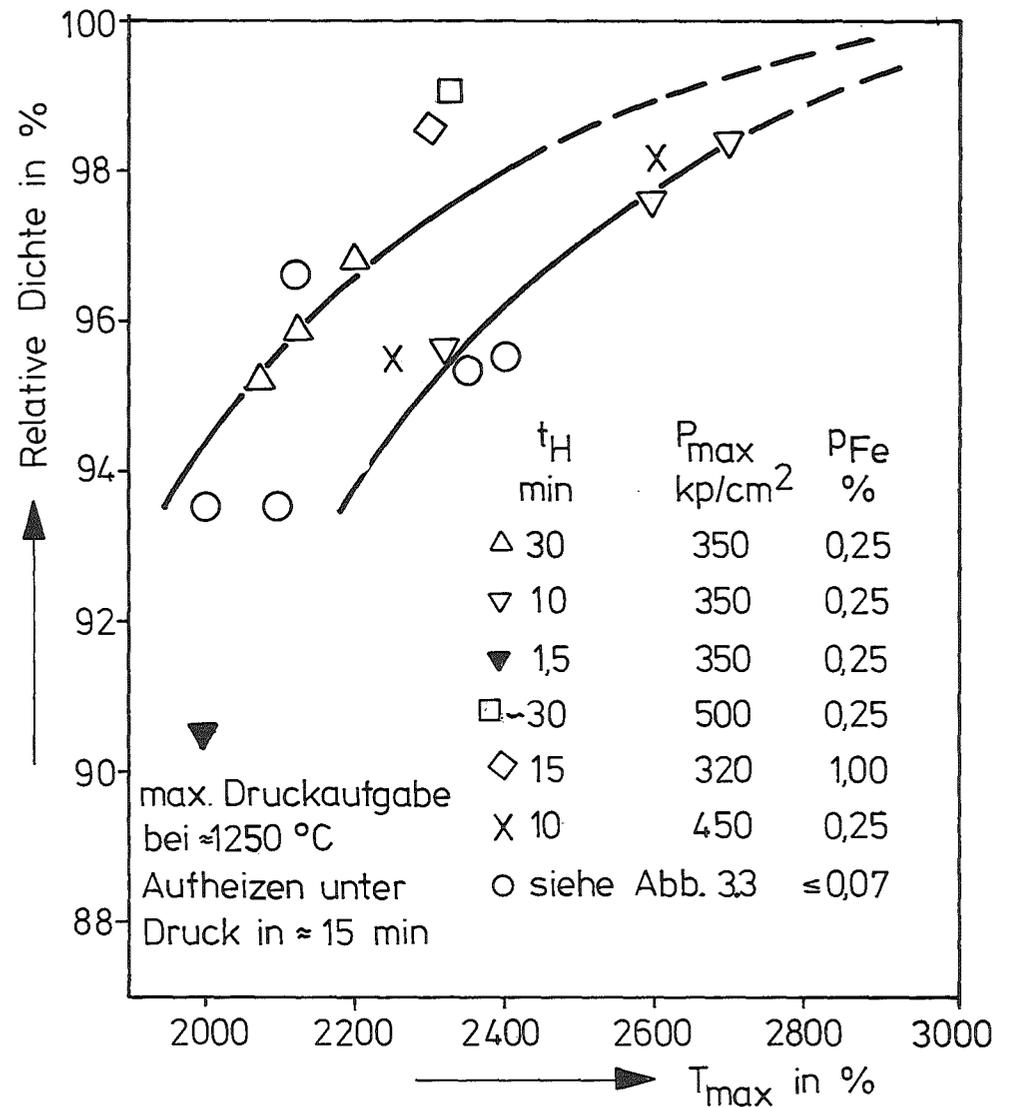


Abb. 3.7: Relative Dichte von HfC als Funktion von  $T_{\max}$  für im wesentlichen zwei verschiedene Haltezeiten  $t_H$  bei  $P_{\max} \approx 350$  kp/cm<sup>2</sup> u. einer Fe-Konzentration  $p_{Fe} = 0,25\%$

### 3.2 Hafniumkarbonitride

#### 3.2.1 Stöchiometrische Karbonitride

Hf-Karbonitride wurden durch Reaktionsdrucksintern von Pulvermischungen aus HfC und HfN bzw. aus HfN und Graphitpulver hergestellt.

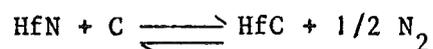
#### Reihe 2 HfC(6) - HfN(2)<sup>+</sup>

Das Gewichtsverhältnis von HfN(2) zu HfC(6) in der Einwaage von 3-4 g wurde in 10 Schritten um jeweils 10% erhöht. In Abb. 3.8 ist die Dichte für zwei verschiedene Drucksinterbedingungen an der Philips-Heißpresse in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Das charakteristische Merkmal ist das ausgeprägte Minimum bei etwa 40 % Stickstoff einschließlich Sauerstoff y+z und der nahezu parallele Verlauf beider Kurven. Dieser Effekt wird noch etwas durch den mit zunehmendem Nitridanteil abnehmenden Eisengehalt verstärkt; HfN(2) hat nur 0,02% Fe. Nach Abb. 3.3, 4, 5 und 7 kann dieser Fe-Gehalt eine relative Erhöhung der Enddichte um 1-2% bewirken. Die Probenanalyse wird in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Bei einigen Proben sind hier und auch in den folgenden Versuchsreihen die durch abweichende Drucksinterbedingungen hervorgerufenen Dichteänderungen durch Pfeile gekennzeichnet. Die Länge der Pfeile entspricht der ungefähren Dichteänderung. Zwei negative Abweichungen vom unteren ansteigenden Ast sind möglicherweise auf den Einfluß höherer Sauerstoffkonzentration zurückzuführen. Diese beiden Proben haben nach dem Glühen in strömendem N<sub>2</sub> (25 h 2000 °C und 110 h 1500 °C) eine besonders starke Zunahme der Porosität. Der größere Teil der Proben wurde nochmals zwischen 50 h und 200 h bei 2100 °C unter 1 atm N geglüht.

#### Reihe 3 HfN(3) - Graphit<sup>+</sup>

Da HfN bei Temperaturen größer als 1800 °C mit Kohlenstoff reagiert [192-194] und andererseits bei hohen Temperaturen das Gleichgewicht



---

<sup>+</sup>) s.Tab. 3.1: Chemische Analyse der Ausgangsstoffe, S. 53

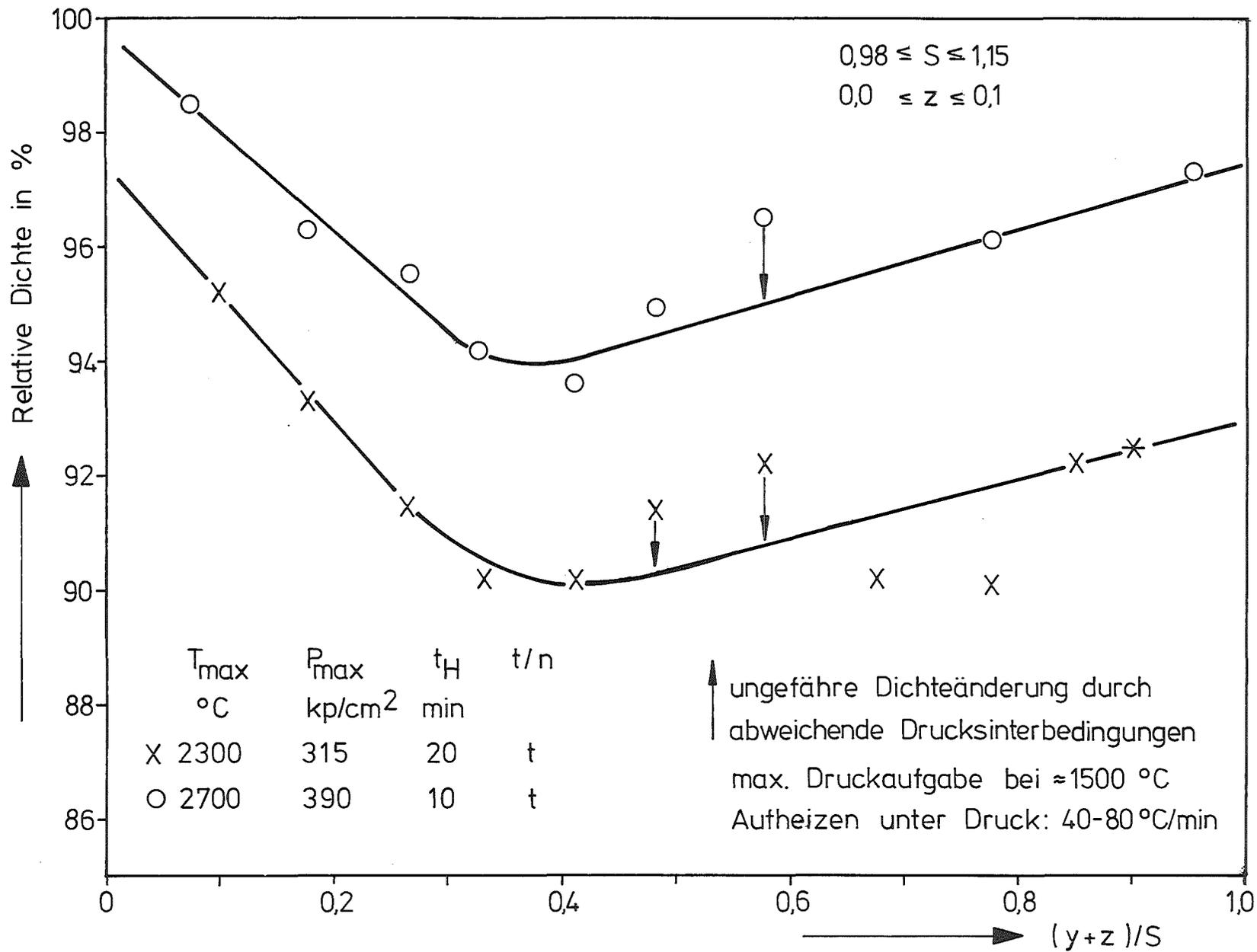


Abb. 3.8: Relative Dichte von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 2 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(y+z)/S$ ,  $S=x+y+z$ .

bei 1 atm  $N_2$  ganz auf der rechten Seite liegt, z.B. für 2100 °C und 1 atm  $N_2$  bei  $HfC_{0,75}N_{0,25}$ , so können durch Heißpressen von HfN-Rußmischungen Karbonitride mit dem gewünschten C zu N-Verhältnis bei entsprechender Einwaage und Preßtemperaturen hergestellt werden. Bei jeder Zusammensetzung wurden zwei Proben von 7-8 g gepresst. Die Drucksinterbedingungen wurden je nach Zusammensetzung der Proben so gewählt, daß die Reaktion möglichst vollständig abläuft, andererseits aber nicht noch zusätzlich Kohlenstoff aus der Matrice aufgenommen wurde. Dabei spielt der Sauerstoff eine wesentliche Rolle.

Die hohe Porosität der Nitrid-Proben 3/3 (~30%) und 4 (~35%) beruht auf einer starken Reaktion Gasphase-Festkörper bei der Glühung, nämlich von C und N mit Karboxinitrid- und Oxidphase.

Die relative Dichte der bei 2100 °C 200 h unter 1 atm  $N_2$  geglühten Proben nimmt nach Abb. 3.9, abgesehen von den Proben 3/3 und 4 mit zunehmendem C-Gehalt bis etwa  $x = 0,5$  zu, um dann wieder abzusinken. Der Anstieg läßt sich zum Teil aus der Erhöhung der Sintertemperaturen, der Sinterzeit und möglicherweise aus einer durch C-N-Reaktion verstärkten Volumendiffusion mit zunehmendem C-Gehalt erklären.

Obwohl  $T_{max}$  und  $t_H$  bei weiterer C-Zunahme, Probe 3/12 und 13, weiter gesteigert wurde, wird die Porosität größer, was vielleicht mit der Verschiebung des Gleichgewichts in der Reaktion  $HfN + C + 1/2 N_2$  zusammenhängt. Durch die große C-Aktivität wird nach heftigem Einsetzen der Reaktion lokal ein großer N-Druck erzeugt, der die weitere Reaktion behindert. Außerdem entstehen an den Stellen, an denen sich Graphitteilchen und Graphit-Agglomerate befunden haben, nach Aufzehren des Kohlenstoffs Poren, in denen ein relativ hoher N-Druck herrscht. Diese Poren sind deutlich auf den Schlifffbildern (Abb. 4.21) der Proben 3/5-8 zu erkennen. Ist schon vor dem vollständigen Ablauf der Reaktion eine relativ hohe Verdichtung erreicht, so gelangen vor allem (bei hohen Temperaturen) wegen geringer Leerstellendiffusion wesentlich weniger Poren pro Zeiteinheit an die äußere Oberfläche. Die Presslinge 3/11-14 z.B. sind schon vor der Glühung (G) relativ homogen. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die plastische Verformbarkeit, wie weiter unten gezeigt wird, bei  $x \sim 0,6$  ein Minimum besitzt, was sich auch in dem Verdichtungsminimum der Reihe 2 an der gleichen Stelle zeigt. Ist die Umgebung mit C gesättigt, so bleibt ein Rest Graphit übrig, gekoppelt an ein mehr oder weniger großes Leer-

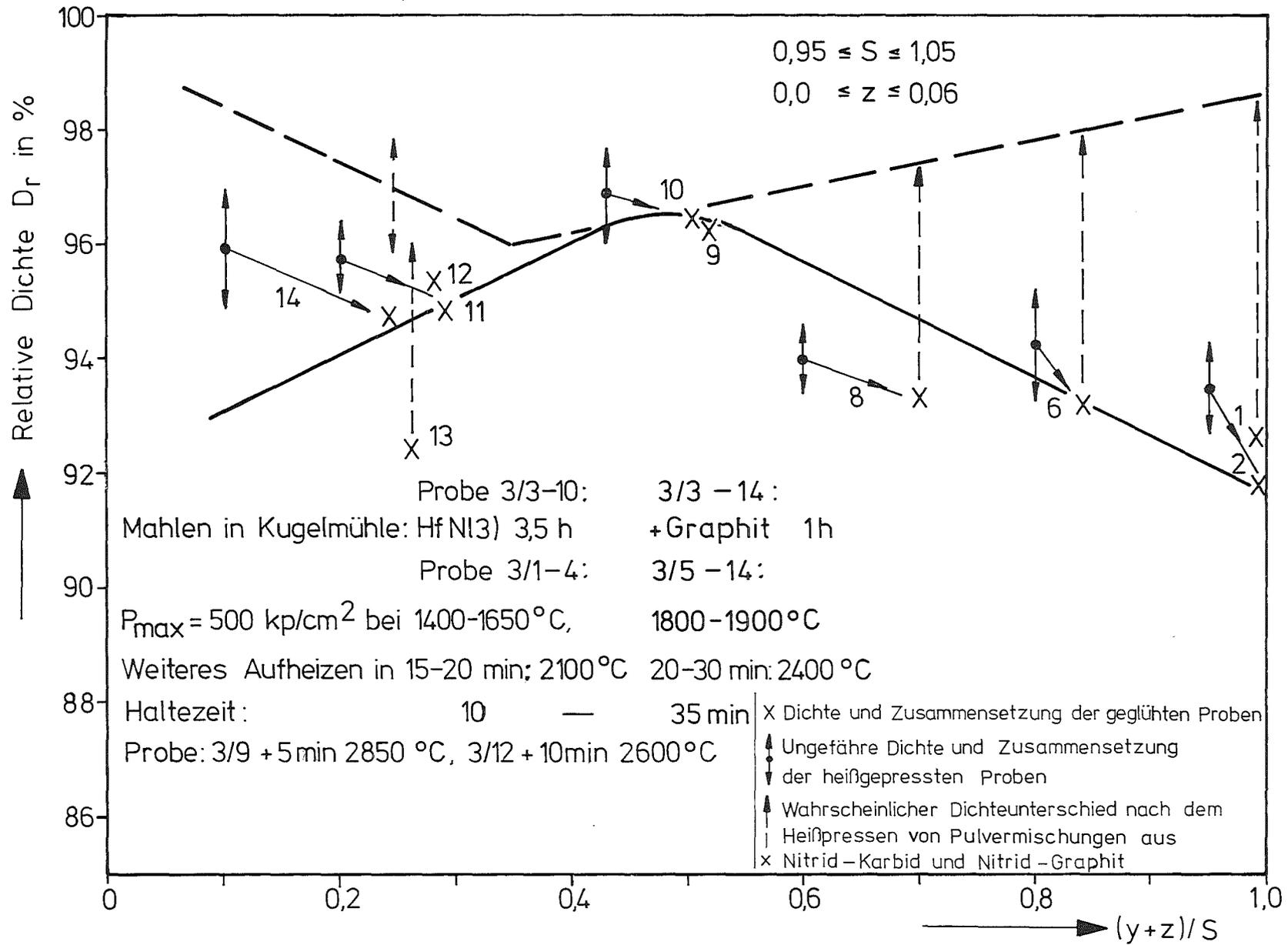


Abb. 3.9: Relative Dichte von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 3 HfN-Graphit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(y+z)/S$ .

volumen. Da Ruß bzw. Graphit eine viel geringere Dichte als  $\text{HfC}_x\text{N}_y$  hat, muß die theoretische Dichte absinken. Die Probe 3/14 G z.B. hat einen Anteil an freiem C von 0,66%. Das führt zu einer Absenkung der theoretischen Dichte um 3,2% von 12,50 auf 12,10  $\text{g/cm}^3$ , bzw. zu einer Erhöhung der relativen Dichte um diesen Betrag. Somit liegt z.B. die Dichte von 3/14 G höher als die von 3/10 G. Dadurch wird aus dem Maximum nahezu ein Minimum analog zu Abb. 3.8.

#### Reihe 5 HfC(7) - HfN(4)<sup>+</sup>

Das Ziel war, homogene, hochdichte, stöchiometrische, sauerstoffarme und einphasige Proben über den ganzen Mischkristallbereich HfC-HfN herzustellen. Sie sollen außerdem ausreichende Abmessungen zur Messung beispielsweise der elektrischen Leitfähigkeit besitzen. Aus der Versuchsreihe 1, 2 und 3 hat sich ergeben, daß hierfür gleichzeitig eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein müssen:

- 1.) homogene Mischung von feinkörnigem , aktiviertem Pulver
- 2.) hohe Preßtemperaturen  $T \leq 3000 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3.) hoher Preßdruck  $P \leq 550 \text{ kp/cm}^2$
- 4.) große Haltezeit  $t \leq 1/2 \text{ h}$  bei Maximaldruck und Temperatur
- 5.) großer Matrizendurchmesser  $d \leq 30 \text{ mm}$
- 6.) Vakuumanlage/Schutzgasbetrieb
- 7.) Vermeiden von Rissen beim Abkühlen und Ausformen.

Um die Punkte 2-6 zu erfüllen, wurde eine geeignete Heizeinrichtung für die vorhandene Drucksinteranlage IHP1 entwickelt. Bei einem gegebenen Innendurchmesser von 30 mm muß bei Anwendung von Preßdrücken bis zu  $550 \text{ kp/cm}^2$  der Außendurchmesser und die Höhe  $\geq 80 \text{ mm}$  sein, um eine ausreichende Bruch- und Kriechfestigkeit über eine höhere Standzeit zu gewährleisten.

Andererseits wird für diese Matrizen-Abmessungen bei optimaler Ankopplung zur Leistungsübertragung von maximal 50 kW bei ca. 10 kHz eine zweiwindige Induktionsspule benötigt, die einschließlich  $\text{SiO}_2$ -Schutzrohr nur noch einen Innendurchmesser von 160 mm besitzt. Damit bleibt für die Wärmedämmung in radialer Richtung noch eine Manteldicke von 80 mm übrig. Für Temperaturen bis zu  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$  kommt nur Graphit in Frage. Filz aus Graphit erzeugt den höchsten Temperaturgradienten. In axialer Richtung ist die Dämmwirkung wesentlich bestimmt durch den Durchmesser des Graphitwerkzeugs in Abhängigkeit vom Abstand von der Matrizenmitte.

---

<sup>+</sup>) s. Tab. 3.1, S. 53

In Abb. 3.10 ist der Aufbau des Preßwerkzeugs und der Wärmedämmung dargestellt. Um Funkensprühen und elektrische Bogenentladung auch bei Vakuumbetrieb zu vermeiden, muß auf eine ausreichende elektrische Isolation, vor allem der Grundplatte und des Strahlungsloches geachtet werden. Diese Anordnung gestattet außerdem ein schnelles und einfaches Wechseln der Matrize und der durch den Betrieb verbrauchten inneren Graphitfilzteile bei optimaler Wärmedämmung. Nach Abb. 3.2b entspricht der Temperatur von 2800 °C eine Leistung von weniger als 20 kW. Bei Temperaturen über ca. 2100 °C würde i.a. Schutzgas verwendet, N<sub>2</sub> für die Karbonitride, Ar für die Karbide, um das Funkensprühen, die Graphitverdampfung und die Stickstoffverluste der Probe zu verringern.

Die Ausgangspulver waren stöchiometrisches HfC(7) und HfN(4) mit einer Teilchengröße von -400 mesh.

Entsprechende Ansätze von 30 bis 50 g mit je 10% Unterschied im Karbid- zum Nitridverhältnis wurden in einem Hartmetallmahlbehälter mit einer Hartmetallkugel zwischen 12 und 24 h unter der Schutzflüssigkeit Dekalin gemahlen, abgesehen von einigen Ausnahmen mit Mahldauern von 5 h und 33 h. Nach dem Mahlen wurde das Dekalin abdestilliert.

Der Verdichtungs Vorgang erfolgte in mehreren Stufen:

- 1.) Aufheizen unter einem Vordruck von 100 kp/cm<sup>2</sup> im Vakuum zwischen 10<sup>-3</sup> und 3·10<sup>-4</sup> Torr bis zu einer Temperatur von 1600 ± 100 °C, bei einem Teil der Proben bis zu 1900 ± 100 °C. Zunächst erhöht sich der Druck etwas durch die Ausdehnung von Graphit, fällt aber dann wieder, wenn etwa die eutektische Schmelztemperatur HfC-Fe erreicht ist.
- 2.) Langsame Druckaufgabe in 3-5 min auf 300 oder 400 kp/cm<sup>2</sup>, in einigen Fällen nur etwa 200 kp/cm<sup>2</sup>. Kurz vor oder nach der Druckerhöhung wurde etwa 600 Torr N<sub>2</sub> eingelassen. Während dieser Zeit erhöhte sich die Temperatur weiter bis auf 1700 ± 100 °C bzw. auf 2100 ± 100 °C.
- 3.) Weiteres Aufheizen unter Druck, von 1700 ± 100 °C in ca. 20 min bzw. von 2100 ± 100 °C in ca. 10 min auf 2700-2800 °C.
- 4.) Haltezeit von 10-20 min bei 2700-2800 °C unter P = 400-500 kp/cm<sup>2</sup>, für 5 Proben etwa 2900 °C.

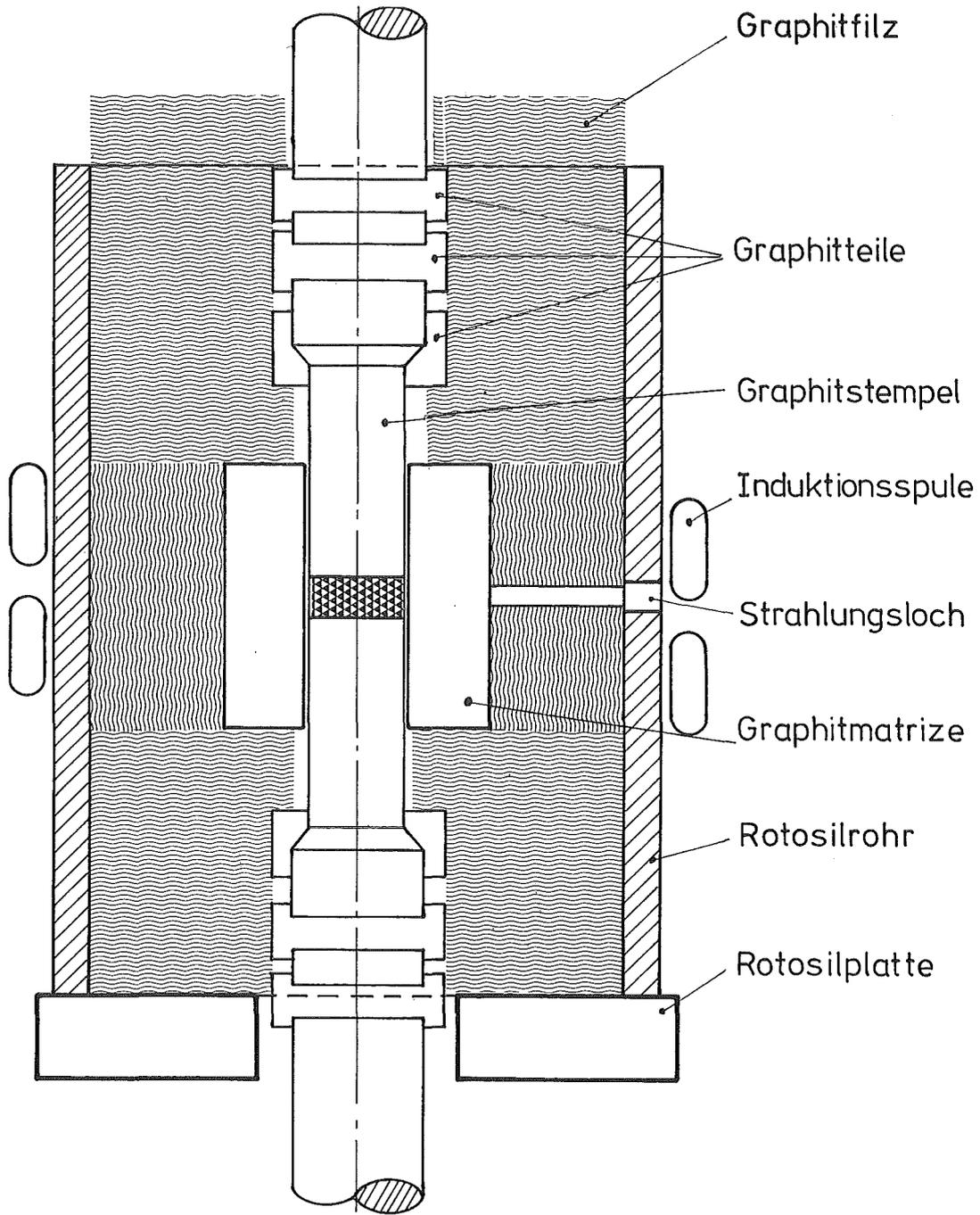


Abb. 3.10 Schematische Darstellung von  
Presswerkzeug und Wärmedämmung

- 5.) Druckabnahme bei oder etwas unterhalb der maximalen Temperatur innerhalb von 0,5-5 min auf 0 oder höchstens  $0,25 P_{\max}$ .
- 6.) Abkühlen ohne Druck oder bei schwachem mit der Temperatur abnehmendem Druck bis zu etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  in ca. 1-1,5 h.
- 7.) Weiteres Abkühlen in 3-5 h auf Raumtemperatur ohne Druck.

In Abb. 3.11 ist die relative Dichte der Karbonitride als Funktion des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts aufgetragen. Die Kurve hat wieder die gleiche Form wie in Abb. 3.8. Die relative Dichte der Proben hat sich beim Glühen bis auf einige Ausnahmen nicht geändert. Die relativ hohe Sauerstoffkonzentration in zwei stickstoffreichen Proben ist mit einer geringeren Verdichtung verknüpft. Erstens behindert der Sauerstoff wegen Verringerung von Plastizität und Diffusionsgeschwindigkeit das Sintern wie aus den Eigenschaften der Karboxidproben hervorgeht; zweitens vermindert die in Abschnitt 4.5.1 untersuchte und analysierte Komplexoxidphase wegen ihrer geringeren Dichte die mittlere Dichte der Probe.

Die relativen Dichtewerte der Nitride sind strenggenommen untere Grenzwerte, da bei der Bestimmung der theoretischen Dichte von HfN zunächst von einem vollbesetzten Metalluntergitter ausgegangen wurde. Wie weiter unten (Abschnitt 4.2 und 4.4) gezeigt wird, beweisen gerade die hohen experimentell bestimmten Dichtewerte, daß die Metalleerstellenkonzentration nicht größer als 3,5% sein kann, somit also auch der größtmögliche, systematische Fehler bei der theoretischen Dichte gleich oder kleiner als ca. 3,5% ist. Die oberhalb der durchgezogenen Kurve in Abb. 3.11 etwa auf einer Horizontalen liegenden Messpunkte stammen von Proben, die nach Zwischenvermahlung des schon homogenen Pulvers zum zweitenmal heißgepreßt worden sind. Das bedeutet, daß der Verlauf der Verdichtung und die Enddichte der anderen Proben durch die Reaktion Karbid-Nitrid stark beeinflusst wird. Bei den zweifach heißgepressten Proben werden nahezu unabhängig von der Zusammensetzung des homogenen Mischkristallpulvers ähnliche Dichtewerte erreicht. Dabei ist zu beachten, daß der Dichteunterschied bei allen nur einmal gepressten Proben maximal 2,5% beträgt.



Die größte Schwierigkeit bestand nun darin, beim Abkühlen von den hohen Temperaturen und der Entlastung von den hohen Drücken die Rißbildung zu vermeiden und die Proben anschließend ohne Beschädigung auszuformen. Zunächst wurde vor dem Einbringen des Pulvers die Matrizeninnenwand und die Stempel mit Bornitrid-Pulver (BN) bestrichen, um starke Diffusionszonen zu vermeiden. Jedoch reagiert bei Temperaturen größer als 2500 °C das BN vollständig mit dem Graphit und möglicherweise etwas mit der Probe.

Trotz Einhaltung eines sehr langwierigen und aufwendigen Abkühl- und Entlastungsprogramms, und anschließendem vorsichtigem Heraussägen der Probe aus der Matrize gelang es bei den stickstoffreichen hochdichten Presslingen oft nicht, die kritischen Rißspannungen zu unterschreiten. Diese Proben wurden nach Zwischenvermahlung nochmals heißgepreßt.

Aus diesen Gründen wurde ein Verfahren [52] entwickelt, das die Nachteile der bekannten Drucksintervverfahren vermeidet. Es gestattet, hochdichte und homogene Formkörper rissfrei herzustellen und gewährleistet bei Anwendung geeigneter Temperatur-Druck-Programme selbst mit Maximaltemperaturen bis zu 3000 °C und Maximaldrücken bis zu 550 kp/cm<sup>2</sup> ein rasches, die Matrize und die Preßlinge schonendes Ausformen der Preßlinge, außerdem die Wiederverwendung von Matrize und Führungsstempel ohne Nachbearbeitung. Das zu verdichtende Pulvergemisch wird vor dem Drucksintervvorgang in einen verschleißbaren, in die Matrize einpaßbaren Einsatz aus Graphitfolie, eingebracht (Abb. 3.12). Es wird zunächst in loser Schüttung oder unter schwachem Druck vorgepreßt, in dem Einsatz gasdicht oder gasdurchlässig je nach Bedarf verpaekt und danach dieser in die Matrize - wieder entnehmbar - eingesetzt. Der Einsatz bestand bei der Durchführung der Versuchsreihen 6-13 aus einem äußeren und einem inneren Mantel aus mehreren dünnen Graphitfolien, zwei innerhalb des äußeren Mantels verschiebbaren Druckübertragungsstempeln aus Graphit und mehreren dünnen Graphit-Stirnfolien. In einer Art der Ausführung ist zwischen dem äußeren Mantel und der Matrize ein Graphitrohr angeordnet. Eine andere Art ist dadurch gekennzeichnet, daß der äußere Mantel an seinen Rändern zur Entgasung des Pulvers bzw. zur Entfernung von Feuchtigkeit und/oder Verunreinigungen aus dem Pulver Kerben oder Schlitze und die Stirnfolien Einschnitte aufweisen, und daß die Kerben oder Schlitze und die Einschnitte dreimal jeweils um einen Winkel von 120 Grad versetzt angeordnet und etwa bis zur Höhe des inneren Mantels ausgebildet sind.

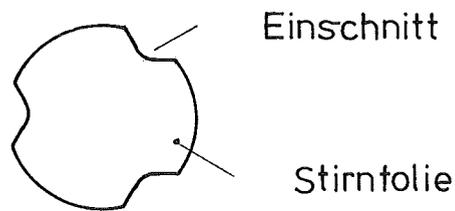
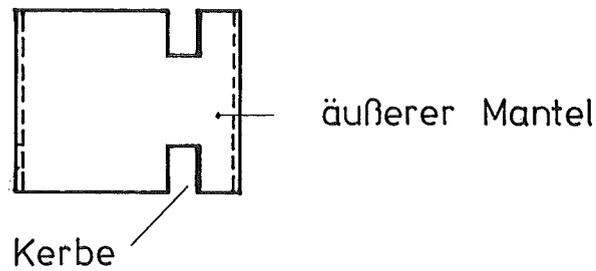
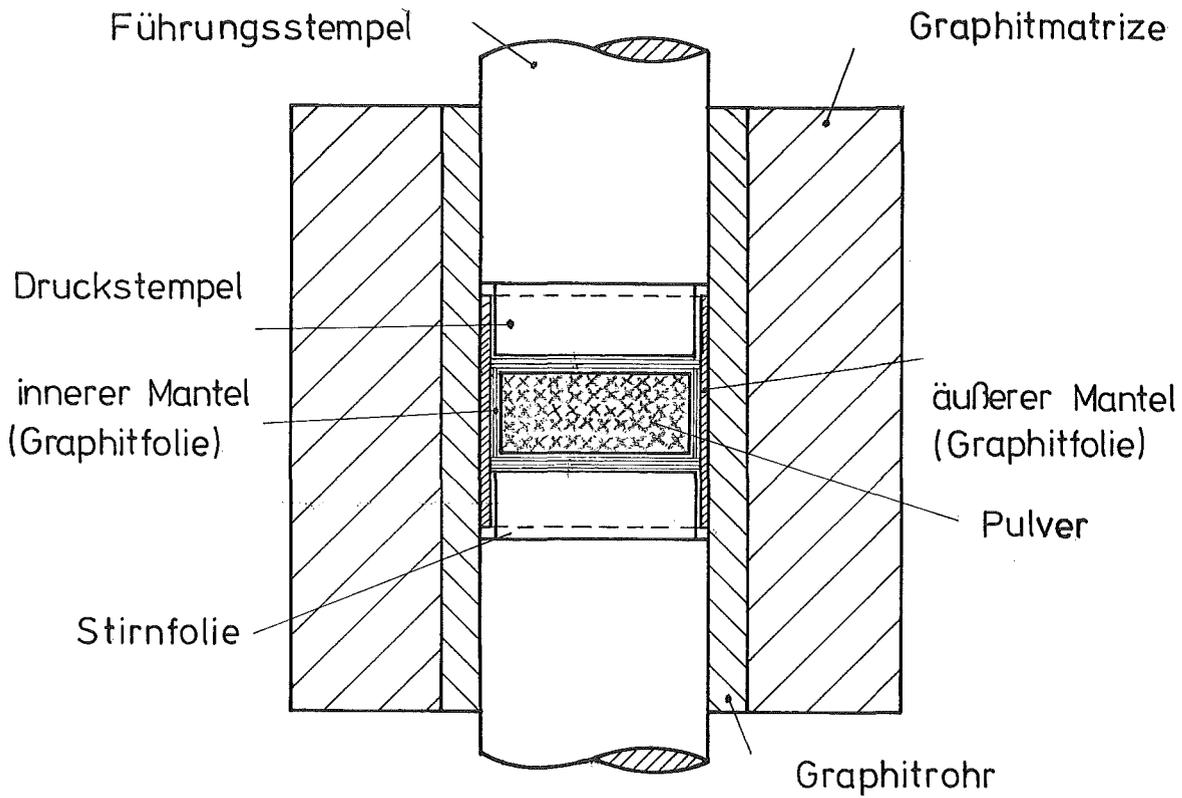


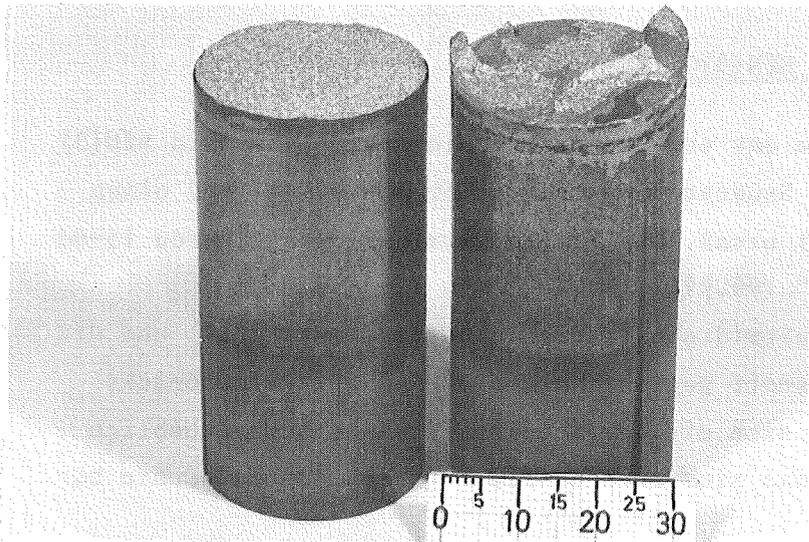
Abb. 3.12 oben: Graphitmatrize mit Graphitrohr, Einsatz mit Druckstempeln und Führungsstempel (nur teilweise dargestellt).  
Mitte: Äußerer Mantel aus Graphitfolie mit 3 Kerben  $3 \times 120^\circ$  versetzt.  
unten: Stirnfolie aus Graphit mit 3 Einschnitten  $3 \times 120^\circ$  versetzt.

Die entscheidenden Vorteile des Verfahrens sind:

Das Pulver kommt nicht mit der Innenwand der Matrize oder des Einsatzrohres in Berührung. Die anisotropen Eigenschaften des Einsatzes aus Graphit-Folie vermindern die Wandreibung zwischen Einsatz und Innenwand der Matrize, verringern hierdurch das Eindiffundieren von Kohlenstoff in den Formkörper und damit ein Aufkarburieren seiner Oberfläche, verhindern das Verkleben der Formkörper mit der Matrize durch Ausbildung starker Diffusionszonen und vermeiden ein Zerreißen der Formkörper nach dem Drucksintern wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten. Abb. 3.13 veranschaulicht den Unterschied zwischen dem üblichen und dem neuartigen Heißpressverfahren.

#### Wärmebehandlung der Proben

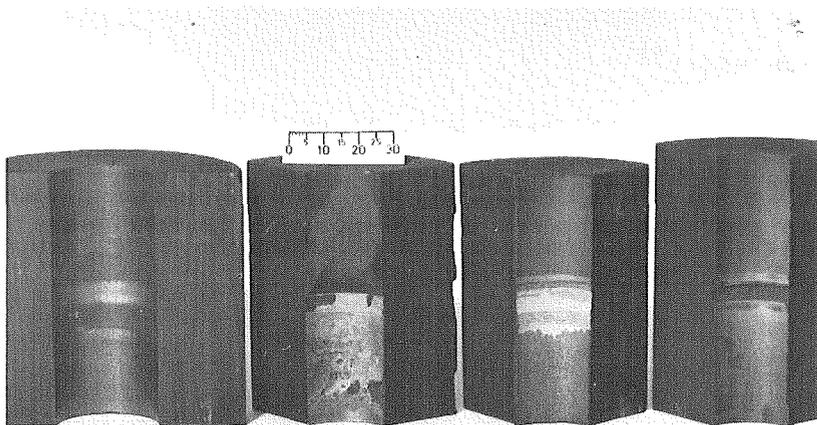
Nach dem Heißpressen wurden die Karbonitridproben 15 h in einem Degussa Sinterofen VSL unter in 1 atm  $N_2$ , "Stickstoff reinst" (99,998%), Fa. Messer Griesheim, geglüht. Das zylinderförmige, senkrecht stehende Netzheizelement, das Chargiergestell und der innere Teil des Strahlenschutzschirms bestand aus Wolfram. Wolfram bildet bei Temperaturen über  $1400^\circ C$  weder reine Nitride noch Mischnitride mit  $HfN$  [234], die Reaktion mit  $HfC_{1-y}N_y$  ist, wenn überhaupt, nur sehr gering nach eigenen Untersuchungen. Dagegen ist das Eindiffundieren von W in die stickstoffreichen Proben nicht zu vernachlässigen. Deshalb wurden die Proben im Ofen auf W-Halbringen mit sehr kleiner Berührungsfläche gelegt und nach dem Glühen so tief abgeschliffen, bis die Diffusionszone verschwunden war. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von  $30^\circ C/min$  im Vakuum bis  $1500$  bzw.  $2000^\circ C$  aufgeheizt, nach Stickstoffeinlaß wurde die Temperatur auf  $2100^\circ C$  erhöht. Die Abkühlung erfolgte bis  $1400^\circ C$  im Stickstoff, anschließend im Vakuum bis  $800^\circ C$  mit einer Geschwindigkeit von  $10^\circ C/min$ . Die Proben kühlten sich nach Abschalten der Heizung mit dem Ofen innerhalb von etwa 4 h auf Raumtemperatur ab. Durch das Evakuieren unterhalb von  $1400^\circ C$  sollte das Aufnitrieren der Oberfläche und möglicherweise von inneren Oberflächen vermieden werden. Der Zweck der Wärmebehandlung war im wesentlichen, die Proben spannungsfrei zu glühen, wenn möglich den Sauerstoffgehalt zu verringern, noch bestehende geringe Konzentrationsunterschiede am Rand auszugleichen, und noch vorhandene Reste von Bindemetallen herauszudampfen. Wegen der relativ geringen Temperatur und der hohen Probedichte können jedoch die in einigen Proben auftretenden, höchstschmelzenden Hafniumoxidphasen nicht aufgelöst oder reduziert werden im Gegensatz zu einigen porösen, langzeitgeglühten Presslingen der Reihen 2 und 3.



a) Konventionelles  
Heißpressverfahren:  
Graphitstempel mit fest-  
haftender Probenschicht  
(links) und fest-haftendem  
Probenstück (rechts)  
Probe 30% HfC(7)-70% HfN(4)  
2800 °C/500 kp/cm<sup>2</sup>/15 min



b) Neues Heißpressverfahren:  
uerer Mantel aus Graphit-  
folie (links) Nitridprobe  
zwischen Stirnfolie und  
Druckbertragungsstempel  
aus Graphit (rechts)  
(Probe: 100% HfN(4) 2900°C/  
400 kp/cm<sup>2</sup>/15 min, D<sub>R</sub>=96,4%



c) Herausgesagte Matrizen-  
teile von links nach rechts:  
a) nach neuem Verfahren  
gepretes Karbonitrid  
b) und c) nach konventionell  
Verfahren gepreßte Karbo-  
nitride  
d) nach konventionellem  
Verfahren gepretes  
Karbid

**Abb. 3.13:** Gebrauchte Graphitteile nach konventionellem und neuem Heipressver-  
fahren

### Reihe 10 HfC(7) - HfN(3) bzw. HfN(3)G

Bei dieser Versuchsreihe wurde das etwas unterstöchiometrische Nitrid HfN(3) verwendet, das eine geringere Sauerstoffkonzentration als HfN(4) und einen ähnlichen Fe-Gehalt wie HfC(7) besaß. Die Karbid-Nitrid-Einwaage wurde 15-60 min trocken unter "Ar-Spezial" (99,995%) gemischt.

Die Ausgangsmischung einiger nitridreicher Proben bestand aus HfC(7) und HfN(3)G, das 15 h bei 1200 °C im Stickstoff geglüht wurde, um den Stickstoffdefekt auszugleichen. Leider erhöhte sich mit dem Stickstoffgehalt auch erheblich die Sauerstoffkonzentration, was sich auch in einer geringeren Enddichte bemerkbar machte.

Die relative Enddichte ist als Funktion des relativen Stickstoff- und Sauerstoffgehalts  $(y+z)/S$  in Abb. 3.14 aufgetragen. Da HfN(3) unterstöchiometrisch ist, wurde auch die "Stöchiometrie"  $S = x+y+z$  für die entsprechenden Proben angegeben.

Durch Anwendung einer Temperatur von 2950 °C und eines Druckes von 500 kp/cm<sup>2</sup> über etwa 1/2 h konnten durch nahezu gasdichte Verpackung aus dem schwach unterstöchiometrischen Nitrid HfN(3) und (später auch) aus HfN(5) polykristalline Proben mit Einkristallen von bis zu etwa 2 mm Durchmesser hergestellt werden.

### 3.2.2 Unterstöchiometrische Hafniumkarbonitride $\text{HfC}_x\text{N}_y$

Unterstöchiometrische Hafniumkarbonitride wurden durch Reaktionsdrucksintern von Pulvermischungen aus HfC, HfN und Hf-Metall gewonnen. Durch den Zusatz an Hf-Metall sollte gleichzeitig das Sintern erleichtert und das Kornwachstum gefördert werden.

### Reihe 6 HfC(7) - HfN(4) - 10 g/o Hf(1)<sup>+)</sup>

Sechs Pulvermischungen zu je 50 g mit je 10% Hafniummetall Hf(1) wurden vor dem Heißpressen 23+3 h in der Kugelmühle unter Dekalin gemahlen. Die vier stickstoffreichen Proben wurden zunächst nach dem alten und nach Zwischenvermahlen nochmals nach dem neuen Verfahren heißgepreßt.

---

<sup>+)</sup> s. Tab. 3.1, S. 53

Die Dichtewerte sind in Abb. 3,14 mit den Werten der Reihe 10 eingetragen. Nach der Auswertung der chemischen und röntgenografischen Analyse hat sich gezeigt, daß während des ersten und zweiten Heißpressens und der anschließenden 15-stündigen Wärmebehandlung in Ar für die drei kohlenstoffreichen und in 0,01 atm N<sub>2</sub>/0,99 atm Ar für die drei stickstoffreichen Proben die Stöchiometrie sich in drei Stufen bis nahezu 1 erhöht hat.

Lediglich die Karbidprobe hat noch eine Leerstellenkonzentration von 0,04. Obwohl bei dieser Reihe etwas größere Streuungen in der Dichte auftreten, liegt auch hier wieder ein Dichteminimum ungefähr bei der gleichen Konzentration wie in Reihe 10 oder 5 vor. Die zweimal gepreßten Proben haben eine höhere vom N- zu C-Verhältnis nahezu unabhängige Dichte.

Reihe 7 und 8 HfC(7) - HfN(4) - 20 g/o bzw. 30 g/o Hf(2) <sup>+</sup>

Analog zu Reihe 6 wurden entsprechende Pulvermischungen mit je 20 bzw. 30 g/o Hf(2) angesetzt; das sich vor allem durch einen höheren Sauerstoffgehalt von Hf(1) unterscheidet, obwohl es als in der Qualität zu Hf(1) gleichwertig geliefert wurde.

Die Preßlinge sind praktisch 100% dicht, bis auf eine Probe, was auf zu schnelle Entlastung bei maximaler Temperatur zurückgeführt werden kann. Diese Probe zeigte nach dem Ausformen und Zersägen Kanäle, die sich in Form von Spiralen in der Preßrichtung durch die Probe zogen. Nach dem Entlasten auf 60 kp/cm<sup>2</sup> bei 2830 °C war der Dampfdruck offenbar größer als der mechanische Druck. Da der Einsatz gasdicht verschlossen ist, konnte sich das Gas zunächst nur durch Bildung von Hohlräumen in den Proben und an der Probenoberfläche sammeln.

Die Abweichungen von der theoretischen Dichte liegen zwar wie bei beiden Reihen im Bereich der Fehlergrenzen, der absolute Fehler beträgt etwa 0,5% und der relative Fehler etwa 0,2%; dennoch fällt beim Auftragen der Dichte gegen den relativen Stickstoff- und Sauerstoffgehalt in Abb. 3.15 ein schwaches Minimum auf. Dieses Minimum scheint sich mit der Leerstellenkonzentration zu höheren Stickstoff-Gehalten in der Folge der Reihen 5, 10, 7 und 8 zu verschieben.

---

<sup>+</sup>) S. Tab. 3.1, Seite 53

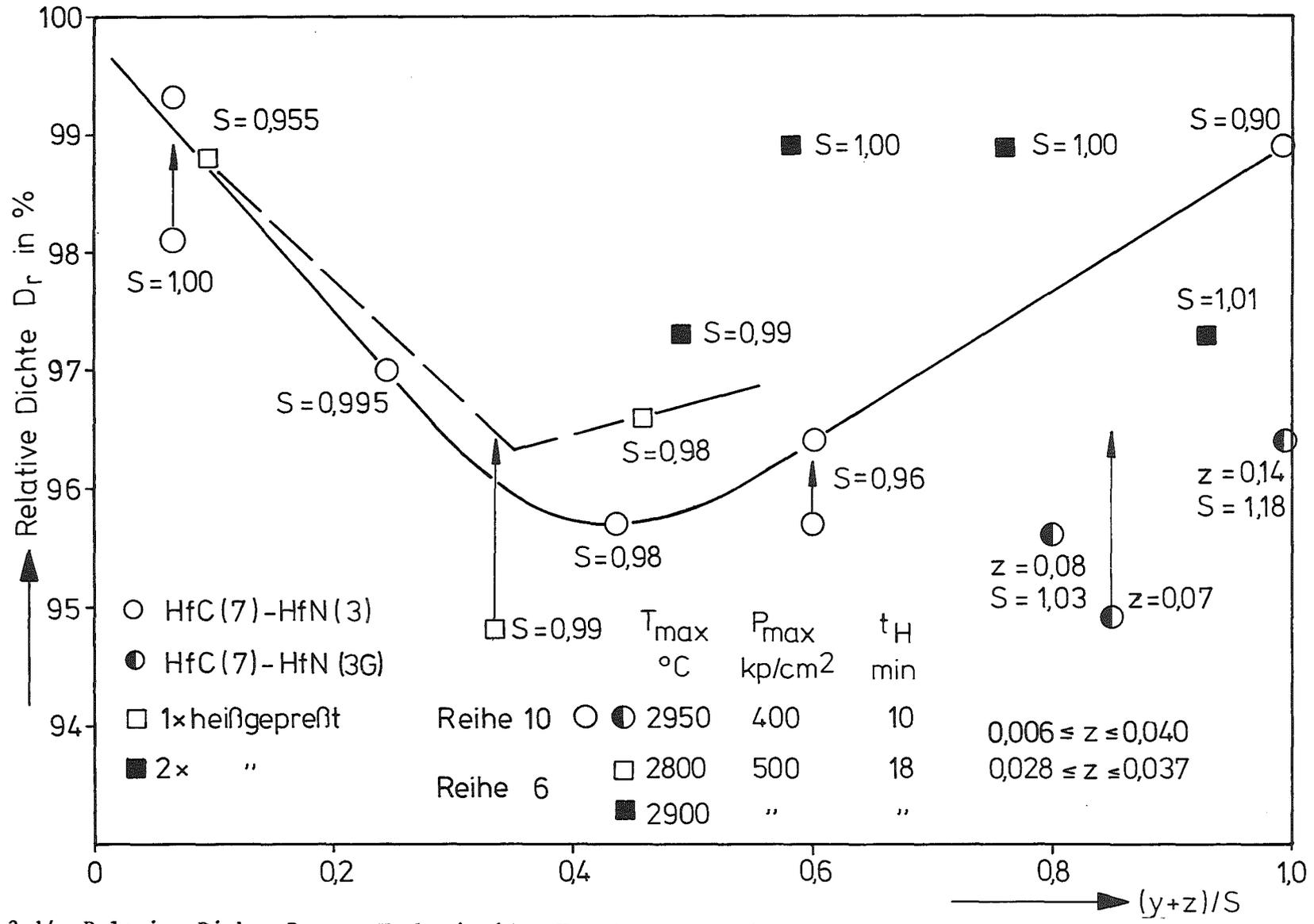


Abb. 3.14: Relative Dichte  $D_r$  von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihen 10 und 6 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(y+z)/S$ ,  $S=x+y+z$ .

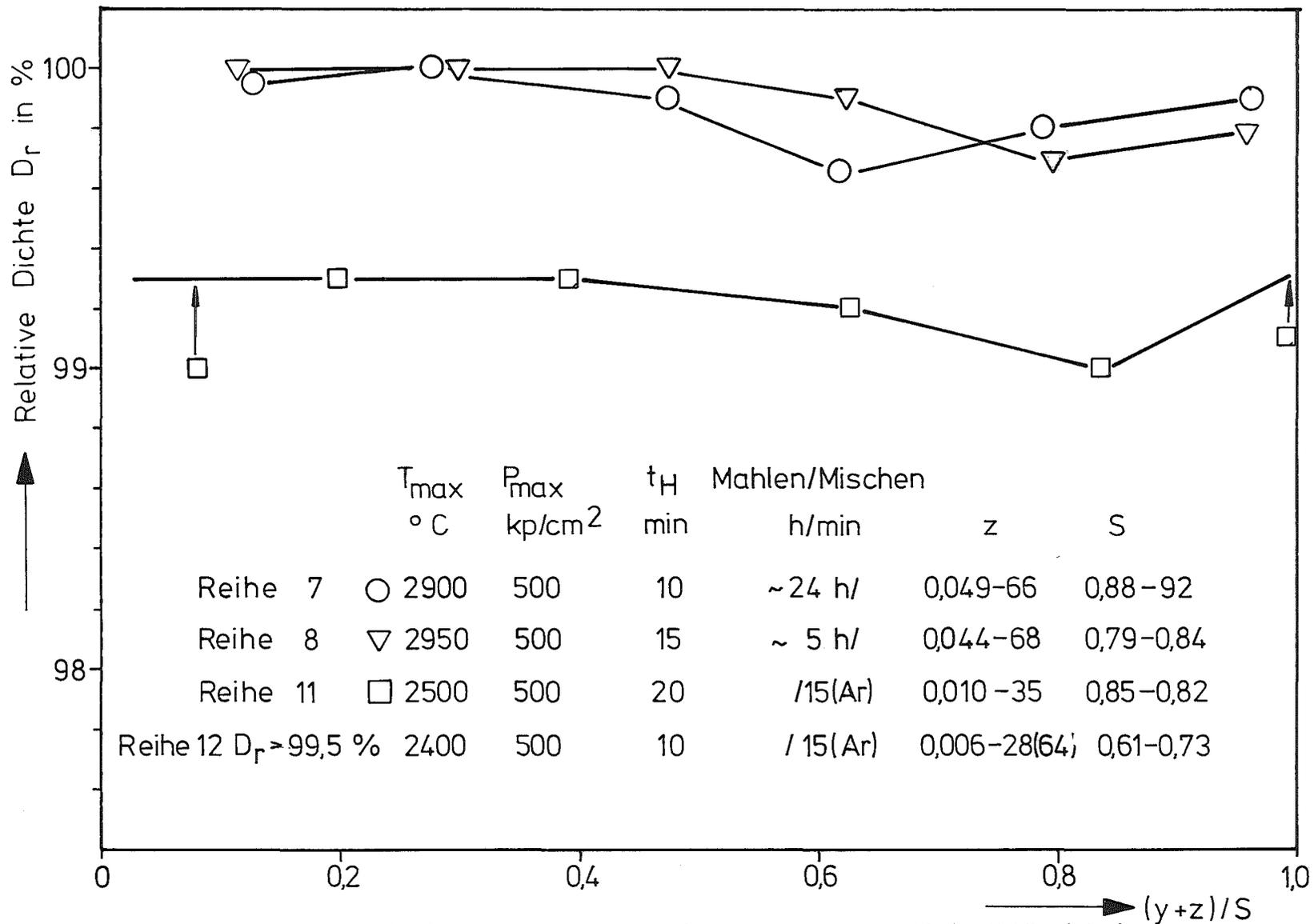


Abb. 3.15: Relative Dichte  $D_r$  von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihen 7, 8, 11 und 12 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(y+z)/S$ .

Reihe 11 und 12 HfC(7) - HfN(6/5) - Hf(3)<sup>+</sup>

Um den Gehalt an Sauerstoff und Fremdmetallen zu verringern, wurde noch eine unterstöchiometrische Reihe mit reinerem Ausgangsnitrid HfN(6) bzw. (5) und Metall Hf(3) hergestellt. Zur Darstellung der Reihe 5 mit Hilfe des stöchiometrischen Nitrids HfN(4) wurde dessen stärkere Verunreinigung in Kauf genommen, um die durch N-Defekt hervorgerufenen Nachteile bei der Reihe 2 zu vermeiden. Je reiner das Ausgangsnitrid ist, desto größer ist im allgemeinen der Stickstoffdefekt, was von der Hochtemperatur-Nitrierung des Metalls oder einer reduzierenden Hochtemperaturglühung des Nitrids bei Temperaturen größer als 1500 °C herrühren kann. Um eine gleichbleibende Leerstellenkonzentration (15-18%) zu erzielen, wurde mit zunehmendem Nitridanteil der Stickstoffdefekt des Ausgangsnitrids durch einen von 17 auf 5 g/o abnehmenden Metallzuschlag ausgeglichen.

Die Proben wurden im Vakuum heißgepreßt, die Druckaufgabe erfolgte erst oberhalb des Schmelzpunktes von Hf-Metall bei etwa 2300 °C (bei der Nitrid-Probe aus HfN(5) bei 2150 °C), um die Reinheit der Proben zu verbessern.

Um Funkensprühen, Lichtbogenentladungen (dadurch verursachte Beschädigungen der Induktionsspule) und übermäßiges Verdampfen und Zusammenbacken des Graphitfilzes im Vakuum zu vermeiden, wurde die Maximaltemperatur auf etwa 2500 °C beschränkt. Die damit verbundene Restporosität von etwa 1% ist so gering, daß dadurch die Eigenschaftsmessungen nicht wesentlich gestört werden.

Die Abkühlung der Proben erfolgte sehr langsam, zunächst mit abnehmendem Druck bis etwa 1900 °C, dann ohne Druck innerhalb von etwa 8 h, um Hochtemperaturgitterfehler auszuheilen und innere Spannungen zu vermeiden. Nur die Karbidproben wurden 100 h bei 2100 °C im Hochvakuum geglüht, da bei ihnen keine merklichen Stöchiometrieänderungen zu erwarten waren.

Es gelang bei einer Einwaage von nur 30g einwandfreie Scheiben mit einem Durchmesser von 27,5 mm bei nur 3-4 mm Höhe ( $h/d \geq 1/9$ ) ohne Änderung der Zusammensetzung dicht heißzupressen und ohne Beschädigung auszuformen.

---

<sup>+</sup>) s. Tab. 3.1, S. 53

Daraus ergeben sich mehrere Vorteile:

- 1.) Gezielte Herstellung der gewünschten Zusammensetzung
- 2.) Verzicht auf aufwendige chemische Analyse
- 3.) Geringer Materialverbrauch
- 4.) Das axiale Pressen geht mit  $h/d$  gegen 0 in das isostatische (genauer isobare) Pressen über, d.h. die räumliche Dichteverteilung geht von einem parabolischen Hyperboloid in einen geraden Zylinder über. Dieser Umstand hat hier eine größere Bedeutung als in anderen Versuchsreihen, in denen wesentlich höhere Temperaturen angewandt wurden, wodurch das Material während des Drucksintervorgangs nahezu plastisch war.
- 5.) Die Dichte ist nach Abb. 3.15 ungefähr konstant bei 99% bis auf ein schwaches Minimum, das etwa an der gleichen Stelle knapp rechts vom Minimum der Reihe 8 liegt in Übereinstimmung mit der ungefähr gleichen Leerstellenkonzentration in beiden Reihen, im stickstoffreichen Gebiet ist die Defektkonzentration in Reihe 11 etwas größer.

Aus den gleichen Ausgangsstoffen wie bei Reihe 11 wurde noch eine unterstöchiometrische Probenreihe mit Hf-Metallgehalten zwischen 20 und 43% gepreßt, um Herstellung und Eigenschaften von Karbonitriden an der Phasengrenze bzw. in mehrphasigen Bereichen zu untersuchen, und um den Existenzbereich der kubischen  $\delta$ -Phase in Abhängigkeit vom Verhältnis N/C unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts festzulegen.

Da alle Proben zweiphasig sind, war eine exakte Dichtebestimmung nicht möglich. Aus Schliffbildern kann man abschätzen, daß die Porosität kleiner als 0,5% ist.

### 3.2.3 Stöchiometrische Hafniumoxikarbide

(Reihe 13  $\text{HfC}(7)\text{-HfO}_2\text{-Hf}(2)$  )

Einige stöchiometrische Hafniumoxikarbide wurden durch Heißpressen von Pulvermischungen aus Hafniumkarbid  $\text{HfC}(7)$ , Hafniumoxid  $\text{HfO}_2$  und Hf-Metall  $\text{Hf}(2)$  hergestellt. Trotz der relativ hohen, in Abb. 3.16 angegebenen Drucksinterparameter sind noch Oxidphasenanteile und Reste von  $\alpha$ -Hf (siehe Abschnitt 4.3 und 4.5) in den Proben zu finden.

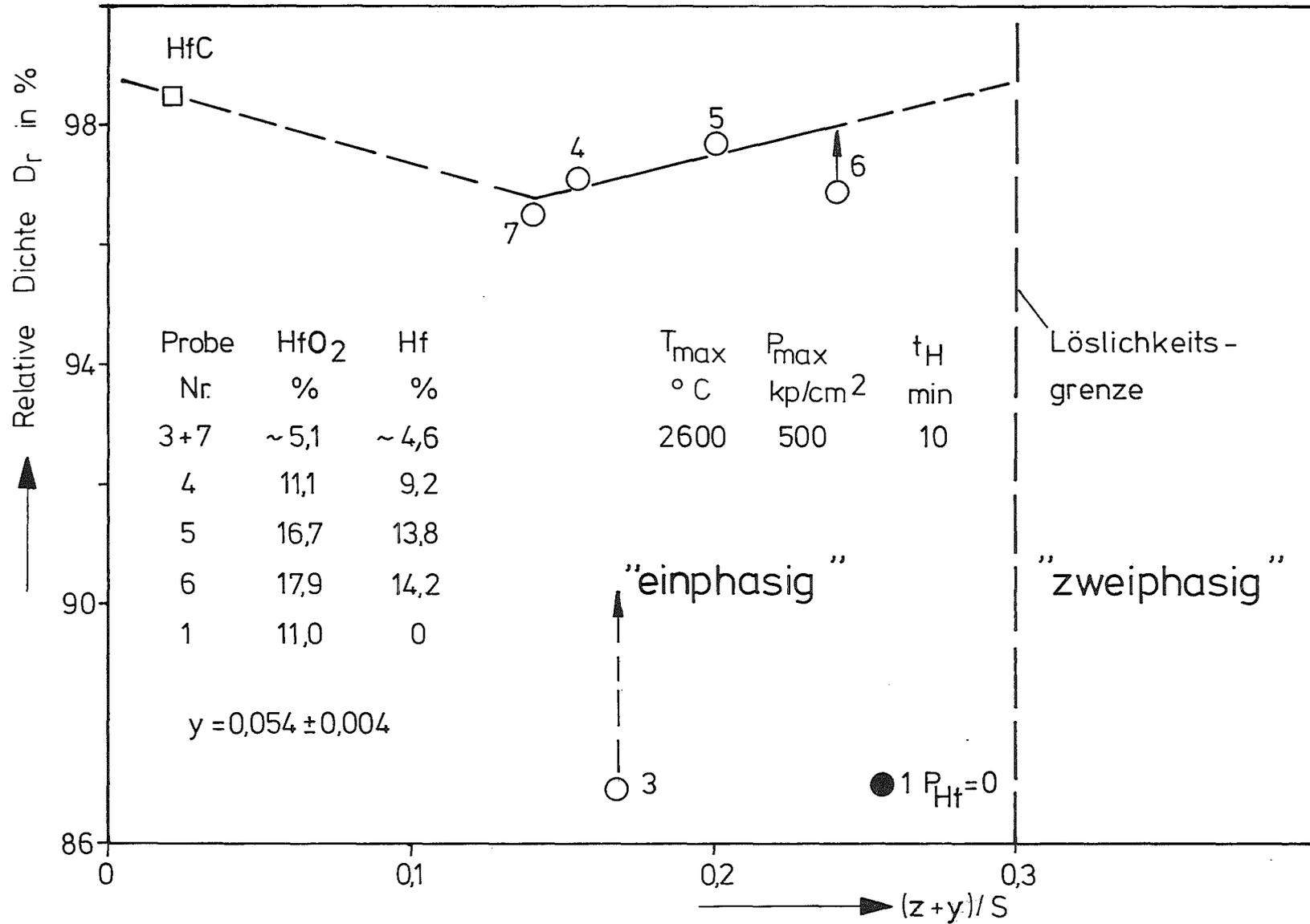
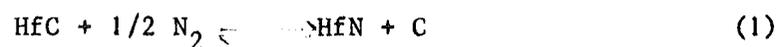


Abb. 3.16: Relative Dichte  $D_r$  von Karboxiden  $HfC_{x-z}O_yN_y$  der Reihe 13 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(z+y)/S$  bei konstantem  $y = 0,054$ ;  $S=x+y+z$ .

Hierdurch war erstens die Bestimmung der relativen Dichte nicht ganz eindeutig; zweitens liegen die Endzusammensetzungen der Proben relativ dicht beieinander, wie aus Abb. 3.16 zu ersehen ist. Die Lage der Proben kennzeichnet die Zusammensetzung der Matrix -der kubischen  $\delta$ -Phase. Bei  $(z+y)/S = 0,14$  tritt ein Minimum in der Dichtekurve der Proben auf, die unter ähnlichen Bedingungen hergestellt worden sind. Bei einer Probe (13/3) war die maximale Temperatur wesentlich kleiner, bei einer anderen Probe (13/1), die den höchsten Sauerstoffgehalt hat, wurde außerdem auf Hf-Metall-Beimischung verzichtet. Das relative Minimum könnte durch die mit steigendem Oxidanteil abnehmende und Hafniumanteil zunehmende Plastizität und Diffusionsgeschwindigkeit während des Sintervorgangs erklärt werden, wobei ab einer bestimmten Konzentration der Einfluß von Hafnium überwiegt.

### 3.3 Stöchiometrische Karbonitride aus vorgebildeten Karbonitridpulvern mit Zusätzen

Als letzte Reihe wurden einige Proben aus Pulvern heißgepreßt, die vorher durch Glühen im Autoklav bis zu Drücken von 100 atm oder im Sinterofen bei 1 atm Stickstoff bis zu einem bestimmten Stickstoffgehalt aufnitriert wurden. Die Ausgangskarbide sind wesentlich reiner als die Ausgangsnitride, sowohl was den Sauerstoffgehalt im Hartstoffgitter als auch oxidische Verunreinigungen betrifft. Daher wurde auf zwei Wegen versucht, durch Reaktion von Karbid mit  $N_2$  nach der Formel



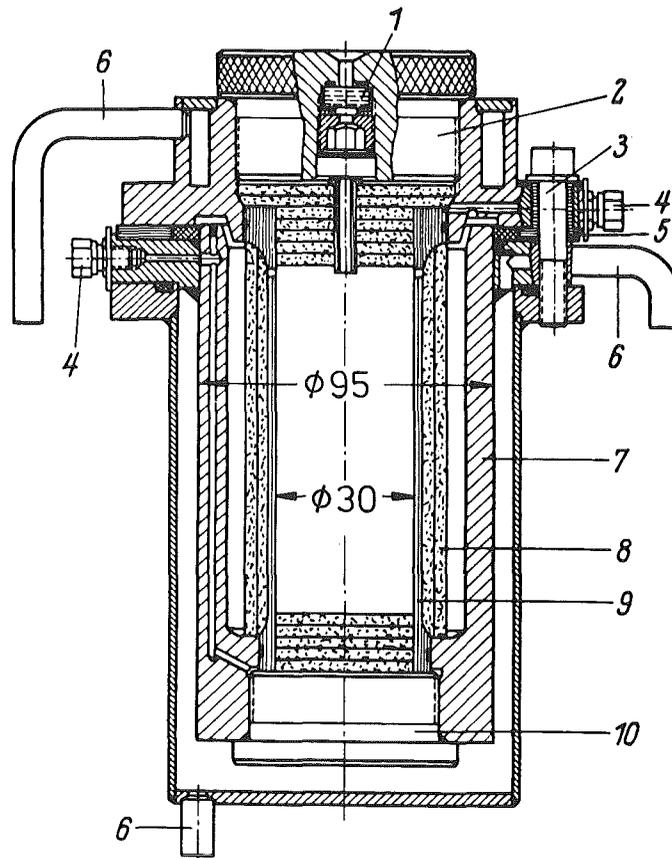
ein Karbonitrid mit größtmöglichem Stickstoffgehalt zu erzielen. Dadurch könnte der zuzusetzende Nitridgehalt bei gleicher Endzusammensetzung wesentlich gesenkt werden. Dabei sollte geprüft werden, ob aus mehr oder weniger homogenen, ungefähr stöchiometrischen, vorgesinterten und passiven Karbonitridpulvern homogene und dichte Proben heißgepreßt werden können. Daneben sollten Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt werden.

### 3.3.1 Reaktion von HfC im Autoklav

Zu diesem Zweck wurde ein Mitteldruckautoklav der Firma Degussa, Hanau, aufgebaut und in Betrieb genommen. Der maximale Druck ist 100 atü; die Temperatur, die durch ein Graphitheizelement mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Höhe von 150 mm und Wärmedämmung aus Graphitfilz erzeugt wird, ist maximal 3000 °C unter Betriebsbedingungen. Die Temperatur wird mit einem Brau-Infra-thermopyrometer gemessen, das über eine Thyristorsteuerung automatisch die von einem 80 kVA Tamman-Ofen gelieferte Leistung regelt. Bei hohen Drücken und längeren Reaktionszeiten sind nur ungefähre Temperaturangaben möglich. Abb. 3.17 zeigt einen Schnitt durch den Autoklav und Abb. 3.18 das Schema der Anlage.

HfC(7) wurde bei drei verschiedenen Bedingungen im Autoklav mit N<sub>2</sub> reagiert. In Tab. 3.2 stehen die Versuchsbedingungen und die Endzusammensetzung der Proben, der kleine O-Gehalt  $z \leq 0,01$  ist in der N-Konzentration  $y$  enthalten. Bei einem Druck von 100 atm N<sub>2</sub> liegt das Gleichgewicht für  $\approx 2300$  °C bei  $y = 0,245$ . In der Probe A3 hat sich kein Gleichgewicht eingestellt, da während der ersten Reaktionsstufe nur relativ wenig Stickstoff eingebaut wurde und während der zweiten die Reaktionsgeschwindigkeit bei  $\approx 1600$  °C zu langsam ist, um das Gleichgewicht zu erreichen. Nach der Röntgenanalyse hat das Pulver im wesentlichen zwei verschiedene Konzentrationen. Der Schwerpunkt liegt bei  $y = 0,283$ . Leider verlieren diese Proben beim Heißpressen umgekehrt wieder einen Teil des Stickstoffs durch Reaktion des Karbonitrids mit dem zuvor ausgeschiedenen freien Kohlenstoff, da bei den hohen Temperaturen das Gleichgewicht ganz auf der Karbidseite liegt. Nach dem Heißpressen der Probe A3 ist die Stickstoffkonzentration noch geringer als die der Probe A2, was sowohl vom nur äußerlichen Aufnitrieren der Karbidkörner im Autoklav als auch von einem höheren freien Kohlenstoffanteil herrühren kann.

In Abb. 3.19 ist die Abhängigkeit der Stickstoffgleichgewichtskonzentration von der Reaktionstemperatur und vom Stickstoffdruck dargestellt im Vergleich zu Untersuchungen von Kieffer u.a. [195] mit ähnlichem Autoklav und Portnoi und Levinskii [193] mit einem Tammanofen. Die Ergebnisse unterscheiden sich wesentlich, die Stickstoffgleichgewichtskonzentration nach Kieffer u.a. scheinen zu tief und nach Portnoi u.a. zu hoch zu liegen. In jedem Fall nimmt aber der Gleichgewichtsdruck bei konstantem  $y$  sehr stark mit der Temperatur zu, z.B. für  $y = 0,27$  von 1 at auf etwa 500 at, wenn die Temperatur von 1400 auf 2400 °C gesteigert wird.



- 1 Quarzfenster
- 2 Schraubdeckel mit Quarzfenster
- 3 Schrauben
- 4 Druckgasanschluß
- 5 Elektrische Isolierung
- 6 Kühlwasseranschluß
- 7 Drucktopfwandung
- 8 Graphitfilz
- 9 Kohleheizrohr
- 10 Bodenplatte

Abb. 3.17: Hochtemperatur-Mitteldruckautoklav 3000 °C, 100 atü,  
Bauart Degussa.

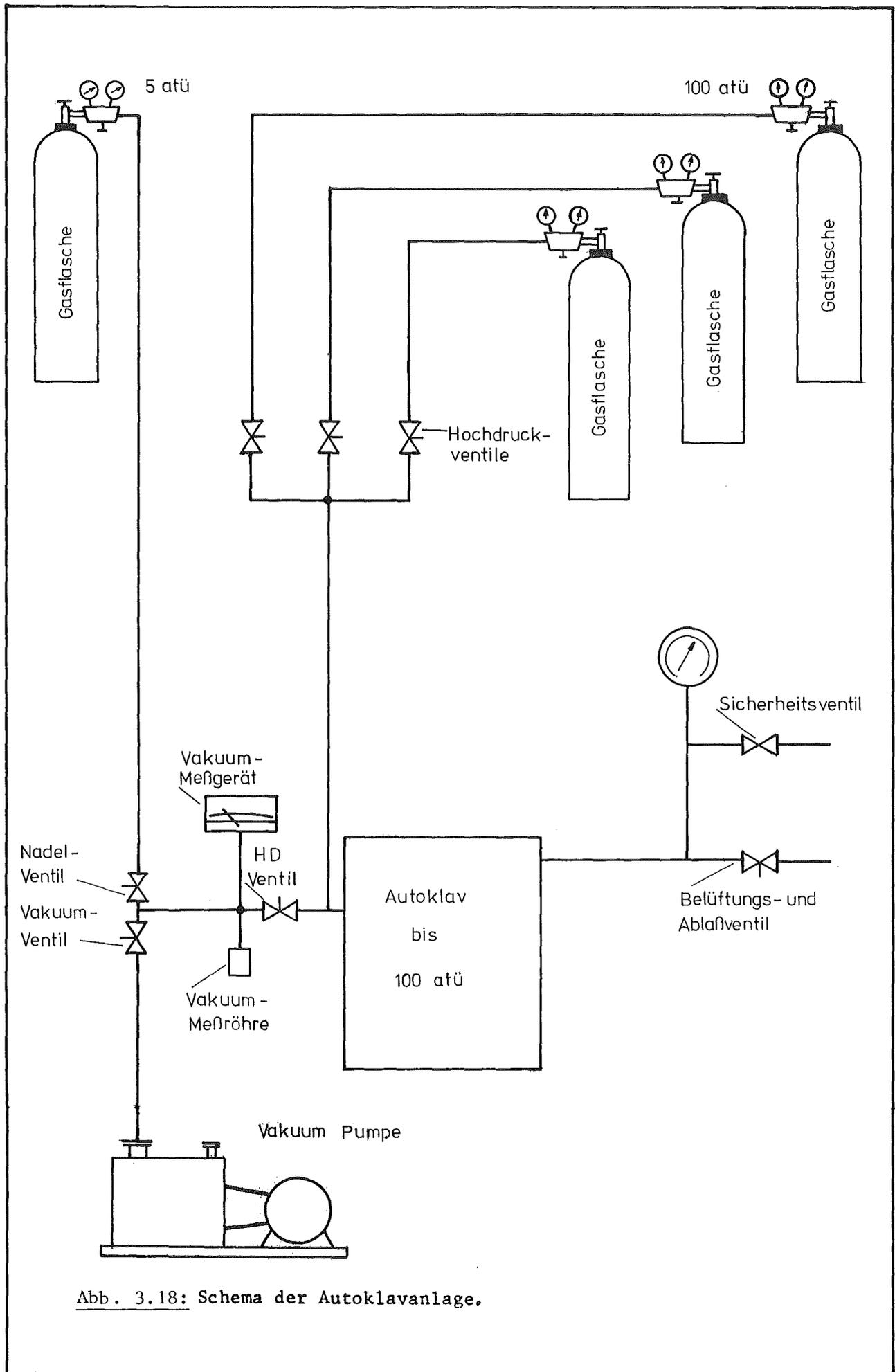


Abb. 3.18: Schema der Autoklavanlage.

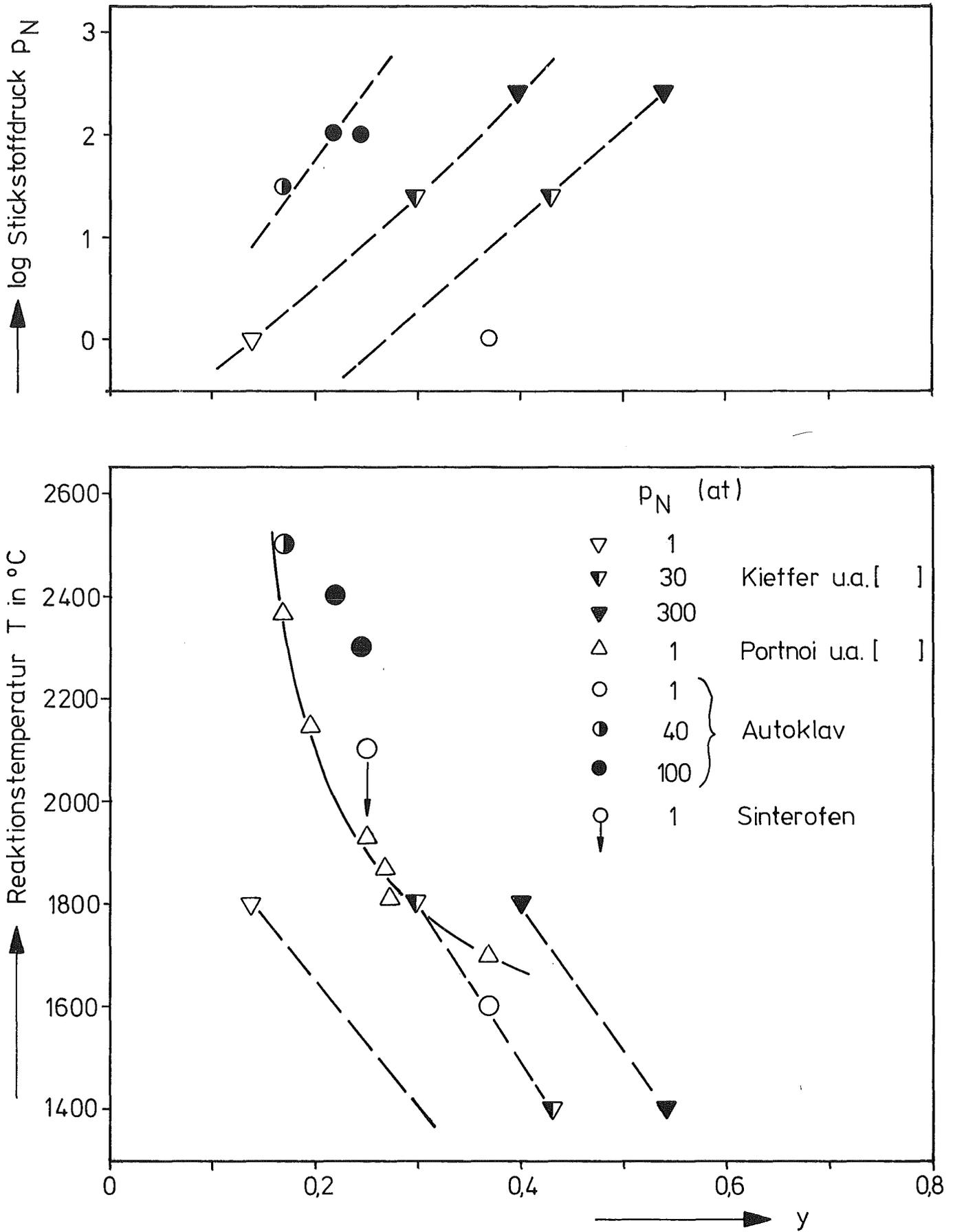


Abb. 3.19: Stickstoffgleichgewichtskonzentration  $y$  von Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  $T$  und vom Stickstoffdruck  $p_N$ .

Probe Nr.	Masse g	N <sub>2</sub> -Druck at	Temperatur °C	Reaktionszeit	C <sub>fr</sub> x <sub>fr</sub>	N y
A <sub>1</sub>	40	100	~2400	2		≈0,22
A <sub>2</sub>	3x40	100	~2300	5	≥0,06	≈0,245
A <sub>3</sub>	5x40	~40 1ström.	~2500 ~1600	~2 70	-0,25	0,27 <sup>-0,1</sup> +0,1
N <sub>3</sub>	~300	1ström.	2100	30+70		0,282±0,050
N <sub>3</sub> <sup>a</sup>	~100	1ström.	2100	30+70		0,325±0,080

Tab. 3.2: Versuchsbedingungen im Autoklav (A) und Sinterofen (N)

Eine weitere Anwendung des Autoklavs besteht im Hochtemperaturglühen von noch nicht homogenen Preßlingen, die bei relativ niederen Temperaturen verdichtet wurden. Versuche an heißgepreßtem Nitrid, das wegen zu früher Entlastung bei hoher Temperatur von über 2800 °C die charakteristische spiralige Struktur aufwies, haben gezeigt, daß bei Temperaturen bis zu 2100 °C dichte Nitrid-Proben nur sehr schwach von Kohlenstoff angegriffen werden, und daß bei hohen Temperaturen, etwa 2600 °C, sich nur eine dünne Übergangsschicht zwischen innerem Nitrid und dem äußeren kohlenstoffreichen Karbonitrid bildet, das die Gleichgewichtszusammensetzung besitzt. Die äußere Schicht war nach 1,5 h bei 2600 °C und 95 at N<sub>2</sub> etwa 0,1 mm, und die der Übergangszone ebenfalls etwa 0,1 mm dick. Daraus ergibt sich eine Wanderungsgeschwindigkeit von ≈0,07 mm/h.

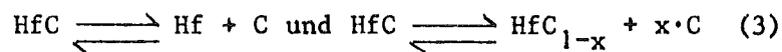
### 3.3.2 Reaktion von HfC im Sinterofen

Die Nitrierungsglühungen von HfC(7) wurden wie die Glühungen der Heißpreßlinge in einem Degussa-Sinterofen VSL bei 2100 °C durchgeführt. Die Reaktion von etwa 400 g HfC(7), das in mehreren (6) Tiegeln aus Wolfram lose geschüttet war, erfolgte im schwachen N<sub>2</sub>-Strom von 1 atm in zwei Stufen, zuerst 30 h und anschließend 70 h nach Zwischenvermahlung. Dabei wurde die äußere, stärker reagierte Schicht abgetrennt und in einem besonderen Tiegel 70 h gegläht.

Im Gegensatz zu den Autoklavversuchen handelt es sich hier grundsätzlich nicht um Gleichgewichtsreaktionen, da die Kohlenstoffaktivität in der Atmosphäre nahezu Null ist; der freigesetzte Kohlenstoff wird zum größten Teil wegtransportiert. Einerseits ist die Reaktion bei 2100 °C, der maximalen Betriebstemperatur des Ofens bei 1 atm N<sub>2</sub>, noch sehr träge, andererseits würde bei wesentlich höheren Temperaturen nur wenig Stickstoff aufgenommen werden, weil gleichzeitig der Stickstoffdampfdruck in der Reaktion



sehr stark ansteigt. Zusätzlich würde die Verdampfung von Hf und C bzw. Freisetzung von C als Graphit nach der Reaktion



die Austauschreaktion (1) bei abnehmender Substanzmenge behindern, da sich durch die Erhöhung der Kohlenstoffaktivität das Gleichgewicht der Reaktion (2) noch weiter nach rechts verschiebt.

Aus der röntgenografischen Analyse ergab sich für das aufnitrierte Pulver ein Stickstoffgehalt von  $y = 0,282 \pm 0,050$ , und für die äußere stärkere reagierete Schicht  $y = 0,325 \pm 0,080$ . Darin ist der Sauerstoffanteil von etwa  $z = 0,015$  enthalten.

Der in der Probe verbleibende Anteil an freiem Kohlenstoff war  $x_{\text{fr}} \approx 0,015$ . Unter diesen Bedingungen wäre also durch häufiges Zwischenvermahlen und längere Wärmebehandlung ein Stickstoffgehalt von etwa  $y = 0,4$  ohne nennenswerten Substanzverlust bei gleichzeitig kleinem freiem Kohlenstoffgehalt erreichbar.

### 3.3.3 Heißpressen von Karbonitrid-Ausgangspulvern und Gemischen mit Metall- und Nitridzusatz

#### Reihe 14 HfC(7)A/HfC(7)N-Hf(3)-HfN(3/3G)

Die im Autoklav und im Sinterofen erhaltenen Karbonitridpulver wurden nach Vermahlung zum Teil mit Zusatz von Hf-Metall Hf(3) und Nitrid HfN(3) nach den in Abb. 3.20 angegebenen Bedingungen heißgepreßt. Die dabei erzielte relative Enddichte ist für jede Probe in der Abbildung eingetragen. Die reinen Autoklav-

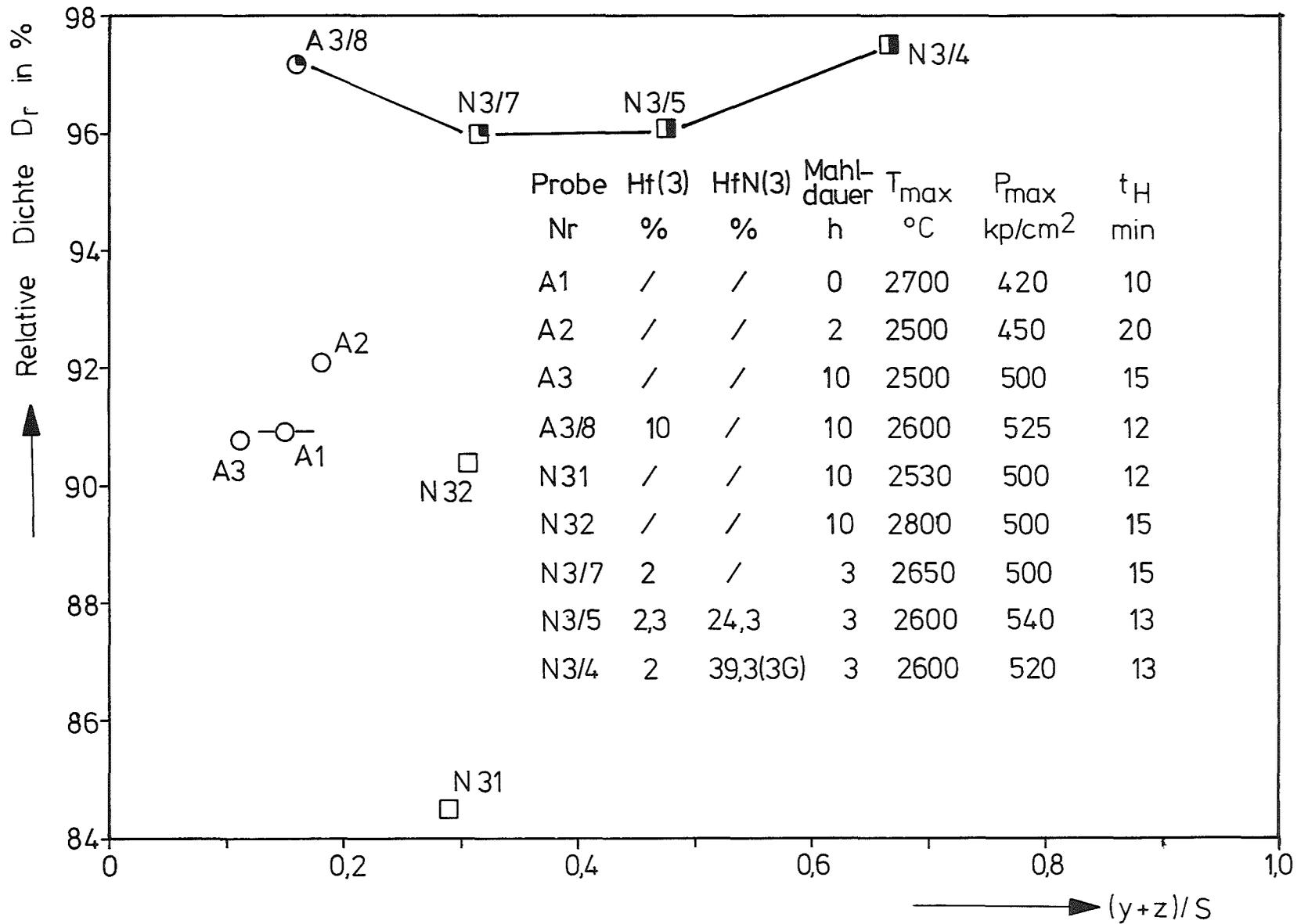


Abb. 3.20: Relative Dichte  $D_r$  von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 14 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(y+z)/S$ ,  $S=x+y+z$ .

Karbonitride haben eine Dichte von etwa 91%, die Sinterofen-Karbonitride von nur etwa 85% bzw. 90%. Diese Verdichtung auf 90% konnte nur durch Temperaturerhöhung auf 2800 °C erreicht werden. Die relativ schwächere Sinterung ist wahrscheinlich auf das Fehlen von benetzenden Verunreinigungsmetallen zurückzuführen. Offensichtlich spielt die Mahldauer keine entscheidende Rolle, die Probe 14/Al z.B. wurde direkt aus dem Autoklav einschließlich Einsatz in die Matrize eingebracht. Durch den Zusatz von Hf-Metall wird die Dichte bei ähnlichen Drucksinterbedingungen um weitere 5% erhöht. Eine weitere Steigerung erfährt die Dichte, wie in Abb. 3.14 und 3.15, durch einen höheren Nitridanteil.

#### 3.4 Weiterverarbeitung der Proben

Die großen Heißpreßlinge (30 mm  $\emptyset$ ) wurden nach dem Abschleifen, Glühen und nochmaligem Abschleifen mittels Funkenerosion oder Diamantsäge durch parallele Schnitte (senkrecht zur Kreisfläche) in mehrere Stücke getrennt, die etwa quaderförmigen Leitfähigkeitsproben mit der Diamantscheibe auf die ungefähre Form vor- und mit der Flächenschleifmaschine auf etwa 1/100 mm Genauigkeit feingeschliffen.

Ein halbes, höchstens etwa 6 mm hohes Segment der Scheibe wurde in der Regel vor dem Glühen quer zur Preßrichtung, nach dem Glühen bzw. bei den nicht wärmebehandelten Proben ein größeres Segment parallel zur Preßrichtung geschliffen und poliert, um metallografische Analysen und Härtemessungen durchzuführen.

Für die chemische und röntgenografische Analyse wurde ein etwa 5g schweres, repräsentatives Probenstück im Hartmetallmörser zerkleinert. Bis auf ein kleines Stück für Analysen wurde der Rest der kleinen Proben (10 mm  $\emptyset$ ) für den metallografischen Schliff verwendet. Nur in wenigen Fällen konnte noch aus dem Schliffstück ein Leitfähigkeitsstäbchen hergestellt werden.

#### 4. Charakterisierung und Aufbau der Hafnium-Verbindungen

##### 4.1 Zusammensetzung der Proben

Die Zusammensetzung der Proben wurde vorwiegend durch die chemische Analyse der Ausgangspulver und der Heißpreßlinge festgestellt, überprüft und ergänzt vor allem durch röntgenografische, aber zum Teil auch quantitative Gefüge- und Mikrosondeuntersuchungen.

##### Chemische Analyse<sup>1)</sup>

Der Kohlenstoffgehalt wurde nach Oxidation von 300-900 mg der Hartstoffverbindung im  $O_2$ -Strom bei ca. 1350 °C coulometrisch im Titrierautomat CTA 5C der Fa. Schoeps bestimmt. Bezugsstandard war WC mit einem bestimmten Verhältnis von C zu Metall. Der relative Analysenfehler betrug zwischen 0,33% für HfC bei einer Einwaage von etwa 300 mg und 5% für HfN bei einer Einwaage von etwa 900 mg. Zur Bestimmung des freien C-Gehalts wurden Einwaagen bis zu 1g durch ein Säuregemisch aus Fluß- und Salpetersäure in Lösung gebracht. Der abfiltrierte und getrocknete freie Kohlenstoff wurde in verdünntem Ammoniak nachgewaschen, um eine möglicherweise bei der Hartstoffzersetzung gebildete, violett gefärbte, organische Verbindung herauszulösen. Sie verhält sich ähnlich wie die im Gmelin als Polymerisationsprodukt von Kohlenstoffdioxid bezeichnete "rote Kohle".

Durch eigene Versuche konnte festgestellt werden, daß die Bildung dieser Verbindung davon abhängt, ob zuerst HF oder  $HNO_3$  und in welchem Verhältnis diese Säuren zu HfC gegeben werden. Bei einem Verhältnis von 3 Teilen  $HNO_3$  zu 1 Teil HF war die "rote Kohle" nicht mehr zu beobachten.

Die Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung erfolgte durch Vakuumheißextraktion im Exhalografen EA 1 der Fa. Balzers bei Temperaturen von 2000-2100 °C. Bei einem N-Gehalt größer als 1,5 g/o wurden Einwaagen von etwa 15 mg mit Pd als Badmetall in einem Verhältnis 1 zu 60 zusammengegeben, bei kleinerem Stickstoffgehalt wurden etwa 50 mg Substanz in Platinfolie eingewickelt und mit der 12-fachen Menge an Ni/Ce versetzt und in Graphitkapseln eingebracht.

---

<sup>1)</sup> Die chemische Analyse der Proben wurde bis auf wenige Ausnahmen von der Gruppe "Chemische Analytik" des Instituts für Material- und Festkörperforschung durchgeführt.

Durch den fortwährenden Vergleich zwischen Gasanalyse und Eigenschaftsmessungen konnte der relative Analysenfehler durch geeignete Bad-Materialien und Verhältnisse auf 5% für O und N im Karbid und für O im Nitrid und auf 1% für N im Nitrid gesenkt werden. Dazwischen liegende Werte ergeben sich für die Karbonitride entsprechend der O- und N-Konzentration. Wenn die Analysenmenge sehr klein ist, tritt schon bei geringer Probeninhomogenität eine weitere Fehlerquelle auf; z.B. bei einigen Proben der Reihe 2 und 3 wegen unvollständiger Reaktion beim Heißpressen oder durch inhomogene Verteilung der Oxidphasen in einigen sauerstoffreichen Proben.

Aus einem nicht geglühten Karbonitridpreßling der Reihe 5 (Probe 5/4.1) mit einem geschätzten Anteil an der Komplexoxidphase von etwa 1,5 g/o wurde ein Stäbchen aus der Mitte der Scheibe mit der Diamantsäge herausgeschnitten und in drei Stücke getrennt; am äußeren Rand ist eine geringe N- und O-Abnahme um ca. 5% N und 10% O in bezug auf den Mittelwert zu beobachten, im mittleren und inneren Bereich sind die Werte von N genau gleich, nur der Sauerstoff schwankt um etwa 3%, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Dennoch könnte diese Schwankung von einer ungleichmäßigen Verteilung der Oxidphase herrühren, da die erforderliche Analysenmenge bei der N+O-Analyse sehr gering ( $\leq 50$ mg) ist.

Der relative Fehler bei der Bestimmung von Verunreinigungen wie Zr, Ti, Fe, Co, Si, Mg und Ca aus Analysenmengen von etwa 0,5-1 g liegt bei etwa 5%. Zr wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse, Ti, Fe und Si photometrisch und Mg und Ca mit dem Atomabsorptionsspektrometer bestimmt.

Der O-Gehalt nimmt bei Zerkleinerung der Proben an Luft statt unter Schutzflüssigkeit wie z.B. Xylol oder Dekalin innerhalb der Fehlergrenzen nicht zu, selbst bei den empfindlichen, unterstöchiometrischen, N-reichen Karbonitriden; dagegen war bei einer längeren Standzeit des Pulvers im Probengläschen an Luft eine zum Teil erhebliche O-Aufnahme zu verzeichnen. Je höher die Stöchiometrie und der C-Gehalt, desto geringer ist diese Änderung. Bei den stöchiometrischen Karbiden war in keinem Fall eine Zunahme zu bemerken.

Die in Gewichtsanteilen  $p_i$  angegebenen Analysenwerte von Hf<sup>1)</sup>, Zr und Ti und von C, N und O wurden in Atomanteile  $X_i$  umgerechnet bzw. als Verhältnis  $x_i$  Atomanteil zum gesamten Metallatomanteil  $\sum_m X_m$  angegeben:

$$x_i = X_i / \sum_m X_m \quad \text{soda\ss} \quad \sum_m x_m = 1 \quad \text{mit} \quad (4.1)$$

$$X_i = p_i / M_i \cdot \bar{M} \quad (4.2)$$

wobei  $M_i$  das Atomgewicht des Elements  $i$  und

$$\bar{M} = 1 / \sum_i (p_i / M_i) \quad \text{das mittlere Atomgewicht ist.} \quad (4.3)$$

Daraus folgt nach (4.1) und (4.2)

$$x_i = \frac{p_i / M_i}{\sum_m (p_m / M_m)} \quad (4.4)$$

Wenn  $x_i$  die Anzahl der Atome des Elements  $i$  in der Formeleinheit ist, gilt für die Definition des Molekulargewichts  $M$ :

$$M = \sum_i M_i \cdot x_i \quad (4.5)$$

Aus (4.2) folgt

$$M = \frac{1}{\sum_m (p_m / M_m)} \quad (4.6)$$

d.h., das Molekulargewicht hängt nur von den Gewichtsanteilen der Metalle ab.

Damit ergibt sich für  $x_i$  nach (4.4) und (4.6)

$$x_i = \frac{p_i}{M_i} \cdot M \quad (4.7)$$

Zr und Ti wurden nur von den Ausgangspulvern (A) und einigen ausgewählten Proben analysiert. Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis von Hf zu Zr und Ti sich bei der Herstellung der Proben (P) nicht wesentlich ändert, kann das Molekulargewicht der Probe  $M_P$  aus dem der Ausgangssubstanz  $M_A$  und der gesamten Metallkonzentration von Ausgangssubstanz  $m_A$  und Probe  $m_P$  berechnet werden:

$$M_P = \frac{m_A}{m_P} \cdot M_A \quad (4.8)$$

---

1) Der Gewichtsanteil an Hf ergibt sich als Rest aus der Summe der analysierten Elemente und 1.

Daraus folgt

$$x_{nP} = \frac{P_{nP}}{M_n} \cdot M_P \quad (4.9)$$

oder

$$x_{nP} = \bar{M}_m \cdot \frac{P_{nP}/M_n}{m_p} \quad \text{mit } \bar{M}_m = m_A \cdot M_A \quad (4.10)$$

$\bar{M}_m$  ist bei allen Proben konstant für den gleichen Ausgangsstoff, wenn sich das Verhältnis der Metalle zueinander nicht ändert.

Im folgenden wurden in HfC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> die Nichtmetallkonzentrationen  $x_n$  mit x, y und z bezeichnet, zusätzlich gilt die Abkürzung

$S = x + y + z$  für die 'Stöchiometrie' oder Gesamtnichtmetallkonzentration.

Reihe 0 und 1 HfC(4), HfC(5) + Hf(1), HfC(6)

Abb. 4.1 und 4.2 zeigen die relative Änderung der Zusammensetzung während des Heißpressens und der Homogenisierungsglühung. Die Ausgangspulver HfC(4), HfC(5) und HfC(6) enthalten 4,25 bzw. 4,0 und 1,82 g/o Zr, eine zweite Analysenmethode ergibt bis maximal 0,2 g/o kleinere Werte. Bei drei Proben wurde analytisch festgestellt, daß sich das Zr- zu Hf-Verhältnis bei der Probenherstellung innerhalb der Fehlergrenzen (~5%) nicht ändert; bei Ti ist eine Abnahme von 0,4 auf etwa 0,3 g/o zu beobachten. Aus Abb. 4.1 geht hervor, daß das Heißpressen keine großen Änderungen im Kohlenstoffgehalt bewirkt. Die Preßlinge haben einen freien Kohlenstoffanteil  $C_{fr} = 0,11$  g/o, der Durchschnittswert ist etwa 0,06 g/o. Die vakuumgepreßten Proben haben mehr oder weniger den freien Kohlenstoff (0,01 in HfC(4), 0,007 in HfC(5) und 0,026 in HfC(6)) in das Gitter eingebaut, 3 Proben haben sogar kleine Mengen aus der Graphitmatrize aufgenommen. Durch das Homogenisieren der nahezu stöchiometrischen Proben wird das Kohlenstoff- zu Metallverhältnis nicht wesentlich verringert, um  $\approx 0,11$  bei 2000 °C und  $\approx 0,025$  bei 2120 °C in Vakuum. Das könnte damit erklärt werden, daß unter diesen Bedingungen  $\bar{L}_{94, 95, 100, 104, 107, 110-7}$  Kohlenstoff- und Metallatome etwa dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit haben.

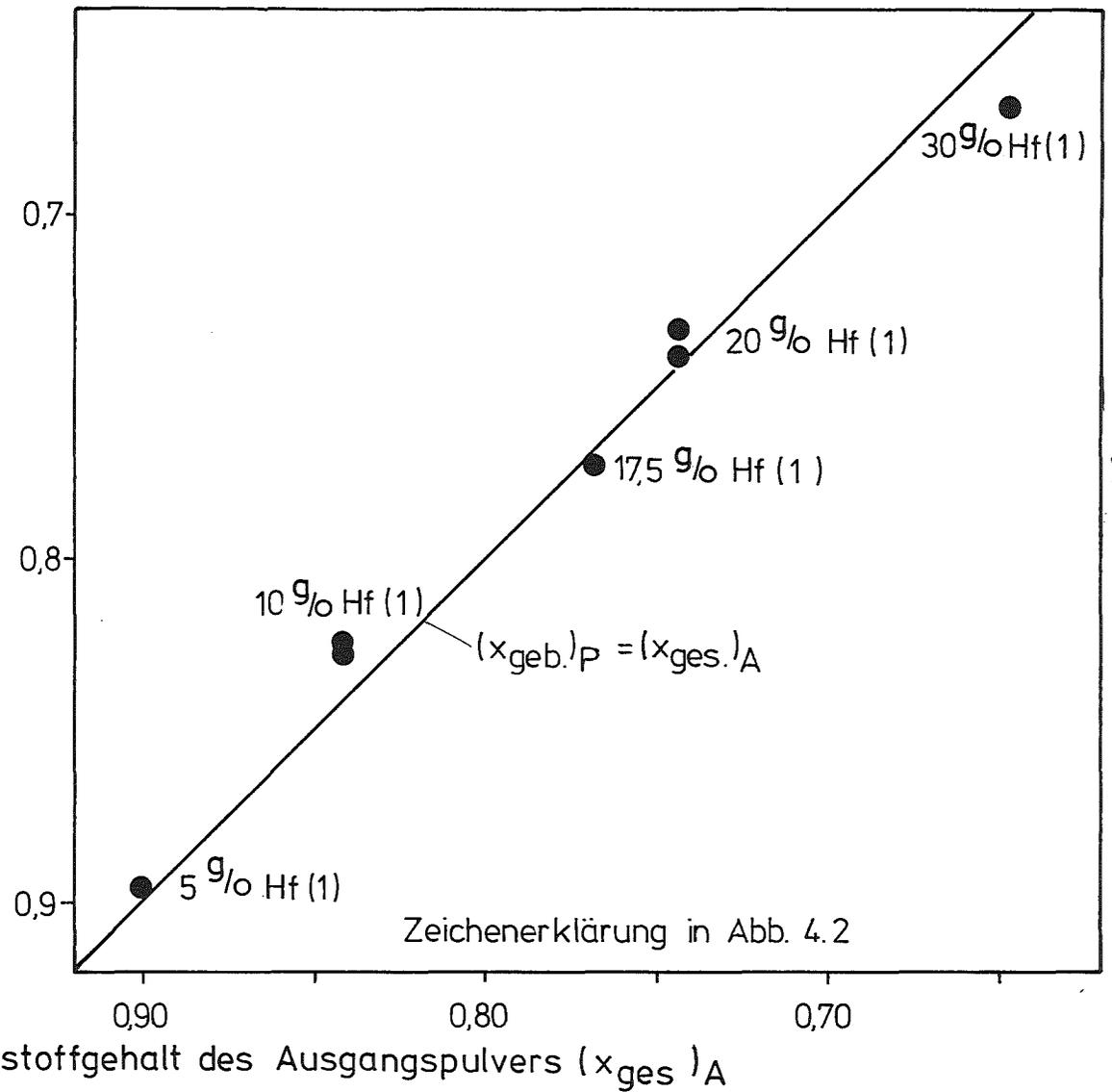
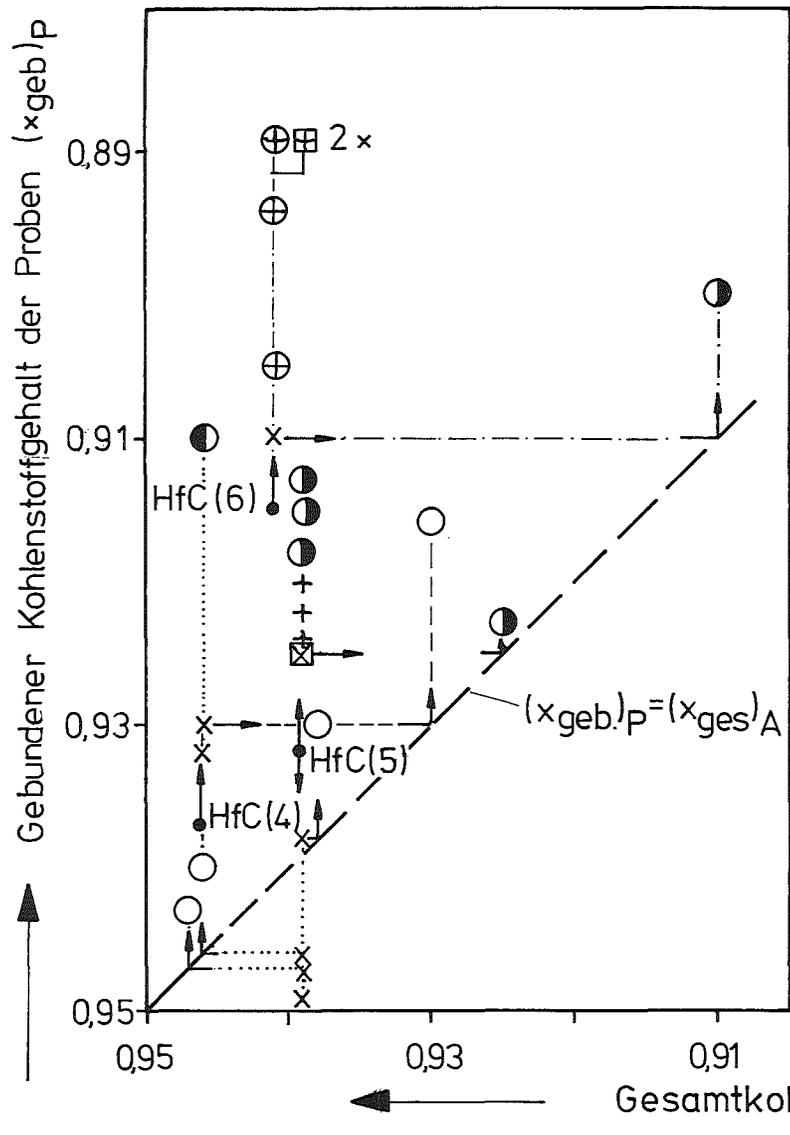
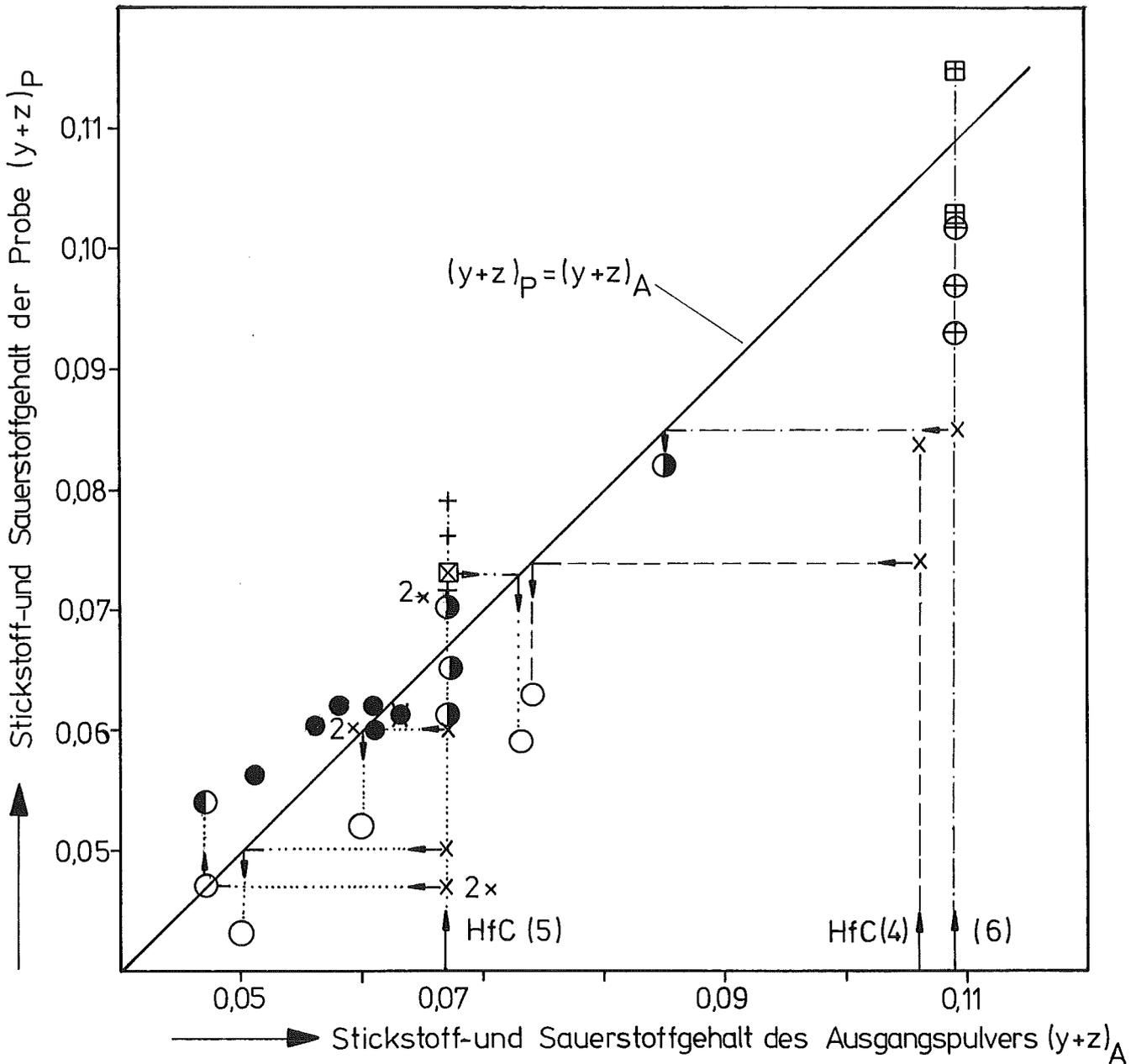


Abb. 4.1: Änderung des Kohlenstoffgehalts durch Heißpressen und Glühen von Karbiden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 0 und 1.



- x vakuumheißgepreßt       $\boxtimes$  2.x gepreßt nach Zerkleinerung
- $\circ/\bullet/\oplus$  und vakuumgeglüht je 100 h bei 2000/2120/2200 °C
- vakuumgepreßt und geglüht 100 h bei 2120 °C (5-30g/o Hf(1))
- + in Luft heißgepreßt  $\oplus$  und vakuumgeglüht 100 h bei 2120 °C
- $\boxplus$  in Luft heißgepreßt und in 1 atm N<sub>2</sub> geglüht 110 h bei 1500 °C + 25 h bei 2000 °C

Abb. 4.2a: Änderung des Stickstoffgehalts durch Heißpressen und Glühen von Karbiden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihe 0 und 1.

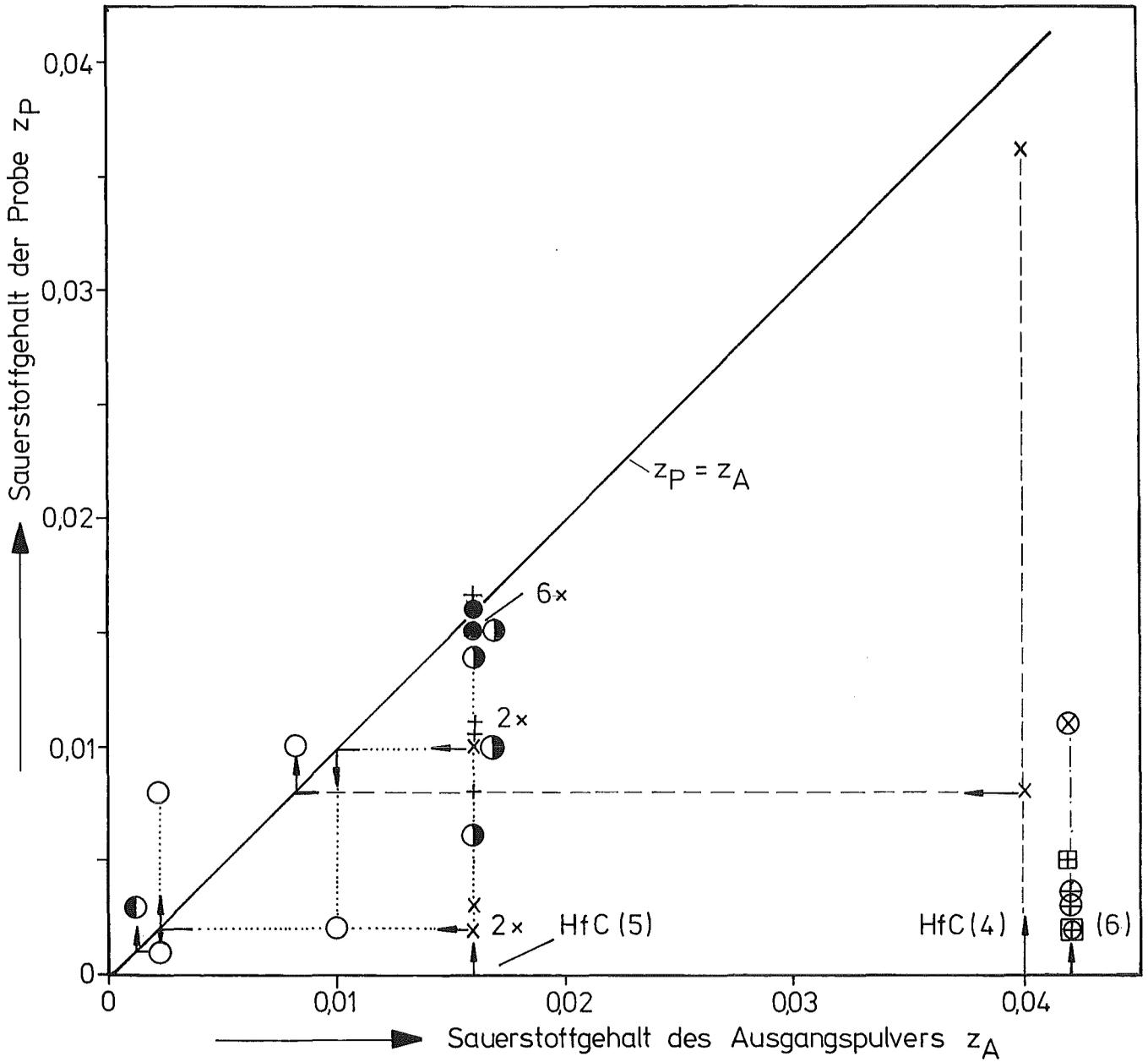


Abb. 4.2b: Änderung des Sauerstoffgehalts durch Heißpressen und Glühen von Karbiden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 0 und 1.

Die in Luft bei 2300-2400 °C heißgepreßten hilfsmetallreichen Proben ( $\geq 1\%$  Fe, Mn, Co) haben ihren Anteil an freiem Kohlenstoff (0,007) und etwa die gleiche Menge an Sauerstoff über die Boudoir-Gleichgewichtsreaktion abgegeben. Die aus HfC(6) an Luft gepreßten und in Vakuum bzw. im Stickstoff homogenisierten Proben haben etwas mehr Kohlenstoff - zwischen 0,026 und 0,047 - verloren als ihrem Anteil an  $C_{fr} = 0,028$  entspricht. Beim Homogenisierungs-glühen der HfC-Hf-Proben ist nahezu soviel Kohlenstoff verdampft wie beim Pressen Graphit aus der Matrizie aufgenommen wurde, ausgenommen die Probe mit dem höchsten Hf-Metallgehalt, die noch einen aus der Matrizie stammenden Überschuß aufweist. Aus Abb. 4.2 folgt, daß durch das Drucksintern und Vakuumglühen der Stickstoffgehalt relativ wenig beeinflusst wird, dagegen der Sauerstoffgehalt der Preßlinge zwischen dem Wert der Ausgangskonzentration 0,35 g/o in HfC(4), 0,14 g/o in HfC(5), 0,36 g/o in HfC(6) und nahezu Null (120 ppm  $O_2$ ) in den Proben schwankt. Der größte Teil des Sauerstoffs in den Ausgangspulvern ist aber, besonders in HfC(4) und HfC(6) nicht im Gitter gebunden, wie die spätere röntgenografische Analyse ergibt. Dadurch erklärt sich auch die restliche Überstöchiometrie nach Abzug des Anteils an freiem Kohlenstoff. Vermutlich ist dieser Sauerstoffanteil an freiem C adsorbiert, in Form von Co an HfC chemisorbiert  $\underline{[331]}$  und in Form von Fe-Oxid gebunden, was bei HfC(6) besonders wahrscheinlich ist.

Insgesamt nimmt der N+O-Anteil der "reinen" Karbide ab, er bleibt etwa gleich bei dem mit 0,1-0,2% Co versetzten und den Hf-metallreichen Proben. Dagegen geben die in Luft gepreßten bindemetallhaltigen Proben nur bis zu einem Drittel ihres Sauerstoffs ab, nehmen aber mehr ( $\approx 20\%$ ) Stickstoff auf. Das Vakuumglühen bewirkt i.a. eine weitere geringe N+O-Erniedrigung. Somit liegt der N+O-Gehalt der vakuumgepreßten und -geglühten Proben zwischen 4,3 und 6%, der in Luft gepreßten hilfsmetallreichen Proben zwischen 7 und 8,3% des Nichtmetallgehaltes. Die aus HfC(6) hergestellten Preßlinge sind sehr sauerstoffarm, trotz Vakuumglühen bleibt ein Stickstoffgewinn von 10-30%, während der N-Wärmebehandlung erhöht sich die Stickstoffkonzentration auf etwa 10,5% des Nichtmetallgehaltes, in einem Fall durch Nachglühen (50 h, 2100 °C) sogar auf 20%.

Die Gesamtnichtmetallkonzentration schwankt zwischen 0,965 und 1,016 in den (fast) stöchiometrischen Karbiden, sie ist im Durchschnitt höher bei höherem N-Gehalt. Der Höchstwert liegt bei etwa 0,985 für das reine Karbid und  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  [183]. Es hat den Anschein, als ob durch den Stickstoff die Grenzzusammensetzung stabilisiert werden könnte; die Unterschiede sind jedoch noch im Bereich der Fehlergrenzen. Die Unterstöchiometrie reicht bis zu 0,72 für das metallreichste Karbid; die Phasengrenze liegt bei 0,60.

#### Reihe 2 HfC(6) - HfN(2)

Abb. 4.3 zeigt die Zusammensetzung und die relative Änderung der Zusammensetzung während des Heißpressens und der nachfolgenden Homogenisierungsglühung als Funktion des N+O-Gehalts  $y + z$ . Der Anteil an freiem Kohlenstoff nimmt von 0,04 auf weniger als 0,01 g/o mit dem Gesamtkohlenstoff  $C_{\text{ges}}$  ab. Wahrscheinlich ist die geringe Unterstöchiometrie einiger kohlenstoffreicher Proben, sofern sie nicht innerhalb der Fehlergrenze von etwa  $\pm 0,010$  liegt, auf eine geringe Inhomogenität bzw. nicht repräsentative Probeentnahme vom Preßling zurückzuführen. Liegen die Punkte rechts von der Ausgangslinie, bedeutet das einen Nichtmetallgewinn. Proben, die nach dem zweiten Glühen analysiert wurden, sind bei der Angabe der O-Konzentration besonders gekennzeichnet. Während die Proben, die eine Anfangskonzentration  $C_A$  größer als 0,50 hatten, zwischen 3,5 und 10% Kohlenstoff teilweise über die Boudoir-Gleichgewichtsreaktion - wegen der gleichzeitigen Sauerstoffabnahme - abgegeben haben, stammt bei den restlichen Proben zwischen 1,7 und 11% ihres Nichtmetallgehalts aus Kohlenstoff, den sie aus der Matrice aufgenommen haben; das sind Maximalwerte, da beim  $\text{N}_2$ -Glühen ein Kohlenstoffverlust eintreten kann. Bemerkenswert ist, daß gleichzeitig an dieser Grenze der Sauerstoffgehalt von durchschnittlich  $1,35 \pm 1,15\%$  sprunghaft ansteigt und zwar über den Wert der Ausgangszusammensetzung auf zunächst etwa 5%; der Durchschnittswert liegt bei  $7 \pm 3\%$ . Dabei muß berücksichtigt werden, daß das Ausgangsnitrid HfN(2) sehr unterstöchiometrisch ist  $S = 0,836$ . Deshalb erhöht sich der N-Gehalt umso stärker, je größer der ursprüngliche Anteil an Nitrid ist. Aus dem Vergleich der Gitterkonstanten (s. Abschnitt 5.1) vor und nach dem Glühen geht hervor, daß schon beim Drucksintern zwischen 50 und 100% der Leerstellen mit Stickstoff besetzt werden, im Durchschnitt mehr bei den kohlenstoffreichen Proben, deren Gesamtnichtmetallkonzentration zwischen 0,965 und 1,009 schwankt; während die sehr kohlenstoff-

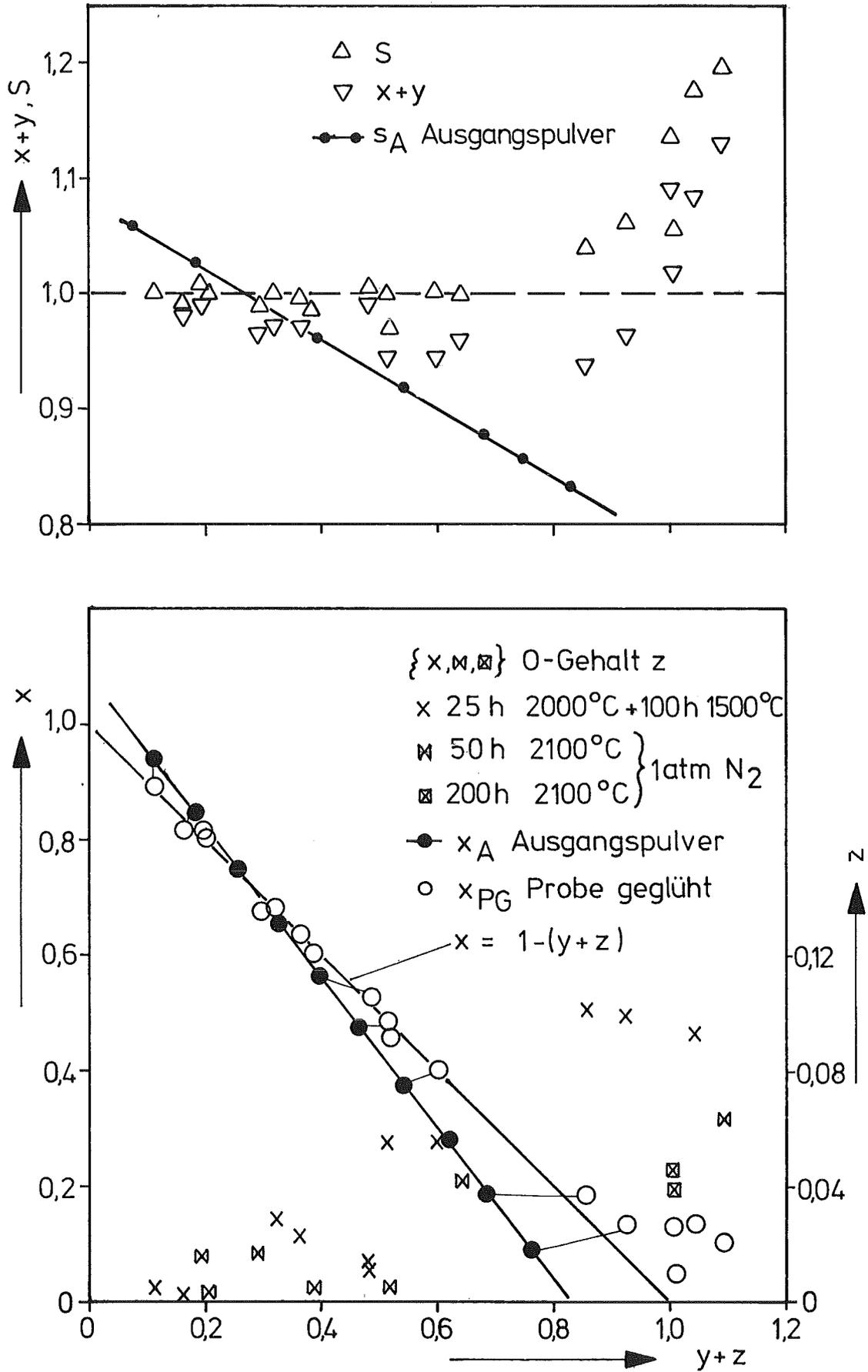


Abb. 4.3: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 2 HfC(6)-HfN(2) und Änderung der Zusammensetzung durch Heißpressen und Glühen.

armen Preßlinge durch das  $N_2$ -Glühen überstöchiometrisch werden, in einem Fall sogar bis zur Existenzgrenze der Phase  $S = 1,12$  [225], falls der gesamte Sauerstoff im Hartstoffgitter gebunden wäre, was aber aufgrund von weiteren Untersuchungen nicht der Fall ist. Die Stöchiometrie der Hartstoffphase  $S_M$  liegt zwischen  $S$  und  $x+y$ , d.h. zwischen 1.02 und etwa 1.15 für die vier stickstoffreichsten Proben.

### Reihe 3 HfN(3) - Graphit

In Abb. 4.4 ist bei der Ausgangszusammensetzung  $X_A$  für  $N + O$  der Wert angegeben, der bei vollständiger Reaktion erreicht würde, d.h.  $(y + z)_A = 1 - x_A$ . Die Reaktion läuft aber bei den kohlenstoffreichen Proben nicht vollständig ab, abgesehen von der Probe 3/7, die nach der N- und O-Analyse noch zusätzlich Kohlenstoff aufgenommen haben muß. Bis auf einige Nitride sind die Proben stöchiometrisch. Die Überstöchiometrie dieser Nitride hängt mit dem hohen Sauerstoffgehalt zusammen, der zum größten Teil in Form von stabilisiertem Hafniumoxid vorliegt. Nach der Glühung (G) der zwei relativ porösen Preßlinge 3/3 und 4 verschwindet mit dem hohen Sauerstoffgehalt auch die Überstöchiometrie. Durch die Langzeitglühung von 200 h bei  $2100^\circ C$  in 1 atm  $N_2$  wird wieder ein Teil, bei den Nitriden nahezu der gesamte Kohlenstoff unter CO-Bildung an die Gasphase abgegeben. Bei den kohlenstoffreichen Proben läuft dabei der umgekehrte Prozeß ab, ein kleiner Teil des eingebauten Kohlenstoffs wird unter gleichzeitiger N-Aufnahme in das Gitter wieder abgegeben ( $C_{fr}$  und CO). Da sich unter den gegebenen Bedingungen nahezu das Gleichgewicht einstellt, ist die Stickstoffkonzentration der geglühten Proben 3/13G und 3/14G  $y = 0,250 \pm 0,10$  eine obere Grenze für die Gleichgewichtskonzentration bei  $2100^\circ C$  und 1 atm  $N_2$ .

Die Sauerstoffkonzentration ist nach dem Glühen bei den Karbonitridproben bis auf 2 Ausnahmen kleiner als 0,008, bei zwei Proben etwa 0,020, nur die zwei dichteren reinen Nitridproben haben relativ hohe Sauerstoffgehalte von 0,058 bzw. 0,085. Die Proben 3/8G und 10G sind auch nach dem Glühen noch etwas inhomogen. In der Nitridprobe 3/4G konnte überhaupt kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß die O-Gleichgewichtskonzentration im HfN nach der Reaktion

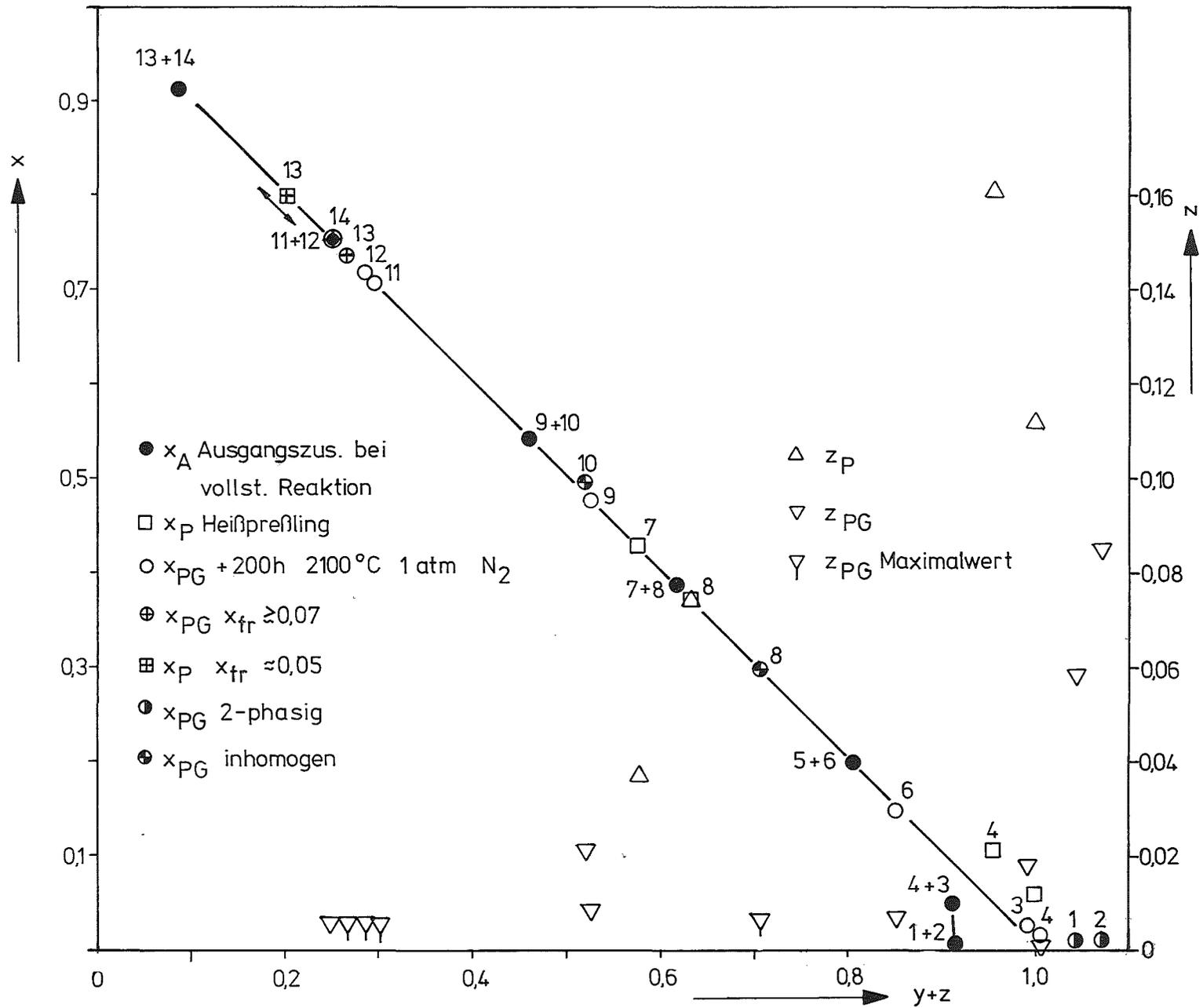
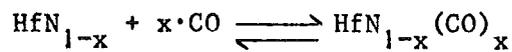


Abb. 4.4: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 3 HfN(3)-Graphit.



bei 2100 °C und 1 atm N<sub>2</sub> relativ klein ist, d.h. daß fast der gesamte Sauerstoff in der Gasphase in Form von CO vorliegt in Übereinstimmung mit CO-Meßwerten- etwa 750 ppm CO am Anfang und mehr als 3000 ppm am Ende der Glühung.

#### Reihe 5 HfC(7) - HfN(4)

Die Ausgangszusammensetzung ist "überstöchiometrisch" und nimmt mit dem Nitridgehalt zu. Sie rührt beim Karbid HfC(7) vom freien Kohlenstoff her, beim Nitrid HfN(4) etwa zur Hälfte von einer Oxidverunreinigung her, wie später gezeigt wird.

Die kohlenstoffreichen Proben haben nach Abb. 4.5 maximal 3% Kohlenstoff verloren, der Sauerstoffgehalt ist praktisch gleichgeblieben. Damit entspricht der Stickstoffverlust etwa dem Nichtmetallüberschuß des Ausgangsgemischs, da die kohlenstoffreichen Proben innerhalb der Fehlergrenzen stöchiometrisch sind. Die schwache, scheinbare Defektkonzentration bei zwei Proben ist in Wirklichkeit die Folge einer geringen Konzentration einer Hf-reichen, intermetallischen Phase, wie aus Gefüge- und Mikrosondenuntersuchungen hervorgeht. Das 15-stündige Glühen bei 2100 °C in 1 atm Stickstoff hat außer einer gelegentlich geringen O-Abnahme und N-Aufnahme keinen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der dichten Proben. Bei gleichem C- und N-Gehalt bleibt beim Heißpressen die C-Konzentration konstant, in den nitridreichen Proben wird dagegen etwas C aufgenommen. Das macht sich bei den nach Zwischenvermahlung nochmals heißgepreßten Proben stärker bemerkbar. Mit abnehmendem C-Gehalt nimmt der Stickstoffverlust zu, besonders bei den Proben, die eine hohe O-Konzentration haben. Die O-Konzentration nimmt ebenfalls zu, bleibt aber bis auf drei Proben noch unterhalb der Ausgangskonzentration. Ab einem Nitridanteil von mehr als 0,5 wird die Nichtmetallkonzentration bei gleichzeitiger weiterer O-Zunahme größer als 1, was auf die Bildung bzw. Stabilisierung einer Oxidphase zurückzuführen ist. Durch bessere Entgasung und Reduktion beim Heißpressen ist es bei weiteren Versuchen gelungen, die Sauerstoffkonzentration erheblich herabzudrücken.

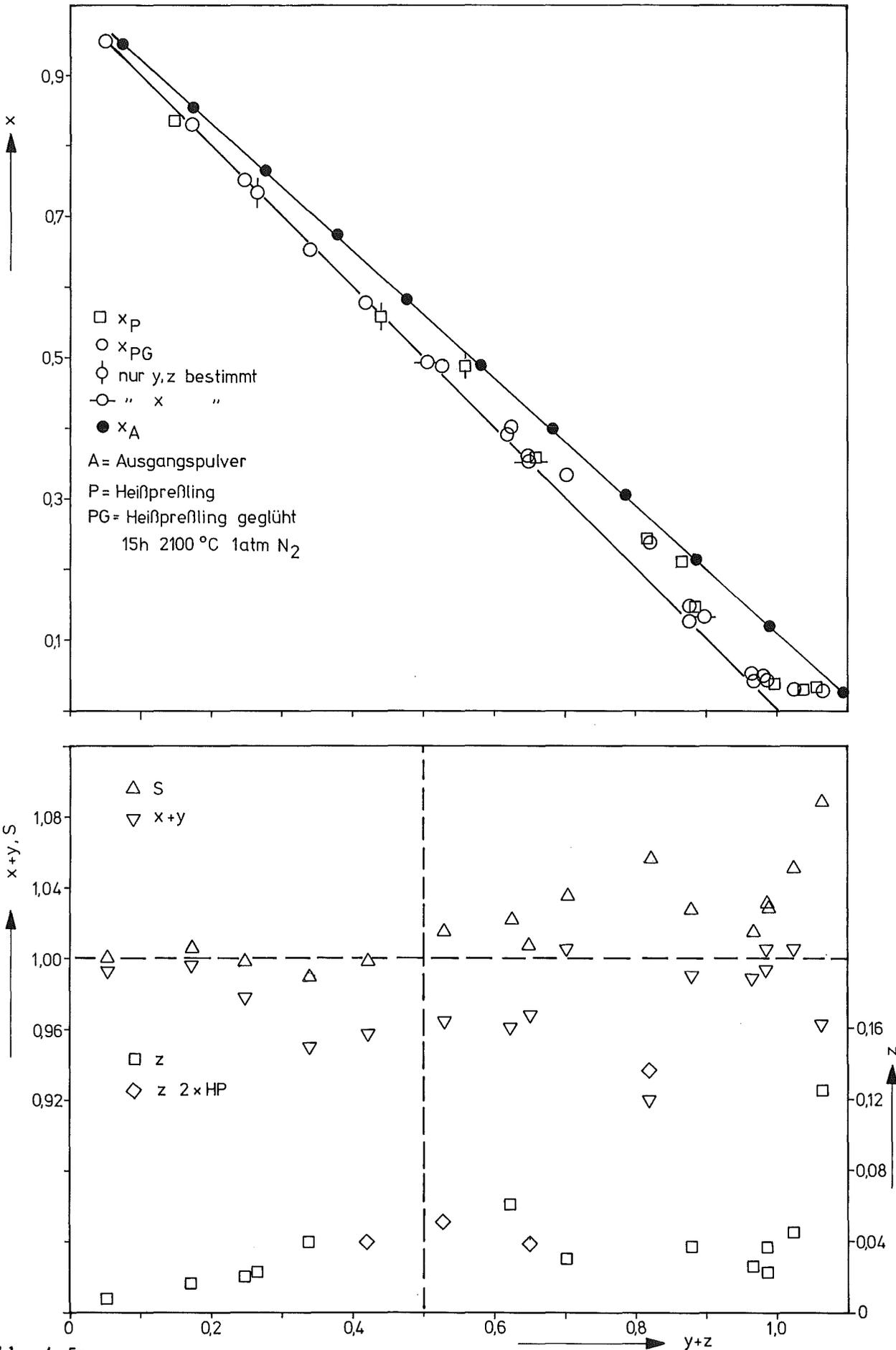


Abb. 4.5:  
Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 5 HfC(7)-HfN(4).

Reihe 10 HfC(7) - HfN(3)/(3G)

In Abb. 4.6 ist der C-Gehalt  $x$  und der O-Gehalt  $z$  über den N + O-Gehalt  $y + z$  aufgetragen. Da nicht alle Nichtmetallkonzentrationen bestimmt sind, kann die Stöchiometrie nicht genau angegeben werden. Man kann aber annehmen, daß sich während des Heißpressens sehr geringe Änderungen ergeben haben, da das Pulver in Graphitfolie eingepackt war. Die Proben weisen mit zunehmendem Nitridanteil eine höhere Defektkonzentration auf. In zwei Pulvermischungen war HfN(3) durch das überstöchiometrische, sehr sauerstoffreiche HfN(3G) ersetzt, entsprechend sind die Proben überstöchiometrisch und sauerstoffhaltig. Die Sauerstoffkonzentration ist beim Heißpressen bei den C-reichen Proben etwa konstant geblieben oder hat bei den N- und O-reichen Proben etwas abgenommen.

Reihe 6, 7 und 8 HfC(7)-HfN(4) - 10/20/30 g/o Hf

In den Abb. 4.7, 4.8 und 4.9 sind jeweils der Kohlenstoff-, der Kohlenstoff- und Stickstoff-, der Gesamtnichtmetall- und der Sauerstoffgehalt als Funktion des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts  $y+z$  oder  $(y+z)/S$  aufgetragen. Die Änderung der Zusammensetzung während des Heißpressens ist in der Regel ziemlich gering in Reihe 7 und 8, da diese Proben in Graphitfolie verpackt waren. Außer der schon erwähnten mehr oder weniger vollständigen Auffüllung des Nichtmetallgitters in Reihe 6, des leichten Anstiegs der "Stöchiometrie" in Reihe 7 und 8, fällt besonders der fast konstante Verlauf der Sauerstoffkonzentration auf, obwohl die Ausgangskonzentration zum Teil erheblich, s. Abb. 4.9, mit dem Nitridanteil anwächst.

Reihe 11 und 12 HfC(7)-HfN(6 bzw. 5) - Hf(3)

Die Zusammensetzung der Proben der Reihen 11 und 12 hat sich nach Abb. 4.10 und 4.11 während des Heißpressens praktisch nicht verändert, damit ist auch der Nichtmetalldefekt in Reihe 11 fast konstant entsprechend der angesetzten Ausgangsmischung. In Reihe 12 nimmt die Leerstellenkonzentration mit zunehmendem Stickstoffgehalt zwar etwas ab, dennoch liegen die Probenkonzentrationen in der Nähe der Phasengrenzen im zweiphasigen Gebiet, was in Abschnitt 4.5 geklärt wird.

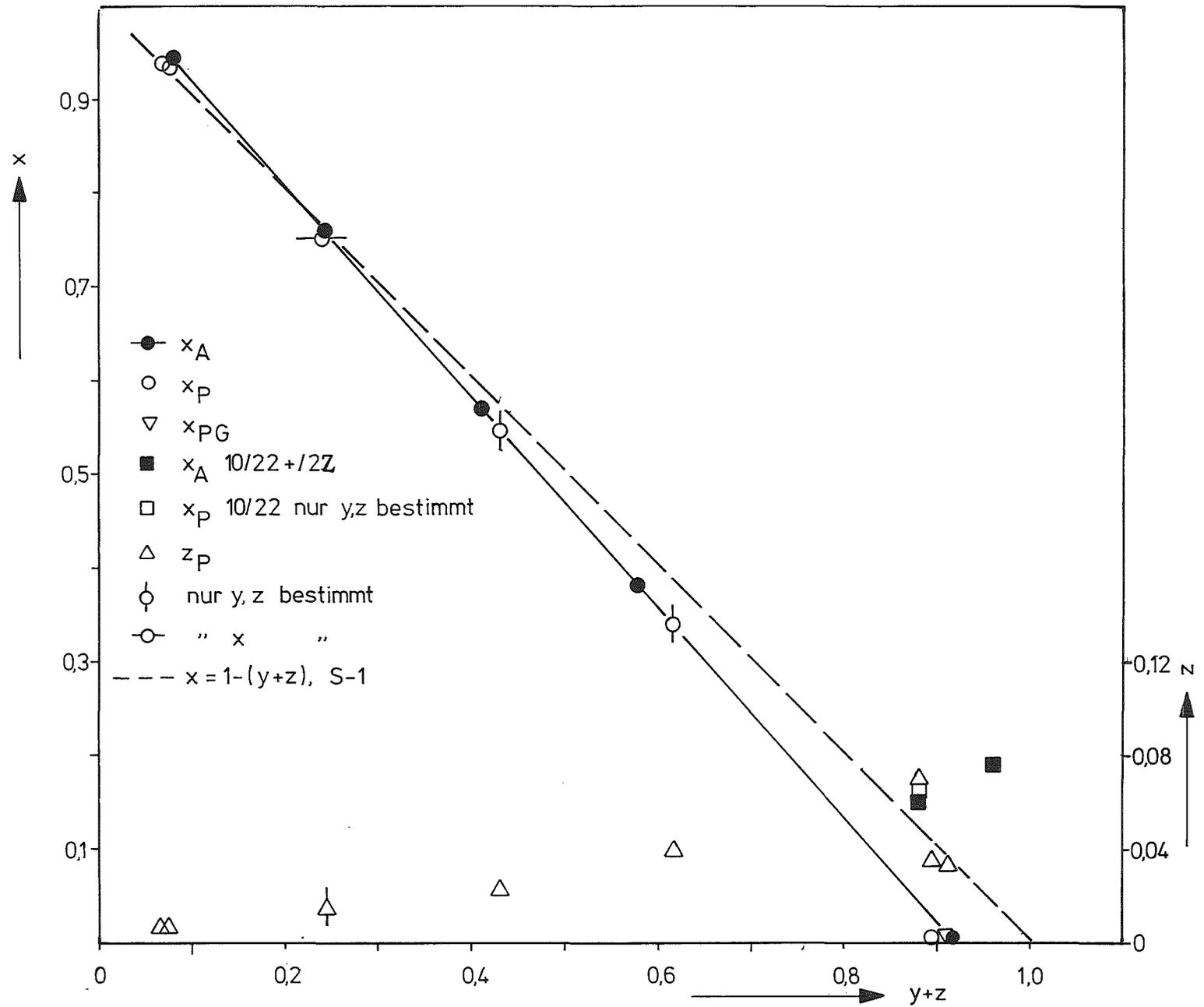


Abb. 4.6: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HFC_xN_yO_z$  der Reihe 10 HFC(7)-HfN(3/3G).

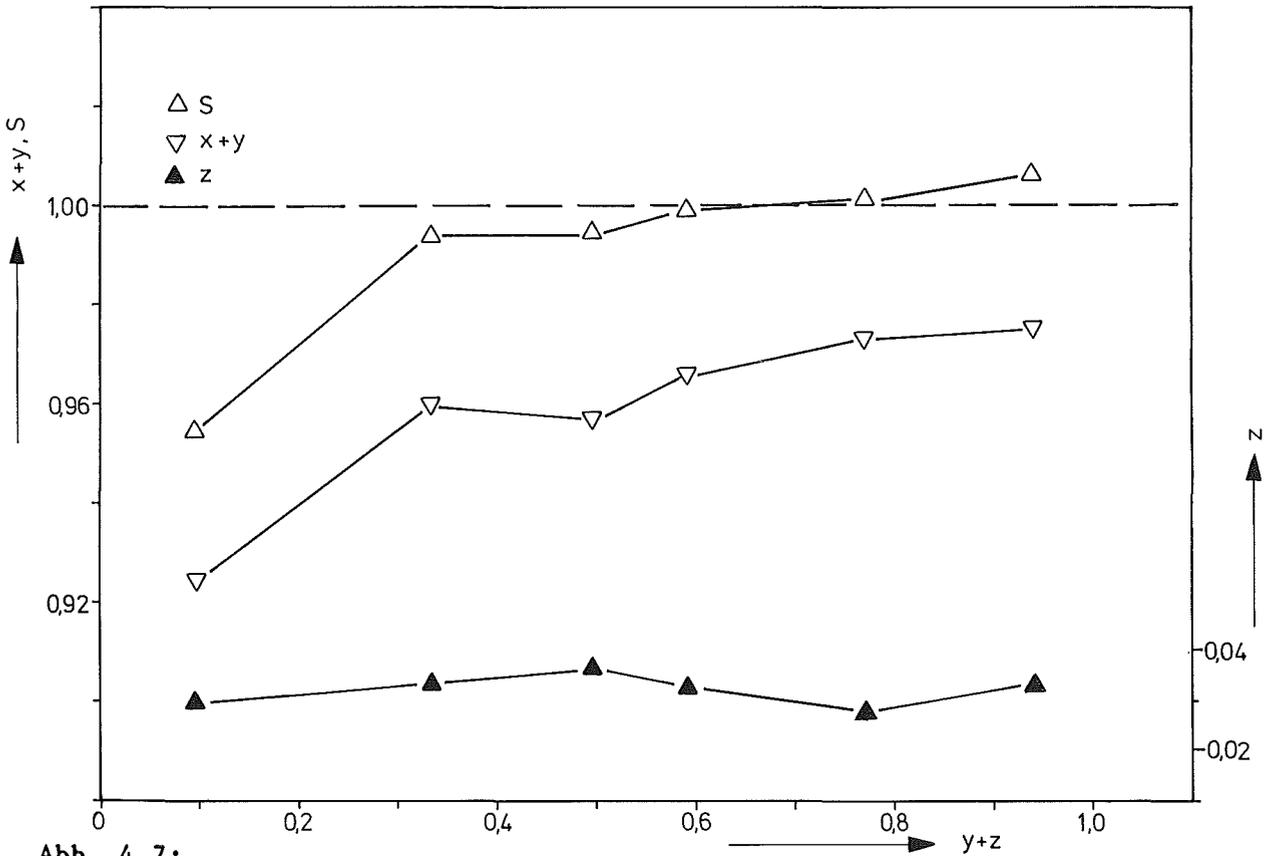
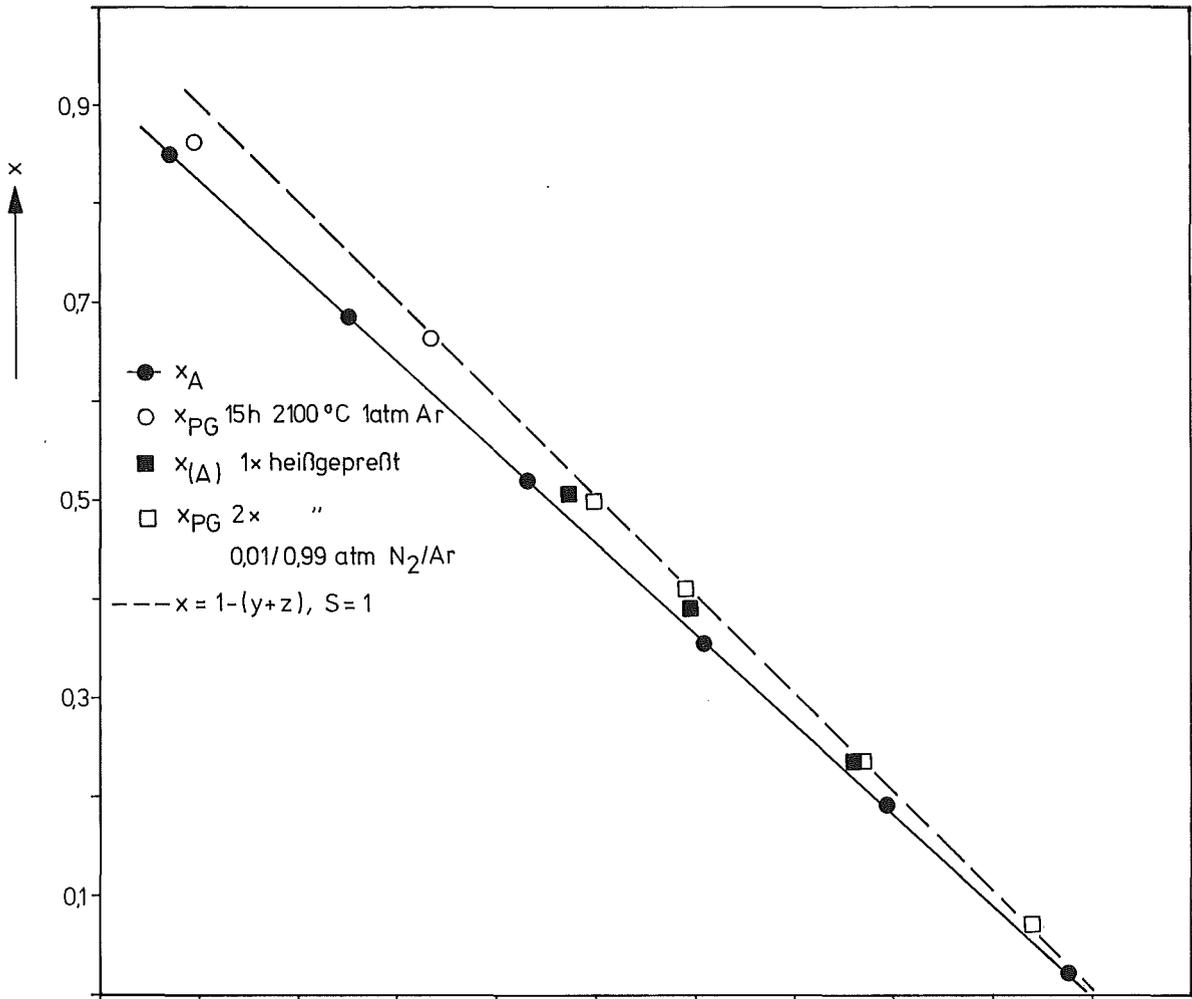


Abb. 4.7:

Zusammensetzung von  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 6 HfC(7)-HfN(4)-10 g/o Hf(1).

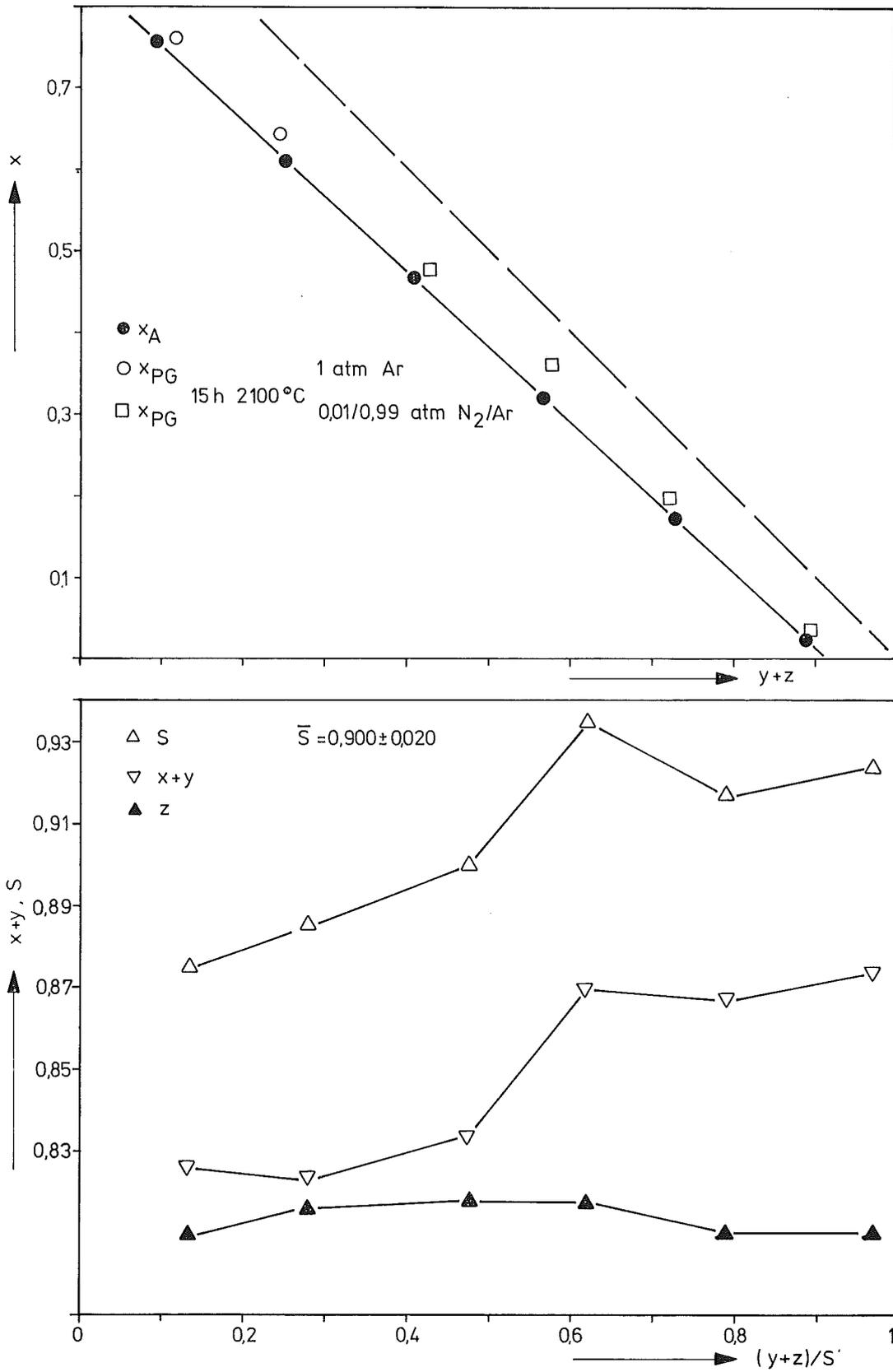


Abb. 4.8: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 7  
 $HfC(7)-HfN(4)-20 \text{ g/o Hf}(2)$ .

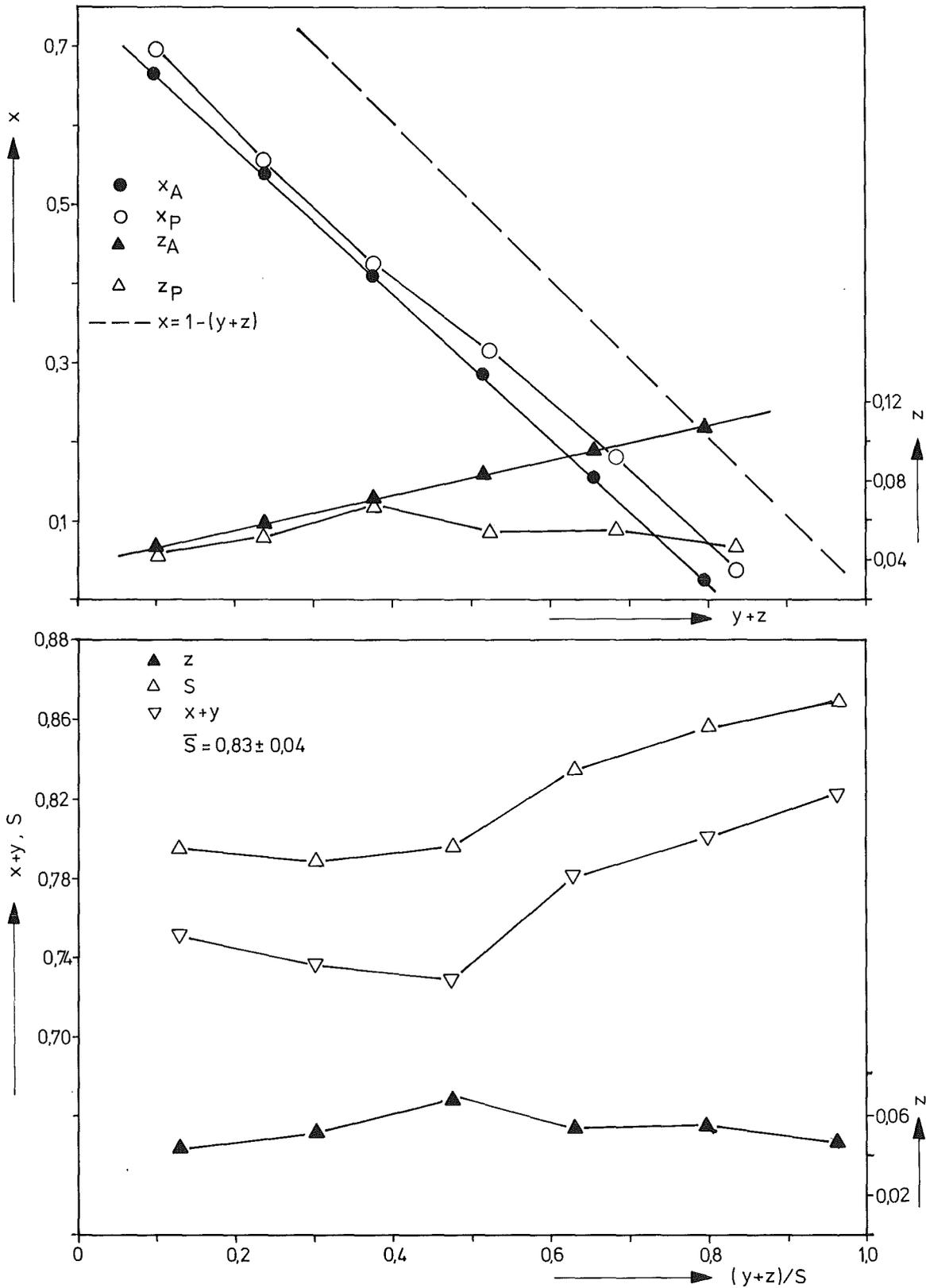


Abb. 4.9: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 8 HfC(7)-HfN(4)-30g/oHf(2)

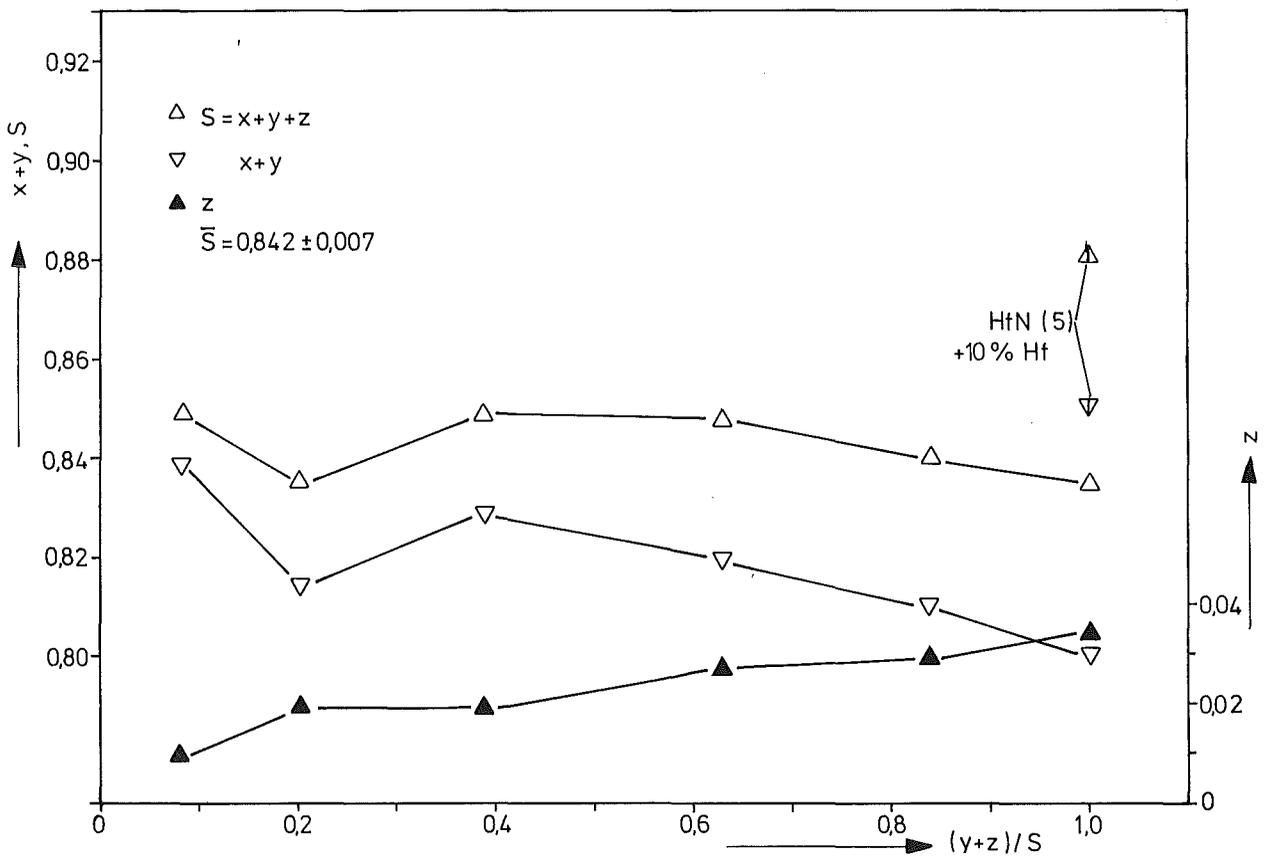
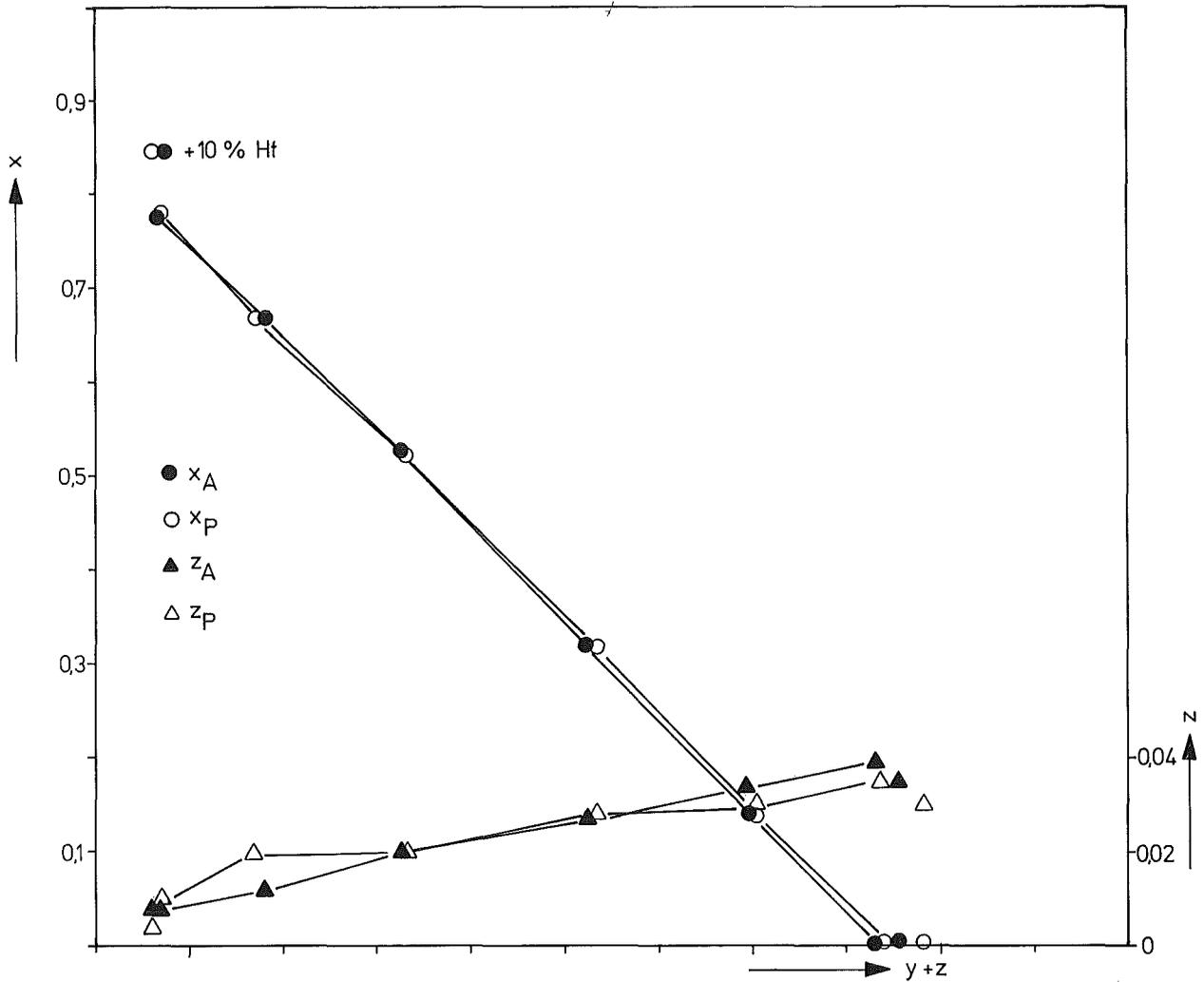


Abb. 4.10: Zusammensetzung von Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihe 1.1  
 $\text{HfC}(7)\text{-HfN}(6)\text{-Hf}(3)$ .

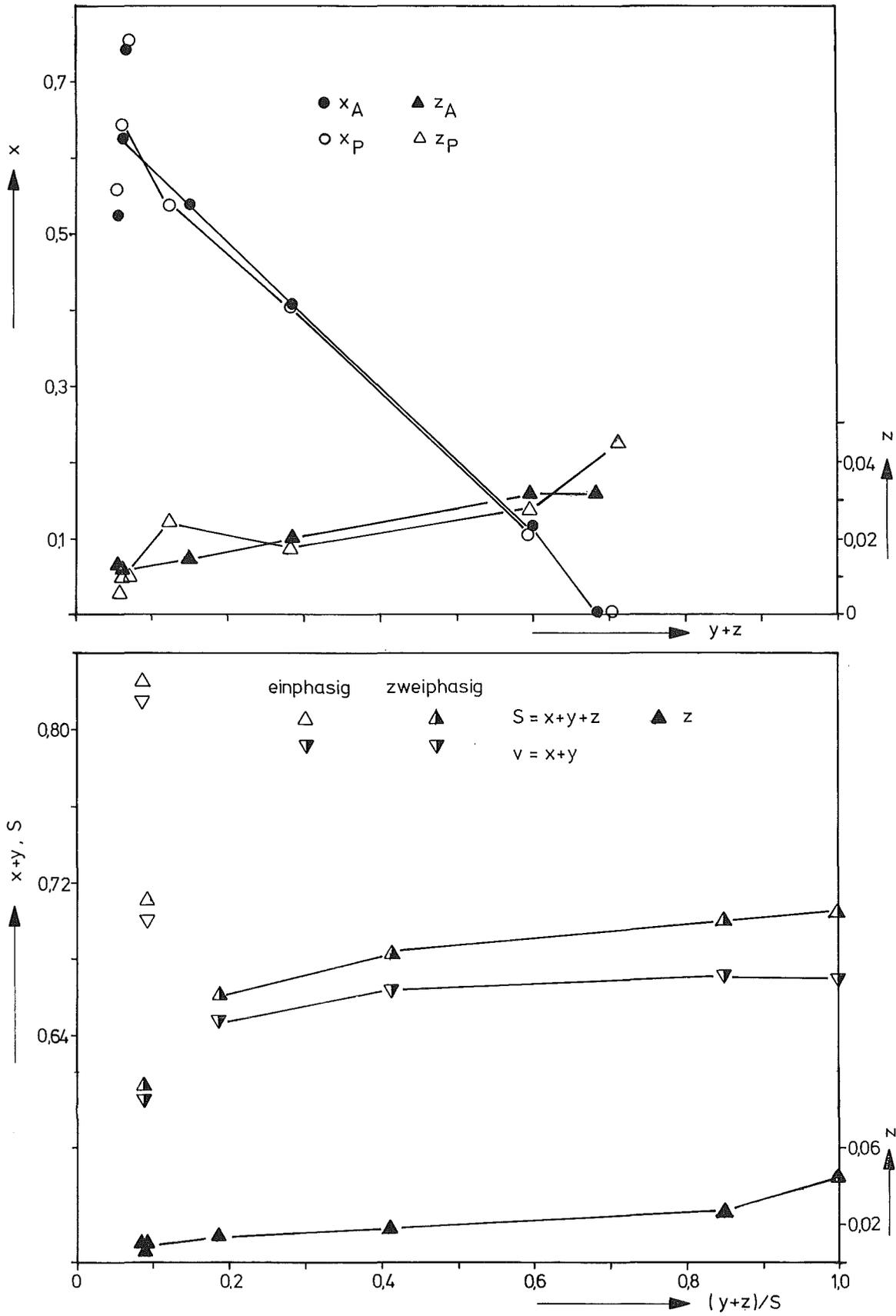


Abb. 4.11: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 12  $HfC(7)-HfN(6/5)-Hf(3)$ ,

Reihe 13 HfC(7)-HfO<sub>2</sub>(1)-Hf(2)

Nach Abb. 4.12 ist die "Stickstoffverunreinigung" bei allen Karboxidproben fast gleich bei etwa 5,4%, sie hat sich durch das Drucksintern kaum verändert, dagegen hat der Sauerstoffgehalt umso mehr ab- und der Kohlenstoffgehalt umso mehr zugenommen, je größer der Oxidanteil war. Der Gesamtnichtmetallgehalt der Proben ist größer als eins und wächst mit dem Sauerstoffanteil in ungefähr gleicher Weise wie bei der Ausgangszusammensetzung, ausgenommen die Probe ohne Hf-Metallzusatz. Die Ursachen dieser Überstöchiometrie werden an anderer Stelle erörtert. Bei zwei Proben fehlt die chemische Analyse.

Reihe 14 HfC(7)A/HfC(7)N+Hf(3)-HfN(3/3G)

In dieser Reihe sind die Ausgangszusammensetzungen aus den in Abschnitt 3.3 angegebenen Gründen nicht genau bekannt. Das Heißpressen bewirkt nach Abb. 4.13 bei den Autoklavproben stärkere Konzentrationsänderungen im N-Gehalt. Die hohe "Überstöchiometrie" bei einer Probe rührt vom freien Kohlenstoff her. Der Gesamtnichtmetallgehalt der stickstoffreichen Proben schwankt mit dem des Ausgangsnitrids und der Hf-Metall-Konzentration. Abgesehen von der Probe, die zum Teil aus dem sauerstoffreichen Nitrid HfN(3G) gepreßt wurde, ist der Sauerstoffgehalt kleiner oder gleich 0,02.

4.2 Dichtebestimmungen

Die Dichte der Proben wurden mit der Auftriebsmethode in Tetrachlorkohlenstoff CCl<sub>4</sub> bestimmt, bis auf die Reihen 0, 1, 2 und 3, bei denen destilliertes Wasser H<sub>2</sub>O benutzt wurde:

$$D_P = \frac{m}{A} \cdot D_F \quad (4.11)$$

m = Masse der Probe, D<sub>F</sub> = Dichte der Flüssigkeit bei der Meßtemperatur

A = A<sub>m+K</sub> - A<sub>K</sub> Auftrieb der Probe/g g = Erdbeschleunigung

A<sub>m+K</sub> = (m+K) - (m+K)<sub>F</sub> Auftrieb von Probe und Platinkorb/g

A<sub>K</sub> = K - K<sub>F</sub> Auftrieb des Platinkorbs/g

K und K<sub>F</sub> ist die dem Gewicht des Platinkorbs in Luft bzw. in der Flüssigkeit entsprechenden Masse. Damit folgt:

$$D_P = \frac{m \cdot D_F}{m - (m+K)_F + K_F} \quad (4.12)$$

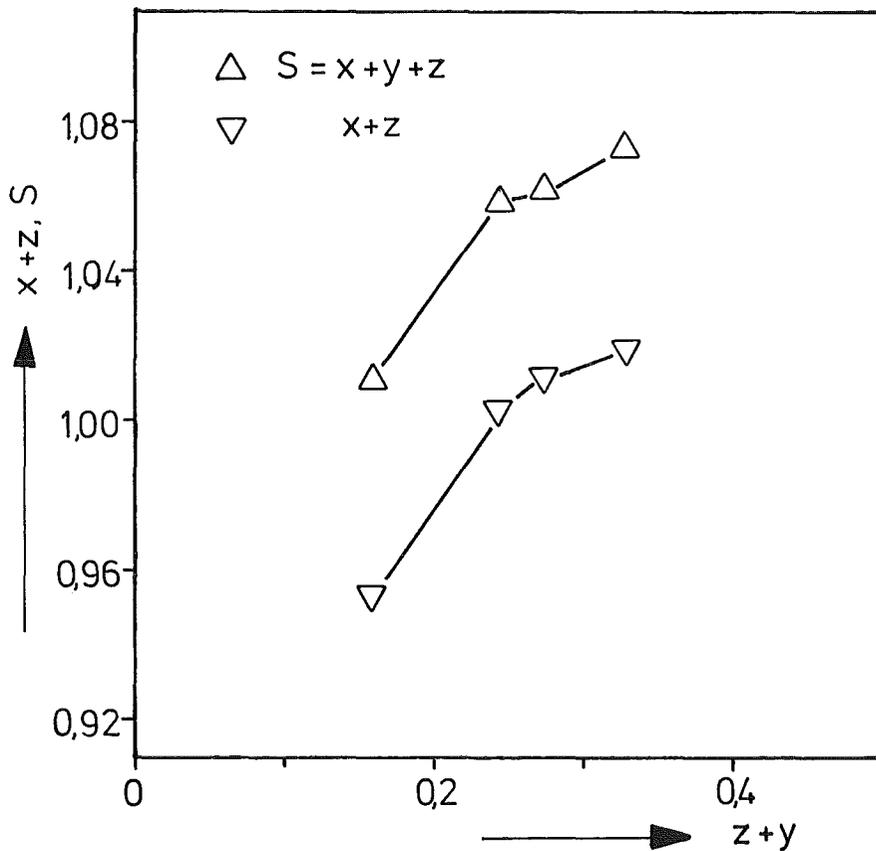
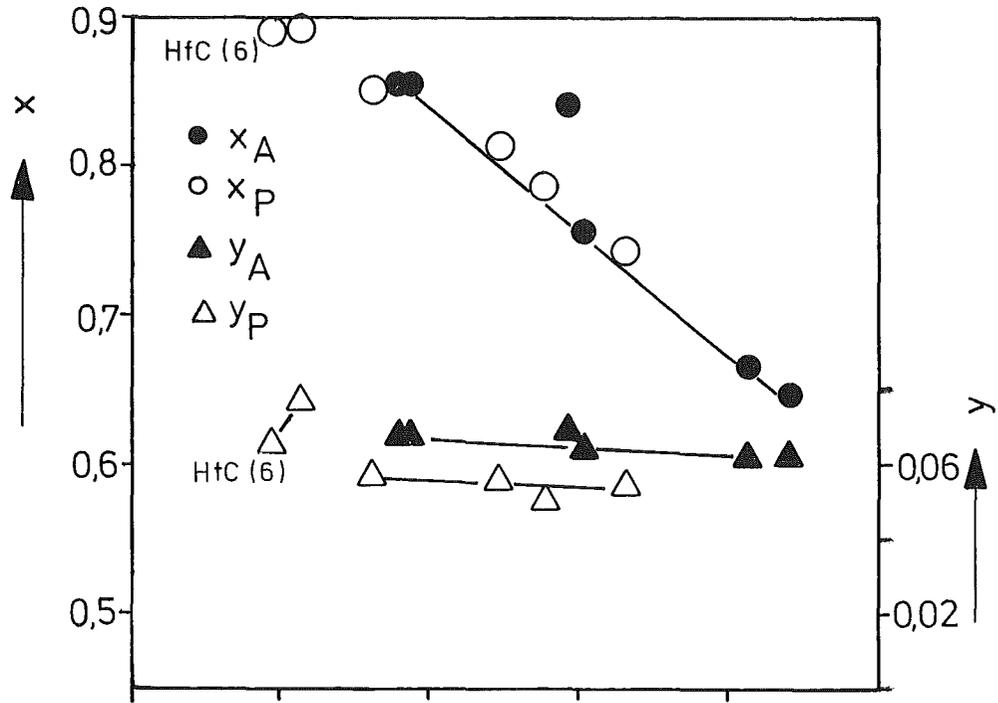


Abb. 4.12: Zusammensetzung von Karboxiden  $HfC_xO_zN_y$  der Reihe 13  $HfC(7)-HfO_2-Hf(2)$ .

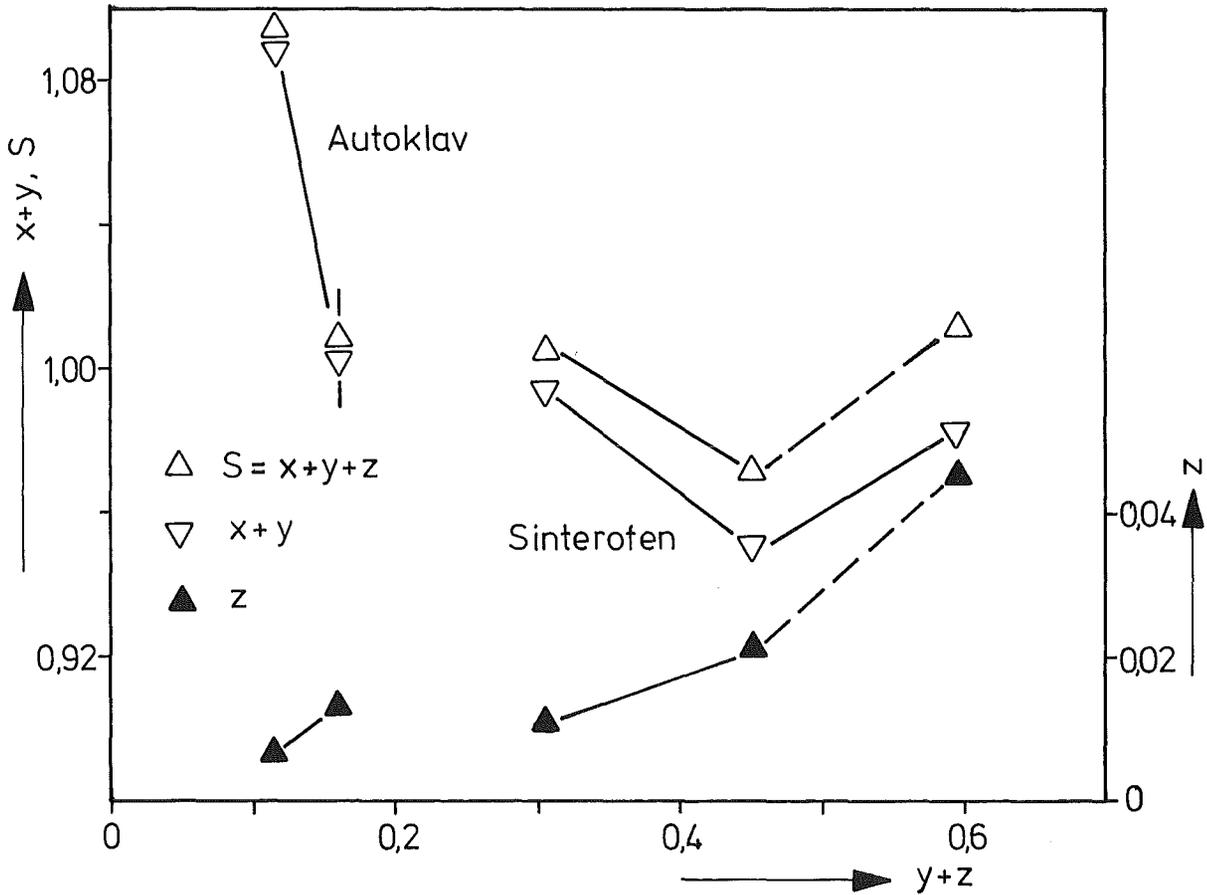
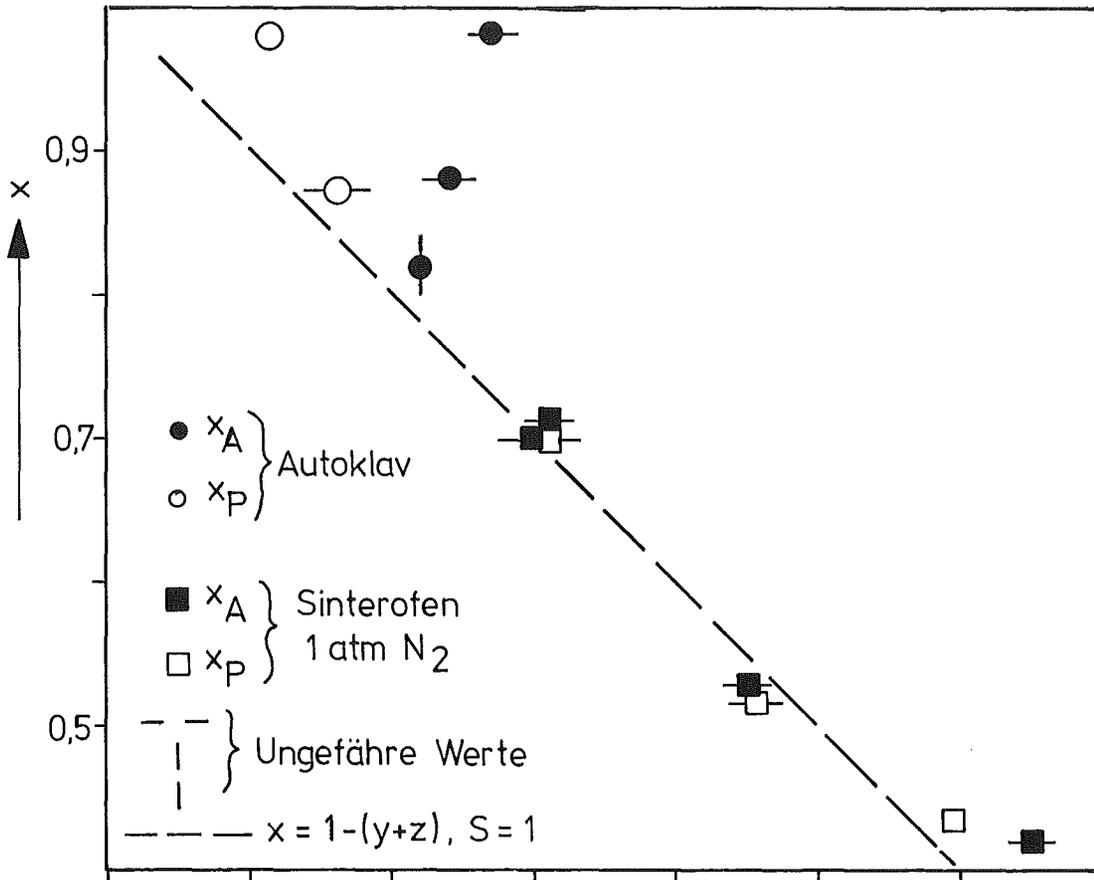


Abb. 4.13: Zusammensetzung von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 14  $HfC(7)A/N-Hf(3)-HfN(3/3G)$ .

Der Meßfehler beträgt in erster Näherung:

$$\left| \frac{\Delta D_P}{D_P} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta D_F}{D_F} \right| + \frac{|\Delta m| + |\Delta(m+K)_F| + |\Delta K_F|}{|m - (m+K)_F + K_F|}$$

Für etwa 10 g schwere Proben ist

$$\left| \frac{\Delta D_P}{D_P} \right| \approx \frac{0,001}{10} + \frac{0,001}{1,6} + \frac{0,001 + 0,001 + 0,002}{10 - 9 + 0,35} = 0,23\%$$

Der Fehler ändert sich entsprechend der Masse der Probe. Der absolute Fehler ist etwa doppelt so hoch. Ein Teil der für Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Stäbchen wurden zusätzlich mit der Mikrometerschraube ausgemessen:

$$D_P = m / (l \cdot b \cdot d)$$

l, b, d sind die Abmessungen der quaderförmigen Proben. Daraus folgt der Meßfehler:

$$\left| \frac{\Delta D_P}{D_P} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta l}{l} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b} \right| + \left| \frac{\Delta d}{d} \right|$$

Typisches Beispiel:

$$\left| \frac{\Delta D_P}{D_P} \right| = \frac{0,001}{3} + \frac{0,01}{20} + \frac{0,01}{4} + \frac{0,01}{3} = 0,67\%$$

Dazu kommt noch ein systematischer Fehler von schätzungsweise -0,5% durch Oberflächenrauigkeit und Abweichungen von der idealen Quaderform.

Die in Abb. 3.3-9, 3.11, 3.14-16 und 3.20 eingezeichnete relative Dichte ist der Quotient aus der Probendichte und der von der Probenzusammensetzung abhängigen theoretischen Dichte:

$$D_r = D_p / D.$$

Für die theoretische Dichte einer kubisch flächenzentrierten Verbindung mit dem Molekulargewicht  $M$  und dem Mol-Volumen  $V$  gilt:

$$D = M/V \quad \text{mit} \quad (4.14)$$

$$M = 1/\sum_m (p_m/M_m) \quad \text{und} \quad V = L \cdot a^3/4$$

$L$  = Loschmidtzahl,  $a$  = Gitterkonstante

Im Einheitswürfel mit der Kantenlänge  $a$  befinden sich 4 Formeleinheiten, oder in der Elementarzelle mit der Kantenlänge  $a/\sqrt[3]{4}$  befindet sich ein "Molekül".

Die Bestimmung der theoretischen Dichte nach (4.14) erfordert also die Kenntnis des Molekulargewichts aus der Chemischen Analyse und der Gitterkonstanten aus der röntgenografischen Analyse.

Zur schnelleren Auswertung wurden Diagramme  $D = D(M, a)$  mit den Parametern  $M$  und  $a$  aufgestellt. Aus Gitterparametermessungen [183] an reinem  $\text{HfC}_x$ ,  $\text{ZrC}_x$  und  $\text{TiC}_x$  wurde die Abhängigkeit der theoretischen Dichte von der C-Konzentration nach (4.5) ausgerechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.14.

Die Dichte einer Mischung ist eine Funktion der Konzentration der Komponenten der Mischung mit den Massen  $m_j$  und den Volumina  $v_j$ :

$$D = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j v_j} = \frac{\sum_j v_j D_j}{\sum_j (p_j/D_j)} \quad (4.15)$$

$$p_j = \frac{m_j}{\sum_i m_i}, \quad v_j = \frac{v_j}{\sum_i v_i} \quad \text{und} \quad D_j = \frac{m_j}{v_j}$$

$p_j$  ist der Gewichts-,  $v_j$  der Volumenanteil und  $D_j$  die Dichte der Komponente  $j$ .

Sind in der Mischung die Komponenten gelöst, gilt für die Dichte:

$$D = \frac{\sum_j M_j X_j}{\sum_j V_j X_j} = \frac{\sum_j M_j X_j}{\sum_j (M_j X_j / D_j)} \quad (4.16)$$

$M_j$  ist das Molekulargewicht,  $V_j$  das Molvolumen und  $X_j$  der Atomanteil der Komponente  $j$ .

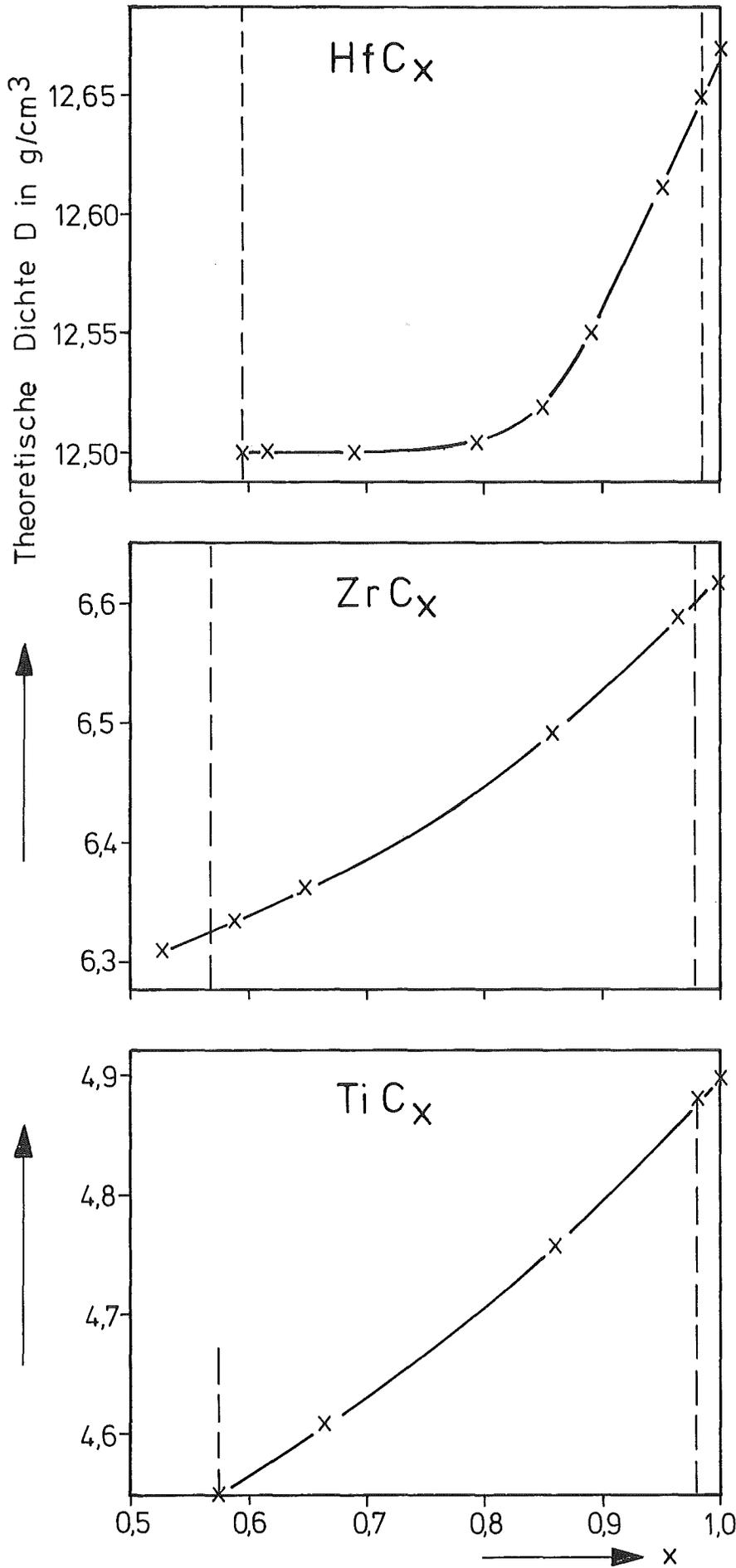


Abb. 4.14: Theoretische Dichte der Karbide  $\text{HfC}_x$ ,  $\text{ZrC}_x$  und  $\text{TiC}_x$  im Homogenitätsbereich.

Wegen der geringen Abweichungen des Gitterparameters von der Vegard-Gerade in den lückenlosen Mischkristallreihen HfC - ZrC - TiC, HfN - ZrN - TiN und HfC - HfN, bilden die Komponenten angenähert eine ideale Mischung, z.B. ist im System HfC - ZrC:

$$D_{(\text{Hf,Zr})\text{C}} = 1 / \left( \frac{p_{\text{ZrC}}}{D_{\text{ZrC}}} + \frac{1-p_{\text{ZrC}}}{D_{\text{HfC}}} \right) = \frac{M_{\text{HfC}}(1-x_{\text{ZrC}}) + M_{\text{ZrC}} \cdot x_{\text{ZrC}}}{\frac{M_{\text{HfC}}(1-x_{\text{ZrC}})}{D_{\text{HfC}}}}$$

Daraus folgt:

$$D_{(\text{Hf,Zr})\text{C}_x} \approx D_{\text{HfC}_x} \cdot (1 - 1,09 p_{\text{Zr}}) \quad \text{und}$$

$$D_{(\text{Hf,Zr,Ti})\text{C}_x} \approx D_{\text{HfC}_x} \cdot (1 - 1,04 p_{\text{Zr}} - 2,0 p_{\text{Ti}}) \quad (4.17)$$

Entsprechende Beziehungen gelten für die Nitride:

$$D_{(\text{Hf,Zr,Ti})\text{N}_y} \approx D_{\text{HfN}_y} \cdot (1 - 1,02 \cdot p_{\text{Zr}} - 1,96 \cdot p_{\text{Ti}}) \quad (4.18)$$

Die Zr- und Ti-Verunreinigung verringert also die theoretische Dichte um ungefähr die gleiche bzw. doppelte Maßzahl, wie die Gewichtsanteile zunehmen.

Die Abhängigkeit der theoretischen Dichte der Karbonitride  $D_{\text{HfCN}}$  von der Zusammensetzung wurde nach zwei Methoden bestimmt:

1.) Aus (4.14) folgt:

$$D_{\text{HfCN}} = \frac{D_{\text{HfC}}}{1 - (\Delta D_{\text{NC}} / D_{\text{HfN}}) \cdot p_{\text{HfN}}}, \quad \Delta D_{\text{NC}} = D_{\text{HfN}} - D_{\text{HfC}} \quad (4.19)$$

In linearer Näherung gilt:

$$D_{(\text{HfCN})_0} = D_{\text{HfC}} (1 + p_{\text{HfN}} \cdot \Delta D_{\text{NC}} / D_{\text{HfN}}) \quad (4.20)$$

und als Funktion von y entsprechend:

$$D_{(\text{HfC}_x \text{N}_y)_0} = D_{\text{HfC}} (1 + y \Delta D_{\text{NC}} / D_{\text{HfN}}) \quad (4.21)$$

Daraus folgt in guter Näherung:

$$D_{\text{HfC}_x \text{N}_y} = D_{\text{HfC}} (1 + y \Delta D_{\text{NC}} / D_{\text{HfN}}) + F, \quad F = D_{\text{HfCN}} - D_{(\text{HfCN})_0} \quad (4.22)$$

F wurde grafisch bestimmt aus (4.19) und (4.20). Der Maximalwert ist  $F_{\max} = 0,03 \text{ g/cm}^3$ . Der relative Fehler beträgt 0,2% bezogen auf  $\Delta D_{\text{NC}}$  und 0,02% bezogen auf  $D_{\text{HfCN}}$ .

Die Dichtewerte  $D_{\text{HfC}}$  und  $D_{\text{HfN}}$  der Ausgangsstoffe wurden aus (4.14) oder (4.17 und 18) ermittelt und zur Berechnung der Dichte der Mischkristallreihe in (4.22) eingesetzt.

Für die Nichtmetallkonzentrationen  $S = 1,0 ; 0,9$  und  $0,8$  wurden bei verschiedenen Verhältnissen  $N/C$  die Molekulargewichte von  $\text{HfC}_{x_y} \text{N}_y$  aus (4.5) berechnet und mit den entsprechenden Gitterkonstanten in die Beziehung (4.14) eingesetzt. Die Gitterkonstantenwerte stammen aus den Vegardgeraden (vgl. Abschnitt 5.1):  $a = a(\text{HfC}_{1,0} - \text{HfN}_{1,0})$ ,  $a = a(\text{HfC}_{0,9} - \text{HfN}_{0,8})$  und  $a = a(\text{HfC}_{0,8} - \text{HfN}_{0,8})$ .

Die maximale Abweichung der Dichte nach (4.14) von der Geraden  $D(\text{HfC}_{x_y} \text{N}_y)_0$  nach (4.21) ist  $F_{\max} \leq 0,01$ , sodaß dieser Fehler vernachlässigt werden kann.

Die Dichte wurde für verschiedene Zr-Gehalte und Defektkonzentrationen über der N-Konzentration  $y/S$  aufgetragen, sodaß für jede Probenzusammensetzung der Dichtewert graphisch interpoliert werden kann.

- 2.) Die theoretische Dichte der einzelnen Proben, einschließlich der Karbooxinitride und Karboxide, wurden nach (4.14) aus dem Molekulargewicht nach (4.6) und der gemessenen Gitterkonstanten bestimmt.

Die nach beiden Methoden gewonnenen Dichtewerte der Proben stimmen gut überein. Dies trifft auch für die Karboxide zu, wenn anstelle des N-Gehalts  $y/S$  das 1,25-fache des O-Gehalts  $1,25 \cdot z/S$  bzw. für Karbooxinitride  $(y+1,25 \cdot z)/S$  eingesetzt wird. Bei der Auswertung der chemischen Analyse und Berechnung der theoretischen Dichte wurde vorausgesetzt, daß  $x_i = X_i / \sum X_m$  die Anzahl der Atome des Elements  $i$  in der Formeleinheit ist bzw. daß die Anzahl der Metallatome in der Formeleinheit gleich 1 ist. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt, wenn das Metalluntergitter Leerstellen besitzt. Dann verringert sich das Molekulargewicht mit zunehmender Leerstellenkonzentration  $v_M$ :

$$M_V = (1-v_M)M = (1-v_M) \sum_i M_i \cdot x_i$$

so daß die theoretische Dichte  $D_v$  unter Berücksichtigung der Leerstellen  $v_M$  kleiner wird als  $D$

$$D_v = (1 - v_M) \cdot D \leq D$$

Die Gitterkonstante  $a$  ist der Abstand zwischen übernächsten Metallatom-Nachbarn, gemittelt über die besetzten Gitterpunkte;  $a$  ist kleiner als der Abstand gemittelt über alle Gitterpunkte, also auch über die Leerstellen, die eine Kontraktion des Gitters bewirken.

Bei fünf (nahezu) stöchiometrischen bzw. schwach überstöchiometrischen Nitridproben  $S_M \leq 1,023^*$  ist die gemessene Dichte nach der Auftriebmethode höchstens zwischen 2,4 und 3,0% kleiner als die nach verschiedenen Methoden berechnete theoretische Dichte unter der Annahme eines vollen Metallgitters. Daraus folgt, daß bei vollständiger Abwesenheit von Poren die Leerstellenkonzentration in beiden Untergittern kleiner oder gleich 3,0% sein muß. An einer Probe ( $v_M = 2,4\%$ ) wurde auch nach dem Spannungsfrei-Glühen die relative Dichte bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Werten beträgt weniger als 0,5%. Selbst wenn beim Heißpressen durch Anwendung des Drucks die Leerstellenkonzentration im Metallgitter herabgedrückt worden wäre, so hätte sich durch das 15-stündige Glühen bei 2100 °C in 1 atm  $N_2$  die höhere Gleichgewichtsleerstellenkonzentration wieder einstellen müssen. Die metallographische Analyse hat ergeben, daß die Porosität praktisch Null ist, so daß die wirklichen Leerstellenkonzentrationen im Metalluntergitter ( $v_M$ ) und im Nichtmetallgitter ( $v_N$ ) sowie die Leerstellenkonzentration pro Formeleinheit ( $\bar{v}$ ) etwa folgende Höchstwerte besitzen:

Probe	$S_M$	$v_M$ (%)	$v_N$ (%)	$\bar{v}$ (%)
5/08G5	1.004	≤2,6	≤2,2	≤ 2,4
5/06G	~1.009	≤2.4	≤1.5	≤1.95
5/08G	1.017	≤2.5	≤0.8	≤1.65
5/05G	1.019	≤2.7	≤0.9	≤1.80
5/09	1.023	≤3.0	≤0.7	≤1.85

Das exakt stöchiometrische Gitter hat offenbar die geringste Metalleerstellenkonzentration ( $v_M \leq 2,5\%$ ), aber im Bereich  $S_M \leq 1,023$  das größte  $\bar{v}$ . Mit zunehmender Überstöchiometrie wird zwangsläufig  $v_M$  erhöht,  $v_N$  geht wahrscheinlich gegen Null, so daß  $\bar{v}$  möglichst gering ist ( $S_M \geq 1,05$ ,  $v_N \approx 0$ ).

<sup>+</sup> $S_M$  = Nichtmetallkonzentration der Hartstoffmatrix (siehe Abschnitt 4.5).

Mit abnehmendem Nichtmetallgehalt geht  $v_M$  sehr schnell gegen Null, wie aus den Dichtewerten einiger unterstöchiometrischer Nitridproben hervorgeht:

Probe	$S_M$	$v_M$ (%)	$v_N$ (%)
6/OWG	0,992	$\leq 1,5$	$\leq 2,3$
7/OG	0,907	$\sim 0,0$	9,3
10/OOG	0,903	$\leq 0,4$	$\sim 10,0$
8/O1	0,843	$\sim 0,0$	15,7
11/O1	0,817	0,0	18,3

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Untersuchungen von Straumanis und Faunce [202], die eine wesentlich höhere Leerstellenkonzentration von 12,6% in beiden Untergittern für HfN angegeben haben.

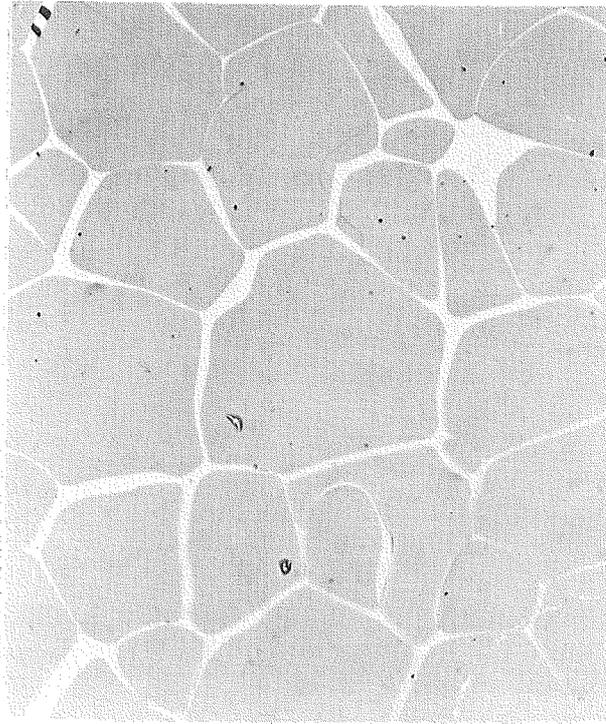
#### 4.3 Gefügeuntersuchungen

Zur Untersuchung des Gefüges, insbesondere der Homogenität, der Korngröße und fremder Phasen sowie der Härte wurden von den Proben metallographische Schliffe angefertigt. Die Schliffe wurden mit Tonerde und Chromoxid, einige außerdem mit 0,25  $\mu$ m Diamantpaste poliert. Waren die Korngrenzen nicht sichtbar, ätzte eine Lösung aus Flußsäure, Salpetersäure und Wasser im Verhältnis 1:3:5 die Korngrenzen an.

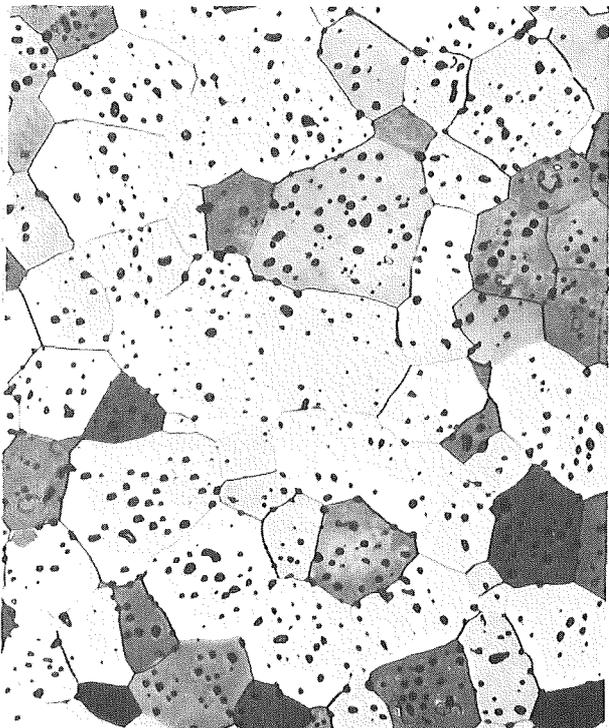
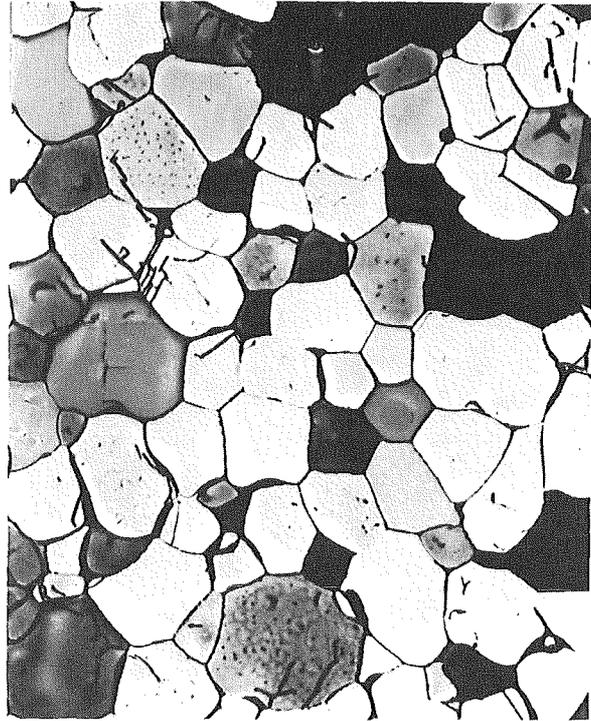
#### Reihe 0 und 1 HfC(4), HfC(5)+Hf(1), HfC(6)

Die Auswertung der Schlibfbilder ergab, wie die Beispiele in Abb. 4.15-4.16 zeigen:

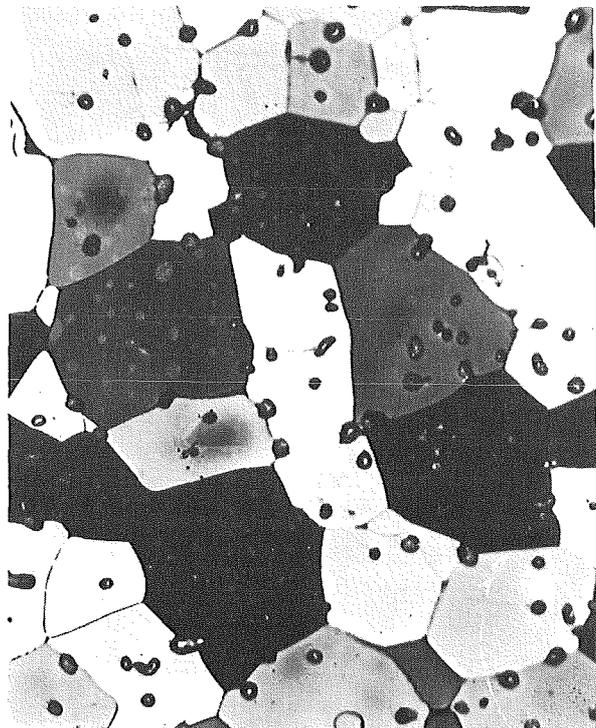
- Die Preßlinge sind einphasig bis auf jene, die in der Ausgangsmischung ein Bindemetall ( $\geq 1\%$ ) enthielten und zwei Proben, die aus HfC(6) gepreßt wurden, was 0,25% Fe hat. In diesen Fällen ist die zweite Phase zwischen den Korngrenzen zu sehen.
- Die Poren sind bevorzugt an den Korngrenzen verteilt, besonders bei den hilfsmetallreichen Proben.
- Die Korngrößenverteilung ist in der Regel gleichmäßig über die ganze Schlibfläche. Die scheinbare mittlere Korngröße liegt entsprechend den Sinterbedingungen etwa zwischen 10 und 20  $\mu$ m bei Verwendung des Ausgangspulvers HfC(5) mit einer Korngröße von 3-4  $\mu$ m, bei etwa 4  $\mu$ m für die sehr



O/8:HfC(5)+3 g/oFe 2300°C, 320 kp/cm<sup>2</sup>, 15 min D<sub>r</sub> = 98,4%  
500x Korngrenzen: α-Fe 250x farbgeätzt

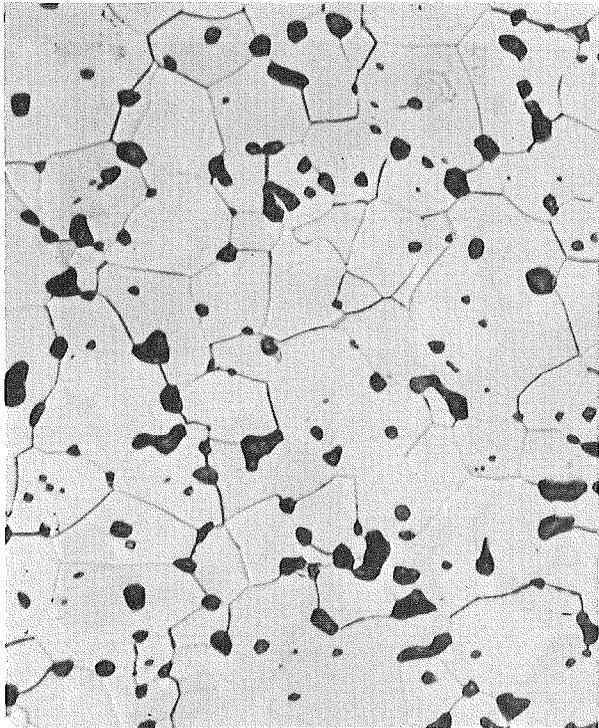


O/5G:HfC(5), 200°C, 480 kp/cm<sup>2</sup>, 33min  
D<sub>r</sub>=93,5%, Ätzgrübchen im Korn  
250x farbgeätzt

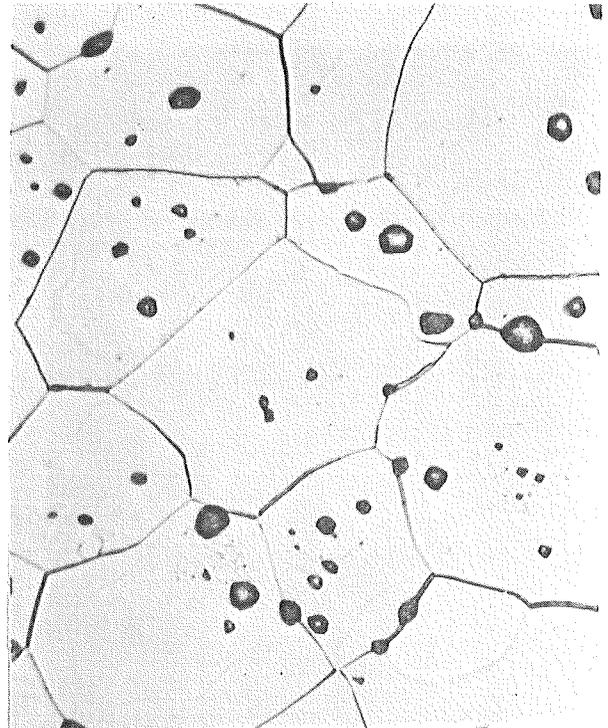


O/11:HfC(5)+1g/o Fe/Mn 2400°C, 320 kp/cm<sup>2</sup>  
18 min, D<sub>r</sub>= 96,4%  
500x farbgeätzt

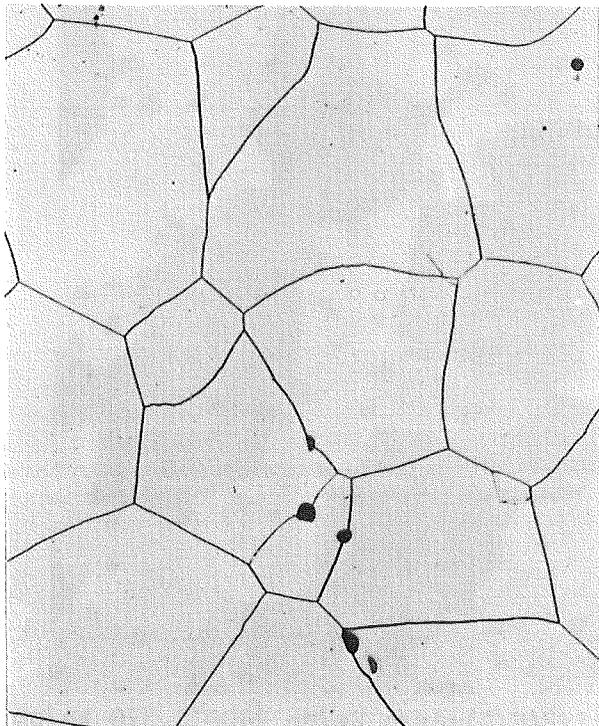
Abb. 4.15: Gefügeaufnahmen von Hafniumkarbiden ohne und mit Bindemetallzusatz.



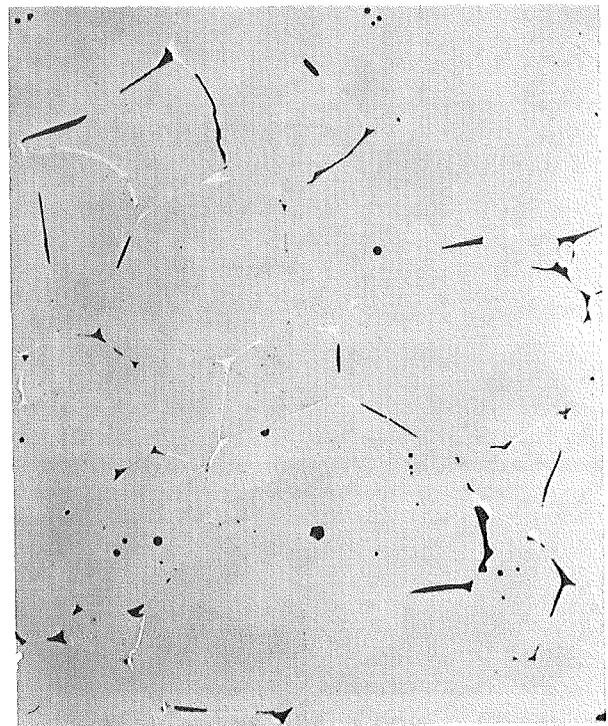
1/7G:HfC(5)+0,2%Co 2000°C, 450 kp/cm<sup>2</sup>  
28 min, D<sub>r</sub> = 96,5%  
1000x Korngrenzen geätzt



1/3G:90g/o HfC(5)-10g/oHf(1)+0,1%Co  
D<sub>r</sub> = 98,5%, 1950°C, 550 kp/cm<sup>2</sup>, 25 min  
1000x Korngrenzen geätzt



1/4G 70g/oHfC(5)-30g/oHf(1)+0,2% Co  
1950°C, 550 kp/cm<sup>2</sup>, 25 min, D<sub>r</sub>=100,0%  
200x Korngrenzen geätzt



1/14 HfC(6) (0,25%Fe) D<sub>r</sub> = 99,0%  
2330°C, 500 kp/cm<sup>2</sup>, 30 min  
200x Korngrenzen geätzt

Abb. 4.16: Gefügebildungen von Hafniumkarbiden HfC<sub>x</sub> mit 0,1-0,25% Bindemetall-zusatz,

poröse Probe O/1, bei etwa 70  $\mu$  für die dichte Probe O/2 und zwischen 10 und 70  $\mu$  bei HfC(6). Durch Zusatz von Bindemetall wächst die Korngröße auf  $\approx 15$   $\mu$ m (1% Mn),  $\approx 25$   $\mu$ m (1%Fe-Mn),  $\approx 40$   $\mu$ m (1-3% Fe) und auf 50  $\mu$ m (1%Co).

- d) Eine Preßtextur konnte nicht festgestellt werden.
- e) Die Homogenisierungsglühung (200 h, 2000 °C,  $< 10^{-5}$  Torr bzw. 25 h, 2000 °C + 100 h, 1500 °C, 1 atm N<sub>2</sub>) hat kein merkliches Kornwachstum bewirkt. Die Glühtemperatur war kleiner oder gleich den Preßtemperaturen.
- f) Bei den Hf-reicheren Proben steigt die Korngröße von 15 $\mu$ m auf 100  $\mu$ m mit dem zugesetzten Hf-Metallgehalt. Entsprechend den geringen Co-Konzentrationen ( $\leq 0,2\%$ ) ist diese Wirkung auf die Korngröße nicht stark ausgeprägt.

### Reihe 2 HfC(6) - HfN(2)

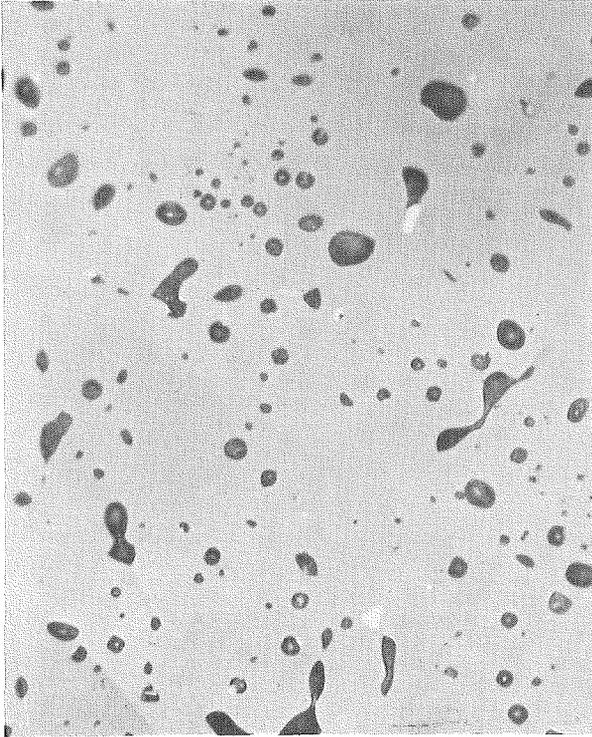
Im Gegensatz zu den "reinen" Karbiden sind die Karbonitride der Reihe 2, die einen Nitridanteil größer oder gleich 30% enthalten, auch nach der Homogenisierung (25 h bei 2000 °C + 110 h bei 1500 °C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre) noch zweiphasig, teilweise sogar dreiphasig. Bei den an sich homogenen kohlenstoffreichen Preßlingen wurden durch die Wärmebehandlung besonders bei 1500 °C die Kornränder etwas aufnitriert und die weniger dichten Proben noch poröser. Weiteres Glühen unter N<sub>2</sub> bei 2100 °C zwischen 50 und 200 h bewirkte zwar einen gewissen Konzentrationsausgleich, vor allem bei den kohlenstoffreichen Proben, jedoch unter weiterer Zunahme der Porosität bis zu etwa 25%, vor allem bei den N-reichen Proben in Verbindung mit der Auflösung der 3. Phase.<sup>1)</sup> Etliche Proben wurden durch den Stickstoff so stark angegriffen, daß nach dem Abschleifen der äußeren Schicht nur noch eine dünne Scheibe ( $\leq 1$  mm) zur Schliiffpräparation übrigblieb. Die Dichteabnahme könnte in Einklang mit der O-Abnahme dadurch erklärt werden, daß durch die Reaktion von HfN<sub>x</sub> mit CO und die Reduktion der Oxidphasen bei gleichzeitiger Herauslösung von C aus der Matrix und Bildung von "großen" CO-Molekülen zunächst in der Probe ein Überdruck in den Poren entsteht, bis der Ausgleich mit der Gasphase hergestellt ist. Dieser Ausgleich ist wahrscheinlich mit weiterer Porenbildung entlang der Korngrenzen in den "Austauschkanälen" verbunden. Die mittlere Korngröße liegt zwischen 5 und 50  $\mu$ m, sie hat ein flaches Minimum bei  $y+z = 0,4$  und wächst unter gleichen

---

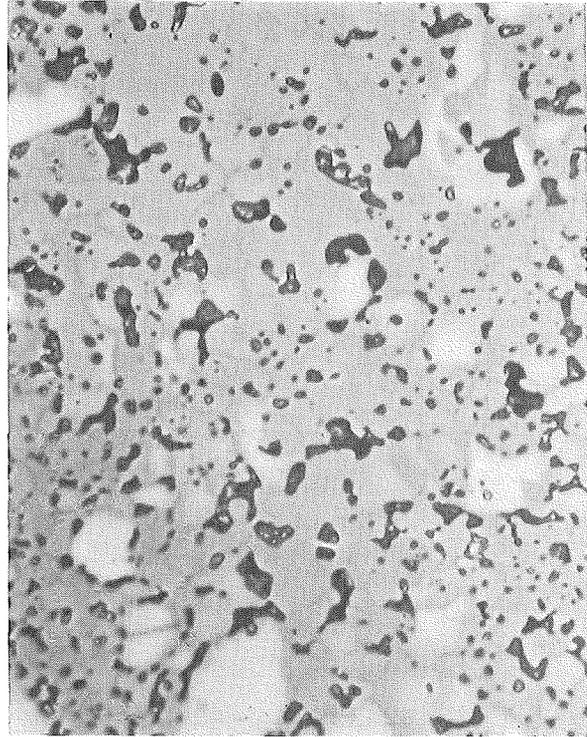
<sup>1)</sup> Aus der Auswertung von Gunieraufnahmen geht hervor, daß es sich hierbei um zwei verschiedene Hafniumoxidphasen (HfO<sub>2</sub>) handelt.

Preßbedingungen relativ stark zum Karbid, dagegen sehr schwach zum Nitrid an, was zum Teil auf den relativ hohen Bindemetallanteil von 0,25% Fe im Ausgangspulver HfC(6), die schlechte Benetzung von Nitriden [306], die Oxidphasen in den Korngrenzen der N-reichen Proben und die große Defektkonzentration in HfN(2) zurückgeführt werden kann. Die Farbe der Matrix wandelt sich von metallisch grau (HfC) über violett zu kupferrot ( $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ), von da über orange zu gelb (HfN).

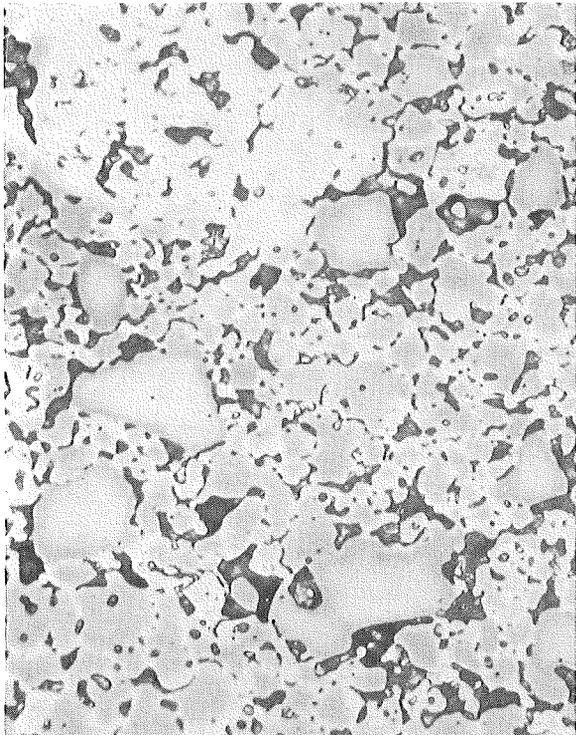
Mit zunehmendem N-Gehalt nimmt die Konzentration der Körner zu, die sich heller, zum Teil aber auch dunkler von der durchschnittlichen Färbung der Matrix abheben. Bei etwa 50% N gehen hellere Körner mit dunklerem Rand und dunklere Körner mit hellerem Rand kontinuierlich ineinander über. Bei weiterer C-Abnahme beginnt in etwa der umgekehrte Prozeß, der sich wegen abnehmender Homogenisierung, d.h. nicht vollständiger Auflösung der ursprünglichen Karbidteilchen, in der Bildung einer zweiten Karbonitridphase auswirkt. Der Anteil dieser zweiten Phase, die sich - ausgenommen das reine Nitrid - zu blaugrauen, violett gesäumten Gebilden bis 30  $\mu$  Durchmesser konzentriert, schwankt etwa zwischen 5 und 25%, wie Abb. 4.17 veranschaulicht. Gunier-Aufnahmen zeigen, daß keine Oxidphase, sondern eine mit der Umgebung nicht im Gleichgewicht stehende kubische Hartstoffphase vorliegt. Der Saum hat möglicherweise eine hemmende Wirkung auf die Diffusion zum Ausgleich der C-, N- und vielleicht auch der O-Konzentration. Aus der violetten Farbe des Saums geht hervor, daß es sich dabei um eine Schicht mit der geringsten Plastizität im Mischkristallbereich handelt, wie die späteren Härtemessungen eindeutig ergeben. Die Bezugslinien der Karbonitride sind demzufolge breit und diffus. In einigen Fällen kann sogar die Schwerpunktlage der Matrix-Linie von der zu kleineren Winkelwerten ausgeschmierten Linie unterschieden werden. Gleichzeitig mit dieser besonderen Form der Inhomogenität erscheint eine dritte dunkelblaue Phase - kleine gewinkelte Körner mit gezackten Rändern - die sich oft zu Nestern zusammenlagern wie in Abb. 4.18 zu sehen ist. Sie existiert auch im "reinen" Nitrid, wodurch ein hoher Sauerstoffgehalt in dieser Phase im Zusammenhang mit dem (relativen) Sauerstoffgehalt der stickstoffreichen Proben naheliegt. Diese Annahme bestätigt sich durch die Untersuchungen der Reihe 3 und 5.



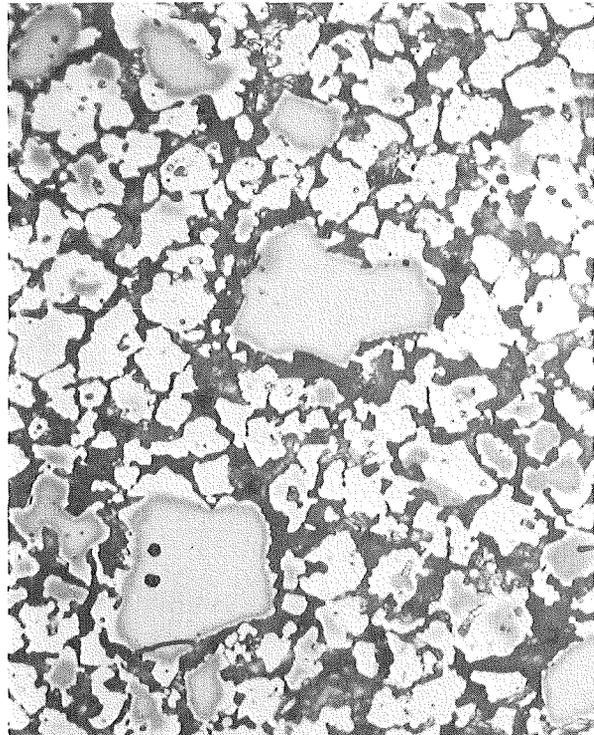
2/14G:70g/o HfC(6)-30g/oHfN(2)  $D_r=94,2\%$   
2800°C, 390 kp/cm<sup>2</sup>, 10 min  
1000x



2/15G:70g/o HfC(6)-30g/oHfN(2)  $D_r=90,2\%$   
2300°C, 315 kp/cm<sup>2</sup>, 20 min  
1000x

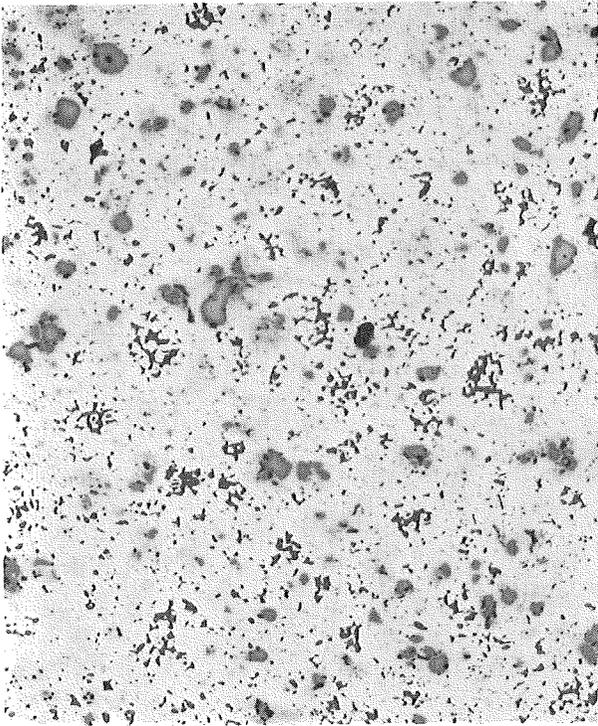


2/11G:50g/o HfC(6)-50g/oHfN(2)  $D_r=91,4\%$   
2400°C, 315 kp/cm<sup>2</sup>, 25 min  
1000x

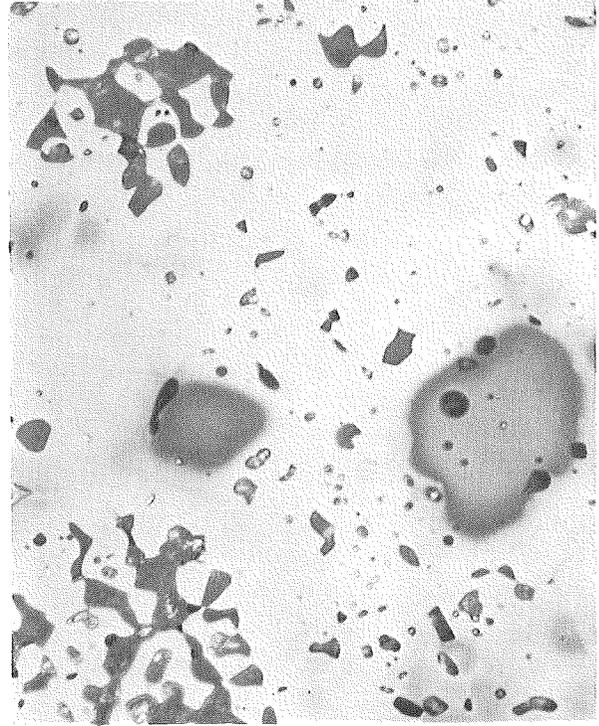


2/7G:30g/o HfC(6)-70g/oHfN(2)  $D_r=90,2\%$   
2300°C, 315 kp/cm<sup>2</sup>, 20 min  
1000x

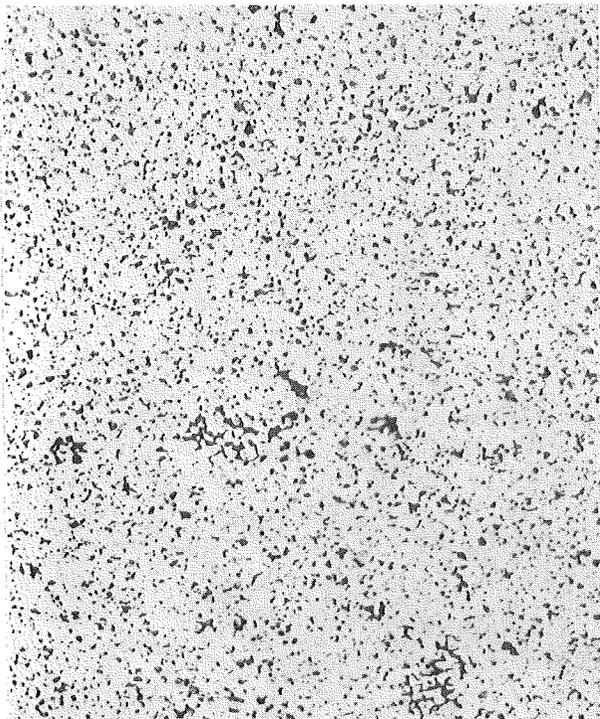
Abb. 4.17: Gefügeaufnahmen von Hafniumkarbonitriden der Reihe 2 HfC(6)-HfN(2).



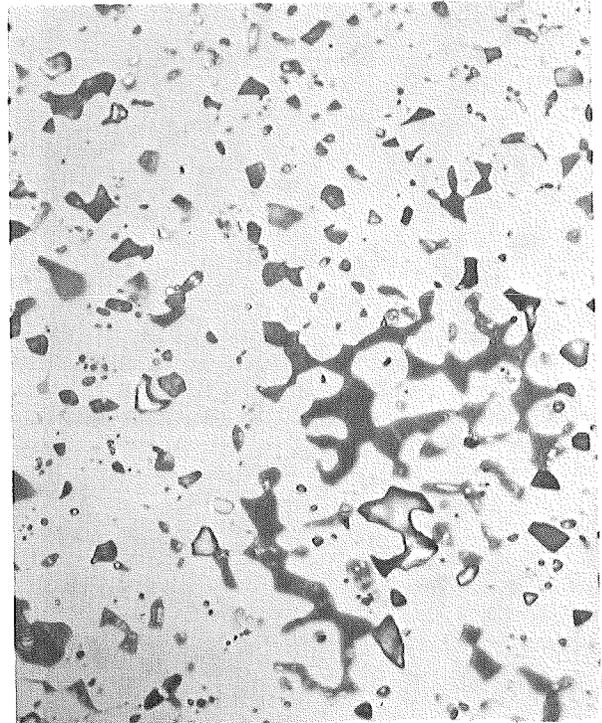
2/6G:20g/o HfC(6)-80g/oHfN(2),  $D_T=96,1\%$ ,  
200x



2600 °C, 390 kp/cm<sup>2</sup>, 15 min  
200x



2/2G:HfN(2)  $D_T = 94,2\%$ , 2300 °C, 390 kp/cm<sup>2</sup>, 15 min  
200x



200x

Abb. 4.18: Gefügeaufnahmen von stickstoffreichen Karbonitriden der Reihe 2  
HfC(6)-HfN(2).

Die Schliffbetrachtungen zeigen, daß trotz relativ langer Glühzeiten offensichtlich die Temperatur nicht ausreicht, um einen vollständigen Konzentrationsausgleich zu erreichen, was wahrscheinlich auf die hohe Aktivierungsenergie für die Diffusion in nitridreichen Hafnium-Karbonitriden zurückgeführt werden kann. Vermutlich spielt dabei der Sauerstoff eine verstärkende Rolle.

Nach den Untersuchungen in 3.3 kann in Gegenwart von C ohnehin kein thermodynamisches Gleichgewicht für nitridreiche Proben erzielt werden, da der Gleichgewichtsdruck bei der erforderlichen Mindesttemperatur von etwa 1800 °C mit der Stickstoffkonzentration sehr stark anwächst, auf ungefähr 300 atm für  $\text{HfC}_{0,6}\text{N}_{0,4}$ .

#### Reihe 3 HfN(3) - Graphit

Das Gefüge ähnelt dem in Reihe 2, wie Abb. 4.19 zeigt, abgesehen von Graphitansammlungen und den durch die Graphitauflösung entstehenden Löchern in deren Umgebung bei höherer C-Konzentration.

Das Langzeitglühen (200 h) der relativ porösen Proben bei 2100 °C in 1 atm  $\text{N}_2$  bewirkt sowohl die fast vollständige Reduktion der Oxidphase, abgesehen von den Proben 3/1 und 2G in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse als auch den C-N-Konzentrationsausgleich in der Hartstoff-Matrix, bis auf die Proben 3/10G und besonders 3/8G.

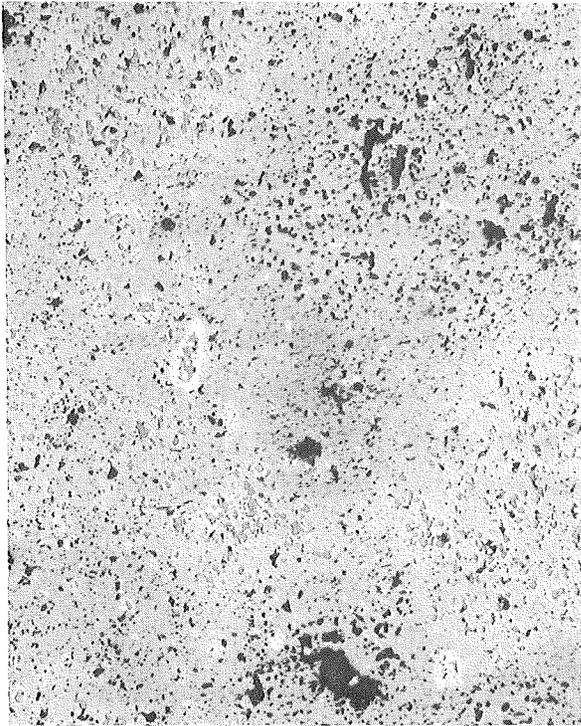
#### Reihe 5 HfC(7) - HfN(4)

Im Unterschied zu den Karbonitriden der Reihe 2 und 3 ist die Hartstoffmatrix hier aufgrund der verbesserten Herstellungsbedingungen über den ganzen Mischkristallbereich homogen. Allerdings treten ab einer Nitridkonzentration von 30 g/o Verunreinigungsphasen auf, die vom hohen Fe- und vor allem vom hohen O-Gehalt des leicht überstöchiometrischen Ausgangsnitrids HfN(4) herrühren. Die Schliffbilder Abb. 4.20 - 4.23<sup>1)</sup> geben einen Eindruck von der Form, Verteilung, Farbe (Graustufe) und Häufigkeit dieser oxidischen und intermetallischen Phasen<sup>2)</sup>. Sie sind vorwiegend an den Korngrenzen konzentriert:

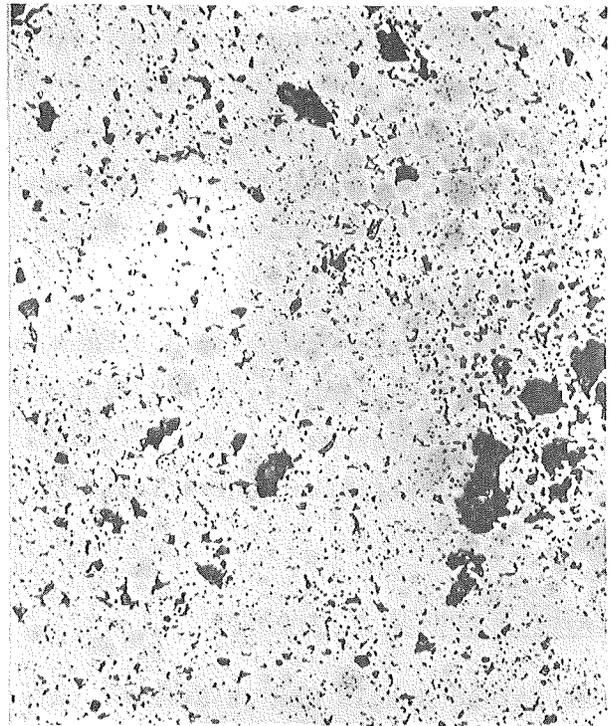
---

1) Die erste Ziffer hinter dem Schrägstrich / gibt in den Reihen 5 bis 12 jeweils das Gewichtsverhältnis von Karbid zu Nitrid in der Einwaage an; z.B. 5/4: 40 g/o HfC(7) - 60 g/o HfN(4).

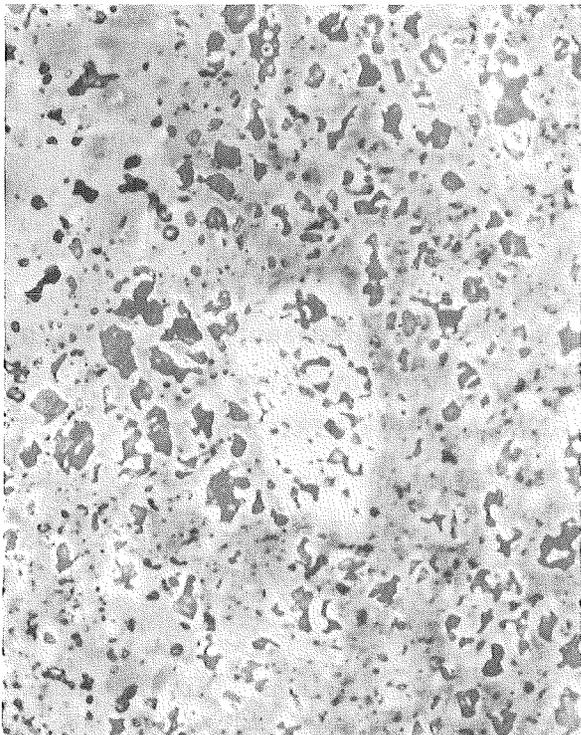
2) s. Abschnitt 4.4-5



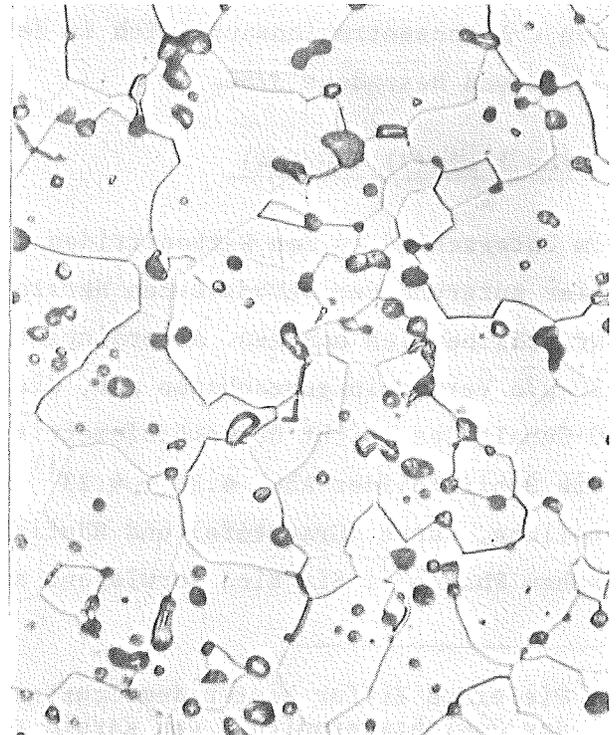
3/8:HfN(3)+2,47%C 2450°C, 500 kp/cm<sup>2</sup>  
10 min  
200x



3/8G: +200h 2100°C 1atm N<sub>2</sub>, D<sub>r</sub> = 93,3%  
200x

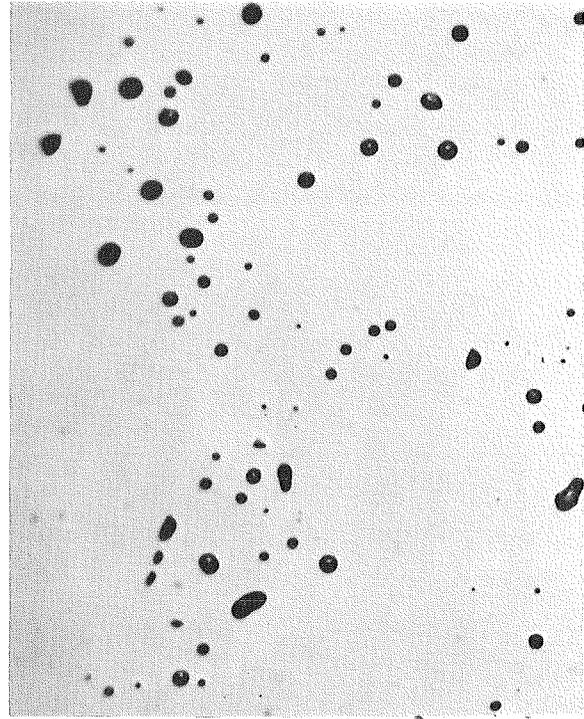
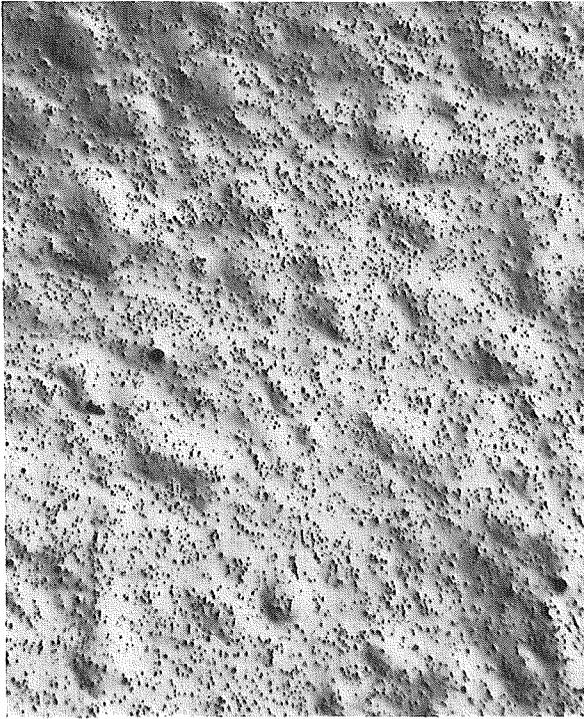


3/6:HfN(3)+1,25%C 2350°C  
500 kp/cm<sup>2</sup>, 7 min  
1000x

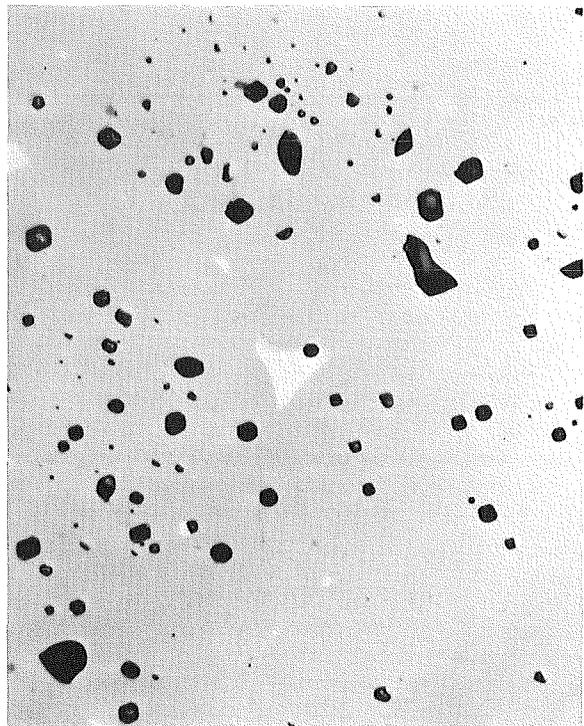
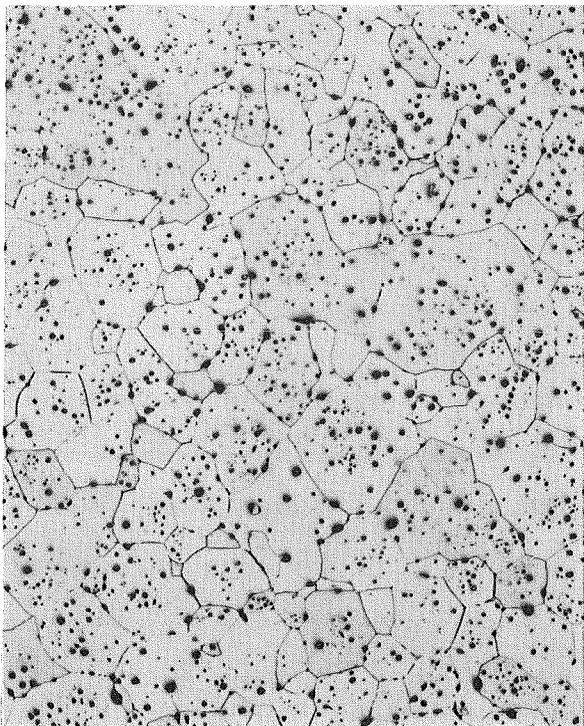


3/6G: +200h 2100°C 1atm N<sub>2</sub>, D<sub>r</sub>=93,2%  
Korngrenzen geätzt  
1000x

Abb. 4.19: Gefügaufnahmen von Hafniumkarbonitriden der Reihe 3 HfN(3)-Graphit vor und nach dem Langzeitglühen.

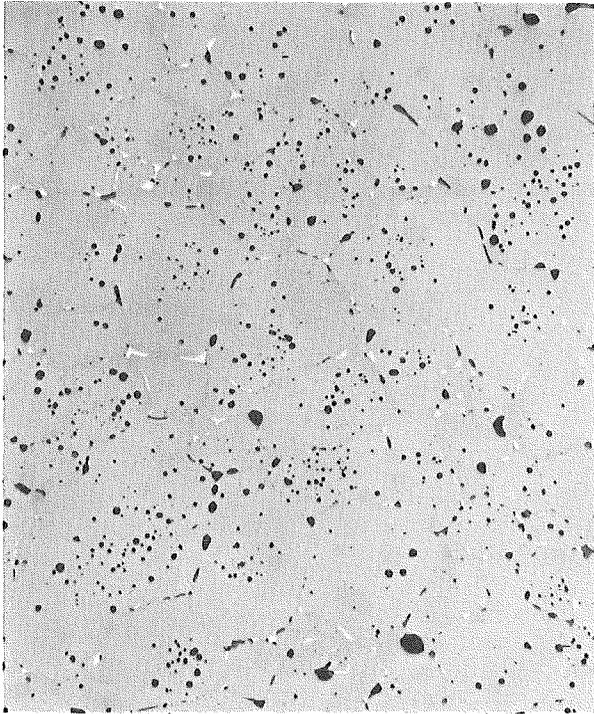


5/82G: 80g/oHfC(7)-20g/oHfN(4)  $D_r = 96,5\%$  2800°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10 min  
100x Interferenzkontrast 1000x

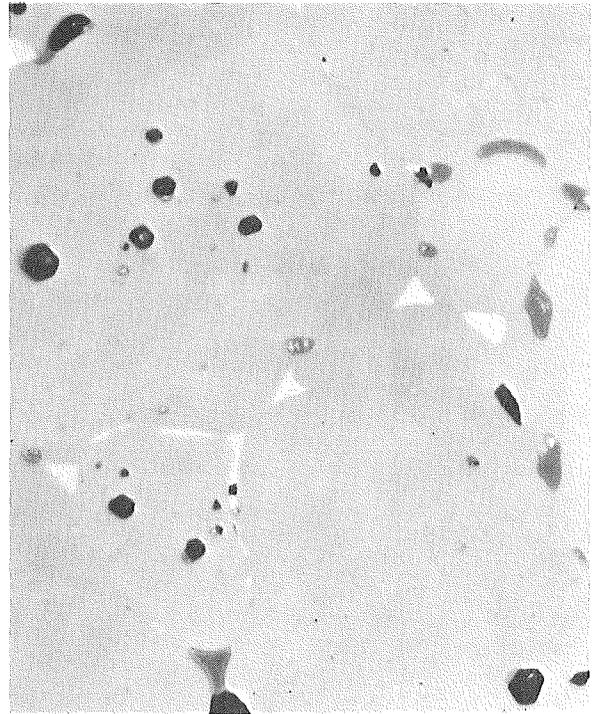


5/71G: 70g/oHfC(7)-30g/oHfN(4)  $D_r = 95,8\%$  2700°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 15 min  
Korngrenzen geätzt, Ätzgruben  
200x 1000x

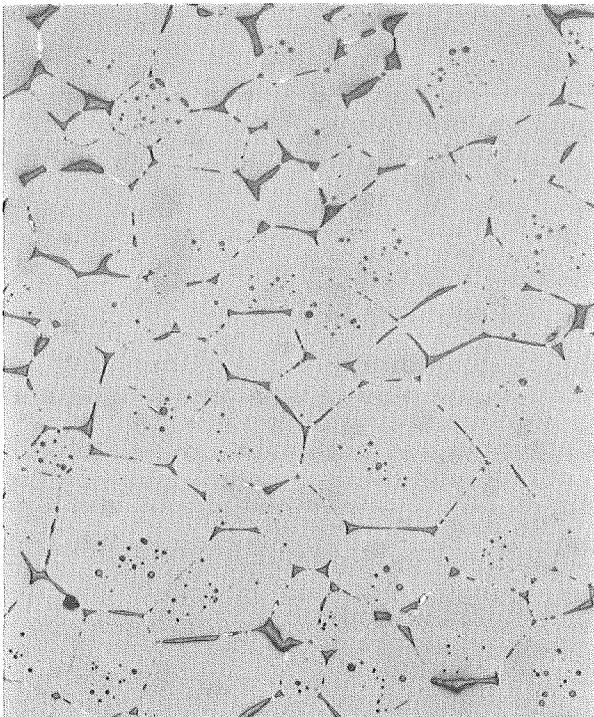
Abb. 4.20: Gefügeaufnahmen von kohlenstoffreichen Karbonitriden der Reihe 5 HfC(7)-HfN(4).



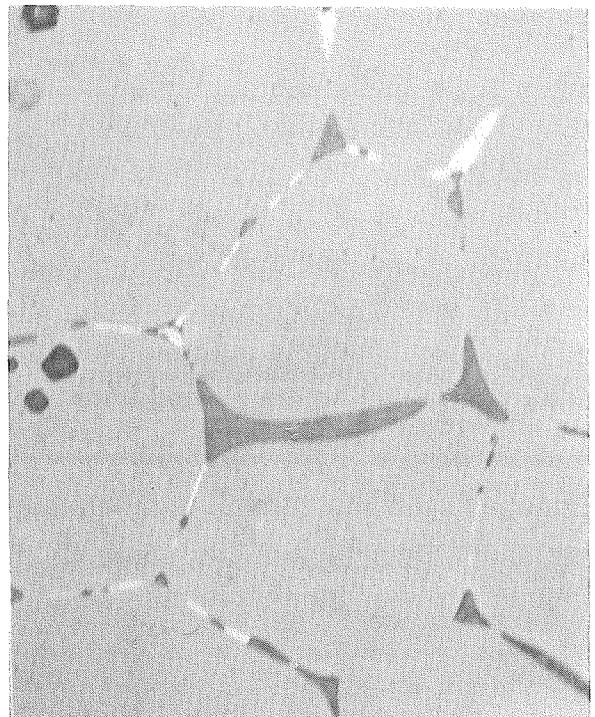
5/6WG: 60g/oHfC(7)-40g/oHfN(4)  $D_r = 98,4\%$  2750°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10 min (2xHP)  
200x



1000x



5/5ZG: 50g/oHfC(7)-50g/oHfN(4)  $D_r = 98,0\%$  2800°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 20 min (2xHP)  
200x

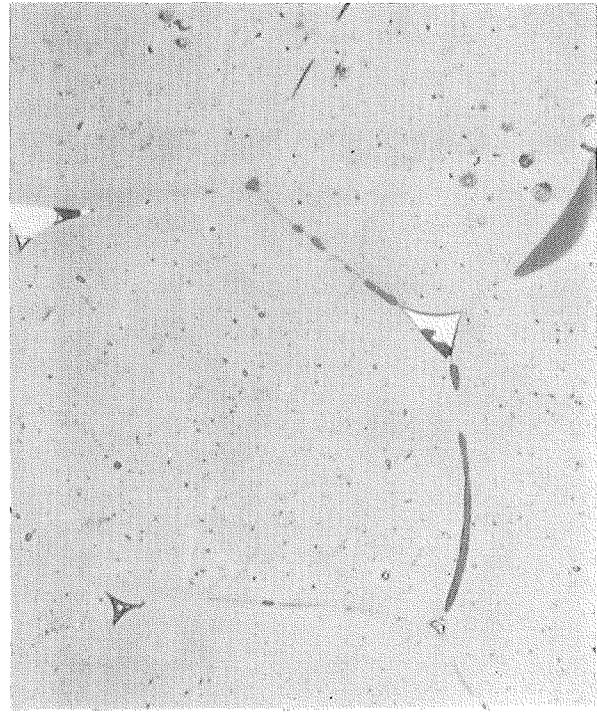


1000x

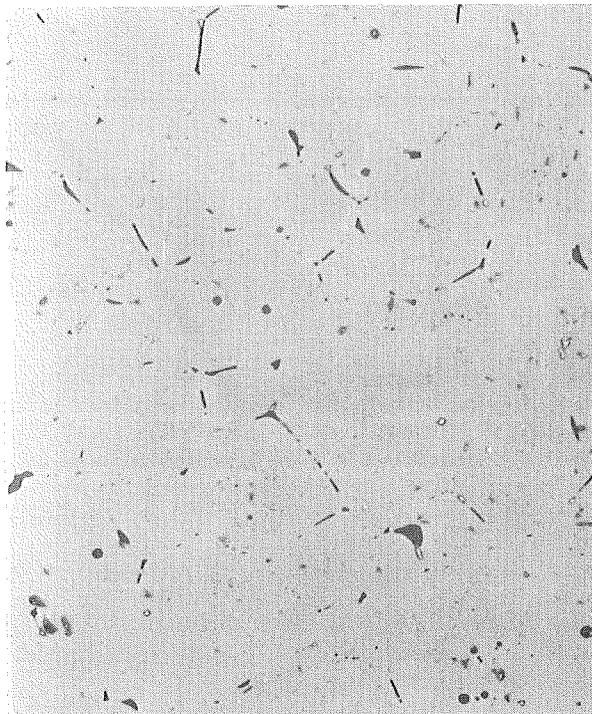
Abb. 4.21: Gefügebildungen von Hafniumkarbonitriden der Reihe 5.



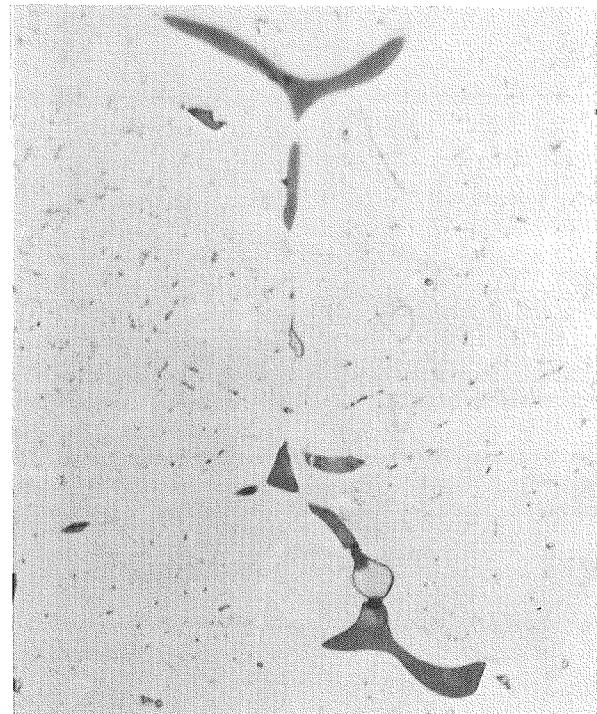
5/3ZG: 30g/oHfC(7)-70g/oHfN(4)  $D_r=98,2\%$   
200x



2800°C 470 kp/cm<sup>2</sup> 20 min (2xHP)  
1000x

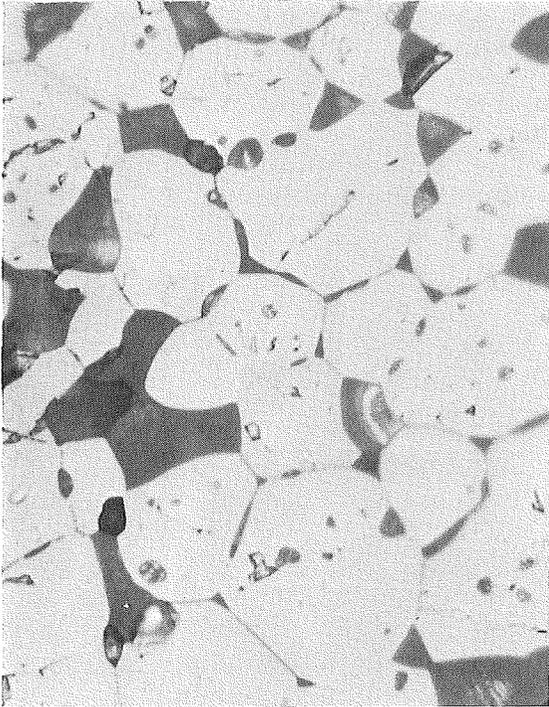


5/1G: 10g/oHfC(7)-90g/oHfN(4)  $D_r=97,6\%$   
200x

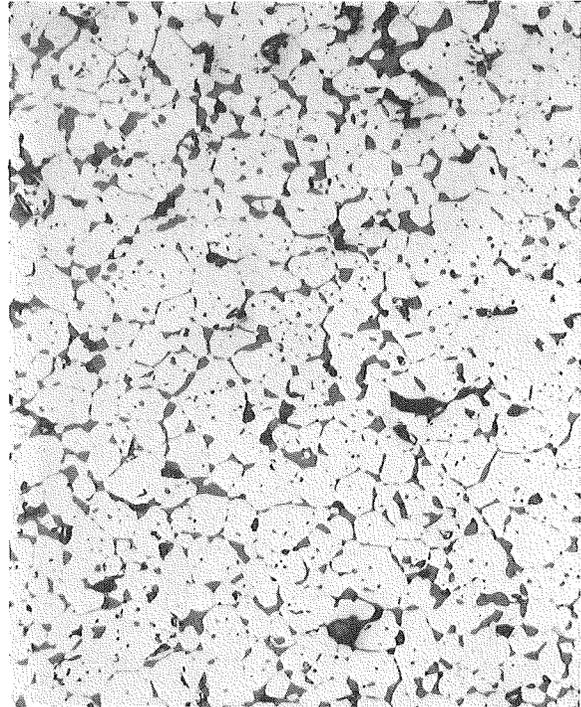


2750°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 17min  
1000x

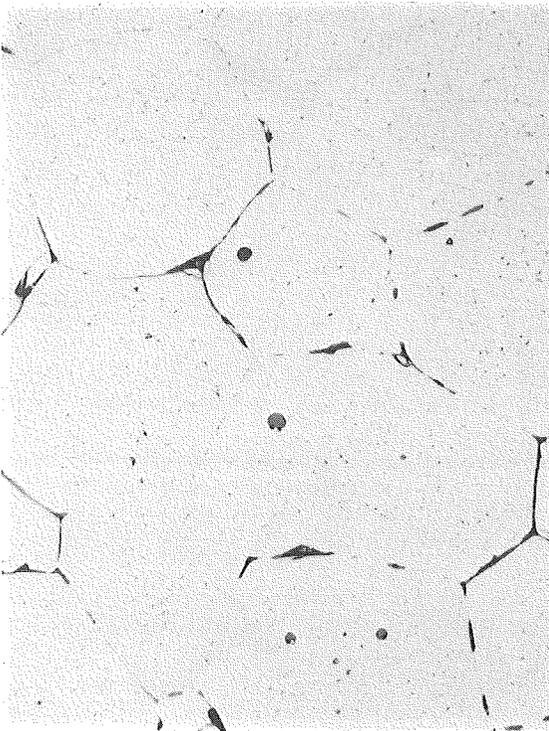
Abb. 4.22: Gefügebildungen von stickstoffreichen Karbonitriden der Reihe 5.



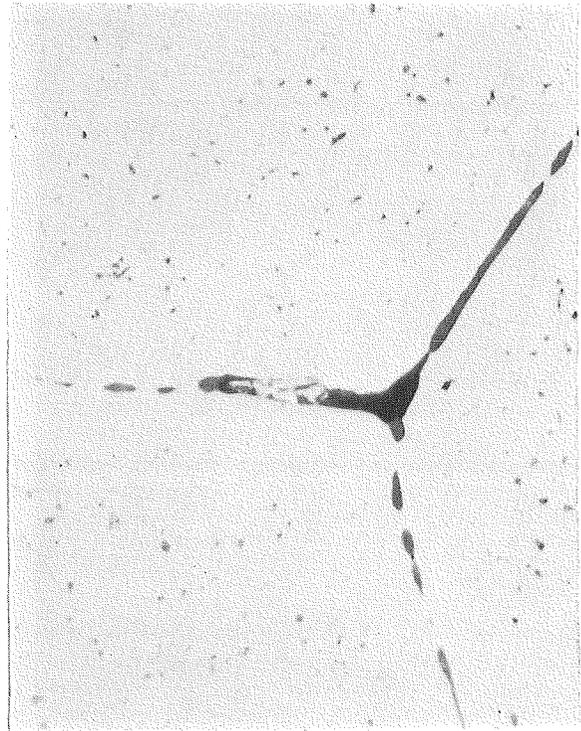
5/O2G2: HfN(4)  $D_r = 91,6\%$  2500°C  
1000x



500 kp/cm<sup>2</sup> 5 min  
200x



5/O5G : HfN(4)  $D_r = 96,3\%$  2800°C  
200x



450 kp/cm<sup>2</sup> 20 min  
1000x

Abb. 4.23: Gefügaufnahmen von Hafniumnitriden der Reihe 5.

Der Durchmesser  $\bar{d}$  wurde nach einer oder mehreren verschiedenen Methoden aus den Schliffbildern mit Vergrößerung  $V$  bestimmt:

$$1. \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^m (L_i/Z_i)}{V \cdot m}$$

$Z_i$  = Zahl der Körner auf einer Sehne mit der Länge  $L_i$

$m$  = Anzahl der Sehnen  $L_i$

$$2. \quad \bar{d} = \frac{\sum_{k=1}^n d_k}{V \cdot n}$$

$d_k$  = Korndurchmesser eines Kornes im Bildabschnitt mit  $n$  Körnern

$$3. \quad \bar{d} = \frac{1}{V} \sqrt{F_B/Z_B}$$

$Z_B$  = Zahl der Körner auf der Bildfläche  $F_B$

Die zweite Methode ist am wenigsten genau, sie ist im Prinzip gleichwertig zur ersten und wurde bei Schliffbildern angewandt, deren Kornzahl trotz kleiner Vergrößerung sehr klein war, um wenigstens einen Schätzwert zu erhalten. War die Kornzahl in der Größenordnung von 100, war die dritte Methode am besten geeignet. Der Wert geht bei  $Z_B \rightarrow \infty$  in den Wert von  $Z_i \rightarrow \infty$  über für eine (einphasige) dichte Probe.

Die Korngröße liegt bei Reihe 5 im Durchschnitt wegen der Sinterbedingungen höher, wie aus dem Vergleich der mittleren Korndurchmesser in Abb. 4.24a hervorgeht.

Die Korngröße verläuft etwa in der gleichen Form wie die Dichte nach Abb. 3.11, d.h. je größer die Dichte, desto größer die Korngröße; Abweichungen in der Sintertemperatur und in der Mahldauer des Pulvers zeigen sich auch hier in einer Änderung der Korngröße.

#### Reihe 10 HfC(7) - HfN(3)/(3G)

Entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 3.21 und 4.1 weisen die Proben, wie aus Abb. 4.25 hervorgeht, erst ab einem Nitridanteil von 60 g/o geringe Oxidbestandteile auf, die bei der Probe 10/2Z wegen der Zusammensetzung des Ausgangsgemischs wesentlich größer sind, im "reinen" Nitrid aus HfN(3) aber einen relativ kleinen Wert haben. Die weiße, metallreiche Phase konnte auf den Karbid-Schliffen (10/101G - 103G) nur in Spuren beobachtet werden.

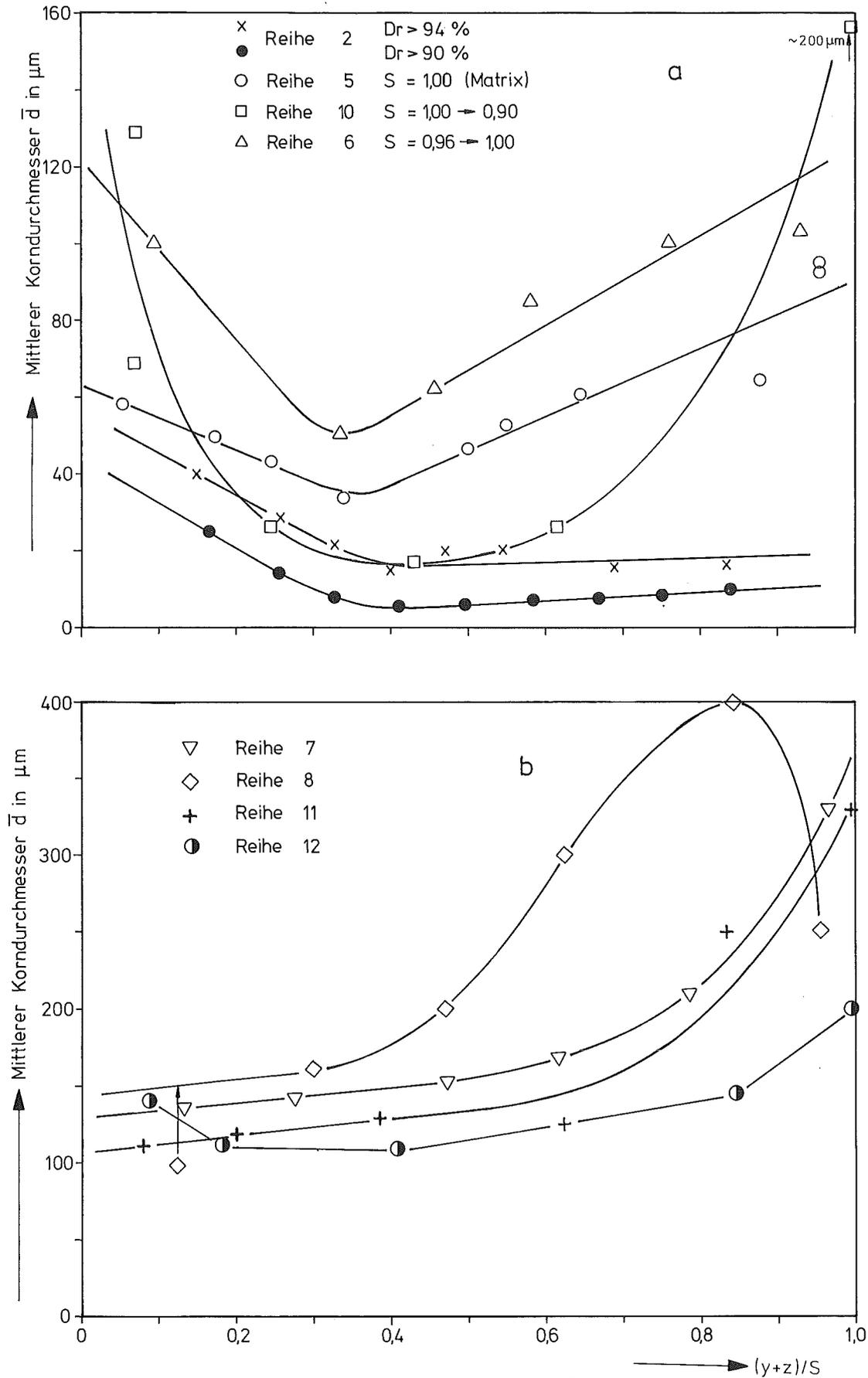
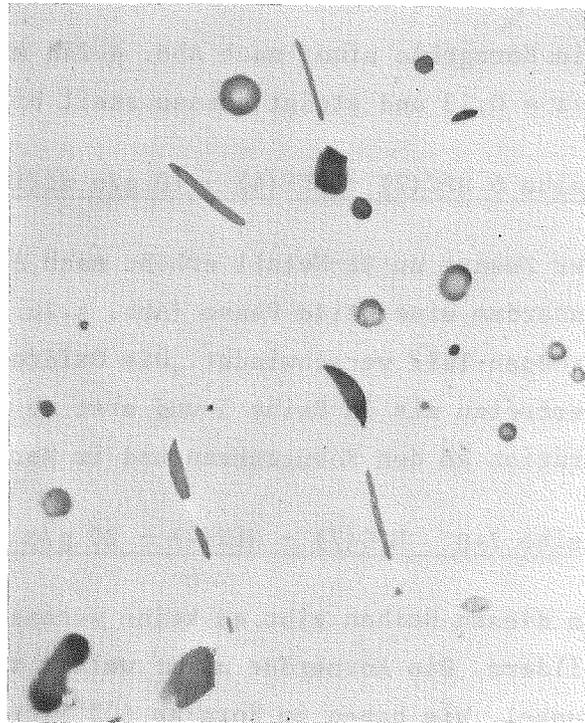


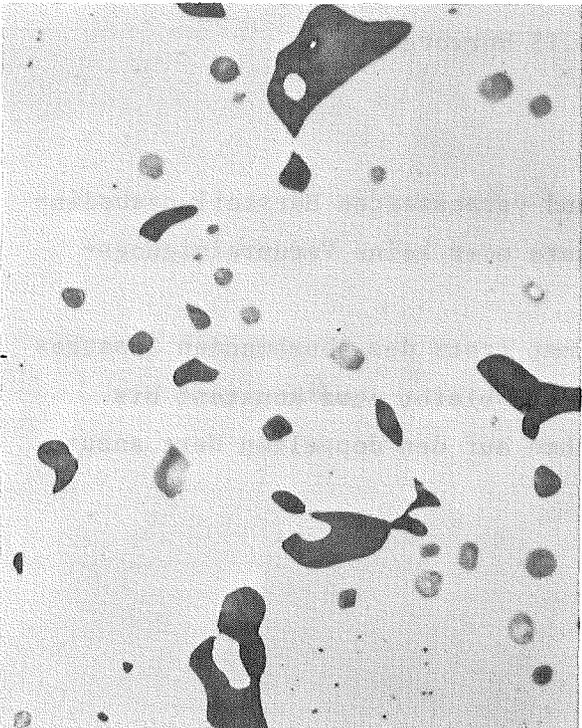
Abb. 4.26: Mittlerer Korndurchmesser  $\bar{d}$  von Karboniden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $(y+z)/S$ .



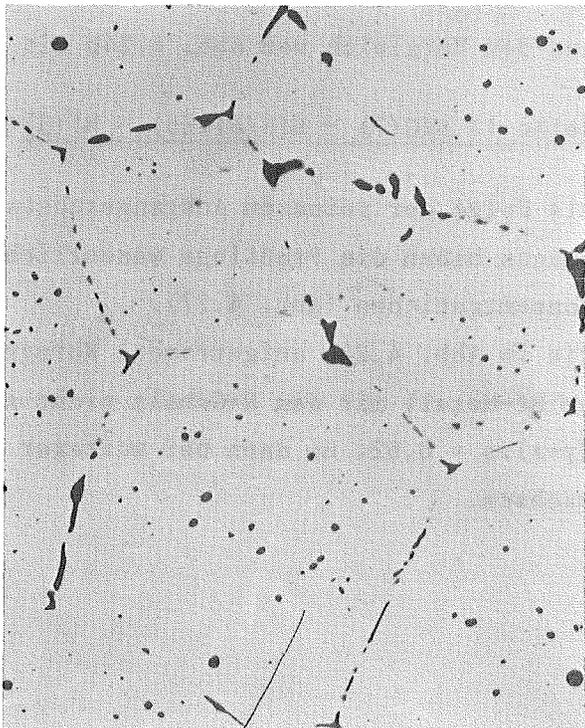
10/101G : HfC(7)  $D_r=99,3\%$   
2950°C 400 kp/cm<sup>2</sup> 10min  
200x



10/42:eOg/oHfC(7)-60g/oHfN(3)  
 $D_r=95,4\%$   
1000x



10/2Z: 20g/oHfC(7)-80g/oHfN(3g)  $D_r=94,8\%$   
1000x



10/00:HfN(3)  $D_r=99,3\%$   
200x

Abb. 4.25: Gefügeaufnahmen von Hafniumkarbonitriden der Reihe 10.

Die Korngröße nimmt nach Abb. 4.24a mit der N-Konzentration steil ab bis zu  $y/z = 0,43$  und steigt ebenso steil bis zum Nitrid an, analog zu Abb. 3.14.

Reihe 6 HfC(7) - HfN(4) - 10 g/o Hf(1)

Der Zusatz an Hf-Metall erhöht nach Abb. 4.24a die Korngröße; im Karbid tritt außerdem eine weiße Phase (Abb. 4.26) auf, die durch das Vakuumglühen zum größten Teil verschwindet. Die Oxidteilchen sind im Durchschnitt schwächer vertreten als in Reihe 5 und erst ab 60% Nitrid in größerer ( $\gg 1,5\%$ ) Konzentration an den Korngrenzen und im Korn zu beobachten.

Reihe 7+8 HfC(7) - HfN(4) - 20 g/o bzw. 30 g/o Hf(2)

In diesen Reihen gibt es keine wesentlichen neuen Erscheinungen auf den Schliffbildern. Die Korngröße nimmt weiter zu, die Oxidpartikel sind fast durchweg dunkel, sie haben im Korn ab 60% Nitrid rhomboedrische Form (Abb. 4.26), was vermutlich mit dem Zusatz an Hf(2) zusammenhängt.

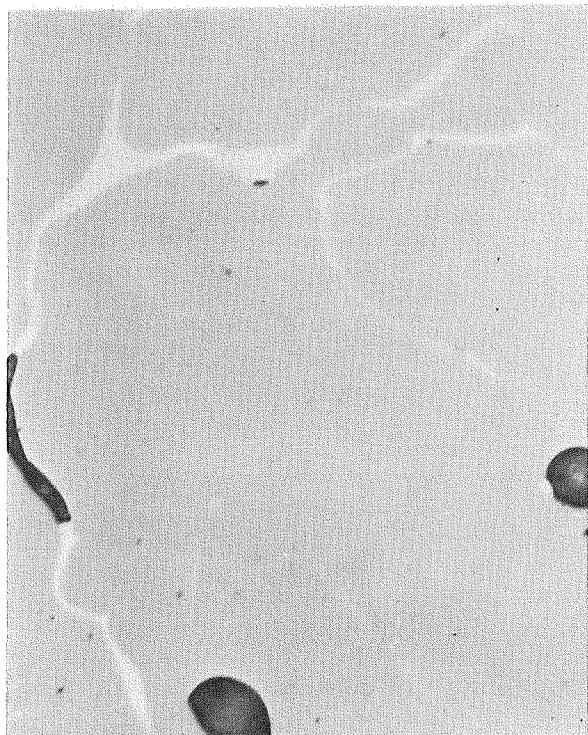
Der Korndurchmesser nimmt nach Abb. 4.24b im Gegensatz zu den stöchiometrischen Karbonitriden mit dem Stickstoffgehalt monoton zu, abgesehen von der Probe 8/01.

Der Verlauf der Korngröße und der Dichte entsprechen sich nicht mehr, wie aus dem Vergleich von Abb. 4.24b mit Abb. 3.15 hervorgeht.

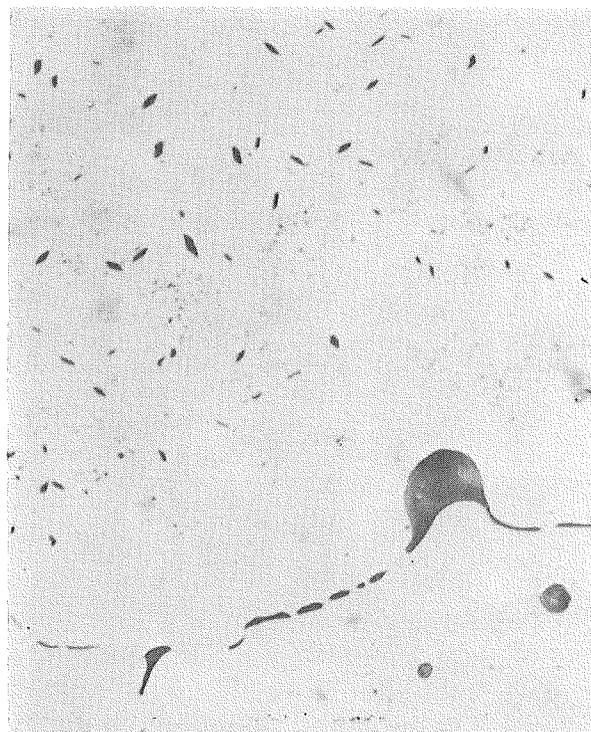
Reihe 11 HfC(7) - HfN(6)/(5) - Hf(3)

Als Folge der reineren Ausgangssubstanzen und verbesserten Herstellungsbedingungen haben die Preßlinge wesentlich kleinere oder keine Verunreinigungs-konzentrationen (Abb. 4.27).

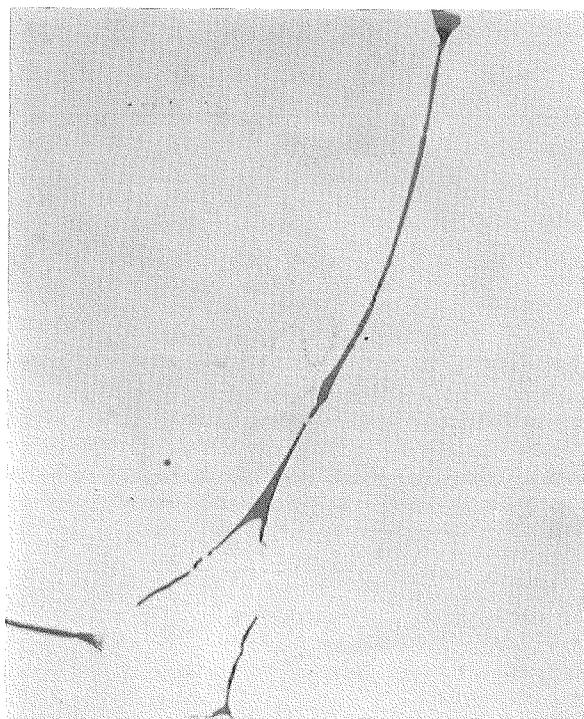
Die in Abb. 4.24b aufgetragene Korngröße nimmt trotz des abnehmenden Zusatzes an Hf-Metall mit dem N-Gehalt nicht ab, sondern bleibt etwa konstant bis  $(y+z)/s = 0,62$ , um dann bei weiterer N-Zunahme auf den doppelten Wert anzuwachsen.



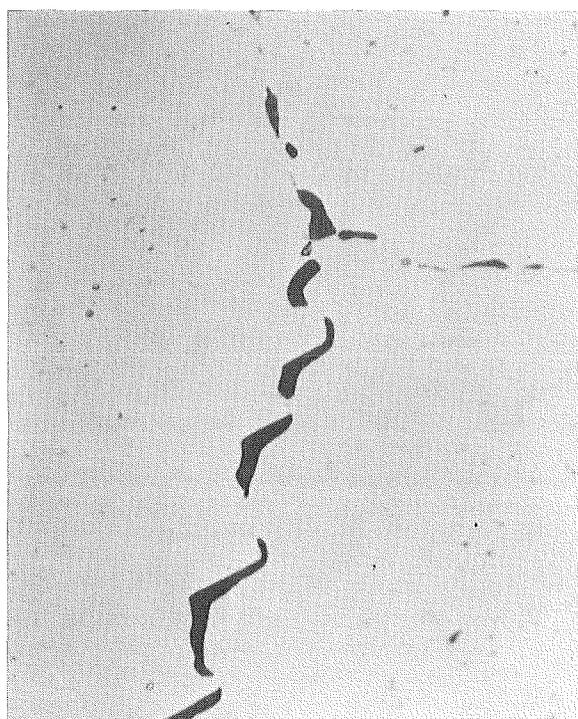
6/10:HfC(7)/10%Hf(1)  $D_r=99,0\%$   
2850°C 400 kp/cm<sup>2</sup> 17 min  
1000x



7/4:40%HfC(7)-60%HfN(4)/20%Hf(2)  $D_r=99,65\%$   
2900°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10 min  
1000x

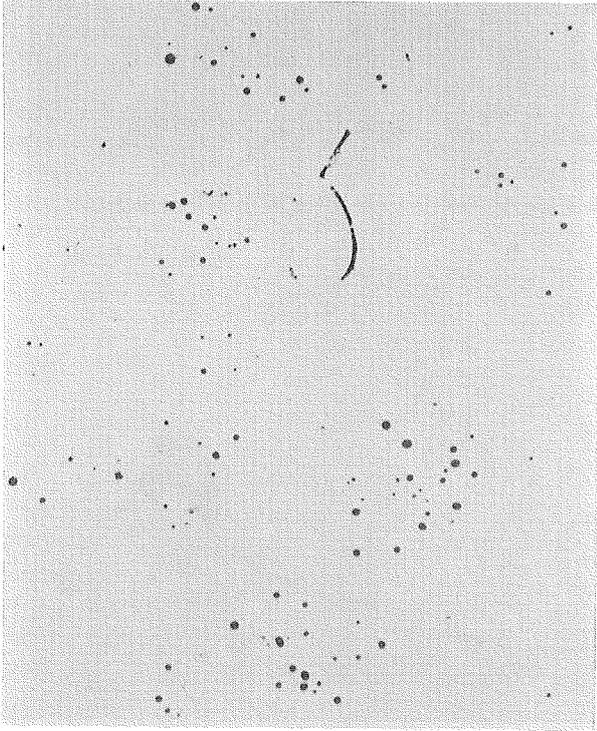


8/6:60%HfC(7)-40%HfN(4)/30%Hf(2)  $D_r=100,0\%$   
2950°C 450 kp/cm<sup>2</sup> 15min  
1000x

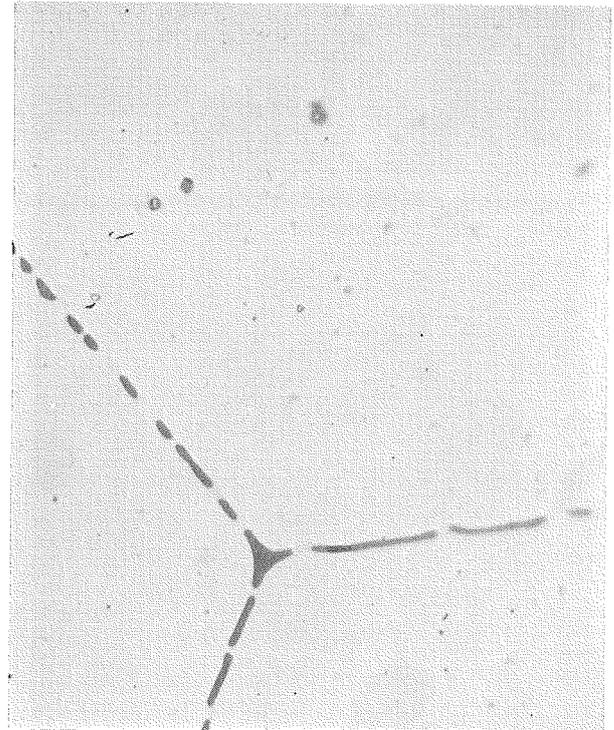


8/01:HfN(4)/30%Hf(2)  $D_r=99,8\%$   
2950°C 420 kp/cm<sup>2</sup> 15 min  
1000x

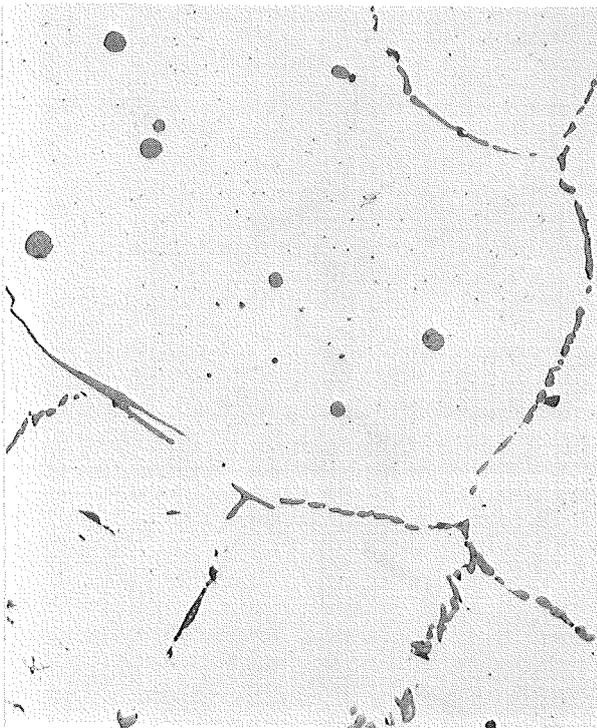
Abb. 4.26: Gefügeaufnahmen von Hafniumkarbonitriden der Reihe 6, 7 und 8.



11/41:40%HfC(7)-60%HfN(6)/9%Hf(3)  
 $D_r=99,2\%$  2500°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 20 min  
200x



11/21:20%HfC(7)-80%HfN(6)/7%Hf(3)  
 $D_r=99,0\%$  2500°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 20min  
1000x



11/01:HfN(6)/5%Hf(3)  $D_r=99,1\%$   
2450°C 450 kp/cm<sup>2</sup> 20 min  
200x



11/00:HfN(5)  $D_r=100,0\%$   
2940°C 430 kp/cm<sup>2</sup> 15 min  
1000x

Abb. 4.27: Gefügaufnahmen von stickstoffreichen unterstöchiometrischen Hafniumkarbonitriden der Reihe 11.

Reihe 12 HfC(7)- HfN(5)/(6) - Hf(3)

Im Gegensatz zu allen anderen Versuchsreihen treten in den Schlifffbildern in Abb. 4.28 der Reihe 12 neue Phasen neben der kubischen  $\delta$ -Phase auf, die das Gleichgewicht in der Nähe der unteren Löslichkeitsgrenze der  $\delta$ -Phase kennzeichnen. Sie belegen nicht nur die Korngrenzen, sondern durchziehen auch die Matrixkörner in einer lamellenartigen Struktur in zwei bis drei Vorzugsrichtungen mit einem Winkel von angenähert  $60^\circ$ . Das gilt nicht für die C-freie Probe 12/01: Hier hat ein Matrixwechsel stattgefunden, den Hauptteil der Probe bildet eine neue dunklere Struktur, in der blockartig die  $\delta$ -Phase eingelagert ist, nicht zu verwechseln mit der sehr hellen Ausscheidung in den C-reichen Proben. Die Korngrenzen sind teilweise durch die dunkle Oxidphase markiert. Die Korngröße nimmt nach Abb. 4.24b langsam mit der N-Konzentration zu.

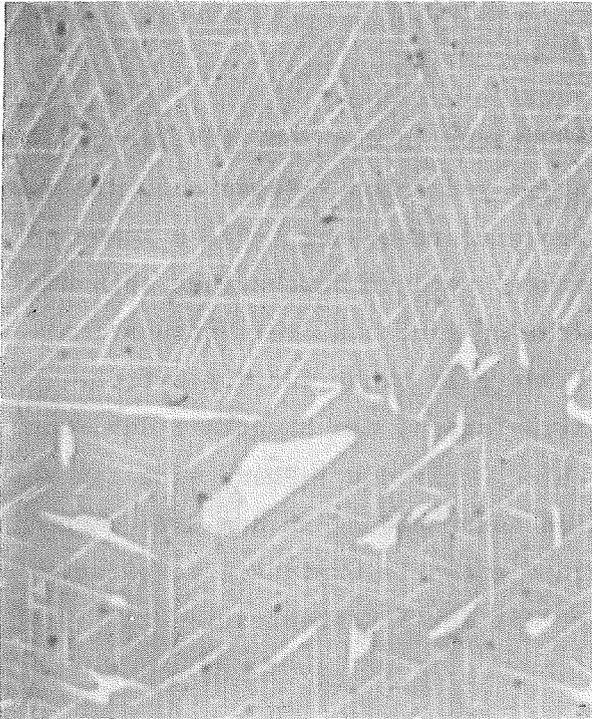
Reihe 13 HfC(7) - HfO<sub>2</sub>(1) - Hf(2)

Das Gefüge der Karboxidproben (Abb. 4.29), zeigt im wesentlichen das gleiche Bild wie die sauerstoffreichen Karbonitride: Hartstoffmatrix und dunkles Oxid in Form von Zwickeln zwischen den Korngrenzen, aber in größerer Konzentration; in Bezug auf den Sauerstoffgehalt besonders hoch bei den Proben 13/4 und 5, die nicht im Gleichgewicht sind, worauf auch der Rest Hf-metallreicher heller Phasen hinweist.

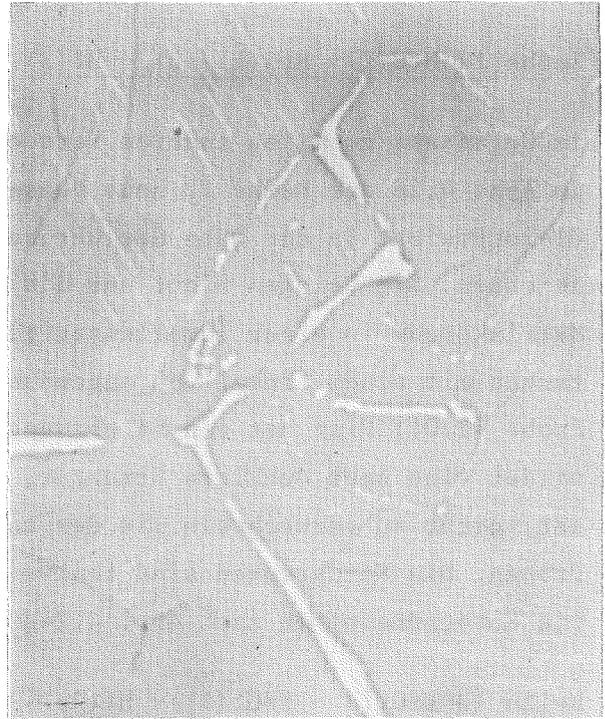
Die Korngröße ändert sich relativ wenig mit der O-Konzentration, sie liegt zwischen 20 und 30  $\mu\text{m}$ .

Reihe 14 HfC(7) A/HfC(7)N - Hf(3) - HfN(3)/(3G)

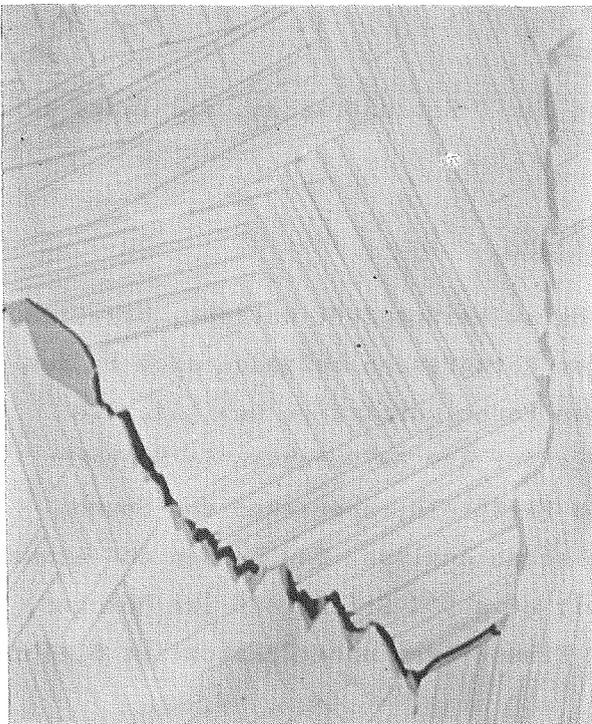
Die Proben, die nach der N-Reaktion im Autoklav heißgepreßt wurden, besitzen eine homogene Matrix (Abb. 4.30). In einigen Korngrenzen befinden sich in dem porösen Preßling 14/A3 unmittelbar neben den Poren wurmartige Gebilde, die vermutlich freien Kohlenstoff enthalten. Die vor dem Heißpressen im Sinterofen reagierten Proben sind frei von diesen Partikeln, abgesehen von Spuren in 14/N32, in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse. Das Gefüge des etwas unterstöchiometrischen Preßlings 14/N3/5 mit etwa 50% Stickstoff ist homogen, wenn die sehr geringe Konzentration weißer Einschlüsse unberücksichtigt bleibt.



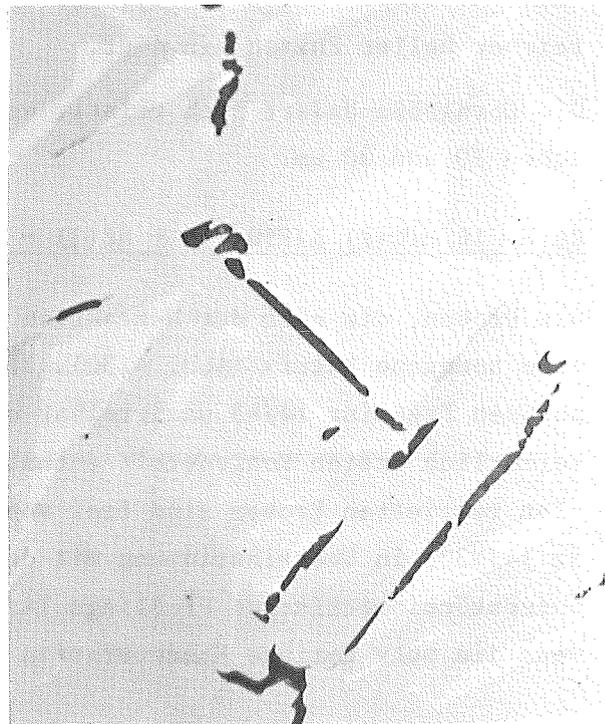
12/103G:HfC(6)7/43%Hf(3)  $D_r=100\%$   
2350°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10min  
1000x



12/6:60%HfC(7)-40%HfN(6)/28%Hf(3)  
 $D_r=100\%$  2400°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10min  
1000x



12/2:20%HfC(7)-80%HfN(6)/20,5%Hf(3)  
 $D_r=100\%$  2400°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10min  
1000x



12/0:HfN(5)/20%Hf(3)  $D_r=1004$   
2300°C 420 kp/cm<sup>2</sup> 10min  
1000x

Abb. 4.28: Gefügeaufnahmen von Hafniumkarbonitriden im Zweiphasengebiet  $\delta\text{-HfC}_x\text{N}_y\text{-}\alpha\text{-Hf(C,N)}$  der Reihe 12.

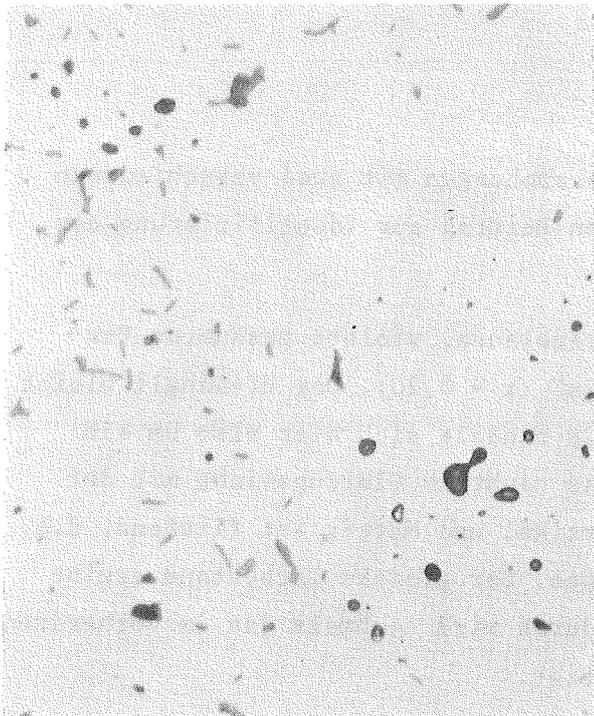


13/4:HfC(7)/11,1%HfO<sub>2</sub>/9,2%Hf(2)  
D<sub>r</sub>=97,1% 2630°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 10min  
1000x

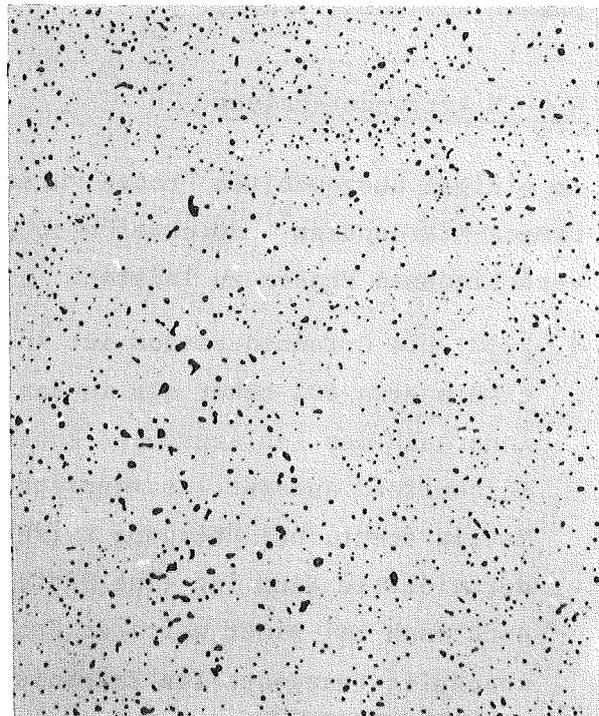


13/6:HfC(7)/17,9%HfO<sub>2</sub>/14,2%Hf(2)  
D<sub>r</sub>=96,9% 2600°C 500 kp/cm<sup>2</sup> 5 min  
1000x

Abb. 4.29: Gefügeaufnahmen von Hafniumoxikarbidern der Reihe 13.



14/A3/8:HfC(7)A3/10%Hf(3)  
2600°C 525 kp/cm<sup>2</sup> 15 min D<sub>r</sub>=97,2%  
1000x



14/N3/5:75%HfC(7)N3-25%HfN(3)/2m3%Hf(3)  
2640°C 540 kp/cm<sup>2</sup> 13min D<sub>r</sub>=96,1%  
200x

Abb. 4.30: Gefügeaufnahmen von Hafniumkarbonitriden der Reihe 14.

Die Oxidphasen treten also nicht auf; erst die Probe 14/N3/4 mit etwa 60% Stickstoff, der zu 40 g/o aus HfN(3G) besteht, hat einen geringen Gehalt an graublauer Phase. Damit ist gezeigt, daß durch diese Methode bei gleichem Stickstoffgehalt unter sonst gleichen Bedingungen eine größere Probenreinheit erzielt wird. Die Korngröße ist relativ klein und schwankt stark aufgrund der verschiedenartigen Ausgangsmischungen und Preßbedingungen.

Um den Einfluß der oxidischen und intermetallischen Phasen - vor allem der  $\text{HfO}_2$ - (dunkel blaugrau) und der durch Mg- und Ca-Oxid stabilisierten  $\text{HfO}_2$ -Phasen (hell graublau) auf den Sauerstoffgehalt und die Gesamtnichtmetallkonzentration der Hartstoffmatrix zu untersuchen, wurden einige quantitative metallografische Analysen mit dem "Quantimet" (Fa. Zeiss) durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 4.1 aufgeführt sind.

Dabei kann vorausgesetzt werden, daß der Volumenanteil gleich dem gemessenen Flächenanteil ist. Die Angaben sind Richtwerte, da die Verteilung der Phasen nicht homogen ist. Auch das in mehreren Fällen zur besseren Kontrastierung angewandte Gasionen-Ätzen hat nicht die erhoffte Genauigkeit erbracht. Liegen z.B. die Oxidphasen als sehr dünne, unterbrochene Bänder entlang der Korngrenzen oder als feinste Ausscheidungen im Korn vor, wird prozentual ein viel größerer Anteil der Matrix-Umgebung miterfaßt und dadurch der Anteil der Fremdphasen scheinbar erhöht.

#### 4.4 Mikrosondenanalyse

An einigen ausgewählten Proben wurden Untersuchungen mit zwei verschiedenen Cameca-Mikrosonden<sup>+)</sup> durchgeführt, um einen Beitrag zur Identifizierung der verschiedenen Phasen zu leisten:

1. 2/5G: Die C-Konzentration ist in den graublauen, violett gesäumten Partikeln etwa 40% höher als in der "Matrix" ( $x = 0,20$ ). Der Hf-Gehalt bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Es handelt sich hier also um ein Karbonitrid anderer Zusammensetzung, das nicht im Gleichgewicht mit der Matrix steht. Der Übergang zwischen Partikel und Matrix ist fließend, d.h. der violette Saum ist eine Diffusionszone. Der gleiche Tatbestand ergibt sich auch bei einer weiteren Probe. Dadurch wird nochmals das im vorherigen Abschnitt festgestellte Ergebnis bestätigt.

---

<sup>+) Mikrosonden des IMF und des Instituts für Transurane im KFZ Karlsruhe</sup>

Probe Nr.	Zusammensetzung HfC:HfN	Phasenanteil <sup>1)</sup> in Flächenprozent			
		weiß hellgrau	hell graublau	dunkel blau-grau	hell und dunkel
Reihe 5 HfC(7) - HfN(4)					
5/7G	7:3	~0,2 <sup>2)</sup>			
5/6WG	6:4	0,52	1,17		1,17
5/5ZG	5:5	0,31		4,94	4,94
5/3ZG	3:7	<0,3	0,73	1,25	1,98
5/1G	1:9		<0,2	<3,41	<3,0
5/02	0:10		~8-10 <sup>2)</sup>		~8-10
5/05G	0:10		<0,2	1,82	≤2,04
5/08G	0:10		<1,44	1,44	~2,0
Reihe 6 HfC(7) - HfN(4) - 10 g/o Hf(1)					
6/8G	8:2	≤0,1			
6/6WG	6:4	<0,2	1,93		1,93
6/4WG	4:6	0,36	1,53		1,53
6/2WG	2:8		1,38	1,09	2,47
6/0WG	0:10		<2,35	<3,20	~2,5
Reihe 7 HfC(7) - HfN(4) - 20 g/o Hf(2)					
7/6G	6:4	≤0,2 <sup>2)</sup>		≤1,0 <sup>2)</sup>	≤1,0
7/4G	4:6	<0,1		1,95	1,95
7/2G	2:8			3,11	3,11
7/0G	0:10	<0,1		2,94	2,94
Reihe 11 und 12 HfC(7) - HfN(6/5) - Hf(3)					
11/8	8:8	<0,98			
11/6	6:4	<0,3 <sup>2)</sup>			
11/4	4:6			~0,5 <sup>2)</sup>	~0,5
11/2	2:8			1,59	1,59
11/01	0:10			2,14	2,14
11/00	0:10		~0,5 <sup>2)</sup>	~1,5 <sup>2)</sup>	~2
12/0VN	0:10			1,84	1,84
Reihe 13 HfC(7) - HfO <sub>2</sub> - Hf(2)					
	HfO <sub>2</sub> (g/o)	Hf			
13/7	~5,1	~4,6		~0,5 <sup>2)</sup>	~0,5
13/4	11,1	9,2	≤0,5	~7 <sup>2)</sup>	~7
13/5	16,7	13,8	~0,5	~5 <sup>2)</sup>	~5
13/6	17,9	14,2		~5 <sup>2)</sup>	~5

1) Zusammensetzung der Phasen siehe Tab. 4.2 und 4.3

2) Schätzwert

Tab. 4.1: Metallographische Phasenanalyse von Hafnium-Karbonitriden und -Oxiden.

2. 5/02: Diese Proben wurden mit beiden Sonden untersucht auf:

a) O, N, Hf, Zr und Fe.

Hf und Zr sind sowohl in der Matrix, als auch in der auf dem Nitridhintergrund blauviolett erscheinenden Phase in ähnlicher Konzentration vorhanden. Die Fe-Linie ist schwach und nur in der Matrix zu finden.

Eine halbquantitative Punktanalyse hat folgendes Bild für die Nichtmetalle ergeben:

α) Sauerstoff in drei Einschlüssen	9 g/o
Sauerstoff in der Matrix	0,9 g/o
Standard war SiO <sub>2</sub>	
β) Stickstoff in einem Einschluß	0 g/o
Stickstoff in der Matrix	26 g/o
Standard war BN	

In einem anderen Einschluß wurde etwa die Hälfte des Matrix-Stickstoffs gemessen, was aber durch Mitanregung der umgebenden Matrix verursacht sein kann, da z.B. nicht bekannt ist, wie dick der Einschluß ist.

Diese Einschlüsse bestehen demnach im wesentlichen aus Hf und Sauerstoff.

b) Hf, Fe, Co, W, Ca, Mg und C.

Das Ergebnis steht in der folgenden Tabelle 4.2 neben den Angaben über 4 weitere, untersuchte Proben. Die halbquantitativen Aussagen beziehen sich auf Punktanalysen mit Hilfe von Standards, die qualitativen auf Vergleich von Röntgen- und Probenstrombildern wie z.B. für die Probe 5/02 in Abb. 4.31. Für Mg ist nur das Konzentrationsverhältnis von grau-blau-violettem Einschluß zur Matrix angegeben, das sehr ungenau ist; vermutlich ist es wesentlich höher. Als Hf-Standard diente die Matrix selbst, ebenso in den anderen Proben. Die Hf-Konzentration in den grauen Einschlüssen entspricht etwa dem Hf-Gehalt im reinen oder stabilisierten HfO<sub>2</sub>. Bemerkenswert ist das Vorhandensein einer kleinen Menge von Kohlenstoff in den Partikeln. Als neues, metallografisch bisher nicht differenziertes Gebilde kommt ein Komplex auf der Basis von WC und Co hinzu, das durch den Abrieb in der Kugelmühle in die Pulvermischung gelangte. Aus Röntgen- und Probenstrombildern geht eindeutig hervor, daß sich der größte Teil des Eisens am Rand des Gebildes zusammen mit Ni und Co konzentriert hat, in deren Mitte das W eingelagert ist. Daraus folgt, daß unter den gegebenen Heißpreßbedingungen (20 min Haltezeit bei 2800 °C) WC in HfN praktisch nicht löslich ist und W keine Nitride bildet.

Probe Phasen	Hf g/o	Fe g/o	Ni g/o	Co g/o	W g/o	Ca g/o	Mg g/o	C g/o
5/02 A Matrix graublau hellgrau Standard	88,2 89 82 ~0 Matrix	0,3 ~0,1 0 R~17 Fe	- - - - -	21K ~0 ~0 R++ -	21K -- -- M+++ -	0,022 ~0 ~0 ~0 CaF <sub>2</sub>	0,02 0,03x 0,07x - -	0,17 ~0,2x ~0,2x - Matrix
6/6WG <sup>A</sup> <sub>P</sub> Matrix hell-weiß hell-grau graublau Standard	90,5 90,2 90 4 82 Matr. Q	0,12 ~0,08 0,05 <sup>Q</sup> 7 - ~0,08 Matr. Q	- - ~1 - - -	12 0,03 0,02 <sup>Q</sup> 4 - 0,02 Matr. Q	23K - ~0,1 <sup>Q</sup> ~9 0 Matr. Q	~0,017 - 0 0 0 -	~0,01 - 0 0 -- -	
11/8 <sup>A</sup> <sub>P</sub> Matrix weiß I weiß II Standard	91,5 91,5 92 69 53 Matrix	0,060 0,065 0,02 4 10 Fe	- 0,02 0,03 3 2 Ni	- - 0,08 9 6 Co	- - 0 0 0 -	~0,015 - 0,005 0,03 0,02 CaF <sub>2</sub>	0,007 - 0 0 0 -	
13/4A Matrix weiß graublau Standard	89,7 ~90 ~46 78 Matr. Q	0,081 ~0,01 <sup>Q</sup> ~30 ~0,06 Matr. Q	- - - - -	3K 0,01x 2x 0,01x -	3K 0,01x 0,004x 0,01x -	~0,017 0,001x 0 0,001x -	~0,009 - - - -	

A = Ausgangszusammensetzung

P = Probenzusammensetzung

R = Rand

M = Mitte

-- wenig

++ viel

+++ sehr viel

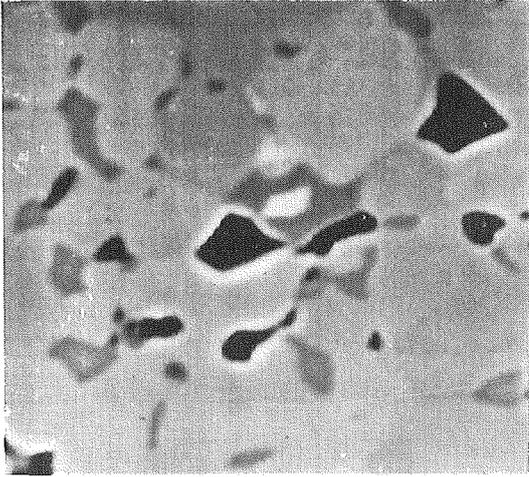
3/21 K = 3/21h Kugelmühle (WC+Co)

x : unbekannt

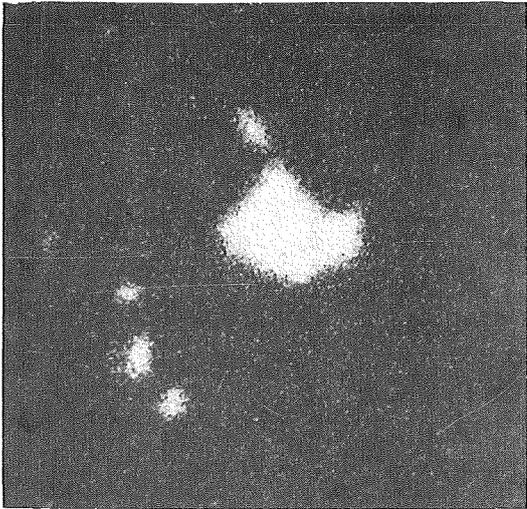
Q : Standardkonzentration, Q ist der durch chemische und quantitative metallografische Analyse bestimmte Gehalt in der Matrix.

Ni-, Co- und Fe-Linien werden in dieser Reihenfolge von Hf zunehmend absorbiert.

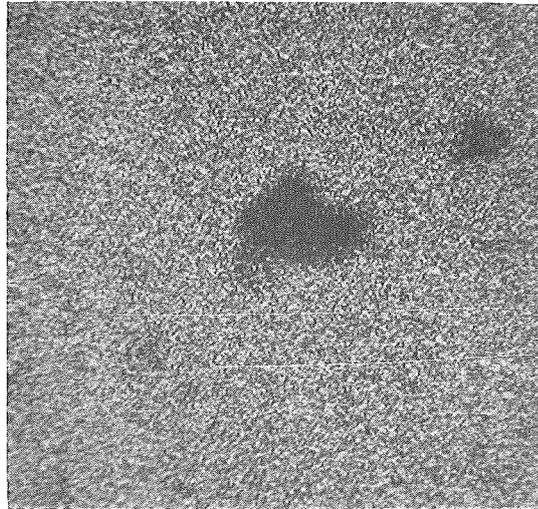
Tab. 4.2: Mikrosondenanalyse von Hafniumverbindungen.



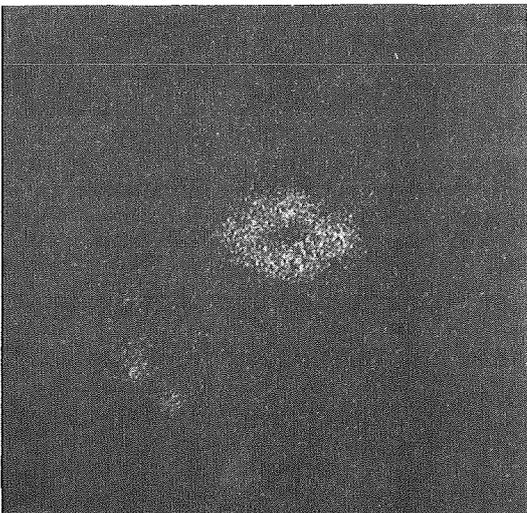
Probenstrombild: Die Helligkeit ist ein Maß für das Atomgewicht der Elemente.  
In Bildmitte oberhalb von zwei Poren (schwarz):  
dunkelgraues Gebilde: Co, Fe und Ni  
innen weißer Kern: Wolfram  
hellgraue Körner: Hafnium(-Nitrid)  
mittelgraue Körner: Hafnium als stabilisiertes Hafniumoxid



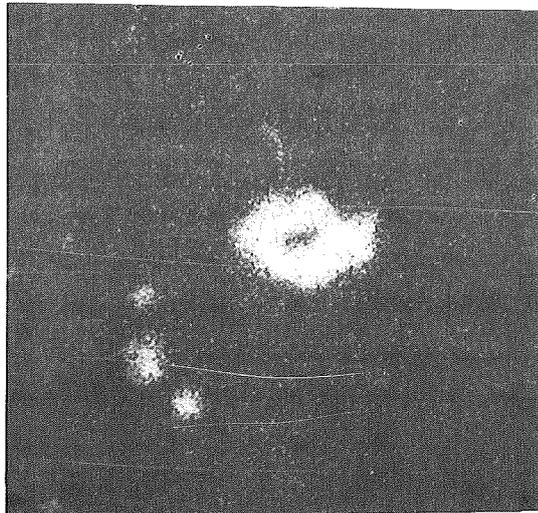
Röntgenbild: Verteilung von Wolfram



Röntgenbild: Verteilung von Hafnium



Röntgenbild: Verteilung von Co



Röntgenbild: Verteilung von Fe

Abb. 4.31: Mikronsondenanalyse: Probenstrombild und Röntgenbilder einer Hafniumnitridprobe 5/02, Vergrößerung etwa 700x.

3. 6/6WG: Die Hf-Konzentration in der grauen Oxid-Phase hat den gleichen Wert wie in 5/02, ebenfalls ist eine geringe Mg-Konzentration nachweisbar. Die hellen Körner haben in Wirklichkeit eine Struktur, sie scheinen aus einer Hf-reichen und einer W-reichen intermetallischen Verbindung zu bestehen.
4. 11/81: Die Probe 11/81 weist zwei metallografisch nicht einwandfrei unterscheidbare, räumlich benachbarte intermetallische Phasen auf, die beide Hf-reich sind aber verschiedene Konzentrationen an Fe, Ni und Co besitzen; jedoch ist die Summe der Metallkonzentrationen ungefähr gleich groß. Der W-Gehalt ist Null, da die Pulvermischung nicht in der Kugelmühle gemahlen wurde. Die Aussagen über Ca sind, wie der Vergleich mit der chemischen Analyse zeigt, sehr unzuverlässig.
5. 13/4: Als letzte Probe wurde ein Karboxid untersucht. Zwischen den Matrix-Körnern befindet sich vor allem eine große Zahl grauer und eine kleine Zahl weißer Einschlüsse, die eine relativ hohe Fe-Konzentration besitzen. Die grauen Zwickel zwischen den Korngrenzen haben einen ähnlichen Hf-Gehalt wie in 5/02 und 6/6WG.

#### 4.5 Röntgenografische Phasenanalyse und Existenzbereich der kubischen Hartstoffphase $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$

Zur Identifizierung der in den Ausgangspulvern und Proben auftretenden Phasen wurden vor allem Aufnahmen in den Guinierkammern mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Zusätzlich wurden einige Goniometerdiagramme aufgenommen. Als Eichsubstanz diente vorwiegend Silizium, sonst NaCl.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 4.3-4.7 aufgeführt und haben folgende Tatsachen erbracht:

1. Die Karbide sind im Bereich  $0,65 < \xi < 1,00$  röntgenografisch einphasig. Nur in zwei Proben 0/7 und 8, deren Ausgangspulver 1 bzw. 3% Fe zugesetzt wurden, konnte nach dem Heißpressen gerade noch die stärkste  $\alpha$ -Fe-Linie festgestellt werden.

Probe Nr.	Zusammensetzung	Netzebenenabstände beobacht. Linien -.-.-.-.- (Å) Relative Intensität " " (%)	Phase Zusammen- Struktur setzung
Reihe 0 und 1			
-	HfC(4)	-	-
-	HfC(5)	-	-
0/7A	HfC(5)+1%Fe	$\frac{2.03}{100}, \frac{1.43}{19}, \frac{1.17}{30}$	$\alpha$ -Fe krz A2
0/7	HfC(5)+0,8%Fe	2.03	$\alpha$ -Fe
0/8A	HfC(5)+3%	2.03, 1.43, 1.17	$\alpha$ -Fe
0/8	HfC(5)+1,2%Fe	2.03	$\alpha$ -Fe
Von 20 untersuchten Proben waren alle bis auf die vier angegebenen einphasig.			
Reihe 2 HfC(6) - HfN(2)			
2/5G	HfC:HfN 20:80	$\frac{2.92}{72}, \frac{2.53}{25}, \frac{1.78}{33}, \frac{1.51}{21}, \frac{1.44}{10}$	$O_c$ kfz $C_1CaF_2$ $a_0=5,07(\text{Å})$ ( $\approx 8\%Mg+Co$ )
2/6	HfC:HfN	$\frac{2.92}{95}, \frac{2.53}{75}, \frac{1.78}{27}, \frac{1.51}{23}, \frac{1.44}{20}$ ( $\approx d_1$ der $\delta$ -Phase)	$O_m$ monoklin $ZrO_2$
2/6G	HfC:HfN	2.92 2.53 1.78 1.51 3.14 (2.81) <sup>3)</sup>	$O_c$ $O_m$
2/7G	30:70	-	-
2/8G	40:60	-	-
2/9	HfC/HfN	2.92 2.53 1.78 1.51 3.14 2.81	$O_c$ $O_m$
2/10G	50:50	2.92 (2.53) 3.14 2.81	$O_c$ $O_m$
2/11G	"	-	-
9 weitere Proben mit einem Karbidanteil größer als 50% erwiesen sich als einphasig.			

- 1)  $O_c$ :  $Hf_{1-x}(Mg,Ca)_xO_{2-x}$       2)  $O_m$ :  $HfO_2$   
 3) Klammer ( ) bedeutet: Linie ist noch sicher nachweisbar.

Tab. 4.3: Röntgenografische Phasenanalyse von Hf-Karbid (mit Zusätzen) und stöchiometrischen Hf-Karbonitriden.

Reihe 5 HfC(7)-HfN(4)			
Probe Nr.	Konzentr. HfC:HfN	Netzebenenabstände beobacht. Linien (Å)	Phase Zusammensetzung Bem.
HfN(4) + HfN(4GK)	0:10 0:10+0.7%C	2.93 2.54 1.80 1.53 1.47 (3.14) (2.81)	O <sub>c</sub> O <sub>m</sub>
HfN(4G <sub>2</sub> )	0:10	2.93 3.14(+Si) (≈2.75)	O <sub>c</sub> O <sub>m</sub> (W <sub>3</sub> C-Fe <sub>4</sub> W <sub>2</sub> C)?
5/02	0:10	2.93 2.54 1.80 1.53 1.47 3.14 2.81 (≈2.75)	O <sub>c</sub> O <sub>m</sub> (W <sub>3</sub> C-Fe <sub>y</sub> W <sub>2</sub> C)?
5/02G	0:10	2.93 2.54 1.80 1.53 (1.47) (3.14) (2.81)	O <sub>c</sub> (O <sub>m</sub> )
5/08G5	0:10	(2.93) 3.14 2.81 2.60 (2.51) 2.24	(O <sub>c</sub> ) O <sub>m</sub> W?
5/09	0:10	2.93	O <sub>c</sub>
5/12	0:10+0.7%C	2.93 2.54 1.80 1.53 3.14 2.81	O <sub>c</sub> O <sub>m</sub>
5/2WG	20:80	2.93 2.54 ≈1.80 ≈1.53 ≈1.47 3.14 2.81 2.60 2.52 (2.24)/2.38	O <sub>c</sub> O <sub>m</sub> (W)?/(Co,Fe) <sub>7</sub> W <sub>6</sub> ?
5/5ZG	50:50	2.93 2.54 1.80 3.14 2.81 2.60 2.52 1.83 (2.24)/(1.88)	O <sub>c</sub> O <sub>m</sub> (W)?/WC?
5/6WG	60:40	(2.93) (2.24)	(O <sub>c</sub> ) (W)?

Tab. 4.4: Röntgenografische Phasenanalyse von stöchiometrischen Hafnium-Karbonitriden.

Probe	HfC:HfN	Netzebenenabstände beobacht. Linien (Å)				Phase
		$d_1/d_1$	$d_2/d_2$	$d_3/d_3$	$d_4$	
Reihe 6 HfC(7)-HfN(4)-10g/oHf(1)						
6/OWG	0:10	2.93	Röntgenfilm zu schwach belichtet			$O_c$
6/2WG	20:80	2.93				$O_c$
6/4WG	40:60	2.93/2.24				$O_c/W?$
6/6WG	60:40	(2.93)/(3.14) 2.24 (2.00)	/2.81			$(O_c)/(O_m)$ $W?$ $(Fe_2W)?(Co_3W)?$
Reihe 7 HfC(7)-HfN(4)-20 g/o Hf(2)						
7/OG	0:10	3.14/(2.93)	2.81/			$O_m/(O_c)$
7/2G	2:8	3.14(2.93)	2.81/			$O_m/(O_c)$
7/4G	4:6	3.14/2.94 (2.23)	2.81/	2.60/		$O_m/O_c$ $(W)?$
7/6G	6:4	(3.14)/ (2.24)	(2.81)/			$(O_m)/O_c$ $W?$
7/8G	8:2	-				-
Reihe 8 HfC(7)-HfN(4)-30 g/o Hf(2)						
8/0	0:10	3.14/(2.93) (2.45) (2.51)	2.81 (2.38)	2.60/	2.52	$O_m/(O_c)$ $\alpha\text{-Hf}$ $(\epsilon\text{-Hf}_3N_2)$
8/2	2:8	3.14/2.93 ( $\approx$ 2.51)	2.81/ ( $\approx$ 2.38)	2.60/	2.52	$O_m/O_c$ $(\epsilon\text{-Hf}_3N_2)$
8/4	4:6	3.14/2.93	2.81/			$O_m/O_c$
8/6	6:4	3.14/(2.93)	2.81/			$O_m/(O_c)$
8/8	8:2	(3.14)	2.81/			$(O_m)$

Tab. 4.5: Röntgenografische Phasenanalyse von unterstöchiometrischen Hafnium-Karbonitriden.

Probe	HfC:HfN	Netzebenenabstände beobacht. Linien (Å)	Phase	Bem.
Reihe 3 HfN(3) - Graphit				
HfN(3)	0:10	2.76 2.70 2.59 2.51 2.89 2.12 2.01 ≈2.92 ≈2.52 ≈1.79 2.78 2.58 2.45		ε-Hf <sub>3</sub> N <sub>2</sub> trigonal ≈6% 0 Linien doppelt ≈4% α <sup>c</sup> -Hf hexag. ≈2%
3/3G	0:10+0.3%C	2.92 2.53 1.79 1.52 <u>[3.14]</u> <u>[2.81]</u> <sup>+) )</sup>		O <sub>c</sub> <u>[0.7]</u> <sub>m</sub>
Reihe 10 HfC(7)-HfN(3)				
10/00	0:10	<u>[2.93]</u>		<u>[0.7]</u> <sub>c</sub>
HfN(3G)	0:10	2.93 2.54 1.80 1.53 (3.14) (2.82)		O (δ <sub>m</sub> )
10/01	0:10	2.92 2.53 1.79 1.52 3.14 2.81		O <sub>c</sub> O <sub>m</sub>
10/2Z	2:8	2.92 2.53 1.79 1.53 3.14 2.81		O <sub>c</sub> O <sub>m</sub>
10/42	4:6	(2.93) (3.14) (2.81)		(O) (O <sub>c</sub> ) <sub>m</sub>
10/6	6:4	-		-
10/8	8:2	-		-
Reihe 13 HfC(7)-HfO <sub>2</sub> -Hf(2)				
	HfC:HfO <sub>2</sub>	d-Werte nach Größe geordnet		
13/4	80:11	3.65 3.61 3.14 2.81 2.61 2.59 2.52 2.48 2.30 2.19 2.01 1.98 1.84 1.80 1.79 1.77 1.68 1.64 (≈2.43)		O <sub>m</sub> ≈10v/o (α-Hf)
13/5	70:17	≈2.42 sonst wie 13/4		O <sub>c</sub> /α-Hf ≈8/0.5 v/o
13/6	68:18	2.42 sonst wie 13/4		O <sub>m</sub> /α-Hf ≈6/0.5 v/o
13/7	90:5	3.65 3.61 3.14 2.81 2.61 2.59		O <sub>m</sub> ≈1 v/o

<sup>+) Klammer [ ] bedeutet: Linienintensität ist an der Nachweisgrenze.</sup>

Tab. 4.6: Röntgenografisch Phasenanalyse von Hf-Karbonitriden und -Oxiden.

Reihe 11 HfC(7)-HfN(6/5)-Hf(3)											
Probe	HfC:HfN	Netzebenenabstände beobacht. Linien (Å)								Phase Anteil	
HfN(5) + HfN(6)	0:10	2.78	2.57	2.45	1.89	1.60	1.46	1.78	1.51	$\alpha$ -Hf $\approx 4\%$ $\epsilon$ -Hf <sub>3</sub> N <sub>2</sub> $\approx 3\%$ $\zeta$ -Hf <sub>4</sub> N <sub>3</sub> $\approx 3\%$ $O_c$ $< 1\%$	
11/00	0:10	2.93	3.14	2.81						$O_c$ $O_m$	
11/01	0:10	3.14/(2.93)	2.81	2.60	2.52	2.54	2.35	2.74	2.59	$O_m / (O_c)$ $\alpha$ -Hf	
11/2	2:8	3.14/2.93	2.81							$O_m / O_c$	
11/4	4:6	3.14/2.93	2.81							$O_m / O_c$	
11/6	6:4	$\overline{2.93}$ (3.14)	(2.81)							$\overline{O_c}$ ( $O_m$ )	
11/8	8:2	(2.44)								( $\alpha$ -Hf)	
Reihe 12 HfC(7)-HfN(5)-Hf(3)											
12/0	0:10	2.77	2.74	2.62	2.59	2.54	2.36	2.26	2.07	$1.98$ $\zeta$ -Hf <sub>4</sub> N <sub>3</sub> $\approx 75$ g/o $(\epsilon$ -Hf <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) $\leq 0.5$ g/o $(\alpha$ -Hf) $O_m$ $\approx 0.5$ g/o	
		1.82	1.74	1.60	1.53	1.41	1.39	1.36	1.33		
		(2.51)	(2.38)								
		(2.58)	(2.45)								
		3.14	2.81							Strich — bedeutet: Linie gehört gleichzeitig zur Phase.	
12/0V	0:10	12 Linien identifizierbar								$\zeta$ (+ $\delta$ ) $\approx 5$ g/o $\epsilon$ $\approx 35$ g/o $\alpha$ $\approx 60$ g/o $(O_m)$ $\leq 0.5$ g/o	
		2.76	2.70	2.59	2.51	2.39	2.12	2.01	1.78		
		1.60	1.51	1.43							
		2.78	2.62	2.58	2.45	2.27	1.89	1.61	1.46	1.36	
		(3.14)	(2.81)								
12/0VN	0:10	3.14	2.81	2.60	2.52					$O_m$ $\approx 1.5$ g/o $\zeta^m$ $\approx 1$ g/o	
		(2.74)	(2.59)	2.54	2.36						
12/2	2:8	2.78	2.62	2.57	2.44	2.27	1.89	1.60	1.46	1.34	$\alpha$ -Hf $\approx 25$ g/o
12/6	6:4	2.79	2.61	2.56	2.44	2.27	1.89	1.61	1.45		$\alpha$ -Hf $\approx 25$ g/o
12/8	8:2	2.78	2.61	2.55	2.44	2.27	1.88	1.60	1.45		$\alpha$ -Hf $\approx 5$ g/o
12/103G	10:0	2.78	2.60	2.54	2.43	2.26	1.87	1.60	1.45		$\alpha$ -Hf $\approx 15$ g/o

Tab. 4.7: Röntgenografische Phasenanalyse von unterstöchiometrischen und mit  $\alpha$ -Hf im Gleichgewicht stehenden Hf-Karbonitriden.

2. Die stickstoffreichen Karbonitride der Reihe 2 enthalten der O-Konzentration entsprechende Mengen monoklines  $\text{HfO}_2$ , hier mit  $O_m$  bezeichnet, und durch geringen Prozentsatz ( $\leq 0,08\%$ ) MgO und CaO kubisch stabilisiertes  $\text{HfO}_2$ . Das kubisch stabilisierte Oxid  $\text{Hf}_{1-x}(\text{Mg,Ca})_x\text{O}_{2-x}$  (Abkürzung  $O_c$ ), hat  $\text{CaF}_2$ -Struktur und einen weiten Existenzbereich  $0,05 \leq x \leq 0,40$  [30,332-335]; zwischen  $x = 0,10$  und  $x = 0,25$  existiert nur diese kubische Phase. Mit zunehmender (Mg,Ca)O-Konzentration wird Hf durch Mg bzw. Ca ersetzt unter gleichzeitiger Bildung von Sauerstoffleerstellen zur Ladungskompensation. In den angegebenen Arbeiten wird jeweils nur eine der beiden Komponenten MgO oder CaO betrachtet; jedoch bildet MgO und CaO in einem weiten Bereich eine Mischkristallreihe [338]. Der Gitterparameter des stabilisierten Oxids  $O_c$  vergrößert sich mit der CaO-Konzentration [30,335] nur wenig, aber es genügt, um aus der Linienlage im Guinierdiagramm zu ersehen, daß die Phasenzusammensetzung nahe an der unteren Grenze, d.h. im einphasigen Bereich in der Nähe der Grenze zum zweiphasigen Bereich  $\text{HfO}_2 + \text{Hf}_{1-x}(\text{Mg,Ca})_x\text{O}_{2-x}$  liegt. Unterhalb dieser Grenze steht das kubische mit dem monoklinen  $\text{HfO}_2$  im Gleichgewicht. Die Löslichkeit von MgO im monoklinen  $\text{HfO}_2(O_m)$  wird mit 5% angegeben [332]. Der kubische Bereich verschiebt sich mit steigender Temperatur (1550 - 1800 °C) nach rechts zum  $\text{HfO}_2$  [30,335], engt also den Zweiphasenbereich ein. Die Probe 2/5G enthält nur stabilisiertes  $\text{HfO}_2(O_c)$ . Die kohlenstoffreichen Proben  $y+z \leq 0,5$  sind frei von Verunreinigungen innerhalb der Nachweisgrenze. Diese Grenze liegt hier etwa zwischen 0,3 und 1%, je nach Präparation, Belichtung und Zusammensetzung und damit über der Grenze für die metallografische Analyse. Je länger die Glühzeit und je poröser die Proben, desto geringer werden die Oxidanteile, wie noch deutlicher an der Probe 3/3G zu sehen ist.
3. Die relativ starke Oxid-Konzentration ( $O_c$ ) in HfN(4) wirkt sich entsprechend auf die Verunreinigung der Proben der Reihe 5 und 6 aus. Auffallend bei der Probe 5/5ZG ist der relativ hohe Anteil der monoklinen Phase. Die bei C-Konzentrationen größer als 0,3 auftretenden weißen Phasen konnten wegen zu geringem Gehalt röntgenografisch nicht identifiziert werden. Es liegt der Verdacht nahe, daß hier neben  $\alpha$ -Hf quasi intermetallische, sauerstoffhaltige Phasen vom Typ  $\text{Hf}_x(\text{Fe,Co,Ni})_y\text{O}_z$  eine Rolle spielen, z.B.  $\text{Hf}_4(\text{Fe,Co,Ni})_2\text{O}$  vom Typ  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ;  $\text{Hf}_3(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{O}$  oder  $\text{Hf}_2(\text{Fe,Co,Ni})_4\text{O}$ .

Dagegen sind in einigen Diagrammen mit hoher Wahrscheinlichkeit die ersten Linien von W zu sehen, da W nach der Mikrosondenanalyse im Kern von bestimmten Partikeln ohne die Metalle Hf, Fe, Co und Ni vorkommt. W ist vor allem durch das Mahlen, zum Teil auch beim Glühen im Sinterofen durch Diffusion in die Proben gelangt. WC-Linien sind nicht vorhanden, W-Mononitrid existiert nicht. Zusätzlich erscheint in diesen Diagrammen eine sehr schwache Linie, die vermutlich von einer Verbindung auf der Basis von W(C), Fe, Co und Ni, z.B. Doppelkarbide entsprechend den  $\eta$ -Phasen  $Fe_3W_3C$ ,  $Fe_4W_2C(\eta_1)$  oder  $Co_2W_4C(\eta_2)$  herrührt, wie sie in der Partikel-Schale im Mikrosondenbild von 5/02 vorkommt.

4. In den unterstöchiometrischen Proben der Reihe 7 und 8 dreht sich das Verhältnis von kubischer zu monokliner Oxid-Konzentration etwa um in Übereinstimmung mit dem metallografisch beobachteten Farbwechsel. In dem defekten Nitrid 8/01 treten vielleicht neue Phasen auf, die weiter unten (7.) beschrieben werden.
5. Im Ausgangsnitrid HfN(3) der Reihe 10 sind zwei dieser Phasen mit Sicherheit vertreten, die aber nicht in den Preßlingen auftreten. Bemerkenswert ist die Reinheit des Nitrids 10/00.
6. In Reihe 11 sind ebenfalls in den defekten Ausgangsnitriden, außerdem im Nitrid 11/01 (5 g/o Hf), die  $\zeta$ - und  $\alpha$ -Phase zu finden. Die N-reichen Proben besitzen kleine  $O_c$ - und  $O_m$ -Konzentrationen, 11/81 vielleicht etwas  $\alpha$ -Hf.
7. In den Proben der Reihe 12 stehen mehrere Hf-C-N-Phasen miteinander im Gleichgewicht. Während in den C-haltigen Preßlingen 12/103G bis 12/21 nur  $\alpha$ -Hf mit 5 bis 25 g/o Gewichtsprozent mit der  $\delta$ -Phase konkurriert, sind die Verhältnisse bei den C-freien, Hf-reichen und O-kontaminierten Nitriden sehr viel verwickelter. Neben der monoklinen Oxidphase - die kubische ist nicht vorhanden -, befinden sich mehrere Phasen verschiedenen Stickstoffgehalts miteinander im Gleichgewicht: Außer der  $\alpha$ -Hf-Phase in 12/01 V treten zwei bisher kaum bekannte Phasen auf. Nach der Analyse der d-Werte stellte sich heraus, daß diese mit den d-Werten der Kristallstrukturen von  $\zeta$ -Hf $_4$ N $_3$  und  $\epsilon$ -Hf $_3$ N $_2$  übereinstimmen, die Rudy in einer seit kurzem verfügbaren Veröffentlichung [204] beschreibt.

Beide Strukturen sind trigonal, Raumgruppe  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ . Die neun dichtest gepackten Metallschichten in  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$  sind in der Reihenfolge  $(hhc)_3$  angeordnet. Die Struktur von  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  ist isomorph zu  $\zeta\text{-V}_4\text{C}_3$ , sie besteht aus 12 dichtest gepackten Metallschichten in der Reihenfolge  $(hhcc)_3$ . Die Stickstoffatome besetzen wie in der kubischen  $\delta$ -Phase die oktaedrischen Lücken im Metallgitter. Die von Rudy experimentell beobachteten Zusammensetzungen  $\text{Hf}_3\text{N}_{1.69} \hat{=} \text{HfN}_{0.56}$  und  $\text{Hf}_4\text{N}_{2.56} \hat{=} \text{HfN}_{0.64}$  weisen gegenüber der idealen, der Struktur zugrundeliegenden Zusammensetzung von  $\text{HfN}_{0.67}$  bzw.  $\text{HfN}_{0.75}$  einen erheblichen Stickstoffdefekt auf.  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$  ist über 2000 °C,  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  über 2300 °C instabil. Der Sauerstoffgehalt wurde nur von den Ausgangssubstanzen der Heißpreßlinge analysiert; er beträgt 1150 ppm für das Nitrid und 950 ppm für das Metall.

Dieser Unterschied zwischen idealer und realer Konzentration könnte u.a. dadurch erklärt werden, daß ein Teil der freien Plätze durch O-Atome ausgefüllt ist. In der Probe 12/01 ist der relative O-Gehalt etwa 2,5%, so daß das  $\zeta$ -Nitrid nach der Korrektur für die  $\delta$ - und die  $O_m$ -Phase etwa die Zusammensetzung  $\text{HfN}_{0.65}\text{O}_{0.04}$  hat, so daß  $S = 0.69$  und nicht etwa  $S = 0.66$  ist und damit um 0.04 größer als der von Rudy angegebene Wert. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß diese Verbindungen  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  und  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$  durch O stabilisiert werden, d.h. bei völliger Abwesenheit von O neben  $\alpha\text{-Hf}$  nur die kubische  $\delta$ -Phase existiert.

Nach dem Glühen (100 h) der Probe 12/01 bei 2000 °C im Vakuum (12/01 V) nimmt die  $\zeta$ -Phase auf schätzungsweise 5% ab, die  $\epsilon$ -Phase erheblich auf ca. 35% zu. Den größten Anteil hat aber durch den N-Verlust die  $\alpha$ -Phase mit ungefähr 50%, dagegen ist die  $O_m$ -Phase nicht mehr sicher nachzuweisen. Vermutlich tritt die  $\zeta$ -Phase neben den beiden anderen Phasen wegen der Instabilität der  $\epsilon$ -Phase über 2000 °C auf. Anschließend wurde die Probe nochmals in 400 Torr Ar unter einem Partialdruck von etwa 4 Torr  $\text{N}_2$  66 h bei 2000 °C aufnitriert (12/01VN). Von der  $\zeta$ -Phase ist noch ein Rest von etwa 1% verblieben, was metallographisch gerade noch zu sehen ist. Durch die Sauerstoffaufnahme beim Glühen hat der Oxidgehalt und der O-Gehalt der  $\delta$ -Phase kräftig zugenommen. Das Nitrid ging in ein Oxinitrid über mit der Zusammensetzung  $\text{HfC}_{0.004}\text{N}_{0.750}\text{O}_{0.18}$  bzw.  $\text{HfC}_{0.04}\text{N}_{0.760}\text{O}_{0.16}$  bei Berücksichtigung der  $O_m$ -Phase. Daraus folgt, daß die O-Löslichkeitsgrenze für Oxinitride mit etwa 8% Leerstellen bei  $z \geq 0.16$  liegt, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Zainulin u.a. [321] steht.

8. In den Karboxidproben der Reihe 13 treten neben der kubischen  $\delta$ -Phase nur die monokline Oxidphase  $O_m$  und zum Teil Reste von  $\alpha$ -Hf ( $\approx 0.5\%$ ) nebeneinander auf, wie aus Tab. 4.6 hervorgeht. Wie bereits erwähnt, sind die Proben 13/4 und 13/5, die einen kleineren O-Gehalt als 13/6 besitzen, wegen ihrer Oxidanteile von ca. 8 bzw. 6 g/o nicht im Gleichgewicht. Die C-reichste Probe 13/7 hat nur eine kleine Oxidkonzentration von etwa 1%, die C-ärmste Probe 13/6, in der die Gleichgewichtseinstellung nahezu erreicht ist, etwa 4,7 g/o.

Nachdem die Zusammensetzung der Phasen geklärt ist, kann mit Hilfe der im letzten Abschnitt erhaltenen Angaben über den Anteil dieser Phasen aus dem durchschnittlichen C-, N-, O-, Mg- und Ca-Gehalt der Probe die Zusammensetzung der Hartstoffphase errechnet werden. Das ergibt im wesentlichen eine Verschiebung im O-Gehalt und im Stöchiometrieparameter der Matrix, da die ins Gewicht fallenden Phasen sehr sauerstoffhaltig ( $O_c, O_m$ ) und/oder Hf-haltig ( $\alpha$ -Hf,  $Hf_x(Fe, Co, Ni)_yO_z$ ) sind.

Bei den stöchiometrischen Verbindungen muß nach der Korrektur der C-N- und O-Konzentration der Gesamtnichtmetallgehalt der Matrix S gleich eins sein. So können auch für die stöchiometrischen Proben ohne metallografische Phasenanalyse Abschätzungen vorgenommen werden.

Ist der Volumenanteil einer Phase durch  $v_{Ph}$ , die Dichte dieser Phase durch  $D_{Ph}$  und die Dichte der Probe durch  $D_p$  gegeben, so gilt für den Gewichtsanteil der Phase:

$$g_{Ph} = v_{Ph} \cdot \frac{D_{Ph}}{D_p} \quad (4.23)$$

Daraus folgt für die Konzentration des Elements i in der Matrix  $p_i(M)$ , wenn  $p_i(M)$  und  $p_i(P)$  die Konzentration in der Phase bzw. in der Probe ist:

$$p_i(M) = p_i(P) + \Delta p_i, \quad \Delta p_i = -g_{Ph} \cdot p_i(Ph) \quad (4.24)$$

$$\frac{\Delta p_i}{p_i(P)} = - \frac{g_{Ph} \cdot p_i(Ph)}{p_i(P)} \quad (4.25)$$

Aus der Änderung der Gewichtsanteile gehen die relativen Atomkonzentrationen der Nichtmetalle in der Matrix  $x_M, y_M, z_M$  und damit auch die "Stöchiometrie" der Matrix  $S_M$  hervor.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 4.8 und 4.9 zusammengefaßt. Für die nicht in den Tabellen aufgeführten kohlenstoffreichen Proben entfällt die Korrektur. Um die Matrixkonzentration der Ausgangspulver zu bestimmen, kann der Gewichtsanteil der Oxidphasen  $g_{Ox}$  aus der Mg- und Ca-Konzentration und aus dem geschätzten Verhältnis beider Oxidphasen aus den Gunierdiagrammen entnommen werden:

$$\Delta p_{(Mg,Ca)} \approx -g_{Ox} \cdot p_{(Mg,Ca)}$$

Nach den bisherigen Ergebnissen ist MgO und CaO in stickstoffreichen Karbonitriden praktisch unlöslich, d.h.  $p_{(Mg,Ca)}^{(M)} \approx 0$ . Daraus folgt:

$$g_{Ox} = \frac{p_{(Mg,Ca)}^{(P)}}{p_{(Mg,Ca)}^{(Ox)}} \quad (4.26)$$

Der Vergleich von Proben- und Matrixzusammensetzung zeigt:

- 1.) der größte Teil des Sauerstoffgehalts der Proben ist bis auf einige Ausnahmen in den Oxidphasen gebunden.
- 2.) Der Sauerstoffgehalt  $z_M$  in der  $\delta$ -Phase ist, abgesehen von diesen Ausnahmen, kleiner als 4% der Nichtmetallkonzentration  $S_M$ ; er nimmt sogar trotz stark steigendem Gesamtsauerstoffgehalts mit zunehmendem Nitridanteil auf weniger als 2%, zum Teil sogar auf weniger als 1% ab.
- 3.) Die Ausgangsnitride haben höchstens 2% O im Hartstoffgitter gebunden.
- 4.) Die scheinbare Überstöchiometrie in den Karbonitriden verschwindet, oder verringert sich auf eine echte, 1-10%ige Überstöchiometrie in einigen Nitriden, vor allem HfN(4), 5/02G, 5/09G und 10/01. Die Leerstellenkonzentration in der Reihe 6 ist gering, sie nimmt mit dem Nitridanteil von 0,045 auf 0,008 ab.
- 5.) Der Sauerstoffgehalt in der Matrix der Proben der Reihen 5, 6, 7 und 8 hat ein relatives Maximum bei 60-80% Karbidanteil.
- 6.) Die Leerstellenkonzentration steigt mit dem Stickstoffgehalt in der Reihe 7 schwach an, in der Reihe 8 gibt es einen Sprung zwischen 40 und 60% Nitrid.
- 7.) Die Reihe 11 zeigt in der Sauerstoff-Verteilung - bei absolut kleiner Sauerstoffkonzentration - ein ähnliches Bild.

Probe	x	y	z	S	Phase	$g_{Ph}$ (g/o)	$x_M$	$y_M$	$z_M$	$S_M$
HfN(2)	.002	.802	.032	.836	$O_{\underline{c}+(m)}$ *)	1.6	.002	.809	.012	.823
Reihe 5 HfC(7)-HfN(4)										
HfN(4)	.027	.995	.095	1.117	$O_c$	4.3	.028	1.034	.017	1.079
5/02G	.029	.934	.125	1.088	$O_{\underline{c}+(m)}$	$\approx 7$	.030	.990	.015	1.035
5/05G	.045	.960	.025	1.030	$O_{m+(c)}$	1.36	.046	.972	.002	1.019
5/08G	.048	.945	.037	1.030	$O_{m+c}$	1.5	.049	.958	.010	1.017
5/08G5	.048	.937	.027	1.012	$O_{m+c}$	$\approx 1.0$	.048	.945	$\approx .011$	1.004
5/09	.039	.941	.053	1.033	$O_c$	$\approx 1.0$	.039	.949	$\approx .035$	1.023
5/09G	.030	.975	.045	1.050	$O_c$	$\leq 0.5$	.030	.979	.036	1.045
5/1G	.150	.840	.037	1.027	$O_{m+(c)}$	2.0	.153	.855	.002	1.010
5/2W	.245	.685	.127	1.057	$O_{c+m}$	$\approx 6$	.259	.723	$\approx .025$	$\approx 1.007$
5/2WG	.240	.680	.115	1.035	$O_{\underline{c}+m}$	4.2←	.249	.708	.043	1.000!
5/3ZG	.361	.607	.039	1.007	$O_{m+c}$	1.5	.366	.615	.012	.993
5/5ZG	.488	.476	.075	1.039	$O_{\underline{m}+c}$	3.74	.504	.492	.010	1.006
Reihe 6 HfC(7)-HfN(4)-10 g/o Hf(1)										
6/0WG	.072	.903	.034	1.009	$O_{m+c}$	1.8	.073	.918	.001	.992
6/2WG	.237	.736	.028	1.001	$O_{\underline{c}+m}$	1.87	.240	.746	.001	.987
6/4WG	.411	.555	.033	.999	$O_{m+c}$	1.15	.415	.561	.012	.988
6/6WG	.500	.457	.037	.994	$O_{m+c}$	1.49	.507	.463	.011	.981
Reihe 7 HfC(7)-HfN(4)-20 g/o Hf(2)										
7/0G	.034	.840	.050	.924	$O_{m+(c)}$	2.17	.034	.853	.020	.907
7/2G	.197	.670	.050	.917	$O_{m+(c)}$	2.32	.200	.679	.023	.902
7/4G	.360	.510	.064	.934	$O_{m+c}$	1.49	.365	.517	.037	.919
7/6G	.475	.359	.066	.900	$O_{\underline{c}+(m)}$	$\approx 0.75$	.478	.361	.053	.892
Reihe 8 HfC(7)-HfN(4)-30 g/o Hf(2)										
8/01	.038	.785	.046	.869	$O_m$	$\approx 2.5$	.039	.802	.002	.843
8/21	.178	.623	.055	.856	$O_{m+(c)}$	$\approx 2.5$	.182	.637	.011	.830
8/41	.315	.466	.054	.835	$O_{m+c}$	$\approx 2.0$	.318	.470	.036	.824
8/61	.423	.305	.068	.796	$O_{\underline{m}+(c)}$	$\approx 1.0$	.427	.308	.050	.785

\*) Strich - und Klammer ( ) bedeuten: Anteil überwiegend bzw. gering.

Tab. 4.8: Zusammensetzung der Hartstoffmatrix von Hafniumkarbonitriden aus Chemischer und Phasenanalyse.

Probe	x	y	z	S	Phase	$g_{Ph}$ (g/o)	$x_M$	$y_M$	$z_M$	$S_M$
HfN(3)	.004	.849	.059	.912	O	0.28	0.04	.870	.006	.880
3/3G	.025	.969	.018	1.012	O <sub>c</sub> c+(m)	≈0.5	.025	.973	.009	1.007
Reihe 10 HfC(7)-HfN(3/3G)										
10/00	≈.005	.855	.036	.896	O	≈1.0	.005	.863	.018	.886
10/00G	.005	.875	.033	.913	O <sup>c</sup>	1.0	.005	.883	.015	.903
10/01	.004	≈1.00	≈.14	≈1.14	O <sup>c</sup>	≈5.0	.004	≈1.045	≈.050	≈1.100
10/2Z	≈.145	.807	.070	≈1.022	O <sup>c</sup>	≈2.0	.148	.822	.035	1.005
10/42	≈3.80	.550	.035	≈.965	O <sup>c+m</sup> c+(m)	≤1.0	.383	.555	.017	.955
Reihe 11 und 12 HfC(7)-HfN(6/5)-Hf(3)										
HfN(5)	.002	.816	.035	.853	O	1.5	.002	.827	.007	.836
11/00	.004	.847	.030	.881	O <sup>c</sup>	≈1.5	.004	.858	.003	.866
HfN(6)	.002	.835	.041	.878	O <sup>m+c</sup>	1.7	.002	.847	.008	.857
11/01	.003	.797	.035	.835	O <sup>c</sup>	1.59	.003	.808	.006	.817
11/2	.140	≈.670	.030	.840	O <sup>m+c</sup> (c)	1.20	.142	≈.677	.008	.827
11/4	.318	.497	.028	.843	O <sup>m+c</sup> m+c	.038	.319	.497	.018	.618
12/0 <sup>+</sup> <sub>δ</sub>	.004	.665	≈.045	.714	O	≈0.5	.004	.668	≈.036	.708
	.004	.668	≈.036	.708	δ <sup>m</sup>	≈2.5	.004	.646	≈.040	.690
12/0VN	≤.004	.750	≈.180	≈.934	O	1.36	≤.004	.759	≈.158	≈.930
12/2	.108	.563	.028	.699	α <sup>m</sup> -Hf	7.4	.113	.590	.023	.726
12/6	.404	.260	.018	.682	α-Hf	6.4	.422	.272	.019	.713
12/8	.540	.107	≈.015	.662	α-Hf	2.5	.551	.109	≈.015	.675
12/103G	.559	.049	≈.006	.614	α-Hf	7.0	.593	.052	.007	.652
Reihe 13 HfC(7)-HfO <sub>2</sub> -Hf(2)										
13/7	.851	.057	.102	1.010	O	≤0.5	.856	.057	.094	1.007
13/4	.814	.056	.190	1.060	O <sup>m(-α)+</sup>	≈5.5	.855	.059	.101	1.015
13/5	.786	.050	≈.225	1.061	O <sup>m(-α)</sup>	≈5.0	.815	.052	.161	1.028
13/6	.743	.054	.275	1.072	O <sup>m(-α)</sup>	≈6.0	.770	.056	.213	1.039
14/N3/4	.433	.544	.045	1.022	O <sub>c</sub> c+(m)	≈1.25	.438	.550	.023	1.011

\*) (-α) bedeutet: Der kleine Anteil an α-Hf wurde berücksichtigt.

Tab. 4.9: Zusammensetzung der Harstoffmatrix von Hf-Karbonitriden und Oxiden aus Chemischer und Phasenanalyse.

8.) Die Proben der Reihe 12 liegen bis auf die Proben 12/O und 12/OV im Zweiphasengebiet  $\delta\text{-HfC}_x\text{N}_y$  und  $\alpha\text{-Hf(C,N)}$  nahe der unteren Löslichkeitsgrenze der  $\delta$ -Phase. Die durchschnittliche Sauerstoffkonzentration ist klein und schwankt um 2%. Die Probe 12/O besteht zu etwa 75% aus  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  und zu etwa 25% aus  $\delta\text{-HfCN}$ , die Probe 12/OV vorwiegend aus  $\alpha\text{-Hf}$  (~60%) und zu einem guten Drittel aus  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$ .

Abb. 4.32 zeigt einen isothermen Schnitt bei etwa 1500 °C im Dreistoffsystem Hf-C-N. Beim langsamen Abkühlen ( $\approx 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) von 2100 °C oder höheren Temperaturen wird der thermodynamische Zustand der Proben bei etwa 1500 °C eingefroren.

Für die Berechnung der Phasengleichgewichte in Reihe 12 wurde der eingezeichnete Konzentrationsbereich der  $\alpha$ -Phase zwischen den Endpunkten  $\alpha\text{-Hf(C}_{\text{max}})$  und  $\alpha\text{-Hf(N}_{\text{max}})$  [22, 70, 71, 203] angenommen. Abweichungen von diesem Verlauf bewirken nur eine geringe Änderung der Gleichgewichtsverhältnisse. Der Homogenitätsbereich der  $\delta$ -Phase engt sich auf der Hafnium-reichen Seite, ausgehend vom Karbid  $\text{HfC}_{0.63}$  mit zunehmendem Stickstoffgehalt bis zu etwa 30% relativ rasch ein und bleibt von da an fast konstant bis zum Nitrid  $\text{HfN}_{0.73}$ . Bei etwas kleineren Stickstoffgehalten steht die  $\delta$ - mit der  $\zeta$ -Phase im Gleichgewicht. Die Lage von  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$  und  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  ist nach dem experimentellen Befund von Rudy [204] eingetragen. Der Existenzbereich dieser Phasen ist vermutlich auf sehr kleine Kohlenstoffkonzentrationen beschränkt. Eine mögliche Phasenfeldaufteilung im kohlenstoffarmen Gebiet ist gestrichelt eingezeichnet. Die Zusammensetzung der Randproben in den verschiedenen Versuchsreihen sind in Abb. 4.32 mit eingetragen.

9.) Fünf Nitridproben haben eine höhere Sauerstoffkonzentration im Nichtmetallgitter: Zwei nahezu stöchiometrische Oxinitride 5/O9 und 5/O9G mit  $z_M = 0.035$ , ein überstöchiometrisches 10/O1,  $z_M \approx 0.050$ , und ein unterstöchiometrisches Oxinitrid 12/OVN,  $z_M \approx 0.158$ , außerdem die zum größten Teil aus  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  bestehende Probe 12/O mit  $z_M = 0.040$ . Bis auf diese Proben liegen die übrigen innerhalb des von Zainulin u.a. [321] angegebenen Einphasengebiets des  $\delta$ -Mischkristalls im Dreistoffsystem Hf-N-O.

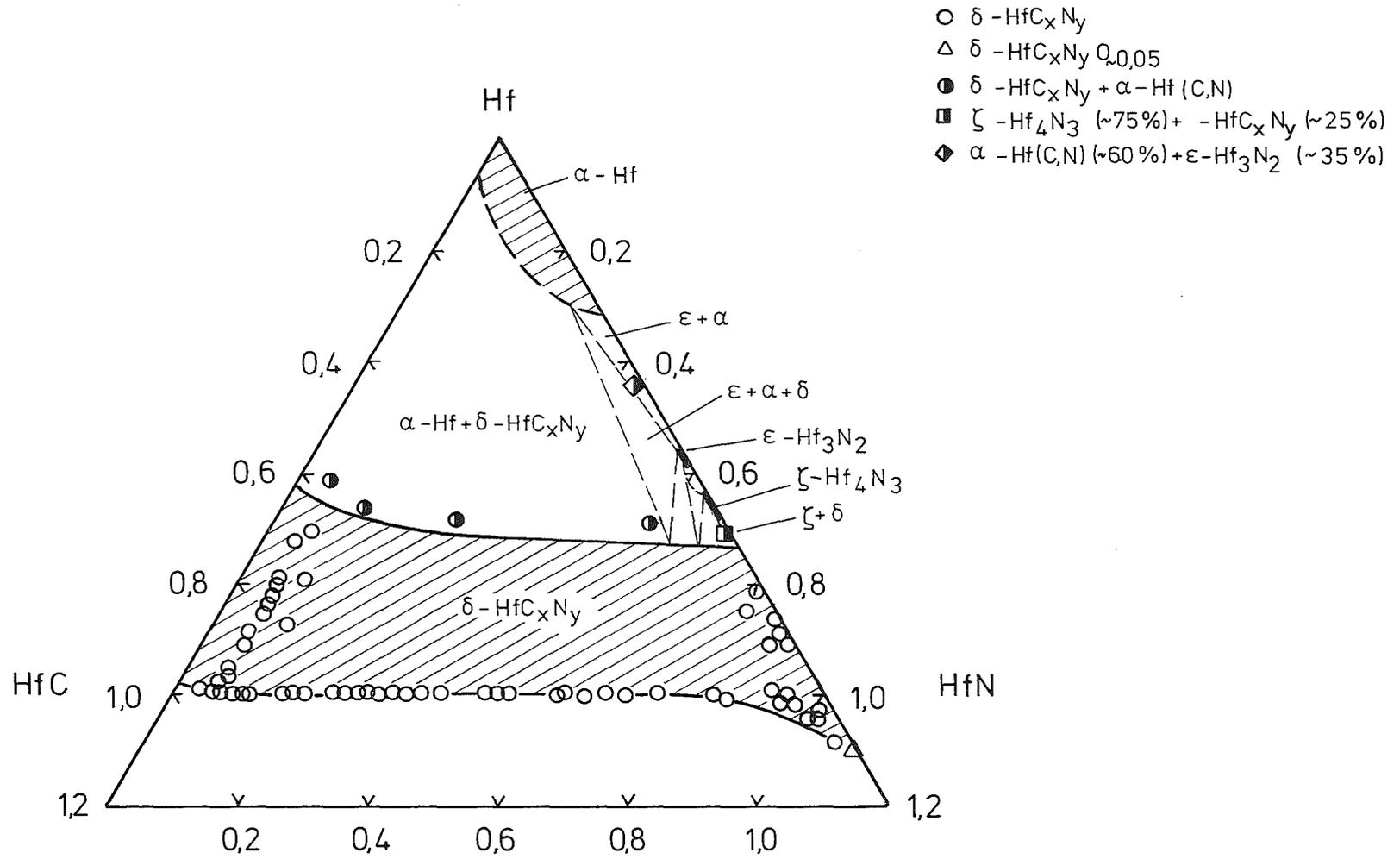


Abb. 4.32: Isothermer Schnitt im Dreistoffsystem Hf-C-N bei etwa 1500 °C und 1 atm N<sub>2</sub>.

In Abb. 4.33 ist ein isothermer Schnitt bei 1500 °C und 1 atm N<sub>2</sub> in diesem System dargestellt. Die maximale Löslichkeit beträgt 23% O im leicht überstöchiometrischen Oxinitrid Hf(N,O)<sub>1,03</sub>. Die Proben weisen aber trotz ihres geringen Gesamtsauerstoffgehalts in bezug auf die hohe Sauerstofflöslichkeit in HfN eine mehr oder weniger große Konzentration der Oxidphasen, vorwiegend von O<sub>c</sub> auf. Die in den Oxiden gelösten geringen Mengen an MgO und CaO, in O<sub>m</sub> maximal 5%, in O<sub>c</sub> maximal 20% verhindern offensichtlich die Sauerstoffaufnahme in das Nichtmetallgitter der δ-Phase, solange eine der Mg- und Ca-Konzentration entsprechende Sauerstoffkonzentration nicht überschritten wird. Erst oberhalb dieser Grenze wird der Sauerstoff in HfN eingebaut, bis die Löslichkeitsgrenze im reinen System Hf-N-O erreicht wird, was beispielsweise für die Probe 12/OVN<sup>+</sup>) mit etwa 7% Leerstellen und etwa 16% O in der Matrix nahezu der Fall ist. Im Gegensatz dazu besitzt die Probe 10/O1 nur ein Drittel dieses Sauerstoffgehalts bei gleichzeitig vierfach höherer Oxidkonzentration.

Die Oxidphasen O<sub>m</sub> und O<sub>c</sub> bilden sich teilweise - wie aus metallographischen Untersuchungen hervorgeht - durch Ausscheidung aus der kubischen Hartstoffphase beim Abkühlen von hohen Temperaturen >2500 °C, bei denen ein wesentlich größeres Lösungsvermögen für Sauerstoff auch im durch Mg und Ca verunreinigten (<0,05%) Oxinitrid besteht.

Daraus folgt andererseits, daß durch sehr geringen, gezielten Zusatz von Mg und/oder Ca und geeignete Wärmebehandlung, die Möglichkeit besteht, einwandfreie sehr sauerstoffarme stickstoffreiche Karbonitridmischkristalle zu bilden und an innengefügeunabhängige oder nur schwach gefügeabhängige Eigenschaften (Gitterparameter, thermische Ausdehnung, magnetische Suszeptibilität, Mikrohärtigkeit) zu untersuchen.

ζ-Hf<sub>4</sub>N<sub>3</sub> besitzt nach der Phasenanalyse einen kleinen Homogenitätsbereich, vermutlich gilt dies auch für ε-Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, was in Abb. 4.33 jeweils durch Striche angedeutet ist. Für die vorgeschlagene Phasenfeldaufteilung gilt das gleiche wie in Abb. 4.32.

---

<sup>+</sup>) 12/OVN wurde nach dem Heißpressen (12/O) erst im Vakuum (12/OV) und dann in Ar/N<sub>2</sub> geglüht, was möglicherweise die Mg- und Ca-Konzentration wesentlich abgesenkt hat.



10.) In den Karboxiden (Reihe 13) nimmt die Sauerstoffkonzentration der Matrix bei etwa konstantem und kleinem Stickstoffgehalt ( $y = 0.054 \pm 0.004$ ) mit zunehmendem  $\text{HfO}_2$ -Anteil an der Ausgangsmischung von 0.094 auf 0.213 zu. Gleichzeitig bilden sich zunehmend Leerstellen im Metalluntergitter. Die Defektkonzentration wächst bis auf 4% an, falls das Nichtmetallgitter vollständig besetzt ist. In den Proben 13/4 und 13/5 ist wegen des hohen Oxidanteils  $O_m$  und Resten von  $\alpha$ -Hf die Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht. Dies trifft möglicherweise auch für die Probe 13/6 in geringem Ausmaß zu.<sup>+)</sup> Daher kann der Homogenitätsbereich des  $\delta$ -Mischkristalls auch für nahezu stöchiometrische Karboxide nur näherungsweise eingegrenzt werden. Diese Löslichkeitsgrenze liegt bei  $z_{\text{max}} = 0.30 \pm 0.03$  unter Ein-schluß der kleinen Stickstoffkonzentration. Die Lage der Proben und der mögliche Existenzbereich der  $\delta$ -Phase ist analog zu dem von Alyamovskii u.a. [336, 337] angegebenen isothermen Schnitt durch das Zr-C-O-Phasendiagramm bei 1700 °C in Abb. 4.34 zu sehen.

Nach Alyamovskii u.a. besteht höchste Sauerstofflöslichkeit von etwa 35% für stöchiometrisches Zirkonkarboxid.

---

<sup>+)</sup> Die mangelnde Gleichgewichtseinstellung könnte möglicherweise auch mit der Mg- und Ca-Verunreinigung zusammenhängen.

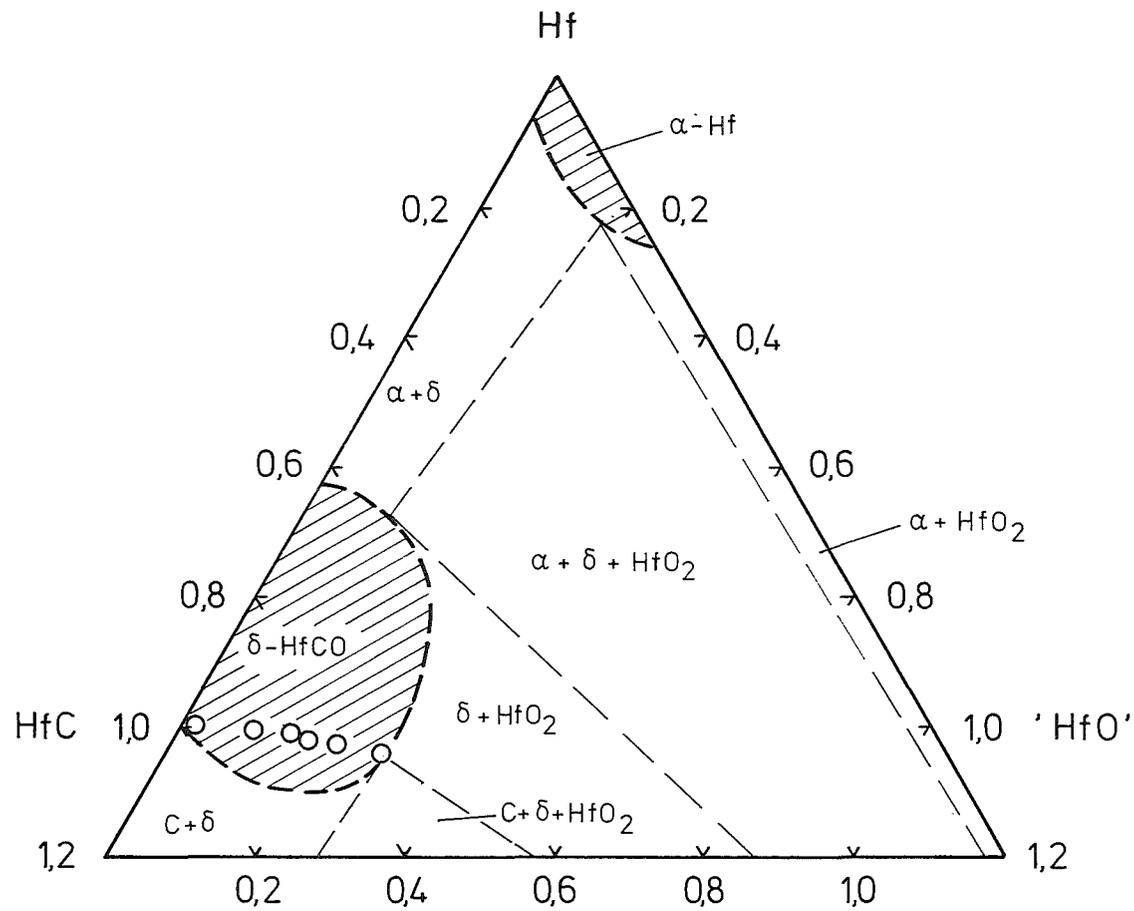


Abb. 4.34: Ungefährer Existenzbereich des  $\text{HfC}_x\text{O}_z$ -Mischkristalls (kfz) bei etwa 1500 °C und 1 atm Ar.

## 5. Eigenschaften der Hafniumverbindungen

Als charakteristische Eigenschaften der Hafniumverbindungen wurden besonders im Hinblick auf deren Konzentrationsabhängigkeit Gitterparameter, Ausdehnungskoeffizient, Mikrohärtigkeit und elektrische Leitfähigkeit neben den in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Eigenschaften untersucht.

### 5.1 Gitterparameter

Zur Bestimmung des Gitterparameters und zur Überprüfung der Homogenität der Hartstoffmatrix wurden vor und nach dem Glühen der Heißpreßlinge Pulverdiagramme mit der Debye-Scherrer-Kammer aufgenommen. Die Beugungsdiagramme zeigen Linien eines kubisch flächenzentrierten Gitters mit NaCl-Struktur (B1). Die Gitterkonstante wurde nach der Extrapolationsmethode von Nelson-Riley bestimmt. Die Filmschrumpfung wurde bei der Auswertung berücksichtigt und die Winkelwerte entsprechend korrigiert. In den Abb. 5.1 bis 5.11 sind die Gitterkonstanten  $a$  der verschiedenen Versuchsreihen in Abhängigkeit von der Nichtmetallkonzentration aufgetragen;  $a$  liegt im Bereich 4,51 bis 4,65 Å. Die Ungenauigkeit der Meßwerte beträgt bei der Debye-Scherrer-Methode 0,02 - 0,05%; sie ist also wesentlich kleiner als die der chemischen Analyse oder möglicher Fehler durch Inhomogenität von Proben.

Die Gitterparameterwerte wurden für alle Proben in jeder Versuchsreihe auf den Zr- und Ti-Gehalt korrigiert. Der Verlauf von  $a$  ist in der Mischkristallreihe  $\text{HfC}_x\text{-ZrC}_x$  für einige Nichtmetallkonzentrationen  $x$  bekannt [71, 183]. Die Vegardgerade ist in der Regel eine gute Näherung, wie beispielsweise für stöchiometrische Hafnium- und Zirkonkarbonitride  $\text{HfC}_{1-y}\text{N}_y$  bzw.  $\text{ZrC}_{1-y}\text{N}_y$  aus Abb. 2.26 hervorgeht. Diese Näherung gilt auch für Ti-Karbonitride und Hf-, Zr- und Ti-Mischnitride [194]. Zur Berücksichtigung des Zr- und Ti-Gehalts wurden Korrekturrechnungen durchgeführt.

### Stöchiometrische Karbide der Reihen 0, 1, 2, 5 und 10

Abb. 5.1a zeigt die Gitterkonstante  $a$  der nahezu stöchiometrischen "Karbidgeproben" aus den Reihen 0, 1, 2, 5 und 10 als Funktion der Stickstoffkonzentration  $y$ . Der relative Sauerstoffgehalt  $z$  wird durch die verschiedenartige Bezeichnung der Meßpunkte in drei Konzentrationsbereiche eingeteilt. Die durchgezogene Gerade, die ungefähr dem Sauerstoffgehalt Null entspricht, schneidet die Ordinate knapp über dem Wert  $a = 4,6402 \pm 0,0001$  Å, den Ramqvist [183] für

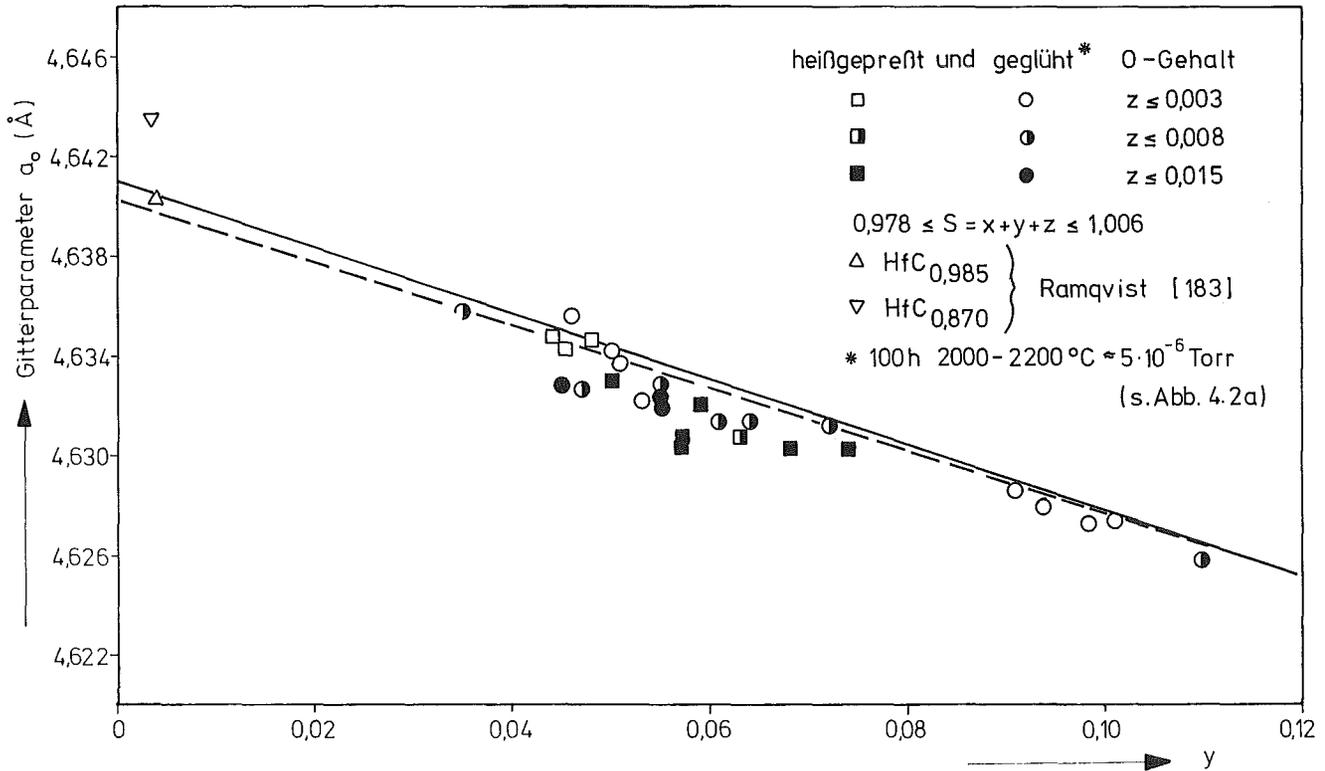


Abb. 5.1a: Gitterkonstante von stöchiometrischen Karbiden HfC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration y.

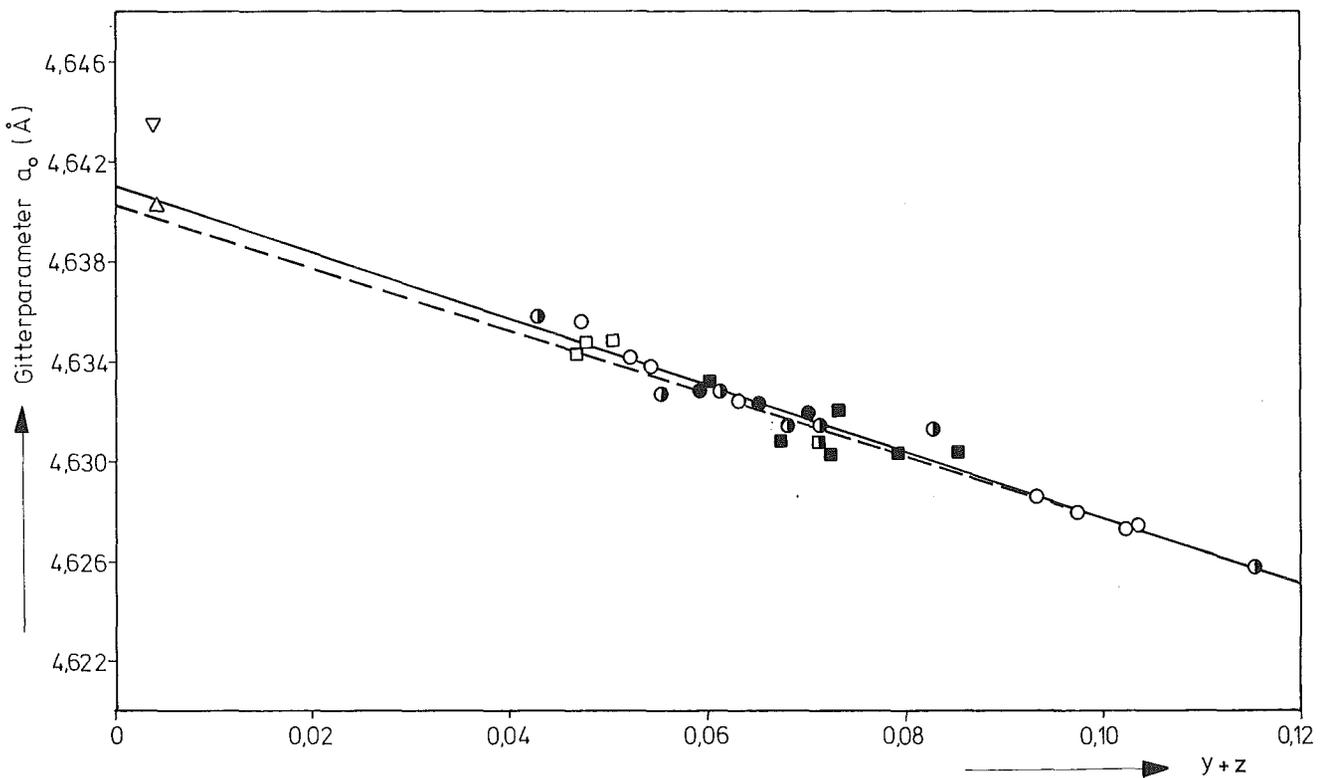


Abb. 5.1b: Gitterparameter von stöchiometrischen Karbiden HfC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> in Abhängigkeit von der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$ .

"stöchiometrisches" Karbid  $\text{HfC}_{0,985}$  ( $\text{Zr} < 0,1 \text{ g/o}$ ,  $y+z < 0,0037$ ) angibt und etwas unterhalb der maximalen Gitterkonstanten  $a_{\text{max}} = 4,6435 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ , die einem Kohlenstoffgehalt von 0,89 entspricht. Wird nach Abb. 5.1b der Gitterparameter über dem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt  $y+z$  aufgetragen, kann an die Meßwerte - innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom relativen Sauerstoffgehalt - eine einzige Gerade angepaßt werden. Die Extrapolation  $y+z$  gegen Null ergibt für reines stöchiometrisches Karbid den Wert  $a = 4,641 \pm 0,002 \text{ \AA}$  in Übereinstimmung mit Abb. 5.1a und Ramqvist [183]. Daraus geht hervor, daß der Sauerstoff in dem engen Konzentrationsbereich  $y+z < 0,15$  die Gitterkonstante in ähnlicher Weise herabsetzt wie der Stickstoff. Die gestrichelten Linien in Abb. 5.1 entsprechen dem stickstoffarmen Teil der Vegardgeraden zwischen der Gitterkonstante für stöchiometrisches  $\text{HfC}$ ,  $a = 4,6402 \pm 0,0001 \text{ \AA}$  und stöchiometrischem  $\text{HfN}$  mit einem Mittelwert  $a = 4,5185 \pm 0,0015 \text{ \AA}$  aus eigenen Messungen und in Übereinstimmung mit Literaturangaben [200, 224, 225] in Abb. 2.25.

Die geringe Abweichung nach oben bei den Proben mit kleinstem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt  $y+z$  ist, wie weiter unten erklärt wird, wahrscheinlich auf eine kleine Nichtmetalldefektkonzentration zurückzuführen. Die ungeglühten Proben sind in Abb. 5.1 besonders gekennzeichnet, da ihre Leerstellenkonzentration kleiner als 1% ( $1-S < 0,01$ ) ist.

#### Unterstöchiometrische Karbide der Reihen 1, 5, 6, 7, 8, 11 und 12

In Abb. 5.2 ist der Gitterparameter über dem Gesamtnichtmetallgehalt  $S$  bei konstantem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt  $y+z$  aufgetragen:  $y+z = 0,060$  für die Reihe 1;  $0,070$  für die Karbide der Reihen 11 und 12;  $0,100$  für die Karbide der Reihen 6, 7 und 8 und  $0,055$  für drei Proben aus den Reihen 1, 5 und 12. Zum Vergleich ist außerdem die Gitterparameterkurve hochreiner Karbide, die Ramqvist [183] durch Schmelzen im Lichtbogen hergestellt hat, eingezeichnet, sowie Gitterparameterwerte von nicht spezifizierten heißgepreßten Proben aus einer neueren Arbeit von Sansonov u.a. [88]. Die Kurven verlaufen fast parallel zueinander und umso tiefer, je größer der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt ist. Trotz dieser "Verunreinigung" zeigen die Kurven ein schwach ausgeprägtes Maximum, das sich mit zunehmendem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt nach rechts zu größeren  $S$ -Werten verschiebt und abflacht. In früheren Unter-

suchungen [43, 37, 70, 83, 163] wie zum Teil aus Abb. 2.24 hervorgeht, wurde vermutlich durch relativ hohe, mit dem Kohlenstoffdefekt zunehmende und nicht definierte Stickstoff- und Sauerstoffverunreinigungen das Gitterparametermaximum unterdrückt. Erst Ramqvist [183] hat den genauen Verlauf für sehr reines Hafniumkarbid  $\text{HfC}_x$  ( $y+z < 0,010$ ) mit einem Extremwert bei  $x = 0,89$  dargestellt.

Abb. 5.3 zeigt die Kurven aus Abb. 5.2 und die Vegardgerade zwischen stöchiometrischem Karbid und Nitrid aufgetragen über dem Kohlenstoffgehalt  $x$ . Die Vegardgerade erscheint hier als Kurve höchsten Stickstoffgehalts mit dem kleinsten Gitterparameter. Der Metallatomabstand nimmt mit dem Stickstoff- und Sauerstoffdefekt zu. Die obere Kurve hat den maximalen Defekt, sie grenzt zusammen mit der Vegardgeraden das Gebiet möglicher Gitterkonstanten ein. Von dieser Geraden gehen alle Kurven gleichen Stickstoffgehalts aus und enden an der konzentrationsabhängigen Phasengrenze, die sich mit zunehmendem Stickstoffgehalt nach Abb. 5.2 zu größeren  $S$  hinverlagert. Wie man sieht, ist der Stickstoffeinfluß relativ umso größer, je geringer die Stickstoff- und Leerstellenkonzentration ist. Je geringer die Kohlenstoffkonzentration ist, desto unempfindlicher reagiert der Gitterparameter darauf, ob Kohlenstoff durch Stickstoff ersetzt wird oder nicht.

#### Stöchiometrische Karbonitride der Reihen 2, 3 und 5

Die Gitterkonstanten der stöchiometrischen Karbonitride der Reihen 2, 3 und 5 sind in Abb. 5.4-5.5 als Funktion des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts  $y+z$  oder  $1-x$  für  $x+y \leq 1$  bzw. als Funktion des relativen Stickstoff- und Sauerstoffgehalts  $(y+z)/S$  für  $x+y > 1$  aufgetragen. Zum Vergleich ist die Vegardgerade miteingezeichnet. Die nahezu sauerstofffreien Proben liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf der Vegardgerade. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt  $z$  wächst die positive Abweichung von dieser Gerade.

Auf einigen Debye-Scherrer-Filmen stickstoffreicher Proben der Reihen 2 und 3 konnten die  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ -Dubletts auch nach zweimaligem Homogenisieren nicht ganz aufgelöst werden. Andererseits waren bei mehreren Proben mit "zweiphasiger" Hartstoffmatrix die Dublett-Linien eindeutig aufgelöst. Daraus könnte

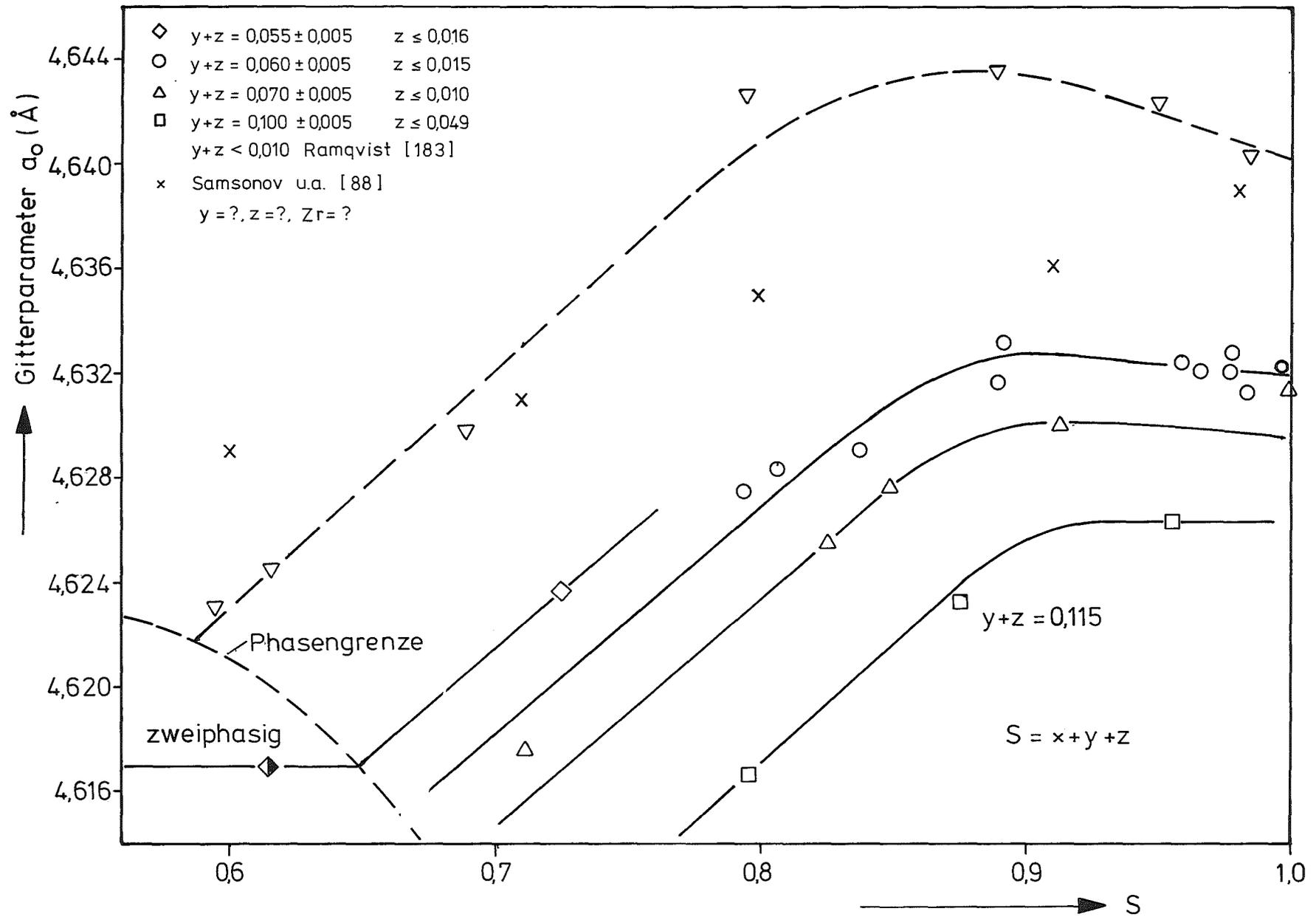


Abb. 5.2: Gitterparameter von Karbiden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion des Nichtmetallgehalts S für konstante Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$ .

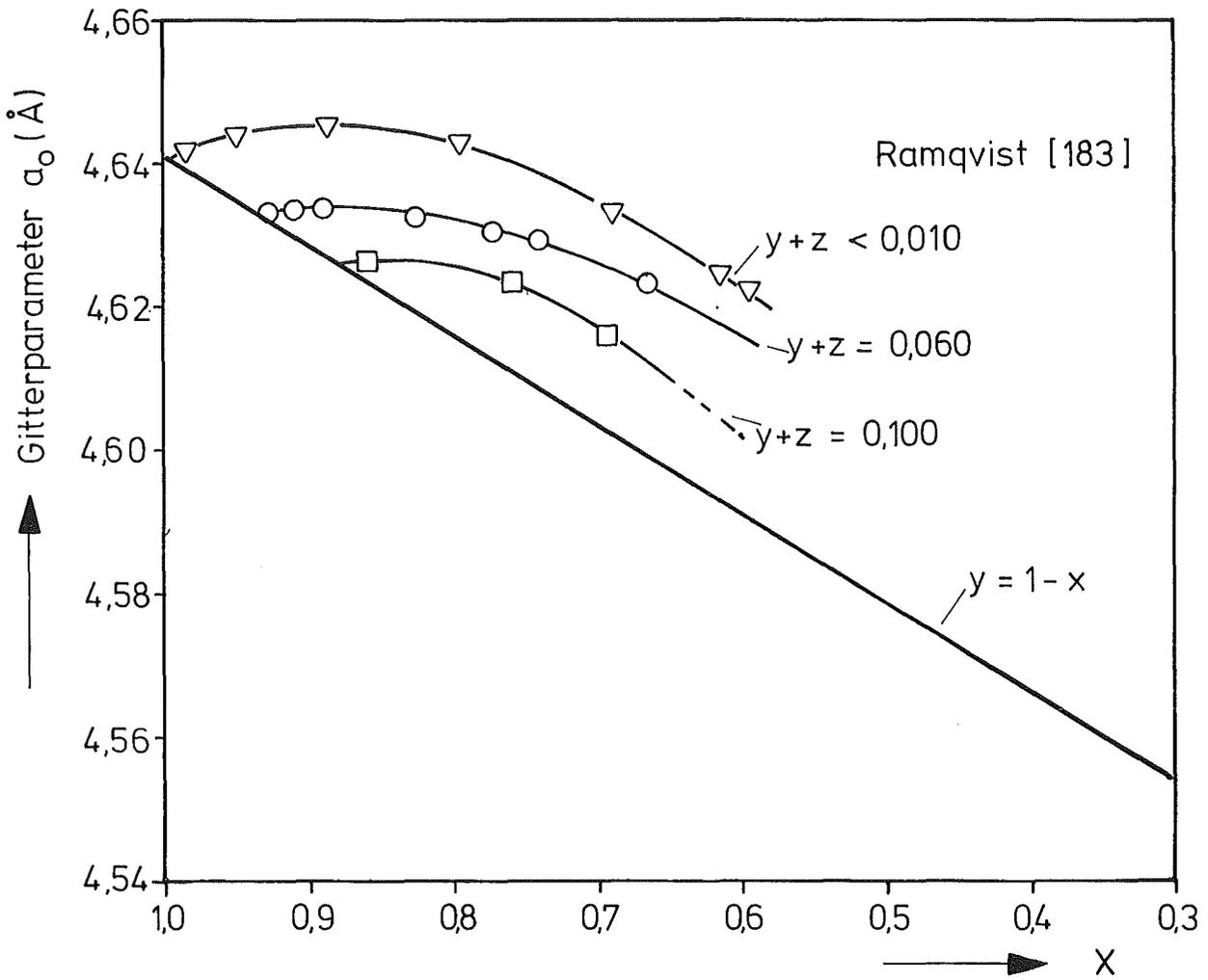


Abb. 5.3: Gitterparameter von Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration  $x$ .

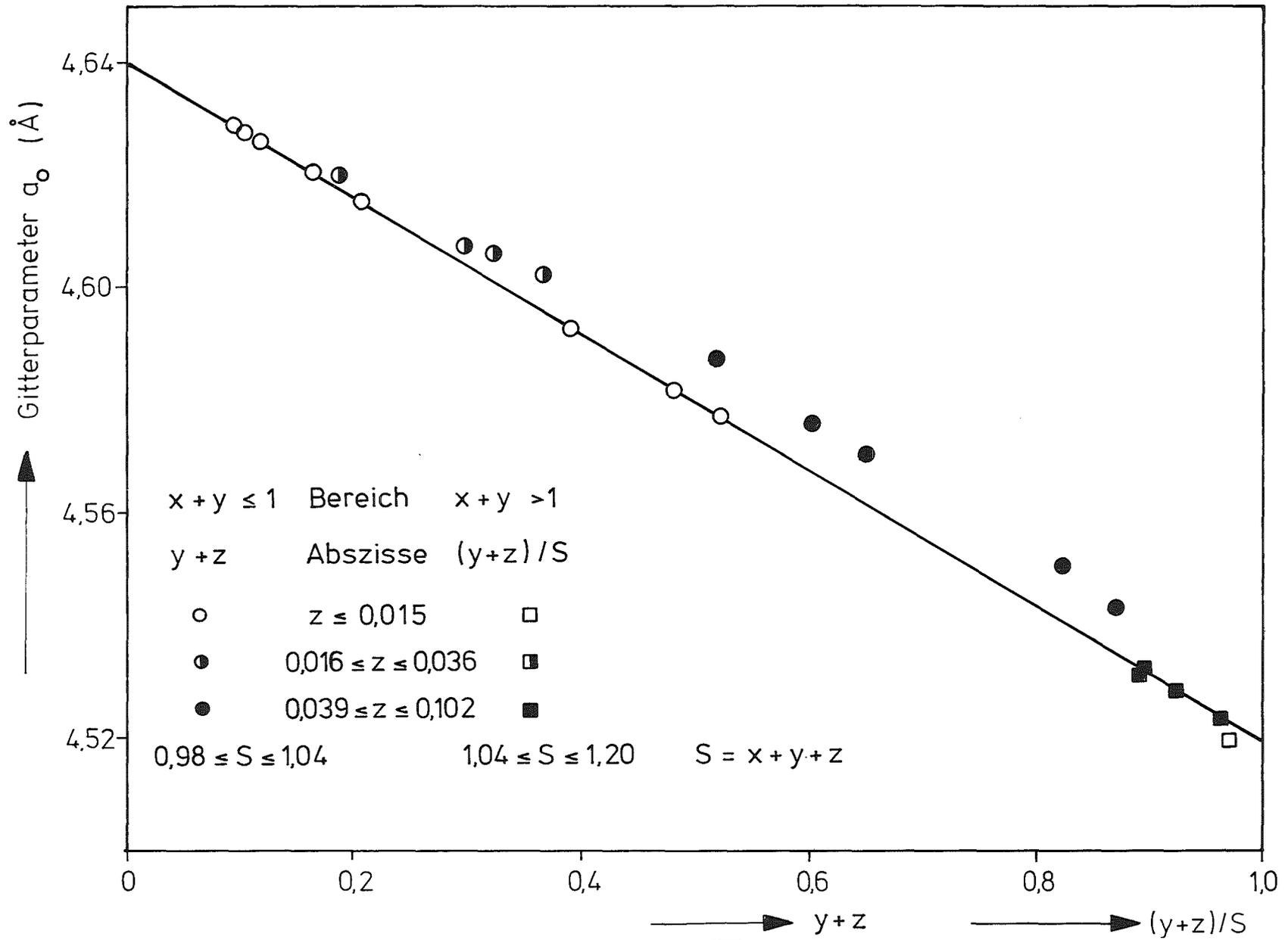


Abb. 5.4: Gitterparameter von Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihe 2 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $y+z$  für  $x+y \leq 1$  bzw.  $(y+z)/S$  für  $x+y > 1$ .

man unter Berücksichtigung der metallografischen und röntgenografischen Phasenanalyse schließen, daß die Konzentration der kohlenstoffreichen Hartstoffeinschlüsse nach der zweiten Homogenisierung unterhalb der röntgenografischen Nachweisgrenze liegt, andererseits daß diese Einschlüsse und oder ihre Ränder sehr beständig sind gegenüber dem Angriff von Stickstoff und gegen Konzentrationsausgleich mit der umgebenden Hartstoffmatrix durch Festkörperdiffusion.

Abgesehen von den kohlenstoffarmen ( $x < 0,13$ ), überstöchiometrischen Preßlingen ist die Zusammensetzung der Proben der Reihe 2 nahezu stöchiometrisch. Die maximale negative Abweichung von 3% liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Chemischen Analyse bzw. möglicher Konzentrationsschwankungen innerhalb der Probe. Die um maximal 3% höhere positive Abweichung hängt mit der im stickstoffreichen Gebiet bei höherem Sauerstoffgehalt auftretenden Oxidphase zusammen. Die Proben sind in Abb. 5.4 entsprechend ihrer Sauerstoffkonzentration in drei Gruppen eingeteilt und gekennzeichnet.:

(1.)  $z \leq 0,015$

(2.)  $0,016 \leq z \leq 0,030$

(3.)  $0,039 \leq z \leq 0,102$

Die Meßpunkte der sauerstoffarmen, stöchiometrischen Proben (1.) liegen alle im Gebiet  $y < 0,6$  und erfüllen die Vegardgerade. Im Bereich  $0,15 \leq y \leq 0,4$  befinden sich die Proben mit mittlerem Sauerstoffgehalt (2.), deren Gitterparameter wenig, aber eindeutig über der Vegardgerade liegt. Die Proben mit einem Sauerstoffgehalt bis zu 10% (3.) weisen die stärkste Gitterdilatation auf, diese wächst aber nicht monoton mit dem Gesamtsauerstoffgehalt, da ein größerer schwankender Sauerstoffanteil in der Oxidphase gebunden ist.

Dagegen liegt die Gitterkonstante der echt überstöchiometrischen Proben  $x+y > 1$  auf oder knapp unterhalb der Vegardgerade. Der Gitterparameter der einzigen sauerstoffarmen, überstöchiometrischen Probe ist deutlich kleiner als der entsprechende Wert der Vegardgerade in Übereinstimmung mit dem in Abb. 2.25 gezeigten Verlauf, nach dem die Gitterkonstante von  $HfN_y$  mit zunehmendem Stickstoffgehalt  $y$  bis zur Existenzgrenze  $y \approx 1,12$  monoton abnimmt und nicht wie bei anderen kubisch flächenzentrierten Hartstoffen zunimmt.

Aus dem Vergleich mit ungeglühten (chemisch nicht analysierten) Heißpreßlingen geht hervor, daß der Gitterparameter durch das Heißpressen der nitridreichen Pulver wegen der relativ stärkeren Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme ansteigt und durch die weitere Stickstoffaufnahme beim Glühen wieder fällt, teilweise unter den hypothetischen Wert der Ausgangszusammensetzung.

Die Gitterkonstante nimmt jedoch - von einigen Ausnahmen abgesehen - durch die zweite Wärmebehandlung bei 2100 °C unter 1 atm N<sub>2</sub> eher etwas zu als ab. Eine mögliche Erklärung gäbe die höhere Stickstoff-Gleichgewichtskonzentration der Randschichten nach der ersten Glühung bei 1500 °C oder die durch die Auflösung der kohlenstoffreichen Einschlüsse hervorgerufene Kohlenstoffzunahme der Matrix nach der zweiten Glühung. Die Gitterkonstanten der Reihen 3 und 5 sind in Abb. 5.5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Die im mittleren Konzentrationsbereich auftretenden Schwankungen der Gitterkonstanten der nahezu sauerstofffreien Proben der Reihe 3G sind auf die relativ große Inhomogenität dieser Proben zurückzuführen. Lediglich eine Nitridprobe besitzt einen dem höheren Sauerstoffgehalt entsprechend größeren Gitterparameter im Vergleich zur Vegardgerade.

Die Gitterkonstanten der Reihe 5 sind sowohl vor als auch nach der Glühung als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $(y_M + z_M)/S_M$  aufgetragen. Beträgt der Gitterparameterunterschied zwischen geglühter und ungeglühter Probe weniger als 0,001 Å, ist nur ein Wert eingezeichnet. Analog zu Reihe 2 sind die Proben in Bezug auf den Sauerstoffgehalt wieder in drei Gruppen eingeteilt, eine sauerstoffbedingte Gitteraufweitung tritt ebenfalls erst ab einer Stickstoffkonzentration von 50% deutlich hervor. In Übereinstimmung mit der Phasenanalyse sind die positiven Abweichungen des Gitterparameters von der Vegardgerade auch bei den sauerstoffreichen Proben relativ klein, bei denen der im Gitter gelöste Sauerstoffanteil gering ist. Vermutlich sind die errechneten Matrix-Sauerstoffkonzentrationswerte etwas zu niedrig.

#### Karbonitride der Reihen 6, 10 und 14

Abb. 5.6 und 5.7 zeigen die Gitterparameter der Reihen 6 bzw. 10 und 14. Die Zusammensetzung weicht maximal 10% von der Stöchiometrie nach unten ab. Im Mittel nimmt mit zunehmendem Stickstoffgehalt der Gitterparameter gegenüber der Vegardgerade zu, was sowohl mit der Sauerstoff- als auch mit der Defektkonzentration zusammenhängt. Die Zunahme bei den geglühten Proben der Reihe 6 erscheint höher als der wirksamen Sauerstoffmatrix- und der geringen Defektkonzentration entspricht.

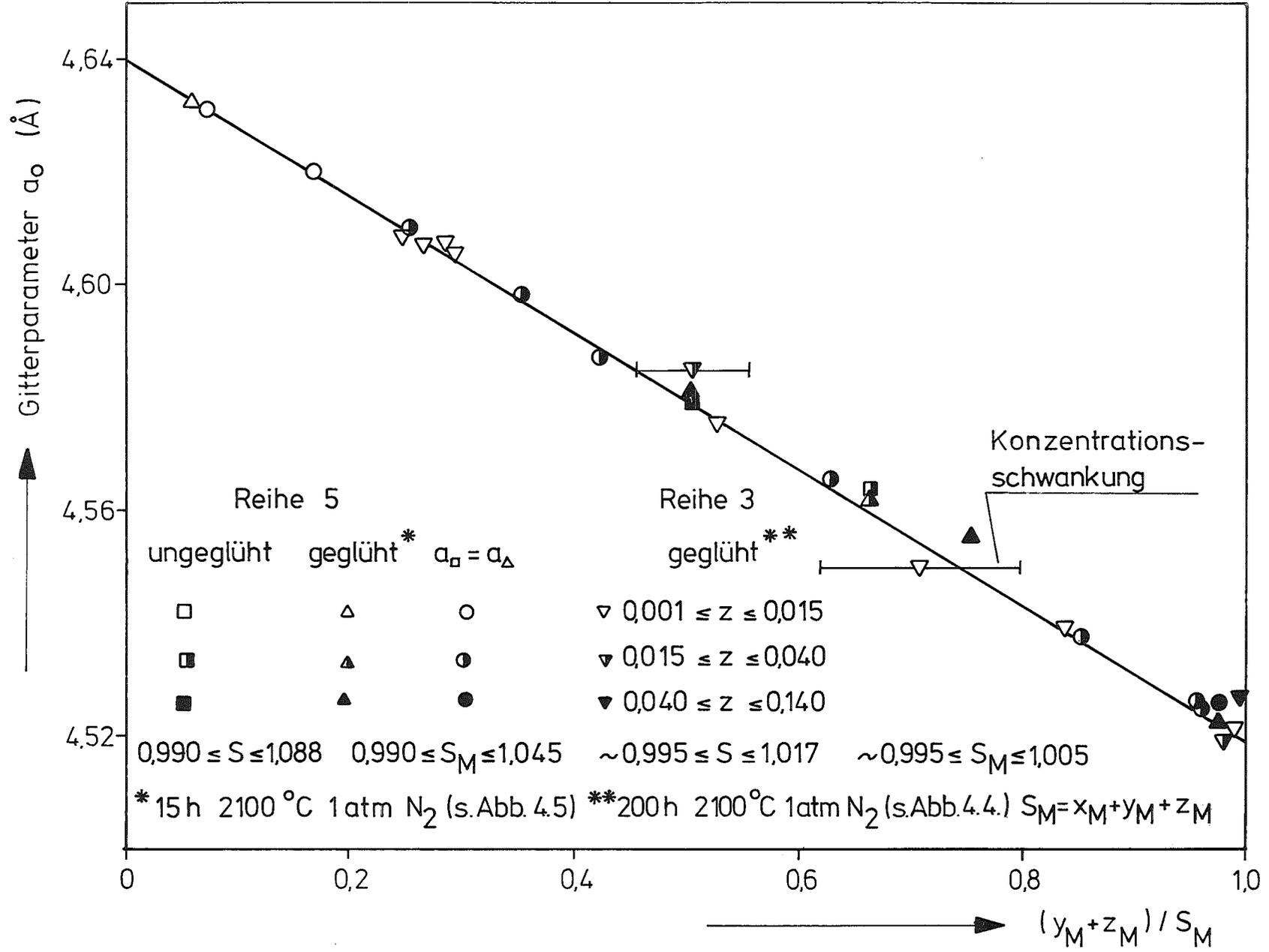


Abb. 5.5: Gitterparameter von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihen 3 und 5 als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $(y_M + z_M) / S_M$ .

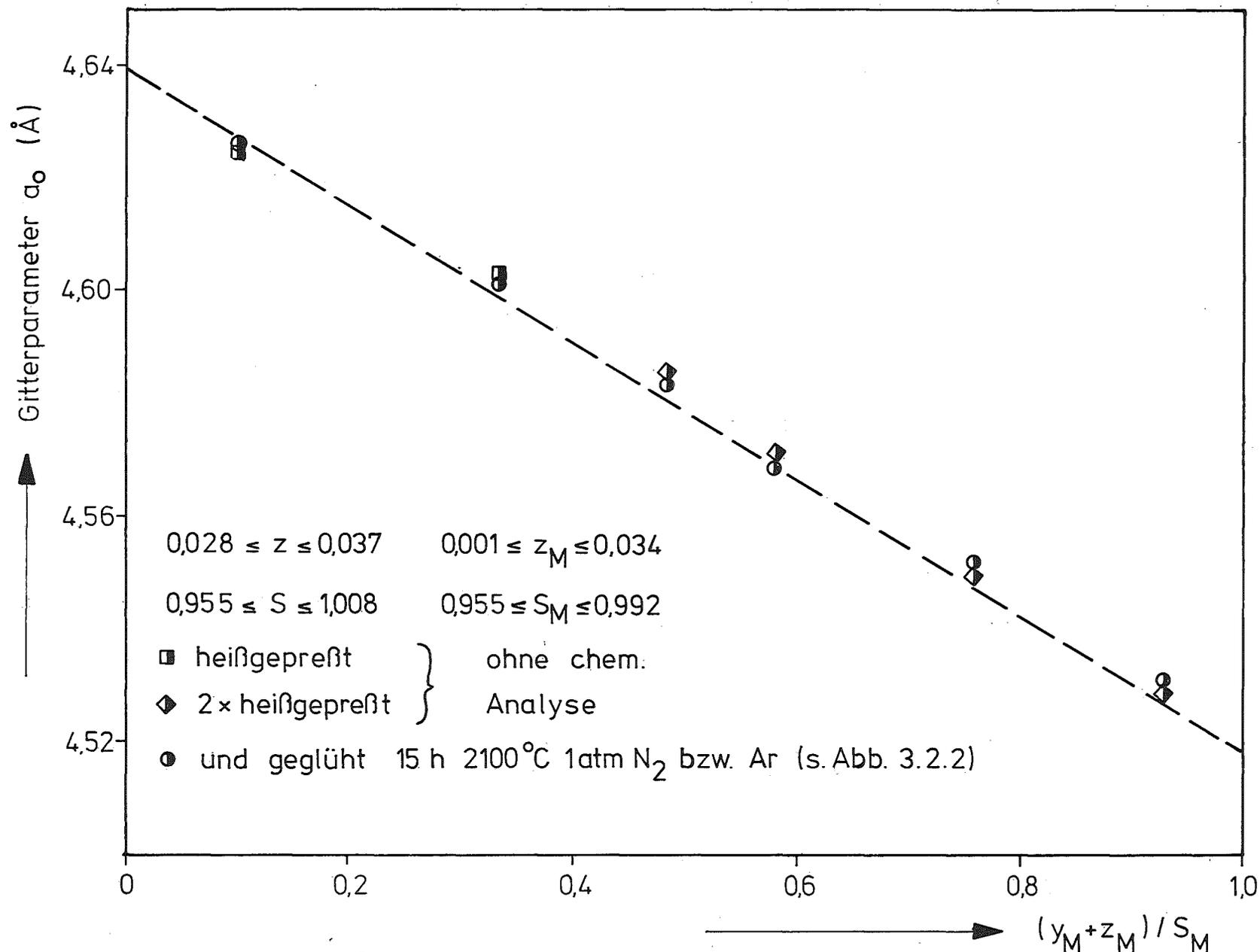


Abb. 5.6: Gitterparameter von Karbonitriden  $HFC_xN_yO_z$  der Reihe 6 als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $(y_M + z_M) / S_M$ .

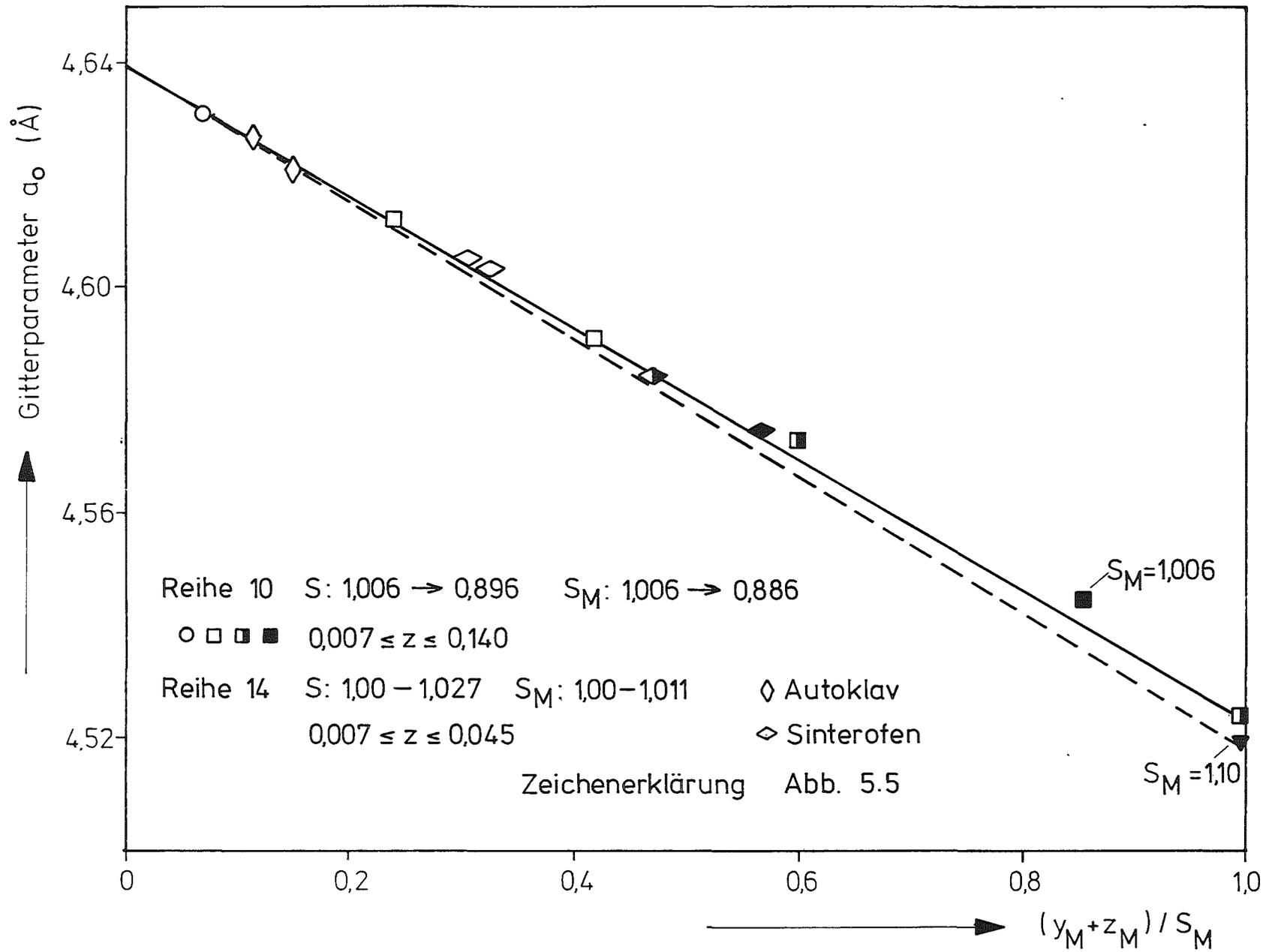


Abb. 5.7: Gitterparameter von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihen 10 und 14 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y_M + z_M) / S_M$ .

Dagegen nimmt in Reihe 10, abgesehen von zwei Proben, die Defektkonzentration bis zum Nitrid (10%) kontinuierlich zu. Die Werte weichen entsprechend dem Sauerstoffgehalt der Proben von der Gerade nach oben ab, die den Gitterparameter des stöchiometrischen Karbids mit dem des unterstöchiometrischen Nitrids verbindet. Die Gitterparameter der Reihe 14 liegen entsprechend ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung umso näher an der Vegardgerade, je kleiner ihre Sauerstoffkonzentration ist.

#### Unterstöchiometrische Karbonitride der Reihen 7, 8, 11 und 12

Die Gitterkonstanten der vier unterstöchiometrischen Karbonitridreihen sind als Funktion der relativen Nichtmetallmatrixkonzentration  $(y_M + z_M)/S_M$  in Abb. 5.8 und 5.9 zusammengefaßt.

Der Verlauf des Gitterparameters der Reihe 7G mit einer durchschnittlichen Gesamtnichtmetallkonzentration von 0,9 kann im Bereich  $(y_M + z_M)/S_M$  größer als 0,25 durch eine Gerade angenähert werden, die die Vegardgerade für stöchiometrisches Karbonitrid bei  $(y_M + z_M)/S_M = 0,5$  schneidet. Die dem Betrag nach etwas geringere Steigung entspricht dem durch Leerstellenbildung und zusätzlich durch Sauerstoffverunreinigung erhöhten Atomabstand im unterstöchiometrischen Nitrid. Ausgenommen hiervon ist der Bereich um die ohne Nitridzusatz hergestellte Probe, deren Gitterparameter entsprechend der in Abb. 5.2 auftretenden Maxima höher liegt. Die Werte für stickstoff- und sauerstofffreies Karbid stammen für alle unterstöchiometrischen Karbonitride aus Abb. 5.2. Bezogen auf die Vegardgerade für Karbonitride mit 10% Leerstellenkonzentration ( $S = 0,9$ ) ergibt sich also eine negative Abweichung, deren Maximum bei  $(y_M + z_M)/S_M = 0,25$  liegt. Diese Abweichung von der Vegardgerade ist ein Maß für die Abweichung von der idealen Mischung.

Bei weiterer Steigerung der Leerstellenkonzentration in Reihe 8,  $S = 0,81 \pm 0,03$  und Reihe 11,  $S = 0,833 \pm 0,016$  verschiebt sich in Abb. 5.8 und 5.9 der rechte Schnittpunkt der Gitterparameterkurve mit der Vegardgerade der stöchiometrischen Karbonitride weiter nach rechts bis zu  $(y_M + z_M)/S_M = 0,75$  bzw. 0,58. Der etwas unterschiedliche Verlauf der beiden Kurven beruht zum Teil auf der in Abb. 4.9 und 4.10 gezeigten Tatsache, daß in Reihe 8 und 11 mit zunehmendem Stickstoffgehalt die Leerstellenkonzentration abnimmt bzw. geringfügig zunimmt.

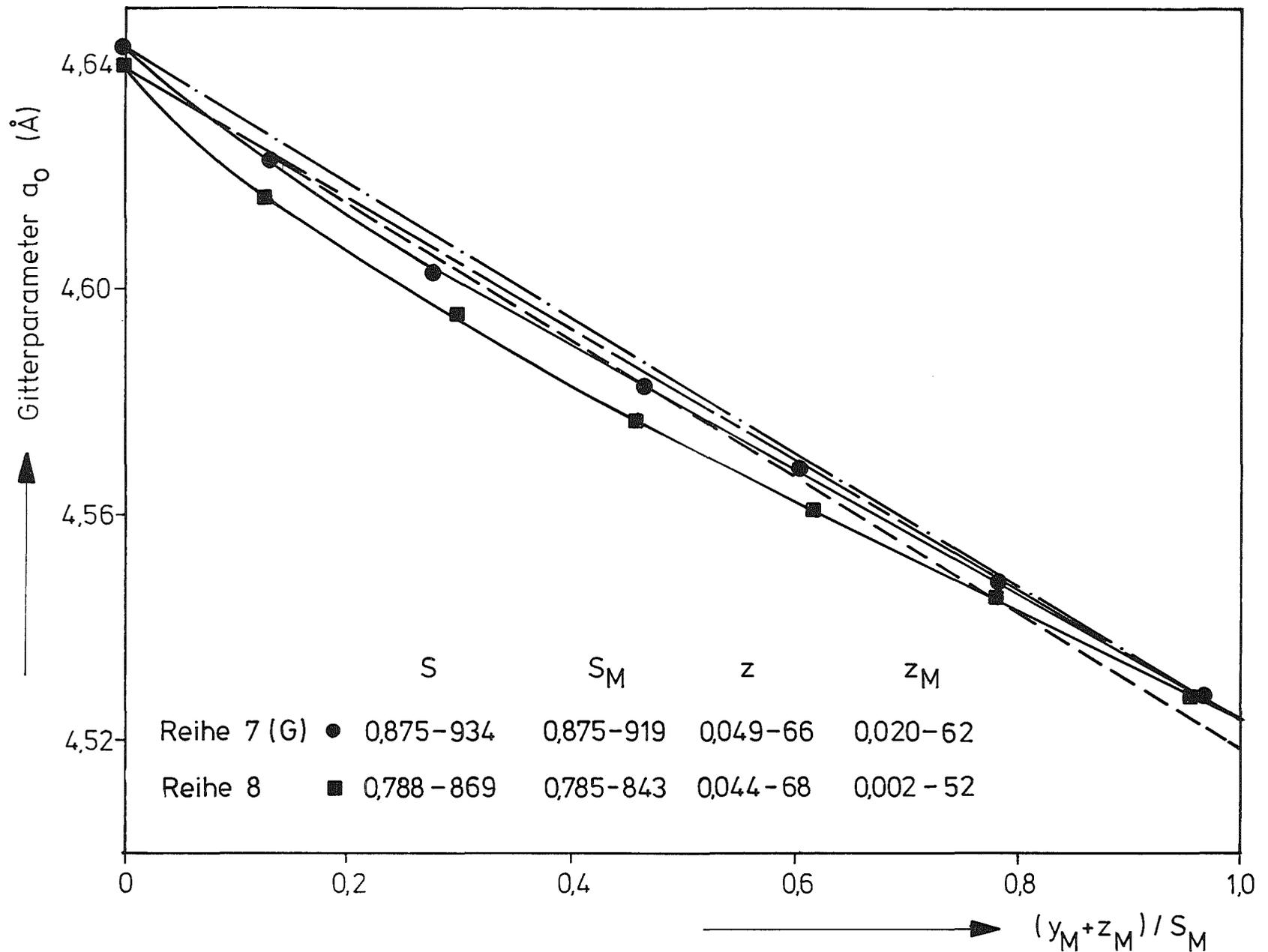


Abb. 5.8: Gitterparameter von unterstöchiometrischen Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihen 7 und 8 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y_M + z_M) / S_M$ .

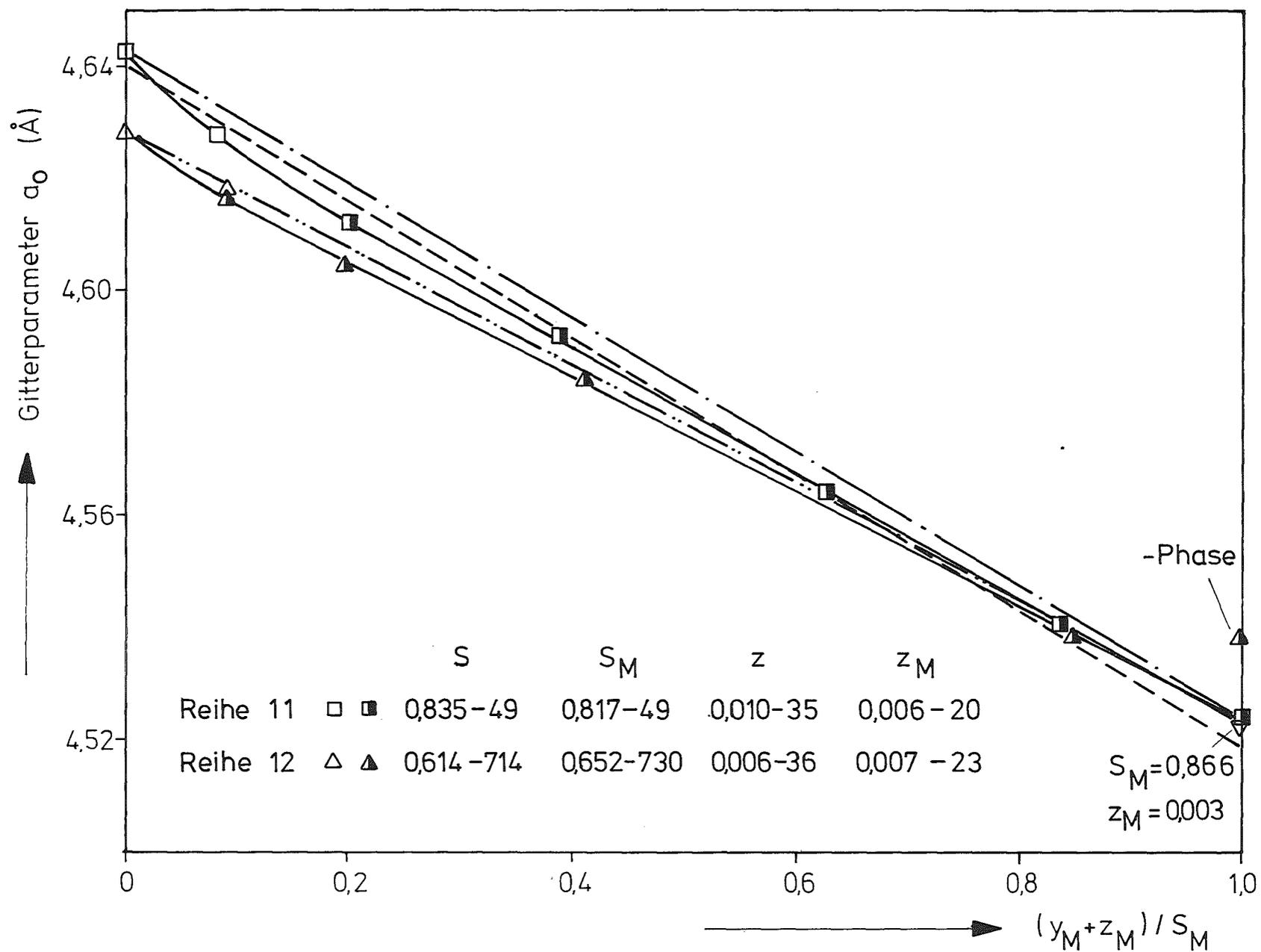


Abb. 5.9: Gitterparameter von unterstöchiometrischen Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihen 11 und 12 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y_M/z_M)/S_M$ .

Die größte maximale Abweichung von der "stöchiometrischen" Vegardgerade befindet sich im kohlenstoffreichen Gebiet um  $(y_M + z_M)/S_M = 0,2$ , da nach Abb.5.2 für Nichtmetallgehalte kleiner als 0,87 durch Stickstoffzugabe bei gleichbleibender Gesamtkonzentration die Gitterkontraktion voll wirksam wird. Bei weiterer Stickstoffhöhung wird allmählich die Gitteraufweitung vom reinen defekten Nitrid spürbar.

Die Abweichung des Gitterparameters von den Vegardgeraden entsprechender Leerstellenkonzentration nimmt mit dieser im Bereich  $S_M \geq 0,79$  offenbar zu.

Das Maximum befindet sich für Reihe 8 bei  $(y_M + z_M)/S_M = 0,3$ , für Reihe 11 bei 0,2. Je höher die Leerstellenkonzentration in diesem Bereich  $S_M \geq 0,79$  ist, desto weniger ideal ist das Mischungsverhalten von Karbid und Nitrid in HfC-HfN. Die maximale Abweichung (Reihe 8) beträgt 0,2%, bezogen auf den Gitterparameterunterschied zwischen Karbid und Nitrid ( $\Delta a = 0,116 \text{ \AA}$ ) 8,6%.

Die relative Gitterkontraktion läßt in diesem Bereich auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Nichtmetallatomen Kohlenstoff und Stickstoff schließen.

Abb. 5.9 zeigt neben dem Gitterparameterverlauf der Reihe 11 die Grenzkurve des Gitterparameters als Verbindung der Meßpunkte der zweiphasigen Proben der Reihe 12. Die Absenkung der Gitterkonstante gegenüber der "stöchiometrischen" Vegardgerade im kohlenstoffreichen Gebiet bis zum Schnittpunkt mit dieser Vegardgerade bei  $(y_M + z_M)/S_M = 0,75$  ist noch stärker ausgeprägt. Dagegen ist die auf reines Nitrid extrapolierte Gitteraufweitung rechts vom Schnittpunkt ähnlich wie in Reihe 11 relativ klein. Der extrapolierte Wert liegt etwas oberhalb vom nicht eingezeichneten Wert  $a = 4,5226 \text{ \AA}$  der Oxinitridprobe 12/0VN, aber wesentlich unterhalb vom Wert, der vor allem aus der  $\zeta$ -Phase bestehenden Probe 12/0, der sich völlig außerhalb der Grenzen des Nitridbereichs befindet. Links vom Schnittpunkt mit der stöchiometrischen Vegardgerade stellt die Grenzkurve die Kurve kleinster Gitterkonstanten dar.

Andererseits ist die negative Abweichung des Gitterparameters der Reihe 12 von ihrer unterstöchiometrischen Vegardgerade relativ klein, wesentlich kleiner als die entsprechende Abweichung von der Reihe 8 und sogar kleiner als bei der Reihe 7. Ihr relatives Maximum liegt bei  $(y_M + z_M)/S_M = 0,15$ . Offenbar hat die relative Gitterkontraktion und die Abweichung vom idealen Mischungsverhalten einen Maximalwert für eine Leerstellenkonzentration von etwa  $20 \pm 5\%$ .

### Unter- und überstöchiometrische Nitride

Die Gitterkonstanten aller Nitridproben sind in Abb. 5.10 zusammenfassend als Funktion der Gesamtnichtmetallmatrixkonzentration  $S_M$  dargestellt neben der Kurve aus Abb. 2.25 und der Gitterkonstantenkurve sauerstoffkontaminierter Proben nach Lee [225]. Die Gitterkonstanten kohlenstoffverunreinigter Nitridproben wurden mit Hilfe der "stöchiometrischen" Vegardgeraden bzw. dem Gitterparameterverlauf nach Abb. 5.8 auf Kohlenstoffgehalt Null extrapoliert. Die Extrapolation der Karbonitride auf reines stöchiometrisches Nitrid ergibt den Mittelwert  $4,518 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ , der als Endpunkt für die "stöchiometrische" Vegardgerade in den verschiedenen Abbildungen zugrunde gelegt wurde. Die positiven bzw. negativen Abweichungen von dieser Gerade sind überwiegend durch den Einfluß der Sauerstoffverunreinigung bzw. der Überstöchiometrie verursacht.

Die Gitterkonstante der kohlenstoff- und sauerstofffreien Nitride steigt zunächst fast linear mit abnehmender Stickstoffkonzentration an, um ab  $S_M \leq 0,90$  sehr schnell in die Sättigung überzugehen. Der Sättigungswert ist  $a_{\max} = 4,523 \text{ \AA}$ . Dieser Verlauf deckt sich mit dem aus Literaturwerten stammenden Verlauf nach Abb. 2.25.

Oberhalb dieser Kurve liegen - nach Lee [225] wenigstens - im Bereich ab  $S_M \geq 0,90$  die sauerstoffverunreinigten Proben.

Zum Vergleich dienen im wesentlichen einige sauerstoffhaltige überstöchiometrische Proben, deren Gitterkonstanten stark nach oben abweichen. Dieses Verhalten steht in qualitativer Übereinstimmung mit einer von Lee [225] gemessenen Versuchsreihe von Nitridproben, (durch gestrichelte Linie dargestellt). Diese Proben wurden durch Wärmebehandlung im Vakuum in unbekannter Höhe, aber gleichmäßig durch Sauerstoff kontaminiert. Bei einem Vergleich ist zu beachten, daß die gestrichelte Linie als Funktion von  $y$  und nicht von  $S$  dargestellt ist. Wegen der relativ geringen Änderung des Gitterparameters mit der Stickstoffkonzentration ist eine gewisse Unsicherheit durch die Zirkon-Korrektur nicht auszuschließen.

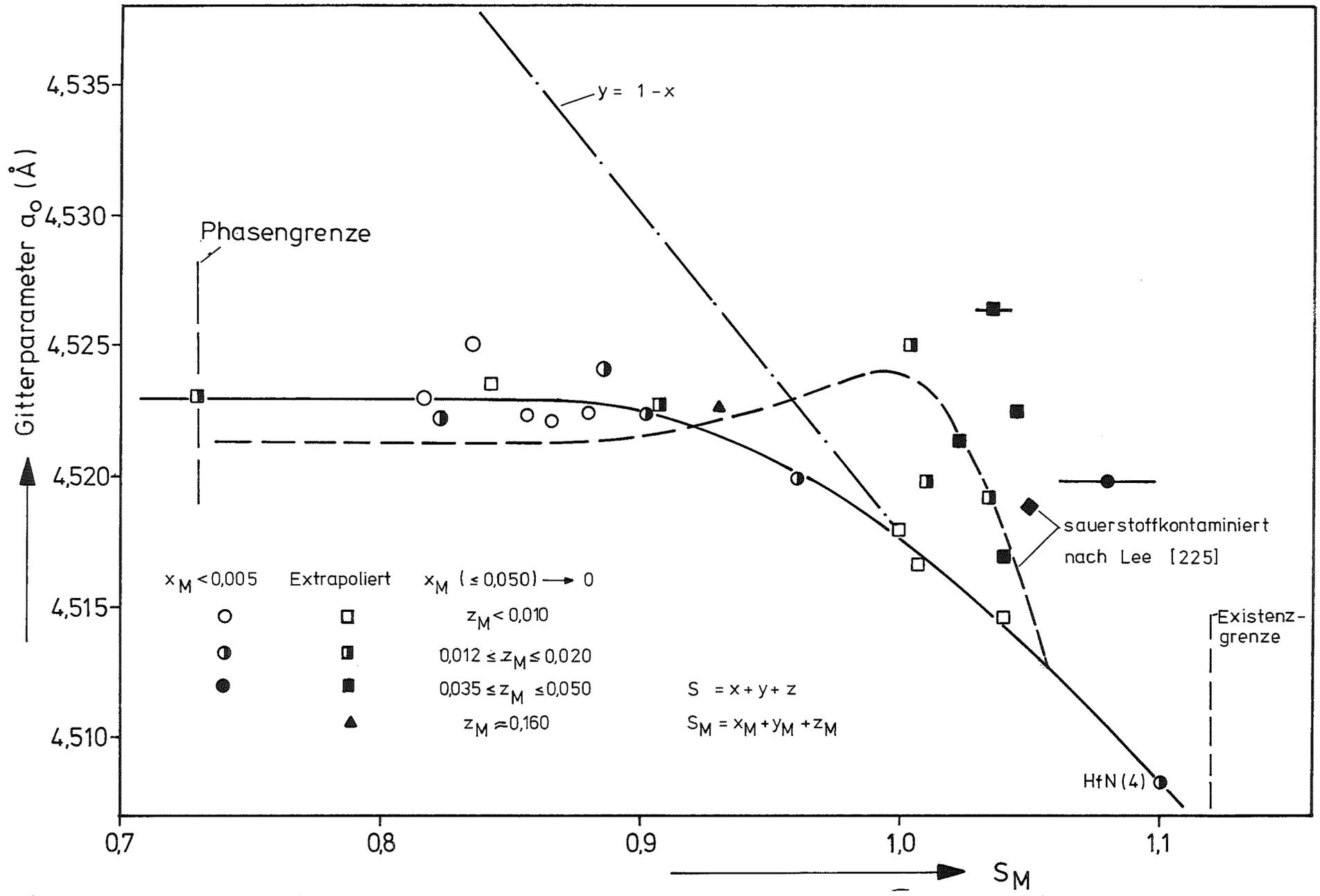


Abb. 5.10: Gitterparameter von Nitriden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion der Gesamtnichtmetallmatrixkonzentration  $S_M$ .

Die Gitterkonstante des Ausgangspulvers HfN(4) ist entsprechend der geschätzten Stickstoffkonzentration zum Zeitpunkt der Debye-Scherrer-Aufnahmen in Abb. 5.10 eingetragen. Da das stickstofffreie Pulver fortwährend Stickstoff durch Ammoniakbildung verloren hat, entspricht dem einige Zeit vor der chemischen Analyse aufgenommenen Pulverdiagramm ein höherer Stickstoffgehalt (vgl. Tab. 3.1).

### Karboxide der Reihe 13

Als Abschluß dieser Untersuchungen ist in Abb. 5.11 die Gitterkonstante von Karboxiden der Reihe 13 neben zwei relativ sauerstoffreichen Karbidproben über dem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt bei ungefähr konstantem und kleinem Stickstoffgehalt  $y_M = 0,056 \pm 0,004$  bzw.  $y_M = 0,070 \pm 0,004$  aufgetragen. Daher folgt die Gitterkonstante zunächst der Vegardgerade der stöchiometrischen Karbonitride. Ab einem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt von  $y_M + z_M \approx 0,06$  d.h. effektiv  $z_M = 0,000$  nimmt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt die Steigung kontinuierlich zu, bis bei  $y_M + z_M \approx 0,30 \pm 0,03$  der Gitterparameter den Sättigungswert erreicht hat. Die Stickstoff und Sauerstoffkonzentration des Sättigungswerts  $a_S = 4,621 \text{ \AA}$  fällt mit der Phasengrenze  $(y + z)_{Ph} \approx 0,30 \pm 0,03$  zusammen. Die Unsicherheit dieses Wertes rührt, wie schon mehrmals erwähnt, von der sehr langsam und unvollständig ablaufenden Gleichgewichtseinstellung her.

Die unterbrochen gezeichnete Kurve in Abb. 5.11 entspricht dem Gitterparameterverlauf des stickstofffreien Karboxids unter der Annahme einer konstanten Absenkung des Gitterparameters durch eine konstante "Stickstoffverunreinigung".

Hier ist zu berücksichtigen, daß die "Stöchiometrie" durch Bildung von Metallatomleerstellen von 1,00 auf 1,04 um 4% zunimmt. Möglicherweise würde bei gleichbleibend stöchiometrischer Zusammensetzung  $S = 1$  die  $\delta$ -Phase schon bei einer geringeren Sauerstoffkonzentration instabil werden.

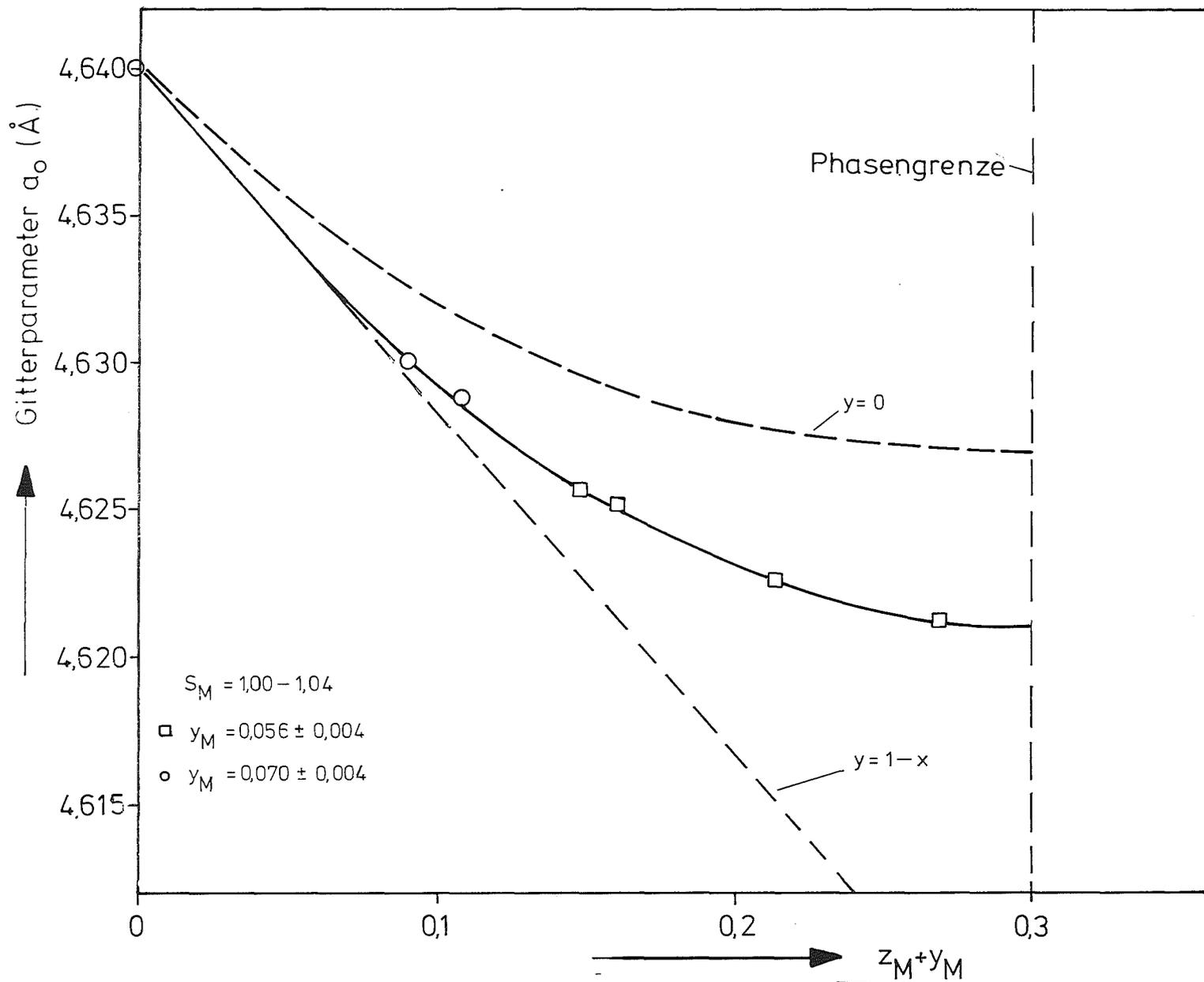


Abb. 5.11: Gitterparameter von Karboxiden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihe 13 als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $z + y_M$ .

## 5.2 Ausdehnungskoeffizient

Zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

- 1.) Bestimmung der relativen makroskopischen Längenänderung mit einem Dilatometer. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend lange, homogene und dichte Probe. Nachteile sind relativ große Meßfehler, z.B. Kriechen von Probe und Meßgestänge und der Einfluß der temperaturabhängigen Gefügeänderung, insbesondere Nachsintern und Rekristallisation bei hohen Temperaturen; bei Hafniumkarbonitriden kommt die Schwierigkeit hinzu, ausreichend lange, einphasige, dichte und rißfreie Proben herzustellen.
- 2.) Bestimmung der mikroskopischen (linearen) thermischen Ausdehnung  $\Delta a/a$  aus Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Methode bietet neben einer relativ hohen Meßgenauigkeit den Vorteil, Pulver oder kleine Scheiben des zu untersuchenden Materials verwenden zu können, was insbesondere für die Untersuchung höchstschmelzender, spröder Hartstoffe von Bedeutung ist.

Deshalb wurde zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten ausgewählter Karbonitridproben mit einer Hochtemperaturdiffraktometerkammer [339, 340] gemessen. Die Hochtemperaturkammer war nach Abb. 5.12 auf einem vertikalen Diffraktometertisch montiert. Strahlengang und Fokussierungsprinzip sind in Abb. 5.13 schematisch dargestellt. Proben sowohl in Form kleiner dünner Scheiben ( $\varnothing 5 \times 0,5$  mm) als auch in Pulverform ( $\varnothing \approx 10$   $\mu\text{m}$ ) wurden für die Messungen verwendet. In Abb. 5.14 ist eine Pulverprobe auf einem Probenträger aus Wolfram befestigt. An der Rückseite des Probenträgers wurde ein 0,1 mm starkes WRe-Thermoelement angepunktet. Um eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen, ist die Probe mit einem schalenförmigen Heizelement umgeben. Sämtliche Versuche wurden im Hochvakuum bei einem Restgasdruck von 0,7 bis  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr durchgeführt.

Der gesamte Braggwinkelbereich oder zumindest die drei letzten Interferenzmaxima (511/333, 440 und 531) wurden bei jeder Meßtemperatur aufgenommen. Bedingt insbesondere durch die geringe Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in Hafniumverbindungen sowie durch gute Fokussierung und ausgezeichnete Temperaturkonstanz der Probe auch bei hohen Temperaturen ( $\Delta T \leq 5\text{K}$  bei 2000K),

fielen Scheitelpunkt und Schwerpunkt der aufgezeichneten Linienprofile fast zusammen. Die Linienprofile sind symmetrisch zur Schwerpunktlinie und zeigen eine scharfe Aufspaltung des Cu-K $\alpha$ -Dubletts, wie aus dem in Abb. 5.15 gegebenen Beispiel hervorgeht.

Auf diese Weise konnten die Gitterparameter als Funktion der Temperatur bis auf 0,001 Å genau bestimmt werden. Abb. 5.16 zeigt den Verlauf der Gitterparameter von 5 stöchiometrischen und 3 unterstöchiometrischen Karbonitriden der Reihen 5 bzw. 11 zwischen 298 und 2260 K. An die Meßpunkte konnte in guter Näherung jeweils eine Gerade angepaßt werden. Die genauere Erfassung der Temperaturabhängigkeit erfordert die Berechnung der linearen thermischen Ausdehnung  $\Delta a/a$ :

$$\frac{\Delta a}{a_{298}} = \frac{a_T - a_{298}}{a_{298}} \quad (5.1)$$

wobei  $a_{298}$  die Gitterkonstante bei 298 K und  $a_T$  die Gitterkonstante bei der Temperatur T (K) ist. Die lineare thermische Ausdehnung der Karbonitride ist in Abb. 5.17 dargestellt.

Die Steigung der einzelnen Kurven, d.h. der Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{a_T - a_{298}}{a_{298}} \cdot \frac{1}{T - 298K} = \frac{\Delta a}{a_{298}} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

ist in Wirklichkeit nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Temperatur etwas zu. Andererseits geht aus Abb. 5.17 hervor, daß die lineare thermische Ausdehnung mit steigendem Stickstoffgehalt monoton wächst, unabhängig vom Gesamtnichtmetallgehalt.

Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Ausdehnung ist in Abb. 5.18 der mittlere Ausdehnungskoeffizient  $\bar{\alpha}$  im Temperaturintervall 298 K bis 1800 K

$$\bar{\alpha}_{1800} = \frac{a_{1800} - a_{298}}{a_{298}} \cdot \frac{1}{1800 - 298K}$$

über dem relativen Stickstoff- und Sauerstoffgehalt (der Hartstoffmatrix)  $(y_M + z_M)/S_M$  aufgetragen. Der Ausdehnungskoeffizient von stöchiometrischem Karbid hat den geringsten Wert von  $\bar{\alpha} = 4,93 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$ .  $\bar{\alpha}$  steigt mit zunehmendem

Stickstoffgehalt zunächst relativ steil und fast linear an, um dann bei weiterer Stickstoffzunahme allmählich den Sättigungswert beim Nitrid zu erreichen  $\bar{\alpha}_{\text{HfN}} = 7,58 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$ . Für die unterstöchiometrischen Karbonitride mit einer Defektkonzentration von 16% ergibt sich fast das gleiche Bild nur mit dem Unterschied, daß diese Ausdehnungskoeffizienten um einen kleinen nahezu konstanten Betrag von etwa  $\Delta\bar{\alpha} \approx 0,3 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$  höher liegen als die entsprechenden Werte der stöchiometrischen Proben beim gleichen Kohlenstoff- zu Stickstoffverhältnis.

Offenbar ist die thermische Stabilität des stöchiometrischen Karbidgitters am größten; je größer der Stickstoffgehalt ist, umso instabiler wird das Gitter wegen der zunehmenden Anharmonizität der Gitterschwingungen. Bemerkenswert ist der vergleichsweise geringe Einfluß von Leerstellen auf die Symmetrie des Gitterpotentials<sup>+)</sup> . Zum Vergleich sind aus Tabelle 2.5 einige Literaturwerte für HfC in Abb. 5.18 eingezeichnet. Diese Werte sowohl aus Dilatometer- als auch aus Röntgen-Untersuchungen sind durchweg höher als die eigenen Ergebnisse. Lediglich Samsonov hat die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Leerstellenkonzentration untersucht und dabei eine schwache lineare Abhängigkeit (1,5%) festgestellt. Für HfN existiert nur ein vergleichbarer Wert, der andererseits erheblich tiefer liegt als der eigene Meßwert.

Einen Beitrag zum relativ hohen Wärmeausdehnungskoeffizient im HfN könnte auch eine mit zunehmender Temperatur stark zunehmende Metallatomleerstellenkonzentration leisten.

---

<sup>+)</sup> Dabei ist zu beachten, daß der Unterschied  $\Delta\alpha$  nur auf 43% der maximalen Leerstellenkonzentration bezogen ist.

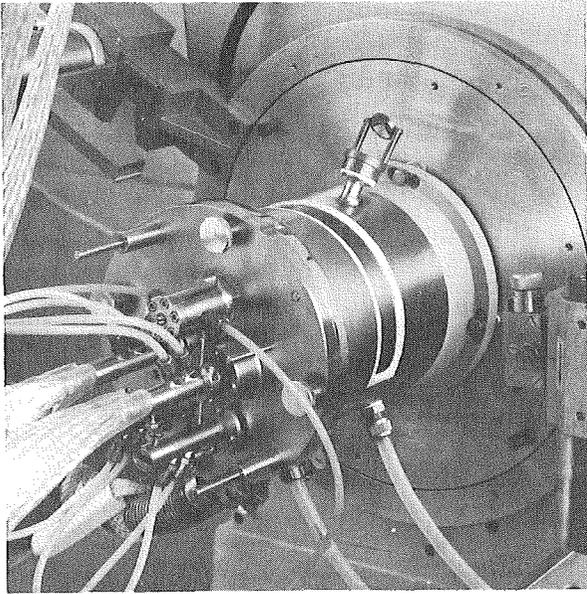


Abb. 5.12: Hochtemperaturkammer

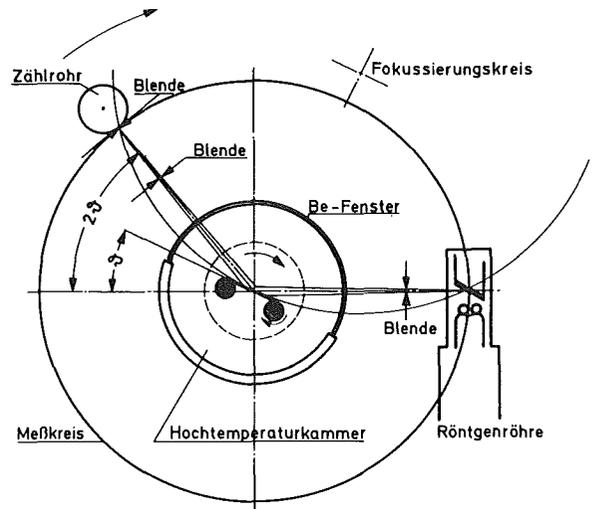


Abb. 5.13: Strahlengang und Fokussierungsprinzip beim Diffraktometer mit Hochtemperaturkammer

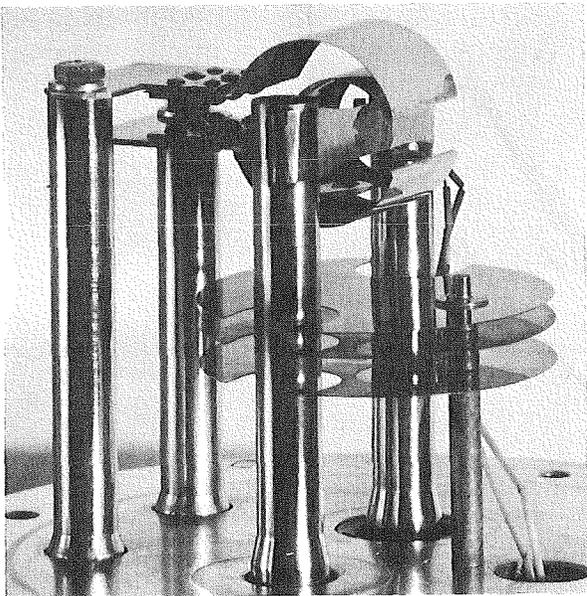


Abb 5.14 : Kammerdeckel mit Elektroden und Heizleitern. Das Thermoelement ist auf der Rückseite des Probenträgers angebracht

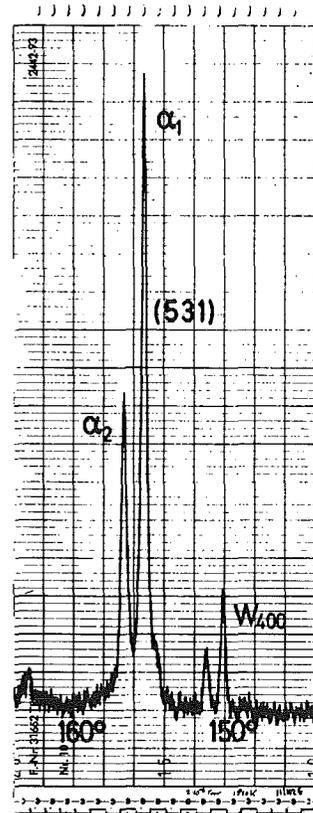


Abb. 5.15: 531-Interferenzmaximum von  $\text{HfC}_{0,78}\text{N}_{0,06}\text{O}_{0,01}$  bei 1830 K. Meßbereich: 10.000 Imp/s Dämpfungszeitkonstante: 1 s

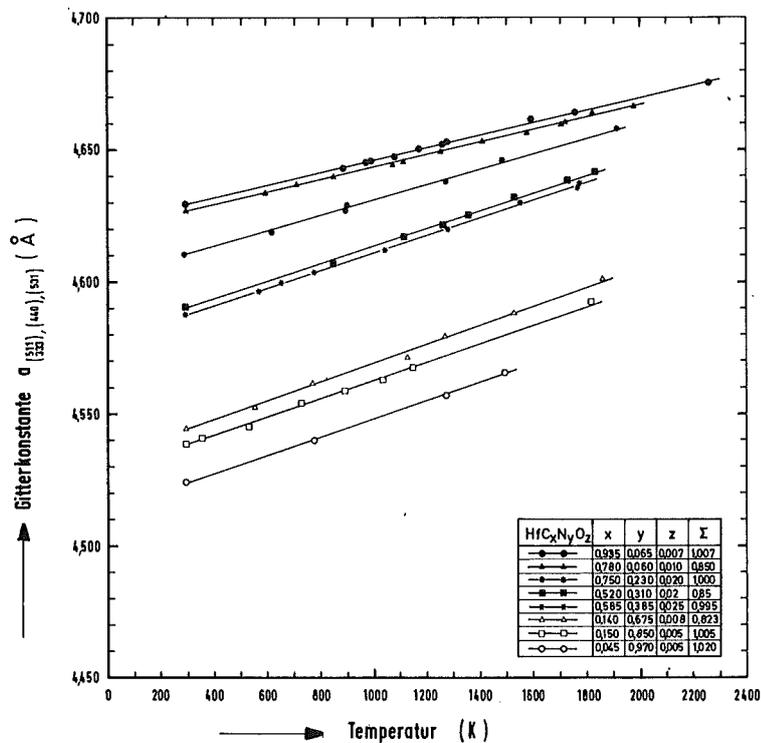


Abb. 5.16: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von stöchiometrischen (5) und unterstöchiometrischen (3) Karbonitriden HfC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

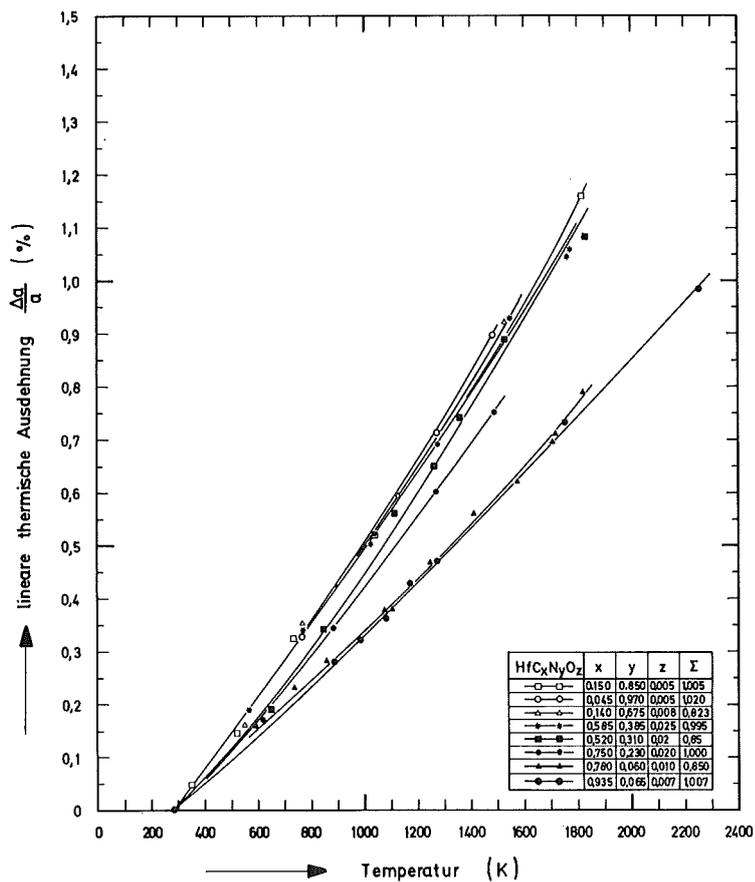


Abb. 5.17: Lineare thermische Ausdehnung von Hafniumkarbonitriden.

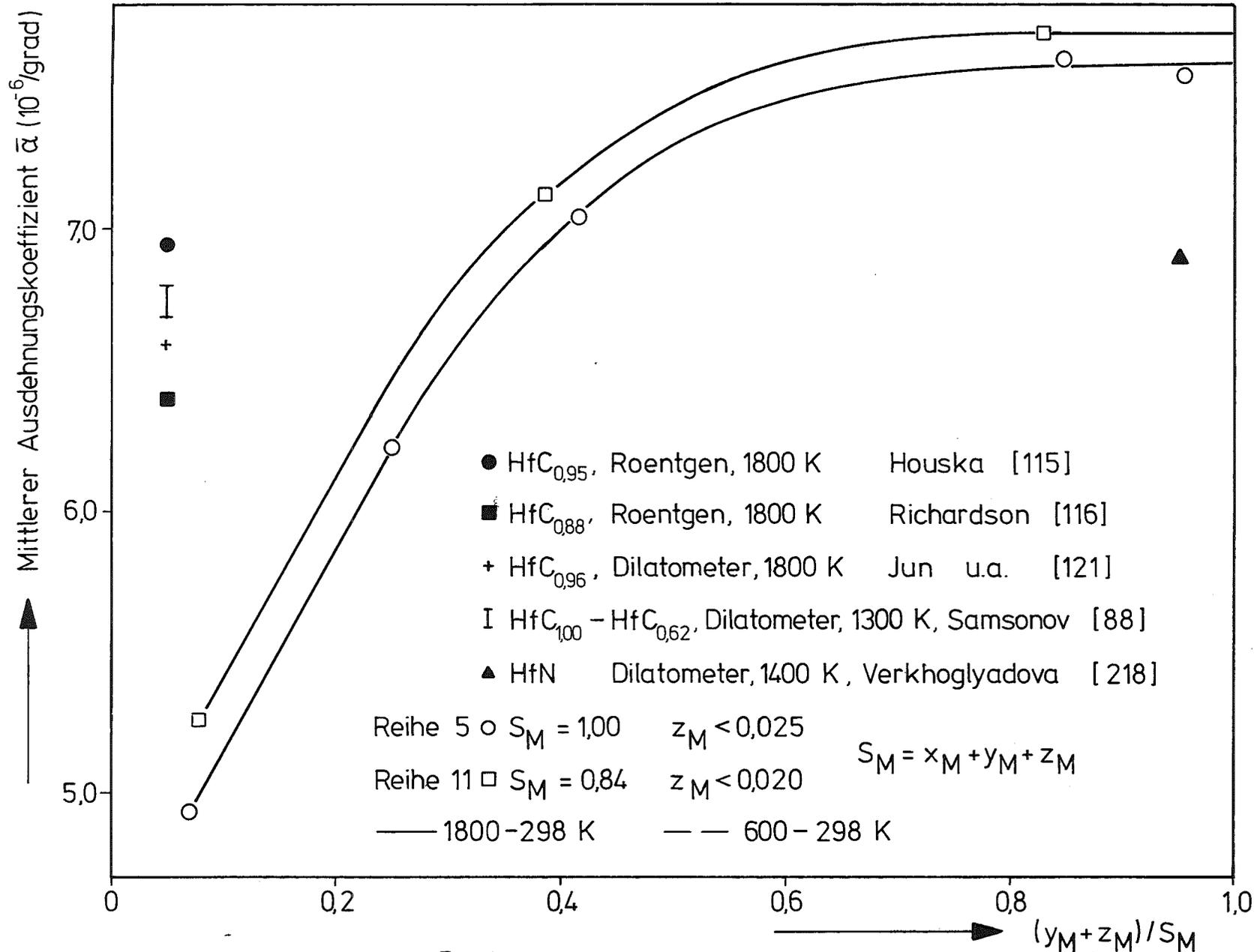


Abb. 5.18: Mittlerer Ausdehnungskoeffizient  $\bar{\alpha}$  im Temperaturintervall 1800-298 K von Karbonitriden HfC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> als Funktion von  $(y_M + z_M) / S_M$  für zwei verschiedene Gesamtnichtmetallgehalte.

### 5.3 Mikrohärte

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von metallischen Hartstoffen, insbesondere der plastischen Verformbarkeit in Abhängigkeit von der Nichtmetallkonzentration höchstschmelzender Hartstoffverbindungen in Form polykristalliner dichter Körper sind Mikrohärte-Messungen trotz einiger damit verbundener Nachteile das am besten geeignete Verfahren. Wegen des sehr hohen Elastizitätskoeffizienten und der zu seiner Messung benötigten großen rißfreien Formkörper einerseits und der durch relativ geringe kritische Reißspannung verursachten Tieftemperatursprödigkeit andererseits sind Zug- oder Druckversuche wegen der dabei auftretenden kleinen elastischen und plastischen Verformungen von relativ geringem Nutzen. Durch die beim Eindringen der Prüfspitze (Vickers-Pyramide) lokal erzeugte hohe, nahezu hydrostatische Druckspannung kann plastisches Fließen in einem kleinen Volumen induziert werden. Plastisches Fließen heißt das nach Überschreitung der kritischen Schubspannung einsetzende Wandern von Versetzungen in bevorzugten Gleitrichtungen entlang bestimmter Gleitebenen.

Als Meßgerät diente vorwiegend der Mikrohärtetester MHP der Firma Zeiss, dessen Vickersdiamant während der 10 Sekunden dauernden Meßzeit mit einer Last von 50 p beaufschlagt war. Die Besonderheiten dieses Gerätes sind die optimale optische Anpassung sowohl durch große Apertur (0,90) bei hoher Vergrößerung als auch durch innere Autokollimationsjustierung sowie die elektronisch kontrollierte Lastaufbringung mit umschaltbaren Mikrohärtebereichen.

Die Härte nach Vickers ist definiert als das Verhältnis der aufgebrachten Prüflast P und der Oberfläche A des pyramidenförmigen Eindrucks. Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen dem Mittelwert der gemessenen Eindruckdiagonalen d und der Oberfläche A folgt für die Vickershärte  $H_V$ :

$$H_V = K_V \frac{P}{d^2} \quad \text{mit } K_V = 1854,4 \quad (5.4)$$

Eine Belastung mit 50p ist unter den gegebenen Bedingungen aus folgenden Gründen als optimal anzusehen:

- 1.) Anschluß an die neueren Literaturwerte [50, 88, 143, 145, 183, 218], die mit wenigen Ausnahmen für  $P = 50p$  ( $H_{V0,05}$ ) angegeben sind.
- 2.) Die Last ist ausreichend klein, a) um auch in der sprödesten Hf-Verbindung, im stöchiometrischen Hf-Karbid, einen wesentlichen plastischen Verformungsanteil zu erzeugen; b) um eine nur schwach gefügeabhängige quasi "Einkristallhärte" durch Mittelung über viele Einzelkörner zu erhalten, da die Eindruckdiagonale viel kleiner als der Korndurchmesser ist. Wesentliche Störungen sind Poren und Einschlüsse im Korn.
- 3.) Die Last ist ausreichend groß, um die Diagonalen der Eindrücke auch bei höchster Härte  $H_{Vmax} \approx 2500 \text{ kp/mm}^2$  mit hinreichender Genauigkeit abzulesen.

Ideal wäre eine Belastung, durch die nur plastische Verformung aufträte. Sie wäre aber stark abhängig von der Zusammensetzung, der Homogenität, aber vor allem viel zu gering für eine genaue Ausmessung der Eindrücke.

Bei einer Belastung der Prüfspitze mit 50 p konkurriert der Spröbruch je nach Zusammensetzung mehr oder weniger mit der plastischen Verformung. Dieser Umstand ist neben Geräteeigenschaften, äußeren Einflüssen bei der Messung und Meßfehlern wie z.B. Erschütterungen und falsche Nullpunkteinstellung der Last bei der Lastabhängigkeit der Härte zu berücksichtigen, worauf später noch ausführlich eingegangen wird. Würde die Last so weit erhöht werden, bis die Härte in die Sättigung ginge, würde dabei der plastische Anteil mehr oder weniger vollständig unterdrückt werden. Die dabei scheinbar erreichte lastunabhängige Härte ist nicht mehr länger ein Maß für die Plastizität, der eigentliche Gegenstand dieser Untersuchung. Wegen der großflächigen Eindrücke werden andererseits in der Regel die Korngrenzenbereiche miterfaßt. Damit wird diese "Kleinlasthärte" eine stark vom individuellen Gefüge der Probe abhängige Größe, die nur sehr bedingt innere Eigenschaften der untersuchten Verbindungen widerspiegelt wie z.B. die Bindungsfestigkeit der Metall-Nichtmetallbindung.

Die Last 50 p ist nach den weiter oben angedeuteten Vorstellungen von Samsonov und Stasovskaya [143] für Härteprüfungen an HfC die optimale Last, da in diesem Fall die Anzahl der durch plastische Verformung hervorgerufenen Eindrücke etwa gleich der Anzahl der erzeugten Sprödrübe sei.

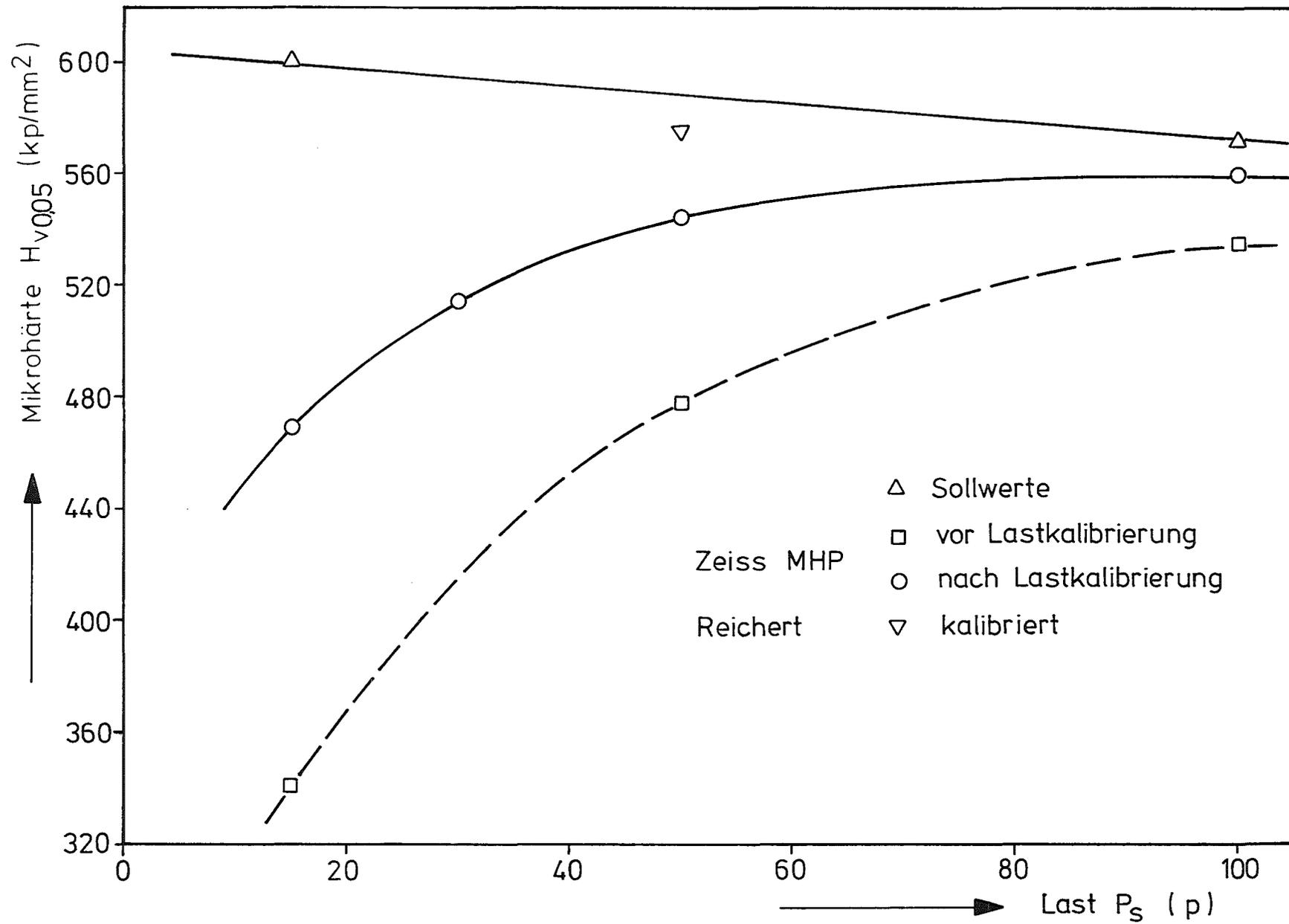
Die Oberfläche der Proben wurde nach dem Schleifen bis etwa  $0,20 \mu\text{m}$  in der Regel mit Chromoxid und Tonerde, in einigen Ausnahmefällen zum Vergleich auch mit Diamantpaste poliert. Waren die Korngrenzen nach dem Polieren nicht sichtbar, wie bei den reinen Karbiden, wurden die Korngrenzen durch eine Ätzlösung von  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:3:5 schwach geätzt. Innerhalb der Fehlergrenzen war ein Härteunterschied durch die chemische Behandlung nicht festzustellen. Die Eindrücke, zwischen 10 und 23 pro Probe, wurden statistisch über die Schlißfläche verteilt; in einigen Fällen bildete die Verbindungslinie der Eindrücke einen rechten Winkel auf der etwa kreis- oder halbkreisförmigen Oberfläche, um mögliche systematische Härteänderungen zu erfassen.

Bei der Auswertung der Meßreihen hat sich herausgestellt, daß der Zeiss-Mikrohärteprüfer im Vergleich zu Literaturwerten und Testmessungen an anderen Prüfgeräten etwas kleinere Werte lieferte, was zum Teil auf die hohe Apertur zurückzuführen ist.<sup>+)</sup> Tests bei kleineren Prüfkräften (30 p) ergaben allerdings noch relativ größere Eindrücke. Außer an einigen HfC-Proben wurden die Abweichungen vom Sollwert an einer Stahleichplatte eingehend untersucht. Abb. 5.19 zeigt die starke Lastabhängigkeit der Härte in bezug auf den Sollwert, dessen Verlauf als Gerade durch zwei benachbarte Eichpunkte angenähert wurde. An einem Reichert-Härteprüfgerät wurde bei einer Last von 50 p nur eine geringfügige Abweichung von 2,4% vom Sollwert festgestellt. Von besonderer Bedeutung ist hier die Kalibrierung der Last, wie aus der unteren (gestrichelten) Kurve hervorgeht, die aus der oberen durch eine Fehleinstellung der Last von etwa 8 p - z.B. am Nullpunkt oder Hundertpunkt der Lastskala erzeugt wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Untersuchungen von Bückle [341], der gezeigt hat, daß durch einen festen Belastungsfehler ein zu Abb. 5.19 analoger Kurvenverlauf entsteht.

Ein gegebener absoluter Fehler bei der Belastung zieht Fehler bei der Härte nach sich, die umso größer sind, je kleiner die aufgebrachte Last ist. Wenn man mit  $P$  die wirkliche Last und mit  $P_S = P + \Delta P$  ihren scheinbaren Wert bezeichnet, findet man anstelle des wirklichen Härtewerts  $H$  den scheinbaren Wert  $H_S$ :

---

<sup>+) Je kleiner die Apertur ist, desto kleiner erscheint die Eindruckdiagonale.</sup>



**Abb. 5.19:** Mikrohärtigkeit einer Stahleichenplatte in Abhängigkeit von der aufgetragenen Last.

$$H_S = H \left(1 + \frac{\Delta P}{P}\right) = H \frac{P_S}{P_S - \Delta P} \quad \text{oder} \quad (5.5)$$

$$H_S = H + \frac{H \cdot \Delta P}{P_S - \Delta P} \quad (5.6)$$

Aus den Kurven in Abb. 5.19 wurde ein mittlerer Korrekturfaktor  $F_{nv} = 1,14$  bestimmt. Wurden die vor der Lastkalibrierung gemessenen Härtewerte  $H_{V0,05}$  mit dem Faktor 1,14 multipliziert, konnte gute Übereinstimmung für die Proben erzielt werden, an denen vor und nach der Kalibrierung Messungen durchgeführt wurden.

Auf die Sollwerte der Stahleichplatte bezogen, ergibt sich ein zusätzlicher Faktor  $F_{sn} = \frac{588}{544} = 1,08$ . Da es im wesentlichen auf die Relativwerte ankommt, wurde auf diese Korrektur verzichtet. Lediglich bei Literaturvergleichen könnte dieser Faktor herangezogen werden.

Um einen unbekanntem Belastungsfehler  $\Delta P$  zu erfassen und von anderen möglichen Fehlerquellen zu trennen, wurden die Mikrohärtemessungen nach einem weiteren Verfahren ausgewertet:

Liegt ein Belastungsfehler  $\Delta P$  vor, ist die wirksame Last  $P = P_S - \Delta P$ . Unter Berücksichtigung dieses Fehlers lautet das Mikrohärtegesetz:

$$H_V = K_V \cdot \frac{P_S - \Delta P}{d^2} \quad (5.7)$$

bzw. 
$$P_S = \frac{H_V}{K_V} d^2 + \Delta P \quad (5.8)$$

Trägt man  $P_S$  gegen  $d^2$  auf, so liegen in den meisten Fällen die Punkte auf einer Geraden. Aus dem Anstieg der Geraden kann dann der Mikrohärtewert errechnet werden:

$$H_V = K_V \frac{P_2 - P_1}{d_2^2 - d_1^2} \quad (5.9)$$

Der Ordinatenabschnitt ist gleich dem Belastungsfehler  $\Delta P$ , wenn die elastische Rückfederung  $d_0$  und der konstante Einstell- oder Ablesefehler  $\Delta d$  vernachlässigt werden können.

In Abb. 5.20 ist die scheinbare Last  $P_S$  über den Quadraten der vor und nach der Kalibrierung gemessenen Eindruckdiagonalen in der Stahleichplatte und in einer HfC-Probe 0/2G aufgetragen, außerdem die Sollwerte der Eichplatte. Aus dem nahezu parallelen Verlauf der entsprechenden Geraden ist sofort ersichtlich, daß die Berechnung nach Gleichung (5.9) in beiden Fällen ähnliche Härtewerte ergibt, sowohl für die Stahleichplatte als auch für die Karbidprobe. Zugehörige Geraden schneiden sich im selben Punkt auf der Ordinate, das heißt, der Fehler ist nicht abhängig von der Art oder Härte der untersuchten Probe. Der relative Belastungsfehler  $\Delta P$  ist gleich der Differenz der Ordinatenabschnitte  $\Delta P = P_v - P_n = -11,5p + 3,5p = -8p$ . Bezogen auf Mikrohärtmessungen mit 50p Belastung ergibt sich daraus der Korrekturfaktor  $F_{nv}$  nach Gleichung (5.5)

$$F_{nv} = \frac{P_S - \Delta P}{P_S} = \frac{50p + 8p}{50p} = 1,16$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus Abb. 5.19 berechneten Faktor 1,14.

Die durch die Sollwerte der Stahleichplatte gelegte Gerade schneidet die Ordinate erwartungsgemäß im Ursprung. Die verbleibende Differenz zwischen Ursprung und Ordinaten-Schnittpunkt der nach der Kalibrierung aufgenommenen Geraden, die gleich der scheinbaren Lastabweichung  $\Delta P_n = -3,5p$  ist, ist vermutlich auf andere Ursachen wie konstanten Einstell- oder Ablesefehler, elastische Rückfederung, Erschütterungen trotz eingebauter Dämpfung (vgl. Abb. 40, S.98 in [341\_7]) oder Trägheitseinfluß des Bewegungsmechanismus zurückzuführen, wenn nicht ein (grundsätzlicher) Gerätefehler, insbesondere bei der Aufbringung der Last oder der Kalibrierwaage vorliegt. Dieser scheinbaren Lastabweichung entspricht ein Korrekturfaktor  $F_{sn} = \frac{53,5}{50} = 1,07$  wieder in guter Übereinstimmung mit Abb. 5.19.

Nach der Gleichung (5.9) errechneten Mikrohärtewerte sind nicht unbedingt mit den nach anderen Verfahren gewonnenen vergleichbar.

Der relative Meßfehler beträgt nach einwandfreier Justierung und Kalibrierung des Meßgeräts 5-15% je nach Häufigkeit und Streuung der Meßwerte, im Durchschnitt etwa 8% bei 10 Einzeleindrücken. Die Fehlerbalken sind in den Härtekurven der folgenden Abbildungen nicht angegeben, einmal wegen der Übersichtlichkeit und unterschiedlichen Bedeutung von Fehlerangaben bei verschiedenen Meßmethoden, zum anderen weil hier im wesentlichen der konzentrationsabhängige Verlauf der Härte und nicht der Absolutwert Bedeutung hat.

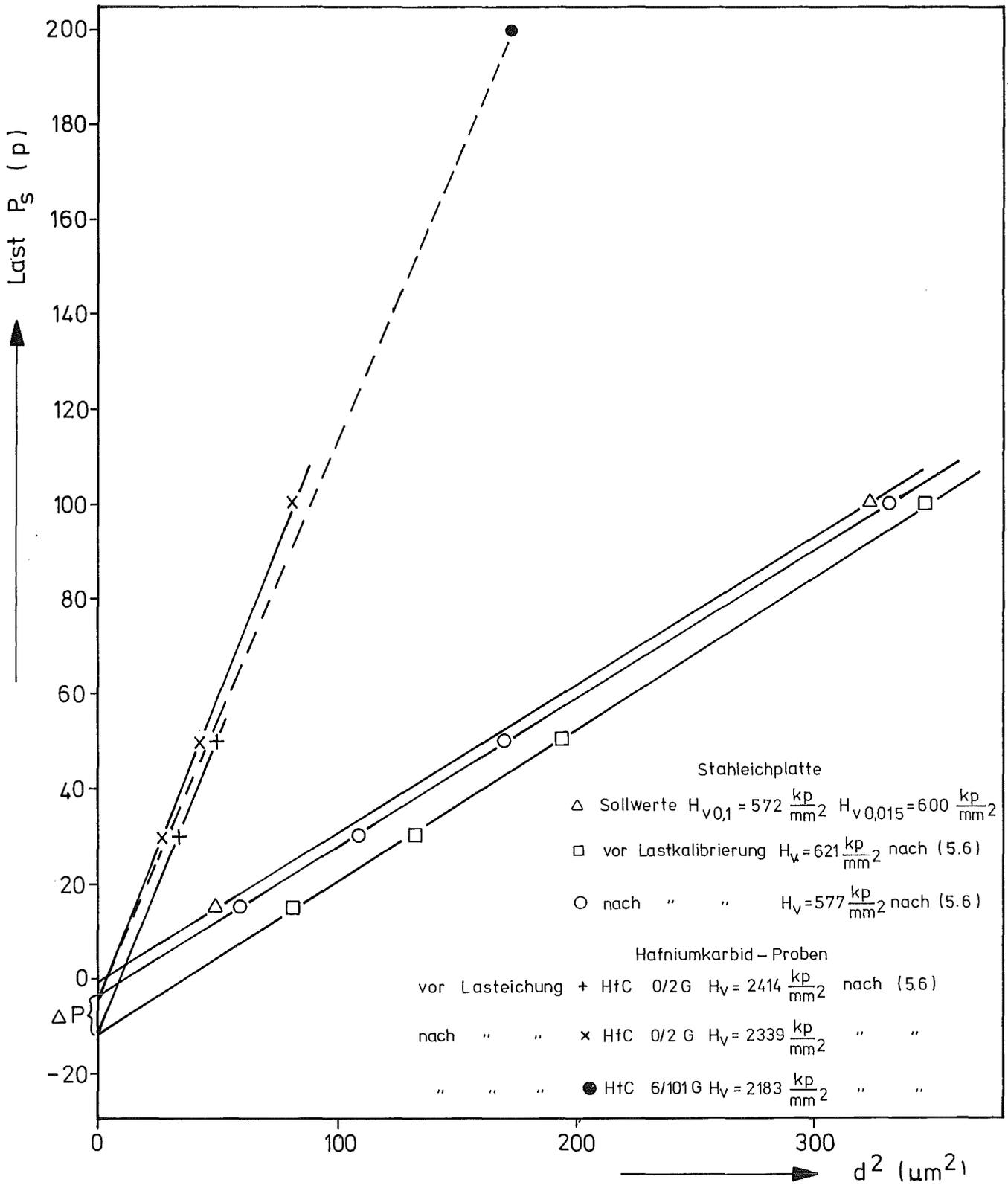


Abb. 5.20: Aufgebrachte Last  $P_s$  in Abhängigkeit vom Quadrat der Eindruckdiagonalen  $d^2$  bei Mikrohärtemessungen.

### Stöchiometrische Karbide der Reihen 0, 1, 2 und 5

In Abb. 5.21 ist die Mikrohärtigkeit der "stöchiometrischen" HfC-Proben über der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$  im Bereich  $y+z = 0,125$  aufgetragen. Im Unterschied zum Gitterparameter streuen die Härtewerte relativ stark. Die Streubreite beträgt rund  $\pm 150 \text{ kp/mm}^2$ . Dennoch ist eindeutig ein Anwachsen der Härte um durchschnittlich  $150 \text{ kp/mm}^2$  mit der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration im untersuchten Bereich zu erkennen.

An den besonders gekennzeichneten ungeglühten Preßlingen ereigneten sich vermutlich wegen Mikroporosität viel mehr Ausbrüche; die einwandfrei ausmeßbaren Eindrücke waren dagegen vor dem Glühen in den gleichen Proben durchschnittlich größer, was möglicherweise von erhöhter Dichte gleitfähiger Versetzungen herrührte.<sup>+)</sup>  Das steht nicht im Widerspruch zu dem höheren Härtewert einer ungeglühten Probe, die unter sehr niederem Druck mit einem Prozent Hilfsmetall (Fe) gesintert wurde.

Die Härte ist in der Regel umso höher, je höher die Dichte der homogenisierten Probe ist. Dagegen ist die absolute Verringerung der plastischen Verformbarkeit beim Austausch von Stickstoff durch Sauerstoff wegen der geringen absoluten Sauerstoffkonzentration ( $z \leq 0,015$ ) nur schwach ausgeprägt.

Im Hinblick auf die relativ große Streubreite muß berücksichtigt werden, daß der untersuchte Bereich klein ist und die Härtewerte Mittelwerte sind, wobei nicht nur über kleine Schwankungen in der Dichte, der Konzentration und den Gefügeeigenschaften der Körner sondern auch über die verschiedene Kristallorientierungen bezüglich der Indentorrichtung gemittelt wird.

Nach Untersuchungen von Rowcliffe und Hollox [187] an HfC-Einkristallen treten orientierungsbedingte Unterschiede von  $\pm 5\%$  bei Vickerseindrücken mit 200 p Belastung auf. Da die Richtungsabhängigkeit hier von verschiedenen Bruchvorgängen herrührt, nämlich Spaltbruch und Ringbruch bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , nur Spaltbruch bei  $45^\circ$ , und diese umso bedeutender sind, je höher die Last ist, kann man annehmen, daß bei den eigenen Messungen (50 p) der Einfluß geringer ist, d.h. kleiner als 5%. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß in keinem Fall bei 50p Belastung Ringbruchserscheinungen nachweisbar waren.

---

<sup>+)</sup>  Durch Hochtemperaturglühen können Versetzungen vernichtet werden und (Mikro)-Poren zu den Korngrenzen wandern.

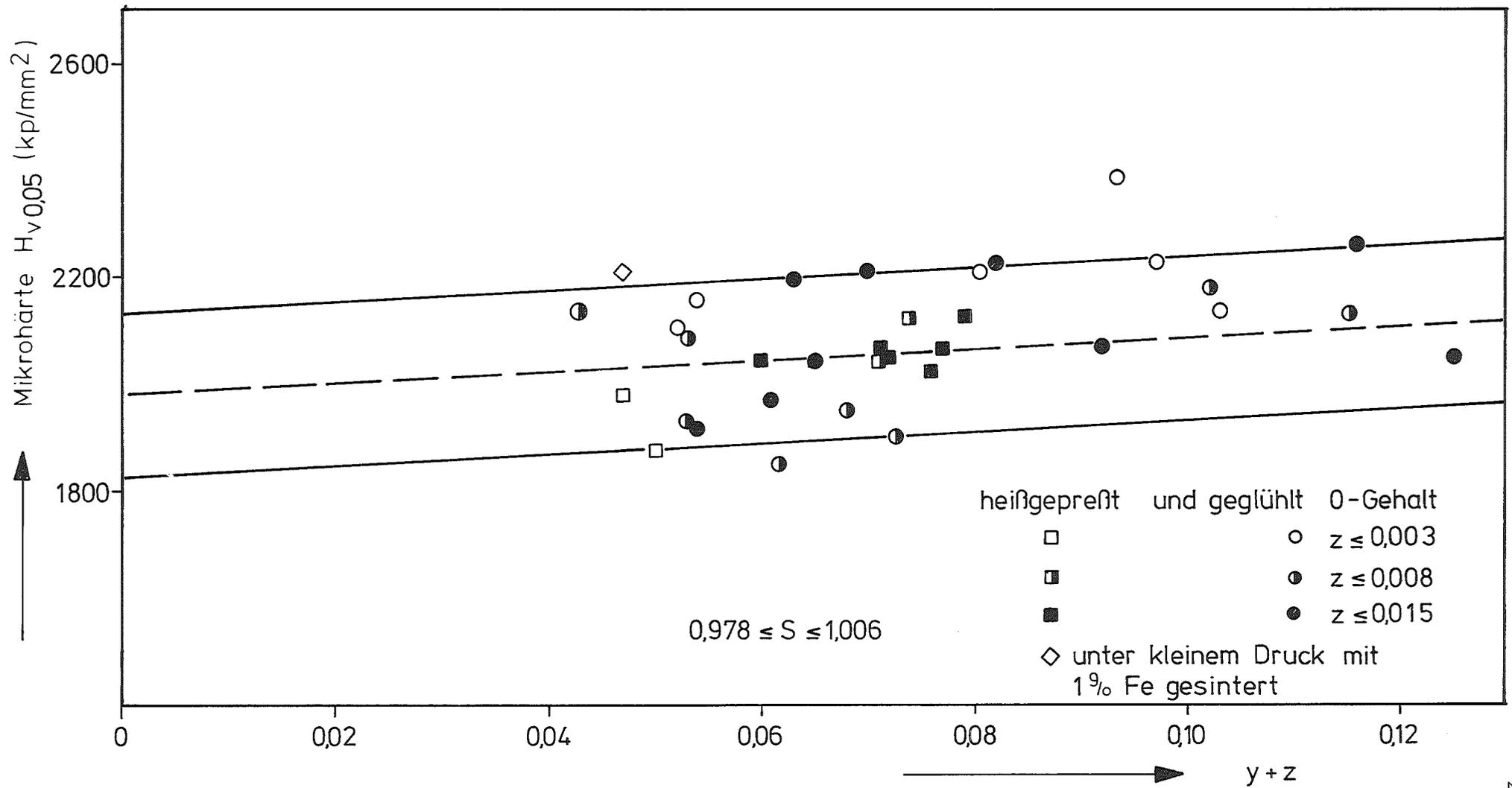


Abb. 5.21: Mikrohärtigkeit  $H_{V0,05}$  von stöchiometrischen Karbiden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$ .

Weil über Körner mit verschiedener Orientierung gemittelt wird, kann mit statistischer Wahrscheinlichkeit ein noch kleinerer Fehler vorausgesetzt werden. Hier wäre zu prüfen, ob im Zusammenhang mit der Anisotropie eine Preßtextur verschiedene Härtewerte parallel (Oberfläche) oder senkrecht (Querschnitt) zur Preßrichtung ergibt. Die ungeglühte Probe HfC 0/4 hat auf der Oberfläche eine etwa 8% höhere Härte, was auch von einer inhomogenen Zusammensetzung herrühren kann.

Wegen der geringen Änderung des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts  $y+z < 0,125$  in Abb. 5.21 kann die Härte linear auf reines Karbid extrapoliert werden. Die obere und die untere Gerade grenzen den Streubereich ein, daraus folgt der Mittelwert  $1980 \pm 150 \text{ kp/mm}^2$  für reines HfC mit den durch das Heißpressen und Glühen bedingten Gefügeeigenschaften; die obere Grenze von  $2130 \text{ kp/mm}^2$  entspricht der Härte des dichten, homogenen, reinen und spannungsfreiegeglühten Materials. Ramqvist [183] erhielt für reines, lichtbogengeschmolzenes (ungeglühtes) HfC den Wert  $H_{V0,05} = 2460 \pm 125 \text{ kp/mm}^2$  mit einem Wolpert Mikrotester an homogenen Proben, die bis auf  $0,25 \mu\text{m}$  fein poliert wurden. Weitere Angaben über Durchführung und Auswertung der Messungen fehlen.

Die Korrektur für den Zr-Gehalt entfällt in erster Näherung, da ZrC und HfC über den gesamten Homogenitätsbereich fast die gleiche Härte besitzen, eine lückenlose, nahezu ideale Mischkristallreihe bilden (aufgrund der ähnlichen Elektronenkonfiguration) und die Zr-Konzentration in allen Fällen weniger als 5a/o beträgt.

#### Unterstöchiometrische Karbide der Reihen 1, 5, 6, 7, 8, 10, 11 und 12

Abb. 5.22 zeigt die Mikrohärtigkeit im Homogenitätsbereich von  $\text{HfC}_x$  an - mit einer Ausnahme - geglähten Heißpreßlingen bei konstanter Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration

Reihe	1, 5	10, 11, 12	6, 7, 8
y+z	0,060	0,070	0,100

Im Gegensatz zum Verlauf des Gitterparameters liegen hier die Härteunterschiede zwischen den einzelnen Versuchsreihen mit verschiedener Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration innerhalb der Fehlergrenzen. Die Härtesteigerung mit wachsendem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt nimmt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt etwas zu.

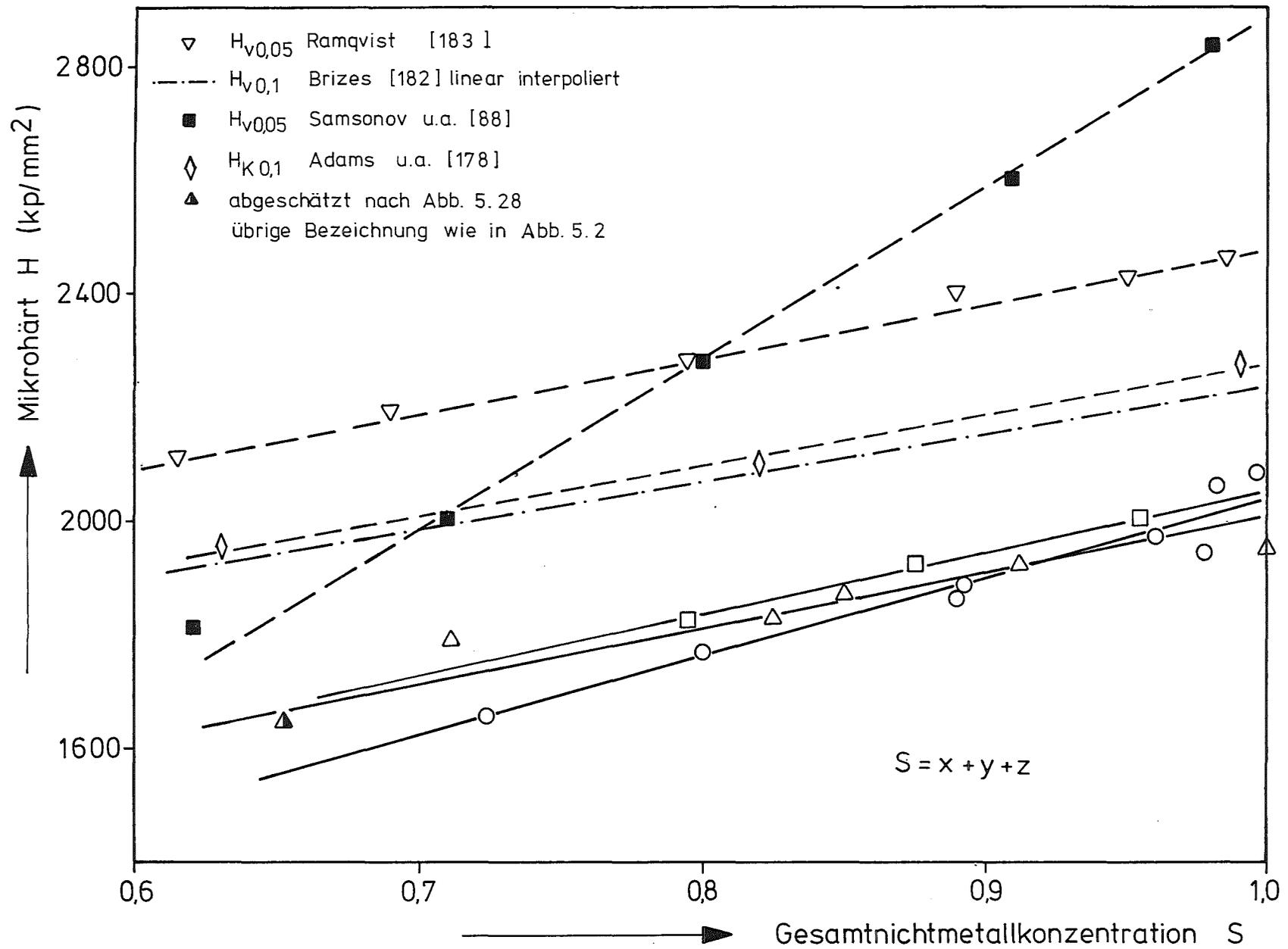


Abb. 5.22: Mikrohärtigkeit  $H_{V0,05}$  von Karbiden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion des Nichtmetallgehalts S für konstante Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$ .

Das stöchiometrische Karbid hat die höchste Härte in Übereinstimmung mit Abb. 5.21,  $H_{VO,05} = 2030 \pm 60 \text{ kp/mm}^2$ . Mit zunehmender Leerstellenkonzentration nimmt die Härte bis zur Phasengrenze auf  $1600 \pm 50 \text{ kp/mm}^2$  ab; innerhalb der Fehlergrenzen ist die Steigung konstant. In gleichem Sinne nimmt die Neigung zu Ausbrüchen und Ribildung beim Verformungsvorgang ab; das Material wird duktiler.

Ramqvist [183] und Brizes [181, 182] erhielten einen gleichartigen Kurvenverlauf für sehr reine Karbide. Die von Samsonov u.a. [88] vor kurzem gemessene Härtekurve ist wesentlich steiler. Die für stöchiometrisches HfC gefundene Härte  $H_{VO,05} = 2830 \text{ kp/mm}^2$  könnte wie die früher ermittelten höheren Werte [30, 31, 32, 40, 74, 144] bis zu  $2900 \text{ kp/mm}^2$  zum Teil durch nicht definierte höhere Stickstoff- und Sauerstoffverunreinigungen erklärt werden. Zum Vergleich mit Absolutwerten kann der Grenzwert  $H_G(\text{HfC}) = 2130 \text{ kp/mm}^2$  mit dem weiter oben berechneten Korrekturfaktor  $F_{sn} = 1,08$  multipliziert werden:  $H_{ab} = 1,08 \cdot H_G = 2300 \text{ kp/mm}^2$ . Die auf diese Weise korrigierte Härtekurve liegt zwischen den von Ramqvist und Brizes gemessenen Kurven.

Da nicht nur die Härte von  $\text{HfC}_x$  und  $\text{ZrC}_x$  sondern auch und sogar noch stärker von  $\text{TiC}_x$  mit zunehmendem Kohlenstoff steigt [183], kann man annehmen, daß auch die Bindungsfestigkeit aller 4a-Karbide im gleichen Sinne steigt, in Übereinstimmung mit dem Modell von Denker [283], was zumindest für  $\text{TiC}_x$  durch Elektronenspektroskopiemessungen (ESCA) [17, 299] und Röntgenemissions- und Absorptionsmessungen [261] experimentell bestätigt wurde. Wenn die Bindungsenergie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zunimmt, nimmt auch der (innere) Gitterwiderstand gegen Versetzungsbewegung (Peierls-Kraft) zu [20, 342].

#### Stöchiometrische Karbonitride der Reihen 2, 3, 5, 10 und 14

Die Mikrohärtigkeit der Karbonitride der Reihe 2 wurde nach der ersten und der zweiten Homogenisierungsglühung geprüft. Die chemische Analyse konnte aber bis auf zwei Ausnahmen nur entweder vor oder nach dem zweiten Glühen durchgeführt werden. Die Mikrohärtigkeit hängt stark von der Porosität ab, die durch das zweite Glühen beträchtlich zugenommen hat. Daher können Meßwerte verschiedener Preßlinge nur nach gleicher Wärmebehandlung über der Zusammensetzung aufgetragen werden. Durch Vergleich der Gitterkonstanten ist es aber möglich, die Änderung der Zusammensetzung durch das Glühen ausreichend genau zu berücksichtigen.

Abb. 5.23 zeigt die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit  $H_{V0,05}$  der homogenisierten Preßlinge vom Stickstoff- und Sauerstoffgehalt. Entsprechend Abb. 5.21 steigt zunächst die Härte mit zunehmendem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt an, erreicht bei  $y+z = 0,38$  ( $z = 0,015$ ) den Maximalwert  $H_{\max} = 2400 \text{ kp/mm}^2$ . Von diesem Maximum fällt die Härte innerhalb der Fehlergrenzen linear mit weiterer Zunahme des (N+O)-Gehalts ab. Jedoch nimmt die Streuung der Werte mit der Stickstoffkonzentration zu, was vermutlich auf die wachsende Inhomogenität, die Unterschiede im Sauerstoffgehalt und in der Dichte zurückzuführen ist. Die Werte lassen sich in zwei Gruppen teilen, aber nur die Gruppe höherer Härtewerte ist eingezeichnet. Zu der "unteren" Gruppe gehören vor allem Proben, die, durch niedere Heißpreßdruck- und Temperatur bedingt, weniger verdichtet wurden, umgekehrt zur "oberen" Gruppe dichtere Proben, die im Durchschnitt einen höheren O-Gehalt haben. Als Mittelwert für die Härte von  $HfN_{1,00}$  kann nach Abb. 5.23  $H_V = 1490 \pm 150 \text{ kp/mm}^2$  angegeben werden, die mit dem einzigen vergleichbaren Literaturwert  $[219] 1600 \text{ kp/mm}^2$  für HfN innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmt, wenn der Korrekturfaktor  $F_{sn} = 1,08$  berücksichtigt wird, so daß  $H_{ab} = F_{sn} \cdot H_{ex} \text{ (HfN)} = 1609 \text{ kp/mm}^2$ .

Die zwischen 50 h und 200 h bei 2100 °C nachgeglühten bzw. im Autoklav 7h bei 1540 °C unter 300 atm behandelten Proben haben eine viel geringere Mikrohärtigkeit, was zum großen Teil durch die höhere Porosität verursacht wird. Bei den vier Autoklav-Proben ist der Einfluß der veränderten Oberflächeneigenschaften so groß, daß nur noch eine geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung festzustellen ist. Bei den nachbehandelten Proben war eine Härtemessung mit 50p Belastung nicht möglich, weil fast alle Eindrücke ausgebrochen sind; deshalb wurde die Last auf 30p vermindert. Da diese Härtewerte mit 50p-Werten nicht vergleichbar sind, wurden sie nicht in Abb. 5.23 eingezeichnet.

Die Härte der in einigen Proben festgestellten "zweiten" Hartstoffphase bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie die der Matrix. In der Regel weichen die Werte nicht mehr als  $\pm 15\%$  nach oben oder unten ab; daher wurde nur die Matrixhärte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen.

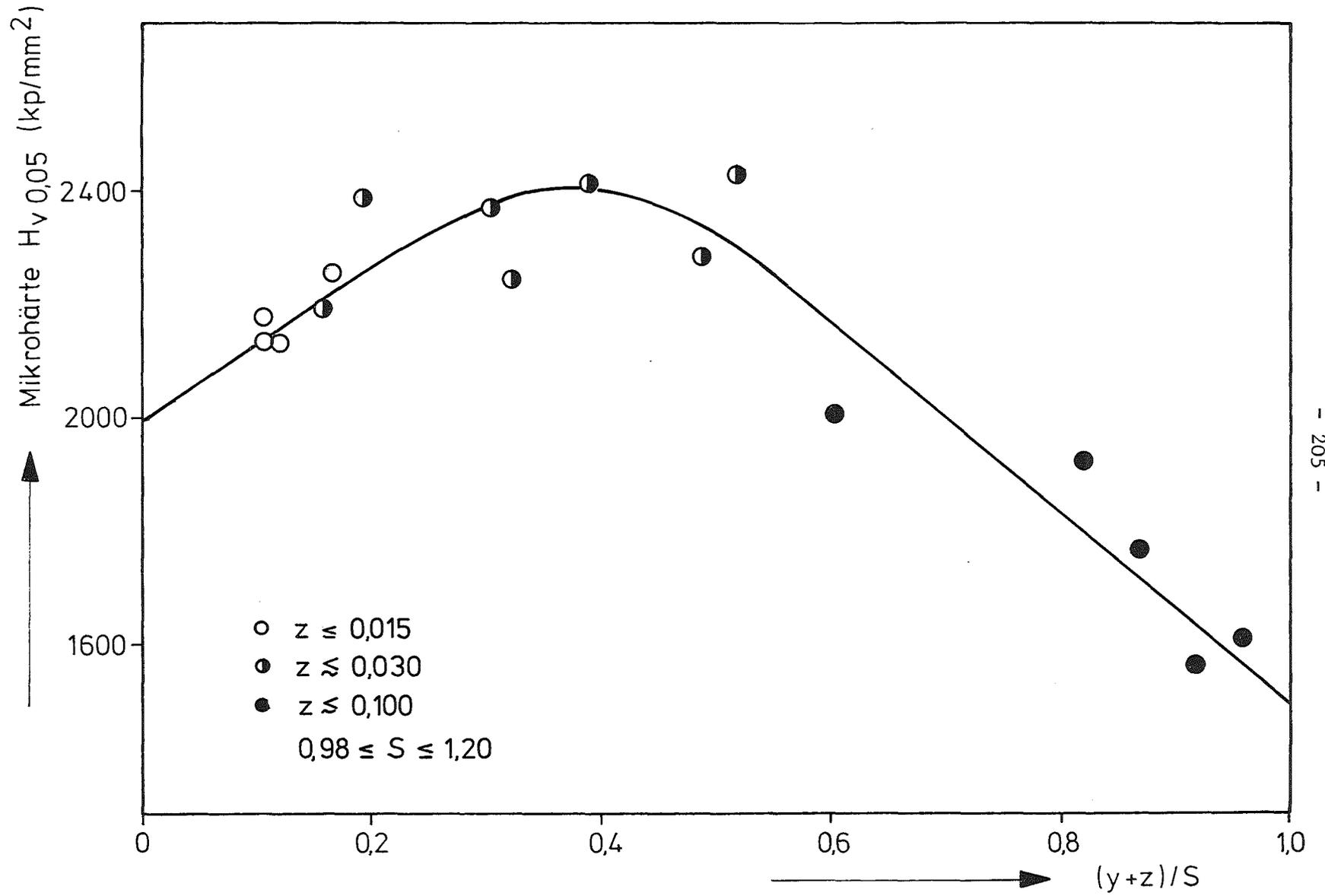


Abb. 5.23: Mikrohärte  $H_{V0,05}$  von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 2 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y+z)/S$ .

In Abb. 5.24 sind die Mikrohärte­werte der Karbonitridproben der Reihe 3 ein­getragen. Die geglühten Proben sind, wie schon erwähnt, bis auf zwei Nitrid­proben praktisch sauerstofffrei. Entsprechend den Herstellungs- und Glühbe­dingungen streuen die Härte­werte sehr stark nach unten, abgesehen vom reinen Nitrid. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.24 verbindet die Meßpunkte mit den jeweils höchsten Härte­werten der geglühten sauerstofffreien Proben. Die Höhe und Lage des Maximums ist ungefähr gleich wie in Abb. 5.23. Die unterbrochene Linie verbindet dagegen die Meßpunkte der ungeglühten, teilweise sauerstofffrei­chen Proben mit den jeweils kleinsten Härte­werten. Dieses Bild veranschau­licht, wie stark die Härte durch gefügebedingte Faktoren abgesenkt werden kann. Am Beispiel einer besonders inhomogenen Probe ist der Schwankungsbereich der Härtemittelwerte über der Nichtmetallkonzentration dargestellt.

Die Mikro­härte von Karbonitridproben der Reihe 5 ist in Abb. 5.25 als Funk­tion des Stickstoff- und Sauerstoff­gehalts der Hartstoffmatrix  $(y_M + z_M) / S_M$  aufgetragen; d.h. nur der im Hartstoffgitter gebundene Sauerstoff wird be­rücksichtigt. Die wesentlich geringere Streuung der Meßwerte im Gegensatz zu den Abb. 5.23 und 5.24 ist auf die besseren mechanischen Eigenschaften, hohe Dichte und Homogenität der Matrix sowie auf die größeren Abmessungen der Proben zurückzuführen. Jedoch kann der Einfluß von Mikroausscheidungen im stickstoffreichen Karbonitrid auf die Härtemessung nicht ganz ausge­schlossen werden. Die Härte der parallel zur Preßrichtung geschliffenen soge­nannten Flachs­schliffe ist in der Regel etwas kleiner als die der Querschliffe.

Die entscheidende Tatsache ist wieder das Auftreten eines eindeutigen Maxi­mums  $H_{\max} = 2400 \text{ kp/mm}^2$  in gleicher Höhe wie in Abb. 5.23 und 5.24 bei einem Stickstoff- und Sauerstoff­gehalt  $y_M + z_M = 0,47$ , wobei der effektive Sauer­stoffanteil weniger als 10% davon beträgt. Aus dem Vergleich der Abb. 5.23, 5.24 und 5.25 geht hervor, daß der Maximalwert jeweils gleich hoch ist, aber in Reihe 2 gegenüber Reihe 5 innerhalb der Fehler­grenzen in Abb. 5.23 etwas nach links verschoben ist. Diese Verschiebung rührt möglicherweise auch vom unterschiedlichen Verlauf des Sauerstoff­gehalts in bezug auf den Stickstoff­gehalt in beiden Versuchsreihen her. Die Wirkung des Sauerstoffs auf die Härte geschieht auf zweifache Weise, einmal direkt durch den im Gitter gebun­denen Sauerstoff und zweitens durch das Auftreten der Oxidphase in den Korn­grenzen und teilweise als Ausscheidung im Korn.

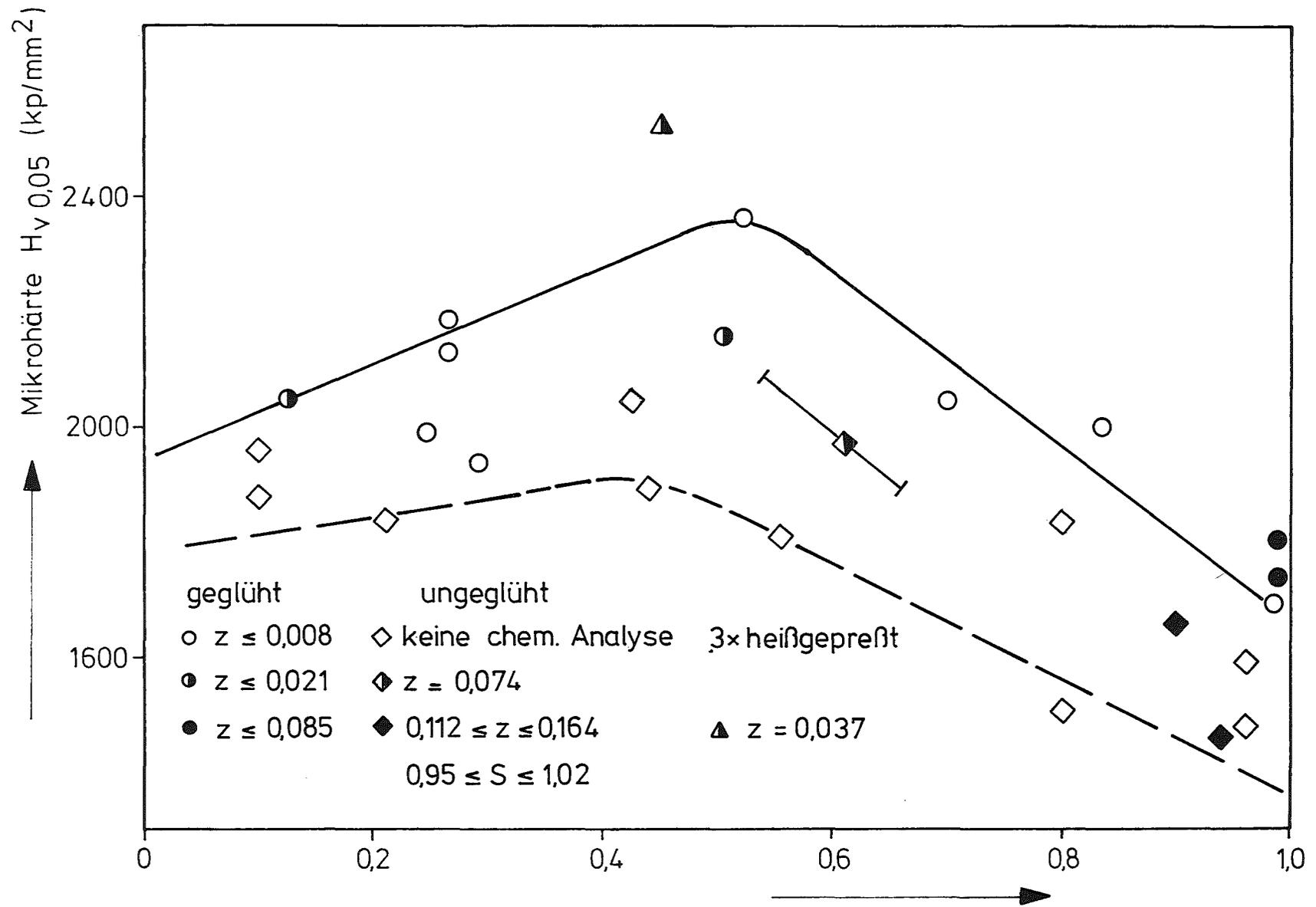


Abb. 5.24: Mikrohärte  $H_{V0,05}$  von Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 3 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y+z)/S$ .

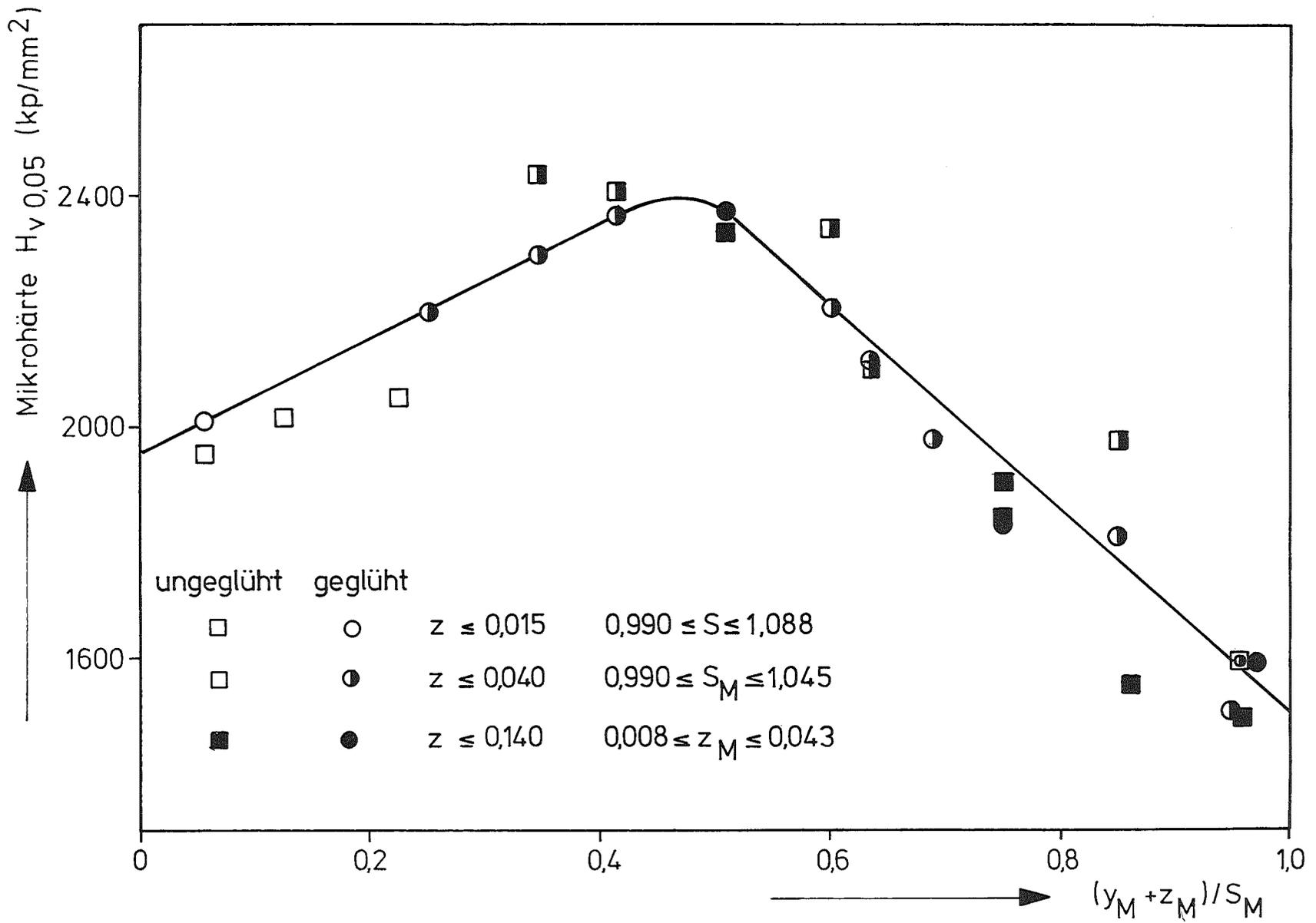


Abb. 5.25: Mikrohärte  $H_{V0,05}$  von Karbonitriden der Reihe 5 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y_M + z_M) / S_M$ .

Der Mittelwert der Härte der ungeglühten Proben ist ähnlich hoch, aber die Streuungen sind etwas größer. Im kohlenstoffreichen Gebiet sind diese Härte-  
werte in Übereinstimmung mit Abb. 5.21 etwas kleiner.

Im Gegensatz zu den Karbonitriden der Reihen 2, 3 und 5 nimmt die Mikrohärt  
innerhalb der Reihen 10 und 14 mit zunehmendem Stickstoffgehalt nach Abb. 5.26  
einen wesentlich flacheren Verlauf bei absolut kleineren Härtewerten im Be-  
reich  $y+z < 0,8$  mit gleichzeitig schwacher Defektbildung im Nichtmetallgitter  
der Proben der Reihe 10. Die Ursache hierfür ist nicht nur in dieser Defekt-  
konzentration zu suchen, sondern wahrscheinlich auch im Herstellungsverfahren,  
in der dadurch bedingten geringeren Sauerstoffkonzentration und Dichte und  
in der Härteprüfung an ungeglühten Flachscliffen.

Die Härte der Reihe 14 ist noch etwas kleiner als die der Reihe 10. In beiden  
Fällen ist jedoch das Maximum an der gleichen Stelle wie in Abb. 5.25 für  
Reihe 5.

#### Unterstöchiometrische Karbonitride der Reihen 6, 7, 8, 11 und 12

Abb. 5.27 zeigt den Verlauf der Mikrohärt der Karbonitride der Reihen 6, 7  
und 8, deren Proben mit jeweils 10, bzw. 20 und 30 g/o Hf-Metallzusatz herge-  
stellt werden. Bis auf drei Proben stammen die ausgewerteten Eindrücke von  
relativ großen Flachscliffen, deren Korngröße sich innerhalb der jeweiligen  
Versuchsreihen etwa wie die Dichte ändert und mit der Leerstellenkonzentration  
 $v$  zunimmt. Dabei ist zu beachten, daß die Proben der Reihe 8 nicht ge-  
glüht sind, was vermutlich auch einen Einfluß auf die besonders geringe Plastizi-  
tät der Probe 8/2 mit einem relativen Kohlenstoffgehalt von 20% hat.

Die Proben der Reihe 6 sind nur schwach unterstöchiometrisch, bis auf die  
Karbidprobe 6/10G ( $v = 0,045$ ). Die Höhe und Lage des Maximalwertes,  $H_{\max} =$   
 $2250 \text{ kp/mm}^2$  bei  $(y_M+z_M)/S_M = 0,40$  unterscheidet sich aber von der der Reihe  
5 und 10. Die Härtekurven der Reihen 6 und 10 kreuzen sich bei  $(y_M+z_M)/S_M =$   
 $0,55$ ; die Härte der Reihe 6 nimmt bis zum Nitrid auf etwa  $1400 \text{ kp/mm}^2$  ab.

Mit zunehmender Leerstellenkonzentration flachen die Härtekurven ab, und das  
Härtemaximum verschiebt sich nach rechts zu relativ höheren Stickstoffgehalten:

Reihe 7:  $H_{\max} = 2020$  für  $(y_M+z_M)/S_M = 0,60$

Reihe 8:  $H_{\max} = 2000$  für  $(y_M+z_M)/S_M = 0,75$ .



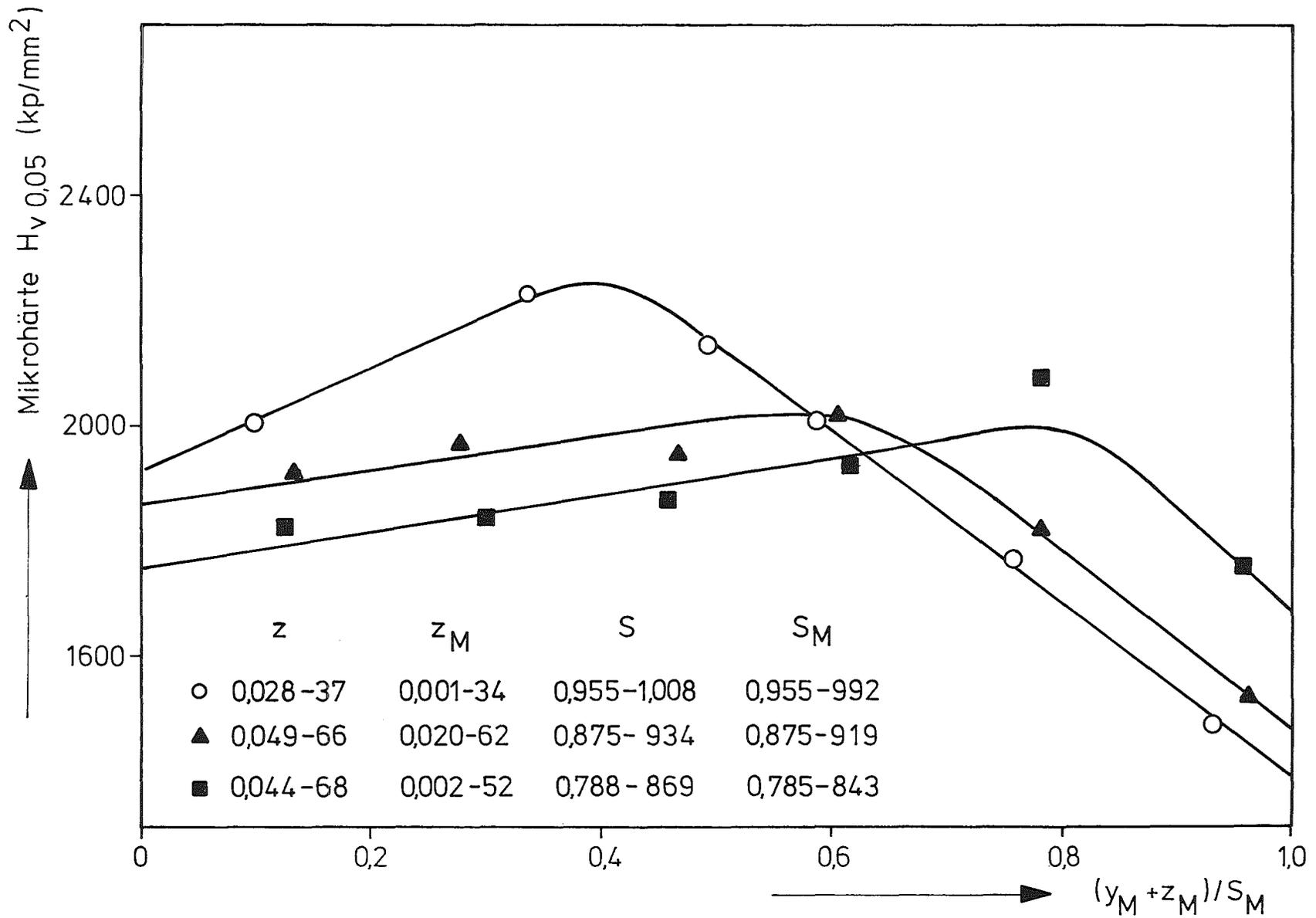


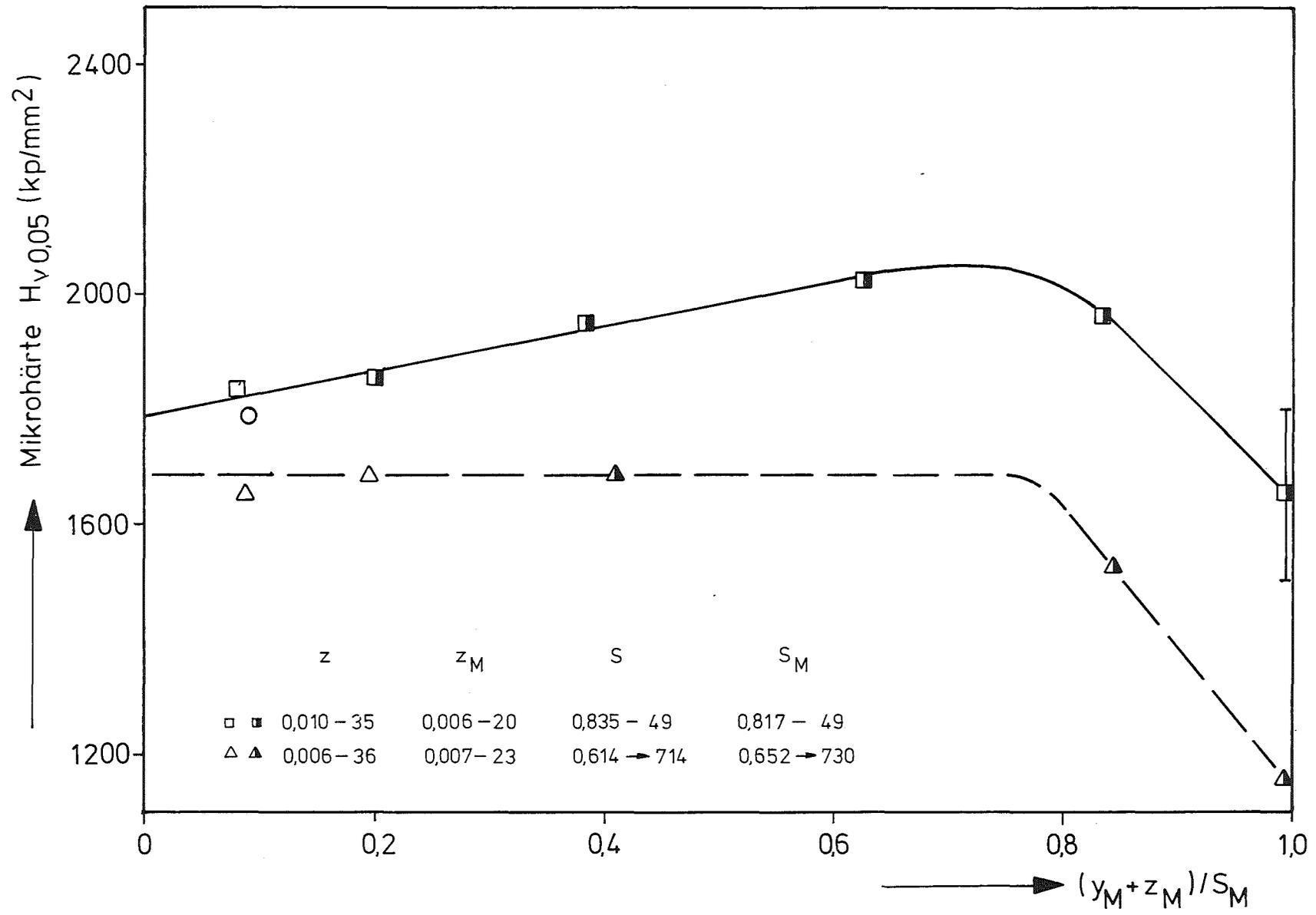
Abb. 5.27: Mikrohärtigkeit  $H_{V0,05}$  von unterstöchiometrischen Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y_M+z_M)/S_M$ .

Da die Gesamtnichtmetallkonzentration innerhalb der Reihe 7 und besonders Reihe 8 nicht genau konstant ist, verschiebt sich der Härtewert zusätzlich entsprechend der Stöchiometrieabweichung vom Mittelwert.

Die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit vom Nichtmetallaustausch in Reihe 11 und 12 ist in Abb. 5.28 dargestellt. Die Härte wurde bis auf die "reinen" Karbide an nicht geglühten Flachscliffen eingemessen. Die mittlere Leerstellenkonzentration ist bei der Reihe 8 und 11 nahezu gleich. Die Härtefunktionen unterscheiden sich bei fast gleichem Höchstwert aber nicht nur wegen der herstellungsbedingten verschiedenen Gefügeeigenschaften, sondern auch wegen der relativ starken Leerstellenabnahme innerhalb der Reihe 8 und der relativ schwachen Leerstellenzunahme innerhalb der Reihe 11 mit zunehmendem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt.

Der Härtewert der Nitridprobe 11/01 ist abgeschätzt aus dem Meßwert mit Hilfe eines von der Nitridprobe 8/0 gewonnenen Vergleichsfaktors. Die Proben 8/0 und 11/01 enthalten nämlich noch Reste der  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -Phasen, die offensichtlich die Härte stark beeinflussen. In Probe 8/0 gibt es zwei Härtebereiche, der "gestörte" Bereich hat eine wesentlich kleinere Härte. In Probe 11/01 dagegen existiert nur die durch die Fremdphase durchdrungene "gestörte" Matrix, deren Härte mit demselben Faktor multipliziert wurde, der den Härteabfall in Probe 8/0 angibt. Das Härtemaximum der Reihe 11,  $H_{\max} = 2040 \text{ kp/mm}^2$ , liegt bei  $(y_M + z_M) / S_M = 0,71$ .

Die Proben der Reihe 12 sind zweiphasig, abgesehen von der Karbidprobe (12/102V) mit einem höheren Nichtmetallgehalt  $S = 0,711$  und der 80% Karbid enthaltenden Probe 12/8 mit einem geringen  $\alpha$ -Hf-Anteil. Diese Tatsache zeigt sich (bei 12/8) auch in einer relativ hohen, nahezu ungestörten Härte, wogegen die anderen Proben zu niedrigeren Härtewerten besitzen. Ausgenommen hiervon ist die Nitridprobe 12/0, die zum überwiegenden Teil aus der  $\zeta$ -Phase besteht, deren Härtewert  $H(\zeta) \approx 1200 \text{ kp/mm}^2$  beträgt und zu einem kleineren Teil aus der  $\delta$ -Phase, die in der Probe sogar eine kleinere Härte  $H(\delta) = 1160 \text{ kp/mm}^2$  besitzt. Da der Härteunterschied sehr gering ist, ist wegen der Struktur der Probe vermutlich die gegenseitige "Störung" gering. Die Härte des reinen kubischen Karbonitrids an der Phasengrenze wurde aus den "gestörten" Meßwerten grafisch mit Hilfe der Härtewerte der Proben 12/8 und 12/0 abgeschätzt. Der durch eine unterbrochene Linie gekennzeichnete Härteverlauf fügt sich zwanglos in den



**Abl. 5.28:** Mikrohärte  $H_{V0,05}$  von unterstöchiometrischen Karbonitriden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $(y_M+z_M)/S_M$ .

bisher aufgezeigten Rahmen der Mikrohärteänderung im ternären Gebiet. An der Phasengrenze des einphasigen kubischen Bereichs ist die Härte  $H(\delta_{\min}) \approx 1685 \text{ kp/mm}^2$  nahezu konstant bis zu einem Stickstoffgehalt von etwa  $(y_M + z_M)/S_M = 0,75$ , um von dort sehr scharf auf den Minimalwert  $H_{\min}(\delta) = 1158 \text{ kp/mm}^2$  im gesamten Karbonitridbereich abzufallen. Die unterbrochene Linie stellt die Kurve kleinster Härtewerte im gesamten ternären Gebiet der kubischen  $\delta$ -Phase dar.

#### Unter- und überstöchiometrische Nitride

Zur Vervollständigung des Bildes von der Mikrohärte im gesamten Karbonitridgebiet ist in Abb. 5.29 die Härtefunktion der Nitride über dem Gesamtnichtmetallgehalt der Hartstoffmatrix  $S_M$  aufgetragen. Diese Kurve unterscheidet sich von allen bisher gezeigten durch das gleichzeitige Auftreten eines Maximums  $H_{\max} = 1850 \text{ kp/mm}^2$  bei  $S_M = 0,866$  und eines Minimums  $H_{\min} = 1330 \text{ kp/mm}^2$  bei  $S_M = 0,960$  in einem relativ engen Konzentrationsbereich. Außer den Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen treten, wie im letzten Abschnitt geschildert, Einflüsse fremder Phasen im Sinne der Erschwerung plastischer Vorgänge auf, wodurch scheinbar Extremwerte erzeugt werden könnten; aber im Zusammenhang mit den Härtekurven in Abb. 5.22-5.28 entspricht dieser Verlauf dem inneren Widerstand des Hartstoffmischkristalls gegen plastische Verformung (Peierls-Kraft) in Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration. Die Härte nimmt links des Maximums bis zur Phasengrenze mit der gleichen Steigung ab wie rechts im überstöchiometrischen Bereich von der Existenzgrenze des Nitrids bei etwa  $S \geq 1,12$  bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung  $S=1,00$ .

#### Karboxide

Um den Einfluß des Sauerstoffs auf die Härte, besonders im kohlenstoffreichen Gebiet zu untersuchen, ist in Abb. 5.30 die Härtekurve von ungeglühten Flachschliffproben der Karboxide der Reihe 13 und zwei weiteren sauerstoffreichen Karbidproben dargestellt. Die Streuung der Werte ist aus zwei Gründen relativ groß:

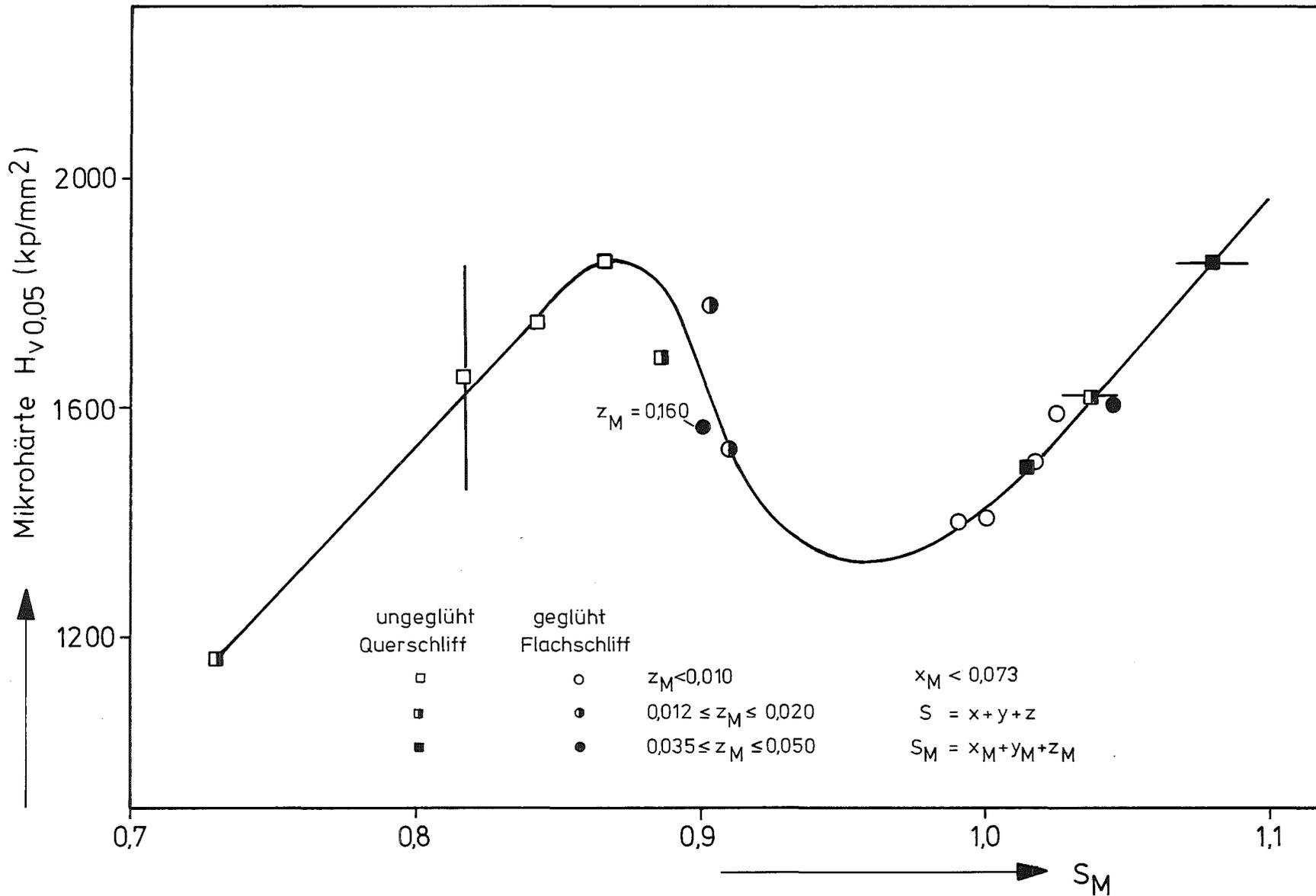


Abb. 5.29: Mikrohärtigkeit  $H_{v0,05}$  von Nitriden  $HfC_xN_yO_z$  als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $S_M$ .

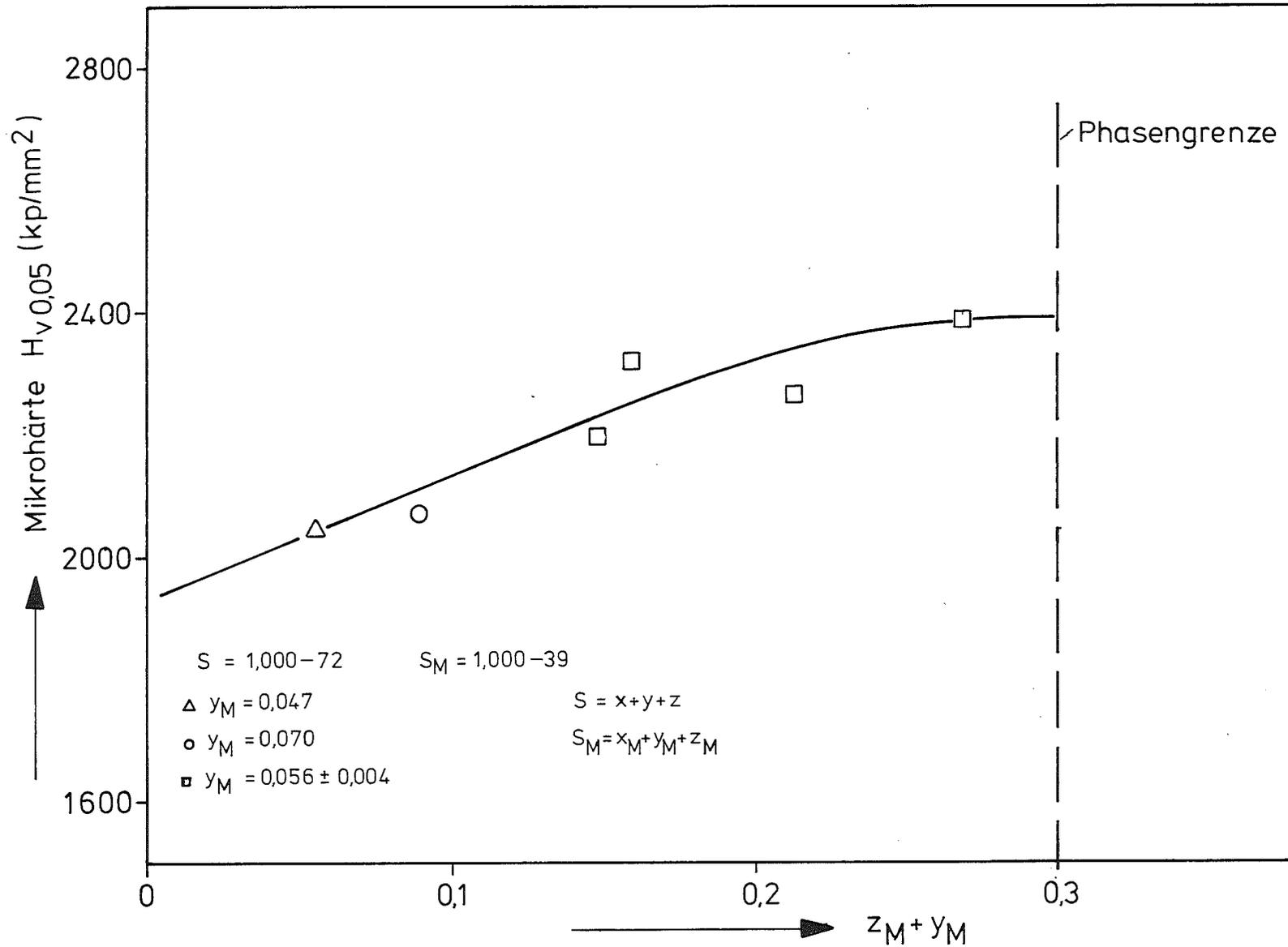


Abb. 5.30: Mikrohärte  $H_{V0,05}$  von Karboxiden  $HfC_xN_yO_z$  der Reihe 13 als Funktion der Nichtmetallkonzentration  $z_M + y_M$

- 1.) Das Gefüge ist durch den hohen Oxidphasenanteil inhomogen, die Matrixkörner stehen beim Härteeindruck unter dem Einfluß der in der Umgebung mehr oder weniger ausgebreiteten Oxidphase.
- 2.) Durch Reliefpolieren ist ein beträchtlicher Anisotropieeffekt nachweisbar. Die "härteren" Körner mit erhabener Oberfläche setzen der Verformung einen etwa 15% höheren Widerstand entgegen als die "weicheren" Körner mit nach innen gekrümmten Flächen. Daraus folgt im Mittel eine Abweichung von  $\pm 8\%$ .

Die Härte steigt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration, bis an der Phasengrenze  $(z+y)_G = 0,30 \pm 0,03$  ( $y = 0,056$ ) der Sättigungswert  $H_G = 2400 \text{ kp/mm}^2$  erreicht ist. Aus der analogen negativen Änderung des Metallatomabstands in Abb. 5.11 folgt als charakteristisches Merkmal der Sättigungseffekt der Karboxide an der Phasengrenze. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß dieser Sättigungswert gleich dem Härtemaximum  $H_{\max} = 2400 \text{ kp/mm}^2$  bei den stöchiometrischen Karbonitriden ist.

#### 5.4 Elektrische Leitfähigkeit

Aus den scheibenförmigen, abgeschliffenen und geglühten Heißpreßlingen mit Durchmessern von etwa 20 bis 28 mm bzw. größeren Probenteilen wurden durch Funkenerosion oder mit der Diamantsäge möglichst lange ( $l=15 - 26 \text{ mm}$ ) Parallelepipede herausgetrennt und mit der Flächenschleifmaschine auf etwa  $1/100 \text{ mm}$  Genauigkeit bearbeitet. Lediglich die an der Philips-Heißprese hergestellten Proben ( $\varnothing 10 \text{ mm}$ ) hatten nur eine Länge von etwa 8 mm. Die meisten Stäbchen hatten einen ungefähr quadratischen Querschnitt z.B.  $q = 2 \times 2$  oder  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Der elektrische Widerstand wurde nach der Vierpolmethode mit einer Kelvinbrücke gemessen. Der Strom der stabilisierten Spannungsquelle fließt über Kupferelektroden an den Stirnflächen durch die Probe. Der Potentialunterschied wurde über zwei Schneiden in Form von Rasierklingen mit veränderlichem aber definiertem Abstand an einer zu den Stirnflächen senkrechten Fläche abgegriffen. Der spezifische Widerstand ergibt sich aus den gemessenen Größen Widerstand  $R = U/I$ , Abstand der Potentialabgriffe  $L$  und Querschnitt  $q$

$$\mathcal{Q} = R \cdot q/L \quad (5.10)$$

Diese Gleichung gilt exakt nur, wenn L viel kleiner als die Gesamtlänge l ist, so daß die Stromdichte in der Nähe der Potentialabgriffe über den ganzen Querschnitt konstant und parallel zur Längsachse der Probe gerichtet ist. Bei kurzen und dicken Proben ist jedoch die Stromlinienverteilung auch in der Mitte der Probe nicht mehr homogen. Nach Beziehung (5.10) erhält man in diesem Fall einen scheinbaren, geometrieabhängigen spezifischen Widerstand

$$\mathcal{Q}_s = R \cdot q/L, \quad (5.11)$$

der sich bei Verwendung "punktförmiger" Strom- und Potentialkontakte [343] vom wirklichen Widerstand

$$\mathcal{Q} = R \cdot 2\pi \cdot L \cdot F \quad (5.12)$$

unterscheidet, wobei F der Korrekturfaktor ist. Im ungünstigsten Fall gilt im Experiment Gl. (5.11), d.h. der Faktor F gibt das maximal mögliche Verhältnis

$$\mathcal{Q}_s/\mathcal{Q} = q \cdot (2\pi L^2 \cdot F)^{-1} \quad (5.13)$$

an, das aus der Kombination von (5.11) und (5.12) entsteht. Aus (5.13) folgt, daß F unabhängig von R ist. Stephens u.a. [344] haben für diese Art der Kontaktierung nach einer Greenfunktionen-Methode die Korrekturfaktoren berechnet und das Ergebnis für verschiedene Verhältnisse Länge l zu Breite b zu Dicke d grafisch als Funktion des relativen Potentialabstandes L/l dargestellt. Diese Kurven dienten als Grundlage für grafische Darstellungen von  $\mathcal{Q}_s/\mathcal{Q}$  als Funktion von L/b für d=b mit verschiedenen Parametern L/l. Als Dicke ist hier die Dimension definiert, die die Fläche mit den Potentialabgriffen von den gegenüberliegenden Flächen durch den Abstand d trennt.

Die Leitfähigkeitsproben wurden auf die Notwendigkeit einer Korrektur überprüft. Nur in den Fällen, in denen es nicht möglich war, relativ lange Stäbchen mit ungefähr quadratischem Querschnitt herzustellen, mußten die Meßwerte um 0,5 bis maximal 10% korrigiert werden. Dies betrifft vor allem die wenigen aus 10 mm Ø-Preßlingen hergestellten kleinen Stäbchen. Die Stromstärke wurde auf maximal 7A begrenzt, um eine durch Temperaturerhöhung erzeugte Widerstandsänderung zu vermeiden.

Der gesamte Meßfehler liegt in dem relativ großen Bereich von 0,5-10% je nach Probengeometrie und Übergangswiderständen. Er setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta L}{L}$$

Der Fehler in der Querschnittsmessung  $\Delta b/b + \Delta d/d$  ist, wie schon bei der Dichtebestimmung abgeschätzt, kleiner oder gleich 1% und in der Abstandsmessung  $\Delta L/L$  0,5 bis 2%. Die Ungenauigkeit bei der Widerstandsbestimmung  $\Delta R/R$  hat zwei Ursachen, erstens der Fehler der Meßbrücke, der kleiner als 0,1% ist, zweitens der durch ungleiche Kontaktübergangswiderstände verursachte Fehler, der nur durch wiederholte Messungen miterfaßt und reduziert werden kann. Er schwankt bei etwa 5 Einzelmessungen zwischen 1 und 10% je nach Oberflächenbeschaffenheit und Geometrie der Probe. Neben diesem Meßfehler muß die durch restliche Probeninhomogenität bedingte Abweichung berücksichtigt werden. Die spezifischen Widerstände verschiedener Stäbchen aus einem Preßling stimmten jedoch in der Regel innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Der typische Gesamtfehler beträgt etwa 4%. Der Widerstand hängt zusätzlich von der Porosität der Preßlinge ab. Deshalb wurde die Dichte mehrerer Leitfähigkeitsproben nochmals durch Wiegen und Ausmessen der Stäbchen bestimmt, sie ist durchschnittlich 1% geringer als die nach der Auftriebsmethode bestimmte Dichte. Die Werte liegen zwischen 90 und 100% mit einem Fehler zwischen 0,5 und 5% je nach Größe der Probe, ausgenommen die sehr poröse Probe 0/1, die nur eine theoretische Dichte von 64% hat. Die Dichteschwankungen für Stäbchen aus den gleichen Preßlingen war kleiner als 2,5%.

Um den Einfluß der Porosität  $P$  auf den spezifischen Widerstand zu bestimmen, wurde der allgemeine Ansatz [345] für isolierte Poren verwendet, der den gemessenen Widerstand  $Q$  mit dem Widerstand des Stoffes  $Q_0$  verknüpft:

$$Q_0 = Q \cdot (1-P)^n$$

In der Literatur [21, 39] werden für den Exponent  $n$  empirische Werte zwischen 1,5 und 3,5 angegeben.  $n$  hängt von der Verteilung, Form und Orientierung der Poren ab, was hier aber quantitativ nicht erfaßbar ist. Für den Idealfall statistisch verteilter kugelförmiger Poren, deren Durchmesser klein gegen die Abmessungen der Proben und deren Gesamtvolumen klein gegenüber dem Probenvolumen ist, geht  $n$  gegen 1.  $n$  nimmt mit dem Korngrenzenanteil der Porosität und der Abplattung bzw. Streckung der Poren zu. Samsonov u.a. haben für unter bestimmten Bedingungen [39] heißgepreßtes HfC  $n = 1.64$  gefunden, was auf eine nahezu sphärische Form der Poren ( $n = 1,5$ ) schließen läßt.

### "Stöchiometrische Karbide" der Reihen 0, 1, 5 und 10

In Abb. 5.31 ist der spezifische elektrische Widerstand  $\rho_0$  der nahezu stöchiometrischen HfC-Heißpreßlinge als Funktion der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z \leq 0,12$  dargestellt. Wird für den Stereometriefaktor  $n = 2,0$  gewählt, liegen die korrigierten Meßwerte der Proben der Reihen 0 und 1<sup>+) zusammen mit dem Wert der sehr porösen Probe 0/1 ( $D_T = 0,624$ ) etwa auf einer Geraden. Eine genaue Angabe von  $n$  ist schon wegen der verschiedenen Heißpreßbedingungen und Ausgangsstoffe nicht möglich. Jedoch ändert ein Fehler z.B. von 25% in  $n$  die Widerstandswerte der Proben um weniger als 5%, da die Porosität - ausgenommen Probe 0/1 - im Durchschnitt nur ungefähr 5,5% beträgt.</sup>

Die Streuung der Meßpunkte der Reihen 0 und 1 rührt im wesentlichen von der Schwankung in der kleinen Leerstellenkonzentration  $v$  her. Im Mittel haben die Proben  $\bar{v} = 1,4\%$  Leerstellen. Die an die Meßpunkte angepaßte unterbrochene Gerade schneidet die Ordinate bei  $\rho_0 = 59 \mu\Omega \text{ cm}$ ; diesem Wert entspricht theoretisch die Zusammensetzung  $\text{HfC}_{0,986}$ . Die aus HfC(7) hergestellten Karbidproben der Reihe 5 bzw. 10 sind exakt stöchiometrisch - abgesehen vielleicht von der Probe 5/10 - und besitzen deutlich kleinere Widerstandswerte  $\rho_0$ , die wieder für  $n = 2,0$  aufgetragen sind. Die durch die Meßpunkte gelegte durchgezogene Gerade ist zur oberen unterbrochenen Geraden parallel verschoben. Daraus folgt für reines stöchiometrisches Karbid  $\text{HfC}_{1,00}$  der Wert  $\rho_0 = 35 \pm 4 \mu\Omega \text{ cm}$ . Er liegt an der Grenze der älteren Literaturwerte nach Tab. 2.8  $\bar{39}$ , 40, 54, 149, 151 $\bar{7}$  und stimmt gut überein mit zwei neueren Untersuchungen:  $\rho_0 = 39 \mu\Omega \text{ cm}$   $\bar{88}$  $\bar{7}$  und  $37 \mu\Omega \text{ cm}$   $\bar{17}$  $\bar{7}$ . Clinard u.a.  $\bar{152}$  $\bar{7}$  und Brown u.a.  $\bar{180}$  $\bar{7}$  geben geringere Werte für  $\rho_0$  an, 27,5 bzw. 24,6  $\mu\Omega \text{ cm}$ , die ungefähr gleich dem von Adams u.a.  $\bar{179}$  $\bar{7}$  an einer reinen, 1,3 g/o Graphit enthaltenden HfC-Probe gemessenen Widerstand sind.

Inwieweit der Sauerstoff nach Abb. 5.31 den Widerstand stärker erhöht als der Stickstoff, läßt sich hier wegen der im folgenden Abschnitt untersuchten starken Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration und der geringen absoluten Sauerstoffkonzentration nicht genau feststellen.

---

<sup>+) Die Ausgangspulver der beiden Reihen HfC(4) und HfC(5) haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung - abgesehen von einem in HfC(4) erhöhten Gehalt an Sauerstoff, der nach Gitterkonstantenvergleich teilweise nicht im Gitter gelöst, sondern vermutlich an Eisen und weiteren Verunreinigungsmetallen gebunden ist.</sup>

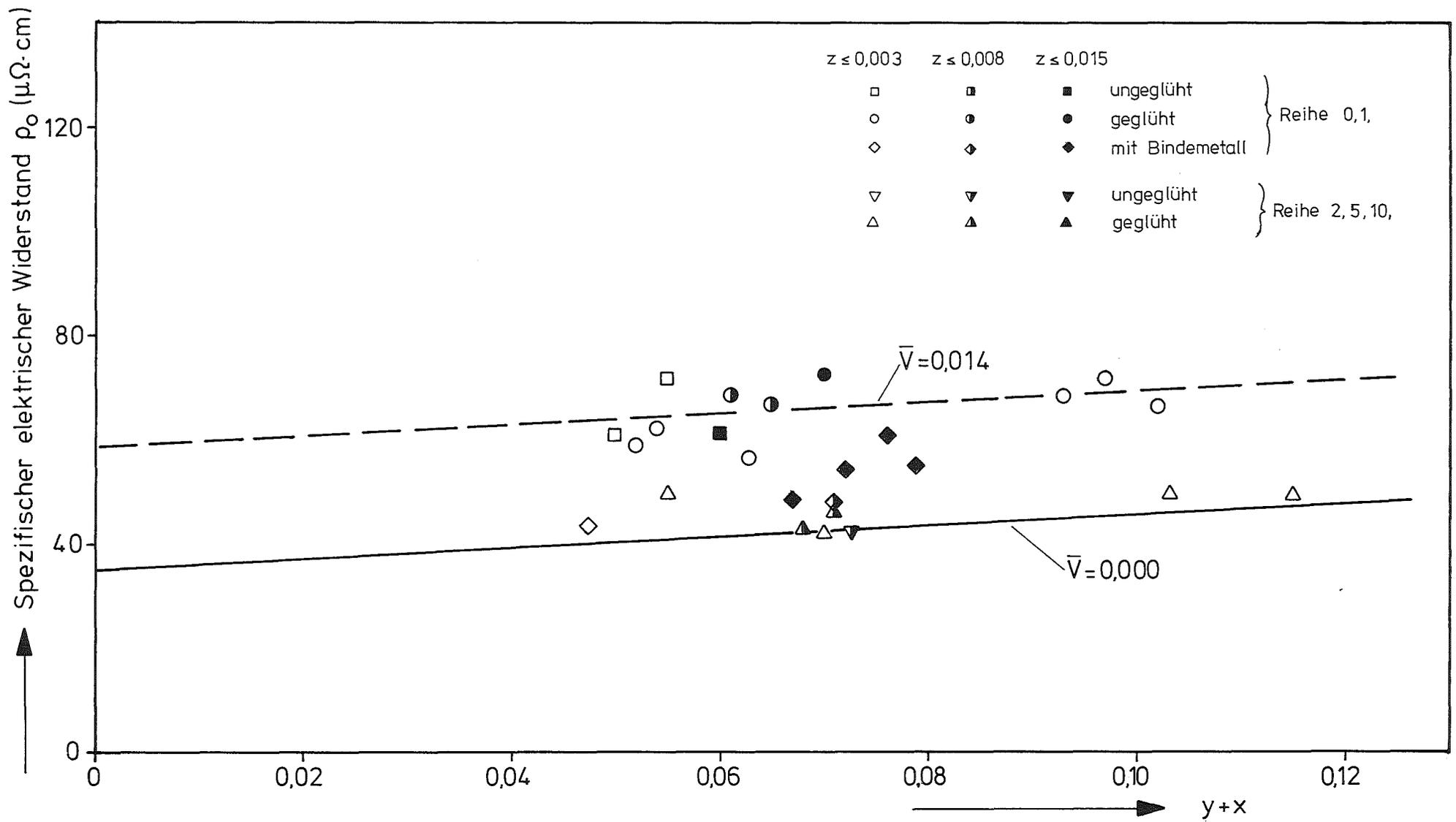


Abb. 5.31: Spezifischer elektrischer Widerstand von "stöchiometrischen Karbiden"  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  als Funktion der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$ .

Der Widerstand der bindemetallhaltigen Proben (0,25 - 1,1 g/o Mn, Fe, Co) liegt zwischen beiden Geraden. Die Leerstellenkonzentration schwankt zwischen 0 und 1%. Zwischen Widerstand und Bindemetallkonzentration besteht keine eindeutige Beziehung; vermutlich, weil die Bindemetallverteilung wegen unterschiedlicher Korngrößenverteilung und Korngrenzenformen in diesen Proben verschieden ist und innerhalb einer Probe etwas inhomogen ist, was darüber hinaus zu nicht repräsentativen Analysenwerten führen kann. Zusätzlich beeinflusst eine Reaktion des Bindemetalls mit HfC und den Nichtmetallen den Widerstand. Die Probe O/8 z.B. besitzt unter diesen Proben die geringste Leitfähigkeit trotz höchster Fe-Konzentration von 1,15 g/o. Andererseits ist ihre Gitterkonstante wesentlich größer, als der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration entspricht, woraus man schließen könnte, daß der "überschüssige" Stickstoff und Sauerstoff mit dem Eisen reagiert haben. Diese Untersuchungen zeigen vor allem, daß die Änderung des spezifischen Widerstands mit der Bindemetallkonzentration relativ klein ist. Somit ist ein Einfluß von Bindemetallresten in den Proben mit Ausgangskonzentrationen von weniger als 0,1% auf die Leitfähigkeit als Funktion der Nichtmetallkonzentration völlig zu vernachlässigen.

#### Unterstöchiometrische Karbide der Reihen 1,5, 6, 7, 8, 10, 11 und 12

Abb. 5.32 zeigt die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes mit der Leerstellenkonzentration bei kleinem, für jede der drei Versuchsreihen konstanten Stickstoff- und Sauerstoffgehalt analog zu Abb. 5.2 und 5.22. Da diese Proben weniger als 4% Porosität haben, ergibt die Dichtekorrektur nur geringfügig kleinere Werte.

Der Widerstand steigt zunächst proportional zur Leerstellenkonzentration steil an. Bei Erzeugung von nur 6% Leerstellen schnellert er auf den vierfachen Wert hoch und nimmt für  $v > 0,006$  mit allmählich abflachender Steigung bis zum Sättigungswert  $\rho_{\max} = 212 \mu\Omega \text{ cm}$  zu, der bei  $v \approx 0,24$  nahezu erreicht ist und bis zur Phasengrenze ( $v = 0,35$  für  $y+z = 0,055$ ) konstant bleibt. Der Widerstand der zweiphasigen Probe  $\rho(\text{HfC}_{\min} - \alpha\text{Hf}) = 178 \mu\Omega \text{ cm}$  ist etwas geringer im Einklang mit dem Widerstandswert für reines Hf-Metall  $\rho_0(\text{Hf}) = 32,3 \mu\Omega \text{ cm}$  [327] nach Tab. 2.8.

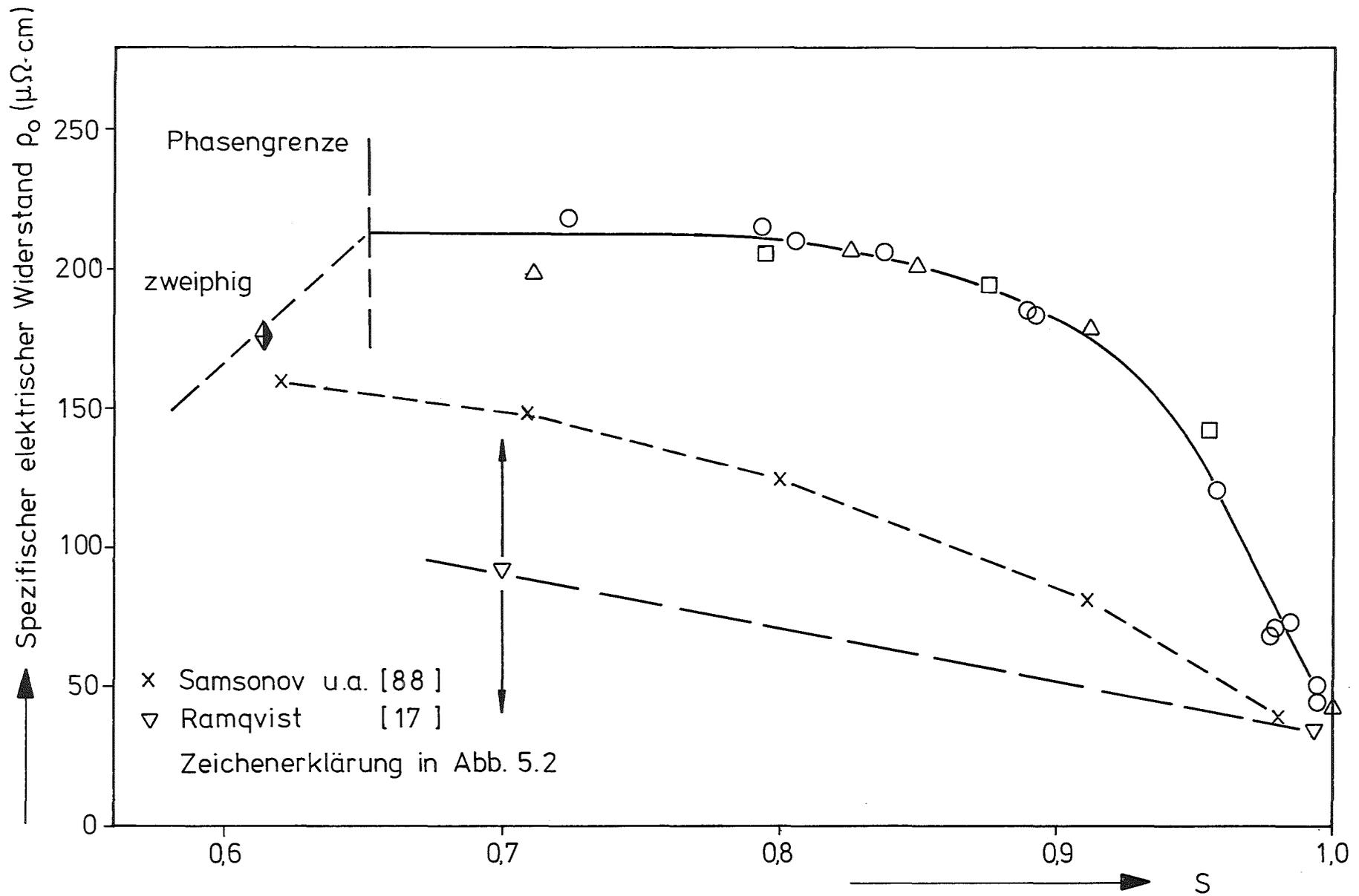


Abb. 5.32: Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_0$  von Karbiden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  als Funktion des Nichtmetallgehaltes S für konstante Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $y+z$ .

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß an die Meßpunkte aller Proben praktisch unabhängig von ihrer Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration  $0,050 \leq y+z \leq 0,105$  eine einzige Kurve angepaßt werden kann im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Mikrohärtigkeit in Abb. 5.22 und besonders für die Gitterkonstanten in Abb. 5.2.

Höchstens im Bereich des steilen Anstiegs für kleine Leerstellenkonzentrationen in Abb. 5.32 ist der (geringe) Unterschied im Stickstoff- und Sauerstoffgehalt noch als Streuung um den Mittelwert bemerkbar. Während beim Gitterparameter durch Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigung die Leerstellenabhängigkeit stark abgefälscht wird und bei der Mikrohärtigkeit die relativ schwache Abhängigkeit von Verunreinigungen mit der Leerstellenkonzentration eher zunimmt, überwiegt beim elektrischen Widerstand nach Abb. 5.31 und 5.32 die Leerstellenempfindlichkeit bei weitem den Einfluß von Stickstoff und Sauerstoff. Z.B. übt bei ungefähr stöchiometrischem HfC 1% Leerstellen die gleiche Wirkung aus wie 14% Stickstoff.

Damit entfällt das Argument von Golikova u.a. [153] für die von ihnen gemessene entgegengesetzte Abhängigkeit des elektrischen Widerstands mit absolut viel zu hohen Werten, wonach Stickstoff und vor allem Sauerstoff die Messungen der übrigen Autoren verfälscht hätten. Samsonov u.a. [88] haben in einer neueren Arbeit für  $TiC_x$  und  $ZrC_x$  einen mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration linear abnehmenden Widerstand gefunden. Angaben über Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration fehlen. Für HfC<sub>x</sub> haben sie lediglich einige Werte für verschiedene Kohlenstoffgehalte ebenso wie Ramqvist [17] tabellarisch angegeben. Diese Punkte sind zum Vergleich in Abb. 5.32 miteingezeichnet. Die kleineren Werte von Samsonov u.a. sind vermutlich durch erhebliche, mit zunehmender Stickstoff- und Sauerstoffgehalte bedingt, die den Gesamtnichtmetallgehalt entsprechend erhöhen und damit die Punkte nach rechts verschieben würden.

### Stöchiometrische Karbonitride der Reihen 3, 5, 6 und 14

Der Widerstand der nahezu stöchiometrischen Karbonitride der Reihen 3, 5, 6 und 14 ist in Abb. 5.33 als Funktion der relativen Nichtmetallkonzentration  $(y_M+z_M)/S_M$  angegeben. Der Widerstand der Karbonitridproben der Reihe 5 steigt zunächst mit dem Stickstoffgehalt in ähnlicher Weise wie die Mikrohärtigkeit an, erreicht den Maximalwert  $48 \pm 3 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $(y_M+z_M)/S_M = 0,30$  und fällt dann linear bis zum Nitrid auf den Wert  $16 \pm 2 \mu\Omega\text{cm}$  ab. Gleichzeitig erhöht sich mit dem Stickstoffgehalt auch der Sauerstoffgehalt, der im stickstoffreichen Gebiet vor allem in Form nichtleitender Oxidphasen ( $\text{Hf}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  und  $\text{HfO}_2$ ) vorliegt. Um den Einfluß dieser zum großen Teil in den Korngrenzen konzentrierten Oxidphasen auszuschließen oder zumindest zu verringern, sind die sauerstoffreichen Proben mehreren reduzierenden Glühungen unterworfen worden. Durch die hohe Dichte der Proben war die Reduktion oder Verdampfung der Oxidphasen sehr erschwert. Die Leitfähigkeit der nachbehandelten - besonders gekennzeichneten - Proben hat entsprechend der mehr oder weniger vollständigen Reduktion bzw. Auflösung dieser Phasen zugenommen.

Bei der sauerstoffreichsten Karbonitridprobe (5/2W, durch Pfeil markiert) konnte durch Hinzuzählen des etwa 6% betragenden Oxidphasenanteils zur Porosität (~3,5%) die oxidbedingte Widerstandserhöhung berücksichtigt werden. In einer weiteren stickstoffreichen Probe 5/33VG bewirkte die einer Vakuumglühung (15 h, 2100 °C) folgende Stickstoffglühung (15 h, 2100 °C, 1 at  $\text{N}_2$ ) die Bildung einer Nitridschicht an den Kornrändern und damit eine wesentliche Leitfähigkeitserhöhung.

Diese Beispiele erhellen den Einfluß von Korngrenzen und Korngrenzschichten auf die elektrische Leitfähigkeit. Die durchgezogene Kurve (Reihe 5) ist an diejenigen Meßpunkte angepaßt, die nicht wesentlich durch die Oxidphasen beeinflusst sind. In den Nitriden ist die Störung durch den Sauerstoff besonders hoch. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Meßwerte der am besten leitenden Nitridproben mit dem geringsten Oxidphasenanteil eingetragen.

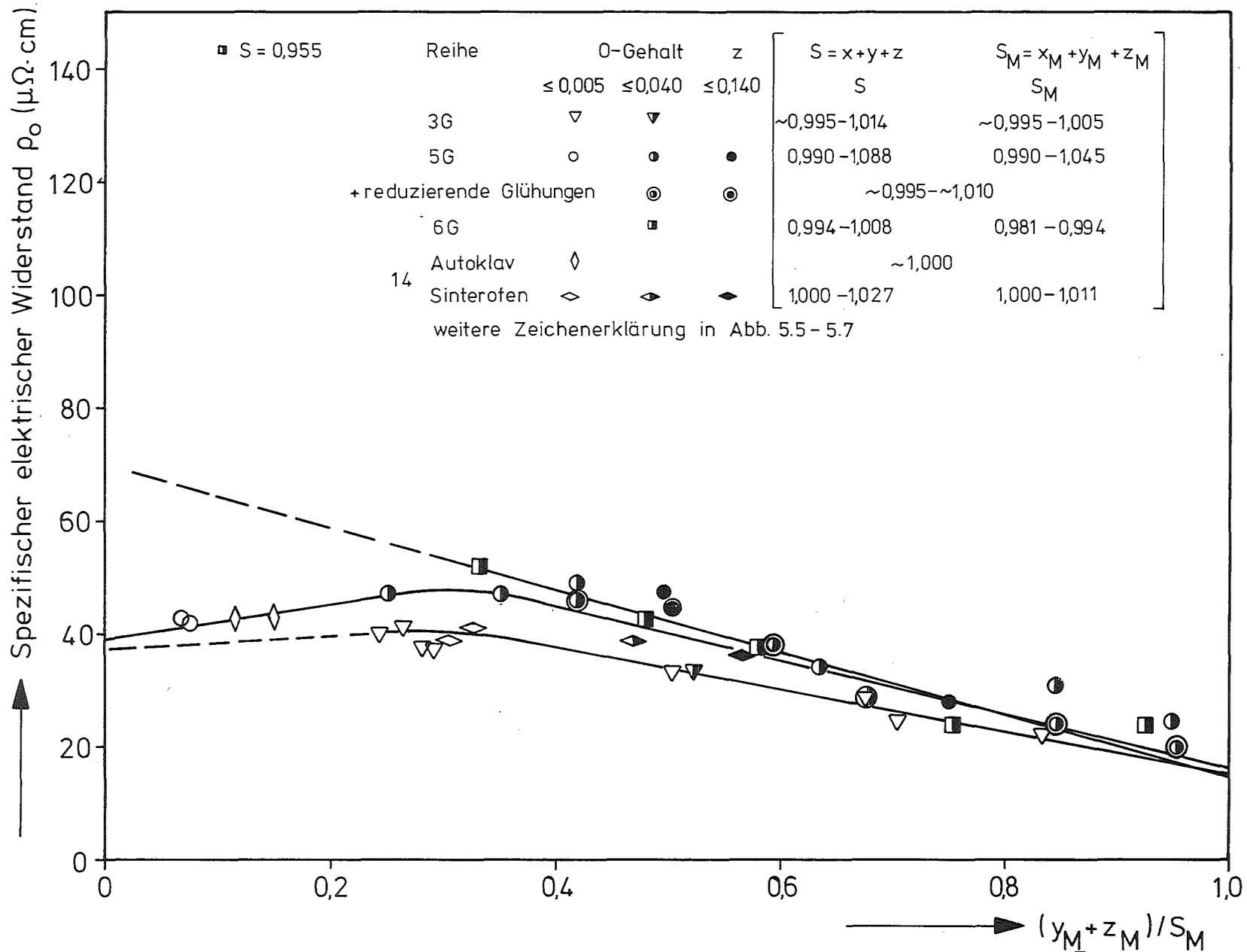


Abb. 5.33: Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_0$  von Karbonitriden der Reihen 3, 5, 6 und 14 als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $(y_M+z_M)/S_M$ .

Die wegen der kleinen Probenabmessungen relativ ungenaueren Widerstandswerte der praktisch sauerstofffreien Karbonitride der Reihe 3G sind kleiner als die entsprechenden Werte der Reihe 5G. Insbesondere ist das fast an der gleichen Stelle  $(y_M+z_M)/S_M = 0,030$  gelegene Maximum abgeflacht, was wahrscheinlich dem geringen Sauerstoffgehalt und vielleicht bei 2 Proben ( $(y_M+z_M)/S_M = 0,29$ ) zusätzlich feinen Graphitausscheidungen zu verdanken ist. Die Leitfähigkeitswerte der sauerstofffreien Proben der Reihe 14 sind aus den gleichen Grund relativ groß. Bei den stickstoffreicheren Proben ist ebenfalls deutlich die Zunahme des Widerstandes durch den Sauerstoffeinfluß festzustellen. Die zwischen den Werten der Reihe 3G und 14 interpolierte Kurve dürfte ungefähr der Konzentrationsabhängigkeit der reinen Karbonitridverbindung entsprechen. Die Extrapolation auf reines Nitrid ergibt den Wert  $\rho_0(\text{HfN}) = 15 \pm 5 \mu\Omega\text{cm}$ . Es ist schwer abzuschätzen, welche Wirkung der im Gitter gebundene Sauerstoff relativ zum Stickstoff auf die Leitfähigkeit der Karbonitride ausübt, da die Matrixsauerstoffkonzentration i.a. sehr klein ist. Beim Vergleich mit dem Verlauf der Mikrohärtigkeit fällt auf, daß die Extremwerte zwar im gleichen Bereich liegen, aber das Widerstandsmaximum doch eindeutig weiter links bei kleinerem Stickstoffgehalt erreicht wird.

Die Proben der Reihe 6G - ausgenommen die Karbidprobe 6/10G - haben höhere Widerstände im Vergleich zu Reihe 3G/14 und auch Reihe 5G im kohlenstofffreien Gebiet, da mit zunehmendem C-Gehalt der Einfluß der Leerstellen ansteigt. Wenn ausgehend vom reinen Nitrid,  $\rho_0 = 14,5 \pm 4 \mu\Omega\text{cm}$ , die durch die Meßpunkte gelegte Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate fortgesetzt wird, folgt für das reine Karbid  $\text{HfC}_x$  der Widerstandswert  $70 \mu\Omega\text{cm}$ , was einer Leerstellenkonzentration von etwa 2% entspricht. Das bedeutet, daß schon durch sehr geringe Leerstellenkonzentrationen  $v$  das Maximum verschwindet in Übereinstimmung mit dem steilen Anstieg des Widerstands als Funktion von  $v$  in Abb. 5.32. Zum Beispiel ist der Widerstand der Karbidprobe 6/10G mit einer Stöchiometrieabweichung von 4,5% etwa dreimal so hoch wie der des stöchiometrischen Karbids.

### Unterstöchiometrische Karbonitride der Reihen 7, 8, 11 und 12

Der Verlauf des Widerstands der vier unterstöchiometrischen Karbonitridreihen 7, 8, 11 und 12 ist in Abb. 5.34 wiedergegeben. Daraus geht folgendes hervor:

- 1.) Der Widerstand nimmt bei gleicher Gesamtnichtmetallkonzentration ungefähr proportional zur relativen Stickstoffkonzentration ab. Abweichung von der Geraden sind im wesentlichen durch "Stöchiometrieabweichungen" sowie durch die Sperrwirkung der Oxidphasen in den Korngrenzen verursacht. Diese Schwankungen sind besonders stark in der Reihe 7G wegen der hohen Empfindlichkeit gegenüber Nichtmetalldefektänderungen und der damit zusammenhängenden Leitfähigkeitsänderungen der Korngrenzschichten durch die Verteilung der Oxidphasen und die Wärmebehandlung von unterstöchiometrischen Proben.
- 2.) Die metallreichen zweiphasigen Proben der Reihe 12 haben einen nahezu konstanten Widerstandsverlauf. Der Widerstand der Nitridprobe 12/0, die hauptsächlich aus der  $\gamma$ -Phase besteht, ist etwa 30% höher, und den der Probe 12/0V, die vorwiegend aus  $\alpha$ -Hf und  $\epsilon$ -Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub> besteht, ist etwa 2,2 mal höher als der Durchschnittswert  $\bar{\rho}_0 = 190 \mu\Omega\text{cm}$  in der Nähe der Phasengrenze.
- 3.) Mit zunehmender Leerstellenkonzentration wächst nach Abb. 5.33-34 der Widerstand zuerst sehr steil an, auf der Karbidseite bis zum fünffachen, auf der Nitridseite sogar bis zum sechsfachen der stöchiometrischen Werte bei Bildung von 10% Leerstellen. Bei Verdoppelung der Leerstellen auf 20% ändert sich entsprechend Abb. 5.32 der Karbidwiderstand nur noch schwach um 15%, dagegen verdoppelt sich fast der Nitridwiderstand. Das heißt, die Steigung der Geraden wird flacher, und die Geraden drängen sich im Karbidgebiet zusammen. Bei weiterer Leerstellenzunahme um 10 auf 30% ist beim Karbid der Sättigungswert und beim Nitrid die Phasengrenze und damit der Grenzwiderstand als Maximalwert  $\rho_{0 \max} (\text{HfN}_{0,73}) \approx 200 \mu\Omega\text{cm}$  erreicht.

Der spezifische elektrische Widerstand nimmt also im gesamten ternären Bereich Werte zwischen  $15 \mu\Omega\text{cm}$  für stöchiometrisches Nitrid und  $212 \mu\Omega\text{cm}$  für unterstöchiometrisches Karbid HfC<sub>0,65-76</sub> an.

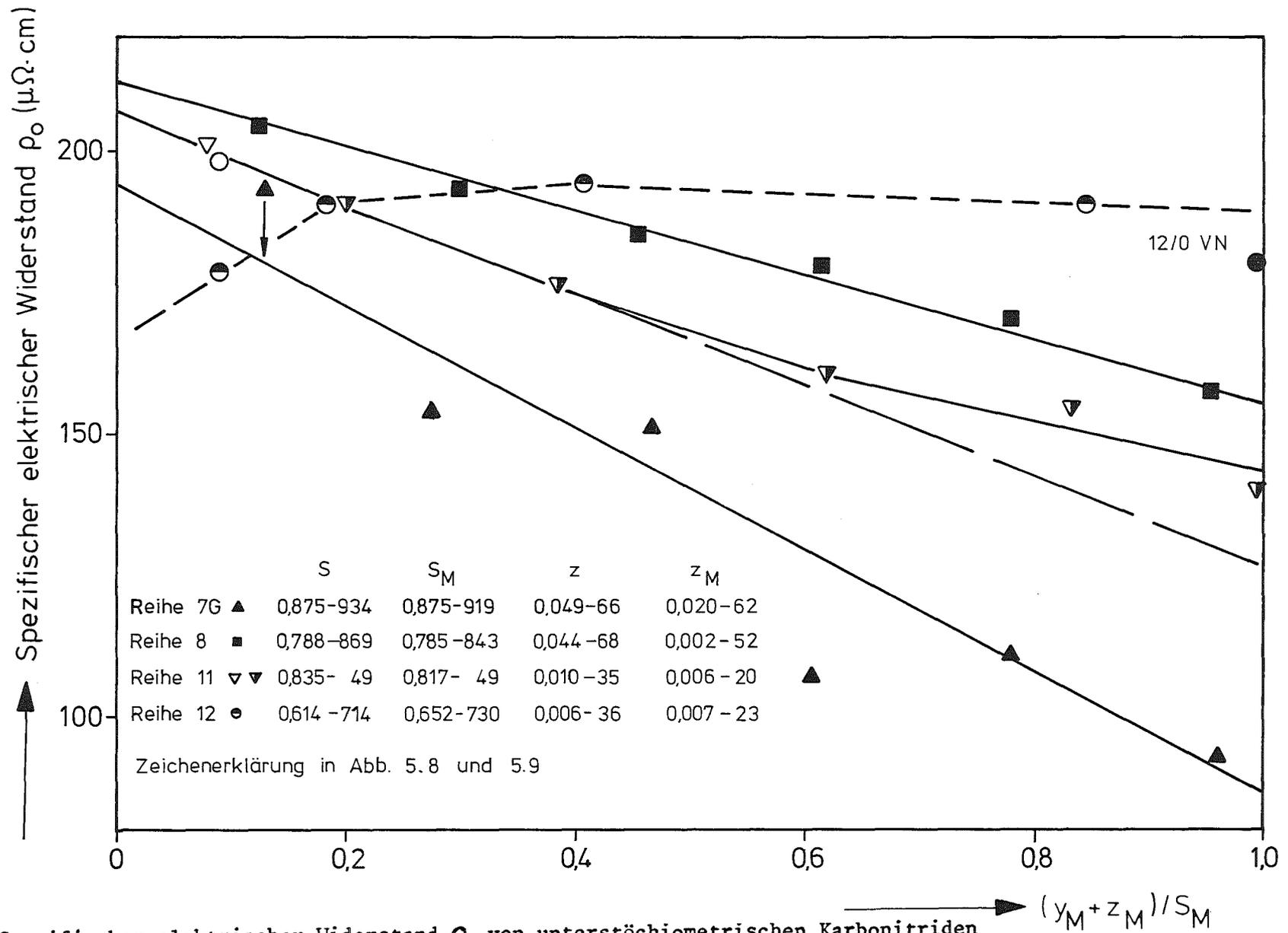


Abb. 5.34: Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_0$  von unterstöchiometrischen Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  der Reihen 7, 8, 11 und 12 als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $(y_M + z_M) / S_M$ .

### Nitride

Der spezifische elektrische Widerstand der Nitride ist in Abb. 5.35 als Funktion der Gesamtnichtmetallmatrixkonzentration  $S_M$  bei kleinem Kohlenstoff- ( $x < 0,072$ ) und Sauerstoffgehalt ( $z_M < 0,036$  (0,156)) dargestellt. Der Widerstand besitzt ein Minimum für die stöchiometrische Zusammensetzung. Für  $0,8 < S_M < 1,0$  nimmt der Widerstand etwa proportional zur Leerstellenkonzentration und für  $S_M < 0,8$  vermutlich mit abnehmender Steigung bis zur (unterstöchiometrischen) Phasengrenze zu, u.a. weil für die Ordnungsstruktur  $\left\{ \text{-Hf}_4\text{N}_3 \right\}$  ein wesentlich höherer Widerstand als der linear extrapolierte Widerstand in Abb. 5.35 zu erwarten ist.

Mit wachsendem Sauerstoffgehalt weichen die Widerstandswerte nach oben ab. Der Widerstand der Oxinitridprobe 12/OVN ist mehr als doppelt so hoch im Vergleich zu den sauerstoffarmen Proben gleicher Leerstellenkonzentration.

Auf der anderen Seite nimmt der Widerstand der überstöchiometrischen Proben ebenfalls mit zunehmender Stickstoffüberschußkonzentration, d.h. zunehmender Metall-Leerstellenkonzentration zu. Der Widerstand einer überstöchiometrischen Probe, deren Sauerstoff überwiegend im Gitter gebunden ist, ist sogar kleiner, als dem ungefähren Verlauf der interpolierten Kurve entspricht. Aus dem Vergleich mit Abb. 5.33 folgt, daß die Oxidphase ( $\approx 1\%$ ) bei diesen relativ sauerstoffarmen Proben den Widerstand um etwa  $5-8 \mu\Omega\text{cm}$  erhöht. Das bedeutet, die Widerstandskurve würde in diesem Bereich um  $5-8 \mu\Omega\text{cm}$  tiefer liegen und damit der Widerstand im Gebiet  $1,00 < S_M < 1,10$  praktisch unabhängig vom gelösten Sauerstoffgehalt  $z_M$  sein.

### Karboxide

Um den Einfluß des Sauerstoffs auf die Leitfähigkeit, insbesondere von Karbiden festzustellen, wurde der Widerstand als Funktion des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts  $z_M + y_M$  bei konstantem kleinem Stickstoffgehalt  $y_M$  analog zur Mikrohärtigkeit (Abb. 5.30) oder des Gitterparameters (Abb. 5.11) in Abb. 5.36 aufgetragen. Der Widerstand steigt mit der Sauerstoffkonzentration bei abnehmender Steigung bis zur Phasengrenze auf knapp den dreifachen Wert an. Die Meßwerte sind wegen der nicht leitenden Oxidphase überhöht. Die unterbrochene Linie stellt etwa den Verlauf in Abhängigkeit von dem im Gitter gelösten Sauerstoff dar.

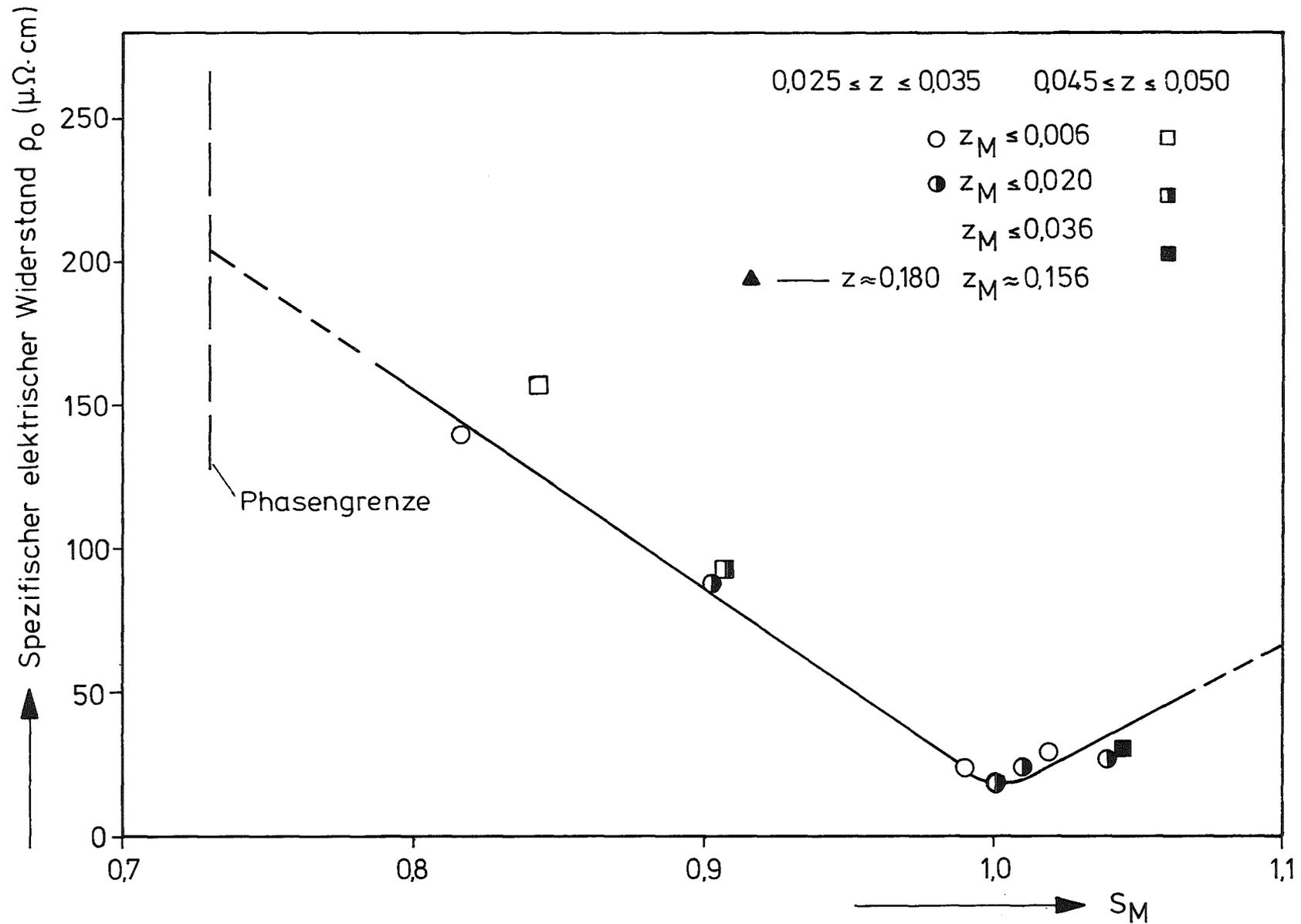


Abb. 5.35: Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_0$  von Nitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  als Funktion der Gesamtnichtmetallmatrixkonzentration  $S_M$ .

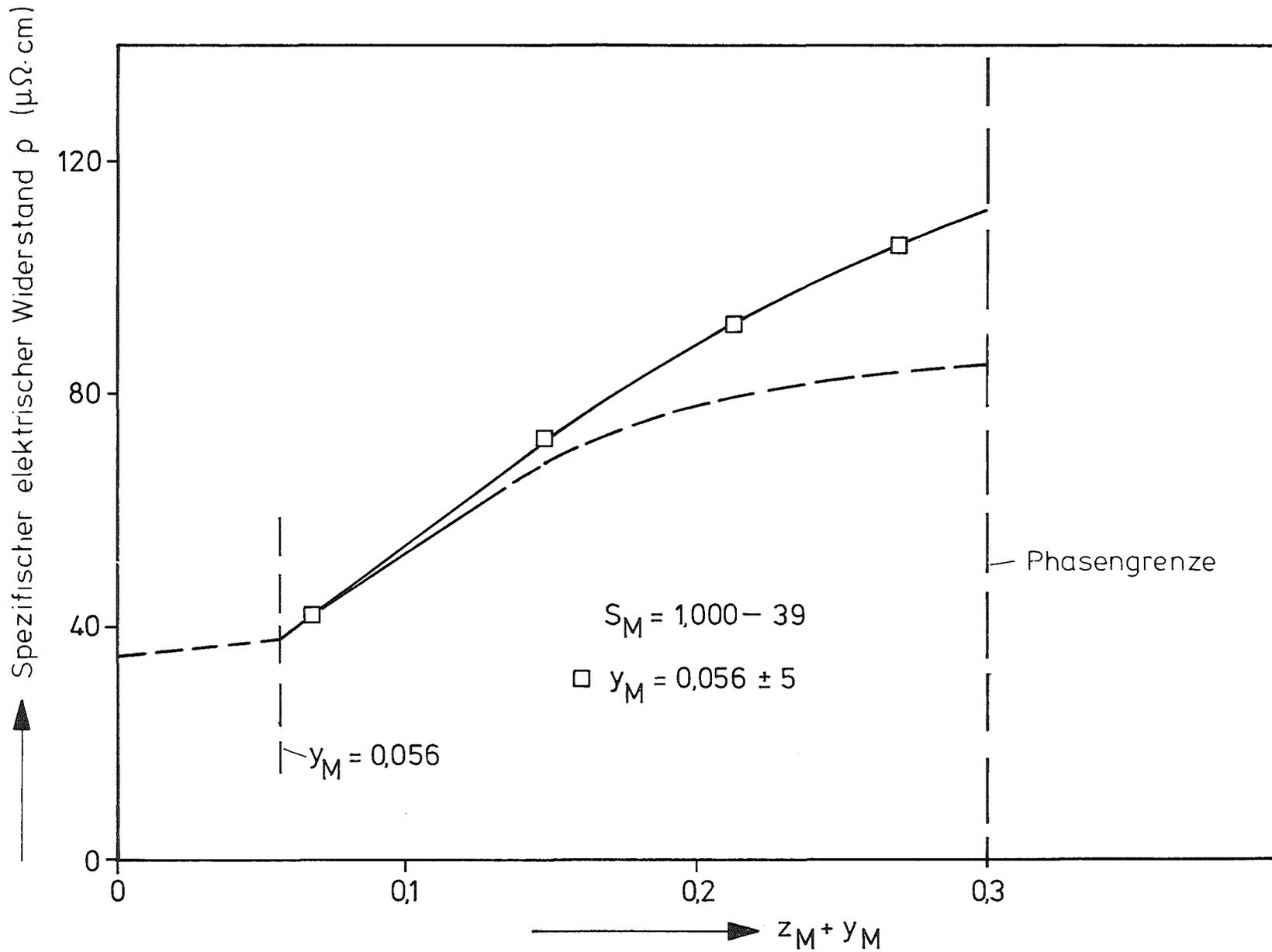


Abb. 5.36: Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_0$  von Karboxiden  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  als Funktion der Nichtmetallmatrixkonzentration  $z_M + y_M$ .

Das heißt, der Widerstand strebt bis zur Phasengrenze einem Sättigungswert zu,  $\rho_o = 85 \pm 15 \mu\Omega\text{cm}$  entsprechend dem Verlauf der Mikrohärtigkeit in Abb. 5.30. Dieser Sättigungswert ist immer noch mehr als doppelt so hoch wie der Widerstand des reinen Karbids  $\rho_o = 35 \pm 4 \mu\Omega\text{cm}$ . Unter Einschluß dieses Ergebnisses ist zu vermuten, daß der im Gitter gelöste Sauerstoff im gesamten stöchiometrischen Karbonitridbereich den Widerstand beträchtlich erhöht, wenn auch die Wirkung mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Dabei muß die geringe Überstöchiometrie der Karboxide  $S_M = 1,000 \rightarrow 1,039$  berücksichtigt werden.

## 6. Schlußfolgerungen

Durch Vergleich der in Abhängigkeit von der Nichtmetall- und Leerstellenkonzentration untersuchten Eigenschaften von Hf-Karbonitriden, Oxikarbiden und Oxinitriden und durch Vergleich mit verwandten Verbindungen in den Systemen Ti-C-N-O und Zr-C-N-O soll festgestellt werden, in welchem Maße gleichzeitig bzw. nahezu unabhängig voneinander durch Ausschöpfung des gesamten ternären Löslichkeitsbereichs verschiedene Eigenschaften variiert und wie diese Eigenschaften durch Austausch der Nichtmetallkomponenten oder durch Defektgitterbildung in einer bestimmten Richtung beeinflußt werden können.

Zweitens soll geprüft werden, ob qualitative Aussagen über die Änderung der Bindungsverhältnisse mit der Zusammensetzung getroffen werden können, insbesondere, ob ein Zusammenhang besteht zwischen Extremwerten von Eigenschaften und theoretischen Aussagen verschiedener Modelle [268, 273, 283, 296, 300] über das Auftreten maximaler Bindungsenergien für minimale Elektronenzustandsdichten an der Fermigrenze in einem bestimmten Bereich der Valenzelektronenkonzentration VEK zwischen 8 und 8,5 und inwieweit der Parameter VEK beim Übergang von der stöchiometrischen Zusammensetzung bis zur Grenzzusammensetzung des Homogenitätsbereichs durch Erzeugung von Leerstellen als Bezugskriterium brauchbar bleibt.

### 6.1 Eigenschaften von Hafniumkarbid im Homogenitätsbereich

Ramqvist [183] hat angedeutet, daß das Gitterparametermaximum im Homogenitätsbereich der 4a-Karbide durch Überlagerung zweier entgegengesetzter Kräfte gedeutet werden kann:

- 1.) Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Bindungsfestigkeit in ähnlicher Weise wie die Mikrohärtigkeit (Abb. 5.22) zu. Diese Bindungskraft versucht das Gitter zusammenzuziehen.
- 2.) Die dem Raumbedarf der Kohlenstoffatome entsprechende geometrische Kraft versucht das Gitter bei Auffüllung mit Kohlenstoffatomen aufzuweiten und geht etwa mit Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung in die Sättigung.

Da die absolute Abnahme des Gitterparameters im untersuchten Bereich  $0,65 \leq x \leq 1,00$  nur 0,35% beträgt - im Bereich des Maximums zwischen  $0,79 \leq x \leq 1,00$  ist sie praktisch Null (0,075%) - sollte die Anordnung der dichtest gepackten Metallatome und damit auch der Deformationsmechanismus beim Gleiten von Versetzungen  $\lceil 188 \rceil$  kaum geändert werden. Die Härte nimmt jedoch wegen der Abnahme der Peierlskraft mit zunehmender Leerstellenkonzentration bis zur Phasengrenze um etwa 21% ab. Ausgehend von der Betrachtung, daß zur Bewegung von Versetzungen M-C-Bindungen aufgebrochen werden müssen  $\lceil 188 \rceil$ , wird man diese Abnahme erwarten, da bei der Einführung von Leerstellen in das Kohlenstoffuntergitter die Zahl der Hf-C-Bindungen vermindert und damit die Versetzungsbewegung erleichtert wird. Daraus folgt, daß die Verringerung der Härte mit zunehmender Leerstellenkonzentration weitgehend durch die Lockerung der Bindung zwischen Metall- und Nichtmetallatom aufgrund der geringeren Zahl der Hf-C-Bindungen bestimmt ist.

In den stöchiometrischen 4a-Karbiden, die 8 Valenzelektronen besitzen (VEK=8), ist das bindende (2p+3d)-Band nahezu gefüllt  $\lceil 273, 283 \rceil$ ; die Fermigrenze liegt knapp unterhalb des Minimums der Zustandsdichte, dem eine Valenzelektronenkonzentration von  $VEK = 8,3 \pm 0,2$  entspricht. Abweichungen von der Stöchiometrie haben eine Abnahme von VEK im bindenden Teil des Valenzbandes und damit auch der Bindungsfestigkeit zur Folge, da mit der Absenkung der Fermienergie die Zustandsdichte zunimmt, vorausgesetzt, daß durch die Leerstellenkonzentration die Bandstruktur nicht entscheidend verändert wird.

Nach Rowcliffe  $\lceil 188 \rceil$  besteht für unterstöchiometrisches Titankarbid  $TiC_{0,8}$  eine schwache Neigung außer auf  $\{110\}$  - auch auf  $\{111\}$ -Ebenen zu gleiten, wie ausschließlich im duktilen "metallischen" TaC. Dies läßt vermuten, daß die kovalente Bindung etwa in dem Maß verringert wird, in dem der metallische Charakter zunimmt. Diese Tatsache steht im Einklang mit der bei  $HfC_x$  beobachteten Zunahme der Duktilität mit der Leerstellenkonzentration.

Gleichzeitig nimmt der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  mit der Leerstellenkonzentration bis  $v = 0,151$  um 6,7% zu, linear extrapoliert auf den gesamten Homogenitätsbereich ( $v \leq 0,35$ ) folgt  $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \cdot 100\% = 15,5\%$ ; d.h., die thermische Stabilität des Gitters wird ebenfalls durch Bildung von Kohlenstoffleerstellen wegen abnehmender  $VEK < 8,1$  geschwächt.

Aus der Unempfindlichkeit des elektrischen Widerstandes von unterstöchiometrischen Karbiden gegen geringe Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration bei konstantem Gesamtnichtmetallgehalt geht in Übereinstimmung mit der Vermutung von Storms [22] über die niederen Widerstandswerte nicht spezifizierter Proben aus Literaturangaben (keine Stickstoff- und Sauerstoffanalyse, wie z.B. in einer Arbeit von Samsonov u.a. [88]) eindeutig hervor, daß die Leitfähigkeit in der in Abb. 5.32 gezeigten Weise praktisch nur von der Leerstellenkonzentration  $v$  abhängt, wie sie in ähnlicher Weise für  $TiC_x$  [250] und  $ZrC_x$  [346] angegeben werden. Daraus folgt wahrscheinlich, daß die Beweglichkeit der Leitungselektronen mit wachsender Leerstellenkonzentration zunächst sehr rasch und dann allmählich schwächer abnimmt infolge der Zunahme der Streuzentren mit allmählich abnehmendem Wirkungsquerschnitt aufgrund der Überlappung der Störpotentiale. Dieser Schluß steht im Einklang mit einer Untersuchung von Williams [250] an  $TiC_x$ -Einkristallen, wonach der Kehrwert der Beweglichkeit zunächst linear mit der Leerstellenkonzentration anwächst - wenigstens bis zu 7% Leerstellen. Ebenfalls ist die Widerstandszunahme pro Prozent Leerstellengehalt ähnlich:  $18 \mu\Omega\text{cm}$  für  $HfC_x$  und  $15 \mu\Omega\text{cm}$  für  $TiC_x$ . Die Leitungselektronenkonzentration LEK, die im stöchiometrischen HfC nach Hallmessungen (Tab. 2.9) unter Zugrundelegung ausschließlicher Elektronenleitung 0,09 [158] bzw. 0,05 ( $HfC_{0.96}$  [153]) pro Molekül beträgt, nimmt dagegen mit zunehmender Leerstellenkonzentration bis auf etwa  $LEK=0,48$  bei 25% Leerstellen zu [153]. Williams [250] vermutet, daß der starke Anstieg von  $\rho$  in  $TiC_x$  für  $x \geq 0,93$  auf kleiner LEK, großer effektiver Ladung der Leerstellen und einer schwachen Abschirmung dieser Ladung beruht und daß zweitens für höhere Leerstellenkonzentrationen aufgrund der experimentellen Werte von  $\rho$  das relative Streuvermögen mit zunehmender Leerstellenkonzentration abnimmt.

Da im stöchiometrischen  $HfC_{1.0}$  vermutlich ähnlich wie in  $TiC_x$  [273] die Fermienergie  $E_F$  gerade unterhalb des oberen Randes des bindenden Bandes liegt, wäre die Ladungsträgerkonzentration in  $HfC_{1.0}$  praktisch Null.  $HfC_{1.0}$  wäre Halbleiter. Da sich aber die Bänder etwas überlappen, ist die Ladungsträgerkonzentration in Übereinstimmung mit dem Experiment wesentlich größer als im Halbleiter und nimmt mit zunehmender Leerstellenkonzentration, d.h. abnehmender VEK wegen Entvölkerung der oberen Zustände bei gleichzeitiger Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermigrenze zu.

6.2 Eigenschaften von Karbonitriden  $\text{HfC}_x\text{N}_y$  und Karboxiden  $\text{HfC}_{1-z}\text{O}_z$  im gesamten Homogenitätsbereich

Zum Vergleich der Eigenschaften mit Aussagen von Bindungsmodellen [268, 273, 283, 296, 300] wurden Gitterparameter, Ausdehnungskoeffizient, Mikrohärtigkeit und elektrischer Widerstand der Hf-Karbonitride und Karboxide in Abb. 6.1 bis 6.4 als Funktion von VEK aufgetragen.

Die Valenzelektronenkonzentration ist wie folgt definiert:

$$\text{VEK} = \alpha \text{VE}_M + \beta \text{VE}_X = (1-v_M) \text{VE}_M + (1-v_X) \text{VE}_X$$

wobei  $\text{VE}_M$  und  $\text{VE}_X$  die Zahl der Valenzelektronen des Übergangsmetallatoms M bzw. des Nichtmetallatoms X,  $\alpha$  und  $\beta$  die Anteile der besetzten Gitterplätze in den binären Verbindungen  $\text{M}_\alpha\text{X}_\beta$  und  $v_M$  und  $v_X$  die Leerstellen in den jeweiligen Untergittern bedeuten. Für Hf-Karbonitroxide  $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  gilt dann wegen

$$\text{VE}_M = 4 \quad \text{und} \quad \text{VE}_X = (4 \cdot x + 5 \cdot y + 6 \cdot z) / S, \quad S = x + y + z$$

$$\text{VEK} = \alpha \cdot 4 + \beta (4 \cdot x + 5 \cdot y + 6 \cdot z) / S$$

Da  $S = \beta / \alpha$  wird  $\text{VEK} = \alpha (4 + 4x + 5y + 6z)$

Wenn das Metalluntergitter wie in den Karbonitriden mit Ausnahme der Nitride  $\text{HfN}_y$  ( $y \approx 1$ ) nicht defekt ist, d.h.  $\alpha = 1$ , folgt:

$$\text{VEK} = 4 + 4 \cdot x + 5 \cdot y + 6 \cdot z$$

Im Falle überstöchiometrischer Mischkristalle ( $S > 1$ ) mit vollbesetztem Nichtmetallgitter ( $\beta = 1$ ) wird  $\alpha = \beta / S = 1 / S$  und somit

$$\text{VEK} = (4 + 4 \cdot x + 5 \cdot y + 6 \cdot z) / S$$

Zur Bestimmung von VEK im allgemeinen Fall, wie z.B. für stöchiometrisches oder schwach überstöchiometrisches  $\text{HfN}_y$  ( $y > 1$ ), wird  $\alpha = 1 - v_M$ , wie in 4.2 erläutert, aus der Probendichte porenfreier Proben  $D_p$  und der Röntgendichte  $D$  bestimmt:

$$\alpha = 1 - v_M = D_p / D$$

Die maximale Leerstellenkonzentration von 2,5% im stöchiometrischen Nitrid wurde bei der Auftragung der Eigenschaften als Funktion von VEK in Abb. 6.1 bis 6.4 nicht berücksichtigt.

Aus Abb. 6.1. geht hervor, daß Gitterparameter von Proben gleicher Stöchiometrie oder konstanter (kleiner) Stöchiometrieänderungen auf einer Geraden liegen. Stöchiometrieabweichungen treten sehr deutlich hervor, dagegen sind negative Abweichungen von der Vegardgerade wie in Abb. 5.8 und 5.9 im kohlenstoffreichen Gebiet für unterstöchiometrische Proben praktisch nicht mehr zu erkennen <sup>1)</sup>.

Neben den Randsystemen  $\text{HfC}_x$  ( $\frac{y}{x} = 0$ ) und  $\text{HfN}_y$  ( $\frac{y}{x} \rightarrow \infty$ ) ist in Abb. 6.1 für drei verschiedene Verhältnisse  $\frac{y}{x} = \frac{1}{3}; 1; 3$  der Gang der Gitterkonstanten durch unterbrochene Linien dargestellt. Umgekehrt reagiert der Gitterparameter beim gleichen Stickstoff- zu Kohlenstoffverhältnis  $\frac{y}{x}$  relativ unempfindlich auf Konzentrations-, d.h. Stöchiometrieabweichungen, obwohl  $\Delta a/a$  <sup>2)</sup> vom Karbid zum Nitrid nochmals um den Faktor 4 kleiner wird:

$\text{HfC}_{0,60-1,00}$	$\Delta a/a = 0,44\%$
$\text{Hf}(\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5})_{0,71-1,00}$	$\Delta a/a = 0,11\%$
$\text{HfN}_{0,73-1,00}$	$\Delta a/a = 0,11\%$
$\text{HfN}_{0,73-1,12}$	$\Delta a/a = 0,38\%$

Die Gitterparameteränderung beim Austausch vom Kohlenstoffatom ( $r_K = 0,77 \text{ \AA}$ ) durch das kleinere Stickstoffatom ( $r_K = 0,70 \text{ \AA}$ ) ist demgegenüber um eine Größenordnung höher und zwar nahezu unabhängig von der Leerstellenkonzentration.

$\text{Hf}(\text{C,N})_{1,00}$	$\Delta a/a = 2,80\%$
$\text{Hf}(\text{C,N})_{0,90}$	$\Delta a/a = 2,65\%$
$\text{Hf}(\text{C,N})_{0,81}$	$\Delta a/a = 2,55\%$
$\text{Hf}(\text{C,N})_{0,65-73}$	$\Delta a/a = 2,40\%$

Die Gitterparameteränderung ist fast gleich dem Wert, der sich aus der Differenz der Kovalenzradien  $r_K$  der Nichtmetalle ergibt:

$$2 \overline{r_K(\text{C}) - r_K(\text{N})} \quad \overline{a} = 3,06\%$$

Diese Tatsache unterstützt die Vorstellung von vorwiegend kovalenter Bindung auch im Nitrid und gibt vielleicht den Hinweis, daß andererseits der "ionische" Bindungsanteil im Karbid wegen des wesentlichen ionischen Anteils im Nitrid nicht ganz zu vernachlässigen ist, was ja für das

<sup>1)</sup> Die relativ starke Abweichung in Reihe 8 in Abb. 5.8 ist somit zum Teil auf Stöchiometrieschwankungen zurückzuführen.

<sup>2)</sup> Relative Gitterparameteränderung durch entsprechende Nichtmetallkonzentrationsänderung; hier bei jeweils konstantem Kohlenstoff-zu Stickstoffverhältnis.

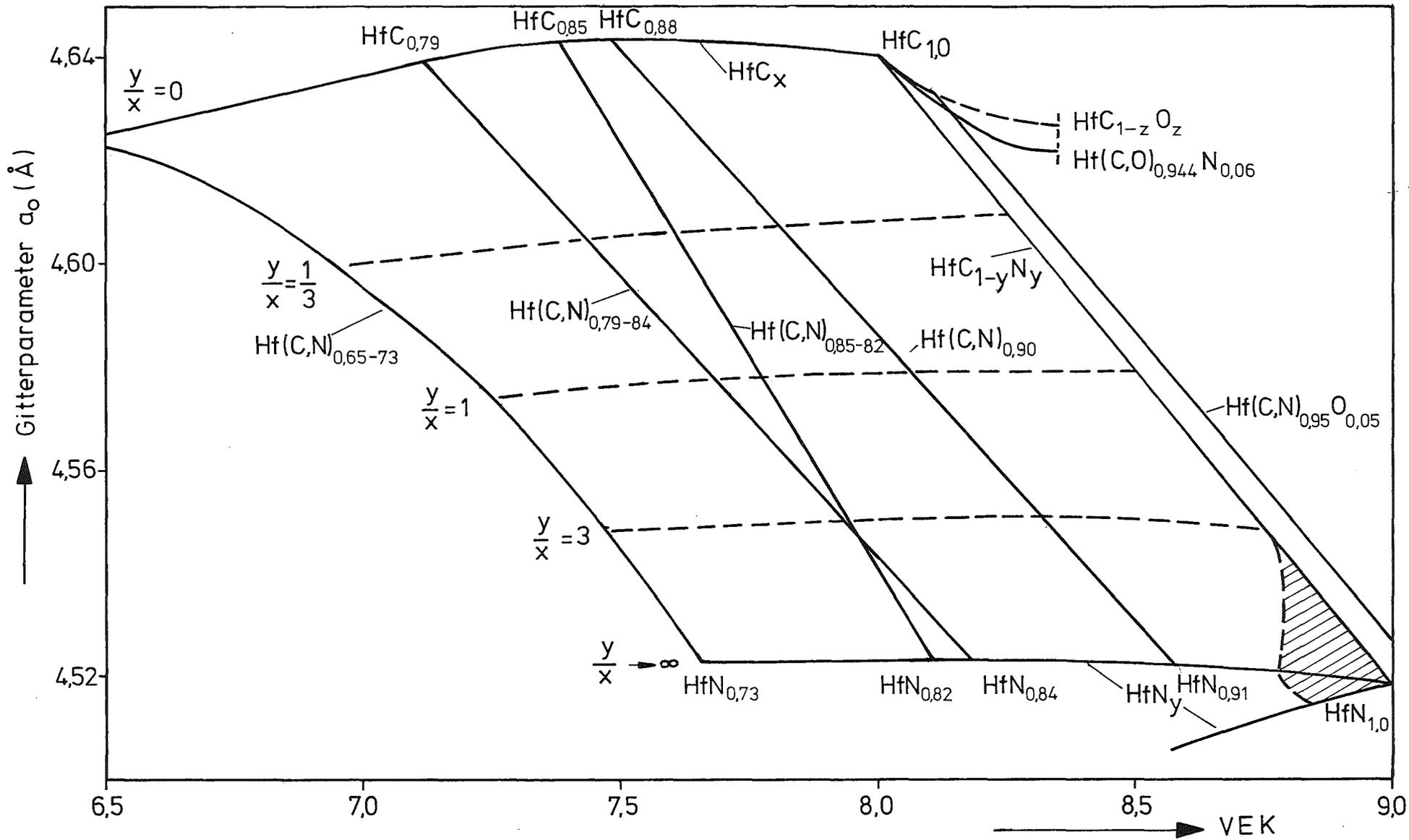


Abb. 6.1: Gitterparameter von Hf-Verbindungen im System Hf-C-N-O als Funktion der Valenzelektronenkonzentration.

Nitrid TiN durch Bandstrukturberechnungen [298], Röntgenspektral- [252-54, 259, 261, 263] und ESCA-Messungen [298] gesichert ist, ebenso für ZrN [260].

Da beim Übergang vom Karbid zum Nitrid durch stetigen Austausch von C durch N der Metallatomabstand abnimmt, erhöht sich entsprechend die Dichte wegen gleichzeitiger (etwa 1%iger) Zunahme des Molekulargewichts. Das Radienverhältnis in HfN  $R_x/R_M = 0,42$  ist nach Tab. 2.2 am kleinsten von allen Hartstoffen und kommt fast an das "Häggsche" Radienverhältnis  $(R_x/R_M)_{MM} = 0,41$  heran, das vom Metall-Metallatomkontakt ausgeht. Daher ist auch die einzigartige Stabilität von HfN unter allen Nitriden wegen der dichtesten Packung der Metallatome in HfN zu verstehen.

Da somit der Verlauf des Gitterparameters der Karbonitride weitgehend durch "geometrische" Kräfte bedingt ist, die beim Einbau des größeren C-Atoms das Gitter aufweiten, kann eine direkte Korrelation zu VEK erwartungsgemäß nicht gefunden werden. Andererseits könnte man versuchen, die Änderung des Gitterparameters von HfN<sub>y</sub> mit y in ähnlicher Weise zu erklären, wie dies Ramqvist [173] für die 4a-Karbide versucht hat, wobei im Fall des Nitrids eine weitere "geometrische Kraftkomponente", nämlich die Gitterkontraktion durch Leerstellenbildung im Metalluntergitter auch für  $y \leq 1$  hinzu kommt. Die resultierende geometrische Kraft steigt zunächst mit der Auffüllung des Gitters an, geht aber für y gegen 1, nicht wie in HfC<sub>x</sub> für x gegen 1 in die Sättigung, sondern durch ein Maximum und fällt wieder durch die einsetzende Entleerung des Metalluntergitters ab. Verläuft die Kohäsionskraft ähnlich wie die Mikrohärtigkeit, so wäre die gefundene Abhängigkeit der Gitterkonstante von y aus der Überlagerung dieser Kohäsionskraft mit der geometrischen Kraft zu verstehen, wenn deren Maxima etwa für das gleiche y zur Deckung kämen.

In Tab. 6.1 sind für HfN<sub>y</sub> die aus Dichtemessungen abgeschätzten Werte für  $v_M$ ,  $v_K$  und VEK aufgeführt, sowie theoretische Konzentrationen unter Annahme eines vollbesetzten Nichtmetallgitters.

Der scheinbar zu hohe Wert von VEK für die Probe mit dem größten Nichtmetallgehalt  $S_M = 1.023$  rührt von einer entsprechend hohen O-Konzentration her.

Gemessene Leerstellen- und Valenzelektronenkonzentration in HfN-Proben

Probe	$S_M$	$v_M$	$v_X$	$\bar{v}$	$VEK_M$	$VEK_X$	VEK
11/01	0,817	0,00	1,83	9,65	4	4,09	8,09
8/0	0,843	0	15,7	7,85	4	4,18	8,18
10/00G	0,903	$\leq 0,4$	10,0	5,2	3,98	4,51	8,50
7/0G	0,907	0	9,3	4,65	4	4,52	8,52
6/0WG	0,992	$\leq 1,5$	$\leq 2,3$	1,9	3,94	4,82	8,76
5/08G5	1,004	$\leq 2,6$	$\leq 2,2$	2,4	3,90	4,85	8,75
5/06G	1,009	$\leq 2,4$	$\leq 1,5$	1,95	3,92	4,91	8,83
5/08G	1,017	$\leq 2,5$	$\leq 0,8$	1,65	3,90	4,92	8,81
5/05G	1,019	$\leq 2,7$	$\leq 0,9$	1,80	3,89	4,92	8,81
5/09	1,023	$\leq 3,0$	$\leq 0,7$	1,85	3,88	4,96	8,84

Theoretische Leerstellen- und Valenzelektronenkonzentration in  $Hf_{\alpha}N_{\beta}$   
 unter Annahme eines vollbesetzten Nichtmetallgitters  $\beta = \alpha \cdot S = 1$

$\beta = 1$	1,00	0	0	0	4	5	9
$\beta = 1$	1,02	2,2	0	1,1	3,92	5	8,91
$\beta = 1$	1,04	3,8	0	1,9	3,85	5	8,85
$\beta = 1$	1,06	5,7	0	2,9	3,77	5	8,77
$\beta = 1$	1,08	7,4	0	3,7	3,70	5	8,70
$\beta = 1$	1,10	9,1	0	4,6	3,64	5	8,64
$\beta = 1$	1,12	10,7	0	5,4	3,57	5	8,57

Tab. 6.1: Leerstellen- und Valenzelektronenkonzentration in Hf-Nitriden.

Für Nichtmetallgehalte  $S_M > 1,05$  kann durch Extrapolation der Meßwerte auf das Verschwinden der Leerstellen im Nichtmetallgitter geschlossen werden. Für höhere Nichtmetallkonzentrationen können demnach die theoretischen Werte zugrunde gelegt werden. Die Verminderung von VEK durch die Leerstellenbildung im Metallatomgitter von  $HfN_y$  ist durch den schraffierten Bereich in Abb. 6.1 angedeutet. Danach ist die maximale VEK für (Karbo-)Nitride nicht 9 sondern  $VEK_{max} \leq 8,85$ .

Wird das Kohlenstoffatom allmählich durch das kleinere Sauerstoffatom ( $r_K = 0,66 \text{ \AA}$ ) ersetzt, so nimmt der Gitteratomabstand zwar ebenfalls, aber zunehmend schwächer ab als im entsprechenden Karbonitrid gleicher VEK, bis an der Phasengrenze VEK (PG) = 8,35 die Gitterparameteränderung Null wird. Würde auch im Fall des Karboxids der Kovalenzradius maßgebend sein, so hätte man eine stärkere oder unter zusätzlicher Berücksichtigung der Elektronegativitätskorrektur [241] zumindest eine gleich starke Abnahme des Atomabstands wie im Karbonitrid ( $v_K(N) = 0,70 \text{ \AA}$ ) erwarten sollen. Offensichtlich liegt hier das Sauerstoffatom teilweise ionisiert vor, so daß mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der ionische Bindungsanteil erhöht wird. Demnach könnte man im Zusammenhang mit Untersuchungen von Denker [272] an TiO und anderen kubischen Hartstoffen mit  $VEK \geq 8,5$  vermuten, daß nach Auffüllen des bindenden Bandes bis zum Minimum der Zustandsdichte bei Überschreitung eines gewissen ionischen Bindungsanteils die kubischen Hartstoffphasen instabil werden. Tatsächlich hat ja stöchiometrisches TiO [272] wegen der hohen Leerstellenkonzentration (15%) nur eine effektive VEK von 8,55. Die Neigung zur Instabilität nimmt andererseits mit der Hauptquantenzahl oder Kernladungszahl zu. Während TiO durch Leerstellen stabilisiert wird, existiert nur ein metastabiles ZrO, von Hf ist nicht einmal ein metastabiles kubisches HfO bekannt.

Im gesamten stöchiometrischen Karbonitridbereich bewirkt der Austausch von Stickstoff durch Sauerstoff eine Erhöhung des Gitterparameters. Dieser Sauerstoffeinfluß vermindert sich vor allem im stickstoffreichen Gebiet mit der Abweichung von der Stöchiometrie. Bei einer Leerstellenkonzentration von 8% ist im Nitrid eine zusätzliche Gitteraufweitung nicht mehr nachweisbar. Im kohlenstoffreichen unterstöchiometrischen Bereich ist die relative Gitteraufweitung ebenfalls gering.

Abb. 6.2 zeigt die Werte des mittleren Ausdehnungskoeffizienten  $\bar{\alpha}$  als Funktion von VEK für das Temperaturintervall 1800-298 K. Das Minimum von  $\bar{\alpha}$  liegt in der Nähe des stöchiometrischen Karbids bei VEK = 8.1 und damit etwas tiefer als das entsprechende Maximum der Härte, allerdings immer noch im Bereich zwischen VEK = 8-8,5.  $\bar{\alpha}$  steigt sowohl in den stöchiometrischen Karbonitriden sehr steil ( $\Delta\bar{\alpha}_{1800}/\bar{\alpha}_{1800} = 5,5\%$ ) mit VEK an, aber in den unterstöchiometrischen Karbiden relativ flach (16%) mit abnehmender VEK an.

Für das Verhalten von  $\alpha$  ist offensichtlich das N/C-Verhältnis  $y/x$  ausschlaggebend, wo hingegen der Leerstellengehalt wie beim Gitterparameter geringere Bedeutung hat. Aus diesem Grund ist eine Korrelation mit VEK hier auf stöchiometrische Karbonitride und unterstöchiometrische Carbide beschränkt.

Merz [19] hat in einer zusammenfassenden Arbeit für die Mischkristallreihen ZrC-ZrN und Zr-CTiN minimales  $\alpha$  bei VEK = 8,2 bzw. VEK  $\approx$  8,4 angegeben. Houska [289] hat ein Minimum von  $\alpha$  innerhalb des Homogenitätsbereichs von  $TiN_y$  für  $y = 0,78$  entsprechend VEK = 7.90 festgestellt. Nimmt man eine gewisse Sauerstoffverunreinigung von etwa  $z \approx 0,05$  an, würde sich VEK effektiv um 0,3 auf VEK = 8.2 erhöhen. Ein Minimum für  $HfN_y$  ist ebenfalls nicht auszuschließen. Der hypothetische Verlauf mit  $VEK_{min} \approx 8.35$  ist in Abb. 6.2 angedeutet.

In Abb. 6.3 ist die Mikrohärtigkeit der Karbonitride und Oxikarbide nach Abb. 5.23 -5.30 über VEK aufgetragen, wobei eine maximal mögliche Defektkonzentration von 2,5% im stöchiometrischen Metalluntergitter von  $HfN_y$  nicht berücksichtigt wurde. Außer für die Randsysteme  $HfC_x$  und  $HfN_y$  ist der Mikrohärtigkeitsverlauf für drei verschiedene Verhältnisse  $y/x = 1; 3; 9$  in Abb. 6.3 eingetragen.

Die Mikrohärtigkeit  $H_V$  steigt - beginnend von der Phasengrenze (VEK > 6,67) - ungefähr linear um etwa 16% pro Valenzelektron mit VEK  $\leq$  8 an. Von entscheidender Bedeutung ist die Tatsache, daß der Verlauf von  $H_V$  für VEK  $\leq$  7.95 unabhängig ist von der Zusammensetzung, d.h. unabhängig vom relativen Stickstoff- zu Kohlenstoffverhältnis, mindestens solange der Leerstellengehalt  $v \leq 18\%$  ist. Erst ab VEK  $\geq$  7.95 beginnt der Verlauf von  $H_V$  entsprechend stark mit  $v$  aufzufächern. Nach Erreichen des Maximalwerts fallen die Härtewerte bis zur "Nitrid"-Kurve ab. Die Maxima werden bei umso kleineren absoluten Werten und umso eher erreicht, je größer die Leerstellenkonzentration ist.

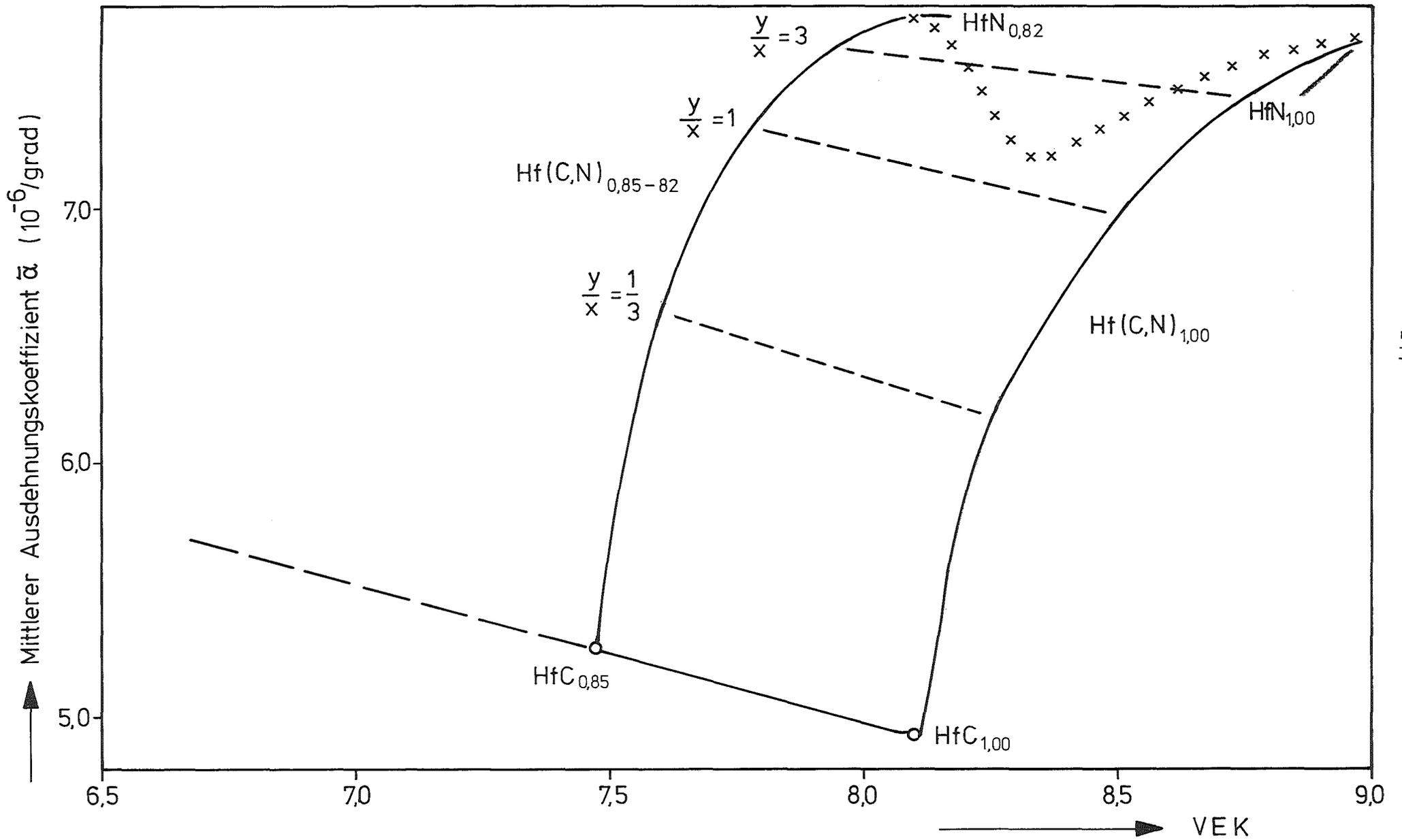


Abb. 6.2: Ausdehnungskoeffizient von Hf-Karbonitriden als Funktion der Valenzelektronenkonzentration VEK.

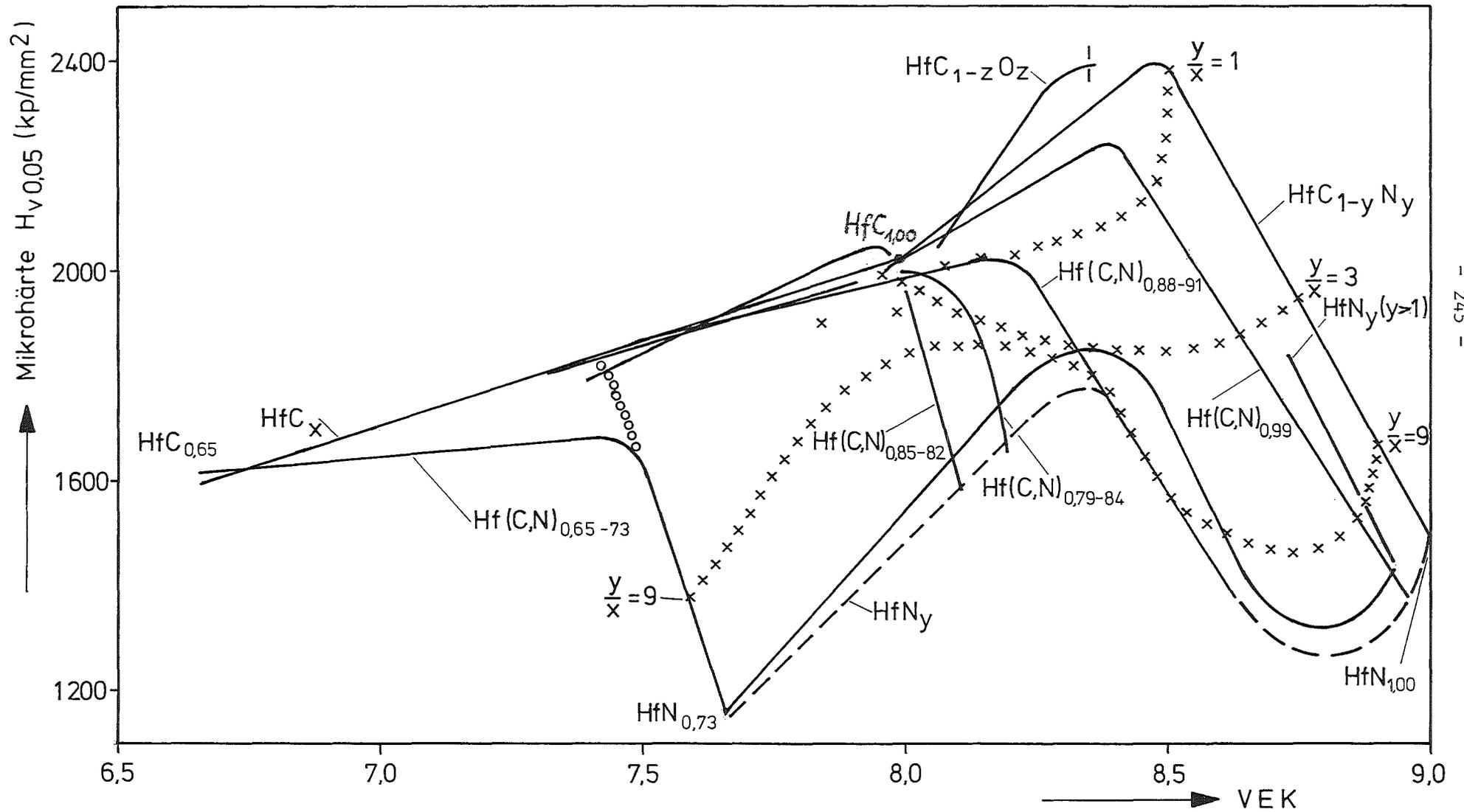


Abb. 6.3: Mikrohärtete von Hf-Verbindungen im System Hf-C-N-O als Funktion der Valenzelektronenkonzentration VEK.

Reihe	5	6	7	8	11	12
$H_{\max}$ (kp/mm <sup>2</sup> )	2400	2250	2020	2000	2050	1680
VEK( $H_{\max}$ )	8,48	8,38	8,19	8,00	7,95	7,45
$\bar{v}(H_{\max})$	0	0,02	0,09	0,16	0,18	0,28

Stöchiometrische Karbonitride besitzen erwartungsgemäß den absolut höchsten Härtewert, der sich für  $VEK \approx 8,5$  einstellt, d.h. an der oberen Grenze des Intervalls, in dem die Fermienergie das Zustandsdichteminimum einnehmen soll. Allerdings wird der Maximalwert von  $H_v$  in der stöchiometrischen Karbonitridreihe 2 bei  $VEK(H_{\max}) = 8.37$  erreicht.

Diese Ergebnisse weisen ebenfalls auf einen stetigen Übergang von der Elektronenstruktur von HfC zu dem des isotypen HfN hin, wie es für die verwandten Mischkristalle TiC-TiN und ZrC-ZrN durch eine Reihe von Untersuchungen [19, 246, 247, 307, 347, 348] bestätigt wurde. Überraschenderweise existieren aber keine zuverlässigen Härteuntersuchungen über den gesamten Mischkristallbereich von TiC-TiN und ZrC-ZrN. Mit zunehmender Leerstellenkonzentration verschiebt sich das Maximum der Härte von  $VEK = 8.48$  ( $v=0\%$ ) bis zu  $VEK = 7.95$  ( $v=18\%$ ). Damit überstreicht VEK den von der Bandstruktur vorhergesagten Bereich der maximalen Bindungsenergie, die entsprechend VEK mit einem Minimum der Zustandsdichte am Fermi-niveau korreliert ist. Wird vorausgesetzt, daß die Härte ein Maß für die Bindungsfestigkeit ist und maximale Härte mit der Auffüllung aller bindenden Niveaus bis zur Fermikante verknüpft ist, könnte man den Schluß ziehen, daß sich das Minimum der Zustandsdichte mit zunehmender Leerstellenkonzentration zu kleineren Werten von VEK verschiebt, wobei allerdings wegen der gleichzeitigen Abnahme der Höchstwerte die Zustandsdichte im Minimum erhöht wird. Demnach wäre die Erhaltung der wesentlichen Eigenschaften der Bandstruktur auch bei einer hohen Konzentration an Leerstellen möglich, was allerdings zu den Aussagen der Übergangsmetalle [7, 238, 239] im Widerspruch steht.

Selbst wenn man sich entlang der Phasengrenze vom Karbid  $\text{HfC}_{0,60}$  zum Nitrid  $\text{HfN}_{0,73}$  bewegt, ist noch trotz der hohen Leerstellenkonzentration von 28% die Andeutung eines Maximums bei  $\text{VEK} = 7,45$  vorhanden. Die Härte fällt also nicht streng monoton - etwa linear vom Karbid zum Nitrid ab. Die Werte sind aufgrund der Störung durch  $\alpha\text{-Hf}$  als untere Grenzwerte zu betrachten. Wahrscheinlich würde die Härte der Grenzzusammensetzung bis zum Maximum bei  $\text{VEK} = 7,45$  ebenfalls der  $\text{HfC}_x$ -Kurve folgen wie Abb. 6.3 zu entnehmen ist.

Verbindet man die Endpunkte ( $y/x \rightarrow \infty$ ) der Karbonitridkurven verschiedener Stöchiometrie (nach Abb. 5.23-28) in Abb. 6.3, gelangt man zwangsläufig zu dem von Abb. 5.29 her bekannten Verlauf der Mikrohärtigkeit der Nitride, jetzt übertragen auf eine Funktion von VEK. Die durchgezogene Kurve entspricht den durch C- und O-Verunreinigung angehobenen Meßwerten, wo hingegen die nahezu parallel verschobene unterbrochen gezeichnete Kurve der auf reines Nitrid extrapolierten Härte entspricht. Die Meßwertkurve ist auf  $\text{VEK} \leq 8,94$  begrenzt, da keine Nitridprobe genau stöchiometrisch ist und andererseits die C-Verunreinigung VEK herabsetzt. Besonders bemerkenswert ist, daß sich die Härte der überstöchiometrischen Nitridproben, bei denen zwangsläufig die Gitterpunkte der Metallplätze nicht vollständig besetzt sind, als Funktion von VEK genauso verhält wie die (nahezu) stöchiometrischen Karbonitride. Im Nitridbereich  $0,73 \leq y \leq 1,18$  ist eine eindeutige Darstellung von  $H_V = H_V(\text{VEK})$  nicht mehr möglich. Jedem VEK entsprechen 2 Härtewerte für  $y = 1 + \Delta y$ . Daraus folgt andererseits, daß das Gebiet aller möglichen Härtewerte ringförmig durch den Härteverlauf in der Reihenfolge  $\text{HfC}_{0,6} \rightarrow \text{HfC}_{1,0} \rightarrow \text{HfN}_{1,0} \rightarrow \text{HfN}_{0,73} \rightarrow \text{HfC}_{0,6}$  eingeschlossen ist. Somit kann für jede beliebige Zusammensetzung der Mikrohärtewert in dieser Darstellung über VEK ziemlich genau vorhergesagt werden, gleichgültig ob physikalische Korrelationen zwischen  $H_V$  und VEK bestehen oder nicht.

Da sich nach Denker [283] bei nicht sehr großen Stöchiometrieänderungen die mittlere VEK ebenfalls nicht stark ändert, bleibt die Bevölkerung der weit unterhalb von  $E_F$  liegenden bindenden Niveaus konstant. Weil jedoch für alle Verbindungen mit mehr als 8,5 Valenzelektronen  $E_F$  quer durch antibindende Zustände geht, ist die Auswirkung von Stöchiometrieänderungen auf diese antibindenden Zustände erheblich, wie z.B. für TiN. Da die zur Erzeugung einer Gitterleerstelle benötigte Energie genügend klein ist, verursachen Leerstellen bei gleichzeitiger Verringerung der effektiven Zahl der Valenzelektronen die

Entleerung sonst aufgefüllter antibindender Niveaus. Vermutlich stabilisieren etwa 5% Leerstellen die NaCl-Struktur von TiN und etwa 3,5% diejenige von ZrN [283].

Es überrascht somit nicht, daß die eigenen Untersuchungen eine maximale Leerstellenkonzentration von 2,5% im stöchiometrischen HfN ergeben haben, und nicht etwa 12,6%, wie Straummanis und Faunce [202] für beide Untergitter angegeben haben.

Mit abnehmendem Nichtmetallgehalt ( $S_M < 1$ ) nimmt die Metalleerstellenkonzentration  $v_M$  nach Tab. 6.1 ab; gleichzeitig steigt die Härte und damit die Energie der M-X-Bindung an. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß durch Verringerung der Nichtmetallvalenzelektronen die antibindenden Niveaus so weit entvölkert werden, bis  $E_F$  im breiten Minimum der Zustandsdichte zwischen den sich überlappenden bindenden und antibindenden Bändern liegt.

Da andererseits mit zunehmender Überstöchiometrie die Metallatomkonzentration zwangsläufig gesenkt wird und die Nichtmetalleerstellenkonzentration gegen Null geht, erniedrigt sich wiederum die effektive VEK - für  $HfN_{1,08}$  mindestens auf  $VEK \leq 8.7$  und für  $HfN_{1,12}$  an der Existenzgrenze auf  $VEK = 8.57$  -, sodaß die Bindungsenergie entsprechend dem Anstieg der Härte erhöht wird.

Somit kann der Verlauf der Härte, insbesondere das Maximum, bei  $VEK = 8.33$  in guter Übereinstimmung mit den Maxima der Karbonitride und das Minimum bei  $VEK = 8.85$  durch die Variation von VEK unter Berücksichtigung der Leerstellenkonzentration erklärt werden. Dieser Zusammenhang wird noch durch die Tatsache untermauert, daß die Mikrohärtigkeit von  $TaC_x$  [349, 350, 351], aufgetragen über VEK, den gleichen Verlauf zeigt, wobei sich das Härtemaximum  $H_{max} = 2600 \text{ kp/mm}^2$  [349] nach allen Untersuchungen genau an der gleichen Stelle  $VEK(H_{max}) = 8.32$  befindet.

Die Härtekurve der stöchiometrischen Karboxide ähnelt derjenigen der stöchiometrischen Karbonitride. Die maximale Härte wird an der Phasengrenze bei  $VEK(H_{max}) = 8.35$  erreicht, die nur wenig kleiner oder fast gleich  $VEK(H_{max}) = 8.37 - 8.48$  der stöchiometrischen Karbonitride ist. Der etwas steilere Anstieg zum gleichen Höchstwert ist wahrscheinlich auf einen stärker zunehmenden ionischen Bindungsanteil und damit entsprechend schwächeren metallischen Bindungsanteil

im Karboxid zurückzuführen, worauf die relativ geringere Gitterkontraktion bei gleicher VEK, aber vor allem die beträchtliche Zunahme des elektrischen Widerstandes hinweisen. Wenn ausgehend vom Karbid durch die zusätzlichen 2 Valenzelektronen des O-Atoms die bindenden Niveaus bis zum Minimum der Zustandsdichte aufgefüllt sind, wird ebenfalls wie in HfC-HfN maximale Bindungsfestigkeit erreicht.

Der spezifische elektrische Widerstand der Karbonitride und Karboxide ist in Abb. 6.4 als Funktion von VEK aufgetragen. Bei den stöchiometrischen Karbonitriden und Karboxiden tritt jeweils bei nahezu gleicher VEK = 8.30 bzw.  $\approx 8.35$  ein Widerstandsmaximum auf, das gegenüber dem Karbid (VEK = 8) um 23% bzw. etwa 215% erhöht ist; d.h. beim Karboxid ist die Widerstandserhöhung knapp einen Faktor 10 höher.

Andererseits bewirken Leerstellen im Nichtmetallgitter eine so starke Widerstandserhöhung - wie für das Karbid  $\text{HfC}_x$  bereits gezeigt - daß schon 1% Leerstellen genügen, um Widerstandsmaxima innerhalb der Mischkristallreihen  $\text{HfC}_{1-v}-\text{HfN}_{1-v}$  zu unterdrücken. Weiterhin nimmt mit wachsender Leerstellenkonzentration  $v$  und fallender VEK der Einfluß vom N/C-Verhältnis  $y/x$  immer mehr ab, so daß ab VEK  $\leq 7,7$  praktisch eine einheitliche Kurve unabhängig von  $y/x$  den Verlauf des Widerstands in Abhängigkeit von VEK darstellt. In diesem Bereich ist der Widerstand ausschließlich durch die starke Streuung der Leitungselektronen an den Leerstellen bestimmt.

Beim stetigen Übergang vom stöchiometrischen Karbid zum Nitrid in der Mischkristallreihe HfC-HfN dient das zusätzliche Elektron des Stickstoffatoms zunächst zur vollständigen Auffüllung aller Elektronenniveaus des bindenden Bandes bis bei VEK = 8.30 die Fermienergie das Minimum der Zustandsdichte erreicht hat. Entsprechend diesem Minimum besitzt nicht nur die Bindungsfestigkeit in diesem Bereich den höchsten Wert - ausgedrückt durch das Härtemaximum für VEK =  $8.42 \pm 0.05$  (Abb. 6.3) - sondern auch der spezifische elektrische Widerstand vorwiegend aufgrund der minimalen Leitungselektronenkonzentration LEK. Bei weiterer Erhöhung von VEK aufgrund weiter ansteigender Stickstoffkonzentration werden zunehmend Elektronenniveaus des antibindenden Teiles des Valenzbandes, das gleichzeitig Leitfähigkeitsband ist, besetzt, wodurch sowohl die Bindungsfestigkeit herabgesetzt als auch LEK durch die Erhöhung der Zustandsdichte am Fermienergielevel heraufgesetzt wird, bis im stöchiometrischen Nitrid der Maximalwert von LEK erreicht ist.

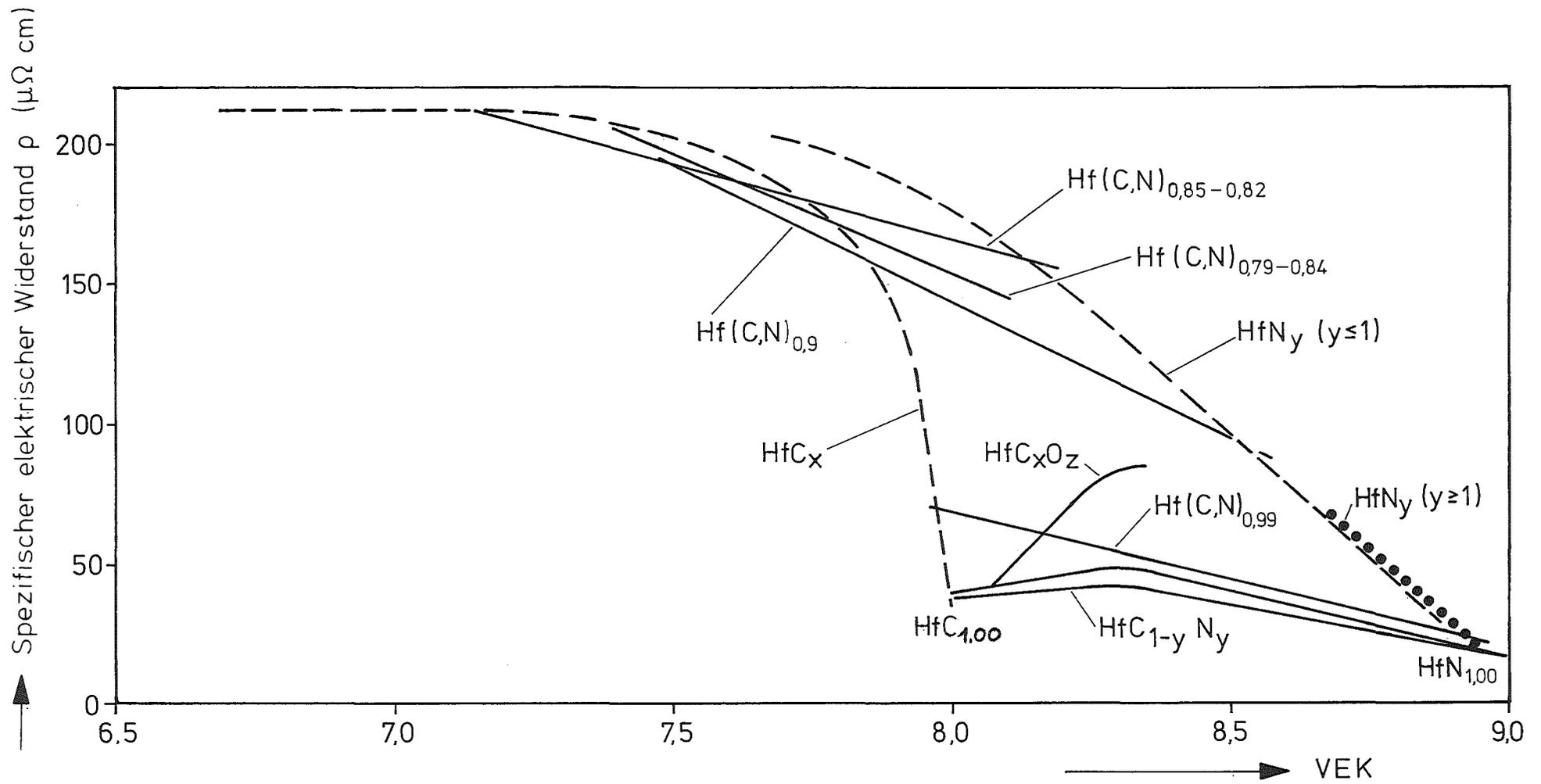


Abb. 6.4: Spezifischer elektrischer Widerstand von Hf-Verbindungen im System HfC-N-O als Funktion der Valenzelektronenkonzentration VEK.

Aus Abb. 6.4 geht hervor, daß der Widerstand der Nitride unabhängig von der Stöchiometrie linear mit abnehmender VEK zunimmt für  $VEK > 8.2$ . Der überstöchiometrische und der unterstöchiometrische Ast fallen zusammen, offenbar weil in jedem Fall die Gesamt Leerstellenkonzentration in gleicher Weise zunimmt und der Einfluß der Leerstellen auf die Beweglichkeit unabhängig von der Art der Leerstellen den Einfluß von LEK bei weitem übersteigt.

Aus Hall- und optischen Ellipsometer-Messungen an Verbindungen der verwandten Mischkristallreihen TiC-TiN und ZrC-ZrN folgen die in Tab. 6.2 aufgeführten Werte für LEK. Nach Itoh u.a. [246] ist LEK als Funktion von VEK nahezu konstant bis  $VEK \approx 8.5$ , für  $VEK > 8.5$  steigt LEK steil auf den fünffachen Wert im Nitrid an. Aufgrund der angegebenen Fehlerschranken wäre auch eine Verschiebung des Minimums nach  $VEK = 8.3$  möglich, in Übereinstimmung mit einem ausgeprägten Maximum des Hallkoeffizienten und einem Minimum der magnetischen Suszeptibilität in der Mischkristallreihe TiC-TiN im Bereich  $VEK = 8.12-8.25$  [247].

Da in den stöchiometrischen Hf-Karbonitriden HfC-HfN die Leerstellenkonzentration praktisch Null ist - abgesehen von einer geringen Defektkonzentration im HfN - sollte die Beweglichkeit der Leitungselektronen mit VEK aufgrund der größeren Zustandsdichte an der Fermigrenze nur relativ schwach abnehmen.

Denn allgemein wird eine Verringerung der Beweglichkeit vorwiegend durch Potentialstörungen bewirkt, die sich besonders in Verbindungen bemerkbar machen, z.B. Gitterstörungen in Form von (substitutionellen) Leerstellen. In geringerem Maß verkürzt sich die mittlere Stoßzeit ebenfalls durch ein Anwachsen der Zustandsdichte an der Fermigrenze und durch Streuung der freien Elektronen an Elektronen mit p- und d-Charakter, wie sie besonders bei Mischkristallen mit Übergangsmetallen und Nichtmetallen wie in den metallischen Hartstoffen vorliegen.

Halleffektmessungen

Zusammensetzung	VEK	LEK	
ZrC	8,0	0,09	Tsuchida u.a. [158]
ZrC <sub>0,96</sub>	7,84	0,06	Piper [151]
ZrC <sub>0,85</sub> N <sub>0,11</sub>	7,95	0,07	Piper [151]
ZrN <sub>0,85</sub>	8,75	0,87	Piper [151]
ZrN <sub>0,98</sub>	8,90	1,15	Samsonov u.a. [220]
TiC <sub>0,96</sub> <sup>N</sup>	7,84	0,1	Piper [151]
TiC	8,0	0,17±0,07	Itoh u.a. [246]
TiC <sub>0,75</sub> N <sub>0,25</sub>	8,25	0,25±0,09	Itoh u.a. [246]
TiC <sub>0,50</sub> N <sub>0,50</sub>	8,50	0,33±0,08	Itoh u.a. [246]
TiC <sub>0,25</sub> N <sub>0,75</sub>	8,75	0,72±0,08	Itoh u.a. [246]
TiN	9,00	1,23±0,09	Itoh u.a. [246]
TiN <sub>0,98</sub>	8,90		Samsonov u.a. [220]
HfC <sub>0,84</sub> N <sub>0,11</sub>	7,91	0,06	Piper [151]
HfN <sub>0,86</sub>	8,30	0,19	Samsonov u.a. [220]

Ellipsometrische Messungen

Böhm u. Goretzki [307]

	VEK	LEK	$\tau(10^{-15} \text{ s})$	$\rho_{\text{opt}} (\mu\Omega\text{cm})$
Ti(C <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> ) <sub>0,94</sub>	8.14	0.65	0.84	129
Ti(C <sub>0,4</sub> N <sub>0,6</sub> ) <sub>0,94</sub>	8.33	0.86	0.6	130
Ti(O <sub>0,2</sub> N <sub>0,8</sub> ) <sub>0,94</sub>	8.52	0.98	0.62	114
TiN <sub>0,94</sub>	8.71	1.1	0.54	105
Ti(C <sub>0,2</sub> N <sub>0,8</sub> )	8.8	0.83	0.93	88

LEK wurde unter Annahme reiner Elektronenleitung aus der Hallkonstante  $R_H$  berechnet:

$$LEK = \frac{1}{R_H \cdot e \cdot L \cdot D (1+S)} = \frac{a_0^3}{64,09 \cdot 10^{-4} \cdot R_H (1+S)},$$

wobei  $e$  die Elektronenladung,  $L$  die Loschmidtzahl,  $M$  das Molekulargewicht,  $D$  die Dichte,  $S$  die relative Gesamtnichtmetallkonzentration und  $a_0$  der Gitterparameter bedeuten.

Tab. 6.2: Leitungselektronenkonzentrationen LEK aus Hall- und Ellipsometermessungen für TiC-TiN und ZrC-ZrN.

Daher wird in den unterstöchiometrischen Karbonitriden wie in den unterstöchiometrischen Karbiden der Widerstand mit der Leerstellenkonzentration  $v$  bei konstanter VEK stark ansteigen und andererseits bei konstantem  $v$  mit zunehmender VEK abnehmen.

Somit ist der Widerstand am größten bei maximalem  $v$  und minimaler VEK wie in  $\text{HfC}_{0,65}$  und am kleinsten bei minimalem  $v$  und maximaler VEK wie in  $\text{HfN}_{1,0}$ .

Die wesentlich stärkere Widerstandserhöhung in den stöchiometrischen Karboxiden gegenüber den Karbonitriden bei gleicher VEK ist wahrscheinlich auf die zusätzliche Verringerung von LEK durch die zunehmende Lokalisierung an den Ionenrümpfen und die stärkere Streuung der freien Elektronen an den p- und d-Bindungselektronen zurückzuführen.

Ellipsometrische Messungen von Böhm und Goretzki [307] an einer unterstöchiometrischen Titankarbonitridmischkristallreihe  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})_{0,94}$  haben bei der Auswertung der charakteristischen Größen des Elektronenplasmas (im Drudebereich) als Funktion von VEK ergeben, daß beim Austausch von Kohlenstoff durch Stickstoff trotz etwas abnehmender Beweglichkeit  $\mu$  (bzw. Stoßzeit  $\tau$ ) der aus den optischen Parametern bestimmte elektrische Widerstand in gleicher Weise wie der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Widerstand [307] abnimmt wegen der gleichzeitigen starken Zunahme der Zahl der freien Elektronen LEK. Dieses Ergebnis steht nach Abb. 6.3 und 6.4 in Einklang mit den eigenen Widerstandsmessungen an unterstöchiometrischen Hf-Karbonitridmischkristallen, insbesondere bei ähnlicher Nichtmetallkonzentration (Reihe 7 S = 0,90). Da in den beiden Hartstoffreihen jeweils konstante Unterstöchiometrie und somit auch konstante Störstellenkonzentration vorliegt, ist das Absinken von  $\tau$  ausschließlich durch eine größere Zustandsdichte an der Fermigrenze und damit eine höhere Stoßzahl der freien Elektronen zu erklären. Schon die relativ geringe Defektkonzentration verkürzt in den Mischreihen ebenso wie in den reinen 4a-Karbiden die Relaxationszeit  $\tau$  sehr stark, wie aus dem jeweiligen Vergleich mit stöchiometrischen Proben hervorgeht; d.h. die Größenordnung der Leitfähigkeit wird durch das Verhalten von  $\tau$  bestimmt. Offenbar wächst LEK bei den stöchiometrischen Hf-Karbonitriden im Bereich VEK < 8,3 relativ langsamer, dagegen im Bereich VEK > 8,3 relativ schneller als  $\tau$  abnimmt, so daß sich ein Widerstandsmaximum ausbildet.

Die höhere Leitfähigkeit für  $\text{HfN}_y$  gegenüber  $\text{HfC}_x$  weist analog zu den anderen 4a-Karbiden und Nitriden auf eine stärkere metallische Bindung im Nitrid hin. Die von Ern und Switendick [273] berechnete Zustandsdichte in Abhängigkeit von VEK zeigt den von der Theorie erwarteten gleichen Verlauf wie die von Böhm und Goretzki [307] experimentell bestimmte Zahl der freien Elektronen.

Da im Verlauf der Mikrohärtte und des elektrischen Widerstands stöchiometrischer Karbonitride als Funktion des Stickstoffgehalts Maxima zwischen  $\text{VEK} = 8.3-8.5$  auftreten, hätte man beim Ausdehnungskoeffizienten ebenfalls den Durchgang durch ein Minimum in diesem engeren Bereich erwarten können. Statt dessen befindet sich das Minimum von  $\alpha$  bei  $\text{VEK} \approx 8.1$ .

Das Härtemaximum ist andererseits bei einigen Karbonitridreihen möglicherweise durch sauerstoffbedingte Gefügeeinflüsse (Ausscheidung von Oxidphasen beim Abkühlen von Temperaturen unter den Schmelzpunkt von  $\text{HfO}_2$  bei ca.  $2500^\circ\text{C}$ ) zu etwas höheren Werten von  $\text{VEK} = 8.48$  verschoben, so daß der innere Gitterwiderstand gegen plastische Verformung (Peierls-Spannung) sein Maximum tatsächlich bei  $\text{VEK} = 8.30-8.35$  hat, entsprechend dem Verlauf in Abb. 5.23 und der unteren Kurve in Abb. 5.24.

Während die Mikrohärtte der 4a-Karbide von TiC über ZrC nach HfC abnimmt, verhält es sich bei den Nitriden gerade umgekehrt, was mit den kleineren in der Reihenfolge TiN, ZrN, HfN abnehmenden Radienverhältnissen in den Nitriden nach Tab. 2.2 wegen der hohen Packungsdichte der Metallatome zusammenhängt. Rowcliffe [188] hat für Karbide entsprechende Beziehungen zwischen Härte und Packungsdichte aufgezeigt.

Da in HfN bei tiefen Temperaturen, etwa bis zur Raumtemperatur, die Metallatome dichtest gepackt sind, wird in HfN ein besonders hoher Anstieg der Atomabstände mit der Temperatur zu erwarten sein, wie es sich tatsächlich im Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten zeigt. Dieser Effekt ist offenbar so groß und reicht möglicherweise so weit in das Karbonitridgebiet hinein, daß ein dem Minimum der Zustandsdichte am Fermi-niveau entsprechendes Minimum dieser, die thermische Stabilität kennzeichnenden Eigenschaften nicht wie bei der Mikrohärtte oder dem elektrischen Widerstand zwischen  $\text{VEK} = 8.3-8.4$  auftritt, sondern nach links zu  $\text{VEK} = 8.1$  verschoben ist.

Zusammenfassend kann zu Kapitel 6 festgestellt werden:

- 1.) Die untersuchten Eigenschaften von Hafniumhartstoffverbindungen im System Hf-C-N-O können in dem großen Mischkristallbereich dieser Verbindungen weitgehend durch Nichtmetallaustausch und Leerstellenbildung kontinuierlich und gezielt verändert werden.
- 2.) Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen des Gitterparameters  $\bar{178}, 181, 183$  und der Mikrohärtigkeit in  $\text{HfC}_x$   $\bar{178}, 181, 183$ , des elektrischen Widerstandes in  $\text{HfC}$   $\bar{17}, 88, 179$ , des Gitterparameters in  $\text{HfN}_x$   $\bar{224}, 225, 321$  und der Mikrohärtigkeit  $\bar{219}$  und des elektrischen Widerstandes  $\bar{222}, 223$  in  $\text{HfN}$  an genau charakterisierten Proben.
- 3.) Die Änderung der Eigenschaften in den Hf-Verbindungen entspricht relativ gut der Änderung in verwandten Systemen wie in  $\text{TiC-TiN}$  und  $\text{ZrC-ZrN}$ , soweit diese untersucht wurden.
- 4.) In den stöchiometrischen Hf-Verbindungen  $\text{HfC}_{1-y}\text{N}_y$  und  $\text{HfC}_{1-z}\text{O}_z$  besteht eine eindeutige Beziehung zwischen Eigenschaften und Elektronenzustandsdichte am Fermi-niveau als Funktion von VEK; insbesondere treten Extremwerte mehrerer Eigenschaften bei einer Valenzelektronenkonzentration  $\text{VEK} = 8.4 \pm 0.1$  auf, bei der sich das Fermi-niveau im Minimum der Zustandsdichte befindet. In den Karboxiden nimmt der ionische Bindungsanteil mit der Sauerstoffkonzentration zu.
- 5.) In den unterstöchiometrischen Karbonitriden ist die Korrelation der Eigenschaften zu VEK durch den Einfluß der Leerstellen überlagert. Mikrohärtetemessungen lassen auf eine Verbreiterung und gleichzeitige Verschiebung des Minimums der Zustandsdichte zu kleineren VEK-Werten mit zunehmender Leerstellenkonzentration schließen. Die Änderung des elektrischen Widerstandes ist aufgrund der vorwiegend von der Leerstellenkonzentration abhängigen Beweglichkeit und der eindeutig mit VEK zusammenhängenden Leitungselektronenkonzentration zu verstehen.

- 6.) Der stöchiometrische Mischkristall  $\text{HfC}_{0,58}\text{N}_{0,42}$  besitzt im Durchschnitt die höchste Härte bei relativ geringem spezifischen Widerstand und thermischer Ausdehnung.
- 7.) Der Verlauf der Mikrohärtigkeit und des elektrischen Widerstandes von  $\text{HfN}_y$  kann ebenfalls durch die Änderung von VEK und der Leerstellenkonzentration gedeutet werden. Das Maximum der Mikrohärtigkeit liegt in der Mitte des Bereichs der Maxima der Karbonitride. Der Widerstand nimmt unabhängig von der Stöchiometrie mit abnehmender VEK bzw. zunehmender Leerstellenkonzentration zu.

## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Herstellungsbedingungen, Aufbau und Eigenschaften von Hafniumverbindungen im System Hf-C-N-O untersucht.

1. Hochdichte, homogene und größtenteils sauerstoffarme und einphasige Proben wurden im gesamten ternären Homogenitätsbereich der kubischen Hafniumkarbonitride, desgleichen stöchiometrische Hf-Karboxide im gesamten Löslichkeitsbereich durch Reaktionsdrucksintern von Pulvergemischen aus HfC, HfN und Kohlenstoff bis zu Temperaturen von 3000 °C und Drücken bis zu 550 kp/cm<sup>2</sup> in einer Vakuumheißpresse hergestellt.

Die technisch reinen Ausgangspulver mit einer Teilchengröße von <44 µm bis <35 µm wurden chemisch analytisch auf die Nichtmetalle C, N, O, die Metalle Zr, Ti, Fe und zum Teil Co, Ni, Si, Mg und Ca untersucht.

Nach einem neu entwickelten Verdichtungsverfahren konnten Preßlinge jeder gewünschten Zusammensetzung bei einem Durchmesser von 30 mm bis zu einer Höhe von nur 3 mm praktisch voll verdichtet und rißfrei ausgeformt werden.

2. In einem Hochtemperaturmitteldruckautoklav wurden bei Temperaturen bis zu 2500 °C und Stickstoffdrücken bis zu 100 atü durch Gleichgewichtsreaktionen von Karbid mit Stickstoff Karbonitride mit maximalem Stickstoffgehalt  $y = 0,37$  hergestellt, ebenso im Sinterofen bei 2100° durch Reaktion von Karbid mit strömendem Stickstoff bis zu einer Konzentration von  $y = 0,33$ .
3. Nach Durchführung einiger Versuchsreihen zur Abhängigkeit der Verdichtung von Drucksinterparametern und Bindemetallzusätzen wurde die Verdichtung von Pulvern als Funktion der Nichtmetallkonzentration untersucht:
  - a) Von den Zusätzen Mn, Fe, Co erleichtert Co am stärksten das Sintern. Schon ein Zusatz von 0,1 (0,2)% Co erhöht die Dichte um etwa 2(3)% auf 95,6 (96,5)% unter den Bedingungen  $T_{\max} = 2000$  °C,  $P_{\max} = 450$  kp/cm<sup>2</sup>,  $t_H = 28$  min.
  - b) Beim Heißpressen von HfC-Hf-Gemischen nimmt die Enddichte mit steigendem Hf-Anteil bis zur theoretischen Dichte zu. Da aufgrund der vorgelegenen Drucksinterbedingungen die eutektische Schmelztemperatur 2220 °C von HfC-Hf nicht erreicht wurde, ist die höhere Verdichtung wahrscheinlich auf starke Volumendiffusion und die Plastizität von Hf-Metall im Anfangsstadium und vor allem auf die höhere Plastizität des gebildeten C-defekten Hf-Karbids  $HfC_x$  im Endstadium zurückzuführen.

c) Die Verdichtung der Karbonitride ist eine Funktion des relativen Stickstoff- und Sauerstoffgehalts  $(y+z)/S$ . Die Dichte des Karbids hat jeweils den höchsten Wert. Charakteristisch ist das Dichteminimum, das sich wie das Minimum der plastischen Verformung mit zunehmender Leerstellenkonzentration  $v$  von  $(y+z)/S = 0,4$  für stöchiometrisches Karbonitrid zu höheren Stickstoffkonzentrationen  $(y+z)/S = 0,8$  bei  $v = 0,18$  verschiebt. Der Mittelwert des Sauerstoffgehalts liegt bei  $z = 0,030$ .

4. Sämtliche Proben wurden durch Dichtebestimmung, chemische, röntgenografische und metallografische Analyse, zum Teil auch durch quantitative Gefüge- und Mikrosondenuntersuchungen charakterisiert.

a) Bei allen Versuchsreihen wurde die Zusammensetzung der gepreßten und eventuell geglähten Proben mit der Ausgangszusammensetzung verglichen. Bei Anwendung des neuen Heißpreßverfahrens wird die Zusammensetzung praktisch nicht geändert.

b) Die Bestimmung der relativen Dichte der Proben erfolgte aus der Messung der Probendichte mit der Auftriebsmethode und der Feststellung der theoretischen Dichte aus Röntgenbeugung (Gitterparameter) und chemischer Analyse (Molekulargewicht). Aufgrund von Dichtebestimmungen folgt, daß die Metall-Leerstellenkonzentration  $v_M$  im reinen, stöchiometrischen Nitrid nicht größer als 2,5% sein kann;  $v_M$  nimmt mit abnehmender Gesamtnichtmetallkonzentration  $S_M$  ab. Für  $S_M < 0,90$  ist  $v_M = 0$ .

c) Das Gefüge sämtlicher Proben wurde vor allem im Hinblick auf Homogenität, Korngröße und Fremdphasen, insbesondere Oxide metallografisch untersucht.

Die Farbe der stöchiometrischen Karbonitride wandelt sich mit zunehmender Stickstoffkonzentration von metallisch grau (HfC) über violett zu kupferrot ( $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ), von da über orange zu gelb (HfN). Mit zunehmender Leerstellenkonzentration verblassen die Farben zu verschiedenen intensiven Braunstufen. Das Grau geht in Silber über, ebenso das Gelb in Silbergelb.

Die Korngröße der stöchiometrischen Karbonitride weist eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie die Dichte entsprechend dem plastischen Verhalten der Karbonitride auf. Abweichend hiervon wächst die Korngröße der unterstöchiometrischen Karbonitride mit der Stickstoffkonzentration

bis zum Nitrid mit zunehmender Steigung an. Die Korngröße wächst ebenfalls mit zunehmender Leerstellenkonzentration. Durch Anwendung des neuen Heißpreßverfahrens konnten kleine unterstöchiometrische Nitrideinkristalle mit bis zu 2 mm Durchmesser hergestellt werden.

Ab einer Stickstoffkonzentration von etwa  $y = 0,3$  treten Oxidphasen auf. Die quantitative metallografische Analyse hat eine Zunahme des Oxidphasenanteils mit dem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt, andererseits eine Abnahme mit wachsender Leerstellenkonzentration der Proben ergeben. Die mittlere Oxidphasenkonzentration stickstoffreicher Proben liegt bei etwa 2 g/o, die maximale reicht bis zu etwa 10 g/o.

- d) Zur Identifizierung der in den Ausgangspulvern und Proben auftretenden Phasen dienten Röntgenaufnahmen in Guinierkammern und mit Goniometern, sowie einige Mikrosondenanalysen:
- α) Die Karbide sind im Bereich  $0,65 < S < 1,00$  röntgenografisch einphasig.
  - β) Die stickstoffreichen Karbonitride enthalten der Sauerstoff-Konzentration entsprechende Mengen monoklines  $\text{HfO}_2$  und durch geringen Prozentsatz  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  kubisch stabilisiertes  $\text{HfO}_2$ . Je länger die Glühzeit und je poröser die Proben, desto geringer werden die Oxidanteile.
  - γ) Mit zunehmender Leerstellenkonzentration erhöht sich der relative Anteil an monoklinem Oxid.
  - δ) Oberhalb eines bestimmten konzentrationsabhängigen Leerstellengehalts steht die δ-Phase mit α-Hf im Gleichgewicht. Im Nitrid treten außerdem zwei bisher kaum bekannte Phasen auf, das  $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$  und das  $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$ , die wahrscheinlich durch Sauerstoff stabilisiert werden.
  - ε) In den Karboxidproben treten außer der kubischen δ-Phase nur die monokline Oxidphase und α-Hf auf.
  - ζ) WC ist bei 2800 °C in HfN nicht löslich, und W bildet bei dieser Temperatur keine Nitride, was für die Verwendung von W-Probenträgern und Sinteröfen mit W-Heizelementen/Chargiergestellen und WC-Co Hartmetallmahlbehältern von Bedeutung ist.

e) Der Vergleich von Proben- und Matrixzusammensetzung zeigt, daß der größte Teil des Sauerstoffgehalts der Proben in den Oxidphasen gebunden ist.

5. Aufgrund der Phasenanalysen wurden in den Dreistoffsystemen Hf-C-N und Hf-N-O isotherme Schritte und im System Hf-C-O der Existenzbereich der kubischen  $\delta$ -Phase bei jeweils etwa 1500 °C und 1 atm N<sub>2</sub> bzw. Ar dargestellt.

6. Als charakteristische Eigenschaften wurden Gitterparameter, Ausdehnungskoeffizient, Mikrohärte und elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Nichtmetallkonzentration untersucht.

a) Gitterparameter: Die Gitterparameterwerte wurden für alle Proben in jeder Versuchsreihe auf den Zr- und Ti-Gehalt korrigiert.

α) Die Gitterparameterkurve von HfC<sub>x</sub> besitzt ein Maximum bei  $x = 0,88$ . Mit zunehmendem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt sinkt die Kurve ab, das Maximum flacht ab und verschiebt sich zu höheren Nichtmetallgehalten.

β) Die Gitterkonstante der stöchiometrischen Karbonitride folgt streng der Vegardgerade. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt weichen die Werte nach oben ab.

γ) In den stöchiometrischen Karbonitriden weicht der Gitterparameter mit zunehmender Leerstellenkonzentration  $v$  negativ von der entsprechenden Vegardgeraden ab bis zu einem Maximalwert von  $\Delta a/a = 0,2\%$ , für  $v = 19\%$ .

δ) Die Gitterkonstante der Nitride steigt von der Existenzgrenze  $S = 1,12$  fast linear mit abnehmender Stickstoffkonzentration an, um ab  $S \leq 0,90$  sehr schnell in die Sättigung zu gehen ( $a_{\max} = 4,523 \text{ \AA}$ ). Oberhalb dieser Kurve liegen für  $S > 0,90$  die sauerstoffhaltigen Proben.

ε) Der Gitterparameter der Karboxide fällt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt immer langsamer ab, bis bei  $y+z = 0,30$  der Sättigungswert  $a_S = 4,621 \text{ \AA}$  erreicht ist.

b) **Ausdehnungskoeffizient:** Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  wurde die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten ausgewählter Karbonitridproben mit einer Hochtemperaturdiffraktometerkammer im Temperaturbereich 298-1800 K gemessen. Stöchiometrisches HfC hat den kleinsten Wert  $\alpha_{\text{HfC}} = 4,93 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$ .  $\alpha$  steigt mit zunehmendem Stickstoffgehalt zunächst relativ steil und fast linear an, um dann bei weiterer Stickstoffzunahme allmählich den Sättigungswert beim Nitrid zu erreichen  $\alpha_{\text{HfN}} = 7,58 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$ . Bei einer Defektkonzentration von 16% wird die Kurve um den nahezu konstanten Betrag  $\Delta\alpha = 0,3 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$  nach oben verschoben.

Je größer der Stickstoffgehalt ist, umso instabiler wird das Gitter wegen der zunehmenden Anharmonizität der Gitterschwingungen. Bemerkenswert ist der geringe Einfluß von Leerstellen auf die Symmetrie des Gitterpotentials.

c) **Mikrohärte:** Zur Untersuchung des plastischen Verformungswiderstandes in Abhängigkeit von der Nichtmetallkonzentration wurden mit einem Zeiß-Mikrotester bei einer Last von 50p Mikrohärtemessungen durchgeführt. Die von verschiedenartigen Bruchvorgängen herrührende Richtungsabhängigkeit der Härte spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Härte nimmt mit zunehmender Porosität i.a. ab.

$\alpha$ ) Die Mikrohärte von dichtem, reinem und spannungsfreiem Hafniumkarbid beträgt  $H_V(\text{HfC}) = 2130 \text{ kp/mm}^2$ . Unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors wegen möglicher Ablesefehler, Erschütterungen und elastischer Rückfederung ergibt sich eine maximale Härte von  $H_V = 2300 \text{ kp/mm}^2$ . Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die früher in der Literatur genannten Werte von bis zu  $2900 \text{ kp/mm}^2$ , die sicher zum Teil auf Verunreinigungen und erhöhte Sprödigkeit zurückzuführen sind.

$\beta$ ) Die Mikrohärte von unterstöchiometrischem Karbid nimmt mit zunehmender Leerstellenkonzentration linear um 21% bis zur Phasengrenze auf den Wert  $H_V = 1600 \text{ kp/mm}^2$  ab; die Härte ist nur schwach abhängig von der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration im Bereich  $y+z < 0,11$ .

- γ) Die Härte der stöchiometrischen Karbonitride nimmt mit dem Stickstoffgehalt  $y$  zunächst zu, erreicht bei  $y = 0,40$  den gegenüber dem Karbid um 20% höheren Maximalwert  $H_{\max} = 2400 \text{ kp/mm}^2$  und fällt schließlich linear bis zur Härte von HfN  $H_V(\text{HfN}) = 1500 \text{ kp/mm}^2$  um 38% ab. Die Lage des Maximums verschiebt sich etwas mit dem Sauerstoffgehalt, die Höhe des Maximums ist dagegen unverändert.
- δ) In den unterstöchiometrischen Karbonitriden verschiebt sich das Maximum mit zunehmender Leerstellenkonzentration zu höheren Stickstoffgehalten und flacht gleichzeitig ab. An der Phasengrenze ist das Maximum fast zu einem Plateau  $H_V = 1700 \text{ kp/mm}^2$  entartet, das sich bis zu einer relativen Stickstoffkonzentration  $(y_M + z_M)/S_M = 0,75$  erstreckt, von dieser Konzentration fällt die Härte sehr steil auf den Minimalwert  $H_V = 1150 \text{ kp/mm}^2$  für  $\text{HfN}_{0,73}$  im gesamten Karbonitridbereich ab.
- ε) Die Härtekurve der Nitride unterscheidet sich von allen übrigen durch das gleichzeitige Auftreten eines Maximums  $H_{V \max} = 1850 \text{ kp/mm}^2$  bei  $S_M = 0,866$  und eines Minimums  $H_{V \min} = 1330 \text{ kp/mm}^2$  bei  $S_M = 0,960$ .
- ζ) Die Härte der stöchiometrischen Karboxide steigt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration bis an der Phasengrenze  $z+x = 0,30+0,03$  ( $y = 0,056$ ) der Sättigungswert  $H_V = 2400 \text{ kp/mm}^2$  erreicht ist, analog zum spiegelbildlichen Verlauf des Gitterparameters. Dieser Sättigungswert ist gleich dem Maximalwert in den stöchiometrischen Karbonitriden.
- d) Elektrischer Widerstand: Der elektrische Widerstand wurde an stabförmigen Proben ( $l = 15-26 \text{ mm}$ ) mit ungefähr quadratischem Querschnitt ( $q = 2 \times 2$  oder  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ) nach der Vierpolmethode mit einer Kelvinbrücke gemessen, wobei der gesamte Meßfehler durchschnittlich 4% betrug. Die Porositätskorrektur wurde empirisch nach dem Ansatz  $\rho_o = \rho(1-P)^n$  durchgeführt.
- α) Der Widerstand von kohlenstoffdefektem Karbid steigt zunächst proportional zur Leerstellenkonzentration  $v$  sehr steil an bis auf den vierfachen Wert für  $v = 0,06$  und nimmt für  $v > 0,06$  mit allmählich abnehmender Steigung bis zum Sättigungswert  $\rho_{o \max} = 212 \mu\Omega\text{cm}$  zu, der schon bei  $v \approx 0,24$  nahezu erreicht ist. Der Widerstand der zweiphasigen Probe  $\rho_o(\text{HfC}_{\min} - \alpha\text{Hf}) = 178 \mu\Omega\text{cm}$  ist etwas geringer. An die Meßpunkte aller Proben kann unabhängig von ihrer Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration für  $y+z \leq 0,11$  eine einzige Kurve angepaßt werden. Der Widerstand ist also vorwiegend durch die Leerstellenstreuung bestimmt.

- β) Der Widerstand der stöchiometrischen Karbonitride steigt zunächst mit dem Stickstoffgehalt in ähnlicher Weise wie die Mikrohärtigkeit an, erreicht bei einem Stickstoffgehalt  $y = 0,30$  den Maximalwert und fällt dann linear bis zum Nitrid auf den Wert  $16 \pm 2 \mu\Omega\text{cm}$  ab. Die Höhe des Maximalwerts  $42-56 \mu\Omega\text{cm}$  ist vom Sauerstoffgehalt  $z$  abhängig;  $\rho_o \text{ max} = 42 \mu\Omega\text{cm}$  für  $z = 0$ .
- γ) In den unterstöchiometrischen Karbonitriden wird schon durch sehr kleine Leerstellenkonzentration  $v \geq 2\%$  das Maximum unterdrückt. Der Widerstand nimmt bei gleicher Gesamtnichtmetallkonzentration ungefähr proportional zur relativen Stickstoffkonzentration ab und wächst mit zunehmender Leerstellenkonzentration  $v$  sehr steil an, auf den 5- bzw. 6-fachen Wert für  $v = 0,10$  und weiter auf den 6- bzw. 11-fachen Wert für  $v = 0,20$  bei  $\text{HfC}_x$  bzw.  $\text{HfN}_y$ . Die Steigung der Geraden wird also mit wachsendem  $v$  flacher. Der Widerstand nimmt im gesamten ternären Bereich Werte zwischen  $15 \mu\Omega\text{cm}$  für  $\text{HfN}_{1,00}$  und  $212 \mu\Omega\text{cm}$  für  $\text{HfC}_{0,65-0,76}$  an.
- δ) Der Widerstand der Nitride  $\text{HfN}_y$  besitzt ein Minimum für die stöchiometrische Zusammensetzung  $y = 1$ . Der Widerstand wächst nach beiden Seiten zunächst proportional zur Leerstellenkonzentration der Nichtmetallatome auf der unterstöchiometrischen Seite für  $y \geq 0,8$  und der Metallatome auf der überstöchiometrischen Seite für  $y \leq 1,045$ , vermutlich aber bis zur Existenzgrenze  $y = 1,12$ . Für  $y < 0,8$  wächst  $\rho_o$  wahrscheinlich mit abnehmender Steigung bis zur Phasengrenze auf etwa den Wert  $200 \mu\Omega\text{cm}$  an.
- ε) Der Widerstand der stöchiometrischen Karboxide steigt analog zur Mikrohärtigkeit mit der Sauerstoffkonzentration bei abnehmender Steigung bis zur Phasengrenze auf etwas mehr als den doppelten Wert  $85 \pm 15 \mu\Omega\text{cm}$  an.
7. Aus den dargestellten Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:
- a) Die untersuchten Eigenschaften von Hafniumhartstoffverbindungen im System Hf-C-N-O können wegen des großen Mischkristallbereichs als Funktion der Nichtmetallkonzentration in weitem Umfang kontinuierlich variiert werden, so daß Hf-Hartstoffkristalle mit einer Kombination ganz bestimmter Eigenschaften gezielt hergestellt werden können, andererseits kann aus der Bestimmung von Eigenschaften die Zusammensetzung der Hartstoffe ermittelt werden.

b) Die Werte des elektrischen Widerstands umfassen einen Bereich von 15 bis 215  $\mu\Omega\text{cm}$ , was eine Steigerung um das 15-fache bedeutet. Die Mikro-  
härte kann um den Faktor 2 von 1200 auf 2400  $\text{kp/mm}^2$  verändert werden.  
Der Ausdehnungskoeffizient variiert um 57% von 4,9 auf  $7,7 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$ .

c) Für bestimmte Zusammensetzungen treten extreme Eigenschaftswerte auf.  
Z.B. besitzt der stöchiometrische Mischkristall  $\text{HfC}_{0,58}\text{N}_{0,42}$  die höch-  
ste Härte bei relativ geringem spezifischem Widerstand und thermischer  
Ausdehnung.

d) Mit Hilfe des Parameters Valenzelektronenkonzentration VEK können die  
festgestellten Eigenschaften mit der Zustandsdichte der Elektronen  
am Fermi-niveau in Verbindung gebracht werden.

In den stöchiometrischen Verbindungen treten Extremwerte von Eigenschaf-  
ten bei  $\text{VEK} = 8,4 \pm 0,1$  auf, bei der sich das Fermi-niveau im Minimum  
der Zustandsdichte befindet und damit maximale Bindungsenergie vorliegt.  
In den unterstöchiometrischen Karbonitriden verschiebt sich mit zunehmen-  
der Leerstellenkonzentration das Maximum der Härte und damit der Bin-  
dungsfestigkeit zu kleineren Werten von VEK bei gleichzeitiger Abnahme  
der Bindungsfestigkeit. Daraus könnte man schließen, daß sich das  
Minimum der Zustandsdichte ebenfalls zu kleinen VEK-Werten innerhalb  
des Bereichs von  $\text{VEK} = 8-8,5$  verschiebt und gleichzeitig breiter wird.

## 8. Literatur

- [1] R. Kieffer, F. Benesovsky: Hartstoffe, Springer, Wien, 1963
- [2] R. Kieffer, P. Ettmayer, Chem. Ing. Techn. 42 (1970) 589
- [3] G. Petzow, F. Buresch, Z. f. Werkstofftechn. 3 (1972) 243
- [4] G.V. Samsonov, J.S. Umanski, Harte Verbindungen hochschmelzender Metalle, Moskau, 1957 und  
G.V. Samsonov, V.S. Neshpov in: Fragen der Pulvermetallurgie, Kiev, 1958, 3
- [5] G.V. Samsonov, Handbook of High Temperature Materials, Plenum Press 1964
- [6] G.V. Samsonov, Refractory Transition Metal Compounds, Academic Press, 1964
- [7] P. Costa, R. Conte, in Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, Met. Soc. AIME, 1964, 3
- [8] H.L. Schick, Thermodynamics of certain refractory compounds Vol. 1, 2 Academic Press, 1966
- [9] W.S. Williams, Science 152 (1966) 34
- [10] E.K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, 1967
- [11] J.H. Westbrook, E.R. Stover, in High Temperature Materials and Technology, Wiley, 1967, 312
- [12] H.J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, Butterworth, London, 1967
- [13] H.S. Hausner, G. Bowman, Fundamentals of Refractory Compounds, Plenum Press, 1968
- [14] G.E. Hollox, Mat. Sc. and Eng. 3 (1968/69) 121
- [15] G.S. Upadhyaya, Mechanical Behaviour of refractory carbides, AED Conf. 72-473-006
- [16] R. Kieffer, J. Inst. Met. 97 (1969) 164
- [17] L. Ramqvist, Jernkont. Ann. 153 (1969) 159
- [18] G.V. Samsonov, Nitride (in russisch), Naukova dumka, Kiev, 1969
- [19] A. Merz, Neue Hütte 15, 3 (1970) 159 und 17, 1 (1972) 7
- [20] W.S. Williams in Progress in Solid State Chemistry 6 (1971) 57
- [21] L.E. Toth, Transition metal Carbides and Nitrides, Academic Press, 1971
- [22] E.K. Storms, Phase Relationships and Electrical Properties of Refractory Carbides and Nitrides, in Solid State Chemistry 10 (1972) 37

- [23] O.J. Whittemore, Trend in Eng. 20, 2 (1968) 28
- [24] M.J. Whitman, AEC-TID-16315, C-91 (1962)
- [25] R. Kieffer, F. Benesovsky, Hartmetalle, Springer, Wien, 1965
- [26] R. Kieffer, F. Benesovsky, K. Messmer, Metall 13 (1959) 919
- [27] R. Kieffer, G. Trabesinger, N. Reiter, Planseeber. f.Pulvermet. 17 (1969) 25
- [28] K. Moers, Z. anorg.allg.Chem. 148 (1925) 345
- [29] C. Agte, K. Moers, Z.anorg.allg.Chem. 198 (1931) 233
- [30] C.E. Curtis, L.M. Doney, u. J.R. Johnson, J.Am.Ceram.Soc. 37 (1954) 458
- [31] P.G. Cotter, J.A. Kohn, J.Am.Ceram.Soc. 37 (1954) 415
- [32] H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer, Planseeber. f.Pulvermet. 7 (1959) 79
- [33] E. Rudy, Dissertation Technische Hochschule Wien, 1960
- [34] H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy, Mh.Chem. 91 (1960) 348
- [35] H. Nowotny, H. Braun, F. Benesovsky, Radex Rdsch. (1960) 367
- [36] E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer, A. Neckel, Mh.Chem. 91 (1960) 176
- [37] G.A. Meerson, O.E. Krein, Zh.Neorg.Khim. 5 (1960) 1164
- [38] V.I. Zhelankin, V.S. Kutsev, B.F. Ormont, Zh.Fiz.Khim 35 (1961) 1288
- [39] G.V. Samsonov, V.N. Paderno, J.Appl.Chem. USSR 34 (1961) 931
- [40] G.V. Samsonov, V.N. Paderno, Zh.Prikl.Khim. 36, 12 (1963) 2759
- [41] G.V. Samsonov, V.N. Paderno, Izv.Akad.Nauk. SSR, Metallurgiya (1965) 119
- [42] F.W. Glaser, D. Moskowitz, B. Post, J.Metals 5 (1953) 1119
- [43] F. Benesovsky, E. Rudy, Planseeber.Pulvermet. 8 (1960) 66
- [44] N. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer, F. Benesovsky, Mh.Chem. 89 (1958) 700
- [45] N. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl, Mh.Chem. 90 (1959) 86
- [46] H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl, E. Rudy, Mh.Chem. 90 (1959) 669
- [47] A.E. Van Arkel, J.H. de Boer, Z.anorg.allg.Chem. 148 (1925) 345
- [48] I. Campbell, C.F. Powell, D.H. Nowicki, B.W. Gosser, J.Electrochem. Soc. 96 (1949) 318
- [49] R. Kieffer, H. Rassaerts, O. Schob, Mh.Chem. 96 (1965) 685
- [50] G. Jang, R. Kieffer, L. Usner, J.Less Com.Met. 14 (1968) 270
- [51] N.E. Ryan, J.W. Martin, J. Less-Com.Met. 17 (1969) 363

- [52] G. Brundiers, K. Politis, F. Thümmeler, Patentanmeldung P2258 305.7 (1972)
- [53] C. Zalabak, Rep. N 62-12890 (1961)
- [54] W.A. Sanders, J.R. Creagh, C. Zalabak, J.J. Gangler in High Temp. Mat., Met.Soc.Conf. 18 (1961) 46
- [55] W.A. Sanders, S.J. Grisaffe, Rep. NASA TND-303 (1960)
- [56] B. Lersmacher, S. Scholz, Archiv f.d. Eisenhüttenwesen 32 (1961) 421
- [57] J.T. Fischer, Am.Ceram.Soc.Bull. 43, 3 (1964) 183
- [58] L. Ramqvist, Powder Metallurgy 9, 17 (1966) 26
- [59] A. Eisenlohr, AF Contract 33 /616/ 6376 (1960)
- [60] J.L. Engelke, F.A. Halden, E.P. Farley, WACD TR 59-654 (1960)
- [61] E.D. Calvert, M.M. Kirk, R.A. Beall, USBM RI 5951 (1962)
- [62] E. Foster, W. Hildebrand, Modern Castings 28 (1965) 65
- [63] E.G. Kendall, in Ceramics for advanced technologies, Wiley, N.Y. 1965, 143
- [64] K.I. Portnoi, Y.V. Levinski, V.I. Fadajeva, Izvest.Akad.Nauk.SSR Otdel.Nauk.Met.i.Topliov 2 (1961) 147
- [65] R.G. Avarbe, A.I. Avgustinik, Ya.N.Vilk, Ya.D.Konraskov, S.S. Nikolskii, Ya.A.Omelchenko, S.S. Ordanyan, J.Appl.Chem.USSR 35 (1962) 1899
- [66] M.I. Copeland, USBM-U-952 (1962)
- [67] E. Rudy, H. Nowotny, Mh.Chem. 94, 3 (1963) 507
- [68] V.S. Yemelyanov, A.I. Yevstyukhin, Ya.G.Godin, G.I. Solovev, S.A. Kokhtev Met.i.metalloved.Chist.met. 6 (1967) 108
- [69] R.V. Sara, C.E. Lowell, WADD-TDR-60-143, Part V (1964)
- [70] E. Rudy, AFML-TR-65-2, Part I, Vol.IV (1965)
- [71] E. Rudy, "Compendium of Phase Diagram Data", AFML-TR-65-2, Part V (1965)
- [72] C. Agte, H. Alterthum, Z.techn.Phys. 11 (1930) 182
- [73] H. Nowotny, E. Rudy, F. Benesovsky, Mh.Chem. 92 (1961) 393
- [74] D.L. Deadmore, I. Zaplatynskii, NASA TN D-2768 (1965)
- [75] T.V. Fedorov, E. Gladishevskii, Sov.Powd.Met. 1 (1965) 27
- [76] Ya.V. Voroshilov, L.V. Gorshkova, A.M. Popova, T.V. Fedorov, Sov.Powd.Met. 53 (1967) 40
- [77] R.A. Andrievskii, N.S. Strelnikova, N.I. Poltovatskii, E.D. Kharkhardin, V.S. Smirnov, Sov.Powd.Met. 49 (1967) 85
- [78] J.P. Tosdale, Ames.Lab.Rep. IS-T-219 (1967)
- [79] R. Kieffer, H. Nowotny, A.Nekel, P. Ettmayer, L. Usner, Mh.Chem.99 (1968) 1020
- [80] K. Becker, Physikal.Z. 34 (1933) 185

- [81] V.I. Zhelankin, V.S. Kutsev, Zh.Strukt.Khim. 4 (1963) 6
- [82] N.H. Krikorian, T.C. Wallace, J.L. Anderson, J.Electrochem.Soc. 110 (1963) 587
- [83] J.T. Norton, R.K. Lewis, NASA-CR-67380 (1964) und CR 58046
- [84] V.N. Paderno, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Otd.Met.i.Top.6 (1962) 176
- [85] I.G. Barantseva, V.N. Paderno, Yu.B.Paderno, Sov.Powd.Met. 50 (67) 139
- [86] V.Ya.Naumenko, Sov.Powd.Met. 94 (1970) 799
- [87] G.V. Samsonov, M.S. Kovalchenko, R.A. Petrykina, V.Ya. Naumenka, Sov.Powd.Met. 93 (1970) 713
- [88] G.V. Samsonov, V.Ya. Naumenko, L.N. Ohremchuk, phys.stat.sol.(a) 6 (1971) 201
- [89] H. Pastor, L'Industrie ceramique 615 (1969) 89
- [90] L. Ramqvist, Powder Metallurgy 9 (1966) 1
- [91] D.S. Neel, C.D. Pears, AF Contract 33 /616/ 6312 (1960)
- [92] J.A. Coffman, G.M. Kibler, T.F. Lyon, B.D. Acchione, WADD-TR-60-646 P/II (1963)
- [93] G.M. Kibler, M.J. Linevsky, V.J. De Santis, WADD-TR-60-646 P/III Vol. 2 (1964)
- [94] P.E. Blackburn, ASD-TDR-62-204, P/III (1964)
- [95] D.L. Deadmore, J.Am.Ceram.Soc. 48 (1965) 357
- [96] L.S. Levinson, J.Chem.Phys. 142 (1965) 2891
- [97] R.A. McDonald, F.L. Oetting, H. Prophet, CPIA-44 Vol 1 (1964) 213
- [98] E.F. Westrum, Jr., ASD-TDR-62-204, Part III (1964)
- [99] L.A. McClaine, Tech.Rep. ASD-TDR-62-204 Part III (1964), Data by Westrum
- [100] T.F. Lyon in Condensation and Evaporization of Solid, Gordon and Breach, 1964
- [101] V.I. Zhelankin, V.S. Kutsev, Zh.Fiz.Khim. 38 (1964) 562
- [102] A.D.Mah , USBM-RI-6518 (1964)
- [103] N.H. Krikorian, private Mitteilung an E.K. Storms in (10)
- [104] V.V. Fesenko, A.S. Bolgar, S.P. Gordienko, Rev.Haut.Temp.et Refract.3 (1966) 261
- [105] A.S. Bolgar, E.A. Guseva, V.V. Fesenko, Sov.Powd.Met. 49 (1967) 31
- [106] M.Hoch in Phase Stability in Metals and Alloys, P.S. Radman et al., eds., (1967) 419
- [107] E.K. Storms in (13) S. 67
- [108] C.P. Kempter, phys.stat.sol. 36 (1969) K 137
- [109] Y.A. Chang, L.E. Toth, Y.S. Tyan, Trans. AIME 2 (1971) 315
- [110] N.H. Krikorian, private Mitteilung an E.K. Storms in (22)

- [111] S.J. Grisaffe, J.Am.Ceram.Soc. 43 (1960) 494
- [112] O.H. Krikorian, UCLRL-6132 (1960)
- [113] H. Nowotny, E. Laube, Planseeber.Pulvermet. 9 (1961) 54
- [114] D.S. Neel, C.D. Pears, S.I. Oglesby, WADD-TR-60-924 (1962) 58
- [115] C.R. Houska, J.Am.Ceram.Soc. 47 (1964) 310
- [116] J.H. Richardson, J.Am.Ceram.Soc. 48 (1965) 497
- [117] R.J. Fries, L.A. Wahman, J.Am.Ceram.Soc. 50 (1967) 475
- [118] G.V. Samsonov, I.G. Barantseva, V.N. Paderno, High.Temp. 6 (1968) 241
- [119] T. Kosolopova, Karbide, Metallurgia, Moskau, 1969, S. 118
- [120] C.K. Jun, J.Appl.Phys. 41, 13 (1970) 5081
- [121] C.K. Jun., P.T. Shaffer, J.Less - Com.Met. 24 (1971) 323
- [122] G.V. Samsonov, V.G. Grebenkina, V.S. Klimenko, Sov.Powd.Met. 104 (1971) 643
- [123] V.Ya. Naumenko, Dissertation /in russisch/, IPMAN USSR, Kiev 1971
- [124] B.N. Oscherin, Sov.Powd.Met. 1 (1962) 7
- [125] V.S. Fomenko, Yu.B. Paderno, G.V. Samsonov, Ogneupory 1 (1962) 40
- [126] C.D. Pears, Measurements of thermal radiation properties of Solids Washington (1963), 541
- [127] A.E. Sheindlin, V.A. Petrov, A.N. Vinikova, V.A. Nikolaeva, High Temp. 7 (1968) 23
- [128] L.N. Okremchuk, Dissertation /in russich/, IPM AN USSR, Kiev (1971)
- [129] R.A. Andrievskiy, V.S. Erenev, V.N. Zagriazkin, A.S. Panov, Inorg. Mat. 3 (1967) 2152
- [130] R.A. Andrievskiy, V.V. Klimenko, Ya.F.Khromov, Phys.MetlMetallorg. 28 (1969) 298
- [131] V.N. Zagriazkin, Phys.Met. Metallogr. 28 (1969) 292
- [132] B.N. Oscherin, Phys.Met.Metallogr. 29 (1970) 77
- [133] A.E. Kovalsko, L.A. Petrova in Mikrohärte, Akad.Nauk SSSR (1951) 170
- [134] E.E. Baltwin, KAPL-M-EEB-7 (1954)
- [135] A.B. Ljaschenko, P.I. Melnichuk, I.N. Frantsevich, Porosh.Met. 1 (1961) 10
- [136] P.T.B. Shaffer, High Temperature Materials, Mat. Index Nr. 1, Plenum Press N.Y. (1964) 94
- [137] Metallurg. Progress Rep. Nr. 26, Bur.Mines Albany, Oregon (1965)
- [138] A. Merz, II. Int. Tagung Pulvermetallurgie, Prag (1966) 2, 107
- [139] J.F. Lynch, C.G. Ruderer, W.H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, Am.Ceram.Soc., Columbus Ohio 1966
- [140] R. Steinitz, Proc.Conf.Nucl.Applic. Nonfiss. Cer. (1966) 75

- [141] V.V. Stasovskaya, Trudy Metrolog.Inst. SSSR 91 (1967) 170
- [142] R.D. Koester, D.P. Moak, J.Am.Ceram. Soc. 50 (1967) 290
- [143] G.V. Samsonov, V.V. Stasovskaya, Sov.Powd.Met. 12 (1966) 989
- [144] L.N. Bazhenova, A.A. Ivanko, Inorg.Mat. 5 (1969) 1763
- [145] M.S. Kovalchenko, V.V. Dzhemelinskii, V.A. Borisenko, Probl.Proch. 5 (1969) 63
- [146] A. Sanders, H.B. Probst, Rep. NASA TND-5008 (1969)
- [147] G.V. Samsonov, Ya.G. Tkachenko, Sov.Powd.Met. 75 (1969) 50
- [148] D. Lewis, L. Porter, J.Less-Com.Met. 22 (1970) 439
- [149] E. Rudy, F. Benesovsky, Planseeber.Pulvermet. 8 (1960) 72
- [150] S.N. Lvov, V.F. Nemchenko, G.V. Samsonov, Dokl.Adad.Nauk. SSSR 135 (1960) 577
- [151] J. Piper, in Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology (J.T. Waber, P. Chiotti, eds.) Nuclear Metallurgy Symp. 10, Met. Soc. AIME, N.Y. (1964) 29
- [152] F.W. Clinard, C.P. Kempter, J.Less-Comp.Met. 15 (1968) 59
- [153] O.A. Golikova, A.I. Avgustinik, G.M. Klimashin, L.V. Kozlovskii, S.S. Ordonyan, V.A. Snetkova, Sov. Phys.-Solid State 7 (1966) 2995
- [154] O.A. Golikova, E.O. Dzhavarov, A.I. Avgustinik, A.G. Klimashin, Sov.Phys.Semi. 3 (1969) 429
- [155] W. Meissner, H. Franz, H. Westerkoff, Z.Phys. 75 (1953) 521
- [156] G.V. Samsonov, U.S. Sinel'nikova in High-Temp.Cermet Mat., Izd. ANUkr SSR, Kiev 1962
- [157] Ya.B. Paderno, I.G. Baranteseva, V.L. Yupko, Visoko.Neorg.Soed. Kiev, Nauk.Dumka 1965, 195
- [158] T. Tsuchida, Y. Nakamura, M. Mekata, J. Sakurai, H. Takaki, J.Phys.Soc.Jap. 16 (1961) 2453
- [159] S.N. Lvov, V.F. Nemchenko, G.V. Samsonov, Porosh.Met. 4 (1962) 3
- [160] G.V. Samsonov, V.N. Paderno, Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 19
- [161] B.I. Malinski, V.F. Nemchenko, S.N. Lvov, Sov.Phys.J. 13 (1970) 797
- [162] H. Bittner, H. Goretzki, Mh.Chem. 91 (1960) 616
- [163] H. Bittner, H. Goretzki, Mh.Chem. 93 (1962) 1000
- [164] H. Bittner, H. Goretzki, F. Benesovsky, H. Nowotny, Mh.Chem. 94 (1963) 518
- [165] G.V. Samsonov, A.Ya. Kuchma, Inorg.Mat. 4 (1968) 1195

- [166] A.Ya. Kuchma, Inorg.Mat. 3 (1967) 790
- [167] G. Hardy, H. Hulm, Phys.Rev. 93 (1954) 1004
- [168] N.E. Alekseevskii, G.V. Samsonov, O.I. Shulishova, Inorg.Mat. 3 (1967) 49
- [169] Y.S. Tyan, L.E. Toth, unveröffentlichte Ergebnisse (1969) in [21] S. 218
- [170] J. Japan.Inst.Metals, 25 (1961) 289
- [171] V.S. Neshpor, Inorg.Mat. 4 (1968) 1915
- [172] G.V. Samsonov, G.A. Yasinskaya, E.A. Shiller, Ognepory 26 (1961) 335
- [173] L. Ramqvist, Intern.J.Powder Met. 1 (1965) 2
- [174] R.L. Hodson, N.M. Parikh, Int.J. Powd.Met. 10 (1969) 39
- [175] P.S.Kisly, M.A. Kuzenkova, Porosh.Met. 10 (1969) 39
- [176] G.V. Samsonov, A.D. Panasyuk, G.K. Kozina, L.V. Dyakonova, Sov.Powd. Met. 115 (1972) 562
- [177] J.B. Berkowitz-Mattuck, J. Electrochem.Soc. 114 (1967) 1030
- [178] R.P. Adams, R.A. Beall, USBM-RI-6304 (1963)
- [179] R.P. Adams, M.I. Copeland, D.K. Deardorff, R.L. Lincoln, ESBM-RI-7137 (1968)
- [180] H.L. Brown, P.E. Armstrong, C.P. Kempter, J.Chem.Phys. 45 (1966) 547
- [181] W.F. Brizes, Rep. N 68-30720, 1968
- [182] W.F. Brizes, Univ.Pittsburg, SRCC Rep. 117 (1970)
- [183] L. Ramqvist, Jernkont.Ann 152 (1968) 517
- [184] H.G. Smith, W. Gläser, Phys.Rev.Letters 25 (1970) 1611
- [185] L.R. Fleischer, J.M. Tobin, J.Cryst.Growth 8 (1971) 235
- [186] L.R. Fleischer, J.M. Tobin, J.Cryst.Growth 8 (1971) 243
- [187] D.J. Rowcliffe, G.E. Hollox, J.Mat.Science 6 (1971) 1261
- [188] D.J. Rowcliffe, G.E. Hollox, J.Mat.Science 6 (1971) 1270
- [189] D.J. Rowcliffe, Z. Posedel, Plastische Verformung von Übergangsmetallkarbiden bei tiefen Temperaturen, Tagung Hartstoffe, Lindau 1973
- [190] R.L. Heestand, J.Vac.Science Technology 9 (1972) 1365
- [191] Yu.V. Levinskiy, Zavodskaya Labor 30, 6 (1964) 725
- [192] K.I. Portnoy, Yu.V. Levinskiy, Issled.Splav.tsvest.metallov Sbornik 4 (1963) 279
- [193] K.I. Portnoy, Yu.V. Levinskiy, Russ.J.Phys.Chem. 37, 11 (1963) 1333
- [194] R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer, G. Dufek, Metallwiss.v.Tech.26 (1972) 701

- [195\_] R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier, Mh.Chem. 101 (1970) 65
- [196\_] R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier in Modern Developments in Powder metallurgy, Vol. 5 (1971) 201
- [197\_] O. Ruff, Congr.Chim.ind., 15th Congr. Bruxelles (1935) 68
- [198\_] G.L. Humphrey, J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 2806
- [199\_] R.E. Edwards, G.T. Malloy, J.Chem.Phys. 62 (1958) 45
- [200\_] E. Rudy, F. Benesovsky, Mh.Chem. 92 (1961) 415
- [201\_] G.V. Samsonov, T.S. Verkhoglyadova, Sov.Powd.Met. 2, 14 (1963) 98
- [202\_] M.F. Straumanis, C.A. Faunce, Z.anorg.allg.Chem. 353 (1967) 329
- [203\_] \* P.H. Booker, C.E. Brukl, AFML TR 69-117, (1969) Part VI
- [204\_] E. Rudy, AFML TR 69-117 (1970) Part X
- [205\_] E. Rudy, Met.Trans. 1 (1970) 1249
- [206\_] F.T.J. Smith, J.Appl.Phys. 41, 10 (1970) 4227
- [207\_] L.E. Toth [21\_] S. 14 und S. 89/90
- [208\_] M. Billy, B. Teyssedre, Bull.Soc.Chim. France 5 (1973) 1537
- [209\_] L. Brewer, L.A. Brownley, P.W. Gilles, N.F. Lofgren, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials-Thermodynamics, McGraw Hill, 1950
- [210\_] S. Sato, Sci.Pap.Inst.Phys.Chem.Res., Tokio 34 (1938) 1356
- [211\_] L. Cronin, Am.Ceram.Soc.Bull 30 (1951) 234
- [212\_] O. Kubaschewski, E.L Evans, Metallurgical Thermochemistry, N.Y., 1956
- [213\_] A. Mah, N. Gellert, J.Am.Chem.Soc. 78 (1956) 3261
- [214\_] C.E. May, D. Koneval, G.C. Fryburg, NASA Mem 3-5-59 E (1959)
- [215\_] B.F. Ormont in G.V. Samsonov [7\_] S. 133
- [216\_] N. Pessall, J.K. Hulm, M.S. Walker, Final Rep. Westing.Res.Lab. AF 33 (615)-2729 (1967)
- [217\_] P. Ettmayer, R. Kieffer, F. Hattinger, Schmelzpunktbestimmungen an refraktären Nitriden unter Stickstoffdruck, Tagung Hartstoffe, Lindau, April 1973
- [218\_] T.S. Verkhoglyadova, Diss.Abstract, Kiev Polytech. Inst.Kiev, 1962
- [219\_] I.I. Timofeeva, L.K. Shvedova, Inorg.Mat. 8, 6 (1972) 1027
- [220\_] G.V. Samsonov. T.S. Verkhoglyadova, Dokl.Akad.Nauk 142, 3 (1962) 612
- [221\_] V.S. Neshpor, V.S. Dawydov, B.G. Ermakov, B.V. Mogilevich, Sov. Powd.Met. 2, 50 (1967) 65
- [222\_] L.K. Shvedova, Inorg.Mat. 7, 3 (1971) 517

- [223] I.I. Petrova, V.A. Petrov, B.G. Ermakov, V.V. Sokolov, *Teplovisok.temp.* 10 (1972) 1007
- [224] A.L. Giorgi, E.G. Sirlarz, T.C. Wallace. *Proc.Brit.Ceram.Soc.* 10 (1968) 183
- [225] C.F. Lee, M.S. Thesis, University of Minnesota (1969)
- [226] H.J. Goldschmidt, *J.Inst.Met.* 97 (1969) 173
- [227] H. Nowotny, P. Ettmayer, *J.Inst.Met.* 97 (1969) 180
- [228] S. Nagakura, S. Oketani, *Trans. Iron a.Steel.Inst.Jap.* 8 (1968) 265
- [229] H. Nowotny, F. Benesovsky in *Phase stability in metals and alloys* (P.S. Rudman et al. eds) McGraw Hill (1967) 319
- [230] K. Yvon, H. Nowotny, R. Kieffer, *Mh.Chem.* 98 (1967) 2164
- [231] H. Nowotny, F. Benesovsky, *Planseeber. Pulvermet.* 16 (1968) 204
- [232] H. Goretzki u.a., *Mh.Chem.* 95 (1964) 1522 und 96 (1965) 1564
- [233] H. Goretzki, *Forsch.Ber. BMwF-FBK* 68-62 (1968)
- [234] C.W. Le Maistre, *Rep. WRE CPD* 141 (1968)
- [235] G. Hägg, *Z.Phys.Chem.*, B6 (1929) 221, B12 (1931) 33, B11 (1930) 152
- [236] R. Kiesling, *Met. Rev.* 2 (1959) 77
- [237] D.A. Robins, *Phys.Chem.Met.Solut.a.Intermet.Compds.* 2 (1959) 713 und *Powd.Met.* 1/2 (1959) 172
- [238] E. Dempsey, *Phil.Mag.* 8 (1963) 285
- [239] R.G. Lye, E.M. Logothetis, *Phys.Rev.* 147 (1966) 623
- [240] P. Costa, *ONERA-TR-540* (1969)
- [241] L. Pauling. *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, 1968
- [242] P.V. Geld, V.A. Tskhay, G.P. Shveykin, *KFK-tr-349* (1970)
- [243] A.K. Breger, *Zh.Fiz.Khim.* 15 (1941) 927
- [244] D.M. Kolotilo, G.V. Samsonov, *Dokl.Akad.Nauk Ukr SSR* (1969) 814
- [245] S. Noguki, T. Sato, *J.Phys.Soc.Jap.* 15 (1960) 2359
- [246] F. Itoh, T. Tsuchida, H. Takaki, *J.Phys.Soc.Zap.* 19 (1964) 136
- [247] L.B. Dubrovskaya, A.S. Borukovich, I.I. Matveenko, G.P. Shveikin, P.V. Geld, *Fiz.met.metalloved.* 32 (1971) 555
- [248] A.I. Avgustinik, O.A. Golikova, G.M. Klimashin, V.S. Neshpor, S.S. Ordan'yan, V.A. Snetkova, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mat.* 2 (1966) 1439
- [249] S.N. Lvov, V.F. Nemchenko, T.J. Kosolapova, G.V. Samsonov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 157 (1964) 408
- [250] W.S.Williams, *Phys.Rev.* 135 (1964) 1505

- [<sup>-</sup>251<sub>-</sub>] G.V. Samsonov, G.S. Upadhyaya, 6. Plansee-Seminar Reutte, Tirol 1968, 652, Sov.Powd.Met. 77 (1969) 394
- [<sup>-</sup>252<sub>-</sub>] S.A. Nemnonov, K.M. Kolobova, Phys.Met.Metallorg. 22 (1966) 36/47
- [<sup>-</sup>253<sub>-</sub>] S.A. Nemnonov, E.Z. Kurmayev, K.M. Kolobova, A.Z. Menshikov, Phys.Met.Metallogr. 25 (1968) 107/14
- [<sup>-</sup>254<sub>-</sub>] S.A. Nemnonov, E.Z. Kurmayev, Fiz.met.metalloved. 27 (1969) 816/21
- [<sup>-</sup>255<sub>-</sub>] I.A. Brytov, E.Z. Kurmayev, S.A. Nemnonov, Phys.Met.Metallogr. 26 (1968) 178
- [<sup>-</sup>256<sub>-</sub>] S.A. Nemnonov, Fiz.met.metalloved. 22 (1966) 538 und 24 (1967) 268
- [<sup>-</sup>257<sub>-</sub>] S.A. Nemnonov, A.Z. Menshikov, K.M. Kolobova, E.Z. Kurmayev, V.A. Trapenznikov, Trans, AIME 245 (1969) 1191
- [<sup>-</sup>258<sub>-</sub>] E.A. Zhurakovskii, Sov.Phys.Doklady, Tech.Phys. 14 (1969) 168/71
- [<sup>-</sup>259<sub>-</sub>] E.A. Zhurakovskii, L.V. Nikitin, M.D. Lyutaya, Inorg.Mat. 8 (1972) 617/21
- [<sup>-</sup>260<sub>-</sub>] L.B. Litvinova, N.S. Pastushuk, Sov.Powd.Met. 95 (1970) 908/11
- [<sup>-</sup>261<sub>-</sub>] L. Ramqvist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, R. Manne, J.Phys. Chem.Solids 30 (1969) 1849/60 und 32 (1971) 149/157
- [<sup>-</sup>262<sub>-</sub>] Merisalo, Inkonen, Järvinen, Kurki-Suonio, J.Phys. C.22 (1969) 1984/9
- [<sup>-</sup>263<sub>-</sub>] D.W. Fischer, J.Appl.Phys. 41, 10 (1970) 3922/26
- [<sup>-</sup>264<sub>-</sub>] J.E. Holliday, Advanced X-ray Anal. 9 (1966) 365 und J.Appl.Phys. 38 (1967) 4720
- [<sup>-</sup>265<sub>-</sub>] R.E. Rundle, Acta Crept. 1 (1948) 180/7
- [<sup>-</sup>266<sub>-</sub>] W. Hume-Rothery, Phil.mag. 44 (1953) 1154/60
- [<sup>-</sup>267<sub>-</sub>] H. Krebs, Acta Cryst. 9 (1956) 95/108
- [<sup>-</sup>268<sub>-</sub>] H. Bilz, Z.Phys. 153 (1958) 338/58
- [<sup>-</sup>269<sub>-</sub>] H. Nowotny, Electronic structure and alloy chemistry of the transition elements, B.S.Symp. N.Y. 1962
- [<sup>-</sup>270<sub>-</sub>] L.F. Bates, P.B. Unsted, Brit.J.Appl.Phys. 15 (1964) 543
- [<sup>-</sup>271<sub>-</sub>] I.M. Chapnik, Zh.strukt. Khim 5 (1964) 159
- [<sup>-</sup>272<sub>-</sub>] S.P. Denker in Nucl.Metallurgy, AIME 10 (1964) 51/62
- [<sup>-</sup>273<sub>-</sub>] V. Ern, A.C. Switendick, Phys.Rev. 137 (1965) A 1927/36
- [<sup>-</sup>274<sub>-</sub>] A.C. Switendick, private Mitteilung an Schoen und Denker (1969) Ref. 282
- [<sup>-</sup>275<sub>-</sub>] A. Neckel, H. Nowotny, 6. Plansee Seminar Reutte, Tirol 1968, S. 1/9, und J.Inst.Met. 97 (1969) 161/4
- [<sup>-</sup>276<sub>-</sub>] M.E. Straumanis, C.A. Faunce, W.J. James, Inorg.Chem. 5 (1966) 2027, Acta Met. 15 (1967) 65

- [277] L.E. Toth, V.F. Zechy, M. Wells, J. Olson, E.A. Parker, Acta met. 13 (1965) 379
- [278] L.E. Toth, E. Rudy, J. Johnston, E.A. Parker, J.Phys.Chem.Sol. 26 (1965) 517
- [279] L.E. Toth, C.P. Wang, C.M. Yen, Acta met. 14 (1966) 1403
- [280] P.V. Geld, V.A. Tskhay, Zh.strukt.khim 4 (1963) 235
- [281] V.A. Tskhay, P.V. Geld, Fiz.met.metalloved. 16 (1963) 493  
Zh.strukt.khim 5 (1964) 275, Zh.fiz.khim 39 (1965) 1150
- [282] J.M.Schoen, S.P. Denker, Phys.Rev. 184 (1969) 864/73
- [283] S.P. Denker, J.Less Comm.Met. 14 (1968) 1/21
- [284] L.B. Dubrovskaya, I.I. Matveenko, Phys.Met.Metallogr. 19 (1965) 42
- [285] L.B. Dubrovskaya, A.S. Borukovich, P.V. Geld, I.I. Matveenko u.a. Fiz.tver.tela 11 (1969) 3021
- [286] A.S. Borukovich, L.B. Dubrovskoya, I.I. Matveenko, P.V. Geld, Phys.stat.sol.36 (1969) 97/102
- [287] A.S. Borukovich, L.B. Dubrovskaya, I.I. Matveenko, P.V. Geld, Fiz. tver.tela 11 (69) 830
- [288] D.L. Deadmore, Rep. NASA-TN-D-2512, 1964
- [289] C.R. Houska, J.Appl.Phys. 36 (1965) 836
- [290] W.S. Williams,R.G. Lye, Rep. ML-TDR-64-25, 1965
- [291] G. Santoro, Trans. AIME 227 (1963) 1361
- [292] H.G. van Bueren, Imperfections in Crystals, North Holland, Amsterdam, 1960
- [293] W.S. Williams, R.D. Schaal, J.Appl.Phys. 33 (1962) 955
- [294] H.A. Johanson, J.G. Cleary, J.Electrochem.Soc. 113 (1966) 378
- [295] G.V. Samsonov, 6. Plansee Seminar, Reutte, Tirol 1968, 10/27
- [296] J.B. Conklin, D.J. Silversmith, Int.J.Quant.Chem. IIS(1968) 243/55
- [297] V.I. Potorocha,V.A. Tskhay, P.V. Geld, phys.stat.sol.(6)48(1971)119/27
- [298] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johnsson, A. Fahlman, C. Nordling, J.Phys.Chem.Sol. 30 (1969) 1835/47
- [299] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling, J.Phys.Chem.Sol. 31 (1970) 2669
- [300] L. Ramqvist, J.Appl.Phys. 42 (1971) 2113/20
- [301] E.J. Siegel. phys.stat.sol (a) 11 (1972) 45

- [302] P.V. Geld, G.P. Shveikin, S.I. Alyamovskiy, V.A. Tskhay, Russ.J. Inorg.Chem. 12 (1967) 1053
- [303] V.A. Tskhay, P.V. Geld, Russ.J.Inorg.Chem. 14 (1969) 1405
- [304] P.V. Geld, V.A. Tskhay, A.S. Borukovich, L. Dubrovskaya, I.I. Matveenko, phys.stat.sol. 42 (1970) 85
- [305] A.S. Borukovich, I.I. Matveenko. Yu.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, P.V. Geld, Inorg.Mat. 6 (1970) 1866
- [306] H. Goretzki, H. Exner, W. Scheuermann, in Modern Developments in Powdermetallurgy, Vol. 4, (H.H. Hausner, ed) Plenum Press N.Y. 1971, S. 327
- [307] G. Böhm, H. Goretzki, J.Less Comm.Met. 27 (1972) 311
- [308] H. Goretzki, G. Böhm, Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Bindung von Hartstoff-Mischkristallen, Tagung Hartstoffe, Lindau, April 1973
- [309] R. Caudron, J. Castaing, P. Costa, Sol.St.Com. 8 (1970) 621
- [310] L.G. Radosevich, W.S. Williams, Phys.Rev. 181, 3 (1969) 1110
- [311] A. Neckel, Elektronische Struktur und chemische Bindung einiger metallischer Hartstoffe, Tagung Hartstoffe, Lindau, April 1973
- [312] K. Schwarz, Interpretation von Röntgenspektren einiger metallischer Hartstoffe, 7. Werkstoffwiss.Sem., Stuttgart, Mai 1972
- [313] K. Schwarz, Dissertation, Universität Wien, 1968
- [314] H. Bross, H.R. Trebin, Untersuchung der elektronischen Struktur von Titankarbid, Tagung Hartstoffe, Lindau, April 1973
- [315] I.M. Vinitskii, Sov.Powd.Met. 114 (1972) 488
- [316] F. Gompf, J. Salgado, W. Reichardt, W. Gläser, Untersuchungen zur Gitterdynamik der Monokarbide und -Nitride des Niobs und Zirkons, Tagung Hartstoffe, Lindau, April 1973
- [317] M. Mostoller, Phys.Rev.B. 5, 4 (1972) 1260
- [318] L.E. Toth, C.M. Yen, L.G. Rosner, D.E. Anderson, J.Phys.Chem. Solids 27 (1966) 1815
- [319] N. Pessall, C.K. Jones, H.A. Johansen, J.K. Hulm, Appl.Phys.Letters 7, (1965) 38
- [320] Ya.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin, P.V. Geld, Teplofiz.vysok.temp. 9 (1971) 546

- [ 321 ] Yu.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin, P.V. Geld, Inorg. Mat. 7, 8 (1971) 1298
- [ 322 ] Yu.A. Nechaev, V.M. Kamyshev, Russ.J.Inorg.Chemistry 15 (1970) 1693
- [ 323 ] P.V. Geld, G.P. Skveikin, Oxidarbide und Karbonitride der Übergangsmetalle in "Soedenenija Peremenogo Sostava (B.F. Ormont, Hrsgb.) Chimija, Leningrad 1969, S. 326-86
- [ 324 ] K.I. Portnoi, V.M. Romashov, I.V. Romanovich, Ya.V.Levinskii, S.A. Prokof'ev, Inorg.Mat. 7, 11 (1971) 1769
- [ 325 ] O.A. Medvedeva, Sov.Powd.Met. 804, 8 (1971) 636
- [ 326 ] R. Kieffer, G. Jangg, P. Ettmayer, "Sondermetalle", Springer, Wien 1971
- [ 327 ] O.A. Golikova, F.L. Feigel'man, A.I. Avgustinik, G.M. Klimashin, Sov.Phys.-Semiconductors 1 (1967) 236
- [ 328 ] O.A. Golikova, E.O. Dzhavarov, A.I. Avgustinik, G.M. Klimashin, Sov.Phys. - Solid State 10 (1968) 124
- [ 329 ] R.G. Lye, J.Phys.Chem.Solids 26 (1965) 407
- [ 330 ] L.G. Radosevich, W.S. Williams, J.Am.Ceram.Soc. 53 (1970) 30
- [ 331 ] R.P. Gasser, P.M. Gowan, D.G. Newman, Surface Science 11 (1968) 317
- [ 332 ] S.D. Mark, J.Am.Ceram.Soc. 42 (1959) 208
- [ 333 ] C. Delamarre, M. Perrez y Jorba, Rev.Hautes Temp.Refractaires 2 (1965)314
- [ 334 ] J.D. Buckley, D.R. Wilder, Ceramic Bulletin 50 (1971) 255
- [ 335 ] A.M. Gavrish, B.A. Sukharevskii, E.I. Zoz, A.E. Solov'eva, Inorg. Mat. 9 (1973) 232
- [ 336 ] Yu.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin, P.V. Geld, Inorg. Mat. 6 (1970) 96
- [ 337 ] S.I. Alyamovskii, Yu.G. Zainulin, G.P. Shveikin, P.V. Geld, Russ.J. Inorg.Chem. 16 (1971) 3
- [ 338 ] F. Tvojev, K. Konopicky, Radex-Rundschau 4 (1949) 161
- [ 339 ] C. Politis, KFK-Ext. 6/73-3 (1973, 19
- [ 340 ] C. Politis, G. Brundiers, KFK-Ext- 6/74-2 (1974) 58
- [ 341 ] H. Bückle, Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung, Berliner Union Stuttgart 1965
- [ 342 ] W.S. Williams, J.Appl. Phys. 35 (1964) 1329
- [ 343 ] L.B. Valdes, Proc. IRE 40 (1952) 1429 und 42 (1954) 420
- [ 344 ] A.E. Stephens, H.J. Mackey, J.R. Sybert, J. Appl.Phys. 42 (1971) 2592

- [ 345 ] W. Niesel, Ann.Phys. 6. Folge, 10 (1952) 336
- [ 346 ] G.V. Samsonov, G.Sh. Upadhyaya, Neorg.Mat. 7 (1971) 1351
- [ 347 ] H. Knosp, H. Goretzki, Z.f.Metallkunde, Bd.60 (1969) H.7, S. 587
- [ 348 ] G. Bogomolov, G. Shveikin, S. Alyamovskii, Yu. Zainulin, V. Ljobvimov  
Neorg.Mat. 7 (1971) 67 (russ.)
- [ 349 ] G.M. Schwab, A. Krebs, Planseeber. Pulvermet. 19 (1971) 91
- [ 350 ] D.J. Rowcliffe, W.J. Warren, J.Mat.Science 5 (1970) 345
- [ 351 ] G. Santoro, Trans.Met.Soc.AIME, 227 (1963) 1361