

Beitrag zur Kenntnis der Systeme Titan—Chrom—Stickstoff, Zirkonium—Chrom—Stickstoff und Hafnium—Chrom—Stickstoff*

Von

R. Kieffer, P. Ettmayer und F. Petter**

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1971)

*About the Ternary Systems Titanium—Chromium—Nitrogen,
Zirconium—Chromium—Nitrogen and Hafnium—Chromium—
Nitrogen*

The ternary system Ti—Cr—N has been investigated by X-ray powder technique and by metallographic methods in two isothermic sections at 1000° C and 1200° C. The isotypic mononitrides TiN and CrN form a complete series of solid solutions, the *Vegard's* curve shows a slight negative deviation from linearity. No ternary compound could be observed. A tentative phase diagram for an isothermic section at 1000° C is given.

Investigation of the systems Zr—Cr—N and Hf—Cr—N was restricted to the pseudobinary sections ZrN—CrN and HfN—CrN. To ensure the stability of the less stable component (CrN) the following pressure conditions were chosen: 1 atm N₂ at 1000° C, 30 atm N₂ at 1200° C, 250 atm N₂ at 1400° C. The isotypic compounds ZrN and CrN exhibit a miscibility gap, which diminishes with increasing temperature. The critical point can be estimated to be at 1440° C and 50 mol% ZrN. In the pseudobinary system HfN—CrN a complete series of solid solutions could be observed. A miscibility gap should occur, if ever, at temperatures below 1000° C. *Vegard's* curve for the lattice parameters of the solid solutions (Hf, Cr)N shows a slight positive deviation from linearity.

Das ternäre System Ti—Cr—N wurde bei 1000° C und 1200° C mit Hilfe von metallographischen und röntgenographischen Methoden untersucht. Die Mononitride TiN und CrN bilden

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Auszug aus der von der Fakultät für Naturwissenschaften der T. H. Wien approbierten Doktor-Dissertation des Herrn Dipl.-Ing. F. Petter.

eine lückenlose Reihe von Mischkristallen; die *Vegardsche* Kurve weicht schwach negativ von der Geraden ab. Es konnte keine ternäre Verbindung gefunden werden. Für 1000° C wird ein Vorschlag für einen isothermen Schnitt durch das System Ti—Cr—N entworfen.

Die Untersuchungen in den Systemen Zr—Cr—N und Hf—Cr—N beschränkten sich auf den Bereich der pseudobinären Schnitte ZrN/CrN und HfN/CrN. Um die Stabilität des weniger stabilen CrN sicherzustellen, wurden bei den Versuchstemperaturen folgende Stickstoffdruck-Bedingungen gewählt: 1 at N₂ bei 1000° C, 30 at N₂ bei 1200° C und 250 at N₂ bei 1400° C.

Die isotypen Phasen ZrN und CrN zeigen eine Mischungslücke; aus dem Temperaturverlauf der Mischungslücke kann angenommen werden, daß sie sich bei 1440° C und 50 Mol% ZrN schließt.

Im pseudobinären System HfN—CrN konnte im untersuchten Temperaturbereich lückenlose Mischbarkeit zwischen den Komponenten festgestellt werden. Eine Entmischung tritt, wenn überhaupt, nur bei Temperaturen unterhalb 1000° C auf. Die *Vegardkurve* der Gitterparameter der Mischkristalle zeigt eine schwach positive Abweichung von der Geraden.

Einleitung

Zusammenstellungen der bisher untersuchten Nitridmehrstoffsysteme der Übergangsmetalle finden sich bei *Kieffer* und *Benesovsky*¹, *Goldschmidt*² und *Samsonov*³. Die kubischen Mononitride vom B 1-Typ sind untereinander zum Teil voll mischbar. Ebenso wie bei den pseudobinären Carbidgeistoffsystemen der Übergangsmetalle wird in der Regel gute Übereinstimmung mit der Volumsregel nach *Hume-Rothery* beobachtet. Mischungslücken im festen Zustand werden wie bei den analogen Carbidsystemen bei den Nitridpaaren ZrN/VN und HfN/VN beobachtet⁴. Obwohl die Volumsbedingungen erfüllt sind, konnte im System HfN/NbN keine lückenlose Mischbarkeit beobachtet werden⁴. Über Mischungslücken, die sich bei höheren Temperaturen schließen, wie etwa bei den Systemen TiC/ZrC, TiC/HfC, VC/NbC und VC/TaC⁵, ist in Nitridsystemen bisher nichts bekanntgeworden. Tantalnitrid TaN besitzt zum Unterschied von TaC unterhalb 1500° C hexagonale Kristallstruktur und ist daher mit den Nitriden vom Kochsalztyp nur beschränkt mischbar. Eine erst kürzlich aufgefundene Modifikation

¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Wien: Springer. 1963.

² H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, London: Butterworths. 1967.

³ G. Samsonov, Nitridy. Verlag Akad. Nauk Ukr. SSR, Dumka Nauk Kiev 1969.

⁴ H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).

⁵ R. Kieffer, H. Nowotny, A. Neckel, P. Etmayer und L. Usner, Mh. Chem. **99**, 1020 (1968).

von TaN vom B 1-Typ⁶ dürfte aber mit allen kubischen Mononitriden voll mischbar sein.

Chrom bildet ebenso wie die Metalle der IVA- und VA-Gruppe ein kubisches Mononitrid, während Molybdän und Wolfram nur mehr — sehr instabile — kubische Subnitride Mo₂N und W₂N⁷, aber keine kubischen Mononitride bilden. Auf Grund des Gitterparameters von CrN (4.14 Å) läßt sich lückenlose Mischbarkeit mit den Nitriden TiN, VN, NbN, TaN (kubisch) voraussagen und wahrscheinlich Teilmischbarkeit mit ZrN und HfN. Da der Zersetzungsdruck von CrN im Vergleich zu den hochschmelzenden Nitriden der IVA-Metalle sehr hoch ist, muß der Zersetzung des Chromnitrides durch entsprechend hohen Stickstoffdruck entgegengewirkt werden; dazu sind bei 1080° C 1 at Stickstoff, bei 1340° C bereits 30 at und bei 1600° C etwa 300 at Stickstoff notwendig.

Die Randsysteme

Titan—Stickstoff

Ein vorläufiges Zustandsdiagramm stammt von *Palty et al.*⁸. Die Verbindung TiN_{1-x} kristallisiert im Kochsalz-Typ und weist einen beträchtlichen Homogenitätsbereich auf, der bei 2400° C von 28 At% Stickstoff bis etwa 50 At% Stickstoff reicht. Der Gitterparameter nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt von 4.221 Å (28 At% N) bis zu 4.242 Å (50 At% N) zu. In der Literatur finden sich Angaben über ein Titanitrid mit überstöchiometrischer Zusammensetzung (*Ehrlich, Brager, Grieveson*)⁹⁻¹¹. Bei Stickstoffgehalten über 50 At% bildet sich ein Titan-Defektgitter aus, der Gitterparameter nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt wieder ab.

Im Bereich der Zusammensetzung Ti₂N befindet sich eine Phase mit Anti-Rutil-Struktur, über deren genaue Zusammensetzung und Existenzbereich widersprüchliche Angaben vorliegen¹².

Stickstoff stabilisiert die α -Modifikation des Titans, in β -Titan lösen sich nur bis zu 5 At% Stickstoff. *Nowotny et al.*¹³ konnten im Bereich des α -Mischkristalls bei etwa 20 At% N eine Ordnungsstruktur vom Anti-CdJ₂-Typ beobachten.

⁶ R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier und J. Gatterer, Mh. Chem. **102**, 483 (1971).

⁷ P. Ettmayer, Mh. Chem. **101**, 127 (1970).

⁸ A. E. Palty, H. Margolin und J. P. Nielsen, Trans. ASM **46**, 312 (1954).

⁹ P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. **259**, 1 (1949).

¹⁰ A. Brager, Acta Physicochem. USSR **11**, 617 (1939).

¹¹ P. Grieveson, Proc. Brit. Ceram. Soc. 1967, VIII, 137.

¹² B. Holmberg, Acta Chem. Scand. **16**, 1255 (1962).

¹³ H. Nowotny, F. Benesovsky, C. Brukl und O. Schob, Mh. Chem. **92**, 403 (1961).

Zirkonium—Stickstoff

*Domagala*¹⁴ et al. entwarfen ein Zustandsschaubild des Systems Zr/N, das sie auf Grund von metallographischen Untersuchungen, Schmelzpunktsbestimmungen und ergänzenden Röntgenuntersuchungen erstellt hatten. Ebenso wie TiN_{1-x} hat auch ZrN_{1-x} einen beträchtlichen Homogenitätsbereich, der sich nach Angaben von *Rudy* und *Benesovsky*¹⁵ bei 1500° C von 37 At% Stickstoff bis zu 50 At% Stickstoff erstreckt. Der Gitterparameter von ZrN_{1-x}, das B 1-Struktur besitzt, nimmt nach *Rudy* et al.¹⁵ mit zunehmendem Stickstoffgehalt ab, während *Smagina* et al.¹⁶ im Gegensatz dazu einen Anstieg der Gitterparameter feststellen. Durch eigene Untersuchungen konnten die Ergebnisse von *Rudy* et al.¹⁵ bestätigt werden.

Juza et al.¹⁷ fanden bei der Ammonolyse von Zirkoniumhalogeniden eine Reihe von überstöchiometrischen Zirkoniumnitriden, die alle im Kochsalzgitter kristallisieren und ein Zirkonium-Defektgitter besitzen. Eine dem Ti₂N analoge Verbindung Zr₂N wurde bisher im System Zr/N nicht beobachtet. Stickstoff stabilisiert die α -Zirkoniumphase, in β -Zirkonium sind nur etwa 4—5 At% Stickstoff löslich.

Hafnium—Stickstoff

Die im Kochsalztyp kristallisierende Verbindung HfN_{1-x} hat nach *Rudy* und *Benesovsky*¹⁵ einen Homogenitätsbereich, der bei 1700° C von 42.6 bis 52.5 At% Stickstoff reicht. Neuerdings sind durch *Rudy*¹⁸ zwei neue Nitridphasen Hf₃N_{2-x} ($x = 0.31$) und Hf₄N_{3-x} ($x = 0.44$) aufgefunden worden, deren struktureller Aufbau als Stapelvariante des kubischen HfN mit konstitutionellem Stickstoffdefekt anzusehen ist. Der Gitterparameter des Mononitrides soll nach *Rudy* und *Benesovsky*¹⁵ mit zunehmendem Stickstoffgehalt abnehmen.

Nowotny et al.¹⁹ stellten fest, daß HfN bei etwa 3000° C unter Zersetzung schmilzt. Die Löslichkeit von Stickstoff in α -Hafnium ist beträchtlich. Ein Vorschlag für ein Zustandsschaubild des Systems Hf—N ist von *Rudy*²⁰ veröffentlicht worden.

¹⁴ R. F. Domagala, D. J. McPherson und M. Hansen, Trans. AIME **206**, 58 (1956).

¹⁵ E. Rudy und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 415 (1961).

¹⁶ E. J. Smagina, V. S. Kutsev und B. F. Ormont, J. Fiz. Khim. **34**, 10, 2328 (1960).

¹⁷ R. Juza, A. Gabel, H. Rabenau und W. Kose, Z. anorgan. Chem. **329**, 136 (1964).

¹⁸ E. Rudy, Met. Trans. **1**, 1249 (1970).

¹⁹ H. Nowotny, H. Braun und F. Benesovsky, Radex-Rdsch. **6**, 367 (1960).

²⁰ E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data, Air Force Materials Lab. Wright Patterson, Ohio, AFML-Tr-65-2, Part V, 1969.

Chrom—Stickstoff

Im System Cr/N werden zwei Verbindungen Cr₂N und CrN beobachtet. CrN kristallisiert im Kochsalztyp mit $a = 4.14 \text{ \AA}$, CrN besitzt einen nur schmalen Existenzbereich. Schon bei 1080° C spaltet CrN unter Atmosphärendruck Stickstoff ab und geht in Cr₂N über²¹.

Die Phase Cr₂N kristallisiert im ϵ -Fe₂N-Typ. Sie weist einen deutlichen Homogenitätsbereich auf. Während die Phasenzusammensetzung im Gleichgewicht mit CrN nahe bei 33 At% Stickstoff liegt und von der Temperatur nur wenig abhängig ist, ist die Lage der Phasengrenze im Gleichgewicht mit stickstoffgesättigtem Chrommetall stark temperaturabhängig. Die Grenzzusammensetzung liegt nach *Mills*²² bei 900° C bei 29.2 At% Stickstoff, bei 1000° C bei 26.9 At% Stickstoff, nach *Schwerdtfeger*²¹ bei 1100° C bei 27.6 At% Stickstoff und bei 1200° C bei 26.3 At% Stickstoff. Die Löslichkeit von Stickstoff in Chrom ist gering. Nach *Schwerdtfeger*³¹ beträgt sie bei 1100° C 0.04 Gew% Stickstoff.

Titan—Chrom

Nach *Rudy*²⁰ sind β -Titan und Chrom bei hohen Temperaturen vollständig miteinander mischbar. Die *Laves*phase TiCr₂ tritt in zwei Modifikationen auf, die Tieftemperaturphase gehört dem C 15-Typ an, die Hochtemperaturphase dem C 14-Typ. Die Umwandlungstemperatur liegt nach *Rudy*²⁰ bei 850° C auf der Chromseite und bei 1155° C auf der Titanseite.

Chrom—Zirkonium und Chrom—Hafnium

Auch in diesen Systemen treten *Laves*phasen ZrCr₂ bzw. HfCr₂ auf, die ebenfalls je in einer Hochtemperatur- und einer Tieftemperatur-Modifikation kristallisieren. Nähere Angaben über diese Systeme sollen hier nicht gemacht werden, da diese Systeme nur im Bereich der Mononitride untersucht worden sind.

Experimenteller Teil*Ausgangsmaterialien*

Titan: Titanschwamm der Contimet AG, Krefeld, Analyse: O: 630 ppm, Cl: 900 ppm, Fe: 280 ppm, Si: 100 ppm, Mg: 320 ppm.

Zirkonium: Zirkoniumschwamm der Wah Chang Albany Corp., Division of Teledyne, Albany (Ore.), USA; Analyse: Hf 0.01%, O: 750 ppm, C: 130 ppm, Fe: 600 ppm, Ta: 200 ppm, Nb: 100 ppm, Al: 70 ppm.

Hafnium: Hafniumschwamm, Wah Chang Albany Corp., Division of Teledyne, Albany (Ore.), USA; Analyse: 2.3% Zr, 97.3% Hf, 0.1% O.

²¹ K. Schwerdtfeger, Trans. AIME **239**, 1432 (1967).

²² T. Mills, J. Less-Common Metals **22**, 373 (1970).

Chrom: Elektrolytisches Chrompulver, Ges. f. Elektrometallurgie, Nürnberg; Analyse: 0.06 Gew% O, 0.02 Gew% N.

Stickstoff: Reinststickstoff der Firma AGA, Wien; 60 ppm O₂.

Die Vorlegierungen wurden im elektrischen Lichtbogenofen mit Permanentelektrode unter Argon aus den Metallkomponenten erschmolzen und zur Erreichung hinreichender Homogenität dreimal umgeschmolzen. Wegen der unvermeidlichen Verdampfungsverluste, die bis zu 10 Gew% Chrom ausmachten, mußten die Ausgangslegierungen nach der Zerkleinerung mit Hilfe der Röntgen-Fluoreszenzanalyse analysiert werden. Zirkonium—Chrom- und Hafnium—Chrom-Legierungen zeigten bei der Zerkleinerung im Hartmetallmörser eine gewisse Tendenz zur Selbstentzündung, deshalb erfolgte die Zerkleinerung dieser Legierungen unter Aceton, um den Luftzutritt zu unterbinden. Chromarme Reguli waren zu duktil, um sich im Mörser zerschlagen zu lassen. Diese Legierungen wurden mit Wasserstoff bei 600° C hydriert, hiedurch versprödet, zerkleinert und bei etwa 1000° C im Hochvakuum wieder dehydriert.

Geräte

Die Nitridierung der Vorlegierungen erfolgte unterhalb 1080° C (Zersetzungstemperatur von CrN) bei Normaldruck, bei höheren Temperaturen bei entsprechendem Überdruck, der durch den Zersetzungsdruck von CrN bestimmt ist.

Zur Nitridierung bei höherem Stickstoffdruck standen Hochtemperatur-Autoklaven zur Verfügung, deren Konstruktion bereits eingehend beschrieben worden ist²³. Die nach einer Idee von *Nowotny* et al.²⁴ konzipierten Autoklaven beruhen auf dem Prinzip des innenbeheizten Autoklaven mit gekühlter Wand, wobei die Drucktopfhälften elektrisch gegeneinander isoliert sind und als Stromzuführungsklemmen fungieren.

Ein „Mitteldruckautoklav“, der bis zu einem Nenndruck von 30 atü ausgelegt war, wurde nach eigenen Angaben von der Firma Degussa Ofenbau, Wolfgang bei Hanau, gebaut, der „Hochdruckautoklav“ bis zu einem Nenndruck von 1000 atü war gemeinsam mit *Schmidt*²⁵ und *Priemer*²⁶ konstruiert und gebaut worden.

Als Heizelemente dienten sowohl im Mitteldruck- als auch im Hochdruckautoklav metallische Heizleiter aus Molybdän (Mitteldruck) bzw. Wolfram (Hochdruck), um eine Kontamination der Proben durch den Kohlenstoff der sonst üblichen Graphitheizröhrchen zu vermeiden.

Da der verwendete Reinststickstoff noch etwa 60 ppm Sauerstoff enthält, wurde er für die Normaldruck- und Mitteldruckexperimente noch nachgereinigt. Bei den Normaldruckexperimenten wurde Stickstoff über einen BTS-Kontakt (BASF, Ludwigshafen) geführt und mit P₂O₅ getrocknet. Für die Mitteldruckexperimente wurde Stickstoff durch ein mit metallischem Mangan beschicktes, druckfestes Stahlrohr geleitet, das auf 500° C erhitzt wird. Messungen des Sauerstoffgehaltes eines auf diese Weise gereinigten Stickstoffs ergaben Werte unter 1 ppm.

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

²⁴ H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempf, Alfons Leon Gedenkschrift. Wien: Verlag Allg. Bauzeitung. 1951.

²⁵ A. Schmidt, Dissert. Techn. Hochsch. Wien 1967.

²⁶ H. Priemer, Dissert. Techn. Hochsch. Wien 1968.

Für die Hochdruckexperimente wurde die Reinigung des Stickstoffs in den Reaktionsraum selbst verlegt. Durch Verwendung von Zirkoniumfolie und pulverförmigem Urannitrid als Gettersubstanz gelang es, die Sauerstoffaufnahme während der Hochdrucknitridierung gering zu halten.

Die Druckaufgabe erfolgte direkt aus den Stickstoff-Stahlflaschen. Bei voll gefüllten Stahlflaschen (150 atü) kann im Reaktionsraum nach dem Autoklavenprinzip je nach Innentemperatur bis zu 300—350 at Stickstoff erreicht werden.

Für höheren Stickstoffdruck hat sich folgende Anordnung (Abb. 1) zur Erzeugung eines Ausgangsdruckes zwischen 300 und 500 at ohne Ver-

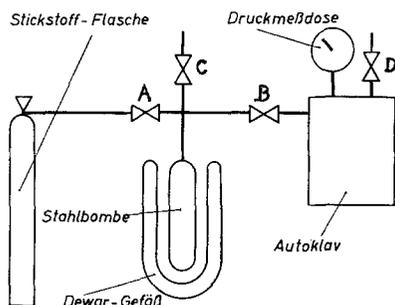


Abb. 1. Anordnung zur Erzeugung von hohem Stickstoff-Ausgangsdruck im Reaktionsraum des Autoklaven. A Einlaßventil, B Flutventil, C Sicherheitsventil, D Auslaßventil

wendung einer mechanischen Pumpe bewährt²⁷. Aus der Stahlflasche wird Reinststickstoff in eine außen mit flüssiger Luft gekühlte Stahlbombe kondensiert. Nach Schließen des Ventils A und Öffnen des Ventils B und Aufhebung der Kühlung baut sich durch den nun allmählich aus der Stahlbombe verdampfenden Stickstoff im Autoklavenraum ein Stickstoffdruck bis zu 500 at und mehr auf.

Röntgenographische Untersuchungen

Zur raschen Identifizierung von Phasen wurden von den Legierungen Pulveraufnahmen in *Debye—Scherrer*-Kameras mit 57.4 mm Durchmesser angefertigt. Präzisionsmessungen der Gitterparameter erfolgten mit Hilfe eines registrierenden Pulverdiffraktometers PW 1010 der Firma Philips. In allen Fällen kam gefilterte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zur Anwendung.

Metallographische Untersuchungen

Zur Untersuchung der stickstofffärmeren Bereiche im System Ti—Cr—N wurden Mischungen aus Titan—Chrom und Titanitrid im Lichtbogenofen eingeschmolzen. Nach dreimaliger Wiederholung des Schmelzprozesses wurden die Reguli unter Inertgas bis zur Gleichgewichtseinstellung gegläht und metallographisch sowie röntgenographisch untersucht. Wegen unvermeidlicher Chrom- und Stickstoffverluste beim Schmelzen erwies es sich als notwendig, die Reguli chemisch zu analysieren. Von den im Lichtbogen erschmolzenen Schmelzknöpfen im System Ti—Cr—N wurden metallographi-

²⁷ P. Etmayer und R. Kieffer, Radex-Rundschau, 194 (1970).

sche Schiffe angefertigt. Durch Diamantpolitur mit 1 μ -Diamantpaste und anschließendes Polieren mit Tonerdesuspension konnten sehr gute Schiffe erhalten werden. Durch Ätzung mit Salpetersäure—Salzsäure—Flußsäure-Gemischen ließ sich das Gefüge gut entwickeln. Vor allem die ϵ -Phase im System Ti/N zeigte eine sehr charakteristische Ätzschraffur, die möglicherweise auf eine Ausscheidung von α -Titanlamellen im ϵ -Ti₂N hindeutet.

Chemische Analyse

Die Metallanteile der Legierungen wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Zu diesem Zweck erwies es sich als günstig, Proben der Legierungen in einem Gemisch von Salpetersäure, Salzsäure und Flußsäure zu lösen. Sofern man zum Lösen immer dasselbe Säuregemisch verwendet, erhält man einen streng linearen Zusammenhang zwischen Metallkonzentration in der Lösung und Impulsrate, da jeder Matrixeffekt durch starke Verdünnung (etwa 10—50 g/l) eliminiert ist.

Stickstoff wurde meist nach Lösen der Legierung in Schwefelsäure nach *Kjeldahl* bestimmt. Vor allem bei chromreicheren Legierungen liefert auch die Methode der Heißextraktionsanalyse gute Werte für Stickstoff und Sauerstoff. Bei Titan-(Zirkonium-, Hafnium-) reichen Legierungen ergeben sich allerdings häufig Minderbefunde, die durch die hohe Stabilität dieser Nitride und ihre unzureichende Benetzbarkeit durch Metallschmelzen zu verstehen sind.

Ergebnisse

Das System Titan—Chrom—Stickstoff

Dieses System wurde in zwei isothermen Schnitten bei 1000° C und 1200° C untersucht. In einer Versuchsreihe wurden die gepulverten Ausgangslegierungen aus dem Randsystem Ti—Cr in Stickstoffatmosphäre bis zur Gleichgewichtseinstellung geglüht. Nach diesem Verfahren erfaßt man die Gleichgewichtsphasen im Bereich der Mononitride, sofern der Stickstoffdruck ausreicht, um CrN zu stabilisieren. Wie Tab. 1 und 2 zeigen, sind die Mononitride TiN und CrN bei 1000° C und 1 at Stickstoff und bei 1200° C und 30 at Stickstoff lückenlos mischbar. Bei 1000° C waren Nitridierungszeiten bis zu 200 Stdn. notwendig; trotzdem gelang es nicht, ein einphasiges CrN zu erhalten, stets ließen sich noch geringe Mengen an Cr₂N nachweisen.

Bei 1200° C und 30 at Stickstoff reichten außer im Falle von reinem Chrom 50 Stdn. Reaktionszeit aus.

Die Gitterparameter der Mischkristalle zwischen TiN und CrN liegen auf einer Kurve, die eine schwach negative Abweichung von der *Vegard*-schen Geraden zeigt (Abb. 2).

Um auch die Gleichgewichtsverhältnisse im Bereich des Systemausschnittes Ti/Cr/TiN/CrN erfassen zu können, erwies es sich als notwendig, kompakte Legierungen aus Titanschwamm, Chrompulver und Titanitrid im elektrischen Lichtbogen zu erschmelzen. Die Schmelzknöpfe wurden nach der Gleichgewichtsglühung (unter Argon) chemisch

Tabelle 1. Nitridierungsprodukte bei 1000° C, 1 at Stickstoff, Reaktionsdauer 200 Stdn.

Chemische Analyse				Röntgenanalyse (Gitterparameter, in Å)	
Ti At%	Cr At%	N At%	O At%	Mononitrid <i>MN</i>	Subnitrid <i>M₂N</i>
50.4	0.0	48.3	1.3	4.241	—
49.4	1.3	48.5	0.8	4.240	—
40.0	10.8	48.4	0.8	4.213	—
34.5	16.4	48.3	0.8	4.205	—
31.5	19.4	47.9	1.2	4.200	—
27.0	23.8	48.2	1.0	4.187	—
15.3	35.5	49.0	0.2	4.166	—
12.3	39.1	48.2	0.4	4.156	—
6.0	44.9	48.7	0.4	4.151	—
0.0	55.7	44.1	0.2	4.145	<i>a</i> = 4.802 <i>c</i> = 4.480

Tabelle 2. Nitridierungsprodukte bei 1200° C, 30 at Stickstoff, Reaktionsdauer 50 Stdn.

Chemische Analyse				Röntgenanalyse (Gitterparameter, in Å)	
Ti At%	Cr At%	N At%	O At%	Mononitrid <i>MN</i>	Subnitrid <i>M₂N</i>
51.5	0.0	48.5	nb	4.242	—
39.8	10.8	49.4	nb	4.217	—
31.5	19.3	49.2	nb	4.203	—
15.4	35.6	48.2	0.8	4.167	—
12.5	39.5	48.0	1.6	4.158	—
5.9	44.7	48.0	1.4	4.153	—
0.0	55.2	43.6	1.2	4.149	<i>a</i> = 4.802 <i>c</i> = 4.480

analysiert sowie metallographisch und röntgenographisch untersucht. Auf Grund der in Tab. 3 enthaltenen Versuchsergebnisse und unter Einbeziehung der Ergebnisse der Nitridierungsversuche wird für 1000° C die in Abb. 3 skizzierte Phasenfeldaufteilung entworfen. Die Zahl der Proben reicht nicht aus, um auch für 1200° C einen isothermen Schnitt zu entwerfen. Wesentliche Änderungen gegenüber dem Schnitt bei 1000° C dürften sich nicht ergeben.

Bei 1200° C und 1 at Stickstoffdruck ist die Phase CrN nicht mehr stabil. Unter diesen Bedingungen wird das Gebiet der (Ti, Cr)N-Mischphase eingengt. Sie reicht von TiN nur bis zu der Zusammensetzung $(\text{Ti}_{0,48}\text{Cr}_{0,52})\text{N}_{1-x}$. Bei der Nitridierung chromreicherer Ausgangslegierungen erhält man (Ti, Cr)N mit der angegebenen Grenzzusammen-

setzung im Gleichgewicht mit Cr_2N . Die Gitterparameter der Phase $(\text{Cr},\text{Ti})_2\text{N}$ sind gegenüber denen von titanfreiem Cr_2N kaum verändert, aus diesem Grund wird nur geringfügige Löslichkeit von Titanitrid in Cr_2N angenommen.

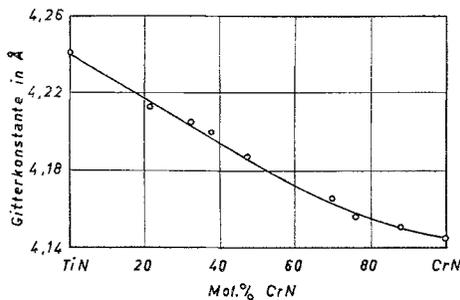


Abb. 2. Gitterparameter der Mischkristalle im Bereich TiN—CrN

Das System Zr—Cr—N

Dieses System wurde nur im Bereich des pseudobinären Schnittes ZrN/CrN untersucht. Zu diesem Zweck wurden die im Lichtbogen erschmolzenen, zerkleinerten und chemisch analysierten Vorlegierungen in

Tabelle 3. Legierungen aus dem Teilsystem Ti/Cr/TiN/CrN 1000° C, 250 Stdn. getempert

Chemische Analyse			Phasen (Gitterparameter in Å)				
Ti At%	Cr At%	N At%	$\beta(\text{Ti}, \text{Cr})$	TiCr ₂	(Ti, Cr)N	(Cr, Ti)	Cr ₂ N
59.1	27.7	13.2	+	+	+++ (4.213)	—	—
36.0	51.2	12.8	—	+	++ (4.221)	++ (2.926)	—
25.8	59.6	14.6	—	—	++ (4.240)	++ (2.881)	—
20.6	64.8	14.6	—	—	+	++ (2.883)	—
9.7	73.2	17.1	—	—	+	++ (2.882)	—
0.0	95.0	5.0	—	—	—	++ (2.882)	$a = 4.775$ $c = 4.447$

Mengenanteile sind geschätzt: — nicht nachweisbar, + wenig, ++ mittel, +++ viel.

Stickstoffatmosphäre nitridiert. Der Stickstoffdruck wurde stets so eingestellt, daß unter den gewählten Temperaturbedingungen die Phase CrN noch stabil war.

Zirkonium—Chromlegierungen reagieren mit Stickstoff wesentlich träger als Titan—Chromlegierungen. Lange Reaktionszeiten in Verbindung mit ein- oder mehrmaliger Zwischenzerkleinerung erwiesen sich als notwendig, um eine Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Aus

diesen Gründen ließ sich bei diesen Legierungen auch ein etwas höherer Gehalt an Sauerstoff nicht vermeiden.

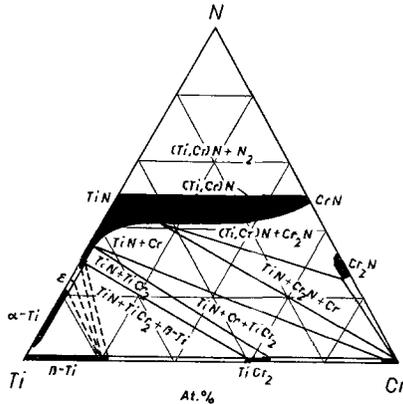


Abb. 3. Isothermer Schnitt durch das System Ti—Cr—N bei 1000° C, Phasenbegrenzungslinien unsicher, nicht durch Proben belegt

Die Ergebnisse der Nitridierungsversuche der Ausgangslegierungen bei 1000, 1200 und 1400° C sind den Tab. 5, 6, 7 zu entnehmen.

Tabelle 4. Legierungen aus dem Teilsystem Ti/Cr/TiN/CrN 1200° C, 50 Std. n. getempert

Chemische Analyse			Phasen				
Ti At%	Cr At%	N At%	β (Ti, Cr)	TiCr ₂	(Ti, Cr)N	(Cr, Ti)	Cr ₂ N
59.1	27.7	13.2	+	+	+++		
36.0	51.2	12.8		+	++	++	
45.5	40.0	14.4			++	++	
25.8	59.6	14.6			++	++	
20.6	64.8	14.6			+	+++	
9.7	73.2	17.1			+	++	+

Mengenanteile der Phasen sind geschätzt: — nicht nachweisbar, + wenig, ++ mittel, +++ viel.

Die Röntgenbefunde zeigen, daß bei 1000° C die gegenseitige Löslichkeit der Mononitride CrN und ZrN gering ist. ZrN löst nur etwa 2.5 Mol% CrN, CrN hingegen etwa 11.0 Mol% ZrN. Bei 1200° C ist die gegenseitige Löslichkeit erheblich größer. Aus den Gitterparametern der im Gleichgewicht befindlichen Phasen läßt sich an Hand von Abb. 4, die die Abhängigkeit des Gitterparameters des (Zr, Cr)N-Mischkristalls von der Zusammensetzung wiedergibt, eine Löslichkeit von 13.5 Mol% CrN in

Tabelle 5. Reaktionsprodukte der Nitridierung bei 1000° C; 1 at Stickstoff, Reaktionszeit 200 Stdn.

Chemische Zusammensetzung				Phasen (Gitterparameter, in Å)	
Zr At%	Cr At%	N At%	O At%	Zr(Cr)N	Cr(Zr)N
50.4	—	46.5	3.1	+++ (4.568)	—
37.2	13.3	44.4	5.1	+++ (4.561)	+(4.196)
24.6	25.8	47.1	2.5	++ (4.562)	++ (4.195)
11.6	38.6	48.8	1.0	+(4.561)	+++ (4.195)

Mengenanteile der Phasen geschätzt: — nicht nachweisbar, + wenig, ++ mittel, +++ viel.

Tabelle 6. Reaktionsprodukte der Nitridierung bei 1200° C; 30 at Stickstoff, Reaktionszeit 30 Stdn.

Chemische Zusammensetzung				Phasen (Gitterparameter, in Å)	
Zr At%	Cr At%	N At%	O At%	Zr(Cr)N	Cr(Zr)N
37.4	13.3	46.5	2.8	+++ (4.534)	+(4.236)
25.6	26.8	44.6	3.0	++ (4.535)	++ (4.238)
12.4	40.8	46.0	0.8	+(4.535)	+++ (4.236)

Mengenanteile der Phasen geschätzt: — nicht nachweisbar, + wenig, ++ mittel, +++ viel.

Tabelle 7. Reaktionsprodukte der Nitridierung bei 1400° C; 250 at Stickstoffdruck, Reaktionsdauer 4 Stdn.

Chemische Zusammensetzung				Phasen (Gitterparameter, in Å)	
Zr At%	Cr At%	N At%	O At%	Zr(Cr)N	Cr(Zr)N
37.5	13.4	49.1	nb	+++ (4.501)	—
24.4	25.7	46.3	3.6	++ (4.470)	++ (4.304)
12.0	40.3	46.1	1.6	—	+++ (4.251)

Mengenanteile der Phasen geschätzt: — nicht nachweisbar, + wenig, ++ mittel, +++ viel.

ZrN und von 20.0 Mol% ZrN in CrN abschätzen. Bei 1400° C ist die Mischungslücke schon recht klein, sie reicht von $(Zr_{0,65}Cr_{0,35})N$ bis zu $(Zr_{0,35}Cr_{0,65})N$. Wenn man aus dem Verlauf der Phasengrenzlinie der Mischungslücke extrapolieren darf, schließt sich die Mischungslücke bei etwa 1440° C und 50 Mol% ZrN (Abb. 5). Im Gegensatz zu Mischungslücken in Monocarbidsystemen, die stets etwas asymmetrisch auf der

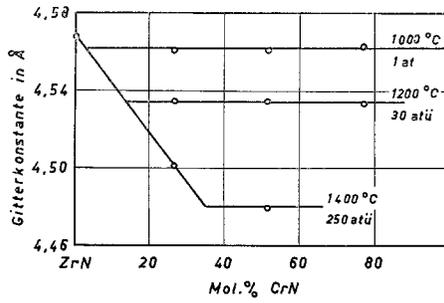


Abb. 4 a

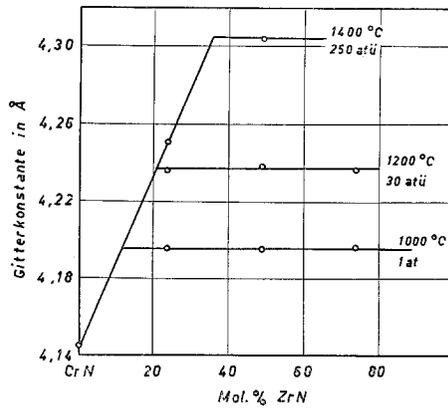


Abb. 4 b

Abb. 4a und 4b. Gitterparameter der Mononitridphasen im Bereich des pseudobinären Systems ZrN—CrN

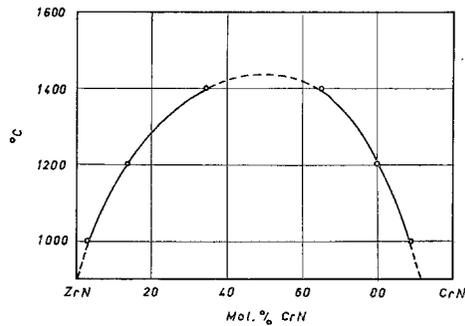


Abb. 5. Verlauf der Mischungslücke im System ZrN—CrN

Seite der tieferschmelzenden und kleinvolumigen Komponente liegen⁵, ist anscheinend hier die Mischungslücke etwas mehr zur Seite der hochschmelzenden und großvolumigen Komponente hin verschoben.

Tabelle 8. Ergebnisse der Nitridierungsversuche im System Hf—Cr—N

Versuchsbedingungen	Chemische Analyse in At%				Phasen (Parameter, in Å)
	Hf	Cr	N	O	
1000° C	50.8	—	46.1	3.1	HfN (4.526)
1 at N ₂	38.3	12.7	49.0	nb	(Hf, Cr)N (4.440)
200 Stdn.	20.5	29.8	47.2	2.5	(Hf, Cr)N (4.341)
	11.1	39.3	47.1	2.5	(Hf, Cr)N (4.234)
1200° C	38.3	12.7	48.1	0.9	(Hf, Cr)N (4.429)
30 at N ₂	20.5	29.8	47.5	2.0	(Hf, Cr)N (4.342)
30 Stdn.	11.1	39.3	48.1	1.5	(Hf, Cr)N (4.219)
1400° C	41.1	13.6	45.3	nb	(Hf, Cr)N (nb)
250 at N ₂	20.5	29.8	47.0	2.7	(Hf, Cr)N (nb)
5—6 Stdn.	11.6	41.6	45.9	0.9	(Hf, Cr)N (nb)

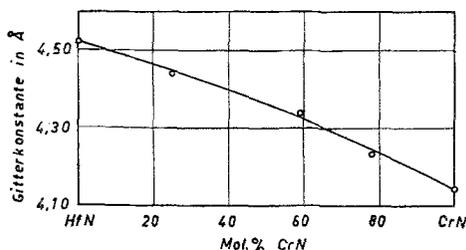


Abb. 6. Gitterparameter der Mischphase (Hf, Cr)N

Das System Hf—Cr—N

Auch dieses System wurde nur im pseudobinären Schnitt HfN/CrN untersucht. Ähnlich wie im System Zr—Cr—N wurden Hf—Cr-Legierungen unter Stickstoff nitridiert, wobei der Stickstoffdruck je nach Versuchstemperatur so eingestellt wurde, daß er jedenfalls oberhalb des Zersetzungdruckes von CrN lag.

Der pseudobinäre Schnitt HfN/CrN wurde bei 1000° C 1 at N₂, 1200° C 30 at N₂ und 1400° C 250 at N₂ untersucht (Tab. 8).

Die Linien der Pulveraufnahmen aus den Hochdruckversuchen bei 1400° C waren so diffus, daß auf eine Bestimmung der Gitterparameter verzichtet wurde. Wahrscheinlich wird aus der Legierung durch Stickstoff zunächst HfN ausgefällt, das erst durch längere Diffusionsglühung

mit dem später gebildeten CrN in homogene, feste Lösung übergeführt werden muß.

HfN und CrN sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich lückenlos ineinander mischbar. Die schwach positive Abweichung von der Vegardschen Geraden (Abb. 6) läßt jedoch vermuten, daß bei noch tieferen Temperaturen als 1000° C eine gewisse Tendenz zur Entmischung herrschen dürfte. Diese Entmischungstendenz äußert sich auch augenfällig in der Tatsache, daß im System Ti/Cr/N bei 1200° C und 1 at Stickstoff beispielsweise ein Mischkristall $(\text{Ti}_{0,48}\text{Cr}_{0,52})\text{N}$ mit Cr_2N und N_2 im Gleichgewicht steht, im System Hf/Cr/N jedoch unter sonst gleichen Bedingungen ein Mischkristall $(\text{Hf}_{0,73}\text{Cr}_{0,27})\text{N}$ mit wesentlich höherem Anteil an IVa-Metall.