

Beitrag zur Kenntnis des Systems Chrom—Mangan—Stickstoff

Peter Ettmayer*, Alfred Vendl, Erich Horvath¹ und Richard Kieffer*

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

(Eingegangen 3. Dezember 1977. Angenommen 20. Dezember 1977)

About the System Chromium—Manganese—Nitrogen

The system Cr—Mn—N has been investigated by X-ray technique in three isothermal sections at 800, 1,000 and 1,200 °C and at nitrogen pressures ranging from 1 to 800 atm. The binary compounds Cr₃N and Mn₂N form a complete series of solid solutions. The mononitride phase field extends from CrN to (Cr_{0.21}Mn_{0.79})N_{0.80} at 1,000 °C and 800 atm N₂, whereas at normal pressure only a small portion of chromium atoms in CrN can be substituted by manganese atoms.

Einleitung

Die Nachbarelemente im Periodensystem Chrom und Mangan ähneln einander in ihrem Verhalten gegenüber Stickstoff. Beide Metalle bilden Nitride mit ausschließlich oktaedrischen Bauelementen, wenn auch die Nitride des Mangans etwas weniger stabil sind als die Nitride des Chroms. Bisher sind über das System Chrom—Mangan—Stickstoff keine systematischen Arbeiten bekanntgeworden; es sind nur Teilgebiete dieses Systems, wie etwa die Untersuchung der Löslichkeit von Chrom in Mn₃N durch Juza et al.², bekanntgeworden.

Die Randsysteme

Das System Chrom—Mangan

Das Randsystem Chrom—Mangan ist bereits ausführlich beschrieben³. Chrom und Mangan bilden bei 76—85 Atom % Mn eine σ -Phase (CrMn₃).

Mangan tritt in mehreren Modifikationen auf: unter 725 °C als kubisches α -Mangan (58-atomige Elementarzelle), von 725 °C bis 1095 °C β -Mangan (20-atomige Elementarzelle), von 1095 °C bis 1134 °C als kubisch flächenzentriertes γ -Mangan, von 1134 °C bis 1245 °C als

kubisch raumzentriertes δ -Mangan. Mangan ist in Chrom beträchtlich löslich, der Bereich der festen Lösung erstreckt sich bei 1000 °C bis zu 70 At % Mn. Chrom ist in den Mn-Modifikationen etwas löslich, in der Größenordnung von 10 At %. Nach eigenen Untersuchungen⁴ ist allerdings der Existenzbereich der festen Lösung von Cr in γ -Mn wesentlich kleiner als bei Hansen³ angegeben.

Das System Chrom—Stickstoff

Im System Chrom—Stickstoff werden zwei Verbindungen beobachtet: Cr_2N und CrN .

CrN kristallisiert im Kochsalztyp mit $a = 4,14 \text{ \AA}$, es besitzt einen nur schmalen Existenzbereich. Schon bei 1080 °C spaltet CrN unter Atmosphärendruck Stickstoff ab und geht in Cr_2N über⁵.

Cr_2N kristallisiert im ϵ - Fe_2N -Typ. Diese Phase 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 Mills⁶ bei 950 °C bei 29,3 At % Stickstoff, bei 1000 °C bei 28,8 At % N, nach Schwerdtfeger⁵ bei 1100 °C bei 27 At % N und bei 1200 °C bei 26,3 At % N.

Die Löslichkeit von Stickstoff in Chrom ist gering. Sie beträgt bei 1100 °C 0,04 Gew % Stickstoff⁵.

Die Gitterparameter der hexagonalen $\text{Cr}_2\text{N}_{1-x}$ -Phase ändern sich mit dem Stickstoffgehalt von $a = 4,7505 \text{ \AA}$, $c = 4,4296 \text{ \AA}$, $c/a = 0,9324$ bei 27,3 At % N bis zu $a = 4,8074 \text{ \AA}$, $c = 4,4809 \text{ \AA}$, $c/a = 0,9321$ bei 32,8 At % N⁵.

Das System Mangan—Stickstoff

Im System Mn—N werden 4 Nitridphasen beobachtet: Mn_4N mit Fe_4N -Struktur (kubisch flächenzentriert mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome) und einer Gitterkonstanten $a = 3,852$ — $3,868 \text{ \AA}$ soll nach Juza et al.⁷ oberhalb 400 °C einen beträchtlichen Homogenitätsbereich aufweisen. $\text{Mn}_2\text{N}_{1-x}$, im Phasendiagramm als ζ -Phase bezeichnet, weist hexagonal dicht gepackte Manganatome und angeblich ungeordnete Verteilung der Stickstoffatome entsprechend dem L'_3 -Typ auf. Diese Phase hat einen beträchtlichen Homogenitätsbereich, der von 24,4 At % N bis zu 34,7 At % N reicht, wobei sich die Gitterabmessungen von $a = 2,763 \text{ \AA}$, $c = 4,519 \text{ \AA}$ bis $a = 2,830 \text{ \AA}$, $c = 4,588 \text{ \AA}$ ändern. Die η -Phase Mn_3N_2 ist tetragonal flächenzentriert, $a = 4,202 \text{ \AA}$, $c = 4,039 \text{ \AA}$, $c/a = 0,961$ bei 37,8 At % N und $a = 4,215 \text{ \AA}$, $c = 4,137 \text{ \AA}$, $c/a = 0,981$ bei 38,8 At % N. Diese Phase, wie auch die stickstoffreichere ϑ -Phase, die von Lihl et al.⁸ aufgefunden wurde, weisen nach K. H.

Jack⁹ eine Überstruktur mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome auf. Die Strukturen von η - und ϑ -Phase sind einander nahe verwandt, wie aus Abb. 1 ersichtlich. Das von Lihl et al.⁸ auf Grund von Nitridierungsversuchen mit Ammoniak entworfene Teildiagramm Mn—N ist im Sinne des von Juza et al.⁷ stammenden Diagramms insoferne zu korrigieren, daß die Phasen $\zeta\text{-Mn}_2\text{N}_{1-x}$, $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ und $\vartheta\text{-Mn}_6\text{N}_5$ auch bei höheren Temperaturen existieren, wenn ausreichender Stickstoffdruck über dem Nitrid aufrechterhalten wird.

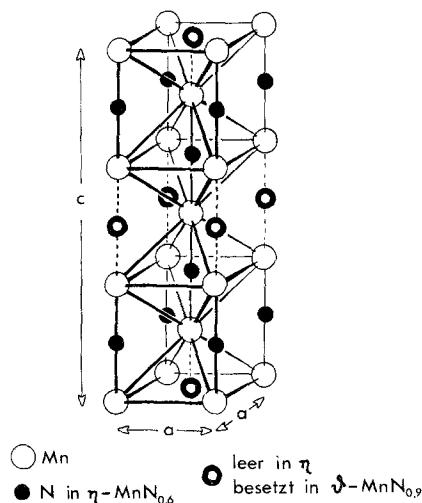


Abb. 1. Strukturen der Verbindungen $\eta\text{-MnN}_{0,6}$ und $\vartheta\text{-MnN}_{0,9}$ nach ⁹

Der von Hansen³ ausgearbeitete Vorschlag für das Zustandsdiagramm Mn—N hat in der Zwischenzeit mehrere Überarbeitungen erfahren. Juza et al.⁷ untersuchten die Phasengrenzen im Bereich bis 25 At % N und konnten neue Ergebnisse über die Phasengleichgewichte oberhalb 700 °C erarbeiten. Nach diesen Autoren hat die ϵ -Phase (Mn_4N) bei Temperaturen oberhalb 400 °C einen beträchtlichen Homogenitätsbereich, weiters wird eine nicht ferromagnetische ϵ' -Phase beobachtet (Lösung von N_2 in $\gamma\text{-Mn}$) und eine tetragonale flächenzentrierte δ -Phase.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien

Chrom: Elektrolytchrom der Firma Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg, Analyse: 0,08 Gew % O_2 , < 0,01 Gew % N_2 , < 0,02 Gew % H_2 .

Mangan: Elektrolytmangan EMCOR der Firma Johnson & Co., Stockholm, Analyse: 0,2 Gew % O₂, < 0,01 Gew % N₂, < 0,03 Gew % H₂.

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

Chrom- und Mangan-Pulver wurden eingewogen, gründlich gemischt und schließlich in Aluminiumoxidtiegeln unter Argon bei 1250 bis 1400 °C vier bis sechs Stunden homogen geglüht.

Die manganreichen Legierungen gaben geschmolzene, die chromreichen gesinterte Reguli. Die Gewichtsabnahme durch Sublimation war vernachlässigbar klein.

Die erhaltenen Reguli wurden durch Schleifen von oberflächlichen Verunreinigungen befreit und im Hartmetallmörser zu Pulver zerschlagen. Die Legierungen wurden auf Sauerstoff und Stickstoff, im Gerät zur Heißextraktionsanalyse, Exhalograph der Firma Balzer, Liechtenstein, untersucht.

Der Verunreinigungsspegel hinsichtlich Sauerstoff lag bei allen Legierungen nur wenig über dem der Ausgangsstoffe.

Geräte

Zur Nitridierung bei höherem Stickstoffdruck standen Hochtemperaturautoklaven zur Verfügung, deren Konstruktion bereits eingehend beschrieben worden ist¹⁰.

Als Heizelement diente jeweils ein Graphitrohr, das durch direkten Stromdurchgang erhitzt wurde.

Durch Beschlagen des Quarzfensters bei langen Reaktionszeiten wird die pyrometrische Messung zu ungenau. Mit Hilfe einer druckfesten Thermoelementdurchführung (Platin/Platin-Rhodium) durch den Deckel des Autoklaven konnte eine genaue Temperaturmessung und -regelung erfolgen. Bei Verwendung des Hochdruckautoklaven war eine direkte Messung der Temperatur nicht möglich. Die Temperaturreichung erfolgte mit Hilfe einer Reihe von Eichlegierungen mit bekannten Schmelzpunkten.

Herstellung der Proben

Die erschmolzenen Chrom-Manganlegierungen sowie reines Chrom und Mangan wurden bei 800, 1000 und 1200 °C bei 30 atm Stickstoff bzw. 600—800 atm nitriert.

Um die Reaktionszeiten zur Erreichung des Gleichgewichtes zu ermitteln, wurden mit der Legierung 60 At % Chrom/40 At % Mangan Vorversuche angestellt.

Als ausreichende Versuchszeiten ergaben sich für 800 °C eine Reaktionszeit von 24 Stunden, für 1000 bzw. 1200 °C eine solche von 20 bzw. 12 Stunden.

Reines Chrom kann selbst bei Reaktionszeiten von 40 oder 60 Stunden und Temperaturen von 1000 oder 800 °C nicht ausreichend homogen nitriert werden, da die an der Oberfläche sich bildende Chromnitritidschichte diffusionshemmend wirkt.

Nach Beendigung der Nitridierung und Abschalten des Heizstromes sank die Temperatur der Probe innerhalb von fünf Minuten auf Zimmertemperatur, wobei der Temperaturbereich von der Versuchstemperatur bis etwa 400 °C innerhalb von ein bis zwei Minuten durchschritten wurde. Diese Abkühlgeschwindigkeit war ausreichend, um das Hochtemperaturgleichgewicht der bei 800 und 1000 °C hergestellten Nitride einzufrieren. Bei einer Versuchstemperatur von 1200 °C reichte die Abkühlgeschwindigkeit offenbar nicht aus, und bei manganreichen Nitriden trat eine Verschiebung des

Gleichgewichts während des Abkühlens auf. Durch Temperiern dieser Proben in Quarzröhren und Abschrecken in Wasser konnte das Gleichgewicht eingefroren werden.

Um die Phasengleichgewichte im metallreichen Teil des Systems zu untersuchen, wurden Nitride mit einem Stickstoffgehalt von 5 bis 20 At% hergestellt, indem einige bei 30 atm Stickstoff nitrierte Proben mit bekanntem Stickstoffgehalt mit den ihnen entsprechenden Ausgangslegierungen so gemischt wurden, daß die Mischung den gewünschten Stickstoffgehalt aufwies. Diese Mischungen wurden in evakuierte Quarzröhren eingeschmolzen und getempert. (Bei 800 °C 160 Stdn., bei 1000 bzw. 1200 °C 90 bzw. 40 Stdn.)

Für die Versuche bei 1200 °C wurden die Nitridmischungen zunächst in kleine Aluminiumoxidiegel gefüllt und diese dann wie oben in Quarzröhren eingeschmolzen. Das war notwendig, um eine bei 1200 °C eintretende Reaktion der Nitridmischungen mit Quarzglas zu vermeiden.

Röntgenographische Untersuchungen

Von allen erhaltenen Nitriden wurden *Debye—Scherrer*-Aufnahmen nach der asymmetrischen Methode nach *Straumanis* gemacht (Cr-K α -Strahlung).

Analysen

Sämtliche Nitride wurden im Gerät zur Heißextraktionsanalyse Exhalograph der Firma Balzers auf Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff analysiert. Als Analysenmethode wurde die Methode nach *Paesold, Müller und Kieffer*¹¹ zur Heißextraktionsanalyse pulverförmiger Stoffe verwendet. Kohlenstoffanalysen wurden relativkonduktometrisch in einem Gerät der Fa. Wösthoff, Bochum, durchgeführt.

Ergebnisse

Phasengleichgewichte bei 800 °C

Das in Abb. 2 skizzierte Teildiagramm Cr—Mn—N für Stickstoffdrücke < 1 atm bzw. < 30 atm läßt erkennen, daß die Phasen Cr₂N_{1-x} und Mn₂N_{1-x} lückenlos ineinander mischbar sind. Die Phasenbegrenzung dieser Phase (Cr, Mn)₂N zur Stickstoffecke hin ist vom Stickstoffdruck abhängig. Die Phase CrN ist in der Lage, etwas Mangannitrid zu lösen, wobei der Gitterparameter nicht meßbar geändert wird. Die Phasengleichgewichte in der Mangancke wurden nicht näher untersucht, doch ist nach unseren Untersuchungen die Austauschbarkeit der Manganatome gegen Chromatome in Mn₄N wesentlich geringer als in² angegeben.

Die Phase (Cr, Mn)₂N_{1-x} wird bei hohen Mn-Gehalten noch bei überraschend niedrigem Stickstoffgehalt (\approx 11 At% N) beobachtet. Offenbar wird die hexagonal dichte Packung der (Cr, Mn)₂N_{1-x}-Phase gegenüber der kfz-Struktur der (Mn, Cr)₄N-Phase und der Struktur der σ -Phase (Mn, Cr) durch geringe Stickstoffmengen stabilisiert.

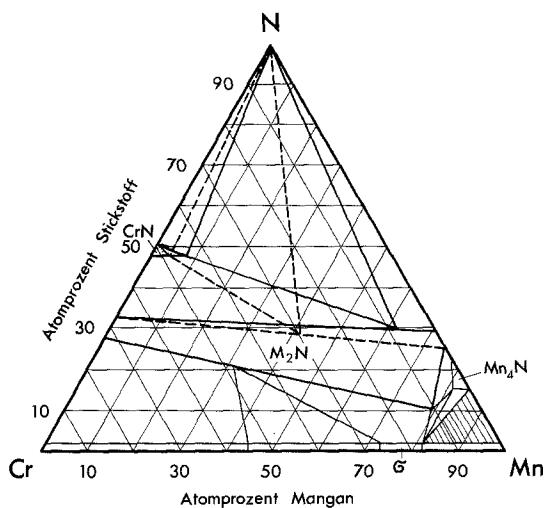


Abb. 2: Phasendiagramm Cr—Mn—N bei 800 °C im Druckbereich $p \leq 30$ atm
Stickstoff; Kennzeichnung: — Phasengrenze, - - - Phasengrenze Normaldruck,
— Phasengrenze nicht bestimmt, ////////////// nicht untersucht

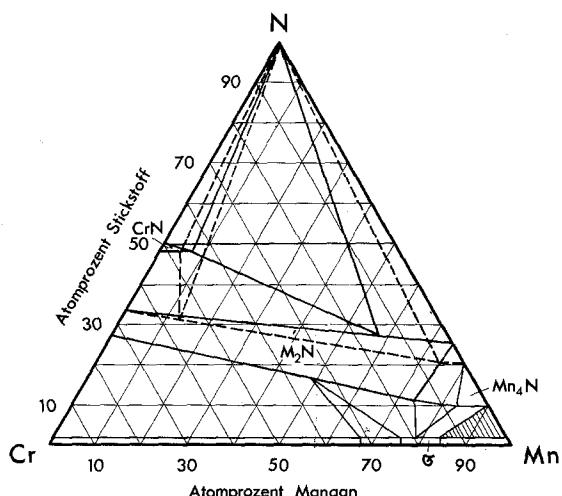


Abb. 3. Phasendiagramm Cr—Mn—N bei 1000 °C im Druckbereich $p \leq 30$ atm
Stickstoff; Kennzeichnung wie Abb. 2

Phasengleichgewichte bei 1000 °C

Auch bei 1000 °C wird eine durchgehende Mischbarkeit der Phasen $\text{Cr}_2\text{N}_{1-x}$ und $\text{Mn}_2\text{N}_{1-x}$ beobachtet, wobei allerdings bereits 30 atm N_2 notwendig sind, um die binäre Phase $\text{Mn}_2\text{N}_{1-x}$ mit 25 At% N zu erhalten (Abb. 3). Die Phasengrenzlinie der $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{N}_{1-x}$ -Phase zur Stickstoffecke ist wieder vom Stickstoffdruck abhängig. Ebenso wie bei 800 °C wird eine geringfügige Austauschbarkeit von Chromatomen gegen Mn-Atome in CrN beobachtet. Das Ausmaß der Ersetzbarkeit ist vom Stickstoffdruck abhängig.

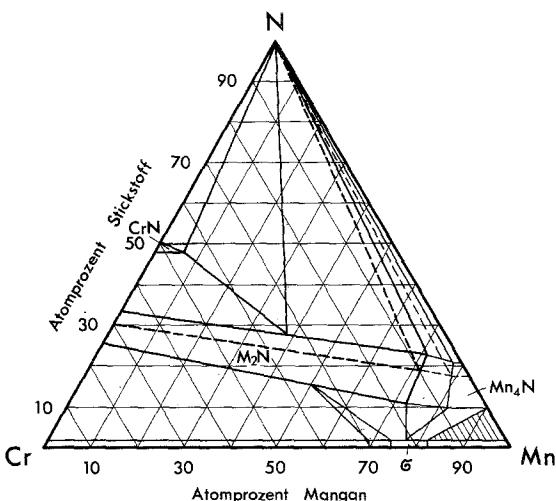


Abb. 4. Phasendiagramm Cr—Mn—N bei 1200 °C im Druckbereich $p \leq 30 \text{ atm}$ Stickstoff; Kennzeichnung wie Abb. 2

Phasengleichgewichte bei 1200 °C

Bei 1200 °C reicht ein Stickstoffdruck von 1 atm nicht mehr aus, um die Phasen CrN und $\text{Mn}_2\text{N}_{1-x}$ zu erhalten (Abb. 4); selbst 30 atm N_2 sind nicht mehr ausreichend. Demgemäß kann unter den experimentellen Bedingungen keine durchgehende Mischung der binären Phasen $\text{Cr}_2\text{N}_{1-x}$ und $\text{Mn}_2\text{N}_{1-x}$ beobachtet werden.

Hochdruckversuche

Die hohen Stickstoff-Gleichgewichtsdrücke der Nitridphasen im System Cr—Mn—N ließen es wünschenswert erscheinen, die Phasengleichgewichte auch unter hohem Stickstoffdruck zu untersuchen. Die bereits bei 30 atm N_2 sich andeutende Löslichkeit eines im binären

Tabelle 1. *Analysenergebnisse und Phasen der Hochdruckversuche*

Cr	Zusammensetzung [At %]		Versuchs- bedingungen t [°C] p [atm] N_2	Phasen	Gitterparameter, Å	
	Mn	N			a	a/c
12,3	49,4	38,3	$t = 1000$	MN (<i>st</i>)	4,145	—
			$p = 300$	M_2N (<i>s</i>)	n. b.	
6,4	57,8	35,8	$t = 1000$	M_3N_2 (<i>st</i>)	4,189	0,953
			$p = 300$	M_2N (<i>m</i>)	2,806	n. b.
0	71,9	28,1	$t = 1000$	M_2N (<i>st</i>)	2,802	n. b.
			$p = 300$			
12,1	44,9	42,9	$t = 900$	MN (<i>st</i>)	4,141	—
			$p = 600$			
13,4	49,9	36,7	$t = 1100$	MN (<i>st</i>)	4,112	—
			$p = 600$			
12,8	47,3	39,9	$t = 1000$	MN (<i>st</i>)	4,133	—
			$p = 800$			

System Mn—N nicht beobachteten hypothetischen MnN_{1-x} mit *B1*-Struktur in CrN sollte bei höheren Drücken verstärkt auftreten. In der Tat konnten bereits bei 300 atm und 1000 °C bis zu 60% der Chromatomē in CrN durch Mn ersetzt werden, wobei jedoch das kfz-Gitter der $(Cr, Mn)N_{1-x}$ -Phase erhalten bleibt. Mit fortschreitendem Austausch von Cr-Atomen gegen Mn-Atome nimmt die Phasenbreite bei dieser Phase in bezug auf den Stickstoffgehalt anscheinend zu, der Gitterparameter von $(Cr, Mn)N_{1-x}$ ist deutlich vom Stickstoffgehalt abhängig. Bei 800 atm können einphasige Produkte mit *B1*-Struktur erhalten werden, in denen bereits bis 80% der Chromatome durch Mn-Atome ersetzt sind. Diese Phase weist allerdings nur mehr einen Stickstoffgehalt von etwa 40—43 At% N auf (Tab. 1).

Die Existenz einer ausgedehnten Mischbarkeit von CrN mit „ MnN_{1-x} “ ist in Zusammenhang mit den Phasen $\eta\text{-}MnN_{0,6}$ und $\vartheta\text{-}MnN_{0,9}$ interessant. Die letzteren Phasen stellen Ordnungsphasen dar, die sich vom *B1*-Typ ableiten und in denen durch die Ordnung im Stickstoff-Teilgitter eine Symmetrieverminderung bzw. eine Verzerrung des Metall-Wirtgitters erzwungen wird. Ähnliche Ordnungsphasen werden bei den Subcarbiden und Subnitriden der Übergangsmetalle häufig beobachtet. Besonders auffällig ist dieser Übergang bei der Verbindung Mo_2N , bei der eine tetragonale Tieftemperaturphase $\beta\text{-}Mo_2N$ mit geordneter Verteilung der N-Atome und eine kubische Hochtemperaturphase mit statistischer Verteilung bekannt ist¹². Es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß die Phasen $\eta\text{-}MnN_{0,6}$ bzw. $\vartheta\text{-}MnN_{0,9}$ bei hohen Temperaturen in eine gemeinsame MnN_{1-x} -Phase mit *B1*-Struktur mit ungeordnetem N-

Teilgitter übergehen, die natürlich mit CrN lückenlos mischbar ist. Es ist allerdings bisher nicht gelungen, diese Phase durch Abschrecken — wegen der notwendigen hohen Drücke — zu stabilisieren.

Gitterabmessungen der Phase $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{N}_{1-z}$

Die binären Randverbindungen $\text{Cr}_2\text{N}_{1-z}$ und $\text{Mn}_2\text{N}_{1-z}$ sind miteinander lückenlos mischbar. $\text{Cr}_2\text{N}_{1-z}$ kristallisiert im $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Typ mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome auf die Oktaederlücken des Wirtgitters. Für $\text{Mn}_2\text{N}_{1-z}$ wird allgemein die hexagonale Unterzelle des L'_3 -Typs angegeben, obwohl Hinweise bestehen, daß auch im Falle von $\text{Mn}_2\text{N}_{1-z}$ eine geordnete Verteilung der Stickstoffatome auf die Zwischengitterplätze existiert⁸. Aus einer Vielzahl von Messungen der Gitterparameter innerhalb des Phasenfeldes $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}_{1-z}$ kann erkannt werden, daß die a -Achse der hexagonalen Unterzelle mit wachsendem x zunimmt und sich mit der Zahl der unbesetzten Zwischengitterplätze z vermindert. Für Zusammensetzungen innerhalb des Phasenfeldes gilt demgemäß die Formel (1)

$$a = 2,778 + 0,044x - (0,194 + 0,104x)z \quad (1)$$

für die Abmessung in Å der a -Achse der hexagonalen Unterzelle.

Das Achsenverhältnis c/a ändert sich nur wenig mit der Zusammensetzung und folgt der Formel (2)

$$c/a = 1,615 - 0,005x + 0,060xz \quad (2)$$

Literatur

- ¹ Auszug aus der Diplomarbeit *E. Horvath*, Technische Universität Wien, 1968.
- ² *R. Juza, K. Deneke und H. Puff*, Z. Elektrochemie **63**, 551 (1959).
- ³ *H. Hansen und K. Anderko*, Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill, 1958.
- ⁴ *E. Lugscheider und P. Ettmayer*, Mh. Chem. **102**, 1234 (1971).
- ⁵ *K. Schwerdtfeger*, Trans. Aime **239**, 1432 (1967).
- ⁶ *T. Mills*, J. Less-Common Met. **22**, 373 (1970).
- ⁷ *R. Juza, H. Puff und F. Wagenknecht*, Z. Elektrochemie **61**, 804 (1957).
- ⁸ *F. Lihl, P. Ettmayer und A. Kutzelnigg*, Z. Metallkunde **53**, 715 (1962).
- ⁹ *K. H. Jack*, persönliche Mitteilung.
- ¹⁰ *P. Ettmayer, H. Priemer und R. Kieffer*, Metall **23**, 307 (1969).
- ¹¹ *G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer*, Z. Anal. Chemie **232**, 31 (1967).
- ¹² *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **101**, 127 (1970).