

## Nitrid- und Karbonitridsysteme bei hohem Stickstoffdruck

Von P. Ettmayer und R. Kieffer, Wien

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

*(Eigenschaften der Nitride und Karbonitride der Übergangsmetalle; Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoff von hohem Druck und bei hohen Temperaturen; Konstruktion von Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven für Drucke von 300 — 1000 at und Temperaturen zwischen 1500 und 2500° C; Diskussion einiger ternärer und binärer Nitridsysteme.)**(Properties of transition metal nitrides and carbonitrides; stability of carbides at high temperatures and high nitrogen pressure; the construction of modern autoclaves (nitrogen pressure max. 300 — 1000 atm and temperatures between 1500 and 2500 °C); discussion of ternary and binary nitride systems.)**(Caractéristiques des nitrures et carbonitrides des métaux de transition; stabilité de carbures aux températures élevées et sous des pressions d'azote élevées; construction des autoclaves modernes (pression maximale d'azote 300 — 1000 at et température entre 1500 et 2500° C); discussion des systèmes des nitrures ternaires et binaires.)*

Die Nitride der Übergangsmetalle sind in vielen Eigenschaften den entsprechenden Karbiden verwandt. Sie zeigen wie diese metallähnlichen Charakter und zeichnen sich durch hohe Härte, gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit und Metallglanz aus (Tabelle 1). Die Schmelzpunkte der Nitride liegen, sofern sie sich nicht schon unterhalb des Schmelzpunkts zersetzen, in der Regel sehr hoch. Der Gitteraufbau der Übergangsmetallnitride ist sehr ähnlich dem der entsprechenden Karbide, weitgehende Mischbarkeit im festen Zustand wird häufig beobachtet (Tabelle 2), (1).

Die Nitride haben im Vergleich zu den Hartstoffkarbiden technisch weit weniger Beachtung gefunden, da ihre präparative Darstellung in vieler Hinsicht schwieriger und aufwendiger ist. Außerdem sind Nitride als Verbindungen eines Metalls mit einer unter Normalbedingungen gasförmigen Komponente weit weniger stabil gegen Vakuum und hohe Temperaturen als die Karbide.

Zur präparativen Darstellung der Nitride geht man meist von den reinen Metallen aus, die man mit Stickstoff oder Ammoniak zu Nitriden umsetzt. Sauerstoff

Tabelle 1

Eigenschaften einiger Karbide und Nitride der Übergangsmetalle  
(nach R. Kieffer und F. Benesovsky)

4 a	5 a	6 a	4 a	5 a	6 a
TiC □	VC □	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sub>10</sub>	TiN □	VN □	CrN □
Fp 3160	2830	1895 z.	Fp 2950	2050	1083 z.
R 68	60		R 11,1	86	nb.
H 3200	2950	2280	H 2450	+ 9 ?	1800
ZrC □	NbC □	Mo <sub>2</sub> C ⊕	ZrN □	NbN □	Mo <sub>2</sub> N □
Fp 3530	3500	2400 z.	Fp 2980	2300 z.	900 zers.
R 42	35	133	R 13,6	~ 200	
H 2560	2400	1950	H 1990	+ 8	1700
HfC □	TaC □	WC ⊕	HfN □	TaN ⊕ □	W <sub>2</sub> N □
Fp 3890	3780	2600 z.	Fp 2700	3090	zers.
R 37	25	22	R < 26	135	
H 2700	1790	2080	H > 2000	3240	

□ = kubisch flächenzentriert

⊕ = hexagonal

Fp = Schmelzpunkt °C

R = spez. elektr. Widerstand Mikroohm · cm

H = Härte (Mikrohärte kg/mm<sup>2</sup>, bzw. Mohs-Härtezahl)

JAN 28 1971

Tabelle 2

Mischbarkeit von Nitriden und Karbiden der Übergangsmetalle der 4A und 5A-Gruppe des Periodensystems  
(nach R. Kieffer und F. Benesovsky)

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	■	■	■	■	■	●
ZrN	■	■	■	○	■	●
HfN	■	■	■	○	■	■
VN	■	○	○	■	■	●
NbN	■	■	■	■	■	■
TaN	●	●	●	●	●	●

- = vollkommene Mischbarkeit
- = keine oder sehr beschränkte Mischbarkeit
- = noch nicht untersuchtes System, vollkommene Mischbarkeit wahrscheinlich
- = noch nicht untersuchtes System, beschränkte Mischbarkeit wahrscheinlich
- = Mischkristallbildung auf Seite der kubischen Phase
- = noch nicht untersuchtes System, Mischkristallbildung auf Seite der kubischen Phase wahrscheinlich

als Verunreinigung kann nachträglich aus den Nitriden kaum mehr entfernt werden, während sich Sauerstoff aus den Karbiden durch Vakuumbehandlung bei hohen Temperaturen weitgehend als CO abbauen läßt.

Eine interessante präparative Variante zur Herstellung von Nitriden, sogar von ultrafeinen Nitriden, stellt nach Neuschwander (2) die Methode der CIBA dar, durch die in der Plasmakanone Nitride und Karbide durch Reaktion von Metallhalogeniden mit Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen hergestellt werden können. Diese Nitride zeichnen sich durch submikroskopische Feinheit der einzelnen Partikel aus, die aus diesem Grund für Anwendungen in dispersionsverfestigten Werkstoffen interessant werden.

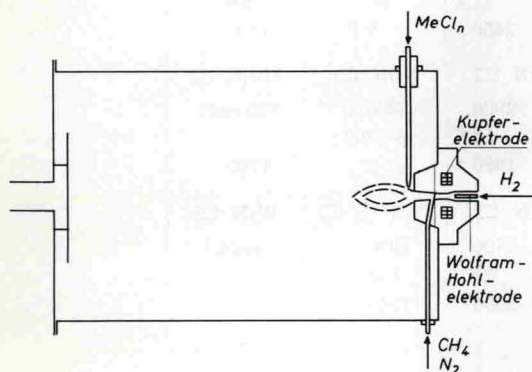


Abb. 1

Schematische Darstellung der Apparatur der CIBA zur Darstellung von ultrafeinen Nitriden (Karbiden) mit Hilfe eines Plasmabrenners (nach E. Neuschwander)

In Abb. 1 ist die Apparatur der Ciba im Schema abgebildet.

Manche Nitride der Übergangsmetalle zeichnen sich neben ihrer Härte auch durch ihre Färbung aus. Bekannt ist die goldgelbe Farbe der Nitride des Titans, Zirkoniums und Hafniums. Wenn es gelingt, diese Nitride mit einem geeigneten Bindemetall zu hartmetallähnlichen Formkörpern zu sintern – und dies ist grundsätzlich möglich und auch schon durchgeführt – so ist ein beträchtliches Interesse der Schmuckindustrie oder beispielsweise der Uhrenindustrie an diesen kratzfesten goldfarbigen Werkstoffen zu erwarten. Die Farbe des reinen goldfarbigen Titanitrids läßt sich durch Zulegieren von isotypen Karbiden oder Nitriden variieren. Die Karbonitride des Titans  $Ti(C_xN_{1-x})$  zeigen eine Farbvertiefung von goldgelb für  $x = 0$ , über rotgold bei  $x = 0,05 - 0,10$ , über bronzefarben bei  $x = 0,10 - 0,15$ , bis bei  $x = 0,25$  das Pulver eine metallisch violett-graue Färbung annimmt. Unter dem Namen „Hochofenwürfel“ ist das Titankarbonitrid – meist der Zusammensetzung  $1 TiC \cdot 3 TiN$  – dem Eisenhüttenmann ein alter Bekannter.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Eignung von Nitriden als Hartstoffkomponente in

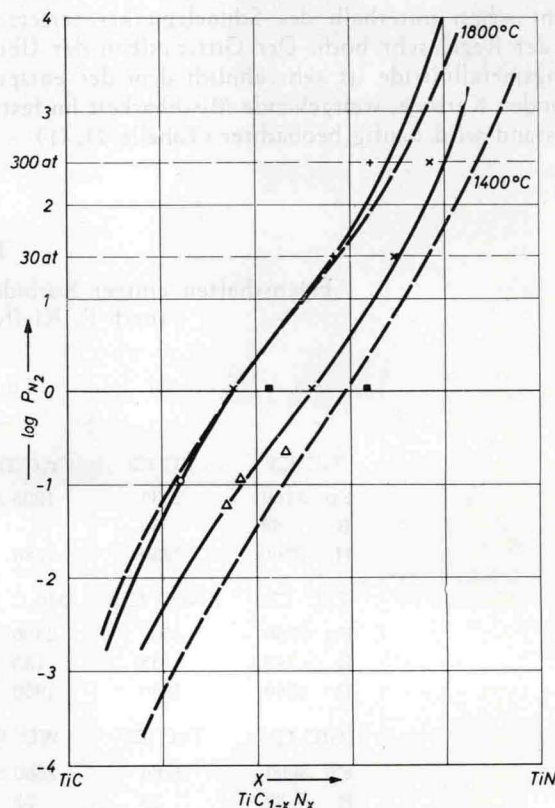
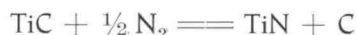


Abb. 2

Reaktion von Titankarbid mit Stickstoff. Zusammensetzung der Titankarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. X = eigene Werte 1400 °C, + = eigene Werte 1800 °C, Δ = Zelikman und Gorowitz 1500 °C, O = Zelikman und Gorowitz 1800 °C, ■ = Portnoi und Levinskii 1800 °C bzw. 1400 °C, --- = berechnet für reguläre feste Lösung mit  $\epsilon = -8 \text{ kcal}$

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 N<sub>2</sub>) die Karbide TiC, ZrC, HfC, VC<sub>1-x</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> und Mo<sub>2</sub>C mit Stickstoff unter Karbonitridbildung reagieren. NbC nahm unter diesen Bedingungen nur mehr Spuren Stickstoff auf, während TaC und WC sich als vollkommen inert gegen N<sub>2</sub> 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.

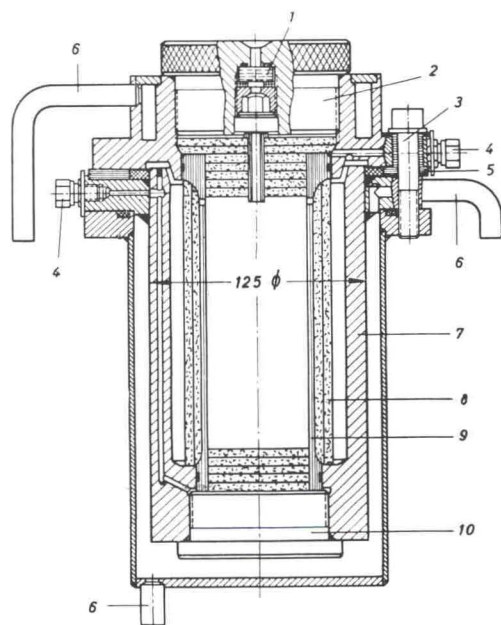


Abb. 3

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

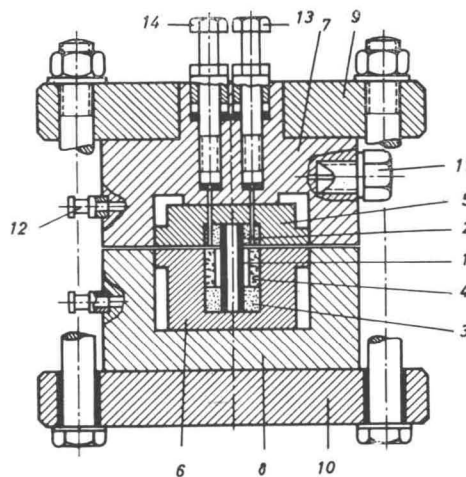


Abb. 4

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 Fluorid bis zu 70 atü Xenonfluoride etwa zur gleichen Zeit wie das Argonne National Laboratory erstmalig darstellen konnten.

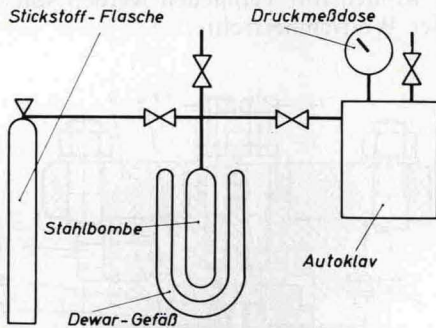


Abb. 5

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  $\leq 30$  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

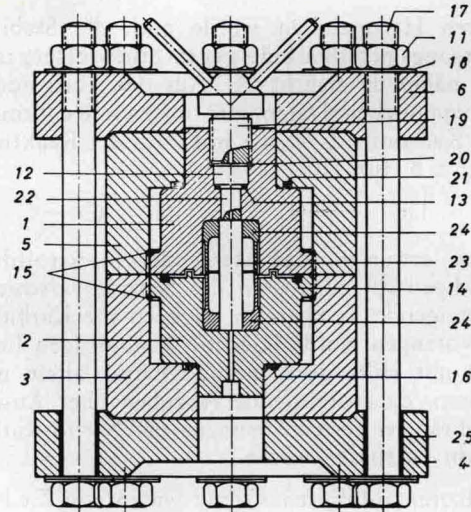


Abb. 6

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

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

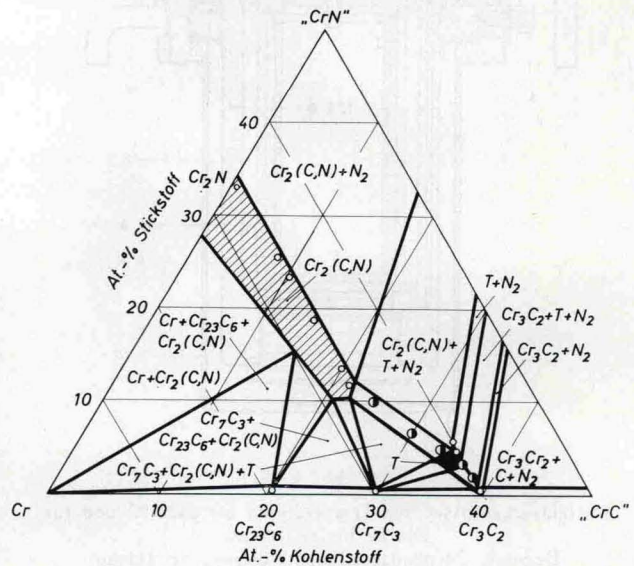


Abb. 7

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.

Diese ternäre  $Cr_3(CN)_2$ -Phase ist isotyp mit einer Phase, die wir gemeinsam mit R a s s a e r t s im System Cr-V-C gefunden haben (9). Inzwischen ist es B o l l e r und N o w o t n y (10) gelungen, eine Reihe von weiteren isotypen Phasen zu synthetisieren, die neben Cr, V, C und N auch P und As enthalten.

Tabelle 3

Gitterabmessungen von Verbindungen vom aufgefüllten  $Re_3B$ -Typ (nach B o l l e r und N o w o t n y (10))

Verbindung	a, Å	b, Å	c, Å
$V_3PC$	3,119	9,758	7,531
$V_2PN$	3,101	9,840	7,419
$V_3AsC$	3,128	10,14	7,699
$V_3AsN$	3,130	10,18	7,590
$VCr_2C_2$	2,870	9,30	6,99
$Cr_3(B, C)C$	2,870	9,260	6,982
$Cr_3C(C, N)$	2,843	9,25	6,95
$Cr_3PC$	3,054	9,704	7,299
$Cr_3PN$	3,047	9,833	7,224
$Cr_3AsC$	3,057	10,21	7,470
$(Re_3B)$	2,890	9,313	7,258

Im System U-C-N, das in Abb. 8 dargestellt ist, sind die Urankarbid schon bei mäßigen Stickstoffdrücken gegen Stickstoff nicht stabil, sondern setzen sich zu Urankarbonitriden oder — bei höherem Stickstoffdruck — zu Uransesquinitrid  $U_2N_3$  und Kohlenstoff um. Urankarbonitride besitzen Interesse als möglicher Kernbrennstoff, da die Urankarbonitride im Gegensatz zu Uranmonokarbid mit Kohlenstoff ko-

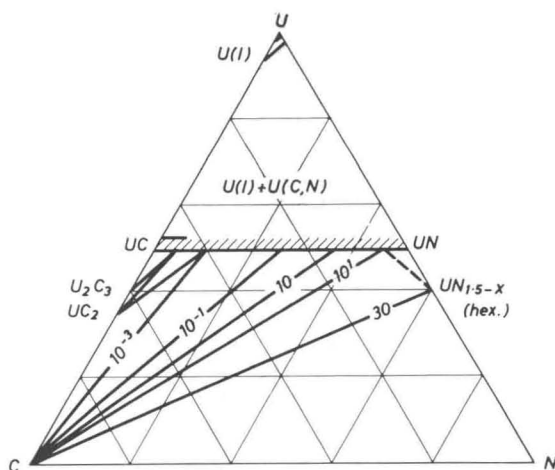


Abb. 8

Isothermer Schnitt durch das System U-C-N bei 1600 °C. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Stickstoffdruck ist durch Maßzahlen für den Stickstoff-Gleichgewichtsdruck (in at) gekennzeichnete Konoden ausgedrückt

existent sind und auch chemisch beständiger sind als Uranmonokarbid. In der eigenen Arbeit konnten die Stabilitätsbereiche der Urannitride und des Urankarbonitrids bei hohen Temperaturen und bei hohem Stickstoffdruck abgegrenzt werden (11).

Durch Drucknitridierung von Molybdänpulver wurde das System Molybdän-Stickstoff (Abb. 9) einer eingehenden Untersuchung unterzogen (12). Die Phase  $Mo_2N$  zeigt eine beträchtliche Existenzbreite, die bei 1100 °C von 28,7 bis zu 34,5 At.-% N reicht. Im Gegensatz zur Ansicht Hägg's (13) und in Übereinstimmung mit E v a n s und J a c k (14) konnte festgestellt werden, daß die tetragonal kristallisierende Phase  $\beta$ - $Mo_2N$  keine Hochtemperatur-, sondern eine Tieftemperaturphase darstellt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen reichte der Stickstoffdruck (300 atü) nicht aus, um die stickstoffreichere Phase MoN darzustellen, die von H ä g g (13) und S c h ö n b e r g (15) durch Ammoniaknitridierung von Molybdänpulver erhalten worden war. Im Dreistoffsystem Mo-C-N allerdings können je nach Versuchsbedingungen die Phasen  $Mo_2(C, N)$  mit hexagonal dicht gepacktem Molybdänatom-Teilgitter,  $Mo_3(C, N)_2$  mit  $\eta$ - $Mo_3C_2$ -Struktur und ein hexagonales  $Mo(C, N)$  mit WC-Struktur beobachtet werden (16).

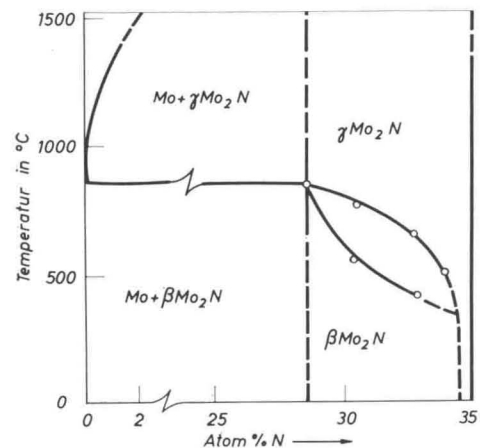


Abb. 9

Vorschlag für das Zustandsschaubild Mo-N im Bereich der Phasenumwandlung  $\beta$ - $Mo_2N \rightleftharpoons \gamma$ - $Mo_2N$

In Abb. 10 sind die Ergebnisse der Arbeiten im System Si-C-N wiedergegeben (17). Die Löslichkeiten von Stickstoff in SiC und von Kohlenstoff in  $Si_3N_4$  dürften sehr gering sein. Trotz der geringen Löslichkeit von Stickstoff in SiC (< 100 ppm) kann hexagonales  $\alpha$ -SiC durch Begasung mit Stickstoff bei Drücken größer als 1 at und bei Temperaturen oberhalb 2200 °C in kubisches  $\beta$ -SiC umgewandelt werden (18), (19). Die Farbe der ursprünglich grünen und transparenten  $\alpha$ -SiC-Kristalle vertieft sich dabei nach schwarz. Die so gebildeten  $\beta$ -SiC-Kristalle lassen sich durch Erniedrigung des Stickstoffdrucks unter 200 Torr bei Temperaturen zwischen 2200 °C und 2500 °C wieder quantitativ in hexagonales SiC vom Polytyp 6H rückverwandeln, wobei SiC seine ur-

spröngliche hellgrüne Farbe zurückerhält. Diese Hin- und Rückwandlung läßt sich an ein und derselben Probe beliebig oft wiederholen. Diese Beobachtung hat zu sehr eingehenden Forschungen geführt, die die Rolle der Verunreinigungen beim Polytypismus von Siliziumkarbid klären sollen. Außer Stickstoff scheinen Bor und Aluminium eine ähnliche stabilisierende Wirkung ausüben zu können.

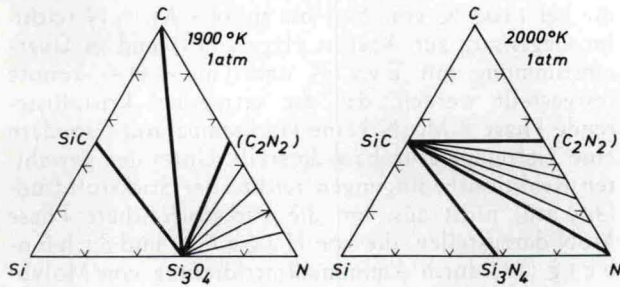


Abb. 10

Phasenfeldaufteilung im System Silizium-Kohlenstoff-Stickstoff

Diese stickstoffinduzierte Umwandlung  $\alpha$ -SiC  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -SiC scheint für die Herstellung von SiC-Halbleitern mit sehr geringem thermischen Rauschen bei Raumtemperatur und für Anwendungstemperaturen bis zu 500 °C interessant zu sein. Außerdem zeigen SiC-Kristalle bei Stromdurchgang an p-n-Grenzflächen sehr intensive Elektroluminesenz.

$\beta$ -SiC zeigt auf einem primitiven Schleifprüfstand (Abb. 11) eine gegenüber dem hexagonalen  $\alpha$ -SiC schwach überlegene Schleifkraft (Abb. 12) und eine für Hochtemperaturanwendungen etwas günstigere Oxydationskinetik, die wahrscheinlich auf die Ausbildung einer homogenen, poren- und rißfreien SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht zurückzuführen ist (20).

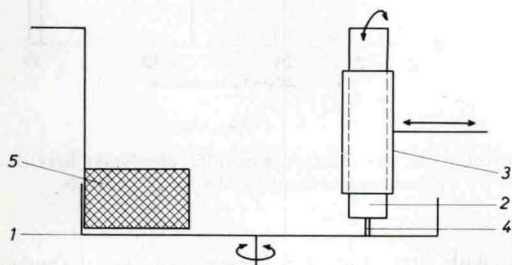


Abb. 11

Prüfstand zur Ermittlung der relativen Schleifkraft

Der Einfluß des Stickstoffdrucks auf die Phasenstabilität von Nitriden läßt sich bei chromhaltigen Nitriden besonders deutlich demonstrieren. Chrom bildet nämlich zwei Nitride, von denen das eine, das kubische CrN, unter Stickstoff-Normaldruck bis gegen 1100 °C beständig ist und sich oberhalb dieser Temperatur zum stickstoffärmeren Chromnitrid Cr<sub>2</sub>N zersetzt. Dieses hexagonale Cr<sub>2</sub>N schmilzt unter Stickstoffabgabe oberhalb 1500 °C. Unter Stickstoffdruck von 30 at ist CrN bis zu 1300 °C existent, unter

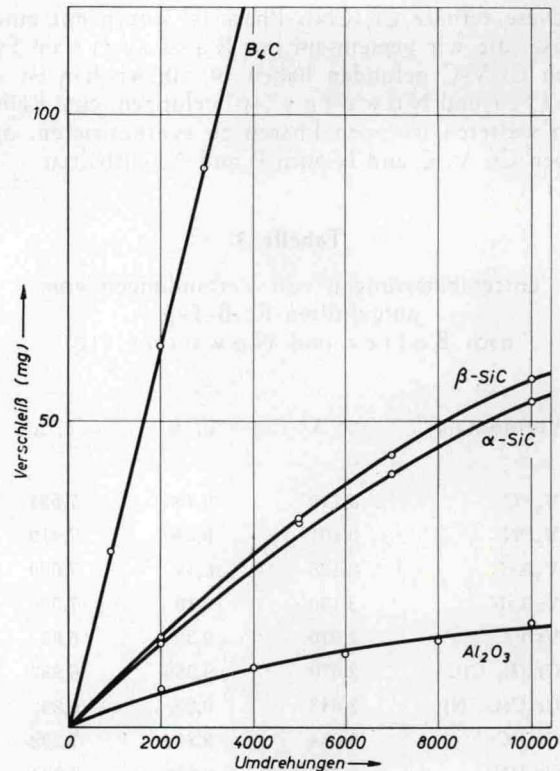


Abb. 12

Relative Schleifkraft von Korund,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC und B<sub>4</sub>C der Körnung 600

300 at Stickstoffdruck kann auch bei 1400 °C noch CrN erhalten werden. In den Systemen Cr-Ti-N, Cr-Hf-N und Cr-V-N herrscht lückenlose Mischbarkeit zwischen den isotypen Mononitriden. Abweichend davon wird im pseudobinären System CrN-ZrN eine Mischungslücke im festen Zustand beobachtet, die sich oberhalb 1500 °C und 1000 at Stickstoff schließen dürfte (21). Im System Cr-Mo-N (22) wird bei 1100 °C und 300 at N<sub>2</sub> lückenlose Mischbarkeit zwischen CrN und dem kubischen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (B1-Typ mit Stickstoff-Defektgitter) beobachtet. Wie aus Abb. 13 ersichtlich, nimmt der Stickstoffgehalt in der festen

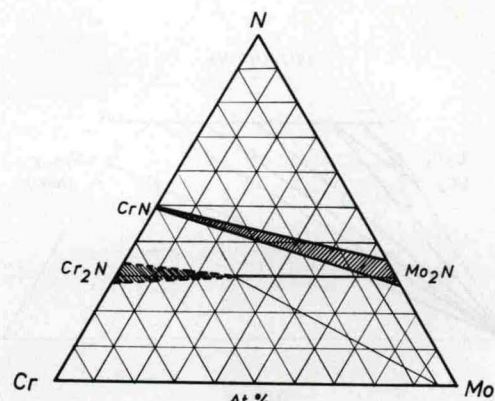


Abb. 13

Vorläufiges Zustandsdiagramm des Systems Mo-Cr-N bei 1100 °C und 300 at Stickstoffdruck

Lösung von CrN (50 At.-% N) zum Mo<sub>2</sub>N (34,5 At.-% N) kontinuierlich ab. Auch Cr<sub>2</sub>N vermag einen Teil der Chromatome gegen Molybdänatome auszutauschen, wobei aber die Stöchiometrie gewahrt bleibt.

Das System Cr-Mn-N ist durch lückenlose Mischbarkeit zwischen den Phasen Cr<sub>2</sub>N und Mn<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub> gekennzeichnet. CrN vermag, abhängig von Druck und Temperatur, etwas Mangannitrid zu lösen, die Löslichkeit von Mangannitrid in Chromnitrid steigt mit zunehmendem Stickstoffdruck.

Neben diesen Systemuntersuchungen, die neben der Befriedigung einer gewissen Neugierde die Entwicklung von Hartstoffen und Hartmetallen auf Nitridbasis zum Ziel haben, werden auch die Arbeiten auf dem Gebiet der nichtmetallischen Hartstoffe weiter fortgesetzt. Als prominenteste Vertreter dieser von den Elementen Si — B — C — N gebildeten Hartstoffe sind neben dem altbekannten SiC das Siliziumnitrid Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als hervorragender Hochtemperaturwerkstoff, und Bornitrid BN in seinen beiden Modifikationen, dem „weißen Graphit“ und der Hochdruckmodifikation „Borazon“, zu nennen. Borazon wird seit kurzem

von General Electric seiner hohen Härte wegen als Schleifmittel zu US-Dollar 12/g angeboten. Wir sind dabei, das bisher noch nicht systematisch untersuchte System Si-C-N-B(O) (Abb. 14) eingehender zu untersuchen und erwarten uns noch einige interessante Ergebnisse und neuartige Hartstoffe.

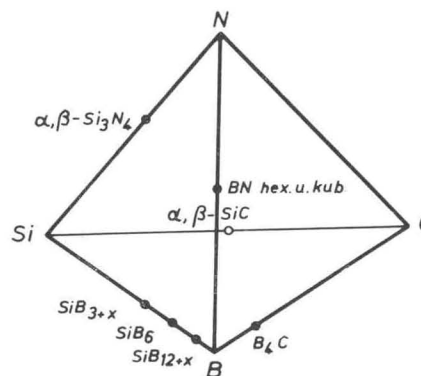


Abb. 14

Bisher bekannte Phasen im quaternären System B-Si-C-N

### Zusammenfassung

Es wird über die Entwicklung von innenbeheizten Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven berichtet, die zur Untersuchung von Nitridsystemen im Bereich hoher Drucke und Temperaturen herangezogen werden.

Mit Hilfe dieser Autoklaven wurde die Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoff bis zu 300 at untersucht. Alle Karbide reagieren mit Stickstoff unter Karbonitridbildung, mit Ausnahme von TaC und WC, die sich im untersuchten Druckbereich

als völlig inert gegen Stickstoff erwiesen. Die Ergebnisse von Untersuchungen in Systemen mit Stickstoff als der einen Komponente werden kurz skizziert. Zu diesen Systemen zählen die Dreistoffsysteme Cr-C-N, U-C-N, Mo-C-N, Si-C-N, Cr-Ti-N, Cr-Zr-N, Cr-Hf-N, Cr-V-N, Cr-Mo-N, Cr-Mn-N. Ergebnisse einer Neubearbeitung des Systems Mo-N werden diskutiert.

Abschließend wird über Arbeiten auf dem Gebiet der nichtmetallischen Hartstoffe im System Si-B-C-N berichtet.

### Summary

The development of internally heated high pressure and high temperature autoclaves is discussed, these autoclaves being especially suitable for the study of nitride systems.

With the help of the new high temperature high pressure equipment the stability of transition metal carbides against nitrogen (up to 300 atm) was investigated. Most of the carbides react with the nitrogen forming carbonitrides. TaC and WC however proved

to be stable against nitrogen under the extreme conditions applied.

The results within metal nitride systems are presented, especially the ternary systems Cr-C-N, U-C-N, Mo-C-N, Si-C-N, Cr-Ti-N, Cr-Zr-N, Cr-Hf-N, Cr-V-N, Cr-Mo-N and Cr-Mn-N and the binary system Mo-N are discussed in detail.

Finally the phase relations in the system Si-C-N-B are presented.

### Résumé

On examine le développement des autoclaves pour températures et pressions élevées, chauffés à l'intérieur, qui sont utilisés pour l'étude des systèmes de nitrides dans les domaines de haute pression et de températures élevées.

Au moyen de ces autoclaves on a étudié la stabilité à l'azote jusqu'à 300 at de carbures de métaux

de transition. Tous les carbures réagissent avec l'oxygène en formant des carbonitrides, à l'exception de TaC et de WC qui se comportent dans l'intervalle de pression étudié comme des matériaux entièrement inertes vis à vis de l'azote. On indique brièvement les résultats d'essais avec des systèmes dont l'azote est l'un des constituants. A ces systèmes appartiennent les systèmes ternaires Cr-C-N, U-C-N, Mo-C-N,

Si-C-N, Cr-Ti-N, Cr-Zr-N, Cr-Hf-N, Cr-V-N; Cr-Mo-N, Cr-Mn-N. On discute les résultats d'un nouveau traitement du système Mo-N.

On donne des indications sur les travaux effectués dans le domaine des matières solides non métalliques du système Si-B-C-N.

#### Literaturverzeichnis

1. Kieffer, R. u. F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.
2. Neuenschwandter, E., J. Less-Common Metals **11**, S. 365 (1966).
3. Kieffer, R., H. Nowotny, P. Ettmayer u. M. Freudhofmeier, Monatsh. Chem. **101**, S. 65 (1970).
4. Zelikman, A. N., S. S. Loseva u. N. J. Tselina, Cvetnye Metally **20**, Nr. 4, S. 41 (1947).
5. Zelikman, A. N. u. N. N. Gorowitz, J. prikl. Khim. **23**, S. 689 (1950).
6. Ettmayer, P., R. Kieffer u. H. Priemer, Metall **23**, S. 307 (1969).
- 6a. Slivnik, J., B. Volovsek, J. Marsel, V. Vrscaj, A. Smalc, B. Frlec u. A. Zemljic, in H. H. Hyman (Hsgr.): Noble Gas Compounds, University of Chicago Press 1963.
7. Kieffer, R., P. Ettmayer u. Th. Dubsy, Z. Metallkunde **58**, S. 560 (1967).
8. Ettmayer, P., Monatsh. Chem. **97**, S. 1248 (1966).
9. Ettmayer, P., G. Vinek u. H. Rassaerts, Monatsh. Chem. **97**, S. 1258 (1966).
10. Boller, H. u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. **99**, S. 721 (1968).
11. Kieffer, R. u. P. Ettmayer, Beitrag zum Panel „Thermodynamic Properties of Uranium- and Plutonium Carbides“ IAEA 1968 (Wien).
12. Ettmayer, P., Monatsh. Chem. **101**, S. 127 (1970).
13. Hägg, G., Z. physik. Chem. **7**, S. 339 (1930).
14. Evans, D. A. u. K. H. Jack, Acta cryst. **10**, S. 833 (1957).
15. Schönberg, N., Acta Met. **2**, S. 427 (1954).
16. Ettmayer, P., Monatsh. Chem., im Druck.
17. Gugel, E., P. Ettmayer u. A. Schmidt, Ber. dtsh. keram. Ges. **45**, S. 395 (1968).
18. Kieffer, R., E. Gugel, P. Ettmayer u. A. Schmidt, Ber. dtsh. keram. Ges. **43**, S. 621 (1966).
19. Kieffer, R., P. Ettmayer, E. Gugel u. A. Schmidt, Mat. Res. Bull. **4**, S. 153 — 66 (1969).
20. Gugel, E., H. W. Henricke u. P. Schuster, Ber. dtsh. keram. Ges. **46**, S. 481 (1969).
21. Ettmayer, P., R. Kieffer u. F. Petter, in Vorbereitung.
22. Ettmayer, P., R. Kieffer u. H. Priemer, in Vorbereitung.
23. Ettmayer, P., R. Kieffer u. E. Horvath, in Vorbereitung.

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten

Verantwortlicher Schriftleiter: Direktor Dipl.-Ing. Karl Leitner, Radenthein, Kärnten

Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt