

Das kubische Tantalmonitrid (B 1-Typ) und seine Mischbarkeit mit den isotypen Übergangsmetallnitriden und -carbiden

Von

J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer und R. Kieffer*

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1975)

The Cubic Tantalum Mononitride (B 1) and its Miscibility with the Isotypic Mononitrides and Monocarbides of the 4a and 5a group Metals

The position of the recently detected cubic δ - TaN_{1-x} phase (B1 type) with respect to the other tantalum nitride phases in the system Ta—N is discussed and a tentative phase diagram for the partial system Ta—N is proposed. δ - TaN_{1-x} , a high temperature phase, is completely miscible with all isotypic mononitrides and monocarbides of the 4 a and 5 a group metals. Lattice parameters of the solid solutions are given.

Die Monocarbide und Mononitride der Metalle der 4a- und 5a-Gruppe des Periodensystems kristallisieren fast alle im Kochsalztyp B 1. Tantalmonitrid schien allerdings eine Ausnahme zu bilden, da ε -Ta₂N im CoSn-Typ kristallisiert und δ -Ta₂N, das nach Ansicht *Brauers*¹ eine Hochdruckphase darstellt, dem WC-Typ angehört. Es fanden sich zwar Hinweise^{2, 3}, daß unter Diamantsynthesebedingungen auch ein Ta₂N vom B 1-Typ existiert, aber erst in neuerer Zeit konnte nachgewiesen werden⁴, daß δ -Ta₂N, wie das kubische Tantalnitrid in Analogie zu den übrigen Mononitrid- und Monocarbidgephasen nach einem Vorschlag *Brauers*⁴ genannt werden soll, eine Hochtemperaturphase darstellt. Die große Löslichkeit von ε -Ta₂N in den kubischen Monocarbiden und Mononitriden der Übergangsmetalle und die mit steigender Temperatur zunehmende Lösungstendenz hatten dies schon früher vermuten lassen. Um eine direkte Umwandlung von ε -Ta₂N in δ -Ta₂N zu erreichen, muß bei der relativ hohen Umwandlungstemperatur allerdings Stickstoff-

* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 70. Geburtstag gewidmet.

überdruck aufrechterhalten werden, um die Zersetzung von TaN zu Ta₂N zu vermeiden. Damit stellt δ-TaN einen Analogiefall zum δ-NbN dar, das nach *Brauer* et al.⁵ und *Guard* et al.⁶ ebenfalls eine Hochtemperaturphase ist, während bei tieferen Temperaturen mehrere, zum Teil metastabile NbN_{1-x}-Modifikationen mit hexagonalen Strukturen beobachtet werden.

δ-TaN_{1-x} besitzt wie die anderen kubischen Mononitride und -carbide und im Gegensatz zu ε-TaN einen erheblichen Homogenitätsbereich, wobei die Nichtmetallpositionen im allgemeinen nicht voll-

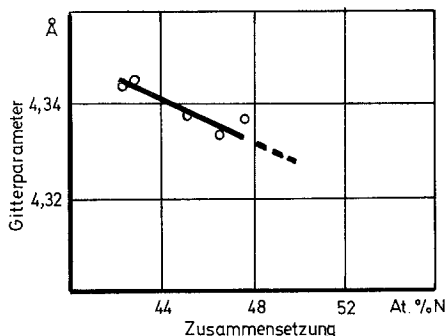


Abb. 1. Gitterparameter von δ-TaN_{1-x} als Funktion der Zusammensetzung

ständig besetzt sind. Durch Variation des Stickstoffdrucks lassen sich δ-TaN_{1-x}-Präparate unterschiedlicher Zusammensetzung herstellen. Bei einer Herstellungstemperatur von 2000 °C ist ein Mindest-Stickstoffdruck von 10 bar notwendig; beträgt der Druck nur 4 bar, so wird bei dieser Temperatur kein Mononitrid, sondern nur mehr das Subnitrid Ta₂N beobachtet. Präparate mit nahezu stöchiometrischem Stickstoffgehalt lassen sich nur durch Anwendung von sehr hohem Stickstoffdruck herstellen. Der Gitterparameter von δ-TaN_{1-x} nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt geringfügig ab (Abb. 1); ein ähnliches Verhalten wird auch bei ZrN_{1-x} und HfN_{1-x} beobachtet. Bildungsbedingungen und Gitterparameter von TaN-Präparaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die an einem Präparat der Zusammensetzung TaN_{0,86}C_{0,04} experimentell ermittelte Dichte von 15,2 g/cm³ kommt nahe an die theoretische Dichte 15,74 g/cm³ heran. Aus der im Vergleich mit ε-TaN (ρ = 14,30 g/cm³) dichteren Packung erklärt sich auch die an heißgepreßten δ-TaN_{1-x}-Proben gemessene hohe Härte von 3200 kg/cm², über die bereits berichtet worden ist⁷.

Die in Tab. 1 enthaltenen Meßdaten wurden zum Entwurf eines Zustandsdiagrammes (Abb. 2) für das System Ta—N bis 50 At% N

Tabelle 1. *Bildungsbedingungen und Gitterparameter von δ -TaN_{1-x}**

Temp., °C	Druck, bar	Zusammensetzung			Phasen	Gitterparameter a von δ -TaN \AA
		Ta At%	N At%	C At%		
1700	40	n. b.	n. b.	n. b.	ϵ -TaN (+ δ -TaN)	4,35
1800	6	53,50	42,4	4,1	δ -TaN	4,344
1880	36	51,1	47,5	1,4	δ -TaN + ϵ -TaN	4,336
1900	40	52,2	46,2	1,6	δ -TaN + ϵ -TaN	4,333
2000	42	52,7	45,4	1,9	δ -TaN	4,337
2000	10	56,3	42,2	1,5	δ -TaN	4,344
2000	4	65,5	32,9	1,6	Ta ₂ N (+ δ -TaN)	Ta ₂ N $a = 3,046$ $c = 4,968$
2950	80	55,7	42,6	1,7	Ta ₂ N + δ -TaN	4,334 Ta ₂ N $a = 3,049$ $c = 4,954$

* n. b. == nicht bestimmt.

verwendet. Man darf annehmen, daß die Umwandlungstemperatur $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N} \rightleftharpoons \delta\text{-Ta}_2\text{N}$ bei etwa $1950 \pm 50^\circ\text{C}$ liegt, wobei eine kongruente Umwandlung nur bei hohem Stickstoffdruck herbeigeführt werden kann. Unterstöchiometrisches $\delta\text{-Ta}_2\text{N}_{1-x}$ mit etwa 42 At% Stickstoff zerfällt unterhalb 1750°C eutektoid in die Phasen $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}$ und Ta_2N . Die Phasenfelder der festen Lösung von Stickstoff in Tantal und der

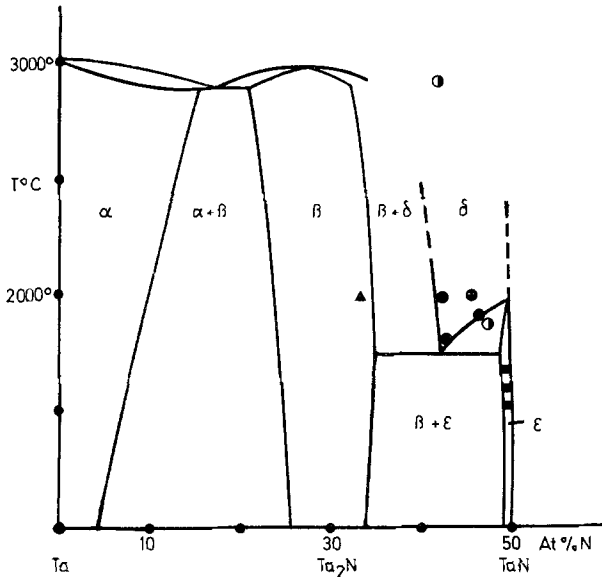


Abb. 2. Vorschlag für ein Zustandsdiagramm Ta—Ta₂N; ■ einphasig: $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}$; ▲ einphasig: Ta_2N ; ● einphasig: $\delta\text{-Ta}_2\text{N}_{1-x}$ ○ zweiphasig

Phase Ta_2N wurden nach den Angaben von *Gebhardt et al.*⁸ und unter Benutzung der Schmelzpunktbestimmungen von *Booker et al.*⁹ gezeichnet. Die Ergebnisse von *Booker et al.*⁹ wurden allerdings unter der Annahme modifiziert, daß bei den Schmelzpunktbestimmungen unter Stickstoffnormaldruck oder leichtem Überdruck stets ein Stickstoffverlust eintritt, wie dies bei eigenen Arbeiten auch beobachtet werden mußte¹⁰. Es wird vermutet, daß die stickstoffreiche Phasengrenze der Verbindung Ta_2N nahe bei 33,3 At% N liegt; diese Vermutung wird durch die chemische Analyse weitgehend gestützt. Es fällt allerdings auf, daß die *c*-Achse des bei 2000°C erhaltenen Subnitrids erheblich größer ($c = 4,968 \text{ \AA}$) ist als der von anderen Autoren^{5, 11} ermittelte Wert ($c = 4,918 \text{ \AA}$), während die Größe der *a*-Achse ($a = 3,046 \text{ \AA}$) gut mit dem Literaturwert ($a = 3,0476 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Die Gitterabmessungen eigener Ta_2N -Präparate mit etwa 33 At% N, die unterhalb 1500°C

hergestellt worden waren, waren jedoch mit den Literaturwerten gut vergleichbar. Zur Erklärung dieser scheinbaren Diskrepanz wird ein Ordnungs—Unordnungsübergang des Stickstoffteilgitters angenommen, der zwischen 1500 und 2000 °C eintreten müßte und der, wie im

Tabelle 2

Verbindung (Hersteller)	Analyse				Zu- sammen- setzung	Gitter- konstante Å
	O	N	C _{ges}	C _{frei}		
TiC (H. C. Starck, Goslar)	0,19	0,15	19,35	0,30	TiC _{0,97}	4,327
ZrC (H. C. Starck, Goslar)	0,25	0,35	11,40	0,45	ZrC _{0,98}	4,694
HfC (eigenes Präparat)	0,17	0,15	6,56	0,05	HfC _{1,04}	4,623
VC _{1-x} (H. C. Starck, Goslar)	0,05	0,0	17,85	1,06	VC _{0,93}	4,167
NbC (H. C. Starck, Goslar)	0,04	0,25	11,17	0,06	NbC _{0,98}	4,471
TaC (Ugine Carbone, Grenoble)	0,03	0,0	6,16	0,05	TaC _{0,99}	4,456
TiN (eigenes Präparat)	n. b.	22,30	0,1	—	TiN _{0,98}	4,241
ZrN (eigenes Präparat)	n. b.	13,20	0,03	—	ZrN _{0,99}	4,578
HfN (eigenes Präparat)	n. b.	7,10	0,02	—	HfN _{0,98}	4,517
VN (eigenes Präparat)	n. b.	21,20	0,1	—	VN _{0,98}	4,124
NbN (eigenes Präparat)	n. b.	12,15	0,1	—	NbN _{0,93}	4,385
TaN (eigenes Präparat)	0,18	7,10	0,09	—	TaN _{0,99}	$a = 5,183$ $c = 2,906$

n. b. = nicht bestimmt.

Fall von Mo₂C¹², mit einer Dilatation der hexagonalen *c*-Achse verbunden ist. Die geordnete Verteilung der Stickstoffatome bei 1400 °C konnte *Terao*¹¹ an Ta₂N-Präparaten, die er durch Zersetzung von Ta₃N₅ im Hochvakuum bei 1400 °C erhalten hatte, mit Hilfe von Elektronenbeugung nachweisen.

Die Mischbarkeit von δ-TaN mit den 4a- und 5a-Metallnitriden und -carbiden

Die Mischbarkeit der kubischen Mononitride und Monocarbide der Übergangsmetalle gehorcht gut der 15%-Regel nach *Hume-Rothery*.

Nach dieser Regel ist auch zu erwarten, daß δ -TaN mit allen kubischen Mononitriden und Monocarbiden der 4a- und 5a-Metalle lückenlos mischbar ist. Diese Voraussage wurde experimentell an heißgepreßten Proben untersucht, die gegebenenfalls noch unter Stickstoffdruck nachgetempert wurden. Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tab. 2 hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Gitterabmessungen charakterisiert.

Mischkristallherstellung

Die Probenherstellung erfolgte durch Mischen der Ausgangskomponenten in einer mit Hartmetall ausgekleideten und mit Hartmetall-Kugeln bestückten Planeten-Kugelmühle unter Verwendung von Cyclohexan als Mahlmedium. Nach dem vorsichtigen Trocknen des Ansatzes wurden dichte Probenkörper durch kurzes Heißpressen in Graphitmatrizen bei ungefähr 1700 °C und mit einem Druck von 300 kg/cm² hergestellt. Durch eine extrem kurze Heißpreßdauer (60 sec) konnte die Abspaltung von Stickstoff und die Aufkohlung durch die Graphitmatrize klein gehalten werden.

Anschließend wurden die Proben in einem Hochtemperatur-Autoklaven bis zur Homogenisierung geglüht. Allerdings mußten, da die Beheizung durch ein Kohlerohr erfolgte, die Proben in Molybdän-Getterschachteln, die mit Mo-Pulver gefüllt waren, eingeschlossen werden, um eine Kohlenstoffübertragung zu verhindern. Die angewandten Temperaturen lagen zwischen 1600 und 1800 °C, die Drücke zwischen 25 und 35 bar N₂. Der Stickstoffdruck sollte die Stickstoffabspaltung aus TaN verhindern oder bereits eingetretene Stickstoffverluste wieder rückgängig machen.

Geräte und chemische Analyse

Alle Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch und chemisch analysiert. Die röntgenographische Präzisionsbestimmung der Gitterparameter wurde auf einem registrierenden Röntgendiffraktometer PW 1050 der Fa. Philips durchgeführt. Die Justierung des Diffraktometers wurde von Zeit zu Zeit mit einem Präparat hochreinen Silicium überprüft. Alle Aufnahmen erfolgten mit gefilterter Cu-K α -Strahlung.

Kohlenstoff wurde durch Verbrennung und anschließende relativkonduktometrische Messung des gebildeten CO₂ (Carmhomat, Fa. Wösthoff) bestimmt. Die Sauerstoffanalyse wurde durch Hochvakuumheißextraktion (Exhalograph EA 1, Fa. Balzers) durchgeführt.

Die Stickstoffbestimmung erfolgte durch eine modifizierte gasvolumetrische Messung nach *Dumas*. Stickstoff wird aus Nitriden und Carbonitriden durch die Reaktion mit CO₂ bei \approx 1200 °C in Freiheit gesetzt und gasvolumetrisch bestimmt. Die Metallkomponente wird durch CO₂ oxidiert, das dabei entstehende CO wird in einem zweiten Ofen durch CuO wieder in CO₂ übergeführt. Zugabe von CuO zur Probe beschleunigt den Verbrennungsprozeß.

Ergebnisse

Carbid—Nitrid-Paare

In Tab. 3 sind die Versuchsbedingungen, die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und die chemischen Analysen angeführt. In

Tabelle 3

Zusammensetzung Nitrid : Carbide, Mol%	Chemische Analyse C Gew%	N Gew%	Gitterkon- stante in Å	Sinterbedin- gungen
TaN : TiC				
8,66 : 91,34	14,72	1,65	4,330	1800°, 3 Std.,
23,17 : 76,83	9,70	3,50	4,330	30 bar, N ₂
47,27 : 52,73	4,88	5,24	4,333	
70,80 : 29,20	2,11	6,16	4,334	
TaN : ZrC				
13,90 : 86,10	8,66	1,64	4,662	1800°, 4 Std.,
33,25 : 66,75	5,78	3,41	4,598	30 bar, N ₂
60,10 : 39,90	3,04	5,21	4,496	
TaN : HfC				
23,32 : 76,68	4,62	1,68	4,558	1800°, 16 Std.,
48,59 : 51,41	3,06	3,49	4,492	30 bar, N ₂
72,74 : 27,26	1,61	5,19	4,432	
TaN : VC				
9,83 : 90,17	12,99	1,74	4,211	1800°, 7 Std.,
23,45 : 76,55	9,13	3,41	4,251	30 bar, N ₂
47,54 : 52,46	4,50	5,14	4,294	
71,96 : 28,04	1,91	6,18	4,318	
TaN : NbC				
15,55 : 84,45	8,17	1,81	4,458	1800°, 5 Std.,
34,30 : 65,70	5,39	3,84	4,432	30 bar, N ₂
60,36 : 39,64	2,77	5,20	4,411	
TaN : TaC				
23,53 : 76,47	4,53	1,68	4,449	1800°, 1 Stde.,
48,76 : 51,24	3,10	3,48	4,425	30 bar, N ₂
74,80 : 25,20	1,58	5,25	4,394	

Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Gitterparameters der Mischkristalle von der Zusammensetzung (Mol% Carbide) graphisch dargestellt.

TaN—TiC (Abb. 3, Tab. 3)

Nach *Rudy*¹³ löst sich TaN bei 1800 °C bis zu 70 Mol% in TiC. Eigene Untersuchungen zeigten die volle Mischbarkeit der Komponenten. Die Gitterparameter liegen sehr nahe der *Vegardschen* Geraden.

TaN—ZrC (Abb. 3, Tab. 3)

Bis jetzt waren über dieses Teilsystem keine Untersuchungen bekannt; auf Grund der Gitterabmessungen der Komponenten kann jedoch Misch-

barkeit erwartet werden. Unter den erwähnten Bedingungen gelang es, eine Reihe einwandfrei homogener Proben herzustellen, die die lückenlose Mischbarkeit von δ -TaN und ZrC erwiesen. Der Verlauf der Parameter zwischen den beiden Hartstoffen zeigt eine leicht positive Abweichung von der Linearität.

TaN—HfC (Abb. 3, Tab. 3)

Eine sehr weitgehende Löslichkeit von ϵ -TaN in HfC bei 1800 °C wurde bereits von *Nowotny et al.*¹⁴ beobachtet. Aus Abb. 3 ist die lückenlose Mischbarkeit von TaN und HfC ersichtlich.

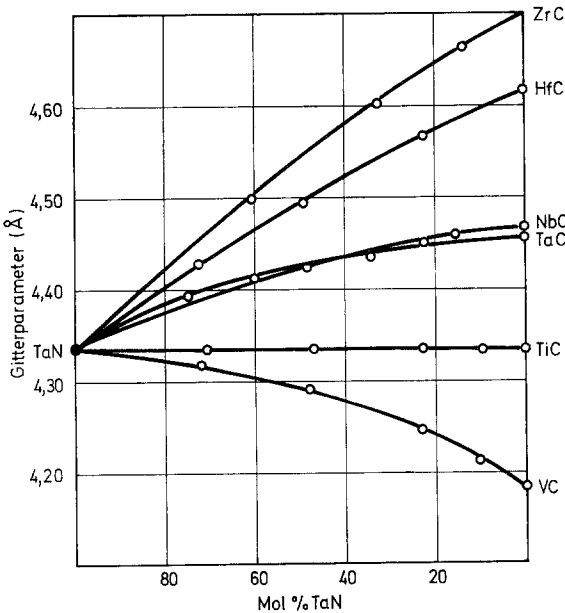


Abb. 3. Gitterparameter der festen Lösungen von δ -TaN mit den Carbiden

TaN—VC (Abb. 3, Tab. 3)

Über die Löslichkeit von TaN in VC waren bisher in der Literatur keine Hinweise zu finden. Die eigenen Versuche deuten auf die Existenz einer Mischkristallreihe hin. Kennzeichnend für den Verlauf der Gitterparameter ist eine positive Abweichung von der *Vegardschen* Geraden.

TaN—NbC (Abb. 3, Tab. 3)

Auch für dieses System lagen bisher keine Angaben vor. Wie zu erwarten, gelang es, homogene Proben herzustellen. Die Ergebnisse der Versuche zeigten eine positive Abweichung der Gitterparameter von der Additivität.

TaN—TaC (Abb. 3, Tab. 3)

Dieses System wurde schon mehrfach untersucht^{13, 15}, wobei bisher nur eine beschränkte — temperaturabhängige — Löslichkeit von TaN und TaC festgestellt werden konnte.

Die eigenen Untersuchungen zeigten bei allen hergestellten Mischkristallen volle Mischbarkeit von δ -TaN und TaC. Der Verlauf der Gitterparameter weicht leicht positiv von der Vegardschen Geraden ab.

Tabelle 4

Zusammensetzung Nitrid : Nitrid, Mol%	Chemische Analyse C Gew%	N Gew%	Gitterkon- stante, Å	Sinterbedin- gungen
TaN : TiN				
9,53 : 90,47	0,15	18,56	4,284	1800°, 4 Stdn., 30 bar, N ₂
23,90 : 76,10	0,12	14,67	4,304	
48,36 : 51,64	0,13	10,84	4,324	
72,08 : 27,92	0,16	8,63	4,331	
TaN : ZrN				
14,83 : 85,17	0,16	11,50	4,554	1800°, 8 Stdn., 30 bar, N ₂
34,43 : 65,57	0,13	9,97	4,498	
61,54 : 38,46	0,11	8,58	4,447	
TaN : HfN				
23,79 : 76,21	0,13	6,82	4,490	1800°, 20 Stdn., 30 bar, N ₂
48,35 : 51,65	0,12	6,91	4,455	
73,50 : 26,50	0,21	6,98	4,416	
TaN : VN				
9,84 : 90,16	0,16	17,13	4,166	1800°, 6 Stdn., 30 bar, N ₂
24,58 : 75,42	0,15	13,74	4,228	
49,21 : 50,79	0,16	10,36	4,294	
73,50 : 26,50	0,20	8,34	4,316	
TaN : NbN				
15,20 : 84,80	0,14	10,71	4,384	1800°, 6 Stdn., 30 bar, N ₂
24,72 : 75,28	0,16	9,44	4,375	
61,10 : 38,90	0,16	8,21	4,364	

Nitrid—Nitrid-Paare

In Tab. 4 finden sich die Sinterbedingungen sowie die röntgenographischen und analytischen Ergebnisse. Abb. 4 bringt die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung.

TaN—TiN (Abb. 4, Tab. 4)

Nach Rudy^{13, 14} beträgt die Löslichkeit von ϵ -TaN in TiN 65 Mol% TaN. Für das kubische δ -TaN hingegen konnte lückenlose Mischbarkeit festgestellt werden, wobei eine stark positive Abweichung von der Linearität auftritt.

TaN—ZrN (Abb. 4, Tab. 4)

Während ϵ -TaN erwartungsgemäß nur teilweise in ZrN löslich ist¹⁴, ist δ -TaN mit ZrN lückenlos mischbar. Die Gitterparameter zeigten eine schwach positive Abweichung von der Additivität.

TaN—HfN (Abb. 4, Tab. 4)

Die von¹⁴ angegebene teilweise Löslichkeit beträgt 70 Mol% TaN in HfN. Bei den Untersuchungen mit kubischem δ -TaN konnte nach auffallend

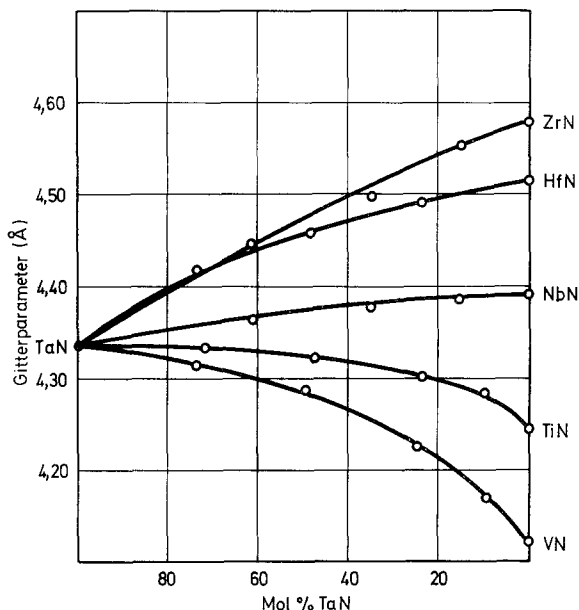


Abb. 4. Gitterparameter der festen Lösungen von δ -TaN mit den Nitriden

langen Sinterzeiten ebenfalls lückenlose Mischbarkeit der Komponenten festgestellt werden. Im Mischbereich wird das Gitter stärker aufgeweitet als es der Additivität entspricht.

TaN—VN (Abb. 4, Tab. 4)

Über dieses Teilsystem lagen bisher keine Untersuchungen vor. Wie nach der *Hume—Rothery*-Regel erwartet, konnten sämtliche Proben einphasig erhalten werden. Die Gitterparameter der Mischphasen sind deutlich größer, als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

TaN—NbN (Abb. 4, Tab. 4)

Die Komponenten sind voll mischbar. In den Ergebnissen deutet sich eine schwach positive Abweichung des Verlaufes der Gitterparameter von der Linearität an.

Literatur

- ¹ *G. Brauer, E. Mohr-Rosenbaum, A. Neuhaus und A. Skokan*, Mh. Chem. **103**, 794 (1972).
- ² *A. A. Giardini und J. A. Kohn*, Amer. Crystallogr. Conf. Proc. Boulder City 1961.
- ³ *L. G. Boiko und S. V. Popova*, J. Eksper. i. Teoret. Fisiki Pis'ma **12**, 101 (1970).
- ⁴ *G. Brauer und P. Ettmayer*, IV. Internat. Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Genf 1973.
- ⁵ *G. Brauer und R. Esselborn*, Z. anorg. allgem. Chem. **309**, 151 (1961).
- ⁶ *R. W. Guard, J. W. Savage und D. G. Swarthout*, Trans. AIME **239**, 643 (1967).
- ⁷ *R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier und J. Gatterer*, Mh. Chem. **102**, 483 (1971).
- ⁸ *E. Gebhardt, H. D. Seghezzi und E. Fromm*, Z. Metallk. **52**, 129 (1954).
- ⁹ *P. H. Booker und C. E. Brukl*, Techn. Rept. AFML-TR-69-117 (1969), Part VI.
- ¹⁰ *P. Ettmayer, R. Kieffer und F. Hattinger*, Metall **28**, 1151 (1974).
- ¹¹ *N. Terao*, Jap. J. Appl. Phys. **10**, 248 (1971).
- ¹² *E. Rudy, St. Windisch, A. J. Stosick und J. R. Hofmann*, Trans. AIME **239**, 1247 (1967).
- ¹³ *E. Rudy*, Dissertation, Technische Hochschule Wien 1960.
- ¹⁴ *H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy*, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).
- ¹⁵ *G. Brauer und R. Lesser*, Z. Metallk. **50**, 512 (1959).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. R. Kieffer
Institut für chemische Technologie
anorganischer Stoffe
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich*