

Strukturverwandtschaften einiger wichtigerer Metallnitride

Von J. ROBITSCH, Bruck/Mur

Herrn Univ.-Prof. Dr. Franz ANGEL zum 80. Geburtstag gewidmet

Es sei mir als ehemaligem Schüler im Kreise der Gratulanten zum 80. Geburtstag von Prof. ANGEL gestattet, einen kleinen Beitrag aus der Stahlforschung zu bringen. Er möge zeigen, wie fruchtbringend auch dort die allgemeinen strukturchemischen und mineralogischen Grundsätze angewendet werden können und wie sehr die ursprünglich rein wissenschaftliche Methode der Röntgenfeinstrukturuntersuchung heute zum alltäglichen Rüstzeug einer Industrieversuchsanstalt gehört.

Zusammenfassung: Es werden ausführliche Röntgendaten von zwei Metallnitriden $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}_{1-x}$ gebracht. — In der anschließenden Diskussion wird gezeigt, daß sich zahlreiche verschieden benannte hexagonale Metallnitride der Zusammensetzung M_2N bis M_4N (M für Cr, Fe, Co, Ni) als einheitlicher Typ M_2N_{1-x} mit Defektgitterstruktur auffassen lassen. Dadurch entsteht im Schema der Metallnitride eine wesentlich übersichtlichere und natürlichere Ordnung.

I. Präparation und Aufnahmedaten

Untersucht wurden verschiedene rost- und säurebeständige Stähle der Zusammensetzung 0,02—0,11% C, 18—20% Cr, 9—11% Ni, etwa 0,9% Mn und 0,8% Si, die mit 0,22 bis 0,44% N legiert worden waren. Die Proben wurden einheitlich aus 1150° C in Wasser abgelöscht und anschließend $3 \cdot 10^2$ — 10^6 sec bei 800° C geglüht. Dabei bildeten sich nach mittleren Glühdauern neben Karbiden und Oxyden vom Spinelltyp Nitride vom bekannten Beta- Cr_2N -Typ, bei den längeren Glühzeiten jedoch zunehmend neue Varianten mit anderen Intensitätsabfolgen, die wir zunächst Beta₁ und Beta₂- Cr_2N genannt haben. — Die Nitride, Karbide, Oxyde u. a. m. wurden wie üblich nach elektrolytischer Auflösung der Matrix als Rückstand gewonnen und als sogenanntes Isolat untersucht. Das verwendete Zählrohrgroniometer (Diffraktometer) zeichnet die Beugungsreflexe intensitätsrichtig auf einem Diagramm auf und läßt mit einer Diagrammlänge von 30 mm je Grad eine wesentlich genauere und raschere Auswertung zu, als etwa Debye-Scherrer-Filme, die zudem nur eine Schätzung der Intensitäten zulassen. Es konnten wesentlich mehr und genauere Reflexe bis zu 0,93 Å gewonnen werden als in der ASTM-Kartei (1) verzeichnet sind und einige Fehlindizierungen richtiggestellt werden. Die Ergebnisse sind in der beiliegenden Tabelle 1 zusammengefaßt und den ASTM-Werten des benachbarten Beta- Cr_2N und Epsilon- Fe_3N - Fe_2N gegenübergestellt. Die von uns mit Beta 1- und Beta 2-Nitrid bezeichneten Verbindungen unterscheiden sich durch sehr wesentliche Intensitätsfolgen, besonders auffallend ist die Umkehr der Intensitätsverhält-

nisse der Linien (002) und (111). Im übrigen lassen sich aber die Linien mit denen der ASTM-Werte gut vergleichen, wenn auch die Indizierung einmal auf eine hexagonal dichtest gepackte Zelle mit $c/a = 1,6$ und das anderemal auf eine größere hexagonale Zelle mit $c/a = 0,9$ bezogen ist.

Diese Intensitätsverschiedenheiten, die Schwankung der Gitterkonstanten und die Beteiligung von Fe an diesem Nitrid, die aus der Summenanalyse der Isolate anzunehmen war, gab Anlaß, die Stellung dieses Mischkristalles im System der Metallnitride M—N genauer zu untersuchen.

II. Vergleich der Metallnitride M—N (M = Cr, Fe, Co, Ni)

Vorerst wurden die unübersichtlichen und einander oft widersprechenden Daten der vorliegenden Handbücher und Karteiwerke (1, 2) gesichtet, auf gemeinsame Grundzüge hin untersucht und nach diesen geordnet.

Es gilt, sich in erster Linie von den weitgehend systemlosen und auch irreführenden Bezeichnungen der Phasen mit griechischen Buchstaben freizumachen und auch die stöchiometrische Einfachheit der Formeln zugunsten der bekannten kristallstrukturchemischen Gesichtspunkte aufzugeben. Das Ergebnis zeigt die Tabelle 2.

Am Kopf steht als Vertreter der stickstoffreichsten Gruppe MN das CrN, kubisch flächenzentriert, mit einer großen Gitterkonstanten von über 4 Å. Die Striche daneben und an anderen Stellen der Tabelle deuten nur an, daß Verbindungen des entsprechenden Typs nicht bekannt sind oder zumindest in den Karteiwerken nicht verzeichnet sind, aber durchaus existieren können.

Es schließt sich nunmehr die vielseitig schillernde Spalte des hexagonalen M_2N_{1-x} an, in die unsere untersuchte Verbindung als $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$ einzugliedern ist.

Das x ($x = 0$ bis $0,5$) gibt das Ausmaß des N-Defektes in der hexagonal dichtest gepackten Zelle M_2N an. Die N-Lücken können regelmäßig angeordnet sein und ergeben dann Überstrukturen (größere Zellen), oder sie können regellos verteilt sein und somit eine kontinuierliche Reihe der Nitride mit Zusammensetzungen von $(M_2N$ bis M_4N , richtiger M_2N bis $M_2N_{0,5})$ bilden. Im ersteren Falle treten Überstrukturlinien zum bekannten M_2N -Diagramm auf, im zweiten Falle treten Gitterkonstantenverschiebungen und geänderte Intensitätsverhältnisse auf.

Bisher hat man die Nitride dieser Gruppe überhaupt nicht zusammengefaßt und als einheitlichen Typ betrachtet, weil eben die chemischen Zusammensetzungen, die Zellenabmessungen und die Intensitätsfolgen zu uneinheitlich waren und infolgedessen zu ganz unterschiedlichen Benennungen führten. Man kannte wohl die Reihe der Epsilon-Fe-Nitride sehr gut, aber führte die Verschiedenheit mehr auf einen Wechsel in der Fe-Besetzung der Zelle zurück, was sich in der Formelangabe Fe_2N — Fe_4N ausdrückte. Ein solcher Wechsel im Fe-Gehalt ist ja z. B. vom Wüstit FeO sehr gut bekannt und genau untersucht worden, so daß man ihn $Fe_{1-x}O$ schreiben kann. Wir schließen uns aber der Auffassung einer neueren japanischen Arbeit an, die die Lücken durch Elektronenbeugungsaufnahmen exakt für die N-Positionen in der Verbindung Ni_3N nachweist. Der Autor hält aber noch an der strengen stöchiometrischen Trennung zwischen den Verbindungen M_2N und M_3N fest, obwohl er das M_3N deutlich als Überstruktur in der Reihe Epsilon = Fe_2N — Fe_4N bezeichnet (3).

Wir bringen aus dieser Arbeit zwei Abbildungen, die die verschiedene N-Besetzung für die Strukturen M_2N und $M_2N_{0,67}(M_3N)$ zeigen. Sie beziehen sich auf die größere Zelle mit drei Molekülen M_2N ($c/a = 0,93$) und haben die kleinere Zelle mit einem Molekül M_2N (hex. dicht gepackt; $c/a = 1,6$) eingezeichnet. Die Verbindungen von $M_2N_{0,67}$ bis $M_2N_{0,5}$ (M_3N bis M_4N), wie sie aus der Epsilon-Fe-Nitridreihe her bekannt sind, würden noch viel größere Zellen benötigen, um sie stöchiometrisch darstellen zu können. Gelegentlich wird auch von solchen Überstrukturen mit mehrfacher Zelle berichtet.

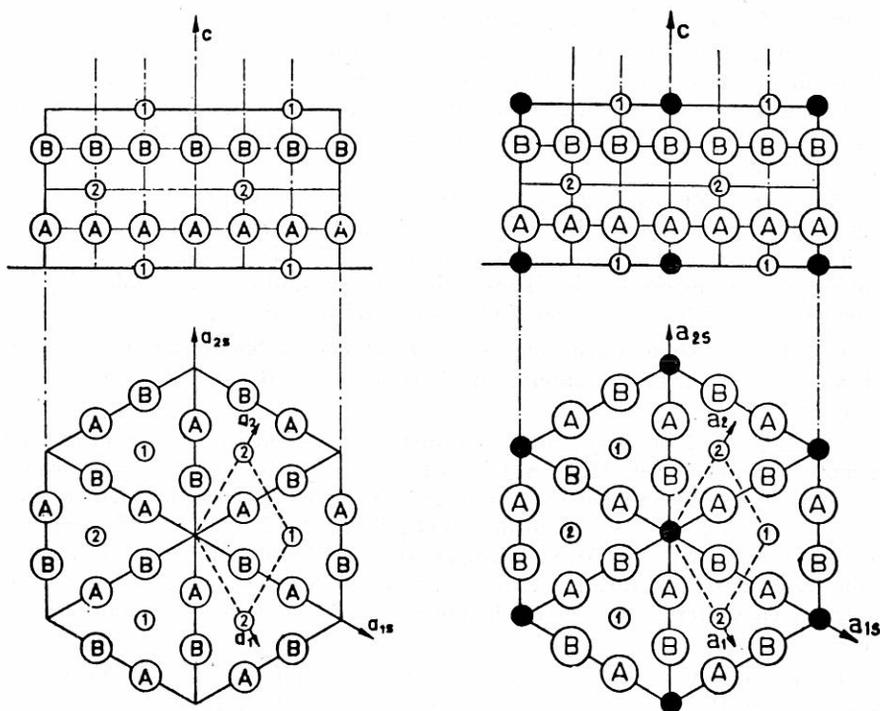


Abb. 1: Struktur des $M_2N_{0,67}$. — Abb. 1 und 2 sind nach NOBUZO TERA0 (3) gezeichnet. Die strichliert eingezeichnete kleinere Zelle ist die hexagonal dichtest gepackte Ausgangszelle, die großen Kreise A und B stellen die Metallatome ($M = Cr, Fe, Co, Ni$ u. a. m.) dar, die kleinen Kreise 1 und 2 die Stickstoffatome.

Abb. 2: Struktur des M_2N . — Die gegenüber der Abb. 1 hinzugekommenen schwarzen Kreise stellen die Stickstoffatome dar, die zur Auffüllung auf die hexagonal dichtest gepackte Zelle gefehlt haben.

Der deutliche Wechsel des Intensitätsverhältnisses der Linien (002) und (111) vom Beta- über das Beta-1- zum Beta-2-Nitrid (Tabelle 1) ist ein unmittelbarer Beweis dafür, daß die Beta-1- und Beta-2-Nitride als N-Defektstruktur des Beta M_2N aufzufassen sind. Durch den Wegfall von N-Atomen in den Schichten mit $z = 1$ (0) und $z = 1/2$ kommen die Schichten der Metallatome mit $z = 1/4$ und $z = 3/4$ mehr zur Geltung und bringen die starke Zunahme der Intensität der von ihnen besetzten Netzebenen mit dem Abstand $c/2 = (002)$.

In unserer Tabelle 2 folgen anschließend wieder stöchiometrische Verbindungen wie ein zweites M_2N mit rhombischer Struktur, dann ein kubisch flächenzentriertes M_4N , das Ähnlichkeiten mit dem Austenit aufweist, jedoch mehr Stickstoff als der N-Austenit am Ende der Tabelle in regelmäßiger Einlagerung besitzt. Die Gitterkonstante ist daher auch wesentlich größer. Es folgt ein Typ M_8N ($M_{16}N_2$), der wiederum Ähnlichkeiten mit dem raumzentrierten Martensit zeigt, aber ebenfalls eine wohlausgebildete tetragonale Struktur mit großen Gitterkonstanten hat.

Als stickstoffärmste Glieder folgen am Ende der Tabelle die echten N-Austenite, die in einer lückenlosen Reihe von den reinen Metallen bis zu mehr oder weniger legierten Mischkristallen gehen, die jedoch im Stickstoffgehalt und in den Gitterkonstanten weit unter richtigen Nitriden bleiben.

Abschließend läßt sich sagen, daß durch die vorliegende Tabelle eine Fülle anscheinend zusammenhangloser Daten in eine höhere und leicht übersehbare Ordnung gebracht werden konnte. Damit ist wohl ein Hauptzweck moderner Forschung erfüllt. Die Tabelle zeigt auch deutlich, wie schwierig die Zuordnung durch die uneinheitliche Nomenklatur wird.

Tabelle I: Neue Röntgendaten zum $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}_{1-x}$

Beta-Cr ₂ N	$(\text{Cr, Fe})_2\text{N}_{1-x}$ (Beta ₁)	$(\text{Cr, Fe})_2\text{N}_{1-x}$ (Beta ₂)	Epsilon-Fe ₄ N-Fe ₂ N
ASTM 1—1232 hexagonal a = 4,78; c = 4,44 c/a = 0,929 Mo-K-Alpha (Deb.-Scherrer)	hexagonal a = 4,800; c = 4,462 c/a = 0,929 Co-K-Alpha, Fe-Fi. Diffraktometer	hexagonal a = 4,789; c = 4,456 c/a = 0,931 Co-K-Alpha, Fe-Fi. Diffraktometer	ASTM 3—0925 hexagon. dicht. gep. a = 2,700; c = 4,371 c/a = 1,619 Fe-K-Alpha (Deb.-Scherrer)

d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl
2,38	25	110	2,399	16	110	2,390	5	110	2,34	100	100
2,22	25	002	2,233	39	002	2,228	100	002	2,19	100	002
2,10	100	111	2,114	100	111	2,109	37	111	2,06	100	101
1,63	25	112	1,6343	35	112	1,630	13	112	1,59	100	102
1,38	25	221*	1,3865	25	300	1,382	7	300	1,34	100	110
1,27	20	113	1,2662	32	113	1,263	22	113	1,23	100	103
			—	—	—	—	—	—	1,17	60	200
			1,1775	20	302	1,175	6	302	1,15	100	112
			1,1593	17	221	1,1566	6	221	1,13	100	201
			1,1154	9	004	1,1139	7	004	1,09	60	004
			1,0543	8	222	1,0546	5	222	1,03	80	202
			1,0130	7	303	1,0101	8	303	0,989	60	104
			0,9342	33	223	0,9332	10	223			113

(ergänzt Robitsch)

* offensichtlich falsch indiziert; richtig (300), ev. (103)

Werte in Å; Gitterkonstantengenauigkeit $\pm 1 \text{ m}\text{\AA}$; mittlere Abweichung von errechneten Werten rd. $\pm 1 \text{ m}\text{\AA}$;

Tabelle II: Nitride M—N (M für Cr, Fe, Co, Ni)

Typ	Cr	Fe	Co	Ni
MN, kub.	CrN, kub. flz. a = 4,140—4,149 ASTM 11—65	—	—	—
M ₂ N _{1-x}	(Beta)-Cr ₂ N	(Epsilon =) Fe ₄ N-Fe ₂ N	Co ₂ N (Gamma)	Ni ₃ N, (Fe, Ni) ₂ N
hex. c/a = 0,93 und hex. d. g. c/a = 1,63	ASTM 1—1232 4,75 4,43 0,91- 4,79 4,47 0,93 a c c/a	ASTM 1—1236 und 3—0925 2,695 4,36 1,62 4,66 4,36 0,94 a c c/a	ASTM 6—0691 2,66 4,35 1,63- 2,67 4,36 1,63 a c c/a a' = a√3 = 4,61 c/a' = 0,94	ASTM 10—280 2,67 4,31 1,62 4,62 4,36 0,93 a c c/a a' c' c'/a'
M ₂ N rhombisch	—	(Cr, Fe) ₂ N (Zeta-)Fe ₂ N ASTM 6—0656 2,76 4,82 4,12 auch 5,12 4,82 4,12 (= Epsilon + Verzerrung d. N) a b c	(Delta-)Co ₂ N ASTM 6—0647 2,84 4,63 4,33 a b c	—
M ₃ N kub. flz. (Austenittyp)	—	(Gamma-)Fe ₄ N ASTM 6—0627 a = 3,783—3,795 (Fe, Mn) ₄ N	—	(Fe, Ni) ₄ N und (Fe ₃ Ni)N mit ge- ordneter Struktur a = 3,72—3,78
M ₈ N (M ₁₆ N ₂) tetrag. iz. (Martensit- typ)	—	Fe ₈ N 5,72 6,29 1,1 a c c/a	—	—
N-Austenite kub. flz.	—	a = 3,60—3,66 (eigene Messung)	a = 3,53—3,56	—

Die Angaben sind PEARSONS Handbuch (1) und der ASTM-Kartei (2) entnommen. Die Verbindungen an den Plätzen der Striche sind nicht verzeichnet, können aber teilweise existieren.

Literaturverzeichnis

- (1) PEARSON W. B., Handbook of Lattice Spacings . . . , Pergamon Press, London. New York, 1958.
- (2) Powder Diffraction File, Set I—XIII (1963), American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, USA.
- (3) Nobuzo Terao, Structure des Carbures de Niobium, Japanese Journal of Applied Physics, 3, 2, 104—111, Febr. 1964.

Anschrift des Verfassers: Dr. J. ROBITSCH, A 8600 Bruck/Mur, Pöglhof.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum](#)

Jahr/Year: 1967

Band/Volume: [1-2 1967](#)

Autor(en)/Author(s): Robitsch Johann

Artikel/Article: [Strukturverwandtschaften einiger wichtigerer Metallnitride 86-91](#)