

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
 69. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 281–312 · 7. Mai 1957
 FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Eigenschaften und Anwendungen von Titannitrid und Titancarbid

Von Prof. Dr. A. MÜNSTER*)

Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt/M.

TiC und TiN besitzen wegen ihrer Härte, ihres hohen Schmelzpunktes und ihrer chemischen Beständigkeit großes technisches Interesse. Es werden die Darstellungsmethoden für die beiden Verbindungen sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben. Verwendet werden TiC und TiN einerseits zur Herstellung von Hartmetallen, andererseits als Oberflächenschichten auf verschiedenen Materialien. Für Oberflächenschichten aus TiC wurde ein modifiziertes „Aufwachsverfahren“ entwickelt, das bei niedrigerer Temperatur als bisher arbeitet.

Titan bildet hochschmelzende Verbindungen (d. h. Verbindungen, deren Schmelzpunkt über 2000 °C liegt) mit den Elementen Bor, Silicium, Kohlenstoff und Stickstoff. Von diesen sind das Nitrid TiN und das Carbid TiC weitaus am besten untersucht; sie bieten gegenwärtig auch im Hinblick auf technische Anwendungen das meiste Interesse. Wir werden uns daher auf diese beiden Verbindungen beschränken. Dabei berücksichtigen wir in erster Linie die Ergebnisse und Problemstellungen der letzten Jahre. Die sehr umfangreiche ältere Literatur ist in dem Band „Titan“ des Gmelinschen Handbuchs¹⁾ zusammengestellt. Ferner sei auf das Werk von Kieffer und Schwarzkopf²⁾ verwiesen.

TiN und TiC sind typische Vertreter der sog. „metallischen Hartstoffe“. Man versteht darunter die Boride, Carbide und Nitride (gelegentlich auch die Silicide) einer im Periodensystem gut definierten Gruppe von Übergangsmetallen (Bild 1).

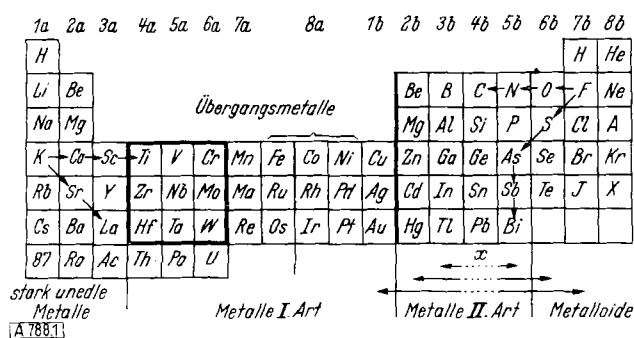


Bild 1

Periodensystem der Elemente. (Die stark eingeklammerten Metalle bilden metallische Hartstoffe)

Sie sind einmal charakterisiert durch ihre außerordentliche Härte (9–10 in der Mohsschen Skala) und im Zusammenhang damit, durch sehr hohe Schmelzpunkte (z. B. WC Fp ca. 2800 °C, TiB₂ Fp ca. 2900 °C, TaC Fp ca. 3900 °C). Im Gegensatz zu nichtmetallischen Hartstoffen wie Diamant, Borcarbid oder Siliciumcarbid,

*) Erweiterte Fassung eines Vortrags vom 26. Juli 1956 vor dem GDCh-Ortsverband Frankfurt.

¹⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 41, Titan, Verlag Chemie, Weinheim 1951.

²⁾ R. Kieffer u. P. Schwarzkopf: Hartstoffe und Hartmetalle, Wien 1953.

zeigen sie jedoch ein ausgeprägt metallisches Verhalten. Sie sind gute Leiter der Wärme und der Elektrizität und besitzen bei geeigneter Präparation den typischen Metallglanz. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist positiv. Das magnetische Verhalten ist durch einen nur schwach von der Temperatur abhängigen Paramagnetismus charakterisiert. Schließlich findet man bei den Nitriden, Carbiden und einigen Boriden die Erscheinung der Supraleitung. In Tabelle 1 sind physikalische Daten für eine Anzahl von metallischen Hartstoffen zusammengestellt, zusammen mit denen für Titan (schlechter metallischer Leiter) und Aluminium (guter metallischer Leiter).

	Spez. Widerstand *) $\rho \cdot 10^8 [\Omega \text{ cm}]$	Temperatur-koeff. **) $\alpha \cdot 10^4$	Suszeptibilität *) $\chi \cdot 10^6 [\text{g}^{-1} \text{cm}^3]$	Sprungtemp. [K]
TiB ₂	15,2	+ 150	—	< 1,26
ZrB ₂	9,2	+ 190	—	(2,8–3,2) < 1,26
HfB ₂	10	—	—	—
VB ₂	16	+ 170	—	—
NbB ₂	65	+ 120	—	(6–8,25)
TaB ₂	86	+ 88	—	< 1,30
TiC	51–188	+ 3–44	+ 0,2	(1,15)
ZrC	63–75	+ 30	— 0,22	(1–4,1)
HfC	109	—	—	1,2
VC	156	+ 5	—	< 1,2
NbC	74–150	+ 1,6	—	6–(10)
TaC	30–170	—	< + 0,4	(7–9)
TiN	16–19	+ 27–32	+ 1	5,6
ZrN	13–160	+ 3–100	~ + 0,6	8,9
HfN	—	—	—	—
VN	86–200	+ 15	—	8,2
NbN	200	+ 6	—	14
TaN	135	—	—	< 1,8
Ti	46	+ 40	+ 3	1,1
Al	2,4	+ 47	+ 0,6	1,1

*) Angegeben sind die Werte für Raumtemperatur.

**) Im allgemeinen gültig für den Temperaturbereich von 0 bis 200 °C, bei einigen Verbindungen auch für ein größeres Temperaturintervall.

Tabelle 1
 Physikalische Eigenschaften von Hartstoffen

Aus der Theorie der chemischen Bindung³⁾ ist bekannt, daß Diamant ein typisches Beispiel eines Atomgitters mit unpolaren lokalisierten Valenzen ist. Damit stehen die

³⁾ H. Hartmann: Theorie der chemischen Bindung, Berlin 1954.

ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Valenzen und (als deren Folge) die niedrige Koordinationszahl ($z = 4$) in Zusammenhang. Im Gegensatz dazu besitzen die Gitter der Metalle durchweg hohe Koordinationszahlen, gewöhnlich $z = 8$ oder $z = 12$ (dichteste Kugelpackung). Auch das Auftreten der Polymorphie zeigt, daß hier von einer ausgeprägten Richtungsabhängigkeit sowie einer Absättigung der Bindungskräfte nicht die Rede sein kann. Beispielsweise kristallisiert Titan unterhalb 885 °C in der hexagonal dichtensten Kugelpackung ($z = 12$), oberhalb 885 °C im kubisch raumzentrierten Gitter ($z = 8$). Schließlich zeigt die Tatsache der Elektronenleitung, daß hier Ionenstrukturen eine wesentliche Rolle spielen. Die Vereinigung von Eigenschaften, die bei den metallischen Hartstoffen gefunden wird, erscheint daher zunächst einigermaßen paradox; ihre Erklärung stellt ein ebenso interessantes wie schwieriges Problem der Bindungstheorie dar. Wir werden auf diese Frage noch einmal kurz zurückkommen.

Darstellung von TiN und TiC

Titannitrid

Die wesentlichen Verfahren zur Darstellung von TiN sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Verfahren	Reaktionsschema
1.) Nitrierung von Titan-dioxyd in Gegenwart von Kohlenstoff.....	$\text{TiO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiN} + 2\text{CO}$
2.) Nitrierung von Titan	$\text{Ti} + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{NH}_3) \rightarrow \text{TiN} (+ \frac{3}{2} \text{H}_2)$
3. a) Umsetzung von Ti-tanchloriden mit Ammoniak	$\text{TiCl}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{H}_2$
b) Zersetzung von Ammoniak-Verbindungen	$\text{TiCl}_4(\text{NH}_3)_x \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl} + (\text{N}_2, \text{H}_2)$
4.) Abscheidung aus der Gasphase	$\text{TiCl}_4 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl}$

Tabelle 2
Verfahren zur Herstellung von TiN

Von diesen Verfahren ist die Nitrierung des Titandioxydes in Gegenwart von Kohlenstoff schon deshalb unzweckmäßig, weil sie verhältnismäßig unreine Produkte ergibt²⁾. Die Umsetzung von TiCl_4 mit NH_3 bzw. die thermische Zersetzung der Ammoniakate des TiCl_4 soll sehr reines TiN liefern. Dieses Verfahren, das in seinen Grundlagen auf Arbeiten von Rose⁴⁾, Liebig⁵⁾ und Wöhler⁶⁾ zurückgeht, ist in neuerer Zeit jedoch nur von Brager⁷⁾ benutzt worden und hat sich, wohl infolge seiner Umständlichkeit, nicht allgemeiner durchgesetzt.

Aufwachsverfahren

Die Darstellung des TiN durch Abscheidung aus der Gasphase (Aufwachsverfahren) ist zuerst von van Arkel und de Boer^{8,9)} beschrieben und später von Moers¹⁰⁾ eingehend studiert worden. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß das gasförmige Reaktionsgemisch über den auf die Reaktionstemperatur (zwischen 1000° und 1400 °C) geheizten Träger geleitet wird. Zur Heizung kann ein Widerstandsofen benutzt werden, der das ganze Reaktionsgefäß umgibt und auch das Gasgemisch aufheizt. Das Schema einer solchen Anordnung zeigt Bild 2.

²⁾ H. Rose, Poggendorfs Ann. 76, 58 [1829].

³⁾ J. Liebig, ebenda 21, 159 [1831].

⁴⁾ F. Wöhler, Liebigs Ann. Chem. 73, 34, 47 [1850]; Poggendorfs Ann. 78, 401, 403 [1849].

⁵⁾ A. Brager, Acta physicochim. URSS 17, 617 [1939].

⁶⁾ A. E. van Arkel, Physica 4, 286, 293 [1924].

⁷⁾ A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Z. anorg. Chem. 148, 345 [1925].

¹⁰⁾ K. Moers, ebenda 798, 243 [1931].

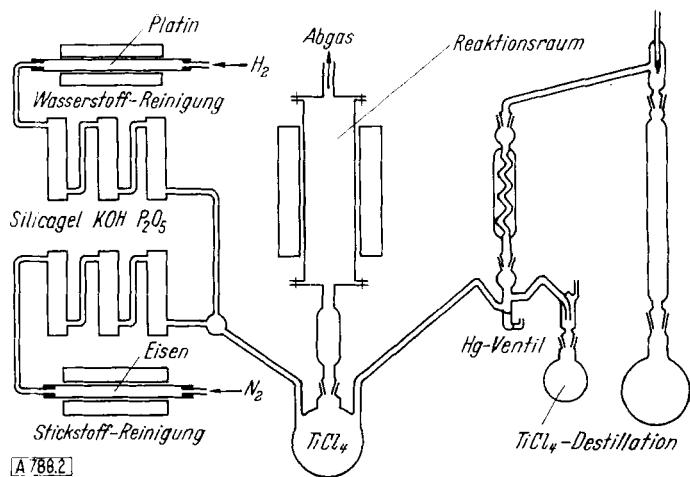


Bild 2
Schema der Apparatur zur Herstellung der TiN-Schichten im Widerstandsofen

In manchen Fällen ist es günstiger, eine induktive Beheizung der Probe zu wählen. Man hat dann aber zu berücksichtigen, daß praktisch ein kalter Gasstrom auf den Träger auftrifft. Eine nach diesem Verfahren arbeitende Apparatur ist in Bild 3 schematisch dargestellt.

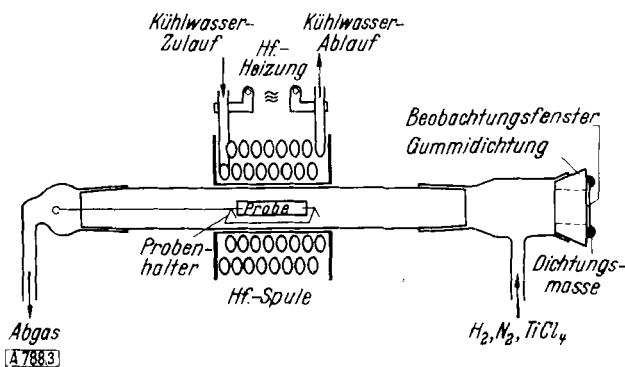
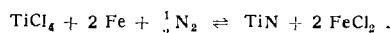


Bild 3
Herstellung der TiN-Schichten im Induktionsofen

Schließlich kann in gewissen Fällen der Träger auch durch direkten Stromdurchgang auf die erforderliche Temperatur gebracht werden. Wenn es sich um die Darstellung von TiN in Substanz handelt, wählt man als Träger zweckmäßig Wolframdraht von 0,08 mm Durchmesser und kann dann sehr reines TiN in Form von 1–2 mm starken Stäben erhalten, für deren Eigenschaften der Einfluß der Wolframseele, soweit er nicht zu vernachlässigen ist, rechnerisch eliminiert werden kann. (Dies ist die ursprüngliche Anordnung von van Arkel. Wir bezeichnen daher im folgenden die nach dieser Methode hergestellten Präparate als van Arkel-Drähte). Wenn es sich um die Abscheidung von TiN als dünne Oberflächenschicht handelt, kann man die Wahl des Trägermaterials weitgehend dem Zweck anpassen. Die wichtigste Einschränkung ist naturgemäß, daß der Schmelzpunkt des Trägermaterials oberhalb der Reaktionstemperatur liegen muß. Daneben hat man die Möglichkeit, daß das Trägermaterial mit dem Gasgemisch chemisch reagiert, zu berücksichtigen. Ein solches Verhalten braucht jedoch nicht notwendig die Anwendung eines Materials als Träger zu verhindern. Beispielsweise reagiert Eisen mit dem Reaktionsgemisch nach der Gleichung¹¹⁾



¹¹⁾ A. Münster u. W. Ruppert, Z. Elektrochemie 57, 564 [1953].

Trotzdem lassen sich einwandfreie TiN-Schichten auf Eisen erzielen. Von besonderem Interesse sind Schichten auf keramischen Materialien (Al_2O_3 , Pythagorasmasse, SiO_2), deren Eigenschaften in unserem Laboratorium genauer untersucht wurden. Wir werden darauf weiter unten zurückkommen.

Die wichtigste Maßnahme beim Aufwachsverfahren ist, die Apparatur von Sauerstoff und seinen Verbindungen freizuhalten, da nur unter dieser Voraussetzung brauchbare Produkte zu erhalten sind. Daneben spielen vor allem die Probleme der Gasströmung eine wesentliche Rolle.

Direkte Nitrierung von Titan

Die Darstellung von TiN durch direkte Nitrierung von Titanmetall mit Stickstoff oder Ammoniak ist zuerst von *Agte und Moers*¹²⁾ beschrieben und in neuerer Zeit verschiedentlich¹³⁻¹⁷⁾ benutzt worden. Gewöhnlich wird dabei das Metall in Form von Pulver oder Spänen in einem Ofen unter Stickstoff bzw. Ammoniak erhitzt. Man kann aber auch das Metall (etwa in Form von Drehspänen) durch direkten Stromdurchgang auf die erforderliche Temperatur bringen¹⁸⁾. Beide Verfahren erfordern entweder sehr hohe Temperaturen (zweckmäßig 1500 bis 1600 °C) oder sehr lange Reaktionszeiten (bei 1100 °C mehrere Tage). In jedem Falle ist es notwendig, die Präparate röntgenographisch zu kontrollieren. Bei der zweiten Methode liefert bereits die Verfolgung des elektrischen Widerstandes der Probe ein direktes Kriterium für das Fortschreiten der Reaktion.

Titancarbide

Die Verfahren zur Herstellung von Titancarbide sind teilweise denen zur Herstellung des Nitrids analog. Die wichtigsten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Verfahren	Reaktionsschema
1.) Synthese aus den Komponenten	$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$
a) durch Schmelzen	$\text{TiO}_2 + 3\text{C} (+ \text{H}_2) \rightarrow \text{TiC} + 2\text{CO} (+ \text{H}_2)$
b) durch Sintern	
2.) Carburierung mit Kohlenstoff enthaltenden Gasen	$\text{Ti} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{TiC} + \text{C}_n\text{H}_m (+ \text{H}_2)$
3.) Abscheidung aus der Gasphase	a) $\text{TiCl}_4 + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl} + \text{C}_n\text{H}_m (+ \text{H}_2)$ b) $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl}$
4.) Umsetzung in Metallschmelzen	$(\text{Ni}) + \text{W} + \text{Ti} + 2\text{C} \rightarrow \text{WTiC}_2 + (\text{Ni})$

Tabelle 3
Verfahren zur Herstellung von TiC

Die Synthese im Schmelzfluß, nach der *Moissan*¹⁸⁾ zahlreiche Carbide erstmalig dargestellt hat, besitzt für Titancarbide heute nur noch historisches Interesse. Die großtechnische Herstellung geschieht heute durch Sintern von TiO_2 mit Ruß oder reinstem Graphit im Kohlerohr-Kurzschlußofen unter Wasserstoff oder CO oder im Hochfrequenz-Vakuumofen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Verfahren findet sich in dem Werk von *Kieffer und Schwarzkopf*²⁾.

¹²⁾ C. Agte u. K. Moers, Z. anorg. Chem. 198, 233 [1931].

¹³⁾ B. F. Naylor, J. Amer. chem. Soc. 68, 370 [1946].

¹⁴⁾ C. H. Shomate, ebenda 68, 310 [1946].

¹⁵⁾ P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. 259, 1 [1949].

¹⁶⁾ A. Münster u. G. Schlamp, Z. physik. Chem. N. F. (erscheint demnächst).

¹⁷⁾ A. Münster, G. Rinck u. W. Ruppert, ebenda N. F. 9, 228 [1956].

¹⁸⁾ H. Moissan, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 120, 290, 1320 [1895]; 122, 1297 [1896]; 123, 13 [1896]; 125, 839 [1897].

Für die Anwendung des Aufwachsverfahrens gelten zunächst analoge Gesichtspunkte wie bei der Darstellung von TiN. Daneben muß jedoch hier zusätzlich die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß freier Kohlenstoff in die Reaktion eingreift. Auch die Kinetik des Prozesses scheint wesentlich von der TiN-Bildung verschieden zu sein.

Die Umsetzung in Metallschmelzen, die besonders von *McKenna*¹⁹⁾ entwickelt worden ist, ist bisher noch nicht zur Darstellung von Titancarbid benutzt worden, hat aber für die Herstellung von WC-TiC-Mischkristallen, wie sie für Sinter-Hartmetalle gebraucht werden, erhebliche technische Bedeutung erlangt.

Physikalische Eigenschaften von TiN und TiC

Die Herstellung einwandfreier Präparate ist schon bei TiN, vor allem aber bei TiC ziemlich schwierig. Die Hauptgründe dafür liegen einerseits in dem breiten Homogenitätsgebiet der beiden Phasen (s. u.), andererseits in der Leichtigkeit, mit der bei TiN Sauerstoff und Kohlenstoff, bei TiC Sauerstoff und Stickstoff in das Gitter eingebaut werden. Daneben können naturgemäß noch weitere Verunreinigungen stören. Die sehr starken Streuungen der Literaturangaben über beide Stoffe dürfte dadurch bedingt sein. In den folgenden Ausführungen sind die betreffenden Präparate soweit als möglich charakterisiert. In der Literatur fehlen jedoch häufig diese Angaben.

Kristallstruktur

TiN und TiC kristallisieren beide im Kochsalzgitter. Sie stellen typische Beispiele der von *Hägg*²⁰⁾ definierten „Einlagerungsstrukturen“ dar, bei denen kleine Nichtmetall-Atome in die Lücken eines metallischen Trägergitters eingelagert sind (Bild 4).

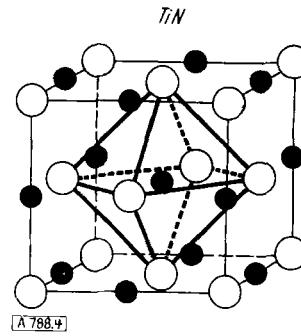


Bild 4
NaCl-Einlagerungsstruktur

Die Metall-Atome bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter, und jedes Metall-Atom ist (bei voller Besetzung der Lücken) oktaedrisch von sechs Nichtmetall-Atomen umgeben. Beide Phasen besitzen ein breites Homogenitätsgebiet. Nach *Ehrlich*¹⁵⁾ reicht dasselbe bei TiN von $\text{TiN}_{0,42}$ bis $\text{TiN}_{1,0}$. Nach *Brager*²¹⁾ soll noch eine Erhöhung des Stickstoff-Gehaltes über die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{TiN}_{1,0}$ hinaus möglich sein. Dies hat sich jedoch bisher nicht bestätigen lassen. Für TiC werden die Phasengrenzen mit $\text{TiC}_{0,28}$ und $\text{TiC}_{1,0}$ angegeben¹⁵⁾. Die sehr zahlreichen Literaturangaben über die Herstellung von TiC (vgl. 2)) und Erfahrungen aus unserem Laboratorium lassen es jedoch zweifelhaft erscheinen, ob ein Kristall der Zusammensetzung $\text{TiC}_{1,0}$ überhaupt existenzfähig ist. Es ist daher mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die obere Phasengrenze bei $\text{TiC}_{<1,0}$ liegt. Die

¹⁹⁾ P. M. McKenna, Metal Progress 36, 152 [1939].

²⁰⁾ G. Hägg, Z. physik. Chem. Abt. B 6, 221 [1929]; 12, 33 [1931].

Einlagerung der Nichtmetall-Atome bewirkt sowohl beim Nitrid wie beim Carbid eine zunehmende Aufweitung des metallischen Trägergitters. Dieser Zusammenhang ist nach Ehrlich¹⁵⁾ in Bild 5 für TiN, in Bild 6 für TiC dargestellt.

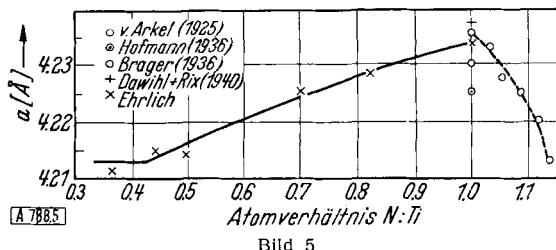


Bild 5

Abhängigkeit der Gitterkonstanten des TiN vom N-Gehalt

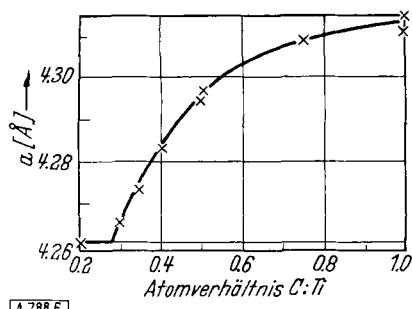


Bild 6

Abhängigkeit der Gitterkonstanten des TiC vom C-Gehalt

Die Gitterkonstanten der stöchiometrischen Produkte TiN und TiC sind von zahlreichen Autoren bestimmt worden. Einige Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

	Herstellgs.-Verf.	Analyse in Gew. %	Gitterkonstanten in abs. Å	Ref.
TiN	Nr. in Tab. 2			
	2	nach Angaben d. Autoren stöchiometr. Zusammensetz.	4,243	P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. 259, 9 [1949].
	3		4,244	A. Brager, Acta physicochim. URSS 11, 617 [1939].
	4		4,239	A. E. van Arkel, Physica 4, 286 [1924].
TiC	Nr. in Tab. 3	22,2 % N ₂ , kein O ₂	4,2399	Eig. Messgg.
	3a	angebl. stöchiometr. Zusammensetzung.	4,30	A. E. van Arkel, Physica 4, 286 [1924].
	—	20,0 %, Spuren O ₂	4,320	M. v. Schwarz u. O. Summa, Z. Elektrochem. 38, 743 [1932].
	3b	19,6 % C	4,329	W. G. Burgas u. J. C. M. Basart, Z. anorg. Ch. 216, 209 [1934].
	1b	18,9 % C	4,325	W. Dowlah u. W. Rix, Z. anorg. Ch. 244, 191 [1940].
	1a	11 % C	4,313	J. Cadoff, J. P. Nielsen u. A. Miller, Plansee-Seminar 1955.
	1a	20 % C	4,336	J. Cadoff, J. P. Nielsen u. A. Miller, Plansee-Seminar 1955.
	3a	12,6 % C; 1,53 % N ₂ ; 0,86 % O ₂ *)	4,3150	Eig. Messgg.
	3a	18 % C; 0,012 % N ₂ ; 0,07 % O ₂	4,3281	Eig. Messgg.

*) Da das Präparat erst nach der magnetischen Messung analysiert wurde und für die magnetische Messung mit Salpetersäure behandelt worden war, sind die oben angeführten Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalte, wie sich aus Vergleichsanalysen an anderen Präparaten ergibt, um etwa eine Zehnerpotenz zu hoch.

Tabelle 4
Gitterkonstanten nach TiN und TiC

Von Bedeutung ist die von Schmitz-Dumont und Steinberg²¹⁾ entdeckte Tatsache, daß TiN ohne Änderung der Gitterkonstanten bis zu 40 Mol-% TiO (entsprechend einem Sauerstoff-Gehalt von ca. 10 Gewichts-%) aufzunehmen vermag. Obwohl solche Präparate röntgenographisch und praktisch auch pyknometrisch nicht von reinem TiN zu unterscheiden sind, scheinen grundlegende Unterschiede in den elektrischen und magnetischen Eigenschaften zu bestehen (s. S. 285).

Auch über die pyknometrischen Dichten liegen in der Literatur zahlreiche Angaben vor. Einige derselben sind in Tabelle 5, zusammen mit den aus den Zahlen der Tabelle 4 berechneten röntgenographischen Dichten, aufgeführt.

	Präparat	Pyknometr. Dichte ρ [g cm ⁻³]	Röntgenogr. Dichte ρ [g cm ⁻³]
TiN	van Arkel-Draht	5,20 ₅	5,37 ₅
	Schicht v. Al ₂ O ₃	5,18 ₁	5,37 ₉
TiC	Ti nitriert	5,19	5,36 ₄
	van Arkel-Draht	4,91	4,99
	Schicht	4,75	4,90

Tabelle 5
Pyknometrische und röntgenographische Dichten von TiN und TiC

Es ergibt sich daraus, daß im Gitter des Titanitrids 3–4%, in dem des Carbids 1–2% der Gitterplätze unbesetzt sind. (Bei TiC ist das C-Defizit in der Berechnung der röntgenographischen Dichte berücksichtigt. Die obige Zahl bezieht sich auf Leerstellen, die sich gleichmäßig auf Ti- und C-Gitterplätze verteilen.) Ehrlich¹⁵⁾ hat vermutet, daß die Lückenbesetzung bei TiN auf eine Verkleinerung der Atom-Abstände durch Antiferromagnetismus zurückzuführen ist. Ein Beweis dafür ist jedoch bisher nicht erbracht worden. In Tabelle 6 sind die röntgenographischen und pyknometrischen Molvolumina, die Lückenbesetzungen und die Atomradien zusammengestellt. Dabei sind auch die Werte für das ebenfalls im Kochsalzgitter kristallisierende TiO einbezogen, die in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse sind.

	Molvol. röntgenogr.	Molvol. pyknometr.	% Fehlbesetzg.	Atomradien d. Nichtmetalle $r_x = \frac{a}{2} - \frac{a}{4}$
TiO _{1,0}	10,95	13,07	15	0,61
TiN _{1,0}	11,5	11,9	3,5	0,626
TiC _{0,89}	11,75	11,92	1,5	0,635

Tabelle 6
Molvolumina, Fehlbesetzung und Atomradien von TiO, TiN und TiC

Aussehen, Härte und thermische Daten

Kompaktes TiN, wie es beim Aufwachsverfahren oder bei der Nitrierung von Metallspänen erhalten wird, hat eine goldgelbe Farbe und läßt sich, z. B. mit Al₂O₃-Pulver, auf spiegelnden Metallglanz polieren. Als Schmelzpunkt geben Friedrich und Sittig²²⁾ 2930 °C, Agte und Moers¹²⁾ 2950 °C ± 50 °C an. Aus den thermodynamischen Daten ergibt sich ein N₂-Partialdruck über TiN bei 1000 °C von 5 · 10⁻¹⁸ Atm., bei 2000 °C von 3,9 · 10⁻⁶ Atm. Die Zersetzung oberhalb 2500 °C konnte direkt nachgewiesen werden²³⁾. Die Literaturangaben über die Härte des TiN sind wenig präzise. Wir haben an auf Stahl abgeschiedenen 20–30 μ dicken Schichten Mikrohärten bei verschiedenen Belastungen gemessen. Es ergibt sich bei 50 g Belastung

²¹⁾ O. Schmitz-Dumont u. K. Steinberg, Naturwissenschaften 41, 117 [1954].

²²⁾ E. Friedrich u. L. Sittig, Z. anorg. Chem. 143, 293 [1925].

²³⁾ G. Schlampp, Dissertation, Frankfurt/M. 1957.

$HV_{0,05} = 1500 - 1700 \text{ kg/mm}^2$, bei 20 g Belastung $HV_{0,02} = 1700 - 1900 \text{ kg/mm}^2$. Der von uns erstmalig (röntgenographisch) bestimmte lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ist, im Hinblick auf den hohen Schmelzpunkt, überraschend groß und nur wenig von dem des Titanmetalls ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ für Raumtemperatur) verschieden. Als mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient ergibt sich $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ zwischen 20 und 100°C , $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ zwischen 20 und 400°C .

Kompaktes Titancarbid hat bei rauher Oberfläche eine hellgraue Farbe. Bei einer Oberflächenrauhigkeit von einigen μ ist es silberfarbig. Mit Diamantpulver geeigneter Körnung läßt es sich ebenfalls auf spiegelnden Metallglanz polieren. Der Schmelzpunkt ist nach Friedrich und Sittig²⁴⁾ $3160^\circ\text{C} \pm 100^\circ\text{C}$, nach Agte und Moers¹²⁾ $3140^\circ\text{C} \pm 90^\circ\text{C}$, nach Glaser²⁵⁾ 3250°C . Die Mikrohärte wurde von Kieffer und Kölbl²⁶⁾ bei 50 g Belastung, von Hinüber²⁷⁾ bei 20 g Belastung zu 3200 kg/mm^2 bestimmt. Eigene Messungen an $15-20 \mu$ dicken Oberflächenschichten ergaben bei 50 g Belastung $HV_{0,05} = 3500-3800 \text{ kg/mm}^2$, bei 20 g Belastung $HV_{0,02} = 3800-4100 \text{ kg/mm}^2$. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des Carbids ist, wie zu erwarten, etwas kleiner als der des Nitrids, aber immer noch verhältnismäßig groß. Die von uns gemessenen Werte sind: Zwischen 20 und 100°C $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$, zwischen 20 und 400°C $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$.

Elektrische und magnetische Daten

Die elektrische Leitfähigkeit von TiN, über die sich in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben finden, ist in unserem Laboratorium an van Arkel-Drähten gemessen worden²⁷⁾. Die Präparate hatten keinen nachweisbaren Gehalt an Sauerstoff und innerhalb der Analysengenauigkeit den der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechenden Gehalt an Stickstoff. Da die Leitfähigkeit mit einer Genauigkeit von $0,2\%$ gemessen wurde, ist die einzige wesentliche Fehlerquelle die Unsicherheit der Querschnittbestimmung. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von $1,6^\circ\text{K}$ bis 1100°K durchgeführt. Für den spezifischen elektrischen Widerstand bei 20°C ergab sich als Mittel aus Messungen an drei Präparaten ($17,3 \pm 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, was zwischen den Werten von Moers²⁸⁾ und Clausing²⁹⁾ liegt. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist in dem gesamten Temperaturbereich positiv und beträgt zwischen 20 und 800°C $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$. Bei $4,2^\circ\text{K}$ ist TiN bereits supraleitend²⁷⁾. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der von Hardy und Hulm³⁰⁾ bestimmten Sprungtemperatur $5,6^\circ\text{K}$. Die paramagnetische Suszeptibilität beträgt nach unseren Messungen an van Arkel-Drähten bei 20°C $\chi_{\text{mol}} = 89 \cdot 10^{-6}$, was etwas über dem älteren Wert von Klemm und Schüth³¹⁾ liegt. Mit abnehmender Temperatur steigt die Suszeptibilität, im Gegensatz zu älteren Angaben³¹⁾, an³²⁾.

Für den spezifischen elektrischen Widerstand von TiC bei Raumtemperatur ergaben Messungen an zwei van Arkel-Drähten $138 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ und $188 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Die Präparate enthielten 12,6 Gew.-% C, 1,53 Gew.-% N und 0,86 Gew.-% O*. Der von Moers²⁸⁾ angegebene Wert liegt etwas über dem zweiten unserer Werte. Dagegen konnten wir die Angabe von Moers²⁸⁾, daß unterhalb 0°C der Tempe-

raturkoeffizient des Widerstandes negativ ist, nicht bestätigen. Er ist nach unseren Messungen im ganzen Temperaturbereich positiv, allerdings in gewissen Temperaturbereichen um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als der von TiN. Die paramagnetische Suszeptibilität des TiC beträgt nach unseren Messungen³²⁾ $\chi_{\text{mol}} = 62 \cdot 10^{-6}$, also ein erheblich höherer Wert als der von Klemm und Schüth³¹⁾ angegebene. Ein neuerdings hergestelltes Präparat mit 18 Gew.-% C, < 0,1% O₂ und $\approx 0,01\%$ N₂ ergibt bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von nur $52 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ mit einem Temperaturkoeffizienten von $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ (zwischen 20 und 800°C)³²⁾. Ein ähnlicher Widerstandswert ist auch an einem Sinterpräparat gemessen worden³³⁾.

Halbleitereigenschaften von TiC und TiN

Scheidet man TiN nach dem Aufwachsverfahren als dünne Schicht auf Plättchen aus Al₂O₃ ab, so beobachtet man im wesentlichen die gleichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften wie bei den van Arkel-Drähten. Solche Präparate können darüber hinaus auch zur Untersuchung der optischen Eigenschaften (Absorption, Reflexion) von TiN dienen. Demgegenüber zeigen auf SiO₂ (Quarzglas) abgeschiedene Schichten ein völlig andersartiges Verhalten, obwohl sie äußerlich und röntgenographisch von den anderen nicht zu unterscheiden sind²⁷⁾. In Bild 7 ist der spezifische Widerstand von TiN auf verschiedenen Trägermaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

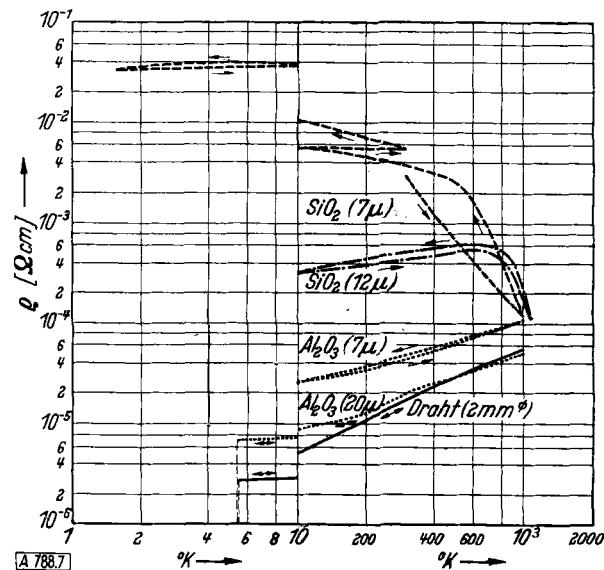


Bild 7
Widerstands-Temperaturkurven von TiN auf verschiedenen Trägermaterialien

Man bemerkt, daß im Gegensatz zu dem metallischen Verhalten des auf Wolfram und Al₂O₃ abgeschiedenen TiN, die Schichten auf SiO₂ typische Eigenschaften eines Halbleiters zeigen. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ist um mehrere Größenordnungen erhöht, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist in einem gewissen Temperaturbereich negativ, eine Supraleitung ist bis zu $1,6^\circ\text{K}$ nicht mehr nachzuweisen. Die entsprechenden Schichten aus TiC zeigen (abgesehen von der hier nicht untersuchten Supraleitung) ein ganz analoges Verhalten.

Ähnliche Unterschiede ergeben sich auch in den magnetischen Eigenschaften²⁷⁾. Der Paramagnetismus des halbleitenden TiN ist kleiner als der des metallischen, während

²⁴⁾ E. Friedrich u. L. Sittig, Z. anorg. Chem. 144, 169 [1925].

²⁵⁾ R. Kieffer u. F. Kölbl, Powder Met. Bull. 4, 4 [1949].

²⁶⁾ J. Hinüber, Z. Ver. dtsc. Ing. 92, 111 [1950].

²⁷⁾ A. Münster u. K. Sagel, Z. Physik 144, 139 [1956].

²⁸⁾ K. Moers, Z. anorg. Chem. 198, 262 [1931].

²⁹⁾ P. Clausing, ebenda 208, 401 [1932].

³⁰⁾ G. F. Hardy u. J. K. Hulm, Physic Rev. 93, 1004 [1954].

³¹⁾ W. Klemm u. W. Schüth, Z. anorg. Chem. 201, 24 [1931].

³²⁾ Vgl. Anmerkung zu Tabelle 4.

³³⁾ A. Münster u. K. Sagel, Z. Physik (erscheint demnächst).

halbleitendes TiC sogar diamagnetisch ist. Messungen des *Hall*-Effektes (auf die hier nicht näher eingegangen werden kann) zeigen in Verbindung mit den Leitfähigkeitsmessungen, daß in den halbleitenden Verbindungen die Beweglichkeit der Leitungselektronen, im Falle des TiC auch ihre Konzentration, erniedrigt ist.

Weitere bemerkenswerte Ergebnisse lieferten die optischen Messungen³²⁾. An sehr dünnen, durchscheinenden Schichten konnte die Absorption von TiN und TiC vom nahen Infrarot bis zum nahen Ultraviolett gemessen werden. Im Falle des Al₂O₃ dienten dabei als Träger dünne, aus Einkristallen geschliffene Plättchen („Saphire windows“ der Linde Air Products Company). Die Ergebnisse zeigt Bild 8.

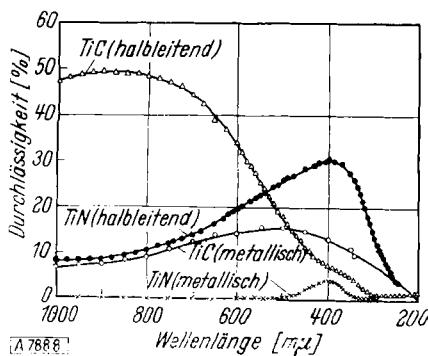


Bild 8
Absorption von TiC und TiN

Man sieht, daß bei TiC die Absorptionskurven des metallischen und des halbleitenden Präparates sich in ihrem Verlauf beträchtlich unterscheiden. Dagegen zeigen die beiden Kurven für TiN im wesentlichen den gleichen Verlauf; die Unterschiede beruhen offenbar nur auf der Schichtdicke. Bild 9 zeigt Messungen des Reflexionsvermögens von TiN im Infrarot³²⁾. Dasselbe liegt für halbleitendes TiN durchweg höher und zeigt außerdem bei 21 μ ein Maximum, das bei dem metallischen TiN fehlt.

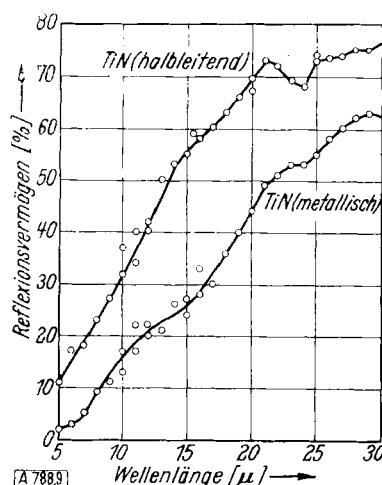


Bild 9
IR-Reflexion von metallischem und nichtmetallischem TiN

Aus dem zuletzt erwähnten Resultat ergibt sich eine bemerkenswerte Folgerung. Die von *Shomate*¹⁴⁾ gemessene spezifische Wärme von TiN läßt sich gut durch eine zweigliedrige Formel aus einer *Debye*- und einer *Einstein*-Funktion darstellen, wobei als charakteristische Temperaturen Θ_D = 620 und Θ_D = 830 zu wählen sind. Dem letzteren Wert entspricht eine Licht-Wellenlänge von 19 μ. Man findet nun, daß im allgemeinen bei einer solchen Dar-

stellung die Frequenz des *Einstein*-Terme der Häufungsstelle des optischen Zweiges der Gitterschwingungen entspricht³⁴⁾. Es ist seit langem bekannt, daß bei Ionenkristallen diese Frequenz optisch als Absorptionsmaximum im Infrarot oder aus den sogenannten „Reststrahlen“, die einem Reflexionsmaximum entsprechen³⁵⁾ bestimmt werden kann. Bei unpolaren Kristallen kann ein solcher Effekt nicht beobachtet werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß in dem halbleitenden TiN die Bindungen stärker polarisiert sind und dadurch an der Häufungsstelle des optischen Zweiges der Gitterschwingungen eine zusätzliche Reflexion verursacht wird.

Die Ursache für die auffallenden Eigenschaften der auf SiO₂ abgeschiedenen TiN- und TiC-Schichten ist wahrscheinlich in einem geringen Sauerstoff-Gehalt zu suchen. Die Analyse nach der Methode der Vakuumextraktion (NRC-Apparatur) zeigt nämlich, daß im Gegensatz zu den von Sauerstoff freien TiN-*van Arkel*-Drähten, alle auf SiO₂ abgeschiedenen TiN-Schichten Sauerstoff enthalten. Einige typische Analysenresultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

	Präparat	N ₂ Gew. %	C Gew. %	O ₂ Gew. %	Schichtstärke
TiN	theoret.	22,6	—	—	—
	<i>van Arkel</i>	22,2	—	—	—
	<i>van Arkel</i>	22,9	—	—	—
	halbleitend	21,3	—	0,3–0,5	30 μ
	halbleitend	18,3	—	1,6	15 μ
	metallisch	—	20,0	—	—
TiC	theoret.	—	18,0	0,07	—
	<i>van Arkel</i>	0,022	18,0	—	—
	halbleitend	0,46	12,0	4,32	12 μ

Tabelle 7
Analysen von TiN und TiC

Diese Ergebnisse, im Zusammenhang mit denen von *Schmitz-Dumont* und *Steinberg*²¹⁾ (s. S. 284) erklären zunächst, daß die halbleitenden TiN-Schichten sich nicht röntgenographisch von den metallischen unterscheiden lassen. Da ferner nach neueren Untersuchungen³⁰⁾ TiO ein Halbleiter ist und nach *Ehrlich*¹⁵⁾ wesentlich stärker polare Bindungen als TiN besitzt, erscheint auch plausibel, daß der Einbau von Sauerstoff in TiN in der experimentell gefundenen Richtung wirkt. Überraschend und schwer zu erklären ist lediglich die Tatsache, daß bereits verhältnismäßig geringe Sauerstoff-Konzentrationen eine so tiefgehende Änderung der Elektronenstruktur herbeiführen.

Die Möglichkeit, daß der Sauerstoff auf dem Wege über die Gasphase (etwa als Verunreinigung der Reaktionsgase oder über intermediaire Bildung von SiO) in das TiN gelangt, konnte experimentell ausgeschlossen werden. Es muß sich daher um eine reine Festkörper-Reaktion zwischen dem als Träger dienenden SiO₂ und dem aufgewachsenen TiN handeln. Dafür spricht auch der analytische Befund, daß der mittlere Sauerstoff-Gehalt mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Über den Mechanismus der Reaktion kann vorläufig nur gesagt werden, daß auch eine Schicht von 90 μ Dicke noch den Halbleiter-Effekt zeigt und somit offenbar der Sauerstoff verhältnismäßig leicht in das TiN eindiffundiert. Die Untersuchung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften der von *Schmitz-Dumont* und *Steinberg*²¹⁾ hergestellten Präparate wäre in diesem Zusammenhang von großem Interesse.

³⁴⁾ Vgl. G. Leibfried: Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle, Handbuch der Physik (Herausg. S. Flügge) Bd. VII, 1, Berlin 1955.

³⁵⁾ Die Frequenz der Reststrahlen fällt nicht genau mit der des Absorptionsmaximums zusammen.

Die Bindungsverhältnisse in den metallischen Hartstoffen sind von verschiedenen Autoren^{15, 36-39)} diskutiert und kürzlich im Zusammenhang mit den oben erwähnten experimentellen Ergebnissen von *Bilz*⁴⁰⁾ wieder eingehend untersucht worden. Wir können hier nur einige Ergebnisse andeuten und beschränken uns dabei auf TiC, bei dem die Verhältnisse einfacher liegen als bei TiN. Bild 10 zeigt in der rechten Hälfte das Schema der Energiebänder, in der linken Hälfte die Zustandsdichte der Energiebänder N(E) in Abhängigkeit von der Energie.

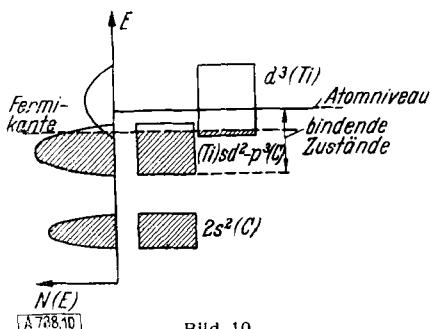


Bild 10
Bandmodell und Zustandsdichte für metallisches TiC

Der Grundzustand des Ti-Atoms hat die Elektronenkonfiguration $3d^24s^2$, der Grundzustand des C-Atoms die Konfiguration $2s^22p^2$. Wie schon erwähnt, bilden im TiC die Ti-Atome für sich ein flächenzentriertes kubisches Gitter, während jedes Ti-Atom oktaedrisch von sechs C-Atomen umgeben ist. Von den Ti-Eigenfunktionen gehören zur kubisch-flächenzentrierten Symmetrie die (kugelsymmetrischen) s-Funktionen und drei von den fünf d-Funktionen, zur Oktaeder-Symmetrie die s-Funktionen und die restlichen zwei d-Funktionen. Von den C-Eigenfunktionen gehören die s- und p-Funktionen zur Oktaeder-Symmetrie. Das tiefliegende s-Band, in dem die beiden s-Elektronen des Kohlenstoffs sitzen, trägt praktisch nichts zur Bindung bei. Die hybridisierten s- und d-Funktionen des Titans mit Oktaedersymmetrie und die ebenfalls oktaedrischen p-Funktionen des Kohlenstoffs ergeben insgesamt sechs bindende und sechs lockernde Terme. Die restlichen sechs Valenzelektronen sitzen, wie Bild 10 zeigt, in dem bindenden sd^2-p^3 -Band. Dieses überlappt sich etwas mit dem d^3 -Band der kubisch flächenzentrierten d-Funktionen des Titans. Dieses Modell erklärt durch die gerichteten Ti-C-Bindungen zunächst die große Härte des Titancarbids. Durch die Bandüberlappung ist das Valenzband nicht voll aufgefüllt und daher eine metallische Leitfähigkeit möglich, bei der (im Hinblick auf das experimentell bestimmte Vorzeichen des *Hall-Effektes*) die Elektronenleitung die Löcherleitung überwiegt. Die Lage der *Fermi-Kante* nahe an der Bandgrenze erklärt, daß die Leitfähigkeit von TiC (etwa verglichen mit TiN) verhältnismäßig schlecht ist⁴¹⁾. Wird die Bandüberlappung aufgehoben, so ist eine metallische Leitung nicht mehr möglich, da jetzt das Valenzband ganz aufgefüllt ist. Die Verbindung sollte dann diamagnetisch sein. Da der Bandabstand nur gering sein wird, können Elektronen durch thermische Anregung in das d^3 -Band gehoben werden, wodurch eine mit steigender Temperatur zunehmende elektrische Leitfähigkeit entsteht. Das Modell ermöglicht somit im Prinzip auch eine Erklärung des Halbleitereffektes.

³⁶⁾ R. E. Rundle, Acta crystallogr. [Copenhagen] 1, 180 [1948].

³⁷⁾ W. Hume-Rothery, Philos. Mag. 44, 1154 [1953].

³⁸⁾ R. Kiesling, Fortschr. chem. Forsch. 3, 41 [1954].

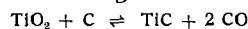
³⁹⁾ H. Nowotny, Plansee-Ber. 1, 43 [1953].

⁴⁰⁾ H. Bilz, Z. Physik, im Druck.

⁴¹⁾ Die Bandüberlappung scheint nach den weiter oben erwähnten neuen Messungen bei geringerem C-Defizit stärker zu sein.

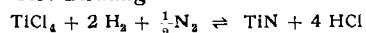
Chemische Eigenschaften

Von den zur Darstellung der Hartstoffe benutzten Reaktionen ist das Gleichgewicht



von *Brantley* und *Beckman*⁴²⁾ quantitativ untersucht worden. *Meerson* und *Lipkes*⁴³⁾ haben indessen darauf hingewiesen, daß bei der Auswertung die Bildung von TiC-TiO-Mischkristallen nicht berücksichtigt worden ist. *Münster* und *Ruppert*⁴⁴⁾ haben gezeigt, daß die von *Brantley* und *Beckman* angegebenen Daten thermodynamisch inkonsistent sind und daher fehlerhaft sein müssen. Untersuchungen über den Verlauf der Reaktion sind vor allem von *Meerson* und Mitarbeitern⁴⁵⁾, *Junker*⁴⁶⁾ sowie *Beljakova* und Mitarbeitern⁴⁷⁾ ausgeführt worden.

Das dem Aufwachsverfahren zugrunde liegende Gleichgewicht der TiN-Bildung



ist in unserem Laboratorium bei 950 °C gemessen worden¹⁷⁾. Der experimentell bestimmte Wert der Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{P_{HCl}^4}{P_{TiCl_4}^2 P_{H_2}^2 P_{N_2}^{\frac{1}{2}}} = K_p = 35,4 \pm 3,9 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}$$

stimmt befriedigend mit den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnung überein. Das Gleichgewicht ist nur verhältnismäßig schwach temperaturabhängig⁴⁴⁾. Die in der Literatur^{10, 47, 48)} angegebenen hohen Abscheidungstemperaturen (1100 bis 1700 °C) sind tatsächlich nicht erforderlich. Wir haben zusammenhängende TiN-Schichten noch bei 650 °C erhalten¹¹⁾. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Carbid, für welches *Moers*¹⁰⁾ sowie *Campbell* u. Mitarbeiter^{47, 48)} Abscheidungstemperaturen von 1300 bis 1700 °C angeben. Tatsächlich erhält man auch unterhalb 1000 °C noch einwandfreie Abscheidungen von TiC.

Die Zersetzung von TiN im Vakuum bei sehr hohen Temperaturen wurde bereits erwähnt. Die Angabe, daß nach dem Aufwachsverfahren hergestelltes TiC sich oberhalb 1000 °C im Vakuum zersetzt²⁾, ist thermodynamisch unhaltbar und experimentell leicht zu widerlegen. Die Frage der gegenseitigen Umwandlung von TiN und TiC ist noch wenig geklärt. Rein thermodynamisch ergibt sich⁴⁴⁾, daß, wenn zunächst von der Mischkristallbildung abgesehen wird, das TiC gegenüber Stickstoff von 1 atm bis herab zu etwa 1600 °C stabil ist. Unterhalb dieser Temperatur sollte sich das Nitrid bilden. Für den Mischkristall TiN-TiC liegen keine thermodynamischen Daten vor. Eine Abschätzung mit Hilfe der Formeln für die ideale Lösung ergibt, daß ein Mischkristall mit 70 Mol-% TiC mit Stickstoff von 1 atm bei etwa 1900 °C im Gleichgewicht ist. Experimentell findet man merkwürdigerweise, daß TiC gebildet wird, wenn man bei 1000 °C $TiCl_4$, H_2 und N_2 in Gegenwart von grauem Gußeisen reagieren läßt¹¹⁾. *Pollard* und *Woodward*⁴⁹⁾ geben an, daß TiC bei 1200 °C noch nicht merklich mit Stickstoff reagiert. Dies trifft jedoch nach unseren Beobachtungen nicht zu. Bereits unterhalb 1000 °C findet eine an der Farbe leicht zu erkennende oberflächliche Mischkristallbildung statt.

⁴²⁾ L. R. Brantley u. A. O. Beckman, J. Amer. chem. Soc. 52, 3956 [1930].

⁴³⁾ G. A. Meerson u. J. M. Lipkes, Zur. Prikl. Chim. (russ.) 12, 1759 [1939]; 14, 291 [1941]; 18, 24, 251 [1945].

⁴⁴⁾ A. Münster u. W. Ruppert, Z. Elektrochem. 57, 558 [1953].

⁴⁵⁾ E. Junker, Z. anorg. Chem. 228, 97 [1936].

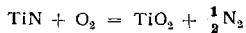
⁴⁶⁾ E. P. Beljakova, A. Komar u. V. V. Michajlov, Metallurge 14, 23 [1939]; 15, 5 [1940].

⁴⁷⁾ J. E. Campbell, C. F. Powell, D. H. Nowicki u. B. W. Gonser, J. Electrochem. Soc. 96, 318 [1949].

⁴⁸⁾ C. F. Powell, J. E. Campbell u. B. W. Gonser, Vapor Plating, New York 1955.

⁴⁹⁾ F. H. Pollard u. P. Woodward, Trans. Faraday Soc. 46, 190 [1950].

Im Hinblick auf eine Anwendung als Hochtemperatur-Werkstoff ist die Frage der Zunderbeständigkeit von TiN und TiC von besonderem Interesse. Die Angaben in der Literatur sind ziemlich widerspruchsvoll. Nach Campbell und Mitarbeitern^{47, 48)} liegt für TiN und TiC, das nach dem Aufwachsverfahren hergestellt wurde, die Grenze der Oxydationsbeständigkeit im Bereich von 1100 bis 1400 °C. Pollard und Woodward⁴⁹⁾ fanden, daß bei 1200 °C beide Substanzen sehr rasch mit Sauerstoff reagieren, wobei im Falle des TiN jedoch keine vollständige Umsetzung zu TiO_2 stattfinden soll. Nach den allerdings nicht sehr präzisen älteren Angaben¹⁾ scheint die Reaktion für TiN schon bei wesentlich tieferen Temperaturen einzusetzen. Nach Gulbransen und Andrew⁵⁰⁾ ist TiC bis 800 °C an der Luft stabil. Wir haben zunächst qualitativ beobachtet, daß eine TiN-Schicht von einigen μ Dicke an Luft bereits bei 500 °C oberflächlich oxydiert und oberhalb 700 °C in wenigen Stunden völlig zerstört wird¹¹⁾. Im Anschluß an diese Beobachtungen ist die Oxydation von TiN in unserem Laboratorium quantitativ untersucht worden¹⁶⁾. Als Proben dienten dabei nach dem Aufwachsverfahren auf Al_2O_3 -Blättchen abgeschiedene Schichten von 35 μ Dicke und durch Nitrieren von Titan-Drehspänen mit NH_3 hergestellte Spiralen. Es konnte gezeigt werden, daß (entgegen den Angaben von Pollard und Woodward⁴⁹⁾) die Oxydation von TiN quantitativ nach der Gleichung



verläuft, wobei ausschließlich die Rutil-Phase gebildet wird und der Stickstoff nach außen entweicht. Bild 12 zeigt die Zunder-Isothermen im Bereich von 725–1075 °C.

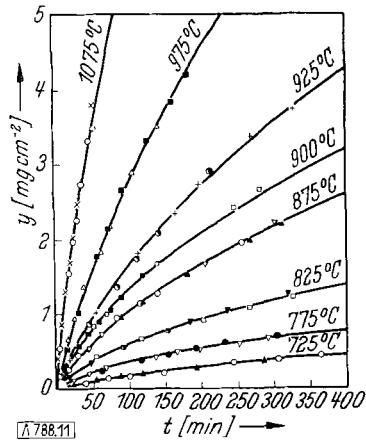


Bild 11
Zunder-Isothermen von TiN

Sie lassen sich in dem gesamten Temperaturbereich einheitlich durch die Gleichung

$$t = a y^2 + b y$$

darstellen, wo t die Reaktionszeit und y die Gewichtszunahme pro Flächeneinheit bezeichnet. a und b sind Temperaturfunktionen. Eine Gleichung dieser Form läßt sich reaktionskinetisch ableiten aus der Annahme, daß ein Diffusionsvorgang (quadratisches Glied) und eine Phasengrenzreaktion (lineares Glied) hintereinander mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse hat man anzunehmen, daß die eigentliche Oxydationsreaktion an der Grenze zwischen Nitrid und Rutil stattfindet, und daß durch die Rutil-Schicht O_2 und N_2 (wahrscheinlich in atomarer Form)

⁵⁰⁾ E. A. Gulbransen u. K. F. Andrew, J. Metals 1, 741 [1949].

in entgegengesetzten Richtungen diffundieren. Die Größen a und b hängen mit den Geschwindigkeitskonstanten zusammen durch die Gleichungen

$$a = \frac{1}{2k_p}, \quad b = \frac{l}{k_1}$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich in bekannter Weise die Aktivierungsenergien 54300 cal/mol für den Diffusionsvorgang und 24300 cal/mol für die Phasengrenzreaktion.

Die Oxydation von TiC ist kürzlich von C. Wagner u. Mitarbeitern⁵¹⁾ untersucht worden. Auch hier entsteht ausschließlich die Rutil-Phase von TiO_2 . Es gelang jedoch nicht, den Mechanismus des C-Transportes durch die TiO_2 -Schicht aufzuklären. Die Zunder-Isothermen, die nur für 900 und 1000 °C angegeben werden, befolgen nicht streng das parabolische Gesetz. Eine genauere Analyse ist nicht ausgeführt worden. Die Bruttogeschwindigkeit der Oxydation ist in dem untersuchten Temperaturbereich etwas größer als bei TiN.

Bei gewöhnlichen und mäßig erhöhten Temperaturen sind TiN und TiC chemisch außerordentlich beständig. Einige Angaben über TiN sind, teils nach der Literatur, teils nach Versuchen in unserem Laboratorium, in Tabelle 8 zusammengestellt.

HCl aq	in der Kälte und beim Kochen gegen alle Konzentrationen beständig
H_2SO_4	in der Kälte beständig, in der Wärme schwacher Angriff
HNO_3	in der Kälte beständig
$\text{HNO}_3/3\text{HCl}$	in der Kälte schwächer, in der Wärme schnellerer Angriff
H_2F_2 aq	in der Kälte beständig
H_2O	gegen Dampf von 100 °C beständig
NH_3	gegen siedende wäßrige Lösungen beim Durchleiten von NH_3 -Gas beständig
KOH, NaOH	gegen konzentrierte wäßrige Lösungen beständig, beim Kochen sehr langsame Einwirkung
$\text{NaClO}_2 + \text{HCOOH} + \text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	bei 70 °C nach 15 Tagen kein merklicher Angriff

Tabelle 8
Chemisches Verhalten von TiN

Bemerkenswert ist vor allem die Beständigkeit gegen eine Reihe von Chemikalien, die bei Metallen sonst besonders gefürchtet sind, wie Salzsäure, die wässrige Lösung von $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, das Gemisch $\text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ bei 400 °C und die Dämpfe von Metallhalogeniden. Für die beiden zuletzt erwähnten Fälle sind einige vergleichende Versuche mit verschiedenen metallischen Werkstoffen in Tabelle 9 und 10 zusammengestellt.

Material	Einwirkungszeit (h)	Gewichtsverlust mg/cm ²
1.) NiCr 80/20	71	0,04
2.) Ni 60, Cr 15, Mo 2, Rest Fe	71	0,12
3.) Ni 60, Cr 15, Mo 7, Rest Fe	71	0,03
4.) Ni 33, Co 23, Fe 17, Cr 15, Mo 5, W 5, Ti 1,8 (PMWC)	71	0,05
1.) + TiN-Überzug	168	0,01
4.) + TiN-Überzug	146	nicht meßbar
TiN kompakt	290	nicht meßbar

Tabelle 9
Beständigkeit von verschiedenen Legierungen und TiN gegenüber $\text{TiJ}_4 + \text{J}_2$ -Dämpfen bei 180 °C

⁵¹⁾ W. W. Webb, J. T. Norton u. C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 103, 112 [1956].

Material	Einwirkungszeit (h)	Gewichtszunahme mg/cm ²
„Sphäroguß“	95 110	20 27
Schwarzblech mit Al-Spritzschicht	95 110	0,4 0,6
„Remanit 1610“ mit Al-Spritzschicht	95 110	0,7 0,7
„Remanit 1610“	95 110	0,2 0,4
TiN kompakt	110	nicht meßbar

Tabelle 10

Sulfidierungsgeschwindigkeit verschiedener Legierungen und TiN in S-Dampf in Gegenwart von N₂, H₂O (H₂S, SO₂) bei 400 °C

Anwendungen

Die technisch interessanten Eigenschaften von TiN und TiC sind (abgesehen von den elektrischen und magnetischen Eigenschaften, auf die wir in diesem Zusammenhang nicht eingehen) zunächst die große Härte, der hohe Schmelzpunkt und die chemische Beständigkeit. Dazu kommen noch weitere spezielle Eigenschaften, die erstmalig in unserem Laboratorium festgestellt wurden. So zeigen TiN und TiC eine ausgezeichnete Benetzung durch Öl und sonstige Schmiermittel. Vor allem TiN besitzt sehr gute Gleiteigenschaften, auch bei Mangelschmierung. Sowohl TiN wie TiC zeigen trotz des metallischen Charakters bei den für die Anwendung in Betracht kommenden Temperaturen keine Neigung zur Legierungsbildung mit den üblichen Gebrauchsmetallen. Sie bieten daher eine weitgehende Sicherheit gegen die gefürchtete Erscheinung des „Fressens“ oder „Kaltverschweißens“.

Hindernd steht einer technischen Anwendung von TiN und TiC vor allem die außerordentliche Sprödigkeit dieser Stoffe (die u. a. schon von Becker⁵²) und neuerdings besonders von Campbell u. M.^{47, 48}) betont worden ist) im Wege. Man kennt heute zwei Verfahren, um diese Schwierigkeit zu umgehen. Das eine besteht im Prinzip darin, daß Hartstoffe mit einem „Hilfsmetall“ oder „Bindemetall“ (heute meistens Kobalt) unter Druck gesintert werden. Derartige Werkstoffe, bei denen die spröden Hartstoff-Kristallite in ein zähes metallisches Netzwerk eingebettet sind, werden heute allgemein als Hartmetalle bezeichnet (Handelsnamen Widia, Carboloy, Titanit usw.⁵³). Sie spielen technisch eine außerordentlich wichtige Rolle für die Herstellung von Werkzeugen zur spanlosen und spanabhebenden Bearbeitung von Metallen, ferner für die Herstellung von stark auf Verschleiß beanspruchten Teilen. Über dieses Gebiet existiert eine umfangreiche Spezialliteratur, wir verweisen insbes. auf die zusammenfassende Darstellung von Kieffer und Schwarzkopf²).

Der zweite Weg, die Sprödigkeit der Hartstoffe zu umgehen, besteht darin, daß man dieselben in Form von dünnen Oberflächenschichten anwendet, um andere Werkstoffe gegen mechanische oder chemische Beanspruchung zu schützen. Da diese Methode erst in den letzten Jahren technische Bedeutung erlangt hat, soll hier kurz darüber berichtet werden.

Die Verminderung der Sprödigkeit bei dünnen Oberflächenschichten läßt sich durch einen einfachen Versuch demonstrieren¹¹). Scheidet man nach dem Aufwachsverfahren auf Armco-Blech eine etwa 6 μ starke Schicht von TiN ab, so läßt sich das Blech hin und herbiegen, ohne daß die Schicht absplittert oder reißt. Erst mit dem schließ-

lich einsetzenden Zerreissen des Grundmaterials reißt auch die Schicht, aber auch an der Bruchstelle findet man kein Absplittern.

Die Herstellung von dünnen Oberflächenschichten aus Hartstoffen ist auf Drähten zuerst van Arkel und de Boer mit Hilfe des oben besprochenen Aufwachsverfahrens gelungen. Bei diesen im Laboratorium der Philips Glühlampenfabriken in Eindhoven durchgeföhrten Arbeiten war jedoch der Gesichtspunkt der Anwendung im wesentlichen durch die Elektrotechnik bestimmt. Das Grundpatent⁵⁴) zählt nur solche Anwendungen auf und ein weiteres Patent⁵⁵) bezieht sich auf die Verwendung von mit TiN (oder ZrN oder HfN) überzogenen Glühkathoden in elektrischen Entladungsröhren. Dieser Vorschlag hat sich indessen technisch nicht durchgesetzt. Das Elektronen-Emissionsvermögen von TiN ist zwar größer als das von Wolfram, fällt aber im Vakuum infolge der oben erwähnten Zersetzung sehr rasch ab. Später ist auf diesem Gebiete noch vorgeschlagen worden⁵⁶), in Glühlampen die Einführungsdrähte und Ösen mit TiN oder TiC (bzw. ZrN, ZrC, TaN, TaC) (in der Patentschrift irrtümlich als Halbleiter bezeichnet) zu überziehen. Auch in diesem Falle ist über eine Anwendung in größerem Maßstabe nichts bekannt geworden. Eine Modifikation des Aufwachsverfahrens, bei der die Halogenide durch organische Metallverbindungen, insbes. Acetylacetone, ersetzt werden, ist von Skaupy⁵⁷) angegeben worden.

Carbid-Schichten als Schutz metallischer Werkstoffe gegen Verschleiß und Korrosion sind erstmalig von Berghausen⁵⁸) vorgeschlagen worden. Allerdings handelt es sich dabei eigentlich nur um ein Programm, da für jede technische Anwendung in dem erwähnten Sinne gewisse spezifische Eigenschaften der Schichten, über die damals noch nichts bekannt war, entscheidend sind. Das Patent selbst bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Schichten, das, abgesehen von seiner Umständlichkeit, für TiN und TiC ohnehin nicht in Betracht kommt und uns daher hier nicht zu beschäftigen braucht.

In den vierziger Jahren sind im Battelle Memorial Institute in USA von Campbell, Gonser und Mitarbeitern^{47, 48}) umfangreiche Untersuchungen über nach dem Aufwachsverfahren („vapor plating“) hergestellte Oberflächenschichten aus den verschiedensten Hartstoffen ausgeführt worden. Die Autoren schlagen eine Reihe von Anwendungen vor, betonen aber die extreme Sprödigkeit der Stoffe. Für Oberflächenschichten aus Wolframcarbid, Chromcarbid und Molybdäncarbid ist neben der van Arkelschen Reaktion auch die thermische Zersetzung der Carbonyle an erhitzten Oberflächen vorgeschlagen worden⁵⁹). Für TiC kommt diese Methode naturgemäß nicht in Betracht. In einem neueren Patent der Metro-Cutanit Limited⁶⁰) ist ein Verfahren beschrieben, das für die Herstellung von Oberflächenschichten aus den Carbiden von Titan, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram dienen kann. Es beruht darauf, daß eine flüchtige Metallverbindung (im allgemeinen ein Halogenid) an der auf 900–1200 °C erhitzten Oberfläche eines Grundmaterials, das wenigstens 0,4% freien (d. h. nicht als Carbid gebundenen) Kohlenstoff enthält, zur Reaktion gebracht wird. Ferner existiert ein Verfahren der Metallgesellschaft AG.^{61, 62}), bei dem ein Gemisch von Halogenid und Wasserstoff benutzt wird und wesentlich höhere Kohlenstoff-Gehalte im Grundmaterial (> 1,5%) gefordert werden.

⁵⁴) DRP. 414255 von 1924. ⁵⁵) DRP. 465276 von 1924.

⁵⁶) USP. 2191331 von 1940. ⁵⁷) DRP. 600374 von 1929.

⁵⁸) DRP. 635100 von 1932. ⁵⁹) BP. 589977 von 1947.

⁶⁰) BP. 722916 von 1955. ⁶¹) BP. 742131 von 1955.

⁶²) FP. 1081554 von 1954.

⁵²) K. Becker: Hochschmelzende Hartstoffe, Berlin 1937.
⁵³) Die angeführten Namen sind geschützte Warenzeichen.

Bei dem anhaltenden Interesse an den Oberflächenschichten aus Hartstoffen erscheint es zunächst etwas seltsam, daß dieselben sich bisher in der Technik nicht durchgesetzt haben. Der Grund dafür ist offenbar, daß man zwar nach einem der erwähnten Verfahren verhältnismäßig leicht Schichten erhalten kann, daß aber die Herstellung technisch brauchbarer Schichten ein außerordentlich diffiziles Problem darstellt, bei dem zahlreiche Gesichtspunkte beachtet werden müssen. Für die Herstellung von Oberflächenschichten aus TiC ist in unserem Laboratorium während der letzten Jahre ein Verfahren entwickelt worden^{63, 64)}, das bereits in halbtechnischem Maßstab ausgeübt wird und den obigen Forderungen genügt.

Das Verfahren benutzt die van Arkelsche Reaktion (Tabelle 3, Reaktion 3a), die aber durch verschiedene Maßnahmen in einer für die technischen Zwecke entscheidenden Weise modifiziert wird. Zunächst wird eine gegenüber älteren Angaben wesentlich erniedrigte Reaktionstemperatur von etwa 950 °C benutzt. Dadurch wird es überhaupt erst ermöglicht, Stahl und Gußeisen ohne Schädigung ihrer mechanischen Eigenschaften mit Schichten zu belegen. Eine zweite Maßnahme bezweckt die Verhütung der Abscheidung von freiem Kohlenstoff. Dazu wird in dem Reaktionsgas das Verhältnis Wasserstoff: Kohlenwasserstoff so eingestellt, wie es dem Gleichgewicht über freiem Kohlenstoff bei der Reaktionstemperatur entspricht. Weitere neuere Maßnahmen beziehen sich auf eine geeignete Führung der Gasströmung und die Anwendung eines spezifischen Katalysators. Die Apparatur ist nach dem in Bild 2 veranschaulichten Prinzip konstruiert. Bild 12 zeigt eine Ansicht der halbtechnischen Versuchsanlage.

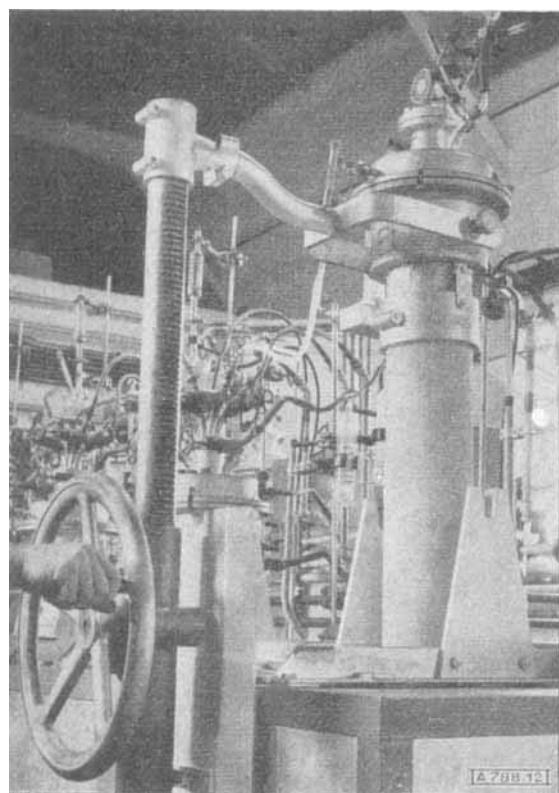


Bild 12
Versuchsanlage zur Herstellung von TiC-Schichten

Die nach diesem Verfahren hergestellten TiC-Schichten sind gleichmäßig dicht aufgewachsen, silberfarbig und sehr glatt (mittlere Rauigkeit 1–2 μ). Sie lassen sich mit

⁶³⁾ FP. 1124973 von 1956. ⁶⁴⁾ Schwed. P. 154221 von 1956.

Diamantpulver auf Hochglanz mit einer mittleren Rauigkeit von 0,02 μ polieren. Bild 13 zeigt eine solche Schicht im Querschliff.

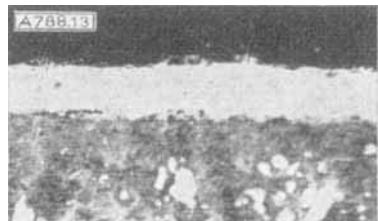


Bild 13
TiC-Schicht auf Stahl.
Schichtdicke ~20μ
(Vergrößerung
320fach)

Die umfangreichsten technischen Erfahrungen über die Anwendung dieser Schichten liegen bisher auf dem Gebiet der Ziehwerkzeuge (Ziehringe und Ziehdorne) für Rohrzug und Drahtzug vor. Da hier Hartmetall-Werkzeuge aus Preisgründen nur in besonderen Fällen in Frage kommen, werden für den größten Teil der Fertigung Werkzeuge aus Stahl mit einer elektrolytisch aufgebrachten Oberflächenschicht aus Hartchrom benutzt. Umfangreiche Versuche in Rohrwerken haben gezeigt, daß die mit TiC-Schichten versehenen Werkzeuge den verchromten durchweg in Bezug auf Standzeit und Freß-Sicherheit weit überlegen sind, obwohl im Preis kein wesentlicher Unterschied besteht. In gewissen Fällen scheinen sie sogar auch technisch vorteilhafter als die Hartmetall-Werkzeuge zu sein.

Ein anderes Gebiet, auf dem ebenfalls schon gewisse technische Erfahrungen vorliegen, sind die Fadenführer-Elemente in Textilmaschinen. Diese unterliegen, zumal bei synthetischen Fasern, einer außerordentlichen Verschleißbeanspruchung, der selbst die besten Sonderstähle nicht gewachsen sind. Man verwendet daher vielfach keramisches Material. Dieses hat jedoch, abgesehen von dem relativ hohen Preis, die Nachteile der Bruchempfindlichkeit und einer elektrostatischen Aufladung des Fadens. Alle diese Nachteile werden bei den mit TiC-Schichten versehenen Fadenführern vermieden, die sich im Hinblick auf das Verschleißverhalten ausgezeichnet bewährt haben. Eine Anzahl solcher Fadenführer zeigt Bild 14.

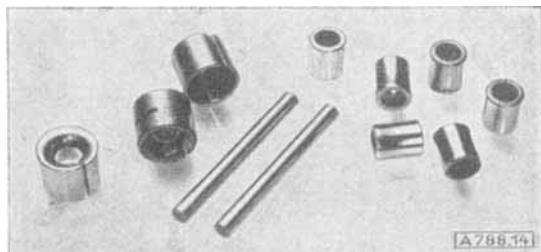


Bild 14
Fadenführer mit TiC-Überzügen

Zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten der TiC- und TiN-Schichten werden zurzeit untersucht. Erwähnt sei an dieser Stelle die Auskleidung von Reaktionsbehältern für spezielle Zwecke mit TiN⁶⁵⁾ sowie die Verwendung von TiN-Oberflächenschichten für Feinmaschinenlager⁶⁶⁾ und Wälzlager⁶⁷⁾. Nachdem einmal die reproduzierbare Herstellung technisch brauchbarer Schichten gelungen ist, ist kaum zu bezweifeln, daß zahlreiche Probleme der Technik dadurch in einfacherer und billigerer Weise gelöst werden können, als es bisher möglich war.

Allen, die zu den hier referierten Untersuchungen beigetragen haben, möchte ich herzlich danken, insbes. meinen Mitarbeitern Dipl.-Chem. W. Ruppert, Dr. K. Sagel und Dipl.-Chem. G. Schlamp.

Eingegangen am 21. Dezember 1956 [A 788]

⁶⁵⁾ DBP. 946060 von 1954. ⁶⁶⁾ DBP. 954301 von 1953.

⁶⁷⁾ DBP. 954564 von 1953.