

KFK-Ext. 6/74-2
(1. Ex.)

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

April 1974

KFK-Ext. 6/74-2

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

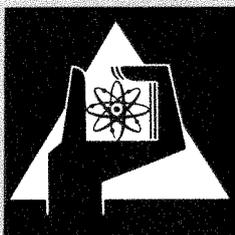
Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe

Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender
Verbindungen und Systeme (Hartstoffe und Hartmetalle)
(Forschungsvorhaben OF80)

Zweiter Halbjahresbericht 1973, herausgegeben von:
H. Holleck, F. Thümmler

Met 4

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.
Zentralbücherei
21. April 1974



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

Externer Bericht 6/74-2

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe u n d
Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe

Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender
Verbindungen und Systeme (Hartstoffe und Hartmetalle)
(Forschungsvorhaben OF80)



Zweiter Halbjahresbericht 1973, herausgegeben von:

H. Holleck und F. Thümmler

mit Beiträgen von:

K. Biemüller	M. Komac
G. Brundiers	E. Lessle
M. Grünhäuser	E. Nold
H. Holleck	C. Politis
H. Janzer	G. Schlickeiser
K. Kleykamp	H. Schneider
	B. Scholz

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.
Zentralbucherei

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Dieser 2. Halbjahresbericht 1973 enthält als Schwerpunkt Berichte über Untersuchungen an TaC-haltigen Hartstoffen und Hartmetallen (3 Beiträge). In weiteren Teilberichten wurden die Eigenschaften von MoC_{1-x} - und WC_{1-x} -haltigen Hartstoffmischphasen, Herstellungsbedingungen und röntgenographische Messungen an Hf-Carbonitriden sowie Hartstoff-Bindemetall-Reaktionen und grundsätzliche Fragen der Thermodynamik und der Analytik behandelt.

Structure, preparation and properties of refractory compounds and systems

Abstract

This second semiannual report contains as main topic reports concerning investigations on TaC bearing refractory compounds and systems (3 papers). Some other papers deal with the properties of MoC_{1-x} and WC_{1-x} bearing carbide mixed phases, with the conditions of preparing and with x-ray measurements on Hf-carbonitrides with the reaction behaviour between the carbide-phase and the binder metal, and also with some thermodynamical and analytical aspects.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Herstellung und Härteeigenschaften von TaC-HfC-Mischphasen (B.Scholz)	1
Der Einfluß von gelöstem MoC_{1-x} und WC_{1-x} auf die Härte von Übergangsmetallcarbiden (H.Holleck, K.Biemüller, H. Janzer, G. Schlickeiser)	8
Herstellung und Eigenschaften von TaC- Hartstoff-Mischphasen mit MoC_{1-x} und WC_{1-x} (H.Holleck, K. Biemüller, H. Janzer)	25
Reaktionen von Ta-Hf-Carbonitriden mit möglichen Bindemetallen (M.Komac)	37
Zur Thermodynamik von Hartstoff-Bindemetall- Reaktionen (K.Kleykamp)	44
Herstellung von Hafniumcarbonitriden (G.Brundiers)	47
Die lineare thermische Ausdehnung von Hafniumcarbonitriden (C.Politis, G. Brundiers)	58
Hinweise zur Vorbereitung von Hartstoff- proben für chemisch-analytische Untersuchungen (H.Schneider, E. Nold, M.Grünhäuser, E. Lessle)	65

Herstellung und Härteeigenschaften von TaC-HfC-Mischphasen

(B. Scholz)

Die Carbide der Übergangsmetalle der 4. und der 5. Gruppe des Periodensystems zeichnen sich u.a. durch eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften vom C/M-Verhältnis aus. Festigkeit und Härte der Carbide der 4. Gruppe nehmen mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu, bei Tantalcarbid und Niobcarbid fallen sie dagegen stark ab. Es wurde die Frage bearbeitet, wie sich die Eigenschaften der Mischcarbide im stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Bereich ändern und ob Härte- bzw. Festigkeitsmaxima auftreten. Hartstoffproben folgender Zusammensetzung wurden untersucht: TaC_{1-x} , $(Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{1-x}$, $(Ta_{0,6}Hf_{0,4})C_{1-x}$, $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$, $(Ta_{0,2}Hf_{0,8})C_{1-x}$ und HfC_{1-x} . Die Proben wurden sowohl pulvermetallurgisch durch Heißpressen als auch schmelzmetallurgisch hergestellt. Als Ausgangsmaterialien standen TaC_{1-x} und HfC_{1-x} -Pulver der Firma C.H. Starck, Goslar, zur Verfügung. Unterschiedliche Stöchiometrien wurden durch Zugabe von Tantalpulver der Firma C.H. Starck, Hafnium-Pulver von Auer-Remy, Hamburg, oder Spektral-Kohlepulver der Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg, erzielt. Bei den Einzelcarbiden wurde durch einmaliges Pressen bei $2850^{\circ}C$ Dichten von mehr als 95 % TD erreicht. Bei den Mischcarbiden war auch wegen der besseren Homogenisierung der Proben ein zweimaliges Pressen bei dieser Temperatur erforderlich, um ähnliche Werte zu erreichen. Im Vergleich zu den Ausgangspulvern liegen die Sauerstoffgehalte der stöchiometrischen, heißgepreßten Carbide tiefer. (Reaktion des Sauerstoffs mit dem freien Kohlenstoff zu CO).

Das Schmelzen der Hartstoffproben erfolgte in einer Vakuum-Hochdruck-Lichtbogenanlage der Firma Heraeus, Hanau, mit einer Wolfram-Elektrode unter Argon bis max. 11 at. Hierbei traten beim Schmelzen des Hafniumcarbids nur geringe

Kohlenstoffverluste auf, während sich beim Tantalcarbid eine starke Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes in den Schmelzproben vom Inertgasdruck einstellte. Die Mischcarbide lagen in ihrem Verhalten entsprechend ihrer Zusammensetzung dazwischen. Für röntgenographische und metallographische Untersuchungen sowie für Mikrohärtmessungen wurden homogenisierte Schmelzproben verwendet.

Die Mikrohärtmessungen wurden mit einem Mikrohärtprüfgerät MPH der Firma Zeiss mit einer Last von 100 kp durchgeführt. Einerseits muß man mit einer hinreichend hohen Last arbeiten, um den bei diesen hohen Härtewerten stark ins Gewicht fallenden Ablesefehler möglichst gering zu halten, andererseits muß die Last insoweit gering gehalten werden, als bei zu hohen Belastungen leicht ein Ausbrechen des Eindrucks erfolgt⁺). Die Ergebnisse sind zusammengefaßt in Abb. 1 dargestellt. Aus Gründen der Übersicht wurden die Meßpunkte, die aus jeweils zehn Einzelmessungen gemittelt wurden, mit ihren entsprechenden Streubereichen nicht eingezeichnet. Die Härte der tantalcarbidreichen Proben nimmt im unterstöchiometrischen Bereich stark zu. Beim Mischcarbid $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ zeigt sich keine so ausgeprägte Abhängigkeit der Härte vom Kohlenstoffgehalt mehr, aber hier liegt die Härte für alle C/M-Verhältnisse bedeutend höher als die der Einzelcarbide. Mit steigendem Hafniumcarbidgehalt nimmt die Härte wieder ab.

An einigen Schmelzproben und Heißpreßlingen wurden Warmhärtmessungen durchgeführt mit einer Apparatur der Firma NRC Europe. Die Versuche erfolgten im Hochvakuum mit

⁺) Untersuchungen über die Lastabhängigkeit und den Charakter der Härteeindrücke in Hartstoffen werden später beschrieben.

Prüfspitzen aus Borcarbid. Die Prüflast betrug 2 kp, die Belastungszeit 10 Sekunden, die Temperaturmessung wurde mit einem Thermoelement aus W/3 % Re und W/25 % Re durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Temperaturintervallen von 200°C, die in Abb. 2 eingetragenen Werte sind Mittelungen aus 5 Einzelmessungen. Die Carbide sind nur geringfügig unterstöchiometrisch. Wie man aus Abb. 2 entnehmen kann, liegt auch die Warmhärte der Mischcarbide bedeutend höher als die der Einzelcarbide, Tantalcarbid und Hafniumcarbid. Zum Vergleich wurden Literaturwerte von Wolframcarbid mit eingetragen. Die höheren Härtewerte bleiben auch bis zu Temperaturen von 1600°C erhalten (Abb. 3).

Betrachtet man die Warmhärte der Mischcarbide

$(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt (Abb. 4), so zeigt sich, daß die Probe mit dem tiefsten Kohlenstoffgehalt bis c . 1000 - 1200°C die höchsten Härtewerte aufweist. Der Homogenitätsbereich des Carbids $(\text{Ta}_a\text{Hf}_b)\text{C}_{1-x}$ wurde aus dem Gitterkonstantenverlauf von Schmelzproben abgeschätzt.

Weiter sollte festgestellt werden, ob es möglich ist in den Carbiden Ausscheidungen von Subcarbiden oder metallischen Legierungen zu erhalten und ob diese eine Aushärtung bewirken können. Untersuchungen auf der tantalcarbidreichen Seite erscheinen wenig aussichtsreich, da hier bei hohen Kohlenstoffdefekten immer die Zeta-Phase auftritt, die zu einer starken Versprödung des Werkstoffs und zu einer gleichzeitigen Härteminderung führt. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten auf das reine Hafniumcarbid und das Mischcarbid $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ beschränkt. (Abb. 5 und Abb. 6). Es wurden bei einem HfC maximale Härtesteigerungen von 500 kp/mm² erzielt. Die relativ geringfügigen Härtesteigerungen, die durch Ausscheidungen erzielt werden können, dürften für die Praxis uninteressant sein, weil man durch Variation des Kohlenstoffgehalts im Carbid

größere Effekte mit bedeutend weniger technologischem Aufwand erreichen kann. Über weitere Möglichkeiten, Aushärtungseffekte zu erzielen, wird gesondert berichtet.

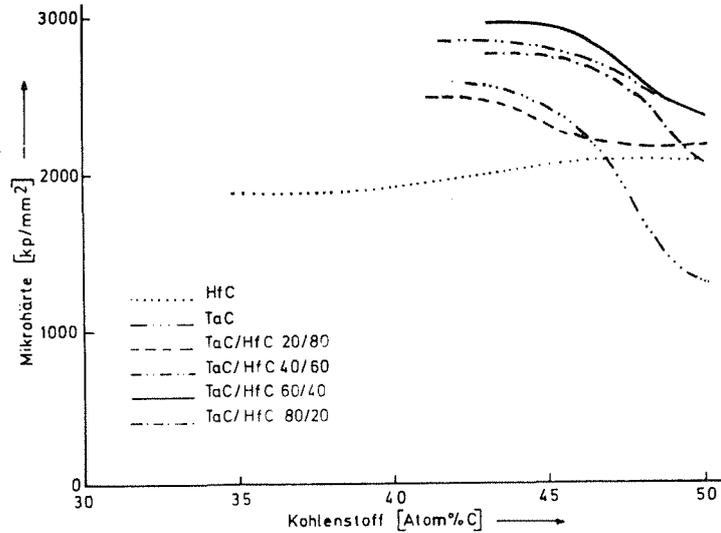


Abb. 1: Mikrohärtigkeit $\text{HV}_{0,10}$ der Einzelcarbide und Mischcarbide in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

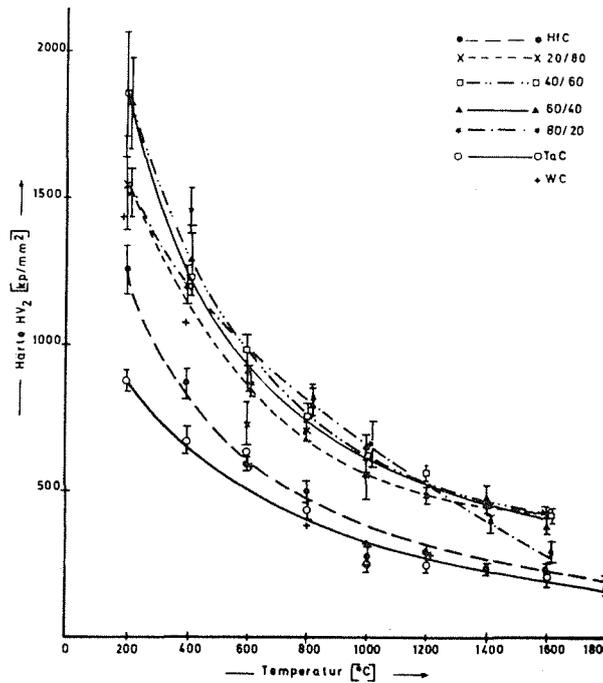


Abb. 2: Härte HV_2 der Einzelcarbide und Mischcarbide in Abhängigkeit von den Temperaturen

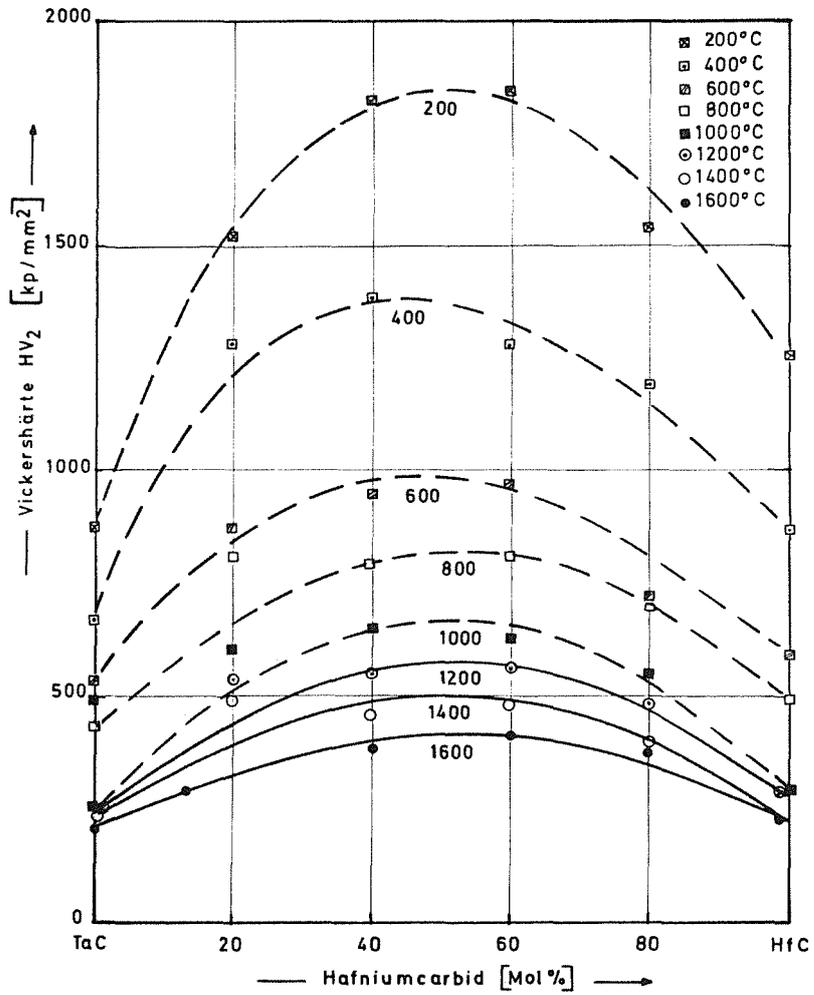


Abb. 3: Härte HV_2 der Einzelcarbide und Mischcarbide bei verschiedenen Temperaturen

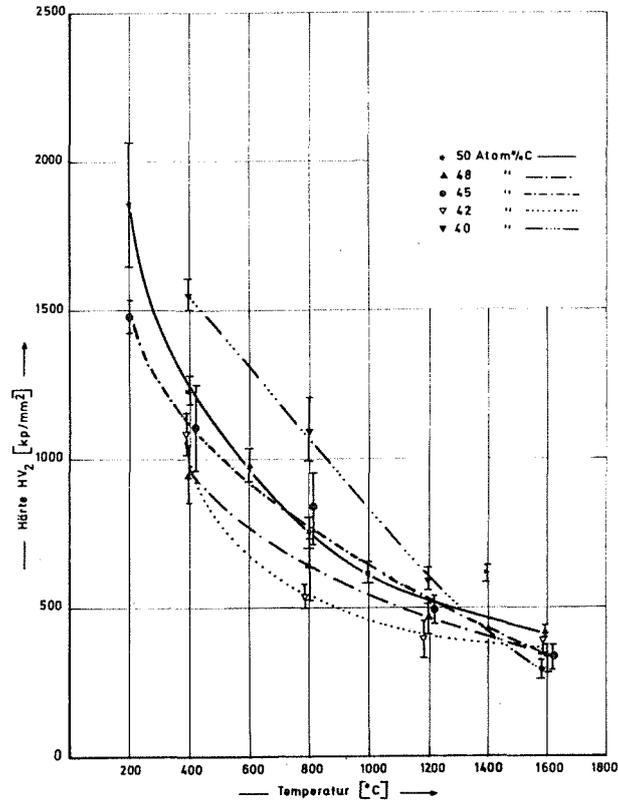


Abb. 4: Warmhärte HV₂ der Mischcarbide $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

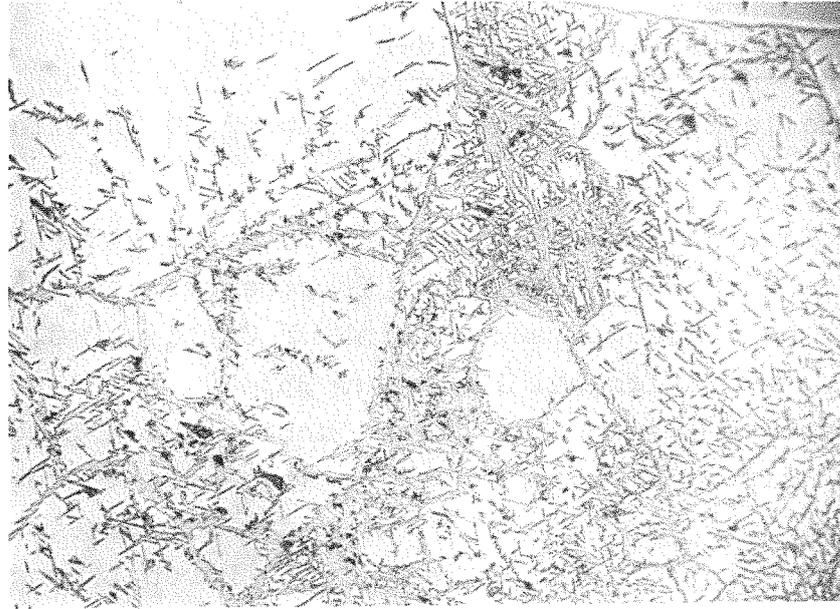


Abb. 5: Ausscheidungen von Hafnium im Hafniumcarbide
x 500

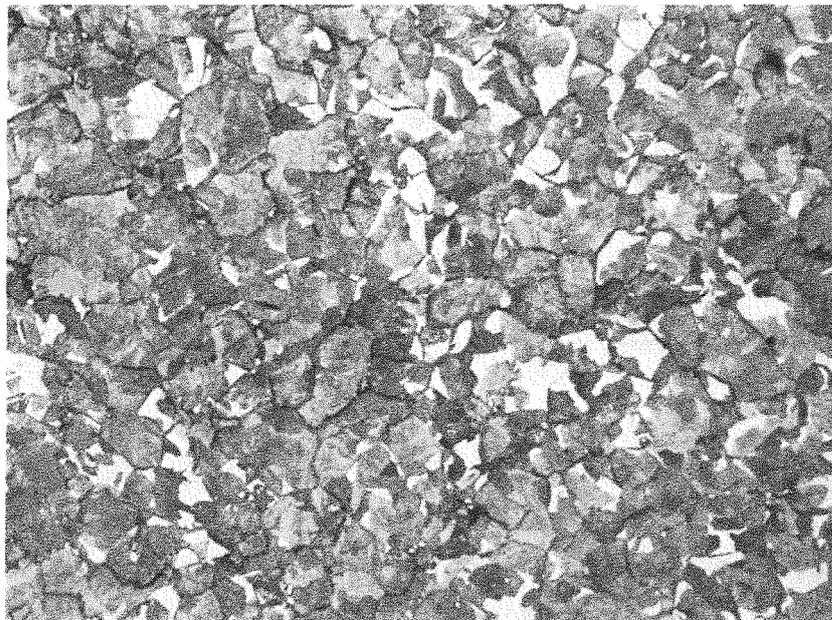


Abb. 6: Ausscheidungen einer Tantallegierung im
Mischcarbide $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ x 200

Der Einfluß von gelöstem MoC_{1-x} und WC_{1-x} auf die Härte
von Übergangsmetallcarbiden

(H. Holleck, K. Biemüller, H. Janzer, G. Schlickeiser)

Die Carbide der IVA und VA Übergangsmetalle sind mit MoC_{1-x} und WC_{1-x} bei hohen Temperaturen vollkommen mischbar. Die kubischen, binären Carbide MoC_{1-x} und WC_{1-x} zerfallen bei 1960 bzw. 2530°C. Bei tieferen Temperaturen lassen sich diese Carbide durch Lösung in den IVA und VA Carbiden in weiten Konzentrationsbereichen stabilisieren. Dies wird durch die wiedergegebenen isothermen Schnitte verdeutlicht. Durch Lösung von MoC_{1-x} und WC_{1-x} wird das C/M-Verhältnis (M=Metall) in den Mischkristallen erniedrigt. Gleichzeitig wird die Tendenz der unterstöchiometrischen Carbide der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe mit Bindemetallen, Fe, Co und Ni zu reagieren, herabgesetzt. Über vorläufige Ergebnisse wurde schon früher berichtet [1]. Nachstehend werden weitere Untersuchungen und Ergebnisse in den einzelnen Systemen beschrieben.

Ergebnisse

Ti-Mo-C, Ti-W-C

Abb. 1 zeigt zwei Temperaturschnitte im Phasendiagramm des ternären Systems Ti-Mo-C (nach [2]). Der weite Homogenitätsbereich der Mischphase $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ dehnt sich mit steigender Temperatur sowohl in Richtung auf MoC_{1-x} als auch zur Metallseite aus. Abb. 2 zeigt Schliffbilder von einphasigen Proben verschiedener Zusammensetzung aus dem Mischkristallbereich $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ und $(\text{TiW})\text{C}_{1-x}$. Neben der analytisch bestimmten Zusammensetzung (Nichtmetallgehalte) sind Gitterkonstante und gemessene Härtewerte mit aufgeführt. Die für das binäre System von uns

gemessenen Härtewerte liegen zwischen $HV_{0,5} = 2865 \text{ kp/mm}^2$ für stöchiometrisches TiC und $HV_{0,5} = 1800 \text{ kp/mm}^2$ für stark unterstöchiometrisches TiC_{1-x} . Berücksichtigt man das Nichtmetall/Metall-Verhältnis in den Mischcarbiden, so ergibt sich für eine bestimmte Stöchiometrie eine beträchtliche Härtesteigerung durch den Ti/Mo- bzw. Ti/W-Austausch.

Zr-Mo-C, Zr-W-C

Abb. 3 zeigt einen Schnitt im System Zr-Mo-C bei 1400°C [3]. Die Proben auf den Schnitten $ZrC-MoC_{1-x}$ und $ZrC-WC_{1-x}$ waren nur für Zr/Mo/C 38/15/47 (At.-%) vollkommen einphasig (Abb. 4). Auch hier beobachtete man eine Härtesteigerung durch Mo- und W-Einbau, wenn auch nicht so ausgeprägt wie beim Ti/Mo bzw. Ti/W-Austausch.

Hf-Mo-C, Hf-W-C

Abb. 5 zeigt Schnitte bei 1700 und 2000°C im System Hf-Mo-C [4]. Alle ternären Schmelzproben waren nicht vollkommen einphasig. Trotzdem wurden in Abb. 6 für die Hf-reichen Proben unter Vorbehalt eine Summenformel berechnet. Das reine HfC_{1-x} zeigt keine ausgeprägte Stöchiometrieabhängigkeit seiner Härte. Es wurden bei uns Werte um 2265 kp/mm^2 für stöchiometrisches HfC und 2018 kp/mm^2 für stark unterstöchiometrisches HfC_{1-x} gemessen. Unter Berücksichtigung dieser Werte ergibt sich eine beträchtliche Härtesteigerung durch Lösung von MoC_{1-x} und WC_{1-x} in HfC .

V-Mo-C, V-W-C

Die Schmelzproben in diesen Systemen waren weitgehend einphasig (Abb. 7). Bei den Mischcarbiden ergaben sich, wie die Analysenformel zeigt, beträchtliche Kohlenstoffverluste. Die Mischkristallbildung mit MoC_{1-x} und WC_{1-x} führt nicht zu einer nennenswerten Härtesteigerung. Dies ist sicherlich mit bedingt durch den starken Kohlenstoffverlust. Im Gegensatz zu den VA Carbiden NbC und TaC besitzt stark unterstöchiometrisches VC_{1-x} eine geringere Härte als kohlenstoffreichere Zusammensetzungen.

Nb-Mo-C, Nb-W-C

Abb. 8 zeigt Schnitte bei 1500 und 2240°C [2] im System Nb-Mo-C. Während die Schmelzproben auf dem Schnitt NbC-MoC_{1-x} bis etwa $(\text{Nb}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{C}_{1-x}$ homogen waren, ist eine Probe auf dem analogen Schnitt mit Wolframcarbid zweiphasig (Abb. 9). Niobcarbid besitzt im unterstöchiometrischen Bereich bei etwa $\text{NbC}_{0,8}$ seine höchste Härte. Der Einbau von Molybdän- und Wolframcarbid bringt zwar eine wesentliche Härtesteigerung, wenn man von stöchiometrischem Niobcarbid ausgeht. Dieser Härteanstieg beruht jedoch auf der zunehmenden Unterstöchiometrie der Mischcarbide. Ein Härteanstieg, der auf einem Austausch der Metallatome beruht, konnte hier nicht festgestellt werden.

Ta-Mo-C, Ta-W-C

Abb. 10 zeigt Schnitte im System Ta-Mo-C bei 1500, 2050 und 2500°C [2]. Auf folgende Charakteristika sei besonders hingewiesen: Unterstöchiometrisches $(\text{Ta,Mo})\text{C}_{1-x}$ steht bei Temperaturen unterhalb 2000°C mit Mo im Gleichgewicht; die γ -Phase wird durch Mo stabilisiert; bei 2230°C

zerfällt ein $(\text{Ta}, \text{Mo})_2\text{C}$ -Mischkristall in $(\text{Ta}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}$ und Mo. Ähnliches gilt für das System Ta-W-C. Abb. 11 zeigt Schliffbilder aus beiden Systemen. Während die Proben auf dem Schnitt $\text{TaC}-\text{MoC}_{1-x}$ nach dem Schmelzen einphasig waren, zeigte reines TaC_{1-x} infolge Kohlenstoffverlust Ausscheidungen von Ta_2C und τ -Phase und die Wolframhaltigen Proben ebenfalls Subcarbidausscheidungen. Die Härte der Proben im System Ta-C lag bei unseren Versuchen zwischen 1290 kp/mm^2 für stöchiometrisches TaC und 2652 kp/mm^2 für stark unterstöchiometrisches TaC_{1-x} . Die Werte in den ternären Systemen lagen, wie in Abb. 11 zum Teil aufgeführt, noch darüber ($\text{HV} = 2840 \text{ kp/mm}^2$ für $(\text{Ta}_{0,48}\text{Mo}_{0,52})\text{C}_{0,677}^{\text{N}}\text{C}_{0,003}^{\text{O}}\text{C}_{0,004}$).

Diskussion

Während die Carbide der IVA Übergangsmetalle maximale Härte bei stöchiometrischer Zusammensetzung haben, besitzen die Carbide der VA Metalle Nb und Ta ein Härtemaximum im unterstöchiometrischen Bereich ($\text{NbC}_{0,8}$, $\text{TaC}_{0,8}$). Eine Veränderung des Kohlenstoff/Metall-Verhältnisses bei der Mischkristallbildung kann im zweiten Falle zu einer Härtesteigerung führen. In unterstöchiometrischen, mehrkomponentigen Carbiden kommt der Nahordnung der Kohlenstoffatome sicherlich eine entscheidende Bedeutung zu. Bei den Mischcarbiden zwischen den Carbiden TiC, ZrC und HfC mit MoC_{1-x} bzw. WC_{1-x} wird der härtemindernde Effekt der zunehmenden Unterstöchiometrie teilweise überkompensiert durch eine Härtesteigerung auf Grund des teilweisen Ersatzes von Ti, Zr und Hf durch Mo und W. Bei den Mischcarbiden zwischen VC, NbC und TaC mit MoC_{1-x} bzw. WC_{1-x} ist der beträchtliche Härteanstieg (bei Ausgang von den stöchiometrischen Carbiden) in der Hauptsache auf die zunehmende Unterstöchiometrie der Carbide zurückzuführen.

Eine genaue Analyse der Ergebnisse unter Berücksichtigung der Kohlenstoffverteilung in den mehrkomponentigen Systemen wird später erfolgen.

Literatur

- [1] 1. Halbjahresbericht 1973, KFK-Ext. 6/73-3
- [2] E. Rudy
Report AFML-TR-65-2, Part V
- [3] T.F. Fedorow, Y.B. Kuzma, L.V. Gorshkova,
Porosk. Met. 3 (1865) 69
- [4] W.N. Jeremenko u.a.
Colloques int. C.N.R.S. Nr. 205 Etude des Transf.
Crist. à Haute Temp. Odeillo 1972.

Zusammensetzung	Gitterkonstante (Å)	Härte (Kp/mm ²)	
		HV _{0.5}	HV _{0.1}
TiC _{0.910} N _{0.002} O _{0.005}	4.327	3141	2734
(Ti _{0.72} Mo _{0.28})C _{0.920} N _{0.004} O _{0.014}	4.326	2901	-
(Ti _{0.45} Mo _{0.55})C _{0.807} N _{0.002} O _{0.006}	4.283	2715	-
(Ti _{0.72} W _{0.28})C _{0.850} N _{0.013} O _{0.018}	4.326	2802	2747
(Ti _{0.45} W _{0.55})C _{0.707} N _{0.004} O _{0.010}	4.285	3017	2927
ZrC _{0.945} N _{0.018} O _{0.009}	4.689	2569	2407
(Zr _{0.72} Mo _{0.28})C _{0.919} N _{0.005} O _{0.010}	4.605	2543	-
HfC _{0.945} N _{0.024} O _{0.011}	4.641	2276	1841
(Hf _{0.72} Mo _{0.28})C _{0.883} N _{0.004} O _{0.008}	4.595	2581	2442
(Hf _{0.72} W _{0.28})C _{0.860} N _{0.010} O _{0.01}	4.588	2464	-
"VC _{1.010} N _{0.035} O _{0.074} "	4.164	2570	2486
(V _{0.73} Mo _{0.27})C _{0.690} N _{0.003} O _{0.037}	4.188	2570	2708
(V _{0.48} Mo _{0.52})C _{0.620} N _{0.604} O _{0.026}	4.197	2156	-
(V _{0.73} W _{0.27})C _{0.634} N _{0.005} O _{0.027}	4.326	2680	2375
(V _{0.48} W _{0.52})C _{0.659} N _{0.002} O _{0.007}	4.3197	2382	2387
NbC _{0.800} N _{0.002} O _{0.005}	4.445	2809	2633
(Nb _{0.73} Mo _{0.27})C _{0.776} N _{0.004} O _{0.006}	4.387	2636	2352
(Nb _{0.48} Mo _{0.52})C _{0.715} N _{0.003} O _{0.003}	4.342	2022	2270
(Nb _{0.73} W _{0.27})C _{0.745} N _{0.004} O _{0.006}	4.394	2363	-
TaC _{0.900} N _{0.027} O _{0.012}	4.423	2051	-
(Ta _{0.73} Mo _{0.27})C _{0.801} N _{0.003} O _{0.005}	4.389	2645	2656
(Ta _{0.48} Mo _{0.52})C _{0.677} N _{0.003} O _{0.004}	4.348	2840	2680
(Ta _{0.73} W _{0.27})C _{0.654} N _{0.003} O _{0.006}	4.394	2441	2622
MoC _{0.500} N _{0.005} O _{0.009}	4.276	1530	1429
WC _{0.495} N _{0.004} O _{0.005}	4.556	2208	2157

Tab. 1: Zusammensetzung und Eigenschaften von Carbiden in den Systemen
M-Mo-C und M-W-C (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)

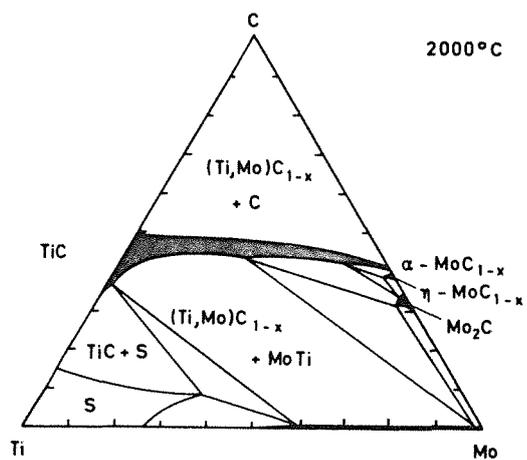
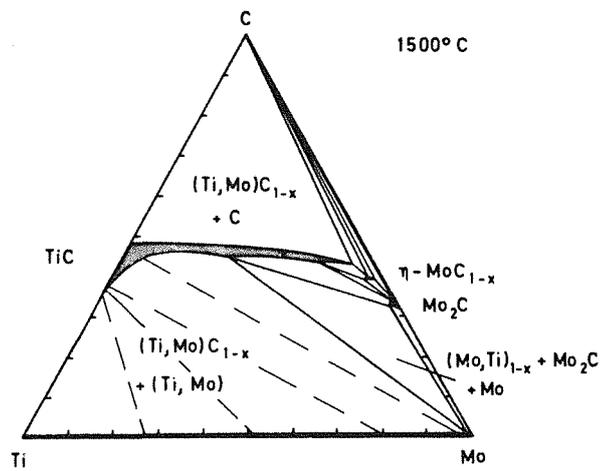
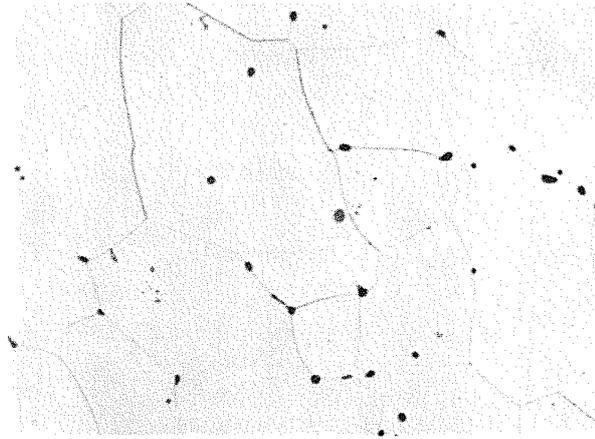


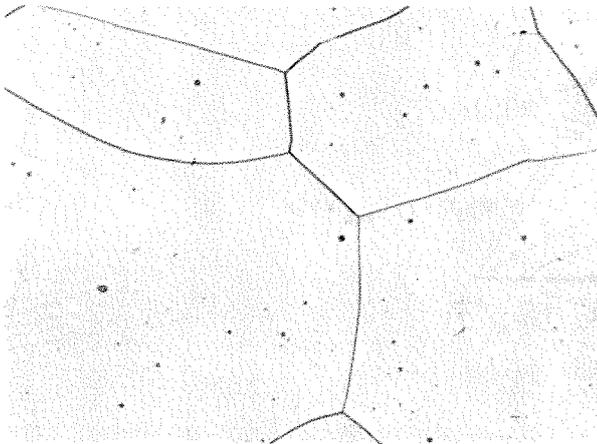
Abb. 1: Schnitte bei 1500 und 2000°C im System Ti-Mo-C
(nach [2])

Behandlung:

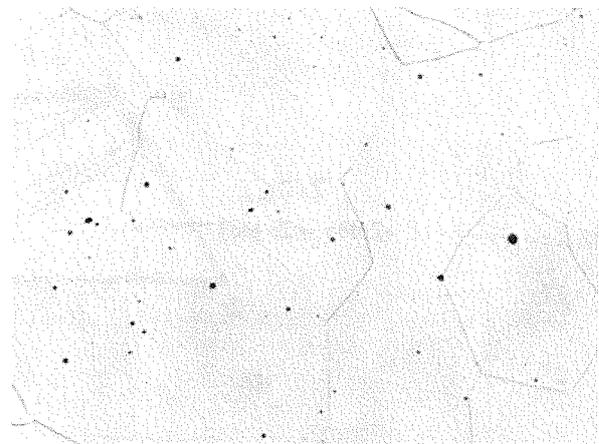
1. geschmolzen
2. 2000°C / 100h / HV
3. 2300°C / 7h / HV



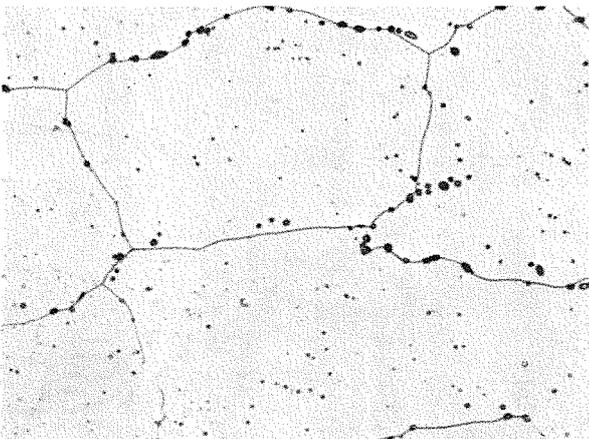
Ti/C 50/50 (At.-%) 200:1
 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.002}\text{O}_{0.005}$
 $a = 4.327 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 3141$, $\text{HV}_{0.1} = 2734$



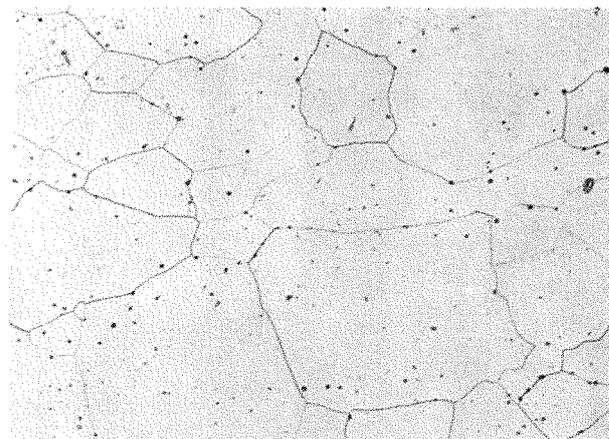
Ti/Mo/C 38/15/47 (At.-%) 200:1
 $(\text{Ti}_{0.72}\text{Mo}_{0.28})\text{C}_{0.92}\text{N}_{0.004}\text{O}_{0.014}$
 $a = 4.326 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2901$



Ti/W/C 38/15/47 (At.-%) 200:1
 $(\text{Ti}_{0.72}\text{W}_{0.28})\text{C}_{0.85}\text{N}_{0.013}\text{O}_{0.018}$
 $a = 4.326 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2802$, $\text{HV}_{0.1} = 2747$



Ti/Mo/C 25/30/45 (At.-%) 200:1
 $(\text{Ti}_{0.45}\text{Mo}_{0.55})\text{C}_{0.807}\text{N}_{0.002}\text{O}_{0.006}$
 $a = 4283 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2715$



Ti/W/C 25/30/45 (At.-%) 200:1
 $(\text{Ti}_{0.45}\text{W}_{0.55})\text{C}_{0.707}\text{N}_{0.004}\text{O}_{0.010}$
 $a = 4.285 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 3017$, $\text{HV}_{0.1} = 2927$

Abb.2: Schlibfbilder von Proben aus den Systemen Ti-Mo-C und Ti-W-C

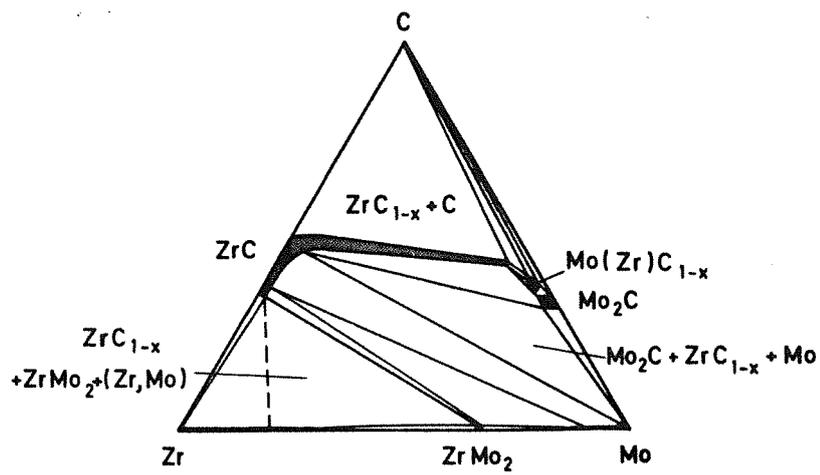
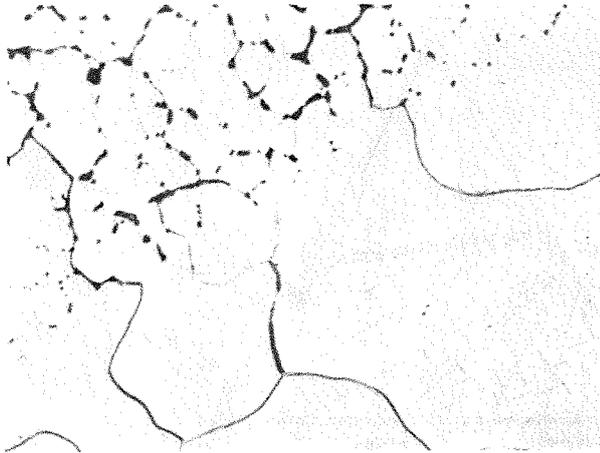


Abb.3: Schnitt bei 1400°C im System Zr-Mo-C
(nach [3])

Behandlung

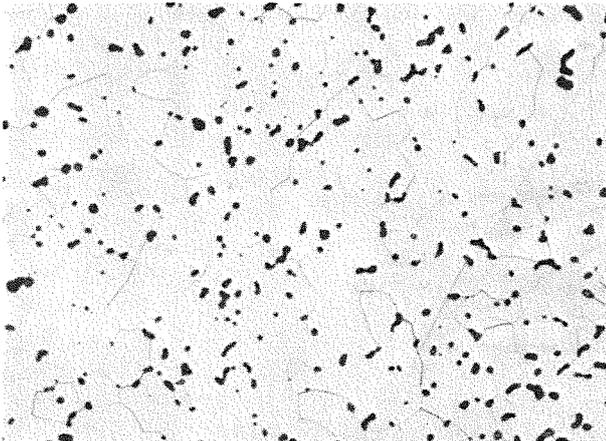
1. geschmolzen
2. 2000°C/100h/HV
3. 2300°C/7h/HV



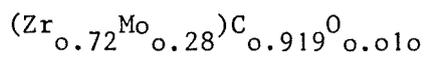
Zr/C 50/50 (At.-%) 200:1



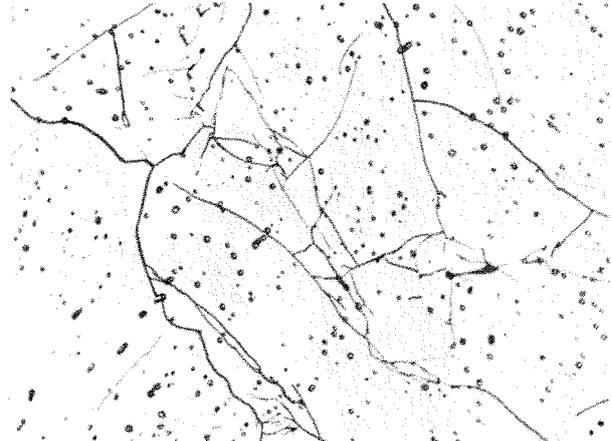
$a = 4.689 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2569$, $\text{HV}_{0.1} = 2407$



Zr/Mo/C 38/15/47 (At.-%) 200:1



$a = 4.605 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2543$



Mo/C 60/40 (At.-%) 200:1



$a = 4.276 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 1530$, $\text{HV}_{0.1} = 1429$

Abb.4: Schlibfbilder aus dem System Zr-Mo-C

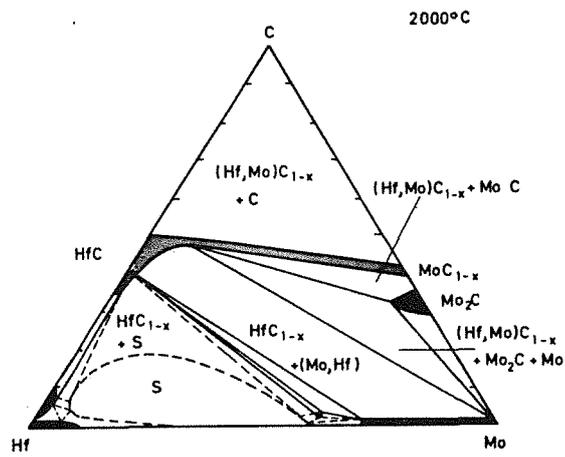
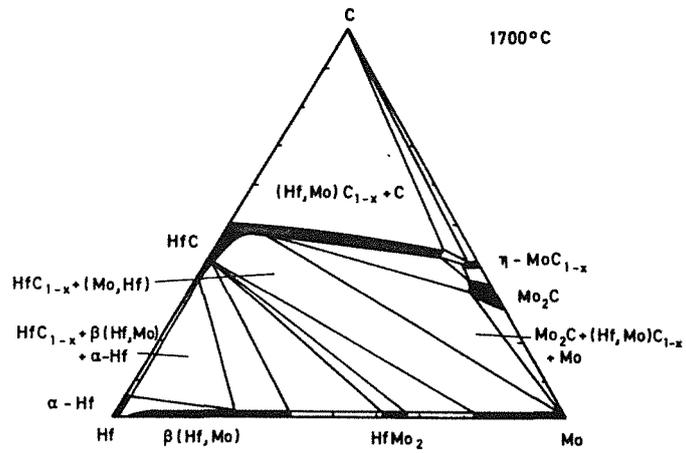
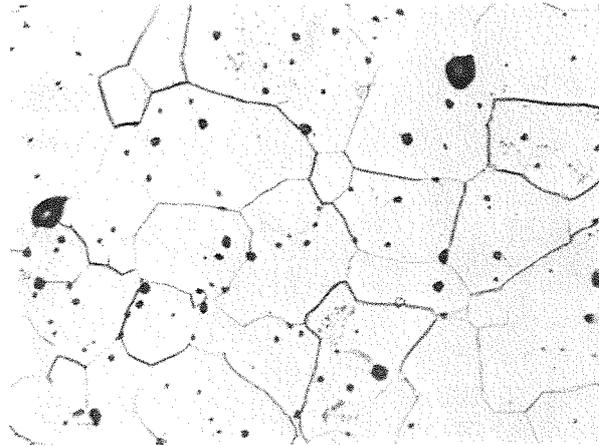


Abb.5: Schnitte bei 1700 und 2000°C im System Hf-Mo-C (nach [4])



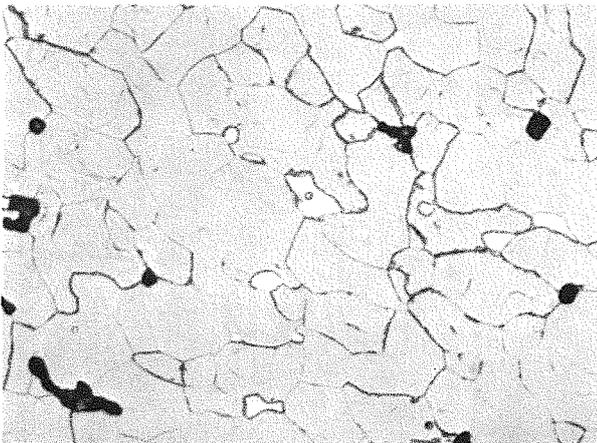
Hf/C 50/50 (At.-%) 200:1

$\text{HfC}_{0.945}\text{N}_{0.024}\text{O}_{0.011}$

$a = 4.641 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2276$, $\text{HV}_{0.1} = 1841$

Behandlung:

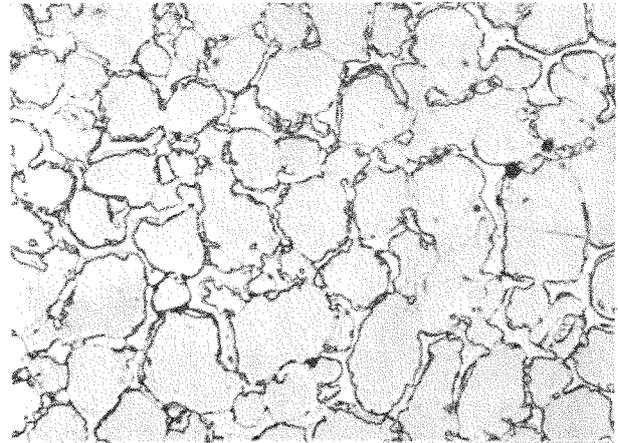
1. geschmolzen
2. $2000^{\circ}\text{C}/100\text{h}/\text{HV}$
3. $2300^{\circ}\text{C}/7\text{h}/\text{HV}$



Hf/Mo/C 38/15/47 (At.-%) 500:1

" $(\text{Hf}_{0.72}\text{Mo}_{0.28})\text{C}_{0.883}\text{N}_{0.004}\text{O}_{0.008}$ "

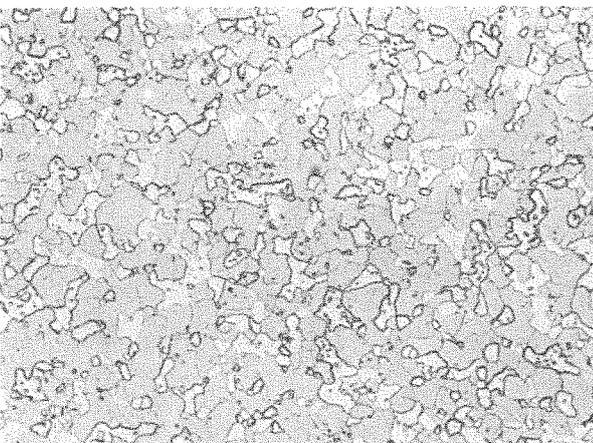
$a = 4.595 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2581$, $\text{HV}_{0.1} = 2442$



Hf/W/C 38/15/47 (At.-%) 1000:1

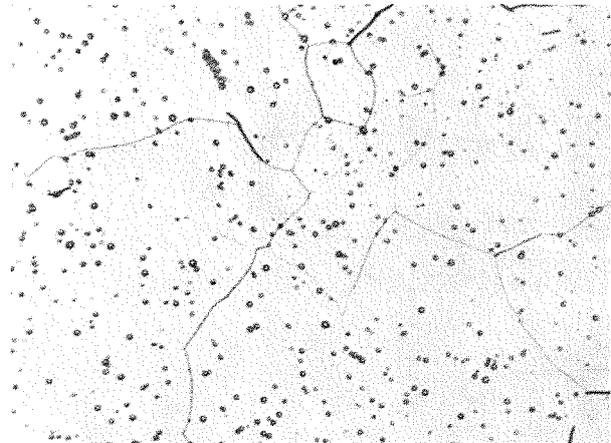
" $(\text{Hf}_{0.72}\text{W}_{0.28})\text{C}_{0.86}\text{N}_{0.01}\text{O}_{0.01}$ "

$a = 4.588 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2464$



Hf/Mo/C 25/30/45 (At.-%) 500:1

$a = 4.551 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2356$

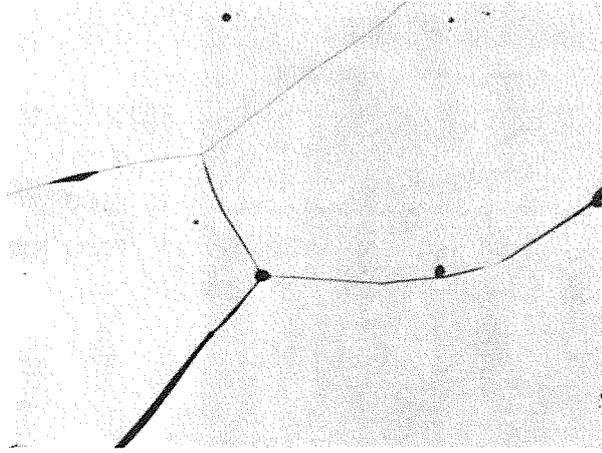


W/C 60/40 (At.-%) 200:1

$\text{WC}_{0.495}\text{O}_{0.005}$

$a = 4.556 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2208$, $\text{HV}_{0.1} = 2157$

Abb.6: Schlibfbilder von Proben aus den Systemen Hf-Mo-C und Hf-W-C



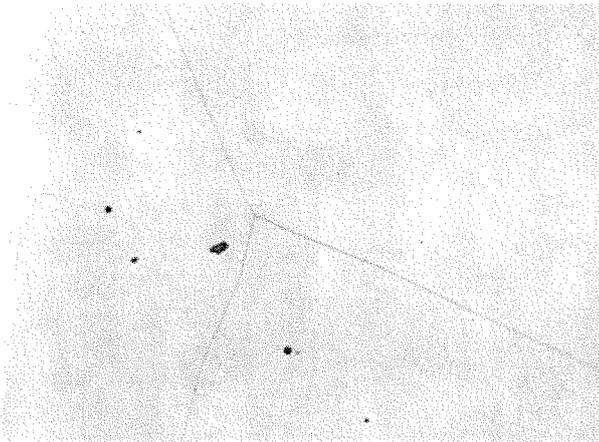
Behandlung:

1. geschmolzen
2. 2100°C/100h/HV
3. 2300°C/7h/HV

V/Mo 55/45 (At.-%) 100:1

"VC_{1.010}N_{0.035}O_{0.074}"

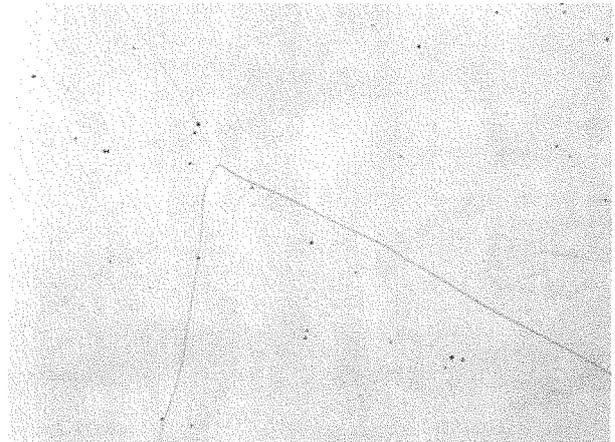
a = 4.164 Å, HV_{0.1} = 2486



V/Mo/C 41/15/44 (At.-%) 200:1

(V_{0.73}Mo_{0.27})C_{0.690}N_{0.003}O_{0.037}

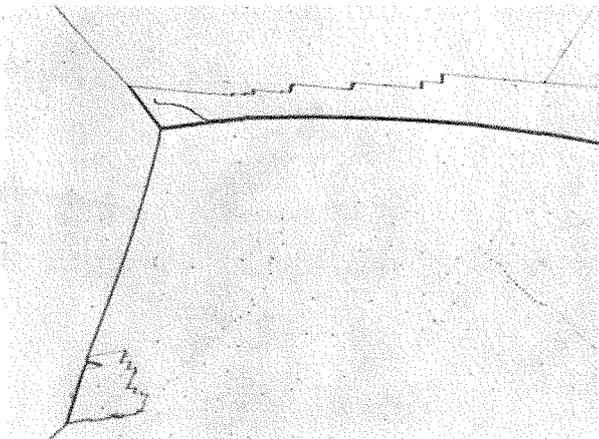
a = 4.1880 Å, HV_{0.5} = 2570, HV_{0.1} = 2708



V/W/C 41/15/44 (At.-%) 100:1

(V_{0.73}W_{0.27})C_{0.634}N_{0.005}O_{0.027}

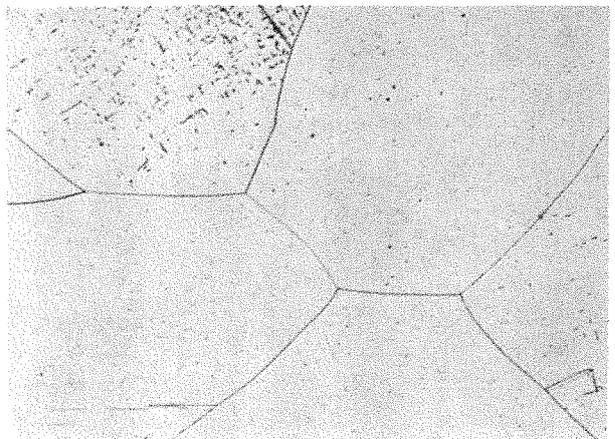
a = 4.3257 Å, HV_{0.5} = 2680, HV_{0.1} = 2375



V/Mo/C 28/30/42 (At.-%) 200:1

(V_{0.48}Mo_{0.52})C_{0.620}N_{0.004}O_{0.0026}

a = 4.1965 Å, HV_{0.5} = 2156



V/W/C 28/30/42 (At.-%) 100:1

(V_{0.48}W_{0.52})C_{0.659}N_{0.000}O_{0.007}

a = 4.3197 Å, HV_{0.5} = 2382, HV_{0.1} = 2387

Abb.7: Schlibfbilder von Proben aus den Systemen V-Mo-C und V-W-C

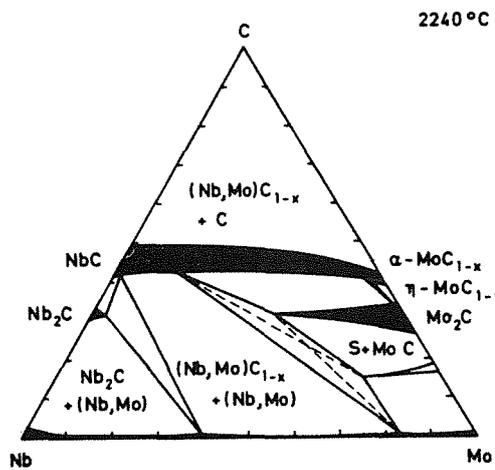
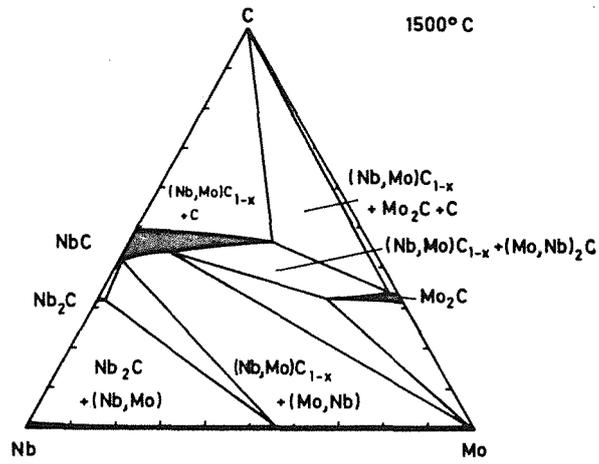
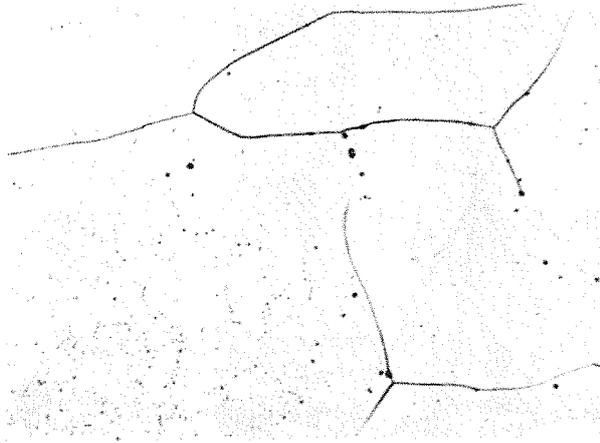


Abb. 8: Schnitte bei 1500 und 2240°C im System Nb-Mo-C (nach [2])



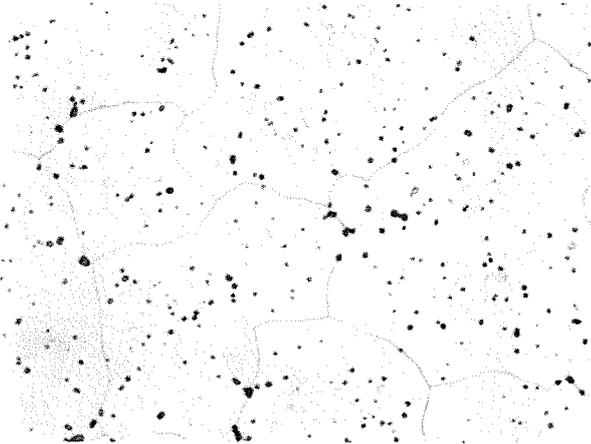
Behandlung:

1. geschmolzen
2. 2100°C/100h/HV
3. 2300°C/7h/HV

Nb/C 55/45 (At.-%) 100:1

$(\text{Nb}_{0.80}\text{C}_{0.20})_{0.80}\text{N}_{0.002}\text{O}_{0.005}$

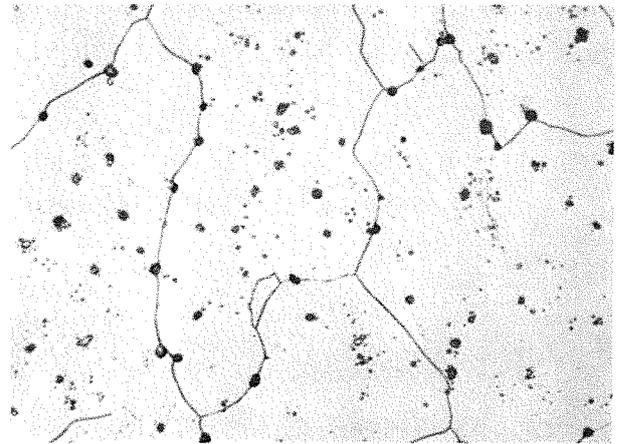
$a=4.445 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5}=2809$, $\text{HV}_{0.1}=2633$



Nb/Mo/C 41/15/44 (At.-%) 200:1

$(\text{Nb}_{0.73}\text{Mo}_{0.27})_{0.776}\text{C}_{0.776}\text{N}_{0.004}\text{O}_{0.006}$

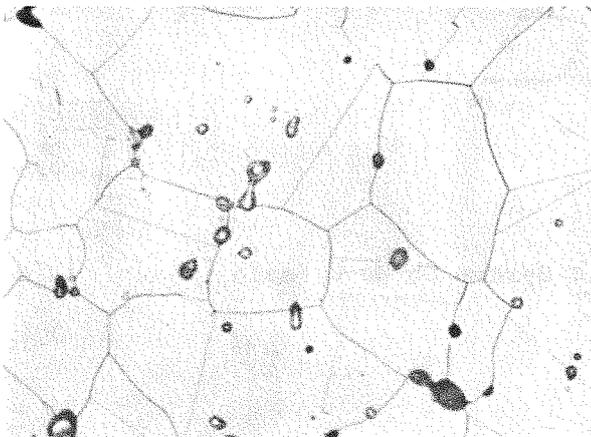
$a=4.387 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5}=2636$, $\text{HV}_{0.1}=2352$



Nb/W/C 41/15/44 (At.-%) 500:1

$(\text{Nb}_{0.73}\text{W}_{0.27})_{0.745}\text{C}_{0.745}\text{N}_{0.004}\text{O}_{0.006}$

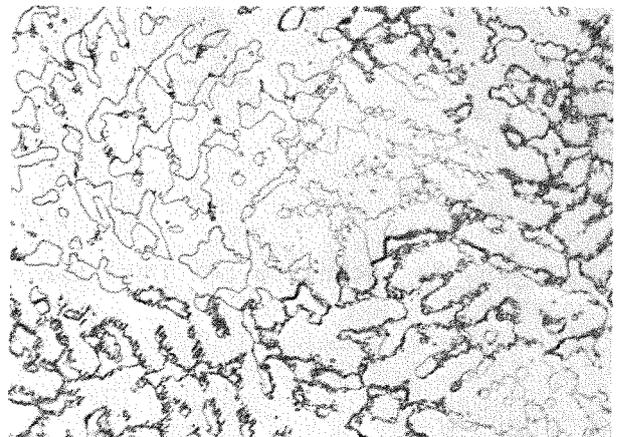
$a = 4.394 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2363$



Nb/Mo/C 28/30/42 (At.-%) 500:1

$(\text{Nb}_{0.48}\text{Mo}_{0.52})_{0.715}\text{C}_{0.715}\text{N}_{0.003}\text{O}_{0.003}$

$a=4.342 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5}=2022$, $\text{HV}_{0.1}=2270$



Nb/W/C 28/30/42 (At.-%) 500:1

$a = 4.366 \text{ \AA}$, $\text{HV}_{0.5} = 2438$

Abb.9: Schlibfbilder von Proben aus den Systemen Nb-Mo-C und Nb-W-C

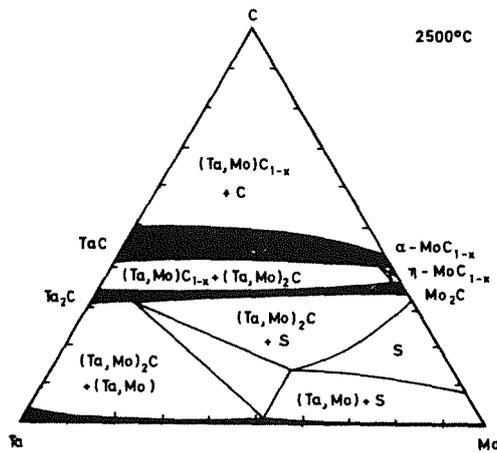
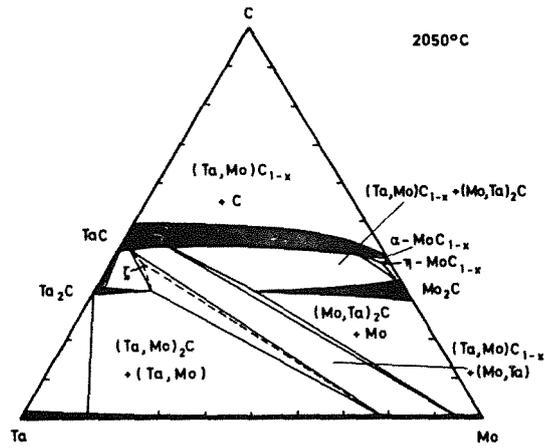
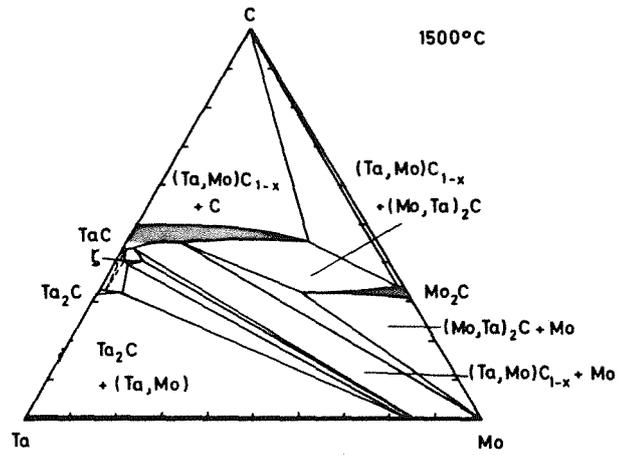
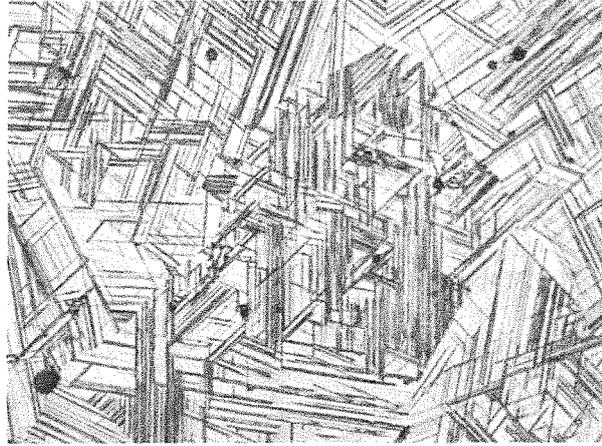


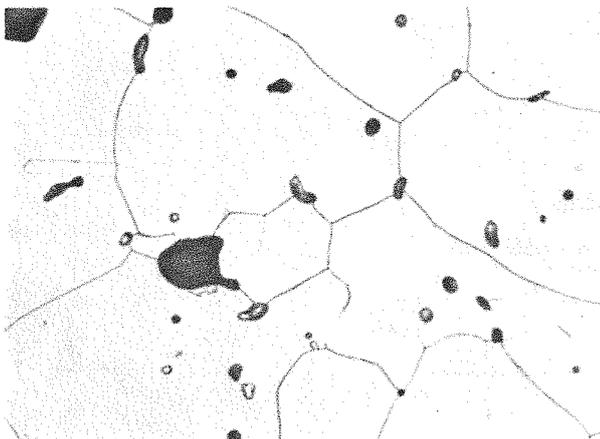
Abb. 10: Schnitte im System Ta-Mo-C bei 1500, 2050 und 2500°C
(nach [2])



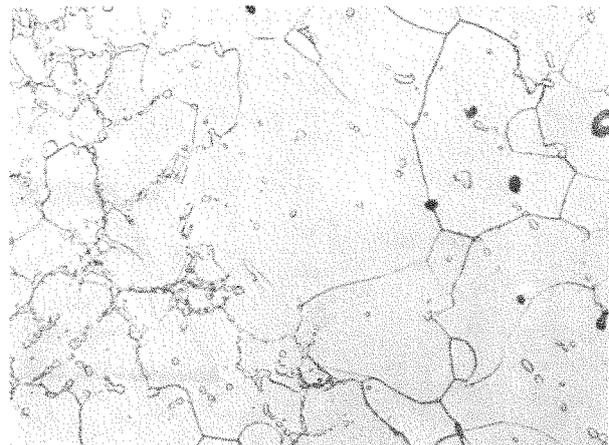
Behandlung:

1. geschmolzen
2. 2000°C/100h/HV
3. 2300°C/7h/HV

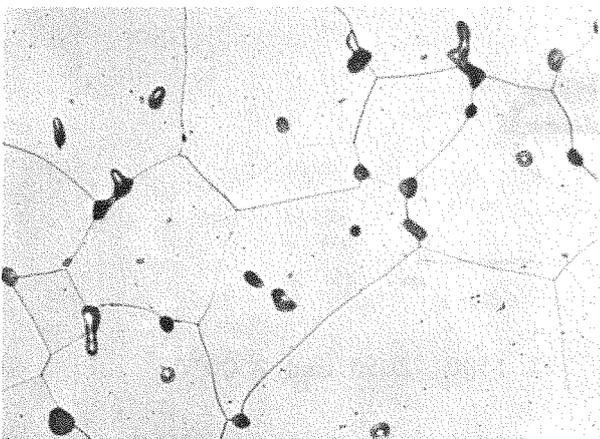
Ta/C 55/45 (At.-%) 500:1
 $a = 4423 \text{ \AA}$ (nach Analyse Ta/C
 $HV_{0.5} = 1237$ 56.9/43.1)



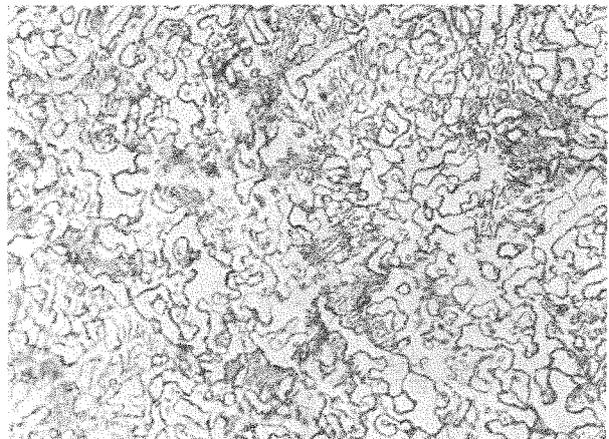
Ta/Mo/C 41/15/44 (At.-%) 500:1
 $(Ta_{0.73}Mo_{0.27})C_{0.801}O_{0.005}N_{0.003}$
 $a = 4.389 \text{ \AA}$
 $HV_{0.5} = 2645, HV_{0.1} = 2656$



Ta/W/C 41/15/44 (At.-%) 500:1
 $a = 4.3944 \text{ \AA} \cdot (Ta_{0.73}W_{0.27})C_{0.654}$
 $HV_{0.5} = 2441$ | $N < 0.003 O_{0.006}$
 $HV_{0.1} = 2622$



Ta/Mo/C 28/30/42 (At.-%) 500:1
 $(Ta_{0.48}Mo_{0.52})C_{0.677}N_{<0.003}O_{0.004}$
 $a = 4.348 \text{ \AA}$
 $HV_{0.5} = 2840, HV_{0.1} = 2680$



Ta/W/C 28/30/42 (At.-%) 500:1
 $a = 4.373 \text{ \AA}$
 $HV_{0.5} = 2704$

Abb.11: Schliffbilder von Proben aus den Systemen Ta-Mo-C und Ta-W-C

Herstellung und Eigenschaften von TaC-Hartstoff-

Mischphasen mit MoC_{1-x} und WC_{1-x}

(H. Holleck, K. Biemüller, H. Janzer)

Die Untersuchungen in den Systemen MC-MoC_{1-x} und MC-WC_{1-x} ergaben für MC=TaC besonders ausgeprägte Härtemaxima, wenn man von stöchiometrischem TaC ausgeht. Dieser Effekt ist nicht nur auf die Einführung von Leerstellen in das Kohlenstoffgitter des Tantalcarbids durch Lösung von MoC_{1-x} bzw. WC_{1-x} zurückzuführen, sondern wird auch durch den Metallaustausch Ta/Mo bzw. Ta/W hervorgerufen. Die Härtewerte der ternären Proben liegen nämlich über den maximalen Härtewerten des reinen TaC_{1-x}. Die Konstitution der Systeme Ta-Mo-C und Ta-W-C eröffnet darüber hinaus interessante Gesichtspunkte für eine Hartmetallentwicklung (vgl. E. Rudy, U.S. Patent 3.725.055 v. 29.7.70). Bei Temperaturen unterhalb 2200°C steht der kubische Mischkristall mit Mo bzw. W im Gleichgewicht (Abb. 1). Dies kann von Bedeutung sein für einen unterstöchiometrischen Hartstoff und einen warmfesten Binder. Bei 2230°C im System Ta-Mo-C und bis 2450°C im System Ta-W-C zerfällt ein (Ta,Mo)₂C bzw. (Ta,W)₂C Mischkristall in (Ta,Mo)C_{1-x} + Mo bzw. (Ta,W)C_{1-x} + W. Solche temperaturabhängigen Gleichgewichte bieten oft ausgezeichnete Möglichkeiten, das Gefüge eines Werkstoffes zu beeinflussen.

Die bisherigen mehr orientierenden Testuntersuchungen wurden fortgeführt mit einer systematischen Untersuchung des in Abb. 2 schraffierten Bereiches. Die Lage der Proben der hier beschriebenen Untersuchungen ist eingezeichnet.

Die Herstellung genau definierter und in Zusammensetzung, Gefüge und Dichte reproduzierbaren Proben stellt in Hartstoffsystemen meist ein besonderes Problem dar. Zur Bildung der gewünschten Mischkristalle wurden die Ausgangspulver

TaC (H.C. Starck, Berlin) 6,35 % C,

Mo₂C (H.C. Starck, Berlin) 5,84 % C, 0,05 % O₂, 0,005 % N₂

WC (H.C. Starck, Berlin) 6,17 % C, 0,03 % O₂, 0,005 % N₂

und W (Fluka, Buchs) 99,9 %

entsprechend einem Verhältnis von TaC/MoC_{0,5} bzw. TaC/WC_{0,5} wie 100/0, 95/5, 90/10, 80/20 und 70/30 eingewogen, gut durchmischt und anschließend in Matrizen von 50 mm Ø bei 2400°C 15 min. unter einer Belastung von 330 kg heißgepreßt. Hierbei ergaben sich Proben bis zu einer Dichte von rund 95 % der theoretischen (quantitativ ermittelt bei Ta_{0,7}Mo_{0,3}C_{1-x}). Die Proben waren nach dem Heißpressen schon im Gleichgewicht, was sich aus den Gitterparametern und den scharfen Röntgenreflexen ergab. Eine Extrapolation des Gitterkonstantenverlaufs (Abb. 2) auf MoC_{1-x} führt auf einen Wert von 4,26 Å in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert. Eine 62stündige Glühung dieser Proben im Hochvakuum bei 2000°C führte zu keiner nennenswerten Dichtesteigerung. Abb. 4 zeigt Schliffbilder dieser Heißpreßlinge im System Ta-Mo-C und Ta-W-C und Abb. 5 an zusätzlich geglühten Proben. Es fällt auf, daß die Probe 95 TaC-5MoC_{0,5} ein für dieses System ungewöhnlich starkes Kornwachstum aufweist. Dieser Effekt wurde bei allen Proben dieser Zusammensetzung beobachtet. Um den Einfluß der Korngröße und des Sauerstoffgehaltes auf die Verdichtung der Proben abschätzen zu können, wurden die Proben in einer Hartmetallkugelmühle teilweise unter Dekalin, teilweise unter Schutzgas gemahlen und in einer an eine Gasreinigungsanlage (100 ppm O₂) angeschlossenen Box auf Pulvergröße < 25 µm ausgesiebt. Das Pulver

wurde anschließend in der Box in Heißpreßmatrizen gefüllt und teils im Hochvakuum teils unter Argon zum zweiten Male heißgepreßt. Da das Drucksintern unter Hochvakuum und Argon zu ähnlichen Befunden führte, wurden die weiteren Versuche unter Schutzgas durchgeführt.

Abb. 6 zeigt Schliffbilder dieser zum zweiten Male heißgepreßten Proben nach der Homogenisierungsglühung. Abb. 7 und 8 gibt den Verlauf der Härte im System TaC-MoC_{1-x} bzw. TaC-WC_{1-x} wieder. Die Härte steigt besonders im System TaC-WC_{1-x} über den maximalen Härtewert des binären Systems Ta-C an. Die gleichen Proben wurden nach dem Heißpressen zusätzlich geschmolzen und bei 2000°C homogenisiert. Die Härtewerte der homogenisierten Schmelzproben liegen teilweise merklich über jenen der reinen Schmelzproben (vgl. Abb. 9 und 10). Die Ursache hierfür könnte in einer Änderung der Zusammensetzung liegen. Dies wird durch Analysen geklärt werden. Der spezifische elektrische Widerstand der beiden Mischsysteme vor und nach der Homogenisierungsglühung ist in Abb. 11 und 12 aufgetragen. Hier beobachtet man ein Ansteigen des Widerstandes etwa entsprechend dem Anstieg beim reinen TaC_{1-x} mit gleicher Stöchiometrie. (Eine Diskussion der Werte in Abhängigkeit von der Stöchiometrie erfolgt später).

Die Eigenschaften von unterstöchiometrischen ternären Carbiden sind stark abhängig von der Verteilung des Kohlenstoffs im Gitter. Besonders offenkundig wird dies bei der Kombination von Carbiden mit sehr unterschiedlicher Stabilität. Thermodynamische Überlegungen lassen auf eine Möglichkeit der Beeinflussung dieser Eigenschaften durch gezielte Glühbehandlung schließen. Orientierende Warmhärtemessungen an $(\text{Ta,W})\text{C}_{1-x}$ scheinen dies zu bestätigen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt mit Warmhärtemessungen sowie unter Miteinbeziehung eines warmfesten Binders.

Literatur

- [1] E. Rudy, C. Brukl, S. Windisch
J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 239

- [2] G.V. Samsonov, V.Y. Naumenko, L.N. Okkremchuk
phys. stat. sol. 6 (1971) 201

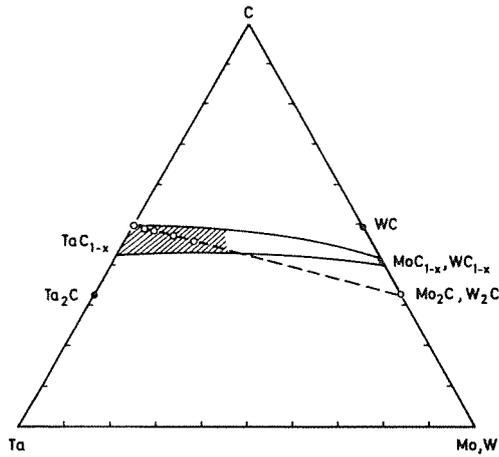


Abb.2: Lage der untersuchten Proben im System Ta-Mo-C und Ta-W-C

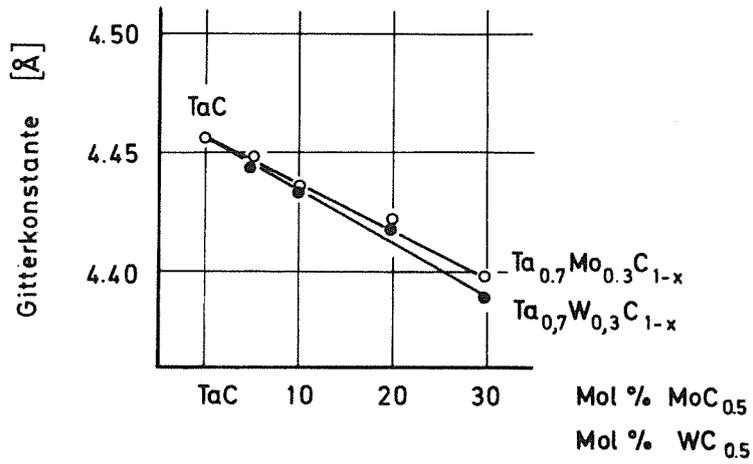


Abb.3: Gitterparameter von heissgepressten Proben der Mischphasen $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ und $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$

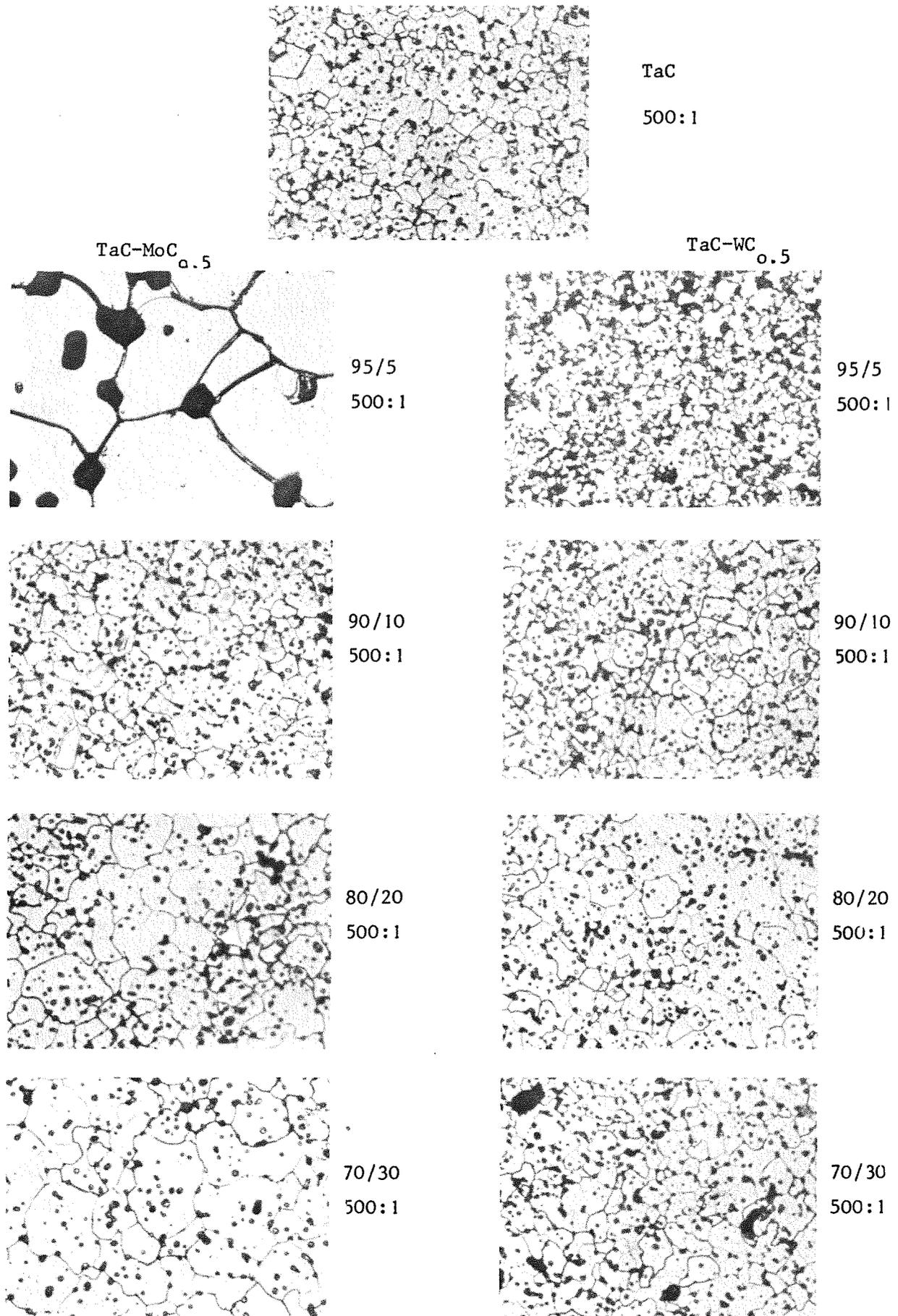


Abb.4: Schliffbilder von $(\text{Ta,Mo})\text{C}_{1-x}$ - und $(\text{Ta,W})\text{C}_{1-x}$ -Proben heissgepresst (2400°C , 15 min., 330 kg/cm^2); Konzentration in Mol.-%

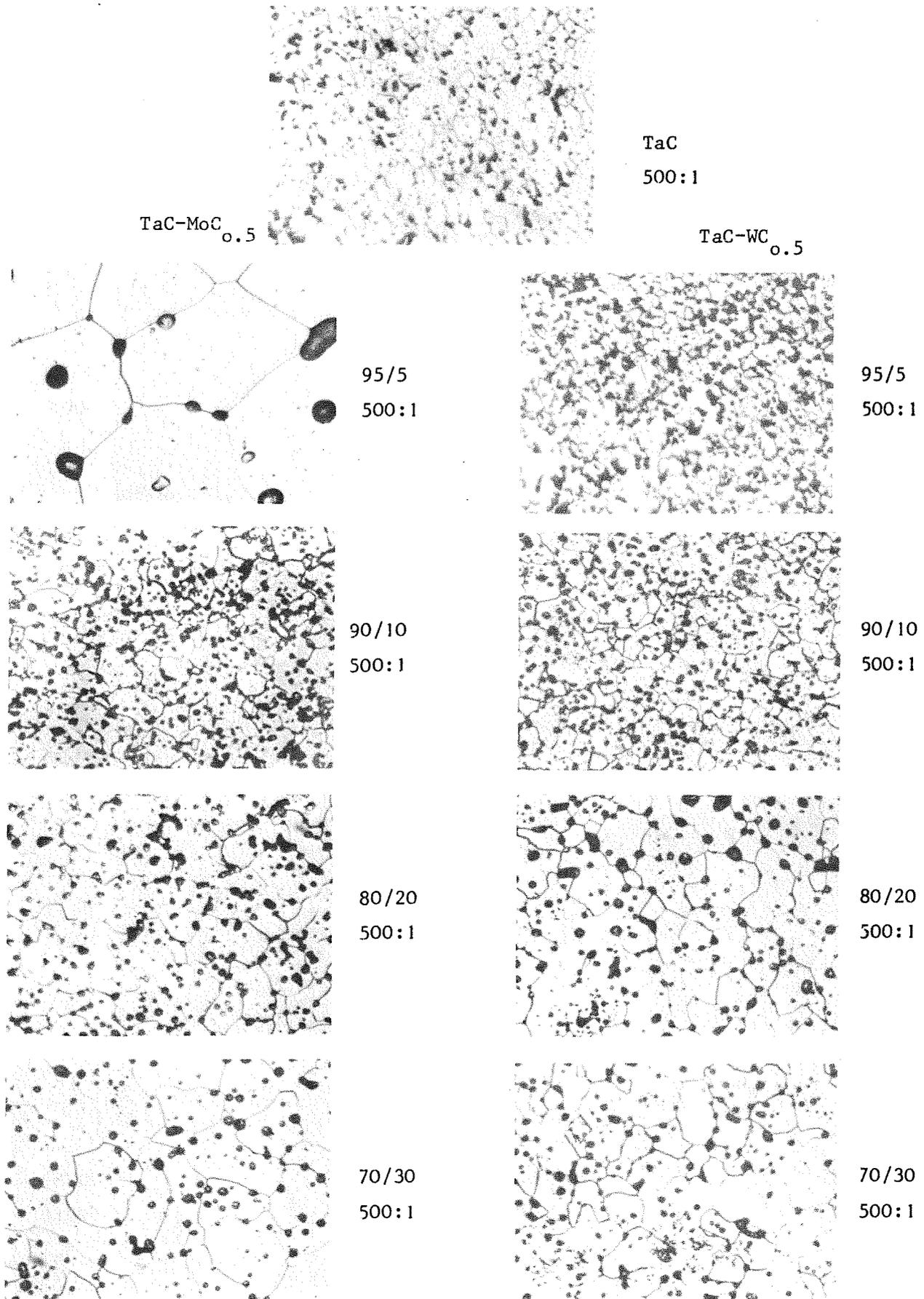


Abb.5: Schliffbilder von $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ - und $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ -Proben heissgepresst (2400°C , 15 min., 330 kg/cm^2) + homogenisiert (2000°C , 62 Std., Hochvakuum); Konzentration in Mol.-%

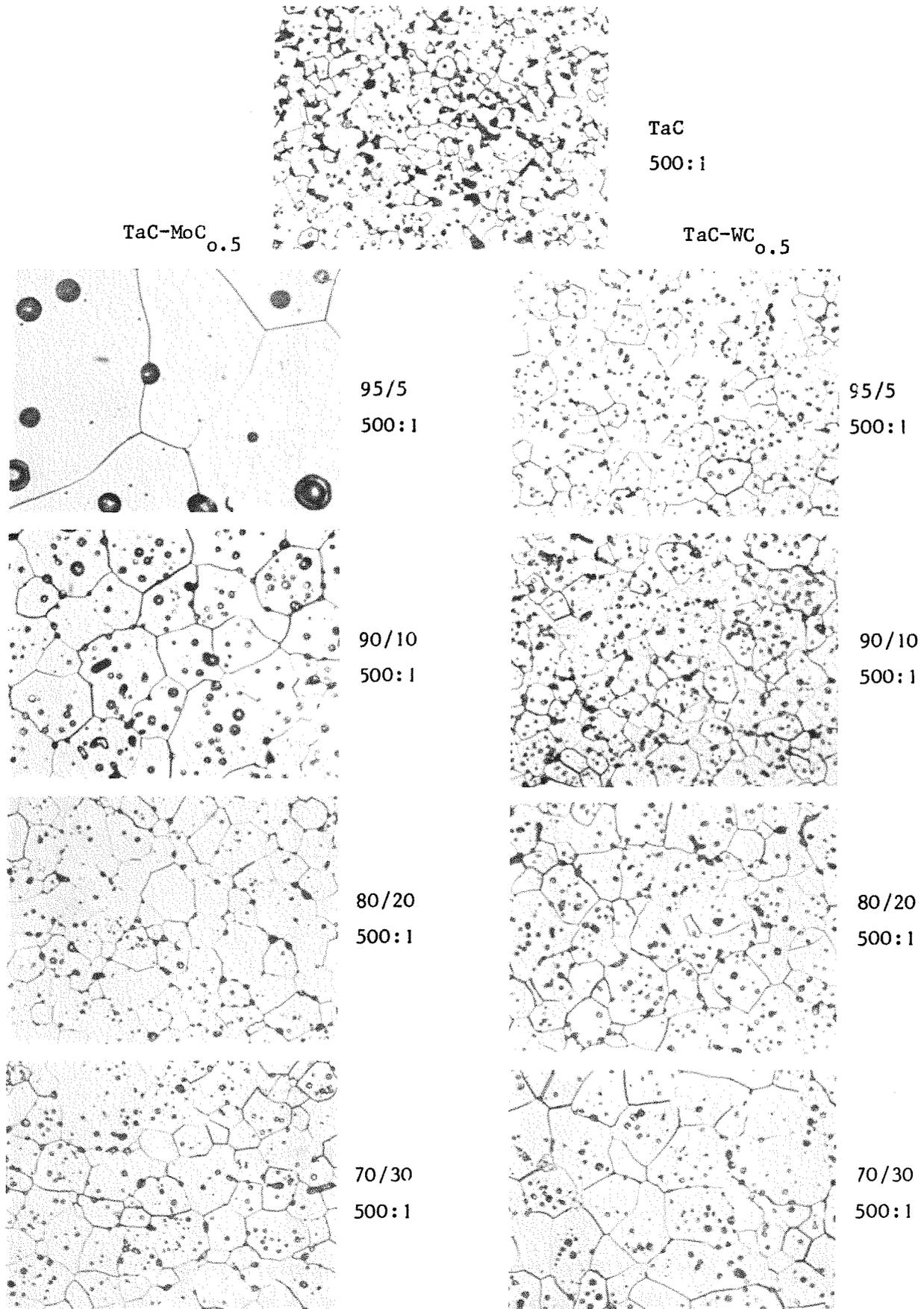


Abb.6: Schliffbilder $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ - und $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ -Proben heissgepresst (2400°C , 15 min., 330 kg/cm^2) + heissgepresst (Pulver $<25 \mu\text{m}$), (2400°C , 15 min., 1900 kg) + homogenisiert (2000°C , 100 Std., Hochvakuum)

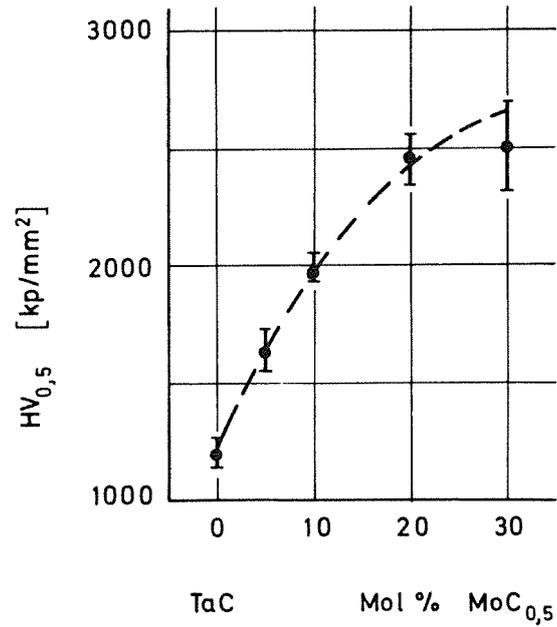


Abb. 7: Kleinlasthärte von zweifach heissgepressten und bei 2000^oC homogenisierten Proben im System Ta-Mo-C

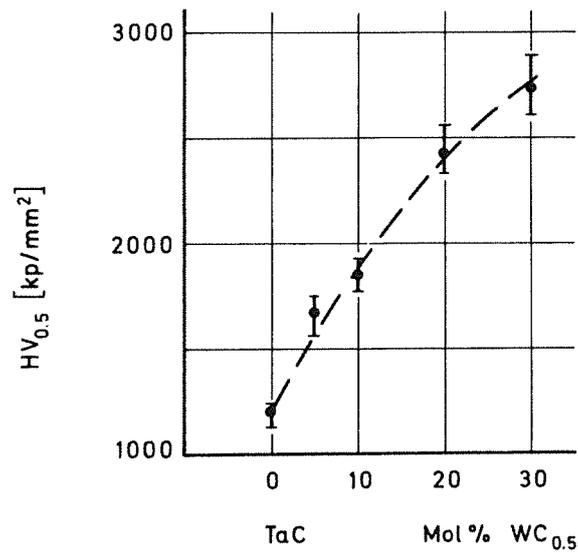


Abb. 8: Kleinlasthärte von zweifach heissgepressten und bei 2000^oC homogenisierten Proben im System Ta-W-C

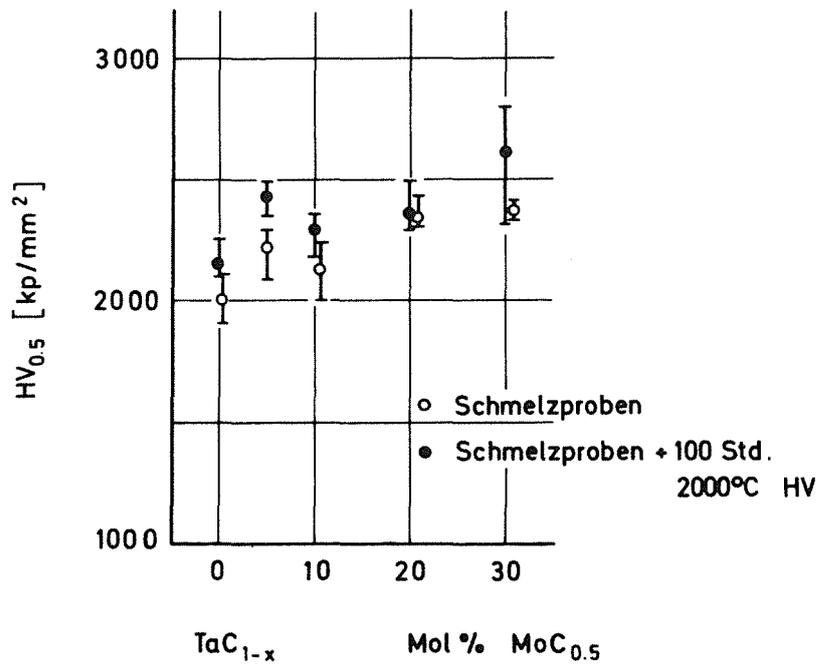


Abb. 9: Kleinlasthärte von Schmelzproben im System Ta-Mo-C

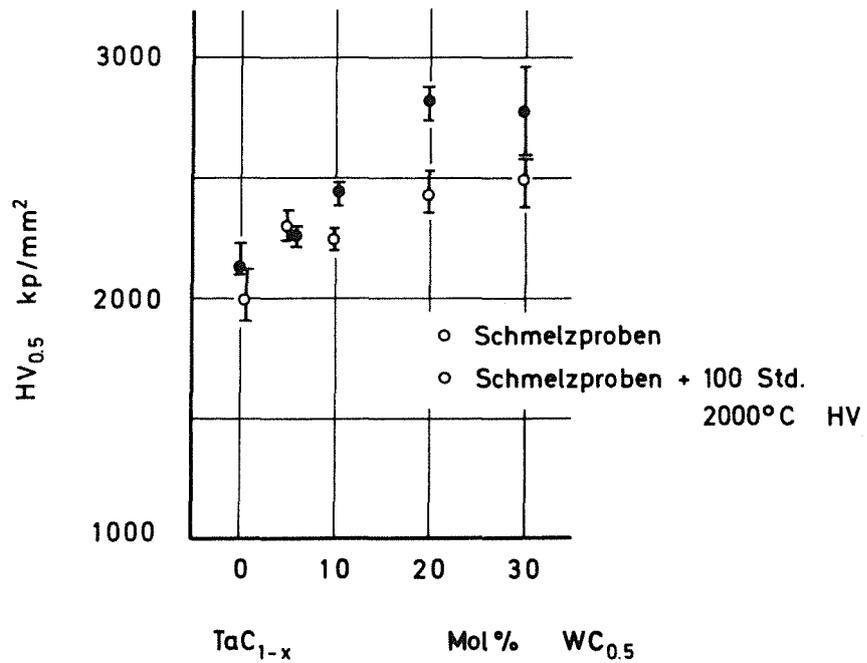


Abb.10: Kleinlasthärte von Schmelzproben im System Ta-W-C

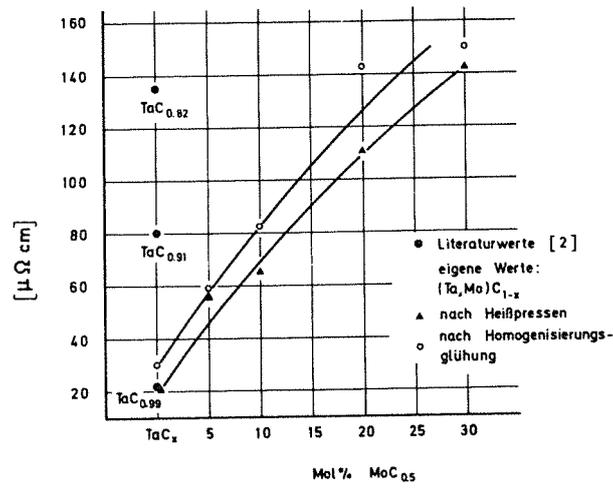


Abb.11: Spezifischer elektrischer Widerstand von Proben im System Ta-Mo-C

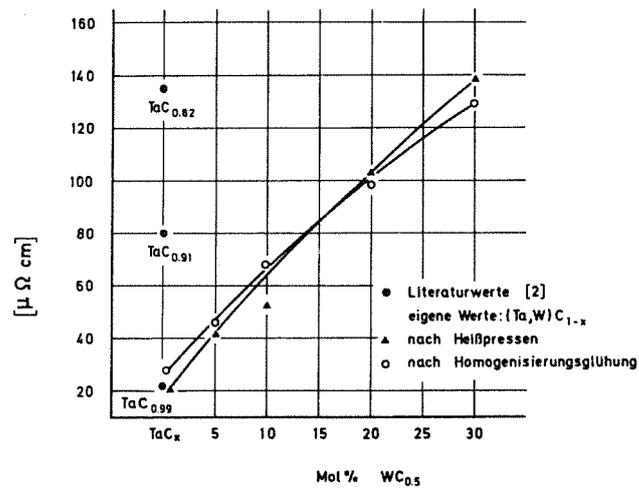


Abb.12: Spezifischer elektrischer Widerstand im System Ta-W-C

Reaktionen von Ta-Hf-Carbonitriden mit möglichen

Bindemetallen (M.Komac, Institut Jozef Stefan,
Ljubljana, Jugoslawien)

Wegen ihrer hohen Härte könnten unterstöchiometrische Carbonitride aus dem System Ta-Hf-C-N vorteilhaft als Hartstoffphase in einem Hartmetall eingesetzt werden. Da aber im unterstöchiometrischen Bereich die chemische Wechselwirkung zwischen Carbonitrid- und Bindemetallphase eher als im stöchiometrischen Bereich zu erwarten ist, wurde zuerst das Reaktionsverhalten der Phasen untersucht. Versuchsproben wurden durch Heißpressen hergestellt (vgl.[1]). Die chemische Zusammensetzung und die Gitterparameter der untersuchten Proben sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Probe	Gitterpar. (Å)	Probe	Gitterpar. (Å)
TaC _{0,89} N _{0,04}	4,4412	Ta _{0,8} Hf _{0,2} C _{0,79} N _{0,13}	4,4666
TaC _{0,81} N _{0,08}	4,4311	Ta _{0,6} Hf _{0,4} C _{0,64} N _{0,30}	4,4873
TaC _{0,73} N _{0,22}	4,4221	Ta _{0,9} Hf _{0,1} C _{0,84} N _{0,08}	4,4475
TaC _{0,69} N _{0,12}	4,4156	Ta _{0,8} Hf _{0,2} C _{0,61} N _{0,22}	4,4460
TaC _{0,63} N _{0,19}	4,4052		
TaC _{0,59} N _{0,21}	4,4036		

Die Resultate der Phasenuntersuchung an verschiedenen Carbonitrid-Bindemetall-Kombinationen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

[1] KFK-Ext 6/73 - 3

1. Ta(C,N)+Co

Nach dem Heißpressen und der Glühbehandlung konnten in Proben mit einer Mischkristallzusammensetzung $TaC_{0,89}N_{0,04}$; $TaC_{0,81}N_{0,08}$ und $TaC_{0,73}N_{0,22}$ nur Karbonitrid- und Bindemetallphase festgestellt werden. Ab $TaC_{0,69}N_{0,12}$ reagieren beide Komponenten bei $1450^{\circ}C$ unter Bildung der Phasen $Ta_4Co_2C(N,O)$ und $Ta_3Co_3C(N,O)$. In allen Proben waren sehr kleine Mengen von αTa_2O_5 und $\delta Ta-O$ Phase nachweisbar.

2. Ta(C,N)+Ni

In Proben mit einer Mischkristallzusammensetzung $TaC_{0,89}N_{0,04}$; $TaC_{0,81}N_{0,08}$ und $TaC_{0,73}N_{0,22}$ wurden keine neuen Phasen gefunden. $TaC_{0,69}N_{0,12}$ reagiert bei der Versuchstemperatur ($1400^{\circ}C$) mit der Nickelphase unter Bildung der intermetallischen Verbindung $TaNi_3$. In gleicher Weise reagieren auch zwei andere unterstöchiometrische Karbonitridphasen $TaC_{0,63}N_{0,19}$ und $TaC_{0,59}N_{0,21}$. Die $TaNi_3$ -Phase scheidet sich lamellenartig aus. Mit der Mikrosonde wurde das Konzentrationsprofil für Ni und Ta aufgenommen. Es ergibt sich, daß Nickel in der Karbonitridphase praktisch unlöslich ist, daß andererseits ungefähr 10 At. % Ta in der Ni-Phase gelöst werden.

Neben dem Heißpressen wurden zur Verdichtung der Proben auch Sinterversuche durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die optimale Sintertemperatur von der Stöchiometrie der Karbonitridphase abhängig ist; und zwar daß mit zunehmender Unterstöchiometrie auch die notwendige Sintertemperatur zunimmt. Während für die Zusammensetzung $TaC_{0,89}N_{0,04}$ schon $1400^{\circ}C$ ausreichend ist um dichte Proben zu erreichen, braucht man für stärker unterstöchiometrische Proben Temperaturen um 1550 bis

1600°C. Durch die Temperatur- und auch Stöchiometriebedingungen wird die Phasenzusammensetzung im Endprodukt charakteristisch verändert. Einige Befunde werden in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Ausgangsphasen	Sintertemperatur (°C)	Gefundene Phasen
$TaC_{0,89}N_{0,04}+Ni$	1450	$TaC_xN_y, Ni, TaNi_3$
$TaC_{0,81}N_{0,08}+Ni$	1450-1520	$TaC_xN_y, Ni, TaNi_3$
	1700	$TaC_xN_y, TaNi_3$
$TaC_{0,63}N_{0,19}+Ni$	1500-1550	$TaC_xN_y, TaNi_3$
	1700	$TaC_xN_y, TaNi_3, \eta$
$TaC_{0,59}N_{0,21}+Ni$	1500-1550	$TaC_xN_y, TaNi_3$
	1600	$TaC_xN_y, TaNi_3, \eta$

Wegen der Diffusionsvorgänge während des Sinterprozesses ändert sich auch die Stöchiometrie der Karbonitridphase. Die Gitterparameter der Mischkristalle werden zu höheren Werten verschoben, was auf eine Zunahme des Nichtmetall/Metall Verhältnisses hinweist. Das zeigt sich auch durch niedrigere Mikrohärtewerte der Karbonitridphase im Hartmetall im Vergleich zu den Ausgangsmischkristallen. Besonders ausgeprägt ist dies bei Proben, in denen es mit der steigenden Temperatur zur Bildung der $TaNi_3$ bzw. zur η -Phase kommt. Tabelle 3 soll das am Beispiel eines Mischkristalles mit der Ausgangszusammensetzung $TaC_{0,63}N_{0,19}$ und einem Mikrohärtewert (100 p Belastung) von 2200 kp/mm² verdeutlichen.

Tabelle 3

Sinter- bzw. Heißpreßtemperatur (°C)	Mikrohärte (100 p Belastung) (kp/mm ²)
1400 (heißgepreßt)	2150
1520 (gesintert)	1930
1700 ^o (gesintert)	1530

Durch höhere Sintertemperaturen wird also die Härte der unterstöchiometrischen Mischkristalle herabgesetzt.

3. (Ta,Hf)(C,N) + Ni

In heißgepreßten Proben wurde neben der Karbonitrid- und Bindemetallphase nur noch HfO₂ gefunden.

4. Ta(C,N) + NiMo₃O

Alle Proben sind durch die Bildung von Mo₂C und Ni₃Mo₃C gekennzeichnet. In Proben, die als Karbonitridphase die stark unterstöchiometrischen Mischkristalle (Ausgangszusammensetzung: TaC_{0,69}N_{0,12}, TaC_{0,63}N_{0,19}, TaC_{0,59}N_{0,21}) enthalten, findet man zusätzlich noch die Verbindung Ni₃Mo. Als Oxydverunreinigungen wurden α-Ta₂O₅ und δ-TaO festgestellt.

5. (Ta,Hf)(C,N) + NiMo₃O

In allen Proben wurde neben den Ausgangskomponenten noch Mo₂C, HfO₂ und Ni₃Mo₃C gefunden.

Obwohl die Preßlinge durch Heißpressen hergestellt wurden, waren viele noch immer porös. Das gilt besonders für die Proben, die Hafnium oder nur 15 % der Bindemetallphase

(Ausquetschen dieser Phase während des Heißpressens!)
 enthalten. In Tabelle 4 werden die Resultate der
 Härtemessungen (3 kp Belastung) an Proben, die keine
 oder nur kleine Porosität zeigen, angegeben.

Tabelle 4

Ausgangszusammensetzung der Karbonitridphase	Härte HV ₃ (kp/mm ²)			
	35% Ni	15% Ni	35%NiMo3o	15%NiMo3o
TaC _{0,89} N _{0,04}	790	870	1170	porös
TaC _{0,81} N _{0,08}	790	1070	1140	porös
TaC _{0,69} N _{0,12}	850	1100	1320	1140 (✖)
TaC _{0,63} N _{0,19}	870	1240	1280	1320
TaC _{0,59} N _{0,21}	750 (✖)	920 (✖)	1140	1450
Ta _{0,8} Hf _{0,2} C _{0,79} N _{0,13}	700	720	700	750
Ta _{0,6} Hf _{0,4} C _{0,64} N _{0,30}	680 (✖)	porös	850	porös
Ta _{0,9} Hf _{0,1} C _{0,84} N _{0,08}	780	porös	820 (✖)	porös
Ta _{0,8} Hf _{0,2} C _{0,61} N _{0,22}	porös	porös	1220	porös

(✖) kleine Poren

In Tabelle 5 findet man entsprechende Härtewerte einiger
 gesinterten Proben.

Tabelle 5

Ausgangszusammensetzung der Karbonitridphase		Härte HV ₃ (kp/mm ²)
Grobkörnige Pulver		
TaC _{0,63} N _{0,19} + 10% Ni	(1550°C)	990
TaC _{0,63} N _{0,19} + 15% Ni	(1550°C)	950
TaC _{0,63} N _{0,19} + 15% Ni	(1700°C)	850
TaC _{0,81} N _{0,08} + 15% Ni	(1700°C)	990
Feinkörnige Pulver		
TaC _{0,81} N _{0,08} + 15% Ni	(1700°C)	1070
TaC _{0,81} N _{0,08} + 10% Ni	(1700°C)	1240

Die Abbildungen 1 bis 3 zeigen Gefügaufnahmen von heißgepreßten und gesinterten Ta(CN)-Ni-Kombinationen.

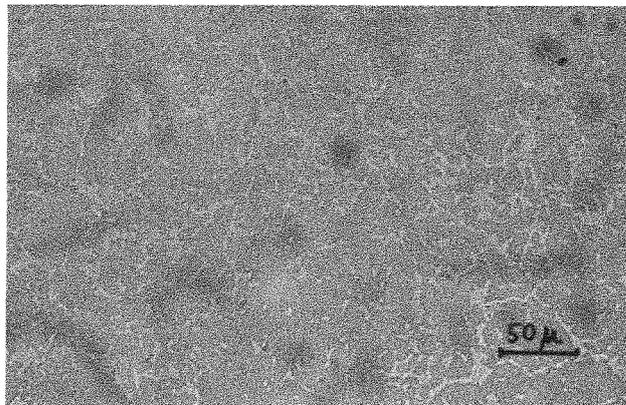


Abb. 1: TaC_{0,81}N_{0,08} + 15 % Ni, heißgepreßt bei 1400°C

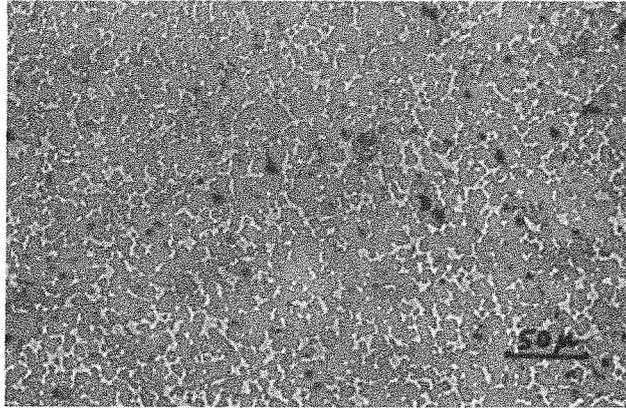


Abb. 2: $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 10\% \text{ Ni}$, gesintert bei 1700°C

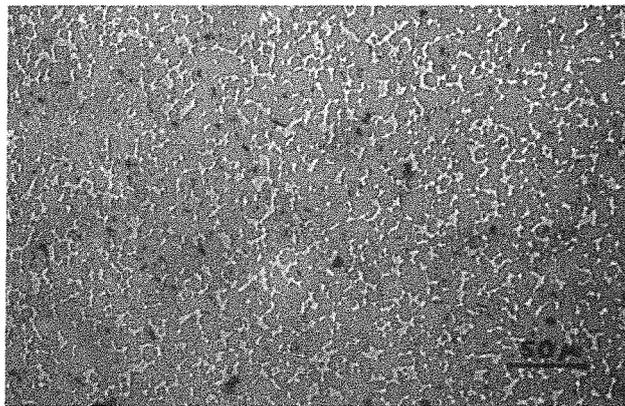


Abb. 3: $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 15\% \text{ Ni}$, gesintert bei 1520°C

Zur Thermodynamik von Hartstoff-Bindemetall-Reaktionen

(H.Kleykamp)

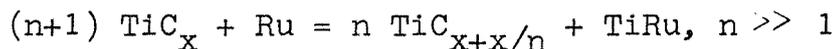
In [1] wurde gezeigt, daß Hartmetalle in bestimmten Bindemetall-Hartstoff-Kombinationen thermodynamisch instabile Systeme darstellen, bei denen eine unerwünschte Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auftreten kann. Die Voraussetzung zur Aussage über mögliche Reaktionen zwischen den Komponenten des Hartmetalls ist durch die genaue Kenntnis des ternären oder mehrkomponentigen Phasendiagramms gegeben. Thermodynamische Daten aus den binären Randsystemen und dem ternären oder mehrkomponentigen System sind dabei von großem Nutzen, um die Aufstellung eines Phasendiagramms zu erleichtern oder bestimmte Reaktionen vorauszusagen. Wenn die auftretenden Phasen stöchiometrisch und die Löslichkeiten vernachlässigbar sind, kann die Frage nach möglichen Reaktionen mit Hilfe der integralen thermodynamischen Größen der beteiligten Phasen beantwortet werden. Wenn aber die Reaktionspartner, wie in den überwiegenden Fällen die Carbide, weite Homogenitätsbereiche aufweisen, hängt das Reaktionsverhalten sehr stark von deren Stöchiometrie ab; die Frage nach der Möglichkeit einer Reaktion kann dann nur mit Hilfe der Thermodynamik der Mischphasen beantwortet werden, deren relative partielle freie Enthalpie $\Delta\bar{G}_i$ der Komponente i in der Mischphase die zentrale Größe darstellt. Diese Größe ist gleich der Differenz zwischen dem chemischen Potential der Komponente i im Standardzustand μ_i^0 und dem in der Mischphase μ_i , also $\Delta\bar{G}_i = \mu_i - \mu_i^0$. Sie ist experimentell unmittelbar zugänglich und mit der thermodynamischen Aktivität a_i durch die Lewis'sche Definition $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ verbunden.

[1]H. Holleck in 1. Halbjahresbericht 1973,
KFK-Ext. 6/73-3

Der Sachverhalt soll an zwei typischen Beispielen von Kombinationen Hartstoff-Metall erläutert werden, den ternären Systemen Ti-C-Ru und Ti-C-Cr, die sich durch die Bildung einer intermetallischen Phase bzw. von Carbiden des Bindemetalls auszeichnen.

Wenn der Hartstoff, der einen Homogenitätsbereich aufweist, im Gleichgewicht mit dem Binder sowie einer oder mehreren intermetallischen Phasen aus dem Hartstoff und dem Binder steht, so ist es von Nutzen, deren meist unbekannte Stabilität zu kennen, um Aussagen über diejenige Stöchiometrie des Hartstoffs treffen zu können, die die Grenze zwischen einem stabilen und instabilen System darstellt.

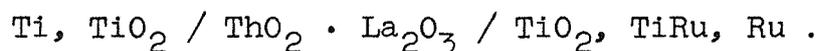
Ein Beispiel soll diesen Sachverhalt erläutern: Unterhalb einer bestimmten Stöchiometrie $C/Ti = x$ ist die Reaktion zwischen TiC_x und Ru nach der Gleichung



möglich. Diejenige Kohlenstoffaktivität, bei der die Reaktion nicht mehr stattfindet, kann mit Hilfe der Beziehung

$$r_{\Delta G^0} = f_{\Delta G^0} \langle TiRu \rangle - f_{\Delta G^0} \langle TiC_x \rangle + \Delta \bar{G}_C [TiC_x] \geq 0$$

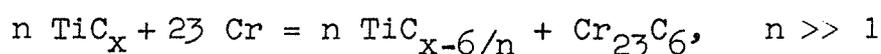
angegeben werden. Mit dem bekannten Wert der freien Bildungsenthalpie von TiC_x und dem zu bestimmenden Wert von $TiRu$ wird die Kohlenstoff-Aktivität des TiC_x berechnet, die notwendig ist, damit die Reaktion unterbleibt. Die freie Bildungsenthalpie von $TiRu$ kann bequem durch Messung elektromotorischer Kräfte an geeignet aufgebauten galvanischen Festkörperketten bestimmt werden, z.B.



Die hohe Randlöslichkeit von Ti in Ru (etwa 10 % unterhalb 1800°C) ist bei dieser Anordnung der Kette jedoch zu beachten und gesondert zu untersuchen.

Steht der Hartstoff im Gleichgewicht mit möglichen Carbiden des Bindemetalls, so ist nach deren Kohlenstoffaktivität im Gleichgewicht mit dem Hartstoff gefragt, unterhalb derer die Bildung eines Bindemetallcarbids nicht mehr möglich ist.

Der Zusammenhang wird durch folgendes Beispiel erläutert: Oberhalb einer bestimmten Stöchiometrie $C/Ti = x$ ist die Reaktion zwischen TiC_x und Cr nach der Gleichung



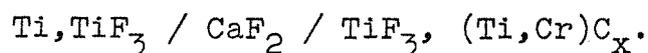
möglich. Diejenige Kohlenstoffaktivität, durch die die Reaktion verhindert wird, läßt sich mit Hilfe der Gleichung

$$r_{\Delta G^0} = f_{\Delta G^0} < Cr_{23}C_6 > - \Delta \bar{G}_C [(Ti, Cr)C_x] \geq 0$$

angegeben. Für diesen speziellen Fall gilt sogar die Bedingung

$$a_C [Cr_{23}C_6] \geq a_C [(Ti, Cr)C_x],$$

damit keine Reaktion auftritt. Die Kohlenstoffaktivität in $Cr_{23}C_6$ ist bekannt. Die Zuordnung des Zusammenhangs zwischen Aktivität und Stöchiometrie in $(Ti, Cr)C_x$ kann durch Bestimmung elektromotorischer Kräfte an geeignet aufgebauten galvanischen Ketten erfolgen, z.B.:



Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß nach diesem Verfahren unmittelbar die Titan-Aktivität gemessen wird und

der entsprechende Wert des Kohlenstoffs nur unter einschränkenden Voraussetzungen für das Verhalten des Chroms berechnet werden kann.

Herstellung von Hafniumcarbonitriden (G. Brundiers)

Parameterstudien beim Reaktionsdrucksintern von Pulvergemischen

Hafniumcarbonitride sind kubisch-flächenzentrierte Mischkristalle mit weitem Homogenitätsbereich. Sie zeichnen sich u.a. durch die höchsten Schmelzpunkte unter allen Carbonitridsystemen aus. Zur Untersuchung von Eigenschaften, insbesondere der Härte und der elektrischen Leitfähigkeit im gesamten ternären Bereich $\text{HfC}_x\text{-HfN}_y$, war es notwendig, möglichst dichte Proben herzustellen, die auch homogen, einphasig und sauerstoffarm sein sollten. Abb. 1, 2 und 3 (die durch abweichende Drucksinterbedingungen hervorgerufenen Dichteänderungen bei einigen Zusammensetzungen sind durch Pfeile gekennzeichnet) geben Auskunft über die Abhängigkeit der relativen Dichte^{*)} von Bindemetallzusätzen und Hf-Gewichtsanteil in Ausgangscarbidpulvern. Die chemische Zusammensetzung sämtlicher Ausgangspulver ist aus Tab.1 zu entnehmen. In Abb. 4 ist die relative Dichte von Carbonitriden $\text{HfC}(6)\text{-HfN}(2)$ ohne Hilfsmittel in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für zwei verschiedene Preßbedingungen an einer Laboratoriums-Heißpresse (Matrizendurchmesser 10 mm) angegeben.

*) Das Verhältnis der durch die Auftriebsmethode bestimmten Probendichte und der durch Röntgenbeugung und chemische Analyse festgestellten theoretischen Dichte.

Charakteristisch ist das ausgeprägte Minimum bei etwa 40 % Stickstoff und der nahezu parallele Verlauf beider Kurven. Aus der Analyse der an verschiedenen Carbonitridreihen durchgeführten Mikrohärtmessungen [1] geht hervor, daß die plastische Verformung an der gleichen Stelle minimal wird.

Bei diesen und weiteren Drucksinterversuchen an einer Leybold-Heraeus Heißpresse hat sich gezeigt, daß zum Erreichen des angegebenen Ziels verschiedene Bedingungen erfüllt sein müssen:

- 1) homogene Mischung von feinkörnigem, aktivem Pulver
- 2) hohe Preßtemperaturen $T_{\max} \lesssim 3000^{\circ}\text{C}$
- 3) hoher Preßdruck $P_{\max} \lesssim 550 \text{ kp/cm}^2$
- 4) große Haltezeit $t_H \lesssim 1/2\text{h}$ bei max. Druck und Temperatur
- 5) großer Matrizendurchmesser $d \lesssim 30 \text{ mm}$
- 6) Verwendung einer Vakuumanlage mit der Möglichkeit für Schutzgasbetrieb
- 7) Vermeiden von Rissen beim Abkühlen und Ausformen.

Um diese Punkte zu erfüllen, wurde ein geeignetes Preßwerkzeug mit Wärmedämmung für die vorhandene Drucksinteranlage der Fa. Leybold-Heraeus entwickelt, das in Abb. 5 dargestellt ist. Diese Anordnung gestattet ein schnelles und einfaches Wechseln der Matrize und der durch den Betrieb verbrauchten inneren Graphitfilzteile bei optimaler Wärmedämmung. Der Temperatur von 2800°C entspricht eine Leistung von weniger als 20 kW. Bei Temperaturen über 2100°C wurde i.a. Schutzgas verwendet.

Hochdichte Proben stöchiometrischer Hf-Carbonitride

Die Ausgangspulver waren stöchiometrisches Carbid $\text{HfC}(7)$ und Nitrid $\text{HfN}(4)$. Pulveransätze von 30-50 g wurden in einem Hartmetallmahlbehälter zwischen 12 und 24 h unter Dekalin gemahlen. Der Verdichtungsvorgang erfolgte durch:

- 1) Langsame Druckaufgabe in 3-5 min auf 300-400 kp/cm^2 bei einer Temperatur von 1600-1700°C bzw. 1900-2100°C. Einlaß von etwa 600 Torr N_2 .
- 2) Weiteres Aufheizen unter einem Druck von etwa 400 bis 500 kp/cm^2 von 1700°C in ca. 20 min bzw. von 2100°C in ca. 10 min auf 2700-2800°C. In Einzelfällen auch 2900°C.
- 3) Haltezeit von 10-20 min bei 2700-2800°C unter 400 bis 500 kp/cm^2 .

In Tab. 6 ist die relative Dichte der Carbonitride als Funktion des (N+O)-Gehalts $y+z$ aufgetragen, wobei $0,05 \leq z \leq 0,12$ und $z \leq 0,1 y$. Die relativ hohe Sauerstoff-Konzentration in zwei stickstoffreichen Proben ist mit einer geringeren Verdichtung verknüpft.

Die hohen experimentell bestimmten Dichtewerte besagen, daß die Metalleerstickstoffkonzentration im reinen stöchiometrischen Nitrid nicht größer als 3,5 % sein kann. Bei den, oberhalb der Kurve in Abb. 6 etwa auf einer horizontalen liegenden Meßpunkte, handelt es sich um nach Zwischenvermahlung nochmals heißgepreßte Proben. Daraus folgt, daß der Verlauf der Verdichtung durch die gleichzeitige Reaktion zum Carbonitrid beeinflußt (gehemmt) wird, wenn auch der Dichteunterschied aller nur einmal gepreßten Proben maximal 2,5 % beträgt.

Trotz Einhaltung eines langwierigen und aufwendigen Abkühl- und Entlastungsprogramms und anschließendem vorsichtigem Heraussägen der Probe aus der Matrize, gelang es bei den stickstoffreichen dichten Proben oft nicht, die kritischen Reißspannungen zu unterschreiten. Aus diesen Gründen wurde ein Verfahren[2] entwickelt, das die Nachteile der üblichen Drucksintervverfahren vermeidet. Das zu verdichtende Pulvergemisch wird hierbei vor dem Drucksintervvorgang in einen verschließbaren, in die Matrize einpaßbaren Einsatz aus Graphitfolie eingebracht. Das Verfahren gewährleistet selbst bei Anwendung von Temperatur-Druck-Programmen mit Maximaltemperaturen bis zu 3000°C und Maximaldrucken bis zu 550 kp/cm^2 ein rasches, die Matrize, Stempel und Preßlinge schonendes Ausformen der Preßlinge, außerdem die Wiederverwendung von Matrize und Führungstempel ohne Nachbearbeitung.

Hochdichte Proben unterstöchiometrischer Hf-Carbonitride

Unterstöchiometrische Hf-Carbonitride wurden durch Reaktionsdrucksintern von Pulvermischungen aus HfC, HfN und Hf-Metall gewonnen. In Abb. 7 ist die relative Dichte von 3 unterstöchiometrischen Carbonitridreihen in Abhängigkeit vom C:N-Verhältnis zusammengefaßt. Dabei betrug der Hf-Zusatz (Hf(2)) in Reihe 7 20 Gew.-% und in Reihe 8 30 Gew.-%, jeweils für HfC(7)-HfN(4)-Gemischen. Die Abweichungen von 100 % Dichte liegen zwar im Bereich der Fehlergrenzen ($\sim 0,5 \%$) dennoch fällt bei beiden Reihen ein schwaches Minimum auf, dessen Lage sich mit steigender Konzentration zu höheren Stickstoffgehalten zu verschieben scheint.

Reihe 11 enthielt HfC(7)-HfN(6/5)-Hf(3). Der Stickstoffdefekt in den reineren Nitriden HfN(6/5) wurde durch einen von 17 Gew.-% auf 5 Gew.-% abnehmenden Metallzuschlag ausgeglichen, wobei die Leerstellenkonzentration (15 - 18 %)

etwa gleich blieb. Zur Erhöhung der Reinheit wurden die Proben im Vakuum gepreßt, deshalb wurde die Maximaltemperatur auf 2500°C beschränkt. Es gelang bei einer Einwaage von nur 30 g einwandfrei Scheiben mit einem Durchmesser von 27,5 mm bei nur 3-4 mm Höhe ($h/d \geq 1/g$) ohne Änderung der Zusammensetzung dicht heißzupressen, d.h. eine gezielte Herstellung der gewünschten Zusammensetzung unter Verzicht auf aufwendige chemische Analysen ist möglich.

Die Dichte liegt ungefähr konstant bei 99 %, bis auf ein schwaches Minimum, das entsprechend der Leerstellenkonzentration etwas rechts vom Minimum der Reihe 8 liegt.

Die aus den gleichen Ausgangsstoffen hergestellten unterstöchiometrischen zweiphasigen Proben wurden unter den folgenden Bedingungen vollständig verdichtet: $T_{\text{max}} = 2400^{\circ}\text{C}$
 $P_{\text{max}} = 500 \text{ kp/cm}^2$ $t_{\text{H}} = 10 \text{ min.}$

Somit kann festgestellt werden, daß eine nahezu vollständige Verdichtung durch das angewandte Drucksinterverfahren bei allen unterstöchiometrischen wie stöchiometrischen Hf-Carbonitriden erreicht wurde. Das Dichteminimum wie das Minimum der plastischen Verformung [1] verschieben sich mit der Leerstellenkonzentration zu höheren, relativen Stickstoffgehalten, von < 35 Atom-% bei stöchiometrischen bis zu ~ 85 Atom-% bei 18 % unterstöchiometrischen Carbonitriden. Wird dagegen die Dichte über der Valenzelektronenkonzentration (VEC)^{*} aufgetragen, so verschiebt sich die Lage des Minimums nur schwach von 8,35 auf 8,05 VEC. Das ist aber gerade der engere Bereich, in dem nach den einfachen Bändermodellen von Bilz [3] und Ern und Switendick [4] die Stabilität der Bindung maximal ist weil hier die Zustandsdichte

*) Beim Übergang von stöchiometrischen Hf-Carbid zum Nitrid erhöht sich VEC von 8 auf 9.

der Elektronen an der Fermigrenze ein Minimum einnimmt. Die Untersuchung dieser Proben wird später beschrieben werden.

Literatur

- [1] G. Brundiers, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [2] G. Brundiers, K. Politis, F. Thümmeler,
Patentanmeldung P 22 58 305.7
- [3] H. Bilz, Z. Phys. 153 (1958), 338
- [4] V. Ern und A. Switendick, Phys. Rev. 137
(1965), 1927

Tabelle 1: Chemische Analyse der Ausgangsstoffe

	HfC(4) Gew.-%	HfC(5) Gew.-%	HfC(6) Gew.-%	HfC(7) Gew.-%
C _{ges}	6,20	6,18	6,06	6,10 ₅
C	0,06	0,049	0,17	0,13
C _{geb}	6,14	6,13	5,89	5,97 ₅
N	0,51	0,39	0,50 ₅	0,53 ₅
O	0,35	0,14	0,36	0,05 ₅
Hf	88,4	88,9	90,55	90,6
Zr	4,25	4,02	1,82	2,30
Ti	0,20	0,30	0,43 ₅	0,28
Fe	0,07	0,04	0,24 ₅	0,08
	-	~ 2ppm Co	-	0,017 Si
	-	9ppm Ni	-	0,017 Ca <5ppm Mg

	HfN(2) Gew.-%	HfN(3) Gew.-%	HfN(4) Gew.-%	HfN(5) Gew.-%	HfN(6) Gew.-%
C	0,01	0,02	0,17	0,01	0,012
N	6,06	6,34	7,36	6,16 ₅	6,30
O	0,27	0,50	~ 0,80	0,30 ₅	0,35
Hf	90,3	90,4	88,15	90,4	90,0
Zr	3,22 ₅	2,50	3,15	3,05	3,3
Ti	< 0,05	< 0,05	0,03	< 0,01	-
Fe	0,02	0,11	0,22	0,01	0,1 ₂
Si	≤ 0,01	0,01	0,007	< 0,01	-
Mg	0,05	0,05 ₃	0,022	0,049	0,04 ₅
Ca	-	-	0,017	-	-

Die Hf-Konzentration ergibt sich als Differenz aus 100 % und der Konzentration der analytischen Elemente.

	Hf(1) Gew.-%	Hf(2) Gew.-%	Hf(3) Gew.-%	HfO ₂ (1) Gew.-%
C _(ges)	0,005 ₅	0,14	0,0160 ⁺	0,012
N	< 0,02	< 0,07	0,0098 ⁺	< 0,5
O	0,17	1,21 ₅	0,19 ₅	16,8
Hf	97,3	94,2	97,0	80,8
Zr	2,45	4,15 ₅	2,75	1,47
Ti	< 0,05	< 0,05	0,0020 ⁺	0,28
Fe	0,016	0,11	0,0072 ⁺	0,067
Ag	-	0,09	0,0010 ⁺	0,0017
Si	-	-	0,0040 ⁺	0,07

+ Maximalwerte aus Spektralanalyse der Fa. Cevac/Pure

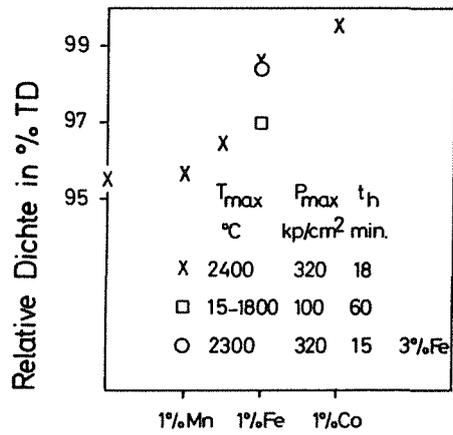


Abb.: 1 Relative Dichte von Hf-Karbiden in Abhängigkeit vom Hilfsmetall

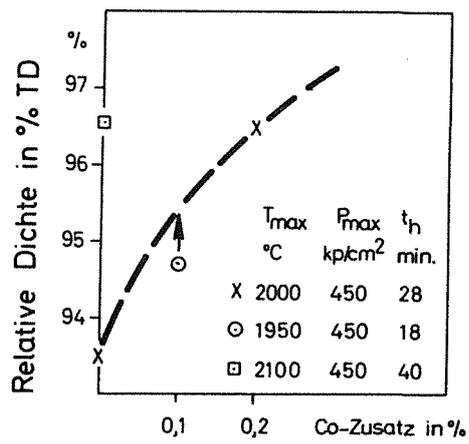


Abb.: 2 Relative Dichte in Abhängigkeit von der Co-Konzentration

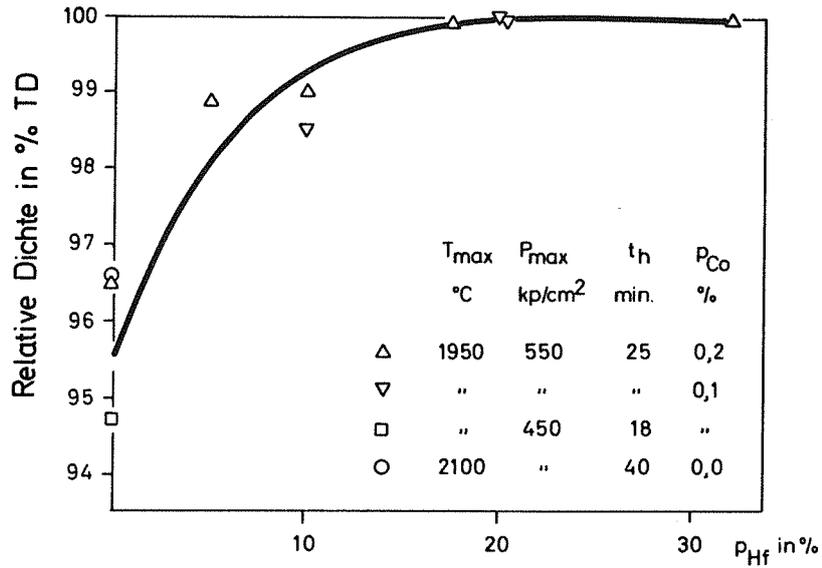


Abb.: 3 Relative Dichte von Hf-Karbid als Funktion des zugesetzten Hf-Metallanteils p_{Hf}

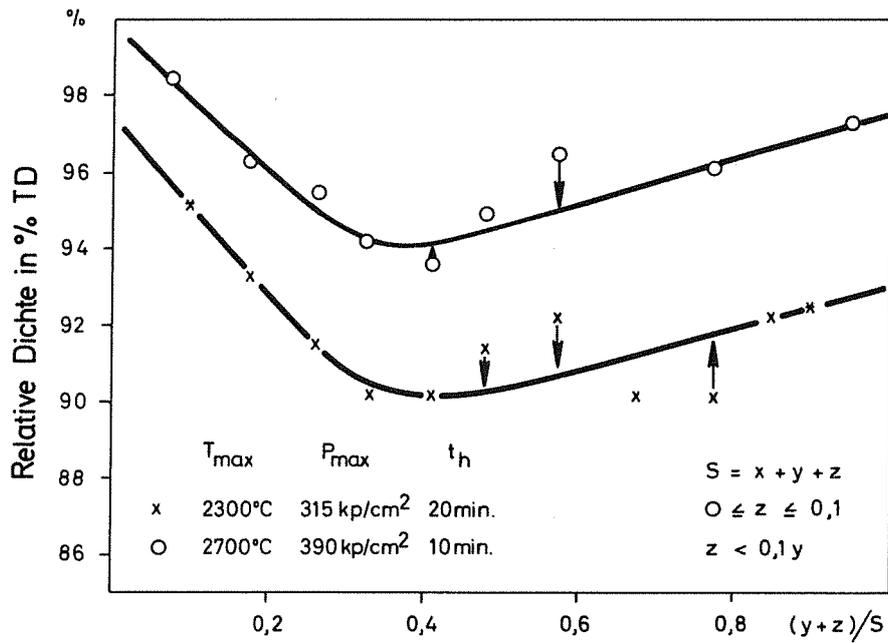


Abb.: 4 Relative Dichte von Karbonitriden $HfC_xN_yO_z$ (Reihe 2) $HfC(6) - HfN(2)$ in Abhängigkeit von der Konzentration $(y+z)/S$ für 2 verschiedene Drucksinterbedingungen

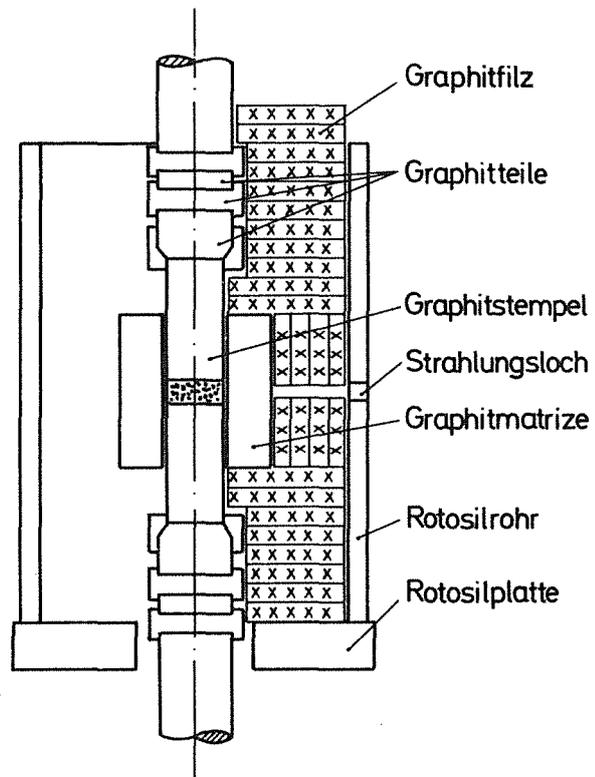


Abb.: 5 Schematische Darstellung von Presswerkzeug und Wärmedämmung

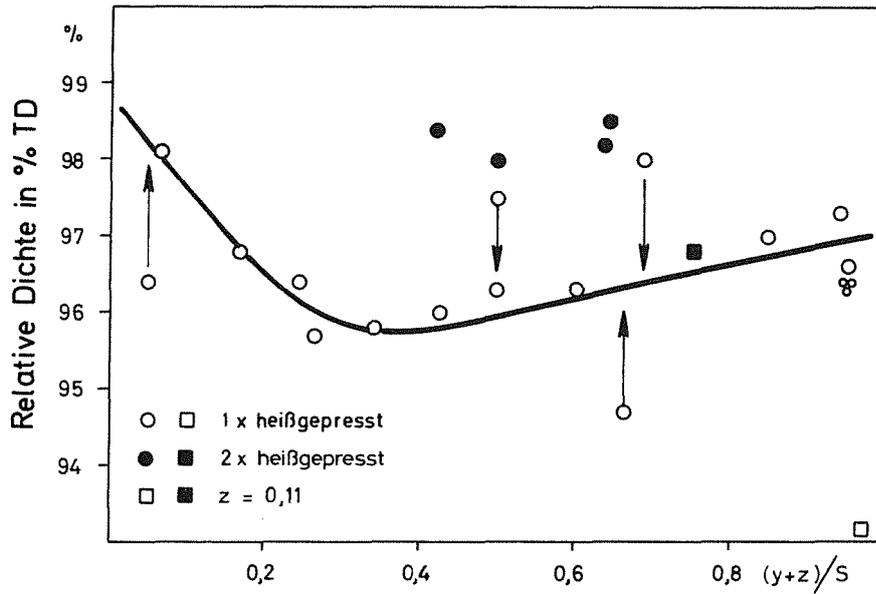


Abb.: 6 Relative Dichte von Karbonitriden $HfC_xN_yO_z$ (Reihe 5)
HfC (7)-HfN (4) in Abhängigkeit von der Konzentration
 $(y+z)/S$ $S=x+y+z$

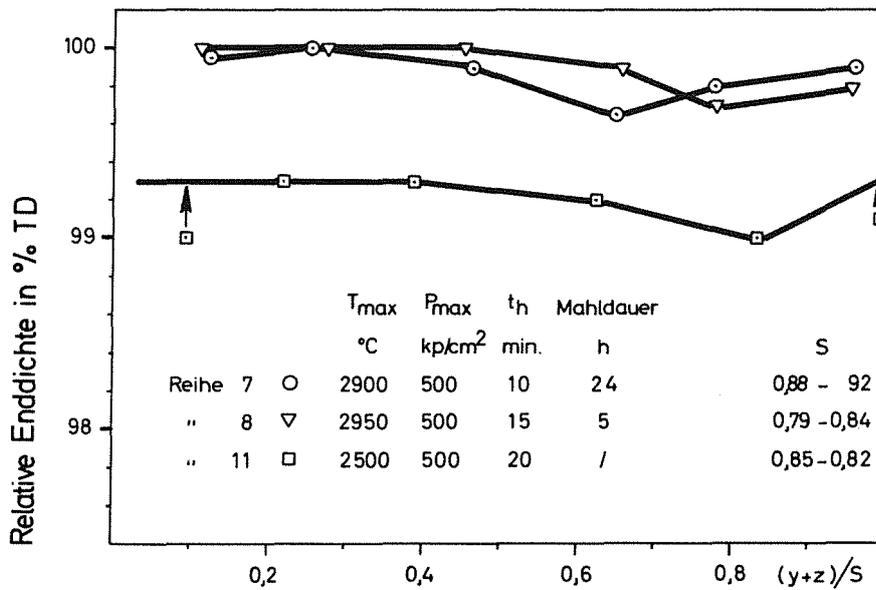


Abb.: 7 Relative Dichte von understöchiometrischen Karbonitriden
 $HfC_xN_yO_z$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung
 $(y+z)/S$ $x+y+z = S$

Die lineare thermische Ausdehnung von
Hafniumcarbonitriden (C.Politis, G. Brundiers)

Hafniumcarbid HfC und Hafniumnitrid HfN bilden eine lückenlose Mischkristallreihe mit NaCl (B1)-Struktur. Die Carbonitride HfC_xN_y ($x+y \leq 1$) existieren wie die binären Verbindungen HfC_x und HfN_y über einen weiten Homogenitätsbereich [1]. Da ein großer Teil der Nichtmetallplätze im Gitter durch Sauerstoffatome besetzt werden kann, muß der Sauerstoff in der Zusammensetzung ($\text{HfC}_x\text{N}_y\text{O}_z$) berücksichtigt werden. Der relative Sauerstoffgehalt z der durch Reaktionsdrucksintern [2] hergestellten Proben ist kleiner als 0,02.

In Abb. 1 ist die Änderung der Gitterkonstante des Carbonitrids mit der Zusammensetzung dargestellt. Die Meßpunkte der stöchiometrischen Nitridproben liegen genau auf einer Geraden. Mit zunehmender Leerstellenkonzentration im Nichtmetallgitter weicht die Gitterkonstante im kohlenstoffreichen Gebiet im negativen Sinn von der Vegardgeraden ab. Abb. 2 zeigt das einphasige Gefüge einer Carbonitridprobe $\text{HfC}_{0,93}\text{N}_{0,06}\text{O}_{0,01}$.

Für die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen spielt auch die thermische Ausdehnung eine bedeutende Rolle. Das Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und eingelagerter Phase ist für die Bindung zwischen den Phasen und somit für die mechanische Stabilität, zumindest im Prinzip, mitverantwortlich. Aus der Literatur sind nur Ausdehnungswerte von HfC und HfN bekannt [3, 4, 5], nicht jedoch von Carbonitriden.

Mit einer Hochtemperatur-Diffraktometerkammer [6] wurde die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten gemessen und daraus die lineare thermische Ausdehnung $\frac{\Delta a}{a}$ wie folgt berechnet:

$$\frac{\Delta a}{a_{298}} = \frac{a_T - a_{298}}{a_{298}} \cdot 100 \quad \%,$$

wobei a_{298} die Gitterkonstante bei 298 K und a_T die Gitterkonstante bei der Temperatur T ist. Die Hochtemperaturkammer war auf einem vertikalen Diffraktometertisch montiert (Abb. 3). Strahlengang und Fokussierungsprinzip sind in Abb. 4 schematisch gezeigt. Die Proben konnten sowohl in Form von kleinen dünnen Scheiben ($\varnothing 5 \times 0,5$ mm) als auch in Pulverform (\varnothing ca. $10 \mu\text{m}$) verwendet werden. Beide Probenformen eigneten sich gut zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten. In Abb. 5 ist eine Pulver-Probe auf einem Probenträger aus Wolfram angebracht. Auf der Rückseite des Probenträgers wurde ein $0,1$ mm starkes WRe-Thermoelement punktiert. Die Probe ist von einem schalenförmigen Heizelement umgeben, damit eine homogene Temperaturverteilung erreicht wird. Sämtliche Versuche wurden im Hochvakuum bei einem Restdruck von $1 \pm 5 \cdot 10^{-9}$ bar durchgeführt.

Der gesamte Braggwinkel-Bereich oder zumindest die drei letzten Interferenzmaxima (511/333, 440 und 531) wurden isotherm aufgenommen. Bedingt u.a. durch die geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in Hafniumverbindungen sowie durch gute Fokussierung und ausgezeichnete Temperaturkonstanz der Probe auch bei hohen Temperaturen ($\Delta T \leq 5$ K bei 2000 K), fielen Scheitelpunkt und Schwerpunkt der aufgezeichneten Linienprofile nahezu zusammen. Die Linienprofile sind symmetrisch zur Schwerpunktlinie und zeigen eine scharfe Aufspaltung des Cu- $K\alpha$ -Dubletts (Abb. 6 und 7). Die so gemessenen Gitterkonstanten

konnten bis auf $\leq 0,001$ nm genau bestimmt werden. Abb. 8 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten von Hafniumcarbonitriden zwischen 298 und 2260 K. Die lineare thermische Ausdehnung von Hafniumcarbonitrid steigt nach Abb. 9 mit zunehmendem Stickstoffgehalt vom Carbid zum Nitrid monoton an.

Die unterstöchiometrischen Proben haben beim gleichen C/N-Verhältnis eine etwas größere thermische Ausdehnung als die stöchiometrischen.

Literatur

- [1] G. Brundiers, unveröffentlicht
- [2] G. Brundiers,
Seite 58 in diesem Bericht
- [3] C. Politis,
Beitrag in KFK-Ext. 6/73-3 (1973)
- [4] D.S. Neel, C.D. Pears und S.Jr. Oglesby,
WADD-TR-60-924, 58-201 (1962)
- [5] T.S. Verkhoglyadova,
Dissertation, Polytechn. Inst. Kiev (1962)
- [6] C. Politis,
Praktische Metallographie 7 (1970) 328

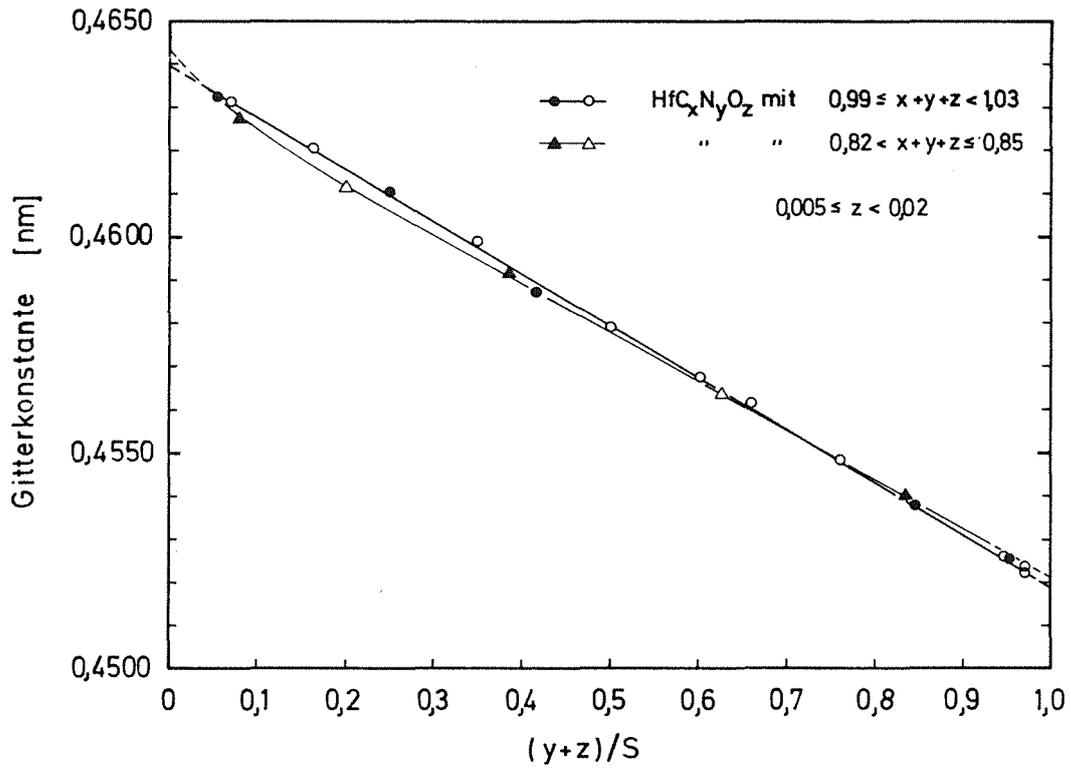
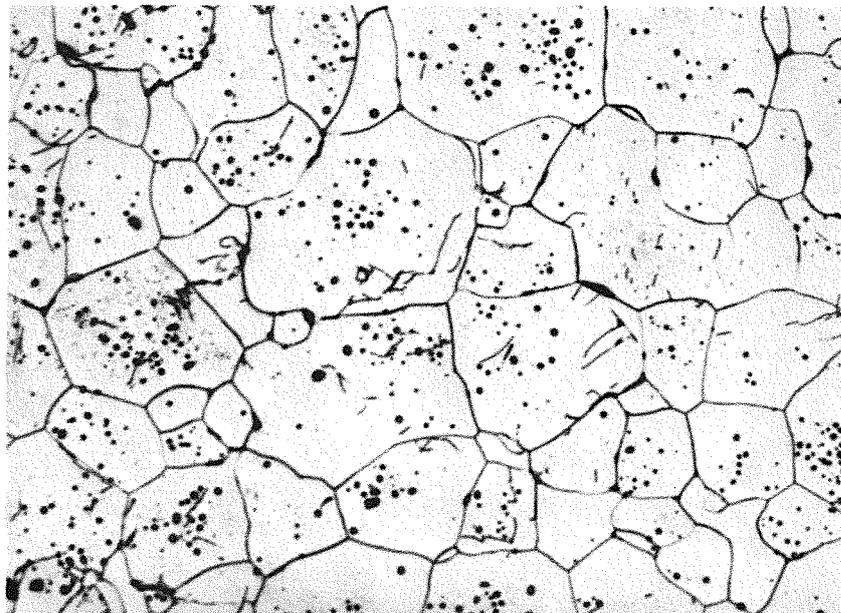


Abb.1.: Verlauf der Gitterkonstante von HfC_xN_yO_z in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (y+z)/Stöchiometrie



100x

Abb.2.: Einphasiges Hafniumcarbonitrid HfC_{0,93}N_{0,06}O_{0,01}.
Geätzt mit HF-HNO₃-H₂O (1:3:5)

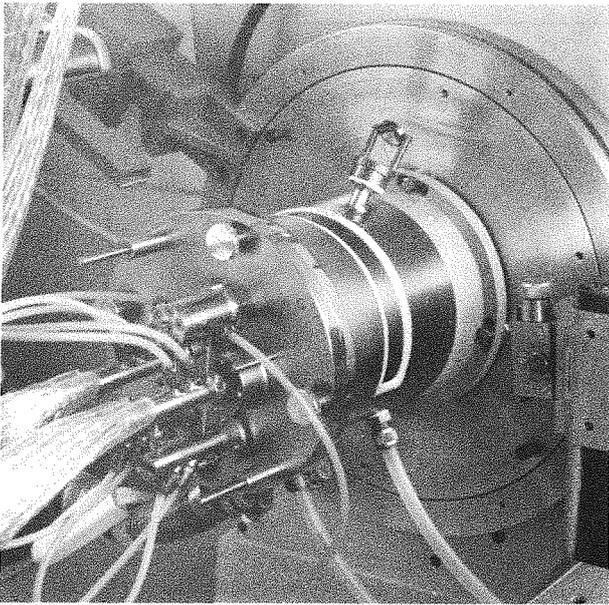


Abb.3.: Hochtemperaturkammer

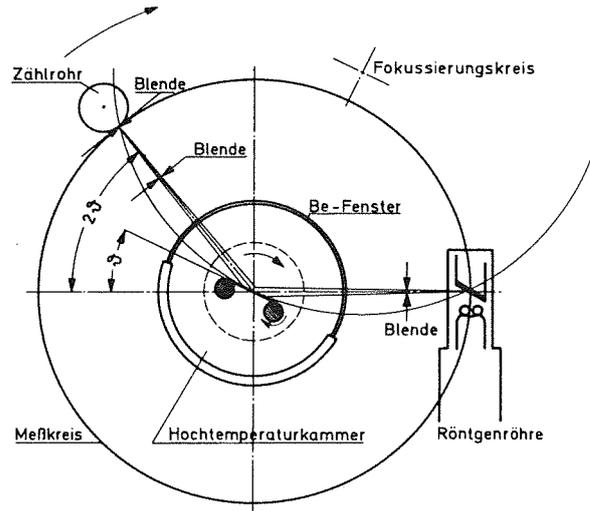


Abb.4.: Strahlengang und Fokussierungsprinzip beim Diffraktometer mit Hochtemperaturkammer

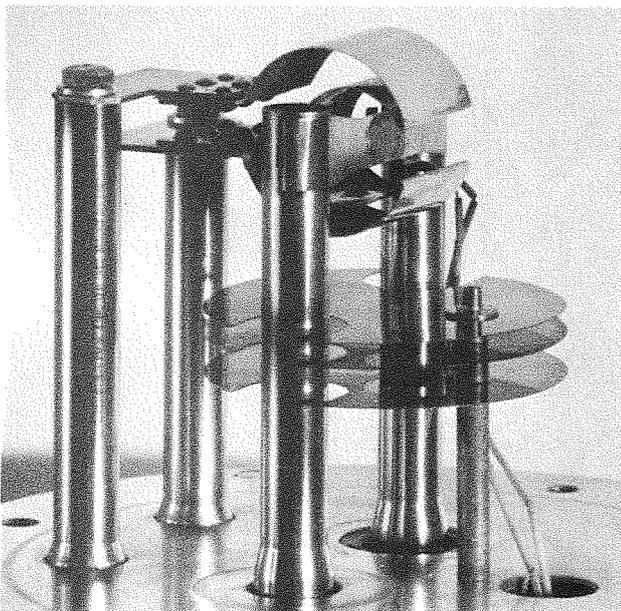


Abb.5.: Kammerdeckel mit Elektroden und Heizleitern. Das Thermoelement ist auf der Rückseite des Proben-trägers angebracht

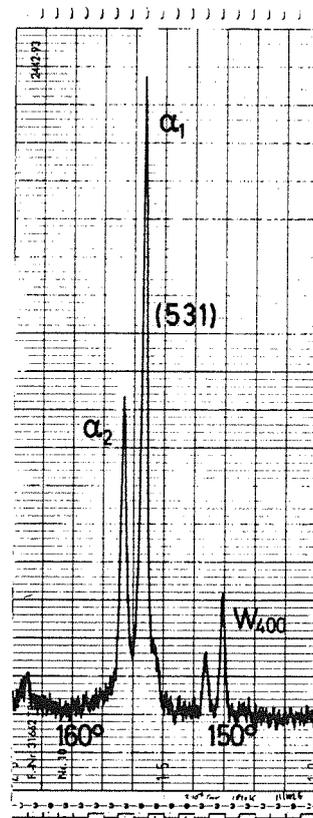
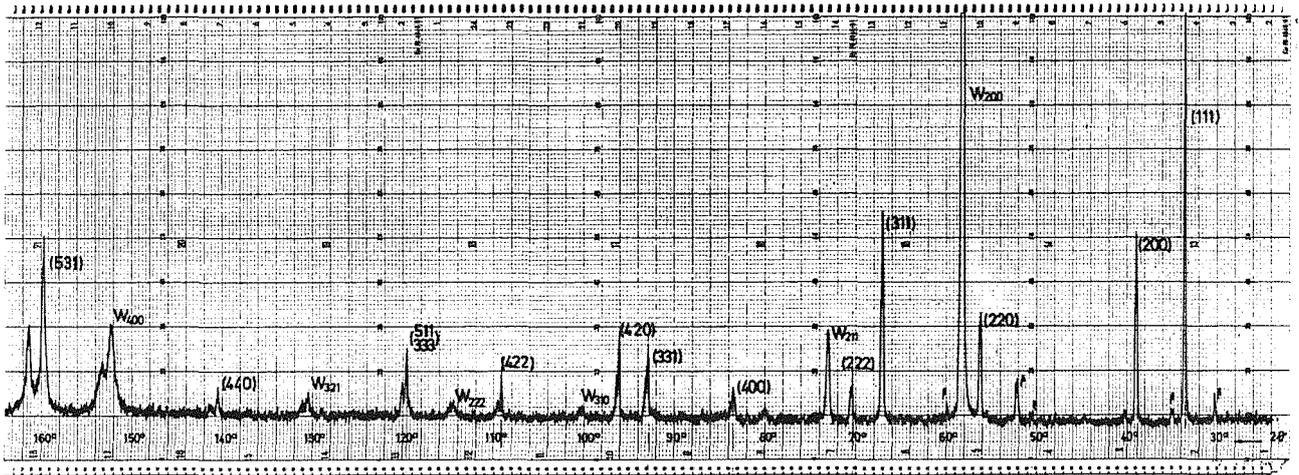
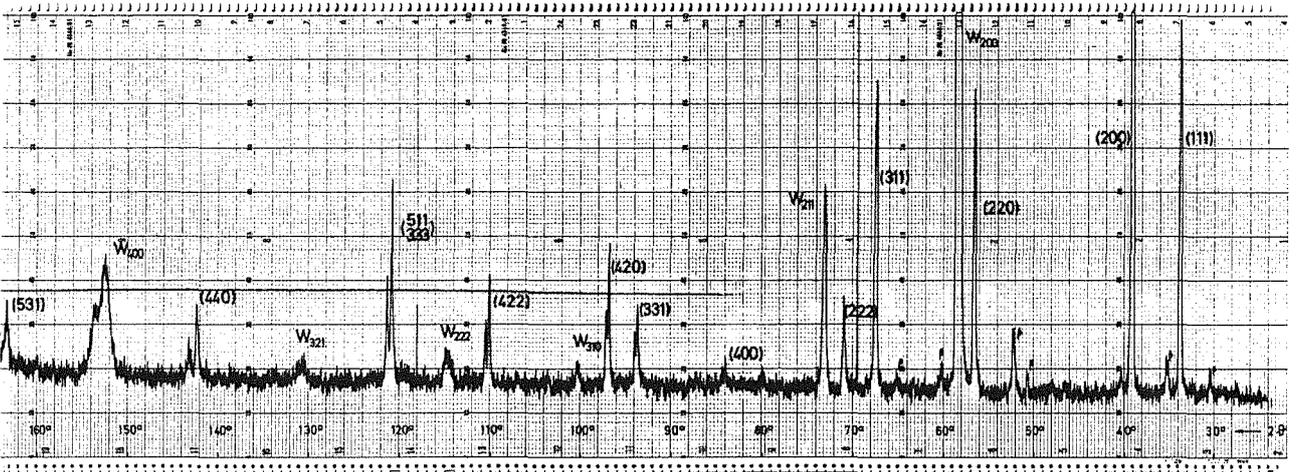


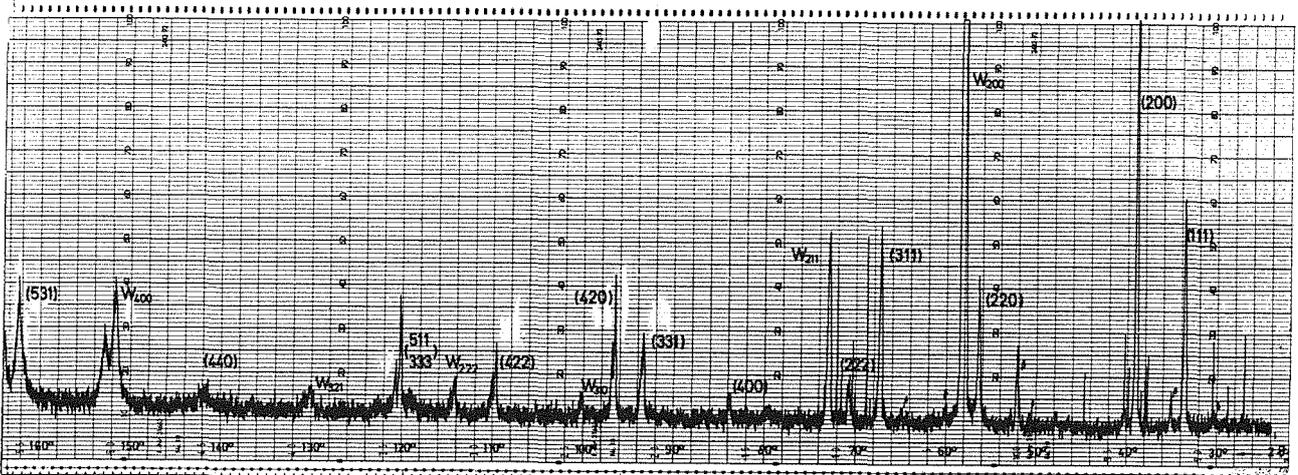
Abb.6.: 531-Interferenzmaximum von $\text{HfC}_{0,78}\text{N}_{0,06}\text{O}_{0,01}$ bei 1830 K. Meßbereich: 10.000 Imp/s Dämpfungszeitkonstante: 1 s



a)



b)



c)

Abb.7.: Diffraktometeraufnahmen der Carbonitride:

a) $\text{HfC}_{0,750}\text{N}_{0,230}\text{O}_{0,020}$ bei 900 K, Meßbereich: 10^3 Imp/s, Dämpfung: 1 s

b) $\text{HfC}_{0,585}\text{N}_{0,385}\text{O}_{0,025}$ bei 820 K, Meßbereich: 10^3 Imp/s, Dämpfung: 0,3 s

c) wie b), jedoch 1090 K, deutliche Indensitätsabnahme der einzelnen Interferenzmaxima gegenüber 820 K

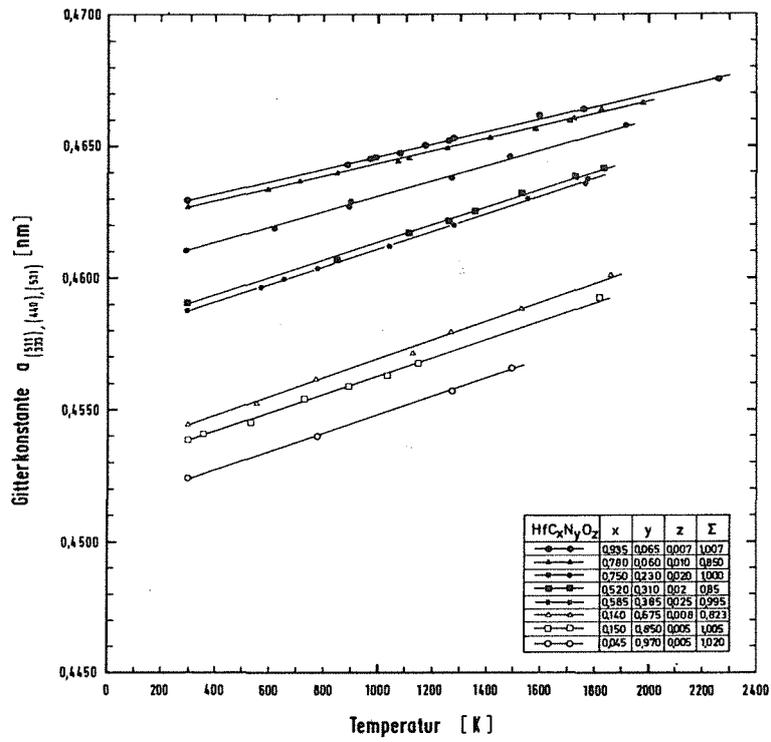


Abb.8.: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante der Hafniumcarbonitride

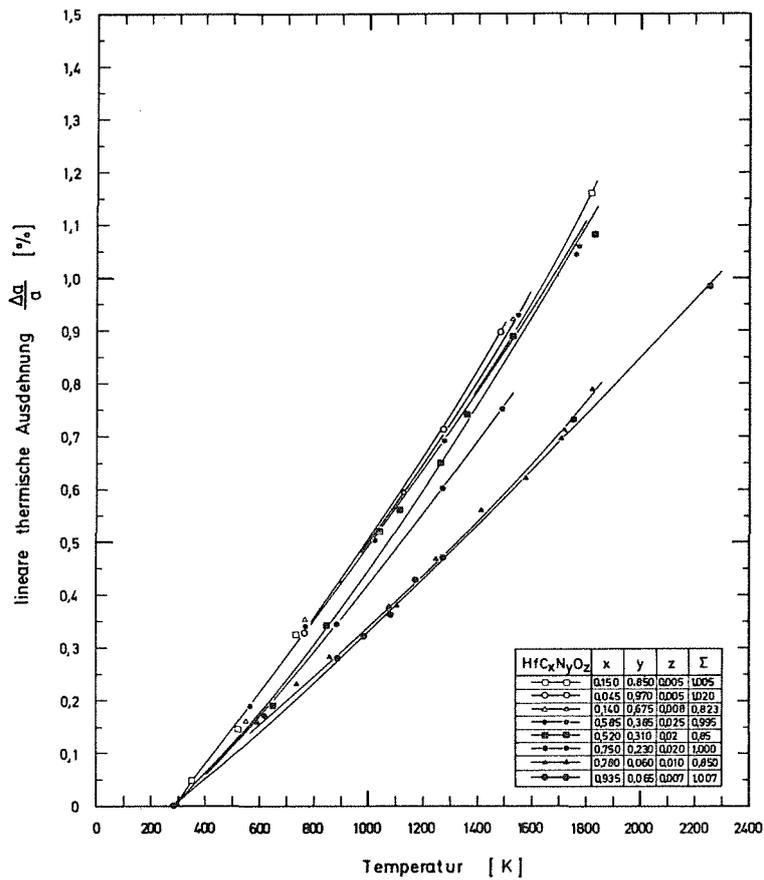


Abb.9.: Lineare thermische Ausdehnung von Hafniumcarbonitriden

Hinweise zur Vorbereitung von Hartstoffproben für
chemisch-analytische Untersuchungen

(H. Schneider, E. Nold, M. Grünhäuser, E. Lessle)

Da das Ergebnis chemischer Analysen sehr leicht durch die Vorbereitung der Proben verfälscht werden kann, soll im folgenden auf einige Punkte hingewiesen werden.

Sauerstoffbestimmung

a) Einfluß des Mörsermaterials:

Bevor ein Hartmetallmörser zur Verfügung stand, wurden mitunter in einem Achatmörser^{*)} zerkleinerte Proben zur Analyse gebracht. Die gefundenen Sauerstoffwerte lagen relativ hoch. Ihr Niveau schwankte in Abhängigkeit von der Zerkleinerungsdauer. Im Stahlmörser zerkleinert ergaben die Proben wesentlich niedrigere Sauerstoffgehalte.

Beim Zerkleinern von gesinterten Hartstoffproben in einem Achatmörser kommt offensichtlich Abrieb in das Probematerial, der die Analysenwerte verfälscht.

Beispiel:

HfC 188/71	zerkleinert im Stahlmörser:	0,17 % / 0,18 % 0
"	" Achatmörser:	0,36 % / 0,38 % 0
" 2x	" "	: 0,70 % 0

Eine im Stahlmörser zerkleinerte Probe kann natürlich nicht für eine Eisenbestimmung verwendet werden.

b) Zerkleinerung und Lagerung:

Es sollte die Frage geklärt werden, ob Sauerstoff beim Zerkleinern an Luft aufgenommen wird.

*) Achat = nahezu reines SiO₂

Zerkleinert im Hartmetallmörser	an Luft	unter Xylol
HfCN 11/41	0,27%/0,24%	0,24%/0,26% 0
HfN 11/21	0,22%/0,25%	0,24%/0,26% 0
nach längerem Mörsern:	0,29%/0,35%	0,26% 0

Nach längerem Mörsern von Proben an Luft werden zu hohe Sauerstoffwerte gefunden. Es empfiehlt sich daher das Zerkleinern unter einer Schutzflüssigkeit vorzunehmen.

Auch durch Lagerung zerkleinerter Proben an Luft kann eine Sauerstoffaufnahme erfolgen:

	direkt nach Zerkleinern analysiert:	nach 6 Monaten analysiert:
HfN 5/066	0,21%/0,23% 0	0,64%/0,74% 0
HfCN 821	0,47% 0	0,80%/0,71% 0
HfCN 5/11G 52	0,27%/0,22% 0	nach 3 Monaten: 0,58%/0,77% 0

Es empfiehlt sich daher, die Proben erst unmittelbar vor Durchführung der Analysen zu zerkleinern.

Zusätzlich soll darauf hingewiesen werden, daß die Oxydationsempfindlichkeit vom HfC zum HfN zunimmt. Dies geht z.B. aus den Analysen der pulverförmig vorliegenden Ausgangsmaterialien HfN 4 und HfC 7 nach verschiedenen Zeiträumen hervor:

Datum	HfN 4		HfC 7	
	% O	% N	% O	% N
20.10.71	0,68/0,68	7,32/7,40	0,05/0,06	0,53/0,54
19. 4.72	0,75/0,83	7,32/7,40	0,07/0,08	0,53/0,54
17. 8.72	0,81/0,83			

Kohlenstoffbestimmung:

In einer pulverförmigen TaC-Probe wurde ein Gesamtkohlenstoffgehalt von 6,45%/6,47% gefunden. Die

Bestimmung des freien Kohlenstoffs ergab 0,11%/0,11%. Daraus errechnet sich ein Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 6,34%/6,36%. Stöchiometrisches TaC kann jedoch nur maximal 6,22% gebundenen Kohlenstoff enthalten. Die Differenz kann jedoch nicht mit der Ungenauigkeit der Gesamtkohlenstoffbestimmung erklärt werden. Der Fehler, der mit einem WC bekannten Kohlenstoffgehalt eingeeichten Bestimmungsapparatur liegt in diesem Konzentrationsbereich bei max \pm 0,02% C. Wiederholungen der Gesamtkohlenstoffbestimmung ergaben etwas schwankende, aber stets zu hohe Werte. Erst nach Waschen dieser TaC-Probe mit Tetrachlorkohlenstoff und anschließend mit Äther erniedrigten sich die für den Gesamtkohlenstoff gefundenen Werte auf 6,32%/6,31%. Diese ergeben nach Abzug des freien Kohlenstoffs 6,21%/6,20% gebundenen Kohlenstoff. Es stellte sich heraus, daß beim Mahlen Dekalin als Schutzflüssigkeit gegen Oxydation zugesetzt und nicht vollständig entfernt worden war. Dadurch wurde ein zu hoher Kohlenstoffgehalt des TaC vorgetäuscht. Dekalin läßt sich durch das übliche Abdampfen im Vakuum bei Raumtemperatur nicht restlos entfernen, es muß mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln ausgewaschen werden.