

Beitrag zur Kenntnis des Systems Molybdän—Kohlenstoff—Stickstoff

Von

P. Ettmayer*

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Juli 1970)

Das System Mo—C—N wurde durch Nitridierung von Molybdän—Kohlenstofflegierungen mit Stickstoff von 1, 30 und 300 at untersucht. Die nitridierten Proben wurden chemisch analysiert und röntgenographisch untersucht. Neben den bekannten Phasen der binären Randsysteme wurden im ternären Raum folgende Phasen beobachtet: Eine Phase $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ mit hexagonal dicht gepacktem Molybdän-Teilgitter, die mit Mo_2C ein homogenes Phasenfeld einschließt, eine Phase $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ mit WC-Struktur, die vielleicht als ein kohlenstoffsubstituiertes MoN aufzufassen ist, und oberhalb 1500°C eine Phase mit dem Gitter des $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$. Für 1100°C wird ein Vorschlag für ein Zustandsdiagramm ausgearbeitet.

About the System Molybdenum—Carbon—Nitrogen.

The system Mo—C—N has been investigated by nitriding molybdenum—carbon alloys of various composition at 1100°C with nitrogen of 1 at, 30 at and 300 at pressure. The nitrided samples were analyzed chemically and investigated by X-rays. Besides the well-known phases of the binary systems Mo—N and Mo—C a phase $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ with hcp-metal lattice and $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ with WC type structure could be observed. At temperatures exceeding 1500°C and high nitrogen pressure (300 at) a carbonitride with $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ -structure was found. A tentative phase diagram for 1100°C has been established.

Einleitung

Hinweise auf die Existenz von Molybdän-Carbonitriden finden sich in Arbeiten von *Archarov* et al.¹, *Kieffer* et al.², *Braun*³ und *Jack*⁴.

* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ V. I. Archarov, V. N. Konev und A. F. Gerasimova, *Fiz. Metallov. Metalloved* **9**, 695 (1960).

² R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer und M. Freudhofmeier, *Mh. Chem.* **101**, 65 (1970).

³ K. H. Jack, persönliche Mitteilung.

⁴ H. Braun, *Rev. Métallurgie* **61**, 867 (1964).

*Archarov*¹ beobachtete bei der Nitridierung von Molybdän mit Ammoniak in Gegenwart von Kohlenwasserstoffdampf bei 1000—1200° C ein Carbonitrid der Zusammensetzung $\text{Mo}_2(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ mit hexagonal dicht gepackter Anordnung der Metallatome. *Kieffer* et al.² berichten über die Bildung einer Phase mit WC-Struktur bei der Reaktion von Mo_2C mit Stickstoff von hohem Druck. Ähnliche Beobachtungen stammen von *Jack*³, der diese Phase bei der Umsetzung von Mo_2C mit Ammoniak erhielt. *Braun*⁴ beschreibt die technische Anwendung von verschleißfesten Molybdän-carbonitrid-Schichten an der Oberfläche von Molybdän-Führungsrollen für die Polyacrylfaserherstellung.

Die Randsysteme

Das System Mo—C ist auf Grund von Arbeiten von *Nowotny* et al.⁵ und einer neueren Überarbeitung durch *Rudy* et al.⁶ als gut gesichert anzusehen. Es sind drei Molybdän-carbide, Mo_2C , Mo_3C_2 und MoC_{1-x} , bekannt, deren Strukturen ermittelt worden sind. Die Phase Mo_2C erfährt im Temperaturbereich 1200—1430° C eine Umwandlung, die auf einem Ordnungs—Unordnungs—Übergang im Kohlenstoff-Teilgitter beruht. Die kohlenstoff-reicheren Carbide $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ und $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ sind Hochtemperaturphasen, die unterhalb 1655° C ($\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$) bzw. 1960° C ($\alpha\text{-MoC}_{1-x}$) zerfallen. Bei Temperaturen unterhalb 1000° C ist möglicherweise noch ein Carbid MoC mit WC-Struktur existent. *Kuo* und *Hägg*⁷ hatten bei der Umsetzung von Molybdän mit CO bei 700—900° C die Bildung dieser Phase beobachtet, allerdings ist unter diesen Bedingungen eine Sauerstoffstabilisierung nicht auszuschließen. Auch *Browning* et al.⁸ fanden bei der Carburierung von Molybdänpulver mit CO bei 680 bis 850° C eine Phase mit WC-Struktur, die sie als MoC formulierten. *Kieffer* und *Benesovsky*⁹ sprechen in ihrem Buch „Hartstoffe“ die Vermutung aus, daß außer Sauerstoff auch Stickstoff und Silicium die WC-isotype Phase „ MoC “ stabilisieren könnten. Wie auf Grund der eigenen Untersuchungen gezeigt werden wird, trifft die Vermutung zumindest für Stickstoff zu.

Im System Mo—N treten die Verbindungen Mo_2N und MoN auf. Nach Arbeiten von *Evans* und *Jack*¹⁰ und *Ettmayer*¹¹ besitzt die Verbindung Mo_2N zwei Modifikationen, $\beta\text{-}$ und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, die sich bei Tempe-

⁵ *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

⁶ *E. Rudy, St. Windisch, A. S. Stosick* und *J. R. Hoffman*, Trans. AIME **239**, 1247 (1967).

⁷ *K. Kuo* und *G. Hägg*, Nature **170**, 245 (1952).

⁸ *L. C. Browning* und *P. H. Emmett*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4773 (1952).

⁹ *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, „Hartstoffe“, S. 167, Wien: Springer. 1963.

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

¹¹ *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **101**, 127 (1970).

raturen zwischen 400 und 850° C ineinander umwandeln. β -Mo₂N stellt die tetragonale Tieftemperaturmodifikation mit geordnetem Stickstoff-Teilgitter dar, γ -Mo₂N die kubische Hochtemperaturphase mit (wahrscheinlich) statistischer Verteilung der Stickstoffatome auf die verfügbaren Oktaederlücken des Metall-Wirtgitters. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt der Phase Mo₂N tritt im Bereich der Zusammensetzung Mo₂N_{1+z} wahrscheinlich ein homogener Ordnungs—Unordnungs—Übergang im Stickstoff-Teilgitter ein¹¹.

Die Phase δ -MoN besitzt ein dem WC verwandtes Gitter, aber mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome auf die trigonal-prismatischen Lücken des Metall-Teilgitters¹².

Ausgangsmaterialien

Molybdänpulver: Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tirol, Korngröße 3—5 μ ; Sauerstoffgehalt nach Vorreduktion im trockenen Wasserstoffstrom: 50—100 ppm.

Molybdänkarbid: H. C. Starck, Goslar. Kohlenstoffgehalt: gebunden 5,90 Gew%, frei 0,05 Gew%.

Acetylenflammlufl: Aschegehalt < 0,1%, Kohlenstoffgehalt etwa 98%.

Molybdännitrid: dargestellt durch Nitridierung von Molybdänpulver mit Stickstoff von 30 at bei 1100° C. Analyse: 6,30 Gew% N, 0,05 Gew% O, Rest Mo.

Reinststickstoff der Firma GA, Wien, in Stahlflaschen. Garantierte Reinheit > 99,95%, nachgereinigt in mit Manganmetall beschicktem, druckfestem Getterofen.

Ammoniakgas: Österr. Stickstoffwerke AG, Linz, in Stahlflaschen. Ammoniak wurde über feinverteilten Natriumspänen und gekörntem, trockenem CaO so weit als möglich von Sauerstoff und Wasserdampf befreit.

Geräte

Zur Nitridierung von Molybdän—Kohlenstoff-Legierungen dienten innenbeheizte Hochtemperatur-Autoklaven, Druckbereich bis 30 at bzw. bis 1000 at. Als Heizelemente dienten in jenen Fällen, wo eine Aufkohlung der Präparate vermieden werden sollte, Molybdänröhrchen, in allen anderen Fällen jedoch Graphitheizröhrchen. Über nähere Details der Konstruktion wird an anderer Stelle¹³ berichtet.

Chemische Analyse

Alle Reaktionsprodukte wurden analysiert. Kohlenstoff wurde durch Verbrennung in einem Gerät Carmhomat der Fa. Wösthoff auf relativ-konduktometrischem Wege bestimmt, zur Ermittlung des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes diente die Vakuumheißextraktionsanalyse. Stickstoff wurde zusätzlich noch nach *Dumas* gasvolumetrisch bestimmt.

¹² N. Schönberg, Acta Met. 2, 427 (1954).

¹³ P. Ettmayer, H. Priemer und R. Kieffer, Metall 23, 307 (1969).

Versuchsordnung

Die aus Molybdänpulver und Molybdäncarbid Mo_2C bzw. aus Mo_2C und Acetylenflammschmelz durch Vermischen hergestellten Ausgangslegierungen wurden unter N_2 bis zur Gleichgewichtseinstellung gegläht. Da die Phasenstabilität der Molybdäncarbonitride vom Stickstoffdruck abhängig ist, wurde das System Molybdän—Kohlenstoff—Stickstoff bei 1100°C bei 1 at, 30 at und 300 at Stickstoffdruck untersucht; einige Versuche wurden bei noch höherem Stickstoffdruck und bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Die Temperaturmessung erfolgte bei 1100°C bei 1 at Stickstoff mit Hilfe von Thermoelementen, bei 30 at optisch durch ein dickwandiges Quarzfenster und bei 300 at durch Einstellung der elektrischen Leistungsaufnahme und durch Eichlegierungen aus Cu/Ni mit bekannten Schmelzpunkten. Die erforderlichen Nitridierungszeiten erwiesen sich bei konstanter Temperatur als abhängig vom Stickstoffdruck und betragen bei 1100°C und 1 at Stickstoffdruck etwa 24 Stdn., bei 30 at etwa 14 Stdn., bei 300 at 8 Stdn.

Versuchsergebnisse

Nitridierung bei Stickstoff-Normaldruck

Die Nitridierung von Ausgangslegierungen mit 0, 5, 10, 15, 20, 25 und 33 At% Kohlenstoff bei 1100°C und 1 at N_2 ergab die in Tab. 1 enthaltenen Versuchsergebnisse. In den Nitridierungsprodukten ließen

Tabelle 1. Chemische Analyse und Phasen in den Nitridierungsprodukten bei 1100°C und 1 at Stickstoff

C	Analyse in At %			Phasen	
	N	O	Mo	Gitterparameter in Å	
0	0,2	0,5		Mo	$a = 3,147 \pm 0,001$
4,8	2,04	1,1	92,1	Mo	$\text{Mo}_2(\text{C,N})$
10,5	4,10	0,5	94,9	Mo	$\text{Mo}_2(\text{C,N})$
14,4	4,62	0,5	80,5	Mo ($a = 3,147$)	$\text{Mo}_2(\text{C,N})$ $a = 2,995$ $c = 4,748$
18,8	6,42	0,9	73,9	Mo ($a = 3,147$)	$\text{Mo}_2(\text{C,N})$ $a = 2,992$ $c = 4,751$
24,5	8,70	0,40	66,4	—	$\text{Mo}_2(\text{C,N})$ $a = 2,994$ $c = 4,747$
32,4	0,5	0,1	67,0	—	$\text{Mo}_2(\text{C,N})$ $a = 4,733$ $b = 6,038$ $c = 5,242$

sich in Präparaten mit weniger als 20 At% C röntgenographisch Molybdänmetall und $\text{Mo}_2(\text{C,N})$ mit hexagonal dicht gepackter Anordnung der Molybdänatome erkennen. Die Gitterabmessungen der Phase $\text{Mo}_2(\text{C,N})$ unterschieden sich geringfügig von denen der Phase Mo_2C .

Nach den Ergebnissen der Normaldruck-Nitridierung beträgt die Grenzzusammensetzung des mit Molybdän und Stickstoff von Normaldruck im Gleichgewicht stehenden $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ -Mischkristalls etwa $\text{Mo}_2(\text{C}_{0,77}\text{N}_{0,23})$ mit den Gitterparametern $a = 2,994 \text{ \AA}$, $c = 4,748 \text{ \AA}$.

Nitridierung bei 1100°C und 30 at Stickstoff

Unter diesen Bedingungen steht $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ mit der hexagonalen Phase $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ im Gleichgewicht. Die Abkühlgeschwindigkeit im Autoklaven reicht allerdings nicht aus, um die bei 1100°C stabile Phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ einzufrieren, so daß in den Versuchsprodukten stets $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ beobachtet wird. Durch Tempern der Proben in Quarzröhrchen bei 1100°C und Abschrecken läßt sich jedoch nachweisen, daß bei dieser Temperatur nur kubisches $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ existent ist. Im Gebiet sehr kohlenstoffreicher Ausgangslegierungen wird die Bildung einer WC-isotypen Phase $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ beobachtet (Tab. 2).

Tabelle 2. Chemische Analyse und Phasen in den Nitridierungsprodukten bei 1100°C und 30 at Stickstoff

C	Analyse in At%			Phasen		
	N	O	Mo	Gitterparameter in \AA		
				Mo_2N	$\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$	$\text{Mo}(\text{C},\text{N})$
—	31,6	0,2	68,2	$\beta\text{-Mo}_2\text{N}$	$a = 4,204$ $c = 8,026$	—
1,9	28,6	0,2	69,3	$\beta\text{-Mo}_2\text{N}$	$a = 4,204$ $c = 8,040$	+
3,6	28,6	0,2	67,6		+	—
7,6	24,3	0,2	67,9	$\beta\text{-Mo}_2\text{N}$	$a = 4,204$ $c = 8,040$	$a = 2,968$ $c = 4,769$
12,1	19,5	0,4	68,1	—	$a = 2,970$ $c = 4,770$	—
12,7	20,1	0,8	66,4	—	+	—
16,9	14,8	0,6	67,7	—	$a = 2,979$ $c = 4,762$	—
20,1	12,8	0,9	66,2	—	$a = 2,986$ $c = 4,758$	—
34,1	1,30	0,5	64,1	—	$a = 3,012$ $c = 4,733$	$a = 2,90$ $c = 2,80$

+ Phase beobachtet.

— Phase nicht beobachtet.

Nitridierung bei 1100°C und 300 at Stickstoff

Unter Stickstoffdruck von 300 at wird Mo_2N bis zu leicht überstöchiometrischen Stickstoffgehalten aufnitridiert. Während die Existenzbreite der Phase $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ unter diesen Bedingungen keine wesentliche

Änderung im Vergleich zum isobaren Schnitt bei 30 at Stickstoffdruck erfährt, kann, ausgehend von Molybdän—Kohlenstofflegierungen mit mehr als 33,3 At% C, die Phase Mo(C, N) mit WC-Gitter fast einphasig erhalten werden (Tab. 3).

Tabelle 3. Chemische Analyse und Phasen in den Nitridierungsprodukten bei 1100° C und 300 at Stickstoff

Analyse in At%				Phasen		
C	N	O	Mo	Gitterparameter in Å		
				Mo ₂ N	Mo ₂ (C,N)	Mo(C,N)
—	34,4	0,4	63,2	Mo ₂ N $a = 4,160$	—	—
3,85	30,0	0,4	65,7	Mo ₂ N $a = 4,163$	+	—
10,6	21,4	0,6	67,4	+	$a = 2,970$ $c = 4,770$	—
16,2	15,8	0,4	67,6	—	$a = 2,978$ $c = 4,762$	—
31,1	1,82	0,8	66,3	—	+	$a = 2,899$ $c = 2,809$
34,4	1,63	0,8	63,3	—	+	+
37,0*	13,6	<0,4	49,4	—	—	$a = 2,899$ $c = 2,809$
39,3	3,62*	n. b.	56,3	—	+	$a = 2,899$ $c = 2,809$
42,8	8,85	n. b.	48,4	—	+	$a = 2,900$ $c = 2,809$
43,3**	8,68	0,6	47,3	—	+ (wenig)	+ + Kohlenstoff

* Ausgehend von Mo₂N + C.

** 550 atü Stickstoff.

Soweit aus den Versuchsergebnissen und den Gitterparametern der erhaltenen Phasen zu entnehmen ist, steht die Phase Mo(C,N) bei 1100° C unter einem Stickstoffdruck > 30 at mit Kohlenstoff und Mo₂C im Gleichgewicht. Die Bildung der Phase Mo(C,N) wird nur bei Ausgangslegierungen mit Kohlenstoffgehalten > 33,3 At% beobachtet. Mo₂C reagiert nur bei Gegenwart von freiem Kohlenstoff oder unter aufkohlenenden Bedingungen (Graphitheizrohr) mit Stickstoff.

Die Phase Mo(C,N) wird bei Nitridierungstemperaturen bis zu 1400° C und bei Stickstoffdrucken von 300 at noch beobachtet, bei Temperaturen oberhalb 1500° C und entsprechendem Stickstoffdruck kann kein Mo(C,N) mehr beobachtet werden, sondern es wird eine Phase gebildet, deren Beugungsmuster mit dem der Phase γ -Mo₃C₂ übereinstimmt. Offenbar vermag auch die Phase γ -Mo₃C₂ einen Teil ihrer Kohlenstoffatome gegen Stickstoff auszutauschen. In Tab. 4 sind die

Ergebnisse der bei Temperaturen oberhalb 1500° C durchgeführten Versuche zusammengefaßt.

Tabelle 4. Chemische Analyse und Phasen in den Nitridierungsprodukten bei 1500° C und 300 at Stickstoff

Zusammensetzung in At%				Phasen	
C	N	O	Mo	Gitterparameter in Å Mo ₂ (C,N)	Mo ₃ (C,N) ₂
39,2	2,9	0,3	57,6	+	$a = 3,010, c = 14,64$
39,5	4,4	0,3	55,8	+	+
34,6	2,86	0,2	62,3	+	+
34,8	4,5	0,4	60,3	+	$a = 3,011, c = 14,64$
37,7	4,4	0,4	57,5	+	+
26,9	11,7	0,4	61,0	—	$a = 3,011, c = 14,64$
39,0	0	0	61,0	—	$a = 3,010, c = 14,64$

Nitridierungsversuche mit Ammoniak

Da bei den angewendeten Versuchsbedingungen auch ein Stickstoffdruck bis zu 1000 at nicht ausreicht, um Ausgangslegierungen mit Kohlenstoffgehalten unterhalb 33 At% weiter als bis zur Phase Mo₂(C,N) aufzunitridieren, wurde eine Reihe von Molybdän—Kohlenstoff—Stickstoff-Legierungen mit Hilfe von strömendem Ammoniakgas weiter nitridiert. Wegen der mit steigender Temperatur rasch zunehmenden Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak mußte die Umsetzung bei 700° C durchgeführt werden und führte auch nach Reaktionszeiten von über 100 Stdn. noch nicht zu einphasigen Produkten. Die Beugungsdiagramme der erhaltenen Produkte zeigten vor allem bei höheren Winkeln unscharfe Linien, die eine genaue Bestimmung der Gitterparameter erschwerten. Auch Langzeittemperungen der Präparate in zugeschmolzenen Quarzröhrchen bei 800° C brachten kaum eine Verbesserung des Beugungsbildes. Bei höheren Temperaturen mußte schon ein beträchtlicher Abbau des Stickstoffgehaltes der Präparate festgestellt werden. Manchmal wurden sogar die Quarzröhrchen durch den hohen Stickstoffdruck, der sich im Innern aufbaute, zerstört. Aus Tab. 5 sind die Ergebnisse der Nitridierungsversuche mit Ammoniak zu entnehmen.

Röntgenographische Ergebnisse

Die Phase Mo₂N

Die Löslichkeit von Molybdän-carbid in Mo₂N dürfte gering sein. Bereits ab etwa 0,3 Gew% C (1,7 At% C) läßt sich in den Beugungsdiagrammen das Linienmuster der hexagonalen Phase Mo₂(C,N) er-

kennen. Durch Messung der Gitterparameter läßt sich das genaue Ausmaß der Löslichkeit nicht feststellen, da auftretende, geringe Effekte durch unvermeidliche Schwankungen im Stickstoffgehalt verschiedener Präparate überdeckt würden.

Tabelle 5. Nitridierungsversuche im Ammoniakstrom bei 700° C

Legierung	Dauer Std.n.	Analyse in At%				Phasen	
		C	N	O	Mo	Gitterparameter in Å	
Mo	119	0	44,6	0,7	54,7	Mo ₂ N $a = 4,165$	MoN $a = 5,745$ $c = 5,625$
Mo ₂ (C _{0,39} N _{0,61})	170	10,4	31,3	0,6	57,7	Mo ₂ (C,N) $a = 2,970$ $c = 4,770$	Mo(C,N) $a = 2,874$ $c = 2,812$
Mo ₂ (C _{0,61} N _{0,39})	170	15,3	26,6	0,7	57,4	Mo ₂ (C,N) $a = 2,986$ $c = 4,758$	Mo(C,N) $a = 2,878$ $c = 2,810$
Mo ₂ C	200	31,2	10	0,8	58,0	Mo ₂ (C,N) $a = 3,000$ $c = 4,743$	Mo(C,N) $a = 2,889$ $c = 2,811$

Die Phase Mo₂(C,N)

kristallisiert hexagonal im L'3-Typ. Die Frage einer möglichen Ordnung der Nichtmetallatome kann mit röntgenographischen Methoden allein nicht entschieden werden. Das Beugungsdiagramm läßt im Gegensatz zum Linienmuster des α -Mo₂C keine orthorhombische Verzerrung des Metall-Teilgitters erkennen. Mit fortschreitendem Ersatz der Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ändern sich die Gitterparameter, die a -Achse nimmt ab, die c -Achse wächst, das Verhältnis a/c nähert sich dem Idealwert 0,612 für dichte Kugelpackung, erreicht ihn aber nicht ganz. Der Verlauf der Gitterparameter mit der Zusammensetzung ist in Abb. 1 dargestellt. Der Homogenitätsbereich der Phase Mo₂(C,N) erstreckt sich demnach bei hohem Stickstoffdruck von Mo₂C bis zur Zusammensetzung Mo₂(C_{0,35}N_{0,65}). Die Abweichung von der Stöchiometrie Mo : (C + N) = = 2 : 1 dürfte gering sein.

Bei geringem Stickstoffdruck kommt es nicht zur Bildung der Phase Mo₂N, die Grenzkonzentration des Stickstoffs in der Phase Mo₂(C,N) ist in diesem Fall von der Temperatur und dem Stickstoffdruck abhängig. Bei 1100° C und Stickstoffnormaldruck beispielsweise können nur 26% der Kohlenstoffatome in Mo₂C durch Stickstoff ersetzt werden.

Die Phase Mo(C,N)

wird bei Nitridierung mit Stickstoff nur bei Anwendung relativ hoher Stickstoffdrucke beobachtet und selbst da nur relativ kohlenstoffreich

erhalten. Sogar wenn man statt von Molybdän—Kohlenstofflegierungen von Gemischen von Mo_2N mit Kohlenstoff ausgeht, erhält man bestenfalls Produkte, die maximal 13,6 At% N enthalten. Die Ergebnisse der Ammoniaknitridierung (Tab. 5) weisen aber darauf hin, daß die Phasen $\delta\text{-MoN}$ und die Phase $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ mit WC-Struktur demselben Phasenfeld angehören. Die von Schönberg¹²

beobachtete Ordnung der Stickstoffatome auf bevorzugte trigonal-prismatische Lücken wird offenbar durch den Ersatz der Stickstoffatome durch Kohlenstoff aufgehoben. Jedenfalls ließen sich bei

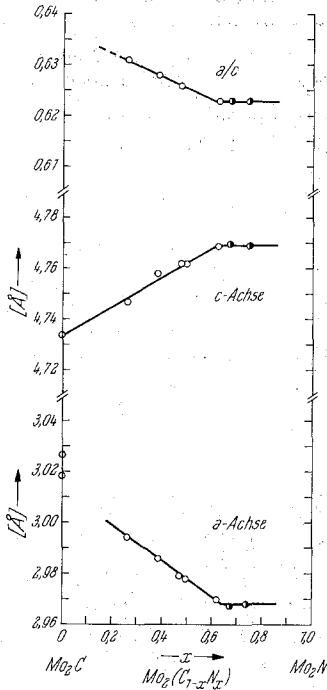


Abb. 1

Abb. 1. Gitterparameter der Phase $\text{Mo}_2(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$
 ○ einphasig ● zweiphasig

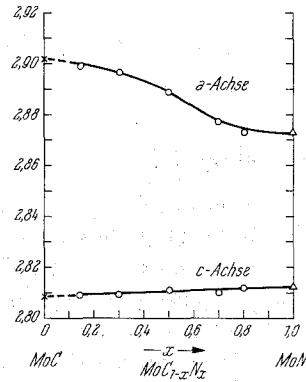


Abb. 2

Abb. 2. Gitterparameter der Phase $\text{Mo}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$
 Δ Gitterabmessungen der Hägg'schen Unterzelle

hochdrucknitridiertem $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ auf röntgenographischem Wege keine Überstrukturlinien nachweisen.

Die Gitterparameter der Phase $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ werden mit fortschreitendem Ersatz der Stickstoffatome durch Kohlenstoff in der Weise geändert, daß sich die *c*-Achse der hexagonalen Zelle wenig ändert, die *a*-Achse jedoch zunächst langsam, dann rascher zunimmt (vgl. Abb. 2). Diese Erscheinung kann mit dem Übergang von geordneter Verteilung der Nichtmetallatome in MoN zur ungeordneten Verteilung in $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ im Zusammenhang stehen.

Die Tatsache, daß bereits geringe Mengen an Stickstoff (13,6 At% N) ausreichen, um ein „MoC“ mit WC-Struktur zu stabilisieren, weist darauf hin, daß bei 1100° C die Phasenkombination $\text{Mo}_2\text{C} + \text{C}$ nicht sehr viel stabiler sein kann als eine Phase „MoC“ mit WC-Struktur. Bei Temperaturen wesentlich unter 1000° C, also unter Bedingungen, bei denen *Kuo* und *Hägg*⁷ ihre Untersuchungen durchführten, ist also die

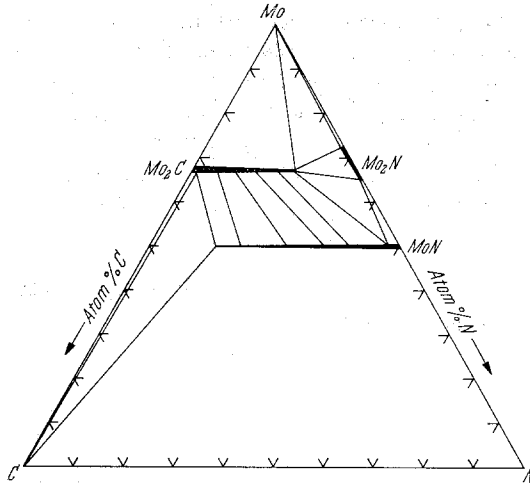


Abb. 3. Zustandsschaubild des Systems Mo—C—N bei 1100° C und Stickstoffdruck ≤ 300 at

Existenz einer „MoC“-Phase nicht ausgeschlossen. Jedenfalls fügen sich die von diesen Autoren für MoC angegebenen Gitterparameter gut in den Verlauf der Gitterparameter-Zusammensetzungs-Kurve von $\text{Mo}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ ein, wie dies aus Abb. 2 zu ersehen ist.

Die Phase $\text{Mo}_3(\text{C},\text{N})_2$

Die Bildung dieser Phase wird nur oberhalb 1500° C beobachtet und dürfte zusammen mit der von *Nowotny* und Mitarb.⁵ erstmals beobachteten η - Mo_3C_2 -Phase ein homogenes Phasenfeld einschließen. Auch bei hohem Stickstoffdruck konnte nie ein stickstoffreicheres Produkt als $\text{Mo}_3(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})_2$ beobachtet werden. Wie weit sich der Homogenitätsbereich dieser Phase erstreckt, kann erst durch Anwendung noch höherer Stickstoffdrucke entschieden werden. Die Gitterabmessungen dieser Phase werden durch den Ersatz von Kohlenstoffatomen durch Stickstoffatome nicht meßbar verändert. Es könnte aber sein, daß die Zusammensetzung der Phase $\text{Mo}_3(\text{C},\text{N})_2$ in den einzelnen Präparaten in bezug auf

das Verhältnis Metallatome : Nichtmetallatome etwas unterschiedlich ist und daher Änderungen der Gitterparameter überdeckt werden.

Das System Mo—C—N

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann für 1100° C ein isothermer Schnitt durch das System Mo—C—N (Abb. 3) entworfen werden. Es wurde für die Darstellung des Dreistoffsystems die gewohnte Dreiecksform gewählt, weil für die an sich notwendige Darstellung mit Druckordinate die notwendigen experimentellen Daten noch ausstehen. Als ergänzende Details seien erwähnt, daß bei 1100° C für das Phasengleichgewicht $\text{Mo} + \gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{x-1} + \text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ ein Stickstoffdruck von etwa 10 at erforderlich ist und für das Gleichgewicht $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N}) + \text{Mo}(\text{C},\text{N}) + \text{C}$ ein Stickstoffdruck von 30 at. Die Phasenkombination $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1+x} + \text{Mo}_2(\text{C},\text{N}) + \text{Mo}(\text{C},\text{N})$ kann erst oberhalb 1000 at Stickstoffdruck beobachtet werden.

Herrn Prof. Dr. R. Kieffer möchte ich meinen aufrichtigen Dank für die Unterstützung dieser Arbeit aussprechen.