

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

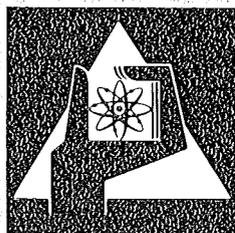
April 1975

KFK 2143

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Hartstoffe im System Ta – TaC – TaN
Einfluß von Zusammensetzung, Wärmebehandlung und
Ausscheidungen auf die Härte bis 1300°C**

H.-J. Ritzhaupt-Kleissl



**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 2143

Institut für Material- und Festkörperforschung

Hartstoffe im System Ta - TaC - TaN

Einfluß von Zusammensetzung, Wärmebehandlung und
Ausscheidungen auf die Härte bis 1300°C

von

H.-J. Ritzhaupt-Kleissl

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺) Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kurzfassung

Im Dreistoffsystem Ta-TaC-TaN wurden sowohl auf dem Schnitt TaC-TaN wie auch im kohlenstoffreichen Gebiet des Systems Proben durch Heißpressen und anschließendes Homogenisieren hergestellt.

Stickstoffreiche Carbonitride bis zur Zusammensetzung von etwa 70 Mol% TaN/30 Mol% TaC konnten durch Homogenisierungs-glühungen bei 1800°C unter 50 at Stickstoff hergestellt werden, während Carbonitride mit weniger als 25 At.% Stickstoff bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff homogenisiert wurden. Durch anschließendes Auslagern bei Temperaturen von 1200, 1300 und 1400°C sowohl im Hochvakuum als auch unter 1 at Stickstoff konnten Ausscheidungen in Form von ϵ -Ta₃N₅, β -Ta₂(C,N) und der ζ -Phase erzielt werden. Die Art, die Menge und die Form der ausgeschiedenen Phasen sind von den Auslagerungsbedingungen sowie von der Anfangszusammensetzung abhängig.

Härtemessungen ergaben hohe Werte der Vickershärte von bis zu etwa 3000 kp/mm² für lichtmikroskopisch noch einphasige Proben mit maximalem Nichtmetalldefizit, wie auch für mehrphasige Carbonitride mit hohem Stickstoffgehalt und sehr feinem Gefüge.

Bei der Messung der Warmhärte zeigten sich die im Hochvakuum ausgelagerten Proben sowohl den nur homogenisierten wie auch den unter 1 at Stickstoff ausscheidungsgeglühten Carbonitriden im untersuchten Temperaturbereich bis 1300°C überlegen.

Bezogen sowohl auf die Raumtemperatur- als auch auf die Warmhärte zeigte ein Ta-Carbonitrid mit etwa 50 Mol% TaC und 50 Mol% TaN nach einer Ausscheidungs-glühung von 40h bei 1300°C im Hochvakuum im Mittel die besten Werte.

Abstract

Carbonitrides in the System Ta-TaC-TaN

Influence of Composition, Ageing and Precipitations on the Hardness up to 1300°C

Specimens have been prepared in the binary section TaC-TaN and the carbon-rich region of the Ta-TaC-TaN system by hot pressing and subsequent homogenisation.

It was possible to prepare nitrogen-rich carbonitrides by homogenizing them at 1800°C under a nitrogen-pressure of 50 at up to the composition of 70 mol% TaN/30 mol% TaC. Those carbonitrides containing less than 25 at% nitrogen could be prepared by homogenisation at 2000°C under a nitrogen-pressure of 600 Torr.

Subsequent ageing at temperatures of 1200, 1300 and 1400°C in high vacuum as well as at 1 at nitrogen resulted in the appearance of precipitations of ϵ -TaN, β -Ta₂(C,N) and of the ζ -phase. The type amount and shape of the precipitated phases are dependent on the ageing conditions and on the composition the specimens.

Single phase specimens with compositions close to the non-metal deficient phase boundary as well as multi-phase carbonitrides with high nitrogen contents and very fine precipitates showed values of the Vickers-hardness up to 3000 kp/mm² at room temperature.

With regard to the hot hardness up to a temperature of 1300°C specimens aged in high vacuum were superior to those which were only homogenized as well as to those aged under a nitrogen-pressure of 1 at. On an average the best hardness-values have been found at room temperature as well as at temperatures up to 1300°C for carbonitrides consisting of 50 mol% TaC/50 mol% TaN after homogenisation and subsequent ageing for 40 h at 1300°C.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.	<u>Einleitung</u> 1
2.	<u>Literaturübersicht</u> 2
2.1.	Das System Tantal-Kohlenstoff 2
2.2.	Das System Tantal-Stickstoff 4
2.3.	Das Dreistoffsystem Ta-C-N 8
2.4.	Ordnungs- und Ausscheidungs- vorgänge in Hartstoffsystemen 9
2.5.	Über Eigenschaften der Hartstoffe und deren Messungen 11
3.	<u>Experimentelles</u> 14
3.1.	Rahmen der Untersuchungen 14
3.2.	Ausgangsmaterialien 15
3.3.	Herstellung der Proben 17
3.4.	Ausscheidungsglühungen 19
3.4.1.	Proben im System TaC-TaN 19
3.4.2.	Proben im C-reichen Gebiet des Dreistoffsystems Ta-TaC-TaN 19
3.5.	Untersuchungen der Eigenschaften 20
3.5.1.	Metallographische Untersuchung 20
3.5.2.	Messung der Härte 20
3.5.3.	Messung der Warmhärte 21
3.5.4.	Röntgenographische Untersuchungen 21
3.5.5.	Chemische Analyse 22
3.6.	Zusammenfassende Übersicht 22

4.	<u>Ergebnisse</u>	23
4.1.	Untersuchungen zur Konstitution	23
4.1.1.	Das System TaC-TaN	23
4.1.2.	Das System Ta-TaC-TaN	26
4.2.	Wärmebehandlungen im System TaC _{1-x} -TaN _{1-y}	30
4.2.1.	Homogenisierungsglühung	30
4.2.2.	Ausscheidungsglühungen bei tieferen Temperaturen	35
4.3.	Wärmebehandlungen im kohlenstoff- reichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN	51
4.4.	Art und Zusammensetzungen der ausgeschiedenen Phasen im System TaC-TaN	53
4.4.1.	Die Subcarbid- Subnitridphase β	53
4.4.2.	Die Phase ϵ -TaN	58
4.4.3.	Die ζ -Phase	58
4.5.	Art und Zusammensetzungen der ausgeschiedenen Phasen im kohlenstoffreichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN	59
4.6.	Härte der Tantal-Carbonitride	61
4.6.1.	Vergleich Kleinlasthärte-Mikrohärte	61
4.6.2.	Die Härte bei Raumtemperatur	66
4.6.3.	Warmhärte von Ta-Carbonitriden	81

5.	<u>Diskussion</u>	108
5.1.	Konstitution	108
5.1.1.	Auftretende Phasen	108
5.1.1.1.	Das kfz. δ -Ta(C,N) _{1-x}	108
5.1.1.2.	Ausgeschiedene Phasen	109
5.2.	Härte der Ta-Carbonitride	111
5.3.	Die Härte bei höheren Temperaturen	115
6.	<u>Zusammenfassung</u>	124
7.	<u>Schlußfolgerungen</u>	126
8.	<u>Literaturverzeichnis</u>	127

Einleitung

Die Carbide und Nitride der Übergangsmetalle zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, hohe Härte und gute chemische Beständigkeit aus. In jüngster Zeit finden die Nitride trotz ihrer im Vergleich zu den Carbiden i.a. geringeren Härte starke Beachtung als Werkstoffe für Schneidwerkzeuge, da z.B. nitridbeschichtete Hartmetallschneidplättchen einen wesentlich geringeren Kolkverschleiß zeigen als die reinen Carbide. Ein Carbonitrid, das sowohl hohe Härte als auch hohe Verschleißfestigkeit aufweist, könnte somit als Schneidwerkstoff für Sonderanwendungen in Betracht gezogen werden. Eine Möglichkeit zur Verbesserung von Werkstoffeigenschaften ist die Ausscheidungshärtung. In metallischen Werkstoffen wurden Ausscheidungsvorgänge in den vergangenen Jahrzehnten vielfach und umfassend untersucht. Auch in hochschmelzenden Oxiden sind Ausscheidungsvorgänge festgestellt und beschrieben worden [1]. Über hochschmelzende Carbide und Nitride hingegen gibt es unter dieser Themenstellung nur sehr wenige Untersuchungen. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, im Dreistoffsystem Ta-C-N durch geeignete Glühbehandlungen Ausscheidungen zu erzielen. Der Einfluß dieser Ausscheidungen auf die Härte der Carbonitride, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen bis zu 1300°C soll in einem zweiten Abschnitt untersucht werden.

2. Literaturübersicht

2.1 Das System Tantal - Kohlenstoff

Das System Ta-C war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da die Carbide des Tantals zu den höchstschmelzenden Verbindungen zählen. Eine Übersicht über die bis zum Jahre 1960 durchgeführten Arbeiten findet sich in [2], neuere Daten bis 1965 in [60]. Die neueste Darstellung des Phasendiagramms Ta-C stammt von E.Rudy [3] (siehe Abb.1).

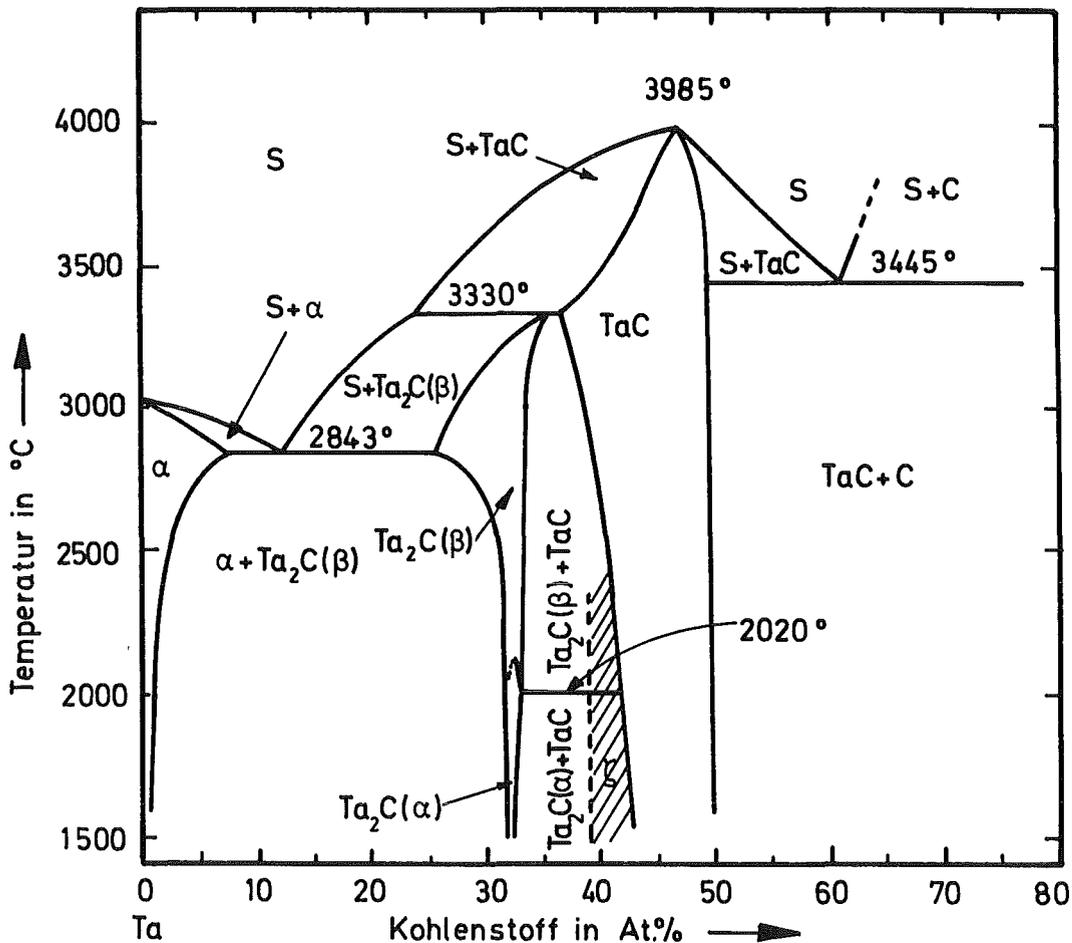


Abb.1: Phasendiagramm Ta-C nach [3]

Als Verbindung existieren hier:

Die Subcarbidgephase Ta₂C, die oberhalb 2000°C als β-Ta₂C hexagonal dichtest gepackt (L₃ - Typ) vorliegt, und bei tieferen Temperaturen in α-Ta₂C mit CdJ-Struktur übergeht [4].

Das Subcarbidgebiet hat einen Homogenitätsbereich von $TaC_{0,41}$ bis $TaC_{0,5}$ bei $1800^{\circ}C$ [5] und von $TaC_{0,36}$ bis $TaC_{0,5}$ bei $2800^{\circ}C$ [4].

Die Gitterkonstanten des Ta_2C sind nach [5]

$$\begin{aligned} a &= 3,106 \text{ \AA} \\ c &= 4,945 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \text{an der oberen und}$$

$$\begin{aligned} a &= 3,101 \text{ \AA} \\ c &= 4,933 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \text{an der unteren Grenze}$$

des Existenzbereiches.

Das Monocarbidgebiet kristallisiert kubisch-flächenzentriert im NaCl-Typ und besitzt einen weiten Homogenitätsbereich. Die untere Grenzzusammensetzung der kubischen Phase wird mit etwa $TaC_{0,74}$ [4,5] angegeben.

Durch Abschrecken von hohen Temperaturen konnte ein $TaC_{0,72}$ erhalten werden [4].

Ein stöchiometrisches $TaC_{1,0}$ wurde von [5] gefunden, während [4] als obere Grenze des Homogenitätsbereiches ein $TaC_{0,98}$ angibt. Die Gitterkonstanten der kubischen Monocarbidgebietphase liegen je nach Kohlenstoffgehalt zwischen 4,410 und 4,455 an der oberen Grenze des Homogenitätsbereiches [2,4,5,6,7].

Der Schmelzpunkt des Monocarbides liegt nach [3] bei $3985 \pm 40^{\circ}C$, wobei die Zusammensetzung des Carbids am Schmelzpunkt der Formel $TaC_{0,89}$ entspricht.

Brauer und Lesser [5] konnten eine ζ -Phase mit der Zusammensetzung $TaC_{0,64}$ finden, was einer Formel Ta_3C_2 entspräche. Ebenso wurde die Existenz der ζ -Phase von [4] und [8] festgestellt. Yvon und Parthe [9] bestimmten die Struktur der

ζ -Phasen in den Systemen V-C, Nb-C und Ta-C. Danach besteht die Einheitszelle aus 12 Metallatomen auf 12 äquidistanten Ebenen, wobei die Kohlenstoffatome in den Oktaederlücken dieser Struktur angeordnet sind. Diese Struktur würde, wenn alle Kohlenstoffplätze besetzt sind, einer Zusammensetzung der Formel Ta_4C_3 entsprechen.

Martin et al. [10] konnten anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen diese Ergebnisse bestätigen.

2.2 Das System Tantal - Stickstoff

Umfangreiche Arbeiten über das System Ta-N stammen von G. Brauer et al. [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Von Brauer und Zapp [12] wurden durch analytische und röntgenographische Methoden die Existenz dreier Phasen nachgewiesen:

des einfach hexagonalen Mononitrides TaN, des hexagonal dichtest gepackten Subnitrides Ta_2N und der Tantalmetallphase, die bis zu vier Atomprozent Stickstoff lösen kann. In [13] und [14] wird über die Darstellung eines instabilen Ta_3N_5 berichtet. Dieses kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 10,264 \text{ \AA}$ und $c = 3,893 \text{ \AA}$.

N. Schönberg [17] fand ein Tantalnitrid mit der ungefähren Zusammensetzung $TaN_{0,05}$. Dieses Nitrid ist ebenfalls kubisch und besitzt eine Gitterkonstante von $a = 10,11 \text{ \AA}$. In der gleichen Arbeit wird außer über die Existenz des Subnitrids und des einfach hexagonalen Mononitrids auch über die eines Mononitrids mit WC-Struktur berichtet. Die Existenz dieses letzteren Mononitrids wurde von [16] bestätigt. Die Herstellung erfolgte unter hohem Stickstoffdruck von 20 bis 100 kbar bei Temperaturen von 800 bis 960°C .

Bei Versuchen mit Stickstoffdrucken $> 5 \text{ at}$ und Temperaturen $> 1700^\circ\text{C}$ wurde von Kieffer et al. [18] ein TaN mit NaCl-Struktur und einer Gitterkonstante von $a = 4,355 \text{ \AA}$ gefunden, das mit den isotypen Carbiden und Nitriden lückenlos mischbar ist [28], nachdem in früheren Arbeiten [19,20,21,22] schon über die Existenz eines kubischen Tantalmononitrids berichtet, bzw. dessen Vorhandensein vermutet wurde [2].

H.J. Coyne und R.N. Tauber [23] fanden ein tetragonal raumzentriertes Ta_3N_5 mit $a = 5,77 \text{ \AA}$, $c = 5,01 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,87$.

Sieben Phasen im System Ta-N wurden von N. Terao [24] identifiziert: $TaN_{0,05}$ (kubisch), Ta_2N (hexagonal), δ -TaN (hex. WC-Typ), ϵ -TaN (einfach hex.), Ta_5N_6 (hex.) Ta_4N_5 (tetragonal) und Ta_3N_5 (tetragonal oder monoklin). Das kubische TaN vom NaCl-Typ konnte Terao nicht feststellen. Eine tabellarische Übersicht über die Struktur und die Gitterkonstanten von vier Tantalnitriden befindet sich [6].

Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Tantalnitride, deren Struktur und Gitterkonstanten zeigt Tabelle 1.

T A B E L L E 1

Zusammensetzung, Struktur, Gitterkonstanten und Existenzbedingungen von Tantalnitridphasen

Phase	System	Struktur	Gitterkonstante [Å]			Existenzbed.	Autor
			a	b	c		
TaN _{0,05}	kubisch	A1	10,11				[6, <u>12</u> , <u>17</u> ,24]
Ta ≈ 2 ^N	hexagonal	L' ₃	3,0476 (bei TaN _{0,5})		4,9187	siehe [26]	[6,12, 17, 19, 20,24,26]
β-TaN	hexagonal	WC (Bh)	2,936		2,885	P _{N₂} ≈ 20-100kbar T ≈ 800-960°C	[<u>15</u> , <u>16</u> ,17,22, 24]
ε-TaN	hexagonal	CoSn (B35)	5,186		2,913	T < 1500°C bei ≈ 1 at N ₂	[11,12, <u>15</u> ,17, 18,21,24]
δ-TaN _{1-x}	kubisch	NaCl (B1)	4,35			T > 1500°C P _{N₂} ≈ 3 at	[18,19, 20,21, <u>22</u>]
Ta ₅ N ₆	hexagonal		5,17		10,30		[<u>24</u>]
Ta ₄ N ₅	tetragonal		6,835		4,27		[<u>24</u>]
Ta ₃ N ₅	tetragonal oder monoklin		10,264		3,893		[<u>13</u> , <u>14</u> ,23,24]
			10,3	3,87 (β ≈ 90°)	10,3		[24]

(Die unterstrichenen Literaturzitate geben an, von welchen Autoren die hier aufgeführten Werte übernommen wurden)

Es gibt bis heute noch kein vollständiges Zustandsdiagramm des Systems Ta-N, jedoch stellten P.H.Booker und C.E.Bruckl [25] zumindest ein partielles Zustandsdiagramm auf, das bis zu einem Stickstoffgehalt von etwa 40 At.% reicht. Hierin treten die Phasen α -Ta Mischkristall und das Subnitrid Ta_2N auf. In Abb.2 ist dieses Phasendiagramm dargestellt.

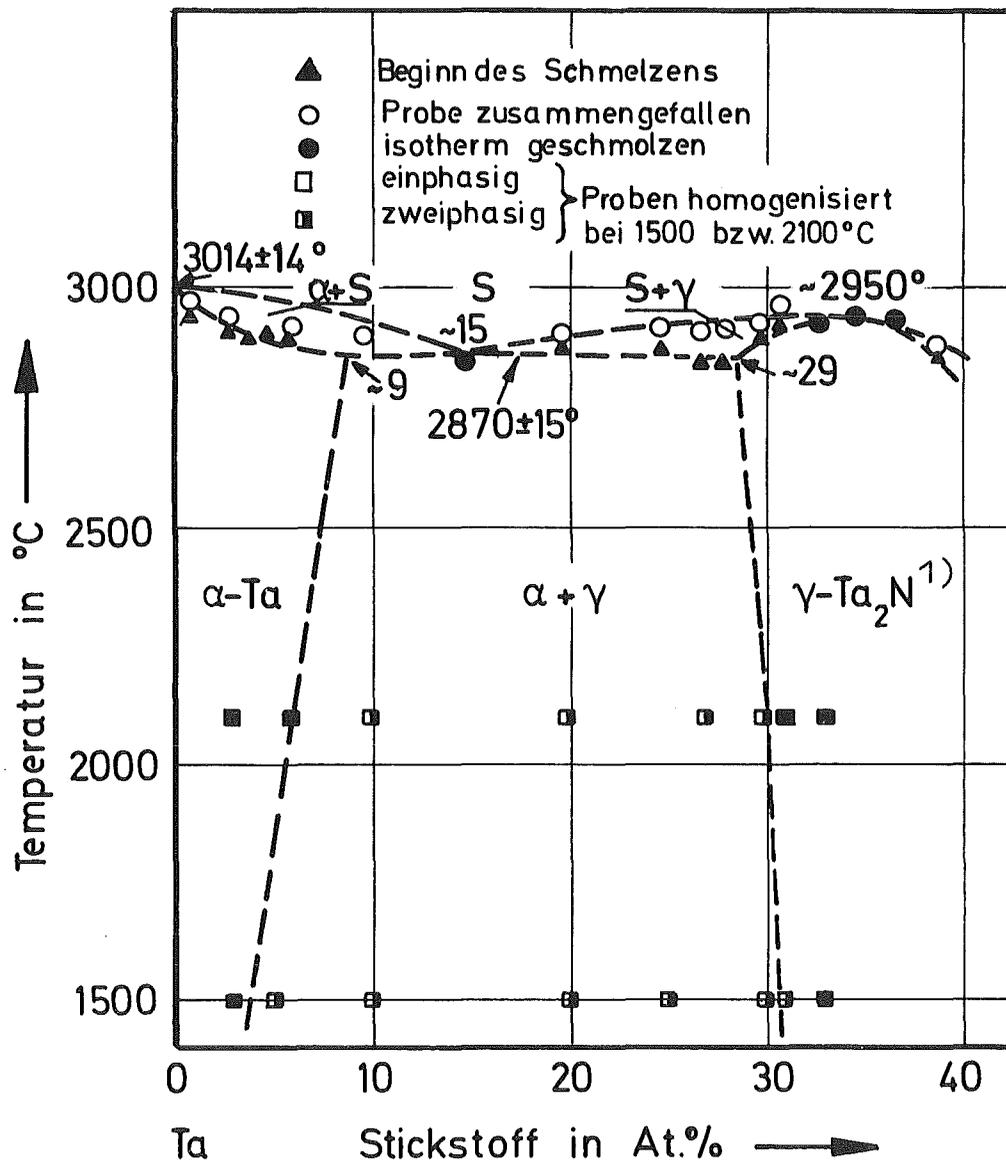


Abb.2: Metallreicher Teil des Phasendiagramms Ta-N nach [25]

Gleichgewichtsuntersuchungen im System Ta-N wurden von E.Gebhardt et al. [26] durchgeführt. Auch in dieser Arbeit werden die Tantalnitride nur bis zu einem Stickstoffgehalt 1) später als β -Ta₂N bezeichnet, entsprechend [27].

von ca. 35 At.% untersucht. Abb. 3 zeigt die Isothermen des Gleichgewichtsdruckes für den Bereich von 10^{-6} bis 50 Torr nach [26].

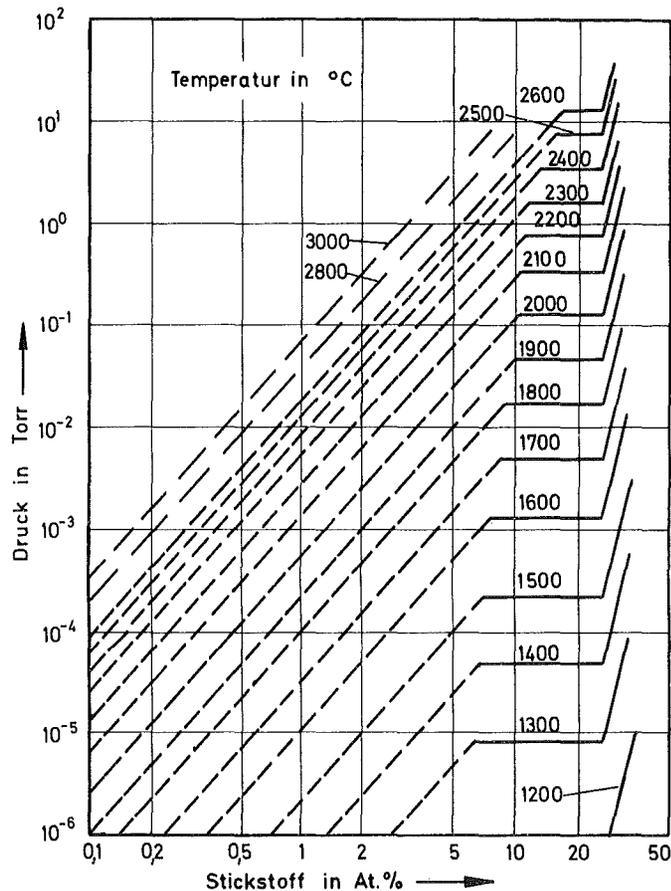


Abb. 3: Isothermen des Gleichgewichtsdruckes im System Ta-N nach [26]

Hierin steigen die Isothermen mit wachsender Stickstoffkonzentration proportional $c^{2,4}$ an, bis beim Auftreten des ersten Knickes die maximale Sättigung erreicht ist. Nach dem horizontalen Kurvenverlauf im Zweiphasengebiet $\alpha + \beta$ nimmt der Druck im homogenen β -Bereich erneut zu, und zwar proportional c^7 . Ebenfalls nach [26] gehorcht der in Torr gemessene Zersetzungsdruck der Subnitridphase zwischen 1600 und 2380°C der Gleichung

$$p = 4,5 \cdot 10^8 \exp \left(- \frac{5 \cdot 10^4}{T} \right)$$

2.3 Das Dreistoffsystem Ta-C-N

Über das System Ta-C-N liegen bisher nur wenige Arbeiten vor. Eine umfangreiche Untersuchung des Systems Ta-TaC-TaN wurde von G.Brauer und R.Lesser [27] durchgeführt. Abb.4 zeigt das Zustandsbild Ta-TaC-TaN im Temperaturbereich von 1250 bis 1450°C nach [27].

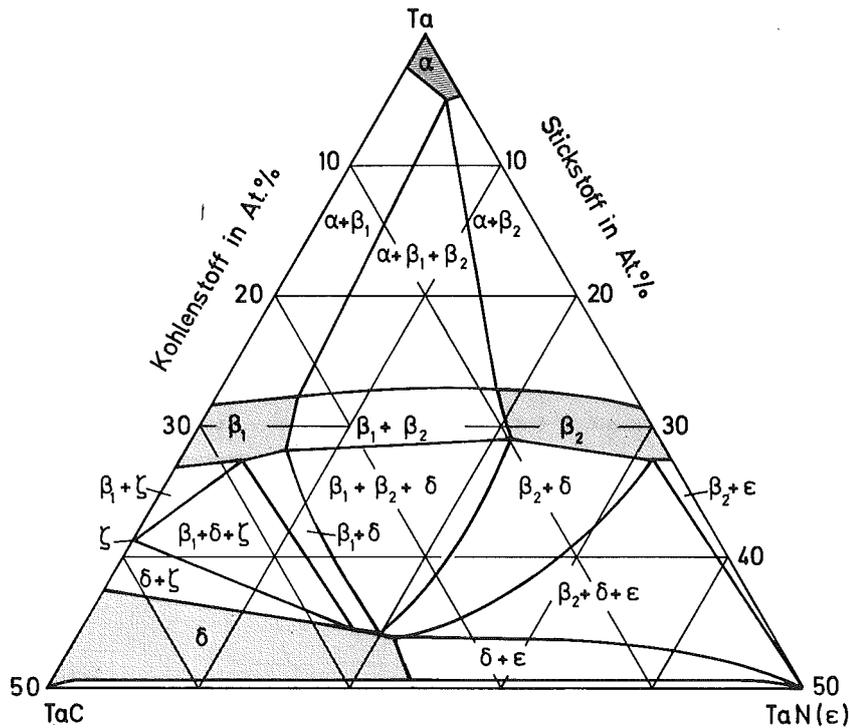


Abb.4: Zustandsdiagramm des Systems Ta-TaC-TaN für Temperaturen zwischen 1250 und 1450°C nach [27]

Hiernach existieren die folgenden sechs Phasen:

Die kubisch raumzentrierte Metallphase α (A2-Typ), die Kohlenstoff und Stickstoff bis etwa 5 At.% lösen kann; die β -Phase mit annähernd hexagonal dichtester Kugelpackung der Metallatome, die je nach dem überwiegenden Gehalt an Kohlenstoff oder Stickstoff in zwei Formen, nämlich β_1 und β_2 vorkommt, wobei beide Formen einen gewissen Ausdehnungsbereich haben und sich bei gleicher Struktur nur durch ihre Gitterkonstanten

unterscheiden; die Phase ζ und die hexagonale η -Phase (in allen anderen Arbeiten wird diese Phase als ε -TaN bezeichnet. Diese Bezeichnung soll in der vorliegenden Arbeit beibehalten werden.), die sich nicht in den ternären Bereich erstrecken, sondern durch die Formeln $TaC_{0,64}$ (s.[8,9,10]) bzw. $TaN_{1,0}$ gekennzeichnet sind; und die im Steinsalztyp kristallisierende δ -Phase, die ein von den reinen Carbiden ausgehendes breites Homogenitätsgebiet in Richtung auf TaN besitzt. Die maximale Löslichkeit des TaC für TaN beträgt etwa 50 Mol% [2]. Nach [28] ist das kubische δ -TaC vom Steinsalztyp lückenlos mischbar mit dem ebenfalls im NaCl-Typ kristallisierenden δ -TaC.

M.Komac und F.Thümmler [29] haben das quasibinäre System TaC-TaN und dabei die Grenze des kubischen Bereiches untersucht. Gemessen wurden die Gitterkonstanten, die Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowie die Temperaturabhängigkeit der Härte. Hiernach beginnt der zweiphasige Bereich bei einem Stickstoffgehalt von etwa $N / (N+C) = 0,28$.

2.4 Ordnungs- und Ausscheidungsvorgänge in Hartstoffsystemen

V.P. Lvovskaja und J.S. Umanski [30] beschreiben WC-Ausscheidungen aus einem Hartstoff von 60 Mol% WC und 40 Mol% TiC. Bei der Herstellungstemperatur von $2300^{\circ}C$ bildet sich ein homogener Mischkristall, aus dem sich jedoch durch Glühen von 26 h bei $1600^{\circ}C$ WC ausscheidet. Die Löslichkeit von WC in TiC liegt bei $1600^{\circ}C$ bei 45 Mol% WC. Es wurde nicht untersucht, ob durch die Ausscheidungen eine Härtesteigerung auftritt. Ähnliche Vorgänge werden jedoch bei Mischkristallen des hexagonalen TaN mit kubischen Carbiden und Nitriden vermutet. Untersuchungen über Ausscheidungen im System WC-ZrC wurden von M.Brun und V.S.Stubican [31] durchgeführt. Ausscheidungen wurden aufgrund der Tatsache erhalten, daß die Löslichkeit von WC in ZrC von 25 Mol% bei $1800^{\circ}C$ auf 65 Mol% bei $2550^{\circ}C$ steigt. Ausscheidungsglühungen bei $1900^{\circ}C$ an einem

Mischkristall bestehend aus 55 Mol% WC und 45 Mol% ZrC ergaben eine Steigerung der Mikrohärtigkeit um etwa zehn Prozent.

Die Wirkung geringer Bor-Zusätze zu TiC wird in mehreren Arbeiten [1,32,33,34] untersucht. Diese Bor-Zusätze führen zur Ausscheidung von TiB_2 -Nadeln mit etwa 10 Å Dicke. Dadurch, daß diese Ausscheidungen auf den $\{111\}$ -Gleitebenen des kubischen Gitters liegen, wird eine Steigerung der Härte besonders bei höheren Temperaturen erreicht.

Ebenfalls härtesteigernd wirken Bor-Zusätze auf Vanadiumcarbid $VC_{0,85}$ [35], wobei durch die Ordnungsstruktur $VC_{0,85}$ an sich schon eine gute Hochtemperaturfestigkeit erreicht wird. Diese wurde hier anhand der kritischen Schubspannung ermittelt. Weitere Ordnungsstrukturen bei Vanadiumcarbid, durch die z.T. beträchtliche Härtesteigerungen zu beobachten waren, wurden von mehreren Autoren [36,37,38,39,40] identifiziert.

Überstrukturlinien in Vanadiumcarbonitriden mit geringem Stickstoffgehalt wurden von Spear und Leitnaker [41] gefunden.

Von Venables und Meyerhoff [42] wurde eine Ordnungsstruktur $NbC_{0,84}$ gefunden, die der Überstruktur V_6C_5 isomorph ist. Ebenso zeigten Elektronenbeugungsaufnahmen von $TaC_{0,83}$ zwar keine diskreten Überstrukturreflexe, doch die Anwesenheit von diffusen Bändern läßt nach [42] auf eine - wenn auch unvollständige - Ordnung schließen.

Überstrukturen der Zusammensetzung Nb_6C_5 , $VC_{0,75}$ sowie eine solche, deren Konzentration zwischen $TiC_{0,5}$ und $TiC_{0,6}$ liegt, wurden von Billingham et al. [43] gefunden.

Überstrukturen der Monocarbid $NbC_{0,75}$ und $TaC_{0,76}$ wurden von V.G.Zubkov et al. [44] mit Hilfe der Neutronenbeugung nachgewiesen, während Bell und Lewis [45] durch Elektronenbeugungsaufnahmen eine Ordnungsstruktur mit einer Zusammensetzung nahe bei Ti_2C feststellten.

Den Einfluß von WC auf die Nahentmischung im System TaC-NbC untersuchten Umanski und Fadeeva [46]. Sie lösten 1 Mol% WC

in einem äquimolaren TaC-NbC Mischkristall. Es trat eine Nahentmischung auf, durch die u.a. auch eine Härtesteigerung von etwa 200 kp/mm^2 erreicht wurde.

In den Systemen TiC - (ZrC, HfC) und
VC - (NbC, TaC)

wurde von Kieffer et al. [47] die Mischungslücke von etwa 1200°C bis zur Temperatur des kritischen Punktes der Entmischung experimentell ermittelt und mit Hilfe der freien Exzeß-Enthalpie berechnet.

2.5 Über die Eigenschaften der Hartstoffe und deren Messungen

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Hartstoffe ist - wie der Name schon sagt - ihre Härte, und diese sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei höheren Temperaturen. Bei der Härte handelt es sich jedoch nicht um eine physikalisch definierte, sondern um eine technisch gebräuchliche Größe. Bei den meisten Prüfverfahren versteht man darunter den Widerstand, den ein Stoff dem Eindringen eines Prüfkörpers entgegensetzt. Bei der Messung der Härte wirken verschiedene physikalische Vorgänge zusammen.

Es wurden Versuche unternommen, Vergleichswerte für die Härte von Hartstoffen aus deren physikalischen Größen zu errechnen. Eine Übersicht darüber ist in [2] dargestellt. Nach A.Merz [48] ist die Härte von Mischkristallen verschiedener Hartstoffe nicht eindeutig vorherzusagen. So scheint es, daß in Mischkristallreihen, bei denen sich die Valenzelektronenkonzentration zwischen 8 und 9 bewegt, Maxima für die Härte auftreten können. Jedoch sind nach [48] diese Beobachtungen nicht einfach direkt mit der Valenzelektronenkonzentration in Beziehung zu setzen, sondern es müssen gleichzeitig auftretende Gitterkonstantenveränderungen und ähnliche Merkmale mit in Rechnung gesetzt und die Versetzungsstruktur berücksichtigt werden. Auch nach H.Holleck et al. [61] ist die formale VEK als Interpretation der Härteeigenschaften,

zumindest nicht allgemein, als hinreichend anzusehen, weil durch sie die Elektronenstruktur und somit der Bindungscharakter nicht detailliert dargestellt wird. Die gebräuchlichsten Verfahren der Härtemessung sind die Verfahren, mittels derer der zu prüfende Körper sowohl plastisch als auch elastisch deformiert wird. Genormt sind hier die Brinellhärte, Rockwellhärte, Makro- und Mikro-Vickershärte, sowie die Knoop-Mikrohärte. Wegen der großen Sprödigkeit der Hartstoffe wird i.a. die Knoop- oder Vickers-Mikrohärte mit einer Prüfkraft von 50-100 p gemessen, um ein Ausbrechen der Eindrücke zu vermeiden.

Die Mikrohärte an Tantal-Carbonitriden wurde bisher von M.Komac und F.Thümmeler [29] gemessen. Mit steigendem Stickstoffanteil nahm hier die Härte bis zur Grenze des einphasigen Bereiches zu. Da jedoch mit steigendem Stickstoffgehalt der Gesamtnichtmetallanteil fiel, konnte nicht geklärt werden, ob die Härtesteigerung auf den eingelagerten Stickstoff zurückzuführen ist, oder ob die Änderung des Nichtmetallanteiles die Ursache ist, wie es auch beim reinen Tantalcarbidgefall der Fall ist [49, 50, 51, 52]. Es wurde jedoch als wahrscheinlich angesehen, daß die Änderung des Gesamtnichtmetallanteiles die Ursache ist.

Stark unterschiedliche Härtewerte, wie sie von den einzelnen Autoren angegeben werden, können auch von einer Härteanisotropie herrühren, wie sie von Rowcliffe und Hollox [53] bei TaC- und HfC-Einkristallen festgestellt haben. Diese Anisotropie beruht auf der unterschiedlichen Orientierung der Körner, wodurch beim Härteeindruck ein unterschiedlicher Widerstand gegen plastische Deformation entgegengesetzt wird.

Härteuntersuchungen an Carbonitriden des Titans, Vanadiums, Niobs und Zirkons wurden von A.A.Adamovkij et al. [54] durchgeführt.

In allen untersuchten Systemen treten Härtemaxima auf: Bei Titancarbonitriden erreicht die Härte bei einer Zusammensetzung von $TiC_{0,64} N_{0,28}$ den Wert von $MHV_{30} = 3920 \text{ kp/mm}^2$, bei Vanadiumcarbonitriden bei einer Zusammensetzung von $VC_{0,60} N_{0,38}$ den von 3170 kp/mm^2 , bei Niobcarbonitrid bei

einer Zusammensetzung von $\text{NbC}_{0,60}\text{N}_{0,37}$ den von 2920 kp/mm^2 und schließlich liegt die maximale Härte bei Zirkoncarbiden bei einer Zusammensetzung von $\text{ZrC}_{0,61}\text{N}_{0,36}$ und nimmt dort einen Wert von 3040 kp/mm^2 an. Die Temperaturabhängigkeit der Härte von Carbiden der Übergangsmetalle, insbesondere von Tantalcarbid im gesamten Homogenitätsbereich wurde von G.M. Schwab und A.Krebs [55] untersucht. In dieser Untersuchung wird gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Härte durch einen Nieder- und einen Hochtemperaturbereich gekennzeichnet werden kann, wobei der Übergang etwa zwischen 1000 und 1500°C liegt.

Schwab und Krebs erklären die Temperaturabhängigkeit der Härte mit temperaturabhängigem Ansprechen von Gleitvorgängen infolge von Versetzungsbewegungen.

Die Existenz des Nieder- und Hochtemperaturbereiches läßt sich dann aus der Versetzungsverankerung durch Cottrell-Atmosphären interstitieller Kohlenstoff-Atome erklären. Aufgrund der hohen Bindungsenergie der Kohlenstoffatome im Spannungsfeld der Versetzungen kann eine Bewegung der Versetzungen erst stattfinden, wenn die Cottrell-Atmosphären durch thermische Aktivierung abgebaut sind. Somit ist bis zu dieser Grenztemperatur (etwa 1000°C) die Härte nahezu unabhängig von der Temperatur. Oberhalb dieser Temperatur gehorcht die Bindungsenergie der Kohlenstoffatome in den Atmosphären und damit die härtebestimmende Fließgrenze für die Versetzungsbewegungen einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung.

Untersuchungen der Warmhärte von Titan-, Zirkon-, Vanadium- und Niobcarbid wurden von D.L.Kohlstedt [56] durchgeführt. Auch er fand wie [55] ein Abknicken der Härtekurven, wobei bei $\text{TiC}_{0,98}$ und $\text{ZrC}_{0,94}$ der Knick bei etwa 800°C und bei $\text{NbC}_{0,87}$ bei etwa 1000°C auftrat. Beim Vanadiumcarbid $\text{VC}_{0,84}$ lassen sich in der logarithmischen Auftragung sogar vier Geraden mit verschiedenen Steigungen im Temperaturbereich zwischen etwa 500°C und 1400°C darstellen.

Warmhärtemessungen im System TaC-HfC wurden von B.Scholz [49] durchgeführt, wobei hier ein Härtemaximum bei etwa 50 Mol% HfC festgestellt wurde, das bis zu Temperaturen von 1600°C erhalten blieb.

Die einzigen Warmhärtemessungen an Ta-Carbonitriden stammen von M.Komac und F.Thümmeler [29] und zwar wurden hier die Zusammensetzungen 60 TaC/40 TaN und 80 TaC/20 TaN untersucht. Die Meßtemperaturen liegen zwischen 200°C und 1000°C, die Härtewerte bewegen sich auf einer Geraden zwischen etwa 1200-1300 kp/mm² bei 200°C und etwa 700 kp/mm² bei 1000°C.

3. Experimentelles

3.1 Rahmen der Untersuchungen

Um Aussagen über die Art und den Einfluß von Ausscheidungen auf die Eigenschaften von Ta-Carbonitriden zu erhalten, war es notwendig, zuerst einphasige und homogene Carbonitridproben herzustellen und diese dann unter geeigneten Bedingungen Ausscheidungsglühungen zu unterziehen. Da im System Ta-C-N der Stickstoff als eine der beiden Nichtmetallkomponenten ein Gas ist, war zu erwarten, daß der Stickstoffdruck als Parameter eine wichtige Rolle spielt.

Wie bereits in Kap. 2.3 beschrieben, löst das kfz. TaC bis zu 50 Mol% des hexagonalen ϵ -TaN, ist jedoch mit dem kfz. δ -TaN lückenlos mischbar. In der vorliegenden Arbeit läßt sich der Umfang des untersuchten Bereiches im System Ta-C-N in zwei Abschnitte gliedern:

- 1.) Untersuchungen auf dem Schnitt TaC-TaN,
- 2.) Untersuchungen im kohlenstoffreichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN, wobei hier der Ta-Gehalt zwischen 50 At.% und 67 At.% variiert wurde. Die Lage der Proben in diesem Bereich ist aus Abb.5 ersichtlich.

Außerdem wurden noch Proben hergestellt, die auf dem Schnitt Ta_2C-Ta_2N lagen, da anzunehmen war, daß zumindest ein Teil der Ausscheidungen Zusammensetzungen der Art $Ta_2(C_x, N_y)$ aufweisen würde.

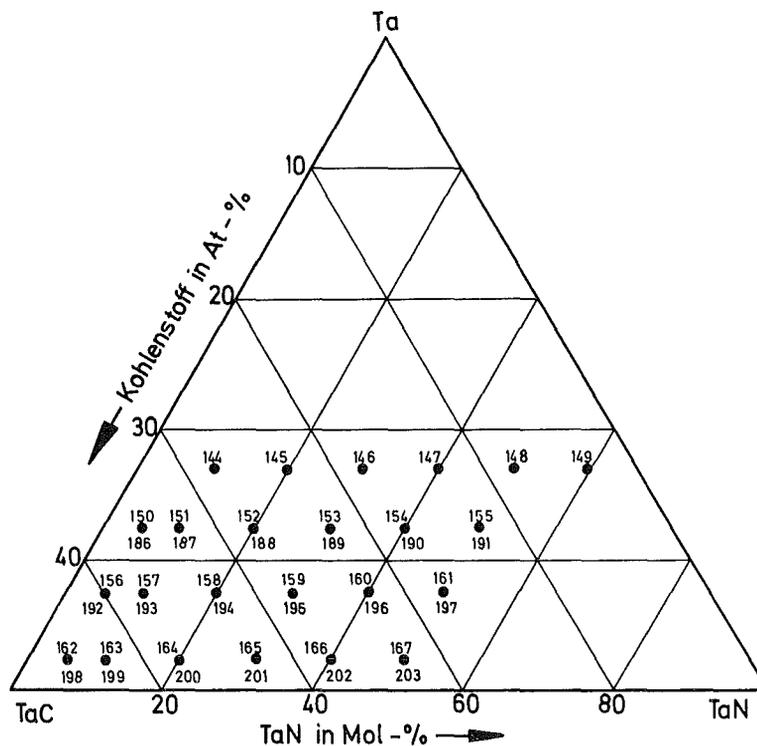


Abb.5: Lage der Proben im kohlenstoff- und metallreichen Gebiet des Dreistoffsystems Ta-C-N

3.2 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien zur Probenherstellung wurden benutzt Tantalmonocarbid-, Tantalmonitrid- und Tantalmetallpulver der Firma Starck, Goslar. Die jeweilige chemische Analyse dieser Ausgangsprodukte ist in Tab.2 angegeben.

T A B E L L E 2

Chemische Analyse der Ausgangskomponenten in Gew.%

TaC _{1-x}	TaN _{1-y}	Ta
C _{tot} = 6,25%	N = 5,87%	N = 0,01%
C _{frei} = 0,054%	O = 0,48%	O = 0,056%
N = 0,016%	C _{tot} = 0,064%	Nb = 0,05%
O = 0,12%	Nb = 0,05%	Rest Ta
Nb = 0,16%	Ti = 0,05%	
Rest Ta	Mo = 0,13%	
	Rest Ta	

Die chemische Analyse der in Tab.2 aufgeführten Ausgangs-
substanzen sowie die sämtlicher untersuchter Proben wurde
folgendermaßen durchgeführt: Der Kohlenstoffgehalt wurde
bestimmt durch Verbrennen der Probe im Sauerstoffstrom bei
ca. 1350°C und anschließende coulometrische Bestimmung
(Titrierautomat CTA 50 der Fa. Schoeps). Als Bezugsstandard
wurde WC mit bekanntem Kohlenstoffgehalt eingesetzt. Die
Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung erfolgten durch Vakuum-
heißeextraktion. Einwaagen von 10 bis 50 mg wurden mit
Palladium als Badmetall bei stickstoffreichen Proben, bzw.
in Platinfolie eingewickelt mit Nickel als Badmetall unter
Zugabe einer Ni-Ce Vorlegierung bei Proben mit Stickstoff-
gehalten, die unter etwa 1,5 Gew.% lagen, in Graphitkapseln
im Exhalographen EA 1 bei Temperaturen von 2000-2100°C
analysiert.

3.3 Herstellung der Proben

Alle Proben wurden pulvermetallurgisch hergestellt, die Herstellung erfolgte in folgenden Schritten:

Einwiegen der Ausgangssubstanzen (jeweils etwa 5 g)
Mischen der eingewogenen Pulver (etwa 10 h im Taumelmischer)
Heißpressen
Homogenisieren der Preßlinge
Durchführen der Ausscheidungsglühungen unter verschiedenen Bedingungen.

Bei der Herstellung der Proben im Schnitt TaC-TaN wurde unterschieden zwischen TaN- armen und TaN- reichen Proben. Als TaN- arme Proben lassen sich solche bezeichnen, deren TaN-Gehalt geringer ist als das Lösungsvermögen des TaC für -TaN, also Proben mit weniger als 50 Mol% TaN. Proben mit höheren TaN-Gehalten werden als TaN-reiche Proben bezeichnet.

Das Heißpressen erfolgte auf einer Laborheißpresse der Fa. Philips an Luft. Das Aufheizen der Proben geschah im direkten Stromdurchgang, die Temperatur wurde pyrometrisch nach der Bohrlochmethode gemessen. Die Druckaufbringung erfolgte beidseitig über Ober- und Unterstempel, wobei der Preßdruck durch Verschieben eines Laufgewichtes an einem Hebelarm variiert werden konnte.

Die maximal erreichbare Preßkraft betrug etwa 4 kN (400 kp). Als Matrizen wurden Graphitmatrizen aus Elektrographit FE-49 der Fa. Schunk und Ebe GmbH, Giessen mit 10 mm Durchmesser verwandt, damit lag der maximale Preßdruck bei etwa 5 kN/cm².

Heißpreßbedingungen für TaN-arme Proben:

Temperatur	: 2000-2100° C
Zeit	: ca. 7 min.
Druck	: ca. 5 kN/cm ²

Um bei den tantalnitridreichen Proben schon eine Zersetzung des Mononitrids in das Subnitrid Ta_2N während des Heißpreßvorgangs zu verhindern, mußte die Heißpreßtemperatur auf Werte unterhalb $1500^{\circ}C$ abgesenkt werden. Um trotz dieser niedrigen Heißpreßtemperatur dichte Preßlinge zu erhalten, mußte der Preßdruck bis an eine Grenze gesteigert werden, an der die Festigkeit der Graphitmatrizen eben noch gewährleistet war. Diese Drucksteigerung wurde durch Aufbringen eines Zusatzgewichtes erreicht. Hierdurch ließ sich der Preßdruck auf $ca. 6 \text{ kN/cm}^2$ steigern. Auch wurde die Preßzeit auf etwa 20 min ausgedehnt. Eine noch längere Preßzeit war nicht möglich, da durch das Abbrennen des Graphits die Wandstärke der Matrize mit der Zeit abnahm, daß auch hier wieder die Gefahr der Zerstörung der Matrize bestand.

Sehr schlecht war zwischen 1400 und $1500^{\circ}C$ die Temperatur einzustellen, da sich in diesem Temperaturbereich der Widerstand des Graphits stark ändert.

Nach dem Heißpressen wurden die Randzonen der Proben abgeschliffen, da hier eine Reaktion zwischen Probe und Matrize zu beobachten war.

Bei der anschließenden Homogenisierungsglühung wurde wiederum unterschieden zwischen TaN-armen und TaN-reichen Proben und zwei verschiedene Glühbedingungen gewählt.

Homogenisierungsbedingungen für TaN-arme Proben:

Temperatur : $2000^{\circ}C$
Zeit : 70 h
Ofenatmosphäre : 600 Torr Stickstoff.

Geglüht wurde in einem widerstandsbeheizten Vakuumofen vom Typ WL 50 der Fa. W. C. Heraeus, Hanau. Als Heizleiter wurde ein Wolfram-Netzelement verwendet.

Die Umwandlungs- und Homogenisierungsglühung der TaN-reichen Proben erfolgte entweder in einer kleinen, ursprünglich als Schmelzpunktbestimmungsapparat konstruierten [57] und zu diesem Zweck umgebauten Apparatur mit einem Wolframblech als Heizelement bei einer Temperatur von $1700^{\circ}C$ und unter einem Stickstoffdruck von 7,5 at oder später in einem

Autoklaven der Fa. Degussa mit einem Graphitrohr als Heizelement. Hier betrug die Glühtemperatur 1800°C und der Stickstoffdruck 50 at. Aus Vergleichsgründen wurden TaN-arme Proben einmal auch unter den Bedingungen für TaN-reiche Proben homogenisiert, und ein anderes Mal 60 h lang bei einer Temperatur von 1800°C im Hochvakuum.

3.4 Ausscheidungsglühungen

3.4.1 Proben im System TaC-TaN

Alle Proben im System TaC-TaN wurden 40 h lang bei Temperaturen von 1200, 1300 und 1400°C jeweils unter 1 at N_2 und im Hochvakuum ausgelagert. TaN-arme Proben wurden außerdem noch 70 h lang bei 1400°C wiederum sowohl bei 1 at N_2 als auch im Hochvakuum gegläht.

Keine Ausscheidungsglühungen wurden durchgeführt mit den TaN-armen Proben, die unter 50 at N_2 homogenisiert worden waren, da hier kein grundsätzlich anderes Verhalten als bei den unter 600 Torr homogenisierten Proben zu erwarten war, und mit jenen, die 60 h lang bei 1800°C im Hochvakuum gegläht worden waren.

3.4.2 Proben im C-reichen Gebiet des Dreistoffsystems Ta-C-N

Bei diesen kohlenstoff- und metallreichen Proben erfolgte die Herstellung ähnlich wie bei den TaN-armen Proben des Schnittes TaC-TaN.

Heißpreßbedingungen: $T = 2000 - 2100^{\circ}\text{C}$
 $t = 7 \text{ min}$
 $p = 5 \text{ kN/cm}^2$

Anschließend wurden zwei verschiedene Homogenisierungsglühungen durchgeführt: Einmal wie im TaN-armen Bereich des Schnittes TaC-TaN wurde 60 h lang bei 1800°C im Hochvakuum

geglüht, und zum anderen 70 h lang bei 1800°C unter 600 Torr N₂. Letztere Proben wurden einer anschließenden Ausscheidungs-
glühung von 50 h bei 1400°C im Hochvakuum unterzogen.

3.5 Untersuchungen der Eigenschaften

Alle Proben wurden vor und nach den Ausscheidungsglühungen untersucht.

3.5.1 Metallographische Untersuchung

Zur metallographischen Untersuchung wurden die Proben möglichst in der Mitte zerteilt, die Bruchfläche plangeschliffen und mit Diamantpaste verschiedener Korngröße bis hinunter zu 3µm und anschließend mit Tonerde poliert. Die Ätzung der Proben erfolgte mit einer Mischung aus 3 Teilen Salpetersäure, 5 Teilen Milchsäure und 2 Teilen Flußsäure.

Die Proben wurden auf Größe, Gestalt und Anteil der auftretenden Phasen untersucht und von charakteristischen Proben eine Photographie meist mit 500-facher Vergrößerung angefertigt.

Anschließend wurde die angeätzte Oberfläche zur Härtemessung wieder abpoliert, da das Ausmessen der Härteeindrücke bei geätzten Proben durch die Vielzahl kleiner unterschiedlich farbiger Phasen erschwert wurde.

3.5.2 Messung der Härte

Die Härtemessung erfolgte mit einem Kleinlasthärteprüfer Durimet der Fa. Leitz. Gemessen wurde die Vickershärte HV 0,5.

Die Belastung von 500 p wurde gewählt, weil die integrale Härte der jeweiligen Probe gemessen werden sollte und nicht die einzelner Phasen. Die gemessenen Härtewerte sind jeweils das Mittel aus fünf Einzelwerten.

3.5.3 Messung der Warmhärte

Die Messung der Warmhärte wurde mit einer Warmhärteprüfapparatur der Fa. NRC Europe, St. Julien b. Genf durchgeführt. Da hierbei die Heizelemente aus Tantal bestanden, konnte nur im Vakuum gemessen werden. Der Temperaturbereich der Messungen lag zwischen 300 und 1300°C (teilweise auch 1500°C), wobei bei den Proben im Schnitt TaC-TaN Temperaturschritte von 2500°C gewählt wurden, und bei denen im C-reichen Gebiet des Dreistoffsystems Ta-C-N solche von 500°C.

Gemessen wurde die Vickershärte HV 0,2; die Prüfspitzen bestanden aus Borcarbid. Es konnte hier nicht die gleiche Belastung gewählt werden wie bei der Messung der Härte bei Raumtemperatur. Schon bei der hier angewandten Belastung von 2 kp waren die Eindrücke bei Temperaturen unterhalb 600°C nur sehr schlecht auszumessen, da die Qualität der B₄C-Prüfspitzen schlechter war als die von Diamantspitzen. Die angegebenen Härtewerte sind auch hier wieder Mittelwerte aus fünf, teilweise auch zehn Einzelmessungen.

3.5.4 Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Proben wurden Pulveraufnahmen mit einer Ni-gefilterten CuK_α - Strahlung angefertigt. Zur Verfügung stand eine Röntgenanlage der Fa. R. Seiffert, Ahrendsburg mit einer Debye-Scherrer- und einer Guinier-Kamera. Von den meisten Proben wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt, da mit diesem Verfahren wegen seiner hohen Empfindlichkeit auch kleine Mengen auftretender Phasen identifiziert werden konnten. Anhand dieser Guinier-Aufnahmen konnten mittels jeweils zugesetzten NaCl als Eichsubstanz die Gitterkonstanten der auftretenden Phasen berechnet werden.

3.5.5 Chemische Analyse

Von allen Proben wurde der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt bestimmt, von einer repräsentativen Auswahl neben dem Gesamtkohlenstoffgehalt auch der an freiem Kohlenstoff.

3.6 Zusammenfassende Übersicht

Eine zusammenfassende Übersicht über alle Probenzusammensetzungen und die jeweiligen Herstellungsmethoden und -bedingungen sowie die angewandten Untersuchungsmethoden zeigt das Flußdiagramm in Abb.6.

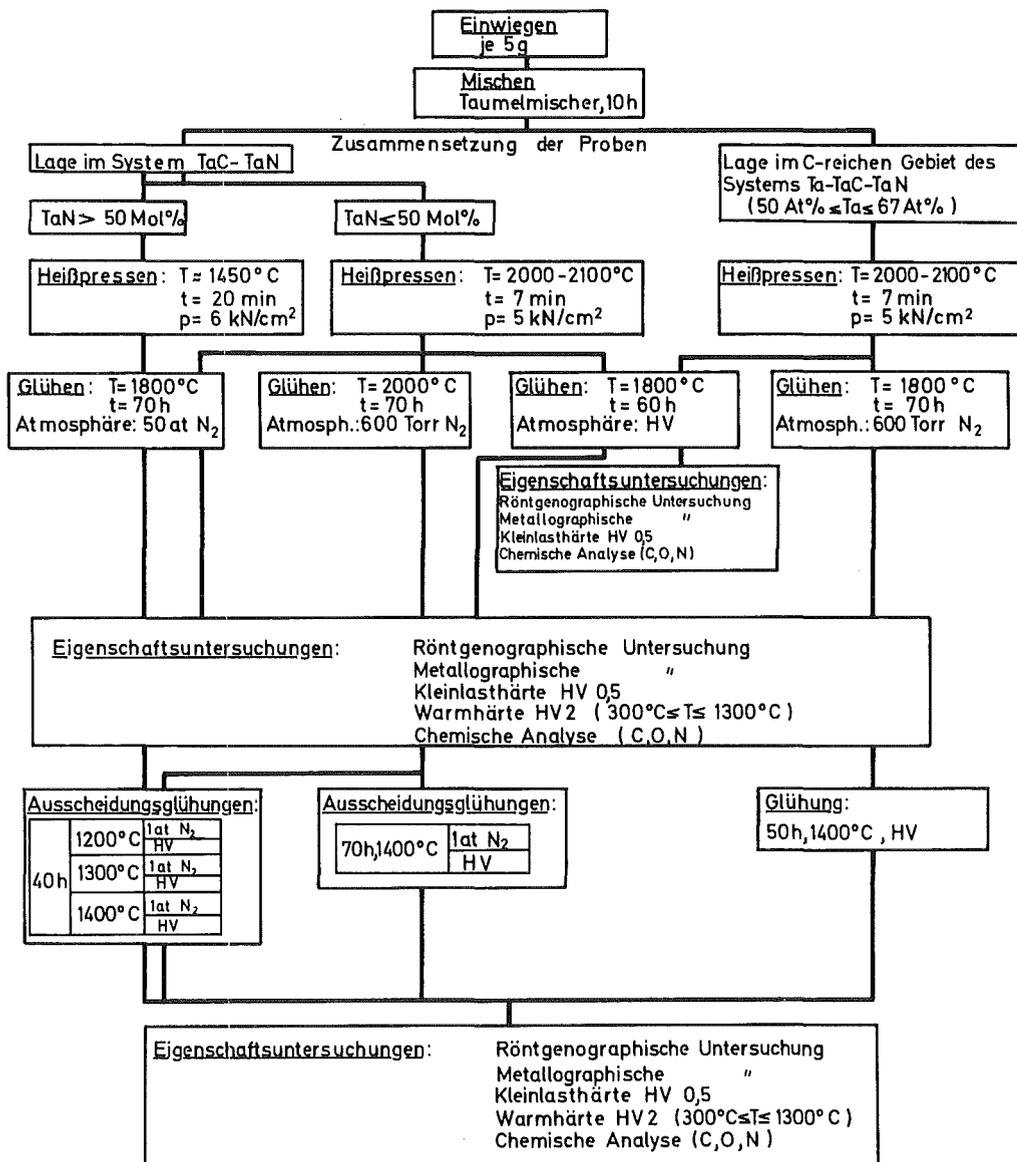


Abb.6: Herstellungsbedingungen und Untersuchungsmethoden für Ta-Carbonitride in der vorliegenden Arbeit

4. Ergebnisse

4.1. Untersuchungen zur Konstitution

4.1.1. Das System TaC - TaN

Als Vorstufe zur Untersuchung von möglichen Ausscheidungen im System Ta-TaC-TaN wurden einige Untersuchungen zur Konstitution des Systems, und hier insbesondere des Schnittes TaC-TaN durchgeführt. Durch Glühen unter Stickstoffdrücken > 5 at - teilweise auch durch Glühen in zugeschweißten Wolframkapseln - ist es gelungen, den Bereich der kubischen Phase bis zur Zusammensetzung von 80% TaN_{1-y} / 20% TaC_{1-x} auszudehnen, wobei es möglich war, das Verhältnis Nichtmetall/Metall zwischen 0,94 und 0,99 einzugrenzen.

Der Verlauf der Gitterkonstante im System TaC_{1-x} - TaN_{1-y} ist in Abb.7 dargestellt.

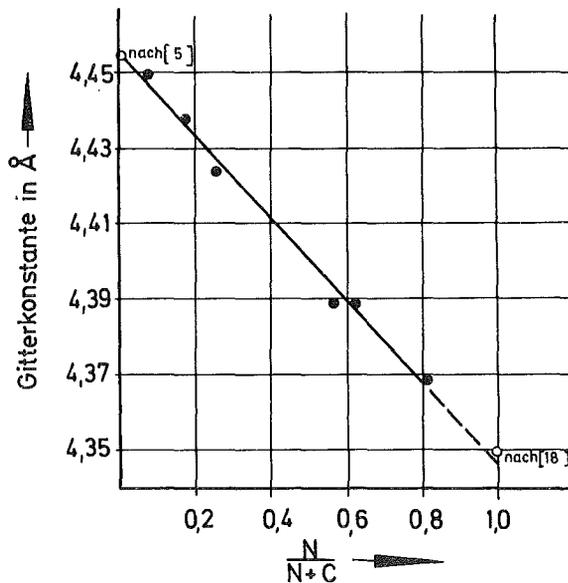


Abb. 7: Verlauf der Gitterkonstante im System TaC_{1-x} - TaN_{1-y} ($0,06 \leq x \approx y \leq 0,09$) für $p_{N_2} \geq 5$ at und $T > 1500^\circ\text{C}$

Es ergibt sich ein linearer Verlauf, dessen Endpunkte mit den Werten für das reine Carbid und Nitrid mit denen von [5] bzw. [18] gemessenen Gitterskonstanten gut übereinstimmen. Anhand weiterer Proben mit kleineren Nichtmetall/Metall-Verhältnissen und mit den Daten von [18] für die Stickstoffgehalte kubischer Mononitride konnte der Existenzbereich der kubischen $\text{Ta}(\text{C},\text{N})_{1-x}$ - Phase bei den Bedingungen $T = 1800^{\circ}\text{C} - 2000^{\circ}\text{C}$ und $p_{\text{N}_2} > 5 \text{ at}$ abgeschätzt werden und ist aus Abb.8 ersichtlich.

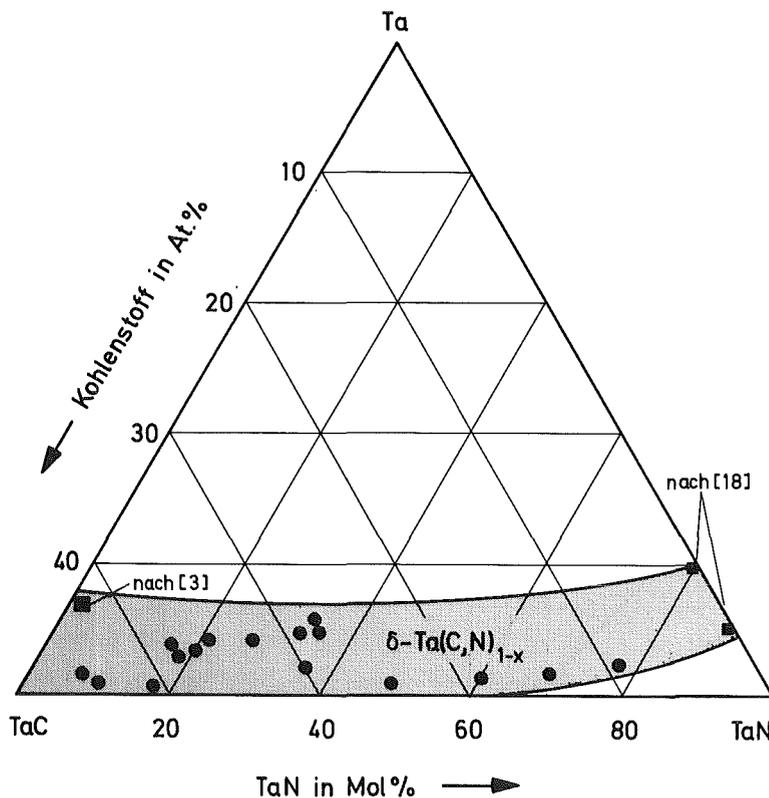


Abb. 8: Existenzbereich der kubischen δ -Phase bei $T > 1500^{\circ}\text{C}$ und $p_{\text{N}_2} \geq 5 \text{ at}$.

Bei der Herstellung der Carbonitride war anhand der chemischen Analyse nach der Homogenisierungsglühung zu beobachten, daß mit steigendem Stickstoffanteil der Proben der Gesamtnichtmetallgehalt abnimmt, und dies in Abhängigkeit von den

Bedingungen, unter welchen die Proben homogenisiert wurden. In Abb.9 ist diese Abnahme des Nichtmetallgehaltes mit steigendem Stickstoffanteil dargestellt und als Vergleich zur vorliegenden Arbeit die Werte von [29].

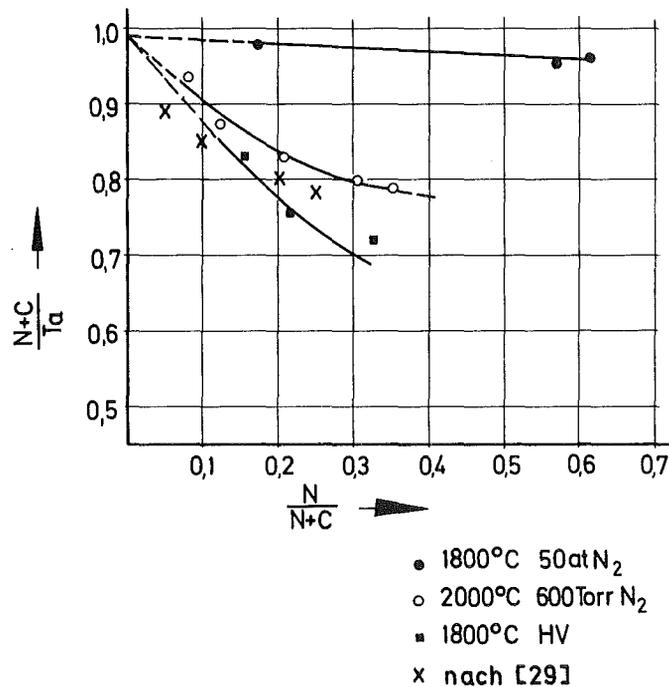


Abb. 9: Änderung des Nichtmetallgehaltes der Ta-Carbonitride im System TaC-TaN in Abhängigkeit vom $N/(N+C)$ -Verhältnis bei verschiedenen Herstellungsbedingungen

Auch läßt sich mit steigendem Stickstoffanteil eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes beobachten, der jedoch auch bei den stickstoffreichsten Proben i.a. nicht über 1 At.% anstieg, sodaß im Verlaufe der Auswertung und Deutung aller gemessenen Daten eine spezielle Betrachtung des Sauerstoffes nicht durchgeführt, sondern dieser jeweils zum Stickstoffgehalt aufgerechnet wurde. Abb. 10 zeigt das Ansteigen des Sauerstoffanteiles mit zunehmendem Stickstoffgehalt.

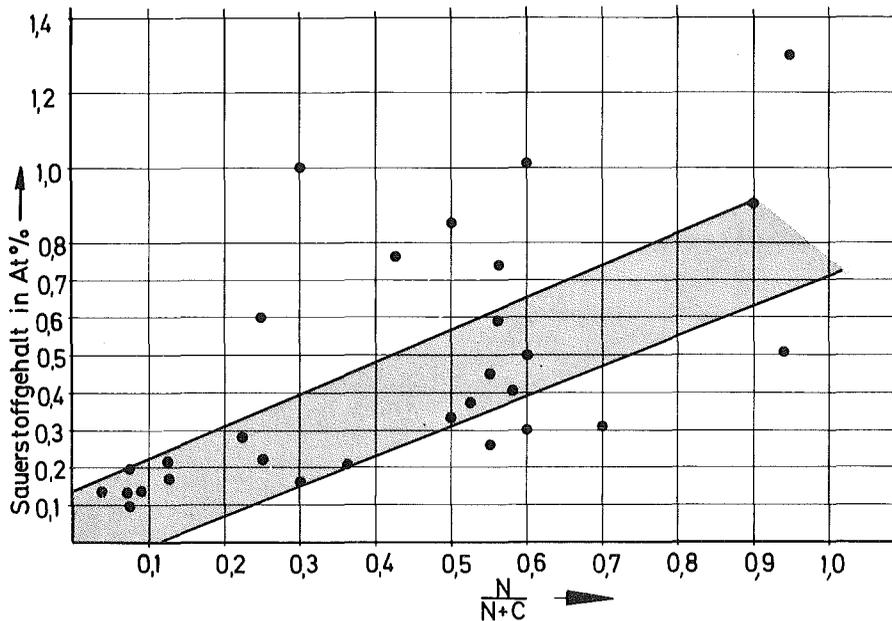


Abb. 10: Zunahme des Sauerstoffgehaltes untersuchter Ta-Carbonitridproben in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt

4.1.2. Das System Ta - TaC - TaN

Im Temperaturbereich von 1800-2000°C und Stickstoffdrücken ≤ 1 at wurden anhand röntgenographischer, metallographischer und chemisch-analytischer Untersuchungen im System Ta-TaC-TaN folgende Phasen gefunden: der Ta-reiche α -Mischkristall, bei etwa 30 At.% Nichtmetall die Subcarbidge-Subnitridphase β , das kfz. δ -Monocarbidge mit seinem Homogenitätsbereich und die ζ -Phase. Die Unterschiede zu dem von Brauer und Lesser [26] für den Temperaturbereich von 1100-1450°C aufgestellten Phasendiagramm bestehen darin, daß einmal das ϵ -TaN bei diesen Bedingungen nicht mehr existiert und zum anderen, daß sich die Mischungslücke zwischen kohlenstoffreicher β_1 -Phase und stickstoffreicher β_2 -Phase geschlossen hat. Der Verlauf der Gitterkonstanten im quasibinären System Ta₂C-Ta₂N ist in Abb.11 dargestellt.

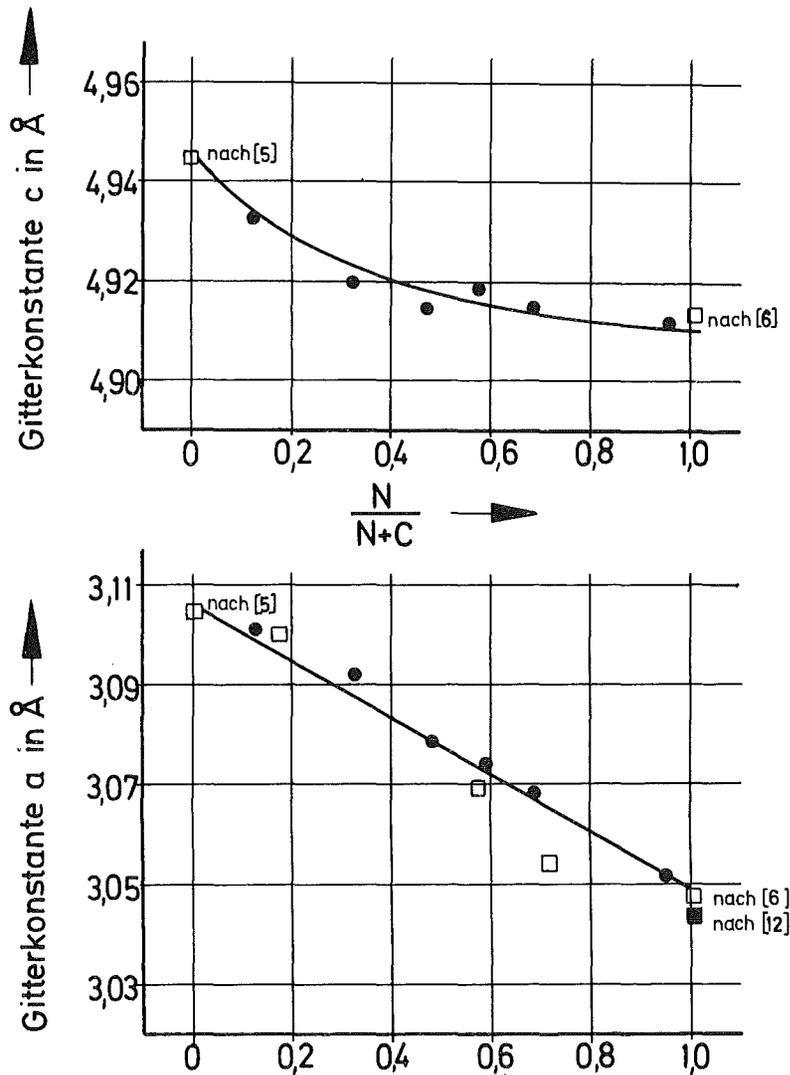


Abb. 11: Verlauf der Gitterkonstanten im System Ta_2C-Ta_2N bei $T \approx 2000^\circ C$

Man sieht, daß die Gitterkonstante a mit zunehmendem Stickstoffgehalt linear abnimmt, während beim Parameter c eine degressive Abnahme zu beobachten ist.

Die ζ -Phase, die hier anhand der von Zaplatinsky [8] angegebenen 2θ -Werte identifiziert wurde, konnte immer nur als dritte Phase neben der β - und δ -Phase entdeckt werden. Auch wurde sie nur an im Hochvakuum geblühten Proben gefunden. An Proben gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung, die aber unter Stickstoff von 600 Torr bis 1 at geblüht

worden waren, konnte in diesem Temperaturbereich die ζ -Phase nicht festgestellt werden, sie bestanden nur aus $\beta + \delta$. Somit scheint sich die Annahme von [8,52] zu bestätigen, daß die ζ -Phase keine Gleichgewichtsphase ist, sondern z.B. durch thermische Spannungen oder mechanische Einwirkungen auf die betreffende Probe entstehen kann. Anhand der hier gewonnenen Daten läßt sich das Aussehen des Phasendiagrammes Ta-TaC-TaN im Temperaturbereich von ca. 1800-2000°C und Stickstoffdrücken ≤ 1 at in etwa abschätzen, wie Abb. 12 zeigt.

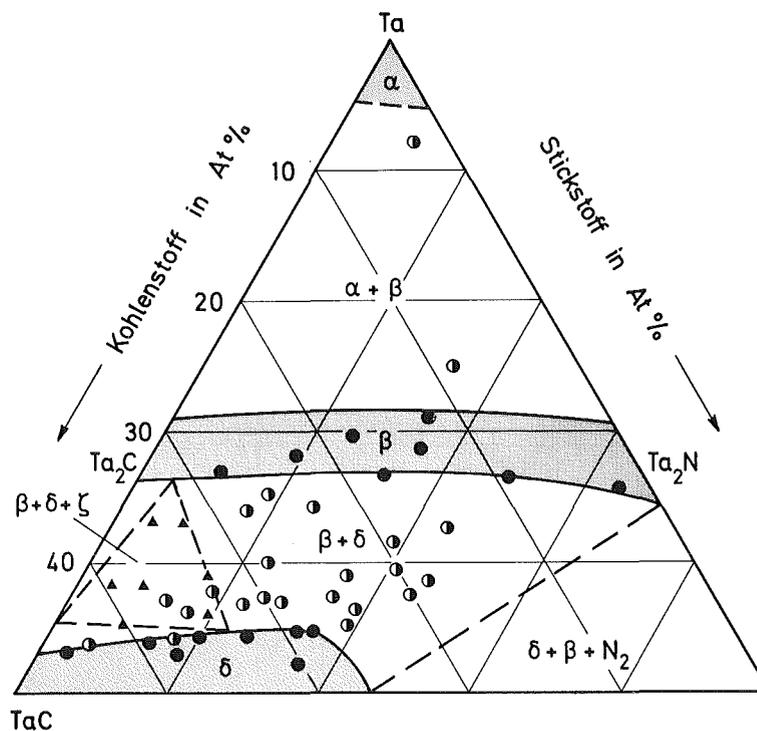


Abb. 12: Mögliches Zustandsdiagramm des Systems Ta-TaC-TaN bei 1800-2000°C und $p_{N_2} \leq 1$ at

Auch im kohlenstoffreichen Gebiet des Dreistoffsystems war eine starke Änderung der Probenzusammensetzung gegenüber den Zusammensetzungen bei der Einwaage zu beobachten.

So war bei einer Glühbehandlung von 60 h bei 1800°C im HV bei allen Proben, die laut Einwaage mehr als 10 At.% N enthielten, eine Stickstoffabnahme zu beobachten, die bei Proben mit Tantalgehalten von mehr als 63 At.% mit steigendem Stickstoffgehalt stark anstieg, sodaß manche Proben aus diesem Bereich nach der Glühung weit im Zweiphasengebiet $\alpha+\beta$ lagen. Bei Proben, die laut Einwaage weniger als 60 At.% Ta enthielten, wurde eine fast konstante Stickstoffabnahme von etwa 3 At.% festgestellt. Diese Änderungen der Probenzusammensetzung sind in Abb.13 dargestellt.

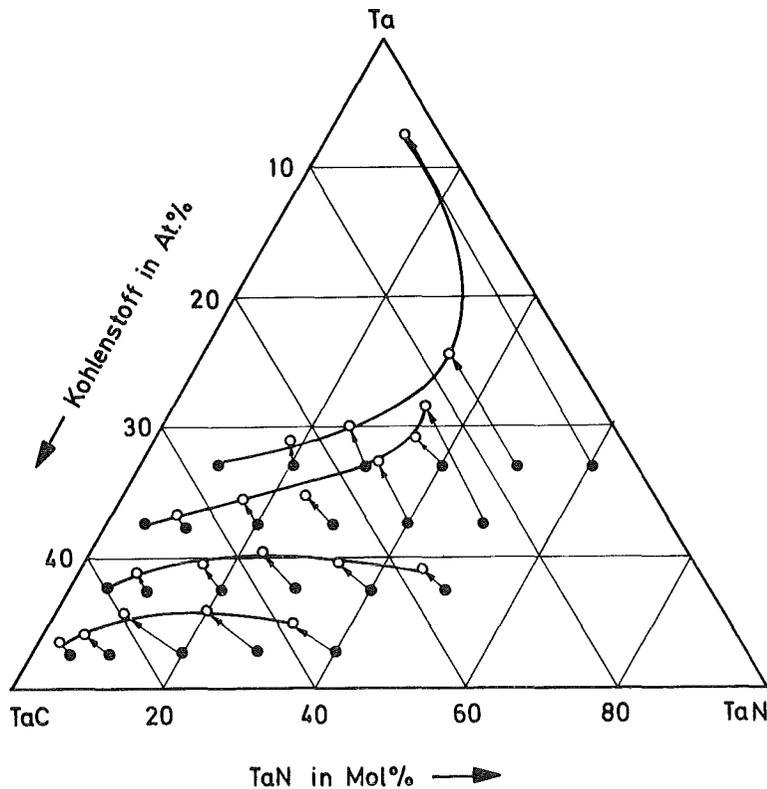


Abb.13: Änderung der Probenzusammensetzung nach einer Glühung von 60 h bei 1800°C im Hochvakuum

Bei einer Glühbehandlung von 80 h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff sieht die Änderung der Proben nicht so einheitlich aus wie bei der Glühung im Hochvakuum. So nehmen hier die Proben mit ursprünglich weniger als etwa 15 At.% N Stickstoff auf, während stickstoffreiche Proben Stickstoff

abgeben. Eine Darstellung der Probenänderung bei dieser Glühbehandlung ist in Abb.14 gegeben.

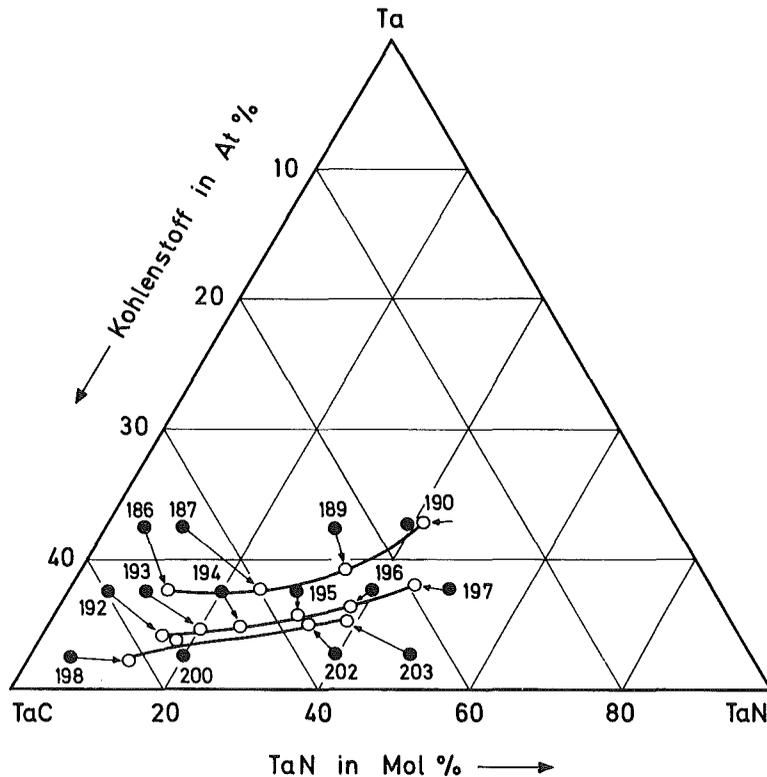


Abb.14: Änderung der Probenzusammensetzung nach einer Glühung von 70 h bei 1800°C unter 600 Torr N₂

4.2. Wärmebehandlungen im System TaC_{1-x} - TaN_{1-y}

4.2.1. Homogenisierungsglühung

Proben mit einer Zusammensetzung laut Einwaage bis zu 50 Mol% TaN wurden 70 h lang unter 600 Torr Stickstoff bei 2000°C, und solche mit höheren Nitridgehalten 70 h lang unter 50 at Stickstoff bei 1800°C homogenisiert. Die Glühung unter 50 at N₂ konnte nicht bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, da 1800°C bei der verwendeten Anlage die maximal erreichbare Temperatur zu sein schien.

1.) Homogenisierung bei 2000°C unter 600 Torr N₂

Abb.15a) bis 15f) zeigt einige unter diesen Bedingungen geglühte Proben. Die Bilder a) bis e) zeigen bei steigendem N/(N+C) Gehalt einphasige Proben, wobei in Bild d) eine Häufung sogenannter "Ätzgrübchen" auftritt. Diese Ätzgrübchen sollen nach Willams [32] ein Anzeichen für den Beginn eines Ausscheidungsvorganges sein. Dies scheint sich hier zu bestätigen, denn die Probe, die in Bild e) gezeigt ist, weist auf dem Röntgenfilm bereits Linien der Subcarbid-Subnitrid-Phase auf. Jedoch konnte auf einer Probe mit einem noch höheren Stickstoffgehalt (Abb.15f) weder metallographisch noch röntgenographisch eine zweite Phase festgestellt werden.

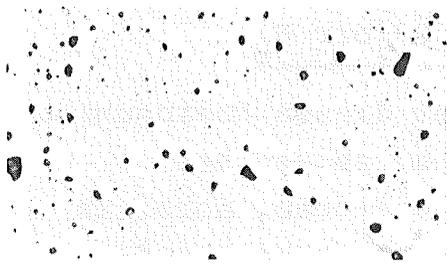
2.) Homogenisierung bei 1800°C unter 50 at Stickstoff

Unter diesen Bedingungen konnten einphasige homogene Proben bis zu Zusammensetzungen (laut Einwaage) von 70% TaN/30% TaC erreicht werden. Abb.16a) bis 16d) zeigt Proben mit steigendem Nitridanteil, die unter diesen Bedingungen homogenisiert wurden.

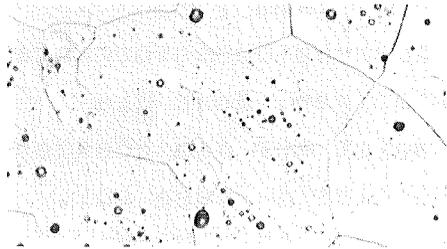
Die Bilder a) bis c) zeigen röntgenographisch einphasige Gefüge, während Bild d) ein Gefüge mit einem Stickstoffanteil von $N/(N+C) = 0,82$ zeigt, das unter den hier gewählten Bedingungen nicht mehr in den kubischen Ta(C,N)-Mischkristall überführt werden konnte. Die hellgraue Phase ist hier der Ta(C,N)-Mischkristall, während die dunkelgrauen dicken Platten noch hexagonales δ -TaN darstellen.

3.) Homogenisierungsglühung bei 1800°C, 60 h im Hochvakuum

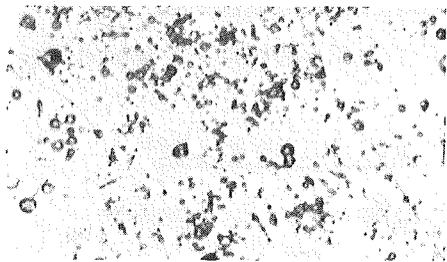
Gefügebilder von Proben, die unter diesen Bedingungen geglüht wurden, zeigt Abb.17a) bis 17d). So zeigt Bild a) eine einphasige Probe mit $N/(N+C) = 0,156$, bei der Probe mit $N/(N+C) = 0,211$, die Bild b) zeigt, sieht man schon deutlich die β -Ausscheidungen, ebenfalls bei der Probe mit einem N/(N+C)-Verhältnis



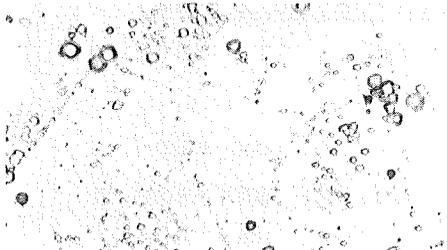
- a) $N/(N+C) = 0,077$
 $(N+C)/Ta = 0,935$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2690 kp/mm²



- b) $N/(N+C) = 0,177$
 $(N+C)/Ta = 0,875$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2480 kp/mm²



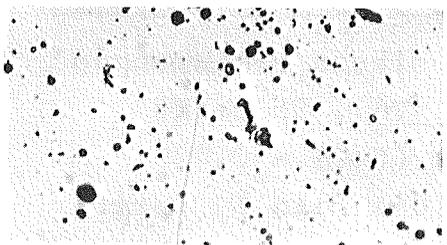
- c) $N/(N+C) = 0,2$
 $(N+C)/Ta = 0,885$
Phasen: δ
HV 0,5 = 3000 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,204$
 $(N+C)/Ta = 0,834$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2912 kp/mm²

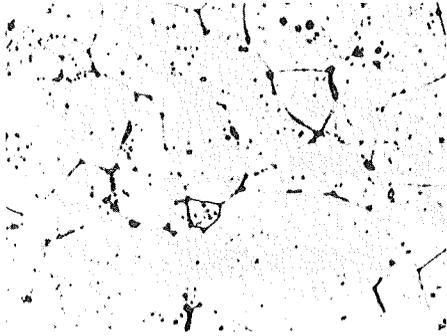


- e) $N/(N+C) = 0,305$
 $(N+C)/Ta = 0,8$
Phasen: δ
HV 0,5 = 3035 kp/mm²

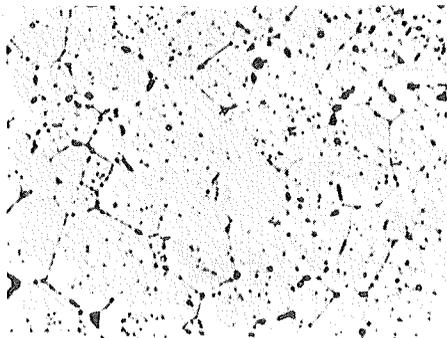


- f) $N/(N+C) = 0,35$
 $(N+C)/Ta = 0,791$
Phasen: δ
HV 0,5 = 3056 kp/mm²

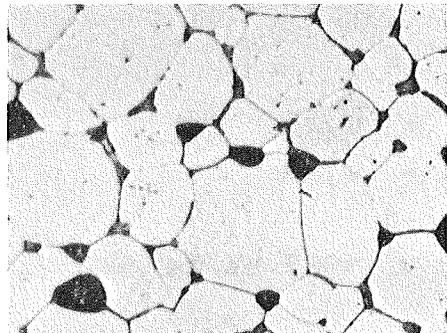
Abb. 15: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 2000°C unter 600 Torr N₂. (alle 500 : 1)



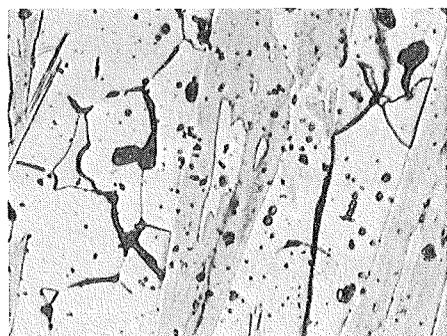
a) $N/(N+C) = 0,17$
 $(N+C)/Ta = 0,982$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2127 kp/mm²



b) $N/(N+C) = 0,565$
 $(N+C)/Ta = 0,957$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2651 kp/mm²

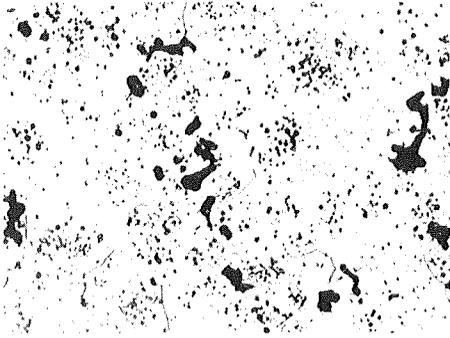


c) $N/(N+C) = 0,61$
 $(N+C)/Ta = 0,936$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2921 kp/mm²

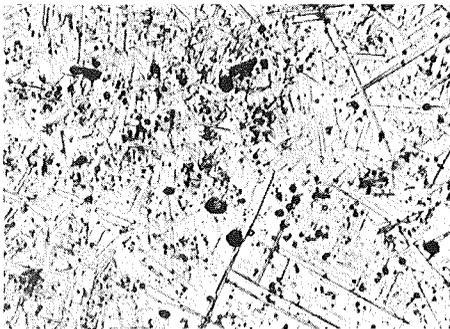


d) $N/(N+C) = 0,83$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: δ (hell) + ϵ
HV 0,5 = 2425 kp/mm²

Abb. 16: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 50 at Stickstoff. (alle 500:1)



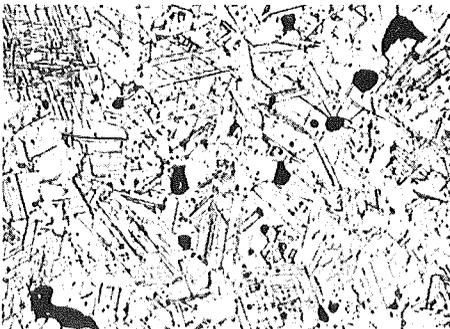
- a) $N/(N+C) = 0,156$
 $(N+C)/Ta = 0,892$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2738 kp/mm²



- b) $N/(N+C) = 0,211$
 $(N+C)/Ta = 0,755$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 1648 kp/mm²



- c) $N/(N+C) = 0,255$
 $(N+C)/Ta = 0,602$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 1967 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,323$
 $(N+C)/Ta = 0,747$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2132 kp/mm²

Abb. 17: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Homogenisierungsglühung von 60h bei 1800°C im Hochvakuum. (alle 500:1)

von 0,255, deren Gefüge in Bild c) dargestellt ist. Bild d) schließlich zeigt das Gefüge einer Probe mit $N/(N+C) = 0,323$, wo die Nadeln der β -Phase regelmäßig über die ganze Probe verteilt sind.

4.2.2 Ausscheidungsglühungen bei tieferen Temperaturen

Nachdem die Proben nach den in den obigen Kapiteln beschriebenen Methoden hergestellt worden waren, wurden sie unter den aus Abb.6 ersichtlichen Bedingungen geglüht.

Bei den Proben im System $TaC_{1-x} - TaN_{1-y}$ wurden folgende Glühbedingungen gewählt:

1400°C	HV	40 h
		70 h
	1 at N ₂	40 h
		70 h
1300°C	HV	40 h
	1 at N ₂	40 h
1200°C	HV	40 h
	1 at N ₂	40 h

Bei den Glühbedingungen 70 h ; 1400°C ; HV
40 h ; 1400°C ; HV
und 40 h ; 1300°C ; HV

trat wiederum eine merkbare Abnahme des $(N+C)/Ta$ -Verhältnisses auf. Diese Abnahme in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt $N/(N+C)$ ist in Abb.18 dargestellt. Bei allen übrigen Glühbedingungen trat keine merkliche Abnahme des $(N+C)/Ta$ -Verhältnisses auf.

Als ausgeschiedene Phasen traten hier je nach Ausgangskonzentration und Glühbedingungen das hexagonale $\epsilon-TaN_{1-y}$, die Subcarbid-Subnitrid-Phase β und die ζ -Phase auf. Generell läßt sich sagen, daß bei Glühungen im Hochvakuum als 2.Phase meist die Subcarbid-Subnitrid-Phase auftrat, manchmal zu-

sammen mit der ζ -Phase, während bei Glühungen unter 1 at Stickstoff in den meisten Fällen das ϵ -TaN festzustellen war.

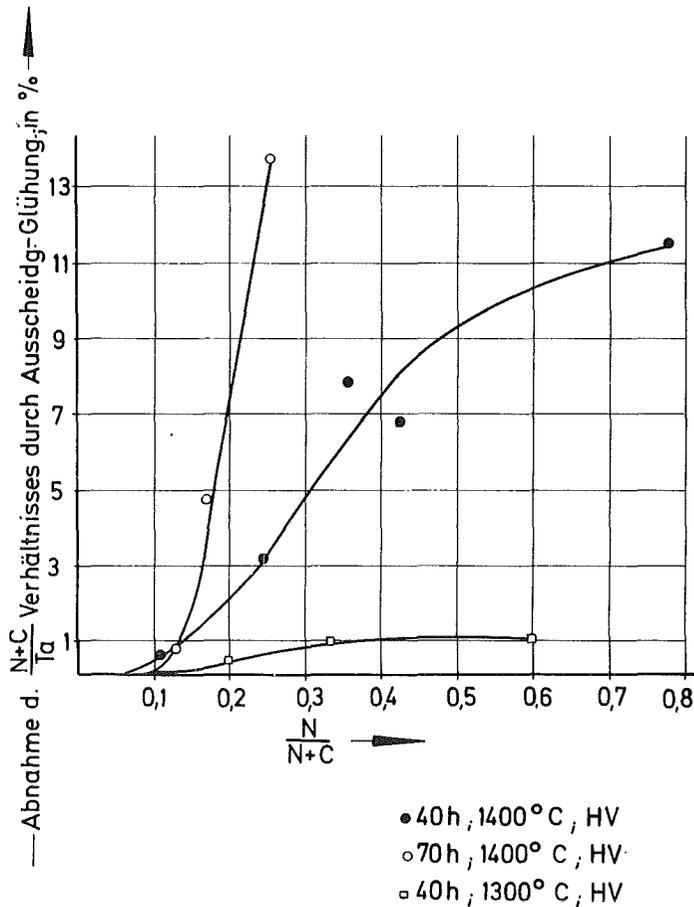
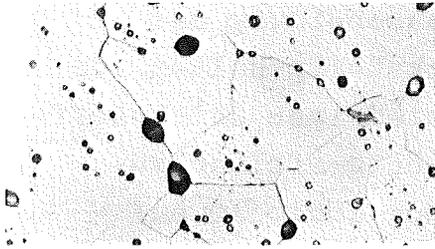


Abb.18: Abnahme des Nichtmetallgehaltes in Abhängigkeit vom $N/(N+C)$ -Verhältnis nach verschiedenen Ausscheidungsglühungen

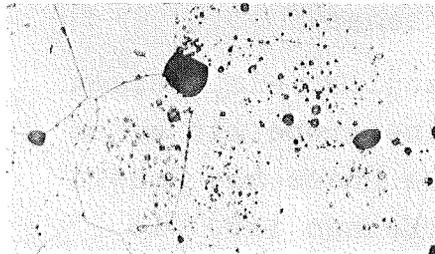
Die durch die jeweiligen Glühbehandlungen erzielten Gefüge sehen im einzelnen folgendermaßen aus:

1400°C; HV; 70h

In Abb.19a) bis 19f) sind Gefügebilder von Proben aus dem System $TaC_{1-x} - TaN_{1-y}$ wiedergegeben, die nach einer Homogenisierungsglühung von 70 h bei 2000°C unter 600 Torr N_2 anschließend 70 h lang bei 1400°C gegläht wurden.



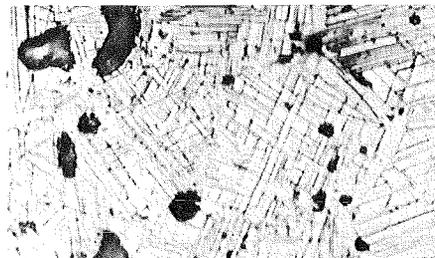
- a) $N/(N+C) = 0,07$
 $(N+C)/Ta = 0,92$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2208 kp/mm²



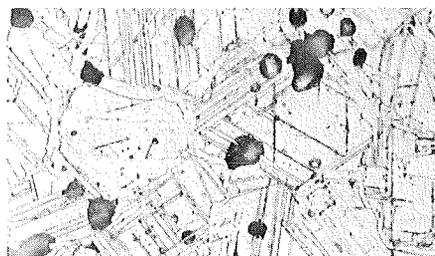
- b) $N/(N+C) = 0,13$
 $(N+C)/Ta = 0,88$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2345 kp/mm²



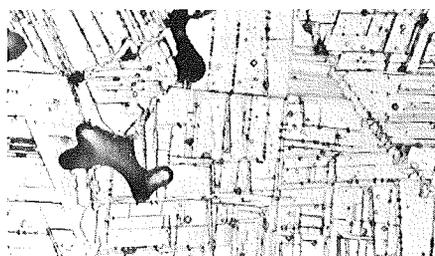
- c) $N/(N+C) = 0,16$
 $(N+C)/Ta = 0,82$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2683 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,25$
 $(N+C)/Ta = 0,62$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2160 kp/mm²



- e) $N/(N+C) = 0,24$
 $(N+C)/Ta = 0,66$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2085 kp/mm²



- f) $N/(N+C) = 0,28$
 $(N+C)/Ta = 0,69$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 1957 kp/mm²

Abb. 19: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 70h bei 1400°C im HV. (alle 500:1)

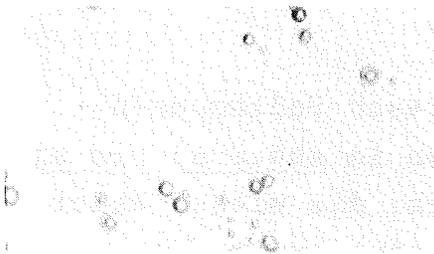
Bei dieser Glühbehandlung scheint die Ausscheidung der Subcarbid-Subnitrid-Phase schon bei Stickstoffgehalten von $N/(N+C) = 0,07$ zu beginnen. Bei diesen niedrigen Stickstoffgehalten ist die zweite Phase zwar auf Röntgenfilmen zu erkennen, anhand der Gefügebilder kann nur indirekt auf deren Anwesenheit geschlossen werden, und zwar wiederum durch das vermehrte Auftreten von Ätzgrübchen.

Abb.19a) und b) zeigt diese lichtmikroskopisch einphasigen Proben, während schon in Abb. c), die eine Probe mit einem $N/(N+C)$ -Gehalt von 0,16 zeigt, die zweite Phase als Nadeln in einzelnen Körnern ganz deutlich zu erkennen ist. Die Menge der zweiten Phase nimmt, wie man aus Abb.19d), e) und f) erkennen kann, mit steigendem Stickstoffanteil $N/(N+C)$ zu.

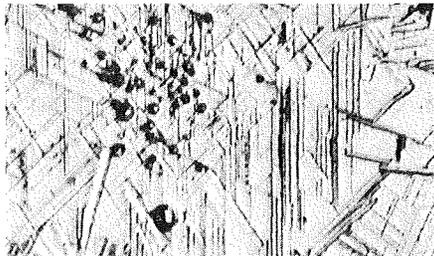
1400°C; HV; 40h

Gefügebilder von Proben, die einer Ausscheidungsglühung unter diesen Bedingungen unterzogen wurden, zeigt Abb.20a) bis f). So zeigt z.B. Bild a) ein einphasiges Gefüge mit $N/(N+C) = 0,244$, in dem jedoch keine Korngrenzen zu sehen sind. Wenn die Probe jedoch so angeätzt wurde, daß die Korngrenzen nur ein wenig sichtbar wurden, war die Probe mit Ätzgrübchen übersät.

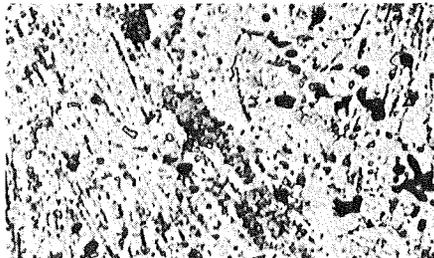
In Bild b) ist ein Gefüge mit einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,354 zu sehen, das schon die nadelförmige Auscheidungsstruktur der β -Phase aufweist. Mit steigendem Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis wächst nun der Anteil der zweiten Phase und verändert das gesamte Gefüge. In Bild c) ist ein Gefüge mit einem $N/(N+C)$ -Gehalt von 0,43 abgebildet, wo das Wachstum der 2.Phase schon fortgeschritten ist. Bild d) zeigt ein Gefüge mit $N/(N+C) = 0,6$ wo beide Phasen etwa zu gleichen Anteilen vertreten sind, und Bild e) zeigt ein solches mit $N/(N+C) = 0,72$, wo noch als dritte Phase das ϵ -TaN auftritt, und alle drei Phasen äußerst fein verteilt vorliegen. Das ϵ -TaN ist als mittelgraue Phase zwischen der hellen δ - und der dunkelgrauen β -Phase zu erkennen.



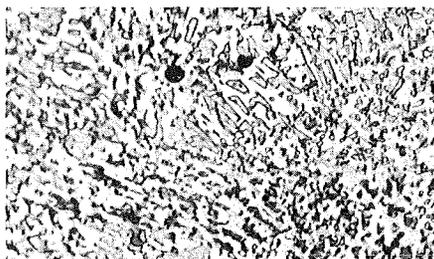
- a) $N/(N+C) = 0,244$
 $(N+C)/Ta = 0,795$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2930 kp/mm²



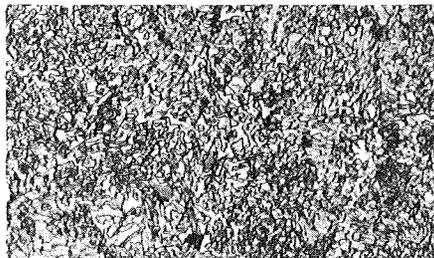
- b) $N/(N+C) = 0,354$
 $(N+C)/Ta = 0,728$
Phasen: $\delta + \beta$ -Nadeln
HV 0,5 = 2647 kp/mm²



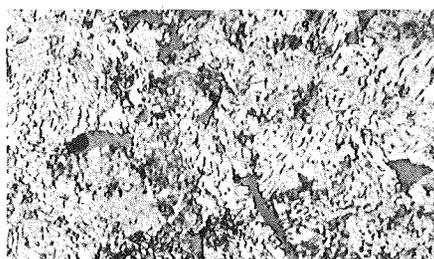
- c) $N/(N+C) = 0,426$
 $(N+C)/Ta = 0,78$
Phasen: $\beta + \delta$
HV 0,5 = 2415 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,601$
 $(N+C)/Ta = 0,633$
Phasen: $\beta + \delta$
HV 0,5 = 2678 kp/mm²



- e) $N/(N+C) = 0,72$
 $(N+C)/Ta = 0,9$
Phasen: $\beta + \delta + \epsilon$
HV 0,5 = 2785 kp/mm²



- f) $N/(N+C) = 0,82$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: $\beta + \delta + \epsilon$
HV 0,5 = 2879 kp/mm²

Abb. 20: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1400°C im HV. (alle 500:1)

1300°C; HV; 40h

Von Tantalcarbonitridproben, die bei diesen Bedingungen gegläht wurden, sind die Gefügeaufnahmen in Abb.21a) bis e) dargestellt. Abb.a) und b) zeigen Proben, die wieder weder im Gefügebild noch auf dem Röntgenfilm eine zweite Phase erkennen lassen, während in Abb.c) die Nadeln der Subcarbid-Subnitridphase sehr deutlich ausgeprägt sind.

Abb.21d) und e) zeigen ein mehrphasiges Gefüge, bei dem man nicht mehr zwischen Matrix und Ausscheidungen unterscheiden kann.

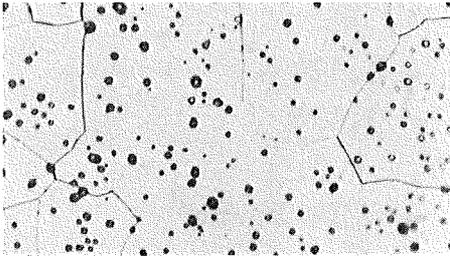
Bei der letzten Probe (Abb.21e) treten neben dem Ta(C,N)-Mischkristall und der Subcarbid-Subnitridphase sowohl das hexagonale ϵ -TaN, wie auch die ζ -Phase auf. Auf dem Gefügebild ist das ϵ -TaN als dunkelgraue plattenförmige Phase zu erkennen, während die ζ -Phase, die nadelförmig auftritt, von den Ta₂(C,N)-Nadeln nicht zu unterscheiden ist.

1200°C; HV; 40h

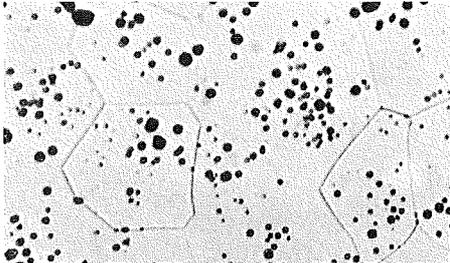
Bei einer Glühbehandlung von 40 h bei 1200°C im Hochvakuum zeigen die Proben bis zu einem Stickstoffgehalt von $N/(N+C) = 0,124$ noch ein einphasiges Gefüge, wie Abb.22a) zeigt. Abb. b) und c) zeigen ein Gefüge mit einem Stickstoffgehalt von $N/(N+C) = 0,2$. Hier sieht man auf dem Bild b) das mikroskopisch einphasige Gefüge wieder mit vielen Ätzgrübchen und auf dem anderen Bild, das einen anderen Abschnitt der gleichen Probe zeigt, die Entstehung des nadelförmigen Ausscheidungsgefüges. Hierbei handelt es sich wiederum um die Subcarbid-Subnitridphase. Die Proben in Abb.22d) und e) weisen ein dreiphasiges Gefüge auf, wo neben der kubischen Ta(C,N)- und der Subcarbid-Subnitridphase auch noch das ϵ -TaN auftritt. Dieses ϵ -TaN ist als mittelgraue Phase neben der hellen Ta(C,N)- und der dunklen β -Phase zu erkennen.

Ausscheidungsglühungen unter 1 at Stickstoff

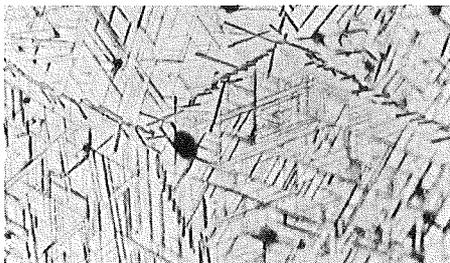
Bei den gleichen Temperaturen und Zeiten wie im Hochvakuum wurden die Proben auch unter 1 at Stickstoff gegläht. Die Ergebnisse der Ausscheidungsglühungen unter Stickstoff sehen im einzelnen folgendermaßen aus:



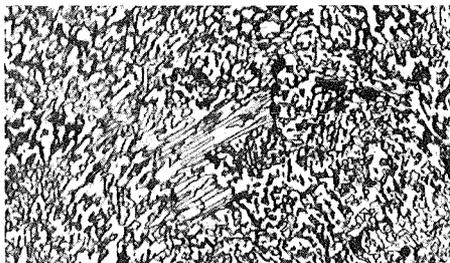
- a) $N/(N+C) = 0,05$
 $(N+C)/Ta = 0,926$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2088 kp/mm²



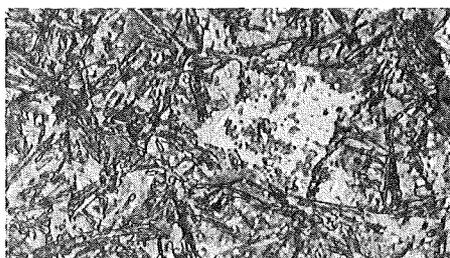
- b) $N/(N+C) = 0,19$
 $(N+C)/Ta = 0,881$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2598 kp/mm²



- c) $N/(N+C) = 0,33$
 $(N+C)/Ta = 0,783$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2424 kp/mm²

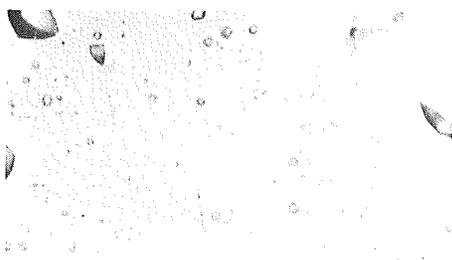


- d) $N/(N+C) = 0,606$
 $(N+C)/Ta = 0,875$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 3020 kp/mm²

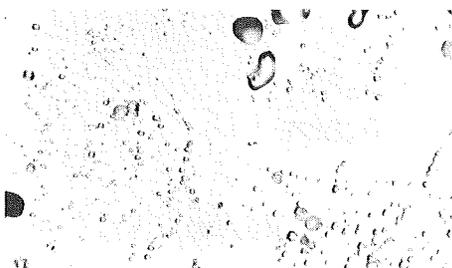


- e) $N/(N+C) = 0,77$
 $(N+C)/Ta = 0,914$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon+\zeta$
HV 0,5 = 2321 kp/mm²

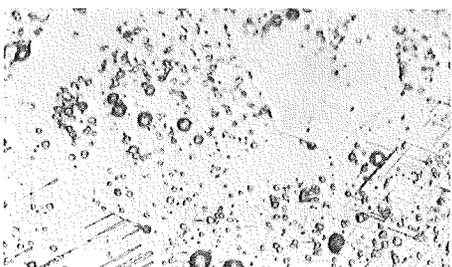
Abb. 21: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzungen nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1300^oC im Hochvakuum. (alle 500:1)



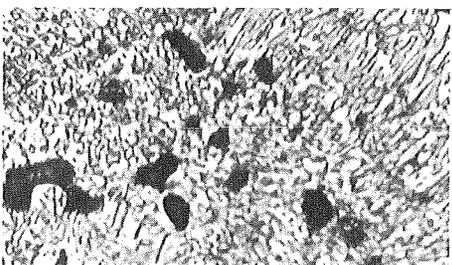
- a) $N/(N+C) = 0,124$
 $(N+C)/Ta = 0,878$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2734 kp/mm²



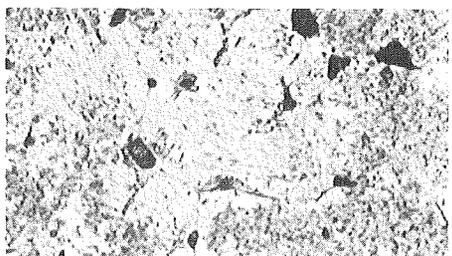
- b) $N/(N+C) = 0,2$
 $(N+C)/Ta = 0,823$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2888 kp/mm²



- c) die gleiche Probe wie b),
nur in der Randzone Ausscheidungen von β .
HV 0,5 = 2541 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,56$
 $(N+C)/Ta = 0,911$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2082 kp/mm²



- e) $N/(N+C) = 0,81$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2787 kp/mm²

Abb. 22: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1200°C im Hochvakuum. (alle 500:1)

1400°C; 1 at N₂; 70h

In Abb. 23a) bis 23e) sind Gefügebilder verschiedener Tantal-Carbonitride gezeigt, die dieser Glühbehandlung unterzogen wurden. Die Bilder a) und b) zeigen noch das Mischkristallgefüge, in Bild c) scheinen an Poren und Korngrenzen Inhomogenitäten zu entstehen. Bild d) zeigt deutlich den Beginn der Ausscheidung einer zweiten Phase, und zwar geht hier die Ausscheidung von Punkten innerhalb der Körner aus. In Bild e) schließlich sind die Ausscheidungen gewachsen und liegen nun als feine Nadeln in den Körnern vor. Bei diesen Ausscheidungen handelt es sich um das hexagonale ϵ -Tantalmononitrid.

1400°C; 1 at N₂; 40h

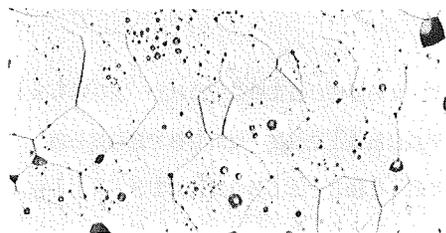
Schliffbilder von Proben, die dieser Glühbehandlung unterzogen wurden, sind in Abb. 24a) bis 24h) dargestellt. In den Bildern a) bis c) sieht man, daß mit steigendem $N/(N+C)$ -Verhältnis die Korngröße wächst, bis schließlich bei einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,475 die ersten ϵ -TaN-Nadeln auftreten (Bild e). Steigt das $N/(N+C)$ -Verhältnis noch mehr an, z.B. auf 0,67 wie Bild f) zeigt, so werden die TaN-Nadeln immer dicker und überwiegen bald, wie in Bild g) an einer Probe mit einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,76 zu sehen ist, die Ta(C,N)-Matrix.

In Bild h) ist schließlich ein Gefüge mit einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,78 zu sehen, in dem neben der δ - und ϵ -Phase die sehr feinen Nadeln der ζ -Phase zu erkennen sind.

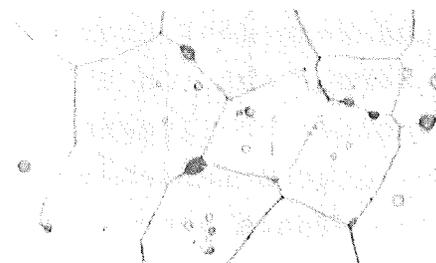
1300°C; 1 at N₂; 40h

In den Proben, die unter diesen Bedingungen geglüht wurden, treten bei verschiedenen Zusammensetzungen zwei Arten von Ausscheidungen auf, nämlich neben dem zu erwartenden ϵ -TaN auch die β -Phase.

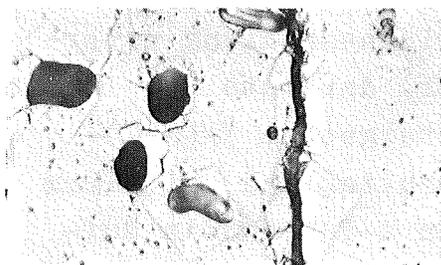
Abb. 25a) bis f) zeigt Gefügebilder dieser so wärmebehandelten Proben. Während Bild a) ein einphasiges Gefüge mit einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,2 zeigt, liegen in dem in Bild b) gezeigten Gefüge mit $N/(N+C) = 0,35$ bereits ϵ -TaN und



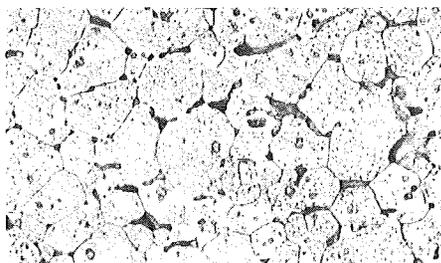
- a) $N/(N+C) = 0,065$
 $(N+C)/Ta = 0,917$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2609 kp/mm²



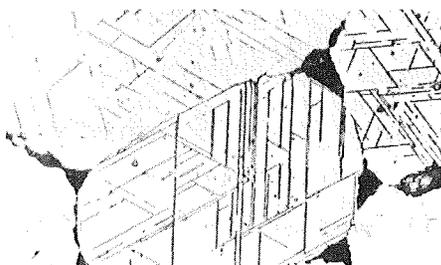
- b) $N/(N+C) = 0,133$
 $(N+C)/Ta = 0,885$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2664 kp/mm²



- c) $N/(N+C) = 0,254$
 $(N+C)/Ta = 0,905$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2882 kp/mm²

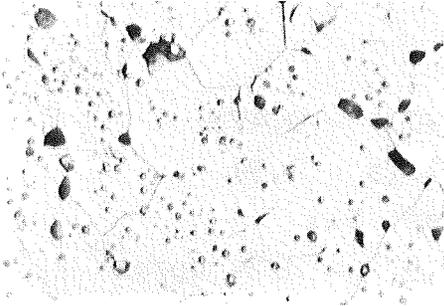


- d) $N/(N+C) = 0,388$
 $(N+C)/Ta = 0,939$
Phasen: $\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2433 kp/mm²

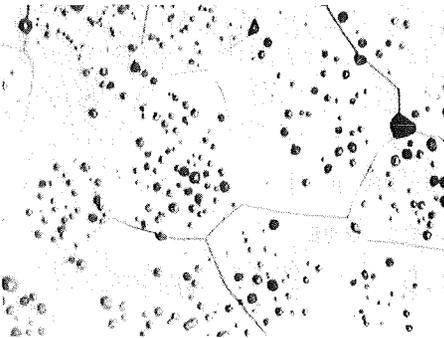


- e) $N/(N+C) = 0,385$
 $(N+C)/Ta = 0,754$
Phasen: $\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2726 kp/mm²

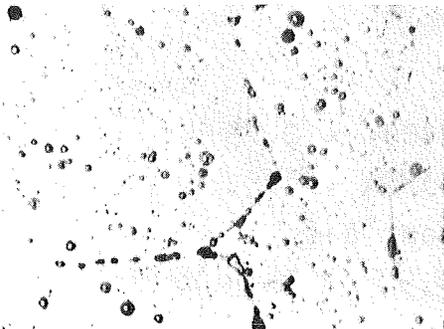
Abb. 23: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 70h bei 1400°C unter 1 at Stickstoff (alle 500:1)



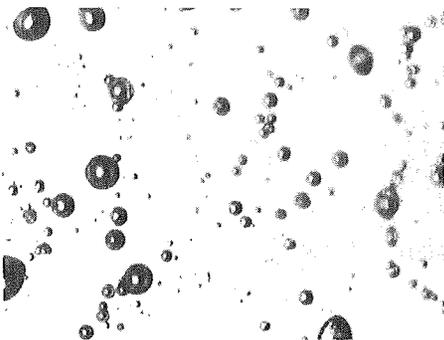
a) $N/(N+C) = 0,062$
 $(N+C)/Ta = 0,941$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2012 kp/mm²



b) $N/(N+C) = 0,138$
 $(N+C)/Ta = 0,921$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2242 kp/mm²

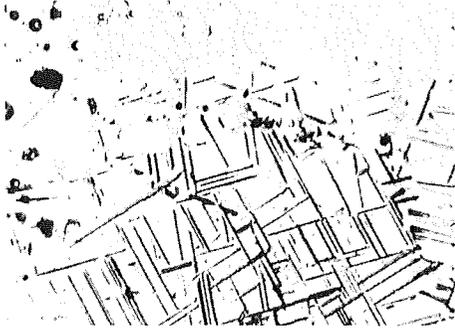


c) $N/(N+C) = 0,215$
 $(N+C)/Ta = 0,882$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2865 kp/mm²

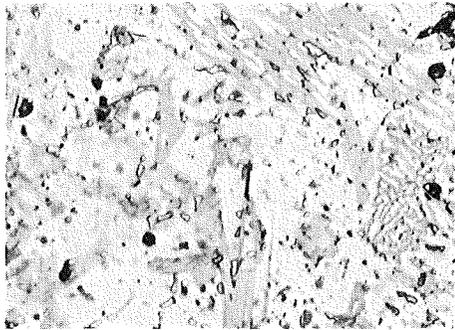


d) $N/(N+C) = 0,261$
 $(N+C)/Ta = 0,807$
Phasen: δ
HV 0,5 = 3058 kp/mm²

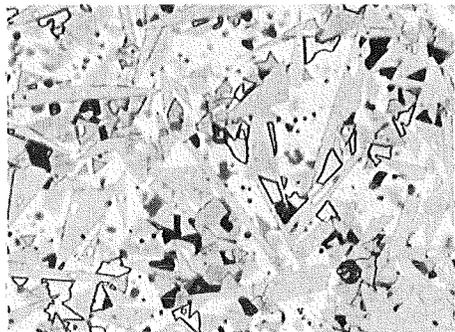
Abb. 24: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1400°C unter 1 at Stickstoff. (alle 500:1)



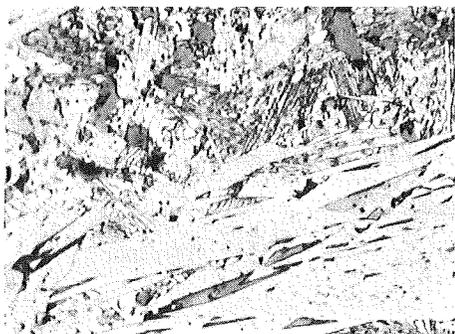
e) $N/(N+C) = 0,475$
 $(N+C)/Ta = 0,94$
Phasen: $\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2774 kp/mm²



f) $N/(N+C) = 0,67$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: $\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2467 kp/mm²



g) $N/(N+C) = 0,76$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: $\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2404 kp/mm²

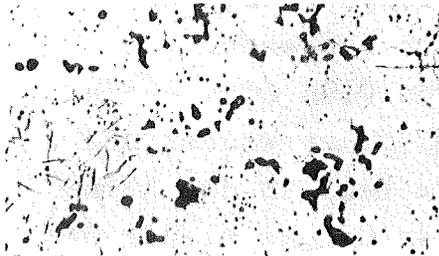


h) $N/(N+C) = 0,78$
 $(N+C)/Ta = 0,831$
Phasen: $\delta+\epsilon+\zeta$
HV 0,5 = 2340 kp/mm²

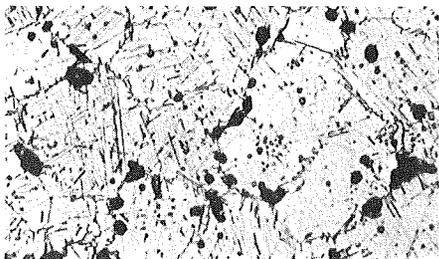
Abb. 24: e) bis h)



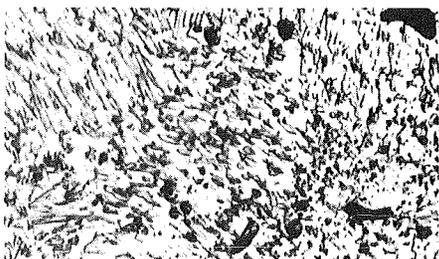
- a) $N/(N+C) = 0,203$
 $(N+C)/Ta = 0,868$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2798 kp/mm²



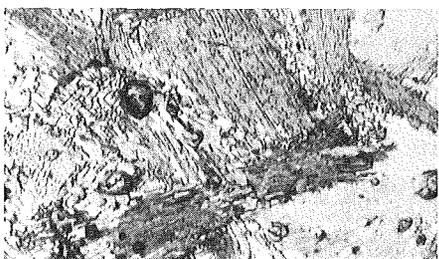
- b) $N/(N+C) = 0,348$
 $(N+C)/Ta = 0,912$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 2768 kp/mm²



- c) $N/(N+C) = 0,443$
 $(N+C)/Ta = 0,855$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2887 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,562$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: $\delta+\epsilon+\zeta$
HV 0,5 = 2368 kp/mm²



- e) $N/(N+C) = 0,686$
 $(N+C)/Ta = 1$
Phasen: $\delta+\epsilon+\zeta$
HV 0,5 = 2843 kp/mm²



- f) $N/(N+C) = 0,758$
 $(N+C)/Ta = 0,969$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 3135 kp/mm²

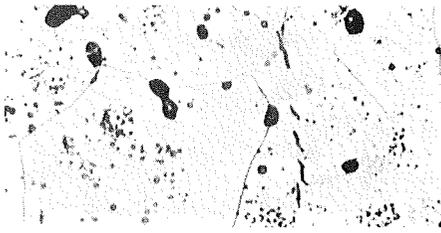
Abb. 25: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1300°C unter 1 at Stickstoff. (alle 500:1)

β -Phase in Ausscheidungen vor. Bei einem Gefüge mit der Zusammensetzung $N/(N+C) = 0,44$ (Bild c) wächst der Anteil der ausgeschiedenen Phase, hier ist jedoch auf der Röntgenaufnahme nur die β -Phase als zweite Phase neben der Matrix festzustellen, während in den Gefügen mit höherem $N/(N+C)$ -Anteil, die in den Bildern d) und e) gezeigt sind, die Ausscheidungen aus ϵ -TaN und der ζ -Phase bestehen. Bei einem noch höheren $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,76 (das Gefüge hierzu zeigt Bild f) verschwindet die ζ -Phase wieder und es tritt neben dem ϵ -TaN, das jetzt zum Teil an den Korngrenzen sich anlagert, in dem sehr feinen Gefüge wieder die β -Phase auf.

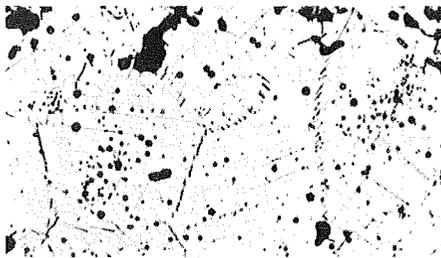
1200°C; 1 at N₂; 40h

Die Gefügebilder von Proben, die dieser Glühbehandlung unterworfen wurden, sind in Abb. 26a) bis f) dargestellt. So zeigt Bild a) ein einphasiges Carbonitrid mit $N/(N+C) = 0,17$, während, wie Bild b) zeigt, bei einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,277 bereits nadelförmige Ausscheidungen zu sehen sind, wobei es sich hier um die Subcarbid-Subnitridphase handelt. Bild c) zeigt bei einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,47 im Prinzip das gleiche Gefüge, man sieht hier nur recht deutlich, daß die Nadeln in den Körnern entstehen, und von dort zur Korngrenze wandern.

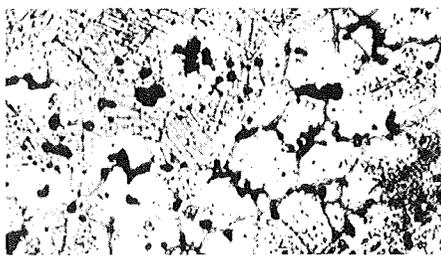
Bild 26d) zeigt das Gefüge einer Probe mit $N/(N+C) = 0,567$, wobei hier die Ausscheidungen aus ϵ -TaN und der ζ -Phase bestehen. An diesem Gefügebild kann man recht gut die sehr feine nadelförmige Struktur der ζ -Phase erkennen, die sich von der dickeren ϵ -TaN-Struktur deutlich unterscheidet. Bild e) zeigt ein Gefüge, in dem neben der Matrix ϵ -TaN, β -Phase und die ζ -Phase vorliegen. Das $N/(N+C)$ -Verhältnis dieser Probe liegt bei 0,64. Schließlich zeigt das Gefüge in Bild f) mit $N/(N+C) = 0,74$ wieder die β -Phase als große Blöcke an den Korngrenzen liegend und in den Körnern verteilt sowohl die ζ -Phase als auch das ϵ -Nitrid.



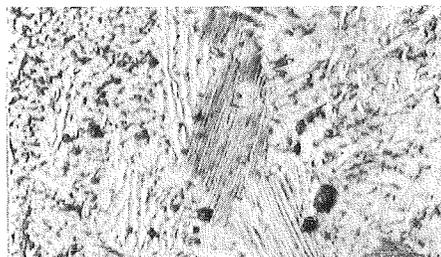
- a) $N/(N+C) = 0,171$
 $(N+C)/Ta = 0,827$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2925 kp/mm²



- b) $N/(N+C) = 0,277$
 $(N+C)/Ta = 0,808$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2393 kp/mm²



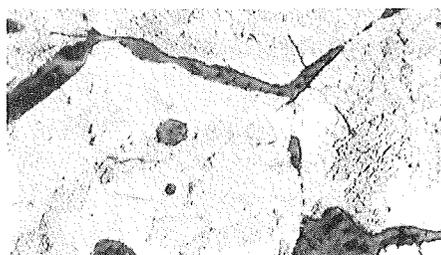
- c) $N/(N+C) = 0,47$
 $(N+C)/Ta = 0,83$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2290 kp/mm²



- d) $N/(N+C) = 0,567$
 $(N+C)/Ta = 0,989$
Phasen: $\delta+\epsilon+\zeta$
HV 0,5 = 2897 kp/mm²

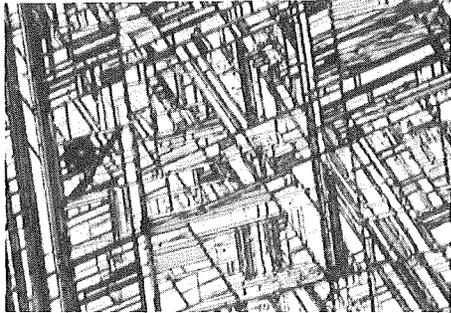


- e) $N/(N+C) = 0,642$
 $(N+C)/Ta = 0,936$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon+\zeta$
HV 0,5 = 3084 kp/mm²



- f) $N/(N+C) = 0,74$
 $(N+C)/Ta = 0,942$
Phasen: $\beta+\delta+\epsilon$
HV 0,5 = 3057 kp/mm²

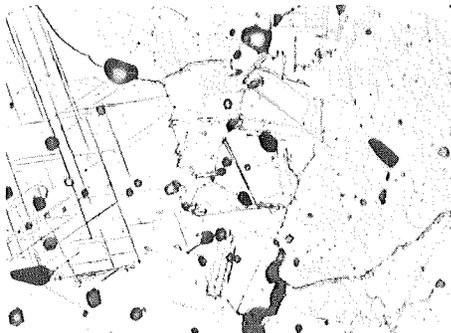
Abb. 26: Ta-Carbonitride verschiedener Zusammensetzung nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1200°C unter 1 at Stickstoff (alle 500:1)



- a) $N/(N+C) = 0,163$
 $(N+C)/Ta = 0,742$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 1686 kp/mm²



- b) $N/(N+C) = 0,3$
 $(N+C)/Ta = 0,79$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2083



- c) $N/(N+C) = 0,47$
 $(N+C)/Ta = 0,746$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2495 kp/mm²

Abb. 27: Ta-Carbonitride aus dem C-reichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff.
(alle 500:1)

4.3. Wärmebehandlungen im kohlenstoffreichen Gebiet des Systems Ta - TaC - TaN

Diese Proben lagen zum größten Teil schon von der Einwaage her im zweiphasigen Bereich $\beta + \delta$ und nach der Homogenisierungsglühung von 70 h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff konnten in fast allen Proben die Nadeln der β -Phase in der Matrix aus δ -Ta(C,N) beobachtet werden. (Die Änderung der Probenzusammensetzung nach der Homogenisierungsglühung zeigt Abb. 14.) Abb. 27a) bis c) zeigt einige Gefügebilder aus diesem Bereich. Nach dieser Homogenisierungsglühung wurden alle Proben noch 50 h lang bei 1400°C im Hochvakuum geglüht. Dadurch entstand eine abermalige Änderung der Probenzusammensetzung, die aus Abb. 28 ersichtlich ist. Nach dieser Glühbehandlung wurde jetzt in verschiedenen Proben, die vorher nur die Phasen $\beta + \delta$ aufwiesen, noch zusätzlich die ζ -Phase gefunden. Der Bereich der ζ -Phase nach dieser Glühbehandlung ist ebenfalls in Abb. 28 dargestellt.

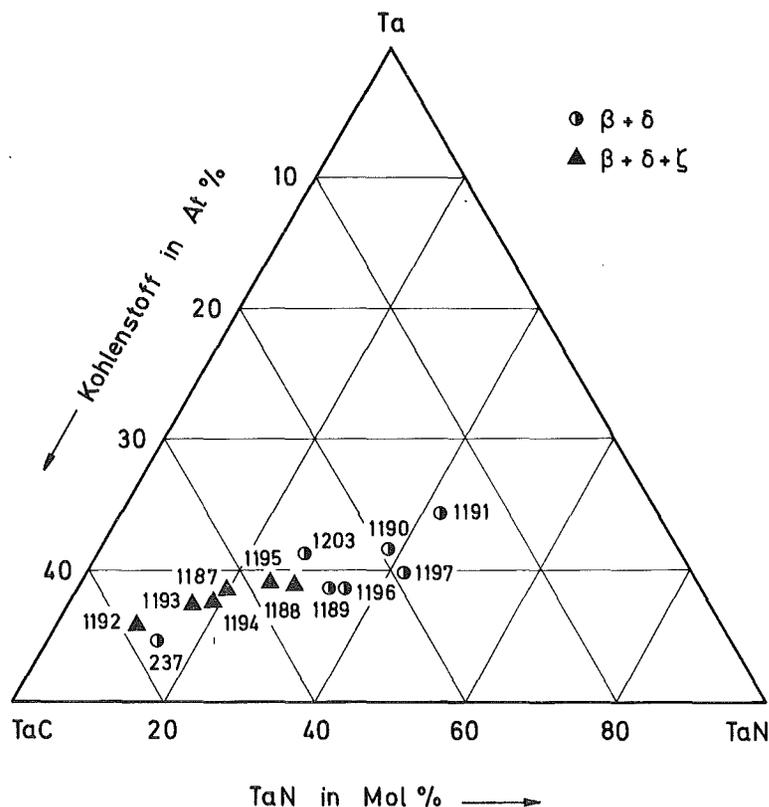
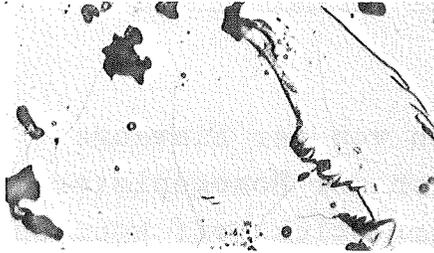
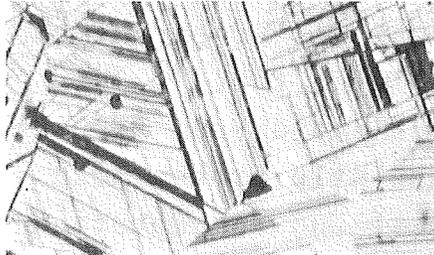


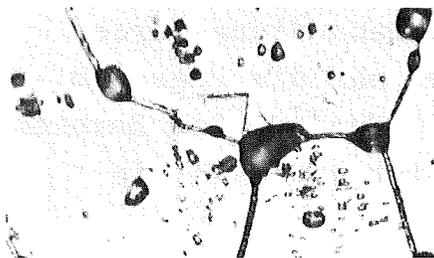
Abb.28: Lage der Proben im System Ta-TaC-TaN nach Glühungen von 70 h bei 1800°C unter 600 Torr N_2 und anschließend 50 h bei 1400°C im Hochvakuum



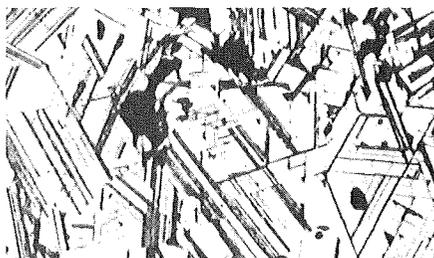
- a) $N/(N+C) = 0,22$
 $(N+C)/Ta = 0,87$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2760 kp/mm²



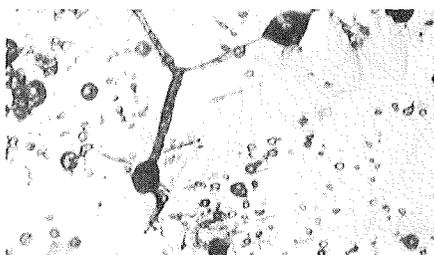
- b) wie a), aber zusätzlich
50 h bei 1400°C im HV
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2874 kp/mm²



- c) $N/(N+C) = 0,233$
 $(N+C)/Ta = 0,84$
Phasen: δ
HV 0,5 = 2828 kp/mm²



- d) wie c), aber zusätzlich
50 h bei 1400°C im HV
Phasen: $\beta+\delta+\zeta$
HV 0,5 = 1614 kp/mm²



- e) $N/(N+C) = 0,397$
 $(N+C)/Ta = 0,797$
Phasen: δ
HV 0,5 = 1998 kp/mm²



- f) wie e), aber zusätzlich
50 h bei 1400°C im HV
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2141 kp/mm²

Abb. 29: Ausscheidungen bei Ta-Carbonitriden aus dem C-reichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN nach einer Glühung von 50 h bei 1400°C im HV (alle 500:1)

Auch die vor der Glühung im δ -Gebiet liegenden Proben wiesen danach teils β -Nadeln, teils $\beta + \zeta$ -Phase auf. Diese vor der Glühung bei 1400°C einphasigen und danach mehrphasigen Proben sind in Abb. 29a) bis f) dargestellt. Der Härteeinbruch der in Abb. d) dargestellten Probe ist wahrscheinlich auf das Auftreten der ζ -Phase zurückzuführen.

4.4. Art und Zusammensetzungen der ausgeschiedenen Phasen im System TaC - TaN

Die Ausscheidungsglühungen führten je nach Glühbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung der Probe) zur Bildung verschiedener Phasen. Einen Überblick über die dabei erhaltenen Gefügestände zeigt Tabelle 3. Man erkennt hier, daß sich aus dem Mischkristall Ta(C,N) generell drei Phasen ausscheiden können:

Die Subcarbid-Subnitridphase β ,
das $\epsilon\text{-TaN}_{1-y}$ und
die ζ -Phase.

4.4.1. Die Subcarbid-Subnitridphase β

Die β -Phase tritt, wie aus Tab. 3 ersichtlich, generell bei Glühungen im Hochvakuum auf, aber auch bei der Glühung von 2000°C unter 600 Torr Stickstoff ist die β -Phase zu beobachten. Ebenfalls identifiziert wurde die β -Phase bei Proben, die bei 1200°C und 1300°C unter 1 at Stickstoff geglüht wurden.

Mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen wurde versucht, anhand des Verlaufs der Gitterkonstanten im System $\text{Ta}_2\text{C-Ta}_2\text{N}$ (s.Kap.4.2.1.) die Zusammensetzung der ausgeschiedenen β -Phase zu ermitteln. Dadurch, daß jedoch teilweise nur sehr wenige Linien der β -Phase und die wiederum sehr schwach auf den Röntgenfilmen zu erkennen waren, sind die Fehler, die bei der Berechnung

der Gitterkonstanten auftraten, sehr groß, sodaß die Werte für die Zusammensetzung der β -Phase, die in Tab. 3 angegeben sind, nur Tendenzen wiedergeben können. Auch konnte in manchen Proben die β -Phase zwar identifiziert, jedoch nicht ihre Gitterkonstanten gemessen werden.

Im allgemeinen kann der Aufstellung in Tab. 3 entnommen werden, daß mit einem steigenden Stickstoffgehalt der Probe insgesamt auch der Stickstoffgehalt der β -Phase steigt, und zwar im umgekehrten Verhältnis zur Glühzeit, wie der Vergleich der beiden Glühbedingungen 1400°C ; HV; 40 h und 1400°C ; HV; 70 h zeigt.

Ebenfalls scheint die Glühtemperatur einen Einfluß auf den Stickstoffgehalt der β -Phase zu haben und zwar derart, daß mit sinkender Auslagerungstemperatur die Stickstoffgehalte der β -Phase bei gleichen $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$ -Verhältnissen der gesamten Probe steigen. Der Gesamtzusammenhang könnte somit etwa folgendermaßen dargestellt werden: Bei Ausscheidungsglühungen im Hochvakuum steigt der Stickstoffanteil der ausgeschiedenen β -Phase mit zunehmendem Stickstoffanteil der Gesamtprobe und fallender Glühtemperatur und -zeit. Ebenso wie bei den Glühungen im Hochvakuum taucht die β -Phase jedoch auch nach Glühungen unter 1 at Stickstoff auf, hier jedoch nur bei Glühtemperaturen von 1200°C und 1300°C . Die bei diesen Bedingungen auftretende β -Phase, weist, soweit sich dies messen ließ, immer einen $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$ -Anteil auf, der größer als 0,6 ist.

T A B E L L E 3

Charakterisierung der einzelnen Proben sowie der auftretenden Phasen

Homogenisierungsglühung bei 2000°C unter 600 Torr N₂

Probe Nr.	$\frac{N}{N+C}$	$\frac{N+C}{Ta}$	Phasen	$\frac{N}{(N+C)}$ d. β -Phase	Härte HV 0,5	Gefüge
223	0,07	0,935	δ	-	2690	einphasig
229	0,117	0,876	δ	-	2480	- " -
230	0,124	0,878	δ	-	3000	einphasig, Ätzgrübchen
235	0,204	0,834	δ	-	2912	- " -
240	0,305	0,799	$\beta + \delta$	0,66	3035	β -Phase auf Rö-Film
315	0,35	0,791	δ	-	3056	einphasig, Ätzgrübchen

Homogenisierungsglühung bei 1800°C unter 50 at N₂

233	0,17	0,982	δ	-	2127	einphasig
261	0,565	0,957	δ	-	2651	einphasig, kleine Einschlüsse an Korngrenzen.
325	0,61	0,963	δ	-	2921	- " -
277	0,826	*1	$\delta + \epsilon$	-	2420	grobe ϵ -Nadeln

Homogenisierungsglühung bei 1800°C im HV

362	0,156	0,829	δ	-	2638	einphasig, Ätzgrübchen
368	0,211	0,755	$\beta + \delta$	0,2	1648	nadelige β -Ausscheidg.
380	0,255	0,747	$\beta + \delta$	0,24	1967	- " -
374	0,323	0,602	$\beta + \delta$	0,17	2132	- " -

Ausscheidungsglühung; 70h bei 1400°C im HV

225	0,07	0,92	δ	-	2208	Ätzgrübchen, β in Schliff nicht sichtbar.
231	0,13	0,877	$\beta + \delta$	0,08	2345	β -Phase auf Rö-Film
237	0,16	0,819	$\beta + \delta$	0,58	2683	β in einzeln. Körnern
242	0,224	0,711	$\beta + \delta$	0,45	2160	β über Probe verteilt.
245	0,218	0,69	$\beta + \delta$	0,45	1957	- " -

Ausscheidungsglühung; 40h bei 1400°C im HV

Probe Nr.	$\frac{N}{N+C}$	$\frac{N+C}{Ta}$	Phasen	$\frac{N}{(N+C)}$ d. β -Phase	Härte HV 0,5	Gefüge
398	0,066	0,943	δ	-	2103	einphasig
400	0,112	0,896	δ	-	2557	— " —
402	0,192	0,68	δ	-	2869	— " —
404	0,244	0,795	δ	-	2930	" , Ätzgrübchen.
406	0,354	0,728	$\beta + \delta$	0,61	2647	nadelige β -Aussch.
256	0,426	0,718	$\beta + \delta$	0,6	2415	β -Anteil wächst, Ausscheidung. nicht mehr nadelförmig.
262	0,601	0,633	$\beta + \delta$	0,62	2678	$\beta + \delta$ zu gleichen Teilen, Gefüge feiner.
265	0,72	0,903	$\beta + \delta + \epsilon$	0,89	2785	zusätzl. ϵ -TaN, sehr feines Gefüge.

Ausscheidungsglühung; 40h bei 1300°C im HV

291	0,05	0,926	δ	-	2088	einphasig, kleine Poren, Ätzgrübchen.
304	0,19	0,881	(β)+ δ	-	2589	möglicher Beginn einer Ausscheidung.
313	0,33	0,783	$\beta + \delta$	0,72	2424	nadelige β -Ausscheidung.
322	0,606	0,875	$\beta + \delta + \epsilon$	0,97	3020	zusätzlich ϵ -TaN; sehr feines Gefüge.
279	0,77	0,914	$\beta + \delta + \epsilon + \zeta$	0,85	2321	grobe Aussch. von $\beta + \epsilon$; zusätzlich ζ -Phase.

Ausscheidungsglühung; 40h bei 1200°C im HV

228	0,043	0,956	δ	-	2080	einphasig
1229	0,124	0,878	δ	-	2734	— " —
1235	0,20	0,823	$\beta + \delta$	0,64	2888	" , Ätzgrübchen. Aussch. am Probenrand
1253	0,358	0,838	$\beta + \delta$	0,8	2395	— " —
324	0,56	0,911	$\beta + \delta + \epsilon$	0,98	2082	deutl. ϵ -Platten, Probe porös.
333	0,81	≈ 1	$\beta + \delta + \epsilon$		2787	Phasen fein verteilt.

Ausscheidungsglühung; 70h bei 1400°C unter 1 at N₂

Probe Nr.	$\frac{N}{N+C}$	$\frac{N+C}{Ta}$	Phasen	$\frac{N}{(N+C)}$ d. β -Phase	Härte HV 0,5	Gefüge
226	0,065	0,917	δ	-	2609	einphasig
232	0,133	0,885	δ	-	2664	— " —
238	0,254	0,905	δ	-	2882	" , Ätzgrübchen.
243	0,338	0,939	$\delta+\epsilon$	-	2433	feine Aussch. im Korn, große a.d.Korngrenzen.
244	0,385	0,754	$\delta+\epsilon$	-	2726	ϵ -Nadeln i.d.Körnern.

Ausscheidungsglühung; 40h bei 1400°C unter 1 at N₂

409	0,062	0,941	δ	-	2012	einphasig
411	0,138	0,921	δ	-	2242	— " —
413	0,215	0,882	δ	-	2865	" , Ätzgrübchen
415	0,261	0,807	δ	-	3058	- " -, Korn- grenzen nicht ätzbar.
417	0,475	0,940	$\delta+\epsilon$	-	2774	in einz.Körnern ϵ -Nadeln:
264	0,67	1,0	$\delta+\epsilon$	-	2467	größere ϵ -Aussch.
267	0,76	1,0	$\delta+\epsilon$	-	2404	plattenförm. ϵ -Aussch.
274	0,882	1,0	$\delta+\epsilon+\zeta$	-	2340	— " —

Ausscheidungsglühung; 40 h bei 1300°C unter 1 at N₂

364	0,203	0,868	δ	-	2798	einphasig
370	0,348	0,912	$\beta+\delta+\epsilon$	-	2768	einzelne, kleine nadel.Ausscheidungen
376	0,443	0,855	$\beta+\delta$	0,7	2887	viele sehr feine Aussch.
382	0,562	1,0	$\beta+\delta+\epsilon+\zeta$		2386	gröberes Gefüge
386	0,686	1,0	$\beta+\delta+\epsilon+\zeta$		2843	sehr feines, lammellen- artiges Gefüge
392	0,758	0,96	$\beta+\delta+\epsilon$		3135	sehr feines Gefüge aus $\beta+\delta$. ϵ an den Korngr.

Ausscheidungsglühung; 40h bei 1200°C unter 1 at N₂

366	0,171	0,827	δ	-	2925	einphasig
372	0,277	0,808	$\beta+\delta$	0,61	2339	Ausscheidungs-nadeln
378	0,47	0,83	$\beta+\delta$	0,7	2290	Probe porös, nadelige Aussch.i.d.Körnern
384	0,567	0,989	$\beta+\delta+\epsilon$	-	2897	rel.feine ϵ -Aussch.
388	0,642	0,936	$\beta+\delta+\epsilon+\zeta$		3084	zusätzl. ϵ an den Korngr.; s.feines Gefüge

4.4.2. Die Phase ϵ - TaN

Die Phase scheidet sich, wie zu erwarten war, bei Glühbedingungen von 1 at Stickstoff und Temperaturen unterhalb 1500°C aus. Das ϵ -TaN, das bei der Glühung unter 50 at N_2 vorliegt, ist keine ausgeschiedene, sondern noch nicht in δ -TaN umgewandelte Phase. Abb. 16e) zeigt deutlich die großflächigen ϵ -TaN-Bereiche neben dem hier als helle Phase erkennbaren δ -Mischkristall. Ebenfalls ϵ -TaN scheidet sich aus stickstoffreichen Proben mit einem $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$ -Verhältnis $> 0,5$ aus, die bei 1200°C und 1300°C im Hochvakuum geglüht wurden.

4.4.3. Die ζ -Phase

In einigen Proben sind, sowohl nach Glühungen im Hochvakuum, wie auch nach Glühungen unter 1 at Stickstoff die Linien der ζ -Phase auf den Röntgenfilmen zu erkennen. Bemerkenswert ist, daß hier die ζ -Phase immer nur zusammen mit der ϵ -Phase auftritt, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist.

Röntgenlinien der ζ -Phase, die hier im System TaC-TaN bei den in Tabelle 3 angegebenen Glühbedingungen auftritt, entsprechen recht gut den von Yvon und Parthe [9] angegebenen Werten, die aus den in [9] angegebenen Gitterkonstanten zurückberechnet wurden.

4.5. Art und Zusammensetzung der ausgeschiedenen Phasen im kohlenstoffreichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN

Eine Ausscheidung fand in diesem System nur bei wenigen Proben statt, da die meisten von ihnen schon von der Präparation her im Zweiphasengebiet $\beta+\delta$ lagen.

Einen Überblick über die Art und Zusammensetzung der auftretenden Phasen gibt Tabelle 4.

Man erkennt hieraus, daß nach der Homogenisierungsglühung von 70 h bei 1800° C unter 600 Torr Stickstoff nur vier Proben im δ -Gebiet liegen und alle anderen im Zweiphasenbereich $\beta+\delta$.

Durch eine anschließende Glühung von 50 h bei 1400° C im Hochvakuum wurde folgendes erreicht:

Aus den vorher einphasigen Proben schied sich β - oder $\beta+\zeta$ -Phase aus. Der $N/(N+C)$ -Gehalt der ausgeschiedenen β -Phase ist proportional dem $N/(N+C)$ -Gehalt der vorher einphasigen Proben.

Bei den schon nach der Homogenisierung zweiphasig vorliegenden Proben läßt sich erkennen, daß nach der Glühung bei 1400° C im HV der Stickstoffgehalt der β -Phase generell abnimmt. Die ζ -Phase trat in dem Bereich auf, der auch von Brauer und Lesser [27] als Existenzbereich der ζ -Phase angegeben wurde.

T A B E L L E 4

Zusammensetzung von Proben im System Ta-TaC-TaN sowie die Art und Zusammensetzung von Ausscheidungen aus diesen Proben

Homogenisierungsglühung von 70 h bei 1800°C unter 600 Torr N₂

Probe Nr.	N/(N+C)	(N+C)/Ta	Phasen	N/(N+C) d. β -Phase
186	0,163	0,742	$\beta+\delta$	0,254
187	0,308	0,745	$\beta+\delta$	0,238
189	0,456	0,701	$\beta+\delta$	0,586
190	0,527	0,605	$\beta+\delta$	0,494
192	0,22	0,870	δ	-
193	0,233	0,835	δ	-
194	0,30	0,790	δ	-
195	0,397	0,797	δ	-
196	0,471	0,746	$\beta+\delta$	0,341
197	0,521	0,691	$\beta+\delta$	0,408
198	0,176	0,897	$\beta+\delta$	0,527
200	0,203	0,865	$\beta+\delta$	0,616
202	0,371	0,789	$\beta+\delta$	0,536
203	0,447	0,783	$\beta+\delta$	0,644

Anschließende Ausscheidungsglühung von 50 h bei 1400°C im HV

1186	0,191	0,750	$\beta+\delta+\zeta$	0,198
1187	0,241	0,712	$\beta+\delta+\zeta$	0,125
1188	0,351	0,699	$\beta+\delta$	0,009
1189	0,406	0,694	$\beta+\delta$	0,495
1190	0,519	0,602	$\beta+\delta$	0,459
1192	0,132	0,788	$\beta+\delta+\zeta$	0,034
1193	0,196	0,737	$\beta+\delta+\zeta$	0
1194	0,227	0,718	$\beta+\delta+\zeta$	0,122
1195	0,30	0,682	$\beta+\delta$	0,37
1196	0,424	0,721	$\beta+\delta$	0,491
1197	0,528	0,669	$\beta+\delta$	0,57
1198	0,067	0,899	$\beta+\delta$	0
1201	0,202	0,733	$\beta+\delta$	0,115
1203	0,396	0,628	$\beta+\delta$	0,410

4.6. Härte der Tantal-Carbonitride

4.6.1. Vergleich Kleinlasthärte - Mikrohärte

Wie schon in Kap. 3.5.2. erwähnt, wurde von allen Ta-Carbonitridproben die Vickers-Kleinlasthärte HV 0,5 gemessen. Die Belastung von 500 p, die sonst bei der Messung der Härte an Hartstoffen nicht üblich ist, wurde gewählt, weil hier bei den zumeist mehrphasig vorliegenden Proben die integrale Härte gemessen werden sollte. Um aber einen Vergleich zwischen den Härtewerten der vorliegenden Arbeit und solchen, die in anderen Arbeiten bzw. mit kleineren Lasten gemessen wurden, anzustellen, wurde von einigen Proben sowohl die Mikro- als auch die Kleinlasthärte bei verschiedenen Lasten gemessen.

Die Mikrohärtmessung wurde auf einem Mikrohärteprüfgerät MHP der Fa. Zeiss durchgeführt. Die Prüflasten betragen 50, 60, 70, 80, 100, 120 und 150 Pond. Die Ergebnisse dieser Messungen sind aus Abb. 30 ersichtlich. Bemerkenswert ist, daß bei allen untersuchten Proben die Mikrohärte mit zunehmender Last ansteigt. Ähnliche Lastabhängigkeitskurven der Mikrohärte wurden sowohl an Hf- als auch an Ta-Nitriden und Carbonitriden von G. Ondracek [58] festgestellt.

Bei Belastungen, die sich in den Kleinlasthärtebereich erstreckten (-Prüflast > 100 p-), wurden die Messungen bei 100, 200, 300 und 500 p mit einem Kleinlasthärteprüfer "Durimet" der Fa. Leitz durchgeführt. Die Proben, an denen die Kleinlasthärte gemessen wurde, wurden wie alle mehrphasigen Ta-Carbonitride geschliffen und mit Diamantpaste der Korngröße $7\mu\text{m}$ etwa zwei Stunden lang poliert. Sie wurden nach dem Polieren nicht geätzt, was ein sauberes Ausmessen der Härteeindrücke bei sehr feinen Gefügen ermöglichte. Im Gegensatz dazu wurden die Proben, an denen die Mikrohärte gemessen wurde, geätzt, um das Gefüge sichtbar zu machen und den Härteeindruck richtig plazieren zu können. Dies war möglich, da es sich bei den hier untersuchten Vergleichsproben meist um einphasige Gefüge handelte.

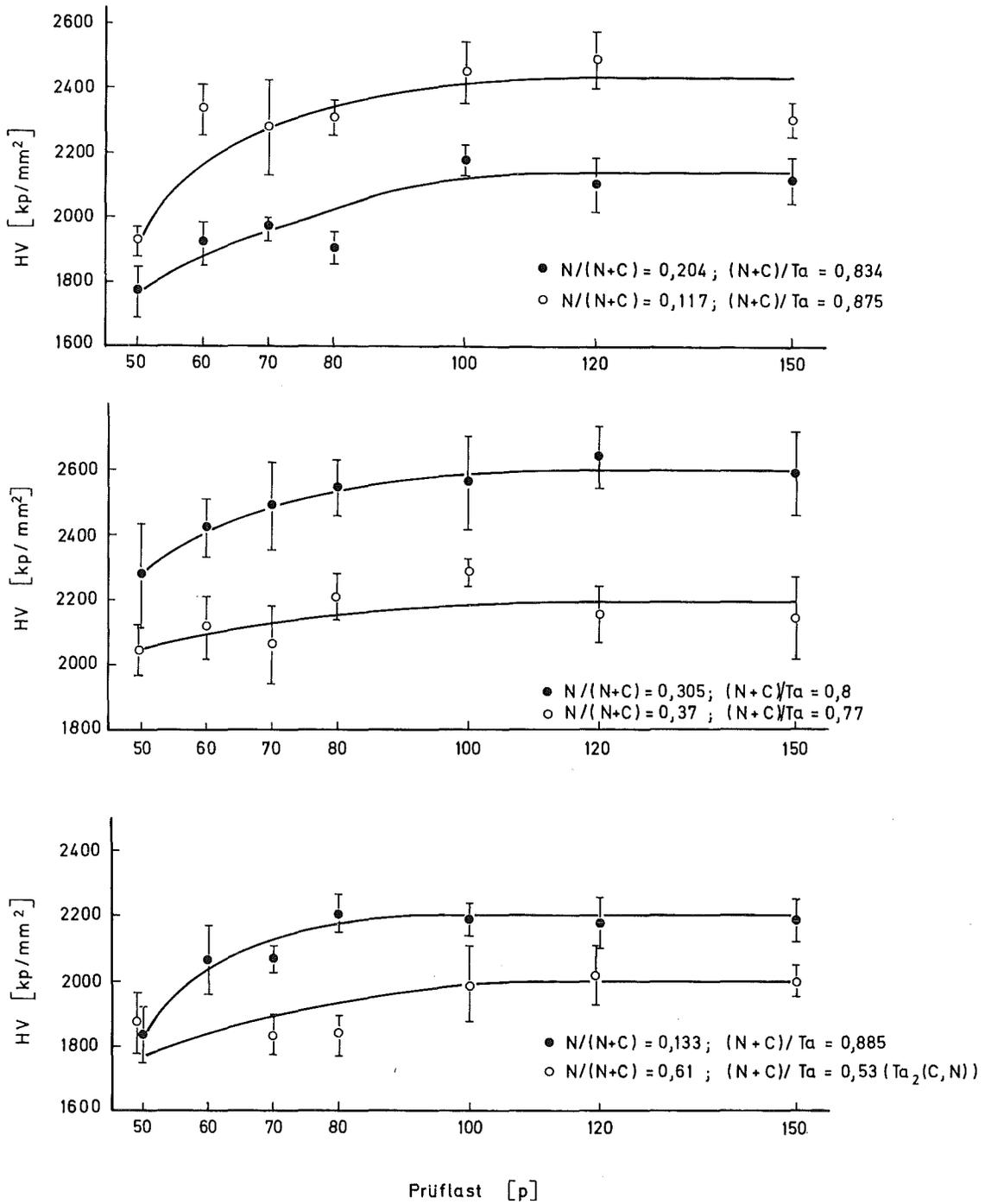


Abb. 30: Lastabhängigkeit der Mikrohärtigkeit von Ta-Carbonitriden verschiedener Zusammensetzung.

Trägt man nun die gemessenen Härtewerte über der Prüflast auf, ergibt sich, wie in den Abbildungen 31 bis 33 dargestellt, eine Diskrepanz zwischen den Werten im Mikro- und den Werten im Kleinlasthärtebereich. Und zwar zeigt die Kleinlasthärte eine umgekehrte Lastabhängigkeit wie die Mikrohärtete und liegt auch im lastunabhängigen Bereich um etwa 300 bis 400 kp/mm^2 höher als die Mikrohärtete. Wenn von den Proben jedoch in geätztem Zustand die Kleinlasthärte gemessen wurde, schlossen sich diese Werte kontinuierlich an die Mikrohärtete an, wie ebenfalls aus den Abbildungen 31 bis 33 ersichtlich ist.

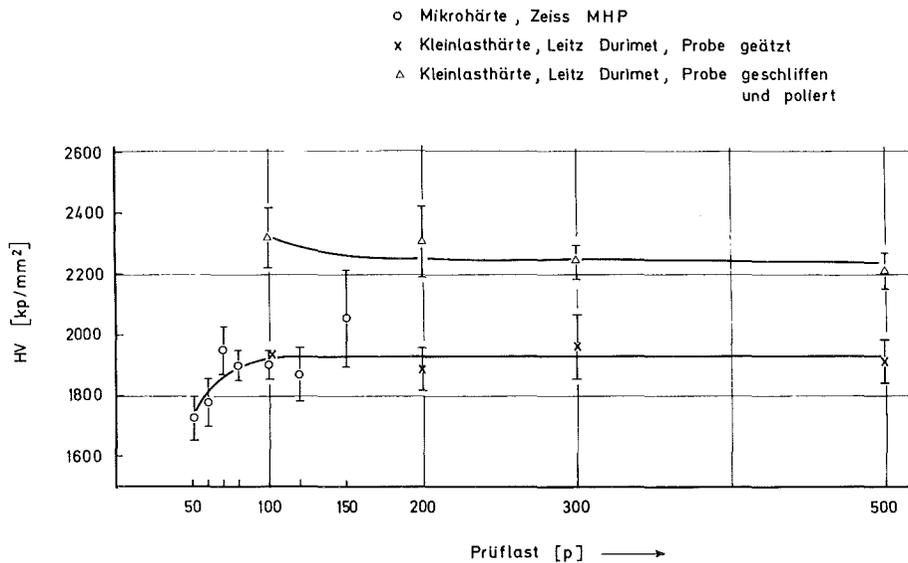


Abb. 31: Lastabhängigkeit der Härte eines Ta-Carbonitrides mit $N/(N+C) = 0,07$ und $(N+C)/Ta = 0,92$.

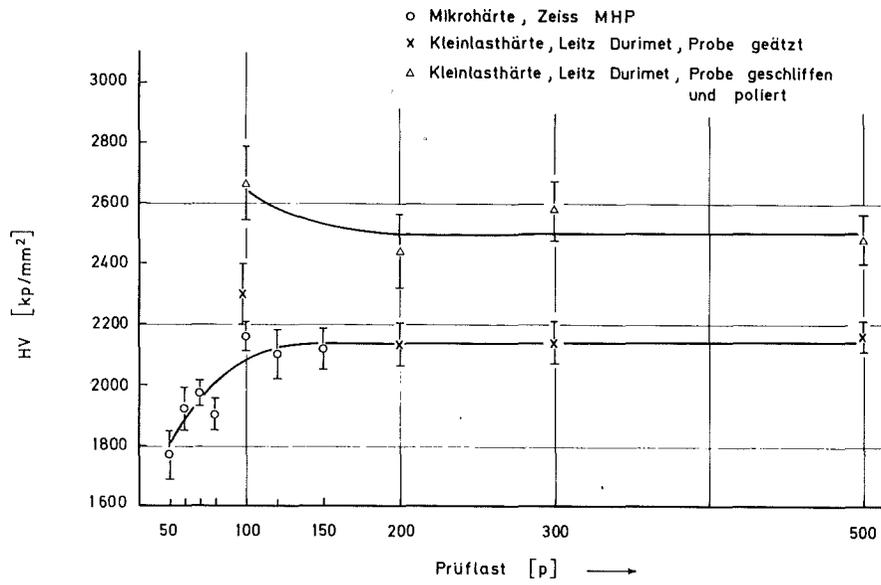


Abb. 32: Lastabhängigkeit der Härte eines Ta-Carbonitrides mit $N/(N+C) = 0,117$ und $(N+C)/Ta = 0,875$.

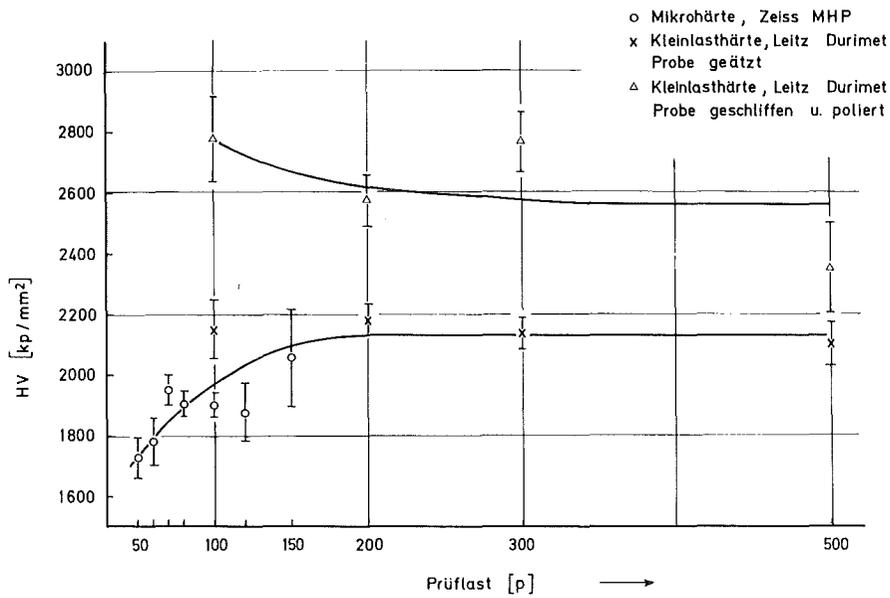


Abb. 33: Lastabhängigkeit der Härte eines Ta-Carbonitrides mit $N/(N+C) = 0,13$ und $(N+C)/Ta = 0,877$.

Die höhere Härte der polierten Proben, und insbesondere der Anstieg derselben bei kleinen Prüflasten lassen auf eine Beeinflussung der Probenoberfläche durch den Poliervorgang schließen. Die unterschiedliche Lastabhängigkeit der polierten gegenüber den geätzten Proben könnte auf deren verschiedenartige Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen sein. Bei den polierten Proben, bei denen eine Verfestigung der Oberfläche stattgefunden hat, werden Härteeindrücke bei kleiner Last noch in dieser Oberfläche liegen und damit eine höhere Härte zeigen als Eindrücke mit größerer Last, die zum großen Teil im unverformten Material liegen. Eine definitive Erklärung für die Zunahme der gemessenen Härte bei steigender Prüflast, wie sie bei mehreren Hartstoffsystemen auftreten [58], läßt sich noch nicht geben, doch sind Untersuchungen hierzu im Gange.

Da bei allen Ta-Carbonitriden außer diesen Vergleichsproben die Kleinlasthärte HV 0,5 an polierten Proben gemessen wurde, sollten nun diese Werte mit Mikrohärtewerten einer bestimmten Last in Relation gesetzt werden. Sinnvoll schien hier die Mikrohärtetechnik MHV 100 zu sein, denn mit dieser Belastung wurden z.B. schon Messungen an Ta-Hf-Carbiden durchgeführt [49] und außerdem scheint, wie aus Abb. 30 ersichtlich, bei etwa 100 p Belastung der lastunabhängige Bereich der Härte zu beginnen.

In Abb. 34 sind die Werte der Kleinlasthärte HV 0,5 gegen die der Mikrohärtetechnik MHV 100 mit ihren jeweiligen mittleren Fehlern aufgetragen. Zwischen beiden Meßreihen läßt sich für den Bereich der Vickers-Härte von etwa 2000-3000 kp/mm² ein linearer Zusammenhang erkennen, sodaß nach der Gleichung für eine Ausgleichsgerade gilt:

$$\text{Kleinlasthärte HV 0,5} = 0,94 \cdot \text{Mikrohärtetechnik MHV} + 428 \text{ [kp/mm}^2\text{]}$$

Daraus kann man entnehmen, daß die Kleinlasthärte HV 0,5 von polierten Ta-Carbonitridproben um etwa 300-400 kp/mm² höher liegt als die Werte der Mikrohärtetechnik MHV 100, und damit besteht nun die Möglichkeit, direkte Vergleiche anzustellen zwischen Kleinlasthärtewerten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ta-Carbonitride und Mikrohärtewerten in anderen Arbeiten.

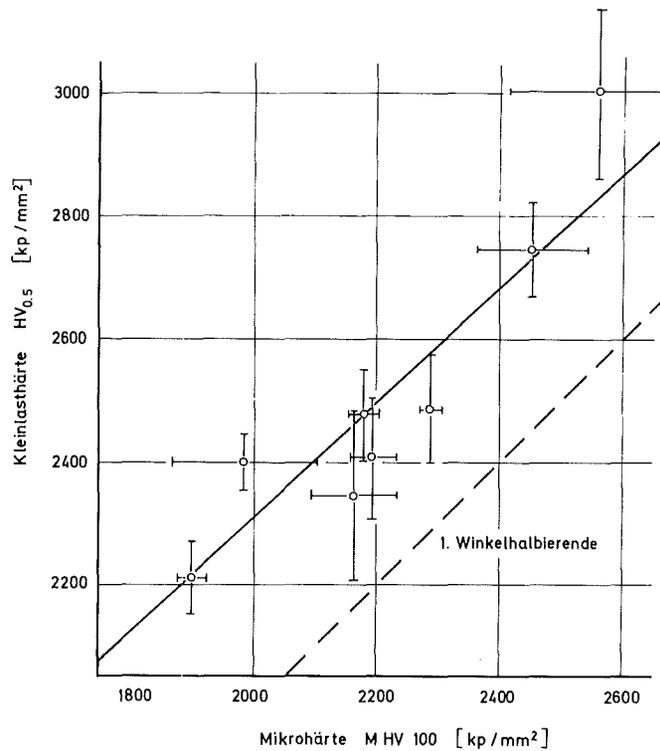


Abb. 34: Die Kleinlasthärte HV 0,5 von polierten Ta-Carbonitridproben in Abhängigkeit von der Mikrohärte MHV 100 geätzter Proben.

4.6.2. Die Härte bei Raumtemperatur

1. Härte der Proben im System TaC-TaN

Die Ergebnisse der Messungen der Kleinlasthärte HV 0,5 sind in den Abbildungen 35 bis 40 dargestellt. In diesen Abbildungen ist jeweils die Härte über dem N/(N+C)-Verhältnis aufgetragen. Gleichzeitig ist auf einer zweiten Abszisse das Verhältnis Nichtmetall/Metall der jeweiligen Proben angegeben. Außerdem zeigen die Symbole der einzelnen Proben noch, ob diese ein- oder mehrphasig sind. Die Gefügebilder dieser Tantalcarbonitridproben sind bereits in den Abbildungen 15 bis 26 in Kapitel 4.2.1. gezeigt.

In Abb. 35 sind die Härtekurven für die beiden Glühbedingungen 2000° C; 70h; 600 Torr Stickstoff und 1800° C; 70h; 50 at Stickstoff dargestellt, welche für alle Proben des Systems $TaC_{1-x}-TaN_{1-y}$ als Standard-Homogenisierungsbedingungen angewandt wurden, und zwar je nach Stickstoffgehalt der Probenmischung, wie schon in Kap. 3.3. erwähnt. Bei der Darstellung des Härteverlaufs nach den darauffolgenden Ausscheidungs-glühungen sind in die jeweiligen Abbildungen (36-40) die Härtekurven der Glühungen bei 2000° C unter 600 Torr Stickstoff und bei 1800° C unter 50 at Stickstoff zum Vergleich mit eingezeichnet.

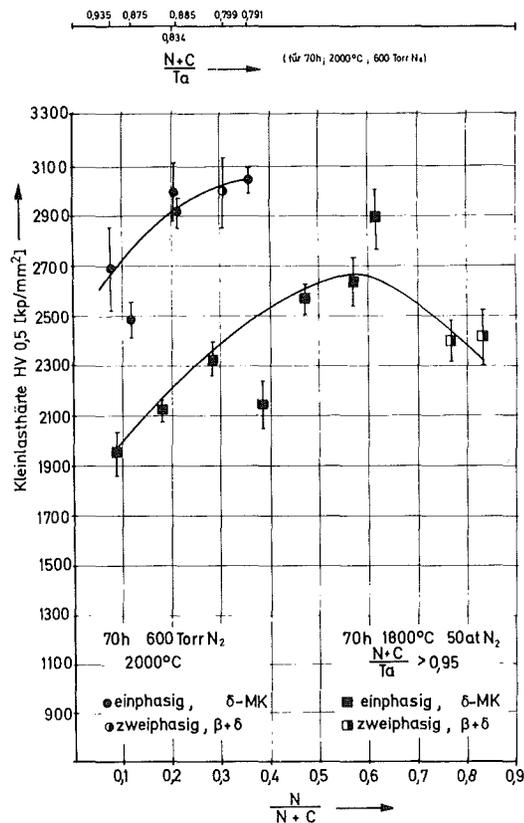


Abb. 35: Kleinlasthärte HV 0,5 von Ta-Carbonitriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Nach den Homogenisierungsglühungen von 70h bei 2000° C unter 600 Torr Stickstoff und von 70h bei 1800° C unter 50 at Stickstoff.

Aus Abb. 35 kann man sehr deutlich den Effekt der Härtesteigerung beobachten, wie er einerseits durch eine Abnahme des Nichtmetall/Metall-Verhältnisses, andererseits durch Zunahme des N/(N+C)-Verhältnisses auftritt. Während nämlich bei allen Proben auf der unteren Kurve, die die Glühbehandlung von 70 h bei 1800°C unter 50 at Stickstoff zeigt, das (N+C)/Ta-Verhältnis ziemlich konstant und größer als 0,95 ist, sinkt das (N+C)/Ta-Verhältnis der bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff geglühten Proben (obere Kurve) mit steigendem N/(N+C)-Gehalt, bis bei (N+C)/Ta von etwa 0,79 sich die β -Phase auszuschcheiden beginnt. Im Verlauf der Verringerung des Nichtmetallanteiles ist eine starke Härtesteigerung zu beobachten, die auch durch die - wie Abb. 15e) zeigt - sehr feinen β -Ausscheidungen nicht zurückgeht. Die Proben, die bei 1800°C unter 50 at Stickstoff geglüht wurden, zeigen mit zunehmendem N/(N+C)-Gehalt auch eine Steigerung der Härte bis zu einem N/(N+C)-Verhältnis von 0,55. Diese Härtesteigerung wächst, wie man sieht, fast in gleichem Maße wie bei der Glühung bei 2000°C, jedoch liegen die absoluten Werte um 500-600 kp/mm² tiefer. Die bei dieser Kurve zweiphasig vorliegenden Proben, bei denen der Stickstoff etwa 80% des Nichtmetallgehaltes ausmacht, sind solche, die mit den hier angewandten Glühbedingungen nicht vollständig in die kubische δ -Phase überführt werden konnten. In Abb. 16d) erkennt man ganz deutlich die großen Platten des ϵ -Ta₂N, auf die auch die relativ geringe Härte dieser Proben zurückzuführen sein dürfte.

Die Härte nach Ausscheidungsglühungen bei 1400°C im HV

Die Kurven der Kleinlasthärte HV 0,5 nach Glühung bei einer Temperatur von 1400°C im HV, wobei die Glühdauer einmal 40 h und einmal 70 h betrug, zeigt Abb. 36.

Die Gefügebilder dieser Proben sind in Abb. 19 (für die 70 h-Glühung) und in Abb. 20 (für die 40 h-Glühung) dargestellt.

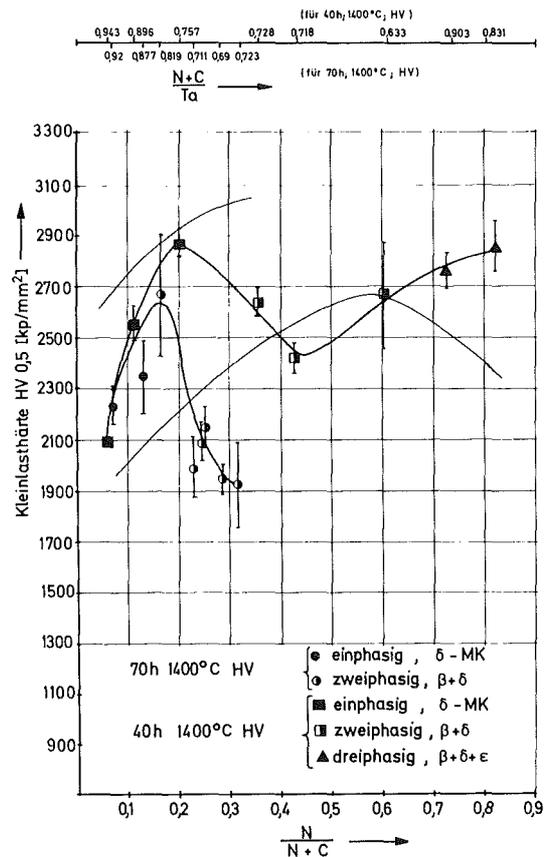


Abb. 36: Kleinlasthärte HV 0,5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach Ausscheidungsglühungen bei 1400°C im HV.

Man erkennt, daß nach der Glühung von 70 h bei kleinen $N/(N+C)$ -Verhältnissen bis etwa 0,15 die Härte steil ansteigt, wobei dieser Anstieg auf eine Abnahme des Nichtmetallgehaltes mit steigendem Stickstoffgehalt zurückzuführen ist. (s. obere Abszisse). Die größte Härte weist hier eine Probe auf, bei der in einzelnen Körnern schon deutlich die Nadeln der ausgeschiedenen β -Phase im Schlibbild zu erkennen sind (Abb. 19c). Mit steigendem Stickstoffgehalt (bis $N/(N+C)$ von etwa 0,35) der Proben und damit wachsender Anzahl der β -Ausscheidungen (Abb. 19d) bis 19f)) nimmt bei dieser Glühbehandlung die Härte bis auf einen Wert von etwa 1950 kp/mm² ab.

Bei der Glühbehandlung von 40 h bei 1400°C im Hochvakuum sind die Proben bis zu einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von etwa 0,25 einphasig. Bei dieser Zusammensetzung liegt auch etwa die maximale Härte, die bei Proben dieser Glühbehandlung auftritt. Durch die Ausscheidung von groben β -Nadeln (Abb. 20e) sinkt die Härte dann ab, die bei einer Zusammensetzung von $N/(N+C)$ von 0,43 und einem Gefüge, bei dem die zweite Phase teilweise plattenförmig vorliegt (Abb. 20f) ein Minimum erreicht. Mit weiter steigendem Stickstoffgehalt und mit steigender Verfeinerung des nun dreiphasigen Gefüges ($\beta+\delta+\epsilon$ -siehe Abb.20g) bis i) -) steigt die Härte wieder an, bis sie bei einem $N/(N+C)$ -Gehalt von 0,822 fast den Wert des Maximums bei $N/(N+C) = 0,2$ erreicht.

Die Härte nach Ausscheidungsglühungen bei 1400°C unter
1 at Stickstoff.

Der Härteverlauf über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis für diese Glühbedingungen, sowohl für die Glühzeiten von 40 h als auch von 70 h ist in Abb. 37 dargestellt. Bei der Kurve, die die Härte nach einer Glühdauer von 70 h darstellt, erkennt man, daß mit steigendem $N/(N+C)$ -Verhältnis - bis etwa 0,25 - die Härte steigt, solange die Proben noch einphasig sind (Abb.23a) und b) oder nur geringe Anzeichen des Beginns der Ausscheidung einer zweiten Phase erkennen lassen (Abb.23c)). Nimmt der Anteil der zweiten Phase (hier ist es ϵ -TaN) zu und liegt dieser globular in den Körnern und als Platten an den Korngrenzen (Abb. 23d)), so nimmt die Härte deutlich ab, um bei einer nadelförmigen Ausscheidung der ϵ -Phase wieder zu steigen (Abb. 23e)).

Bei einer Glühdauer von 40 h steigt die Härte wieder im einphasigen Bereich (Abb. 24a) bis 24f)), mit steigendem $N/(N+C)$ und fallendem Nichtmetallanteil. Sie sinkt bei einer grob nadelförmigen Ausscheidungsstruktur (Abb. 24e) und 24f)), und nimmt noch mehr ab, wenn mit steigendem Stickstoffgehalt die ϵ -Phase in großen Platten auftritt (Abb. 24g) und h)).

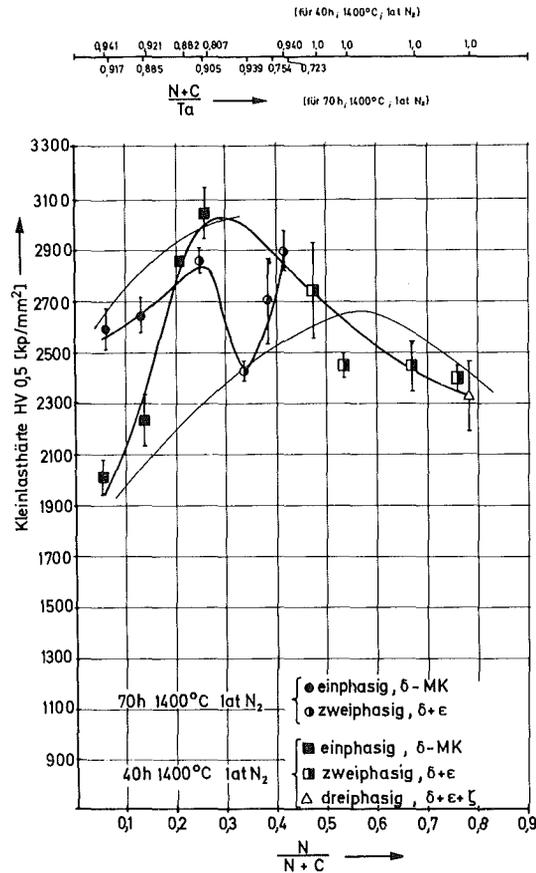


Abb. 37: Kleinlasthärte HV 0,5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach Ausscheidungsglühungen bei 1400°C unter 1 at Stickstoff.

Die Härte nach Ausscheidungsglühungen von 40h bei 1300°C.

Der Verlauf der Kleinlasthärte HV 0,5 über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis ist sowohl für die Glühung im Hochvakuum als auch für die unter 1 at Stickstoff in Abb. 38 dargestellt. Die im Hochvakuum geglühten Proben zeigen mit steigendem Stickstoffgehalt -bis $N/(N+C) = 0,6$ - eine fast stetige Zunahme der Härte. Das Gefüge der Proben liegt hierbei bis zu $N/(N+C) = 0,2$ einphasig vor (s. Abb.21a) und 21b)). Bei $N/(N+C) = 0,33$ scheidet sich nadelförmig die β -Phase aus

(Abb.21c)), ohne daß dadurch jedoch die Härte stark sinkt. Die maximale Härte bei dieser Glühbehandlung besitzt ein feines dreiphasiges Gefüge aus $\beta+\delta+\epsilon$ (Abb.21d)) mit HV 0,5 von 3020 kp/mm^2 bei $N/(N+C) = 0,6$. Steigt der Stickstoffgehalt weiter auf $N/(N+C) = 0,77$, ergibt sich bei dem hier existierenden groben Gefüge, zu dem als vierte Phase noch die ζ -Phase hinzukommt (Abb.21e)) ein starker Abfall der Härte auf 2320 kp/mm^2 .

Nach einer Glühbehandlung unter 1 at Stickstoff weisen die Proben bis zu einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,44 eine gleichbleibende Härte von etwa 2800 kp/mm^2 auf, unabhängig von der Änderung des Gefüges, wie es in Abb.25a) bis 25c) dargestellt ist.

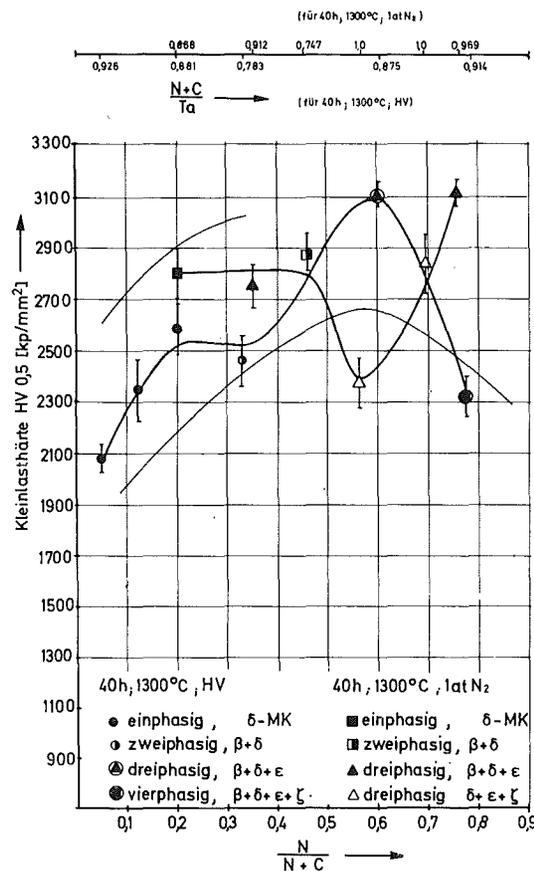


Abb. 38: Kleinlasthärte HV 0,5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach Ausscheidungsglühungen von 40h bei 1300°C.

Bei einem weiter steigendem Stickstoffgehalt auf $N/(N+C) = 0,255$ und dem hier vorliegenden relativ groben Gefüge aus $\delta+\epsilon+\zeta$ (Abb.25d)), sinkt die Härte auf 2380 kp/mm^2 , um jedoch bei noch höheren Stickstoffgehalten, jetzt aber mit sehr feinem Gefüge ebenfalls aus $\delta+\epsilon+\zeta$ (Abb.25e) und 25f)) wieder sehr stark anzusteigen.

Die Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1200°C .

Abbildung 39 zeigt den Verlauf der Härte nach dieser Glühbehandlung und den hierbei verwendeten Glühatmosferaen Hochvakuum und 1 at Stickstoff.

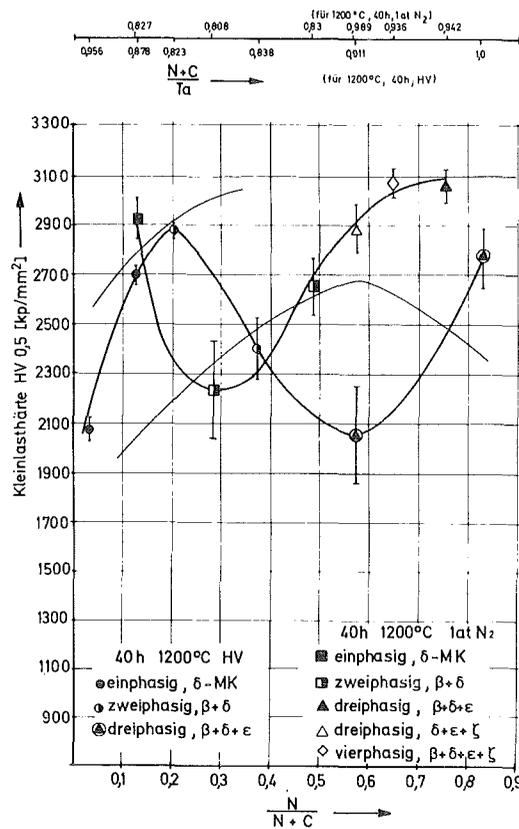


Abb. 39: Kleinlasthärte HV 0,5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach Ausscheidungsglühungen von 40h bei 1200°C .

Bei der Glühung im Hochvakuum steigt die Härte mit steigendem Stickstoff- und abnehmendem Nichtmetallgehalt an, bis sie bei $N/(N+C) = 0,2$, wo der δ -Mischkristall gerade die ersten β -Ausscheidungen zeigt (Abb.22b) und 22c)), ein Maximum von etwa 2900 kp/mm^2 erreicht. Mit weiter steigendem Stickstoffgehalt, wo jedoch die β -Phase teils nur an den Korngrenzen vorliegt -bei $N/(N+C) = 0,36$ - und teils ein ein relativ grobes dreiphasiges Gefüge $\beta+\delta+\epsilon$ existiert -bei $N/(N+C) = 0,56$ - (Abb.22d)) sinkt die Härte auf einen Tiefstwert von etwa 2000 kp/mm^2 ab. Liegt jedoch ein sehr feines Gefüge vor, wie es Abb.22e) bei $N/(N+C) = 0,81$ zeigt, kann die Härte wieder auf einen Wert von 2790 kp/mm^2 ansteigen.

Werden die Carbonitride bei 1200°C unter 1 at Stickstoff geglüht, erkennt man, daß sofort nach Auftreten der β -Phase in wenigen langen Nadeln (Abb.26b)) die Härte von etwa 2900 kp/mm^2 bei einer einphasigen Probe (Abb.26a)) auf etwa 2400 kp/mm^2 absinkt. Bei weiter steigendem Stickstoffanteil jedoch, wobei teilweise ein drei- oder vierphasiges Gefüge existiert, bei dem ein Teil der Ausscheidungen sehr fein verteilt in den Körnern liegt (Abb.26d) und 26f)), steigt die Härte wieder stark an und erreicht bei $N/(N+C) = 0,74$ einen Wert von etwa 3050 kp/mm^2 .

Die Härte nach einer Homogenisierungsglühung von 60h bei 1800°C im Hochvakuum.

Diese in der vorliegenden Arbeit angewandte extremste Glühbedingung zeigt auch die extremsten Schwankungen der Härte, wie aus Abb. 40 ersichtlich ist. Hier fällt die Härte, die bei $N/(N+C) = 0,15$ bei einphasigem Gefüge (Abb.17a)) über 2700 kp/mm^2 beträgt, bei einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von $0,21$ nach dem Auftreten einiger weniger β -Nadeln auf 1650 kp/mm^2 ab (Abb.17b)). Mit zunehmendem Stickstoffgehalt und ebenfalls zunehmender Verfeinerung der β -Nadeln wächst die Härte wieder auf etwa 2100 kp/mm^2 bei

einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,32 an (Abb.17d)).

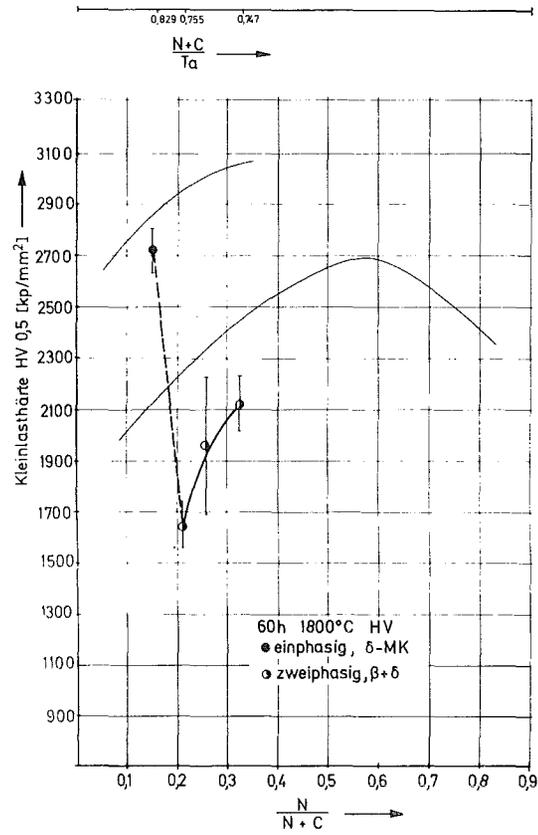


Abb. 40: Kleinlasthärte HV 0,5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach einer Homogenisierungsglühung von 60h bei 1800°C im HV

2. Härte der Proben im C-reichen Gebiet des Dreistoffsystems Ta-TaC-TaN.

Härte nach einer Homogenisierungsglühung von 60h bei 1800°C im HV.

Die Lage der Proben aus dem kohlenstoffreichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN, die dieser Glühbehandlung unterzogen worden waren, sowie ihre Kleinlasthärte HV 0,5 sind in Abb. 41 dargestellt. Außerdem geht aus dieser Abbildung hervor, welche Phasen in den Proben jeweils vorliegen.

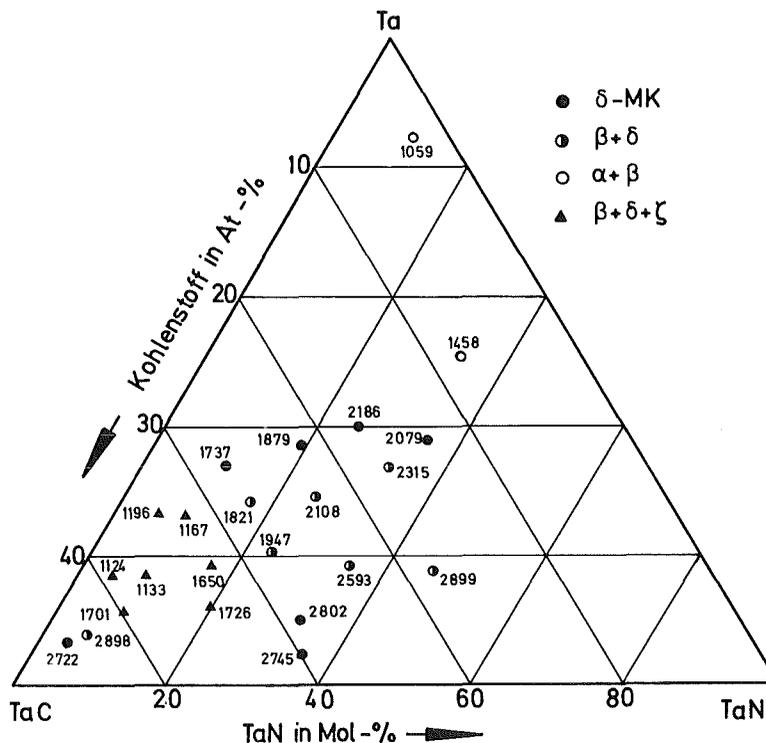
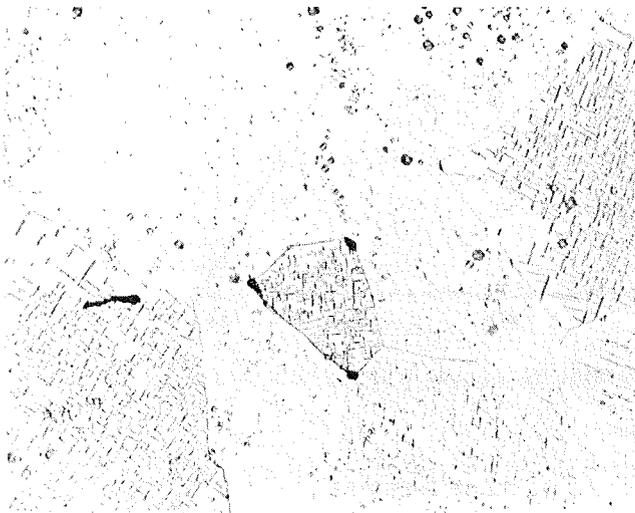


Abb. 41: Zusammensetzung und Kleinlasthärte HV 0,5 von Ta-Carbonitriden nach einer Homogenisierungsglühung von 60h bei 1800°C im HV.

Allgemein läßt sich feststellen, daß Proben, die die ζ -Phase enthalten, wesentlich geringere Härtewerte aufweisen als solche, in denen die δ -Phase oder $\beta+\delta$ vorliegen. Dieser Abfall der Härte durch das Auftreten der ζ -Phase beruht auf deren stark versprödender Wirkung. Der gleiche negative Einfluß der ζ -Phase auf die Härte von Ta-Carbiden wurde von B. Scholz [49] festgestellt. Es zeigt sich auch aus Abb. 41, daß gerade jenseits der nichtmetallreichen Grenze des ζ -Gebietes die Proben mit den höchsten Härtewerten liegen. Dieses Gebiet hoher Härte tendiert mit steigendem Stickstoffgehalt zu fallenden Gesamtnichtmetallgehalten. Ein Gefügebild aus dem kohlenstoffreichen Teil dieses Bereiches ist in Abb. 42 dargestellt. In Anbetracht des geringen Stickstoffgehaltes der Probe kann angenommen werden, daß es sich bei den ausgeschiedenen Nadeln um Ta-Subcarbid handelt. Die nächsthöheren Härtewerte zeigen Proben, die im einphasigen δ -Gebiet liegen, aber ein großes Nichtmetalldefizit aufweisen.



$N/(N+C) = 0,045$
 $(N+C)/Ta = 0,838$
Phasen: β (feine Nadeln)
und
HV 0,5 = 2898 kp/mm²
500 : 1

Abb. 42: Gefügebild einer Probe aus dem Bereich der höchsten Härte nach einer Homogenisierungsglühung von 60h bei 1800°C im HV.

Die Härte nach einer Homogenisierungsglühung von 80h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff.

Die Lage der Proben nach dieser Glühbehandlung und ihre Härte zeigt Abb. 43. Die höchsten Härtewerte nach dieser Glühbehandlung zeigen einphasige Proben, die nur δ -Ta(C,N) enthalten mit einem (N+C)/Ta-Verhältnis von etwa 0,82 und Stickstoffgehalten zwischen 8 und 10 At%. Die Härte aller zweiphasigen, β + δ enthaltenden Proben liegt niedriger.

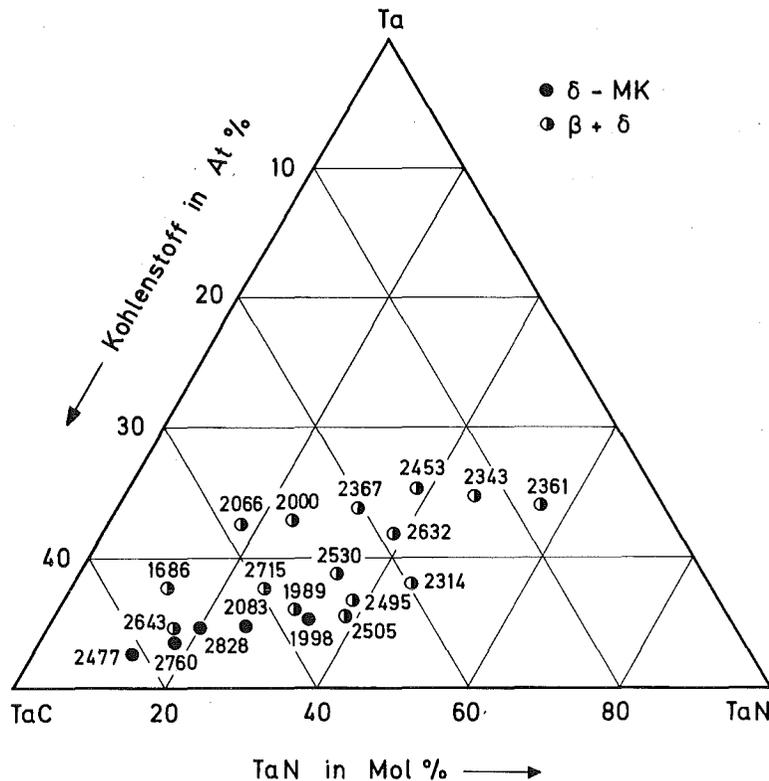


Abb. 43: Zusammensetzung und Kleinlasthärte HV 0,5 von Ta-Carbonitriden nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂.

Die Härte nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂ und anschließender Ausscheidungs-
glüfung von 50h bei 1400°C im HV.

Nachdem die Proben, die bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff
geglüht worden waren, anschließend 50h lang im Hochvakuum
bei 1400°C ausgelagert wurden, lagen jetzt alle Proben mehr-
phasig vor. Nach der Glühbehandlung im Hochvakuum trat
jetzt auch teilweise die ζ -Phase auf. Die Lage der Proben
nach dieser Glühung und ihre Härte zeigt Abb. 44. In wenigen
Fällen konnte durch diese Glühung im Hochvakuum eine Härte-
steigerung erreicht werden. Im allgemeinen konnte besten-
falls erreicht werden, daß die Härte nicht abnahm. Gefüge-
bilder der Proben deren Härte durch diese Glühbehandlung
gesteigert werden konnte, sind vor und nach der Auslagerung
in den Abbildungen 29 und 45 dargestellt.

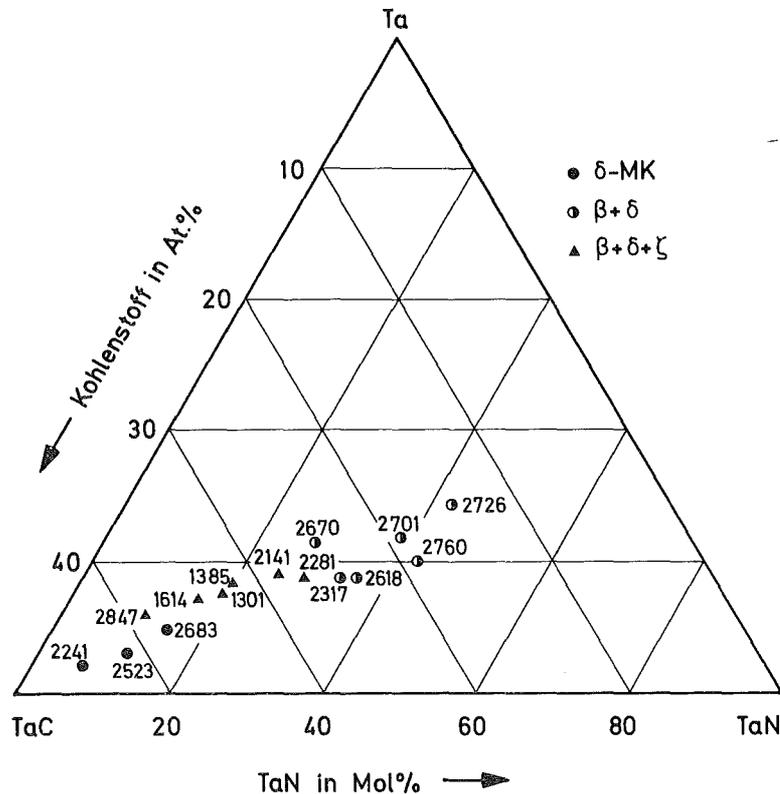
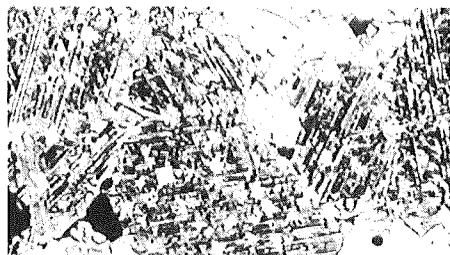


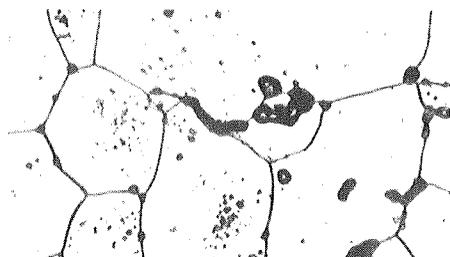
Abb. 44: Zusammensetzung und Kleinlasthärte HV 0,5 von Ta-Carbonitriden nach Glühungen von 70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂ und anschließend 50h bei 1400°C im HV.



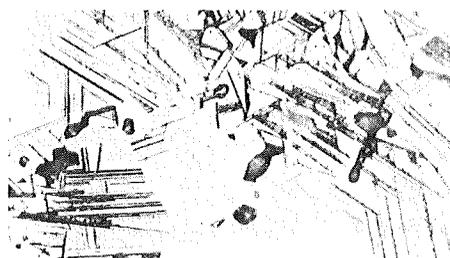
- a) $N/(N+C) = 0,36$
 $(N+C)/Ta = 0,7$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 1682 kp/mm² (500:1)



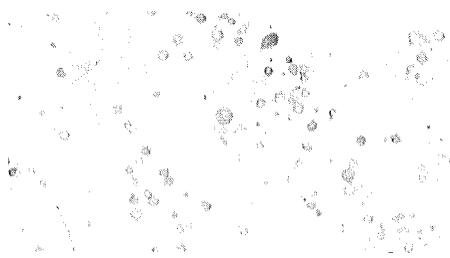
- b) wie a), aber zusätzlich
50h bei 1400°C im HV.
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2281 kp/mm² (500:1)



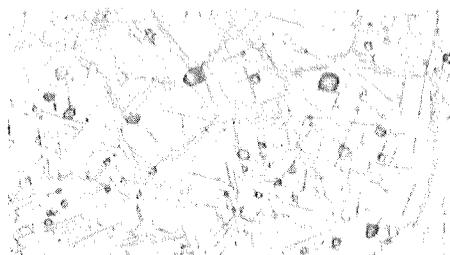
- c) $N/(N+C) = 0,203$
 $(N+C)/Ta = 0,865$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2643 kp/mm² (200:1)



- d) wie c), aber zusätzlich
50h bei 1400°C im HV.
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2716 kp/mm² (200:1)



- e) $N/(N+C) = 0,447$
 $(N+C)/Ta = 0,789$
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2505 kp/mm² (500:1)



- f) wie e), aber zusätzlich
50h bei 1400°C im HV.
Phasen: $\beta+\delta$
HV 0,5 = 2563 kp/mm² (500:1)

Abb. 45: Härtesteigerungen an Proben aus dem C-reichen Gebiet des Systems Ta-TaC-TaN durch eine Ausscheidungsglühung von 50h bei 1400°C im HV nach einer Hom.-Glüfung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂.

4.6.3. Die Warmhärte von Ta-Carbonitriden

1. Proben im System TaC-TaN

Für die Darstellung der Warmhärte der untersuchten Ta-Carbonitride wurden drei Auftragungsarten gewählt. Einmal wurden die Werte der Warmhärte logarithmisch über der Prüftemperatur aufgetragen. Diese Auftragungsart zeigen die Abbildungen 46 bis 52. Hierbei wurden nach den verschiedenen Glühbehandlungen die Proben mit etwa gleichem $N/(N+C)$ -Verhältnis in jeder Abbildung einander gegenübergestellt. Aus dieser Darstellungsart läßt sich die Art der Härteabnahme mit steigender Temperatur ablesen. Wie bei den Untersuchungen an Tantalcarbide [55] (siehe auch Kap. 2.5. der vorliegenden Arbeit) läßt sich auch bei den Carbonitriden der Verlauf der Warmhärte in einen Nieder- und einen Hochtemperaturast trennen. Die Grenze zwischen beiden liegt bei $800-1000^{\circ}\text{C}$.

Während im Niedertemperaturast die Härte nur allmählich abnimmt und bei 800°C noch etwa 1000 kp/mm^2 beträgt, sinkt sie im Hochtemperaturast stärker ab und liegt bei einer Temperatur von 1300°C i.a. zwischen 200 und 400 kp/mm^2 . Wegen der unterschiedlichen Prüflast wurden die Werte für die Härte bei Raumtemperatur in diese Abbildungen nicht mit eingezeichnet.

Aus dieser Auftragung der Warmhärte lassen sich wegen des logarithmischen Maßstabes die Absolutwerte der Warmhärte und die Härteunterschiede der verschiedenen Behandlungszustände und Zusammensetzungen nicht deutlich erkennen. In einer zweiten Auftragungsart wurde die Warmhärte über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis der Proben bei verschiedenen Temperaturen für jede Glühbehandlung aufgetragen (Abb. 53 bis 62).

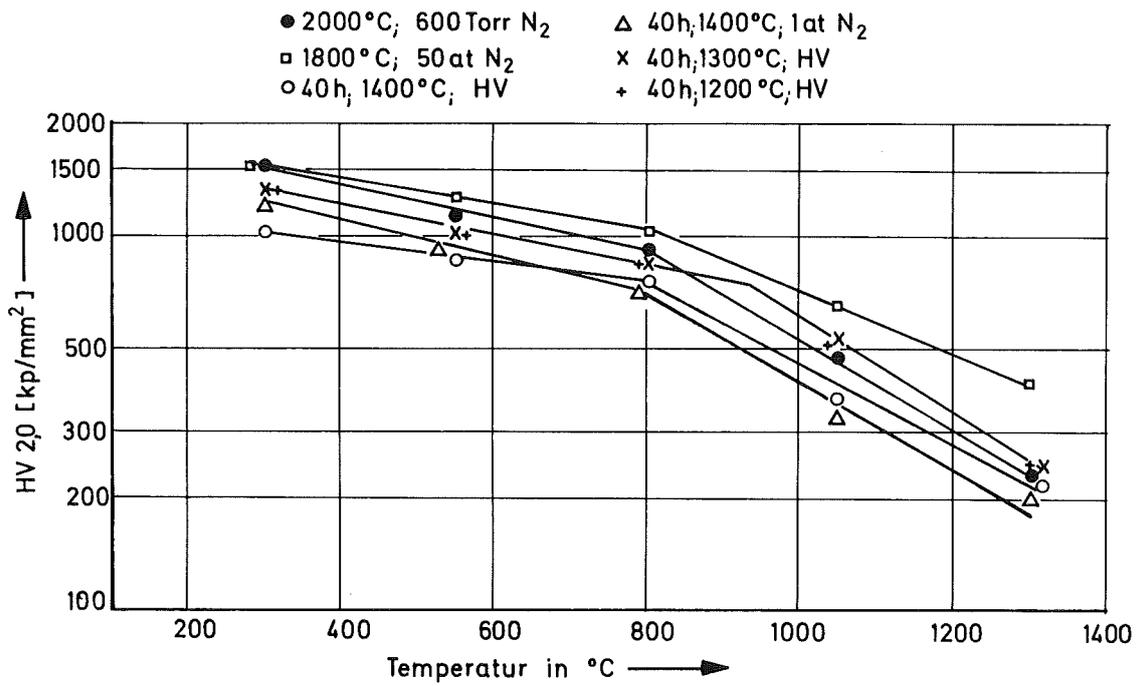


Abb. 46: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $N/(N+C) = 0,07$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

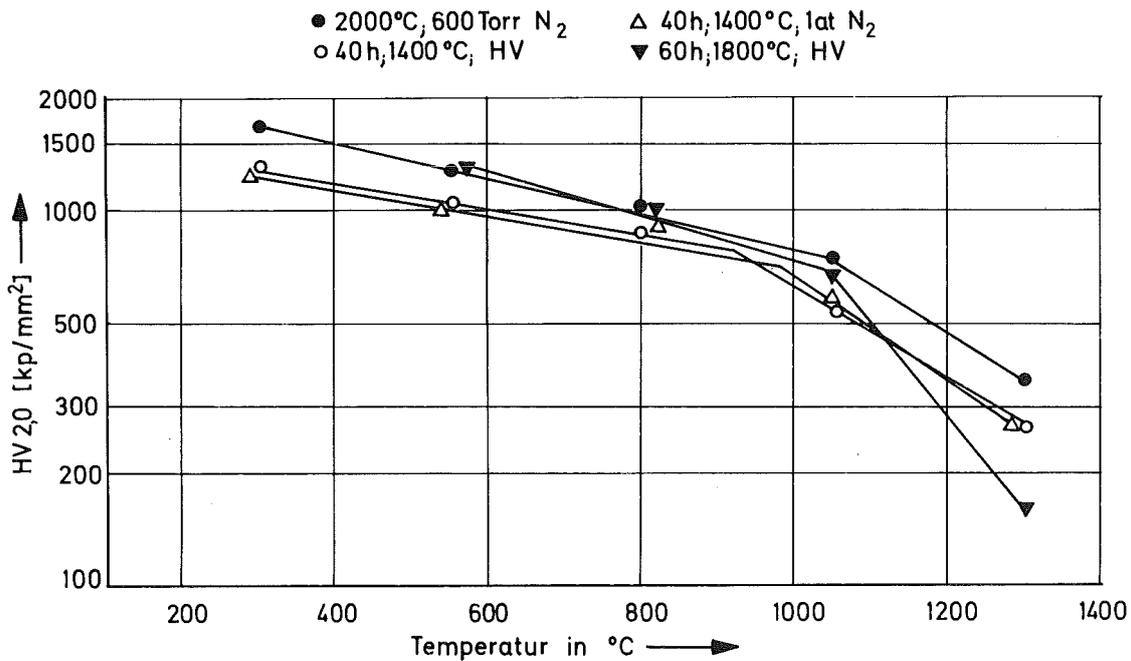


Abb. 47: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $N/(N+C) = 0,15$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

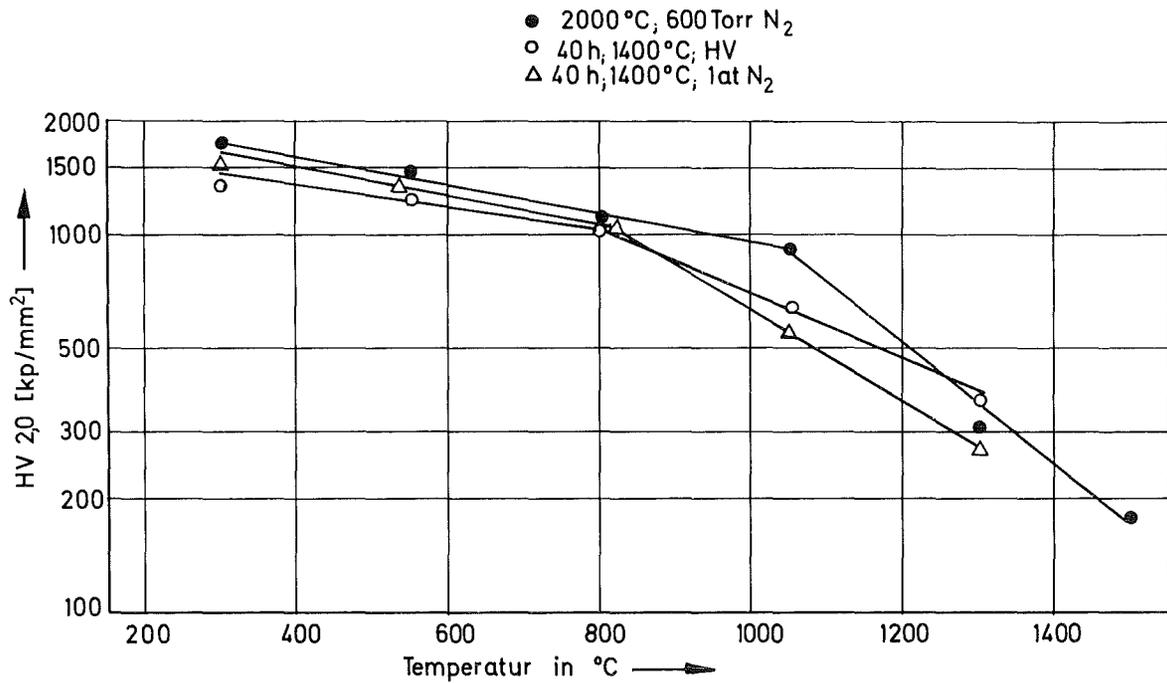


Abb. 48: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $N/(N+C) \approx 0,3$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

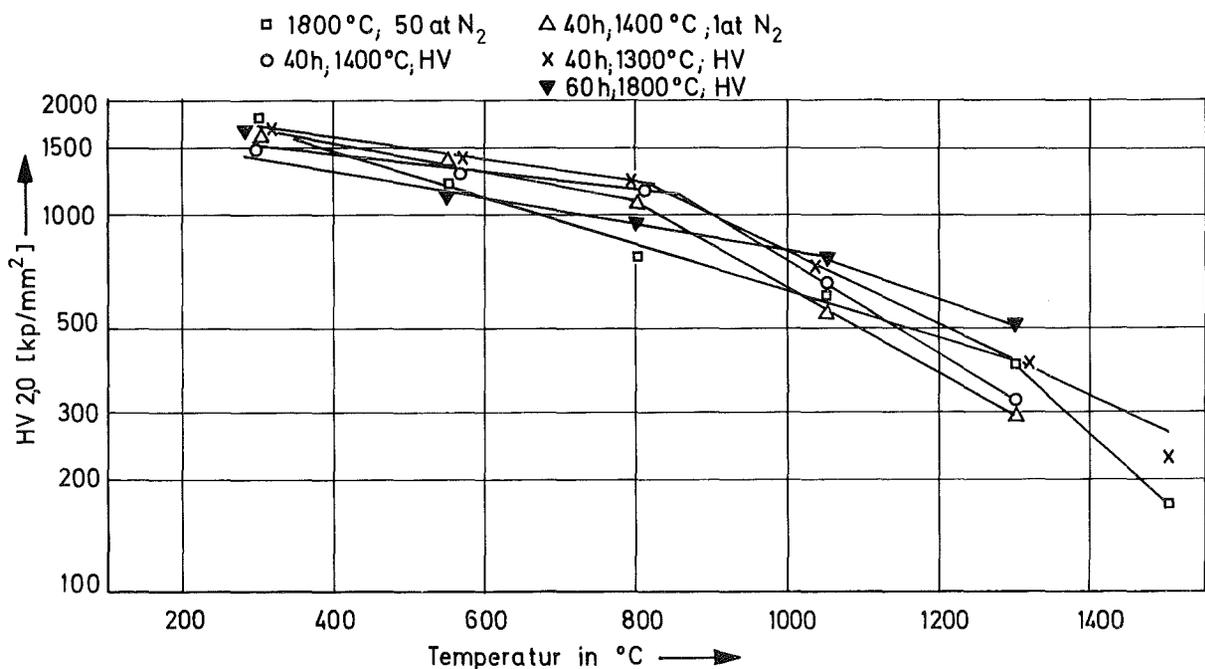


Abb. 49: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $N/(N+C) \approx 0,35$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

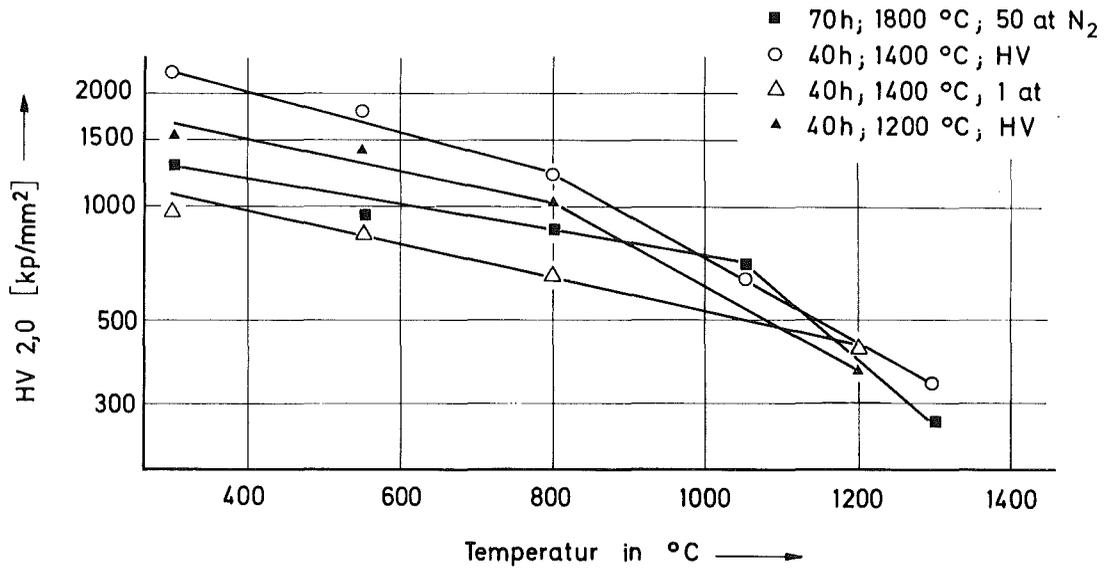


Abb. 50: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $N/(N+C) \approx 0,6$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

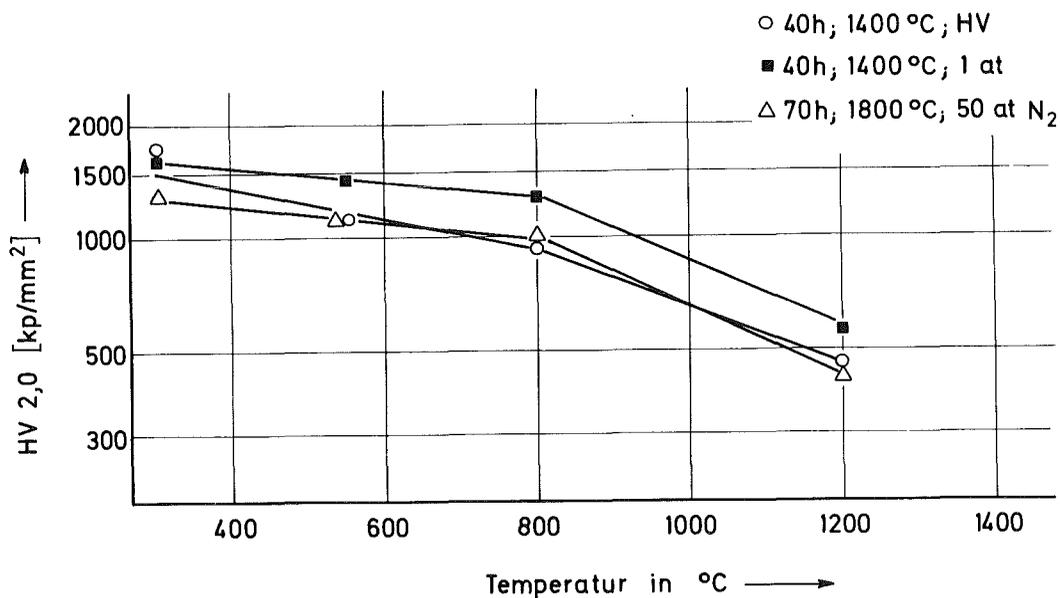


Abb. 51: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $N/(N+C) \approx 0,75$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

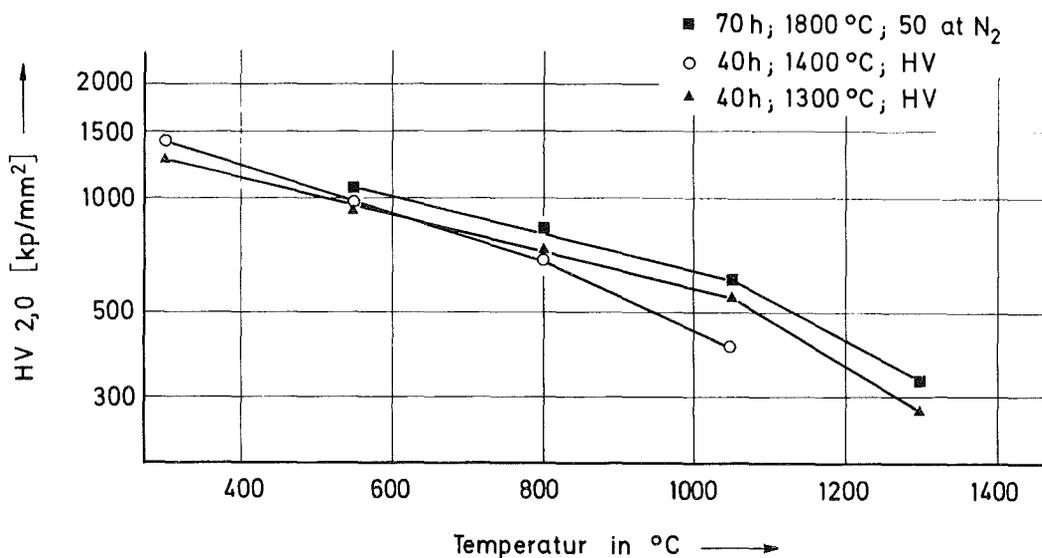


Abb. 52: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit $\text{N}/(\text{N}+\text{C}) \approx 0,8$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

Folgende Abhängigkeiten der Warmhärte vom $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$ -Verhältnis wurden festgestellt:

Warmhärte nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 2000 $^{\circ}\text{C}$ unter 600 Torr Stickstoff.

Den Verlauf der Warmhärte nach dieser Glühbehandlung - der Homogenisierungsglühung für stickstoffarme Proben - zeigt Abb. 53. Aus dieser Abbildung läßt sich ein ausgeprägtes Härtemaximum bei einem $\text{N}/(\text{N}+\text{C})$ -Verhältnis von etwa 0,25 erkennen, das mit steigender Temperatur jedoch abflacht. Die maximale Härte bei einer Prüftemperatur von 300 $^{\circ}\text{C}$ liegt hier bei 1800 kp/mm^2 , bei einer solchen von 1300 $^{\circ}\text{C}$ bei etwa 350 kp/mm^2 . Nach einer Homogenisierungsglühung von 70h unter 50 at Stickstoff - der Homogenisierungsbedingung für stickstoffreiche Proben - ergibt sich, wie Abb. 54 zeigt, eine

weniger ausgeprägte Abhängigkeit der Warmhärte vom $N/(N+C)$ -Verhältnis. Es läßt sich aus dieser Abbildung bei Temperaturen bis 800°C ein leichtes Härte­minimum bei $N/(N+C)$ -Gehalten von etwa 0,35 erkennen. Bei gleicher Zusammensetzung der Proben kann man nach der Glühbehandlung bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff einen steilen Abfall der Warmhärte erkennen - Abb. 53 - wobei diese Warmhärte­werte (nach einer Glühung bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff) generell tiefer liegen als die entsprechenden nach der Glühung unter 50 at Stickstoff. Ab 1050°C ist die Warmhärte - wie Abb. 54 zeigt - fast unabhängig von der Zusammensetzung der Proben.

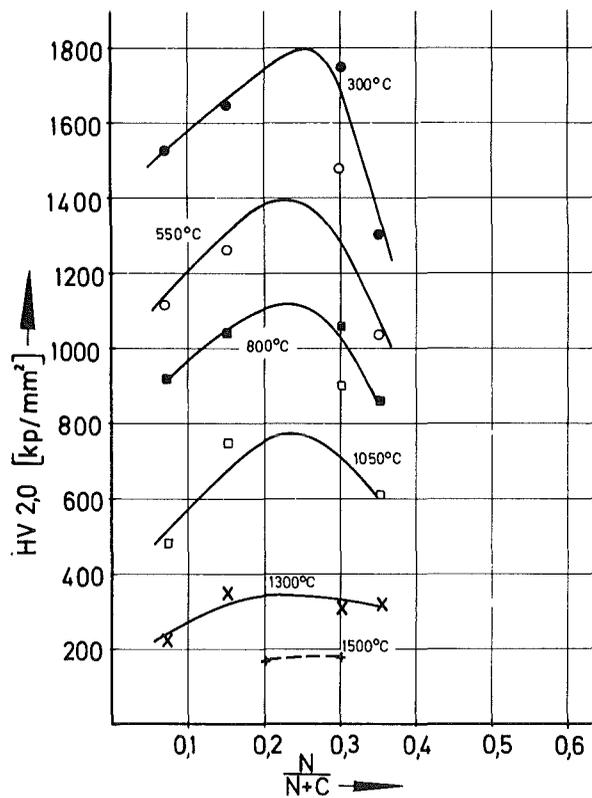


Abb. 53: Warmhärte HV 2,0 über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff.

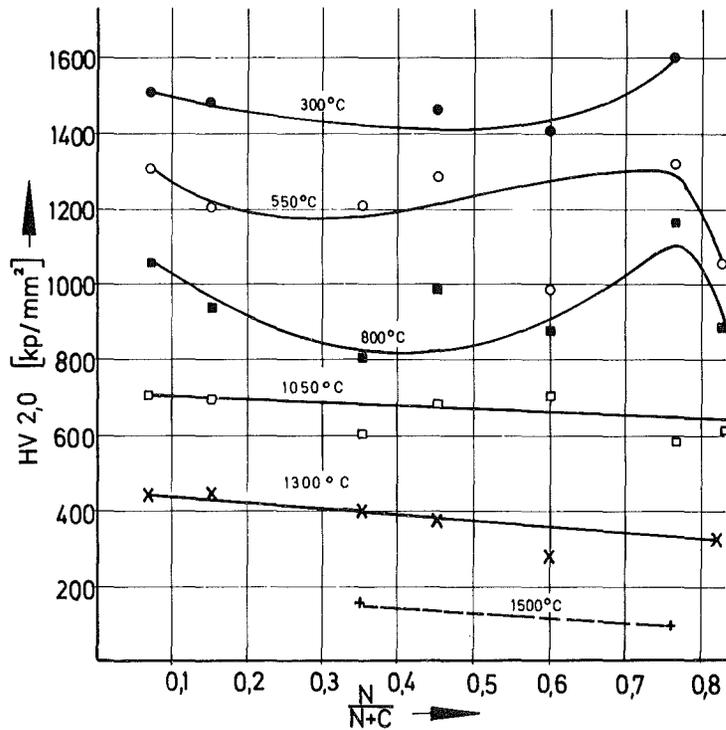


Abb. 54: Warmhärte HV 2,0 über dem $\frac{N}{N+C}$ -Verhältnis nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 50 at Stickstoff.

Warmhärte nach Ausscheidungsglühungen bei 1400°C im Hochvakuum

Abbildung 55 zeigt den Warmhärteverlauf über dem $\frac{N}{N+C}$ -Verhältnis nach einer Glühzeit von 70h bei 1400°C im Hochvakuum, und Abbildung 56 nach einer Glühzeit von 40h bei 1400°C im Hochvakuum. Beide Kurvenscharen zeigen ein Maximum, nach der Glühung von 70h tritt es bei einem $\frac{N}{N+C}$ -Verhältnis von 0,15 bis 0,2 auf und nach der Glühung von 40h bei einem solchen von etwa 0,5. Hierbei liegen die Absolutwerte des Maximums nach der 40h-Glühung generell um etwa $100\text{--}200 \text{ kp/mm}^2$ höher als die der 70h-Glühung.

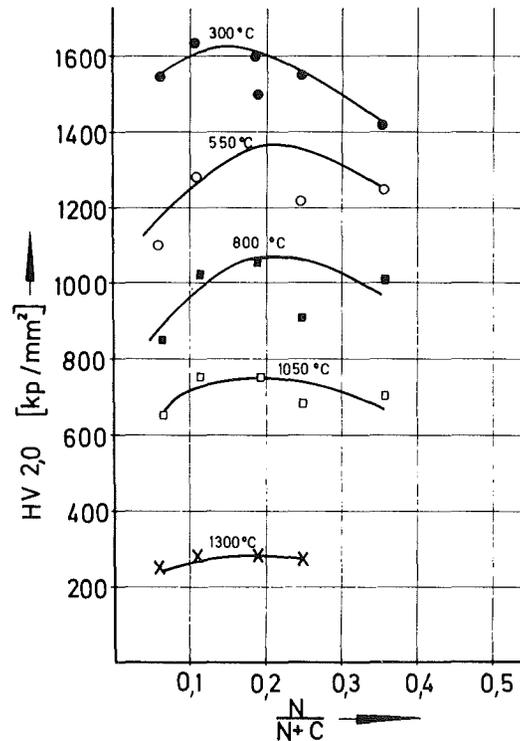


Abb. 55: Warmhärte HV 2,0 über dem $\frac{N}{(N+C)}$ -Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 70h bei 1400°C im HV

Warmhärte nach Ausscheidungsglühungen bei 1400°C unter 1 at Stickstoff

Die Kurvenscharen der Warmhärte über dem $\frac{N}{(N+C)}$ -Verhältnis für diese Glühtemperatur zeigen Abb. 57 für eine 70-stündige und Abb. 58 für eine 40-stündige Glühbehandlung. Nach der 70h-Glühung tritt bei Temperaturen von 300 und 550°C ein flaches Minimum bei $\frac{N}{(N+C)}$ von etwa 0,25 auf, bei 800°C ist die Härte fast unabhängig vom $\frac{N}{(N+C)}$ -Verhältnis, um bei 1050°C und 1300°C mit steigendem $\frac{N}{(N+C)}$ -Verhältnis leicht abzufallen.

Die Kurvenschar der Warmhärte nach der 40h-Glühung zeigt bei Temperaturen bis 800°C ein deutliches Maximum bei $N/(N+C) = 0,4 - 0,5$. Bei 1050°C und 1300°C steigt die Härte zwar noch bis zu einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von etwa $0,25$ an, um dann über den weiteren Konzentrationsbereich nahezu konstant zu bleiben.

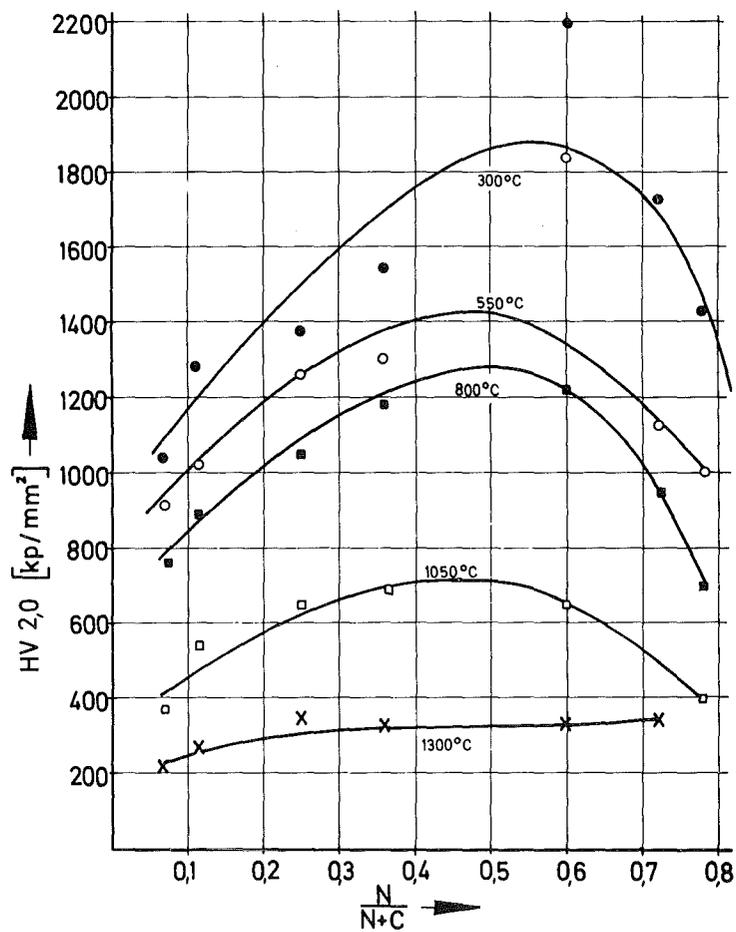


Abb. 56: Warmhärte HV 2,0 über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1400°C im HV.

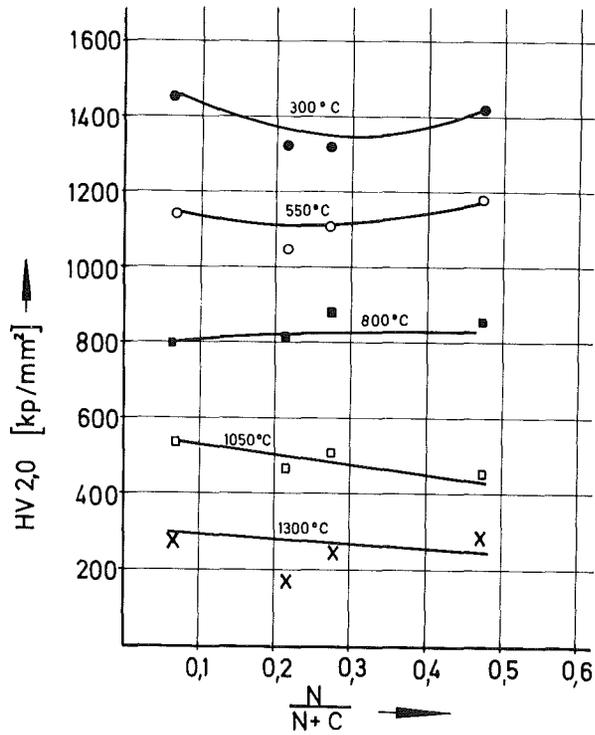


Abb. 57: Warmhärte HV 2,0 über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 70h bei 1400°C unter 1 at Stickstoff.

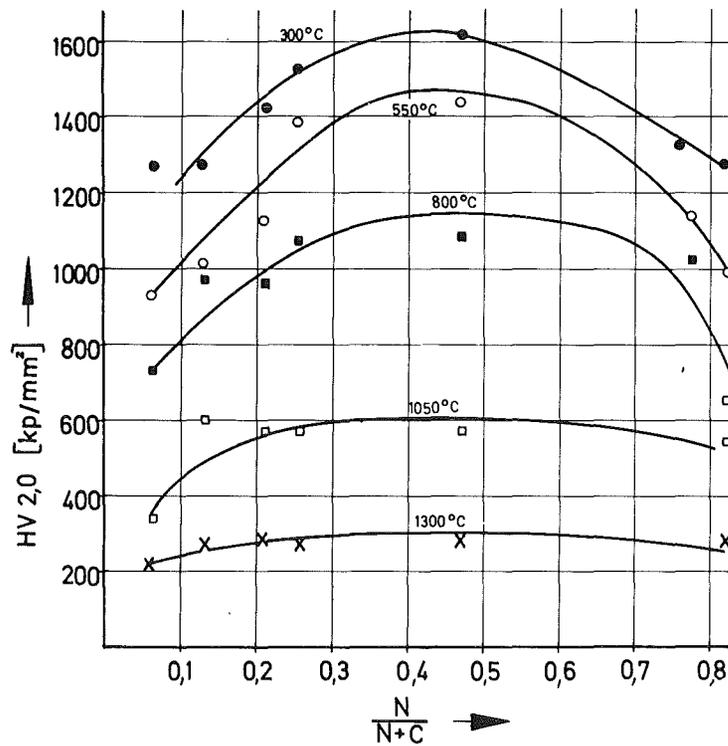


Abb. 58: Warmhärte HV 2,0 über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1400°C unter 1 at Stickstoff.

Warmhärte nach Ausscheidungsglühungen bei 1300°C

Die Abbildungen 59 und 60 zeigen die Kurvenscharen der Warmhärte über dem N/(N+C)-Verhältnis nach Glühungen von 40h bei 1300°C im Hochvakuum (Abb. 59) und unter 1 at Stickstoff (Abb. 60). Nach der Glühung im Hochvakuum tritt ein Härtemaximum bei einem N/(N+C)-Verhältnis von etwa 0,4 auf, das sich über den gesamten untersuchten Temperaturbereich verfolgen läßt, jedoch mit steigender Temperatur immer weniger ausgeprägt ist.

Nach der Glühung unter 1 at Stickstoff erkennt man aus Abb. 60, daß die Zusammensetzung von $N/(N+C) = 0,55$ ein sich über den ganzen Temperaturbereich erstreckendes Härte-
minimum mit sich bringt.

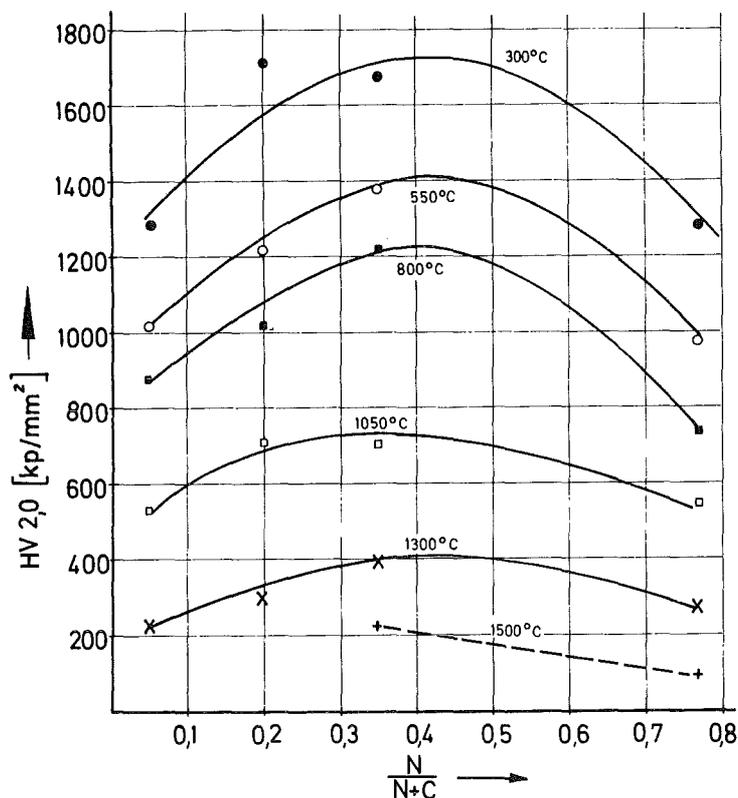


Abb. 59: Warmhärte HV 2,0 über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1300°C im HV.

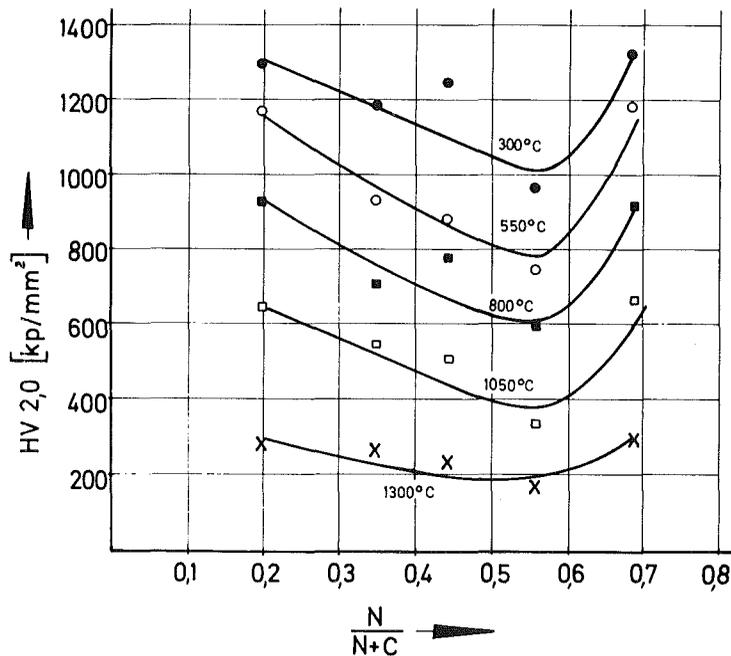


Abb. 60: Warmhärte HV 2,0 über dem $\frac{N}{N+C}$ -Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1300°C unter 1 at Stickstoff.

Warmhärte nach Ausscheidungsglühungen bei 1200°C

In den Abbildungen 61 und 62 sind die Warmhärtewerte in Abhängigkeit vom $\frac{N}{N+C}$ -Verhältnis nach 40h Glühung bei 1200°C im Hochvakuum (Abb.61) bzw. nach 40h Glühung bei 1200°C unter 1 at Stickstoff (Abb.62) dargestellt. Wie bei der entsprechenden Glühung bei 1300°C tritt nach der Glühbehandlung von 40h im Hochvakuum ein sich über den ganzen Temperaturbereich erstreckendes Maximum auf, das hier jedoch bei einem $\frac{N}{N+C}$ -Verhältnis von etwa 0,35 vorliegt und bei einer Prüftemperatur von 1300°C nur noch sehr schwach ausgeprägt ist.

Nach der Glühung von 40h unter 1 at Stickstoff zeigt der Warmhärteverlauf über dem $\frac{N}{N+C}$ -Gehalt ein leichtes Minimum bei $\frac{N}{N+C}$ von etwa 0,35 bis zur Prüftemperatur

von 1050°C, während bei 1300°C die Härte über den gesamten untersuchten N/(N+C)-Bereich leicht ansteigt.

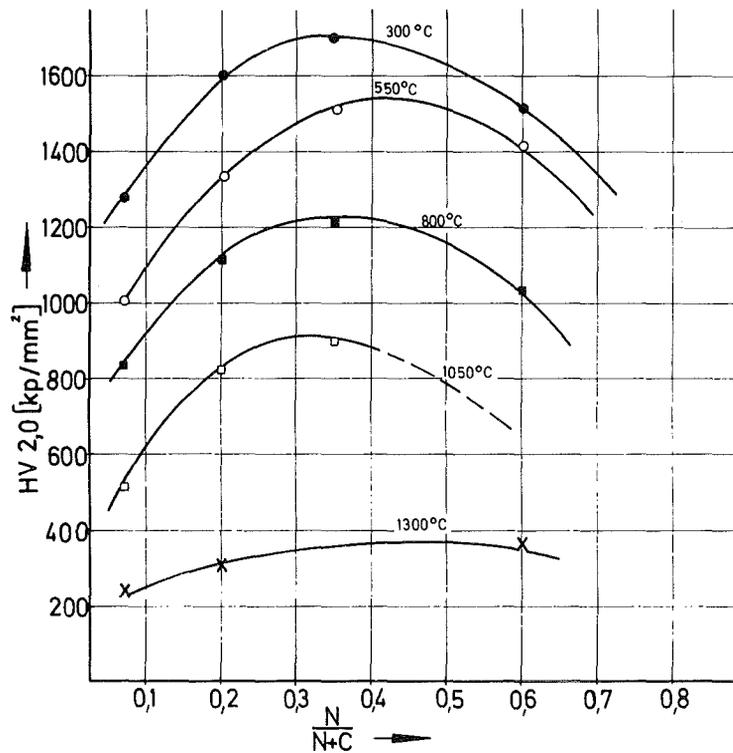


Abb. 61: Warmhärte HV 2,0 über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1200°C im HV.

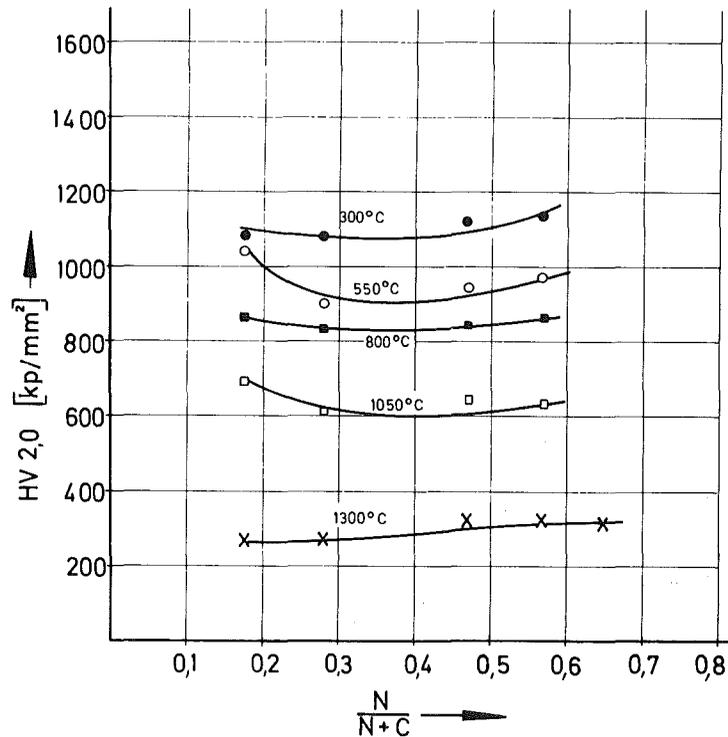


Abb. 62: Warmhärte HV 2,0 über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1200°C unter 1 at Stickstoff.

Vergleich der Warmhärte nach den einzelnen Glühbehandlungen

Um einen Vergleich der Proben untereinander bezüglich der Warmhärte zu ermöglichen, wurden in den Abbildungen 63 bis 67 bei jeweils der gleichen Temperatur die Härtekurven der bei dieser Temperatur härtesten Proben über dem N/(N+C)-Verhältnis aufgetragen.

Bei einer Temperatur von 300°C (Abb.63) zeigt eine Probe mit $N/(N+C) = 0,55$, die 40h bei 1400°C im Hochvakuum geglüht wurde, die höchste Härte mit $HV\ 2,0 \approx 1900\ \text{kp/mm}^2$, gefolgt von einer bei 200°C unter 600 Torr homogenisierten Probe mit $N/(N+C) \approx 0,25$ und $HV\ 2,0 \approx 1800\ \text{kp/mm}^2$. Fast identisch sind die Härtekurven nach den Glühungen bei 1200 und 1300°C jeweils 40h im Hochvakuum. Ihre maximalen Härten liegen

bei einer Zusammensetzung von $N/(N+C) = 0,35$ bei etwa 1750 kp/mm^2 .

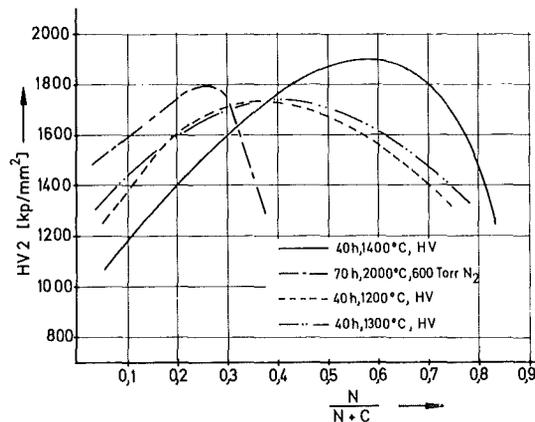


Abb. 63: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 300^\circ\text{C}$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

Bei einer Temperatur von 550°C (Abb.64) zeigen Proben, die 40h bei 1200°C im Hochvakuum gegläht worden waren, fast über den gesamten Konzentrationsbereich die höchste Härte, bis zu einem Maximum von $HV 2,0 \approx 1570 \text{ kp/mm}^2$ bei $N/(N+C)$ von etwa 0,45. Proben mit dieser Glühbehandlung werden nur noch im stickstoffarmen Bereich bis etwa $N/(N+C) = 0,2$ bezüglich der Härte von den bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff geglähten übertroffen, wobei bei diesen der maximale Härtewert bei etwa 1400 kp/mm^2 liegt. Bei dieser Temperatur zeigen die Härtekurven nach den Glühungen von 40h bei 1400°C im Hochvakuum und von 40h bei 1300°C im Hochvakuum einen sehr ähnlichen Verlauf. Ihre maximalen Härten liegen im mittleren Konzentrationsbereich von $0,4 \leq N/(N+C) \leq 0,5$ bei etwa 1450 kp/mm^2 .

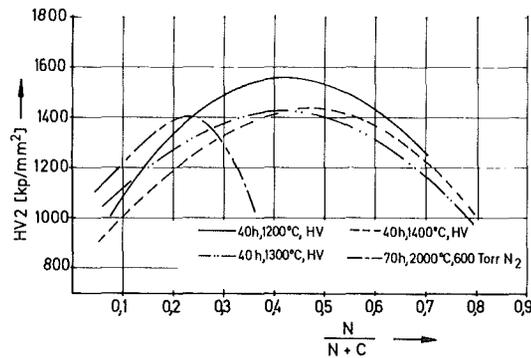


Abb. 64: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 550^\circ\text{C}$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

Bei der Temperatur von 800°C (Abb.65) zeigen die Proben, die 40h lang bei 1400°C im Hochvakuum ausgelagert worden waren besonders im stickstoffreichen Gebiet ab $\frac{N}{(N+C)}$ von 0,4 die höchste Härte mit einem Maximum von 1300 kp/mm^2 bei $\frac{N}{(N+C)} = 0,5$. Nur im stickstoffarmen Gebiet mit $\frac{N}{(N+C)} < 0,4$ liegen die Härtewerte von Proben, die bei 1200 und 1300°C im Hochvakuum geglüht worden waren, bis zu 100 kp/mm^2 höher.

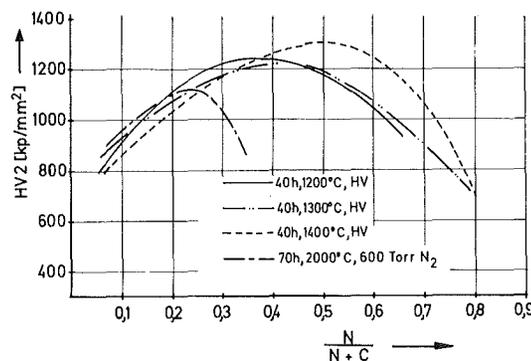


Abb. 65: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 800^\circ\text{C}$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

Bei der Prüftemperatur von 1050°C (Abb.66) dominiert die Härte der 40h lang bei 1200°C im Hochvakuum geglühten Proben fast über den gesamten Konzentrationsbereich mit einem Maximalwert von $HV_{2,0} = 920 \text{ kp/mm}^2$ bei $N/(N+C) = 0,3$. Nur bei $N/(N+C) > 0,6$ sind Proben mit Glühbehandlungen von 1300 und 1400°C, jeweils 40h im Hochvakuum, bezüglich der Härte überlegen.

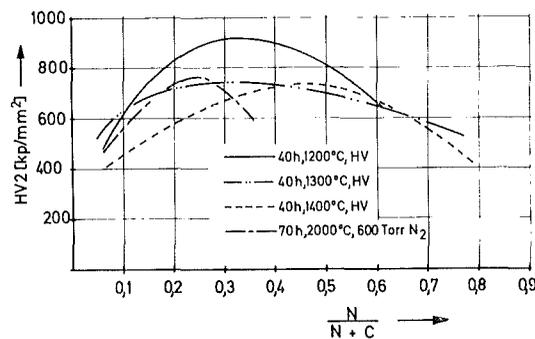


Abb. 66: Warmhärte $HV_{2,0}$ bei $T = 1050^\circ\text{C}$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

Bei der Temperatur von 1300°C (Abb. 67) sind die Abhängigkeiten nicht mehr sehr ausgeprägt. Die Härtewerte nach den Glühungen bei 1200 und 1300°C - jeweils 40h im Hochvakuum - liegen im mittleren Konzentrationsbereich zwischen $N/(N+C) = 0,3$ und $N/(N+C) = 0,65$ mit einem Maximum von etwa 400 kp/mm^2 bei $N/(N+C) = 0,45$ am höchsten. Bei stickstoffarmen Proben mit $N/(N+C) < 0,3$ zeigen Proben, die bei 1800°C unter 50 at Stickstoff homogenisiert worden waren, die höchste Härte - auch mit 400 kp/mm^2 - bei $N/(N+C) = 0,1$, während bei stickstoffreichen Proben mit $N/(N+C) > 0,65$ die Proben nach der Glühung von 40h bei 1400°C im Hochvakuum, und bei $N/(N+C) > 0,75$ jene nach der Glühung von 70h bei 1800°C unter 50 at Stickstoff geringfügig härter sind als die bei 1200 und 1300°C im Hochvakuum geglühten.

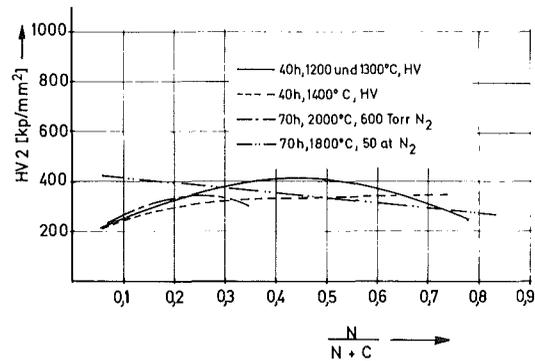


Abb. 67: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$ nach verschiedenen Glühbehandlungen (Hom. bzw. Hom. + Aussch.)

Vergleicht man die in den Abbildungen 63 bis 67 dargestellten Härtekurven untereinander, so läßt sich feststellen, daß bei Temperaturen von über 300°C die höchsten Härtewerte im System TaC-TaN durch Homogenisieren der Proben und anschließende Ausscheidungsglühung von 40h bei 1200°C im Hochvakuum zu erreichen sind, wobei die optimale Zusammensetzung bei $N/(N+C)$ -Verhältnissen zwischen 0,4 und 0,5 zu liegen scheint.

Generell geringe Warmhärtewerte zeigen Proben, die entweder nur bei 1800°C unter 50 at Stickstoff homogenisiert, oder solche, die bei 1200, 1300 oder 1400°C unter 1 at Stickstoff ausgelagert wurden. Im stickstoffarmen Gebiet zeigen bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff homogenisierte Proben bis zu Temperaturen von 550°C die höchste Härte, können jedoch das Härtemaximum der ausscheidungsgeglühten Proben nicht erreichen.

2. Warmhärte von Proben im C-reichen Gebiet des Dreistoffsystems Ta-TaC-TaN

Warmhärte nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff

Die Lage der Proben in diesem System, sowie ihre Warmhärte HV 2,0 bei 300, 800, und 1300°C sind in den Abbildungen 68 bis 70 dargestellt. Die Abbildungen 71 und 72 zeigen die Abnahme der Härte über der Temperatur von Proben mit einem Ta-Gehalt von etwa 55At% (Abb.71) und 58At% (Abb.72).

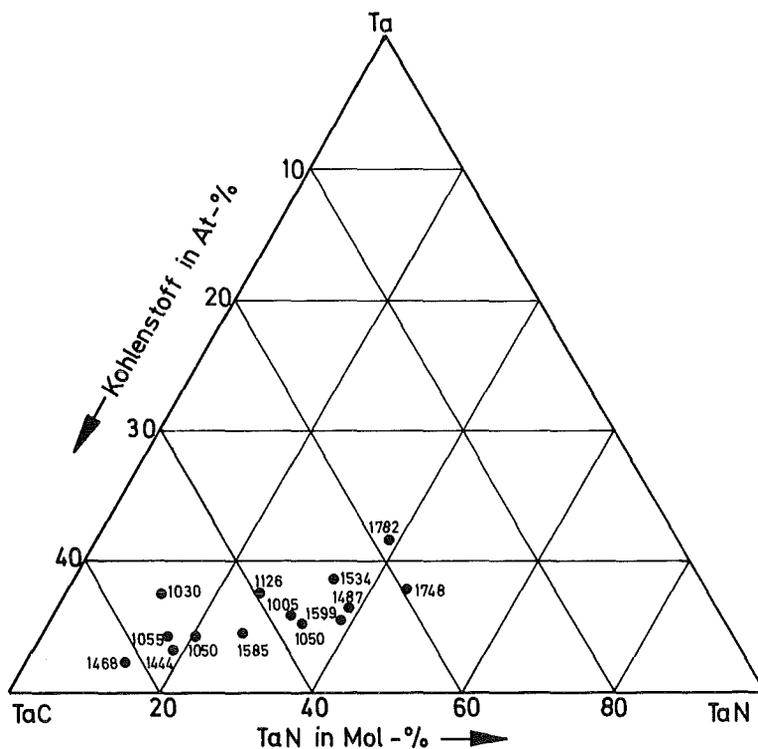


Abb. 68: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 300^{\circ}\text{C}$ nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff.

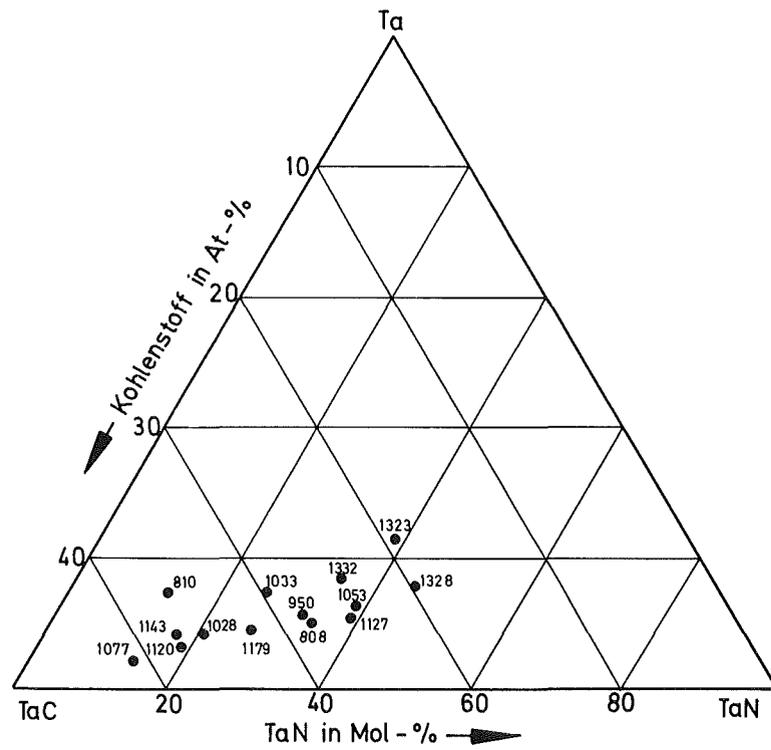


Abb. 69: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 800^{\circ}\text{C}$ nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff

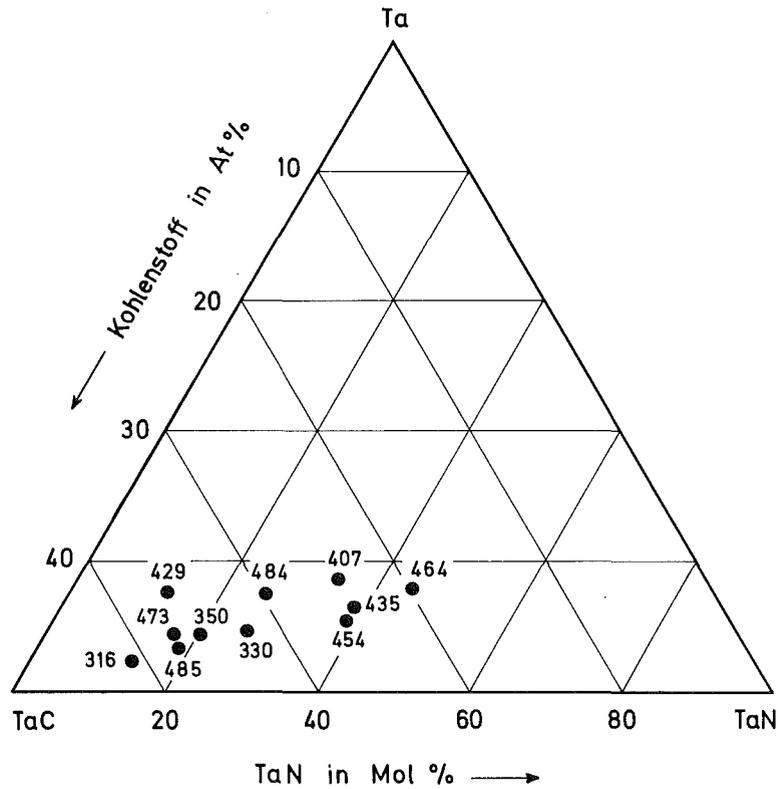


Abb. 70: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$ nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff

Betrachtet man in den Abbildungen 71 und 72 die Härte über der Temperatur in Abhängigkeit von verschiedenen N/(N+C)-Konzentrationen, so läßt sich erkennen, daß Proben mit sehr wenig und solche mit viel Stickstoff hohe Härtewerte bei der höchsten Prüftemperatur aufweisen.

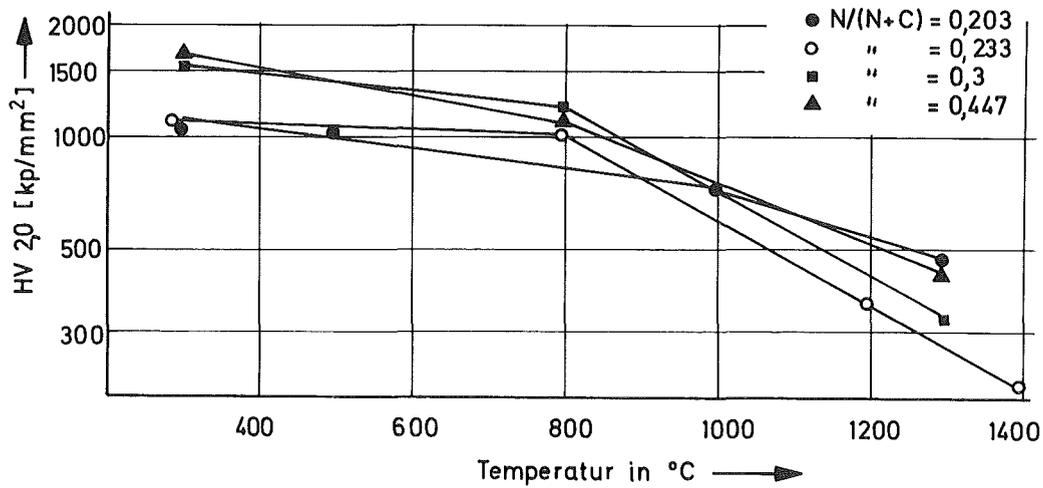


Abb. 71: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit einem Ta-Gehalt von etwa 55 At% und verschiedenen N/(N+C)-Verhältnissen.
(70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂ homogenisiert)

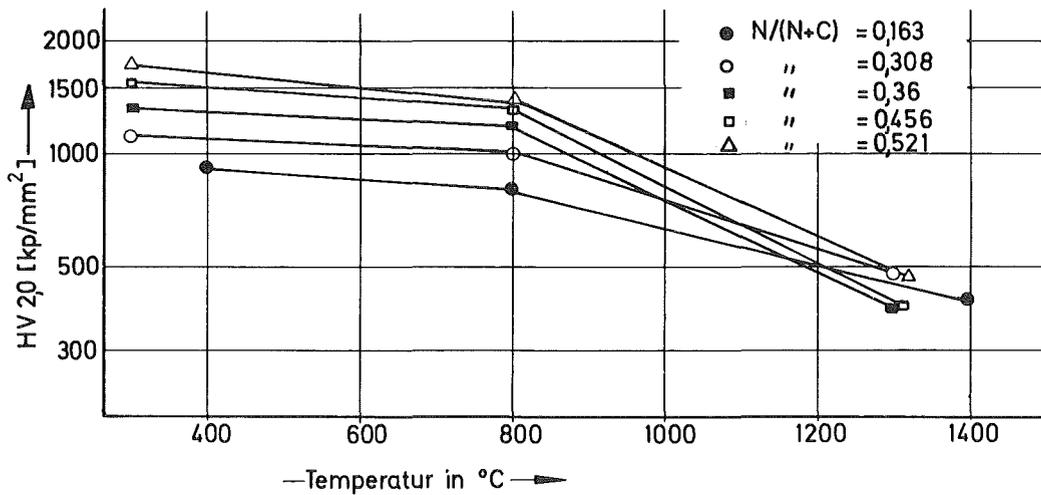


Abb. 72: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit einem Ta-Gehalt von etwa 58 At% und verschiedenen N/(N+C)-Verhältnissen.
(70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂ homogenisiert)

Warmhärte nach einer Homogenisierungsglühung von 70 h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff und anschließender Ausscheidungsglühung von 50 h bei 1400°C im Hochvakuum

Die Lage der Proben und ihre Härte bei 300, 800, 1050 und 1300°C sind in den Abbildungen 73 bis 76 dargestellt. Die Abbildungen 77 und 78 zeigen wiederum den Verlauf der Härte über der Temperatur bei verschiedenen N/(N+C)-Verhältnissen. Wie bei allen anderen Proben ist auch hier die Aufteilung in den Nieder- und Hochtemperaturbereich zu sehen. Bei einer der Proben, deren Härte bei 1300°C noch etwa 400 kp/mm² beträgt, tritt zwar neben der δ - und β -Phase auch die ζ -Phase auf, scheint jedoch auf die Warmhärte nicht die gleichen negativen Auswirkungen zu haben wie auf die Härte bei Raumtemperatur. Eine generelle Steigerung der Warmhärte konnte durch das zusätzliche Glühen von 50 h bei 1400°C im Hochvakuum gegenüber den bei 1800°C unter 600 Torr N₂ geglühten Proben nicht erzielt werden.

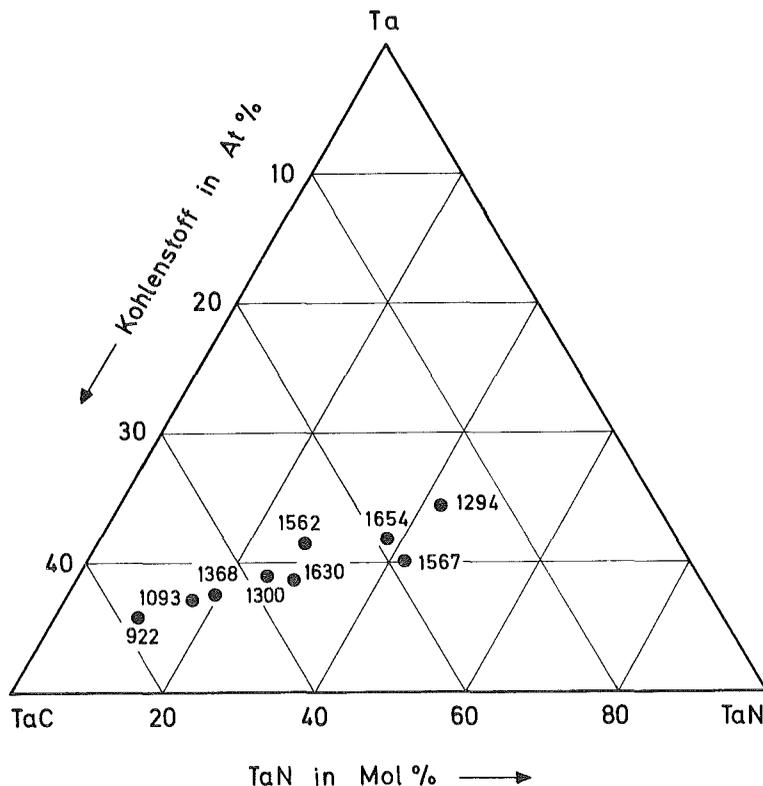


Abb. 73: Warmhärte HV 2,0 bei T = 300°C nach einer Homogenisierungsglühung von 70 h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff und anschließender Ausscheidungsglühung von 50 h bei 1400°C im HV.

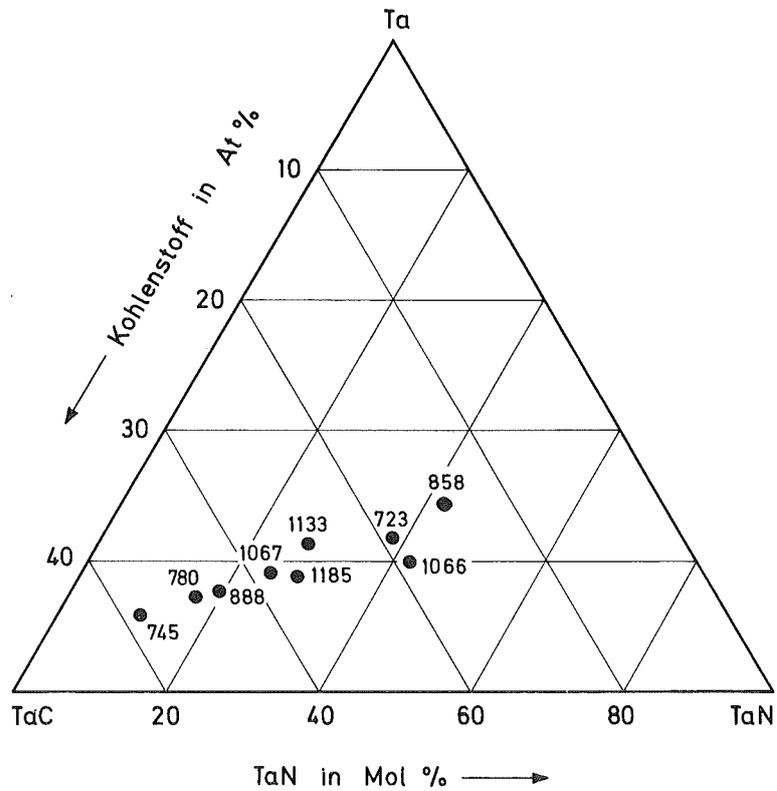


Abb. 74: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 800^{\circ}\text{C}$ nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff und anschließender Ausscheidungsglühung von 50h bei 1400°C im HV.

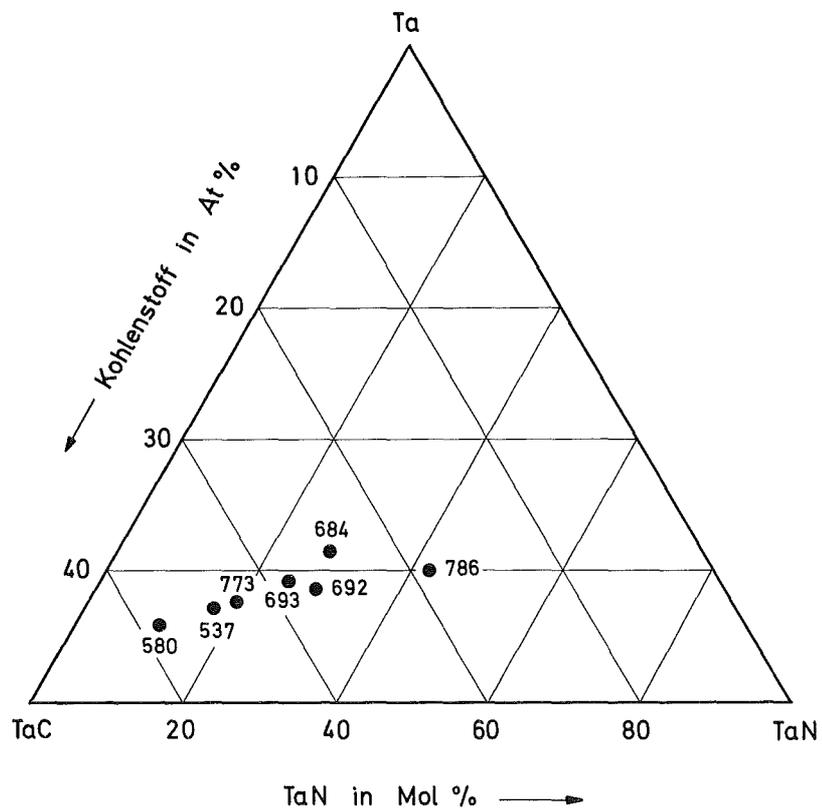


Abb. 75: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 1050^{\circ}\text{C}$ nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff und anschließender Ausscheidungsglühung von 50h bei 1400°C im HV.

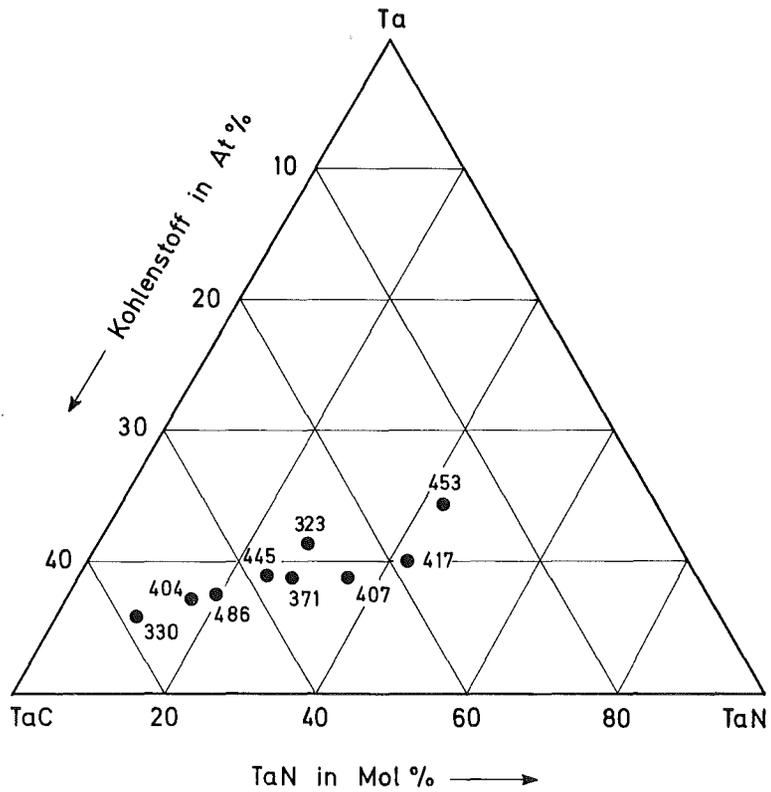


Abb. 76: Warmhärte HV 2,0 bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$ nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff und anschließender Ausscheidungsglühung von 50h bei 1400°C im HV.

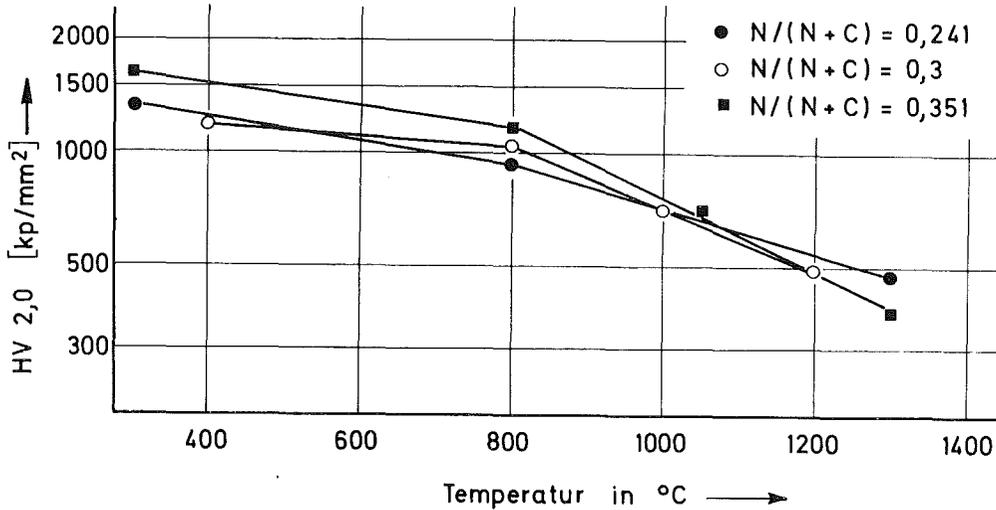


Abb. 77: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit einem Ta-Gehalt von etwa 58 At% und verschiedenen N/(N+C)-Verhältnissen nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂ und anschließender Ausscheidungsglühung von 50h bei 1400°C im Hochvakuum.

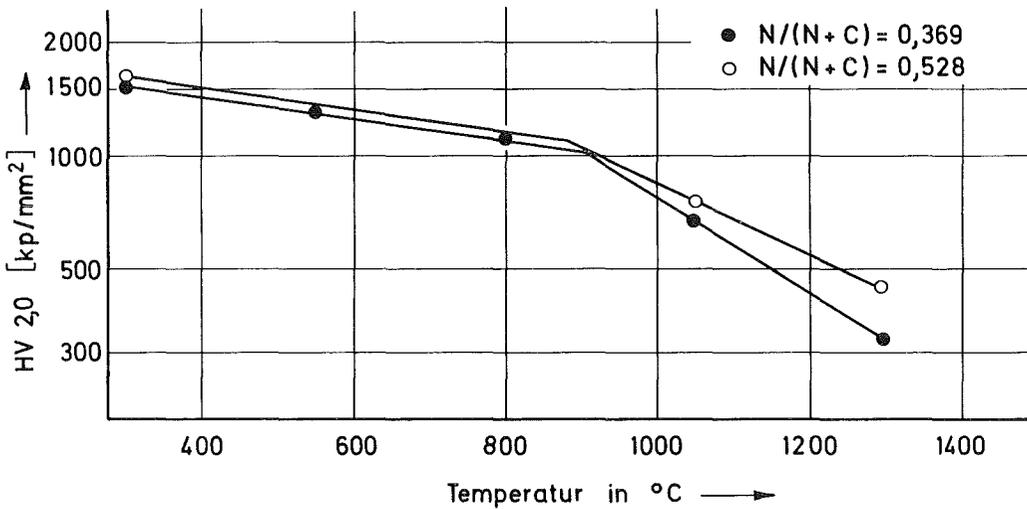


Abb. 78: Warmhärte HV 2,0 von Ta-Carbonitriden mit einem Ta-Gehalt von etwa 61 At% und verschiedenen N/(N+C)-Verhältnissen nach einer Homogenisierungsglühung von 70h bei 1800°C unter 600 Torr N₂ und anschließender Ausscheidungsglühung von 50h bei 1400°C im Hochvakuum.

5. Diskussion

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, konnten einige interessante Möglichkeiten gezeigt werden, das Gefüge von Ta-Carbonitriden und damit auch ihre Härteeigenschaften durch bestimmte, gezielte Glühbehandlungen zu variieren.

Untersuchungen über Ausscheidungserscheinungen im System Ta-TaC-TaN konnte jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht anhand von Temperaturschnitten des ternären Systems gezielt bei Bedingungen durchgeführt werden, bei denen das Auftreten bestimmter Phasen vorher abzuschätzen war. Denn in der Literatur existiert von diesem System nur ein isothermer Schnitt bei Temperaturen zwischen 1250 und 1450°C [27] (siehe Abb. 4). Daraus ergab sich die Notwendigkeit, sowohl die Untersuchungen im einphasigen Bereich als auch die Herbeiführung von Ausscheidungen nach phänomenologischen Gesichtspunkten aufzubauen, d.h. ein möglichst breites Parameterspektrum zu wählen.

5.1. Konstitution

5.1.1. Auftretende Phasen

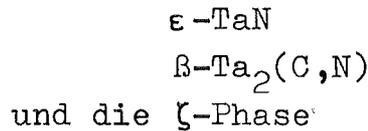
5.1.1.1. Das kfz δ -Ta(C,N)_{1-x}

Ein Ziel der Untersuchungen war, Proben aus diesem kubischen Ta-Carbonitrid herzustellen, und dann mittels geeigneter Glühbehandlungen Ausscheidungen aus der kubischen Matrix zu erreichen. Die Herstellung hochstickstoffhaltiger, dichter und homogener Ta-Carbonitridproben erwies sich als relativ schwierig, da, wie schon in Kap. 3.3. beschrieben, die Aufnitrierung des ϵ -Ta₂N zu δ -Ta₂N sowie die Homogenisierung in einem Arbeitsgang an Kompaktproben vorgenommen wurden. Die Aufnitrierung erfolgte also durch Stickstoffdiffusion in den Probenkörper. Bei Proben mit 10 mm Durchmesser und ca. 4 mm Höhe bedeutete das relativ lange Diffusionswege und damit auch lange Zeiten, bis eine Homogenisierung

erreicht war. Mit dieser Behandlung konnten einphasige und dichte Carbonitridproben bis zu einem Stickstoffanteil von $N/(N+C) = 0,7$ hergestellt werden.

5.1.1.2. Ausgeschiedene Phasen

Bei den in Kap. 3.4. beschriebenen Ausscheidungsglühungen der einphasigen Carbonitride schieden sich aus der kubischen Matrix folgende Phasen aus:



Die Ausscheidungen wurden alle unterhalb von 1500°C , der Zersetzungstemperatur des $\epsilon\text{-TaN}$, durchgeführt. Es war daher ursprünglich zu erwarten, daß die ausgeschiedene Phase generell aus $\epsilon\text{-TaN}$ besteht. Dies war jedoch nicht der Fall, denn die Arten der ausgeschiedenen Phasen variierten je nach Zusammensetzung der Probe und nach den Bedingungen der Ausscheidungsglühungen. In den meisten Fällen, und vor allem nach Ausscheidungsglühungen im Hochvakuum, konnte die Subcarbid-Subnitridphase β als ausgeschiedene Phase festgestellt werden. Betrachtet man die Zusammensetzungen der Proben nach Ausscheidungsglühungen im Hochvakuum, wie sie in Tabelle 3 dargestellt sind, so zeigt sich, daß das Auftreten der β -Phase bei niedrigen Nichtmetall/Metall-Verhältnissen begünstigt wird ebenso wie bei niedrigen Temperaturen. Nur bei hohen $N/(N+C)$ -Verhältnissen und großem Nichtmetallanteil tritt zusätzlich zur β -Phase noch das $\epsilon\text{-TaN}$ auf. Dies weist darauf hin, daß die Bereiche $\delta + \epsilon$ und $\beta + \delta + \epsilon$ in Abb.4 bei Hochvakuumbedingungen sich zugunsten des Bereiches $\delta + \beta$ stark einschnüren.

Die Mischungslücke zwischen kohlenstoffreicher β_1 - und stickstoffreicher β_2 -Phase, wie sie von Brauer und Lesser gefunden wurde, trat hier bei keiner der Ausscheidungsglühungen auf, es wurde immer nur eine Subcarbid-Subnitridphase β gefunden. Dies läßt darauf schließen, daß bei den angewandten Glühzeiten eine Entmischung noch nicht stattfinden konnte, oder daß bei Hochvakuumbedingungen auch das

Dreiphasenfeld $\beta_1 + \beta_2 + \delta$ stark eingeschnürt wird. Die erste Erklärung wird dadurch untermauert, daß auch nach den Glühungen unter 1 at Stickstoff sich eine Entmischung in β_1 und β_2 nicht feststellen ließ (siehe Abb.12).

Bei den Glühungen unter 1 at Stickstoff tritt hauptsächlich das ϵ -Ta₂N als ausgeschiedene Phase auf, manchmal auch zusammen mit der β -Phase. Es kommt jedoch auch vor, daß sich nur β -Ta₂(C,N) ausscheidet. Betrachtet man in Tabelle 3 die ausgeschiedenen Phasen im Zusammenhang mit der Glüh-temperatur und den (N+C)/Ta-Verhältnis, so läßt sich feststellen, daß bei der höchsten Auslagerungstemperatur von 1400°C sich das Zweiphasengebiet $\delta + \epsilon$ bis zu (N+C)/Ta-Werten von etwa 0,7 erstreckt, daß sich jedoch bei sinkender Glüh-temperatur diese Grenze zu höheren Nichtmetallgehalten verschiebt. Entsprechendes gilt für den Dreiphasenbereich $\beta + \delta + \epsilon$, der z.B. bei 1400°C bei (N+C)/Ta-Gehalten von 0,7 nicht auftritt; bei 1300°C liegen jedoch schon Proben mit (N+C)/Ta = 0,9 und bei 1200°C schon solche mit (N+C)/Ta = 0,94 im Dreiphasenbereich. So wird auch bei 1300°C bei (N+C)/Ta = 0,85 nur die β -Phase ausgeschieden.

Das Auftreten der ζ -Phase im System TaC-TaN nach den Ausscheidungsglühungen läßt keine eindeutigen Abhängigkeiten erkennen. Man sieht nur, daß die ζ -Phase hier nur immer zusammen mit dem ϵ -Ta₂N auftritt, und das auch nur bei sehr hohen (N+C)/Ta-Werten. Es ist jedoch möglich, daß durch die Ausscheidung von ϵ -Ta₂N Verspannungen im Gitter entstehen, die zum Auftreten der ζ -Phase führen.

Im Gegensatz zum Schnitt TaC-TaN tritt die ζ -Phase im kohlenstoffreichen Teil des Systems Ta-TaC-TaN nur nach Glühungen im Hochvakuum auf, und hier bei Probenzusammensetzungen, die dem Bereich entsprechen, wie er von Brauer und Lesser [27] für die ζ -Phase angegeben wird.

5.2. Härte der Ta-Carbonitride

In den Abbildungen 79 und 80 sind Gefügebilder mit den Härteeindrücken einer Vickers-Pyramide, aufgebracht mit 500 p Prüflast, dargestellt. Einige Schwierigkeiten, die Härte genau zu messen, werden an diesen Beispielen deutlich. So ist es nicht ganz einfach zu erkennen, wenn ein oder mehrere Risse auftreten, wo bei einem Härteeindruck die Diagonale aufhört und wo der sich anschließende Riß beginnt. Der Einfluß der auftretenden Risse auf die gemessenen Werte wurde nicht speziell untersucht, doch sind nach [58] im lastunabhängigen Bereich der Härte bei dieser Art Hartstoffen die Härtewerte unabhängig von der Anzahl der Risse, bzw. der Einfluß der Rißzahl liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit. Bei manchen Härteeindrücken waren die Grenzen der Eindrücke nicht deutlich ausgeprägt, sondern wirkten wie zerfasert, was auch das Ausmessen erschwerte. Mögliche Ungenauigkeiten durch Effekte dieser und ähnlicher Art wie z.B. das Auftreten von Poren unter der Probenoberfläche erklären deshalb die teilweise großen Streubereiche (Abb.35-40). Betrachtet man den Verlauf der Härte über dem Stickstoffanteil $N/(N+C)$ und über dem Nichtmetall/Metall-Verhältnis $(N+C)/Ta$ nach verschiedenen Glühbehandlungen, wie er in den Abbildungen 35 bis 40 dargestellt ist, kann man mehrere Einflußfaktoren erkennen, die die Härte bestimmen. Der erste Einflußfaktor ist der Effekt der Mischkristallverfestigung, der durch Zulegieren von TaN zu TaC auftritt. Dieser Effekt geht deutlich aus Abb. 35 hervor, und zwar zeigen die unter 50 at Stickstoff homogenisierten einphasigen Proben mit zunehmendem TaN-Gehalt eine Steigerung der Härte. Bei diesen Proben konnte das Nichtmetall/Metall-Verhältnis etwa konstant und größer als 0,95 gehalten werden. Setzt man noch die Härte des δ -TaN mit etwa 2300 kp/mm^2 ein, wie sie von Kieffer et al. [18] bestimmt wurde, kann man den für eine Mischkristallhärtung typischen Kurvenverlauf erkennen.

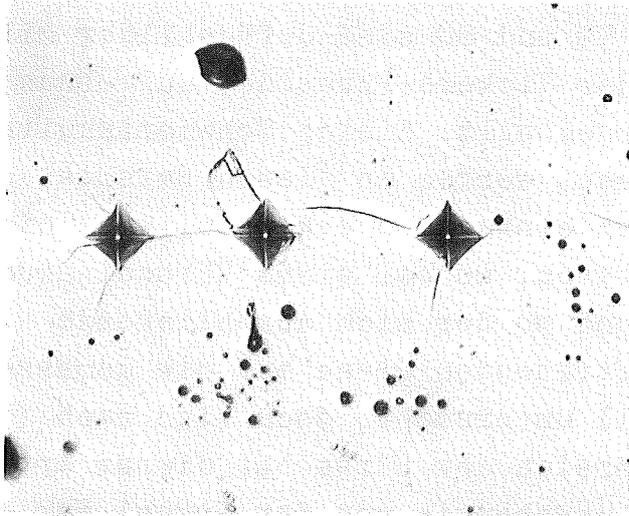


Abb.79: Härteeindrücke einer Vickerspyramide in einem Ta-Carbonitrid mit $N/(N+C) = 0,2$.
Prüflast: 500 p; Vergrößerung: 500:1

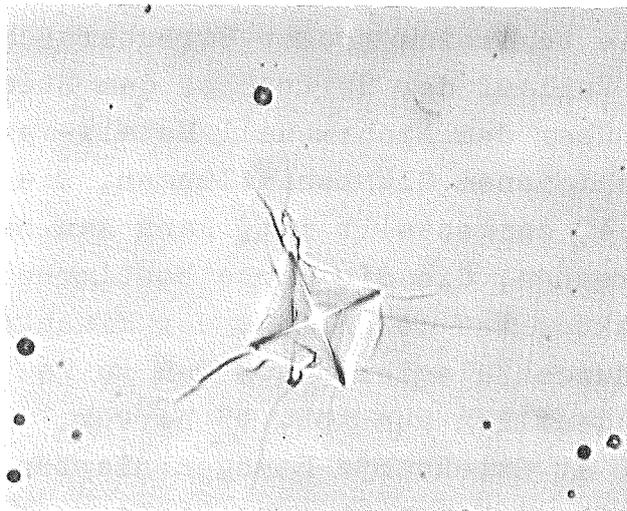


Abb.80: Vickers-Härteeindruck in der gleichen Probe wie in Abb.79 gezeigt.
Prüflast: 500 p; Vergrößerung: 1000:1

Die gleiche Abbildung zeigt noch einen weiteren Einflußfaktor, nämlich den des Nichtmetall/Metall-Verhältnisses. Mit fallendem Nichtmetall/Metall-Verhältnis $(N+C)/Ta$, wie er mit steigendem $N/(N+C)$ -Verhältnis auftritt, steigt im einphasigen Bereich nach der Homogenisierungsglühung bei $2000^{\circ}C$ unter 600 Torr Stickstoff die Härte bis auf etwa 3000 kp/mm^2 an. Der Verlauf der Härte über dem $N/(N+C)$ -Gehalt nach dieser Homogenisierungsglühung läßt sich somit einmal durch den Effekt der Mischkristallhärtung und durch den zusätzlich überlagerten Effekt der Härtesteigerung durch Vergrößerung des Nichtmetalldefizits erklären, wobei letzterer genau dem Verhalten der reinen Tantalcarbide entspricht [49].

Ein weiterer Mechanismus, der die Härte beeinflusst, ist das Auftreten von Ausscheidungen, hier zumeist des $\beta\text{-Ta}_2(C,N)$ und des $\epsilon\text{-TaN}$. Wie man aus den Abbildungen 36 bis 40 sieht, weichen die Härtekurven nach den Ausscheidungsglühungen in ihrem Verlauf voneinander ab, obwohl generell immer die gleichen Phasen auftreten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nicht nur die Art, sondern auch Anzahl, Größe, Form und Verteilung der Ausscheidungen die Härte der jeweiligen Proben wesentlich beeinflusst. Trotz dieser Unterschiede lassen sich die Kurven der Härte über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis generell in drei Bereiche einteilen. Sehr gut ausgeprägt sind diese drei Bereiche nach der Auslagerung bei $1200^{\circ}C$ (Abb.39). Nach der Auslagerung im Hochvakuum und nach der unter 1 at Stickstoff zeigt hier die Härte prinzipiell den gleichen Verlauf, nur sind die beiden Kurven gegeneinander "phasenverschoben". Dies ist auf den unterschiedlichen Stickstoffdruck zurückzuführen. Im ersten oder einphasigen Bereich steigt die Härte wie bei den nur homogenisierten Proben mit steigendem $N/(N+C)$ - und fallendem $(N+C)/Ta$ -Gehalt steil an. Die maximale Härte wird erreicht, wenn Ätzgrübchen im Gefüge sichtbar werden. Diese Ätzerscheinungen lassen auf Ausscheidungen schließen, die lichtmikroskopisch nicht mehr

erfaßbar sind.

Im zweiten Bereich treten makroskopische Ausscheidungen - meist vom Typ $Ta_2(C,N)$ - in der kubischen Matrix auf. Mit zunehmender Vergrößerung dieser Ausscheidungen - entsprechend einer Überalterung - nimmt die Härte der Carbonitride ab, bis sie schließlich ein Minimum erreicht. Der dritte Bereich schließlich stellt den Kurventeil jenseits dieses Minimums dar, wo die Härte wieder ansteigt. Bei den Proben dieser Zusammensetzungen kann man nicht mehr von Ausscheidungseffekten sprechen. Hier bildet sich unter den Bedingungen der Auslagerungen ein völlig neues drei- oder vierphasiges Gefüge aus, das auch immer sehr fein verteilt auftritt. Verbunden mit dieser Gefügeneubildung ist auch eine Eliminierung der nach dem Homogenisieren unter 50 at Stickstoff noch vorhandenen Poren in der Probe. So zeigt z.B. Abb.16c) eine unter 50 at homogenisierte Probe mit $N/(N+C) = 0,6$. Hier sieht man an den Korngrenzen deutlich große Poren. Hingegen sind Proben ähnlicher Zusammensetzung nach den verschiedenen Auslagerungen fast porenfrei (Abb.20e). Eine besondere Rolle spielt die ζ -Phase. Im allgemeinen wirkt sie stark versprödet und wenn sie auftritt, fällt die Härte ab. Dies trifft hier nur mit der Einschränkung zu, daß ein negativer Einfluß auf die Härte entsteht, wenn die ζ -Phase zusammen mit dem β - $Ta_2(C,N)$ auftritt. Bei Proben mit hohen Stickstoffgehalten tritt jedoch die ζ -Phase bevorzugt zusammen mit ϵ - TaN auf. In dieser Kombination wirkt ihre Anwesenheit nicht negativ auf die Härte. Daß in diesem dritten Bereich die ζ -Phase immer zusammen mit dem ϵ - TaN auftritt, läßt darauf schließen, daß das Auftreten des ϵ - TaN starke Spannungen im Gefüge bewirkt, die wiederum das Auftreten der ζ -Phase begünstigen. Eine exakte Erklärung der Effekte, die zu den hohen Härten dieser stickstoffreichen Carbonitride führen, ist schwierig, da die Festigkeit insgesamt von der Art, Anzahl, Größe, Form und Verteilung der auftretenden Phasen abhängt, doch scheint neben entstehenden Spannungen durch die Gefügeneubildung ein Einfluß der Korngröße entsprechen der Hall-Petch Beziehung eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen.

Der Einfluß der Korngrenzen besteht darin, daß diese ein Hindernis für Versetzungsbewegungen darstellen, zumal wenn man berücksichtigt, daß die Belastung des Werkstoffes beim Härtemessen in der kurzen Zeit von 10 sec. erfolgt. So wurde bei Metallen teilweise eine höhere Härte an den Korngrenzen gemessen als im Inneren der Körner [62], was eventuell jedoch auf Verunreinigungen an den Korngrenzen zurückzuführen sein kann.

5.3. Die Härte bei höheren Temperaturen

Betrachtet man die Härte der Ta-Carbonitride in Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie in den Abbildungen 46 bis 52 dargestellt ist, so läßt sich in halblogarithmischer Auftragung ein Nieder- und ein Hochtemperaturbereich erkennen. Die Grenze zwischen beiden liegt etwa zwischen 300 und 1000°C. Diese Art der Auftragung der Härte über der Temperatur findet sich auch in der Arbeit von Schwab und Krebs [55], die die Temperaturabhängigkeit der Härte mit Hilfe des thermisch aktivierten Abbaus von Cottrell-Atmosphären erklären (s. auch Kap. 2.5.). Während nach [55] die Härte im Niedertemperaturbereich nahezu konstant ist, gehorcht sie im Hochtemperaturast der Form

$$HV = c \cdot e^{\frac{A}{kT}}$$

wobei A hier die Aktivierungsenergie der Ablösung der Versetzungen von ihren Cottrell-Atmosphären bedeutet. Diese Temperaturabhängigkeit der Härte scheint auch bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ta-Carbonitriden vorzuliegen, wenn auch der Beginn des Hochtemperaturastes hier schon zwischen 800 und 1000°C liegt, bei [55] jedoch zwischen 1000 und 1500°C.

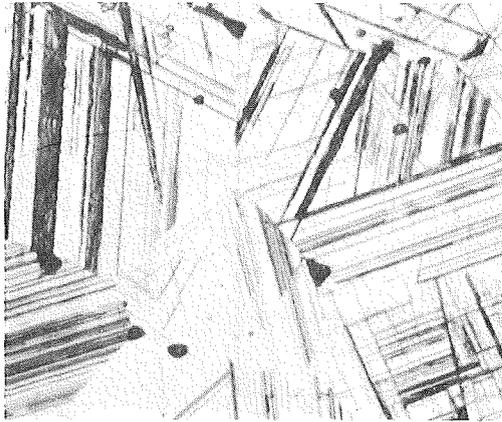
Da die Warmhärteversuche aus apparativen Gründen im Hochvakuum durchgeführt werden mußten, mußte, da unter Hochvakuumbedingungen die β -Phase am stabilsten ist, eine Zunahme von β -Ausscheidungen während des Versuchs in Kauf genommen werden.

Abbildung 81 zeigt die extremste festgestellte Zunahme der β -Phase durch die Messung der Warmhärte.

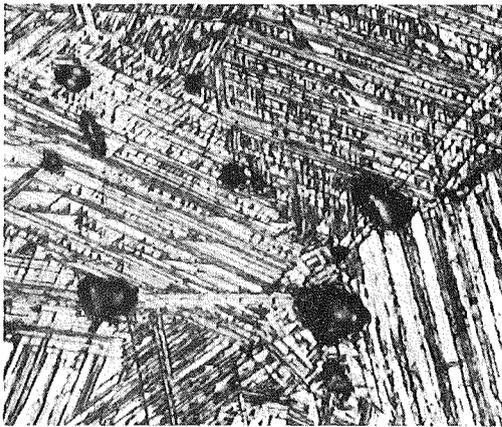
Betrachtet man die Kurven der Warmhärte über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis im Zusammenhang mit den Werten für die Härte bei Raumtemperatur, wie in den Abbildungen 82 bis 91 dargestellt, erkennt man einige Unterschiede in deren Verlauf. So zeigen z.B. die unter 1 at Stickstoff ausgelagerten Proben generell eine geringe Abhängigkeit der Warmhärte vom $N/(N+C)$ -Verhältnis. Dies kann mit einer Änderung der Probenzusammensetzung und mit möglichen Phasenumwandlungen während des Meßvorganges erklärt werden.

Die im Hochvakuum ausgelagerten Proben weisen jedoch eine charakteristische Abhängigkeit der Warmhärte von der Zusammensetzung und vom Gefüge auf. So liegen die Maximalwerte der Warmhärte immer in jenem Bereich, wo bei Raumtemperatur die Härte infolge Agglomeration der Ausscheidungen absank. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einmal bei Raumtemperatur die Kleinlasthärte HV 0,5 und bei höheren Temperaturen die Makrohärte HV 2 gemessen wurde. Durch die größere Prüflast und auch infolge der höheren Temperaturen wurden bei der Messung der Härte größere Bereiche plastisch verformt, sodaß hier auch größere Ausscheidungen zu einer optimalen Verfestigung beitragen.

Der zweite Unterschied der Warmhärtekurven gegenüber den Härtekurven bei Raumtemperatur ist das Verschwinden der hohen Härtewerte der stickstoffreichen Proben. Während nämlich bei Raumtemperatur bei diesen sehr feinen Gefügen die Korngrenzen als Hindernisse für Versetzungsbewegungen und somit festigkeitssteigernd wirken, tritt bei höheren Temperaturen ein Abgleiten der Korngrenzen auf, sodaß diese feinkörnigen Proben eine relativ geringe Warmhärte zeigen. Mögliche andere Einflüsse auf die Unterschiede zwischen Raumtemperatur- und Warmhärte können darin bestehen, daß schon bei Prüftemperaturen von 300 und 550°C Gitterverspannungen abgebaut werden, die durch das rasche Abkühlen von der Auslagerungstemperatur möglicherweise induziert waren,



a)



b)

Abb. 81: Ta-Carbonitridprobe mit $N/(N+C) = 0,132$ und $(N+C)/Ta = 0,788$ vor (a) und nach der Messung der Warmhärte (b). Starke Zunahme des β - $Ta_2(C,N)$. (beide 500:1)

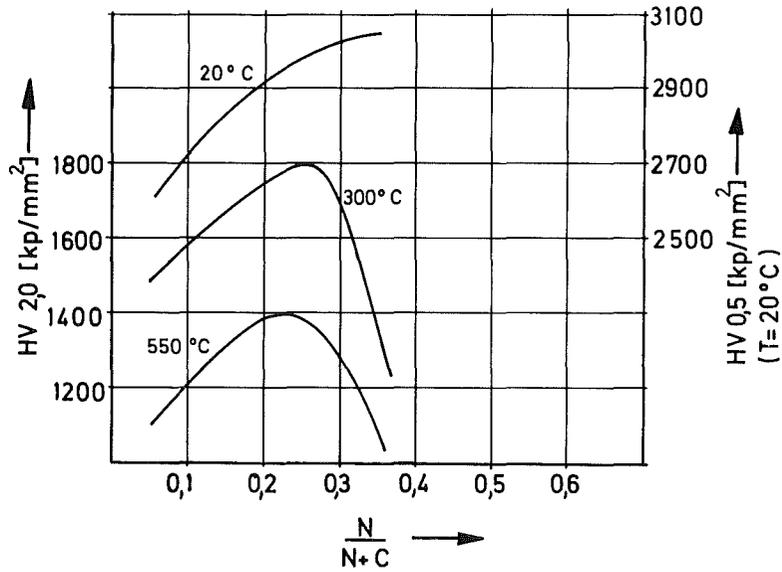


Abb.82: Vergleich Warmhärte - RT - Härte über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Homogenisierungsglühung von 70 h bei 2000°C unter 600 Torr N₂

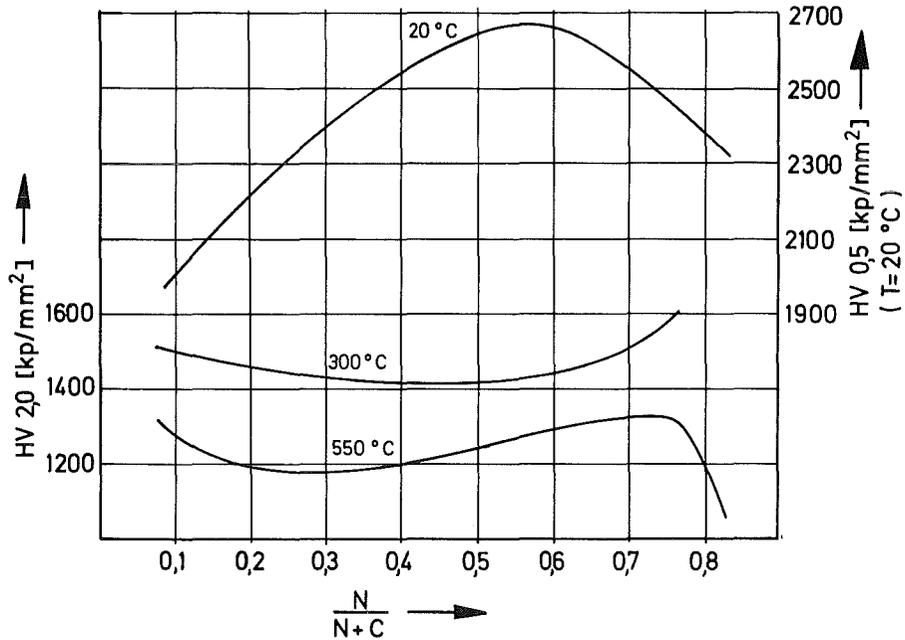


Abb.83: Vergleich Warmhärte - RT - Härte über dem N/(N+C)-Verhältnis nach einer Homogenisierungsglühung von 70 h bei 1800°C unter 50 at N₂

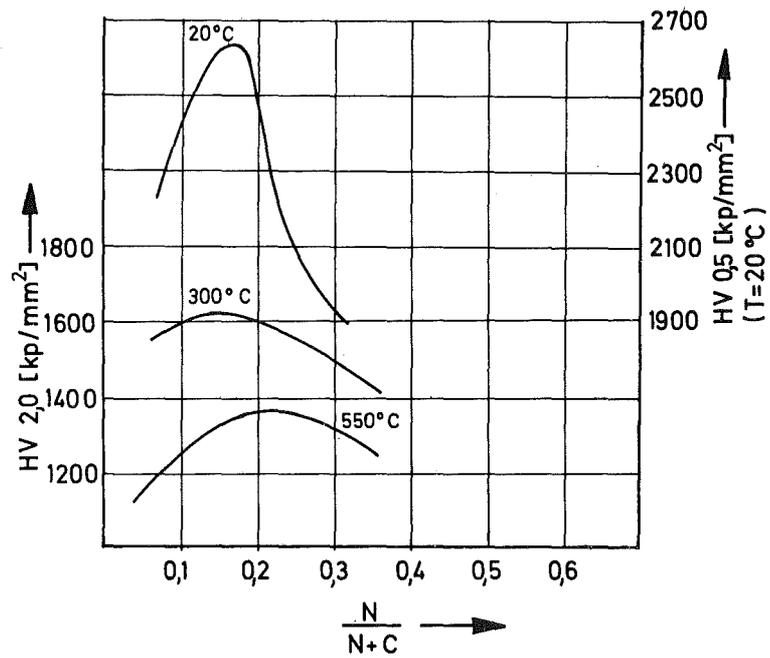


Abb.84: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 70 h bei 1400°C im HV

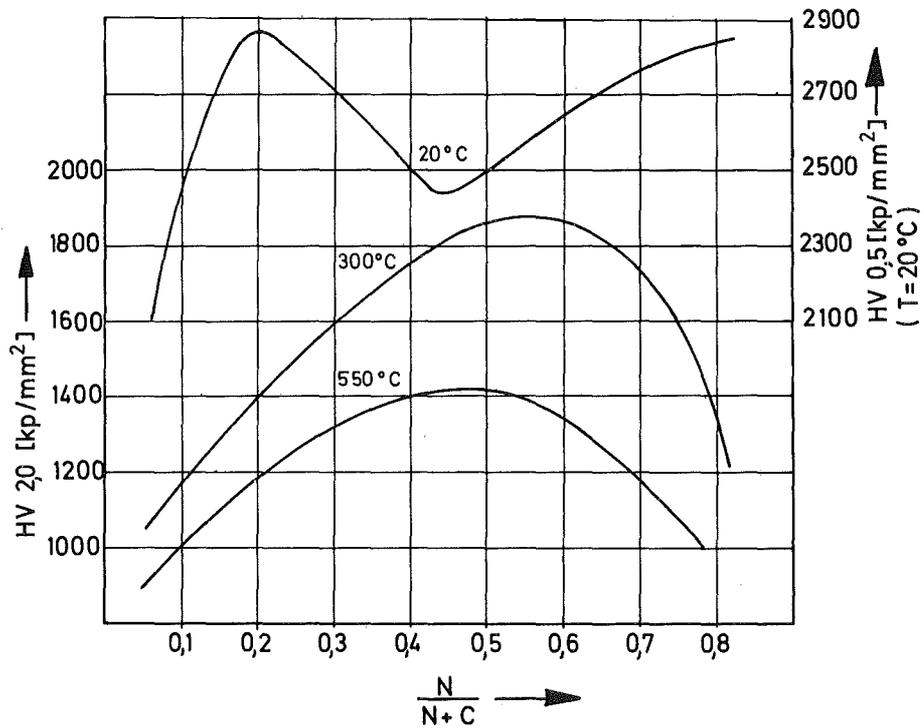


Abb.85: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1400°C im HV

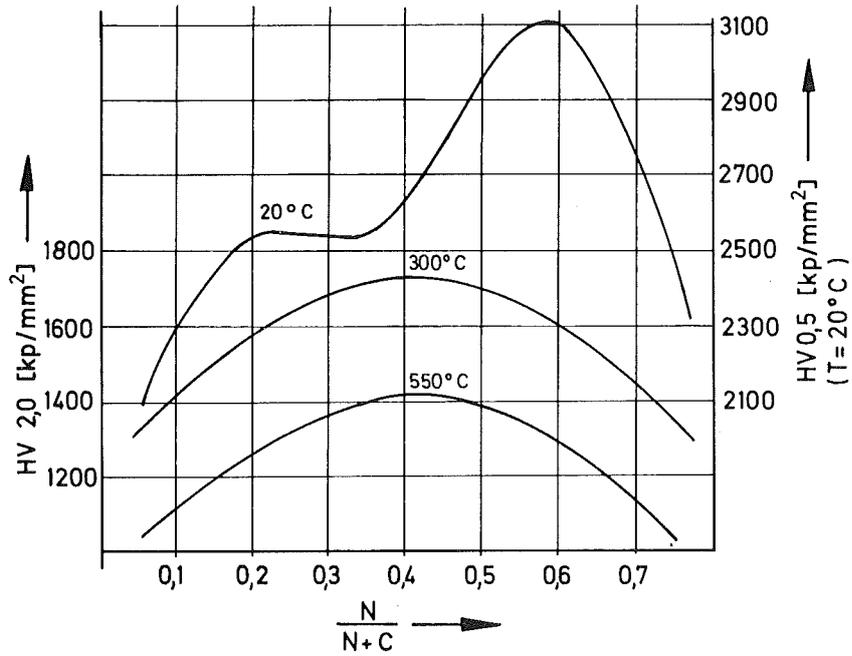


Abb.86: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1300°C im HV

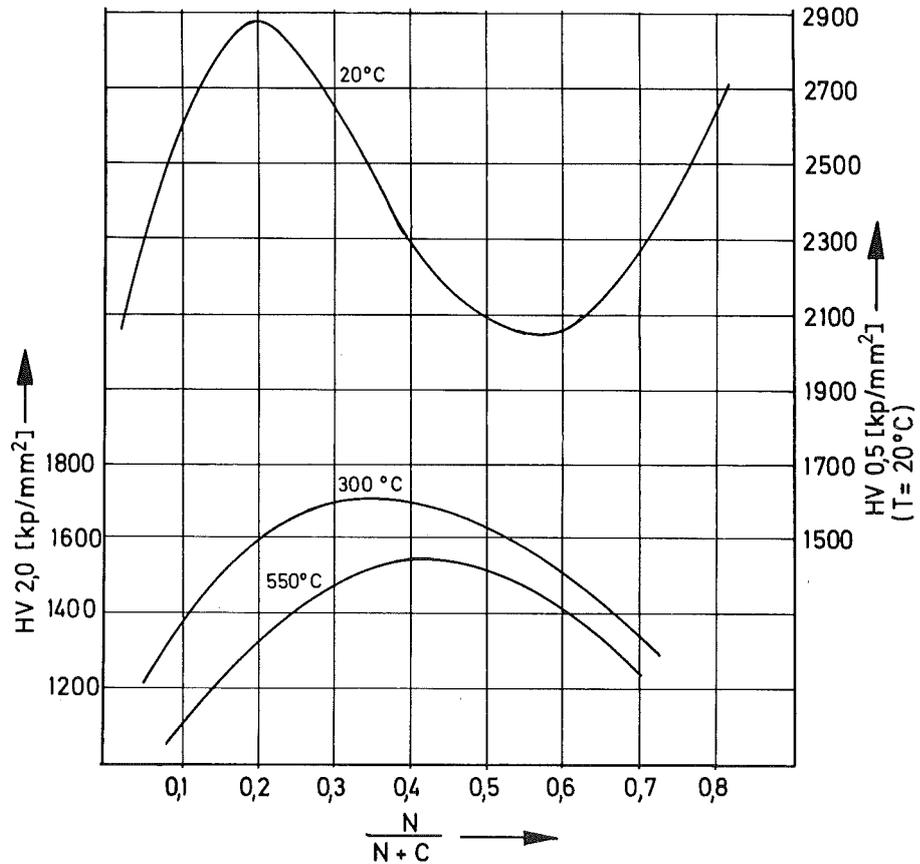


Abb.87: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1200°C im HV

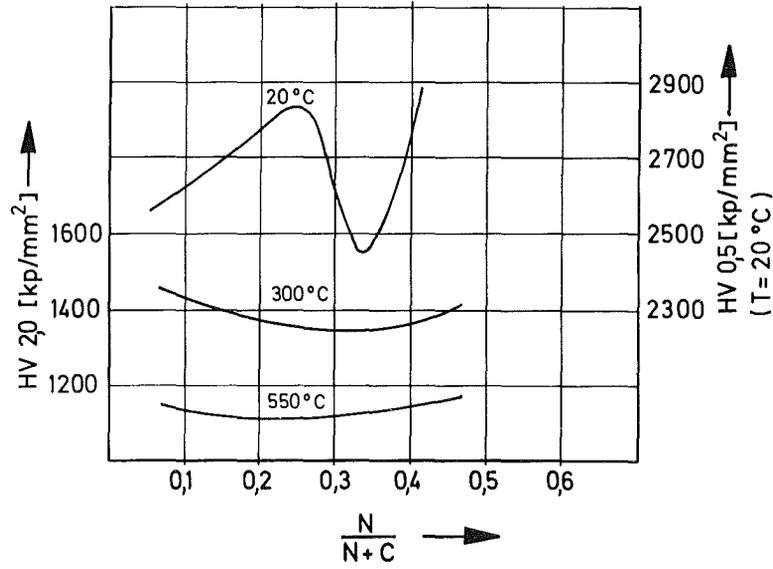


Abb.88: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 70 h bei 1400°C unter 1 at N₂

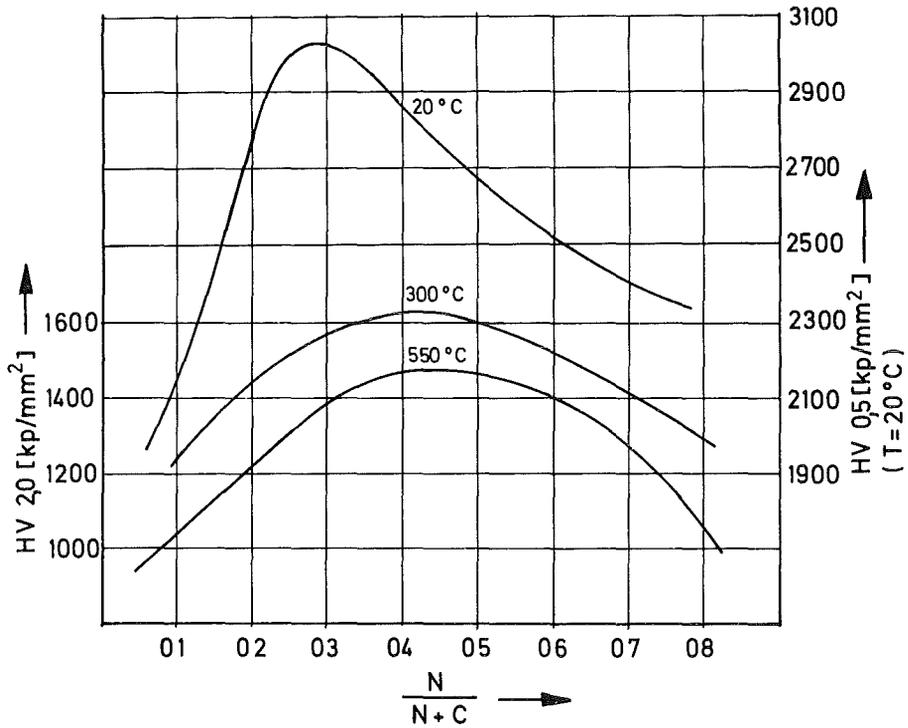


Abb.89: Vergleich Warmhärte - RT- Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1400°C unter 1 at N₂

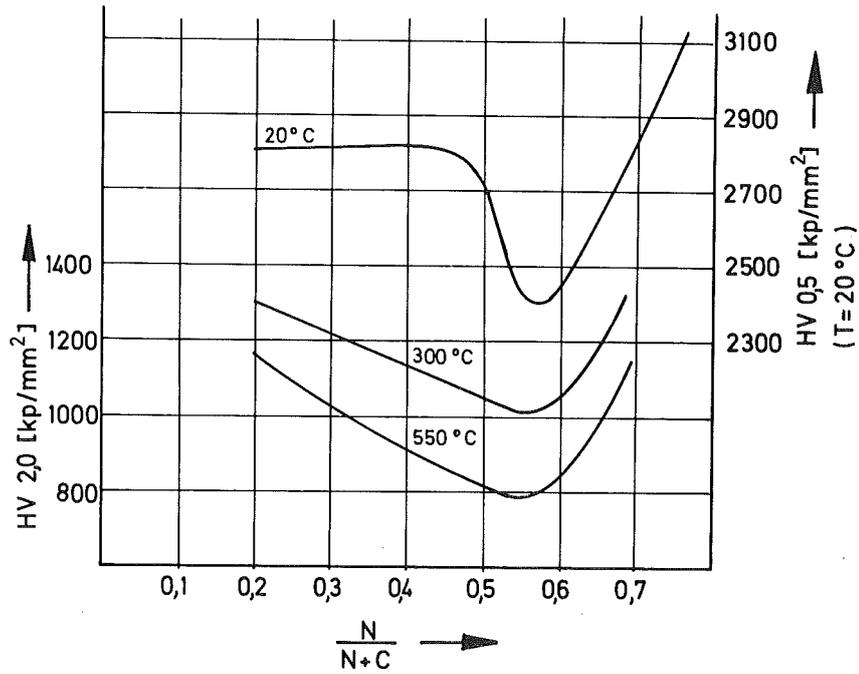


Abb.90: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1300°C unter 1 at N₂

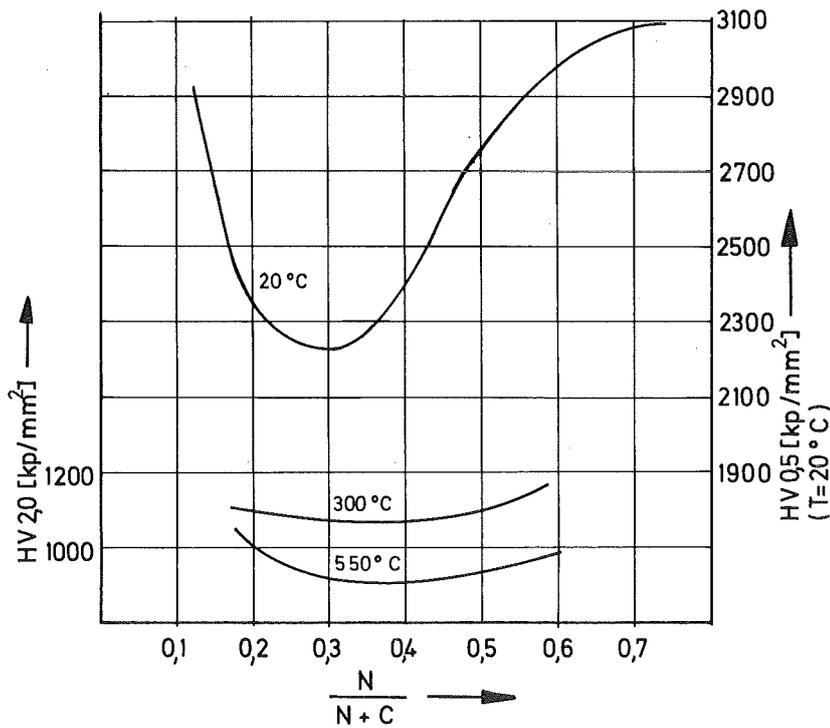


Abb.91: Vergleich Warmhärte - RT - Härte nach einer Ausscheidungsglühung von 40 h bei 1200°C unter 1 at N₂

oder daß die durch das Polieren der Proben erfolgte Oberflächenbeeinflussung (s. Kap. 4.6.1.) rückgängig gemacht wird. Diese beiden letztgenannten Gründe dürften vor allem bei einphasigen Proben eine Rolle spielen. So zeigt z.B. bei den unter 50 at Stickstoff homogenisierten Proben der Vergleich zwischen Raumtemperatur- und Warmhärte (Abb. 82), daß das Härtemaximum bei Raumtemperatur schon bei 300°C nicht mehr vorhanden, ja einem leichten Härteminimum gewichen ist.

Betrachtet man die in den Abbildungen 63 bis 67 dargestellten Vergleichskurven der Warmhärte nach den verschiedenen Glühbehandlungen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 1300°C und im Zusammenhang damit die Kurven der Härte bei Raumtemperatur, so läßt sich erkennen, daß Ta-Carbonitride mit einem N/(N+C)-Verhältnis von etwa 0,4 bis 0,5 nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1300°C im Hochvakuum die besten Ergebnisse bezüglich der Härteeigenschaften repräsentieren.

6. Zusammenfassung

Im Dreistoffsystem Ta-TaC-TaN wurden sowohl auf dem Schnitt TaC-TaN wie auch im kohlenstoffreichen Gebiet des Dreistoffsystems mit Metallgehalten zwischen 67 und 50 At% Proben durch Heißpressen und anschließendes Homogenisieren hergestellt. Bei Proben mit weniger als 25 At% Stickstoff wurde bei 2000°C mit 5 kN/cm² 7 min lang heißgepreßt und bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff 70h lang (Proben auf dem Schnitt TaC-TaN) oder bei 1800°C unter 600 Torr Stickstoff 70h lang (Proben im kohlenstoffreichen Gebiet des Dreistoffsystems) homogenisiert. Proben mit mehr als 25 At% Stickstoff wurden bei etwa 1450°C mit 6 kN/cm² 20 min lang heißgepreßt und 70h lang bei 1800°C unter 50 at Stickstoff homogenisiert. Unter diesen Bedingungen konnten einphasige Ta-Carbonitride bis zur Zusammensetzung von 70 Mol% TaN und 30 Mol% TaC hergestellt werden.

Durch anschließende Ausscheidungsglühungen bei Temperaturen von 1200, 1300 und 1400°C sowohl im Hochvakuum als auch unter 1 at Stickstoff konnten Ausscheidungen in Form von ϵ -TaN, β -Ta₂(C,N) und der ζ -Phase erhalten werden. Die Art, die Menge und die Form der ausgeschiedenen Phasen sind von den Auslagerungsbedingungen sowie von der Ausgangszusammensetzung abhängig.

Außerdem konnte festgestellt werden, daß sich die Mischungslücke zwischen Ta₂C und Ta₂N, die von Brauer und Lesser [27] im Temperaturbereich zwischen 1250 und 1450°C festgestellt wurde, bei Temperaturen oberhalb 1800°C schließt.

Härtemessungen ergaben bei Raumtemperatur Werte der Vickershärte HV 0,5 von bis zu etwa 3000 kp/mm². Dabei ließ sich feststellen, daß die Härte im einphasigen Bereich mit fallendem Nichtmetallgehalt und steigendem N/(N+C)-Verhältnis steigt, und daß Proben, die zwar röntgenographisch und metallographisch einphasig sind, jedoch beim Anätzen sehr viele Ätzgrübchen aufweisen, eine sehr hohe Härte besitzen. Im mehrphasigen Bereich tritt hohe Härte bei Proben mit sehr feinen Gefügen auf, die meist aus mehr als zwei Phasen

bestehen. Proben geringer Härte sind solche, bei denen die Ausscheidungen grob nadelförmig oder gar als Platten auftreten.

Bei der Messung der Warmhärte (300, 550, 800, 1050 und 1300°C) zeigten sich die unter Hochvakuumbedingungen ausgelagerten Proben sowohl den nur homogenisierten als auch den unter 1 at Stickstoff ausgelagerten hinsichtlich ihrer Härte überlegen.

Bezogen sowohl auf die Härte bei Raumtemperatur als auch auf die Warmhärte bis 1300°C zeigte ein Ta-Carbonitrid mit einer Zusammensetzung von etwa 50 Mol% TaN und 50 Mol% TaC nach einer Ausscheidungsglühung von 40h bei 1300°C im Hochvakuum im Mittel die besten Härtewerte.

7. Schlußfolgerungen

Anhand der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß auch in den Systemen der hochschmelzenden Carbide und Nitride Optimierungen der Eigenschaften durch geeignete Wärmebehandlungen und das Auftreten von Ausscheidungen möglich sind, zumindest was die Härte betrifft. Die Messung der Härte wurde deshalb gewählt, weil sie einmal eine wichtige technische Kenngröße, besonders bei den hochschmelzenden Carbid- und Nitridsystemen darstellt, zum anderen auch, weil sie relativ einfach durchzuführen ist. Da aber, wie bereits in der Einleitung erwähnt, bei dieser Art Werkstoffen nicht nur die Härte, sondern auch die Festigkeit und gegebenenfalls der Widerstand gegen Kolkverschleiß und Abrieb eine wichtige Rolle spielen, konnte in der vorliegenden Arbeit nur einer der technisch bedeutsamen Aspekte behandelt werden.

Ebenfalls von sehr großer Bedeutung sind die Einflüsse des Gefüges auf die Eigenschaften dieser Hartstoffe. Durch Erzielung definierter Gefügestände lassen sich bestimmte Eigenschaftswerte optimieren. Es sind weitere Untersuchungen, sowohl in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften, als auch hinsichtlich der Wechselwirkung mit möglichen Bindemetallen erforderlich, um Aussagen über die Anwendungsmöglichkeiten der hier untersuchten Hartstoffe zu ermöglichen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Morris E.Fine in "Advances in Materials Research"
Editor: H.Herman, Vol.4, Interscience Publishers
(1970)
- [2] R.Kieffer und F.Benesovsky, "Hartstoffe "
Springer Verlag Wien, 1963
- [3] E.Rudy, AFML-TR-65-2, Part V, Mai 1969
- [4] E.Rudy, D.P.Harmon und C.E.Bruk1, AFML-TR-65-2,
Part I, Vol.II, (1965)
- [5] R.Lesser und G.Brauer, Z.Metallkunde 49 (1958), 622
- [6] W.B.Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Struc-
tures of Metals and Alloys, Vol.2, Pergamon Press 1967
- [7] A.L.Bowman, J.Phys.Chem. 65 (1961) 1596-1598
- [8] I.Zaplatinsky, J.Amer.Ceram.Soc. 49 (1966) 109
- [9] K.Yvon und E.Parthe, Acta Cryst. 26 (1970),149
- [10] J.L.Martin, A.Rocher, B.Jouffrey and P.Costa,
Phil.Mag. 24 (1971),1355
- [11] G.Brauer und K.H.Zapp, Naturwissenschaften 40
(1953), 604
- [12] G.Brauer und K.H.Zapp, Z. f. anorg. u. allg. Chemie
277, (1954), 129
- [13] G.Brauer und J.R.Weidlin, Angew. Chemie 77
(1965),218
- [14] G.Brauer, J.R.Weidlin und J.Strähle
Z. f. anorg. u. allg. Chemie 348 (1966), 298
- [15] G.Brauer und E.Mohr-Rosenbaum, Mh.Chem. 102 (1971)
1311

- [16] G.Brauer, E.Mohr, A.Neuhaus und A,Skokan,
Mh.Chem. 103 (1972), 794
- [17] N.Schönberg, Acta Chem. Scandinavica (1954), 199
- [18] R.Kieffer, P.Ettmayer, M.Freudhofmeier und J.Gatterer,
Mh.Chem. 103 (1971), 483
- [19] D.Gerstenberg und C.J.Calbick, J.Appl.Phys. 35
(1964), 402
- [20] D.Gerstenberg und P.M.Hall, Journ.Electrochem.Soc. 111,
No.8, (1964), 936
- [21] E.A.Buvinger, Appl.Phys. Letters 7 (1965), 14
- [22] L.G.Boiko und S.V.Popova, ZhETF Pis.Red. 12, No.2
(1970), 101
- [23] H.J.Coyne jr. und R.N.Tauber, Journ.Appl.Phys. 39,
No.12, (1968), 5585
- [24] N.Terao, Jap.Journ. of Appl.Phys. 10, No.2
(1971), 248
- [25] P.H.Booker und C.E.Bruckl, AFML-TR-117, Part VI
(1966)
- [26] E.Gebhardt, H.-D.Seghezzi und E.Fromm,
Z. Metallkunde 52 (1961), 464
- [27] G.Brauer und R.Lesser, Z.Metallkunde 50, (1959), 512
- [28] R.Kieffer und P.Ettmayer, 8.Plansee-Seminar Reutte,
(1974)
- [29] M.Komac und F.Thümmler, KFK 1592 (1972)
- [30] V.P.Lvovskaja und J.S.Umanski, Zurnal Techniceskoj
Fisiki 20 (1950)
- [31] M.Brun und V.S.Stubican, Journ.Amer.Ceram.Soc. 57,
No.3, (1974), 117

- [32] W.S.Williams, Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME 236 (1966), 211
- [33] J.D.Venables, Phys.Stat.Sol. 15 (1966), 13
- [34] J.D.Venables, Phil.Mag. 16 (1966), 873
- [35] G.E.Hollox und J.D.Venables, Trans.Jap.Inst. of Metals 9, Supplement (1968), 295
- [36] R.H.J.Hannink und M.J.Murray, Acta Met. 20 (1972), 123
- [37] D.Kordes, Bosch Techn.Ber. 3, Heft 3 (1970), 104
- [38] Y.Guerin und Ch. De Novion, Rev.Int.Hautes Temp. et Refract. (1971), 311
- [39] J.Billingham und M.H.Lewis, Phil.Mag. 24 (1971), 231
- [40] P.H.Thornton und R.K.Govila, Journ.Less Common Metals 30 (1973), 343
- [41] K.E.Spear und J.M.Leitnaker, High Temper. Science 1 (1969), 401
- [42] J.D.Venables und M.H.Meyerhoff, National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chemistry Proceedings of 5th Materials Research Symposium, issued July 1972
- [43] J.Billingham, P.S.Bell und M.H.Lewis, Acta Cryst. A28 (1972), 602
- [44] V.G.Zubkov et al., Dokl.Akad.Nauk SSSR 184 (1969), 874
- [45] P.S.Bell und M.H.Lewis, Phil.Mag. 24, (1971), 1247
- [46] J.S.Umanski und V.I.Fadeeva, Izv.Akad.Nauk SSSR Neorg.Mat. 2 (1966), 82

- [47] R.Kieffer, H.Nowotny, A.Neckel, P.Ettmayer und L.Usner
Mh.Chemie 99 (1968), 1020
- [48] A.Merz, Neue Hütte 15, Heft 3 (1970), 159
- [49] B.Scholz, Dissertation Universität Karlsruhe (1974)
veröffentlicht als KFK 2039 (1974)
- [50] R.Steinitz, in H.H.Hausner und M.G.Bowman
"Fundamentals in Refractory Compounds", New York,
Plenum Press (1968), 55
- [51] G.Santoro, Trans.Metallurg.Soc. AIME 227 (1963), 1361
- [52] D.J.Rowcliffe und W.J.Waren, Journ. of Mat.Science 5
(1970), 345
- [53] D.J.Rowcliffe und G.E.Hollox, Journ. of Mat.Science 6
(1971), 1261
- [54] A.A.Adamovskij, A.I.Bezikornow und I.I.Biliyk,
Poroschkovaja Metallurgija Nr.4 (1974), 136
- [55] G.M.Schwab und A.Krebs, Planseeber. Pulvermet. 19
(1971), 91
- [56] D.L.Kohlstedt, Journal of Mat.Science 8 (1973), 777
- [57] C.Politis, F.Thümmler und H.Wedemeyer,
Journ. of Nucl.Mat. 38 (1971), 132
- [58] G.Ondracek, KFK-Ext. 6/74-5
- [59] S.P.Denker, Journal of Less Common Metals 14 (1968),
1-22
- [60] E.K.Storms, "The Refractory Carbides"
Academic Press New York, London 1967
- [61] H.Holleck, M.Komac, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl, B.Scholz
und F.Thümmler, Vortrag Plansee-Seminar, Reutte 1974
- [62] B.W.Mott, "Die Mikrohärtprüfung" Berliner Union
Stuttgart 1957