

KfK-Ext. 6/78-1

Juli 1978

(1. Ex.)

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

Jahresbericht 1977

herausgegeben von
H. Holleck, F. Thümmler
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

und

Institut für Werkstoffkunde II der Universität
Karlsruhe (TH)

KfK - Ext. 6/78 - 1

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

(Forschungsvorhaben 10.02.02)

Jahresbericht 1977, herausgegeben von

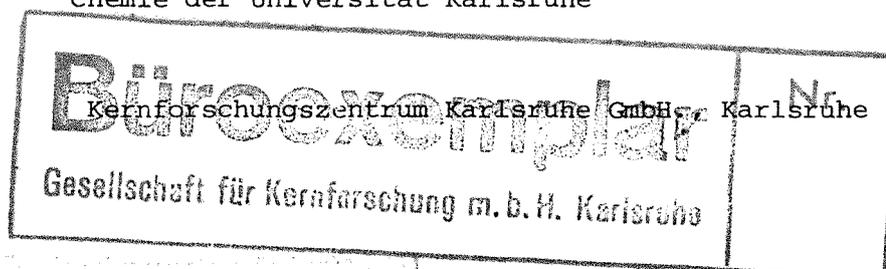
H.Holleck und F.Thümmler

mit Beiträgen von

A. Baradarajan	++)	E.Nold
J.Biel		R.Oberacker
K.Biemüller		C.Politis
M.F. El-Shahat	++)	L.Prakash
H.Holleck		G.Rejman
H.Janzer		H.J.Ritzhaupt-Kleissl
H.Kleykamp		K.Schäfer
M.Komac	+))	G.Schlickeiser
T.Kosmač	+))	H.Schneider
W.Laumer		F.Thümmler
H.Th.Miller		

+) Institut Jozef Stefan, Ljubljana/Jugoslawien

++) Gast des Internationalen Seminars für Forschung und Lehre
in Verfahrenstechnik, Technischer und Physikalischer
Chemie der Universität Karlsruhe



<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Hard optimized refractory compounds (H.Holleck, F.Thümmeler)	1
Stark unterstöchiometrische (Ta,Mo)C _{1-x} - und (Ta,W)C _{1-x} - Hartstoffe und deren Verhalten zu Bindemetallen (H.Holleck, K.Biemüller, H.Janzer, G.Schlickeiser)	13
Untersuchungen an (Ta,Mo)C _{1-x} - und (Ta,W) _{1-x} -Hartmetallen. mit Ni als Bindemetall (M.Komac, T.Kosmač)	29
Zum Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von Ta(C,N)-Ni Hartmetallen (M.Komac, H.J.Ritzhaupt-Kleissl)	35
Härte und Mikrostruktur polykristalliner Carbid- mischphasen (H.Holleck, J.Janzer, K.Biemüller)	45
Eigenschaften von Wolframcarbidhartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen Teil I: Einfluss der Zusammensetzung einschl. des Kohlenstoffgehaltes (R.Oberacker, L.Prakash)	57
Eigenschaften von Wolframcarbidhartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen Teil II: Einfluss der Wärmebehandlung (L.Prakash)	66
Benetzbarkeit von Wolframcarbid durch Fe-Co-Ni- Bindelegierungen (R.Oberacker, L.Prakash))	78
A Note on the Properties of Tungsten Carbide Hardness bonded with Fe-Co-Ni martensitic alloys (L.Prakash)	87
Zur Thermodynamik im System Niob-Rhodium (A.Baradarajan, H.Kleykamp, W.Laumer)	95
Zum Aufbau der Systeme Nb-N und Ta-N (C.Politis, R.Rejman)	102
Phasengleichgewichte in den Systemen Nb-(Fe,Co,Ni)-N (M.E. El-Shahat, H.Holleck)	124
Chemisch-analytische Arbeiten an Hartstoffen und Hartmetallen (H.Schneider, J.Biel, H.Th.Miller, K.Schäfer, E.Nold)	134

Zusammenfassung

Zu Beginn werden in einem Übersichtsbeitrag allgemein die Möglichkeiten einer Härteoptimierung diskutiert. In den folgenden drei Arbeiten werden Ergebnisse über TaC-Basis Hartstoffe und Hartmetalle mitgeteilt. Hierbei handelt es sich insbesondere um stark unterstöchiometrische Mischcarbide und Hartmetalle, deren Hartstoffphase durch Zerfall einer Carbonitridphase entstanden ist. Es schliesst sich ein Beitrag über den Einfluss der Mikrostruktur auf die Härte polykristalliner Mischcarbidproben an.

Vier Beiträge beschäftigen sich mit der Optimierung konventioneller WC-Hartmetalle durch Einführung aushärtbarer Fe,Co,Ni-Binder. Der Einfluss der Zusammensetzung, des Kohlenstoffgehaltes und der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften sowie das Benetzungsverhalten zwischen Hartstoff und Bindephase werden beschrieben. In drei Berichten mit überwiegend Grundlagencharakter werden Phasenbeziehungen in Hartstoff- und Hartstoff-Bindemetall Systemen sowie die Phasenstabilität von geordneten Phasen hochschmelzender Übergangsmetalle mitgeteilt. Abschliessend wird über chemisch-analytische Arbeiten zusammenfassend berichtet.

Structure, Preparation and Properties of Refractory Compounds and Systems

Abstract

At the beginning of this report the possibilities of hardness optimization of refractory carbides are generally discussed. Three papers deal with TaC-basis refractories and hard metals. In particular, carbides with very low nonmetal/metal ratios and composites with hard phases formed by decomposition of tantalum carbonitrides are discussed. Another contribution reports investigations concerning the influence of the microstructure on the hardness of polycrystalline mixed carbides.

In a series of four papers, results are presented on the work of optimization conventional WC hard metals by introduction of a Fe,Co,Ni-binder: The influence of composition, carbon content and sintering conditions, as well as the wetting behaviour between carbides and binder metals are discussed. Phase relations in the refractory nitride and refractory nitride-binder metal systems as well as phase stabilities of ordered transition metal phases are reported in three papers, fundamental in character. Finally, the work concerning chemical analysis of refractory systems is described.

Hardness optimized refractory compounds *

H.Holleck, F.Thümmeler

Abstract

Possibilities to increase the hardness of single- and multiphase transition metal carbide, nitride and carbonitride compounds are discussed. Examples are given for the change in stoichiometry, the formation of solid solutions, ordered structures, precipitations and dispersions and for the refining of the grain size.

Metallic and nonmetallic refractories are both of technological importance as materials for tools, wearing parts and abrasives. The cemented carbides fabricated from transition metal hard compounds contain binder metal to guarantee toughness. The properties of hard metals are influenced by the hard material itself, the binder metal as well as by the microstructure. Therefore an optimization of the properties can be realized in different ways. This paper deals with possibilities in principle to increase the hardness of hard materials.

The following methods are considered:

- variation of the nonmetal/metal ratio

*

Beitrag zum 4th Int. Round Table Meeting on Sintering,
Dubrovnik, September 5 - 10, 1977

- formation of solid solutions
- producing of ordered structures
- producing of precipitations and dispersions of small particles
- adjustment of a fine grain microstructure.

Normally some of these points together are responsible for high hardness or for an increase in hardness. Nevertheless the characteristic influence of each effect should be considered separately.

1. Dependence of the hardness from the nonmetal/metal-ratio

Carbides and nitrides of the transition metals show wide homogeneity ranges with a changing of hardness by up to 100%. The hardness maximum is connected with the composition of highest bonding strength within the homogeneity region occurring at a VEC between 8 and 9. For carbides and nitrides of the IV A transition metals highest hardness values can be observed at the stoichiometric composition, whereas the corresponding phases of the V A transition metals show hardness maxima in the substoichiometric region as is demonstrated in fig. 1.

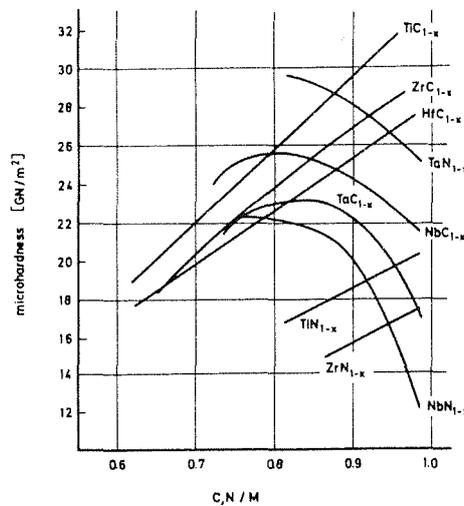


Fig. 1: Hardness of binary carbides and nitrides in dependence on the stoichiometry (TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} , HfC_{1-x} , NbC_{1-x} , TaC_{1-x} (1), TiN_{1-x} , ZrN_{1-x} (2), NbN_{1-x} , TaN_{1-x} (3))

The utilization of the entire homogeneity region for the hard material phase in hard metals is limited partly by the unfavorable wetting behavior (the more stable the carbide, for example, the more unfavorable the wetting behavior (4)), partly by reactions of the substoichiometric phases with binder metals.

2. Hardness in mixed carbides and carbonitrides

In carbide solid solutions and carbonitrides an optimum hardness can be achieved by:

- a) adjustment of an optimum VEC
- b) by strains as consequence of elastic deformations in the crystal lattice.

In most cases both effects overlap. One can find hardness maxima in most of the systems investigated up to now at a VEC of about 8.4.

Fig. 2 gives some examples for systems taken from the literature

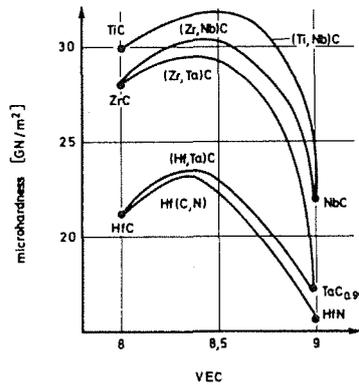


Fig. 2: Hardness (schematically) of mixed carbides with transition metals of different group numbers (TiC-NbC (5), ZrC-NbC, ZrC-TaC (6), HfC-TaC (7)) and carbonitrides (HfC-HfN (8)) in dependence on the VEC

and from own investigations. One can observe an increase in hardness by alloying IV A with V A transition metal carbides (for instance in fig.2: TiC-NbC (5), ZrC-NbC (6), ZrC-TaC (6) and HfC-TaC (7) or by alloying IV A carbides with IV A nitrides (in fig. 2: HfC-HfN(8)).

The effect of the solid solution hardening becomes evident in systems with no change of the VEC as is shown for TiC-HfC (9), VC-NbC, VC-TaC and TaC-NbC (10) in fig. 3. In addition a beginning decomposition is probably responsible for the high increase in hardness in some cases, especially in the system TiC-HfC. The effect of the solid solution hardening becomes also evident by plotting the hardness values for samples with the same VEC in the system Ta-Hf-C (fig. 4) (7).

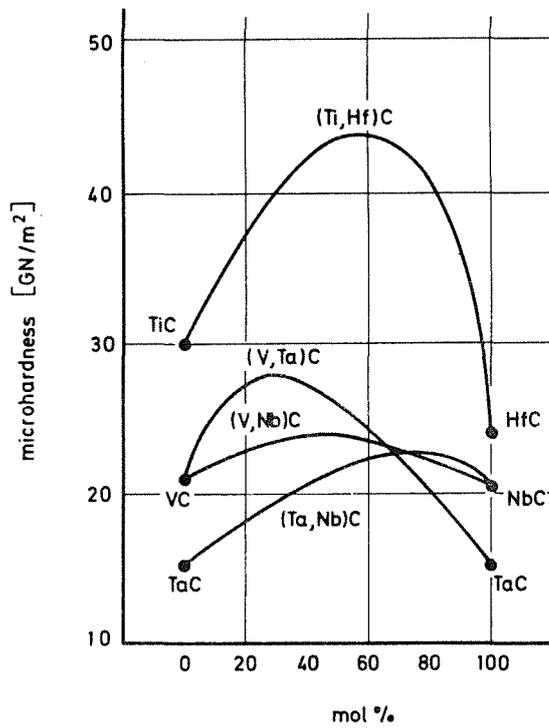


Fig. 3: Hardness (schematically) of mixed carbides with transition metals of the same group number (TiC-HfC (9), VC-NbC, VC-TaC, TaC-NbC (10)).

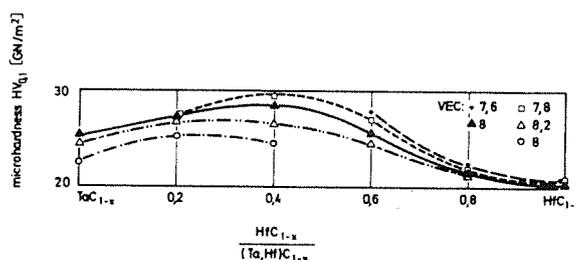


Fig. 4: Microhardness of (Ta,Hf)C_{1-x} samples in dependence on the composition at constant valence electron concentrations

3. Increase in hardness by order-disorder transformations

The subcarbides M₂C as well as the substoichiometric monocarbides TiC_{1-x}, ZrC_{1-x}, VC_{1-x}, NbC_{1-x} and TaC_{1-x} are ordered at low temperatures. Ordering with doubling of the elementary cell are observed for TiC_{0.5} below 2173 K (12,13) and for ZrC_{0.75} below 1330 K (14). A hexagonal superstructure was found for the V A transition metal carbides at the composition M₆C₅ (M = V,Nb,Ta) (15,16,17). The transformation temperature is 1520 K for VC_{1-x} and about 1300 K for NbC_{1-x}. In the V-C system a further superstructure exists at a composition V₈C₇ (16,18).

There are only few informations about the influence of such transformations on the properties of metallic carbides and nitrides. Hannink and Murray (19) als well as Hollox and Venables (20) found indications that changes in the microstructure by order-disorder transformations in single crystals of VC_{0.84} or VC_{0.85} resp. may influence the hardness and strength. Our own investigations in the Nb-C system (11) elucidate the increase in hardness for polycrystalline material. Fig.5 shows micrographs of a NbC_{0.81}-sample, sintered at 1273 K with precipitations of the ordered phase, Nb₆C₅. There are parts with incompletely formed continuous precipitations (fig.5, left hand side) beside parts with sharply limited precipitations of about 2 μm (fig. 5, middle) and parts where only the beginning of precipitations can be detected at grain boundaries or lattice defects (fig.5, right hand side). The highest hardness of 27 GN/m² can be measured in grains corresponding to the middle

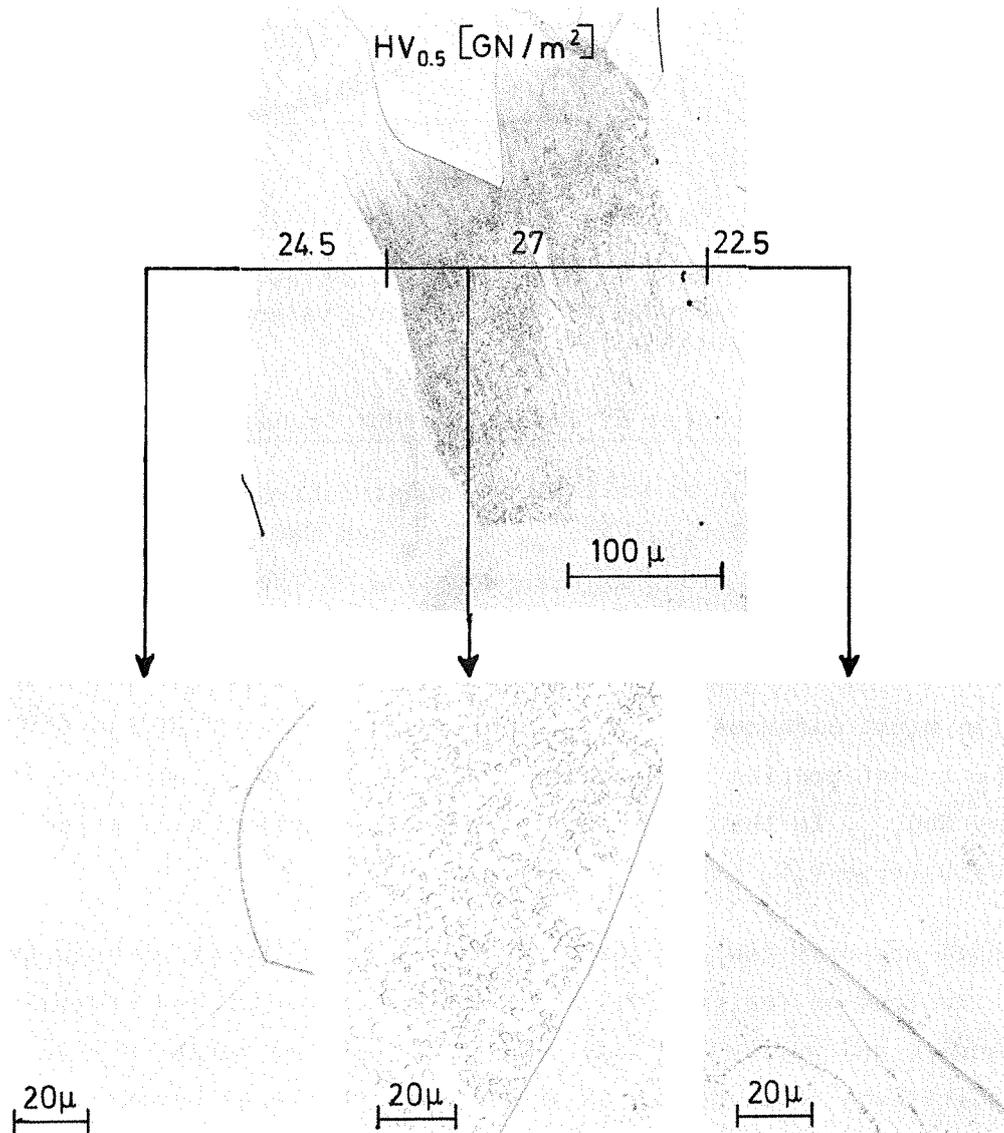


Fig. 5: Micrographs and hardness of different parts of a $NbC_{0.81}$ sample aged at 1270 K (120 h)

zone with sharply limited precipitations of the ordered phase followed by the left region with the incompletely formed precipitations and hardness values of about $24.5 GN/m^2$. The differences in the microstructure can be explained by the slight undercooling of non ordered NbC_{1-x} . The additional homogenisation for 120 h at 1173 K leads to

an uniform microstructure with the high hardness of 27 GN/m^2 . The ordered phases Nb_6C_5 and Ta_6C_5 have a C/M ratio where no reactions with binder metals occur (21). Therefore it is possible that such transformations can be used in hard metals.

4. Increase in hardness by precipitations and dispersions of small particles

Precipitation hardening is well known in metallic systems. Especially coherent precipitations or small submicroscopic particles lead to a considerable increase in hardness. Only few data are known concerning precipitation hardening in carbides or nitrides (cf.22). Looking for typical shapes of microstructures leading to a high hardness in carbides or nitrides, one finds that previous stages of precipitations, visualized by etch pits, or finally distributed precipitations, result in increasing the hardness, whereas plate-type or incoherent, macroscopic precipitations diminish the hardness (23). Fig.6 shows three typical examples for microstructures with a high hardness. Fine grained Ta_2C -precipitations in a Ta-C alloy with 45 at.% C and a hardness of 29 GN/m^2 are shown in fig.6a. Fig.6b gives the microstructure of a TaC/10 Mo (mol %) sample. Grains with many small etch pits show the maximum hardness. This becomes in particular evident in fig.6c for the microstructure of a TaC/6 Mo (mol %) sample with the high microhardness of 30 GN/m^2 . In some cases these etch pits probably are formed due to accumulations of dislocations sometimes to precipitations. We could prove the existence of spherical particles for example in specimens of the system Ta-C-N by electron microscopy (24).

Stable dispersions of small particles increase hardness and strength of carbides similar to precipitations formed by heat treatment. This strengthening is to be observed especially at high temperature. Examples are carbide systems with small amounts of boron (for example TiC (25), VC (26), TaC (27) and $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ (28)). Fig. 7 shows the hardness in dependence on the temperature for pure TaC, the mixed carbide

$(\text{Ta}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})\text{C}_{0.84}$, TaC+B and a threephase alloy from the Ta-C-N-system.

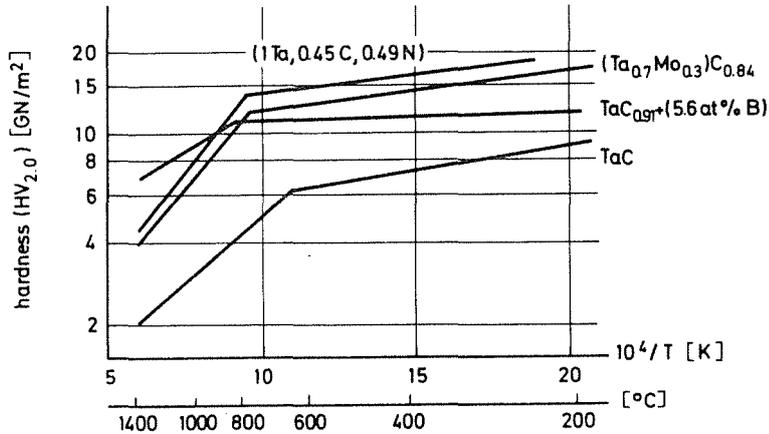


Fig. 7: Hardness in dependence on the temperature for TaC (mean value c.f.(27)) $(\text{Ta}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})\text{C}_{0.84}$ (7), $\text{TaC}_{0.91} + 5.6 \text{ at.}\% \text{ B}$ (27) and a Ta-C-N- alloy (24)

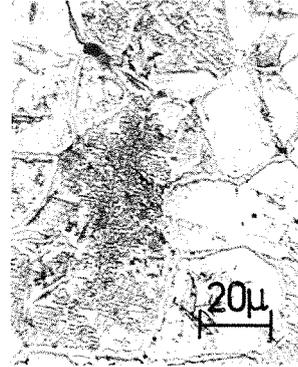
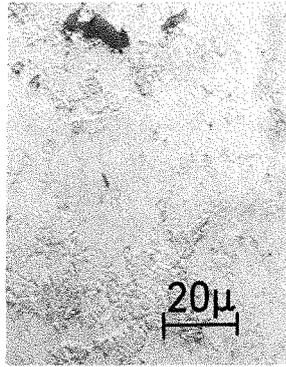
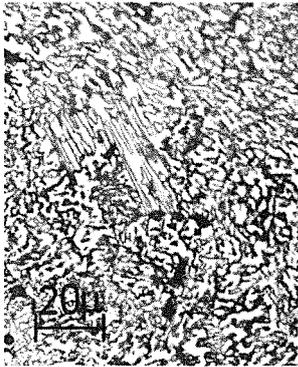
5. Increase in hardness by fine grained microstructures

Refining the grain size increases the strength and the hardness of a material in agreement with the prediction following from the Hall-Petch theory (c.f.(29)). In carbide- and carbonitride systems we could show that this is true also for materials with three or four phases. The hardness of the polycrystalline fine grain material exceeds considerably the hardness of the individual phases (24).

In principle one can obtain fine grained microstructures in carbide carbonitride or nitride systems by several ways :

- by spinodal decomposition of multicomponent phases (30)
- by decomposition of high temperature phases during cooling or aging
- by decomposition of phases with a volatile component at appropriate conditions. This has been proved by us in the Ta-C-N system (24).

The microstructures of samples with high hardness obtained by decomposition of a Ta(C,N)-mixed carbonitride are shown in fig. 8.



Ta/C/N 54/18/28 (at.%)
 1300°C (HV)
 $HV_{0.5} = 30 \text{ GN/m}^2$
 phases: Ta(C,N)
 + Ta₂(C,N)
 + ε-TaN

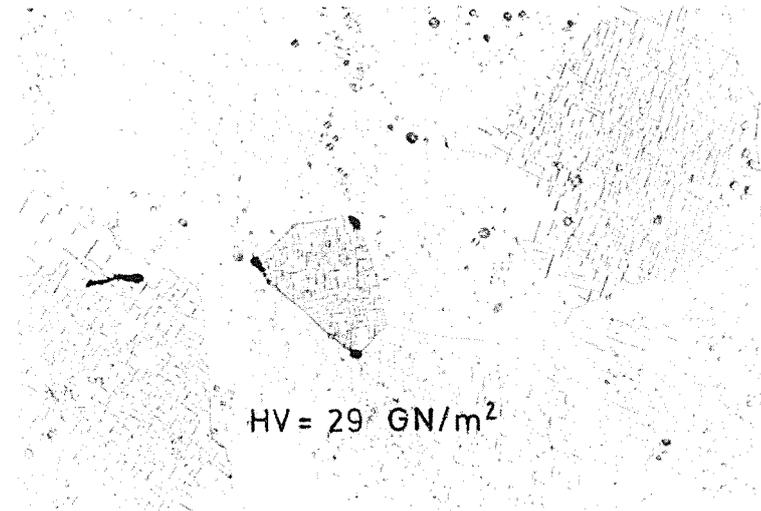
Ta/C/N 51/12/37 (at.%)
 1300°C (1bar N₂)
 $HV_{0.5} = 31 \text{ GN/m}^2$
 phases: Ta(C,N)
 + Ta₂(C,N)
 + ε-TaN

Ta/C/N 52/17/31 (at.%)
 1200°C (1bar N₂)
 $HV_{0.5} = 31 \text{ GN/m}^2$
 phases: Ta(C,N)
 + Ta₂(C,N)
 + ε-TaN + ζ

Fig. 8: Micrographs of three- and four phase hard alloys of the Ta-C-N system

The hardness of these samples exceeds 30 GN/m^2 , although the individual phases do not reach these values. It should be pointed out that the hardening effect of the fine grain microstructures become especially evident at high temperatures (see fig.7 for the Ta-C-N alloy).

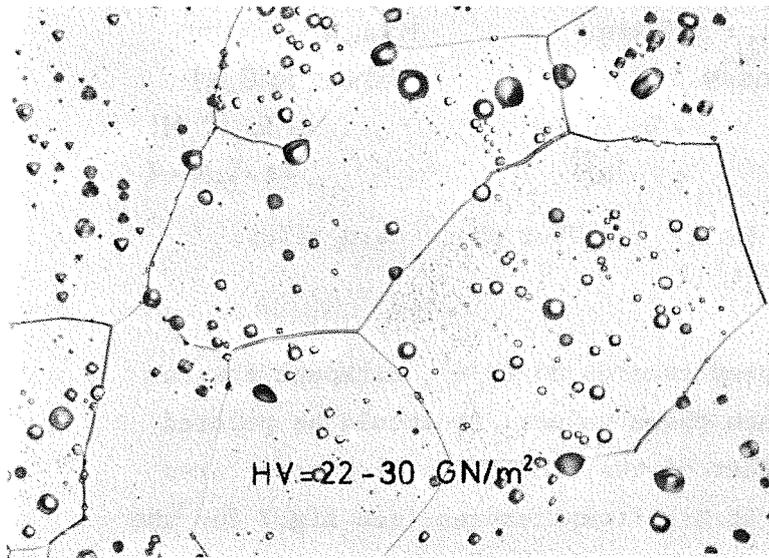
A difficulty for the technical utilization of some of the possibilities for an increasing of the hardness, given in this paper, lies in the high tendency of multicomponent complex hard materials to react with binder metals. Such reactions are also observed in substoichiometric carbides and carbonitrides. The stoichiometry limits where reactions not yet occur where determined by us for some systems (21) with the result, that a part of the substoichiometry can be preserved also in cemented compounds. Similar investigations for the systems described for example in the last section are lacking so far. In principle there are certainly possibilities, however, to increase the hardness of hard metals by mechanism as discussed in this paper.



a)

Ta/C 55/45 (at.%)
1800 °C

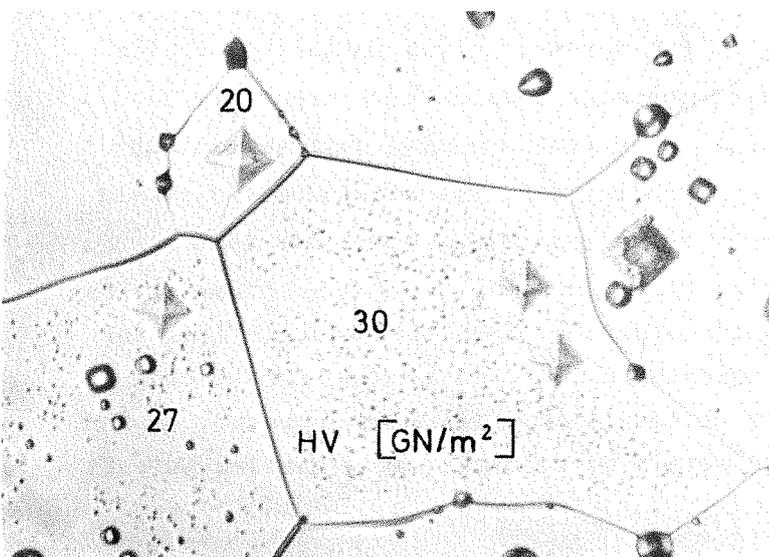
20μ



b)

TaC/Mo 90/10 (mol%)
2000 °C

20μ



c)

TaC/Mo 94/6 (mol%)
2000 °C

8 μ

Fig. 6: Microstructures leading to a high hardness
a) Ta₂C precipitates; b) etch pits of different size in the grains of a (Ta,Mo)C_{1-x} sample; c) microstructures of grains with different hardness in a (Ta,Mo)C_{1-x} sample

Literature

- (1) G.V.Samsonov, V.Y.Naumenko, L.N. Okhremchuk, phys.stat.sol.(a) 6(1971) 201
- (2) I.I.Timofeeva, L.K.Shedova; Neorg.Mat.8 (1972) 1169
- (3) C.Politis, G.Rejman; Beitrag Seite 102 in diesem Bericht
- (4) L.Ramquist; J.Powder Met.1 (1965)2
- (5) G.V.Samsonov, G.Sch.Upadkhaya; Porosch.Met.9 (1968) 70
- (6) S.S.Ordan'yan, L.V.Kudryasheva, V.N.Fishechev; Neorg.Mat.9 (1973) 1717
- (7) H.Holleck, B.Scholz, H.Schneider, F.Thümmeler; Z.Metallk.65 (1974) 738
- (8) G.Brundiers; Report KFK 2161 (1975)
- (9) V.N.Paderno; Neorg.Mat.3 (1967) 1177
- (10) G.V.Samsonov; Akad.Nauk SSR, XXVII (1956) 97
- (11) H.Holleck, F.Thümmeler; Hauptvers. DGM, Hamburg, Juni 1976
- (12) H.Goretzki; phys.status solid, 27 (1967) 141
- (13) P.S.Bell, M.H.Lewis; Phil.Mag.24 (1971) 1247
- (14) N.Obata, N.Nakazawa; J.Nucl.Mat.59 (1976)
- (15) J.D.Venables, D.Kahn, R.G.Lye; Phil.Mag.18 (1968) 177
- (16) J.Billingham, P.S.Bell, M.H.Lewis; Acta Cryst. A.28 (1972) 60
- (17) J.D.Venables, M.H.Meyerhoff; NBS Publ.Solid State Chem.Proc. 5th Mat.Res.Symp., Juli 1975, S.58
- (18) Y.Guérin, Ch.deNovion; Rev.Int.Hautes Temper.et Refract.8 (1971) 311
- (19) R.H.Hannink, M.J.Murray; Acta Met.20 (1972) 123
- (20) G.E.Hollox, J.D.Venables; Trans.Jap.Inst.Met.9 (1968) 295
- (21) H.Holleck, F.Thümmeler; Planseeber. Pulvermet.23 (1975) 175
- (22) M.E.Fine; in H.Herman (ed.) Advances in Materials Research Vol.4(1970) 1, Interscience Publ. New York
- (23) H.Holleck, F.Thümmeler (ed.) KFK-Ext.Report 6/77-1(1977) 1
- (24) H.J.Ritzhaupt-Kleissl, H.Holleck, F.Thümmeler; Planseeber. Pulvermet.24 (1976) 84
- (25) W.S.Williams; Trans.AIME 236 (1966) 211
- (26) G.E.Hollox; Proc.Intern.Conf. Strength Metals Alloys, Tokio, Sept.1967, Jap.Inst.Met.Suppl.9 (1968) 295

- (27) M.Engeldinger, H.J.Ritzhaupt-Kleissl, F.Thümmeler; Science of Sintering 9 (1977) 121
- (28) H.Holleck; unpublished results
- (29) R.W.Armstrong in H.Herman (ed.); Advances in Material Research Vol.4 (1970) 101, Interscience Publ., New York
- (30) E.Rudy, S.Worcester, W.Elkington; 8.Plansee-Seminar, Reutte/Tirol, 1974, Beitrag 30

Stark unterstöchiometrische $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ - und $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ -Hartstoffe
und deren Verhalten zu Bindemetallen

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

Hartstoffe auf TaC-Basis mit Mo_2C und W_2C Zusätzen bis zu 15 Mol-% zeichnen sich durch hohe Härte bei Raumtemperaturen wie auch bei erhöhten Temperaturen bis 1000°C aus /1,2/. Hierbei wirkt sowohl die gezielte Einstellung einer Unterstöchiometrie als auch der Ta/Mo- bzw. Ta/W-Austausch härtesteigernd. Untersuchungen zum Verhalten dieser Hartstoffe mit den Bindemetallen Kobalt und Nickel ergaben Grenzen innerhalb derer die Hartstoffeigenschaften in Hartmetallen genutzt werden können /2/. Diese Grenzen liegen bei $(\text{Ta}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})\text{C}_{0,89}$ bzw. $(\text{Ta}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{C}_{0,93}$ /3/. Bei höheren Mo-, bzw. W-Gehalten treten als Reaktionsprodukte Komplexcarbide auf, die sowohl zu einem Abfall der Gesamthärte der Hartmetalle als auch im besonderen zu einer Verminderung der Biegebruchfestigkeit führen /4/. Auch ein Zusammenhang zwischen Verschleiss und Reaktionsverhalten konnte festgestellt werden /5/. Für Hartmetalle mit Reaktionen zwischen Hartstoff und Bindemetallen wurde durchweg ein geringerer Verschleisswiderstand gemessen als für Kombinationen ohne chemische Reaktionen. Verantwortlich für das Einsetzen der Reaktionen ist sowohl der zunehmende Mo- bzw. W-Gehalt als auch die Abnahme des C/M-Verhältnisses. Um den Mo- bzw. W-Gehalt bei gleichem C/M-Verhältnis herabzusetzen und dadurch evtl. Hartmetalle herzustellen, in denen Hartstoffe mit noch geringerem C/M-Verhältnis als oben beschrieben, eingesetzt werden können, wurden nachfolgend beschriebene Untersuchungen durchgeführt.

Probenlage und Herstellung der Hartstoffe

Abb.1 und 2 zeigen die Lage der Proben auf dem Schnitt TaC-Mo im System Ta-Mo-C und auf dem Schnitt TaC-W im System Ta-W-C. Gleichzeitig ist die ungefähre Lage der Phasengrenzen der Mischkristalle bei 2300 bzw. 1500°C angedeutet /6/. Mitaufgenommen in die Abbildungen sind ferner die Probenzusammensetzungen der früheren Untersuchungen auf den Schnitten $\text{TaC-Mo}_2\text{C}$ bzw. $\text{TaC-W}_2\text{C}$.

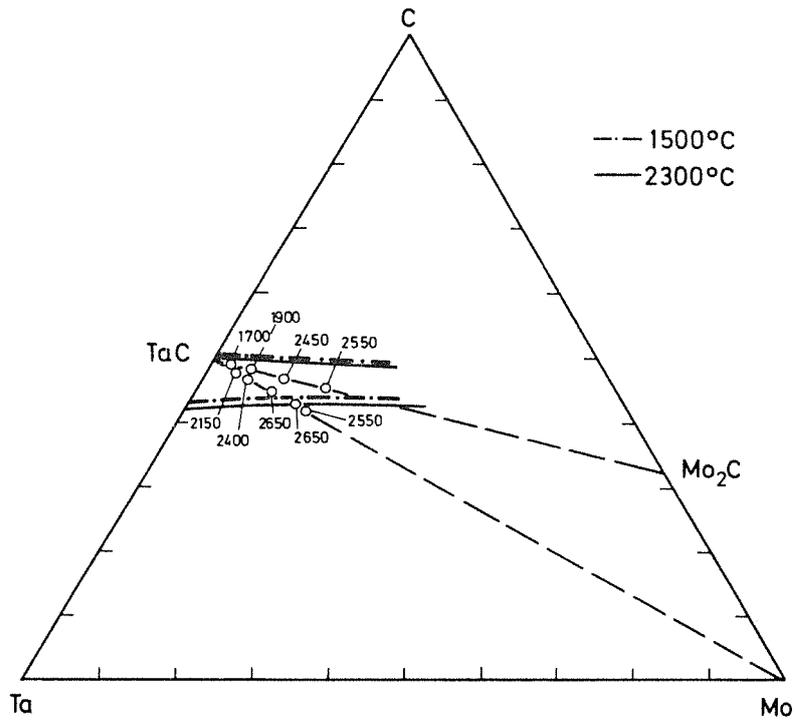


Abb.1: Probenlage, Phasengrenzen bei 1500 und 2300°C und Härtewerte im System Ta-Mo-C

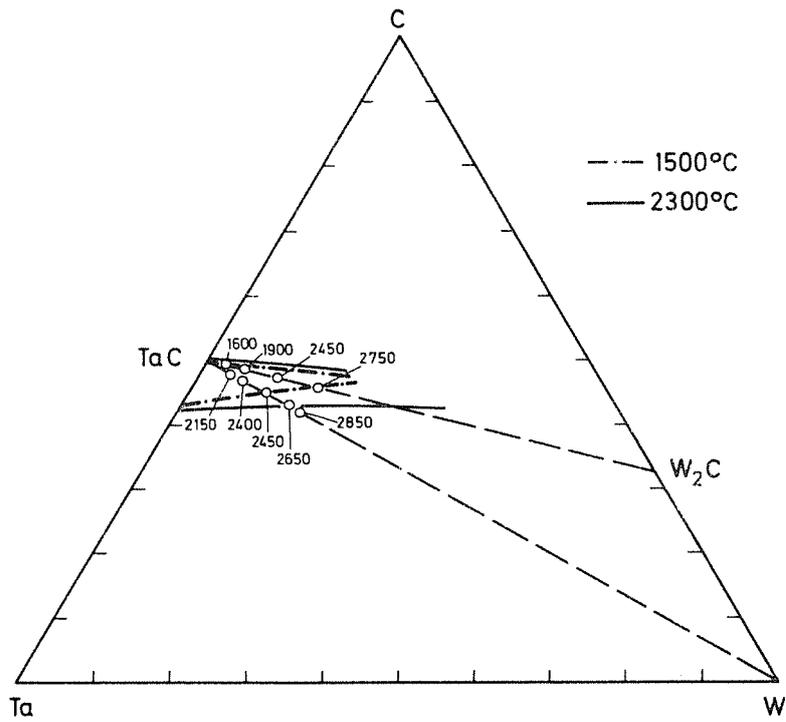


Abb.2: Probenlage, Phasengrenzen bei 1500 und 2300°C und Härtewerte im System Ta-W-C

Die Pulvermischungen (100 g-Ansätze) aus TaC mit 4, 6, 10, 14 und 16 Mol-% Mo bzw. W wurden 20 min bei 2400°C und einem Druck von 35 MN/m^2 unter Helium heissgepresst und anschliessend 50 h bei 2100°C im Vakuum homogenisiert. Da die so erhaltenen Proben nicht dicht genug waren, wurden die Presslinge pulverisiert, gemahlen, ausgesiebt ($<40 \mu\text{m}$) und erneut heissgepresst bei Temperaturen bis 2700°C . Abschliessend wurden die Proben 20 h bei 2200°C geglüht. Bis auf reines TaC waren die Proben nach dieser Behandlung weitgehend dicht (vgl. Abb.3 und 4). Chemische Analysen zeigten, dass sich die Ausgangsprobenszusammensetzung während der Herstellung nicht ändert.

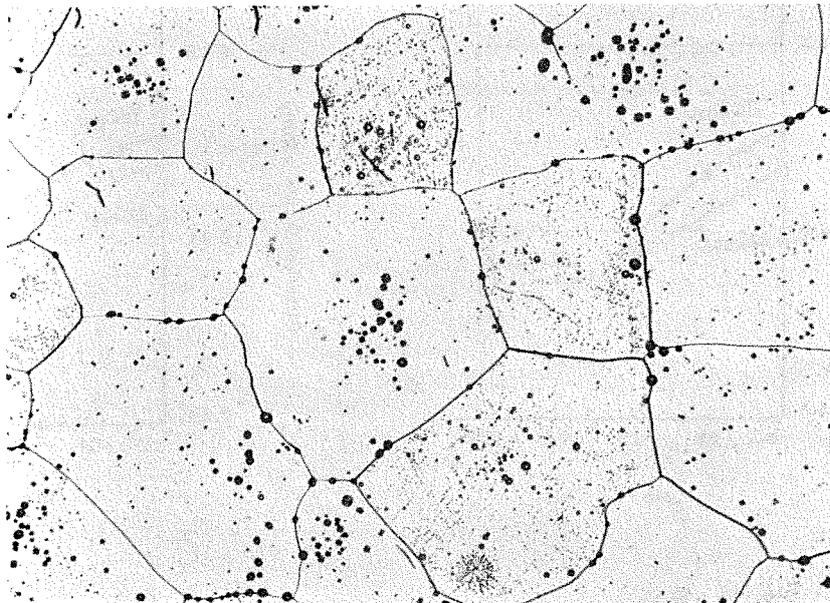


Abb.3: Schliffbild einer bei 2000°C homogenisierten zweimal heissgepressten Probe, TaC/Mo, 84/16 Mol-%, geätzt

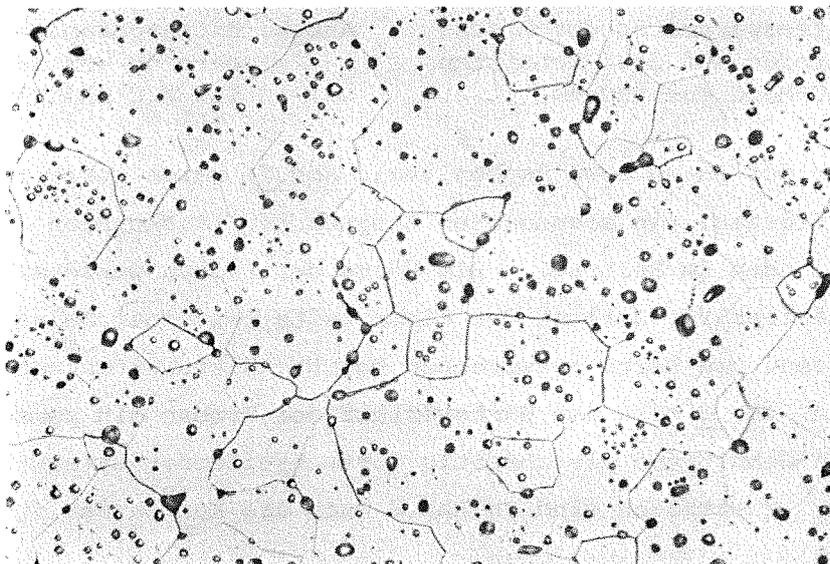


Abb.4: Schliffbild einer bei 2000°C homogenisierten, zweimal heissgepressten Probe, TaC/W, 96/4 (Mol-%), geätzt

Röntgenbefund, Gefüge und Härte

Röntgenographisch waren alle Proben bis auf die beiden mit 14 und 16 Mol-% W einphasig. Der Verlauf der Gitterparameter der Mischphasen ist in Abb.5 und 6 wiedergegeben. Tab. 1 enthält die Zusammensetzung der Proben lt. chemischer Analyse mit den Gitterparametern. Die Gefüge

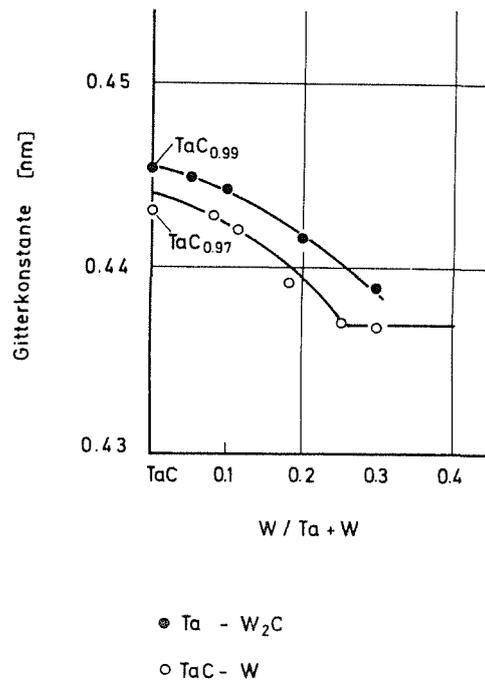
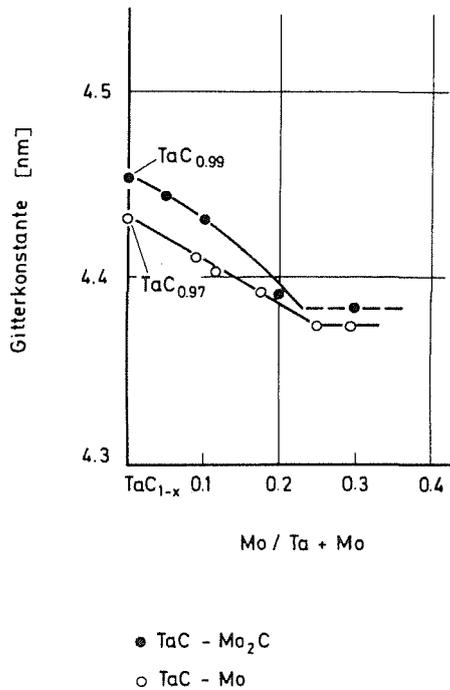


Abb.5: Gitterparameter der Mischcarbide auf den Schnitten TaC-Mo₂C und TaC-Mo

Abb.6: Gitterparameter der Mischcarbide auf den Schnitten TaC-W₂C und TaC-W

bilder der angeätzten Proben (vgl. Abb.7) waren gekennzeichnet durch eine Vielzahl von sogenannten Ätzgrübchen (Diskussion dieser Ätzererscheinungen im Beitrag). Die Härte der Proben wurde mit einem Kleinlasthärteprüfer Durimet der Firma Leitz bei einer Belastung von 4,9 N gemessen. Die Werte entsprechen Durchschnittswerten von 5 - 10 Messungen. Abb.8 gibt den Härteverlauf der Proben mit zunehmendem Mo- bzw. W-Gehalt und gleichzeitig fortschreitender Unterstöchiometrie wieder. Zusätzlich sind in Abb.8 auch die Kurven der früheren Messungen

Tab.1: Zusammensetzung der Hartstoffphasen

Phase (lt.chem. Analyse)	Gitterkonstante [nm]	Phase (lt.chem. Analyse)	Gitterkonstante [nm]
$(\text{Ta}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}_{0,89}$	0,4412	$(\text{Ta}_{0,92}\text{W}_{0,08})\text{C}_{0,89}$	0,4428
$(\text{Ta}_{0,89}\text{Mo}_{0,11})\text{C}_{0,85}$	0,4402	$(\text{Ta}_{0,89}\text{W}_{0,11})\text{C}_{0,87}$	0,4421
$(\text{Ta}_{0,82}\text{Mo}_{0,18})\text{C}_{0,81}$	0,4394	$(\text{Ta}_{0,82}\text{W}_{0,18})\text{C}_{0,82}$	0,4393
$(\text{Ta}_{0,75}\text{Mo}_{0,25})\text{C}_{0,76}$	0,4374	$(\text{Ta}_{0,75}\text{W}_{0,25})\text{C}_{0,77}$	0,4372
$(\text{Ta}_{0,72}\text{Mo}_{0,28})\text{C}_{0,77}$	0,4375	$(\text{Ta}_{0,72}\text{W}_{0,28})\text{C}_{0,73}$	0,4369

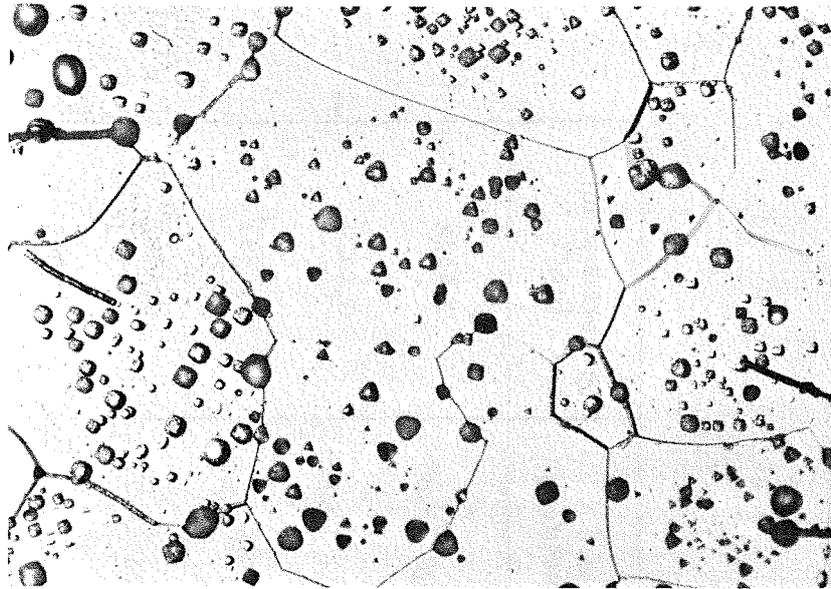


Abb. 7: Schliffbild einer bei 2000°C homogenisierten und stark angeätzten Probe TaC/Mo, 90/10 (Mol-%)

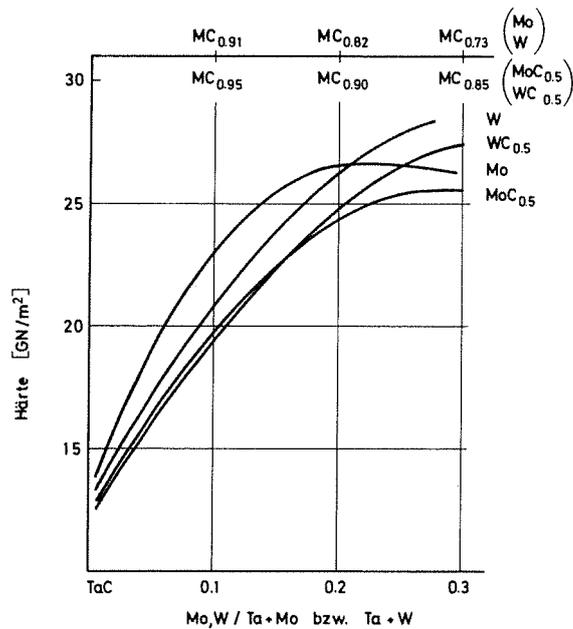


Abb. 8: Härte von $(Ta,Mo)C_{1-x}$ und $(Ta,W)C_{1-x}$ Mischcarbiden in Abhängigkeit vom Mo- bzw. W-Gehalt und von der Stöchiometrie

an $\text{TaC/MoC}_{0,5}$ bzw. $\text{TaC/WC}_{0,5}$ -Proben mitaufgenommen. Während auf der unteren Abszisse das Metallverhältnis aufgetragen ist, verdeutlicht die obere Abszisse die jeweilige Stöchiometrie der Proben. Diese ist bei gleichem Mo,W/Ta+Mo bzw. Ta+W -Verhältnis naturgemäss unterschiedlich für den Einbau der Metalle einerseits bzw. der Subcarbide andererseits. Man erkennt deutlich, dass bei gleichem Mo- bzw. W-Gehalt der Proben, Hartstoffe mit höherer Anzahl von Kohlenstoffdefekten (kleineres C/M-Verhältnis) eine höhere Härte aufweisen.

Die Warmhärte wurde mit einer Prüfapparatur der Firma NRC Europe bei einer Belastung von 19,6 N bestimmt. Abb.9 zeigt den Härteverlauf in Abhängigkeit vom Mo-Gehalt (bei gleichzeitig steigender Anzahl von C-Defekten) und Abb.10 in Abhängigkeit vom W-Gehalt für verschiedene Temperaturen. Die Messungen wurden ausser für die angegebene Temperatur noch

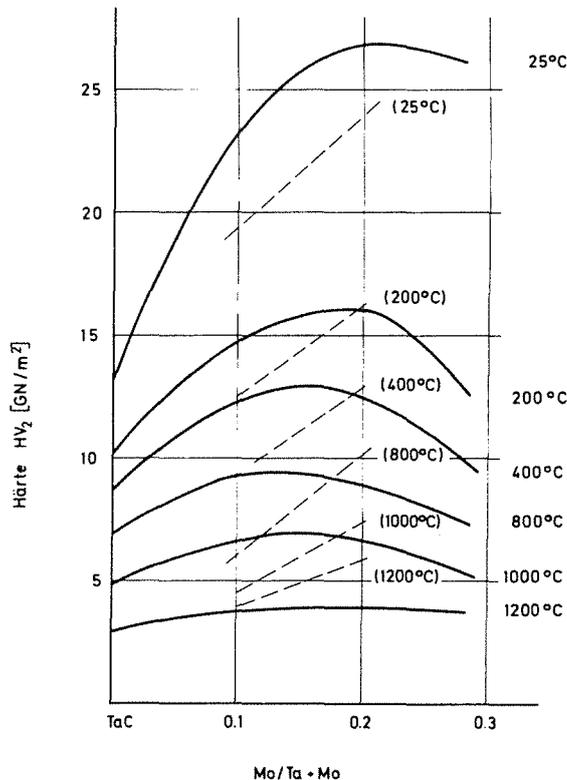


Abb.9: Härte (HV_2) von Mischcarbiden auf dem Schnitt TaC-Mo in Abhängigkeit vom Mo-Gehalt und von der Temperatur (dünn gestrichelte Geraden zeigen zum Vergleich die Härte der Carbide auf dem Schnitt $\text{TaC-Mo}_2\text{C}$)

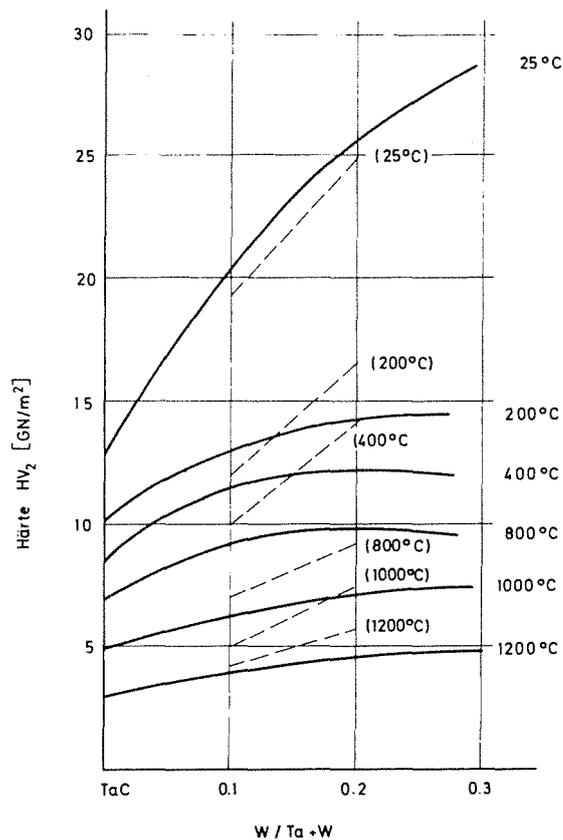


Abb.10: Härte (HV₂) von Mischcarbiden auf dem Schnitt TaC-W in Abhängigkeit vom W-Gehalt und von der Temperatur (dünn gestrichelte Geraden zeigen zum Vergleich die Härte der Carbide auf dem Schnitt TaC-W₂C)

für 600 und 1400^oC durchgeführt. Die molybdänhaltigen Proben zeigen in den meisten Konzentrationsbereichen eine geringfügig höhere Härte als die entsprechenden wolframhaltigen Proben. Ausserdem erkennt man bei etwa 20 Mol-% Mo ein Härtemaximum, welches sich naturgemäss mit steigender Temperatur abflacht. Dünn gestrichelt sind in den Abb. 9 und 10 auch die Warmhärte für Proben auf den Schnitten TaC-Mo₂C bzw. TaC-W₂C mit dem gleichen Mo/Ta+Mo bzw. W/Ta+W-Verhältnis angedeutet. Es fällt auf, dass vor allem für die molybdänhaltigen Systeme, die Proben mit geringeren Mo-Gehalten (und starker Unterstöchiometrie) bei allen Temperaturen bis auf 1200^oC eine höhere Härte besitzen und dass bei höheren Mo-Konzentrationen die stark unterstöchiometrischen Proben (Schnitt TaC-Mo) den weniger ausgeprägt unterstöchiometrischen Proben (Schnitt TaC-Mo₂C) nur bei tiefen Temperaturen überlegen sind. Dies kann möglicherweise durch eingefrorene Ungleichgewichtszustände, die das Gitter verspannen, erklärt werden.

Hartstoff-Bindemetallreaktionen

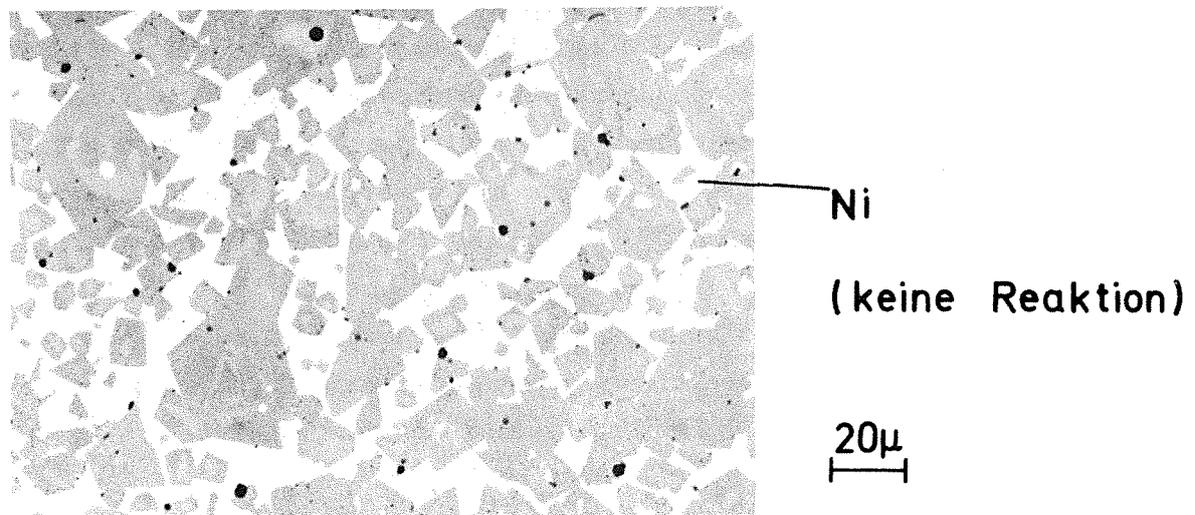
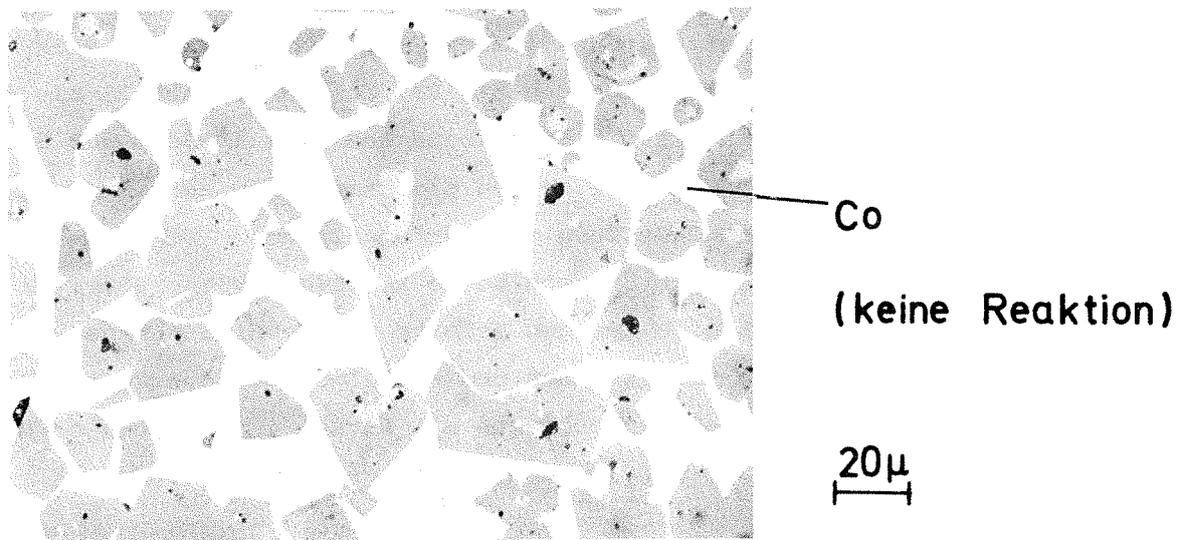
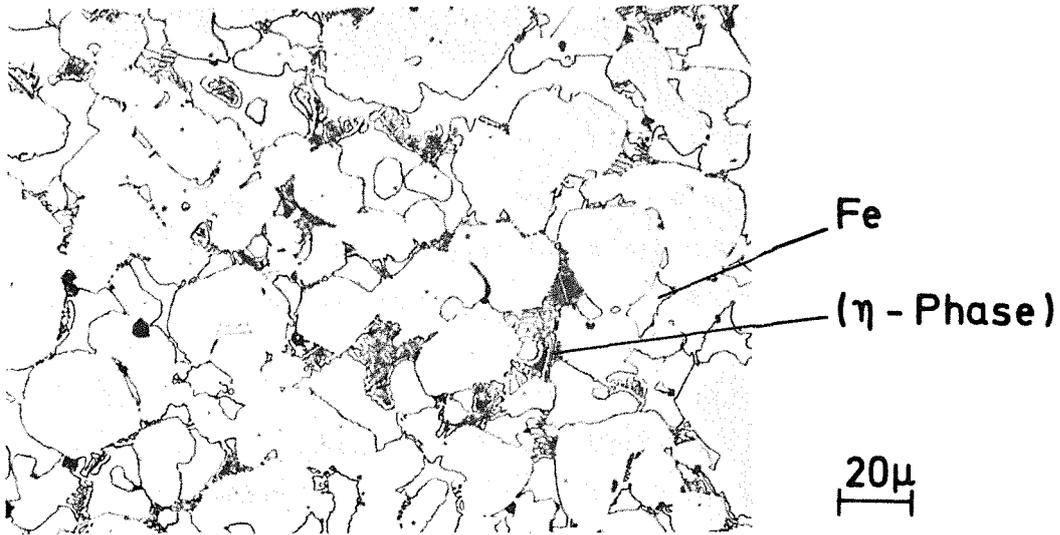
Die Frage eines geeigneten Bindemetalls begrenzte bei Hartstoffen der Reihen TaC-Mo₂C und TaC-W₂C die Einsatzmöglichkeiten in der Weise, dass sich die Hartstoffe mit den optimalen Eigenschaften nicht abbinden liessen ohne dass Reaktionen auftraten, die, wie schon erwähnt, die Festigkeit des Materials entscheidend verringerten. Zur Prüfung des Reaktionsverhaltens der Hartstoffe auf den Schnitten TaC-Mo und TaC-W mit den Bindemetallen Eisen, Kobalt und Nickel, wurden die Mischcarbide mit den Metallen gemahlen, verpresst und 5 h unter Argon bei 1500°C gesintert. Abb.11 bis 16 zeigen Schlifffbilder einiger Hartmetallproben, die das Reaktionsverhalten erkennen lassen. Betrachtet man das Reaktionsverhalten der (Ta,Mo)C_{1-x}-Phasen mit Fe, Co und Ni (Abb.11 bis 13), so erkennt man nur im Kontakt mit Eisen eine Reaktion in Form der Bildung einer η-Phase. Mit Co und Ni zeigen die Hartstoffe auf dem Schnitt TaC-Mo auch bei der Zusammensetzung des Härtemaximums

(Ta_{0,82}Mo_{0,18})C_{0,81} (vgl. Abb.8) noch keine Reaktion. Viel reaktiver verhalten sich die Hartstoffe auf dem Schnitt TaC-W. Hier genügen schon 8 Mol-% Wolfram (Abb.14) um mit Eisen und Kobalt die Bildung der η-Phase hervorzurufen, während Reaktionsprodukte mit Nickel in Form der η-Phase erst bei 18 Mol-% Wolfram (Abb.16) deutlich nachzuweisen sind.

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der Hartstoffe auf dem Schnitt TaC-Mo mit jenen von reinem TaC_{1-x} einerseits und mit jenen der Hartstoffe auf dem Schnitt TaC-Mo₂C andererseits, so stellt man fest, dass hier offensichtlich eine besonders starke Unterstöchiometrie toleriert werden kann. Dies wird besonders bei Kobalt deutlich. Bei reinem TaC_{1-x} lag die Grenze unterhalb der Reaktion bei etwa TaC_{0,9} /2/, auf dem Schnitt TaC-Mo₂C bei (Ta,Mo)C_{0,86} und auf dem hier untersuchten Schnitt TaC-Mo unterhalb (Ta,Mo)C_{0,81}. Nicht nur die Stöchiometrie, sondern auch der Gehalt des zweiten Metalls im Hartstoff spielt also eine Rolle im bezug auf das Reaktionsverhalten, wobei es offensichtlich eine besonders günstige Mischkristallzusammensetzung gibt.

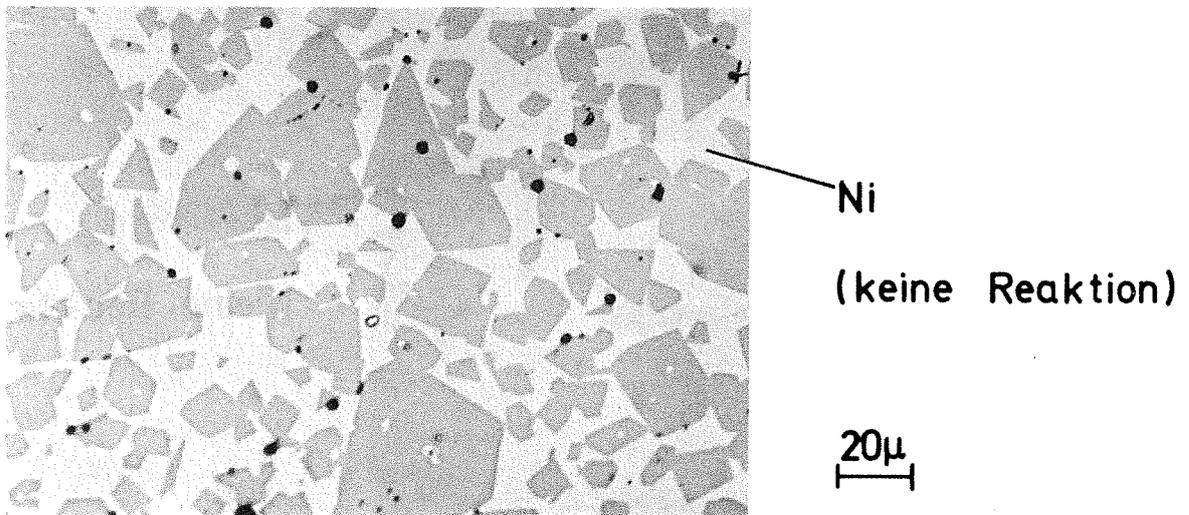
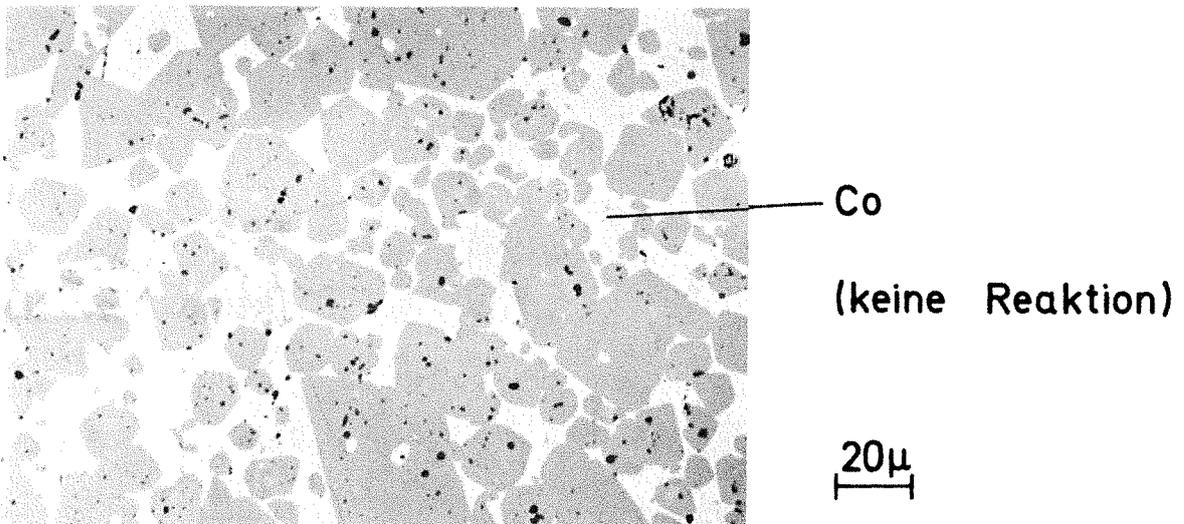
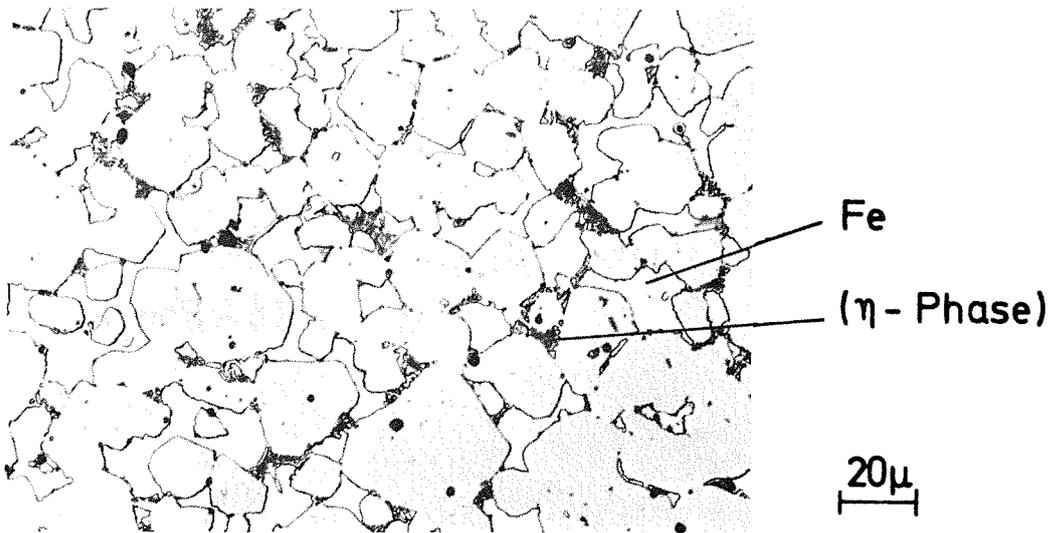
Folgerung:

Als Ergebnis dieser Arbeiten muss eine Hartstoffzusammensetzung, die sich durch Reaktion von TaC mit etwa 20 Mol-% Molybdän ergibt und die



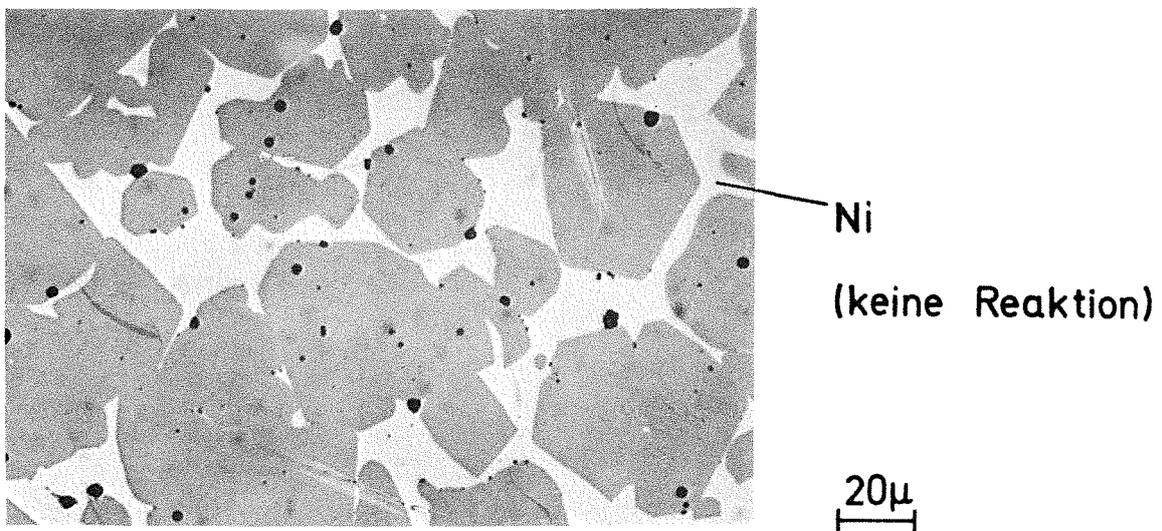
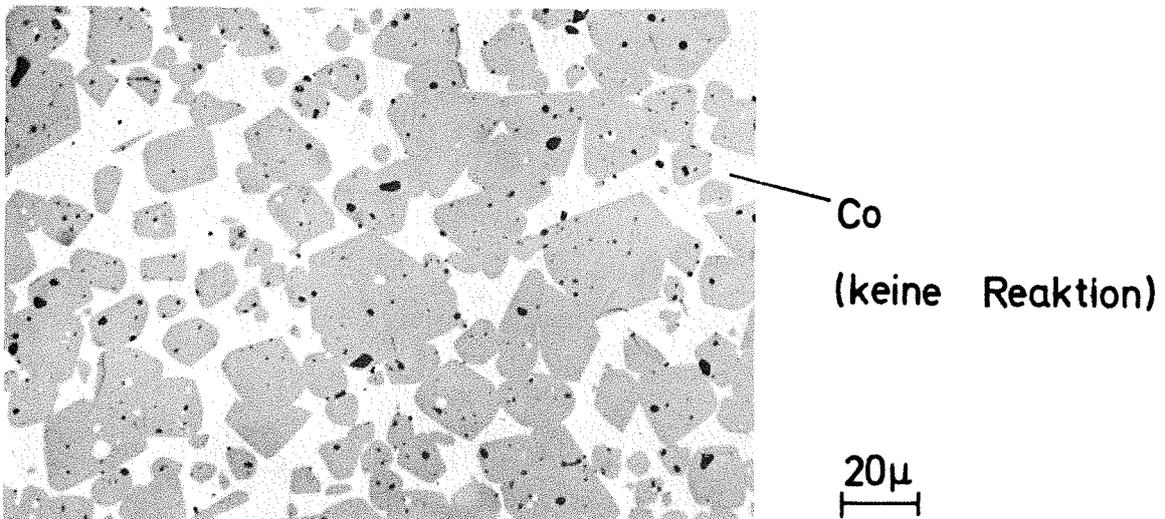
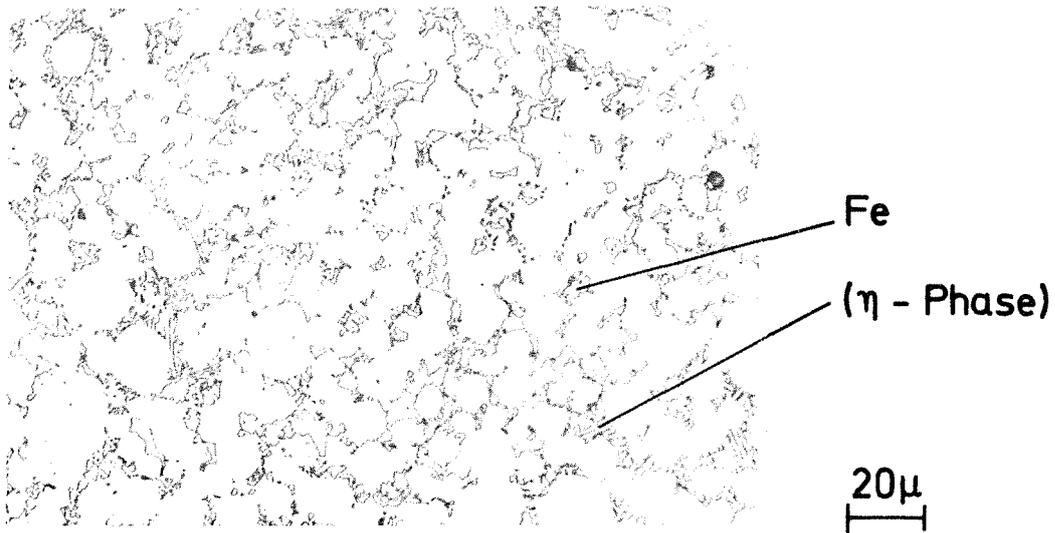
$(\text{Ta}_{0.92} \text{Mo}_{0.08})\text{C}_{0.89} + 20 \text{ Gew. \% } (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}), 1500^\circ\text{C}$

Abb.11: Schliffbilder von $(\text{Ta}_{0.92} \text{Mo}_{0.08})\text{C}_{0.89}$ -Mischcarbiden mit Fe-, Co- und Ni-Bindern



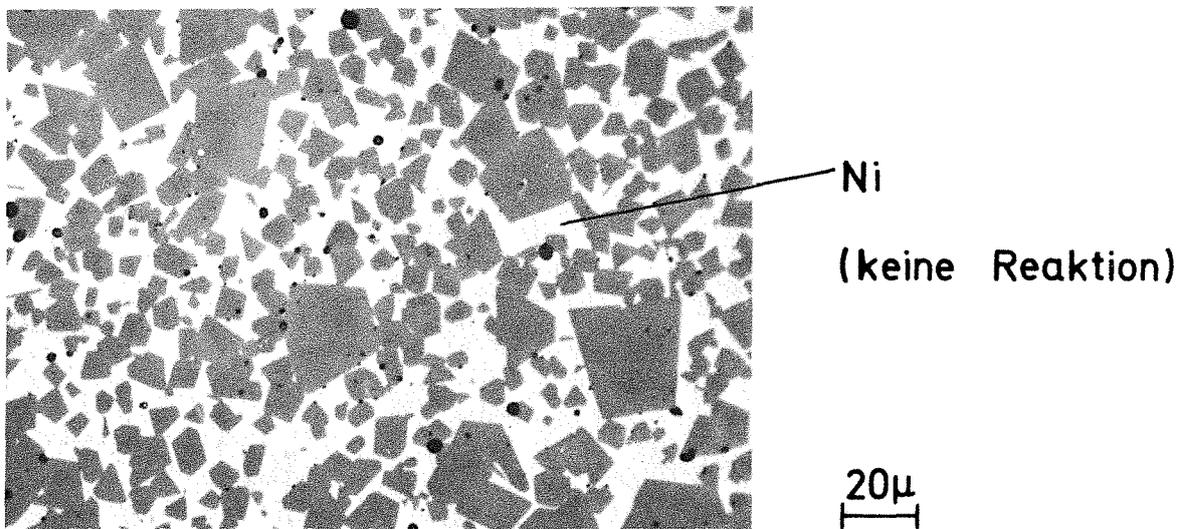
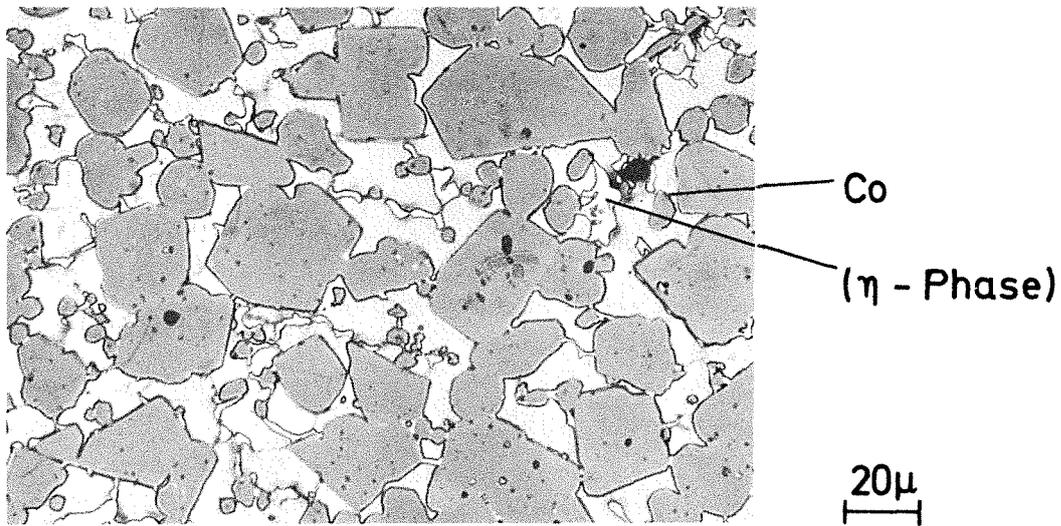
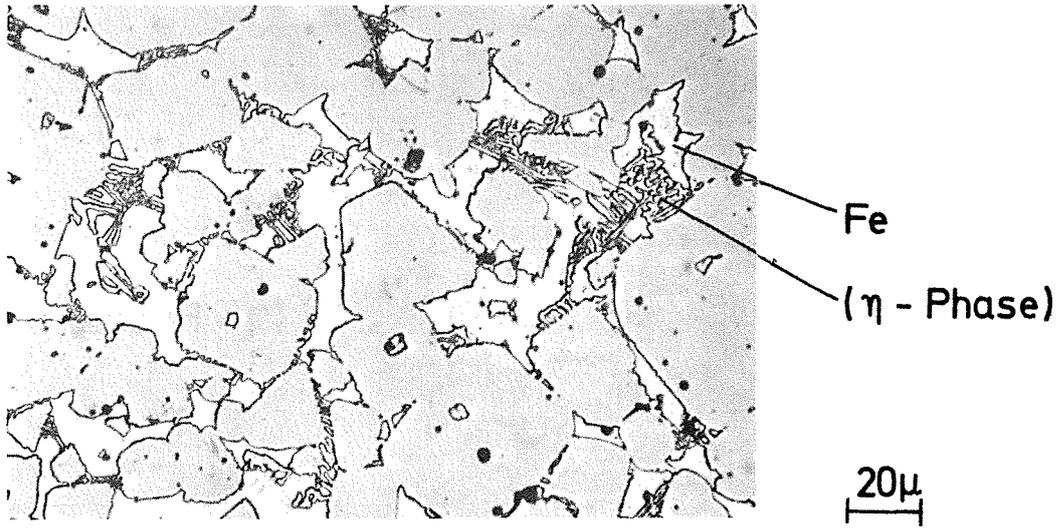
$(\text{Ta}_{0.89}\text{Mo}_{0.11})\text{C}_{0.85}$ + 20 Gew. % (Fe, Co, Ni), 1500°C

Abb.12: Schliffbilder von $(\text{Ta}_{0.98}\text{Mo}_{0.11})\text{C}_{0.85}$ -Mischcarbiden mit Fe-, Co- und Ni-Bindern



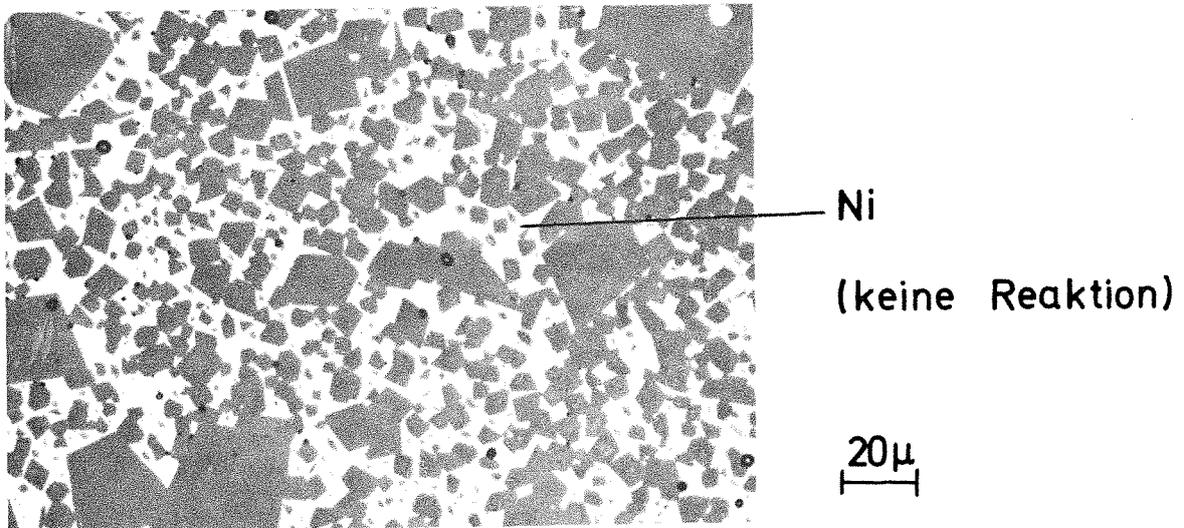
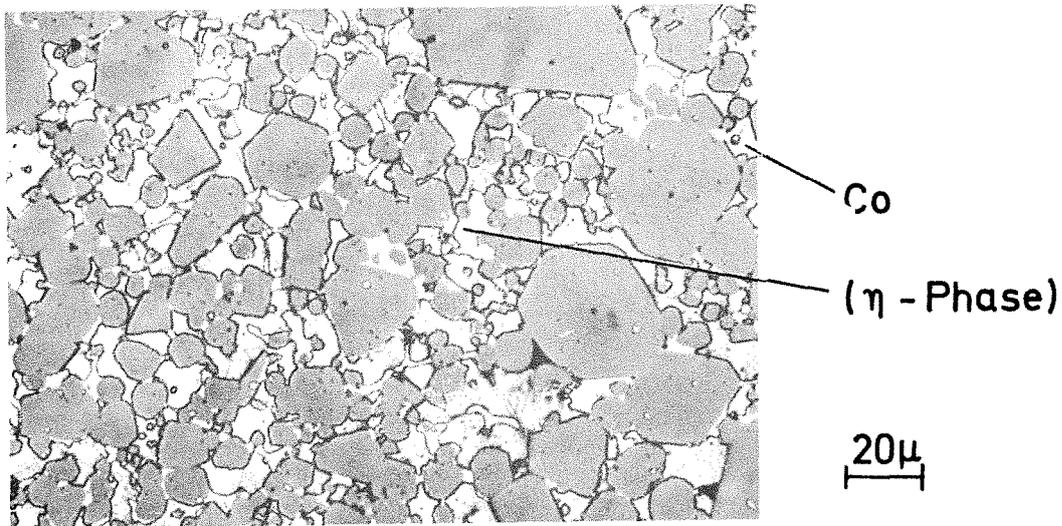
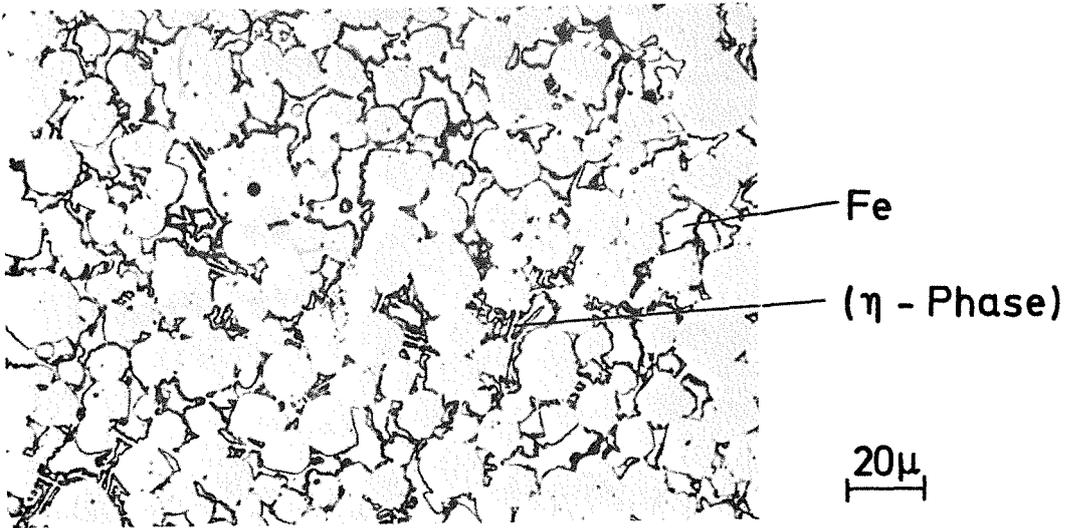
$(\text{Ta}_{0,82}\text{Mo}_{0,18})\text{C}_{0,81} + 20 \text{ Gew. \% } (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}), 1500^\circ\text{C}$

Abb.13: Schliffbilder von $(\text{Ta}_{0,82}\text{Mo}_{0,18})\text{C}_{0,81}$ -Mischcarbiden mit Fe-, Co- und Ni-Bindern



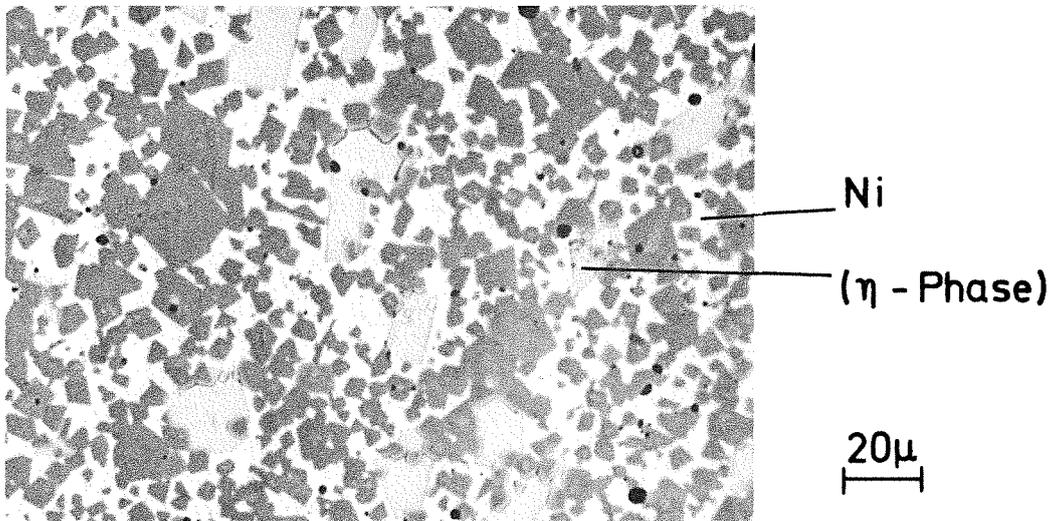
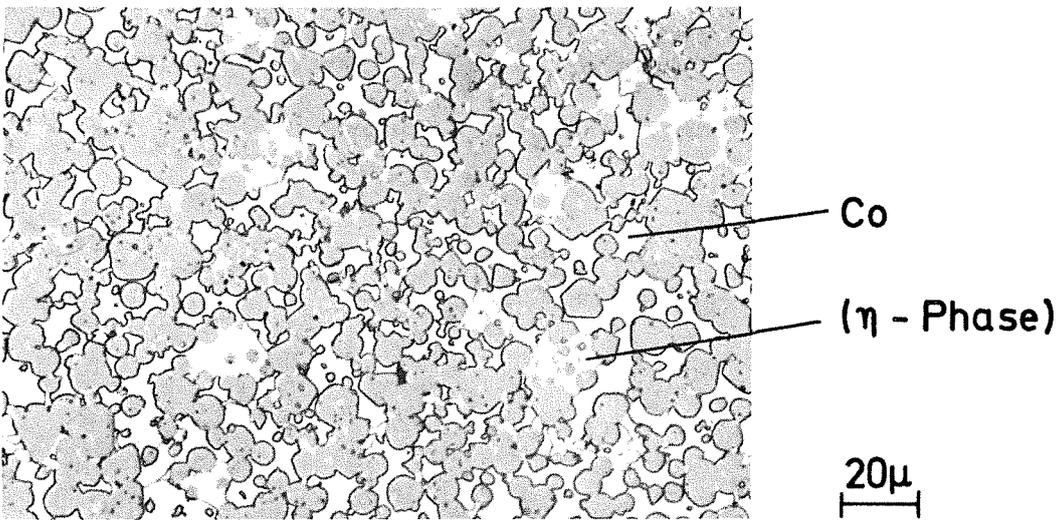
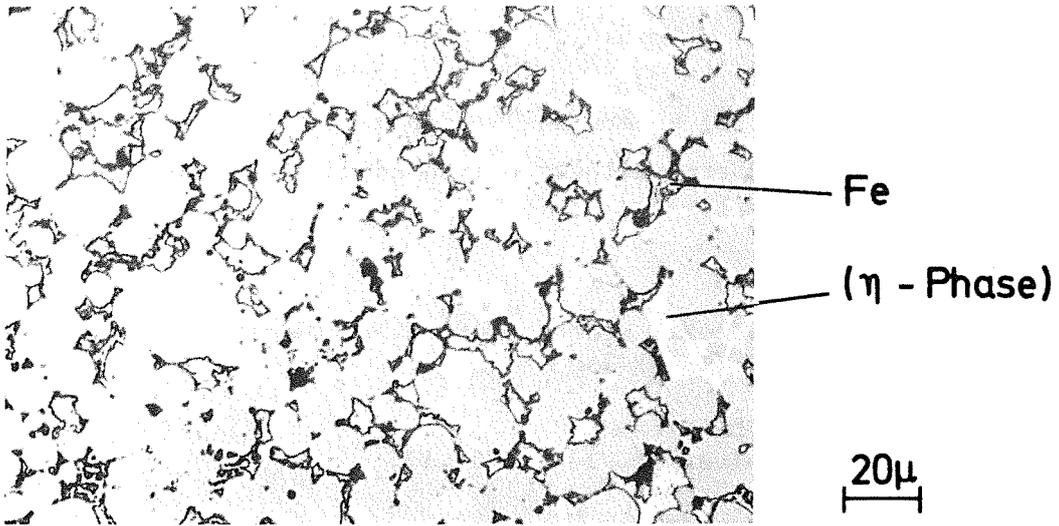
$(\text{Ta}_{0.92}\text{W}_{0.08})\text{C}_{0.90}$ + 20 Gew. % (Fe, Co, Ni), 1500 °C

Abb.14: Schliffbilder von $(\text{Ta}_{0.92}\text{W}_{0.08})\text{C}_{0.90}$ -Mischcarbiden mit Fe-, Co- und Ni-Bindern



$(\text{Ta}_{0.89}\text{W}_{0.11})\text{C}_{0.87} + 20 \text{ Gew. } \% (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}), 1500 \text{ }^\circ\text{C}$

Abb.15: Schliffbilder von $(\text{Ta}_{0.89}\text{W}_{0.11})\text{C}_{0.87}$ -Mischcarbiden mit Fe-, Co- und Ni-Bindern



$(\text{Ta}_{0.82}\text{W}_{0.18})\text{C}_{0.82}$ + 20 Gew. % (Fe, Co, Ni), 1500°C

Abb.16: Schliffbilder von $(\text{Ta}_{0.82}\text{W}_{0.18})\text{C}_{0.82}$ -Mischcarbiden mit Fe-, Co- und Ni-Bindern

mit Kobalt oder Nickel abgebunden werden kann, als günstig für weitere Versuche zur Hartmetallherstellung angesehen werden.

Literatur

- /1/ H.Holleck, B.Scholz, H.Schneider, F.Thümmler
Z. Metallk. 65 (1974) 738
- /2/ H.Holleck, F.Thümmler
Planseeber. Pulvermet. 23 (1975) 175
- /3/ H.Holleck, H.Janzer
in: H.Holleck, F.Thümmler (Hrsg.) KFK-Ext.6/76-1, S.1
- /4/ M.Drofenik, M.Komac
in: H.Holleck, F.Thümmler (Hrsg.) KFK-Ext.6/77-1, S.7
- /5/ M.Komac, M.Drofenik, H.Kosmac, H.Holleck
4th Int.Round Table Conf. on Sintering, Dubrovnik,
5.- 10. Sept. 1977

Wie aus der Abb. 1 zu entnehmen ist, hängt der Verschleisswiderstand sowohl vom Bindemetallgehalt als auch von der Zusammensetzung der Carbidgephase ab. Betrachtet man die Proben mit 10 Gew.% Bindemetall,

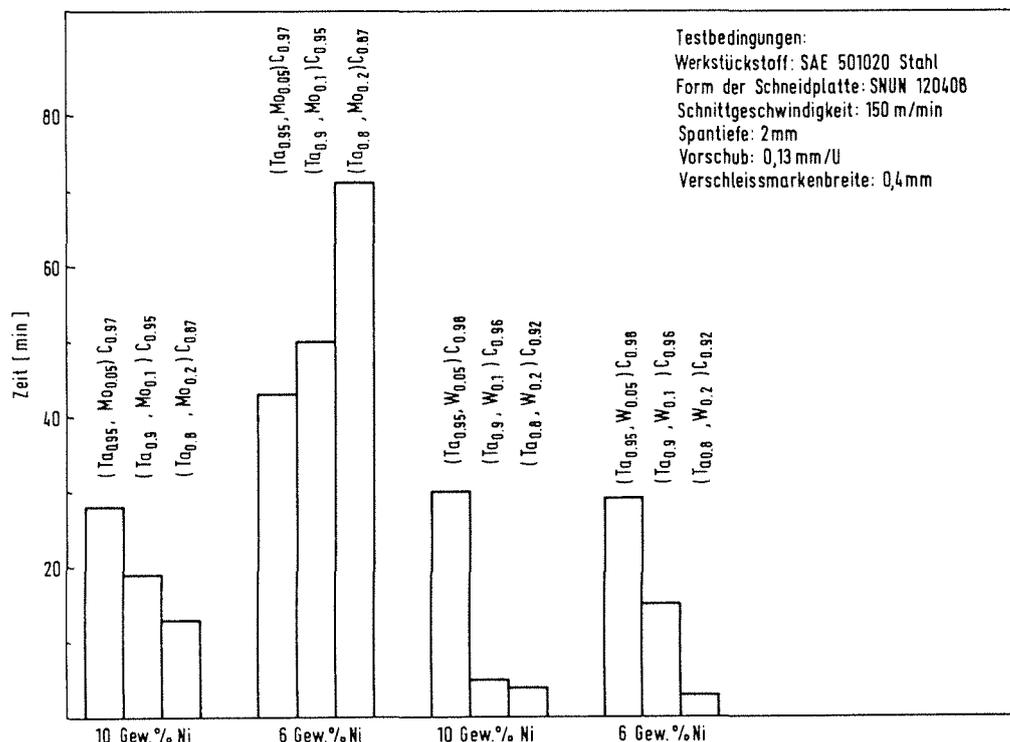


Abb.1: Verschleisswiderstand von (Ta,Mo)C_{1-x} und (Ta,W)C_{1-x} Basis Hartmetallen

so zeigt die Untersuchung von Flächen und Kanten, dass die Zusammensetzung der Proben für den Verschleissvorgang eine Rolle spielt. Niedrige mechanische Festigkeit ist Hauptursache für das Versagen der Proben die Komplexcarbide enthalten. Lokales Verschweissen von Werkstück mit Werkzeug ist der kritische Parameter für den Verschleiss von Proben die keine Komplexphasen enthalten.

In wolframhaltigen Proben zeigt der Verschleiss eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Carbidgephase und ist vom Bindemetallgehalt praktisch unabhängig. Sowohl (Ta_{0,9}W_{0,1})C_{0,96} als auch (Ta_{0,8}W_{0,2})C_{0,92} bilden ein Komplexcarbide während des Sinterns mit Ni (Abb.2). Dementsprechend ist die Verschleissfestigkeit dieser Hartmetalle niedriger im Vergleich zu (Ta_{0,95}W_{0,05})C_{0,98}+Ni Proben, die nach dem Sintern nur aus Carbidmischkristall und Bindemetall bestehen.

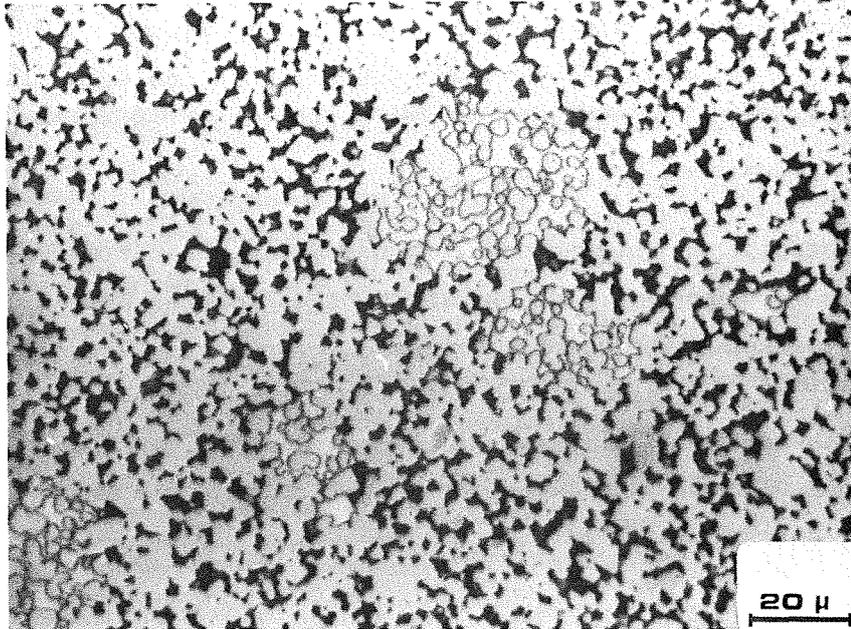


Abb.2: Gefüge der gesinterten Probe $(\text{Ta}_{0,9}\text{W}_{0,1})\text{C}_{0,96}+10\text{ Ni}$

In molybdänhaltigen Proben kann gemäss Abb.1 eine starke Abhängigkeit der Verschleissfestigkeit vom Ni-Gehalt festgestellt werden. Die Proben mit 10% Ni (Abb.3) zeigen prinzipiell ähnliches Verhalten wie die wolframhaltigen. Im Gegensatz dazu sind bei Proben mit 6% Ni die Verschleiss-

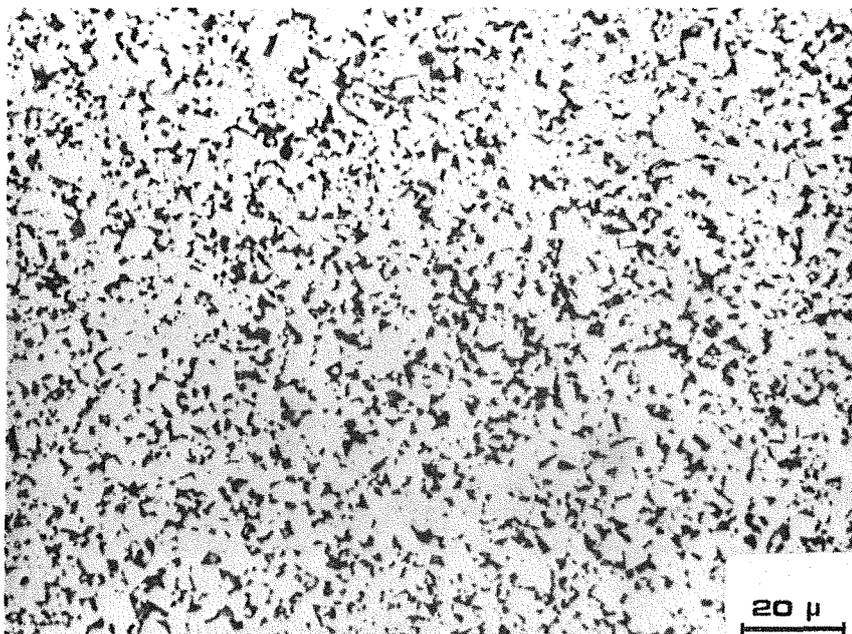


Abb.3: Gefüge der gesinterten Probe $(\text{Ta}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})\text{C}_{0,95}+10\text{ Ni}$

erscheinungen gering und die Verschleissfestigkeit nimmt proportional mit der Härtezunahme zu. Die η -Phase konnte in der Probe

$(\text{Ta}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})\text{C}_{0,87} + \text{Ni}$ zwar nachgewiesen werden, doch der sehr kleine Anteil reicht offenbar nicht aus, um die Verschleissfestigkeit entscheidend zu reduzieren.

Nach dem isostatischen Heisspressen ist die Restporosität der gesinterten Körper verschwunden. In einzelnen Fällen konnten aber grössere Bereiche der Binderphase beobachtet werden (Abb. 4). Die Verunreinigungen (besonders Oxide), die sich in der Nähe von Poren konzentriert haben, verhindern das Entstehen eines einheitlichen Gefüges. In Proben, die schon nach dem Sintern Komplexcarbide enthalten, ist die Menge dieser Phasen stark angestiegen (Abb. 5).

Die Gefügeanalyse (Tab. II) ergab, dass während der HIP-Behandlung mit weiterem Kornwachstum der Carbidphase zu rechnen ist. Dieses Kornwachstum ist um so stärker, je niedriger die "Contiguity" der Carbidphase ist. Gleichzeitig nimmt die mittlere Dicke der Bindemetallschicht zu, wobei der Volumenanteil dieser Phase ziemlich konstant bleibt.

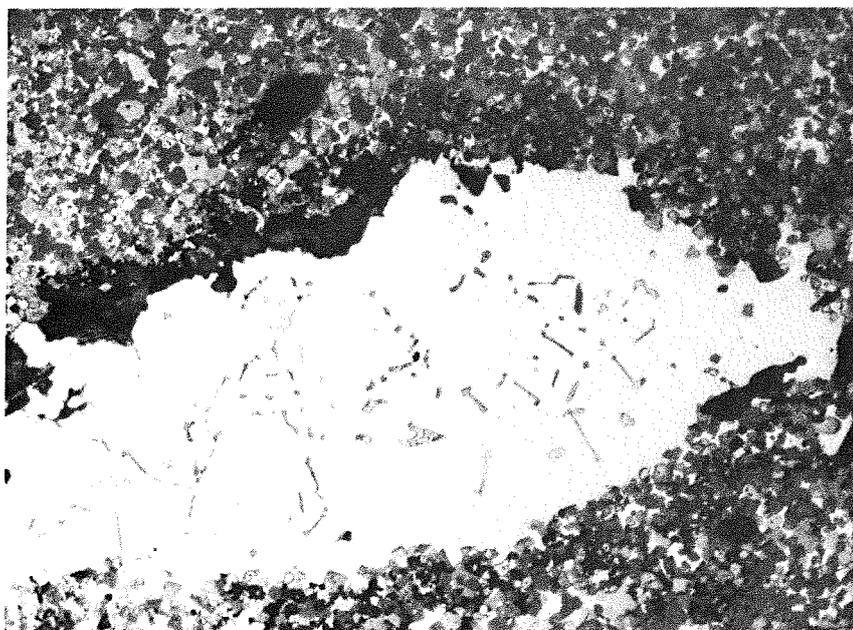


Abb. 4: Insel von Binderphase und Oxidverunreinigungen in einer HIP Probe $(\text{Ta}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})\text{C}_{0,95} + 10 \text{ Ni}$ 250x

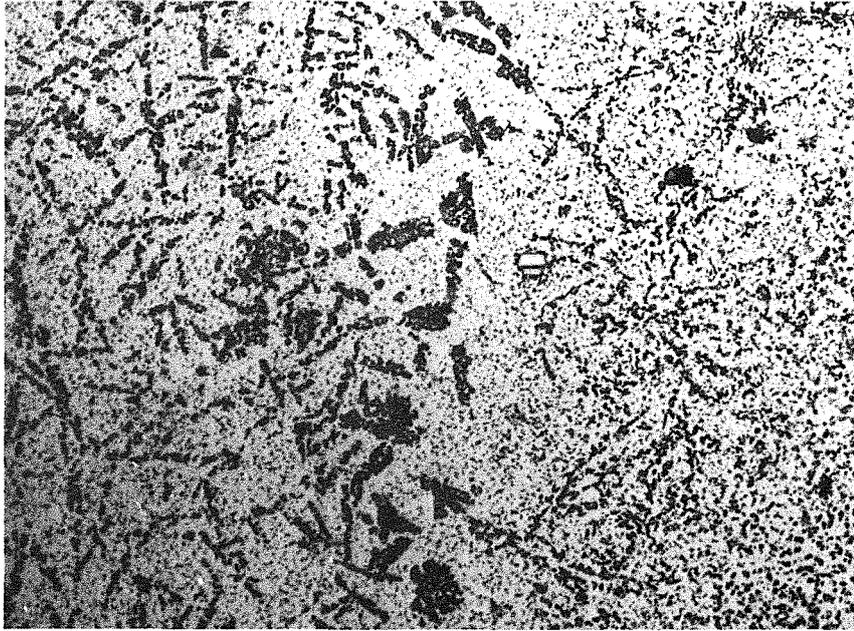


Abb.5: η -Phase in einer HIP Probe $(\text{Ta}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})\text{C}_{0,87}^{+6}\text{Ni}$
100x

Tab. II: Gefügeparameter der gesinterten und isostatisch heissgepressten Proben

Zusammensetzung	Vol% der Bindephase	Mittl. Korngrösse (μm)	Mittl. Dicke d. Bindemetallschicht (μm)	Contiguity
$(\text{Ta}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{C}_{0,97}^{+6}\text{Ni}$ gesintert	10	3,1	1,0	0,62
	HIP	11	3,4	1,2
$(\text{Ta}_{0,95}\text{Mo}_{0,05})\text{C}_{0,97}^{+10}\text{Ni}$ gesintert	15	2,7	1,2	0,55
	HIP	15	3,7	1,9
$(\text{Ta}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})\text{C}_{0,95}^{+6}\text{Ni}$ gesintert	11	2,7	1,1	0,61
	HIP	12	3,3	1,3
$(\text{Ta}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})\text{C}_{0,95}^{+10}\text{Ni}$ gesintert	14	2,8	1,2	0,64
	HIP	14	3,8	1,3

Die etwas höhere Härte von isostatisch heissgepressten Proben (Tab.III) kann mit der Dichtezunahme erklärt werden.

Tab. III: Härte von gesinterten und anschliessend isostatisch heiss-
gepressten Proben

Zusammensetzung	HV nach dem Sintern (GN/m ²)	HV nach HIP (GN/m ²)
(TaC _{0,95} Mo _{0,05})C _{0,97} +6 Ni	12,2	12,4
+10 Ni	11,2	11,6
(Ta _{0,9} Mo _{0,1})C _{0,95} +6 Ni	12,5	13,0
+10 Ni	12,1	14,1

Die Untersuchungen zeigen, dass die Mo-haltigen Proben mit 6% Ni-Binder ein sehr gutes Verschleissverhalten zeigen, dass aber HIP-Proben im Vergleich zu gesinterten trotz etwas höherer Härte nicht besser sind, was mit der Gefügevergrößerung erklärt werden kann. Die Proben (Ta_{0,8}Mo_{0,2})C_{0,87}+Ni, die nach HIP beträchtliche Mengen von η-Phase enthalten, verschleissen bereits in einigen Minuten durch Abbrechen der Schneidkante.

Literatur

- /1/ M.Drofenik, M.Komac
Contemporary Inorganic Materials 76,
J.Stefan Institute, Ljubljana 1976, S.25-27

Zum Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von Ta(C,N)-Ni
Hartmetallen

M.Komac ^{*}, H.J.Ritzhaupt-Kleissl

Zusammenfassung

Ta(C,N)-Ni Hartmetalle mit verschiedener Zusammensetzung der Hartstoffphase wurden nach der üblichen Methode des Sinterns mit flüssiger Phase hergestellt und einer zusätzlichen Wärmebehandlung unterworfen. Die Homogenisierungsglühung erfolgte in Hochvakuum oder unter 1 atm Stickstoff bei Temperaturen von 1200 und 1300°C. Untersucht wurde der Einfluss von Glühbehandlungen auf Phasenzusammensetzung, Gefüge, Härte und Verschleisswiderstand der Hartmetallproben.

Einleitung

Einer der wichtigsten Parameter, die entscheidend die Verschleissfestigkeit eines Hartmetalles beeinflussen, ist seine Härte. Ziel zahlreicher Untersuchungen ist es deswegen die Härte eines bestimmten Hartmetalles zu erhöhen. Mehrere Möglichkeiten bieten sich an, wie Optimierung des Mikrogefüges, die Änderung der stofflichen Parameter der Hartstoffphase u.a. Wenig bekannt ist aber über Versuche, die Härte der Hartstoffphase durch Wärmebehandlung zu steigern (1,2,3), was sich in metallischen Systemen bewährt hat.

Im Rahmen der Arbeiten im System Ta-C-N wurde versucht, die Härte der Tantalcarbonitride durch Glühbehandlung zu optimieren. Die Ergebnisse zeigen /4/, dass aus homogenen einphasigen Proben durch Anwendung geeigneter Wärmebehandlung ein- oder mehrphasiges Gefüge resultieren kann. Die Härteeigenschaften können dadurch stark geändert werden, wobei Raumtemperaturspitzen von 30 GN/m² erreicht wurden.

Die Hartmetalle auf Tantalcarbonitrid-Basis /5/ besitzen im Vergleich zu anderen Carbonitrid-Basis Hartmetallen verhältnismässig niedrige

* Institut Jozef Stefan, Universität Ljubljana/Jugoslawien

Härten/6,7/. Ziel vorliegender Untersuchung war deswegen, die Wirkung der Wärmebehandlung auch von Hartmetallproben mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Hartstoffphase (unterschiedliche N/N+C, N+C/Ta Verhältnisse) zu überprüfen. Die Messungen der Härte und des Verschleisswiderstandes wurden miteinbezogen, um die Aussage über Anwendbarkeit eines solchen Verfahrens begründen zu können.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien wurden TaC- und TaN-Pulver der Fa. Starck, Goslar, verwendet. Tantalcarbonitride wurden durch Heisspressen im Stickstoff bei 1350°C (unterhalb der Zersetzungstemperatur von TaN) hergestellt. Folgende Zusammensetzungen wurden ausgewählt: 75 TaC/25 TaN (Mol %), 50 TaC/50 TaN (Mol %), 25 TaC/75 TaN (Mol %). Einige Proben wurden zusätzlich bei 1800°C und 50 Stickstoff homogenisiert. Ein Teil TaC-reicher Proben wurde nach dem Heisspressen bei 2000°C und unter Stickstoffdruck homogenisiert. Daraus hergestellte Hartmetalle enthalten jedoch nach der Wärmebehandlung die ζ -Phase, die stark versprödet wirkt. Deswegen wurden weitere Untersuchungen solcher Proben aufgegeben. Die Ta(C,N)-Ni Hartmetalle mit 10 Gew.% Bindemetall wurden durch Sintern mit flüssiger Phase im Stickstoff bei Temperaturen von 1430 - 1600°C gefertigt. Nachdem sie auf Phasenzusammensetzung und Härte geprüft wurden, wurde sie noch einer zusätzlichen Wärmebehandlung unterworfen. Die Glühungen wurden in Hochvakuum oder unter 1 bar N₂ bei 1200 und 1300°C durchgeführt. Die Glühdauer betrug 20 - 40 h. Nach dieser Glühbehandlung wurden die Proben auf Phasenzusammensetzung, Gefüge und Härte untersucht. Freiflächenverschleiss wurde durch Abschrecken von SAE 501 O20 Stahl gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabellen I bis III sind die Ergebnisse der Phasen- und Härteuntersuchungen zusammengefasst. Zum Verständnis der Tabellen ist es notwendig, zu erwähnen, dass sich die eingetragenen Ergebnisse auf die Randzonen der Proben beziehen. Ausscheidungsvorgänge, die während der Wärmebehandlung stattfinden, werden zuerst an der Oberfläche der Proben beobachtet und verlagern sich mit zunehmender Zeit der Ausla-

gerung auch ins Innere der Probe. Allerdings sind die Proben auch nach 40 h Auslagerung noch nicht homogen.

Tabelle I:

Probe: 75 TaC/25 TaN + 10 Ni

Zustand	Phasenzusammensetzung *	HV ₃ (GN/m ²)
Gesintert	TaNi ₃ ,Ni	11,5
Wärmebehandelt		
1200 HV	TaNi ₃ ,δ	11,1
1200 N ₂	TaNi ₃ .Ni,δ	11,7
1300 HV	TaNi ₃ ,δ	12,4
1300 N ₂	TaNi ₃ ,Ni,δ	11,9

Tabelle II:

Probe: 50 TaC/50 TaN+10 Ni

Zustand	Phasenzusammensetzung *	HV ₃ (GN/m ²)
Gesintert	TaNi ₃ ,δ(ε)	12,2
Wärmebehandelt		
1200 HV	TaNi ₃ ,δ(ε,θ)	12,0
1200 N ₂	TaNi ₃ ,δ(ε,θ)	12,4
1300 HV	TaNi ₃ ,δ,β((ε,θ))	13,4
1300	TaNi ₃ ,δ(ε,θ)	11,9

*

δ = kfz. Carbonitridmischkristall

ε = hex. TaN

θ = Ta₂(C,N)

Tabelle III:

Probe: 25 TaC/75 TaN+10 Ni

Zustand	Phasenzusammensetzung *	HV ₃ (GN/m ²)
Gesintert	TaNi ₃ , δ, ε	13,9
Wärmebehandelt		
1200 HV	TaNi ₃ , δ, ε (β)	13,7
1200 N ₂	TaNi ₃ , δ, ε	13,3
1300 HV	TaNi ₃ , δ, ε, β (η)	13,6
1300 N ₂	TaNi ₃ , δ, ε	13,5

* δ = kfz. Carbonitridmischkristall

ε = hex. TaN

Aus den Tabellen I bis III ist zu ersehen, dass zwischen gesinterten und wärmebehandelten Proben keine auffallend grossen Härteunterschiede bestehen. Die ausgeschiedenen Phasen treten meistens grobkörnig auf, so dass die relativ niedrige Härte von ε-TaN bzw. Ta₂(C,N) zum Ausdruck kommt, was offensichtlich auch zu einer Härteabnahme des Hartmetalles führt. Auch ist ein Kornwachstum der δ-Phase festgestellt worden, besonders merklich in Proben, die auch nach der Glühbehandlung neben dem Bindemetall nur δ-Phase enthalten. Scheiden sich aber hexagonales TaN oder Ta₂(C,N) feinnadelig aus, dann wird eine bestimmte Härtezunahme beobachtet. Auch die η-Phase, die in einigen Proben nachgewiesen werden konnte, wirkt härtesteigernd.

Die durch Wärmebehandlung hervorgerufenen Härte-, Gefüge- und Phasenzusammensetzungsänderungen sollten sich in unterschiedlichen Verschleisseigenschaften widerspiegeln.

75 TaC/25 TaN+10 Ni

Proben die unter Stickstoff behandelt wurden, verschleissen langsamer (Abb.1a). Das Gefüge ist nach dem Glühen zwar gröber, was für die Mikrohärtete nachteilig ist. Vergleicht man aber die Mikrohärtete der

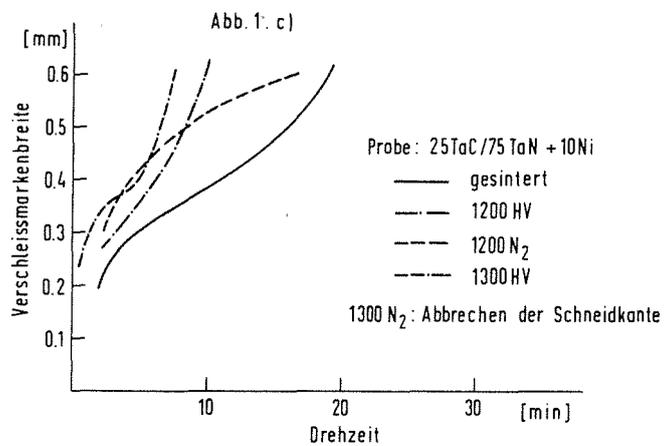
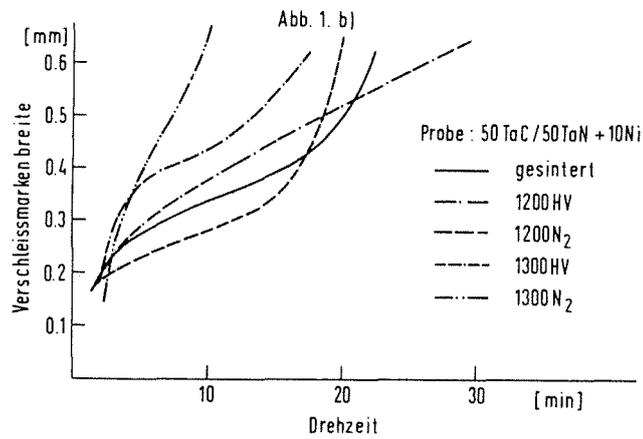
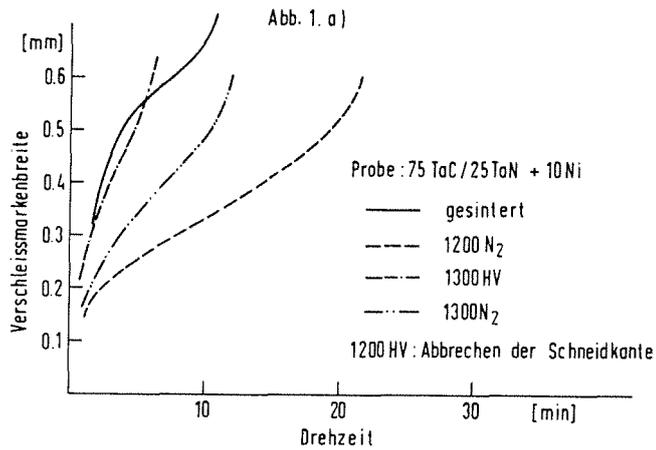


Abb.1a-c: Verschleisskurven von gesinterten und wärmebehandelten Ta(C,N)-Ni Hartmetall Schneidplatten.
Testbedingungen: Werkstückstoff: SAE 501020 Stahl; Form der Schneidplatte: SNUN 12 O4 O8; Schnittgeschwindigkeit: 150 m/min; Spantiefe: 2 mm; Vorschub: 0,13 mm/U

Carbonitridphase im gesinterten und wärmebehandelten Zustand, so zeigt sich, dass die δ -Phase durch Glühbehandlung härter wird, wodurch der Einfluss der Gefügevergrößerung kompensiert werden kann. Besonders ausgeprägt wurde das bei unter Stickstoff geglühten Proben beobachtet. Diese Proben enthalten zusätzlich noch Ni in der Bindephase, was bezügl. der Zähigkeit eines solchen Hartmetalles positiv wirken kann. Dementgegen konnte in vakuumbehandelten Proben nur TaNi_3 als Bindephase nachgewiesen werden. Dies kann zwar zu einer Härtezunahme führen, doch sind die Proben spröder. Die vakuumbehandelten Proben verschleissen momentan durch Abbrechen der Schneidkante bzw. durch eine Kombination des Abriebs und des Abbrechens.

50 TaC/50 TaN+10 Ni

Während des Sinterns ist eine Entmischungstendenz zu beobachten. Neben den kugeligen, kubischen Kristalliten der δ -Phase befinden sich im Gefüge noch Nadeln von hexagonalem ϵ -TaN. Das Ausscheiden von ϵ -TaN aus homogenen TaN-reichen Mischkristallen während des Sinterns mit dem flüssigen Bindemetall (Abb.2) wurde schon mehrmals beobachtet /8,9/.

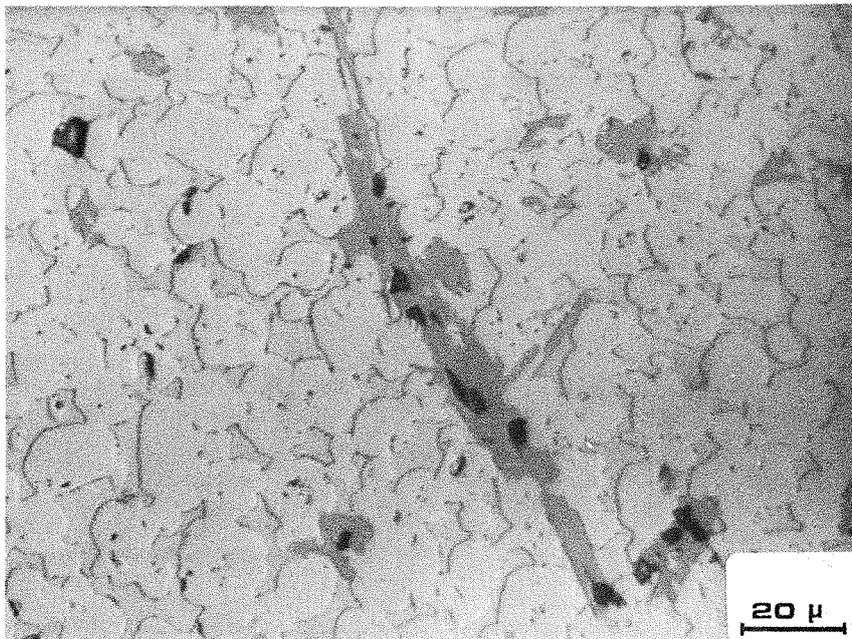


Abb. 2: Gefüge der gesinterten 50 TaC/50 TaN+10 Ni Probe (Ausscheiden von ϵ -TaN aus δ -Mischkristall)

Nach der Wärmebehandlung sind die charakteristischen Gefügemerkmale vereinzelte lange Nadeln von hexagonalem TaN die sich über die Körner von δ -Phase erstrecken. In der Randzone der Proben, die bei 1300°C im Hochvakuum gegläht wurden, verschwindet TaN. Innerhalb der kubischen Carbonitrid Körner konnten Ausscheidungen von Sub-Carbonitrid nachgewiesen werden (Abb.3). Die Zerspanungsleistung wird besonders durch die Eigenschaften der äusseren Schicht der Schneidplatte be-

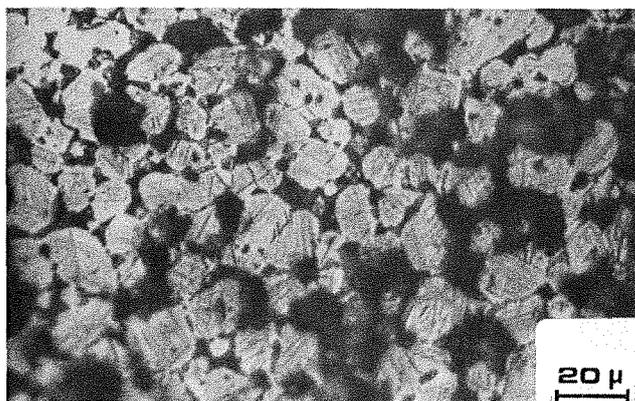


Abb.3: Gefüge in Randzone der Probe 50 TaC/50 TaN+10 Ni nach der Wärmebehandlung bei 1300°C in HV. Nadelige Ausscheidungen von $\beta\text{-Ta}_2(\text{C,N})$ in δ -Mischkristall Körnern (stark geätzt)

stimmt. Deswegen ist aus dem Verlauf der Verschleisskurven (Abb.1b) zu entnehmen, dass ein Gefüge, wie es sich nach Glühung bei 1300°C und im Hochvakuum in Randzone dieser Proben ausbildet, für die Verschleissfestigkeit günstig ist. Interessant ist auch zu erwähnen, dass schon die Untersuchungen an reinen Hartstoffen /4/ ergaben, dass bezüglich der Warmhärte (die für den Verschleiss sicher von besonderer Bedeutung ist) ein Ta-Carbonitrid mit einer Zusammensetzung von etwa 50 TaC/50 TaN nach einer Ausscheidungsglühung bei 1300°C in Hochvakuum im Mittel die besten Härtewerte zeigt.

25 TaC/75 TaN+10 Ni

Der Hartstoff war schon vor dem Sintern mit dem Bindemetall zweiphasig, bestehend aus kubischem δ -Grenzmischkristall und $\epsilon\text{-TaN}$ (Abb.4). Im Gegensatz zu der bekannten Tatsache, dass ein starkes Kornwachstum der Carbonitridkristallite während des Sinterns von Ta(C,N)-Ni Legierungen auftreten kann, bleibt das $\delta\text{-Ta(C,N)}_{1-x}\text{-}\epsilon\text{-TaN-Ni}$ Gefüge fein-



Abb.4: Gefüge der gesinterten 25 TaC/75 TaN+10 Ni Probe
(grau: ϵ -TaN)

körnig (mittlere Korngrösse: 9-10 μm bzw. 5-6 μm). Durch Glühbehandlung nimmt die Menge des hexagonalen TaN zu und auch $\text{Ta}_2(\text{C,N})$ scheidet sich plattenförmig aus (Abb.5). Die Härte nimmt ab, aus der Form der Härteeindrücke kann zusätzlich auf eine Zunahme der Sprödigkeit geschlossen werden. Im Vergleich zu nur gesintertem Hartmetall besitzen wärmebehandelte Proben dementsprechend eine geringere Verschleissfestigkeit (Abb. 1c).

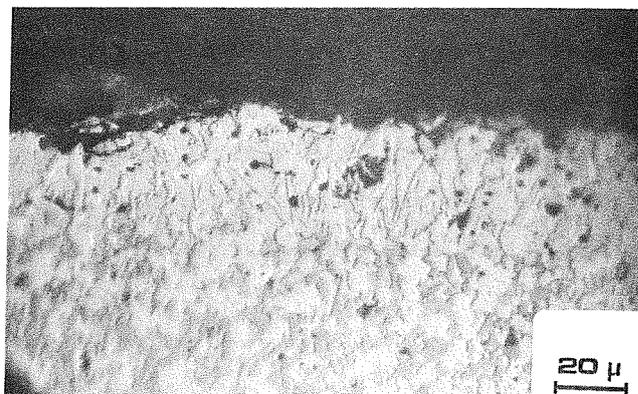


Abb.5: Gefüge in der Randzone der Probe 25 TaC/75 TaN+10 Ni nach der Wärmebehandlung bei 1300°C in HV. Plattenförmiges Ausscheiden von $\beta\text{-Ta}_2(\text{C,N})$

Schlussfolgerungen

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse kann geschlossen werden, dass durch Wärmebehandlung bestimmte TaC-TaN-Ni Hartmetalle verschleissfester werden. Wie für reine TaC-TaN Proben kann auch für bindemetallhaltige Proben festgestellt werden, dass Ausscheidungen verschiedener Art und Form auftreten, abhängig von den Auslagerungsbedingungen und der Zusammensetzung der Carbonitridphase. In Hartmetallproben ist jedoch mit einem zusätzlichen Faktor zu rechnen: während der Wärmebehandlung wird ein ausgeprägtes Kornwachstum der Carbonitridphase beobachtet, was die Verschleissfestigkeit negativ beeinflusst. Das Zumischen von HfN oder HfC, die sich schon als kornwachstumshemmend in Tantalcarbonitrid-Basis Hartmetallen erwiesen haben, wäre zu erwägen. Werden die Proben verschiedener Ausgangszusammensetzung verglichen, dann sind die Hartmetalle 50 TaC/50 TaN-Ni von besonderem Interesse, da sie schon im gesinterten Zustand die besten Verschleisseigenschaften zeigen. Durch die Glühbehandlung im Hochvakuum bei 1300°C kann die Verschleissfestigkeit noch erhöht werden. Für die TaC-reichen Proben scheint die Auslagerung bei 1200°C unter 1 bar N₂ besonders günstig zu sein. TaN reiche Proben werden durch die in dieser Untersuchung angewandten Wärmebehandlungen schlechter.

Danksagung

Die Untersuchung wurde im Rahmen der deutsch-jugoslawischen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Materialforschung durchgeführt und wurde durch finanzielle Unterstützung der Slowenischen Forschungsgemeinschaft ermöglicht. Herrn Prof. Dr. F.Thümmeler sei für wertvolle Diskussionen herzlich gedankt.

Literatur

- /1/ V.P.Lvovskaja, J.S.Umanski
Zur techn. Fis., 20 (1950)
- /2/ M.K.Brun, V.S.Stubican
Am.Ceram.Soc., 57 (1974) II7/II9
- /3/ M.K.Brun, R.R.Neugaonkar, V.S.Stubican
J.Am.Ceram.Soc., 58 (1975) 392/395

- /4/ H.J.Ritzhaupt-Kleissl, H.Holleck, F.Thümmler
Planseeber.Pulvermet., 24 (1976) 84/99
- /5/ M.Komac, D.Kolar, T.Kosmač, F.Thümmler,
Proc. Brit.Ceram.Soc., 25 (1975) 187/196
- /6/ J. Gatterer
Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1973
- /7/ M.Freudhofmeier,
Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1970
- /8/ R.Kieffer, P.Ettmayer
Chemie-Ingenieur Technik, 46 (1974) 843-852
- /9/ R.Kieffer, G.Dufek, P.Ettmayer, R.Ducreux
Vortrag am IV.Europ.Symposium für Pulvermet., Grenoble, 1975.

Härte und Mikrostruktur polykristalliner Carbidmischphasen

H.Holleck, H.Janzer, K.Biemüller

Die Härte von Carbiden und Nitriden ist sowohl von stofflichen Parametern wie Metallzusammensetzung und Stöchiometrie als auch von Gefüge- und Strukturparametern, wie Korngrösse, Spannungszustand, Ausscheidungen, Ordnungserscheinungen und Kristallorientierung, abhängig. Bei der Untersuchung der Härte von Mischcarbiden wurden in gleichmässig dichten Proben an verschiedenen Stellen oftmals bis zu 30% voneinander abweichende Werte gemessen. Besonders deutlich zeigte sich dies in unterstöchiometrischen $(Ta,Mo)C_{1-x}$ - und $(Ta,W)C_{1-x}$ -Mischcarbiden. Tab. 1 zeigt als typische Beispiele gemessene Härtewerte für drei verschiedene Mischcarbidgehäufigkeiten. Die mittleren Härtewerte entsprechen dem Durchschnitt von 10 Ein-

Tab. 1: Mittlere Kleinlasthärte und Mikrohärtigkeit einzelner, verschieden ausgebildeter, Kristallite von $(Ta,Mo)C_{1-x}$ -Mischphasen

Phase	mittl.Härte (HV) (Last 5 N)	Mikrohärte (HV) (Last 0.5 - 1N)			Gefügemerkmal
		min.	max.	mittel	
$(Ta_{0,92}Mo_{0,08})C_{0,89}$	2200	2191	2567	2430	Δ □
		2507	2897	2800	Δ □ ::
$(Ta_{0,89}Mo_{0,11})C_{0,85}$	2400	2289	2450	2342	Δ
		2395	2628	2518	□
		2758	2897	2826	□ ::
$(Ta_{0,82}Mo_{0,18})C_{0,81}$	2650	2395	2567	2489	Δ
		2395	2826	2660	□
		2758	2826	2780	Δ ::
		2758	2971	2873	□ ::

□ Ätzfiguren quadratisch oder rechteckig

Δ Ätzfiguren dreieckig

:: kleinste punktförmige Anätzungen (hohe Defektkonzentration)

zelmessungen (Last = 5 N) in den Proben an beliebigen Stellen der ungeätzten Kristalloberfläche. Die minimalen und maximalen Werte entsprechen einer oder mehreren Einzelmessungen in ausgesuchten durch bestimmte Gefügemerkmale charakterisierten Kristalliten (Last = 0,5 - 1 N) der geätzten Probe. Die Ätzung hat dabei keinen Einfluss auf die Härte, wie Testmessungen der Mikrohärtigkeit an ungeätzten Proben zeigten. Pro Gefügemerkmal wurden 5 bis 10 Einzelkristallite geprüft. Die drei betrachteten Mischcarbidzusammensetzungen unterscheiden sich trotz gleicher Wärmebehandlung erheblich in der Kristallitgröße [$\sim 20 \mu\text{m}$ für $(\text{Ta}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}_{0,89}$, $\sim 50 \mu\text{m}$ für $(\text{Ta}_{0,89}\text{Mo}_{0,11})\text{C}_{0,85}$ und $\sim 150 \mu\text{m}$ für $(\text{Ta}_{0,82}\text{Mo}_{0,18})\text{C}_{0,81}$]. In der Stärke des Angriffes des Ätzmittels beobachtet man eine merkliche Zunahme mit steigendem Mo-Gehalt und steigender Defektbildung im Nichtmetallteilgitter (Unterstöchiometrie). So zeigt die Carbidmischphase $(\text{Ta}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}_{0,89}$ wenige und nur unvollständig ausgebildete Ätzfiguren, die eine eindeutige Zuordnung der Härtewerte zu bestimmten Gefügemerkmalen nicht immer gestatten. Die Mischphasen $(\text{Ta}_{0,89}\text{Mo}_{0,11})\text{C}_{0,85}$ und besonders $(\text{Ta}_{0,82}\text{Mo}_{0,18})\text{C}_{0,81}$ zeigen dagegen einen starken Ätzangriff mit ausgeprägten Unterschieden in einzelnen Körnern. In diesen Körnern wurden, wie Tab.1 verdeutlicht, teilweise sehr verschiedene Härtewerte gemessen. Mehrere Erklärungen müssen hierfür zumindest in Betracht gezogen werden:

- Konzentrationsunterschiede in einzelnen Körnern
- Ausscheidungen in einzelnen Kristalliten, die zu einer Ausscheidungshärtung führen
- Ordnung bzw. Nahordnungserscheinung der Metall- oder Kohlenstoffatome in den mehrkomponentigen Mischphasen, die in einzelnen Kristalliten unterschiedlich ausgebildet sind
- unterschiedliche Defektkonzentrationen in den einzelnen Körnern
- unterschiedliche Kristallorientierung.

Obwohl Konzentrationsunterschiede in einzelnen Körnern nach den sehr hohen Homogenisierungstemperaturen ($\sim 2300 \text{ K}$) unwahrscheinlich sind, wurde dies mit Hilfe der Mikrosonde geprüft. Es konnten keinerlei Inhomogenitäten in der Zusammensetzung nachgewiesen werden.

Ordnungserscheinungen lassen sich meist im Gefüge entweder durch Ausscheidungen der geordneten Phase oder aber durch eine Domänenstruktur nachweisen. Hierfür wurden keine Anhaltspunkte gefunden. Auch aus den

Röntgenreflexen kann man oftmals auf die Regelmässigkeit der Anordnung der Gitterbausteine schliessen. Bei den untersuchten Mischphasen wurden scharfe und einheitliche Reflexe beobachtet und damit auch hier keine Hinweise für Konzentrationsunterschiede bzw. Entmischungen oder Ordnungserscheinungen festgestellt.

Die Proben, an denen die unterschiedlichen Härtewerte gemessen wurden, lagen meist im unterstöchiometrischen Bereich. Deswegen musste geprüft werden, ob feine Ausscheidungen, die beim Abkühlen von Proben an der nichtmetallarmen Phasengrenze entstehen können, verantwortlich oder mitverantwortlich für die grossen Härteunterschiede sind (In früheren Arbeiten wurden in den binären Systemen Ta-C und Hf-C im Bereich der metallreichen Phasengrenze Ätzgrübchen mit Vorstufen von Ausscheidungen in Zusammenhang gebracht /1/). Um diesem Sachverhalt nachzugehen, wurde eine Probe der Zusammensetzung $(\text{Ta}_{0,82}\text{Mo}_{0,18})\text{C}_{0,81}$ ausgewählt. Durch je drei Makrohärteeindrücke wurden bestimmte Bereiche markiert. Im weiteren wurde die Probe in diesem Bereich ungeätzt und nach verschiedenen starkem Anätzen lichtmikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Abb.1 zeigt das Schlibfbild im ungeätzten und geätzten Zustand. Mit dem Pfeil ist eine charakteristische Stelle zur Orientierung markiert. Während aus der Aufnahme im ungeätzten Zustand noch nicht klar zu entscheiden ist, ob im Gefüge einheitlich Poren oder wie in früheren Untersuchungen im System Ta-C-N auch sphärische Partikel als Ausscheidungen auftreten, scheint die Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop (Abb.3a) nur auf Poren hinzuweisen. Durch ein Anätzen mit einer Mischung aus 60 ml Milchsäure, 30 ml HNO_3 und 10 ml HF werden die Korngrenzen und regelmässige Ätzgrübchen verschiedener Grösse sichtbar. Die Härte der einzelnen Körner (vgl. Tab.1) unterscheidet sich beträchtlich je nach Gefügestruktur. Abb.2 und 3 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit unterschiedlich starker Ätzung und Vergrösserung. Man kann folgendes erkennen:

- Poren werden durch das Ätzmittel zu Ätzfiguren mit regelmässiger Symmetrie vergrössert.
- Neue Ätzgrübchen bilden sich an Stellen, wo im ungeätzten Zustand keine Unregelmässigkeiten des dichten Gefüges erkennbar sind.
- Neben den typischen Ätzgruben zeigen vor allem die Körner bei denen weitgehend quadratische Ätzfiguren beobachtet werden, einen im Ver-

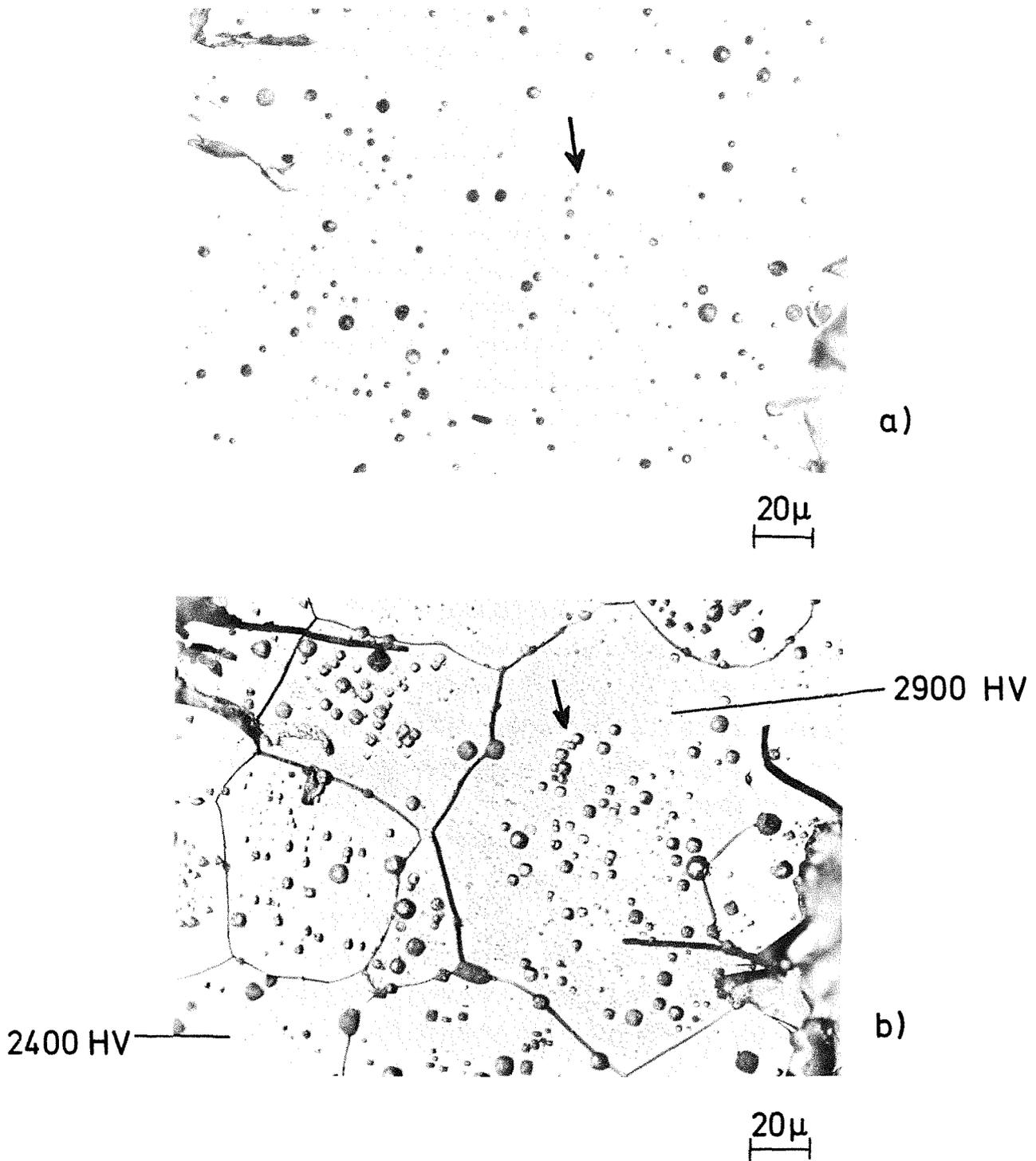
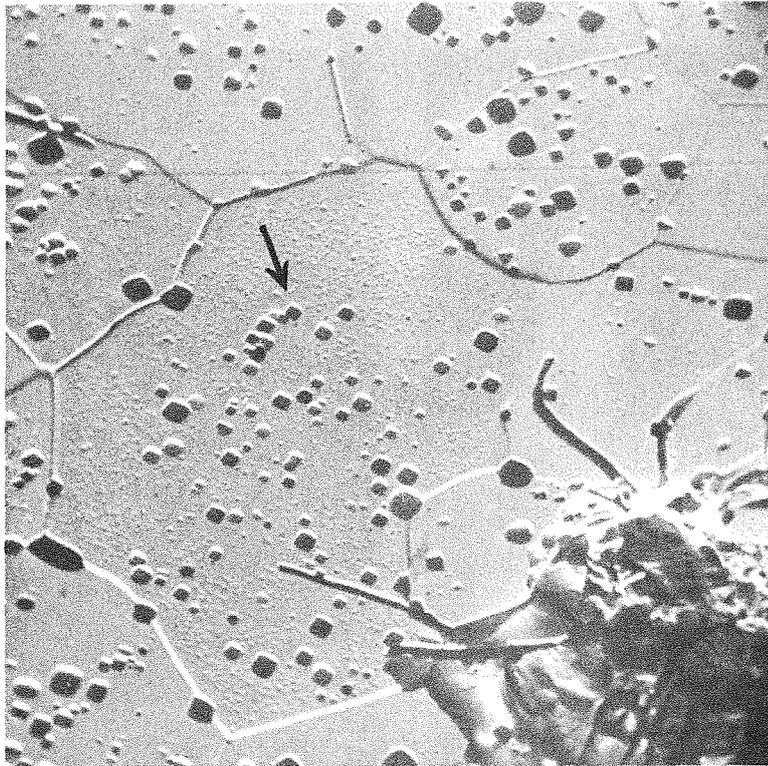
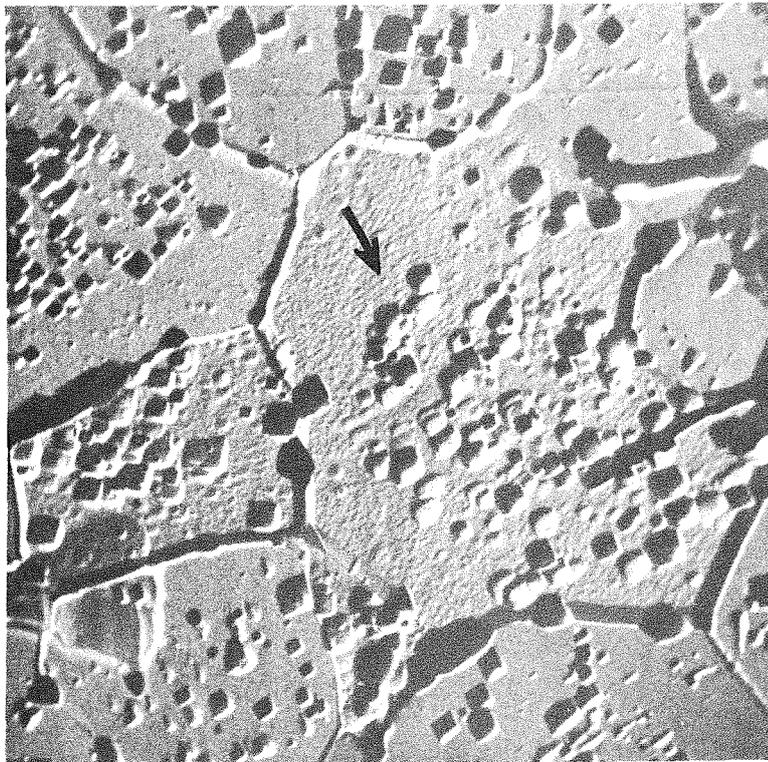


Abb.1: Schliffbilder einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ -Probe im ungeätzten (a) und geätzten Zustand (eine charakteristische Stelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet)

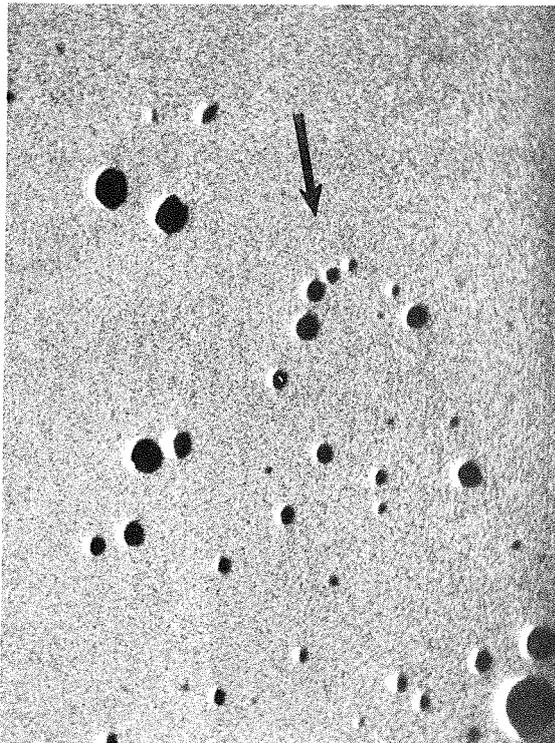


a)

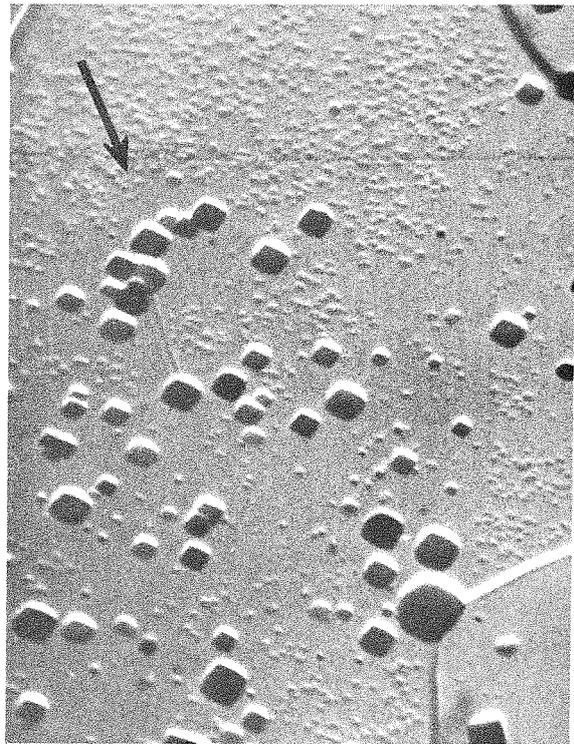


b)

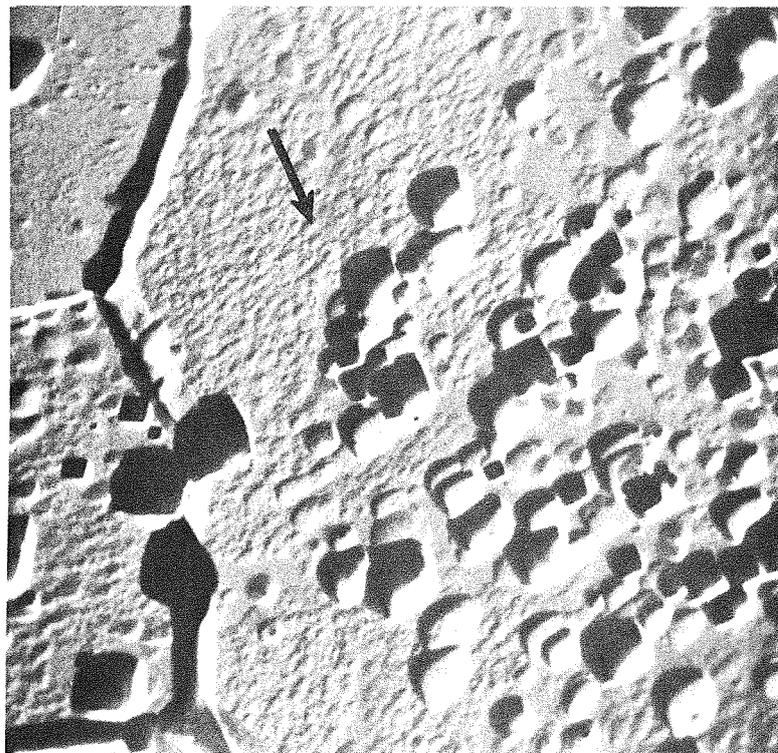
Abb.2: REM-Bilder einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ -Probe im geätzten (a) und stark geätzten (b) Zustand. 500:1



a)



b)



c)

20 μ

Abb.3: REM-Bilder einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ -Probe im ungeätzten (a), geätzten (b) und stark geätzten (c) Zustand. 1000:1

gleich zu anderen Körnern stärkeren Ätzangriff. Dies führt in leicht angeätztem Zustand zu kleinsten punktförmigen Ätzfiguren, im stark angeätzten Zustand zu einer reliefartig angegriffenen Oberfläche (vgl. Abb. 3c). Diese Körner zeichnen sich durch besonders hohe Härte aus.

Diese Effekte wurden an einer anderen Stelle der gleichen Probe, die in gleicher Weise markiert wurde, überprüft. Die Abb.4 bis 6 zeigen Gefügebilder und rasterelektronenmikroskopische Bilder verschiedener Vergrößerung im unterschiedlich angeätzten Zustand. Abb.4 zeigt das Schliffbild im geätzten Zustand. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Kristallbereich sind hier Körner mit ausgeprägten dreieckigen Ätzfiguren zu erkennen, die auf das Vorliegen von 111 Ebenen schliessen lassen. Abb.5 und 6 bestätigen die an anderen Kristalloberflächen der Probe gemachten Beobachtungen: Ätzgruben entwickeln sich sowohl aus kleinen Poren als auch im dichten Gefüge; Ätzerscheinungen verschiedener Symmetrie lassen auf die unterschiedliche Orientierung der verschiedenen Körner schliessen; Kristallflächen mit nahezu quadratischen Ätzfiguren zeigen (dies wird vor allem in Abb.6a deutlich) einen besonders starken Ätzangriff.

Diskussion

Es ist bekannt, dass unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Auflösung des Kristalles unter Bildung einzelner Ätzgruben ihren Anfang nimmt. Diese Ätzgrubenbildung wird im allgemeinen nicht statistisch auf der Oberfläche des Kristallites einsetzen, sondern an energetisch bevorzugten strukturellen oder chemischen Inhomogenitätsstellen beginnen, z.B. an Orten hoher Verunreinigungskonzentrationen, an Stellen beginnender Entmischung oder Anreicherung von Komponenten in mehrkomponentigen Mischphasen, an Stellen beginnender Ausscheidung oder aber auch an Gitterbaufehlern (vgl. hierzu z.B. /2/). In unseren früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei ausgehärteten Proben z.B. in den Systemen Hf-C und Ta-C-N, deren Zusammensetzung nahe einer Phasengrenze liegt, die dann bei der Auslagerungsglühung überschritten wird, im geätzten Zustand häufig Ätzgrübchen auftreten. In ähnlichen Proben konnten allerdings mit dem Elektronenmikroskop auch teilweise schon etwas grössere Ausscheidungen nachgewiesen werden /3/. Die in dieser Arbeit betrachteten Proben des Systems Ta-Mo-C liegen, den bekannten Phasenbeziehungen nach zu schliessen, innerhalb eines homogenen einphasi-

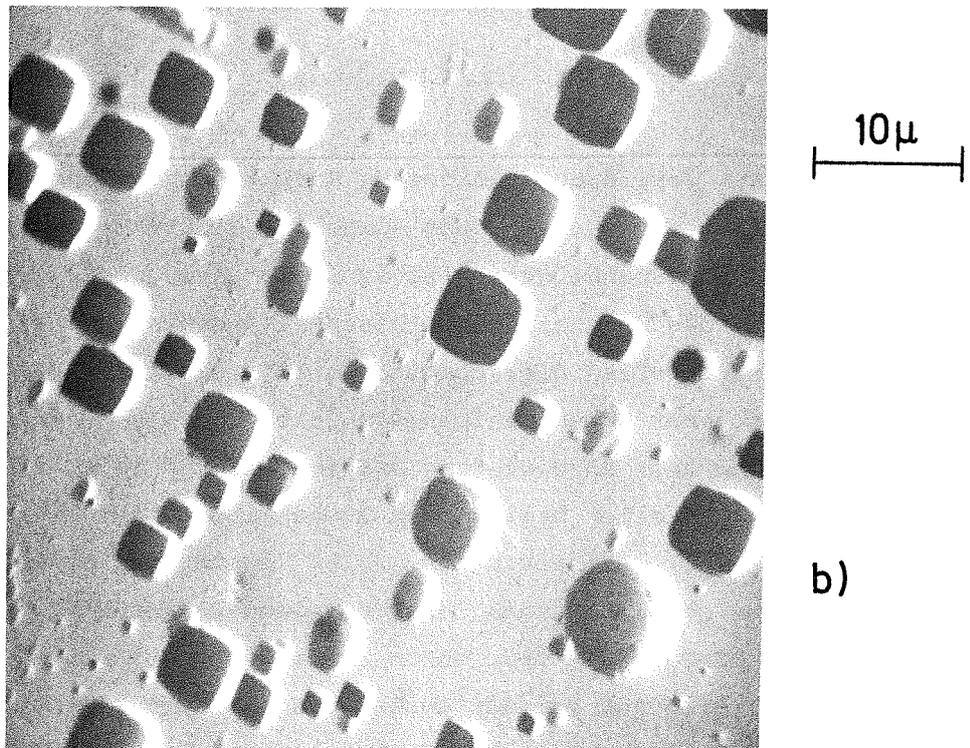
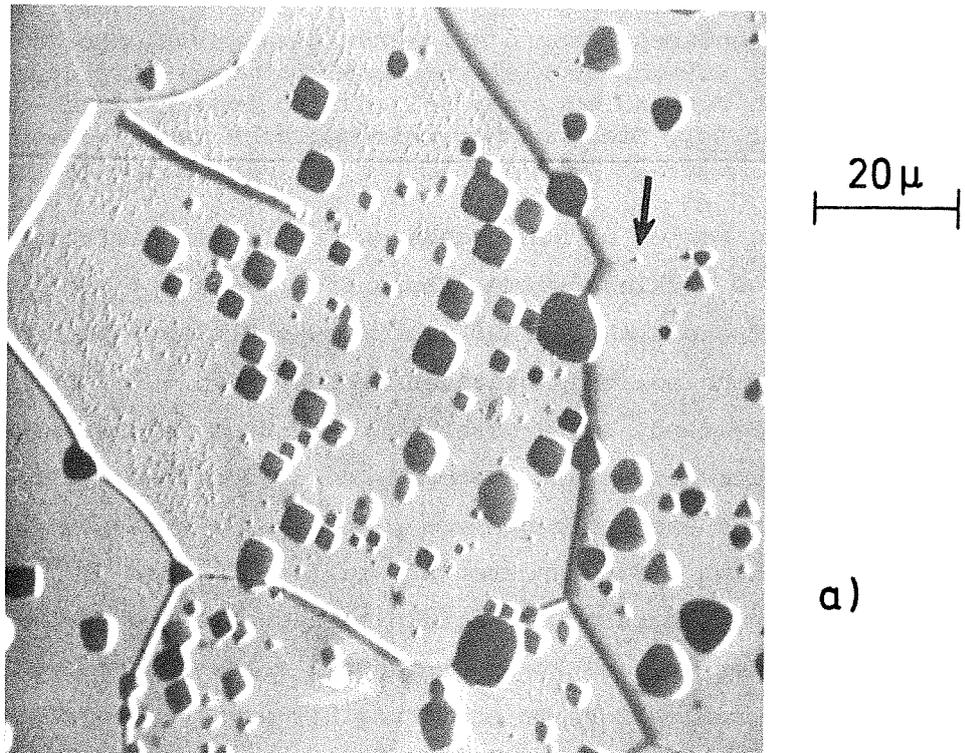


Abb.5: REM-Bilder einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ -Probe im geätzten Zustand.
a) 1000:1 b) 2000:1

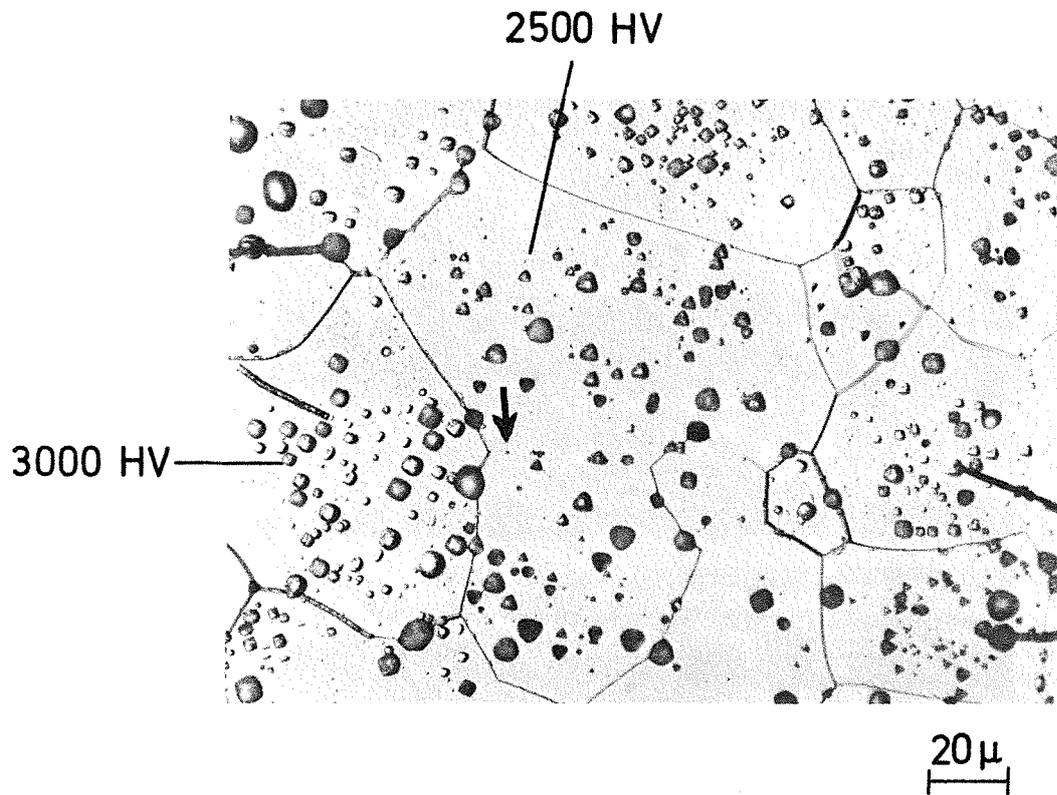


Abb.4: Schliffbild einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ -Probe im geätzten Zustand (eine Stelle zur Orientierung ist wiederum mit einem Pfeil gekennzeichnet). 500:1

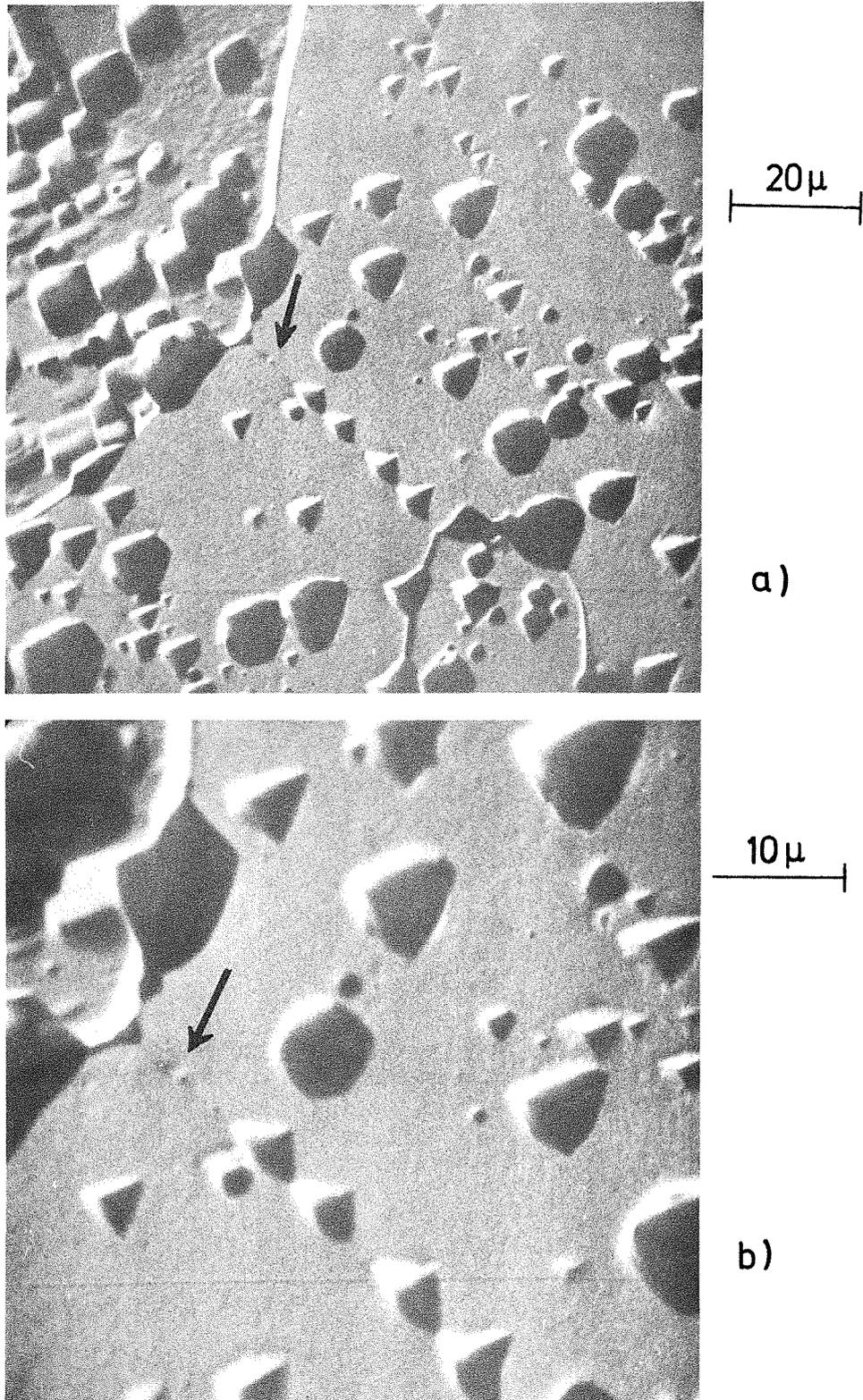


Abb.6: REM-Bilder einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ -Probe im stark geätzten Zustand. a) 1000:1 b) 2000:1

gen Bereiches. In mehrkomponentigen Mischphasen sind Nahentmischungen, Nahordnung oder auch Defekte beim Abkühlen von hohen Temperaturen wahrscheinlich, jedoch bisher kaum untersucht. Solche Entmischungsercheinungen bei tiefen Temperaturen in ihrem Anfangszustand, ebenso wie Defekte im Gitter, hervorgerufen durch thermische, konstitutionelle (in Grösse und Elektronenkonzentration unterschiedlichen Atome) oder mechanische Spannungen können sowohl Ursache der Härtesteigerung wie auch des spezifischen Angriffs des Ätzmittels sein.

Unbeantwortet bleibt hier allerdings die Frage der unterschiedlichen Härte- und Gefügeausbildung im geätzten Zustand in den einzelnen Kristalliten. Die Ätzfiguren geben Anhaltspunkte über die Orientierung der Kristalloberfläche. Quadratische oder rechteckige Ätzgruben weisen auf 100 oder 110 Ebenen hin, während dreieckige ein Zeichen für 111 Ebenen sind. Flächen mit quadratischen Ätzgrübchen zeigten bei den hier betrachteten Proben einen ausgeprägteren lokalen Ätzmittelangriff als z.B. Flächen mit dreieckig begrenzten Ätzfiguren. Dies kann auf einer zufälligerweise sehr hohen "Defektkonzentration" in diesen Körnern beruhen, was schliesslich auch zu der ausgesprochen hohen Härte führt, könnte jedoch auch primär in der Orientierung dieser Fläche begründet sein unter der Annahme, dass der Ätzmittelangriff für verschiedene Ebenen unterschiedlich ist. Die unterschiedliche Härte in verschiedenen Körnern lässt sich z.T. auch mit der Orientierung der Ebenen in Zusammenhang bringen. So wurden erst kürzlich Mikrohärtewerte von Carbideinkristallen in Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche veröffentlicht /4/. Die 001 Ebenen sind, wie Tab.2 verdeutlicht, durchwegs härter als die 111 und 110 Ebenen. Die Härtewerte in Tab.1 lassen sich nach den Gefügemerkmalen zwanglos in Gruppen einordnen. Kristallite mit dreieckigen Ätzgruben sind weniger hart als diejenigen mit quadratischen oder rechteckigen und diese wiederum weniger hart als Kristallite die zusätzlich feinste punktförmige durch das Ätzmittel sichtbar gemachte Gitterdefekte oder Gitterinhomogenitäten enthalten.

Es scheinen sich bei den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen an Mischcarbiden offensichtlich zwei Effekte zu überlagern. Einmal der Einfluss der Orientierung der Ebenen in der Oberfläche und die damit

Tab. 2: Mikrohärtte (Knoop) verschiedener Flächen von Carbideinkristallen (Zahlenwerte in kg/mm², Last 1 N)

Carbid	001	Ebene 110	111
TiC	3100	2750	2850
ZrC	2550	2350	2430
HfC	2650	2340	2460
VC	3140	2580	2460
NbC	2850	2450	2430
TaC	2450	2060	1950

verbundenen Unterschiede in den Eigenschaften und zum anderen eine ausgeprägte Defektstruktur in manchen Körnern. Aus den in Tab.1 wiedergegebenen Härtewerten, vielmehr jedoch noch aus einer kritischen Analyse aller untersuchten Kristallite verschiedener Proben, wird deutlich, dass der Einfluss der Orientierung auf die Härte geringer ist als jener der Defektstruktur und von letzterem oftmals überdeckt wird. Der dominierende Einfluss der Defektstruktur wird z.B. deutlich in der relativ weichen $(\text{Ta}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}_{0,98}$ -Probe (vgl. Tab.1), die trotzdem Körner mit 2900 HV enthält.

Literatur

- /1/ H.Holleck, F.Thümmler
Zum Einfluss von Phasenumwandlungen und Gefügeänderungen auf die Härte von Hartstoffen
Hauptversammlung DGM, Hamburg 1976,
AED-Conf. 76-190-004 (1976)
- /2/ K.Meyer
Physikalische Chemische Kristallographie
VEB-Verlag Leipzig, 1977
- /3/ H.J.Ritzhaupt-Kleissl, H.Holleck, F.Thümmler
Planseeber.Pulvermet.24 (1976) 84
- /4/ F.W.Vahldick, S.A.Mersol
J.Less Common Met. 55 (1977) 265

Eigenschaften von Wolframcarbidhartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen
Teil I: Einfluss der Zusammensetzung einschl. des Kohlenstoffgehaltes

R.Oberacker, L.Prakash

Die Eigenschaften eines Hartmetalls werden durch verschiedene Parameter bestimmt /1/, u.a. auch durch die Eigenschaften der Bindephase. Konventionelle WC-Hartmetalle wurden bisher fast ausschliesslich mit Kobalt als Bindemetall hergestellt. In einer früheren Untersuchung /2/ wurden die Eigenschaften von WC-Hartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen bestimmt. Es stellte sich heraus, dass die Eigenschaften von Fe-Co-Ni Hartmetallen, wie bei konventionellen Hartmetallen, vom Kohlenstoffgehalt abhängig sind. Ziel dieser Arbeit ist die Feststellung der für optimale Hartmetalleigenschaften notwendigen Kohlenstoffgehalte.

Experimentelles

Kommerzielles Wolframcarbid, Eisen, Nickel, Kobalt und Spektralkohle wurden als Ausgangsmaterialien verwendet. Die Zusammensetzung der gewählten Bindelegierungen geht aus Tab.1 hervor. Um den Einfluss des Kohlenstoffes zu ermitteln, wurden die Hartmetalle mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten hergestellt. Der Binderanteil im Hartmetall beträgt 20 Gew.%. Die Herstellung erfolgte wie für Hartmetall üblich und wurde früher /2/ beschrieben. Die Hartmetalle wurden bei 1380°C für 60 min unter Spaltgas gesintert. Magnetische Eigenschaften (Koerzitivfeldstärke und magnetische Sättigung)

Probenbezeichnung	Zusammensetzung , Gew. %		
	Fe	Co	Ni
1	25	50	25
2	25	25	50
3	50	25	25
4	44	41	15

Tab. 1: Zusammensetzung der gewählten Bindelegierungen

und mechanischen Eigenschaften (Biegebruchfestigkeit, nach ASTM B 406-73) und Härte (HV 10) der Hartmetalle wurden ermittelt. Die Vickershärte wurde mit einer Last von 98 N bestimmt, da festgestellt wurde /3/, dass die Kleinlasthärte HV 0,5 die wahre Härte der Hartmetalle nicht wiedergibt. Konventionelle WC-Co-Hartmetalle wurden für Vergleichszwecke mituntersucht.

Versuchsergebnisse

Der Gefügebautbau der Fe-Co-Ni Hartmetalle war gleichmässig und unterscheidet sich nicht wesentlich von dem unter gleichen Bedingungen hergestellten WC-Co-Hartmetall. Tab.2 gibt die Ergebnisse der linearen Gefügeanalyse wieder. Ca. 500 Carbiddkörner je Hartmetallvariante wurden aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgemessen. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind zwischen allen Fe-Co-Ni Hartmetallen keine Unterschiede im Gefügebautbau festzustellen. Bei hohen Kohlenstoffgehalten ist ein gewisses Carbiddkornwachstum unvermeidlich. Da jedoch die Unterschiede in der Korngrösse gering sind, können wesentliche Änderungen in den mechanischen Eigenschaften auf das Verhalten der Bindephase zurückgeführt werden.

Die ermittelten Eigenschaften der Hartmetalle sind aus Tab.3 ersichtlich. Die Ergebnisse aus /2/ sind einbezogen. Wie schon in /2/ festgestellt wurde, ist der Einfluss der Kohlenstoffgehalte auf die Eigenschaften der Hartmetalle nicht übersehbar. In Abb.1 und 2 sind die Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit vom theoretischen Kohlenstoffgehalt aufgetragen, da eine genaue Kohlenstoffbestimmung der Hartmetallproben im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Der tatsächliche Kohlenstoffgehalt der Hartmetalle ändert sich durch Auf- und Entkohlung während der Sinterung. Nach Untersuchungen von Freytag /4/ an WC-12 Gew.% Co Hartmetallen mit verschiedenen Cu-Zusätzen, findet bei der Vorsinterung unter den hier angewandten Bedingungen eine, vom C-Gehalt der Pulverpresslinge unabhängige, gleichmässige Entkohlung statt. Bei der Fertigsinterung werden Vorsinterlinge mit niedrigen C-Gehalten etwas aufgekohlt, Vorsinterlinge mit hohem C-Gehalt etwas entkohlt. Bei einem mittleren C-Gehalt der Vorsinterlinge mit hohem

Hartmetall	Binder- anteil f [Vol. %]	Carbid- korngr. \bar{d} [μm]	Binder- schichtd. \bar{l} [μm]	Kontinuität
1_{25}	30	1,11	0,60	0,22
1_{50}	32	1,18	0,73	0,24
1_{75}	33	1,19	0,74	0,22
1_{100}	31	1,18	0,73	0,26
2_{00}	31	1,05	0,6	0,23
3_{25}	30	1,11	0,62	0,24
3_{50}	32	1,12	0,64	0,20
3_{75}	33	1,18	0,75	0,22
3_{100}	32	1,21	0,76	0,25
4_{100}	33	1,16	0,70	0,20
4_{150}	31	1,10	0,61	0,20
Co_{50}	31	1,26	0,77	0,25
Co_{100}	34	1,36	0,90	0,22

Tab. 2: Gefügeparameter einiger der untersuchten Hartmetalle

C-Gehalt etwas entkohlt. Bei einem mittleren C-Gehalt der Vorsinterlinge ändert sich der C-Gehalt während der Fertigsinterung nicht. Der Unterschied in den Kohlenstoffgehalten fertiggesinterter Hartmetalle ist also etwas geringer als der Unterschied in den Kohlenstoffgehalten der Ausgangspulvermischung. Dies bedeutet, übertragen auf die Ergebnisse in Abb.1 und 2, dass der Einfluss des C-Gehaltes der Hartmetalle auf deren Eigenschaften stärker ausgeprägt ist, als es aus der Darstellung hervorgeht.

Probenbezeichnung	Härte HV10	Biegebruchfestigkeit σ_{bB} [N/mm ²]	Koerzitivfeldstärke I_{Hc} [A/m]	Magnetische Sättigung σ_s [T·cm ³ ·g ⁻¹]·10 ⁻⁴
* 1 ₀₀	880	2100±180	2240	32
1 ₂₅	885	2350±220	1760	32
1 ₅₀	865	2540±210	1840	33
1 ₇₅	850	2520±150	1760	33
1 ₁₀₀	840	2470±230	1760	32
* 1 ₁₅₀	880	2350±220	1920	31
* 2 ₀₀	880	1820±150	2480	27
2 ₈₀	840	2010±140	2240	28
* 2 ₁₅₀	870	2100± 60	2080	26
* 3 ₀₀	850	2310±240	4480	35
3 ₂₅	880	2300±120	4000	35
3 ₅₀	840	2390±190	3840	35
3 ₇₅	860	2410±200	3640	35
3 ₁₀₀	850	2230±190	3760	35
* 3 ₁₅₀	880	2180±230	3520	34
* 4 ₀₀	1090	1870±280	8080	38
* 4 ₅₀	1030	2450±260	5280	35
4 ₁₀₀	930	2720±190	4960	36
4 ₁₅₀	1050	2330±210	6160	37
* Co ₀₀	1020	2450±270	7280	32
Co ₅₀	1000	2800±210	5680	33
Co ₁₀₀	1000	2750±150	5600	33
* Co ₁₅₀	1020	2830± 70	6400	31

* Werte aus /2/

Tab. 3: Eigenschaften der untersuchten Fe-Co-Ni-Hartmetalle

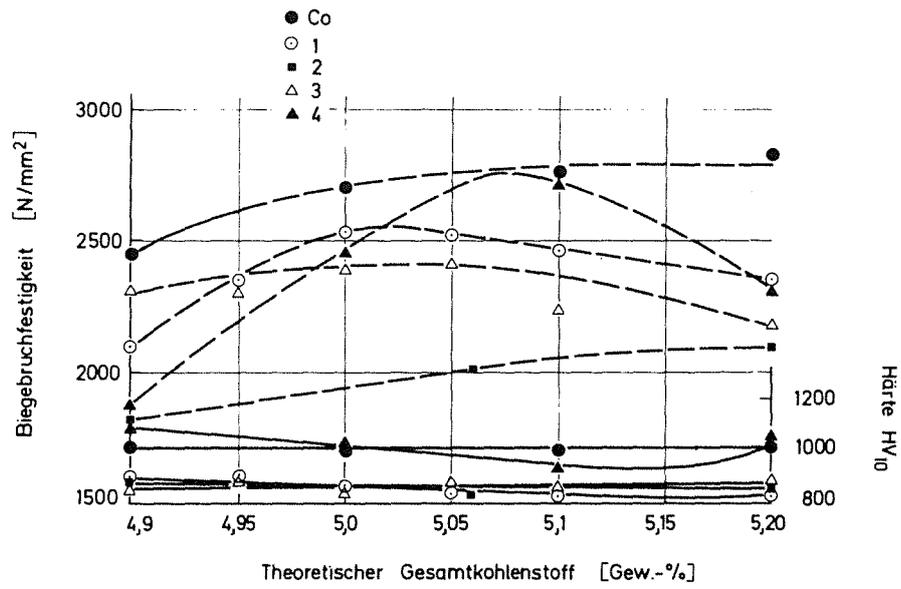


Abb. 1: Abhängigkeit der Härte und der Biegebruchfestigkeit vom Kohlenstoffgehalt

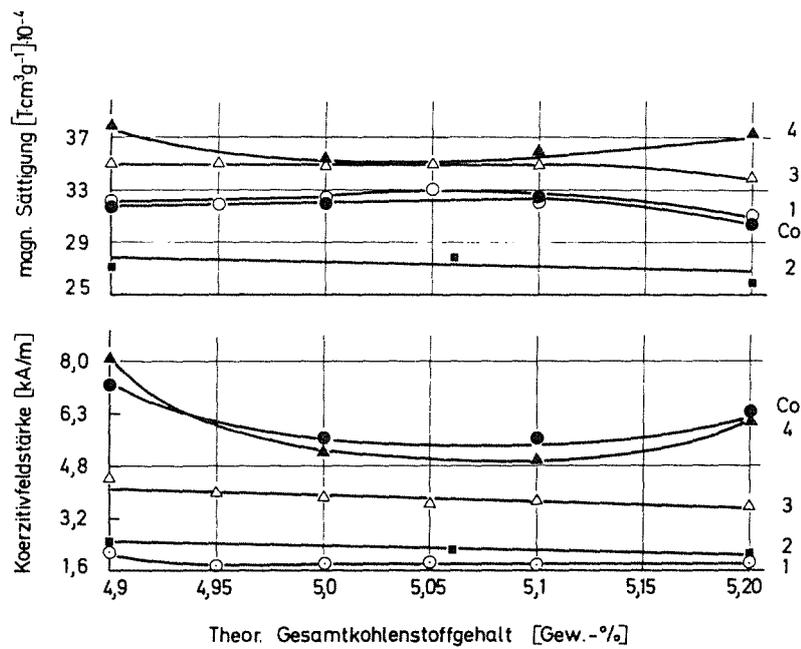


Abb. 2: Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom Kohlenstoffgehalt

Bei den konventionellen WC-Co-Hartmetallen ist, übereinstimmend mit Literaturergebnissen (z.B. /5/), ein Anstieg der Biegebruchfestigkeitswerte mit steigendem Kohlenstoffgehalt festzustellen. Es wird allerdings kein ausgeprägtes Maximum erreicht, wie dies in der Literatur beschrieben ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der hohe Kohlenstoffzusatz von 1,5 Gew.% (bezogen auf den Binder) bei der Probenreihe Co 150 zu starkem Kornwachstum führte. Der Kohlenstoffgehalt bestimmt in WC-Co-Hartmetallen die Löslichkeitsverhältnisse des Wolframs im Binder und damit die Zusammensetzung der Bindephase im Hartmetall /5/. Bei vergleichbarem Gefügebau können deshalb Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften von WC-Co-Hartmetallen mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten auf Unterschiede in der Zusammensetzung der Bindephase zurückgeführt werden. Dies ist hier wegen des Kornwachstums bei den Proben Co 150 nicht eindeutig möglich. Im Bereich eines theoretischen Gesamtkohlenstoffgehaltes von 4,9 bis 5,1 Gew.% sind die Gefügeparameter der untersuchten WC-Co-Hartmetalle nahezu gleich. Der Verlauf der magnetischen Eigenschaften lässt darauf schließen, dass die Änderung der Biegebruchfestigkeit in diesem Bereich auf Änderungen in der Zusammensetzung der Bindephase zurückzuführen ist. Die Härte der konventionellen WC-Co-Hartmetalle wird durch den Kohlenstoffgehalt nur gering beeinflusst.

Die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle mit der Bindelegierung 3 (50% Fe - 25% Co - 25% Ni) werden nur gering durch den Kohlenstoffgehalt beeinflusst. Die Härte ist nahezu konstant. Die Biegebruchfestigkeit lässt sich durch Kohlenstoffzusätze von 0,5 bis 0,75 Gew.% (bezogen auf den Binder) leicht verbessern. Höhere Kohlenstoffzusätze führen zu einer Verschlechterung der Biegebruchfestigkeitswerte. Bei einem theoretischen Gesamtkohlenstoffgehalt von 5,2 Gew.% tritt im Gefüge freier Kohlenstoff auf. Härte und Biegebruchfestigkeit dieser Hartmetalle sind, auch bei optimalen C-Gehalten, wesentlich geringer als bei konventionellen WC-Co-Hartmetallen.

Mit der Bindelegierung 1 (25% Fe - 50% Co - 25% Ni) können bei Einstellung eines optimalen Kohlenstoffgehaltes bessere Biegebruchfestigkeitswerte erzielt werden. Die durch Kohlenstoffzusätze erreichte Verbesserung der Biegebruchfestigkeit ist beträchtlich (ca. 20%).

Die Härte nimmt dabei nur wenig ab. Konventionellen WC-Co-Hartmetallen sind die Hartmetalle mit dieser Bindelegierung aber ebenfalls weit unterlegen.

Hartmetalle der Probenserie 2 (50% Ni - 25% Fe - 25% Co) haben die niedrigsten Biegebruchfestigkeiten unter den untersuchten Hartmetallen. Schon bei mittleren Kohlenstoffzusätzen traten Ausscheidungen von freiem Kohlenstoff auf. Die Festigkeit nahm jedoch, infolge von verstärktem Kornwachstum, zu.

Die Eigenschaften der Hartmetalle mit der Bindelegierung 4 (44% Fe - 41% Co - 15% Ni) sind sehr stark vom Kohlenstoffgehalt abhängig. Der Verlauf der Biegebruchfestigkeitswerte zeigt ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Der mit einem Kohlenstoffzusatz von 1,0 Gew.% (bezogen auf den Binder) erreichte Biegebruchfestigkeitswert liegt nahe den Werten für die konventionellen WC-Co-Hartmetallen. Höhere C-Zusätze führen zum Auftreten von freiem Kohlenstoff, und damit zu einer Verminderung der Biegebruchfestigkeit. Die Härte erreicht bei dem für die Biegebruchfestigkeit optimalen Kohlenstoffgehalt ein Minimum. Dieses liegt deutlich unter den Härtewerten für die konventionellen WC-Co-Hartmetalle. Die starken Änderungen in den magnetischen Eigenschaften der Hartmetalle der Probenserie 4 deutet darauf hin, dass die starken Änderungen in den mechanischen Eigenschaften auf durch den Kohlenstoffgehalt bedingte Änderungen in der Bindephase zurückzuführen sind.

Die Werte für die spezifische Sättigungsmagnetisierung und die Koerzitivfeldstärke der untersuchten Hartmetalle stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Untersuchung /2/.

Die Sättigungsmagnetisierung der (Fe-Co-Ni)-gebundenen Hartmetalle verhält sich ähnlich wie die der reinen Fe-Co-Ni-Bindelegierungen. Nach Köster et al. /6/, nimmt im System Fe-Co-Ni die Sättigungsmagnetisierung bei konstantem Co-Gehalt mit steigendem Ni-Gehalt ab. Bei gleichbleibendem Ni-Gehalt nimmt die Sättigungsmagnetisierung bei steigendem Co-Gehalt bis zu einem Höchstwert zu und fällt dann wieder ab. Die Hartmetalle mit der Bindelegierung 4 (geringster Ni-Gehalt, mittlerer Co-Gehalt) weisen die höchste Sättigungsmagnetisierung auf.

Bei gleichem Ni-Gehalt ist die Sättigungsmagnetisierung der Hartmetalle der Probenreihe 3 (geringer Co-Gehalt) höher als die der Hartmetalle der Probenreihe 1 mit höherem Co-Gehalt. Hartmetalle der Probenreihe 2 besitzen die niedrigste Sättigungsmagnetisierung bei höchstem Ni-Gehalt.

Ein Einfluss des Kohlenstoffgehalts der Hartmetalle auf die Werte für die spezifische Sättigungsmagnetisierung ist nicht festzustellen. Die Unterschiede in der Sättigungsmagnetisierung der einzelnen, mit verschiedenen C-Zusätzen hergestellten Hartmetalle einer Binderzusammensetzung, liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Die gleichbleibenden Werte für die Sättigungsmagnetisierung zeigen, dass, auch bei Verwendung nur geringer C-Zusätze, keine nichtferromagnetischen Phasen (η -Phase) auftreten.

Die Koerzitivfeldstärke der hergestellten Hartmetalle ändert sich in erster Linie mit der Zusammensetzung der verwendeten Bindelegierung. Sie wird jedoch auch durch den Kohlenstoffgehalt der Hartmetalle beeinflusst. Die bei der Herstellung der Hartmetalle verwendeten unterschiedlichen C-Zusätze wirken sich auf deren Koerzitivfeldstärke ähnlich aus, wie auf deren Härte. Bei den Hartmetallen mit den Bindelegierungen 1,2,3 sowie bei den konventionellen WC-Co-Hartmetallen ist der Einfluss der C-Zusätze gering. Der grosse Unterschied in der Koerzitivfeldstärke der Probenreihe 4 lässt auf eine Änderung in der Bindephase schließen, die durch die unterschiedlichen C-Zusätze hervorgerufen wird.

Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bindelegierungen der Probenreihe 1, 2 und 3 bei allen Kohlenstoffgehalten kubisch flächenzentriert waren. Die Bindelegierung der Probenreihe 4, ohne Kohlenstoffzusätze, war z.T. kubisch raumzentriert. Durch Zusätze von Kohlenstoff wurde die gesamte Bindephase kubisch flächenzentriert. Dieser Befund steht im Einklang mit den gemessenen magnetischen Eigenschaften.

Zusammenfassung

Vier verschiedene Fe-Co-Ni gebundene Hartmetalle wurden hergestellt

und deren Eigenschaften in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt ermittelt. Das Gefüge der Hartmetalle war untereinander vergleichbar. Die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle wurden durch das verwendete Bindematerial und den Kohlenstoffgehalt bestimmt. Kohlenstoffzusätze von ca. 0,5 bis 1,0 Gew.% (bezogen auf den Binder) führten zu optimalen Eigenschaften der Hartmetalle. Die Fe,Co,Ni-Hartmetalle sind den konventionellen WC-Co-Hartmetallen bezüglich der mechanischen Eigenschaften unterlegen. Die Probenserie 4 mit einer Binderzusammensetzung von 44% Fe - 41% Co - 15% Ni hatte die besten Eigenschaften unter den untersuchten Fe,Co,Ni-Hartmetallen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung deuten darauf hin, dass Legierungen, die im γ -Gebiet des Systems Fe-Co-Ni liegen, als Bindemetall weniger geeignet sind.

Danksagung

Wir danken der Fa. Ledermann GmbH & Co., Horb, für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

- /1/ H.E.Exner, J.Gurland
Powder Metallurgy 13 (1970) S.13 - 31
- /2/ L.Prakash
KFK-Ext. 6/77-1, S.52-74
- /3/ R.Oberacker
Studienarbeit, Universität Karlsruhe, 1978
- /4/ J. Freytag
Dissertation, Universität Stuttgart, 1977
- /5/ O.Rüdiger, D.Hirschfeld, A.Hoffmann et al.
Techn.Mitt. Krupp Forsch.-Ber. 29 (1971), S.1-14
- /6/ W.Köster, W.D.Haehl
Archiv Eisenhüttenwesen 40 (1969) S.569-574

Eigenschaften von Wolframcarbid-Hartmetallen mit Fe,Co,Ni- Binde-
legierungen

Teil II: Einfluss der Wärmebehandlung

L. Prakash

Im I. Teil dieser Arbeit wurde über die Eigenschaften einiger WC-
20 Gew.% (Fe-Co-Ni) Hartmetalle im gesinterten Zustand berichtet. Teil
II befasst sich mit den Eigenschaften der Hartmetalle im wärmebehan-
delten Zustand. Ziel der Wärmebehandlung war eine Festigkeitssteigerung
im Hartmetall durch Phasenumwandlungen im Binder.

Experimentelles

Es wurde die gleiche Zusammensetzung der Hartmetalle gewählt wie im vor-
gehenden Bericht. Die Hartmetalle für diese Untersuchung wurden bei
1450°C für 1 h unter Spaltgas gesintert. Nach dem Sintern wurden die
Proben rasch durch Herausziehen aus der Heizzone des Rohrofens abge-
kühlt. Die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit betrug ca. 300°/min. Die
Proben wurden anschliessend entweder bei 500, 600 oder z.T. bei 800°C
für jeweils 3 h angelassen. Der Anlassvorgang fand unter Argon in Quarz-
kapseln statt. Die mechanischen Eigenschaften, Biegebruchfestigkeit und
Vickershärte, und die magnetischen Eigenschaften, Koerzitivfeldstärke
und Sättigungsmagnetisierung, der Hartmetalle wurden ermittelt. Die
Bindephase wurde metallographisch und röntgenographisch untersucht.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tab. 1 - 5 in Abhängig-
keit vom Kohlenstoffgehalt und von der Wärmebehandlung dargestellt. Eine
Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften der wärmebehandelten
und der normalgesinterten Proben erfolgt in den Abb.1 - 5. Es wurden
keine wesentlichen Unterschiede im Gefüge der Hartmetalle durch schnel-
les Abkühlen festgestellt (s. Abb.6a und b). Bei hochkohlenstoffhalti-
gen Probenserien war das Carbidkornwachstum durch das Sintern bei 1450°C
stärker ausgeprägt (s. Abb. 7a und b). Bei der Wärmebehandlung traten

Proben- Bezeichnung	Theoretischer Kohlenstoffgehalt [Gew. %]	Wärmebehandlung	Härte HV ₁₀	Biegebruch- festigkeit σ_{bB} [N/mm ²]	Koerzitivfeld- stärke I _{Hc} [A/m]	Magnetische Sättigung σ_S [T·cm ³ g ⁻¹]·10 ⁻⁴
1 ₀₀	4,9	Schnell abgekühlt	880	2100±230	2240	31
		Angelassen 500°C	880	2250±200	2400	31
		" 600°C	880	2110±480	2240	31
		" 800°C	880	1950±470	2240	32
1 ₅₀	5,0	Schnell abgekühlt	910	2360±160	1840	31
		Angelassen 500°C	910	2160±110	1920	31
		" 600°C	860	2290±120	1600	33
1 ₁₀₀	5,1	Schnell abgekühlt	940	2430±100	1680	32
		Angelassen 500°C	850	2520±120	1760	31
		" 600°C	800	2550± 40	1680	31
1 ₁₅₀	5,2	Schnell abgekühlt	950	2600±190	1920	30
		Angelassen 500°C	920	2680±290	2000	30
		" 600°C	790	1860±320	1920	32
		" 800°C	780	1970±270	2000	32

Tab. 1: Eigenschaften der Probenserie 1 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung

Proben- Bezeichnung	Theoretischer Kohlenstoffgehalt [Gew. %]	Wärmebehandlung	Härte HV ₁₀	Biegebruch- festigkeit σ_{bB} [N/mm ²]	Koerzitivfeld- stärke I _{Hc} [A/m]	Magnetische Sättigung σ_S [T·cm ³ g ⁻¹]·10 ⁻⁴
2 ₀₀	4,9	Schnell abgekühlt	850	1820±100	2560	26
		Angelassen 500°C	860	1890±110	2560	26
		" 600°C	870	1710±320	2400	26
		" 800°C	860	1690±210	2400	26
2 ₈₀	5,06	Schnell abgekühlt	900	2050±270	2080	27
		Angelassen 500°C	850	2270± 50	2240	27
		" 600°C	790	1910± 90	2080	28
2 ₁₅₀	5,2	Schnell abgekühlt	680	1700±160	2160	27
		Angelassen 500°C	700	1750± 50	2240	27
		" 600°C	700	1580±100	2160	27

Tab. 2: Eigenschaften der Probenserie 2 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung

Proben- Bezeichnung	Theoretischer Kohlenstoffgehalt [Gew. %]	Wärmebehandlung	Härte HV ₁₀	Biegebruch- festigkeit σ_{bB} [N/mm ²]	Koerzitivfeld- stärke I _{Hc} [A/m]	Magnetische Sättigung ₋₁] · 10 ⁻⁴ σ_S [T · cm ³ g]
3 ₀₀	4,9	Schnell abgekühlt	880	2490±370	4560	34
		Angelassen 500°C	880	2670± 40	4720	34
		" 600°C	880	2480±280	4480	34
		" 800°C	890	2490±150	4800	35
3 ₅₀	5,0	Schnell abgekühlt	890	2450±160	4080	35
		Angelassen 500°C	880	2420±180	4160	34
		" 600°C	890	2560±120	3840	35
3 ₁₀₀	5,1	Schnell abgekühlt	920	2650±230	3840	35
		Angelassen 500°C	890	2580± 70	4000	35
		" 600°C	820	2360±190	3680	35
3 ₁₅₀	5,2	Schnell abgekühlt	940	2050± 240	3520	33
		Angelassen 500°C	920	2020±410	3680	33
		" 600°C	880	2030±230	3440	34

Tab. 3: Eigenschaften der Probenserie 3 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung

Proben- Bezeichnung	Theoretischer Kohlenstoffgehalt [Gew. %]	Wärmebehandlung	Härte HV ₁₀	Biegebruch- festigkeit σ_{bB} [N/mm ²]	Koerzitivfeld- stärke I _{Hc} [A/m]	Magnetische Sättigung σ_S [T·cm ³ g ⁻¹]·10 ⁻⁴
4 ₀₀	4,9	Schnell abgekühlt	1110	1900±160	6080	36
		Angelassen 500°C	1020	2340±100	6480	36
		" 600°C	950	2160±190	6160	36
		" 800°C	1020	1860± 70	6800	37
4 ₅₀	5,0	Schnell abgekühlt	970	-	5040	36
		Angelassen 500°C	950	-	5440	36
		" 600°C	940	-	5040	36
4 ₁₀₀	5,1	Schnell abgekühlt	970	2860± 50	5120	36
		Angelassen 500°C	940	2480±150	5440	36
		" 600°C	930	2580±170	5280	36
4 ₁₅₀	5,2	Schnell abgekühlt	990	2620±280	5200	36
		Angelassen 500°C	900	2650± 90	5440	36
		" 600°C	910	2310± 160	5040	36

Tab. 4: Eigenschaften der Probenserie 4 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung

Proben- Bezeichnung	Theoretischer Kohlenstoffgehalt [Gew. %]	Wärmebehandlung	Härte HV ₁₀	Biegebruch- festigkeit σ_{bB} [N/mm ²]	Koerzitivfeld- stärke I _{Hc} [A/m]	Magnetische Sätti- gung σ_S [T·cm ³ g ⁻¹]·10 ⁻⁴
Co ₀₀	4,9	Schnell abgekühlt	1090	2570±260	7600	31
		Angelassen 500°C	1100	2670±380	7120	30
		" 600 "	1100	2270±100	7520	31
		" 800 "	1020	2840±150	6960	32
Co ₁₀₀	5,1	Schnell abgekühlt	1050	3050±120	5680	31
		Angelassen 500°C	970	2980±140	5440	31
		" 600 "	950	2520±130	5440	32
Co ₁₅₀	5,2	Schnell abgekühlt	1020	2730± 80	6480	31
		Angelassen 500°C	1020	2540± 40	6240	31
		" 600 "	950	2300±200	6000	32
		" 800 "	950	2710± 50	5760	32

Tab. 5: Eigenschaften eines konventionellen WC-Co-Hartmetalls in Abhängigkeit vom Kohlenstoff und Wärmebehandlung

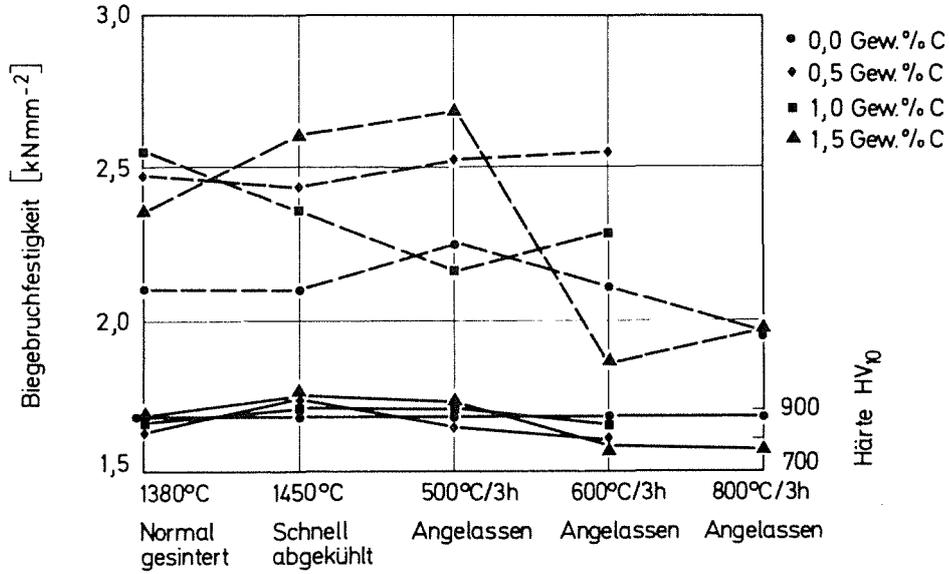


Abb.1: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften der Probenreihe 1.
 Binder 50% Co - 25% Fe - 25% Ni

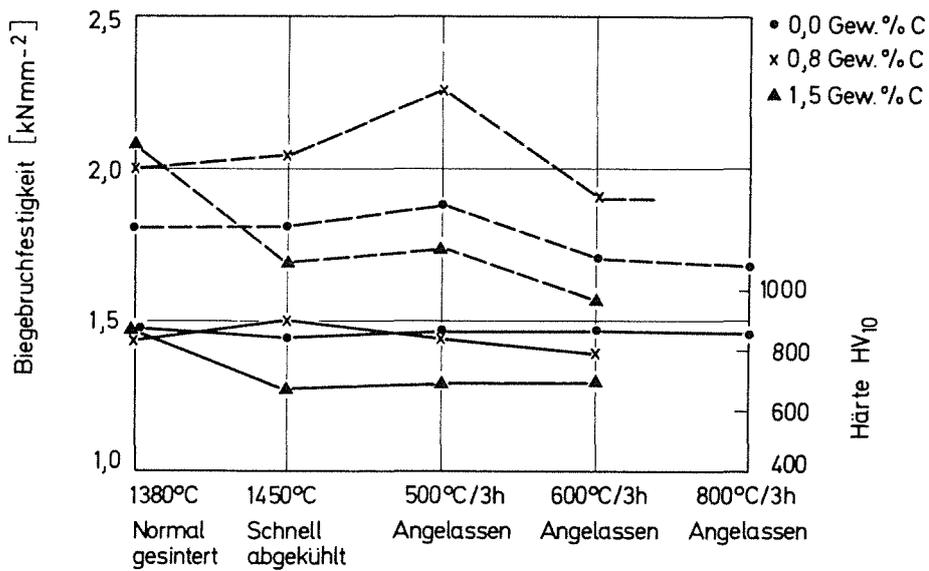


Abb.2: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften der Probenreihe 2.
 Binder 50% Ni - 25% Fe - 25% Co

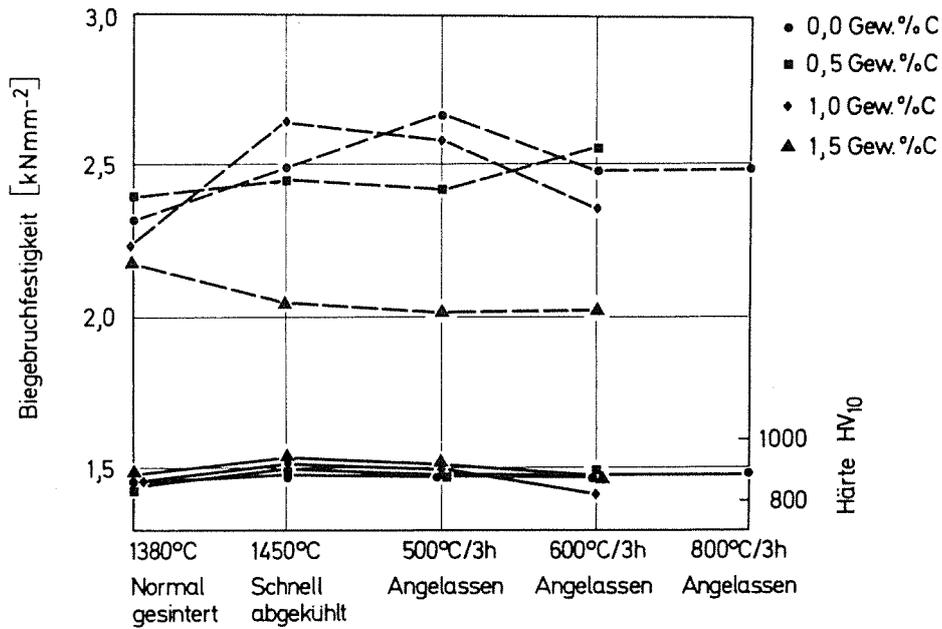


Abb. 3: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften der Probenreihe 3
Binder 50% Fe - 25% Co - 25% Ni

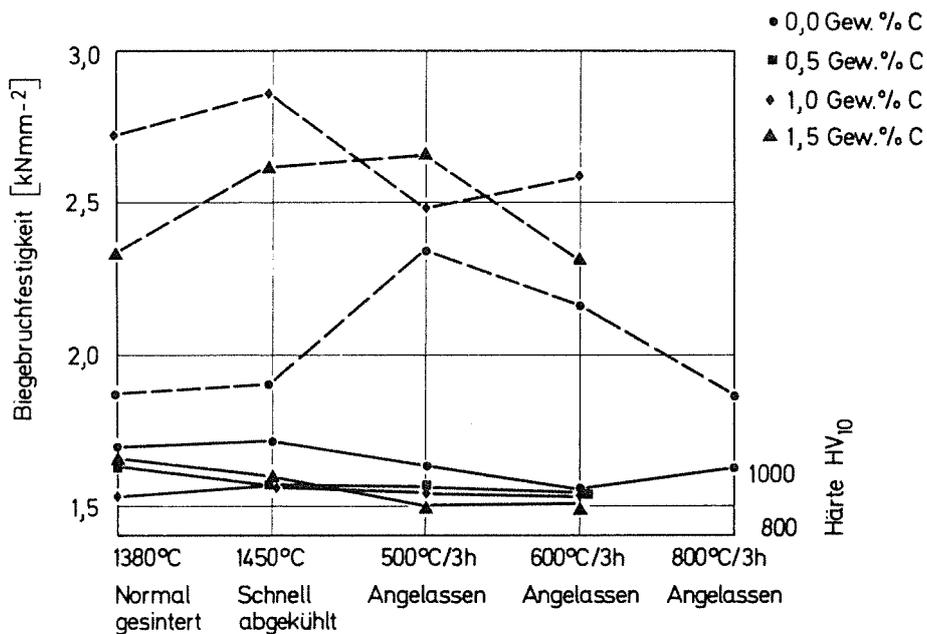


Abb. 4: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften der Probenreihe 4
Binder 44% Fe - 41% Co - 15% Ni

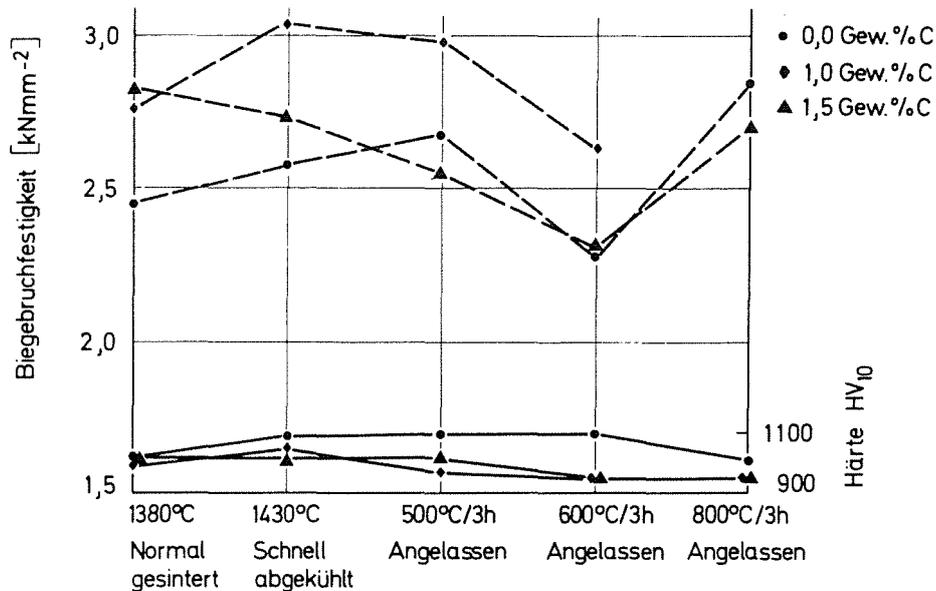


Abb. 5: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften der konventionellen WC-Co-Hartmetalle

wenig sichtbare Änderungen im Gefüge des Hartmetalls auf. Nur bei der hochkohlenstoffhaltigen Probenserie 1 zum Beispiel, traten Kohlenstoffausscheidungen im verstärkten Maße auf, wenn die Proben bei höheren Temperaturen 600 oder 800°C angelassen wurden.

Diskussion

Abb. 8 zeigt isotherme Schnitte durch das Dreistoffsystem Eisen-Kobalt-Nickel nach Köster und Haehl /1/. Das Zweiphasenfeld $\alpha+\gamma$ erweitert sich mit fallender Temperatur. Die Bindephase der Probenserien 1 und 2 liegen bei allen Temperaturen im γ -Gebiet. Röntgenographische Untersuchungen der Bindephase der Hartmetallprobenserien 1 und 2 zeigten, dass die Bindephase kubisch flächenzentriert war, was im Einklang mit den Ergebnissen von Köster et al. steht. Nach dem Zustandsdiagramm ist die Bindelegierung der Probenserie 3 bei 500 und 600°C zweiphasig, bei 800°C einphasig. Unsere Untersu-

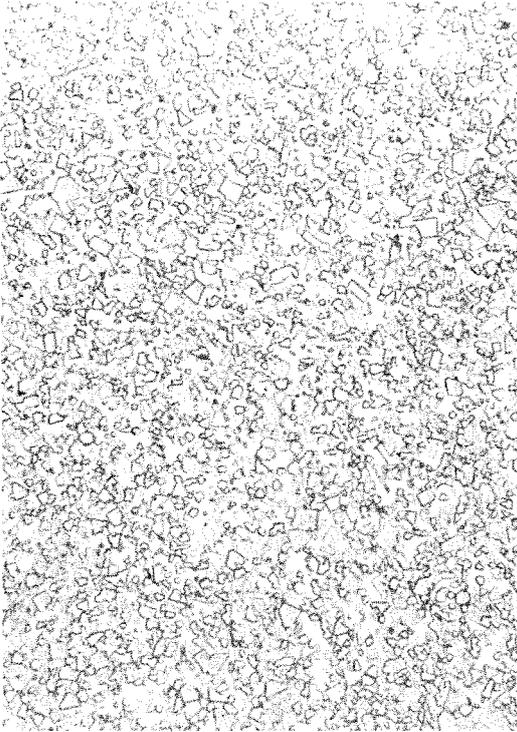


Abb. 6a: Gefüge der Probenreihe 1₀₀
Gesintert bei 1380°C/1 h. 1000x

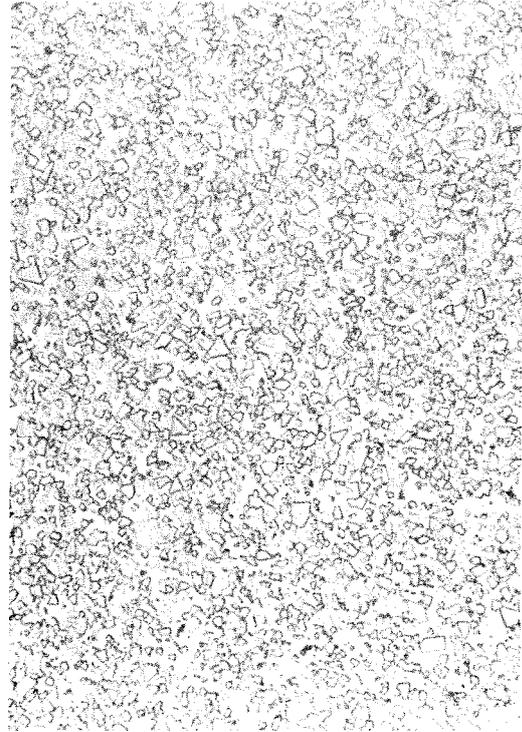


Abb. 6b: Gefüge der Probenreihe 1₀₆
Gesintert bei 1450°C/1 h und schnell
abgekühlt. 1000x

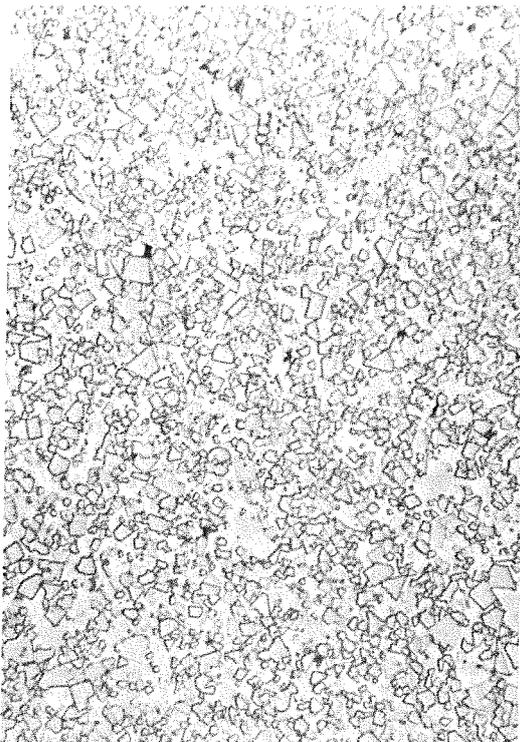


Abb. 7a: Gefüge der Probenreihe
1₁₅₀. Gesintert bei 1380°C/1 h
1000x

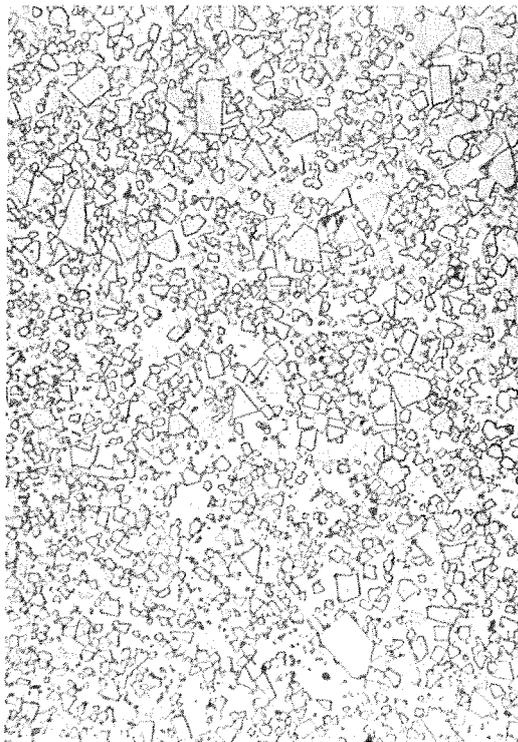


Abb. 7b: Gefüge der Probenreihe 1₁₅₀.
Gesintert bei 1450°C/1 h und schnell
abgekühlt 1000x

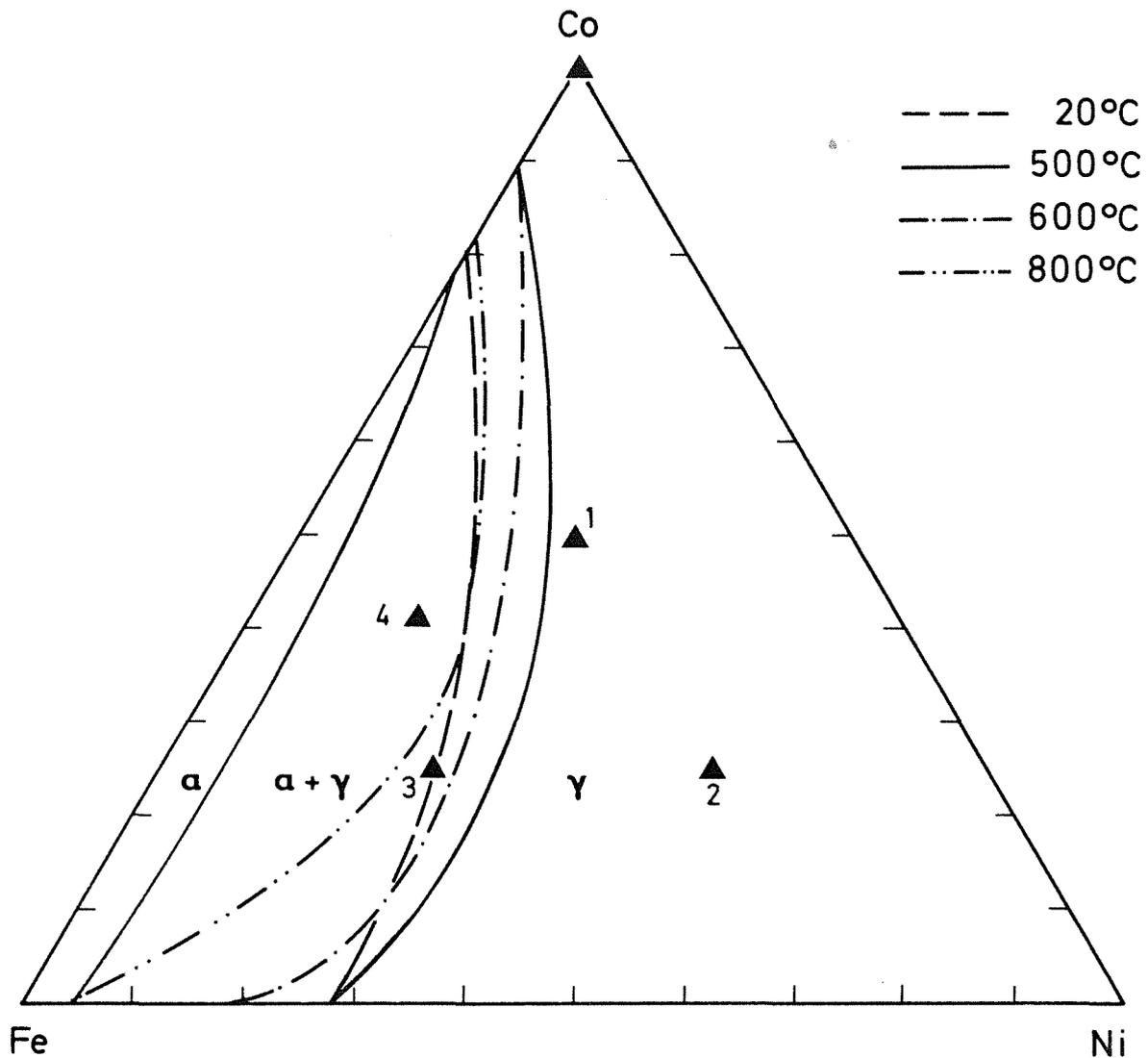


Abb. 8: Lage der gewählten Fe-Co-Ni Bindelegierungen. Abgeschätzte Lage der $\alpha+\gamma/\gamma$ Grenzen bei verschiedenen Temperaturen /1/

chungen zeigten jedoch, dass die Bindepase der Probenserie 3 bei allen Kohlenstoffgehalten und bei allen Wärmebehandlungszuständen kubisch flächenzentriert war. Dies bedeutet, dass die Phasengrenzen im System Fe-Co-Ni durch das Lösen von Kohlenstoff und Wolfram verschoben wurden. Das Verhalten des Binders der Probenserie 4 erhärtete diese Deutung. Die Bindelegierung der Probenserie 4 liegt bei Raumtemperatur und auch bei 500, 600 und 800°C im $\alpha+\gamma$ Gebiet (vgl. Abb.8). Dies wurde durch unsere Untersuchungen für die Probenserie 4₀₀ ohne Kohlenstoffzusatz bestätigt. Durch Zugabe von Kohlenstoff wurde jedoch die Bindepase bei allen Wärmebehandlungszuständen

einphasig (kubisch flächenzentriert), d.h. die Grenze des γ -Feldes wurde in den Hartmetallbindelegierungen durch die Zugabe von Kohlenstoff nach links verschoben, was gleichbedeutend ist mit einer Stabilisierung der γ -Phase.

Die Bindephase der WC-(Fe,Co,Ni) Hartmetalle mit optimalen Kohlenstoffgehalten war in allen Fällen kubisch flächenzentriert. Durch die hier verwendete Wärmebehandlung wurden keine wesentlichen Änderungen in der Phasenzusammensetzung des Binders festgestellt. Dadurch traten auch keine eindeutigen Verbesserungen in den gemessenen Eigenschaften der Hartmetalle auf.

Die Festigkeit der konventionellen WC-Co-Hartmetalle wurde bei allen Kohlenstoffgehalten durch das Anlassen bei 600°C ungünstig beeinflusst. Durch Anlassen bei 800°C wurden die Festigkeitsverluste aufgehoben. Dies deutet auf Ausscheidungs- und Lösungsvorgänge im Binder hin. Die Änderungen in den magnetischen Eigenschaften bestätigen diese Annahme.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an WC-(Fe,Co,Ni)-Hartmetallen zeigten den starken Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Eigenschaften. Bei höheren Kohlenstoffgehalten wurden die Eigenschaften im Sinterzustand verbessert. Durch Anlassbehandlungen bei höheren Temperaturen neigten die Hartmetalle mit einem höheren Kohlenstoffgehalt viel eher zu Eigenschaftsverlusten als die Hartmetalle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Daraus folgte, dass für Einsätze bei höheren Temperaturen Hartmetalle mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt vorzuziehen sind. Die gewählte Wärmebehandlung war für die untersuchten Hartmetalle weniger geeignet. Die Bindephase der Hartmetalle war fast ausschliesslich kubisch flächenzentriert. Die verwendeten Untersuchungsmethoden sind zu unempfindlich, um kleinere metallurgische Veränderungen in der Bindephase sichtbar zu machen. Es müssten andere Kenngrößen herangezogen werden, um kleinere Änderungen im Hartmetall zu erfassen. Arbeiten in dieser Richtung sind geplant.

Literatur

- /1/ W.Koester, W.D.Haehl
Archiv Eisenhüttenwesen 40 (1969) S. 569-574

Benetzbarkeit von Wolframcarbid durch Fe,Co,Ni-Bindelegierungen

R. Oberacker, L. Prakash

Da sich Vorgänge, sowohl bei der Hartmetallsinterung, als auch im fertigen Verbundwerkstoff (z.B. Bruchvorgänge), meist nicht eindeutig der Hartstoff- oder Bindephase zuordnen lassen, sondern auch durch die Wechselwirkung zwischen beiden Phasen bestimmt werden, ist die Rolle des Bindemetalls in Hartmetallen nicht vollständig geklärt. Aus der Literatur, z.B. /1/ ist jedoch ersichtlich, dass die Benetzung der festen Hartstoffphase durch die bei der Sinterung flüssige Bindephase eine entscheidende Rolle spielt. So hängt z.B. der Gefügebau eines Hartmetalls vor allem vom Grad dieser Benetzung ab /2/. Gute Benetzung der Hartstoffphase durch die bei der Sinterung auftretende flüssige Phase ist deshalb eine notwendige, allerdings nicht hinreichende Bedingung, die Hartstoff-Bindemetall-Kombinationen erfüllen müssen, um optimale Festigkeitseigenschaften zu erreichen /2/. Die Überprüfung dieser Bedingung ist deshalb eine Möglichkeit, eine Vorauswahl evtl. geeigneter Hartstoff-Bindemetall-Kombinationen zu treffen.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob verschiedene Fe,Co,Ni-Legierungen hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften als Bindelegierungen für WC-Hartmetalle geeignet sind und insbesondere, ob sie dem für WC-Hartmetalle fast ausschliesslich verwendeten Bindemetall Kobalt in dieser Beziehung gleichwertig sind. Ausserdem soll geklärt werden, ob die Änderung der mechanischen Eigenschaften von WC-(Fe-Co-Ni)-Hartmetallen durch Kohlenstoffzusätze /3/ auf eine Änderung des Benetzungsverhaltens zwischen Hartstoff- und Bindephase zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen wurden nach der Methode des "liegenden Tropfens" durchgeführt. Der Benetzungswinkel, auch Rand oder Kontaktwinkel genannt, ist ein Maß für die Benetzung der festen durch die flüssige Phase.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien

Die Untersuchungen wurden im Rahmen der Arbeiten von Prakash /3,8/ durchgeführt. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden dieselben industriüblichen Pulver verwendet, die in den oben angeführten Arbeiten charakterisiert sind.

Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist aus Tab.1 ersichtlich. Jede Legierung wird mit einem Buchstaben gekennzeichnet. Die Zahl hinter dem Kennbuchstaben gibt jeweils den Kohlenstoffgehalt in Gew.%, multipliziert mit dem Faktor 100, an. Neben diesen Legierungen wurden auch die reinen Metalle Fe,Co,Ni,Al und Cu untersucht, deren Benetzungsverhalten gegenüber WC aus der Literatur /2,5,6/ bekannt ist.

Probenherstellung

Die zylindrischen Benetzungsproben aus den reinen Metallen wurden durch Verpressen der entsprechenden Metallpulver hergestellt. Die Fe,Co,Ni-Legierungen wurden entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung und Kohlenstoffzusatz in Chargen zu je 250 g erschmolzen. Die Schmelzkörper wurden homogenisiert und daraus die zylindrischen Benetzungsproben $2\text{ }\varnothing \times 3\text{ mm}$ herausgearbeitet.

Die WC-Benetzungsunterlagen wurden im Heisspressverfahren hergestellt. Die Pressbedingungen entsprachen Literaturdaten / 4 /, die zu Proben mit einer Dichte von 100% TD führen sollen. Die tatsächlich erreichte Dichte lag bei allen Proben über 99% TD. Die Probenoberflächen wurden geschliffen und poliert. Die Rauhtiefe der Benetzungsunterlage betrug ca. $0,3\text{ }\mu\text{m}$ nach dem Polieren.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgte in einer induktiv beheizten Anlage unter strömendem Schutzgas. Die Temperatur der Probenanordnung wurde jeweils auf ca. 30 K über die beobachtete Schmelztemperatur der Benetzungs-

Benetzungsprobe						beob. Schmelz- temp. [°C]	Versuchs- tempera- tur [°C]	Benetzungs- winkel [Grad]
Bez.	Zusammensetzung [Gew. %]							
	Fe	Co	Ni	sonstiges	C-Zusatz			
Q 00	25	50	25	--	--	1415	1450	~0
Q 50	25	50	25	--	0,5	1375	1410	~0
Q 100	25	50	25	--	1,0	1335	1360	~0
R 00	25	25	50	--	--	1430	1460	~0
R 50	25	25	50	--	0,5	1410	1440	~0
R 100	25	25	50	--	1,0	1390	1420	~0
S 00	50	25	25	--	--	1445	1470	~0
S 100	50	25	25	--	1,0	1365	1390	~0
T 00	67,2	10	16	4,8Mo ₂ C; 2,0Cr ₃ C ₂	--	1370	1400	~0
T 100	67,2	10	16	4,8Mo ₂ C; 2,0Cr ₃ C ₂	1,0	1325	1360	~0
V 00	44	41	15	--	--	1430	1460	~0
V 100	44	41	15	--	1,0	1350	1380	~0

Tab. 1 Benetzung von WC durch Fe-Co-Ni- Legierungen. Versuchsatmosphäre: Argon

probe eingestellt. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch mit einer Genauigkeit von ± 20 K. Nach dem Schmelzen der Benetzungsproben wurden in Zeitabständen, die vom Versuchsablauf abhingen, über eine Beobachtungseinrichtung (Zeiss-Epитеchniskop) photographische Aufnahmen angefertigt. Als Zeitpunkt $t = 0$ wird willkürlich das Ende des Schmelzvorganges angesetzt. Die Messung des Benetzungswinkels erfolgte an Bildern mit einer Gesamtvergrößerung von $10\times$. Als Schutzgas wurde für alle Versuche, mit Ausnahme der Benetzungsversuche im System WC-Cu, reines Argon (99,999%) verwendet.

Ergebnisse

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse für die Versuche mit den reinen Metallen sind in Tab. 2 dargestellt. Der im System WC-Al gemessene Benetzungswinkel steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus /6/ (135° bei 900°C); er blieb über die gesamte Beobachtungszeit von 15 min konstant. Kupfer bildete bei den Versuchen in reiner Argon-Atmosphäre zunächst einen Randwinkel von ca. 120° aus. Nach kurzer Zeit (ca. 2 min) zerplatzte dieser Tropfen. Der Versuch wurde mehrfach mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Bei der Verwendung einer Benetzungsprobe aus einem Stück Cu-Leiter blieb das Tropfenprofil mit einem Randwinkel von ca. 120° über eine Dauer von 30 min stabil, ehe es ebenfalls seine Form sprunghaft änderte. Dies deutet darauf hin, dass der schlecht benetzende Zustand zu Beginn der Versuche durch oxidische Verunreinigungen in den Benetzungsproben hervorgerufen wurde. Die nach dem "Platzen" der Tropfen entstandenen Profile waren stark unsymmetrisch, so dass deren Benetzungswinkel nicht bestimmt werden konnte. Die Benetzungsversuche mit Cu wurden deshalb in einer leicht reduzierenden Argon-Wasserstoff-Atmosphäre (95% Ar, 5% H_2) durchgeführt. Die Probenanordnung wurde dabei bei 1000°C ca. 30 min gehalten, um eine Reduktion der oxidischen Verunreinigungen zu erreichen. Nach dem Überschreiten der Schmelztemperatur stellte sich ein Tropfenprofil mit einem Randwinkel von 70° ein. Dieser Winkel nahm kontinuierlich ab und stabilisierte sich nach ca. 35 min zu einem Wert von 20° . Der Verlauf des Benetzungswinkels in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 1 dargestellt.

Metall	Benetzungswinkel θ [Grad]	Einstellzeit t [min]	Versuchsbedingungen	
			Temperatur [°C]	Atmosphäre
Al	133	0	930	Argon
Cu	20	35	1100	Argon - H ₂
Fe	~ 0	0	1490	Argon
Co	~ 0	0	1500	Argon
Ni	~ 0	0	1450	Argon

Tab.2 Benetzung von WC durch reine Metalle, Benetzungswinkel und Versuchsbedingungen

Für die Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) ergab sich ein Benetzungswinkel von ca. 0° . Dieser Benetzungswinkel wird auch in der Literatur / 5/ angegeben. Der Versuchsablauf war ähnlich wie er in /5/ beschrieben wird und unterschied sich zu den Versuchen mit Al und Cu dadurch, dass zwischen Benetzungsproben und -unterlagen Reaktionen stattfanden. Unter den schmelzenden Benetzungsproben löste sich das Carbid. Dadurch entstanden kreisförmige Vertiefungen in der Carbidoberfläche, deren Durchmesser in etwa dem Durchmesser der zylindrischen Benetzungsproben entsprach. Die Vertiefungen selbst haben keinen Einfluss auf den Benetzungswinkel /5/. Bestimmt wird aber nicht der Benetzungswinkel der reinen Metalle, sondern der einer flüssigen Phase, die Elemente der Carbidphase gelöst hat. Da bei der Hartmetallsinterung ähnliche Lösungsvorgänge ablaufen, bedeutet diese Tatsache allerdings keine Schwächung der Aussagekraft der Benetzungsversuche im Hinblick auf das Sinterverhalten der untersuchten Komponenten.

Die Ergebnisse der Benetzungsversuche mit Fe-Co-Ni-Legierungen sind in Tab.1 dargestellt. Hinsichtlich ihres Benetzungswinkels in Kontakt mit WC unterschieden sich die untersuchten Legierungen nicht von den reinen Metallen Fe, Co und Ni. Der Kohlenstoffgehalt hatte keinen Einfluss auf den Benetzungswinkel. Kohlenstoffzusätze bewirken aber eine Herabsetzung der Schmelztemperatur. Die in Tab. 1 angegebenen beobachteten Schmelztemperaturen sind Mittelwerte aus jeweils zwei Versuchen. Die Differenz zwischen den Einzelwerten lag bei max. 10 K. Alle benetzten Carbidunterlagen wiesen die von Lösungsvorgängen verursachten kreisförmigen Vertiefungen auf, die auch bei den Benetzungsversuchen mit den reinen Metallen der Eisengruppe beobachtet wurden. Abb.2 zeigt eine solche Vertiefung im Querschnitt. Eine grobe Abschätzung aus den Abmessungen dieser Vertiefung ergibt einen WC-Gehalt der flüssigen Phase beim Benetzungsversuch von ca. 20 Gew.%.

Diskussion

Die untersuchten Fe-Co-Ni-Legierungen sind, ebenso wie das konventionelle Bindemetall Co, in der Lage, bei Temperaturen, die im Bereich der in der Praxis angewandten Sintertemperaturen für WC-Hartmetalle liegen, in Kontakt mit WC eine flüssige Phase auszubilden. Diese flüssige Phase benetzt WC-

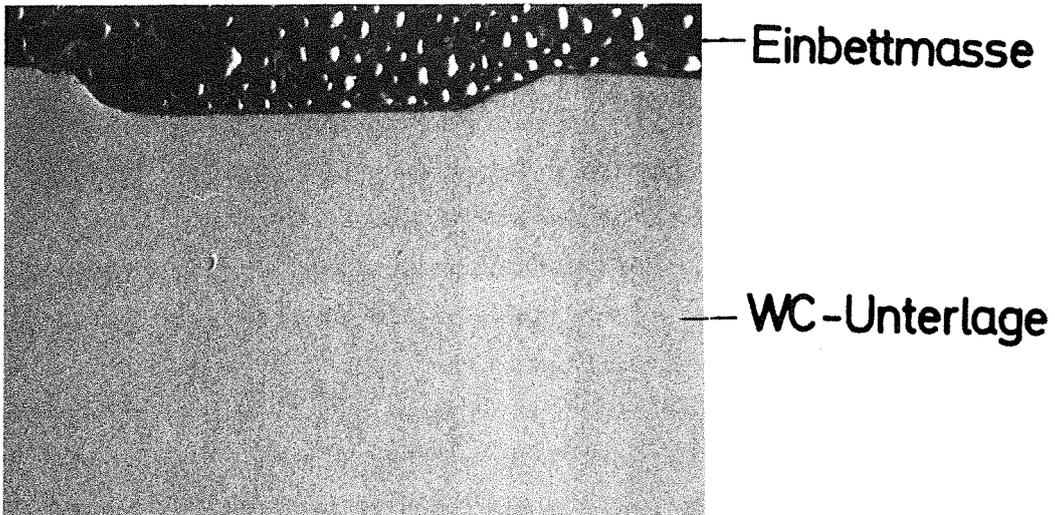


Abb. 1: Benetzungswinkel von Cu auf WC in Argon-Wasserstoffatmosphäre, $T = 1100^{\circ}\text{C}$

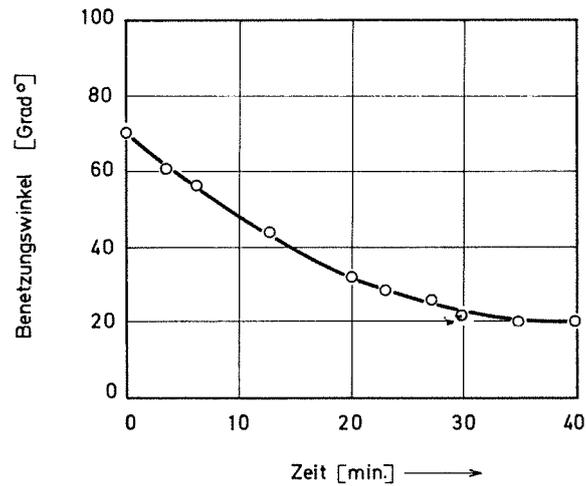


Abb. 2: Querschliff durch eine WC-Unterlage nach dem Benetzungsversuch. REM-Aufnahme 20x

Unterlagen vollständig. Damit ist eine notwendige Voraussetzung gegeben, um diese Legierungen als Bindematerial in WC-Hartmetallen einzusetzen.

Der Kohlenstoffgehalt der Benetzungsproben hat keinen Einfluss auf den Benetzungswinkel (im variierten Bereich von 0 bis 1 Gew.%). Dies liegt u.a. daran, dass die Zusammensetzung der entstehenden flüssigen Phase stark von der Zusammensetzung der eingesetzten Benetzungsproben abweicht. Aus der Carbidunterlage gehen Wolfram und Kohlenstoff in Lösung, wie aus Vertiefungen in den benetzten WC-Unterlagen zu sehen ist. Abschätzungen ergeben, dass der Anteil des gelösten Kohlenstoffs in derselben Größenordnung wie die verwendeten Kohlenstoffzusätze liegt. Die Löslichkeit von Wolfram im Binder ist vom Kohlenstoffgehalt abhängig /7/, d.h. der Wolframgehalt in der flüssigen Phase war für die verschiedenen Kohlenstoffgehalte unterschiedlich. Dies hatte jedoch keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Kohlenstoffzusätze wirken sich jedoch stark auf die Schmelztemperaturen der Benetzungsproben aus. So bewirken Kohlenstoffzusätze von 1 Gew.% eine Herabsetzung der Schmelztemperaturen von 40 bis 80 K, je nach Zusammensetzung der untersuchten Legierung. Kohlenstoffzusätze bei der Herstellung von WC-(Fe-Co-Ni)-Hartmetallen könnten deshalb eine sinterfördernde Wirkung haben. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass die Entstehungstemperatur der flüssigen Phase in WC-(Fe-Co-Ni)-Pulverpresslingen durch Kohlenstoffzusätze im selben Maß beeinflusst wird, wie die im Benetzungsversuch beobachteten Schmelztemperaturen. In Pulverpresslingen ist die Kontaktfläche zwischen Carbid- und Bindephase wesentlich grösser als beim Benetzungsversuch. Die Bindephase im Pulverpressling kann deshalb bereits im festen Zustand grössere Mengen an Elementen der Karbidphase lösen, als beim Benetzungsversuch. Dadurch könnte der Einfluss der Kohlenstoffzusätze auf die Entstehungstemperatur der flüssigen Phase überdeckt werden. Da die Gefügestruktur von Hartmetallen in erster Linie von der Benetzung zwischen Hartstoff- und Bindephase abhängt /2/, müsste der Gefügaufbau von WC-(Fe-Co-Ni)-Hartmetallen ähnlich sein wie der konventioneller WC-Co-Hartmetalle. Diese Vermutung konnte experimentell bestätigt werden /8/.

Zusammenfassung

Nach der Methode des "liegenden Tropfens" wurden Benetzungsversuche mit den Metallen Fe, Co, Ni sowie verschiedenen Legierungen aus dem System

Fe-Co-Ni auf WC-Unterlagen durchgeführt. Die Ergebnisse der Benetzungsversuche mit den reinen Metallen stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. Die untersuchten Fe-Co-Ni-Legierungen benetzen, ebenso wie Co, die WC-Unterlagen vollständig. Hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften sind sie damit als Bindematerial für WC-Hartmetalle ebenso gut geeignet wie das konventionelle Bindematerial Co.

Literatur

- /1/ R.Kieffer, F.Benesovsky
"Hartstoffe", Springer Verlag, Wien (1965)
- /2/ N.M.Parikh, M.Humenik
in "High Temp. Materials", Hrsg. Hehemann R.F., Ault G.M.,
J.Wiley & Sons, New York (1959) S.155-168
- /3/ L.Prakash
KFK-Ext. 6/77-1 (1977) S.52-74
- /4/ L.Ramquist
Powder Metallurgy 9 (1966) 17, S.26-46
- /5/ L.Ramquist
Int.J.Powder Metallurgy 1 (1965) 4, S.2-21
- /6/ G.V.Samsonov, A.D.Panasyuk, G.K.Kozina
Poroshkovaya Metallurgiya 71 (1968) 11, S.42-48
- /7/ O.Rüdiger, D.Hirschfeld et al.
Techn.Mitt.Krupp Forsch.-Ber.29 (1971), S.1-14
- /8/ R.Oberacker, L.Prakash
Beitrag Seite 57 in diesem Bericht

A Note on the Properties of Tungsten Carbide Hardmetals bonded with Fe-Co-Ni martensitic alloys.

L. Prakash

Previous work /1,2/ on Tungsten Carbide Hardmetals bonded with Fe-Co-Ni alloys show that the properties of hardmetals are dependent on the properties of the binder alloy. Binder alloys, whose mechanical properties are superior to that of the Cobalt used in conventional hardmetals, should therefore yield hardmetals of superior quality. In this work, Tungsten Carbide Hardmetals with binder alloy compositions similar to that of maraging steels were prepared. These binder alloy compositions were chosen, since it is known that maraging steels possess high hardness at appreciable toughness levels. Since it is also known that Fe-Ni-Co bonded Tungsten Carbide Hardmetals /1,2/ are sensitive to carbon content, various carbon contents were chosen for the preparation of the hardmetals.

The hardmetal specimens were prepared with 20 Wt.% binder. The mechanical properties - hardness, transverse rupture strength and abrasion resistance - and magnetic properties - coercivity and magnetic saturation - were determined in order to characterize the hardmetals. The structure of the hardmetals was studied with optical as well as scanning electron microscopy.

Experimental Work

The starting materials were commercial grade Tungsten Carbide, Cobalt, Iron, Nickel, Molybdenum Carbide, Chromium Carbide and graphite powders. The composition of the binder alloys used is shown in Table 1. Alloys A, B and C are typical maraging steels. Alloys GA, GB and GC (denoted as synthetic maraging steels) correspond to these maraging steels, however without additions of Molybdenum or Chromium carbides. The ratio of

Fe : Co : Ni was the same for the alloys GA and A, GB and B, GC and C. This facilitates the determination of the change in properties due to additions of Molybdenum and Chromium carbides. In order to determine the influence of the carbon content on the properties of the cemented carbides, carbon additions in varying quantities were made to the powder metal charge before milling. The number behind the alphabet in the alloy grades, denotes the carbon addition in Wt.% with reference to the binder phase. The synthetic maraging steel binders have a lower carbon content as they have no additions of Molybdenum or Chromium carbides. The alloy Co 0,4 is a conventional WC-Co hardmetal prepared and tested in the same way as the Fe-Co-Ni bonded hardmetals for the sake of comparison.

The normal production route was chosen for the preparation of the hardmetal specimens. They were sintered at 1400°C for one hour under a cracked ammonia atmosphere. The transverse rupture strength was determined in accordance with the ASTM B 406-73 specification. The specimens surface were lapped, as previous experiments showed that the as sintered surface had a high defect concentration. The transverse rupture strength of the lapped specimens is about 10 % higher than that of the specimens with a as sintered surface. Vickers hardness measurements were carried out with a load of 98 N (10 kp). The abrasion resistance of the hardmetals was determined by a grinding wheel abrasion test /3/ similar to the Cemented Carbide Producers Association Test P-112. The changes in binder phase composition was determined by X-ray analysis using Nickel filtered CuK α -radiation.

Results and Discussion

Microstructure

The microstructure of the Fe-Co-Ni hardmetals was uniform and free of major porosity. The average Heyn's grain size of the carbide phase was of the order of 1 micron whereas the mean free path of the binder phase was around 0,6 micron. The carbide grain size of the conventional WC-Co hardmetals was about 10 % higher than that of the Fe-Co-Ni bonded hardmetals. This means that the carbide grain growth in Fe-Co-Ni hardmetals is inhibited by the

binder. A certain amount of discontinuous grain growth was present in all alloys with a high carbon content. However no free carbon was detected in any of the hardmetal specimens. In low carbon specimens A 0,4, B 0,4 and C 0,15 the deleterious η -phase (M_6C type of carbide) was detected.

Mechanical Properties

It is evident from Table 3, that the mechanical properties of the hardmetals are dependent on the composition of the binder alloy chosen. Low carbon contents such as in the alloy A 0,4, B 0,4 or C 0,15 lead to the formation of the deleterious η -phase which lowers the strength of the cemented carbide. The optimum carbon content is dependent on the composition of the binder alloy. Additions of Molybdenum and/or Chromium carbides raise the hardness of the hardmetals by about 100 VHN. However the alloys without these carbide additions are slightly superior in terms of transverse rupture strength. Comparing the mechanical properties of the Fe-Co-Ni bonded hardmetals with the properties of the conventional Co bonded hardmetal, we note that the Fe,Co,Ni bonded hardmetals are superior in terms of hardness, but partly inferior in terms of transverse rupture strength. Table 2 shows the abrasion resistance values of some of the Fe,Co,Ni bonded hardmetals in comparison to that of a conventional WC-Co hardmetal. The lower abrasion volume losses of the Fe-Co-Ni hardmetals show that these hardmetals are by far superior to conventional WC-Co hardmetals. There is no direct relationship between the hardness and the abrasion resistance of the hardmetals. It can however be seen that those hardmetals with the best combination of hardness and toughness also possess the highest abrasion resistance.

Magnetic Properties

The magnetic properties of the steel bonded hardmetals are, as was to be expected, dependent on the composition of the binder phase. The coercivity of the hardmetals is raised by the addition of the Molybdenum and Chromium carbides. At the same time, there is a fall in the values of the magnetic saturation. This goes to show that a part of the additional carbides are

indeed present in the binder phase, and thus affect its properties. In general, it can be stated that that the coercivity as well as the magnetic saturation decrease with increase in the carbon content of the hardmetal. Increasing carbon contents stabilize the austenite in the binder phase thus decreasing the amount of martensite present. It is well known that the coercivity of martensite is higher than that of austenite /4/ due to its higher dislocation density. The sharp decrease in the magnetic saturation with carbon content is also due to an increase in the austenite content in the binder phase.

X-Ray Diffraction Analysis

X-ray analysis of the binder phase in the hardmetal showed that the binder could exist in the b.c.c. as well as the f.c.c. lattice modification. The amount of austenite and martensite in the binder was dependent on the composition of the alloys. The result of the magnetic property measurements showing that carbon stabilized the austenite phase, could be verified by X-ray analysis. Fig. 1 shows the changes that occur in the b.c.c./f.c.c. phase composition of the binder as a function of carbon content. The effect of carbon depends on the base composition of the binder alloy. This explains the difference in the optimum carbon contents of the alloys tested here.

Influence of Binder Composition

Conventional maraging steels have a negligible carbon content. When these steels are used as a binder alloy in hardmetals, the carbide constituents dissolve in the binder. At low carbon contents, however the η -phase is formed, which leads to a fall in the properties of the hardmetal. The use of higher carbon contents is therefore absolutely mandatory. It is also known that the strength of martensites improve with increasing carbon content. However carbon tends to stabilize the austenite phase, whose properties are inferior to that martensite. In conventional hardmetals, the solubility of tungsten in the binder phase is influenced by the carbon content /5/. It is expected that the same holds true for Fe-Co-Ni bonded hardmetals too. At higher carbon levels, the amount of tungsten dissolved in the binder is low and the amount of carbon is high.

Since tungsten stabilizes the b.c.c. modification its absence is paramount to a stabilization of the f.c.c. phase in the binder. Thus the carbon content in Fe,Co,Ni bonded hardmetals is even more critical than in conventional hardmetals.

Agte /6/ and Moskowitz et al /7/ have shown that by using excess carbon, Fe-Ni bonded hardmetals with optimal properties could be produced. Moskowitz has also showed that the optimum Nickel content in Fe-Ni bonded hardmetals is around 10 % in the binder phase. At higher Nickel contents, austenite is stabilized. Through the use of Cobalt as an additional alloying element in the binder, the range of useful binder contents in the Fe-Ni-C system could be enlarged. Nickel as well carbon depress the martensite start temperature, which is equivalent to a stabilization of austenite. Cobalt however, in addition to being a solid solution strengthener, raises the Ms temperature up to certain cobalt contents /8/. This means that addition of cobalt increases the amount of martensite in the binder phase. It is thus possible to improve on the properties of the binder phase in the hardmetals.

Conclusions

Hardmetals with Fe-Co-Ni martensitic steel binders were prepared. These hardmetals are superior to conventional WC-Co hardmetals as regards hardness and abrasion resistance, and are partly inferior regarding transverse rupture strength. The carbon content influences the properties of the hardmetal critically. An increase in the carbon content increases the strength of the martensite phase, but at the same time stabilizes the softer austenite phase. The optimum properties are to be attained at a particular ratio of austenite to martensite in the binder phase. This ratio can be influenced by the carbon content, the binder composition and through heat treatment. Further work in this direction is in progress.

Acknowledgement:

We are thankful to Messrs. Ledermann & Co., Horb for their support of this work.

Hardmetal Grade	Fe [Wt%]	Ni [Wt%]	Co [Wt%]	Misc. [Wt%]
A	67,2	16	10	4,8 Mo ₂ C; 2 Cr ₃ C ₂
GA	72,1	17,2	10,7	—
B	79	10	8	1 Mo ₂ C; 2 Cr ₃ C ₂
GB	81,4	10,3	8,3	—
C	67,5	18,5	9,0	5 Mo ₂ C
GC	71,0	19,5	9,5	—

Table 1: Composition of the binder alloys used for the preparation of the cemented carbides.

Alloy Grade	Abrasion loss [cm ³ /m]10 ⁻⁵
A 0,8	26
GA 0,8	21
B 0,8	13
GB 0,8	23
C 1,4	24
GC 0,8	14
Co 0,4	38

Table 2: Abrasion loss values of some selected Fe-Co-Ni bonded hardmetals.

Alloy Grade	Nominal Carbon Content [Wt.%]	Hardness HV10	Transverse Rupture Strength σ_{bB} [N/mm ²]	Coercivity I_{HC} [A/m]	Magnetic Saturation σ_s [T·cm ³ ·g]·10 ⁻⁴
A 0,4	5,09	1290	2080±310	12160	23
A 0,8	5,17	1270	2600±280	12160	19
A 1,4	5,29	1230	2470±330	11520	23
GA 0,8	5,06	1120	2600±190	10000	29
GA 1,4	5,18	1200	2720±150	7520	32
B 0,4	5,05	1200	1380±150	10720	30
B 0,8	5,13	1150	3050±300	11200	27
B 1,4	5,25	1180	2680±210	12000	22
GB 0,8	5,06	1000	3390±270	4640	39
GB 1,4	5,18	1010	3280±300	4400	40
C 0,15	5,05	1070	1990±450	8640	35
C 0,8	5,18	1250	2080± 60	8560	30
C 1,4	5,30	1170	2720±260	9040	25
GC 0,8	5,06	1060	3220±200	9360	27
GC 1,4	5,18	1030	2150± 90	3840	20
Co 0,4	4,98	1000	3380±160	5520	33

Table 3: Properties of the Fe-Co-Ni bonded cemented carbides.

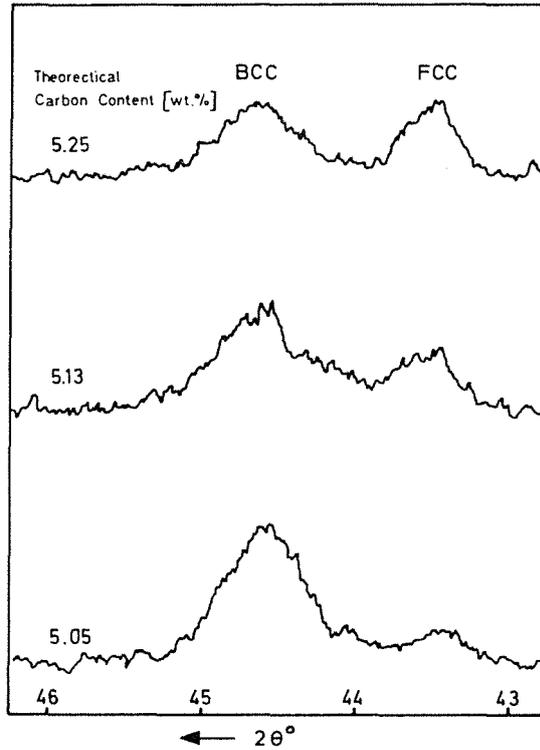


Fig. 1: X-ray diffraction pattern for a Fe, Co, Ni bonded hard-metal as a function of carbon content.

References:

- /1/ L.Prakash
KfK-Ext. 6/77-1 (1977) 52-74
- /2/ R.Oberacker, L.Prakash
KfK-Ext. (1978) This issue, p. 57
- /3/ H.Feld, P.Walter
Z. Werkstoffkunde 7 (1976) 300-303
- /4/ W.Köster, W.D.Haehl
Archiv Eisenhüttenwesen 40 (1969) 569-74
- /5/ O.Rüdiger, D.Hirschfeld et al
Techn. Mitt. Krupp, Forsch.-Ber. 29 (1971) 1-14
- /6/ C.Agte
Neue Hütte 2 (1959) 537
- /7/ D.Moskowitz, M.J.Ford, M.Humenik
Inst. J. Powder Met. 6 (1970) 55
- /8/ M.Tanaka, T.Suzuki, J.Komura
Bull. Tokyo Inst. Techn. Nr. 82 (1967) 65-77

Zur Thermodynamik im System Niob-Rhodium

+) A.Baradarajan, H.Kleykamp, W.Laumer

Das Reaktionsverhalten der Platinmetalle mit den hochschmelzenden Übergangsmetallen interessiert in mehrfacher Hinsicht. So haben zahlreiche thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Actinoid-Platinmetall wesentlich zur Klärung der Frage beitragen können, warum in bestrahlten oxidischen und carbidischen Kernbrennstoffen intermetallische Phasen zwischen dem Spaltstoff und den als Spaltprodukte auftretenden Elementen Ruthenium, Rhodium und Palladium beobachtet werden. Diese Phasen weisen eine hohe Stabilität auf. Sie konnte durch systematische Untersuchungen mit kristallchemischen Eigenschaften korreliert werden. Insbesondere wurde die Abhängigkeit der Gitterkontraktion von der Bildungsenthalpie der bevorzugt gebildeten Ordnungsphasen aufgezeigt /1/. Diese Arbeiten werden zum tieferen Verständnis des Zusammenhangs auf die intermetallischen Phasen zwischen den IVb/Vb-Übergangsmetallen und den Platinmetallen ausgedehnt.

Auch auf dem Hartmetallgebiet kommt ein gewisses technologisches Interesse der Kenntnis der Stabilität solcher intermetallischer Phasen zu, da die Platinmetalle in Sonderfällen als Binder für Hartstoffe in Betracht gezogen werden und die Kenntnis ihres Reaktionsverhaltens mit refraktären Carbiden im Hinblick auf die Auswahl geeigneter Behältermaterialien notwendig ist /2/. Ferner haben die intermetallischen Phasen der in bestrahltem Kernbrennstoff gebildeten leichten Platinmetalle z.B. mit Niob insofern Bedeutung erlangt, als dieses Metall als Gettermaterial für Sauerstoff in Mischoxidbrennstäben zur Verbesserung der Verträglichkeit vorgesehen ist. Für diese Anwendungsfälle kann z.B. das Reaktionsverhalten des Rhodiums mit Hilfe der thermodynamischen Daten des zu erwartenden Reaktionsprodukts $NbRh_3$ vorausgesagt und abgeschätzt werden.

Im System Niob-Rhodium treten neun intermetallische Phasen mit teilweise grösseren Homogenitätsbereichen auf. Die rhodiumreichste Phase $NbRh_3$ mit 73 bis 78 At.% Rh steht mit $Rh(Nb)$ mit 12 At.% Nb ($T \leq 1200^\circ C$) im Gleichgewicht /3/. Die freie Bildungsenthalpie dieser Phase wurde durch Messung der elektromotorischen Kraft E einer galvanischen Kette zweiter Art mit

+) Gast des Internationalen Seminars für Forschung und Lehre in Verfahrenstechnik, Technischer und Physikalischer Chemie an der Universität Karlsruhe

ThO₂-Festelektrolyt bestimmt. Für den Aufbau der Kette war es jedoch notwendig, zunächst das bisher unbekannte ternäre System Nb-Rh-O zu untersuchen. Die Phasenaufteilung wurde im Bereich zwischen den Nb-Oxiden und NbRh₃-Rh bei 1000°C durch einige Sinterproben bestimmt, die nach der Wärmebehandlung chemisch und röntgenographisch analysiert wurden. Danach steht bei 1000°C die Hochtemperaturmodifikation des unterstöchiometrischen Nb₂O_{5-x} mit NbRh_{3+x}-Rh(Nb) und mit NbO₂ im Gleichgewicht (Abb.1).

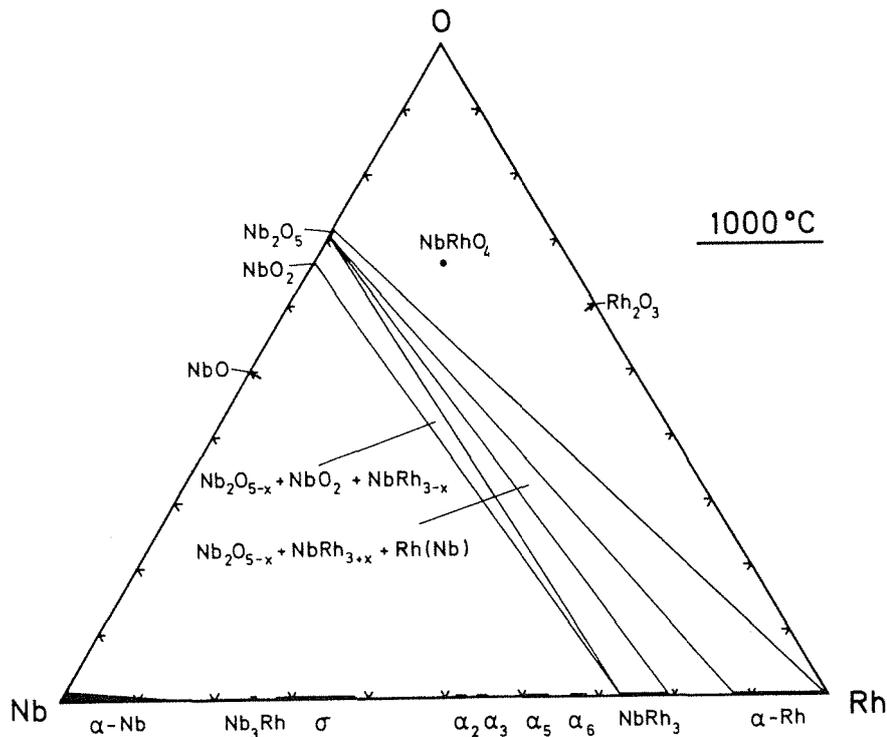
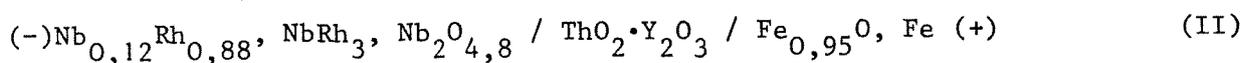
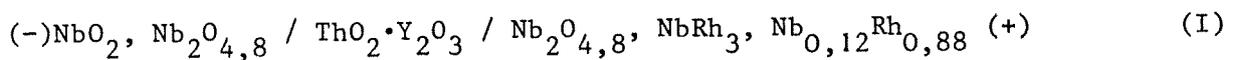
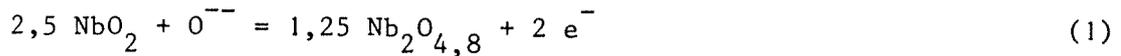


Abb.1: Isothermer Schnitt im System Nb-Rh-O bei 1000°C

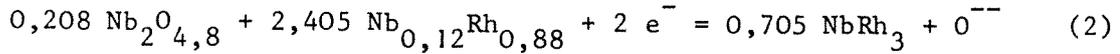
Die Kette hat bei Verwendung einer NbO₂-Nb₂O_{4,8}⁻ bzw. Fe-Fe_{0,95}O⁰-Referenzelektrode somit den Aufbau:



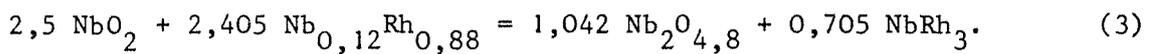
Bei einem Stromdurchgang von 1 Mol O²⁻ findet in der linken Halbzelle der Kette (I) die Reaktion



und in der rechten die Reaktion



statt. Die Gesamtreaktion lautet dann:



Für die freie Reaktionsenthalpie der Kette (I) ergibt sich

$$r_{\Delta G_I^0} = -2FE_I \quad (4)$$

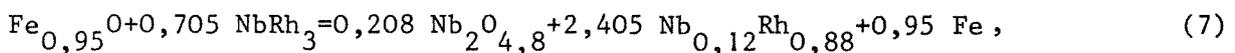
mit der Faradayschen Zahl $F=96487 \text{ Cb/mol}$. Der schmale Homogenitätsbereich von NbRh_3 bleibt bei der Formulierung der Reaktion unberücksichtigt. Für die freie Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ergibt sich mit Gleichung (4)

$$r_{\Delta G_I^0} = -2FE_I = 1,042 {}^f\Delta G^0 < \text{Nb}_2\text{O}_{4,8} > + 0,705 {}^f\Delta G^0 < \text{NbRh}_3 > - 2,5 {}^f\Delta G^0 < \text{NbO}_2 > - 2,405 {}^f\Delta G^0 < \text{Nb}_{0,12}\text{Rh}_{0,88} >. \quad (5)$$

Für die freie Bildungsenthalpie von NbRh_3 aus Nb und niobgesättigtem Rh erhält man dann

$${}^f\Delta G^0 < \text{NbRh}_3 > - 3,410 {}^f\Delta G^0 < \text{Nb}_{0,12}\text{Rh}_{0,88} > = 3,546 {}^f\Delta G^0 < \text{NbO}_2 > - 1,478 {}^f\Delta G^0 < \text{Nb}_2\text{O}_{4,8} > - 2,837FE_I. \quad (6)$$

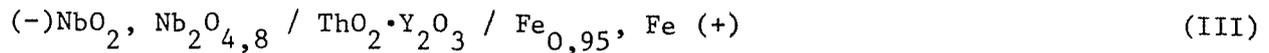
Für die Gesamtreaktion der Kette (II), deren freie Reaktionsenthalpie und die Bildungsenthalpie von NbRh_3 aus Nb und Rh(Nb) gilt entsprechend:



$$r_{\Delta G_{II}^0} = -2FE_{II} = 0,208 {}^f\Delta G^0 < \text{Nb}_2\text{O}_{4,8} > + 2,405 {}^f\Delta G^0 < \text{Nb}_{0,12}\text{Rh}_{0,88} > - 0,705 {}^f\Delta G^0 < \text{NbRh}_3 > - {}^f\Delta G^0 < \text{Fe}_{0,95}\text{O} >, \quad (8)$$

$${}^f\Delta G^\circ < \text{NbRh}_3 > -3,410 {}^f\Delta G^\circ < \text{Nb}_{0,12} \text{Rh}_{0,88} > = 0,295 {}^f\Delta G^\circ < \text{Nb}_2\text{O}_{4,8} > -1,418 {}^f\Delta G^\circ < \text{Fe}_{0,95} > + 2,835 \text{FE}_{\text{II}} \quad (9)$$

Zur Überprüfung der Widerspruchsfreiheit von E_{I} und E_{II} wurde die Kette



aufgebaut, der die Reaktion



mit der freien Reaktionsenthalpie

$$r_{\Delta G_{\text{III}}}^\circ = -2\text{FE}_{\text{III}} \quad (11)$$

zugrunde liegt. Es besteht Widerspruchsfreiheit, wenn $E_{\text{III}} = E_{\text{I}} + E_{\text{II}}$ ist.

Die Elektroden in den Ketten (I) bis (III) wurden durch Festkörperreaktion der Ausgangskomponenten Nb, NbO, Nb_2O_5 , Rh, Fe und Fe_2O_3 bei 1000°C und nach dem Pulverisieren und erneutem Verpressen bei 1300°C unter Argon hergestellt. Einzelheiten im Versuchsaufbau und in der Durchführung wurden in /4/ beschrieben. Die elektromotorischen Kräfte E_{I} und E_{II} wurden zwischen 860 und 990°C , E_{III} wurde zwischen 800 und 930°C gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Es ergibt sich (E in mV, T in $^\circ\text{C}$):

$$E_{\text{I}} (\pm 1) = (142 \pm 13) - (0,051 \pm 0,014) \cdot T, \quad (12)$$

$$E_{\text{II}} (\pm 3) = (40 \pm 35) + (0,016 \pm 0,037) \cdot T, \quad (13)$$

$$E_{\text{III}} (\pm 2) = (233 \pm 20) - (0,095 \pm 0,023) \cdot T. \quad (14)$$

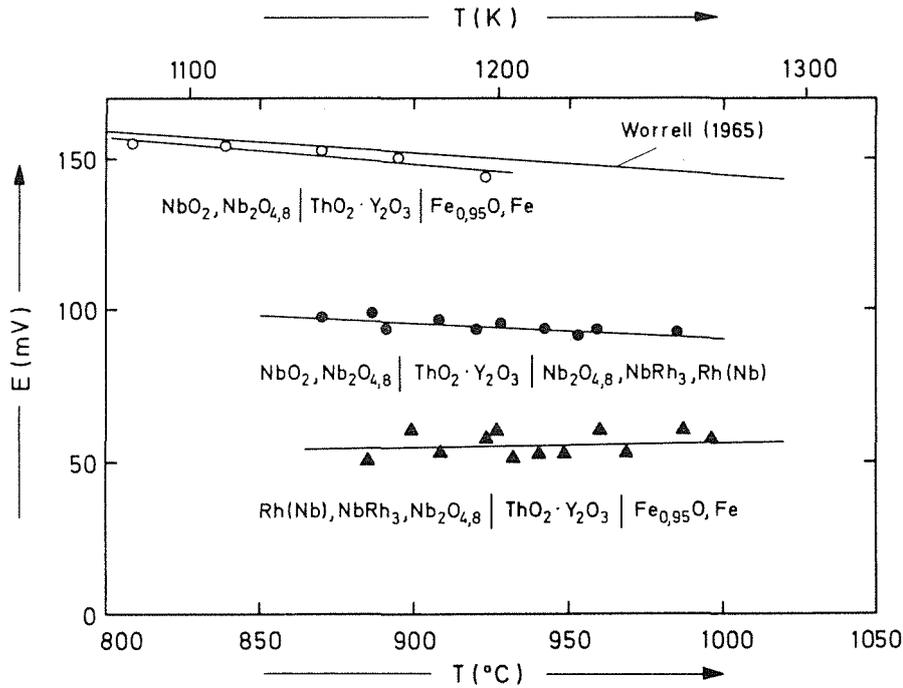


Abb.2: Elektromotorische Kraft der Ketten (I) bis (III) in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus Gleichung (12) bis (14) ergibt sich, daß die Bedingung $E_{III} = E_I + E_{II}$ innerhalb des statistischen Fehlers erfüllt ist. Ferner ergibt sich gute Übereinstimmung mit dem von Worrell /5/ an der Kette (III) bestimmten Wert:

$$E'_{III} = 219 - 0,075 \cdot T. \quad (14a)$$

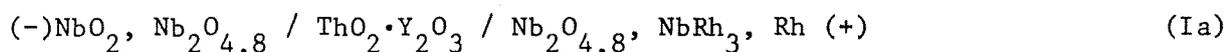
Das Ergebnis der Kette (I), Gleichung (12), wird wegen des geringeren Fehlers in der Steigung und im Ordinatenabschnitt der Kurve für die weitere Berechnung herangezogen. Aus Gleichung (6) und (12) und den in nachstehender Tabelle angegebenen thermodynamischen Daten kann die freie Reaktionsenthalpie ${}^r\Delta G^{\circ}$ von $NbRh_3$ aus Nb und niobgesättigtem Rh berechnet werden.

${}^f\Delta G^{\circ}$ [kJ/mol]	1150 K	1200 K	1250 K	Lit.
$Fe_{0,95}O$	-189,4	-186,1	-182,8	6
NbO_2	-587,9	-579,6	-571,5	7
$Nb_2O_{4,8}$	-1352,8	-1333,3	-1313,9	5

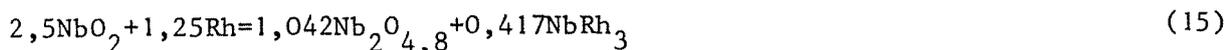
Für die Reaktion $0,591 \text{ Nb} + 3,410 \text{ Nb}_{0,12} \text{Rh}_{0,88} = \text{NbRh}_3$ ergibt sich somit

$r_{\Delta G^{\circ}} [\text{kJ/mol}]$	1150 K	1200 K	1250 K	Fehler
$\text{Rh}(\text{Nb})/\text{NbRh}_3$	-112	-111	-110	± 8

oder $r_{\Delta G^{\circ} < \text{NbRh}_3 >} = -135,7 + 0,0207 \cdot T [\text{kJ/mol}]$ zwischen 1130 und 1260 K. Zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie ${}^f_{\Delta G^{\circ}}$ von NbRh_3 aus den reinen Elementen sind die partiellen freien Enthalpien von Nb und Rh im einphasigen Bereich $\text{Rh}_{1-x}\text{Nb}_x$ mit $x \leq 0,12$ notwendig, die bisher nicht gemessen wurden. Zur Abschätzung von ${}^f_{\Delta G^{\circ}}$ kann man jedoch den angenäherten Kettenaufbau



mit der Gesamtreaktion



und der freien Bildungsenthalpie

$${}^f_{\Delta G^{\circ} < \text{NbRh}_3 >} \approx 6 {}^f_{\Delta G^{\circ} < \text{NbO}_2 >} - 2,5 {}^f_{\Delta G^{\circ} < \text{Nb}_2\text{O}_{4,8} >} - 4,8 \text{FE}_I \quad (16)$$

betrachten. Bei 1200 K ergibt sich aus Gleichung (16)

$${}^f_{\Delta G^{\circ} < \text{NbRh}_3 >} = -188 \text{ kJ/mol}. \quad (17)$$

Dieser Wert darf nur als angenähert angesehen werden. Da die Löslichkeit des Niobs in Rhodium hoch ist (bis zu 12 At.%), andererseits die Aktivität des Niobs in diesem Bereich sehr niedrige Werte hat, kann der geschätzte Wert für die freie Bildungsenthalpie gegenwärtig nur mit einem größeren Fehler angegeben werden. Bei 1200 K gilt:

$${}^f_{\Delta G^{\circ} < \text{NbRh}_3 >} = -(205 \pm 15) \text{ kJ/mol}. \quad (18)$$

Die Reaktionen zwischen NbC und Rh in einer Hartstoff-Bindemetall-Kombination sowie zwischen der wenig stabilen Spaltproduktmischphase (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) und einem Nb-Getter in einem Oxidbrennstab sind also möglich und können mit der hohen Stabilität von NbRh₃ erklärt werden.

Literatur

- /1/ M.Murabayashi, H.Kleykamp
J.Less-Common Met.39 (1975) 235
- /2/ H.Holleck, K.Biemüller, G.Schlickeiser
in: KFK-Ext. 6/76-1, S.66 und KFK-Ext. 6/77-1, S.93
- /3/ D.L.Ritter, B.C.Giessen, N.J.Grant
Trans.Met.Soc. AIME 230 (1964) 1250
- /4/ H.Kleykamp
Z.physik.Chem. NF 71 (1970) 142
- /5/ W.L.Worrell
in: Thermodynamics, Proc.Symp., Wien 1965, Bd.1, S.131
- /6/ C.B.Alcock, S.Zador
Electrochim. Acta 12 (1967) 673
- /7/ JANAF Thermochem. Tables,
1975 Suppl., J.Phys.Chem.Ref. Data 4 (1975) 1

Zum Aufbau der Systeme Nb-N und Ta-N

C.Politis, G.Rejman

1. Einleitung

Die kubischen (B1-Typ) Nitride NbN und TaN sind zur Zeit Gegenstand anhaltender Aufmerksamkeit, nicht nur im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung bezüglich ihrer hohen Härte, sondern auch weil sie als geeignete und interessante Modellobjekte dienen, an denen wertvolle Informationen über die Elektronenstruktur, die chemische Bindung, die Supraleitung und andere Eigenschaften im Homogenitätsbereich gewonnen werden können. Sowohl NbN als auch TaN treten in mehreren verschiedenen Strukturen auf. Bei hohen Temperaturen und hohen Stickstoffdrücken existiert eine bis auf Raumtemperatur abschreckbare kubische (B1-Typ) Phase, nämlich δ -NbN und δ -TaN. Diese kubischen Phasen haben eine Reihe von interessanten Eigenschaften. Während z.B. die hexagonalen Phasen ϵ -NbN und ϵ -TaN bis zu 2 K keine Supraleitung zeigen, werden die kubischen Phasen bei gleicher Stöchiometrie supraleitend mit einer verhältnismässig hohen Übergangstemperatur ($T_c = 16$ K für δ -NbN, $T_c = 9$ K für δ -TaN). Mechanische Eigenschaften wie z.B. die Mikrohärtigkeit zeigen beim Übergang von hexagonaler Struktur zur kubischen einen starken Anstieg, wobei unklar ist, ob die hohe Härte hier eine Eigenschaft der kubischen Phase ist, oder ob es sich um eine Ausscheidungshärtung handelt.

2. Literatur

2.1 System Niob-Stickstoff

Die in dem System Niob-Stickstoff auftretenden Phasen sowie deren Existenzbereiche wurden früher weitgehend untersucht.

α -Nb(N): Nach Brauer und Jander /1/ löst Nb nur bis 2 At.% N auf. Demgegenüber fand Gebhardt und Mitarbeiter /2/ eine Löslichkeit von 3,7 At.% bei 1770 K und 18 At.% Stickstoff in Nb bei 2570 K.

β -Nb₂N: Die Struktur von β -Nb₂N wurde zuerst von Brauer angegeben /3/. Auch spätere Untersuchungen von Schönberg /4/, Terao /5/ und

Deschanvres u.a. /6/ bestätigen die hexagonale Einlagerungsstruktur von $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ mit L'3 isotyp zur $\beta\text{-Nb}_2\text{C}$ und $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$. Der Homogenitätsbereich der $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ -Phase wird mit $0,4 < \text{N/Nb} \leq 0,5$ angegeben /7/. Nach Christensen /41/ hat $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ eine trigonale Struktur (Raumgruppe $P\bar{3}m$) mit $a = 0,5267$ und $c = 0,4988$ nm bei $\text{N/Nb} = 0,46$.

$\gamma\text{-NbN}$, (Nb_4N_3) : Zwischen $\text{NbN}_{0,75}$ und $\text{NbN}_{0,71}$ existiert eine tetragonal deformierte NaCl-Struktur /1,5/. Es wurde jedoch auch angedeutet, dass es sich um eine sauerstoffstabilisierte Phase der Zusammensetzung $\text{NbN}_{0,6}^{\text{O}}_{0,2}$ bis $\text{NbN}_{0,6}^{\text{O}}_{0,3}$ handelt /4/. Die Gitterkonstanten sind dabei $a = 0,4370$ nm, $c = 0,4295$ nm bis $a = 0,4386$ nm, $c = 0,4325$ nm. Nach Christensen /41/ hat $\gamma\text{-NbN}$ eine tetragonale Struktur ($P4/m$) mit $a = 0,8742$ und $c = 0,8592$ nm bei $\text{N/Nb} = 0,64$.

$\delta\text{-NbN}$: Bei einer Zusammensetzung $\text{NbN}_{0,89}$ bis $\text{NbN}_{0,94}$ wurde von Brauer und Jander /1/ eine kubische Phase mit NaCl-Struktur beobachtet. Brauer und Esselborn /7/ gaben die Existenzgrenze von $\delta\text{-NbN}$ mit $\text{NbN}_{0,88}$ bis $\text{NbN}_{0,98}$ an. Innerhalb dieses Homogenitätsbereiches ändert sich die Gitterkonstante von $0,4381$ nm ($\text{NbN}_{0,88}$) bis $0,4392$ nm ($\text{NbN}_{0,98}$). Beim Nitrieren unter Stickstoffüberdruck bis zu 42 bar gelang es Rögner /8/ kompakte drahtförmige $\delta\text{-NbN}$ -Proben bis zur Zusammensetzung $\text{NbN}_{1,05}$ herzustellen. Brauer und Kirner /9/ arbeiteten im Temperaturbereich 1570 bis 1770 K und bei Stickstoffdrücken bis zu 160 bar. Das so erhaltene $\delta\text{-NbN}$ hatte eine Zusammensetzung von $\text{NbN}_{1,06}$. Die Gitterkonstante zeigte bei der Zusammensetzung $\text{NbN}_{1,00}$ ein Maximum (vgl. Abb.4). Bernhardt berichtet /10/ über die Herstellung und die Supraleitung von $\delta\text{-NbN}$ -Drähten, wobei bei der Herstellung unter einem Stickstoffüberdruck von 100 bar ein N/Nb-Verhältnis von maximal $\text{N/Nb} = 0,86$ erreicht wurde. Eine geordnete $\delta\text{-NbN}$ Phase haben Oya und Onodera an einkristallinem Material gefunden /42/.

$\delta'\text{-NbN}$: Sowohl Brauer und Jander /1/, Schönberg /4/ als auch Brauer und Esselborn /7/ berichten über eine hexagonale Phase mit einer Anti-NiAs-Konfiguration. Die Gitterkonstanten betragen $a = 0,2968$ und $c = 0,5549$ nm bei $0,97 \leq \text{N/Nb} < 0,98$ /7/. Der Existenzbereich der $\delta'\text{-NbN}$ -Phase soll bei $0,75 \leq \text{N/Nb} \leq 0,80$ liegen /11/.

ϵ -NbN: Die Herstellung der ϵ -Phase erfolgt durch Nitrierung von Nb-Metallpulver bei 1200 - 1280°C, wobei das Atomverhältnis N/Nb zwischen 1,000 und 1,018 lag /7/. Die Gitterkonstanten betragen $a = 0,2959$ und $c = 1,1271$ nm. Es wird für das ϵ -NbN ein sehr schmaler Homogenitätsbereich angegeben. Die Kristallstruktur der ϵ -Phase ist noch nicht restlos aufgeklärt worden. Nach einem Vorschlag von Schönberg /4/ ist ϵ -NbN isotyp mit TiP, β -ZrP und γ' -MoC. Es konnte jedoch keine gute Übereinstimmung der beobachteten Reflexintensitäten mit dem angegebenen Strukturvorschlag gefunden werden /7/.

Nb_5N_6 : Durch Nitrierung von dünnen Schichten in NH_3 -Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 970 K wurde von Terao /12/ zum ersten Mal ein höheres Nitrid der Zusammensetzung Nb_5N_6 erhalten. Anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen wurde die Struktur von Nb_5N_6 als hexagonal isomorph zu Ta_5N_6 mit $a = 0,5193$ nm und $c = 1,0380$ nm identifiziert.

Nb_4N_5 : Bei der Nitrierung von Nb-Schichten oberhalb 1070 K wurde in Anwesenheit von Nioboxidnitriden eine neue Phase mit tetragonaler Symmetrie isomorph mit der von Ta_4N_5 mit den Gitterkonstanten $a = 0,6873$ nm und $c = 0,4298$ nm beobachtet /12/. Es wird vermutet, dass Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff die Nb_4N_5 -Phase stabilisieren.

2.2 System Tantal-Stickstoff

α -Ta(N): Die Löslichkeit von Stickstoff in Ta wird mit etwa 15 At.% N bei 2570 K angegeben /13/.

$Ta_{27}N$ und $TaN_{0,05}$: Nach Seraphim u.a. /14/ existiert eine kubische Phase der Zusammensetzung $Ta_{27}N$, mit $a = 0,337$ nm, wobei eine mögliche Überstruktur mit $a = 1,011$ nm nicht ausgeschlossen ist. Schönberg /15/ beobachtete eine kubische raumzentrierte Phase der Zusammensetzung $TaN_{0,05}$ mit $a = 0,3369$ nm.

Ta_8N , Ta_9N und $Ta_{38}N_5$: Beim Nitrieren von einkristallinen dünnen Ta-Proben im Temperaturbereich zwischen 580 und 650 K wurden nacheinander die Subnitride Ta_8N und $Ta_{38}N_5$ mit einer tetragonal verzerzten Überstrukturzelle gefunden /16/. In der Ta_8N -Zelle befinden sich demnach 128 Tantalatome und 16 Stickstoffatome und in der $Ta_{38}N_5$ -Zelle 144 Tantalatome und 20 Stickstoffatome. Auch über die Existenz von einer Überstruktur nahe der Zusammensetzung Ta_9N wurde berichtet /46/.

Ta₉N₂, Ta₄N und Ta₃N: Unterhalb 800°C bei der Zusammensetzung Ta₉N₂ wird von Geils und Potter /45/ eine kubische Phase mit $a = 1,010$ nm angegeben. Zusätzlich wurde nahe der Zusammensetzung Ta₄N durch Abschrecken von 1800°C eine orthorombische (möglicherweise monokline) Phase mit $a = 0,516$, $b = 0,933$ und $c = 0,494$ nm beobachtet /44/. Bei Glühungen zwischen 1400 und 1500°C wird nahe der Zusammensetzung Ta₃N eine hexagonale Phase mit $a = 0,305$ und $c = 0,493$ nm gefunden /44/.

β-Ta₂N: Nach Schönberg /15/ existiert das Subnitrid Ta₂N zwischen $0,40 < N/Ta \leq 0,45$, wobei die Gitterkonstanten des hexagonalen Gitters variieren zwischen $a = 0,3041$ nm, $c = 0,4707$ nm für $N/Ta = 0,40$ und $a = 0,3048$ nm, $c = 0,4918$ nm für $N/Ta = 0,45$. Nach Brauer und Zapp /17/ existiert Ta₂N zwischen TaN_{0,41} und TaN_{0,50}, wobei sich mit abnehmendem Stickstoffgehalt die Gitterkonstanten nur unwesentlich ändern. Terao /18/ erhielt Ta₂N durch Zersetzung von Ta₃N₅ im Vakuum oberhalb 1670 K. Die Gitterkonstanten werden mit $a = 0,3050$ nm und $c = 0,4928$ nm angegeben. Möglicherweise existiert jedoch eine Überstrukturphase mit geordneten Stickstoff-Leerstellen mit $a' = \sqrt{3} a = 0,5283$ nm und $c' = c = 0,4928$ nm. Der Schmelzpunkt von Ta₂N wird mit 3220 K angegeben /19/. Nach Conroy und Christensen /43/ hat β-Ta₂N eine trigonale Struktur (Raumgruppe P $\bar{3}$ 1m) mit $a = 0,5285$ und $c = 0,4919$ nm bei $N/Ta = 0,43$.

δ-TaN: Das kubische (B1-Typ NaCl) δ-TaN wurde zuerst bei einer Reaktion von BN mit Ta unter Druck beobachtet /21/. Ebenfalls das kubische TaN wurde bei gesputterten Schichten von 120 nm gefunden /22,23/. Boiko und Popova /24/ untersuchten die Möglichkeit zur Herstellung von kubischem TaN bei hohen Drücken (30 bis 100 kb /6/) und Temperaturen bis 2070 K. Im gesamten obigen Druckbereich bei Temperaturen um 2070 K wurde eine kubische (B1-Typ) Struktur mit $a = 0,4358$ nm festgestellt. Kieffer u.a. /25/ geben an, dass das gewöhnliche Nitrid (ε-TaN, hexagonal) bei 1770 ± 50 K unter Stickstoffüberdruck (>10 bar) in die Modifikation mit der NaCl-Struktur übergeht. Die Umwandlung ε-TaN zu δ-TaN ist reversibel. Der extrapolierte Wert der Gitterkonstante von δ-TaN wird mit $a = 0,435$ nm angegeben /25/.

Die Gitterkonstante des bei 2270 K hergestellten δ -TaN_{1-x} nimmt mit steigendem N/Ta-Verhältnis von 0,4344 nm bei N/Ta = 0,776 bis auf 0,4337 nm bei N/Ta = 0,897 ab /26/. Die von Gatterer u.a. /26/ hergestellten Proben waren jedoch mit 1,4 bis 4,1 At.% Kohlenstoff kontaminiert. Kubisches TaN mit der Zusammensetzung TaN_{0,72} zerfällt unterhalb 2020 K eutektoid in die Phasen ϵ -TaN und Ta₂N /26/. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ist bekannt, dass δ -TaN eine hohe Härte von etwa 2300 kp/mm² /25/ bzw. 3000 kp/mm² /27/ aufweist, während das hexagonale ϵ -TaN nur eine Härte zwischen 1100 bis 1400 kp/mm² besitzt. Es ist bekannt, dass δ -TaN supraleitend wird als dünne Schicht bei T = 4,84 K /23/ bzw. bei T = 8,15 K /29/ und bei kompakten Proben bei T = 6,5 K /24/ bzw. bei T = 8,91 K /30/.

ϵ -TaN: Die Kristallstruktur wurde von Schönberg /15/ und Terao /18/ vollständig beschrieben. Danach kristallisiert ϵ -TaN hexagonal in der Raumgruppe D_{6h}¹-P6/mmm. Die Gitterkonstanten haben die Werte: a = 0,5185 nm, c = 0,2908 nm /15/. ϵ -TaN ist die stabile Modifikation unter normalem Druck oder Hochvakuum und bei Temperaturen unterhalb 1770 K. ϵ -TaN mit N/Ta = 0,99 hat die Gitterkonstanten a = 0,5183 und 0,2906 nm /26/. Bei N/Ta = 1,00 wird a = 0,5186 nm, c = 0,2913 nm /31/. Bereits bei einer Zusammensetzung von TaN_{0,98} ist neben ϵ -TaN auch β -Ta₂N vorhanden /17/. Selbst bei Autoklavbedingungen bis zu einem Druck von 1 kb Stickstoff wird nicht mehr als N/Ta = 1,0 erreicht (a = 0,5190, c = 0,2900 nm /27/). Die Phasenbreite von ϵ -TaN wird somit im allgemeinen als sehr schmal angesehen.

ϵ -TaN beginnt sich unter Normaldruck bereits ab 1770 K unter Bildung der Subnitridphase Ta₂N zu zersetzen /25/. Um die Zersetzung zu verhindern, ist bei 1870 K ein Mindeststickstoffdruck von etwa 4 bar und bei 2270 K 10 bar /26/ notwendig.

θ -TaN: Schönberg /15/ fand nach Reagieren von Ta-Metallpulver und Ta-Hydridpulver mit NH₃ bei Temperaturen zwischen 870 und 1370 K Tantalnitride der Zusammensetzung TaN_{0,8} bis TaN_{0,9} mit einer hexagonalen Struktur (Raumgruppe D_{3h}¹-P_{6m2}). Die Gitterkonstanten betragen a = 0,2925 nm, c = 0,2876 nm für TaN_{0,8} und a = 0,2138 nm, c = 0,2883 nm für TaN_{0,9}. Bei Versuchen unter hohen statischen Drücken von 30 bis 100 kbar mit Temperaturen von 770 bis 2070 K wurde eine TaN-Phase mit einer Struktur isotyp mit WC - von Boiko und Popova /24/ entdeckt -

mit den Gitterkonstanten $a = 0,2933 \text{ nm}$, $c = 0,2880 \text{ nm}$ /24/. Es wurde ferner festgestellt, dass δ -TaN innerhalb von 4 h bei Temperaturen von 1470 K im Vakuum in das θ -TaN übergeht /24/. Die von Schönberg vorgeschlagene hexagonale Struktur wurde später auch von Terao /18/ sowie Brauer u.a. /31/ bestätigt. Die Struktur entspricht dem NiAs-Typ, allerdings nicht wie von Schönberg angenommen bei der Zusammensetzung $0,8 < N/Ta < 0,9$, sondern $N/Ta = 1,00$ mit $a = 0,2936$, $c = 0,2885 \text{ nm}$ /31/.

Nach Brauer u.a. /31/ geht ϵ -TaN bei statischen Drücken 20 bis 100 kbar und Temperaturen von 1070 bis 1230 K in die Hochdruckform θ -TaN über.

θ -TaN hat kleinere TaN-Abstände als ϵ -TaN. Als plausibler Grund für das Auftreten der Hochdruckmodifikation θ -TaN bei der Niederdruckpräparation von Schönberg wird angenommen, dass bei Präparationen mit Ammoniak lokal und für kurze Zeit N_2 -Drücke vom Zersetzungsgleichgewicht des Ammoniaks ($\sim 100 \text{ bar}$) erreicht werden. Ausserdem ist mit einer Reaktionsbeteiligung vorübergehend anwesender energiereicher Bruchstücke des Ammoniakmoleküls zu rechnen /3/.

Man muss jedoch entgegensetzen, dass auch bei der Nitrierung von dünnen Ta-Schichten durch Ammoniak oder Stickstoff in Vakuum zwischen 1070 und 1170 K θ -TaN beobachtet wurde /18/.

Ta_5N_6 : Die Erhitzung von Ta_3N_5 unter NH_3 bei 1220 K führte nach Gilles /32/ zu einem hexagonalen Nitrid der Zusammensetzung Ta_5N_6 , mit $a = 0,5176 \text{ nm}$ und $c = 1,0353 \text{ nm}$. Die Gitterkonstanten von Ta_5N_6 können danach mit jenen von δ -TaN und besonders mit ϵ -TaN verglichen werden:

$$a_{Ta_5N_6} = a_{\epsilon-TaN} = a_{\delta-TaN} \sqrt{3}$$

$$c_{Ta_5N_6} \hat{=} 4 c_{\epsilon-TaN}$$

Die Raumgruppe von Ta_5N_6 wird mit $D_{6h}^3 - P6_3/mcm$ angegeben /32/.

$\underline{\text{Ta}_4\text{N}_5}$: Das Nitrid Ta_4N_6 wurde von Gilles /32/ durch Zersetzung von Ta_3N_5 bei 1170 K in Argon erhalten. Die Struktur wurde als tetragonal mit $a = 0,6831$ nm, $c = 0,4269$ nm und die Raumgruppe C_{4h}^5 -I4/m angegeben. Die Elementarzelle enthält 8 Ta-Atome und 10 Stickstoff-Atome. Terao /18/ erhielt Ta_4N_5 als dünne Schicht dunkelgrauer Färbung durch Zersetzung von Ta_3N_5 in Vakuum zwischen 1370 und 1470 K. Mittels Elektronenbeugung identifizierte er die Verbindung als isomorph zu Nb_4N_5 bzw. Ti_4O_5 . Die Gitterkonstanten wurden mit $a = 0,6835$ nm und $c = 0,4272$ nm angegeben. Die Farbe von Ta_4N_5 -Schichten ist dunkelgrau /18/.

$\underline{\text{Ta}_3\text{N}_5}$: Die Herstellung des roten Nitrids Ta_3N_5 ist schon von Joly /33/ durch Umsetzung aus TaCl_5 und NH_3 , durch Funk und Böhland /34/ aus $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ und NH_3 sowie durch Brauer u.a. /35/ und Ta_2O_5 und NH_3 , bekannt. Durch Nitrierung von dünnen Ta-Schichten in NH_3 bei 970 K erhielt Terao /18/ die Ta_3N_5 -Phase. Die Struktur von Ta_3N_5 wurde zuerst tetragonal mit $a = 1,0264$ nm, $c = 0,3893$ nm angegeben /35/. Einkristalle von Ta_3N_5 entstehen nach Strähle /36/ bei der Umsetzung von TaCl_5 mit NH_4Cl unterhalb 1120 K. Durch die Gewinnung von Ta_3N_5 -Einkristallen war die Voraussetzung für die Bestimmung genauer Kristalldaten gegeben. Danach kristallisiert Ta_3N_5 rhombisch: Raumgruppe Cmc \bar{c} mit $a = 0,3893$ nm, $b = 1,0264$ nm und $c = 1,0264$ nm /36/. Es ist isotyp mit Ti_3O_5 .

3. Eigene Ergebnisse

Da die Konstitution der Systeme Nb-N und Ta-N noch unklar ist, wurden eigene Untersuchungen in diesen Systemen durchgeführt. Insbesondere interessierten die Bedingungen der Bildung der kubischen (B1-Typ) Nitride, δ -NbN und δ -TaN sowie deren Phasenbreite.

Die Herstellung von einphasigen δ -NbN-Tabletten verschiedener Stöchiometrien erfolgte durch Glühen unter 1 bar N_2 bei Temperaturen um 1670 K. Viel problematischer war die Herstellung von einphasigem δ -TaN. Eigene Versuche zur Herstellung von δ -TaN wurden in einer Überdruckanlage mit ϵ -TaN-Tabletten unter Stickstoffdruck von 3-20 bar bei 1770, 1870 und 2270 K bis zu 24 h lang durchgeführt. Eine kurze Beschreibung dieser Apparatur wurde in /37/ im Zusammenhang mit Schmelzpunktbestimmungen

gegeben. Trotz mehrfach wiederholten Versuchen konnten wir die Ergebnisse von Kieffer u.a. /25/ sowie von Gatterer u.a. /26/, bezüglich der Herstellung von einphasigem δ -TaN durch Glühen bei 2070 K unter 6 bar N_2 nicht bestätigen. Obwohl die Abschreckungsgeschwindigkeit dieser Apparatur gross war, konnte mit Ausnahme von Proben mit 0,2 Gew.% C, kein einphasiges δ -TaN in kompakter Form erhalten werden. Bei kohlenstoffhaltigem ϵ -TaN wurde jedoch eine vollständige Umwandlung immer erreicht. Es wurde deshalb schon früher /38/ vermutet, dass schon kleine Kohlenstoffmengen von 0,2 Gew.% C die Umwandlung von ϵ -TaN zu δ -TaN erheblich beschleunigen. In der Tat enthielten die Proben von Gatterer u.a. /26/ zwischen 1,4 und 4,1 At.% C.

Für die Herstellung von sauerstoffarmen, grobkristallinem δ -NbN und δ -TaN wurde eine kleine Apparatur eigens dafür gebaut (Abb. 1). Die Apparatur besteht aus einem dickwandigen zylinderförmigen Druckgefäss

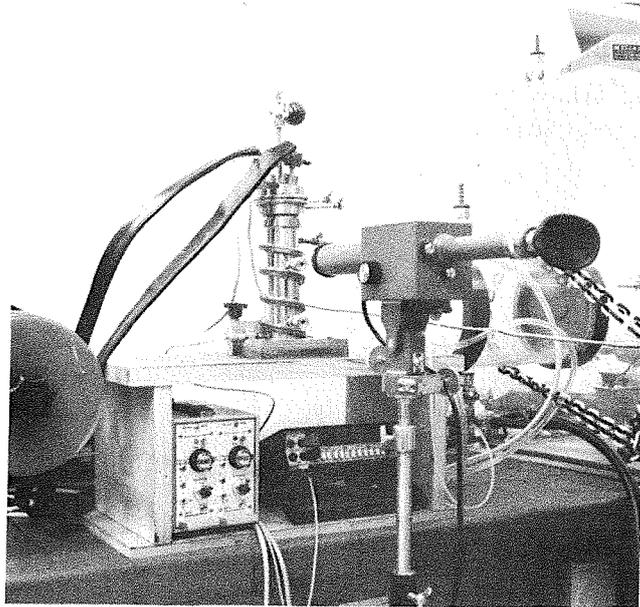


Abb. 1: Versuchsanordnung zur Herstellung von δ -NbN, δ -TaN sowie Nb_5N_6 und Ta_5N_6 , bestehend aus Hochtemperaturautoklav, Druckmesseinrichtung und Mikropyrometer. Maximale Temperatur: 2200 K, maximaler Druck: 120 bar

aus rostfreiem Stahl mit einem verschraubbaren Deckel, welcher zwei Elektroden trägt. Sowohl Druckzylinder als auch Deckel und die Elektroden werden mit Wasser gekühlt. An den Elektroden wird der aufzunutrierende Nb- bzw. Ta-Draht aufgehängt und im direkten Stromdurchgang aufgeheizt. Um den Metalldraht ist ein nahezu konstantes Temperatur-

feld realisiert. Dieses ist durch Strahlenschilder möglich. Die Strahlenschilder bestehen aus Mo-Blechen (wahlweise aus W-Blechen), welche zylinderförmig und konzentrisch angeordnet sind. Durch hochglanzpolierte Bleche wird ein relativ hoher Reflexionsgrad erreicht. Somit wird die Abstrahlung aus der Drahtoberfläche durch die Rückreflexion aus den Strahlenschildern zum Teil kompensiert. Am unteren und oberen Teil der Apparatur befindet sich jeweils ein Hochdruckventil zwecks Ein- bzw. Auslass von reinem Glas. Der Druck wird mittels einer Druckdose mit Wheatstone-Schaltung ermittelt.

Die Temperatur auf der Drahtoberfläche kann mittels eines Quarzfensters mit einem Zweifarbenmikropyrometer gemessen werden. Mit dieser einfachen Apparatur können Nitrier-Experimente bei Temperaturen bis 2500 K und gleichzeitigen Nitrierdrücken von maximal 120 bar durchgeführt werden. Beim Abschalten des Heizstromes wird durch rasches Abkühlen z.B. innerhalb von 1 s von 2000 K auf etwa 1000 K der Hochtemperaturzustand bis hinab zur Raumtemperatur "eingefroren".

Für die Herstellung von reinem δ -NbN und δ -TaN wurden als Ausgangsmaterial 0,5 mm und 1 mm \emptyset Metalldrähte der Fa. Goodfellow Metals Ltd., Surrey/England, mit folgenden Analysenwerten verwendet:

Nb: O_2 = 230 ppm, Ta = 255 ppm, W <100 ppm, C = 25 ppm,
Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Sn und Zr jeweils <10 ppm.

Ta: Nb, Mo und W jeweils 100 ppm, Fe, Mn, Ti jeweils 30 ppm,
Al, Cr, V, Zr und O_2 jeweils 20 ppm, C = 15 ppm.

Der verwendete Stickstoff enthielt als Verunreinigung nur noch 1 vpm O_2 und 2 vpm H_2O und wurde deshalb ohne Getterung verwendet. Die so aufnitrierten Drähte behielten ihren ursprünglichen Drahtdurchmesser und wurden sehr grob kristallin, so dass sie durch leichten Fingerdruck in einzelne Körner der Länge 5 - 7 mm zerbrachen. Diese einzelnen δ -NbN und δ -TaN-Körner waren kristallographisch orientiert und wurden als kleine Einkristalle betrachtet.

Zur Herstellung der höheren Nitride wurden auch einige Versuche in einem Hochtemperatur-Hochdruck-Autoklaven bis zu 1700 K und bei Drücken bis zu 1 kbar durchgeführt. Die Proben wurden sowohl röntgenographisch (Röntgendiffraktometer, Guinier-Kammer), als auch metallographisch und chemisch-analytisch untersucht.

In Abb. 2a-d sind die Diffraktometer-Aufnahmen von Pulver aus solchen δ -NbN-Einkristallen zu sehen. Die Gitterkonstante von δ -NbN nimmt zwischen $0,86 \leq N/Nb \leq 0,98$ zu, und zwar von $a = 0,4381$ nm für $N/Nb = 0,865$ bis zu $a = 0,4391$ nm für $N/Nb = 0,960$. Diese Ergebnisse stimmen mit Daten von Brauer und Kirner /9/ überein. In Abb. 3 sind unsere Ergebnisse bezüglich der Änderung der Gitterkonstante mit N/Nb-Verhältnis zusammen mit Literaturdaten zusammengestellt. Wir erhielten unter den vorhandenen Bedingungen ($T = 1670$ bis 2000 K und $p = 20$ bis 77 bar N_2) keine Probe mit mehr als $N/Nb = 0,969$, somit konnten wir nicht feststellen, ob oberhalb von $N/Nb = 0,98$ ein Abfall der Gitterkonstante mit zunehmendem N/Nb-Verhältnis wie in /9,38/ angegeben wird, existiert. Innerhalb des Homogenitätsbereiches der δ -NbN-Phase fällt die Mikrohärtigkeit $HV_{0,1}$ von 2220 ± 100 kp/mm² bei $N/Nb = 0,755$ bis auf 1370 ± 50 kp/mm² für $N/Nb = 0,969$ ab (Abb. 4).

Die höheren Nitride Nb_5N_6 und Nb_4N_5 konnten wir ebenfalls bestätigen. Wir erhielten vermutlich auch Nb_3N_5 , konnten jedoch die Struktur und die Stöchiometrie nicht eindeutig identifizieren, da die Probe nicht einphasig war und viele Linien nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die δ' -NbN-Phase konnte nicht gefunden werden. In Abb. 5 ist ein vorläufiges Phasendiagramm nach eigenen Messungen und unter Berücksichtigung von Literaturdaten, insbesondere der Phasendiagramme von Brauer und Esselborn /7/ sowie Guard u.a. /39/ angegeben. Dieser Vorschlag unterscheidet sich im wesentlichen durch Angabe der Phasenbreite der δ -Phase und durch Berücksichtigung der höheren Nitride Nb_5N_6 , Nb_4N_5 und Nb_3N_5 . Zu bemerken sei, dass die angegebenen Phasenbeziehungen

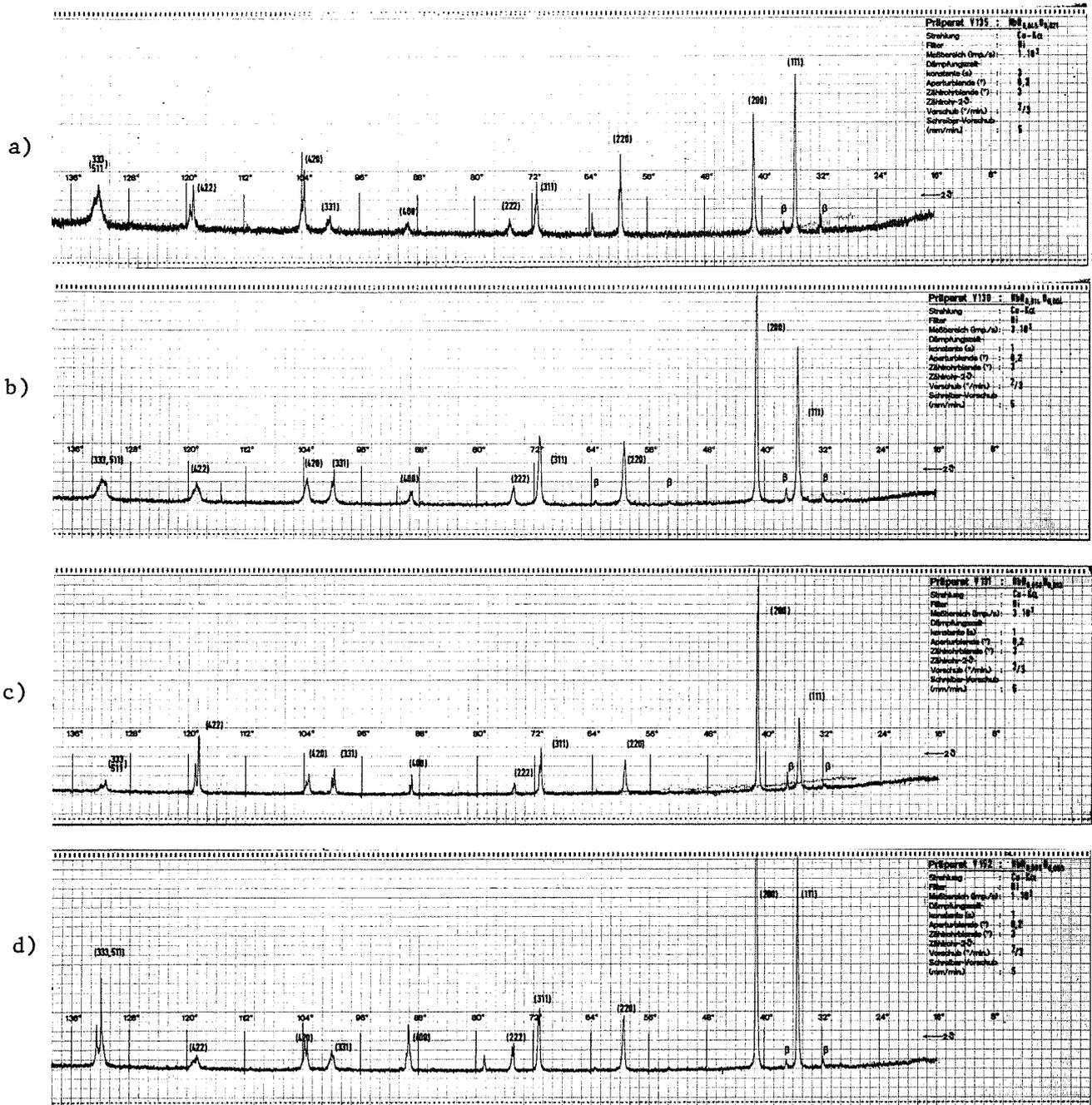
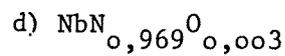
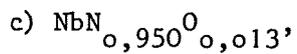
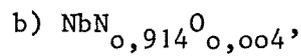
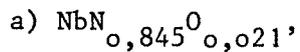


Abb. 2: Diffraktometeraufnahmen von δ -NbN verschiedener Stöchiometrie:



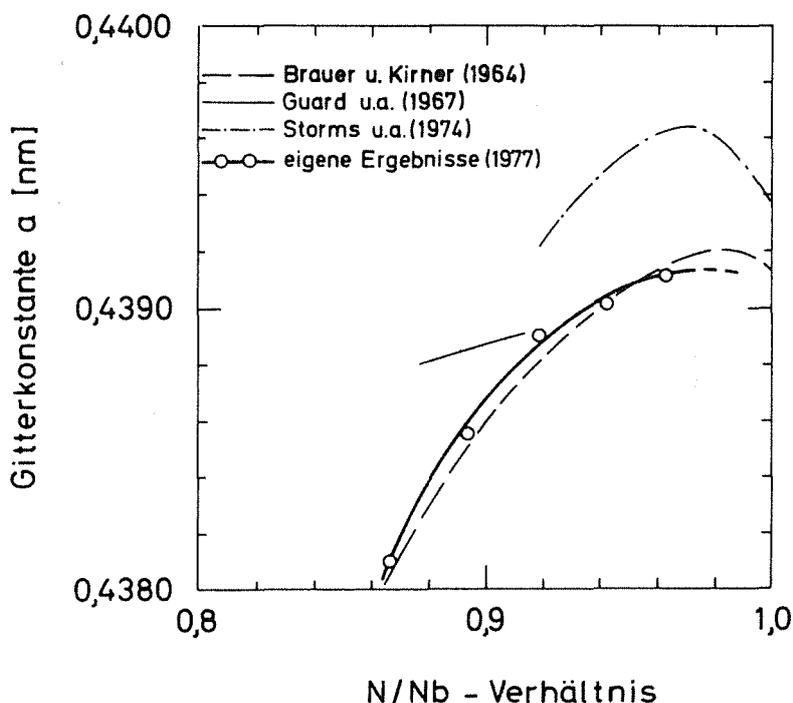


Abb. 3: Verlauf der Gitterkonstante von $\delta\text{-NbN}_{1-x}$ von dem N/Nb-Verhältnis

nicht für einen einheitlichen Druck gelten. Im stickstoffreichen Teil des Systems ist ein Druck von 1 - 3 bar N_2 notwendig, um die beiden höheren Nitride zu erhalten. Es sind einige Isobaren eingezeichnet.

Die vorhandenen Phasen im System Ta-N wurden von uns kritisch überprüft. Es wurde gefunden, dass die obere Grenze der $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$ -Phase bis zu $\text{N/Ta} = 0,527$ bei $T = 1200$ K reicht. Der Schmelzpunkt von $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$ wurde mit 2720 ± 30 K bei $p = 5$ bar N_2 gemessen. Bezüglich der Ordnungsphasen Ta_{27}N , $\beta\text{-TaN}_{0,05}$, Ta_8N und Ta_{38}N_5 wurden keine eigenen Experimente gemacht. Die höheren Nitride und insbesondere Ta_5N_6 wurden durch Glühen von $\epsilon\text{-TaN}$ -Pulver im Hochtemperaturautoklav bei $T \approx 1700$ K und $p = 1$ kbar N_2 hergestellt. Die Herstellung von Ta_5N_6 ist jedoch auch bei Drücken von einigen bar N_2 möglich. Wir erhielten für Ta_5N_6 die Zusammensetzung $\text{Ta}_5\text{N}_{5,97}\text{O}_{0,05}$. Dies

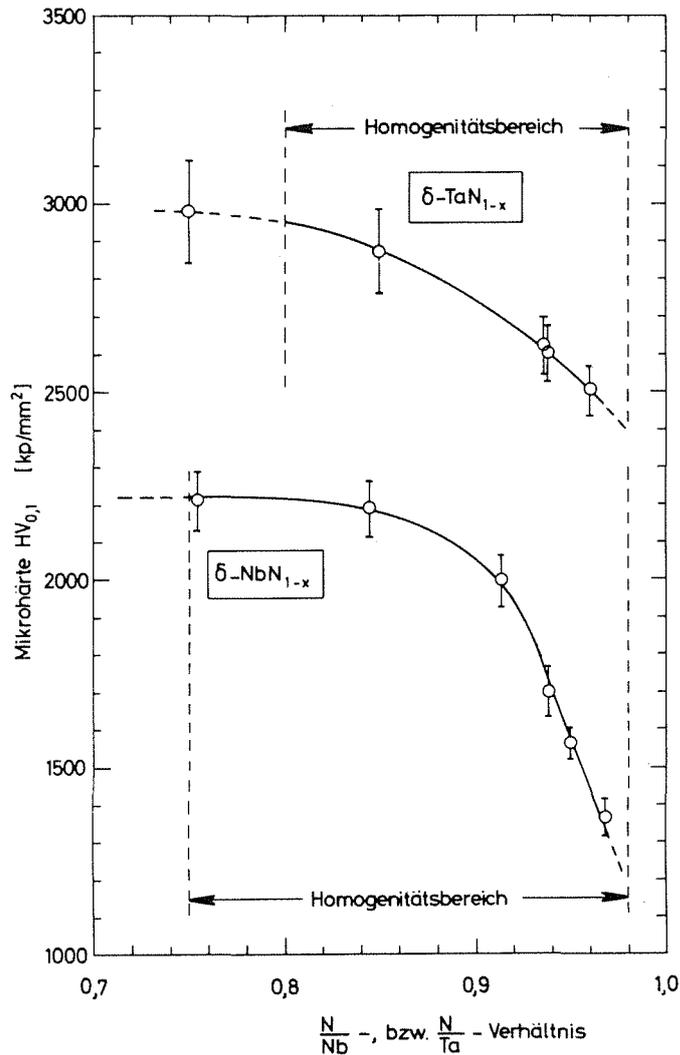


Abb. 4: Abhängigkeit der Mikrohärte $HV_{0,1}$ von dem N/Nb- bzw. N/Ta-Verhältnis für δ -NbN_{1-x} und δ -TaN_{1-x}

ist eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. In Abb. 6 sind Diffraktometeraufnahmen von Ta₂N- und Ta₅N₆-Pulvern zu sehen. Das ϵ -TaN ist durch kleine Mengen von θ -TaN verunreinigt. Wir vermuten, dass dies bei der Herstellung mit NH₃ entsteht, denn das selbst hergestellte ϵ -TaN war frei von θ -TaN.

Für das Ta₅N₆ konnte eine hexagonale Symmetrie mit Gitterkonstanten $a = 0,5178$ nm und $c = 1,0305$ nm gemessen werden, was eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten /18/ ist. In Abb. 7a-c sind die Diffraktometeraufnahmen von zwei δ -TaN polykristallinen Proben verschiedener Stöchiometrie zu sehen. An diesen Proben wurde die supraleitende Übergangstemperatur mit $T = 8,91$ K für TaC_{0,002}N_{0,937}O_{0,001} und $T = 10,99$ K für TaC_{0,030}N_{0,855}O_{0,001} gemessen /30/. Die Supraleitung zeigt mit Abstand den empfindlichsten Einfluss von Gefügeanomalien

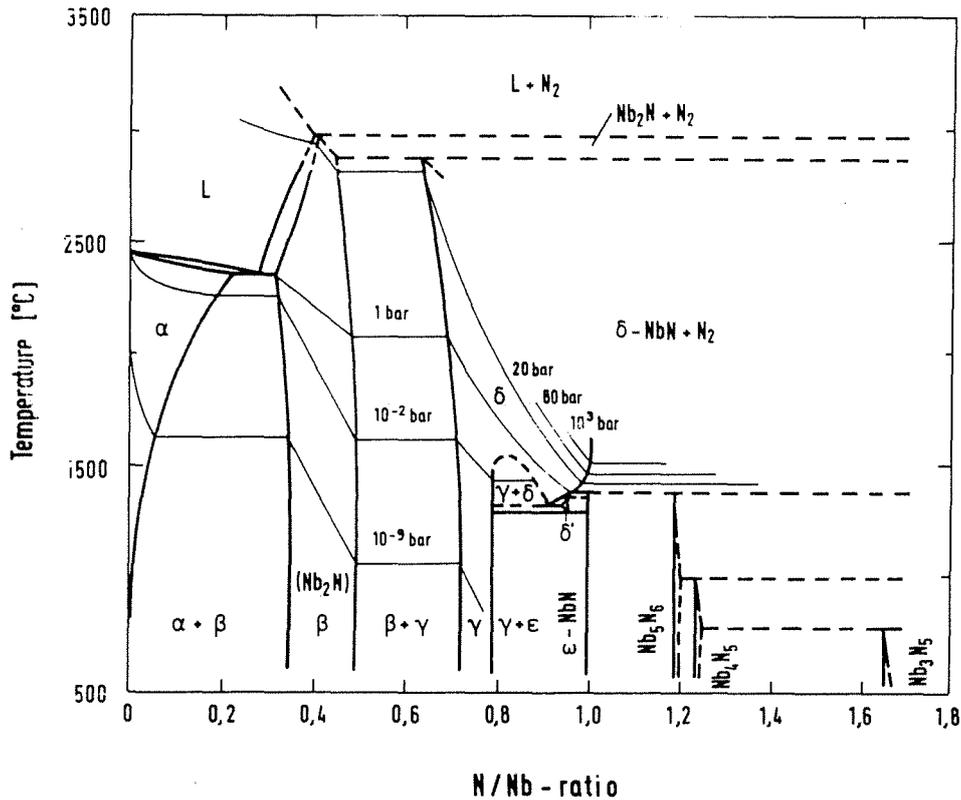


Abb. 5: Vorschlag einer Phasenaufteilung im System Niob-Stickstoff. Eigene Ergebnisse und Literaturdaten /2,7,13 und 39/.

und Verunreinigungen. Aus diesem Grund ergeben sich häufig verschiedene Supraleitungseigenschaften zwischen Oberfläche und Innerem einer Probe, deshalb wurde auch metallographisch der Unterschied des Gefüges zwischen Oberfläche und Phaseninnerem untersucht. Wie aus den Abb. 7a und 7b zu sehen ist, ist die Gitterkonstante der δ-TaN-Phase an der Oberfläche mit der des Probeninnerem identisch. Das Mikrogefüge der Oberfläche ist jedoch sehr viel feiner und besteht zum Teil aus Zwillingkörnern, während am Inneren der Probe ein verhältnismässig grobes Korn existiert. Oberflächenschicht und Probeninneres sind jedoch einphasig und haben nahezu theoretische Dichte (Abb. 8). Das Gefüge einer δ-TaN-Probe der Zusammensetzung $TaC_{0,002}N_{0,937}O_{0,001}$ zeigt auch, dass sich selbst bei $N/Ta = 0,855$ die Probe immer noch innerhalb des Homogenitätsbereiches befin-

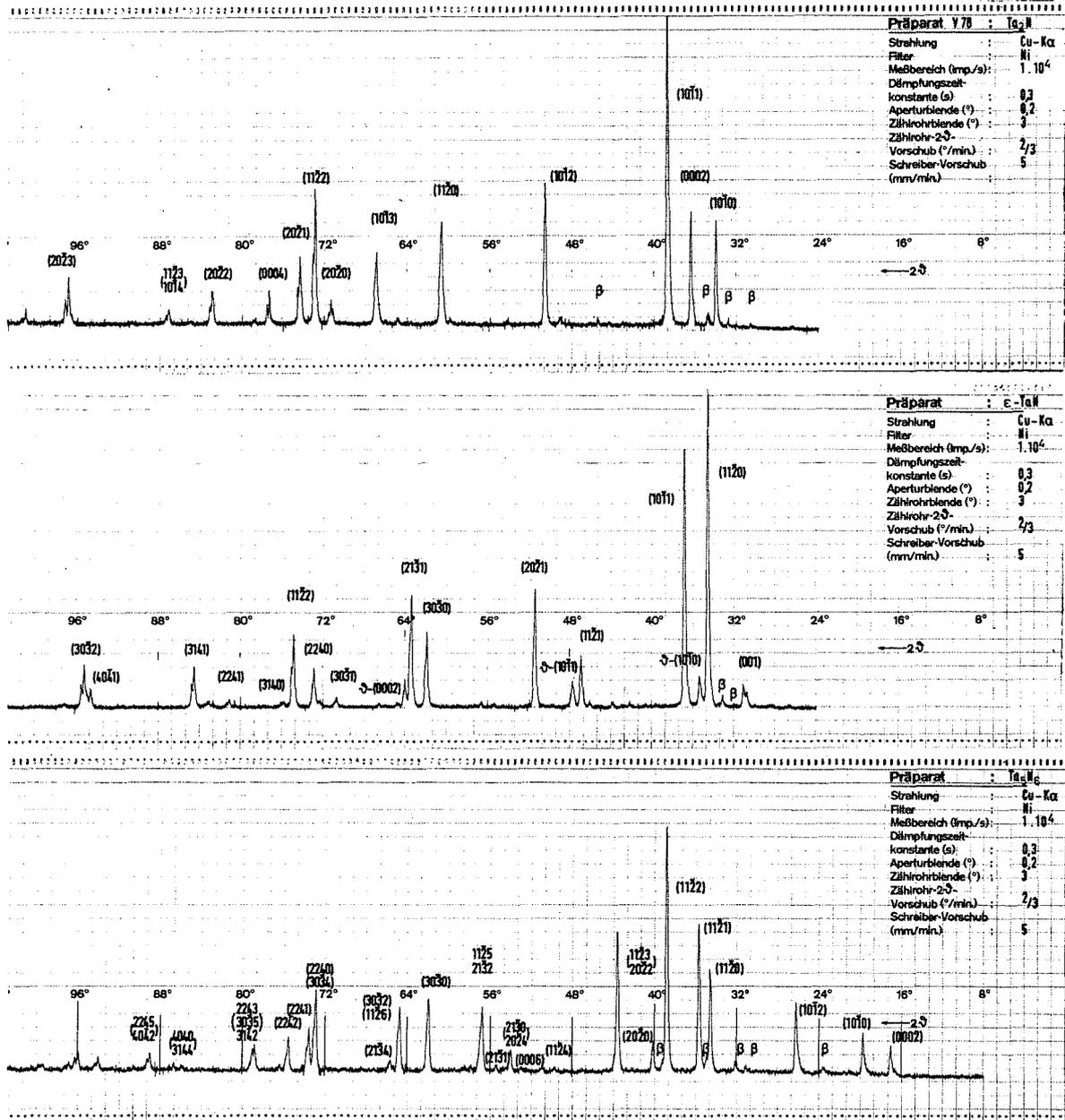
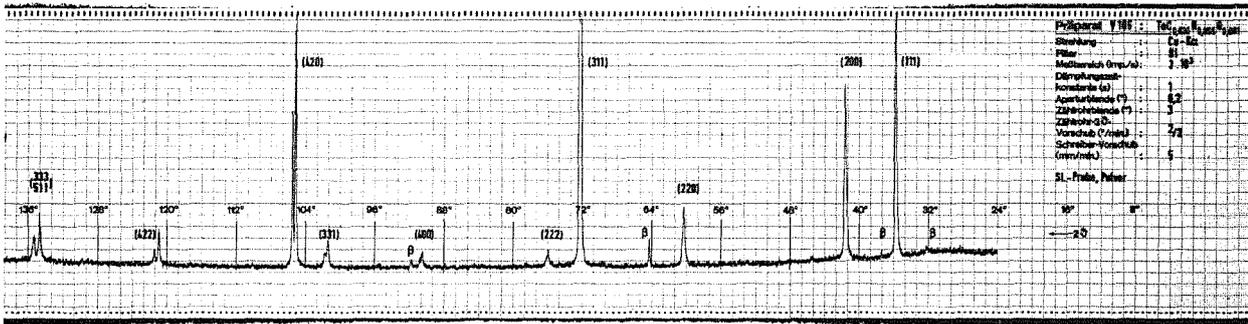
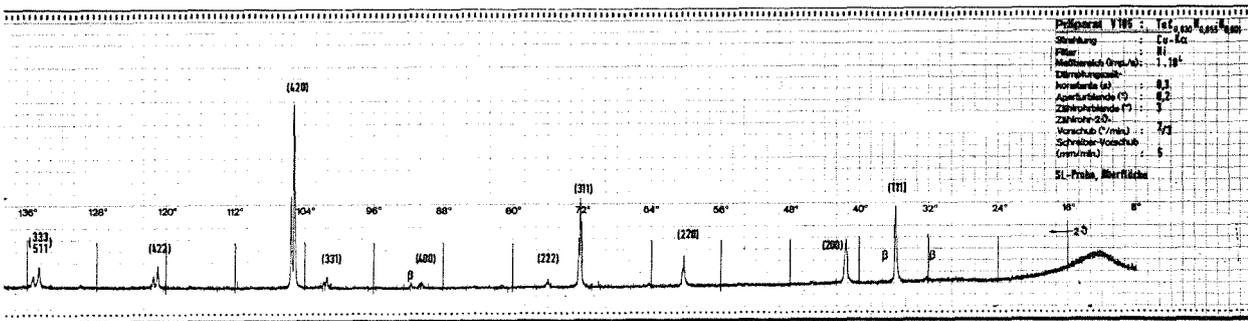


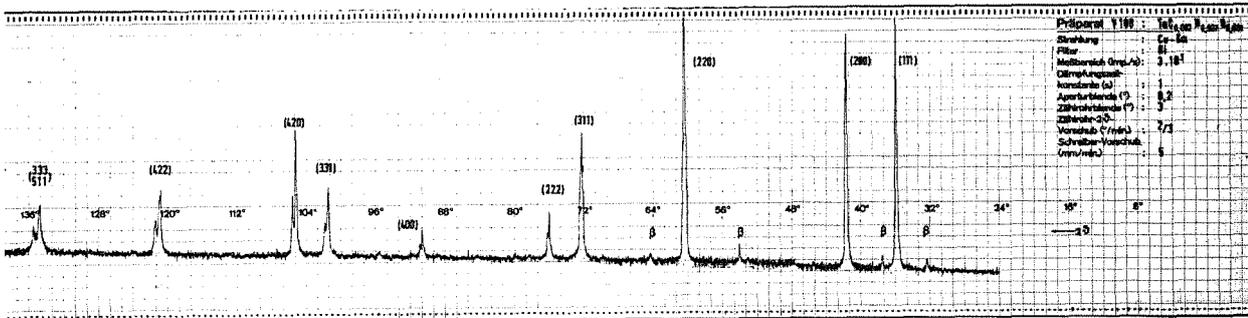
Abb. 6: Diffraktometeraufnahmen von β -Ta₂N, ϵ -Ta₂N (mit θ -Ta₂N) und Ta₅N₆



a)



b)



c)

Abb. 7: Diffraktometeraufnahmen von $TaC_{0,030}N_{0,855}O_{0,001}$
und $TaC_{0,002}N_{0,937}O_{0,001}$

a) Pulveraufnahme des Poreninnern von $TaC_{0,030}N_{0,855}O_{0,001}$

b) Aufnahme der Oberflächenschicht von $TaC_{0,030}N_{0,855}O_{0,001}$

c) Pulveraufnahme von $TaC_{0,002}N_{0,937}O_{0,001}$

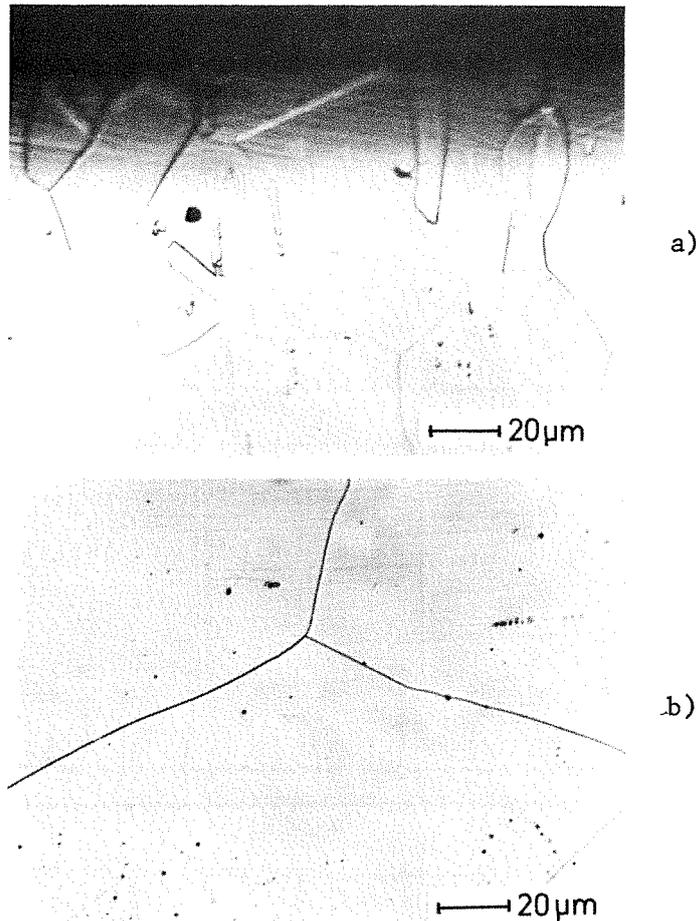


Abb. 8: Einphasiges Tantalnitrid $\text{TaC}_{0,002}\text{N}_{0,937}\text{O}_{0,001}$,
hergestellt durch 13-stündiges Glühen bei 1950 K
unter 70 bar N_2

a) Oberfläche,

b) Probenmitte

det (Abb.9). Nach unseren Ergebnissen liegt die untere Phasengrenze des Homogenitätsbereichs von $\delta\text{-TaN}$ bei $\text{N}/\text{Ta} = 0,70$, die obere Phasengrenze bis zu $\text{N}/\text{Ta} \approx 1,0$ bei $T = 1570 \text{ K}$ und hohem Stickstoffdruck. In Abb.4 ist die Stöchiometrieabhängigkeit der Mikrohärtigkeit $\text{HV}_{0,1}$ zu sehen. Bemerkenswert ist der hohe Wert von $3000 \pm 120 \text{ kp/mm}^2$ für $\text{N}/\text{Ta} = 0,75$. Dieser Wert liegt am Rande des Homogenitätsbereiches, nämlich in der Nähe des Zweiphasengebietes ($\delta\text{-TaN} + \beta\text{-Ta}_2\text{N}$). Aber auch innerhalb des einphasigen Gebietes von $\delta\text{-TaN}$ werden Werte von 2950 kp/mm^2 für $\text{TaN}_{0,8}$ erreicht. Mit zunehmendem N/Ta -Verhältnis nimmt die Mikrohärtigkeit ab, bis zu dem Wert von $\text{HV}_{0,1} = 2500 \pm 80 \text{ kp/mm}^2$ für $\text{N}/\text{Ta} = 0,96$.

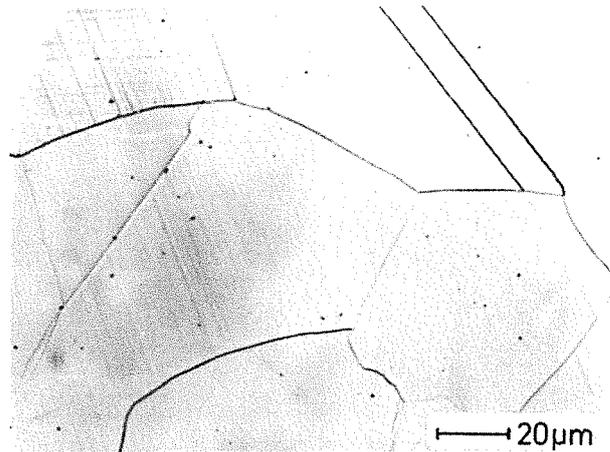


Abb. 9: Einphasiges Tantalnitrid
 $\text{TaC}_{0,030}\text{N}_{0,855}\text{O}_{0,001}$, hergestellt
durch 8-stündiges Glühen bei 1970 K
unter 60 bar N_2

In Abb. 10 ist das Gefüge verschiedener Phasen zu sehen, welche beim Nitrieren unter N_2 -Überdruck im System Ta-N auftreten. Die Oberflächenschicht besteht aus reinem Ta_5N_6 , es folgt eine verhältnismässig breite homogene Zone aus δ -TaN und in der Drahtmitte schliesslich β - Ta_2N und das mit Stickstoff gesättigte α -Ta(N).

Phasenbeziehungen (vorläufig) für das System Ta-N sind in Abb. 11 gegeben. Es sind einige Isobaren eingezeichnet. Die Aufstellung des Phasendiagramms erfolgte anhand eigener Ergebnisse und unter Verwendung von Literaturdaten /13,16,17,26,44 und 45/.

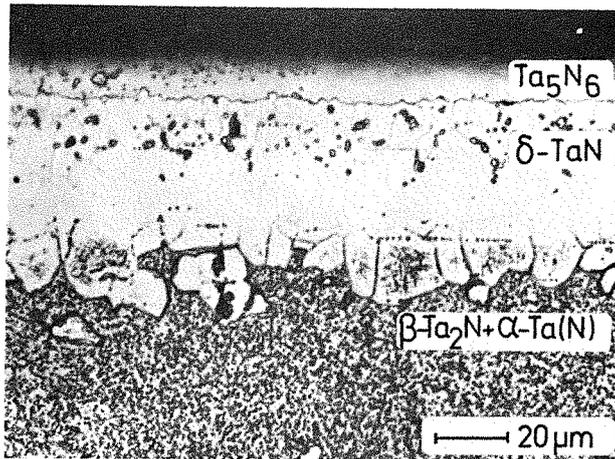


Abb.10: Verschiedene Nitrid-Schichten auf Ta-Draht nach einstündiger Glühung bei 1770 K unter 1 kbar N_2 . Oberflächenschicht besteht aus einphasigem Ta_5N_6 , darunter δ - TaN , der Drahtkern besteht aus β - Ta_2N und α - $Ta(N)$

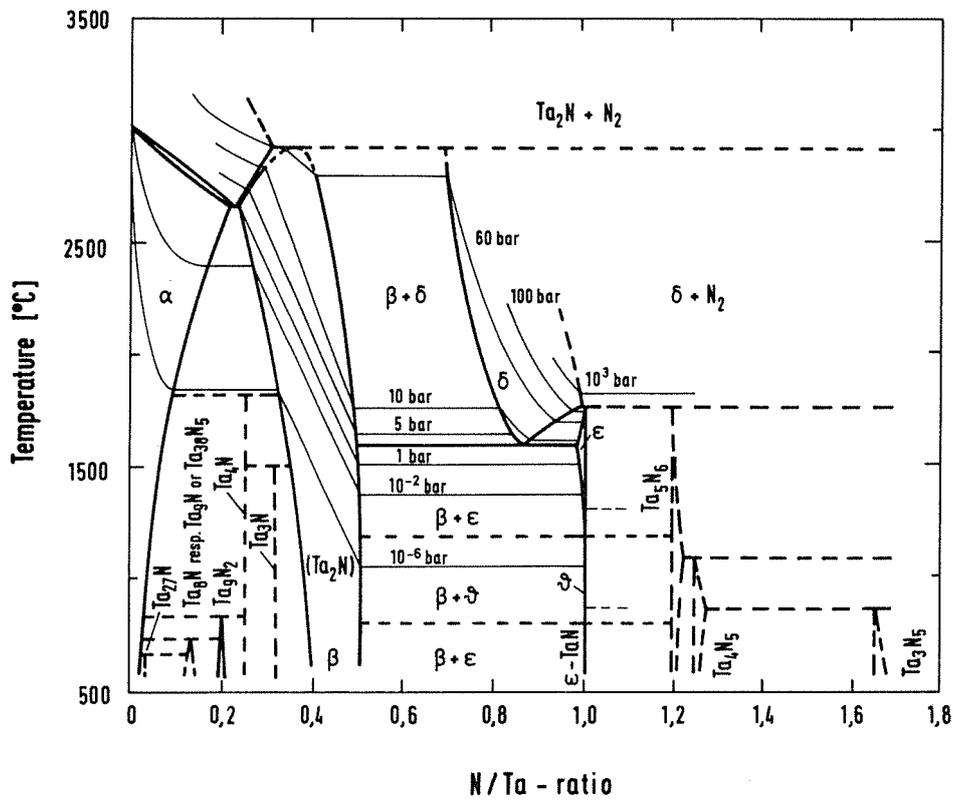


Abb.11: Vorschlag einer Phasenfeldaufteilung im System Tantal-Stickstoff. Eigene Ergebnisse und Literaturdaten /13,16,17,26,44 und 45/

4. Diskussion

Die binären Systeme Nb-N und Ta-N sind, wie aus dieser Arbeit hervorgeht, sehr komplex. Vermutlich existieren mehr Phasen, insbesondere Ordnungsphasen, als bis jetzt bekannt ist. Dazu kommt noch die Fähigkeit der Nitride von Niob und Tantal, stabile Oxidnitride, Carbonitride oder im allgemeinen Fall $\text{MeC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Verbindungen zu bilden. Ob eine gegebene Nitrid-Phase erst durch Sauerstoff stabilisiert wurde oder ob es sich um ein reines Nitrid handelt, ist in manchen Fällen nicht einfach zu beantworten. Wir haben festgestellt, dass die Mononitride δ -NbN und δ -TaN sowohl durch geringe Mengen an Sauerstoff oder Kohlenstoff durch Bildung von Oxidnitriden bzw. Carbonitriden in der kubischen (B1-Typ)-Struktur kristallisieren, als auch in sehr reiner Form als einphasige sauerstoffarme Nitride existieren. Dies ist für viele Modellvorstellungen wichtig. Ein Mass für die Reinheit der selbst hergestellten Nitride war ihr Verhalten gegenüber der Supraleitfähigkeit. Die selbst hergestellten δ -NbN-Einkristalle gehen bei einer Übergangstemperatur von $T = 17 \text{ K}$, die δ -TaN-Einkristalle bei $T = 8,9 \text{ K}$ in den supraleitenden Zustand über. Diese Übergangstemperaturen sind bis jetzt ^{mitunter} die am höchsten gemessenen, sowohl für δ -NbN als auch für δ -TaN. Die Mikrohärtigkeit der kubischen Nitride fällt innerhalb des Homogenitätsbereiches der δ -Phase mit zunehmendem N/Me-Verhältnis stark ab, und zwar um 20% für δ -TaN und im Falle von δ -NbN sogar um 40%. Bedingt durch seine hohe Härte von ca. 3000 kp/mm^2 kann δ -TaN_{0,8} als Ausgangsmaterial zur Entwicklung von verschleissfesten Teilen verwendet werden. Durch die verwendete Apparatur ist es möglich, draht- bzw. bandförmige kompakte grobkristalline bzw. einkristalline Proben von vorgegebenen Abmessungen zu nitrieren. Die höheren Nitride von Niob und Tantal sind alle mit Ausnahme von Nb₃N₅ wiedergefunden und beschrieben worden, wenn auch immer noch nicht ihre Bildungs- und Existenzbedingungen eindeutig festliegen. Interessant wäre nun zu wissen, welche Eigenschaften der Mischkristall δ -(Nb,Ta)N und die höheren Nitride haben. Darüber werden wir demnächst berichten.

5. Danksagung

Die chemischen Analysen sämtlicher Proben wurden durch Frau Dr. Schneider und Mitarbeiter durchgeführt; dafür unseren verbindlichen Dank.

Literatur

- /1/ G.Brauer und J.Jander, Z. anorg. allgem. Chem. 270 (1952), 160
- /2/ E.Gebhardt, E.Fromm und D.Jakob, Z. Metallkde. 55 (1964), 423
- /3/ G.Brauer, Z. Elektrochem. angew. phys. Chemie 46 (1940), 397
- /4/ N.Schönberg, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 208
- /5/ N.Terao, Japan. J. appl. Phys. 4 (1965), 353
- /6/ A.Deschanvres, A.Maissen, G.Nouet et J.Vicens, J.Less.-Common Metals, 34 (1974), 237
- /7/ G.Brauer und R.Esselborn, Z. anorg. allgem. Chem., 309 (1961), 151
- /8/ H.Rögener, Z. Physik 132 (1952), 446
- /9/ G.Brauer und H.Kirner, Z. anorg.allgem. Chem. 328 (1964), 34
- /10/ K.-H.Bernhardt, Z. Naturforsch. 30a (1975), 528
- /11/ J.Pelissier, J. Less.-Common Metals 35 (1974), 193
- /12/ N.Terao, J. Less.-Common Metals 23 (1971), 159
- /13/ E.Fromm und E.Gebhardt, Gase und Kohlenstoff in Metallen Springer-Verlag (1976), 483 und 511
- /14/ D.P.Seraphim, N.R.Stemple and D.T.Novick: J. Appl. Phys. 33 (1962), 136
- /15/ N.Schönberg, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 199
- /16/ C.Ortiz und S.Steeb, J. Less.-Common Metals 42 (1975), 51
- /17/ G.Brauer und K.H.Zapp, Z. anorg. allg. Chem. 277 (1954), 129
- /18/ N.Terao, Japan. J. appl. Phys. 10 (1971), 248
- /19/ P.H.Booker and C.E.Bruk1, AFML-TR-69-117, Part VI (1969)
- /20/ E.K.Storms, Phase Relationships and Electrical Properties of Refractory Carbides and Nitrides in L.E.J. Roberts (Editor) Solid State Chemistry, Vol.10 (1972), 37, Butterworths, Univ. Park Press London / Baltimore
- /21/ J.A.Kohn, D.W.Eckart, A.A.Giardini and J.E.Tydings, Presented at Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Boulder, Colo. (1961)
- /22/ D.Gerstenberg and C.J.Calbick, J. Appl. Phys. 35 (1964), 402
- /23/ D.Gerstenberg and P.M.Hall, J. Elektrochem. Soc. III (1964), 936
- /24/ L.G.Boiko und S.V.Popova, J. Eksper. i. Teoret. Fisiki Pisma 12 (1970), 101
- /25/ R.Kieffer, P.Ettmayer, M.Freudhofmeier und J.Gatterer, Mh. Chem. 102 (1971), 483
- /26/ J.Gatterer, G.Dufek, P.Ettmayer und R.Kieffer, Mh. Chem. 106 (1975), 1137
- /27/ R.Kieffer und P.Ettmayer, Chemie-Ing.-Techn. 46 (1974), 843
- /28/ G.V.Samsonov, W.P.Alekseevskij, Ju. Beletzkij, V.I Pan, I.I.Timofeeva, A.K.Schvedov und V.V.Jarosch, in Issledovanie nitridov (G.V.Samsonov u.a. /eds/) (1975), 219

- /29/ F.M.Kilbane and P.S.Habig, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975), 107
- /30/ E.Thorwarth, M.Dietrich und C.Politis,
Solid State Commun. 20 (1976), 171
- /31/ G.Brauer, E.Mohr, A.Neuhaus und A.Skokan, Mh. Chem. 103 (1972), 794
- /32/ J.-C.Gilles, Comptes redus 266c (1968), 546
- /33/ A.Joly, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 82 (1876), 1195
- /34/ H.Funk und H.Böhland, Z. anorg. allg. Chem. 334 (1964), 155
- /35/ G.Brauer, J.Weidlein und J.Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 348
(1966), 298
- /36/ J.Strähle, Z.anorg. allg. Chem. 402 (1973), 47
- /37/ C.Politis, KFK 2167 (1975)
- /38/ C.Politis, Dissertation Univ. Karlsruhe (1975); KFK 2168 (1975)
- /39/ E.K.Storms, A.L.Giorgi and E.G.Szklarz, J. Phys. Chem. Solids
36 (1975), 689
- /40/ R.W.Guard, J.W.Savage and D.G.Swarthout,
Trans. TMS-AIME 239 (1967), 643
- /41/ A.N.Christensen, Acta Chem.Scand. A 30 (1976), 219
- /42/ G.Oya, Y.Onodera, J.Appl.Phys.47 (1976), 2833
- /43/ L.E.Conroy, A.N.Christensen, J.solid state chem.20 (1977), 205
- /44/ J.Vicens, P.Delavignette, phys.stat.sol. (A) 33 (1976),497
- /45/ R.H. Geils, D.I.Potter, Metallg.transactions 4 (1973), 1469
- /46/ M.P,Usikov, A.G.Khachaturyan, Sov.Phys- A Crystallogr.13
(1969), 910

Phasengleichgewichte in den Systemen Nb-(Fe,Co,Ni)-N

M.F. El-Shahat⁺, H.Holleck

Die Kenntnis der Phasengleichgewichte in Carbid- und Nitridsystemen der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit den Metallen der Eisengruppe vermittelt einen Einblick in das teilweise komplexe Reaktionsverhalten der Hartstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung und Stöchiometrie mit Bindemetallen. Während die Carbidsysteme zumindest teilweise untersucht sind, fehlt für die Nitridsysteme der Überblick fast völlig. Kürzlich berichteten wir über den Aufbau der Systeme V-Fe,Co,Ni-N /1/. Im folgenden werden Ergebnisse zur Konstitution der Systeme Nb-Fe-N, Nb-Co-N und Nb-Ni-N mitgeteilt.

Experimentelles

Dreistofflegierungen (~20 Proben pro System) wurden aus den Pulvern von NbN (H.C.Starck, Berlin, 12% N₂, 0,74% O₂) Nb (H.C.Starck, Berlin, 99,7% Nb) sowie Fe (Carbonyleisen, Fluka, puriss.) Co (Merck, Darmstadt) und Ni (Fluka, puriss.) gepresst und unter 10⁻⁸ bar N₂ etwa 70 h bei 1200°C geglüht. Einige Proben wurden unter Stickstoff (5 bar) im Lichtbogen niedergeschmolzen. Alle Proben wurden chemisch analytisch auf Stickstoff und Sauerstoff, teilweise auch auf Metallgehalte, röntgenographisch, teilweise metallographisch und mikrobereichsanalytisch untersucht.

Binäre Systeme

Niob-Stickstoff

Im System Niob-Stickstoff ist trotz vieler Untersuchungen die Existenz mancher Nitridphase nicht gesichert. Vor allem ist der Einfluss des Sauerstoffs auf die Phasengleichgewichte unklar. In vielen Arbeiten

⁺) Gastwissenschaftler im Rahmen des Internationalen Seminars für Forschung und Lehre in Verfahrenstechnik, Technischer und Physikalischer Chemie an der Universität Karlsruhe. Jetzige Adresse: Ain Shams University, Chemistry Department, Kairo, Ägypten

(vgl./2,3,4/) werden die Nitride Nb_2N (hexagonal, $0,4 < N/Nb < 0,5$), $\gamma-Nb_4N_3$ (tetragonal), $\delta-NbN_{1-x}$ (kubisch), $\epsilon-NbN$ (hexagonal) als binäre Nitridphasen angegeben. Darüber hinaus werden eine weitere hexagonale Phase $\delta'-NbN$ bei $0,75 \leq N/Nb \leq 0,80$ /5,6/ sowie höhere Nitride Nb_5N_6 und Nb_4N_5 - diese bei Nitrierung mit NH_3 -, gefunden /7/. Untersuchungen von Roberts /8/ deuten darauf hin, dass nur Nb_2N und das kubische NbN_{1-x} wirklich binäre Phasen sind, und dass vor allem das tetragonal deformierte Nb_4N_3 sowie das hexagonale $\epsilon-NbN$ durch Sauerstoff stabilisiert werden. Die Sauerstoffstabilisierung von Nb_4N_3 wurde übrigens schon von Schönberg /9/ erwähnt. Anzeichen hierfür könnten auch sein, dass es kürzlich gelang, stöchiometrisches NbN mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur ($a = 0,4394$ nm) durch Nitrierung von Niob in reinstem Stickstoff herzustellen /10/. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurde mit geringen Stickstoffdrücken gearbeitet (10^{-8} bar N_2), ausserdem lagen die Sauerstoffgehalte zwischen 0,2 und 0,6 Gew.%, so dass einerseits Nitride mit hohen Stickstoffgehalten nicht zu erwarten waren, andererseits auch ein stabilisierender Effekt des Sauerstoffs nicht ausgeschlossen werden konnte. Es wurden hier nur die Phasen Nb_2N und $\gamma-Nb_4N_3$ (NbN_{1-x}) beobachtet.

Niob-Eisen, Kobalt, Nickel

Die bisherigen Ergebnisse der Arbeiten zum Aufbau der metallischen Systeme Nb-Fe, Nb-Co und Nb-Ni sind in den Sammelwerken Ref. /11-16/ beschrieben. Im System Niob-Eisen werden die Phasen $NbFe_2$ (MgZn₂-Typ), $Fe_{21}Nb_{19}$ (σ -Phase), Nb_3Fe_2 (Ti₂Ni-Typ, η -Phase) und $NbFe$ (W_6Fe_7 -Typ, μ -Phase) genannt. Zur Existenz der η - und σ -Phase im binären System liegen allerdings widersprüchliche Angaben vor (vgl. auch /17,18/).

Ein Phasendiagramm des Systems Niob-Kobalt wurde von Pargeter und Hume-Rothery gegeben /19/. Neben der μ -Phase $NbFe$ existieren zwei Lavesphasen: $NbCo_2$ (MgCu₂-Typ) und $NbCo_3$ (MgNi₂-Typ).

Im System Niob-Nickel tritt wiederum eine sogenannte μ -Phase $NbNi$ (W_6Fe_7 -Typ) zwischen 50 und 54 At.% Nb sowie eine geordnete Phase der Zusammensetzung $NbNi_3$ (TiCo₃-Typ) auf /20/.

Die binären Systeme wurden nicht im einzelnen geprüft. Trotzdem ergaben die Untersuchungen der ternären Schnitte Hinweise für die Existenz der Phasen. So konnte nachgewiesen werden, dass die η -Phase im System Niob-Eisen eindeutig sauerstoffstabilisiert ist (siehe auch später bei der Diskussion des Einflusses von Sauerstoff auf die Existenz von η -Phasen). In den Dreistoffsystemen wurden bei 1473 K folgende binäre intermetallischen Phasen beobachtet: NbFe_2 , μ -(NbFe) im System Niob-Eisen; NbCo_3 , NbCo_2 und μ -(NbCo) im System Niob-Kobalt; NbNi_3 und μ -(NbNi) im System Niob-Nickel.

Ternäre Systeme

Über den Aufbau der ternären Systeme lagen bisher keine Arbeiten vor. Holleck und Thümmeler /21/ berichteten jedoch schon früher über das Auftreten von η -Nitriden der ungefähren Zusammensetzung $\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{N}$ ($a = 1,133$ nm) $\text{Nb}_4\text{Co}_2\text{N}$ ($a = 1,161$ nm) und $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{N}$ ($a = 1,160$ nm).

Nb-Fe-N

Abb.1 zeigt einen isothermen Schnitt des Systems bei 1473 K (10^{-8} bar N_2). Es tritt eine ternäre Nitridphase auf, deren Formel als $\text{Nb}_{4-x}\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ angegeben werden kann. Dieses sogenannte η -Nitrid, dessen Homogenitätsbereich sich von $\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{N}$ bis etwa $\text{Nb}_{3,7}\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ erstreckt, kristallisiert im teilweise aufgefüllten Ti_2Ni -Typ und besitzt eine Gitterkonstante von 1,142 nm auf der Nb-reichen und 1,131 auf der Fe-reichen Seite. Das Komplexnitrid steht mit Nb_2N , Nb, μ -(NbFe) und NbFe_2 im Gleichgewicht. Abb.2 zeigt das Schlifffbild einer Schmelzprobe mit 67,6 Nb/14,6 Fe/17,7 N (At.% nach Analyse). Röntgenographisch sind die Phasen η - $\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{N}$, Nb und Spuren von Nb_2N nachweisbar.

Neben dem η -Nitrid $\text{Nb}_{4-x}\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ war in manchen Proben eine weitere η -Phase vorhanden, deren Gitterkonstante mit 1,126 nm der des in der Literatur zitierten Nb_3Fe_2 entsprach. Da die Proben zwischen 0,2 und 0,7 Gew.% Sauerstoff enthielten (auf 10 Stickstoffatome kommt im Mittel ein Sauerstoffatom im Nichtmetallteilgitter) wurde dessen Einfluss auf die Stabilität der η -Phasen etwas genauer geprüft. Einerseits wurden sehr sauerstoffarme Proben aus grobem Niobpulver und Eisen erschmolzen, an-

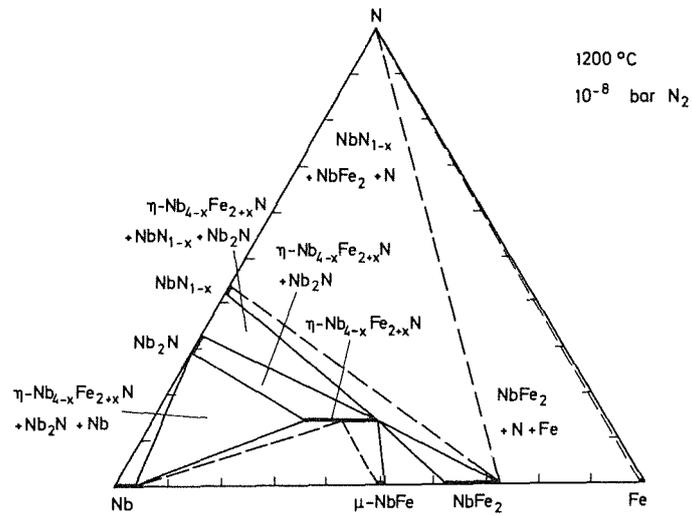


Abb. 1: Isothermer Schnitt bei 1473 K im System Nb-Fe-N

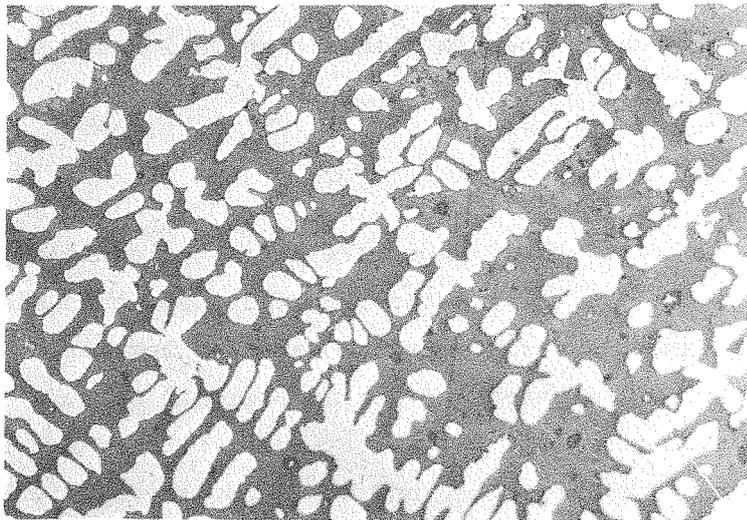


Abb.2: Schlibfbild einer Schmelzprobe Nb/Fe/N
67.6/14.6/17.7 (At.% nach Analyse), geätzt.
Röntgenbefund: η -Nb₄Fe₂N (grau) Nb₂N (dunkel)
Nb (hell)

dererseits wurden einige Proben im System Nb-Fe-O untersucht. Hieraus ergibt sich ein Teilschnitt bei 1473 K gemäss Abb. 3. Die Phase " Nb_3Fe_2 " ist demnach klar sauerstoffstabilisiert. Die η -Phase $\text{Nb}_{4-x}\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ löst hingegen den röntgenographischen Befunden im System $\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{N}$ - " $\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{O}$ " nach zu schliessen, kaum Sauerstoff.

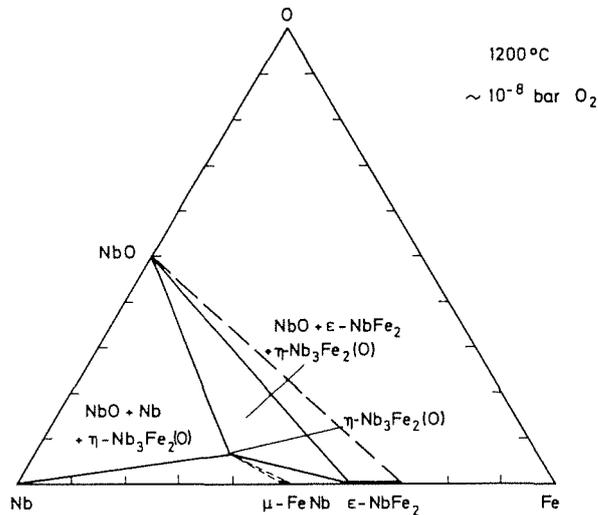


Abb. 3: Phasenbeziehungen im niobreichen Teil des Systems Nb-Fe-O bei 1473 K

Nb-Co-N

Der isotherme Schnitt (Abb.4) bei 1474 K fasst die Ergebnisse der röntgenographischen, mikrostrukturellen und chemischen Analyse in diesem System zusammen. Es tritt wiederum ein Komplexnitrid $\text{Nb}_{4-3}\text{Co}_{2-3}$ auf, dessen Gitterkonstanten auf der niobreichen Seite $a = 1.159$ nm und auf der kobaltreichen 1.144 nm betragen. Die ternäre Phase steht mit NbN_{1-x} , Nb_2N , Nb, μ -(NbCo) und NbCO_2 im Gleichgewicht. Sie bildet sich beim Abkühlen aus der Schmelze offensichtlich peritektisch wie das Schlifffbild in Abb.5 verdeutlicht. Auch hier wurde der Einfluss des Sauerstoffs auf die Stabilisierung des Komplexnitrids geprüft. Als Ergebnis kann festgestellt werden, dass Sauerstoff bei der Stabilisierung des Komplexnitrids $\text{Nb}_{4-x}\text{Co}_{2+x}\text{N}$ keine wesentliche Rolle spielt. Hingegen konnten klare Hinweise für die Existenz eines

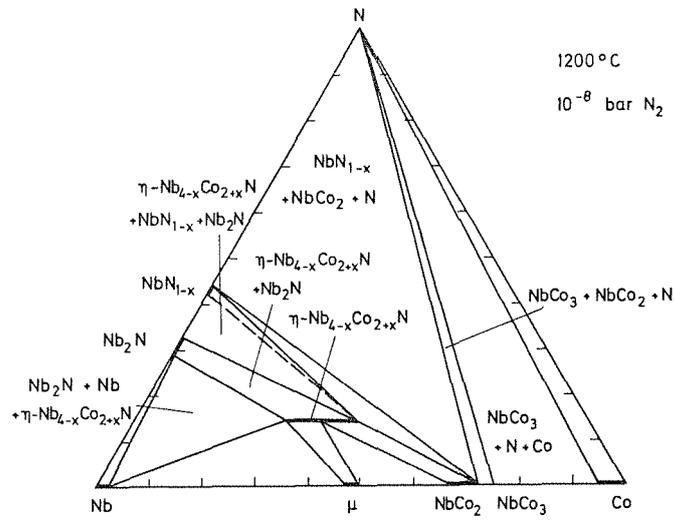


Abb. 4: Isothermer Schnitt bei 1473 K im System Nb-Co-N

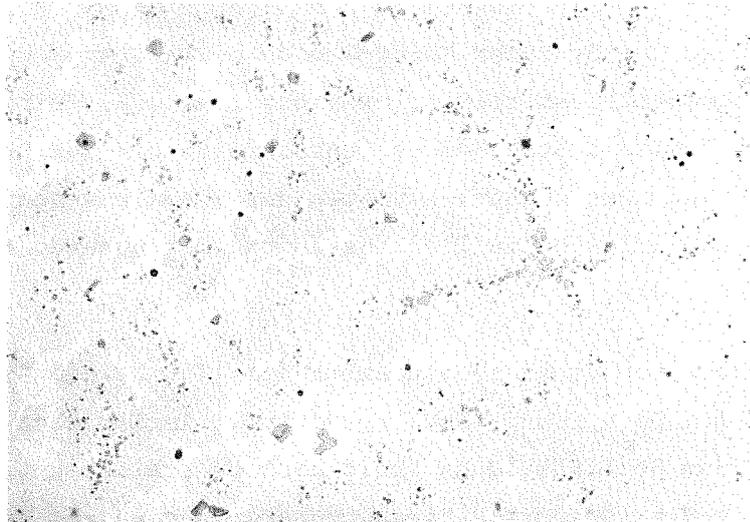


Abb. 5: Schliffbild einer Schmelzprobe Nb/Co/N 47/41.8/11.2 (At.% nach Analyse), geätzt. Röntgenbefund: $\eta\text{-Nb}_{4-x}\text{Co}_{2+x}\text{N}$ (grau) NbN (dunkel) NbCl₂ (hell)

Komplexoxids der Formel $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{O}_{1-x}$ gefunden werden. Abb.6 zeigt einen Vorschlag des niobreichen Teils eines isothermen Schnittes im System Nb-Co-O.

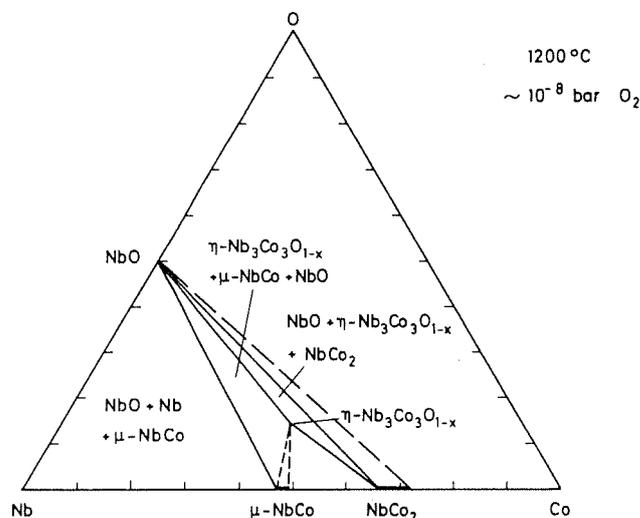


Abb.6: Phasenbeziehungen im niobreichen Teil des Systems Nb-Co-O bei 1473 K

Nb-Ni-N

Im Gegensatz zu den Systemen Nb-Fe-N und Nb-Co-N, wo Komplexnitride mit weiten Homogenitätsbereichen beobachtet werden, tritt im System Nb-Ni-N ein η -Nitrid ohne Homogenitätsbereich bei der Zusammensetzung $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{N}$ auf. Die Gitterkonstanten der Phase bewegen sich zwischen 1.159 und 1.161 nm in Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen /21/.

Abb. 7 zeigt einen isothermen Schnitt bei 1473 K. Die η -Phase befindet sich mit Nb_2N , Nb μ - (NbNi) und NbNi_3 im Gleichgewicht und bildet sich, dem Schliffbild in Abb.8 nach zu schliessen, ebenso wie die anderen η -Nitride peritektisch. Untersuchungen zum Sauerstoffeinfluss auf die Nitride zeigten, dass das ternäre Nitrid nicht sauerstoffstabilisiert ist, dass jedoch zwei durch Sauerstoff stabilisierte η -Phasen im System Nb-Ni-O existieren (Abb.9). Das η -Nitrid $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{N}$ und das isotype η -Oxid $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{O}$ sind nach Röntgenbefunden zu schliessen, nicht mischbar.

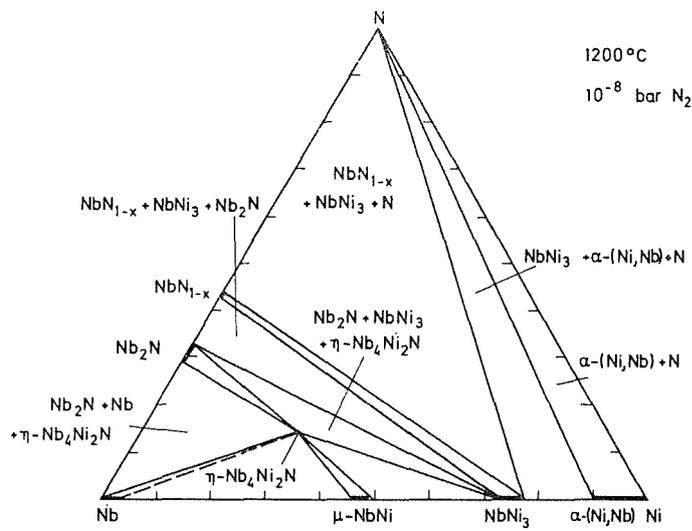


Abb.7: Isothermer Schnitt bei 1473 K im System Nb-Ni-N

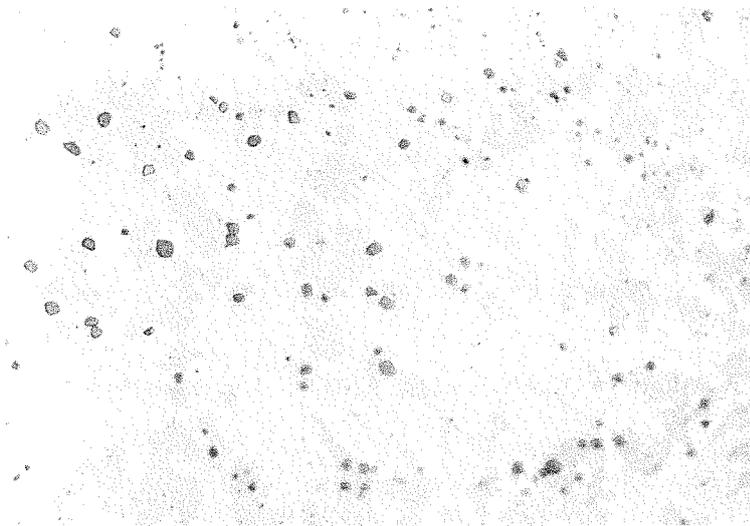


Abb.8: Schlibfbild einer Schmelzprobe Nb/Ni/N
53.5/37.5/8.6 (At.%, nach Analyse), geätzt.
Röntgenbefund: η-Nb₄Ni₂N (grau), Nb₂N (dunkel),
NbNi₃ (hell)

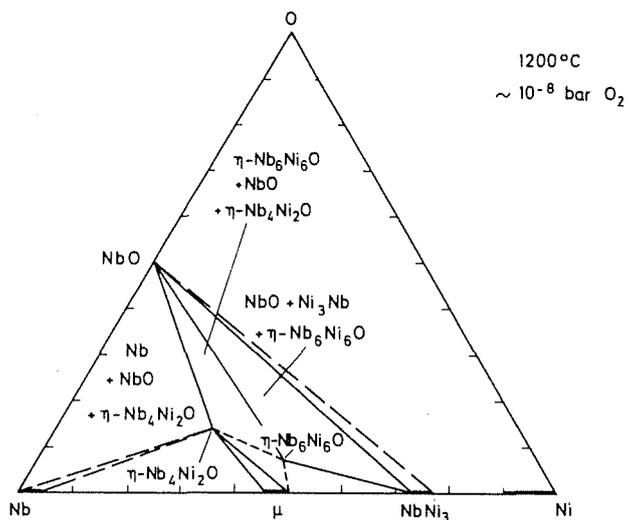


Abb. 9: Phasenbeziehungen im niobreichen Teil des Systems Nb-Ni-O bei 1473 K

Über den Aufbau der Tantalssysteme sowie über die Problematik der η -Nitride und η -Oxide in den Systemen der VA Übergangsmetalle wird später berichtet.

Literatur

- /1/ M.F. El-Shahat, H.Holleck
Mh.Chem. 109 (1978) 193
- /2/ G.V.Samsonov
Chimija i fizika nitrodov; Akademija nauk ukrainskoy SSR
sowie
G.V.Samsonov
Nitridy; Naukova Dumka, Kiew, 1969, Izd.Naukova Dumka, Kiew, 1968
- /3/ R.Kieffer, F.Benesovsky
Hartstoffe, Springer Verlag, Wien, 1963
- /4/ L.E.Toth
Transition Metal Carbides and Nitrides; Academic Press,
New York, 1971
- /5/ G.Braun, R.Esselborn
J.Anorg.Allgem.Chem. 309 (1961) 151
- /6/ J.Pelissier
J.Less Common Met. 35 (1974) 193

- /7/ N. Terac
J.Less.Common Met.23 (1971) 159
- /8/ W.Roberts
Ph.D.Thesis, University of Newcastle upon Tyne (1970)
- /9/ N.Schönberg
Acta Chem.Scand.8 (1954) 214
- /10/ A.N.Christensen;
Acta Chem.Scand., A 31 (1977) 77
- /11/ M.Hansen,
Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York, 1958
- /12/ R.P.Elliott
Constitution of Binary Alloys, First Supplement,
McGraw Hill, New York, 1965
- /13/ F.A.Shunk
Constitution of Binary Alloys, Second Supplement,
McGraw Hill, New York, 1969
- /14/ W.B.Pearson,
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals
and Alloys, Vol.1, Pergamon Press, Oxford, 1958
- /15/ W.B.Pearson,
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals
and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1967
- /16/ Landoldt-Börnstein,
Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik,
Gruppe III, Band 6: Strukturdaten der Elemente und intermetalli-
schen Phasen, Springer Verlag, Berlin, 1971
- /17/ P.I.Kripyakevick, E.I.Gladyshevskii, R.V.Skolozdra
Sov.Phys.Crystallogr.12 (1968) 525
- /18/ A.Raman
Proc.Ind.Acad.Sci, 55 A (1967) 256
- /19/ J.K.Pargeter, W.Hume-Rothery
J.Less Common Met.12 (1967) 366
- /20/ I.J.Duerden, W.Hume-Rothery
J.Less Common Met.11 (1966) 381
- /21/ H.Holleck, F.Thümmler
Mh.Chem. 98 (1967) 133

Chemisch-analytische Arbeiten an Hartstoffen und Hartmetallen

H.Schneider, J.Biel, H.Th.Miller, K.Schäfer, E.Nold

Für die Arbeiten auf dem Gebiet der hochschmelzenden Verbindungen kommt der chemisch-analytischen Charakterisierung der untersuchten Proben besondere Bedeutung zu. In erster Linie interessiert die Stöchiometrie der vorliegenden Verbindung, aber auch der Gehalt an als Verunreinigung vorliegenden Nichtmetallen. Fallweise sind zusätzlich eingebrachte Elemente, wie z.B. Bor oder die metallischen Elemente, zu bestimmen. Bei WC-Hartmetallen ist die Kenntnis des Bindemetallanteils und dessen Zusammensetzung von Interesse.

Die im Jahre 1977 durchgeführten chemisch-analytischen Arbeiten lassen sich vier Themen-Gruppen zuordnen:

1. Untersuchung von Verbindungen im System Ta-Co-C, wobei Ta auch durch Nb, Hf, Zr, Ti, V und Co durch Fe und Ni ersetzt war.
2. Untersuchung von Mischcarbiden, wie Ta-Mo-C, wobei Ta auch durch Zr, Hf, V und Nb ersetzt war.
3. Untersuchung von Nb-Nitrid- und Nb-Carbonitrid-Proben, sowie Ta-Nitrid- und NbTa-Carbonitrid-Proben.
4. Untersuchung von WC-Hartmetallproben.

Im folgenden sollen die für die einzelnen Themengruppen durchgeführten chemisch-analytischen Arbeiten näher beschrieben werden:

Zu 1:

Die Proben im System Ta-Co-C wurden auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff analysiert.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte durch Verbrennen von Probeeinwaagen von ca. 100 mg, mit 1 g CuO als Zuschlag, im Sauerstoffstrom bei 1300 - 1350°C und coulometrischer Bestimmung des dabei gebildeten Co₂ mit Hilfe des Titrierautomaten CTA-5C (Fa.Schoeps).

Stickstoff und Sauerstoff wurden nach dem Vakuum-Heissextraktionsverfahren bestimmt. Einwaagen von 20 - 70 mg wurden mit ca. 1 g sauerstoffarmen Nickeldraht und einigen Körnchen NiCe-Legierung als Badmaterial, in Graphitkapseln eingewogen. Diese Graphitkapseln werden in einem Impulsofen (Fa. Balzers) im direkten Stromdurchgang erhitzt (ca. 2500°C). Sauerstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff der Kapsel zu CO und wird als solches extrahiert, Stickstoff wird als elementares Gas freigesetzt. Die Bestimmung der Summe der extrahierten Gasmengen erfolgt nach Auffüllen mit Wasserstoff bis zu einem bestimmten Druck über die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches. Anschliessend wird das Gasgemisch einem Ultrarot-Analysator zugeführt, der den CO-Gehalt misst. Mit Hilfe von Eichgasen wird die den für CO und N₂+CO registrierten Peakhöhen entsprechende Menge an CO und N₂ bestimmt.

Nachfolgend einige ausgewählte Ergebnisse

	% C	% N	% O
60Ta-30Co-10C	0,70	0,03	0,08
60Nb-30Co-10C	1,04	0,03	0,09
60Ti-30Co-10C	2,47	<0,04	0,92
60Zr-30Co-10C	1,15	0,11	0,97
55Hf-35Co-10C	0,96	0,07	0,36
60 V-30Co-10C	1,86	<0,05	0,25
60Ta-30Ni-10C	0,84	0,01	0,05
60Nb-30Ni-10C	1,34	0,05	0,04
60Ti-30Ni-10C	2,47	0,08	0,73
55Zr-35Ni-10C	1,94	0,13	0,88
55Hf-35Ni-10C	1,17	<0,03	0,23
60 V-30Ni-10C	2,09	0,04	0,08
60Ta-30Fe-10C	0,96	0,03	0,05
60Nb-30Fe-10C	1,47	<0,02	0,06
50Zr-40Fe-10C	2,27	0,07	0,71
55Hf-35Fe-10C	1,14	0,10	0,29
60 V-30Fe-10C	2,69	0,11	1,0

Zu 2:

Die Molybdänmischcarbide waren auf ihren Gesamtkohlenstoffgehalt, den Gehalt an freiem Kohlenstoff, Sauerstoff und mitunter auch auf Bor zu analysieren.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs erfolgte mit Einwaagen von 50 - 100 mg unter Verwendung von 1 g CuO als Zuschlag, wie unter 1. beschrieben. Die Eichung erfolgte mit Wolframcarbid mit $6,14 \pm 0,01\%$ C. Für die Bestimmung des freien Kohlenstoffs wurden Einwaagen von 0,5 - 1 g in einer Platinschale mit Flußsäure versetzt und unter tropfenweiser Zugabe von konz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Nach vollständigem Lösen des Karbids wurde der ungelöst gebliebene elementare Kohlenstoff, nach Verdünnen der Lösung über eine vorher ausgeglühte Porzellanfritte, abfiltriert. Nach Neutralwaschen der Porzellanfritte wurde diese getrocknet und anschliessend im Hochfrequenz-Ofen unter Verwendung eines Platinbleches als Glühkörper im Sauerstoffstrom verbrannt. Das gebildete CO_2 wurde wiederum mit dem Titrierautomaten coulometrisch bestimmt.

Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgte wie unter 1. beschrieben mit Einwaagen von ca. 50 - 100 mg, unter Verwendung von ca. 1 g sauerstoffarmen Nickeldrahtes und einigen Körnchen NiCe-Legierung als Badmaterial

Für die Bestimmung des Bor-Gehaltes wurden Einwaagen von ca. 100 mg im Eisentiegel mit ca. 3 g $\text{Na}_2\text{O}_2 + 0,2$ g Na_2CO_3 bei dunkler Rotglut aufgeschlossen. Nach Herauslösen des Schmelzkuchens mit Wasser in einem Teflon-Becher wurde mit 0,5 g Na_2O_2 nachoxidiert und nach Verkochen des Sauerstoffüberschusses wurde die Suspension auf 250 ml aufgefüllt. 50 ml Abnahme des durch ein trockenes, hartes Filter abfiltrierten Filtrats werden auf 250 ml verdünnt. Von dieser zweiten Verdünnung werden 2 ml in eine Platinschale abgenommen, 0,85 ml 5%ige Natriumkarbonat-Lösung hinzugefügt und auf dem kochenden Wasserbad zur Trockene gedampft. Im Abdampfrückstand wurde anschliessend das Bor photometrisch nach Bildung des Bor-Curcumin-Komplexes bestimmt. Die Blindwertbestimmung erfolgte nach Aufschluss der gleichen Chemikalienmengen im Eisentiegel in analoger Weise.

Nachfolgend das Analysenergebnis verschiedener Mischcarbidproben:

	%C ges.	% C fr.	% O	% B
Ti-Mo-C+O,5%B	9,70	<0,02	0,04	0,21
	9,75		0,04	0,20
	9,77			
Zr-Mo-C+O,5%B	9,26	<0,02	0,03	0,07
	9,31		0,02	0,08
	9,30			
Hf-Mo-C+O,5%B	7,16	<0,02	0,05	0,09
	7,10		0,04	0,08
	7,13			
V-Mo-C+O,5%B	9,46	<0,02	0,04	0,11
	9,48		0,04	0,09
	9,44			
Nb-Mo-C+O,5%B	8,70	<0,02	0,02	0,18
	8,76		0,03	0,17
	8,75			
Ta-Mo-C+O,5%B	7,07		0,01	0,2
	7,09		0,01	0,2
	7,13			

Zu 3:

Die Niob- bzw. Tantal-Nitrid-Proben wurden auf Stickstoff und Sauerstoff, die Carbonitridproben auf Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff analysiert. Von verschiedenen Proben wurde auch der Gehalt an Ta und Nb bestimmt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erfolgte wie unter 1. beschrieben mit Einwaagen von ca. 100 - 200 mg und 1 g CuO als Zuschlag.

Die Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff erfolgte auch in diesen Proben mit Hilfe der Vakuum-Heißextraktion wie unter 1. beschrieben. Jedoch muss dabei beachtet werden, dass es schwierig ist, Stickstoff in Niobnitrid quantitativ zu extrahieren. Für die Bestimmung von Stickstoff in NbN hat sich Platin als Badmaterial am besten bewährt, Einwaagen von max. 7 mg wurden in Platinfolie eingewickelt und mit ca. 0,5 g Platindraht als Zuschlag, wie beschrieben, extrahiert. Nb-Carbonitrid wurde in der gleichen Weise analysiert. Bei der Stickstoffbe-

stimmung in TaN konnte Palladium als Badmetall verwendet werden, ähnlich wie für HfN früher berichtet /1/. Auch NbTaCN konnte unter Verwendung von ca. 0,5 g Palladium als Badmetall analysiert werden. Die Sauerstoff-werte fallen bei der Stickstoffbestimmung automatisch mit an, doch muss dazu bemerkt werden, dass bei hohen Stickstoffgehalten die Nachweisgrenze für Sauerstoff relativ hoch ist.

Die Bestimmung der metallischen Komponenten Tantal und Niob erfolgte in HF-HNO₃-saurer Lösung definierter Konzentration mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie, wie bereits früher berichtet /2/.

Nachfolgend einige ausgewählte Analysenergebnisse:

		% N	% O	% C
NbN	V 159	11,2	0,77	0,20
		11,25	0,80	0,20
NbN	V 161	12,5	0,85	0,11
		12,46	0,90	0,11
NbN	V 164	11,26	1,03	0,10
		11,26	1,05	0,10
		% C	% N	% O
NbTaCNO	V 241	9,2	0,9	0,16
		9,3	0,8	0,18
NbTaCNO	V 242	8,4	0,8	0,10
		8,5	1,0	0,16
NbTaCNO	V 243	7,23	1,2	0,15
		7,20	1,0	0,20
NbTaNO	V 244	N = 10,5%/11,4%/11,5%		
		O = 0,17%/0,10%/0,12%		
		Ta = 9,44%/9,56%		
		Nb = 79,6%/80,3%		
(NbTa)N 70/30	V 165.2	Nb = 65,8%/66,0%		
		Ta = 24,4%/24,6%		
		N = 11,1%/10,1%/10,6%		
		O = 0,15%/0,23%/0,21%		

		% N	% O	% C
TaN	244	7,17	0,03	
		7,08	0,02	
TaN	V 237	6,94	0,37	
		6,96	0,39	
Ta (CN)	V 165.9	1,9	<0,03	2,8
		2,1	<0,04	3,2
				2,7
				3,0

Zu 4:

Die WC-Hartmetallproben wurden auf Kohlenstoff und zum Teil auch auf die Gehalte an Bindemetallen, Eisen, Kobalt und Nickel, untersucht.

Die Kohlenstoffbestimmung erfolgte wie unter 1. beschrieben mit Einwaagen von ca. 100 mg und 1 g CuO als Zuschlag. Als Eich-Standard dient auch hier Wolframcarbid.

Die Bestimmung der Bindemetal-Gehalte erfolgte in HF-HNO₃-saurer Lösung mit Hilfe der Atom-Absorptionsspektrometrie. Diese Methode ist zeitsparender als die früher angewandte Methode unter Verwendung der Röntgenfluoreszenzspektrometrie und die gemessenen Intensitäten werden durch unterschiedliche Chemikalienkonzentrationen praktisch nicht beeinflusst. Selbst eine Änderung der Säurekonzentration um 50% brachte keine merkliche Beeinflussung. Einwaagen von 20 - 50 mg werden in HF-HNO₃ gelöst und nach Zugabe von LiCl als Puffer nach entsprechender Verdünnung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie gemessen.

Nachfolgend einige Analysenergebnisse:

	% Fe	% Co	% Ni	% C
Q 25	5,00	10,01	4,95	4,98
	5,05	9,94	5,05	5,00
Q 50	5,02	10,01	5,02	5,02
	5,03	10,11	5,01	5,04
Q 75	5,14	10,06	5,08	5,03
	5,13	9,96	5,08	5,08
Q 100	5,03	9,90	5,01	5,10
	5,10	10,00	5,02	5,12

	% Fe	% Co	% Ni	% C
S 25	7,77	5,09	4,96	5,13
	7,81	5,05	5,01	5,08
S 75	10,27	4,92	5,02	5,09
	10,32	4,99	5,05	
U 50		18,41		4,97
		18,55		4,95
U 100		18,57		5,11
		18,40		5,10

Literatur

- /1/ H.Schneider, E.Nold
Z.Anal.Chem. 296, 113 - 116 (1974)
- /2/ H.Schneider
Erzmetall 22, 338 - 340 (1969)