

Untersuchungen im System Cr—W—N

Kurze Mitteilung

Peter Ettmayer*, **Alfred Vendl**, **Gerhard Banik** und **Richard Kieffer***

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 22. März 1978. Angenommen 6. April 1978)

Investigations in the System Cr—W—N (Short Communication)

Investigations in the system Cr/W/N at 1100 °C and at nitrogen pressures up to 300 bar lead to the conclusion that no appreciable solubility of W neither in CrN nor in Cr₂N exists.

Systematische Untersuchungen des Verhaltens von Wolfram, dem höchstschmelzenden Metall, gegen Stickstoff wurden bisher vor allem von *Fromm* und *Jehn*¹ durchgeführt. Dabei stand die Löslichkeit von Stickstoff in Wolfram bei hohen Temperaturen und niedrigen Stickstoffdrücken im Vordergrund.

Durch Nitridierung mit Ammoniak konnten die Verbindungen W₂N (kubisch, $a = 4,126 \text{ \AA}$)², WN (hexagonal, $a = 2,893 \text{ \AA}$, $c = 2,826 \text{ \AA}$)³, sowie eine Reihe von Phasen, die Stapelvarianten der WC-isotypen Grundzelle mit $a \approx n \times 2,9 \text{ \AA}$ und $c \approx m \times 2,8 \text{ \AA}$ (n, m ganzzahlig)⁴ und WN₂ (rhomboedrisch, $b = 2,89 \text{ \AA}$, $c = 16,40 \text{ \AA}$)⁴⁻⁶ hergestellt werden. Versuche, Wolframpulver mit molekularem Stickstoff zu nitridieren, waren bisher wenig erfolgreich, weil entweder (bei tiefen Temperaturen) die Nitridierung zu langsam verläuft, oder der angewandte Stickstoffdruck (bei hohen Temperaturen) zur Nitridbildung nicht mehr ausreichte.

In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, eine Stabilisierung von Wolframnitriden durch einen guten Nitridbildner, wie Chrom, zu versuchen.

Eigene Untersuchungen im System Cr—Mo—N⁷ zeigten nämlich bei 1000 °C und höheren Stickstoffdrücken eine vollkommene Mischbarkeit von CrN und Mo₂N, sowie eine erhebliche Aufnahme von Mo-Nitrid

Tabelle 1. *Phasenverteilung im System Cr—W—N*
 Temperatur: 1100 °C, Druck: 1—300 bar N₂

Zusammensetzung (At %)			Druckver- hältnisse ^a	Phasen	Gitterparameter (Å)	
Cr	W	N				
51,01	5,17	43,82	1	CrN Cr ₂ N W	$a = 4,137$ $a = 4,801$	$c = 4,475$
48,32	11,35	40,33	1	CrN Cr ₂ N W	$a = 4,138$ $a = 4,801$	$c = 4,476$
43,13	19,22	37,65	1	CrN Cr ₂ N W	$a = 4,137$ $a = 4,804$	$c = 4,474$
65,94	7,81	26,25	T	Cr ₂ N	$a = 4,756$	$c = 4,442$
60,32	15,31	24,37	T	α_2 Cr ₂ N	$a = 4,758$	$c = 4,440$
54,70	23,43	21,87	T	α_2 Cr ₂ N	$a = 4,759$	$c = 4,442$
50,98	5,13	43,89	30	α_2 CrN Cr ₂ N W	$a = 4,137$ $a = 4,804$	$c = 4,476$
48,08	11,38	40,54	30	CrN Cr ₂ N W	$a = 4,136$ $a = 4,808$	$c = 4,474$
42,90	19,10	38,00	30	CrN Cr ₂ N W	$a = 4,136$ $a = 4,804$	$c = 4,474$
64,48	7,52	28,00	T	Cr ₂ N	$a = 4,768$	$c = 4,445$
59,69	14,37	25,94	T	α_2 Cr ₂ N	$a = 4,771$	$c = 4,442$
55,45	22,55	22,00	T	α_2 Cr ₂ N	$a = 4,766$	$c = 4,442$
49,30	5,07	45,63	300	α_2 CrN W	$a = 4,140$	
46,18	11,32	42,50	300	CrN W	$a = 4,138$	
40,92	19,03	40,05	300	CrN W	$a = 4,139$	
64,31	7,62	28,07	T	Cr ₂ N	$a = 4,768$	$c = 4,442$
59,66	14,31	26,03	T	α_2 Cr ₂ N	$a = 4,766$	$c = 4,443$
55,44	22,46	22,10	T	α_2 Cr ₂ N	$a = 4,766$	$c = 4,443$

^a 1: p = 1 bar N₂; 30: p = 30 bar N₂; 300: p = 300 bar N₂; T: Gemisch im Vakuum getempert.

in Cr_2N . CrN sollte daher auf Grund seiner Gitterabmessungen als Solvent für W_2N geeignet sein.

Im binären System Cr/N treten nach bisherigen Untersuchungen zwei Verbindungen auf, nämlich CrN und Cr_2N . CrN kristallisiert kubisch flächenzentriert im B-1 Typ, der Gitterparameter beträgt $a = 4.138\text{--}4.139 \text{ \AA}$ ⁸, der Homogenitätsbereich wird sehr klein angegeben. Cr_2N kristallisiert im $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ⁹ mit den Gitterparametern $a = 4.758\text{--}4.798 \text{ \AA}$ und $c = 4.439\text{--}4.474 \text{ \AA}$. Der Homogenitätsbereich wird bei etwa 1000°C mit etwa $28\text{--}33 \text{ At}\%$ N_2 angegeben. Die

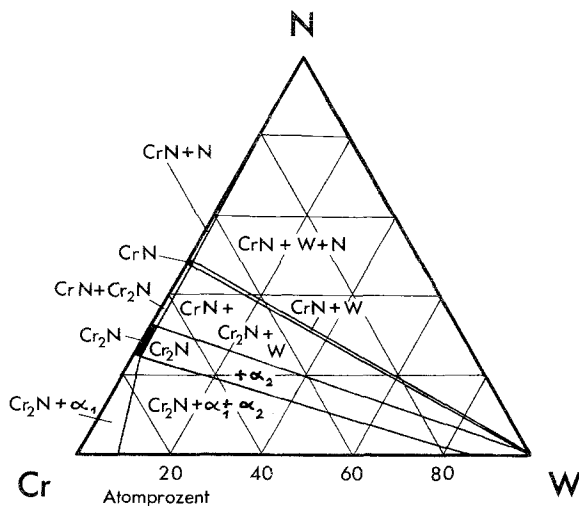


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Cr—W—N bei 1100°C und $\le 300 \text{ bar}$ Stickstoffdruck

Löslichkeit von Stickstoff in Chrom ist sehr gering und beträgt bei 1100°C $0,04 \text{ At}\%$ Stickstoff.

Die Ausgangslegierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Wolfram-Metall mit Chrom-Metall im elektrischen Lichtbogen hergestellt. Dabei treten infolge Verdampfens von Chrom Verschiebungen in der Zusammensetzung auf, es wurde deshalb jede Legierung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Die Nitridierung der gepulverten Proben erfolgte in entsprechenden Hochtemperatur-Hochdruck-Autoklaven¹⁰. Die Herstellung der stickstoffarmen Produkte erfolgte durch Einschmelzen von Gemischen der nitridierten Proben mit entsprechender Ausgangslegierung unter Vakuum in Quarzröhren und anschließender Temperung bei 1100°C . Der

Stickstoffgehalt wurde durch Heißextraktion nach *Paesold et al.*¹¹ mit Hilfe eines Exhalographen der Fa. Balzers bestimmt.

Die Identifizierung der Phasen erfolgte röntgenographisch mit Hilfe von Pulver-Aufnahmen (CuK α -Strahlung).

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der nitridierten Proben mit den entsprechend auftretenden Phasen.

Abb. 1 zeigt das Phasendiagramm des Systems Cr/W/N für 1100 °C und Drücken von < 300 bar Stickstoff.

Unter den gewählten Bedingungen von 1100 °C und 1,30 bzw. 300 bar Stickstoffdruck treten außer den im binären System Cr/N bekannten Phasen weder neue Phasen, noch die durch NH₃-Nitridierung beobachteten W-Nitride auf. Die Gitterparameter der Phasen CrN und Cr₂N entsprechen den durch den Stickstoffgehalt zu erwartenden Werten. Eine wesentliche Löslichkeit von W im CrN- bzw. Cr₂N-Gitter konnte nicht gefunden werden.

Literatur

- ¹ *E. Fromm* und *H. Jehn*, High Temperatures-High Pressures **3**, 553 (1971).
- ² *G. Hägg*, Z. physik. Chem. **B7**, 356 (1930).
- ³ *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. **8**, 204 (1954).
- ⁴ *W. B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals. Vol. **2**, S. 1444, Pergamon Press, 1967.
- ⁵ *I. Langmuir*, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 931 (1913).
- ⁶ *C. J. Smithells* und *H. P. Rooksby*, J. Chem. Soc. **1927**, 1882.
- ⁷ *P. Ettmayer*, *A. Vendl* und *R. Kieffer*, in Vorbereitung.
- ⁸ *O. Miyagawa* und *M. Okamoto*, Nippon Kinzoku Gakkaishi **23**, 568 (1959).
- ⁹ *S. Eriksson*, Jernkont. Ann. **118**, 530 (1934).
- ¹⁰ *P. Ettmayer*, *H. Priemer* und *R. Kieffer*, Metall **23**, 307 (1969).
- ¹¹ *G. Paesold*, *K. Müller* und *R. Kieffer*, Z. Anal. Chem. **232**, 31 (1967).