

## Zum Aufbau der Systeme V—(Fe, Co, Ni)—N

Von

**M. F. El-Shahat\* und H. Holleck**

Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum  
Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1977)

### *The Constitution of the Systems V—(Fe, Co, Ni)—N*

The constitution of the ternary systems V—Fe—N, V—Co—N, and V—Ni—N has been investigated by X-ray-methods, metallographically and partly by microprobe analysis. Isothermal sections are presented for 1100 °C and 1200 °C respectively. Ternary complex nitrides have been observed in the systems V—Co—N and V—Ni—N. The compounds with formula  $V_4Co_2N$  ( $a = 10.88-10.83 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) and  $V_4Ni_2N$  ( $a = 10.88-10.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) crystallize with the partly filled  $Ti_2Ni$ -structure.

Carbide und Nitride der hochschmelzenden Übergangsmetalle finden in Verbindung mit den Eisenmetallen als Binder für verschleißfeste Hartmetalle Verwendung. Reaktionen zwischen den Hartstoffphasen und dem Bindermetall beeinflussen die Eigenschaften meist in negativer Weise (vgl. <sup>1</sup>). Die Phasenbeziehungen in den betreffenden Systemen geben Auskunft über das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit von Parametern wie Stöchiometrie, Temperatur und Art des Bindermetalls. Auf der metallreichen Seite der Nitridsysteme von Übergangsmetallen treten häufig Komplexnitride mit einer  $Ti_2Ni$ -Wirtstruktur auf (vgl. z. B. <sup>2</sup>).

Zusammensetzung sowie Bildungsbedingungen sind in vielen Fällen nur unzureichend bekannt. Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Aufbau und zu den Eigenschaften ternärer Nitridsysteme wurde daher besonders der Frage der Stabilisierung von ternären Verbindungen durch Nichtmetalle Beachtung geschenkt. In der vorliegenden Arbeit werden die Gleichgewichte der Systeme V—Fe—N, V—Co—N und V—Ni—N beschrieben.

\* Jetzige Adresse: Ain Shams University, Chemistry Department, Kairo, Ägypten.

### Bisherige Arbeiten

#### *Vanadin—Stickstoff*

Zwei Vanadinnitride sind bekannt:  $V_{2-3}N$  (hexagonal dichte Metall-Packung) hat einem Homogenitätsbereich von  $VN_{0,37}$  bis  $VN_{0,43}$  bei  $1000^{\circ}C^3$  bzw. von  $VN_{0,35}$  bis  $VN_{0,49}$  bei  $1300$  bis  $1600^{\circ}C^4$ . Die Gitterparameter liegen zwischen  $a = 2,8368$  und  $2,8408 \text{ \AA}$  bzw.  $c = 4,5421$  und  $4,5501 \text{ \AA}^3$ .  $VN_{1-x}$  (kubisch flächenzentriert, NaCl-Typ) existiert bei Temperaturen zwischen  $1000$  und  $1600^{\circ}C$  in den Grenzen  $VN_{0,71}$  bis  $VN_{1,0}^{3,4}$ . Die Gitterparameter liegen zwischen  $4,0662 \text{ \AA}$  und  $4,1398 \text{ \AA}^4$ . Bei  $1200^{\circ}C$  löst das kubisch raumzentrierte Vanadin etwa  $10 \text{ At\%}$  Stickstoff<sup>5</sup>. Bei niedrigen Temperaturen treten innerhalb dieses Bereiches interstitiell geordnete (metastabile) Nitridphasen ( $V_9N$ ,  $V_{16}N$ ) auf<sup>6,7</sup>.

#### *Vanadin—(Eisen, —Kobalt, —Nickel)*

Über diese Systeme liegen zahlreiche Arbeiten vor<sup>8-10</sup>. Alle diese Systeme besitzen bei Temperaturen oberhalb  $1100^{\circ}C$  ausgedehnte Mischkristallbereiche, vor allem auf der Fe-, Co- und Ni-reichen Seite. Das System Vanadin—Eisen ist oberhalb  $1400^{\circ}C$  vollständig mischbar. Bei  $1200^{\circ}C$  existiert eine kubisch raumzentrierte Mischphase (V, Fe), ausgehend von reinem Vanadin bis  $98 \text{ At\%}$  Fe. Unterhalb  $1200^{\circ}C$  tritt bei äquimolarer Zusammensetzung die  $\sigma$ -Phase VFe auf. Die experimentell bestimmten Phasengrenzen stimmen mit den auf Grund von thermodynamischen Messungen ermittelten gut überein<sup>11</sup>.

Im System Vanadin—Kobalt existieren bei  $1200^{\circ}C$  eine (V,Co)-Mischphase bis etwa  $12 \text{ At\%}$  Co, eine  $\sigma$ -Phase  $V_{1-x}Co_x$  in den Grenzen zwischen  $67 \text{ At\%}$  V und  $45 \text{ At\%}$  V, sowie eine  $\alpha$ -(Co,V)-Mischphase von etwa  $35 \text{ At\%}$  Co bis zum reinen Kobalt. Bei tieferen Temperaturen treten darüber hinaus die Verbindungen  $V_3Co$  ( $\beta$ -W-Struktur) und  $VC_{03}$  ( $PuAl_3$ -Typ) auf. Die Gitterparameter der Mischkristalle  $Co_{1-x}V_x$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurden von *Aoki* und *Yamamoto*<sup>12</sup> bestimmt.

Ein Vorschlag für das Phasendiagramm Vanadin—Nickel wurde von *Stevens* und *Carlson* gemacht<sup>13</sup>. Bei  $1100^{\circ}C$  löst Vanadin etwa  $15 \text{ At\%}$  Ni und Nickel etwa  $60 \text{ At\%}$  V. Als einzige intermetallische Phase tritt bei diesen Temperaturen die  $\sigma$ -Phase im Bereich zwischen etwa  $28 \text{ At\%}$  Ni und  $45 \text{ At\%}$  Ni auf. Bei diesen Temperaturen existieren darüber hinaus Verbindungen der Zusammensetzung  $VNi_3$  ( $TiAl_3$ -Typ),  $VNi_2$  (orthorhombisch,  $MoPt_2$ -Typ) und  $V_3Ni$  ( $\beta$ -W-Typ).

In den ternären Systemen V—Fe—N, V—Co—N, V—Ni—N wurden von uns Komplexnitride der Formel  $V_4M_2N$  ( $M = Co, Ni$ ) mit teilweise aufgefüllter  $Ti_2Ni$ -Struktur gefunden<sup>2</sup>. Über die Phasengleichgewichte sind bis auf Daten über die Stickstofflöslichkeit in (V,Fe)-Schmelzen<sup>14</sup> keine Arbeiten bekannt.

### Experimenteller Teil

Etwa 20 Proben je System wurden aus Pulvermischungen von VN (H. C. Starck, Berlin, 12,9% N<sub>2</sub>, 0,8% O<sub>2</sub>), V (Balzers, Liechtenstein, 99,9% V), Fe (Carbonyleisen, Fluka puriss. Pulv.), Co (Fa. Merck, Darmstadt) und Ni (Fluka, Puriss. Pulv.) kalt gepreßt und anschließend im Hochvak. ( $\approx 10^{-8}$  bar) bei  $1200$  bzw.  $1100^{\circ}C$  geglättet oder im Lichfbogen

unter  $N_2$  niedergeschmolzen und anschließend homogenisiert. Die Proben wurden dann röntgenographisch, metallographisch, chemisch analytisch und teilweise mit der Mikrosonde untersucht. Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmt.

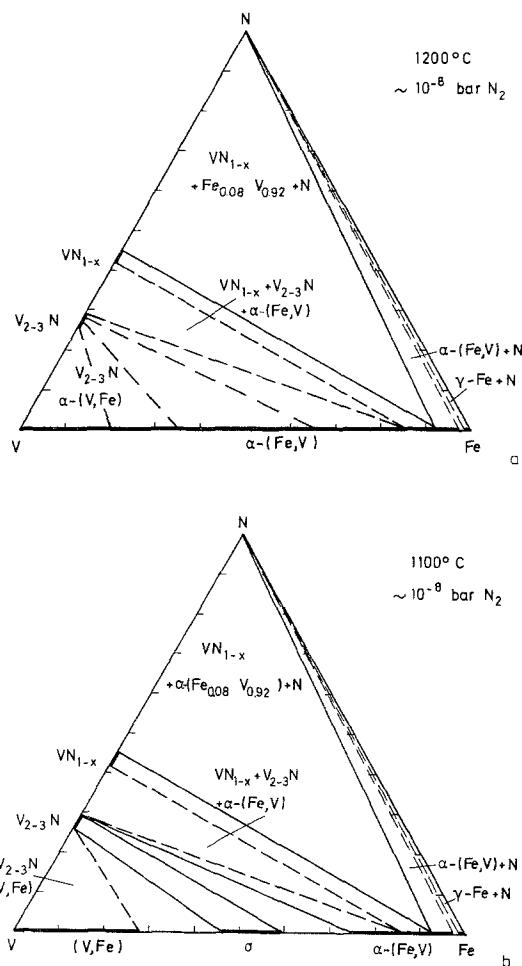


Abb. 1. Isotherme Schnitte bei 1200 (a) bzw. 1100 °C (b) und  $\approx 10^{-8}$  bar  $N_2$

### Ergebnisse

Die binären Systeme wurden im einzelnen nicht näher untersucht. Die hier erhaltenen Befunde werden daher zusammen mit den Ergebnissen der entsprechenden ternären Systeme diskutiert.

*Vanadin—Eisen—Stickstoff*

Abb. 1a und 1b zeigen die Phasenfeldaufteilung bei 1200 bzw. 1100 °C. Die nonvarianten Punkte der Dreiphasengleichgewichte  $VN_{1-x} + V_{2-3}N + \alpha\text{-}(Fe, V)$  bzw.  $VN + N + \alpha\text{-}(Fe, V)$  wurden mit Hilfe der Gitterparameter der  $\alpha$ -Phase unter Zugrundedelegung von deren Abhängigkeit in der Mischphase  $\alpha\text{-}(Fe_{1-x}V_x)$ , wie sie von *Hanneman*

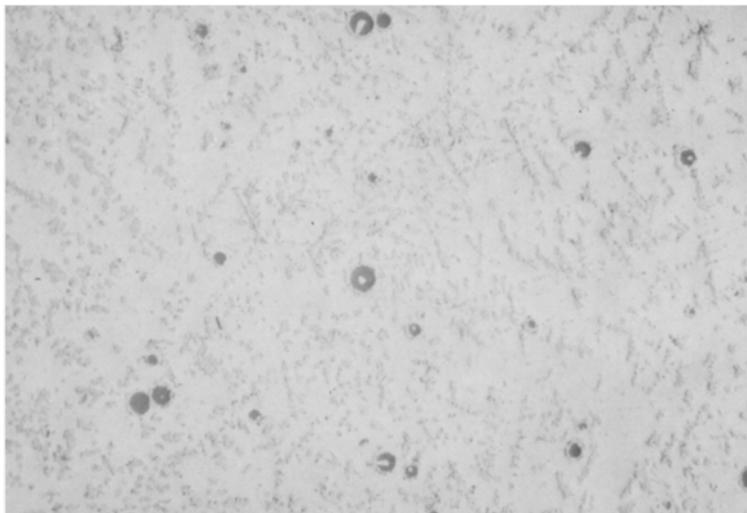


Abb. 2. Schliffbild einer Schmelzprobe aus dem System V—Fe—N. V/Fe/N 30/60/10 (Ausgangszus., At%), geätzt; Röntgenbefund:  $V_{2-3}N$  (Dendrite) + (Fe, V)

und *Mariano*<sup>15</sup> gefunden wurde, sowie unter Berücksichtigung der Stickstoffanalysen festgelegt. Die nonvarianten Punkte verschieben sich mit steigender Temperatur zu höheren Vanadingehalten, (dies wird deutlich in lichtbogengeschmolzenen Proben), bei gleicher Temperatur mit steigendem Stickstoffdruck zu höheren Eisengehalten. Es muß hier bemerkt werden, daß alle Proben einen relativ hohen Sauerstoffgehalt aufwiesen, der in der Regel bei 0,5 Gew% lag, was bei manchen vanadinreichen Proben etwa 10% des Nichtmetallgehaltes ausmachte. Abb. 2 zeigt ein typisches Schliffbild aus diesem ternären System mit dendritischen Ausscheidungen von  $V_{2-3}N$  aus der Schmelze neben der (Fe, V)-Mischphase und Oxidpartikeln. Die Temperatur für die Bildung der  $\sigma$ -Phase, die entsprechend Abb. 1a und 1b zwischen 1100 und 1200 °C liegen muß, wurde mit Hilfe der DTA

zu  $1135 \pm 20$  °C bestimmt. Der Schnitt VN—Fe stellt unter 1 bar  $N_2$  ein eutektisches System dar. Der eutektische Schmelzpunkt liegt bei  $1500 \pm 20$  °C.

### Vanadin—Kobalt—Stickstoff

Abb. 3 zeigt die Phasenfeldaufteilung dieses Systems bei 1200 °C und etwa  $10^{-8}$  bar Stickstoff. Das ternäre Nitrid  $V_4Co_2N$  kristallisiert kubisch mit einer Gitterkonstante von  $10,88 \pm 0,01$  Å auf der V-

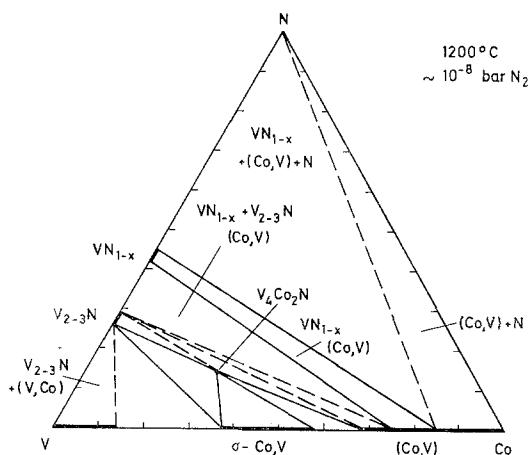


Abb. 3. Isothermer Schnitt bei 1200 °C und  $\approx 10^{-8}$  bar  $N_2$  im System Vanadin—Kobalt—Stickstoff

reichen Seite und  $10,83 \pm 0,01$  Å auf der Fe-reichen Seite. Linienlage und Intensitäten der Röntgenogramme lassen auf das Vorliegen einer teilweise aufgefüllten  $Ti_2Ni$ -Struktur schließen. Es besteht gute Übereinstimmung mit dem früher von Holleck und Thümmler<sup>2</sup> bestimmten Wert von 10,85 Å. Diese Phase bildet sich offensichtlich peritektisch — in lichtbogengeschmolzenen Proben war die Verbindung nicht nachzuweisen — nach dem Glühen bei 1200 °C, wie Abb. 4a verdeutlicht. Sie löst wahrscheinlich keinen Sauerstoff, wie das Schliffbild (Abb. 4b) einer homogenisierten Schmelzprobe zeigt. Nach dem Gefügebild enthält die Probe neben  $V_4Co_2N$  Oxidausscheidungen. Der Gesamtstoffgehalt dieser Probe lag bei 0,60 Gew% O bei einem Stickstoffgehalt von 3,45 Gew% N entsprechend etwa der stöchiometrischen Zusammensetzung des  $\eta$ -Nitrids. Der nonvariante Punkt des 3-Phasenfeldes  $VN + (Co, V) + N$  konnte nicht genau fixiert werden, da die Gitterparameter der binären (Co, V)-Phase nicht genügend bekannt waren

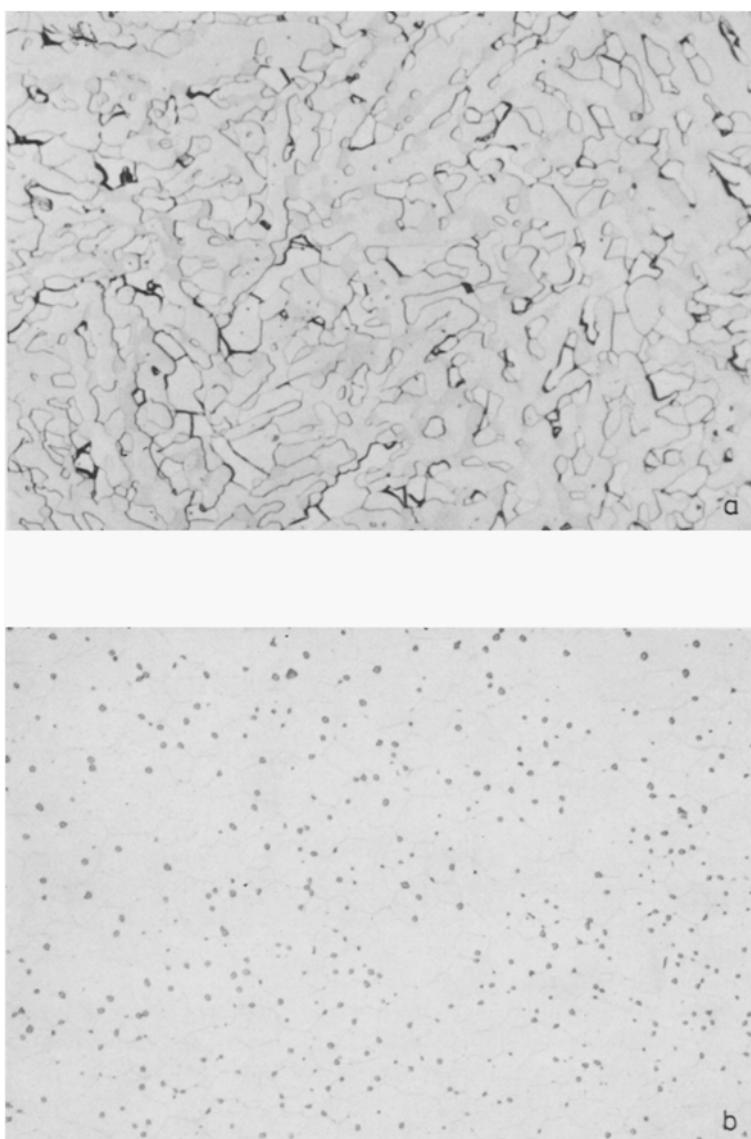


Abb. 4. Schliffbilder von bei 1200 °C im Vakuum homogenisierten Schmelzproben aus dem System V—Co—N. a) V/Co/N 70/15/15 (Ausgangszus., At%), geätzt; Röntgenbefund:  $V_{2-3}N + V_4Co_2N$  (grau) + (Co, V). b) V/Co/N 50/35/15 (Ausgangszus., At%), geätzt; Röntgenbefund:  $V_4Co_2N$

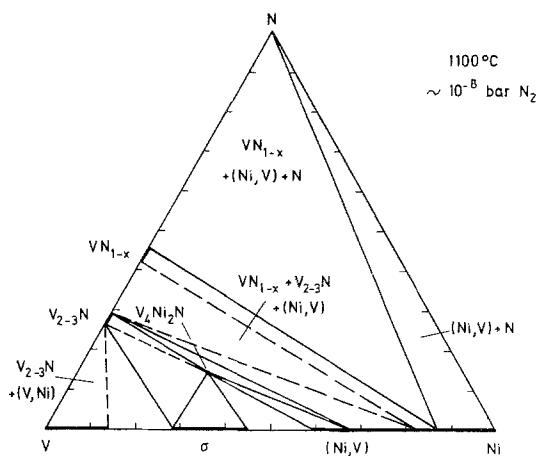


Abb. 5. Isothermer Schnitt bei 1100 °C und  $\approx 10^{-8}$  bar  $N_2$  im System Vanadin—Nickel—Stickstoff

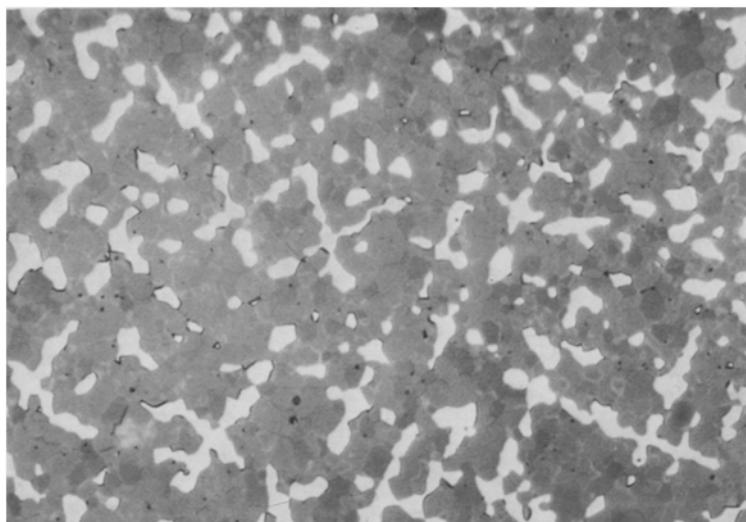


Abb. 6. Schliffbild einer bei 1100 °C im Vakuum homogenisierten Schmelzprobe aus dem System V—Ni—N. V/Ni/N 70/15/15 (Ausgangszus., At%), geätzt; Röntgenbefund:  $V_{2-3}N$  (dunkel) +  $V_4Ni_2N$  (grau) +  $\sigma$  (V, Ni) (hell)

und in dieser Untersuchung nicht gemessen wurden. Unter 1 bar N<sub>2</sub> stellt auch der Schnitt VN—Co ein eutektisches System mit einer eutektischen Schmelztemperatur von  $1440 \pm 20$  °C dar.

### *Vanadin—Nickel—Stickstoff*

Die Phasengleichgewichte im System V—Ni—N (Abb. 5) entsprechen weitgehend jenen des Systems V—Co—N. Das ternäre Nitrid V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>N mit Gitterkonstanten von  $a = 10,88 \pm 0,01$  Å auf der V-reichen Seite und  $a = 10,81 \pm 0,01$  Å auf der Ni-reichen Seite kristallisiert wiederum im teilweise aufgefüllten Ti<sub>2</sub>Ni-Typ. Die Phase ist in Schmelzproben nicht nachzuweisen. Nach einer Glühung bei 1100 °C bildet sie sich offensichtlich peritektisch. Abb. 6 zeigt ein Gefügebild aus dem Dreiphasenfeld V<sub>2-3</sub>N (dunkel) +  $\eta$  (grau) +  $\sigma$  (hell), welches den Hinweis auf peritektische Bildung dieses  $\eta$ -Nitrids liefert. Die nonvarianten Punkte der Dreiphasenfelder VN + (Ni, V) + N und VN<sub>1-x</sub> + V<sub>2-3</sub>N + (Ni, V) wurden mit Hilfe des Gitterparameterverlaufes der (Ni, V)-Mischphase<sup>16</sup> und der Phasenanalyse in verschiedenen Proben festgelegt. Bei hohen Temperaturen (Befunde aus Schmelzproben) verschieben sich die nonvarianten Punkte zu höheren Vanadingehalten. Der Schnitt VN—Ni stellt bei 1 bar N<sub>2</sub> ein eutektisches System mit einer eutektischen Schmelztemperatur von  $1410 \pm 20$  °C dar.

### Diskussion

Die Gleichgewichte in den Systemen V—Fe—N, V—Co—N und V—Ni—N sind naturgemäß abhängig von Temperatur und Stickstoffdruck. Bei 1 bar Stickstoff steht das Mononitrid im Gleichgewicht mit den fast reinen Metallen der Eisengruppe bzw. ihren Mischkristallen. Mit abnehmendem Stickstoffdruck werden Eisen-, Kobalt- oder Nickel-reiche Mischphasen oder Verbindungen gegenüber Stickstoff stabilisiert, d. h. der nonvariante Punkt des Dreiphasengleichgewichts VN + N + (Fe, V) oder (Co, V) oder (Ni, V) verschiebt sich zu steigenden V-Gehalten. Ein Vergleich der Lage dieses nonvarianten Punktes in den drei ternären Systemen V—Fe—N, V—Co—N und V—Ni—N lässt auf eine höhere Stabilität der festen Lösungen von V in Co und Ni im Vergleich zur festen Lösung von V und Fe schließen.

Da, wie schon erwähnt, die Gegenwart von Sauerstoff in den Proben nicht vermieden werden konnte, andererseits eine eindeutige Aussage über das zur Stabilisierung der Ti<sub>2</sub>Ni-Phasen führende Nichtmetall gegeben werden sollte, wurden die Schnitte V<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>N—„V<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>O“ und V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>N—„V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O“ untersucht. V<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>N löst kaum Sauerstoff. Mit zunehmendem Gehalt an „V<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>O“ tritt die  $\sigma$ -Phase und VO stärker in Erscheinung, während sich der Gitterparameter von V<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>N nicht

ändert. Eine Probe gemäß „V<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>O“ enthielt nur die  $\sigma$ -Phase VCo und das Monoxid VO. Im Gegensatz dazu beobachtete man im System V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>N—„V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O“ eine geringfügige Zunahme des Gitterparameters bis etwa 50 Mol% „V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O“, wobei sich die Reflexe der  $\eta$ -Phase verstärken und Spuren von  $\sigma$ , die in der Probe gemäß V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>N sichtbar waren, verschwinden. Eine Probe gemäß „V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O“ enthielt neben der  $\sigma$ -Phase, VN, das Monoxid und Spuren an  $\eta$ -Phase. Im Gegensatz zur Co-haltigen Phase scheinen also geringe Sauerstoffgehalte das Auftreten des  $\eta$ -Nitrids V<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>N zu begünstigen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *H. Holleck* und *F. Thümmler*, Planseeber. Pulvermet. **23**, 175 (1975).
- <sup>2</sup> *H. Holleck* und *F. Thümmler*, Mh. Chem. **98**, 133 (1967).
- <sup>3</sup> *H. Hahn*, Z. Anorg. Chem. **258**, 58 (1949).
- <sup>4</sup> *G. Brauer* und *W. A. Schnell*, J. Less Common Metals **6**, 326 (1964).
- <sup>5</sup> *J. L. Henry*, *S. A. O. Hare*, *R. A. McCune* und *M. P. Krug*, J. Less Common Metals **25**, 39 (1971).
- <sup>6</sup> *D. I. Potter* und *C. Altstetter*, Acta Met. **19**, 881 (1971).
- <sup>7</sup> *D. I. Potter*, *H. Epstein* und *B. Goldstein*, Met. Trans. **5**, 2075 (1974).
- <sup>8</sup> *H. Hansen* und *K. Anderko*, Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill. 1958.
- <sup>9</sup> *R. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Suppl. New York: McGraw-Hill. 1965.
- <sup>10</sup> *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, 2. Suppl. New York: McGraw-Hill. 1969.
- <sup>11</sup> *P. J. Spencer* und *F. H. Putland*, J. Iron Steel Institut. **211**, 293 (1973).
- <sup>12</sup> *Y. Aoki* und *M. Yamamoto*, Phys. stat. sol. (a) **22**, 131 (1974).
- <sup>13</sup> *E. R. Stevens* und *O. N. Carlson*, Metallurg. Trans. **1**, 1267 (1970).
- <sup>14</sup> *H. Wada*, Trans. Iron Steel Inst. Japan **9**, 399 (1969).
- <sup>15</sup> *R. E. Hanneman* und *A. N. Mariano*, Trans. Met. Soc. AIME **230**, 937 (1964).
- <sup>16</sup> *W. B. Pearson*, Handbook Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. London: Pergamon Press. 1958.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. H. Holleck*  
*Institut für Material- und*  
*Festkörperforschung*  
*Kernforschungszentrum Karlsruhe*  
*Postfach 3640*  
*D-7500 Karlsruhe*  
*Bundesrepublik Deutschland*