

Untersuchungen im System Nb—Mo—N

Alfred Vendl

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

(Eingegangen 16. August 1978. Angenommen 6. Oktober 1978)

Investigations in the System Nb—Mo—N

The system Nb—Mo—N has been investigated by X-ray techniques in an isothermal section at 1100 °C and at nitrogen pressures ranging from 1 to 300 bar. In the binary phase γ -Mo₂N up to 23 % of the Mo-atoms can be replaced by Nb-atoms at a nitrogen pressure of 300 bar, while only a small amount of molybdenum nitride is soluble in the binary nitrides of niobium even under high nitrogen pressures. The composition range of the ternary phase NbMoN has been investigated with respect to nitrogen content as well as metal composition. The possibility of substitution of Mo-atoms by W-atoms within the Z-phase has been checked.

(*Keywords: Molybdenum nitrides; Niobium molybdenum nitrides; Niobium nitrides*)

Einleitung

Während die Mononitride der 4. Gruppe der Übergangsmetalle B1-Struktur und damit dichtest mögliche Anordnung von Metall- und Nichtmetallatomen bei Vollbesetzung aufweisen, existieren in der 5. Gruppe der Übergangsmetalle sowohl beim NbN als auch beim TaN je zwei hexagonale Phasen, bei denen die Dichte der Anordnung der beteiligten Atome geringer ist. Zur Erreichung von δ -NbN bzw. δ -TaN mit B1-Struktur sind erhöhte Temperatur bzw. zusätzlich erhöhter Stickstoffdruck erforderlich^{1,2}.

Innerhalb der 6. Gruppe der Übergangsmetalle ist ein Abfall der Stickstoffaffinität in der Richtung Cr—Mo—W zu beobachten, so daß beim Molybdän bisher durch Nitridierung mit molekularem Stickstoff nur γ -Mo₂N_{1-x} mit B1-Struktur gefunden werden konnte. Die Bildung des komplexen Nitrides NbMoN_{1-x} (Lit.³), das strukturell zu den von

*Ettmayer*⁴ und *Jack*⁵ gefundenen Z-Phasen gehört, ist durch die Ausbildung von Strukturgruppen in Form quadratischer Übergangsmetallpyramiden, in die der Stickstoff eingelagert ist, vom Aufbau her interessant⁶.

In dieser Arbeit wird, bei 1100 °C in Abhängigkeit vom Stickstoffaußendruck, der bei allen Untersuchungen von Nitridsystemen naturgemäß eine wesentliche Rolle spielt, die Ausdehnung der Z-Phase untersucht, sowie etwaige Lösungstendenzen der binären Nitride ineinander verfolgt. Da bei Untersuchungen im System Nb—W—N bisher eine Z-Phase NbWN nicht gefunden werden konnte, wurde die Ersetzbarkeit der Mo-Atome durch W-Atome innerhalb der Z-Phase überprüft.

Die Randsysteme

Das System Nb—Mo

Die Metalle Niob und Molybdän kristallisieren beide kubisch im A 2-Typ und sind lückenlos mischbar. Die Gitterparameter betragen für Mo: $a = 0,3147$ nm, für Nb: $a = 0,3306$ nm (Lit.⁷). Die Gitterparameter der Legierungen zeigen eine geringe negative Abweichung von der *Vegard*'schen Additivitätsregel.

Das System Nb—N

Die Löslichkeitsgrenze für Stickstoff in Niobmetall beträgt bei 1100 °C etwa 0,5 At %⁸.

Nach bisherigen Untersuchungen treten bei 1100 °C als stabile Phasen im Gleichgewicht β -Nb₂N_{1-x}, γ -Nb₄N_{3+x} und ϵ -NbN auf⁹.

β -Nb₂N kristallisiert hexagonal im W₂C-Typ. Der Homogenitätsbereich reicht nach *Taylor* u. a.¹⁰ von 28,5 At % Stickstoff bis 32,4 At % Stickstoff. Die Gitterparameter ändern sich dabei von $a = 0,3062$ nm, $c = 0,4966$ nm auf $a = 0,3054$ nm, $c = 0,5005$ nm.

γ -Nb₄N₃ kristallisiert in einem tetragonal verzerrten NaCl-Gitter. Der Stickstoffgehalt variiert zwischen 42,8 und 44,1 At % Stickstoff¹⁰. Die Gitterparameter ändern sich dabei von $a = 0,4394$ nm, $c = 0,4321$ nm auf $a = 0,4396$ nm, $c = 0,4339$ nm. ϵ -NbN kristallisiert hexagonal im TiP-Typ mit einem Stickstoffgehalt von 50 At %. Die Gitterparameter betragen $a = 0,2952$ nm, $c = 1,1250$ nm¹⁰.

Durch Nitridierung mit strömendem Ammoniak konnte *Terao*¹¹ die Verbindungen Nb₄N₅ und Nb₅N₆ synthetisieren.

Nb₄N₅ kristallisiert tetragonal und ist mit der bereits früher beschriebenen Ta₄N₅-Phase¹² isotyp. Die Gitterparameter betragen $a = 0,6873$ nm, $c = 0,4298$ nm¹¹. Nb₅N₆ kristallisiert hexagonal, isotyp zum Ta₅N₆, mit den Gitterparametern $a = 0,5193$ nm, $c = 1,0380$ nm¹¹.

Bei 1200 °C gelang es *Brauer*¹³ ϵ -NbN unter einem Stickstoffdruck von 160 bar bis zu einer Zusammensetzung von NbN_{1,06} herzustellen. Ebenso gelang die Herstellung von kubischem δ -NbN_{1+x} (B1-Typ) bei höheren Temperaturen.

Schließlich sei noch die metastabile Phase δ' -NbN (hexagonal, *anti*-NiAs-Typ, Stickstoffgehalt 48,7 At%, Gitterparameter $a = 0,2930$ nm, $c = 0,5450$ nm¹⁰ erwähnt, die vornehmlich beim Übergang vom kubischen δ -NbN in ϵ -NbN auftritt.

Das System Mo—N

Über die im binären System Mo—N auftretenden Phasen wurde vom Autor vor kurzem anlässlich einer Arbeit über das System V—Mo—N ausführlich berichtet¹⁴.

Das System Nb—Mo—N

*Hörz*¹⁵ gab für eine Temperatur von 2000 °C und einen Stickstoffdruck von 10⁶ Torr ein errechnetes Phasendiagramm an, wobei die Annahme zugrunde lag, daß keine ternäre Phase existiert. Ob die Z-Phase NbMoN unter den von *Hörz* angenommenen Bedingungen auftritt, ist bisher nicht untersucht.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien

Niob: Niobpulver der Firma Wah Chang Corp, Analyse in ppm: Fe: 150, Hf: 100, Ta: 570, Zr: 250, C: 30, H: 9, N: 120, O: 310.

Molybdän: Molybdänpulver der Firma Metallwerk Plansee, Reutte, Analyse in ppm: Si < 100, Fe < 50, C < 50, H < 10, N < 10.

Stickstoff: Reinststickstoff der Firma Messer-Griesheim, 99,996 % Stickstoff.

Niob- und Molybdänpulver wurden in entsprechenden Mengen vermischt, zu Pillen gepreßt und unter Reinstargon (99,997%Ar) im Lichtbogen daraus die Ausgangslegierungen erschmolzen. Nach Zerkleinerung der Reguli erfolgte die Nitridierung der Proben.

Geräte

Zur Nitridierung bei höheren Stickstoffdrücken wurden Hochtemperaturautoklaven verwendet, die bereits ausführlich beschrieben wurden¹⁶. Als Heizelement diente jeweils ein Wolframrohr, das durch direkten Stromdurchgang erhitzt wurde, die Proben befanden sich in Molybdäntiegelchen innerhalb der Heizzone. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch ($\lambda = 0,65 \mu\text{m}$), wobei die Absorption durch das Quarzfenster und durch die Hochdruckatmosphäre berücksichtigt wurde.

Herstellung der Proben

Die zerkleinerten Legierungen wurden bei 1100 °C und 1,30 bzw. 300 bar Stickstoffdruck nitridiert. Um sicher Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wurde eine durchschnittliche Reaktionszeit von etwa 150 h gewählt.

Tabelle 1. *Analysenergebnisse und Phasen im System
Nb—Mo—N bei 1100°C*

Zusammensetzung (At%)			Stickstoff- druck (bar) <i>T</i> = in Quarz- röhrchen im Vakuum ge- tempert	Phasen <i>L</i> = Legierung <i>Z</i> = NbMoN $M_2N = \gamma-(Nb, Mo)_2N$	Gitter- para- meter (nm)
Nb	Mo	N			
9,50	85,19	5,31	1	<i>L</i> <i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3152 <i>a</i> = 0,3094 <i>c</i> = 0,7795
24,38	55,27	20,53	1	<i>L</i> <i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3154 <i>a</i> = 0,3093 <i>c</i> = 0,7795
29,66	44,49	25,85	1	<i>L</i> <i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3154 <i>a</i> = 0,3093 <i>c</i> = 0,7796
33,74	33,74	32,52	1	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3095 <i>c</i> = 0,7799
39,69	24,06	36,25	1	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3093 <i>c</i> = 0,7795
				ϵ -NbN	<i>a</i> = 0,2951 <i>c</i> = 1,1229
48,75	3,13	48,12	1	ϵ -NbN	<i>a</i> = 0,2950 <i>c</i> = 1,1229
				wenig <i>Z</i>	—
34,40	34,40	31,20	1/ <i>T</i>	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3094 <i>c</i> = 0,7793
44,06	16,64	39,30	1/ <i>T</i>	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3092 <i>c</i> = 0,7794
				ϵ -NbN	<i>a</i> = 0,2950 <i>c</i> = 1,1228
				wenig Nb ₄ N ₃	—
6,56	60,23	33,21	30	M ₂ N	<i>a</i> = 0,4163
20,07	46,81	33,12	30	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3087 <i>c</i> = 0,7781
				M ₂ N	<i>a</i> = 0,4163
27,19	36,87	35,94	30	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3088 <i>c</i> = 0,7783
				wenig M ₂ N	—
33,36	33,36	33,28	30	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3095 <i>c</i> = 0,7801
39,06	24,06	36,88	30	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3093 <i>c</i> = 0,7799
				wenig ϵ -NbN	—
47,81	4,06	48,13	30	ϵ -NbN	<i>a</i> = 0,2949 <i>c</i> = 1,1228
				wenig <i>Z</i>	—
33,94	33,93	32,13	30/ <i>T</i>	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3094 <i>c</i> = 0,7796

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Zusammensetzung (At %)			Stickstoff druck (bar) T = in Quarz- röhrchen im Vakuum ge- tempert	Phasen L = Legierung Z = NbMoN $M_2N = \gamma-(Nb,Mo)_2N$	Gitter- para- meter (nm)
Nb	Mo	N			
36,25	36,25	27,50	30/ T	Z	$a = 0,3092$ $c = 0,7785$ $a = 0,3164$
42,50	25,60	31,90	30/ T	L wenig Nb_2N Z	— $a = 0,3093$ $c = 0,7793$
6,25	59,06	34,69	300	wenig Nb_4N_3 wenig Nb_2N M_2N	— — $a = 0,4170$
19,95	46,54	33,51'	300	M_2N Z	$a = 0,4182$ $a = 0,3084$ $c = 0,7781$
26,88	38,12	35,00	300	wenig M_2N Z	— $a = 0,3087$ $c = 0,7783$
32,03	32,03	35,94	300	Z	$a = 0,3092$ $c = 0,7803$
40,94	16,26	42,80	300	Z $\epsilon-NbN$	$a = 0,3091$ $c = 0,7802$ $a = 0,2947$ $c = 1,1225$
47,02	5,20	47,78	300	wenig Z	— $a = 0,2946$ $c = 1,1225$
23,13	50,62	26,25	300/ T	M_2N Z	$a = 0,4168$ $a = 0,3087$ $c = 0,7781$
49,01	17,86	33,13	300/ T	L Z	$a = 0,3150$ $a = 0,3093$ $c = 0,7794$
54,38	20,62	25,00	300/ T	wenig Nb_4N_3 Nb_2N Z	— $a = 0,3056$ $c = 0,4975$
59,38	21,87	18,75	300/ T	Z Nb_2N L Nb_2N L	$a = 0,3092$ $c = 0,7785$ $a = 0,3054$ $c = 0,4972$ $a = 0,3164$ $a = 0,3054$ $c = 0,4973$ $a = 0,3181$

Tabelle 2. *Analysenergebnisse und Phasen der Untersuchungen über die Ersetzbarkeit von Mo durch W innerhalb der Z-Phase NbMoN bei 1100 °C*

Nb	Zusammensetzung (At %)			Stickstoff druck (bar)	Phasen <i>Z</i> = Nb(Mo,W)N <i>W</i> = Wolfram	Gitter- para- mater (nm)
	Mo	W	N			
33,68	22,56	11,11	32,65	1	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3094 <i>c</i> = 0,7798
33,74	16,88	16,86	32,52	1	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3095 <i>c</i> = 0,7799
33,10	22,06	11,04	33,80	30	wenig <i>W</i> <i>Z</i>	— <i>a</i> = 0,3095 <i>c</i> = 0,7800
33,09	16,54	16,55	33,82	30	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3096 <i>c</i> = 0,7801
32,08	21,49	10,59	35,84	300	wenig <i>W</i> <i>Z</i>	— <i>a</i> = 0,3091 <i>c</i> = 0,7802
32,14	16,07	16,06	35,73	300	<i>Z</i>	<i>a</i> = 0,3092 <i>c</i> = 0,7804
					wenig <i>W</i>	—

Die Herstellung der Proben im metallreichen Gebiet erfolgte durch Vermischung der hochnitridierten Proben mit entsprechender Ausgangslegierung, Einschmelzen der Mischungen in Quarzröhrchen im Vakuum und anschließendes Tempern in einem Ofen bei 1100 °C (250 h).

Röntgenographische Untersuchungen

Die in den Nitridierungsprodukten enthaltenen Phasen wurden mit Hilfe von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen bestimmt.

Chemische Analyse

Die Proben wurden auf Metallgehalt und Stickstoffgehalt analysiert.

Nach Aufschluß der Nitridierungsprodukte in einem Gemisch von HF und HClO₄ in Teflonbomben bei 180 °C unter Druck¹⁷ erfolgte die Bestimmung der Metallgehalte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), des Stickstoffgehaltes nach *Kjeldahl*.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1, Tab. 2, Abb. 1 und Abb. 2 sind die Ergebnisse systematisch aufgezeigt.

Bei einem Stickstoffaußendruck von 1 bar fällt die auf die Zusammensetzung NbMoN_{1-x} beschränkte Ausdehnung der *Z*-Phase auf, wobei nur eine Stickstoffaufnahme von etwa 32,15 At% Stickstoff

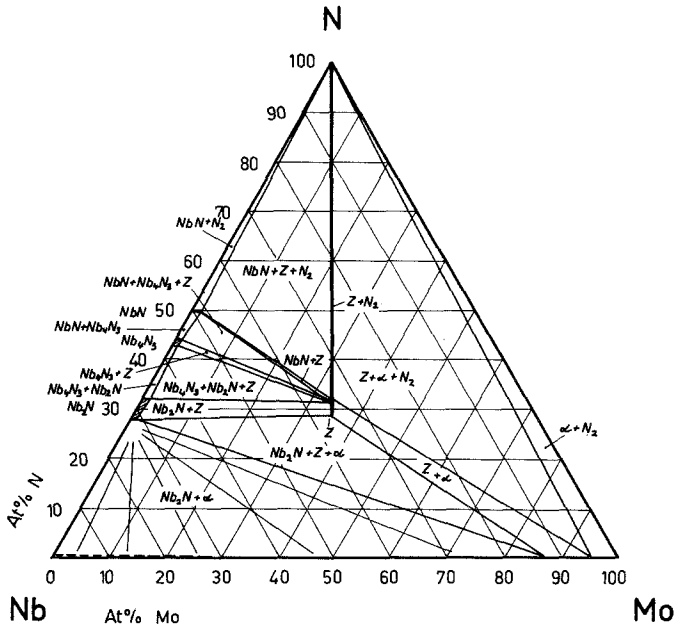


Abb. 1. Phasendiagramm für das System Nb—Mo—N bei 1100 °C, Stickstoffdruck ≤ 1 bar $Z = \text{NbMoN}$; - - - - nicht untersucht

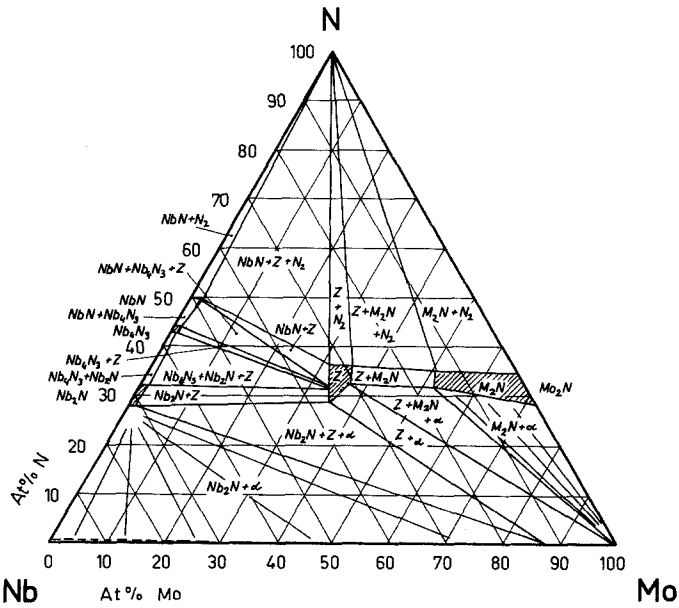


Abb. 2. Phasendiagramm für das System Nb—Mo—N bei 1100 °C, Stickstoffdruck ≤ 300 bar $Z = \text{NbMoN}$; - - - - nicht untersucht

erfolgte, was eine geringe Unterstöchiometrie bezüglich der Zusammensetzung NbMoN darstellt.

Bei einem Stickstoffdruck von 30 bar wird bereits die Zusammensetzung NbMoN sowie eine Ausweitung des Phasenfeldes mit den ungefähren Grenzzusammensetzungen $Nb_{0,8}Mo_{1,2}N$ und NbMoN erreicht. Durch erhöhten Stickstoffdruck wird also das Phasenfeld in Richtung der molybdänreichen Seite verschoben, wobei eine Erhöhung auf 300 bar Stickstoffdruck eine Erweiterung des Phasenfeldes der Z-Phase in das stickstoffreiche Gebiet (Grenze der molybdänreichen Seite $Nb_{0,72}Mo_{1,08}N$) bringt. Die Ersetzbarkeit der Mo-Atome durch Nb-Atome innerhalb der binären Randphase γ - Mo_2N erreicht bei 300 bar Stickstoffdruck etwa 23 %. Die Substituierbarkeit der Nb-Atome durch Mo-Atome bleibt bei allen binären Niobnitridphasen unter 10 %.

Unter Synthesebedingungen, die zur Bildung von NbMoN führen, konnte mit Wolfram bisher keine Phase der Zusammensetzung NbWN mit Z-Phasenstruktur erhalten werden.

Die Ersetzbarkeit der Mo-Atome innerhalb der Z-Phase durch W-Atome liegt unabhängig vom Stickstoffdruck (bis 300 bar) bei 1100 °C unter 50 At %.

Außer der Z-Phase treten laut vorliegenden Untersuchungen keine anderen ternären komplexen Nitride auf.

Dank

Herrn Prof. Dr. P. Eitmayer danke ich für die große Unterstützung und die vielen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. B. Lux danke ich für die Ermöglichung der Arbeit. Für die Hilfe bei den Analysen möchte ich Fr. E. Peter herzlich danken.

Literatur

- ¹ G. Bauer und R. Esselborn, Z. Anorg. Allgem. Chem. **309**, 151 (1961).
- ² R. Kieffer, P. Eitmayer, M. Freudhofmeier und J. Gatterer, Mh. Chem. **102**, 483 (1971).
- ³ A. Vendl, Mh. Chem. **110**, 103 (1979).
- ⁴ P. Eitmayer, Mh. Chem. **102**, 858 (1971).
- ⁵ D. H. Jack und F. H. Jack, J. of the Iron and Steel Institute, 790 (1972).
- ⁶ A. Vendl, Planseeber. f. Pulvermetallurgie, im Druck.
- ⁷ E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data U.S. Air Force Syst. Command. Wright Patterson Air Force Mater. Lab. Tech. Rep., AFML-TR-65-2, Part V, Ohio (1969).
- ⁸ E. Fromm und E. Gebhardt, Gase u. Kohlenstoff in Metallen. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1976.
- ⁹ R. W. Guard, J. W. Savage und D. G. Swarthout, Trans. of the Met. Soc. of AIME **239**, 643 (1967).
- ¹⁰ A. Taylor und N. J. Doyle, J. Less-Common Metals **13**, 399 (1967).
- ¹¹ N. Terao, J. Less-Common Metals **23**, 159 (1971).

- ¹² *J. C. Gilles*, C. R. Acad. Sci. Paris **266**, 546 (1968).
- ¹³ *G. Brauer* und *H. Kirner*, Z. Anorg. Allgem. Chem. **328**, 34 (1964).
- ¹⁴ *A. Vendl*, Mh. Chem., im Druck.
- ¹⁵ *G. Hörz* und *E. Steinheil*, Z. Metallkd. **62**, 893 (1971).
- ¹⁶ *P. Eitmayer*, *H. Priemer* und *R. Kieffer*, Metall **23**, 307 (1969).
- ¹⁷ *W. Werner* und *G. Tölg*, Z. Anal. Chem. **276**, 103 (1975).