

KFK-Ext. 6/74-5
(2. Ex.)

KFK-EXT.-6-74-5:2

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

August 1974

KFK-Ext. 6/74-5

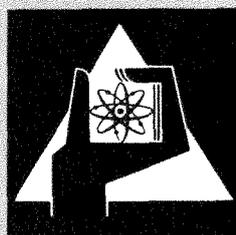
Institut für Material- und Festkörperforschung
Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe



**Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender
Verbindungen und Systeme (Hartstoffe und Hartmetalle
(Forschungsvorhaben 6.1/73/5)**

Erster Halbjahresbericht 1974, herausgegeben von
H. Holleck, F. Thümmeler

*Gesellschaft für Kernforschung M.B.H.
Zentralbücherei*



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

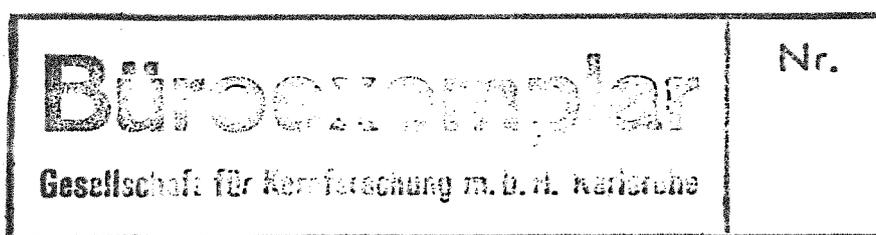
GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Externer Bericht 6/74 - 5

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 6.1/73/5)

Erster Halbjahresbericht 1974, herausgegeben von:

H.Holleck und F.Thümmler

mit Beiträgen von

K.Biemüller	E.Martin
G.-H.Frey	S.Nazaré
H.Holleck	G.Ondracek
H.Janzer	C.Politis
V.Karcher	H.-J.Ritzhaupt-Kleissl
D.Kolar +)	B.Scholz
M.Komac +)	K.Spieler
T.Kosmac +)	

+) Institut Jozef Stefan, Ljubljana/Jugoslawien

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.
Zentralbücherei

Zusammenfassung

Anschliessend an die Beiträge des zweiten Halbjahresberichtes 1973 (KFK-Ext. 6/74-2) wird die Berichterstattung über Härteeigenschaften von Mischcarbiden und Carbonitriden fortgesetzt. Sie beinhaltet Untersuchungen über die Warmhärte von $(Ta,Mo)C_{1-x}$ und $(Ta,W)C_{1-x}$, über die Beeinflussung der Härte von Ta-Carbonitriden durch Änderung der Zusammensetzung und durch Wärmebehandlungen. Eine röntgenographische Untersuchung über die thermische Zersetzung von Ta-Carbonitriden schliesst sich an. Der Charakter des Härteeindruckes in Hartstoffphasen mit der Tendenz zur Rissbildung und die Lastabhängigkeit der Mikrohärtigkeit führte zur Notwendigkeit spezieller Untersuchungen, deren erste Ergebnisse dargestellt werden. Darüber hinaus werden in mehreren Beiträgen die chemischen Wechselwirkungen und die Benetzung der Hartstoffe mit Bindemetallen beschrieben und die Lage der eutektischen Punkte in Hartstoff-Bindemetallsystemen angegeben. Es wird weiter über das Sintern und die Eigenschaften von Hartmetallen auf Basis Ta-Carbonitrid und Ta-Hf-Carbonitrid berichtet.

Structure, preparation und properties of refractory compounds and systems

Abstract

This semiannual report describes further results on the hardness properties of mixed carbides and carbonitrides of the transition metals, which were set forth partly in the report KFK-Ext. 6/74-2. Hot hardness measurements of $(Ta,Mo)C_{1-x}$ and $(Ta,W)C_{1-x}$ as well as the influence of composition and heat treatment on the hardness of Ta-carbonitrides are described. Also included are the results of x-ray investigations of the dissociation of Ta-carbonitrides. The type of hardness indentations in refractory carbides and the tendency for crack formation as well as the load sensitivity of the microhardness, led to special investigations on this topic. Preliminary results are reported. The wetting and chemical interactions between the carbides and binder metals are the topic of a number of contributions. The eutectica in such quasibinary equilibrium diagrams are also given. The sintering behaviour and properties of cemented Ta- and Ta-Hf carbonitrides are also described.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Ermittlung der eutektischen Punkte in Systemen hochschmelzender Carbide mit den Metallen Fe, Co und Ni (H.-G.Frey, H.Holleck)	1
Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Gleichgewichtsdaten in binären Hartstoff-Metall- Zustandsdiagrammen (S.Nazaré, G.Ondracek)	14
Wechselwirkungen und Benetzung zwischen TaC, HfC (TaHfC _{1-x} und den Bindemetallen Co und Ni (V.Karcher, E.Martin, B.Scholz)	21
Warmhärte von (Ta,Mo)C _{1-x} und (Ta,W)C _{1-x} Mischphasen (H.Holleck, H.Janzer)	30
Härtewerte von Ta-Carbonitriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom Ausscheidungs- zustand (H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)	32
Kinetische Untersuchungen im System TaC-TaN mit dem Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer (C.Politis, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)	47
Sintern von Ta-Carbonitriden mit Ni-Binder (T.Kosmač, D.Kolar, M.Komac)	51
Eigenschaften von Ta-Hf-Carbonitrid-Hartmetallen mit Ni oder NiMo ₃₀ als Bindemetall (M.Komac, T.Kosmač)	60
Mikrohärtemessungen an Hartstoffen (G.Ondracek, K.Spieler)	66
Zur Abhängigkeit der Härte von der Prüflast und der Probenpräparation bei Ta-Carbonitriden (K.Biemüller, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)	72

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Ermittlung der eutektischen Punkte in Systemen hochschmelzender Carbide mit den Metallen Fe, Co und Ni (H.-G.Frey, H.Holleck)	1
Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Gleichgewichtsdaten in binären Hartstoff-Metall- Zustandsdiagrammen (S.Nazaré, G.Ondracek)	14
Wechselwirkungen und Benetzung zwischen TaC, HfC (TaHfC _{1-x} und den Bindemetallen Co und Ni (V.Karcher, E.Martin, B.Scholz)	21
Warmhärte von (Ta,Mo)C _{1-x} - und (Ta,W)C _{1-x} - Mischphasen (H.Holleck, H.Janzer)	30
Härtewerte von Ta-Carbonitriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom Ausscheidungs- zustand (H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)	32
Kinetische Untersuchungen im System TaC-TaN mit dem Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer (C.Politis, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)	47
Sintern von Ta-Carbonitriden mit Ni-Binder (T.Kosmač, D.Kolar, M.Komac)	51
Eigenschaften von Ta-Hf-Carbonitrid-Hartmetallen mit Ni oder NiMo30 als Bindemetall (M.Komac, T.Kosmač)	60
Mikrohärtemessungen an Hartstoffen (G.Ondracek, K.Spieler)	66
Zur Abhängigkeit der Härte von der Prüflast und der Probenpräparation bei Ta-Carbonitriden (K.Biemüller, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)	72

Ermittlung der eutektischen Punkte in den Systemen der hochschmelzenden Carbide mit den Metallen Fe, Co und Ni

(H.G. Frey, H.Holleck)

Die hochschmelzenden Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC bilden mit den Eisenmetallen Fe, Co und Ni eutektische Systeme und stehen unterhalb des eutektischen Punktes mit ihnen im Gleichgewicht. Dies ist eine Voraussetzung für die Eignung der Eisenmetalle als Binder in den Hartmetallen. Für die Herstellung von Hartmetallen und für eine geeignete Auswahl von Carbid-Bindemetall-Kombinationen ist die Kenntnis der eutektischen Schmelzpunkte dieser Verbundwerkstoffe erforderlich.

Bisherige Untersuchungen in dieser Richtung befassten sich fast ausschliesslich nur mit einigen wenigen Systemen. So wurden von J.Guha und D.Kolar /1/ in den Systemen NbC-Fe, NbC-Co, NbC-Ni und NbC-Cr die eutektischen Punkte bestimmt.

Von G.P.Dmitrieva und A.K.Shurin /2/ wurden die Systeme HfC-Co und ZrC-Co untersucht, wobei die eutektischen Temperaturen mit Hilfe der DTA bestimmt wurden. In einer umfassenden Arbeit über das Benetzungsverhalten zahlreicher Systeme von L.Ramqvist wurden eutektische Temperaturen nur abgeschätzt /3/.

Experimentelles

Probenherstellung

Als Ausgangsstoffe wurden die Metallcarbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC (Firma Starck, Goslar) und die Bindemetalle Fe, Ni (Fluka, AG.) und Co (Schuchard, München) in pulverisierter Form verwendet (Analysen Tab.1). Durch Mischen der Carbide mit den einzelnen Bindemetallen wurden die Ausgangszusammensetzungen, die zwischen 65 At.% und 99 At.% Bindemetall lagen, erreicht. Die etwa eine Stunde lang trockengemischtem Pulver wurden anschliessend in Graphitmatrizen (10 mm Innendurchmesser) an Luft bei direktem Stromdurchgang heissgepresst. Bedingungen: $T \approx 1300^{\circ}$, $p \approx 1800 \text{ N/cm}^2$ und $t \approx 3 \text{ min}$.

Das Heisspressen dicht unterhalb des Schmelzpunktes sollte die Homogenität der Proben verbessern. Die Presslinge wurden anschliessend zerkleinert und gemahlen. Um eine möglichst kleine und gleiche Teilchengrösse zu erhalten, wurden die Pulver dann gesiebt. Dies ist für einen guten Wärmetransport von der Probe über die Tiegelwandung zum Thermoelement erforderlich.

Tab. 1: Analysen der Carbide und Bindemetalle (Herstellerangaben):

<u>Carbide (Angaben in Gew.%)</u>								
	Metall		Gesamt C	Freier C	Chl-Rück- stand	H	N	O
TiC	80,6	Ti	19,25	0,08	0,02	0,001	0,02	0,1
ZrC	88,8 0,01	Zr Hf	11,35	0,32	-	0,002	0,44	0,1
HfC	92,82 0,68	Hf Zr	6,24	0,14	-	0,004	0,15	0,08
VC	81,6	V	18,2	1,3	-	0,001	0,005	0,13
NbC	88,7	Nb	11,21	0,06	0,04	-	-	-
TaC	93,2 0,105 0,005 0,014	Ta Nb Ti Fe	6,35	0,14	0,06	-	-	-

Bindemetalle:

Fe (Carbonyleisenpulver) puriss. C ≤ 0,06%; O ≤ 0,2%; Ni ≈ 0,06%

Co > 99%; Ni < 0,1%

Ni (Carbonylnickelpulver) puriss.

DTA-Messungen

Die Pulverproben wurden in Al_2O_3 -Tiegeln (Nutzvolumen $0,25 \text{ cm}^3$) in einem Ofen der Firma Netzsch unter Argon-Atmosphäre bis knapp über den Schmelzpunkt mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{min}$ aufgeheizt und dann abgekühlt. Temperaturvorlauf bzw. -nachlauf wurde mit Hilfe des Schmelzpunktes von Nickel ($T = 1455^\circ\text{C}$) und der Umwandlungstemperatur von SrCO_3 ($T = 938^\circ\text{C}$) kalibriert. Vergleichssubstanz und Tiegel bestanden aus Al_2O_3 . Um mögliche Einflüsse von Tiegelreaktionen her auszuschalten, wurden die Abkühlkurven bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Je System wurden vier Versuche mit verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt.

Metallographische und röntgenographische Untersuchungen

Schliffe der bei den DTA-Versuchen geschmolzenen Proben wurden mit alkoholischer Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration angeätzt. Mit Hilfe der Schliffbilder und der mit der DTA bestimmten Temperaturen konnte die Lage der eutektischen Punkte in den einzelnen Systemen annähernd bestimmt werden. Die Gitterparameter der auftretenden Phasen wurden röntgenographisch bestimmt. Auf diese Weise sollte eine Aussage über Löslichkeiten der Carbide im Bindemetall gemacht werden.

Ergebnisse

Auswertung der DTA-Versuche

Bei der Messung der Temperatur sind grundsätzlich zwei Möglichkeiten gegeben:

- a) Temperaturmessung im Probenzentrum, wobei mit drei Thermoelementen gearbeitet wird. Zwei davon sind fest gegeneinander geschaltet in Bezugssubstanz und Probe, das dritte Thermoelement dient unabhängig davon der Temperaturmessung.
- b) Temperaturmessung aussen mit Hilfe eines Ampullen- oder Bechermesskopfes mit zwei Thermoelementen, die alternierend ΔT -T- ΔT messen.

Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde in einem Bechermesskopf mit zwei Thermoelementen aussen an Probe und Bezugssubstanz ΔT gemessen und mit einem dritten Thermoelement die Temperatur T. Der Peakankfang entspricht daher der Reaktionstemperatur.

In Abb. 1 bis 4 sind typische DTA-Kurven wiedergegeben. In den Systemen mit Eisen stellt sich ein Gleichgewicht in der Weise ein, dass die ursprünglich stöchiometrischen Carbide unterstöchiometrisch werden und sich Eisen dafür geringfügig aufkohlt. Dies verdeutlicht Abb. 1. Ein scharfer Peak, wie in Abb. 2 für eine Probe im System TiC-Ni, wird in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung beobachtet. Zwei Peaks entsprechend der Solidus- und Liquiduslinie treten fast durchwegs auf der metallreichen Seite des eutektischen Systems auf (Abb. 3). In den Systemen HfC-Fe und TaC-Fe tritt vor dem scharfen "Schmelzpeak" offensichtlich ein breiterer "Reaktionspeak" auf (Abb. 4). Da diese beiden Systeme die höchsten Schmelzpunkte aufweisen, scheint hier eine Homogenisierungsreaktion abzu-
laufen. Die aus den jeweils vier Messungen pro System bestimmten Mittelwerte der eutektischen Temperaturen sind unter Berücksichtigung des Temperaturnachlaufs in Tab. 2 zusammengefasst: T in °C ± 20°.

	Fe	Co	Ni
TiC	1380	1400	1280
ZrC	1400	1360	1230
HfC	1410	1370	1320
VC	1290	1330	1310
NbC	1420	1380	1320
TaC	1440	1370	1370

Tab. 2: Eutektische Temperaturen der untersuchten Systeme

Röntgenographische Auswertung

Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen. In den Tab. 3 - 7 sind die Gitterkonstanten der kubischen Phasen der untersuchten Systeme aufgetragen ($\pm 0,003 \text{ \AA}$), dazu die Differenz zu den Parametern der Ausgangspulver und zu Literaturwerten /4/.

- a 1 = Gitterkonstante der Carbidgephase in den einzelnen Systemen ⁺⁾
- a 2 = Literaturwert
- a 3 = Gitterkonstante der Ausgangscarbide
- a 4 = Gitterkonstante der Bindemetallphase in den einzelnen Systemen⁺⁾
- a 5 = Gitterkonstante des Ausgangsbindemetalls

⁺⁾ nach DTA-Versuch !

	a1	a2	a2-a1	a3	a3-a1
TiC	4,320	4,328	0,008	4,324	0,004
ZrC	4,692	4,698	0,006	4,694	0,002
HfC	4,625	4,640	0,015	4,633	0,008
VC	4,160	4,165	0,005	4,164	0,004
NbC	4,462	4,471	0,009	4,468	0,006
TaC	4,448	4,455	0,007	4,452	0,004

Tab. 3: Gitterkonstanten (\AA) der Carbide mit Fe-Binder

	a1	a2	a2-a1	a3	a3-a1
TiC	4,320	4,328	0,008	4,324	0,004
ZrC	4,692	4,698	0,006	4,694	0,002
HfC	4,633	4,640	0,007	4,633	0,000
VC	4,157	4,165	0,008	4,164	0,007
NbC	4,469	4,471	0,002	4,468	-0,001
TaC	4,452	4,455	0,003	4,452	0,000

Tab. 4: Gitterkonstanten (\AA) der Carbide mit Co-Binder

	a1	a2	a2-a1	a3	a3-a1
TiC	4,327	4,328	0,001	4,324	-0,003
ZrC	4,694	4,698	0,004	4,694	0,000
HfC	4,635	4,640	0,005	4,633	-0,002
VC	4,164	4,165	0,001	4,164	0,000
NbC	4,466	4,471	0,005	4,468	0,002
TaC	4,452	4,455	0,003	4,452	0,000

Tab. 5: Gitterkonstanten (\AA) der Carbide mit Ni-Binder

	a1	a2(kfz)	a5	a5-a4
System TiC-Fe	3,625	3,555-3,643	3,624	-0,001
System ZrC-Fe	3,623	3,555-3,643	3,624	0,001
System HfC-Fe	3,625	3,555-3,643	3,624	-0,001
System VC-Fe	3,627	3,555-3,643	3,624	-0,003
System NbC-Fe	3,620	3,555-3,643	3,624	0,004
System TaC-Fe	3,630	3,555-3,643	3,624	-0,006

Tab. 6: Gitterkonstanten (\AA) von Fe in den einzelnen Systemen

	a4	a2	a2-a1	a5	a5-a4
System TiC-Ni	3,530	3,524	-0,006	3,524	0,006
System ZrC-Ni	3,529	3,524	-0,005	3,524	-0,005
System HfC-Ni	3,524	3,524	0,000	3,524	0,000
System VC-Ni	3,524	3,524	0,000	3,524	0,000
System NbC-Ni	3,526	3,524	-0,002	3,524	-0,002
System TaC-Ni	3,524	3,524	0,000	3,524	0,000

Tab. 7: Gitterkonstanten (\AA) von Ni in den einzelnen Systemen

Die Gitterparameter des Cobalts wurden nicht bestimmt.

Aufgrund von Veränderungen der Gitterkonstanten der einzelnen Phasen beim Aufheizen und Schmelzen sollten Löslichkeiten im Bindemetall abgeschätzt werden. Wie die Tab. 3 - 7 zeigen, sind die Differenzen zwischen den Gitterparametern gering. Klar erkennbar sind z.B. die Lösung von C in Fe in den Systemen der VA Carbide und Eisen sowie die Lösung von Ti und Zr in Ni. Eine klare Aussage über Löslichkeiten ist jedoch wegen der apparativ bedingten langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht möglich. Die Schlifffbilder der Proben nach den DTA-Versuchen sollten Aussagen über die Lage des eutektischen Punktes liefern. Abb. 5 bis 8 zeigen einige typische Beispiele.

Anhand der metallographischen Aufnahmen und unter Berücksichtigung der Peakform in den DTA-Schrieben war es möglich, die eutektische Zusammensetzung annähernd zu bestimmen. Erwartungsgemäss wird die eutektische Zusammensetzung erst bei hohen Bindemetallgehalten erreicht. Sie lag bei den untersuchten Systemen zwischen 85 und 98 At.% Bindemetallanteil. Mit Hilfe der ermittelten eutektischen Zusammensetzung und der zuvor bestimmten eutektischen Temperatur wurde näherungsweise für jedes System ein Zustandsdiagramm für den Bereich des eutektischen Punktes gezeichnet, in dem der Verlauf der Liquiduslinien nur angedeutet wird (vgl. Abb. 9). Aufgrund von Unsicherheiten bei der Interpretation der metallographischen Aufnahmen und möglichen Gefügeveränderungen infolge der niedrigen Abkühlgeschwindigkeit, wurde für die eutektische Zusammensetzung ein Intervall von ± 1 At.% angegeben.

Diskussion

Die Differentialthermoanalyse als Messmethode ist wegen ihrer grösseren Genauigkeit gegenüber den optisch-pyrometrischen Messmethoden für die beschriebenen Untersuchungen besonders geeignet. Die dabei auftretenden Einflüsse der Ofenatmosphäre, der Wärmeleitfähigkeiten von Probe, Bezugssubstanz und Tiegel, der Heizgeschwindigkeit und der Anordnung der Thermoelemente, liessen sich grösstenteils durch Verwendung von Schutzgas, durch mehrfache Eichungen unter gleichen Bedingungen und durch mehrere Vorversuche beseitigen. Zurück blieben nur wenige nicht kontrollierbare thermische Einflüsse (Tiegelreaktionen), Konzentrationsunterschiede in den Probesubstanzen und eine gewisse Messungenauigkeit bei der Auswertung, die sich in dem Temperaturintervall von $\pm 20^{\circ}$ widerspiegeln.

Bei näherer Betrachtung der ermittelten Temperaturen (Tab. 2) lässt sich erkennen, dass diese sowohl von den Schmelzpunkten der reinen Bindemetalle, als auch von den Schmelzpunkten der Carbide abhängig sind. Die Systeme mit Ni-Binder schmelzen fast ausnahmslos niedriger als die Systeme mit Fe oder Co als Bindemetall, da Ni den niedrigsten Schmelzpunkt dieser drei Eisenmetalle hat. Ebenso lässt sich bei Betrachtung der Systeme mit ein- und demselben Bindemetall eine Abhängigkeit der eutektischen Temperaturen von den Schmelztemperaturen der Carbide erkennen, in der Weise, dass die Systeme mit den am höchsten schmelzenden Carbiden meist auch die höchsten eutektischen Temperaturen aufweisen. Wenn man die hier gefundenen Ergebnisse mit denen anderer Autoren vergleicht, so zeigen sich dabei recht deutliche Unterschiede zwischen DTA-Messung und pyrometrischer Messung. Während die in dieser Arbeit ermittelten Werte mit denen russischer Autoren /2/ an ebenfalls mit Hilfe der DTA untersuchten Systeme ZrC/Co und HfC/Co sehr gut übereinstimmen, bestehen zu pyrometrisch gefundenen Werten /1/ Unterschiede bis zu 200° . Eine recht gute Übereinstimmung wird wiederum mit den von L.Ramqvist /3/ veröffentlichten Schätzwerten erreicht.

Die eutektische Zusammensetzung konnte mit Hilfe von metallographischen Untersuchungen und unter Berücksichtigung der Form der in den DTA-Schrieben auftretenden Peaks abgeschätzt werden. Dabei traten allerdings erhebliche Interpretationsunsicherheiten auf. Auf den Schliffbildern ist zwar bei den meisten Systemen gut zu erkennen, dass mit zunehmendem Binde-

metallgehalt in den Proben der Anteil der feinkörnigen eutektischen Phase ständig zunimmt und der Anteil der Carbidgephase dabei gleichzeitig geringer wird, dafür treten jedoch in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung bei einigen Systemen sogenannte "entartete Eutektika" auf. Auf den Schlißbildern ist neben Carbidgephase und eutektischer Phase auch Bindemetallphase zu erkennen. Dieser Vorgang beruht wahrscheinlich sowohl auf Konzentrationsunterschieden in den Proben, als auch auf der Entstehung und dem Wachstum von Carbidgekristallen, bedingt durch die niedrige Abkühlgeschwindigkeit. Eine wesentlich höhere Abkühlgeschwindigkeit oder ein Abschrecken der geschmolzenen Proben war nicht möglich.

Aus diesen Gründen konnte in den für jedes System gezeichneten Zustandsdiagrammen die eutektische Zusammensetzung nicht exakt, sondern nur angenähert angegeben werden. Es läßt sich bei der Betrachtung der Diagramme für den eutektischen Bereich klar erkennen, dass eine Verschiebung der eutektischen Zusammensetzung für ein bestimmtes Bindemetall in Richtung auf das Bindemetall erfolgt, wenn man von TiC über ZrC zu HfC oder von VC über NbC zu TaC übergeht.

Literatur

- /1/ J.Guha, D.Kolar,
J. of Less-Common-Met. 9 (1972) 33
- /2/ G.Dmitrieva, A.Shurin,
Dopov.Akad.Nauk, Ukr. Ser. A Nr.9 (1973) 848
- /3/ L. Ramqvist,
Intern.Journal of Powder Metallurgy 1 (4) (1965)
- /4/ E. Storms,
The refractory carbides (1967),
Academic press, London and New York

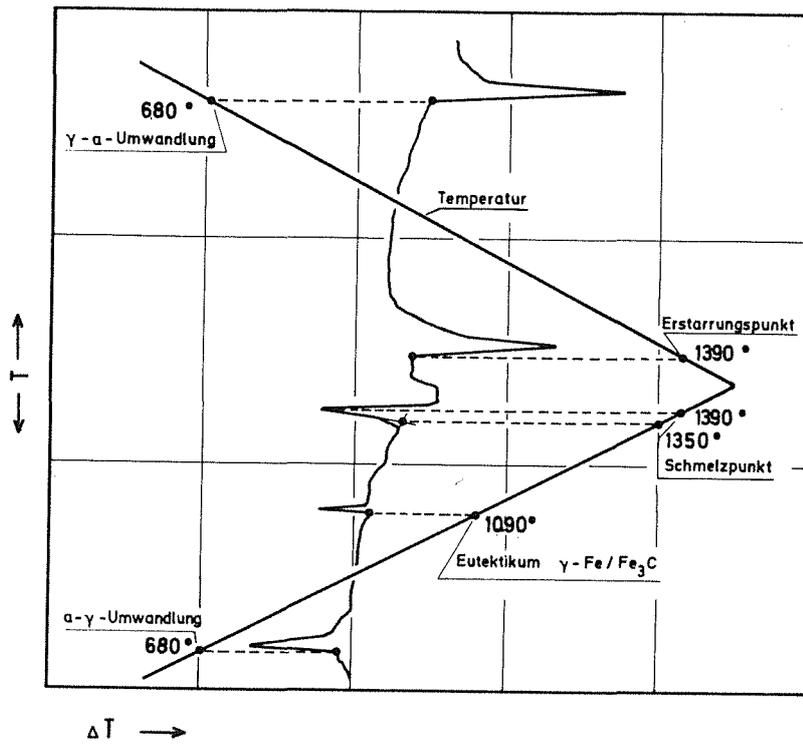


Abb. 1: DTA-Kurve im System TiC-Fe bei 91 At.% Fe

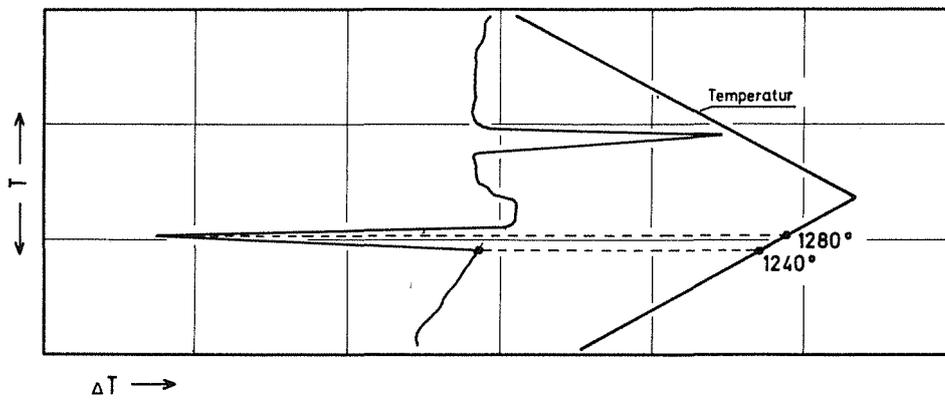


Abb. 2: DTA-Kurve im System TiC-Ni bei 90 At.% Ni

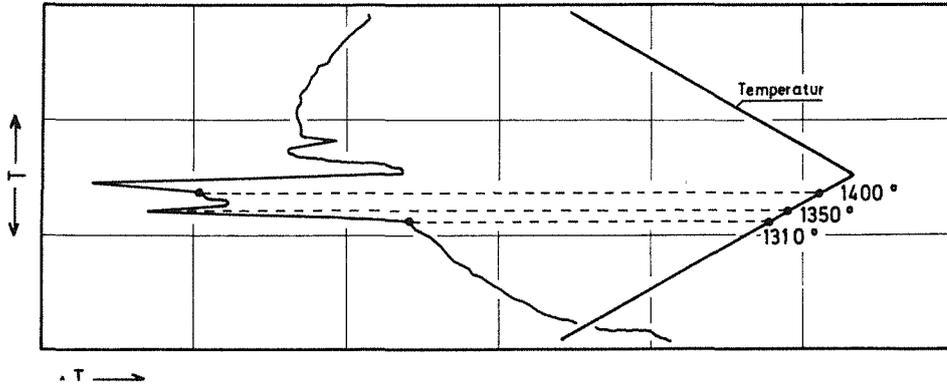


Abb.3: DTA-Kurve im System VC-Co bei 91 At.% Co

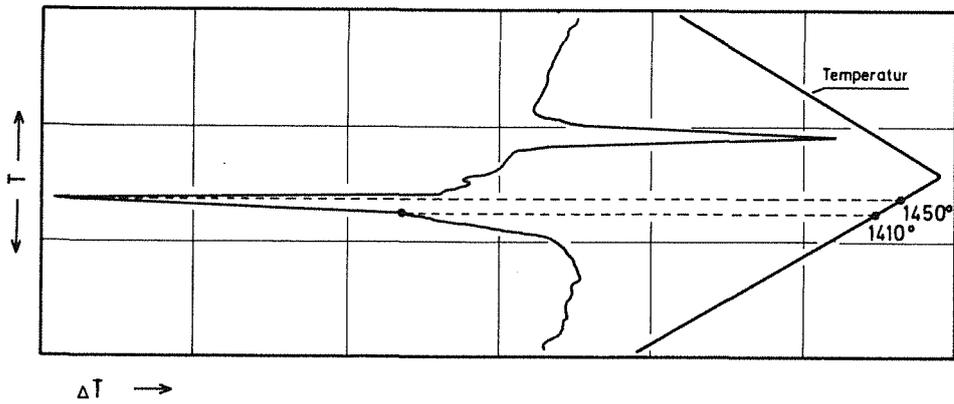


Abb. 4: DTA-Kurve im System TaC-Fe bei 97 At.% Fe

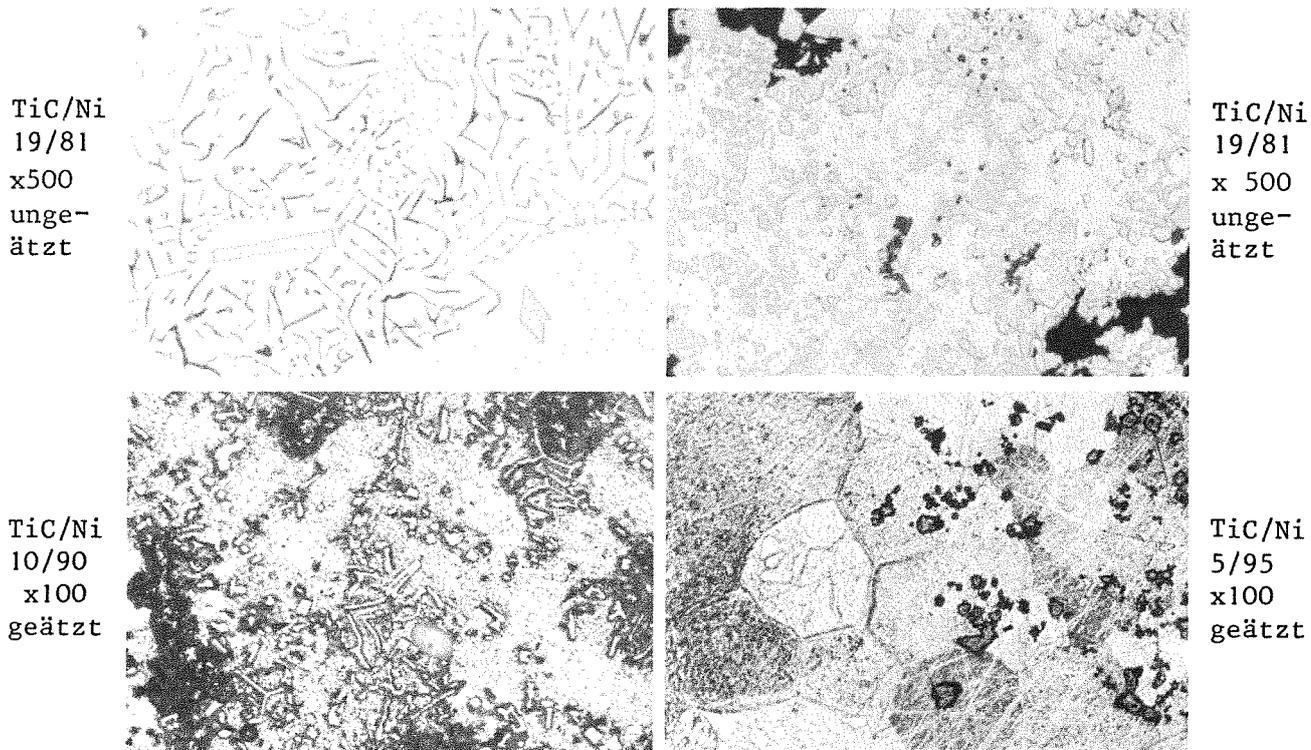


Abb. 5: Metallographische Aufnahmen von Proben des Systems TiC-Ni
(Angaben in At.%)

Auf Aufnahmen von ungeätzten Proben des Systems TiC-Ni treten die Carbidphase hellgrau und die eutektische Phase weiss auf. Bei sehr hohem Ni-Gehalt werden die Korngrenzen von Ni sichtbar. Die eutektische Zusammensetzung liegt bei 91 At.%.

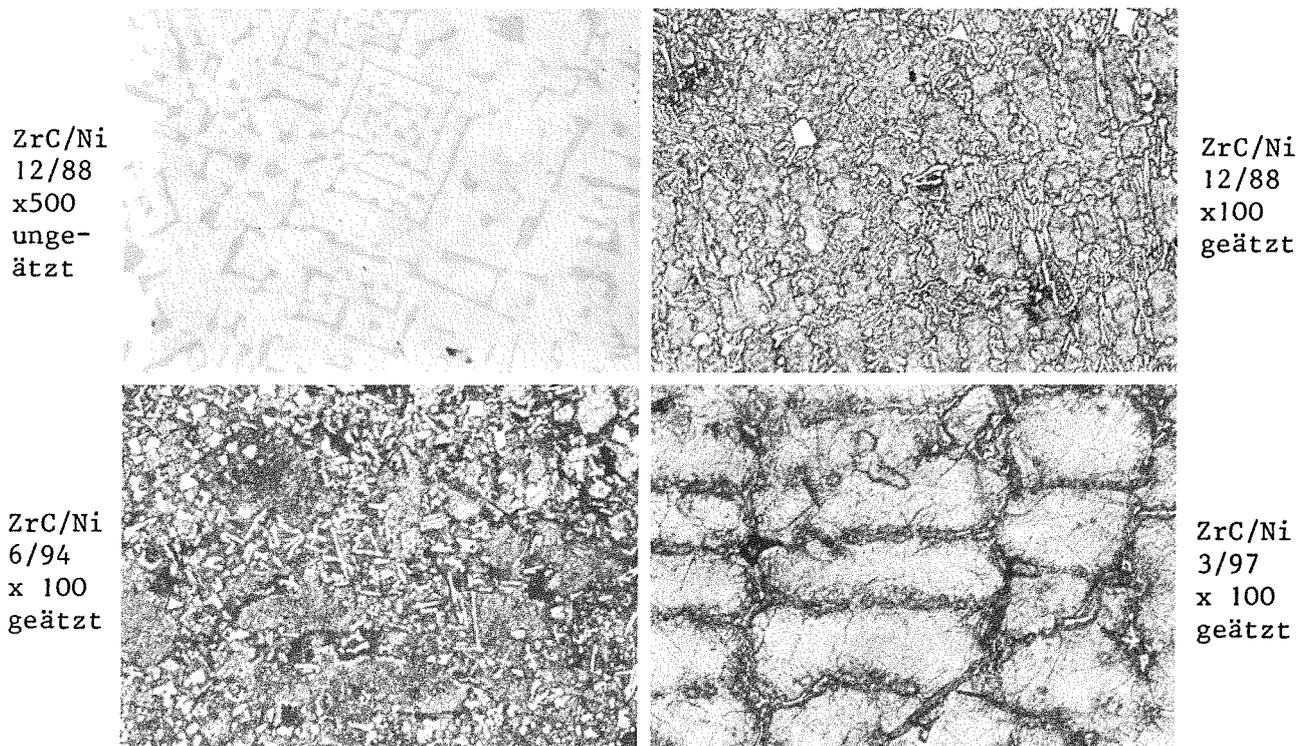
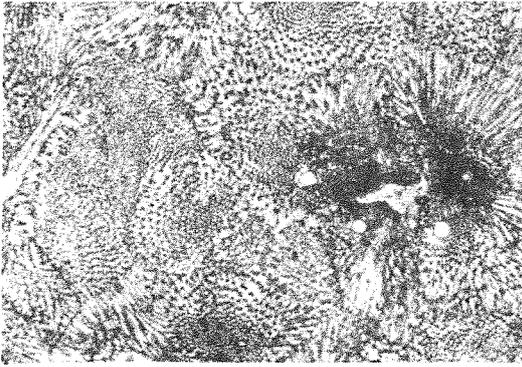


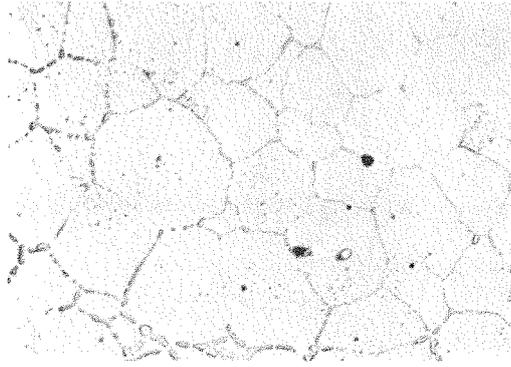
Abb. 6: Metallographische Aufnahmen von Proben des Systems ZrC-Ni
(Angaben in At. %)

Die eutektische Zusammensetzung im System ZrC-Ni liegt bei etwa 95 At.% Ni und im System VC-Co bei etwa 85 At.% Co.

VC/Co
18/82
x 100
geätzt



VC/Co
9/91
x 100
ungeätzt



VC/Co
5/95
x 200
geätzt

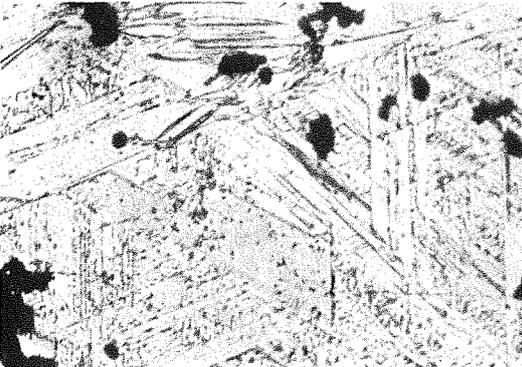
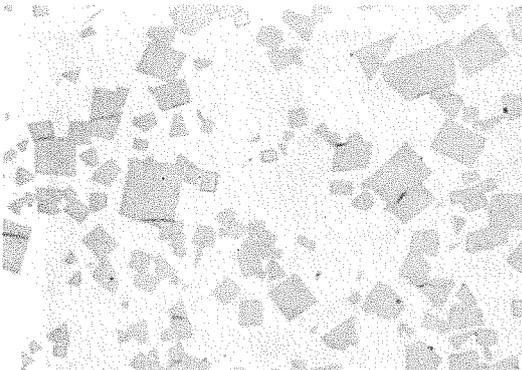


Abb. 7: Metallographische Aufnahmen von Proben des Systems VC-Co
(Angaben in At.%)

Die eutektische Zusammensetzung im System VC-Co liegt bei etwa 85 At.% Co.

NbC/Ni
12/88
x 500
unge-
ätzt



NbC/Ni
3/97
x 100
geätzt

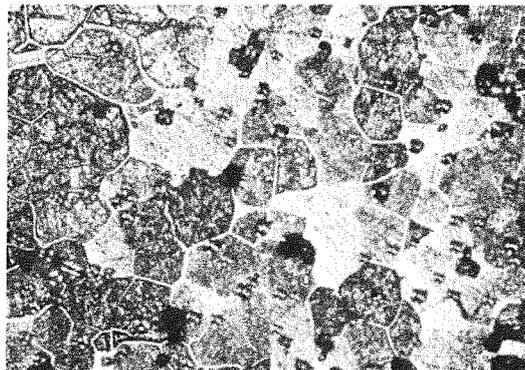


Abb. 8: Metallographische Aufnahmen von Proben des Systems NbC-Ni
(Angaben in At. %)

Das linke Bild zeigt die graue NbC-Phase und eine weisse eutektische Matrix. Im rechten Bild sind bei sehr hohem Ni-Gehalt die Korngrenzen von Ni sichtbar. Der eutektische Punkt liegt zwischen den Zusammensetzungen dieser Schlifffbilder.

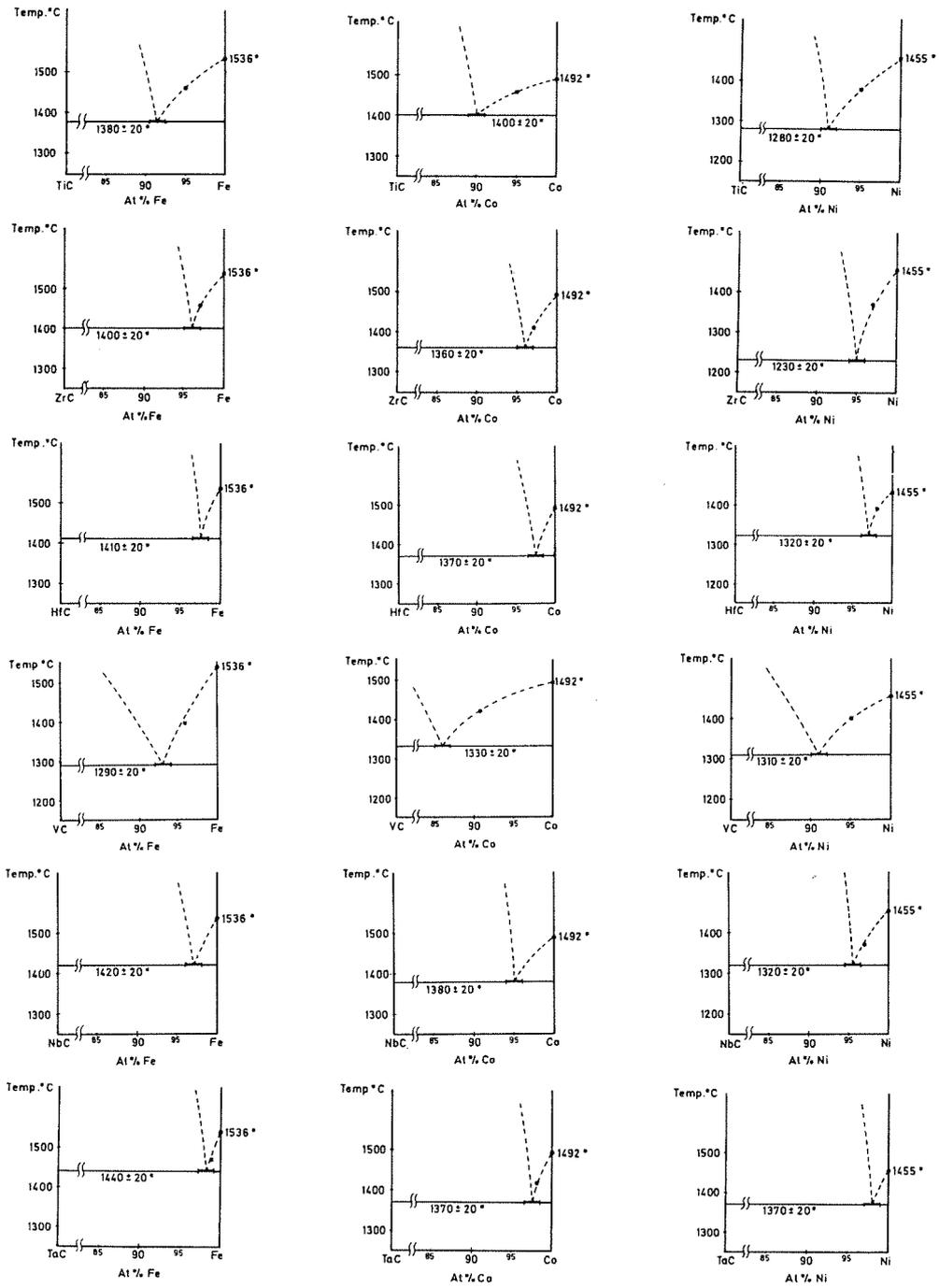


Abb. 9: Lage der eutektischen Punkte in den quasibinären Systemen MC-Me (MC = TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC; Me = Fe, Co, Ni)

Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Gleichgewichtsdaten
in binären Hartstoff-Metall-Zustandsdiagrammen

(S. Nazaré, G.Ondracek)

Die Liquiduskurven binärer Zustandsdiagramme -und damit ihr eutektischer Punkt- sind dann berechenbar, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- ideale Mischung der Komponenten in der Schmelze
- Unlöslichkeit der Komponenten im festen Zustand
- vernachlässigbar geringe Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme.

Unter diesen Bedingungen gilt die Schröder-van Laar-Beziehung /1/:

$$T_{\text{liqu}} = \frac{T_{\text{Si}} \cdot \Delta H_{\text{Si}}}{\Delta H_{\text{Si}} - RT_{\text{Si}} \ln x_i} \quad (1)$$

(T_{liqu} = Liquidustemperatur in K; T_{Si} = Schmelzpunkt der reinen Komponente i in K; ΔH_{Si} = Schmelzwärme der reinen Komponente i in Kcal/Mol; R = universelle Gaskonstante in Kcal/K; x_i = Atom- bzw. -Konzentration der Komponente i).

Gleichung 1 bietet die Möglichkeit, experimentelle Daten rechnerisch zu überprüfen. Stimmen die theoretischen und experimentellen Liquiduswerte überein, so ist dies nicht nur eine Absicherung der experimentellen Werte, sondern es wird die Festlegung der Liquiduskurven auch dort möglich, wo nur wenige experimentelle Werte -insbesondere bei hohen Temperaturen- vorliegen oder solche vollständig fehlen. Ausserdem ist in einem solchen Falle die Annahme gerechtfertigt, dass grössere Randlöslichkeiten in einem derartigen System nicht auftreten oder durch nichtideales Verhalten in der Schmelze kompensiert werden.

Handelt es sich -wie im Falle von Hartmetallsystemen- bei der einen Komponente um ein Metall, bei der anderen um ein hochschmelzendes Carbid, so sind die zur Berechnung nötigen Schmelzwärmen (ΔH) des Carbids oft unbekannt. Dies gilt auch für die im folgenden betrachteten Systeme

TiC-Co, TiC-Fe, TiC-Ni und UC-Cr, UC-Fe.

Über die Korrelation zwischen Schmelzpunkt und Schmelzwärme lassen sich jedoch diese Schmelzwärmen abschätzen. Für Verbindungen mit NaCl-Gitter ist diese Korrelation in Abb.1 wiedergegeben.

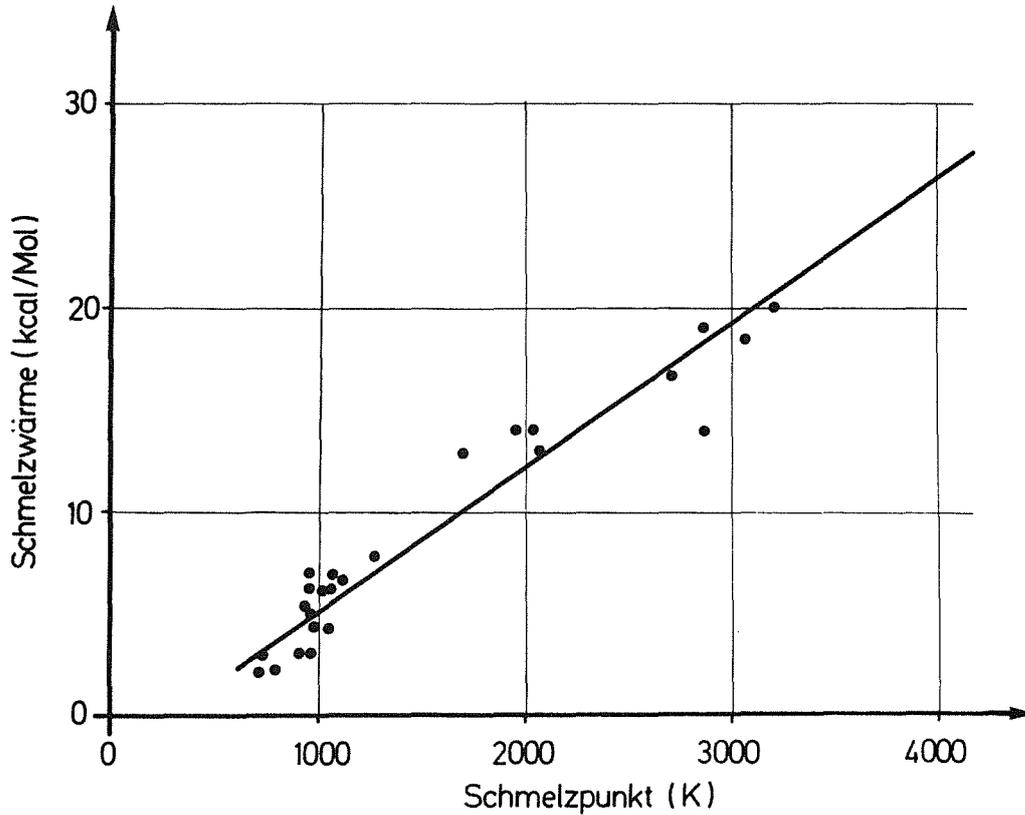


Abb.1: Schmelzwärme-Schmelzpunkt-Korrelation von Verbindungen mit NaCl-Gitter

Die eingetragenen Messpunkte entsprechen den Werten in der Tabelle der Abb. 2.

Material	Schmelzwärme (kcal/Mol)	Schmelzpunkt (°C)	Schmelzentropie (cal/Mol Grad)
AgI	2,25 ± 0,5	558	2,7
NaI	5,3 ± 0,8	662	5,7
AgBr	2,2 ± 0,4	430	3,1
RbI	3,0	640	3,3
AgCl	3,1 ± 0,1	455	4,3
NaBr	6,1	747	6,0
TiN	20	2925	6,2
NaCl	6,9 ± 0,4	801	6,4
RbBr	3,7	680	3,9
Fe _{0,95} O	7,4 ± 0,2	1371	4,5
MnO	13 ± 1,5	1785	6,3
KCl	6,1 ± 0,3	772	5,8
RbCl	4,4	715	4,4
TiO	14 ± 2	1760	6,9
MgO	18,5	2800	6,0
CaO	19	2570	6,7
SrO	16,7 ± 2	2430	6,2
BaO	13,8 ± 2	1923	6,3
NaF	7,8 ± 0,2	992	6,2
LiF	6,3 ± 0,3	680	6,6
KF	6,75 ± 0,3	857	6,0
RbF	4,2	775	4,0
CsF	3,0 ± 0,8	683	3,1

Abb.2: Schmelzwärme, -punkt und -entropie von Verbindungen mit NaCl-Gitter

Die über die Pauling-Regel mit Hilfe von Elektronegativitäten /2/ bestimmten Ionenbindungsanteile der einzelnen Substanzen haben keinen systematischen Einfluss auf Abweichungen von der linearen Beziehung zwischen Schmelzwärme und Schmelztemperatur gemäss Abb. 1.

Mit Hilfe ihrer Schmelzpunkte /3, 4/ wurden nach Abb.1 die Schmelzwärmen von Titanmonocarbide und Uranmonocarbide bestimmt. Diejenigen der Metalle waren bekannt /5/. In Abb.3 sind die Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen aller in Frage kommenden Komponenten zusammengestellt.

Komponente	Schmelzpunkt (K)	Schmelzwärmen Kcal/Mol
TiC	3340	21,4
UC	2773	17,5
Cr	2173	5
Co	1768	3,9
Fe	1809	3,3
Ni	1728	4,1

Abb.3: Schmelzpunkte und Schmelzwärmen von Komponenten in Hartstoff-Metall Systemen

Mit diesen Werten wurden nach Gleichung 1 folgende Zustandsdiagramme berechnet: In Abb. 4 sind diejenigen mit Titanmonocarbide als Hartstoffkomponente wiedergegeben, in Abb. 5 diejenigen mit Uranmonocarbide.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Liquiduslinien und Eutektikalen darf in allen Fällen als befriedigend angesehen werden. Für die betrachteten Systeme könnte man daraus auf ideales Verhalten in der Schmelze und geringe Randlöslichkeiten schliessen.

Ein entsprechender Vergleich experimenteller Daten und errechneter Werte für die Systeme

ZrC mit Co, Fe, Ni
HfC mit Co, Fe, Ni
VC mit Co, Fe, Ni
NbC mit Co, Fe, Ni
TaC mit Co, Fe, Ni

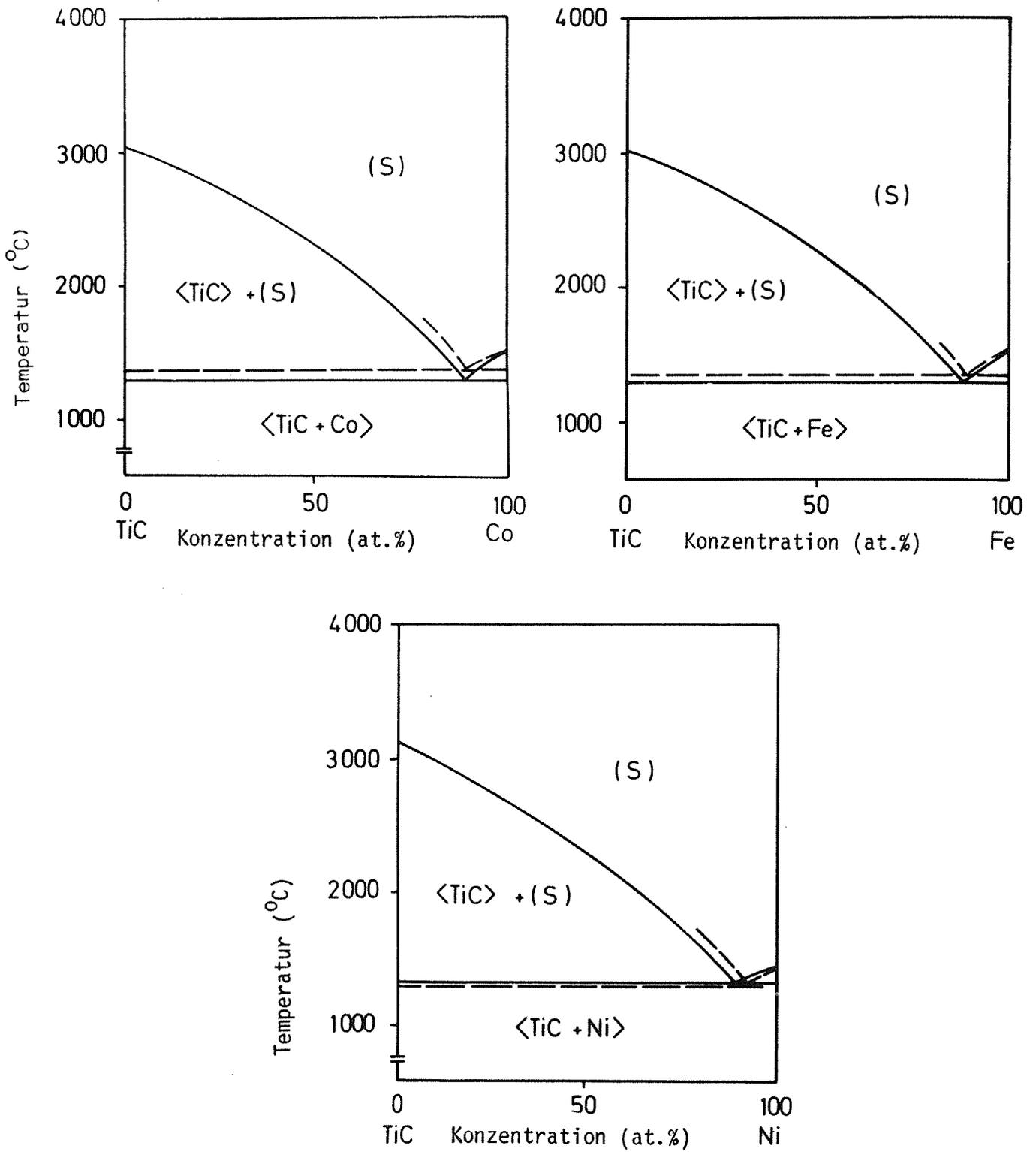


Abb. 4: Experimentelle bestimmte (---) und berechnete Gleichgewichtslinien in TiC-Hartmetallzustandsdiagrammen

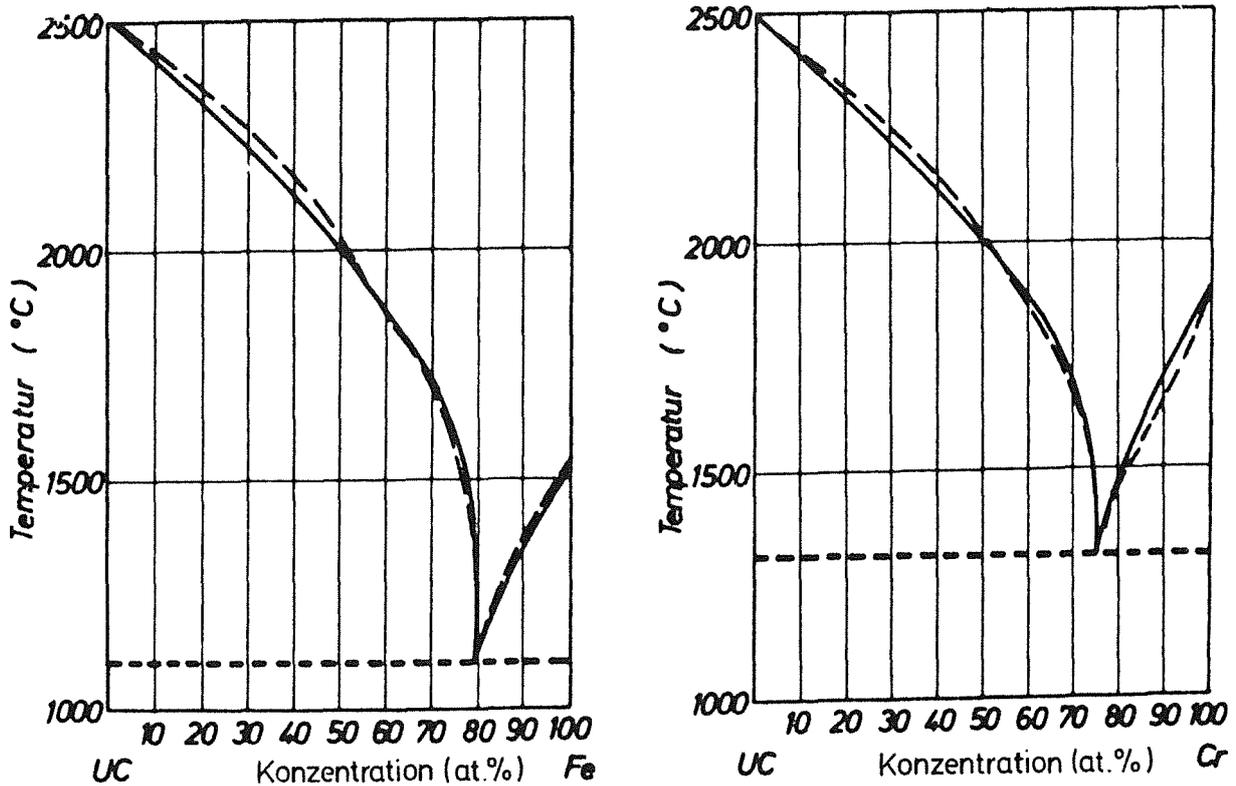


Abb. 5: Experimentell bestimmte (---) und berechnete (—) Liquiduslinien in UC-Metall-Zustandsdiagrammen

erbrachte dagegen keine hinreichende Übereinstimmung. In diesen Systemen ist daher nichtideales Verhalten in der Schmelze -evtl. auch das Auftreten grösserer Randlöslichkeiten- zu vermuten. Vergleichsweise sind in Abb. 6 binäre Zustandsdiagramme mit carbidischer Komponente zusammengestellt /4, 6/. Sie sind für die Systeme TiC-Fe, Co, Ni; ZrC-Fe,Co,Ni; HfC-Fe,Co,Ni,VC-Fe,Co,Ni und TaC-Fe,Co,Ni noch unvollständig (vgl. /6/) und werden vor allem was die Randlöslichkeiten angeht, durch laufende Untersuchungen ergänzt /9/. In den entsprechenden TiC- und UC-Metall-Systemen wurden die berechneten Gleichgewichtslinien mit eingetragen. Die experimentell ermittelten Zustandsdiagramme (Abb.6) mit NbC-Komponente /10/ unterscheiden sich hinsichtlich der eutektischen Temperatur wesentlich von neueren Daten /6/.

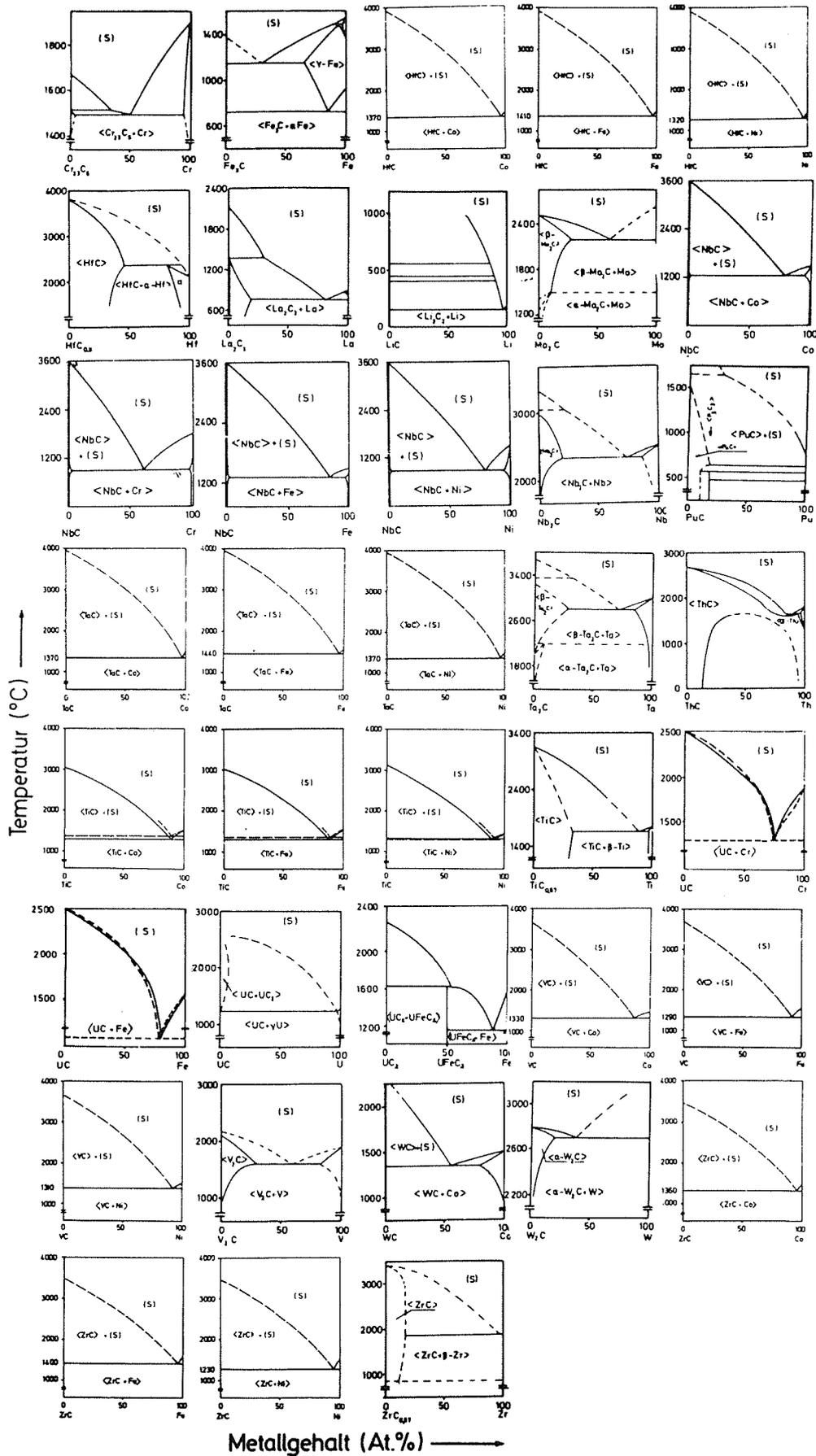


Abb. 6: Binäre Zustandsdiagramme von Carbid-Metall Systemen

Literatur

- /1/ I.Prigogine, R.Defay,
Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie, Leipzig (1962) 378

- /2/ P.Ramdohr, H.Strunz,
Lehrbuch der Mineralogie, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart
(1967) 116

- /3/ E.Rudy,
AFML-TR-65-2 Part V (1969) 159 - 192

- /4/ G.Ondracek, K.Splichal,
Ber. DKG 48 (1971) 343

- /5/ O.Kubaschewski, E.L.Evans, C.B.Alcock,
Metallurgical Thermochemistry, Pogamon Press, Oxford (1967)

- /6/ H.G. Frey, H.Holleck
Beitrag 1 in diesem Bericht

- /7/ G.Briggs, I.Guha, J.Barta, J.White,
Trans.Brit.Ceramic Soc.62 (1963) 221

- /8/ G.Ondracek, G.Petzow,
J.Nucl.Mat.25 (1968) 141

- /9/ H.Holleck,
Kernforschungszentrum Karlsruhe, pers. Mitteilung

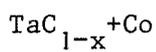
- /10/ J.Guha, D.Kolar,
J. of Less-Common-Met. 29 (1972) 33

Wechselwirkungen und Benetzung zwischen TaC, HfC, (Ta,Hf)C_{1-x} und den Bindemetallen Co und Ni

(V.Karcher, E.Martin, B.Scholz)

Im zweiten Halbjahresbericht 1973 /1/ wurde bereits über Herstellung und Härteeigenschaften von TaC-HfC-Mischphasen berichtet. Es wurde gezeigt, dass optimale Eigenschaften bezüglich der Härte und ihrer Temperaturabhängigkeit im Mischcarbidgebiet bei unterstöchiometrischen Proben erzielt werden können. Um für die Anwendung dieser Systeme die möglichen Wege der Verbesserung der Zähigkeit vorzuzeichnen, wurden die Wechselwirkungen mit verschiedenen in Betracht kommenden Bindemetallen und das Benetzungsverhalten solcher Hartstoff-Metall-Systeme untersucht. Dies ist insofern von grundsätzlichem Interesse, als im unterstöchiometrischen Bereich wegen der erhöhten Metallaktivität chemische Wechselwirkungen mit der metallischen Phase eher als im stöchiometrischen Hartstoff zu erwarten sind. Die Untersuchungen wurden weit in den unterstöchiometrischen Bereich hinein ausgedehnt. Die Herstellungsbedingungen der Hartmetalle als auch ihre Eigenschaften werden üblicherweise entscheidend von den chemischen Reaktionen und der Benetzbarkeit des Carbid mit dem Bindemetall beeinflusst.

Zur Untersuchung der chemischen Reaktionen zwischen Carbide und Bindemetall wurden Proben aus TaC_{1-x}, HfC_{1-x} (Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x} mit Cobalt oder Nickel hergestellt. Neben der Stöchiometrie der Carbide wurden auch die Metallanteile variiert. Die Proben wurden erschmolzen und anschliessend homogenisiert. Die Ergebnisse sind im folgenden dargestellt.



Die Proben mit gleicher Ausgangsstöchiometrie aber unterschiedlichen Metallgehalten, weisen kaum ein verändertes Verhalten auf. Bei einem Cobaltanteil von 50 und einem Kohlenstoffgehalt von 20 At.% (Abb.1, oben) wurden als Phasen TaC_{1-x} und $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$ gefunden. Bei Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes auf TaC_{0,82} (mittleres Teilbild) wurde neben TaC_{1-x} und $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$ noch zusätzlich Cobalt röntgenographisch nachgewiesen. Zwischen TaC_{0,92} (Ta-C-Co, 26-24-50) und Co finden keine Reaktionen mehr statt,

wie aus dem unteren Teilbild zu ersehen ist. Auffällig ist, dass bei Anwesenheit der intermetallischen Verbindung $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$ in kompakter Form gleichzeitig immer Mikrorisse im Gefüge festgestellt wurden. Sie sind vermutlich zurückzuführen auf unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Phasen, die bei schneller Abkühlung zu grossen Spannungen im Gefüge führen.

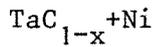
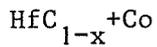
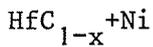


Abb. 2 zeigt Gefügebilder aus dem System Ta-C-Ni. Bei einem Nichtmetall/Metallverhältnis von 0,63 standen im Gleichgewicht TaC_{1-x} mit der Zeta-Phase, Ta₂C und einer kristallographisch nicht bestimmten intermetallischen Phase. TaC_{0,82} zeigte mit Nickel keine Reaktionen mehr (unteres Teilbild).



Bei einer Zusammensetzung Hf-C-Co 30-20-50, entsprechend einem HfC_{0,67}, wurde neben dem HfC_{1-x} zwei intermetallische Phasen gefunden, eine davon gleicht in der Gitterkonstanten den ternären Carbiden Ta₄Co₂C bzw. Ta₄Ni₂C [2] und scheint demnach einem Hf₄Co₂C zu entsprechen. Bei höheren Kohlenstoffgehalten wurde ebenfalls noch das ternäre Carbid nachgewiesen. Erst beim Einsatz des stöchiometrischen HfC traten keine Reaktionen mehr auf.



Im System Hf-C-Ni fand ebenfalls immer eine Reaktion zwischen Carbid und Bindemetall statt, wenn ein unterstöchiometrisches Carbid eingesetzt wurde.

Abb. 3 zeigt Schlifffbilder von Proben mit 35 At.% Nickel und verschiedenen Ausgangsstöchiometrien. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 25 At.% (oberes Teilbild) wurden neben dem Carbid röntgenographisch zwei intermetallische Phasen gefunden. Bei einem höheren Kohlenstoffgehalt von 29 At.% trat nur noch eine dieser Verbindungen auf. Bei einem noch ge-

geringeren Kohlenstoffdefizit des Hafniumcarbids wurde neben Ni noch Ni_5Hf gefunden. Ausserdem wurden noch folgende intermetallische Phasen nachgewiesen: Ni_2Hf , NiHf und $\text{Hf}_4\text{Ni}_2\text{C}$.

$(\text{Ta}, \text{Hf})\text{C}_{1-x} + \text{Co}$ oder Ni

Wurden unterstöchiometrische Mischcarbide in einen Verbund mit Cobalt oder Nickel gebracht, so wurde immer eine chemische Reaktion festgestellt (Abb. 4). Im System $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x} - \text{Co}$ wurde wieder die intermetallische Phase $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$ gefunden. Erst beim Einsatz von stöchiometrischem Mischcarbid konnte keine Reaktion mehr nachgewiesen werden. Bei den Kombinationen Bindemetall-Mischcarbid lag immer ein sehr feinkörniges Gefüge vor.

Die Änderungen mechanischer Eigenschaften durch die Bindemetalle und deren Reaktionen war bisher nicht Gegenstand der Untersuchung. Es ist aber offensichtlich, dass beim Auftreten von Mikrorissen unbrauchbare Gefüge entstehen. Einen einwandfrei ungünstigen Einfluss in dieser Hinsicht scheint die Verbindung $\gamma\text{-Co}_2\text{Ta}$ im System Ta-C-Co zu haben, wenn sie in grösseren Mengen auftritt. Andererseits wäre es durchaus möglich, dass andere intermetallische Phasen, wenn diese nur genügend fein verteilt im Bindemetall vorliegen, z.B. in der Form eines Eutektikums, zu einer Art "Aushärtung" des Binders führen.

Weiterhin geht aus den vorliegenden Untersuchungen hervor, dass stark unterstöchiometrische Carbide sehr reaktionsfreudig sind und dass sich ein solches Gleichgewicht einstellt, dass die höhere Metallaktivität des unterstöchiometrischen Carbids abgebaut wird. Die Reaktionsfreudigkeit ist beim Tantalcarbid mit Cobalt stärker ausgeprägt als mit Nickel und nimmt in beiden Fällen zu, wenn das TaC_{1-x} (teilweise oder ganz) durch HfC_{1-x} ersetzt wird.

Benetzungsuntersuchungen. Nach der üblichen Methode des liegenden Tropfens wurden mit Cobalt und Nickel an den (fast) stöchiometrischen Carbiden TaC , $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0,6}\text{Hf}_{0,4})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}$, HfC und an den Mischcarbiden $(\text{Ta}_{0,4}\text{Hf}_{0,6})\text{C}_{1-x}$ mit 48, 45, 42 und 39 At.% Kohlenstoff durchgeführt. Die Versuche erfolgten bei 1450 bzw. 1550°C

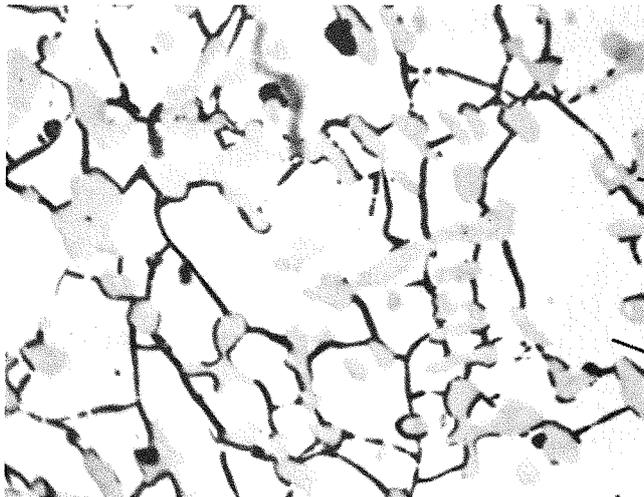
unter Reinstargon, wobei aufgrund der Versuchsdauer von 30 min der gemessene Winkel dem Gleichgewichtswinkel nahekommen dürfte.

Die Benetzung der stöchiometrischen Monocarbide, TaC und HfC, ist sowohl mit Cobalt als auch mit Nickel ziemlich gut, Bild 5. Im Mischcarbidbereich (TaHf)C steigt der Benetzungswinkel für Co stark und für Ni weniger stark an, im ungünstigsten Falle $(\text{Ta}_{0,2}\text{Hf}_{0,8})\text{C}$ mit Co bis auf 42%. Beim Vergleich mit den "klassischen" Systemen WC-Co und WC/TiC-Co stellt man ähnliches fest: Ausgehend von vollständiger Benetzung beim WC-Co (mit Winkel = 0°) wird im Mischcarbidbereich WC/TiC-Co ein Anstieg des Benetzungswinkels bis auf 21° festgestellt. Diese schlechte Benetzbarkeit wirkt sich zwar ungünstig auf die Herstellung der entsprechenden Hartmetalle und auf ihre Eigenschaften aus, man erhält aber dennoch technisch brauchbare Produkte.

Benetzungsuntersuchungen an unterstöchiometrischen Carbiden, Bild 6, zeigten, dass mit steigendem Kohlenstoffdefizit der Benetzungswinkel weiter zunimmt. Die Herstellung von Hartmetallen auf Basis unterstöchiometrischer Carbide wird somit erschwert durch die schlechte Benetzbarkeit, zum anderen aber auch eingeschränkt durch die chemische Wechselwirkung zwischen Carbid und Bindemetall. Insgesamt ergibt sich mit Nickel ein wesentlich günstigeres Benetzungsverhalten als mit Cobalt.

Literatur

- /1/ B.Scholz,
KFK - Ext. 6/74 - 2
- /2/ H.Holleck und F.Thümmel,
Monatsh. für Chemie 98 (1967) 133-134
- /3/ L.Ramqvist,
Intern. J. of Powder Metallurgy 1 (1965) No. 4, 2-21.

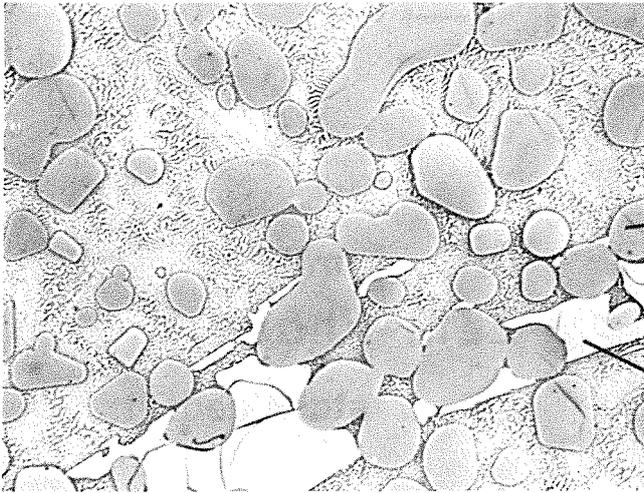


10 μm

Ta - C - Co
30-20-50

TaC_{1-x}
MHV₅₀ = 1300 - 1890 kp/mm²

γ-Co₂Ta
MHV₅₀ = 1100 kp/mm²

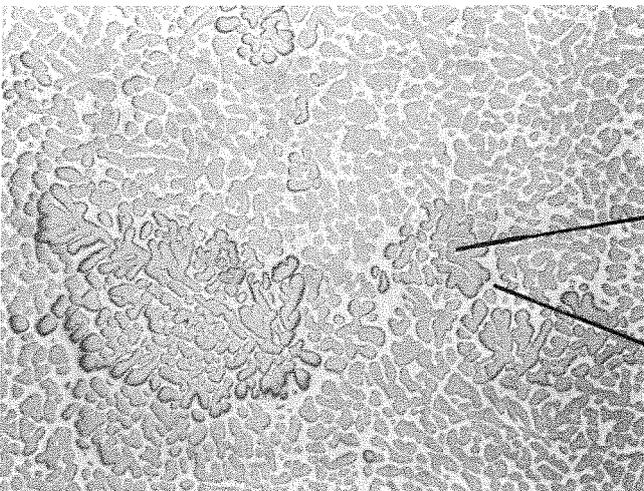


50 μm

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

TaC_{1-x}
MHV₅₀ = 1490 kp/mm²

γ-Co₂Ta
MHV₅₀ = 990 kp/mm²



50 μm

Ta - C - Co
26-24-50

TaC_{1-x}
MHV₅₀ = 1417 kp/mm²

Co
MHV₅₀ = 302 kp/mm²

Abb. 1: Schmelzproben im System Ta-C-Co, 50 h bei 1250°C geglüht

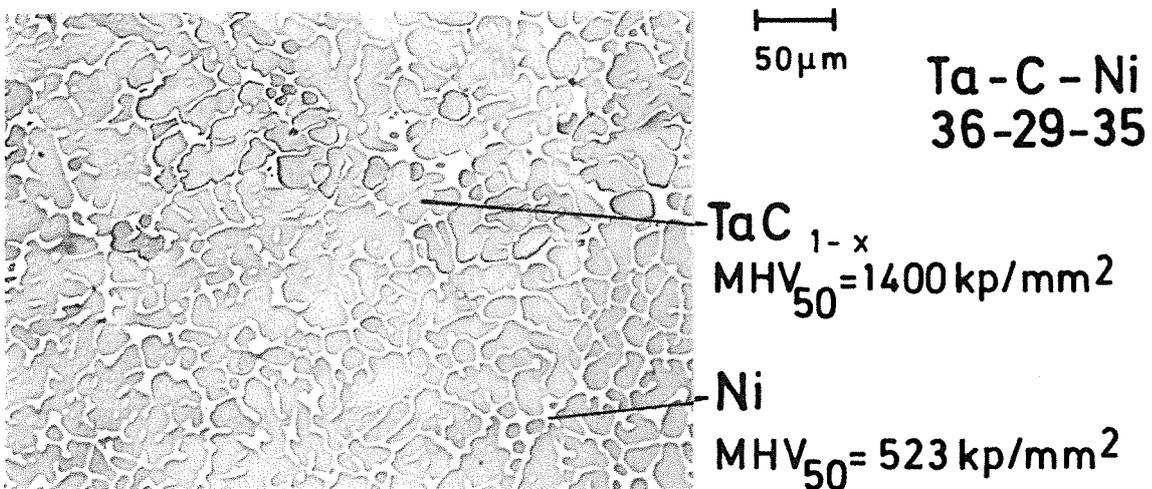
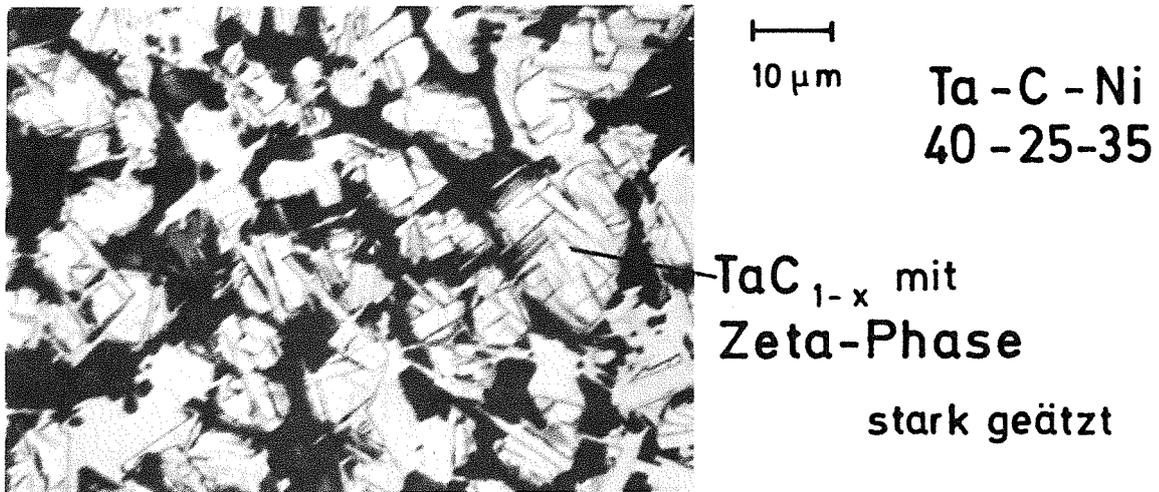
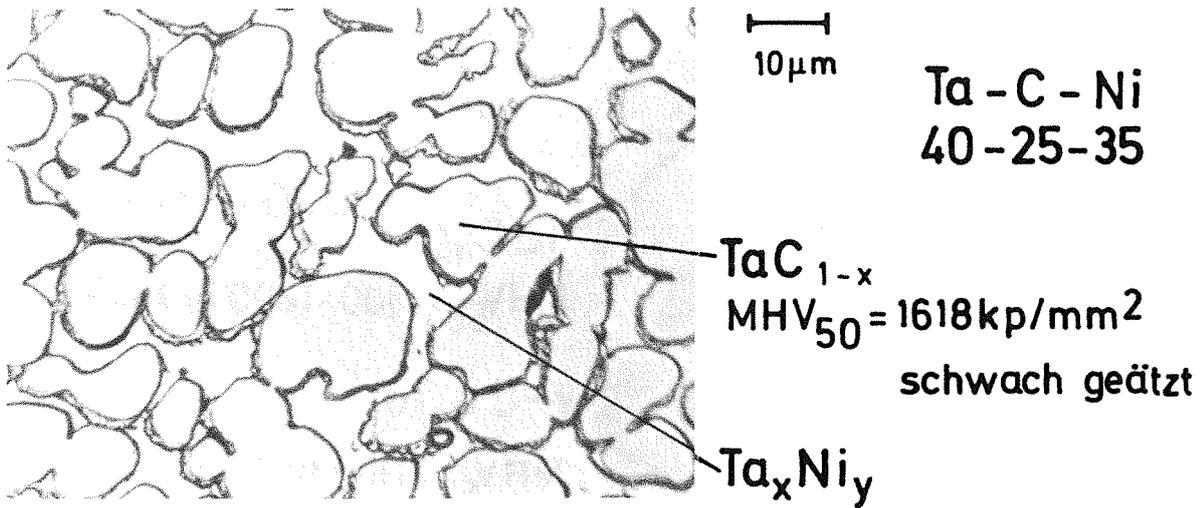


Abb. 2: Schmelzproben im System Ta-C-Ni, 50 h bei 1250^oC geglöh

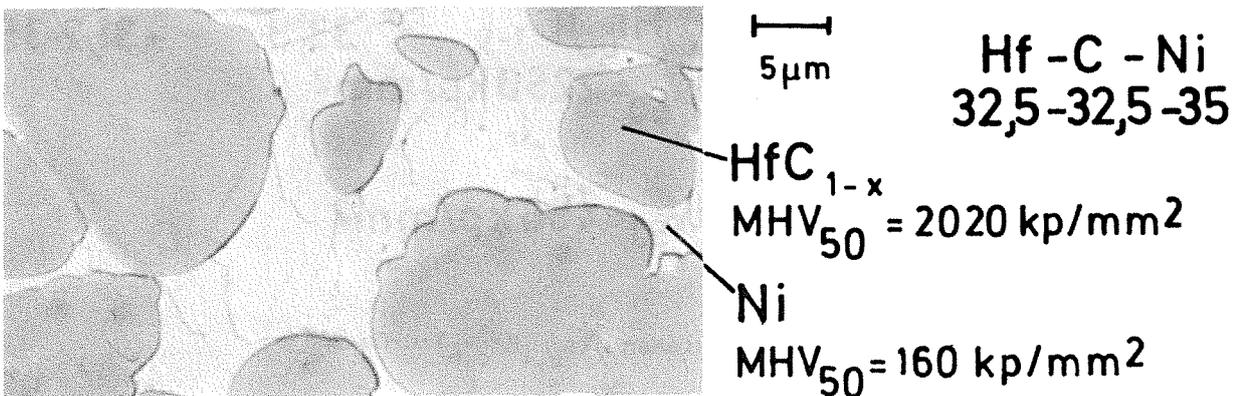
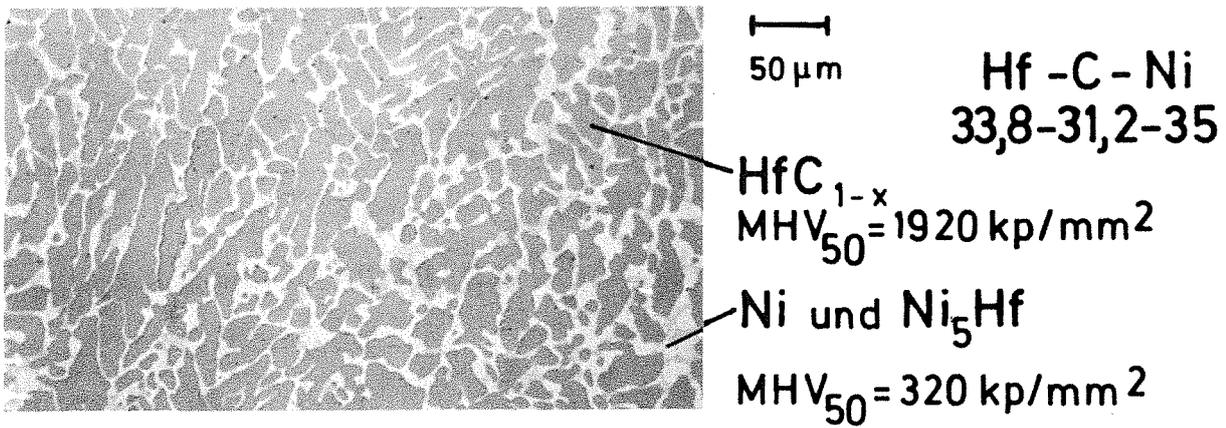
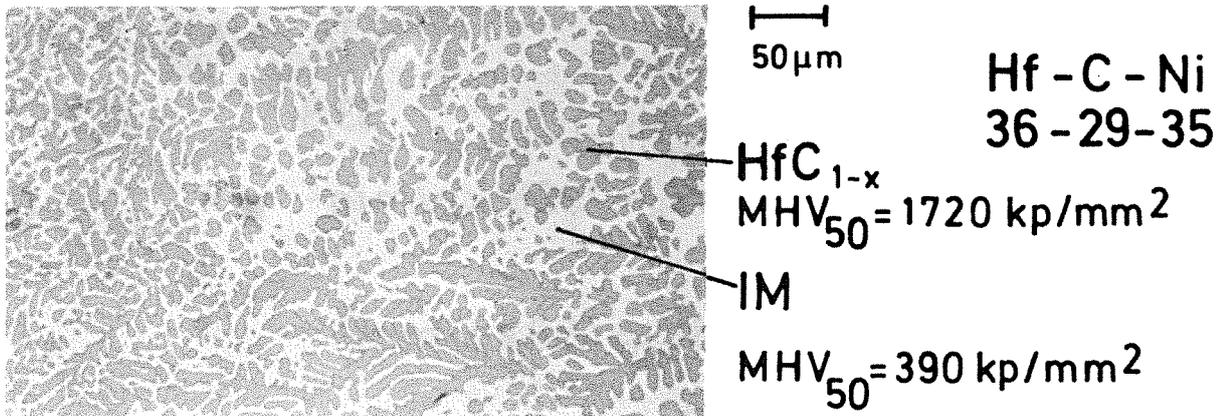
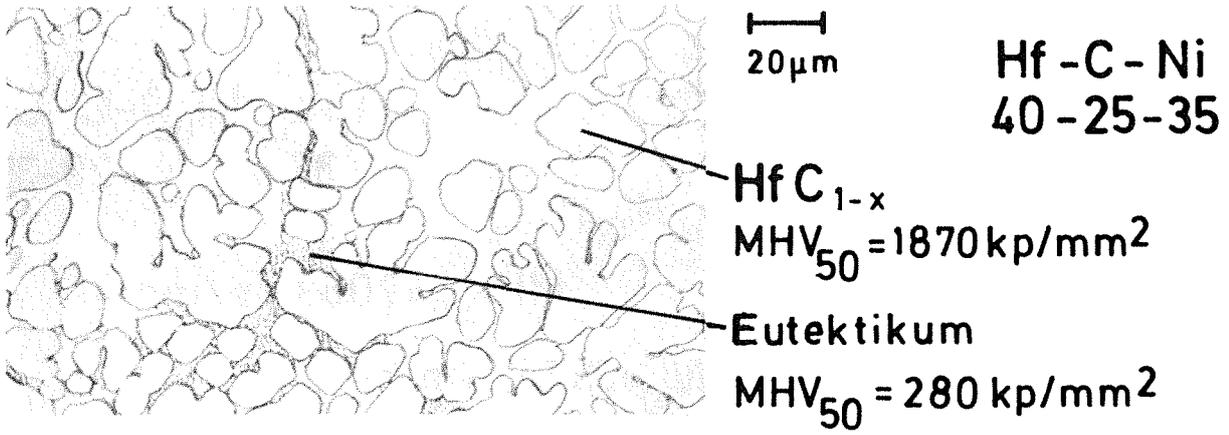
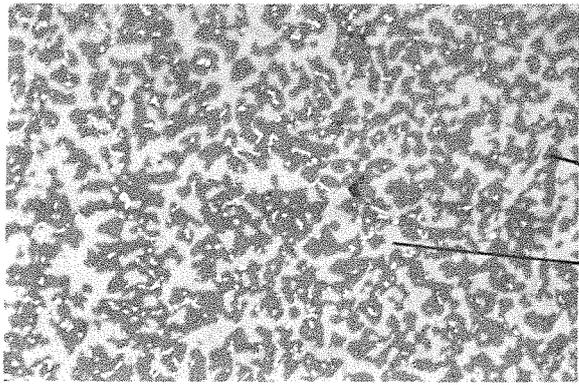


Abb. 3: Schmelzproben im System Hf-C-Ni, 50 h bei 1250°C gegläht



50µm

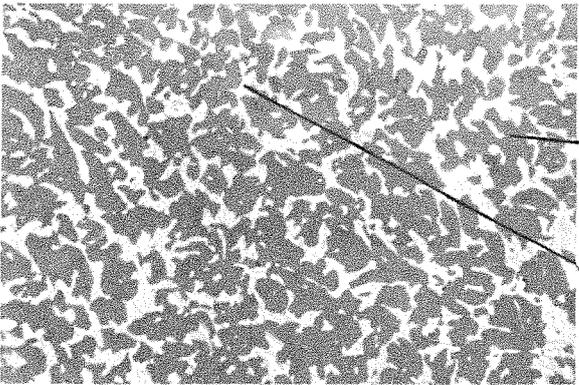
$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})-C-Co$
36 -29-35

$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$

IM

MHV₅₀=2053 kp/mm²

MHV₅₀=356 kp/mm²



50µm

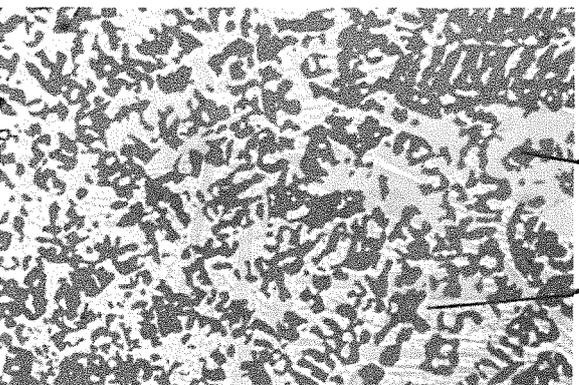
$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})-C-Co$
33,8 -31,2-35

$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$

IM

MHV₅₀=2098 kp/mm²

MHV₅₀=450 kp/mm²



50µm

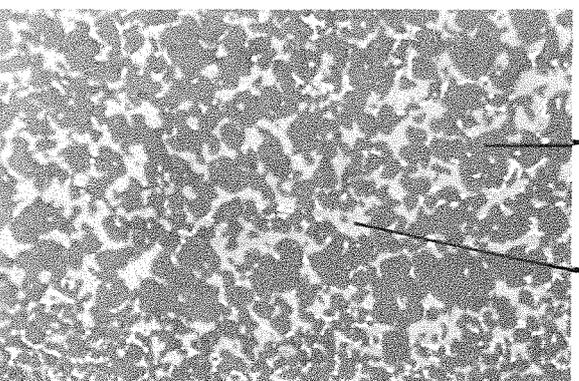
$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})-C-Ni$
36 -29-35

$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$

IM

MHV₅₀=1930 kp/mm²

MHV₅₀=557 kp/mm²



50µm

$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})-C-Ni$
33,8 -31,2-35

$(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$

IM

MHV₅₀=2250 kp/mm²

MHV₅₀=456 kp/mm²

Abb. 4: Schmelzproben in den Systemen $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})-C-Co$ und $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})-C-Ni$, 50 h bei 1250°C gegläht

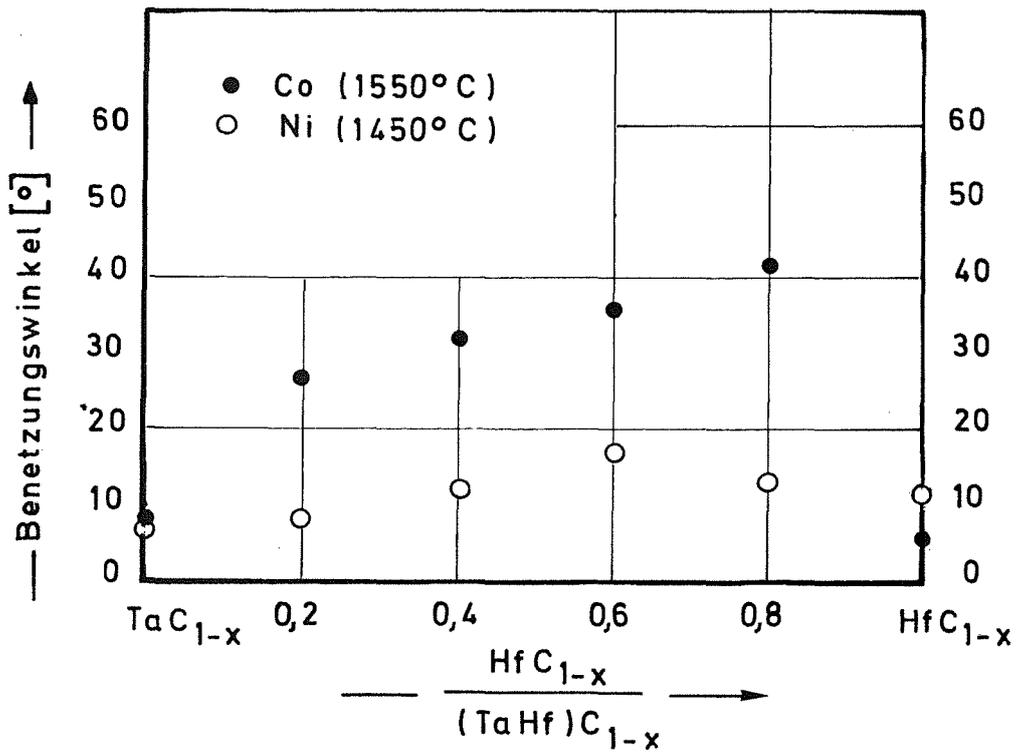


Abb. 5: Benetzungswinkel mit Cobalt bzw. Nickel an den fast stöchiometrischen Carbiden

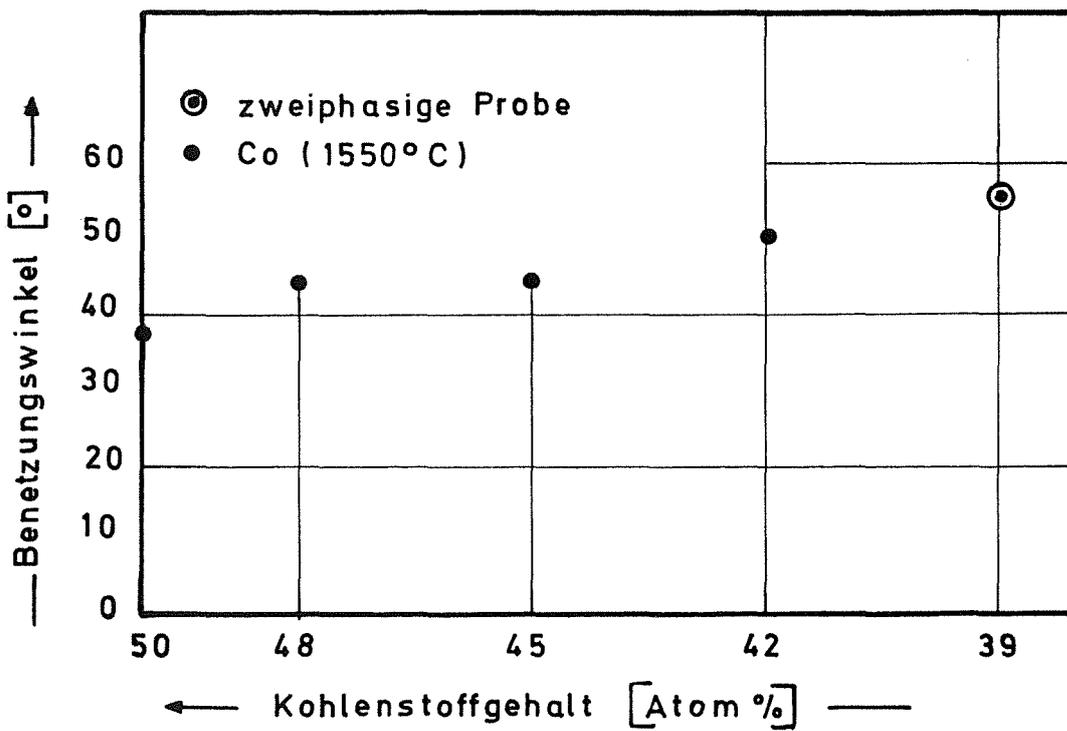


Abb. 6: Benetzungswinkel von Cobalt an den unterstöchiometrischen Mischcarbiden $(Ta_{0,4}Hf_{0,6})C_{1-x}$

Die Warmhärte von $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ - und $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ -Mischphasen

(H.Holleck, H.Janzer)

In Fortführung der Eigenschaftsmessungen an Mischphasen auf dem Schnitt $\text{TaC}-\text{Mo}_2\text{C}$ und $\text{TaC}-\text{W}_2\text{C}$ wurde die Warmhärte von Proben mit 5, 10, 20 und 30 Mol % $\text{MoC}_{0,5}$ bzw. $\text{WC}_{0,5}$ gemessen. Die Kleinlasthärte führte für beide Systeme zu einem beträchtlichen Härteanstieg (vgl. KFK-Ext. 6/74-2). Die Warmhärte wurde mit Borcarbidprüfspitzen mit einer Belastung von 19.6MN/m^2 von 200 bis 1400°C im Hochvakuum gemessen. Die chemische Zusammensetzung der Proben geht aus Tab. 1 hervor.

Tab.1: Zusammensetzung der Tantalcarbid-Proben mit MoC_{1-x} und WC_{1-x} -Zusätzen

$\text{TaC}_{0,9930,007}$	
$(\text{Ta}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{C}_{0,9900,006}$	$(\text{Ta}_{0,95}\text{W}_{0,05})\text{C}_{0,9570,005}$
$(\text{Ta}_{0,90}\text{Mo}_{0,10})\text{C}_{0,9700,006}$	$(\text{Ta}_{0,90}\text{W}_{0,10})\text{C}_{0,9340,004}$
$(\text{Ta}_{0,80}\text{Mo}_{0,20})\text{C}_{0,8920,005}$	$(\text{Ta}_{0,80}\text{W}_{0,20})\text{C}_{0,9020,002}$
$(\text{Ta}_{0,70}\text{Mo}_{0,30})\text{C}_{0,8400,005}$	$(\text{Ta}_{0,70}\text{W}_{0,30})\text{C}_{0,8480,002}$

Abb.1 und 2 zeigen den Härteabfall in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Vergleich zu reinem Tantalcarbid ergaben sich sowohl bei MoC_{1-x} als auch bei WC_{1-x} -Zusätzen Härtesteigerungen, und zwar von etwa 600kp/mm^2 (6GN/m^2) bei der Mischphase $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ und von etwa 900kp/mm^2 (9GN/m^2) bei $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ jeweils bei 800°C . Diese Warmhärtewerte liegen höher als die des unterstöchiometrischen TaC_{1-x} . Charakteristisch für den Warmhärteverlauf bei 20 und 30 Mol % $\text{MoC}_{0,5}$ bzw. $\text{WC}_{0,5}$ ist ein relativ geringer Härterückgang bis zu einer Temperatur von $600 - 800^\circ\text{C}$, gefolgt von einem steileren Abfall. Die Warmhärtewerte für $\text{TaC}/10\text{WC}_{0,5}$ sind wegen der geringeren Dichte dieser Probe bei tiefen Temperaturen unsicher.

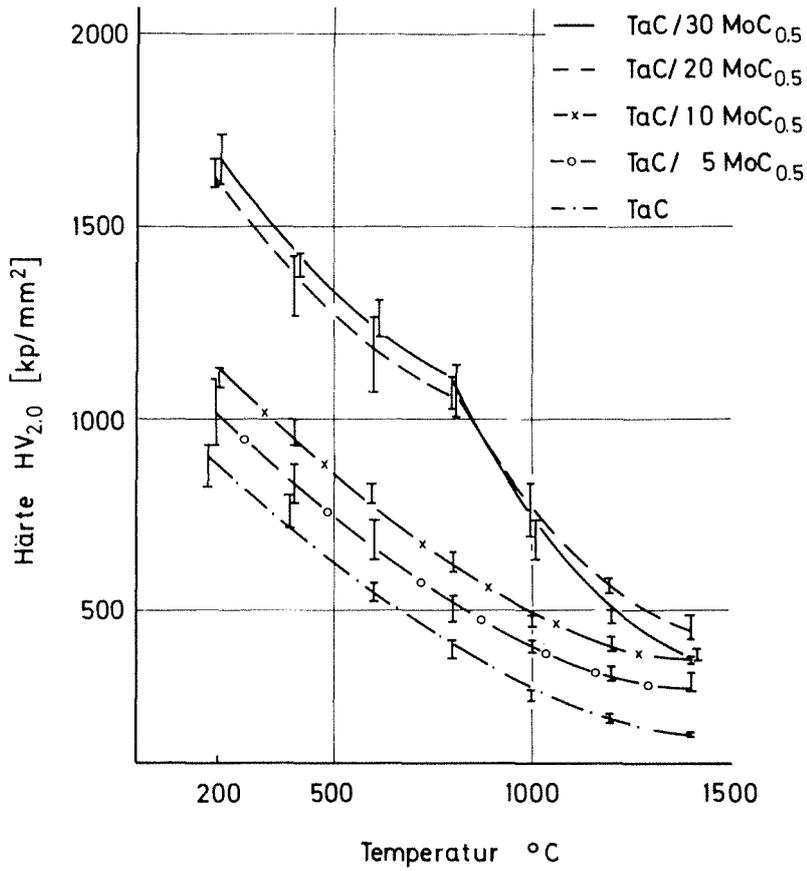


Abb. 1: Warmhärte im System TaC-MoC_{0,5} ($1000 \text{ kp/mm}^2 = 9,8 \text{ GN/m}^2$)

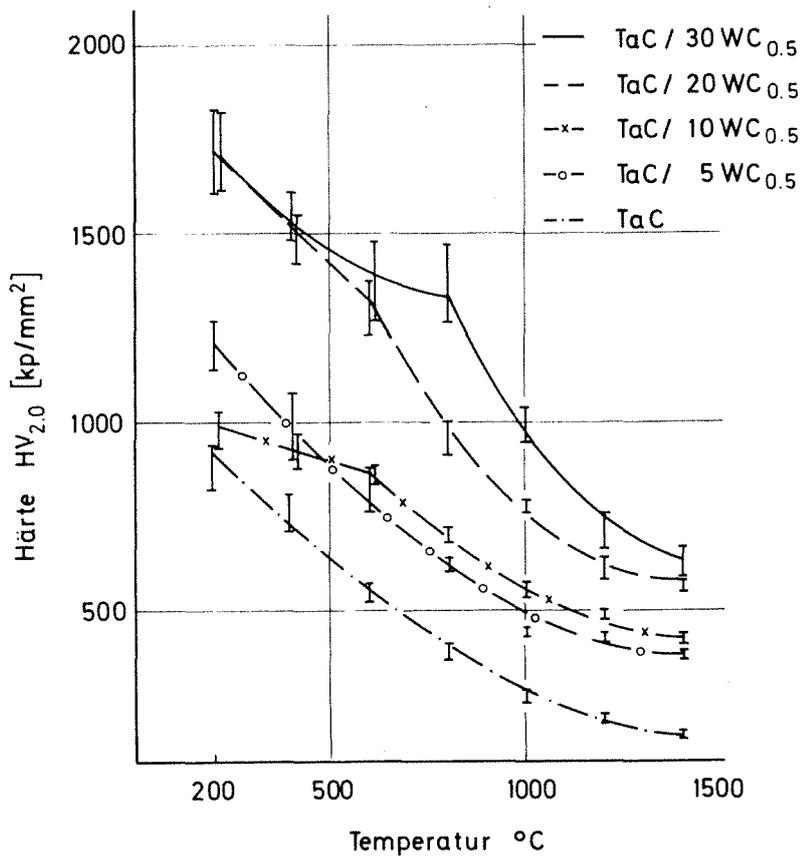


Abb. 2: Warmhärte im System TaC-WC_{0,5} ($1000 \text{ kp/mm}^2 = 9,8 \text{ GN/m}^2$)

Härtewerte von Ta-Carbonitriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom Ausscheidungszustand

(H.-J. Ritzhaupt-Kleissl)

Nachdem es möglich war, einphasig kubische Ta-Carbonitride bis zu einem $N/(N+C)$ -Gehalt von etwa 0,7 herzustellen /1,2/, wurde versucht, durch Glühen unter verschiedenen Bedingungen das Gefüge dieser Carbonitride im Sinne der Erzielung von Ausscheidungen aus der kubischen Matrix zu verändern. Der Einfluss dieser Ausscheidungen oder ihrer Vorstufen auf die Härte der Ta-Carbonitride ist Ziel dieser Untersuchungen. Die Härtemessung erfolgte mit dem Kleinlasthärteprüfer "Durimet" der Fa. Leitz. Gemessen wurde die Vickershärte $HV_{0,5}$. Die Belastung von 500 p wurde gewählt, weil jeweils die integrale Härte der Probe gemessen werden sollte und nicht die Härte einzelner Phasen, was bei der Messung der Mikrohärtigkeit mit einer Belastung von 50 oder 100 p möglicherweise der Fall gewesen wäre.

Die Ergebnisse der Messungen der Kleinlasthärte sind in den Abb. 1 - 4 dargestellt. Die angegebenen Härtewerte sind jeweils der Mittelwert aus fünf Einzelwerten. Aufgetragen wurde die Härte über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis. Gleichzeitig ist auf einer zweiten Abszisse das Verhältnis Nichtmetall/Metall der jeweiligen Proben aufgetragen. Ausserdem zeigen die Symbole der einzelnen Proben noch, ob diese ein- oder mehrphasig sind und welche Phasen vorliegen. Die Gefügebilder dieser Ta-Carbonitridphasen sind in den Abb. 5 - 11 dargestellt.

In Abb.1 sind die Härtekurven für die beiden Glühbedingungen 70 h; 2000°C; 600 Torr Stickstoff und 70 h; 1800°C; 50 at Stickstoff dargestellt, welche für alle Proben des Systems TaC-TaN als Standard-Homogenisierungsbedingungen nach dem Drucksintervorgang angewandt wurden. So wurden die Proben mit TaN-Gehalten bis zu 50 Mol % (Einwaage) im allgemeinen bei 2000°C unter 600 Torr N_2 und mit über 50 Mol % bei 1800°C unter 50 at N_2 homogenisiert. Zum Vergleich wurden jedoch auch stickstoffarme Proben bei 1800°C unter 50 at N_2 homogenisiert, deren Härtewerte ebenfalls in Abb.1 dargestellt sind. Bei den Darstellungen des Härteverlaufes nach Glühbehandlungen, die der Homogenisierung folgten,

sind in die jeweiligen Abbildungen die Härtekurven nach blosser Homogenisierungsglühung zum Vergleich dünn mit eingezeichnet. Aus Abb. 1 ist deutlich der Unterschied der Härte ersichtlich, der zwischen den fast stöchiometrischen Proben (geglüht bei 50 at N_2) und denen die unter 600 Torr Stickstoff geglüht sind, besteht. Die höhere Härte der letzteren ist auf das Nichtmetalldefizit zurückzuführen /3/. Dieses steigt bei dieser Glühbedingung mit steigendem Stickstoffgehalt, bis bei $(N+C)/Ta \approx 0,8$ sich die Subcarbid-Subnitridphase β auszuscheiden beginnt.

Die unter 50 at Stickstoff geglühten Proben zeigen mit zunehmendem $N/(N+C)$ -Verhältnis ebenfalls eine Härtesteigerung, wobei bei $N/(N+C) = 0,55 - 0,60$ ein Maximum erreicht wird. Die Härte steigt hier fast ebenso steil an, wie bei der obengenannten Glühbehandlung, jedoch liegen die Absolutwerte um $500 - 600 \text{ kp/mm}^2$ tiefer. Proben, bei denen der Stickstoff etwa 80% des Nichtmetallgehaltes beträgt, liegen bei dieser Glühbehandlung zweiphasig vor. Es sind solche, die mit der hier angewandten Glühbehandlung nicht vollständig in die kubische $Ta(C,N)$ -Phase δ überführt werden konnten. In Abb. 5 erkennt man ganz deutlich die grossen Platten des hexagonalen ϵ - TaN , auf die auch die relativ geringe Härte dieser Proben zurückzuführen sein dürfte.

Nach den Homogenisierungsglühungen (2000°C , 600 Torr N_2 für bis zu 50 Mol % TaN nach Einwaage und 1800°C , 50 at N_2 für mehr als 50 Mol % TaN nach Einwaage) wurden die Carbonitridproben folgenden Glühbehandlungen zur Erzielung von Ausscheidungen unterzogen:

1400°C	Hochvakuum	70 h
1400°C	Hochvakuum	40 h
1400°C	1 at Stickstoff	70 h
1400°C	1 at Stickstoff	40 h
1200°C	Hochvakuum	40 h
1200°C	1 at Stickstoff	40 h

Die Härte nach einer Glühbehandlung bei 1400°C im HV

Die Kurven der Kleinlasthärte HV 0,5 nach 40- und 70stündiger Glühung im Hochvakuum zeigt Abb. 2. Gefügebilder dieser Proben sind in Abb. 6a und 6b (für die 70 h-Glühung) und in Abb. 7a und 7b (für die 40 h-Glü-

hung) dargestellt. Beim Härteverlauf nach der Glühung von 70 h erkennt man einen steilen Anstieg bei kleinen $N/(N+C)$ -Verhältnissen bis etwa $N/(N+C) = 0,15$, wobei dieser auf eine Steigerung des Nichtmetalldefizits mit steigendem Stickstoffgehalt zurückzuführen ist. Man erkennt dies beim Vergleich mit der Härtekurve nach der Homogenisierungsglühung bei 2000°C unter 600 Torr Stickstoff. Die grösste Härte weist hier eine Probe auf, bei der schon deutlich Nadeln der ausgeschiedenen β -Phase im Schlibbild zu erkennen sind (Abb. 6a). Mit steigendem Stickstoffgehalt der Proben und damit wachsender Anzahl der β -Nadeln (Abb. 6b) nimmt jedoch bei dieser Glühbehandlung die Härte bis auf einen Wert von etwa 1950 kp/mm^2 wieder ab. Bei der Glühbehandlung von 40 h bei 1400°C im Hochvakuum sind die Proben bis zu einem $N/(N+C)$ -Gehalt von etwa 0,25 einphasig, wie Abb. 7a zeigt. Bei dieser Zusammensetzung liegt auch etwa die maximale Härte, die bei Proben dieser Glühbehandlung auftritt. Durch die Ausscheidung grosser β -Nadeln sinkt die Härte mit steigendem Stickstoffanteil dann ab, und erreicht bei einer Zusammensetzung von $N/(N+C) = 0,43$ und einem Gefüge bei dem die zweite Phase plattenförmig vorliegt (Abb. 7 b) ein Minimum. Mit weiter steigendem Stickstoffgehalt und mit steigender Verfeinerung des nun dreiphasigen Gefüges ($\beta+\delta+\epsilon$), wie es Abb. 7c zeigt, steigt die Härte wieder an, bis sie bei einem $N/(N+C)$ -Gehalt von 0,82 fast den Wert des Maximums bei $N/(N+C) = 0,2$ erreicht.

Die Härte nach einer Glühbehandlung bei 1400°C unter 1 at Stickstoff

Der Härteverlauf über dem $N/(N+C)$ -Verhältnis für diese Glühbedingungen für Glühzeiten von 40 h und 70 h ist in Abb. 3 dargestellt. Nach einer Glühdauer von 70 h steigt auch hier mit steigendem $N/(N+C)$ -Gehalt bis etwa 0,25 -solange die Proben noch einphasig sind (Abb. 8a)- die Härte an. Tritt eine zweite Phase auf (hier $\epsilon\text{-TaN}$), die feinverteilt in den Körnern und als grössere Bereiche an den Korngrenzen vorliegt (Abb. 8b), so nimmt die Härte deutlich ab, um bei einer nadelförmigen Ausscheidung der ϵ -Phase (Abb. 8c) bei einem $N/(N+C)$ -Verhältnis von etwa 0,4 wieder anzusteigen. Bei einer Glühdauer von 40 h steigt die Härte im einphasigen Bereich mit steigendem $N/(N+C)$ und fallendem Nichtmetallanteil steil an. Sie sinkt bei einer grob nadelförmigen Ausscheidungsstruktur (Abb. 9a) und nimmt noch mehr ab, wenn mit weiter steigendem Stickstoffgehalt das $\epsilon\text{-TaN}$ in grossen Platten auftritt (Abb. 9b).

Die Härte nach einer Glühbehandlung bei 1200°C

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Härte nach dieser Glühbehandlung (40 h) bei den hierbei verwendeten Glühatmosphären Hochvakuum und 1 at Stickstoff. Bei der Glühung im Hochvakuum steigt die Härte mit steigendem Stickstoff- und abnehmendem Nichtmetallgehalt an, bis sie bei $N/(N+C) = 0,2$, wo der δ -Mischkristall gerade die ersten β -Ausscheidungen zeigt (Abb. 10a und 10b), ein Maximum von etwa 2900 kp/mm^2 erreicht. Mit weiter steigendem Stickstoffgehalt, wo die β -Phase teils nur an den Korngrenzen vorliegt (bei $N/(N+C) = 0,36$) und teils ein relativ grobes dreiphasiges Gefüge $\beta+\delta+\epsilon$ existiert (bei $N/(N+C) = 0,56$) (Abb. 10c), sinkt die Härte auf einen Tiefstwert von 1500 kp/mm^2 ab. Liegt jedoch ein sehr feines Gefüge vor, wie es Abb. 10d bei $N/(N+C) = 0,81$ zeigt, kann die Härte wieder auf einen Wert von etwa 2800 kp/mm^2 ansteigen.

Werden die Ta-Carbonitride bei 1200°C unter 1 at Stickstoff geglüht, scheidet sich hier, anders als bei der Glühung bei 1400°C unter 1 at Stickstoff, nicht das ϵ -Ta₃N, sondern primär die Subcarbid-Subnitridphase β aus. Man erkennt aus Abb. 4, dass sofort nach Auftreten der β -Phase in wenigen langen Nadeln (Abb. 11a) die Härte von etwa 2900 kp/mm^2 bei einer einphasigen Probe auf etwa 2000 kp/mm^2 absinkt. Bei weiter steigendem Stickstoffanteil stellt sich jedoch ein drei- oder vierphasiges Gefüge ein, bei dem ein Teil der Ausscheidungen sehr fein verteilt in den Körnern liegt (Abb. 11b). Hierdurch steigt die Härte wieder an und erreicht bei $N/(N+C) = 0,74$ einen Wert von etwa 3000 kp/mm^2 .

Anhand der hier dargestellten Daten lässt sich aussagen, dass die Härteigenschaften von Ta-Carbonitriden durch Glühbehandlungen in weiten Bereichen zu variieren sind. Im stickstoffarmen Bereich wurden Spitzenwerte $HV_{0,5}$ von $>3000 \text{ kp/mm}^2$ durch geeignete Homogenisierungsglühung ohne weitere Ausscheidungsbehandlung erzielt, was auf einer steigenden Nichtmetalldefektkonzentration mit steigendem N-Gehalt beruht. Sich daran anschließende Ausscheidungsglühungen brachten nur in Einzelfällen weiteren (geringen) Härtezuwachs. Stellt man durch Homogenisierung unter hohen Stickstoffdrücken Proben mit geringer Nichtmetalldefektkonzentration her, liegen die Härtewerte niedriger. Durch anschließende Ausscheidungsglühung lassen sich jedoch Härtesteigerungen erzie-

len, die bei stickstoffreichen Carbonitriden ebenfalls bis $HV_{0,5}$
>3000 kp/mm² reichen.

Literatur

- /1/ H.J.Ritzhaupt,
in KFK - Ext. 6/73 - 3 (1973)

- /2/ H.Holleck, M.Komac, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl, B.Scholz, H.Schneider,
F.Thümmeler,
8. Plansee Seminar, Reutte, 1974

- /3/ M.Komac, F.Thümmeler,
KFK 1592 (1972)

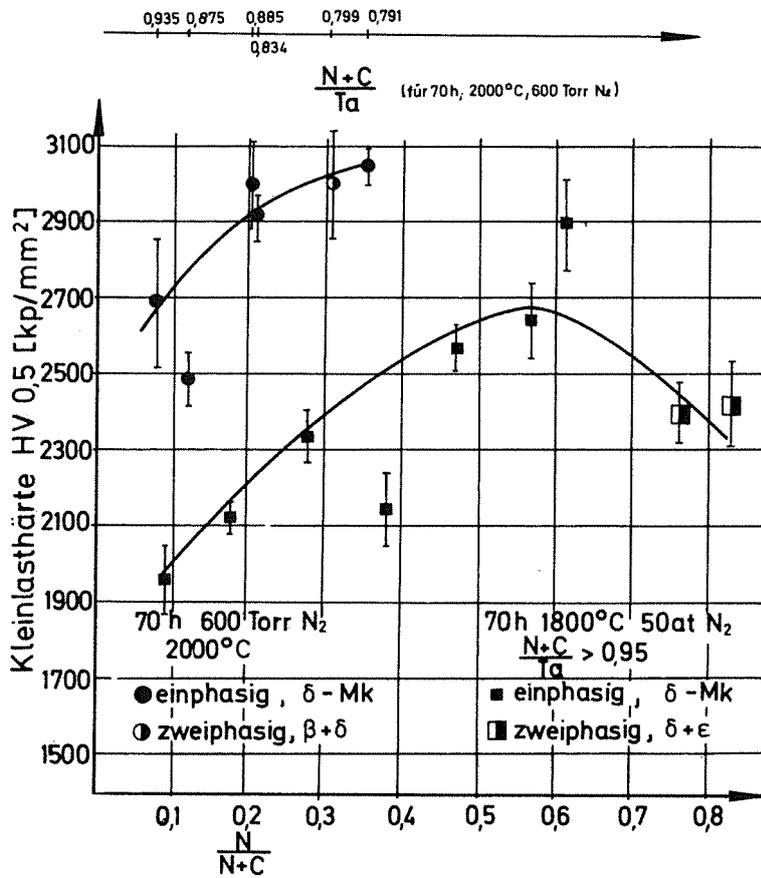


Abb. 1: Kleinlasthärte HV_{0,5} von Ta-Carbonitriden in Abhängigkeit vom N/(N+C)-Verhältnis nach den Homogenisierungsglühungen 70 h; 2000°C; 600 Torr N₂ und 70 h; 1800°C; 50 at N₂

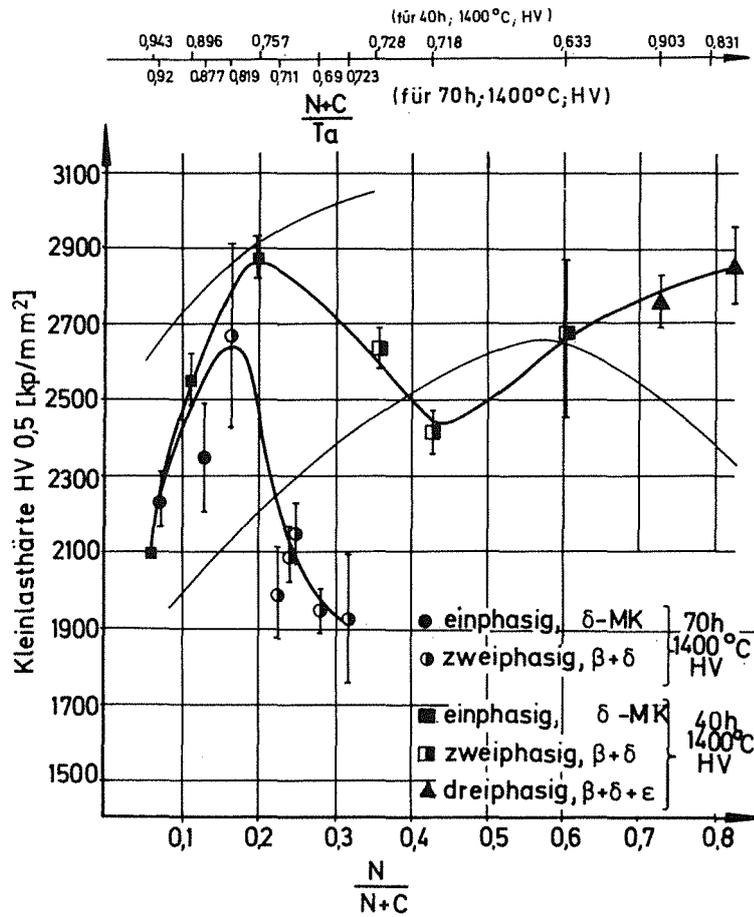


Abb. 2: Kleinlasthärte $HV_{0.5}$ von homogenisierten Ta-Carbonitriden nach Glühungen von 70 h; 1400°C; HV und 40 h; 1400°C; HV in Abhängigkeit vom $N/(N+C)$ -Verhältnis

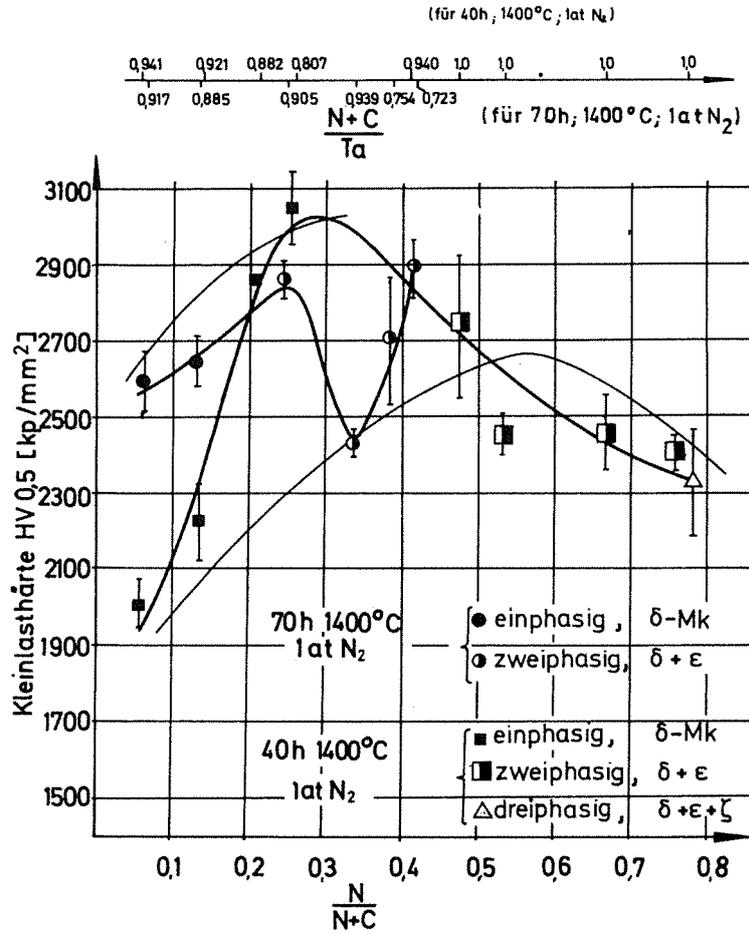


Abb. 3: Kleinlasthärte HV_{0,5} von homogenisierten Ta-Carbonitriden nach Glühungen von 70 h; 1400°C; 1 at N₂ und 40 h; 1400°C; 1 at N₂ in Abhängigkeit vom N/(N+C)-Verhältnis

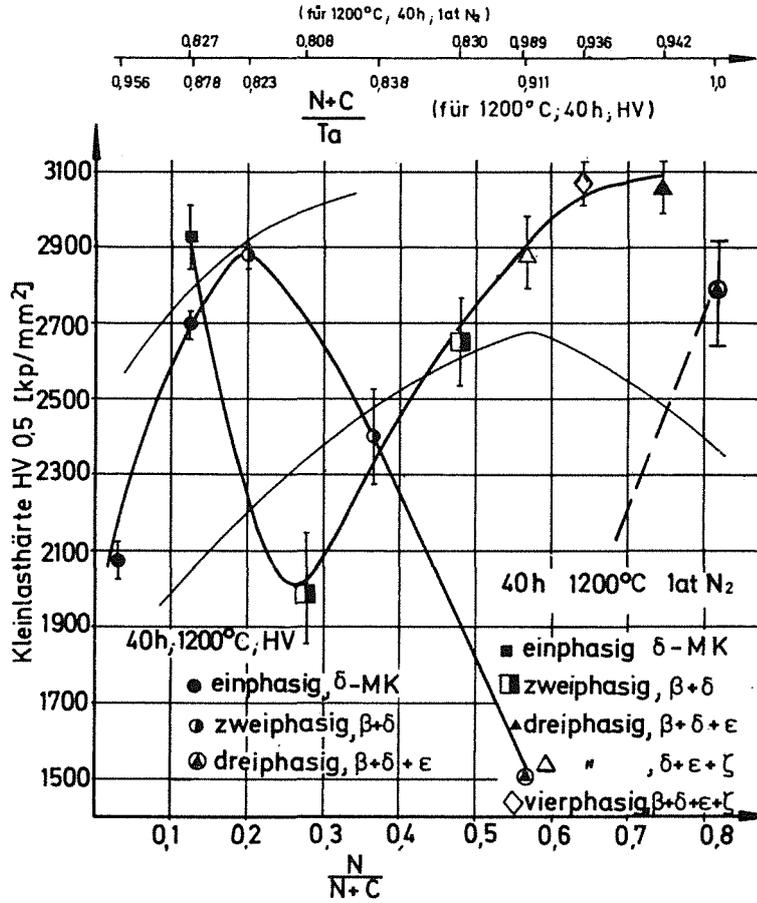


Abb. 4: Kleinlasthärte $HV_{0,5}$ von homogenisierten Ta-Carbonitriden nach Glühungen von 40 h; 1200°C; HV und 40 h; 1200°C; 1 at N₂ in Abhängigkeit vom N/(N+C)-Verhältnis

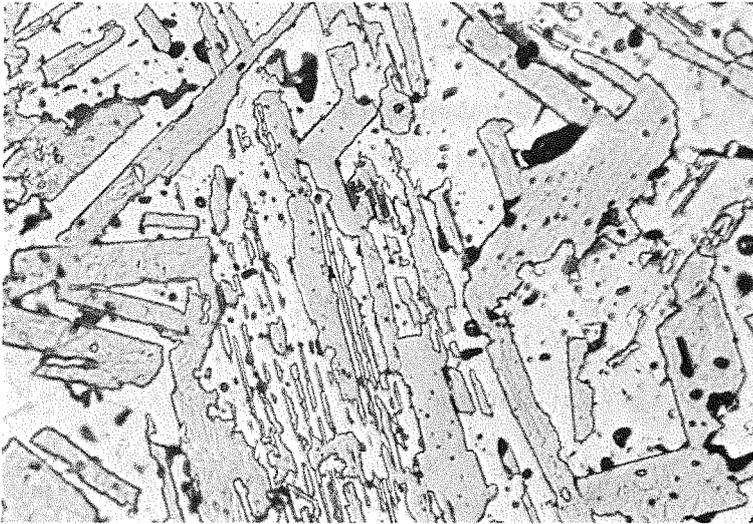


Abb. 5: (500:1)

$N/(N+C) = 0,83; (N+C)/Ta \approx 1,0$

Glühbehandlung:

70 h; 1800°C ; 50 at N_2

Phasen: δ -MK (hell)

ϵ -TaN (mittelgrau)

Härte $\text{HV}_{0,5} = 2400$

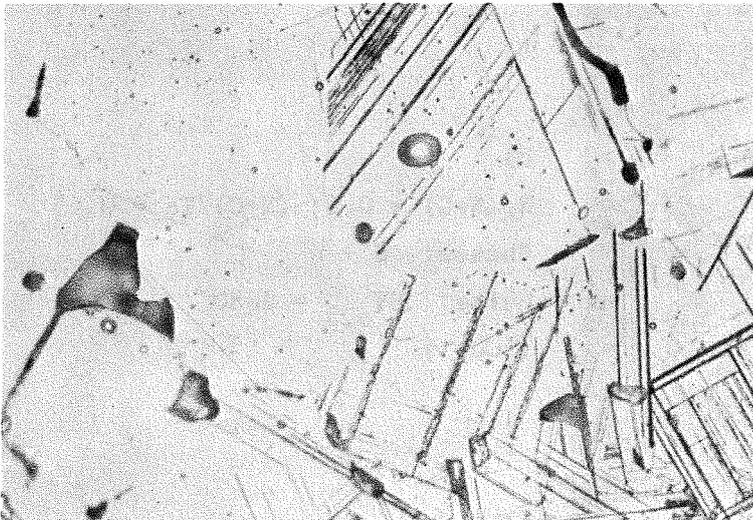


Abb. 6a: (500:1)

Glühbehandlung:

70 h; 1400°C ; HV

$N/(N+C) = 0,16; (N+C)/Ta = 0,82$

Phasen: δ -MK + β -Nadeln

Härte: $\text{HV}_{0,5} = 2680$

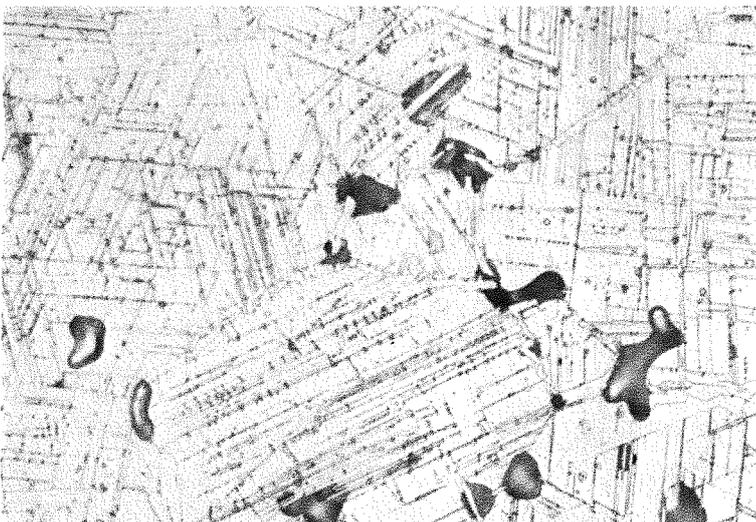


Abb. 6b: (500:1)

Glühbehandlung:

70 h; 1400°C ; HV

$N/(N+C) = 0,28; (N+C)/Ta = 0,7$

Phasen δ -MK + β -Nadeln

Härte: $\text{VH}_{0,5} = 1960$

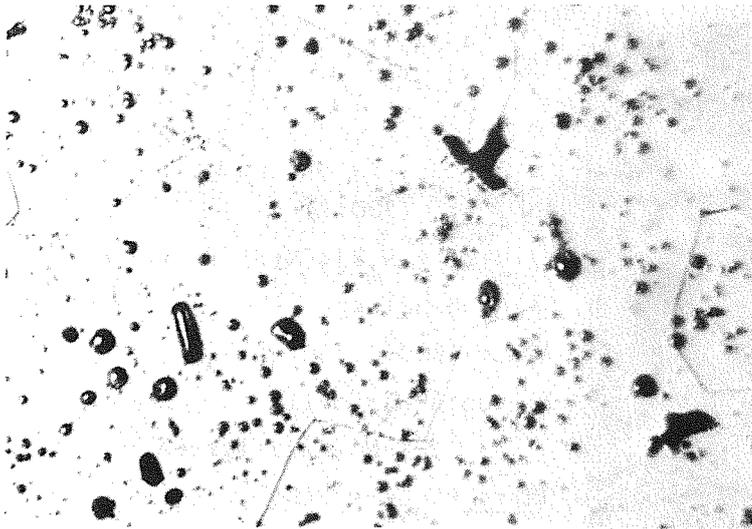


Abb. 7:

Glühbehandlung:
40 h; 1400°C; HV

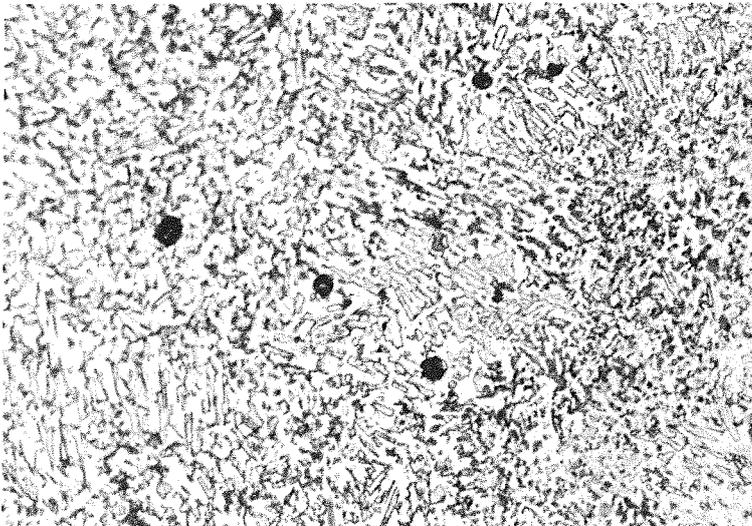
a)

$N/(N+C) = 0,19$; $(N+C)/Ta = 0,66$

Phasen: δ -MK

Härte: $HV_{0,5} = 2870$

(500:1)



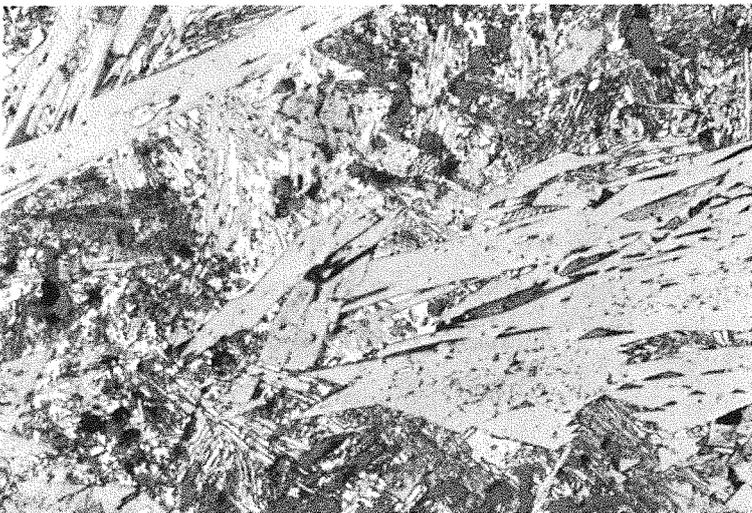
b)

$N/(N+C) = 0,6$; $(N+C)/Ta = 0,63$

Phasen: $\beta + \delta$

Härte: $HV_{0,5} = 2680$

(500:1)



c)

$N/(N+C) = 0,82$; $(N+C)/Ta \approx 1$

Phasen: $\beta + \delta + \epsilon$

Härte: $HV_{0,5} = 2880$

(500:1)

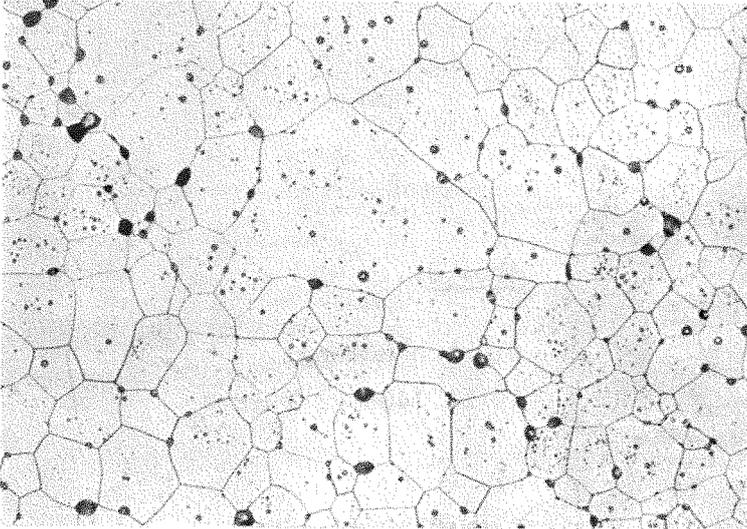
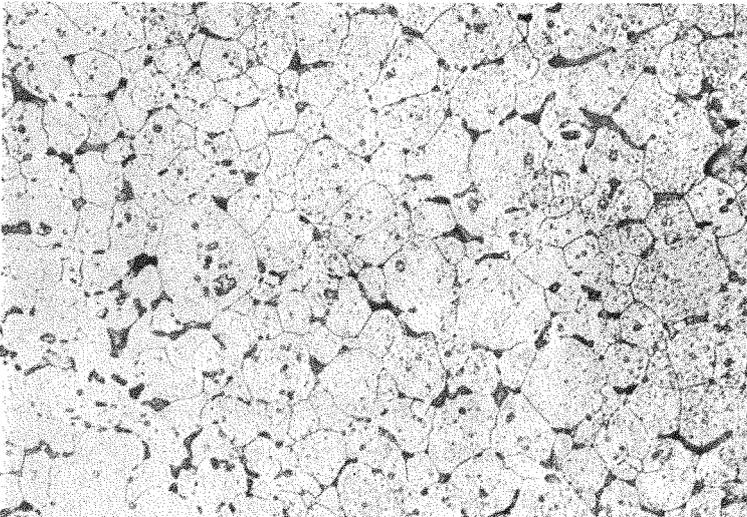


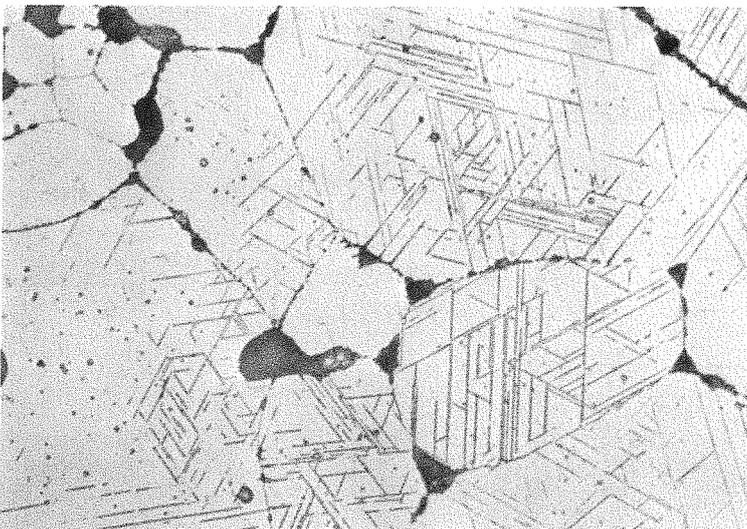
Abb. 8:

Glühbehandlung:
70 h; 1400°C; 1 at N₂

a)
 $N/(N+C) = 0,133$; $(N+C)/Ta=0,88$
Phasen: δ
Härte: $HV_{0,5} = 2660$
(500:1)



b)
 $N/(N+C) = 0,34$; $(N+C)/Ta=0,94$
Phasen: $\delta + \epsilon$
Härte $HV_{0,5} = 2430$
(200:1)



c)
 $N/(N+C) = 0,39$; $(N+C)/Ta = 0,75$
Phasen: $\delta + \epsilon$
Härte: $HV_{0,5} = 2720$
(500:1)

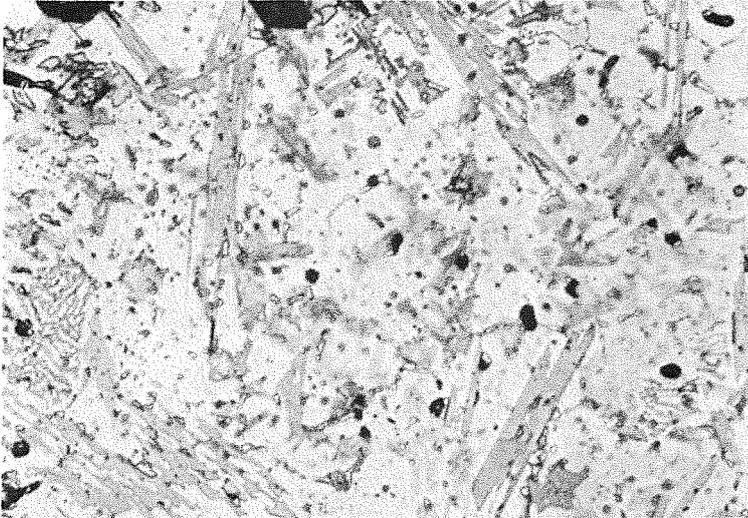


Abb. 9:

Glühbehandlung:

40 h; 1400°C; 1 at N₂

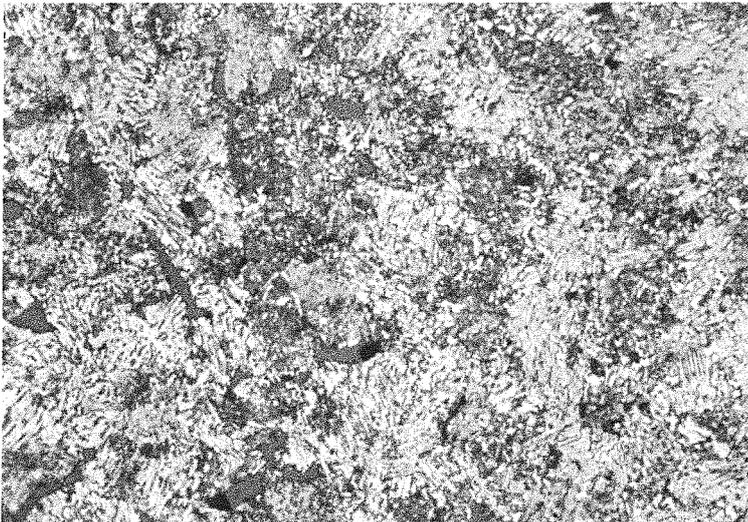
a)

$N/(N+C)=0,67$; $(N+C)/Ta \approx 1$

Phasen: $\delta + \epsilon$

Härte: $HV_{0,5} = 2470$

(500:1)



b)

$N/(N+C)=0,78$; $(N+C)/Ta=0,83$

Phasen: $\delta + \epsilon + \zeta$

Härte: $HV_{0,5} = 2330$

(500:1)

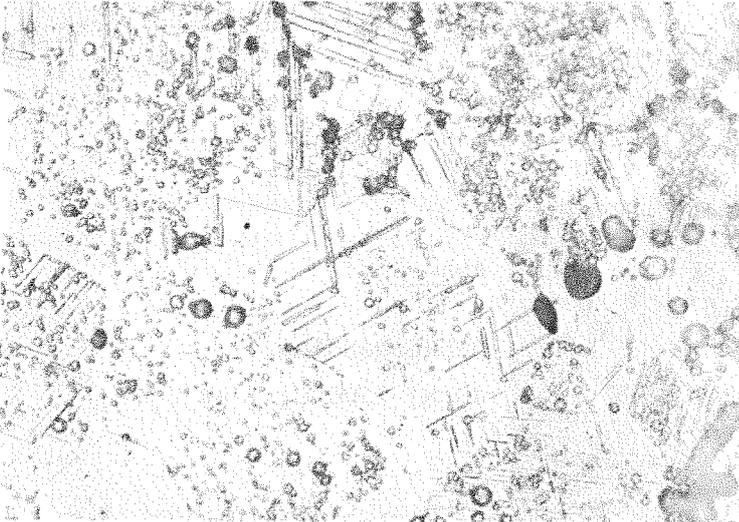


Abb. 10:

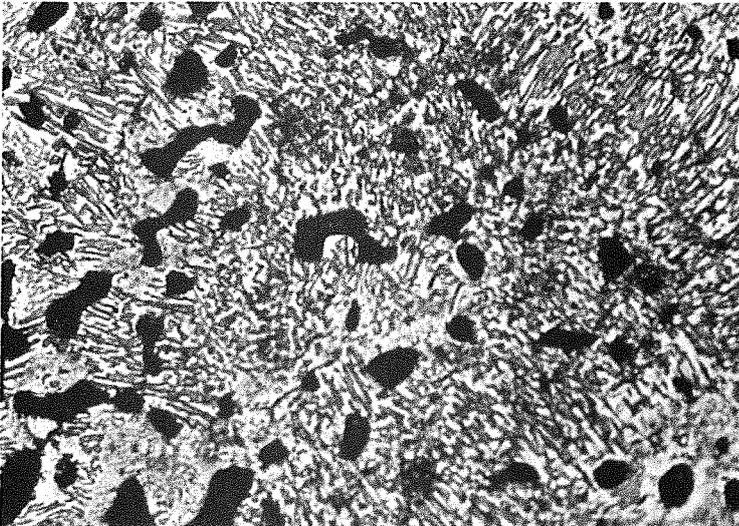
Glühbehandlung:
40 h; 1200°C; HV

a)

$N/(N+C)=0,2$; $(N+C)/Ta=0,82$

Phasen: $\beta + \delta$

Härte $HV_{0,5} = 2890$
(500:1)

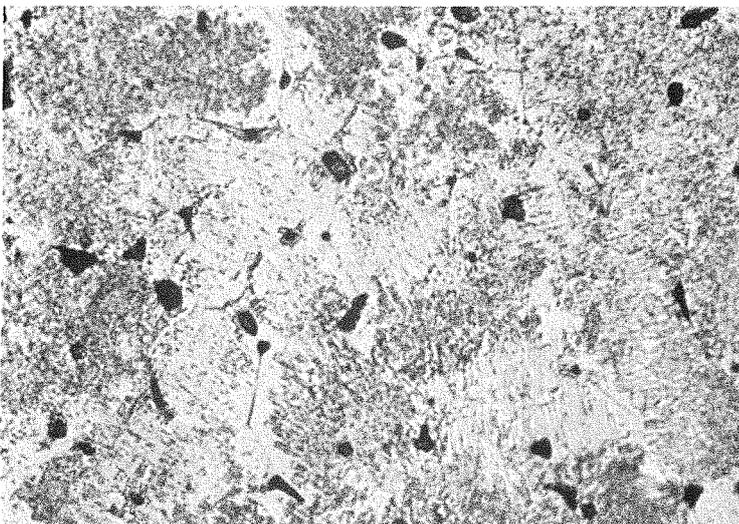


b)

$N/(N+C)=0,56$; $(N+C)/Ta=0,91$

Phasen: $\beta + \delta + \epsilon$

Härte: $HV_{0,5} = 1508$
(500:1)



c)

$N/(N+C)=0,8$; $(N+C)/Ta \approx 1$

Phasen: $\beta + \delta + \epsilon$

Härte: $HV_{0,5} = 2790$
(500:1)

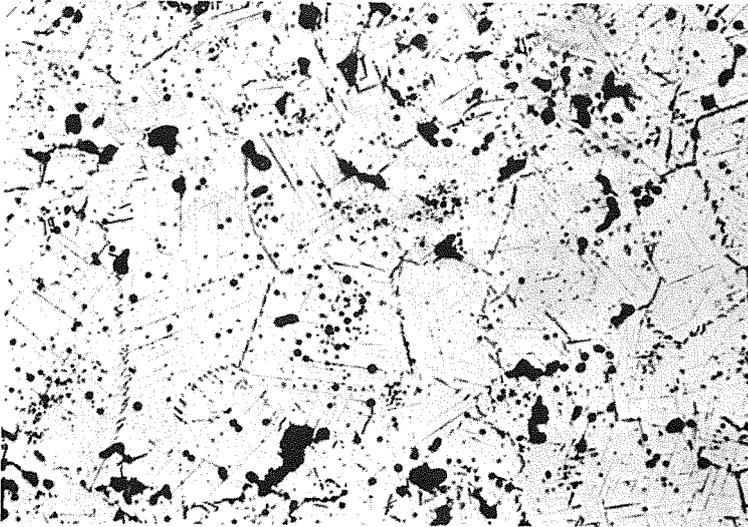
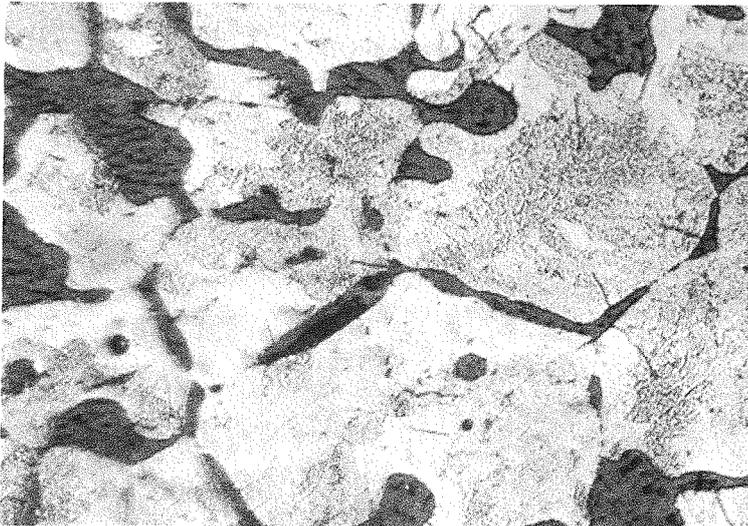


Abb. 11:

Glühbehandlung:
40 h; 1200°C; 1 at N₂

a)
N/(N+C)=0,28; (N+C)/Ta=0,81
Phasen: $\beta + \delta$
Härte HV_{0,5} = 1990
(500:1)



b)
N/(N+C)=0,74; (N+C)/Ta=0,94
Phasen: $\beta + \epsilon + \zeta$
Härte HV_{0,5} = 3050
(500:1)

Kinetische Untersuchungen im System TaC-TaN mit dem Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer

(C. Politis, H.-J. Ritzhaupt Kleissl)

Im quasibinären System TaC-TaN besteht bei Temperaturen oberhalb 1500°C und hohen N₂-Drucken vollständige Löslichkeit im festen Zustand. Da diese Löslichkeit stark abhängig vom Stickstoff-Partialdruck ist, lässt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls durch Änderung des Druckes variieren.

Es hat sich gezeigt, dass durch Glühen von Ta-Carbonitriden bei Temperaturen unterhalb 1500°C im Hochvakuum aus dem homogenen Mischkristall eine β -Ta₂(C,N)-Phase ausgeschieden wird. Um die Geschwindigkeit der Ausscheidung in Abhängigkeit von der Glühzeit zu ermitteln, wurden in einem Hochtemperatur-Diffraktometer drei Carbonitrid-Proben mit einem N₂-Gehalt entsprechend $N/(N+C) = 0,42, 0,30$ und $0,20$ untersucht. Die Pulverproben (20µm mittlerer Durchmesser) wurden auf einen Probenträger aus Wolfram, welcher sowohl durch direkten Stromdurchgang als auch durch ein zusätzliches Heizelement erhitzt werden konnte, angebracht. Der Probenträger war auf dem Messkreis einer Hochtemperatur-Diffraktometerkammer, Typ HDK 2, der Firma E.Bühler, Tübingen, justiert. Um eine Oxydation möglichst zu vermeiden, wurden die Messungen unter Hochvakuum ($\leq 10^{-9}$ bar) und bei einer kleinen Leckrate ($\ll 10^{-9}$ Torr/ltr·sec) durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Zweifarben-Mikropyrometer gemessen. Bei 1520 K betrug die Temperaturkonstanz am Präparat < 10 K, der Messfehler der Temperaturmessung belief sich auf ± 10 K. Der relativ grosse Temperaturfehler war bedingt durch das unterschiedliche Emissionsverhältnis der einzelnen Phasen. Die Proben besaßen eine ausreichende Homogenität und Reinheit (max. 300 ppm Sauerstoff). Das Temperaturfeld am Präparat war homogen. Die beobachteten Linienprofile der einzelnen Interferenzmaxima waren symmetrisch ausgebildet und reproduzierbar (Abb.1). Da die Intensitätsverteilung symmetrisch zum Scheitelpunkt war, wurden die jeweiligen Endpunkte der Halbwertsbreite äquidistant zum Scheitelpunkt angenommen. Durch die Scheitelpunkt-Halbwertsbreitemethode wurden aus den Diffraktometeraufnahmen die Intensität der (111) und (200) Interferenzmaxima der Ta(C,N)-Phase bzw.

die der (011) bei der $Ta_2(C,N)$ -Phase gemessen und daraus das Verhältnis

$$\frac{I_{101}}{I_{101} + I_{111}} \cdot 100 \text{ bzw. } \frac{I_{101}}{I_{101} + I_{200}} \cdot 100 \text{ errechnet.}$$

In Abb.2 sind Reflex-Intensität/Zeit Kurven für alle drei Zusammensetzungen bei 1520 ± 10 K gegeben. Bei der Probe mit $N/(N+C) = 0,30$ trat ein anomaler Intensitätsverlauf beim (111)-Reflex auf. Für dieses abnorme Verhalten des (111)-Reflexes konnte bisher keine eindeutige Erklärung gefunden werden. Deshalb wurde zusätzlich bei allen drei Versuchen über den (200)-Reflex der $Ta(C,N)$ -Phase die relative Intensität der $Ta_2(C,N)$ -Phase errechnet.

Die recht gute Übereinstimmung der mit I_{200} errechneten Intensitäten bei $N/(N+C) = 0,42$ und $0,20$ zeigt noch deutlicher die Abweichung der mit I_{111} errechneten Intensitäten bei $N/(N+C) = 0,30$, d.h. bei $N/(N+C) = 0,30$ konnte nur noch über den (200)-Reflex eine Relation der $Ta(C,N)$ und $Ta_2(C,N)$ -Phase hergestellt werden. Das Präparat mit $N/(N+C) = 0,42$ hatte laut chemischer Analyse nach einem 11-stündigen isothermen Versuch bei 1520 K nur noch ein Verhältnis von $N/(N+C) = 0,09$ und $N+C(Ta) = 0,513$, was einer Zusammensetzung von Ta_2C mit 3,3 At. % N entspricht. Bei dem Präparat mit anfänglichem $N/(N+C)$ -Verhältnis von 0,2 lagen die entsprechenden Werte bei $N/(N+C) = 0,033$ und $N+C/(Ta) = 0,687$.

Aus Abb.2 geht hervor, dass ein Ta-Carbonitridpulver mit einem N_2 -Gehalt entsprechend $N/N+C = 0,20$ sich erst nach einer Glühung von ca. 30 h im Hochvakuum bei 1520 K zersetzt, wobei etwa 90% des $Ta(C,N)$ zu $Ta_2(C,N)$ umgesetzt werden. Erhöht man das Verhältnis $N/N+C$ auf 0,30 bzw. 0,42, so erhält man den gleichen Anteil an $Ta_2(C,N)$ schon nach 14 bzw. 6 h. Ist $N/N+C \leq 0,2$, so erfolgt bei 1500 K und einer Glühzeit bis zu 10 h keine nennenswerte Umsetzung zu $Ta_2(C,N)$.

Die Ergebnisse dieser Messungen an Pulverproben, die eine fast vollständige Zersetzung des kubischen Mischkristalles zeigen, stimmen mit ähnlichen Versuchen an Heisspresslingen nicht voll überein, denn hierbei trat auch nach der extremen Glühbehandlung von 60 h bei $1800^\circ C$ im Hochvakuum die β -Phase nur in Form ausgeschiedener Nadeln in der kubischen Matrix auf.

Diese Art Untersuchungen mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie können für kinetische Untersuchungen allgemein und insbesondere für den Nachweis von Hochtemperaturphasen, von Mischungslücken bei hohen Temperaturen u.a. verwendet werden.

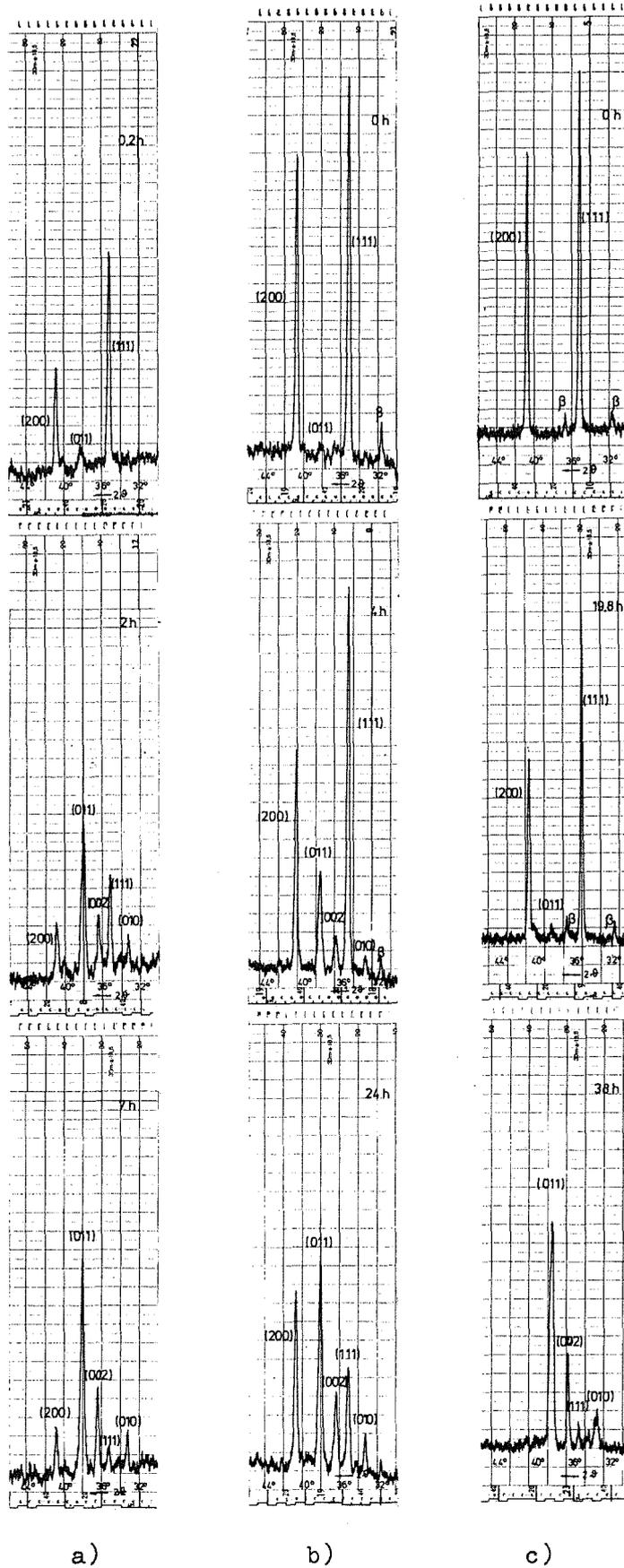


Abb. 1: Diffraktometeraufnahmen der einzelnen Proben nach verschiedenen Zeiten bei 1520 K:

- a) $N/(N+C) = 0,42$ nach 0,2 2 und 7 h
- b) $N/(N+C) = 0,30$ nach 0, 4 und 24 h
- c) $N/(N+C) = 0,20$ nach 0, 19,8 und 38 h

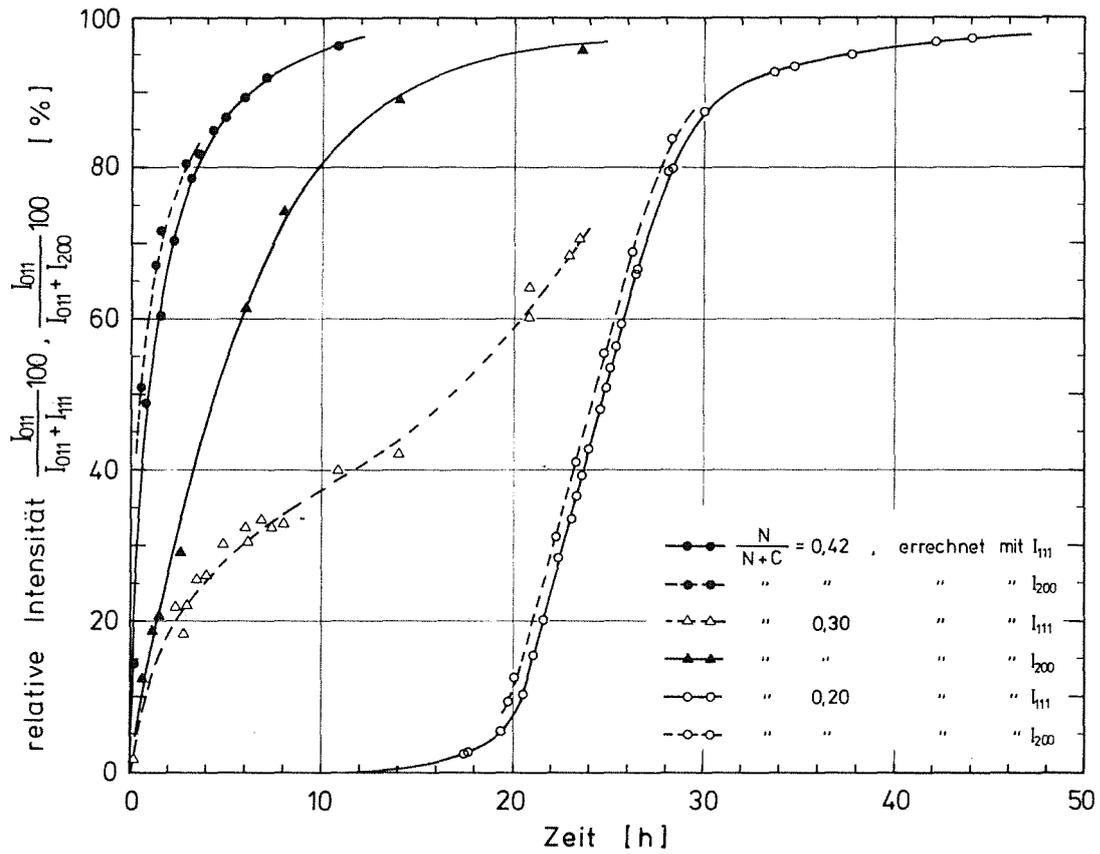


Abb. 2: Zersetzungsisothermen von Ta(C,N) mit $N/(N+C) = 0,42$, 0,30 und 0,20 bei 1520 K im Hochvakuum

Sintern von Ta-Carbonitriden mit Ni-Binder

(T.Kosmač, D.Kolar, M.Komac, Institut Jožef Stefan, Ljubljana/Jugoslawien)

Tantalcarbonitride können wegen ihrer hohen Härte als Hartstoffkomponente in Hartmetallen eingesetzt werden. Diese werden üblicherweise durch Sintern mit flüssiger Phase hergestellt. Um diesen Prozess auch im System TaC_xN_y-Ni etwas näher kennenzulernen, wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt.

Die Ausgangspulver entsprachen der Zusammensetzung $TaC_{0,81}N_{0,08}$ und $TaC_{0,59}N_{0,21}$ mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von $0,5 \mu m$ und $TaC_{0,63}N_{0,19}$ mit einer Teilchengrösse unter $30 \mu m$. Die Pulver wurden mit Nickel gemischt und 4 h in der Planetenmühle unter Cyklohexan gemahlen; als Presszusatz wurde 0,5% Paraffin zugegeben. Die Mischungen wurden unter einem Druck von 235 KN/m^2 zu Tabletten verpresst. Anschliessend wurden die Proben bis $1000^\circ C$ unter Wasserstoff und von $1000^\circ C$ bis zur gewünschten Temperatur unter Argon erhitzt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug stets $600^\circ C/h$.

Ergebnisse:

Die Sinterkurve des $TaC_{0,81}N_{0,08}$ -Pulvers ohne Nickelzusatz zeigt Abb.1.

Aus der Neigung der Kurve kann man schliessen, dass in diesem Fall die Sintergeschwindigkeit von ca. 1300° bis zur Höchsttemperatur $1670^\circ C$ praktisch konstant bleibt.

Der Nickelzusatz beeinflusst den Sinterverlauf stark. Die Sintergeschwindigkeit ist während des Aufheizens nicht mehr konstant, sondern wird von der Sintertemperatur abhängig (Abb. 2). Die Sinterkurve kann jetzt in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden. Aus der Neigung der Tangente an die Kurve in dem jeweiligen Bereich, wird die Sintergeschwindigkeit berechnet; die Schnittpunkte der Tangenten bestimmen die Temperaturbereiche:

1100 - $1250^\circ C$ - unaktiviertes Sintern in festem Zustand,

1250 - $1430^\circ C$ - aktiviertes Sintern in festem Zustand,

Oberhalb $1430^\circ C$ - Sintern in Anwesenheit der flüssigen Phase.

Durch die Zusammensetzung (Stöchiometrie) der Carbonitridphase, den Nickelgehalt und die Korngrösse der Ausgangspulver, wird die Sintergeschwindigkeit

keit in den bestimmten Temperaturbereichen stark beeinflusst. Viel weniger ausgeprägt ist der Einfluss dieser Faktoren auf die Lage der Grenzen der erwähnten Bereiche.

Im ersten Bereich (1100 - 1250°C) ist die Temperatur des Sinterbeginns im Vergleich zu nickelfreien Proben gegen höhere Werte verschoben; die Sintergeschwindigkeiten sind aber etwas niedriger. Beides kann mit dem schlechteren Kontakt zwischen den Carbonitridkörnern wegen des Nickelzusatzes erklärt werden. Mit zunehmendem Nickelzusatz nimmt die Sintergeschwindigkeit ab; genau so bewirkt eine zunehmende Unterstöchiometrie der Carbonitridphase abnehmende Sintergeschwindigkeit (Tab. 1).

Tab. 1: Temperatur des Sinterbeginnes und Sintergeschwindigkeiten im Temperaturbereich 1100 - 1250°C

Ausgangszusammensetzung	Temperatur des Sinterbeginnes (°C)	Sintergeschwindigkeit ($\cdot 10^{50} \text{C}^{-1}$)
$\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08}$	1070	13
$\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 10\% \text{ Ni}$	1080	9,6
$\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 15\% \text{ Ni}$	1105	6,7
$\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,21} + 10\% \text{ Ni}$	1115	9,1
$\text{TaC}_{0,63}\text{N}_{0,19} + 10\% \text{ Ni}^+$	1155	6,5

+ gröbere Ausgangspulver

Im zweiten Temperaturbereich (1250 - 1430°C) kann eine höhere Sintergeschwindigkeit festgestellt werden, die mit der Aktivierung des Systems durch Materialtransport zusammenhängt. An den Kontakt - oberflächen zwischen der Carbonitrid- und Nickelphase bildet sich nämlich die intermetallische Phase TaNi_3 . Wegen dieser Oberflächenreaktion und wegen der Diffusion des Stickstoffes und Kohlenstoffes nimmt die Konzentration der Gitterdefekte an den Grenzflächen der Carbonitridkörnern stark zu. Damit wird die Diffusion an den Partikelgrenzen aktiviert, so dass der Materialtransport intensiver ist. Die Schrump-

fungsgeschwindigkeit ist ungefähr dreimal so hoch, wie im ersten Temperaturbereich. Mit zunehmender Nickelkonzentration und mit abnehmender Konzentration der Leerstellen im Nichtmetallgitter des $TaC N_{x y}$ nimmt die Sintergeschwindigkeit zu.

Die Dichte der Proben wurde gemessen und mit den theoretischen Werten verglichen. Es ist offensichtlich, dass mit den hochunterstöchiometrischen Carbonitriden porösere Körper erhalten wurden. Bei der gleichen Zusammensetzung des Carbonitridmischkristalles nimmt die Dichte der Proben mit steigendem Nickelzusatz zu (Tab. 2).

Tab. 2: Sintergeschwindigkeiten im Temperaturbereich 1250 - 1450°C und die Dichte der bei 1400°C gesinterten Proben

Ausgangszusammensetzung	Sintergeschwindigkeit $\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Dichte (% TD)
$TaC_{0,81}N_{0,08}$	13	
$TaC_{0,81}N_{0,08} + 5\% \text{ Ni}$		82
$TaC_{0,81}N_{0,08} + 10\% \text{ Ni}$	31	85
$TaC_{0,81}N_{0,08} + 15\% \text{ Ni}$	32	87
$TaC_{0,59}N_{0,21} + 10\% \text{ Ni}$	22	72
$TaC_{0,63}N_{0,19} + 15\% \text{ Ni}^+$	13,5	

+ gröbere Ausgangspulver

Das für das Sintern mit flüssiger Phase typische schnelle Schrumpfen wurde bei Temperaturen oberhalb 1430 - 1450°C beobachtet. Die flüssige Phase verändert das primäre Carbonitrid-Skelett, das während des Sinterns im festen Zustand entstanden ist, so dass ein Umordnungsprozess im Gefüge stattfinden kann. Die Sintergeschwindigkeit wird hier am stärksten durch die Menge der flüssigen Phase beeinflusst. Gleichzeitig nimmt in diesem Bereich die Schrumpfungsgeschwindigkeit mit steigender Unterstöchiometrie der Proben zu (Tab. 3). Wird die Menge der flüssigen Phase gross genug, so kann eine vollständige Neuordnung des

Tab. 3: Temperaturen des Auftretens einer flüssigen Phase und Sintergeschwindigkeiten im Temperaturbereich oberhalb 1430°C

Ausgangszusammensetzung	Auftretens der flüssigen Phase (°C)	Sintergeschwindigkeit $\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
$\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08}$		13
$\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 10\% \text{ Ni}$	1430	112
$\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,21} + 10\% \text{ Ni}$	1465	128
$\text{TaC}_{0,63}\text{N}_{0,19} + 15\% \text{ Ni}^+$	1436	41
$\text{TaC}_{0,63}\text{N}_{0,19} + 20\% \text{ Ni}^+$	1470	48

+ gröbere Ausgangspulver

Gefüges stattfinden, wobei der Sinterprozess über Lösungs- und Wiederauscheidungs Vorgänge abläuft. Als Endstufe tritt Kornwachstum auf. Die Schrumpfung ist nun abgeschlossen und die Sinterkurve flacht stark ab. Die Abb. 3 und 4 veranschaulichen das so entstandene Mikrogefüge der Proben.

Ist aber die Menge der flüssigen Phase nicht gross genug, kann die flüssige Phase das Hartstoffskelett nicht hinreichend auflösen und so findet keine vollständige Neuordnung des Gefüges statt. In diesem Fall beginnt sich aus teilweise getrennten Körnern oder Gruppen von Körnern wieder ein Skelett zu bilden, das eine grosse Kontinuität der Carbonitridphase zeigt; die Binderphase ist im Skelett gleichmässig verteilt (Abb. 5).

Während des Sinterprozesses wird nicht nur die Zusammensetzung der Binderphase, sondern auch die der Carbonitridphase geändert. Die Zusammensetzung der Carbonitridphase wird zu stöchiometrischen Werten verschoben, so dass sich die beiden Ausgangszusammensetzungen $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08}$ und $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,21}$ nach längeren Sinterzeiten bei genügend hohen Temperaturen und

bei genügend grossem Nickelzusatz dem Wert einer ungefähren Zusammensetzung von $\text{TaC}_{0,9}\text{N}_{0,05}$ annähern.

Die Gefügeänderungen während des Sinterprozesses wurden auch direkt in einem Leitz-Mikroskop-Heiztisch beobachtet. Die Befunde bestätigen unsere Ausführungen.

Schlussfolgerungen

1. Die Zusammensetzung (Nichtmetall/Metall-Verhältnis) der Carbonitridphase beeinflusst den Schrumpfungsverlauf, besonders im Bereich des aktivierten Sinterns im festen Zustand; etwas weniger ausgeprägt ist dieser Effekt im Bereich des unaktivierten Sinterns im festen Zustand und im Bereich des Sinterns mit der flüssigen Phase.
2. Der Nickelzusatz erniedrigt die Sintergeschwindigkeit im Bereich des unaktivierten Sinterns im festen Zustand, hat aber einen günstigen Einfluss bei höheren Temperaturen. Für eine vollständige Umordnung ist bei $1500 - 1520^{\circ}\text{C}$ ein Nickelzusatz von 15 Gew. % (35 Vol. % flüssige Phase) erforderlich, bei 1700°C ist schon 10 Gew. % Ni (25 Vol. % flüssiger Phase) genügend.
3. Die optimale Sintertemperatur der Proben $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,21} + 10-15\% \text{Ni}$ beträgt ca. 1550°C und liegt etwa 50°C höher als für die Proben $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 10-15\% \text{Ni}$. Nach dem Sintern unter diesen Bedingungen beträgt die durchschnittliche Korngrösse, in Abhängigkeit vom Nickelgehalt, $20 - 40 \mu\text{m}$.

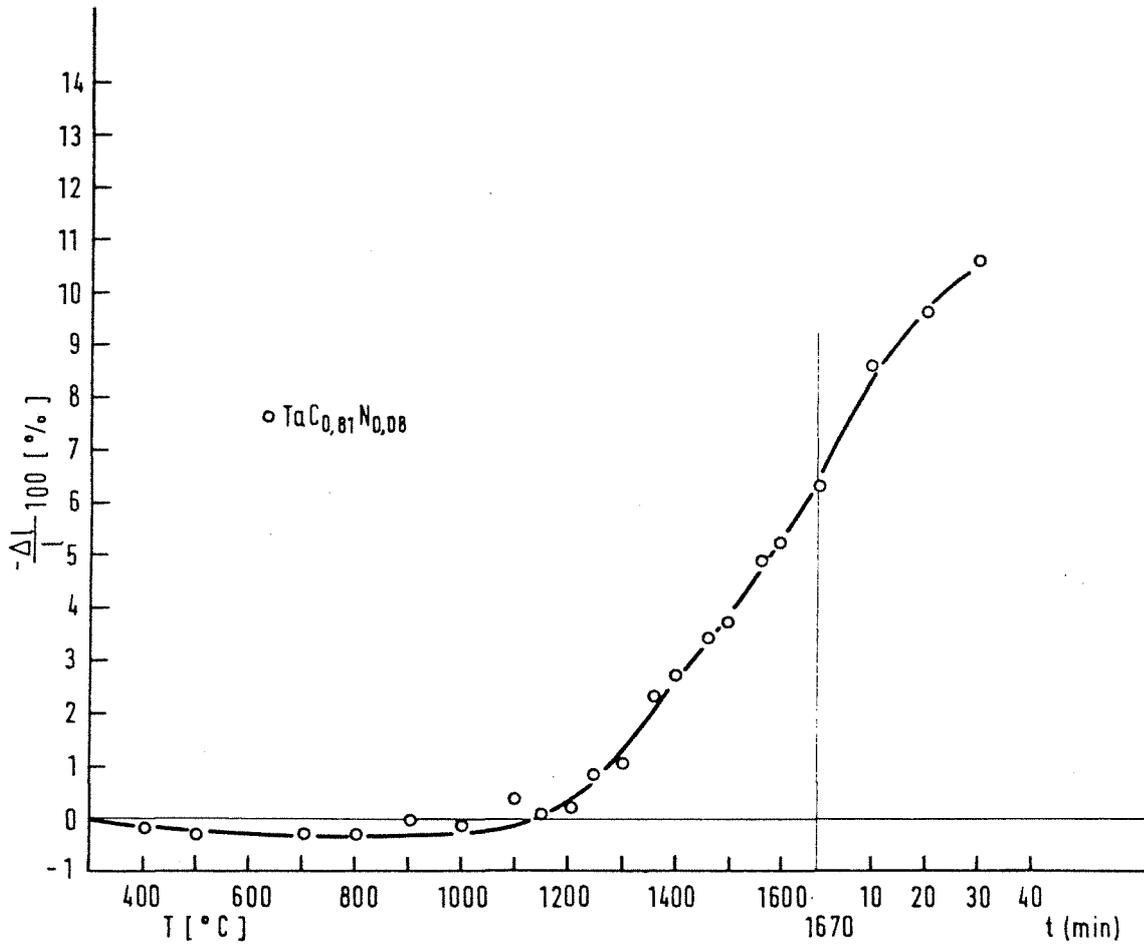


Abb. 1: Sinterkurve der Probe $\text{TaC}_{0.81}\text{N}_{0.08}$

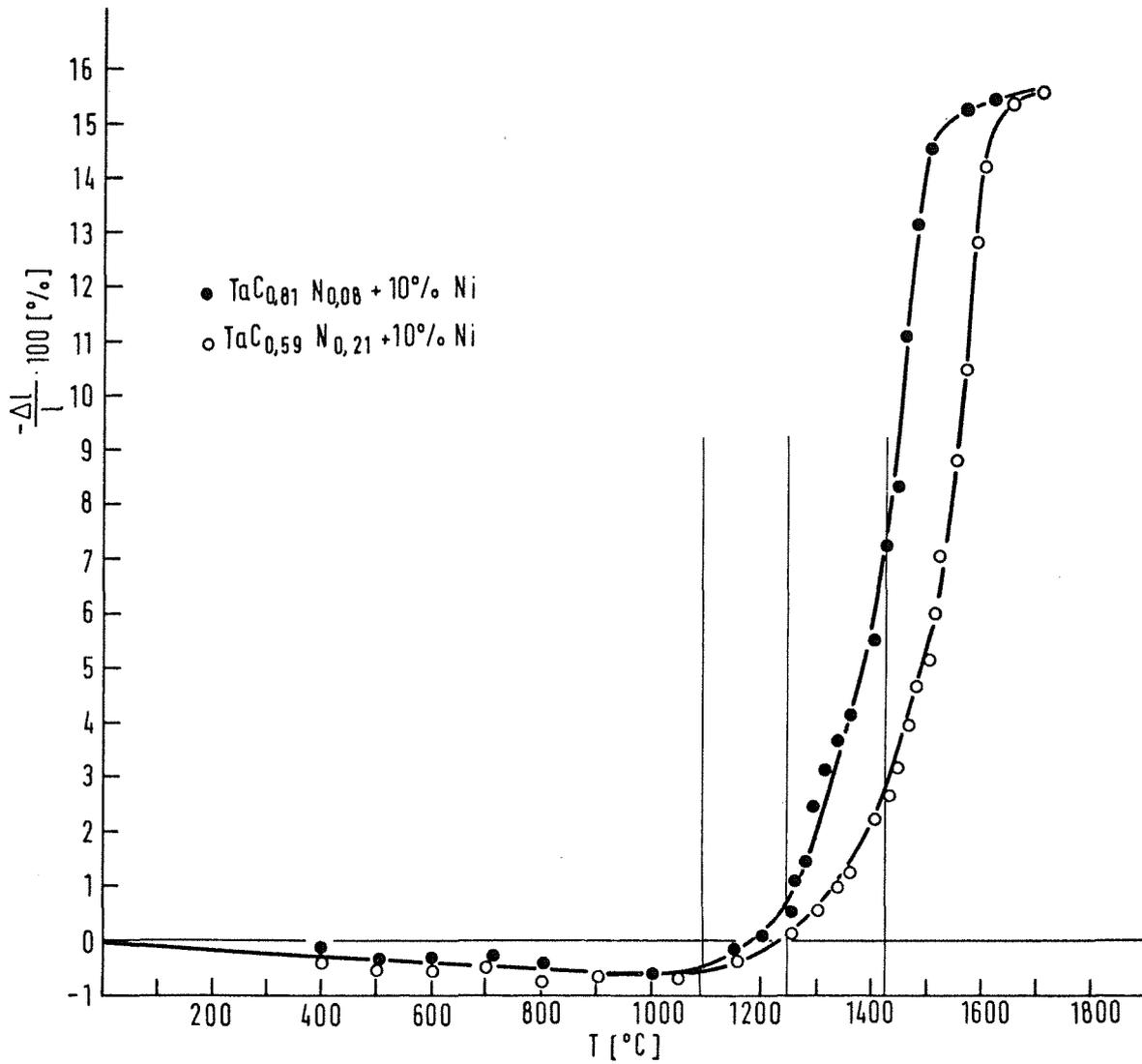


Abb. 2: Sinterkurven der Proben $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08} + 10\% \text{ Ni}$ und $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,21} + 10\% \text{ Ni}$ mit bezeichneten Temperaturbereichen

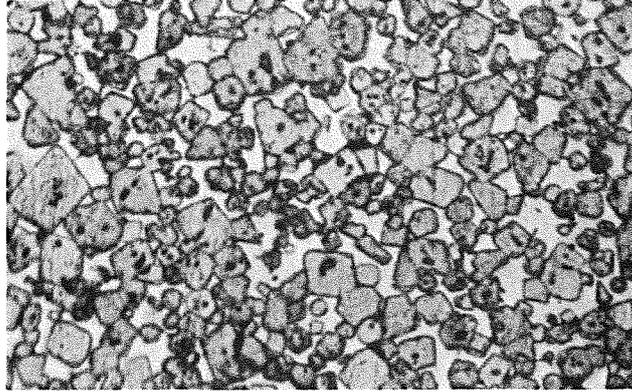


Abb. 3: $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08}+10\% \text{Ni}$, 1700°C , 1h (550x) geätzt

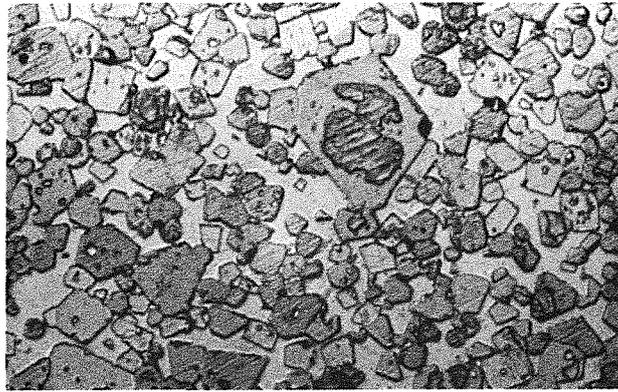


Abb. 4: $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08}+15\% \text{Ni}$, 1520°C , 4h (550x) geätzt

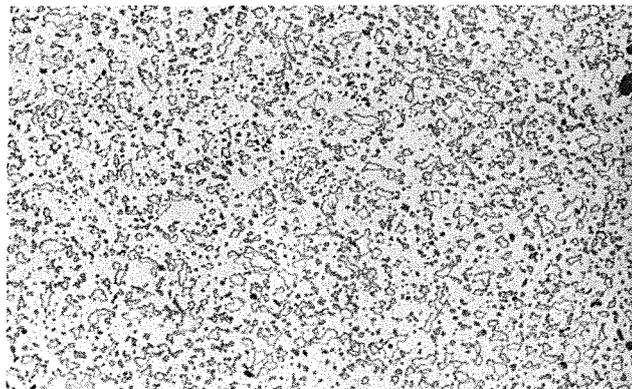


Abb.5: $\text{TaC}_{0,81}\text{N}_{0,08}+10\% \text{Ni}$, 1500°C , 4h (220x) geätzt

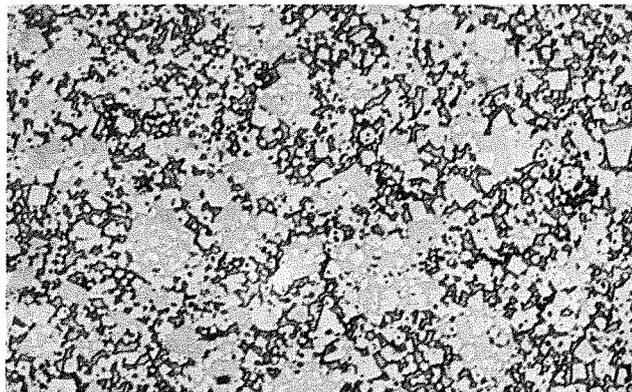


Abb. 6: TaC_{0,59}N_{0,21}+10% Ni, 1520°C, 2h,
(220x), geätzt

Eigenschaften von Ta-Hf-Carbonitrid-Hartmetallen mit Ni oder NiMo30 als Bindemetall

(M.Komac, T.Kosmač, Institut Jožef Stefan, Ljubljana/Jugoslawien)

Ta-Carbonitrid mit Ni oder NiMo30 als Binder

Es werden verschiedene Proben, die $TaC N_{x/y}$ -Mischkristalle als Hartstoffkomponente und Ni-Metall oder eine NiMo30-Legierung als Bindemetallphase enthalten, durch Pressen und anschliessendes Sintern mit flüssiger Phase hergestellt. Der Sinterprozess selbst wurde im vorangehenden Beitrag näher beschrieben.

Neben der Phasenzusammensetzung wurden die Dichte, die Biegebruchfestigkeit und die Härte der Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist die Phasenzusammensetzung der Proben nach dem Sintern von dem Bindemetallanteil in der Ausgangsmischung abhängig. Um den zusätzlichen Einfluss des Bindemetallanteils und der Temperatur auf die Bildung der neuen Phasen festzustellen, wurden die Proben bei Temperaturen, die unterhalb der Temperatur des Auftretens einer flüssigen Phase liegen, geglüht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben. Dabei ist zu erwähnen, dass die flüssige Phase in Proben mit $TaC_{0,81}N_{0,08}$ und Ni bei $\approx 1430^{\circ}C$ und bei Proben mit $TaC_{0,59}N_{0,21}$ und Ni bei $\approx 1470^{\circ}C$ erscheint.

Aus Tab. 2 kann man schliessen, dass im System $TaC N_{x/y}$ -Ni die Bildung der neuen Phasen bzw. die Phasenzusammensetzung der fertigen Probe nicht nur durch die Zusammensetzung der Mischkristalle, sondern auch durch Wärmebehandlung und Bindemetallanteil beeinflusst wird. Unter praxisnahen Bedingungen (d.h. beim Sintern mit flüssiger Phase bei $1450-1550^{\circ}C$; 10-20 Gew.% Ni) muss man mit der Bildung von $TaNi_3$ bzw. $TaNi_3$ und η -Phasen rechnen. Diese Phasen erhöhen zwar die Härte, die Biegebruchfestigkeit wird aber zweifellos herabgesetzt. Ungeachtet dessen, wurden an gesinterten Proben mit 15% Ni Werte der Biegebruchfestigkeit von $105-120 \text{ kp/mm}^2$ erzielt.

Ungünstiger als metallisches Ni hat sich die NiMo30-Legierung als Binderphase erwiesen. Auch hier wurden die Glühversuche im Temperaturbereich $1200 - 1550^{\circ}C$ durchgeführt. Im Vergleich zu Mo-freien Proben wird im

Tab. 1: Eigenschaften von Hartmetallproben $\text{TaC}_{x/y} \text{N}_y + \text{Ni}$

Ausgangszusammensetzung	Sintertemperatur u. -zeit ⁺ °C h	Phasenzusammensetzung nach dem Sintern	Biegebruchfestigkeit (kp/mm ²)	HV ₃ (kp/mm ²)	Dichte (% TD)
$\text{TaC}_{0,81} \text{N}_{0,08} + 5\text{Ni}$	1470 2	$\text{TaC}_{x/y} \text{N}_y; \text{TaNi}_3$	60	1400	95,7
$\text{TaC}_{0,81} \text{N}_{0,08} + 10\text{Ni}$	1470 2	$\text{TaC}_{x/y} \text{N}_y; \text{TaNi}_3$	70 - 75	1300	95,2
$\text{TaC}_{0,81} \text{N}_{0,08} + 15\text{Ni}$	1470 1	$\text{TaC}_{x/y} \text{N}_y; \text{Ni}; \text{TaNi}_3$	115 - 120	1100	95
$\text{TaC}_{0,59} \text{N}_{0,21} + 10\text{Ni}$	1520 2	$\text{TaC}_{x/y} \text{N}_y; \text{TaNi}_3; \eta$	65 - 70	1250	98,6
$\text{TaC}_{0,59} \text{N}_{0,21} + 15\text{Ni}$	1520 2	$\text{TaC}_{x/y} \text{N}_y; \text{TaNi}_3$	105 - 110	1150	97,8

+)
 Vorsintern: 1 - 2 h 1000 - 1100°C, Wasserstoff
 Sintern: Argon

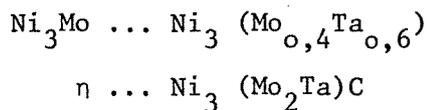
Tab. 2: Zum Einfluss des Bindemetallanteils auf die Phasenzusammensetzung

Ausgangszusammensetzung	Glühetemperatur °C	Phasenzusammensetzung der Bindephase
TaC _{0,81} N _{0,08} +15Ni ⁺	1200	Ni
TaC _{0,81} N _{0,08} +40Ni	1200	Ni
TaC _{0,59} N _{0,21} +15Ni	1200	Ni, TaNi ₃
TaC _{0,59} N _{0,21} +40Ni	1200	Ni
TaC _{0,81} N _{0,08} +15Ni	1300	Ni, TaNi ₃
TaC _{0,81} N _{0,08} +40Ni	1300	Ni
TaC _{0,59} N _{0,21} +15Ni	1300	Ni, TaNi ₃
TaC _{0,59} N _{0,21} +40Ni	1300	Ni
TaC _{0,81} N _{0,08} +15Ni	1350	Ni, TaNi ₃
TaC _{0,81} N _{0,08} +40Ni	1350	Ni
TaC _{0,59} N _{0,21} +15Ni	1350	TaNi ₃
TaC _{0,59} N _{0,21} +20Ni	1350	TaNi ₃
TaC _{0,59} N _{0,21} +40Ni	1350	Ni, TaNi ₃
TaC _{0,81} N _{0,08} +5Ni	1400	TaNi ₃
TaC _{0,81} N _{0,08} +10Ni	1400	TaNi ₃
TaC _{0,81} N _{0,08} +15Ni	1400	Ni, TaNi ₃
TaC _{0,81} N _{0,08} +40Ni	1400	-
TaC _{0,59} N _{0,21} +10Ni	1400	TaNi ₃
TaC _{0,59} N _{0,21} +40Ni	1400	Ni, TaNi ₃

⁺ Bindemetallanteil in Gew. %

untersuchten Temperaturbereich für die Mischkristallzusammensetzungen $TaC_{0,81}N_{0,08}$ und $TaC_{0,59}N_{0,21}$ neben der $MoNi_3$ -Phase auch eine sehr ausgeprägte Bildung der η -Phase festgestellt. Als einen Extremfall kann man die Proben mit ^{der} Ausgangszusammensetzung $TaC_{0,59}N_{0,21} + 10 - 15\% NiMo30$ bezeichnen, die nach dem Glühen bei $1550 - 1600^\circ C$ nur noch aus $TaC_{x}N_y$ und η -Phase bestehen (Abb. 1).

Mit der Mikrosonde wurde die Zusammensetzung der Ni_3Mo - und η -Phasen untersucht. Es wurde festgestellt, dass beide Phasen auch bestimmte Anteile an Tantal enthalten, so dass für die bei $1400^\circ C$ hergestellten Proben folgende Zusammensetzungen bestimmt wurden:



Viel weniger ausgeprägt ist die Lösung von Molybdän im Carbonitrid. In Proben, die bei $1400^\circ C$ gesintert wurden, konnte in der Carbonitridphase kein Mo festgestellt werden; erst nach Glühen bei $1450 - 1500^\circ C$ wurde 2 - 3% Mo in $TaC_{x}N_y$ gefunden.

Wegen der starken Bildung der η -Phase ist die mechanische Festigkeit dieser mit einer NiMo30 Legierung gebundener Körper ziemlich schlecht. Die Herstellungsbedingungen und die Eigenschaften einiger Proben findet man in Tab. 3.

(Ta,Hf)-Carbonitrid mit Ni oder NiMo30 als Binder

Obwohl bekannt ist, dass die Hf-haltigen Proben mit gewöhnlichen Bindemetallen schlechter benetzt werden, wurde versucht, dichte Proben durch Sintern herzustellen. Als Ausgangsmischkristalle wurden die Zusammensetzungen $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C_{0,79}N_{0,13}$ und $Ta_{0,6}Hf_{0,4}C_{0,64}N_{0,30}$ ausgewählt.

Um zuerst die Reaktionen zwischen Carbonitridmischkristall und möglichen Bindemetallen zu untersuchen, wurden die Proben bei Temperaturen von 1200 bis $1700^\circ C$ geblüht. Die Ergebnisse gibt Tab. 4 wieder.

In allen Proben wird HfO_2 als Verunreinigung gefunden.

Die Gitterparameter der $TaNi_3$ -Phase werden im Vergleich zu reinem $TaNi_3$ zu höheren Werten verschoben, was auf teilweise Ersetzung der Ta durch Hf Atome im Kristallgitter hinweist.

Tab. 3: Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von Ta-Carbonitrid-Proben mit NiMo30 Binder

Ausgangszusammensetzung	TaC _{0,81} N _{0,08} 10% NiMo30	TaC _{0,81} N _{0,08} 15% NiMo30	TaC _{0,59} N _{0,21} 10% NiMo30
Sintertemperatur und -zeit ⁺)	1470°C; 2h	1470°C; 2h	1550°C; 2h
Phasenzusammensetzung nach Sintern	Ta(Mo)C _x N _y Ni ₃ (Mo,Ta), η	Ta(Mo)C _x N _y Ni ₃ (Mo,Ta), η	Ta(Mo)C _x N _y η
Biegebruchfestigkeit (kp/mm ²)	55	45	-
HV ₃ (kp/mm ²)	1100	1140	1400
Dichte (% TD.)	93,5	94,1	95,2

+) Vorsintern 1000°C, 1 h, Wasserstoff
Sintern: Argon

Tab. 4: Auftretende Phasen in (Ta,Hf)-Carbonitrid enthaltenden Proben

Ausgangszusammensetzung	Nach dem Glühen, neben dem Carbonitrid gefundene Phasen °C	
Ta _{0,8} Hf _{0,2} C _{0,79} N _{0,13} +10-20% Ni	1200 - 1250	Ni
	1300 - 1700	Ni, TaNi ₃
Ta _{0,8} Hf _{0,2} C _{0,79} N _{0,13} +10-20% NiMo30	1200 - 1250	Ni, Mo ₂ C, η
	1300 - 1550	TaNi ₃ , η
Ta _{0,6} Hf _{0,4} C _{0,64} N _{0,30} +10-20% Ni	1200 - 1250	Ni
	1300 - 1450	Ni, TaNi ₃
	1500 - 1700	TaNi ₃
Ta _{0,6} Hf _{0,4} C _{0,64} N _{0,30} +10-20% NiMo30	1200 - 1250	Ni, Mo ₂ C, η
	1300 - 1550	TaNi ₃ , η

Untersuchungen des Sintervorganges sind im Gange. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu TaC_xN_y -haltigen Proben die notwendigen Temperaturen, um mit einer flüssigen Phase zu sintern, etwas höher liegen, und zwar im Bereich $1500 - 1650^\circ\text{C}$.

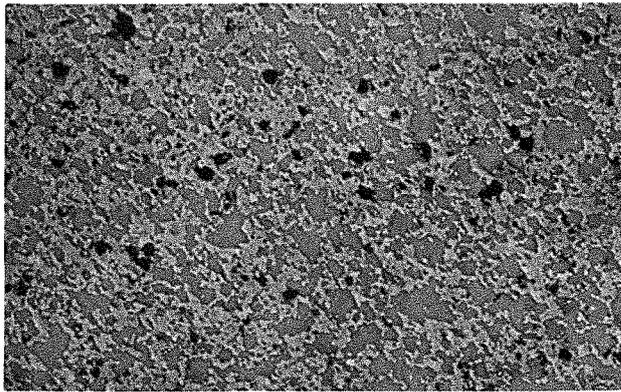


Abb. 1: Mikrogefüge einer Probe $\text{TaC}_{0,59}\text{N}_{0,21}+10\%$
 NiMo30 , gesintert bei 1550°C , 3 h.

Hellgrau: Carbonitridphase

Dunkelgrau: η -Phase

Mikrohärtemessungen an Hartstoffen

(G.Ondracek, K.Spieler)

Zur Identifizierung von Phasen in mehrphasigen Gefügen und deren Veränderungen, z.B. mit Zustandsgrössen wie der Konzentration ihrer Komponenten, bietet sich die Mikrohärtemessung (<200 p) -bei grossen Kristalliten hoher Härte auch die Kleinlasthärtemessung (200 ÷ 1000 p)- als einfache und wenig aufwendige Untersuchungsmethode an /1, 6/. Bei der Messung der Härte -als einer technischen Eigenschaftskenngrösse- können alle drei möglichen Prinzipien mechanischer Formänderungen mitwirken, also

- elastische oder anelastische Verformungen
- plastische oder viskose Verformungen
- Bruchvorgänge.

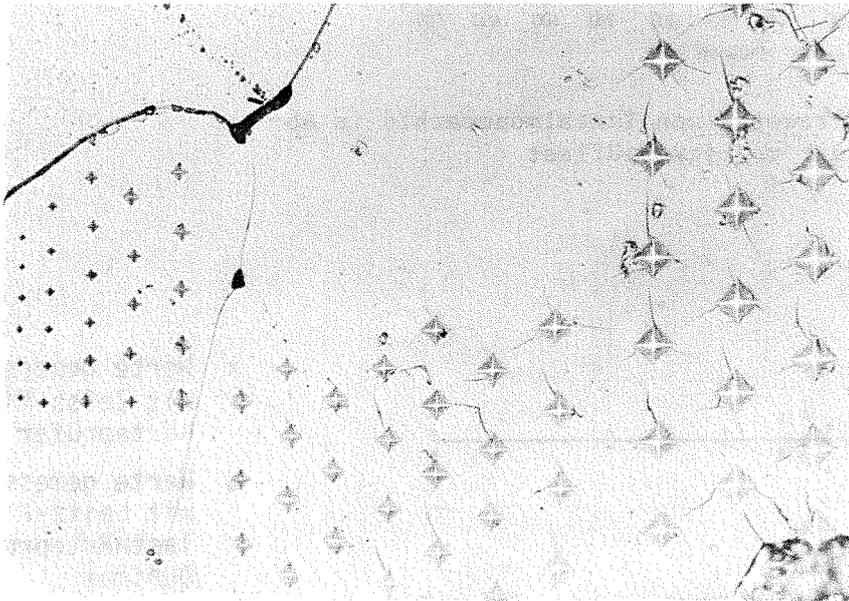
Im Bereich geringer Prüflasten ist der elastische Formänderungsanteil relativ hoch. Die -als Härteeindruck messbare- plastische oder viskose Deformation ist daher geringer als bei höheren Prüflasten. Aus dieser Veränderung der Anteile von elastischer und plastischer Formänderung mit steigender Prüflast ergibt sich die "Lastabhängigkeit der Mikrohärte". Oberhalb einer -für jedes Material spezifischen- Belastung sind die elastischen Verformungsmöglichkeiten voll ausgeschöpft. Gleichzeitig kann jedoch bei dieser Beanspruchung eine nennenswerte Beteiligung von Bruchvorgängen am Formänderungsgeschehen, d.h. es können Risse am Härteeindruck, auftreten. Inwieweit diese den Härtewert beeinflussen, ist für vergleichende Untersuchungen von erheblicher Bedeutung.

Wendet man diese allgemein gültigen Überlegungen auf Hartstoffe an, so ergibt sich die Aufgabe zu klären, wann Lastunabhängigkeit bei Mikrohärtemessungen erreicht wird. Aus diesem Grunde wurden Mikrohärtemessungen (Zeiss - Mikrohärteprüfer MPH) und Kleinlasthärtemessungen (Leitz-Kleinlastprüfer Durimet) an

- Tantal c a r b i d kristalliten
- Tantal c a r b o n i t r i d kristalliten
- Hafnium n i t r i d kristalliten

durchgeführt. Die entsprechenden Tantalcarbide- und Tantalcarbonitrid-Hartstoffproben ($TaC_{0,9}N_{0,1}$) waren erschmolzen und anschliessend durch

Glühen homogenisiert (2273 K; 100 h; Hochvakuum) /2/, die Hafniumnitridprobe war druckgesintert worden /3/. Alle Proben hatten hohe Dichten ($> \approx 95\%$ TD). Vor der Messung wurden sämtliche Proben eingebettet, geschliffen und poliert. Verformungsschichten auf der Schlißfläche wurden durch Elektronen- bzw. Ionenbeschuss (Sputtern) abgetragen, da solche Schichten nennenswerte Einflüsse auf die gemessenen Härtewerte haben können /4/. Im Gefügebild der Abb. 1 werden die erörterten Verschiebungen der Anteile an



steigende Prüflast \longrightarrow

Abb. 1: TaC-Gefüge mit Härteeindrücken von verschiedenen Prüflasten (500fach)

elastischer und plastischer Verformung und das Auftreten von Rissbildungen an Härteeindrücken in Hartstoffen mit steigender Prüflast deutlich sichtbar. Für die Ermittlung von Mittelwerten zu jeder Prüflast -insbesondere bei sehr kleinen und sehr vielen Härteeindrücken- erweist sich die Möglichkeit als hilfreich, alle Eindrücke zu einer Prüflast durch Flächenanalyse im elektronischen Bildanalysator zu vermessen. Der angeschlossene Programmrechner liefert sofort die zugehörigen mittleren Härtewerte.

Der Verlauf der Härtewerte bei Tantalcarbide (Abb.2), Tantalcarbonitrid (Abb. 3) und Hafniumnitrid (Abb.4) mit der Prüflast zeigt an, dass lastunabhängige Werte erst oberhalb etwa 100 Pond Prüflast erhalten werden. Die in den Abbildungen ebenfalls angegebenen mittleren Risszahlen pro Eindruck beeinflussen die Härtewerte im lastunabhängigen Teil der Kurve nicht - oder zumindest nur im Rahmen der Messungenauigkeit. Charakteri-

stisch dagegen ist der Verlauf der Härtekurven im lastabhängigen Teil. Normiert man die Härtewerte aller Hartstoffe auf ihren konstanten, lastunabhängigen Wert, so ergibt sich die Darstellung in Abb. 5.

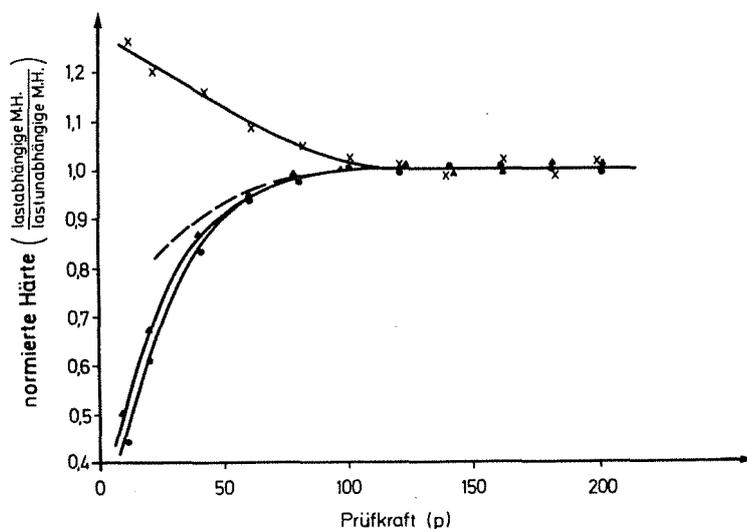


Abb. 5: Normierte Mikrohärtewerte von Hartstoffen auf Nitrid- und Carbidbasis als Funktion der Prüflast

- x- Tantalmonocarbide ($\frac{N}{N+C}$ at.% = 0)
- Tantalcarbonitride ($\frac{N}{N+C}$ at.% = 0,1)
- ▲- Tantalcarbonitride ($\frac{N}{N+C}$ at.% = 0,37)
- Hafniummoninitride ($\frac{N}{N+C}$ at.% = 1)

Danach fällt die lastabhängige Härte des reinen Carbids mit steigender Last - wie diejenige von Metallen /4/. Die Härte des reinen Nitrides dagegen steigt mit der Prüflast. In Ermangelung von Mikrohärtewerten des reinen Tantalmononitrids wurden in Abb.5 diejenigen von Hafniummononitrid eingetragen. Die normierten lastabhängigen Mikrohärtungen von Carbonitriden liegen zwischen den Kurven der normierten lastabhängigen Mikrohärtung von reinem Carbide und reinem Nitride. Ihr Anstieg wird mit steigendem Stickstoff - zu - Stickstoff - plus - Kohlenstoff - Verhältnis ($\frac{N}{N+C}$) flacher. Um den quantitativen Zusammenhang zwischen normierter Mikrohärtung und Stickstoff - zu - Stickstoff - plus - Kohlenstoff - Verhältnis exakt zu erfassen, müssten normierte Mikrohärtewerte weiterer Carbonitride mit variablen Stickstoff - zu - Stickstoff - plus - Kohlenstoff - Verhältnis bei gleicher metallischer Komponente vorliegen.

Solche Werte sollten möglichst bis zu sehr geringen Prüflasten ermittelt werden, da dort die "Spreizung" der lastabhängigen Kurventeile der normierten Mikrohärtigkeit besonders gross ist; d.h. die Unterschiede zwischen Proben mit verschiedenen Stickstoff - zu - Stickstoff - plus - Kohlenstoff - Verhältnissen werden grösser und damit weniger "anfällig" für Messwertstreuungen. Da derartige Werte gegenwärtig nicht zur Verfügung standen, wurden solche bei höherer Prüflast (50 p) herangezogen (s. Abb. 2, 3 und Lit. /7/) und ausgewertet. In Abb. 6 ist der Zusammen-

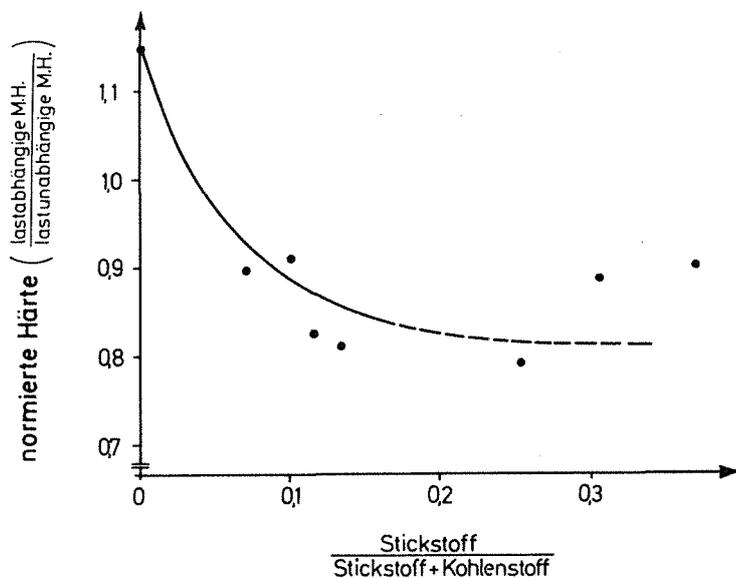


Abb. 6: Zum quantitativen Zusammenhang zwischen normierte Mikrohärtigkeit und Stickstoff - zu - Stickstoff - plus - Kohlenstoff - Verhältnis von Tantalcarbonitriden (50 p Prüflast)

hang zwischen normierte Mikrohärtigkeit und Stickstoff - zu - Stickstoff - plus - Kohlenstoff - Verhältnis für Tantalcarbonitride wiedergegeben. Wenn auch diese Zusammenhänge noch nicht hinreichend gesichert sind, so deutet die Darstellung doch die Möglichkeit an, über die normierte Mikrohärtigkeit die Zusammensetzung von Carbonitriden abzuschätzen. Weitergehende Aussagen und Deutungsversuche werden erst möglich sein, wenn zusätzliche Ergebnisse aus laufenden Messungen vorliegen /5/.

Literatur

- /1/ D.Dengel,
Wichtige Gesichtspunkte für die Härtemessung nach Vickers
und nach Knoop im Bereich der Kleinlast- und Mikrohärtete,
Zeitschrift für Werkstofftechnik 4/6 (1973) 292
- /2/ H.-J.Ritzhaupt-Kleissl,
persönliche Mitteilung, Institut für Material- und Fest-
körperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1974)
- /3/ G.Brundiers,
persönliche Mitteilung, Institut für Material- und Fest-
körperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /4/ W.Dormann
in K.Nitzsche, Werkstoffprüfung von Metallen, Band I VEB
Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1963) 231
- /5/ G.Brundiers, A.Münzenmaier,
persönliche Mitteilung, Institut für Material- und Fest-
körperforschung Karlsruhe (1974)
- /6/ B.W.Mott,
Die Mikrohärteteprüfung, Berliner Union, Stuttgart (1957)
- /7/ K.Biemüller, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl,
Zur Abhängigkeit der Härte von der Prüflast und der Proben-
präparation bei Ta-Carbonitriden, dieser Hartstoffbericht (1974)

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Dr. Gahm, Fa.Zeiss, Oberkochen, für
wertvolle messtechnische Hinweise.

Zur Abhängigkeit der Härte von der Prüflast und der Probenpräparation
bei Ta-Carbonitriden

(K.Biemüller, H.-J.Ritzhaupt-Kleissl)

Im allgemeinen wird von Hartstoffen die Mikrohärtigkeit mit einer Belastung von 50 p oder 100 p gemessen, was auch bei bisherigen Arbeiten über die Systeme Ta-Hf C /1/ und Ta-C-N /2/ der Fall war. Anlässlich einer Untersuchung über Ausscheidungsvorgänge im System Ta-C-N, in deren Verlauf sehr feine mehrphasige Gefüge zu beobachten waren /3,4/, schien es jedoch sinnvoll, bei der Härtemessung eine höhere Prüflast zu wählen, um nicht die Härte der einen oder anderen Phase zu ermitteln, sondern die integrale Härte der jeweiligen Probe.

Um aber einen Vergleich zwischen den Härtewerten bei diesen Untersuchungen und solchen, die in anderen Arbeiten bzw. mit kleineren Lasten gemessen wurden, durchführen zu können, wurde von einigen -zumeist einphasigen- Proben sowohl die Mikro- als auch die Kleinlasthärte bei verschiedenen Prüflasten gemessen. Die Messung der Mikrohärtigkeit erfolgte auf einem Mikrohärtigprüfgerät MHP der Fa. Zeiss. Die Prüflasten betragen 50, 60, 70, 80, 100, 120 und 150 Pond. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb.1 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass bei allen untersuchten Proben die Mikrohärtigkeit mit zunehmender Last ansteigt. Ähnliche Lastabhängigkeitskurven der Mikrohärtigkeit wurden an Hf- und Ta-Nitriden und Carbonitriden von G. Ondracek und K. Spieler /5/ festgestellt.

Bei Belastungen, die sich in den Kleinlasthärtebereich erstreckten -Prüflast >100 p-, wurden die Messungen bei 100, 200, 300 und 500 p mit einem Kleinlasthärteprüfgerät "Durimet" der Fa. Leitz durchgeführt.

Die Proben, an denen die Kleinlasthärte gemessen wurde, wurden wie alle mehrphasigen Ta-Carbonitride geschliffen und mit Diamantpaste der Korngröße 7 µm etwa 2 h lang poliert. Sie wurden nach dem Polieren nicht geätzt, was ein sauberes Ausmessen der Härteeindrücke bei sehr feinen Gefügen ermöglicht, welches durch Ätzen der Proben erschwert wurde. Im Gegensatz dazu wurden die (meist einphasigen) Proben, an denen die

Mikrohärte gemessen wurde, geätzt, um das Gefüge sichtbar zu machen und den Härteeindruck richtig plazieren zu können.

Trägt man die gemessenen Härtewerte über der Prüflast auf, ergibt sich, wie in den Abb. 2 - 4 dargestellt, eine Diskrepanz zwischen den Werten im Mikro- und im Kleinlasthärtebereich. Die Kleinlasthärte zeigt eine wenig ausgeprägte, aber allenfalls umgekehrte Lastabhängigkeit wie die Mikrohärte und liegt im lastunabhängigen Bereich um etwa $300-400 \text{ kp/mm}^2$ höher als die Mikrohärte. Bei der Messung der Kleinlasthärte an denselben Proben, jedoch in geätztem Zustand, schliessen sich diese Werte kontinuierlich an die Mikrohärtewerte an, wie ebenfalls aus den Abb. 2 - 4 ersichtlich ist. Die höhere Härte der polierten Proben und insbesondere der Anstieg derselben bei kleinen Prüflasten lassen auf eine Beeinflussung der durch den Poliervorgang veränderten Probenoberfläche auf die Härtemessung schliessen, wie dies auch von Metallen bekannt ist.

Da bei allen Ta-Carbonitriden ausser an diesen Vergleichsproben die Kleinlasthärte $HV_{0,5}$ an polierten Proben gemessen wurde, sollten nun diese Werte mit an geätzten Proben gewonnenen Mikrohärtewerten einer bestimmten Last in Beziehung gesetzt werden. Sinnvoll schien hier die Mikrohärte MHV 100 zu sein, denn mit dieser Belastung wurden z.B. Messungen an Ta-Hf-Carbiden durchgeführt /1/ und ausserdem scheint, wie aus den Abb. 1 - 4 ersichtlich, bei etwa 100 p Belastung die Härte meist lastunabhängig zu werden.

In Abb. 5 sind die Werte der Kleinlasthärte $HV_{0,5}$ gegen die der Mikrohärte MHV 100 mit ihren jeweiligen mittleren Fehlern aufgetragen. Zwischen beiden Messreihen lässt sich für den Bereich der Vickers-Härte von etwa $2000 - 3000 \text{ kp/mm}^2$ ein linearer Zusammenhang erkennen, so dass nach der Gleichung für eine Ausgleichsgerade gilt:

$$\text{Kleinlasthärte } HV_{0,5} = 0,94 \cdot \text{Mikrohärte MHV 100} + 428.$$

Damit besteht nun die Möglichkeit, direkte Vergleiche zwischen Kleinlasthärtewerten der in /3/ und /4/ untersuchten Carbonitride und in anderen Arbeiten angegebenen Mikrohärtewerten herzustellen.

Literatur

- /1/ B.Scholz,
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1974
- /2/ M.Komac, F.Thümmeler,
KFK 1592 (1972)
- /3/ H.-J. Ritzhaupt-Kleissl,
in KFK - Ext. 6/73-3 (1973)
- /4/ H.-J.Ritzhaupt-Kleissl,
in diesem Heft
- /5/ G.Ondracek, K.Spieler,
in diesem Heft.

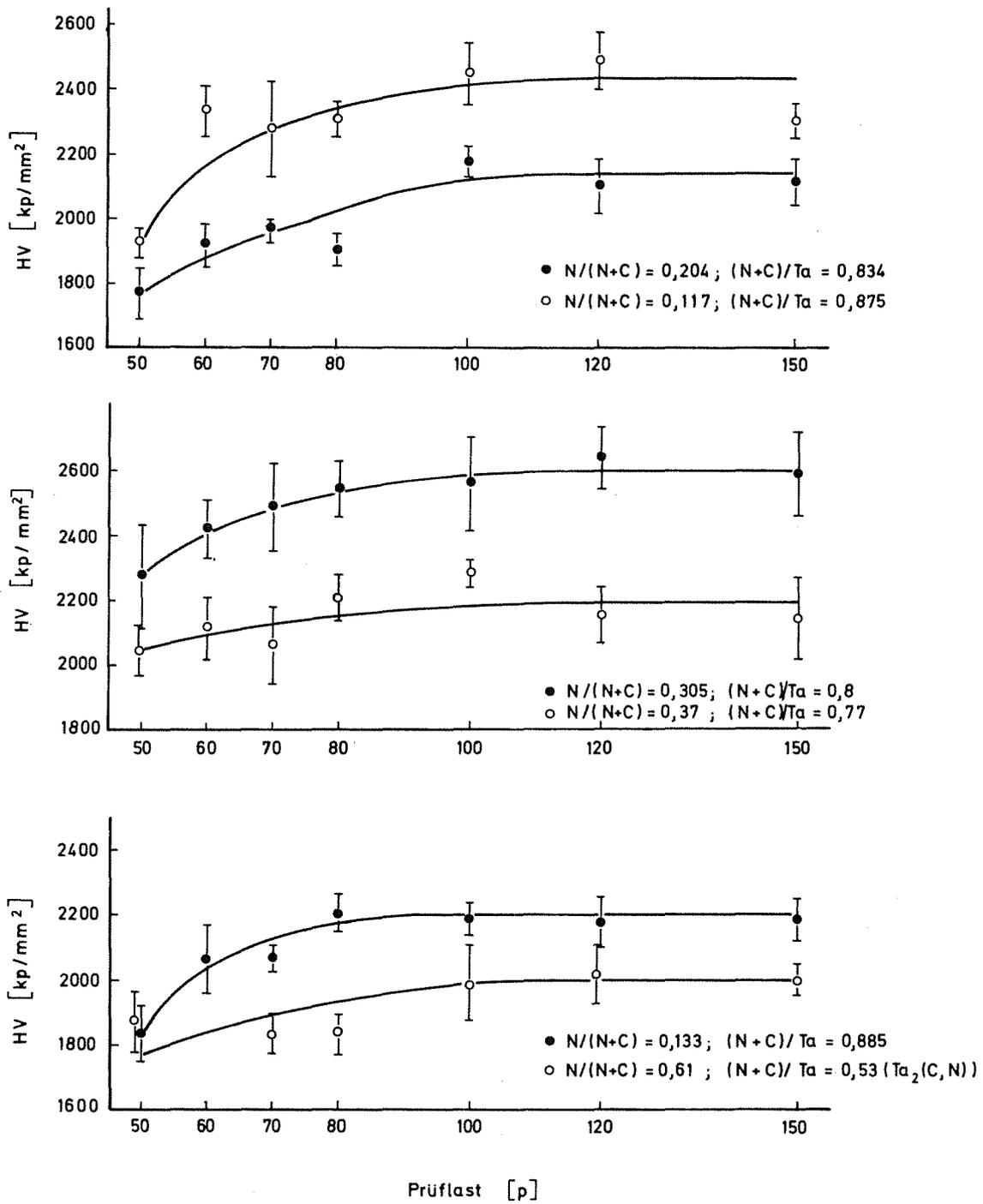


Abb. 1: Lastabhängigkeit der Mikrohärtigkeit von Ta-Carbonitriden

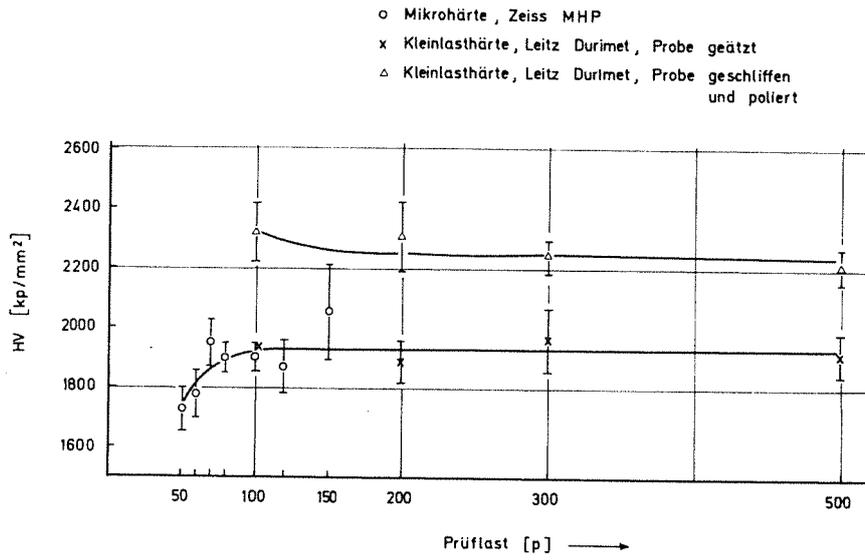


Abb. 2: Lastabhängigkeit der Härte von Ta-Carbonitrid mit $N/(N+C) = 0,07$; $(N+C)/Ta = 0,92$

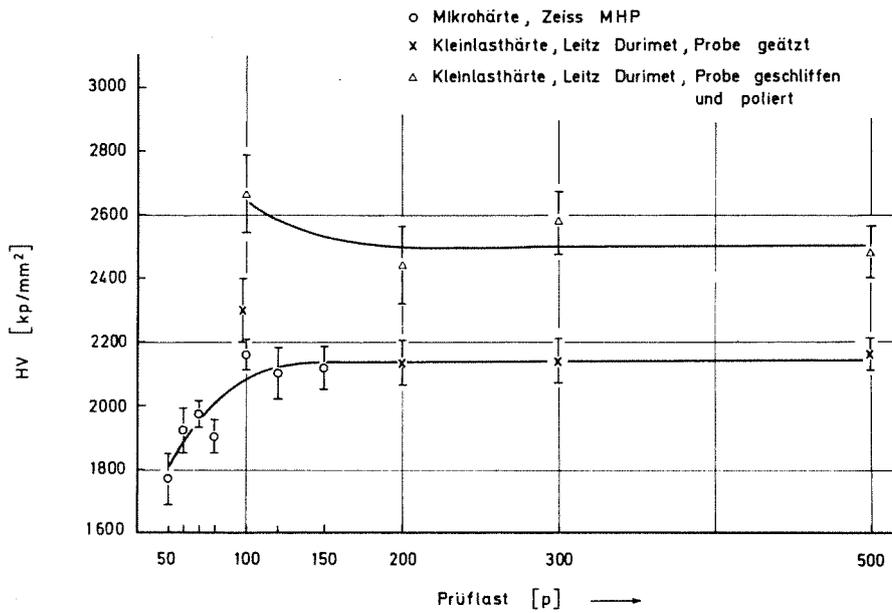


Abb. 3: Lastabhängigkeit der Härte von Ta-Carbonitrid mit $N/(N+C) = 0,117$; $(N+C)/Ta = 0,875$

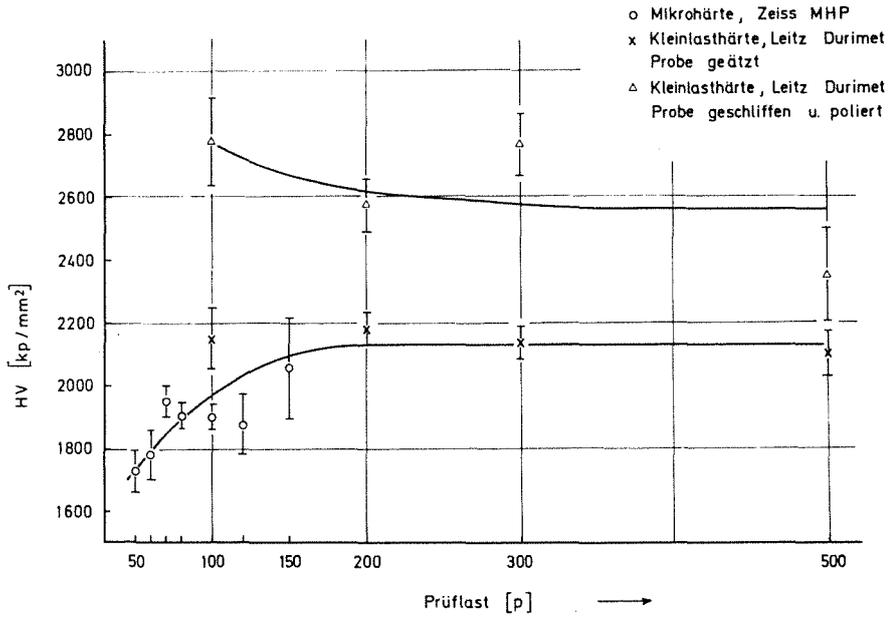


Abb. 4: Lastabhängigkeit der Härte von Ta-Carbonitrid mit $N/(N+C) = 0,13$; $(N+C)/Ta = 0,877$

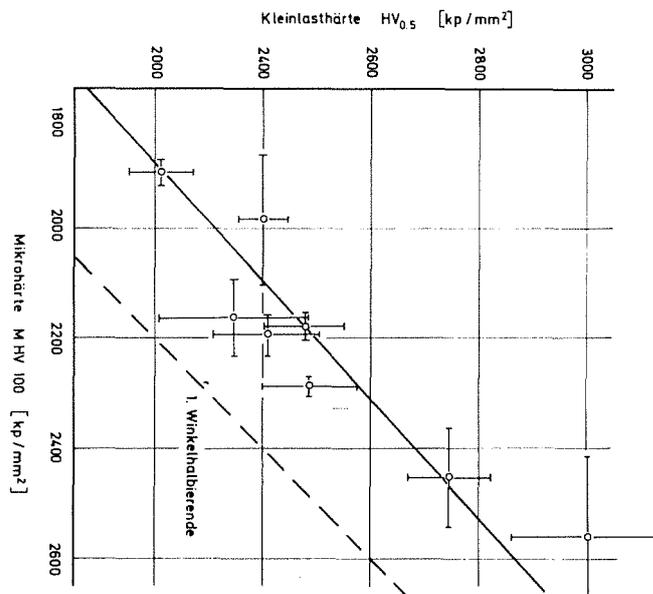


Abb. 5: Kleinlasthärte $HV_{0,5}$ von polierten Ta-Carbonitridproben über der an geätzten Proben gewonnenen Mikrohärt MHV 100