

# Beitrag zum System Chrom—Kohlenstoff—Stickstoff

Von

**P. Ettmayer**

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien (Vorstand Prof. Dr. R. Kieffer)

Mit 5 Abbildungen

*(Eingegangen am 17. März 1966)*

Das Dreistoffsystem Cr—C—N wird in zwei isothermen Schnitten bei 1100° C und 1400° C mit Hilfe von röntgenographischen Methoden untersucht. In einem Hochtemperaturautoklaven wird der Einfluß des Stickstoffdruckes von 1—30 atm ermittelt. Die Chromcarbide lösen praktisch keinen Stickstoff, die über 1000° C nur unter Stickstoffdruck beständige Phase CrN keinen Kohlenstoff. Dagegen löst Cr<sub>2</sub>N erhebliche Mengen an Chromcarbid. Eine ternäre Phase mit der ungefähren Zusammensetzung Cr<sub>0,62</sub>C<sub>0,35</sub>N<sub>0,03</sub> tritt bei hohem Stickstoffdruck auf. Die Gitterparameter des orthorhombischen Gitters konnten ermittelt werden.

The ternary system Cr—C—N has been investigated by X-ray technique in isothermal sections at 1100° C and 1400° C. By means of a high temperature pressure vessel the equilibria with nitrogen up to 30 atm have been determined. The solubility of nitrogen in the chromium carbides is negligible. CrN is existent above 1000° C only under pressure of nitrogen and does not dissolve any carbon. The phase Cr<sub>2</sub>N shows an extended range of homogeneity with respect to chromium carbide. Furthermore a ternary phase of the approximative composition Cr<sub>0.62</sub>C<sub>0.35</sub>N<sub>0.03</sub> has been observed. This phase is existent only under nitrogen of high pressure. The lattice parameters of the orthorhombic cell have been measured.

Nitridierte („aufgestickte“) Chromstähle zeichnen sich im Vergleich zu austenitischen Stählen durch erhöhte Festigkeit unter gleichzeitiger Erhaltung der Zähigkeitsmerkmale aus. Auch die Korrosionsbeständigkeit solcher Stähle bleibt unverändert gut, wenn man ihren Chromgehalt soweit erhöht, daß die durch den Stickstoff gebundenen Chrommengen er-

setzt werden. Die Entwicklung nitridierter Stähle nahm ihren Ausgang in den „Sparstählen“, als man versuchte, das im 2. Weltkrieg in Deutschland knappe Nickel in den austenitischen Stählen wenigstens zum Teil durch Stickstoff zu ersetzen. Vor allem *H. Krainer* et al.<sup>1, 2</sup> und *F. Rapatz*<sup>3</sup> waren an dieser Entwicklung maßgeblich beteiligt. In jüngster Zeit kamen neue Impulse von *J. Frehser* und *Ch. Kubisch*<sup>4</sup>, die sich als so fruchtbar erwiesen, daß vor kurzer Zeit in einem österreichischem Stahlwerk die erste Anlage in Betrieb genommen wurde, die das Erschmelzen von Chargen in der Größenordnung von einer Tonne unter Stickstoffdruck bis zu 20 atü gestattet (pers. Mitt. Dir. Dr. *E. Plöckinger*, Edelstahlwerke Gebr. Böhler, Kapfenberg). Außer durch Erschmelzung von Stahl unter Stickstoffdruck kann der Stickstoff auch in Form von aufgesticktem Ferrochrom eingebracht werden. Unter diesen Bedingungen ist die Entstehung von Chrom-Carbonitriden zu erwarten, die möglicherweise als Härteträger bei derartigen Stählen eine Rolle spielen. Obwohl Eisen am Aufbau solcher Carbonitride sicherlich mit beteiligt sein wird, war es von erheblichem Interesse, zunächst die Verhältnisse im System Cr—C—N zu studieren.

Die binären Randsysteme Cr—C und Cr—N sind in wesentlichen Zügen bekannt. Eine kritische Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Arbeiten und Ergebnisse auf diesen Gebieten kann dem Buch „Hartstoffe“ von *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*<sup>5</sup> entnommen werden.

Im System Chrom—Kohlenstoff treten 3 intermediäre Phasen auf, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, deren Strukturen durch *Westgren*<sup>6, 7</sup> und *Hellbom*<sup>8</sup> aufgeklärt worden sind. Ein Carbid der Zusammensetzung CrC und wahrscheinlich kubischer Kristallstruktur ist in der Literatur mehrfach erwähnt, könnte aber überhaupt nur bei sehr hohen Temperaturen beständig sein. Als Hinweis auf ein kubisches CrC kann auch das Ergebnis einer Arbeit von *Rassaerts*, *Kieffer* und *Nowotny*<sup>9</sup> aufgefaßt werden, wonach das kubische VC immerhin bis zu etwa 40 Mol% „CrC“ zu lösen vermag.

Im System Chrom—Stickstoff treten nach Arbeiten von *W. Erikson*<sup>10</sup> zwei intermediäre Phasen auf. Die Phase Cr<sub>2</sub>N hat einen breiten Homo-

<sup>1</sup> *H. Krainer* und *O. Mirt*, Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 467 (1942).

<sup>2</sup> *H. Krainer* und *M. Nowak-Leoville*, Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 507 (1942).

<sup>3</sup> *F. Rapatz*, Stahl und Eisen **61**, 1073 (1941).

<sup>4</sup> *J. Frehser* und *Ch. Kubisch*, Berg- und Hüttenmännische Mh. **108**, 369 (1963).

<sup>5</sup> *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.

<sup>6</sup> *A. Westgren*, Jernkont. Ann. **117**, 501 (1933).

<sup>7</sup> *A. Westgren*, Jernkont. Ann. **119**, 231 (1935).

<sup>8</sup> *K. Hellbom* und *A. Westgren*, Svensk Kem. Tidskr. **45**, 141 (1933).

<sup>9</sup> *H. Rassaerts*, *R. Kieffer* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **96**, 1536 (1965).

<sup>10</sup> *S. Erikson*, Jernkont. Ann. **118**, 530 (1934).

genitätsbereich, der Existenzbereich des kubisch kristallisierenden CrN dürfte ziemlich schmal sein.

Im System C—N ist als einzige anorganische Verbindung das bei Raumtemperatur gasförmige Dicyan (CN)<sub>2</sub> bekannt.

### Eigene Untersuchungen

Als Ausgangsprodukt wurden verwendet:

*Chrom*: Elektrolytchrom, geliefert von der Gesellschaft für Elektrometallurgie. Das Elektrolytchrom wurde unter Argon und mit Aceton als Mahlhilfsmittel in Hartmetallkugelmöhlen vermahlen. Nach dem Mahlen wies das Chrompulver folgende Verunreinigungen auf:

N . . . 10 ppm; O . . . 800 ppm; H . . . 20 ppm.

*Kohlenstoff*: Ascheärmer Flammruß. Kohlenstoffgehalt mehr als 99%.

*Stickstoff*: Reinstickstoff der Fa. AGA Wien, befreit von Sauerstoff durch einen BTS-Kontakt der Fa. BASF, Ludwigshafen.

Die Carbide wurden aus den Elementen dargestellt durch Erhitzen der Komponenten im Vak. oder unter Argon.

Bei 1400° C genügten 3 Stdn., um vollständige Umsetzung zu erreichen. Wegen des Sauerstoffgehalts des Chroms gelang es in den meisten Fällen nicht, sofort zum stöchiometrisch zusammengesetzten Carbid zu gelangen. Deshalb wurde nach der Analyse der Kohlenstoffgehalt entsprechend korrigiert und die Mischung noch einmal erhitzt. In den so erhaltenen Carbiden ließ sich röntgenographisch auch bei langdauernder Exposition der Filme keine zweite Phase erkennen. Das Nitrid Cr<sub>2</sub>N konnte durch Nitridierung von Chrompulver bei 1400° C rein erhalten werden, wenn durch rasches Abkühlen dafür gesorgt wurde, daß die Weiternitridierung zu CrN, die im Temperaturintervall von 800° C bis 1000° C sehr begünstigt ist, verhindert wird. Das Nitrid CrN bildet sich bei 800° C, läßt sich aber nur durch wiederholtes Nitridieren und Mahlen rein erhalten.

Das Zustandsdiagramm Cr—C—N wurde in zwei isothermen Schnitten bei 1100° C und 1400° C untersucht. Zu diesem Zweck wurden Mischungen der Carbide und Nitride zu Preßlingen verpreßt und unter gereinigtem Argon als Schutzgas erhitzt. Zur Einstellung des Gleichgewichts waren bei 1400° C 3 Stdn. hinreichend; bei 1000° C waren 8—16 Stdn. erforderlich. Zur Untersuchung der mit Stickstoff koexistenten Phasen wurden Chrom—Kohlenstoffmischungen in Stickstoffatmosphäre geglüht. Mit Hilfe eines Hochtemperaturautoklaven der Fa. DEGUSSA, Abt. Industrieofenbau, Wolfgang bei Hanau, konnten Stickstoffdrucke bis zu 30 atü angewendet werden.

Der Hochtemperaturautoklav besteht aus einem wassergekühlten Druckgefäß und einem direkt geheizten Kohlerohr, das gegen die Druckgefäßwandungen durch Graftfilz isoliert ist. Das Druckgefäß ist so ausgebildet, daß Topf und Deckel elektrisch voneinander isoliert sind und als Stromzuführungen für das Kohlerohr fungieren. In den Deckel ist ein Quarzfenster eingelassen, durch das optisch die Temperatur der Probe gemessen werden kann. Die Temperatur kann durch Regelung des Heizstromes mit Hilfe eines stufenlosen Regeltransformators auf jeden Wert zwischen 400° C und 2500° C eingestellt werden. Das Druckgefäß ist mit Ventilen zur Gaszufuhr und zum Druckablaß versehen und für einen maximalen Druck von 30 atü ausgelegt.

Chemische Analyse aller Proben erwies sich als notwendig, weil durch den Sauerstoffgehalt des Chroms Kohlenstoffverluste einerseits und durch

Tabelle 1. Pulverdiagramm von Cr<sub>2</sub>(C, N) mit 20,5 Atom% C, 12,9 Atom% N und 66,8 Atom% Cr; CrK<sub>α</sub>-Strahlung

(hkl) pseudo- hexag.	(hkl)	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ, beob.	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ, ber.	Intens., beob.	Intens., ber. für V <sub>2</sub> C orthorh.
	(011)	107,8	108,3	ss	26
	(111)	163,2	163,4	s	24
(11 $\bar{2}$ 0)	{(200)	220,7	220,5	m	120
	{(120)	222,1	222,2	m	145
(0002)	(002)	266,2	266,2	m	365
(11 $\bar{2}$ 1)	{(201)	287,1	287,0	st	530
	{(121)	288,8	288,8	sst	1000
(11 $\bar{2}$ 2)	{(202)	486,6	486,7	mst	140
	{(122)	487,9	488,5	st	240
(03 $\bar{3}$ 0)	{(320)	662,8	663,2	st	300
	{(040)	668,2	668,5	m	140
(11 $\bar{2}$ 3)	{(203)	819,8	819,4	m	185
	{(123)	821,1	821,3	st	400
(22 $\bar{4}$ 0)	{(400)	882,0	881,9	ss	12
	{(240)	888,6	888,9	s	70
(03 $\bar{3}$ 2)	{(322)	929,5	929,4	st	500
	{(042)	934,6	934,7	st	300
(22 $\bar{4}$ 1)	{(401)	948,5	948,5	st	320
	{(241)	955,6	955,6	st	560

Tabelle 2. Gitterkonstanten der Phase Cr<sub>2</sub>(C, N)

Zusammensetzung			Temp.	a-Achse	b-Achse	c-Achse
At% C	At% N	At% Cr				
3,5	29,8	66,7	1100	4,829	*5,576	4,480
3,0	29,5	67,5	1400	4,827	*5,573	4,481
5,0	28,3	66,7	1100	4,832	*5,579	4,473
4,4	28,4	67,2	1400	4,830	*5,577	4,469
10,3	22,7	67,0	1100	4,845	*5,594	4,459
8,5	24,6	66,9	1400	4,841	*5,589	4,457
13,8	18,2	68,2	1100	4,855	5,593	4,449
14,6	18,5	67,0	1400	4,854	5,600	4,450
20,5	12,7	66,9	1100	4,884	5,599	4,438
20,0	12,9	67,1	1400	4,868	5,606	4,444
25,1	7,5	67,4	1100	4,880	5,604	4,434 zweiphasig
24,7	8,5	66,8	1400	4,885	5,604	4,434 zweiphasig

\* orthohexagonale Indizierung:  $b = \frac{2a}{\sqrt{3}}$

den bei 1400° C schon beträchtlichen Stickstoffdampfdruck der Nitride Stickstoffverluste andererseits auftreten. Kohlenstoff wurde auf übliche Weise durch Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Kupfer als Zuschlagstoff bestimmt. Die Bestimmung des Stickstoffs gelang auch in kohlenstoffhaltigen Proben ohne Schwierigkeiten durch Kjeldahlaufschluß und Destillation als NH<sub>3</sub>. Diese Methode mußte nur in jenen Fällen modifiziert werden, bei

denen die Phase CrN in den Proben auftrat, die durch Schwefelsäure allein nicht aufgeschlossen wird. In diesem Fall führte ein Aufschluß mit  $\text{KHSO}_4$ —Schwefelsäure zum Ziel. Die so erhaltenen Werte stimmten befriedigend mit jenen Daten überein, die der Exhalograph, ein Gerät zur Heißextraktionsanalyse der Fa. Balzers, Liechtenstein, lieferte. Mit Hilfe dieses Gerätes wurde auch der Sauerstoffgehalt der Proben stichprobenartig überprüft. Sämtliche Proben wurden röntgenographisch untersucht. Zur Verwendung kam Chrom-K $\alpha$ -Strahlung.

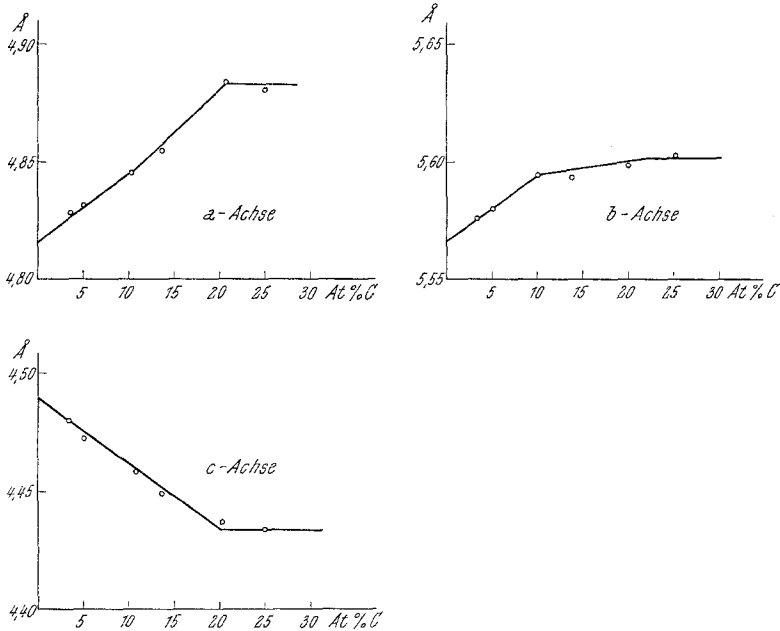


Abb. 1. Abhängigkeit der Gitterparameter der Phase  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  vom Kohlenstoffgehalt

### Ergebnisse

Die Chromcarbide besitzen nur sehr geringes Lösungsvermögen für Stickstoff. Röntgenographisch läßt sich jedenfalls keine Stickstoffaufnahme nachweisen.

Das Chromnitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$  löst dagegen erhebliche Mengen an Chromcarbid. Das Chromnitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$  weist also einen weit in den ternären Raum hineinragenden Homogenitätsbereich auf und hat im Gleichgewicht mit Stickstoff (1 atm) recht genau die der Formel  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  entsprechende Zusammensetzung. Die Gitterparameter des hexagonalen Gitters ändern sich mit der Zusammensetzung. Ab etwa 15 Atom% C wird allerdings in den Röntgenogrammen eine Aufspaltung einiger Linien mit zunehmender Deutlichkeit sichtbar, insbesondere am (3030)-Reflex, hexagonal indiziert. Bei Annahme einer orthorhombischen Verzerrung erhält man für die  $\sin^2 \theta$  sehr gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

In Tab. 1 ist als Beispiel die orthorhombische Indizierung des Pulverdiagramms der Phase  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  mit der Zusammensetzung 20,5 Atom% C, 12,9 Atom% N und 66,8 Atom% Cr gebracht.

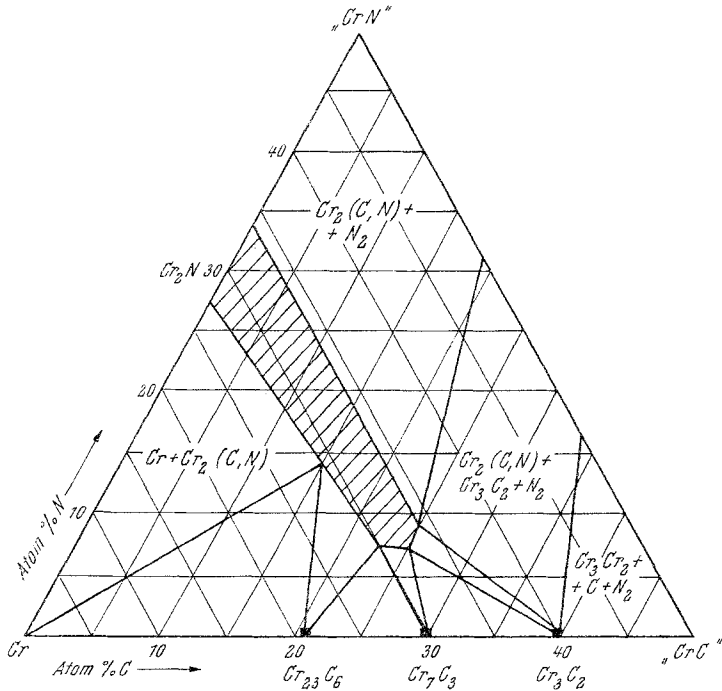


Abb. 2. Isothermer Schnitt bei 1100° C; Stickstoffdruck  $\leq 1$  at

Die der Berechnung in Tab. 1 zugrunde liegenden Gitterparameter des orthorhombischen Gitters betragen:

$$a = 4,884 \text{ \AA}, \quad b = 5,599 \text{ \AA}, \quad c = 4,438 \text{ \AA}$$

Das orthorhombisch kristallisierende  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  gehört allem Anschein nach dem  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ an. Ein Intensitätsvergleich mit dem Röntgendiagramm des orthorhombischen  $\text{V}_2\text{C}$ , dessen Isotypie mit  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  erst kürzlich von Yvon, Rieger und Nowotny<sup>11</sup> gesichert werden konnte, bringt vollständige Übereinstimmung.

Die Frage, ob das orthorhombische  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  als eigene Phase anzusehen ist, die durch ein, wenn auch nur schmales, Heterogenitätsgebiet vom hexagonalen  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  getrennt ist, ähnlich wie  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  von  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ , muß allerdings offen bleiben. Es ist bisher nicht gelungen, hexagonales und orthorhombisches  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  im Gleichgewicht mitein-

<sup>11</sup> K. Yvon, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem. 97, 689 (1966).

ander nachzuweisen. Eine andere Deutungsmöglichkeit ergibt sich, wenn man annimmt, daß durch den Einbau von Kohlenstoffatomen in das im Falle von  $\text{Cr}_2\text{N}$  hexagonale Chrom-Wirtsgitter dieses in zunehmendem Maße orthorhombisch verzerrt wird, wobei die Aufspaltung einzelner Linien aus meßtechnischen Gründen erst ab etwa 10 At% C nachgewiesen werden kann. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Kohlenstoff-

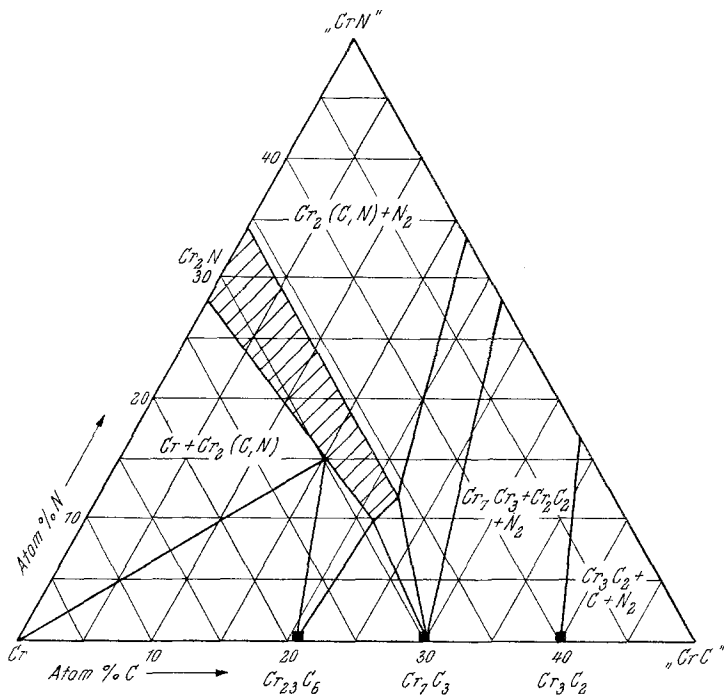


Abb. 3. Isothermer Schnitt bei 1400° C; Stickstoffdruck  $\leq 1$  at

gehalt ist in Tab. 2 und in Abb. 1 wiedergegeben. Das Volumen der Elementarzelle nimmt entsprechend dem größeren Atomradius des Kohlenstoffatoms mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu.

In den Abb. 2 und 3 sind die isothermen Schnitte bei 1100° C und 1400° C und bei einem Stickstoffpartialdruck von maximal 1 atm. dargestellt. Sie sind das Ergebnis der Röntgenbefunde hinsichtlich Phasenzusammensetzung und der Gitterkonstantenmessungen. Die beiden isothermen Schnitte unterscheiden sich außer durch das etwas größere Phasenfeld der Phase  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  bei 1100° C auch durch die Tatsache, daß bei 1100° C die Phase  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  mit  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  in Gleichgewicht steht, bei 1400° C jedoch nicht. Zwischen 1100° C und 1400° C muß es also eine Vierphasenebene geben, in der die Phasen  $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_2(\text{C}, \text{N}) = \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{N}_2$  (1 at) miteinander im Gleichgewicht stehen.

Die Phase CrN tritt in den beiden isothermen Schnitten nicht auf: der Zersetzungsdruck dieser Phase erreicht schon unterhalb 1100° C den Druck von 1 at.

In den Abbildungen 4 und 5 werden die Ergebnisse der im Hochtemperaturautoklaven bei 1100° C und 1400° C und 30 atü Stickstoffdruck durchgeführten Versuche zusammengefaßt.

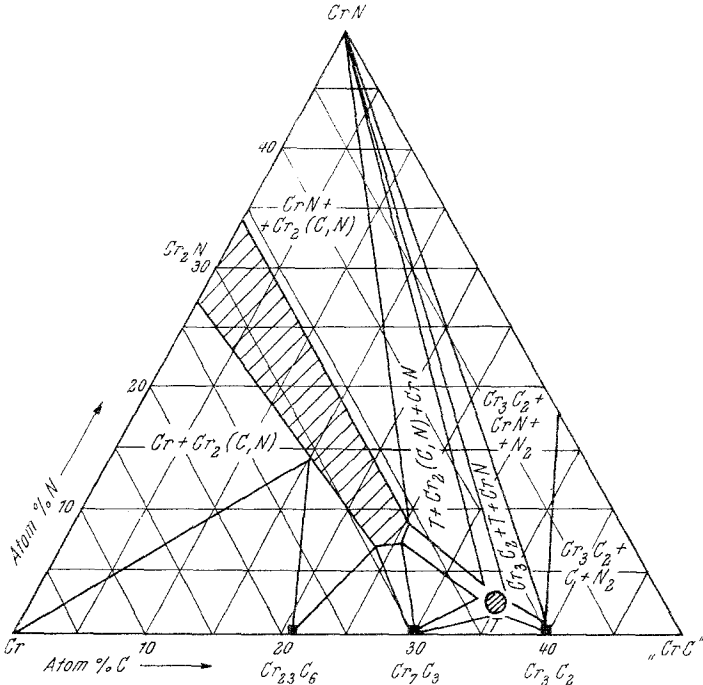


Abb. 4. Isothermer Schnitt bei 1100° C; Stickstoffdruck 30 at

Die Phase CrN tritt bei 1100° C und 30 atü N<sub>2</sub> auf, bei 1400° C kann sie auch unter 30 atü N<sub>2</sub> nicht mehr erhalten werden. Die Gitterkonstante von CrN ändert sich im Gleichgewicht mit Carbiden nicht, so daß eine eventuelle Löslichkeit von Cr-Carbid in CrN nur geringfügig sein kann. Der Homogenitätsbereich der Cr<sub>2</sub>(C, N)-Phase wird durch den höheren Stickstoffdruck nur wenig zur stickstoffreichen Seite hin verbreitert.

Sowohl bei 1100° C als auch bei 1400° C tritt unter Stickstoffdruck von etwa 20 atü eine ternäre Phase folgender Zusammensetzung auf:

	Gew%	Atom%	Atomverhältnis
Chrom	87,58	62,29	24,05
Kohlenstoff	11,40	35,12	13,57
Stickstoff	0,98	2,59	1,00



Die ternäre Phase besitzt ein orthorhombisches Gitter, dessen Gitterkonstanten mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen bestimmt werden konnten. Durch Tempern des Pulvers der ternären Phase bei Temperaturen knapp unter dem (inkongruenten) Schmelzpunkt (ca. 1600° C) unter

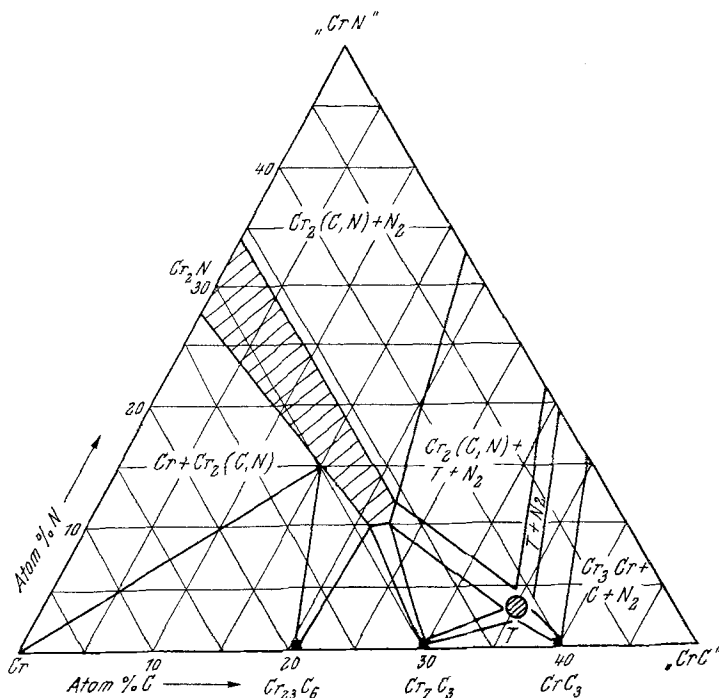


Abb. 5. Isothermer Schnitt bei 1400° C; Stickstoffdruck 10 at

Stickstoffdruck von 30 atü konnten nämlich mikroskopisch kleine Nadelchen gezüchtet werden, deren Nadelachse parallel zu kristallographischen *c*-Achse ist.

Die Gitterkonstanten der ternären Phase betragen:

$$a = 6,95_2 \text{ \AA}; \quad b = 9,25_5 \text{ \AA}; \quad c = 2,843 \text{ \AA}.$$

Das Beugungsdiagramm der ternären Phase scheint darauf hinzuweisen, daß die für die Raumgruppen  $C_{2v}^{16}$  — Ama 2 und  $D_{2h}^{71}$  — Amam charakteristischen Reflexionsbedingungen:  $hkl:k + l = 2n$  und  $h0l:h = 2n$  erfüllt sind.

Die Dichte der ternären Phase beträgt 6,50 g/cm<sup>3</sup>, die Zahl der Chromatome in der Elementarzelle beträgt somit 12.

Die von *H. Rassaerts* et al.<sup>9</sup> beobachtete ternäre Verbindung  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  ist allem Anschein nach mit dieser Phase  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  isotyp.\*

Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* möchte ich meinen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und fördernde Ratschläge aussprechen.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für die Isotypiehinweise und sein Interesse.

Tabelle 3. Pulverdiagramm der ternären Phase mit 62,29 Atom% Cr, 35,12 Atom% C und 2,59 Atom% N; Chrom- $K_\alpha$ -Strahlung

Indizierte Ebene $hkl$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ beob.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Intens.
(111)	204,2	204,5	st
(040)	244,8	244,8	m—st
(140)	272,2	271,9	s
(211)	286,1	285,9	st
(031)	300,9	299,8	m
(320)	305,2	305,2	sst
(131)	327,3	326,9	st
(231)	408,0	408,5	m—st
(311)	421,4	421,5	s
(400)	433,8	433,9	ss
(151)	572,1	571,7	ss
(411)	611,6	611,3	s
(002)	648,6	648,6	m
(251)	653,6	653,1	m
(260)	659,8	659,2	s
(351)	790,3	788,7	m
(360)	796,7	794,8	m
(511)	856,0	855,4	m
(042)	894,0	893,4	m
(071)	912,5	911,8	m
(540)	924,0	922,8	s
(322)	954,6	953,9	sst
(600)	976,6	976,3	sst
(460)	985,1	984,7	ss

\* Noch während der Drucklegung dieses Berichts ist es gelungen, die Struktur der Phasen  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  und  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  aufzuklären (*P. Ettmayer, G. Vinek* und *H. Rassaerts*: *Mh. Chem.* **97**, 1258 (1966)).