

Über das System TiC—TiN—TiO

Von

G. Neumann*, R. Kieffer und P. Ettmayer

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der
Technischen Hochschule, A-1060 Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Oktober 1971)

The System TiC—TiN—TiO

The pseudoternary system TiC—TiN—TiO has been investigated by X-ray and metallographic technique within the temperature range 1100—1500 °C. Complete miscibility was proved to exist. The variation of lattice parameters with sample composition shows anomalies near the boundary system TiO—TiN.

Das pseudoternäre System TiC—TiN—TiO wurde mit röntgenographischen und metallographischen Methoden untersucht. Im Temperaturbereich von 1100—1500 °C herrscht vollständige Mischbarkeit der Komponenten. Der Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt in der Nähe des Randsystems TiN—TiO Anomalien.

1. Einleitung

Obwohl auf Grund der Isotypie der Komponenten TiC, TiN und TiO und der geringen Unterschiede in den Gitterparametern von mehreren Autoren^{1, 2} lückenlose Mischbarkeit im System TiC—TiN—TiO vorausgesagt wurde, sind bisher keine experimentellen Arbeiten darüber bekannt geworden. Die Schwierigkeiten bei der Untersuchung dieses Systems liegen in der Tatsache, daß während des üblicherweise im Vakuum durchgeführten Homogenisierungsglühens stets die Gefahr eines Stickstoff- und Kohlenmonoxidabbaus besteht. Andererseits bereitet bei den sehr stabilen Carboxynitriden die quantitative Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff Schwierigkeiten.

* Teilauszug aus der von der Fakultät für Naturwissenschaften der Techn. Hochschule Wien approbierten Doktor-Dissertation des Herrn Dipl.-Ing. Gerd Neumann.

2. Randsysteme

Das System TiC—TiN

Im System TiC—TiN herrscht nach *Duwez* und *Odell*³ vollständige Mischbarkeit der Komponenten im festen Zustand. Die Gitterparameter der Mischkristalle zeigen nur schwach negative Abweichung von der *Vegardschen* Geraden. Die von den genannten Autoren veröffentlichten Werte der Gitterparameter stimmen nach Umrechnung der Einheiten von kX in Å sehr gut mit unseren Messungen überein; wie aus Abb. 1

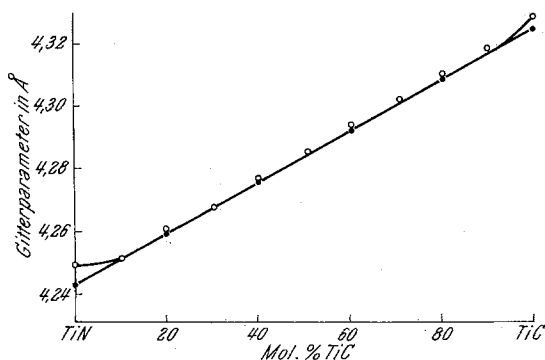


Abb. 1. Gitterparameter im System TiN—TiC. ● Eigene Werte; ○ nach *Duwez* und *Odell*³

hervorgeht. Einzig bei den Komponenten ergeben sich Differenzen zu den eigenen Messungen: Die von *Duwez* und *Odell* angegebenen Werte für TiC (4,329 Å) und TiN (4,249 Å) liegen deutlich höher als unsere Werte (TiC: 4,322 Å, TiN: 4,242 Å).

Duwez und *Odell* hatten die Mischkristalle durch Glühen von Gemischen aus TiN und TiC bei 2425 °C hergestellt. In unseren Untersuchungen wurde ebenfalls diese Technik verwendet, die Proben wurden unter Vakuum bei 1600 °C geblüht. Auch durch Reaktion von TiC mit Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drücken können Carbonitride hergestellt werden⁴.

Das System TiC—TiO

Krainer und *Konopicky*² untersuchten das pseudobinäre System TiC—TiO. Ihre Proben waren durch Reaktionssintern von TiO₂ und Ruß bei Temperaturen von 1750 °C bis 2100 °C gewonnen worden. Die Ansätze waren soweit reduziert worden, daß Ti₂O₃ nicht mehr auftrat und nur die kubisch-flächenzentrierte TiO-Phase vorlag. Abb. 2 gibt den Verlauf der Gitterkonstanten der von ihnen erhaltenen Ti(C, O)-Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wieder.

Die eigenen Proben wurden durch Sintern von verschiedenen TiO/TiC-Mischungen bei 1600 °C im Vakuum hergestellt. Die Änderung der Gitterkonstanten im genannten System ist ebenfalls in Abb. 2 graphisch dargestellt, wobei festzustellen ist, daß die eigenen Werte

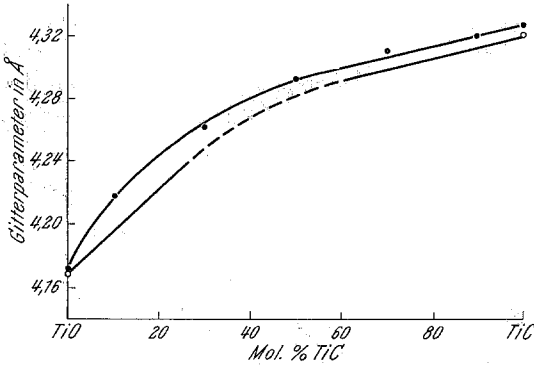


Abb. 2. Gitterparameter im System TiO—TiC. ● Eigene Werte; ○ — nach Krainer und Konopicky²

beträchtlich höher liegen als die entsprechenden Literaturangaben, was auf die reineren Ausgangsprodukte und die bessere Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen ist.

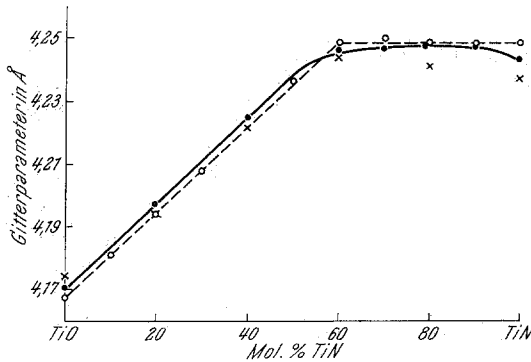


Abb. 3. Gitterparameter im System TiO—TiN. ● Eigene Werte; ○ nach Schmitz-Dumont und Steinberg⁵; × nach Klimashin et al.³

Das System TiN—TiO

Abb. 3 zeigt den Gang der Gitterkonstanten im System TiN—TiO, wie er von Schmitz-Dumont und Steinberg⁵ beschrieben wird. Die Proben waren durch Sintern von TiO und TiN bei 1600 °C hergestellt worden. Der Umstand, daß die Gitterkonstante nicht gleichmäßig von TiO bis

zum TiN ansteigt, veranlaßt die Autoren zu der Annahme, daß bis zur Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,4}\text{N}_{0,6}$ Substitutionsmischkristallbildung unter gleichzeitiger Auffüllung der vorhandenen Gitterlücken stattfindet, im stickstoffreicheren Gebiet aber ein heterogenes Gemenge von an TiN gesättigtem Mischkristall $\text{TiO}_{0,4}\text{N}_{0,6}$ und TiN vorliegt.

Die eigenen Untersuchungsergebnisse sind ebenfalls in Abb. 3 graphisch dargestellt. Die Übereinstimmung der Meßergebnisse ist sehr gut.

3. Ausgangsmaterialien

Titancarbid: H. C. Starck, Goslar; Korngröße 3—5 μ ; Kohlenstoff: gebunden 19,05 Gew%, frei 0,05 Gew%; Sauerstoff: 0,08 Gew%; Stickstoff: 0,05 Gew%.

Titanitrid: Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tirol und Eigendarstellung; Korngröße 3—5 μ ; Stickstoff: 22,25 Gew%; Kohlenstoff: 0,04 Gew%; Sauerstoff: 0,13 Gew%.

Titanmonoxid: wurde aus Titandioxid (Firma Merck) und Titanmetallpulver (Firma Degussa) durch 8stdg. Reaktionssintern der unter Aceton naß homogenisierten und zu Pillen verpreßten Ausgangsprodukte hergestellt. Die Sintertemperatur betrug 1500 °C. Korngröße: etwa 5 μ ; Sauerstoff: 25,45 Gew%; Stickstoff: 0,16 Gew%; Kohlenstoff: 0,12 Gew%.

4. Geräte und chemische Analyse

Die Glühbehandlung der Proben erfolgte unter Vakuum oder gereinigtem Argon auf Mo-Chargierblechen in einem Hochvakuumofen mit Tantalheizleiter der Firma Balzers AG, Liechtenstein.

Alle Reaktionsprodukte wurden analysiert. Kohlenstoff wurde durch Verbrennung und anschließende relativ-konduktometrische Messung des gebildeten CO_2 (Carmomat-6 ADG der Firma Wösthoff, Bochum) bestimmt. Die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes erfolgte durch Hochvakuumheißextraktion (Exhalograph EA 1 der Firma Balzers AG, Liechtenstein).

Die Stickstoffbestimmung erfolgte je nach Probenzusammensetzung entweder durch ein neu entwickeltes Hochvakuumheißextraktionsverfahren⁶, durch gasvolumetrische Messung nach *Dumas* oder naßchemisch nach *Kjeldahl*.

Die Probenherstellung erfolgte durch Mischen der Ausgangskomponenten in einer Hartmetallreischale unter Aceton, da auf Grund des geringen Ansatzgewichtes (etwa 5—10 g) keine andere Homogenisierungsmöglichkeit solch kleiner Mengen besteht. Das Pulvergemisch wurde vom Aceton befreit, zu Pillen verpreßt und der entsprechenden Sinterbehandlung zugeführt.

Obwohl ein Sauerstoff- und Stickstoffabbau zu erwarten gewesen wäre, traten auch bei der höchsten Sintertemperatur (1500 °C) und gutem Vak. keine wesentlichen Verluste an CO oder Stickstoff auf. Erst bei Gegenwart einer flüssigen Metallphase, wie etwa Ni oder Co, kam es oberhalb der Schmelztemp. des Metalls zu nennenswerter Gasentwicklung aus den Proben.

Die gesinterten Proben wurden nach der Glühung zerkleinert und sowohl chemisch analysiert als auch röntgenographisch untersucht. In Tab. 1 sind die beobachteten Eigenschaften der Mischkristalle und ihre chemische Zusammensetzung zusammengefaßt. Abb. 4 gibt eine Übersicht über die Probenlage im System TiC—TiN—TiO.

Tabelle 1. Eigenschaften der untersuchten Mischkristalle im System TiO—TiN—TiC

| Nr. | Zusammensetzung (Mol% TiO/TiN/TiC) | Farbe | Gitter- konstante (Å) |
|-----|---------------------------------------|------------|--------------------------|
| 1 | 10,7/89,0/ 0,3 | goldfarben | 4,248 |
| 2 | 20,8/78,6/ 0,6 | goldfarben | 4,247 |
| 3 | 29,8/69,6/ 0,6 | goldfarben | 4,246 |
| 4 | 40,1/58,8/ 1,1 | goldfarben | 4,246 |
| 5 | 59,7/39,0/ 1,3 | goldfarben | 4,226 |
| 6 | 78,6/20,0/ 1,4 | goldfarben | 4,198 |
| 7 | 8,3/81,5/10,2 | goldfarben | 4,252 |
| 8 | 17,2/73,4/ 9,4 | goldfarben | 4,253 |
| 9 | 26,1/63,0/10,9 | goldfarben | 4,254 |
| 10 | 47,7/41,6/10,7 | goldfarben | 4,252 |
| 11 | 68,4/20,5/11,1 | goldfarben | 4,237 |
| 12 | 8,8/66,8/24,4 | braun | 4,269 |
| 13 | 25,4/49,2/25,4 | braun | 4,270 |
| 14 | 38,3/36,9/24,8 | goldfarben | 4,271 |
| 15 | 54,2/21,0/24,8 | goldfarben | 4,269 |
| 16 | 5,5/50,9/43,7 | violett | 4,280 |
| 17 | 29,7/30,2/40,1 | rötlich | 4,293 |
| 18 | 50,1/10,6/39,3 | braun | 4,281 |
| 19 | 8,4/26,7/64,9 | violett | 4,297 |
| 20 | 21,0/11,3/67,7 | violett | 4,313 |
| 21 | 8,7/10,2/81,1 | grau | 4,318 |
| 22 | 39,4/37,5/23,1 | goldfarben | 4,269 |
| 23 | 0,4/ 0,2/99,4 | grau | 4,325 |
| 24 | 0,5/99,4/ 0,1 | goldfarben | 4,245 |
| 25 | 98,7/ 0,7/ 0,6 | goldfarben | 4,172 |
| 26 | 0,4/19,8/79,8 | grau | 4,309 |
| 27 | 0,4/40,1/59,5 | grau | 4,292 |
| 28 | 0,5/59,8/39,7 | violett | 4,275 |
| 29 | 0,5/80,0/19,5 | goldfarben | 4,260 |
| 30 | 11,3/ 0,2/88,5 | grau | 4,320 |
| 31 | 31,1/ 0,3/68,6 | grau | 4,309 |
| 32 | 50,7/ 0,4/48,9 | braun | 4,292 |
| 33 | 69,2/ 0,5/30,3 | goldfarben | 4,262 |
| 34 | 89,4/ 0,6/10,0 | goldfarben | 4,218 |

5. Versuchsergebnisse

Sintertemperatur 1500 °C: Nach einer Sinterzeit von 8 Std. waren die TiC-reichen Proben 19, 20 und 21 sowie die beim Randsystem TiO—TiN liegenden Mischkristalle 1—11 homogen einphasig, während die anderen Proben noch inhomogen waren. Diese wurden daher nochmals 8 Std., wieder bei 1500 °C, gesintert, worauf auch in diesem Fall Homogenität eintrat. Somit war für eine Temperatur von 1500 °C die völlige Mischbarkeit im System TiO—TiN—TiC bewiesen.

Sintertemperatur 1300 °C: Nach 16stdg. Sinterbehandlung waren sämtliche Proben noch mehr oder weniger inhomogen. Die pillenförmigen Proben

wurden daher in der Hartmetallreischale zerkleinert, neuerlich zu Pillen gepreßt und weitere 16 Stdn. gesintert. Nach dieser Behandlung war auch bei 1300 °C im ganzen System völlige Homogenität aller Proben erzielt worden, aus röntgenographischen Messungen konnte in keinem Fall Zweiphasigkeit der Proben nachgewiesen werden.

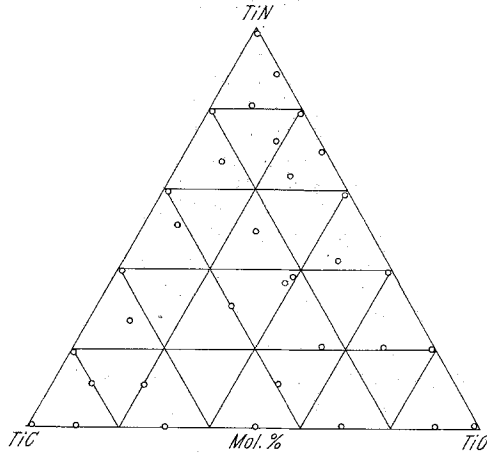


Abb. 4. Probenlage im System TiC—TiN—TiO

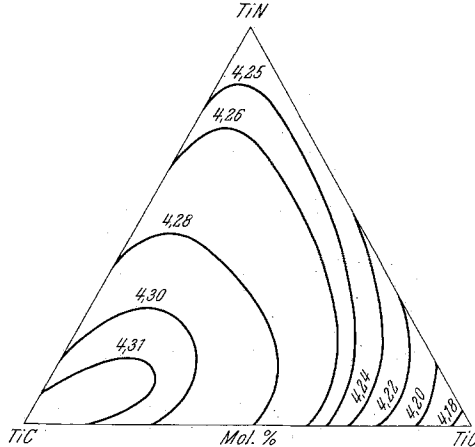


Abb. 5. Linien gleicher Gitterparameter im System TiC—TiN—TiO

Sintertemperatur 1100 °C: Bei dieser Temperatur wurde jeweils etwa 48 Stdn. gesintert, dann wieder zerkleinert und neu verpreßt. Es gelang nach dreimaliger Wiederholung der Sinterbehandlung nur, die im Randsystem TiO—TiN liegenden Mischkristalle homogen zu sintern. Bei den anderen Proben war an Hand vergleichender Röntgenaufnahmen nur der teilweise, aber mit andauernder Wärmebehandlung weiter fortschreitende Lösungsablauf der Komponenten ineinander festzustellen.

Da beim Sintern ohne flüssige Phase der Stofftransport nur durch Gitterdiffusion erfolgt und die Diffusionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen sehr klein ist, kommt der Korngröße des Probepulvers entscheidende Bedeutung zu. Durch Reiben in der Hartmetallreischale gelingt es nämlich nicht, Korngrößen unter $30\text{--}50\ \mu$ zu erreichen. Es wurden daher größere Ansätze der einzelnen Mischkristalle im Attritor unter Cyclohexan auf eine Korngröße von etwa $1\text{--}3\ \mu$ (Fischer SSS-Methode) aufgemahlen. Diese Probe konnte nach einmaliger Wiederholung des Mahl- und Sintervorganges völlig homogen erhalten werden, womit auch bei $1100\ ^\circ\text{C}$ das System TiO—TiN—TiC über seine ganze Breite voll mischbar erscheint.

Um die Gitterkonstanten der Mischkristalle zu ermitteln, wurden die bei $1500\ ^\circ\text{C}$ homogen geglühten Proben dann bei derselben Temp. nochmals 24 Stdn. getempert. Die Gitterkonstante wurde mit Hilfe der nun hinreichend scharfen Reflexe (333) bzw. (422) unter Verwendung von hochreinem Silicium als Eichstandard möglichst genau bestimmt.

Die Zahlenwerte für die ermittelten Gitterparameter sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben, ihr Verlauf in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung ist in Abb. 5 graphisch dargestellt.

6. Verhalten der Mischkristalle gegenüber Metallschmelzen aus der Eisengruppe

Wie kürzlich gezeigt werden konnte^{7, 8}, werden Mischkristalle aus dem pseudobinären System TiC—TiN durch flüssige Eisenmetalle und vor allem Nickel so gut benetzt, daß sich Titancarbonitride mit Nickel als Binder zu hartmetallähnlichen Legierungen mit guten mechanischen Eigenschaften sintern lassen. Um die Benetzbarkeit eines Mischkristalls aus dem ternären Bereich zu prüfen, wurden vorgesinterte Formkörper aus dem homogenen Mischkristall 39,4 TiO/37,5 TiN/23,1 TiO (Mol%) mit einem kleinen Stückchen Eisen, Kobalt, Nickel oder Platin belegt und im Vak. bis knapp über die Schmelztemp. des jeweiligen Metalls erhitzt. Die Metalle Fe, Co, Ni benetzen gut und werden vom Formkörper aufgesaugt. Platin benetzt ebenfalls gut, verursacht jedoch einen Abbau zu CO und Stickstoff aus dem Mischkristall. Trotz der anscheinend recht guten Benetzbarkeit durch die Metallschmelzen ließen sich Pulvergemische aus Ti(C, N, O) mit Nickel weder unter Vak. noch in Stickstoff- oder Kohlenmonoxidatmosphäre dicht sintern.

7. Diskussion der Ergebnisse

Die auf Grund der Isotypie erwartete völlige Mischbarkeit im System TiO—TiN—TiC im untersuchten Temperaturbereich von 1100 bis $1500\ ^\circ\text{C}$ ist gegeben. Durch Mischen und Sintern der Ausgangskomponenten lassen sich pseudoternäre Mischkristalle beliebiger Zusammensetzung herstellen, ohne daß Verluste an Kohlenmonoxid und Stickstoff beim Arbeiten im Vakuum bei diesen Temperaturen auftreten. Eine allfällige Mischungslücke, die bei Temperaturen unter $1100\ ^\circ\text{C}$ liegen müßte, dürfte in diesem Temperaturbereich wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit vor allem des Kohlenstoffs nur sehr schwer festzustellen sein.

Der Verlauf der Gitterparameter in den Randsystemen stimmt, wenn man von kleinen Unterschieden absieht, mit den Angaben der Literatur^{2, 4, 5} gut überein. Die Annahme von *Schmitz-Dumont* und *Steinberg*⁵, daß im Bereich von $\text{TiO}_{0,4}\text{N}_{0,6}$ bis $\text{TiN}_{1,0}$ (s. Abb. 3) zwei Phasen $\text{TiO}_{0,4}\text{N}_{0,6}$ und TiN im Gleichgewicht stehen, ist zwar nach dem Verlauf der Gitterparameter naheliegend, dürfte aber doch nicht zutreffen. Die Existenz einer Mischungslücke kann durch metallographische Untersuchungen weder im pseudobinären Randsystem TiO/TiN noch im ternären System TiO—TiC—TiN nachgewiesen werden. Die im Randsystem gefundene ungefähre Konstanz der Gitterparameter setzt sich nämlich auch im ternären Raum fort, wie aus den Konzentrations-schnitten bei 10 Mol% TiC und 25 Mol% TiC ersichtlich wird. An Hand von genauen Dichtemessungen konnten *Klimashin*, *Kozlovski* und *Jasvina*⁹ zeigen, daß die Anomalien im Verlauf der Gitterkonstanten in den Systemen TiO/TiN und TiO/TiC durch eine fortschreitende Leerstellenauffüllung im TiO-Gitter erklärt werden kann. Während im Gitter des TiO 15% der Gitterplätze sowohl des Ti- als auch des O-Teilgitters unbesetzt sind, nimmt die Zahl der Leerstellen mit steigendem Einbau von TiN bzw. TiC in das TiO-Gitter ab. Ab einem Gehalt von etwa 60 Mol% TiN in TiO bzw. 50 Mol% TiC in TiO beträgt der Anteil der unbesetzten Gitterplätze nur mehr wenige Prozent, die Änderung der Gitterparameter entspricht ab diesem Punkt der Gitteränderung durch den Ersatz der O-Atome gegen N- bzw. C-Atome.

Literatur

- ¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe. Wien-New York: Springer. 1963.
- ² H. Krainer und K. Konopicky, Berg- und Hüttenm. Mh. **92**, 169 (1950). Arch. Eisenhüttenwesen **21**, 123 (1950); Heft 3/4.
- ³ P. Duwez und F. Odell, J. electrochem. Society **97**, 299 (1950).
- ⁴ R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer und M. Freudhofmeier, Mh. Chem. **101**, 65 (1970).
- ⁵ O. Schmitz-Dumont und K. Steinberg, Naturwissensch. **41**, 117 (1954).
- ⁶ G. Neumann, Dissertation Techn. Hochsch. Wien (1970).
- ⁷ R. Kieffer, P. Ettmayer und M. Freudhofmeier, Vortrag an der Internat. Powder Metallurgy Conference. New York. 1970.
- ⁸ R. Kieffer, P. Ettmayer und M. Freudhofmeier, in H. H. Hausner (ed.): Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 5, 201—214, Plenum Press 1971; Metall **25**, 1335 (1971).
- ⁹ G. M. Klimashin, C. V. Kozlovskiy und P. N. Jasvina, J. Prikl. Khim. **44**, Nr. 7, 165 (1971).