

## Nitrid- und Karbonitridsysteme bei hohem Stickstoffdruck

Von P. Ettmayer und R. Kieffer, Wien

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

(Eigenschaften der Nitride und Karbonitride der Übergangsmetalle; Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoff von hohem Druck und bei hohen Temperaturen; Konstruktion von Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven für Drucke von 300 — 1000 at und Temperaturen zwischen 1500 und 2500° C; Diskussion einiger ternärer und binärer Nitridsysteme.)

(Properties of transition metal nitrides and carbonitrides; stability of carbides at high temperatures and high nitrogen pressure; the construction of modern autoclaves (nitrogen pressure max. 300 — 1000 atm and temperatures between 1500 and 2500 °C); discussion of ternary and binary nitride systems.)

(Caractéristiques des nitrures et carbonitrides des métaux de transition; stabilité de carbures aux températures élevées et sous des pressions d'azote élevées; construction des autoclaves modernes (pression maximale d'azote 300 — 1000 at et température entre 1500 et 2500° C); discussion des systèmes des nitrures ternaires et binaires.)

Die Nitride der Übergangsmetalle sind in vielen Eigenschaften den entsprechenden Karbiden verwandt. Sie zeigen wie diese metallähnlichen Charakter und zeichnen sich durch hohe Härte, gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit und Metallglanz aus (Tabelle 1). Die Schmelzpunkte der Nitride liegen, sofern sie sich nicht schon unterhalb des Schmelzpunkts zersetzen, in der Regel sehr hoch. Der Gitteraufbau der Übergangsmetallnitride ist sehr ähnlich dem der entsprechenden Karbide, weitgehende Mischbarkeit im festen Zustand wird häufig beobachtet (Tabelle 2), (1).

Die Nitride haben im Vergleich zu den Hartstoffkarbiden technisch weit weniger Beachtung gefunden, da ihre präparative Darstellung in vieler Hinsicht schwieriger und aufwendiger ist. Außerdem sind Nitride als Verbindungen eines Metalls mit einer unter Normalbedingungen gasförmigen Komponente weit weniger stabil gegen Vakuum und hohe Temperaturen als die Karbide.

Zur präparativen Darstellung der Nitride geht man meist von den reinen Metallen aus, die man mit Stickstoff oder Ammoniak zu Nitriden umsetzt. Sauerstoff

Tabelle 1

Eigenschaften einiger Karbide und Nitride der Übergangsmetalle  
(nach R. Kieffer und F. Benesovsky)

4 a	5 a	6 a	4 a	5 a	6 a
TiC □	VC □	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sub>10</sub>	TiN □	VN □	CrN □
Fp 3160	2830	1895 z.	Fp 2950	2050	1083 z.
R 68	60		R 11,1	86	nb.
H 3200	2950	2280	H 2450	+ 9 ?	1800
ZrC □	NbC □	Mo <sub>2</sub> C ⊕	ZrN □	NbN □	Mo <sub>2</sub> N □
Fp 3530	3500	2400 z.	Fp 2980	2300 z.	900 zers.
R 42	35	133	R 13,6	~ 200	
H 2560	2400	1950	H 1990	+ 8	1700
HfC □	TaC □	WC ⊕	HfN □	TaN ⊕ □	W <sub>2</sub> N □
Fp 3890	3780	2600 z.	Fp 2700	3090	zers.
R 37	25	22	R < 26	135	
H 2700	1790	2080	H > 2000	3240	

□ = kubisch flächenzentriert

⊕ = hexagonal

Fp = Schmelzpunkt °C

R = spez. elektr. Widerstand Mikroohm · cm

H = Härte (Mikrohärte kg/mm<sup>2</sup>, bzw. Mohs-Härtezahl)

JAN 28 1971

Tabelle 2

Mischbarkeit von Nitriden und Karbiden der Übergangsmetalle der 4A und 5A-Gruppe des Periodensystems

(nach R. Kieffer und F. Benesovsky)

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

- = vollkommene Mischbarkeit
- = keine oder sehr beschränkte Mischbarkeit
- = noch nicht untersuchtes System, vollkommene Mischbarkeit wahrscheinlich
- = noch nicht untersuchtes System, beschränkte Mischbarkeit wahrscheinlich
- = Mischkristallbildung auf Seite der kubischen Phase
- = noch nicht untersuchtes System, Mischkristallbildung auf Seite der kubischen Phase wahrscheinlich

als Verunreinigung kann nachträglich aus den Nitriden kaum mehr entfernt werden, während sich Sauerstoff aus den Karbiden durch Vakuumbehandlung bei hohen Temperaturen weitgehend als CO abbauen läßt.

Eine interessante präparative Variante zur Herstellung von Nitriden, sogar von ultrafeinen Nitriden, stellt nach Neuschwander (2) die Methode der CIBA dar, durch die in der Plasmakanone Nitride und Karbide durch Reaktion von Metallhalogeniden mit Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen hergestellt werden können. Diese Nitride zeichnen sich durch submikroskopische Feinheit der einzelnen Partikel aus, die aus diesem Grund für Anwendungen in dispersionsverfestigten Werkstoffen interessant werden.

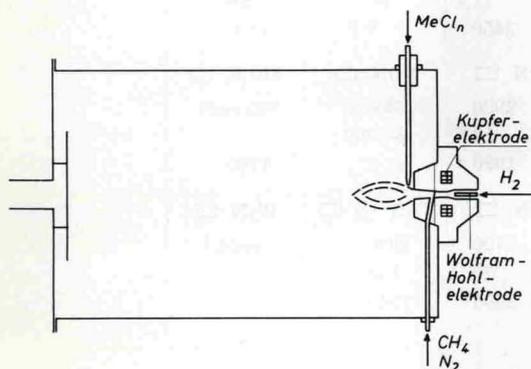


Abb. 1

Schematische Darstellung der Apparatur der CIBA zur Darstellung von ultrafeinen Nitriden (Karbiden) mit Hilfe eines Plasmabrenners (nach E. Neuschwander)

In Abb. 1 ist die Apparatur der Ciba im Schema abgebildet.

Manche Nitride der Übergangsmetalle zeichnen sich neben ihrer Härte auch durch ihre Färbung aus. Bekannt ist die goldgelbe Farbe der Nitride des Titans, Zirkoniums und Hafniums. Wenn es gelingt, diese Nitride mit einem geeigneten Bindemetall zu hartmetallähnlichen Formkörpern zu sintern – und dies ist grundsätzlich möglich und auch schon durchgeführt – so ist ein beträchtliches Interesse der Schmuckindustrie oder beispielsweise der Uhrenindustrie an diesen kratzfesten goldfarbigen Werkstoffen zu erwarten. Die Farbe des reinen goldfarbigen Titanitrids läßt sich durch Zulegieren von isotypen Karbiden oder Nitriden variieren. Die Karbonitride des Titans  $Ti(C_xN_{1-x})$  zeigen eine Farbvertiefung von goldgelb für  $x = 0$ , über rotgold bei  $x = 0,05 - 0,10$ , über bronzefarben bei  $x = 0,10 - 0,15$ , bis bei  $x = 0,25$  das Pulver eine metallisch violett-graue Färbung annimmt. Unter dem Namen „Hochofenwürfel“ ist das Titankarbonitrid – meist der Zusammensetzung  $1 TiC \cdot 3 TiN$  – dem Eisenhüttenmann ein alter Bekannter.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Eignung von Nitriden als Hartstoffkomponente in

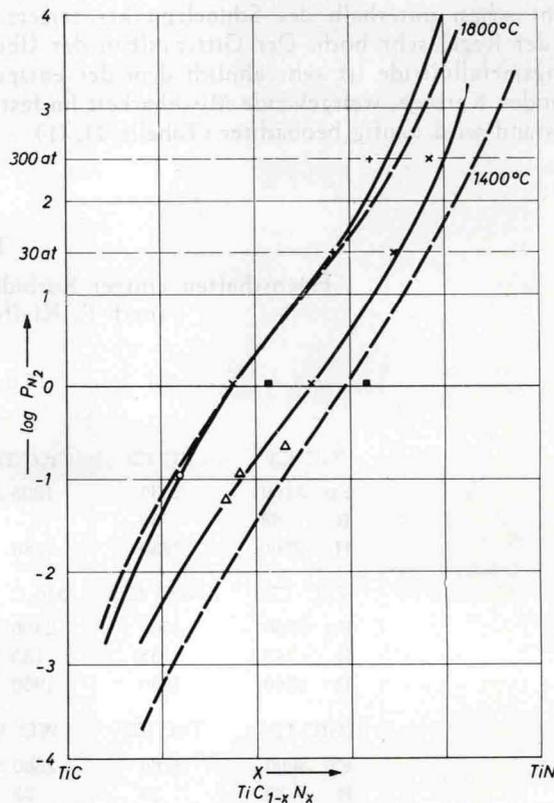


Abb. 2

Reaktion von Titankarbid mit Stickstoff. Zusammensetzung der Titankarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. x = eigene Werte 1400 °C, + = eigene Werte 1800 °C, Δ = Zelikman und Gorowitz 1500 °C, O = Zelikman und Gorowitz 1800 °C, ■ = Portnoi und Levinskii 1800 °C bzw. 1400 °C, --- = berechnet für reguläre feste Lösung mit  $\epsilon = -8 \text{ kcal}$