

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

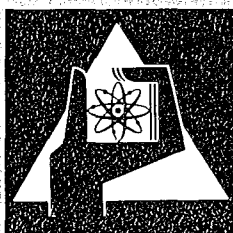
September 1974

KFK 2039

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Untersuchungen an TaC- HfC-Hartstoffen  
mit und ohne Bindemetall**

B. Scholz



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2039

Institut für Material- und Festkörperforschung  
und Institut für Werkstoffkunde II der Universität (TH) Karlsruhe

Untersuchungen an TaC- HfC-Hartstoffen mit und ohne Bindemetal<sup>+)</sup>

von

B. Scholz

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

<sup>+)</sup>  Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Es wurden die Herstellungsbedingungen sowohl schmelzmetallurgischer als auch pulvermetallurgischer Art für  $TaC_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,6}Hf_{0,4})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,2}Hf_{0,8})C_{1-x}$  und  $HfC_{1-x}$  untersucht. Dichten über 95 % TD wurden durch Heißpressen erreicht. Die Gitterkonstanten der Einzelcarbide und der Mischcarbide wurden in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bestimmt. Aus ihrem Verlauf wurde der Homogenitätsbereich von  $(TaHf)C_{1-x}$  abgeschätzt. Optimale Eigenschaften der Härte (MHV~2900 kp/mm<sup>2</sup>) und ihrer Temperaturabhängigkeit wurden bei unterstöchiometrischen Mischcarbiden gefunden.

Benetzungsuntersuchungen, die nach der Sessile-Drop-Methode durchgeführt wurden, zeigten eine gute Benetzbarkeit der Einzelcarbide mit Cobalt und Nickel. Im Mischcarbidgebiet stieg der Benetzungswinkel maximal bis auf 42° an.

Hartstoffe werden in der Praxis selten benutzt; sie werden in einem Verbund mit den entsprechenden Bindemetallen als Hartmetalle eingesetzt. Stark unterstöchiometrische Carbide reagieren mit Cobalt, bzw. Nickel unter Bildung neuer intermetallischer Phasen. Bei Einsatz folgender unterstöchiometrischer Carbide finden keine Reaktionen statt:  $TaC_x-Co(x \leq 0,92)$   $TaC_x-Ni(x \leq 0,82)$ . Wird das Tantalcarbid teilweise oder auch vollständig durch Hafniumcarbid ersetzt, beobachtet man bei allen Proben mit einem Kohlenstoffdefizit die Bildung neuer Phasen.

Es wurden Hartmetalle auf der Basis des Tantalcarbids, Hafniumcarbids und der Mischcarbide  $(Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,6}Hf_{0,4})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,2}Hf_{0,8})C_{1-x}$  mit den fünf verschiedenen Bindern, Cobalt, Nickel, einer hochwarmfesten Cobaltlegierung, einer hochwarmfesten Nickellegierung und einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl heißgepreßt. Die Menge des Bindemetalls betrug

fünf Gewichtsprozent. Die Warmhärte­werte der Hartmetalle stimmen in etwa überein mit den entsprechenden Hartstoffen. Die Ver­zunderung der Hartmetalle folgt einem linearen Oxydationsgesetz, es bildet sich keine dichte Deckschicht aus. Die Zunderisothermen der Hartmetalle auf Mischcarbidgebasis liegen bedeutend unter denen der Hartmetalle auf Einzelcarbidgebasis.

### On TaC-HfC-Carbides and TaC-HfC-Cemented Carbides

#### Abstract

$\text{TaC}_{1-x}$ ,  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$ ,  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$ ,  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  and  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  and  $\text{HfC}_{1-x}$  can be prepared by melting and hot-pressing. Densities of above 95 % TD were reached by hot-pressing. The lattice constants of the carbides were determined and the phase boundaries of  $(\text{TaHf})_{1-x}$  were estimated. The highest hardness values at 20°C (MHV $\sim$ 2900 kp/mm<sup>2</sup>) and at higher temperatures were found in non-stoichiometric mixed carbides.

The wetting measurements were carried out by using the sessile-drop-method. The angles of contact of Co and Ni on the single carbides are small, but increase on the mixed carbides.

In practice the carbides were embedded in binderphases. Substoichiometric carbides with a high concentration of defects in the C-lattice react with Co and Ni by formation of new intermetallic phases. The following non-stoichiometric carbides show no reaction:  $\text{TaC}_x\text{-Co}$  ( $x \leq 0,92$ ),  $\text{TaC}_x\text{-Ni}$  ( $x \leq 0,82$ ). All non-stoichiometric carbides react with the binder metals, if tantalum carbide is partly or completely substituted by hafnium carbide.

TaC, HfC and their mixed carbides were hot-pressed by using 5 different binder-phases (5 wt %): Co, Ni, two alloys with high temperature strength (Co-alloy, Ni-alloy) and austenitic Cr-Ni-steel. All investigated cemented carbides show similar hardness values at high temperatures as the corresponding carbides. The progress of oxidation of the cemented carbides in air has been determined gravimetrically and shows a weight gain proportional to time. Cemented carbides with mixed carbides show a better oxidation resistance than cemented carbides with TaC or HfC.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Hartstoffe</u>	
2.1 <u>Literaturübersicht</u>	2
2.1.1   Systeme Ta-C, Hf-C, Ta-Hf-C	2
2.1.2   Herstellung der Carbide	6
2.1.3   Eigenschaften der Carbide	8
2.2 <u>Eigene Untersuchungen</u>	12
2.2.1   Herstellung von Hartstoffproben durch Heißpressen	13
2.2.2   Herstellung von Hartstoffproben durch Schmelzen	19
2.2.3   Abhängigkeit der Gitterparameter von der Stöchiometrie	21
2.2.4   Ergänzende Messungen zum Dreistoffsystem Ta-Hf-C	27
2.2.5   Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten an Mischcarbiden und an Einzelcarbiden	33
2.2.6   Mikrohärte der Einzel- und Mischcarbide	37
2.2.7   Warmhärte der Einzel- und Mischcarbide	43
2.2.8   Benetzungsuntersuchungen mit möglichen Bindemetallen	48
2.3 <u>Diskussion</u>	51
3. <u>Reaktionen zwischen Carbid und             Bindemetall</u>	
3.1 <u>Literaturübersicht</u>	64
3.2 <u>Eigene Untersuchungen</u>	69



	Seite	
3.2.1	TaC <sub>1-x</sub> und Co	70
3.2.2	TaC <sub>1-x</sub> und Ni	73
3.2.3	HfC <sub>1-x</sub> und Co	73
3.2.4	HfC <sub>1-x</sub> und Ni	76
3.2.5	(Ta <sub>0,4</sub> Hf <sub>0,6</sub> )C <sub>1-x</sub> und Co	78
3.2.6	(Ta <sub>0,4</sub> Hf <sub>0,6</sub> )C <sub>1-x</sub> und Ni	78
3.3	<u>Diskussion</u>	78
4.	<u>Untersuchungen an Hartstoff-Bindemetall-Systemen mit 5 Gewichtsprozent Binder</u>	
4.1	<u>Literaturübersicht</u>	81
4.2	<u>Eigene Untersuchungen</u>	82
4.2.1	Herstellung von TaC- und HfC-Hartmetallen mit verschiedenen Bindern	84
4.2.2	Herstellung von Hartmetallen aus Mischcarbiden mit verschiedenen Bindern	90
4.2.3	Mikro- und Warmhärtemessungen	96
4.2.4	Verzunderungsverhalten	103
4.3	<u>Diskussion</u>	107
5.	<u>Zusammenfassung</u>	110
6.	<u>Literaturverzeichnis</u>	116

1. Einleitung und Problemstellung

Die Carbide der Übergangsmetalle der IV. und V. Gruppe des Periodensystems zeichnen sich aus durch hohe Härte, hohe Schmelzpunkte, sowie große chemische Beständigkeit. Viele Eigenschaften der Hartstoffe sind stöchiometrieabhängig; z.B. Festigkeit und Härte der Carbide der Übergangsmetalle der IV. Gruppe, Titan-, Zirkon- und Hafniumcarbid, nehmen mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu im Gegensatz zu den Carbiden des Niobs und des Tantals, deren Härte mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Die Kombination eines Monocarbids der IV. Gruppe mit einem der V. Gruppe mit gleichzeitig variiertem Kohlenstoffgehalt erschien recht aussichtsreich zur Erzielung besserer Eigenschaften. Maßgebend für die Auswahl der Monocarbide, Hafnium- und Tantalcarbid, waren lückenlose Mischkristallbildung, ein breiter Homogenitätsbereich und vor allem hohe Schmelzpunkte mit dem im<sup>\*</sup>Mischcarbidssystem noch auftretenden Schmelzpunktmaximum und hohe, aber vom Kohlenstoff/Metall Verhältnis stark abhängige Härtewerte. Für den Einsatz von Spezialhartmetallen als Schneidwerkzeug zur Anwendung bei höheren Schneidentemperaturen sind sowohl gute Kalt- als auch Warmhärtewerte von großem Interesse.

Der Preis des Hafniumcarbids sank in den letzten Jahren beträchtlich, so daß eine technische Anwendung in Betracht zu ziehen ist [1].

Im ersten Teil der Arbeit wird die Herstellung dichter Proben aus den Einzelcarbiden und Mischcarbiden verschiedener Konzentrationen der Metallkomponenten (Ta/Hf: 0,8/0,2; 0,6/0,4; 0,4/0,6; 0,2/0,8 ) und unterschiedlicher Stöchiometrien beschrieben; anschließend werden die Messungen und Ergebnisse der

---

\* ) Der Ausdruck Mischcarbid bezeichnet eine Mischphase aus mindestens zwei verschiedenen Carbiden.

Kalthärte und der Warmhärte, der Gitterkonstanten beschrieben und die Möglichkeiten einer Ausscheidungshärtung dargestellt.

Die Bestimmung der Benetzungswinkel zwischen Carbiden und Bindemetallen als auch die Kenntnis der Reaktionen zwischen Bindemetall und unterstöchiometrischem Carbidschien notwendig für die Beurteilung der Herstellbarkeit solcher Hartmetalle. Die Untersuchungen der Hartmetalle wurden bei einem Gehalt von 5 Gewichtsprozent "Binder" durchgeführt. Als "Binder" wurden Cobalt, Nickel, eine hochwarmfeste Cobalt- und Nickellegierung und ein austenitischer Chrom-Nickel-Stahl verwendet. Interessant erschien vergleichsweise zu den Hartstoffen sowohl die Kalt- und Warmhärte als auch die Oxidationsbeständigkeit.

## 2. Hartstoffe

### 2.1 Literaturübersicht

#### 2.1.1 Systeme Ta-C, Hf-C, Ta-Hf-C

Das Zustandsdiagramm Ta-C [2], Abb. 1, zeigt in dem für diese Arbeit interessanten Temperaturbereich von 1300°C bis 2000°C nur eine geringfügige Löslichkeit des Kohlenstoffs im Tantal. Es treten zwei intermediäre Phasen auf, das hexagonale Subcarbid, auch  $\gamma$ -Phase genannt ( $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C bei Temperaturen unter 2020°C und  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>C bei höheren Temperaturen, beide Subcarbide kristallisieren hexagonal im CdJ<sub>2</sub>-Typ), und das Monocarbid  $\delta$ . Über den Homogenitätsbereich des Subcarbids herrschte lange Unstimmigkeit [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Als untere Grenze wurde TaC<sub>0,36</sub> bis TaC<sub>0,47</sub> angegeben, während die obere Grenze des Homogenitätsbereiches allgemein bei TaC<sub>0,50</sub> angenommen wurde. Rudy et al [2]

fanden nun aber eine stark temperaturabhängige Löslichkeit des  $Ta_2C$  für Tantal und zwar  $TaC_{0,35}$  bei  $2840^\circ C$  und  $TaC_{0,47}$  bei  $1500^\circ C$ , was die früher gefundenen unterschiedlichen Werte recht gut erklären dürfte.

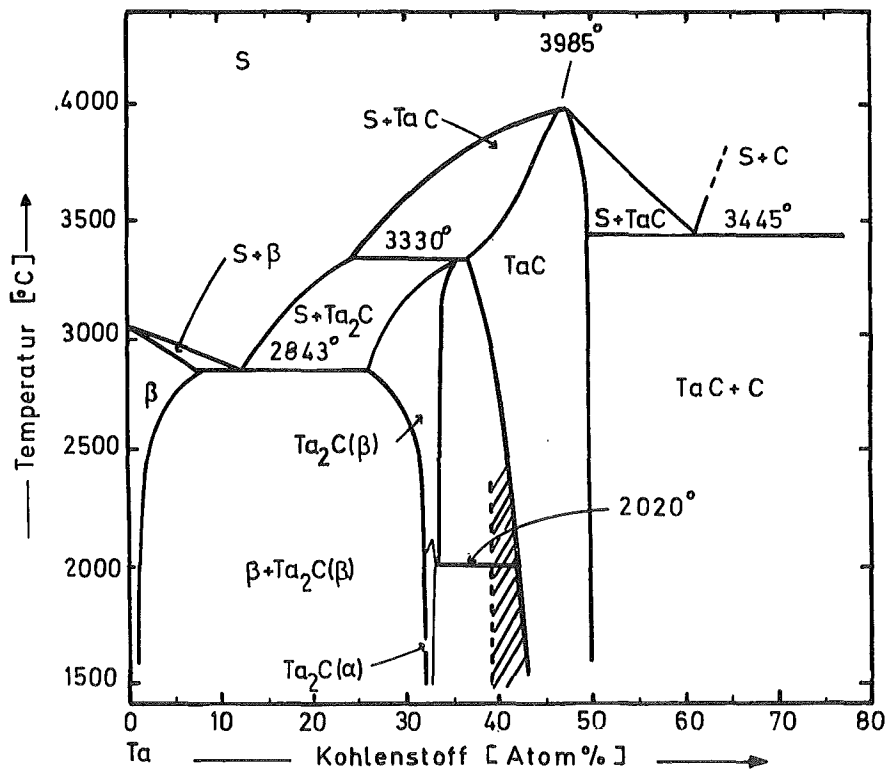


Abb. 1

Binäres Zustandsdiagramm Tantal-Kohlenstoff [2]

Als untere Grenze des Homogenitätsbereiches des kubisch flächenzentrierten, im Steinsalztyp kristallisierenden Monocarbids werden folgende Werte angegeben:  $TaC_{0,72}$  [2],  $TaC_{0,74}$  [3],  $TaC_{0,73}$  [6],  $TaC_{0,715}$  [8],  $TaC_{0,71}$  [9]; andere Autoren geben wahrscheinlich auf Grund größerer Mengen Sauerstoffs  $TaC_{0,58}$  [11, 12] an.

Stöchiometrisches Carbid konnte nur in einem Fall erhalten werden [3], ansonsten lag die obere Grenze bei  $TaC_{0,98}$  [10] oder bei  $TaC_{0,99}$  [9].

Unklarheit besteht über die Zeta-Phase, sie tritt in dem in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten Bereich auf. Sie wurde von Lesser und Brauer [3] entdeckt und sowohl von diesen Autoren als auch von Brizes und Tobin [14] als Gleichgewichtsphase angesehen. Bis jetzt konnte sie kristallographisch nicht bestimmt werden. Als gesichert kann aber angesehen werden, daß die Zeta-Phase nur bei Kohlenstoffgehalten von 39 bis 44 Atomprozent auftritt [3, 14]. Rudy hält sie für eine metastabile Phase [2], Zaplatynsky z.B. [15] ist der Auffassung, daß die Bildung der Zeta-Phase durch die bei schnellem Abkühlen auftretenden Abschreckspannungen initiiert wird. Rowcliffe und Warren [16] war es möglich, durch Härteeindrücke in einphasigen  $TaC_{1-x}$  die Zeta-Phase zu erzeugen. Auch im System Ta-C-N fanden Brauer und Lesser die Zeta-Phase [17] und betrachteten sie wieder als stabile Phase, aber es gelang ihnen oft nicht, die jeweils angenommenen Phasengleichgewichte zu erreichen.

Abb. 2 zeigt das Zustandsdiagramm Hf-C mit nur einer auftretenden intermediären Verbindung, dem Hafniumcarbide.

Der Homogenitätsbereich des kubischen Monocarbids ist hier wesentlich breiter als der des Tantalcarbids, er reicht von 37 bis 50 Atomprozent Kohlenstoff [18, 19, 20] und ist auf der hafniumreicheren Seite stark temperaturabhängig [21].

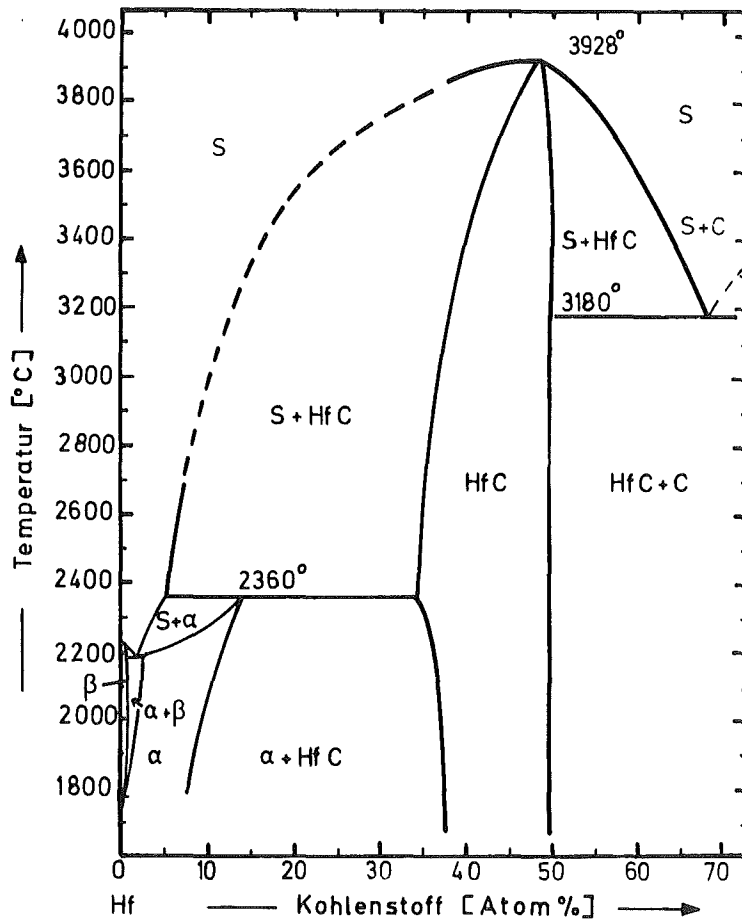


Abb. 2

Binäres Zustandsdiagramm Hafnium-Kohlenstoff [67]

In Abb. 3 [2] ist ein isothermer Schnitt des Dreistoffsystems Ta-Hf-C bei 2000°C dargestellt.

Das Subcarbidge  $\text{Ta}_2\text{C}$  kann nur geringe Mengen Hafnium lösen, z.B. 4 Atomprozent Hafnium bei 2000°C; allerdings erstrecken sich das Zweiphasengebiet  $\gamma + \delta$  und das Dreiphasengebiet  $\gamma + \delta + \beta$  bis zu einem Verhältnis von Tantal zu Hafnium wie 0,6 zu 0,4.

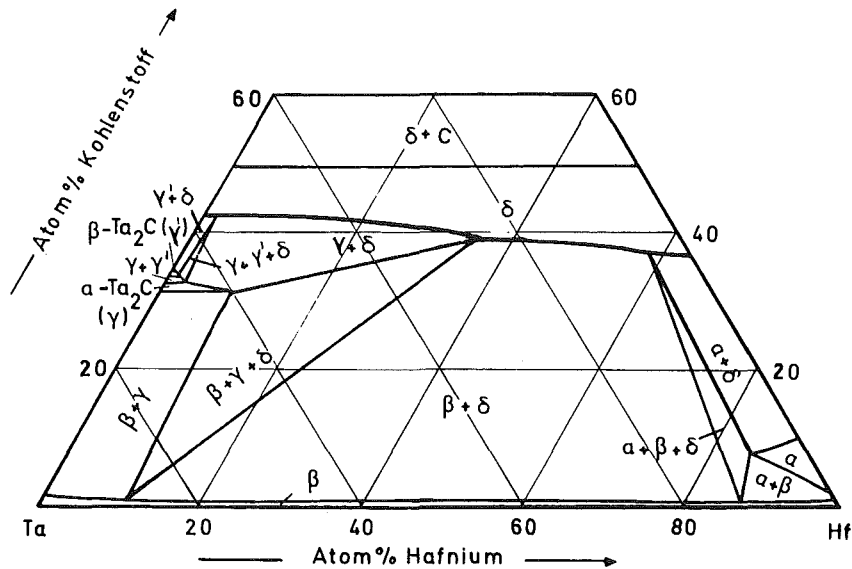


Abb. 3  
 Ternäres Zustandsdiagramm <sup>\*)</sup>  
 Tantal-Hafnium-Kohlenstoff  
 isothermer Schnitt bei 2000°C

Ähnliche Ergebnisse zeigt das Zustandsdiagramm nach Deadmore und Zaplatynsky [23]. Im Phasendiagramm nach Yemel'yanov et al [22] ist die Grenze des Zweiphasenfeldes  $\beta + \delta$  zum Dreiphasenfeld  $\beta + \gamma + \delta$  stark verschoben. Ein Mischcarbid  $(\text{Ta}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{C}_{1-x}$  steht nach Rudy im Gleichgewicht mit dem Subcarbid und einer Metall-Legierung, die ca. 90 % Tantal und 10 % Hafnium enthält. Nach Yemel'yanov et al stände das Mischcarbid  $(\text{Ta}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{C}_{1-x}$  im Gleichgewicht mit dem Subcarbid und einer Hafniumlegierung, die nur geringe Mengen Tantal lösen kann.

### 2.1.2 Herstellung der Carbide

Dichte Hartstoffproben lassen sich sowohl pulvermetallurgisch als auch schmelzmetallurgisch herstellen. Das Kaltpressen und anschließende Sintern handelsüblicher Carbidpulver kommt wegen der schlechten

<sup>\*)</sup> Die Randsysteme des ternären Schnitts stimmen nicht genau überein mit den entsprechenden binären Systemen.

Kaltpreßlingsdichte kaum zur Anwendung; von Meerson et al [24] wird ein sogenanntes "aktiviertes Sintern" vorgeschlagen mit geringem Zusatz von Bindemetallen, der während des Sinterns abdampfen soll. Ein Zusatz von 1,5 Gewichtsprozent Nickel zu Zirkoncarbid bzw. Hafniumcarbid führte nach dem Sintern bei 2100°C zu 96 % bzw. 94 % der theoretischen Dichte. Ein ähnliches Verfahren wurde 1965 für das Drucksintern [25] patentiert. Ein Zweiphasengemisch, z.B. Wolframcarbid mit Cobalt, wird derart druckgesintert, daß die bei der Preßtemperatur flüssige Phase weitgehend entfernt wird.

Das übliche Heißpressen von Hartstoffproben in Graphitmatrizen benötigt, um eine Verdichtung von 95 % TD zu erreichen, bei einer Teilchengröße der Pulver von ca. 10 - 25 µm und bei einem Preßdruck von 170 kp/mm<sup>2</sup> für Tantalcarbid eine Temperatur von 3050°C und für Hafniumcarbid von 2900°C [26,27]. Es wurde eine Abhängigkeit der Dichte bei gleichbleibender Preßtemperatur und Preßzeit vom Verhältnis des Kohlenstoffs zum Metall festgestellt. Leipold und Becher [28] erreichten bei feinerem Pulver, bei einer Teilchengröße von 0,01 bis 5 µm, und bei bedeutend geringeren Preßtemperaturen schon gute Verdichtungen.

Verschiedentlich wurde bereits versucht, Hartstoffe sowohl im Lichtbogen [29] als auch im Plasmastrahlofen [30] zu erschmelzen. Hierbei ist von entscheidender Bedeutung für den sich einstellenden Kohlenstoffgehalt in den Schmelzproben, ob im Vakuum oder unter Inertgas geschmolzen wird [31]. Beim Schmelzen im Vakuum traten teilweise große Kohlenstoffverluste auf.



### 2.1.3 Eigenschaften der Carbide

In früheren Arbeiten wurden auf Grund nicht definierter Gehalte an Nichtmetallen häufig sich widersprechende Ergebnisse gefunden. Später erkannte man, daß innerhalb der Homogenitätsbereiche der Carbide eine starke Änderung der Eigenschaften stattfindet. Die Carbide der Metalle der Gruppe IV weisen mit zunehmender Stöchiometrie steigende Härte auf. Diese Abhängigkeit ist bei Titancarbid am stärksten ausgeprägt und führt auch zu den höchsten Härtewerten, nimmt bei Zirkoncarbidge ab und ist bei Hafniumcarbidge nur noch geringfügig vorhanden. Bei den Carbiden der Metalle der Gruppe V findet man ein Härtemaximum bei unterschiedlichen Kohlenstoffdefiziten. Ramqvist [32] hat in einer Arbeit diese Härtewerte der Einzelcarbidge in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt zusammenfassend dargestellt. Wie Untersuchungen von Rowcliffe und Hollox [33] an Tantalcarbidge und Hafniumcarbidge zeigen, ist die Härte außerdem stark von der Orientierung der Körner abhängig. Vickershärtemessungen an  $\{001\}$ -Ebenen, bei denen der Winkel zwischen der Diagonalen des Härteeindrucks und der  $[100]$ -Richtung der  $(001)$ -Ebene verändert wurde, ergaben sowohl für Tantalcarbidge als auch für Hafniumcarbidge ein Härteminimum für einen Winkel von  $45^\circ$  und ein Maximum für  $0^\circ$  bzw.  $90^\circ$ . Die bei Raumtemperatur wirksamen Gleitsysteme  $\{111\} \langle 110 \rangle$  für Tantalcarbidge und  $\{110\} \langle 110 \rangle$  für Hafniumcarbidge [33], können nur betätigt werden, sobald die in der Gleitebene in Gleitrichtung wirkende Schubspannung  $\tau$  den kritischen Schubspannungswert überschritten hat; d.h. bei günstiger Orientierung des Härteeindrucks zu den entsprechenden Gleitsystemen wird die plastische Verformung schon früher einsetzen und niedrigere Härtewerte verursachen als bei anderen Orientierungen.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Kovaltschenko und Rogovoi [34] an Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbiden und Hannink et al [35] an Titan-, Zirkon-, Niob- und Vanadiumcarbid. Proben aus zwei oder drei verschiedenen Einzelcarbiden zeigten im Mischkristallbereich bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt einen Härteanstieg [36, 37, 23, 38, 39]. Nahentmischungen bzw. Nahordnungen führen gegenüber dem entsprechendem Mischkristall ebenfalls zu Härtesteigerungen [40, 41, 42].

Bei vielen Werkstoffen ist die Temperaturabhängigkeit der Härte von entscheidender Bedeutung. Aus den relativ einfach bestimmbaren Warmhärtewerten lassen sich Rückschlüsse auf die Verformbarkeit des Materials ziehen. Ebenfalls läßt sich die Temperaturgrenze zwischen sprödem und duktilem Verhalten bestimmen. Trotz verschiedener Versuche mehrerer Autoren [z.B. 43, 44] die Härte mit physikalischen Eigenschaften zu koppeln, scheint es verfrüht, allein aus Härte- bzw. Warmhärtemessungen auf andere Eigenschaften zu schließen. Es wurde aber recht gut die Temperaturabhängigkeit der Härte mit empirisch ermittelten Gesetzen, z.B. der Ito-Shishokin-Gleichung beschrieben [44, 45]. Für Warmhärtemessungen bei höheren Temperaturen wurden bisher vier verschiedene Verfahren angewandt, deren Ergebnisse nicht ohne weiteres vergleichbar sind, das Knoop-Verfahren [46, 47, 48, 49], das Verfahren des gegenseitigen Eindrucks [50, 51], die Messungen nach Vickers [46, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 103, 104] und die dynamische Härtebestimmung durch Messung der Rücksprunghöhe einer Kugel [52, 102, 105]. Neben den verschiedenen Härteprüfverfahren müssen bei Warmhärtemessungen noch bedeutend mehr als bei Messungen der Kalthärte die verschiedenen Indentormaterialien beachtet werden. Sie weisen unterschiedliche Härten bei Raumtemperatur auf, außerdem sind ihre Härteabnahmen

mit steigender Temperatur recht unterschiedlich und die verschiedenen Prüfspitzen erzeugen also in dem selben Werkstoff bei gleicher Temperatur verschieden große Härteeindrücke. Bei den Vickerswarmhärtemessungen wurden z.B. Diamant [46, 53, 54, 55, 57, 103], Borcarbid [46, 54, 56, 58] und Saphir [52, 104] als Indentormaterialien benutzt. Ebenso wurden von Koester und Moak [46] verschiedene Indentormaterialien wie Borcarbid, Titancarbid, Tantalcarbid und Diamant für ihre Knoop-härtemessung verwendet, und sie erhielten dabei recht unterschiedliche Härtewerte. Die beiden anderen Verfahren haben sich bisher weniger durchgesetzt.

Ausführliche Untersuchungen der Warmhärte nach dem Vickers-Verfahren von Tantalcarbid in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt wurden von Schwab und Krebs [53] durchgeführt. Sie fanden für alle Tantalcarbide einen ähnlichen Härteverlauf, d.h. bei logarithmischer Auftragung einen sogenannten Niedertemperaturast bis  $2000^{\circ}\text{C}$  mit einem geringfügigen Abfall der Härte und einen anschließenden Hochtemperaturast, gekennzeichnet durch einen starken Härterückgang. Die höchsten Härtewerte wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen bei Kohlenstoffgehalten von  $\text{TaC}_{0,78}$  bis  $\text{TaC}_{0,81}$  gefunden. R. P. Adams et al [57] stellten bei einphasigem Hafniumcarbid mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine Zunahme der Härte fest, dieser Härteanstieg mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt bleibt auch bei höheren Temperaturen erhalten. Ebenfalls beobachteten sie in dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $1600^{\circ}\text{C}$  nur eine der beiden von Krebs gefundenen Härtegraden, den sogenannten "Niedertemperaturast". Die Messungen von Koester und Moak [46] sind hiermit nicht zu vergleichen, weil teilweise nach dem Knoop-Verfahren gearbeitet wurde. Es scheint aber, daß die Härte eines Mischcarbids  $(\text{TaHf})\text{C}_{1+x}$  zwischen den

Härtewerten des  $TaC_{1-x}$  und  $HfC_{1+x}$  liegt. Der Einfluß des Stickstoffs auf die Härte im System Ta-Hf-C-N wurde von M. Komac und F. Thümmeler [58] untersucht. Hierbei zeigte sich, daß der Einfluß des Stickstoffs auf die Härte geringer ist, als der Härteeffekt den man durch Stöchiometrieänderungen erzielen kann.

Für die Herstellung der Hartmetalle spielt die Benetzung der Hartstoffe mit den verschiedenen Bindemetallen eine entscheidende Rolle. Wie Untersuchungen ergeben haben, ändern sich die Benetzungswinkel des Carbids durch Zumischen eines zweiten Carbids und ebenfalls durch Änderung der Stöchiometrieverhältnisse. Samsonov et al [59] fanden zwischen stöchiometrischem Hafniumcarbid und Cobalt bei  $1500^{\circ}C$  einen Kontaktwinkel von  $40^{\circ}$ , mit Nickel bei  $1450^{\circ}C$  einen Winkel von  $37^{\circ}$ . An Tantalcarbid ließ sich kein Benetzungswinkel messen, da das Cobalt und das Nickel vom Carbid absorbiert wurden. Außerdem wurde nachgewiesen, daß bei einer Porosität kleiner als 8% der Benetzungswinkel nicht beeinflusst wird. Relativ gute Übereinstimmung hiermit zeigen die Untersuchungen von Ramqvist [60]. Er fand zwischen Hafniumcarbid und Cobalt einen Randwinkel von  $40^{\circ}$  bei  $1500^{\circ}C$  mit Nickel aber nur  $23^{\circ}$ , bei Tantalcarbid mit Cobalt  $13^{\circ}$  und mit Nickel  $16^{\circ}$ . Die Tantalcarbidprobe hatte eine Porosität von 10 %, so daß angenommen werden muß, daß die sich bildende eutektische Schmelze in den Hartstoff einfließt und der Benetzungswinkel deswegen zu klein ausfällt. Eine Unterstöchiometrie der Carbide der Metalle sowohl der IV. Gruppe als auch der V. Gruppe des Periodensystems bewirkte nach Ramqvist [60] eine Verminderung des Benetzungswinkels mit Kupfer. Im Gegensatz hierzu stehen Untersuchungen von Goretzki und Scheuermann [61], die ebenfalls mit Kupfer eine Abnahme des Kontaktwinkels bei Titan- und Zirkoncarbid mit fallendem Kohlenstoffgehalt fanden, bei Tantal- und Niobcarbid dagegen ein Maximum bei ca. 44 At.% Kohlenstoff.

2.2 Eigene Untersuchungen

Als Ausgangsmaterial standen  $TaC_{1-x}$  und  $HfC_{1-x}$  Pulver der Firma H.C. Stark, Goslar, zur Verfügung. Mischcarbide wurden durch Homogenisieren aus den Monocarbiden hergestellt; unterschiedliche Stöchiometrien der Proben wurden durch Zugabe von Tantal-Pulver der Firma H.C. Stark, Goslar, Hafnium-Pulver der Firma Auer-Remy, Hamburg, oder Spektralkohle-Pulver der Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg, erzielt.

Tabelle 1 : Analyse der Ausgangspulver  
(Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent)

$TaC_{1-x}$	$HfC_{1-x}$	Hf	Ta
$C_{total} = 6,25 \%$	$C_{total} = 6,22 \%$	$C < 0,04$	
$C_{frei} = 0,054 \%$	$C_{frei} = 0,24 \%$		
N = 0,018 %	N = 0,5 %	N = 0,018%	N = 0,01 %
O = 0,12 %	O = 0,16 %	O = 0,12%	O = 0,056%
Nb = 0,16 %	Zr = 4,55 %	Zr = 3,1 %	Nb = 0,05 %
Rest Ta	Rest Hf	Rest Hf	Rest Ta
Teilchengröße			
3-5 $\mu m$	3,5 $\mu m$	43 $\mu m^{1)}$	20 $\mu m^{1)}$
Gitterparameter			
$a_o = 4,455 \text{ \AA}$	$a_o = 4,641 \text{ \AA}$		

1) Beide Metallpulver wurden vor dem Einsatz gemahlen und ausgesiebt. Es wurden nur die Feinanteile verwendet.

Zunächst wurden die Bedingungen zur Herstellung dichter Proben untersucht. Es kamen zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung: das Heißpressen und das Lichtbogenschmelzen.

#### 2.2.1 Herstellung von Hartstoffproben durch Heißpressen

Es stand eine Laborheißpresse zur Verfügung, die im Philips-Zentrallabor in Aachen konstruiert und gebaut worden war. Gepreßt wurde mit Graphitwerkzeug (Elektrographit FE-49 der Firma Schunk u. Ebe, Gießen).

Die Graphitmatrizen mit einem lichten Durchmesser von 4 mm wurden im direkten Stromdurchgang aufgeheizt, der Druck wurde mechanisch aufgebracht, die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch, es wurde ohne Schutzgas gearbeitet. Bei allen Versuchen wurde schnell aufgeheizt, der Druck wurde bei Temperaturen von 1500 bis 1700°C aufgebracht. Es erwies sich als ausgesprochen schwierig, die Temperaturen über lange Zeiten konstant zu halten. Die Querschnitts-abnahme der Matrizen, hervorgerufen durch den Abbrand, führte zu einer Erhöhung der Temperatur, die durch Drosseln der Leistung nach Möglichkeit ausgeglichen wurde. Die Abkühlung erfolgte langsam nach Entlastung. Es wurde an den vorliegenden Monocarbiden die erreichte Dichte in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur bei konstantem Preßdruck ( $P=300 \text{ kp/cm}^2$ ) und konstanter Preßzeit ( $t = 15 \text{ Min.}$ ) bestimmt (Abb. 4). Die Dichte der Proben (mit Zaponlacküberzug) wurde nach der Auftriebsmethode bestimmt.

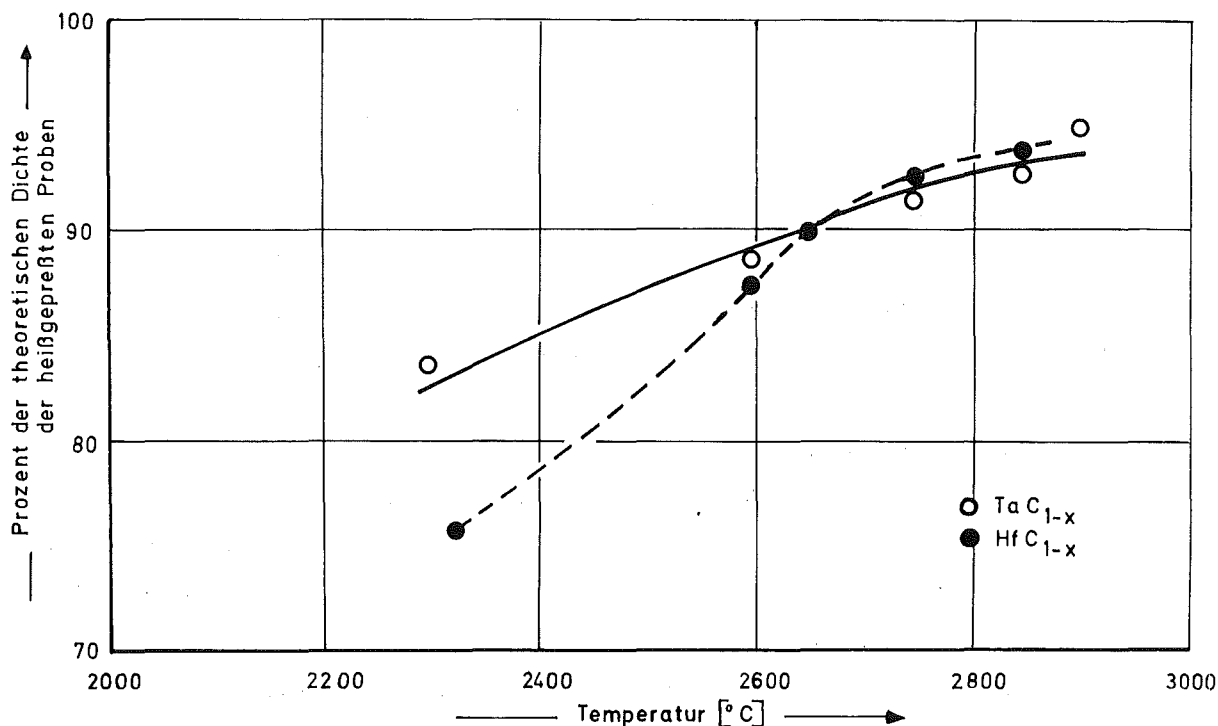


Abb. 4

Dichte der heißgepreßten Proben in Abhängigkeit von der Preßtemperatur bei konstantem Preßdruck ( $P = 300 \text{ kp/cm}^2$ ) und konstanter Preßzeit ( $t = 15 \text{ Min.}$ ).

In den Randzonen der Preßlinge kann sich durch Diffusion des Kohlenstoffs aus der Graphitmatrize in die Probe ein Gemisch aus Carbid und Kohlenstoff bilden. Um ein An-schmelzen zu verhindern, mußte unterhalb der entsprechen- den Eutektikalen MeC-C gearbeitet werden. Rudy [2] gibt als eutektische Temperatur für Tantalcarbide mit Kohlen- stoff  $3445^\circ\text{C}$  und für Hafniumcarbide mit Kohlenstoff  $3180^\circ\text{C}$  an. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, nimmt die Verdichtung mit steigender Temperatur stark zu und scheint oberhalb  $2850^\circ\text{C}$  ziemlich konstant zu bleiben. Höhere Temperaturen konnten wegen der starken Erwärmung der Anlage nicht längere Zeiten gehalten werden. Eine beachtliche Zunahme der Dichte kann durch Verlängerung der Preßzeit erreicht werden (Abb. 5).

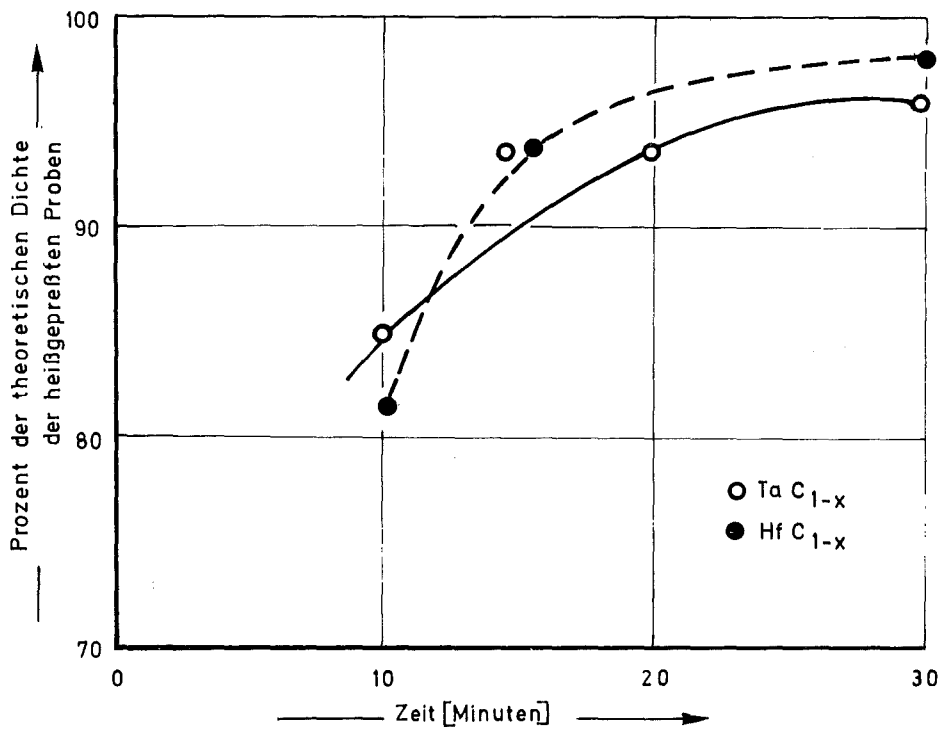
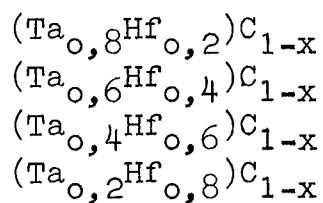


Abb. 5

Dichte der heißgepreßten Proben in Abhängigkeit von der Heißpreßzeit bei einer Heißpreßtemperatur von 2850°C und einem Preßdruck von 300 kp/cm<sup>2</sup>.

Der Preßdruck war bedingt durch die Konstruktion der Anlage nicht zu erhöhen, eine Verringerung des Preßdruckes führte zu einer starken Abnahme der Dichte auf Werte unter 70 % TD, wobei diese noch stark streuten.

Zur Herstellung der Mischcarbide wurden die Einzelcarbide 30 Minuten im Taumelmischer mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 70 U/Min. gemischt. Es wurden folgende Mischcarbide hergestellt:





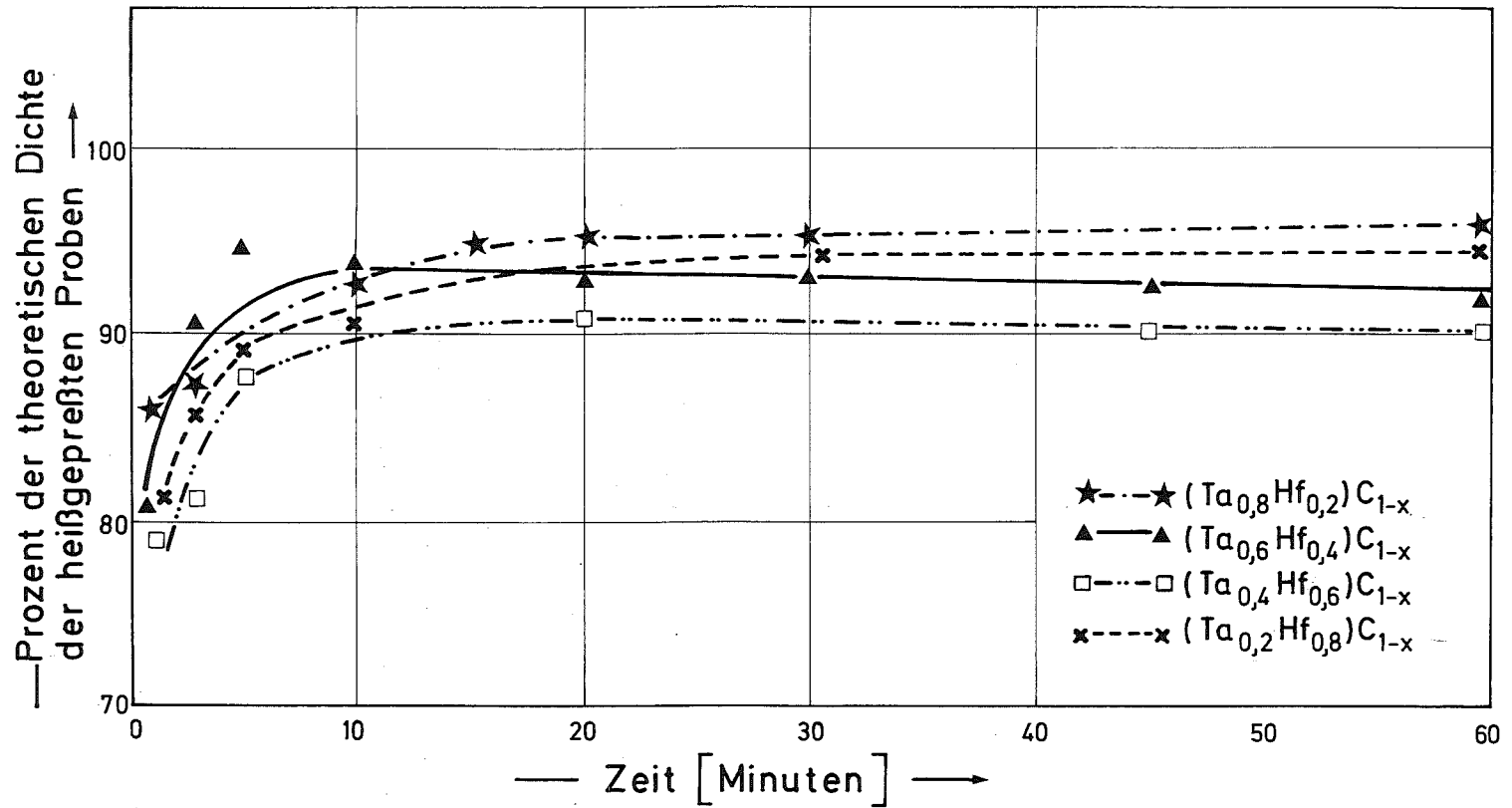


Abb. 6

Dichte der heißgepreßten Proben in Abhängigkeit von der Preßzeit bei konstanter Heißpreßtemperatur von  $2850^{\circ}C$  und bei konstantem Preßdruck von  $300 \text{ kp/cm}^2$

Beim Drucksintern wurde sowohl eine starke Verdichtung als auch eine weitgehende Homogenisierung angestrebt. Bei einmaligem Pressen auch über lange Zeit konnten keine Dichten besser als 95 % TD erreicht werden. Dies ist zurückzuführen auf die Entstehung zusätzlicher Diffusionsporosität. Da die Proben nach dem Pressen noch starke Konzentrationsschwankungen aufwiesen, wurden sie 100 Stunden bei 2000°C im Hochvakuum gegläht, zerkleinert und bei derselben Temperatur ein zweites Mal gepreßt. Bei einer Preßtemperatur von 2850°C wurden Dichten von 96 bis 99 % TD erreicht, allerdings wird durch das Zerkleinern die Möglichkeit der Sauerstoffaufnahme vergrößert. Die Homogenisierung der Proben wurde mit Guinier- und teilweise mit Debye-Scherrer-Aufnahmen kontrolliert, die allerdings nur qualitativ ausgewertet wurden. Hierbei können zwei verschiedene Effekte zur Verbreiterung der Röntgenlinien beitragen, einerseits eine Konzentrationsverschiebung zwischen Tantal und Hafnium und andererseits eine Änderung des Kohlenstoffgehalts. Liegen zwei Mischcarbide mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von Tantal und Hafnium oder mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten nebeneinander vor, so treten zwei verschiedene Linienpaare dicht nebeneinander auf. Dies wurde nach einmaligem Heißpressen der Mischcarbidgeproben festgestellt; d.h. es war noch keine ausreichende Homogenisierung der Proben erreicht worden. Nach zweimaligem Heißpressen von 30 Minuten bei 2850°C wurde bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen der Mischcarbide eine Aufspaltung der Linien in  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  für große Glanzwinkel festgestellt, was auf keine oder nur sehr geringfügige Konzentrationsänderungen innerhalb der Probe schließen läßt.

Da sich das Drucksintern unterstöchiometrischer Proben, hergestellt aus den Carbiden unter Zusatz der entsprechenden Mengen von Metallen, als noch schwieriger erwies, bedingt durch sehr starke Oxidation der Metalle, wurde

gleichzeitig der zweite Weg über das Lichtbogenschmelzen eingeschlagen.

Im Vergleich zu den Ausgangspulvern liegen die Sauerstoffgehalte der stöchiometrischen Heißpreßproben niedriger. Das dürfte auf eine Reaktion des Sauerstoffs mit dem freien Kohlenstoff zu CO zurückzuführen sein.

Folgende Sauerstoffgehalte wurden nachgewiesen:

Sauerstoff:

HfC <sub>1-x</sub> (fast stöchiometrisch)		0,08 Gew.%
HfC <sub>1-x</sub> (stark unterstöchiometrisch)	max.	0,2 Gew.%
TaC <sub>1-x</sub> (fast stöchiometrisch)		0,02 Gew.%
TaC <sub>1-x</sub> (stark unterstöchiometrisch)		0,08 Gew.%

Der Stickstoffgehalt lag bei allen Proben unter 0,01 Gew.%.  
.

### 2.2.2 Herstellung von Hartstoffproben durch Schmelzen

Die Proben wurden vor dem Schmelzen 3 Minuten bei ca. 1500°C heißgepreßt, weil sich die Carbidpulver ohne Preßzusatz nicht kalt verpressen lassen. Diese Preßlinge von ca. 1 g wurden in einer Vakuum-Hochdruckanlage LÜ 55 der Firma Heraeus mit einer Wolfram-Elektrode unter Argon erschmolzen, das mit einem maximalen Druck von 11 Atmosphären eingesetzt werden konnte. Auf der tantalcarbidreichen Seite stellten sich in Abhängigkeit vom Inertgasdruck verschiedene Kohlenstoffgehalte in den Schmelzproben ein, während sich bei den hafniumcarbidreichen Proben nur eine geringfügige Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes vom Inertgasdruck erkennen ließ.

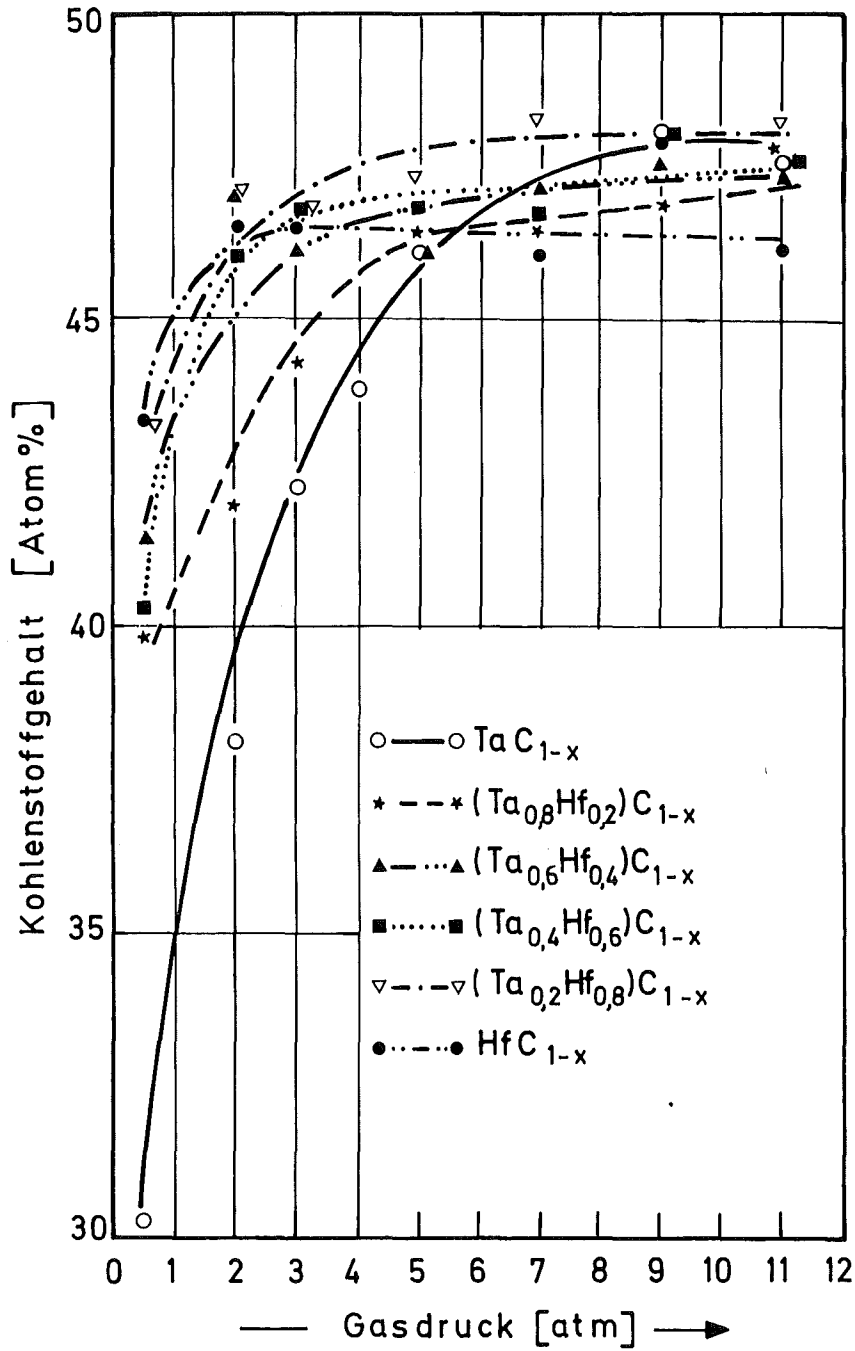


Abb. 7  
Kohlenstoffgehalt der Schmelzproben in Abhängigkeit vom Inertgasdruck (Argon)

Bei den zum Schmelzen erforderlichen hohen Temperaturen tritt eine Dissoziation des Carbids auf, die teilweise durch Erhöhung des Gasdrucks unterdrückt werden kann. Weiterhin nimmt die Stabilität des Tantalcarbids [32] mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zu, so daß sich eher das stabile unterstöchiometrischere Carbid bilden wird. Die Stabilität des Hafniumcarbids [32, 106] dagegen nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu, so daß eher ein stöchiometrischeres Carbid beim Schmelzen entstehen wird. Die Mischcarbide verhielten sich je nach ihrer Zusammensetzung entsprechend mehr oder weniger druckabhängig in der Einstellung des Kohlenstoffgehaltes. Nach dem Schmelzen wurden die Proben zur Homogenisierung 100 Stunden bei  $2000^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum geglüht. Der Sauerstoffgehalt der Schmelzproben lag unter 0,02 Gew. %, der Stickstoffgehalt unter 0,01 Gew. %. Anschließend wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Die Proben waren meist so homogen, daß es bei den größeren Glanzwinkeln zu einer Aufspaltung in die  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Linien kam. Aus der Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Kohlenstoffgehalt wurde der Homogenitätsbereich des Carbids abgeschätzt. Die Bestimmung der auftretenden Phasen erfolgte mit Guinier-Aufnahmen ( $\text{Cu-K}_{\alpha}$ -Strahlung, Ni-Filter) in Guinier-Kammern der Firma Enraf-Nonius. Die Gitterkonstanten wurden mit Straumanis-Aufnahmen ermittelt ( $\text{Cu-K}_{\alpha}$ -Strahlung, Ni-Filter) und nach dem Nelson-Riley-Verfahren [63] extrapoliert. Zur Untersuchung des Gefüges wurden die Proben auf einer Diamantscheibe geschliffen, mit Diamantpaste und zum Schluß mit einem Gemisch aus Tonerde und Chromoxid poliert. An diesen Proben wurden ebenfalls die Mikrohärtemessungen durchgeführt.

2.2.3 Abhängigkeit der Gitterparameter von der Stöchiometrie

In den Abb. 8, 9, 10, 11, 12 und 13 sind die Gitterkonstanten des  $TaC_{1-x}$ , der Mischcarbide  $(Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,6}Hf_{0,4})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,2}Hf_{0,8})C_{1-x}$  und des  $HfC_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt aufgetragen.

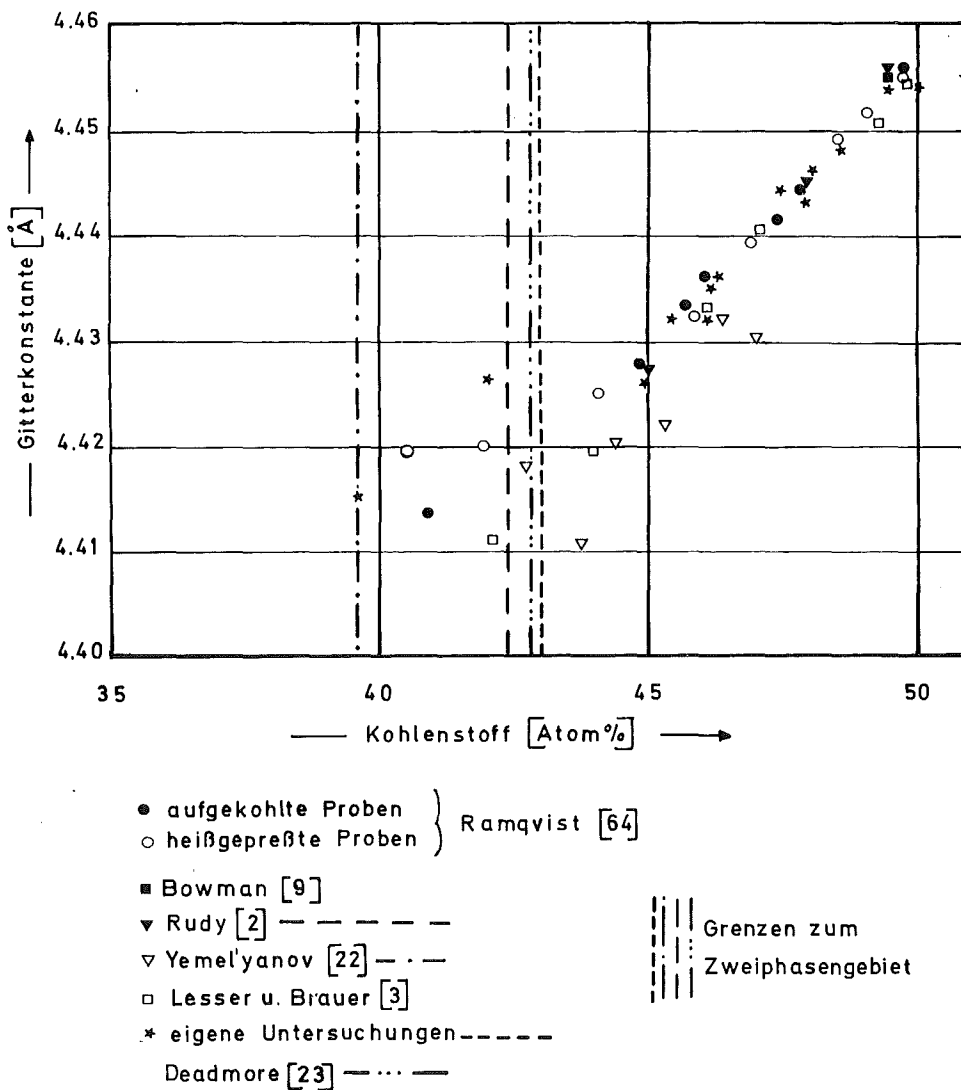


Abb. 8

Gitterkonstanten von  $TaC_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. In den Abb. 8, 9, 10, 11, 12 und 13 wurde die Grenze zum Zweiphasengebiet  $MeC+C$ , die etwas unterhalb von 50 Atomprozent C liegt, nicht eingezeichnet.

Beim Tantalcarbide wurde eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Kohlenstoffgehalt gefunden, die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [2, 3, 9, 22, 23, 64], lediglich an der Zweiphasengrenze treten größere Unterschiede auf. Dies wäre möglicherweise zurückzuführen auf die temperaturabhängige Löslichkeit des  $TaC_{1-x}$  für Kohlenstoff und die daraus resultierende Abhängigkeit von den Abkühlungsbedingungen.

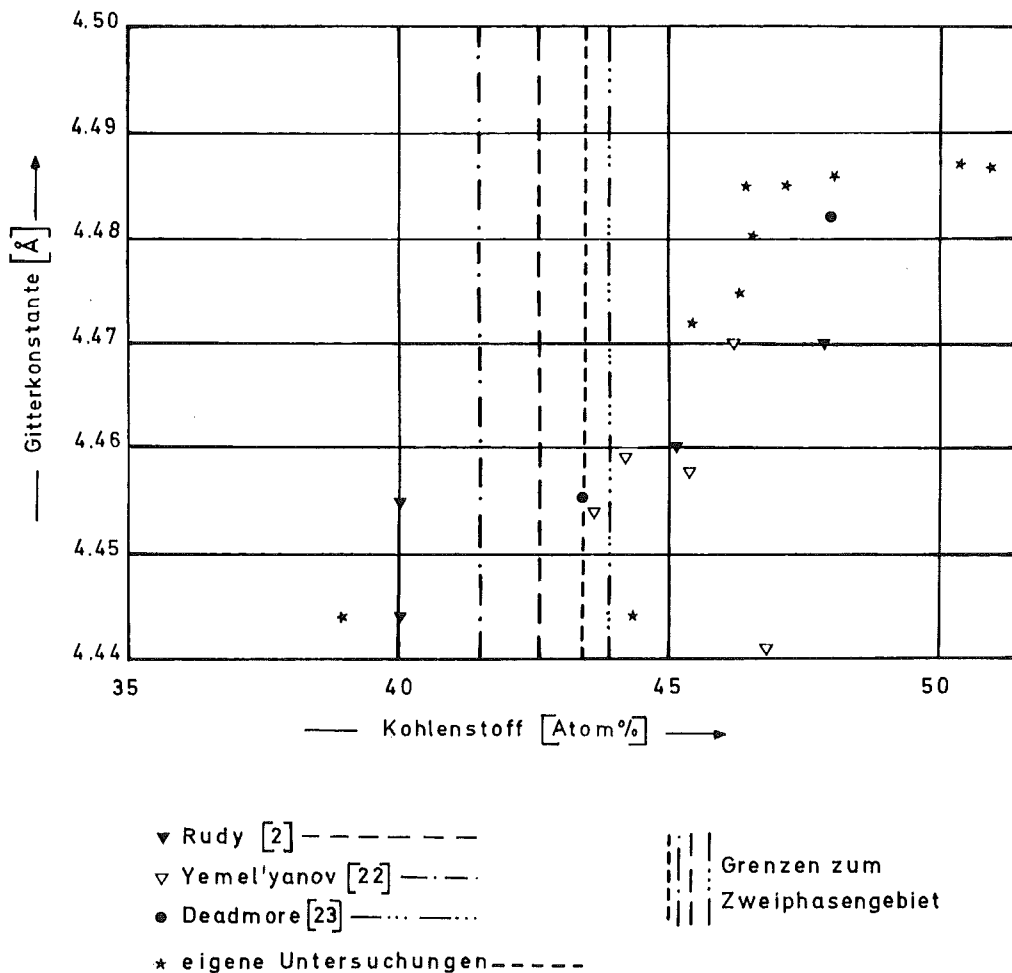


Abb. 9  
Gitterkonstanten von  $(Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{1-x}$  in  
Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Ähnliche, allerdings nicht so eindeutige Ergebnisse wurden gefunden für die Meßreihe  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$  und für alle anderen Mischcarbide.

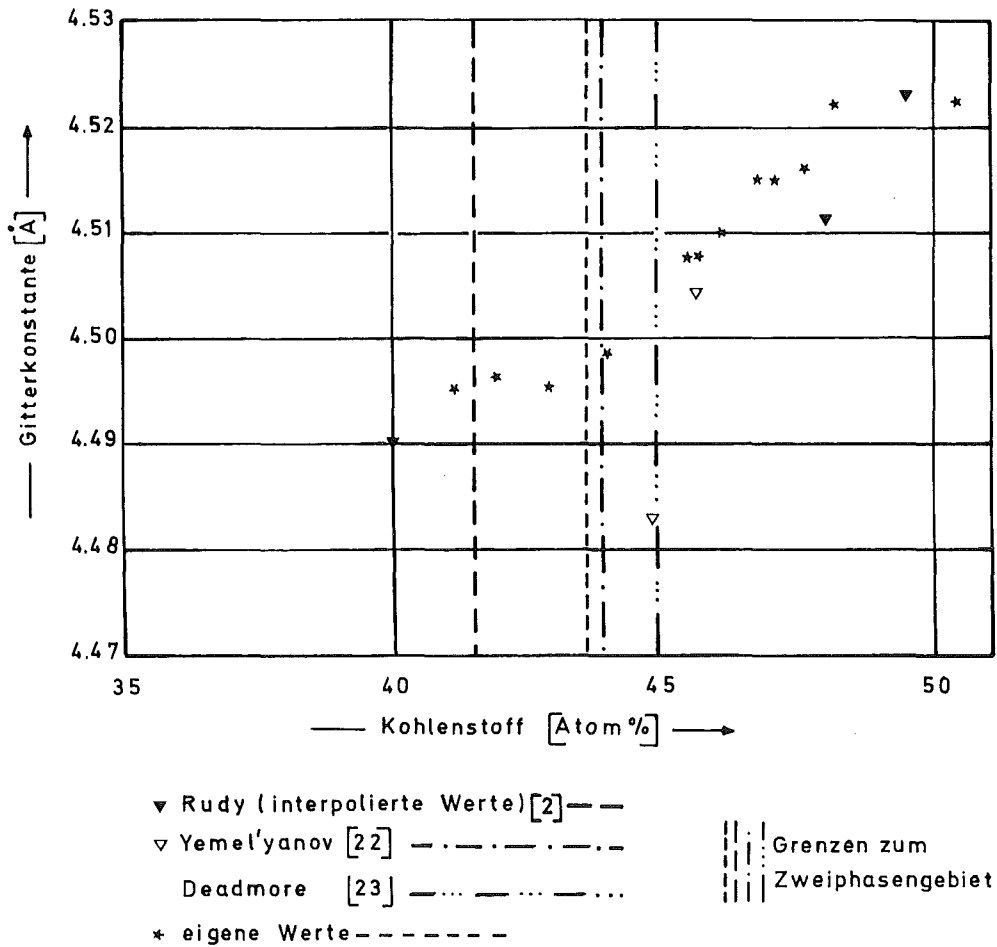


Abb. 10

Gitterkonstanten von  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Eine wesentlich geringer ausgeprägte Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Kohlenstoffgehalt finden wir bei  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  und bei  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ .



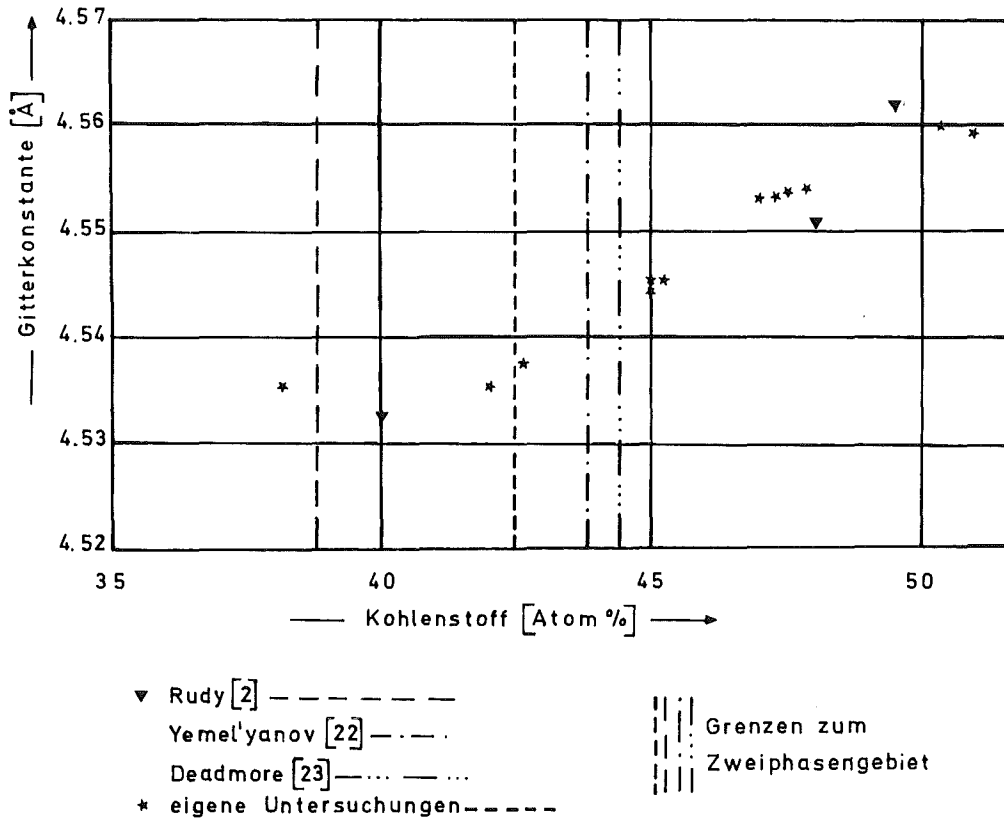


Abb. 11

Gitterkonstanten von  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Bei  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  scheint keine lineare Abhängigkeit mehr vorzuliegen, ebenso bei  $\text{HfC}_{1-x}$ , hier fanden einige Autoren sogar ein Maximum [65].

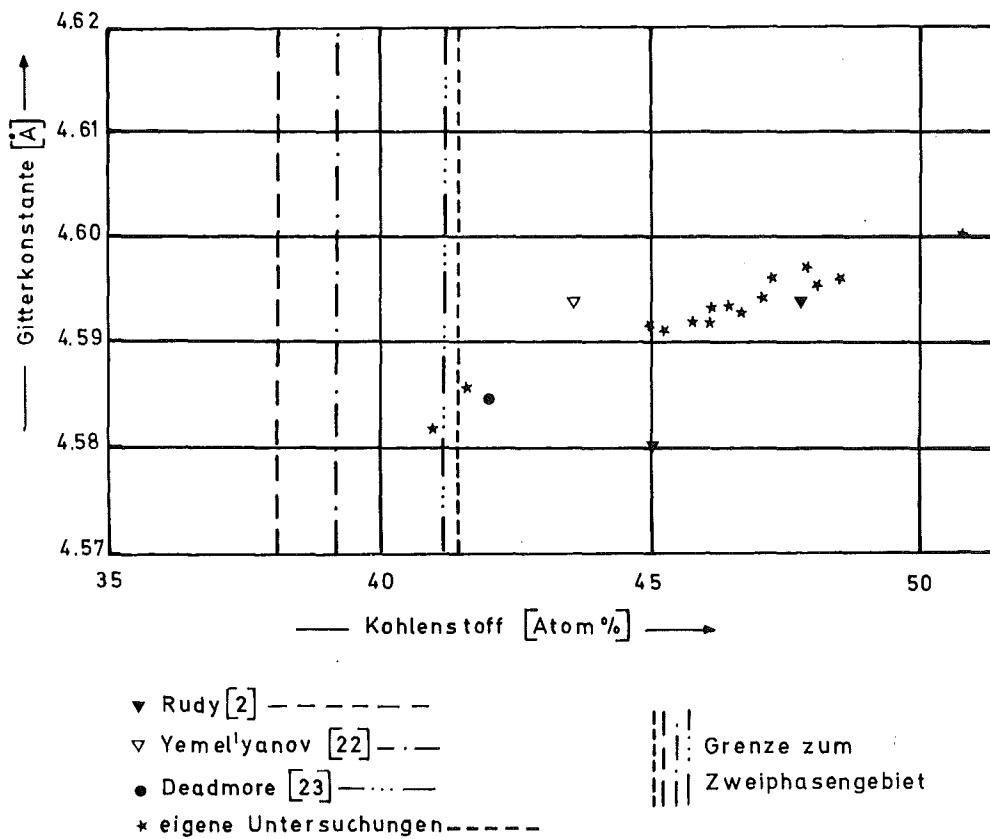


Abb. 12

Gitterkonstanten von  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  in  
Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

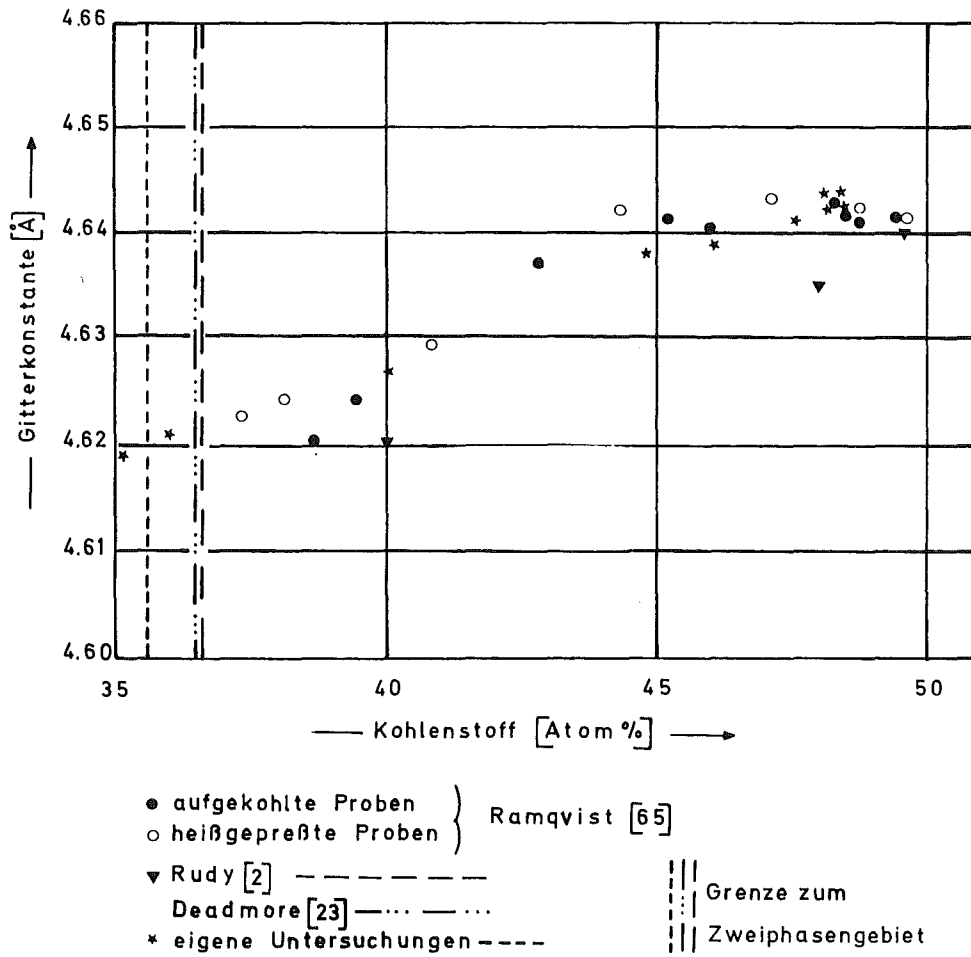


Abb. 13  
 Gitterkonstanten von  $\text{HfC}_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

### 2.2.4 Ergänzende Messungen zum Dreistoffsystem Ta-Hf-C

Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt wurde die Phasengrenze des Monocarbids im unterstöchiometrischen Bereich ermittelt.

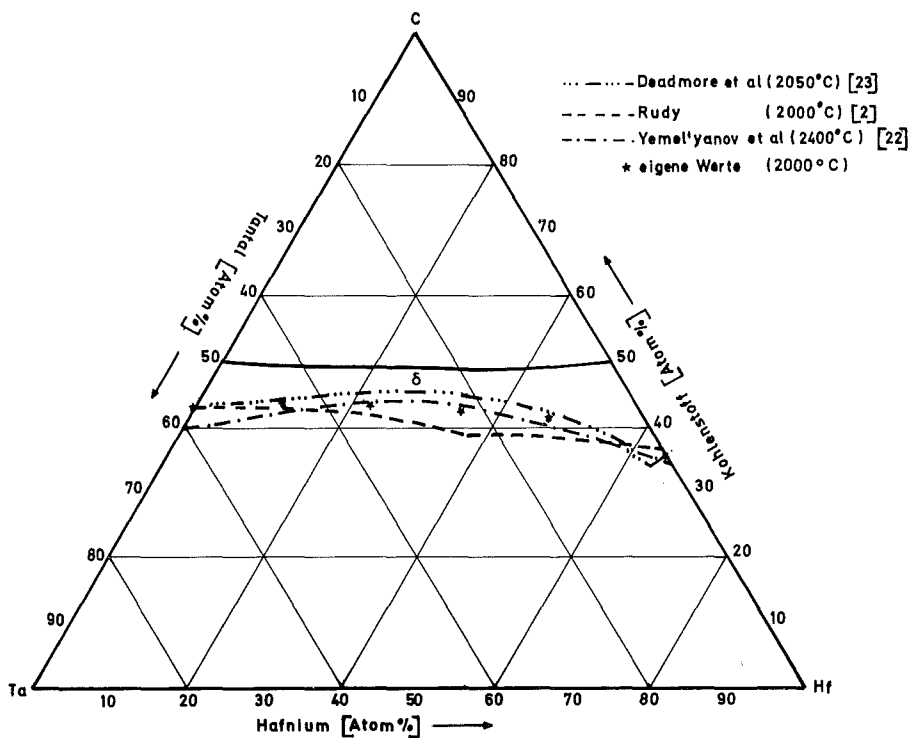


Abb. 14

Homogenitätsbereich des Carbids

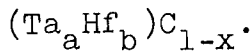


Abb. 14 zeigt den Homogenitätsbereich des Carbids nach Deadmore, Rudy, Yemel'yanov und eigene aus den Gitterkonstanten extrapolierte Werte. Etwas abweichend liegen die Werte von Rudy, während die angegebene Phasengrenze nach Deadmore, Yemel'yanov mit den eigenen Untersuchungen recht gut übereinstimmen.

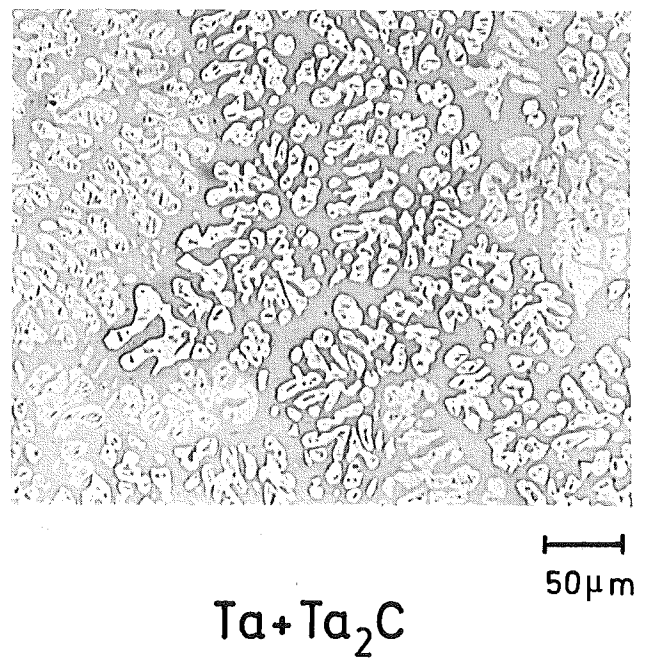
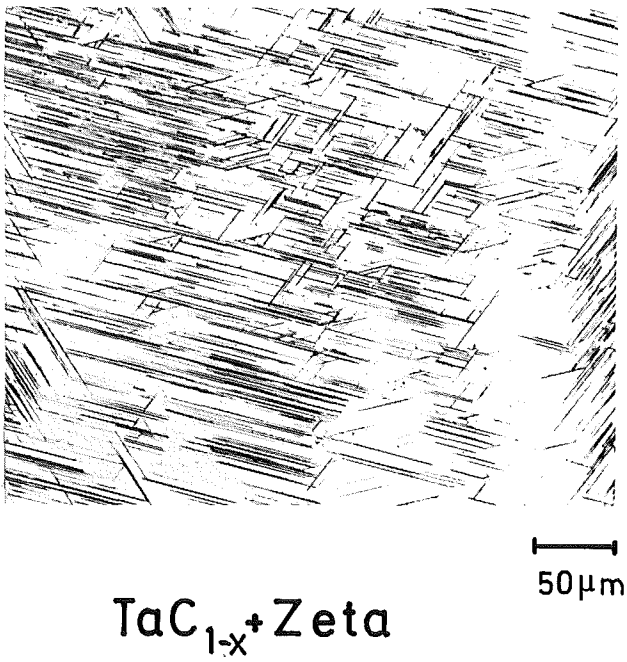
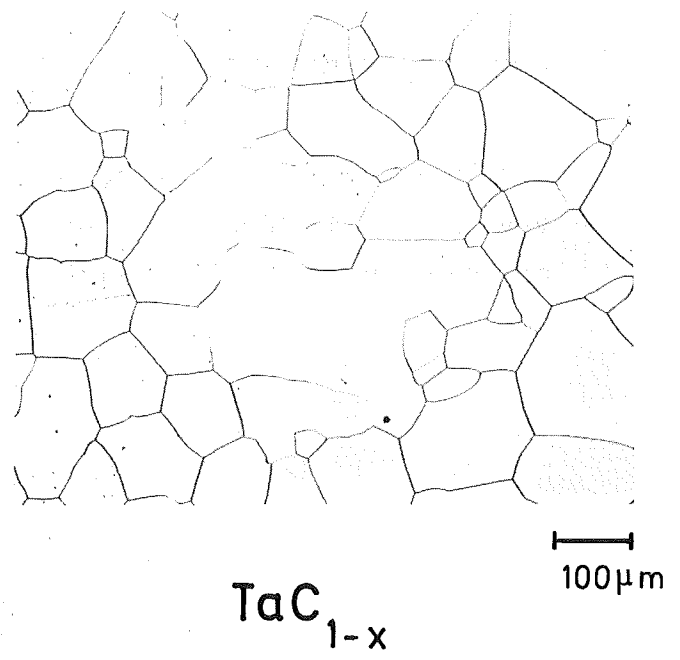
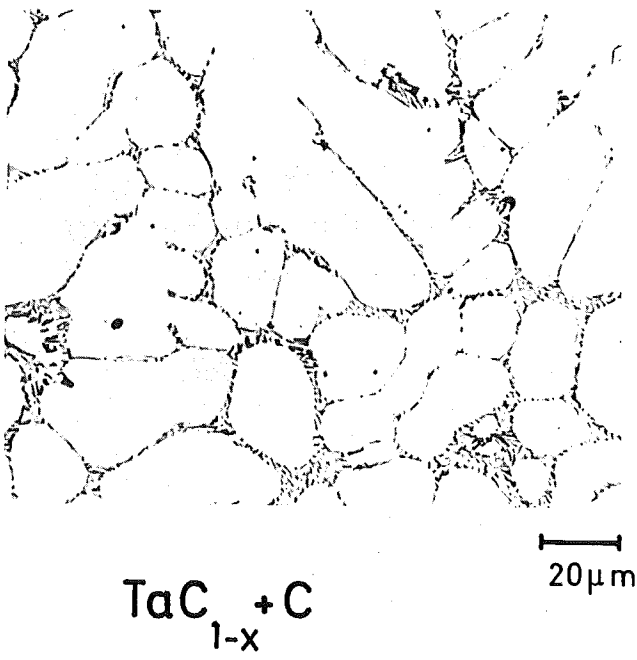


Abb. 15

Schmelzproben im System Ta - C

100 Stunden bei 2000°C im Hoch-  
vakuum geglüht

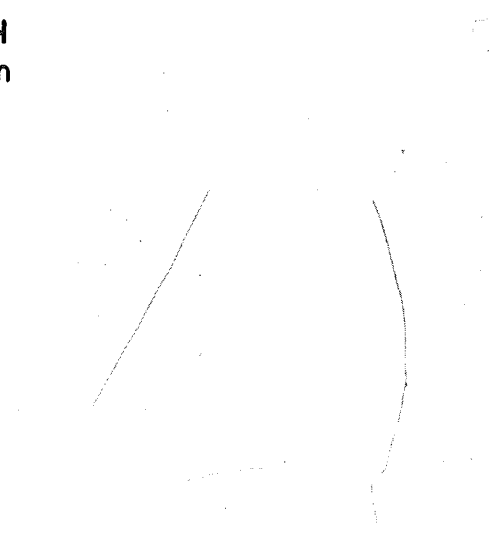
Abb. 15 zeigt Gefügebilder aus dem System Ta-C. Im ersten Schlifffbild sieht man primär ausgeschiedenes Tantalcarbidge und ein eutektisches Gemisch aus Tantalcarbidge und Graphit. Der Kohlenstoffgehalt der Probe liegt bei 55,5 Atomprozent; das zweite Gefügebild stellt einphasiges Tantalcarbidge dar. Im dritten Schlifffbild sieht man ein Widmannstättensches Gefüge, nämlich Tantalcarbidge mit der Zeta-Phase. Diese Zeta-Phase ist kristallographisch noch nicht bestimmt, in den Röntgenaufnahmen waren ihre Linien nur sehr schwach zu sehen. Im Gefüge tritt sie plattenförmig in bestimmten kristallographischen Ebenen der Matrix auf. Das vierte Bild zeigt Tantal (dunkel) mit dem Subcarbidge,  $Ta_2C$  (hell).

In Abb. 16 sieht man die entsprechenden Gefügebilder im System Hf-C. Das erste Bild zeigt Hafniumcarbidge mit Graphit, das zweite einphasiges Hafniumcarbidge. Im nächsten Bild besteht die Matrix aus Hafniumcarbidge, an den Korngrenzen befindet sich die lt. Phasendiagramm peritektisch gebildete  $\alpha$ -Hafnium-Phase (weiß), innerhalb der Carbidgekörner hat sich vermutlich bei der Homogenisierungsglühung von 100 Stunden bei  $2000^{\circ}C$  Hafnium ausgeschieden, da die Löslichkeit des Hafniumcarbidge für Hafnium mit Absinken der Temperatur abnimmt. Das letzte Bild zeigt metallisches Hafnium (hell) mit Hafniumcarbidge. Auch die Löslichkeit des Hafniums für Kohlenstoff ist stark temperaturabhängig, so daß es zu einer nadelförmigen Ausscheidung des Hafniumcarbidge im Hafnium kommt. Die Gefügebilder aller Proben, die mehr als 50 Atomprozent Kohlenstoff enthalten, zeigen alle neben dem Carbidge ein sehr feines Eutektikum aus Carbidge und Graphit, das auch bei einem veränderten Verhältnis von Tantal zu Hafnium nicht anders aussieht.



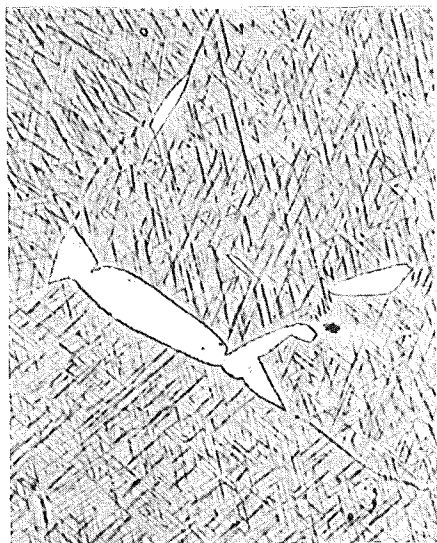
20  $\mu\text{m}$

$\text{HfC}_{1-x} + \text{C}$



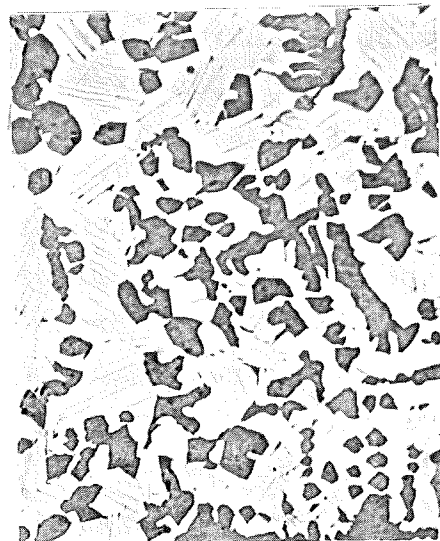
50  $\mu\text{m}$

$\text{HfC}_{1-x}$



20  $\mu\text{m}$

$\text{HfC}_{1-x} + \text{Hf}$



50  $\mu\text{m}$

$\text{Hf} + \text{HfC}_{1-x}$

Abb. 16

Schmelzproben im System Hf-C  
100 Stunden bei 2000°C im  
Hochvakuum geblüht

Es findet lediglich eine Farbänderung aller metallisch glänzenden Carbide statt. Das fast stöchiometrische Tantalcarbid sieht goldgelb aus, das stöchiometrische Hafniumcarbid silbern. Die Mischcarbide nehmen eine violette Färbung an. Alle unterstöchiometrischen Carbide sehen silbern aus.

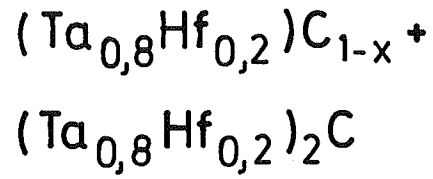
Bei den Zusammensetzungen  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$  und  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  findet man im unterstöchiometrischen Bereich des Carbids die Zeta-Phase.

Im ternären System Ta-Hf-C treten noch folgende in Abb. 17 ersichtlichen Gefüge auf. Das erste und zweite Bild zeigen Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen einer Probe  $\text{Ta}/\text{Hf} = 0,8/0,2$ ; es treten das Mischcarbid  $\delta$  und das Subcarbid  $\gamma$  lamellenförmig nebeneinander auf. In dem nächsten Schlibfbild liegen drei Phasen nebeneinander vor, das Monocarbid  $\zeta$ , das Subcarbid  $\gamma$  und die Tantallegierung; hierbei handelt es sich um eine Probe mit 13 Atomprozent Kohlenstoff und einem Verhältnis von Tantal zu Hafnium wie 0,8 zu 0,2. Im letzten Bild tritt neben dem Monocarbid eine metallische Legierung auf.

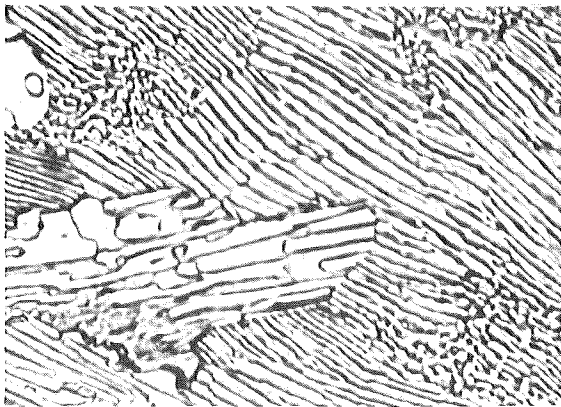




20 μm



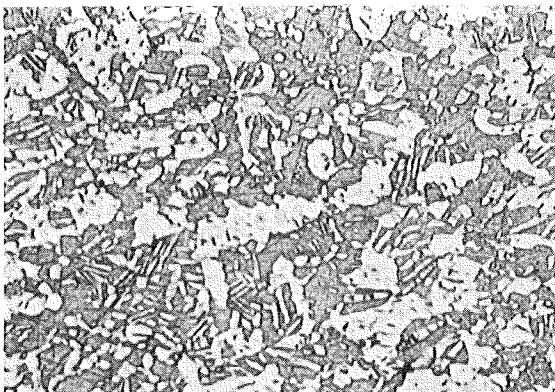
a



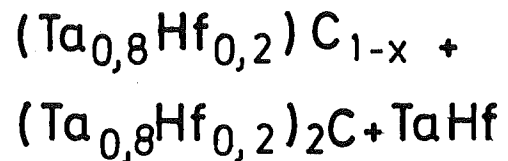
5 μm

Probe a bei höherer Vergrößerung

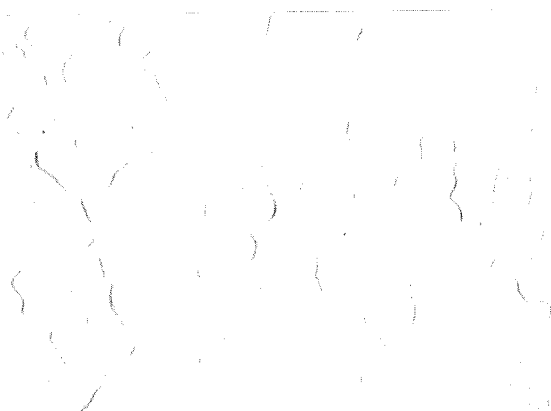
b



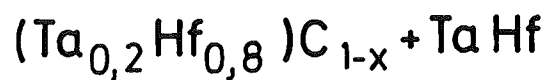
20 μm



c



50 μm



d

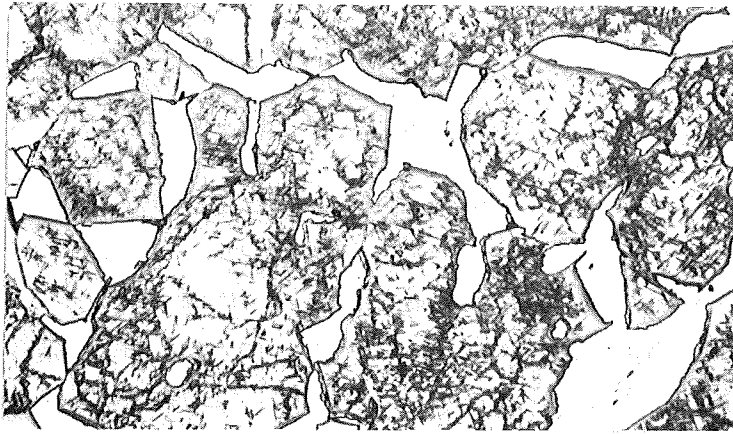
Abb.17

Schmelzproben im System Ta-Hf-C  
100 Stunden bei 2000°C im Hoch-  
vakuum geblüht

### 2.2.5 Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten an Mischcarbiden und an Einzelcarbiden

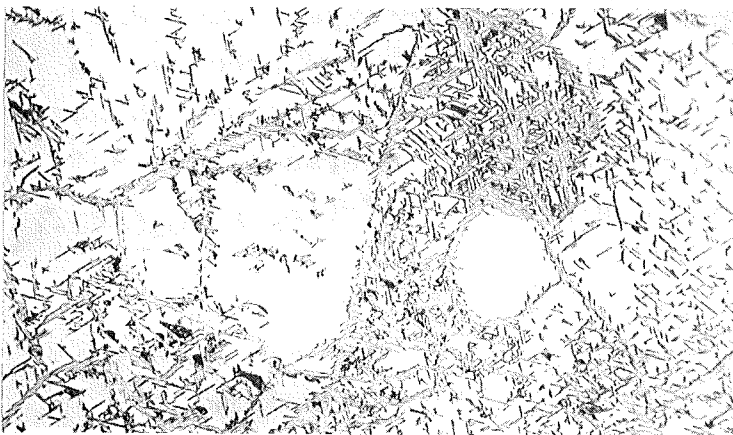
Es sollte im Sinne einer Untersuchung für eine spätere Arbeit festgestellt werden, ob es möglich ist, in den Carbiden Ausscheidungen zu erzielen und ob diese eine Aushärtung bewirken können. Da das Tantalcarbidgebiet und die tantalreichen Mischcarbide im unterstöchiometrischen Bereich sehr hart sind, wurde zuerst versucht hier Härtesteigerungen durch Ausscheidungen zu erzielen. Leider trat bei hohen Kohlenstoffdefekten immer die Zeta-Phase auf, die zu einer starken Versprödung, gleichzeitig aber auch zu einer Härteminderung führte. Aus diesem Grunde wurden dann die Untersuchungen auf das Hafniumcarbidgebiet und das Mischcarbidgebiet  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  beschränkt.

Zuerst wurde eine Probe, siehe Abb. 18, mit 25 Atomprozent Kohlenstoff und 75 Atomprozent Hafnium erschmolzen, homogenisiert und anschließend 50 Stunden bei  $1300^{\circ}\text{C}$  ausgelagert. Bereits vor der letzten Wärmebehandlung war neben dem Carbidgebiet, das peritektisch gebildete Hafnium vorhanden und geringfügige Ausscheidungen des Hafniums im Carbidgebiet. Eine weitere Auslagerung führte zu einem Härterückgang von  $1800 \text{ kp/mm}^2$  auf  $1590 \text{ kp/mm}^2$  bei einer gleichzeitigen Zunahme der plattenförmigen Hafnium-Ausscheidungen. Bei der zweiten Probe mit 35 Atomprozent Kohlenstoff wurde darauf geachtet, daß sie nach dem Homogenisieren einphasig vorlag. Bei der anschließenden Glühung schied sich das Hafnium plattenförmig im Carbidgebiet aus. Die Härte blieb etwa konstant bei  $1800 \text{ kp/mm}^2$ . Um eine noch feinere Verteilung der Hafniumausscheidungen im Carbidgebiet zu erzielen, wurde der Kohlenstoffgehalt weiter erhöht. Bei einer Probe mit 37 Atomprozent Kohlenstoff wurde durch die Auslagerung eine Härtesteigerung auf



20  $\mu$ m

25 At % C



20  $\mu$ m

35 At % C



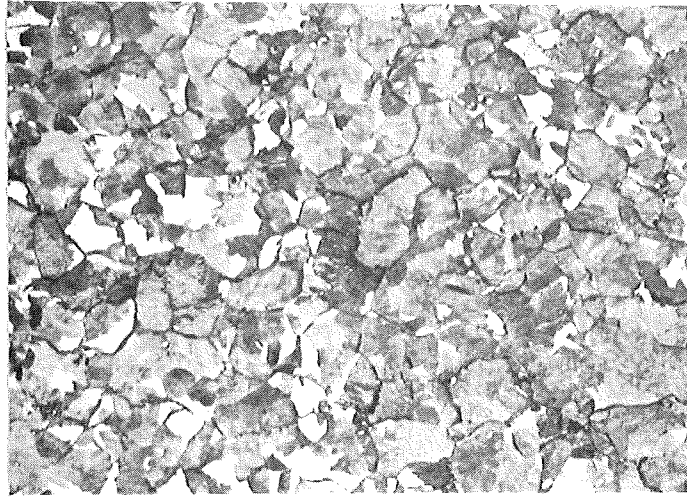
10  $\mu$ m

37 At % C

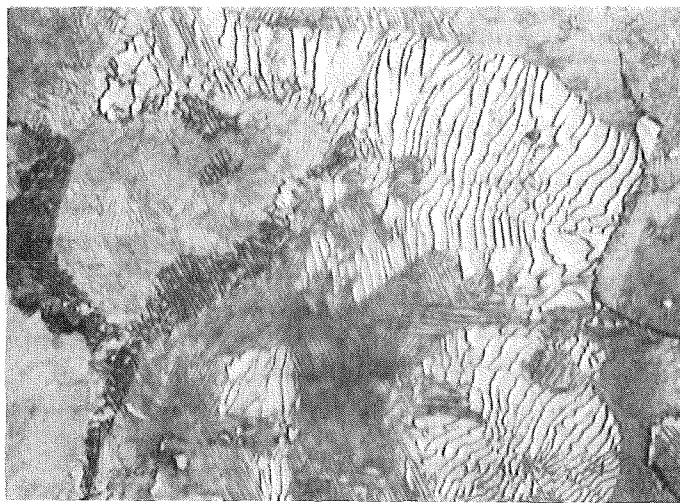
Abb.18

Ausscheidungen von Hafnium  
im Hafniumcarbid

2300 kp/mm<sup>2</sup> erzielt. Es war nicht möglich, lichtmikroskopisch Hafnium-Ausscheidungen nachzuweisen; auffällig ist aber eine punktförmige Anätzung der Proben. Die auftretenden Ätzgrübchen und die gleichzeitige Härtesteigerung lassen vermuten, daß es sich um den Beginn der Ausscheidung handelt. Williams, der nach Anätzen von unterstöchiometrischen Titancarbidproben ebenfalls vergleichsweise zu anderen Proben sehr viele Ätzgrübchen fand, konnte elektronenmikroskopisch nachweisen, daß es sich in diesem Fall um den Beginn einer Ausscheidung handelte [107, 108, 109]. Wie man aus den Gefügebildern entnehmen kann, handelt es sich hier um die kontinuierliche Form der Ausscheidungen. Nach der gerichteten Form der Hafniumplatten zu urteilen, bestehen Orientierungszusammenhänge zwischen Matrix und Ausscheidungen, was bei den beiden auftretenden Gittertypen, kubischflächenzentrierte Matrix und hexagonales Metall durchaus möglich ist. Auslagerungsversuche an Proben der Zusammensetzung  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  führten zur Ausscheidung einer Tantallegierung. Wie man in Abb. 19 sieht, tritt hier die diskontinuierliche Form der Ausscheidung auf; d.h. die Ausscheidungszellen wachsen lamellenartig von der Korngrenze ins Korninnere. Das kubisch flächenzentrierte Gitter des Carbids und das kubisch raumzentrierte Gitter der metallischen Ausscheidung haben geringe Ähnlichkeiten, so daß eine diskontinuierliche Form der Ausscheidung energetisch günstiger ist als eine kontinuierliche. Im Zweiphasengebiet liegt ein Härteabfall bis auf 2230 kp/mm<sup>2</sup> vor, im Einphasengebiet findet eine geringfügige Härtezunahme um ca. 100 kp/mm<sup>2</sup> statt. Es ist nicht geklärt, ob diese Steigerung auf lichtmikroskopisch nicht nachweisbare beginnende Ausscheidung zurückzuführen ist, oder ob eine Änderung des Kohlenstoffgehaltes im Carbid diesen Effekt bewirkt.



50 μm



10 μm

Abb.19

Ausscheidungen in einer  
Matrix aus  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$

Zusammenfassend kann man sagen, daß die geringfügigen Härtesteigerungen, die in dieser Art durch Ausscheidungen metallischer Phasen erzielt werden können, für die Praxis uninteressant sein dürften, weil man durch Variation des Kohlenstoffgehalts des Carbids größere Effekte mit weniger Aufwand erreichen kann. Allerdings erscheint es aussichtsreich, durch Ausscheidungen von intermediären Phasen, wie Subcarbiden, Nitriden oder Boriden eine stärkere Aushärtung des Hartstoffes zu erhalten.

#### 2.2.6 Mikrohärte der Einzel- und Mischcarbide

An den homogenisierten, geschliffenen und polierten Schmelzproben wurden Mikrohärtemessungen mit dem Mikrohärteprüfgerät MPH der Firma Zeiss durchgeführt. Als Last wurden 100 p gewählt. Einerseits muß die Last wegen der Sprödigkeit des Werkstoffes möglichst gering gehalten werden, zu hohe Belastungen haben oft ein Ausbrechen der Eindrücke zur Folge, andererseits sind die Härteeindrücke bei diesen hohen Härtewerten so klein, daß man mit einer hinreichend hohen Last arbeiten muß, um den Ablesefehler möglichst gering zu halten. Die einzelnen Härtewerte sind Mittelungen aus 10 Einzelmessungen, deren Streubereiche mit eingezeichnet wurden. Die Härtewerte einer Probe schwanken teilweise beträchtlich, dies ist zurückzuführen auf eventuell auftretende Inhomogenitäten sowie auf unterschiedliche Orientierungen der Körner. Rowcliffe und Hollox [33] fanden, wie früher bereits berichtet wurde, {100}-Ebenen von Tantalcarbid und Hafniumcarbid Härtewerte mit Unterschieden von  $200 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Orientierung des Eindrucks zur <100>-Richtung. Berücksichtigt man weiter die bei diesen hohen Härtewerten stark ins Gewicht fallende Ableseungenauigkeiten, so dürften die teilweise recht beachtlichen Streubereiche

durchaus erklärbar sein.

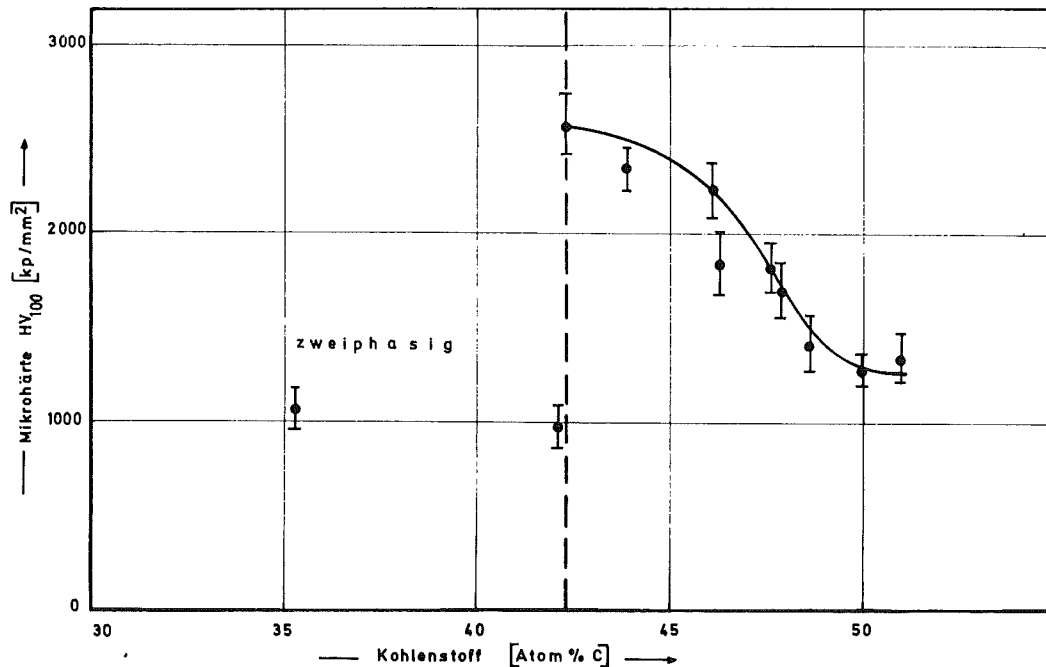


Abb. 20

Mikrohärte HV<sub>100</sub> von TaC<sub>1-x</sub> in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.\*

Abb. 20 zeigt die Mikrohärtewerte von Tantalcarbide in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. Die Härte des fast stöchiometrischen Carbids liegt bei ca. 1250 kp/mm<sup>2</sup>, steigt mit fallendem Kohlenstoffgehalt stark an, erreicht ein Maximum von 2500 kp/mm<sup>2</sup> bei 42,5 Atomprozent Kohlenstoff und fällt dann im Zweiphasengebiet stark ab auf Werte von ca. 1000 kp/mm<sup>2</sup>.

Bei den Mischcarbiden (Ta<sub>0,8</sub>Hf<sub>0,2</sub>)C<sub>1-x</sub> findet man bereits im stöchiometrischen Bereich eine bedeutend höhere Härte von 1900 kp/mm<sup>2</sup>, diese steigt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt an bis auf 2900 kp/mm<sup>2</sup> (Abb. 21).

\* In den Abb. 20, 21, 22, 23, 24 und 25 wurde die Grenze zum Zweiphasengebiet MeC+C, die etwas unterhalb von 50 Atomprozent C liegt, nicht eingezeichnet.

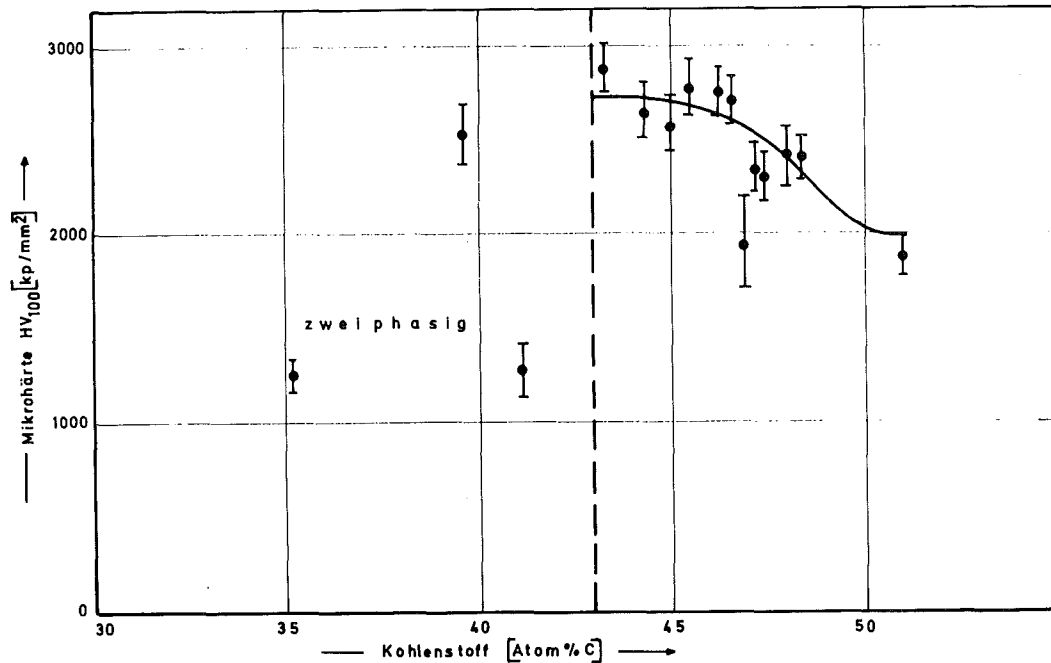


Abb. 21

Mikrohärte HV<sub>100</sub> von  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Im Zweiphasengebiet ist die Härte stark abhängig von der Verteilung der Zeta-Phase, die nadelförmig, feinst verteilt in der Matrix auftritt. Sie führt zu einer starken Versprödung und gleichzeitig zu einer starken Härteabnahme. Sie tritt aber nicht immer gleichzeitig verteilt auf dem gesamten Schliff auf, so daß durchaus große Bereiche ohne Härteminderung auftreten können.

Abb. 22 zeigt die Härte der Mischcarbide  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$ . Hier liegt die Härte des stöchiometrischen Carbids bei  $2200 \text{ kp/mm}^2$  und steigt im unterstöchiometrischen Bereich bis auf  $2900 \text{ kp/mm}^2$  an.

Eine noch geringere Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt zeigt die Härtekurve der Proben  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ ; sie verläuft von  $2300 \text{ kp/mm}^2$  bei 50 Atomprozent Kohlenstoff bis zu  $2800 \text{ kp/mm}^2$  bei 42 Atomprozent Kohlenstoff (Abb. 23).



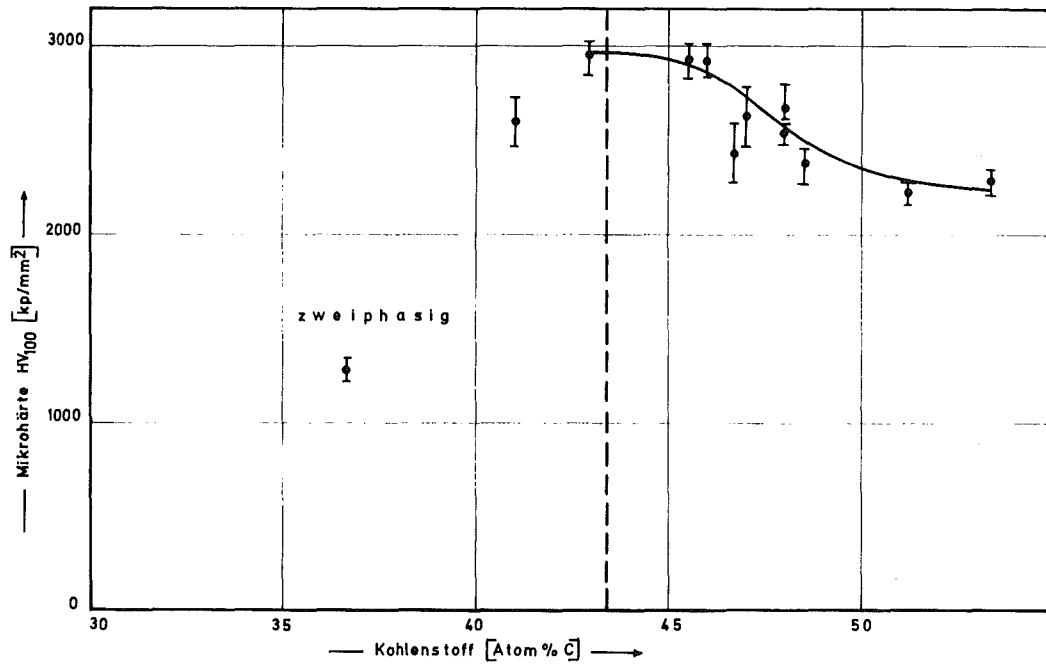


Abb. 22

Mikrohärte  $HV_{100}$  von  $(Ta_{0,6}Hf_{0,4})C_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

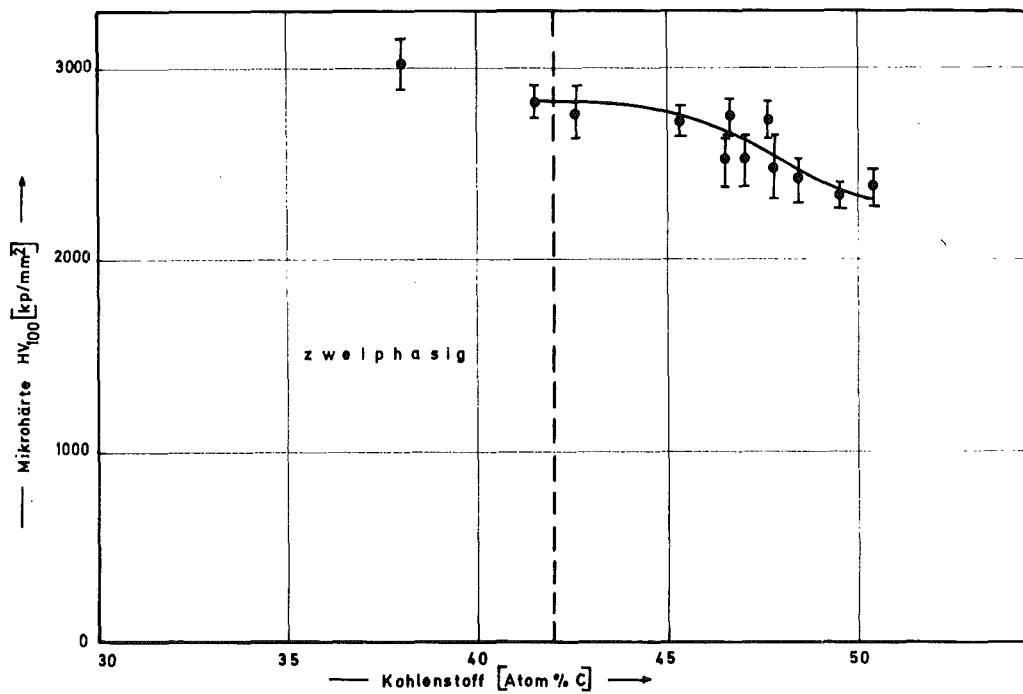


Abb. 23

Mikrohärte  $HV_{100}$  von  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

Hier tritt die 2. Phase hauptsächlich nur an den Korngrenzen des Carbids auf und hat so keinen Einfluß auf seine Härte.

Wesentlich geringere Härten erreichen die Mischcarbide  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  (Abb. 24). Hier findet man im unterstöchiometrischen Bereich ein nur schwach ausgeprägtes Maximum, außerdem ist der gesamte Kurvenverlauf zu geringeren Härtewerten verschoben.

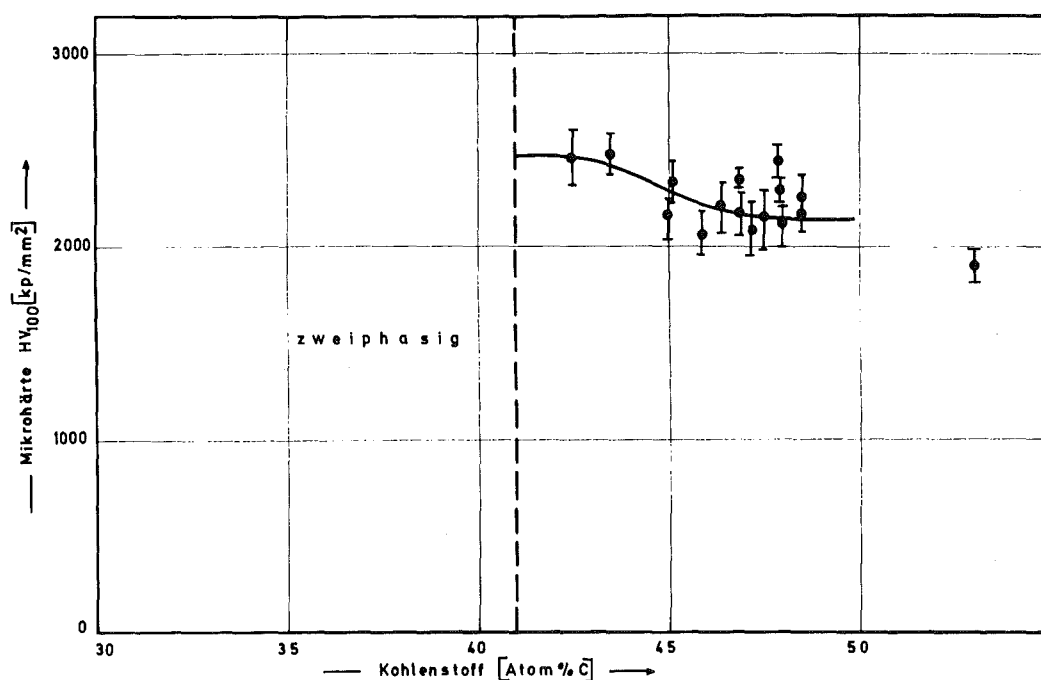


Abb. 24

Mikrohärte HV<sub>100</sub> von  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Kaum eine Steigerung der Härte konnte bei reinem Hafniumcarbid durch Variation des Kohlenstoffgehaltes erzielt werden (Abb. 25).

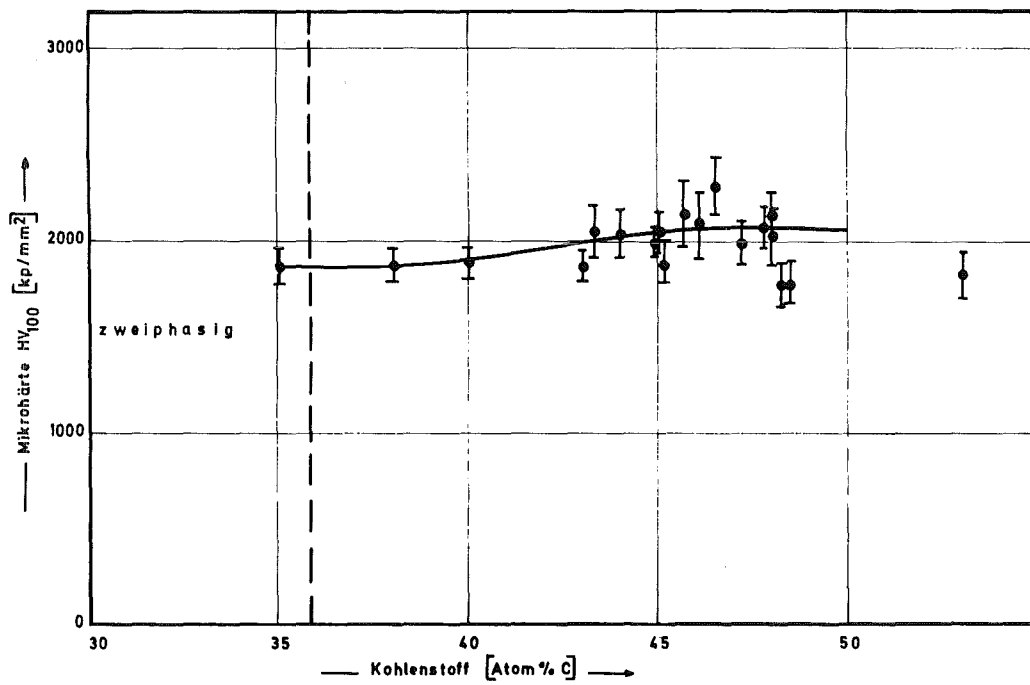


Abb. 25

Mikrohärte  $HV_{100}$  von  $HfC_{1-x}$  in  
Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

### 2.2.7 Warmhärte der Einzel- und Mischcarbide

An Schmelz- und an heißgepreßten Proben wurden Warmhärtemessungen durchgeführt mit einer Apparatur der Firma NRC, Newton, USA. Die Prüflast betrug 2 kp, die Belastungszeit 10 Sekunden, die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement aus W/3% Re und W/25% Re. Die Versuche wurden nach dem Vickers Härteprüfverfahren mit Prüfspitzen aus Borcarbid im Hochvakuum durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Intervallen von 200°C, die eingetragenen Werte sind Mittelungen aus fünf Einzelmessungen. Der Fehler, der durch das Ausmessen der Eindrücke bei Raumtemperatur gemacht wurde anstatt bei der entsprechenden Versuchstemperatur, wurde vernachlässigt, da er gegenüber den anderen bei der Härtemessung auftretenden Fehlern sehr gering ist. Versuche, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, konnten nicht ausgewertet werden, da bei der hohen Belastung von 2 kp die Eindrücke vollständig ausbrachen, dies war, wenn auch in geringerem Maße bis zu Temperaturen von 600°C der Fall. Bei Temperaturen oberhalb von 1400°C bestand die Gefahr des Ansinterns der Probe an die Prüfspitze. An den Pyramidenflächen sintert eine Schicht des Werkstoffs an und wird bei der Entlastung der Probe herausgerissen. Hierdurch wird der Eindruck vergrößert und man erhält einen zu niedrigen Härtewert.

Abb. 26 zeigt die Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für die "stöchiometrischen" Einzelcarbide\* und Mischcarbide. Vergleichsweise wurden noch von Miyoshi und Hara [55] an Wolframcarbid ermittelte Härtewerte aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, daß die Härte der Mischcarbide weit über den Einzelcarbiden, Tantalcarbid, Hafniumcarbid und Wolframcarbid, liegt. Dieser Effekt bleibt auch über den gesamten Temperaturbereich erhalten.

---

\* Mit dem Begriff "stöchiometrisches" Carbid ist jeweils das Carbid mit dem maximal erreichbarem Kohlenstoffgehalt gemeint.

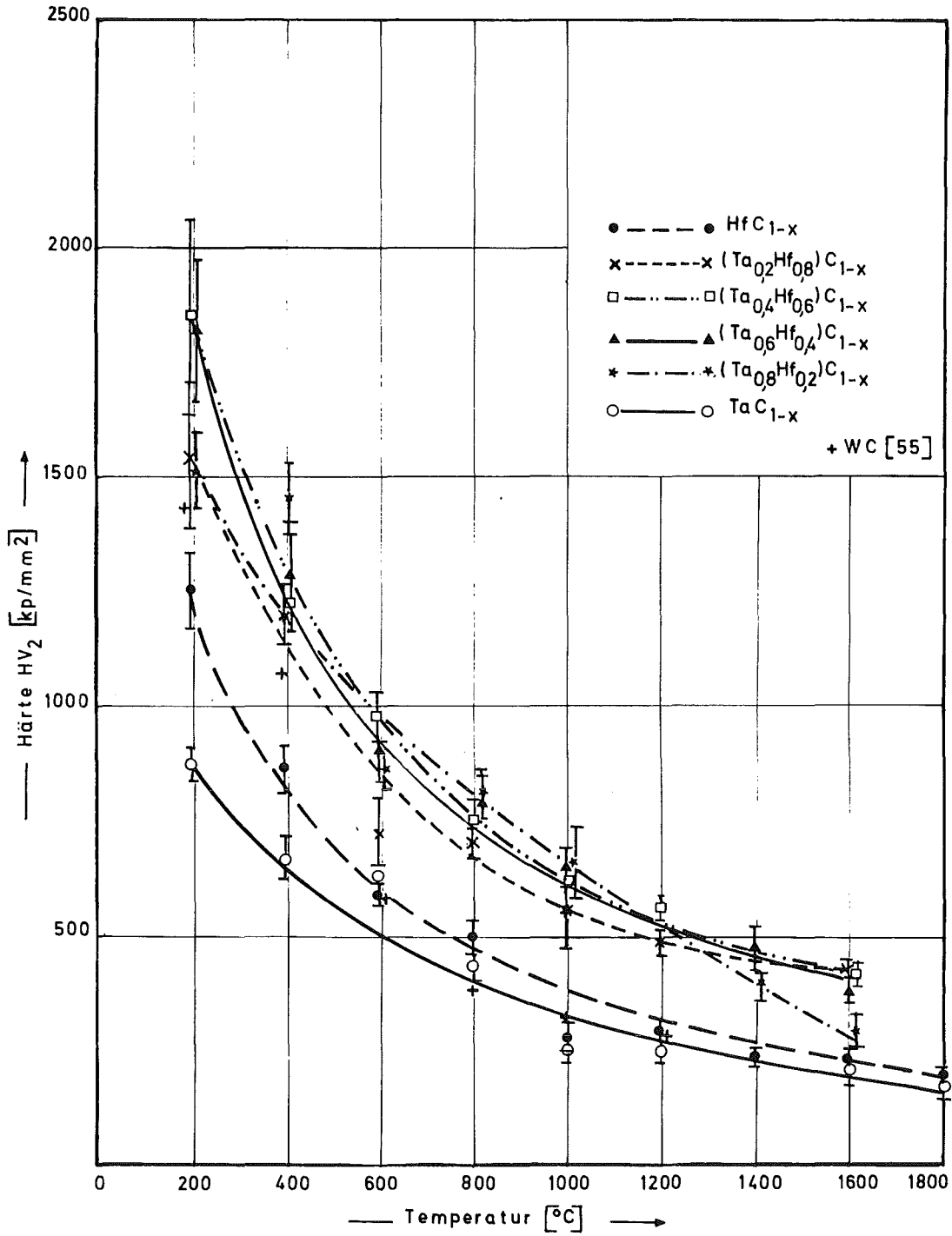


Abb. 26

Härte der "fast stöchiometrischen" Carbide  
in Abhängigkeit von der Temperatur

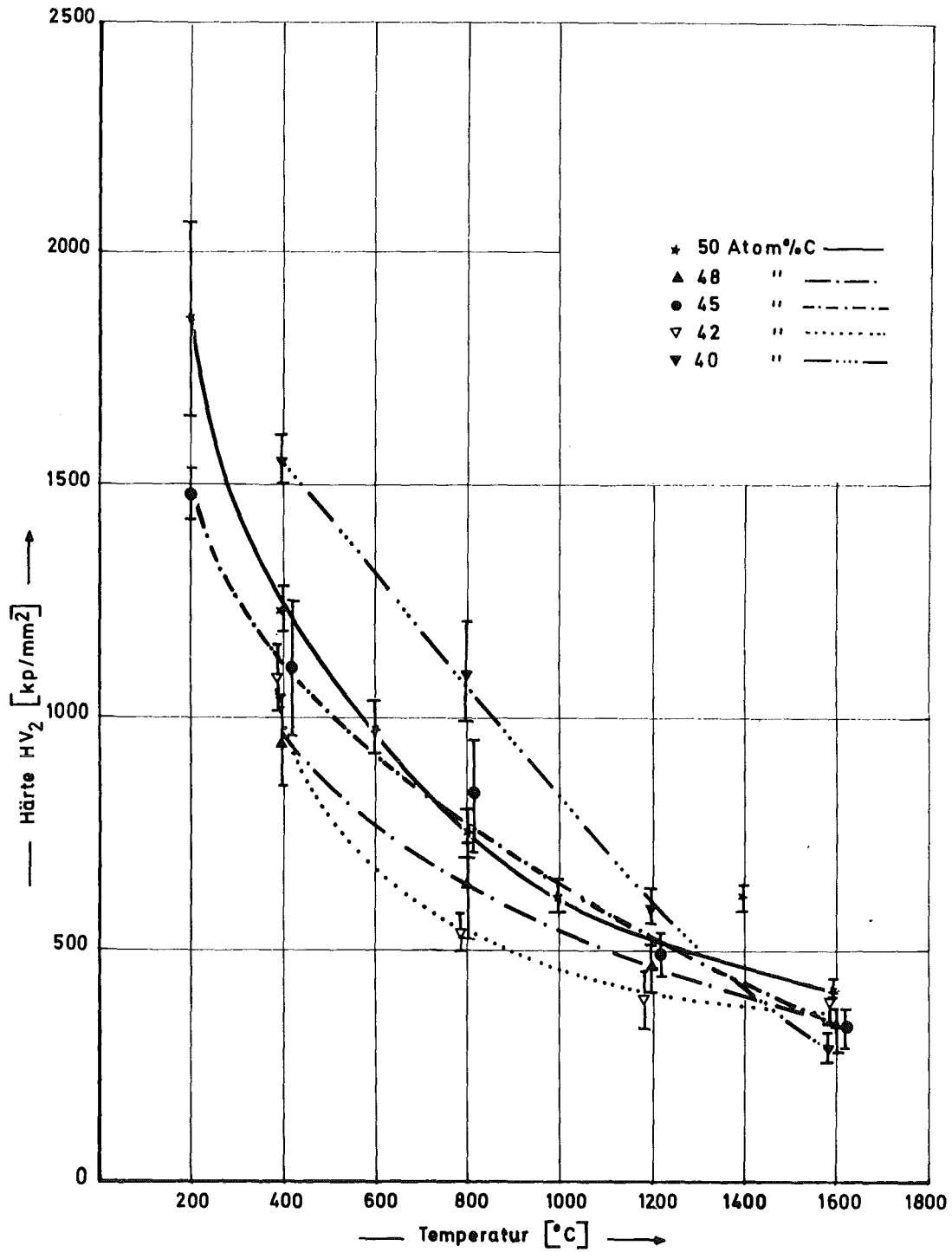


Abb. 27

Die Härte von Mischcarbiden  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$  mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 27 zeigt den entsprechenden Härteverlauf für Mischcarbide  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten.

Hier findet man einen zu den anderen Proben sehr unterschiedlichen Kurvenverlauf für das Material mit 40 Atomprozent Kohlenstoff. Zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  tritt ein linearer Abfall der Härte auf, dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Probe schon geringfügig im Zweiphasengebiet liegt.

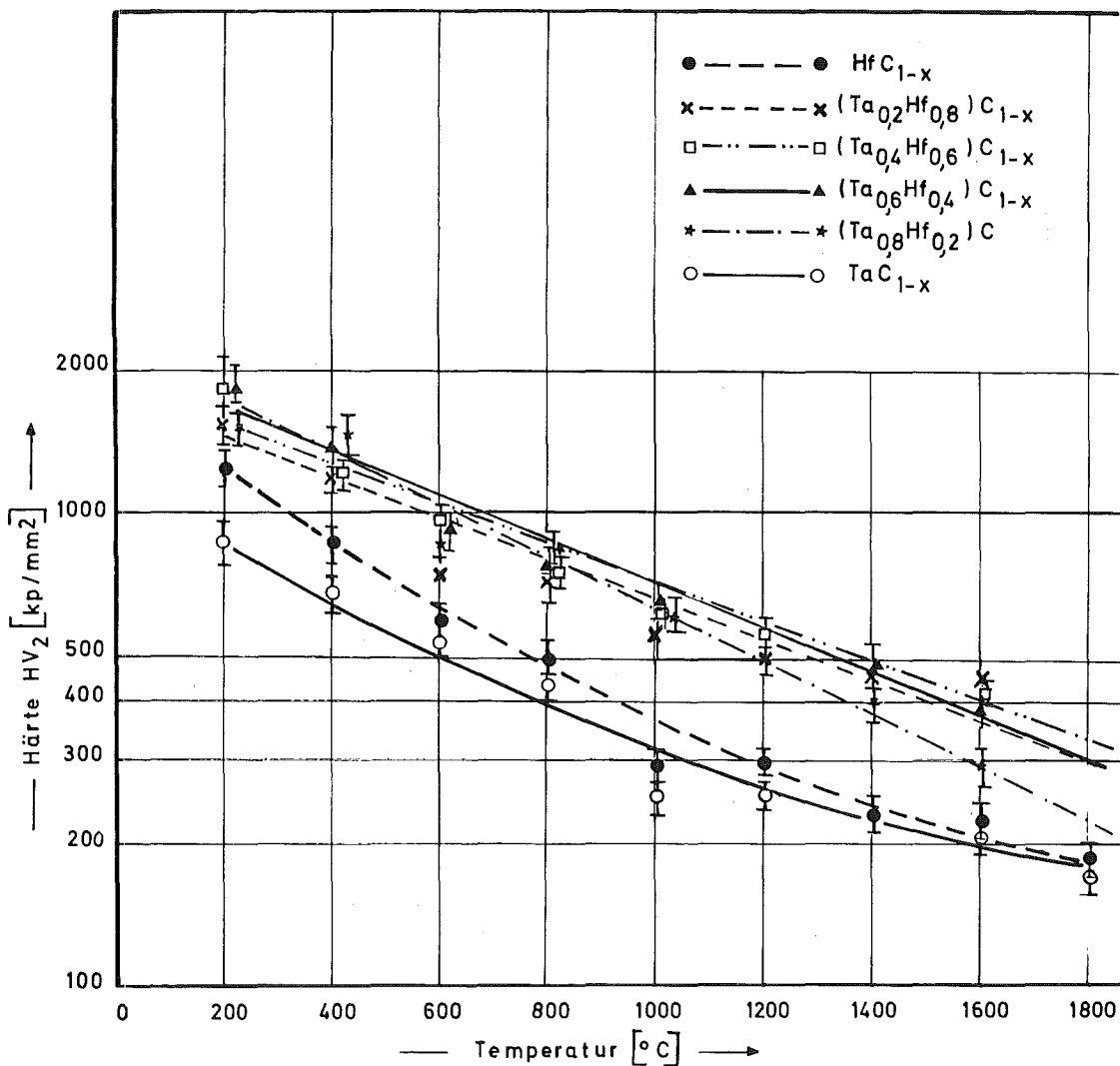


Abb. 28

Warmhärte der "fast stöchiometrischen" Carbide

Wie man aus Abb. 28 erkennt, liegen die Härte­werte der Mischcarbide bei halb­logarithmischer Auf­tragung auf Ge­raden, die Steigungen der Härtegeraden sind sehr ähnlich; die Geraden der Mischcarbide liegen sehr dicht beieinander. Anders sieht der Verlauf der Härte­temperaturkurven der Einzelcarbide aus. Hier findet man gegenüber den Mischcarbiden einen stärkeren Härteabfall bis  $1000^{\circ}\text{C}$ . Die gemessenen Härte­werte der Einzelcarbide lassen sich auch bei halb­logarithmischer Auf­tragung kaum durch eine Gerade darstellen. Die Verformung der Einzelcarbide scheint etwas anders ab­zulaufen als die der Mischcarbide.

Bei den Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten ergeben die Härte­werte in Abhängig­keit von der Temperatur bei halb­logarithmischer Auf­tragung wiederum Geraden. Diese Geraden sind weit gestreut, die Steigungen der Geraden nehmen mit steigendem Kohlenstoff­defizit zu.

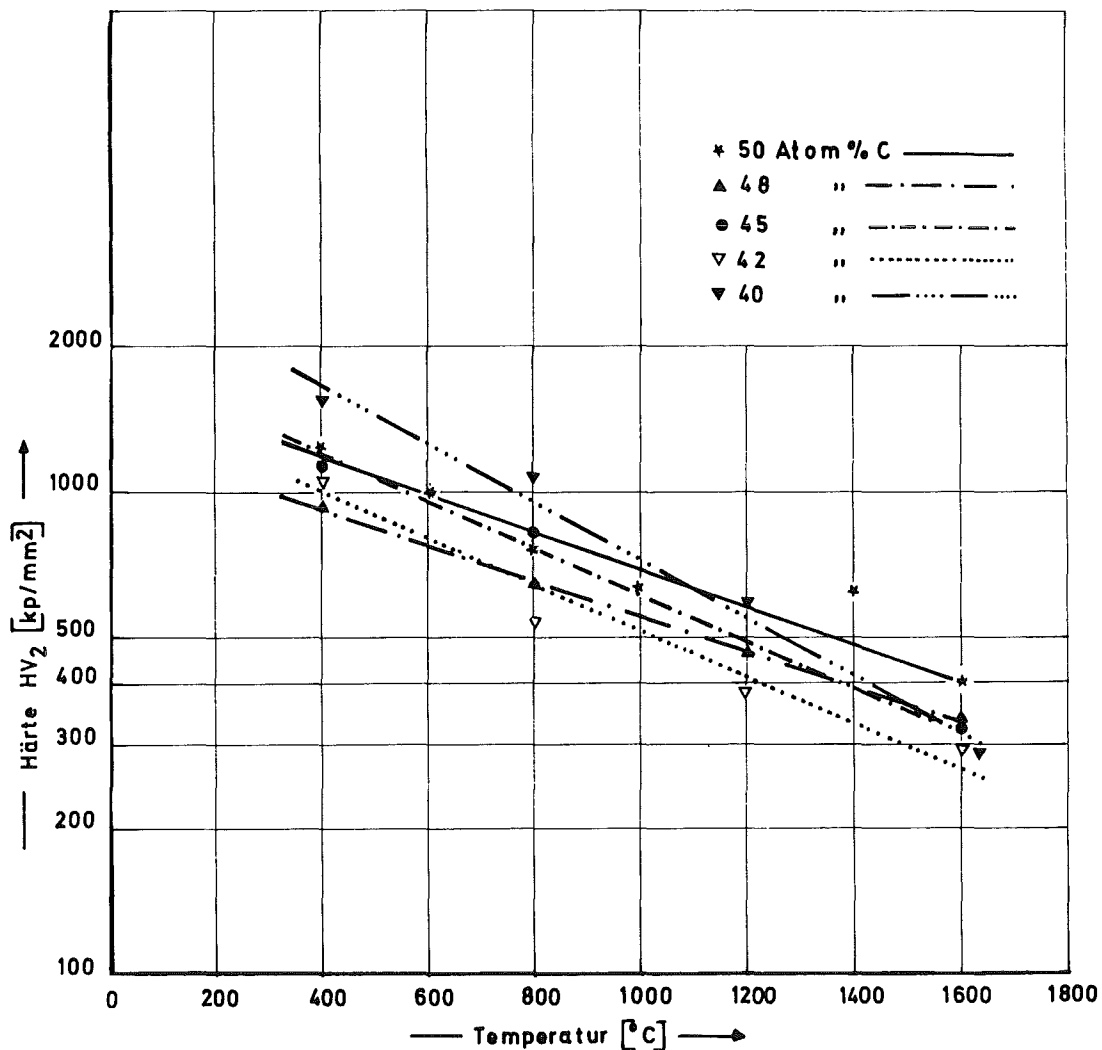


Abb. 29

Warmhärte der Mischcarbide  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten.



## 2.2.8 Benetzungsuntersuchungen mit möglichen Bindemetallen

Die Benetzungsuntersuchungen wurden nach dem Sessile-Drop-Verfahren in einem Quarzrohr unter strömendem Reinstargon ( $O_2 < 1$  ppm) ( $N_2 < 3$  ppm) durchgeführt. Die Heizung erfolgte induktiv, die Temperaturmessung pyrometrisch, die Verunreinigungen  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  wurden mit einem Gaschromatographen bestimmt. Bei allen Versuchen lagen die gemessenen Verunreinigungen bei Werten von 10 ppm  $O_2$  und 20 ppm  $N_2$  oder noch darunter. Hierbei muß besonders auf den Sauerstoffgehalt geachtet werden, weil er die Benetzungswinkel stark beeinflusst. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurde in Abständen von fünf Minuten über einen Zeitraum von 30 Minuten der Tropfen fotografiert. In dieser Zeit hatte sich ein Gleichgewicht zwischen Tropfen und Unterlage eingestellt. Die Benetzungswinkel wurden an Hand von Fotografien ausgemessen. Als Unterlagen wurden die "stöchiometrischen" Einzelcarbide, Tantalcarbid und Hafniumcarbid, und die "stöchiometrischen" Mischcarbide  $(Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,6}Hf_{0,4})C_{1-x}$ ,  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$  und  $(Ta_{0,2}Hf_{0,8})C_{1-x}$  und die Mischcarbide  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$  mit 48, 45, 42 und 39 Atomprozent Kohlenstoff genommen.

Die Hartstoffe wurden durch Heißpressen in der Induktionsdrucksinteranlage IHP 1 der Firma Heraeus, Hanau, in Graphitwerkzeugen (Elektrographit der Ringsdorff-Werke) unter Argonschutzatmosphäre hergestellt. Die Pellets mit einem Durchmesser von ca. 25 mm und einer Höhe von 8 bis 10 mm wurden auf Diamantscheiben planparallel abgeschliffen und anschließend geläppt. Ihre Dichte betrug mehr als 95 % TD.

Als Benetzungsmetalle wurden Cobalt und Nickel genommen, weil sie auch bei der anschließenden Hartmetallherstellung zum Einsatz kamen. Das Reinstcobalt lag in Plattenform vor, hieraus wurden Stücke von ca. 0,7 bis 0,8 g herausgesägt und zwar so, daß die Höhe der Proben größer war als ihre Auflagefläche. Das Nickel mit einem Reinheitsgrad von 99,95 %, einem Sauerstoffgehalt  $< 10$  ppm und einem Stickstoffgehalt  $< 5$  ppm von der Firma Vacuum Schmelze, Hanau, lag in Form eines Drahtes mit einem Durchmesser von 2 mm vor. Es wurden Stücke dieses Drahtes zu einer Spirale gedreht; das Gewicht einer Probe betrug ebenfalls 0,7 bis 0,8 g. Um einen Vergleich zu den entsprechenden Verdichtungsversuchen an den Hartmetallen ziehen zu können, wurden die Versuche bei einer Temperatur von  $1550^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die in Abb. 30 und 31 eingetragenen Werte sind Mittelungen aus zwei Messungen.

Abb. 30 zeigt die Benetzungswinkel der stöchiometrischen Carbide. Bei den Einzelcarbiden konnte das Gleichgewicht nicht erreicht werden, weil das Metall in das Carbid eindrang und sich dadurch der Benetzungswinkel laufend verringerte. Im Mischcarbidbereich steigt der Benetzungswinkel an, besonders bei den hafniumreichen Mischcarbiden. Hier stellte sich in den dreißig Minuten Versuchsdauer durchaus ein Gleichgewicht ein.

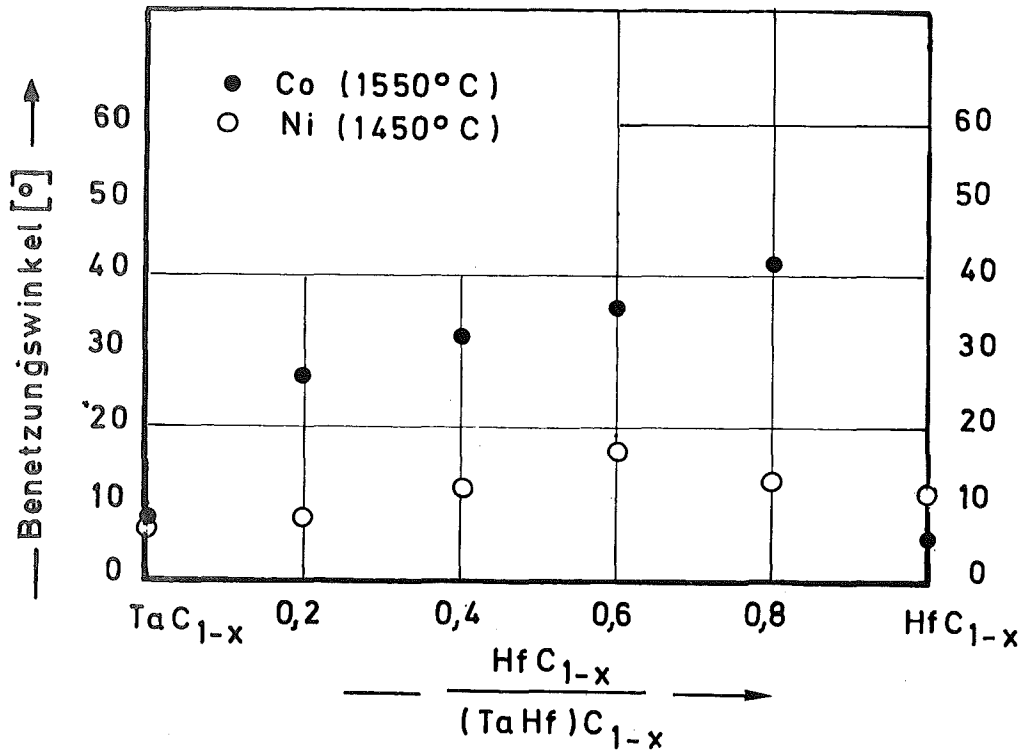


Abb. 30

Benetzungswinkel mit Cobalt bzw. Nickel an den "fast stöchiometrischen" Carbiden

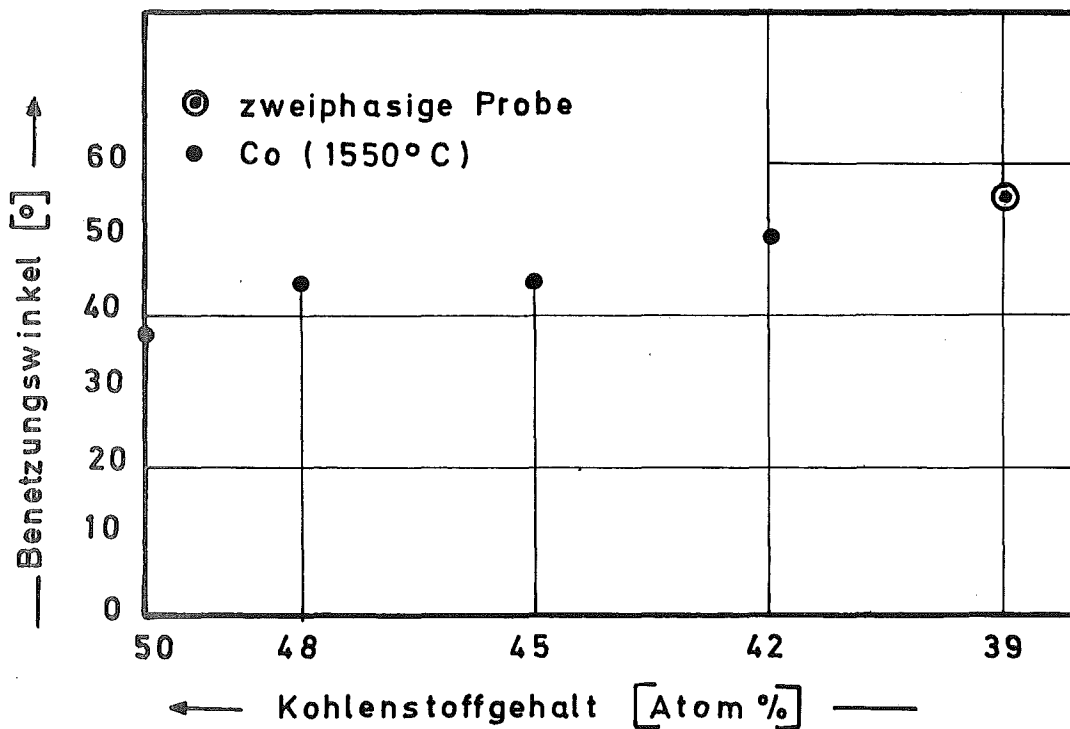


Abb. 31

Benetzungswinkel von Cobalt an den unterstöchiometrischen Mischcarbiden  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$

Die Versuchstemperatur für Benetzungsuntersuchungen von Nickel mit den stöchiometrischen Carbiden mußte von 1550°C auf 1450°C heruntergesetzt werden, weil das Nickel sofort den Hartstoff tränkte und nach fünf bis zehn Minuten vollkommen von der Oberfläche des Carbids verschwunden und in die Hartstoffprobe eingeflossen war. Dieser Effekt trat in geringerem Maße auch bei 1450°C auf. Man sieht in Abb. 30, daß die Kontaktwinkel bei allen Proben sehr klein sind, es ist aber immer ein Teil des Metalles in die Hartstoffprobe eingezogen, so daß die angegebenen Werte nicht unbedingt den Gleichgewichtswerten entsprechen müssen, sondern eventuell zu klein angegeben werden.

In Abb. 31 sind die Benetzungswinkel der Carbide  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  aufgetragen. Der Kontaktwinkel nimmt im unterstöchiometrischen Bereich leicht zu.

### 2.3 Diskussion

Zuerst sollen die Vor- und Nachteile der beiden Herstellungsarten dichter Hartstoffproben - das Heißpressen und das Lichtbogenschmelzen - gegeneinander abgewogen werden. Mit der Lichtbogenanlage lassen sich schnell kleine, knopfförmige Proben sowohl von Einzel-, Misch- als auch unterstöchiometrischen Carbiden erschmelzen. Günstig sind die geringen, gleichbleibenden Sauerstoff- und Stickstoffgehalte. Der Kohlenstoffgehalt der Schmelzproben schwankt bei gleichbleibendem Schutzgasdruck um  $\pm 2$  Atomprozent. Aber bedingt durch die elektrische Kapazität der Anlage, können nur Proben von ca. 1 g erschmolzen werden, außerdem haben die Schmelzproben ein grobes Korn und häufig durch große Abschreckspannungen verursachte Risse.

Durch Drucksintern können Proben mit definierten Abmessungen hergestellt werden. Zur guten Homogenisierung und Verdichtung von Mischcarbiden und unterstöchiometrischen Carbiden muß aber ein zweimaliges Pressen erfolgen. Das Zerkleinern der Proben nach dem ersten Pressen ermöglicht eine stärkere Sauerstoffaufnahme. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß der Kohlenstoff aus der Graphitmatrize in die Probe diffundiert und so ein Kohlenstoffgradient im Preßling entsteht. Bei einem Probendurchmesser von 4 mm wirkte eine Randzone mit einem Kohlenstoffgradienten stark störend. Für einzelne Untersuchungen, wie Bestimmung der Phasen, Gitterkonstanten und der Mikrohärtigkeit wird sich immer das Lichtbogenschmelzen empfehlen. Benötigt man aber viele Proben der gleichen Zusammensetzung oder mit definierten Abmessungen, empfiehlt es sich, die Proben durch Drucksintern herzustellen.

Die Gitterkonstanten des  $TaC_{1-x}$  zeigten eine lineare Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. Dies läßt darauf schließen, daß bei diesen Temperaturen in den untersuchten, unterstöchiometrischen Proben die Leerstellen im Kohlenstoffteilgitter statistisch verteilt sind. Eine Abnahme der Leerstellen bewirkt eine lineare Zunahme der Gitterkonstanten. Die gemessenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Daten anderer Autoren [2, 9, 22]. Lediglich an der Grenze zum Zweiphasengebiet treten Unstimmigkeiten auf. Dies ist auf den stark temperaturabhängigen Verlauf der Phasengrenze  $Ta_2C$ - $TaC$  zurückzuführen. Unterschiedliche Glühbehandlungen und Abkühlbedingungen führen zu verschiedenen Kohlenstoffkonzentrationen im Carbid und zu verschiedenen Gitterkonstanten. Anders sieht der Verlauf der Gitterkonstanten für  $HfC_{1-x}$  aus. Ramqvist [65] fand hier ein Maximum bei einem Verhältnis von C zu Me von 0,9. Er untersuchte verschiedene Probenserien,

geschmolzene, karburierte und heißgepreßte Proben, denn bedingt durch die Herstellungsart traten unterschiedliche Sauerstoff- und Stickstoffgehalte auf. Das ausgeprägteste Maximum im Gitterkonstantenverlauf zeigten die geschmolzenen Proben, es nimmt bei den karburierten und noch stärker bei den heißgepreßten Proben ab, d.h. die Gitterkonstanten der Carbide der IV. Gruppe sind stark abhängig vom Gehalt an anderen Nichtmetallen. Ramqvist nimmt an, daß bereits 0,3 Gewichtsprozent Sauerstoff bzw. Stickstoff ausreichen, um das Maximum zu unterdrücken. Der Grund für das Auftreten des Maximums im Gitterkonstantenverlauf ist bis jetzt nicht völlig geklärt. Nach Boncoeur und Accary [110] wäre das Maximum auf Grund des unterschiedlichen Lösungsvermögens des Carbids für die anderen Nichtmetalle in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt zu deuten.

Im stark unterstöchiometrischen Carbide werden die Sauerstoff- und Stickstoffatome auf den unbesetzten Gitterplätzen des Kohlenstoffteilgitters eingebaut; bei höheren Kohlenstoffgehalten besteht kein so hohes Lösungsvermögen mehr für die anderen Nichtmetalle, da die Zahl der unbesetzten Plätze im Kohlenstoffteilgitter abnimmt. Es kommt zur zusätzlichen Bildung stickstoff- und sauerstoffreicher Phasen, so daß im aufgezeichneten Gitterparameterverlauf ein Maximum entstünde. Hiergegen spricht aber, daß weder metallographisch noch röntgenographisch eine zweite Phase nachgewiesen werden konnte. Ramqvist [65] gibt in seiner Arbeit eine andere Erklärung für das Maximum im Gitterkonstantenverlauf für  $TiC_{1-x}$ ,  $ZrC_{1-x}$  und  $HfC_{1-x}$  an. Er nimmt an, daß zwei entgegengesetzte Kräfte die Gitterkonstanten beeinflussen. Eine Kraft ergibt sich aus dem Raumerfüllungsgrad, d.h. je mehr C-Atome die Oktaederrücken zwischen den Metallatomen besetzen, desto mehr werden sie das Gitter ausweiten. Die Bindungskräfte,

die das Gitter zusammenziehen, nehmen bei den Carbiden der IV. Gruppe mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Wenn eine dieser beiden Kräfte, z.B. die durch die geometrische Anordnung bedingte, keinen linearen Verlauf zeigt, muß ein Maximum ähnlich dem gefundenen entstehen. Im Mischcarbidgebiet nun, würde sich das Maximum - entsprechend dem Tantal zu Hafnium Verhältnis - mehr oder weniger einebnen.

Ebenso wie die Erklärung des Gitterkonstantenverlaufs bei Hartstoffen umstritten ist, sieht es auch mit der Deutung der Härte aus. Es erscheint sehr gewagt, von Härtewerten auf die Verformungsmechanismen und auf die Bindungskräfte im Hartstoff zu schließen. Trotzdem soll aber anschließend versucht werden, die Härte mit verschiedenen Modellen zur Darstellung der Bindungsverhältnisse im Hartstoff zu deuten. Bei den Härteangaben handelt es sich nicht um die eindeutige Angabe einer physikalischen bzw. mechanischen Größe, sondern hier haben wir es mit verschiedenen sich überlagernden Effekten, wie z.B. plastische Verformung und Spröbruch zu tun. Die Härtemessung ist aber von praktischer Bedeutung, da sie auf einfachem Wege an allen Proben durchgeführt werden kann, und zumindest vergleichende Aussagen zuläßt. Sie ist zudem ein für die Hartmetall-Technologie entscheidender Stoffwert.

Unterschiedlich ist der Charakter der Härteeindrücke, die bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen gemacht wurden. Da aber an der Prüfstelle ein mehrachsiger Spannungszustand entsteht, erfahren auch spröde Werkstoffe, wie die Hartstoffe, bei Raumtemperatur, noch bildsame Eindrücke. Bei hohen Temperaturen ist das Material gut plastisch verformbar, bei Raumtemperatur sehr spröde. Der Einfluß der Korngröße auf die Härte kann vernachlässigt werden, weil die Härteeindrücke sehr klein sind gegenüber der Korngröße des Materials und diese sich bei allen untersuchten Proben kaum änderte. Eine weitere Voraussetzung, nämlich

völlig gleiche Substruktur der Körner, scheint im stark unterstöchiometrischen Bereich auf der hafnium-carbidreichen Seite nicht immer voll erfüllt zu sein. Beim Ätzen dieser Proben konnte nur teilweise, aber immer bei den stark unterstöchiometrischen Proben, ein ausgeprägtes Subkorngefüge sichtbar gemacht werden.

Die Härte des Tantalcarbids steigt mit fallendem Kohlenstoffgehalt stark an und erreicht den höchsten Härtewert an der Zweiphasengrenze. Der anschließende Härteabfall dürfte somit auf das Auftreten der zweiten Phase zurückzuführen sein. Dieser Verlauf stimmt überein mit Messungen von Santoro [66] und Ramqvist [64]. Im unterstöchiometrischen Bereich müßten demnach die Bindungskräfte ansteigen, dies konnte von Ramqvist und Mitarbeitern experimentell für  $\text{NbC}_{1-x}$  nachgewiesen werden, und es ist anzunehmen, daß sich  $\text{TaC}_{1-x}$  entsprechend verhält.

Etwas einheitlicher sieht der Härteverlauf bei ( $\text{TiC}_{1-x}$ ,  $\text{ZrC}_{1-x}$  und  $\text{HfC}_{1-x}$ ) aus. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt die Härte an. Nach der Zusammenstellung von Storms [67] findet man beim  $\text{HfC}_{1-x}$  einen Abfall der Härte von  $2500 \text{ kp/mm}^2$  für  $\text{HfC}_{1,0}$  bis auf  $1800 \text{ kp/mm}^2$  für  $\text{HfC}_{0,6}$ . Adams und Beall [68] jedoch, die mit einer Last von  $100 \text{ p}$  arbeiteten, berichteten über einen geringeren Härteabfall von  $2300 \text{ kp/mm}^2$  auf  $1800 \text{ kp/mm}^2$ , was in etwa mit den eigenen Untersuchungen übereinstimmt.

Die für die hohe Härte, bzw. für die mechanischen Eigenschaften hauptsächlich verantwortlichen Bindungskräfte im Gitter, werden größtenteils durch die Wechselwirkung der Elektronen außerhalb abgeschlossener Edelgasschalen der Atome, durch die Valenzelektronen bestimmt. Über die hierbei auftretenden Ladungsverteilungen  $\text{Me}^+\text{C}^-$  oder  $\text{Me}^-\text{C}^+$  gab es lange Unstimmigkeiten.



Ramqvist et al [32] konnten auf Grund ihrer ESCA-Messungen aussagen, daß die Metallatome positiv, als Donatoren, und die Nichtmetallatome negativ geladen, als Akzeptoren, auftreten. Bei den Hartstoffen ist auch eine Ionenbindung vorhanden. Diese Ionenbindung steigt bei den Carbiden  $TiC_{1-x}$ ,  $ZrC_{1-x}$  und  $HfC_{1-x}$  mit steigendem Kohlenstoffgehalt an, während für  $TaC_{1-x}$  und  $NbC_{1-x}$  ein umgekehrter Verlauf zutrifft.  $VC_{1-x}$  zeigt auch auf Grund der ESCA-Messungen mehr Ähnlichkeiten mit den Carbiden der Übergangsmetalle der IV. Gruppe als mit denen der V. Gruppe. Entscheidend für die unterschiedlichen Modelle zur Darstellung der elektronischen Verhältnisse sind die verschiedenen Auffassungen, welche Eigenschaften der Hartstoffe als wesentlich anzusehen sind; diese unterschiedlichen Ansichten führen zu einer verschiedenen Wertung der Wechselwirkungen Me-Me oder Me-NiMe. Eine der ersten quantenmechanischen Berechnungen von Bilz [111] wurden durch die bedeutend aufwendigeren Rechnungen von Ern und Switendick [112] bestätigt. Die starke Wechselwirkung Me-NiMe, d.h. den bindenden Charakter liefert das bindende Band ( $2p(C) + 3d(Me)$ ). Bei etwa 8 Valenzelektronen pro Formeleinheit sind alle bindenden (p d)-Zustände besetzt. Die Zustandsdichte an der Fermigrenze läuft dann bei 8 VE durch ein Minimum. Wird die Zahl der Valenzelektronen erhöht, nimmt die Zustandsdichte an der Fermigrenze zu. Sie tritt in ein Band mit lockerndem Charakter ein, es ist mit einer Abnahme der Stärke der Bindung zu rechnen.

Samsonov [113] nimmt auf Grund von Röntgenspektraluntersuchungen eine Aufteilung der Valenzelektronen vor in solche, die an den Atomrümpfen lokalisiert sind und in nichtlokalisierte. Verschiedene Konfigurationen sind besonders stabil und treten am häufigsten auf, die  $sp^3$ -Konfiguration entsprechend einer Me-C-Bindung und die  $d^5$ -Konfiguration entsprechend einer

Me-Me-Bindung. Ein hoher Anteil an  $sp^3$ -Konfiguration bewirkt die hohe Härte der Carbide. Wird der Anteil der nichtlokalisierten Elektronen stark vermindert, wie bei Tantalcarbid und Niobcarbid, hat man auch eine geringere Stabilisierung der  $sp^3$ -Konfiguration und demzufolge, eine Abnahme der Härte zu erwarten. Bei Abnahme des Kohlenstoffgehaltes innerhalb des Homogenisierungsbereiches von  $TiC_{1-x}$ ,  $ZrC_{1-x}$  und  $HfC_{1-x}$  tritt eine Verminderung der  $sp^3$ -Konfiguration auf. Bei den Carbiden der Metalle der V. Gruppe erfolgt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt ebenso eine Abnahme der  $sp^3$ -Konfiguration, gleichzeitig aber nimmt die  $d^5$ -Konfiguration zu, damit nimmt die Me-Me-Bindung stärker zu und die Härte steigt an.

Auf Grund beider Vorstellungen kommt man zu der Aussage, daß die Bindungskräfte bei einer Valenzelektronenkonzentration von 8 am stärksten sind, und hier entsprechend ein Härtemaximum auftreten muß.

In Abb. 32 ist die Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit vom Hafniumcarbidanteil aufgetragen, als Parameter wurden verschiedene Kohlenstoffgehalte gewählt. Man erkennt deutlich, daß das Härtemaximum für alle Stöchiometrien immer im Mischcarbidbereich liegt. Auch wenn man als Parameter die Valenzelektronenkonzentration wählt, bleibt das Maximum im Mischcarbidbereich erhalten (Abb. 33). Dies könnte darauf hinweisen, daß die formal errechnete VEC keine hinreichende Kenngröße für die Erklärung der Härtemaxima darstellt.

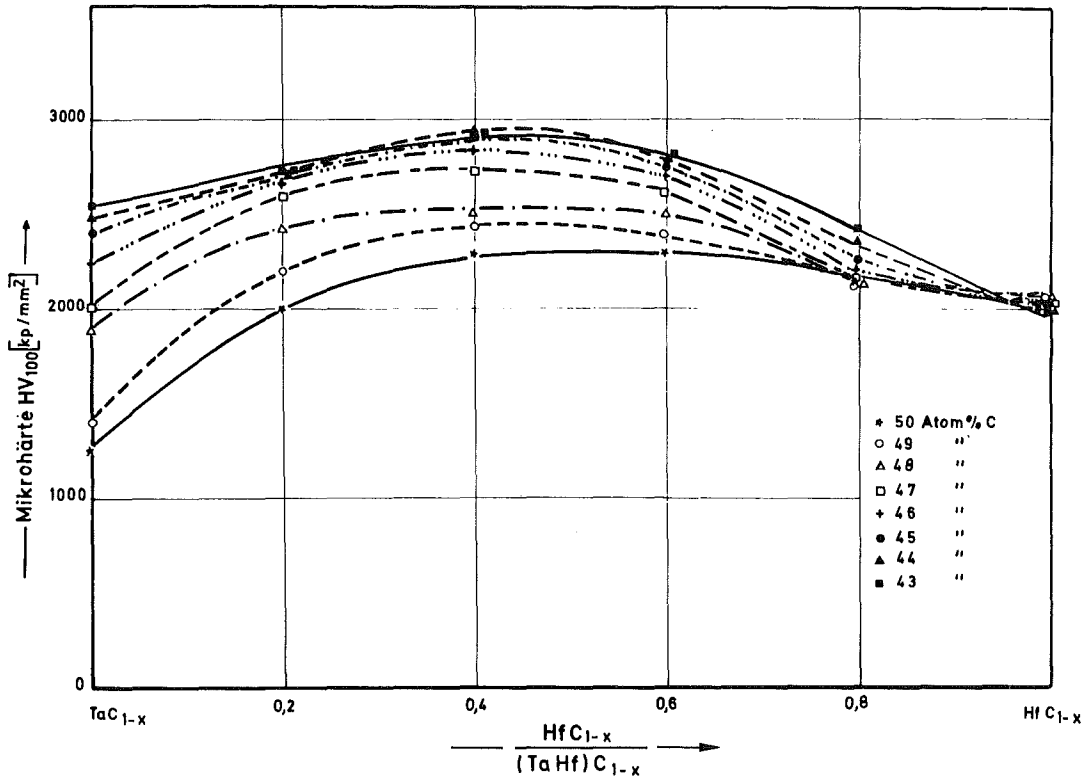


Abb. 32

Mikrohärte  $HV_{100}$  in Abhängigkeit vom  $\frac{HfC_{1-x}}{(TaHf)C_{1-x}}$  Verhältnis bei verschiedenen Kohlenstoffgehalten

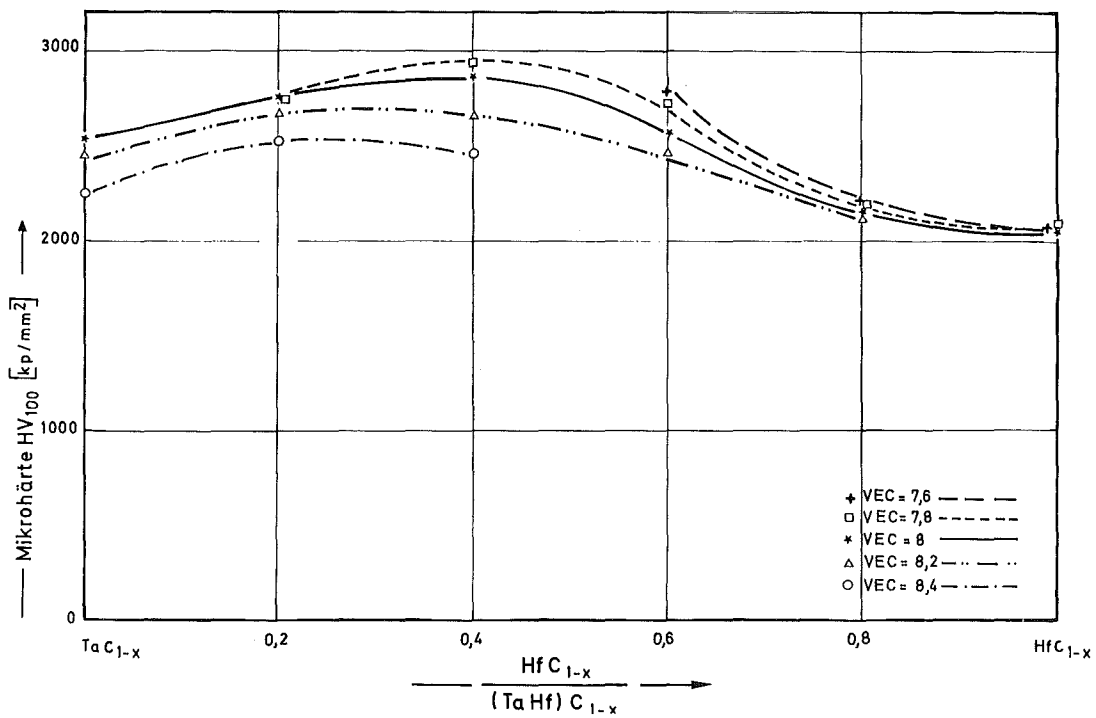


Abb. 33

Mikrohärte  $HV_{100}$  in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\frac{HfC_{1-x}}{(TaHf)C_{1-x}}$  bei verschiedenen Valenzelektronen-konzentrationen

Bisher liegen zwar eine Reihe von Untersuchungen der Einzelcarbide vor, systematische Untersuchungen im Mischcarbidgebiet wurden bisher nicht durchgeführt, so daß keine Vergleiche gezogen werden können. Es wäre durchaus möglich, daß im Mischcarbid  $(\text{TaHf})\text{C}_{1-x}$  Ordnungsstrukturen bzw. Entmischungen auftreten, wobei letztere die mechanischen Eigenschaften stark beeinflussen. Weiterhin wäre zu untersuchen, ob Mischcarbide aus Einzelcarbiden derselben Gruppe, d.h. ohne Änderung der VEC auch ein Härtemaximum aufweisen, ähnlich wie Mischkristalle aus reinen Metallen, deren Härtezunahme durch Verspannungen des Gitters auf Grund der unterschiedlichen Atomradien hervorgerufen wird.

Dieser Effekt der Härtesteigerung der stöchiometrischen Carbide im Mischcarbidgebiet bleibt auch bei höheren Temperaturen, wie Abb. 34 zeigt, erhalten. Hier ist die Härte in Abhängigkeit vom Tantal- zum Hafniumcarbidverhältnis mit der Temperatur als Parameter aufgetragen.

Das Härtemaximum bleibt bis zu einer Versuchstemperatur von  $1600^\circ\text{C}$  erhalten. Die Härtewerte von  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  und  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  liegen etwa doppelt so hoch wie die der Einzelcarbide. Ordnungserscheinungen oder Entmischungen dürften demnach doch nicht zu den Härtesteigerungen führen. Entmischungen und Ordnungsstrukturen wurden bisher nur bei tieferen Temperaturen gefunden, weit unterhalb der für die eigenen Untersuchungen gewählten Homogenisierungstemperatur. Bei den Warmhärtemessungen wird der Temperaturbereich, in dem in anderen Carbidssystemen Ordnungsstrukturen oder Entmischungen auftreten, durchlaufen. Es ist aber die für Diffusionsvorgänge zur Verfügung stehende Zeit so gering und die Diffusionsgeschwindigkeit so langsam, daß während der Warmhärtemessung kaum Umwandlungen auftreten dürften. Außerdem wäre zu erwarten,

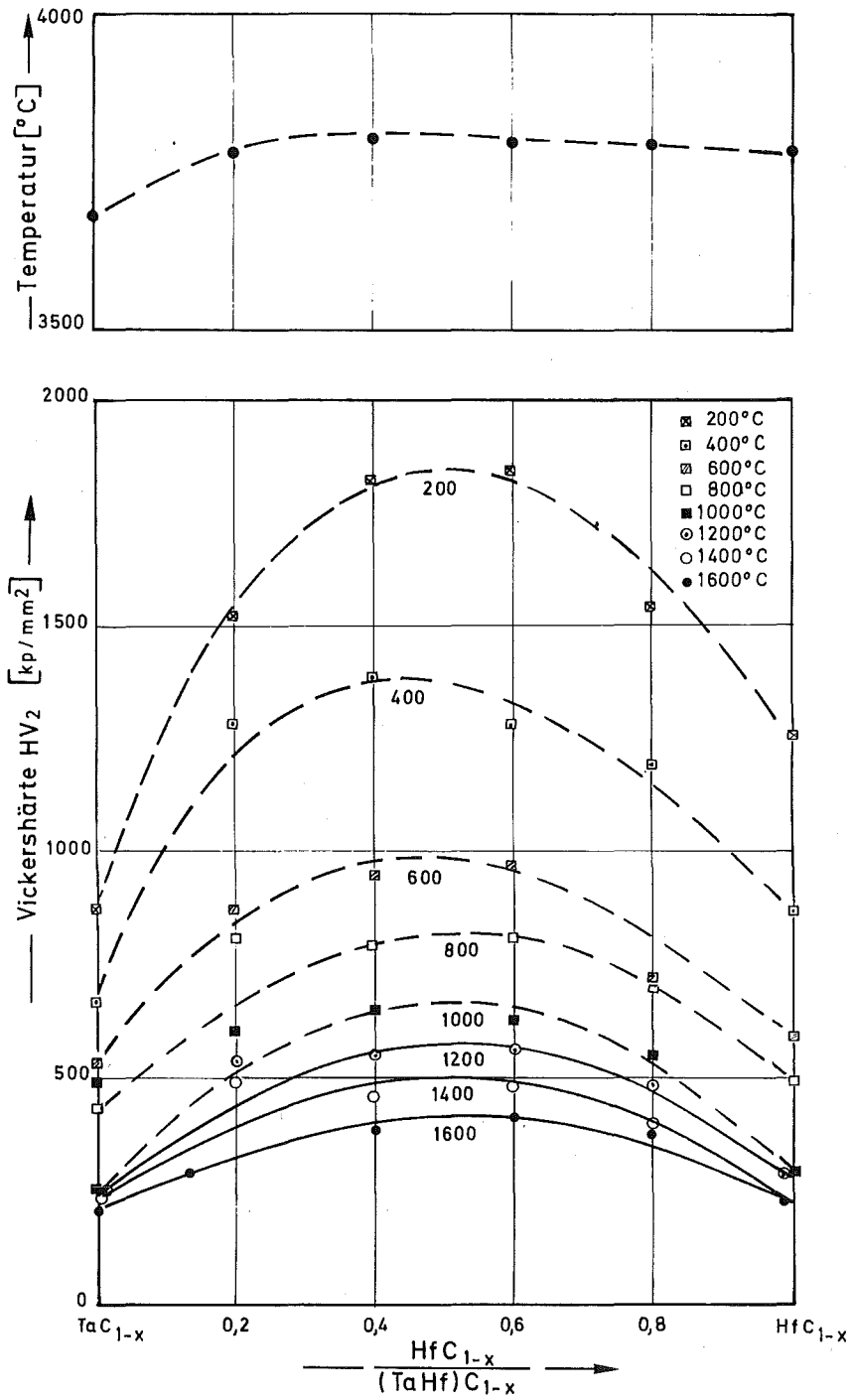


Abb. 34

Schmelztemperaturen der "fast stöchiometrischen" Mischcarbide  $(Ta_aHf_b)C_{1-x}$  nach Rudy [2] und die Härte  $HV_2$  derselben Carbide bei verschiedenen Temperaturen

daß bei Auftreten einer Umwandlung bei der Umwandlungstemperatur eine Unstetigkeit im Härteverlauf zu finden wäre.

Über Entmischungen und damit verbundene Härtezunahmen im Mischcarbidsystem wurde bereits in Kapitel 2.1.3 berichtet. An vielen Subcarbiden und an Monocarbiden mit einer hohen Anzahl von unbesetzten Gitterplätzen im Kohlenstoffteilgitter wurden bisher Überstrukturen nachgewiesen bei Temperaturen unterhalb von ca. 1000 bis 1200°C. Überstrukturen wurden gefunden bei  $\text{TiC}_{1-x}$  [114, 115],  $\text{NbC}_{1-x}$  und  $\text{TaC}_{1-x}$  [116, 117, 118, 119, 120] für  $\text{VC}_{1-x}$  [116, 121, 122, 123] und bei Carbohydriden [124, 125]. Lediglich bei der Ordnungsstruktur  $\text{V}_{54}\text{C}_{45}$  wurde eine extrem gute Hochtemperaturfestigkeit beobachtet [126], während bei der Überstruktur  $\text{V}_6\text{C}_5$  lediglich mit abnehmender Domänengröße eine Härtezunahme beobachtet werden konnte [123]. Im Gegensatz hierzu blieben der "Mischkristalleffekt" und die unterschiedlich starken Bindungskräfte für verschiedene VEC bei höheren Temperaturen erhalten.

Komplizierter wirkt der Warmhärteverlauf der Carbide  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. Sowohl die Ausgangshärten sind unterschiedlich, als auch die Steigungen der Härtegeraden in der logarithmischen Auftragung. Interpoliert man aber diese Härtegeraden zu höheren Temperaturen, zeigt sich eine Abnahme der Härte mit fallendem Kohlenstoffgehalt und mit fallender Valenzelektronenkonzentration.

Bei der logarithmischen Auftragung findet man keinen Nieder- und Hochtemperaturast mit einem Steilabfall der Härte wie sie von Krebs [53] bei seinen Warmhärtemessungen gefunden wurde. Allerdings wurde der Übergang vom Nieder- zum Hochtemperaturast auch erst bei Temperaturen oberhalb von 2000°C gefunden. Die eigenen

Untersuchungen hören aber bedingt durch die zur Verfügung stehende Apparatur bereits bei 1600°C bzw. 1800°C auf, so daß der Temperaturbereich in dem die Härteeindrücke nur durch plastische Verformung gebildet werden, vermutlich noch nicht erreicht ist. Da der Beginn der rein plastischen Verformung in Zusammenhang gesehen werden kann mit der jeweiligen Schmelztemperatur, ist anzunehmen, daß bei Mischcarbiden die rein plastische Verformung bei höheren Temperaturen einsetzt als bei den Einzelcarbiden.

Die Aussagen, die auf Grund der Benetzungsversuche gemacht werden können, sind nicht einheitlich. Wie andere Autoren [z.B. 60, 69] bereits nachgewiesen haben, bilden die "stöchiometrischen" Carbide des Tantals und des Hafniums mit den Metallen Cobalt und Nickel ein eutektisches System, d.h. unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Metalles kommt es an der Grenzfläche Metall-Carbid auf Grund der Schmelzpunktserniedrigung schon zum Anschmelzen. Die Schmelze dringt in den Hartstoff ein, dieser wird vom Metall getränkt und der Metalltropfen wird mit der Zeit aufgesaugt. Die gemessenen Werte entsprechen keinen Gleichgewichtswerten. Um diese zu erhalten, müßte mit einem eutektischen Gemisch aus Carbid und Bindemetall gearbeitet werden. Bei den Versuchen mit den Mischcarbiden und Cobalt, konnte kein Anschmelzen unterhalb der Schmelztemperatur beobachtet werden, d.h. die entsprechenden eutektischen Temperaturen müßten dicht unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Metalles liegen. Bei den parallel dazu verlaufenden Untersuchungen mit Nickel, konnte eine solche Reaktion in jedem Fall unterhalb der Schmelztemperatur des Nickels beobachtet werden.

Für die spätere Hartmetallherstellung ist die Bildung einer flüssigen Phase bei tiefen Temperaturen vorteilhaft, weil sie die Sinter- bzw. Heißpreßtemperatur erniedrigt. Interessant erschien nun ein Vergleich zwischen den hier gemessenen Benetzungswinkeln  $(\text{TaC-Co, Ni; HfC-Co, Ni und } (\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}\text{-Co, Ni})$  und den Benetzungswinkeln der klassischen Hartmetallkombination wie z.B. Wolframcarbid und Cobalt. Für WC-Co wurde mehrfach [60, 127] ein Kontaktwinkel von  $\sim 0^\circ$  gemessen, ebenso für WC-Ni [60] und TiC-Ni [60]; für TiC-Co allerdings  $\sim 21^\circ$  [60]. Die Benetzbarkeit von Tantalcarbid und Hafniumcarbid mit Cobalt bzw. Nickel ist zwar etwas schlechter als die von Wolframcarbid mit Cobalt, dürfte aber für die Hartmetalltechnik noch durchaus von Interesse sein. Etwas ungünstiger sehen die Ergebnisse aus für die Mischcarbide. Im Mischcarbidgebiet WC/TiC-Co wurde ein Anstieg des Benetzungswinkels bis auf  $21^\circ$  festgestellt. Etwas kleiner allerdings ist der Benetzungswinkel zwischen den Mischcarbiden  $(\text{TaHf})\text{C}_{1-x}$  und Nickel, wird das Nickel jedoch durch Cobalt ersetzt, steigt der Benetzungswinkel bis auf maximal  $42^\circ$  an. Die schlechte Benetzbarkeit der Mischcarbide dürfte sich ungünstig auf die Hartmetallherstellung auswirken; um dichte Proben zu erhalten, müßte vermutlich die Sinter- oder Heißpreßtemperatur gegenüber den Hartmetallen auf Monocarbidgebiet beachtlich heraufgesetzt werden.



### 3. Reaktionen zwischen Carbide und Bindemetall

#### 3.1. Literaturübersicht

Für die spätere Hartmetallherstellung war es von Interesse zu wissen, ob zwischen den Carbiden  $TaC_{1-x}$  und  $HfC_{1-x}$  bzw. den Mischcarbiden  $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$  mit den entsprechenden Bindemetallen Reaktionen stattfinden. Die hochwarmfesten Cobalt- und Nickellegierungen, sowie der austenitische Stahl, die später ebenfalls als Binder eingesetzt werden, sollen hier nicht untersucht werden, weil die eventuell auftretenden Phasen auf Grund der vielen vorhandenen Elemente zu komplex werden könnten. Systematische Untersuchungen der entsprechenden ternären Systeme liegen noch nicht vor, deswegen erscheint es sinnvoll, die in den binären Randsystemen gefundenen Phasen kurz aufzuzählen. Die Systeme Ta-C und Hf-C wurden bereits im ersten Teil der Arbeit beschrieben. In den Tabellen 2 bis 5 sind die für die folgenden experimentellen Untersuchungen interessanten Phasen der Randsysteme und die bisher gefundenen ternären Carbide eingetragen. Es wurden die chemische Zusammensetzung der Phasen, ihr Gittertyp und die obere Grenztemperatur des Existenzbereiches der jeweiligen Phase angegeben.

#### 3.2. Eigene Untersuchungen

Im folgenden Diagramm, Abb. 35, sind die Konzentrationen der untersuchten Proben eingezeichnet. Es wurden einerseits die Konzentrationen des Bindemetalls Cobalt bzw. Nickel konstant gehalten und die Stöchiometrie des Carbids von  $MeC_{1,0}$  über  $MeC_{0,92}$ ,  $MeC_{0,82}$ ,  $MeC_{0,67}$  bis auf  $MeC_{0,33}$  geändert; andererseits wurden auch die Metallanteile von 50, 35, 25 bis auf 10 Atomprozent verringert. Bei den Mischcarbiden allerdings wurden

Tabelle 2: Phasen der Systeme Co-C, Co-Ta und Co-Ta-C

Formel	Zusammensetzung	Gittertyp	Beispiel	T <sub>Gr</sub> <sup>*</sup>	Literatur
Co <sub>2</sub> C	67 At.-% Co	rhombisch	CaCl <sub>2</sub>	gefunden bei 218°C	[72,128]
Co <sub>3</sub> C	75 At.-% Co	rhombisch	Fe <sub>3</sub> C	500 - 800°C metastabil	[70, 71]
(Co,C) β-Co	interstit. Mkr. stark temperatur- abhängige Löslichkeit	kubisch	Cu-Mkr.	löslichkeits- abhängig	[ 132 ]
(Co,Ta)	Subst.-Mkr. stark temperatur- abhängige Löslichkeit	kubisch	W	löslichkeits- abhängig	[139]
Co <sub>5</sub> Ta	ca. 80 At.-% Co		nicht bestimmt		[ 73 ]
α-Co <sub>3</sub> Ta	50,6 Gew.-% Ta	kubisch	AuCu <sub>3</sub>	metastabile Ordnungs- phase, < 990°C	[77, 78]
β-Co <sub>3</sub> Ta	50,6 Gew.-% Ta	hexagonal	~MgNi <sub>2</sub>	stabil < 990°C	[77, 78]
γ-Co <sub>2,2</sub> Ta <sub>0,8</sub>	52,7 Gew.-% Ta	hexagonal	MgNi <sub>2</sub>	< 1550°C	[77, 78]
β-Co <sub>2</sub> Ta	60,5 Gew.-% Ta	kubisch	MgCu <sub>2</sub>	< 1600°C	[77, 78]
α-Co <sub>2</sub> Ta	60,5 Gew.-% Ta	hexagonal	MgZn <sub>2</sub>	< ~1000°C	[77,78,79]
Co <sub>7</sub> Ta <sub>6</sub> μ <sub>1</sub>	46,5-48 At.-% Ta	hexagonal	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	< 1750°C	[74,75,76,79]
CoTa <sub>2</sub>	33,3 At.-% Co	hexagonal	Al <sub>2</sub> Cu	< 1800°C	[ 73 ]
Co <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> C μ <sub>2</sub>	Ta <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> C(?)	kubisch	Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	(?)	[ 79 ]

T<sub>Gr</sub><sup>\*</sup> gibt die obere Grenztemperatur an, bei der entweder die Umwandlung, Zersetzung oder das Schmelzen der jeweiligen Phase beginnt.

Tabelle 3: Phasen der Systeme Ni-C, Ni-Ta und Ni-Ta-C

Formel	Zusammensetzung	Gittertyp	Beispiel	T <sub>Gr.</sub> <sup>*</sup>	Literatur
Ni <sub>3</sub> C (Ni,C)	Ni-Ni <sub>4</sub> C instit.Mkr. stark temperatur- abhängige Löslichkeit	hexagonal kubisch	Mg Cu-Mkr.	metastabil löslichkeitsabh.	[133,80] [80,129]
(Ni,Ta)	Subst. Mkr. sehr starke temperatur- abhängige Löslichkeit	kubisch	Cu-Mkr.	löslichkeitsabh.	[130,131]
Ni <sub>4</sub> Ta	23 At.-% Ta	hexagonal	Mg	metastabil	[81]
Ni <sub>3</sub> Ta	25 At.-% Ta	orthorhombisch	β-NbPt <sub>3</sub>	< 300°C	[82,83]
Ni <sub>3</sub> Ta	25 At.-% Ta	orthorhombisch	β-Cu <sub>3</sub> Ta	> 300°C	[84]
Ni <sub>3</sub> Ta	25 At.-% Ta	tetragonal	Al <sub>3</sub> Ti	metastabil 1320-1545°C metastabil	[85]
Ni <sub>2</sub> Ta	33 At.-% Ta	tetragonal	MoSi <sub>2</sub>	< 1420°C	[86]
NiTa	Ni <sub>6</sub> (Ni <sub>0,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> )Ta <sub>0,6</sub>	hexagonal	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	< 1570°C	[87,88]
NiTa <sub>2</sub>	67 At.-% Ta	tetragonal	Al <sub>2</sub> Cu	< 1785°C	[88]
NiTa <sub>5</sub>	13,9 At.-% Ni	kubisch	Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	(?)	[75]
Ni <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> C μ <sub>2</sub>	( ? )	kubisch	Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	(?)	[79]

\*  
T<sub>Gr.</sub> gibt die obere Grenztemperatur an, bei der entweder die Umwandlung, Zersetzung oder das Schmelzen der jeweiligen Phase beginnt.

Tabelle 4: Phasen der Systeme Co-C und Co-Hf

Formel	Zusammensetzung	Gittertyp	Beispiel	T <sub>Gr.</sub> <sup>*</sup>	Literatur
Co <sub>2</sub> C	67 At. % Co	rhombisch	CaCl <sub>2</sub>	gefunden bei 218°C	[72,128]
Co <sub>3</sub> C	75 At. % Co	rhombisch	Fe <sub>3</sub> C	500 - 800°C metastabil	[70,71]
(Co,C) β-Co	interstit. Mkr. stark temperatur- abhängige Löslichkeit	kubisch	Cu-Mkr.	löslichkeitsabh.	[132]
(Co,Hf)	<2 At.% Hf stark temperaturabhängige Löslichkeit	kubisch	Cu-Mkr.	löslichkeitsabh.	[134]
Co <sub>6</sub> Hf	12-15 At.% Hf	(?)	(?)	< 1500°C	[89]
Co <sub>2</sub> Hf	33 At. % Hf	kubisch	Cu <sub>2</sub> Mg	< 1500°C	[90,91,92]
CoHf	50 At. % Hf	kubisch	CsCl	< 1400°C	[93]
CoHf <sub>2</sub>	67 At. % Hf	kubisch	NiTi <sub>2</sub>	< 1350°C	[94]

T<sub>Gr.</sub><sup>\*</sup>) gibt die obere Grenztemperatur an, bei der entweder die Umwandlung, Zersetzung oder das Schmelzen der jeweiligen Phase beginnt.

Tabelle 5: Phasen der Systeme Ni-C und Ni-Hf

Formel	Zusammensetzung	Gittertyp	Beispiel	$T_{Gr.}^*$	Literatur
$Ni_3C$	Ni ... $Ni_3C$	hexagonal	Mg	metastabil	[133]
(Ni,C)	interstit.Mkr. stark temperatur- abhängige Löslichkeit	kubisch flz.	Cu-Mkr.	löslichkeitsabh.	[80,129]
(Ni,Hf)	<0,7 At.% Hf	kubisch flz.	Cu-Mkr.	löslichkeitsabh.	[134]
$Ni_5Hf$	16,7 At.% Hf	kubisch flz.	$AuBe_5$	< 1400°C	[92,95]
$Ni_7Hf$	22,2 At.% Hf	(?)	$Ni_7Zr_2$	< 1550°C	[95]
$Ni_5Hf_2$	29 At.% Hf	(?)	$Ni_5Zr_2$	< 1230°C	[95]
$Ni_{10}Hf_7$	40 At.% Hf	orthorhomb.	$Ni_{10}Zr_7$	< 1250°C	[96]
$Ni_{11}Hf_9$	45 At.% Hf	tetragonal	$Ni_{11}Zr_9$	< 1280°C	[95]
NiHf	50 At.% Hf	orthorhomb.	CrB	< 1400°C	[97]
$NiHf_2(0)$	67 At.% Hf	kubisch flz.	$Fe_3W_3C$	< 1330°C	[94,98]
$NiHf_2$	67 At.% Hf	tetragonal	$Al_2Cu$	< 1330°C	[97]

$T_{Gr.}^*$ ) gibt die obere Grenztemperatur an, bei der entweder die Umwandlung, Zersetzung oder das Schmelzen der jeweiligen Phase beginnt.

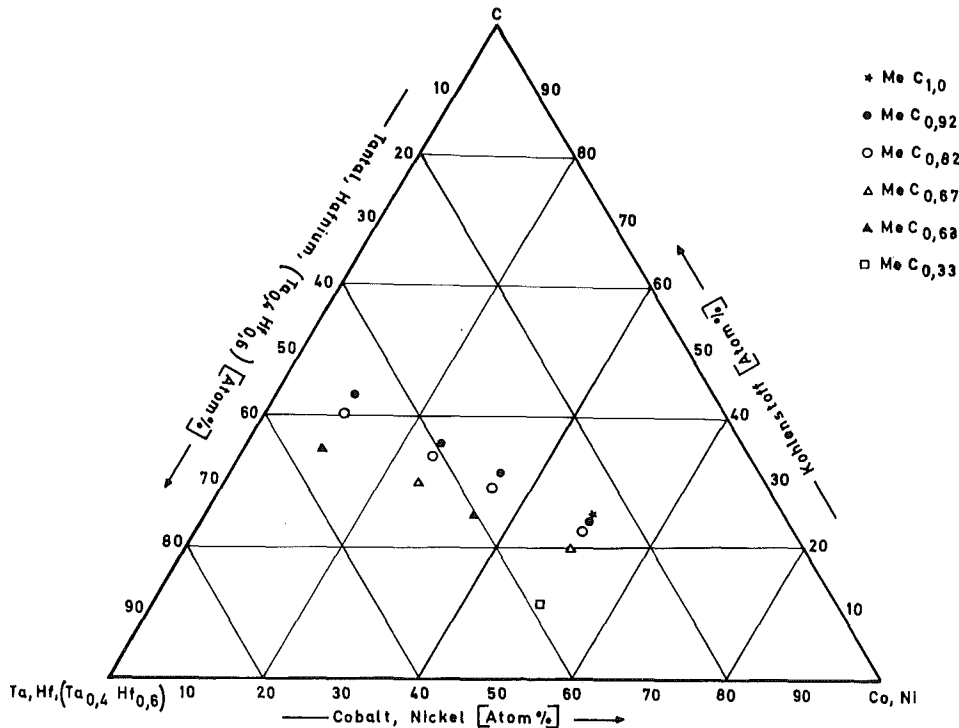


Abb. 35

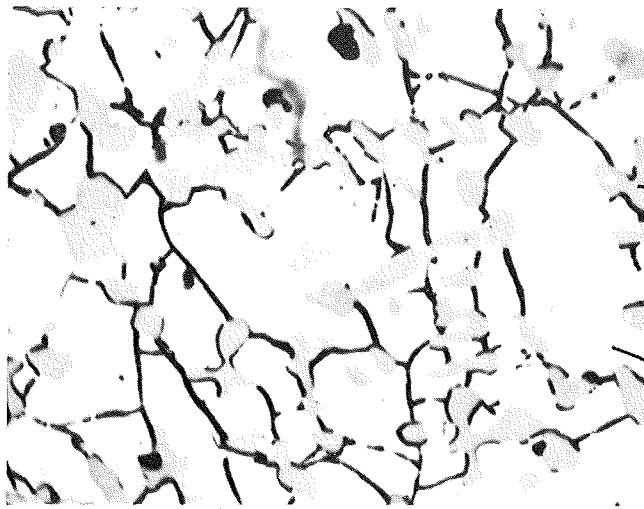
Zusammensetzung der untersuchten Proben in den Systemen Ta, Hf,  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{-C-Co, Ni}$

die Proben mit einer Unterstöchiometrie der Carbide unterhalb von  $\text{MeC}_{0,88}$  nicht untersucht. Auf Grund der Untersuchungen der stöchiometrischen Mischcarbide kann gesagt werden, daß die Mischcarbide reaktionsfreudiger sind als die Einzelcarbide. Bei den Einzelcarbiden wurde aber bei Stöchiometrien unterhalb von  $\text{MeC}_{0,88}$  die Metallaktivität durch Reaktionen bereits abgebaut, so daß bei den Mischcarbiden also auf jeden Fall eine Reaktion zu erwarten wäre.

Die Ausgangspulver wurden im Taumelmischer gemischt, etwa drei Minuten bei ca.  $1200^{\circ}\text{C}$  heißgepreßt und anschließend in der bereits oben beschriebenen Lichtbogenanlage (S. 20) unter Argon erschmolzen und 50 Stunden bei  $1250^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum homogenisiert. Die Schmelzproben wurden metallographisch untersucht, die einzelnen Phasen röntgenographisch mit Guinier-Aufnahmen bestimmt und außerdem noch ihre Mikrohärtigkeit  $\text{MHV}_{50}$  gemessen.

### 3.2.1 $TaC_{1-x}$ und Co -----

Die Ergebnisse an Proben mit gleicher Ausgangsstöchiometrie des Carbids, aber unterschiedlichen Cobaltgehalten, weisen kein verändertes Verhalten auf. Allerdings wird mit abnehmendem Cobaltgehalt der röntgenographische Nachweis der neugebildeten Phasen immer unsicherer und bei den geringen Mengenanteilen der einzelnen Phasen wird auch die Härtemessung erheblich erschwert. Bei den Angaben zur Stöchiometrie des Carbids bleibt der Kohlenstoff unberücksichtigt, der im Cobalt oder Nickel gelöst worden ist. ((Co, C)  $1250^{\circ}C$  : C = 3 Atomprozent, bei langsamem Abkühlen bleibt 0,48 Atomprozent C im Co gelöst. (Ni, C)  $1250^{\circ}C$  : C = 10 Atomprozent, bei langsamem Abkühlen bleibt 0,4 Atomprozent C im Ni gelöst). Bei einem Cobaltanteil von 50 und einem Kohlenstoffgehalt von 20 Atomprozent, Abb. 36, entsprechend einem Verhältnis Nichtmetall zu Metall von 0,67, wurden als Phasen  $TaC_{1-x}$  und  $\gamma-Co_2Ta$  gefunden. Bei Erhöhung des Kohlenstoffgehalts auf  $TaC_{0,82}$  (22,5 At.% C) wurde neben  $TaC_{1-x}$  und  $\gamma-Co_2Ta$  noch zusätzlich Cobalt röntgenographisch nachgewiesen. Es ist auch auf Grund der gemessenen Härte anzunehmen, daß das im Schlibfbild deutlich sichtbare Eutektikum aus  $\gamma-Co_2Ta$  und Co besteht. Zwischen  $TaC_{0,92}$  (Ta-C-Co, 26-24-50) und Co finden keine Reaktionen mehr statt, wie aus dem untersten Teilbild zu ersehen ist. Bei einer Zusammensetzung Ta-C-Co, 40-25-35, Abb. 37, wurden auf den Guinier-Aufnahmen die Linien folgender Phasen nachgewiesen:  $TaC_{1-x}$  mit Zeta, daneben  $Ta_2C$  und  $\gamma-Co_2Ta$ . Wurde der Kohlenstoffgehalt auf 29 Atomprozent erhöht, so wurde ebenfalls  $TaC_{1-x}$ ,  $\gamma-Co_2Ta$  und Co gefunden. Bei höheren Kohlenstoffgehalten traten nur das Carbid und Cobalt nebeneinander auf. Auffällig ist, daß bei Anwesenheit der intermetallischen Verbindung  $\gamma-Co_2Ta$  in kompakter

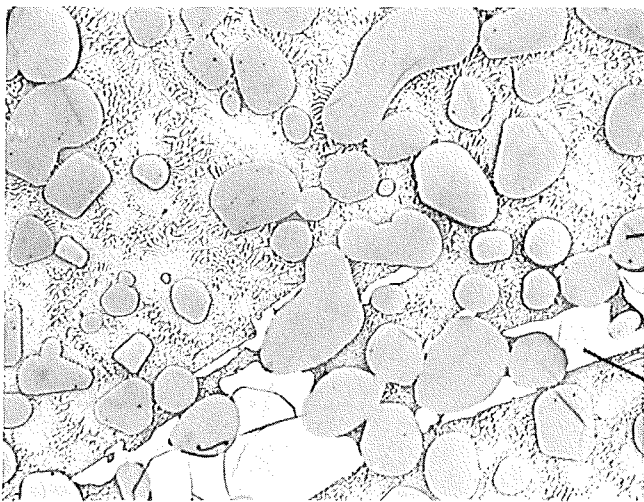


10 μm

Ta - C - Co  
30 - 20 - 50

TaC<sub>1-x</sub>  
MHV<sub>50</sub> = 1300 - 1890 kp/mm<sup>2</sup>

γ-Co<sub>2</sub>Ta  
MHV<sub>50</sub> = 1100 kp/mm<sup>2</sup>

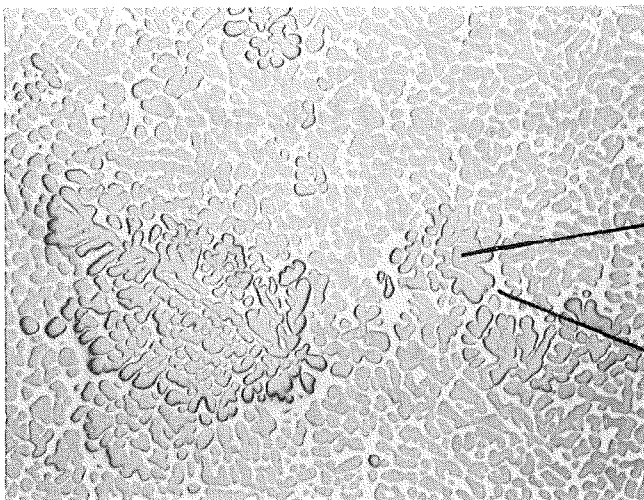


50 μm

Ta - C - Co  
27,5 - 22,5 - 50

TaC<sub>1-x</sub>  
MHV<sub>50</sub> = 1490 kp/mm<sup>2</sup>

γ-Co<sub>2</sub>Ta  
MHV<sub>50</sub> = 990 kp/mm<sup>2</sup>



50 μm

Ta - C - Co  
26 - 24 - 50

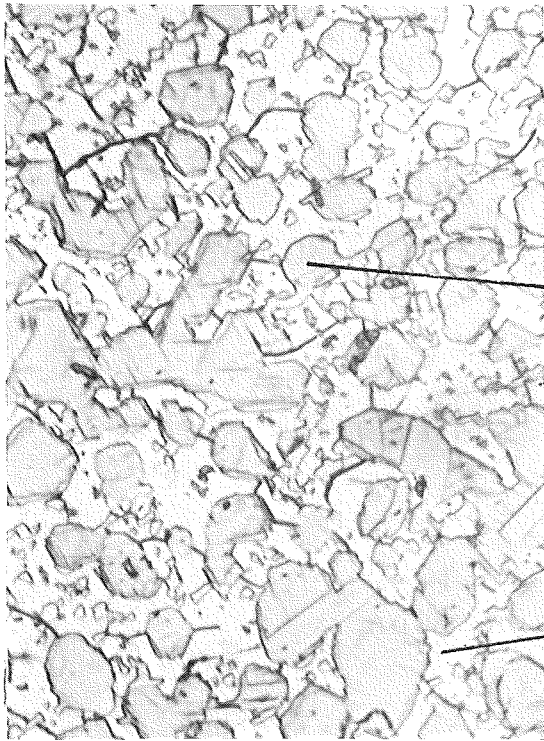
TaC<sub>1-x</sub>  
MHV<sub>50</sub> = 1417 kp/mm<sup>2</sup>

Co  
MHV<sub>50</sub> = 302 kp/mm<sup>2</sup>

Abb.36

Schmelzproben im System Ta-C-Co  
50 Stunden bei 1250°C geblüht





10  $\mu\text{m}$

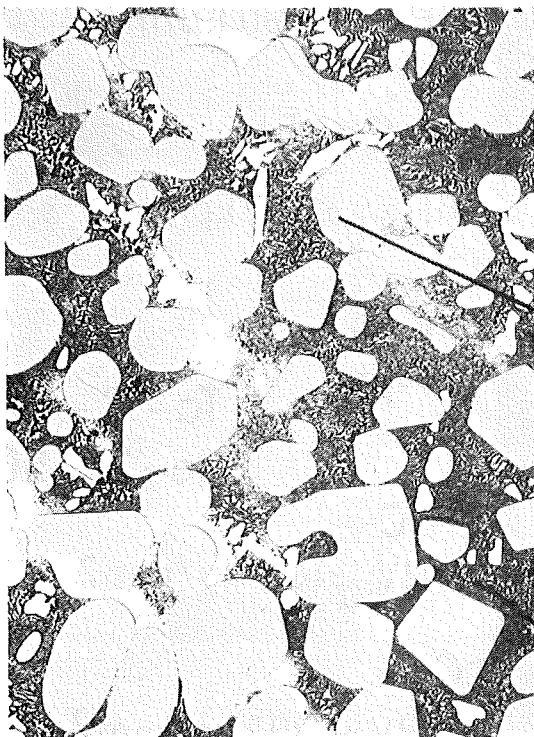
Ta - C - Co  
40 - 25 - 35

TaC<sub>1-x</sub> + Zeta

MHV<sub>50</sub> = 2070 kp/mm<sup>2</sup>

$\gamma$ -Co<sub>2</sub>Ta

MHV<sub>50</sub> = 683 kp/mm<sup>2</sup>



50  $\mu\text{m}$

Ta - C - Co  
36 - 29 - 35

TaC<sub>1-x</sub>

MHV<sub>50</sub> = 1573 kp/mm<sup>2</sup>

Eutektikum

MHV<sub>50</sub> = 182 kp/mm<sup>2</sup>

Abb. 37

Schmelzproben im System Ta-C-Co  
50 Stunden bei 1250°C gegläht

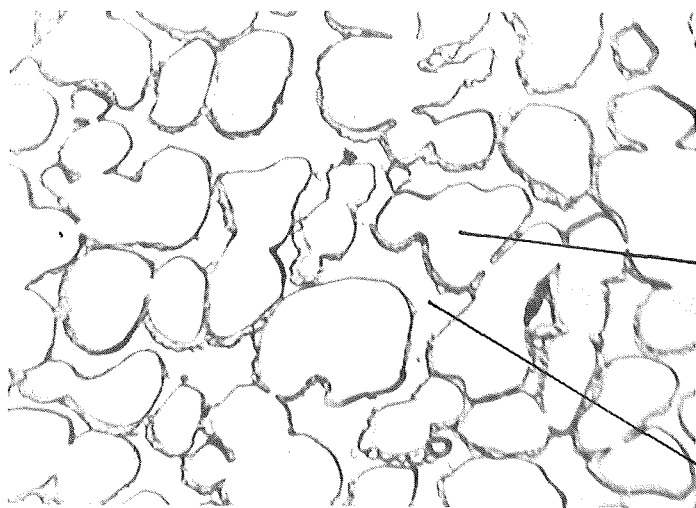
Form, gleichzeitig immer Mikrorisse im Gefüge festgestellt wurden. Sie sind vermutlich zurückzuführen auf unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Phasen, die bei schneller Abkühlung zu großen Spannungen im Gefüge führen. Nicht gefunden wurden Mikrorisse allerdings, wenn  $\gamma$ -Co<sub>2</sub>Ta nur in sehr feiner Verteilung vorlag.

### 3.2.2 TaC<sub>1-x</sub> und Ni -----

Proben mit unterschiedlichen Nickelgehalten aber gleichbleibenden Kohlenstoffdefiziten unterscheiden sich kaum. Abb. 38 zeigt Gefügebilder von Proben die 35 Atomprozent Nickel enthalten. Bei einem Nichtmetall / Metallverhältnis von 0,63 standen im Gleichgewicht TaC<sub>1-x</sub> mit Zeta, Ta<sub>2</sub>C und einer kristallographisch nicht bestimmten intermetallischen Phase. TaC<sub>0,82</sub> (Ta-C-Ni; 36-29-35) zeigte mit Nickel keine Reaktionen mehr. Bei noch geringeren Kohlenstoffgehalten, die einem TaC<sub>0,33</sub> entsprechen würden, konnte eine intermetallische Verbindung festgestellt werden, die bereits von Holleck et al [79] als Ta<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>C angegeben wurde. Es war nicht möglich, dieses ternäre Carbid einphasig zu erhalten.

### 3.2.3 HfC<sub>1-x</sub> und Co -----

Abb. 39 zeigt Gefügebilder homogenisierter Schmelzproben mit 50 Atomprozent Cobalt und verschiedenen Ausgangsstöchiometrien des Hafniumcarbids. Die Zusammensetzung Hf-C-Co, 30-20-50 entspricht einer Ausgangsstöchiometrie des Hafniumcarbids von HfC<sub>0,67</sub>. Neben dem Hafniumcarbidgebilde entstehen zwei intermetallische Phasen, eine davon entspricht dem von Holleck et al [79] gefundenen Ta<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>C bzw. Ta<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>C sowohl im Gittertyp

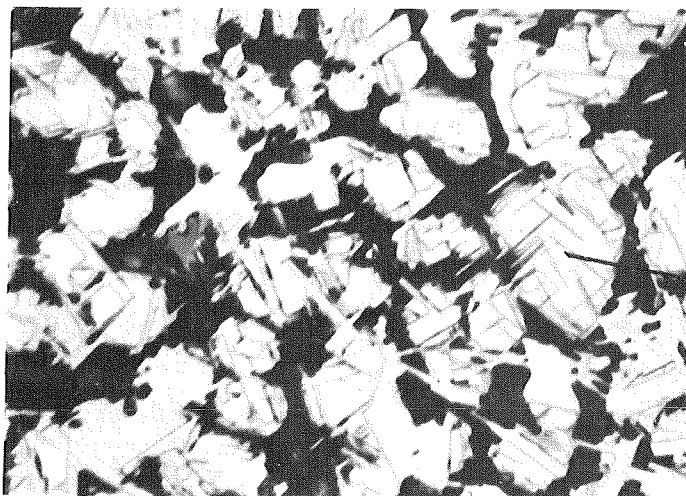


10  $\mu$ m

Ta - C - Ni  
40 - 25 - 35

TaC<sub>1-x</sub>  
MHV<sub>50</sub> = 1618 kp/mm<sup>2</sup>  
schwach geätzt

Ta<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>



10  $\mu$ m

Ta - C - Ni  
40 - 25 - 35

TaC<sub>1-x</sub> mit  
Zeta-Phase

stark geätzt



50  $\mu$ m

Ta - C - Ni  
36 - 29 - 35

TaC<sub>1-x</sub>  
MHV<sub>50</sub> = 1400 kp/mm<sup>2</sup>

Ni  
MHV<sub>50</sub> = 523 kp/mm<sup>2</sup>

Abb.38

Schmelzproben im System Ta-C-Ni  
50 Stunden bei 1250°C geätzt

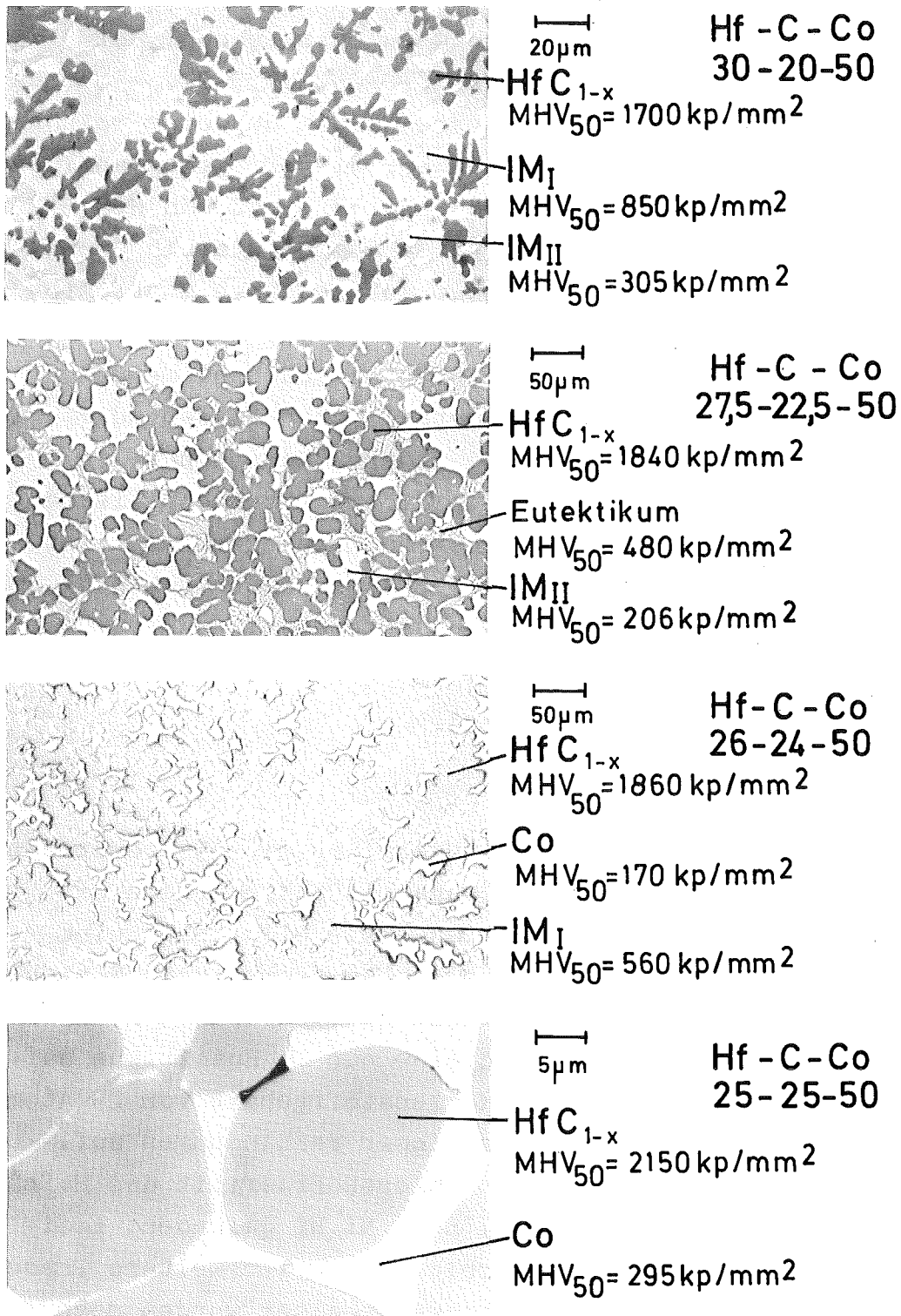


Abb.39

Schmelzproben im System Hf - C - Co  
50 Stunden bei 1250°C geätzt

als auch in den Abmessungen der Gitterkonstanten und scheint demnach einem  $\text{Hf}_4\text{Co}_2\text{C}$  zu entsprechen. Bei höheren Kohlenstoffgehalten Hf-C-Co, 27,5-22,5-50 wurde ebenfalls dieses ternäre Carbide und eine weitere intermetallische Phase gefunden, die röntgenographisch nicht bestimmt werden konnte. Bei Einsatz von  $\text{HfC}_{0,92}$  (Hf-C-Co, 26-24-50) tritt neben dem Monocarbide noch das ternäre Carbide und Cobalt auf; erst beim stöchiometrischen Carbide findet keine Reaktion mehr statt. Es konnte in diesem System nicht beobachtet werden, daß die auftretenden intermetallischen Phasen zur Mikrorißbildung führen. Bei anderen Mengenanteilen des Cobalts treten teilweise andere intermetallische Verbindungen auf; allen Untersuchungen gemeinsam ist aber, daß erst bei Einsatz der stöchiometrischen Carbide keine weiteren Phasen entstehen.

### 3.2.4 $\text{HfC}_{1-x}$ und Ni

Als Beispiel seien hier Gefügebilder mit 35 Atomprozent Nickel und verschiedenen Ausgangsstöchiometrien des Carbids gezeigt, Abb. 40. Das erste Bild zeigt eine homogenisierte Schmelzprobe mit 25 Atomprozent Kohlenstoff. Neben dem Carbide wurden zwei intermetallische Phasen gefunden, von denen eine nur im Eutektikum auftritt. Bei einem höheren Kohlenstoffgehalt von 29 Atomprozent trat nur noch eine dieser Verbindungen auf. Bei einem noch geringeren Kohlenstoffdefizit des Hafniumcarbids wurde neben Nickel noch  $\text{Ni}_5\text{Hf}$  gefunden. Lediglich beim stöchiometrischen Carbide trat keine weitere Phasenbildung auf. Bei anderen Nickelgehalten wurden noch folgende Phasen gefunden:  $\text{Ni}_2\text{Hf}$ ,  $\text{NiHf}$  und " $\text{Hf}_4\text{Ni}_2\text{C}$ ". Auch in diesem Fall wirkten sich die gebildeten Phasen, soweit man es aus den Schliffbildern entnehmen konnte, nicht negativ auf das Gefüge aus.

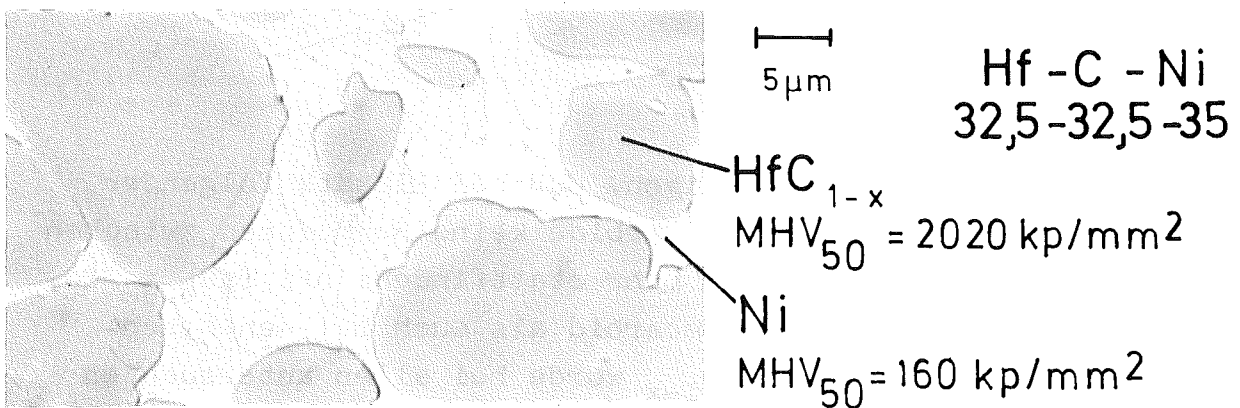
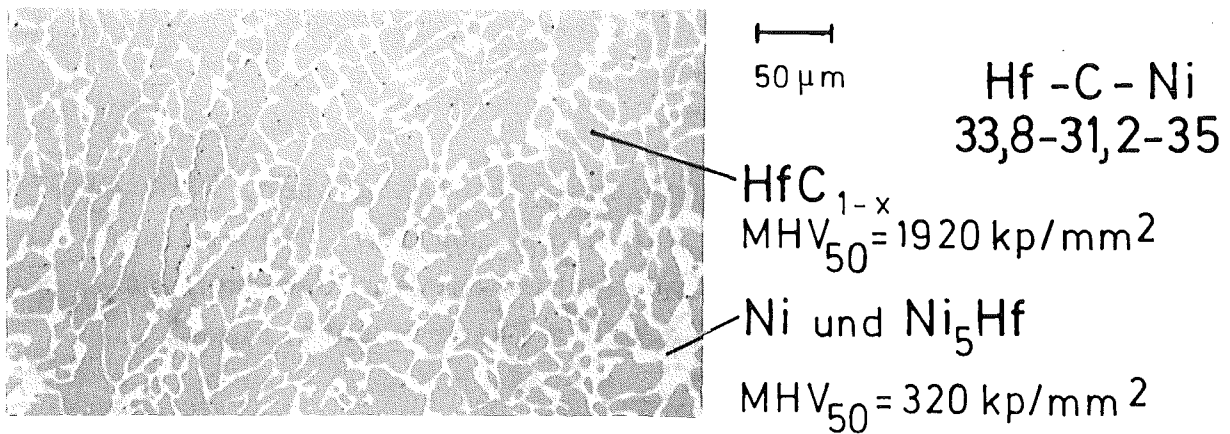
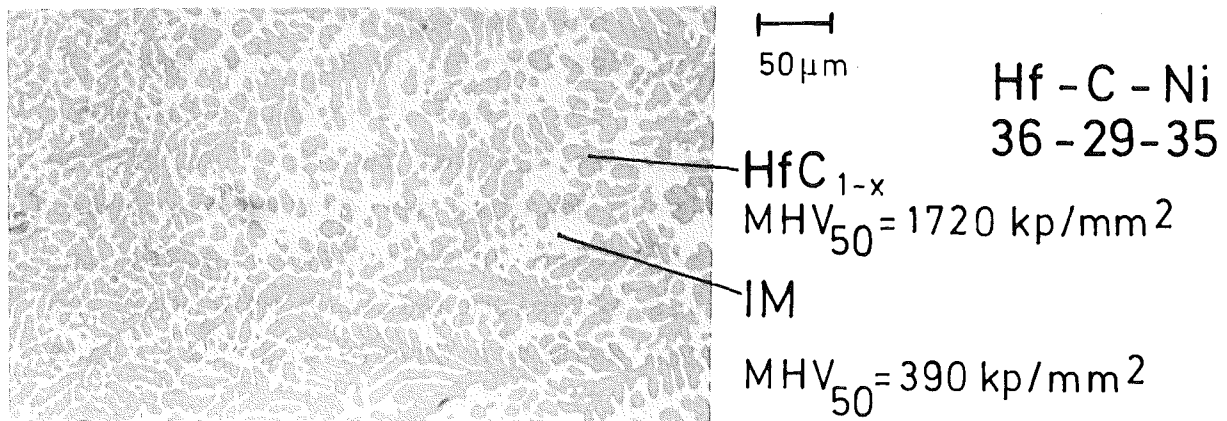
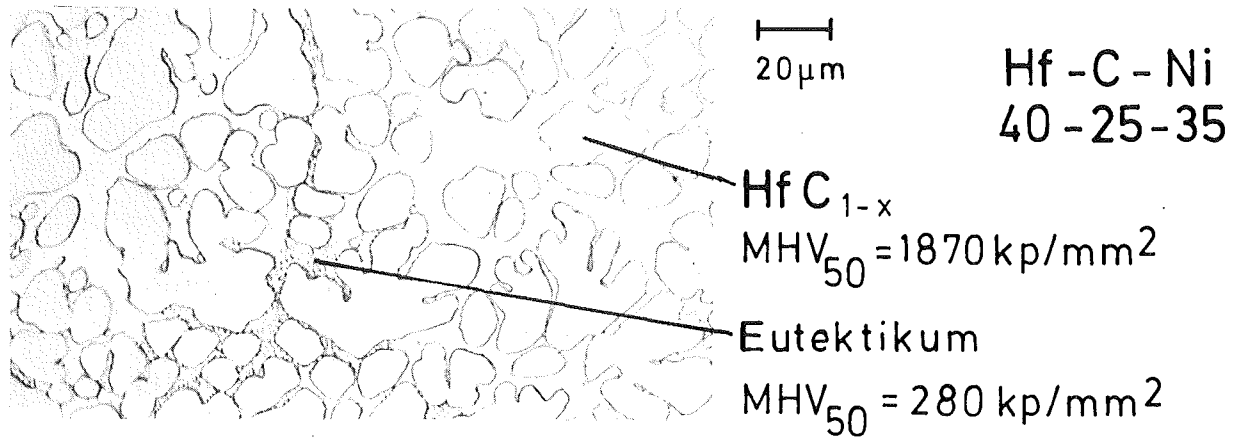


Abb. 40

Schmelzproben im System Hf-C-Ni  
50 Stunden bei 1250°C geglüht

### 3.2.5 $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ und Co -----

Hier tritt ähnlich wie in den Proben Ta-C-Co wieder die Verbindung  $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$  auf, allerdings war sie in diesem Fall nicht mit dem Auftreten von Mikrorissen verbunden, Abb. 41. Außerdem wurden noch andere, kristallographisch nicht bestimmbare Phasen gefunden. In den untersuchten Proben traten diese Verbindungen in zu geringen Mengen auf, als daß sie hätten näher untersucht werden können. Bei der Probe der Zusammensetzung  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C-Co}$ , 49,5-40,5-10 konnte wieder eine Phase beobachtet werden, die dem ternären Carbid bezüglich der Struktur und auch in etwa der Gitterkonstanten entspricht. Gemeinsam war allen untersuchten Proben, daß lediglich bei Einsatz des stöchiometrischen Mischcarbids keine weiteren Reaktionen zwischen Carbid und Cobalt auftraten.

### 3.2.6 $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ und Ni -----

Alle Proben mit einem Kohlenstoffdefektgitter, Abb. 41, zeigten Reaktionen. Es war nicht möglich, die neu auftretenden Phasen näher zu bestimmen; aus den Schliffbildern waren aber gefügemäßig keine nachteiligen Wirkungen festzustellen.

## 3.3 Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß bei Einsatz folgender unterstöchiometrischer Carbide keine Reaktionen zwischen Carbid und Bindemetall mehr stattfinden: bei  $\text{TaC}_{0,92}\text{-Co}$ ,  $\text{TaC}_{0,82}\text{-Ni}$ . Bei Hafniumcarbide als auch bei den Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  wurde bei allen untersuchten

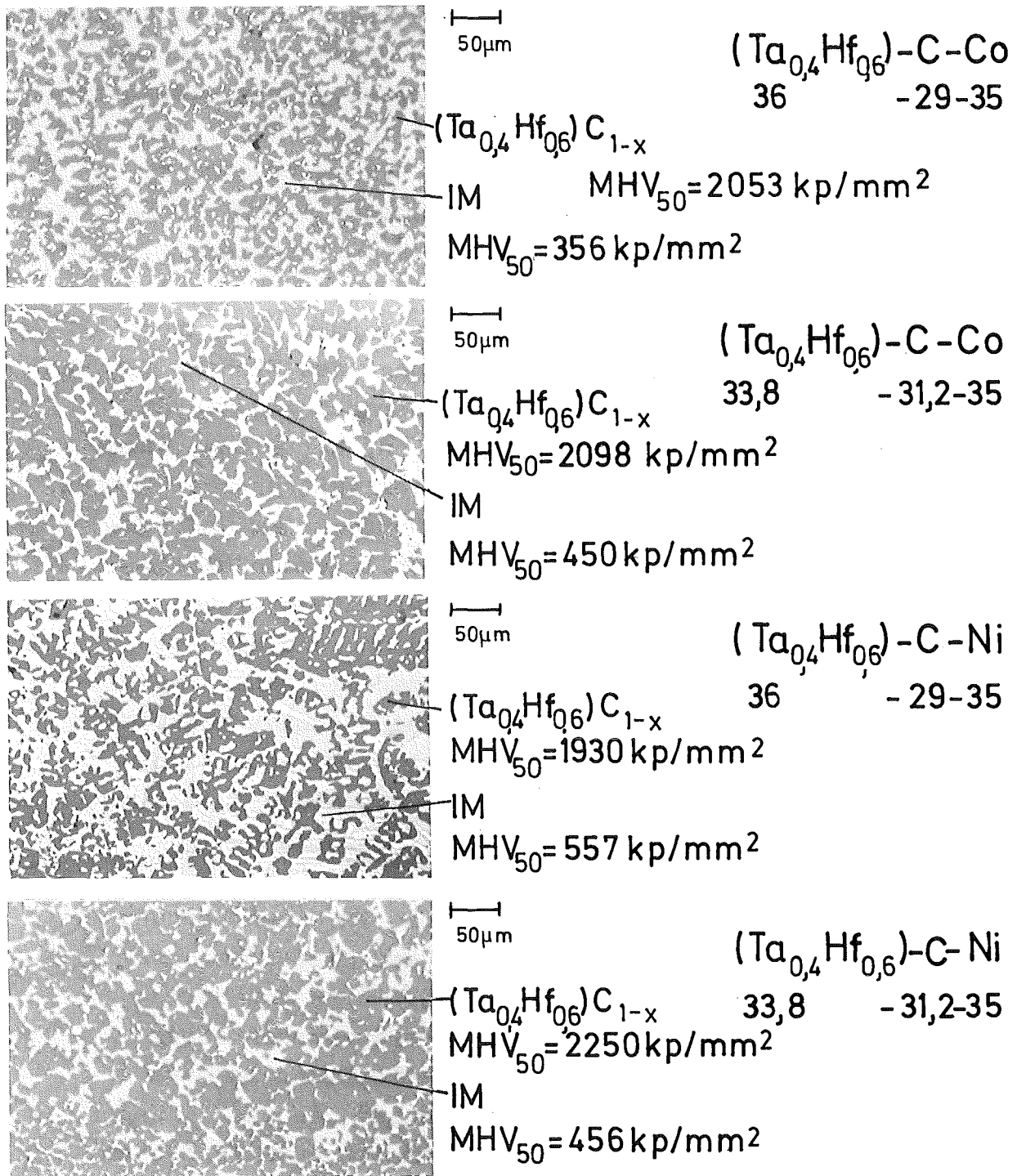


Abb.41

Schmelzproben in den Systemen  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{-C-Co}$  und  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{-C-Ni}$ . 50 Stunden bei  $1250^\circ\text{C}$  geblüht



Kohlenstoffdefiziten der Carbide die Bildung neuer Phasen beobachtet. Es kann an Hand dieser Untersuchungen nicht entschieden werden, ob durch diese neuen Phasen Schäden, wie z.B. Mikrorisse, auftreten. Einen einwandfrei ungünstigen Einfluß auf das Gefüge scheint die intermetallische Verbindung  $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$  im System Ta-C-Co zu haben, wenn sie in größeren Abmessungen auftritt. Es wäre durchaus möglich, daß bei anderen intermetallischen Phasen, wenn diese nur fein verteilt genug im Bindemetall vorliegen, z.B. in der Form eines Eutektikums, diese zu einer Art "Aushärtung" des Binders führen. Dies müßte aber genau untersucht werden, z.B. durch Messungen von Biegebruchfestigkeiten, Härte bzw. Warmhärte, nicht nur in Abhängigkeit der auftretenden Phasen, sondern auch in Abhängigkeit der Menge, Form und Verteilung. Weiterhin geht aus den vorliegenden Untersuchungen hervor, daß stark unterstöchiometrische Carbide sehr reaktionsfreudig sind und daß sich ein solches Gleichgewicht einstellt, daß die höhere Metallaktivität des unterstöchiometrischen Carbids abgebaut wird. Die Reaktionsfreudigkeit ist beim Tantalcarbid mit Cobalt stärker ausgeprägt als mit Nickel und nimmt in beiden Fällen zu, wenn das  $\text{TaC}_{1-x}$  durch  $\text{HfC}_{1-x}$  ersetzt wird. Wird ein unterstöchiometrisches  $\text{TaC}_{0,82}$  mit einer Härte von ca.  $2400 \text{ kp/mm}^2$  in einen Verbund mit Cobalt gebracht, bildet sich ein Gleichgewichtszustand mit einem Carbid von einer Härte von ca.  $1500 \text{ kp/mm}^2$ , was nach eigenen Untersuchungen einem  $\text{TaC}_{0,94}$  entsprechen würde. Dies entspricht in etwa der obengenannten "Stabilitätsgrenze" des  $\text{TaC}_{1-x}$  gegen Cobalt. Ähnliche Beobachtungen konnten auch im System Ta-C-Ni,  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{-C-Co}$  und  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{-C-Ni}$  gemacht werden. Bei den Hafniumcarbiden läßt sich auf Grund der geringeren Abhängigkeit der Härte von der Stöchiometrie keine Veränderung feststellen, es muß aber mit dem gleichen Effekt gerechnet werden. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, ob bei den

Hartmetalltechnik üblichen Sinterbedingungen immer der hier offenbar weitgehend eingestellte Gleichgewichtszustand erreicht wird und ob immer die stark unterstöchiometrischen Carbide mit den Bindemetallen tatsächlich so reagieren, daß dann neben den neu gebildeten Phasen ein kohlenstoffreicheres Carbid vorliegt. Auf Grund dieser Untersuchungen kann aber dennoch gesagt werden, daß die günstigen Eigenschaften der stark unterstöchiometrischen Carbide für die Hartmetallherstellung nur schwer nutzbar zu machen sind, und daß z.B. beim  $TaC_{1-x}$  nur ein Teil des Kohlenstoffdefizites in der Hartstoff-Bindemetal-Kombination erhalten bleibt. Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wurden für weitere Untersuchungen nur stöchiometrische Carbide in Betracht gezogen.

#### 4. Untersuchungen an Hartstoff- Bindemetal-Systemen mit 5 Gewichtsprozent Binder

##### 4.1. Literaturübersicht

Die handelsüblichen Hartmetalle nach Herstellung und Eigenschaften wurden in dem Standardwerk "Hartmetalle" von Kieffer und Benesovsky [99] beschrieben. Neben den beiden großen Gruppen der Hartmetalle auf Wolframcarbidgebasis und auf Titancarbidbasis [100, 101] findet man für spezielle Anwendungen andere Systeme, die z.B. besonders korrosions- oder zunderbeständig sind. Weiterhin konnte man in letzter Zeit eine zunehmende Bedeutung von Mischcarbiden beobachten, außerdem wurde versucht, hohe Verschleißfestigkeit bei hoher Zähigkeit zu erreichen durch Beschichten mit TiC bzw. TiN [102]. Die Entwicklung neuer Hartmetalle auf der Grundlage von Nitriden, Carbonitriden und Boriden wurde intensiv betrieben [z.B. 58, 136], obwohl Schwierigkeiten bezüglich guter Benetzbarkeit entgegenstehen. Die Grenze

der Leistungsfähigkeit von konventionellen Hartmetallen ist vor allem durch das Bindemetall gegeben. Es wurden in letzter Zeit besondere Anstrengungen unternommen, die Bindephase warmfest zu machen [135, 136]. Außerdem erscheint es noch recht aussichtsreich, Hartmetalle mit gezielten Gefügeparametern herzustellen, sei es durch normales Heißpressen oder durch isostatisches Pressen.

#### 4.2 Eigene Untersuchungen

Wie bereits erwähnt, wurden die Untersuchungen auf einen Bindemetallgehalt von fünf Gewichtsprozent beschränkt. Fünf verschiedene Binder kamen zum Einsatz: Cobalt, Nickel, eine hochwarmfeste Cobalt- und Nickel-Legierung und ein austenitischer Chrom-Nickel-Stahl. Auf Grund der in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionen der unterstöchiometrischen Carbide mit den Bindemetallen wurden nur stöchiometrische Carbide verwendet, neben Tantalcarbid und Hafniumcarbid wieder folgende Mischcarbide TaC/HfC - 80/20, 60/40, und 20/80 [Molprozent]. Untersucht wurden bei den durch Heißpressen hergestellten Proben die Dichte und das Gefüge, die Mikrohärtigkeit, die Warmhärtigkeit und die Oxidationsbeständigkeit. Verwendet wurden wieder die Carbidpulver TaC und HfC, wie sie bereits in Kapitel 2.2 angegeben wurden. Die Analysen der "Binder" ergaben folgende Werte:

Tabelle 6 : Chemische Analysen der "fünf" verschiedenen Binder

	ATS 290 Inconel 713 C	ATS 113 Co-Legierung	306 L austen. Stahl	Co	Ni
C	0,046	0,37	0,023	-	-
O	0,038	0,98	0,14	0,32	0,19
N	-	-	0,027	-	-
B	0,0086	0,03	-	-	-
Cr	12,38	18,70	17,32	-	-
Mo	4,40	3,95	2,36	-	-
Ni	Rest	22,79	12,56	0,12	Rest
Al	5,75	0,47	-	-	-
Zr	0,09	3,58	-	-	-
Co	0,03	37,73	-	Rest	0,05
Nb	2,04	3,80	-	-	-
Ti	0,62	-	-	-	-
Fe	-	7,60	Rest	-	-
P	-	-	0,0082	-	-
S	-	-	0,016	-	-
Cu	-	-	0,25	-	-
Mn	-	-	0,19	-	-

#### 4.2.1 Herstellung von TaC- und HfC-Hartmetallen mit verschiedenen Bindern

Die Verdichtungsversuche wurden in der früher bereits beschriebenen Heißpresse in Graphitmatrizen mit einem lichten Durchmesser von 10 mm durchgeführt, nachdem die Pulvermengen von 3 g abgewogen und im Taumelmischer gemischt worden waren. Die heißgepreßten Proben erreichten eine Höhe von ca. 3 mm. Es zeigte sich, daß eine Heißpreßzeit mehr als drei Minuten kaum einen Einfluß auf die Dichte hat, sondern sich nur auf die Verteilung des Binders auswirkte und bei den Hartmetallen auf Mischcarbidgebasis auf den Homogenisierungsgrad des Carbids. Als Heißpreßzeit wurden 15 Minuten gewählt, die Belastung betrug  $230 \text{ kp/mm}^2$ , die Dichte wurde nach der Auftriebsmethode bestimmt. Abb. 42 zeigt die Dichte der Hartmetalle TaC-Co und HfC-Co in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur. Liegen Carbid und Bindemetall während des Heißpressens als feste Bestandteile nebeneinander vor, so erzielt

man nur geringe Dichten. Ein genauer Kurvenverlauf ist in dem Bereich des Steilanstiegs nicht anzugeben, da die Meßwerte stark streuen. Oberhalb des Schmelzpunkts tritt ein geringfügiger Abfall der Dichte auf. Der Steilanstieg der Dichte unterhalb des Schmelzpunktes des Cobalts ist darauf zurückzuführen, daß die beiden stöchiometrischen Carbide TaC und HfC mit dem Cobalt ein Eutektikum bilden, und so bereits unterhalb des Schmelzpunktes des Cobalts eine flüssige Phase auftritt. Nach den vorliegenden Untersuchungen scheint dies bei TaC-Co um  $1250^\circ\text{C}$  und bei HfC-Co bei  $1400^\circ\text{C}$  der Fall zu sein. Ramqvist schätzt in einer Arbeit [60] als eutektische Temperatur für TaC-Co  $1400^\circ\text{C}$  und für HfC-Co  $1410^\circ\text{C}$ .

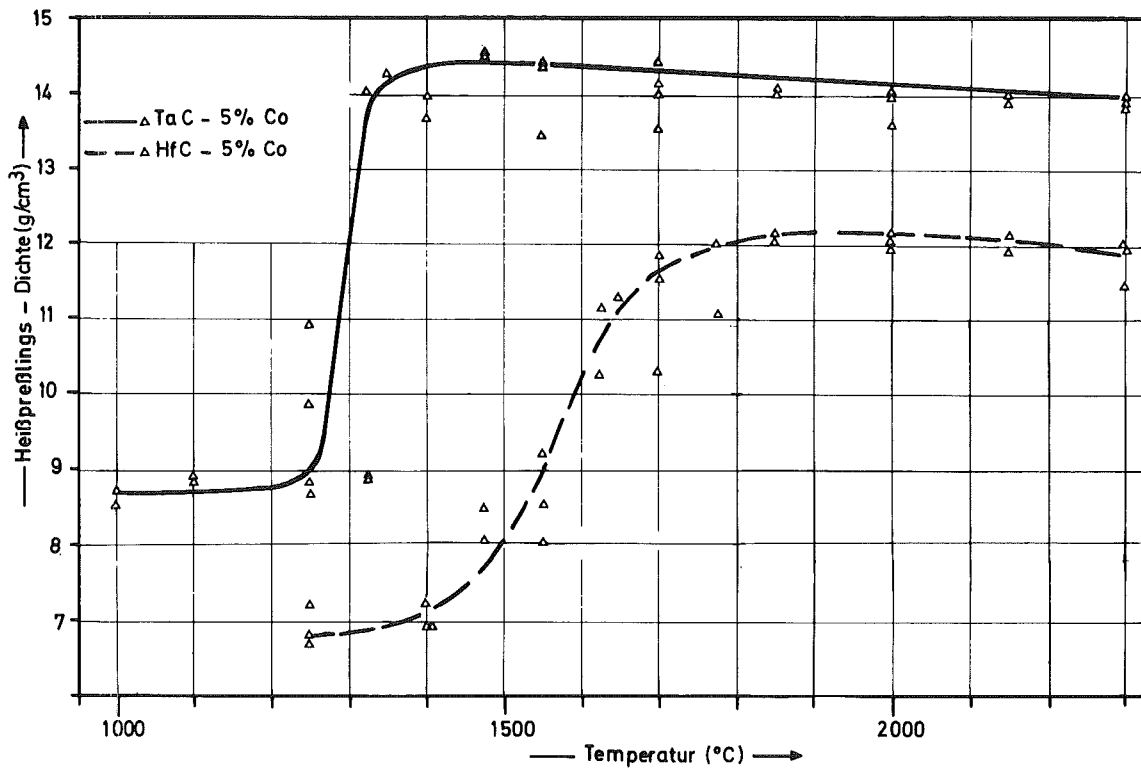
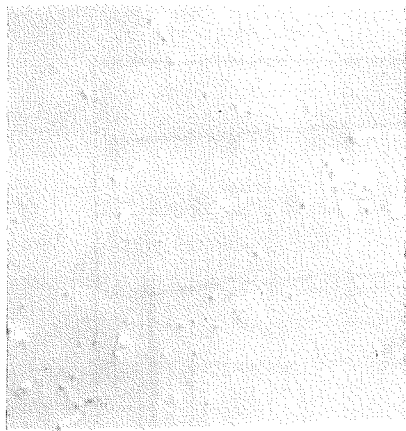


Abb. 42

Heißpreßlingsdichte von Tantalcarbid bzw. Hafniumcarbid mit 5 Gewichtsprozent Cobalt in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur bei einem konstanten Heißpreßdruck von  $230 \text{ kp/mm}^2$

Auf Grund der vorliegenden Verdichtungsversuche scheint die eutektische Temperatur für TaC-Co aber eher bei tieferen Temperaturen zu liegen. Abb. 43 zeigt die entsprechenden Gefügebilder für die Kombination TaC-Co. Bei  $1475^\circ\text{C}$  tritt bereits eine vollkommene Verdichtung auf, allerdings liegt das Cobalt noch kugelförmig vor. Bei einer Heißpreßtemperatur von  $1550^\circ\text{C}$  beginnt sich ein Netzwerk von Cobalt zu bilden. Es sind praktisch alle Carbidteilchen mit Cobalt umhüllt, außerdem hat ein Kornwachstum stattgefunden unter Ausbildung gerundeter Kornformen.



10µm

ungeätzt

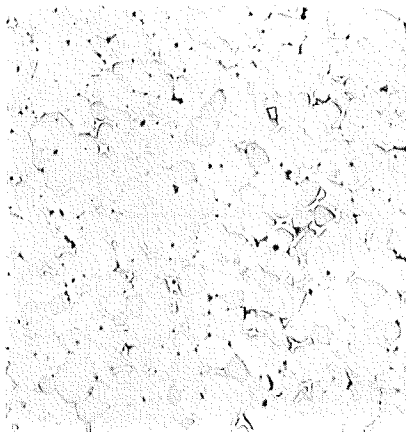
1475°C



20µm

ungeätzt

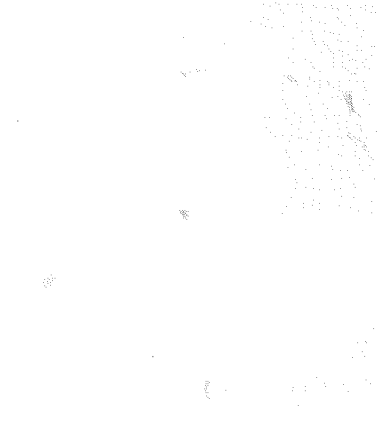
1550°C



50µm

ungeätzt

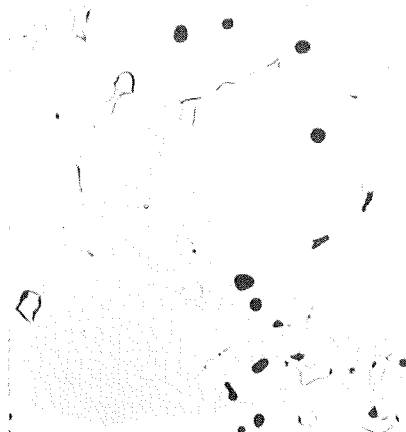
1700°C



20µm

ungeätzt

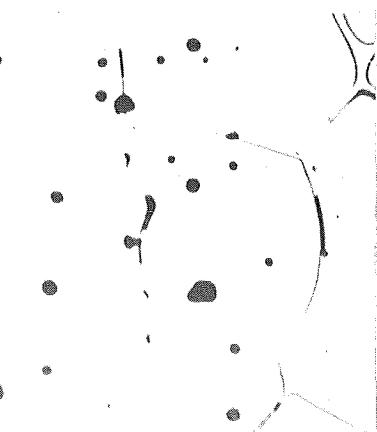
1850°C



20µm

ungeätzt

2000°C



20µm

ungeätzt

2150°C

Abb.43

TaC<sub>1-x</sub> mit 5 Gewichtsprozent Cobalt (nach Einwaage). 15 Minuten bei den angegebenen Temperaturen gepreßt

Bei höheren Heißpreßtemperaturen macht sich ein gegen-  
teiliger Effekt bemerkbar, das Cobalt wird ausgepreßt.  
Dieser Effekt tritt bereits bei  $1850^{\circ}\text{C}$  auf, bei  $2300^{\circ}\text{C}$   
ist praktisch das gesamte Cobalt ausgepreßt; zurück  
bleiben geschlossene Poren, die auch durch längeres  
Heißpressen nicht beseitigt werden können und so einen  
Abfall der Dichte hervorrufen.

Bei den Verdichtungskurven wurde nicht wie sonst üblich  
die theoretische Dichte in Abhängigkeit von der Tempera-  
tur aufgetragen, da sich die theoretische Dichte mit der  
Abnahme des Cobaltgehalts verändert. Berücksichtigte  
man die Verringerung des Cobaltgehalts mit steigender  
Temperatur und trüge die erreichte Dichte in Prozent der  
theoretischen Dichte auf, so wäre die Abnahme der  
"Dichte" oberhalb von  $1850^{\circ}\text{C}$  noch stärker, da mit ab-  
nehmendem Cobaltgehalt die theoretische Dichte des  
Materials zunimmt.

In Abb. 44 ist die Heißpreßlingsdichte von TaC mit den  
fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Heiß-  
preßtemperatur aufgetragen. Einen Steilanstieg findet  
man bei TaC mit Ni, Co und der Cobaltlegierung. In der  
gleichen Reihenfolge findet man den Anstieg zu höheren  
Temperaturen verschoben, während bei den beiden Bindern,  
Stahl und besonders bei der Ni-Legierung ein langsamer  
Anstieg der Dichte festzustellen ist. Besonders bei der  
Ni-Legierung erreicht man auch bei höheren Temperaturen  
nur geringe Dichten. In Abb. 45 sind die Dichte-Temperatur-  
Kurven für HfC mit den fünf Bindern dargestellt. Einen Steil-  
anstieg findet man wieder bei den Metallen Nickel und  
Cobalt und bei der Cobaltlegierung, allerdings unter-  
scheiden sich die Preßtemperaturen, bei denen gute  
Dichten erzielt wurden, kaum. Mit den Bindern Stahl  
und der Nickellegierung erreicht man auch, allerdings  
bei etwas höheren Temperaturen, noch recht gute Dichten.



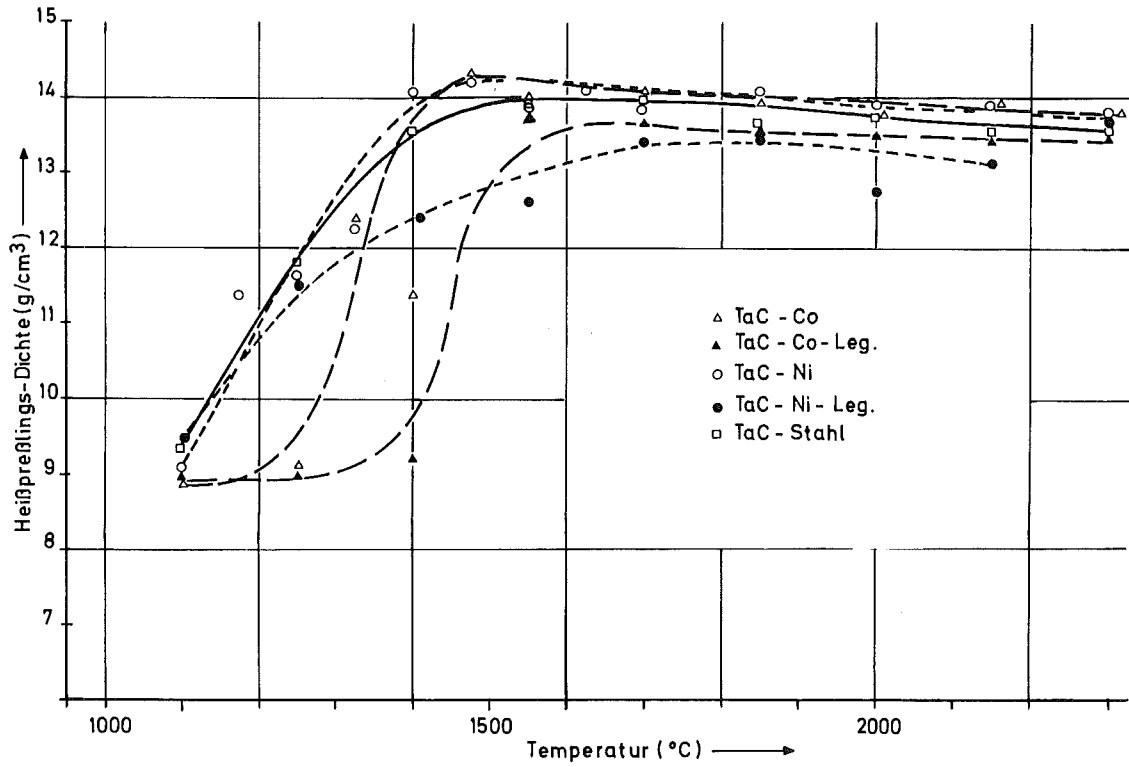


Abb. 44

Heißpreßlingsdichte von Tantalcarbid mit fünf verschiedenen Bindern bei konstantem Preßdruck  $P = 230 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur

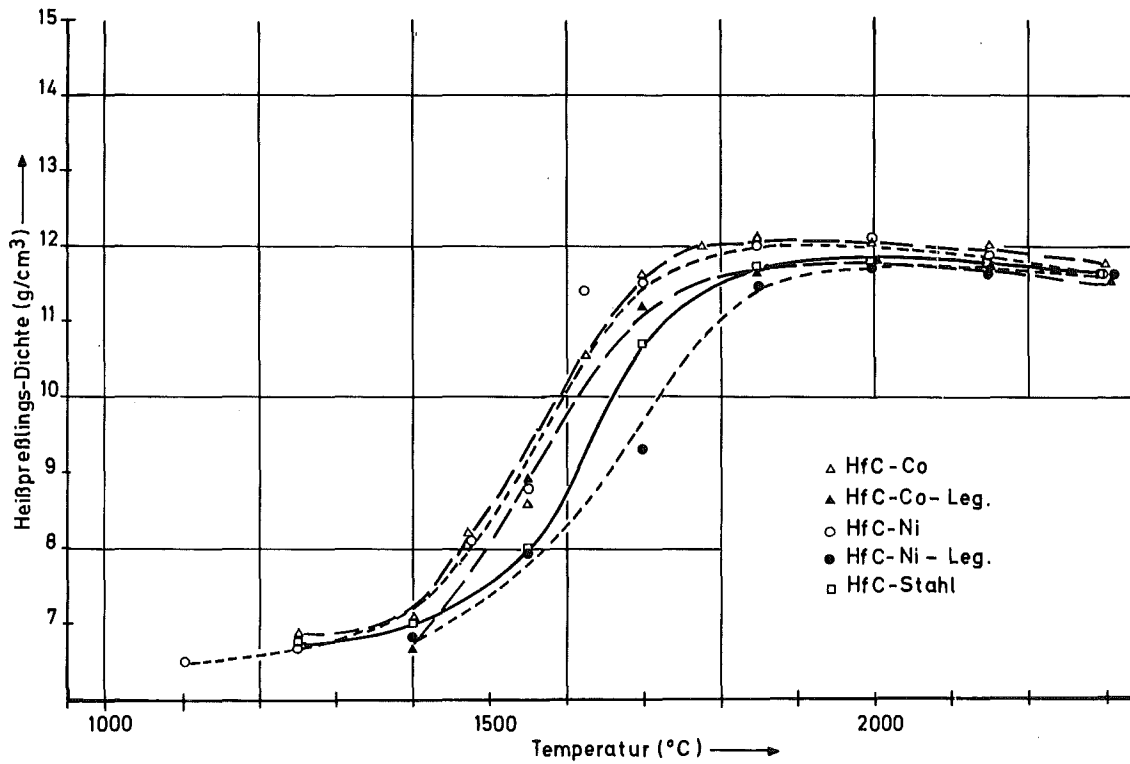


Abb. 45  
Heißpreßlingsdichte von Hafniumcarbid mit fünf verschiedenen Bindern bei konstantem Preßdruck  $P = 230 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur

#### 4.2.2 Herstellung von Hartmetallen aus Mischcarbiden mit verschiedenen Bindern

Vorversuche an TaC/HfC - 40/60 mit fünf Gewichtsprozent Cobalt zeigten, daß ein einmaliges Drucksintern der Proben nicht ausreicht. Bei niedrigeren Temperaturen waren die Carbidteilchen noch inhomogen, bei höheren Temperaturen, z.B. bei 2300°C, waren zwar in dem Hartstoff keine Konzentrationsunterschiede mehr festzustellen, es war aber das Bindemetall fast vollkommen ausgepreßt. Aus diesen Gründen wurden alle Proben heißgepreßt, zerkleinert und bei denselben Temperaturen ein zweites Mal verdichtet. Hierbei wurden höhere Dichten, Abb. 48, und eine bessere Homogenisierung erzielt.

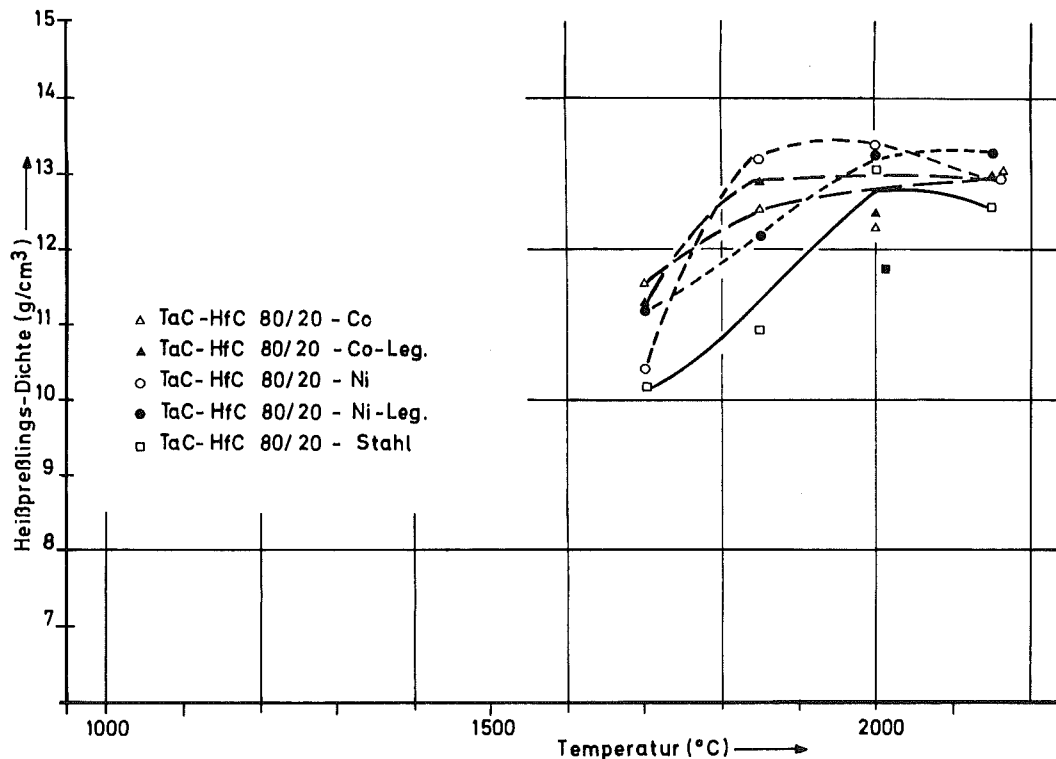


Abb. 46

Heißpreßlingsdichte von Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$  mit 5 verschiedenen Bindern bei konstantem Preßdruck  $P = 230 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur

In den Abbildungen 46, 47, 48, 49 sind die Heißpreßlingsdichten für die Mischcarbide TaC/HfC - 80/20, 60/40, 40/60 und 20/80 mit den fünf verschiedenen Bindern nach zweimaligem Heißpressen in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur aufgetragen. Bei den Mischcarbiden TaC/HfC - 80/20 wurden die besten Dichtewerte bei den tiefsten Temperaturen mit dem Bindemetall Nickel erzielt, etwas schlechter fielen die Ergebnisse mit Cobalt und der Cobalt-Legierung aus. Kaum zufriedenstellend sind die erreichten Werte mit Stahl und der Nickel-Legierung als Bindemetall. Ähnlich sieht es aus bei dem Mischcarbid TaC/HfC - 60/40.

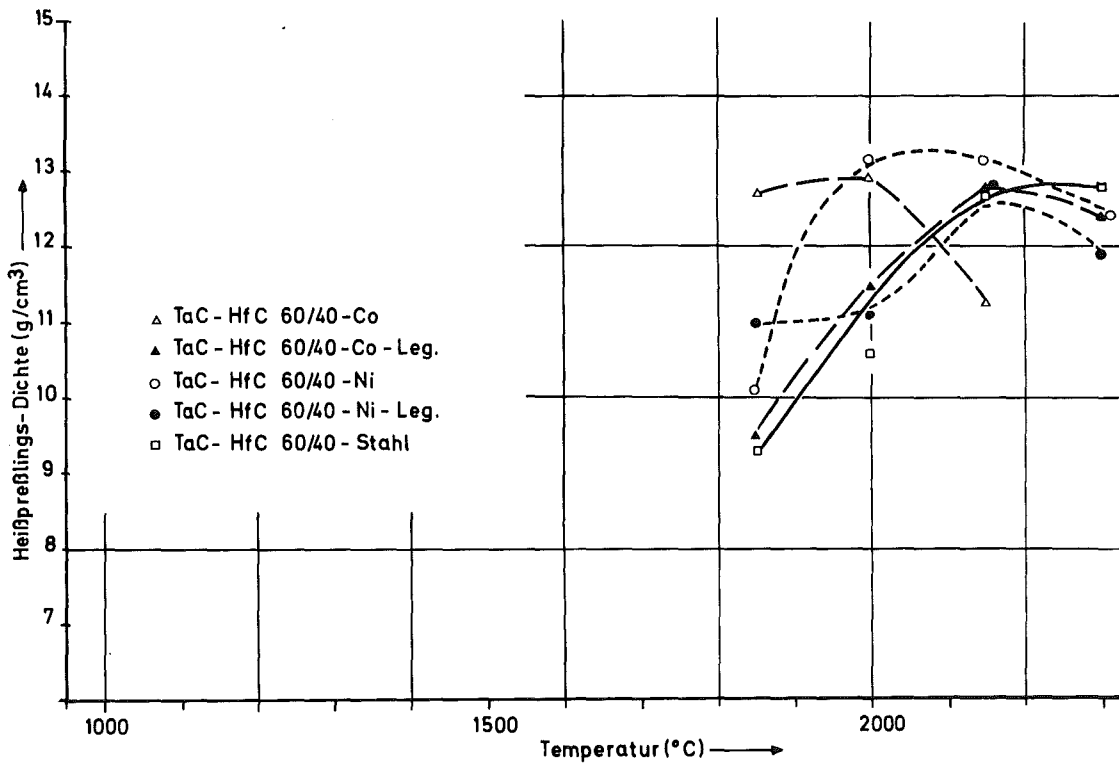


Abb. 47

Heißpreßlingsdichten von Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern bei konstantem Preßdruck  $P = 230 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur

Die besten Dichten bei den geringsten Temperaturen wurden in folgender Reihenfolge gefunden: Cobalt, Nickel, Cobalt-Legierung, Nickel-Legierung und Stahl. Bei dem Carbid 40/60 wurden die besten Dichtewerte für die Cobalt-Legierung gefunden, danach folgen Nickel, Cobalt und Stahl und ganz unbefriedigend waren die Ergebnisse bei Einsatz der Nickel-Legierung.

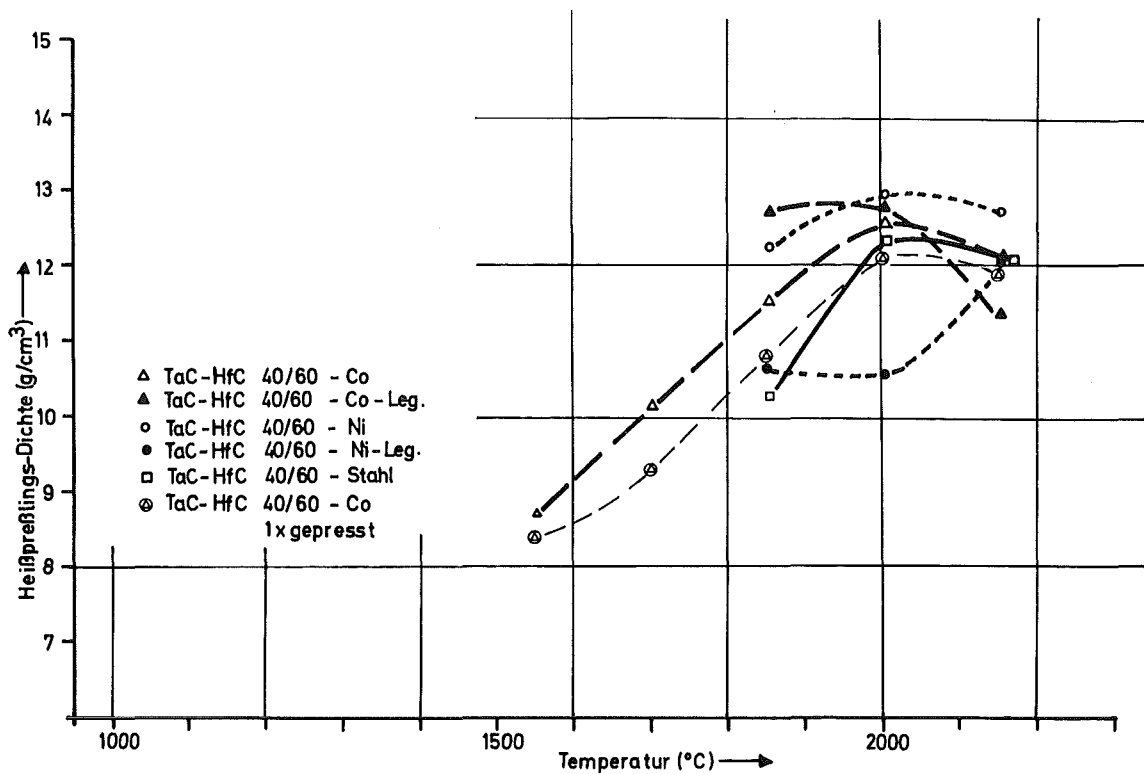


Abb. 48

Heißpreßlingsdichte von Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern bei konstantem Preßdruck  $P = 230 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur

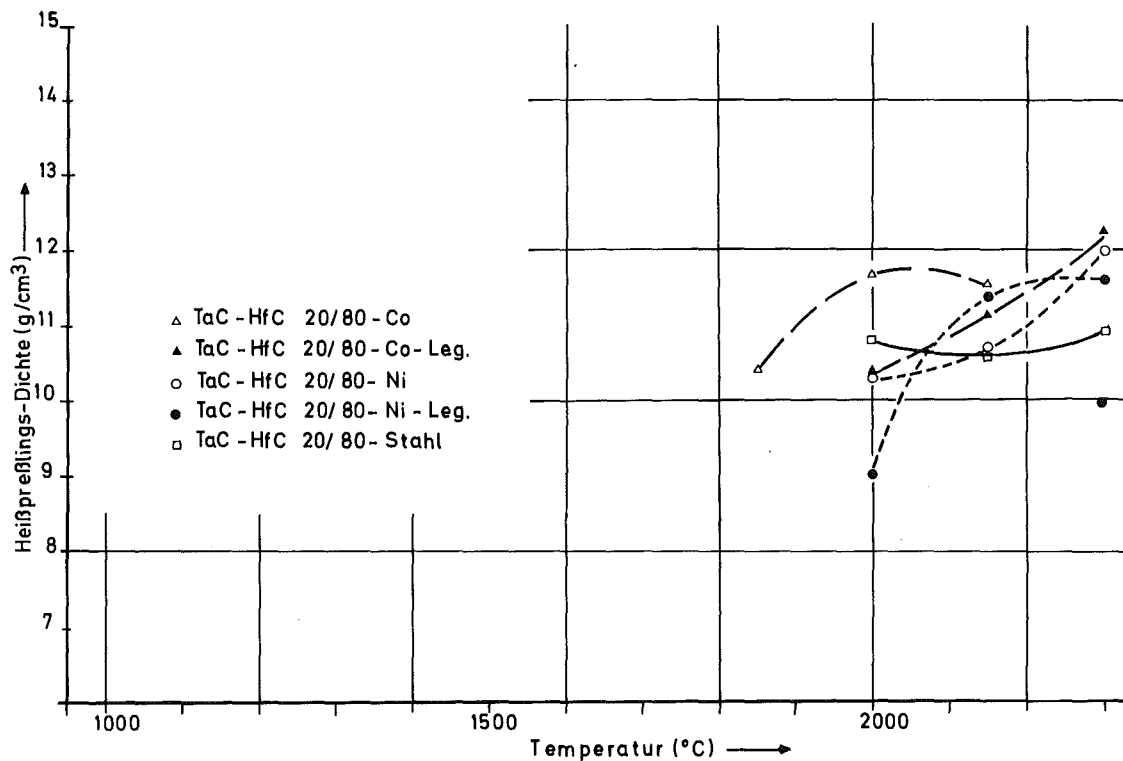


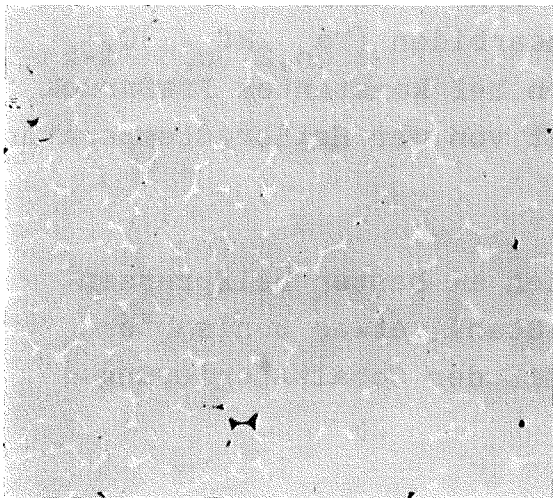
Abb. 49

Heißpreßlingsdichte von Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern bei konstantem Preßdruck  $P = 230 \text{ kp/mm}^2$  in Abhängigkeit von der Heißpreßtemperatur

Das Mischcarbid 20/80 ließ sich am besten heißpressen unter Zusatz von Cobalt und Stahl, etwas schlechter mit Nickel, schlecht wieder mit der Cobalt-Legierung und der Nickellegierung.

Berücksichtigt man weiterhin noch die erreichten Dichten bezüglich der Heißpreßbedingungen an den Einzelcarbiden, so scheinen die günstigsten Binder, Nickel und Cobalt zu sein. Dies stimmt überein mit den früher beschriebenen Benetzungsuntersuchungen. Die Benetzbarkeit mit Nickel war noch etwas günstiger als mit Cobalt. Etwas problematischer ist das Heißpressen mit den warmfesten Bindern, der Cobalt-Legierung, der Nickel-Legierung und dem austenitischen Stahl.

Für die nachfolgenden Messungen der Mikro- und Warmhärte und für Verzunderungsversuche wurden neben den Dichtemessungen noch metallographische Untersuchungen der einzelnen Proben durchgeführt. Für alle Untersuchungen bei denen die Binder verglichen werden sollten, war es notwendig, daß Proben mit vergleichbarem Gefüge, Abb. 50, vorlagen, d.h. einerseits gleiche Teilchengröße des Carbids und andererseits gleiche Verteilung des Binders; beides ist, wie an dem Beispiel TaC-Co gezeigt wurde, stark temperaturabhängig. Für die folgenden Untersuchungen wurden Proben verwendet, die bei den unten aufgeführten Temperaturen gepreßt worden waren.



—|—  
20µm

Heißpreßling  
TaC<sub>1-x</sub> mit  
5 Gew-% Stahl

ungeätzt

Abb. 50

Gefügebild eines Heißpreßlings, der 15 Minuten bei 1750°C druckge-sintert wurde

Tabelle 7: Ausgewählte Heißpreßtemperaturen für die verschiedenen Hartstoff-Bindemetall-Kombinationen

	Co	Co-Leg.	Ni	Ni-Leg.	Stahl
TaC	1700	1700	1550	1700	1550
TaC/HfC 80/20	2000	1850	2000	2000	2000
TaC/HfC 60/40	2000	2150	2150	2150	2150
TaC/HfC 40/60	2000	2000	2000	2150	2000
TaC/HfC 20/80	2150	2300	2150	2300	2000
HfC	1850	1850	2000	2000	1850



#### 4.2.3 Mikro- und Warmhärtemessungen

Die Mikrohärtemessungen erlaubten eine Kontrolle über die Stöchiometrieverhältnisse der Carbide. Sie wurden mit dem auf S.37 beschriebenen Mikrohärteprüfgerät MPH der Firma Zeiss bei einer Belastung von 100 p durchgeführt. Die erhaltenen Werte stimmen mit denen aus den Untersuchungen der reinen Hartstoffe überein und lassen darauf schließen, daß bei der Hartmetallherstellung keine Stöchiometrieverschiebungen durch Reaktionen mit dem Bindemetall oder durch Löslichkeiten stattgefunden haben. Die Warmhärtemessungen wurden durchgeführt mit der Apparatur der Firma NRC, einer Prüflast von 2 kp, einer Belastungszeit von 10 Sekunden, die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement aus W/3 % Re und W/25% Re, die Versuche wurden im Hochvakuum durchgeführt. Es konnte nicht bei Temperaturen oberhalb von 1000°C gearbeitet werden, da der Dampfdruck der Binder im Hochvakuum zu groß wird. Die aufgezeichneten Werte sind Mittelungen aus 4 Einzelmessungen. Bei den Hartstoff-Bindemetall-Kombinationen auf Basis der Einzelcarbide und des Mischcarbids TaC/HfC - 40/60 mit den jeweils fünf verschiedenen Bindern wurden die Messungen in Intervallen von 200°C durchgeführt, ebenso bei allen Hartstoffen mit dem Bindemetall Cobalt. Bei den übrigen Hartmetallen erfolgten die Warmhärtemessungen lediglich bei 600°C und bei 1000°C.

Abb. 51 zeigt die Härte des Tantalcarbids mit den fünf verschiedenen "Bindemetallen" in Abhängigkeit von der Temperatur. Auffällig ist, daß der Härteverlauf für die 4 Binder Stahl, Cobalt-Legierung, Nickel und Cobalt nahezu parallel verläuft und ist in oben genannter Reihenfolge zu tieferen Werten verschoben. Geringfügig sind die Abweichungen der Nickel-Legierungen von den übrigen Bindern. Betrachtet man die Hartmetalle

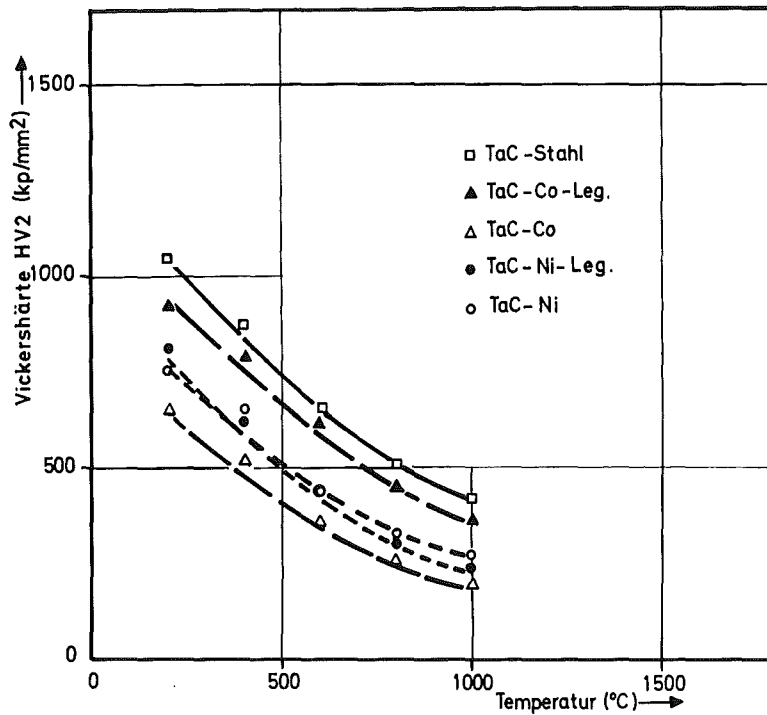


Abb. 51

Härte des Tantalcarbids mit fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Temperatur

auf Mischcarbidgebasis TaC/HfC - 80/20, Abb. 52, und 60/40, Abb. 53, so zeigt sich, daß bei Einsatz des Bindemetalls Cobalt bedeutend schlechtere Härtewerte erzielt werden als mit den anderen Bindern. Bei dem Mischcarbidge 80/20 zeigen alle Härtekurven für alle Binder noch einen ähnlichen Verlauf. Am höchsten ist die Kurve für Proben mit Nickel, dann mit der Cobalt-Legierung, Nickel-Legierung, Stahl und schließlich Cobalt. Bei den Proben auf Basis TaC/HfC - 60/40 liegen die Härte-Temperatur-Kurven der Proben mit diesen vier Bindern dicht nebeneinander. Bei Einsatz des Carbids TaC/HfC - 40/60, Abb. 54, liegen entsprechend den

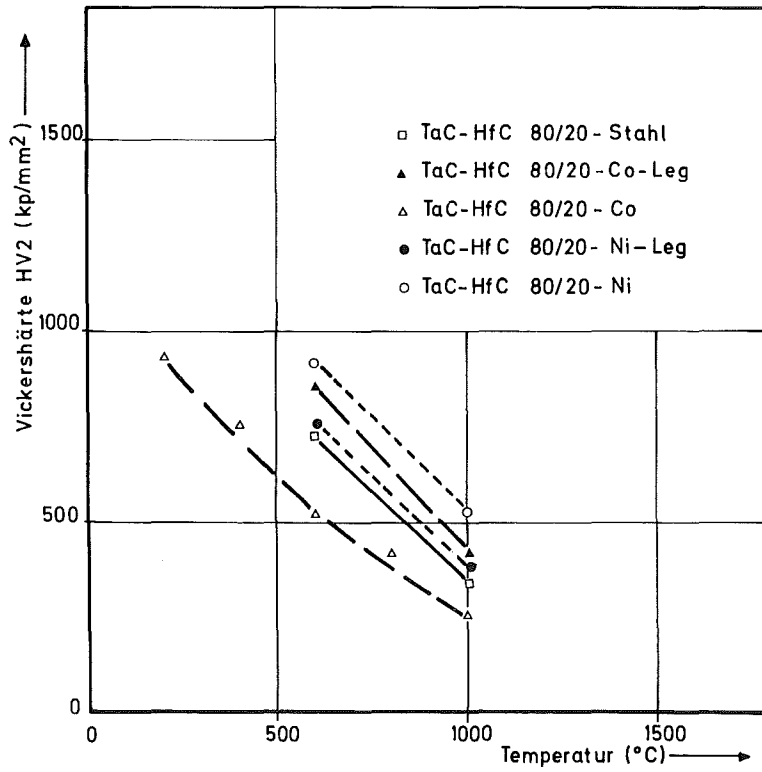


Abb. 52

Härte des "fast stöchiometrischen" Carbids  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Temperatur

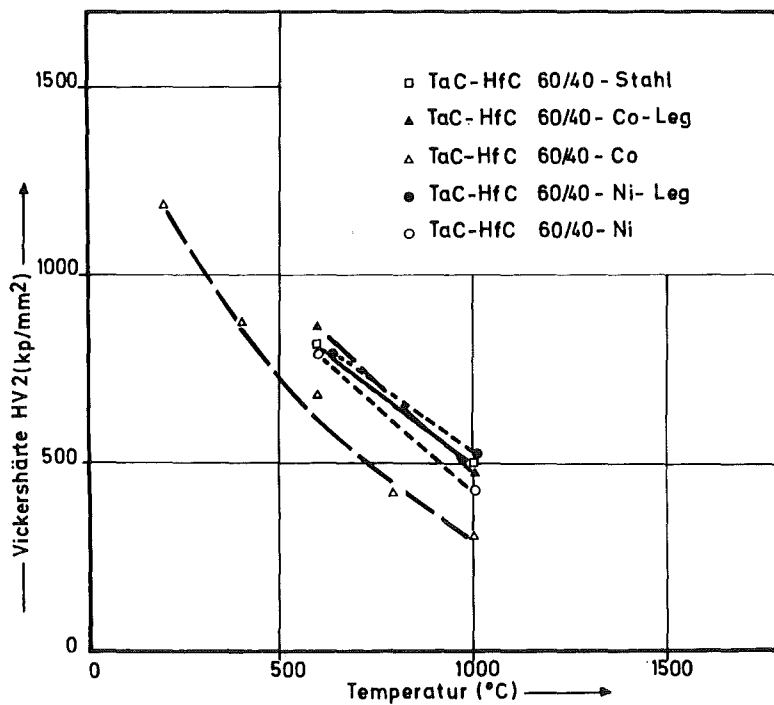


Abb. 53

Härte des "fast stöchiometrischen" Carbids  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Temperatur

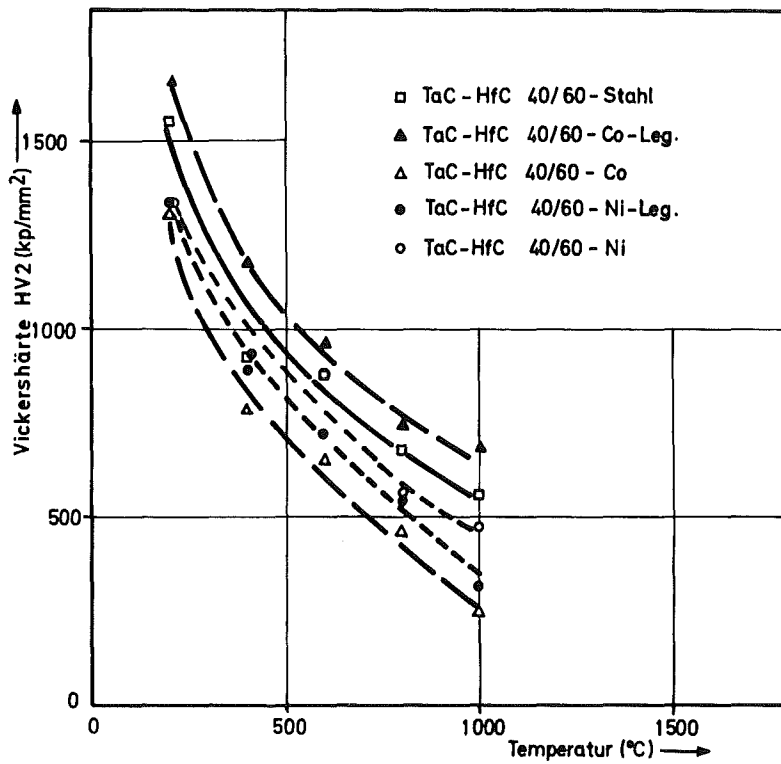


Abb. 54

Härte des "fast stöchiometrischen" Carbids  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Temperatur

Mikrohärtewerten bei Raumtemperatur die Härtewerte auch bei höheren Temperaturen höher als z.B. beim Tantalcarbide. Am günstigsten erscheinen hier die Cobalt-Legierung, Stahl, Nickel, Nickel-Legierung und am schlechtesten Cobalt. Bei dem Mischcarbide TaC/HfC - 20/80, Abb. 55, mit den fünf verschiedenen Bindemetallen wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Die höchsten Werte wurden erzielt mit folgenden Bindern in abnehmender Reihenfolge: Cobalt-Legierung, Stahl, Nickel-Legierung, Nickel und Cobalt. Anders sieht es aus bei den Hartmetallen auf Hafniumcarbidebasis, Abb. 56. Hier liegt die Härte für HfC-Co

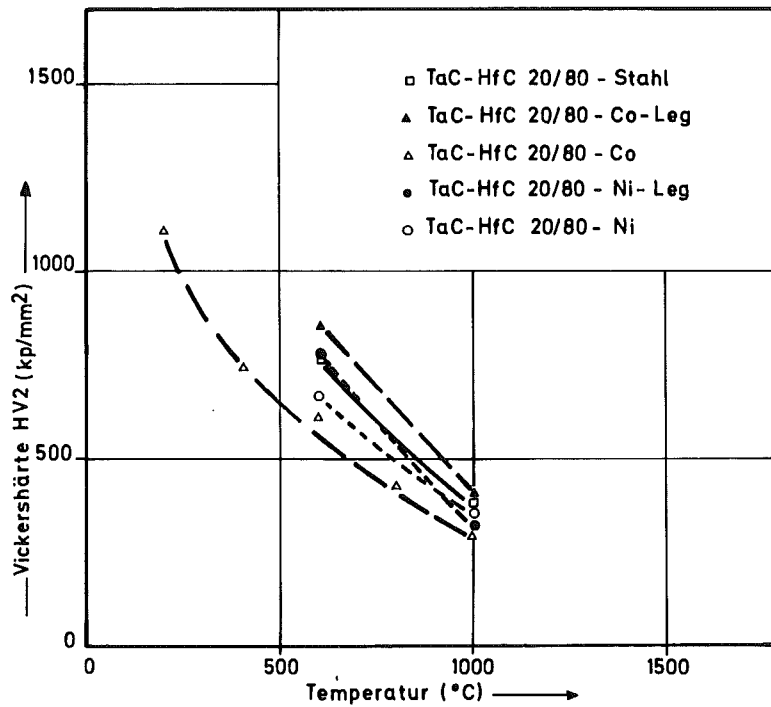


Abb. 55

Härte des "fast stöchiometrischen" Carbids  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$  mit fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Temperatur

in der Mitte zwischen den übrigen Hafniumcarbidge-  
Binder-Kombinationen. Zusammenfassend kann man sagen,  
daß sich bei diesen Härteuntersuchungen der Hartmetalle  
einerseits die Cobalt-Legierung, dann der Stahl, Nickel  
und die Nickel-Legierung als geeignet erweisen. Bis auf  
hoch hafniumcarbidgehaltige Hartmetalle wurde mit dem Binde-  
metall Cobalt immer die schlechtesten Werte erzielt.

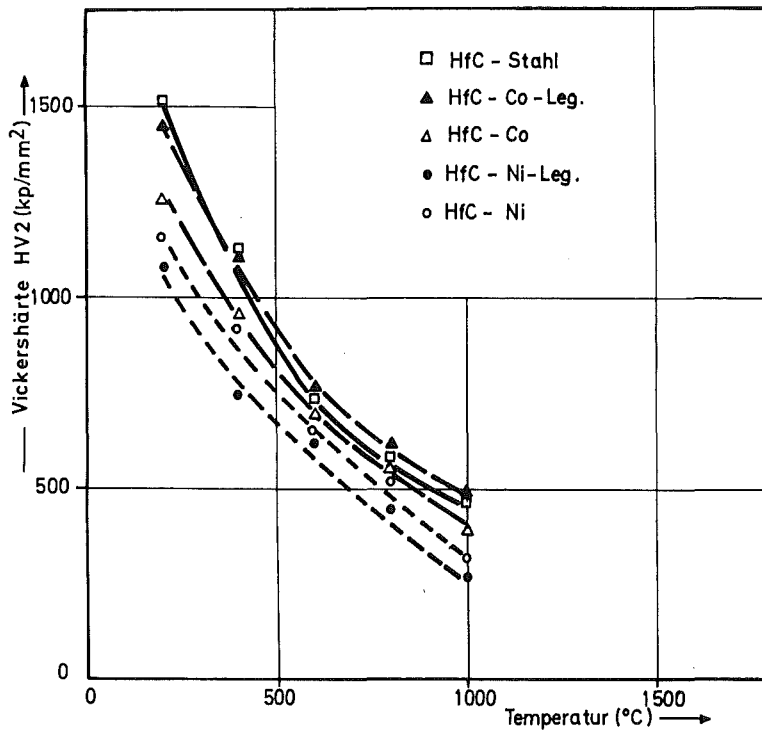


Abb. 56

Härte des Hafniumcarbids mit fünf verschiedenen Bindern in Abhängigkeit von der Temperatur

#### 4.2.4 Verzunderungsverhalten

Die Proben für die Oxidationsversuche wurden wiederum durch Heißpressen nach den in Tabelle 7 angegebenen Bedingungen hergestellt. Die Pellets hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von ca. 3 mm. Die Randzonen wurden abgeschliffen, und mit dem Funken-erosionsgerät wurde in die Mitte der Preßlinge ein Loch erodiert. Die Pellets wurden mit einem Platindraht an einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr über einen Tiegel aus demselben Material aufgehängt. Es wurden gleichzeitig drei Proben mit ihren Tiegeln in der konstanten Temperaturzone eines Rohrofens aufgeheizt. Durchgeführt wurden drei verschiedene Versuchsserien: bei  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ . Nach verschiedenen Glühzeiten wurden die Proben samt Tiegel herausgenommen, abgekühlt und gewogen. Die Oxidschicht war sehr porös und blätterte ab. Die Gewichtszunahme, dividiert durch die Ausgangs-Oberfläche der Proben, ist ein Maß für die Verzunderung. Abb. 57 zeigt den Oxidationsverlauf der Hartmetalle auf Hafniumcarbid-, Tantalcarbid- und Mischcarbidbasis (TaC/HfC - 40/60) mit den fünf verschiedenen Bindern. Hierbei oxidierte die TaC-Ni-Legierung bei weitem am schnellsten, günstigere Werte ergaben sich für TaC-Ni, TaC-Co, TaC-Co-Legierung und TaC-Stahl. Die Zunderisothermen der hafniumcarbidhaltigen Hartmetalle liegen dichter beisammen. Das Cobalt erweist sich in Bezug auf die Oxidationsbeständigkeit als nicht so schlecht wie die Cobalt-Legierung, das Nickel schlechter als die Nickel-Legierung, der austenitische Chrom-Nickel-Stahl scheint in Verbindung mit Hafniumcarbid auch nicht günstig zu sein. Alle Zunderisothermen der Hartmetalle auf TaC/HfC - 40/60 Basis liegen beträchtlich unter denen der Einzelcarbide. Auch hier erweist sich die Cobalt-Legierung günstiger als das Cobalt und die Nickel-Legierung als das reine Nickel.



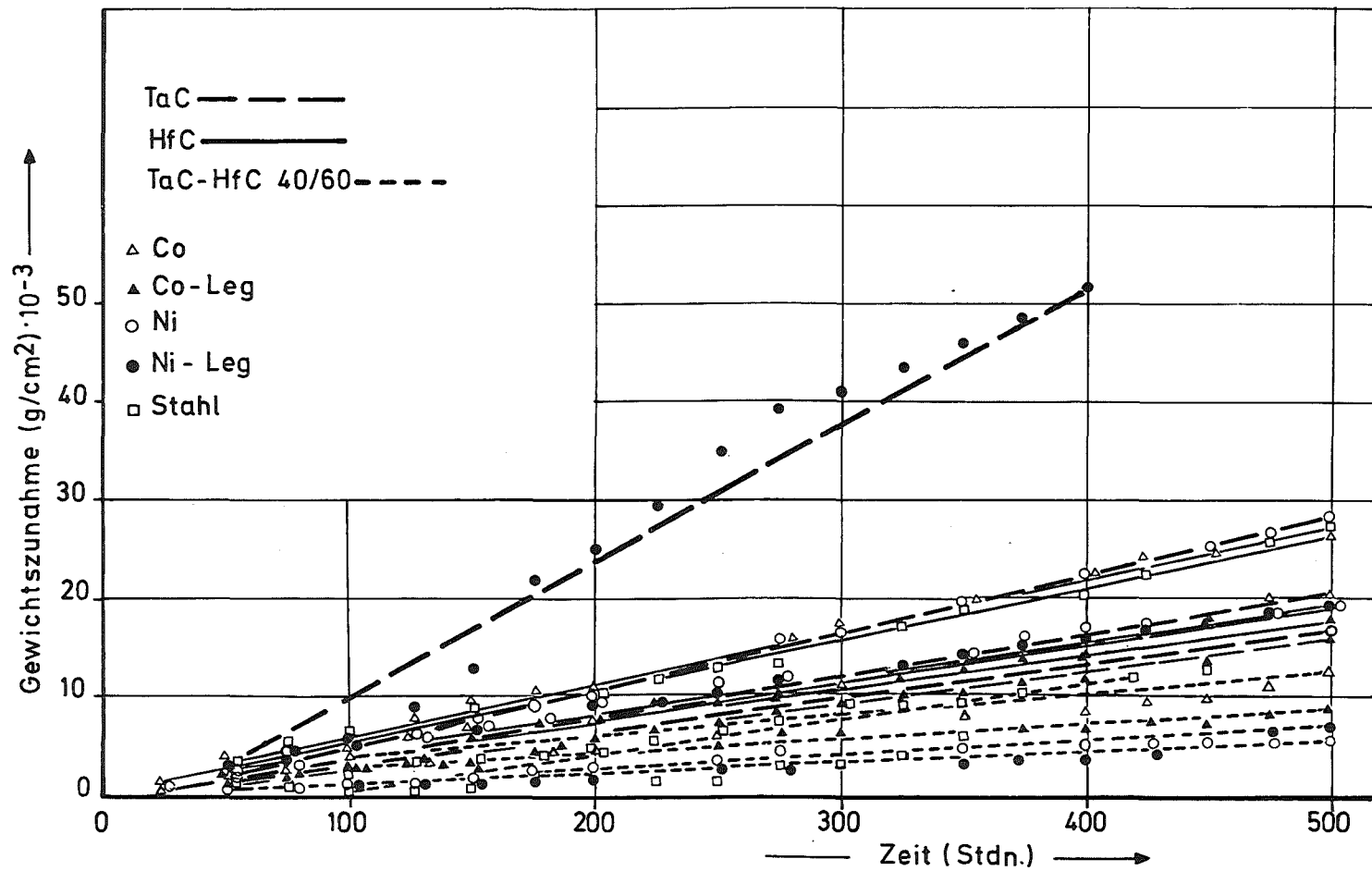


Abb. 57

Zunderisothermen von Tantalcarbid, Hafniumcarbid und vom Mischcarbid  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit jeweils fünf verschiedenen Bindern bei  $600^\circ\text{C}$

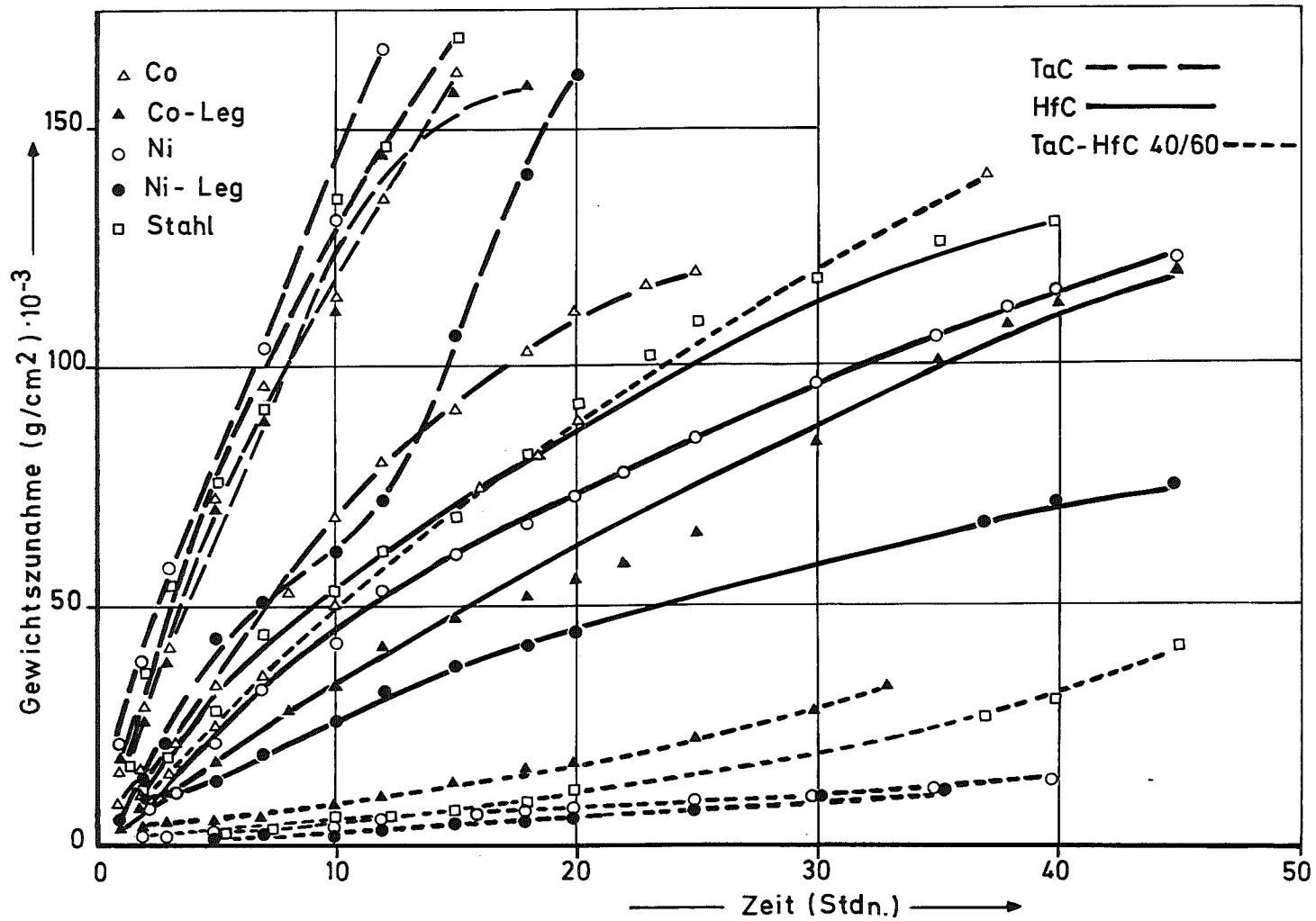


Abb. 58

Zunderisothermen von Tantalcarbid, Hafniumcarbid und vom Mischcarbid  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit jeweils fünf verschiedenen Bindern bei  $800^\circ\text{C}$

Abb. 58 zeigt die entsprechenden Zunderisothermen bei  $800^{\circ}\text{C}$ . Hier sieht man deutlich eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Hartmetalle auf Tantalcarbidgebiet über Hafniumcarbidgebiet bis zu den Hartmetallen auf Mischcarbidgebiet. In jeder einzelnen Serie liegen die Proben mit der Cobalt- bzw. Nickel-Legierung besser als die mit Cobalt und Nickel. Bei einer Versuchstemperatur von  $1000^{\circ}\text{C}$ , Abb. 59, tritt der gleiche Effekt auf, nur findet die Verzunderung hier viel schneller statt.

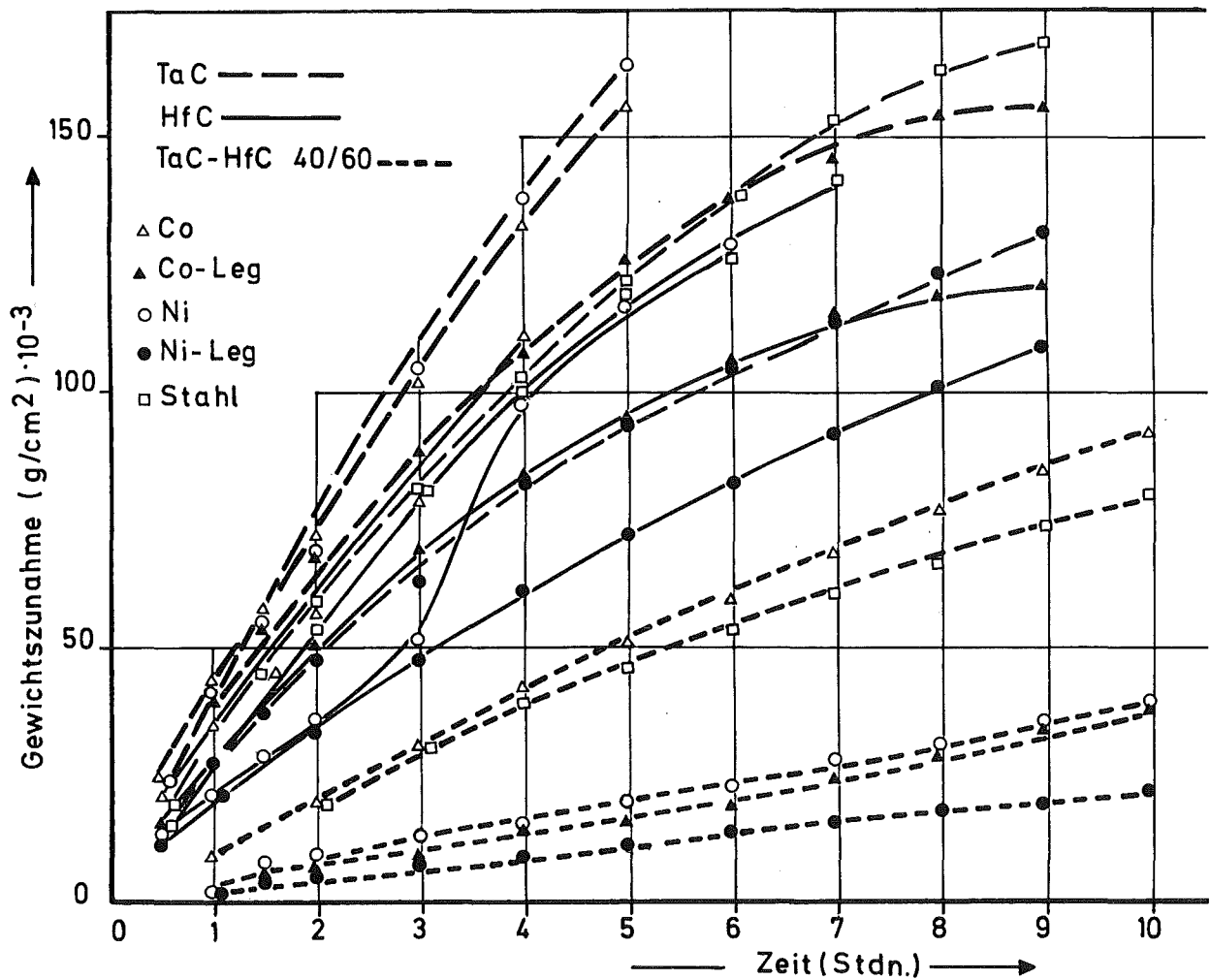


Abb. 59

Zunderisothermen von Tantalcarbidgebiet, Hafniumcarbidgebiet und vom Mischcarbidgebiet  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit jeweils fünf verschiedenen Bindern bei  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3 Diskussion

Bei den Verdichtungsversuchen zeigte sich, daß der Steilanstieg der Verdichtungskurven der Hartmetalle auf Einzelcarbidgebasis nahe der jeweiligen eutektischen Temperatur liegt. Der Steilanstieg ist zurückzuführen auf das Auftreten einer flüssigen Phase und die gleichzeitig gute Benetzbarkeit des Carbids. Dieser Steilanstieg wurde bei Hartmetallen auf Mischcarbidgebasis nicht gefunden. Da bei Einsatz der stöchiometrischen Mischcarbide keine Reaktionen stattfinden zwischen Carbidge und Bindemetall und alle Randsysteme TaC-Co, Ni und HfC-Co, Ni eutektische Reaktionen zeigen, müssen auch im Mischcarbidgebereich Eutektika auftreten. Da beim Heißpressen aber die Einzelcarbide eingesetzt werden, die gleichzeitig homogenisiert werden sollen, dürften auch unterschiedliche eutektische Temperaturen zwischen den Carbiden unterschiedlicher Zusammensetzung und dem Bindemetall auftreten. Weiterhin wurde aber durch Bestimmung der Benetzungswinkel gezeigt, daß die Benetzbarkeit im Mischcarbidgebereich schlechter wird. Beide Effekte zusammen dürften eine Verwischung des Steilanstiegs und eine Erhöhung der erforderlichen Heißpreßtemperaturen bewirken.

Vergleicht man die Warmhärtekurven für die Hartmetalle mit den Kurven für die entsprechenden Hartstoffe, so zeigt sich, daß die Härtewerte der Einzelcarbide TaC und HfC zwischen den Werten der Hartmetalle auf TaC- bzw. HfC-Basis liegen. Anders sieht es aus bei den Hartmetallen auf Mischcarbidgebasis, sie liegen in ihrer Härte etwas unter den Werten der entsprechenden Hartstoffe. Grundsätzlich wäre zu erwarten, daß die Warmhärte der Hartmetalle tiefer liegt als die der reinen Hartstoffe, weil durch den Zusatz des Bindemetalls andere Verformungsvorgänge ermöglicht werden. Das Bindemetall kann gegenüber den Hartstoffen schon

bei Raumtemperatur stark plastisch verformt werden. Da aber bei den Hartmetallen auf Tantal- bzw. Hafniumcarbidgebasis keine Erniedrigung der Härte gegenüber den reinen Hartstoffen auftritt, ist anzunehmen, daß die Mengenanteile der Binder noch zu gering sind, als daß sie das Verformungsverhalten entscheidend beeinflussen. Bei den Hartmetallen auf Mischcarbidgebasis muß also ein weiterer Einfluß hinzukommen, der eine Verminderung der Warmhärte hervorruft, wie z.B. die Benetzung. Die schlechtere Benetzbarkeit der Mischcarbide durch die Binder könnte zu einer schlechteren Haftung der Grenzflächen zwischen beiden Materialien und so zu tieferen Härtewerten führen.

Oxidationsvorgänge werden durch drei Teilschritte bestimmt: Phasengrenzreaktionen, Keimbildungsvorgänge und Diffusion der Ionen durch die Deckschicht, wenn es sich hierbei um eine dichte Deckschicht handelt. Bei allen untersuchten Proben entstanden keine dichten Deckschichten, sondern poröse Zunderschichten, die teilweise abblätterten. Dies läßt darauf schließen, daß nicht die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Phasengrenzreaktion. Alle untersuchten Hartmetallproben zeigten bei  $600^{\circ}\text{C}$  einen linearen Verlauf der Zunderisothermen, was eindeutig die Phasengrenzreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt ausweist. Die Zunderisothermen für  $800^{\circ}\text{C}$  der Hartmetalle auf Tantalcarbidge- bzw. Mischcarbidgebasis sind Geraden; bei Hartmetallen auf Hafniumcarbidgebasis findet man eine Geschwindigkeitsabnahme der Verzungderung bei längeren Versuchszeiten. Bei einer Versuchstemperatur von  $1000^{\circ}\text{C}$  zeigen die Proben mit Mischcarbiden wieder eine lineare Gewichtszunahme im Gegensatz zu den Hartmetallen auf Tantalcarbidge- bzw. Hafniumcarbidgebasis. Auf Grund der sehr porösen Zunderschicht, die abblätterte bzw. wegrieselte, ist aber nicht anzunehmen, daß es sich um einen diffusionsgesteuerten

Vorgang handelt, außerdem nimmt der Diffusionskoeffizient exponentiell mit der Temperatur zu, so daß dieser Effekt eher bei tieferen Temperaturen zu erwarten wäre.

"Zunderkonstanten"

$$k [g \cdot cm^{-2} sec^{-1}] \cdot 10^{-9}$$

	Ni	Ni-Leg.	Co	Co-Leg.	Stahl
TaC	15,6	36	10,07	8,68	7,99
HfC	12,2	11,46	15,28	10,07	14,58
$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$	3,6	2,77	6,60	5,21	4,31

Die hier berechneten "Zunderkonstanten" sollen nur das bedeutend bessere Oxidationsverhalten der Hartmetalle auf Mischcarbidgebasis gegenüber denen auf Einzelcarbidgebasis verdeutlichen. Es wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt, daß es sich um einen zweiphasigen Werkstoff handelt. Ungeklärt ist, ob die nebeneinanderliegenden Gefügebestandteile unabhängig voneinander und verschieden schnell oxidieren.

W. Kinna und O. Rüdiger [137] untersuchten das Verzunderungsverhalten von TiC-Co. Bei einer Versuchstemperatur von 600°C wächst die Cobaltoxidschicht schneller und überdeckt die oxidierte Titancarbidphase. Bei höheren Temperaturen allerdings kommt es durch Reaktion zwischen den Oxidschichten zu komplexen Oxiden. Bei Zusatz geringer Mengen WC zu TiC-Co [138] wird das Oxidationsverhalten günstig beeinflusst. Durch Lösung des Wolframoxids im Titanoxid wird die Zahl der unbesetzten Sauerstoffgitterplätze im Oxid verändert; dies führt zu einer Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit.

Auch in dem hier untersuchten System wäre es möglich, daß bei den Hartmetallen auf Mischcarbidbasis ein komplexes Oxid entstünde und so ebenfalls wie im System TiC-WC-Co eine Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit hervorgerufen würde.

## 5. Zusammenfassung

Es war möglich, durch Heißpressen Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm herzustellen. Um Dichten von mehr als 95 % TD zu erhalten, mußten die Einzelcarbide bei einem Druck von  $300 \text{ kp/cm}^2$  30 Minuten bei  $2850^\circ\text{C}$  gepreßt werden. Die Mischcarbide TaC/HfC 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 mußten bei der gleichen Temperatur zweimal gepreßt werden, um gleiche Dichten zu erhalten; außerdem konnte die gleichzeitig geforderte Homogenisierung nur so gewährleistet werden.

Durch Schmelzen unter Schutzgas lassen sich kleine dichte, knopfartige Proben von ca. 1 g herstellen. Die Tantalcarbidproben zeigten gegenüber den Hafniumcarbidproben in der Einstellung des Kohlenstoffgehaltes eine starke Abhängigkeit vom Inertgasdruck. Die Mischcarbide zeigten sich je nach ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger druckabhängig in der Einstellung des Kohlenstoffgehaltes.

Die Gitterkonstante des  $\text{TaC}_{1-x}$  nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt linear zu. Der Gitterparameter des  $\text{HfC}_{1-x}$  nimmt im unterstöchiometrischen Bereich mit steigendem Kohlenstoffgehalt geringfügig zu (geringfügiger als z.B. beim  $\text{TaC}_{1-x}$ ) bis zu einem Kohlenstoffgehalt, der einem  $\text{HfC}_{0,93}$  entspricht.

Hier tritt ein Maximum auf, anschließend fällt die Gitterkonstante wieder geringfügig ab. Wird  $\text{HfC}_{1-x}$  teilweise durch  $\text{TaC}_{1-x}$  ersetzt, findet eine Einebnung des Maximums im Gitterkonstantenverlauf des Carbids statt.

Aus dem Gitterkonstantenverlauf wurde der Homogenitätsbereich der Carbide abgeschätzt. Der Homogenitätsbereich der Carbide ist stark temperaturabhängig. Diese temperaturabhängige Löslichkeit wurde zur Erzielung von Ausscheidungen im Hartstoff genutzt. Durch Ausscheidungen von metallischem Hafnium im Hafniumcarbid konnte eine Härtesteigerung von  $1800 \text{ kp/mm}^2$  auf  $2300 \text{ kp/mm}^2$  erzielt werden. Die Ausscheidungen im Mischcarbid  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  brachten einen wesentlich geringeren Härteanstieg.

Die Mikrohärtmessungen bei Raumtemperatur ergaben für alle Carbide innerhalb ihres Homogenitätsbereiches eine starke Abhängigkeit der Mikrohärt vom Kohlenstoffgehalt. Die Härte des  $\text{TaC}_{1-x}$  steigt von  $1200 \text{ kp/mm}^2$  bei einem Kohlenstoffgehalt von 50 At.-% C bis auf  $2500 \text{ kp/mm}^2$  bei einem Kohlenstoffgehalt von 42,5 Atomprozent an. Die Härte des  $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{1-x}$  nimmt von  $1950 \text{ kp/mm}^2$  bei 50 Atomprozent zu bis auf  $2800 \text{ kp/mm}^2$  bei 43 Atomprozent Kohlenstoff. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 50 Atomprozent liegt die Härte des  $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}_{1-x}$  bei  $2300 \text{ kp/mm}^2$ , bei einem Kohlenstoffgehalt von 43,5 Atomprozent bei  $3000 \text{ kp/mm}^2$ . Ähnlich sieht der Härteverlauf des  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  aus. Geringer ist die Härte beim  $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}_{1-x}$ :  $2100 \text{ kp/mm}^2$  bei 50 Atomprozent Kohlenstoff und  $2500 \text{ kp/mm}^2$  bei einem Kohlenstoffgehalt von 41 Atomprozent. Bei Hafniumcarbid zeigt sich nur noch eine geringfügige Änderung der Härte mit dem Kohlenstoffgehalt. Im unterstöchiometrischen Bereich liegt die



Härte bei  $1800 \text{ kp/mm}^2$  und nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu bis auf  $2100 \text{ kp/mm}^2$ .

Die Warmhärte der fast stöchiometrischen Carbide lag in dem Temperaturbereich von RT bis  $1800^\circ\text{C}$  über denen der Einzelcarbide, Tantal- und Hafniumcarbid. Der Kurvenverlauf war aber in allen Fällen ähnlich. Nicht so einheitlich war die Härte in Abhängigkeit von der Temperatur bei den Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten. Durch Verringerung des Kohlenstoffgehaltes können die Warmhärtewerte der Mischcarbide noch verbessert werden.

Benetzungsuntersuchungen wurden an den stöchiometrischen Carbiden sowohl mit Cobalt als auch mit Nickel durchgeführt. Die Benetzbarkeit der Einzelcarbide war sehr gut. Der Kontaktwinkel stieg im Mischcarbidbereich an. Bei den Benetzungsuntersuchungen mit Nickel wurden maximal  $18^\circ$  gemessen, der Kontaktwinkel zwischen stöchiometrischem Carbid und Cobalt stieg maximal bis auf  $42^\circ$ . Bei den Mischcarbiden  $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$  wurde die Benetzbarkeit mit Cobalt in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt untersucht. Im unterstöchiometrischen Bereich nahm der Kontaktwinkel weiter zu.

Stark unterstöchiometrische Carbide, in einen Verbund mit den entsprechenden Metallen gebracht, die als Bindemetalle in Betracht zu ziehen sind, reagieren mit diesen unter Bildung neuer, intermetallischer Phasen. Stark unterstöchiometrische Carbide sind sehr reaktionsfreudig und es stellt sich ein solches Gleichgewicht ein, daß die höhere Metallaktivität des unterstöchiometrischen Carbids abgebaut wird. Bei Einsatz folgender unterstöchiometrischer Carbide finden zwischen Carbid und Bindemetal keine Reaktionen mehr statt:  $\text{TaC}_{0,92} - \text{Co}$ ,  $\text{TaC}_{0,82} - \text{Ni}$ .

Wurde das Tantalcarbidge teilweise oder auch ganz durch Hafniumcarbidge ersetzt, wurde bei allen untersuchten Proben mit einem Kohlenstoffdefizit die Bildung neuer Phasen beobachtet.

Wird ein unterstöchiometrisches  $TaC_{0,82}$  mit einer Härte von  $2400 \text{ kp/mm}^2$  zusammen mit Cobalt homogenisiert, bildet sich ein Gleichgewichtszustand mit einem Carbidge von einer Härte von ca.  $1500 \text{ kp/mm}^2$ , was nach eigenen Untersuchungen einem  $TaC_{0,94}$  entsprechen würde und damit in etwa der genannten Stabilitätsgrenze des  $TaC_{1-x}$  gegen Cobalt.

Beim Auftreten der intermetallischen Phase,  $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$ , konnte eindeutig ein ungünstiger Einfluß dieser Verbindung auf das Gefüge festgestellt werden. Auf Grund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten kommt es durch beim Abkühlen auftretende Spannungen zur Bildung von Mikrorissen. Es wäre aber durchaus möglich, daß andere der neu gebildeten Phasen einen günstigen Einfluß haben und so zu einer "Aushärtung" des Bindemetalles führen.

Die günstigen Eigenschaften der stark unterstöchiometrischen Carbidge, wie z.B. die hohe Härte der unterstöchiometrischen Mischcarbidge, dürfte sich bei der Hartmetallherstellung nur schwer nutzbar machen lassen, weil nur ein Teil des Kohlenstoffdefizits des Carbidge in der Hartstoff-Bindemetall-Kombination bei Erreichen des Gleichgewichts erhalten bleibt.

Es wurden Hartmetalle auf der Basis des Tantalcarbidge, Hafniumcarbidge und der Mischcarbidge  $TaC/HfC$  80/20, 60/40, 40/60 und 20/80 mit den fünf verschiedenen Bindern, Cobalt, Nickel, einer hochwarmfesten Cobalt-

Legierung, Nickel-Legierung und einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl hergestellt. Durch Heißpressen wurden Dichten von mehr als 95 % TD erreicht. Die Dichten der Einzelcarbide-Bindemetall-Kombinationen nehmen in Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar im Bereich zwischen der eutektischen Temperatur (Carbid-Bindemetall) und dem Schmelzpunkt des Metalls sehr stark zu. Bei den Hartmetallen auf Mischcarbidebasis ist dieser Steilanstieg der Dichte nicht mehr so stark ausgeprägt. Die ursprünglich eingesetzten Einzelcarbide bilden ebenso wie die Mischcarbide mit den Bindemetallen zwar Eutektika, aber bei unterschiedlichen Temperaturen. Während des Homogenisierens bilden sich Carbide mit verschiedenen Konzentrationen und dementsprechend verschieben sich die eutektischen Temperaturen. Dadurch wird auch die Bildung einer flüssigen Phase zu anderen Temperaturen hin verschoben. Weiterhin ist die Benetzbarkeit der Mischcarbide schlecht. Beide Effekte zusammen dürften zu der Abflachung der Dichtekurven führen.

Die Warmhärte der Hartmetalle auf der Grundlage der Einzelcarbide stimmt überein mit den Warmhärtewerten der entsprechenden Hartstoffe. Die Warmhärtewerte der Hartmetalle auf Mischcarbidebasis liegen etwas unter denen der Hartstoffe. Einerseits ist anzunehmen, daß die Mengenteile des Binders noch zu gering sind, als daß sie das Verformungsverhalten stark beeinflussen. Andererseits ist aber anzunehmen, daß die schlechte Benetzbarkeit der Mischcarbide durch die Bindemetalle zu einer schlechteren Haftung der Grenzflächen zwischen Bindemetall und Carbid und so zu tieferen Härtewerten führt.

Die Verzunderung der Hartmetalle folgt einem linearen Oxidationsgesetz. Es bildet sich keine dichte Deckschicht aus; nicht die Diffusion sondern die Phasengrenzreaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Die Zunderisothermen der Hartmetalle auf Mischcarbidgebasis liegen bedeutend unter denen der Einzelcarbide.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Kieffer u. F. Benesovsky, Hartstoffe; Wien, Springer-Verlag, 1963
- [2] E. Rudy, D.P. Harmon u. C. E. Brukl; (1965 a) AFML-TR-65-2, Part I, Vol. II, Air Force Materials Laboratory, Research and Technology Division, Air Force Systems, Command, Wright Patterson A.F.B., Ohio
- [3] R. Lesser u. G. Brauer; Z. für Metallkde 49 (1958) 622-625
- [4] V. J. Smirnova u. B. F. Ormont; Ber. Akad. Wiss. UDSSR 96/3, 557
- [5] F. H. Ellinger; Trans. Am. Soc. Metals 31 (1943) 89
- [6] L. B. Dubrovskaya, G. P. Shveikin u. P. V. Geld; Fiz. Metal i Metalloved 17 (1964) 226
- [7] J. G. Mac Mullin u. J. T. Norton; Trans. AIME 197 (1953) 1205
- [8] R. V. Sara u. C. E. Lowell; (1964) WADD-TDR-60-143, Part V, Wright Air Develop. Div., Wright Patterson A.F.B., Ohio
- [9] A. L. Bowman; J. Phys. Chem. 65 (1961) 1596
- [10] D. A. Robins; Natl. Phys. Lab. Gt. Brit. Proc. Symp. 9 (1959) 2
- [11] V. I. Smirnova u. B. F. Ormont; Dokl. Akad. Nauk SSSR 96 (1954) 557, [Henry Bratcher, Translation No. 3376]

- [12] V. I. Smirnova u. B. F. Ormont; Dokl. Akad. Nauk SSSR 100 (1955) 127, [UCRL Transl. No. 225 (L)]
- [13] V. I. Smirnova u. B. F. Ormont; Zh. Fiz. Khim 30 (1956) 1327
- [14] W. F. Brizes u. J. M. Tobin; J. of the American Ceramic Society 50 (1967) 115-116
- [15] I. Zaplatynsky; J. of the American Ceramic Society 49 (1966) 109-110
- [16] D. J. Rowcliffe u. W. J. Warren; J. of Materials Science 5 (1970) 345-350
- [17] G. Brauer u. R. Lesser; Z. für Metallkde 50 (1959) 512-515
- [18] H. Nowotny, F. Benesovsky u. E. Rudy; Mh. Chem. 91 (1960) 348-356
- [19] F. Benesovsky u. E. Rudy; Planseeber. für Pulvermetallurgie 8 (1960) 66-71
- [20] H. Nowotny, H. Braun u. F. Benesovsky; Radex Rdsch. (1960) 367-372
- [21] R. V. Sara; Transactions of the Metallurgical Society of AIME 233 (1965) 1683-1691
- [22] V. S. Yemel'yanov, A. I. Yevstyukhin, Yu. G. Godin, G. I. Solovev u. S. A. Kokhtev; Metallurgiya i metallovedenie chistykh metallov, No. 6 (1967) 108-114
- [23] D. L. Deadmore u. I. Zaplatynsky; NASA TN-D-2768

- [24] G.A. Meerson, F.A. Fekhretdinov u. V.A. Copeikin; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy, Vol. 3, No. 12, 2174-2178
- [25] R.F.R. Stoops (Patent); Verfahren zum Verdichten von pulverförmigen Substanzen. Europäische Arbeitsgemeinschaft, Euratom Brüssel, 14. Mai 1965
- [26] G.V. Samsonov u. R. Ya. Petrijkina; Physics of Sintering 2 (1970) No. 3, 1-20
- [27] G.V. Samsonov, M.S. Kovaltschenko u. R.Ya.Petrijkina u. V. Ya. Naumenko; Poroshkovaya Metallurgiya 93 (1970) No. 9, 17-22
- [28] M. H. Leipold u. P.F. Becher; Ceramic Bulletin 49 (1970) 647-651
- [29] E.G. Kendall, R.D. Carnahan u. E.L. Foster; Transactions of Vacuum Metallurgy Conference (1965) 240. Edited by L.M. Bianchi, 1966
- [30] K. Hanush u. H. Winterhager; Chemie-Ing.- Techn. 41 (1969) 687-688
- [31] A.E. Kowalskii, A.I. Prichna, E.A. Ribakova, I.I. Timofeewa u. A.A. Schultschenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally (1968) No. 4, 231-232
- [32] L. Ramqvist; Jernkont. Ann. 153 (1969) 159-179
- [33] D.J. Rowcliffe u. G. E. Hollox; J. of Materials Science 6 (1971) 1261-1269
- [34] M.S. Kovaltschenko u. Yu. I. Rogovoi; Poroshkovaya Metallurgiya 98 (1971) No. 2, 93-99

- [35] R. H. I. Hannink, D. L. Kohlstedt u. M. I. Murray;  
Phys. Stat. Sol. (a) 6, (1971) 25-28
- [36] V. N. Paderno; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg.  
Materialy 3 (1967) 1170-1176
- [37] V. F. Funke u. V. S. Panov; Izv. Akad. Nauk SSSR  
Metally (1966) No. 6, 146-153
- [38] G. V. Samsonov u. G. Sh. Upadkhaya; Poroshkovaya  
Metallurgiya 77 (1969) 69-74
- [39] S. S. Ordan'yan, L. V. Kudrasheva u. A. I. Avgustinik;  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy 7 (1971)  
2179-2182
- [40] Ya. S. Umanskii u. V. I. Fadeeva; Izv. Akad. Nauk  
SSSR, Neorg. Materialy 2 (1966) No. 1, 82-86
- [41] Ya. S. Umanskii u. V. I. Fadeeva; Fiz. Metal i  
Metalloved 3 (1965) 472-475
- [42] Ya. S. Umanskii u. V. I. Fadeeva; Fiz. Metal i  
Metalloved 5 (1965) 719-723
- [43] E. R. Petty u. H. O. Neill; Metallurgia 57 (1961)  
25-30
- [44] J. H. Westbrook; Transactions of the ASM 45 (1953)  
221-248
- [45] A. G. Atkins u. D. Tabor; Proc. Royal Soc.  
(London) Ser. A, 292 (1966) 441-459
- [46] R. D. Koester u. D. P. Moak; J. Am. Ceram. Soc. 50  
(1967) 290-296



- [47] L. P. Tarasov u. M. W. Thibault; Trans. Am. Soc. Met. 38 (1947) 331-354
- [48] A. Newman u. M. W. Thibault; Trans. Am. Soc. Met. 38 (1947) 231
- [49] J. H. Westbrook; Proc. Am. Soc. Testg. Materials 57 (1957) 873-897
- [50] A. G. Atkins u. D. Tabor; J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 195-198
- [51] A. G. Atkins u. D. Tabor; J. Inst. Metals 94 (1966) 107-115
- [52] N. A. Yevstyukhin u. V. M. Shchavelin; Metallurgiya i metallovedenie chistykh metallov 9 (1967) No. 6, 101-107
- [53] G. M. Schwab u. A. Krebs; Planseeber. für Pulvermetallurgie 19 (1971) 91-110
- [54] C. A. Brookes; Wear 9 (1966) 103-117
- [55] A. Miyoshi u. A. Hara; J. of the Jap. Soc. of Powder Met. (1965) 78-85
- [56] W. A. Sanders u. H. Probst; NASA TN-D 5008
- [57] R. P. Adams, M. I. Clopeland, D. K. Deardorff u. R. L. Lincoln; BM-RI-7137
- [58] M. Komac u. F. Thümmeler; Planseeber. für Pulvermetallurgie 21 (1973) No. 2, 88-109

- [59] G. V. Samsonov, A. D. Panasyuk u. G. K. Kozina;  
Poroshkovaya Metallurgiya (1971) No. 11, 42-48
- [60] L. Ramqvist; Intern. J. of Powder Metallurgy 1  
(1965) No. 4, 2-21
- [61] H. Goretzki u. W. Scheuermann; Vortrag: Plansee-  
seminar, Reutte 1972
- [62] G. V. Samsonov, G. Sh. Upadkhaya u. G. K. Kozina;  
Fiziko-Khim Mek. Materialov 6  
(1970) No. 4, 106-107
- [63] Nelson u. Riley; Proc. Phys. Soc. 57 (1945) 160
- [64] L. Ramqvist; Jernkont. Ann. 152 (1968) 465-475
- [65] L. Ramqvist; Jernkont. Ann. 152 (1968) 517-523
- [66] G. Santoro; Trans. of the Metallurgical Society  
of AIME 227 (1963) 1361-1368
- [67] E. K. Storms; The Refractory Carbides , Academic  
Press New York, London 1967
- [68] R. P. Adams u. R. A. Beall; BM-RI-6304, Bureau of  
Mines (1963)
- [69] H. Bibring u. G. Seibel; C. R. Acad. Sc. Paris,  
Serie C 268 (1969) 144-147
- [70] W. F. Meyer; Z. Krist. (A) 97 (1937) 145-169
- [71] W. F. Meyer; Metallwirtschaft 17 (1938) 413

- [72] J. Clarke u. K. H. Jack; Chemistry and Industry  
46 (1951) 1004-1005
- [73] A. Raman; Metall 21 (1967) 900-903
- [74] A. Raman; Z. Metallkunde 57 (1966) 301-305
- [75] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii u.  
R. V. Skolozdva; Kristallografiya 12 (1967)  
600 - 603
- [76] C. R. Hunt u. A. Raman; Z. Metallkunde 59 (1968)  
701-707
- [77] M. Korchynsky u. R. W. Fountain; Trans. AIME 215  
(1959) 1033-1043
- [78] R. D. Dragsdorf u. W. D. Forgeng; Acta Cryst. 15  
(1962) 531
- [79] H. Holleck u. F. Thümmeler; Monatsh. für Chemie 98  
(1967) 133-134
- [80] A. Michel, R. Bernier u. G. Le Clerc; J. Chim.  
Phys. 47 (1950) 269
- [81] R. C. Ruhl, B. C. Giessen, M. Cohen u. N. J. Grant;  
J. Less-Common Metals 13 (1967) 611
- [82] B. C. Giessen u. N. J. Grant; Acta Cryst. 18  
(1965) 1080
- [83] J. H. N. van Vucht; J. Less-Common Metals 11  
(1966) 308
- [84] N. Karlsson; J. Inst. Metals 79 (1951) 391

- [85] H. Nowotny u. H. Österreicher; Monatsh. Chem. 95 (1964) 982
- [86] B. C. Giessen u. N. J. Grant; Trans. AIME 230 (1964) 1731
- [87] P. I. Kripjakevic, E. I. Gladyshevskii u. E. N. Pylaeva; Kristallografiya 7 (1962) 212
- [88] P. I. Kripjakevic u. E. N. Pylaeva; Zh. Strukt. Khim. 3 (1962) 35
- [89] A. E. Dwight u. M. H. Nevitt; U.S. At. Energy Comm. ANL-6099 (1959) 76
- [90] R. P. Elliott u. W. Rostoker; Trans. Am. Soc. of the ASM 50 (1958) 617 - 633
- [91] R. P. Elliott; Transactions of the ASM 53 (1961) 321-329
- [92] A. E. Dwight; Transactions of the ASM 53 (1961) 479-500
- [93] A. E. Dwight; Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME 215 (1959) 283-286
- [94] M. V. Nevitt, J. W. Downey u. R. A. Morris; Trans. AIME 218 (1960) 1019-1023
- [95] M. E. Kirkpatrick u. W. L. Larsen; Trans. Am. Soc. Metals 54 (1961) 580-590
- [96] M. E. Kirkpatrick, J. E. Smith u. W. L. Larsen; Acta Cryst. 15 (1962) 894-903

- [ 97] M.E. Kirpatrick, D.M. Bailey u. J.F. Smith;  
Acta Cryst. 15 (1962) 252-255
  
- [ 98] M.V. Nevitt; U.S. At. Energy Comm. ANL-6330  
(1960) 164
  
- [ 99] R. Kieffer u. F. Benesovsky; Hartmetalle, Wien,  
Springer-Verlag, 1965
  
- [100] F. Thümler; Z. für Werkstofftechnik 3 (1972)  
394-414
  
- [101] H. Grewe; Z. für Werkstofftechnik 4 (1973)  
209-214
  
- [102] L. M. Fitzgerald; J. of the Less-Common Metals 5  
(1963) 356-364
  
- [103] F. P. Bens; Transactions of the A.S.M. 38  
(1947) 505-516
  
- [104] M. Semchysen u. C. S. Torgerson; Transactions of  
the A.S.M. 50 (1958) 830-837
  
- [105] L. M. Fitzgerald; British J. of Applied Physics  
11 (1960) 551-554
  
- [106] E. K. Storms u. J. Griffin; High Temperature  
Science 5 (1973) 291-310
  
- [107] W. S. Williams; J. Applied Physics 32 (1961)  
552-554
  
- [108] W. S. Williams; Trans. of the Met. Soc. AIME 236  
(1966) 211-216

- [109] W. S. Williams; Phys. Rev. 135 A (1964) 505-510
- [110] M. Boncoeur u. A. Accary; J. Nuc. Mat. 25 (1968) 271
- [111] H. Bilz; Z. Phys. 153 (1958) 338-358
- [112] V. Ern u. A. C. Switendick; Phys. Rev. 137 (1965) 1927-1936
- [113] G. V. Samsonov; Hochtemperaturwerkstoffe, 6. Plansee Seminar 1968, 10-27 (Herausgeb. F. Benesovsky)
- [114] P. S. Bell u. M. H. Lewis; The Philosophical Magazine 24 (1971) No. 190, 1247-1251
- [115] H. Goretzki; Phys. Stat. Sol. 20 (1967) K 141
- [116] J. D. Venables u. M. H. Meyerhoff; National Bureau of Standards, Special Publication 364, Solid State Chemistry, Proceedings of 5th Materials Research Symposium, issued July 1972
- [117] V. G. Zubkov, L. B. Dubrovskaya, P. V. Geld, V. A. Tskhay u. Yu. A. Dorofeyev; Fiz. metal. metalloved, 27 No. 2, 352-354
- [118] V. G. Zubkov, L. B. Dubrovskaya, P. V. Geld, V. A. Tskhay u. Yu. A. Dorofeyev; Dokl. Akademii Nauk SSSR, Vol. 184, 874-876
- [119] M. A. Shtremel u. F. F. Satdarova; Soviet Physics-Solid State 13 (1971) 835-840

- [120] J. Billingham, P. S. Bell u. M. H. Lewis; Acta Cryst. A 28 (1971) 602-606
- [121] D. Kordes; Bosch, Techn. Berichte 3, Heft 3, August, (1970) 104-113
- [122] Y. Guerin u. Ch. de Novion; Rev. Int. Hautes Temper. et Refract., (1971) 311-314
- [123] R. H. J. Hannink u. M. J. Murray; Acta Met. 20 (1972) 123-131
- [124] H. Goretzki, E. Ganglberger, H. Nowotny u. H. Bittner; Monatsh. Chemie 96 (1965) 1563-1566
- [125] K. Ivon, H. Nowotny u. R. Kieffer; Monatsh. Chemie 98/<sup>2</sup> (1967) 2164-2172
- [126] G. E. Hollox u. J. D. Venables; Trans. Jap. Inst. Metals 9 Supplement (1968) 295
- [127] R. Warren u. M. B. Waldron; Powder Metallurgy 15 (1972) 166-201
- [128] R. Juza u. H. Puff; Naturwissenschaften 38 (1951) 331
- [129] S. Müller u. H. Lange; Z. Angew. Physik 17 (1964) 142
- [130] O. Kubaschewsky u. H. Speidel; J. Inst. Metals 75 (1949) 417
- [131] H. Chessin, S. Araj's u. R. V. Colvin; J. Appl. Phys. 35 (1964) 2419

- [132] H. Pfau u. W. Rix; Technisch-Wissenschaftliche  
Abhandlungen der Osram Ges. 6 (1953) 193
- [133] B. Jacobson u. A. Westgren; Z. physik. Chemie B 20,  
(1933) 361-367
- [134] Constitution of Binary Alloys  
First Supplement 1965  
Mac Graw-Hill Book Company  
(edited by R.P. Elliott)
- [135] P. Ettmayer; Vortrag 7. Werkstoffwissenschaftliches  
Seminar in Stuttgart, Mai 1972
- [136] R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier;  
Metall 25 (1971) No. 12, 1335-1341
- [137] W. Kinna u. O. Rüdiger; Arch. Eisenhüttenwes. 24  
(1953) 535-542
- [138] J. Hinnüber, O. Rüdiger u. W. Kinna;  
Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) 259-267