

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

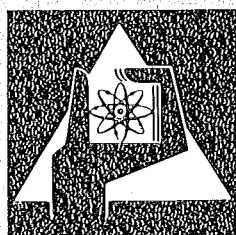
August 1975

KFK 2168

Institut für Material- und Festkörperforschung

Zur thermischen Gitterdilatation einiger
Übergangsmetallverbindungen

C. Politis



**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 2168

Institut für Material- und Festkörperforschung

Zur thermischen Gitterdilatation einiger
Übergangsmetallverbindungen⁺

von

Constantin Politis

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺ von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte
Dissertation

Zusammenfassung

Es wird über die thermische Gitterdilatation von kubischen Übergangsmetallverbindungen berichtet. Die Bestimmung der thermischen Ausdehnung erfolgt über die Änderung der Gitterkonstanten. Die Messungen werden in situ mit einer Hochtemperatur-Röntgendiffraktometerkammer durchgeführt. Es wird der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α sowie bei einigen Verbindungen auch die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_V und die Grüneisenkonstante γ ermittelt.

Bei den Verbindungen von Übergangsmetallen der IVA- und VA-Gruppe wird im allgemeinen bei den Nitriden eine im Vergleich mit den Carbiden größere thermische Ausdehnung beobachtet.

Der Einfluß von Leerstellen und des im Gitter gelösten Sauerstoffs auf die thermische Ausdehnung von Carbonitriden des Zirkons, Hafniums und Tantal wird durch den erhöhten anharmonischen Charakter der Atomschwingungen des Kristallgitters erklärt.

Abstract

On Thermal Lattice Dilatation of Some Transition Metal Compounds

The report deals with the thermal lattice dilatation of cubic transition metal compounds. The thermal dilatation is determined through the variation of the lattice constants. The measurements are carried out "in situ" by use of a high-temperature x-ray diffractometer chamber. The evaluation relates to both the linear thermal expansion coefficient α and, for some compounds, the specific heat at constant volume C_V and the Grüneisen constant γ .

In general a higher thermal dilatation is observed for nitrides than for carbides with the compounds formed by the transition metals belonging to the IVA and VA groups.

The influence exerted by vacancies and by the oxygen dissolved in the lattice on the thermal dilatation of carbonitrides of zirconium, hafnium and tantalum is explained by the more pronounced anharmonic character of atomic vibrations in the crystal lattice.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Thermische Ausdehnung, spezifische Wärme und Kompressibilität fester Körper	3
3. Einfluß der Temperatur auf die Beugung von Röntgenstrahlen	10
3.1 Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten	12
4. Experimentelles	15
4.1 Beschreibung der Apparatur	15
4.2 Das Justieren der Diffraktometerkammer	23
4.3 Vorbereitung der Probe für die Röntgenuntersuchungen	25
5. Herstellung der verwendeten Materialien	29
6. Ergebnisse und Diskussion	32
6.1 Uran- und Thoriumverbindungen	32
6.2 Übergangsmetallverbindungen von Zr, Hf u. Ta	58
7. Abschließende Bemerkungen	82
Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit physikalischer und technischer Eigenschaften der Materie ist man oft auf empirische Daten angewiesen. Eine solche oft vorkommende empirische Größe ist die thermische Ausdehnung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist eine der wenigen thermodynamischen Größen, die direkt gemessen werden können. Trotzdem liegen bis heute für viele bekannte und wichtige Materialien keine Messungen vor oder es fehlt an allgemeinen Zusammenhängen zwischen thermischer Ausdehnung und Stöchiometrie von Verbindungen, dem Einfluß der Konzentration bei Mischkristallen oder der Abhängigkeit von Verunreinigungen. Außerdem sind selten repräsentative Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt worden.

Bei Uran- und Thoriumverbindungen wie UC, UN, UCS und ThC ist eine ausreichende Kenntnis der thermischen Ausdehnung bei Verwendung als Kernbrennstoff für Brennelemente von Hochtemperatur-Brutreaktoren wünschenswert.

Die Carbide und Nitride von Zr, Hf, Ta, Th und U bzw. deren Carbonitride sind nicht nur bei einer immer bedeutsamer werdenden Hochtemperatur-Technologie, sondern auch bei physikalischen Grundlagenuntersuchungen der Supraleitung von Interesse. Die röntgenographische Bestimmung der thermischen Ausdehnung bietet sich als Ergänzung zu anderen Methoden, wie z.B. den dilatometrischen Messungen an. Der große Vorteil der röntgenographischen Messung besteht darin, daß eine sehr kleine Probenmenge, z.B. Teile eines Targets oder sogar Pulver, verwendet werden kann, was bei toxischen, radioaktiven, seltenen oder in der Natur überhaupt nicht vorkommenden Stoffen von Bedeutung ist, denn oft stehen nur einige wenige mg Substanz zur Verfügung.

Als weiterer Vorteil kommt die Tatsache hinzu, daß röntgenographisch auch die richtungsabhängige thermische Ausdehnung gemessen wird. Ferner beinhaltet die röntgenographische Methode nur die temperaturabhängige Gitterdilatation, während die makroskopisch ermittelte thermische Ausdehnung auch noch Beiträge von Leerstellen berücksichtigt. Die Hochtemperatur-Röntgenographie ist in vielen Fällen die einzige zuverlässige Methode zur Feststellung des Auftretens und der Natur von Phasenübergängen und Homogenitätsbereichen von Hochtemperatur-Phasen in festen Körpern, da Hochtemperatur-Modifikationen von reinen Metallen (z.B. γ -Uran) und Verbindungen (z.B. β -UC₂) in der Regel nicht abschreckbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wird über die temperaturabhängige Gitterdilatation von einigen kubischen Uran-Thorium- und weiteren Übergangsmetallverbindungen berichtet. Mit der gemessenen Gitterkonstante wird der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Der Schwerpunkt des experimentellen Teils der Untersuchungen liegt bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante mit einer Röntgendiffraktometerkammer bis zu sehr hohen Temperaturen, der Herstellung und Spezifikation der verwendeten Materialien.

Im einzelnen werden behandelt: UC, UN, $UC_{1-x}N_x$, US, $UC_{1-x}S_x$, ThC, $ThC_{1-x}N_x$, ThN, Th_4H_{15} , Th_4D_{15} , $ZrC_{x/y}N_zO_z$, $HfC_{x/y}N_zO_z$, $TaC_{x/y}N_zO_z$ und $(Hf_{1-x}Ta_x)C_{0,93}$.

2. Thermische Ausdehnung, Kompressibilität und spezifische Wärme fester Körper

Die Atome eines kristallinen festen Körpers führen Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen aus, die um so größer sind, je höher die Temperatur ist. In der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme werden diese thermisch bedingten Schwingungen vereinfacht als harmonische Schwingungen behandelt. Bei dieser vereinfachten Annahme liegt ein bezüglich des Atoms symmetrisches Potential zugrunde, in der die Schwingungen um die Ruhelage erfolgen. Danach bleibt also der Atomabstand unverändert. Bei einem asymmetrischen Potentialverlauf wird der Schwingungsmittelpunkt, und somit der Atomabstand um so größer, je höher die Temperatur ist (Abb.1). Der Schwingungsmittelpunkt (gestrichelte Kurve) verschiebt sich mit wachsender Energie zu größeren Abständen so, daß stets $(r_1' - r_1) / 2 > r_0$ ist. Das Zustandekommen der thermischen Ausdehnung ist also auf die anharmonische Natur der Gitterschwingungen zurückzuführen.

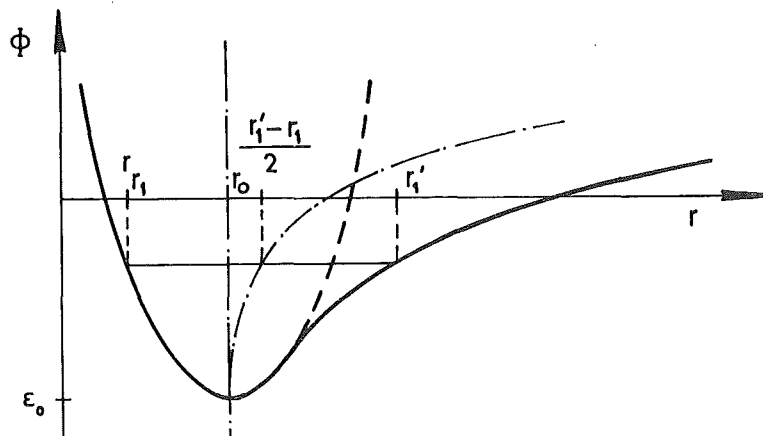


Abb. 1: Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand

Bei hohen Temperaturen treten deshalb bei der statistischen Berechnung der thermischen Eigenschaften von kristallinen festen Körpern Probleme auf, die eng mit dem anharmonischen Verlauf der potentiellen Energie zusammenhängen. Im wesentlichen sind drei Wege bei der theoretischen Behandlung eingeschlagen worden:

1. Einstein¹ übertrug die Planck'sche Ableitung des Ausdruckes für die mittlere Energie eines linearen Oszillators mit einer monochromatischen Frequenzverteilung auf die Schwingungen der Atome im Kristallgitter. Bei dieser einfachen Annahme schwingen alle $3N$ Oszillatoren mit der gleichen Frequenz.

2. Debye ² approximiert die anharmonischen Schwingungen der Gitterteilchen durch harmonische Schwingungen mit volumenabhängiger Frequenz.
3. Born und Brody ³ sowie Schrödinger ⁴ berechneten direkt die freie Energie eines Systems miteinander gekoppelter, anharmonischer Oszillatoren.

Im folgenden soll die Anlehnung an die Debye-Theorie der spezifischen Wärme zunächst der Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme, der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung erläutert werden. Anschließend werden die thermischen Eigenschaften detailliert behandelt.

Nach der Debye'schen Näherung wird die Gesamtheit der Atomschwingungen als Schwingung eines homogenen elastischen Kontinuums behandelt. Das Schwingungsspektrum reicht dabei von $\omega = 0$ bis zu einer bestimmten Endfrequenz $\omega = \omega_D$, die sich durch die Normierung

$$\text{der Zustandsdichte } \mathcal{D}(\omega), \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = 3 N, \text{ ergibt.}$$

Die Debye'sche Theorie ermöglicht es, einen Zusammenhang des linearen Ausdehnungskoeffizienten α mit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen C_V herzustellen:

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \gamma \frac{\chi C_V}{3V} \quad (1)$$

wobei $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ die isotherme kubische Kompressibilität

und $\gamma = -\left(\frac{V}{\theta} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_T = -\frac{d(\ln \theta)}{d(\ln V)}$ die Grüneisen-Konstante ist. Der Zusam-

menhang (1) ist unter der Bezeichnung Grüneisen-Gesetz bekannt ⁵. γ hat für die meisten Stoffe einen Zahlenwert von der Größenordnung 1,5 - 2,5. Nach der Grüneisen-Debye-Theorie ist θ und deshalb auch γ als temperaturunabhängig angenommen worden. Die Grüneisen'sche Beziehung ergab sich durch die Annahme, daß γ für alle Gitterfrequenzen konstant ist. In realen Kristallen ändert sich jedoch γ , wenn das Kristallvolumen oder die Temperatur verändert wird.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Temperatur- und Volumenabhängigkeit von γ zu berücksichtigen ^{6,7,8}. Sind genaue Daten von $\alpha(T)$, $C_V(T)$, $\chi(T)$ und $V(T)$ bekannt, so kann in Anlehnung an die Grüneisen-Debye-Theorie die Grüneisenkonstante $\gamma(T)$ wie folgt berechnet werden:

$$\gamma(T) = \frac{3\alpha(T)V(T)B(T)}{C_V(T)} \quad (2)$$

wobei $3\alpha(T)$ der temperaturabhängige Volumenkoeffizient der thermischen Ausdehnung und $B(T) = \frac{1}{\chi(T)} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ die reziproke Kompressibilität (Kompressionsmodul oder Bulk-Modul) ist. Im folgenden soll nun die in (2) erscheinende Größe diskutiert werden. Die Temperaturabhängigkeit des Molvolumens $V(T)$ errechnet sich:

$$V(T) = \frac{M}{\rho(T)} \quad (3)$$

wobei

$$\rho(T) = \frac{N_G M m_H}{a^3} \quad (4)$$

(mit N_G = Zahl der Atome in der Gitterzelle (bei Kfz-Gitter $N_G = 4$)

a^3 = Volumen der kubischen Gitterzelle, a ist die Gitterkonstante

$m_H = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g die Masse des Wasserstoffatoms als absolute Masseneinheit und

M = Molekulargewicht)

die Dichte des Kristalls ist.

Der Kompressionsmodul B eines isotropen Festkörpers wird in der Elastizitätstheorie wie folgt angegeben ⁹:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (5)$$

Hier ist E der Elastizitätsmodul (Young'scher Modul) und ν die Poisson'sche Querkontraktionszahl. Die Zahl ν ist stets $< 0,5$ (bei Stahl ist $\nu \approx 0,3$ und bei Übergangsmetallcarbiden etwa $\nu \approx 0,2$). Zwischen dem Schubmodul G und dem Kompressionsmodul B besteht folgender Zusammenhang:

$$B = \frac{2G(1+\nu)}{3(1-2\nu)} = \frac{GE}{3(3G-E)} \quad (6)$$

Es ist zu beachten, daß im allgemeinen E und B stark von dem jeweiligen Zustand des Festkörpers abhängig sind. Die Porosität des kompakten Festkörpers, die Stöchiometrie, die Leerstellen und die Temperatur haben einen starken Einfluß auf E und B . Die Temperaturabhängigkeit von E wurde empirisch von Wachtmann u. a. ¹⁰ und eine entsprechende Beziehung für B von

Anderson ¹¹ angegeben. In Anlehnung an ¹⁰ und ¹¹ gaben Soga und Anderson ¹² die Temperaturabhängigkeit von B wie folgt:

$$B_T = B_0 - \frac{\gamma\delta}{V_0} (H_T - H_0) \quad (7)$$

Hierbei ist $(H_T - H_0)$ die Enthalpiedifferenz zwischen der Versuchstemperatur T und $T = 0\text{K}$, V_0 das Molvolumen, B_0 der Kompressionsmodul bei $T = 0\text{K}$ und $\delta = -\frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\partial \ln B}{\partial T} \right)_T$ eine von Anderson neu eingeführte Konstante in Analogie zu γ . In Abb.2 ist die Temperaturabhängigkeit von B für eine Reihe von Werkstoffen nach Messungen verschiedener Autoren wiedergegeben ^{12-22, 24, 48}. Danach wird die Beziehung (7) bestätigt. Bei der Deutung der eigenen Experimente werden einige $B(T)$ -Kurven aus Abb.2 verwendet.

Bei der Berechnung von $\gamma(T)$ aus (2) wird neben $\alpha(T)$, $V(T)$ und $B(T)$ auch noch $C_V(T)$ benötigt. Da die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_V bei Festkörpern einer direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich ist, pflegt man dieselbe aus der leicht meßbaren spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_P zu berechnen:

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 TVB \quad (8)$$

Diese Beziehung ist thermodynamisch exakt. Der relative Unterschied zwischen C_P und C_V ist für Überschlagrechnungen unterhalb $T = 100\text{K}$ vernachlässigbar klein. Bei höheren Temperaturen nimmt jedoch die Differenz $C_P - C_V$, je nach Material verschiedene Werte an. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck setzt sich wie folgt zusammen:

$$C_P = C_{Ph} + C_D + C_e + C_L + C_A \quad (9)$$

wobei C_{Ph} den Gitteranteil infolge der Phononen Schwingungen, C_D den Beitrag der Dilatation des Gitters, C_e den Beitrag der Elektronen, C_L den Beitrag infolge der Leerstellen des Kristallgitters und C_A einen Beitrag aufgrund der Anharmonizität bedeuten. Im folgenden wird kurz auf die einzelnen Beiträge zur spezifischen Wärme eingegangen.

Die spezifische Wärme des Gitters, hervorgerufen durch die Phononen-Schwingungen C_{Ph} , beträgt nach der Debye'schen Theorie:

$$C_{Ph} = 9Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^x \frac{x^4 e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx, \text{ mit } x = \frac{\theta}{T} \quad (10)$$

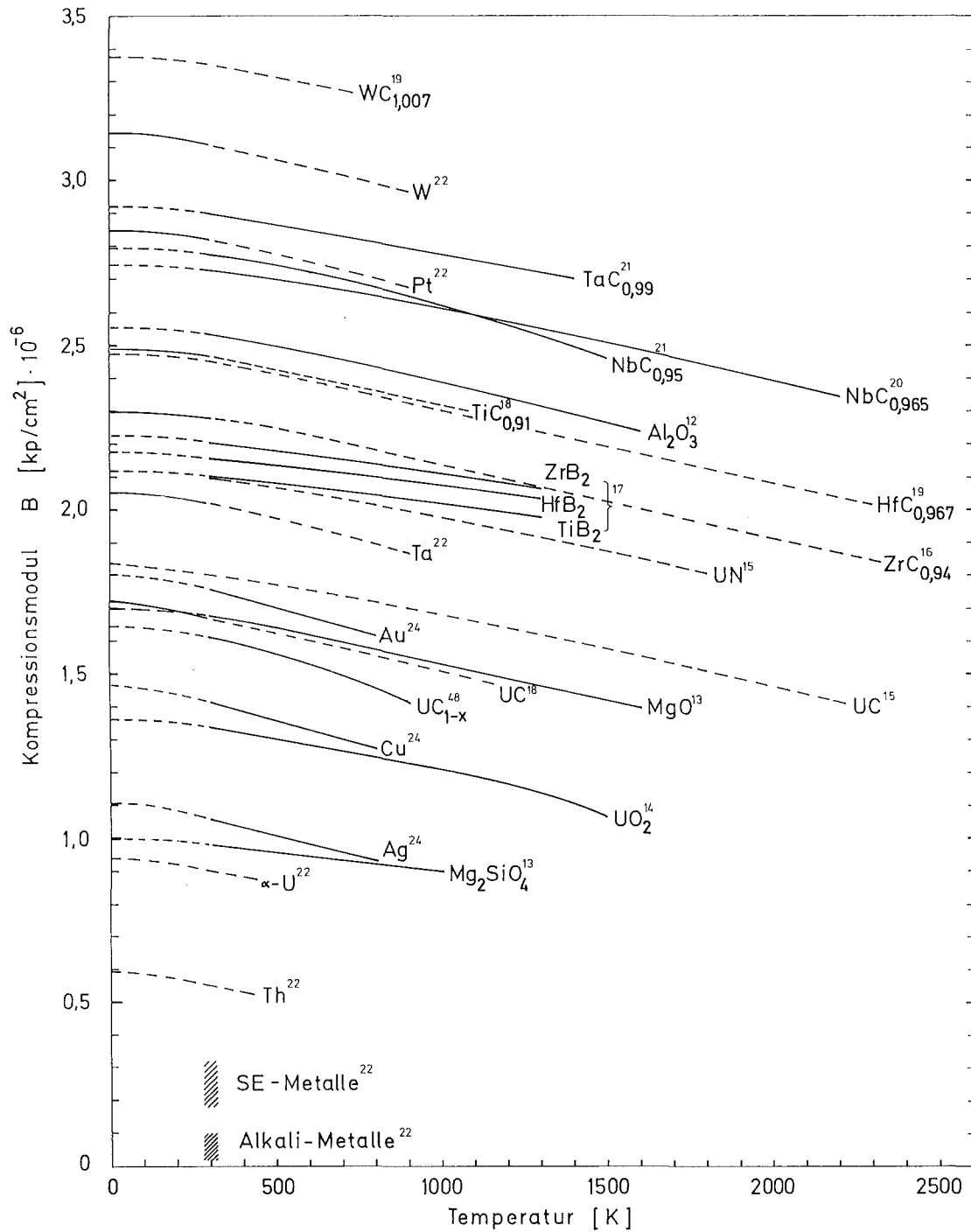


Abb. 2: Kompressionsmodul verschiedener Stoffe als Funktion der Temperatur nach Literaturangaben. Die durchgezogenen Linien entsprechen den experimentellen Kurvenverlauf, die gestrichelten Kurven wurden aus vorhandenen Daten extrapoliert

Als Näherungsformel für hohe Temperaturen gilt:

$$C_{Ph} = 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right] \quad (11)$$

θ ist die charakteristische (Debye)-Temperatur, die für jeden Stoff den Bereich angibt, in dem die Quantenkorrekturen anfangen wesentlich zu werden. C_{Ph} nähert sich für $T \gg \theta$ dem klassischen Wert $3Nk$. In Wirklichkeit werden jedoch zusätzliche Freiheitsgrade angeregt, so daß C_{Ph} über den Wert $3Nk$ hinaus wächst. Bei solchen Fällen ist eine Berechnung nach (10) bzw. (11) nicht mehr sinnvoll.

Der Dilationsterm C_D ist die Differenz zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen bei einer gegebenen Temperatur:

$$C_D = C_p - C_V \quad (12)$$

Der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme beträgt:

$$C_e = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N_{BS}(0) T \quad (13)$$

wobei k die Boltzmannkonstante und $N_{BS}(0)$ die Bandstrukturzustandsdichte ist. Für C_e kommen nur die quasifreien Leitungselektronen in Frage. Bei der Berechnung sollte normalerweise der Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt werden:

$$C_e = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N_{BS}(0) (1 + \lambda) T \quad (14)$$

mit λ als Elektron-Phonon-Kopplungskonstante. Der Beitrag der Elektronen C_e ist bei hohen Temperaturen im Vergleich zu C_V gering. Erst bei tiefen Temperaturen (< 5 K) macht sich bei den Phononen die Bose-Statistik bemerkbar. Dies führt zu einer starken Verminderung der Gitterwärme, so daß bei der spezifischen Wärme der Beitrag der Elektronen dominiert. Bei hoher Temperatur ist C_e im Gegensatz zu tiefen Temperaturen keine lineare Funktion von T .

Im allgemeinen wird ein vollkommener Kristall betrachtet, in Wirklichkeit muß man jedoch die temperaturabhängigen thermischen Leerstellen berücksichtigen. Bei hohen Temperaturen und insbesondere in der Nähe des Schmelzpunk-

tes ist ein Einfluß vom Beitrag der Fehlstellen zur spezifischen Wärme C_L zu beobachten. Sowohl für C_L als auch für C_A werden in der Literatur widersprüchliche Aussagen gemacht, so daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, den Einfluß der Leerstellen und der anharmonischen Schwingungen auf die spezifische Wärme eindeutig zu bestimmen.

Die verschiedenen Beiträge zur spezifischen Wärme sind am Beispiel von Pt in Abb.3 wiedergegeben ²³. Pt wurde stellvertretend für alle kfz.-Metalle wegen seines relativ hohen Schmelzpunktes von 2041 K gewählt, um so eine Analogie zu den hochschmelzenden BI-Verbindungen herzustellen. C_A wird bei Pt ab etwa $0,7 T_S$ deutlich bemerkbar, während C_L selbst bei $0,9 T_S$ vergleichbar vernachlässigbar ist. Die Anzahl der Gitterleerstellen bei Metallen mit enggepackten Gitter (z.B. Al, Ag, Cu) beträgt unterhalb T_S ca. 10^{-3} bis 10^{-4} . Bei den Carbiden der Übergangsmetalle kann der Anteil der unbesetzten Plätze einer Komponente bis zu 50% betragen. Es wird deshalb angenommen, daß der Verlauf der verschiedenen Beiträge zur spezifischen Wärme für die meisten Übergangsmetall- und Aktinideverbindungen je nach Material, Stöchiometrie und Leerstellenkonzentration verschieden ausfallen wird.

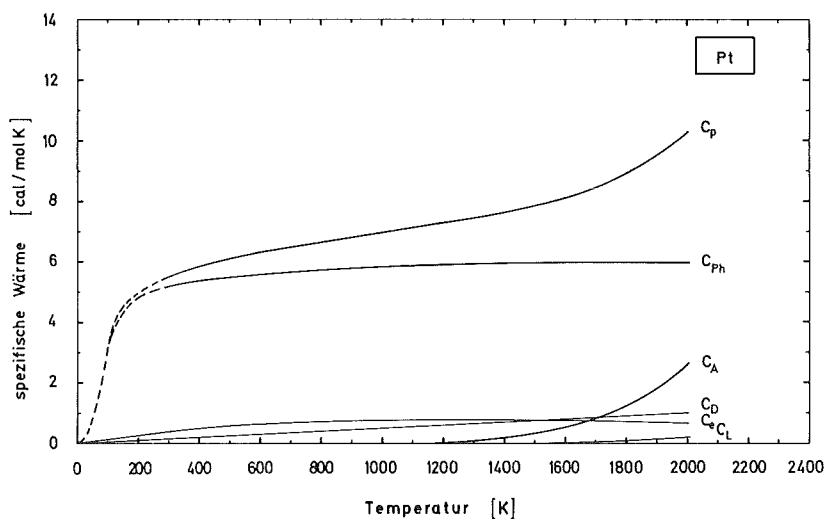


Abb. 3: Die Beiträge zur spezifischen Wärme von Pt nach ²³

Durch die Gitterkonstantenbestimmung bei hohen Temperaturen kann direkt über $a(T)$ die Dichte $\rho(T)$ und das Molvolumen $V(T)$ nach (4) und (3), sowie indirekt der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ berechnet werden. $B(T)$

wird entweder der Literatur entnommen, oder durch Verwendung von (5) bis (7) nach vorliegenden Daten abgeschätzt. C_V wird dann aus C_p -Literaturwerten mit (8) berechnet. Mit den so enthaltenen $\alpha(T)$ -, $B(T)$ - und $C_V(T)$ -Werten wird dann ein modifiziertes $\gamma(T)$ nach (2) gewonnen.

3. Einfluß der Temperatur auf die Beugung von Röntgenstrahlen

Die Intensitäten der Röntgenstrahlinterferenzen hängen von verschiedenen Faktoren ab, z.B. von dem Polarisationsfaktor, Lorentzfaktor, verschiedenen geometrischen Faktoren, Flächenhäufigkeitsfaktor, Strukturfaktor und vom Temperaturfaktor. In der Reihe all dieser Korrekturfaktoren für die beobachtete Intensität ist der Temperaturfaktor der schwierigste, da es bis heute nur in den einfachsten Fällen (kubische Kristalle mit einer Atomart) möglich ist, ihn quantitativ zu erfassen. Während die klassische Theorie der Beugung von Röntgenstrahlen die Streuung am starren Gitter untersucht, befinden sich in Wirklichkeit die Atome im Kristallgitterverband in einer kontinuierlichen Schwingungsbewegung. Diese Schwingungsbewegung der Atome ist die Ursache für das Auftreten einiger Phänomene bei der Streuung der Röntgenstrahlen, wie z.B. das Vorhandensein der sogenannten thermischen diffusen Streuung und die Abnahme der Intensität der regulären Röntgeninterferenzen mit zunehmender Temperatur.

Nach Debye ²⁶ wird die Schärfe der Interferenzmaxima von einer Temperaturerhöhung nicht beeinflusst, wohl aber ihre Intensität sowie die räumliche Intensitätsverteilung. Die Interferenzintensität nimmt exponentiell ab:

- a) mit zunehmendem Winkelabstand zwischen Einfall- und Beobachtungsrichtung, d.h. mit wachsendem θ
- b) mit zunehmender Temperatur
- c) mit abnehmender Wellenlänge, d.h. Mo-Strahlung ist ungünstiger als Cu-Strahlung.

Abb.4 zeigt ein Diffraktometerdiagramm von W-Pulver, das mit Cu-K α -Strahlung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden ist. Die beobachteten Linienprofile des (321)-Reflexes zeigen deutlich den Einfluß der Temperatur auf die Intensität. Ein Einfluß der Temperatur auf die Schärfe des Interferenzmaximums, repräsentiert durch die zum Schwerpunkt äquidistante Halbwertsbreite wird, in Übereinstimmung mit der Theorie, nicht beobachtet. In Abb.5 ist die Temperaturabhängigkeit der Intensität für den (321)-Reflex des Wolframs dargestellt, wobei auf 100% bei 298 K normiert wurde.

Für einen beliebigen Kristall besteht die diffuse Streuung aus der Compton-Streuung, der Streuung an den Schwingungen des Kristallgitters oder der thermischen diffusen Streuung und der Streuung, die mit den Strukturdefekten, in der Hauptsache mit der ungeordneten Anordnung heterogener Atome in Mischkristallen zusammenhängt. Die thermische diffuse Streuung ist von einer anisotropen Natur. Die Anisotropie der thermischen diffusen Streuung hängt damit zusammen, daß die Atomschwingungen im Kristall nicht unabhängig sind, sondern harmonische Wellen darstellen, die den ganzen Kristall umfassen und alle Atome zu Schwingungen anregen. Eine Temperaturerhöhung beeinflusst die Intensität der thermischen diffusen Streuung durch Senkung des Atomfaktors der Streuung und Vergrößerung der Amplitude der Atomschwingungen ²⁵.

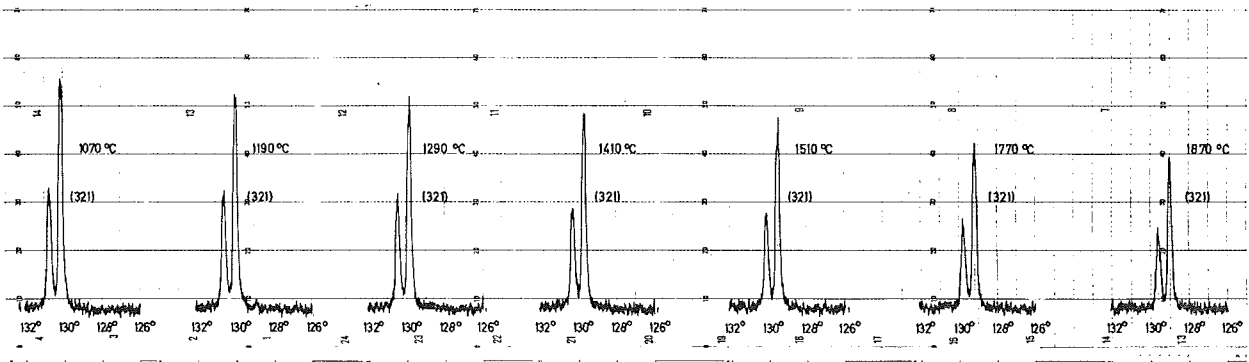


Abb. 4: Intensitätsschwächung des (321)-Reflexes von W, aufgenommen mit Cu-K α -Strahlung

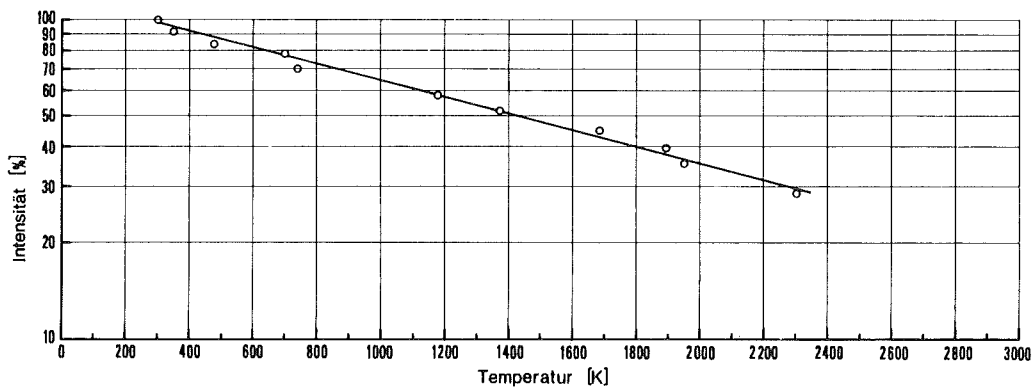


Abb. 5: $I = f(T)$ für den (321)-Reflex von Wolfram-Pulver

3.1 Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten

In Abb.4 wurde gezeigt, daß die Temperatur keinen Einfluß auf die Schärfe der Interferenzlinien hat, somit ist es verständlich, daß durch die Hochtemperatur-Röntgen-Diffraktometerkammer Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten bei hohen Temperaturen im Prinzip mit derselben Genauigkeit wie bei Raumtemperatur möglich sind. Bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wird unabhängig davon, ob es sich um Hochtemperaturmessungen oder um solche bei Raumtemperatur handelt, folgende stillschweigende Übereinkunft getroffen: Es wird eine monochromatische Strahlung der Wellenlänge λ von einer punktförmigen Quelle emittiert. Weiter wird ein Präparat mit kleinen Abmessungen, frei von inneren Spannungen und anderen physikalischen Fehlern, sowie ein punktförmiger Strahlenempfänger verwendet. Danach ist der Netzebenenabstand d der beugenden Ebenen mit der Wellenlänge λ und dem Beugungswinkel 2θ durch die Bragg'sche Reflexionsbedingung gegeben:

$$2 d \sin\theta = n\lambda, \quad (15)$$

wobei n ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist.

Unter Zuhilfenahme des Miller'schen Indizes (h, k, l), errechnet sich die Gitterkonstante eines kubischen Gitters zu:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (16)$$

Diese vereinfachte Beugungsbetrachtung ist völlig in Ordnung solange man sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,5% zufrieden gibt ²⁷. Bei größere Genauigkeitsforderungen ist (16) durch geometrische und physikalische Korrekturen zu ergänzen. Die Verschiebung des Linienschwerpunktes als Folge von systematischen Fehlern beträgt ²⁸:

$$\Delta\theta = \frac{\epsilon^2 \cot\theta}{3} + \frac{\sin 2\theta}{4\mu R} - \frac{t \cos\theta}{\frac{2\mu t}{\sin\theta}} - \frac{\delta^2 \cot 2\theta}{48} + \frac{s}{R} \cos\theta \quad (17)$$

$R(e^{-1})$

Hier ist ϵ der halbe Öffnungswinkel des Röntgenstrahls, in der Regel $\epsilon = 0,2 - 0,5^\circ$, R der Diffraktometerradius, μ der Absorptionskoeffizient, t die Dicke des Präparates, δ die Gesamthöhendivergenz des Strahlenganges und s die Abweichung vom Zentrum des Diffraktometerkreises. Der erste Term von (17) ist durch die Abweichung der ebenen Probe vom Fokussierungskreis gegeben. Der zweite Term erfaßt die Verschiebung infolge des Absorptionseinflusses, der dritte Term berücksichtigt die endliche Präparatdicke

und der vierte Term stellt den Einfluß der Vertikaldivergenz dar. Durch den letzten Term wird die Abweichung der Präparatoberfläche vom Meßkreiszentrum berücksichtigt. Am stärksten geht der Einfluß des ebenen Präparates und der Vertikaldiverganz in die Linienverschiebung ein. Bei Stoffen mit großem μ , wie es z.B. beim Hf-Ta- und Aktinidenverbindungen der Fall ist, ist die Präparatabsorption vernachlässigbar klein. Die Linienverschiebung des Schwerpunktes bei dem (531)-Reflex von HfC mit $\epsilon = 0,2^\circ$, $\delta = 0,3^\circ$, $R = 25 \text{ cm}$, $\mu = 1860 \text{ cm}^{-1}$, und $s = 0,1 \text{ mm}$ beträgt $\Delta\theta = 0,008^\circ$. Wenn man Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten durchführt, ist eine Ablesegenauigkeit auf dem Diffraktometerdiagramm von mindestens $\pm 0,01^\circ$ erforderlich. Wenn die beobachteten Linienprofile symmetrisch zur Schwerpunktslinie liegen, kann der Scheitelpunkt die Schwerpunktslinie ersetzen (Abb.6a). Bei asymmetrischem Linienprofil mit gut aufgespaltem $K\alpha$ -Dublett kann man ohne einen meßbaren Fehler zu begehen, den Schwerpunkt auf die Schwerlinie in $\frac{1}{3}$ der Höhe des Linienprofiles über den Untergrund festlegen (Abb.6b). Die Gitterkonstante a_0 wird durch Extrapolation gegen $\cos^2\theta = 0, \text{ctg}^2\theta = 0$ oder auch $\cos\theta \text{ctg}\theta = 0$ ermittelt (Abb.7). Es ist günstig, Interferenzen bei $2\theta > 120^\circ$ zu messen, um so frei von großen Fehlern zu sein. Bei der Auswertung von Gittern des NaCl-Typs werden deshalb je nach Größe der Gitterkonstante die Linienlage von den $(\frac{511}{333})$ -, (440)-, (531)-, $(\frac{442}{600})$ - oder (620)-Interferenzmaxima gemessen. Die Meßergebnisse bei verschiedenen Temperaturen werden mittels eines Ausdrucks der Form

$$a(T) = \sum_{\zeta=1}^Z a_{\zeta} T^{\zeta-1} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + \dots \text{ für } T > 298 \text{ K} \quad (18)$$

dargestellt und die Koeffizienten a_{ζ} anhand einer diskreten Gauss-Approximation mit Polynomansatz durch ein Computer-Programm errechnet. Es werden Koeffizienten bis zum 4. Glied angegeben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird aus (18) durch Differenzieren ermittelt:

$$\alpha(T) = \frac{1}{a(T)} \left(\frac{\partial a(T)}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

Bei Relativmessungen von Gitterkonstanten ist es möglich, extrem hohe Genauigkeiten zu erreichen. So ist es möglich bei $T = \text{const.}$ Abweichungen der Gitterkonstanten von $< 1 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ noch festzustellen. Bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wird unter Verwendung von Si, NaCl, W oder

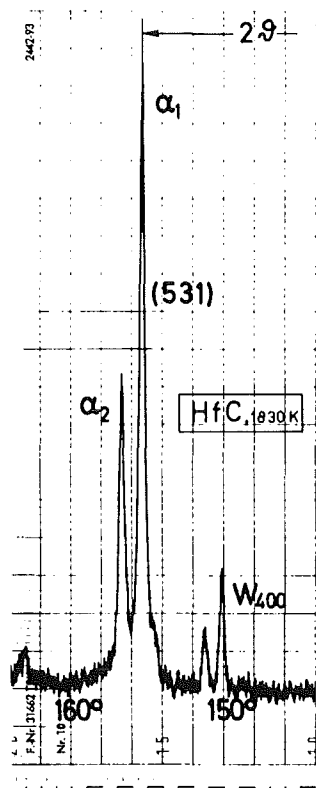


Abb. 6a: Linienprofil
symmetrisch zur
Schwerpunktslinie

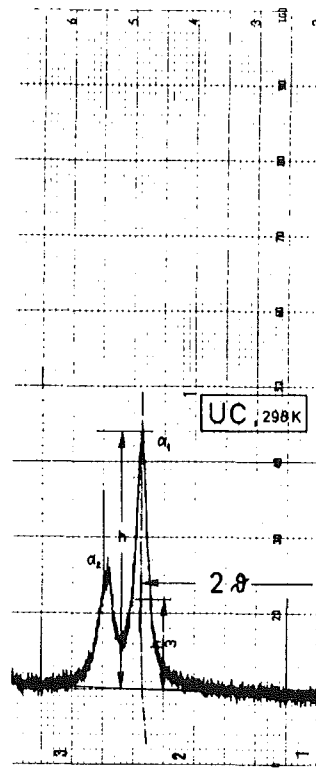


Abb. 6b: Asymmetrisches
Linienprofil mit gut
aufgespaltenes Ka-
Dublett

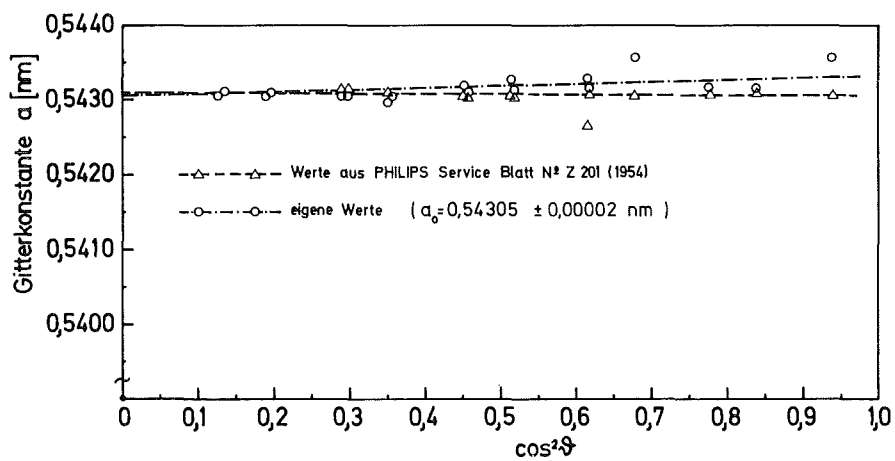


Abb. 7: Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von
Silizium durch Extrapolation gegen $\cos^2\theta$

Au als Eichsubstanz gearbeitet. Die besten Erfahrungen wurden mit einem Si-Standard gemacht. Die gemessene Gitterkonstante von dem Si-Standard wurde mit $a = 0,54305 \pm 0,00002$ nm ermittelt. Sie liegt innerhalb der von dem internationalen Kristallographenverband ermittelten Werte von 0,54302 bis 0,54308 nm und ist somit als sehr zuverlässig zu betrachten. Zur eindeutigen Identifizierung der verschiedenen Phasen, bzw. zur Berechnung der Gitterkonstanten wurde mit einem vorhandenen Indizier- und Verfeinerungsprogramm nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 360/65 gerechnet.

4. Experimentelles

4.1 Beschreibung der Apparatur

Das Experimentieren mit Röntgenstrahlen bei hohen Temperaturen ist schon seit etwa einem halben Jahrhundert von Interesse, und es wurden deshalb auch eine große Anzahl von Geräten eigens dafür entwickelt. Bei der Frage nach der Registriermethode von Beugungslinien, ob mit Film (z.B. Debye-Scherrer-Kammer oder Guinier-Kammer) oder Zählrohr kann es sich bei einer Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren jeweils nur um einen Kompromiß handeln. Die Zählrohrmethode besitzt jedoch einige ausgeprägte Vorteile gegenüber dem Filmverfahren:

1. Rasche Arbeitsweise, da sofortige Registrierung der einzelnen Interferenzmaxima. Es entfallen somit zeitraubende Dunkelkammerarbeiten wie Einlegen, Entwickeln und Fixieren von Filmen.
2. Höhere Genauigkeiten bei Intensitätsmessung und somit die Möglichkeit, Mengenanteile der in einem Stoff enthaltenen kristallinen Phasen zu bestimmen.
3. Die Möglichkeit des Direkt-Anschlusses an eine EDV-Anlage und somit automatische Strukturanalyse.

Die Methode der Röntgeninterferenz-Messung mittels Zählrohr wurde erstmals 1940 von Lindemann und Trost vorgestellt ²⁹. Trotz der zunehmenden Verbreitung des Röntgendiffraktometers zur Aufstellung von Strukturdiagrammen bei höheren Temperaturen gibt es im Bereich sehr hoher Temperaturen > 1800 K noch schwerwiegende technologische Probleme. Die von einer

Hochtemperaturkammer zu erfüllenden Bedingungen sind je nach Probenmaterial und Problem so zahlreich und verschieden, daß jeweils nur ein Kompromiß möglich ist. So ist die große Anzahl von anspruchsvollen konstruktiven Lösungen zu erklären³⁰⁻³⁵. Da die bekannten Geräte einige Mängel bei der Temperaturkonstanz, Vakuumdichtheit, Temperaturmessung und Notwendigkeit des Nachjustierens bei hohen Temperaturen aufweisen, wurde eine eigene Hochtemperatur-Diffraktometerkammer entwickelt, um die oben genannten Mängel zu umgehen. Eine kurze Beschreibung dieser Apparatur wurde bereits gegeben³⁶⁻³⁷. Im folgenden soll etwas ausführlicher auf die Konstruktion dieser Kammer eingegangen werden.

Die Hochtemperatur-Diffraktometerkammer (HDK) setzt sich aus einem zylindrischen, doppelwandigen, wassergekühlten Topf mit einem Be-Blech als Strahlungsfenster sowie einem Deckel zusammen, welcher vier ebenfalls wassergekühlte Elektroden trägt (Abb.8). Der Deckel wird durch zwei Führungsstifte auf dem Topf fixiert, so daß eine unbeabsichtigte Verschiebung entfällt.

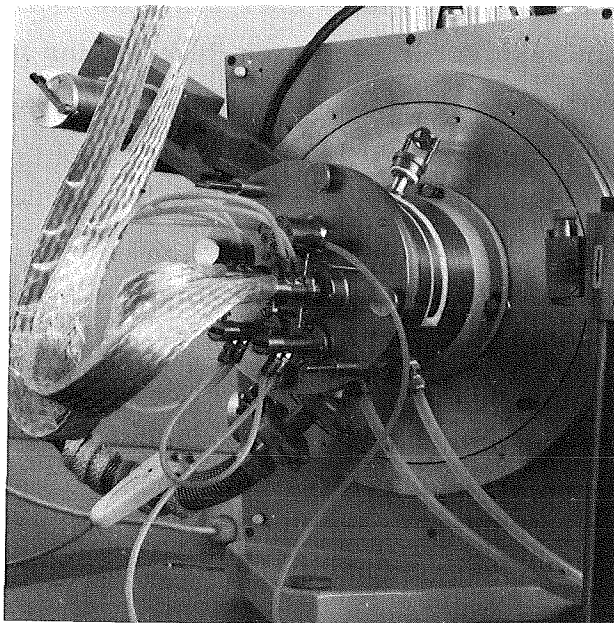


Abb. 8: Hochtemperatur-Diffraktometerkammer in Messposition

An zwei drehbaren Elektroden ist ein Heizleiter aus hochschmelzendem Metall wie Mo, Ta, Re oder W, welcher auch als Chargenträger dient, aufge-

spannt. Die thermische Ausdehnung des Chargenträgers wird durch Feder-
spannung oder manuell über die drehbaren Elektroden ausgeglichen, so daß
die röntgenographische Justierung über den gesamten Temperaturbereich er-
halten bleibt. Abb.9 zeigt den Kammerdeckel mit sämtlichen Elektroden. An
zwei nicht drehbaren Elektroden unterschiedlicher Länge ist ein zusätzli-
ches schalenförmiges Heizelement aus Wolfram bzw. Tantal um die Probe auf-
gespannt, ohne den Strahlendurchgang zu stören. Dadurch wird ringsherum
um den Probenträger ein homogenes Temperaturfeld erreicht.

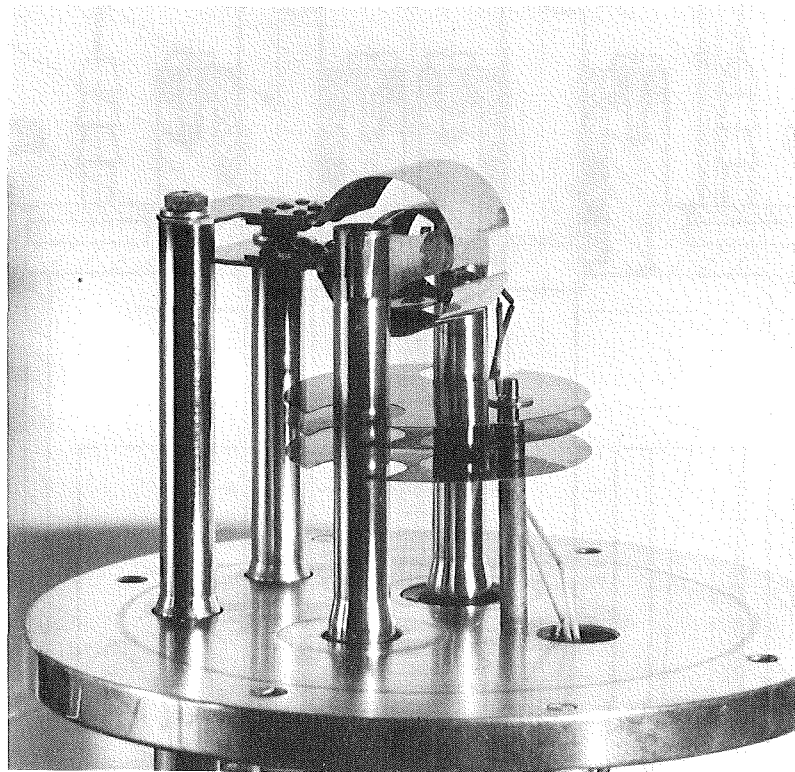
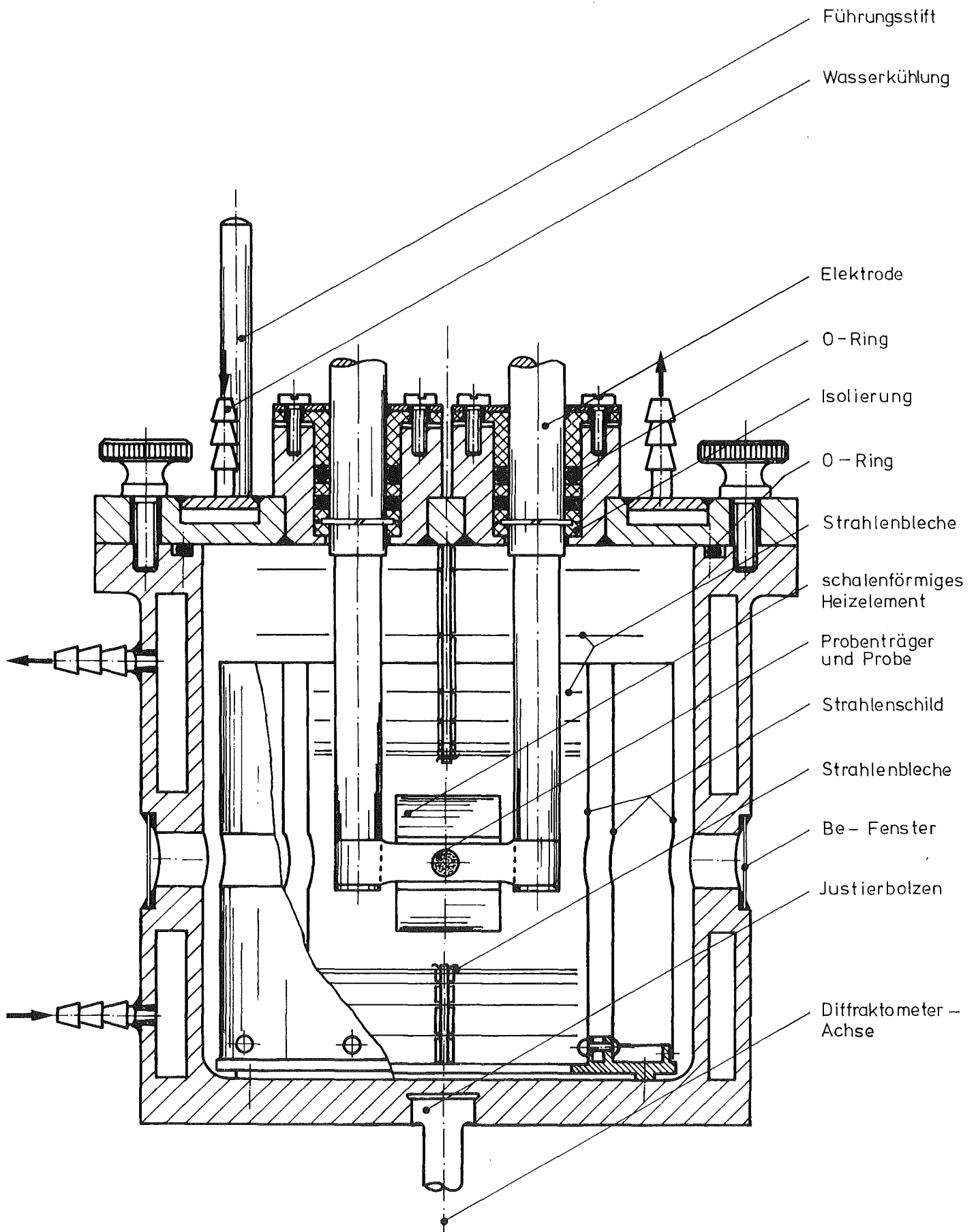


Abb. 9: Kammerdeckel mit Elektroden und Heizleitern

Bei der Konstruktion der Kammer wurden bewährte Techniken des modernen Hoch-
temperatur-Ofenbaues teilweise übernommen oder verbessert. So ist um den Pro-
benträger ein nahezu konstantes Temperaturfeld realisiert. Dieses ist durch
Strahlenschilder möglich. Die Strahlenschilder bestehen aus W-Blechen (wahl-
weise auch Ta-Bleche) welche zylinderförmig und konzentrisch angeordnet
sind (Abb.10). Mehrere kreisförmige Bleche, welche an dünnen Mo-Stäben be-
festigt sind, schließen die untere bzw. obere Seite der Strahlungsschilder
ab. Ein Teil der kreisrunden Bleche und die Strahlungsschilder sind im Topf,
der Rest am Deckel der Kammer montiert. Um möglichst große Wärmeverluste zu
vermeiden, werden parallele Abstrahlbleche mit geringer Stärke verwendet. Bei



Abb,10: Axialer Schnitt durch die Hochtemperatur - Diffraktometerkammer

etwa 25-50 μm sind jedoch Grenzen gesetzt, bedingt durch die konstruktions-
tragende Formstabilität. Durch hochglanzpolierte Bleche wird ein relativ
hoher Reflexionsgrad erreicht. Bei sauberen Versuchsbedingungen, z.B. ge-
ringem Dampfdruck der Probe, und vernachlässigbarer Oxidation war dies auch
bei mehrfachem Aufheizen gewährleistet.

Um eine möglichst reine Atmosphäre beim Betrieb zu erhalten, wurde die In-
nenwandung der Kammer mit einer hochglanzpolierten Nickel-Schicht überzogen,
so daß Verunreinigungen durch Niederschlag von Dämpfen bei der Reinigung
leicht leicht entfernt werden können. Auch eine schnellere Entgasung der
Innenwandung wird dadurch erreicht. Das Vakuumsystem besteht aus der Kombi-
nation einer zweistufigen Vorpumpe und einer UHV-Turbo-Molekularpumpe. Die
Turbo-Molekularpumpe, Typ TVS 250 der Firma A.Pfeiffer/Wetzlar, erzeugt ein
öldampffreies Hoch- und Ultrahochvakuum; sie kann bei Atmosphärendruck ein-
geschaltet werden und erreicht bereits bei einigen 10^{-3} Torr ihr maximales
Saugvermögen. Außerdem ist sie gegen plötzliche Lufteinbrüche unempfindlich.
Zum Evakuieren der Kammer wird ein hochflexibler UHV-Metallschlauch aus rost-
freiem Stahl der Nennweite 32 mm, der die Drehung der Kammer um die Diffrak-
tometerachse mitmacht, verwendet. Der Anschluß des Metallschlauches erfolgt
über einen Vakuumstutzen an der Kammer mit einer Indium-Dichtung. An den
Vakuumstutzen ist eine UHV-Meßröhre angebracht, mit welcher zwischen $5 \cdot 10^{-6}$
und $2 \cdot 10^{-12}$ bar gemessen wird. Die Meßröhre ist im Vakuumstutzen so ange-
bracht, daß jede Druckschwankung bzw. jedes Leck in der Kammer verzögerungs-
frei angezeigt wird. Zwecks besserer Entgasbarkeit ist der Metallschlauch
innen auf der ganzen Länge von ca. 750 mm mit Hilfe einer koaxialen Elek-
trode und durch Eintauchen in eine H_3PO_4 -Lösung auf Hochglanz elektropoliert.
Wahlweise wurde dieser Metallschlauch vor dem Versuch durch Heizbänder bis
auf 500 K aufgeheizt. Durch ein Schutzgas-System können wahlweise N_2 - oder
He-Drücke bis zu 1 bar aufrecht erhalten werden. Argon kann wegen seines re-
lativ großen Massenschwächungskoeffizienten für Röntgenquanten nicht verwen-
det werden (bei He und $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ist $\frac{\mu}{\rho} = 0,37 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, bei Ar und
 $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ist jedoch $\frac{\mu}{\rho} = 113 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Der Durchgang der Röntgenstrahlen
durch die Kammer wird mit einem Be-Fenster ermöglicht (bei Be und $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$
ist hier $\frac{\mu}{\rho} = 1,35 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Das strahlendurchlässige ca. 0,5 mm dicke Be-Fenster hat eine Durchlässig-
keit von 94% für Mo-K α - und 85% für Cu-K α -Strahlung. Dieses Fenster ist durch
einen speziellen Epoxydkleber mit den Mantel der Kammer hochvakuumdicht ver-
bunden und ermöglicht das Arbeiten im Bragg-Winkelbereich 2θ von 0° bis 180° .
Die Klebstellen der Be-Fenster sind für eine maximale Dauertemperatur von

ca. 420 K ausgelegt. Die Be-Oberfläche ist mit einem röntgenstrahlendurchlässigen Speziallack überzogen um eventuelle Vergiftungen, die schon beim Berühren mit der Hand auftreten können, zu vermeiden. Leckratenmessungen mit einem He-Lecksucher ergaben für die Klebstellen des Be-Fensters Werte von $2 \cdot 10^{-9}$ Torr l/s und nach 100-stündigem Halten bei 350 K nur noch $9 \cdot 10^{-11}$ Torr l/s. Die Leckraten am UHV-Schlauch lagen bei ca. 10^{-11} Torr l/s. Sämtliche Flansche sowie die Drehdurchführungen sind mit O-Ringen aus VITON bzw. TEFLON oder mit Metalledichtungen aus Indium ausgestattet. Die Gesamtleckrate der Kammer lag bei etwa 10^{-8} Torr l/s, maßgebend war hier die Drehdurchführung der beweglichen Elektroden. Der niedrigste erreichbare Enddruck lag je nach Vorbereitung bei $3 \cdot 10^{-10}$ bar, gemessen in der Kammer. Dieser Enddruck war durch das Vorhandensein von nichtmetallischen Dichtungen, wie VITON und Teflon, gegeben.

Die Temperatur am Präparat kann sowohl mit Thermoelementen als auch mit dem Pyrometer gemessen werden. Bei thermoelektrischen Messungen müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

1. Eichung des Thermoelements bei konstanter Temperatur der kalten Vergleichslötstellen.
2. Ob die Temperatur der Thermoelement-Spitze (Perle) auch repräsentativ genug für die Temperatur der von den Röntgenquanten erfaßten Präparatvolumina ist.
3. Wärme-Abfuhr durch die Thermoelementschenkel und dadurch Temperaturinhomogenitäten im Bereich der Perle.
5. Abweichung der Thermospannung bedingt durch Reaktion oder durch Zulegieren mit Komponenten der Probe oder mit Produkten aus der Dampfphase.

Durch Verwendung von sehr feinen Thermoelement-Drähten, welche entweder an der Probenoberfläche direkt oder auch an der Rückseite des Probenträgers durch Anbinden mit 20 μ m starken W-Draht oder durch Punktschweißen angebracht sind, wird eine trägheitsarme Temperaturmessung des von den Röntgenquanten erfaßten Präparatvolumens vorgenommen. Mit 0,1 - 0,15 mm starken W-WRe Thermoelementdrähten können einige der obigen Bedingungen weitgehend erfüllt werden. Da es zu Anfang Schwierigkeiten mit dem Punktschweißen von W-WRe auf W gab, wurde ein eigens dafür konzipiertes Punktschweißgerät entwickelt ³⁸. Das Gerät besteht aus einer transistorisierten Kondensator-Entladungs-Einheit. Durch eine Miniaturschweißzange können direkt am Deckel auf dem Probenträger die Thermoelemente punktiert werden. Um die Wärmeabfuhr in kleinen Grenzen zu halten und um eine Reaktion zwischen Al_2O_3 und W-WRe zu vermeiden, liegen die Isolierröhrchen aus Al_2O_3 außerhalb der Heizkammer des schalenförmigen Heizleiters, d.h. etwa 20 mm von der Thermoelementspitze entfernt. Dort ist

selbst bei einer Präparattemperatur von 2700 K nur noch etwa 2100 K zu messen. Ein oft vorkommender Fehler, nämlich das Ablösen des Thermoelements aus dem Probenträger wird anhand des Stromdurchganges zwischen Probenträger und Thermoelement kontrolliert. Noch sicherer ist die direkte Beobachtung der Thermoelementperle durch ein Mikropyrometer mit einer 20-fachen Vergrößerung.

Zur pyrometrischen Messung sind zwei Quarzfenster für Vorder- und Rückseitenbeobachtung des Heizbandes bzw. der Probe vorgesehen. Durch einen Zweifarbenmikropyrometer (550 und 650 nm) war es möglich, bei einer 25-fachen Vergrößerung die Präparattemperatur zu ermitteln. Bei der pyrometrischen Messung wird ein Oberflächenspiegel aus Aluminium, welches im UHV auf Quarz aufgedampft wurde, verwendet. Die Schmelzpunkte von reinst Au (nach IPTS68 1337,58 K), Al_2O_3 (2326 K, NBS-Standard reference Material Nr. 742) und 99,9%ige Mo (2890 K) wurden als Eichpunkte verwendet. Der Messfehler betrug beim Schmelzpunkt von Au ± 2 K und beim Schmelzpunkt von Mo etwa ± 8 K, wobei Absorptions-Korrekturen für die Vorsatzlinse, Oberflächenspiegel und Quarzfenster berücksichtigt wurden.

Die Hochtemperatur-Diffraktometerkammer wird mit einer Regeleinrichtung zwecks Leistungsversorgung und Regelung betrieben. Flachkabel (ca. 25 x 2 mm) und Stromanschlüsse aus Kupfer für max. 12 V und bis zu 300 A sind direkt an wassergekühlten Cu-Elektroden frei hängend angebracht (s. Abb. 11), so daß sie die Drehung der Kammer während des Versuchs und die leicht drehbare Elektrode nicht beeinflussen.

Die Regeleinrichtung besteht aus einem PID-Präzisionstemperrregler mit digitaler Sollwerteinstellung für 2 separate über Hochstromtransformatoren gespeiste Heizkreise von ca. 3 kW. Dieser PID-Regler hat eine Sondersteuerung für Regelstrecken mit extrem hoher Aufheizgeschwindigkeit bei großer Totzeit. Durch einen digitalen Sollwertesteller erfolgt die Einstellung der gewünschten Endtemperatur. Eine Abweichungsanzeige gibt die momentane Abweichung zwischen Sollwertesteller und Istwert am Thermoelement an. Der Temperrregler ist mit einem hochohmigen Kompensationsschreiber über den intern vorhandenen Vergleichsstellen-Thermostat verbunden, welcher den Schreiber Ausgang auf 273 K bezieht und somit eine Ausgleichsleitung überflüssig macht. Über dem gleichen Vergleichsstellen-Thermostat ist eine Thermospannungsmessung mit einem Spiegelgalvanometer möglich. Es ist möglich,

einem Heizleiter (z.B. den schalenförmigen) mit Handbetrieb zu betreiben, während der andere (Probenträger) mit Automatik arbeitet. Bei Versuchen, welche oberhalb 2000 K durchgeführt werden, kann die Kammer durch eine solche Hand/Automatikkombination vor allzu großer Wärmebelastung geschützt werden. Bei Temperaturen oberhalb 2700 K konnte wegen Fehlens geeigneter Thermoelemente nur noch mit Handbetrieb gearbeitet werden, wobei die Temperatur mit dem Pyrometer gemessen wurde. Die Temperaturschwankungen der Reglerstrecke bei etwa 2000 K waren kleiner als die Toleranzen der Thermospannungswerte der verwendeten W-WRe Thermoelemente. So war es möglich, bei 2000 K 24 h lang einen isothermen Versuch mit einer Genauigkeit von ± 10 K durchzuführen. Diese Genauigkeit innerhalb eines so großen Zeitraumes wird z.B. bei kinetischen Untersuchungen verlangt ³⁹.

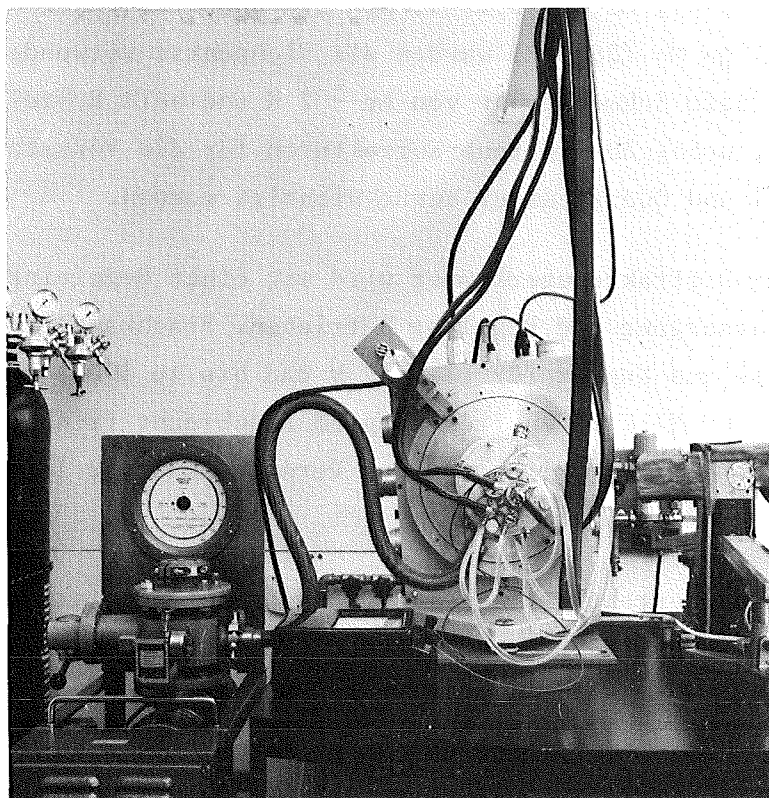


Abb. 11: HDK montiert auf MZ III-Diffraktometer

Die Hochtemperatur-Diffraktometerkammer ist auf einen vertikalen Diffraktometer Typ MZ III, der Firma R. Seifert/Hamburg montiert. Dieses Diffraktometer hat zwei Antriebsmotoren, einen für eine schnelle Bewegung und einen für die Meßgeschwindigkeit. Beide werden über eine elektronische Schaltung angesteuert, so daß auch eine externe Vorwahlsteuerung möglich ist. Die Meß-

geschwindigkeiten wurden mit 0,300 und 0,600 Grad/min. gewählt. Zur schnellen Verstellung der Diffraktometer über größere Bereiche, z.B. Heraussuchen der stärkeren Interferenzmaxima wird der Schnellgang mit einer Geschwindigkeit von 15 Grad/min. eingeschaltet. Das Präzisionsuntersetzungsgetriebe sorgt dafür, daß das Verhältnis 2:1 zwischen Beugungswinkelstellung 2θ und der Glanzwinkelstellung θ der Probe über den gesamten Bragg-Winkelbereich von $2\theta = 0^\circ$ bis $2\theta = 180^\circ$ eingehalten wird. Röntgenröhre, Detektorblende und die Geometrie des Zählrohres begrenzen jedoch den oberen Bereich bis auf $2\theta = 164^\circ$. Als Detektor wurde ein Proportionalzählrohr für energiearme Röntgenquanten mit einem schmalen Schlitzfenster von 3 mm Breite sowie einem nachgeschalteten Vorverstärker gewählt. Am besten eignen sich für Feinstrukturuntersuchungen Zählrohre mit einer Füllung aus 300 Torr Xenon mit Methanzusatz (vermutlich 20%) für das Arbeiten im Proportionalbereich, da sie einerseits für alle in Frage kommenden Strahlungen (z.B. Cr, Co oder Cu) eine hohe Quantenausbeute haben, und andererseits liegt die Xenon-K-Kante außerhalb des durchfahrenen Energiebereiches. Durch den Methanzusatz kann der Multiplikationsfaktor der proportionalen Gasverstärkung bei der Einstrahlung von weichen Röntgenquanten bis 10^6 hochgezüchtet werden. Die optimale Betriebsspannung des Proportionalrohres von ca. 1950 V wird durch ein volltransistorisiertes Hochspannungsgerät Typ LB 2410 der Firma Berthold/Wildbad eingehalten. Die Impulse vom Proportionalzählrohr werden von einem Einkanaldiskriminator analysiert. Dieser Einkanaldiskriminator hat die Aufgabe, von den ankommenden Impulsen nur diejenigen am Ausgang durchzulassen, deren Amplituden in einem einstellbaren Spannungsintervall liegen. Ein Zählratenmeter und ein elektronischer Kompensations-Schreiber bilden die Endglieder dieses elektronischen Systems.

4.2 Das Justieren der Diffraktometerkammer

Die Kammer wird so justiert, daß ein Einbau in das Diffraktometer ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Zu diesem Zweck ist im Boden der Kammer eine Zentralbohrung mit Gewinde vorgesehen, so daß durch einen Justierbolzen eine Zentrierung in der Diffraktometer-Achse erfolgt. Die zentrale Bohrung stellt den Mittelpunkt des Diffraktometer-Meßkreises dar. Zuerst ist jedoch eine Justierung des Diffraktometers am Arbeitsplatz erforderlich. Entsprechend den Vorschriften des Herstellers wird diese in der richtigen Position justiert. Die Justierung erfolgt so, daß ein zylindri-

scher Stift, der an einer Seite mit einer konischen Spitze (etwa 20°) versehen ist, in die zentrale Bohrung des Diffraktometers derart "hineingesteckt" wird, daß der Spitzenmittelpunkt im Strahlengang liegt.

Die Zählrohrhalterung wird in die Stellung $2\theta = 0^\circ$ gebracht; anschließend wird das Zählrohr ausgebaut. Das ist erforderlich, denn beim Arbeiten im vollen Röntgenstrahl wird das Zählrohr beschädigt. Durch Verstellen der Höhe bzw. der Neigung sowie des Abstands zwischen Zählrohrmittelpunkt und Röhrenfokusmittelpunkt wird das Grundgerät so justiert, daß der einfallende Röntgenstrahl an der oben erwähnten konischen Spitze des zylindrischen Stiftes halbiert wird, und daß der Spitzenschatten genau in die Mitte des Zählrohrspaltes (Fenster) fällt. Diese Beobachtung erfolgt mit Hilfe eines Leuchtschirmes, der die halbe Länge des Zählrohrspaltes bedeckt, so daß mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob der Spitzenschatten richtig liegt. Vorher müssen sowohl der θ -Kreis als auch der 2θ -Kreis genau auf 0° eingestellt werden. Dann kann das Diffraktometer in seiner Lage fixiert werden. Die Bohrungsmittelpunkte der Diffraktometer-Platte liegen in der Mitte von ovalen Durchgangslöchern des Zwischenflansches der Kammer, so daß eine Verstellung der Kammer durch leichtes Drehen in positiver bzw. negativer Richtung der Beugungswinkel 2θ möglich ist.

Nachdem das Diffraktometer am Arbeitsplatz fixiert und die Kammer auf dem Meßkreis des Diffraktometers befestigt ist, kann nun die Feinjustierung erfolgen. Zu diesem Zweck wird eine Justier-Schlitz-Blende mit einem Spalt von 0,05 bzw. 0,1 mm Breite und einer Länge von etwa 38 mm an den mittleren Elektroden befestigt (siehe Abb.12). Der schmale und lange Spalt liegt genau an der Stelle, wo später der Probenträger bzw. die Probe aufgebracht wird. Der einfallende Röntgenstrahl kann nur durch diesen schmalen Spalt austreten, wenn dieser parallel zu der ($0^\circ - 180^\circ$)-Achse liegt, d.h. wenn $\theta = 0^\circ$ ist. Zur genauen Einstellung ist ein schmaler Röntgenstrahl von etwa 0,5 bis 1 mm Breite an der Eintrittsstelle in den Spalt erforderlich. Am θ -Kreis des Diffraktometers wird dann so lange gedreht, bis auf einem Leuchtschirm vor dem Zählrohr (im verdunkelten Arbeitsraum) ein sehr schmaler Leuchtstrich sichtbar wird. Durch Verdrehen innerhalb eines Intervalls von etwa $\pm 0,2^\circ$ wird der Leuchtstrich maximaler Intensität am Schirm aufgesucht. Mit Strahlungsmeßgeräten kann die Einstellung optimiert werden. Ist der Leuchtstrich nicht genau in die Mitte des Zählrohrspaltes, so kann durch Drehen am 2θ -Kreis bei ausgekuppeltem θ -Kreis Leuchtstrich und Spaltmitte zur Deckung gebracht werden. Danach werden die Winkel-Zähl-

werke auf $0,00^\circ$ gestellt. Mit dieser einfachen Methode ist es möglich, das Diffraktometer je nach Aufwand auf etwa $\pm 0,05^\circ$ bis $0,01^\circ$ genau zu justieren. Die absolute Nullage wird durch Eichsubstanzen, wie z.B. NaCl, Au, Si oder W festgelegt. Abb.13a zeigt die Diffraktometer-Aufnahme eines W-Pulvers. Abb. 13b zeigt die Auswertung der obigen Aufnahme, hier wurde der Einfachheit halber $\cos^2\theta$ gegen Null extrapoliert. Der gemessene Wert $a_o = 0,31651 \pm 0,00002$ nm weicht von dem in der Literatur angegebenen Wert $a_o = 0,31652$ nm nur wenig ab. Mit dieser Kammer ist es daher möglich, Präzisionsmessungen durchzuführen.

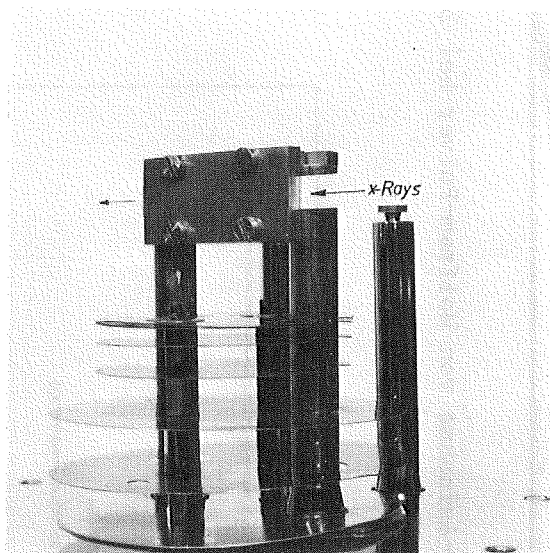


Abb. 12: Befestigung der Justierblende an den Elektroden

4.3 Vorbereitung der Probe für die Röntgenuntersuchungen

Ein auf die zwei Elektroden aufgespanntes Metallblech liegt, wie Abb.14 zeigt, in der Meßebene des Meßkreises, das den Fokussierungskreis berührt. Dieses Metallblech kann selbst als Probe verwendet werden, vorausgesetzt, daß das Material sich zum Blech walzen läßt und ein guter Leiter ist. Bei Arbeiten mit nichtmetallischen oder pulverförmigen Materialien dient es gleichzeitig als Probenträger. Die besten Erfahrungen liegen bei feinkörnigem Pulver mit Korngrößen von 1 bis 20 μm vor. Zur Erleichterung des Experimentierens, wie z.B. Präparieren und Probenwechsel oder Säubern der Kammer und Anbringen von Thermoelementen, wurde eine geeignete Halterung zur Aufnahme des Deckels konstruiert. Zur Vermeidung von Oxidation werden die Materialien unter wasserfreiem Xylol in einen B_4C -Mörser zerkleinert und noch feucht auf den Probenträger zu einer dünnen Schicht aufgetragen.

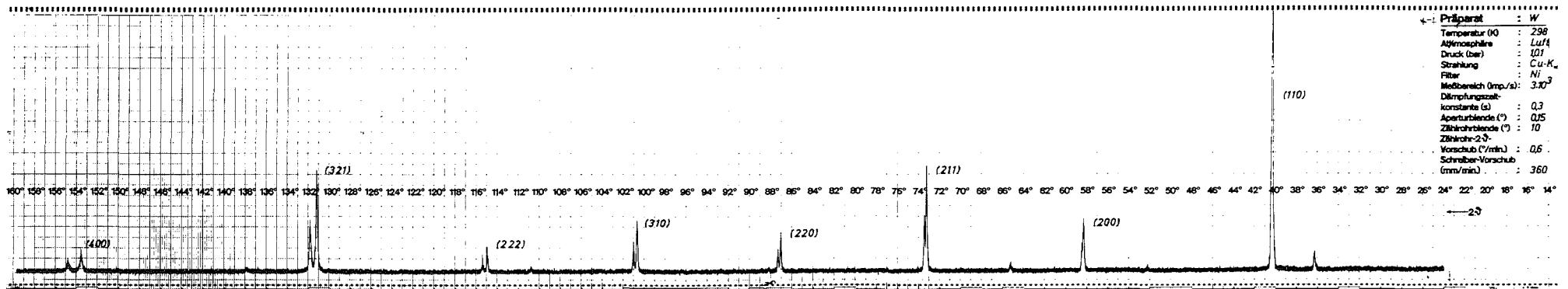


Abb. 13a: Diffraktometer-Aufnahme von Wolfram-Pulver bei 298 K

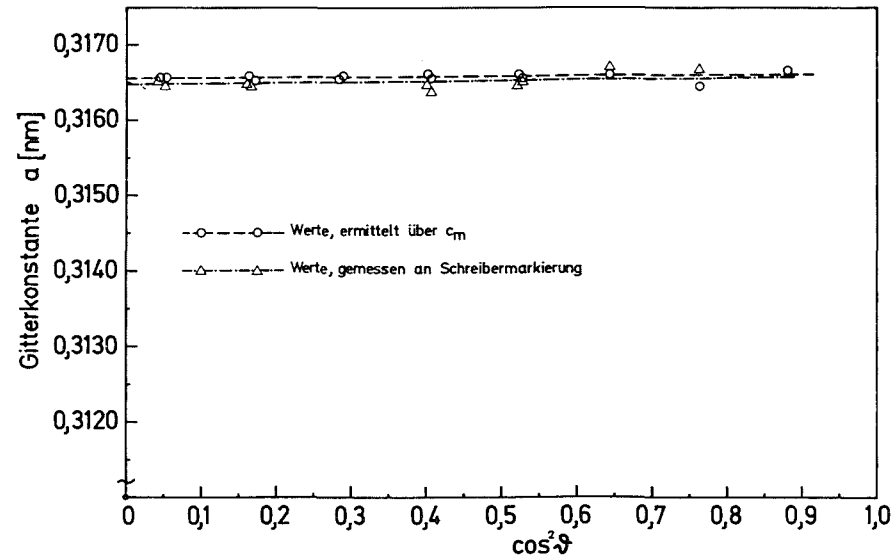


Abb. 13b: Ermittlung von a_0 durch Extrapolation $\cos^2\theta$ gegen Null

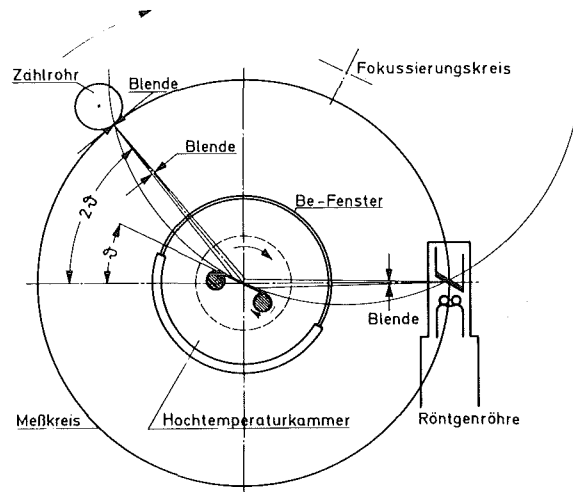


Abb. 14: Fokussierungsprinzip beim Diffraktometer

Die Pulverschichtdecke soll je nach Pulverkörnung und Material etwa 10 bis 50 μm stark sein. Dieses Maß wurde bei der Konstruktion der Kammer durch die entsprechende Abweichung der Elektrodenoberfläche vom Mittelpunkt der Kammer und durch die Probenträgerdicke berücksichtigt. Das Auftragen des Pulvers erfolgt am besten bei horizontaler Lage des Probenträgers. In dieser Stellung wird der Deckel, geführt durch zwei Führungsstifte (Klopfen vermeiden!), vorsichtig auf die Kammer "gesteckt". Dabei sollte das vertikale Diffraktometer in einem Winkelbereich von $2\theta = 0 - 30^\circ$ liegen. Dieses ist erforderlich, damit das Pulver vom Probenträger nicht herunterfällt. Nach vorsichtigem Evakuieren ist es möglich, das Pulver durch Erhitzen des Probenträgers im direkten Stromdurchgang auf diesem anzusintern, wodurch ein Herunterfallen des Pulvers vermieden wird. Diese Vorbereitung erlaubt nicht nur das Durchfahren des gesamten Winkelbereichs, sondern bewirkt auch durch das Ansintern einen direkten (thermischen) Kontakt und somit einen geringeren Temperaturgradienten zwischen Probenträger und Probe. Um eine konstante Präparat-Temperatur auch oberhalb 1300 K zu ermöglichen ist das schalenförmige Heizelement notwendig. Bei einer Oberflächentemperatur dieses zusätzlichen Heizelementes, welche je nach Versuchstemperatur, um etwa 30 - 100 K höher als die Temperatur des im direkten Stromdurchgang erhitzten Probenträgers lag, konnte eine konstante Oberflächentemperatur des Präparates erzielt werden.

Als Heizleiter bzw. Probenträger wird im allgemeinen wegen seines hohen Schmelzpunktes, seiner geringen Verdampfungsgeschwindigkeit und seiner

hohen Rekristallisationstemperatur Wolfram in Form von Blech- oder Drahtgewebe verwendet. Mögliche Formen von Heizleitern bzw. Probenträgern zeigt Abb.15.

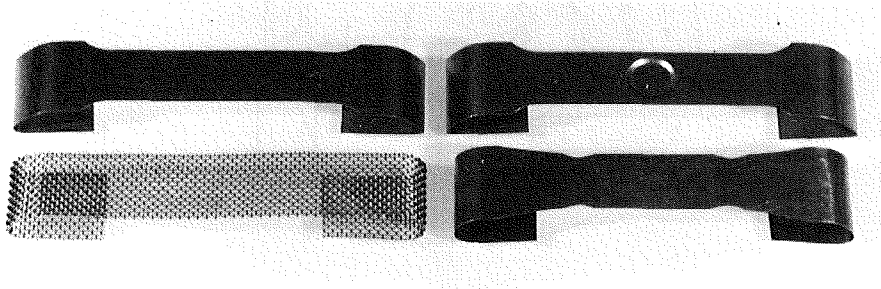


Abb. 15: Verschiedene Formen von Heizleitern mit und ohne Temperatenausgleich

Bei Hochtemperaturuntersuchungen, die bis zu 1300 K und darüber durchgeführt werden, macht sich die Wärmeausdehnung des Probenträgers sehr störend bemerkbar. Die Wärmeausdehnung in Längsrichtung des Probenträgers wird deshalb durch Federn automatisch oder - was in manchen Fällen günstiger ist - durch Drehung der Elektrode mit der Hand ausgeglichen. Somit wird die Fokussierung nach Abb.14 auch bei höheren Temperaturen aufrecht erhalten. Zu diesem Zweck ist außerhalb der Kammer am Deckel eine einfache Drehvorrichtung mit zwei Spiralfedern angebracht. Nach dem Einlegen des Probenträgers wird auf diesen vorsichtig eine kleine Vorspannung gegeben, so daß eine Zugspannung vorliegt. Bei Betriebstemperatur kann kontrolliert werden, ob das Blech vorgespannt ist. Die Kontrolle ist durch Nachspannen des Probenträgers möglich, weil die Querschnittsverengung bei der Dehnung eine Temperaturerhöhung von 5 bis 10 K zur Folge hat. Somit kann mit Sicherheit angenommen werden, daß der Probenträger nicht gebogen ist, d.h. daß sich die Probe immer auf dem Mittelpunkt des Meßkreises befindet und somit das Fokussierungsprinzip nicht verletzt ist. Bei der Präzisionsbestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten wird so verfahren, daß die Messung von einer höheren Temperatur in Richtung abnehmende Temperatur erfolgt.

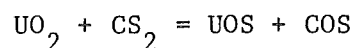
5. Herstellung der verwendeten Materialien

Die meisten der in dieser Arbeit angegebenen Verbindungen wurden im Labormaßstab, 3-50g, selbst hergestellt. Somit konnte jede Zusammensetzung durch entsprechende Versuchsbedingungen und Einwaage der Ausgangsmaterialien hergestellt werden. Die endgültige Zusammensetzung wurde nach der Herstellung durch chemische Analyse bestimmt. Die meisten Carbide und Nitride sowie Carbonitride wurden in einer Überdrucklichtbogenanlage unter Argon- bzw. Stickstoffdruck von 0,5 bis max. 20 bar hergestellt. Über diese Anlage wurde in einer früheren Arbeit berichtet ⁴⁰. Durch das Schmelzen unter hohem Stickstoffdruck lassen sich hochschmelzende Metalle unmittelbar zu Nitriden umwandeln, auch wenn diese, wie z.B. das ZrN, ThN oder UN, einen hohen Zersetzungsdruck aufweisen. Als Elektrode wird ein abgerundeter Wolframbolzen verwendet. Die Elektrodenhalterung wird mit durchströmendem Wasser abgekühlt. Die Verunreinigung der Probe durch das Wolfram der Elektrode wird dadurch gering gehalten.

UN-Einkristalle der Größe 3 - 7 mm werden bei 15 - 20 bar N₂ aus einer abschmelzbaren Elektrode aus Uranmetall hergestellt, wobei durch Einhalten des Abstandes zwischen Uranelektrode und Schmelze ein gleichmäßiges Abtropfen der Uranelektrode gewährleistet ist. Beim Abtropfen sowie beim Erstarren in einem wassergekühlten Cu-Tiegel wird eine Aufnitrierung des Urans zu Uranmononitrid erreicht. Das so aus der Schmelze erstarrte UN bildet große Kristalle, welche sehr locker aneinander haften. Durch leichtes Klopfen zerbröckelt der Schmelzregulus in einzelne Einkristalle. Die Oberfläche solcher Einkristalle ist mit einer dünnen Schicht aus einer Mischung von U₂N₃ und UN_{2-x} überzogen. Diese wird durch den hohen Stickstoffüberdruck beim Abkühlen gebildet. Durch vorsichtiges Glühen bis zu 1400 K im Hochvakuum wird die (U₂N₃-UN_{2-x})-Schicht zu UN zersetzt. Unter wasserfreiem Xylol werden diese UN-Einkristalle zu feinem Pulver zerkleinert. UN-Pulver kann auch durch direkte Reaktion von Uranspänen mit Stickstoff bei ca. 1000 K und nachfolgender Zersetzung von U₂N₃ zu UN bei ca. 1400 K im Hochvakuum hergestellt werden.

Das Uranmonosulfid US und das Urancarbosulfid UC_{1-x}S_x können nach einem mehrstufigen Verfahren dargestellt werden ⁴¹:

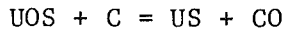
a) Reaktion von Urandioxid mit Schwefelkohlenstoff bei 1200 K:



Das Carbosulfid COS wird durch den Schwefelkohlenstoffstrom entfernt.

b) Vollständige Reduktion des Oxidsulfids durch Kohlenstoff beim 1650 K

im Hochvakuum:



c) Gemeinsames Schmelzen von Urancarbid und Uranmonosulfid im Lichtbogen, wobei berücksichtigt werden muß, daß nur 4 Gew.% US in UC gelöst werden können.

Bei der Herstellung von ThC_xN_y und ThN wurde wie folgt verfahren:

Th-Stücke von ca. 5 - 10 g Gewicht werden allein oder zusammen mit spektralreinem Graphit unter 10 atü N_2 im Lichtbogen geschmolzen. Nach dem Schmelzen haben die zu kleinen Knöpfen erstarrten Proben neben ThN auch einen nennenswerten Anteil an Th_3N_4 (ca. 10%). Sowohl ThC_xN_y als auch ThN sind sehr hygroskopisch und oxidieren sofort in der Luft zu ThO_2 , deshalb wurden die Schmelzproben nach dem Herausnehmen sofort unter wasserfreiem Xylol (> 99,99%ig) aufbewahrt. Im noch feuchten Zustand werden die Knopfproben mit einer 25 µm starken Folie aus Reinst-Tantal umwickelt und in einem Ta-Tiegel zusammen mit einem Gettermaterial (z.B. UC-Pulver) bei 1900 K etwa 24 h lang im Hochvakuum von $2 \cdot 10^{-9}$ bar geglüht. Bei dieser Wärmebehandlung zersetzt sich das vorhandene Th_3N_4 zu ThN. Es folgt eine Homogenisierung bei 1300 K etwa nochmals 24 h, sowie eine normale Ofenabkühlung bis zur Raumtemperatur. Die Proben werden in einer Glove-Box-Anlage mit einer nachgeschalteten automatischen Gasreinigung unter Reinst-Argon weiterbearbeitet. Durch die Gasreinigung ist es möglich, den Sauerstoff-Anteil im Argon bis zu < 5 vpm laufend zu halten. Die vorbereitenden Arbeiten zur chemischen Analyse (z.B. Einwaagen von Pulvern) sowie auch andere präparative Arbeiten, wie z.B. das Vorbereiten von Guinier-Präparaten müssen stets in der Glove-Box-Anlage durchgeführt werden. Proben, die nicht sofort verarbeitet werden, oder solche, die zu weiteren Untersuchungen z.B. der Supraleitungseigenschaften unter hohem Druck ⁴³ weitergegeben werden, sollten generell unter Vakuum eingeschmolzen werden.

Th_4H_{15} - und Th_4D_{15} ⁺ in massiver Form werden durch Hydrierung von Thoriummetall unter einen Wasserstoffdruck von 750 bar bei 1120 K hergestellt ⁴³.

ZrC- und (Hf, Ta)C-Proben mit unterschiedlichem $\frac{\text{C}}{\text{Zr}}$ bzw. $\frac{\text{C}}{\text{Hf+Ta}}$ - Verhältnis werden durch Schmelzen unter verschiedenen Argondrücken (z.B. 0,5, 3 und 10 bar Ar) hergestellt. ZrC_xN_y -Mischkristalle werden durch mehrmaliges Schmelzen von (ZrC+ZrN)-Einwaagen unter 5 bar Stickstoff erreicht.

⁺ Für die Überlassung dieser Materialien gebührt Herrn Dr. M. Dietrich vom IEKP im KFZ Karlsruhe besten Dank.

Kubisches TaC_xN_y wird durch Kaltpressen von TaC- und hexagonales TaN-Pulver zu Tabletten und anschließendes Glühen in einem Hochdruck-Hochtemperatur-ofen unter 20 bar Stickstoff hergestellt. Durch anschließendes Glühen etwa 1 h lang bei 2900 K und danach 2 - 24 h bei 2000 K werden die Proben homogenisiert. Beim Abschalten der Apparatur wird durch rasches Abkühlen innerhalb von 30 s von 2000 K auf etwa 1000 K der Hochtemperaturzustand bis hinab zur Raumtemperatur "eingefroren".

Die Herstellung von HfC_xN_y kann durch Reaktionsdrucksintern unter 1 bar N_2 bei etwa 3000 K erfolgen. Bei diesem Verfahren wird ein Pulvergemisch aus HfC und HfN in einer Graphit-Matrize mit Graphit-Führungsstempel bei erhöhter Temperatur gepreßt und druckgesintert. Zwischen dem zum verdichtenden Pulvergemisch und der Graphit-Matrize bzw. des Graphit-Stempels befindet sich eine 0,15 mm dünne Graphit-Folie. Durch die Graphit-Folie wird die Reaktion zwischen Probe und Matrize reduziert, dadurch ist es möglich, die Probe nach dem Versuch leichter aus der Matrize herauszunehmen. Über dieses Verfahren wurde früher berichtet ⁴². Auch eine schmelzmetallurgische Herstellung von HfC_xN_y im Überdrucklichtbogen unter Stickstoff ist bei kleinen Proben möglich.

Die Charakterisierung der einzelnen so erhaltenen Proben wird in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Hochtemperatur-Diffraktometrie diskutiert.

6. Ergebnisse und Diskussion

Bei den Carbiden, Nitriden und Carbonitriden von Zirkon, Hafnium und Tantal handelt es sich um hochschmelzende Verbindungen die zu den metallischen Hartstoffen zählen. ZrC , ZrN , HfC , HfN und TaC haben einen hohen Schmelzpunkt und kristallisieren in der NaCl-Struktur. Sie zeichnen sich durch große Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen, große Härte und Festigkeit bei hohen Temperaturen sowie durch hohe chemische Beständigkeit aus. Mit steigender Temperatur nimmt ihre elektrische und thermische Leitfähigkeit ab. Diese Eigenschaften rühren von dem hohen Anteil kovalenter Bindungen her. Mit Ausnahme von ZrC werden die erwähnten Verbindungen supraleitend mit zum Teil hohen Sprungtemperaturen. Obwohl die physikalischen Eigenschaften von den Carbiden und Nitriden des Thoriums und des Urans, sowie die von Uranmonosulfid, zum Teil mit der Klassifizierung zu den hochschmelzenden Hartstoffen übereinstimmen, sind ihre Elektronenstrukturen nicht mit dem begründeten Bändermodell der wirklichen Hartstoffe voll vereinbar. Die Hydride des Thoriums, obwohl es sich dabei um keine Hartstoffe handelt, werden mit berücksichtigt, weil eine Analogie zu den Einlagerungsstrukturen durch den vorhandenen weiten unterstöchiometrischen Bereich, in welchem die Kristallstruktur erhalten bleibt, gegeben ist.

Zweckmäßig wird die große Anzahl der untersuchten Verbindungen in einer Gruppe bestehend aus U- und Th-Verbindungen und in einer Gruppe bestehend aus weiteren Übergangsmetall-Verbindungen eingeteilt.

6.1 Uran- und Thoriumverbindungen

Einige physikalische Eigenschaften von Uran- und Thoriumverbindungen sind, soweit bekannt, aus der Literatur entnommen und in Tabelle I wiedergegeben. Die Zahlenwerte von θ sind je nachdem, ob es nun Ergebnisse aus Schallmessungen, oder aus der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen bzw. aus röntgenographischen Messungen sind, verschieden. Oft wird in der Literatur nicht berichtet ob es um Werte bei der Meßtemperatur, oder ob es sich um auf $T = 298$ K extrapolierte Ergebnisse handelt.

Tabelle I: Physikalische Eigenschaften von kubischen (Bi-NaCl) Uran- und Thoriumverbindungen bei T = 298 K

	UC	UN	US	ThC	ThN
Schmelzpunkt T_S [K]	2798 [±] ₃₀ ⁴⁴ 2768 [±] ₃₅ ⁴⁵	3103 [±] ₃₀ ⁴⁵	2740 3000 ²³	2773 [±] ₃₅ ⁴⁵	3063 [±] ₃₀ ⁶⁷ 3093 [±] ₃₅ ⁴⁵
Farbe	metallisch	metallisch	metallisch	metallisch- grau	gold-gelb
Gitterkonstante a [nm]	0,49605 ⁴⁴ 0,49607 0,4961 ⁴⁵	0,48892 0,48895 ⁵² 0,48891 ⁵³	0,54885 ⁵⁸ 0,54890 ²³ 0,54903 ⁵⁹ 0,54926 ⁶⁰	0,5342 ⁶³ 0,5343 0,53460 ⁴⁴ 0,5346 ⁴⁵	0,51585 ⁵³ 0,5159 0,51600 0,5158 ⁴⁵
Dichte ρ [g/cm ³]	13,60	14,32	10,84	10,61	11,90
Molvol. V [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]	18,38	17,60	25,0	22,99	20,68
Spez. Wärme C_p [cal/mol·K]	11,98 ⁴⁴	11 ²³ 11,37 ⁵² 11,43 ⁵⁴	12 ⁶¹ 12,9 ²³	10,19 ⁶⁴	10,78 ⁶⁶ 10,32 ⁶⁸
elektronische spez. Wärme 10^3 [cal/mol·K ²]	4,43 ¹⁵ 4,48 ⁴⁶ 4,86 ⁴⁷	11,5 ¹⁵ 11,8 ⁵⁵	5,5 ⁵⁵ 5,6 ⁶²	0,69 ⁴⁶	-
Debye-Temp. [K] θ akust.	330 ¹⁸ 269 ¹⁵ 348 ⁴⁸	291 ⁴⁹ 364 ⁵⁶	-	-	
θ spez. Wärme	254 ⁴⁷	232 ⁴⁹ 322 ⁵⁷	190 ⁶²	262-272 ⁶⁶	495 ⁶⁶
θ röntg.	-	-	-	300 ²³	317 ⁶⁵
B-Modul B [kp/cm ²] 10^{-6}	1,591 ¹⁴ 1,618 ⁴⁷ 1,803 ⁴⁹ 1,668 ¹⁸	1,818 ⁵⁶ 2,099 ⁴⁹	-	-	-
Grüneisen- konstante γ	1,80 ⁵⁰ 2,07 ¹⁵ 3,52 ¹⁴	2,00 ¹⁵	-	-	-
Übergangs- temperatur T_C [K]	< 1,20 ⁵¹	1,20 ⁵¹	-	< 1 ⁴³	3,2 ⁴³

UC

Im System Uran-Kohlenstoff existieren die drei Verbindungen UC, U_2C_3 und UC_2 . UC (NaCl-Struktur) mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,80 Gew.% ist bis zum Schmelzpunkt stabil. Das U_2C_3 (krz., Pu_2C_3 -Typ) mit einem Kohlenstoffgehalt von 7,03 Gew.% zerfällt bei $1800^\circ C$ peritektoid in UC und UC_2 . Über die Stabilität von U_2C_3 liegen Ergebnisse verschiedener Autoren vor, die sich zum Teil beachtlich unterscheiden. Es gilt jedoch als gesichert, daß die U_2C_3 -Bildung durch die Anwesenheit von Sauerstoff verzögert wird ⁷⁰. UC_2 hat eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung mit einem C/U-Verhältnis zwischen 1,84 und 1,96. α - UC_2 (CaC_2 -Typ) ist von $1500^\circ C$ bis zu $1765^\circ C$ stabil und β - UC_2 (NaCl-Typ mit C_2 -Gruppen wie beim KCN-Kristallgitter) von $1765^\circ C$ bis zum Schmelzpunkt. UC hat bis etwa $1200^\circ C$ einen sehr schmalen Homogenitätsbereich. Bei höheren Temperaturen weist die UC-Phase eine unter- und überstöchiometrische Zusammensetzung auf. Ab $2000^\circ C$ geht UC zu einer lückenlosen Mischkristallbildung mit β - UC_2 über, wobei ein Schmelzpunktsminimum bei $2380^\circ C$ vorhanden ist. Die Herstellung von einphasigem UC ist mit Schwierigkeiten verbunden, da UC_2 bei allen Temperaturen thermodynamisch stabiler ist und das UC, wie schon erwähnt, einen sehr kleinen Homogenitätsbereich besitzt. Proben der Zusammensetzung UC_{1+x} , welche im Lichtbogen hergestellt werden, sind immer zweiphasig. Aus diesem Grund ist die Herstellung von einphasigem $UC_{1,00}$ problematisch. In Abb.16 ist das zur Zeit gültige U-C-Phasendiagramm angegeben ⁷¹.

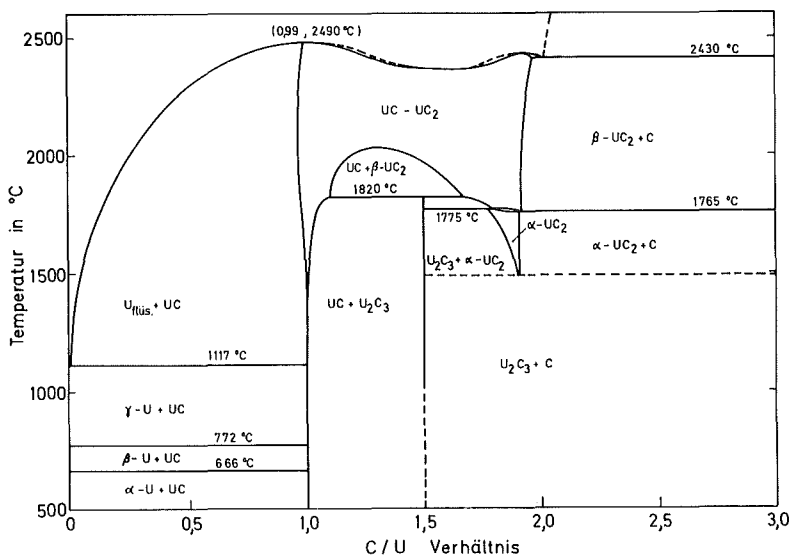


Abb. 16: U-C-Phasendiagramm ⁷¹

Durch Gefügeuntersuchungen kann das Vorhandensein von verschiedenen Phasen und Mischkristallinhomogenitäten festgestellt werden. Dazu müssen die Proben unter wasserfreiem Petroleum mit SiC-Papier der Körnung 400 und 600 geschliffen und mit Diamantpaste poliert werden. Das Sichtbarmachen des Feingefüges erfolgt durch Ätzen mit $\text{HNO}_3\text{-COOH-H}_2\text{O}$ (1:1:1). Durch das Ätzen werden die einzelnen Gefügebestandteile farbig sichtbar. Metallisches Uran hat unter dem Mikroskop hell-metallisches Aussehen (Abb.17a). Das UC_2 , welches beim UC mit mehr als 4,80 Gew.% C vorhanden ist, wird in Form feiner Nadeln oder plattenförmiger Ausscheidungen, Widmanstättensches Gefüge, sichtbar (Abb.17c). Während U_2C_3 ein unregelmäßiges Gefüge hat (Abb.17d), kristallisiert UC_2 in Form von gut ausgeprägten Zwillingen aus (Abb.17e). UC-Ausscheidungen in UC_2 haben ein nadelförmiges Aussehen (Abb.17f). Graphit wird lamellar ausgeschieden und glänzt metallisch grau (Abb.17g). Zur Feststellung der UC_2 -Phase in UC ist die metallographische Methode unübertroffen, so kann eine Stöchiometrie von C/U $\approx 1,01$ mit einer Abweichung von $\pm 0,01$ noch festgestellt werden. Die Morphologie des Gefüges von UC mit verschiedenem C/U-Verhältnis, des U_2C_3 , UC_2 , $\text{UC}_2 + \text{UC}$ und $\text{UC}_2 + \text{C}$ wird in Abb.17a-g gezeigt. Durch Feinstrukturuntersuchungen mit dem Diffraktometer oder nach dem Guinier-Verfahren können ungewünschte Phasen wie z.B. Metalle, Oxide oder Subcarbide strukturell identifiziert werden. Bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten im Hochtemperatur-Diffraktometer wurde unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung mit Si, NaCl, W oder Au als Eichsubstanz gearbeitet.

Die Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff in UC wird durch Hochvakuum-Heißeextraktion unter Verwendung von Ni als Badmetall, bestimmt ⁷². Zur Ermittlung des Gesamtkohlenstoffgehalts werden Einwaagen von 5-20 mg im Sauerstoffstrom verbrannt. Der entstehende Kohlendioxid wird coulometrisch bestimmt. Durch Lösen des Probenmaterials in HNO_3 und HF, sowie Abfiltrieren und Verbrennen des Rückstandes im Sauerstoffstrom kann der freie Kohlenstoff ebenfalls bestimmt werden.

Wie Abb.17b zeigt, ist es gelungen, einphasiges UC herzustellen. Durch die chemische Analyse wurde das C/U-Verhältnis mit 1,00 bestimmt. Das Material hatte etwa 4,80 Gew.% - C, < 300 ppm N, 1000 ppm O und etwa 50 ppm W. Das W ist beim Schmelzen durch die W-Elektrode eingeschleppt worden. Es wird vermutet, daß die Anwesenheit von O, N und W die Stöchiometrie begünstigt. Die Gitterkonstante des O-, N- und W-dotierten UC wurde mit $0,49607 \pm 0,00002$ nm bestimmt.

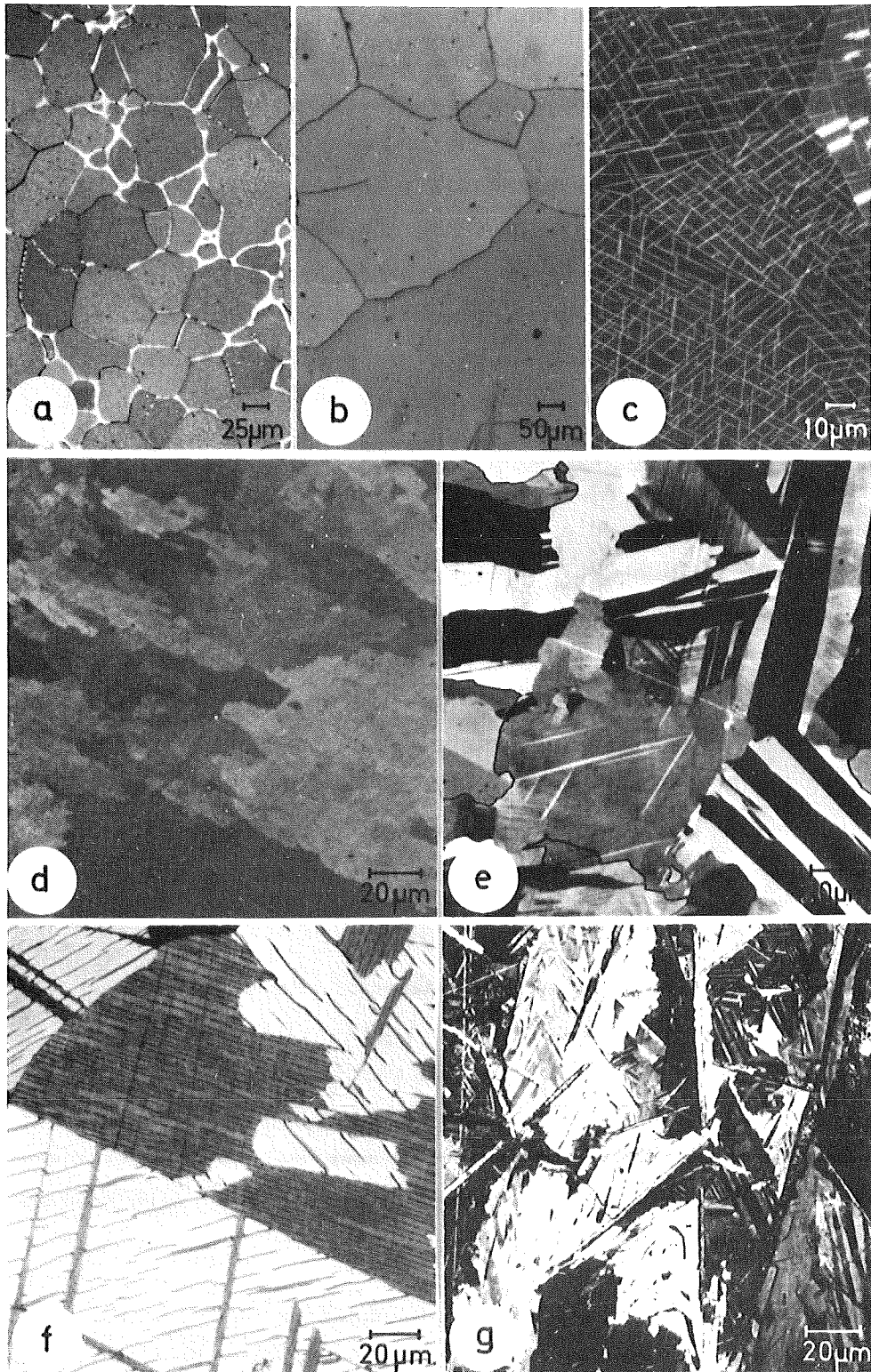


Abb. 17: Schliffbilder von Urancarbidern mit verschiedenen C/U-Verhältnissen. Geätzt mit $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} (1:1:1)$.
a) $\text{UC} + \text{U}$ (C/U=0,93) b) UC (C/U=1,00) c) $\text{UC} + \text{UC}_2$ (C/U=1,15)
d) U_2C_3 (C/U=1,50) e) UC_2 (C/U=1,87) f) $\text{UC}_2 + \text{UC}$ (C/U=2,0)
g) $\text{UC}_2 + \text{Graphit}$ (C/U=2,50)

Mit der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometerkammer wurde die Gitterkonstante von diesem stöchiometrischen UC mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,00002$ nm bei 298 K und $\pm 0,00005$ nm bei 2473 K gemessen. Abb.18 zeigt typische Diffraktometer-Aufnahmen von UC bei hohen Temperaturen. Bei der Auswertung wurden die $\begin{pmatrix} 442 \\ 600 \end{pmatrix}$ - Interferenzmaxima verwendet. In Abb.19 ist die Gitterkonstante von UC_{1,00} als Funktion der Temperatur dargestellt.

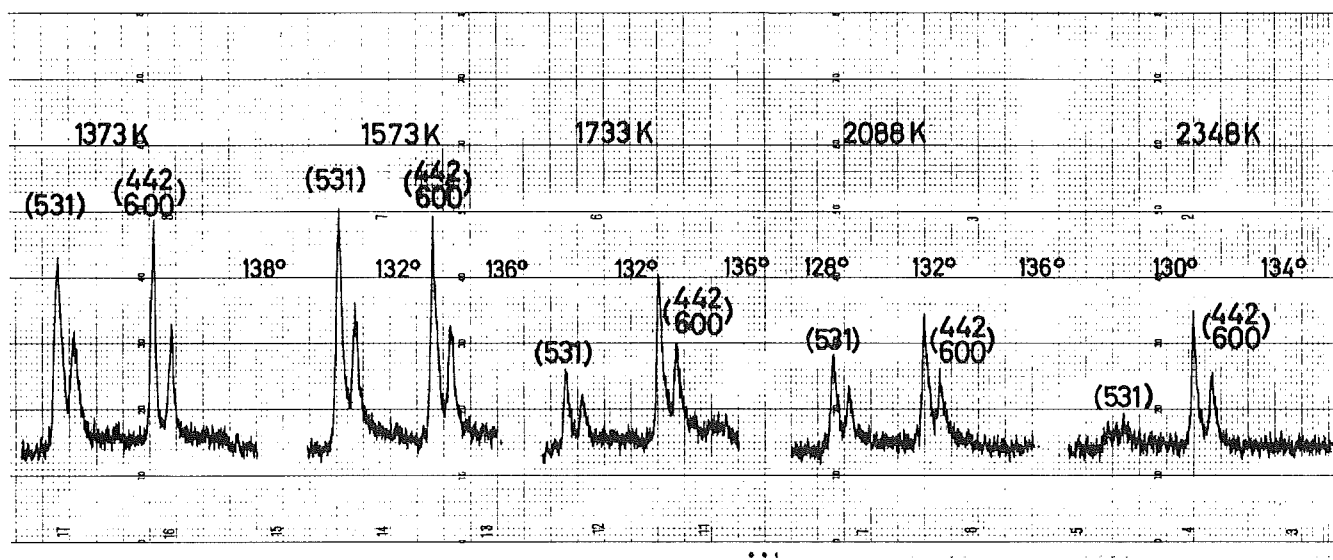


Abb. 18: Diffraktometer-Aufnahmen der $\begin{pmatrix} 531 \\ \end{pmatrix}$ - und $\begin{pmatrix} 442 \\ 600 \end{pmatrix}$ -Reflexe von UC-Pulver bei 1373, 1573, 1733, 2088 und 2348 K

Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante $a_{\begin{pmatrix} 442 \\ 600 \end{pmatrix}}$ von UC_{1,00} im Temperaturbereich $298 < T < 2473$ K, kann durch den Ausdruck

$$a(T) = 0,494545 + 0,486837 \cdot T^{-5} + 0,306028 \cdot T^{-9} + 0,831552 \cdot 10^{-13} \quad [\text{nm}]$$

angenähert werden. In Abb.20 ist die ermittelte lineare thermische Ausdehnung $\frac{\Delta a}{a}$ im Vergleich mit anderen $\frac{\Delta a}{a}$ - und $\frac{\Delta l}{l}$ - Werten aus der Literatur dargestellt. Die Ergebnisse von De Crescente und Miller⁷³ sowie die von Méndez-Peñalosa und Taylor⁷⁴ liegen etwas höher als die eigenen. Diese Tatsache ist verständlich, denn bei den obengenannten Ergebnissen handelt es sich um Dilatometer-Messungen. Die makroskopische Dilatation liefert immer größere Werte, denn sie beinhaltet auch noch die Beiträge der Leerstellen, während durch die röntgenographisch ermittelte thermische Ausdehnung nur die Gitter-Dilatation berücksichtigt wird. Die gemessenen Gitterkonstanten von Benz und Farr⁷⁵ führen zu einer $\frac{\Delta a}{a}$ - Kurve, die nicht den gewohnten Verlauf der thermischen Ausdehnung wiedergibt. Es ist bekannt⁷⁶, daß UC mit W ein peri-

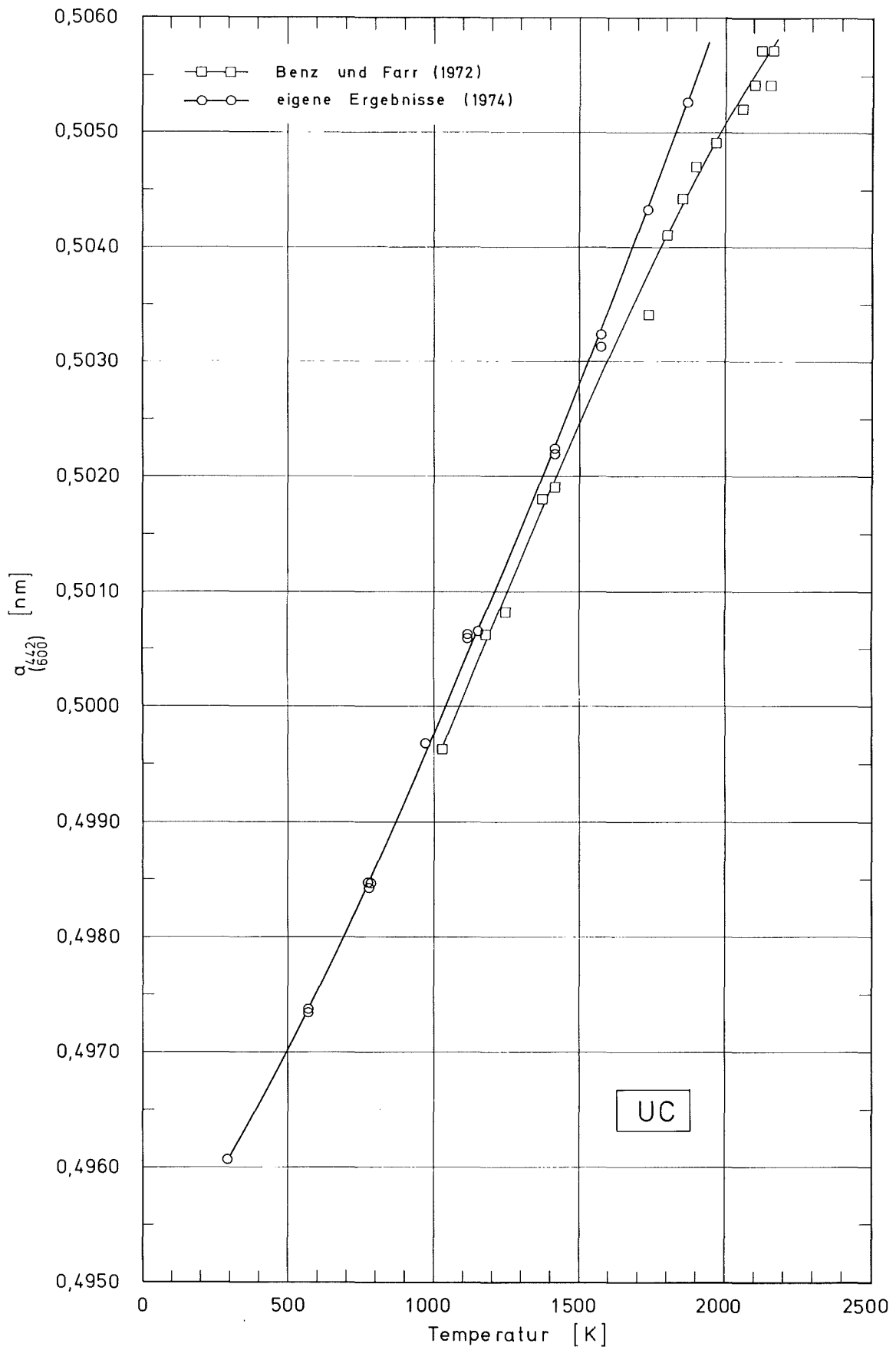


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von UC

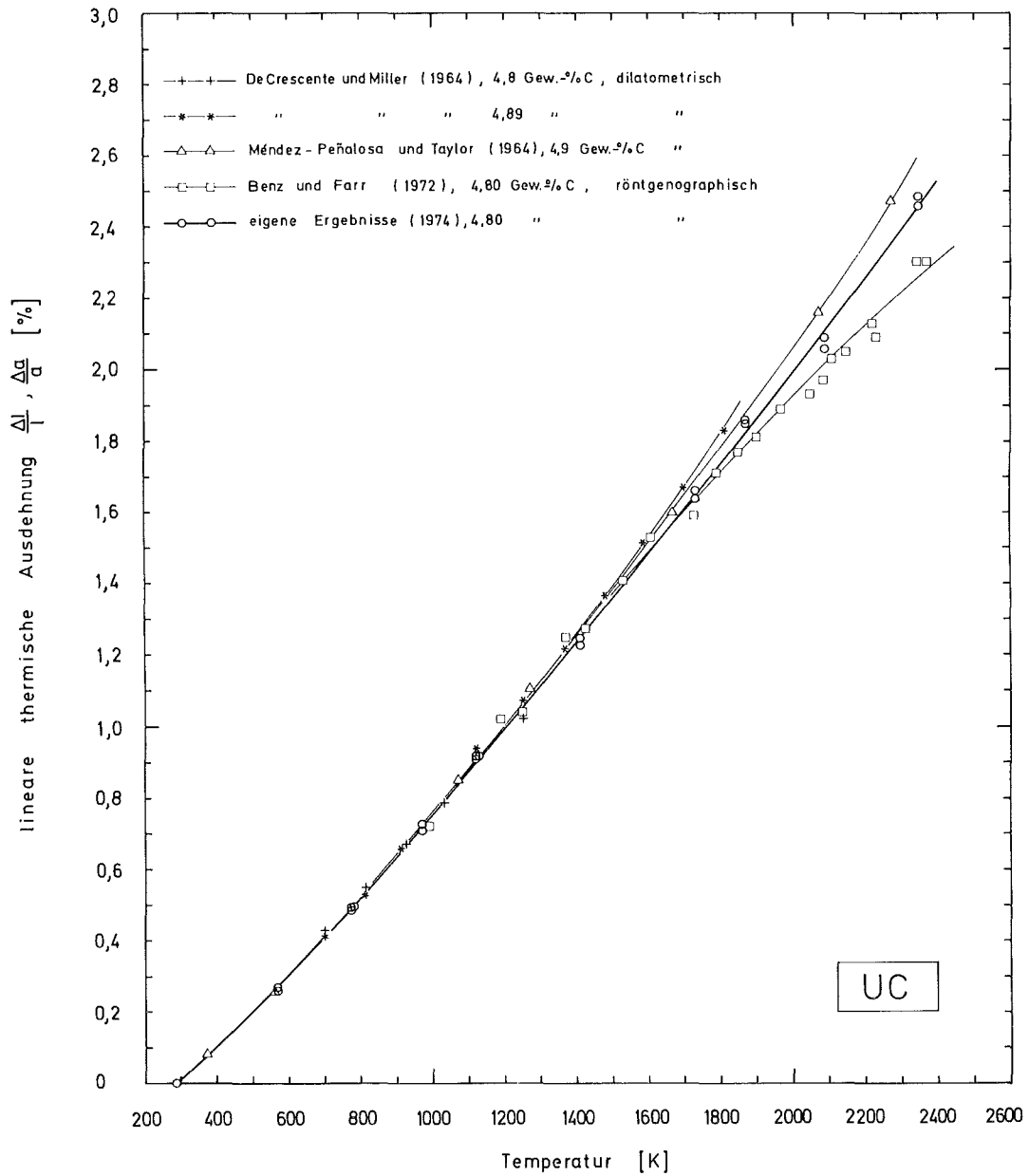


Abb. 20: Die gemessene lineare thermische Ausdehnung von UC im Vergleich mit Literaturwerten ^{73,74,75}

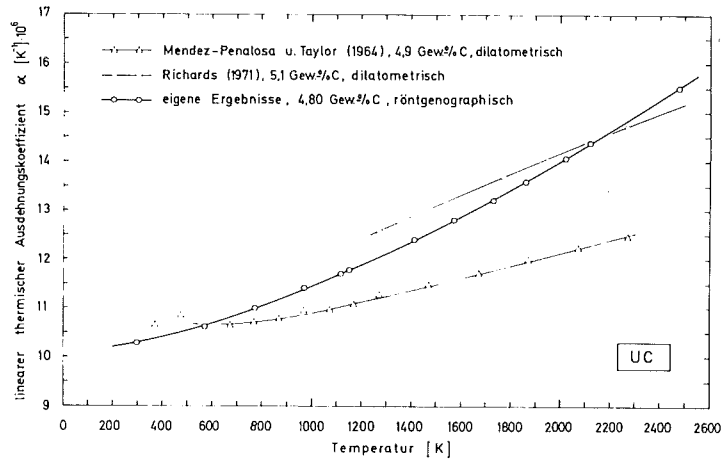


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit von α

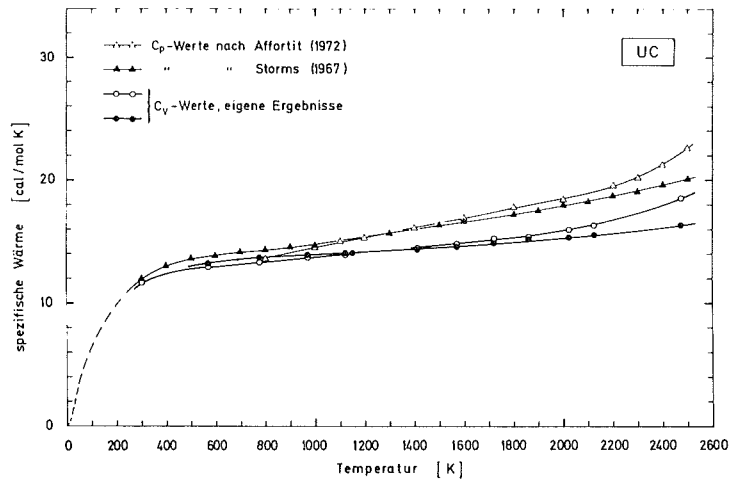


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme C_p und C_v von UC

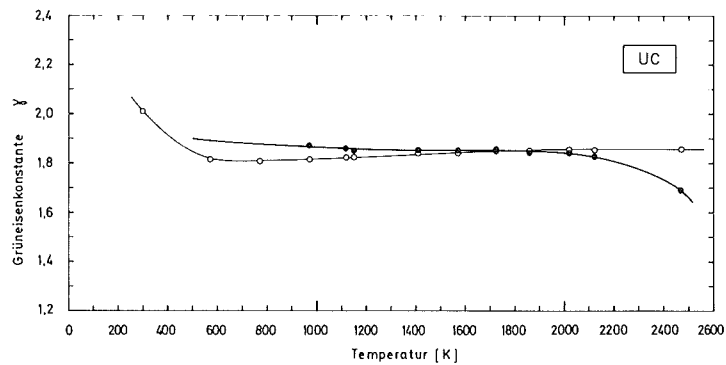


Abb. 23: Verlauf der Grüneisenkonstante γ mit der Temperatur

tektisches System darstellt mit einer maximalen Löslichkeit von etwa 5 Gew.-%-W bei 2440 K. Durch Lösen von W in UC nimmt die Gitterkonstante von UC linear ab. Es wird deshalb vermutet, daß es bei den Versuchen von Benz und Farr durch Reaktion der Probe mit der Probenunterlage zur Bildung eines UC-W-Mischkristalls kam, was bei hohen Temperaturen einen Einfluß auf den Verlauf der Gitterkonstante hatte. Bei den eigenen Versuchen wird zuerst auf den W-Proben Träger feines Pulver aus einem UC-W-Mischkristall in einem Vorversuch angesintert. Dadurch wird eine Diffusionssperre für W hergestellt. Danach wird auf diese UC-W-Schicht UC-Pulver aufgebracht und erneut hochoverhitzt. Die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ wurde aus (19) unter Verwendung des Ausdruckes für $a(T)$ berechnet und in Abb.21 dargestellt. Der Bulk-Modul $B(T)$ wurde nach (7) aus dem von Padel u.a. ⁴⁹ beim $T = 298$ K angegebenen Wert, sowie durch die von Chang und Graham ¹⁸ bei $T = 4,2-298$ K ermittelten Werte errechnet. Mit den so erhaltenen $B(T)$ -Werten wird aus (8) der Dilatationsterm $C_d = C_p - C_v$ berechnet. Mit den C_p -Werten von Affortit ²³ und Storms ⁴⁴ wird dann C_v ermittelt. Die neueren C_p -Werte von Affortit liegen für $T > 1200$ K höher als die C_p -Werte von Storms (Abb.22). Die für UC angegebenen C_v -Werte von Affortit nähern sich für $T > 1200$ K dem konstanten Wert von $C_v = 12$ cal/mol K und liegen niedriger als die eigenen ermittelten Werte. Andere C_v -Literaturwerte sind nicht bekannt. Werte der Grüneisenkonstante γ bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb.23 angegeben. Im Temperaturbereich 600-2200 K hat γ nahezu den konstanten Wert von 1,84.

UN

Im System Uran-Stickstoff existieren die Verbindungen UN, α - U_2N_3 (krz., Mn_2O_3 -Typ), β - U_2N_3 (hcp, La_2O_3 -Typ) und UN_{2-x} (kfz., CaF_2 -Typ) Phasendiagramme von U-N-System wurden von Bugl und Bauer ⁷⁷, Benz und Bowmann ⁷⁸ sowie Benz und Hutchinson ⁷⁹ vorgeschlagen. Uranmononitrid UN schmilzt kongruent bei 3100 K ⁴⁵ bzw. 3120 K ⁶⁷ unter einem Stickstoffdruck von etwa 3,5 bar bzw. 2,5 bar und einem N/U-Verhältnis von $> 0,995$ ⁴⁵. Der Homogenitätsbereich von UN ist sehr schmal. Das N/U-Verhältnis variiert zwischen 0,991 bei 2570 K und 0,999 bei 1900 K ⁵². Die höheren Nitride sind nicht temperaturbeständig. Sie zersetzen sich im Vakuum ab 800 K bis zum U_2N_3 . Diurantrinitrid U_2N_3 zersetzt sich im Hochvakuum ab 1300 K weiter zu Uranmononitrid UN. In Abb.24 ist ein U-N-Phasendiagramm aus Literaturdaten zusammengestellt ^{52 86 90}.

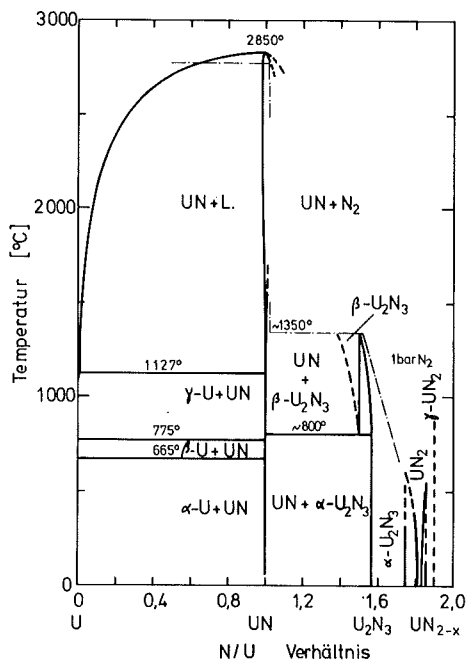


Abb. 24: Das System U-N

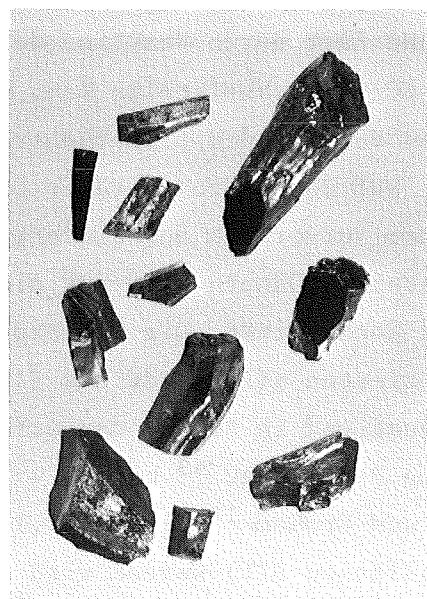


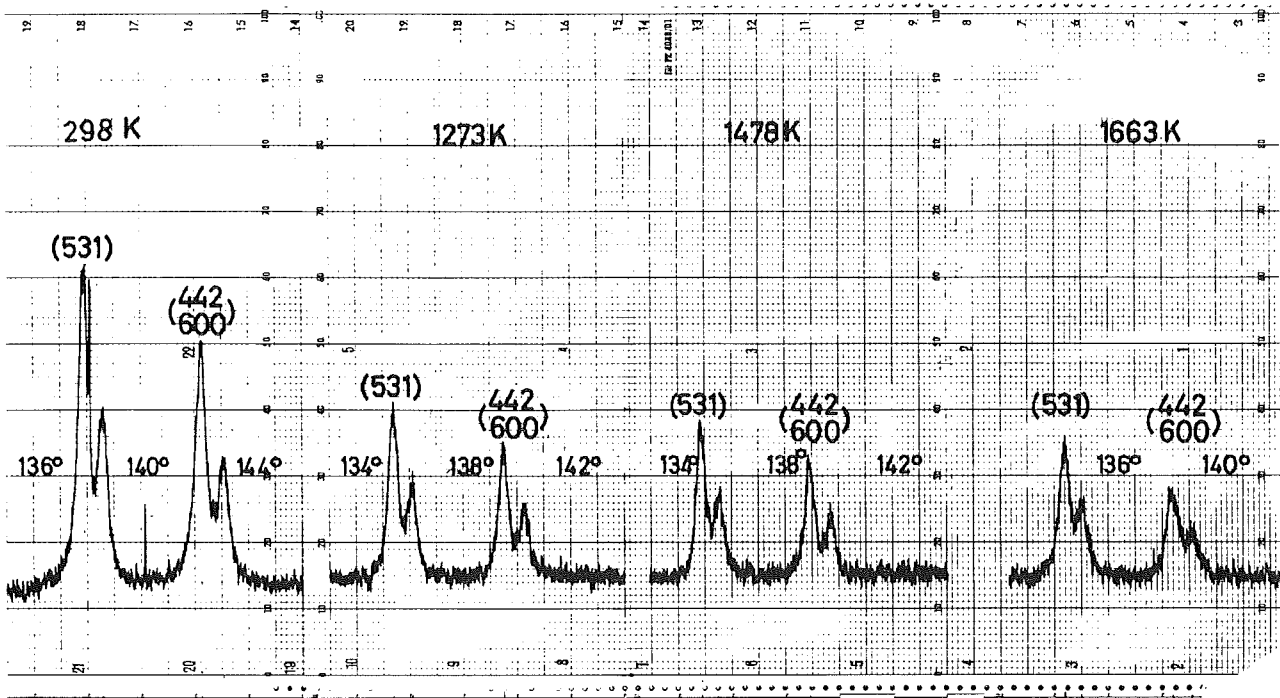
Abb. 25: UN-Einkristalle

Die Herstellung von einphasigem UN ist im Vergleich zu UC verhältnismäßig einfach. Ungewünschte Phasen, wie metallisches Uran, höhere Nitride und UO_2 werden durch Diffraktometer-Aufnahmen oder nach dem Guinier-Verfahren festgestellt. Das Guinier-Verfahren hat den Vorzug, daß mit monochromatischer Strahlung (z.B. $Cu-K\alpha_1$, d.h. $\lambda = 0,154081$ nm) gearbeitet werden kann. Somit ist es möglich bei gleichzeitigem Vorliegen von UO_2 und UN festzustellen, ob es sich um die $K\beta$ -Linie der UN-Phase oder die $K\alpha_1$ -Linie der UO_2 -Phase handelt. Dies ist beim Diffraktometer ohne Monochromator-Ausführung in dem vorderen Bragg-Winkelbereich nicht möglich.

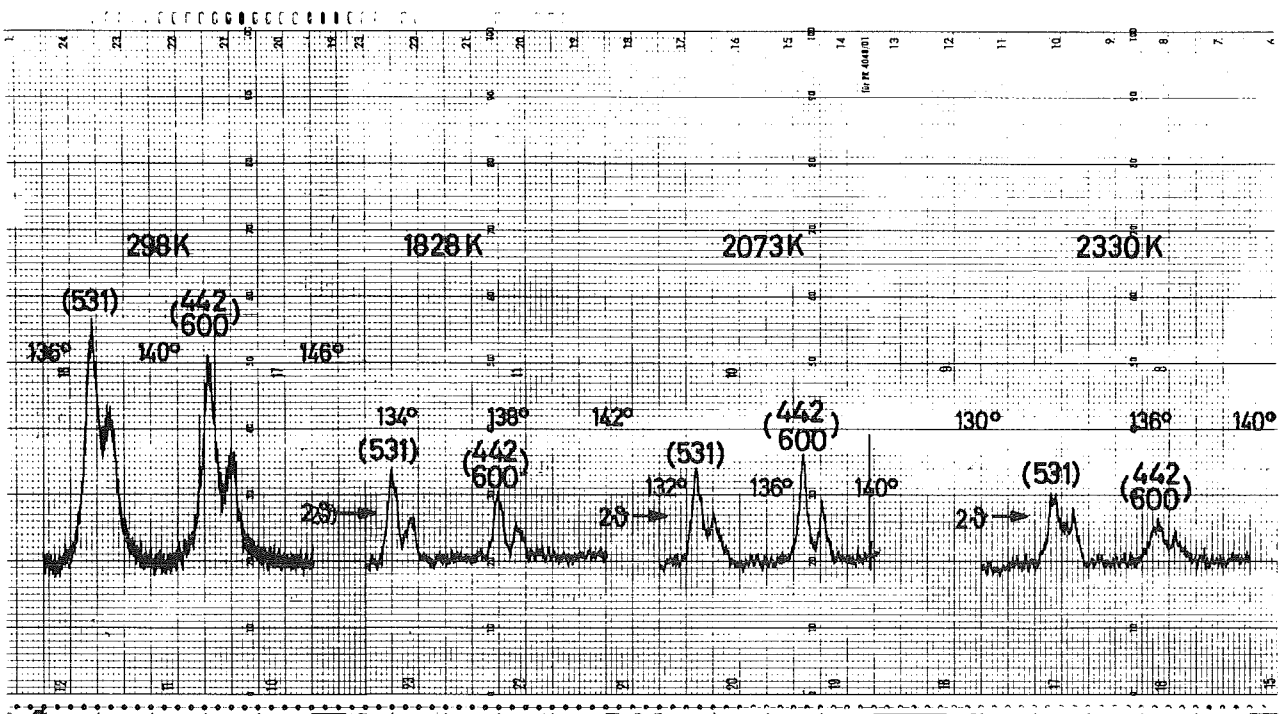
Zur Bestimmung der Hochtemperatur-Gitterkonstanten wurde feines Pulver durch Zerkleinern von UN-Einkristallen (Abb.25) (5,55 Gew.% N, < 400 ppm O und 50 ppm C) verwendet. Die Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff erfolgt ähnlich wie beim UC. Die Gitterkonstante wurde durch Präzisionsmessungen mit Si und Au als Eichsubstanz in zwei verschiedenen Diffraktometern bei $T = 298$ K mit $0,48892 \pm 0,00003$ nm gemessen. Bei den Hochtemperatur-Untersuchungen wird Wolfram als Probenträger für UN verwendet. Bei vorherigen eigenen Untersuchungen^{80,81} wurde keine Reaktion oder Löslichkeit zwischen UN und W festgestellt. UN bildet mit W ein eutektisches System ohne gegen-

seitige Löslichkeit in festem Zustand mit einer eutektischen Schmelztemperatur von etwa 2990 K. So ist es möglich UN auf W bis zu dieser Temperatur zu glühen, ohne einen Mischkristall zu erhalten. Die Gitterkonstante von sehr reinem UN-Pulver auf W wurde unter einem Hochvakuum von $2 \cdot 10^{-9}$ bar und unter 1,01 bzw. 1,16 bar N_2 bei Temperaturen zwischen 298 und 2473 K in situ gemessen (Abb.26). Aus dem Unterschied der gemessenen Gitterkonstanten im Hochvakuum und unter N_2 wird der Homogenitätsbereich von UN bestätigt. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Gitterkonstante von UN ist den Ergebnissen aus der Literatur in Abb.27 gegenübergestellt. Die Werte von Benz u.a. ⁵³ sowie die von Benz und Farr ⁷⁵ liegen in dem gesamten Temperaturbereich höher als die eigenen. Eine sehr gute Übereinstimmung ist mit den Ergebnissen von Kempster und Elliott ⁸² festzustellen. Der Wert von Benz u.a. beim $T = 298$ K mit $a = 0,48904$ nm liegt höher als der für sauerstoffarmes UN ($a = 0,48892$ nm); es wird deshalb vermutet, daß die größere Gitterkonstante möglicherweise aufgrund des in UN gelösten Sauerstoffs zustande kommt. In der Tat vermag UN bei 1870 K bis zu 3,5 At.% O ($UN_{0,93}O_{0,07}$) zu lösen ⁸³, dabei steigt die Gitterkonstante bei $T = 298$ K bis zum 0,48925 nm an ⁸⁵. Durch den Vergleich der Gitterkonstanten bei $T = 298$ K vor und nach der Messung, sowie zum Teil auch durch nachträgliche chemische Analyse, konnte mit Sicherheit eine nennenswerte Sauerstoffaufnahme in der Probe ausgeschlossen werden.

Vergleicht man die ermittelte lineare thermische Ausdehnung $\frac{\Delta a}{a}$ mit $\frac{\Delta l}{l}$ - Literaturwerten, so stellt man fest, daß erwartungsgemäß die dilatometrisch ermittelten Werte höher liegen (Abb.28). Abb.29 zeigt die Temperaturabhängigkeit von α . In Abb.30 sind die C_p -Werte ^{23 52 54}, und die mit $\alpha(T)$ und $B(T)$ errechneten $C_v(T)$ -Werte zu sehen. Die Grüneisenkonstante $\gamma(T)$ fällt zwischen 400 und 2400 K von $\gamma = 1,65$ bis auf $\gamma = 1,30$ ab (Abb.31). Diese Tatsache wurde beim UC nicht beobachtet. Bei dem von Padel und de Novion ¹⁵ angegebenen Wert von $\gamma = 2,00$ handelt es sich wahrscheinlich um einen Raumtemperaturwert.



a)



b)

Abb. 26: Hochtemperatur-Diffraktometeraufnahmen von UN-Pulver
a) im Hochvakuum bei 298, 1273, 1478 und 1663 K
b) unter 1,16 bar N₂ bei 298, 1828, 2073 und 2330 K.
Man erkennt den deutlichen Intensitätsverlust unter Stickstoffdruck.

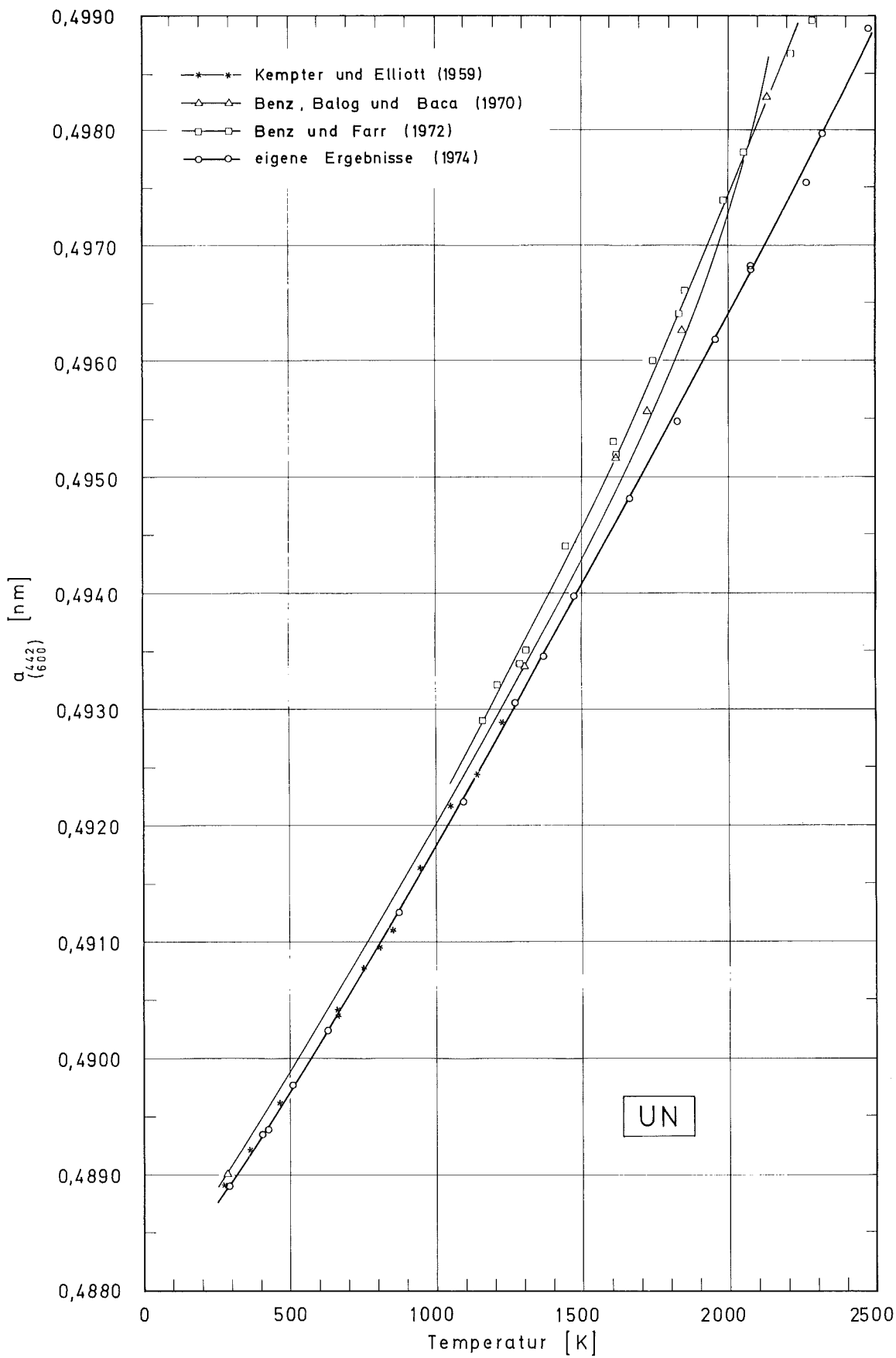


Abb. 27: Gitterdilatation von UN im Vergleich mit Literaturwerten 53,75,82

Bei einem Vergleich zwischen UC und UN wird eine höhere thermische Ausdehnung von Carbid gegenüber dem Nitrid festgestellt. In der Tat hat das Uranmononitrid eine kleinere Schwingungsamplitude und somit auch einen höheren Schmelzpunkt. Ferner besitzt das Nitrid eine höhere Härte und ist chemisch beständiger als das Carbid.

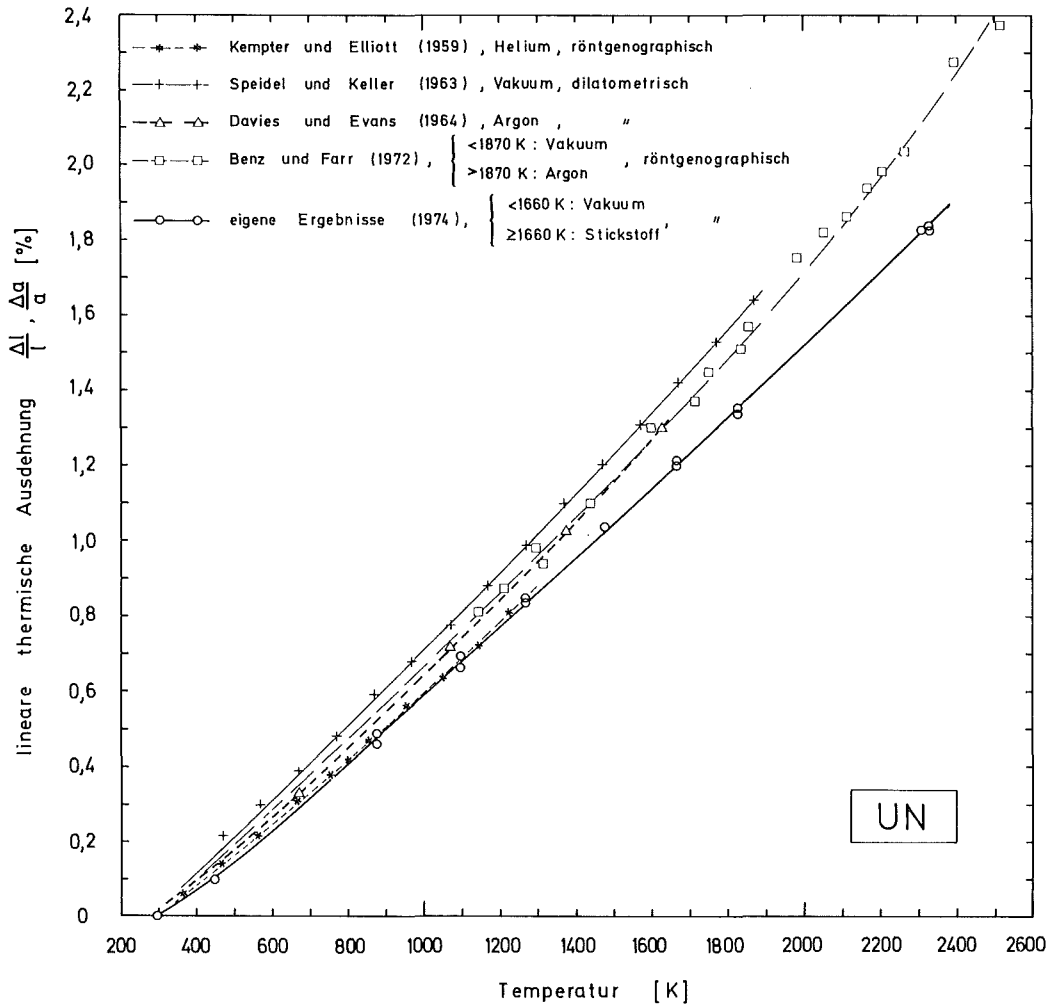


Abb. 28: Die lineare thermische Ausdehnung von UN

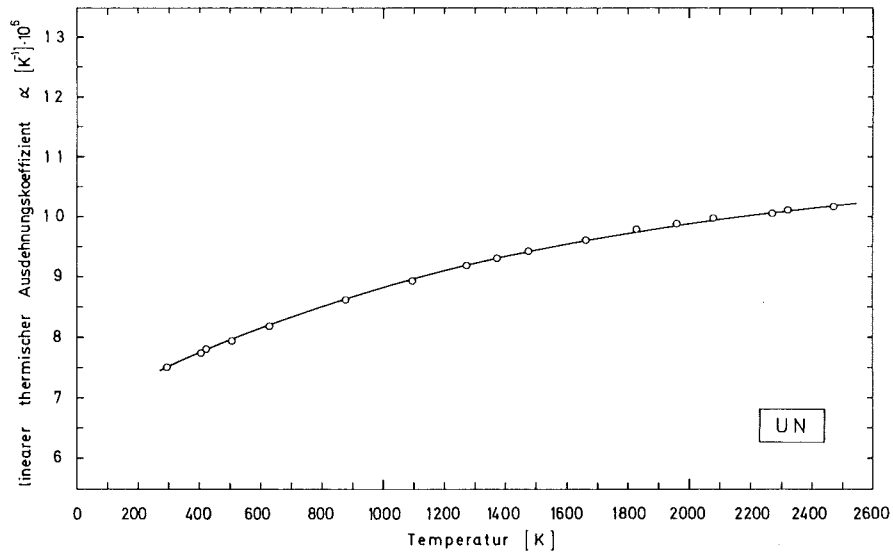


Abb. 29: Verlauf von α für UN im Temperaturbereich 298 - 2500 K

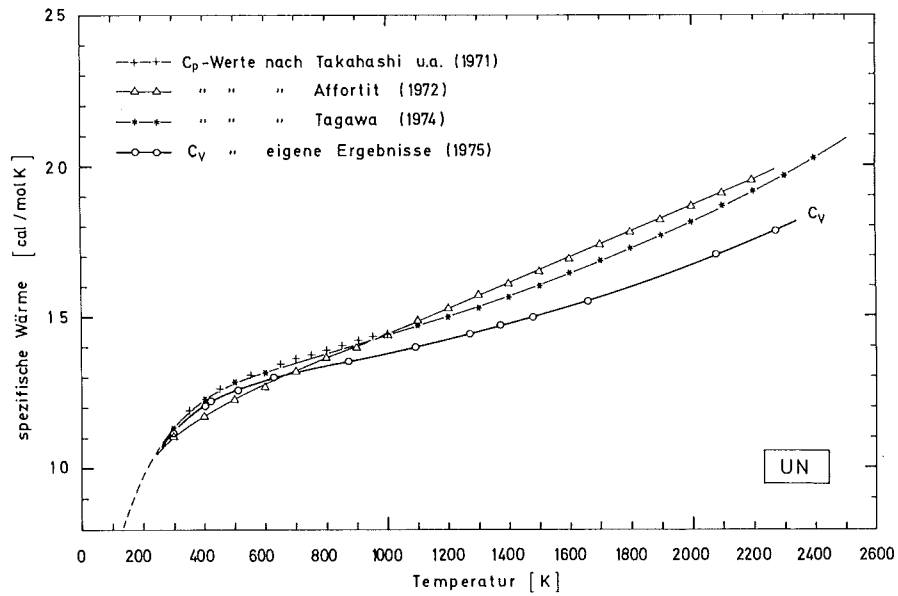


Abb. 30: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme C_p und C_v

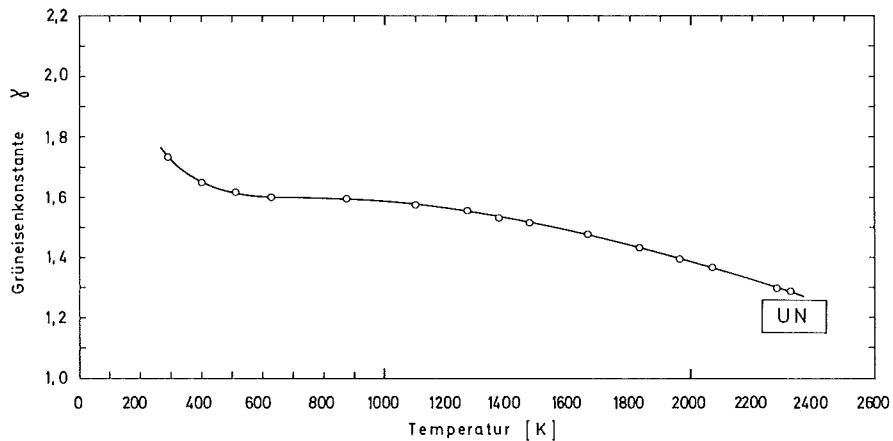
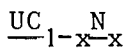
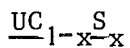


Abb. 31: Verlauf der Grüneisenkonstante mit der Temperatur



Uranmonocarbide und Uranmononitride bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Gitterkonstante von Urancarbonitrid $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ ändert sich weitgehend linear mit der Zusammensetzung. Eine mehr oder weniger kleine Abweichung von der Vegard'schen Gerade wird jedoch beobachtet^{84 85 86 87}. Einige physikalische Eigenschaften, wie z.B. der Schmelzpunkt⁴⁵ und die Kompressibilität⁴⁹, zeigen jedoch keinen linearen Verlauf mit der Zusammensetzung (Abb.32). Nach Aussage von Padel u.a.⁴⁹ haben Debye-Temperatur und E-Modul ein Maximum bei $\text{UC}_{0,2}\text{N}_{0,8}$, das einer optimalen Bindung im 6d-2p-Band entspricht. Es wurde aus UC und UN Einwaagen durch Schmelzen im Lichtbogen unter 3 bar N_2 und anschließend durch Homogenisierung (24 h 2000 K, 0,8 bar N_2) zwei verschiedene Urancarbonitridzusammensetzungen hergestellt. Sowohl röntgenographische wie metallographische Untersuchungen ergaben, daß die Proben einphasig waren. Durch chemische Analyse wurde die Zusammensetzung mit $\text{UC}_{0,78}\text{N}_{0,21}\text{O}_{0,01}$ und $\text{UC}_{0,47}\text{N}_{0,49}\text{O}_{0,04}$ festgestellt. Bei der Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wird ähnlich wie beim UC und UN verfahren. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante a , sowie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ sind in Abb.33 und Abb.34 dargestellt. Da keine $C_p(T)$ - und $B(T)$ -Werte für $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ bekannt sind, konnte $C_v(T)$ und $\gamma(T)$ nicht ermittelt werden.



Zwischen UC und US liegt eine unvollständige Mischbarkeit vor. Die temperaturabhängige Löslichkeit von US in UC ist mit 6 mol-% begrenzt. US löst max. bis zu 40 mol-% UC auf. Bei etwa 2620 K und bei 8 mol-% US wird ein Eutektikum beobachtet. Bei 60 mol-% US liegt ein Schmelzpunktmaximum (2820 K) und bei 95 mol-% US ein Schmelzpunktminimum vor (2650 K)⁸⁸.

Die Gitterkonstante von zwei $\text{UC}_{1-x}\text{S}_x$ -Mischkristallen wurde zwischen 298 K und 1850 K gemessen. Die Zusammensetzung der Mischkristalle wurde durch chemische Analyse mit $\text{UC}_{1,00}\text{S}_{0,01}\text{O}_{0,006}$ und $\text{UC}_{1,01}\text{S}_{1,02}\text{O}_{0,004}$ bestimmt. Die Gitterkonstante dieser Urancarbosulfide $\text{UC}_{1-x}\text{S}_x$ wurde zwischen 298 und 1850 K gemessen (Abb.35 und 36). Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient hat bei $\text{UC}_{1,00}\text{S}_{0,01}\text{O}_{0,006}$ einen kleineren Wert als beim $\text{UC}_{1,00}$ oder $\text{UC}_{0,01}\text{S}_{1,01}\text{O}_{0,004}$ (Abb.37). Eine Erklärung für diese Tatsache kann zur Zeit nicht gegeben werden. Es ist jedoch bemerkenswert, daß kleine Anteile von S in UC eine Erniedrigung von α bewirken.

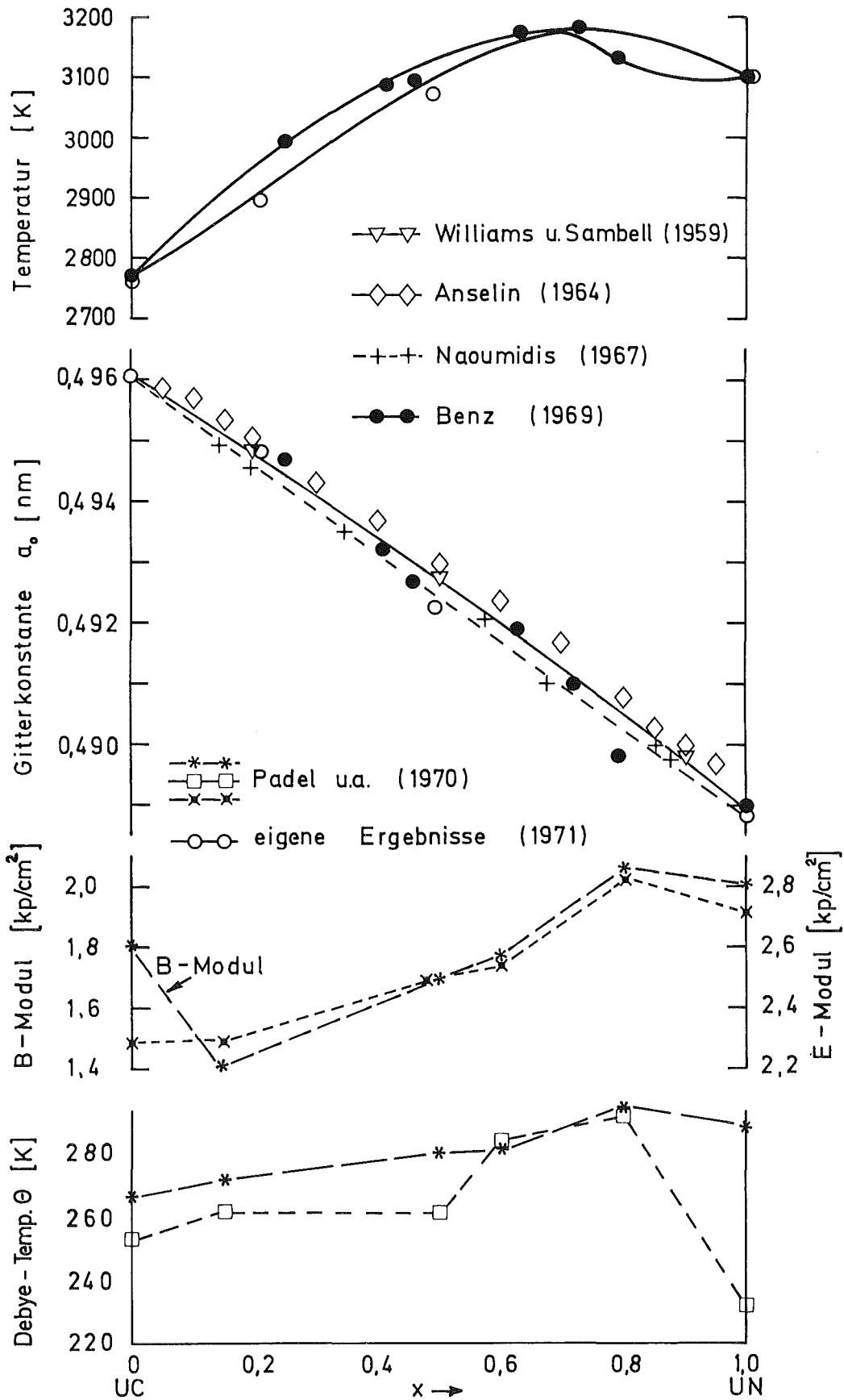


Abb. 32: Abhängigkeit der Schmelztemperatur, Gitterkonstante, B-Modul und Debye-Temperatur von der Zusammensetzung bei $UC_{1-x}N_x$

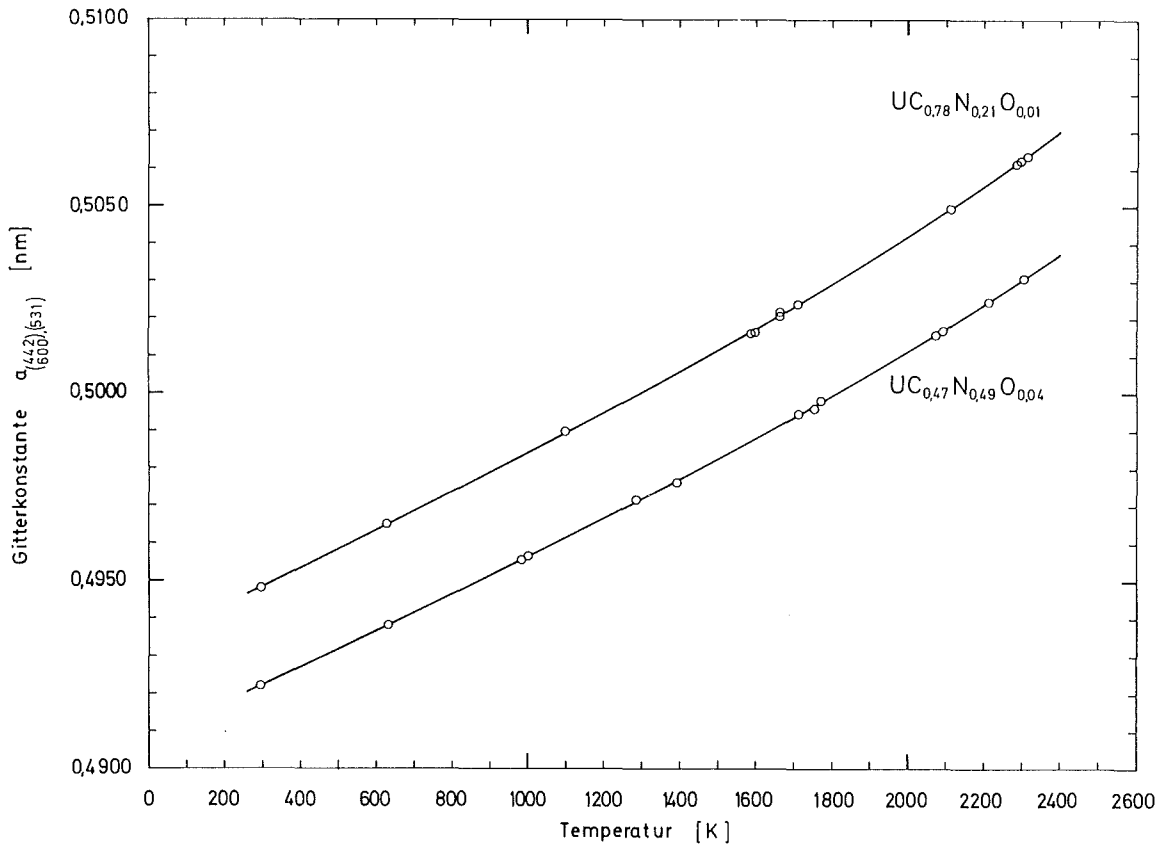


Abb. 33: Gitterdilatation von $UC_{0.78}N_{0.21}O_{0.01}$ und $UC_{0.47}N_{0.49}O_{0.04}$

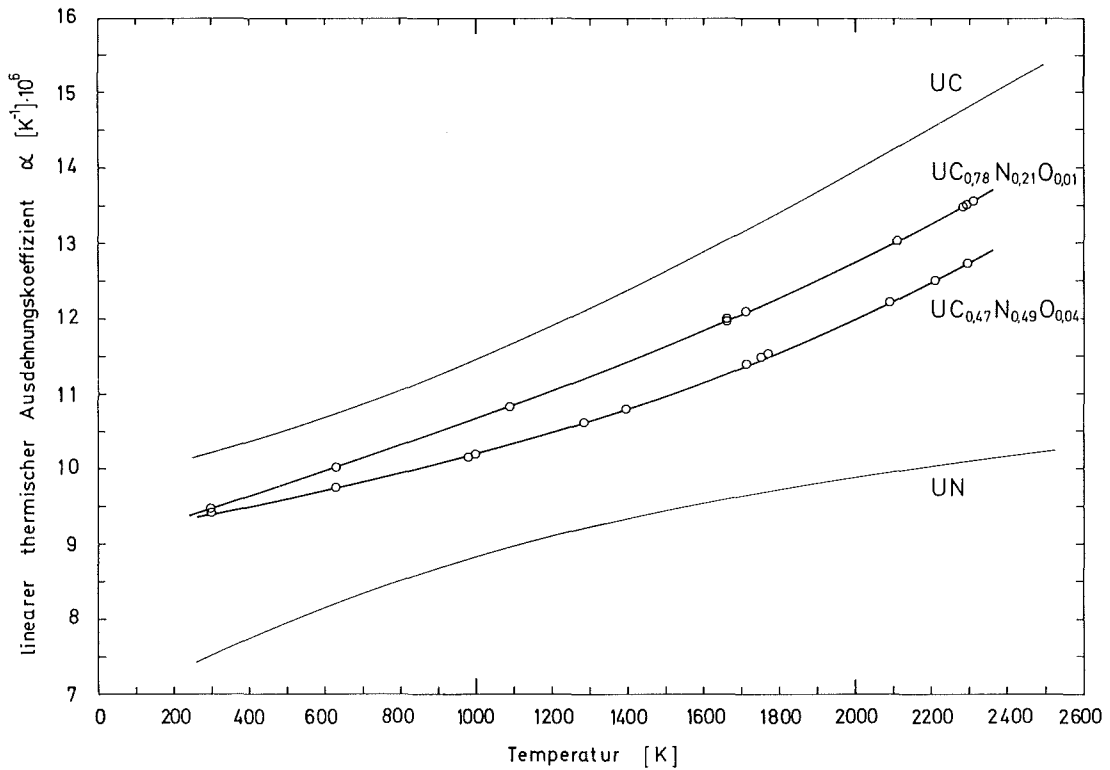


Abb. 34: Vergleich von α für UC, $UC_{1-x}N_x$ und UN

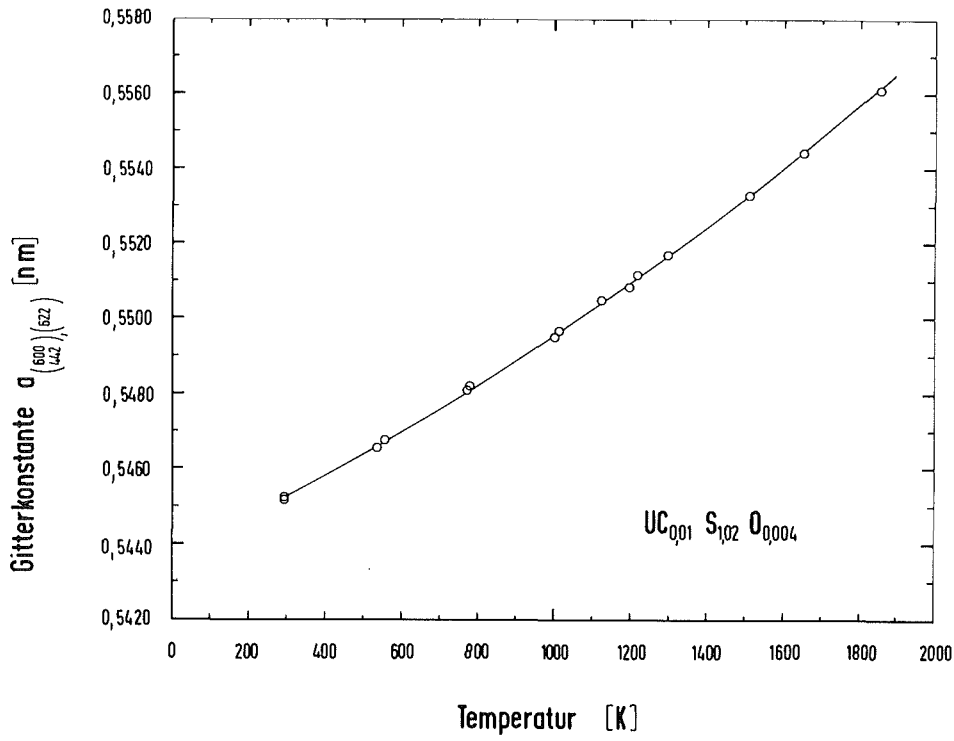


Abb. 35:
Gitterdilatation von
 $UC_{0,01}S_{1,02}O_{0,004}$

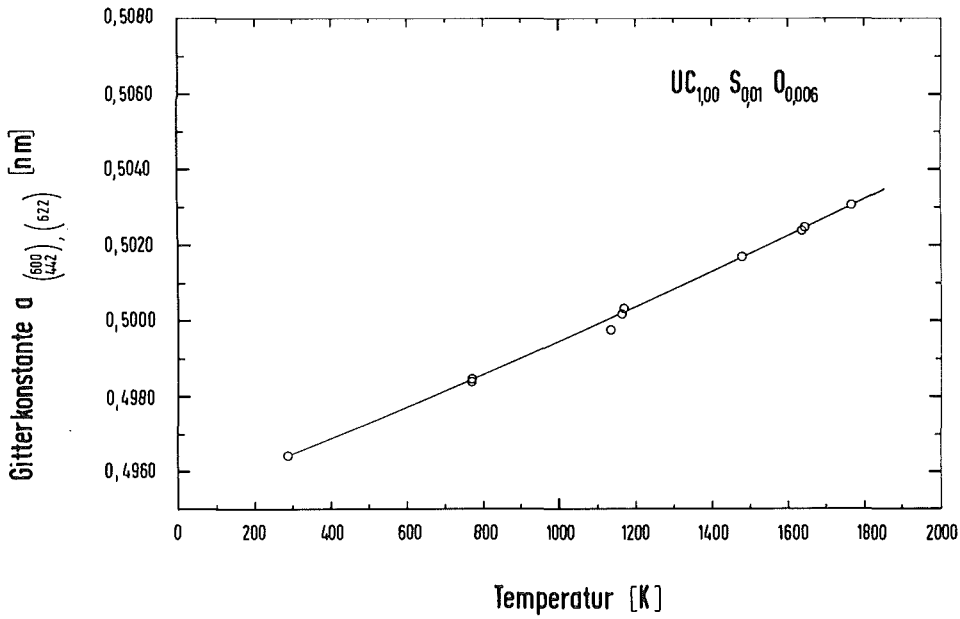


Abb. 36:
Gitterdilatation von
 $UC_{1,00}S_{0,01}O_{0,006}$

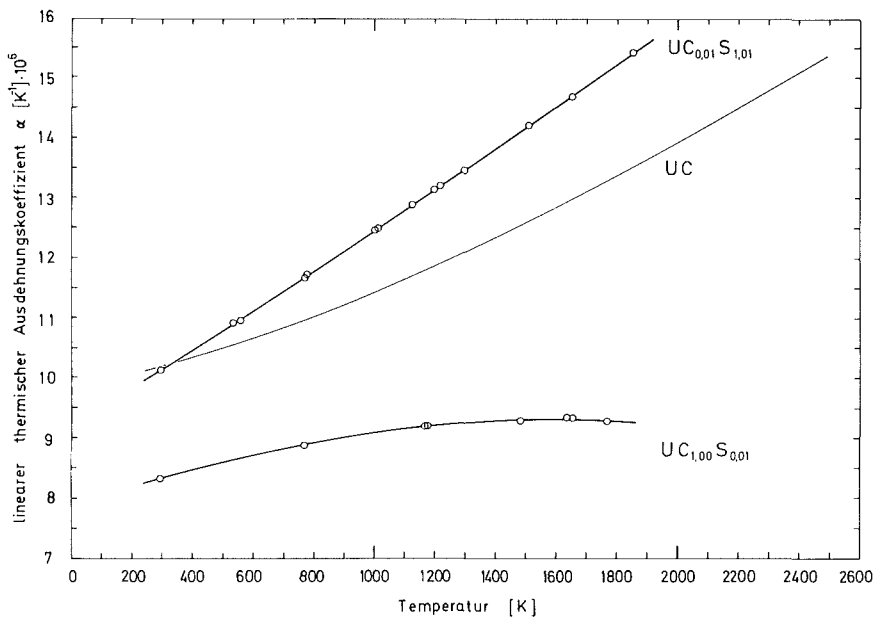
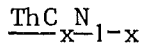


Abb. 37:
Vergleich von α für
 UC , $UC_{0,01}S_{1,01}$
und $UC_{1,00}S_{0,01}$



Im System Th-C sind bis jetzt insgesamt fünf Verbindungen beobachtet worden. Bei hohen Temperaturen existiert zwischen den kfz.-Gittern von α' -Th und γ -ThC₂ eine ausgedehnte Mischbarkeit in festem Zustand. Für die B1-Struktur ThC wird unterhalb 1300 K ein breiter Unterstöchiometriebereich gefunden. Die monokline α -ThC₂-Phase geht je nach C/Th-Verhältnis oberhalb 1525 bzw. 1710 K in die tetragonal raumzentrierte β -ThC₂-Phase über. Bei 1470 K existiert ⁹¹ eine krz. Hochdruckphase der Zusammensetzung Th₂C₃.

Im System Th-N existiert ein Thoriummononitrid ThN mit einer B1-Struktur und ein höheres Nitrid der Zusammensetzung Th₃N₄ mit einer rhomboedrischen Struktur. Ferner wird über eine neue Modifikation β -Th₃N₄, von Juza und Gerke ⁹², berichtet. Danach soll die Umwandlung monotrop sein, denn sie wurde nur beim Übergang von β -Th₃N₄ in α -Th₃N₄ beobachtet. β -Th₃N₄, welches monoklin kristallisiert, soll nur bis etwa 1290 K beständig sein. Die zur Zeit gültigen Zustandsdiagramme ^{89 93 94} von Th mit C und N sind in Abb.38 gegenübergestellt.

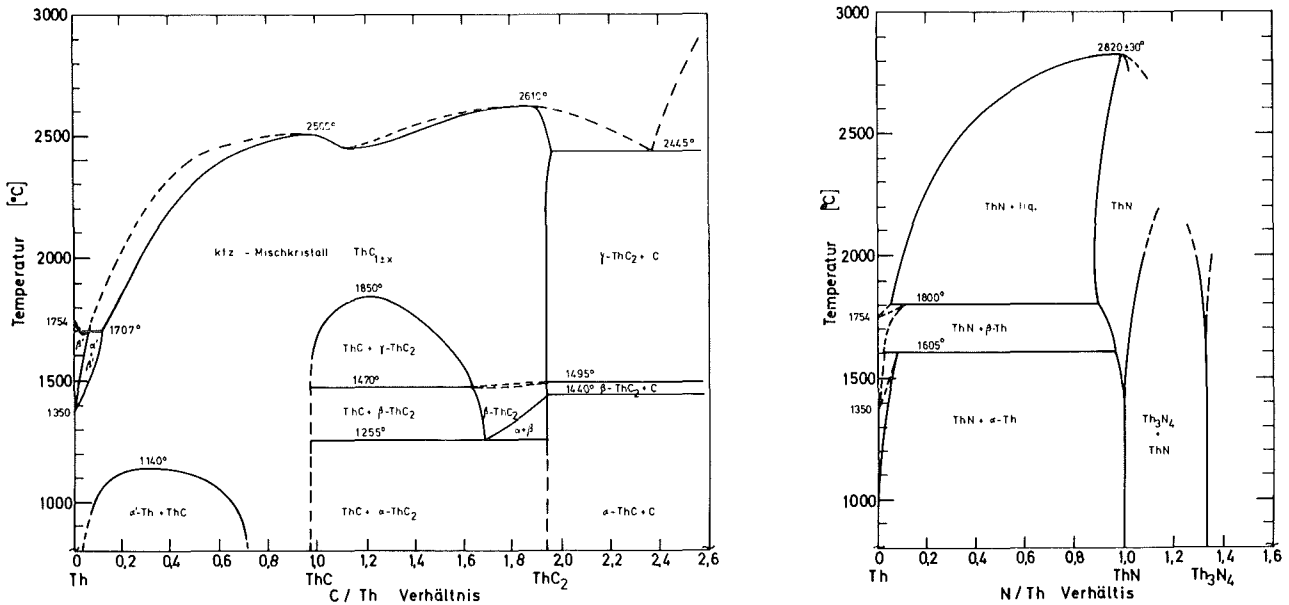


Abb. 38: Zustandsdiagramme Th-C und Th-N nach Literaturangaben ^{89,93,94}

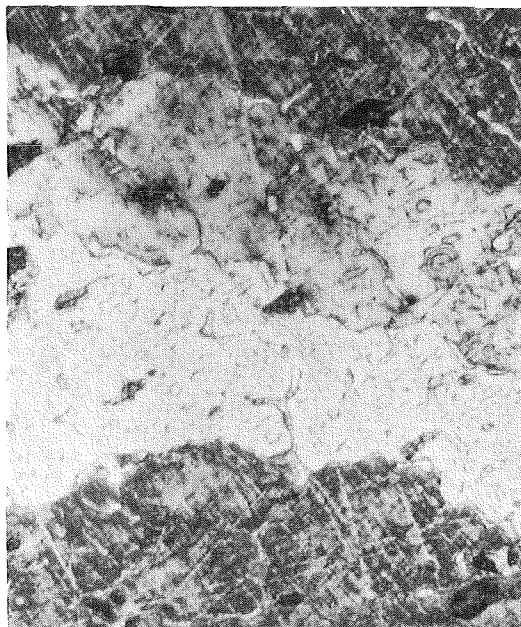


Abb. 39: Gefügeaufnahme von
 $\text{ThC}_{0,61}\text{N}_{0,40}$



Abb. 40: Gefügeaufnahme von
 $\text{ThC}_{0,45}\text{N}_{0,55}$

Zwischen ThC und ThN existieren feste Lösungen mit einem Schmelzpunktmaximum bei der Zusammensetzung $\text{ThC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$. In Übereinstimmung mit Street und Waters ⁹⁵, sowie lt. eigenen Untersuchungen erfüllt der Verlauf der Gitterkonstante von $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$ das Vegard'sche Gesetz.

Durch Zusammenschmelzen von metallischem Thorium und Graphit unter Argon bzw. Stickstoff werden vier Proben der Zusammensetzung $\text{ThC}_{0,99}$, $\text{ThC}_{0,61}\text{N}_{0,40}$, $\text{ThC}_{0,45}\text{N}_{0,55}$ und $\text{ThN}_{0,999}$ hergestellt. Thoriumverbindungen wie ThC_xN_y und Th_3N_4 hydrolysieren schnell an feuchter Luft. Deshalb erfordert die metallographische und röntgenographische Präparation solcher Verbindungen besondere Aufmerksamkeit. Die Proben bekommen schon beim Schleifen und Polieren eine Anlaufschicht, deshalb sollten die mikroskopischen Einstellungen sowie auch das Fotografieren im Mikroskop schnell erfolgen. Abb. 39 und 40 zeigen das Gefüge von $\text{ThC}_{0,61}\text{N}_{0,40}$ und $\text{ThC}_{0,45}\text{N}_{0,55}$. Danach ist die Probe der Zusammensetzung $\text{ThC}_{0,45}\text{N}_{0,55}$ einphasig und homogen, während beim $\text{ThC}_{0,61}\text{N}_{0,40}$ geringe Heterogenitäten auftreten.

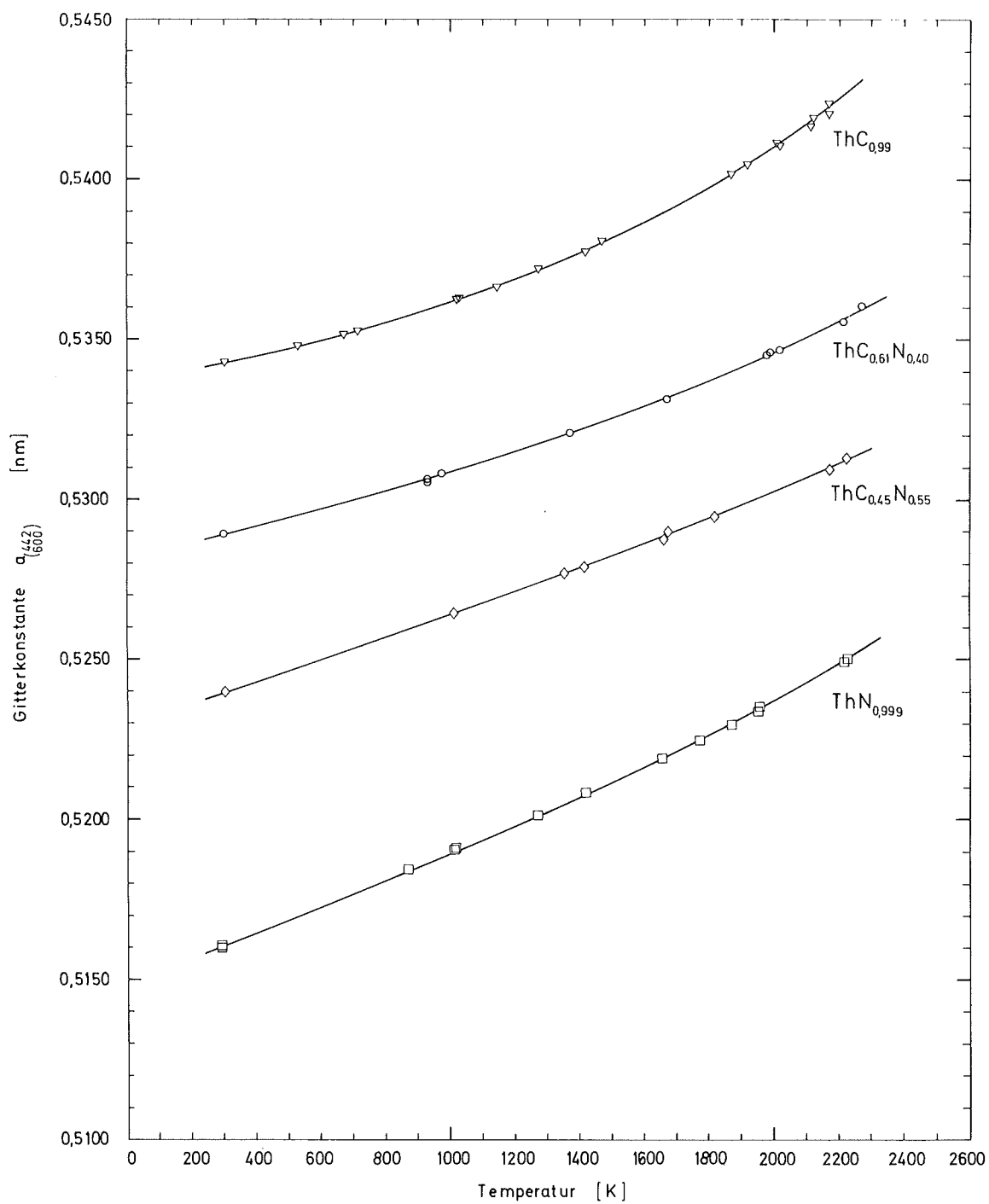


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von $\text{ThC}_{0.99}$, $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$ und ThN

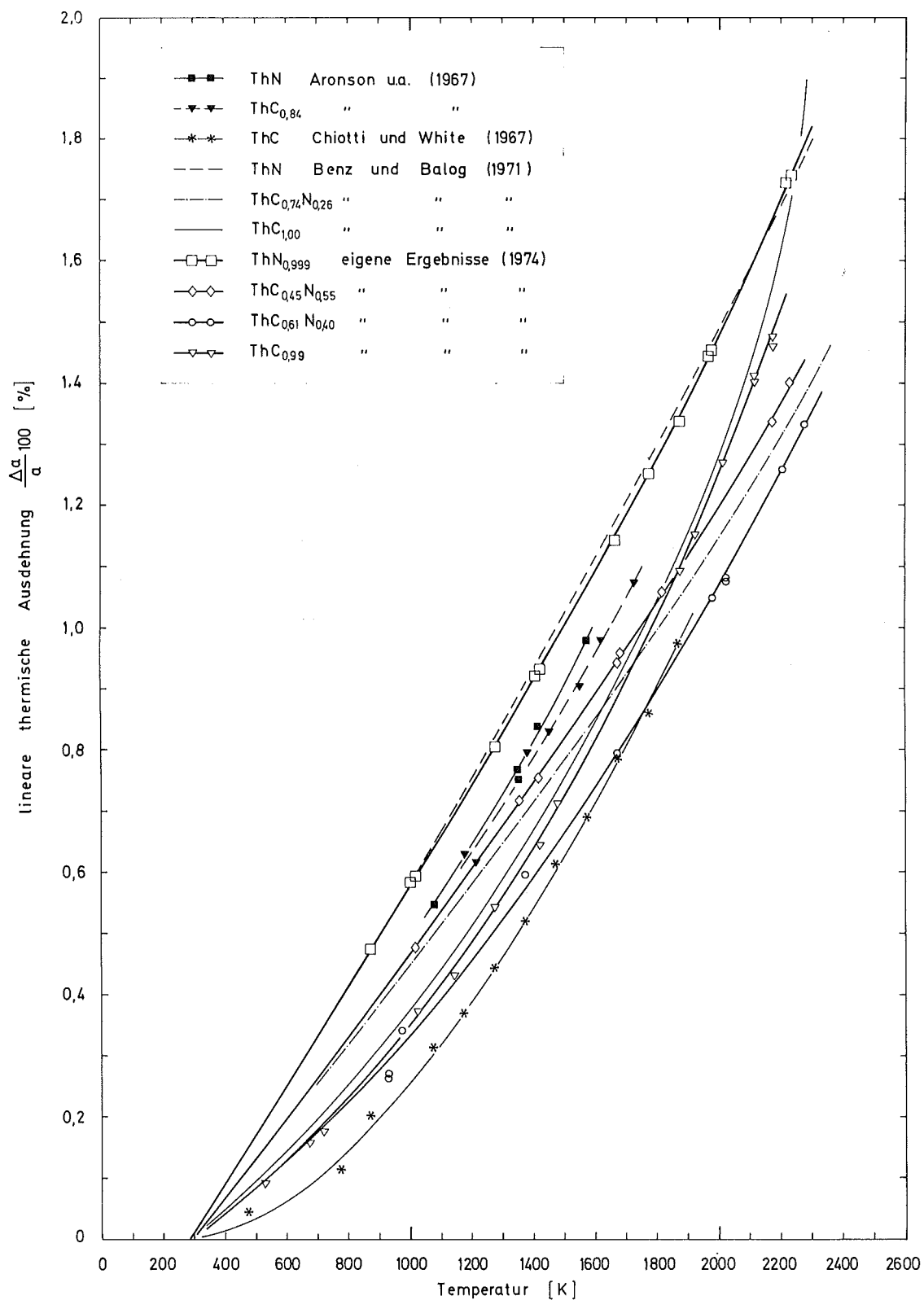


Abb. 42: Die gemessene lineare thermische Ausdehnung von ThC, ThC_{1-x}N_x und ThN im Vergleich mit Literaturwerten 63,65,133

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Proben erfolgte sowohl durch chemische Analyse (ähnlich wie beim UC und UN) als auch röntgenographisch aus der Vegard'schen Regel. Die so ermittelte Zusammensetzung steht in Einklang mit der supraleitenden Übergangstemperatur ⁴³. Die in situ gemessene Gitterkonstante von Thoriummonocarbide, Thoriummononitrid und Thoriumcarbonitrid sind in Abb.41 dargestellt. Es wird vermutet, daß von der Probe, ähnlich wie beim UC und UN, kein nennenswerter Sauerstoffanteil während der Messung aufgenommen worden ist. Die ermittelte lineare thermische Ausdehnung $\frac{\Delta a}{a}$ im Vergleich mit Literaturdaten zeigt Abb.42. Gute Übereinstimmung wird beim ThN festgestellt; beim ThC liegt zum Teil eine erhebliche Diskrepanz vor, wahrscheinlich durch das unterschiedliche C/Th-Verhältnis der Proben. In der Tat wird eine Abhängigkeit der Gitterschwingungen beim Vorhandensein von Leerstellen im Carbide- oder Nitriduntergitter erwartet. Die Bildung von Leerstellen ist beim $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$ durch den breiten Stöchiometriebereich begünstigt. Von ThC und ThN sind keine Kompressionsmodulwerte bekannt. Selbst Daten der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p sind nur für tiefe Temperaturen veröffentlicht. Der ungewöhnliche Verlauf von α beim ThN wird auf die Zersetzung von ThN oder auch noch von Th_3N_4 -Reste zurückgeführt.

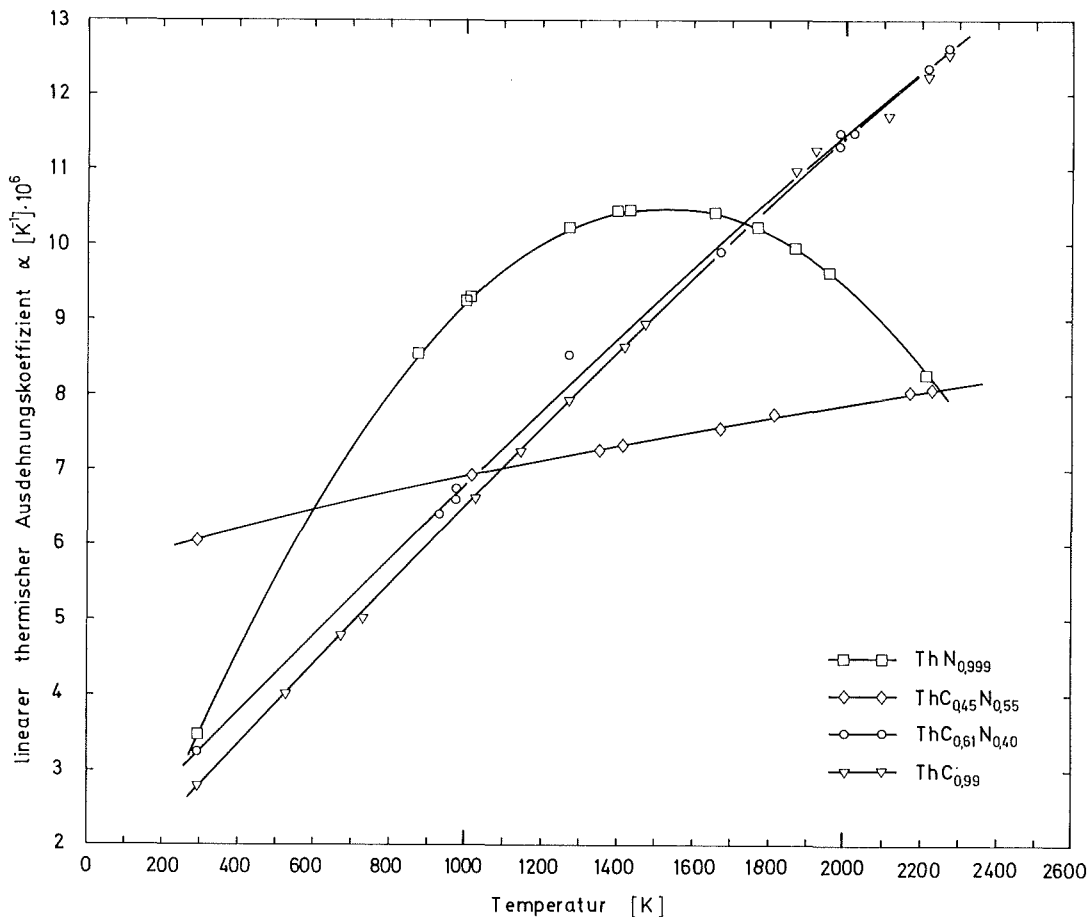


Abb. 43: Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α von $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$

Th₄H₁₅ und Th₄D₁₅

Thorium bildet mit Wasserstoff neben dem tetragonal-raumzentrierten ThH₂ auch noch das höhere Hydrid Th₄H₁₅. Dieses Hydrid kristallisiert kubisch innenzentriert (I $\bar{4}$ 3d-Raumgruppe, 76 Atome pro Elementarzelle). Während ThH₂ nicht supraleitend ist, wird Th₄H₁₅ bzw. Th₄D₁₅ supraleitend mit einer Übergangstemperatur von etwa 7,6 K¹²⁵. Zur Deutung von Druckexperimenten⁴³ an diesen Verbindungen waren Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstante von Th₄H₁₅ und Th₄D₁₅ erforderlich, die bis zu 470 K durchgeführt wurden (Abb.44). Messungen oberhalb 470 K sind nicht sinnvoll, da diese Wasserstoffverbindung instabil wird. Die Gitterkonstante des Deuterids mit $a=0,9113\pm 0,0003$ nm liegt tiefer als die des Hydrids mit $a=0,9132\pm 0,0003$ nm.

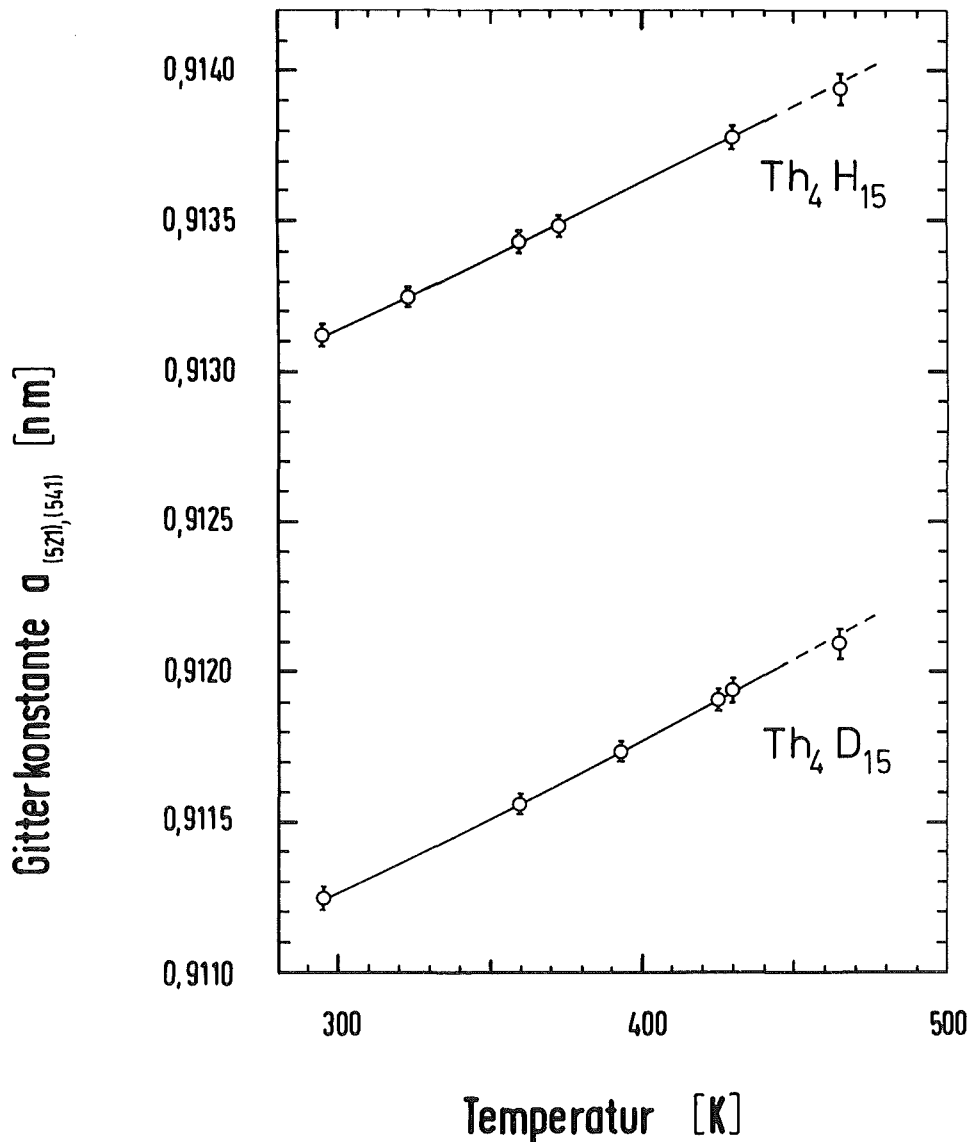
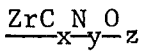


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von Th₄H₁₅ und Th₄D₁₅

5.2 Übergangsmetall-Carbide, -Nitride und -Carbonitride der IV-A und V-A-Gruppe

Die im Rahmen dieser Arbeit wichtigsten physikalischen Eigenschaften kubischer (B1-Struktur) Carbide und Nitride des Zr, Hf und Ta sind in Tabelle II aus Literaturdaten zusammengestellt. Die Dichte ρ und das Molvolumen V sind aus eigenen Untersuchungen errechnet worden. Auffallend ist, daß für die Nitride entweder gar keine oder nicht ausreichend gesicherte Kompressibilitätsdaten bekannt sind. Dasselbe gilt auch für den Schmelzpunkt und die spezifische Wärme von kubischem TaN. In der Literatur wird außerdem nicht immer das Nichtmetall/Metall-Verhältnis und der Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben angegeben.



Zirkon bildet mit Kohlenstoff und Stickstoff je ein kubisches Monocarbide und Mononitrid mit B1-Struktur. Subcarbide oder -nitride, sowie höhere Verbindungen existieren nicht. ZrC hat einen höheren Schmelzpunkt als ZrN. Sowohl ZrC als auch ZrN besitzen einen breiten Homogenitätsbereich (Abb.45). Diese Merkmale sind typisch für Übergangsmetall-Hartstoffe der IV-A und V-A-Gruppe des Periodensystems der Elemente. Zwischen ZrC und ZrN existiert vollkommene Mischbarkeit; die Gitterkonstanten von $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$ liegen auf der Vegard'schen Gerade ¹¹⁵.

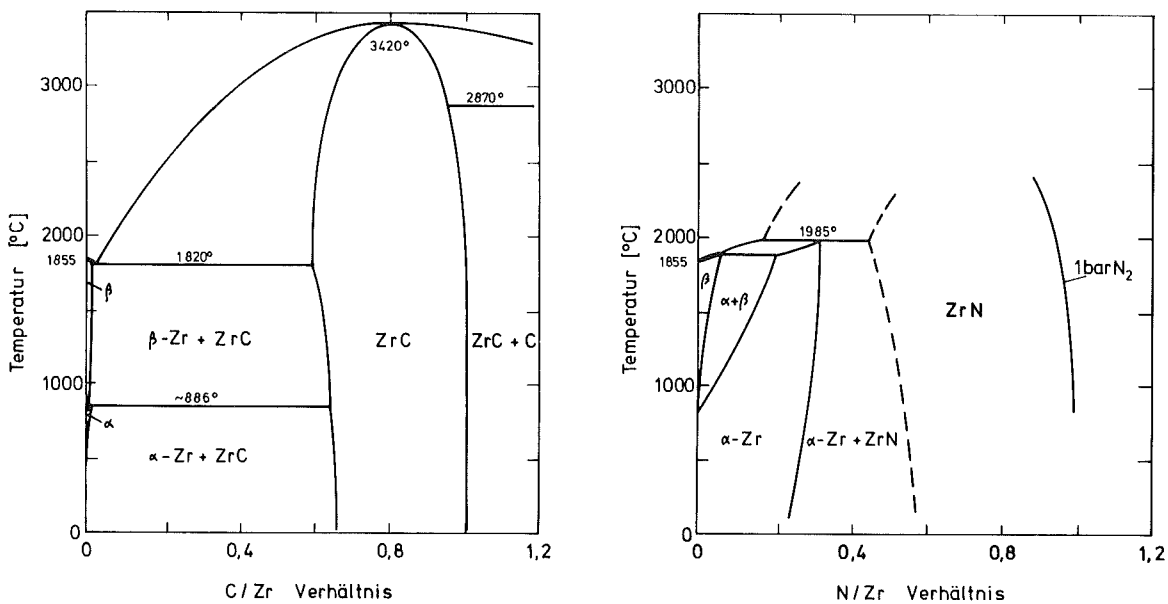


Abb. 45: Die Phasendiagramme von Zr-C und Zr-N nach Storms ⁹³

Tabelle II: Physikalische Eigenschaften von kubischen (B1-Struktur) Übergangsmetall-Carbide und -Nitride der IV A- und V A-Gruppe bei T = 298 K

	ZrC	ZrN	HfC	HfN	TaC	TaN
Schmelzpunkt T_S [K]	3693 \pm 20 ⁹³	3270 ⁹³ 3228 ⁹⁹	4223 \pm 25 ⁹³ 4202 \pm 20 ¹⁰²	3673 ⁹⁹ 3660 ¹⁰³ 3603 \pm 50 ⁶⁴	4273 ⁹³ 4256 ⁹⁶	-
Farbe	metallisch grau	hell metal- lisch, zitro- nengelb, gelbbraun	metallisch grau	gelbbraun	goldbraun	hellgelb gelbgold
Gitterkonstante a [nm]	0,46994 ¹⁸ 0,46983 ^{44,111} 0,4698 ⁹⁶ 0,46920	0,4577 ⁹⁶ 0,45738 ¹¹³ 0,45736	0,4640 ⁹⁶ 0,4639 ⁴⁴ 0,46374 ¹⁹ 0,46355	0,4526 ⁹⁶ 0,45248 0,45118 ¹⁰⁴ 0,45110 ¹⁰⁷	0,4456 ^{96,108} 0,4455 ⁴⁴ 0,4454 ²¹ 0,4453 0,4451 ¹⁹	0,4368 0,435 ¹²⁷
Dichte ρ [g/cm ³]	6,63	7,30	12,70	13,65	14,48	15,5
Molvolumen V [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]	15,57	14,41	15,00	14,10	13,32	12,45
Spez. Wärme C_p [cal/mol.K]	9,016 ⁴⁴	(9,66 ¹⁰⁰)	8,955 ⁴⁴	9,80 ⁶⁴	8,764 ⁴⁴	für hex. TaN; 10,98 ¹⁰⁵
elektronische spez. Wärme 10^3 [cal/mol.K ²]	0,179 ⁹⁶	0,638 ⁹⁶	0,179 ⁹⁶	0,478- 0,561 ¹⁰⁶ 0,652 ⁹⁶	0,764 ⁹⁶	-
Debye-Temp. [K] θ akust.	699 ⁹⁷ , 714 ¹⁸		545 ⁹⁷	-	556 ²¹	-
θ spez. Wärme	744 ⁹⁷ , 491 ⁹⁶	684 ⁹⁷ , 515 ⁹⁶	782 ⁹⁷ , 436 ⁹⁶	835 ⁹⁷ , 421 ⁹⁶	776 ⁹⁷ , 489 ⁹⁶	-
θ röntg.	605 ⁹⁸	540 ⁹⁸	-	371-425 ¹⁰⁶	367 ¹⁰⁹ 430 ¹¹⁰	-
B-Modul B [kp/cm ²] 10^{-6}	2,275 ¹⁸ 2,128 ¹⁶	-	2,468 ¹⁹	-	2,896 ²¹	-
Grüneisen- konstante γ	1,50 ⁹⁷	-	-	-	1,44 ²¹	-
Übergangs- temperatur T_C [K]	< 0,05 ⁹⁶	10,7 ¹⁰¹ 10 ⁹⁶	1,68	max 8,71 ⁰¹ max 9,4 ⁹⁶	max 10,35 ⁹⁶	14,31 ¹²

Durch Zusammenschmelzen von ZrC und ZrN im Lichtbogen unter Argon- bzw. Stickstoffdruck von 1-3 bar und nachträgliches Homogenisieren wurden fünf verschiedene Proben der Zusammensetzung $ZrC_x N_y O_z$ hergestellt. Während ZrC eine metallisch graue und ZrN eine hellmetallische bis zitronengelbe Färbung hat, ist $ZrC_{0,498}N_{0,331}O_{0,008}$ bronzerot gefärbt. Die Proben wurden metallographisch, röntgenographisch und chemisch-analytisch charakterisiert. Der ursprünglich vorhandene freie Kohlenstoff von ca. 0,26 Gew.% konnte durch Homogenisieren bis auf < 0,01 Gew.% abgebaut werden. Abb.46 zeigt das Gefüge einer einphasigen homogenen Probe der Zusammensetzung $ZrC_{0,030}N_{0,920}O_{0,046}$. Durch den Einbau von Stickstoff- oder Sauerstoffatomen in das Zirkoncarbidgeitter nimmt die Gitterkonstante ab. Bereits geringe Stickstoffgehalte verursachen dabei eine erhebliche Gitterkonstantenabnahme beim Zirkoncarbidgeitter. Der Einfluß des Sauerstoffs ist jedoch geringer. Die Temperaturabhängigkeit (298-2400 K) der Gitterkonstanten verschiedener $ZrC_x N_y O_z$ -Zusammensetzungen ist in Abb.47 aufgezeichnet. Zum Vergleich sind Literaturwerte ⁶⁹ von $ZrC_{0,72}$, $ZrC_{0,80}$ und $ZrC_{0,91}$ mit angeführt. Für die lineare thermische Ausdehnung von $ZrC_x N_y O_z$ wurde eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen von Houska ⁹⁸ für $ZrN_{0,93}$ festgestellt (Abb.48).

Beim Übergang von ZrC zu $ZrC_{1-x}O_x$ bzw. von ZrN zu $ZrN_{1-x}O_x$ nimmt die Wechselwirkungsenergie der Gitterbausteine ab. Dies wird durch den erhöhten anharmonischen Charakter der Atomschwingungen des Kristallgitters erklärt. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration steigt nicht nur die Zahl der Leerstellen des Kohlenstoff- oder Stickstoffuntergitters, sondern auch der des Metalluntergitters von $ZrC_x N_y O_z$. Dies bewirkt eine Steigerung der Asymmetrie der interatomaren Wechselwirkungen. In der Tat wird im Temperaturbereich 920-1170 K für $ZrC_{0,72}O_{0,29}$ ein größerer thermischer Ausdehnungskoeffizient als für $ZrC_{0,83}O_{0,18}$ beobachtet ¹⁰⁷.

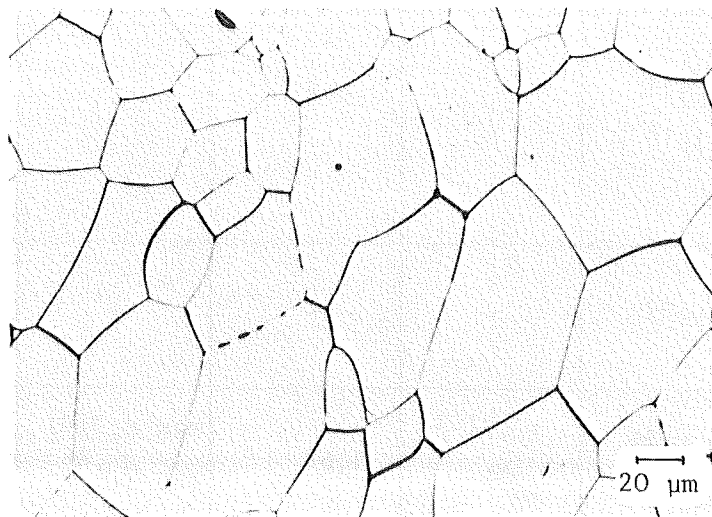


Abb. 46: Einphasiges Zirkoncarbonitrid $ZrC_{0,030}N_{0,920}O_{0,046}$

Carbonitride mit Leerstellendefekte haben auch einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Abb.49). Für ZrC existieren ¹⁶ Messungen des Kompressionsmoduls zwischen 4,2 K und 298 K. Ausgehend von diesen Ergebnissen und unter Verwendung der Gleichung (7) wurde die Temperaturabhängigkeit des B-Moduls bis zu etwa 2300 K für ZrC extrapoliert (vergl. Abb.2). Neuere Daten der spezifischen Wärme von $ZrC_{0,09}$, $ZrC_{0,76}$ und $ZrC_{0,99}$ sind durch Turchanin und Fesenko ¹¹⁴, von $ZrC_{0,96}$ durch Storms und Griffin ¹²⁰ bekannt geworden. Für die modifizierten Carbonitride $ZrC_{0,883}N_{0,051}O_{0,014}$ und $ZrC_{0,971}N_{0,083}O_{0,003}$ wurde die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_V , sowie der Dilatationsterm C_D und der Beitrag der elektronischen spezifischen Wärme C_e errechnet (Abb.50). Die Grüneisenkonstante hat für die beiden oben erwähnten Carbonitride im Temperaturbereich 600 bis 1700 K (Abb.51) näherungsweise den Wert $\gamma = 1,4$. In der Literatur ⁹⁷ wird für ZrC der Wert $\gamma = 1,50$ angegeben.

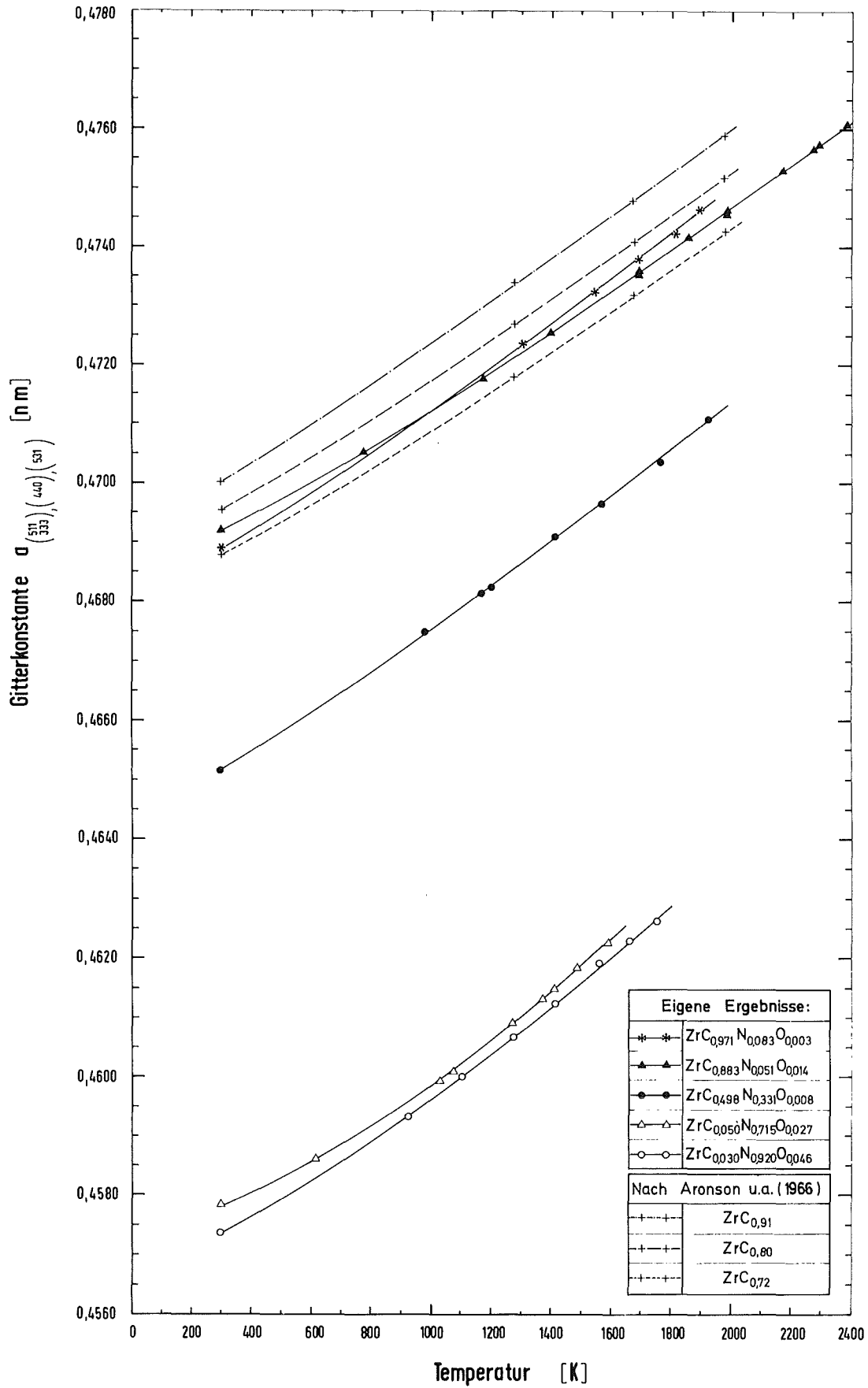


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von $ZrC_xN_yO_z$ im Vergleich mit Literaturwerten⁶⁵ für ZrC_{1-x}

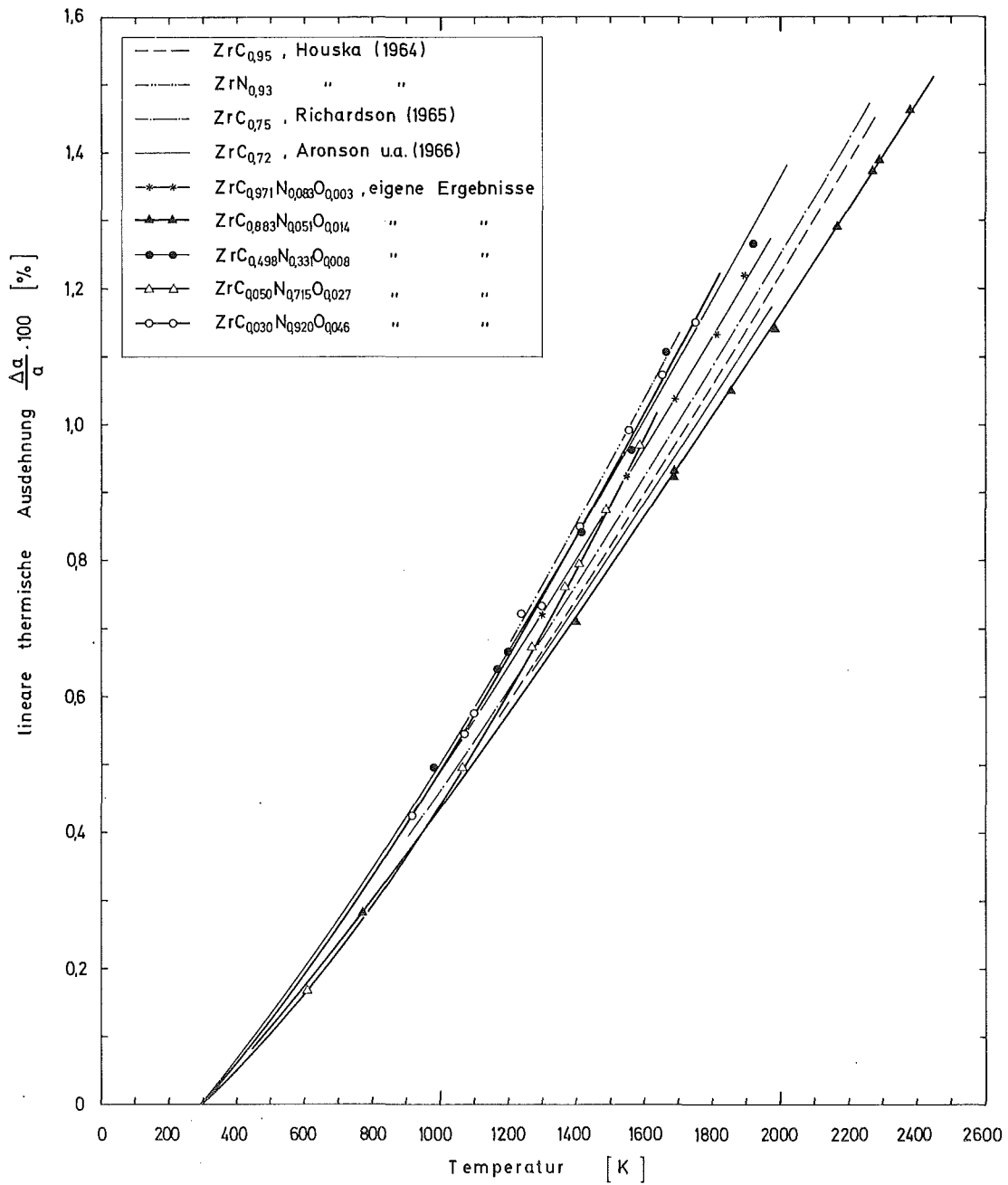


Abb. 48: Die gemessene lineare thermische Ausdehnung von $ZrC_xNi_yO_z$ im Vergleich mit Literaturwerten ^{65,98}

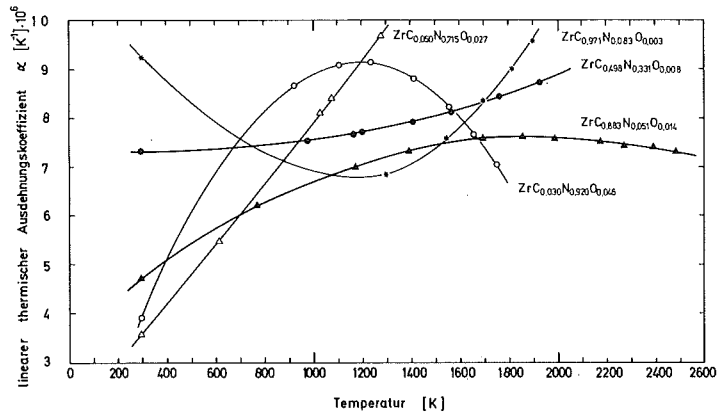


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit von α für $ZrC_xN_yO_z$

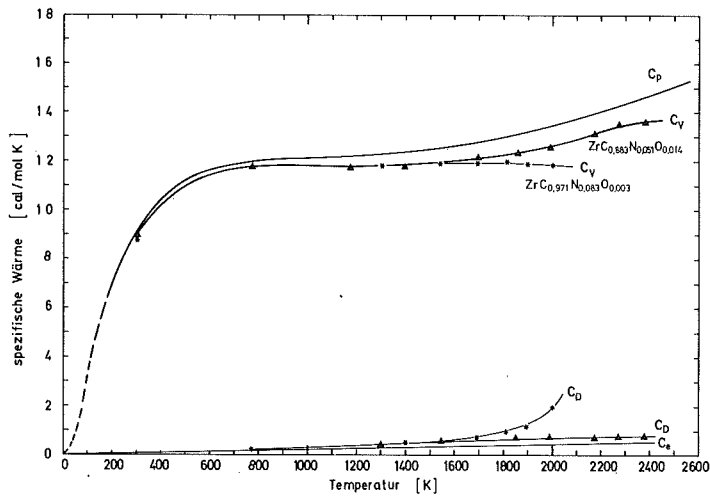


Abb. 50: Die Beiträge zur spezifischen Wärme von $ZrC_{0,883}N_{0,051}O_{0,014}$ und $ZrC_{0,971}N_{0,083}O_{0,003}$

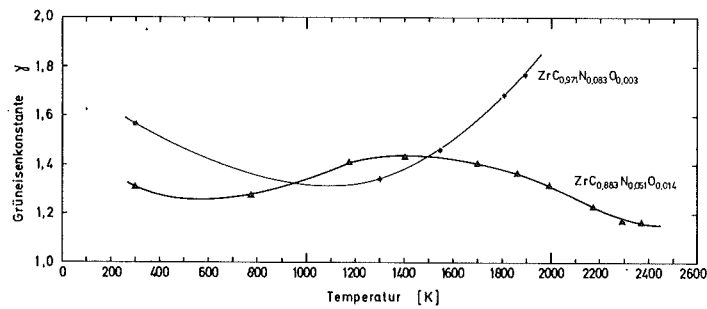


Abb. 51: Verlauf von γ für $ZrC_{0,883}N_{0,051}O_{0,014}$ und $ZrC_{0,971}N_{0,083}O_{0,003}$

$\frac{\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z}{x-y-z}$

Im System Hf-C existiert nur die Verbindung HfC_{1-x} ; diese hat eine kubische B1-Struktur und einen breiten Unterstöchiometriebereich ($0,6 < x < 0,985$ bei 2270 K). Im Gegensatz dazu sind bisher im System Hf-N die drei Verbindungen $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$, $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$ und HfN bekannt ⁹³ (Abb.52). Beim $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$ und $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$ handelt es sich um stickstoffdefekte Nitride. Das Mononitrid HfN (B1-Struktur) existiert ¹⁰¹ zwischen einem N/Hf-Verhältnis von 0,72 bis 1,12 bei 1770 K. Die Gitterkonstante nimmt mit zunehmendem N/Hf-Verhältnis von $a = 0,4526$ nm bis auf $a = 0,4508$ ab ⁹⁶. HfN mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung ($a_{298} = 0,45118$ nm) enthält insgesamt 12,6% Gitterleerstellen in beiden Untergittern ¹⁰⁴. Die Metalleerstellenkonzentration kann jedoch nicht größer als 3,5% sein ¹¹⁹.

Während beim HfC die Bindung überwiegend auf einer Überlagerung von homöopolarer und nur teilweise metallischer Bindung beruht ¹¹⁶, soll die Bindung im HfN ebenso im ZrN hauptsächlich heteropolar und metallisch sein ¹⁰⁴. HfC und HfN bilden eine lückenlose Mischkristallreihe ¹¹⁷.

Die Carbonitride HfC_xN_y ($x+y < 1$) existieren ebenso wie HfC_{1-x} und HfN_{1-x} über einen weiten Homogenitätsbereich. Da ein großer Teil der Nichtmetallplätze im Gitter durch Sauerstoffatome besetzt werden kann, wird der Sauerstoff in $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ berücksichtigt.

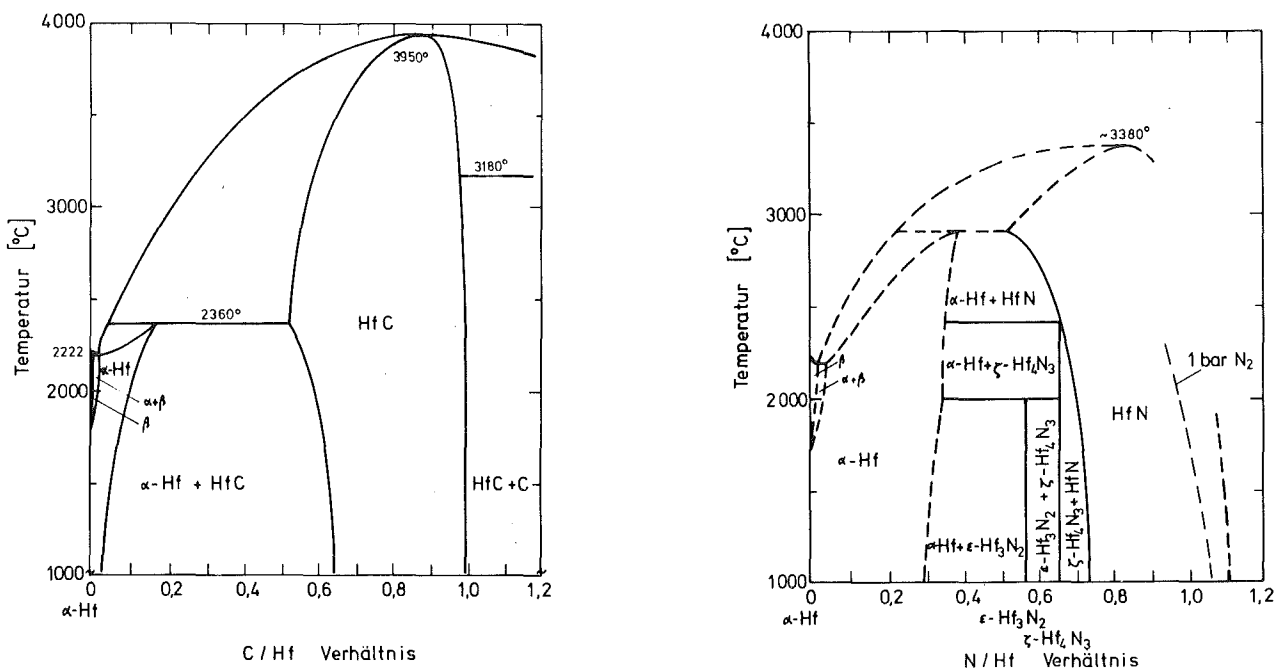


Abb. 52: Die Phasendiagramme Hf-C und Hf-N nach Storms ⁹³

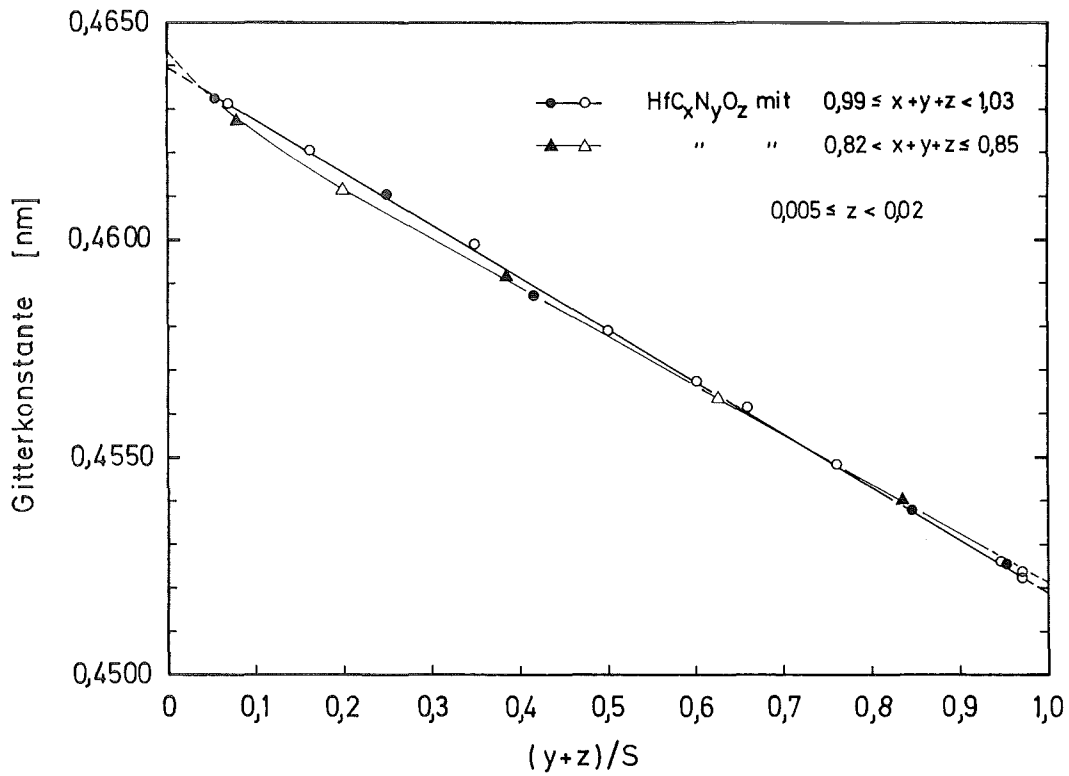


Abb. 53: Verlauf der Gitterkonstante von HfC_xN_yO_z in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (y+z)/Stöchiometrie

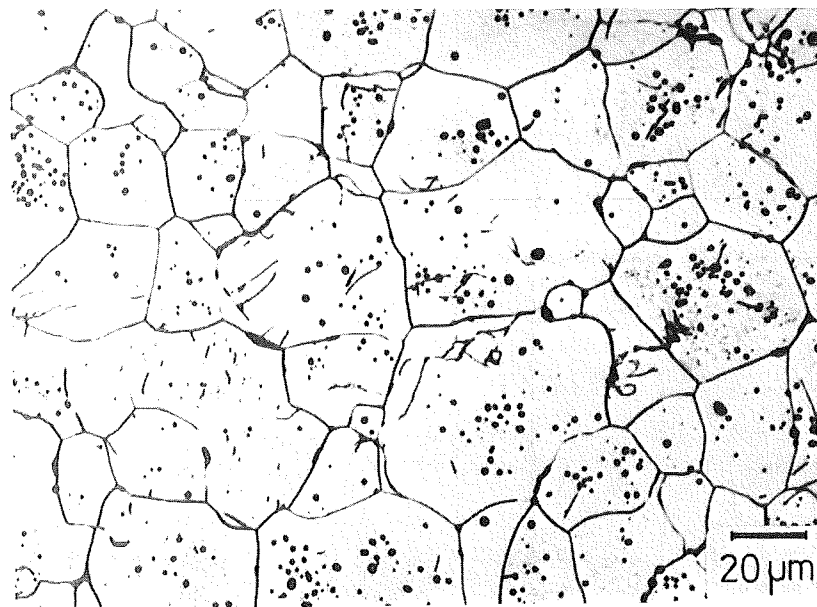


Abb. 54: Einphasiges Hafniumcarbonitrid HfC_{0,935}N_{0,065}O_{0,007} Geätzt mit HF-HNO₃-H₂O (1:3:5)

In Abb.53 ist die Änderung der Gitterkonstante des verwendeten $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ mit der Zusammensetzung dargestellt. Die Gitterkonstanten der stöchiometrischen Carbonitridproben liegen auf der Vegard'schen Gerade. Mit zunehmender Leerstellenkonzentration im Nichtmetallgitter weicht die Gitterkonstante im C-reichen Gebiet im negativen Sinn von der Vegard'schen Gerade ab. Abb.54 zeigt das einphasige Gefüge von $\text{HfC}_{0,933}\text{N}_{0,065}\text{O}_{0,007}$. HfC ist metallisch grau, $\text{HfC}_{0,750}\text{N}_{0,230}\text{O}_{0,020}$ violett, $\text{HfC}_{0,585}\text{N}_{0,385}\text{O}_{0,025}$ kupferrot, $\text{HfC}_{0,140}\text{N}_{0,675}\text{O}_{0,008}$ gold bis gelb-orange und $\text{HfC}_{0,045}\text{N}_{0,970}\text{O}_{0,005}$ schließlich hat eine gelbe Färbung. Somit konnte in vielen Fällen qualitativ eine Proben-Identifizierung vorgenommen werden.

Die Bestimmung von Stickstoff- und Sauerstoffgehalt erfolgt mittels der Hochvakuumheißextraktion ¹²¹. HfN wird mit Pd als Badmetall bei 2270 K und HfC mit Ni und NiCe nach Einwickeln der Probe in eine Pt-Folie bei 2370 K analysiert. Die Analyse von $\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ erfolgt je nach Stickstoffgehalt ähnlich wie beim HfN oder HfC . Der Gesamtkohlenstoff wurde mit Hilfe von WC als Standardmaterial coulometrisch bestimmt.

Die verwendeten Carbonitride haben schon im Ausgangsmaterial 0,55 bis 4,15 Gew.% Zr. Zr kommt bei Hf als begleitendes Element immer vor, denn beide Elemente sind chemisch sehr ähnlich, d.h. in Wirklichkeit handelt es sich um $(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Mischkristalle. Dieser Zr-Anteil sollte bei der Stöchiometrieermittlung mitberücksichtigt werden, kann jedoch vereinfacht zu Hf hinzugerechnet werden.

Das Oxid des Hafniums HfO_2 ist im Vergleich zu jenen der übrigen IV-A- und V-A-Metalle am stabilsten, deshalb oxidiert feines $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$ -Pulver an der Oberfläche durch Luftsauerstoff. Dies ist besonders bei nitridhaltigen Proben der Fall, da diese eine große Affinität zu Sauerstoff besitzen. Aus diesem Grund wird eine Zerkleinerung der Proben stets unter wasserfreiem Xylol oder unter Argon vorgenommen. Bei dem Carbonitrid $\text{HfC}_{0,140}\text{N}_{0,675}\text{O}_{0,008}$ und dem Nitrid $\text{HfC}_{0,045}\text{N}_{0,970}\text{O}_{0,005}$ wurde in der Hochtemperatur-Diffraktometerkammer sowohl mit Pulver (\varnothing ca. 10 μm), als auch mit dünnen Scheiben (\varnothing 5x0,5 mm) gearbeitet.

In Abb.55 sind die Diffraktometer-Aufnahmen von $\text{HfC}_{0,944}\text{N}_{0,055}\text{O}_{0,022}$ bei 298 und 2260 K, von $\text{HfC}_{0,750}\text{N}_{0,230}\text{O}_{0,020}$ bei 900 K und von $\text{HfC}_{0,585}\text{N}_{0,385}\text{O}_{0,025}$ bei 1090 K zu sehen. Sämtliche durchgeführte Messungen erfolgten im Hochvakuum bei einem Restdruck von $1\text{-}5 \cdot 10^{-9}$ bar mit Cu-K α -Strahlung.

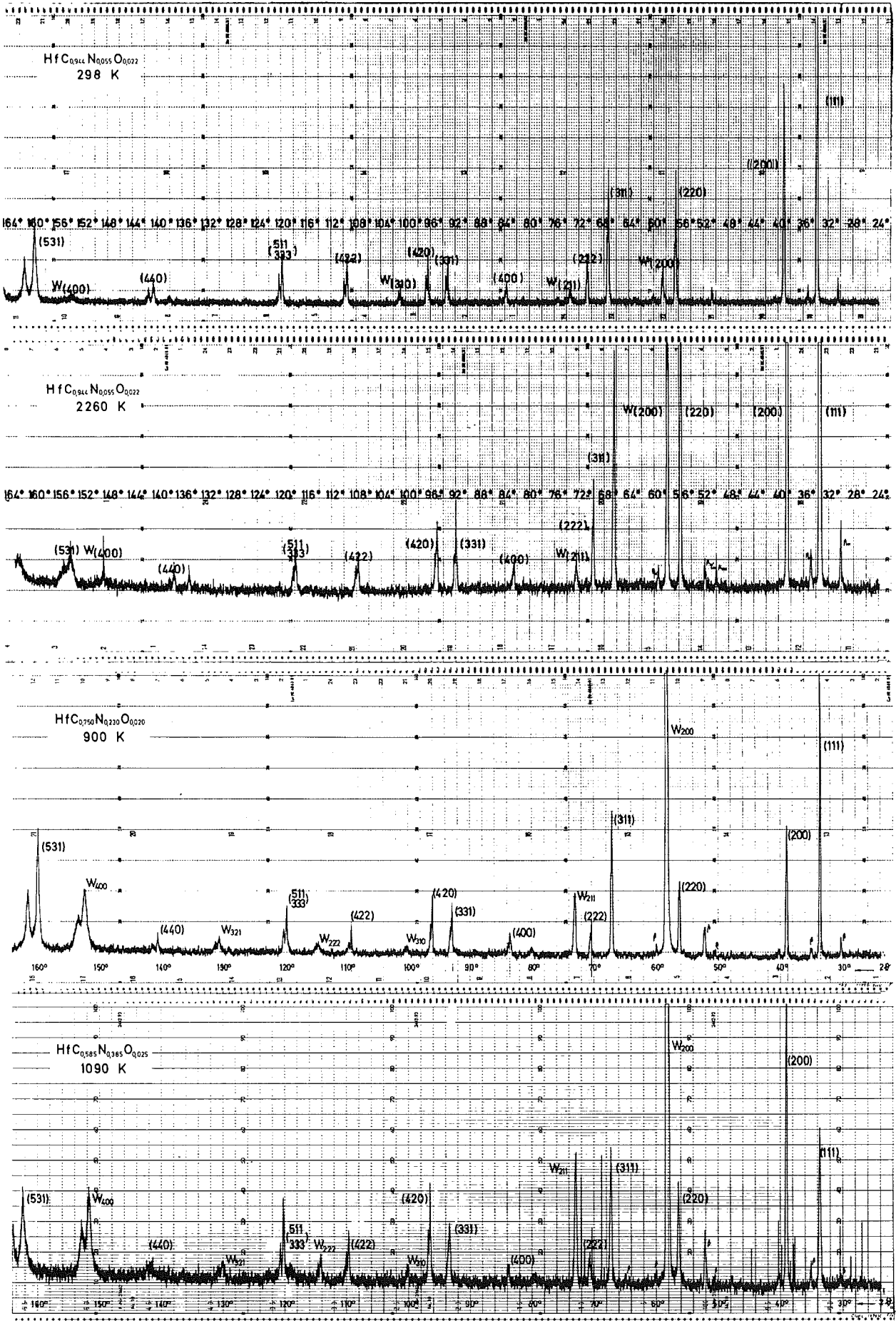


Abb. 55: Diffraktometeraufnahmen von verschiedenen Hafniumcarbonitriden bei 298, 900, 1090 und 2260 K

Abb. 56 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten von insgesamt neun Hafnium-carbonitriden zwischen 298 und 2320 K¹¹⁸. Als Vergleich sind die Ergebnisse von Zainulin u.a.¹⁰⁷ für $\text{HfN}_{0,74}\text{O}_{0,16}$ und $\text{HfN}_{1,10}$ wiedergegeben. Die unterstöchiometrischen ($x+y+z < 1$) Proben haben beim annähernd gleichen $\frac{c}{N}$ -Verhältnis eine etwas größere thermische Ausdehnung als die stöchiometrischen Proben (Abb.57).

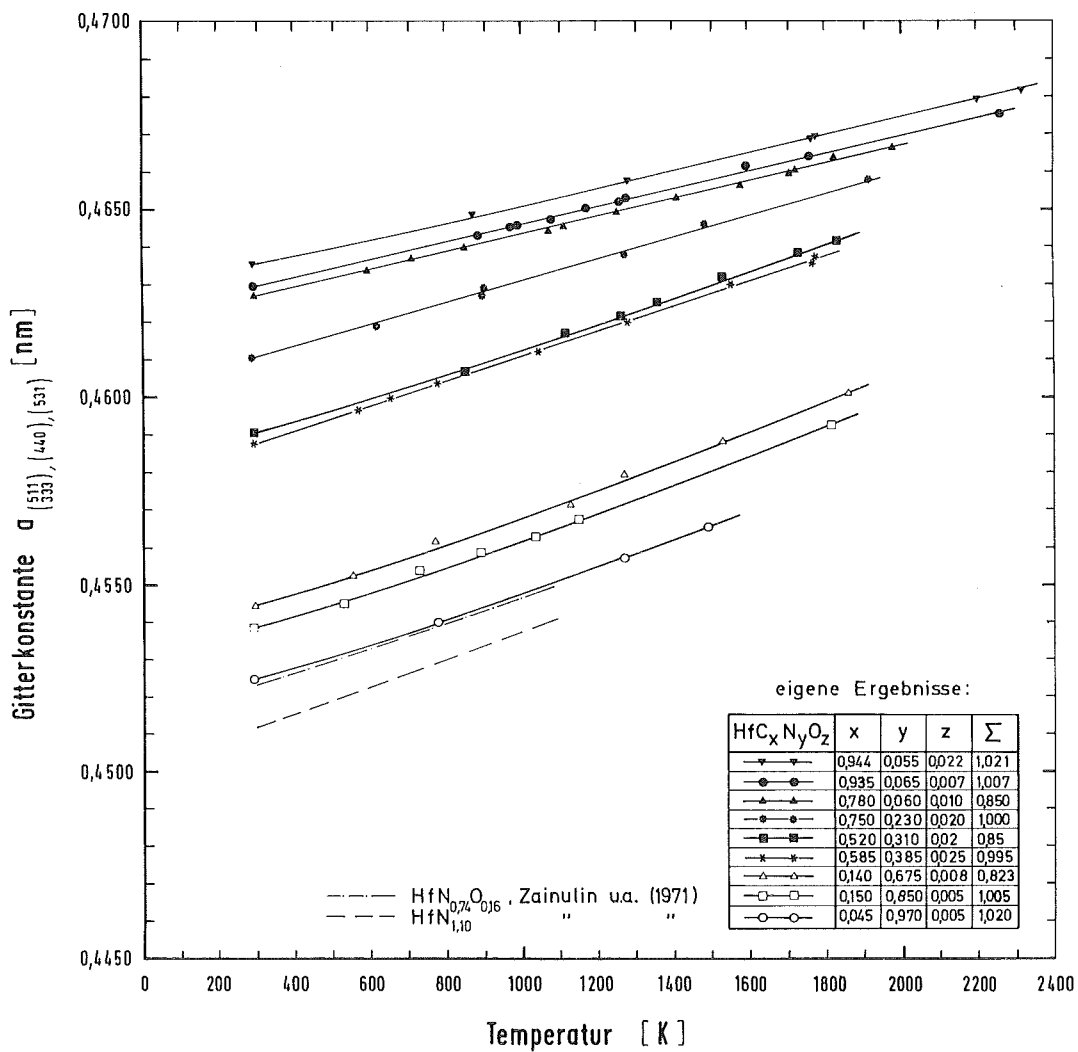


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von Hafnium-carbonitriden

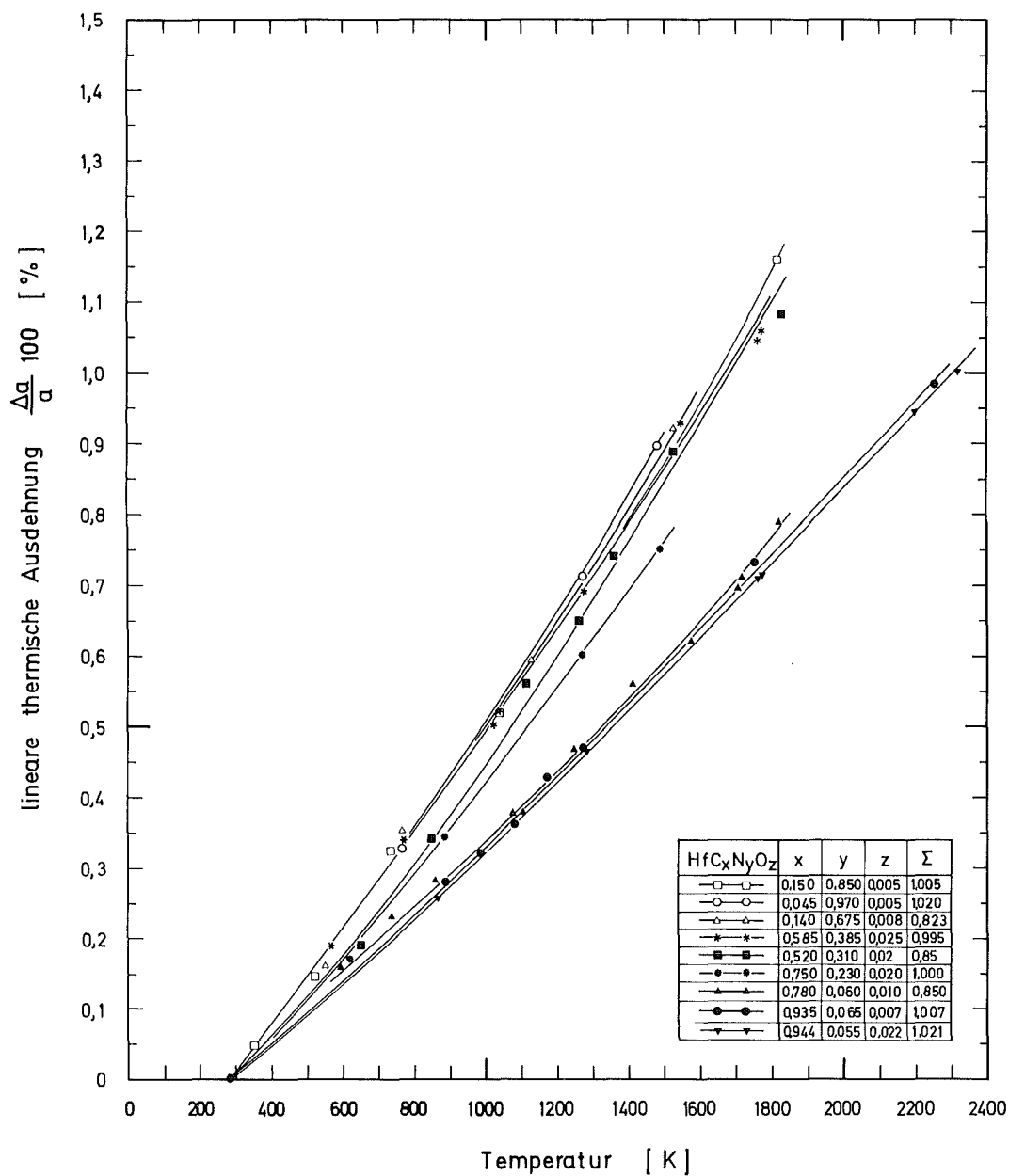


Abb. 57: Lineare thermische Ausdehnung von Hafniumcarbonitriden

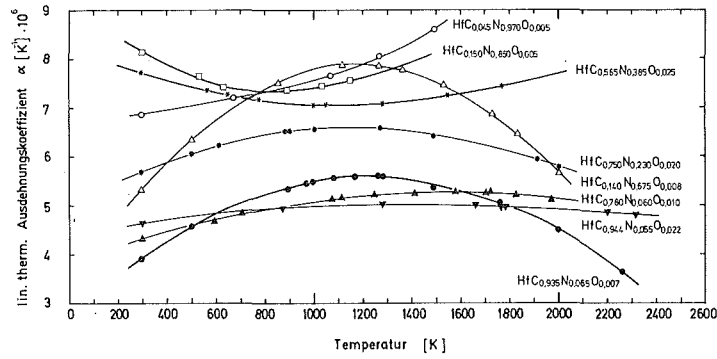


Abb. 58: Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von $HFC_xN_yO_z$

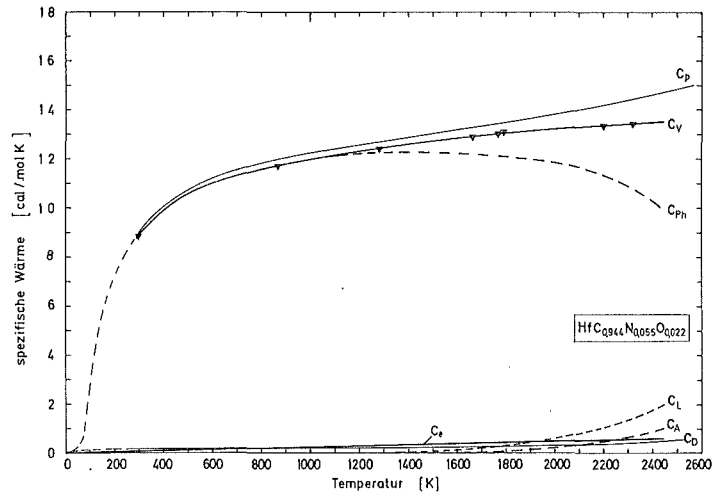


Abb. 59: Die einzelnen Beiträge zur spezifischen Wärme für $HFC_{0,944}N_{0,055}O_{0,022}$

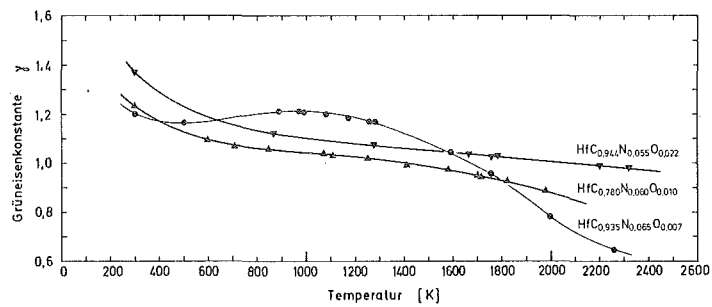
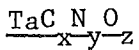


Abb. 60: Verlauf der Grüneisenkonstante mit der Temperatur



Im Zustandsdiagramm ⁹³ Ta-C existieren neben kubischem Tantalmonocarbide TaC auch noch die Subcarbide $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$, $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$ und Ta_4C_3 . $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ (CdJ₂-Typ) ist stabil bis etwa 2290 K, darüberhinaus existiert bis zu 3600 K (Abb.61) das hexagonale $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$ (L'3-Typ). Ta_4C_3 (rhomboedrisch, Ga₃Pu-Typ) ^{122 123} wurde früher als ζ -Phase bezeichnet. TaC (BI-Typ) hat von allen bisher bekannten binären Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt. Dieser liegt für die Zusammensetzung $\text{TaC}_{0,85}$ bei 4270 K.

Im Zustandsdiagramm ⁹³ Ta-N wurden bis jetzt folgende Verbindungen bestätigt: das hexagonal dichtest gepackte Subnitrid Ta_2N (L'3-Typ), das einfach hexagonale Mononitrid $\epsilon\text{-TaN}$ (CoSn-Typ), das hexagonale $\theta\text{-TaN}$ (WC-Typ) und das kubische Mononitrid $\delta\text{-TaN}$ (BI-Typ). Über drei weitere Nitride mit der Zusammensetzung Ta_5N_6 (hexagonal), Ta_4N_5 (tetragonal) und Ta_3N_5 (tetragonal oder monoklin) wird ebenfalls berichtet ¹²⁴. $\epsilon\text{-TaN}$ ist die Niederdruckmodifikation, $\theta\text{-TaN}$ die Hochdruckmodifikation. Unter Normaldruck zersetzt sich TaN ab 1770 K unter Bildung von Ta_2N . Das kubische $\delta\text{-TaN}$ wurde bei einer Reaktion von BN mit Ta unter Druck zuerst von Kohn u.a.(Storms)⁹³ beobachtet. Gerstenberg und Hall ¹²⁶ fanden bei gesputterten Schichten und Kieffer u.a. ¹²⁷ an kompakten Proben ebenfalls das kubische Tantalmononitrid. Nach Kieffer u.a. ¹²⁷ tritt $\delta\text{-TaN}$ als Hochtemperaturphase oberhalb 1770 ± 50 K nur unter Stickstoffüberdruck auf.

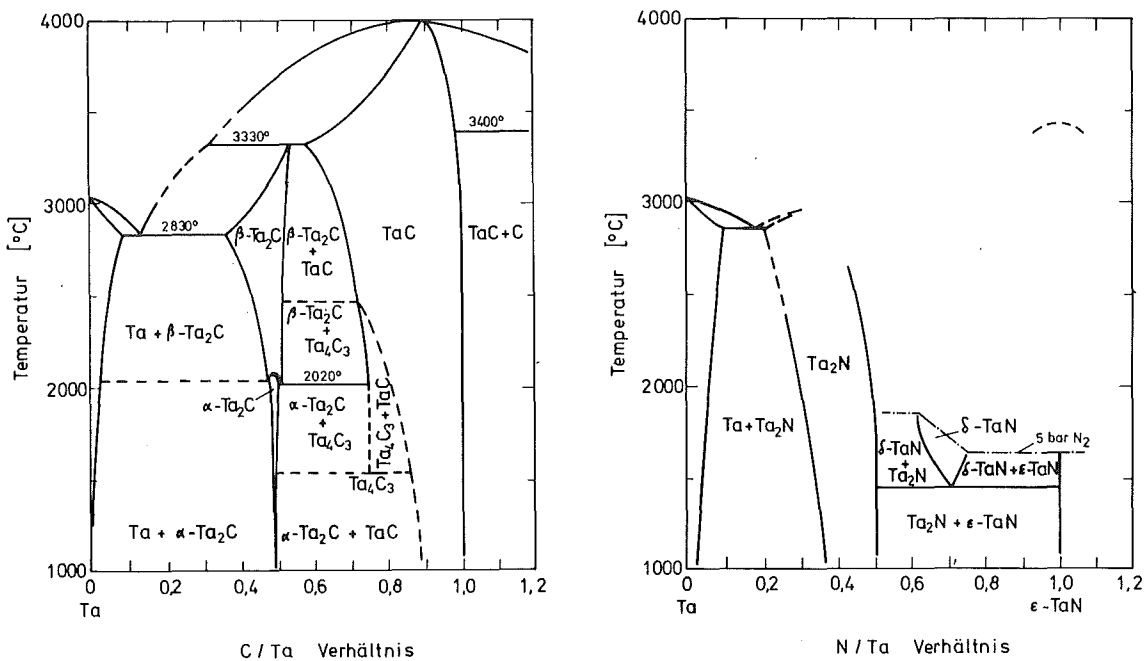


Abb. 61: Die Phasendiagramme Ta-C und Ta-N nach Storms

Eigene Versuche zur Herstellung von δ -TaN wurden in einer Überdruckanlage mit ϵ -TaN-Tabletten unter Stickstoffdruck von 3-20 bar bei 1770, 1870 und 2270 K bis zu 24 h lang durchgeführt. Ferner wurden in einer kleinen Druckapparatur (Abb.62) drahtförmige Proben (20-30 mm lang, etwa 1-3 mm ϕ) unter Stickstoffdruck von 1 bis 7 bar durch direktem Stromdurchgang geglüht. Eine kurze Beschreibung dieser Apparatur ist in ⁸¹ im Zusammenhang mit Schmelzpunktsbestimmungen gegeben. Obwohl die Abschreckgeschwindigkeit bei beiden Apparaturen sehr groß war, konnte mit Ausnahme von Proben mit 0,2 Gew.% C, kein einphasiges δ -TaN in kompakter Form erhalten werden. Bei kohlenstoffhaltigem ϵ -TaN wurde jedoch eine vollständige Umwandlung erreicht. Es wird vermutet, daß schon kleine Kohlenstoffmengen von < 0,2 Gew.% C die Umwandlung von ϵ -TaN zu δ -TaN erheblich beschleunigen. Abb.63 zeigt einen Querschliff durch einen nicht vollständig aufnitrierten Ta-Draht nach 24-stündigem Glühen unter 5 bar N_2 bei 1870 K. Es sind deutlich drei Zonen zu erkennen: die Außenzone besteht aus δ -TaN, die innere Zone aus einer Mischung von δ -TaN und Ta_2N . Lediglich in der Probenmitte befindet sich noch ein nicht aufnitrierter Ta-N-Mischkristall.

Während TaC maximal 47 mol-% ϵ -TaN zu lösen vermag ¹²⁸, ist das kubische δ -TaN mit TaC sowie auch mit allen kubischen Mononitriden und Monocarbiden der IV A- und V A-Metallen lückenlos mischbar ¹²⁹. Die Farbe von kubischen Tantalcarbonitriden reicht von gold-braun für reines TaC bis hell-gelb für reines δ -TaN. ϵ -TaN hat eine hellgraue Färbung.

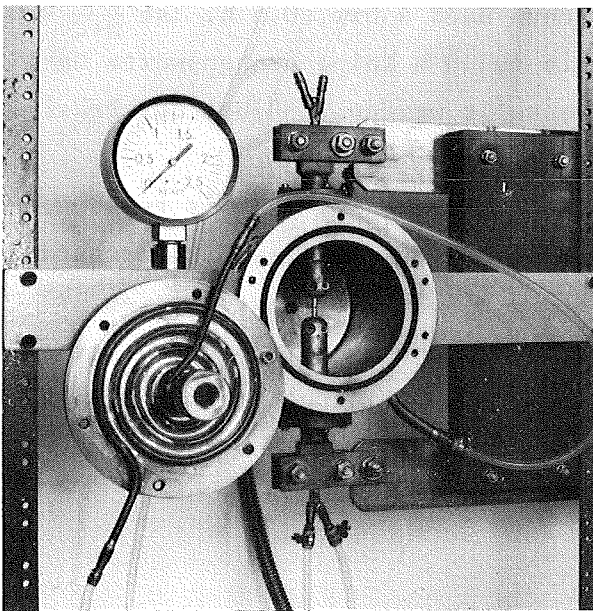


Abb. 62: Druckapparatur

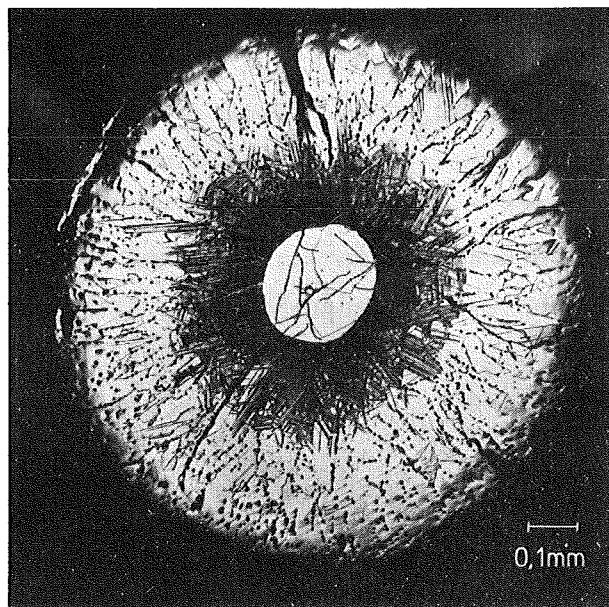


Abb. 63: aufnitrierter Ta-Draht

Laut chemischer Analyse wird für das verwendete kubische δ -TaN die Zusammensetzung mit $\text{TaC}_{0,08}^{\text{N}}\text{N}_{1,01}^{\text{O}}\text{O}_{0,005}$ angegeben. Die gemessene Gitterkonstante von $a = 0,4377$ nm liegt zwar innerhalb des von Terao ¹²⁴ angegebenen Bereichs von $a = 0,428 - 0,448$ nm, sie ist jedoch etwas größer als der von Kieffer u.a. ¹²⁷ extrapolierte Wert von $a = 0,435$ nm.

TaC und δ -TaN werden supraleitend, wobei für TaC eine Übergangstemperatur von 10,35 K angegeben wird ⁹⁶, δ -TaN soll eine Übergangstemperatur von 14,3 K haben ¹¹². Proben, die für Supraleitungsexperimente verwendet werden, müssen einer entsprechenden Glühbehandlung bei verschiedenen Temperaturen zur Homogenisierung unterworfen werden. Bei Tantalcarbonitrid-Mischkristallen wird unterhalb 1770 K im Hochvakuum eine β - $\text{Ta}_2(\text{C,N})$ -Phase (β - Ta_2C und Ta_2N bilden Mischkristalle) ausgeschieden. Um die Geschwindigkeit der Umwandlung δ -TaN \rightarrow ϵ -TaN und der Ausscheidung von β - $\text{Ta}_2(\text{C,N})$ in Abhängigkeit von der Glühzeit zu ermitteln⁺, wurden zuerst kinetische Untersuchungen an drei Carbonitriden durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Hochvakuum von $< 10^{-9}$ bar. Die beobachteten Linienprofile der einzelnen Interferenzmaxima waren symmetrisch ausgebildet und reproduzierbar (Abb.64). Durch die Scheitelpunkt-Halbwertsbreitenmethode wurden aus den Diffraktometeraufnahmen die Intensität der (111)- und (200)-Interferenzmaxima ($\text{TaC}_{1-x}^{\text{N}}\text{N}_x$) bzw. die der (011)-Interferenzmaxima ($\text{Ta}_2(\text{C,N})$) gemessen und daraus die relative Intensität errechnet³⁹. Aus Abb.65 geht hervor, daß sich Tantalcarbonitrid mit einem Verhältnis von $\frac{\text{N}}{\text{N+C}} = 0,20$ erst nach einer Glühung von ca. 25 h im Hochvakuum bei 1520 K zersetzt, wobei etwa 50 % der $\text{TaC}_{1-x}^{\text{N}}\text{N}_x$ zu $\text{Ta}_2(\text{C,N})$ umgesetzt werden. Erhöht man das Verhältnis $\frac{\text{N}}{\text{N+C}}$ auf 0,30 bzw. 0,42, so erhält man den gleichen Anteil an $\text{Ta}_2(\text{C,N})$ schon nach 4 bzw. 0,5 h. Ist $\frac{\text{N}}{\text{N+C}} < 0,2$, so erfolgt bei 1500 K und einer Glühzeit bis zu 10 h keine nennenswerte Umsetzung zu $\text{Ta}_2(\text{C,N})$. Somit konnte sichergestellt werden, daß bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von $\text{TaC}_{0,554}^{\text{N}}\text{N}_{0,233}^{\text{O}}\text{O}_{0,003}$ und $\text{TaC}_{0,511}^{\text{N}}\text{N}_{0,269}^{\text{O}}\text{O}_{0,007}$ bis zu 1400 K sowie $\text{TaC}_{0,714}^{\text{N}}\text{N}_{0,156}^{\text{O}}\text{O}_{0,096}$ bis zu 1800 K keine Stöchiometrie-Verschiebung stattfand. In Abb.66 sind die Gitterkonstanten von verschiedenen $\text{TaC}_x^{\text{N}}\text{N}_y^{\text{O}}\text{O}_z$ -Proben zusammen mit Literaturergebnissen ¹⁰⁸ für TaC_{1-x} angegeben. Die maximale thermische Ausdehnung wird bei den Carbonitriden $\text{TaC}_{0,511}^{\text{N}}\text{N}_{0,269}^{\text{O}}\text{O}_{0,007}$ und $\text{TaC}_{0,554}^{\text{N}}\text{N}_{0,233}^{\text{O}}\text{O}_{0,003}$ beobachtet (Abb.67).

⁺ Dies ist für Ausscheidungsvorgänge wichtig.

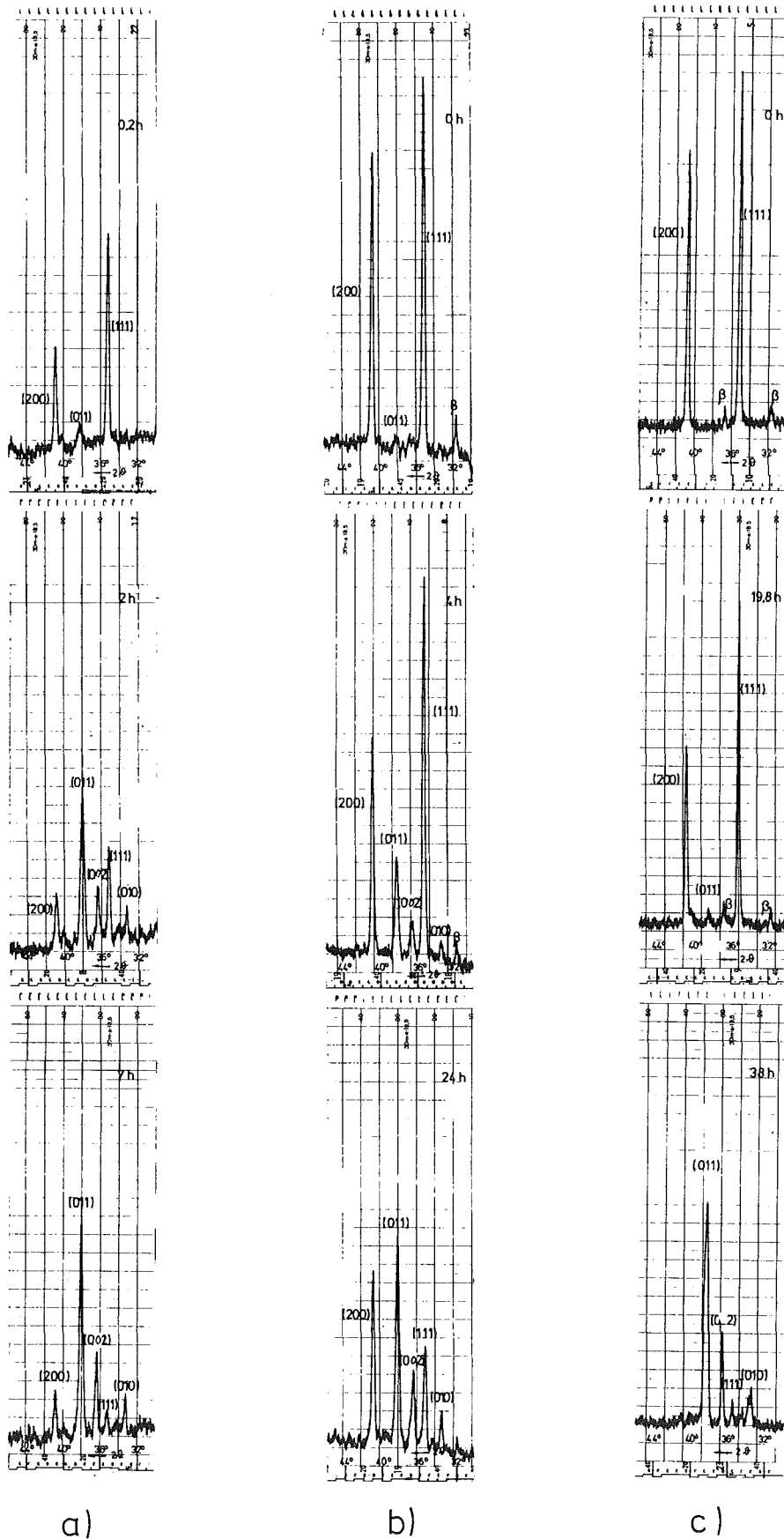


Abb. 64: Diffraktometeraufnahmen der einzelnen Proben nach verschiedenen Zeiten bei 1520 K:

- a) $\frac{N}{N+C} = 0,42$ nach 0,2 2 u. 7 h
- b) $\frac{N}{N+C} = 0,30$ nach 0, 4 u. 24 h
- c) $\frac{N}{N+C} = 0,20$ nach 0, 19,8 u. 38 h

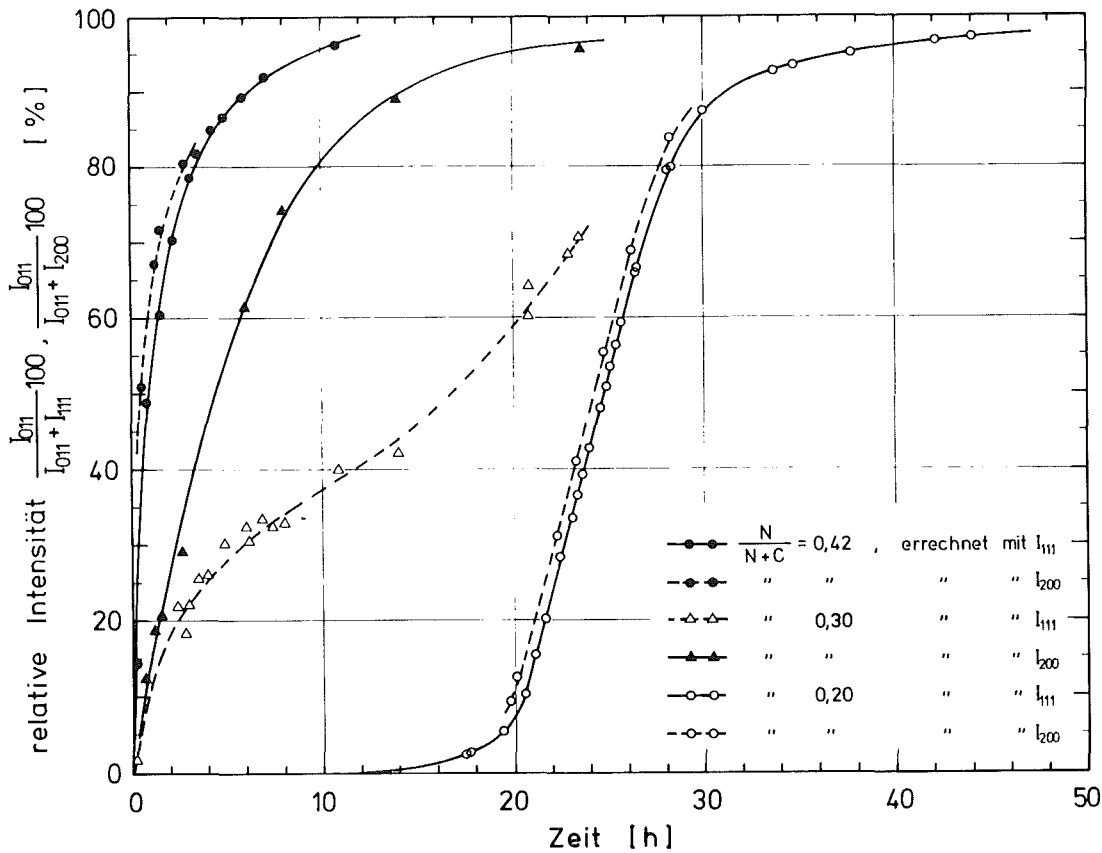


Abb. 65: Zersetzungs-Isothermen von Ta(C,N) mit $\frac{N}{N+C} = 0,42, 0,30$ und $0,20$ bei 1520 K im Hochvakuum

Die Carbide $\text{TaC}_{0,980}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,005}$ und $\text{TaC}_{0,998}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,013}$ haben eine größere thermische Ausdehnung als die quasistöchiometrischen^{+) Carbide $\text{TaC}_{0,894}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,005}$, $\text{TaC}_{0,906}\text{N}_{0,010}\text{O}_{0,007}$ und $\text{TaC}_{0,935}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,003}$. Die $\frac{\Delta a}{a}$ - Werte für $\text{TaC}_{0,998}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,013}$ stimmen mit dilatometrischen Ergebnissen von Kempfer und Nadler¹³² für $\text{TaC}_{0,97}$ überein. Die dilatometrisch ermittelte thermische Ausdehnung von $\text{TaC}_{0,97}$ liefert bei 2300 K etwa 8% höher liegende Werte als die röntgenographisch gemessenen von $\text{TaC}_{0,998}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,013}$. Für die unerwartet niedrige thermische Ausdehnung von kubischem Tantalnitrid kann zur Zeit keine Erklärung gefunden werden.}

^{+) Tantalcarbid vermag Kohlenstoff maximal bis zu einem Verhältnis von $\frac{C}{\text{Ta}} = 0,99$ im Gitter zu lösen. Die Aufnahmefähigkeit von Kohlenstoff in das Tantalcarbidgitter geht bei Temperaturen oberhalb 1800 K noch weiter zurück.}

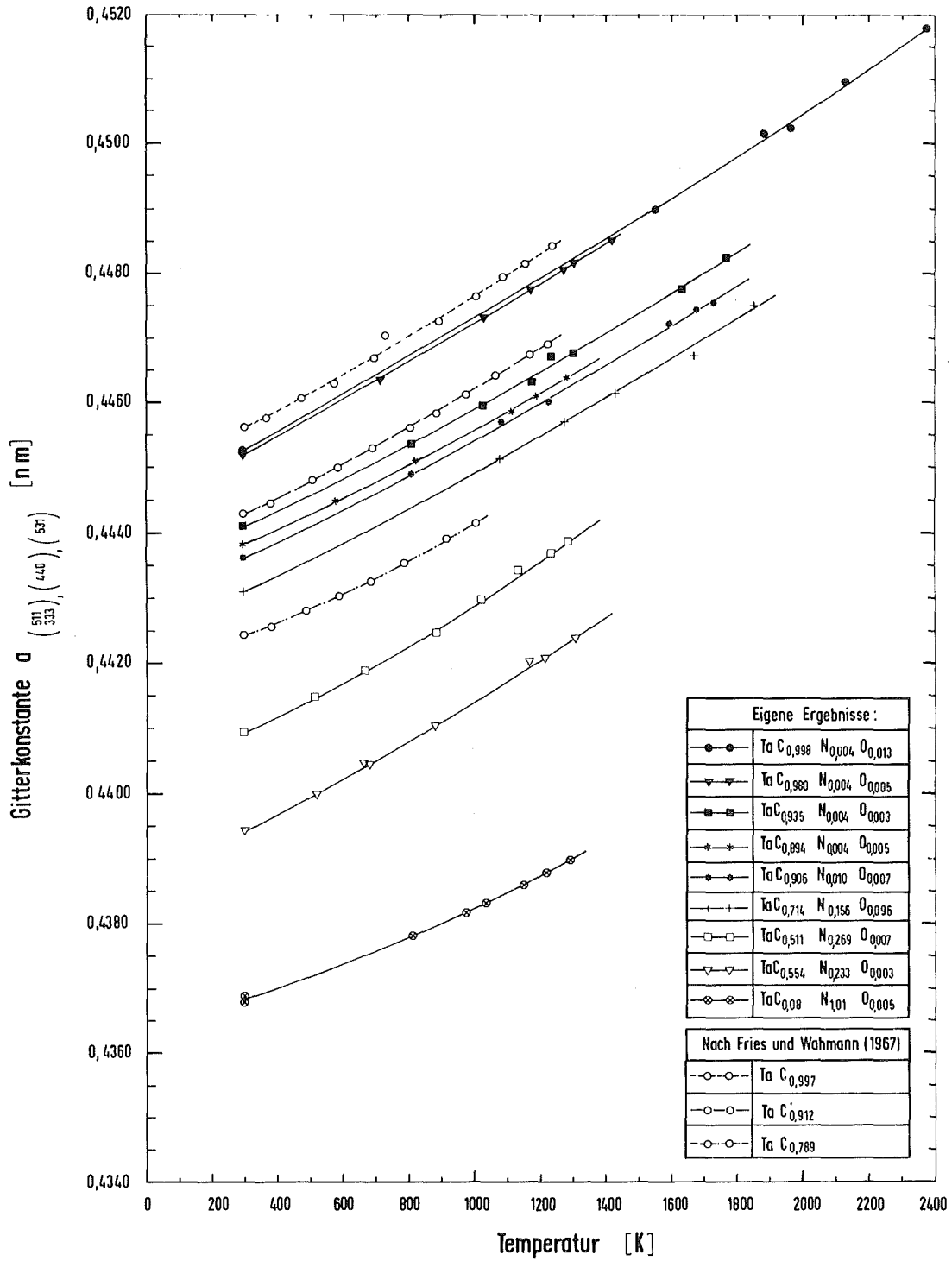


Abb. 66: Gitterdilatation von $TaC_xN_yO_z$

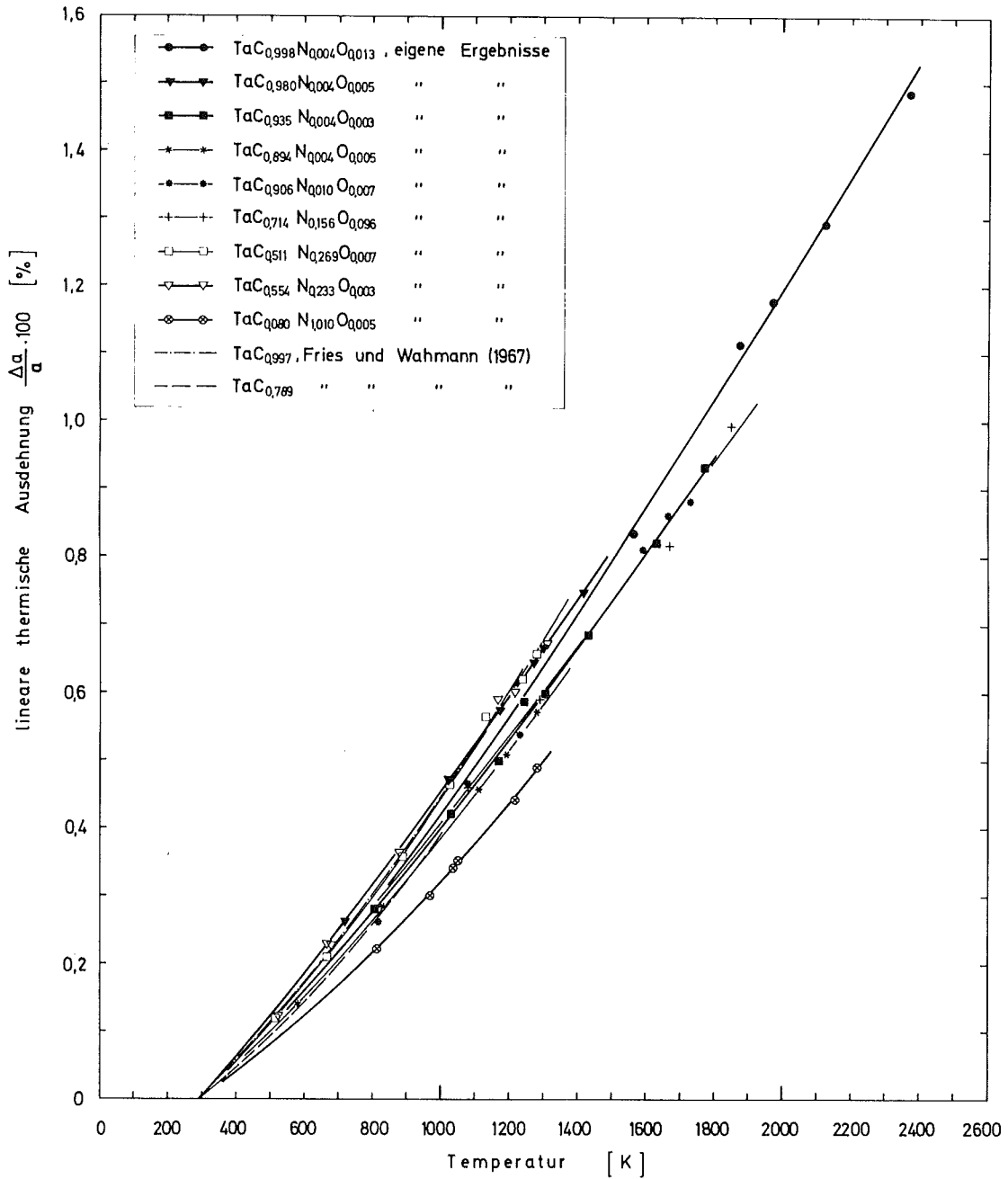


Abb. 67: Lineare thermische Ausdehnung von Tantalcarbonitriden

In Abb.68 ist der Verlauf der Gitterkonstante der Mischcarbide $(\text{Hf}_{0,758}\text{Ta}_{0,170}\text{Zr}_{0,072})\text{C}_{0,933}$ und $(\text{Hf}_{0,184}\text{Ta}_{0,800}\text{Zr}_{0,016})\text{C}_{0,928}$ mit der Temperatur gegeben. Das Ta-reichere Mischcarbid hat erwartungsgemäß die kleinere thermische Ausdehnung. Dieser Vergleich ist möglich, da das $\frac{C}{\text{Me}}$ - Verhältnis näherungsweise denselben Wert hat. Die Temperaturabhängigkeit für die verschiedenen Tantalcarbonitride ist in Abb.69 gegeben. Für Tantalcarbide existieren C_p -Werte von Storms⁴⁴ für $\text{TaC}_{0,99}$, sowie neuere Hochtemperaturmessungen von Guseva u.a.¹³¹ für $\text{TaC}_{0,70}$, $\text{TaC}_{0,78}$, $\text{TaC}_{0,85}$ und $\text{TaC}_{0,99}$. Der E-Modul E und die Poisson'sche Zahl ν wurde von Jun und Shaffer²¹ für $\text{TaC}_{0,99}$ bis zu 1400 K gemessen. Daraus wird der Kompressionsmodul B mit Gleichung (5) errechnet und bis zu 2400 K extrapoliert (Abb.2).

Der Dilatationsterm C_D , sowie die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_V werden für $\text{TaC}_{0,980}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,005}$ und $\text{TaC}_{0,998}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,013}$ in Abb.70 gezeigt. Der Wert von C_e wurde aus Literaturangaben⁹⁶ des Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme berechnet. Es kann zur Zeit keine Aussage über den Beitrag der Leerstellen und der Anharmonizität zur spezifischen Wärme gemacht werden. Für die Grüneisenkonstante γ von $\text{TaC}_{0,980}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,005}$ wird der Wert $\gamma = 1,40$ zwischen 700 und 1300 K ermittelt (Abb.71). Jun und Shaffer²¹ geben für $\text{TaC}_{0,99}$ zwischen 500 und 1400 K $\gamma = 1,19$. Sowohl in der Literatur²¹, als auch bei eigenen Messungen nimmt γ mit der Temperatur ab, wobei zwischen 298 K und 500 K ein steiler Abfall beobachtet wird. Bei dem überstöchiometrischen Carbid $\text{TaC}_{0,998}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,013}$ durchläuft γ ein Maximum.

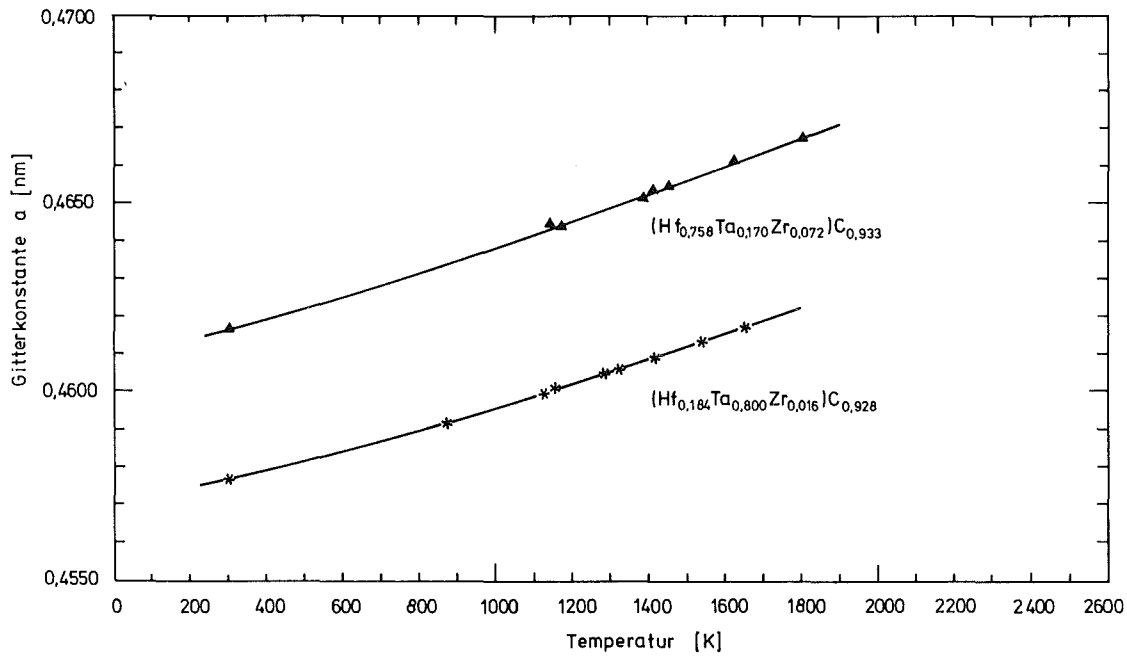


Abb. 68: Gitterdilatation von $(\text{Hf}_{0,758}\text{Ta}_{0,170}\text{Zr}_{0,072})\text{C}_{0,933}$ und $(\text{Hf}_{0,184}\text{Ta}_{0,800}\text{Zr}_{0,016})\text{C}_{0,928}$

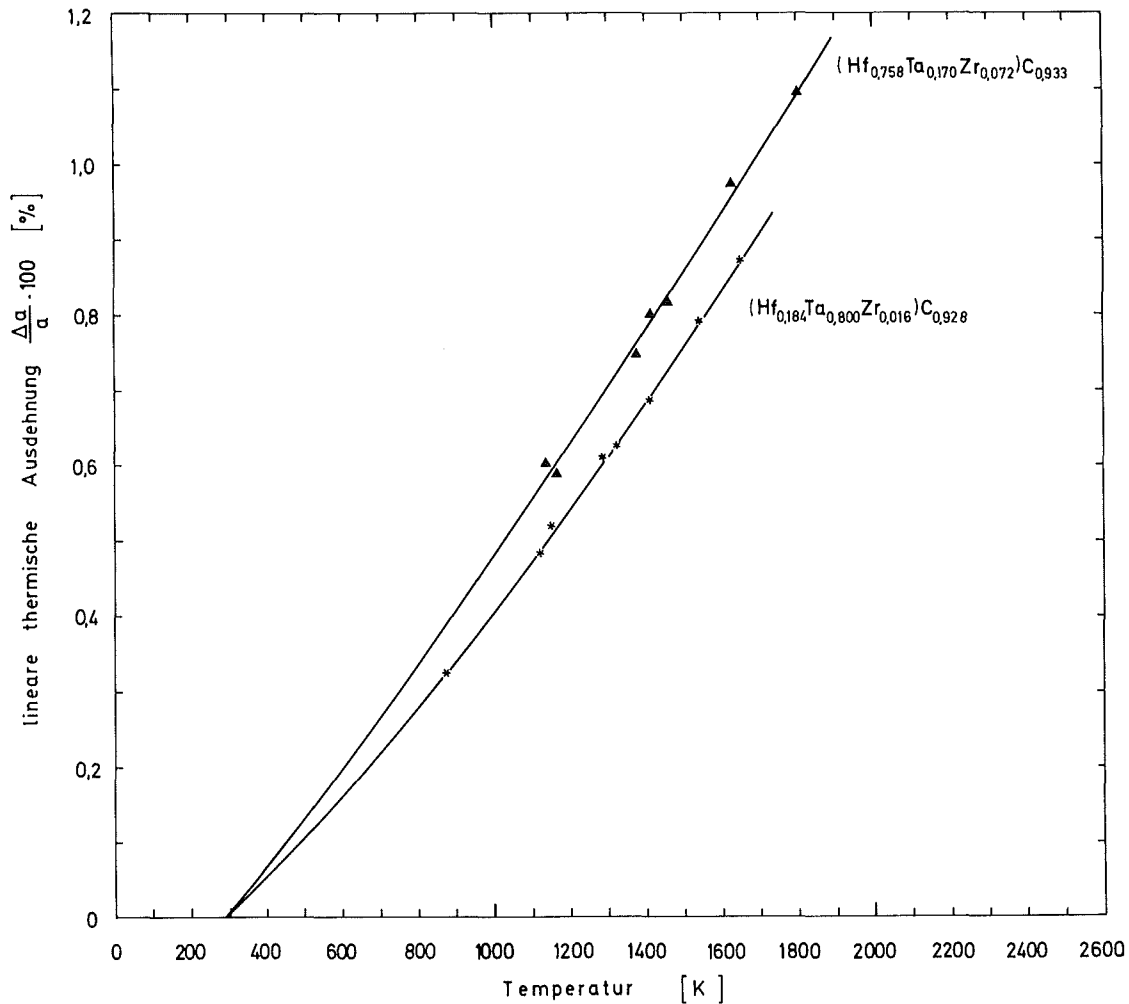


Abb. 69: Lineare thermische Ausdehnung von $(\text{Hf}_{0,758}\text{Ta}_{0,170}\text{Zr}_{0,072})\text{C}_{0,933}$ und $(\text{Hf}_{0,184}\text{Ta}_{0,800}\text{Zr}_{0,016})\text{C}_{0,928}$

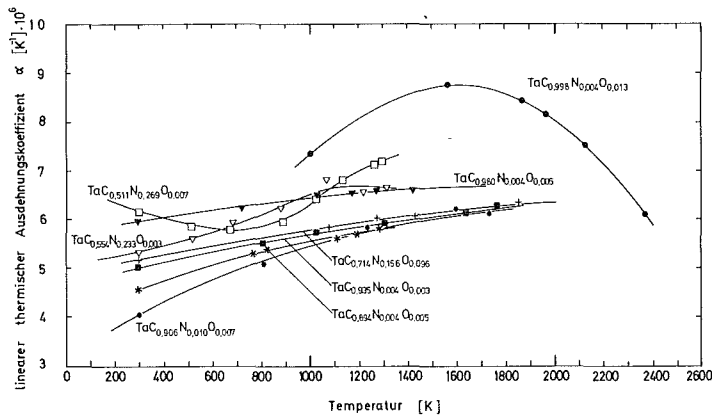


Abb. 70: Verlauf von α für $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ im Temperaturbereich 298 - 2400 K

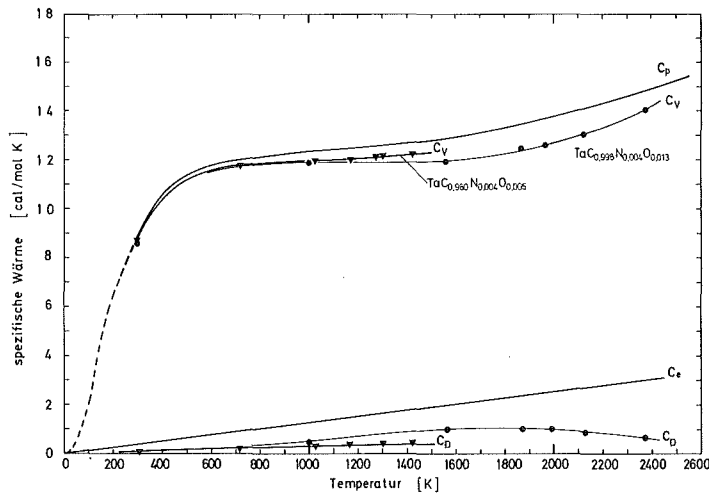


Abb. 71: Beiträge zur spezifischen Wärme für Tantalcarbide

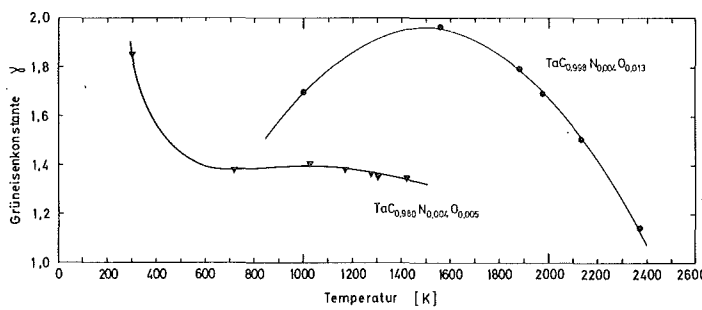


Abb. 72: Temperaturabhängigkeit von γ für $\text{TaC}_{0,998}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,013}$ und $\text{TaC}_{0,980}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,005}$

7. Abschließende Bemerkungen

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde die Gitterdilatation der einzelnen Verbindungen diskutiert. Nun wird kurz auf einige gemeinsame Aspekte aller untersuchten Verbindungen sowie auf Diskrepanzen zwischen den Übergangsmetallverbindungen der IVA- und VA-Gruppe und den Actiniden eingegangen. In Tabelle III sind die aus der Anpassung der Messwerte an Gl.(8) gewonnenen Koeffizienten a_{ζ} der temperaturabhängigen Gitterkonstanten für alle gemessenen Übergangsmetallverbindungen ⁺⁾ zusammengestellt. Bei einem Vergleich zwischen Carbid und Nitrid derselben Metalle wird für die Übergangsmetallverbindungen der Gruppen IVA- und VA beim Nitrid eine höhere thermische Gitterdilatation festgestellt als beim Carbid (Abb. 73). Auch Thoriumnitrid hat eine größere thermische Gitterdilatation als Thoriumcarbid. Bei den Uranverbindungen besitzt jedoch das Carbid eine wesentlich größere Ausdehnung als das Nitrid. Danach sollte der Schmelzpunkt von UN höher liegen als der von UC. In der Tat hat UN einen höheren Schmelzpunkt als UC, während die Carbide von Zr, Hf und Ta hochschmelzender als die entsprechenden Nitride sind. Sowohl UC als auch UN haben im Gegensatz zu den Carbiden und Nitriden von Zr, Hf, Th und Ta keinen nennenswerten Homogenitätsbereich unterhalb 1500 K. Auch die Sauerstofflöslichkeit in UN ist im Vergleich zu UC sowie zu den anderen Übergangsmetallcarbiden und -nitriden sehr begrenzt. Bei einer Gegenüberstellung der spezifischen Wärme und des Molvolumens stoßen wir wiederum auf Diskrepanzen zwischen den Uranverbindungen und den Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen IVA und VA.

⁺⁾ Thorium und Uran werden hier zu den Übergangselementen gezählt, denn die besonderen Eigenschaften der f-Elektronen verleihen den Actiniden eine Sonderstellung als "innere Übergangselemente" im Periodensystem und prägen die Eigenschaften ihrer Verbindungen¹³⁵. Es ist jedoch z.Zt. nicht endgültig entschieden, ob die Auffüllung des f-Niveaus bereits bei Thorium oder erst beim Neptunium einsetzt. So kommt es bei Uran zu einer Überschneidung der Stabilität von 5f- und 6d-Energieniveaus. Th wird, homolog zu Hf, der IVA-Gruppe zugeordnet. Die Zuordnung von U zur VIA-Gruppe, homolog zu W, stößt jedoch auf Schwierigkeiten (Schmelzpunkt des Metalls, Wertigkeit usw.).

Tabelle III: Aus der Anpassung der Messwerte an Gl. (8) gewonnene Koeffizienten a_{τ}

Verbindung	a_1 [nm]	a_2 [nm·K ⁻¹]	a_3 [nm·K ⁻²]	a_4 [nm·K ⁻³]
UC	0,49454	0,48684·10 ⁻⁵	0,30603·10 ⁻⁹	0,83155·10 ⁻¹³
UN	0,48791	0,33435·10 ⁻⁵	0,58885·10 ⁻⁹	-0,64689·10 ⁻¹³
UC _{0,78} N _{0,21} O _{0,01}	0,49354	0,44757·10 ⁻⁵	0,34142·10 ⁻⁹	0,50294·10 ⁻¹³
UC _{0,47} N _{0,49} O _{0,04}	0,49088	0,45397·10 ⁻⁵	0,13784·10 ⁻⁹	0,77480·10 ⁻¹³
UC _{1,00} S _{0,01} O _{0,006}	0,49522	0,38786·10 ⁻⁵	0,45787·10 ⁻⁹	-0,87048·10 ⁻¹³
UC _{0,01} S _{1,02} O _{0,004}	0,54367	0,50002·10 ⁻⁵	0,87374·10 ⁻⁹	0,33276·10 ⁻¹³
ThC _{0,99}	0,53405	0,64259·10 ⁻⁶	0,14372·10 ⁻⁸	-0,66850·10 ⁻¹⁴
ThC _{0,61} N _{0,40}	0,52857	0,92766·10 ⁻⁶	0,13573·10 ⁻⁸	-0,15236·10 ⁻¹²
ThC _{0,45} N _{0,55}	0,52305	0,29674·10 ⁻⁵	0,36501·10 ⁻⁹	-0,20960·10 ⁻¹³
ThN _{0,999}	0,51577	-0,20233·10 ⁻⁶	0,37167·10 ⁻⁸	-0,80900·10 ⁻¹²
Th ₄ H ₁₅	0,90575	0,53539·10 ⁻⁴	-0,13136·10 ⁻⁶	0,11655·10 ⁻⁹
Th ₄ D ₁₅	1,09900	-0,15216·10 ⁻²	0,40439·10 ⁻⁵	-0,35229·10 ⁻⁸
ZrC _{0,971} N _{0,083} O _{0,003}	0,46742	0,55517·10 ⁻⁵	-0,22507·10 ⁻⁸	0,70088·10 ⁻¹²
ZrC _{0,883} N _{0,051} O _{0,014}	0,46867	0,164639·10 ⁻⁵	0,10458·10 ⁻⁸	-0,18425·10 ⁻¹²
ZrC _{0,498} N _{0,331} O _{0,008}	0,46412	0,34421·10 ⁻⁵	-0,99172·10 ⁻¹⁰	0,95128·10 ⁻¹³
ZrC _{0,050} N _{0,715} O _{0,027}	0,45748	0,81088·10 ⁻⁶	0,13610·10 ⁻⁸	0,44129·10 ⁻¹³
ZrC _{0,030} N _{0,920} O _{0,046}	0,45709	-0,53395·10 ⁻⁷	0,35825·10 ⁻⁸	-0,10026·10 ⁻¹¹
HfC _{0,944} N _{0,055} O _{0,022}	0,46293	0,20653·10 ⁻⁵	0,18356·10 ⁻⁹	0,41259·10 ⁻¹³
HfC _{0,935} N _{0,065} O _{0,007}	0,46251	0,12421·10 ⁻⁵	0,10968·10 ⁻⁸	-0,29363·10 ⁻¹²
HfC _{0,780} N _{0,060} O _{0,010}	0,46218	0,17500·10 ⁻⁵	0,44097·10 ⁻⁹	-0,93399·10 ⁻¹³
HfC _{0,750} N _{0,230} O _{0,020}	0,46031	0,22832·10 ⁻⁵	0,65377·10 ⁻⁹	-0,18336·10 ⁻¹²
HfC _{0,520} N _{0,310} O _{0,020}	0,45844	0,15038·10 ⁻⁵	0,17930·10 ⁻⁸	-0,50288·10 ⁻¹²
HfC _{0,585} N _{0,385} O _{0,025}	0,45764	0,37782·10 ⁻⁵	-0,46982·10 ⁻⁹	0,13928·10 ⁻¹²
HfC _{0,140} N _{0,675} O _{0,008}	0,45190	0,11413·10 ⁻⁴	-0,87378·10 ⁻⁸	0,26881·10 ⁻¹¹
HfC _{0,150} N _{0,850} O _{0,005}	0,45264	0,41212·10 ⁻⁵	-0,87946·10 ⁻⁹	0,33975·10 ⁻¹²
HfC _{0,045} N _{0,970} O _{0,005}	0,45155	0,31212·10 ⁻⁵	-0,87660·10 ⁻¹⁰	0,15989·10 ⁻¹²
TaC _{0,935} N _{0,004} O _{0,003}	0,44343	0,21003·10 ⁻⁵	0,42408·10 ⁻⁹	-0,43283·10 ⁻¹³
TaC _{0,906} N _{0,010} O _{0,007}	0,44349	-0,32271·10 ⁻⁶	0,31449·10 ⁻⁸	-0,92273·10 ⁻¹²
TaC _{0,894} N _{0,004} O _{0,005}	0,44294	0,34265·10 ⁻⁵	-0,17071·10 ⁻⁸	0,89295·10 ⁻¹²
TaC _{0,714} N _{0,156} O _{0,096}	0,44195	0,43736·10 ⁻⁵	-0,19759·10 ⁻⁸	0,66118·10 ⁻¹²
TaC _{0,554} N _{0,233} O _{0,003}	0,43895	0,10764·10 ⁻⁵	0,22353·10 ⁻⁸	-0,79477·10 ⁻¹²
TaC _{0,511} N _{0,269} O _{0,007}	0,44006	0,31231·10 ⁻⁵	-0,90642·10 ⁻⁹	0,62965·10 ⁻¹²
TaC _{0,080} N _{1,010} O _{0,005}	0,43519	0,76859·10 ⁻⁵	-0,82931·10 ⁻⁸	0,36234·10 ⁻¹¹

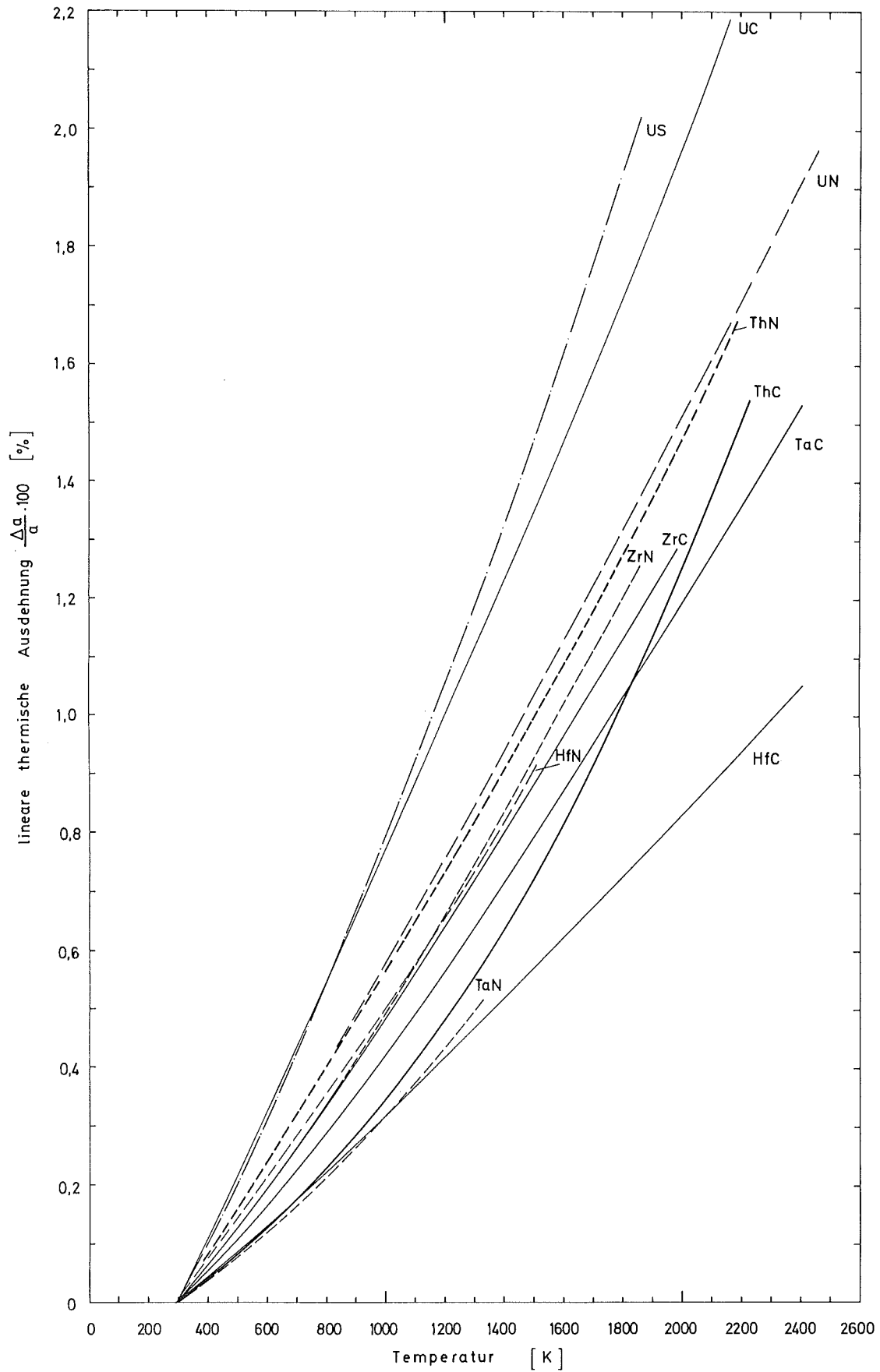


Abb. 73: Die gemessene lineare thermische Ausdehnung von Übergangsmetallverbindungen

Während die Nitride von Zr, Hf, Th und Ta eine größere spezifische Wärme und ein kleineres Molvolumen als die entsprechenden Carbide haben, besitzt UN eine kleinere spezifische Wärme und ein wesentlich größeres Molvolumen als UC. (Vgl. Tabelle I u. II). Ferner hat UN gegenüber UC eine höhere Härte und etwas weniger ausgeprägte Metalleigenschaften. Bei den anderen Übergangsmetallverbindungen hat immer das Carbid eine höhere Härte als das Nitrid. Die Phononendispersionskurven von TaC und HfC, welche durch Smith und Gläser¹³⁶ mittels inelastischer Neutronenstreuexperimente aufgenommen wurden, lassen für TaC und HfC auf eine starke Wechselwirkung Metall-Nichtmetall, eine Polarisierbarkeit und Ionizität sowie auf hohe Werte für die elastischen Konstanten schließen. Im Gegensatz dazu liegt bei UC weder Ionizität noch nennenswerte Polarisierbarkeit vor. Auch ist die Kopplung Metall-Nichtmetall beim UC wesentlich schwächer. Dafür tritt jedoch eine beträchtliche C-C Wechselwirkung ein¹¹². Danach besitzt UC im Vergleich zu den anderen Carbiden eine viel stärkere metallische Bindung. Wenn man UC und UN im Licht des oben beschriebenen Tatsachenmaterials untersucht, muß man auch die Frage stellen, ob diese noch als Hartstoffe zu bezeichnen sind.

Die Ermittlung der thermischen Gitterdilatation durch die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten hat sich als eine brauchbare Methode erwiesen. Aus den Untersuchungen von Carbonitriden des Zirkons, Hafniums und Tantal geht hervor, daß sowohl Leerstellen als auch der im Gitter gelöste Sauerstoff einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die thermische Gitterdilatation haben. Um den Einfluß von Sauerstoff in Grenzen zu halten, war das Arbeiten unter sauerstoffarmen reproduzierbaren Bedingungen notwendig. Die verwendete Hochtemperaturkammer hatte sehr kleine Leckraten und ermöglichte Präzisionsmessungen bis zu den höchsten Temperaturen. Somit war eine heuristische Rechtsfertigung für die Entwicklung der verwendeten Hochtemperatur-Diffraktometerkammer zur Messung der Gitterkonstanten bei sehr hohen Temperaturen gegeben.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Buckel möchte ich für die zu jeder Zeit wertvollen Ratschläge und fördernden Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. W. Gläser für seine Anregungen und Interesse an dieser Untersuchung.

Herrn Dr. M. Dietrich danke ich für seine Anregung zur Untersuchung des Thoriumhydrids.

Frau Dr. H. Schneider und Mitarbeiter danke ich für die Durchführung der chemischen Analysen.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907), 180
- 2 P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912), 789
- 3 M. Born und E. Bordy, Z. f. Phys. 6 (1921), 132
- 4 E. Schrödinger, Z. f. Phys. 11 (1922), 170
- 5 E. Grüneisen, Zustand des festen Körpers, Handbuch der Physik X, J. Springer, Berlin (1926)
- 6 B. Dayal, Proc. Ind. Acad. Sci, A20 (1944), 145
- 7 M. Blackman, Proc. Phys. Soc. 74 (1959), 17
- 8 S. Tolpadi, J. Phys. F; Metal Phys., 4 (1974), 2138
- 9 H. Leipholz, Einführung in die Elastizitätstheorie, G. Braun, Karlsruhe (1968), 101
- 10 J.B. Wachtmann jr., W.E. Tefft, D.G. Lam jr. und C.S. Apstein, Physical Review 122 (1961), 1754
- 11 O.L. Anderson, Physical Review 144 (1966), 553
- 12 N. Soga und O.L. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966), 355
- 13 N. Soga und O.L. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967), 239
- 14 A.R. Hall, J. Nucl. Mat. 37 (1970), 314
- 15 A. Padel und C.H. de Novion, J. Nucl. Mat. 33 (1969), 40

- 16 D.E. Wiley, W.R. Manning und O. Hunter jr., J. Less-Common Metals, 18 (1969), 149
- 17 H.L. Brown und C.P. Kempter, phys. stat. sol. 18 (1966), K 21
- 18 R. Chang und L.J. Graham, J. Appl. Phys. 37 (1966), 3778
- 19 H.L. Brown, P.E. Armstrong und C.P. Kempter, J. chem. Phys. 45 (1966), 547
- 20 R.F. Brenton, C.R. Saunders und C.P. Kempter, J. Less-Common Metals, 19 (1969), 273
- 21 C.K. Jun und P.T.B. Shaffer, J. Less-Common Metals, 23 (1971), 367
- 22 K.A. Gschneidner Jr., Solid state Physics, 16, 275 Academic Press N. York (1964)
- 23 C. Affortit, CEA-R-4266 (1972)
- 24 Y.A. Chang und L. Himmel, J. Appl. Phys. 37 (1966), 3567
- 25 V.A. Finkel, Hochtemperatur-Röntgenographie von Metallen (in Russisch), Metallurgiya, Moskau (1968)
- 26 P. Debye, Ann. d. Physik 43 (1914), 49
- 27 A.J.C. Wilson, Röntgenstrahl-Pulverdiffraktometrie, Mathematische Theorie, Philips Techn. Bibliothek (1965)
- 28 H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, R. Oldenburg, München (1962), 269
- 29 R. Lindemann und A. Trost, Z. Phys. 115 (1940), 456
- 30 F.A. Mauer und L.H. Bolz, WADC-TR-55-473 (1955)

- 31 T.W. Baker und P.J. Baldock, Nature, 193 (1962), 1172
- 32 J.W. Edwards, R. Speiser und H.L. Johnston, J. Appl. Phys., 22
(1951), 424
- 33 C.R. Houska und E.J. Keplin, J. Sci. Instrum. 41 (1964), 23
- 34 J.P. Holden, J.Sci. Instrum. 41 (1964) 706
- 35 H. Ebel, Z. Ang. Phys. 16 (1964), 490
- 36 C. Politis, Praktische Metallographie 6 (1970), 328
- 37 C. Politis, NL-Patent 6906957 (1969)
USA- " 3619610 (1971)
DBP- " 1773377 (1972)
- 38 G.Dietzel u.C. Politis, Punktschweißgerät für W-WRe-Thermoelemente,
wird veröffentlicht
- 39 C. Politis und H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, Beitrag in KFK-Ext. 6/74-5, 47
- 40 F. Thümmeler, H. Wedemeyer und C. Politis, KFK 1023, (1969)
- 41 P. Korugiannakis und H. Wedemeyer, KFK 1540 (1972)
- 42 F. Thümmeler, G. Brundiers und C. Politis, P 2258 305.7 (1972)
- 43 M. Dietrich, KFK 2098 (1974)
- 44 E.K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York, (1967)
- 45 R. Benz, J. Nucl. Mat. 31 (1969), 93
- 46 J.B. Harness, S.C. Matthews und N. Morton, Brit. J. Appl. Phys. 15
(1964), 963

- 47 A. de Combarieu, P. Costa und J.C. Michel, Compt. Rend. 256
(1963), 5518
- 48 J.L. Routbort, J. Nucl. Mat. 40 (1971), 17
- 49 A. Padel, A. Groff und C.H. de Novion, J. Nucl. Mat. 36 (1970), 297
- 50 W. Fulkerson, T.G. Kollie, S.C. Weaver, J.P. Moore und R.K. Williams,
4th Intern.Conf.Plutonium 1970, Santa Fe, N.Mexico (1970), 374
- 51 G.V. Samsonov, I.F. Pryadko und L.F. Pryadko, A Configurational
Model of Matter, Consul. Bureau N. York (1973)
- 52 H. Tagawa, J. Nucl. Mat. 51 (1974), 78
- 53 R. Benz, G. Balog und B.H. Baca, High Temperature Science, 2 (1970), 221
- 54 Y. Takahashi, M. Murabayashi, Y. Akimoto und T. Mukaib,
J. Nucl. Mat. 38 (1971), 303
- 55 M. Kuznietz, Rare Earths and Actinides, Conf.Durham (1971), 162,
The Inst. of Physics, London and Bristol
- 56 H.L. Whaley, W. Fulkerson und R.A. Potter, J. Nucl. Mat. 31 (1969), 345
- 57 J.O. Scarbrough, H.L. Davis, W. Fulkerson und J.O. Betterton,
Phys. Rev. 176 (1968), 666
- 58 H. Warren und C.E. Price, Can. Met. Quart. 3 (1964), 183
- 59 E.D. Cater, P.W. Gilles und R.J. Thorn, J. Chem. Phys. 35 (1961), 608
- 60 P.D. Shalek, ANL-6330 (1960), 101
- 61 E.F. Westrum jr. und W.G. Lyon, Thermodynamics of Nuclear Materials,
Symp. Vienna 1967, IAEA, Vienna (1968), 239
- 62 E.F. Westrum, R.R. Walters, H.E. Flotow und D.W. Osborn,
J. Chem. Phys. 48 (1968), 155

- 63 P. Chiotti und R.W. White, J. Nucl. Mat. 23 (1967), 37
- 64 H.L. Schick, Thermodynamic Properties of Certain Refractory Compounds, Academic Press, New York, (1966)
- 65 S. Aronson und A. Ingraham, J. Nucl Mat. 24 (1967) ,74
- 66 J. Danan, C.H. de Novion und H. Dallaporta
Solid State Communications, 10 (1972), 775
- 67 W.M. Olson und R.N.R. Mulford, J. Phys.Chem., 69 (1965), 1223
- 68 F. Ono, M. Kanno und T. Mukaibo, J. Nucl. Sci. Technol. 10 (1973), 391
- 69 S. Aronson, E. Cisney und K.A. Gingerich, J. Am. Ceram. Soc., 50
(1967), 248
- 70 F.H. Schneider, A. Naoumidis und H. Nickel, J. Nucl. Mat. 43 (1972), 175
- 71 R. Benz, C.G. Hoffman und G.N. Rupert, High Temp. Sci. 1 (1969), 342
- 72 H. Schneider und E. Nold, Z. Anal. Chem. 260 (1972), 1
- 73 M.A.De Crescente und A.D.Miller, "Carbides in Nuclear Energy", 1, 342,
Mac Millan, London (1964)
- 74 R. Méndez-Peñalosa und R.E. Taylor, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964), 101
- 75 R. Benz und J.D. Farr, J. Nucl Mat. 42 (1972), 217
- 76 C. Politis, J. Nucl. Mat. 39 (1971), 258
- 77 J. Bugl und A.A. Bauer, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964), 425
- 78 R. Benz und M.G. Bowman, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966), 264
- 79 R. Benz und W.B. Hutchinson, J. Nucl. Mat. 36 (1970), 135

- 80 C. Politis, F. Thümmeler und H. Wedemeyer, KFK-885 (1968), sowie
J. Nucl. Mat. 32 (1969), 181
- 81 C. Politis, F. Thümmeler und H. Wedemeyer, J. Nucl. Mat. 38 (1971), 132
- 82 C.P. Kempter und R.O. Elliott, J. Chem. Phys., 30 (1959), 1524
- 83 N.A. Javed, J. Less-Common Metals, 29 (1972), 155
- 84 J. Williams und R.A.J. Sambell, J. Less-Common Metals 1 (1959), 217
- 85 F. Auselin, G. Dean, R. Lorenzelli und R. Pascard, Beitrag in "Carbides
in Nuclear Energy", Vol. 1, 113, MacMillan, London (1964)
- 86 A. Naoumidis, Jül-472-RW, Dissertation TH Aachen (1967)
- 87 M. Katsura, Jül-594-RW (1969)
- 88 P.D. Shalek und G.D. White, Beitrag in:"Carbides in Nuclear Energy"
Vol. 1, 266, MacMillan, London (1964)
- 89 R. Benz und R.L. Stone, High Temp. Sci. 114 (1969), 1
- 90 H.J. Berthold, H.G. Hein und H. Reuter, Ber. Dt. Keram. Ges.
50 (1973), 111
- 91 M.C. Krupka, J. Less-Common Metals, 20 (1970), 135
- 92 R. Juza und H. Gerke, Z. anorg. allg. Chemie, 363 (1968), 245
- 93 E.K. Storms, in Solid State Chemistry, Butterworths Univ.
Park Press, London, Baltimore (1972)
- 94 R. Benz, C.G. Hoffmann und G.N. Rupert, J. Am. Chem. Soc., 89
(1967), 191
- 95 R.S. Street und T.N. Waters, J. Less-Common Metals, 5 (1963), 295

- 96 L.E. Toth, Transition Metal Carbides und Nitrides, Academic Press
New York, London (1971)
- 97 F.I. Ajami und R.K. Mac Crone, J. Less-Common Metals, 38 (1974), 101
- 98 C.R. Houska, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964), 359
- 99 C.W. Le Maistre, Techn. Note CPD 141 (1968)
- 100 O. Kubaschewski und E.L. Evans, Metallurgical Thermochemistry,
Pergamon Press, London und New York, (1958)
- 101 A.L. Giorgi, E.G. Szklarz und T.C. Wallace, Proc. Brit. Ceram. Soc.,
10 (1968), 183
- 102 E. Rudy, AFML - TR - 65 - 2, Teil V (1969)
- 103 P.H. Booker und C.E. Brukl, AFML - TR - 69 - 117, Teil VI (1969)
- 104 M.E. Straumanis und C.A. Faunce, Z. anorg. allg. Chem., 353 (1967), 329
- 105 V.V. Nogteva, I.E. Paukov, P.G. Strelkov und V.S. Filatkina,
Russ. J. Phys. Chem., 43 (1969), 618
- 106 C.F. Lee, M.S. Thesis, University of Minnesota (1969)
- 107 Yu. G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Shveikin und P.V. Gel'd
Teplofizika vysokikh temperatur, 9 (1971), 546
- 108 R.J. Fries und L.A. Wahmann, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967), 475
- 109 J. Šedivý, H. Šichová und H. Vaněčková, Freiburger Forschungshefte,
129 (1968), 95
- 110 I. Křivý und J. Šedivý, Phys. stat. sol. (a), 19 (1973), 259
- 111 H. Nickel, O. Inanc und K. Lücke, Z. Metallkde., 59 (1968), 935
- 112 W. Weber, Dissertation, Technische Universität München (1972)

- 113 W.P.Jantschur, R.A.Andriewskij, I.I.Spiwak, M.A.Fedotow
Neorg.Mat., 5 (1969), 1012
- 114 A.G. Turchanin und V.V. Fesenko, Heat Transfer-Soviet
Research, 5 (1973), 23
- 115 I.N. Danisina, Yu.N. Vilk, R.G. Avarbe und Yu.A. Omeltschenko
T.P. Ryzhkova Zh. prikl. Khim. 3 (1968), 492
- 116 H. Biltz, Z. Physik, 153 (1958), 338
- 117 E. Rudy, Dissertation, Technische Hochschule Wien, (1960)
- 118 C. Politis und G. Brundiers, Beitrag in KFK-Ext. 6/74-2 (1974), 58
- 119 G. Brundiers, Beitrag in KFK-Ext. 6/74-2 (1974), 47
- 120 E.K. Storms und J. Griffin, High Temperature Science, 2 (1973), 291
- 121 H. Schneider und E. Nold, Z. Anal. Chem. 269 (1974), 113
- 122 K. Yvon und E. Parthé, Acta Crystallogr. B26 (1970), 149
- 123 J.L. Martin, A. Rocher, B. Jouffrey und P. Costa, Phil. Mag. 24
(1971), 1355.
- 124 N. Terao, Japan J. appl. Phys. 10 (1971), 248
- 125 C.B. Satterthwaite und I.L. Toepke, Phys. Rev. Lett. 25 (1970), 741
- 126 D. Gerstenberg und P.M. Hall, J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 936
- 127 R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier und J. Gatterer
Monatshefte für Chemie, 102 (1971), 483
- 128 G. Brauer und R. Lesser, Z. Metallk., 50 (1959), 512
- 129 R. Kieffer und P. Ettmayer, 8. Plansee Seminar, Reutte (1974)
- 130 H.K. Richards, Nuclear Technology, 10 (1971), 54

- 131 E.A. Guseva, A.S. Bolgar, V.A. Gorbatyuk und V.V. Fesenko,
in Refractory Carbides (G.V. Samsonov), Consultants Bureau
N. York (1974)
- 132 C.P. Kempter und M.R. Nadler, J. Appl. Phys. 43 (1965), 1739
- 133 R. Benz und G. Balog, High Temp. Sci., 3 (1971), 511
- 134 J.H. Richardson, J.Am.Ceram.Soc., 48 (1965), 497
- 135 B. Kanellakopoulos, Chemiker-Zeitung, 97 (1973), 515
- 136 H.G. Smith und W. Gläser, Phys. Rev. Letters 25 (1970), 1611