

Über die Beständigkeit von Übergangsmetallcarbiden gegen Stickstoff bis zu 300 at

Von

R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer und M. Freudhofmeier

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

und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1969)

Die Beständigkeit der Carbide: TiC, ZrC, HfC, VC_{1-x} , NbC, TaC, Cr_3C_2 , Mo_2C und WC gegen Stickstoff von Normaldruck, 30 at und 300 at bei Temperaturen von 1100° C, 1400° C, 1700° C und 1800° C wurde untersucht.

Die Carbide der IV a-Gruppe reagieren im obigen Temperaturbereich und vermutlich noch weit darüber hinaus unter Carbonitridbildung. Vergleichsweise zeichnen sich die Monocarbide der Va-Metalle (mit Ausnahme von VC_{1-x}) durch wesentlich größere Stabilität gegen N_2 aus. Tantalcarbide erwies sich bei allen Versuchsbedingungen als vollkommen inert gegen N_2 . Von den untersuchten Carbiden der VI a-Gruppe (Cr_3C_2 , Mo_2C , WC) zeigte nur WC eine mit TaC vergleichbare Stabilität gegen N_2 . Cr_3C_2 setzt sich mit N_2 bei 1450° C und 270 at zu der früher beschriebenen Phase $Cr_3(C,N)_2$ um. Eine bemerkenswerte Reaktion mit N_2 (1100° C, 30 at und 1450° C, 270 at) zeigt Mo_2C , wobei eine dem WC strukturell ähnliche $Mo(C,N)$ -Phase entsteht.

Stability of Transition Metal Carbides against N_2 up to 300 Atm

The stability of the following transition element carbides TiC, ZrC, HfC, VC_{1-x} , NbC, TaC, Cr_3C_2 , Mo_2C , WC against nitrogen (1—300 at) at temperatures 1100—1800° C has been investigated.

The carbides of IV a group metals react with nitrogen within the above mentioned temperature range and very likely even at higher temperature forming carbonitrides. The monocarbides of the Va metal group with exception of the vanadium carbide VC_{1-x} are much more stable as compared with the IV a metal carbides. Tantalum carbide withstands any attack of nitrogen under the above mentioned conditions. A similar behavior has been observed for WC. Cr_3C_2 reacts with nitrogen at 1450° C and 270 at forming a ternary compound $Cr_3(C,N)_2$ already previously reported. Likewise a reaction takes place between

Mo_2C and N_2 (1100° C, 30 at; 1450° C, 270 at) a ternary phase $\text{Mo}(\text{C}, \text{N})$ being formed. The latter seems to be structurally related to WC.

1. Einleitung

Es gibt nur verhältnismäßig wenige Arbeiten, die sich mit der Beständigkeit von Übergangsmetallcarbiden gegen Gase — insbesondere Stickstoff — auseinandersetzen, ein Problem, das jeweils aus der Kenntnis der entsprechenden Dreistoffe: Übergangsmetall—Kohlenstoff—Stickstoff zu betrachten ist. Außerdem beschränken sich diese Untersuchungen fast stets auf die Aufklärung der Phasengleichgewichte bei Stickstoffdrucken von 1 at oder weniger. *Boosz*¹ berechnete z. B. die thermodynamischen Daten bei der quantitativen Umsetzung von Carbiden (TiC , ZrC , TaC und Cr_3C_2) mit Stickstoff zu Nitriden und freiem Kohlenstoff, ohne Berücksichtigung einer allfälligen Carbonitridbildung, während *Zelikman et. al.*^{2, 3} das Verhalten von TiC unter Stickstoff (45, 90, 200 und 760 Torr bei 1200—2000° C) untersuchten und hierbei die temperatur- und druckabhängige Carbonitridbildung verfolgten.

In zwei neueren Arbeiten beschäftigten sich *Portnoi* und *Levinskii*^{4, 5} mit dem Problem der Stabilität von Übergangsmetallcarbiden gegen Stickstoff und konnten feststellen, daß NbC und TaC unterhalb 1400° C gegen Stickstoff von Atmosphärendruck bemerkenswert stabil sind. TaC — HfC -Mischkristalle (4 : 1) sollen sogar bis gegen 2000° C stickstoffresistent sein⁶. Untersuchungen über die thermodynamischen Eigenschaften fester Lösungen im System TiC/TiN stammen von *Grievesson*⁷, der mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen mit Gasen eine leichte Abweichung vom idealen Verhalten feststellt.

Soweit uns die Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der IVa-, Va- und VIa-Gruppe des Periodensystems bekannt sind^{8, 9}, zeigen alle mehr oder minder ausgedehnte Carbide—Nitrid-Mischkristallbereiche im Gleichgewicht mit Kohlenstoff und Stickstoff. Die Monocarbide der Elemente

¹ J. H. Boosz, Metall **10**, 130 (1956).

² A. N. Zelikman, S. S. Loseva und N. J. Tsetlina, Tsvetnye Metally **20**, Nr. 4, 41 (1947).

³ A. N. Zelikman und N. N. Gorowitz, J. Prikl. Khim. **23**, 689 (1950).

⁴ K. I. Portnoi und Yu. V. Levinskii, J. Prikl. Khim. **27**, 2627 (1963).

⁵ K. I. Portnoi und Yu. V. Levinskii, Issled. Splavov Tsvetn. Metal. Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. **4**, 279 (1963).

⁶ P. Adams, M. I. Copeland und D. K. Deardorff, U.S. Bur. Mines, Rep. Invest. (1968), Nr. 7137.

⁷ P. Grievesson, Proc. Brit. Ceramic Soc. **8**, 137 (1967).

⁸ P. Duwez und F. Odell, J. Electrochem. Soc. **97**, 299 (1931).

⁹ R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, 1963.

Ti, Zr und Hf sind mit den isotypen Mononitriden voll mischbar^{8, 10, 11}. Arbeiten über Carbidge—Nitrid-Mischreihen der IVa-Metalle stammen von *Duwez* und *Odell*⁸ und in neuerer Zeit von *Nowotny*, *Benesovsky* und *Rudy*¹⁶. Auch das Mononitrid des Vanadins ist mit dem isotypen Vanadincarbid VC_{1-x} voll mischbar¹². *Brauer* und *Lesser*¹³ konnten im System NbC—NbN Mischbarkeit zwischen dem isotypen Monocarbidge und Mononitrid feststellen, während das hexagonale NbN_{1-x} durch einen Zweiphasenbereich von der kubischen Carbonitridphase getrennt ist. Es wird allerdings gelegentlich die Meinung geäußert¹⁴, wonach das kubische NbN durch etwas Sauerstoff stabilisiert sei. Im System Ta—C—N¹⁵ besteht keine Isotopie zwischen TaC und TaN, doch erstreckt sich der Bereich der kubischen festen Lösung von TaC bis etwa $Ta(C_{0,5}N_{0,5})$.

Chrommononitrid löst praktisch kein Chromcarbidge¹⁶, das analoge Chrommonocarbidge ist nicht existent. Allerdings läßt sich z. B. der kubische $(V_{0,4}Cr_{0,6})C_{1-x}$ -Mischkristall als VC-stabilisiertes kubisches „CrC“ aufzufassen¹⁷. Von den Chromcarbidge ist $Cr_{23}C_6$ bis zu seiner peritektischen Schmelztemperatur (1540° C) gegen Stickstoff von Atmosphärendruck nicht beständig, sondern setzt sich damit zu einer Phase $Cr_2(C,N)$ um, die als Mischkristall zwischen Cr_2N und einem hypothetischen Cr_2C aufzufassen ist. Cr_7C_3 ist oberhalb 1300° C gegen Stickstoff von Atmosphärendruck beständig, bei 1100° C setzt sich Cr_7C_3 mit Stickstoff zu $Cr_2(C,N)$ und Cr_3C_2 um. Cr_3C_2 reagiert im Temperaturbereich 1100—1600° C mit Stickstoff auch von 30 at nicht, während Cr_7C_3 unter diesen Bedingungen mit Stickstoff zu einer ternären Phase $Cr_3(C,N)_2$ und $Cr_2(C,N)$ reagiert^{16, 18, 19}. Die Kristallstruktur der ternären Carbonitridphase konnte vollständig aufgeklärt werden, es besteht Isotypie mit VCr_2C_2 ¹⁹.

Über die Carbonitridsysteme Mo—C—N und W—C—N ist kaum etwas bekannt, nach derzeit laufenden Untersuchungen²⁰ dürfte im System Mo—C—N ein ausgedehnter Mischkristallbereich, ausgehend von Mo_2C bis etwa $Mo_2(C_{0,4}N_{0,6})$ existieren.

Insbesondere die von *Kieffer*, *Ettmayer* und *Dubsky*^{16, 18} festgestellte Reaktion von Chromcarbidge Cr_7C_3 mit Stickstoff bei 30 at¹⁹ zu $Cr_3(C,N)_2$ gab Anlaß, die Stabilität von Übergangsmetallcarbidge bei höheren Stickstoffdrucken zu verfolgen. Neu entwickelte Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven²¹ gestatten, Temperaturen bis ca. 2500° C und Drucke bis zu 2000 at anzuwenden, wenn auch für die vorliegende,

¹⁰ *H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. 91, 348 (1960).*

¹¹ *I. N. Danisina, I. N. Vil'k, R. G. Avarbe und J. A. Omeltschenko, J. Prikl. Khim. 3, 492 (1968).*

¹² *G. Brauer und W. D. Schnell, J. Less common metals 7, 23 (1964).*

¹³ *G. Brauer und R. Lesser, Z. Metallk. 50, 487 (1959).*

¹⁴ *N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, 208 (1954).*

¹⁵ *G. Brauer und R. Lesser, Z. Metallk. 50, 512 (1959).*

¹⁶ *R. Kieffer, P. Ettmayer und Th. Dubsky, Z. Metallk. 58, 560 (1967).*

¹⁷ *H. Rassaerts, R. Kieffer und H. Nowotny, Mh. Chem. 96, 1536 (1965).*

¹⁸ *P. Ettmayer, Mh. Chem. 97, 1248 (1966).*

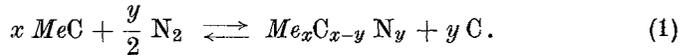
¹⁹ *P. Ettmayer, G. Vinek und H. Rassaerts, Mh. Chem. 97, 1258 (1966).*

²⁰ *P. Ettmayer, in Vorbereitung.*

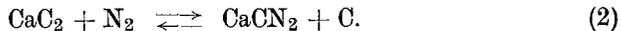
²¹ *P. Ettmayer, R. Kieffer und H. Priemer, Metall 23, 307 (1969).*

orientierende Arbeit nur Maximaldrucke von 300 at und Temperaturen von 1100—1800° C angewendet wurden.

Von einigen Übergangsmetallcarbiden ist bekannt, daß sie unter Einwirkung von Stickstoff unter Carbonitridbildung nach Gl. (1) freien Graphit bilden.



Dies ist formal, ohne auf die Natur der Reaktionsschritte einzugehen, vergleichbar mit der klassischen Herstellung von Calciumcyanamid aus grobkörnigem oder pulverförmigem Calciumcarbid unter Stickstoffeinwirkung nach der Gl. (2)

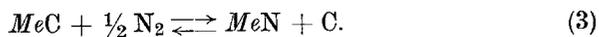


Während jedoch die Kalkstickstoff-Reaktion unter Bildung einer neuen Verbindung abläuft, wird bei den metallischen Übergangsmetallcarbiden mit ihren typischen Einlagerungsstrukturen eine Platzwechselreaktion beobachtet, die zu Carbonitriden führt, deren Zusammensetzung je nach Versuchsbedingungen verschieden ist.

2. Thermodynamische Berechnungen

Auf Grund der Tab. 1 läßt sich eine rohe thermodynamische Abschätzung für die Reaktionen Übergangsmetallcarbid—Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drucken durchführen, wenn man zunächst die Mischphasenbildung (Carbonitridbildung) außer acht läßt. Da die Bildungswärmen der Nitride der zu untersuchenden Elemente durchwegs tiefer (negativer) liegen als jene der entsprechenden Carbide, kann erwartet werden, daß die Nitridierung bei tiefen Temperaturen allgemein begünstigt ist. Im Fall der Bildung von Mischphasen (Carbonitrid) ist das Gleichgewicht durch die Koexistenz des Metallcarbonitrids mit Kohlenstoff und Stickstoff durch eine bestimmte Temperatur und den Stickstoffdruck gegeben, wobei der Stickstoffgehalt in der Carbonitridphase mit zunehmendem Druck größer erwartet werden kann, mit steigender Temperatur aber kleiner werden soll.

Als Grundlage für die thermodynamischen Berechnungen der Gleichgewichtslage kann in erster Näherung wie bei Boosz¹ folgende einfache Reaktionsgleichung (3) herangezogen werden:



Reaktionsgl. (3) geht ferner von der Annahme aus, daß die Stöchiometrie während der Umsetzung gleich bleibt, was im Fall von $\text{VC}_{1-x}/\text{VN}$ wegen des unterstöchiometrischen VC_{1-x} sicher nicht gegeben und auch

Tabelle 1. Thermodynamische Daten einiger Nitride und Carbide^{22, 23}

	Bildungsenthalpie — ΔH_{298} (cal/mol)	Standardentropie S_{298} (cal/mol · grad)	Molwärme c_{p298} (cal/mol · grad)
	TiC	43 850	5,80
	TiN	79 400	7,20
IV a- Metalle	ZrC	44 120	8,51
	ZrN	87 200	9,29
	HfC	55 000	9,85
	HfN	88 200	10,70
	VC	28 000	6,76
	VN	41 350	9,00
V a- Metalle	NbC	33 600	8,70
	NbN	56 500	10,50
	TaC	38 480	10,10
	TaN	59 990	12,40
	Cr ₃ C ₂	21 000	20,40
	CrN	28 900	8,00
VI a- Metalle	Mo ₂ C	4 200	19,78
	Mo ₂ N	16 600	20,90
	WC*	8 400	9,50

* Für die wenig stabilen Wolframnitride gibt es derzeit keine thermodynamischen Daten.

beim System Nb—C—N wegen der möglichen Bildung von überstöchiometrischem NbN_{1+x} bei hohem Stickstoffdruck²⁴ zweifelhaft ist. Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG^T der Reaktion (3), die sich an Hand von Tab. 1 leicht berechnen läßt, gestattet nach dem bekannten Zusammenhang [Gl. (4)] zwischen Freier Reaktionsenthalpie ΔG^T und der Massenwirkungskonstanten K_p die Abschätzung der wahrscheinlichen Gleichgewichtslage:

$$\Delta G^T = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{a_{MeN}}{a_{MeC}} + \frac{1}{2} RT \ln p_{N_2}. \quad (4)$$

In Gl. (4) ist ein Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgleichgewichtsdruck p_{N_2} , der absol. Temperatur T und den Aktivitäten a_{MeN}

²² H. J. Schick, Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, Academic Press, New York-London 1966.

²³ Landolt-Börnstein: Handbuch, Bd. 4, Kalorische Zustandsgrößen, Springer Verlag, 1961.

²⁴ G. Brauer und H. Kirner, Z. anorg. allgem. Chem. 328, 44 (1964).

und a_{MeC} von MeN und MeC im Mischkristall hergestellt. Die Aktivität des bei der Reaktion frei werdenden Kohlenstoffs bleibt stets konstant und ist definitionsmäßig stets gleich 1. Die Aktivitäten a_{MeN} und a_{MeC} sind nur im Falle idealer Lösungen gleich dem Molenbruch x_{MeN} bzw. x_{MeC} der Verbindungen MeN bzw. MeC .

Ideale feste Lösungen werden allerdings selten beobachtet. Beispielsweise beschreibt *Leitnaker*²⁵ ideales Verhalten in festen Lösungen UC/UN, während *Naoumidis* und *Stöcker*²⁶ erhebliche Abweichungen von der Idealität fanden. *Zelikman* et al.³ und neuerdings *Portnoi* et al.^{4, 5} deuteten ihre experimentellen Ergebnisse ebenfalls mit der Annahme idealer fester Lösungen TiC/TiN.

Häufig werden Systeme mit metallähnlichen Carbiden und Nitriden durch die reguläre Lösung nach *Hildebrand* gut beschrieben. Für diesen Fall berechnet sich die Aktivität des Reaktionspartner MeC im Mischkristall durch Gl. (5):

$$RT \ln a_{MeC} = RT \ln x_{MeC} + \varepsilon (1 - x_{MeC})^2 \quad (5)$$

und analog für MeN nach Gl. (6):

$$RT \ln a_{MeN} = RT \ln x_{MeN} + \varepsilon (1 - x_{MeN})^2, \quad (6)$$

wenn unter ε die Wechselwirkungsenergie verstanden wird. Dabei deuten Wechselwirkungsenergien mit positivem Vorzeichen eine Entmischungstendenz des Carbid—Nitridpaares an, solche mit negativem Vorzeichen verstärkte Mischungstendenz.

In Abb. 1 (S. 73) werden die für das System TiC/TiN unter der Annahme einer regulären festen Lösung mit einem Wechselwirkungsparameter $\varepsilon = -8000$ cal berechneten Stickstoff-Gleichgewichtsdrucke mit den hier gewonnenen sowie mit Literaturwerten^{3, 4} verglichen.

Bei 1800° C stimmt der damit berechnete Kurvenverlauf mit den experimentellen Werten gut überein. Bei 1400° C ist die Übereinstimmung weniger gut. Für die Systeme ZrC/ZrN und HfC/HfN ist auf der gleichen Basis keine Übereinstimmung zu erzielen. Vor allem fällt auf, daß die durch die Temperatur bedingte Verschiebung der Kurven stets geringer ist, als sie nach der Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie zu erwarten wäre.

3. Versuchsergebnisse

Für die Nitridierung wurden technisch reine Carbide aus der Hartmetallindustrie verwendet. Ihre Analyse geht aus Tab. 2 hervor:

²⁵ J. M. *Leitnaker*, Thermodynamics of Nuclear Materials IAEA, Wien 1968, S. 317.

²⁶ A. *Naoumidis* und H. J. *Stöcker*, Thermodynamics of Nuclear Materials IAEA, Wien 1968, S. 287.

Tabelle 2. Analysen der Ausgangssubstanzen

Carbid (übliche Formulierung)	C _{theor.} Gew%	C _{ges.} Gew%	C _{frei} Gew%	N ₂ ppm	O ₂ ppm
TiC	20,05	20,03	0,30	1500	2000
ZrC	11,64	11,40	0,45	3600	2500
HfC	6,30	6,15	—	1000	3000
VC	19,18	18,10	1,06	7800	500
NbC	11,45	11,21	0,06	2100	400
TaC	6,23	6,20	0,05	1000	250
Cr ₃ C ₂	13,33	13,12	n. b.	1700	200
Mo ₂ C	5,89	5,58	0,15	—	400
WC	6,13	6,15	0,08	—	200

Die Ausgangscarbide sind durchwegs etwas unterstöchiometrisch und enthalten, wie üblich, einige Zehntel Prozent Sauerstoff und Stickstoff, Verunreinigungen, die in dieser Höhe das Nitridierungsbild nicht beeinträchtigen dürften. Bei den gewählten Nitridierungsbedingungen (s. Tab. 4—6) findet meist eine schwache Unterkühlung durch innere Desoxidation unter CO-Bildung statt. Durch Vermahlung der nitridierten Produkte, Nachsetzen einiger Zehntel Prozent Flammruß und nochmaliges Nitridieren kann der geringe Kohlenstoffverlust (wenn nötig) ausgeglichen werden. Diese Homogenisierung durch Vermahlung nach einer Nitridierung muß zu einer besseren Gleichgewichtseinstellung durchgeführt werden, da die diffusionsträgen Carbonitridschichten und der freigesetzte Graphit diffusions- und gleichgewichtshemmend wirken.

Zur praktischen Versuchsdurchführung wurden die Carbidpulver ohne Zusatz von Preßhilfe in Pillenform gepreßt (Preßdruck ca. 400 kp/cm²). Als Nitridierungsmittel wurde Stickstoff der Fa. Aga, Wien, mit einer vom Werk angegebenen Reinheit von 99,9% verwendet, der noch nachgereinigt wurde.

Die Grünlinge wurden in die Autoklaven auf Graphitunterlagen eingesetzt (Zustellung mit Kohleheizrohr, Anordnung für 30 und 300 at). Über den Aufbau der verschiedenen verwendeten Autoklaven wurde an anderer Stelle²¹ eingehend berichtet. Für die Nitridierung bei Normaldruck wurde ein *Tammannofen* verwendet.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt der Carbide und Carbonitride wurde im Ströhlein-Apparat, der freie Kohlenstoff nach *Touchey* und *Remound*²⁷ bestimmt. Zur Ermittlung des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes diente das Gerät zur Vakuum-Heißextraktion „Exhalograph“²⁸ der Fa. Balzers, Liechtenstein, bei den schlecht entgasbaren, stabilen Carbonitriden der IVa- und Va-Metalle wurde ein variiertes *Kjeldahlverfahren* nach *Turovtseva* und *Kunin*²⁸ zur Stickstoffbestimmung herangezogen.

Ausgangssubstanzen und Versuchsprodukte wurden einer röntgenographischen Kontrolle unterzogen. Zur Präzisionsbestimmung der Gitterparameter wurde ein registrierendes Röntgendiffraktometer PW 1050 der

²⁷ W. O. *Touchey* und I. C. *Remound*, *Analyt. Chem.* **20**, 202 (1948).

²⁸ Z. M. *Turovtseva* und L. L. *Kunin*, *Analyses of Gases in Metals*, Consultants Bureau Enterprises, 1959, S. 33—36.

Fa. Philips verwendet. Die Justierung des Goniometers wurde von Zeit zu Zeit mit einem Präparat hochreinen Siliziums überprüft (CuK α -Strahlung).

a) *Reaktion von IVa-Metallcarbiden mit Stickstoff*

Allgemeines:

Die geringen Unterschiede in den Gitterparametern der Carbide und Nitride der IVa-Gruppe lassen eine vollkommene Mischkristallbildung der Nitride mit den entsprechenden isotypen Carbiden erwarten.

Tabelle 3. Gitterparameter der Nitride und Carbide der IVa-Gruppe (B 1-Typ)

Gitterparameter, (Å)	
TiC	4,325 *
TiN	4,230
ZrC	4,693 *
ZrN	4,560
HfC	4,633 *
HfN	4,510

* neu vermessen.

Während die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen Titancarbid und Titanitrid schon lange bekannt ist^{8, 29}, konnten die Verhältnisse im System HfC/HfN erst in letzter Zeit von *Nowotny*, *Benesovsky* und *Rudy*¹⁰ geklärt werden. Derartige Untersuchungen bereiten insofern Schwierigkeiten, als — genügende Reaktionsgeschwindigkeit vorausgesetzt — bei niedrigen Temperaturen das Nitrid, bei hohen Temperaturen das Carbid thermodynamisch bevorzugt ist.

Reaktion von Titancarbid mit Stickstoff

Zelikman, *Loseva* und *Tsellina*² untersuchten die Reaktion von Titancarbid mit Stickstoff (1 at) zwischen 1200° C und 2000° C bei 3—9 Stdn. Reaktionsdauer. Nach diesen Versuchen zeigte sich eine mit steigender Temperatur wachsende Stickstoffaufnahme unter Mischkristallbildung, was — Gleichgewicht vorausgesetzt — einer thermodynamischen Überlegung widerspricht. In der Folge erkannten *Zelikman* und *Gorowitz*³, daß durch einmaliges Einsetzen der Ausgangsstoffe kein Gleichgewicht erreicht werden kann. Selbst nach wiederholtem Zerkleinern der teilweise abreagierten Produkte zeigt sich, daß bei Temperaturen unterhalb 1500° C eine Gleichgewichtseinstellung nur sehr schwierig oder überhaupt nicht zu erreichen ist.

In Tab. 4 sind unsere Versuchsergebnisse bei Stickstoffdrucken von 1, 30 und 300 at und Temperaturen von 1400 bis 1800° C zusammengefaßt.

²⁹ *C. Agte* und *K. Moers*, Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 233 (1931).

Tabelle 4. Reaktion von Titancarbid mit Stickstoff

Nr.	N ₂ at	Temp., °C	Reaktions- zeit, Stdn.	C _{ges}	C _{frei} Gew. %	N ₂	Gitter- parameter, Å	TiC/TiN im Mischkristall	
								Analyse	in Mol% röntgenogr.
TiC	—	—	—	20,03	0,30	0,15	4,325	99/01	—
	1	1400	36,5	18,90	7,82	9,00	4,275	60/40*	47/53
	30	1400	37,0	17,15	11,95	14,20	4,260	30/70	31/69
	300	1400	2,0	16,90	13,40	15,95	4,252	20/80	23/77
	1	1800	8,0	18,65	6,65	7,44	4,291	64/36	64/36
	30	1800	8,0	18,20	9,30	11,00	4,271	48/62	43/57
	300	1800	2,0	17,20	11,85	14,20	4,262	31/69	36/64

* Probe inhomogen.

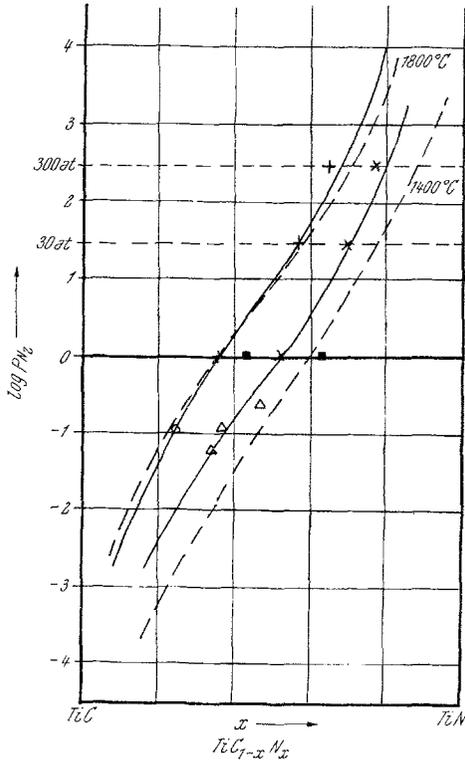


Abb. 1. Reaktion von Titancarbid mit Stickstoff. Zusammensetzung der Titancarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. × Eigene Werte 1400° C, + eigene Werte 1800° C, Δ Zelikman und Gorowitz, 1500° C, ○ Zelikman und Gorowitz, 1800° C, ■ Portnoi und Levinskii, 1800° C bzw. 1400° C, — — — berechnet für reguläre feste Lösung mit $\epsilon = -8$ kcal

Bei 1400° C und 1800° C ist offenbar eine vollkommene, dem Gleichgewicht entsprechende Umsetzung des Titancarbid mit Stickstoff eingetreten. Die aus der chemischen Analyse berechnete Mischkristall-Zusammensetzung stimmt mit der röntgenographisch ermittelten gut überein.

Die Reaktion bei 30 bzw. 300 at Stickstoff führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage in Richtung auf die stickstoffreiche Seite. Andererseits findet man, daß mit steigender Temperatur bei konstantem Stickstoffdruck die Mischkristall-Zusammensetzung in Richtung auf die Carbidgeite verschoben wird.

In Abb. 1 sind die Versuchsergebnisse zusammen mit den Daten anderer Autoren dargestellt und mit den thermodynamisch berechneten Werten verglichen. Aus Tab. 4 sieht man übrigens auch, daß der aufgenommene Stickstoff etwa dem Gehalt an freiem Kohlenstoff entspricht.

Vorliegende Ergebnisse stehen auch in Einklang mit den Angaben von Münster und Ruppert³⁰, wonach bei der technischen Herstellung von Titancarbid (über 2000° C) in Gegenwart von Stickstoff nur ein geringer Stickstoffeinbau in das Carbid zu erwarten ist.

Reaktion von Zirkoniumcarbid mit Stickstoff

Lorenz und Woolcock³¹ konnten beim Erhitzen von ZrC unter Stickstoff bei Temperaturen zwischen 1300 und 1800° C keine Stickstoffaufnahme feststellen; Moers³² findet jedoch ebenso wie Duwez und Odell⁸ eine Reaktion von Zirkoniumcarbid mit Stickstoff bei 2500° C (Normaldruck). Die Röntgenaufnahmen dieser Produkte waren durch unscharfe Linien charakterisiert.

Die verzögerte Reaktion des reinen Carbids mit Stickstoff — durch Bildung einer diffusionshemmenden Carbonitridschicht auf den Carbidteilchen sowie durch den ausgeschiedenen Graphit — tritt beim Zirkoniumcarbid in noch viel stärkerem Maße auf. Zur geringeren Diffusionsgeschwindigkeit kommt noch die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit von Zirkoniumcarbid mit Stickstoff im Bereich niedriger Temperaturen.

Die Röntgenaufnahmen der bei 1400° C behandelten Proben lassen beim Zirkoniumcarbid noch stärker ausgeprägte Diffusionszonen als bei den Versuchen mit Titancarbid erkennen. Dementsprechend ist eine Gleichgewichtseinstellung bei 1400—1700° C noch schwieriger zu erreichen.

Zirkoniumcarbid scheint jedenfalls vergleichsweise zu Titancarbid noch bei höheren Temperaturen mit Stickstoff zu reagieren. Es tritt nämlich beim Erhitzen von Carbid—Nitrid-Mischungen in Stickstoffatmosphäre selbst bei 2500° C noch eine Reaktion von Zirkoniumcarbid mit Stickstoff ein⁸.

³⁰ A. Münster und W. Ruppert, Z. Elektrochem. **57**, 588 (1953).

³¹ R. Lorenz und I. Woolcock, Z. anorg. Chem. **176**, 297 (1928).

³² K. Moers, Z. anorg. Chem. **198**, 262 (1931).

Die bei 1800° C nitrierten Proben sind nahezu homogen und daher wahrscheinlich im Gleichgewicht. In Abb. 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

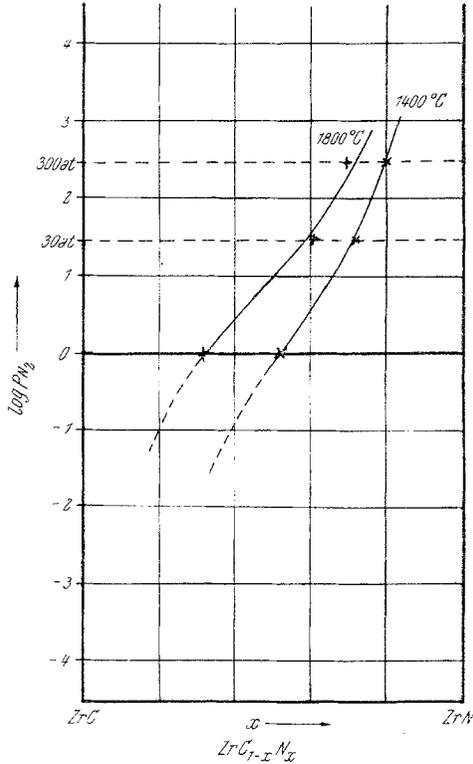


Abb. 2. Reaktion von Zirkoniumcarbide mit Stickstoff. Zusammensetzung der Zirkoniumcarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. $\times 1400^\circ C, + 1800^\circ C$

Tabelle 5. Reaktion von Zirkoniumcarbide mit Stickstoff

Nr.	N ₂ at	Temp. °C	Reaktions- zeit, Stdn.	C _{ges}	C _{frei} , Gew %.	N ₂	Gitter- parameter, Å	ZrC/ZrN im Mischkristall in Mol % Analyse
ZrC	—	—	—	11,40	0,45	0,36	4,693	97/3
7	1	1400	36,5	10,60	5,60	6,60	4,638	48/52
8	30	1400	37,0	10,50	7,60	8,80	4,609	28/72
9	300	1400	2,0	10,40	8,40	9,75	3,598	20/80
10	1	1800	8,0	11,10	3,40	4,06	4,663	69/31
11	30	1800	8,0	10,70	6,50	7,65	4,633	39/61
12	300	1800	2,0	10,70	7,30	8,50	4,626	32/68

Reaktion von Hafniumcarbid mit Stickstoff

Nowotny, Benesovsky und Rudy¹⁰ stellten fest, daß bei der Mischkristallbildung aus vorgebildeten Nitriden und Carbiden bei 1700° C und darüber bereits Reaktion von Hafniumcarbid mit Stickstoff eintritt. Das verwendete Hafniumcarbid enthält etwa 3,0% ZrC sowie etwas Stickstoff und Sauerstoff. Goniometeraufnahmen der Reaktionsprodukte zeigten bei den Hafniumcarbonitriden vergleichsweise die am stärksten ausgeprägten Diffusionszonen.

In Tab. 6 sind die Gitterparameter der bei 1400° C erhaltenen Carbo-nitriden angegeben; es sei jedoch bemerkt, daß hier in allen Fällen daneben noch nicht umgesetztes Hafniumcarbid festgestellt werden mußte. Auch die Stickstoffwerte beweisen klar, daß trotz mehrmaliger Zwischenvermahlung bei Reaktionstemperaturen von 1400° C keine Gleichgewichtseinstellung erreicht werden konnte. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß entgegen der thermodynamischen Folgerung der Stickstoffgehalt bei 1400° C (Probe 14 und 15) kleiner ist als bei 1800° C.

Es ist daher anzunehmen, daß erst oberhalb 1700° C eine verstärkte Reaktion von Hafniumcarbid mit Stickstoff eintritt¹⁰.

Aus dem Vergleich der Versuche mit TiC und ZrC läßt sich folgern, daß für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit mit Stickstoff gegen-über TiC + N₂ und auch ZrC + N₂ merklich höhere Temperaturen erforderlich sind. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

Tabelle 6. Reaktion von Hafniumcarbid mit Stickstoff

Nr.	N ₂ , at	Temp., °C	Reaktions- zeit, Stdn.	C _{ges}	C _{frei} Gew %	N ₂	Gitter- parameter, Å	HfC/HfN im Mischkristall in Mol% röntgenogr.
HfC	—	—	—	6,15	0,00	0,10	4,633	98,5/1,5
13	1	1400	67,0	5,54	0,32	1,93	4,620	89/11
14	30	1400	40,0	5,38	1,15	2,23	4,580	57/43
15	300	1400	3,5	5,34	1,76	2,92	4,567	46/54
16	1	1800	10,0	5,72	0,00	1,09	4,617	86/14
17	30	1800	10,0	5,66	1,53	5,30	4,596	70/30
18	300	1800	2,0	5,65	1,58	3,32	5,585	60/40

b) *Reaktion der Va-Metallcarbide mit Stickstoff*

Allgemeines:

In den pseudobinären Systemen VC_{1-x}/VN und NbC/NbN besteht vollkommene Mischbarkeit zwischen den Komponenten^{12, 13}. Die Gitterparameter der festen Lösungen zeigen allerdings keine lineare Abhängig-

keit von der Konzentration, was teilweise schon durch Abweichungen von der Stöchiometrie verursacht sein kann. TaN kristallisiert im CoSn-(B-35)-Typ, abweichend von den anderen Nitriden der Va-Gruppe. Es sei aber bemerkt, daß TaN bei hoher Temperatur und hohem Druck in ein kubi-

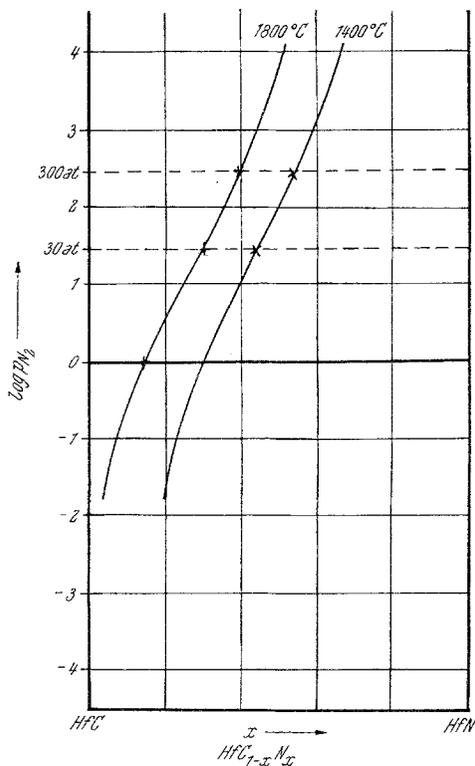


Abb. 3. Reaktion von Hafniumcarbide mit Stickstoff. Zusammensetzung* der Hafniumcarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. $\times 1400^\circ\text{C}$ } * aus röntgenographischen Daten. HfC ist nicht vollständig + 1800°C } umgesetzt

ches Gitter vom B-1-Typ übergeht*. Dies läßt weitgehende Löslichkeit des Tantalnitrids (Ta₂N) in den Carbiden des B-1-Typs erwarten, wie z. B. für TiC/Ta₂N beobachtet wurde. Tab. 7 zeigt eine Übersicht der Gitterparameter der Monocarbide und Mononitride der Va-Gruppe.

* In der Literatur wird ferner über ein TaN_{0,9} mit WC-Struktur berichtet³³.

³³ N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, 199 (1954).

Tabelle 7. Gitterparameter der Monocarbide und Mononitride der Va-Gruppe

Gitterparameter (Å)	
VC _{1-x}	4,159 *
VN	4,126
NbC	4,470 *
NbN	4,375
TaC	4,454 *
TaN	$a = 5,191; c = 2,906$

* Neu vermessen.

Die oben aufgezählten Carbide der Va-Gruppe erwiesen sich bei Temperaturen über 2000° C gegenüber Stickstoff als stabil. Bei tieferen Temperaturen kann jedoch eine Reaktion mit Stickstoff erwartet werden.

Reaktion von Vanadincarbid mit Stickstoff

Wie aus Tab. 8 und Abb. 4 folgt, nimmt der Stickstoffgehalt der Carbonitride mit steigender Temperatur bei gleichbleibendem Stickstoffdruck deutlich ab. Die Röntgenogramme der Carbonitride zeigen hier scharfe Interferenzen. Demnach ist anzunehmen, daß vollständige Reaktion bis zum Gleichgewicht eintrat. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist offenbar bei den gewählten Versuchstemperaturen und Reaktionsdrucken genügend groß, so daß weitgehende Homogenität erreicht wird. Die Stickstoffaufnahme läßt sich bei 1 at unterhalb 1400° C, bei 30 at unterhalb 1700° C röntgenographisch nachweisen. Mittels der empfindlicheren Methode der chemischen Analyse findet man, daß auch bei 1700° C bei 1 at Stickstoffdruck bereits Stickstoff (einige Atomprozent) aufgenommen werden.

Tabelle 8. Reaktion von Vanadincarbid mit Stickstoff

Nr.	N ₂ at	Temp., °C	Reaktions- zeit, Stdn.	C _{ges}	C _{frei} Gew %	N ₂	Gitterpara- meter, Å	Zusammen- setzung, analytisch
VC	—	—	—	18,10	1,06	0,78	4,159	VC _{0,89} N _{0,03}
23	1	1100	24	16,35	7,14	9,40	4,147	VC _{0,52} N _{0,46}
24	1	1400	15	17,52	2,62	3,44	n. b.	VC _{0,80} N _{0,16}
25	1	1700	5	17,61	1,18	2,06	4,159	VC _{0,87} N _{0,09}
26	30	1100	12	15,60	12,60	13,00	4,138	VC _{0,18} N _{0,66}
27	30	1100	7	16,50	7,16	7,10	4,143	VC _{0,52} N _{0,34}
28	30	1700	5	17,95	1,08	1,15	4,159	VC _{0,82} N _{0,05}
29	270	1455	1	16,40	n. b.	8,55	4,139	VC _{0,82} N _{0,05}

Wie *Brauer* und *Schnell*¹² berichten, gehorchen die Gitterparameter der festen Lösungen zwischen VC_{1-x} und VN nicht der *Vegardschen* Regel, da Stickstoff offenbar in die nicht besetzten Gitterplätze des Kohlenstoffteilgitters eingebaut werden kann, ohne daß die Gitterkonstante stark geändert wird. Ähnliches wurde auch bei der Untersuchung des Systems Nb—C—N durch *Brauer* und *Lesser*¹³ beobachtet.

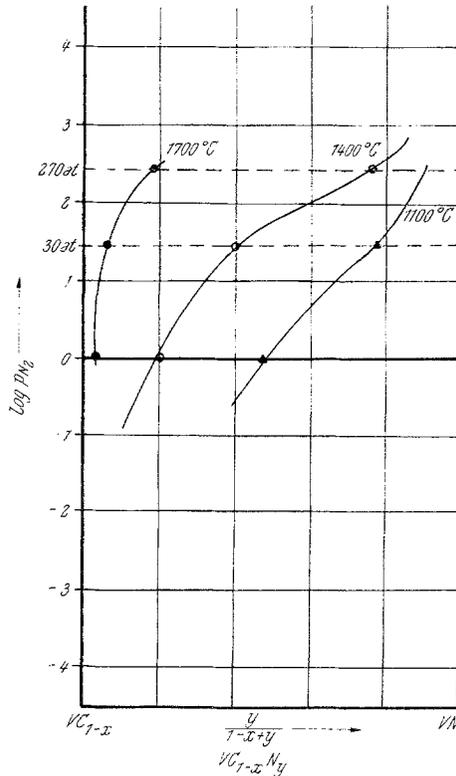


Abb. 4. Reaktion von Vanadincarbid mit Stickstoff. Zusammensetzung der Vanadincarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

▲ 1100° C, ○ 1400° C, ● 1700° C

Im Vergleich zu den IVa-Metallcarbiden liegt die Grenztemperatur oberhalb der VC_{1-x} als praktisch stabil gegen Stickstoff von 1 at wesentlich niedriger (etwa bei 1700° C).

Reaktion von Niobcarbid mit Stickstoff

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf NbC trat im gewählten Temperaturbereich keine Umsetzung ein, bei der freier Kohlenstoff nachgewiesen werden kann. Die Stickstoffaufnahme nimmt wieder mit steigender

Temperatur ab und mit wachsendem Stickstoffdruck zu. Vers. 36 bei 270 at Stickstoff zeigt z. B. eine Stickstoffaufnahme, die der Formel $\text{NbC}_{0,93}\text{N}_{0,05}$ entspricht. Der Gitterparameter dieser Carbonitride ($a = 4,470 \text{ \AA}$) unterscheidet sich jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von jenem des Ausgangscarbids.

Tabelle 9. Reaktion von Niobcarbide mit Stickstoff

Nr.	N ₂ , at	Temp., °C	Reaktions- zeit, Stdn.	C _{ges}	C _{frei} Gew %	N ₂	Zusammensetzung analytisch
NbC	—	—	—	11,21	0,06	0,21	$\text{NbC}_{0,97}\text{N}_{0,02}$
30	1	1100	24	10,90	—	0,41	$\text{NbC}_{0,95}\text{N}_{0,03}$
31	1	1400	15	11,21	—	0,21	$\text{NbC}_{0,98}\text{N}_{0,02}$
32	1	1700	5	11,19	—	0,19	$\text{NbC}_{0,98}\text{N}_{0,01}$
33	30	1100	12	11,01	—	0,44	$\text{NbC}_{0,98}\text{N}_{0,03}$
34	30	1400	7	11,16	—	0,24	$\text{NbC}_{0,98}\text{N}_{0,02}$
35	30	1700	5	11,18	—	0,21	$\text{NbC}_{0,97}\text{N}_{0,02}$
36	270	1450	1	10,60	—	0,72	$\text{NbC}_{0,93}\text{N}_{0,05}$

Reaktion von Tantalcarbide mit Stickstoff

Da im pseudobinären System TaC/TaN nur Teilmischbarkeit im festen Zustand herrscht¹⁵, ist eine thermodynamische Abschätzung der Gleichgewichtslagen nur näherungsweise möglich. Bei Annahme völliger Nichtmischbarkeit zwischen Carbide und Nitride erhält man unter Benutzung der Daten von Tab. 1 folgende Ergebnisse: Oberhalb 850° C sollte keine Reaktion von TaC mit Stickstoff (Normaldruck) einsetzen. Für 30 at und 300 at sollte oberhalb 1100° C bzw. 1300° C keine Reaktion beobachtet werden. Tatsächlich zeigten auch die durchgeführten Versuche, daß TaC oberhalb 1100° C gegen Stickstoff bis zu 300 at vollständig inert ist. Derartige Proben weisen nach Glühen in Stickstoff auch äußerlich keinerlei Veränderung auf. Durch die chemische Analyse konnte weder freier Kohlenstoff noch Stickstoff in den behandelten Proben nachgewiesen werden. Auch der Gesamtkohlenstoffgehalt betrug in allen Proben gleichbleibend 6,23 Gew%. Die Röntgenfilme der Produkte zeigten durchwegs scharfe Linien und einen unveränderten Gitterparameter.

c) Reaktion der VIa-Metallcarbide mit Stickstoff

Allgemeines:

Die Nitride der VIa-Gruppe sind im Vergleich zu den Nitriden der IVa- und Va-Gruppe des Periodensystems wesentlich weniger stabil. Die Stabilität der Nitride nimmt innerhalb der Gruppe von Chrom zum

Wolfram hin weiter ab, wobei die Zerfallstemperatur unter Stickstoff (1 at) vergleichsweise von etwa 1500° C für Cr₂N auf unter 700° C für W₂N sinkt. Allein diese Tatsache läßt unter den gewählten Versuchsbedingungen bestenfalls das Auftreten eines Chromnitrids oder Chromcarbonitrids erwarten. Über die Existenz von Molybdän- und Wolframcarbonitriden ist nur wenig Schrifttum⁹ vorhanden und die spärlichen Angaben sind nicht verwendbar.

Reaktion von Chromcarbid (Cr₃C₂) mit Stickstoff

Versuche bei 1700° C in der gleichen Art lassen sich nicht durchführen, da beobachtet wurde, daß ein Ansatz mit Cr₃C₂ unter Stickstoffdruck schon bei 1600° C schmilzt. Wie aus Tab. 10 hervorgeht, ist die Stickstoffaufnahme bei Stickstoffdrucken bis zu 30 at relativ gering.

Tabelle 10. Reaktion von Chromcarbid (Cr₃C₂) mit Stickstoff

Nr.	N ₂ , at	Temp., °C	Reaktionszeit, Std.	C _{ges}	N ₂ Gew %
Cr ₃ C ₂	—	—	—	13,12	0,170
44	1	1100	24	13,00	0,281
45	1	1400	15	13,10	0,190
46	30	1100	14	13,04	0,300
47	30	1400	5	13,02	0,281
48	270	1450	1	12,80	2,680

Ein bemerkenswertes Ergebnis brachte der Vers. 48 (270 at Stickstoff, 1450 ± 50° C). Die eingesetzte Probe zeigte bereits eine erhebliche Stickstoffaufnahme von 2,68 Gew%. Röntgenographisch konnte vorzugsweise die ternäre Phase Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂¹⁹ identifiziert werden.

Reaktion von Molybdän-carbid (Mo₂C) mit Stickstoff

Nach den Analysenwerten in Tab. 11 verläuft — wie zu erwarten — eine Umsetzung mit Stickstoff bevorzugt bei tiefen Temperaturen. Die Bildung einer zweiten Phase ist röntgenographisch nur bei 1100° C und 30 at Stickstoffdruck sowie bei 1400° C und 270 at deutlich nachweisbar.

Die gebildete Phase zeigt ein Beugungsmuster, das jenem von WC ähnlich ist. Diese Kristallart läßt sich hexagonal mit der Elementarzelle $a = 2,900 \text{ \AA}$ und $c = 2,799 \text{ \AA}$ beschreiben und kann als Mo(C,N) aufgefaßt werden. Die entsprechende binäre Verbindung δ -MoN besitzt nach Schönberg^{14, 34} die Gitterabmessungen $a = 2 \cdot 2,863$, $c = 2 \cdot 2,804$.

³⁴ N. Schönberg, Acta Met. [London] 2, 437 (1954).

Tabelle 11. Reaktion von Molybdän-carbid (Mo_2C) mit Stickstoff

Nr.	N_2 , at	Versuchsbedingungen		C_{ges}	Analysen	
		Temp., °C	Reaktionszeit, Stdn.		C_{frei} Gew %	N_2
Mo_2C	—	—	—	5,88	0,15	—
49	1	1100	24	6,05	0,37	0,10
50	1	1400	15	6,30	0,52	—
51	1	1700	5	6,50	0,77	—
52	30	1100	14	5,92	0,43	0,282*
53	30	1400	5	6,14	0,50	0,133
54	30	1700	2	6,50	0,28	0,010**
55	270	1450	1	6,30	n. b.	0,345*

* Mo_2C und $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$.** Mo_2C und $\eta\text{-MoC}_{1-x}$.*Reaktion von Wolframcarbid (WC) mit Stickstoff*

Als Ausgangspunkt wurde ein Wolframcarbid mit 6,15 Gew% Gesamtkohlenstoff, 0,08 Gew% freiem Kohlenstoff und 0,2 Gew% Sauerstoff verwendet. Nach Behandlung der Proben mit Stickstoff (1 at, 30 at und 270 at, Temperaturen 1100—1700° C) konnte durch chemische Analyse weder freier Kohlenstoff noch eine Stickstoffaufnahme festgestellt werden. Kleine Änderungen im Gesamtkohlenstoffgehalt liegen innerhalb der Analysengenauigkeit bzw. sind Folgen einer inneren Desoxidation. Die röntgenographische Analyse zeigt scharfe Linien und gleichbleibende Gitterparameter. Danach ist Wolframcarbid selbst bei einem Stickstoffdruck von 270 at vollkommen stabil.