

Untersuchungen im System Ta—Mo—N

Alfred Vendl

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 16. August 1978. Angenommen 6. Oktober 1978)

Concerning the System Ta—Mo—N

An isothermal section at 1,100 °C and at nitrogen pressures in the range of 1 to 300 bar of the system Ta—Mo—N has been examined by X-ray techniques. The composition range of the ternary Z-phase TaMoN has been investigated with respect to nitrogen content and metal composition. A new ternary phase was found at a composition of Ta₃MoN_{3+x}.

Within the δ -Mo₂N-phase up to 25% of the Mo-atoms can be replaced by Ta-atoms at nitrogen pressures of 300 bar, while only a small amount of the Ta-atoms can be replaced by Mo-atoms within the Ta-nitrides up to nitrogen pressures of 300 bar. Up to about 50% of the Mo-atoms can be substituted by W-atoms within the Z-phase.

(Keywords: High pressure nitride synthesis; Molybdenum, nitrides; Nitrides, ternary; Tantalum, nitrides)

Einleitung

Die Untersuchung ternärer Nitridsysteme unter Einbeziehung der Übergangsmetalle Niob und Tantal erscheint durch die Tatsache besonders interessant, daß sowohl Niob als auch Tantal auch Mononitride mit hexagonaler Struktur aufweisen, was sie wesentlich von den in der 4. Gruppe stehenden Übergangsmetallen unterscheidet, die ausnahmslos Mononitride mit B1-Struktur bilden.

Bei Kombination mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe fanden Ettmayer¹ und Jack² neue Komplexnitride, nämlich NbCrN und Ta_{1-x}Cr_{1+x}N. Die weitere Kombination von Niob bzw. Tantal und Stickstoff mit den im Vergleich zum Chrom wesentlich weniger stickstoffaffinen Molybdän — (Molybdän bildet nur mehr γ -Mo₂N_{1-x} mit B1-Struktur durch Nitridierung mit molekularem Stickstoff) — führte auf die mit den Komplexnitriden NbCrN und Ta_{1-x}Cr_{1+x}N

isotypen Nitride NbMoN_{1-x} bzw. TaMoN (Lit.³ bzw.⁴). Eine genaue strukturmäßige Betrachtung dieser neuen als *Z*-Phasen bezeichneten Komplexnitride erbrachte die große Ähnlichkeit mit dem Aufbau von $\epsilon\text{-TaN}$ (Lit.^{5,6}). In beiden Fällen sind die Stickstoffatome von je 5 gleich weit entfernten Ta bzw. Ta- oder Nb-Atomen umgeben, die um die Stickstoffatome herum Strukturgruppen in Form vierseitiger Pyramiden bilden. Eine genaue Untersuchung der Phasenverhältnisse innerhalb des Systems Ta—Mo—N erschien daher interessant.

Außerdem wurde die Ersetzbarkeit der Mo-Atome durch W-Atome innerhalb der *Z*-Phase untersucht, da es bisher nicht gelang bei entsprechenden Herstellungsbedingungen eine ternäre *Z*-Phase der Zusammensetzung TaWN zu synthetisieren.

Die Randsysteme

Das System Ta—Mo

Die Metalle Molybdän und Tantal kristallisieren kubisch im *A* 2-Typ und sind lückenlos mischbar. Die Gitterparameter betragen nach *Rudy*⁷ bei Ta: $a = 0,3303$ nm, bei Mo: $a = 0,3147$ nm. Die Gitterparameter der Legierungen zeigen eine geringe negative Abweichung von der *Vegardschen* Additivitätsregel⁷.

Das System Ta—N

Die im binären System Ta—N auftretenden Phasen wurden kürzlich ausführlich beschrieben⁸.

Das System Mo—N

wurde vom Autor in einer vorangegangenen Arbeit über das System V—Mo—N diskutiert⁹.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien

Ta: Tantalpulver der Firma H. C. Starck, Berlin (Werk Goslar). Mit 0,16 % Sauerstoffgehalt.

Mo: Molybdänpulver des Metallwerkes Plansee, Reutte. Analyse im ppm: Si < 100, Fe < 50, C < 50, H < 10 und N < 10.

N₂: Reinstickstoff der Firma Messer Griesheim. Analyse: 99,996 % N.

Die Ausgangslegierungen wurden nach entsprechender Einwaage der Pulver und Verpressen zu Pillen im Lichtbogen unter Reinstargon (99,997 % Ar) erschmolzen.

Geräte und Herstellung der Proben

Die Nitridierung erfolgte in Hochtemperatur-Hochdruckautoklaven, die bereits ausführlich beschrieben wurden¹⁰. Die gepulverten Ausgangslegierungen wurden bei 1100 °C und Drücken von 1, 30 bzw. 300 bar Stickstoff nitridiert.

Tabelle 1. *Analysenergebnisse und Phasen im System Ta—Mo—N bei 1100 °C*

Zusammensetzung At %			Druck (bar) T = in Quarz- röhrchen im Vakuum getempert	Phasen $M_2N =$ $\gamma-(Ta_xMo)_2N$ $Z = TaMoN$ $Y = Ta_3MoN_{3+x}$ $L =$ Legierung	Gitter- parameter (nm)
Ta	Mo	N			
9,69	86,56	3,75	1	L wenig Z	$a = 0,3152$ —
30,00	62,50	7,50	1	L Z	$a = 0,3151$ $a = 0,3081$ $c = 0,7799$
33,36	33,36	33,28	1	Z	$a = 0,3081$ $c = 0,7800$
36,92	24,62	38,46	1	Z	$a = 0,3080$ $c = 0,7800$
47,85	4,10	48,05	1	wenig ϵ -TaN wenig Z ϵ -TaN	— — $a = 0,5186$ $c = 0,2911$
34,97	34,98	30,05	1/T	Z	$a = 0,3079$ $c = 0,7788$
6,25	60,95	32,80	30	M_2N	$a = 0,4160$
20,00	45,94	34,06	30	M_2N Z	$a = 0,4162$ $a = 0,3075$ $c = 0,7784$
26,11	39,17	34,72	30	Z	$a = 0,3075$ $c = 0,7784$
32,42	32,42	35,16	30	Z	$a = 0,3080$ $c = 0,7803$
37,50	24,34	38,13	30	Z	$a = 0,3079$ $c = 0,7803$
47,81	4,06	48,13	30	wenig ϵ -TaN wenig Z ϵ -TaN	— — $a = 0,5185$ $c = 0,2910$
36,88	36,89	26,25	30/T	Z	$a = 0,3078$ $c = 0,7788$
45,31	17,50	37,19	30/T	wenig Ta_2N L Z	— $a = 0,3165$ $a = 0,3079$ $c = 0,7794$
				ϵ -TaN	$a = 0,5185$ $c = 0,2911$
				Ta_2N	$a = 0,3045$ $c = 0,4916$
5,94	59,06	35,00	300	M_2N	$a = 0,4169$
19,69	45,62	34,69	300	M_2N Z	$a = 0,4183$ $a = 0,3071$ $c = 0,7788$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Zusammensetzung			Druck (bar)	Phasen	Gitter- parameter (nm)
At %					
Ta	Mo	N	T = in Quarz- röhrchen im Vakuum getempert	M ₂ N = γ-(Ta,Mo) ₂ N Z = TaMoN Y = Ta ₃ MoN _{3+x} L = Legierung	
26,56	37,19	36,25	300	Z	a = 0,3073 c = 0,7793
31,74	31,73	36,53	300	Z	a = 0,3077 c = 0,7811
36,25	23,70	40,05	300	Z	a = 0,3078 c = 0,7812
41,83	13,94	44,23	300	wenig Y	—
44,07	9,06	46,87	300	Y	—
				wenig Y	—
				ε-TaN	a = 0,5184 c = 0,2907
52,81	20,94	26,25	300/T	Z	a = 0,3077 c = 0,7789
				Ta ₂ N	a = 0,3042 c = 0,4908
				L	a = 0,3165
48,13	44,68	7,19	300/T	Z	a = 0,3079 c = 0,7793
				ε-TaN	a = 0,5184 c = 0,2911
				Ta ₂ N	a = 0,3044 c = 0,4914

Die Heizung erfolgte mit Hilfe eines in einem wassergekühlten Druckkessel untergebrachten W-Rohres im direkten Stromdurchgang. Die Proben befanden sich innerhalb einer konstanten Heizzone in einem Molybdänkäfig. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines optischen Pyrometers ($\lambda = 0,65\mu\text{m}$).

Die Absorption durch das Quarzfenster, sowie durch die Hochdruckatmosphäre wurde berücksichtigt.

Um mit Sicherheit Gleichgewichtseinstellung zu erhalten wurde 150 Stunden lang nitriert. Die Proben im stickstoffarmen Gebiet wurden durch Vermischen der stickstoffreichen Produkte mit entsprechender Ausgangslegierung — Einschmelzen der Mischungen im Vakuum in Quarzröhrchen und nachfolgendes Tempern bei 1100 °C (250 h) hergestellt.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Identifizierung der Phasen in den Nitridierungsprodukten erfolgte mit Hilfe von *Debye—Scherrer*-Aufnahmen.

Chemische Analysen

Die Metallanteile der Proben wurden, nach Auflösen der Nitride in einem Gemisch von HClO_4/HF in Teflon-Bomben unter Druck bei 180°C mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfolgte nach obig beschriebenem Aufschluß in Säure¹¹ nach *Kjeldahl*.

Tabelle 2. *Analysenergebnisse und Phasen der Untersuchungen über die Ersetzbarkeit von Mo durch W innerhalb der Z-Phase TaMoN bei 1100°C*

Zusammensetzung				Stickstoffdruck (bar)	Phasen $Z = \text{Ta}(\text{Mo}, \text{W})\text{N}$ $W = \text{Wolfram}$	Gitterparameter (nm)
Ta	At %		N			
	Mo	W				
33,38	22,36	11,01	33,25	1	Z	$a = 0,3081$ $c = 0,7802$
33,40	16,69	16,71	33,20	1	Z	$a = 0,3081$ $c = 0,7801$
32,38	21,69	10,68	35,25	30	wenig W Z	— $a = 0,3081$ $c = 0,7803$
32,43	16,21	16,21	35,15	30	Z	$a = 0,3080$ $c = 0,7803$
31,78	21,29	10,48	36,45	300	wenig W Z	— $a = 0,3079$ $c = 0,7810$
31,81	15,91	15,90	36,38	300	Z	$a = 0,3078$ $c = 0,7811$
					wenig W	—

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1, Tab. 2, Abb. 1 und Abb. 2 ergeben einen Überblick über die Ergebnisse der Untersuchungen. Ein ähnliches Verhalten zum System Nb—Mo—N war zu erwarten, tritt doch in beiden Systemen die Z-Phase Nb(Ta)MoN auf. Interessant in diesem Zusammenhang erscheint die Tatsache, daß, wie bereits erwähnt, eine direkte Ähnlichkeit bezüglich der Strukturgruppierung der Ta-Atome um die N-Atome zwischen $\epsilon\text{-TaN}$ und TaMoN besteht⁶.

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, hat die Z-Phase im System Ta—Mo—N bereits bei 1 bar Stickstoffaußendruck die Zusammensetzung TaMoN, bei 30 bar Stickstoffdruck auf TaMoN_{1,08} und erreicht bei 300 bar Stickstoffdruck die Zusammensetzung TaMoN_{1,15}. Die Ausdehnung des Phasenfeldes auf die molybdänreiche Seite hin geht in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck bis etwa Ta_{0,65}Mo_{1,11}N, während in

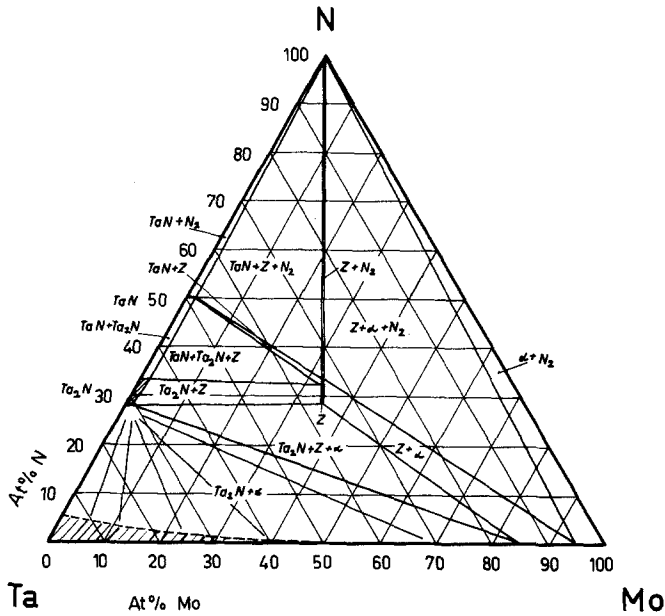


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Ta—Mo—N bei 1100 °C; Stickstoffdruck ≤ 1 ber, Z = Z-Phase TaMoN. ----- nicht untersucht

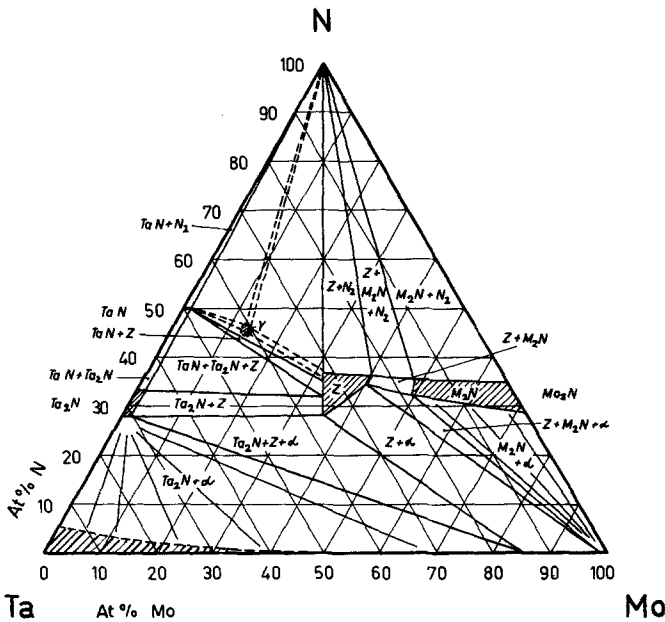


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems Ta—Mo—N bei 1100 °C; Stickstoffdruck ≤ 300 ber. Z = Z-Phase TaMoN, Y = Ta₃MoN_{3+x}. ----- nicht untersucht

Richtung zur tantalreichen Seite kaum eine Ausdehnung zu beobachten ist.

Unter Bedingungen, die zum Auftreten der ternären Phase TaMoN führen, konnte kein analoges TaWN gefunden werden. Die Ersetzbarkeit der Mo-Atome durch W-Atome innerhalb der Z-Phase liegt, ähnlich wie bei der analogen niobhaltigen Komplexverbindung unter 50 At %, unabhängig vom Stickstoffdruck.

Bei 300 bar Stickstoffdruck tritt im Bereich Ta₃MoN_{3,2} eine neue Phase auf, deren Struktur noch ungeklärt ist, als Strukturelement aber die WC-Grundzelle erkennen läßt. Da aber bestimmte Linien im Beugungsmuster diffusen Charakter aufweisen, ist anzunehmen, daß die Abfolge der hexagonalen Übergangsmetallnetzwerke in Richtung der c-Achse (WC-Typ) zahlreiche Verwerfungen aufweist.

Sonstige ternäre Komplexnitride konnten nach den bisherigen Untersuchungen nicht gefunden werden.

Analog zu den Niobnitriden bleibt die Ersetzbarkeit der Ta-Atome innerhalb der Tantalnitride durch Mo-Atome unter 10 At %. Bei 300 bar Stickstoffaußendruck können etwa 25 At % der Mo-Atome durch Ta-Atome in der Phase δ -Mo₂N substituiert werden, ein Verhalten, das analog zu den Verhältnissen im System Nb—Mo—N steht.

Dank

Herrn Prof. Dr. P. Ettmayer danke ich für die große Unterstützung dieser Arbeit und die vielen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. B. Lux danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit.
Fr. E. Peter möchte ich für die Hilfe bei den Analysen danken.

Literatur

- ¹ P. Ettmayer, Mh. Chem. **102**, 858 (1971).
- ² D. H. Jack und F. H. Jack, J. of the Iron and Steel Institute 790 (1972).
- ³ A. Vendl, Mh. Chem. **110**, 103 (1979).
- ⁴ A. Vendl, Mh. Chem. **109**, 1001 (1978).
- ⁵ A. N. Christensen, Department of Inorganic Chemistry, Aarhus University, Dänemark, persönliche Mitteilung.
- ⁶ A. Vendl, Planseeber. f. Pulvermet., im Druck.
- ⁷ E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data, US Air Force System Command, Wright Patterson Air Force Mater Lab. Techn. Rep., AFML-TR-65-2, Part V, Ohio, 1969.
- ⁸ A. Vendl, Mh. Chem. **109**, 1009 (1978).
- ⁹ A. Vendl, Mh. Chem., im Druck.
- ¹⁰ P. Ettmayer, H. Priemer und R. Kieffer, Metall **23**, 307 (1969).
- ¹¹ W. Werner und G. Tölg, Z. Anal. Chem. **276**, 103 (1975).