

Das System Molybdän—Stickstoff

Von

P. Ettmayer

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1969)

Das System Mo—N wurde mit röntgenographischen, Hochtemperatur-röntgenographischen und metallographischen Methoden untersucht.

Die Proben wurden durch Nitridieren von Molybdänpulver und -blech mit N_2 (300 at) bei Temp. bis zu $1400^\circ C$ hergestellt.

Die Verbindung Mo_2N existiert in einer tetragonal kristallisierenden Tieftemperatur- (β - Mo_2N) und einer kubischen Hochtemperaturmodifikation (γ - Mo_2N). Beide Phasen weisen einen Homogenitätsbereich auf, der sich für γ - Mo_2N bei $1100^\circ C$ von 28,7 bis 34,5 At% N erstreckt. Die Phasenbereiche von β - und γ - Mo_2N sind durch ein Zweiphasenfeld getrennt, die Umwandlungstemp. sinkt mit steigendem N-Gehalt und die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt ab.

Der Verlauf des Achsenverhältnisses a/c der tetragonalen Phase (β - Mo_2N) mit der Zusammensetzung zeigt bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 33,3 At% N einen scharfen Knick. Diese Erscheinung wird erklärt durch eine allmähliche Abnahme der Ordnung der N-Atome im Stickstoff-Teilgitter mit zunehmendem N-Gehalt bei überstöchiometrischen Zusammensetzungen. Bei 34,5 At% N erreicht das Molybdän-Wirtsgitter kubische Symmetrie, das Röntgenbeugungsdiagramm von β - Mo_2N_{1+x} läßt sich bei dieser Zusammensetzung von dem des γ - Mo_2N_{1+x} nicht mehr unterscheiden.

The System Molybdenum—Nitrogen

The system Mo—N has been investigated by means of X-ray, high temperature X-ray and metallographic techniques. The samples have been prepared by nitriding molybdenum powder and sheet with nitrogen of high pressure (300 at) at temperatures up to $1400^\circ C$.

The compound Mo_2N has two modifications, the tetragonal β - Mo_2N being the low temperature-, the cubic γ - Mo_2N being the high temperature modification. Both phases have a range of homogeneity, that of γ - Mo_2N extends from 28,7 to 34,5 at% N at $1100^\circ C$. β - Mo_2N and γ - Mo_2N are separated by a two-phase

region. The temperature of transformation drops with increasing nitrogen content and transformation kinetics are becoming increasingly sluggish.

The plot of the axial ratio a/c of tetragonal β - Mo_2N versus composition shows a distinct break at the stoichiometric composition of 33,3 at % N. This behavior is explained by a gradual decrease of order in the nitrogen sublattice at hyperstoichiometric compositions. Disorder is growing with increasing nitrogen content, until, at 34,5 at % N, the molybdenum parent lattice attains cubic symmetry. The powder pattern of β - $\text{Mo}_2\text{N}_{1+x}$ of this composition is no longer discernible from that of γ - $\text{Mo}_2\text{N}_{1+x}$ of the same composition.

Das System Mo—N, über das in der Literatur^{1, 2} sehr widersprüchliche Angaben zu finden sind, gehört zweifellos zu den noch mangelhaft untersuchten Systemen.

Durch Nitridierung* von Mo-Pulver in strömendem Ammoniakgas bei Temperaturen zwischen 500 und 800° C konnte Hägg³ drei Molybdännitride darstellen. Die β -Phase mit einer Zusammensetzung in der Nähe von Mo_8N_3 und einem tetragonal-flächenzentrierten Gitter kann nach Hägg³ nur bei Nitridierungstemperaturen oberhalb 600° C beobachtet werden. Hägg hielt aus diesem Grunde diese Phase für eine Hochtemperaturphase. Eine weitere, mit der β -Phase strukturell und in Hinsicht auf ihre Stöchiometrie eng verwandte γ -Phase Mo_2N hat nach Angaben Häggs unterhalb 600° C einen schmalen, bei höheren Temperaturen sich ausweitenden Homogenitätsbereich. Evans und Jack⁴ konnten jedoch nachweisen, daß entgegen der Ansicht Häggs die β -Phase keine Hochtemperatur-, sondern eine Tieftemperaturmodifikation darstellt, die oberhalb 700° C in die kubisch-flächenzentrierte Hochtemperaturphase (γ -Phase) umklappt. Bei langsamer Abkühlung wandelt sich die γ -Phase wieder in die β -Phase um. Im β - $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x}$ sind nach Evans und Jack⁴ die Stickstoffatome geordnet auf die Oktaederlücken verteilt, so daß die wahre Elementarzelle doppelt so groß angenommen werden muß als die von Hägg³ vorgeschlagene. In der Hochtemperaturmodifikation γ - Mo_2N konnte Jack⁵ durch Röntgenbeugung keine Ordnung der Stickstoffatome feststellen. Evans und Jack sind allerdings der Ansicht, daß sowohl die β - als auch die γ - Mo_2N -Phase sauerstoffstabilisiert ist und in extrem sauerstoffarmen Präparationen ein Molybdännitrid der Zusammensetzung

* Einem Vorschlag G. Brauers folgend wird der Ausdruck „Nitridierung“ den Synonyma „Nitrierung“ oder „Azotierung“ vorgezogen, weil damit ein Gleichklang mit völlig andersartigen Operationen in der organischen Chemie vermieden wird und die sprachliche Verwandtschaft mit dem Verb oxidieren stärker zum Ausdruck kommt.

¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, „Hartstoffe“, Springer-Verlag, Wien 1965.

² H. J. Goldschmidt, „Interstitial Alloys“, Butterworths, London 1968.

³ G. Hägg, Z. Physik. Chem. **7**, 339 (1930).

⁴ D. A. Evans und K. H. Jack, Acta cryst. **10**, 833 (1957).

⁵ K. H. Jack, Vortrag anlässlich der Herbstsession d. Inst. of Metals 1968, 13.—15. 9. in Wien.

$\text{MoN}_{0,33}$ mit hexagonal dichtgepackter Anordnung der Metallatome beobachtet wird.

Bei der von *Troickaja* und *Pinsker*⁶ durch Ammoniak-Nitridierung von sublimierten Molybdänfilmen dargestellten Phase Mo_3N_2 scheint es sich, aus den röntgenographischen Daten zu schließen, um die γ -Phase Mo_2N zu handeln. Überstöchiometrisch gebundener Stickstoff erscheint nach der gemessenen Gitterkonstante dieser Phase ($a = 4,164 \text{ \AA}$) nicht ausgeschlossen, ist aber durch Analysen nicht ausreichend belegt.

Im Bereich der Zusammensetzung MoN wurde von *Hägg*³ eine Phase mit WC-ähnlicher Struktur gefunden und als δ -Phase bezeichnet. *Schönberg*⁷ konnte die Existenz dieser δ -Phase bestätigen und führte eine eingehende Strukturanalyse durch, die zu einer im Vergleich zum *Häggschen* Strukturvorschlag achtfach größeren Elementarzelle führte ($a = 2 a_0$, $c = 2 c_0$). Die von *Troickaja* und *Pinsker*^{6, 8} beschriebenen Phasen δ' - MoN und δ'' - MoN unterscheiden sich durch die Ordnung im Stickstoff-Teilgitter und sind vielleicht mit dem von *Schönberg*⁷ beschriebenen δ - MoN identisch; leider machte *Schönberg* über die Position der Stickstoffatome in der Elementarzelle keine Angabe.

Alle diese Molybdännitride wurden durch Nitridieren in strömendem Ammoniakgas im Temperaturbereich $500\text{--}800^\circ \text{C}$ dargestellt. Versuche, Molybdänpulver mit molekularem Stickstoff zu nitridieren, waren bisher wenig erfolgreich, weil entweder (bei tiefen Temperaturen) die Nitridierung zu langsam verlief oder der angewandte Stickstoffdruck (bei hohen Temperaturen) zur Nitridbildung nicht mehr ausreichte. Strömendes Ammoniakgas ist im Vergleich zu Stickstoff ein sehr energisches Nitridierungsmittel, das das Maximum seiner Wirksamkeit zwischen 500 und 700°C entfaltet. Bei höheren Temperaturen wird Ammoniak jedoch zu rasch gespalten und büßt damit seine Wirksamkeit ein.

Ammoniak ist nur dann als Nitridierungsmittel dem Stickstoff überlegen, wenn es strömt, so daß man den im Laufe der Reaktion gebildeten Wasserstoff und den bei der Ammoniakspaltung entstehenden Stickstoff dauernd aus dem Gleichgewicht entfernt. Andererseits birgt die Anwendung strömender Gase, vor allem bei langen Reaktionszeiten, stets die Gefahr in sich, Sauerstoff- und Wasserdampfspuren, also unerwünschte Verunreinigungen, einzuschleppen, die sich mit zunehmender Reaktionsdauer in den Präparaten akkumulieren. Letzten Endes ist bei Ammoniak als Nitridierungsmittel auch die Gefahr eines Wasserstoffeinbaues nicht ganz auszuschließen. In letzter Zeit wurde beispielsweise der Einbau von Wasserstoffatomen in Gitterlücken von unterstöchiometrischen Carbiden, Nitriden und Oxiden von Übergangsmetallen mehrfach beobachtet^{9, 10}.

⁶ N. V. *Troickaja* und Z. G. *Pinsker*, Kristallografija **6**, 43 (1961).

⁷ N. *Schönberg*, Acta Met. **2**, 427 (1954).

⁸ N. V. *Troickaja* und Z. G. *Pinsker*, Kristallografija **8**, 548 (1963).

⁹ K. *Yvon*, H. *Nowotny* und R. *Kieffer*, Mh. Chem. **98**, 2164 (1967).

¹⁰ H. *Goretzki*, Forschungsber. d. BMWF. (Bundesministerium f. wiss. Forschung), DBR.

Eigene Untersuchungen

Geräte

Die mit der Ammoniak-Nitridierung verbundenen Schwierigkeiten, die auch zum Teil Ursache für die Divergenz in den Ansichten über das System Mo—N sein dürften, schienen Grund genug, das System Mo—N einer neuerlichen Überarbeitung zu unterziehen. Zu diesem Vorhaben standen Autoklaven zur Verfügung, die es gestatten, gleichzeitig hohen Stickstoffdruck und hohe Temperatur zur Anwendung zu bringen.

Diese Autoklaven beruhen auf einer Grundkonzeption von *H. Nowotny* et al.¹¹, die innenbeheizte Autoklaven dieser Art ursprünglich zur Untersuchung von Metallsystemen mit einer flüchtigen Komponente entwickelt hatten.

Der eine Autoklav gestattet die Beherrschung des Druckbereiches bis zu 30 at und ist nach Angaben von *Kieffer* von der Fa. Degussa, Ofenbauabteilung, gebaut worden. Ein zweiter Autoklav, der für Druckbereiche bis zu 2000 atü ausgelegt ist, wurde in gemeinsamer Arbeit mit *Kieffer* und *Priemer*¹² und *A. Schmidt*¹³ konstruiert und gebaut. Beide Autoklaven wurden mit Molybdän-Heizelementen ausgerüstet, um die bei Graphit-Heizelementen bestehende Gefahr einer Kohlenstoffübertragung auf die Molybdänproben zu vermeiden. Nähere Einzelheiten über Konstruktion und Anwendungsbereich dieser Autoklaven sind in einer kürzlich erschienenen Arbeit¹³ eingehend beschrieben.

Ausgangsmaterialien

Molybdänpulver: Metallwerk Plansee AG, Reutte, Tirol, Korngröße 3—5 μ . Das Molybdänpulver enthält im Anlieferungszustand ca. 3000 ppm Sauerstoff. Zur Entfernung dieses Sauerstoffgehaltes wurde Molybdänpulver im trockenen Wasserstoffstrom bei 1200° C nachreduziert und nach dem Erkalten in einem Exsikkator unter Reinststickstoff aufbewahrt. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme stieg der Sauerstoffgehalt des Pulvers von anfänglich 10 ppm im Laufe der Zeit auf etwa 50 ppm an.

Reinststickstoff der Fa. AGA, Wien, in Stahlflaschen. Garantierte Reinheit 99,95%.

Zur Entfernung des Restsauerstoffes wurde der Stickstoff durch Getterung über Manganpulver bei 500—700° C in einem druckfesten, hochwarmfesten Stahlrohr gereinigt.

Ammoniakgas: Österr. Stickstoffwerke AG, Linz, in Stahlflaschen. Ammoniak wurde über feinverteilten Natriumspänen und gekörntem, trockenem Calciumoxid so weit als möglich gereinigt.

Chemische Analyse

In den Reaktionsprodukten wurden Sauerstoff und Stickstoff auf chemischem Weg bestimmt. Kohlenstoff konnte nur in den obersten Schichten der Proben sowohl chemisch-analytisch als auch durch die Röntgeninterferenzen des hexagonalen Mo₂(C,N) nachgewiesen werden. Stickstoff wurde

¹¹ *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempf*, *Alfons-Leon-Gedenkschrift*, 1951.

¹² *P. Ettmayer, R. Kieffer* und *H. Priemer*, *Metall* **23**, 307 (1969).

¹³ *A. Schmidt*, Dissertation, Techn. Hochschule Wien, 1967.

volumetrisch nach *Dumas* durch Verbrennung des Präparats mit Kupferoxid im Kohlensäurestrom oder, gleichzeitig mit Sauerstoff, nach der Methode der Vakuum-Heißextraktions-Analyse bestimmt. Dabei wurden Graphitkapseln gemäß der Methode nach *Paesold* et al.¹⁴ verwendet, da nach dieser Methode die bei pulverförmigen Substanzen stets gegebene Gefahr des Versprühens von Nitridteilchen, die damit der Analyse verlorengehen, wirksam vermieden wird.

Im allgemeinen lieferte die Analysenmethode nach *Dumas* genauere Stickstoffwerte, die auch für die Eintragung des Verlaufes Gitterparameter *vs.* Zusammensetzung in den Diagrammen 1 und 2 als Grundlage dienten.

Versuchsergebnisse

1. Nitridierung mit Stickstoff

Stickstoff von Normaldruck vermag bei 1100° C mit Molybdän keine Nitride mehr zu bilden. Stickstoffdruck zwischen 15 und 30 at führt zu Produkten mit etwa 30—32 At% Stickstoff, die sich röntgenographisch als einphasig erwiesen. Die Beugungsdiagramme dieser im Autoklaven abgekühlten Produkte ließen sich tetragonal mit den Gitterparametern $a = 4,20 \text{ \AA}$, $c = 2 \cdot 4,00 \text{ \AA}$ indizieren und sind somit mit dem von *Evans* und *Jack*⁴ beschriebenen $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1-x}$ identisch. Um die Beobachtung dieser Autoren zu überprüfen, daß es sich bei diesem $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1-x}$ um eine Tieftemperaturphase handelt, wurden die Nitridierungsprodukte in evakuierte englumige Quarzröhrchen eingeschmolzen und nach kurzer Temperaturzeit bei 1100° C in Wasser abgeschreckt. Nach dem Abschrecken war deutlich Stickstoffüberdruck in den Quarzröhrchen festzustellen, das Produkt zeigte nur mehr die Beugungslinien der kubisch-flächenzentrierten γ -Phase. Wenn diese durch Abschrecken erhaltene γ -Phase auf 500—700° C erwärmt wird, wandelt sie sich wieder in die tetragonale β -Phase zurück. Damit wird also der Befund von *Evans* und *Jack*⁴ bestätigt, daß die von *Hägg* als Hochtemperaturphase bezeichnete tetragonale $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x}$ -Phase tatsächlich als Tieftemperaturphase anzusehen ist. Genauere Untersuchungen über die Form des Zustandsdiagramms Mo—N im Bereich des Phasenüberganges $\beta\text{-Mo}_2\text{N} \rightleftharpoons \gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ wurden mit Hilfe hochtemperaturröntgenographischer Methoden durchgeführt.

Bei Temperaturen oberhalb 1200° C reicht auch Stickstoffdruck von 30 at nicht mehr zur Bildung von Molybdännitrid aus. Höherer Stickstoffdruck bis zu 300 at führt bis zu Temperaturen um 1500° C zur Bildung von Molybdännitriden mit teilweise gegenüber Mo_2N überstöchiometrischen Zusammensetzungen. Oberhalb 1600° C reichen auch 300 at Stickstoffdruck nicht mehr aus, um Molybdännitrid darzustellen. In Tab. 1 sind die wichtigsten Versuchsergebnisse der Hochdrucknitridierung zusammengefaßt.

¹⁴ G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer, Z. Analyt. Chem. **232**, 31 (1967).

Tabelle 1. Versuchsergebnisse der Hochdrucknitridierungen

Versuchsbedingungen			Chem. Analyse				Produkte		Röntgenanalyse
Temp., °C	Druck, at.	Dauer, h	N Gew%	O Gew%	N At%	O At%	Phase	Gitterparam., Å	
1100	22	20	6,15	0,06	30,5	0,2	β -Mo ₂ N _{1-x}	<i>a</i> = 4,205 <i>c</i> = 8,026	
	34	20	6,33	0,04	31,6	0,2	β -Mo ₂ N _{1-x}	<i>a</i> = 4,204 <i>c</i> = 8,040	
	250	6	7,04	0,10	34,0	0,4	γ -Mo ₂ N	<i>a</i> = 4,158	
1400	30	10	0,20	0,01	1,4		Mo	<i>a</i> = 3,147	
	240	8	6,51	0,10	32,2	0,4	γ -Mo ₂ N	<i>a</i> = 4,148	
	260	5	6,68	0,10	32,9	0,4	γ -Mo ₂ N	<i>a</i> = 4,151	
	300	3	7,10	0,10	34,4	0,4	γ -Mo ₂ N	<i>a</i> = 4,160 ₅	

Durch das Tempern von Molybdänitrid-Präparaten in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen bei 1100° C konnte ein Abbau des Stickstoffgehaltes der Molybdänitridpräparate festgestellt werden, der um so größer war, je größer das Verhältnis von freiem Volumen des Quarzröhrchens zum Gewicht des Molybdänitrids gewählt wurde. Auf diese Weise gelang es, Proben innerhalb der Existenzbreite der Phase Mo₂N darzustellen und die Abhängigkeit Gitterparameter gegen Zusammensetzung zu ermitteln (Tab. 2).

Tabelle 2. Gitterabmessungen und Umwandlungstemperaturen von β - und γ -Mo₂N

Zusammensetzung, At% N	Gitterparameter, Å β -Mo ₂ N		Gitterparameter, Å γ -Mo ₂ N	Umwandlungsintervall β -Mo ₂ N \rightleftharpoons γ -Mo ₂ N °C	
28,6	<i>a</i> = 4,20	<i>c</i> = 8,00	<i>a</i> = 4,139	840	860
30,5	<i>a</i> = 4,205	<i>c</i> = 8,026	<i>a</i> = 4,145	560	760
31,6	<i>a</i> = 4,204	<i>c</i> = 8,040	<i>a</i> = 4,148		
32,2			<i>a</i> = 4,149		
32,8	<i>a</i> = 4,210	<i>c</i> = 8,043	<i>a</i> = 4,151	420	660
33,2	<i>a</i> = 4,210	<i>c</i> = 8,060			
34,0	<i>a</i> = 4,180	<i>c</i> = 8,200	<i>a</i> = 4,157	< 400	510
34,4			<i>a</i> = 4,160		

In den Abb. 1 und 2 ist die Abhängigkeit der Gitterabmessungen der Phasen β -Mo₂N und γ -Mo₂N von der Zusammensetzung graphisch dargestellt. In Abb. 1 wurde eine Darstellung gewählt, in der statt der wahren *c*-Achse nur *c*/2 aufgetragen wird, weil auf diese Weise der Übergang vom tetragonalen β -Mo₂N zum — etwas überstöchiometrischen — kubischen γ -Mo₂N besser illustriert wird.

Mit wachsendem Stickstoffgehalt wächst die c -Achse der Elementarzelle schneller als die a -Achse, so daß das Verhältnis a/c mit steigendem

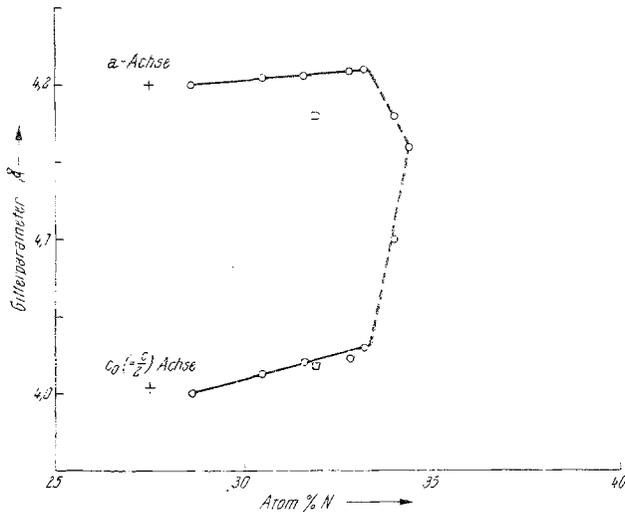


Abb. 1. Abhängigkeit der Gitterparameter von β - Mo_2N von der Zusammensetzung. \circ Eigene Messungen, $+$ Evans und Jack⁴

Stickstoffgehalt abnimmt (Abb. 3), wie dies schon von Evans und Jack⁴ festgestellt worden war. Ab einem Gehalt von 33 At% N aber wird die

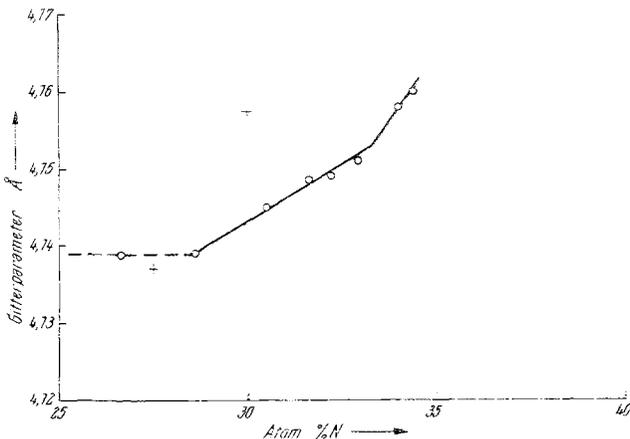


Abb. 2. Abhängigkeit des Gitterparameters von γ - Mo_2N von der Zusammensetzung. \circ Eigene Messungen, $+$ Evans und Jack⁴

c -Achse abrupt größer, während die a -Achse kleiner wird. Der Wert a/c nähert sich rasch dem Wert 0,5, der bei einem N-Gehalt des Nitrids von

etwa 34,5 At% erreicht werden sollte. Tatsächlich läßt sich das Beugungsdiagramm eines Nitrids dieser Zusammensetzung kubisch-flächenzentriert mit einem Gitterparameter $a = 4,16 \text{ \AA}$ indizieren. Allerdings sind Überstrukturlinien auf röntgenographischem Wege nicht mehr nachweisbar, so daß der Neutronenbeugung die Beantwortung der Frage nach der Ordnung der Stickstoffatome überlassen bleiben muß.

Ähnliche Anomalien zeigt der Verlauf des Gitterparameters der kubischen Phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Bei 33,3 At% N liegt ein Knick in der Kurve

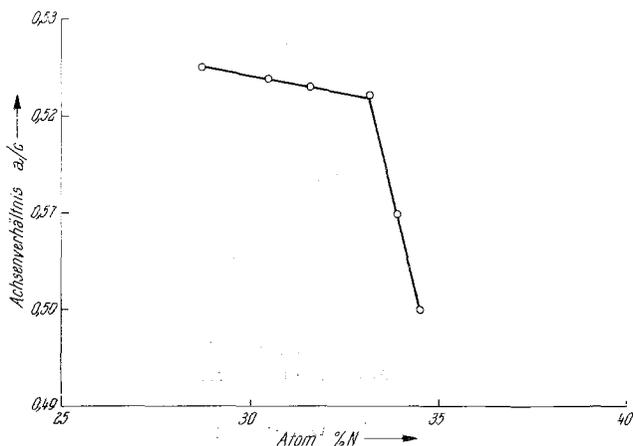


Abb. 3. Achsenverhältnis a/c von $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Gitterparameter gegen Zusammensetzung, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist. Aus Abb. 2 ist auch zu entnehmen, daß die Phasengrenze zum Zweiphasengebiet $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x} + \text{Mo}$ bei 1100°C bei 28,7 At% Stickstoff liegt. Evans und Jack⁴ fanden als Grenze des Existenzbereiches 27,5 At% N, geben aber nicht die Temperatur an, für die diese Aussage gilt.

2. Nitridierung mit strömendem Ammoniak

Mit Hilfe von strömendem Ammoniakgas konnte Molybdänpulver ganz im Einklang mit den Ergebnissen von Hägg³ und Schönberg⁷ bis zur Phase MoN aufnitridiert werden. Das Röntgenogramm eines bei 700°C für die Dauer von 120 Stdn. nitridierten Molybdänpräparates enthält neben schwachen Linien von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ alle Linien des $\delta\text{-MoN}$. Der Stickstoffgehalt dieses Präparates betrug nach der Nitridierung 11,8 Gew% Stickstoff, als Verunreinigung wurde 0,3 Gew% Sauerstoff festgestellt. Durch kontrollierten Stickstoffabbau in Quarzröhrchen konnte aus der $\delta\text{-MoN}$ -Phase kubisches $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ und bei tieferen Temperaturen tetragonales $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ gewonnen werden. Durch Temperung von $\delta\text{-MoN}$ im evakuier-

ten Quarzröhrchen bei 1000° C konnten γ -Mo₂N und δ -MoN äquilibriert werden. γ -Mo₂N bei 1000° C im Gleichgewicht mit δ -MoN weist die Gitterkonstante $a = 4,163 \text{ \AA}$ auf und dürfte daher, wenn man aus Abb. 2 extrapolieren darf, eine Zusammensetzung von 34,5—35 At% Stickstoff besitzen.

Wie Versuche in der Hochtemperatur-Röntgenkammer zeigten, beginnt sich δ -MoN bei etwa 850° C unter Stickstoff-Normaldruck zu zersetzen, wobei als Zersetzungsprodukt ausschließlich γ -Mo₂N beobachtet werden konnte. γ -Mo₂N seinerseits zersetzt sich erst ab etwa 950° C zu Molybdän und Stickstoff.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einem registrierenden Röntgendiffraktometer PW 1540 der Fa. Philips mit gefilterter Kupferstrahlung durchgeführt. Mit diesem Gerät konnten allerdings die von *Evans* und *Jack*⁴ beobachteten Überstrukturlinien von β -Mo₂N nicht sichtbar gemacht werden*. Aus diesem Grund wurden *Debye*—*Scherrer*-Aufnahmen von β -Mo₂N mit gefilterter Mo-Strahlung mit sehr langen Belichtungszeiten angefertigt. An Hand dieser Aufnahmen, die die Überstrukturlinien zumindest im Bereich niedriger Beugungswinkel deutlich erkennen ließen, konnte das von *Evans* und *Jack*⁴ vorgeschlagene Strukturmodell von β -Mo₂N mit der Raumgruppe I 4₁/amd, mit 8 Molybdänatomen in der Punktlage 8 e mit $z = 0,258$ und mit 4— x Stickstoffatomen auf die Punktlage 4 a statistisch verteilt, zumindest qualitativ bestätigt werden (Tab. 3).

Hochtemperatur-röntgenographische Untersuchungen

Um die bereits von *Evans* und *Jack*⁴ beobachtete und offenbar rasch verlaufende Umwandlung der beiden Modifikationen des Mo₂N näher zu untersuchen und vor allem den genauen Ablauf der Phasenreaktion festzulegen, boten sich hochtemperaturröntgenographische Untersuchungen an. Hierbei hat sich der von *Ebel* und *Novak*¹⁵ konstruierte und von der Fa. Paar, Graz, gelieferte Hochtemperaturzusatz zum Vertikal-Goniometer PW 1540 der Fa. Philips sehr bewährt. Die Röntgenhochtemperaturkammer ist mit einem durch direkten Stromdurchgang erhitzten Heizband ausgerüstet, das gleichzeitig als Probensträger dient. Die thermische Längendehnung wird durch eine federnd ausgeführte Stromzuführungs-

* In *Guinier*-Aufnahmen von β -Mo₂N mit monochromatisierter Fe-K α -Strahlung sind die Überstrukturlinien deutlich zu erkennen. Für die Herstellung solcher Aufnahmen bin ich Herrn Prof. *K. H. Jack* zu Dank verpflichtet.

¹⁵ *H. Ebel* und *W. Novak*, Acta physica Austriaca **24**, 161 (1966).

klemme so kompensiert, daß keine Dejustierung des Heizbandes während des Erhitzungsvorganges erfolgt. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein am Heizband angelötetes Thermopaar. Als besondere Vorteile dieser Kammer sind die praktisch trägheitslose Temperatureinstellung und die Kürze der Beobachtungsdauer zu nennen, die besonders bei Messungen in eng gestaffelten Temperaturintervallen von großem Wert sind.

Tabelle 3. Röntgen-Beugungsdiagramm von β -Mo₂N Mo-K α -Strahlung*

<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta \cdot 1000$, ber.	$\sin^2 \theta \cdot 1000$, gef.	Intens., beob.	Intens., ber.	
(101)	9,10	—	—	1,3	Ü!
(112)	22,12	22,5	ssst	1000	
(103)	24,78	25,0	ss	23	Ü!
(200)	28,56	28,9	sst	457	
(004)	31,36	31,5	st	191,3	
(211)	37,67	—	—	0	
(213)	53,35	53,8	sss	13,0	Ü!
(105)	56,15	—	—	5,5	Ü!
(220)	57,13	57,5	m	155,0	
(204)	59,93	60,3	st	275,9	
(301)	66,23	—	—	0,0	
(312)	79,25	79,4	m	295,8	
(303)	81,91	—	—	3,1	Ü
(215)	84,71	85,3	s	6,0	Ü
(116)	84,85				
(224)	88,49	88,9	m	145,4	
(321)	94,80	—	—	0,0	
(107)	103,19	103,6	sss	8,1	Ü
(323)	110,48	—	—	3,6	Ü
(305)	113,28	—	—	1,9	Ü
(400)	114,26	114,5	s	49,1	
(411)	123,36	—	—	0,0	
(008)	125,45	125,7	ss	17,8	

ssst = sehr, sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; sss = sehr, sehr schwach; Ü = Überstrukturlinie.

Zur Untersuchung des Umwandlungsvorganges wurden geringe Probenmengen bekannter Zusammensetzung auf den Probeträger gebracht. Die Hochtemperaturkammer wurde mit Reinststickstoff von Normaldruck gefüllt, um eine vorzeitige Zersetzung des Molybdänitrids zu verhindern. In der Tat konnte nach Beendigung der Meßreihen aus der Tatsache der unveränderten Gitterparameter geschlossen werden, daß während des Meßvorganges keine wesentliche Änderung des Stickstoffgehaltes der Präparate eingetreten war, obwohl der Stickstoffdruck in der

* Bei *Evans* und *Jack* wird keine Intensitätsberechnung angegeben.

Kammer in der Regel sicherlich nicht dem Gleichgewichtsdruck der Molybdännitridprobe entsprach.

Die hochtemperaturröntgenographischen Messungen ergaben eine Abhängigkeit der $\beta = \gamma$ -Umwandlungstemperatur vom Stickstoffgehalt. Je höher der Stickstoffgehalt des Molybdännitrids, desto tiefer liegt die Umwandlungstemperatur und desto geringer ist die Umwandlungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse der hochtemperaturröntgenographischen Untersuchungen sind in Tab. 2 und Abb. 4 zusammengefaßt. Die Umwandlung ist gekennzeichnet durch eine nonvariante Umwandlungstemperatur bei 850° C an der stickstoffarmen Grenze der Phase Mo_2N und vielleicht durch eine zweite, bei etwa 350° C, an der stickstoffreichen Grenze, die allerdings nur durch Extrapolation der Umwandlungskurven bis zu ihrem Schnittpunkt ermittelt worden war.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Durch Messung der Gitterparameter eines kubischen γ - Mo_2N mit $a = 4,163 \text{ \AA}$ bei 20° C (34,5 At% N) in Abhängigkeit von der Temperatur konnte der thermische Ausdehnungskoeffizient dieser Phase bis zu einer Temperatur von 1000° C bestimmt werden. Bis zu dieser Temperatur trat während der kurzen Meßzeiten (10 Min.) keine nachweisbare Änderung der Gitterkonstanten des Präparats bezogen auf Raumtemperatur ein; eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Änderung der Zusammensetzung ist daher ausgeschlossen. Zur Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde die Linie (333) herangezogen, die bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei $2\Theta = 148^\circ$ liegt. In Abb. 4 sind die Meßergebnisse graphisch aufgetragen. Im Temperaturbereich 20—500° C beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-6}$, im Bereich 600 bis 900° C $\alpha = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

Metallographie und Härtemessung

An der Oberfläche der Molybdänheizröhrchen bildeten sich im Laufe der Versuche zur Hochdrucknitridierung Nitridschichten, die metallographische Untersuchungen und Härtemessungen an der $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x}$ -Schicht ermöglichten. Die Nitridschichten erreichten bei einer Nitridierungsdauer von 10 Stdn. und einer Heizröhrchentemperatur von 1400 bis 1500° C bei 300 at eine Schichtdicke von bis zu 0,2 mm. Das Schleifen und Polieren erforderte besondere Sorgfalt, da aus den spröden Nitridschichten leicht Nitridteilchen herausgerissen werden und den Anschliff zerkratzen. Als Ätzlösung bewährte sich eine 10proz. alkalische Kaliumferricyanidlösung (Ätzlösung nach *Murakami*).

Die Nitridkörper zeigen in den an Molybdän grenzenden Schichtteilen deutliche orientierungsabhängige Ätzfiguren. An der Oberfläche der Heiz-

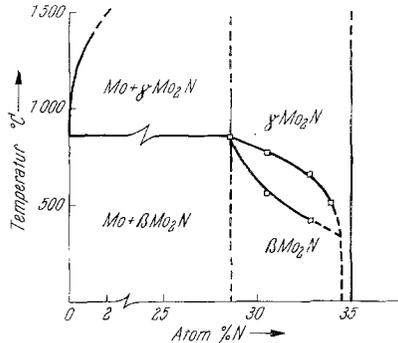


Abb. 4. Vorschlag für das Zustandsschaubild Mo—N im Bereich der Phasenumwandlung β - $Mo_2N \rightleftharpoons \gamma$ - Mo_2N auf Grund hochtemperaturrentgenographischer Messungen

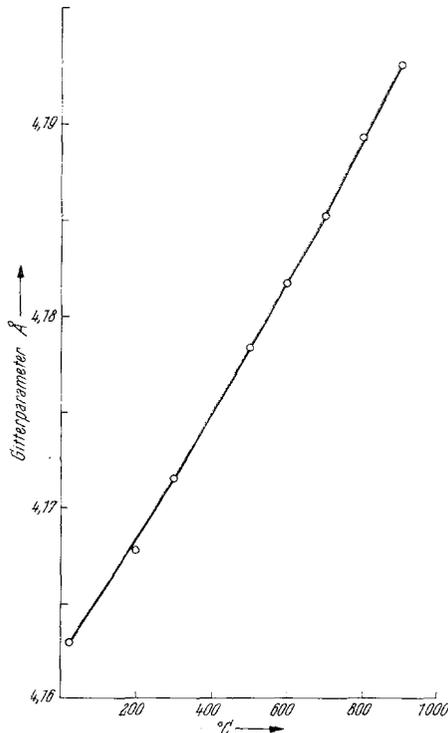


Abb. 5. Gitterparameter von γ - Mo_2N mit 34,5 At% N in Abhängigkeit von der Temperatur

röhren hingegen zeigt die Nitridschicht diese Ätzfiguren nicht. Nach röntgenographischen Untersuchungen bestehen die ätzschraffierten Nitrid-

körner aus tetragonalem β - Mo_2N , während die oberflächennahen, un-schraffierten Nitridkörner aus kubischem γ - Mo_2N bestehen. Auch in der Härte besteht ein deutlicher Unterschied zwischen kubischem und tetragonalem Mo_2N . Mikrohärtemessungen mit 200 g Belastung ergaben für die schraffierten Zonen Härtewerte von $\text{HV}^{0,2} = 1300\text{—}1500 \text{ kp/mm}^2$, die äußerste, ungeätzte Randschicht ergab Werte von $\text{HV}^{0,2} = 1700$ bis 1800 kp/mm^2 .

Das Molybdän unter der Nitridschicht zeigt Nitridanreicherungen an den Korngrenzen und nadelartige, interkristalline Molybdännitridausscheidungen. Ausplanimetrierung der Nitridausscheidungen läßt auf eine Löslichkeit von etwa 0,1—0,2 Gew% Stickstoff bei 1400°C im Gleichgewicht mit $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x}$ schließen. Dieser Wert liegt etwa um eine Zehnerpotenz über dem Wert, der sich aus einer Extrapolation der von *Fromm* und *Jehn*¹⁶ bestimmten Löslichkeiten nach dem *Sievertsschen* Gesetz für 300 at und 1400°C ergäbe.

Diskussion

Die im Bereich der Phase Mo_2N beobachtete Phasentransformation β - $\text{Mo}_2\text{N} = \gamma$ - Mo_2N zeigt einige der typischen Merkmale von Ordnungs—Unordnungsvorgängen, die in letzter Zeit an den Submetallcarbiden einiger Übergangsmetalle beobachtet worden sind¹⁷. Durch die Ordnung der kleinatomigen Nichtmetallatome Kohlenstoff oder Stickstoff tritt meist eine Deformation des Metallwirtsgitters in der Form auf, daß die Abstände Metall—Nichtmetall—Metall ungleich den Abständen Metall—Metall werden. Bei den Subcarbiden mit hexagonal dicht gepacktem Metallteilgitter ist diese Deformation meist recht gering, manchmal sogar so gering, daß sie lange Zeit der Aufmerksamkeit der Beobachter entgangen ist. Im Falle von Mo_2N besetzen die Metallatome ein kubisch dicht gepacktes Gitter, das durch den Einbau von Stickstoffatomen tetragonal verzerrt wird, und zwar in der Weise, daß der Abstand Mo—N—Mo in Richtung der kristallographischen *c*-Achse 4,16 Å beträgt, der Abstand Mo—Lücke—Mo jedoch nur 3,90 Å. Da in Richtung der *c*-Achse die Stickstoffatome so angeordnet sind, daß Stickstoffatome und Gitterlücken regelmäßig abwechseln, wirkt sich ein zusätzlicher Einbau von Stickstoffatomen auf die Länge der *c*-Achse stärker aus als auf die Länge der *a*-Achse. Auch diese Beobachtung findet ihre Parallelen in den hexagonalen Subcarbiden. Nach der vollständigen Auffüllung der Nichtmetallpositionen bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung erfordert ein weiterer Einbau von Nichtmetallatomen in die energetisch weniger begünstigten Zwischengitterplätze erhöhten Energieaufwand, was sich in den hohen Stickstoff-

¹⁶ E. *Fromm* und H. *Jehn*, *J. Less-Common Metals* **14**, 474 (1968).

¹⁷ H. *Nowotny* und F. *Benesovsky*, *Planseeber. Pulvermet.* **16**, 204 (1968).

drucken spiegelt, die zur Herstellung von überstöchiometrischem Mo_2N erforderlich sind. Durch die Verspannung des Metallteilgitters durch überstöchiometrischen Nichtmetallgehalt wird aber auch das Energieniveau der ursprünglich geordnet eingebauten Nichtmetallatome angehoben und damit eine ungeordnete Verteilung thermodynamisch zunehmend wahrscheinlicher gemacht (*Rudy et al.*¹⁸). Hand in Hand damit geht die Tatsache, daß auch die Symmetrie des Metallteilgitters von der Ordnungszur Unordnungsphase zunimmt. *Rudy et al.*¹⁹ fanden im Bereich der Zusammensetzung Mo_2C zwei Phasen, eine Ordnungsphase mit D_2^{14} -Struktur und eine Phase vom L_3' -Typ mit leicht überstöchiometrischem Kohlenstoff. *Rudy* nimmt allerdings an, daß diese beiden Phasen durch ein Zweiphasengebiet getrennt sind, das sich bei 1430°C in Form eines kritischen Punktes einer Mischungslücke schließen soll. Im Falle des Überganges von tetragonalem Mo_2N zum kubischen oder pseudokubischen, überstöchiometrischen $\text{Mo}_2\text{M}_{1+x}$ konnte ein Zweiphasenbereich nicht nachgewiesen werden.

Der Phasenübergang zur Hochtemperaturform des Mo_2N , dem kubischen $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, ist in diesem Falle zumindest im Bereich des unterstöchiometrischen $\text{Mo}_2\text{N}_{1-x}$ sicherlich eine Phasenreaktion erster Ordnung, die Phasen $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ sind deutlich durch einen Zweiphasenbereich voneinander getrennt. Die Reaktion ist also nicht diffusionslos und nicht martensitisch, nur verläuft sie offenbar wegen der hohen Beweglichkeit der Stickstoffatome relativ rasch.

Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. *K. H. Jack*, Newcastle upon Tyne, danke ich für die mündlichen wie auch schriftlichen Diskussionen.

¹⁸ *E. Rudy, St. Windisch, A. J. Stosick und J. R. Hoffman*, Trans. M. S.-AIME **239**, 1247 (1967).

¹⁹ *E. Rudy, St. Windisch und C. E. Brukl*, Planseeber. Pulvermet. **16**, 3 (1968).