

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

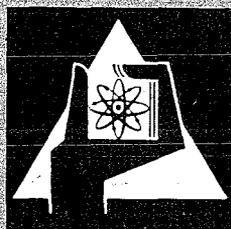
April 1972

KFK 1592

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Untersuchungen über Aufbau, Herstellung und Härteeigenschaften  
im System Ta-Hf-C-N**

M. Komac, F. Thümmeler



**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

April 1972

KFK 1592

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchungen über Aufbau, Herstellung und Härteeigenschaften  
im System Ta-Hf-C-N

---

M. Komac<sup>x)</sup> u. F. Thümmler

<sup>x)</sup> Institut Jožef Stefan, Ljubljana; während der Zeit dieser Arbeit  
IAEO-Stipendiat am IMF/GfK.

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

28.4.72



## Zusammenfassung

Im quasiternären System  $TaC_{1-x}-TaN_x-HfN$  wurden durch Heißpressen Proben mit 85 bis 95 % TD hergestellt und anschließend homogenisierend geglüht. Dabei wurden vor allem die binären Systeme  $TaC_{1-x}-TaN$  und  $TaC_{1-x}-HfN$  und im ternären Gebiet Proben mit 80 und 60 Mol.%  $TaC_{1-x}$  berücksichtigt. Es wurden untersucht: Die Grenze des kubischen Bereiches, die Gitterparameter und die Mikrohärtigkeit (bei Raumtemperatur) in Abhängigkeit von der Konzentration und die Temperaturabhängigkeit der Mikrohärtigkeit ausgewählter Zusammensetzungen bis  $1000^{\circ}C$ . Alle Proben wurden auf  $C_{total}$ ,  $C_{frei}$ , N und O analysiert und ihre Stöchiometrie genau festgestellt. Die Verläufe der Gitterparameter werden erörtert. Die nitridhaltigen Proben haben wesentlich höhere Härte-  
werte als  $TaC_{1,0}$ , was mit Hilfe der veränderten Valenzelektronen-  
konzentration erklärt wird. Die Karbonitride erreichen jedoch bei  
Raumtemperatur nicht die maximale Härte des  $TaC_{1-x}$ . Ein Vergleich  
zwischen Tantalcarbonitriden und  $TaC_{1-x}$  zeigt, daß in beiden Fällen  
wahrscheinlich die Abweichungen von der Stöchiometrie für den Härte-  
anstieg verantwortlich sind und der Stickstoff selbst in dieser Hin-  
sicht offenbar nichts beiträgt. TaC-HfN-Proben zeigen im mittleren  
Bereich die höchsten Härte-  
werte. Die höchsten Warmhärte-  
werte zeigen  
Proben von (TaHf) (CN), d.h. ihre Temperaturabhängigkeit der Härte  
ist nicht so ausgeprägt wie die der Carbide. Besonders günstig liegt  
die Warmhärte der Zusammensetzung 60 TaC/20 HfN/20 TaN. Möglicher-  
weise können solche Zusammensetzungen für die Hartmetalltechnik Be-  
deutung erlangen. Es zeigte sich, daß die Erörterung der Eigenschaf-  
ten solcher Mischphasen nur unter genauer Berücksichtigung des  
Metalloid/Metall-Verhältnisses schlüssig erfolgen kann.

## Abstract

In the pseudo ternary system  $TaC_{1-x}-TaN_x-HfN$ , samples have been hot pressed to 85 to 95 % TD and annealed afterwards to achieve better homogeneity. Special attention was drawn to the binaries  $TaC_{1-x}-TaN$  and  $TaC_{1-x}-HfN$  as well as the ternary composition with 80 and 60 Mol.%  $TaC_{1-x}$ . The following have been investigated: The boundaries of the cubic phase, the lattice parameters and microhardness at room temperature versus compositions, the microhardness of special compositions up to 1000°C. All samples have been analysed upon  $C_{total}$ ,  $C_{free}$ , N and O in order to define their stoichiometry exactly. The dependency of lattice parameters has been discussed. The nitrogen containing samples show considerably higher hardness numbers than  $TaC_{1,0}$ , that can be explained in terms of valence electron concentration. Nevertheless, the carbonitrides do not reach the maximum hardness of  $TaC_{1-x}$  at room temperature. Probably in both, tantalum carbonitrides and  $TaC_{1-x}$ , the deviations from stoichiometry are probably responsible for the hardness increase and the nitrogen content does not contribute for itself in this respect. TaC-TaN exhibits maximum hardness values in the medium range. The highest hardness values at high temperatures show (TaHf) (CN), due to its relatively low temperature dependence of hardness. A favourable composition with this respect is 60 TaC/20 HfN/20 TaN. Such compositions could get importance for hard metal technology. It is shown that a conclusive discussion of properties of these mixed phases is only valuable with thorough consideration of metalloid:metal ratio.

## 1. Einleitung

Neben den reinen Karbiden TaC, HfC und deren Mischkarbiden sind auch die Karbonitride, vom Standpunkt der Hartstofftechnologie von Interesse [1a]. Bisherige Arbeiten über die Karbonitride aus dem Ta-Hf-C-N-System sind meistens auf röntgenographische und metallographische Untersuchungen der verschiedenen Teilsysteme beschränkt. Lückenlose Mischbarkeit wurde in den Systemen TaC-HfN und HfC-HfN gefunden [1]. Das war auf Grund der gleichen Kristallstrukturen (kubisch flächenzentriert) und nicht zu großen Unterschieden der Gitterparameter auch zu erwarten. TaN hingegen ist einfach hexagonal. Deswegen kann nur beschränkte Mischbarkeit mit TaC, HfC und HfN erwartet werden [1]. Bei Temperaturen oberhalb 1500 - 1600°C und 1 Atm N<sub>2</sub> zersetzt sich TaN zu Ta<sub>2</sub>N, das ein hexagonales, dicht gepacktes Gitter der Metallatome hat und ebenfalls nur beschränkte Mischbarkeit mit TaC, HfC und HfN zeigt [1]. Erst neulich wurde eine kubische Modifikation von TaN gefunden. Es ist zu erwarten, daß dieses TaN mit Isotypen Karbiden und Nitriden lückenlos mischbar ist [2].

Brauer und Lesser [3] haben im System Ta-TaC-TaN einen Schnitt für den Temperaturbereich 1250 - 1450°C untersucht. Ausführlicher wurde die metallreiche Seite des dreikomponentigen Systems Ta-Hf-N behandelt [4]. Auch in den dreikomponentigen Systemen wurden nur solche Phasen gefunden, die von den zweikomponentigen Teilsystemen Ta-C, Hf-N und Ta-N bekannt sind. Beide Nitride Ta<sub>2</sub>N und HfN schmelzen kongruent.

Bis jetzt sind keine Veröffentlichungen bekannt, in denen die Herstellungsbedingungen von dichten Körpern aus den genannten Karbonitriden nach der Heißpreßmethode beschrieben werden. Dementsprechend sind auch die mechanischen Eigenschaften, die für einen Einsatz der Hartstoffe entscheidend sind (Mikrohärte, Warmhärte), für diese Karbonitride unbekannt. Von den Ausgangskomponenten wurde diesbezüglich TaC schon ziemlich gut untersucht [5,6,7,8]. Die entsprechenden Angaben für TaN, Ta<sub>2</sub>N und HfN sind unvollständig [9,10,11].

Auf Grund der bisherigen Arbeiten kann man annehmen, daß in dem pseudoternären System TaC-HfN-TaN<sub>x</sub> (Ta<sub>2</sub>N) ein Homogenitätsbereich der kubischen festen Lösung existiert. In diesem kubischen Bereich wird durch Änderung der chemischen Zusammensetzung der Proben (Ta/Hf Verhältnis; C/N Verhältnis) auch die Stöchiometrie und die (aufgrund einfacher, formaler Betrachtung zu gewinnende) Valenzelektronenkonzentration (VEK) geändert. Dies spielt aber für die Eigenschaften eine ausschlaggebende Rolle [11].

Unsere Untersuchungen beziehen sich auf zwei Randsysteme TaC<sub>1-x</sub>-TaN<sub>x</sub> (Ta<sub>2</sub>N) <sup>x)</sup> und TaC-HfN und auf das kubische, TaC-reiche Gebiet des pseudoternären Systems TaC-HfN-TaN<sub>x</sub> (Ta<sub>2</sub>N). Durch verschiedene Anteile der Ausgangskomponenten und durch Variation der Herstellungsbedingungen, kann man Proben sowohl mit verschiedenen Ta/Hf- und C/N-Verhältnissen als auch mit verschiedener Stöchiometrie erzeugen.

## 2. Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien waren: TaC<sub>1-x</sub>- und TaN<sub>x</sub>-Pulver (Stark, Goslar), zwei HfN Pulver (Auer-Remy; Hamburg; Stark, Goslar) und spektralreiner Kohlenstoff (Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg). Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle I angegeben.

Tantal-Karbonitride wurden durch die Reaktionen TaC<sub>1-x</sub>+TaN<sub>x</sub>, TaC<sub>1-x</sub>+TaN<sub>x</sub>+C und TaN<sub>x</sub>+C hergestellt. Tantal-Hafnium-Karbonitride wurden durch die Reaktionen TaC<sub>1-x</sub>+HfN oder TaC<sub>1-x</sub>+HfN+TaN<sub>x</sub> hergestellt. Diese Ausgangsmischungen enthielten einen konstanten Anteil von TaC<sub>1-x</sub> (80 Mol % bzw. 60 Mol %), den Rest bildeten die verschiedenen Mischungen (1:3, 1:1, 3:1) von HfN und TaN<sub>x</sub>.

---

x) Zur Schreibweise: Wenn das einphasige Gebiet gemeint ist, genügt die Bezeichnung TaC<sub>1-x</sub>-TaN<sub>x</sub>; die Miteinbeziehung des zweiphasigen Gebietes erfordert die Schreibweise TaC<sub>1-x</sub>-TaN<sub>x</sub> (Ta<sub>2</sub>N). Auf die Berücksichtigung eventueller Stöchiometrieabweichungen beim HfN wird vorerst verzichtet. In den HfN-haltigen Proben war die Unterstöchiometrie des TaC unbedeutend.

Tabelle 1: Chemische Analyse der Ausgangskomponenten Gew.%

TaC <sub>1-x</sub>	TaN <sub>x</sub>	HfN (Auer-Remy)	HfN (Stark)
C <sub>tot</sub> = 6,25 %	N = 5,87 %	N = 6,06 %	N = 6,34 %
C <sub>frei</sub> = 0,054 %	O = 0,48 %	O = 0,27 %	O = 0,50 %
N = 0,016 %	C <sub>tot</sub> = 0,064 %	C <sub>tot</sub> = 0,011 %	C <sub>tot</sub> = 0,02 %
O = 0,12 %	Nb < 0,05 %	Zr = 3,22 %	Zr = 2,5 %
Nb = 0,16 %	Ti < 0,05 %	Fe = 0,02 %	Fe < 0,01 %
Rest Ta	Mo = 0,13 %	Ti < 0,05 %	Ti < 0,05 %
	Rest Ta	Rest Hf	Rest Hf

Die Gitterparameter: TaC<sub>1-x</sub>  $a_o = 4,454_o \text{ \AA}$   
 HfN (Auer-Remy)  $a_o = 4,525_8 \text{ \AA}$   
 HfN (Stark)  $a_o = 4,525_3 \text{ \AA}$   
 TaN<sub>x</sub> - Die Pulveraufnahme zeigt, daß  
 das Pulver eine Mischung aus Ta<sub>2</sub>N  
 und TaN ist.

Die in Tab. I - V angegebenen Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Die Bestimmung des C-Gehaltes durch Verbrennen der Probe im O<sub>2</sub>-Strom bei ca. 1350°C und anschließender coulometrischer Bestimmung (Titrier-automat CTA 5C d. Fa Schoeps). Als Bezugs-Standard wurde WC mit bekanntem C-Gehalt eingesetzt.

Die Sauerstoff- und Stickstoffbestimmungen mit Hilfe der Vakuum- heißextraktion. Einwaagen von 10 - 50 mg wurden mit 1 g Pd als Badmetall bzw. in Pt-Folie eingewickelt unter Zugabe von 1 g Ni / Ce in Graphitkapseln im Exhalographen EA 1 bei Temperaturen von 2000 - 2100°C analysiert.

Die Pulver wurden trocken gemischt und in Graphitmatrizen (Ø = 10 mm) bei einem maximalen Druck von 39,2 MN/m<sup>2</sup> (400 kp/cm<sup>2</sup>) heißgepreßt.

Drei Heißpreßbedingungen wurden verwendet:

1. Sehr rasches Aufheizen. Erst bei maximaler Temperatur wird sofort der maximale Druck aufgebracht.

2. Langsames Aufheizen ( $50^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ ) unter einem Druck von  $19,6 \text{ MN}/\text{m}^2$  ( $200 \text{ kp}/\text{cm}^2$ ). Bei der maximalen Temperatur wird der maximale Druck aufgebracht.
3. Langsames Aufheizen ( $50^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ ) unter maximalem Druck bis zur gewünschten Temperatur.

Die Proben wurden bei Temperaturen zwischen  $2000^{\circ}\text{C}$  und  $2600^{\circ}\text{C}$  hergestellt. Die Zeit des Pressens bei maximaler Temperatur betrug 25 Min. Die Abkühlung verlief langsam, ohne Druck.

Nach dem Heißpressen wurden die Proben bei zwei verschiedenen Glühbedingungen homogenisiert:

25 h bei  $2000^{\circ}\text{C}$  und 100 h bei  $1500^{\circ}\text{C}$  in strömendem Stickstoff (1 Atm).

210 h bei  $2100^{\circ}\text{C}$  unter 1 Atm Stickstoff.

Nach dem Heißpressen sowie nach der Homogenisierung wurde die äußere Schicht der Preßlinge abgeschliffen.

Von allen Proben wurden die Vickers Mikrohärtigkeit ( $50 \text{ p}$  Belastung =  $0,49 \text{ N}$ ) und die Gitterparameter (assymetrisches Verfahren nach Straumanis, anschließend Nelson-Riley Extrapolation) bestimmt. Sämtliche Proben wurden auf  $C_{\text{total}}$ ,  $C_{\text{frei}}$ , N und O analysiert. Unter Annahme, daß die Metallkonzentration (im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung) unverändert bleibt, sind die Metall- und Nichtmetallanteile errechnet worden. Die Dichte der Proben wurde nach der Auftriebmethode im Wasser bestimmt. Es wurde weiter die Temperaturabhängigkeit der Vickers Härte ( $2 \text{ kp}$  Belastung =  $19,6 \text{ N}$ ) ( $20$ ,  $200$ ,  $400$ ,  $600$ ,  $800$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  im Vakuum) von Proben mit folgender Ausgangszusammensetzung bestimmt:

80 TaC/20 TaN<sub>x</sub>

80 TaC/10 HfN<sub>x</sub>/10 TaN<sub>x</sub>

80 TaC/20 HfN<sub>x</sub>

60 TaC/40 TaN<sub>x</sub>

60 TaC/20 HfN<sub>x</sub>/20 TaN<sub>x</sub>

60 TaC/40 HfN<sub>x</sub>

Die untersuchten Proben hatten ungefähr dieselbe Dichte, unterschieden sich aber in der mittleren Korngröße.

Zur Untersuchung des Gefüges wurden die Preßlinge auf der Diamantscheibe geschliffen mit Diamantpaste oder Tonerde- $\text{CrO}_3$ -Wasser-Gemisch poliert und mit kochender Murakami Lösung bzw. einer Lösung  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:5$  geätzt.

Zur Bestimmung der Grenzen des kubischen Bereichs wurden bei  $2400^\circ\text{C}$  heißgepreßte und anschließend homogenisierte Proben röntgenographisch (Guinier-Aufnahmen, Cu-K  $\alpha$  Strahlung) und metallographisch untersucht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 System TaC-TaN<sub>x</sub>-(Ta<sub>2</sub>N)

In Tabelle II sind die Resultate der chemischen Analyse der Proben aus dem Schnitt TaC-TaN<sub>x</sub> angegeben. In Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen wurde bei diesen Bedingungen begrenzte Löslichkeit des Nitrids in TaC gefunden.

TaN<sub>x</sub> zersetzt sich bei den verwendeten Versuchsbedingungen. Das bedeutet gleichzeitig, daß im Mischkristall der Kohlenstoff nur teilweise durch Stickstoff ersetzt wird, und daß das Nichtmetallgitter defekt wird. In zweiphasigen Proben steht der kubische Mischkristall mit Ta<sub>2</sub>N im Gleichgewicht (Abb. 1). Auch durch 100-stündiges Glühen bei  $1500^\circ\text{C}$  unter 1 Atm Stickstoff konnten die Proben nicht wieder aufnitriert werden. Bemerkenswert ist auch, daß der Kohlenstoffgehalt der Ta(C,N)<sub>1-x</sub>-Proben durch Glühen bei  $1500^\circ\text{C}$  und  $2100^\circ\text{C}$  im Stickstoff praktisch nicht verändert wird. Ähnliches wurde auch bei reinem TaC gefunden [12,13].

Abbildung 2 zeigt schraffiert den hypotetischen Existenzbereich der kubischen Mischphase Ta(CN)<sub>1-x</sub>. Bei Bedingungen, die das Zersetzen des kubischen Tantalnitrids bzw. die Umwandlung in das hexagonale TaN verhindern ( $T > 1500^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{N}_2} > 5 \text{ Atm}$ ) wird sich eine homogene Mischphase in angedeutetem Bereich einstellen. Die Proben dieser Untersuchung liegen

nach der Homogenisierungsglühung auf der von TaC ausgehenden Geraden. Auf die angegebenen Härtewerte wird später eingegangen.

Die Gitterparameter von Proben auf diesen Geraden nehmen mit steigendem N/N+C Verhältnis linear ab (Abb. 3). Die Extrapolation des Gitterparameters führt aber nicht zum kubischen  $TaN_x$ , da bei zunehmender Unterstöchiometrie des  $Ta(CN)_{1-x}$  mit steigendem N-Gehalt die Proben nicht auf einem Schnitt mit diesem liegen.

Die mit steigendem N/N+C Verhältnis gemessene Abnahme der gesamten Nichtmetallkonzentration zeigt Abb. 4.

Der Gitterparameter kann auch gegen N+C eingetragen werden (Abb. 5). Man kann abschätzen, daß die Löslichkeitsgrenze bei den gewählten Bedingungen ungefähr bei  $N+C/M \approx 0,72$  liegt. Gleichzeitig entspricht die Löslichkeitsgrenze auch dem Verhältnis  $N/N+C = 0,28$ .

Alle Proben enthielten Sauerstoff um oder unter 0,1 Gew.% als Verunreinigung. Nur in einigen Proben, die zweimal gepreßt wurden, erreichte der Sauerstoffgehalt etwas höhere Werte von 0,3 - 0,6 Gew.%.

Die Mikrohärtete nimmt mit steigendem N/N+C Verhältnis zu (Abb. 6). Obwohl die Mischkristalle kubische Struktur haben, muß man mit gewisser Härte-Anisotropie rechnen [14], womit die Streuung der Meßergebnisse erklärt werden könnte. Der gezeigte Mikrohärteverlauf kann mit der Änderung der aufgrund einfacher formaler Betrachtung gewonnenen VEK in Zusammenhang gebracht werden. Eine Zunahme des N/N+C Verhältnisses bedeutet wegen der Abnahme der Gesamtnichtmetallkonzentration eine Abnahme der VEK. Das Ausgangs-TaC ist fast stöchiometrisch, was 9 Valenzelektronen entspricht. Mit abnehmender VEK nimmt die Härte bis zu einem Höchstwert zu, wobei die Zusammensetzung der Probe ungefähr 8,2 Valenzelektronen entspricht (Abb. 7). Das bedeutet eine Übereinstimmung mit bisherigen Befunden, daß in den kubischen Karbiden und Nitriden der Übergangsmetalle ein Maximum der Bindungskraft für Valenzelektronenkonzentration in der Nähe von 8 beobachtet wird [15].

Leider gab es zu wenig Proben in einem Konzentrationsbereich, der 8 - 8,2 Valenzelektronen entspräche, um auch in diesem Bereich den Mikrohärteverlauf zu bestimmen. Deswegen ist es schwer zu beurteilen, wo genau (besonders mit Bezug auf Löslichkeitsgrenze) die höchste Härte erreicht wird. Die "gesättigten" Mischkristalle, die in zweiphasigen Proben im Gleichgewicht mit  $Ta_2N$  waren, waren teilweise weicher und teilweise härter als die "ungesättigten" Mischkristalle, deren Zusammensetzung nicht weit von der Löslichkeitsgrenze liegt. Diese Streuungen könnten durch die  $Ta_2N$  Phase ( $H_V = 1200 \text{ kp/mm}^2 = (11.77 \text{ GN/m}^2)$ ) verursacht werden. In zweiphasigen Proben (Abb. 1) war es schwierig, den Eindruck ausschließlich in den Mischkristall zu legen. Eine ähnliche Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von der Nichtmetallkonzentration kann man im Homogenitätbereich der TaC-Phase finden [6,21], jedoch sind in diesem Falle die maximal erzielbaren Härtewerte höher. Hierdurch tritt die Frage auf, ob nicht auch beim Karbonitrid der wesentliche Effekt der Härtesteigerung durch die Unterstöchiometrie hervorgerufen wird und der Stickstoffeinfluß als solcher etwa gar nichts beiträgt. Ein Vergleich der Unterstöchiometrieeffekte des  $TaC_{1-x}$  und des  $Ta(CN)_{1-x}$  (vgl. Abb. 2), der hier nicht im einzelnen durchgeführt werden soll, zeigt sogar, daß der Einfluß beim  $TaC_{1-x}$  (bei Raumtemperatur) wesentlich größer ist als beim  $Ta(CN)_{1-x}$  (s. auch Abb. 7).

Die Proben, die viel Sauerstoff enthalten, haben im Vergleich zu sauerstoffarmen Proben etwas niedrigere Härtewerte.

### 3.2 System $TaC_{1-x}$ -HfN

In Tabelle III befinden sich Angaben über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben. Im Vergleich zum  $Ta(C,N)_{1-x}$  sind die Sauerstoffgehalte viel höher und können nicht mehr vernachlässigt werden. Es besteht sogar die Tendenz, daß mit steigendem Stickstoffgehalt auch die Sauerstoffkonzentration etwas zunimmt (Abb. 8). Deshalb wurde in den Diagrammen: Eigenschaft/Zusammensetzung als Abszisse das Verhältnis  $N+O/N+C+O$  anstatt des  $N/N+C$  Verhältnisses verwendet.

Das gesamte System kann in einen TaC-reichen Bereich und in einen HfN-reichen Bereich geteilt werden. Der Kohlenstoffgehalt der  $TaC_{1-x}$ -reichen Proben wurde durch die Glühbedingungen ( $1500^{\circ}C$  oder  $2100^{\circ}C$ ) nicht beeinflusst. Aus den chemischen Analysen kann man sogar schließen, daß die Kohlenstoffkonzentration nach dem Heißpressen im Vergleich zur Ausgangskonzentration (die im Bezug auf Ta stöchiometrisch war), praktisch unverändert bleibt. Den Rest der Nichtmetallgitterplätze im Mischkristall können Stickstoff- und Sauerstoffatome einnehmen. Die Proben in diesem Bereich sind unterstöchiometrisch (Abb. 9). Auf Grund der chemischen Analyse kann diese Unterstöchiometrie dem Stickstoffdefizit (das durch den Hf-Gehalt bestimmt wird) zugeschrieben werden. Das könnte folgendermaßen erklärt werden: Im TaC-reichen Gebiet wird (in Analogie zu  $Ta(C,N)_{1-x}$  in diesem Temperaturbereich) der Kohlenstoff nur teilweise durch Stickstoff ersetzt. Da aber in diesem Temperaturbereich HfN stabil ist, sind diese Stickstoffverluste kleiner, als im Falle von  $Ta(C,N)_{1-x}$ . In dem Diagramm Gitterparameter:  $(N+O/N+C+O)$  liegen in diesem Bereich alle Proben annähernd auf einer Geraden (Abb. 10).

Im HfN-reichen Bereich werden die Proben mehr stöchiometrisch oder sogar überstöchiometrisch. Dies ist für die HfN-Phase charakteristisch und könnte mit Leerstellen im Metallgitter erklärt werden [4]. Es ist bekannt, daß in dem stöchiometrischen HfN Metall- und Nichtmetallgitterdefekte vorliegen [16].

Das C/N Verhältnis der Karbonitrid-Proben ist in diesem Bereich (bei demselben Ta/Hf Verhältnis) von der Glühtemperatur abhängig. Glühen bei  $1500^{\circ}C$  liefert Proben, deren Kohlenstoffgehalt im Vergleich zur Ausgangskonzentration unverändert bleibt oder sogar etwas größer wird (Aufkohlung während des Heißpressens). Die Gitterparameter liegen auf derselben Geraden, wie die der TaC-reichen Proben.

Im Gegensatz hierzu sind die HfN-reichen Proben während des Glühens bei  $2100^{\circ}C$  auf Kosten des Kohlenstoffgehaltes aufnitriert worden. Sowohl in den  $Ta(C,N)_{1-x}$ -Mischkristallen als auch in TaC-reichen Proben des TaC/HfN Systems kann man ähnlich wie in reinem  $TaC_{1-x}$  eine Stabilität des Kohlenstoffgitters gegen Stickstoff beobachten. Da

andererseits HfC gegen Stickstoff instabil ist [12], kann man in dem HfN-reichen Gebiet eine Aufnitrierung bei Kohlenstoffverlust erwarten. Diese ist temperaturabhängig und bewirkt eine Gitterparameterverkleinerung. Deswegen liegen in Abb. 9 die Punkte, die die aufnitrierten Proben darstellen, niedriger.

Die Tatsache, daß diese Aufnitrierung bei  $1500^{\circ}\text{C}$  nicht beobachtet wurde, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei dieser Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs so klein ist, daß bei einer Glühdauer von 100 Stunden nur die äußerste Schicht des Preßlings mit Stickstoff reagiert hat. Diese Schicht wurde nach dem Glühen abgeschliffen.

Beide reine HfN-Proben haben im Vergleich zu den Literaturangaben zu hohe Gitterparameterwerte. Ob diese Diskrepanz durch Kohlenstoff- und Sauerstoffanwesenheit im Nichtmetallgitter verursacht wird, ist schwer zu beurteilen. In der Literatur gibt es keine Angaben über Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt in den untersuchten HfN-Pulvern. Daß aber Sauerstoffverunreinigungen in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung eine Gitteraufweitung verursachen, ist seit kurzem bekannt [17].

Abbildung 11 zeigt die Mikrohärtewerte im TaC-HfN System. Im Vergleich zu den Ausgangskomponenten haben die Proben im mittleren Bereich höhere Härtewerte.

Wiederum ist die Mischkristallbildung mit einer Änderung der VEK verbunden. Diese ist im Vergleich zu den Ausgangskomponenten im Bereich 20 bis 40 Mol % HfN etwas niedriger, d.h. sie liegt näher am Wert 8.

Es muß betont werden, daß der in Abb. 11 dargestellte Mikrohärteverlauf nicht allgemeingültig ist. Er gilt nur für den Fall, daß TaC stöchiometrisch und HfN überstöchiometrisch ist. Beide Komponenten können auch unterstöchiometrisch sein und TaC ist im unterstöchiometrischen Bereich viel härter. Beim HfN wurde die Abhängigkeit der Härte von der Stöchiometrie noch nicht untersucht.

Unter Berücksichtigung der hohen Härte eines unterstöchiometrischen TaC ist es fraglich, ob auch im unterstöchiometrischen Mischkristallbereich ein Maximum existiert.

### 3.3 Die Schnitte $80 \text{ TaC}/20 \text{ TaN}_x$ , $80 \text{ TaC}/20 \text{ HfN}$ und $60 \text{ TaC}/40 \text{ TaN}_x$ $60 \text{ TaC}/40 \text{ HfN}$

Beide Schnitte liegen im einphasigen, kubischen TaC-reichen Bereich. Bei konstantem TaC-Anteil (80 bzw. 60 Mol %) wird  $\text{TaN}_x$  durch HfN ersetzt, was gleichzeitig eine Stickstoffzunahme bedeutet. Man kann eine kontinuierliche Änderung des Gitterparameters und der Mikrohärtte erwarten. In den Tabellen IV und V sind die chemischen Zusammensetzungen angegeben.

Die Abb. 12 und 13 zeigen die Gitterparameter der Proben in Abhängigkeit von dem  $\text{N+O}/\text{N+C+O}$  Verhältnis in beiden Schnitten. Die Meßwerte streuen etwas um die Gerade. Es handelt sich nur um kleine Stickstoffgehaltänderungen, was bedeutet, daß schon geringfügige Analysenungenauigkeiten die Lage der Punkte stark beeinflussen. Eine andere Möglichkeit ist die Darstellung mit dem  $\text{HfN}/\text{TaN}_x$  Verhältnis als Abszisse (Abb. 14 und 15). Hier zeigen die Gitterparameter eine positive Abweichung von der Vegard'schen Geraden. Da HfN im Gegensatz zu TaN bei den verwendeten Temperaturen stabil ist, wird mit steigendem HfN-Anteil der Stickstoffgehalt der Proben größer, d.h. sie werden mehr stöchiometrisch. Die dadurch bedingte Gitteraufweitung zeigt sich als positive Abweichung von der Vegard'schen Geraden.

In beiden Schnitten nimmt die Härte in Richtung  $\text{Ta}(\text{C},\text{N}) \longrightarrow (\text{Ta},\text{Hf})(\text{C},\text{N})$  ab (Abb. 16 und 17). Dieser Härteverlauf kann wieder mit der Änderung, d.h. mit der Zunahme der VEK in Verbindung gebracht werden. Insofern wirkt die Erhöhung des Stickstoffgehaltes durch HfN negativ.

In Proben, die HfN enthalten, konnte neben der Karbonitridphase auch eine andere Phase gefunden werden, die keine neuen Linien in der Pulveraufnahme gab (Abb. 18). Die Mikrosondenanalyse hat gezeigt, daß diese Phase (im

Vergleich zur Karbonitridmatrix) fast kein Tantal, aber mehr Hafnium und ungefähr dieselbe Menge Kohlenstoff enthält. Eine ähnliche Phase ist auch in Ta-Hf Karbiden gefunden und als ein Hf-Oxykarbid identifiziert worden [18]. Deswegen könnte hier angenommen werden, daß es sich um ein kubisches Hf-Oxykarbonitrid handelt.

Diese sauerstoffhaltige Phase ist weicher als der Karbonitridmischkristall ( $H_V = 1000 - 1400 \text{ kp/mm}^2 = 9.8 - 13.7 \text{ GN/m}^2$ ). Außerdem ist die Härte nicht konstant, sondern bei verschiedenen Zusammensetzungen der Karbonitridmatrix verschieden. Das bedeutet, daß sich auch die Zusammensetzung (C:N:O) dieser Phase ändert.

Es wurde auch die Grenze des kubischen Bereichs im TaC-HfN-TaN<sub>x</sub> (Ta<sub>2</sub>N) System bestimmt. Die Proben wurden nach dem Heißpressen bei 2400°C noch bei 1500°C und 2100°C geglüht. In beiden Fällen ergeben sich dieselben Phasengrenzen, die in Abb. 19 vereinfacht dargestellt sind.

#### 3.4 Warmhärtemessungen

In Abb. 20 ist die Temperaturabhängigkeit der Vickers Härtewerte verschiedener Karbonitride in einer logarithmischen Skala aufgetragen. Die Proben liegen auf beiden beschriebenen Schnitten. Bemerkenswert ist, daß die Proben aus dem Vierkomponentensystem meistens die höchsten Härtewerte haben, obwohl bei der Messung der Mikrohärtigkeit bei Zimmertemperatur solche Maxima nicht beobachtet werden konnten. Besonders auffallend ist dies bei der Zusammensetzung 60 TaC/20 HfN/20 TaN<sub>x</sub>. Die Härte einer polykristallinen dichten Probe ist besonders bei Temperaturen unterhalb 0,5 T<sub>S</sub> (T<sub>S</sub> = Schmelztemperatur in K) auch von der Porosität und Korngröße abhängig. Um diese Einflüsse zu eliminieren, kann man den, bei bestimmter Temperatur gemessenen Härtewert /H<sub>V</sub>(T)/ durch den Raumtemperaturhärtewert /H<sub>V</sub>(RT)/ dividieren. Damit bekommt man - näherungsweise - eine "porositäts- und korngrößen-unabhängige Härte" [20]. Sie wird als Ordinate in einer logarithmischen Skala gegen die Prüftemperaturen aufgetragen (Abb. 21). Jede Gerade entspricht einer Karbonitridprobe mit bestimmter Zusammensetzung. Wie man aus dem Verlauf der Geraden schließen kann, nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt der Probe dieser Härtewert mit der Temperatur rascher ab. Die einzige

Ausnahme in dieser Reihenfolge ist die Probe mit der Ausgangszusammensetzung  $60 \text{ TaC}/20 \text{ HfN}/20 \text{ TaN}_x$ , die ihrem Stickstoffgehalt gemäß zu hohe Härtewerte hat. Die Korngrößenmessung dieser Probe ergibt einen mittleren Durchmesser von ca.  $80 \mu\text{m}$  mit Streuungen zwischen  $45 \mu\text{m}$  und  $115 \mu\text{m}$ . Die Diagonalen der Eindrücke bei dem Warmhärtemessen ( $d$ ) waren wesentlich kleiner als die Körner ( $D$ ). Deswegen ist es sehr wahrscheinlich, daß bei dieser Probe eine gefügeunabhängige "Einkristallhärte" ( $d < D$ ) gemessen wurde, die möglicherweise höher ist als die Härte des normalen, poröseren Sintergefüges gleicher Zusammensetzung ( $d > D$ ) [19].

Bei allen anderen Proben ist  $d > D$  und damit ist die Probe  $60 \text{ TaC}/20 \text{ HfN}/20 \text{ TaN}_x$  mit ihnen unvergleichbar.

Ein Vergleich zwischen Karbonitriden und Karbiden ergibt, daß die Probe mit der Ausgangszusammensetzung  $60 \text{ TaC}/20 \text{ HfN}_x/20 \text{ TaN}_x$  höhere Werte zeigt als das entsprechende Karbid (Abb. 22 a). Zwei weitere Karbonitride sind trotz der schlechteren Härte bei niedrigeren Temperaturen schon bei  $1000^\circ\text{C}$  mit entsprechenden Karbiden fast gleichwertig (Abb. 22 a, b). Die verglichenen Proben hatten dasselbe Ta/Hf Verhältnis und dieselbe Nichtmetallkonzentration. Leider standen keine Angaben über die Porosität und die mittlere Korngröße der Karbide zur Verfügung. Immerhin scheinen einige der Karbonitride eine günstigere Temperaturabhängigkeit der Härte zu zeigen als die Karbide.

### 3.5 Das Verdichten der Karbonitride

Die theoretische Dichte einzelner Proben wurde mit Hilfe der chemischen Zusammensetzung und des Gitterparameters der Probe berechnet. Diese Dichte wurde dann mit der experimentell bestimmten Dichte der Probe verglichen. Man kann die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

- a) Die Enddichte der Proben betrug 85 - 95 % der theoretischen Dichte.
- b) Die Proben, die nach Methode 1 (s. Kap. 2) hergestellt wurden, waren poröser als die Proben nach Methode 2 und 3. Bei den letzteren zwei Methoden konnte kein wesentlicher Unterschied in der Enddichte beobachtet werden.

- c) Die niedrigste Temperatur zur Erzielung einigermaßen dichter Körper (90 - 95 % TD) ist sehr vom  $TaN_x$  bzw. HfN Gehalt abhängig. Für Proben, die nur TaC und  $TaN_x$  enthalten, genügen Temperaturen um  $2000^{\circ}C$ . Mit steigendem HfN-Gehalt benötigt man  $2400 - 2600^{\circ}C$ . Temperaturen oberhalb  $2600^{\circ}C$  haben keinen bedeutenden Einfluß auf die Enddichte. Besonders porös bleiben die HfN-reichen Proben aus dem TaC/HfN System (Abb. 23). Auch bei  $2600^{\circ}C$  und  $39,2 \text{ MN/m}^2$  ( $400 \text{ kp/cm}^2$ ) konnten nur 85 - 88 % theoretischer Dichte erreicht werden.
- d) Dichte Ta-Karbonitrid Proben konnten mit einmaligem Pressen nur durch die Reaktion  $TaC + TaN_x$  (I) erzeugt werden. Die Proben, die durch  $TaC + TaN_x + C$  (II) oder  $TaN_x + C$  (III) Reaktionen hergestellt wurden, waren nach dem ersten Pressen ziemlich porös (80 - 85 % TD). Erst nach Mahlen und nochmaligem Heißpressen waren die Körper dichter. Im Vergleich zur Reaktion (I) wird bei Reaktionen (II) und (III) viel mehr Stickstoff freigesetzt, was offenbar die Verdichtung behindert.

#### Danksagung

Wir danken Fräulein Dipl.-Ing. Scholz und Herrn Dipl.-Phys. Brundiers für fruchtbare Diskussionen, Herrn Dr. Holleck darüberhinaus für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Frau Dr. Schneider und Mitarbeitern danken wir für die Durchführung der zahlreichen chemischen Analysen, Frau Karcher für die Mithilfe bei der experimentellen Arbeit.

Literatur

- [1a] R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier, Metall 25 (1971), 1335
- [1] E. Rudy, Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1960
- [2] R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier, J. Gatterer, Mh. Chem., 102 (1971), 483
- [3] G. Brauer, R. Lesser, Z. Metallkde, 50, (1959), 512
- [4] P.H. Brooker, C.E. Brukl, USAF Tech. Doc. Report, AFML-TR-65-2, Part VI, 1969
- [5] L. Ramqvist, Powd. Met., 9, (1966), 26
- [6] L. Ramqvist, Jernkont, Ann., 152, (1968), 465
- [7] R. Koester, D. Moak, J. Am. Ceram. Soc., 50, (1967), 290
- [8] G.M. Schwab, A. Krebs, Plansee Ber. Pulvermet., 19, (1971), 91
- [9] G.V. Samsonov, T.S. Verkhogliadova, Porosch. Met., 2, (1963), 8
- [10] G.V. Samsonov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 86, (1952), 329
- [11] A. Merz, Neue Hütte, 15, (1970), 159
- [12] R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier, Mh. Chem., 101, (1970), 65
- [13] J.V. Levinskij, Izv. AN SSSR, Metallurgia, 1, (1965), 68
- [14] D.J. Rowcliffe, G.E. Hollox, J. Mat. Sci., 6, (1971), 1261

- [15] S.P. Denker, J. Less-Common Metals, 14, (1968), 1
  
- [16] M.E. Straumanis, C.A. Faunce, Z. anorg. allg. Chem., 353, (1967), 329
  
- [17] L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971, S. 224
  
- [18] B. Scholz, persönliche Mitteilung
  
- [19] A.G. Atkins, S. Tabor, Proceedings Royal Soc. London, 292 A, (1966), 441
  
- [20] K. Kleefeld, Studienarbeit, Lehrstuhl für Werkstoffkunde II, Universität Karlsruhe, 1969
  
- [21] B. Scholz, persönliche Mitteilung



Tabelle II - Proben im System  $TaC_{1-x}-TaN_x$  ( $Ta_2N$ )

Ausgangszusammensetzung	C Gew.%	N Gew.%	O Gew.%	Zusammensetzung nach Analyse
8o TaC/2o TaN <sub>x</sub>	4,8o	o,57	o,65	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,771</sub> N <sub>o,079</sub> O <sub>o,079</sub>
8o TaC/2o TaN <sub>x</sub>	4,91	o,59	o,04	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,784</sub> N <sub>o,081</sub> O <sub>o,005</sub>
8o TaC/2o TaN <sub>x</sub>	4,86	o,61	o,03	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,776</sub> N <sub>o,084</sub> O <sub>o,004</sub>
6o TaC/4o TaN <sub>x</sub>	3,63	1,51	o,45	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,58o</sub> N <sub>o,2o7</sub> O <sub>o,053</sub>
6o TaC/4o TaN <sub>x</sub>	3,63	1,48	o,31	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,579</sub> N <sub>o,2o3</sub> O <sub>o,036</sub>
6o TaC/4o TaN <sub>x</sub>	3,59	1,33	o,33	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,572</sub> N <sub>o,182</sub> O <sub>o,04o</sub>
6o TaC/4o TaN <sub>x</sub>	3,61	1,46	o,04	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,574</sub> N <sub>o,199</sub> O <sub>o,005</sub>
TaC <sub>o,92</sub> N <sub>x</sub>	5,61	o,31	o,03	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,899</sub> N <sub>o,042</sub> O <sub>o,004</sub>
TaC <sub>o,84</sub> N <sub>x</sub>	5,13	o,47	o,04	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,82o</sub> N <sub>o,065</sub> O <sub>o,005</sub>
TaC <sub>o,76</sub> N <sub>x</sub>	4,69	o,74	o,05	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,749</sub> N <sub>o,1o1</sub> O <sub>o,006</sub>
TaC <sub>o,68</sub> N <sub>x</sub>	4,2o	1,08	o,04	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,669</sub> N <sub>o,147</sub> O <sub>o,005</sub>
TaC <sub>o,6o</sub> N <sub>x</sub>	3,71	1,27	o,03	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,589</sub> N <sub>o,173</sub> O <sub>o,003</sub>
TaC <sub>o,5o</sub> N <sub>x</sub>	2,87	1,99	o,14	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,456</sub> N <sub>o,271</sub> O <sub>o,017</sub>
TaC <sub>o,4o</sub> N <sub>x</sub>	2,3o	2,29	o,14	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,364</sub> N <sub>o,311</sub> O <sub>o,017</sub>
TaC <sub>o,6o</sub> N <sub>x</sub>	3,55	1,27	o,02	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,563</sub> N <sub>o,173</sub> O <sub>o,003</sub>
TaC <sub>o,6o</sub> N <sub>x</sub>	3,56	1,48	o,09	Ta <sub>1,000</sub> C <sub>o,566</sub> N <sub>o,2o2</sub> O <sub>o,011</sub>

Proben 1 bis 7 hergestellt aus TaC + TaN<sub>x</sub>; Proben 8 bis 16 hergestellt aus TaN<sub>x</sub> + C

Tabelle III - Proben im System  $TaC_{1-x}-HfN_x$

Ausgangszusammensetzung	C Gew. %	N Gew. %	O Gew. %	Zusammensetzung nach Analyse
80 TaC/20 HfN <sub>x</sub>	4,94	0,74	0,74	Ta <sub>0,800</sub> Hf <sub>0,200</sub> C <sub>0,789</sub> N <sub>0,100</sub> O <sub>0,088</sub>
80 TaC/20 HfN <sub>x</sub>	4,99	0,88	0,20	Ta <sub>0,800</sub> Hf <sub>0,200</sub> C <sub>0,795</sub> N <sub>0,120</sub> O <sub>0,024</sub>
80 TaC/20 HfN <sub>x</sub>	5,00	0,86	0,30	Ta <sub>0,800</sub> Hf <sub>0,200</sub> C <sub>0,798</sub> N <sub>0,118</sub> O <sub>0,036</sub>
60 TaC/40 HfN <sub>x</sub>	3,84	1,96	0,37	Ta <sub>0,600</sub> Hf <sub>0,400</sub> C <sub>0,606</sub> N <sub>0,265</sub> O <sub>0,044</sub>
60 TaC/40 HfN <sub>x</sub>	3,84	2,40	0,31	Ta <sub>0,600</sub> Hf <sub>0,400</sub> C <sub>0,611</sub> N <sub>0,327</sub> O <sub>0,037</sub>
40 TaC/60 HfN <sub>x</sub>	2,41	4,63	0,31	Ta <sub>0,400</sub> Hf <sub>0,600</sub> C <sub>0,382</sub> N <sub>0,629</sub> O <sub>0,036</sub>
40 TaC/60 HfN <sub>x</sub>	2,15	4,65	0,05	Ta <sub>0,400</sub> Hf <sub>0,600</sub> C <sub>0,339</sub> N <sub>0,628</sub> O <sub>0,006</sub>
40 TaC/60 HfN <sub>x</sub>	2,66	3,60	1,13	Ta <sub>0,400</sub> Hf <sub>0,600</sub> C <sub>0,423</sub> N <sub>0,490</sub> O <sub>0,135</sub>
40 TaC/60 HfN <sub>x</sub>	2,66	3,72	0,59	Ta <sub>0,400</sub> Hf <sub>0,600</sub> C <sub>0,422</sub> N <sub>0,505</sub> O <sub>0,070</sub>
20 TaC/80 HfN <sub>x</sub>	0,915	6,25	0,03	Ta <sub>0,200</sub> Hf <sub>0,800</sub> C <sub>0,143</sub> N <sub>0,839</sub> O <sub>0,004</sub>
20 TaC/80 HfN <sub>x</sub>	1,58	5,31	1,10	Ta <sub>0,200</sub> Hf <sub>0,800</sub> C <sub>0,248</sub> N <sub>0,718</sub> O <sub>0,131</sub>
20 TaC/80 HfN <sub>x</sub>	1,52	4,98	1,23	Ta <sub>0,200</sub> Hf <sub>0,800</sub> C <sub>0,242</sub> N <sub>0,678</sub> O <sub>0,146</sub>
20 TaC/80 HfN <sub>x</sub>	1,27	5,62	0,60	Ta <sub>0,200</sub> Hf <sub>0,800</sub> C <sub>0,201</sub> N <sub>0,762</sub> O <sub>0,071</sub>
HfN <sub>x</sub> (Auer-Remy)	0,28	7,05	0,79	Hf <sub>1,000</sub> C <sub>0,043</sub> N <sub>0,945</sub> O <sub>0,092</sub>
HfN <sub>x</sub> (Stark)	0,09	7,03	0,71	Hf <sub>1,000</sub> C <sub>0,014</sub> N <sub>0,949</sub> O <sub>0,084</sub>

Der Zr-Gehalt im HfN wurde für die Errechnung der Analysenzusammensetzung berücksichtigt, indem ein "korrigiertes" Hf-Atomgewicht verwendet wurde.

Tabelle IV - Proben im System 80 TaC/20 TaN<sub>x</sub> - 80 TaC/20 HfN<sub>x</sub>

Ausgangszusammen- setzung	C Gew. %	N Gew. %	O Gew. %	Zusammensetzung nach Analyse
80 TaC/5 HfN <sub>x</sub> /15 TaN <sub>x</sub>	5,00	0,40	0,78	Ta <sub>0,950</sub> Hf <sub>0,050</sub> C <sub>0,803</sub> N <sub>0,056</sub> O <sub>0,094</sub>
80 TaC/5 HfN <sub>x</sub> /15 TaN <sub>x</sub>	5,29	0,36	0,86	Ta <sub>0,950</sub> Hf <sub>0,050</sub> C <sub>0,851</sub> N <sub>0,050</sub> O <sub>0,104</sub>
80 TaC/5 HfN <sub>x</sub> /15 TaN <sub>x</sub>	5,05	0,48	0,37	Ta <sub>0,950</sub> Hf <sub>0,050</sub> C <sub>0,808</sub> N <sub>0,066</sub> O <sub>0,044</sub>
80 TaC/10 HfN <sub>x</sub> /10 TaN <sub>x</sub>	5,05	0,54	0,87	Ta <sub>0,900</sub> Hf <sub>0,100</sub> C <sub>0,811</sub> N <sub>0,075</sub> O <sub>0,104</sub>
80 TaC/10 HfN <sub>x</sub> /10 TaN <sub>x</sub>	5,09	0,48	0,43	Ta <sub>0,900</sub> Hf <sub>0,100</sub> C <sub>0,814</sub> N <sub>0,066</sub> O <sub>0,052</sub>
80 TaC/10 HfN <sub>x</sub> /10 TaN <sub>x</sub>	5,01	0,58	0,39	Ta <sub>0,900</sub> Hf <sub>0,100</sub> C <sub>0,801</sub> N <sub>0,079</sub> O <sub>0,047</sub>
80 TaC/15 HfN <sub>x</sub> /5 TaN <sub>x</sub>	4,99	0,67	0,88	Ta <sub>0,850</sub> Hf <sub>0,150</sub> C <sub>0,800</sub> N <sub>0,092</sub> O <sub>0,106</sub>
80 TaC/15 HfN <sub>x</sub> /5 TaN <sub>x</sub>	5,10	0,70	0,32	Ta <sub>0,850</sub> Hf <sub>0,150</sub> C <sub>0,815</sub> N <sub>0,096</sub> O <sub>0,038</sub>

s. Tab. III

Tabelle V - Proben im System 6o TaC/4o TaN<sub>x</sub> - 6o TaC/4o HfN<sup>x</sup>

Ausgangszusammensetzung	C Gew. %	N Gew. %	O Gew. %	Zusammensetzung nach Analyse
6o TaC/1o HfN <sub>x</sub> /3o TaN <sub>x</sub>	3,79	1,52	0,98	Ta <sub>0,900</sub> Hf <sub>0,100</sub> C <sub>0,608</sub> N <sub>0,210</sub> O <sub>0,117</sub>
6o TaC/1o HfN <sub>x</sub> /3o TaN <sub>x</sub>	3,85	1,26	0,86	Ta <sub>0,900</sub> Hf <sub>0,100</sub> C <sub>0,615</sub> N <sub>0,172</sub> O <sub>0,103</sub>
6o TaC/1o HfN <sub>x</sub> /3o TaN <sub>x</sub>	3,77	1,49	0,29	Ta <sub>0,900</sub> Hf <sub>0,100</sub> C <sub>0,600</sub> N <sub>0,203</sub> O <sub>0,035</sub>
6o TaC/2o HfN <sub>x</sub> /2o TaN <sub>x</sub>	3,90	1,69	0,90	Ta <sub>0,800</sub> Hf <sub>0,200</sub> C <sub>0,624</sub> N <sub>0,232</sub> O <sub>0,107</sub>
6o TaC/2o HfN <sub>x</sub> /2o TaN <sub>x</sub>	3,72	2,03	0,29	Ta <sub>0,800</sub> Hf <sub>0,200</sub> C <sub>0,593</sub> N <sub>0,277</sub> O <sub>0,035</sub>
6o TaC/3o HfN <sub>x</sub> /1o TaN <sub>x</sub>	3,81	2,13	0,86	Ta <sub>0,700</sub> Hf <sub>0,300</sub> C <sub>0,609</sub> N <sub>0,291</sub> O <sub>0,103</sub>
6o TaC/3o HfN <sub>x</sub> /1o TaN <sub>x</sub>	3,83	2,05	0,43	Ta <sub>0,700</sub> Hf <sub>0,300</sub> C <sub>0,610</sub> N <sub>0,280</sub> O <sub>0,051</sub>

s. Tab. III

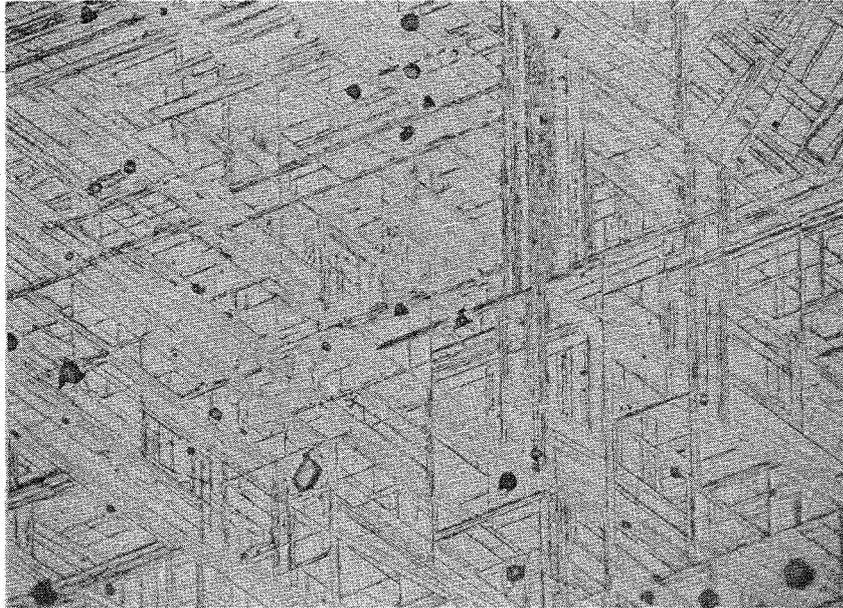
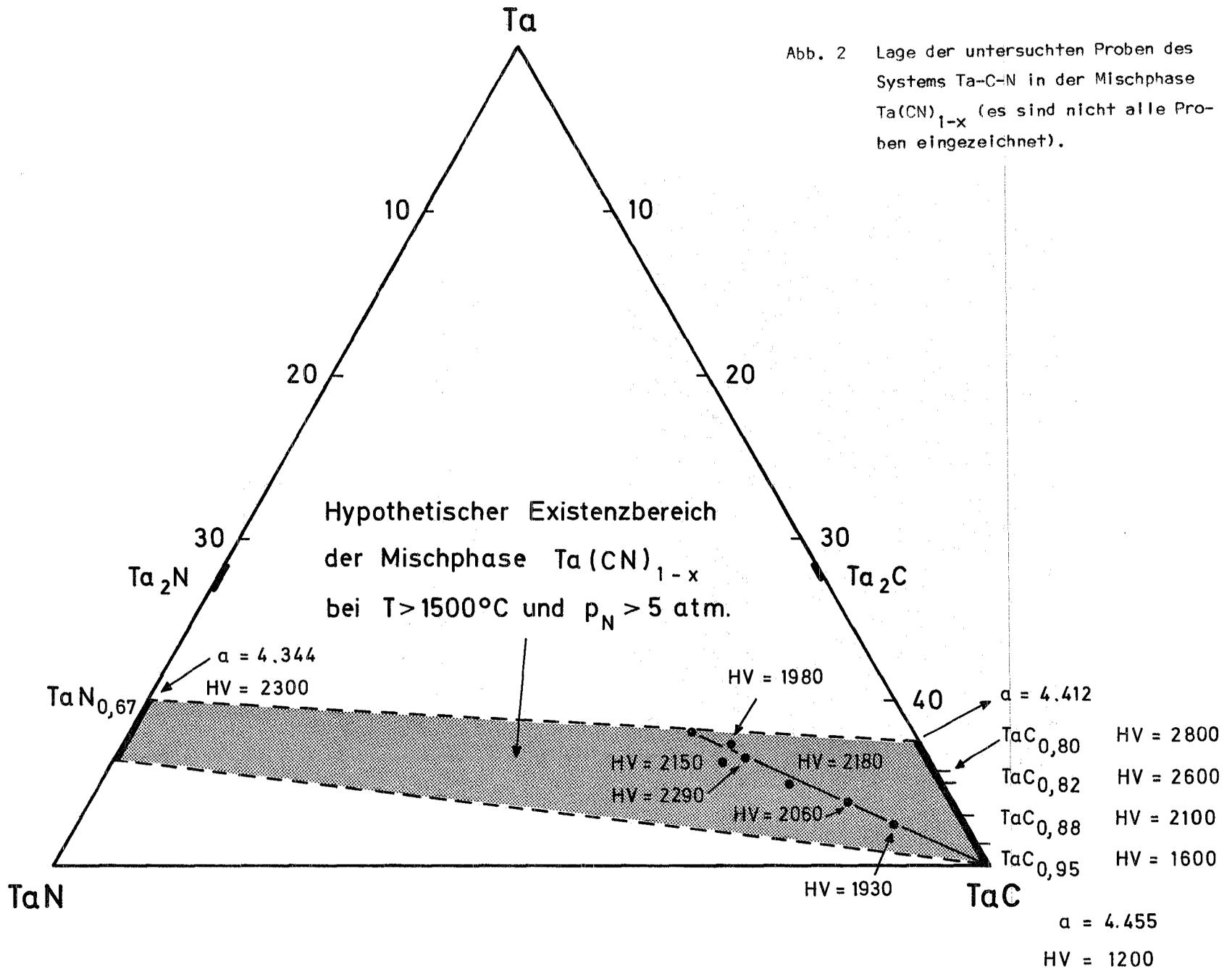


Abb. 1 Ta<sub>2</sub>N Ausscheidungen in der Ta(C,N) Matrix.  
Ausgangszusammensetzung: 40 TaC/60 TaN<sub>x</sub>.  
V = 500 x



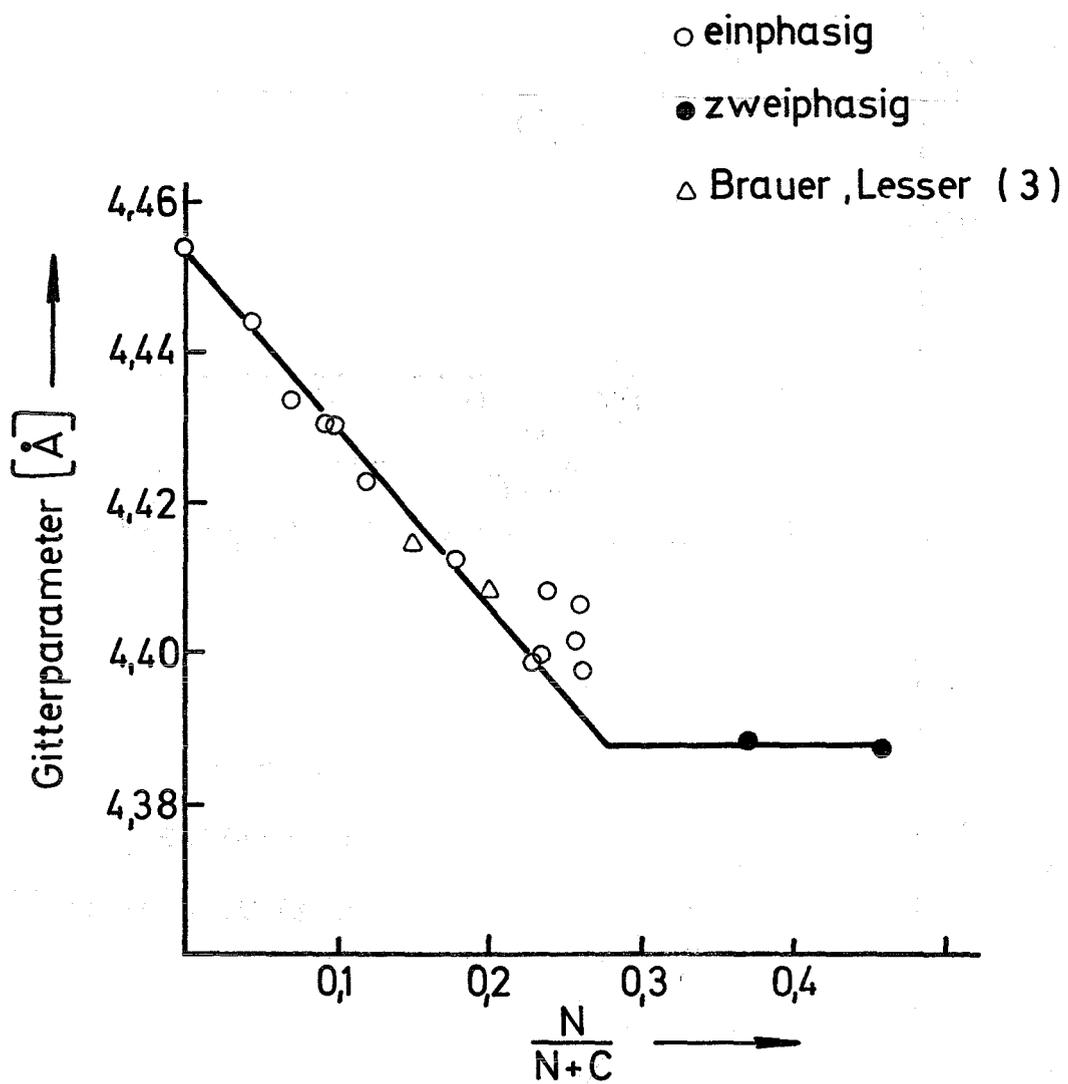


Abb. 3 Gitterparameter im System  $TaC_{1-x}-Ta_2N_x$  ( $Ta_2N$ )

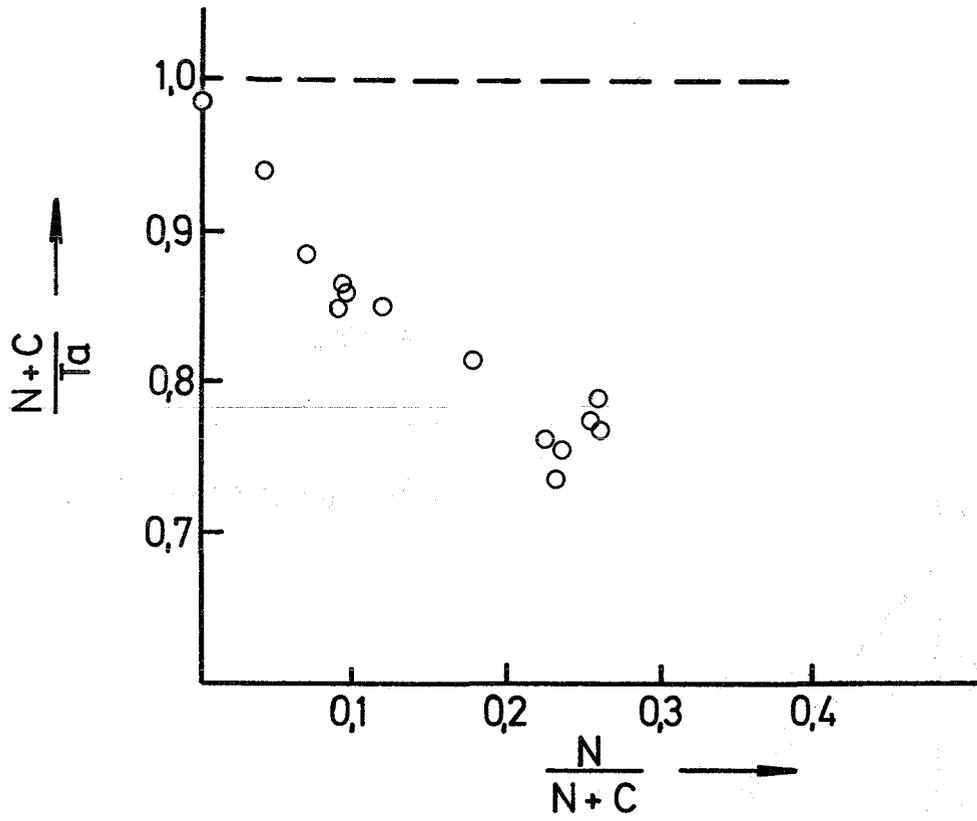


Abb. 4 Nichtmetall-Konzentration in  $TaC_{1-x}-TaN_x$ -Proben

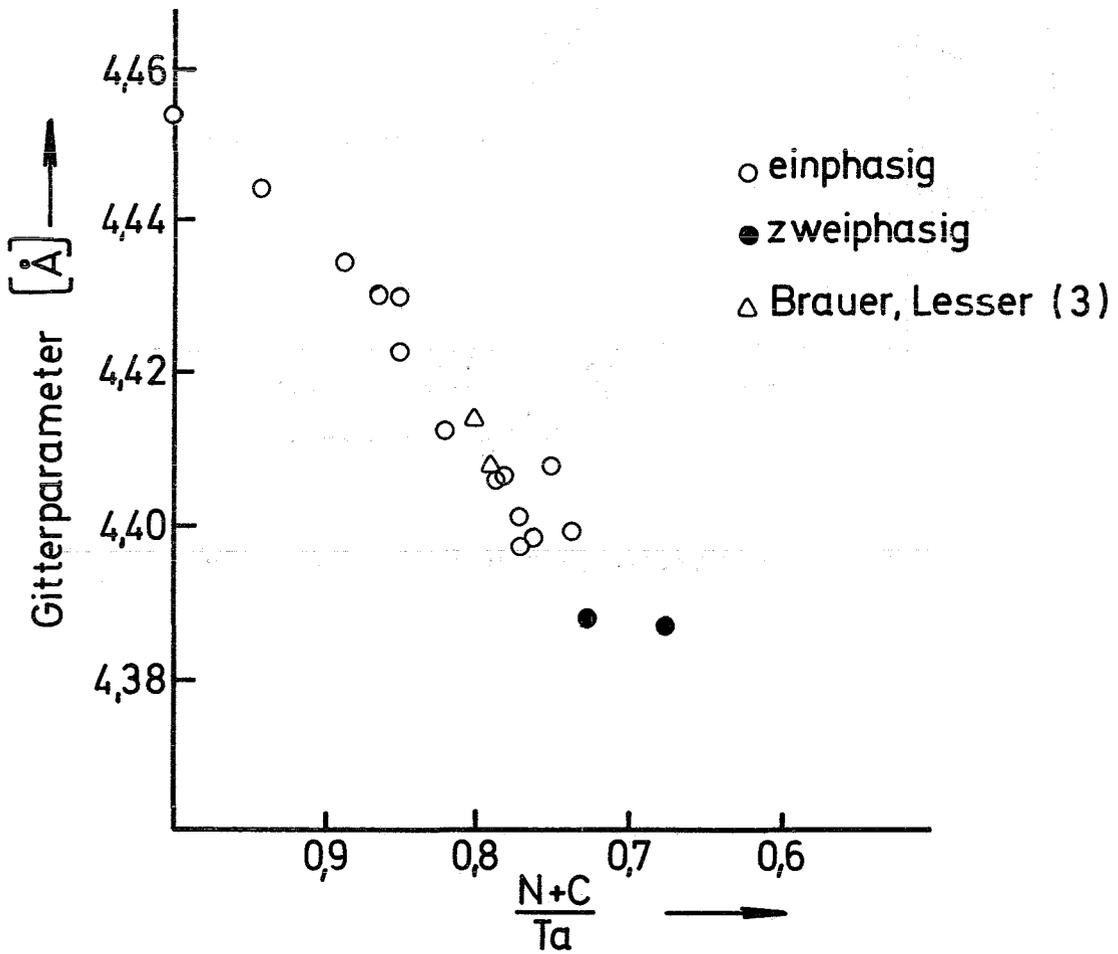


Abb. 5 Gitterparameter im System  $TaC_{1-x}-TaN_x$

△ möglicher Einfluß  
der Ta<sub>2</sub>N-Phase

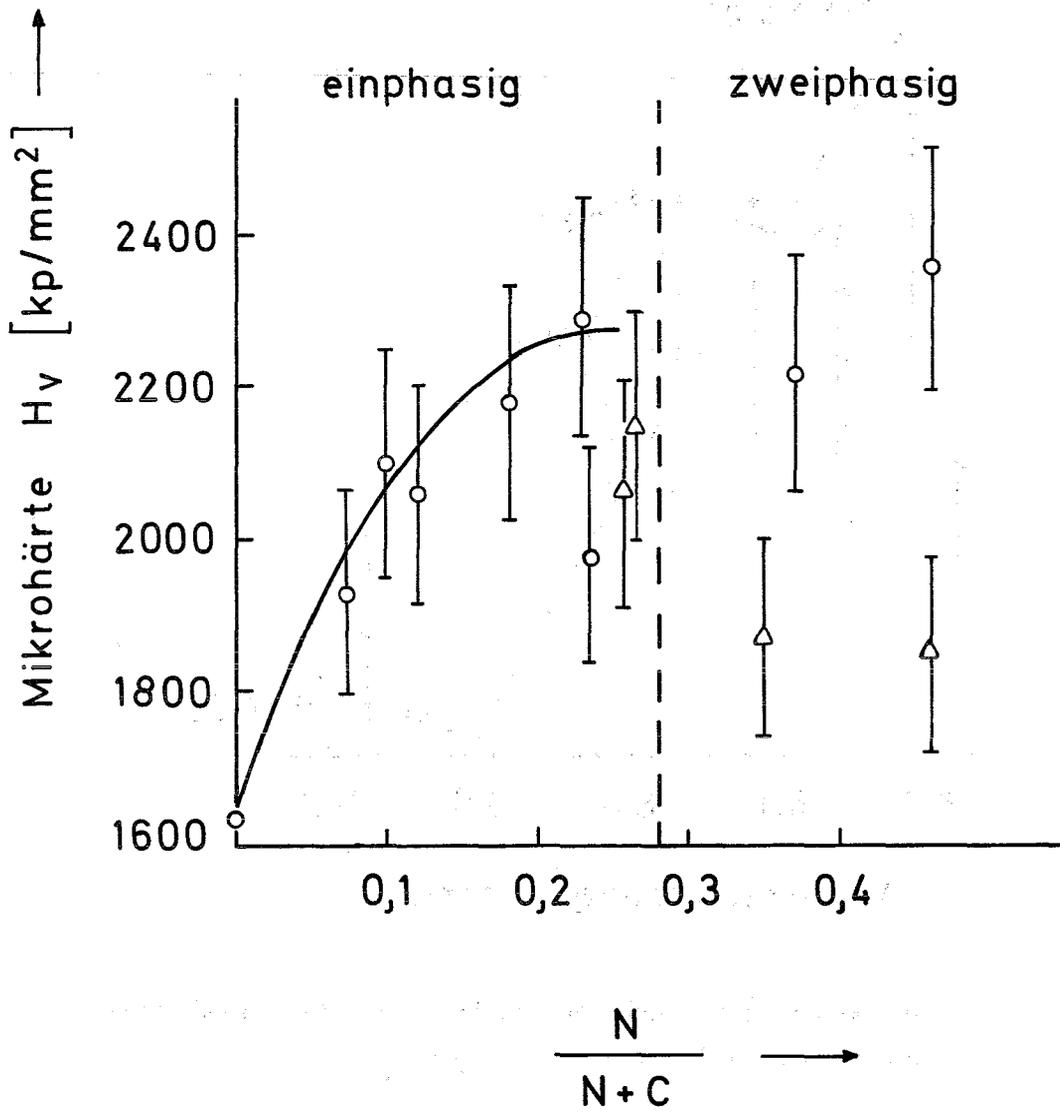


Abb. 6 Mikrohärte im System TaC<sub>1-x</sub>-Ta<sub>2</sub>N<sub>x</sub> (Ta<sub>2</sub>N)

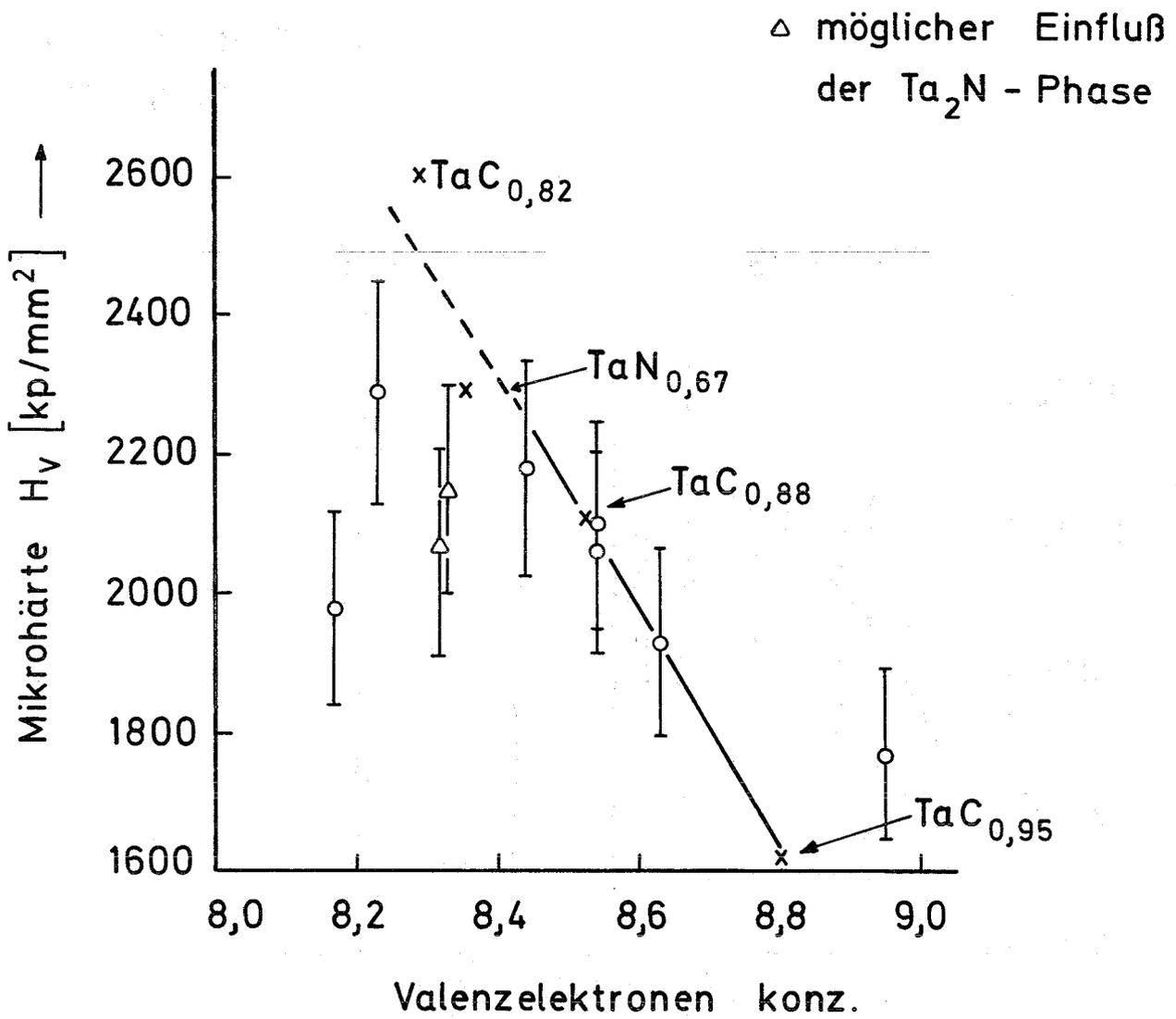


Abb. 7 Zusammenhang zwischen Mikrohärte und Valenzelektronenkonzentration im System TaC<sub>1-x</sub>-Ta<sub>x</sub>N<sub>x</sub>

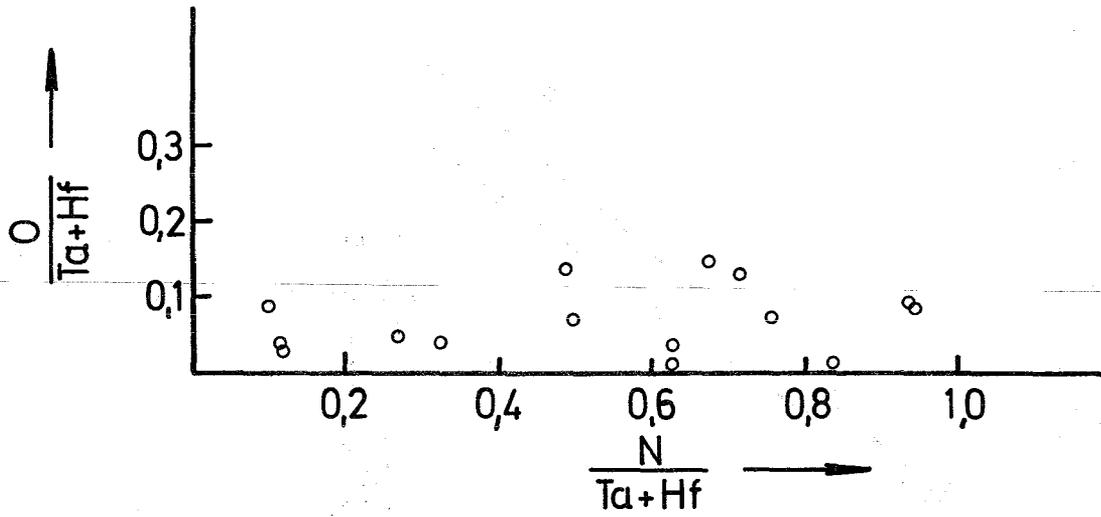


Abb. 8 Sauerstoff- und Stickstoffgehalte in TaC-HfN-Proben

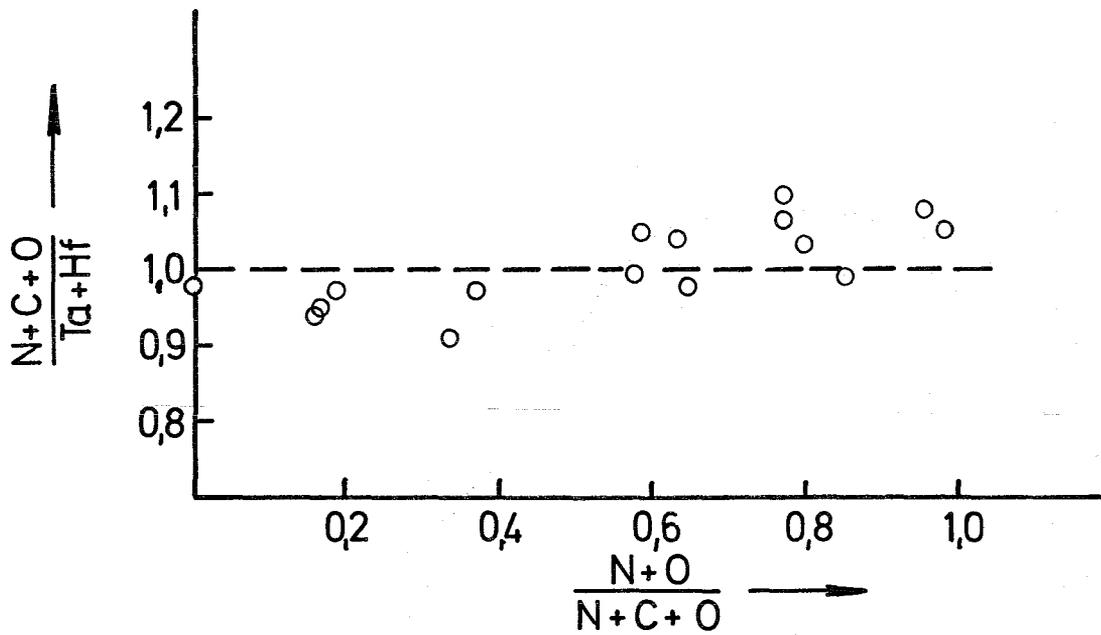


Abb. 9 Nichtmetall-Konzentration in TaC-HfN-Proben

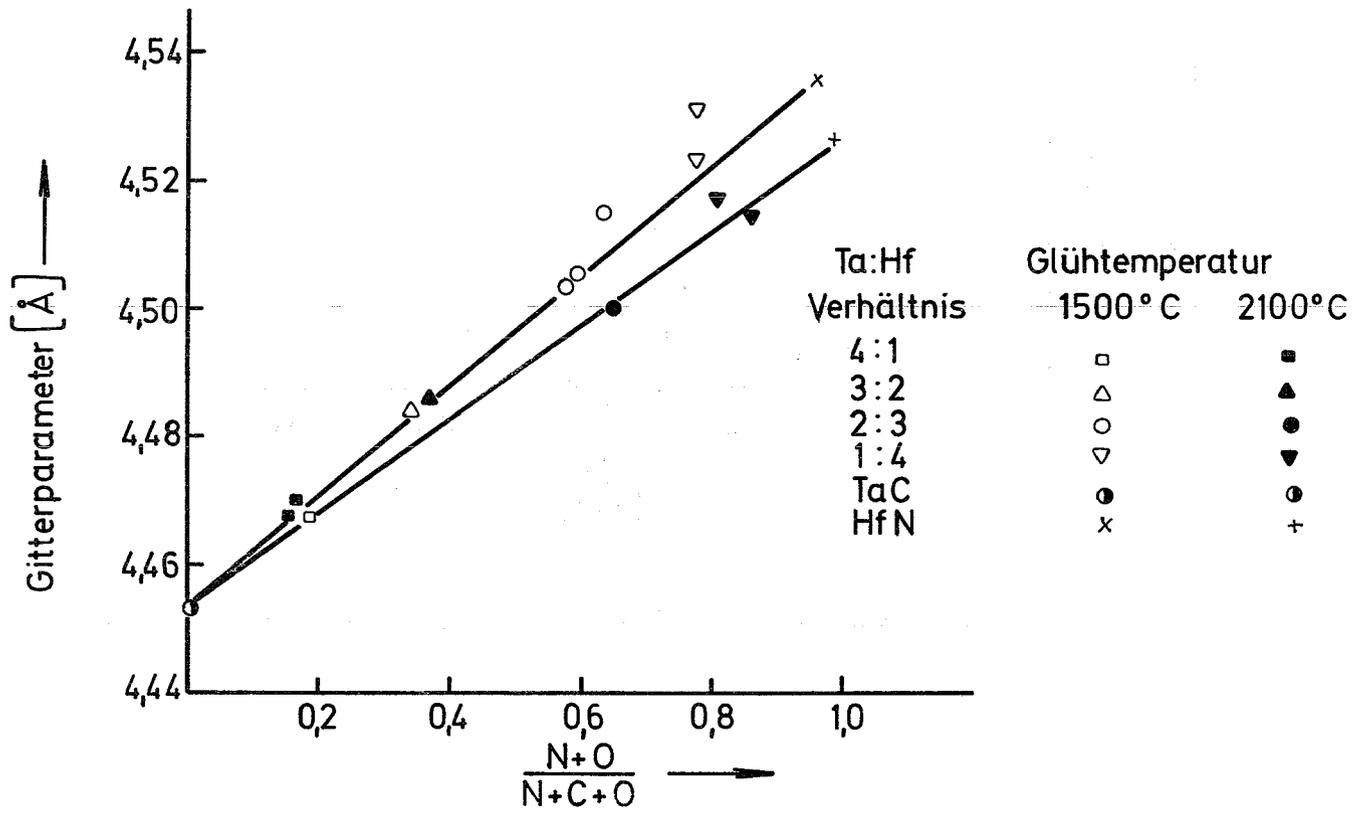


Abb. 10 Gitterparameter im System TaC-HfN

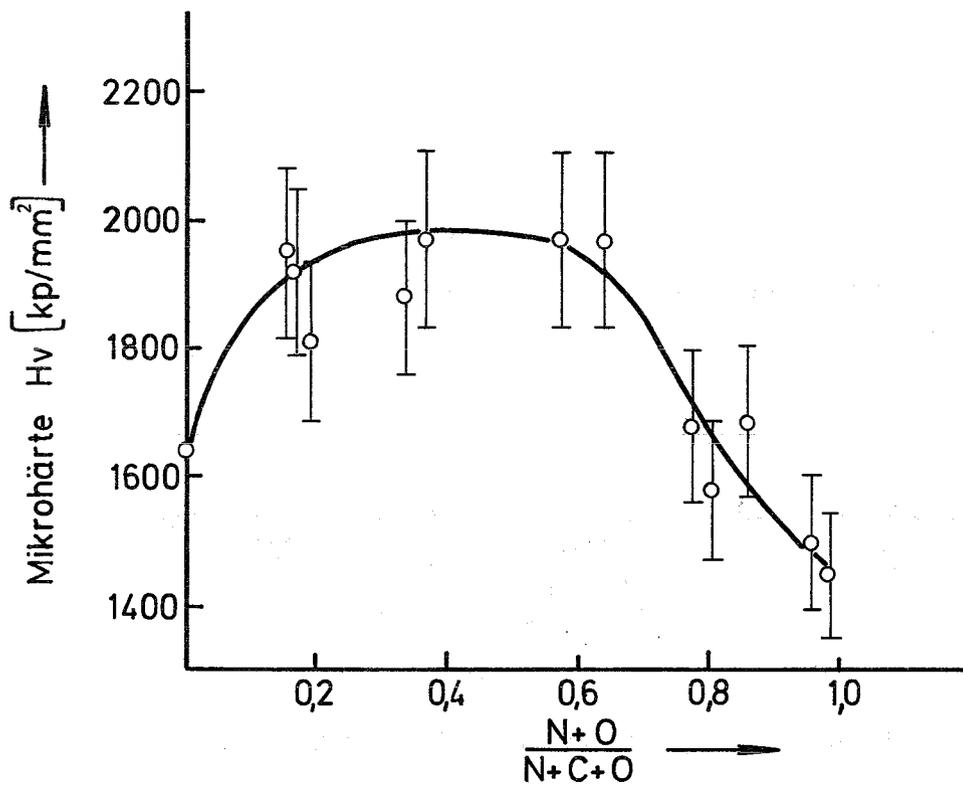


Abb. 11 Mikrohärté im System TaC-HfN

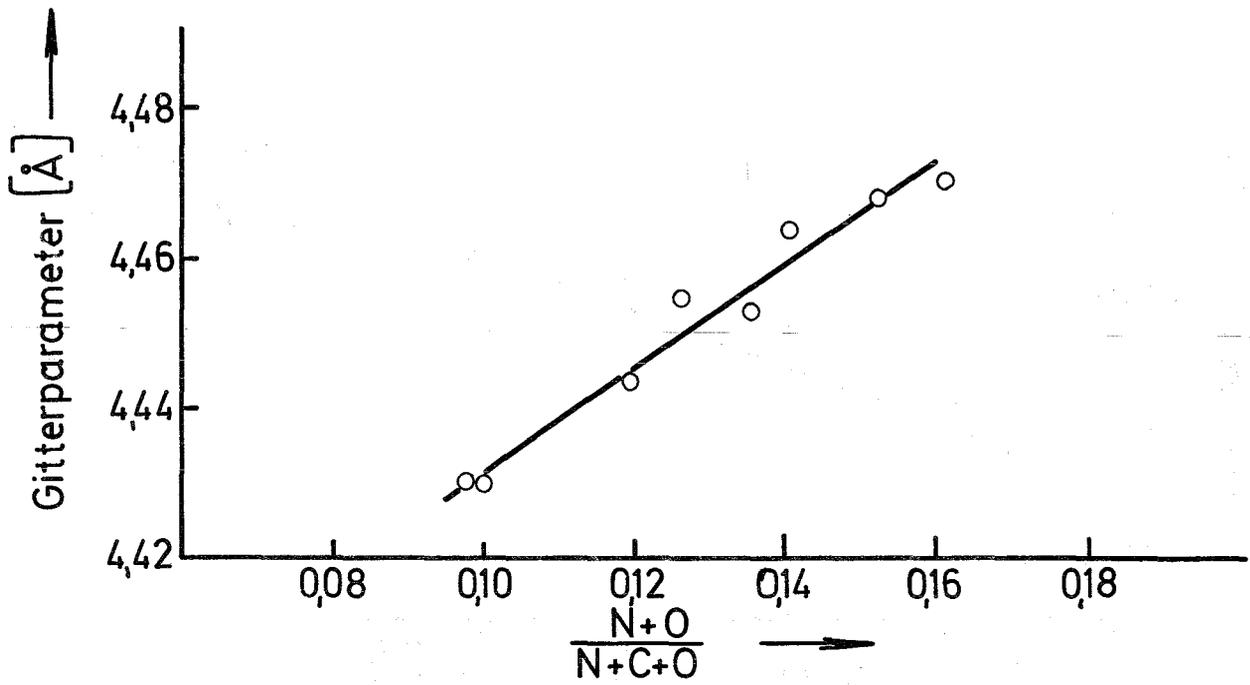


Abb. 12 Gitterparameter im System 80 TaC<sub>1-x</sub>/20 TaN<sub>x</sub> - 80 TaC/20 HfN

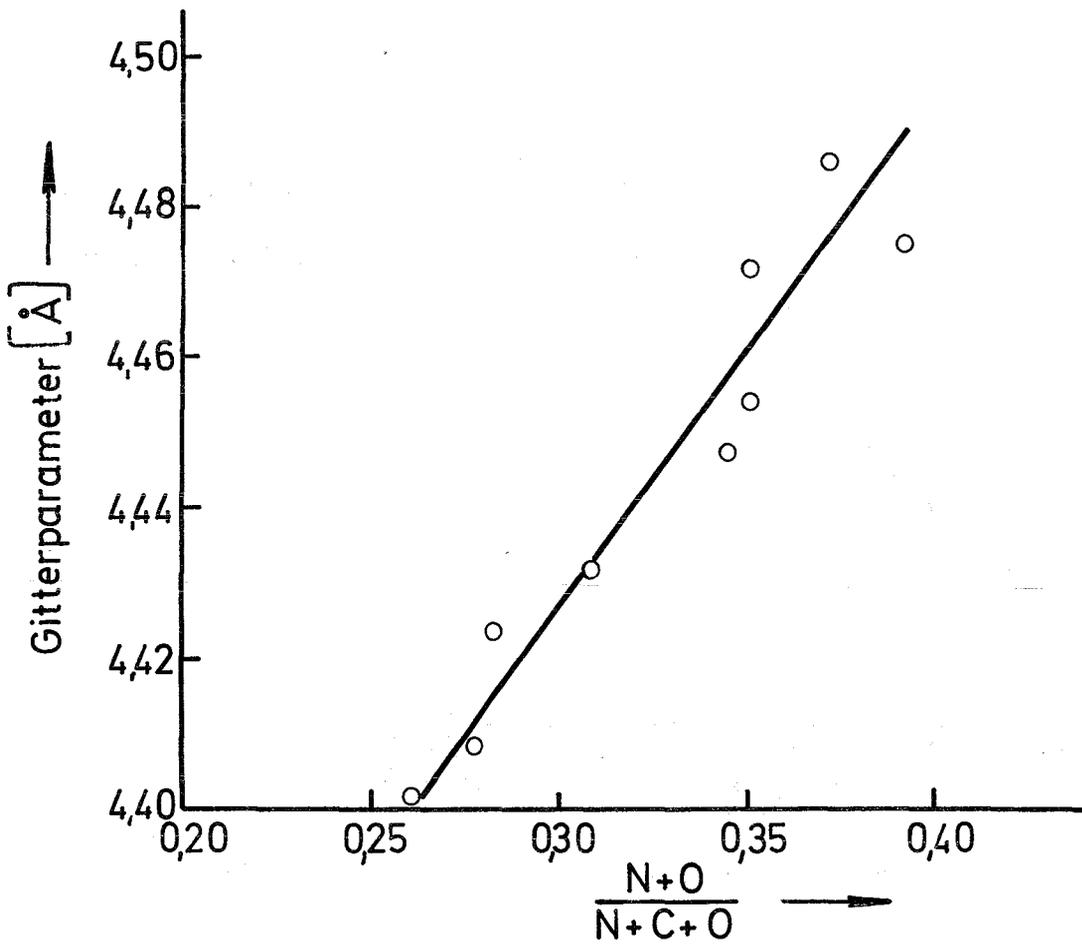


Abb. 13 Gitterparameter im System 60 TaC<sub>1-x</sub>/40 TaN<sub>x</sub> - 60 TaC/40 HfN

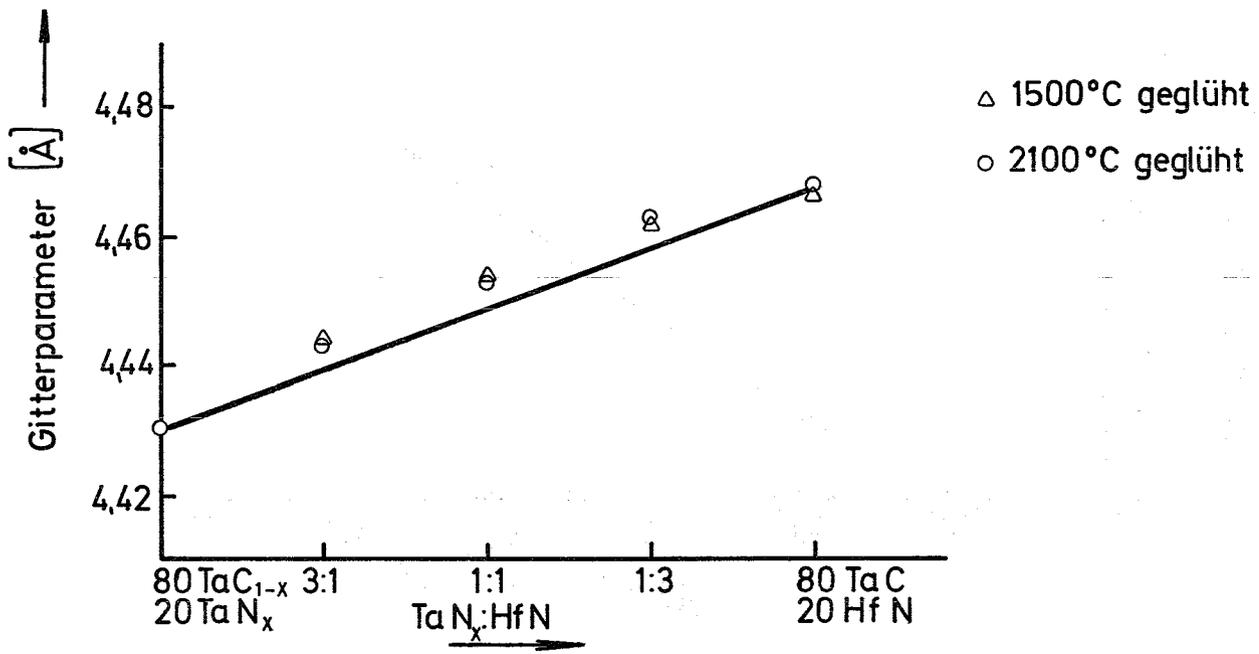


Abb. 14 Gitterparameter im System 80 TaC<sub>1-x</sub>/20 TaN<sub>x</sub> - 80 TaC/20 HfN

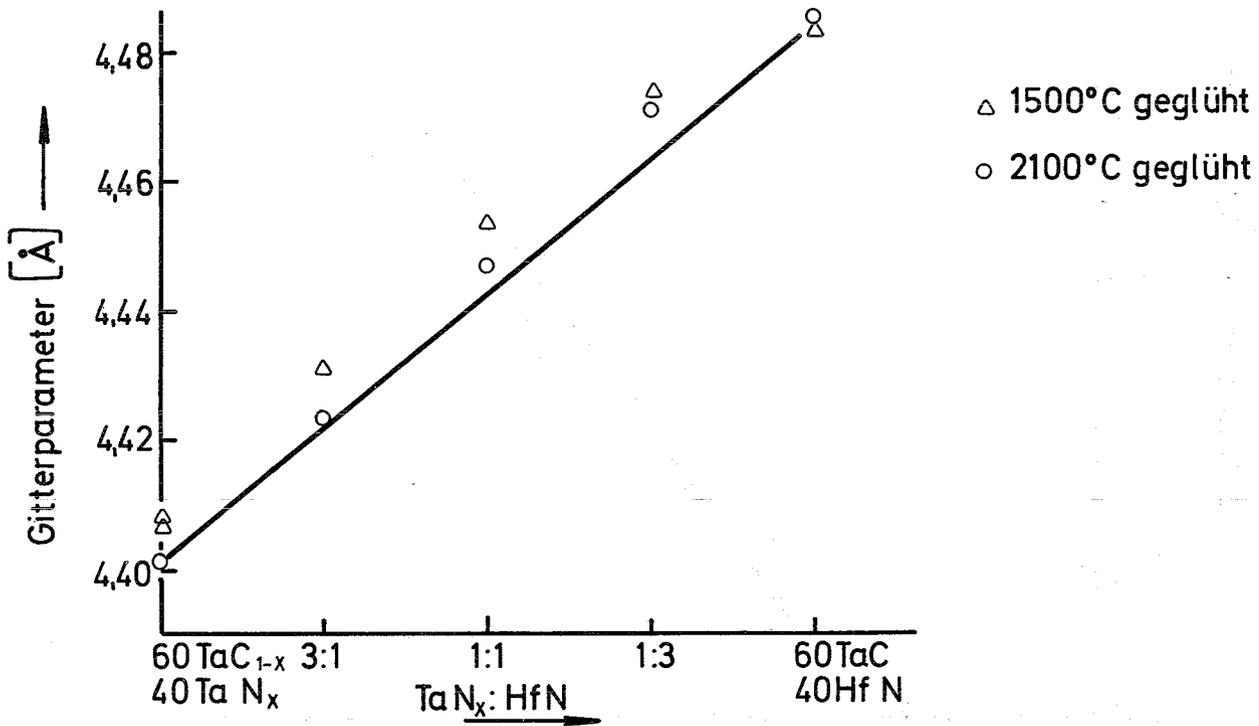


Abb. 15 Gitterparameter im System 60 TaC<sub>1-x</sub>/40 TaN<sub>x</sub> - 60 TaC/40 HfN

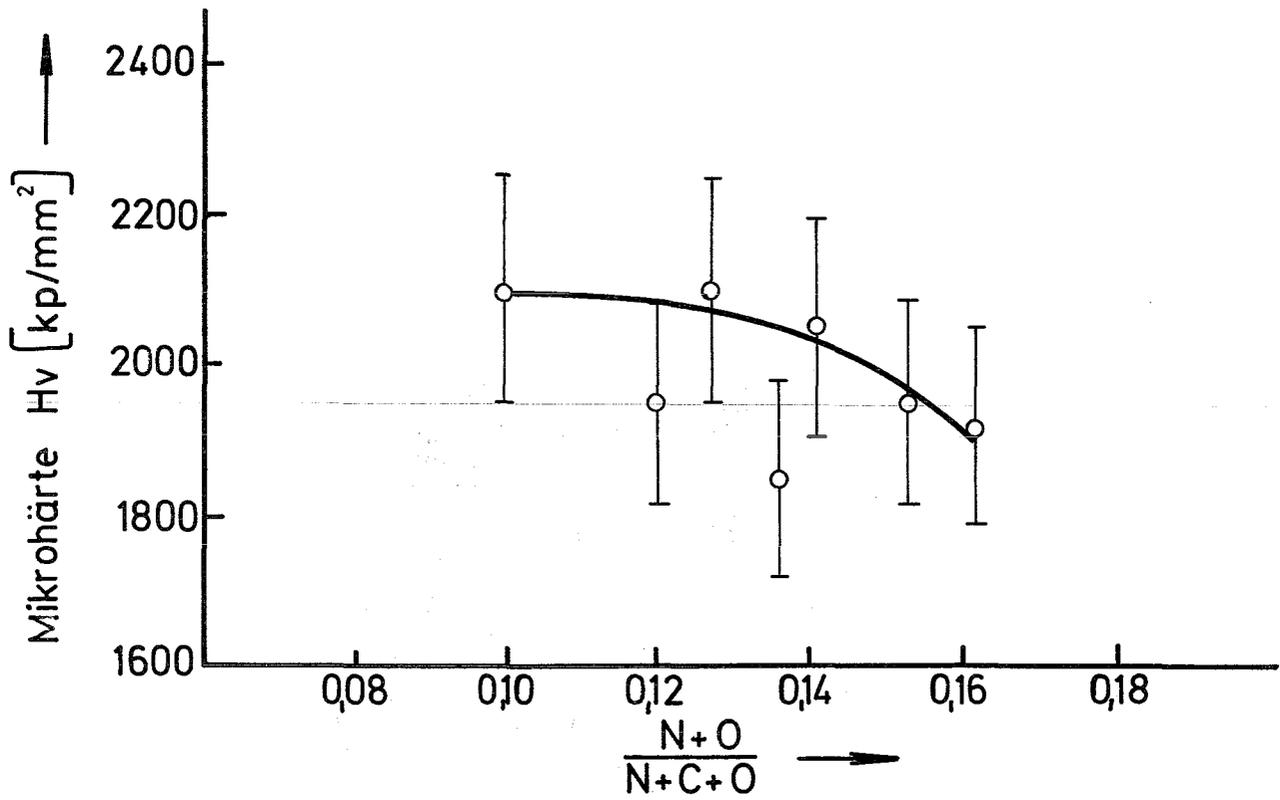


Abb. 16 Mikrohärte von 80 TaC/20 Ta<sub>2</sub>N - 80 TaC/20 HfN-Proben

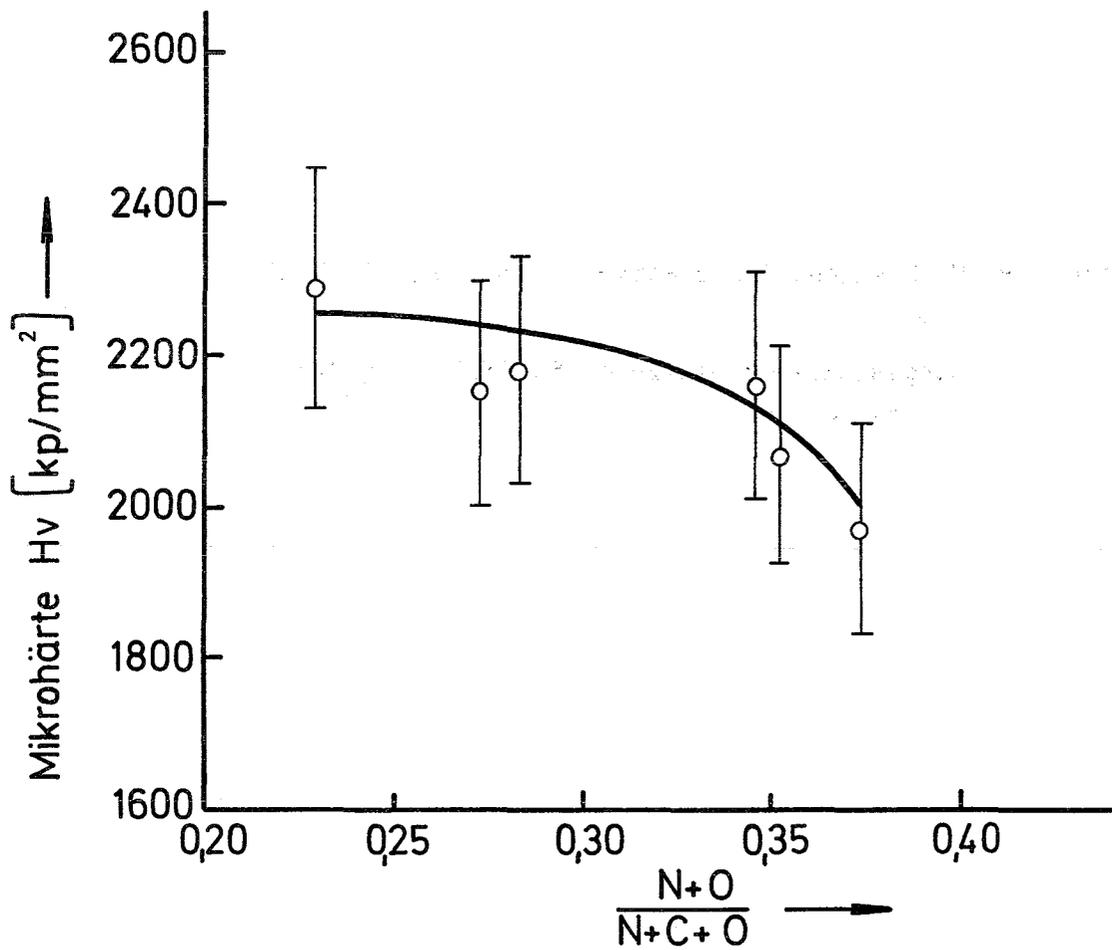


Abb. 17 Mikrohärte von 60 TaC/40 Ta<sub>2</sub>N - 60 TaC/40 HfN-Proben

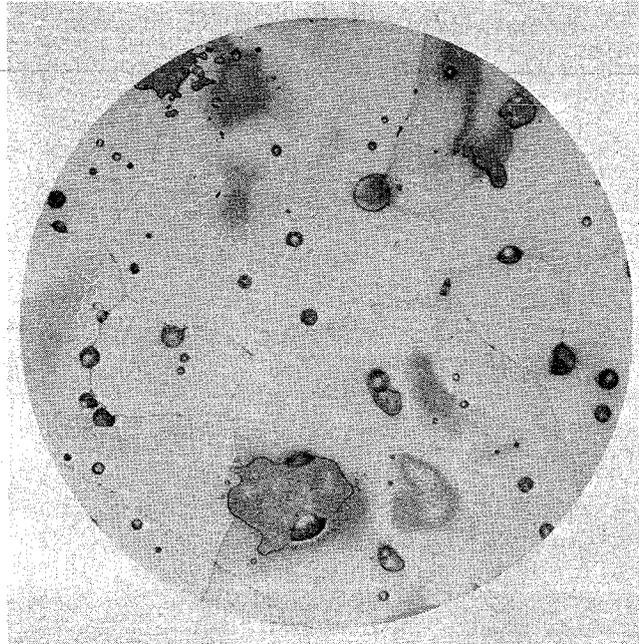


Abb. 18 Hf-Oxykarbonitrid Phase in der (Ta, Hf)(C,N)  
Matrix.

Ausgangszusammensetzung: 60 TaC/20 HfN<sub>x</sub>/20 TaN<sub>x</sub>.

V = 500 x

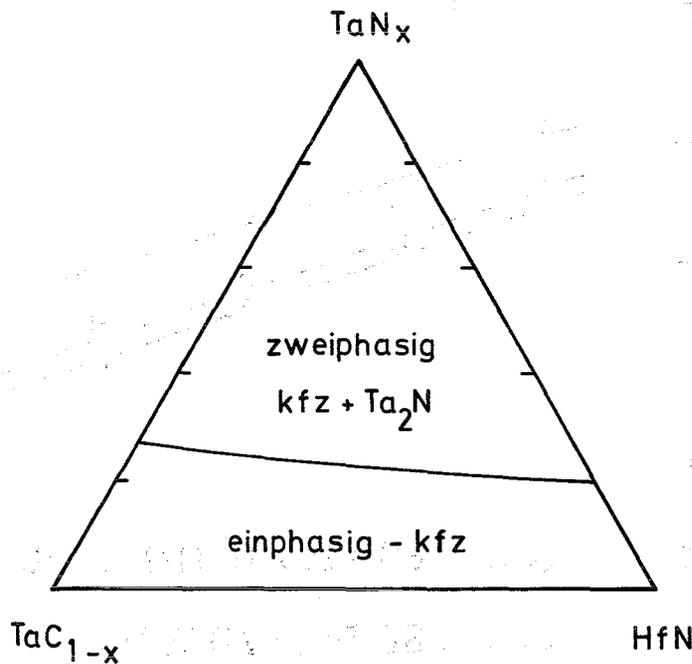


Abb. 19 Existenzbereich des kubisch flächenzentrierten Mischkristalls im System  $TaC_{1-x}-TaN_x(Ta_2N)-Hf_{1+x}$  zwischen ca. 1500 und 2100°C bei 1 Atm  $N_2$

Ausgangszusammensetzung:

○ — 60 TaC / 20 HfN<sub>x</sub> / 20 TaN<sub>x</sub>

□ — 60 TaC / 40 TaN<sub>x</sub>

△ — 60 TaC / 40 HfN<sub>x</sub>

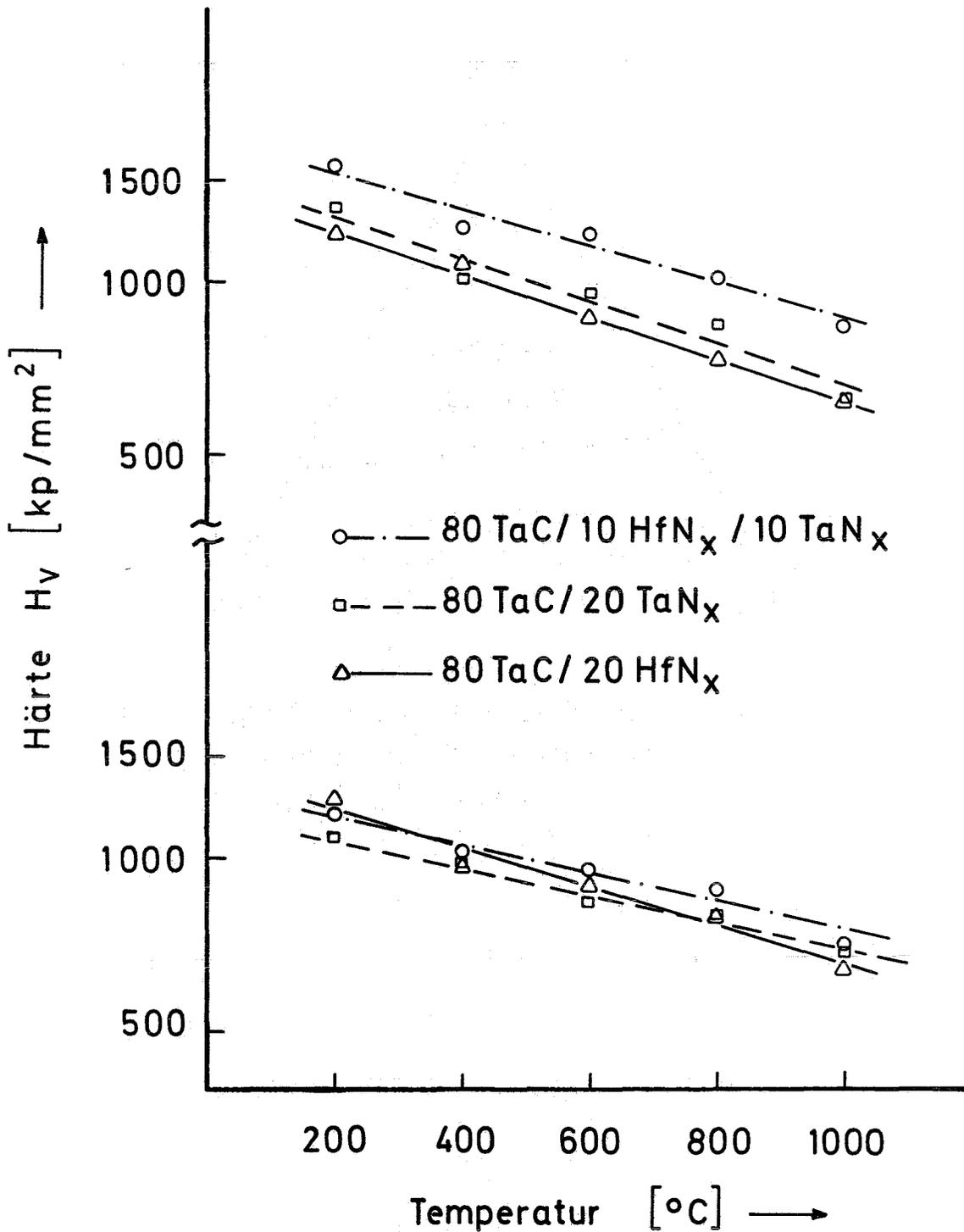


Abb. 2o Warmhärte (Vickers, 2 kp) von TaC-reichen Mischsystemen

Ausgangszusammensetzung	N/Ta+Hf
x 80 TaC/20 TaN <sub>x</sub>	0,08
o 80 TaC/10 HfN <sub>x</sub> / 10 TaN <sub>x</sub>	0,08
□ 60 TaC/20 HfN <sub>x</sub> / 20 TaN <sub>x</sub>	0,23
△ 80 TaC/20 HfN <sub>x</sub>	0,12
● 60 TaC/40 TaN <sub>x</sub>	0,20
+ 60 TaC/40 HfN <sub>x</sub>	0,27

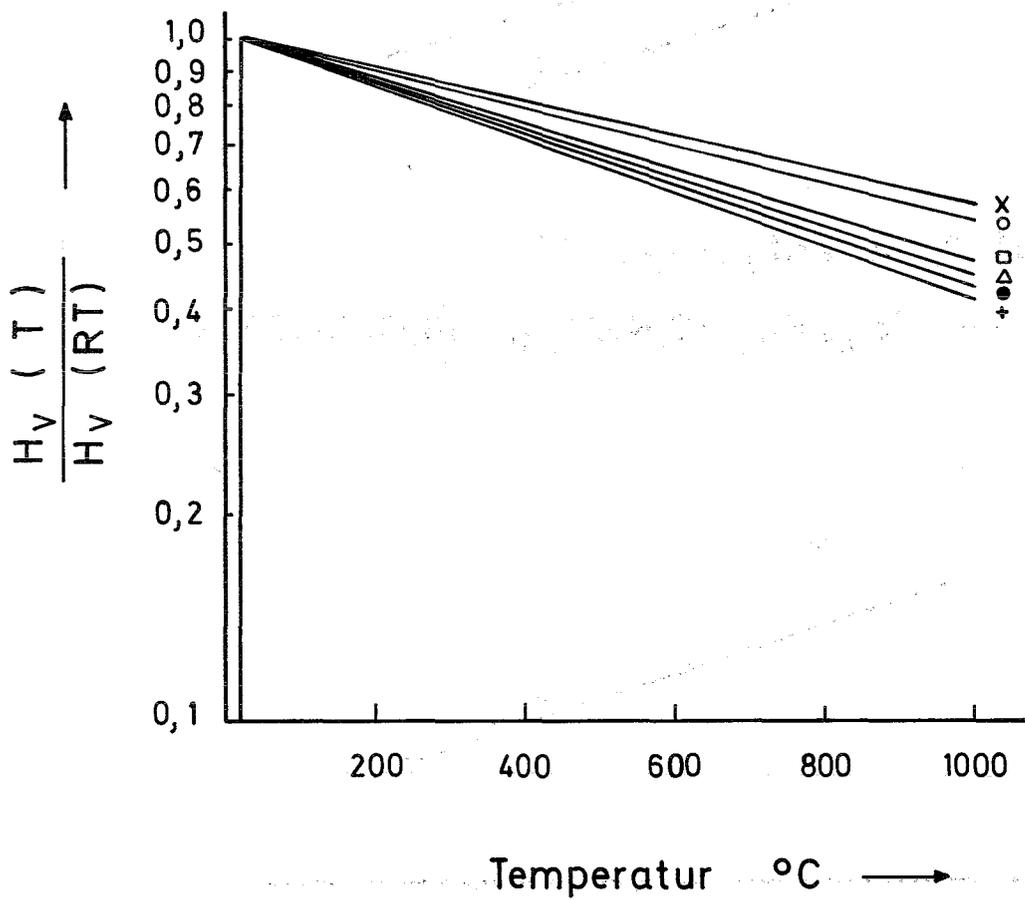


Abb. 21 "Reduzierte" Warmhärte (Vickers, 2 kp) von TaC-reichen Mischsystemen (vgl. Text)

Analysenformel

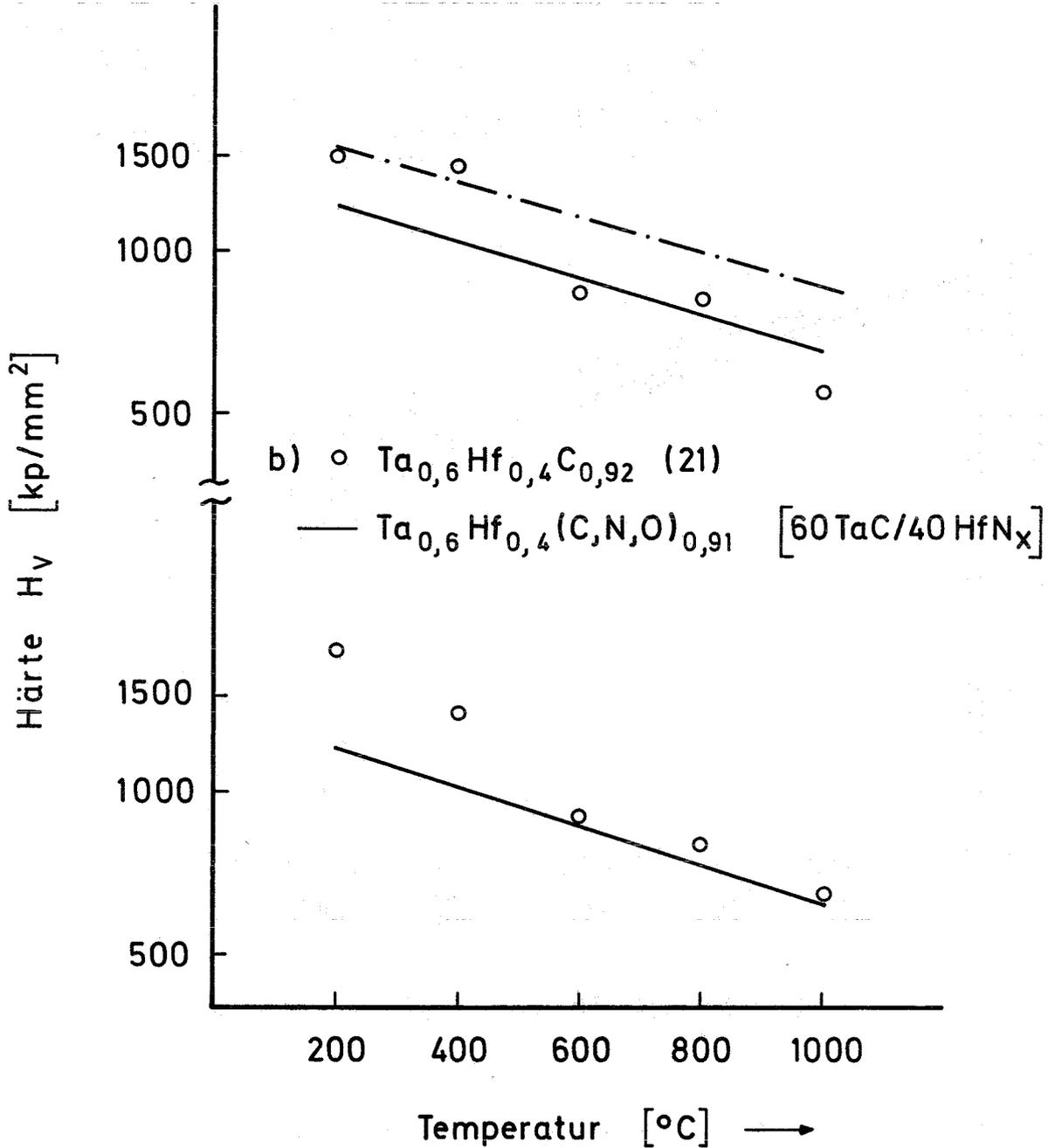
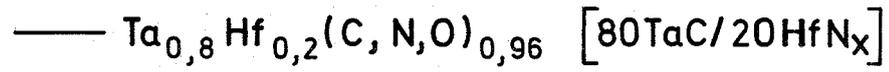
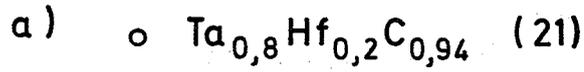


Abb. 22 Vergleich der Warmhärte (Vickers, 2 kp) von Ta-Hf-Karbonitriden mit Ta-Hf-Karbid.

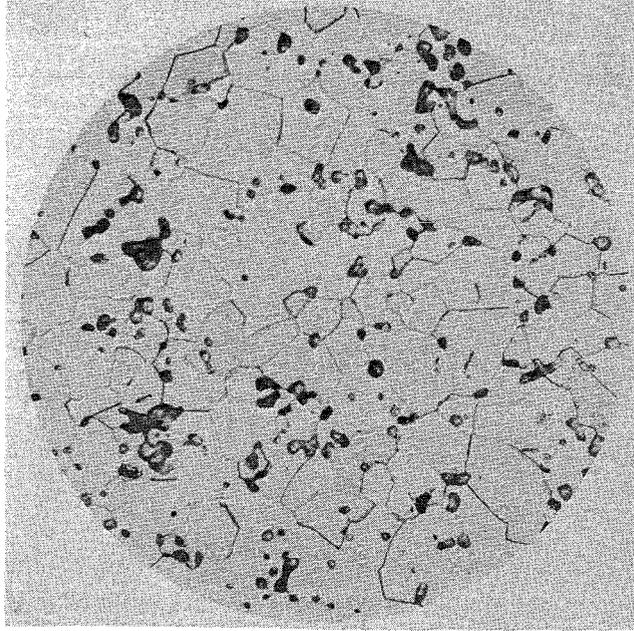


Abb. 23 Schliffbild einer HfN-reichen Probe aus dem TaC-HfN Schnitt.

Ausgangszusammensetzung: 20 TaC/80 HfN<sub>x</sub>

V = 500 x

