

Untersuchungen im System V—Mo—N

Alfred Vendl

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

(Eingegangen 14. Juli 1978. Angenommen 18. September 1978)

Investigations in the System V—Mo—N

The system V—Mo—N has been investigated at 1,100°C and nitrogen pressures between 1 and 300 bar by X-ray techniques. The isotopic compounds VN and Mo₂N are forming a complete series of solid solutions at nitrogen pressures > 30 bar. At a nitrogen pressure of 1 bar about 10% of the V-atoms can be replaced by Mo-atoms in the MN_{1-x}-compounds. Within the M₂N-phase V-atoms can be replaced by Mo-atoms in the range of 10%.

(*Keywords: Gas-metal reaction, high pressure-; Nitrides; Molybdenum nitrides; Vanadium nitrides*)

Einleitung

Die Affinität zum Stickstoff nimmt innerhalb der 6. Gruppe in der Reihenfolge Cr, Mo, W ab. Während zur Ausbildung von CrN bis zu einer Temperatur von 1080°C der Druck von 1 bar Stickstoff ausreicht — oberhalb dieser Temperatur spaltet CrN unter Atmosphärendruck Stickstoff ab unter Bildung von Cr₂N — ist die Bildung von MoN bzw. WN bisher durch Nitridierung mit molekularem Stickstoff auch bei Anwendung hoher Drücke nicht gelungen. Selbst die Bildung von Mo₂N erfordert bei 1100°C bereits erhöhten Stickstoffdruck von etwa 20 bar, während nach neueren Abschätzungen¹ zur Bildung von W₂N unter sonst gleichen Bedingungen etwa 1000 bar nötig sein müssten. Mit Hilfe von Untersuchungen ternärer Me₁—Me₂—Stickstoff-Systeme, bei denen von den beiden Metallen eines erheblich größere Stickstoffaffinität aufweist als das andere und die zu erwartenden Nitride ähnliche Strukturen in vergleichbaren Gitterdimensionen besitzen, ist es auf Grund der gegenseitigen Ersetzbarkeit der Metallatome innerhalb der Nitridphasen möglich, Kenntnis über Stabilität und Bildungstendenz der entsprechenden Metallnitride zu gewinnen. Die Kombination von

Cr—Mo—N z. B. zeigte, daß Mo_2N sich unter erhöhten Stickstoffdrücken bei 1000°C lückenlos mit CrN mischte, wobei bei erhöhten Stickstoffdrücken auch auf der molybdänreichen Seite diese Phase eher dem Charakter eines Mononitrides $(\text{Cr}, \text{Mo})\text{N}_{1-x}$ mit nur teilweiser Besetzung der Stickstoffposition als dem eines Subnitrides $(\text{Cr}, \text{Mo})_2\text{N}$ entspricht.

Dies läßt darauf schließen, daß die Verbindung Mo_2N eher als ein MoN_{1-x} anzusprechen ist. Aus Untersuchungen des Systems Mo—W—N und der teilweisen Ersetzbarkeit der Mo-Atome durch W-Atome in der Verbindung Mo_2N bei 1100°C und 300 bar Stickstoffdruck kann vermutet werden, daß eine Phase W_2N bei etwa 1000 bar Stickstoffdruck bei 1100°C herstellbar sein müßte^{1,2}.

Vanadin zeigt nun im Vergleich zu Cr noch größere Stickstoffaffinität. Eine Untersuchung der Kombination V—Mo—N läßt daher weitere Daten über die Stabilität der Phase MoN_{1-x} vom Typ B 1 erwarten.

Die Randsysteme

Das System Vanadin—Molybdän

Vanadin wie Molybdän kristallisieren im A 2-Typ. Die Gitterkonstanten betragen für Vanadin $a = 0,3027$ nm nach Hörz³ bzw. $a = 0,30231$ nm nach Brauer und Schnell⁴, für Molybdän $a = 0,3147$ nm nach Rudy⁵. Im System V—Mo besteht lückenlose Mischbarkeit der festen Phasen. Die Gitterparameter der Legierungen zeigen eine geringe negative Abweichung von der Vegardschen Additivitätsregel⁵.

Das System Vanadin—Stickstoff

Gesichert in diesem System erscheinen die von Hahn⁶ beschriebenen Phasen, nämlich die hexagonale Subnitridphase V_2N_{1-x} und die kubisch flächenzentrierte Mononitridphase VN_{1-x} .

Die von Rostoker und Yamamoto⁷ angenommene Nitridphase der Zusammensetzung $\text{VN}_{0,19}$ mit tetragonal-basiszentriertem Gitter ($a = 2,964$ kXE und $c = 3,388$ kXE) müßte, da eine Vanadinoxidphase mit sehr ähnlichem Gitteraufbau und fast gleichen Gitterparametern existiert, noch auf die Möglichkeit einer Sauerstoffstabilisierung überprüft werden.

Die Verbindung VN_{1-x} kristallisiert im B 1-Typ mit einem Homogenitätsbereich von 41,9 At% N bis 50 At% N (Lit.⁴), der Gitterparameter unterliegt einer linearen Änderung mit dem Stickstoffgehalt von $a = 0,40662$ nm bei 41,9 At% bis 0,41398 nm bei 50 At% N im Temperaturgebiet 1100°C bis 1400°C (Sauerstoffgehalt der Proben $< 0,1$ Gew%).

Das Subnitrid V_2N_{1-x} ist mit $\varepsilon\text{-Fe}_2N_{1-x}$ isotyp mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome in den Oktaederlücken. Die Stickstoffreiche Grenze des Homogenitätsbereiches wird in⁶ mit 30 At% N (1000 °C bis 1100 °C), in⁴ mit 32,8 At% N angegeben. Im Gleichgewicht mit stickstoffgesättigtem Vanadinmetallen enthält V_2N_{1-x} bei obiger Temperatur 28,3 At% N. Die Gitterparameter betragen in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt nach⁶: $a = 0,4911$ nm, $c = 0,4541$ nm für 30 At% N und $a = 0,4904$ nm, $c = 0,4533$ nm für 28,3 At% N. Die Löslichkeit von Stickstoff in Vanadinmetall liegt bei 1100 °C nach³ bei 7,84 At% Stickstoff, wobei der Gitterparameter linear um 0,00048 nm pro At% Stickstoff steigt.

Das System Molybdän-Stickstoff

Im System Molybdän-Stickstoff wird die Existenz einiger Molybdännitride angegeben⁸. Das nach *Schönberg*⁹ hexagonal kristallisierende $\delta\text{-MoN}$ ($a = 0,5725$ nm, $c = 0,5608$ nm) konnte bisher nur mit Hilfe von strömendem Ammoniak als Nitridierungsmittel hergestellt werden. Versuche, diese Verbindung mit molekularem Stickstoff bei Stickstoffdrücken bis zu 300 bar zu gewinnen, waren nicht erfolgreich¹⁰.

Troitskaja und *Pinsker*¹¹ berichten über zwei weitere Formen von MoN, die ebenfalls durch Nitridierung mit Ammoniak gefunden wurden, nämlich über das $\delta'\text{-MoN}$ und das $\delta''\text{-MoN}$, zwei Modifikationen die der Struktur nach dem WC-Typ verwandt sein dürften mit Gitterparametern $a \sim m \cdot 0,28$ nm und $c \sim n \cdot 0,28$ nm (n, m gerade).

Als genau untersuchtes Molybdännitrid darf wohl die Verbindung Mo_2N_{1-x} angesprochen werden^{12,13}. Nach *Evans* und *Jack*¹², sowie *Ettmayer*¹³ kristallisiert die Verbindung Mo_2N_{1-x} in zwei Modifikationen: einer tetragonalen Tieftemperaturform $\beta\text{-Mo}_2N$ mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome und einer kubischen Hochtemperaturform $\gamma\text{-Mo}_2N$ mit ungeordneter Verteilung der Stickstoffatome auf die Oktaederlücken.

Die Gitterkonstanten sind für die kubische Struktur $a = 0,4139$ nm bis $a = 0,4160$ nm entsprechend einem Stickstoffgehalt von 28,6 At% bis 34,4 At%, für die tetragonale Struktur $a = 0,4200$ nm, $c = 0,8000$ nm bis $a = 0,4180$ nm, $c = 0,8200$ nm entsprechend einem Stickstoffgehalt von 28,6 At% bis 34,0 At% (Lit.¹³). Die Löslichkeit von Stickstoff im Molybdän beträgt bei 1100 °C 0,14 At% Stickstoff¹⁰.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Vanadin: Vanadinblech der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg.
Analyse O: 0,002 Gew%, N: 0,05 Gew%.

Molybdän: Molybdänpulver des Metallwerkes Plansee, Reutte. Analyse in ppm: Si < 100, Fe < 50, C < 50, H < 10 und N < 10.

Stickstoff: Reinstickstoff der Fa. Messer-Griesheim, Analyse: 99,995% N.

Die entsprechenden Mengen an Metall wurden im Lichtbogen unter 200 Torr (0,267 bar) Reinstargon (99,997% At) zusammengeschmolzen. Da durch Verdampfen Verluste an Vanadin auftreten, erfolgte eine analytische Überprüfung der Zusammensetzung.

Geräte und Herstellung der Proben

Die Herstellung der Nitridproben im stickstoffreichen Gebiet erfolgte durch Nitridierung der gepulverten Ausgangslegierungen in Autoklaven, in denen Drücke bis zu 40 bar bzw. 300 bar bei Temperaturen von 1100 °C eingestellt wurden. Beide Autoklaven enthalten als Heizelement je ein W-Rohr, daß in einem wassergekühlten Druckkessel untergebracht ist und durch direkten Stromdurchgang erhitzt wird. Die Proben befanden sich innerhalb des W-Rohres in einer konstanten Temperaturzone in einem Mo-Käfig.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines optischen Pyrometers ($\lambda = 0,65 \mu\text{m}$) wobei die Absorption durch das Quarzfenster, sowie durch die Hochdruckatmosphäre entsprechend früherer Eichversuche berücksichtigt wurde.

Eine detaillierte Beschreibung derartiger Hochtemperatur-Hochdruckautoklaven wurde bereits ausführlich gegeben¹⁶. Zur sicheren Gleichgewichtseinstellung reichte eine Nitridierungsdauer von 150 h. Die Herstellung der Proben im stickstoffärmeren Bereich erfolgte durch Vermischen der stickstoffreichen Proben mit entsprechender Ausgangslegierung, anschließendem Einschmelzen des Gemisches im Vakuum in Quarzröhrchen und nachfolgender Temperung bei 1100 °C (250 h).

Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der in den Nitridierungsprodukten auftretenden Phasen erfolgte mit Hilfe von Pulver-Aufnahmen.

Chemische Analysen

Die Proben wurden auf Vanadin-, Molybdän- und Stickstoffgehalt untersucht. Die Metallanteile der Legierungen wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Zur Analyse der Proben auf ihren Stickstoffgehalt wurde das Analysengerät Exhalograph der Firma Balzers (Liechtenstein) verwendet. Die Analyse erfolgte nach der Methode von *Paesold* u. a.¹⁵.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 1, Abb. 1 und Abb. 2 zusammengefaßt. Bei einem Stickstoffdruck von 1 bar zeigt sich nur eine geringe Austauschbarkeit der Vanadinatome gegen Molybdänatome von etwa 10% in der Phase MN_{1-x} . Erhöhter Stickstoffdruck von 30 bar führt zu einer lückenlosen Mischbarkeit von VN_{1-x} mit Mo_2N . Etwa 10% der Vanadinatome können in der Phase M_2N gegen Molybdänatome ausgetauscht werden.

Analysenergebnisse und Phasen im System V—Mo—N bei 1100 °C

Zusammensetzung (At %)			Stickstoff- druck (bar) T = in Quarz- röhrchen im Vakuum getempert	Phasen M = V, Mo L = V, Mo- Legierung	Gitter- parameter (nm)
V	Mo	N			
44,33	20,87	34,80	1	MN _{1-x} L	a = 0,4112 a = 0,3144
46,25	15,98	37,77	1	MN _{1-x} L	a = 0,4118 a = 0,3144
46,88	4,68	48,44	1	MN _{1-x}	a = 0,4133
51,56	8,51	39,93	1	MN _{1-x} L	a = 0,4105 a = 0,3142
47,50	16,37	36,13	1	MN _{1-x} L	a = 0,4100 a = 0,3142
65,63	5,93	28,44	1, T	M ₂ N L	a = 0,4908 c = 0,4564 a = 0,3106
72,60	7,35	20,05	1, T	M ₂ N L	a = 0,4905 c = 0,4560 a = 0,3052
4,59	67,13	28,28	30	MN _{1-x}	a = 0,4139
15,94	48,12	35,94	30	MN _{1-x}	a = 0,4140
38,44	15,93	45,63	30	MN _{1-x}	a = 0,4140
48,13	2,04	49,83	30	MN _{1-x}	a = 0,4139
9,27	64,99	25,74	30, T	MN _{1-x} L	a = 0,4133 a = 0,3144
53,00	6,94	40,06	30, T	MN _{1-x} L	a = 0,4073 —
3,75	58,75	37,50	300	MN _{1-x}	a = 0,4180
42,19	13,29	44,52	300	MN _{1-x}	a = 0,4136
45,64	4,62	49,74	300	MN _{1-x}	a = 0,4135
4,33	63,36	32,31	300, T	MN _{1-x}	a = 0,4150
4,75	69,53	25,72	300, T	MN _{1-x} L	a = 0,4136 a = 0,3145
43,21	13,62	43,17	300, T	MN _{1-x}	a = 0,4131
46,33	14,60	39,07	300, T	MN _{1-x} L	a = 0,4089 a = 0,3143
66,25	5,00	28,75	300, T	M ₂ N L	a = 0,4906 c = 0,4563 a = 0,3083
73,12	7,41	19,47	300, T	M ₂ N L	a = 0,4905 c = 0,4561 a = 0,3052

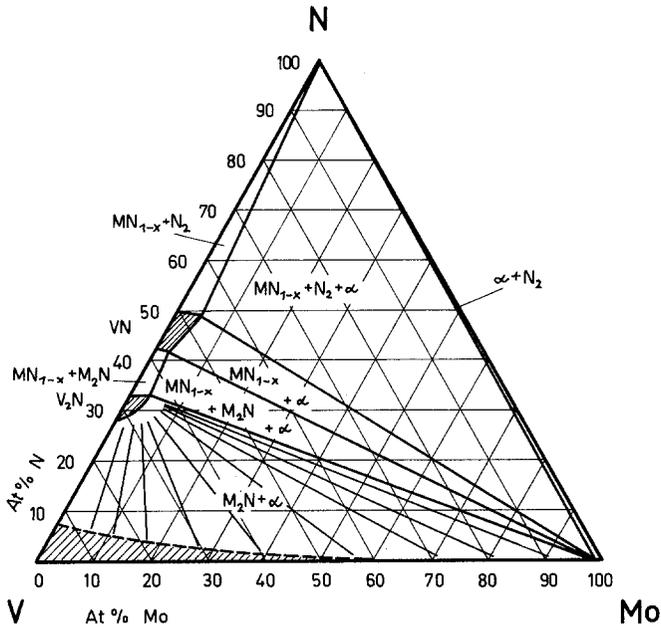


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems V—Mo—N bei 1100°C und Stickstoffdrücken ≤ 1 bar (---- nicht untersucht)

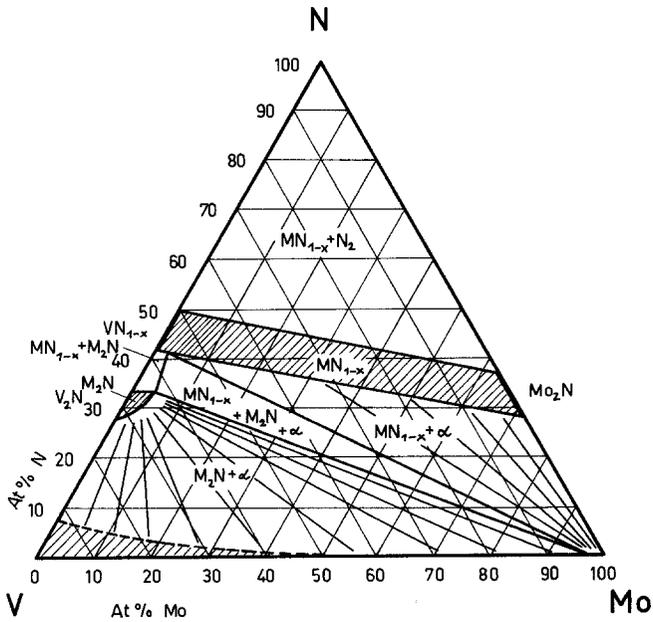


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems V—Mo—N bei 1100°C und Stickstoffdrücken ≤ 300 bar (---- nicht untersucht)

In Übereinstimmung mit bereits gefundenen Hinweisen^{2, 13, 16} zeigt sich auch hier wieder deutlich an der molybdänreichen Seite der Phase $(V, Mo)N_{1-x}$ die Tendenz zur Stickstoffaufnahme über die Zusammensetzung $(V, Mo)_2N$ hinaus, was extrapoliert zur binären Verbindung Mo_2N_{1+x} bzw. MoN_{1-x} , kubisch flächenzentriert, führen müßte. Bereits *Ettmayer*¹³ beschrieb ein $Mo_2N_{1,05}$ mit einer Gitterkonstante $a = 0,4160$ nm; die Verbindung stellte er durch Nitridierung von Molybdänpulver mit molekularem Stickstoff unter 300 bar Stickstoffdruck her. *Troitskaja* u. a. erhielten ein Nitrid $Mo_2N_{1,22}$ mit $a = 0,4165$ nm durch Nitridierung eines dünnen Molybdänfilmes mit Ammoniak.

Die geringe Substituierbarkeit von Molybdännitrid in V_2N ist analog zu ähnlich gebauten Systemen mit einer sehr stabilen Monokarbid(-nitrid)phase. So wird beispielsweise im System Nb—Mo—C (Lit.⁵) ebenfalls eine nur geringe Löslichkeit von Molybdänkarbid in Nb_2C beobachtet.

Dank

Herrn Prof. Dr. *P. Ettmayer* danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und die vielen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. *B. Lux* danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Herrn *D. Paesold* sowie der Firma Balzers, Liechtenstein, danke ich für die große Hilfe bei den Analysen der Proben.

Literatur

- ¹ *P. Ettmayer, G. Banik, A. Vendl* und *R. Kieffer*, in Vorbereitung.
- ² *P. Ettmayer, A. Vendl* und *R. Kieffer*, in Vorbereitung.
- ³ *G. Hörz*, *J. Less-Common Metals* **35**, 207 (1974).
- ⁴ *G. Brauer* und *W. D. Schnell*, *J. Less-Common Metals* **6**, 326 (1964).
- ⁵ *E. Rudy*, Compendium of Phase Diagram Data US Air Force System Command, Wright Patterson Air Force Mater Lab. Tech. Rep., AFML-TR-65-2, Part V, Ohio, 1969.
- ⁶ *H. Hahn*, *Z. anorg. Chem.* **258**, 58 (1949).
- ⁷ *W. Rostoker* und *A. Yamamoto*, *Trans. Amer. Soc. Met.* **42**, 520 (1954).
- ⁸ *W. B. Pearson*, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, S. 1437. Pergamon Press, 1967.
- ⁹ *N. Schönberg*, *Acta Chem. Scand.* **8**, 204 (1954).
- ¹⁰ *H. Jehn* und *P. Ettmayer*, *J. Less-Common Metals* **58**, 85 (1978).
- ¹¹ *N. V. Troitskaja* und *Z. G. Pinsker*, *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 34 (1961).
- ¹² *J. H. Evans* und *K. H. Jack*, *Acta Crystallogr.* **10**, 833 (1957).
- ¹³ *P. Ettmayer*, *Mh. Chem.* **101**, 127 (1970).
- ¹⁴ *P. Ettmayer, H. Priemer* und *R. Kieffer*, *Metall* **23**, 307 (1969).
- ¹⁵ *G. Paesold, K. Müller* und *R. Kieffer*, *Z. anal. Chem.* **232**, 531 (1967).
- ¹⁶ *N. V. Troitskaja* und *Z. G. Pinsker*, *Kristallografija, SSSR* **4**, 38 (1959); *Sov. Phys. Crystallogr.* **4**, 33 (1959).