

## Beitrag zur Kenntnis des Systems Vanadin—Chrom—Stickstoff

Peter Ettmayer\*, Walter Schebesta<sup>a</sup>, Alfred Vendl  
und Richard Kieffer\*

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

(Eingegangen 14. Juli 1977)

### *Contribution to the System V—Cr—N*

The System V—Cr—N has been investigated at 1100 and 1400 °C and at nitrogen pressures between 1 and 1000 atmospheres by X-ray techniques. VN and CrN on the one hand and V<sub>2</sub>N and Cr<sub>2</sub>N on the other are forming complete series of solid solutions. The phase field of the mononitride solid solution is dependent on nitrogen pressure and temperature conditions.

### Einleitung

Im Vergleich zu den Carbidsystemen der Übergangsmetalle<sup>1,2</sup> sind unsere Kenntnisse über die Nitridsysteme noch immer als sehr lückenhaft zu bezeichnen. Während die binären Systeme der Übergangsmetalle mit Kohlenstoff in der Regel gut bekannt sind und auch Daten über ternäre oder quaternäre Systeme vorliegen, sind solche über die analogen Nitridsysteme nur spärlich zu finden. Erst aus jüngerer Zeit liegt eine systematische Untersuchung vor über die Mischbarkeit der kubischen Mononitride vom B1-Typ untereinander und mit den isotypen Carbiden<sup>3,3a</sup>.

Die bei den Carbiden schon seit langer Zeit bestätigte Gültigkeit der Volumsregel nach *Hume—Rothery* gilt auch für die Nitride; Mischungslücken werden in den pseudobinären Systemen ZrN—VN und HfN—VN beobachtet<sup>3</sup>. Auch im System ZrN—CrN tritt eine Mischungslücke auf, die sich bei 1440 °C schließt, im pseudobinären System HfN—CrN wird bei Temperaturen oberhalb 1000 °C jedoch keine Mischungslücke beobachtet<sup>4</sup>. In den Systemen Cr—Nb—N und Cr—Ta—N wird zwischen 1100 und 1400 °C keine volle Mischbarkeit der

<sup>a</sup> Auszug aus der Diplomarbeit des Herrn Dipl.-Ing. Dr. W. Schebesta.

isotypen Phasen  $\text{Cr}_2\text{N}$  und  $\text{Nb}_2\text{N}$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{N}$  und  $\text{Ta}_2\text{N}$  beobachtet, offenbar wegen des Auftretens von ternären Verbindungen vom Typ der Z-Phase  $\text{NbCrN}$  und  $\text{Ta}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{N}^5,6$ .

In diesem Zusammenhang erscheinen systematische Untersuchungen im System  $\text{V}-\text{Cr}-\text{N}$  zur Vervollständigung interessant. Die binären Randsysteme  $\text{Cr}-\text{N}$  und  $\text{V}-\text{N}$  weisen je zwei Verbindungen vom Typ  $T\text{N}$  und  $T_2\text{N}$  ( $T$  = Übergangsmetall) auf. Die Mononitride kristallisieren im  $\text{B}1$ -Typ, die Subnitride im  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ -Typ<sup>6</sup>. Nach der Volumsregel von *Hume-Rothery* ist für die beiden quasibinären Systeme  $\text{VN}-\text{CrN}$  und  $\text{V}_2\text{N}/\text{Cr}_2\text{N}$  lückenlose Mischbarkeit zu erwarten.

## Die Randsysteme

### *Das System Chrom—Vanadin*

Chrom wie Vanadin kristallisieren im kubisch raumzentrierten  $\text{A}2$ -Typ. Die Gitterkonstanten betragen für Chrom  $a = 2,8839 \text{ \AA}^7$  und für Vanadin  $a = 3,027 \text{ \AA}$  nach *Hörz*<sup>8</sup> bzw.  $a = 3,0231 \text{ \AA}$  nach *Brauer* und *Schnell*<sup>9</sup>. Im System Chrom—Vanadin besteht lückenlose Mischbarkeit der festen Phase in allen Temperaturbereichen. Die Mischkristallreihe hat ein Schmelzpunktminimum bei  $1750^\circ\text{C}$  und 69,5 At % Cr. Die Gitterparameter der Legierungen zeigen eine leicht negative Abweichung von der *Vegardschen* Additivitätregel<sup>7</sup>.

### *Das System Vanadin—Stickstoff*

Zwei Phasen, die von *Hahn*<sup>10</sup> beschrieben werden, können als gesichert angenommen werden, nämlich die hexagonal kristallisierende Subnitridphase  $\text{V}_2\text{N}_{1-x}$  und die kubisch-flächenzentriert kristallisierende Mononitridphase  $\text{VN}_{1-x}$ .

*Hörz*<sup>8</sup> stellte eine Löslichkeit von Stickstoff in Vanadin bis 5 At % Stickstoff fest, wobei der Gitterparameter linear um  $0,0048 \text{ \AA}$  pro At % Stickstoff steigt.

Das Subnitrid  $\text{V}_2\text{N}_{1-x}$  ist isotyp mit  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$  mit geordneter Verteilung der Stickstoffatome in den Oktaederlücken. Nach *Hahn*<sup>10</sup> liegt die stickstoffreiche Grenze des Homogenitätsbereiches ( $1000-1100^\circ\text{C}$ ) bei 30 At % N, nach *Brauer* u. a.<sup>9</sup> bei 32,8 At %. Im Gleichgewicht mit stickstoffgesättigtem Vanadinmetall enthält  $\text{V}_2\text{N}_{1-x}$  bei derselben Temperatur 28,3 At % N. Die Gitterabmessungen betragen in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt nach *Hahn*<sup>8</sup>: 30 At % N;  $a = 4,911 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,541 \text{ \AA}$ , für 28,3 At % N  $a = 4,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,533 \text{ \AA}$ .

Der Homogenitätsbereich der  $\text{VN}_{1-x}$ -Phase (B1-Typ) erstreckt sich nach Messungen von *Brauer* u. a.<sup>9</sup> von 41,9 At % bis 50 At % N, der Gitterparameter ändert sich linear mit dem Stickstoffgehalt von

4,0662 Å bei 41,9 At % N bis 4,1398 Å bei 50 At % N<sub>2</sub> im Temperaturgebiet 1100—1400 °C (Sauerstoffgehalt der Proben < 0,1 Gew %).

*Rostoker* und *Yamamoto*<sup>12</sup> nehmen eine weitere Nitridphase bei der Zusammensetzung VN<sub>0,19</sub> mit tetragonal-basiszentriertem Gitter an, dessen Gitterabmessungen sie mit  $a = 2,964 \text{ kX}E$  und  $c = 3,388 \text{ kX}E$  beschrieben. Da eine Vanadinoxidphase mit sehr ähnlichem Gitteraufbau und fast gleichen Gitterparametern existiert, liegt die Vermutung nahe, daß diese Phase sauerstoffstabilisiert ist.

### *Das System Chrom—Stickstoff*

Es existieren zwei Verbindungen der Zusammensetzung CrN und Cr<sub>2</sub>N. CrN kristallisiert im B 1-Typ mit  $a = 4,14 \text{ \AA}$ ; CrN besitzt einen nur schmalen Existenzbereich. Schon bei 1080 °C spaltet CrN unter Atmosphärendruck Stickstoff ab und geht in Cr<sub>2</sub>N über<sup>13</sup>.

Die Phase Cr<sub>2</sub>N kristallisiert im  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N-Typ<sup>14</sup>. Sie weist einen deutlichen Homogenitätsbereich auf. Während die Phasenzusammensetzung im Gleichgewicht mit CrN nahe bei 33 At % N 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 *Mills*<sup>15</sup> bei 900 °C bei 29,2 At % N, bei 1000 °C bei 26,9 At % N, nach *Schwerdtfeger*<sup>13</sup> bei 1100 °C bei 27,6 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 % Stickstoff<sup>13</sup>.

## Experimenteller Teil

### *Ausgangsmaterialien*

Chrom: Elektrolyt-Chrompulver der Gesellschaft f. Elektrometallurgie, Nürnberg. Analyse: O: 0,04 Gew %, N: 0,02 Gew %.

Vanadin: Vanadinpulver der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg. Analyse: O: 0,35 Gew %, N: 0,01 Gew %.

Vanadinblech der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg. Analyse: O: 0,02 Gew %, N: 0,05 Gew %.

Vanadinspäne von H. C. Starck, Goslar. Analyse: O: 0,04 Gew %, N: 0,04 Gew %.

Stickstoff: Reinststickstoff der Fa. AGA, Wien, Analyse: 60 ppm O<sub>2</sub>.

Argon: der Fa. AGA, Reinheit 99,95 %. Argon wurde als Schutzgas beim Lichtbogenschmelzen verwendet. Zur Reinigung wurden vor dem Niederschmelzen der Proben Titan- und Zirkoniumgetter 4 Min. aufgeschmolzen.

Die entsprechenden Mengen der beiden Metallpulver wurden vermischt, zu Pillen verpreßt und im Lichtbogen aufgeschmolzen. Zur Erschmelzung besonders sauerstoffärmer Legierungen wurde Vanadinpulver, das einen relativ hohen Sauerstoffgehalt aufwies, durch Vanadinblech bzw. durch Vanadinspäne ersetzt.

### *Geräte*

Zur Nitridierung der Proben unter Normaldruck und zur Drucknitridierung bis 30 atm Stickstoff stand ein Mitteldruckautoklav der Fa. Degussa, Ofenbauabteilung, Wolfgang bei Hanau, zur Verfügung.

Für Drucknitridierung bis 1000 atm wurde ein nach eigenen Plänen<sup>16</sup> konstruierter Hochdruckautoklav verwendet.

Als Heizelement diente im Mitteldruckautoklav ein Graphitheizrohr, im Hochdruckautoklav ein in den Druckkörper eingepreßtes Molybdänrohr, das gegen die Drucktopfwandung durch Quarzwolle thermisch isoliert war.

Die Temperaturmessung erfolgte im Mitteldruckautoklav mit Hilfe eines in den Heizraum druckfest eingeführten Thermoelementes (Pt-PtRh), sowie pyrometrisch durch ein Quarzfenster. Im Hochdruckautoklav wurde die Temperatur mittels Testlegierungen mit bekanntem Schmelzpunkt bestimmt. Diese Methode erlaubt eine Temperaturangabe von  $\pm 40^\circ\text{C}$ .

Die Druckmessung erfolgte bei beiden Autoklaven mit Hilfe von Manometern. Um von Anfangsdrücken ausgehen zu können, die über dem üblicherweise in der Stahlflasche herrschenden Druck von 150—200 at liegen, wurde vor das Einlaßventil eine Kühlfalle aus Monel-Stahl in die Druckleitung eingeschaltet, in der der Reinstickstoff verflüssigt wird. Nach Aufheben der Außenkühlung verdampft allmählich der kondensierte Reinstickstoff aus der Stahlbombe in den Autoklavenraum und baut dort den gewünschten Druck auf<sup>17</sup>.

### *Herstellung von Proben im Bereich der Subnitridphase*

Nitrid-Präparate, die durch Nitridierung der lichtbogen-geschmolzenen Ausgangslegierungen mit Stickstoff bei Normaldruck bzw. 30 at hergestellt worden waren und deren Stickstoffgehalt bekannt war, wurden mit den ihnen entsprechenden Ausgangslegierungen so gemischt, daß die Zusammensetzung ungefähr dem gewünschten Stickstoffgehalt entsprach; von diesen Mischungen wurden je etwa 0,2 Gramm in Aluminiumoxidröhren gefüllt, die ihrerseits in evakuierte Quarzröhren eingeschmolzen wurden. Ein direkter Kontakt der Proben mit dem Quarzglas war wegen der Reaktion der Proben mit dem Quarzglas nicht zielführend.

Die Wärmebehandlung der eingeschmolzenen Proben erfolgte bei  $1100^\circ\text{C}$ , 72 Stdn. lang, bei  $1300^\circ\text{C}$  50 Stdn. lang, was zur Einstellung des Gleichgewichtes ausreichte. Nach Ablauf der Temperzeit wurden die Quarzröhren in Wasser abgeschreckt.

### *Herstellung von Proben im Bereich der Mononitridphase*

Die Nitridierung von Proben im Bereich der Mononitridphase erfolgte im Mitteldruckautoklav bei 1 at, 5 at, 10 at und 30 at Stickstoff bei  $1100^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$ . Bei  $1400^\circ\text{C}$  wurden zusätzlich einige Versuche bei 550 und  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die zur Gleichgewichtseinstellung ausreichenden Temperzeiten betrugen für  $1100^\circ\text{C}$ : 96 Stdn. für 1 at, 72 Stdn. für 5 at, 65 Stdn. für 10 at und 48 Stdn. für 30 at Stickstoffdruck; für  $1400^\circ\text{C}$ : 24 Stdn. für 1 at, 14 Stdn. für 5 at, 12 Stdn. für 10 at und 8 Stdn. für 30 at Stickstoffdruck.

### *Röntgenographische Untersuchungen*

Die Bestimmung der in den Nitridierungsprodukten auftretenden Phasen erfolgte mit Hilfe von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen nach der asymmetrischen

Tabelle 1. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1100 °C und 1 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 96 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung			Phasen		
			MN		$M_2N$			
			(Gitterparameter)	(Intensität)	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
0	50,3	48,7	4,135					
2,6	49,2	48,2	4,128					
3,7	48,8	47,5	4,124					
6,4	46,0	47,6	4,123					
13,8	38,7	47,5	4,124					
19,2	34,0	46,8	4,114					
26,3	27,3	46,4	4,113					
28,8	26,0	45,2	4,102					
37,2	20,7	42,1	4,002					
45,3	14,9	39,8	4,071 (st)		(sss)		n. b.	
55,1	8,8	34,1	4,070 (m)		4,815		4,491 (m)	
63,8	2,7	33,5	—		4,814		4,488 (st)	
67,2	0	32,8	—		4,807		4,478 (st)	

sss = Sehr schwach, m = mittel, st = stark, n. b. = nicht bestimmt.

Tabelle 2. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1100 °C und 5 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 72 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung			Phasen		
			MN		$M_2N$			
			(Gitterparameter)	(Intensität)	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
0	51,1	48,9	4,137					
2,6	49,0	48,4	4,135					
6,3	45,4	48,3	4,135					
7,7	43,9	48,4	4,134					
10,4	41,5	48,1	4,135					
18,8	33,3	47,9	4,134					
25,6	26,5	47,9	4,131					
27,7	25,0	47,3	4,130					
33,3	18,1	48,6	4,132					
38,7	12,7	48,6	4,134					
41,0	10,2	48,8	4,136					
44,1	7,1	48,8	4,140					
48,4	2,3	49,3	4,147					
55,5	0	44,5	4,147 (m)		4,811		4,486 (m)	

m = Mittel.

Methode von *Straumanis* mit Chrom  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Die Gitterparameter wurden mit Hilfe eines registrierenden Röntgengoniometers der Fa. Philips mit  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung bestimmt.

#### Chemische Analysen

Zur Analyse der Ausgangslegierungen und der nitridierten Produkte auf ihren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt wurde das Analysengerät Exhalograph der Fa. Balzers (Liechtenstein) verwendet. Die Proben wurden nach der

Tabelle 3. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1100 °C und 10 at  $\text{N}_2$ . Reaktionszeit: 65 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen	
			MN		$M_2\text{N}$	
			(Gitterparameter)	(Intensität)	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
At % Cr	At % V	At % N	$a, \text{\AA}$		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
0	51,0	49,0	4,137			
2,6	48,5	48,9	4,136			
7,7	43,9	48,4	4,133			
10,3	41,1	48,6	4,135			
25,4	26,4	48,2	4,132			
33,4	18,1	48,5	4,134			
38,5	12,7	48,8	4,137			
40,9	10,2	48,9	4,139			
44,1	7,2	48,7	4,138			
48,3	2,3	49,4	4,147			
54,4	0	45,6	4,147 (m)	4,827 (m)	4,521	

Methode von *Paesold* u. a.<sup>18</sup> analysiert. Der Gehalt an O lag in allen Fällen unter 0,4 Gew %. Kohlenstoff war stets unter 0,2 Gew % zugegen. Zur Überprüfung der Heißextraktions-Analysenwerte für den Stickstoffgehalt von Vanadinnitriden schien es angebracht, den Stickstoffgehalt auch durch naßchemische Analyse zu ermitteln. Nach Auflösen der Proben in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Zugabe von  $\text{K}_2\text{SO}_5$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wurde die Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* durchgeführt. Es ergab sich gute Übereinstimmung.

Da ein Autoklav mit einem Kohleheizrohr betrieben wurde, war es notwendig, den Kohlenstoffgehalt der Proben unter Kontrolle zu halten. Von jeder Charge wurden stichprobenartig Kohlenstoffanalysen mit Hilfe einer automatischen, relativ-konduktometrischen Kohlenstoffbestimmungsapparatur der Fa. Wösthoff, Bochum, durchgeführt.

Die Metallanteile der Legierungen wurden durch Rö-Fluoreszenzanalyse bestimmt.

#### Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei 1100 und 1400 °C im Druckbereich 1—30 at bzw. 550 und 1000 at sind in den Tab. 1—8 und Abb. 1—3 zusammengefaßt.

Tabelle 4. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1100 °C und 30 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 48 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen	
			MN		$M_2N$	
			<i>a</i> , Å	(Gitterparameter)	<i>a</i> , Å	(Intensität)
0	50,9	49,1	4,138			
2,6	48,4	49,0	4,137			
7,1	43,8	49,1	4,137			
12,8	37,9	49,3	4,136			
18,8	32,2	49,0	4,136			
25,2	25,9	48,9	4,136			
33,4	17,6	49,0	4,139			
38,3	12,5	49,2	4,141			
42,9	7,9	49,2	4,144			
48,0	2,5	49,5	4,148			
50,5	0	49,5	4,149			

Tabelle 5. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1400 °C und 1 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 24 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen		
			MN		$M_2N$		
			<i>a</i> , Å	(Gitterparameter)	<i>a</i> , Å	(Intensität)	
0	53,2	46,8	4,121				
3,7	49,7	46,6	4,112				
6,5	46,9	46,6	4,113				
14,7	41,7	43,6	4,089				
20,1	35,6	44,3	4,091				
28,4	29,4	42,2	4,078				
39,4	27,3	42,3	4,078 (st)				
	21,4	39,2	4,049 (st)		4,818	4,818 (s)	
48,4	16,0	35,6	n. b. (m)		4,818	4,496 (m)	
58,7	9,4	31,9	—		4,817	4,494	
65,3	3,2	31,5			4,803	4,473	
68,6	0	31,4			4,795	4,469	

st = Stark, m = mittel, s = schwach.

Die isotypen Phasen VN und CrN sind im untersuchten Temperaturbereich lückenlos miteinander mischbar, wie auch auf Grund des geringen Unterschieds in den Gitterkonstanten bzw. Molvolumina zu erwarten war.

Tabelle 6. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1400 °C und 5 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 14 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen	
			MN		$M_2N$ (Gitterparameter) (Intensität)	
			$a$ , Å	$c$ , Å		
0	52,6	47,4	4,126			
2,7	50,2	47,1	4,116			
8,1	46,2	45,7	4,101			
19,9	35,3	44,8	4,098			
29,2	26,4	44,4	4,097			
36,5	19,9	43,6	4,098			
43,1	14,2	42,7	4,086			
45,7	11,4	42,9	4,088			
53,3	8,5	38,2	4,055 (s)		4,823	4,501 (st)
63,7	3,1	33,2	—		4,817	4,493
66,6	0	33,4			4,812	4,486

s = Schwach, st = stark.

Tabelle 7. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1400 °C und 10 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 12 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen	
			MN		$M_2N$ (Gitterparameter) (Intensität)	
			$a$ , Å	$c$ , Å		
0	51,6	48,4	4,132			
3,7	48,7	47,6	4,123			
14,1	39,6	46,3	4,111			
19,8	35,3	44,9	4,094			
27,6	28,7	43,7	4,085			
36,5	19,9	43,6	4,092			
48,9	8,5	42,6	4,082			
51,5	8,3	40,2	4,076 (st)		4,826	4,474 (ss)
62,2	3,0	34,8	—		4,820	4,468 (st)
66,1	0	33,9	—		4,815	4,467 (st)

st = Stark, ss = sehr schwach.

Die Ausdehnung des Phasenfeldes (V,Cr)N ist vom Stickstoffdruck und von der Temperatur abhängig, was sich vor allem in der Nachbarschaft der thermodynamisch weniger stabilen Randphase CrN auswirkt. In Abb. 2 ist der Einfluß des Stickstoffdruckes besonders klar

Tabelle 8. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1400 °C und 30 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 8 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen		
			MN		$M_2N$		
			(Gitterparameter)	(Intensität)	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
0	50,9	49,1	4,134				
3,7	48,6	47,7	4,125				
14,1	39,7	46,2	4,115				
19,3	34,4	46,3	4,114				
26,5	27,4	46,1	n. b.				
35,2	19,1	45,7	4,121				
39,9	13,2	46,9	4,125				
49,6	7,9	42,5*	4,130				
49,4	2,4	48,2	4,142				
61,7	0	38,3	4,144 (st)		4,825	4,521 **	

st = Stark.

\* Die Beugungslinien dieser Phase sind sehr breit, der Gitterparameter ist auf die stickstoffreiche Seite des Gemisches bezogen.

\*\* Die Linien der hexagonalen Chromsubnitridphase sind schwach und unscharf.

Tabelle 9. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1400 °C, 550 at N<sub>2</sub> bzw. 1000 at N<sub>2</sub>. Reaktionszeit: 3 Stdn.

At % Cr	At % V	At % N	Chemische Zusammensetzung		Phasen		
			MN		$M_2N$		
			(Gitterparameter)	Druck (Intensität)	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	51,2	48,8	550		4,135		
2,6	48,9	48,5	1000		4,133		
7,7	43,4	48,9	550		4,137		

erkennbar: je niedriger der Stickstoffdruck über dem Bodenkörper (V.Cr)N eingestellt wird, desto mehr wird das Phasenfeld eingeengt.

Der Verlauf der Gitterparameter der festen Lösung (V.Cr)N in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zeigt eine deutlich negative Abweichung von der Additivitätsregel (Abb. 4). Es ist anzunehmen, daß diese, bei Phasen mit so ähnlichem Molvolumina eher

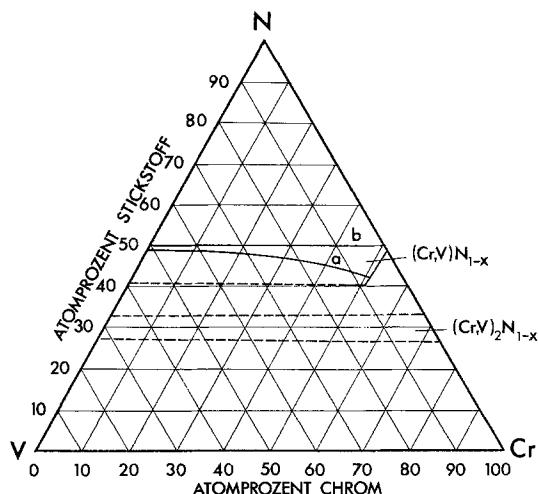


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Cr—V—N bei 1100 °C und Drücken von 1 at N<sub>2</sub>, 5 at N<sub>2</sub>, 10 at N<sub>2</sub> und 30 at N<sub>2</sub>. — Phasengrenze, - - - Phasengrenze nicht bestimmt, a Phasengrenze für 1 at N<sub>2</sub>, b Phasengrenze für 5, 10, 30 at N<sub>2</sub>

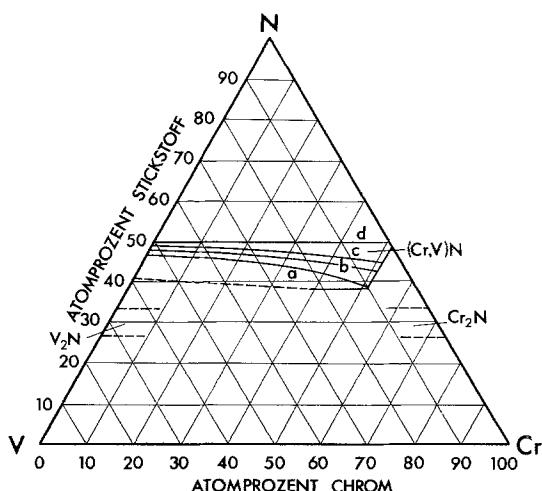


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems Cr—V—N bei 1400 °C und Drücken von 1 at N<sub>2</sub>, 5 at N<sub>2</sub>, 10 at N<sub>2</sub> und 30 at N<sub>2</sub>. a Phasengrenze für 1 at N<sub>2</sub>, b Phasengrenze für 5 at N<sub>2</sub>, c Phasengrenze für 10 at N<sub>2</sub>, d Phasengrenze für 30 at N<sub>2</sub>, - - - Phasengrenze nicht bestimmt

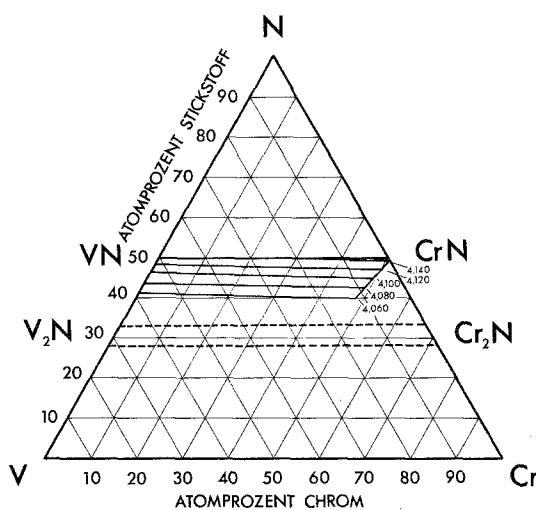
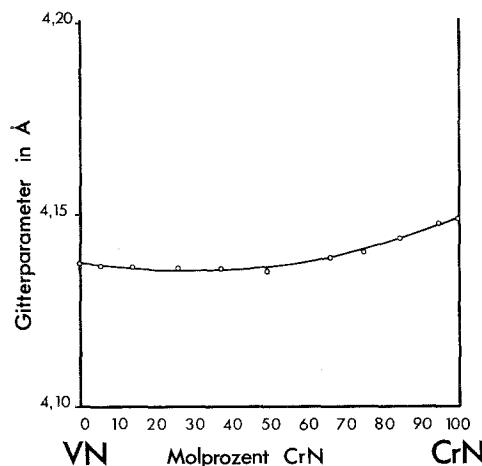
Abb. 3. Verlauf der isoparametrischen Linien im System  $VN_{1-x}—CrN_{1-x}$ 

Abb. 4. Verlauf des Gitterparameters im pseudobinären System VN—CrN

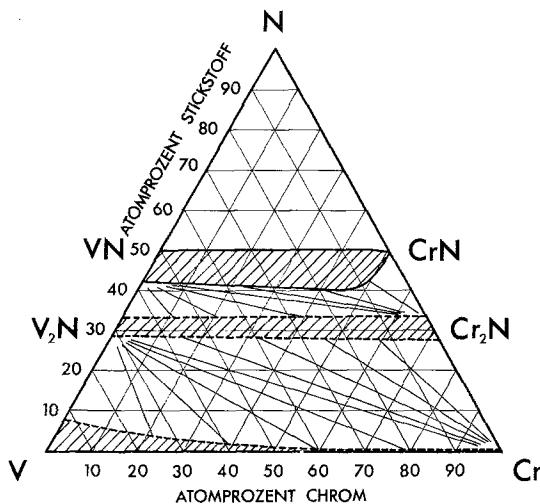


Abb. 5. Phasendiagramm des ternären Systems Cr—V—N

Tabelle 10. *Analysenergebnisse und Phasen*. Versuchsbedingungen: 1100 °C im stickstoffärmeren Systembereich

At % Cr	At % V	At % N	Phasen	
			$M_2N$	$MN$
0	86,3	13,7	st	st
11,5	71,4	17,1	st	m
29,6	50,9	19,5	st	m
40,0	41,1	18,9	st	m
60,4	31,9	7,7	s	st
69,4	22,8	7,8	s	st
77,6	14,4	8,0	s	st
74,3	3,9	21,8	st	m
72,1	0	27,9	st	—

st = Stark, m = mittel, s = schwach.

ungewöhnliche, Abweichung von der Vegardschen Regel auf den antiferromagnetischen Charakter der Phase CrN zurückzuführen ist. In der Tat konnten *Ducastelle* u. a.<sup>19</sup> in der Nähe von  $V_{0,25}Cr_{0,75}N$  magnetische Anomalien feststellen, die sie mit einer Ordnung oder

wenigstens Teillordnung der Vanadin- und Chromatome zu erklären versuchten.

Die Gitterabmessungen der (V,Cr)N-Phase sind außer vom V:Cr-Verhältnis auch noch wesentlich vom Stickstoffgehalt abhängig: mit abnehmendem Stickstoffgehalt wird der Gitterparameter kleiner. In Abb. 3 sind innerhalb des homogenen Phasenfeldes (V,Cr)N die Isoparameterlinien wiedergegeben.

Eine Reihe von Proben im Bereich des Zweiphasenfeldes (V,Cr)<sub>2</sub>N—(V,Cr) lassen vermuten, daß auch die Phasen V<sub>2</sub>N und Cr<sub>2</sub>N lückenlose Mischbarkeit aufweisen. Die Zahl der Proben reicht allerdings nicht aus, um die Konoden und die Phasengrenzen festzulegen. Auf Grund der vorliegenden Daten über die Randsysteme kann jedoch ein Vorschlag für das ternäre System V—Cr—N (Abb. 5) ausgearbeitet werden, wobei die Lage der Konoden nach der Methode von *Rudy*<sup>20</sup> aus der relativen thermodynamischen Stabilität der binären Randphasen abgeschätzt werden kann.

### Literatur

- <sup>1</sup> *R. Kieffer und F. Benesovsky*, Hartstoffe, Wien: Springer, 1963.
- <sup>2</sup> *E. Rudy*, Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2 Part V Air Force Mat. Lab. Wright Patterson AFB Ohio.
- <sup>3</sup> *R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer und G. Dufek*, Metall **26**, 701 (1972).
- <sup>3a</sup> *J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer und R. Kieffer*, Mh. Chem. **106**, 1137 (1975).
- <sup>4</sup> *R. Kieffer, P. Ettmayer und F. Petter*, Mh. Chem. **102**, 1182 (1971).
- <sup>5</sup> *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **102**, 858 (1971).
- <sup>6</sup> *D. H. Jack und K. H. Jack*, J. Iron Steel Inst. **210**, 790 (1972).
- <sup>7</sup> *O. N. Carlson, D. T. Eash und A. L. Eustice*, in: Reactive Metals, S. 277. New York: Interscience, 1959.
- <sup>8</sup> *G. Hörrz*, J. Less-Common Metals **35**, 207 (1974).
- <sup>9</sup> *G. Brauer und W. D. Schnell*, J. Less-Common Metals **6**, 326 (1964).
- <sup>10</sup> *H. Hahn*, Z. anorg. Chem. **258**, 58 (1949).
- <sup>11</sup> *E. Fromm und E. Gebhardt*, Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1976.
- <sup>12</sup> *W. Rostoker und A. Yamamoto*, Trans. Amer. Soc. Met. **42**, 520 (1954).
- <sup>13</sup> *K. Schwerdtfeger*, Trans. AIME **239**, 1432 (1967).
- <sup>14</sup> *S. Eriksson*, Jernkont. Ann. **118**, 530 (1934).
- <sup>15</sup> *T. Mills*, J. Less-Common Metals **22**, 373 (1970), **23**, 317 (1971), **26**, 223 (1972).
- <sup>16</sup> *P. Ettmayer, H. Priemer und R. Kieffer*, Metall **23**, 307 (1969).
- <sup>17</sup> *P. Ettmayer und R. Kieffer*, Radex-Rundschau **1970**, 192.
- <sup>18</sup> *G. Paesold, K. Müller und R. Kieffer*, Z. anal. Chem. **232**, 531 (1967).
- <sup>19</sup> *F. Ducastelle, P. Lacour-Gayet und P. Costa*, Propriétés Magnétiques des Alliages VN-CrN, IV International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Genf 1973.
- <sup>20</sup> *E. Rudy*, Z. Metallkde. **54**, 112, 213 (1963).