

Untersuchungen im System TiO—TiN—TiC

Von

R. Kieffer, W. Wruss, K. Constant und H. Habermann

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1975)

Investigations in the System TiO—TiN—TiC

Hot pressed solid solutions within the pseudoternary system TiO—TiN—TiC have been examined in relation to their physical properties. Following parameters have been measured: transverse rupture strength, hardness, density, thermal conductivity and resistance to scaling.

The physical properties of the oxycarbonitrides improve with the decrease of the content of TiO up to the pure carbonitrides. Using the technique of hot-pressing, the density of samples having a high amount of oxygen could not be changed essentially. The thermal conductivity of the titanium-oxycarbonitrides lies between oxide-ceramics and hardmetals. They are resistant to scaling up to 600 °C, the increase of weight above temperatures of 900 °C is considerable.

Einleitung

Erhebliche Fortschritte führten in den vergangenen Jahren auch auf dem Gebiet der Oxidkeramik und der Hartmetalle zu einem hohen Entwicklungsstand. Technische und ökonomische Optimierungen sowie die Kombination verschiedenartiger Materialien ermöglichen die Herstellung von Werkstoffen, welche den hohen Anforderungen extremer Anwendungsbedingungen gewachsen sind. Als Beispiel können Verbundwerkstoffe angeführt werden, die hohe mechanische Festigkeit mit hoher Temperaturbeständigkeit vereinen. Der Einbau von Übergangsmetallnitriden in konventionelle Hartmetalle auf Carbid—Metall-Basis führt zu einer bedeutenden Herabsetzung des Verschleißes bei Reibung und Erosion, sowie zu einer wesentlich geringeren Schweißneigung anderen Metallen gegenüber. Die Herstellung derartiger nitrid- und carbonitridhaltiger Werkstoffe ist auf pulvermetallurgischem Wege möglich.

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, in welchem Maße Mischkristalle aus dem pseudoternären System TiO—TiN—TiC als Hartstoffkomponente Anwendung finden können. Von besonderem Interesse war dabei, den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf deren Eigenschaften kennenzulernen.

Über das Randsystem TiO—TiN liegen Untersuchungen von *Schmitz-Dumont* und *Steinberg*¹ vor. Mit dem System TiC—TiN beschäftigten sich bereits mehrere Autoren²⁻⁴, während über das Pseudodreistoffsystem TiO—TiN—TiC nur spärliche Literaturangaben existieren. Untersuchungen über die Mischbarkeitsverhältnisse in diesem System wurden von *Neumann*⁵ durchgeführt.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen

Titancarbid: H. C. Starck, Goslar; Korngröße: 3—5 μ ; Kohlenstoff: 19,29 Gew%; Sauerstoff: 0,10 Gew%; Stickstoff: 0,05 Gew%; Gitterparameter: 4,326 Å.

Titannitrid: Eigenes Produkt; Korngröße: 3—5 μ ; Stickstoff: 22,10 Gew%; Kohlenstoff: 0,28 Gew%; Sauerstoff: 0,12 Gew%; Gitterparameter: 4,240 Å.

Das Nitrid wurde durch mehrmalige Nitridierung von Titanschwamm mit Reinststickstoff im Induktionsofen hergestellt.

Titanmonoxid: Eigenes Produkt; Korngröße 3—5 μ ; Sauerstoff: 25,60 Gew%; Kohlenstoff: 0,13 Gew%; Stickstoff: 0,15 Gew%; Gitterparameter: 4,182 Å.

Titanschwamm wurde bei 600 °C hydriert, unter Cyclohexan in einer Hartmetallkugelmühle zerkleinert und mit einer stöchiometrischen Menge TiO₂ homogenisiert. Das erhaltene Pulver wurde zu Pillen verpreßt, welche im Induktionsofen bei 1300 °C unter Vak. gesintert wurden. Durch die Verwendung von Zirkoniumfolie konnte eine Kontamination der Proben mit dem eingesetzten Graphittiegel vermieden werden. Nach 12 Std. Diffusionsglühen war das Gleichgewicht eingestellt und völlige Homogenität erreicht. Abschließend wurden die Pillen zerkleinert und pulverisiert.

Neben der Reaktion $\text{TiH}_x + \text{TiO}_2 = 2\text{TiO} + x/2\text{H}_2$ führt auch die Reaktion $\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{TiO} + \text{CO}$ zum Titanmonoxid, liefert aber nach Angaben von *Neumann*⁵ ein Produkt mit geringerem Reinheitsgrad.

Herstellung der Mischkristalle

Die Ausgangssubstanzen wurden im gewünschten Mengenverhältnis in einer Kugelmühle unter Cyclohexan homogenisiert, getrocknet, zu Pillen verpreßt und im Vak. 10 Std. bei 1300 °C getempert. Das abschließende Mahlen lieferte ein Produkt mit einer Korngröße von 1—2 μ .

Herstellung und Untersuchung der Probenkörper

Aus den Pulvern wurden durch Heißpressen (1500—1600 °C, 200 kp/cm², 20 Min.) Pillen mit 25 mm Durchmesser und etwa 5 mm Höhe hergestellt, welche anschließend abgeschliffen und mittels Diamanttrenn-

scheibe zu 4 mm breiten Stäbchen zerschnitten wurden. Um Unebenheiten und Risse an den Oberflächen zu beseitigen, wurden die Stäbchen auf Diamantschleifscheiben allseitig geschliffen und poliert.

An den so präparierten Probenkörpern wurden folgende Parameter gemessen: Biegebruchfestigkeit, Härte (Vickers-Härte mit 1 kp Belastung),

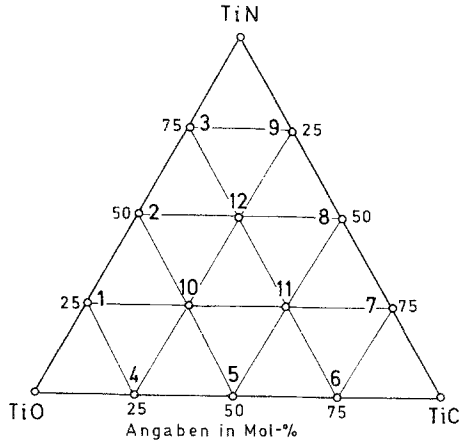


Abb. 1. Probenlage im System TiO—TiN—TiC

Tabelle 1. Untersuchungen im System TiO—TiN

Zusammensetzung, Mol%		Probe Nr.	Biegebruch- festigkeit, kp/mm ²	Dichte, g/cm ³	Härte (HV ₁), kp/mm ²
TiO	TiN				
100	0		Die Probe konnte nicht dichtgesintert werden.		
0	100		34	5,17	1900
75	25	1	Die Probe konnte nicht dichtgesintert werden.		
50	50	2	44	4,18	1380
25	75	3	40	4,97	1150

Dichte (Auftriebsmethode durch Wägung an Luft und in Wasser), thermische Leitfähigkeit und Zunderverhalten.

Abb. 1 zeigt die Probenlage im System TiO—TiN—TiC, wobei die einzelnen Proben zur Vereinfachung der folgenden Tabellen mit Ziffern versehen sind.

Ergebnisse

Das System TiO—TiN

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 2 zusammengefaßt.

Der Verlauf der Härte ließ sich graphisch nicht exakt darstellen, da die Meßwerte infolge Restporosität stark schwankten. Aus diesem Grunde ist in Abb. 2 lediglich die geschätzte Tendenz eingezeichnet. Reines TiO, sowie Titanoxinitride mit hohem Sauerstoffgehalt konnten

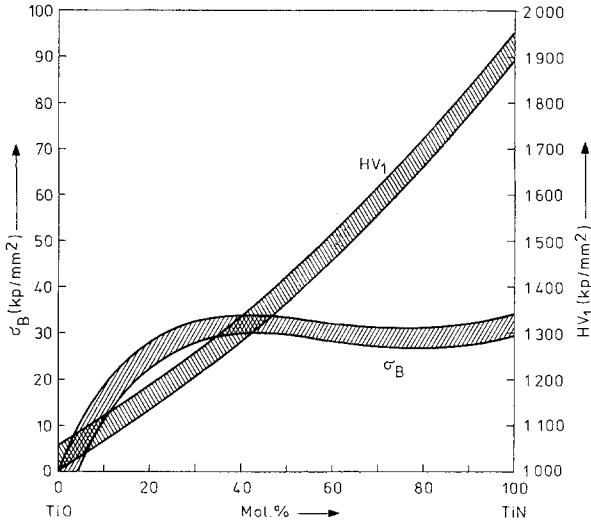


Abb. 2. Biegebruchfestigkeit und Härte im System TiO—TiN

Tabelle 2. Untersuchungen im System TiO—TiC

Zusammensetzung, Mol%		Probe Nr.	Biegebruch- festigkeit, kp/mm ²	Dichte, g/cm ³	Härte (HV ₁), kp/mm ²
TiO	TiC				
100	0		Die Probe konnte nicht dichtgesintert werden.		
0	100		40	4,73	2000
75	25	4	30	4,71	1410
50	50	5	30	4,63	1430
25	75	6	17	4,82	1436
50*	50	5	40	4,73	1030

* Mit 10 Gew% Ni—Mo (3 : 1).

durch Heißpressen unter den gegebenen Bedingungen nur auf etwa 95% verdichtet werden.

Das System TiO—TiC

Biegebruchfestigkeit, Dichte und Härte sind in Tab. 2 und Abb. 3 zusammengestellt.

Im Vergleich zum System TiO—TiN konnten hier etwas höhere Festigkeitswerte festgestellt werden. Festigkeit und Härte steigen mit wachsendem Carbidgehalt.

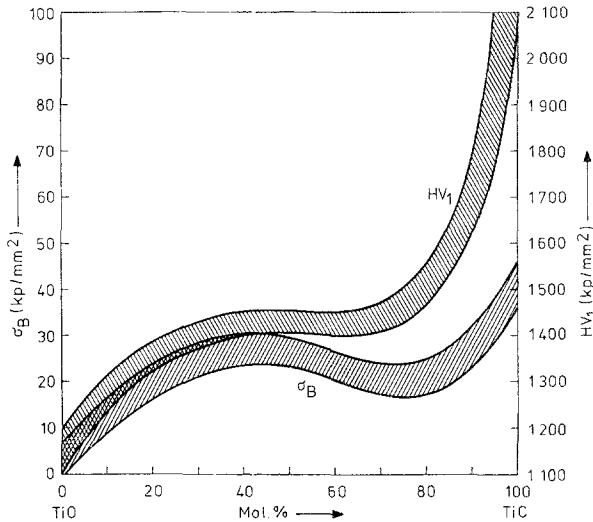


Abb. 3. Biegebruchfestigkeit und Härte im System TiO—TiC

Tabelle 3. Untersuchungen im System TiC—TiN

Zusammensetzung, Mol%		Probe Nr.	Biegebruch- festigkeit, kp/mm ²	Dichte, g/cm ³	Härte (HV ₁), kp/mm ²
TiC	TiN				
100	0		40	4,73	2000
0	100		34	5,17	1900
75	25	7	35	4,85	1665
50	50	8	56	5,15	1600
25	75	9	54	4,80	1965

Das System TiC—TiN

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 3 und in Abb. 4 zusammengefaßt.

Erwartungsgemäß wiesen in den drei pseudobinären Randsystemen die Titancarbonitride die besten Festigkeitseigenschaften auf.

Das System TiO—TiN—TiC

Tab. 4 zeigt die im Dreistoffsystem erhaltenen Meßwerte.

Die untersuchten Mischkristalle wiesen neben einer hohen Härte eine geringere Festigkeit auf als die Titancarbonitride. Es ist deutlich

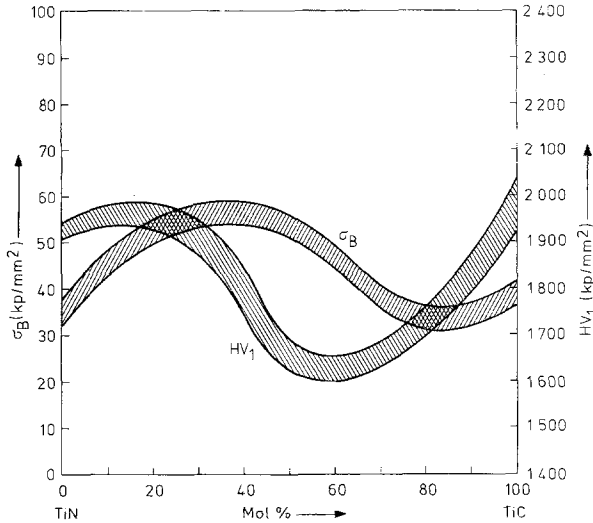


Abb. 4. Biegebruchfestigkeit und Härte im System TiC—TiN

Tabelle 4. Untersuchungen im System TiO—TiN—TiC

Zusammensetzung, Mol%			Probe Nr.	Biegebruch- festigkeit, kp/mm ²	Dichte, g/cm ³	Härte (HV ₁), kp/mm ²
TiO	TiN	TiC				
50	25	25	10	30	5,15	2025
25	25	50	11	50	5,20	2000
25	50	25	12	32	4,94	2000

zu erkennen, daß sich die technologischen Eigenschaften mit zunehmendem Carbidgehalt verbessern. Mit steigendem Sauerstoffgehalt verschlechtert sich vor allem das Sinterverhalten. TiO bzw. TiO-reiche Mischkristalle konnten trotz wiederholter Versuche nicht wesentlich verdichtet werden. Diese Erscheinung wurde bereits von *Neumann*⁵ festgestellt. Abbindeversuche mit Ni—Mo-Binder gelangen infolge der schlechten Benetzbarkeit nur in wenigen Fällen. Es besteht außerdem die Gefahr, daß bei der Einwirkung von Metallschmelzen auf Oxicar-

bonitride eine Zersetzung unter Abbau von CO bzw. N₂ eintritt. Derartige Reaktionen konnten von *Neumann*⁵ festgestellt werden; analoge Zersetzungen treten auch in den Systemen „ZrO“—ZrN—ZrC und „HfO“—HfN—HfC⁶ auf.

Tabelle 5. *Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen*

Zusammensetzung, Mol%			Wärmeleitfähigkeit, Watt · cm ⁻¹ · °C ⁻¹
TiO	TiN	TiC	
0	100	0	6,6 · 10 ⁻²
0	0	100	6,5 · 10 ⁻²
0	50	50	3,5 · 10 ⁻²
0	10	90	5,4 · 10 ⁻²
50	50	0	6,1 · 10 ⁻²
25	75	0	7,4 · 10 ⁻²
25	0	75	3,1 · 10 ⁻²
50	0	50	3,5 · 10 ⁻²
25	50	25	6,1 · 10 ⁻²
25	25	50	5,0 · 10 ⁻²

Tabelle 6. *Probenzusammensetzungen für die Zündversuche*

Zusammensetzung, Mol%			Versuch Nr.
TiO	TiN	TiC	
0	100	0	1
0	0	100	2
0	50	50	3
50	50	0	4
25	75	0	5
25	0	75	6
50	25	25	7
25	25	50	8
25	50	25	9
50	0	50 + 10% Ni—Mo (3 : 1)	10

Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden auf einer vollautomatischen Apparatur der Fa. McClure Park Corp. gemessen. Das Funktionsprinzip dieser Meßeinrichtung besteht darin, daß die polierte Oberfläche der Probe mit einer Kupferspitze in Berührung gebracht wird, die mit einem aufgeheizten Kupferblock als Wärmereservoir verbunden ist. Durch den Kontakt mit der Probe erfährt die Spitze eine Abkühlung, welche der Wärmeleitfähigkeit der Probensubstanz proportional ist. Die Messung des Temperaturabfalles erfolgt mittels Thermoelements.

Die Meßeinrichtung wurde zunächst mit Materialien bekannter thermischer Leitfähigkeit geeicht; die dabei erhaltene Eichkurve diente zur Auswertung der folgenden Messungen. In Tab. 5 sind die Meßergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt. Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von 10^{-2} bis 10^{-1} W/(cm · °C) entsprechen einer Mittel-

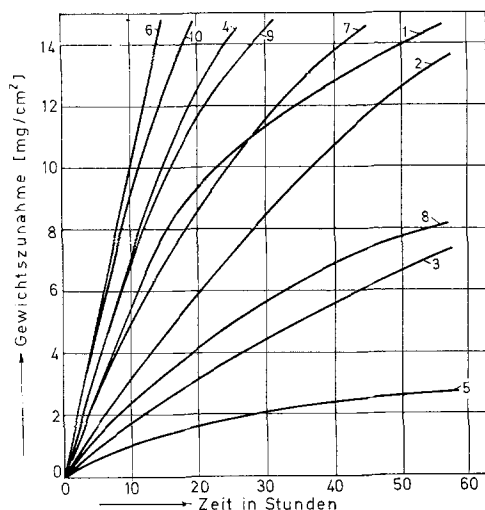


Abb. 5. Zunderisothermen der untersuchten Proben im System TiO—TiN—TiC bei 900 °C an der Luft

stellung zwischen reiner Oxidkeramik und Hartmetallen. Der Einfluß der Einzelkomponenten auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit kam bei den Untersuchungen nicht klar zum Ausdruck.

Zunderverhalten

Die Zunderversuche wurden im elektrisch beheizten Muffelofen bei 600 °C und 900 °C an Luft durchgeführt. Zur Aufstellung der Zunderisothermen wurden die Gewichtsänderungen nach 5, 18, 36 und 54 Stdn. gemessen und in einem Diagramm gegen die Zeit aufgetragen. Dadurch ergibt sich eine gute Vergleichsmöglichkeit der Zunderverhalten der untersuchten Materialien. Tab. 6 gibt eine Übersicht über die Probenzusammensetzungen, in Abb. 5 sind die Zunderisothermen dargestellt. Bei 600 °C war nur an einem Mischkristall der Zusammensetzung 25 TiO—25 TiN—50 TiC eine merkbare Oxidation festzustellen. Da die durchschnittliche Gewichtszunahme der übrigen Proben mit 1—3 mg/cm² nach 54 Stdn. gering war, wurde auf die Darstellung der Zunderkurven bei 600 °C verzichtet.

Es konnte somit festgestellt werden, daß die Mischkristalle im pseudoternären System TiO—TiN—TiC nur unterhalb 900 °C zunderbeständig sind. Ein günstiger Einfluß des Titanitrids auf das Zunderverhalten der Probenkörper konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nur teilweise bestätigt werden.

Diskussion der Ergebnisse

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, liegen die höchsten Festigkeiten im pseudoternären System TiO—TiN—TiC auf der Seite der Carbonitride. Mit steigendem Sauerstoffgehalt werden die technologischen Eigenschaften zunehmend schlechter. Zusätzlich war keine wesentliche Verdichtung hoch oxidhaltiger Probengemische durch Heißenpressen möglich. Eine Verbesserung des Zunderverhaltens durch Einbau von TiO und/oder TiN in Titancarbid konnte nur in manchen Fällen festgestellt werden. Gegenwärtig wird versucht, durch isostatisches Verdichten die technologischen Eigenschaften der untersuchten Mischkristalle zu verbessern.

Literatur

- ¹ O. Schmitz-Dumont und K. Steinberg, *Naturwissensch.* **41**, 117 (1954).
- ² H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, *Mh. Chem.* **91**, 548 (1960).
- ³ P. Duwez und F. Odell, *J. Electrochem. Soc.* **97**, 299 (1950).
- ⁴ M. Freudhofmeier, Dissertation (1970), Techn. Hochschule Wien.
- ⁵ G. Neumann, Dissertation (1970), Techn. Hochschule Wien.
- ⁶ K. Constant, Dissertation (1973), Techn. Hochschule Wien.

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Prof. Dr. R. Kieffer
Institut für chemische Technologie
anorganischer Stoffe
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich