

gesinterten Hartmetallen wurde auch die Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoffbegasung von uns näher untersucht (3). Aus den vorhandenen thermodynamischen Daten und unseren Kenntnissen über die Karbonitridsysteme war nach der Reaktionsgleichung z. B. für TiC



bereits zu erwarten, daß steigender Stickstoffdruck das Gleichgewicht zugunsten des Nitrids verschieben würde, steigende Temperatur dagegen die Karbidbildung bevorzugen würde. Genaue Voraussagen ließen sich aber mit Hilfe der Thermodynamik allein nicht durchführen, da ausreichende Angaben über Ausmaß und Idealität der festen Lösungen der Nitrid-Karbidpaare nicht zu finden waren.

Vorarbeiten auf diesem Gebiet waren von Z e l i m a n et al. (4,5) geleistet worden, die die Untersuchungen jedoch nur in einem kleinen Stickstoff-Druckbereich durchgeführt hatten. In unseren eigenen Untersuchungen war es uns möglich, den Bereich der angewendeten Stickstoffdrucke von 1 at bis zu 300 atü zu spannen. In Abb. 2 werden die Ergebnisse der eigenen Arbeit (3) zusammen mit denen anderer Autoren mit thermodynamisch berechneten Werten verglichen. Als interessantestes Ergebnis dieser Arbeit ist die Beobachtung zu erwähnen, daß im untersuch-

ten Temperaturbereich (1100 bis 1800 °C) und Druckbereich (1 bis 300 at N₂) die Karbide TiC, ZrC, HfC, VC_{1-x}, Cr₃C₂ und Mo₂C mit Stickstoff unter Karbonitridbildung reagieren. NbC nahm unter diesen Bedingungen nur mehr Spuren Stickstoff auf, während TaC und WC sich als vollkommen inert gegen N₂ erwiesen.

Diese Druckbereiche bis zu 30 atü bzw. 300 atü konnten wir in zwei Autoklaven zur Hochdrucknitridierung beherrschen, die in den Abb. 3 und 4 im Schnitt abgebildet sind. Der in Abb. 3 gezeigte Autoklav ist für den Druckbereich bis 30 atü ausgelegt und erlaubt Temperaturen bis zu 2500 °C zu erreichen. Der für die Hochdruckbereiche bis zu 2000 atü ausgelegte Autoklav (Abb. 4), ist nach dem gleichen Prinzip — innenbeheizter Autoklav — wie der Mitteldruckautoklav konstruiert, nur eben entsprechend stärker dimensioniert. Für nähere Konstruktionsdetails sei auf unsere Arbeit (6) verwiesen, die erst kürzlich erschienen ist.

Als Heizelemente dienen Graphitrohre und nur in jenen Fällen, in denen eine Kontamination der Proben mit Kohlenstoff vermieden werden soll, Molybdän- oder Wolframheizrohre.

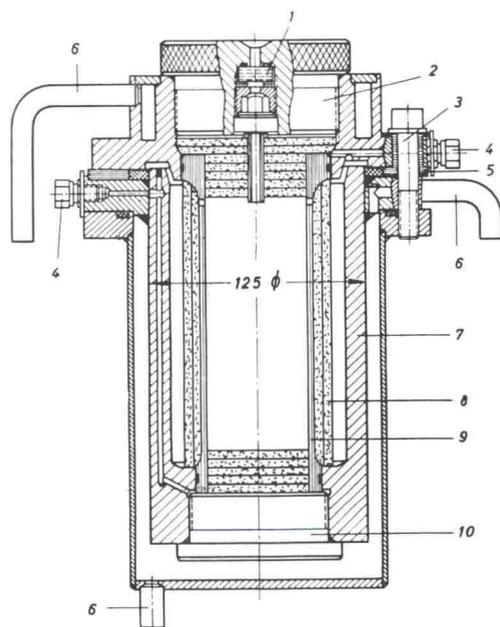


Abb. 3

Mitteldruckautoklav für Temperaturen bis 2500 °C und für Drucke bis zu 30 atü
(Degussa, Ofenbauabteilung, Wolfgang bei Hanau)

- 1 Quarzfenster
- 2 Schraubendeckel mit Quarzfenster
- 3 Schrauben
- 4 Druckgasanschluß
- 5 Elektrische Isolierung
- 6 Kühlwasseranschluß
- 7 Drucktopfwandung
- 8 Graphitfilz
- 9 Kohleheizrohr
- 10 Bodenplatte

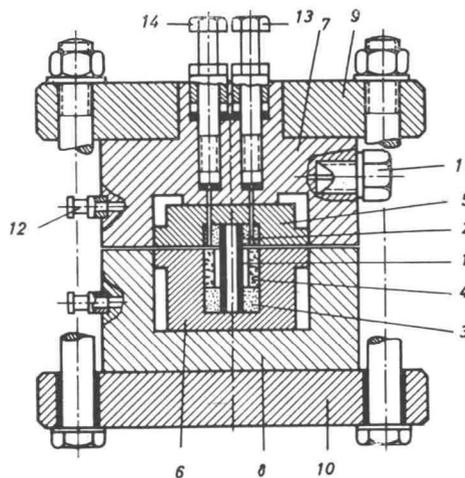


Abb. 4

Schnitt durch den Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven
Durchmesser: 220 mm, Nutzraum: ca.: 3 ml, Höhe: 200 mm

- 1 Kohleheizrohr
- 2 } Kontaktringe
- 3 } Kontaktringe
- 4 Graphitfilz
- 5 obere } Drucktopfhälfte
- 6 untere } Drucktopfhälfte
- 7 } mittragender Autoklavenmantel
- 8 } mittragender Autoklavenmantel
- 9 } Druckplatten
- 10 } Druckplatten
- 11 Druckgasanschluß
- 12 Wasserkühlung
- 13 Einlaß- } Ventil
- 14 Auslaß- } Ventil

Die beiden Drucktopfhälften des Hochdruckautoklaven (Abb. 4) bestehen aus Nimonic und werden durch zwei Stahlplatten mit Schrauben zusammengepreßt. Sie sind durch Teflonfolie elektrisch voneinander

der isoliert und dienen als Stromanschlußklemmen für das durch Joule'sche Wärme beheizte Heizröhrchen im Inneren des Autoklaven. Der Ausgangsdruck im Inneren des Autoklaven entspricht dem üblichen Bombendruck von 150 atü. Durch die Erwärmung des Gutes dehnt sich das Gas entsprechend den Gasgesetzen aus, so daß bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 2000 °C Drucke von 300 bis 500 atü erreicht werden.

Für noch höhere Drucke ist eine Druckaufgabe über flüssigen Stickstoff vorgesehen. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, wird in einer kleinen Bombe aus Monel durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff Reinststickstoff aus einer Stahlflasche kondensiert. Durch Verdampfung des Stickstoffs kann ein Ausgangsdruck von 300 bis 500 atü eingestellt werden, der durch Nachheizen dann bis auf 2000 atü gesteigert werden kann. Die Anregung für die Druckaufgabe über Flüssiggase stammt aus Arbeiten von S l i v n i k et al. (6a), die auf diese Art mit Fluordruck bis zu 70 atü Xenonfluoride etwa zur gleichen Zeit wie das Argonne National Laboratory erstmalig darstellen konnten.

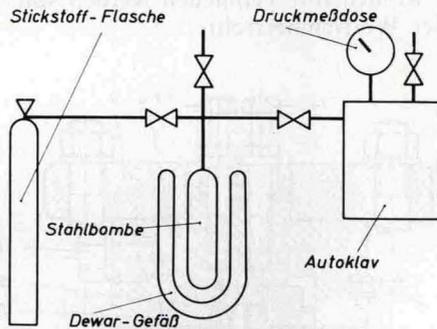


Abb. 5

Anordnung zur Erzeugung von hohem Stickstoff-Ausgangsdruck im Reaktionsraum des Autoklaven

Ein neuer, etwas größerer Prototyp eines Hochdruckautoklaven (Abb. 6) ist zur Beherrschung des Druckbereiches bis 1000 atü gedacht und soll es durch seinen etwas größeren Reaktionsraum ermöglichen, größere Probenmengen zu nitridieren. Ein starkwandiges Quarzfenster soll die direkte Beobachtung der Probe und optische Temperaturmessung ermöglichen. Dieser Autoklav steht vor der praktischen Erprobung.

Mit Hilfe dieser leistungsfähigen Druckapparaturen wurden eine Reihe von Systemen untersucht. In Abbildung 7 ist das Dreistoffsystem Cr-C-N bei 1400 °C und einem Stickstoffdruck von ≤ 30 at dargestellt. Unter diesen Bedingungen wird eine neue ternäre Chrom-Karbonitridphase gebildet, die unter sonst gleichen Bedingungen bei Stickstoff-Normaldruck nicht beobachtet wird (7), (8). Diese Phase enthält in ihrem Kristallaufbau sowohl oktaedrische als auch trigonalprismatische Bauelemente. Es bestehen Gründe zur Annahme, daß die Stickstoffatome bevorzugt die Oktaederlücken besetzen, während die Kohlenstoffatome sich in den trigonalprismatischen Bauelementen befinden. Diese Phase stellt somit ein interessantes Bindeglied zwischen den aus oktaedrischen Bauelementen aufgebauten Einlagerungsverbindungen der

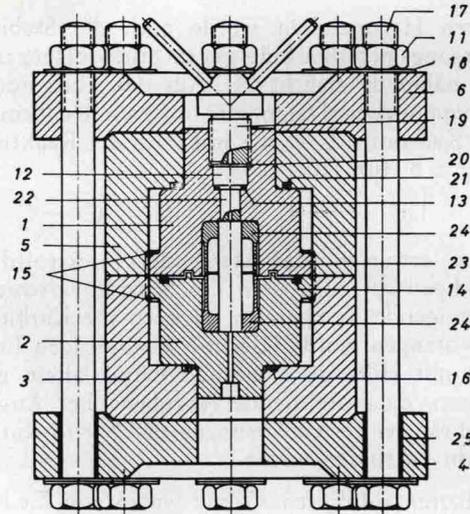


Abb. 6

Großer Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklav
Durchmesser: 360 mm, Nutzinhalt: 20 ml, Höhe: 370 mm

- 1 } Drucktopf
- 2 } mittragender Autoklavenmantel
- 3 } Druckplatten
- 4 } Schrauben
- 5 } Schrauben
- 6 } Schrauben
- 11 } Schrauben
- 12 } Quarzfenster
- 13, 14, 15, 16, 20, 21 } Dichtungsringe
- 18 } Beilagscheiben
- 19 } Schraubendeckel
- 22 } Blendenrohr
- 23 } Graphitheizrohr
- 24 } Kontaktringe
- 25 } Elektrische Isolierung

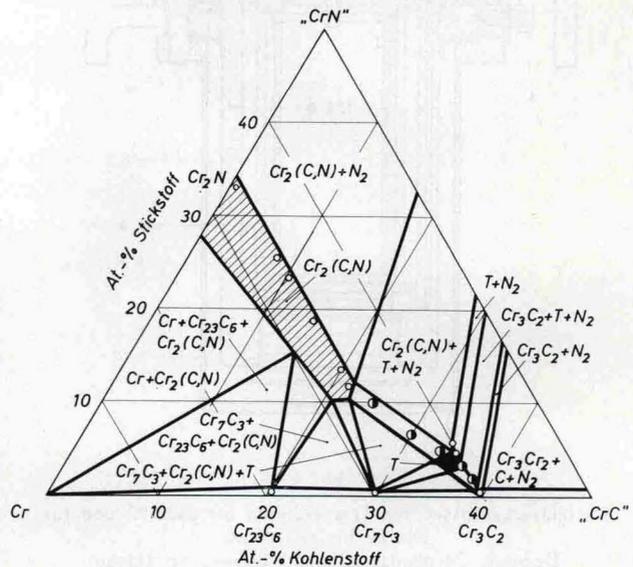


Abb. 7

Isothermer Schnitt bei 1600 °C durch das System Cr-C-N bei Stickstoffdruck 30 at
(O = einphasig, halbvoller Kreis = zweiphasig, ● = dreiphasig)

Metalle der IVten und Vten Gruppe des Periodensystems zu den Karbiden der VIIten und VIIIten Gruppe mit trigonalprismatischen Bauelementen dar.