

KfK 2826 B

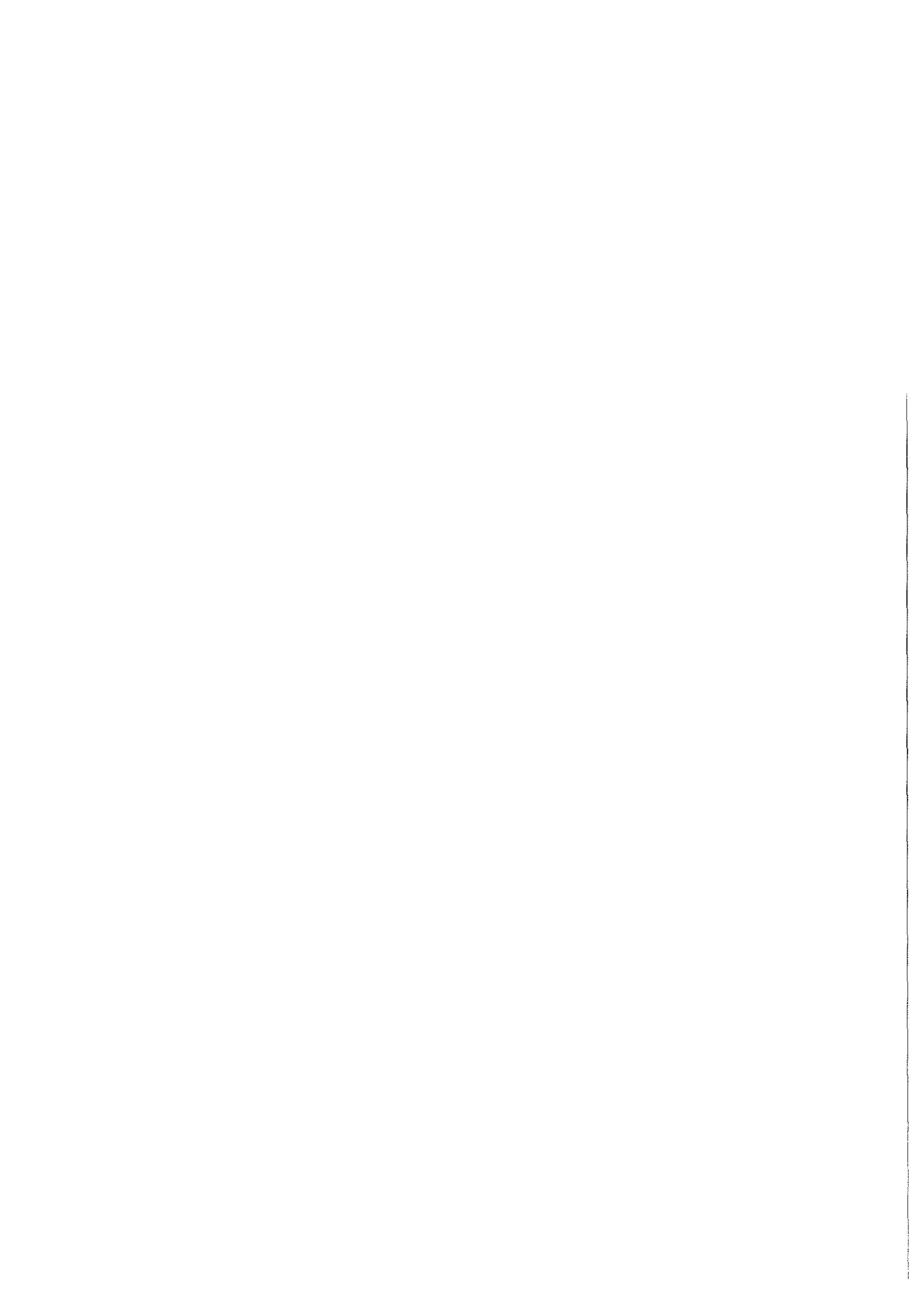
Juli 1979

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

Jahresbericht 1978

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung
und
Institut für Werkstoffkunde II der Universität
Karlsruhe (TH)

Kfk 2826 B

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

(Forschungsvorhaben 10.02.02)

Jahresbericht 1978, herausgegeben von
H.Holleck und F.Thümmler

mit Beiträgen von

J.Biel	W.Laumer
K.Biemüller	L.Prakash
M.Drofenik +)	G.Schlickeiser
H.Holleck	H.Schneider
H.Janzer	B.Schulz
H.Kleykamp	A.Skokan
M.Komac +)	F.Thümmler
T.Kosmač +)	

+) Institut Jozef Stefan, Ljubljana/Jugoslawien

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNGEN / ABSTRACTS

Warmhärte von WC Hartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen

L.Prakash, H.Janzer

Warmhärtemessungen an WC-Fe,Co,Ni Hartmetallen werden beschrieben und diskutiert. Die optimalen WC-Fe,Co,Ni Hartmetalle sind den konventionellen WC-Co Hartmetallen auch in der Warmhärte überlegen.

Hot Hardness of WC-hard metals with Fe,Co,Ni-binder alloys

L.Prakash, H.Janzer

Measurements of the hot hardness of WC-Fe,Co,Ni hard metals are described and discussed. Optimal WC-Fe,Co,Ni hard metals show higher hot hardness than the conventional WC-Co cemented carbides.

Neuere Untersuchungen an TaC-Basis Hartmetallen

M.Komac, T.Kosmač

TaC-Basis Hartmetalle wurden hergestellt und im Hinblick auf das Verschleissverhalten geprüft. Die Resultate der Testversuche werden mit jenen konventioneller Schneidwerkzeuge verglichen.

Recent Investigations of TaC-Based Hard Metals

M.Komac, T.Kosmač

TaC-based hard metals were prepared to reveal their applicability for cutting tools. Cutting tests were performed and the results compared with reference materials.

Isostatisches Heisspressen von Carbid- und Carbonitrid-Hartmetallen

T.Kosmač, M.Komac, M.Drofenik, F.Thümmler

TaC-Basis Hartmetalle wurden isostatisch nachverdichtet, um die Restporosität herabzusetzen. Die HIP-Behandlung verursacht beträchtliche Änderungen in der Phasenzusammensetzung und der Mikrostruktur.

Isostatic Hot Pressing of Carbide and Carbonitride Based Hard Metals

T.Kosmač, M.Komac, M.Drofenik, F.Thümmler

TaC-based hard metals were isostatically hot pressed to minimize the porosity of the sintered composites. The HIP treatment induces significant changes in the phase composition and the microstructural characteristics of the alloys.

Möglichkeiten einer Entwicklung von Molybdänbasis-Hartstoffen und Hartmetallen

H.Holleck

Die prinzipiellen Möglichkeiten, Wolfram in Hartmetallen ganz oder teilweise durch das wirtschaftlich günstigere Molybdän zu ersetzen, werden aufgezeigt und diskutiert.

Molybdenum as a potential basis element in refractory compounds and cemented carbides

H.Holleck

Possibilities of replacing tungsten in hard metals in whole or in part by the more economic molybdenum are presented and discussed.

Herstellung und Eigenschaften von Verbindungen aus dem System Mo-C-B
H.Holleck, K.Biemüller, H.Janzer, G.Schlickeiser

Binäre Mo-Carbide, B-stabilisierte binäre Carbide und die Verbindung Mo_2BC werden im Hinblick auf eine Verwendung als Härteträger in Hartmetallen geprüft.

Preparation and properties of compounds from the system Mo-C-B
H.Holleck, K.Biemüller, H.Janzer, G.Schlickeiser

Binary Mo-carbides, B-stabilized binary carbides as well as the compound Mo_2BC are examined in view of an application in hard metals.

Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe
H.Holleck, H.Janzer, G.Schlickeiser

Ternäre Mo-Basis Carbide werden hinsichtlich ihrer Konstitution untersucht und die Eigenschaften gemessen. Sie können als aussichtsreiche Komponenten für eine Entwicklung von Mo-Basis Hartmetallen betrachtet werden.

Boron stabilized Mo-based refractory compounds
H.Holleck, H.Janzer, G.Schlickeiser

Ternary Mo-based carbides are investigated in respect to the constitution and their properties. These refractory compounds can be regarded as promising components for the development of Mo-based hard metals.

Zur Borbestimmung in refraktären Carbiden

H.Schneider, J.Biel

Eine Methode der Bestimmung sehr kleiner Borgehalte in Hartstoffen wird angegeben und diskutiert.

The characterization of boron in refractory carbides

H.Schneider, J.Biel

A method for the determination of small amounts of boron in refractory carbides is given and discussed.

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit den Metallen der Eisengruppe: Eisen, Kobalt und Nickel

H.Holleck, K.Biemüller

Die für Hartmetalle und andere Verbundwerkstoffe wichtigen Systeme: T-M-C (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; M = Fe, Co, Ni) werden auf Grund von Literaturdaten und eigenen Untersuchungen in Phasendiagrammen wiedergegeben und diskutiert. Die auftretenden Komplexcarbide werden charakterisiert.

Ternary carbide systems of the IV A, V A and VI A transition metals with the iron metals: Fe, Co and Ni

H.Holleck, K.Biemüller

The systems T-M-C (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; M = Fe, Co, Ni) - important for hard metals and other composite materials are presented in isothermal sections. The data concerning the constitution, taken from the literature and from own investigations are discussed and the occurrence of complex carbides is characterized.

Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-W, Fe-W-O und Fe-W-C

H.Kleykamp, W.Laumer

Die freie Bildungsenthalpie von Fe_2W , Fe_3W_2 sowie FeWO_4 wurde mittels EMK-Messungen bestimmt.

Thermodynamics in the systems Fe-W, Fe-W-O and Fe-W-C

H.Kleykamp, W.Laumer

The free enthalpy of formation of Fe_2W , Fe_3W_2 and FeWO_4 was determined by emf-measurements.

Der spezifische elektrische Widerstand von Hafniumcarbonitriden
B.Schulz

Der spezifische elektrische Widerstand von Hf(C,N) wird von Raumtemperatur bis 1200 K angegeben und in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung diskutiert.

The specific electrical resistivity of Hf-carbonitrides
B.Schulz

The specific electric resistivity of Hf(C,N) is given for the temperature range from room temperature to 1200 K. The values are discussed with respect to the sample composition.

Keramische Materialien als Fusionsreaktorwerkstoffe (Literaturstudie)
A.Skokan

Die Möglichkeiten und Aussichten einer Verwendung von keramischen Materialien als Werkstoffe für die innerste Wand und den Brutmantel von Fusionsreaktoren werden an Hand von Literaturdaten diskutiert.

Ceramic materials in the fusion technology (a literature survey)
A.Skokan

Possibilities and prospects of ceramic materials for the first wall and the breeding zone in fusion reactors are discussed regarding the special literature.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Warmhärte von WC Hartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen L.Prakash, H.Janzer	1
Recent Investigations of TaC-Based Hard Metals M.Komac, T.Kosmač	22
Isostatic Hot Pressing of Carbide and Carbonitride Based Hard Metals T.Kosmač, M.Komac, M.Drofenik, F.Thümmler	29
Möglichkeiten einer Entwicklung von Molybdänbasis-Hart- stoffen und Hartmetallen H.Holleck	41
Herstellung und Eigenschaften von Verbindungen aus dem System Mo-C-B H.Holleck, K.Biemüller, H.Janzer, G.Schlickeiser	51
Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe H.Holleck, H.Janzer, G.Schlickeiser	58
Zur Borbestimmung in refraktären Carbiden H.Schneider, J.Biel	67
Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit den Metallen der Eisengruppe: Eisen, Kobalt und Nickel H.Holleck, K.Biemüller	69
Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-W, Fe-W-O und Fe-W-C H.Kleykamp, W.Laumer	102
Der spezifische elektrische Widerstand von Hafnium- carbonitriden B.Schulz	113
Keramische Materialien als Fusionsreaktorwerkstoffe (Literaturstudie) A.Skokan	126

26. Juni 1979

Warmhärte von WC Hartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen

L.Prakash, H.Janzer

In einer früheren Arbeit /1/ wurde gezeigt, dass WC-Hartmetalle mit komplexen Fe-Co-Ni Bindelegierungen, konventionellen WC-Co Hartmetallen bezüglich der Raumtemperatureigenschaften gleichwertig bzw. überlegen sind. Da jedoch bei einigen Anwendungsfällen die Festigkeit bei höheren Temperaturen für die Güte eines Hartmetalls mitentscheidend ist, wurden Untersuchungen über die Warmfestigkeit von WC-Hartmetallen durchgeführt. Als Messmethode wurde die Warmhärte gewählt, da sie mit geringem Aufwand relativ viel Information über den Werkstoffzustand des Prüfkörpers liefert. Andere Festigkeitsuntersuchungen bei höheren Temperaturen sind zeitaufwendiger, benötigen komplexe Apparaturen und vor allem ist die Herstellung von relativ grossen Proben definierter Geometrie notwendig (vgl. z.B. /2/).

In dieser Arbeit wird über die Warmhärte von WC-(Fe-Co-Ni) Hartmetallen berichtet. Untersucht und bewertet wird der Einfluss der Binderzusammensetzung, des Bindergehalts und der Carbidkorngrösse auf die Warmhärte bei Temperaturen bis 800°C.

Experimentelles

Die Hartmetalle wurden nach konventionell üblichen Verfahren hergestellt. Die Binderzusammensetzungen der untersuchten Hartmetalle mit 20 Gew.% Binder gehen aus Tabelle 1 hervor. Der Einfluss des Bindergehaltes bzw. der Carbidkorngrösse wurde bei einer Binderzusammensetzung von 65 Fe-20 Co-15 Ni ermittelt.

Mit einer Prüfapparatur der Fa. NRC Europe wurde die Warmhärte bestimmt. Eine Vickers-Borcarbid-Prüfspitze wurde für die Härtemessung eingesetzt. Die Prüflast betrug 19,6 N. Da die Warmhärte nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Belastungsdauer abhängig ist, wurde auf konstante

Belastungsgeschwindigkeit und Belastungsdauer besonderer Wert gelegt. Bei allen Versuchen wurde die Last in 5 sek mit einer Belastungsdauer von 3 sek im Hochvakuum aufgebracht. Die niedrige Belastungsdauer wurde gewählt, um den Einfluss eines evtl. auftretenden Kriechens bei höheren Temperaturen auf die Warmhärte niedrig zu halten. Ein W-Re Thermoelement, unterhalb der Probe angebracht, wurde für die Temperaturmessung verwendet. Erst nachdem die Probe eine konstante Temperatur erreicht hatte, wurden die Härteeindrücke aufgebracht und bei Raumtemperatur mit einer Vergrößerung von 400x optisch ausgemessen. Die angegebenen Warmhärten entsprechen den Mittelwerten aus mindestens fünf Einzelmessungen. Die Raumtemperaturhärte entspricht HV 10.

Versuchsergebnisse:

Einfluss der Binderzusammensetzung

a) Kohlenstoffgehalt

Die Abb.1,2,3 zeigen den Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte der WC Hartmetalle für verschiedene Bindelegierungszusammensetzungen. Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte ist mit dem Einfluss auf die Raumtemperatureigenschaften vergleichbar. Niedrige und hohe Kohlenstoffgehalte führten zu niedrigeren Warmhärtewerten als bei mittleren Kohlenstoffgehalten. Allerdings spielte der Kohlenstoffgehalt bei Temperaturen oberhalb etwa 400°C eine untergeordnete Rolle. Die Probenserie DGZ 0,15 enthielt die spröde η -Phase, die allerdings keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Warmhärte-Temperaturkurve besitzt.

b) Einfluss des Eisen-, Cobalt- und Nickelgehaltes der Bindelegierungen

In Abb.4 sind die Warmhärtekurven der WC-Hartmetalle mit Eisen-, Cobalt- bzw. Nickel-Bindelegierungen eingetragen. Die gewählte Bindelegierung hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Härtewerte nur bei Temperaturen unterhalb 500°C. Nickelgebundenes Hartmetall besass wie bei Raumtemperatur auch bei höheren Temperaturen die niedrigsten Härtewerte. Obwohl eisengebundenes Hartmetall bei Raum-

temperatur eine niedrigere Härte besitzt als das konventionelle WC-Co Hartmetall, wird dieser Unterschied bei mittleren Temperaturen eliminiert. Die Härteabnahme der WC-Fe Hartmetalle zwischen 200 und 400°C erfolgte langsamer als bei dem WC-Co Hartmetall.

Die Raumtemperatureigenschaften der Fe gebundenen Hartmetalle werden durch Zulegieren des Binders mit Nickel erheblich verbessert. Der Einfluss des Nickelzusatzes macht sich auf die Warmhärte nur bei niedrigen Temperaturen positiv bemerkbar. Oberhalb 300°C besitzt ein Fe-10 Ni Hartmetall sogar schlechtere Warmhärtewerte als die reinen Fe gebundenen Hartmetalle. Der Ersatz eines Teils des Eisens im Binder durch Cobalt wirkt sich jedoch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen positiv aus. Die Legierung IA 0,8, die mit einer 60 Fe-40 Co Bindelegierung hergestellt wurde, hat bei Raumtemperatur eine niedrigere Festigkeit; die Warmhärte jedoch liegt bis zu ca. 600°C sehr günstig. Abb.5 zeigt den Einfluss des Legierens mit Cobalt, Nickel bzw. mit Cobalt und Nickel auf die Warmhärte der Hartmetalle. Höhere Cobaltgehalte im Binder führen zu höheren Warmhäreigenschaften.

Bei den Probenreihen DE, FE, GE, IE beträgt der Nickelgehalt im Binder 15% während der Cobaltgehalt in der angegebenen Reihenfolge steigt. Aus Abb.6 geht hervor, dass die Raumtemperaturhärte mit zunehmendem Cobaltgehalt zuerst zu und dann wieder abnimmt. Ab 15% Cobalt ist keine Verbesserung in der Warmhärte zu verzeichnen. Der Vergleich von Abb.5 und 6 zeigt, dass der Einfluss des Cobalts vom Nickelgehalt abhängig ist. Da die Kohlenstoffgehalte der Legierungen nicht identisch waren bzw. anzunehmen ist, dass der optimale C-Gehalt von der Binderzusammensetzung abhängig ist, muss ein Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte mitberücksichtigt werden.

Die hoch Nickel-haltigen WC-Fe-Co-Ni Hartmetalle besitzen bei Raumtemperatur vergleichbare Härte wie das WC-Ni Hartmetall. Bei höheren Temperaturen sind die Warmhärten jedoch besser als bei den reinen WC-Ni Hartstoffen und vergleichbar mit den konventionellen WC-Co Hartmetallen, wie aus Abb.7 zu sehen ist. Die niedrigeren Härtewerte sind durch die kubisch flächenzentrierten (kfz) Gitterstruktur der Bindephase bedingt.

c) Einfluss von Zusatzcarbiden auf die Warmhärte

Die positive Wirkung von 5% Cr_3C_2 auf die Warmhärte der WC-Ni Hartmetalle ist in Abb.8 dargestellt. Aus Abb.9 geht jedoch hervor, dass der Zusatz von 2% Cr_3C_2 zu der Probenserie DF mit einem Fe-Co-Ni Binder keine Verbesserung bezüglich deren Warmhärte bei mittleren Temperaturen erreichen lässt. Allerdings wird durch den Zusatz von 4,8% Mo_2C eine wesentliche Verbesserung in der Warmhärte über den gesamten gemessenen Temperaturbereich dieser Probenserie erreicht. Die Vorteile der Zusatzcarbide kommen zur vollen Entfaltung, wenn der Kohlenstoffgehalt optimal eingestellt wird. Das veranschaulicht Abb.2 und 3. Aus der Gegenüberstellung der Warmhärten der Probenserien CC 0,8 und CCZZ 0,8 in Abb.10 wird deutlich, dass sogar kleine Mengen an Zusatzcarbiden ausreichend sind, um höhere Festigkeitswerte zu erreichen. Allerdings ist zu erwarten, dass die Wirkung der Zusatzcarbide von der jeweiligen Matrixzusammensetzung abhängig ist.

Einfluss der Carbidkorngrösse

Die Raumtemperatureigenschaften der WC-Hartmetalle sind von der Carbidkorngrösse abhängig. Eine ähnliche Abhängigkeit bei der Warmhärte ist ebenfalls feststellbar. Wie aus Abb.11 hervorgeht, ist dieser Einfluss oberhalb von ca. 400°C allerdings ohne Bedeutung. Obwohl die Kohlenstoffgehalte der Legierungen sehr ähnlich sind, ist eine Veränderung in der tatsächlich vorhandenen Bindelegierungszusammensetzung (gelöster W-Gehalt) nicht auszuschliessen, da die tatsächliche W-Löslichkeit bei den kurzen Sinterzeiten auch von der Carbidkorngrösse abhängig ist /3/.

Einfluss des Bindergehaltes

Abb.12 zeigt in einer Arrhenius Darstellung (\log Härte über $1/T$) die Abhängigkeit der Warmhärte vom Bindergehalt für ein WC-(65 Fe-20 Co-15 Ni) Hartmetall. Wie erwartet, nimmt die Warmhärte mit zunehmendem Binderanteil ab. Die Warmhärte bei reinem WC mit ähnlicher Korngrösse, wie die der untersuchten Hartmetalle, ist zu Vergleichszwecken ebenfalls in Abb.12 eingetragen. Es ist deutlich, dass die Abnahme der Warmhärte nicht

linear mit dem Bindergehalt erfolgt. Auch die WC-Co Hartmetalle zeigen ein ähnliches Verhalten /4/.

DISKUSSION

Nach Tabor /5/ ist die Härte ein Mass für die Plastizität eines Werkstoffes. Aus der Härte können Rückschlüsse auf die Druckfliessgrenze des Werkstoffes gezogen werden. Neuere Arbeiten über die Spannungsverteilung unter einem Härteeindruck /6,7/ zeigen, dass die Spannungsverteilung im plastisch verformten Bereich kompressiv ist. Daraus kann man entnehmen, dass die Warmhärte ein Mass für die Warmdruckfestigkeit der Hartmetalle ist. Die Ähnlichkeit zwischen Warmdruckfestigkeit und Warmhärte, die von Aschan et al. /8/ gefunden wurde, belegt diese Tatsache. Allerdings sind bei einer Härteprüfung die Verformungen und Verformungsgeschwindigkeiten inhomogen /4/, was zu anderem Materialverhalten als bei der Druckfestigkeitsprüfung führen kann. Es muss betont werden, dass die gemessene Warmhärtewerte nicht unkritisch übernommen werden dürfen. Nach /9/ stellt die Warmhärte lediglich einen Bezugspunkt ohne absoluten Wert dar, weil der ermittelte Härtewert bei höheren Temperaturen durch das Kriechen des Werkstoffes, die Belastung und die Belastungsdauer beeinflusst wird. Trotz dieser Nachteile können die ermittelten Warmhärtewerte als Grundlage für Aussagen über das relative Warmfestigkeitsverhalten der verschiedenen Legierungen dienen.

Einfluss der Bindelegierung

Ein Vergleich des Warmhärte-Temperatur-Verlaufes der WC-Hartmetalle mit reinem Eisen, Nickel bzw. Cobalt-Binder zeigte einen grundlegenden Unterschied (s. Abb.4). Die Härteabnahme der Fe-gebundenen Hartmetalle im Temperaturbereich zwischen ca. 200 und 400°C erfolgt langsamer als bei den WC-Co und WC-Ni Hartmetallen. Ab ca. 500°C ist jedoch kein Unterschied bezüglich der Warmhärte dieser drei Hartmetalle zu verzeichnen. Alle untersuchten Fe-Co-Ni Hartmetalle zeigen dieses verzögerte Härteabnahme-Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Unter-

schiedliche Kohlenstoffgehalte und Bindelegierungen führen zu Veränderungen im Warmhärteverhalten. Die verminderte Härteabnahme ist bei niedrigeren und höheren Kohlenstoffgehalten weniger ausgeprägt als bei mittleren Kohlenstoffgehalten (s. Abb.1,2). Da die Gefügeparameter der Hartmetalle nicht wesentlich voneinander abweichen, wird die verzögerte Härteabnahme nur auf das Verhalten des Binders bzw. der Carbid-Binder-Korngrenzen zurückzuführen sein.

Schenk et al. haben den Verlauf der Warmhärte für Fe-C /10/ und Fe-Ni-C /11/ Legierungen bei Temperaturen bis zu 1000°C bestimmt. Sie finden im Temperaturbereich von ca. 300°C eine Härtezunahme in den metallischen Legierungen, die umso höher lag, je höher der Legierungsanteil ist. Abb.13 und 14 stellen die Befunde von /10 und 11/ dar. Die Härteerhöhung wurde auf Zerfalls- bzw. Umwandlungserscheinungen zurückgeführt. Es ist auch bekannt, dass die Fe-Co-Ni Stähle aushärtbar sind /12-15/. So findet z.B. im Temperaturbereich zwischen ca. 300 und 500°C /12-14/ eine Aushärtung der Fe-Co-Ni Legierungen statt. Die Aushärtung bei der niedrigen Temperatur ist gering und wird auf Ordnungsvorgänge zurückgeführt /12,13/. Die Härtezunahme beim Aushärten bei ca. 500°C wird auf Ausscheidungen von fein verteiltem rückgewandelten Austenit und intermetallischen Phasen zurückgeführt /13,14/. Auch bei den Schnellarbeitsstählen ist ein sekundärer Härteanstieg beim Anlassen bekannt /16/.

Dies bedeutet, dass die Härteverzögerung in den WC-Hartmetallen bei niedrigen Temperaturen nur der Bindephase zuzuschreiben wäre. Allerdings deckt sich das Verhalten der WC-Hartmetalle nicht in allen Belangen mit den metallischen Legierungen von Schenk. Nach unseren Untersuchungen nimmt die Warmhärte ab einem gewissen Kohlenstoffgehalt wieder ab. Dies ist durch eine Veränderung in der Bindephasestruktur bedingt. Bei hohen C-Gehalten wird die kFz Modifikation des Binders stabilisiert. Beim Erwärmen von Raumtemperatur auf höhere Temperaturen sind keine Bindephasenumwandlungen zu erwarten, die zu einer Härtesteigerung führen könnten. Die Ni bzw. Co gebundenen Hartmetalle, die eine kFz Bindephase besitzen, zeigen keine verzögerte

Härteabnahme, was im Einklang mit dem Obengesagten steht. Bei niedrigen C-Gehalten ist der Anteil an umwandlungsfähigen krz-Phasen hoch; jedoch ist der Kohlenstoffgehalt unzureichend um eine ausgeprägte Härtesteigerung hervorzurufen. Sowohl die Festigkeit als auch die Menge an möglichen Ausscheidungen ist vom Kohlenstoffgehalt abhängig, und zwar nehmen beide Grössen mit zunehmendem C-Gehalt zu, solange die Ausgangsstruktur der Bindephase kubisch raumzentriert ist. Der optimale Kohlenstoffgehalt ist derjenige, bei dem noch ein grosser krz Bindephasenanteil möglich ist.

Die geringe Abnahme der Warmhärte bei Temperaturen bis 600°C der Probenreihe LA 0,8 mit einem 60 Fe-40 Co Binder ist auf Einstellung der Ordnung im Binder zurückzuführen. Bei den Fe 10-Ni-Co gebundenen Hartmetallen ist eine Einstellung der Ordnung und damit der Einfluss auf die Warmhärte umso weniger zu bemerken, je niedriger der Cobaltgehalt des Binders ist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Fe-Ni-Co-Legierungen /11-13/. Bei den Fe-15 Ni Hartmetallen führen Cobaltzusätze oberhalb 15% zu keiner wesentlichen Verbesserung der Warmhärte. Dies bedeutet, dass der Einfluss des Cobalts vom Nickelgehalt abhängig ist. Dies ist wahrscheinlich auf Änderungen in der Binderstruktur zurückzuführen.

Die Hartmetalle mit Carbidgehäften Cr und Mo besitzen höhere Härte-
werte als diejenigen ohne Carbidgehäften. Abb.9 und 15 geben diesen Sachverhalt wieder. Der Einfluss der relativ geringen Mengen des Chromcarbids allein für die Warmhärte bei niedrigen Temperaturen des Fe-Co-Ni Hartmetalls DFZ ist jedoch unwesentlich. Dies stimmt mit den Ergebnissen von /10/ überein, in denen festgestellt wurde, dass Chrom die Warmhärte der Fe-C Legierungen nur schwach verbessert. Allerdings ist es bekannt, dass Chrom einen günstigen Einfluss auf die Warmfestigkeit der Nickellegierungen ausübt, was auch bei dem Hartmetall AZZ 0,4 (vgl. Abb.8) klar zum Ausdruck kommt. Diesem Hartmetall mit einem Nickelbinder wurden 5% Cr_3C_2 zugesetzt.

Die Härtesteigerung der Hartmetalle CCZZ (Abb.10), DFZZ (Abb. 9) und DGZ (Abb.3) ist auf den Zusatz von Molybdän-carbid bzw. Mo_2C und Chrom-carbid zurückzuführen. Sogar kleine Mengen dieses Zusatzes, wie bei der Probenreihe CCZZ, wirken sich auf die Warmhärte günstig aus. Nach /17/ wird die Warmfestigkeit von Chromstählen schon durch geringe Molybdänzusätze stark erhöht. Da die Zusatzcarbide sowohl in der Bindephase als auch in der Carbidgephase löslich sind, führen sie zu einer Verbesserung der Warmhärte über dem gesamten Temperaturbereich, wie aus den Abb.3,10,15 und 16 zu sehen ist. Bei Temperaturen bis ca. 350°C wird die Warmhärte hauptsächlich durch die Bindephase bestimmt. Oberhalb dieser Temperatur bestimmt die Carbidgephase die Festigkeitseigenschaften.

Die Ergebnisse der Untersuchungen /18/ über den Einfluss der Elemente C, Co, Cr und Mo auf die Sekundärhärte von Fe-10 Ni Basis-Legierungen stehen qualitativ in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Warmhärteuntersuchungen. Nach /18/ wirken sich Kohlenstoff, Cobalt, Nickel, Chrom und Molybdän günstig auf das Sekundärhärteverhalten der Fe-Basislegierungen aus. Die hohe Versetzungsdichte der Martensite wird durch die Legierungsbestandteile bis zu höheren Temperaturen stabilisiert, da die Zusätze die Erholung und Rekristallisation des Martensits verzögern und die Versetzungsbewegung durch die Carbidabscheidungen behindert wird. Unsere Untersuchungen zeigen, dass bei hohen Nickel-, Cobalt- oder C-Gehalten der Einfluss der einzelnen Elemente jedoch nicht so vorteilhaft ist, wie bei niedrigen Legierungsgehalten. Bei hohem C- oder Ni-Gehalt wird die Morphologie des Martensits vom Latten- zum Plattenmartensit verändert, der Anteil an Restaustenit nimmt zu. Die Festigkeit wird weniger durch Versetzungsbewegung als durch Zwillingsbildung bestimmt. Da sowohl der Plattenmartensit als auch der Austenit niedrigere Festigkeiten als der versetzungsbehaftete Lattenmartensit besitzen /19/, tritt keine Festigkeitssteigerung bei hohen Legierungsgehalten auf. Unter diesen Umständen führen auch höhere Cobaltzusätze zu keiner Härtesteigerung. Dies bedeutet, dass Cobalt einen günstigen Einfluss nur bei einer feinen Binderstruktur besitzt.

Arrhenius Darstellung der Warmhärte

Eine Auftragung der log Härtewerte über der reziproken absoluten Temperatur von Carbiden der Übergangsmetalle /20,21/ führte zu zwei linearen Kurvenästen mit unterschiedlicher Steigung. Das untersuchte reine Wolframcarbid zeigt ein ähnliches Verhalten, wie aus Abb.12 hervorgeht. Die starke Härteabnahme des Wolframcarbids tritt bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C auf.

Bei den hier untersuchten Hartmetallen mit verschiedenen Bindergehalten bzw. Zusammensetzungen führte die Arrhenius Darstellung der Härte zu drei ausgeprägten Kurvenästen. Eine ähnliche Auftragung der Härtewerte für WC-Co-Hartmetalle aus /4/ zeigt auch, dass die Warmhärte in drei Bereiche aufgeteilt werden kann. Warmhärtemessungen an Tantal- bzw. Molybdänbasismischcarbid Hartmetallen /22/ führen auch zu einem ähnlichen Kurvenverlauf in der Arrheniusdarstellung. Da die Neigung der Geraden ein Mass für die Aktivierungsenergien der thermischen Verformung ist, kann auf drei unterschiedliche temperaturabhängige Verformungsmechanismen im Hartmetall geschlossen werden. Eine Verformung im Hartmetall kann durch eine Verformung des Binders, des Carbids, der Carbid/Carbid- bzw. Carbid/Binder Korngrenze hervorgerufen werden. Es ist wahrscheinlich, dass die unterschiedlichen Verformungsmechanismen bei allen Temperaturen stattfinden. Allerdings sind deren Anteile temperaturabhängig, weil der relative Verformungswiderstand der einzelnen Mechanismen temperaturabhängig ist. Der erste Kurvenast der Warmhärte von Hartmetallen ist auf das thermische Erweichen sowohl des Carbids als auch der Bindephase zurückzuführen. Der erste Knickpunkt tritt zwischen 300 und 400°C auf. Dieser Punkt wird mit zunehmendem Bindergehalt zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Carbidzusätze bzw. eine Erhöhung der Warmfestigkeit des Binders (z.B. durch Ordnungsumwandlung, vgl. Probenserie LA 0,8) verschiebt den Knickpunkt zu höheren Temperaturen, d.h. der Härteabfall tritt erst bei höheren Temperaturen ein. Die Neigung des zweiten Kurvenastes nimmt mit zunehmendem Bindergehalt zu. Es ist auch eine Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung erkennbar. Es

ist anzunehmen, dass der zweite Kurvenast hauptsächlich von der Binderphase bzw. Binder/Carbid Grenzen bestimmt wird. Der zweite Knickpunkt tritt bei ca. 600°C für ein Hartmetall mit 20 Gew. % Binder auf. Dieser Punkt wird durch eine Abnahme des Bindergehaltes zu höheren Temperaturen verschoben. Die Binderzusammensetzung hat keinen wesentlichen Einfluss auf den Beginn des dritten Kurvenastes. In diesem Bereich spielt die Carbidkorngrösse keine Rolle mehr. Nur der Volumenanteil an Binderphase bzw. die Zusatzcarbide sind für die Härte massgebend. Die begrenzte Anzahl von Messwerten lassen keine Veränderungen in der Steigung der Geraden bei verschiedenen Bindergehalten erkennen. Der dritte Kurvenast wird durch die Festigkeit der Carbidkörner und die Carbidkorn Grenzen bestimmt.

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Warmhärte, trotz ihrer Nachteile, ist ein relatives Mass für die Warmfestigkeit der untersuchten Werkstoffe.

Die Hartmetalle, die eine krz Binderphase besitzen, haben mässige Warmhärten. Durch eine Mischkristallverfestigung des Binders wird jedoch die Warmhärte verbessert. Diejenigen Hartmetalle, deren Binder wenigstens zum Teil krz ist, zeigen gute Warmhärtewerte. Die Härteabnahme der Hartmetalle bei mittleren Temperaturen wird durch Ordnungs-, Umwandlungs- bzw. Ausscheidungsvorgänge im krz Binder verzögert. Nur optimale Kohlenstoffgehalte führen zu optimalen Warmhärten. Optimale Gehalte an Cobalt und Nickel wirken sich günstig auf die Eigenschaften der WC-(Fe,Co,Ni) Hartmetalle aus. Cobalt wirkt sich besonders warmverfestigend bei einer krz Binderstruktur aus. Die optimalen Fe-Co-Ni Hartmetalle, die gute Raumtemperatureigenschaften besitzen, sind den konventionellen WC-Co Hartmetallen bei höheren Temperaturen wenigstens ebenbürtig, wenn nicht überlegen. Eine Verbesserung in der Warmfestigkeit der Hartmetalle ist über die Binderphase nur bis zu Temperaturen von max. 600°C möglich. Weitere Verbesserungen können nur über die Carbidphase erreicht werden. Das Legieren der Fe-Co-Ni Hartmetalle mit Mo_2C bzw. Cr_3C_2 und Mo_2C führt zu einer Verbesserung der Warmfestigkeit, da sich durch die Zusatzcarbide die Warmfestigkeiten sowohl des Binders als auch der Carbidphase nachhaltig verbessern.

Der Verlauf der Härtewerte für verschiedene Bindergehalte und Zusammensetzungen zeigt, dass keine grundsätzlichen Unterschiede im Aufbau der Hartmetalle vorhanden sind. Optimale Eigenschaften sind nur durch Optimierung sowohl der Carbid- als auch der Bindephase zu erreichen.

Literatur

- /1/ L.Prakash
KfK-Ext. 6/78-1, 87-94
- /2/ J.H.Westbrook
Proc.Am.Soc. Testing Mat. 57 (1957) 873-95
- /3/ O.Rüdiger, D.Hirschfeld, A.Hoffmann, J.Kolaska, G.Ostermann,
J.Willbrand
Techn.Mitt. Krupp Forsch.-Ber.29 (1971) 1-14
- /4/ W.Dawihl, M.K.Mal
Kobalt (1965) 26, 22-32
- /5/ T.Tabor
Rev.Phys.Techn. 1 (1970) 145-179
- /6/ C.M.Perrott
Wear 45 (1977) 293-309
- /7/ K.H.zum Gahr
Z.Metallkunde 69 (1978) 534-39
- /8/ I.J.Aschan, I.Johansson, L.E.Gustafsson
Proc.Fourth Nordic High Temp. Symposium Nortemps-75 1
(1975) 227-45
- /9/ J.Pomey, J.P.Georges, A.Royez
VDI-Berichte Nr.100 (1976) 47-55
- /10/ H. Scherck, E.Schmidtman, H.Brandis, K.Winkler
Archiv EHW 29 (1958) 653-60
- /11/ H.Schenck, E.Schmidtman, K.Mauer, H.Brandis
Archiv EHW 31 (1960) 33-38
- /12/ A.F.Yedneral, O.P.Iluhor, M.A.Kablukovskaya, B.M.Mogutnov,
M.D.Perkas
Physics Metals and Metallogr.36 (1973) 46-53

- /13/ M.Tanaka, T.Suzuki, J.Komura
Bull. Tokyo Inst.Techn. (1967) 82 56-77
- /14/ J.R.Mihalisin
Trans. ASM 59 (1966) 60-70
- /15/ G.Mayer
Metallurgist and Material Technologist (1977) 185-90
- /16/ W.Laux, M.Thaele
Die Technik 31 (1976) 108-14
- /17/ H.Schuhmann
Metallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig (1974)
- /18/ G.R.Speich, D.S.Dabkowski, L.F.Porter
Met. Trans. 4 (1973) 303-15
- /19/ G.Rassmann, P.Müller
Phasenumwandlung im festen Zustand, VEB Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie, Leipzig (1973) 85-104
- /20/ D.C.Kohlstedt
J.Mat. Science 8 (1973) 777-86
- /21/ W.S.Williams
J.Appl.Physics 35 (1964) 1329
- /22/ H.Holleck
Zeitschrift Metall (im Druck)

Tab.1: Binderzusammensetzung der untersuchten WC-Hartmetalle; Bindergehalt 20 Gew.%

Probenserie	Zusammensetzung [Gew.%]			Sonstiges
	Fe	Co	Ni	
AA	100	-	-	-
ZA	-	100	-	-
AZ	-	-	100	-
AZZ	-	-	100	5 Cr ₃ C ₂
AC	90	-	10	-
HC	65	25	10	-
IC	60	30	10	-
LA	60	40	0	-
DE	75	10	15	-
FE	70	15	15	-
GE	65	20	15	-
IE	55	30	15	-
HH	50	25	25	-
HI	25	25	50	-
DF	72,1	10,7	17,2	-
DFZ	72,1	10,7	17,2	2 Cr ₃ C ₂
DFZZ	72,1	10,7	17,2	2 Cr ₃ C ₂ , 4,8 Mo ₂ C
CC	81,4	8,3	10,3	-
CCZZ	81,4	8,3	10,3	2 Cr ₃ C ₂ , 1 Mo ₂ C
DG	71,0	9,5	19,5	-
DGZ	71,0	9,5	19,5	5 Mo ₂ C

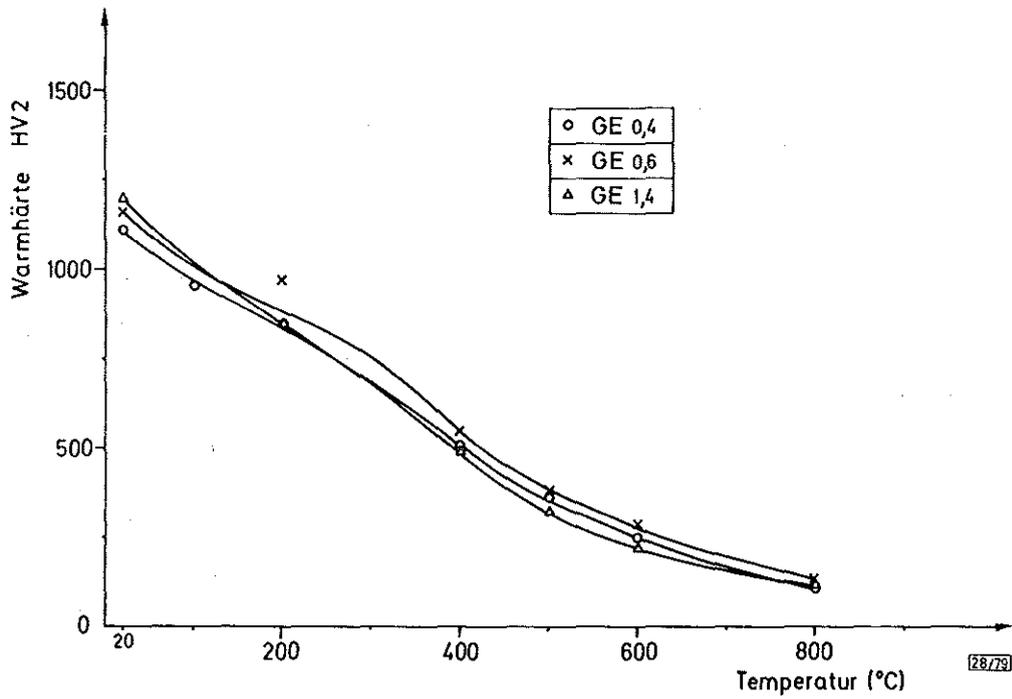


Abb. 1: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% (65Fe-20Co-15Ni) Hartmetalls

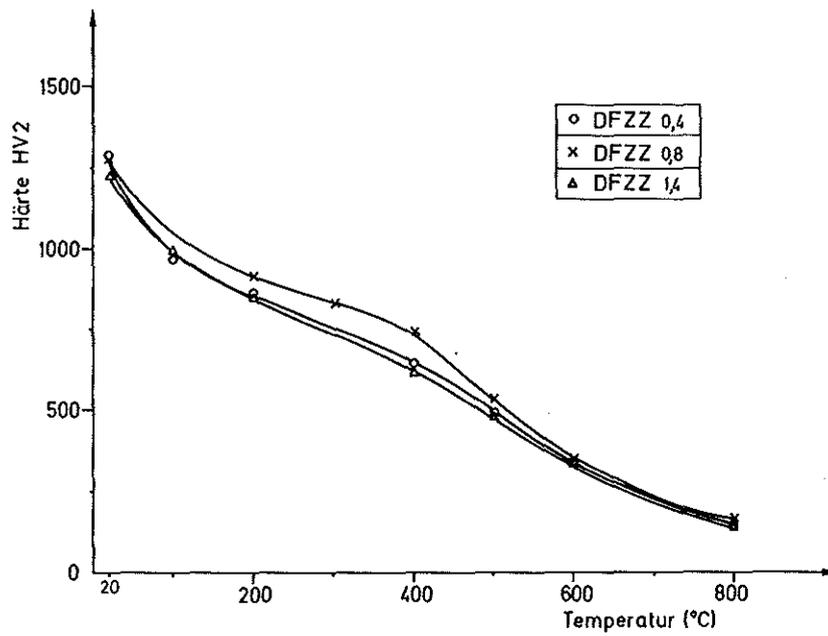


Abb. 2: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% (72,1Fe-10,7Co-17,2Ni) Hartmetalls mit Carbidzusätzen

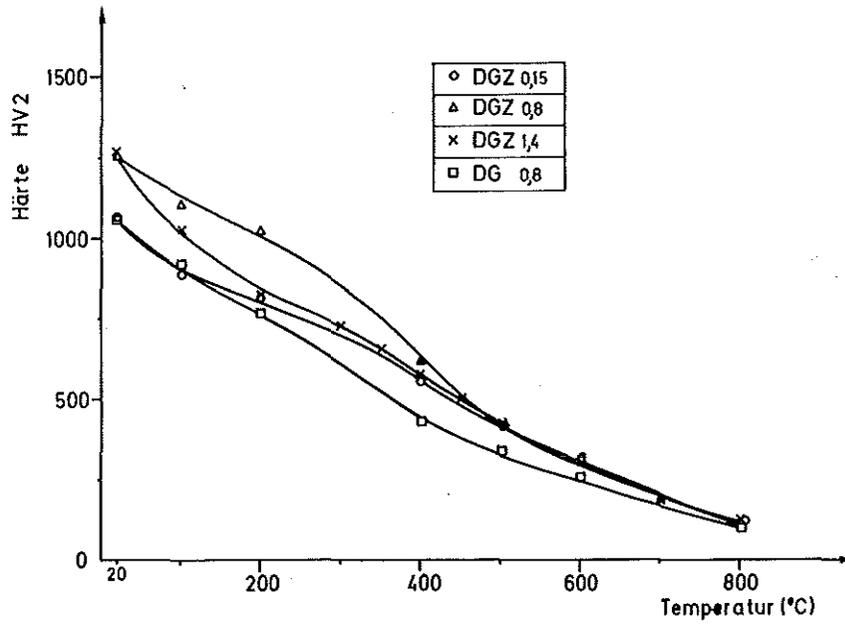


Abb. 3: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes und des Molybdäncarbidzusatzes auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% (71Fe-9,5Co-19,5Ni) Hartmetalls

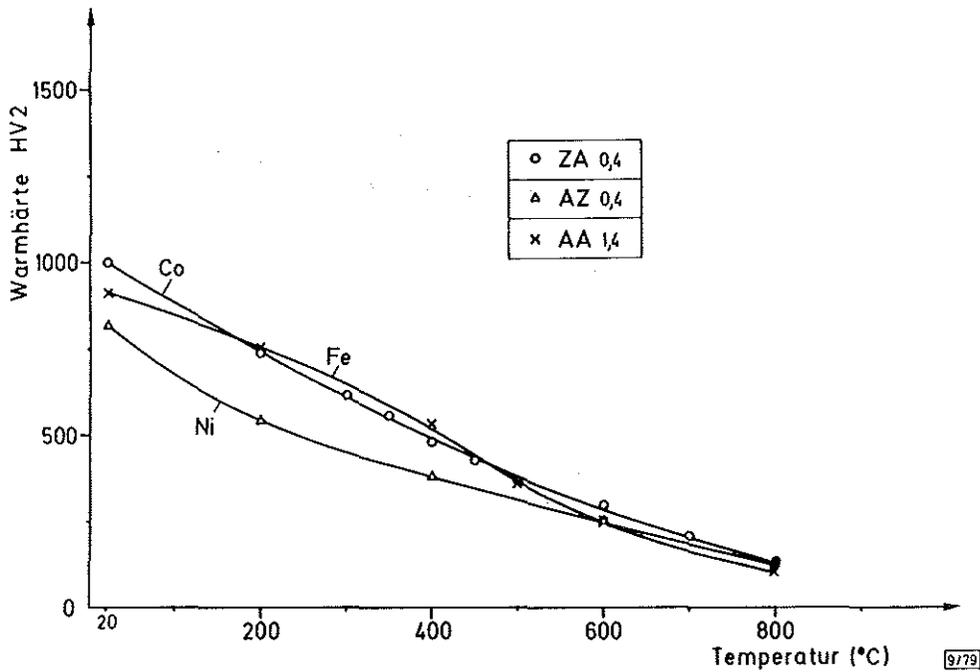


Abb. 4: Warmhärte der Cobalt-(ZA 0,4), Nickel-(AZ 0,4) und Eisen-(AA 1,4) gebundenen WC-Hartmetalle

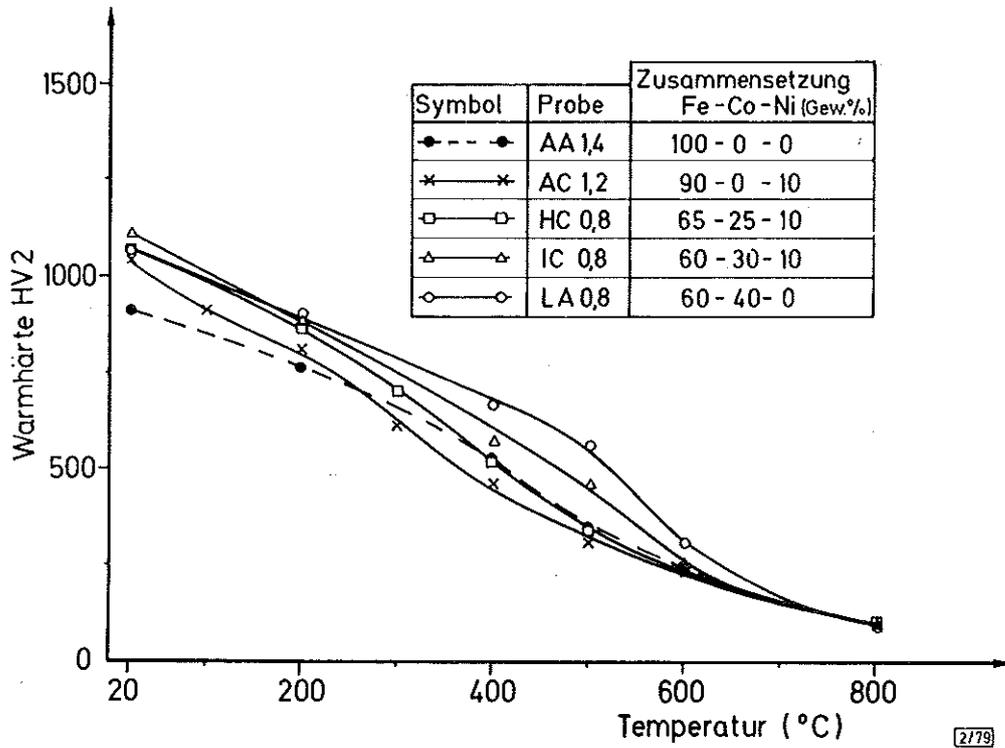


Abb.5: Einfluß der Bindelegierungszusammensetzung auf die Warmhärte der WC-20 Gew% Fe-Basis Hartmetalle

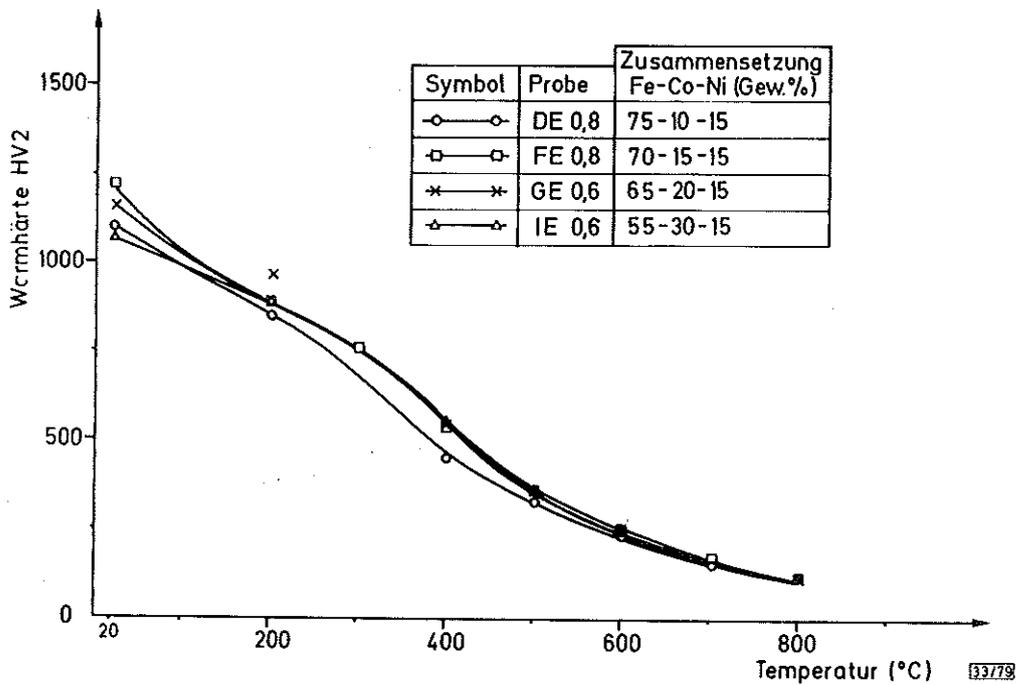


Abb.6: Einfluß des Cobaltgehaltes auf die Warmhärte der WC-20 Gew% Fe-15Ni Basis Hartmetalle

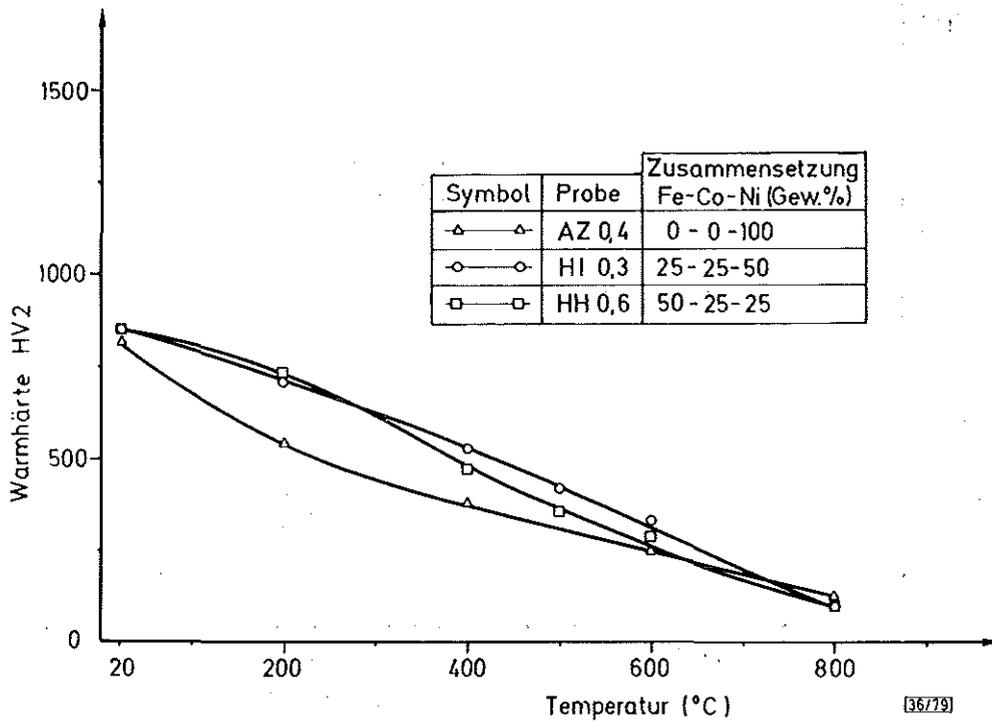


Abb.7: Einfluss des Nickelgehaltes auf die Warmhärte der WC-Hartmetalle

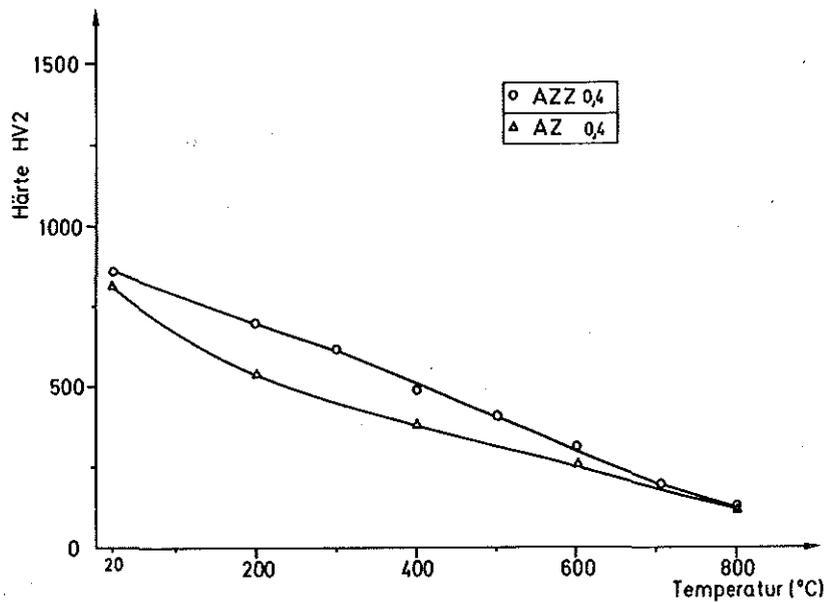


Abb.8: Einfluss von Chromcarbidzusatz auf die Warmhärte des WC-20 Gew.% Ni Hartmetalls

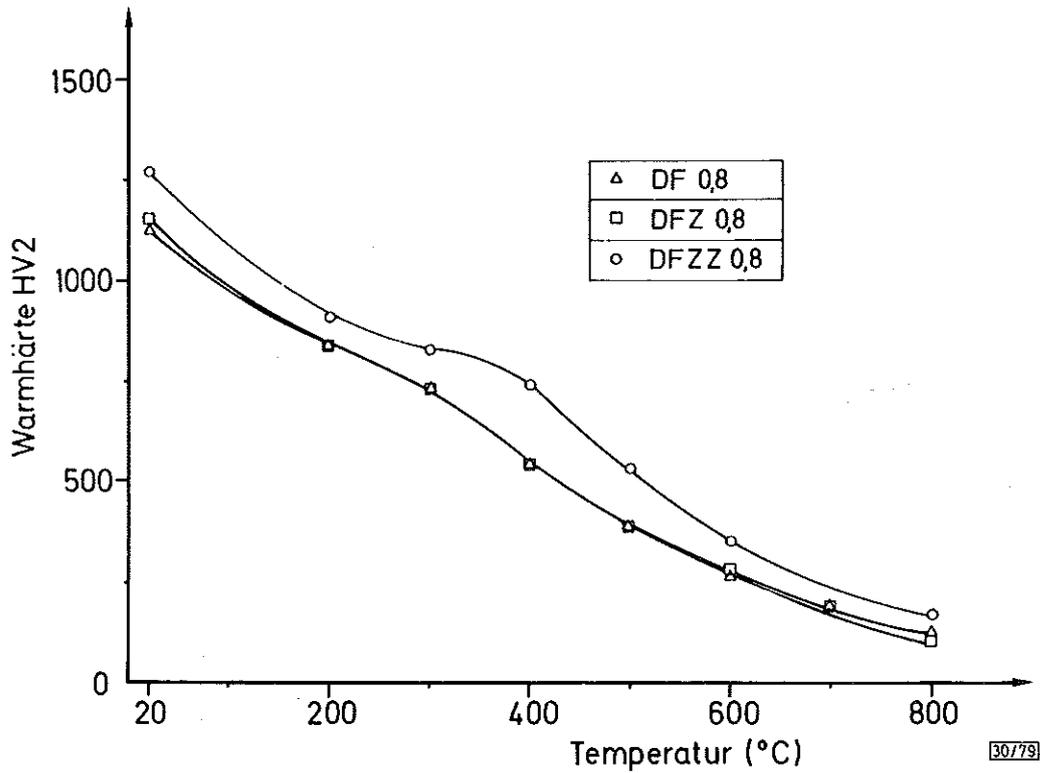


Abb.9: Einfluß von Chromcarbid (DFZ 0,8) bzw. Chrom- und Molybdäncarbid (DFZZ 0,8) auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% (72,1Fe-10,7Co-17,7Ni) Hartmetalls

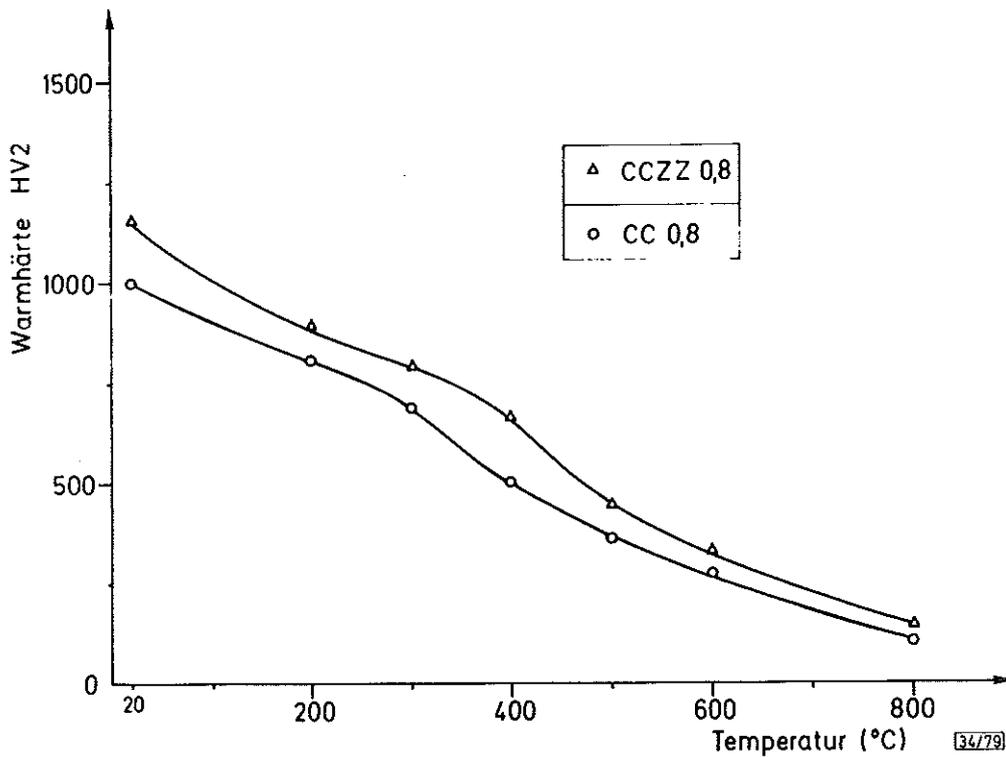


Abb.10: Steigerung in der Warmhärte des Hartmetalls CC mit einer 20%-igen 81,4Fe-8,3Co-10,3Ni Bindelegierung durch den Zusatz von 2Gew% Cr_3C_2 und 1Gew% Mo_2C

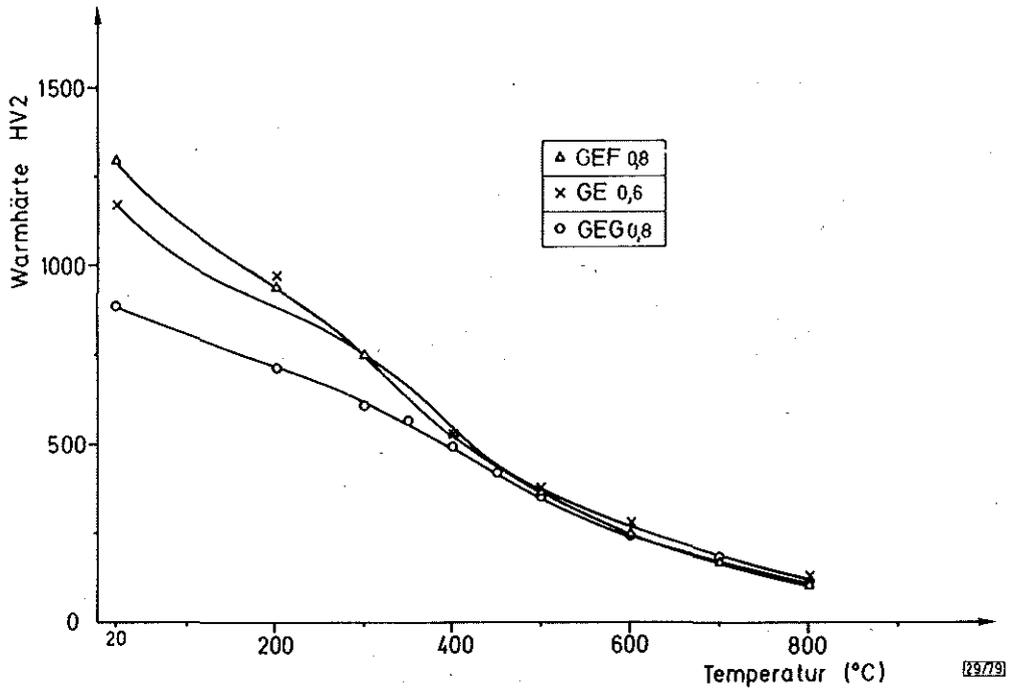


Abb.11: Einfluß der Wolframcarbidgekörnung auf die Warmhärte eines WC-20Gew% (65Fe-20Co-15Ni) Hartmetalls. Mittlere Carbid Sehlenlängen d_{WC} : GEF = 0,87 μ , GE = 1,12 μ , GEG = 1,55 μ

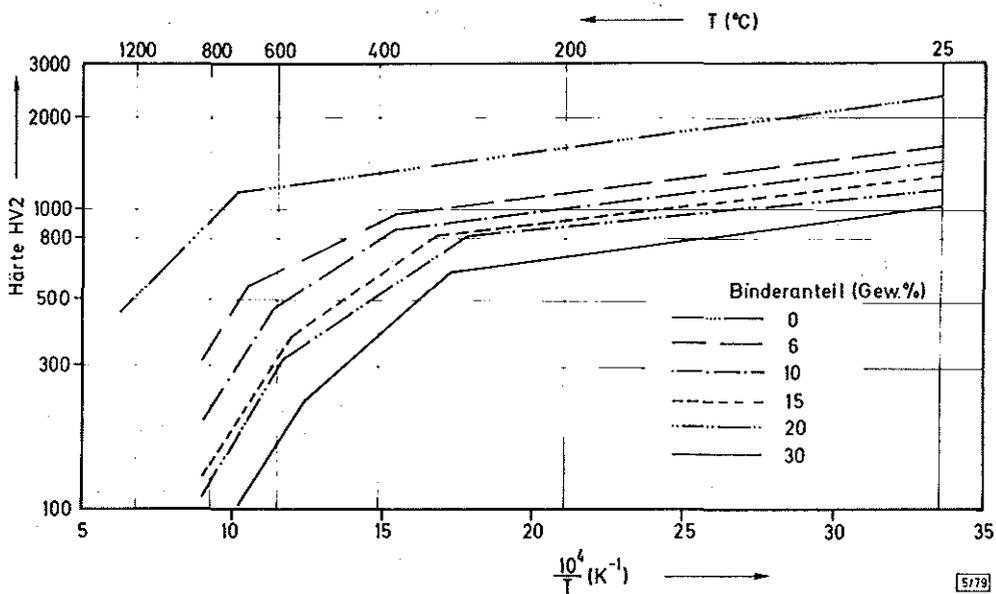


Abb.12: Einfluß des Bindegehaltes (Gew%) auf die Warmhärte eines WC-20Co-15Ni Hartmetalls

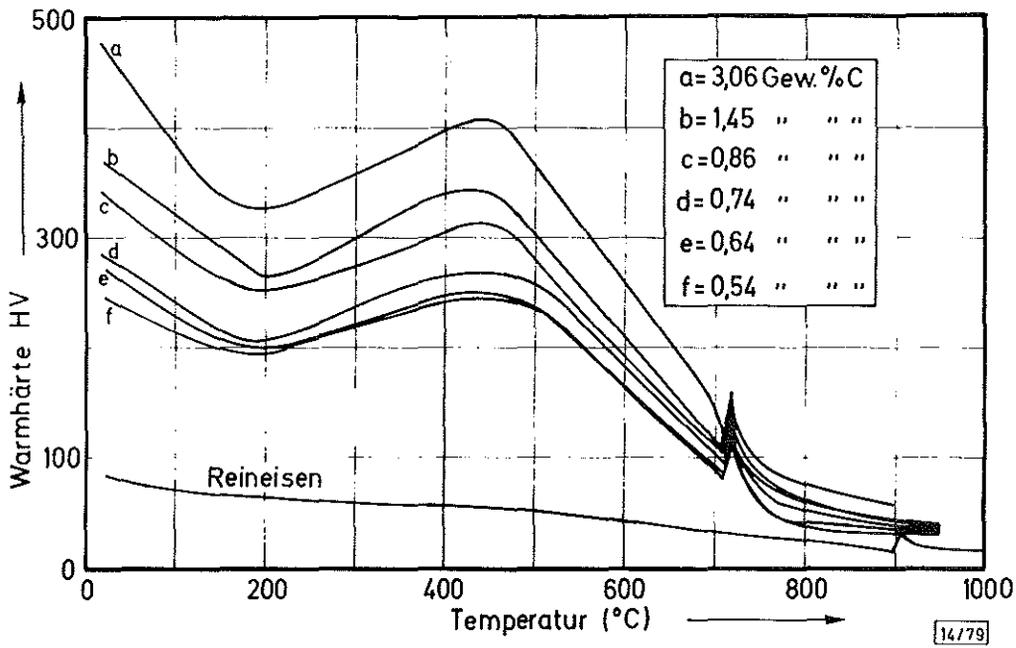


Abb.13: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte von Eisen /10/

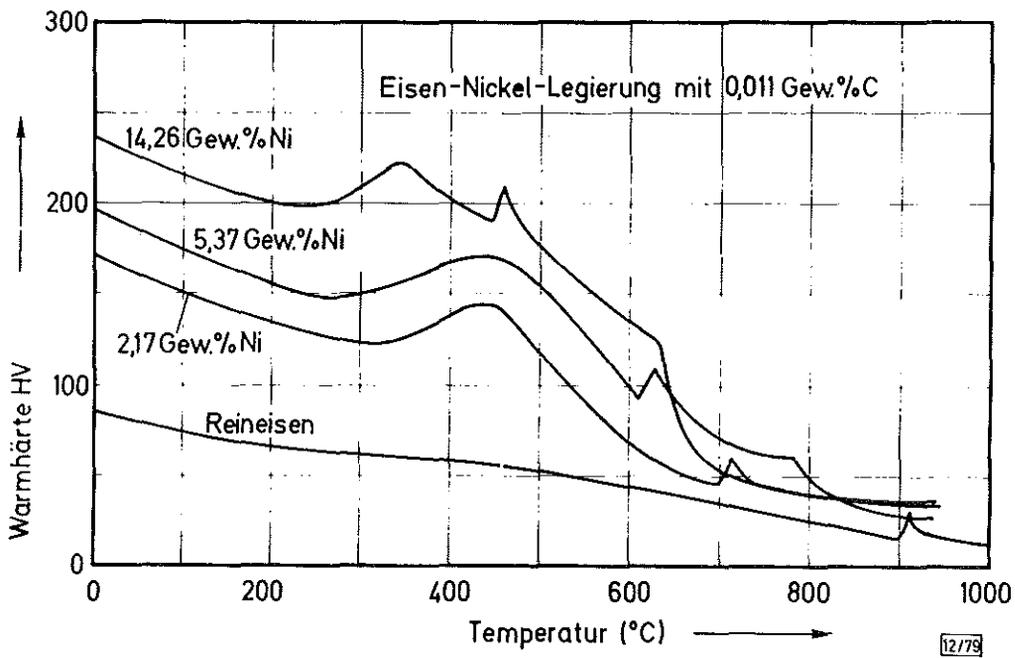


Abb.14: Einfluß des Nickelgehaltes auf die Warmhärte von Fe-Ni-C-Legierungen /11/

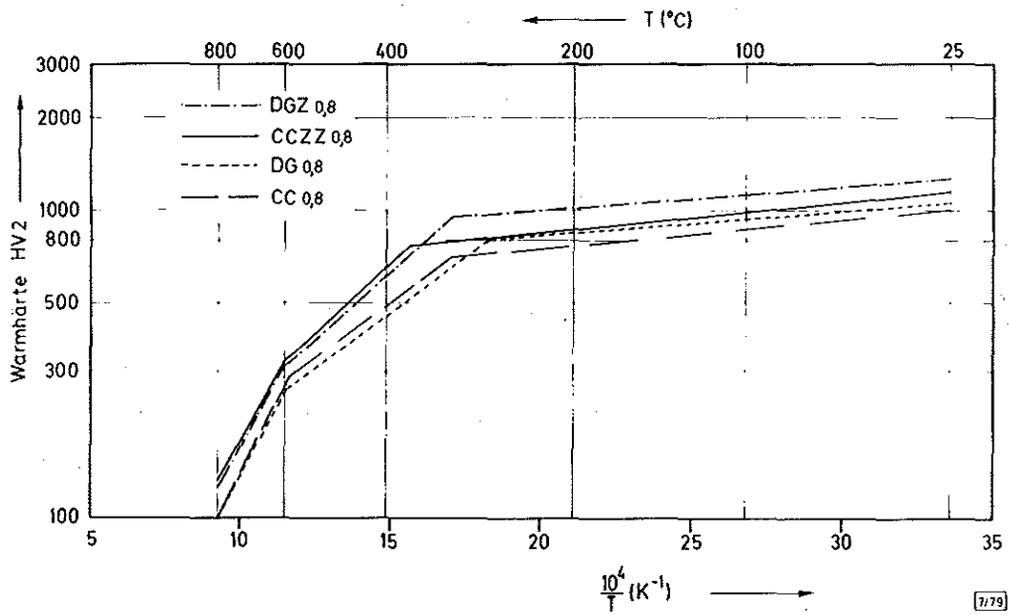


Abb.15: Einfluß von Carbidgefügen auf die Warmhärte zweier Fe-Co-Ni gebundenen Hartmetalle

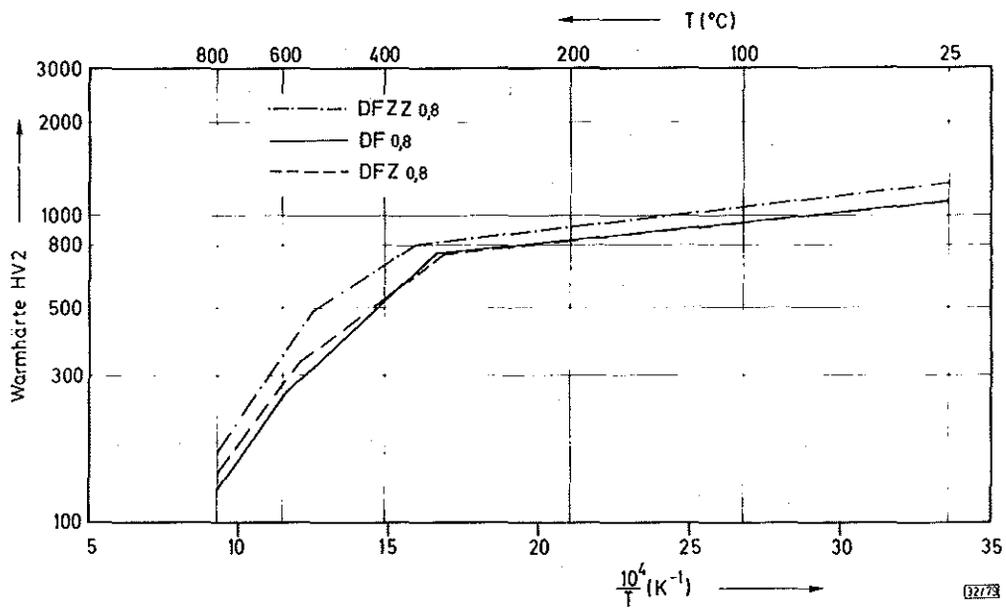


Abb.16: Einfluß von Carbidgefügen auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% (Fe, Co, Ni) Hartmetalls in der Arrhenius Darstellung

Recent Investigations of TaC-Based Hard Metals

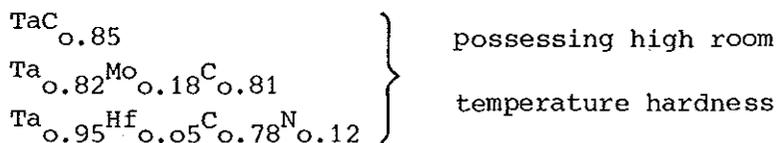
M.Komac*, T.Kosmač*

Introduction

TaC is widely used as an additive to WC-Co alloys. Due to its low hardness at stoichiometric composition (and comparatively high price) TaC has not attracted much attention as the base component in the hard metals production. However, with regard to fundamental research TaC deserves more interest. The properties of transition metal carbides and nitrides strongly depend on their composition and TaC seems to be very convenient starting material for the study of such relationships. Its central position with respect to other carbides and nitrides enables its properties to be varied within wide limits. Thus recent investigations revealed /1-4/ that changing the metal/nonmetal ratio, metal and/or nonmetal exchange, precipitation etc. could lead to TaC rich phases with improved room temperature or hot hardness. To reveal their applicability for the cutting tool manufacture hard metals were prepared. Cutting tests were performed for comparison purposes, using P-10 and K-20 alloys as reference materials.

Preparation and characterization of the materials

Compounds, characterized by high room temperature hardness, or which hardness exerts a small drop with temperature can be regarded as most promising. Following compositions fulfill those requirements and were chosen for our investigations



*) Institut Jozef Stefan, Universität Ljubljana/Jugoslawien

$Ta(C,B)_{1-x} + TaB_2$ precipitates characterized by small hardness decrease in the range from 300°C almost 1000°C

Cemented carbides were prepared by conventional liquid phase sintering in argon, using Ni as a binder metal. Table I and II summarizes some data about the materials investigated.

As evident, chemical reactions take place during sintering and complex phases form, which reduce the mechanical strength of the alloys. Additionally, the beneficial effect of TaB_2 precipitates is eliminated. Whereas in the case of $(Ta,Mo)C_{1-x}$ the formation of η phase could be inhibited by the proper adjustment of carbon concentration (no reaction above $C/Mo+Ta = 0.80 - 0.83$) a more suitable binder metal should be found for boron containing composites.

Cutting experiments

Cutting performance (procedure see Table III) was determined by turning following materials:

- high carbon stainless steel (DIN X210Cr12) with 2.1% C, 0.3% Si, 0.3% Mn, 12% Cr, $\sigma_{tensile} = 850 \text{ MN/m}^2$
- cast iron (DIN GG 26), $\sigma_{tensile} = 200 - 300 \text{ MN/m}^2$, $\sigma_{compr.} = 800 - 1100 \text{ MN/m}^2$, HB = 180 - 230.

The results are summarized in Fig. 1 in the case of machining steel the following conclusions could be drawn:

- boron doped samples wear rather quickly, the cause being most probably a relative large amount of τ phase which increases with increasing B content.
- $(Ta,Mo)C_{1-x} + Ni$, $(Ta,Hf)(C,N)_{1-x}$ and $TaC_{1-x} - Ni$ samples show very good cutting performance, those with 10 wt.% Ni being more suitable for high cutting speeds. They are comparable with commercial P-10 grade,
- negative rake angle and positive free angle diminish the flank wear,

Table I. The properties of hard metals investigated

Starting composition	Sint. temp. (°C)	Phase comp. after sint.	Hardness (GN/m ²)
TaC _{0.85} +10Ni *	1600	** δ, Ni, TaNi ₃	11.9
Ta _{0.82} Mo _{0.18} C _{0.81} +6Ni	1420	δ, Ni, η (traces)	15.2
Ta _{0.82} Mo _{0.18} C _{0.81} +10Ni	1450	δ, Ni, η (traces)	14.1
Ta _{0.95} Hf _{0.05} C _{0.78} N _{0.12} +10Ni	1670	δ, Ni, TaNi ₃	12.6
TaC _{0.85} B _x +10Ni	1420	δ, TaNi ₃ , τ ***	12.1
TaC _{0.85} B _x +TaB ₂ +10Ni	1420	δ, TaNi ₃ , τ	12.8
TaC _{0.85} B _x +TaB ₂ +10Ni	1420	δ, TaNi ₃ , τ	14.0

* weight %

** δ - cubic carbide (carbonitride, carboboride) mixed crystal

*** τ - complex carbide

Table II. Some microstructural characteristics of carbide hard metals

Composition	Mean grain intercept (μm)	Intercept size distribution*
TaC _{0.95} +10Ni	9.7	broad
TaC _{0.85} +10Ni	5.2	broad
TaC _{0.81} +10Ni	5.1	broad
Ta _{0.82} Mo _{0.18} C _{0.81} +10Ni	3.6	narrow
Ta _{0.82} Mo _{0.18} C _{0.81} +6Ni	3.0	narrow
Ta _{0.8} Mo _{0.2} C _{0.87} +10Ni	3.3	narrow
Ta _{0.8} Mo _{0.2} C _{0.87} +6Ni	3.6	narrow

* curve shape for normal Gaussian distribution

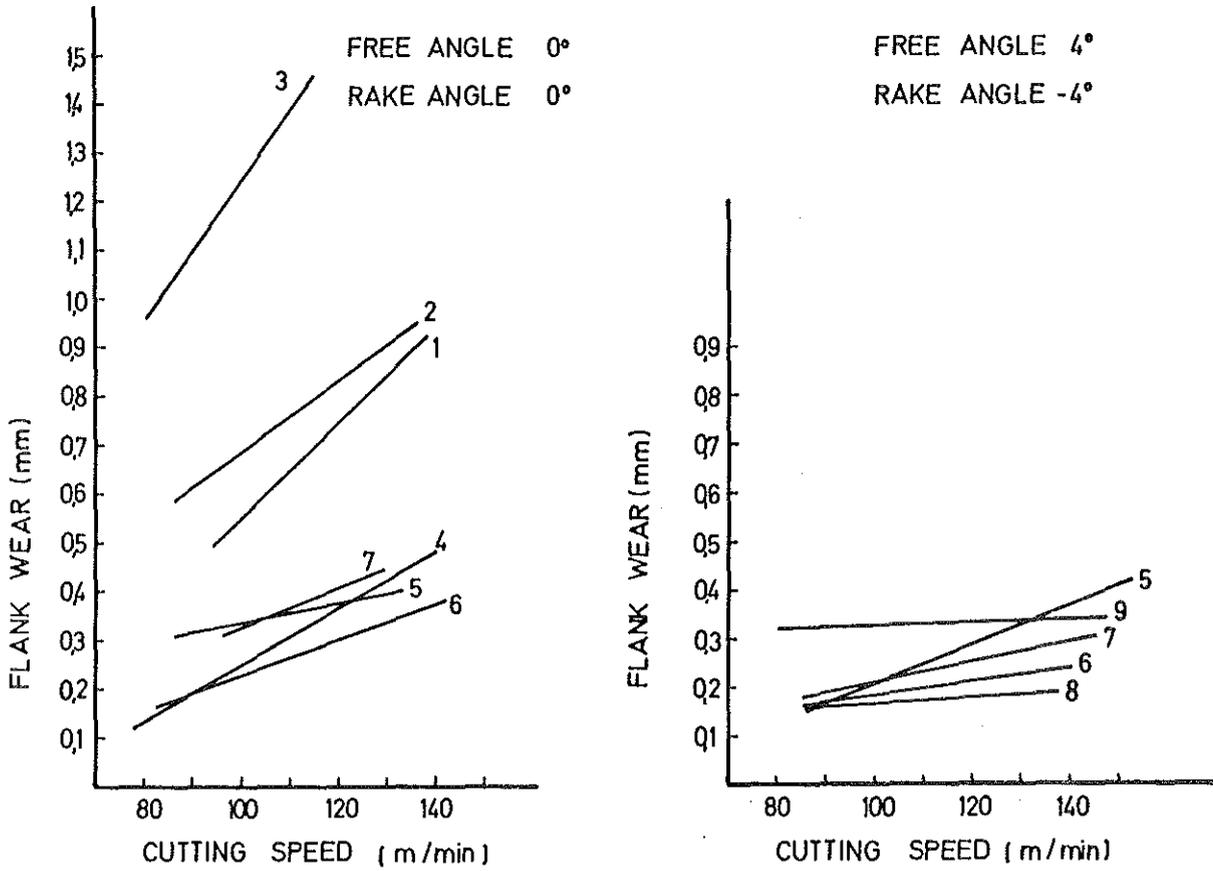
Table III, Experimental conditions of cutting tests

Work material	Steel		Cast iron
approach angle	30°	30°	30°
free angle	0°	4°	0°
rake angle	0°	-4°	0°
Cutting speed	80-90 m/min 130-140 m/min		45 m/min
depth of cut	0.5 mm		1 mm
feed rate	0.2 mm/rev.		0.4 mm/rev.
Cutting time	3 min		1 and 5 min.
Tool geometry	SNUN 120408		

- taking into account the surface quality of work material, carbonitride tools can be regarded as the most suitable for machining steel.

While turning cast iron, carbonitride and boron doped samples wear out after 1 min cutting. $(Ta,Mo)C_{1-x}+Ni$ and $TaC_{1-x}+Ni$ samples are worn to much lesser extent within the same period of time, the wear remaining practically unchanged after 5 min cutting. Additionally, $(Ta,Mo)C_{1-x}+Ni$ tools give an excellent surface quality of work material. A separate run of experiments was undertaken to compare $(Ta,Mo)C_{1-x}-Ni$ tools with commercial K-20 grade. Gray cast iron was machined (speed 60 m/min, depth of cut - 3 mm, feed rate - 0.4 mm per rev.). In spite of the inadequacy of the tool shape, the cutting

WORK MATERIAL: STAINLESS STEEL X 210 Cr 12 (DIN)



WORK MATERIAL: CAST IRON GG 26 (DIN)

TOOL GEOMETRY : SNUN 120408

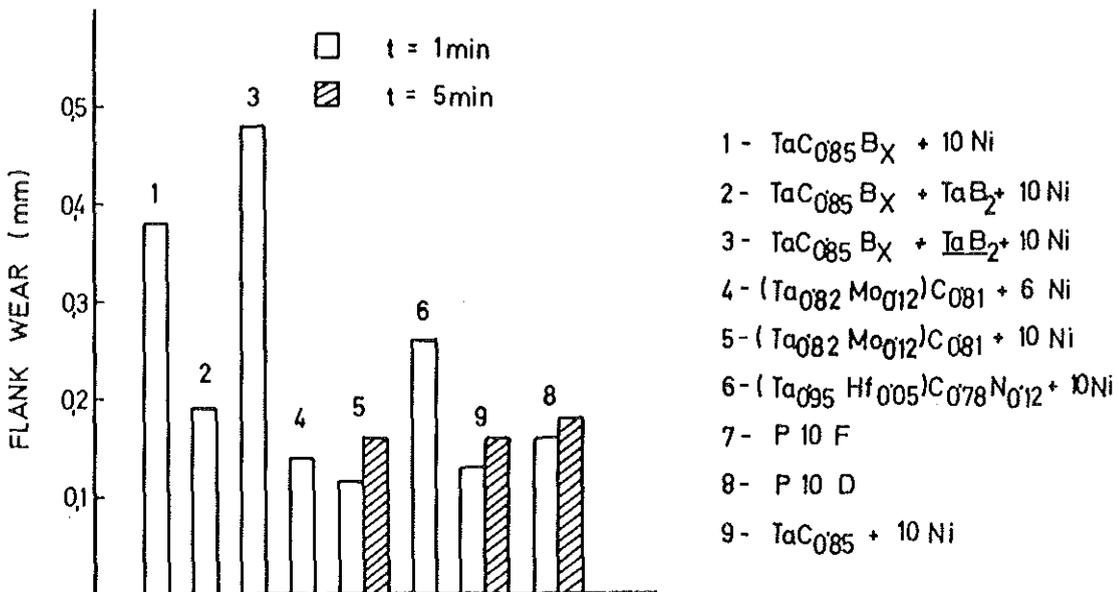


Fig. 1: Wear tests of TaC-based hard metals

performance of $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni material reveals to be equivalent to that of WC-Co grade.

Comparing the results of this investigation with those of previous ones /5/, the following brief summary about the relations between wear properties and composition of TaC-based hard metals could be drawn:

By cementing pure tantalum carbide (range $\text{TaC}_{1.0}$ - $\text{TaC}_{0.9}$) with Ni a hard metal results, which, due to its low hardness, proved to be inconvenient for cutting applications. Plastic deformation, attrition wear /6/ and welding seem to be main contributors to the rapid tool destruction.

By introducing TaC-based solid solutions as a hard component, several parameters, which determine the wear resistance can be influenced in the positive manner:

- hardness
- mechanical strength
- microstructure
- composition.

Alloys with higher hardness and decreased grain size could be prepared by using TaC of high non-stoichiometry ($\text{C}/\text{Ta} \leq 0.85$). Wear resistance is thus increased, but wear mode changes: wear due to sliding becomes noticeable. Additionally TaNi_3 , resulting from the reaction of strongly substoichiometric TaC and Ti diminishes the mechanical strength of the tool, which is reflected in breaking-off of the cutting edge.

Materials which represent the combination of high hardness and strength can be prepared by cementing TaC-based solid solutions - for example $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$, $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ - with Ni. To obtain this, the composition of the carbide phase (metal/metal ratio, nonmetal/metal ratio) must be probably adjusted. Grain size is further reduced and

size distribution is narrowed, both contributing to the quality of the material. Compared to TaC_{1-x} -Ni, wear resistance is further increased. The destruction of the tool is apparently governed by two wear processes: wear due to sliding and wear due to welding of work material with tool material.

Low mechanical strength is the main problem of TaC-based carbonitride tools, hence optimization of microstructure must be involved to improve the cutting performance.

Coarse grained Ta(C,N)-Ni tools fail rather rapidly. By alloying with HfC or HfN grain growth can be strongly inhibited, which results in substantial increase of the wear resistance of the material. The gradual breaking-off of the cutting edge is supposed to be the main cause of tool failure.

Literature

- /1/ H.Holleck, B.Scholz, H.Schneider, F.Thümmler
Z.Metallkde. 65 (1974) 738
- /2/ H.Holleck, F.Thümmler
Planseeber. Pulvermet. 23 (1975) 175
- /3/ H.J.Ritzhaupt-Kleissl, H.Holleck, F.Thümmler
Planseeber.Pulvermet. 24 (1976) 84
- /4/ M.Engeldinger, H.J.Ritzhaupt-Kleissl, F.Thümmler
Sci.Sintering 9 (1977) 121
- /5/ M.Komac, T.Kosmač, M.Drofenik, G.Holleck, F.Thümmler
Proc. 5th Europ.Symp.Powd.Met., Stockholm, 1978, 87-92
- /6/ E.M.Trent
Metal Cutting, Butterworth 1977

Isostatic Hot Pressing of Carbide and Carbonitride Based Hard Metals

T. Kosmač*, M. Komac*, M. Drofenik*,
F. Thümmeler

Abstract

Hard metals, based on nonstoichiometric $(Ta,Mo)C_{1-x}$, $(Ta,W)C_{1-x}$, $Ta(C,N)_{1-x}$ and $(Ta,Mo)(C,N)_{1-x}$ phases were prepared by liquid phase sintering, using Ni as a binder metal. The nonstoichiometry of the hard phase promotes chemical reaction during sintering, which results in the formation of intermetallic or even complex carbide (nitride) phases, and prevents complete densification of the samples. To minimise the porosity of sintered composites, hot isostatic pressing was applied as an additional operation. This treatment induces some significant changes in the phase composition and microstructural characteristics of investigated alloys. Thus, in the carbonitride based hard metals partial or complete decomposition of the intermetallic compound could be observed. In all samples further grain growth occurs, contiguity and mean free path being simultaneously changed as well. All these factors influence the mechanical properties and wear resistance of the alloys. Obviously, the HIP process can lead to favourable effects like diminution of residual porosity as well as to unfavourable microstructural alterations in a cemented carbide material.

Heissisostatisches Pressen von Hartmetallen mit Carbid und Carbonitrid-Basis

Zusammenfassung

Hartmetalle, die auf nichtstoichiometrischen $(Ta,Mo)C_{1-x}$, $(Ta,W)C_{1-x}$, $Ta(C,N)_{1-x}$ und $(Ta,Mo)(C,N)_{1-x}$ Phasen basieren, wurden durch Flüssigphasen-Sinterung hergestellt, wobei Ni als Bindemetall

* Institut Jozef Stefan, Universität Ljubljana/Jugoslawien

verwendet wurde. Die Nichtstöchiometrie der harten Phase bewirkt eine chemische Reaktion während der Sinterung, die die Bildung von intermetallischen oder sogar komplexen Carbid-(Nitrid)phasen zur Folge hat, was eine vollständige Verdichtung verhindert. Um die Porosität der gesinterten Verbundwerkstoffe zu vermindern, wurde heissisostatisches Pressen als zusätzlicher Prozess angewandt. Diese Behandlung bewirkte signifikante Veränderungen in der Phasenzusammensetzung und der Mikrostruktur der untersuchten Legierungen. Bei den Carbonitrid-Hartmetallen erfolgte ein teilweiser oder ein völliger Zerfall der intermetallischen Verbindung. Bei allen Materialien trat weiteres Kristallwachstum ein, wobei Kontiguität und mittlere freie Weglänge sich gleichzeitig veränderten. Alle diese Faktoren beeinflussen die mechanischen Eigenschaften und die Verschleissfestigkeit der Legierungen. Es zeigt sich, dass heissisostatisches Pressen neben der erwünschten Verringerung der Restporosität eines Hartmetalles auch ungünstige Gefügeveränderungen mit sich bringen kann.

Introduction

Several investigations were carried out with the aim to develop tungsten carbide-free hard metals. Concerning carbide tools, TiC-Mo-Ni compositions seem to be most promising. An increasing interest in carbonitride based materials could be noted as well, especially due to their high resistance towards cratering, observed during machining steel /1/.

TaC has not attracted much attention as a base material for the manufacture of cutting tools, since its hardness at stoichiometric composition is relatively low. However, with increasing vacancy concentration in the nonmetallic sublattice, the hardness of TaC increase /2/, reaching the medium value of about 25 GN/m^2 at the approximate composition $\text{TaC}_{0.8}$. Additionally by the incorporation of several other subcarbides or subnitrides (Mo_2C , W_2C , Ta_2N) into the stoichiometric TaC, substoichiometric phases could be prepared, with the hardness values in certain cases strongly exceeding those of TaC_{1-x} with the same non-

metal/metal ratio /3,4/. Thus, a number of TaC-based solid solution can be regarded as being candidate materials for the preparation of cemented carbides. However, due to their nonstoichiometry, they can react with the binder metal during liquid phase sintering, which results in the formation of intermetallic or complex carbide-nitride phases /5,6/. As a consequence the brittleness of the composites will increase and secondly the wetting behavior of the systems could be changed. Whereas the final density of carbide samples reaches 99% T.D., the density of carbonitride alloys never exceeds 96 - 93% T.D. which reduces the mechanical strength additionally.

To minimize the porosity, isostatic hot pressing (HIP) was introduced as an additional operation. Phase and microstructural changes could be expected during HIP treatment which in turn could influence the mechanical properties and wear resistance of hard metals investigated.

Experimental Work

The starting carbide and nitride powders (TaC, Mo₂C, TaN) were of commercial quality (Starck, Goslar) with high purity. Nickel powder (purity >99.5%) was supplied by Koch-Light. TaC rich carbide and carbonitride phases were prepared by heating appropriate powder mixture at 2200°C under reduced argon or nitrogen atmosphere respectively. Starting mixtures, final compositions, determined by chemical analysis, and microhardness values are given in Tabl. 1.

After crushing and milling for 4 h in a planetary mill under cyclohexane an average particle size of 0.5 μ (Fisher SSS) has been obtained. Nickel powder and paraffin wax were added and the mixtures were ball milled for another 48 h, again under cyclohexane. The powders were granulated and compacted at 160 MN/m². The green pellets were dewaxed and presintered in a dry hydrogen atmosphere, whereas the sintering process was performed under purified argon atmosphere at ≈1500°C for 1 - 1,5 h.

Table 1: Properties of carbide and carbonitride phases

Starting mixture (mol %)	Final composition	Micro- hardness (GN/m ²)
95TaC/5MoC _{0.5}	Ta _{0.95} Mo _{0.05} C _{0.97}	17.8
90TaC/10MoC _{0.5}	Ta _{0.9} Mo _{0.1} C _{0.95}	19.7
80TaC/20MoC _{0.5}	Ta _{0.8} Mo _{0.2} C _{0.87}	23.6
80TaC/10MoC _{0.5} /10TaN	Ta _{0.9} Mo _{0.1} C _{0.84} N _{0.06}	22.0
70TaC/15MoC _{0.5} /15TaN	Ta _{0.85} Mo _{0.15} C _{0.75} N _{0.06}	4.3

Selected samples were additionally HIP treated for 1 h under 100 MN/m² in the temperature range 1470 - 1550°C. Argon of 99.99% purity was used as a compacting gas.

The samples were additionally HIP treated for 1 h under 100 MN/m² in the temperature range 1470 - 1550°C. Argon of 99.99% purity was used as a compacting gas.

The samples were examined by metallographic techniques, X-ray diffraction and electron microprobe analysis. Microstructural parameters were determined by the random intercept method. Vickers hardness was measured using 29.4 N load and microhardness by 0.98 N load. Transverse rupture strength was determined by the 3-point method. Machining tests were performed by turning steel.

Results and Discussion

Phase relations

During liquid phase sintering of (Ta,Mo)C_{1-x}-Ni composites complex η phase formed in the cases, where the nonmetal/metal ratio of the carbide did not exceed 0.85 - 0.9 (Tabl.II). However, Ni phase still dominated, indicating that the equilibrium in the system has not been

Table II: Reactions of $(Ta,Mo)C_{1-x}$ and $(Ta,Mo)(C,N)_{1-x}$ during sintering

starting composition	Sint.temp. (°C)	Composition of binder phase
95TaC/5MoC _{0.5} +10* [*] Ni	1500	δ,Ni
90TaC/10MoC _{0.5} +10Ni	1500	δ,Ni
80TaC/20MoC _{0.5} +10Ni	1500	δ,Ni,η
80TaC/10MoC _{0.5} /10TaN+10Ni	1530	δ,Ni,TaNi ₃
70TaC/15MoC _{0.5} /15TaN+Ni	1530	δ,TaNi ₃ ,η

* weight %

δ cubic carbide (carbonitride)

established during sintering. Ni content and sintering conditions allowed the reactivity of the system to be varied within certain limits.

Microhardness of carbide phase can be used to follow the reactions in the $(Ta,Mo)C_{1-x}$ -Ni composites. Practically no difference between cemented and uncemented state could be established in the compositional region, where no reaction with the binder metal could be detected (Fig. 1).

After HIP treatment no changes in phase composition were observed, the only difference being a strong increase in the amount of η phase. Compared to sintered samples, the microhardness of carbide phase exerts the same behavior as described above.

Somewhat different reaction behaviour characterizes the $(Ta,Mo)(C,N)_{1-x}$ -Ni system. After sintering TaNi₃ intermetallic compound could be observed in the samples with nonmetal/metal ratio below ≈0,95, whereas η phase appears below ≈0,9, Ni phase disappearing simultaneously.

HIP treatment induces significant changes into the phase composition of those carbonitride hard metals, where no η phase was observed after

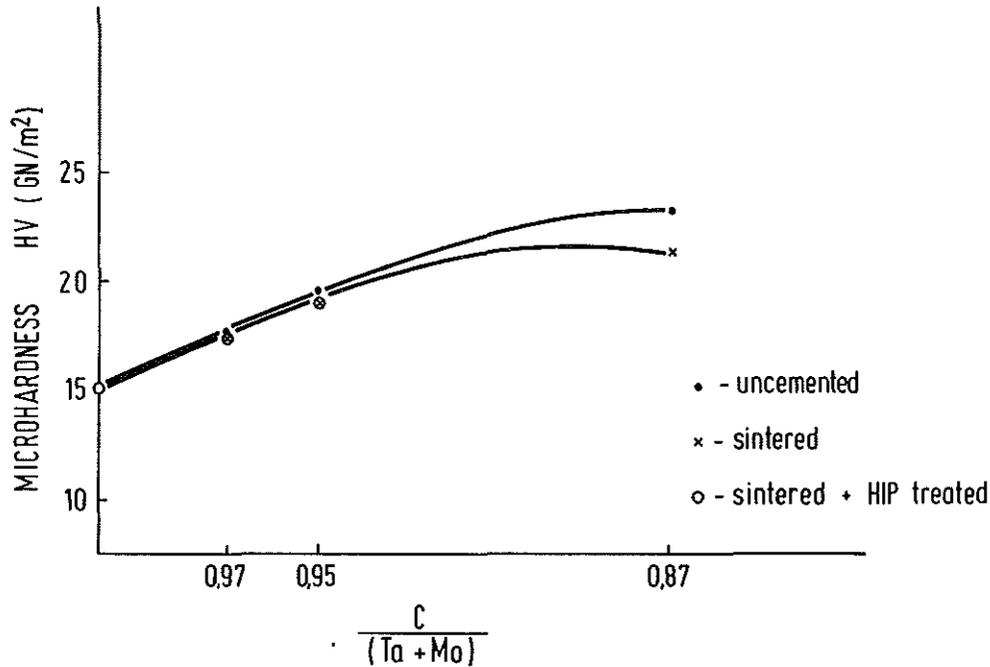


Fig. 1: The variation of microhardness of carbide phase in sintered and HIP treated $(\text{Ta,Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni samples

sintering. TaNi_3 has almost disappeared and Ni phase has formed again, indicating, that under experimental conditions chosen, tetragonal intermetallic compound TaNi_3 , becomes unstable and decomposes into the FCC Ni phase with some Ta in solid solution. The rest of tantalum incorporates back into the carbonitride phase. Thereby, X/M ratio of the carbonitride must be decreased, resulting in the increased microhardness which was confirmed experimentally (Fig. 2). The same phenomenon was observed in the system $\text{Ta}(\text{C,N})_{1-x}$ -Ni [7]. Ni phase which formed during HIP treatment due to TaNi_3 decomposition contains 10 at % of Ta in solid solution as determined by electron microprobe analysis.

Microstructural development

Microstructural parameters of sintered specimens depend on the starting composition, reactivity of the system, Ni content and sintering temperatures (see Tab. III). A rather high amount of binder

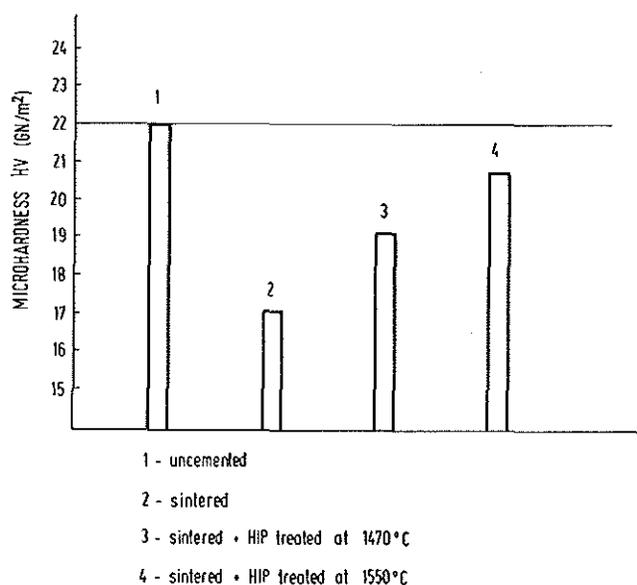


Fig. 2: The influence of sintering and HIP Treatment on the microhardness of $(Ta,Mo)(C,N)_{1-x}$

Table III: Microstructural parameters of investigated alloys after sintering

Starting composition	Vol % binder phase	Mean grain intercept (μ)	Contiguity	Mean free path (μ)
95TaC/5MoC _{0.5} +10*Ni	15	2.7	0.55	1.2
+ 6Ni	9	3.1	0.6	1.0
90TaC/10MoC _{0.5} +10Ni	14	2.8	0.64	1.1
+ 6Ni	9	2.7	0.61	1.1
80TaC/10MoC _{0.5} /10TaN+10Ni	21	3.0	0.54	1.74

* weight %

phase observed in carbonitride hard metals can be explained by the formation of $TaNi_3$.

During HIP treatment a further grain growth takes place in all samples, accompanied by small changes in contiguity and small variation in the mean free path of the binder phase (Tab. IV, micrograph in Fig.3).

Table IV: Microstructural parameters of investigated alloys after HIP

Starting composition	Vol % binder phase	Mean grain intercept (μ)	Contiguity	Mean free path (μ)
95TaC/5MoC _{0.5} +10*Ni	16	3.7	0.62	1.9
+ 6Ni	9	3.4	0.65	1.2
90TaC/10MoC _{0.5} +10Ni	14	3.8	0.62	1.3
+ 6Ni	9	3.3	0.62	1.5
30TaC/10MoC _{0.5} /10TaN+10Ni	19.5	4.5	0.50	2.5

* weight %

The amount of the binder phase remains unchanged in carbide samples, whereas a small decrease could be observed in carbonitride hard metals. Although this difference lies within the limits of the experimental error, one can conclude in analogy to Ta(C,N)_{1-x}-Ni samples [7], that the amount of the binder phase is diminished due to the decomposition of TaNi₃.

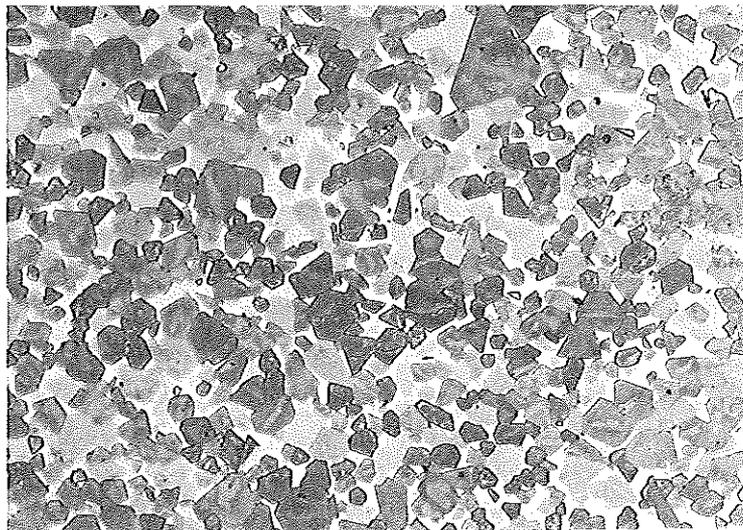


Fig. 3: Microstructure of (Ta,Mo)(C,N)_{1-x} composite after HIP treatment (500x)

Mechanical properties

Since the presence of complex η phase is highly undesirable due to its brittleness only those samples which contain no η phase were used for the determination of the mechanical properties.

Microstructural and phase changes should reflect in the changes of mechanical properties. A small increase of hardness could be observed after HIP treatment of carbide hard metals, most probably due to the elimination of the rest of porosity (Tab. V). On the other hand, the

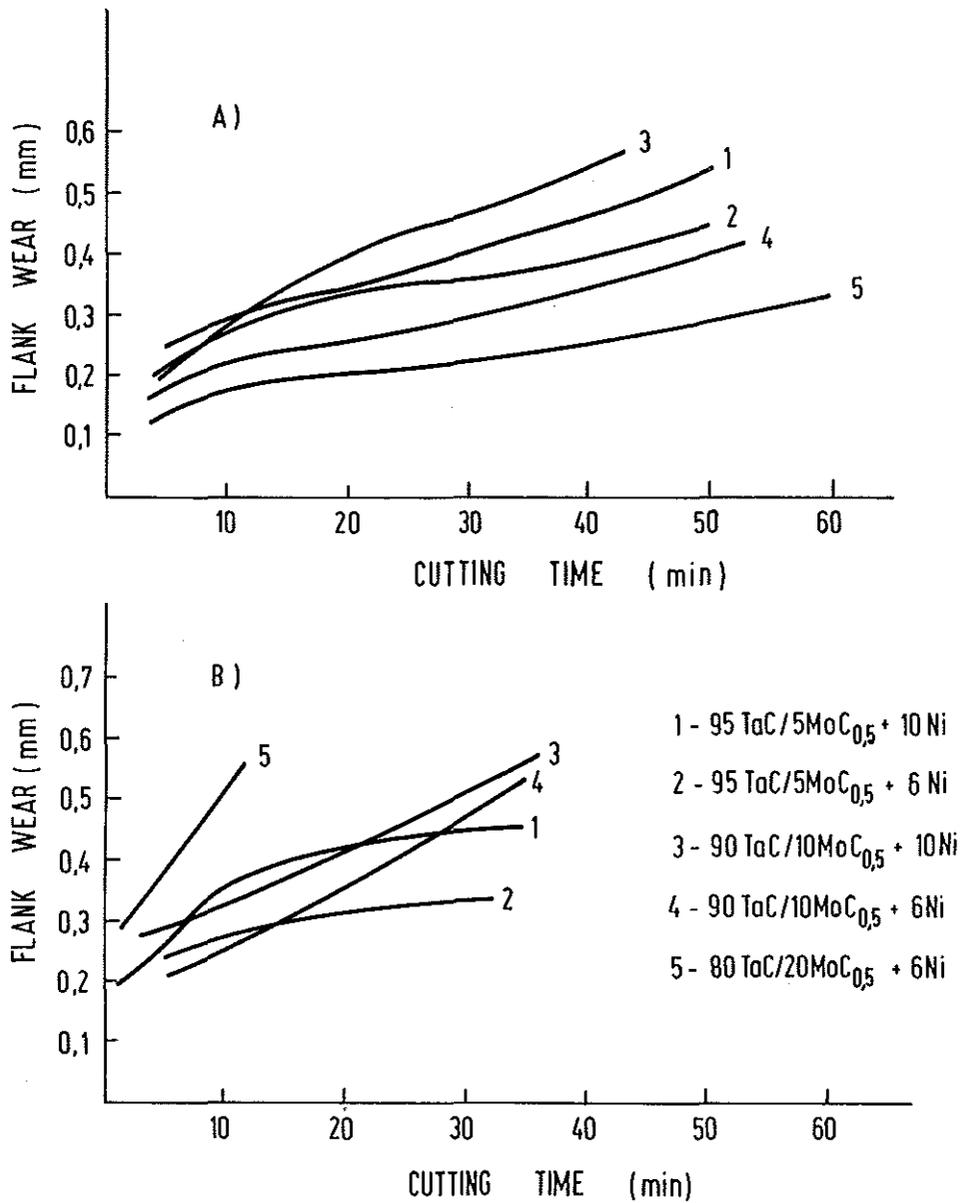
Table V: Vickers Hardness of sintered and HIP treated samples

Starting composition	Hardness HV (GN/m ²)	
	Sintered	HIP treated
95TaC/5MoC _{0.5} +10*Ni	11.2	11.5
+ 6Ni	12.8	12.7
90TaC/10MoC _{0.5} +10Ni	12.1	13.0
+ 6Ni	12.4	14.2
80TaC/10MoC _{0.5} /10TaN+10Ni	13.3	12.4

* weight

HIP reduces the hardness of the carbonitride sample, an explanation being that the transformation of the binder phase, as well as considerable increase of the carbonitride grain size overshadow the effect of porosity elimination. At the same time a 10% increase in bend strength was obtained which could be again explained by the formation of ductile Ni phase and pore elimination.

Wear curves are represented in Figs.4 and 5. The flank wear measurements of sintered carbide tools reveal, that the wear resistance depends on the composition of the carbide phase and the amount of binder phase. By HIP treatment a considerable worsening of wear resistance was observed especially in those samples which contain the



TEST CONDITIONS:

TEST MATERIAL: SAE 501020 STEEL

TOOL GEOMETRY: SNUN 120408

v = 150 m/min

s = 0,13mm/rev

a = 2 mm

Fig. 4: Wear curves for (Ta,Mo)C_{1-x}-Ni tools, (A) sintered tools; (B) HIP treated tools

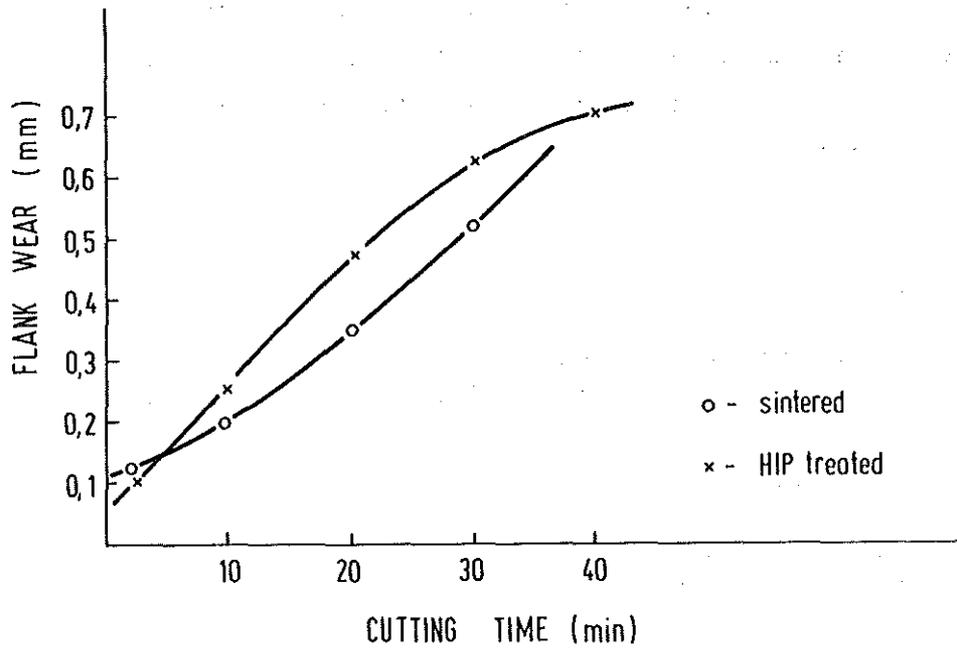


Fig. 5: Wear curves for $(Ta,Mo)(C,N)_{1-x}$ -Ni tools

complex η phase, the amount of which strongly increases during HIP. Regarding all other samples, including carbonitride materials, one can conclude that positive and negative effects of HIP treatment overlap, thus influencing the wear resistance in different ways.

Conclusion

Generally, the microstructure of cemented carbides can be influenced by HIP treatment not only with respect to reduce residual porosity but also to change phase composition in a unfavourable form.

Acknowledgement

This work was performed within a joint Yugoslav-German Scientific Agreement. The financial support of the Research Community of Slovenia is gratefully acknowledged. The authors would like to thank Dr. P.Weimar from Kernforschungszentrum Karlsruhe for the provision of HIP Facilities.

References

- /1/ R.Kieffer, N.Reiter, D.Fister
"Materials for metal cutting", 1970: The Iron and Steel Institute
- /2/ L.Ramqvist
Jernkont. Ann. (1968) 152, 465
- /3/ H.Holleck, F.Thümmeler
Planseeber. Pulvermet. (1975) 23, 175
- /4/ M.Komac, F.Thümmeler
Planseeber. Pulvermet. (1973) 21, 88
- /5/ M.Komac, T.Kosmač, F.Thümmeler
Planseeber. Pulvermet. (1977) 25, 101
- /6/ M.Drofenik, M.Komac
"Contemporary Inorganic Materials 1976", 1976: Ljubljana,
J.Stefan Institute
- /7/ T.Kosmač, M.Komac, F.Thümmeler
in preparation

Möglichkeiten einer Entwicklung von Molybdänbasis-
Hartstoffen und Hartmetallen *

H. Holleck

Die Hartmetalle - pulvermetallurgisch hergestellte Verbundwerkstoffe aus einem harten Übergangsmetallcarbid und einem duktilen Bindemetal - haben in den letzten Jahrzehnten eine stark wachsende Bedeutung erlangt, sowohl als Werkzeuge für die Materialbearbeitung (spanabhebende Bearbeitung, spanlose Formgebung, Gesteinsbearbeitung), als auch im Bereich des Verschleißschutzes (vgl. /1-5/). Verfolgt man die Entwicklung der Hartmetalle bis zu den Anfängen in den Jahren 1920 bis 1925 zurück, so muss man feststellen, dass bis heute keine wirklichen Alternativen zu den nun schon über 50 Jahren auf dem Markt befindlichen WC (teilweise mit Zusätzen von TiC, NbC oder TaC)-Co Hartmetallen gefunden wurden. Das WC nimmt auch heute noch bei der Hartmetallproduktion eine herausragende Stellung ein, denn mindestens 98% aller handelsüblichen Hartmetalle enthalten Wolframcarbid als Hauptbestandteil, und etwa die Hälfte davon sind reine WC-Co Hartmetalle (vgl. /6/). Für diese bevorzugte Stellung des WC sind neben den mechanischen Eigenschaften des Hartstoffes (hohe Härte, sehr hoher Elastizitätsmodul, hohe Druckfestigkeit) besonders die ausgezeichnete Benetzbarkeit und die hohe temperaturabhängige Löslichkeit von WC in flüssigem Kobaltbinder massgebend. Im Laufe der Jahre hat sich eine Technologie etabliert, die es gestattet, durch Änderung des Zustandes der Ausgangsmaterialien, der Herstellungsparameter und durch Zusätze Hartmetalle mit bestimmten, spezifischen Eigenschaften reproduzierbar herzustellen. Es war und ist auch heute noch schwer, in diese etablierte Technologie neue Materialien einzubringen. Neue Impulse erhält die Forschung und Entwicklung auf dem Hartmetallgebiet in jüngster Zeit jedoch durch die weltweit durchgeführten Studien hinsichtlich der Erschöpfung bestimmter Rohstoffe. In naher Zukunft werden wir auf vielen Gebieten gezwungen sein, Überlegungen anzustellen, welche Materialien durch welche anderen Werkstoffe oder aber welche Komponenten in Werkstoffen durch

*
vgl. auch H.Holleck: "Molybdän als möglicher Ersatz für Wolfram
in Hartstoffen und Hartmetallen"
Zeitschrift "Metall", im Druck

andere vernünftig ersetzt werden können. Materialien wurden in der Vergangenheit oftmals ohne Rücksicht auf die Rohstoffvorräte entwickelt und verbraucht. Inzwischen haben verschiedene Studien ergeben (vgl. z.B. /7-9/), dass für manche Elemente auch bei optimistischen Prognosen nur sehr begrenzte abbauwürdige Reserven vorhanden sind und dass bei anderen Metallen der überwiegende Teil der Vorräte in ganz wenigen Ländern konzentriert ist, was zu Abhängigkeiten führen kann, die besonders für hochindustrialisierte Länder zu einem Risiko werden. Abgesehen davon, sind stark steigende Preise bei knapper werdenden Materialien die logische Folge.

Abb.1a und 1b verdeutlichen am Beispiel der hochschmelzenden Übergangsmetalle und der Eisenmetalle die Problematik. Obwohl die angegebenen Zahlen über sichere und mögliche Weltvorräte (Abb.1a) sowie über die Dauer der Verfügbarkeit (Abb.1b) Schätzwerte (vgl. /8/) und sicherlich mit einiger Vorsicht zu gebrauchen sind, können die angegebenen Tendenzen sicherlich als Diskussionsgrundlage herangezogen werden.

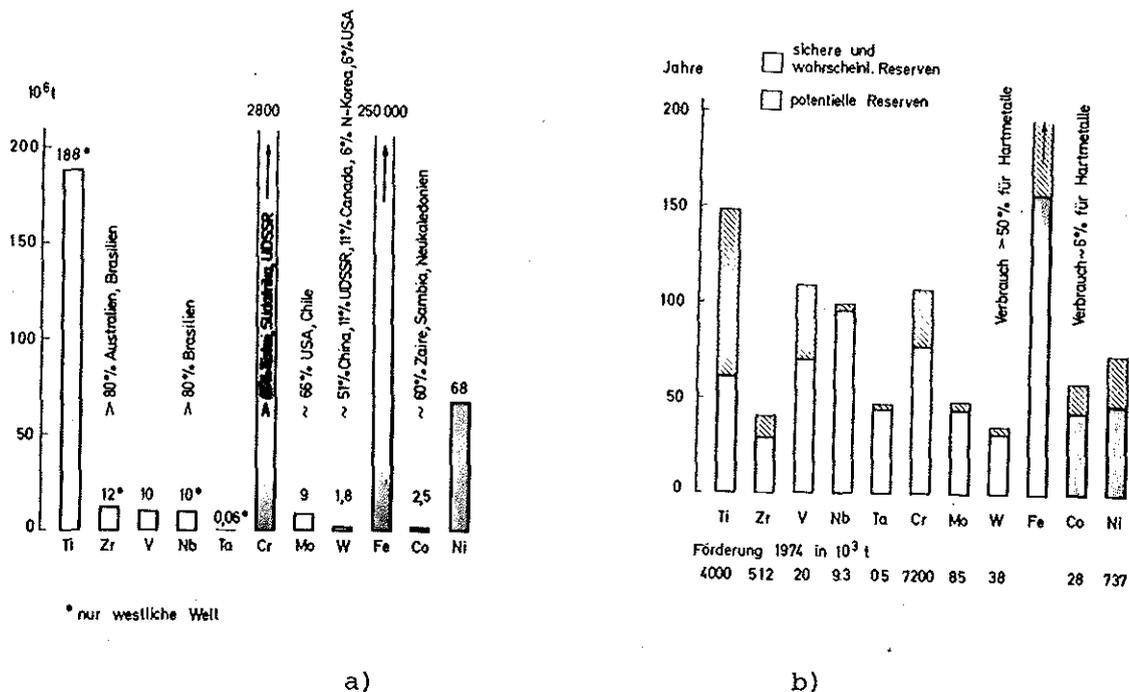


Abb. 1: a) Abschätzungen von Rohstoffvorräten bestimmter Übergangsmetalle, Häufung der Vorkommen auf der Erde sowie
b) Prognosen über die Jahre der Verfügbarkeit unter Berücksichtigung eines prognostizierten Verbrauchszuwachses (vgl. /8/)

Wolfram ist teuer, spezifisch schwer, nicht sehr häufig, und was die Zukunftsprognosen anbelangt ungünstig. Schätzungen sprechen von einer möglichen Erschöpfung der Vorräte, die zu über 66% in östlichen Ländern liegen, in 30 bis 40 Jahren. Mehr als 50% des W-Verbrauches liegen auf dem Gebiet der Hartmetalle. Es liegt also nahe, nach Ersatzwerkstoffen zu suchen, die möglichst billiger, nicht schlechter und was die Zukunftsperspektiven anbelangt unkritischer sind. Wegen des allgemein guten Benetzungsverhaltens und der hohen Löslichkeit im Bindemetall, Eigenschaften, die alle Carbide der Übergangsmetalle der 6. Gruppe gegenüber Fe, Co und Ni zeigen, sowie wegen des ähnlichen Reaktionsverhaltens liegt es nahe, zu prüfen, inwieweit das homologe, spezifisch leichtere, billigere und in den Zukunftsprognosen günstigere Element Molybdän, Wolfram ersetzen kann. Arbeiten in dieser Richtung werden an verschiedenen Stellen, mehr oder weniger offen, durchgeführt. Im folgenden werden die sich anbietenden prinzipiellen Möglichkeiten einer Einführung des Mo in Hartstoffe und Hartmetalle kurz diskutiert.

Betrachtet werden:

- Binäre Molybdäncarbide
- Ternäre (Mo,W)-Carbide
- Ternäre W-freie Mo-Basis Carbide
- Mo-, bzw. (Mo,W)-Carbonitride
- Mo-Borcarbide
- B-stabilisierte Mo-Basis Carbide

Binäre Molybdäncarbide (vgl. auch Beitrag Seite 51)

Es existieren vier binäre Molybdäncarbide. Nur Mo_2C ist über den ganzen Temperaturbereich stabil. Das kubisch flächenzentrierte $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ und das hexagonale $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ zerfallen bei Temperaturen unter 2233 bzw. 1928 K; hexagonales MoC wird hingegen erst unterhalb 1453 K thermodynamisch stabil, ist jedoch auch bei Langzeitglühungen nicht homogen zu erhalten. Mo_2C ist nicht sehr hart und spröde und wandelt sich darüber hinaus bei Temperaturen um 1700 K in eine geordnete orthorhombische Modifikation um. Binäre Mo-Carbide bieten, wie auch aus experimentellen Untersuchungen, die in Beitrag S. 51 beschrieben sind, zu schliessen ist, demnach keine erfolgsversprechenden Nutzungsmöglichkeiten.

Ternäre (Mo,W)-Carbide

Die hexagonale Tieftemperaturphase MoC lässt sich durch Lösung in WC bis zu höheren Temperaturen stabilisieren. Abb.2a und b zeigen isotherme Schnitte im System Mo-W-C bei 2373 K bzw. 1273 K und Abb. 3 einen Konzentrationsschnitt WC-MoC im ternären System Mo-W-C, aus welchem der Temperaturbereich deutlich wird, innerhalb dessen ein (W,Mo)C-Mischkristall erhalten und verarbeitet werden kann. Mo-Gehalte bis zu 60 Mol % sollten ohne grössere Schwierigkeiten technologisch nutzbar sein. In diesem Schnitt liegt sicherlich ein beachtliches Entwicklungspotential. Probleme liegen allerdings bei der Herstellung des Mischkristalls aus den Ausgangskomponenten oder Randverbindungen. Neuerdings konnte gezeigt werden, dass durch Anwesenheit der Bindemetalle Eisen, Kobalt oder Nickel die Nukleation der (Mo,W)C-Mischkristalle wesentlich verbessert wird und es wurde vorgeschlagen, Hartmetalle durch gleichzeitiges Erschmelzen bzw. langzeitiges Sintern von MoC-WC-Co-Mischungen herzustellen /11/.

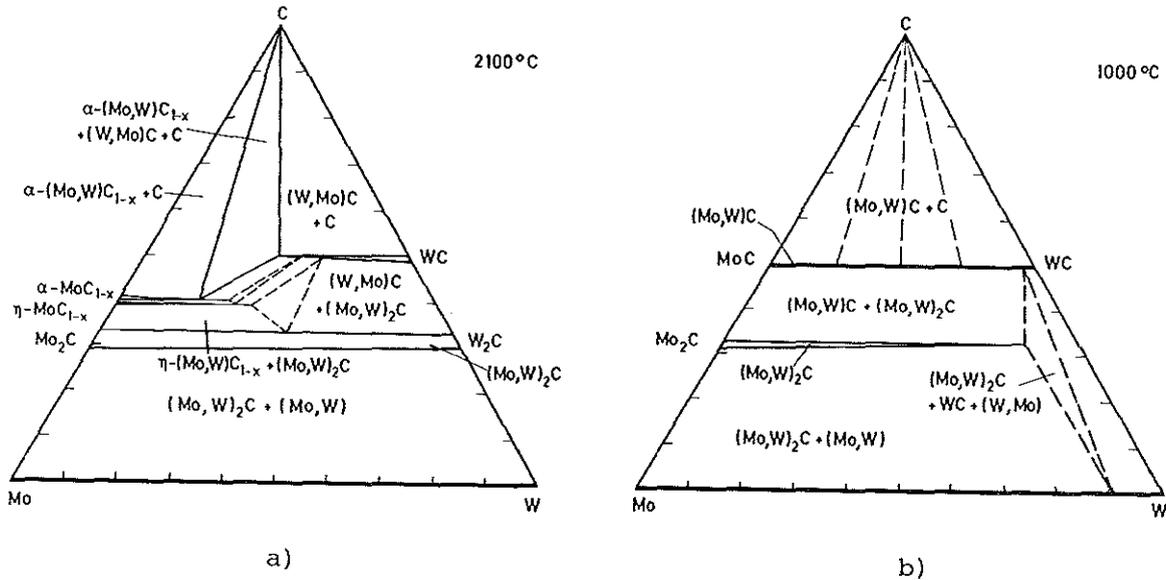


Abb. 2: Isotherme Schnitte im System Mo-W-C bei 2373 und 1273 K (vgl. /14/)

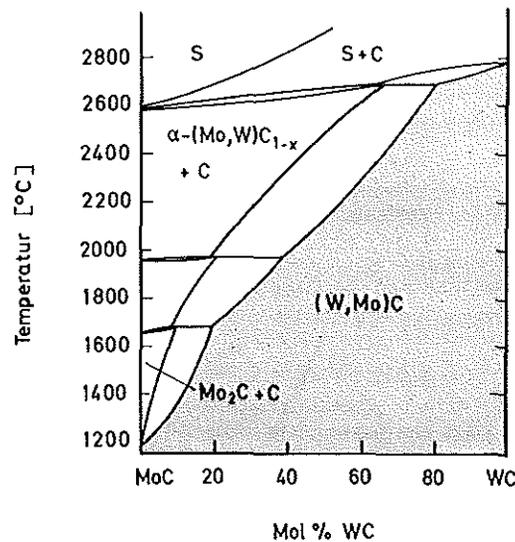


Abb. 3: Konzentrationsschnitt WC-MoC im System Mo-W-C (vgl. /14/)

Ternäre W-freie Mo-Basis Carbide

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung ternärer Mo-Carbide beruht auf der Stabilisierung des kubischen MoC_{1-x} durch Lösung in einem der kubisch flächenzentrierten Übergangsmetallcarbide. Abb.4 zeigt isotherme Schnitte in den Systemen der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit Molybdän und Kohlenstoff. Diese Systeme sind gekennzeichnet durch vollkommene Mischbarkeit bei hohen Temperaturen und einer stark temperaturabhängigen Löslichkeit von $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ in den Carbiden MC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) bei tieferen Temperaturen, wo das reine Mo-Carbid nicht mehr existiert. Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich in den Konzentrationsschnitten MC-MoC_{1-x} (M = Ti, Hf, Nb, Ta), wiedergegeben in Abb.5. Die Eigenschaften in diesen Mischsystemen sind stark abhängig von dem Ausmass des Metallausstausches sowie von der Stöchiometrie der Mischphasen. Betrachtet man die Härte für die Schnitte von stöchiometrischem MC zu $\text{MoC}_{0,67}$, so ergeben sich Abhängigkeiten vom MoC_{1-x} -Gehalt, wie in Abb.6 schematisch durch die Kurvenverläufe angedeutet. Bis auf die Systeme HfC-MoC_{1-x} und TaC-MoC_{1-x}, wo Härtemaximas auftreten, beobachtet man weitgehend lineare Abhängigkeiten im einphasigen und mehrphasigen Bereich. Bei tiefen Temperaturen nei-

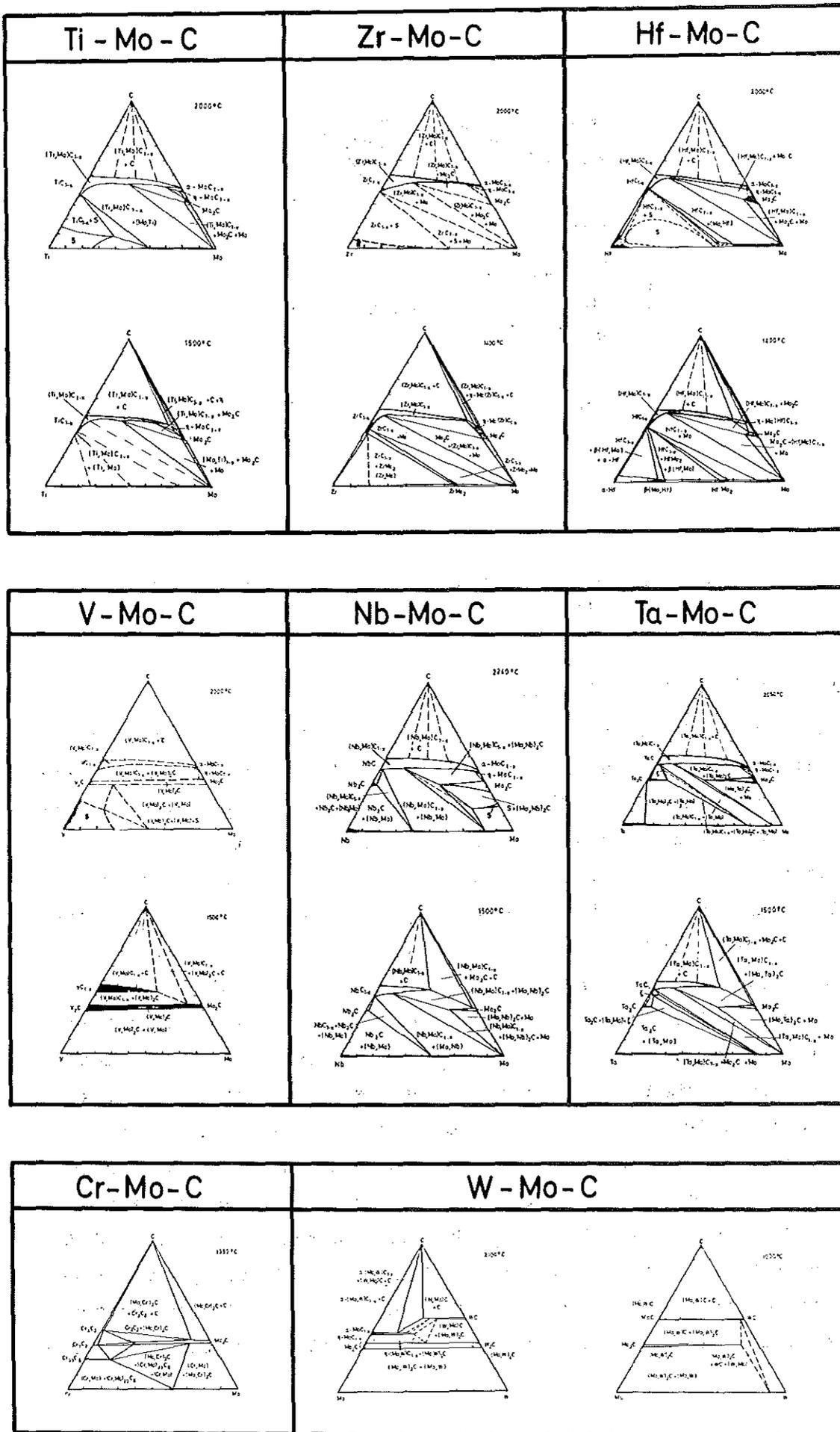


Abb. 4: Isotherme Schnitte im ternären System M-Mo-C
(M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W)

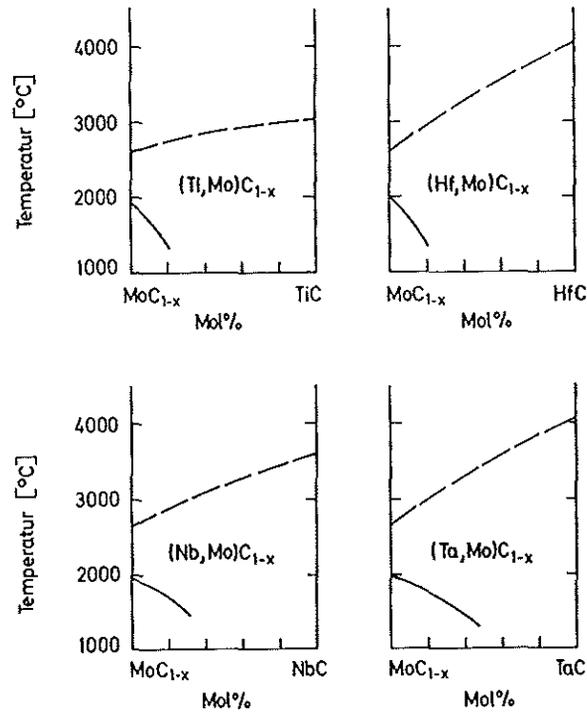


Abb. 5: Konzentrationsschnitte MC-MoC_{1-x} (M = Ti, Hf, Nb, Ta)
(vgl. /15/)

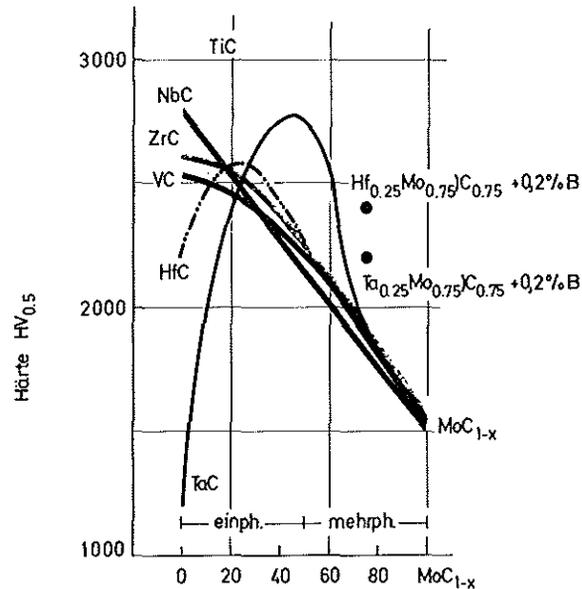


Abb. 6: Härteverlauf auf den Schnitten MC-MoC_{1-x} (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)

gen die Mischphasen auf der Molybdäncarbid-reichen Seite zum Zerfall, vor allem bei der Verarbeitung mit Bindemetallen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser unerwünschte Zerfall verhindert wird durch geringe Borgehalte (<0,5 Gew.%), die in Form von elementarem Bor, B_4C oder BN eingebracht werden können (vgl. Beitrag S.58 in diesem Bericht).

Mo- bzw. (Mo,W)-Carbonitride

Die hexagonale Tieftemperaturphase MoC kann durch Stickstoff stabilisiert werden. Abb.7 zeigt einen isothermen Schnitt im System Mo-C-N bei $1100^\circ C$. Um allerdings Mo-reiche Carbonitride zu erhalten, sind hohe Stickstoffdrucke erforderlich. Ohne grosse Schwierigkeiten lassen sich dagegen offensichtlich (Mo,W) (C,N)-Mischkristalle in den Grenzen $(Mo_{0,7}W_{0,3}) (C,N)$ und $(Mo_{0,4}W_{0,6}) (C,N)$ herstellen und zu Hartmetallen weiter verarbeiten /9/. Die Stickstoffgehalte in den Carbonitridphasen liegen hierbei zwischen 0,05 und 1,5 Gew.%. Als Bindemetalle können Fe, Co oder Ni oder Legierungen dieser Elemente verwendet werden. Während durch Stickstoff stabilisierte (Mo,W)C-Carbide mit WC-Struktur aussichtsreiche Hartstoffphasen im Sinne eines teilweisen Ersatzes von W durch Mo darstellen, zeichnen sich für Mo-Borcarbide noch keine erfolgversprechenden Ausgangsphasen für verschleissfeste Hartmetalle ab.

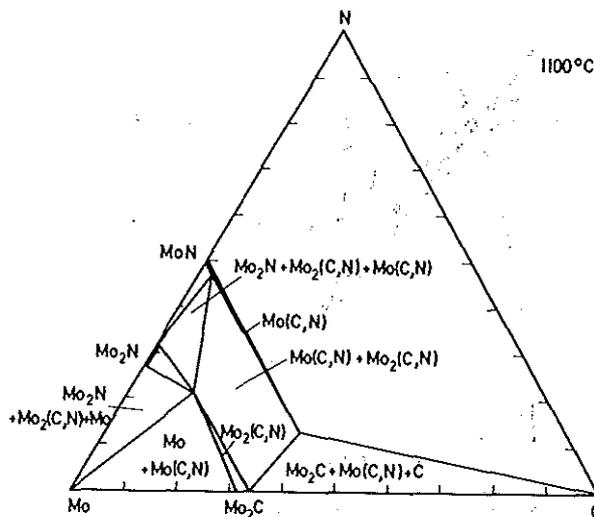


Abb. 7: Isothermer Schnitt bei 1373 K im System Mo-C-N (vgl./13/)

Mo-Borcarbide

Experimentelle Untersuchungen sind im Beitrag S.51 beschrieben.

Borstabilisierte ternäre molybdänreiche Carbide

Geringe Borgehalte stabilisieren das Gefüge und erhöhen sowohl die Raumtemperaturhärte (vgl. Abb.6) als auch besonders die Warmhärte. Die bisherigen experimentellen Untersuchungen, die im Beitrag S.53 dieses Berichtes beschrieben sind, lassen schliessen, dass solche Carbide aussichtsreiche Hartstoffe für zukünftige Hartmetalle darstellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass berechtigte Aussichten bestehen, Wolfram in Hartmetallen weitgehend durch Molybdän zu ersetzen. Am weitesten fortgeschritten ist sicherlich die Stabilisierung eines hexagonalen (Mo,W)C-Mischkristalls durch Stickstoff. Andere Alternativen bieten sich jedoch ebenso an, wie z.B. die Stabilisierung eines kubischen Molybdän-Basis Hartstoffes. Die positiven Eigenschaften, wie z.B. ausgezeichnetes Benetzungsverhalten und eine hohe Binderlöslichkeit, sind nicht an das hexagonale Gitter gebunden, wie gelegentlich vermutet wird. Für eine technische Realisierung eines Mo-Basis Hartmetalls werden letztendlich neben den Eigenschaften vor allem die Herstellungsbedingungen entscheiden, welche Richtung am aussichtsreichsten ist.

Literatur

- /1/ K.J.A.Brooks
World directory and Handbook of Hardmetals, Eng.Digest Publication, St.Albans, England, 1975
- /2/ R.Kieffer, F.Benesovsky,
Hartmetalle, Springer Verlag, Wien, 1965
- /3/ G.Schumacher, G.Ostermann
Hartmetalle in der heutigen Technik; Kobalt 4 (1973) 69
- /4/ F.Benesovsky, W.Schedler
Hartmetalle; in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
Band 12 (1976) S.515

- /5/ O.Rüdiger
Metallische Carbide in der modernen Werkstofftechnologie;
Umschau in Wiss. und Techn. 74 (1974) 629
- /6/ F.Kölbl
Planseeber. Pulvermet. 19 (1971) 18
- /7/ G.Govett und M.Govett (Hrsg.)
World mineral supplies, Elsevier Scient.Publ.Comp., Amsterdam,
1976
- /8/ N.N.
Metall 32 (1978) 338
- /9/ P.Ettmayer, R.Kieffer
ÖP A 496 - 77 (1977)
- /10/ H.Nowotny, J.C.Schuster
ÖP A 3680 - 76 (1976)
- /11/ H.Holleck
Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe; Hauptversammlung
der Dt. Gesellschaft für Metallkunde, Innsbruck, Mai 1978
- /12/ E.Rudy, S.Windisch, A.Stosick, J.Hoffmann
Trans AIME 239 (1976) 1247
- /13/ P.Ettmayer
Mh. Chem., 101 (1970) 1720
- /14/ E.Rudy, B.F.Kieffer, E.Baroch
Planseeber. Pulvermet. 26 (1978) 105
- /15/ V.N.Eremenko, T.Ya.Velinkanova, S.V.Shabanova, L.V.Atyukh,
Porosh. Met. 11 (1973) 58

Herstellung und Eigenschaften von Verbindungen aus dem System Mo-C-B

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

Binäre Mo-Carbide lassen sich nicht als Hartstoffe in Hartmetallen verwenden, da - wie es das Phasendiagramm in Abb.1 verdeutlicht - von den vier Molybdäncarbiden nur Mo_2C über den ganzen Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt stabil ist. Das kubisch flächenzentrierte $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ und das hexagonale $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ zerfallen bei Temperaturen unterhalb 2233 bzw. 1928 K, hexagonales MoC wird hingegen erst unterhalb 1453 K thermodynamisch stabil, ist jedoch auch bei Langzeitglühungen nicht homogen zu erhalten. Mo_2C ist nicht sehr hart (vgl. Abb.2) spröde und wandelt sich darüber hinaus bei 1700 K in eine geordnete orthorhombische Modifikation.

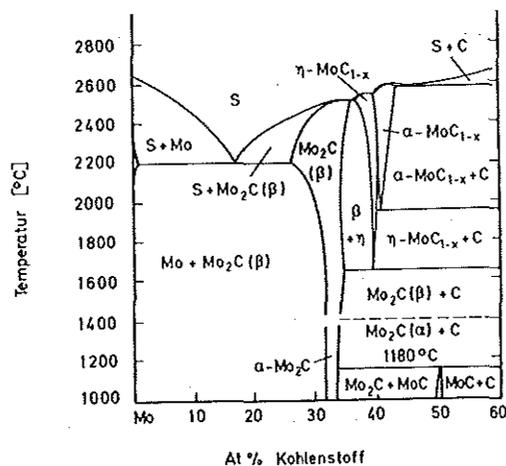


Abb.1: Phasendiagramm Molybdän-Kohlenstoff (nach /3/ mit geringfügigen Änderungen)

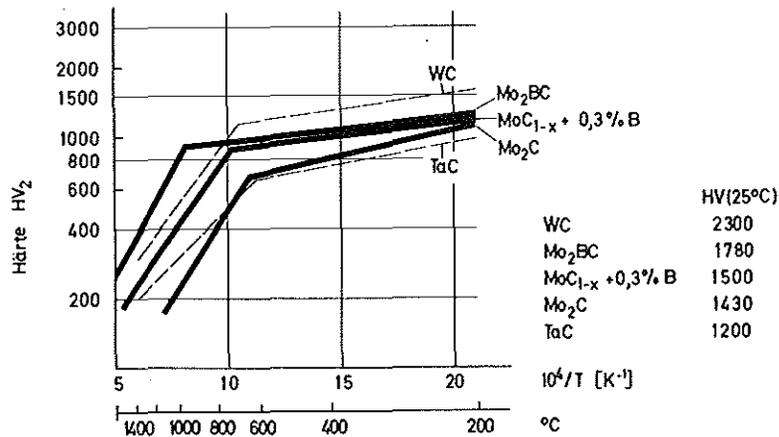


Abb.2: Raumtemperatur- und Warmhärte verschiedener Mo-Basis Hartstoffe

Schon früher wurden Anzeichen dafür gefunden, dass geringe Borgehalte die Hochtemperaturcarbide α -MoC_{1-x} und η -MoC_{1-x} stabilisieren bzw. deren Zerfall verzögern /1,2/. Um das Ausmass einer solchen Stabilisierung und den Einfluss auf Gefüge und Eigenschaften zu prüfen, wurden Proben im System Mo-C mit und ohne Borzusatz pulvermetallurgisch und schmelzmetallurgisch hergestellt, bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert und anschliessend röntgenographisch, metallographisch sowie hinsichtlich Raumtemperatur- und Warmhärte geprüft.

B-stabilisierte Mo-Carbide

Sowohl durch pulvermetallurgische, wie auch durch schmelzmetallurgische Herstellungsverfahren ist es nicht möglich, homogene Proben der Hochtemperaturcarbide α -MoC_{1-x} und η -MoC_{1-x} zu erhalten. Abb.3 zeigt Gefügebilder von Proben im Konzentrationsbereich der Zusammensetzung dieser Carbide. Das mehrphasige Gefüge setzt sich aus Mo₂C, freiem Kohlenstoff und Resten von α - bzw. η -MoC_{1-x} zusammen.

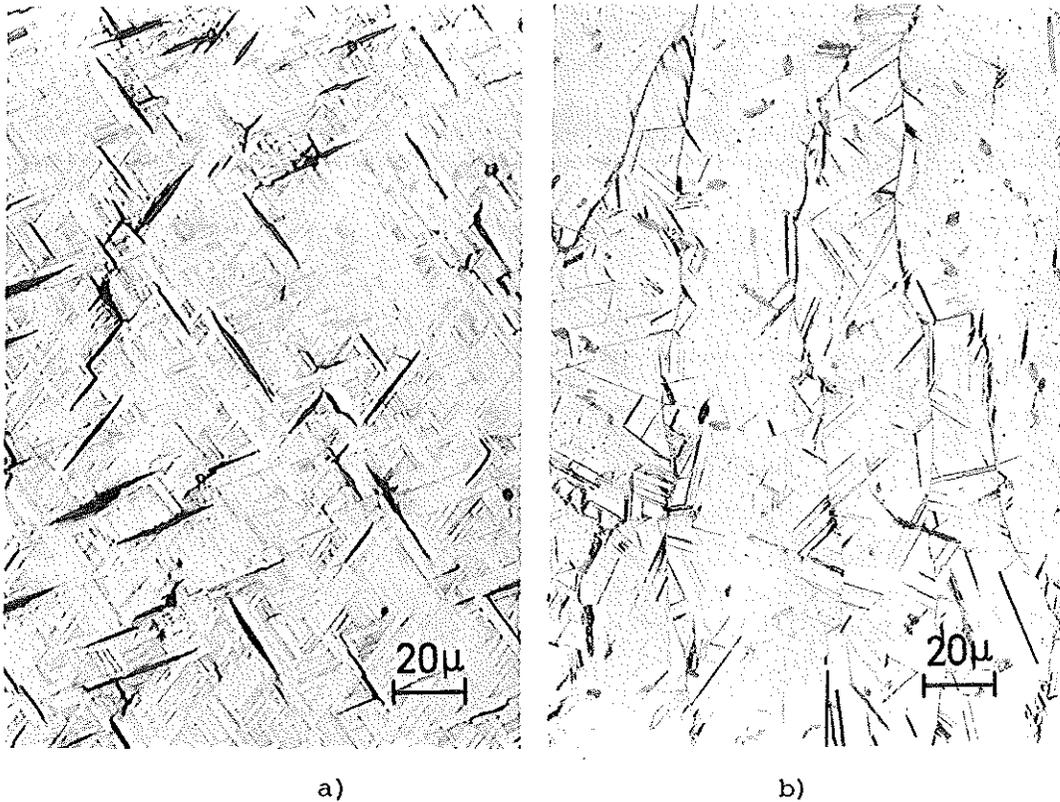


Abb.3: Schliffbilder von bei 2100°C homogenisierten Schmelzproben aus dem System Mo-C mit 40 At.% C (a), bzw. 45 At.% C (b)
Röntgenbefund: Mo_2C , $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, $\eta\text{-MoC}_{1-x}$, C

Durch Zugabe geringer Mengen von Bor (z.B. 0,3 Gew.%) können die Hochtemperaturphasen $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ und $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ pulver- und schmelzmetallurgisch hergestellt und zu Raumtemperatur abgekühlt werden. Die Raumtemperaturhärte dieser stabilisierten Carbide liegt mit 1500 HV nicht wesentlich über derjenigen von Mo_2C . Die Warmhärte ist jedoch vor allem bei höheren Temperaturen beträchtlich höher (vgl. Abb.2).

Bei einer Glühbehandlung von 1400°C, wie sie bei der Hartmetallherstellung erforderlich wäre, zersetzen sich diese Hochtemperaturcarbide wieder teilweise zu Mo_2C und Kohlenstoff. Abb.4 zeigt Schliffbilder von heissgepressten Proben, im oberen Teilbild a) vor einer Homogenisierungsglühung mit noch vorhandenem Mo_2C und

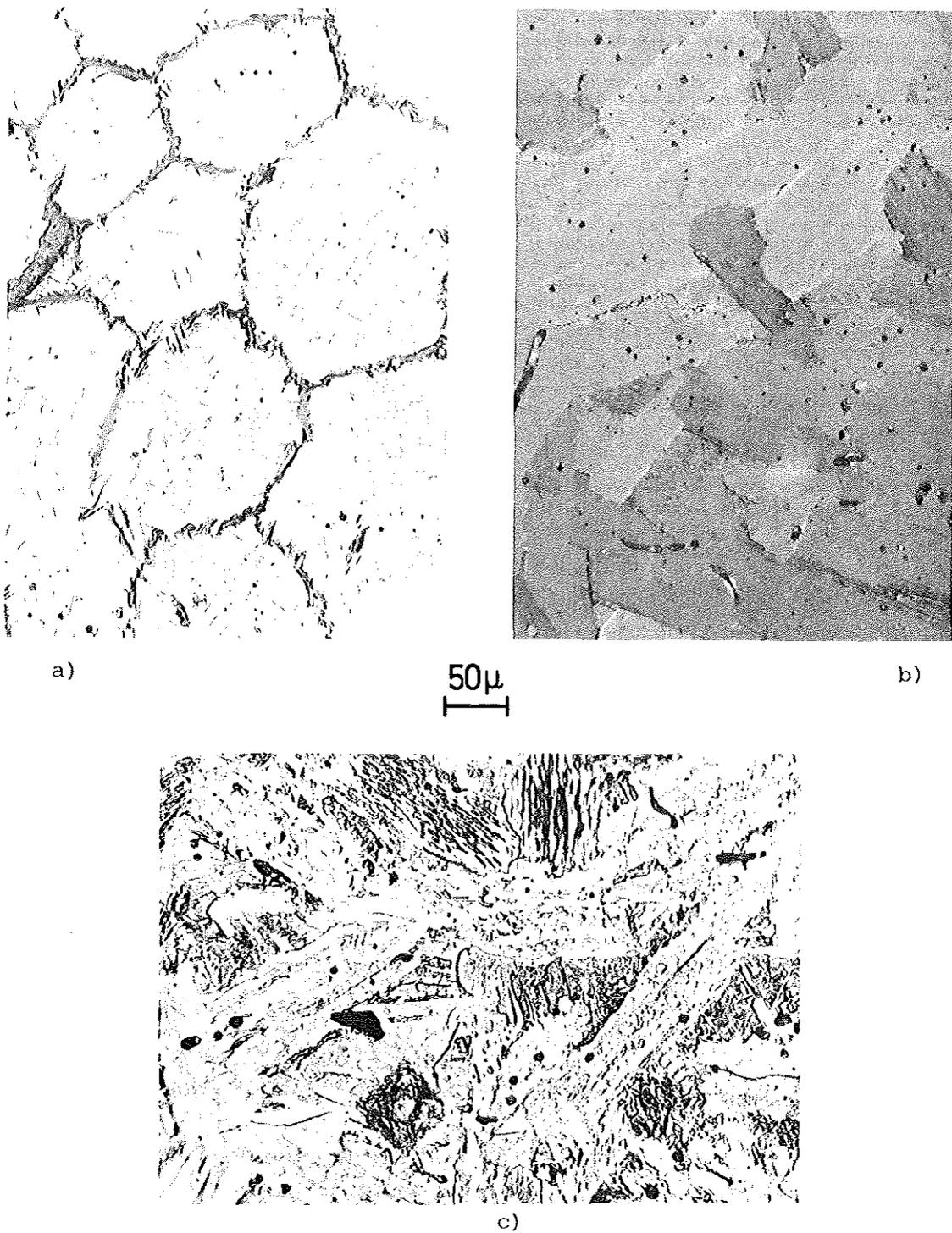


Abb.4: Schliffbilder von heissgepressten Mo-C 59/41 (At.%) (+0,3 Gew.% B) Proben
a) bei 2100°C heissgepresst;
Röntgenbef. (R.b.): $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, $\eta\text{-MoC}_{1-x}$, Mo_2C , C
b) zusätzlich 5 h bei 2100°C gegläht;
R.b. $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, $\eta\text{-MoC}_{1-x}$
c) zusätzlich Warmhärtemessung bis 1400°C durchgeführt;
R.b. $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, $\eta\text{-Mo}_{1-x}$, Mo_2C

freiem Kohlenstoff, im mittleren Teilbild b) nach der Homogenisierungsglühung bei 2100°C mit den Phasen $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ und $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ und im unteren Teilbild c) nach der Warmhärtemessung bei 1400°C, wo wieder Mo_2C -Ausscheidungen, verbunden mit einem Auftreten von freiem Kohlenstoff beobachtet werden. Binäre, durch Bor stabilisierte Mo-Carbide wurden deshalb als Hartstoffphasen nicht weiter in Betracht gezogen.

Die Phase Mo_2BC

Abb. 5 zeigt die Phasenbeziehungen im System Mo-C-B. Es tritt ein ternäres Carboborid Mo_2BC auf, das mit den Mo-Carbiden, Kohlenstoff und MoB im Gleichgewicht steht. Es lag nahe, Herstellungsbedingungen und Eigenschaften dieser ternären Verbindungen zu prüfen. Mo_2BC lässt sich sowohl pulvermetallurgisch wie schmelzmetallurgisch mühelos einphasig aus den Komponenten herstellen. Abb. 6 zeigt Bilder gasgeätzter Schlitze von heissgepresstem a) und lichtbogengeschmolzenen b) Mo_2BC . Die Raumtemperaturhärte der Verbindung liegt bei 1800 HV. Sie zeichnet sich jedoch, wie Abb. 2 verdeutlicht, durch eine ausgesprochen hohe Warmhärte aus. Bei 1000°C werden noch fast

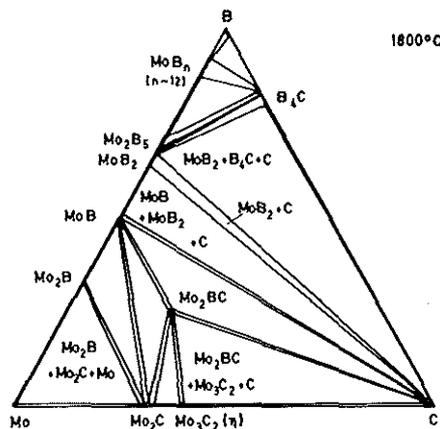


Abb. 5: Phasenbeziehungen im System Mo-B-C bei 1800°C (nach /13/)

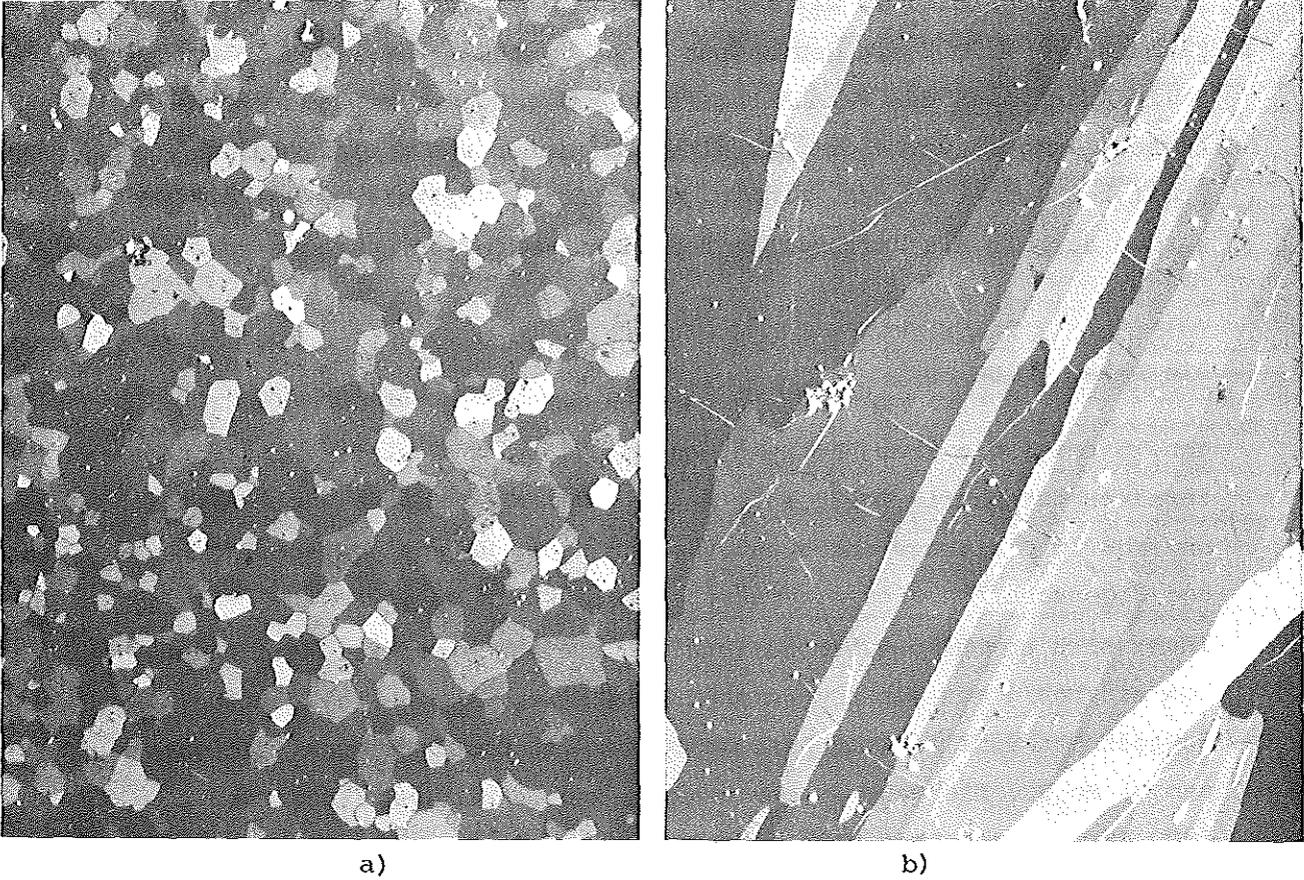


Abb.6: Abbildungen gasgeätzter Schliffe von Mo_2BC
a) heissgepresst b) erschmolzen

50 μ

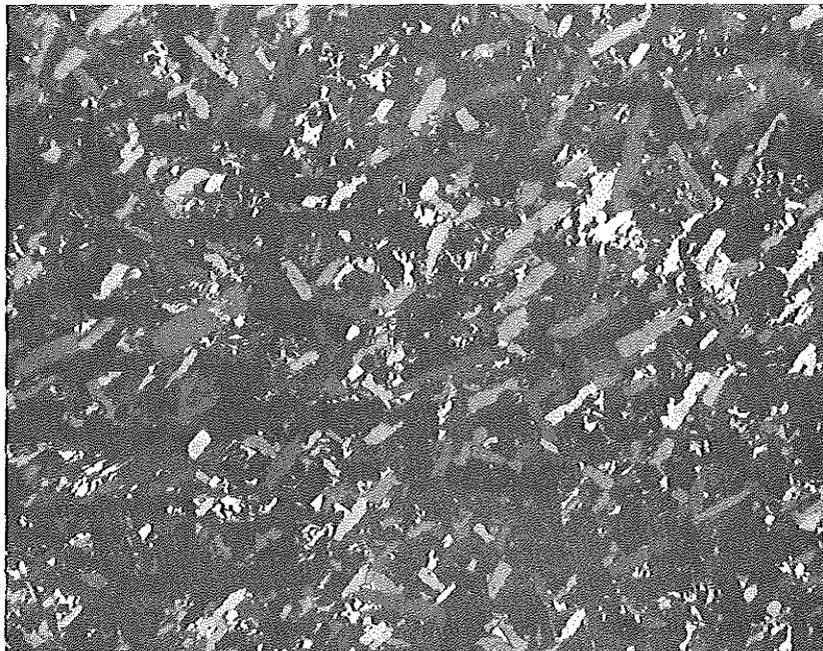


Abb.7: Abbildung eines gasgeätzten Schliffes von
 $\text{Mo}_2\text{BC}+10 \text{ Co}$ (Röntgenbefund: Mo_2BC , Mo_2CoB_2 ,
 Mo_2C , Co)

1000 HV gemessen. Der Knickpunkt im Härteverlauf bei logarithmischer Auftragung der Härte über $10^4/T$ liegt erst knapp oberhalb 1000°C . Es wurde im weiteren versucht, Hartmetalle mit Mo_2BC als Hartstoffphase und Co sowie Ni als Bindemetalle herzustellen. Ansätze mit 10 Gew.% Co bzw. Ni wurden gemischt gemahlen und 3 h bei 1550°C in Argon gesintert. Mo_2BC reagierte hierbei mit den Bindemetallen unter Bildung von Komplexboriden der Formel Mo_2CoB_2 bzw. Mo_2NiB_2 . Die Hartmetalle zeigen ein komplexes Gefüge (vgl. Abb.7) aus Mo_2BC , Mo_2C , Mo_2CoB_2 bzw. Mo_2NiB_2 und Co bzw. Ni. Die Eigenschaften dieser Proben wurden nicht weiter untersucht, jedoch nimmt erfahrungsgemäss vor allem die Festigkeit von Hartmetallen mit ähnlichen Hartstoff-Binder Reaktionen stark ab, so dass das Carboborid Mo_2BC wenig Aussicht für eine weitere Anwendung in dieser Richtung bietet.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen an binären Mo-Carbiden und Mo-Carboboriden muss man feststellen, dass Hartstoffe aus dem rein ternären System Mo-B-C nicht geeignet sind, in aussichtsreicher Weise Konstituenten von Hartmetallen zu werden.

Literatur

- /1/ E.Rudy, F.Benesovsky, L.Toth
Z.Metallk. 54 (1963) 345
- /2/ H.Holleck
Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe; Hauptversammlung
DGM, Innsbruck, Mai 1978
- /3/ E.Rudy, S.Windisch, A.Stosick, J.Hoffmann
Trans AIME, 239 (1976) 1247

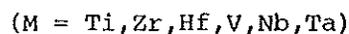
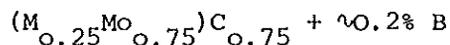
Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe

H.Holleck, H.Janzer, G.Schlickeiser

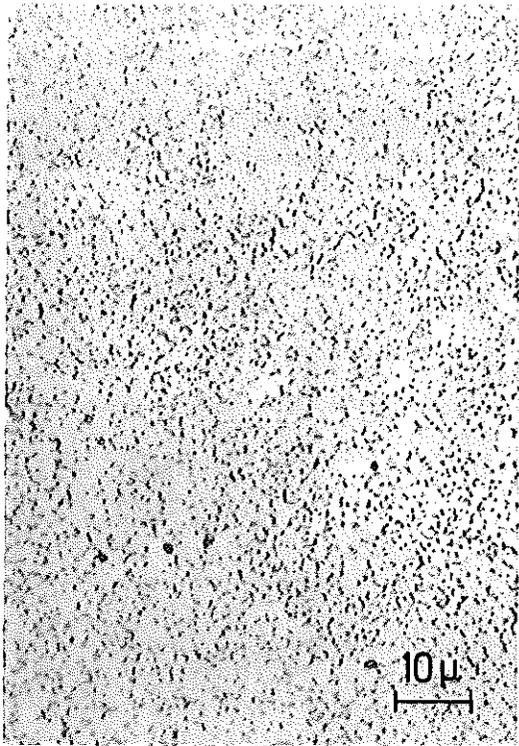
Bor stabilisiert die Hochtemperaturcarbide $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (kubisch flächenzentriert) und $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ (hexagonal), so dass diese Phasen bis Raumtemperatur unterkühlt werden können. Da der Stabilisierungseffekt jedoch nicht ausreicht, um diese Phasen bei tieferen Temperaturen weiter zu verarbeiten, z.B. zu Hartmetallen (vgl. Beitrag Seite 51 in diesem Jahresbericht), wurde eine zusätzliche Stabilisierung des kubischen Molybdäncarbides durch hochschmelzende Übergangsmetalle, die selbst kubisch flächenzentrierte Carbide bilden, untersucht (vgl. auch /1/).

Herstellung der Hartstoffe

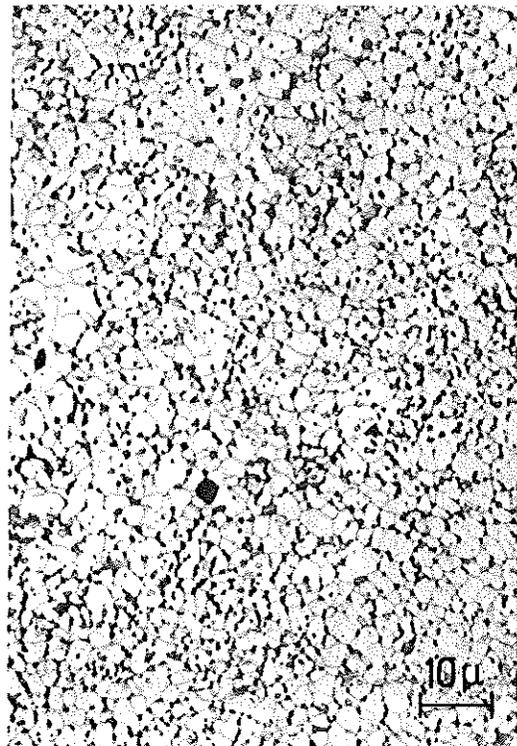
Hartstoffansätze mit drei Teilen Molybdän, einem Teil Übergangsmetall M (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) und verschiedenen Kohlenstoffgehalten, wurden mit 0.5 Gew.% Bor bei 2300°C heissgepresst und anschliessend bei 2100°C 3 h im Hochvakuum homogenisiert. Alle Proben waren danach röntgenographisch einphasig und zeigten die kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur. Das Gefüge der Probenreihe, deren Zusammensetzung nach chemischen Analysen als:



angegeben werden kann, zeigte an Korngrenzen oder im Falle der Ta- und Hf-haltigen Proben im Korn Ausscheidungen (vgl. Schliffbilder in Abb.1). Eine Glühung bei 1200°C liess diese Ausscheidungen in allen Systemen deutlich hervortreten (vgl. Abb.2), wobei sich allerdings der Röntgenbefund nicht änderte, d.h. immer nur der kubisch flächenzentrierte Carbidmischkristall beobachtet wurde. Eine REM-Aufnahme der Ta-haltigen Probe (Abb.3) verdeutlicht die Mikrostruktur, die offensichtlich durch feine Bor- oder Boridausscheidungen charakterisiert ist.



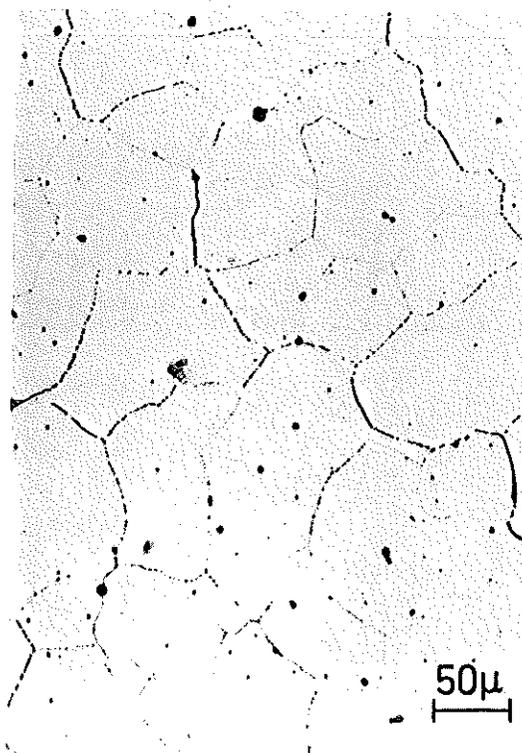
a) M = Hf, ungeätzt



b) M = Hf, geätzt

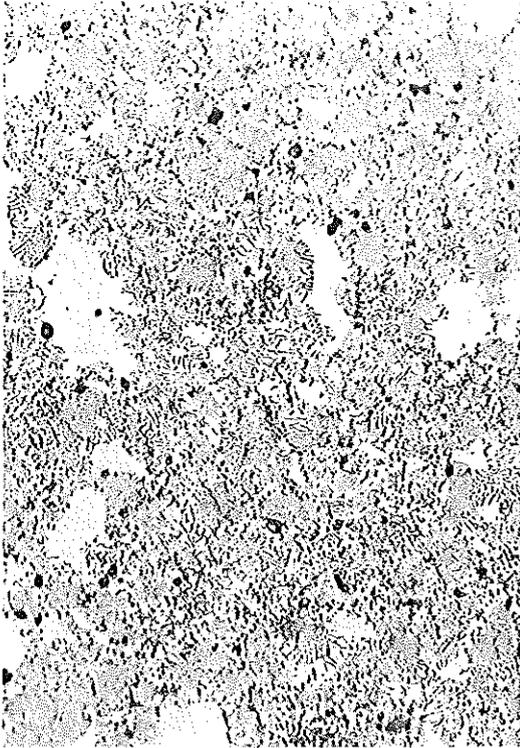


c) M = V, geätzt



d) M = Nb, geätzt

Abb. 1: Schliffbilder von heissgepresstem und bei 2100°C homogenisierten Proben der Zusammensetzung $(M_{0.25}Mo_{0.75})C_{0.75} + \sim 0.2\% B$ (M = Hf, V, Nb)
Röntgenbefund: kfz Mischkristall



a) M = Hf, geätzt



b) M = V, geätzt

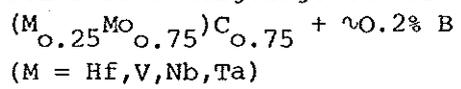


c) M = Nb, geätzt

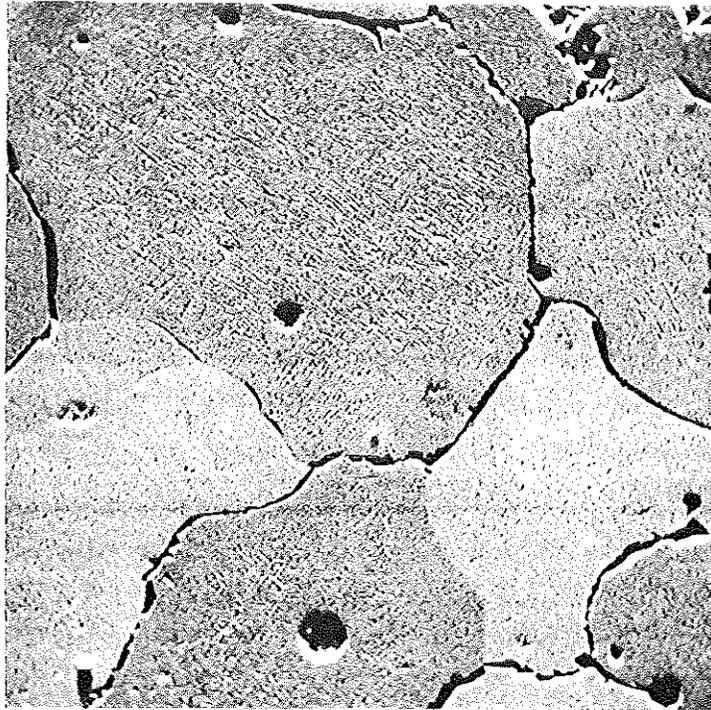


d) M = Ta, geätzt

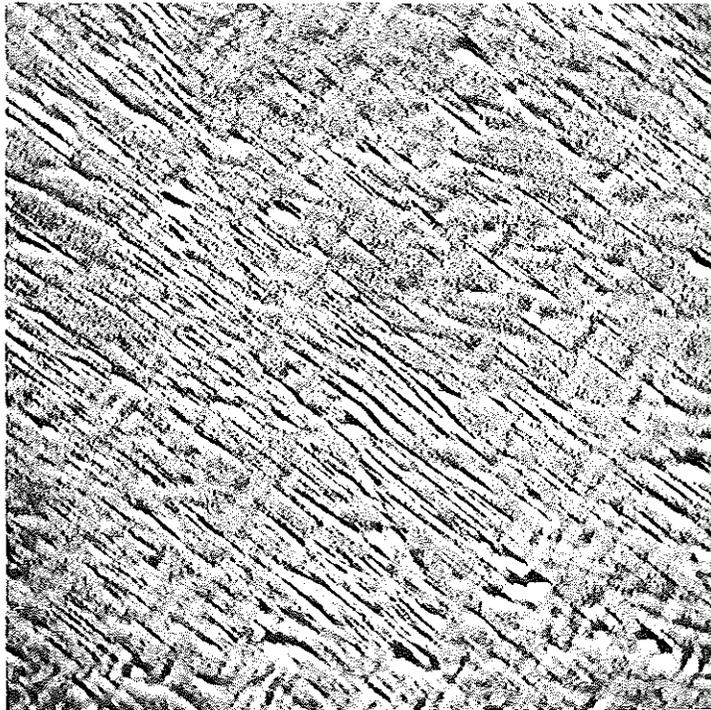
Abb.2: Schliffbilder von heissgepressten, homogenisierten und bei 1200°C ausgelagerten Proben der Zusammensetzung:



20μ



20µ



5µ

Abb. 3: REM Aufnahme einer Probe der Zusammensetzung:
 $(\text{Ta}_{0.25}\text{Mo}_{0.75})\text{C}_{1-x} + 0.2 \text{ Gew. \% B}$

Härte und Warmhärte

Tab. 1 zeigt die Härtewerte der homogenisierten und ausgelagerten Proben. Infolge der teilweise unzureichenden Dichte der Proben haben die Werte vor allem relative Bedeutung. Eine merkliche Härteänderung durch die Auslagerungsglühung wurde nur dort beobachtet, wo das Gefüge stark beeinflusst wurde. Dies ist z.B. bei den Niob- und Hafnium-haltigen Mo-Basis Hartstoffen der Fall. Titan enthaltende Hartstoffe der Zusammensetzung $(\text{Ti}_{0.33}\text{Mo}_{0.67})\text{C}_{1-x}$ mit geringen Gehalten von Bor, Bornitrid oder Borcarbid, zeigen Härtewerte bis 2400 HV. Ein Gefügebild einer 0,2 Gew.% Bor enthaltenden (Ti,Mo)C-Probe zeigt Abb.4. Es ist eine hohe Zahl von Defekten innerhalb der Körner festzustellen, die sich jedoch röntgenographisch nicht als 2. Phase identifizieren lassen.

Tab. 1: Härte von Mo-Basis Carbiden vor und nach einer Ausscheidungsglühung

Phasen: $(\text{M}_{0.25}\text{Mo}_{0.75})\text{C}_{0.75} + \sim 0.2\% \text{ B}$

M	HV _{0.5}	
	2100°C	1200°C
Ti	2150	2100
Zr	2160	2250
Hf	2350	2440
V	1840	1680
Nb	1970	2010
Ta	2200	2180

Diese Defektstrukturen, die in allen untersuchten Proben mehr oder weniger ausgeprägt auftreten, tragen zu einer hohen Warmhärte dieser Hartstoffe bei. In Abb.5 sind Warmhärtekurven für Ti-, Hf- und Ta-enthaltende Mo-Basis-Hartstoffe im Vergleich zu reinem TiC, WC und



Abb.4: Schliffbild einer Probe der Zusammensetzung $(\text{Ti}_{0.33}\text{Mo}_{0.67})\text{C}_{1-x} + 0.3 \text{ Gew.}\% \text{ B}$
 Röntgenbefund: kfz Mischkristall

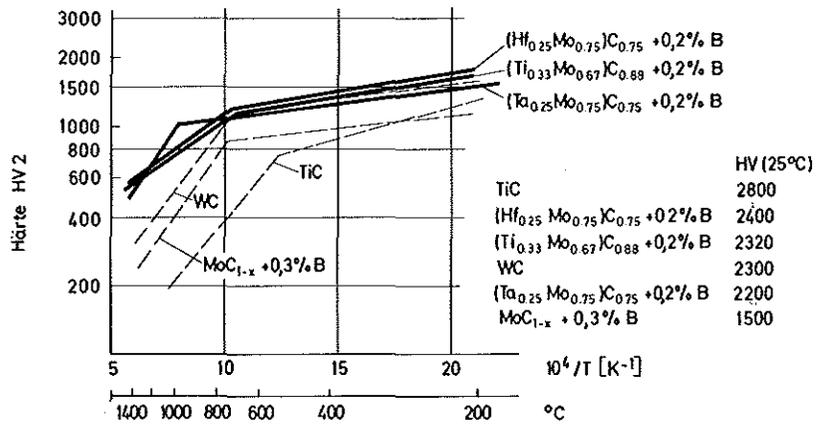
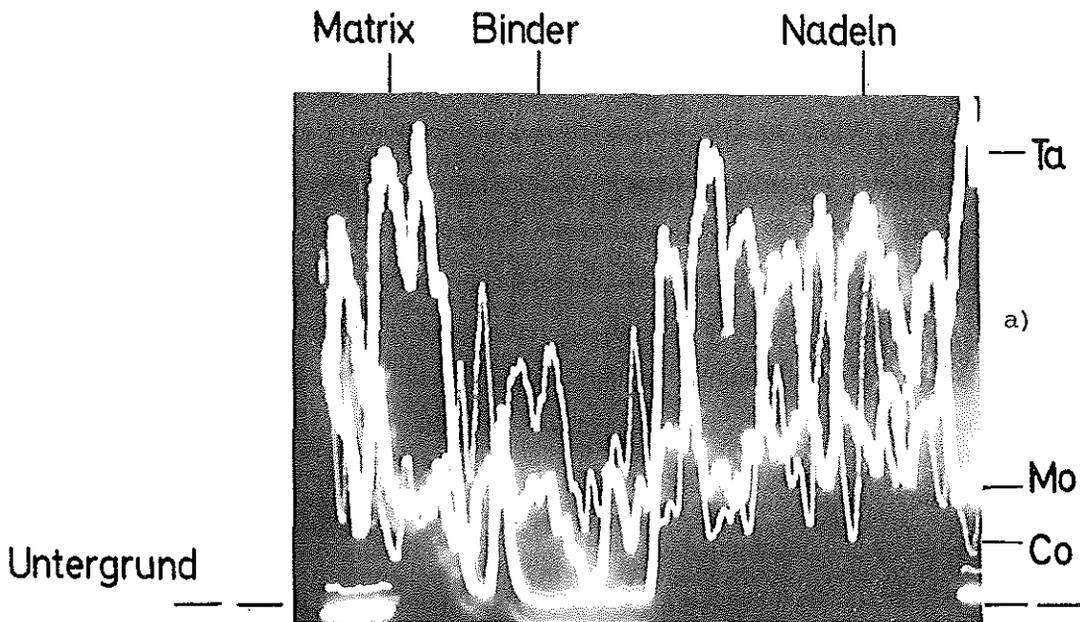


Abb.5: Warmhärte und Raumtemperaturhärte von Bor-stabilisierten Molybdänbasis-Hartstoffen im Vergleich zu TiC, WC und MoC_{1-x} (+0.3 Gew. % B)

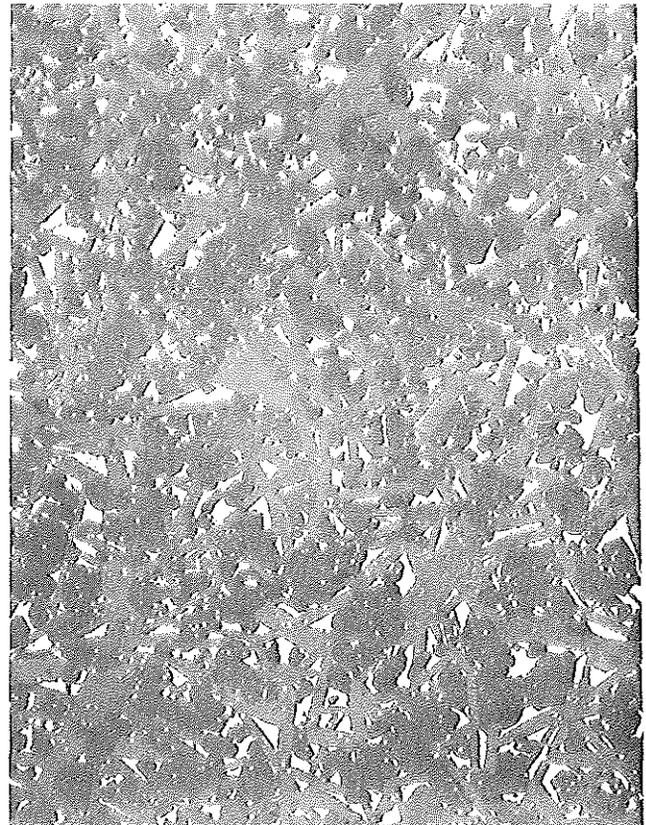
MoC_{1-x} (B) wiedergegeben. Man erkennt bei dieser logarithmischen Auftragung über $1/T$ (eine Auftragung, die unterschiedlichen Verformungsvorgängen bei Temperaturerhöhung Rechnung trägt) einen relativ flach verlaufenden Tieftemperaturast, der zwischen 700 und 1000°C in einen steiler abfallenden Hochtemperaturast übergeht. Ein Vergleich mit den mitaufgeführten binären Carbiden zeigt, dass diese ternären borstabilisierten Hartstoffe die ausgezeichneten Warmhärtewerte von WC erreichen bzw. sogar geringfügig übertreffen.

Verhalten zu Bindemetallen

Ein ganz wesentlicher Punkt bei der Einschätzung eines Hartstoffes im Hinblick auf eine weitere Verarbeitung zu Hartmetallen ist das Verhalten zu potentiellen Bindemetallen. Während begrenzte Lösungs- und Ausscheidungsvorgänge zwischen Hartstoff und Binder sicherlich meist positiv zu bewerten sind, beeinflussen Reaktionen die Eigenschaften, besonders die Biegebruchfestigkeit, meist negativ. Untersucht wurde hier das Verhalten der Mo-Basis Hartstoffe zu Cobalt und Nickel-Bindern. Hartmetalle mit 10 Gew.% Bindemetall wurden hierzu 3 h bei 1450°C gesintert, ohne bei der Pulvervorbereitung und bei der Sintertemperatur den Gesichtspunkt einer Feinkörnigkeit zu berücksichtigen. Die röntgenographischen und metallographischen Befunde aller Hartstoff-Bindemetall Proben zeigen einheitlich das Auftreten von zwei kubisch flächenzentrierten Hartstoffphasen, hexagonales MoC_{1-x} und die Bindemetallphase. Eine Analyse dieses Reaktionsverhaltens wurde an einigen Proben mit Hilfe der Mikrosonde durchgeführt und lässt sich für das Beispiel eines Ta enthaltenden Mo-Basis-Hartstoffes mit 10% Co oder Ni folgendermassen deuten: Beim Zusammentreffen des Hartstoffes $(\text{Ta}_{0.25}\text{Mo}_{0.75})\text{C}_{1-x} + 0.2\% \text{ B}$ mit Co oder Ni geht ein Teil des Molybdäns in den Binder in Lösung, der ursprüngliche Hartstoff reichert sich an Tantal an, gleichzeitig werden die Mo-Hochtemperaturcarbide $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (kfz) und $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ (hex.) ausgeschieden. Diese Phasen sind durch den Binder und evtl. ebenfalls durch Bor stabilisiert und zerfallen nicht. Durch gezielte Herstellungsbedingungen kann man die Morphologie dieser sich ausscheidenden Carbide



b) $(\text{Ta}_3\text{Mo})\text{C}_{1-x}(\text{B}) + 10 \text{ Co}$



c) $(\text{Ta}_3\text{Mo})\text{C}_{1-x}(\text{B}) + 10 \text{ Ni}$

Abb. 6: Konzentrationsprofile und Schliffbilder von Hartstoff-Bindemetall Proben

20 μ

empfindlich beeinflussen. Abb.6 zeigt Konzentrationsprofile der Elemente Mo, Ta und Co in dem darunter abgebildeten $(Ta, Mo)C_{1-x}$ (B) - 10 Co Hartmetall. Die Konzentrationsprofile zeigen deutlich, dass ausgeprägte Löslichkeiten der metallischen Komponenten in den verschiedenen Phasen auftreten. Die Schlifffbilder - vor allem Abb. 6c - zeigen darüber hinaus, dass beim Abkühlen in der Bindephase Ausscheidungen sichtbar werden. Hier handelt es sich offensichtlich um Molybdänausscheidungen aus dem Bindemetall.

Schlussfolgerungen

Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe besitzen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen gute Härteeigenschaften. Sie sind vergleichbar bzw. geringfügig besser als Werte des Wolframcarbids. Besonders Ti-, Ta- und Hf-enthaltende Carbide zeichnen sich aus. Das Verhalten zu den Bindemetallen Cobalt und Nickel ist vielversprechend im Hinblick auf eine gezielte Hartmetallherstellung.

Literatur

- /1/ H.Holleck
Borstabilisierte Molybdänbasis-Hartstoffe. Vortrag: Hauptversammlung Dt.Gesellschaft für Metallkunde, Innsbruck, 1978

Zur Borbestimmung in refraktären Carbiden

H.Schneider, J.Biel

Da sich Borzusätze z.B. bei Molybdäncarbid in Hinblick auf die Stabilisierung von Hochtemperaturcarbidphasen als günstig erwiesen haben, ist in zunehmendem Masse die Notwendigkeit der quantitativen Bestimmung von Borgehalten im Zehntel%-Bereich in refraktären Carbiden gegeben. Eine photometrische Bestimmung des Bors ist infolge der Schwerlöslichkeit dieser Carbide erst nach alkalischem Aufschluss möglich. In einer Abnahme des alkalischen Filtrats erfolgt dann je nach Art des Carbid die photometrische Borbestimmung nach Abtrennung mittels Destillation oder direkt in der Abnahme. Ein solches Bestimmungsverfahren ist nicht nur umständlich und zeitraubend, es bringt darüber hinaus noch verschiedene Fehlerquellen, wie z.B. inkonstante Blindwerte und Abnahmefehler bei der Abnahme geringer Volumina.

El Alfy /1/ berichtet über die Anwendung eines spektralanalytischen Bestimmungsverfahrens zur Erzanalyse unter Einsatz von pulverförmigem Probematerial. Dieses wird mit Kupferpulver gemischt, verpresst und anschliessend unter Verwendung der Grimm'schen Glimmentladungslampe unter Abtrag angeregt und spektralanalytisch die interessierenden Elemente bestimmt. Das Prinzip dieses Untersuchungsverfahrens wurde nun auf die Bestimmung von Bor in refraktären Carbiden übertragen. Das Probematerial wurde im Mörser auf eine Korngrösse $< 50 \mu\text{m}$ nachzerkleinert und anschliessend eine Einwaage von 50 mg mit 1,45 g Kupferpulver (Korngrösse ca. $50 \mu\text{m}$) zwei bis drei Stunden rotationsgemischt. Diese Mischung wurde anschliessend in einer Kupfermatrize mit 12 mm Bohrung und 2 mm Tiefe auf eine Dichte von ca. 75% T.D. eingepresst. Die Anregung erfolgt mit der Glimmentladungslampe bei 600 V und 50 mA. Als Messlinie diente die Bor-Linie bei 182,6 nm. Die Probe muss bis zum Erreichen eines konstanten Wertes eingebrannt werden. Die Eichkurve wurde mit Hilfe von Mischungen der entsprechenden borfreien Carbide mit B_2O_3 und Kupferpulver aufgestellt. Zur Überprüfung der

Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode wurden verschiedene borhaltige refraktäre Carbide verwendet, von denen die nach alkalischem Aufschluss photometrisch bestimmten Borgehalte vorlagen. Folgende Werte wurden erhalten:

Material	photometrisch nach alk. Aufschluss % B	spektralanalytisch m. Glimmentladungsl. % B
Nb-Mo-C	0,18	0,16
Mo-C I	0,30	0,33
Mo-C II	0,13	0,16
TaC-Ta-B ₄ C I	0,28	0,29
TaC-Ta-B ₄ C II	0,55	0,62

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde mit einer Zr-Mo-C-Probe überprüft, in der photometrisch nach alkalischem Aufschluss 0,07% B gefunden worden waren. Die Mittelung von vier spektralanalytisch bestimmten Werten ergab $0,06 \pm 0,007\%$.

Literatur

- /1/ El Alfy
Dissertation Universität Dortmund, 1978

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit den Metallen der Eisengruppe: Eisen, Kobalt und Nickel

H. Holleck, K. Biemüller

Gesinterte Verbundwerkstoffe der hochschmelzenden, harten Carbide mit den niedrig schmelzenden Bindemetallen der Eisengruppe haben verbreitete Anwendung auf dem Gebiet der verschleißfesten Materialien, insbesondere der Hartmetalle, gefunden. Die Carbide sind dabei die Härte-träger, während das Bindemetall pulvermetallurgische Verarbeitung ermöglicht und ausserdem dem Werkstoff die notwendige Zähigkeit verleiht. Die Sintertemperatur liegt meist knapp oberhalb des eutektischen Schmelzpunktes der Systeme Carbid-Metall. Neben einer hohen Verdichtung erreicht man durch Löse- und Ausscheidungsvorgänge zusätzlich eine Festigkeitssteigerung. Die eutektischen Schmelztemperaturen der Systeme der Monocarbide der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe mit Fe, Co und Ni wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmt /1/ und sind in Abb.1 zusammen mit den Schmelzbereichen wiedergegeben. Es ist auffallend, dass die Lage des eutektischen Schmelzpunktes sich mit steigender Schmelztemperatur des Carbids zu höheren Fe-, Co- bzw. Ni-Konzentrationen verschiebt (vgl. Abb.2). Auch im Hinblick auf eine Festigkeitssteigerung von Nickel- und Kobaltlegierungen durch Carbidzusätze hat die Lage der eutektischen Punkte grosse Bedeutung. Beachtliche Festigkeitssteigerungen konnten z.B. bei Werkstoffen auf Co- und Ni-Basis durch kontrollierte Erstarrungsbedingungen erhalten werden /3/. Typisch für alle Systeme der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit den Metallen der Eisengruppe sind quasibinäre Gleichgewichte zwischen den Carbiden und Fe, Co, Ni (vgl. Abb.1). Dies gilt allerdings nur für einen mehr oder weniger engen Stöchiometriebereich der Carbide. Bei einer bestimmten Kohlenstoffdefektkonzentration wird die Metallaktivität so hoch, dass intermetallische Phasen oder Komplexcarbide entstehen. Für das Verständnis und eine Einschätzung des Reaktionsverhaltens zwischen Hartstoffen und Bindemetallen, ist die Kenntnis der Phasengleichgewichte im gesamten Drei-

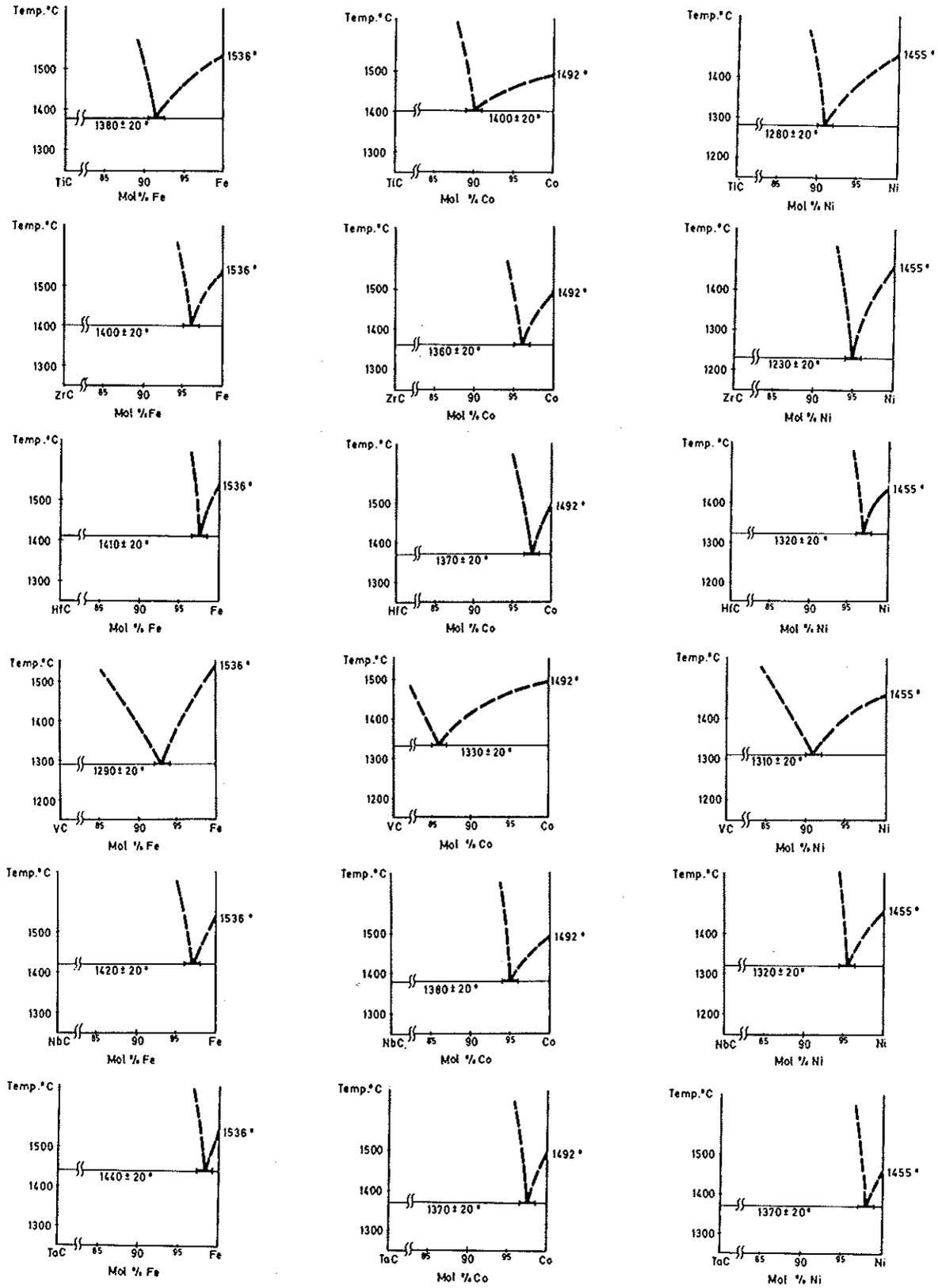


Abb.1: Lage der eutektischen Schmelzpunkte in den Systemen MC-Fe,Co,Ni (M = Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta) /1/

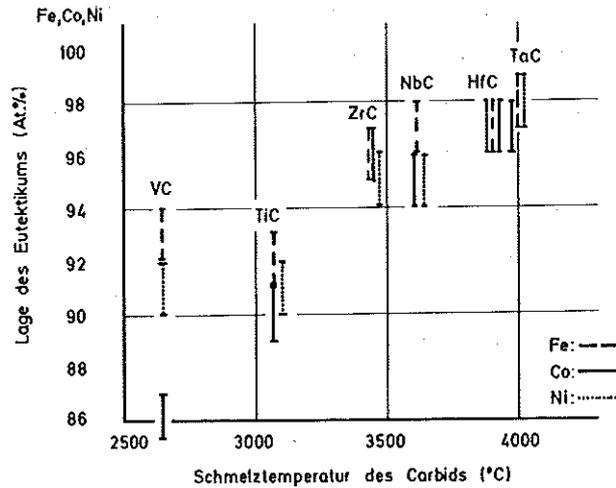


Abb.2: Zusammensetzung der eutektischen Schmelzbereiche der Carbid-Metall Systeme in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur des Carbides

stoff- oder Mehrstoffsystem erforderlich. Da diese in den Systemen der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit den Eisenmetallen und Kohlenstoff nur unzureichend bekannt waren, wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt und darauf aufbauend, unter Berücksichtigung der bisherigen Untersuchungen anderer Autoren, isotherme Schnitte in den einzelnen Systemen aufgestellt.

Experimentelles

Pulverpresslinge 15 verschiedener Zusammensetzungen pro System wurden im Lichtbogen unter Argon niedergeschmolzen und anschliessend im Vakuum (10^{-8} bar) 50 h bei 1100°C homogenisiert. Die Proben wurden anschliessend röntgenographisch, metallographisch und chemisch analytisch untersucht.

Ergebnisse

Ti-Fe-C, Ti-Co-C, Ti-Ni-C

Die Gleichgewichte in dem ternären System Ti-Fe-C, wie sie sich aus Untersuchungen anderer Autoren /4-6/ und den eigenen Untersuchungen erge-

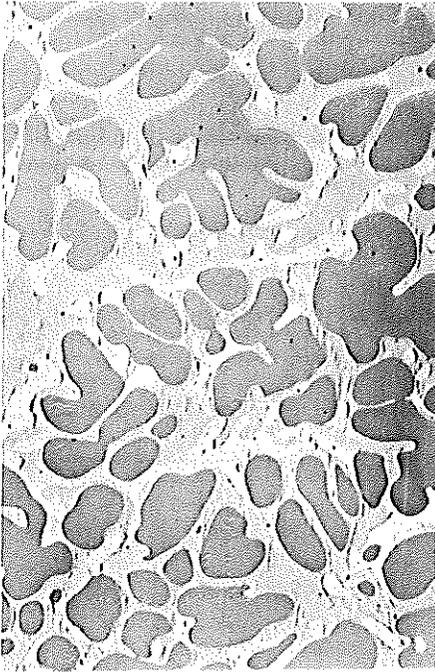
* Herrn K.Kurz danken wir für die Schmelzversuche.

ben, sind im isothermen Schnitt der Abb.3a zusammengefasst. Sie werden durch die binären Randphasen bestimmt. TiC steht je nach Temperatur und Kohlenstoffgehalt mit γ - oder α -Eisen im Gleichgewicht. Der Schnitt TiC-Fe stellt ein eutektisches System dar. die eutektische Schmelztemperatur liegt bei 1650 K /1/ bzw. 1730 K /7/. Die Löslichkeit von TiC in Eisen beträgt bei 1530 K $<0,5$ Gew.% /2,7/. Die hohe Löslichkeit von Fe in TiC, festgestellt von japanischen Forschern /6/ bei 1273 K, scheint unwahrscheinlich und konnte in unseren Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Kohlenstofflöslichkeit in den intermetallischen Phasen ist gering. Abb.4a zeigt ein Schlifffbild aus dem Zweiphasenfeld $\text{TiC}+\text{Ti}_2\text{Fe}$, welches beim Abkühlen entsteht.

Im System Ti-Co-C (Abb. 3b) steht TiC_{1-x} bei 1100°C mit Co, TiCo_2 (vgl. Abb. 4b), TiCo und einer flüssigen (Ti,Co)-Schmelze im Gleichgewicht (vgl. auch /8,9/). TiCo_3 ist bei der Temperatur des isothermen Schnittes (Abb.4) wahrscheinlich keine Gleichgewichtsphase /11/. Das quasibinäre System TiC_{1-x} -Co hat eutektischen Charakter. Der eutektische Punkt liegt bei etwa 1873 K und 94 Mol % Co (vgl. Abb.1) /1/ bzw. 1633 und 94 Mol % Co /7/. Die kobaltreiche Ecke des ternären Systems wurde kürzlich eingehend hinsichtlich des Erstarrungsverhaltens und der Mikrostrukturen untersucht /10/. Die eutektische Temperatur wurde hier zu ~ 1630 K bei einer Zusammensetzung entsprechend 83 Mol % Co bestimmt. Die Löslichkeit von TiC_{1-x} in Kobalt beträgt etwa 1 Mol % bei Temperaturen zwischen 1500 und 1633 K (/diese Arbeit/, sowie /19/).

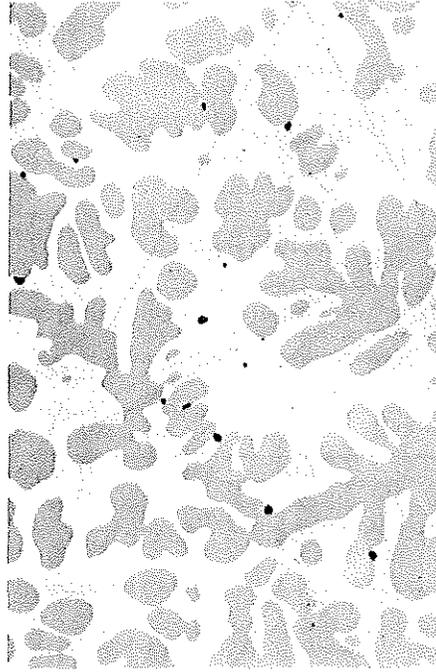
Ganz ähnlich wie die Systeme Ti-Fe-C und Ti-Co-C ist auch das ternäre System Ti-Ni-C (Abb.3c) aufgebaut /diese Arbeit, 12,13/. Das Monocarbide steht mit Ni, TiNi_3 und TiNi im Gleichgewicht. Der Schnitt TiC_{1-x} -Ni wurde sowohl in bezug auf die Thermodynamik /7,10/ als auch in Hinblick auf die Kinetik der Lösung /14/ untersucht. Die Erstarrungstemperatur des eutektischen Schnittes TiC_{1-x} -Ni liegt bei etwa 1550 K /1,7/ bzw. 1570 K /10/. Die eutektische Zusammensetzung beträgt ~ 10 Mol % TiC /1/ bzw. ~ 9 Mol % /7/. Ein experimentell bestimmter Wert von ~ 18 Mol % TiC /10/ scheint demgegenüber etwas hoch. Die

a)



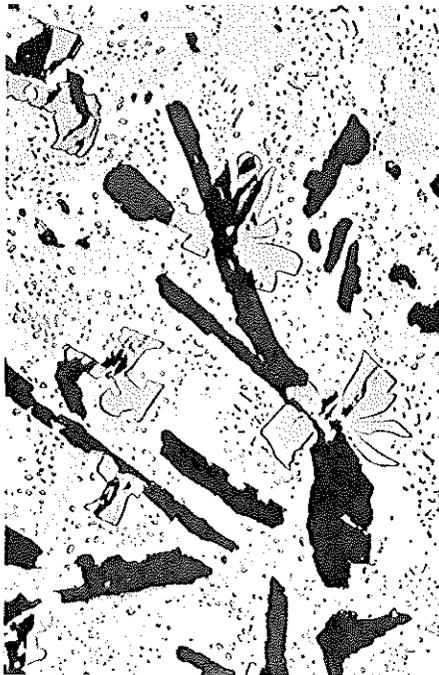
Ti/Fe/C 25/50/25 At. %
R.b.: TiC (dunkel), TiFe
(grau), TiFe₂ (hell)
ungeätzt

b)



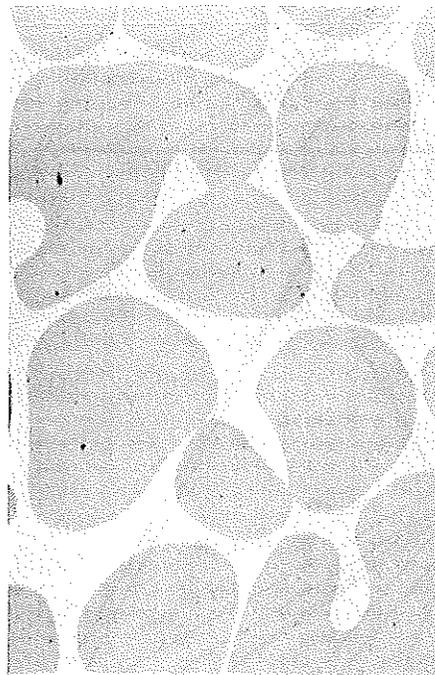
Ti/Co/C 40/35/25 At. %
R.b.: TiC (grau), TiCo₂
ungeätzt

c)



Ti/Co/C 5/70/25 At. %
R.b.: TiC (grau), Co, C
ungeätzt

d)



Ti/Ni/C 60/15/25 At. %
R.b.: TiC (grau), Ti₂Ni
ungeätzt

Abb.4: Schlifffbilder von Proben aus den Systemen
Ti-Fe-C, Ti-Co-C und Ti-Ni-C
(R.b. = Röntgenbefund)

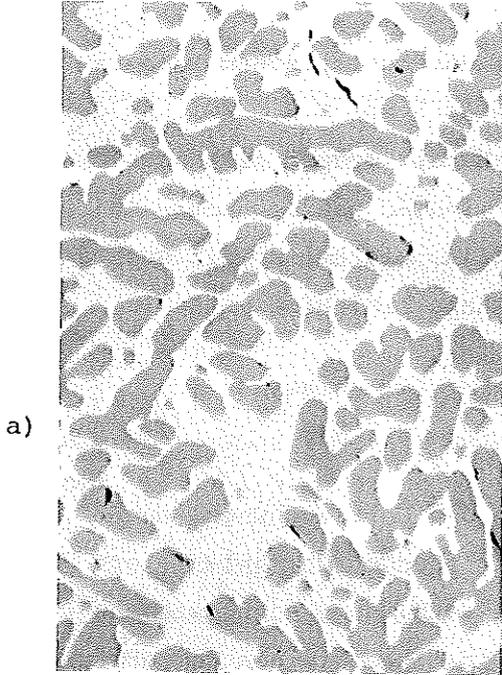
20μ

Löslichkeit von TiC in Nickel beträgt bei der eutektischen Temperatur etwa 6 Mol % TiC /7/ und bei 1530 K etwa 5 Mol % TiC /2/. An dem eutektischen Aufbau des Schnittes Carbid-Metall ändert sich auch nichts bei Lösung von Cr in Ni /15/. Das System Ti-Ni-C hat besondere Bedeutung bei der Entwicklung von Hartmetallen. Hierbei spielt auch das duktile Verhalten der intermetallischen Phase TiNi eine Rolle

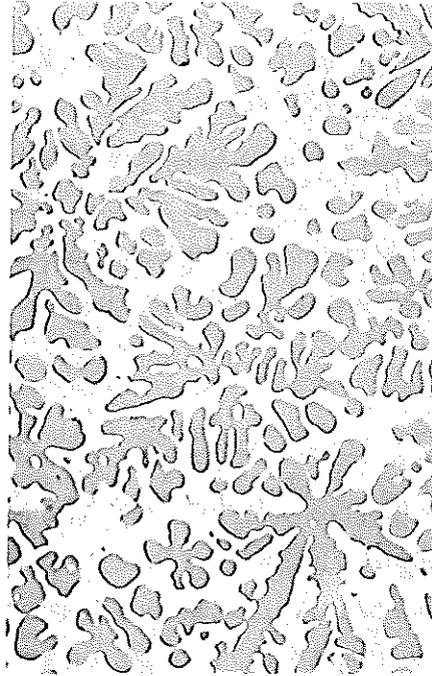
Zr-Fe-C, Zr-Co-C, Zr-Ni-C

Auch das System Zr-Fe-C (Abb.5a) ist, nach den Untersuchungen zu schliessen, durch das Fehlen ternärer Verbindungen charakterisiert (vgl. auch /16,17/). Eine als metastabile Verbindung nachgewiesene Phase nahe Zr_3Fe_3C /18/ ist entweder nur in einem kleinen Temperaturbereich stabil oder durch geringe Gehalte anderer Elemente (z.B. O_2) stabilisiert. Der Schnitt ZrC-Fe stellt ein eutektisches System dar /1, 17/. Der eutektische Punkt liegt bei etwa 1670 K und 4 Mol % ZrC /1/ bzw. 1748 K und 3 Mol % ZrC /17/. Die Löslichkeit von ZrC in γ -Fe ist <0.5 Mol % /2/. Abb.6a zeigt ein Schlifffbild aus dem breiten Zweiphasenfeld ZrC+Fe.

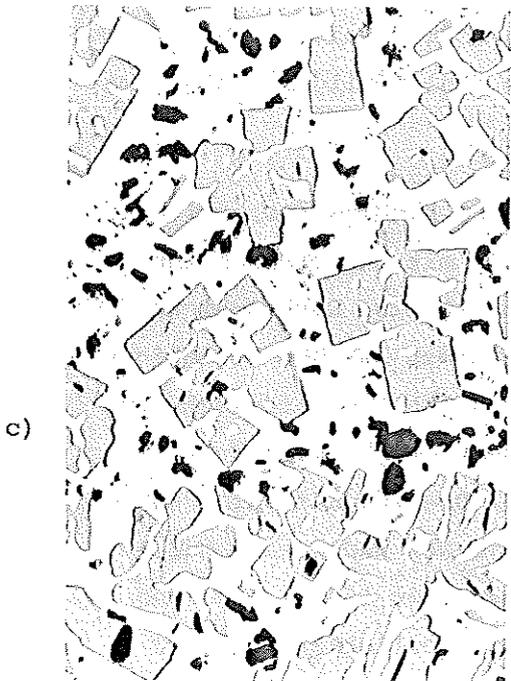
Der Aufbau der Systeme Zr-Co-C (Abb. 5b) und Zr-Ni-C (Abb.5c) wird durch Gleichgewichte des Monocarbids ZrC_{1-x} mit den binären intermetallischen Phasen der Systeme Zirkon-Kobalt bzw. Zirkon-Nickel bestimmt (vgl. auch /18 /). Ternäre Phasen wurden bei den bisherigen, zum Teil jedoch nur überblicksmässig durchgeführten Untersuchungen nicht gefunden. Die Konzentrationsschnitte ZrC_{1-x} -Co und ZrC_{1-x} -Ni sind eutektisch in ihrer Natur /19,20,21/. Die eutektischen Punkte liegen bei 1633 K (ZrC-Co) bzw. 1503 K (ZrC-Ni) und etwa 5 Mol % ZrC (Rest Co bzw. Ni) /1/. Auch Temperaturen von 1543 K /20/ und 1563 K /19/ für ZrC-Ni wurden gemessen. Die Löslichkeit von ZrC in Co und Ni ist temperaturabhängig und relativ gering. Bei $1100^\circ C$ sind etwa 1 Mol % ZrC in Nickel löslich /19/. Typische Schlifffbilder von Proben aus den Systemen Zr-Co-C und Zr-Ni-C zeigen Abb.6b - d.



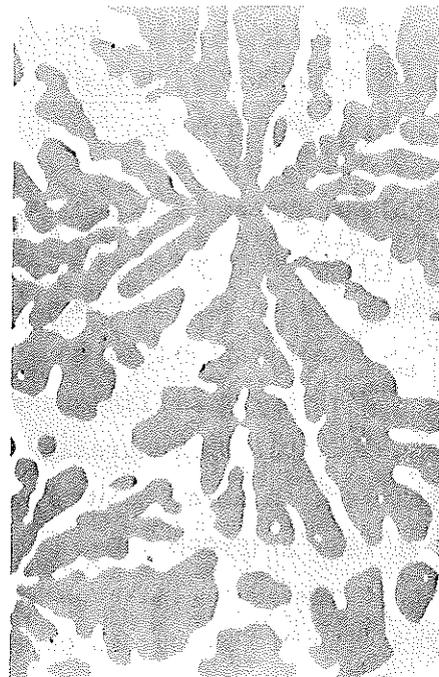
Zr/Fe/C 25/50/25 At. %
R.b.: ZrC (grau), Fe
ungeätzt



Zr/Co/C 25/50/25 At. %
R.b.: ZrC (grau), Zr₆Co₂₃ (hell)
ungeätzt



Zr/Co/C 15/60/25 At. %
R.b.: ZrC (grau), Co, C
ungeätzt



Zr/Ni/C 30/45/25 At. %
R.b.: ZrC (grau), ZrNi₅ (hell)
ungeätzt

Abb.6: Schliffbilder von Proben aus den Systemen
Zr-Fe-C, Zr-Co-C und Zr-Ni-C
(R.b. = Röntgenbefund)

20μ

Hf-Fe-C, Hf-Co-C, Hf-Ni-C

HfC_{1-x} steht in den Systemen Hf-Fe-C (Abb. 7a), Hf-Co-C (Abb. 7b) und Hf-Ni-C (Abb. 7c) mit den Metallen der Eisengruppe Fe, Co und Ni sowie mit den intermetallischen Phasen dieser Elemente mit Hafnium im Gleichgewicht. Der Stöchiometriebereich von HfC_{1-x} , welcher mit den Metallen zu Reaktionen führt, engt sich beim Übergang von Fe über Co zu Ni ein. Die Löslichkeiten in den ternären Bereichen sind gering. Die Teilsysteme HfC_{1-x} -Fe, HfC_{1-x} -Co und HfC_{1-x} -Ni sind eutektische Schnitte mit Schmelztemperaturen von 1683 K (HfC_{1-x} -Fe), 1643 K (HfC_{1-x} -Co) und 1593 K (HfC_{1-x} -Ni) /1/. Die eutektische Zusammensetzung liegt für alle Systeme bei etwa 3 Mol % HfC_{1-x} /1/. Andere Meßwerte sind 1763 K und 2 Mol % HfC für das System HfC_{1-x} -Fe /17/ und 1603 K und etwa 5 Mol % HfC_{1-x} für das System HfC_{1-x} -Ni /19/. Die Löslichkeit von HfC in Fe ist gering (<0.3 Mol %) /17/, jene von HfC in Ni beträgt maximal 1 Mol % HfC bei der eutektischen Temperatur /19/. Schliffbilder aus den Systemen Hf-Fe-C, Hf-Co-C und Hf-Ni-C zeigt Abb.8.

V-Fe-C, V-Co-C, V-Ni-C

Der Aufbau der Systeme V-Fe-C (Abb. 9a), V-Co-C (Abb. 9b) und V-Ni-C (Abb. 9c) ist charakterisiert durch ausgedehnte Phasenfelder, in denen das Monocarbide VC_{1-x} mit den Metallen Fe, Co und Ni bzw. mit den festen Lösungen von V in diesen Metallen im Gleichgewicht steht. Als einzige intermetallische Phase tritt die σ -Phase in allen drei Systemen auf und steht mit V_2C , im Falle des Systems V-Co-C auch mit VC_{1-x} im Gleichgewicht. Die isothermen Schnitte in den Systemen bei 1373 K verdeutlichen die Aufteilung der Phasen im festen Zustand (Abb. 9). Einige Punkte sind allerdings noch als offen zu betrachten. So z.B. die Löslichkeit von Vanadin in γ -Eisen. Im reinen Metallsystem Eisen-Vanadin wird das γ -Eisen Feld schon durch 1.6 At.% V unterdrückt. Ältere Arbeiten im System V-Fe-C beschreiben einen durchgehenden γ -(Fe,V)-Phasenraum bei einigen Atomprozent Kohlenstoff /22,23/ bzw. einen ausgedehnten Einphasenbereich, ausgehend von γ -(Fe,C) /24/ (vgl. auch /25/).

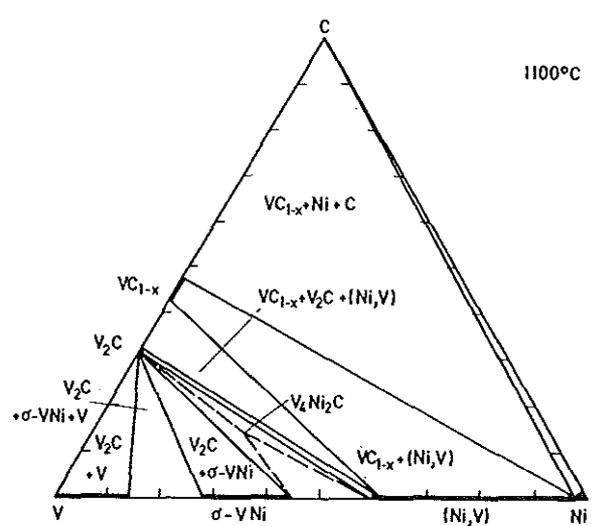
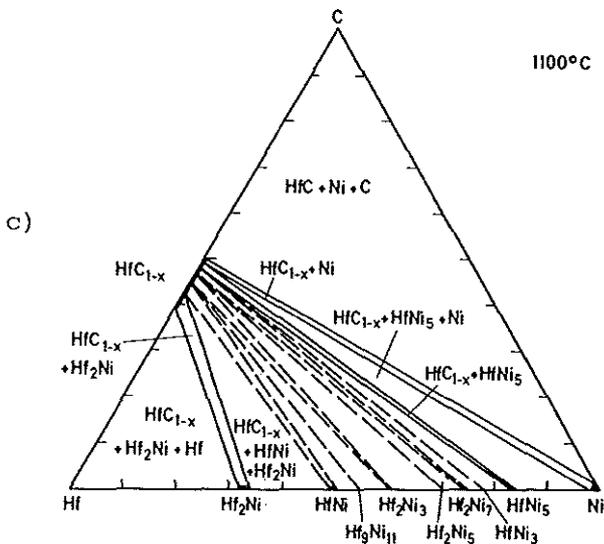
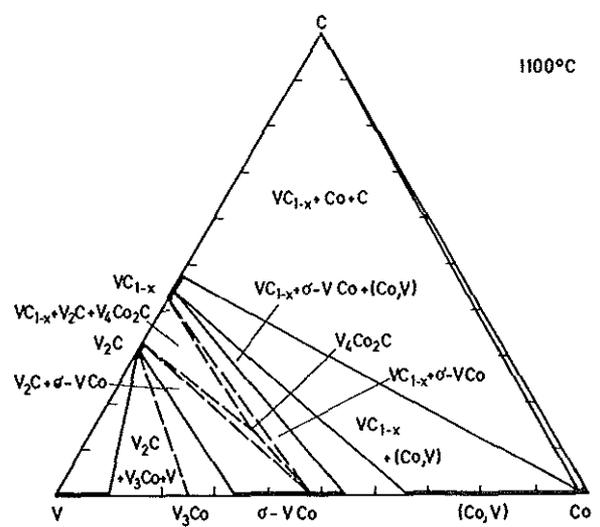
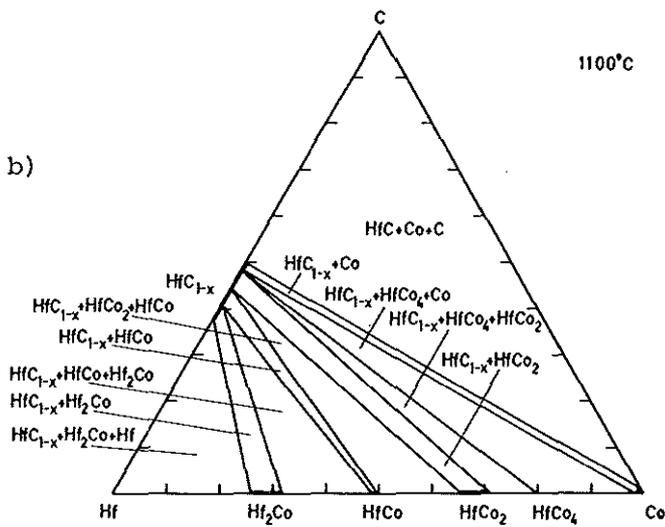
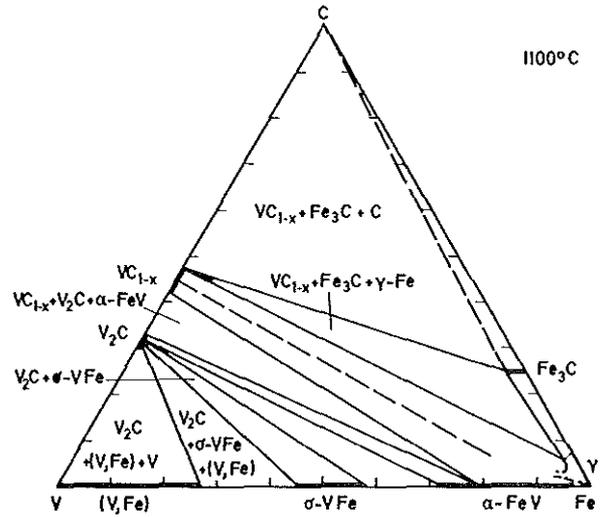
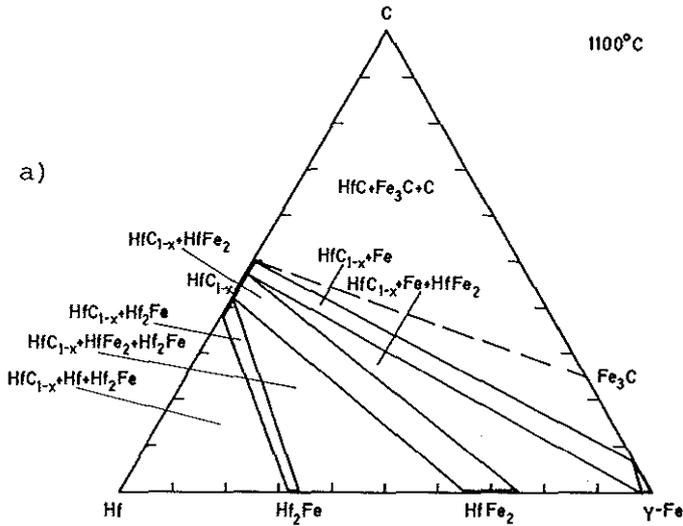
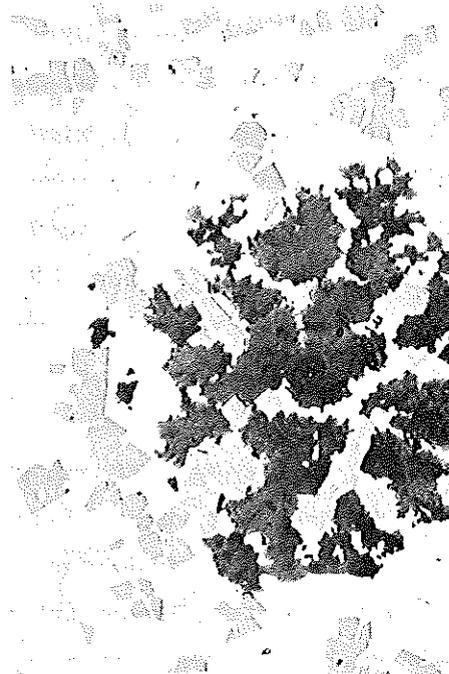


Abb.7: Isotherme Schnitte in den Systemen Hf-Fe-C (a), Hf-Co-C (b) und Hf-Ni-C (c) bei 1373 K

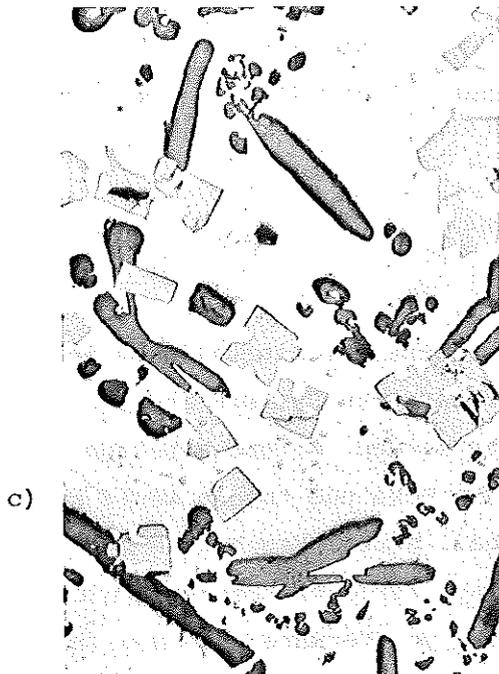
Abb.9: Isotherme Schnitte in den Systemen V-Fe-C (a), V-Co-C (b) und V-Ni-C (c) bei 1373 K (vgl. auch /36-41/)



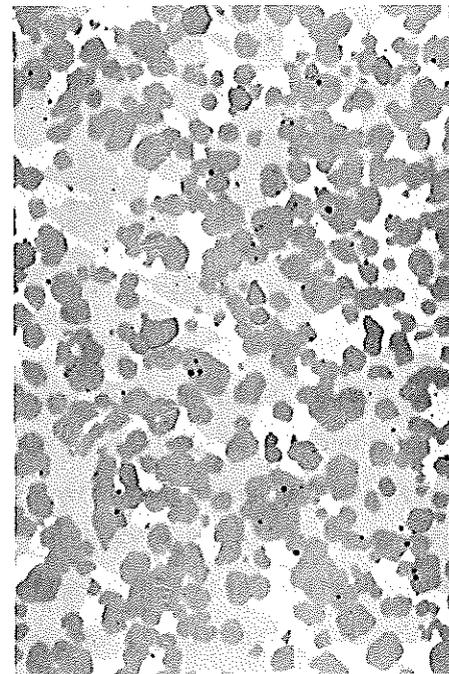
a)
Hf/Fe/C 45/45/10 At. %
R.b.: HfC (grau), HfFe₂ (hell),
Hf₂Fe, ungeätzt



b)
Hf/Fe/C 5/70/25 At. %
R.b.: HfC (grau), Fe, C
ungeätzt



c)
Hf/Co/C 5/70/25 At. %
R.b.: HfC (grau), Co, C (dunkel)
ungeätzt



d)
Hf/Ni/C 30/45/25 At. %
R.b.: HfC (d.-grau), HfNi₅ (hell),
Ni (hell) ungeätzt

Abb.8: Schliffbilder von Proben aus den Systemen
Hf-Fe-C, Hf-Co-C und Hf-Ni-C
(R.b. = Röntgenbefund)

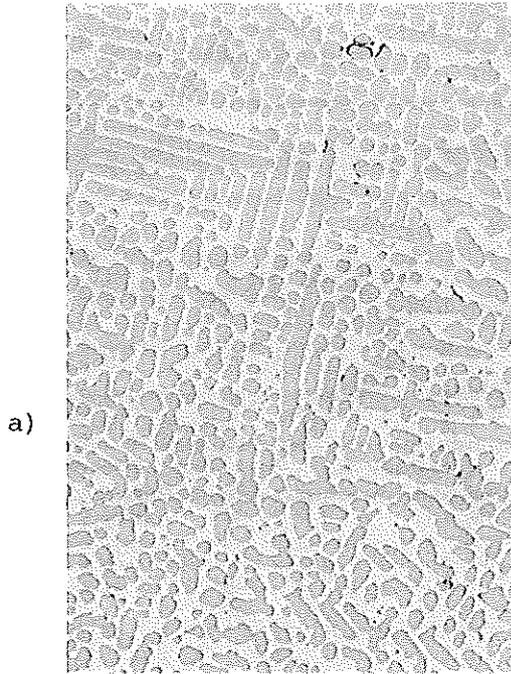
20μ

Dies konnte in unseren Untersuchungen nicht voll bestätigt werden. Der homogene Bereich von γ -(Fe,V,C) im Dreistoffsystem ist deshalb als ungesichert anzusehen. Nicht voll geklärt ist ausserdem das Auftreten von η -Carbiden in den Systemen V-Co-C und V-Ni-C. In den entsprechenden Nitridsystemen wurden von uns η -Nitride der Zusammensetzung V_4Co_2N und V_4Ni_2N festgestellt /26,27/. Auch in den entsprechenden Carbidsystemen wurden bei unseren Untersuchungen Anzeichen für die Existenz von η -Phasen V_4Co_2C ($a = 1.089$ nm) und V_4Ni_2C ($a = 1.087$ nm) gefunden, deren Gitterparameter geringfügig über denen der Nitride liegen, was konsistent mit dem Phasenverhalten in anderen Systemen wäre. Diese η -Phasen wurden jedoch nur in engen Konzentrations- und Temperaturbereichen beobachtet. Ihre Stabilität im Vergleich zu den benachbarten binären Phasen ist offensichtlich gering und die jeweiligen Existenzbedingungen müssen daher noch abgesichert werden.

Die Konzentrationsschnitte VC_{1-x} -Fe, VC_{1-x} -Co und VC_{1-x} -Ni stellen eutektische Teilsysteme dar mit Schmelzen bei 1663 K und etwa 8 Mol % VC_{1-x} (System VC_{1-x} -Fe), 1603 K und etwa 16 Mol % VC_{1-x} (System VC_{1-x} -Co) und 1483 K und etwa 10 Mol % VC_{1-x} (System VC_{1-x} -Ni) /1/. Abb. 10 zeigt Anschlüsse aus verschiedenen Phasenfeldern der Systeme V-Fe-C, V-Co-C und V-Ni-C.

Nb-Fe-C, Nb-Co-C, Nb-Ni-C

Während das System Nb-Fe-C (Abb, 11a) nur sehr unvollständig bekannt ist, kann ein klares Bild über den Aufbau der ternären Systeme Nb-Co-C (Abb. 11b) und Nb-Ni-C (Abb. 11c) gegeben werden. Ältere Arbeiten (vgl. z.B. /25/) beschreiben nur die eisenreiche Ecke und tragen wenig zur Kenntnis des Aufbaus des Gesamtsystems bei. Neuere Ergebnisse beziehen sich entweder nur auf den Schnitt NbC_{1-x} -Fe /1/ oder aber sind nicht umfassend genug ausgelegt, um den Einfluss von Verunreinigungen (besonders Sauerstoff) oder die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte beschreiben zu können (vgl./25/). Die Unsicherheit des Aufbaus des binären Systems Niob-Eisen (vgl./28-30/) kommt hinzu. Diese Unsicherheiten konnten auch bei unseren Untersuchungen nicht ausgeräumt werden.



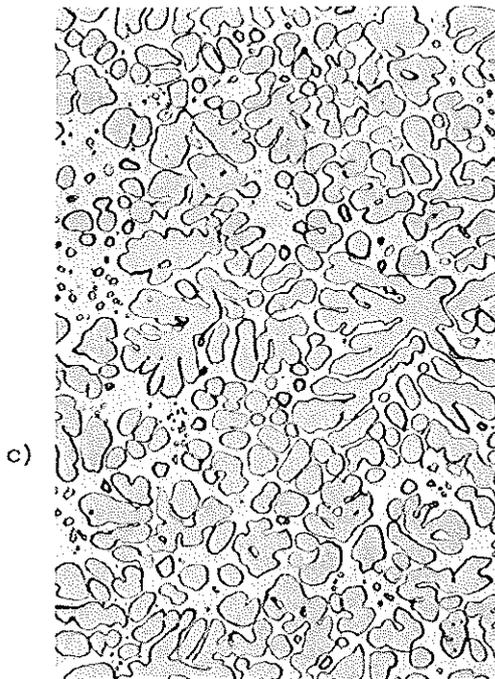
a)

V/Fe/C 25/50/25 At. %
R.b.: VC (grau), α -Fe
ungeätzt



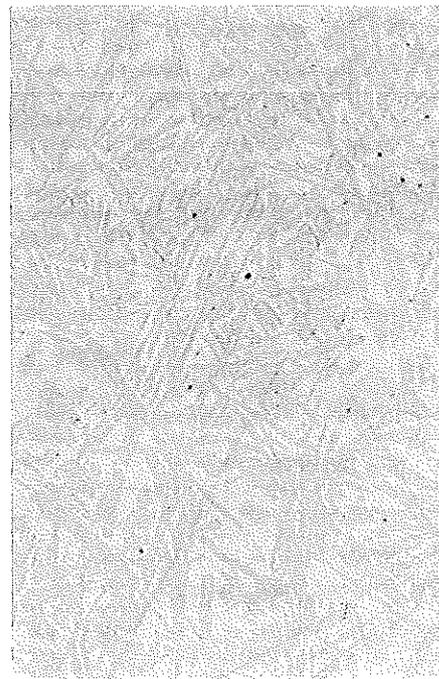
b)

V/Co/C 50/25/25 At. %
R.b.: VC (grau), η , VCo_3
(Matrix)



c)

V/Co/C 40/35/25 At. %
R.b.: VC (grau), (Co,V)
ungeätzt



d)

V/Ni/C 50/25/25 At. %
R.b.: VC (grau), V_2C -Nadeln
(Ni,V); ungeätzt

Abb. 10: Schlibfbilder von Proben aus den Systemen V-Fe-C, V-Co-C und V-Ni-C (R.b. = Röntgenbefund)

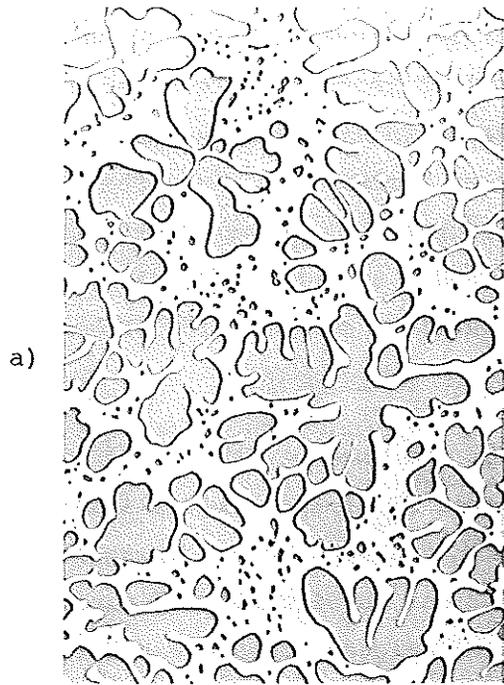
20 μ

In Abb. 11a ist daher nur ein vorläufiger isothermer Schnitt für dieses System angegeben. Es tritt offensichtlich keine ternäre Phase auf und im System Niob-Eisen nur die Laves-Phase NbFe_2 und die μ -Phase NbFe . Im ternären Bereich wird bei abgeschreckten Proben auch die σ -Phase beobachtet. NbC_{1-x} steht mit Eisen im Gleichgewicht. Eine eutektische Schmelze tritt in diesem Teilsystem bei 1693 K und etwa 4 Mol % NbC_{1-x} auf /1/. Die Löslichkeit von NbC in Eisen soll bei 1523 K knapp 2 Mol % betragen /2/.

In den Dreistoffsystemen Nb-Co-C (Abb. 11b) und Nb-Ni-C (Abb. 11c) treten ternäre Carbide auf, die im aufgefüllten Ti_2Ni -Typ kristallisieren /36/. Als Zusammensetzung wurden von uns in früheren Untersuchungen /26/ $\text{Nb}_4\text{Co}_2\text{C}$ bzw. $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{C}$ genannt. Auch $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$ und $\text{Nb}_3\text{Ni}_3\text{C}$ /37,38/ wird jedoch angegeben. Eingehendere Untersuchungen zeigten, dass die η -Carbide zwar geringe Homogenitätsbereiche aufweisen, dass die Zusammensetzungen jedoch der Formel $\text{Nb}_4\text{Co}_2\text{C}$ bzw. $\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{C}$ entsprechen (vgl. auch /39/). NbC_{1-x} steht sowohl mit Co als auch mit Ni im Gleichgewicht. Eutektische Schmelzen treten in diesen Teilsystemen bei 1653 K und etwa 5 Mol % NbC (NbC_{1-x} -Co) bzw. 1593 K und etwa 5 Mol % NbC (NbC_{1-x} -Ni) auf /1/. Andere Messungen geben in Übereinstimmung mit den oben genannten Daten z.B. 1603 K und etwa 6 Mol % NbC /20/. Die Löslichkeit von NbC in Ni beträgt bei der eutektischen Temperatur etwa 4 Mol %, bei 1500 K etwa 2 Mol % /40/. Werte von etwa 5 Mol % NbC in Ni bei 1523 K /2/ scheinen zu hoch zu sein. Abb. 12 zeigt Schlifffbilder aus den Systemen Nb-Co-C und Nb-Ni-C.

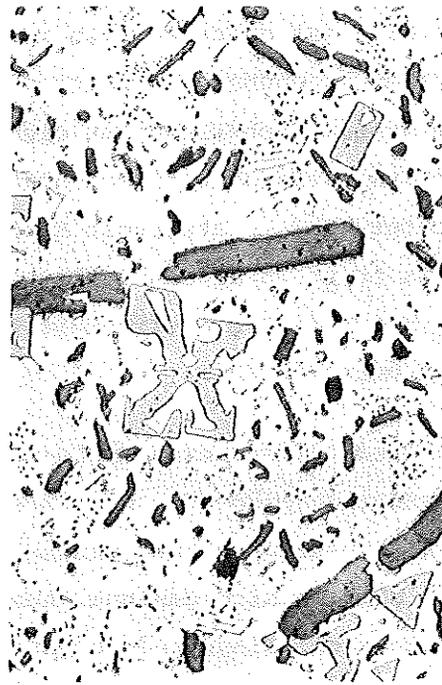
Ta-Fe-C, Ta-Co-C, Ta-Ni-C

Die Systeme Ta-Fe-C (Abb. 13a), Ta-Co-C (Abb. 13b) und Ta-Ni-C (Abb. 13c) zeigen einen ähnlichen konstitutionellen Aufbau wie die entsprechenden Niobsysteme. Die binären Randverbindungen, die kaum Löslichkeit für die dritte Komponente zeigen, bestimmen die Phasenfelder des ternären Systems Ta-Fe-C. TaC_{1-x} steht bis etwa $\text{TaC}_{0.85}$ mit Fe bei niedrigerem Kohlenstoffgehalt mit TaFe_2 im Gleichgewicht. Der eutektische Schmelzpunkt des Schnittes TaC-Fe liegt bei 1713 K und sehr nahe dem reinen



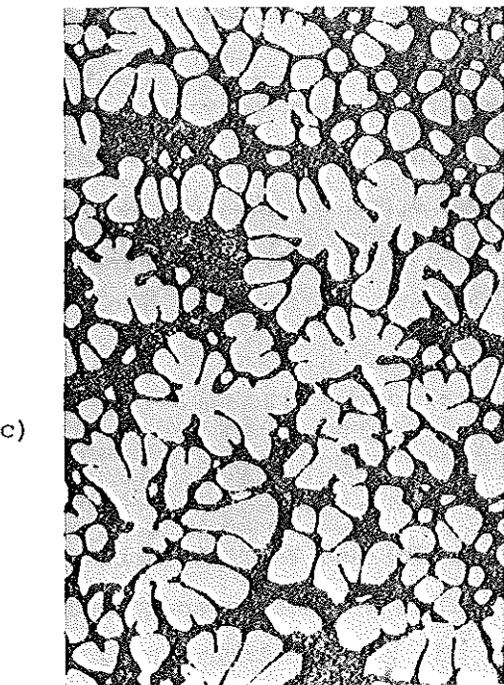
a)

Nb/Co/C 25/50/25 At. %
R.b.: NbC (grau), Co
ungeätzt



b)

Nb/Co/C 5/70/25 At. %
R.b.: NbC (grau), Co (hell), C
ungeätzt



c)

Nb/Co/C 60/30/10 At. %
R.b.: Nb₄Co₂C (grau),
NbCo (hell)
geätzt



d)

Nb/Ni/C 40/35/25 At. %
R.b.: NbC (hell), NbNi₃ (dunkel)
geätzt

Abb.12: Schliffbilder von Proben aus den Systemen
Nb-Co-C und Nb-Ni-C
(R.b. = Röntgenbefund)

20μ

Eisen ($\sim 2 - 3$ Mol % TaC) /1/. In diesen Systemen Ta-Co-C und Ta-Ni-C treten, wie schon unsere früheren Untersuchungen /26/ zeigten, η -Carbide der Zusammensetzung Ta_4Co_2C bzw. Ta_4Ni_2C auf. Diese Komplexphasen, die sich peritektisch bilden, bestimmen den Aufbau im tantalreichen Gebiet der Systeme. TaC_{1-x} steht mit den Metallen Co und Ni sowie mit den intermetallischen Phasen $TaCo_2$ und $TaNi_3$ im Gleichgewicht. Eutektische Schmelzen treten auf den Schnitten TaC_{1-x} -Co und TaC_{1-x} -Ni erstmals bei 1643 K auf /1/ (nach /40/ bei 1613 K). Die TaC-Konzentration dieser Schmelzen liegt bei etwa 3 Mol % /1/ (etwa 7 Mol % TaC für das System TaC-Ni nach /40/). Die Löslichkeit von TaC in Ni beträgt etwa 3 - 4 Mol % bei der eutektischen Temperatur /40/ (~ 2 Mol % nach /41/). Ältere Daten, welche eine Löslichkeit von etwa 1,6 Mol % TaC in Fe, 9,1 Mol % TaC in Co und 14,7 Mol % TaC in Ni angeben /2/, sind offensichtlich zu hoch. Abb.14 zeigt typische Schlifffbilder aus dem System Ta-Fe-C, Ta-Co-C und Ta-Ni-C.

(Cr,Mo,W) - (Fe,Co,Ni) - C

Eine besondere Bedeutung kommt dem Aufbau der Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 6. Gruppe Cr, Mo und W mit den Metallen der Eisen-Gruppe zu. Während die Cr-haltigen Systeme vor allem im Hinblick auf legierte Stähle wichtig sind, beinhalten die Mo- und W-Carbidsysteme mit Eisen, Kobalt und Nickel die interessantesten Hartmetallwerkstoffe. Diese Systeme wurden im Rahmen dieser Untersuchung nicht experimentell überprüft oder bearbeitet. Nur in den Systemen mit Mo wurden die kohlenstoffreichen Phasengleichgewichte verifiziert. Die kritisch gesichteten Literaturdaten dieser Systeme wurden im folgenden zu isothermen Schnitten zusammengefasst.

Die ersten Untersuchungen im System Cr-Fe-C gehen schon weit zurück (vgl. z.B. /25/) und trotz vieler neuer Arbeiten /42-48/ sind immer noch einige offene Probleme, die z.B. das Auftreten der stahlversprödhenden, harten σ -Phase, der metastabilen Fe_3C -Phase, die durch Chrom offensichtlich stabilisiert wird, oder aber die Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur in den drei Chromcarbiden betreffen.

a)



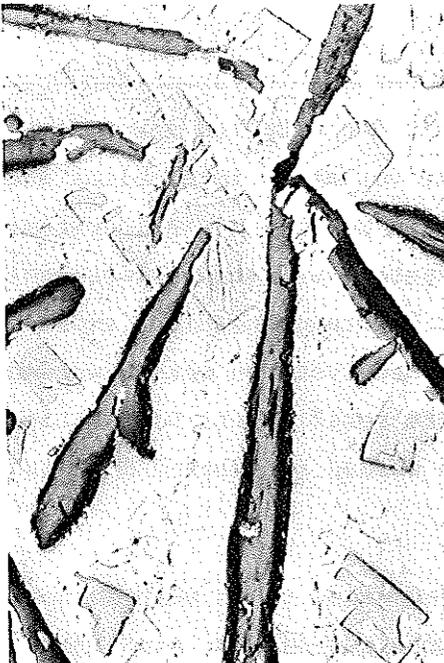
Ta/Fe/C 50/25/25 At. %
R.b.: TaC (dunkel), Ta₂C (Nadeln),
TaFe₂ (grau), geätzt

b)



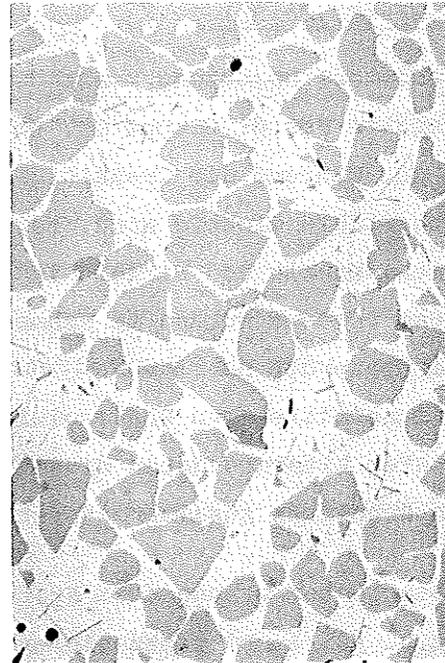
Ta/Fe/C 60/15/25 At. %
R.b.: Ta₂C (grau), TaFe₂
geätzt

c)



Ta/Co/C 5/70/25 At. %
R.b.: TaC (grau), Co, C
ungeätzt

d)



Ta/Ni/C 25/50/25 At. %
R.b.: TaC (grau), Ni
ungeätzt

Abb.14: Schliffbilder von Proben aus den Systemen
Ta-Fe-C, Ta-Co-C und Ta-Ni-C
(R.b. = Röntgenbefund)

20μ

Vor allem ist das Ausmass der Lösung von Fe in Cr_3C_2 nicht geklärt. Abb.15 zeigt einen isothermen Schnitt bei 1073 K, welcher die wesentlichen Gleichgewichte in diesem wichtigen System veranschaulicht. Die Gleichgewichtslinien sind gestrichelt gezeichnet, da die genauen Gleichgewichtszusammensetzungen bei den verschiedenen Autoren etwas variieren. Die Systeme Cr-Co-C und Cr-Ni-C (vgl. Abb.15b und c) sind ähnlich aufgebaut /49,50/. Es fällt auf, dass die Löslichkeit der Metalle der Eisengruppe in den Chromcarbiden von Fe über Co zu Ni stark abnimmt.

Die Systeme von Mo mit Fe, Co und Ni und Kohlenstoff haben bisher noch nicht annähernd die Bedeutung erlangt wie diejenigen des homologen Elementes Wolfram. Im Zuge der Bestrebungen, Wolfram, wenn möglich, durch Molybdän zu ersetzen, kommt dem konstitutionellen Aufbau dieser Materialien jedoch steigende Bedeutung zu. Bei Temperaturen unterhalb 1928 K existiert nur ein Molybdäncarbid, Mo_2C . Diese Verbindung steht mit Fe, Co und Ni im Gleichgewicht. Bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten, als den Schnitten $\text{Mo}_2\text{C}-\text{Fe,Co,Ni}$ entspricht, treten η -Carbide der Zusammensetzung $\text{Mo}_{4-3}\text{M}_{2-3}\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe,Co,Ni}$) und in den Systemen Mo-Co-C und Mo-Ni-C zusätzlich isotype Carbide der Zusammensetzung $\text{Mo}_6\text{Co}_6\text{C}$ bzw. $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$ auf /25,51,53/. Abb. 16a-c zeigen isotherme Schnitte der Systeme Mo-Fe-C, Mo-Co-C und Mo-Ni-C bei 1273 K. Im System Mo-Fe-C wurde die eisenreiche Ecke von mehreren Autoren im Detail untersucht /52,54-56,70/. Bei 1270 K sind etwa 2 At.% Mo und 4 At.% C in der mit Mo_2C im Gleichgewicht stehenden Stahlphase gelöst. Ausführliche thermodynamische Analysen vervollständigen das Bild über den Aufbau dieses Systems /57,58/.

Eine ganz besondere Bedeutung haben die Systeme W-Fe-C (Abb.17a), W-Co-C (Abb.17b) und W-Ni-C (Abb.17c) - insbesondere aber das System W-Co-C - auf dem Gebiet der verschleissfesten Werkstoffe (Hartmetalle) erlangt (vgl. z.B. /63/). Verfolgt man die Entwicklung der Hartmetalle bis zu den Anfängen in den Jahren 1920 bis 1925 zurück, so muss man feststellen, dass bis heute keine wirklichen Alternativen zu den nun schon über 50 Jahren auf dem Markt befindlichen

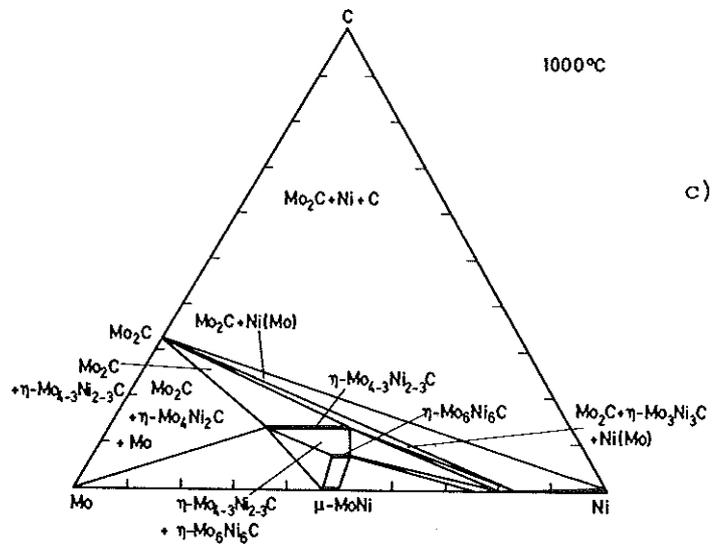
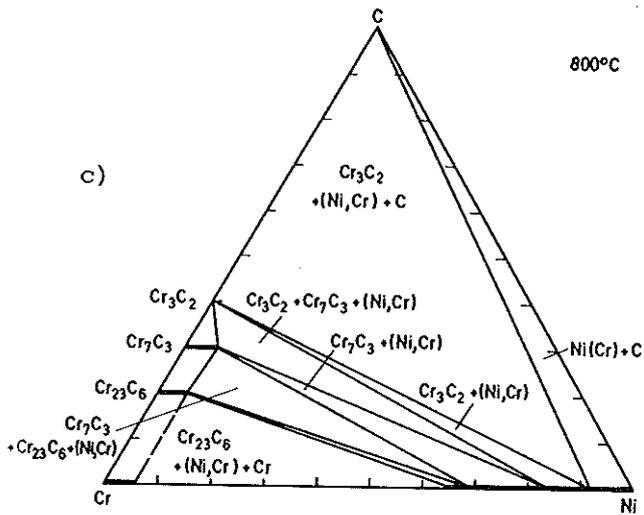
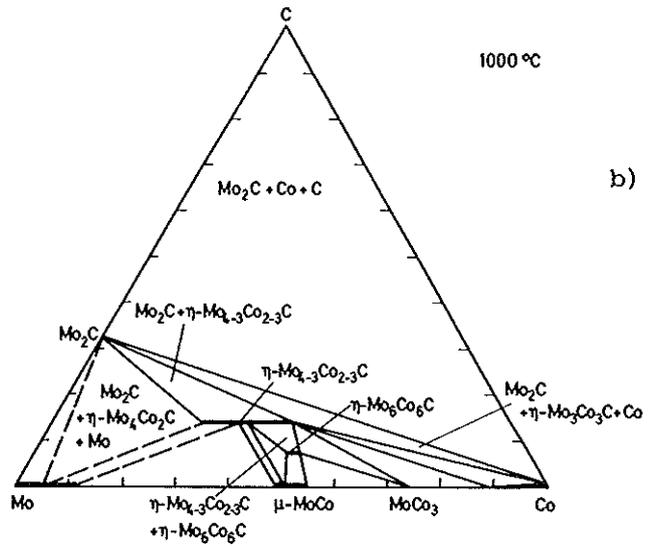
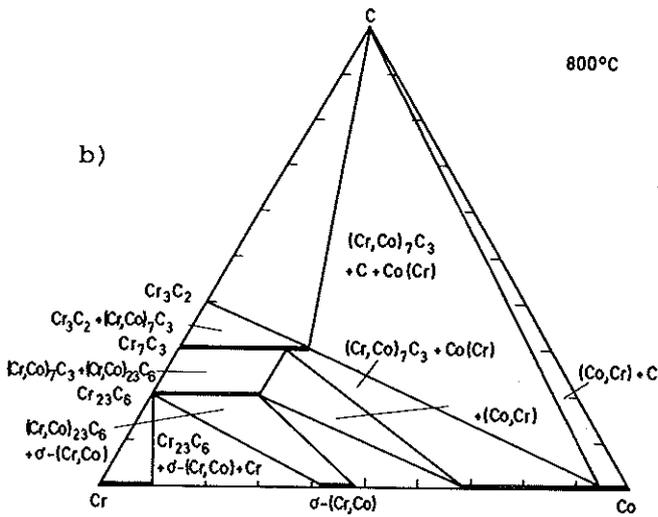
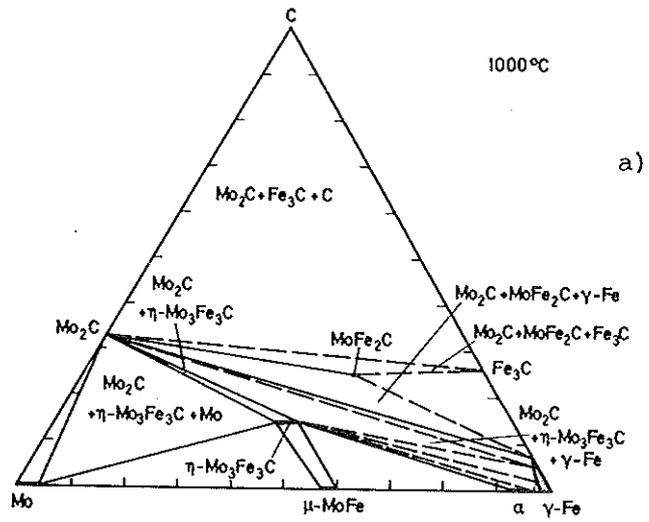
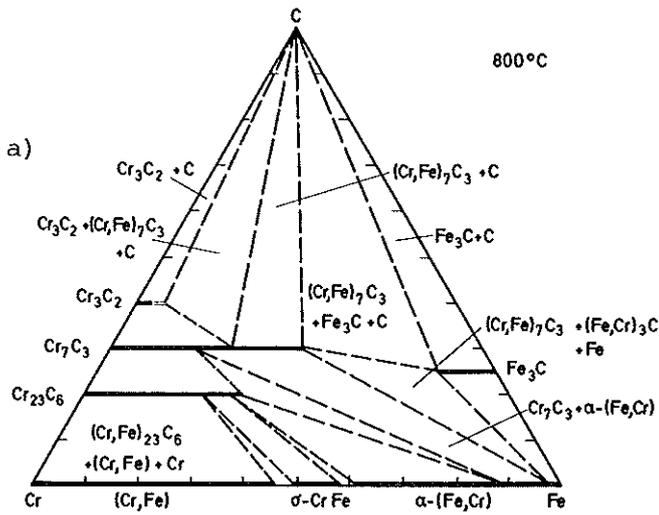


Abb.15: Isotherme Schnitte in den Systemen Cr-Fe-C (a), Cr-Co-C (b) und Cr-Ni-C (c) bei 1073 K (vgl. z.B. 25, 49, 50/

Abb.16: Isotherme Schnitte in den Systemen Mo-Fe-C (a), Mo-Co-C (b) und Mo-Ni-C (c) bei 1273 K (vgl. /66/)

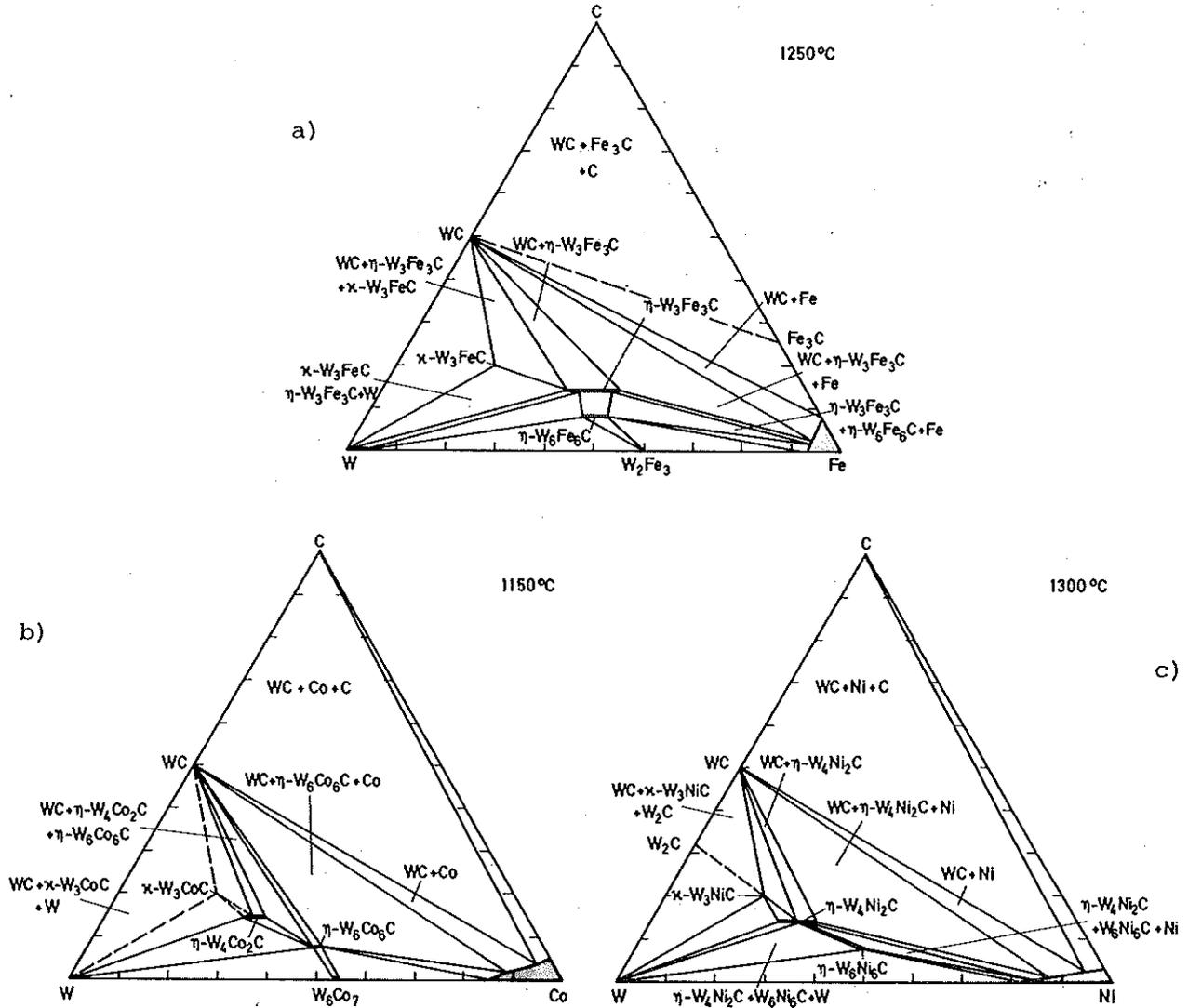


Abb.17: Isotherme Schnitte in den Systemen W-Fe-C bei 1523 K /59-62/ (a), W-Co-C bei 1473 K /61, 63-68/ (b) und W-Ni-C bei 1573 K /69,70/ (c)

WC (teilweise mit Zusätzen von TiC, NbC oder TaC)-Co Hartmetallen gefunden wurden. Das WC nimmt damit auch heute noch eine herausragende Stellung bei der Hartmetallproduktion ein. Mindestens 98% aller handelsüblichen Hartmetalle enthalten Wolframcarbid als Hauptbestandteil. Für diese bevorzugte Stellung des WC sind neben den mechanischen Eigenschaften des Hartstoffes (hohe Härte, hoher E-Modul, hohe Druckfestigkeit) besonders die ausgezeichnete Benetzbarkeit und die hohe temperaturabhängige Löslichkeit von WC im Kobaltbinder massgebend. Im Laufe der

Jahre hat sich eine Technologie etabliert, die es gestattet, durch Änderung des Zustandes der Ausgangsmaterialien, der Herstellungsparameter und durch Zusätze Hartmetalle mit bestimmten spezifischen Eigenschaften reproduzierbar herzustellen. Wie genau dabei bestimmte Phasengleichgewichte eingehalten werden müssen, verdeutlicht Abb.18. Maximale Festigkeitswerte werden nur auf bestimmten Konoden des Zweiphasenbereiches WC-Co erhalten /71,72/.

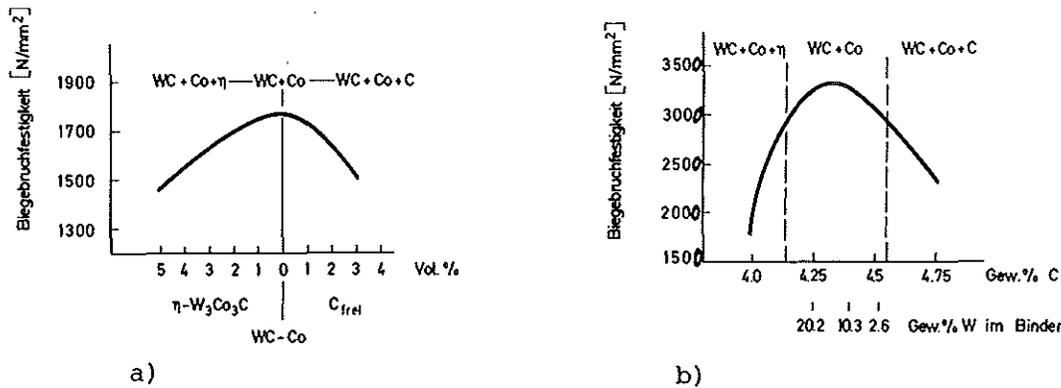


Abb.18: Biegebruchfestigkeit von WC-Co Hartmetallen in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung (vgl. /71,72/)

- a) bei einem Hartmetall mit 8 Gew.% Co in Abhängigkeit vom Gehalt an freiem Kohlenstoff bzw. an η-Carbid;
- b) bei einem Hartmetall mit 25 Gew.% Co in Abhängigkeit vom Gesamtkohlenstoffgehalt bzw. dem Wolframgehalt im Binder

Neue Impulse erhält die Forschung und Entwicklung durch die weltweit durchgeführten Studien hinsichtlich der Erschöpfung bestimmter Rohstoffe und der damit verbundenen Preisentwicklung, z.B. von Wolfram und Kobalt. In diesem Zusammenhang erlangen die Systeme W-Fe-C und W-Ni-C aber auch Mo-haltige Systeme Bedeutung. Bei Hartmetallsystemen der Art WC-(Fe, Co, Ni) kann man darüber hinaus durch Nutzung der martensitischen Umwandlung zu beachtlichen Eigenschaftsverbesserungen gelangen. Das ist in mehreren Beiträgen dieses und der vergangenen Jahresberichte diskutiert.

Die Systeme W-Fe-C /59-62/, W-Co-C /61,63-68/ sowie W-Ni-C /69,70/ sind charakterisiert durch quasibinäre Gleichgewichte des WC mit den Metallen Fe, Co und Ni sowie durch das Auftreten von je drei

Komplexcarbiden bei niedrigeren Kohlenstoffpotentialen als den technologisch so wichtigen oben erwähnten Schnitten entspricht. Die ternären Carbide entsprechen sich in Zusammensetzung und Struktur weitgehend in den einzelnen Systemen. Es sind κ -Carbide W_3MC ($M = Fe, Co, Ni$) sowie η -Carbide der Zusammensetzung W_4M_2C ($M = Fe, Co, Ni$) und W_6M_6C ($M = Fe, Co, Ni$) mit allerdings ausgeprägten Homogenitätsbereichen. Isotherme Schnitte, die sich im wesentlichen auf neuere Arbeiten beziehen und Änderungen gegenüber älteren Arbeiten, vor allem im Bereich der Komplexcarbide aufweisen, sind in Abb. 17a bis c zusammengestellt worden.

Diskussion

Die wiedergegebenen Phasengleichgewichte (gestrichelte Konoden bedeuten nicht direkt beobachtete, jedoch wahrscheinliche Gleichgewichte) geben einen Überblick über das Reaktionsverhalten zwischen den hochschmelzenden Carbiden der Übergangsmetalle und den Metallen der Eisengruppe. Materialkombinationen aus diesen Komponenten sind häufig Konstituenten von technischen Werkstoffen, z.B. Hartmetallen, Stählen, Werkstoffe mit gerichtet erstarrtem Gefüge usw. Ein typisches Merkmal aller Systeme mit Ausnahme derjenigen des Chroms, sind quasibinäre Gleichgewichte zwischen den Carbiden stöchiometrischer und leicht unterstöchiometrischer Zusammensetzung mit den Metallen Eisen, Kobalt und Nickel. Diese Konzentrationsschnitte sind eutektische Systeme mit eutektischen Schmelztemperaturen zwischen 1230 und 1440°C. Typisch für die Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 5. und 6. Gruppe mit Fe, Co und Ni sind darüber hinaus auf der metallischen Seite ternäre Verbindungen, sogenannte Komplexcarbide. Dies sind die η -Carbide bei Zusammensetzungen gemäss $T_{4-3}M_{2-3}C$ bzw. T_6M_6C ($T = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) und die κ -Carbide bei einer Zusammensetzung von etwa T_3MC ($T = W$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$). Die ternären Carbidphasen der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit Mn, Fe, Co und Ni sind in Abb.19 bzw. Tab.1 zusammengestellt. Die η - und κ -Carbide gehören zu der Familie der sogenann-

Tab. 1. Ternäre Carbide in Systemen der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit den Metallen Mn, Fe, Co und Ni

Phase	Strukturtyp Raumgruppe	Gitterkonstante (nm)	Existenzbereich Bemerkung	Literatur
V_4Co_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.089$	aufgef. Ti_2Ni -Struktur, η_2 -Carbid, Existenzbeding. unsicher	/diese Arbeit /
V_4Ni_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.087$	aufgef. Ti_2Ni -Struktur, η_2 -Carbid, Existenzbeding. unsicher	/diese Arbeit /
Nb_4Co_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.1655 - 1.1588$	η_2 -Carbid	/77,39, d.Arb./
Nb_4Ni_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.1659 - 1.1687$	η_2 -Carbid	/77,39, d.Arb./
Ta_4Co_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.158 - 1.161$	η_2 -Carbid	/77, d.Arb./
Ta_4Ni_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ	$a = 1.159 - 1.162$	η_2 -Carbid	/77 d.Arb./
$(Cr,Mn)_{23}C_6$	kub., $Cr_{23}C_6$ -Typ $O_h^5 - Fm3m$	$a = 1.0659 - 1.061$	vollst..Mischphase	/25/
$(Cr,Mn)_7C_3$	orthorh., Mn_7C_3 - Typ $D_{2h}^5 - Pmma$		vollst. Mischphase	/25/
Mo_3Mn_3C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.113 - 1.117$	η_1 -Carbid	/81/
Mo_2Mn_4C	-	-	Struktur unbekannt	/81/
Mo_3Fe_3C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.1095 - 1.1140$	η_1 -Carbid	/51/
$Mo_{4-3}Co_{2-3}C$	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.1058 - 1.1244$	η_2, η_1 -Carbid	/51/
Mo_6Co_6C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.0897$	η_1 -Carbid	/51/
$Mo_{4-3}Ni_{2-3}C$	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.961 - 1.1255$	η_2, η_1 -Carbid	/51/
Mo_6Ni_6C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	$a = 1.0894$	η_1 -Carbid	/51/

Phase	Strukturtyp Raumgruppe	Gitterkonstante (nm)	Existenzbereich Bemerkung	Literatur
W_3MnC	hex., $W_9Co_3C_4$ -Typ $P6_3/mmc$	a = 0.7764 c = 0.7775	κ -Carbid	/82/
W_3Mn_3C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3/mmc$	a = 1.111 - 1.117	η_1 -Carbid	/82/
$(W,Mn)_2C$	hex.	a = 0.275 c = 0.450	~ 70 At.% Mn $\sim 5 - 10$ At.% W	/82/
W_3FeC	hex., $W_9Co_3C_4$ -Typ $P6_3/mmc$	a = c = 0.7806 - 0.7810	κ -Carbid	/61/
W_3Fe_3C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	a = 1.1102 - 1.1146	η_1 -Carbid	/61/
W_6Fe_6C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	a = 1.0956 - 1.0958	η_1 -Carbid	/61/
W_3CoC	hex., $W_9Co_3C_4$ -Typ $P6_3/mmc$	a = c = 0.7826	κ -Carbid	/32/
W_4Co_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	a = 1.1066 - 1.1251	η_2 -Carbid	/61/
W_6Co_6C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	a = 1.0894 - 1.0902	η_1 -Carbid	/61/
W_3NiC	hex., $W_9Co_3C_4$ -Typ $P6_3/mmc$	a = c = 0.7837	κ -Carbid	/70/
W_4Ni_2C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	a = 1.1226 - 1.1257	η_2 -Carbid	/70/
W_6Ni_6C	kfz., W_3Fe_3C -Typ $E9_3 - Fd3m$	a = 1.0900	η_1 -Carbid	/70/

Mn	Fe	Co	Ni
Mo ₃ Mn ₃ C (η)	Mo ₃ Fe ₃ C (η)	(V ₄ Co ₂ C) (η)	(V ₄ Ni ₂ C) (η)
W ₃ Mn ₃ C (η)	W ₃ Fe ₃ C (η)	Nb ₄ Co ₂ C (η)	Nb ₄ Ni ₂ C (η)
Mo ₂ Mn ₄ C	W ₆ Fe ₆ C (η)	Ta ₄ Co ₂ C (η)	Ta ₄ Ni ₂ C (η)
W ₃ MnC _{1+x} (χ)	W ₃ FeC (χ)	Mo ₄ Co ₂ C (η)	Mo ₄ Ni ₂ C (η)
(Mn,W) ₂ C		Mo ₆ Co ₆ C (η)	Mo ₆ Ni ₆ C (η)
		W ₄ Co ₂ C (η)	W ₄ Ni ₂ C (η)
		W ₆ Co ₆ C (η)	W ₆ Ni ₆ C (η)
		W ₃ CoC (χ)	W ₃ NiC (χ)

Abb.19: Ternäre Carbide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit Mn, Fe, Co und Ni

ten nichtmetallstabilisierten Phasen, deren Auftreten in mehrkomponentigen Carbid- und Nitridsystemen mehrfach diskutiert wurde (vgl. z.B. /73-78/). Charakteristisch ist für diese Verbindungsgruppe die oktaedrische Baugruppe, gebildet aus Übergangsmetallen mit Nichtmetallatomen in oktaedrischen Lückenpositionen. Auch bei den binären Carbiden und Nitriden ist diese Gruppe das wesentliche Bauelement (vgl. Abb.20 und 21). Als Nichtmetallatome treten bevorzugt B, C, N und O auf. Abb.22 verdeutlicht Auftreten, Zusammensetzung und Struktur verschiedener Komplexphasen in Systemen der Übergangsmetalle mit Nichtmetallen. Neben dem Strukturtyp der Komplexphasen sind auch Zahlen angegeben, welche einen ungefähren Überblick über die Häufigkeit des Auftretens des jeweiligen Verbindungstyps geben. Die häufigsten und technologisch bedeutendsten ternären Carbidphasen der Übergangsmetalle mit Mn, Fe, Co und Ni sind die sogenannten η-Carbide (teilweise ausgefüllter Ti₂Ni-Typ). Diese Verbindungen leiten sich von den binären Phasen T₂M her durch Auffüllung - meist nur teilweise Auffüllung - der oktaedrischen Lückenpositionen mit Kohlenstoff. Die Zusammensetzung variiert dabei meist in den Grenzen T₄M₂C_{1-x} und T₃M₃C_{1-x}. Dies ergibt sich aus der Besetzung der Metallatome im Ikosaederzentrum im ersten Falle durch T-Elemente und im zweiten Fall durch M-Elemente (vgl. Abb.21). Der Auffüllungsgrad ist unterschiedlich. In den meisten Fällen werden Zusammensetzungen der Verbindungen gemäss T₄M₂C oder T₃M₃C (η-W₄Co₂C, η-Mo₃Fe₃C) und T₆M₆C (η-W₆Co₆C)

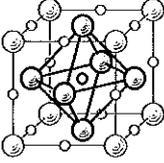
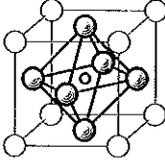
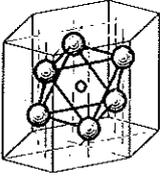
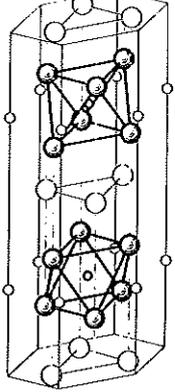
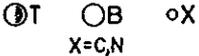
 <p style="text-align: center;">  $X=C,N,O$ </p>	 <p style="text-align: center;">  $X=C,N,O$ </p>	 <p style="text-align: center;">  $X=C,N$ </p>	 <p style="text-align: center;">  $X=C,N$ </p>
<p>Oktaeder-Baugruppe in der Elementarzelle von kfz. TX-Phasen mit NaCl-Typ</p> <p>z.B.: ZrC, ZrN, UC, UN</p>	<p>Oktaeder-Baugruppe in der Elementarzelle von kfz. T_2BX, TM_3X, und M_2BX_2-Phasen mit Perowskit-Struktur</p> <p>z.B.: Ce_3SnC, $CeRu_3C$, Fe_3SnN</p>	<p>Oktaeder-artige Baugruppe in der hex. Struktur von T_2X- Phasen (W_2C-, Mo_2C-Typ)</p> <p>z.B.: Nb_2C, Nb_2N, Ta_2C, Ta_2N</p>	<p>Oktaeder-artige Baugruppe in der hex. Struktur von TMX- Phasen (Cr_2AlC-Typ, H-Phasen)</p> <p>z.B.: Zr_2InN, Zr_2InC, Nb_2AlC</p>

Abb.20: Oktaederbaugruppe in binären und ternären Carbiden und Nitriden (vgl. /73,81,82/)

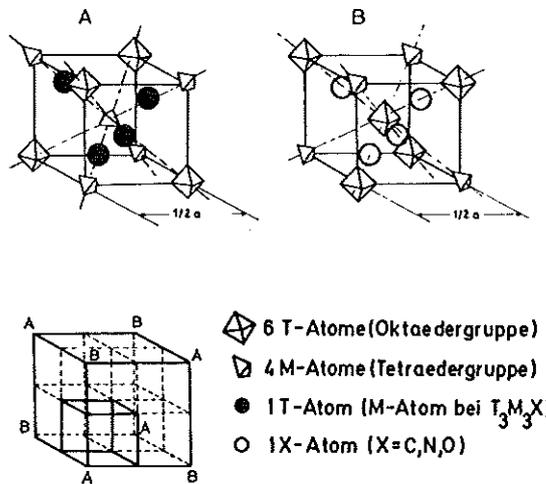


Abb.21: Kristallstruktur der η -Phasen T_4M_2C (vgl. /79/)

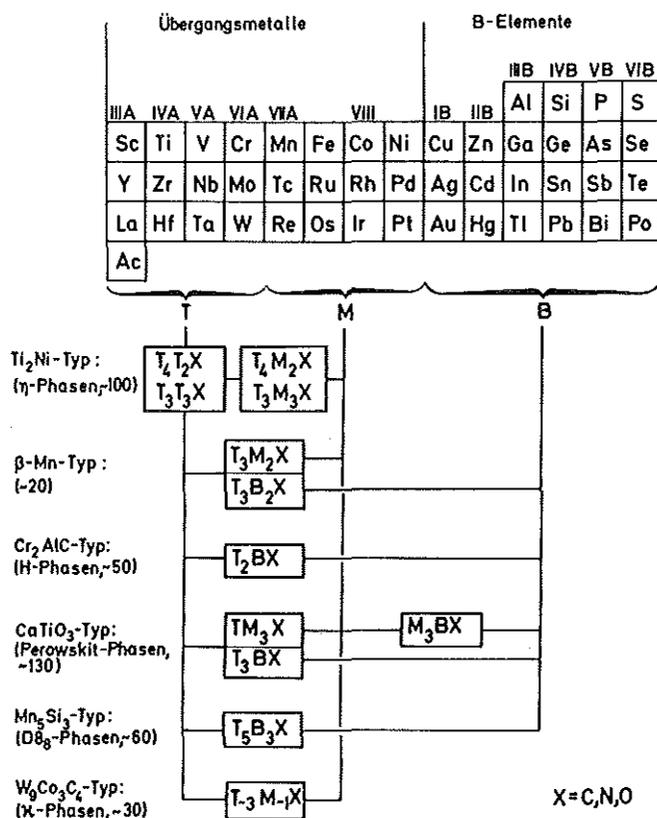


Abb.22: Auftreten, Zusammensetzung und Struktur von Komplexphasen in mehrkomponentigen Systemen der Übergangsmetalle mit Nichtmetallen

beobachtet. Die Zusammensetzung der κ -Carbide ist in vielen Fällen nur ungenau bekannt. Die Struktur wurde erstmals am Beispiel von $W_9Co_3C_4$ bestimmt /80/

Literatur

- /1/ H.Frey, H.Holleck
in I.Buzas (Hrsg.), Thermal Analysis, Vol. I, S.339,
Akademiai Kiado, Budapest 1975
- /2/ R.Edwards, T.Raine
Plansee Proceedings 1952, S.232
- /3/ F.D.Lemkey, E.R.Thompson
Met.Trans 2 (1971) 1537

- /4/ W.Jellinghaus
Archiv Eisenhüttenw. 40 (1969) 843
- /5/ L.Northcott, D.McLean
J.Iron and Steel Inst. 157 (1947) 492
- /6/ V.Murakami, H.Kirmura, J.Nishimura
Man.Fac.Eng.Kyoto Univ. 19 (1957) 302
- /7/ V.N.Eremenko
Zhur.Neorg.Khimii 9 (1956) 2131
- /8/ V.N.Eremenko, N.D.Lesnik
in: Problem der Pulvermetallurgie, Akad.Nauk. Ukr. SSR
Kiew 1956 S.73
- /9/ R.Kossowsky, F.J.Harvey
Met.Trans.5 (1974) 790
- /10/ L.Bäckerud, B.Carlsson, R.Oskarsson, M.Mikus
Scand. J.of Metallurgy 3 (1974) 225
- /11/ F.A.Shunk
Constitution of Binary Alloys McGraw-Hill, New York 1969
- /12/ E.R.Stover, J.Wulff
Trans.Met.Soc. AIME 215 (1959) 127
- /13/ V.N.Eremenko, V.M.Polyakova, Z.P.Golubenko
in: Probleme der Pulvermetallurgie, Akad.Nauk, Ukr. SSR
Kiew 1956 S.62
- /14/ V.V.Federenko, B.P.Shveikin, S.A.Nemnonov, V.D.Lyubimor,
B.V.Mitrofanov
Neorg.Mat.13 (1977) 1316
- /15/ V.N.Eremenko, Z.I.Tolmachova
Porosk. Met.2 (1965) 27
- /16/ R.Vogel, K.Löhberg
Archiv Eisenhüttenw. 7 (1934) 473
- /17/ A.K.Schurin, G.P.Dmitrieva
Metallov. Termich. Obrat. Metallovi 8 (1974) 24
- /18/ T.F.Fedorov, Yu.B.Kuz'ma, R.V.Skolozdra, N.M.Popova
Porosk. Met.12 (1965) 63
- /19/ G.P.Dmitrieva, A.K.Shurin
Metallofizika 53 (1974) 97

- /20/ G.M.Leidermap, V.A.Nikolaeva
Neorg. Mat.9 (1973) 1721
- /21/ H.H.Stadelmeier
Metall 7 (1966) 712
- /22/ R.Vogel, E.Martin
Archiv Eisenhüttenw. 4 (1931) 487
- /23/ F.Weaver, A.Rose, H.Eggers
Mitt.Kaiser-Wilhelm Inst., Eisenf. Düsseldorf XVIII
(1936) 239
- /24/ R.Ebeling, H.Weaver
Archiv Eisenhüttenw.40 (1968) 551
- /25/ H.J.Goldschmidt,
Interstitial Alloys, Butterworth, London (1967)
- /26/ H.Holleck, F.Thümmeler
Mh. Chem. 98 (1967) 133
- /27/ M.F. El-Shahat, H.Holleck
Mh. Chem. 109 (1978) 193
- /28/ M.Hansen
Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958
- /29/ R.P.Elliott
Constitution of Binary alloys, First Supplement, McGraw-
Hill, New York, 1965
- /30/ F.A.Shunk
Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-
Hill, New York, 1969
- /31/ W.B.Pearson
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals
and Alloys, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1958
- /32/ W.B.Pearson
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and
Alloys, Vol.2, Pergamon Press, Oxford 1967
- /33/ Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und
Technik, Gruppe III, Band 6: Strukturdaten der Elemente
und intermetallischen Phasen, Springer Verlag, Berlin, 1971
- /34/ P.I.Kripyakevick, E.I.Gladyshevskii, R.V.Skolozdra
Sov. Phys. Crystallogr. 12 (1968) 525

- /35/ A.Raman
Proc. Ind. Acad. Sci, 55 A (1967) 256
- /36/ W.Jeitschko, H.Holleck, H.Nowotny, F.Benesovsky
Mh.Chem. 95 (1964) 1004
- /37/ L.K.Borusevich, E.I.Gladyshevskii, T.F.Fedorov, N.M.Popova
Zh. Strukt. Khim.6 (1975) 313
- /38/ L.K.Borusevich, T.F.Fedorov, N.M.Popova
Metally (1965) 159
- /39/ H.Stadelmaier, M.L.Fiedler
Z.Metallk. 66 (1975) 224
- /40/ T.K.Vasileva, V.E.Shelepin, L.S.Guzel
Moscow Univ.Chem.Bull. New York 16 (1975) 506
- /41/ M.R.Jackson
Met.Trans. A 8 (1977) 905
- /42/ W.Jellinghaus, H.Keller
Archiv Eisenhüttenw. 43 (1972) 319
- /43/ T.Nishizawa
Scand.J.Met. 6 (1974) 74
- /44/ T.Nishizawa, B.Uhrenius
Scand. J.Met. 6 (1977)
- /45/ R.S.Jackson
J.Iron Steel Inst. 208 (1970) 163
- /46/ R.Benz, J.Elliott, J.Chipman
Metallurg.Trans. 5 (1974) 2235
- /47/ K.Bungardt, E.Kunze, E.Hom
Archiv Eisenhüttenw. 29 (1958) 193
- /48/ L.Messulam, A.S.Appleton
Trans. Met.Soc. AIME 236 (1966) 222
- /49/ W.Köster, F.Sperner
Archiv Eisenhüttenw. 26 (1955) 555
- /50/ W.Köster, S.Habermann
Archiv Eisenhüttenw. 26 (1955) 627
- /51/ A.C.Fraker, H.H.Stadelmaier
Trans. Met.Soc. AIME 245 (1969) 847
- /52/ R.F.Campbell, S.H.Reynolds, L.W.Ballard, K.G.Caroll
Trans. Met.Soc. AIME 218 (1960) 723

- /53/ W.Jellinghans
Archiv Eisenhüttenw. 39 (1968) 705
- /54/ B.Uhrenius, H.Hervig
Metal Science 9 (1975) 67
- /55/ T.Nishizawa
Scand J. Met. 1 (1972) 41
- /56/ T.Wada, H.Wada, J.F.Elliott, J.Chipman
Met. Trans. 3 (1972) 2865
- /57/ C.Chatfield, M.Hillert
CALPHAD 1 (1977) 201
- /58/ H.Kleykamp
unveröffentlichte Ergebnisse
- /59/ M.Bergström
Mat. Science and Eng. 27 (1977) 257
- /60/ M.Bergström
Mat. Science and Eng. 27 (1977) 271
- /61/ C.B.Pollock, H.H.Stadelmaier
Met.Trans. 1 (1970) 767
- /62/ T.A.Lyndvinskaya, P.F.Nizhnikovskaya
in: G.V.Samsonov (Hrsg.) Karbidy i splavy na ihk osnove,
Kiew, 1976 S.80
- /63/ R.Kieffer, F.Benesovsky
Hartmetalle, Springer Verlag, Wien, 1965
- /64/ P.Rautala, J.T.Norton
Trans. AIME 194 (1952) 1095
- /65/ P.Ettmayer, R.Suchentrunk
Mh.Chem. 101 (1970) 1098
- /66/ B.Uhrenius, B.Carlson, Th.Franzen
Scan. J.Met. 5 (1976) 49
- /67/ H.Johnsson
Scan. J.Met.5 (1976) 81
- /68/ T.Johannsson, B.Uhrenius
Metal Science (1978) 83
- /69/ K.Whitehead, L.D.Brownlee
Planseeber. Pulvermet. 4 (1956) 62
- /70/ M.L.Fiedler, H.H.Stadelmaier
Z.Metallk. 66 (1975) 402

- /71/ H.Pastor
L'industrie ceramique; 710 (1977) 663
- /72/ G.S.Kreimer
"Strength of hard alloys", Consultant Bureau, New York
(1968) S. 166
- /73/ H.Nowotny
Angew. Chem. 84 (1972) 973
- /74/ H.Nowotny, P.Ettmayer
J. Inst.Met. 97 (1969) 180
- /75/ H.H.Stadelmaier
in B.C.Giessen (Hrsg.), Developments in the Structural
Chemistry of alloy Phases, Plenum Press, New York 1969,
S. 141
- /76/ H.Holleck, F.Thümmeler
J.Nucl.Mat. 23 (1967) 88
- /77/ H.Holleck, F.Thümmeler
Mh.Chem. 96 (1967) 133
- /78/ P.Rogl, H.Nowotny
Mh.Chem. 108 (1977) 1167
- /79/ M.H.Müller, H.W.Knott
Trans AIME 227 (1963) 1407
- /80/ N.Schönberg
Acta Met. 2 (1954) 837
- /81/ V.S.Telegus, Yu.B.Kuz'ma, M.A.Marko
Porosk. Met. 11 (1971) 56
- /82/ H.Nowotny, W.Jeitschko, F.Benesovsky
Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 31

Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-W, Fe-W-O und Fe-W-C

H.Kleykamp, W. Laumer

Einleitung

Zwischen den Komponenten eines Hartmetalls, z.B. einem hochschmelzenden Carbide und einem Bindemetall, können Reaktionen auftreten, durch die wichtige mechanische Eigenschaften infolge der Bildung neuer Phasen zwischen den Komponenten ungünstig beeinflusst werden. Das Reaktionsverhalten des Hartmetalls hängt ab vom Kohlenstoff/Metall-Verhältnis des Hartstoffs sowie von der thermodynamischen Stabilität der möglicherweise entstehenden Phasen, nämlich Bindemetallcarbide, komplexe Carbide des Hartstoffs und des Binders oder intermetallische Phasen zwischen Binder und metallischer Komponente des Hartmetalls.

Bereits in einer früheren Arbeit /1/ wurden die bekannten thermodynamischen Daten der intermetallischen Phasen aus den binären Systemen der hochschmelzenden Metalle und den Elementen der Eisengruppe zusammengestellt. In einigen dieser Systeme lagen bisher keine oder nur unsichere Werte vor, die jedoch zur Abschätzung des Reaktionsverhaltens von Hartmetallen erforderlich sind. Zur Vervollständigung werden die noch unbekannt thermodynamischen Daten der wichtigsten intermetallischen Phasen in einem längerfristigen Programm bestimmt. In diesem Rahmen sind bisher vorläufige thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Eisen-Molybdän /2,21/ und Eisen-Wolfram /3,21/ begonnen worden. Ergebnisse an den Phasen aus dem System Eisen-Wolfram werden in diesem Beitrag mitgeteilt.

Wolframcarbide stellt in der Reihe der technisch bedeutenden Hartmetalle eine wichtige Komponente dar. Es bildet bei geeigneter Wahl der Zusammensetzung mit den Bindemetallen der Eisengruppe ein thermodynamisch stabiles System mit nur geringen Randlöslichkeiten. Wolframcarbide unterhalb einer bestimmten Kohlenstoffaktivität reagiert mit den reinen Metallen unter Bildung von komplexen Carbiden. Die für genauere Aussagen über das Reaktionsverhalten notwendige freie Bildungsenthalpie dieser

Carbide kann mit Hilfe der entsprechenden Werte für die Phasen aus den binären Randsystemen W-C und W-(Fe,Co,Ni) näherungsweise angegeben werden.

Das System Fe-W

Zur Abschätzung der Stabilität des im System Fe-W-C auftretenden ternären Carbids $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ wurde die freie Bildungsenthalpie der intermetallischen Phasen des Systems Fe-W bestimmt. Nach einer neueren Arbeit /4/ existieren in diesem System zwei Verbindungen. Die Laves-Phase Fe_2W mit einem schmalen Homogenitätsbereich (λ -Phase, MgZn_2 -Typ, C 14, hexagonal /5/) zersetzt sich peritektoidisch bei 1060°C , die Phase Fe_3W_2 mit 38,5 bis 40,5 At.% W (μ -Phase, Fe_7Mo_6 -Typ, D 8_5 , rhomboedrisch /5,6/) zersetzt sich peritektisch bei 1640°C . Die freie Bildungsenthalpie von Fe_3W_2 wurde bisher auf der Grundlage regulärer Lösungsmodelle von Kirchner et al. /7/ sowie von Kaufman und Nesor /8/ berechnet. Während der Untersuchungen zu dieser Arbeit wurde eine Veröffentlichung bekannt /9/, in der die freie Bildungsenthalpie von Fe_2W und Fe_3W_2 experimentell bestimmt wurde.

Experimentelles

Die freie Bildungsenthalpie von Fe_2W und Fe_3W_2 wurde durch Messung der elektromotorischen Kraft an galvanischen Ketten zweiter Art mit Y_2O_3 -dotiertem ThO_2 -Festelektrolyten bestimmt. Für den Aufbau der Ketten war es jedoch notwendig, zunächst das bisher nicht genügend bekannte ternäre System Fe-W-O zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Proben aus diesem System bei 900°C unter Argonschutzgas wärmebehandelt und anschließend röntgenographisch ausgewertet. Schmahl und Dillenburg /10/ geben für das System Fe-W-O einen isothermen Schnitt bei 900°C an. Neben den von ihnen beobachteten Zweiphasengleichgewichten zwischen FeWO_4 mit $\alpha\text{-Fe(W)}$, Fe_3W_2 und W(Fe) treten nach eigenen Untersuchungen zwei weitere Zweiphasengleichgewichte $\text{FeWO}_4\text{-Fe}_2\text{W}$ und $\text{FeW}_2\text{O}_6\text{-W}$ auf (Abb.1). Die von Schönberg gefundene ternäre Phase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}$ /11/ wurde zwischen 900 und 1000°C nicht beobachtet. Aus der Phasenfeldaufteilung ergibt sich somit für die galvanischen Ketten I, II und III folgender Aufbau:

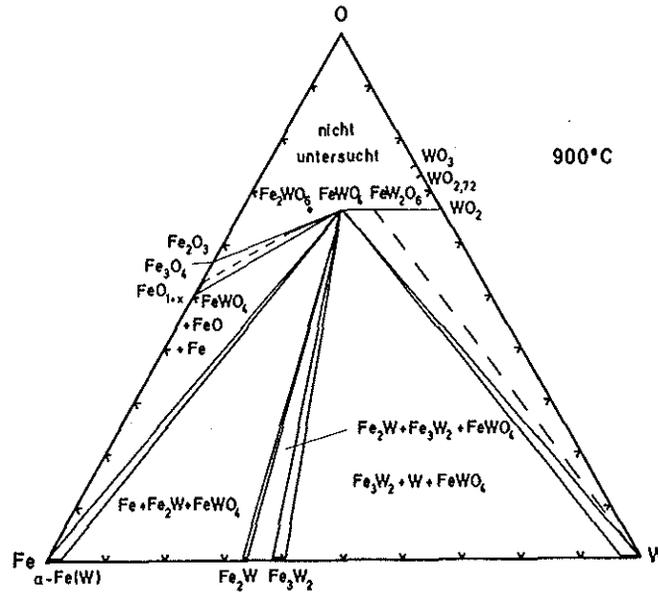
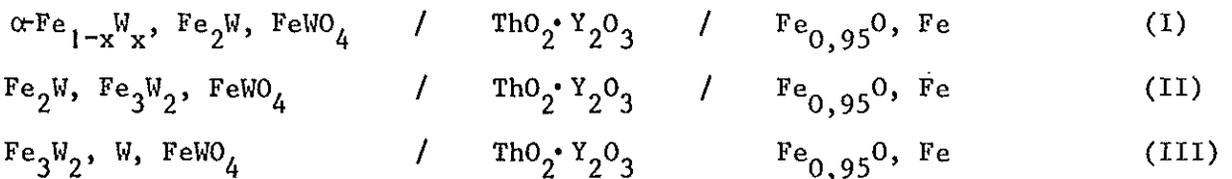
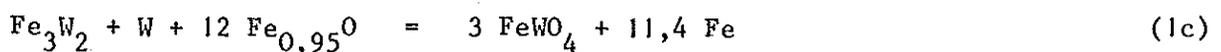
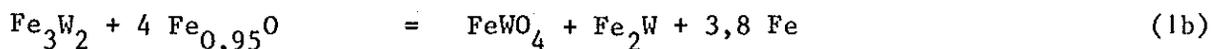
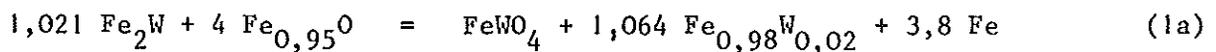


Abb. 1: Isothermer Schnitt im System Fe-W-O bei 900°C nach eigenen Untersuchungen



Der virtuelle Stromdurchgang erfolgt in allen Ketten von der rechten zur linken Seite. Läßt man die Randlöslichkeit von Fe in W unberücksichtigt und legt man eine mittlere Löslichkeit von 2 At.% W in $\alpha\text{-Fe}$ im Gleichgewicht mit Fe_2W im untersuchten Temperaturbereich zugrunde, so ergibt sich für die Gesamtreaktion der drei Ketten



Für die freie Reaktionsenthalpie $r_{\Delta G}^0$ der Reaktionen (1a), (1b) und (1c) erhält man dann:

$$r_{\Delta G^{\circ}}^{\text{I}} = - 8 FE_{\text{I}} = f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{FeWO}_4 \rangle} + 1,064 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_{0,98}\text{W}_{0,02} \rangle} - 4 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_{0,95}\text{O} \rangle} - 1,021 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_2\text{W} \rangle} \quad (2a)$$

$$r_{\Delta G^{\circ}}^{\text{II}} = - 8 FE_{\text{II}} = f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{FeWO}_4 \rangle} + f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_2\text{W} \rangle} - 4 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_{0,95}\text{O} \rangle} - f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_3\text{W}_2 \rangle} \quad (2b)$$

$$r_{\Delta G^{\circ}}^{\text{III}} = - 24 FE_{\text{III}} = 3 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{FeWO}_4 \rangle} - 12 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_{0,95}\text{O} \rangle} - f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_3\text{W}_2 \rangle} \quad (2c)$$

In den Gleichungen (2a) bis (2c) sind E_{I} , E_{II} und E_{III} die gemessene elektromotorische Kraft der Ketten I, II und III, F die Faradaysche Konstante und $f_{\Delta G^{\circ}}$ die freie Bildungsenthalpie der angegebenen Phasen.

Die Zweiphasengleichgewichte $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{W}_x\text{-Fe}_2\text{W}$, $\text{Fe}_2\text{W-Fe}_3\text{W}_2$ und $\text{Fe}_3\text{W}_2\text{-W}$ mit 25 At.% W bzw. 35 At.% W bzw. 50 At.% W wurden durch Lichtbogenschmelzen der Elemente und anschließendes Homogenisieren für 15 Stunden bei 1300°C bzw. 14 Tage bei 1030°C bzw. 15 Stunden bei 1300°C hergestellt. FeWO_4 wurde durch 48-stündige Festkörperreaktion der Komponenten Fe, Fe_2O_3 und WO_3 bei steigenden Temperaturen zwischen 500 und 1000°C gewonnen und zusammen mit den metallischen Zweiphasengemischen verpreßt. Zur Vermeidung einer Fe-Pt-Reaktion wurden zwischen die Elektroden und die Pt-Zuleitungen Folien aus nicht reaktivem Material gelegt. Einzelheiten im Versuchsaufbau und in der Durchführung wurden in /12/ beschrieben. Die elektromotorischen Kräfte wurden zwischen 900 und 1060°C gemessen (Abb.2). Unterhalb 900°C war eine zuverlässige Gleichgewichtseinstellung nicht mehr erreichbar.

Ergebnisse in den Systemen Fe-W und Fe-W-O

Die drei Gleichungen (2a) bis (2c) enthalten als Unbekannte die freie Bildungsenthalpie von Fe_2W , Fe_3W_2 und FeWO_4 , die aus folgenden Beziehungen berechnet werden kann:

$$f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_2\text{W} \rangle} = 2,042 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_{0,98}\text{W}_{0,02} \rangle} + 7,68 F (2E_{\text{I}} + E_{\text{II}} - 3 E_{\text{III}}) \quad (3)$$

$$f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_3\text{W}_2 \rangle} = 3,063 f_{\Delta G^{\circ}}^{\langle \text{Fe}_{0,98}\text{W}_{0,02} \rangle} + F (23,043 E_{\text{I}} + 23,521 E_{\text{II}} - 46,564 E_{\text{III}}) \quad (4)$$

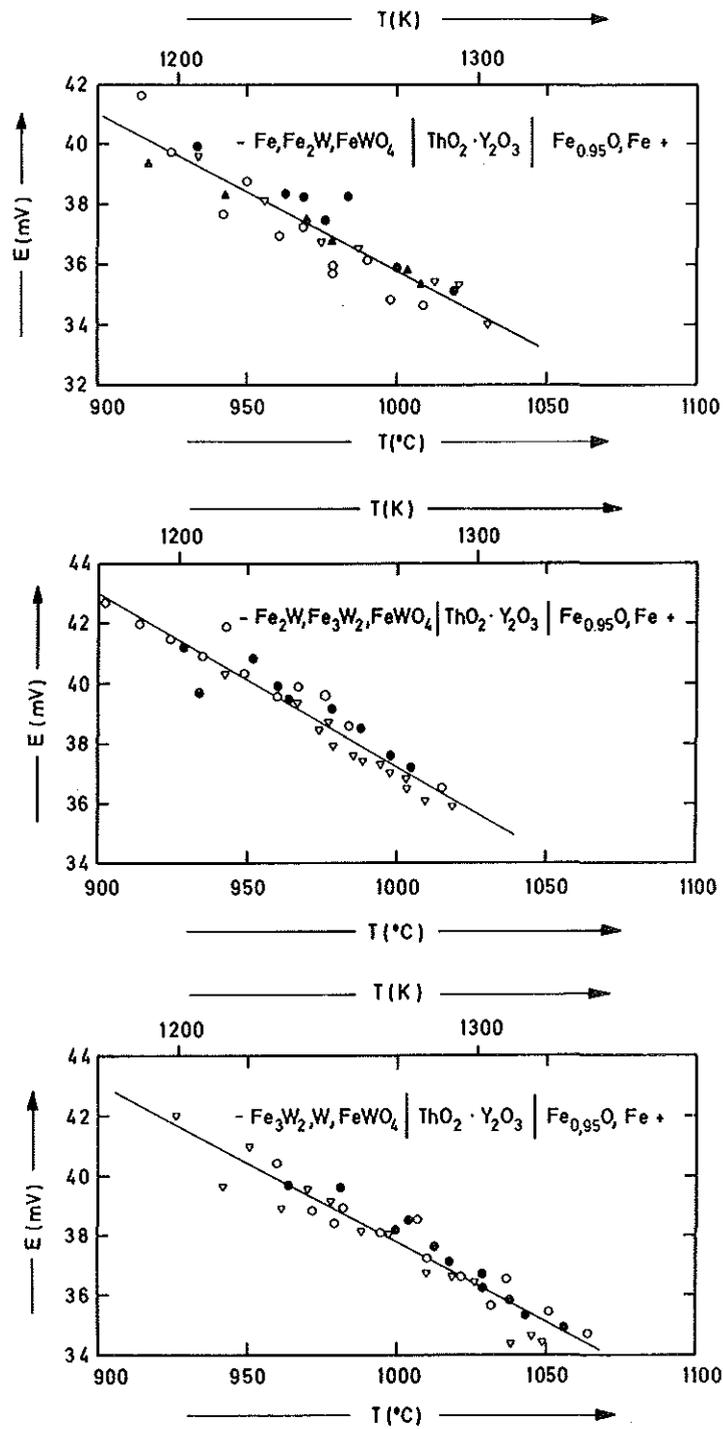


Abb.2: Elektromotorische Kraft der galvanischen Ketten I, II und III in Abhängigkeit von der Temperatur

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{FeWO}_4 > = 1,021 {}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_{0,98}\text{W}_{0,02} > + 4 {}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_{0,95}\text{O} > + F (7,683 E_{\text{I}} + 7,841 E_{\text{II}} - 23,524 E_{\text{III}}) \quad (5)$$

Nur in der Beziehung für ${}^f\Delta G^{\circ} < \text{FeWO}_4 >$ tritt ${}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_{0,95}\text{O} >$ explizit auf; der Wert wird aus /13/ entnommen. Für die freie Bildungsenthalpie von $\alpha\text{Fe}_{0,98}\text{W}_{0,02}$ wird der für $\text{Co}_{0,98}\text{W}_{0,02}$ verwendet, der zu ${}^f\Delta G^{\circ} = -210 - 0,42 \cdot T$ (J/g-Atom) zwischen 1200 und 1400 K angegeben wird [14]. Die in Abb.2 dargestellten Ergebnisse für E_{I} , E_{II} und E_{III} wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet:

$$E_{\text{I}} (\pm 0,3) = (103,3 \pm 4,0) - (0,0531 \pm 0,0041) \cdot T \text{ [mV]}, 1180-1310 \text{ K} \quad (6a)$$

$$E_{\text{II}} (\pm 0,2) = (111,3 \pm 3,0) - (0,0582 \pm 0,0031) \cdot T \text{ [mV]}, 1180-1300 \text{ K} \quad (6b)$$

$$E_{\text{III}} (\pm 0,2) = (105,9 \pm 2,8) - (0,0535 \pm 0,0028) \cdot T \text{ [mV]}, 1200-1330 \text{ K} \quad (6c)$$

Mit diesen Gleichungen und den Beziehungen (3) bis (5) ergibt sich für die freie Bildungsenthalpie von Fe_2W , Fe_3W_2 und FeWO_4 zwischen 1180 und 1330 K:

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_2\text{W} > = -320 - 3,75 \cdot T \pm 570 \text{ (J/mol)} \quad (7)$$

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{W}_2 > = +5760 - 11,07 \cdot T \pm 910 \text{ (J/mol)} \quad (8)$$

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{FeWO}_4 > = -1138200 + 299,2 \cdot T \pm 2200 \text{ (J/mol)} \quad (9)$$

Wegen der großen Fehler für ${}^f\Delta H^{\circ}$ und ${}^f\Delta S^{\circ}$ und fehlender Werte für die Wärmekapazität ist eine Berechnung der Bildungsenthalpie und Standardentropie der Phasen bei 298 K nicht angezeigt. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte freie Bildungsenthalpie von FeWO_4 liegt mit $-(787,3 \pm 2,2)$ kJ/mol bei 1173 K um 0,7 kJ/mol niedriger als die, die aus der von Schmahl und Dillenburg /10/ untersuchten Reaktion $\text{Fe} + \text{W} + 4 \text{CO}_2 = \text{FeWO}_4 + 4 \text{CO}$ zu $-(786,6 \pm 3,4)$ kJ/mol bei derselben Temperatur berechnet werden kann.

Die freie Bildungsenthalpie von Fe_2W und Fe_3W_2 dieser Arbeit ist zusammen mit Rezukhinas und Kashinas /9/ experimentellen Ergebnissen, die ebenfalls mit Hilfe von galvanischen Ketten gewonnen wurden, in Abb.3 dargestellt. Die Werte der russischen Autoren liegen etwas niedriger.

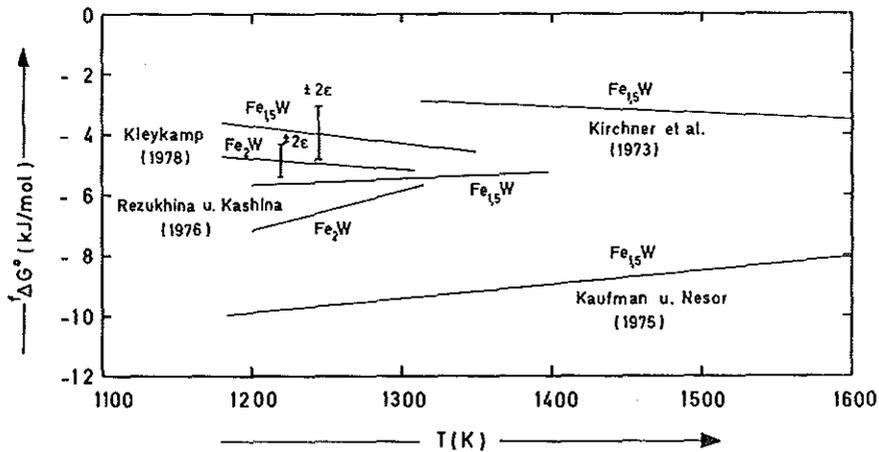
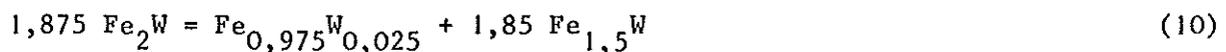


Abb.3: Freie Bildungsenthalpie von Fe_2W und $\text{Fe}_{1,5}\text{W}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein Grund für diesen Unterschied ist nicht erkennbar. Das Herstellungsverfahren der Elektroden und die Wahl der elektrischen Zuleitungen mögen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Aus der Auftragung der freien Bildungsenthalpie von Fe_2W und $\text{Fe}_{1,5}\text{W}$ gegen die Temperatur ergibt sich, daß die Temperatur des peritektoiden Zerfalls von Fe_2W gemäß der Gleichung



und der Bedingung $r\Delta G^0 = 0$ in der Nähe der von Sinha und Hume-Rothery /4/ mit 1333 K angegebenen Temperatur liegt, wenn man für $f\Delta G^0_{1333} \langle \text{Fe}_{0,975}\text{W}_{0,025} \rangle$ den von Rezukhina und Kashina /14/ für $\text{Co}_{0,975}\text{W}_{0,025}$ angegebenen Wert von -870 J/g-Atom und die Werte der freien Bildungsenthalpie von Fe_2W und Fe_3W_2 dieser Arbeit zugrunde legt. Ferner ist die freie Bildungsenthalpie von Fe_3W_2 , die von Kirchner et al. /7/ sowie von Kaufman und Nesor /8/ auf der Basis regulärer Lösungsmodelle berechnet wurde, in Abb.3 angegeben. Die Rechnungen von Kirchner et al. stimmen mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit gut überein.

Das System Fe-W-C

Das System Fe-W-C ist bereits mehrfach untersucht worden /15,16,17, 22,23/. Die zwischen 700 und 1250°C angegebenen Temperaturschnitte stimmen aber in den wesentlichen Punkten nicht überein. Nach /15, 16,17/ wird bis 1000°C nur eine ternäre η-Phase Fe₃W₃C beobachtet, die mit Fe, WC, W und den beiden intermetallischen Verbindungen Fe₂W und Fe₃W₂ im Gleichgewicht steht. Nach /22,23/ existieren jedoch zwischen 1000 und 1250°C zwei η-Carbide der Zusammensetzung Fe₃W₃C und Fe₆W₆C sowie ein κ-Carbid der Zusammensetzung FeW₃C. Danach steht η-Fe₃W₃C mit Fe,WC,FeW₃C,W und Fe₆W₆C bei 1250°C und wahrscheinlich auch bei 1000°C im thermodynamischen Gleichgewicht (s.Beitrag auf S. 69).

Die η-Phase Fe₃W₃C ist in der Hartmetallkombination WC-Fe unerwünscht. Um die Bedingungen für das Auftreten abschätzen zu können, sind Werte für die freie Bildungsenthalpie dieser Phase erforderlich. Die freie Bildungsenthalpie von Fe₃W₃C kann aus geeigneten Zweiphasengleichgewichten des ternären Systems und der in dieser Arbeit bestimmten freien Bildungsenthalpie von Fe₂W und Fe₃W₂ abgeschätzt werden. Es gilt:



Als Ungleichungen für die freie Bildungsenthalpie von Fe₃W₃C ergeben sich:

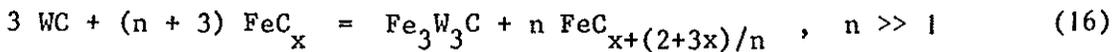
$$3 \text{ }^f\Delta G^{\circ} < \text{WC} > - 2 \text{ }^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{C} > < \text{ }^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C} > < \text{ }^f\Delta G^{\circ} < \text{WC} > + \text{ }^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{W}_2 > \quad (13)$$

Somit erhält man für die freie Bildungsenthalpie von Fe₃W₃C z.B. bei 1300 K mit $^f\Delta G^{\circ} < \text{WC} > = - 35,83 \text{ kJ/mol}$ /18/ und $^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{C} > = + 0,04 \text{ kJ/mol}$ [19]:

$$(-107,5) - (+0,1) < f_{\Delta G^0}^{Fe_3W_3C} > < (-35,8) + (-8,6) \quad (14)$$

$$f_{\Delta G^0}^{1300} < Fe_3W_3C > = - (76 \pm 31) \text{ kJ/mol} \quad (15)$$

Aus dem isothermen Schnitt des Systems Fe-W-C bei 1000°C ergibt sich ferner, daß WC mit γ -Fe(C) bei genügend hoher Kohlenstoff-Aktivität im Gleichgewicht steht. Um genauere Aussagen über die Bedingungen zum Auftreten der η -Phase im System Fe-W-C treffen zu können, ist die Kenntnis über die Höhe der minimalen Kohlenstoff-Konzentration in γ -Fe(C) erforderlich, oberhalb derer die unerwünschte Bildung der η -Phase Fe_3W_3C an der Grenzfläche zwischen Hartstoff und Binder unterbunden wird. Diese kritische Kohlenstoff-Konzentration kann mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie von Fe_3W_3C berechnet werden. Der Ablauf der Reaktion ist durch die Gleichung



charakterisiert, der folgende freie Reaktionsenthalpie entspricht:

$$r_{\Delta G^0} = f_{\Delta G^0}^{Fe_3W_3C} - 3 f_{\Delta G^0}^{WC} - 3 f_{\Delta G^0}^{FeC_x} + \Delta \bar{G}_C [FeC_x]. \quad (17)$$

Die Bedingung für die Unterdrückung der Reaktion ist $r_{\Delta G^0} \geq 0$. Mit Hilfe der thermodynamischen Daten von Fe_3W_3C dieser Arbeit, von WC aus /18/ und FeC_x aus /20/ erhält man bei 1300 K

$$\Delta \bar{G}_C = -21 \text{ kJ/g-Atom}, \quad (18)$$

$$a_C = 0,14 \quad (19)$$

für die untere Grenze der Kohlenstoffaktivität im γ -Fe(C) im Gleichgewicht mit WC. Der Wert entspricht dem Fußpunkt des Phasenfeldes γ -Fe(C) - Fe_3W_3C - WC auf der γ -Fe-Seite. Aus dem Aktivitätsverlauf des Kohlenstoffs in γ -Fe /20/ ergibt sich, daß mindestens 1,8 At.% C bzw. 0,4 Gew.% C in γ -Fe gelöst sein müssen, damit die Bildung von Fe_3W_3C verhindert wird. Es ist somit möglich, durch geeignete Wahl der Zusammensetzung von Hartstoff und Bindemetall eine thermodynamische stabile WC-Fe-Hartmetallkombination herzustellen.

Literatur

- /1/ H. Kleykamp, in KfK-Ext. 6/75-2 (1975) 38
- /2/ H. Kleykamp, W. Laumer, in KfK-Ext. 6/76-1 (1976) 97
- /3/ H. Kleykamp, W. Laumer, in KfK-Ext. 6/77-1 (1977) 75
- /4/ A.K. Sinha, W. Hume-Rothery, J. Iron Steel Inst. 205 (1967) 1145
- /5/ A. Westgren, in Science Reports of the Tohoku University Sendai, 1. Serie, 1936, S.852
- /6/ H. Arnfeldt, A. Westgren, Jernkontorets Annaler 119 (1935) 185
- /7/ G. Kirchner, H. Harvig, B. Uhrenius, Met. Trans. 4 (1973) 1059
- /8/ L. Kaufman, H. Nesor, Met. Trans. 6A (1975) 2123
- /9/ T.N. Rezukhina, T.A. Kashina, J. Chem. Thermodyn. 8 (1976) 519
- /10/ N.G. Schmahl, H. Dillenburg, Z. Physik. Chem. NF 77 (1972) 113
- /11/ N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 932
- /12/ H. Kleykamp, Z. physik. Chem. NF 71 (1970) 142
- /13/ C.B. Alcock, S. Zador, Electrochim. Acta 12 (1967) 673
- /14/ T.N. Rezukhina, T.A. Kashina, J. Chem. Thermodyn. 8 (1976) 513
- /15/ K. Kuo, J. Iron Steel Inst. 173 (1953) 363
- /16/ W. Jellinghaus, Archiv Eisenhüttenw. 39 (1968) 705
- /17/ B. Uhrenius, H. Harvig, Metal Science 9 (1975) 67

- /18/ D.K. Gupta, L.L. Seigle, Met. Trans. 6A (1975) 1939
- /19/ C.E. Wicks, F.E. Block, Bureau of Mines, Bull. 605 (1963)
- /20/ R. Hultgren, R.L. Orr, K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamics, Berkley, 1963, Supplement
- /21/ H. Kleykamp, in Contemporary Inorganic Materials 1978, G. Petzow, W.J. Huppmann (Hrsg.), Stuttgart, 1978, S.27
- /22/ C.B. Pollock, H.H. Stadelmaier, Met. Trans. 1 (1970) 767
- /23/ M. Bergström, Mat. Science Eng. 27 (1977) 257

Zusammenfassung

Die freie Bildungsenthalpie der im System Fe-W auftretenden intermetallischen Phasen Fe_2W und Fe_3W_2 sowie des ternären Oxids FeWO_4 im System Fe-W-O wird durch Messung elektromotorischer Kräfte an galvanischen Festkörperketten mit ThO_2 -Elektrolyt bestimmt. Zwischen 1180 und 1330 K ergibt sich:

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_2\text{W} > = - 320 - 3,75 \cdot T \pm 570 \text{ (J/mol)},$$

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{W}_2 > = + 5760 - 11,07 \cdot T \pm 910 \text{ (J/mol)},$$

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{FeWO}_4 > = - 1138200 + 299,2 \cdot T \pm 2200 \text{ (J/mol)}.$$

Die experimentellen Ergebnisse werden mit den nach thermodynamischen Modellen berechneten Werten verglichen und diskutiert. Die freie Bildungsenthalpie des im System Fe-W-C auftretenden ternären Carbids $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (η -Phase) wird mit Hilfe dieser Ergebnisse und isothermer Schnitte im Phasendiagramm berechnet. Bei 1300 K ergibt sich:

$${}^f\Delta G^{\circ} < \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C} > = - (76 \pm 31) \text{ kJ/mol}.$$

Der spezielle elektrische Widerstand von Hafniumcarbonitriden ^{†)}

B. Schulz

Zusammenfassung

Der spezifische elektrische Widerstand von Hafniumcarbonitriden wurde für Temperaturen von Raumtemperatur bis 1200 K mit einer Vierpolmethode gemessen. Es wurden die $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$ und $\text{Hf}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)_{0,83}$ Mischkristallreihen untersucht. Die Proben wurden pulvermetallurgisch hergestellt und chemisch, röntgenographisch, metallographisch und mit der Mikrosonde analysiert. Die Porosität war $< 6\%$. Alle Zusammensetzungen weisen eine positive lineare Temperaturcharakteristik auf. Der Verlauf des Temperaturanstieges in beiden Mischkristallreihen ist analog. Der Raumtemperaturwiderstand weist in der stöchiometrischen Mischkristallreihe ein Maximum auf.

Abstract

The electric resistivity of hafnium carbonitride was studied by the four-probe method in the temperature range from room temperature to 1200 K. The specimens were mixed crystals of the compositions $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Hf}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)_{0,83}$ prepared by powder metallurgical technique, with a porosity $< 6\%$. They were subjected to chemical, X-ray, metallographic, and microprobe examinations. All compositions are characterised by a positive linear temperature dependence of resistivity, which is analogous for the stoichiometric and non-stoichiometric compositions. The room temperature resistivity of stoichiometric samples shows a maximum when plotted as a function of composition.

^{†)} teilweise veröffentlicht durch G.Brundiers, B.Schulz in
High Temperatures-High Pressures, Vol.10, 1978, p.109-117

1. Einführung

Die Hafniumcarbonitride gehören als metallische Hartstoffe zu jener Gruppe von Werkstoffen, deren Eigenschaften durch eine ungewöhnliche Kombination der verschiedenen Bindungen im Kristallgitter interpretiert werden können. Wie ionische Verbindungen kristallisieren die kubischen Monocarbide und Nitride bis auf Ausnahmen in der NaCl-Struktur. Wie kovalente Verbindungen haben sie hohe Schmelzpunkte, große Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen, hohe Härte und Festigkeit bei hohen Temperaturen. Wie metallisch gebundene Werkstoffe haben sie niedrige spezifische elektrische Widerstände mit überwiegend linearer, positiver Temperaturcharakteristik für Temperaturen oberhalb der charakteristischen Temperatur bei negativen Hallkonstanten.

Das System $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$ gehört unter denjenigen mit vollkommener Löslichkeit (Adams et al., 1968) zu den höchstschmelzenden überhaupt (Schmelzpunkt: HfC, 4225 K; HfN, 3660 K). Ferner besitzen die Ausgangskomponenten unterschiedliche Valenzelektronenkonzentrationen (VEK: HfC, 8; HfN, 9), wobei die Leitungselektronenkonzentration von ca. 0,1 beim reinen Karbid auf ca. 1,2 beim reinen Nitrid (Piper 1964, Thoth 1971, Böhm und Goretzki 1972, Itoh et al. 1964, Tsuchida et al. 1961) ansteigt. Damit sollte der Metallcharakter dieser Carbonitride mit Anreicherung des Nitridgehalts zunehmen. Dies könnte nicht nur Ausdruck finden in der Art der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands selbst, sondern auch in einer möglichen Konstanz des Temperaturanstiegs (Mathiessenregel).

In der vorliegenden Arbeit wird daher die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für eine nahezu stöchiometrische Mischkristallreihe im System HfC-HfN behandelt. Um den Einfluß von Leerstellen auf die elektrische Leitfähigkeit festzustellen, wird daneben die Temperaturfunktion einer deutlich unterstöchiometrischen Mischkristallreihe untersucht.

2. Probenherstellung und Charakterisierung

Die im folgenden zusammengefaßten Ergebnisse der pulvermetallurgischen Herstellung von dichten, möglichst reinen Proben ausreichender Geometrie zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit sind das Ergebnis eines umfangreichen Optimierungsprozesses, der in der Arbeit von Brundiars (1975) ausführlich dargestellt ist.

Die Ausgangssubstanzen waren Hafniumcarbid-, Hafniumnitrid- und Hafnium-Pulver (Teilchengröße < 400 mesh) der chemischen Zusammensetzung, wie sie in Tabelle 1 wiedergegeben ist.

In Tabelle 2 finden sich die Herstellungsbedingungen für die Proben. Benutzt wurde eine Heraeus Drucksinteranlage mit Graphitmatrizen. Außerdem enthält Tabelle 2 die Ergebnisse der chemischen Analyse der fertigen Proben.

Die angegebenen Gehalte an Nichtmetall entsprechen denen des einphasigen Carbonitrides. Der Anteil an Zweitphase (Oxid) bei einigen Proben ist nicht höher als 2,1 vol%, eine einzelne Probenzusammensetzung weist 4,94 vol% aus. Aus der Tabelle 2 ergibt sich, daß der Anteil an gelöstem Sauerstoff max. 2,1 at.% ist. Da auf ihn bei der Interpretation der nachfolgenden Messungen nicht eingegangen wird, wird er entsprechend dem festgestellten C:N-Verhältnis dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt zugeschlagen (Tabelle 3). Diese Tabelle enthält ferner die Porosität, wie sie sich mit Hilfe der Röntgendiffraktion und Dichtemessungen ergibt (Brundiars 1975).

3. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Sie erfolgte nach dem Prinzip der Vierpolmethode mit einer Thomsonbrücke. Die Probe wird in einem widerstandsbeheizten Ofen über Strahlung im Vakuum aufgeheizt. Sie befindet sich über zwei äußeren Molybdänschneiden für die Stromzuführungen und wird mittels mechanischem Druck durch innere Molybdänschneiden für die Spannungsabgriffe fixiert. Die Temperaturkonstanz in radialer Richtung bei metallischen Leitern ist besser als 3 K. Die Messungen wurden beim Aufheiz- und Abheizvorgang vorgenommen; ihre Re-

Verbindung	Elemente [g/o]					metallische Verunreinigungen
	Hf	C _{geb.}	C _{frei}	N	O	
HfC	90,6	5,98	0,13	0,54	0,055	2,695
HfN(1)	90,4	0,025		6,35	0,51	2,675
HfN(2)	88,1	0,17		7,36	0,80	3,307
HfN(3)	90,4	0,01		6,17	0,31	3,129
HfN(4)	90,0	0,012		6,30	0,35	3,36
Hf(1)	97,3	0,055		0,02	0,17	2,446
Hf(2)	97,0	<0,016		<0,0098	0,2	<2,764

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Ausgangspulver

Probenserie			Ausgangspulver	Mischen (Ar = Argon De = Dekalin)	Drucksintern			Wärme- behandlung
C	N	O			T [K]	t [min]	p [kp cm ⁻²]	
C + N + O = 100 C,N,O/Hf								
0,938	0,061	0,007	HfC+HfN(3)	15 min, Ar	3225	30	500	nein
0,751	0,227	0,020	HfC+HfN(4)	} 12-24 h, De	~3075	10-20	400-500	2375 K,
0,504	0,492	0,010	HfC+HfN(4)					15 h,
0,335	0,643	0,021	HfC+HfN(2)					N ₂
0,240	0,746	0,001	HfC+HfN(4)+Hf(1)	23 h, De	3175	18	500	(99,998%)
0,048	0,937	0,027	HfC+HfN(4)	12-24 h, De	3175	10-20	400-500	
C + N + O = 83 C,N,O/Hf								
0,780	0,060	0,010	HfC+HfN(1)	} 15 h, Ar	2775	20	500	2375 K,
0,667	0,145	0,020	HfC+HfN(3/4)+Hf(2)					100 h,
0,519	0,308	0,015						Hoch-
0,319	0,497	0,018						vakuum
0,142	0,667	0,008						
0,003	0,808	0,006						

Tabelle 2: Chemische Analysen und Herstellungsbedingungen der Carbonitride.

Material	Porosität [%]	Oxidanteil [v/o] ^a	Material	Porosität [%]	Oxidanteil [v/o] ^a
HfC _{0,94} N _{0,06}	2,2	~0	Hf(C _{0,93} N _{0,07}) _{0,85}	1,3	~0
HfC _{0,77} N _{0,23}	3,5	~0	Hf(C _{0,82} N _{0,18}) _{0,83}	0,7	~0
HfC _{0,51} N _{0,50}	2,0	4,9 ₄	Hf(C _{0,63} N _{0,37}) _{0,84}	0,7	~0
HfC _{0,34} N _{0,66}	5,7	~0	Hf(C _{0,39} N _{0,61}) _{0,84}	0,8	~0,5
HfC _{0,24} N _{0,75}	1,1	1,5	Hf(C _{0,17} N _{0,83}) _{0,82}	1,0	1,6
HfC _{0,05} N _{0,96}	3,6	2,0	HfN _{0,82}	0,9	2,1

a Bestimmt mit elektrischem Gefügeanalysator, identifiziert durch Röntgenfeinstruktur- und Mikrosondenanalysen

Tabelle 3: Normierte Zusammensetzungen der Carbonitride mit Porositäten und Oxidgehalten der Proben.

produzierbarkeit war ausreichend. Die Genauigkeit der Einzelmessung betrug $\pm 0,2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ für die Carbonitridproben.

Nach Stephens et al (1971) ist der wesentliche bei Messungen mit der Vierpolmethode zu erwartende Fehler durch ungünstige Geometrien der Proben und der Anbringung der Abgriffe zu erwarten. Bei den vorliegenden Proben konnte dieser Fehler unter 5% gehalten werden.

Die Porositätskorrektur für den spezifischen Widerstand wurde für alle Proben ohne Zweitphasenanteil mit $\rho_{1-p} = \rho_1 (1-p)^{-3/2}$ (ρ_{1-p} , ρ_1 spezifischer elektrischer Widerstand des porenbehafteten bzw. dichten Körpers, p = Porosität) vorgenommen, was sphärischer Porenform entspricht (Schulz 1974). Bei den Proben mit oxidischem Phasenanteil wurde dieser der Porosität zugeschlagen, die Porositätskorrektur wurde mit $\rho_{1-p} = \rho_1 (1-p)^{-2}$ durchgeführt, was ellipsoidförmigen Poren des Achsenverhältnisses 0,25 entspricht und damit die Form der vorwiegend an Korngrenzen sitzenden oxidischen Phase mitberücksichtigt (Schulz 1974).

4. Ergebnisse

Im Bild 1 sind die Ergebnisse, korrigiert auf 100% Dichte, als Funktion der Temperatur mit der Zusammensetzung als Parameter dargestellt. Hiernach weisen alle Zusammensetzungen im untersuchten Temperaturbereich eine lineare positive Charakteristik des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ auf. Ihre Darstellung in der Form

$$\rho = \rho_{298} + \beta_{\rho} \Delta T,$$

wo ρ_{298} der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ist $\beta_{\rho} = d\rho/dT$, und $\Delta T = T - 298 \text{ K}$, führt zu den in Tabelle 4 angegebenen Werte für ρ_{298} und β_{ρ} für die untersuchten Zusammensetzungen.

Ein Vergleich gemessener Daten mit Literaturwerten ist insofern schwierig, als oft weder Angaben über die Stöchiometrie oder Verunreinigungen oder Porosität vorhanden sind. Für den Raumtemperaturwiderstand von Hafniumcarbid finden sich Werte von $2,83 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ Adams (1968) bis $35,0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ($\text{HfC}_{0,99}$) (Golikova et al. 1966). Für Hafniumnitrid sind Werte von

Carbonitrid	ρ_{293} [$10^{-5} \Omega \text{cm}$]	β_{ρ} [$10^{-8} \Omega \text{cmK}^{-1}$]	Carbonitrid	ρ_{298} [$10^{-5} \Omega \text{cm}$]	β_{ρ} [$10^{-8} \Omega \text{cmK}^{-1}$]
HfC _{0,94} N _{0,06}	4,05±0,2	6,2±0,3	Hf(C _{0,93} N _{0,07}) _{0,85}	18,7±0,2	2,3±0,1
HfC _{0,77} N _{0,23}	4,3±0,2	4,4±0,3	Hf(C _{0,82} N _{0,18}) _{0,83}	18,3±0,2	1,8±0,1
HfC _{0,51} N _{0,50}	3,6±0,2	3,8±0,2	Hf(C _{0,63} N _{0,37}) _{0,84}	16,9±0,2	1,6±0,1
HfC _{0,34} N _{0,66}	2,5±0,2	3,9±0,2	Hf(C _{0,39} N _{0,61}) _{0,84}	15,4±0,2	1,7±0,1
HfC _{0,24} N _{0,75}	2,5±0,2	3,9±0,2	Hf(C _{0,17} N _{0,83}) _{0,82}	14,6±0,2	1,9±0,1
HfC _{0,05} N _{0,96}	1,8±0,2	4,0±0,2	HfN _{0,82}	14,1±0,2	1,9±0,1

Tabelle 4: Raumtemperaturwerte und Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstandes von Hafnium-carbonitriden im stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Bereich.

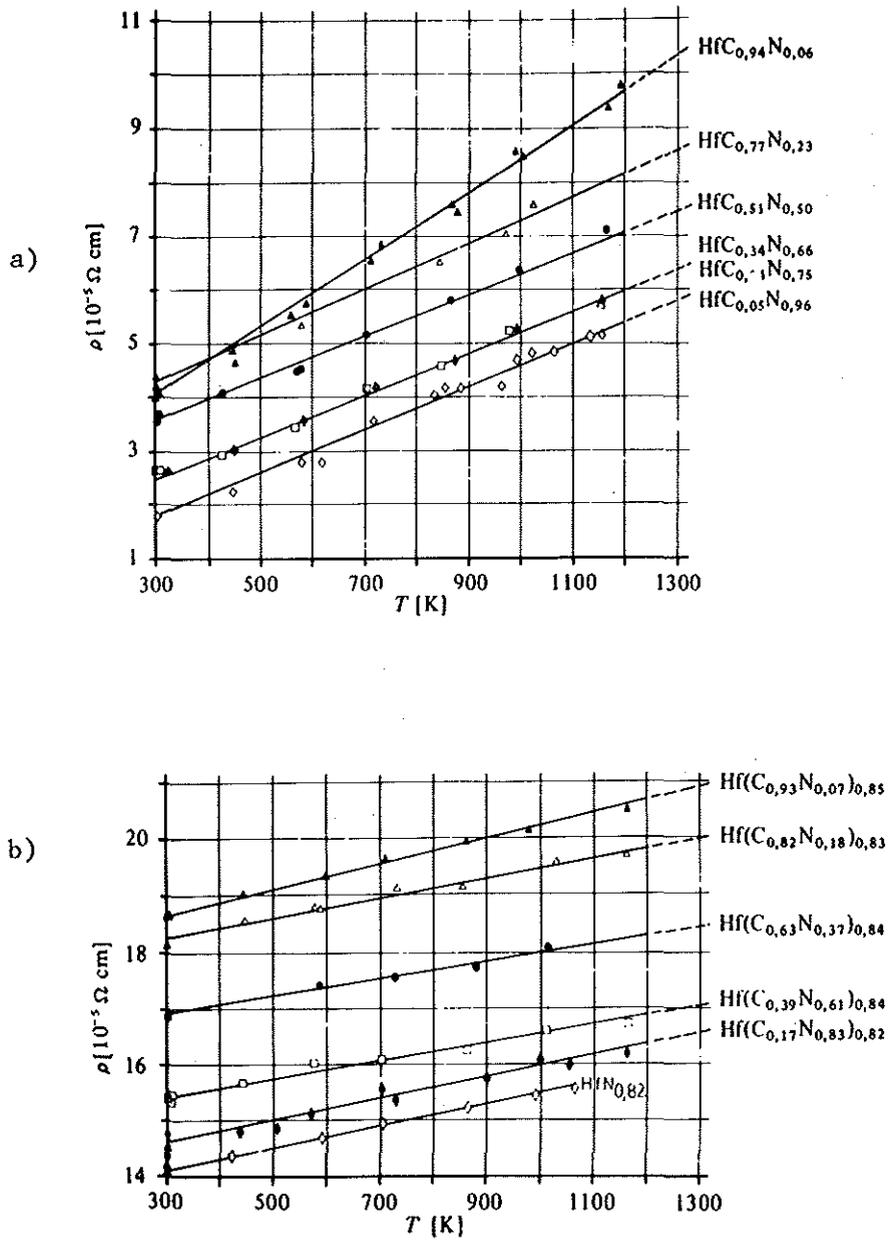


Bild 1: Der spezifische elektrische Widerstand von Hafnium-carbonitriden als Funktion der Temperatur

- a) - fast stöchiometrisch
- b) - nicht stöchiometrisch

$1,33 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Petrova et al 1972) und $3,2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Shvedova 1971) angegeben. Im unterstöchiometrischen Bereich stehen die Ergebnisse dieser Arbeit im Widerspruch zu bisher bekannten Daten: für $\text{HfC}_{0,84}$ wird ein Raumtemperaturwert von $34 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Golikova et al 1966), für $\text{HfN}_{0,86}$ Werte von $1,88 \times 10^{-5}$ und $3,3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Neshpor et al 1967; Samsonov und Verkhoglyadova 1962) angegeben. Daraus würde folgen, daß die Stöchiometrie den spezifischen elektrischen Widerstand bei Hafniumnitrid nicht beeinflusst, eine Schlußfolgerung die angesichts des oft nachgewiesenen Einflusses von Leerstellen auf Transporteigenschaften allgemein wenig wahrscheinlich ist. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Raumtemperatur (Brundiers 1975) für Hafniumcarbid und Hafniumnitrid mit geringen Anteilen von Stickstoff und Sauerstoff bzw. Kohlenstoff und Sauerstoff zeigen eine starke Abhängigkeit von der Stöchiometrie, die für Hafniumcarbid mit der an Titancarbid (Williams 1964) gemessenen vergleichbar ist.

Für den Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands ist ein Vergleich auf der carbidreichen Seite des Systems $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$ wegen der ausgeprägten Abhängigkeit vom Nitridgehalt schwierig. Für $\text{HfC}_{0,97}\text{N}_{0,01}$ wird $6,6 \times 10^{-8} \Omega \text{ cm K}^{-1}$ (Clinard und Kempfer 1968), für $\text{HfC}_{5,0} \times 10^{-8} \Omega \text{ cm K}^{-1}$ (Samsonov 1974) angegeben.

5. Diskussion

Die Bilder 2 und 3 zeigen den Verlauf des Raumtemperaturwiderstands und des Anstiegs als Funktion der Zusammensetzung im System $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$. Das Maximum des Widerstandes bei den nahezu stöchiometrischen Carbonitriden wird offensichtlich durch die ausgeprägte Änderung des Anstieges mit dem Nitridgehalt verursacht (s.a. Bild 1a). Für Temperaturen $> 450 \text{ K}$ ergibt sich ein systematisch fallender spezifischer elektrischer Widerstand mit der Zunahme an Nitrid, wie er auch in der nicht stöchiometrischen Mischkristallreihe bereits bei Raumtemperatur festgestellt wird (Gestrichelter Verlauf in Bild 4: die Zusammensetzung mit $x = 0,07$ liegt mit ihrer Stöchiometrie von 0,85 um 0,2 über der mittleren Stöchiometrie von 0,83. Der gemessene Widerstand muß also geringer sein als dem mittleren Metall/Nichtmetallverhältnis -gestrichelte Kurve- entspricht).

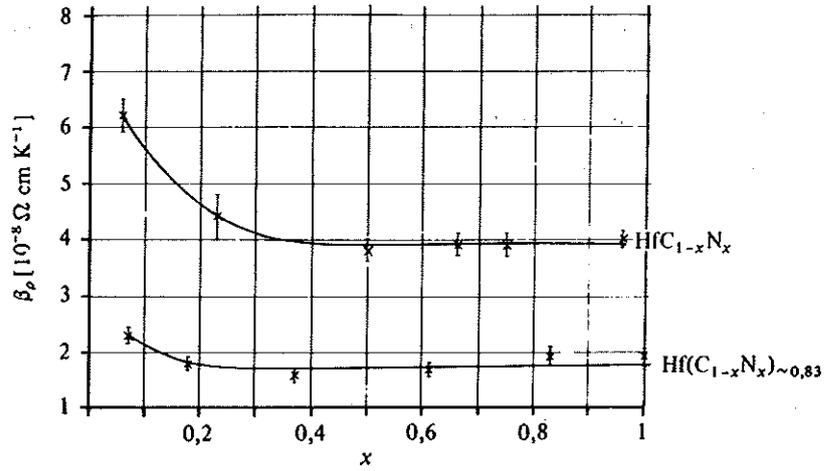


Bild 2: Temperaturanstieg (β_ρ) des spezifischen elektrischen Widerstandes von Hafniumcarbonitriden.

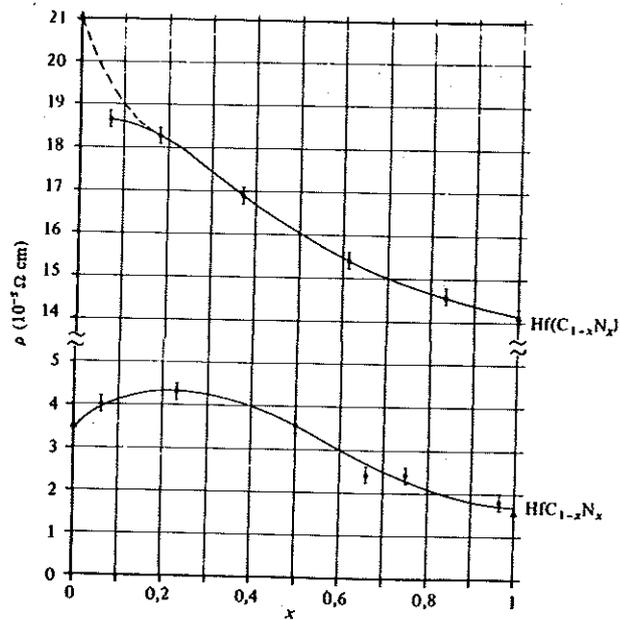


Bild 3: Raumtemperaturwiderstand von Hafniumcarbonitriden.

Der Verlauf des Anstieges mit der Zusammensetzung (Bild 2) ist für die nahezu stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Carbonitride ähnlich. Auf der nitridreichen Seite ändert sich der Anstieg im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen nicht, was auf Zunahme des Metallcharakters dieser Zusammensetzung hinweist, d.h. die Mischkristalle verhalten sich nach der Mathiessen-Regel. Das Metall/Nichtmetallverhältnis beeinflusst im wesentlichen nur die Absolutwerte.

Literatur

- Adams R.P., Copeland M.I., Lincoln R.L., Deardorff D.U., 1968, BM-RI-7137
- Böhm G., Goretzki H., 1972, J. Less-Common Met., 27 311
- Brundiers G., 1975, KfK-Report 2161
- Clinard F.W., Kempter C.P., 1968, J. Less-Common Met., 15 59
- Golikova O.A., Avgustinik A.I., Klimashin G.M., Kozlovskii L.V., Ordonyan S.S., Snetkova V.A., 1966, Sov. Phys. Solid State, 7 2995
- Itoh F., Tsuchida T., Takaki H., 1964, J. Phys. Soc. Jpn., 19 136
- Nesphor V.S., Davydov V.S., Ermakov B.G., Mogilevich B.V., 1967, Sov. Powder Metall. 2(50) 65
- Petrova I.I., Petrov V.A., Ermakov B.G., Sokolov V.V., 1972, Teplofiz. Vys. Temp. 10 1007
- Piper J., 1964 in Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology
Eds J.T. Waber, P. Chiotti, W.N. Minors, Institute of Metals Div. Special Report No.3 (Ann Arbor, Mich.: Edwards) p 3
- Samsonov G.V., Verkhoglyadova T.S., 1962, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 142(3) 612
- Samsonov G.V., 1974, Refractory Carbides (New York: Consultants Bureau) pp 269 ff
- Shvedova L.K., 1971, Inorg. Mater. USSR 7(3) 571
- Stephens A.E., Machev H.J., Sybert J.R., 1971, J. Appl. Phys., 42 2592

Schulz B., 1974, KfK-Report, 1988

Thoth L.E., 1971, Transition Metal Carbides and Nitrides (New York: Academic Press)

Tsuchida T., Nakamura Y., Mekata M., Sakurai J., Takatzi H., 1961, J. Phys. Soc. Jpn., 16 2453

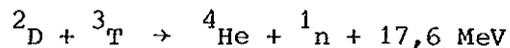
Williams W.S., 1964, Phys. Rev., A 135 505

Keramische Materialien als Fusionsreaktorwerkstoffe
(Literaturstudie)

A. Skokan

1. Einführung

Die Auswahl der Werkstoffe für die innerste Wand, die das Plasma als erste feste Barriere umgibt, und die Strukturen des Brut- und Bremsmantels, in dem die energiereichen Neutronen unter Umwandlung deren kinetischer Energie in Wärme abgebremst werden, scheint eines der grössten technologischen Probleme des Fusionsreaktors zu sein. Sie muss sich nach der Fusionsreaktion und dem Reaktorkonzept richten. Bei der Reaktion



wird der Hauptanteil (~80%) der Energie durch Neutronen mit 14 MeV getragen. Die Werkstoffe sind daher nicht nur sehr hohen Temperaturen ausgesetzt, sondern erleiden auch beträchtliche und tiefreichende Strahlenschäden. Entsprechend den verschiedenen Reaktorkonzepten wirken entweder konstante oder zyklisch wechselnde Neutronenflussdichten und Temperaturen auf die Materialien ein. Die Werkstoffe müssen in groben Umrissen folgenden Anforderungen genügen:

- hohe mechanische Festigkeit bei relativ hohen Temperaturen
- Temperaturschockbeständigkeit
- niedrige Erosionsrate bei der Wechselwirkung mit dem Plasma
- hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Kühlmedium
- gute mechanische Bearbeitbarkeit
- möglichst hohe Standzeiten
- möglichst geringe Verunreinigung des Plasmas
- möglichst geringe Aktivierung.

Bislang stehen keine Neutronenquellen zur Verfügung, mit denen sich die extreme Materialbeanspruchung im Fusionsreaktor simulieren lässt. Eine Extrapolation von Daten über das Materialverhalten im Schnellen Brutreaktor auf die Verhältnisse im Fusionsreaktor ist fragwürdig. Dennoch ist es bei der Betrachtung der zu erwartenden Probleme hilfreich, auf die vielfältigen Erfahrungen mit Werkstoffen in Schnellen Brutreaktoren zurückzugreifen.

Für die gegenwärtig diskutierten Konzeptionen werden wegen des bereits vorhandenen umfangreichen Datenmaterials und der industriellen Verfügbarkeit vor allem Edelmessing als erste Strukturwerkstoffe vorgeschlagen /1,2,3/. Bereits in einem frühen Stadium der Materialdiskussion wurden aber im Hinblick auf die hohen Arbeitstemperaturen auch andere metallische Werkstoffe, vor allem Legierungen der hochschmelzenden Metalle Vanadium, Titan und Niob, einbezogen /4,5,6/. Unter dem gleichen Aspekt bieten sich auch hochfeuerfeste keramische Materialien an, obwohl sich deren Bruchverhalten wegen der generell spröden Natur der keramischen Werkstoffe nachteilig auf die mechanische Bearbeitbarkeit auswirken kann. Diesem Nachteil stehen allerdings gewichtige Vorteile gegenüber. Bei geeigneter Auswahl kann die Aktivierung der Werkstoffe, ebenso wie die Auswirkung der Verunreinigungen des Plasmas durch erodierte und verdampfte Strukturkomponenten, minimiert werden. Es wurden bereits hochschmelzende keramische Materialien mit Elementen niedriger Ordnungszahl als Strukturwerkstoffe für die erste Wand und den Mantel vorgeschlagen /7,8/. In letzter Zeit wurde auch der Einsatz von keramischen coatings in Verbindung mit metallischen Substratmaterialien diskutiert /9/. Die Anwendung der coating-Technik würde den Einsatz selbst exotischer Werkstoffe ermöglichen, die anderenfalls schon aus Kostengründen und wegen ungenügender Verfügbarkeit unberücksichtigt bleiben müssten. Allerdings ergeben sich hierbei u.U. neue Schwierigkeiten, die aus der chemischen und mechanischen Wechselwirkung zwischen Substrat und Überzug resultieren können.

In der vorliegenden Studie soll - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - ein Überblick über die in der Literatur vorgefundenen Ergebnisse und

Überlegungen zu den Einsatzmöglichkeiten von keramischen Werkstoffen als Kessel- und Strukturmaterial im Fusionsreaktor gegeben werden.

2. Wechselwirkungen des Plasmas mit der innersten Wand

Die innerste Wand wird sowohl von Teilchen aus dem Plasma (Ionen, Atome, Elektronen, primäre und sekundär gestreute Neutronen) als auch von Röntgen-, Zyklotron- und γ -Strahlung (aus dem Brut- und Bremsmantel) getroffen. Die Folgen dieser Wechselwirkungen sind Abnutzung der Wand und Verunreinigung des Plasmas durch verschiedene Prozesse wie Materialerosion (sputtering), Blasenbildung (blistering) und Photodesorption. Zugleich ist die Wand Deuterium- und Tritiumpartialdrücken von $\sim 10^{-1}$ bis 10^{-2} Pa ausgesetzt. Bei den herrschenden Temperaturen verstärken chemische Reaktionen zwischen diesen Gasen und dem Werkstoff, ebenso wie Materialabdampfung und -absplitterung, die Verunreinigung des Plasmas.

Die Anforderungen an das Material der innersten Wand (einschl. "Liner") und an das Material des Brut- und Bremsmantels richten sich im einzelnen nach den Parametern der verschiedenen existierenden Reaktorkonzeptionen. Einige wichtige Parameter, die die innerste Wand betreffen, sind in Tab. 1 beispielhaft für experimentelle Leistungsreaktoren vom Tokamak-Typ anhand einiger Konzepte von GA /1/, ORNL /2/ und ANL /3/ zusammengestellt. Diese Parameter dürfen selbstverständlich nur als Vorschläge gewertet werden, da die Entwürfe in ständiger Weiterentwicklung begriffen sind. Ein Teil dieser Daten wurde von KULCINSKI /10/ abgeschätzt, der eine zusammenfassende Diskussion der Parameter und ihrer Einflüsse auf die Materialprobleme liefert.

Allen Konzepten gemeinsam ist die Verwendung von Linern aus Materialien niedriger Ordnungszahlen, um die Auswirkungen der Plasmaverunreinigungen zu reduzieren. Die abgeschätzten Liner-Temperaturen liegen z.T. sehr hoch (für SiC und C). Die entscheidenden lebensdauer-

begrenzenden Faktoren sind die Zerstörung des Materials durch Strahleneinwirkung (displacement per atom, DPA) und durch Heliumerzeugung. Ein spezifisches Problem ergibt sich für den Graphit-Liner durch strahlungsbedingtes anisotropes Kristallitwachstum /11/. Darüber hinaus kommt den chemischen Reaktionen und Oberflächeneffekten und den hohen Arbeitstemperaturen, die sich auf das Schwell-, Kriech-, Ermüdungs- und Duktilitätsverhalten auswirken, grosse Bedeutung zu. Als Kriterien für die Eignung keramischer Materialien als Fusionsreaktorwerkstoff sind eine Reihe physikalischer, mechanischer und thermischer Eigenschaften, die Wechselwirkungen mit Deuterium, Helium und Tritium, die Materialbeschädigung durch Neutronen, geladene Partikel und elektromagnetische Strahlung sowie die chemische Verträglichkeit (bei coatings insbesondere mit dem Substratmaterial) heranzuziehen. Einige der am wichtigsten erscheinenden Eigenschaften und Wechselwirkungseffekte werden im folgenden Abschnitt, soweit sie in der Literatur vorgefunden wurden, für eine Auswahl keramischer Materialien zusammengestellt.

3. Materialeigenschaften und Wechselwirkungseffekte

3.1 Physikalische und thermische Eigenschaften

Der spezifische Vorteil keramischer Materialien liegt in der Möglichkeit, die Auswirkungen der Plasmaverunreinigung bei hohen Arbeitstemperaturen durch gezielte Auswahl von Materialien mit niedrigen Ordnungszahlen Z zu reduzieren. Die Strahlungsverluste des Deuterium-Tritium-Plasmas durch Bremsstrahlung sind proportional zu Z^2 , durch Rekombination sogar proportional zu Z^4 . Somit kann die Verunreinigung des Plasmas durch Materialien hoher Ordnungszahlen schlimmstenfalls zu einer Verhinderung der "Zündung", zumindest aber zu einer Abnahme des Wirkungsgrades führen. Die maximale Verunreinigungskonzentration des Plasmas als Funktion der Ordnungszahl der Verunreinigung, die für die D-T-Reaktion noch tragbar ist, wurde von HOPKINS /12/ für das GA-Konzept /1/ berechnet. Dieser Verunreinigungseffekt muss im Zusammenhang mit den hohen Erosionsraten für die Werkstoffe betrachtet werden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das Plasma

vor zu starker Verunreinigung zu schützen. Auf mechanische Weise kann dieser Schutz durch coating-Technik oder durch einen Liner aus einem Material niedriger Ordnungszahl erfolgen, wie er in den in Tab.1 aufgeführten Entwürfen bereits enthalten ist.

Da in einigen Reaktorentwürfen hohe Arbeitstemperaturen für die innerste Wand anvisiert wurden, ist als weiteres Kriterium chemische Stabilität bis zu hohen Temperaturen bzw. hohe Schmelztemperatur heranzuziehen. Unter den genannten Gesichtspunkten ergibt sich eine Vorentscheidung an keramischen Materialien, die in Tab. 2 aufgeführt sind. Dabei wurden Verbindungen mit einer mittleren Ordnungszahl bis zu $\bar{Z} = 15$ und mit Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen oberhalb 1500°C berücksichtigt. Die Liste der Materialien ist natürlich noch erweiterungsfähig.

An thermischen Eigenschaften interessieren darüber hinaus vor allem die Wärmeausdehnung, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität. Die in der Wand induzierte Spannung ist direkt proportional zum Wärmeausdehnungskoeffizienten. Vorteilhaft sind daher Werkstoffe mit niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten (bei gleichen Temperaturdifferenzen und gleichem E-Modul). Für die coating-Technik müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Beschichtung sorgfältig aufeinander abgestimmt werden. Die Temperaturdifferenz in der Kesselwand ist reziprok zur Wärmeleitfähigkeit. Diese sollte daher möglichst hoch sein. Weiterhin ist eine hohe Wärmekapazität erwünscht, um thermische Fluktuationen zu reduzieren. Unter den physikalischen Eigenschaften interessiert insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, da durch die starken magnetischen Wechselfelder Kriechströme induziert werden. Erwünscht ist somit eine relativ niedrige elektrische Leitfähigkeit, wie sie die keramischen Werkstoffe mit Ausnahme des Graphits im Vergleich zu den metallischen generell aufweisen.

3.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe sind von grosser Bedeutung für die Bearbeitbarkeit der Materialien. Entscheidenden Einfluss üben sie darüber hinaus auf die Standzeiten aus. Unter diesem Aspekt

müssen vor allem das Bruch-, Kriech- und Ermüdungsverhalten sowie die Elastizität, Duktilität und Zähigkeit einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Hinsichtlich dieser mechanischen Eigenschaften sind die keramischen Materialien den in der Diskussion stehenden metallischen Werkstoffen generell unterlegen. Für einige der betrachteten keramischen Materialien ist diese Unterlegenheit jedoch bei sehr hohen Temperaturen nicht mehr so stark ausgeprägt. Zudem zeigen sich für die Eigenschaften der einzelnen Materialien oft sehr grosse Schwankungsbreiten, die auf unterschiedliche Herstellungsprozesse zurückzuführen sind. In Tab. 3 sind Werte für die Zugfestigkeit und den Elastizitätsmodul exemplarisch für die hier getroffene Auswahl an keramischen Materialien zusammengestellt. Für hohe Temperaturen existieren vor allem für die Gruppen der Carbide und der Oxide bereits einige Erfahrungen, während über die Nitride und Boride nur spärliche Daten vorliegen. Die mechanische Belastung der innersten Wand ist wegen des vorgesehenen zyklischen Betriebs und der damit verbundenen zeitlichen Schwankung des Wärmefflusses sehr komplex. Dem Wechselspiel zwischen Ermüdung und Erholung durch Kriechen wird daher ein besonderes Gewicht beigemessen. Hier müssen insbesondere auch die Effekte durch Strahlungseinwirkung und Oberflächenreaktionen mit berücksichtigt werden. Für die meisten keramischen Materialien existiert auf diesem Gebiet bislang noch eine breite Kenntnislücke, die nur durch gezielte empirische Untersuchungen geschlossen werden kann. Soweit bereits jetzt Erfahrungen über die mechanischen Eigenschaften unter Bestrahlungseinfluss vorliegen, wird darauf in Abschnitt 3.4 kurz eingegangen.

3.3 Chemische Verträglichkeit

Die Strukturmaterialien der innersten Wand und des Brutmantels müssen mit dem Kühlmittel chemisch verträglich sein. Gegenwärtig stehen als Kühlmittel bevorzugt flüssige Metalle (Li, K, Na) und Helium, sowie Alkalimetallsalzschmelzen und evtl. H_2O in der Diskussion. Zusätzlich ist die chemische Wechselwirkung mit den Wasserstoffisotopen zu berücksichtigen, die entweder auf dem Wege über Transmutationen im Werkstoff

gebildet oder aus dem Plasma aufgenommen werden können. In Tab. 4 sind Angaben über die chemische Verträglichkeit der betrachteten keramischen Materialien mit Helium, Wasserstoff und Wasserdampf zusammengestellt. Helium als Kühlmittel ist hiernach in Bezug auf die chemische Verträglichkeit unproblematisch. Wasserdampf ist in dieser Hinsicht, vor allem aber wegen der Schwierigkeit, Tritium aus H_2O abzutrennen, weniger gut geeignet. Die Untersuchung der Verträglichkeit keramischer Materialien mit flüssigen Alkalimetallen und Alkalimetallsalzen ist eine weitere wichtige Zukunftsaufgabe. Für die Anwendung von coatings auf metallischen oder keramischen Substraten sind daneben auch die chemischen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Substrat- und Deckschichtmaterialien zu berücksichtigen, d.h. es sind Daten über eine Vielzahl von Metall-Nichtmetallsystemen erforderlich. Sicherlich sind auf diesem Gebiet bereits viele thermodynamische Grundlagenkenntnisse vorhanden. Diese reichen aber aufgrund der spezifischen Belastungen nur zu einer groben Vorauswahl der möglichen Kombinationen aus und müssen durch gezielte Reaktionsuntersuchungen ergänzt werden.

3.4 Strahlungseinwirkungen

Für die Beurteilung der Wechselwirkung mit Neutronenstrahlung sind die verschiedenen Einfangquerschnitte für Absorption (n,γ), Vervielfachung ($n,2n$), inelastische Streuung (n,n') und Wasserstoff- (n,p) und Heliumerzeugung (n,α) von Bedeutung. Durch diese Prozesse werden Aktivierungsprodukte gebildet und die Materialeigenschaften verändert. ROVNER und HOPKINS /7/ haben die wichtigsten Umwandlungsprodukte für die meisten der hier besprochenen keramischen Materialien aus bekannten oder abgeschätzten Querschnitten berechnet. Dominierend ist die Erzeugung von Helium, die bei diesen keramischen Materialien um eine Größenordnung höher ist als bei Stahl oder den hochschmelzenden metallischen Legierungen. In allen diesen keramischen Materialien, Graphit ausgenommen, werden auch signifikante Anteile an Wasserstoff gebildet. Die Auswirkungen der Helium- und Wasserstoff-

erzeugung auf die mechanischen Eigenschaften und die Standzeiten der keramischen Materialien sind vermutlich gravierend und müssen durch experimentelle Untersuchungen getestet werden. Darüber hinaus entstehen durch Transmutationen die Elemente C,N,Al,Mg,Na,Be,Si,B und Li.

Ein weiteres wichtiges technologisches Problem ergibt sich aus der bestrahlungsinduzierten Verformung der Materialien. Auf diesem Gebiet liegen bereits Ergebnisse für Graphit /11,18/, SiC /19,20,21/, Al₂O₃ /22/, BeO /22,23/ und B₄C /25,26/ vor. "Isotroper" und "anisotroper" Graphit zeigen unterschiedliches Kriechverhalten, wobei auf das bestrahlungsinduzierte, anisotrope Kristallitwachstum des Graphits hingewiesen werden muss /11/. Siliciumcarbid ist unter Neutronenbestrahlung relativ stabil in bezug auf das Verformungsverhalten.

Zur Materialschädigung tragen auch die durch Bestrahlung erzwungenen Platzwechselfvorgänge der Atome bei. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Strahlenschäden sind hierbei die Querschnitte über das Neutronenenergiespektrum relativ konstant /27/, so dass die Platzwechselraten durch Bestrahlungsversuche in Kernspaltungsreaktoren ermittelt werden können. Graphit und SiC sind in dieser Hinsicht bereits mehrfach untersucht worden. Auch für Al₂O₃ und BeO liegen einige Messergebnisse vor. Für andere keramische Materialien fehlen bislang Daten, und insgesamt müssen die Bestrahlungseffekte bei sehr hohen Temperaturen noch untersucht werden.

Schliesslich sind noch die Einflüsse der intensiven Neutronenstrahlung auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften zu berücksichtigen. Im allgemeinen wirken sich Strahlenschäden in einer Abnahme der thermischen Leitfähigkeit /28/, und der thermischen Ausdehnung /11/ aus. Die Festigkeit der Materialien nimmt durch Bestrahlung oftmals zu /11,29,30/. Die Einflüsse sind allerdings sehr komplex und hängen insbesondere vom Gefüge, der Bestrahlungstemperatur und dem Neutronenfluss ab.

Ein schwerwiegendes Problem stellt die Materialerosion durch Neutronenstrahlung und He-, H-, D- und T-Teilchen (Atome oder Ionen) dar.

Die meisten Daten sind hier für Graphit und SiC verfügbar /31-35/. Zum Teil wurde als Folge der Bestrahlung auch Schwellen und Blasenbildung beobachtet /35/. Die meisten der gemessenen Erosionsraten entsprechen jedoch nicht den extremen Bedingungen, denen die Materialien im Fusionsreaktor ausgesetzt sind, vor allem im Hinblick auf die Oberflächenbeschaffenheit der Proben (relevant sind stark zerstörte Oberflächen mit bereits implantierten Gasen).

4. Schlussfolgerungen

Hochschmelzende keramische Materialien mit niedrigen Ordnungszahlen sind aus Gründen der geringen Aktivierung und der geringen Plasma-verunreinigung vielversprechende Werkstoffe für die innerste Wand und den Brutmantel von Fusionsreaktoren. Unter den sich anbietenden keramischen Materialien werden Graphit und Siliciumcarbid beim gegenwärtigen Stand des Wissens als die am besten geeigneten angesehen. Diese beiden Materialien sind bislang, insbesondere hinsichtlich des Bestrahlungsverhaltens, unter allen keramischen Materialien am gründlichsten untersucht. Dennoch sind auch für diese beiden Werkstoffe noch grosse Kenntnislücken zu schliessen. Das gilt umso mehr für die anderen keramischen Materialien, von denen hier nur eine Auswahl betrachtet wurde. Massgeschneiderte Werkstoffe für die extremen Bedingungen in Fusionsreaktoren könnten sich durch Kombination mehrerer Materialien, z.B. zu Verbundwerkstoffen, insbesondere zu oberflächenbeschichteten Werkstoffen, ergeben. Dadurch könnten wahrscheinlich die kritischen Eigenschaften optimiert und spezifische Nachteile einzelner Materialien gemildert werden.

5. Literatur

- /1/ "Tokamak Experimental Power Reactor Conceptual Design"
Vol. I und II, ANL/CTR-76-3, August 1976
- /2/ "Experimental Fusion Power Reactor Conceptual Design Study"
Vol. I, II und III, GA - A1400, Juli 1976

- /3/ "Oak Ridge Tokamak Experimental Power Reactor Study Reference Design", ORNL-TM-5042
- /4/ Steiner, D: The Nuclear Performance of Vanadium as a Structural Material in Fusion Reactor Blankets, ORNL-TM-Rept.4353 (1973)
- /5/ "Assesment of Titanium for Use in the 1st Wall/Blanket Structure of Fusion Power Reactors" EPRI-ER-386, April 1977
- /6/ Ehrlich, K: First Wall Materials for Fusion Reactors, Kern-technik 19 /6/, 263-267 (1977)
- /7/ Rovner, L.H. und Hopkins, G.R.: Ceramic Materials for Fusion, Nucl.Technology 29, 274-302 (1976)
- /8/ "Conference Proceedings: Low Activation Materials Assessment for Fusion Reactors", EPRI-ER-328-SR, Februar 1976
- /9/ Langley, R.A. und Prevender, T.S.: First-Wall Coatings for Tokamak Fusion Reactors, Thin Solid Films 45, 235-245 (1977)
- /10/ Kulcinski, G.L.: Materials Problems and Possible Solutions for Near Term Tokamak Fusion Reactors; in: "Tokamak Reactors for Breakeven", S.449-485, Pergamon Press, Oxford, 1978
- /11/ Engle, G.B. und Eatherly, W.P.: Irradiation Behavior of Graphite at High Temperature, High Temperature-High Pressure 4, 119 (1972)
- /12/ Hopkins, G: "Fusion Reactor Studies: Potential of Low Z Materials for the First Wall" EPRI,115-2 (1975)
- /13/ Shaffer, P.T.B.: Plenum Press Handbook of High-Temperature Materials No. 1: Materials Index, Plenum Press, N.Y., 1964
- /14/ Touloukian, Y.S. (Ed.): Thermophysical Properties of High-Temperature Solid Materials, Vol. 1, 4 und 5, McMillan Company, N.Y. 1967
- /15/ Parker, E.R.: Materials Data Book for Engineers and Scientists, McGraw-Hill Book Company, N.Y. 1967
- /16/ Edington, J.W., Rowcliffe, D.J. und Henshaw, J.L.: The Mechanical Properties of Silicon Nitride and Silicon Carbide, I. Materials and Strength, Powder Metallurgy International, 7 /2/, 82-96 (1975)
- /17/ Kossowski, R., Miller, D.G. und Diaz, E.S.: Tensile and Creep Strengths of Hot Pressed Si₃N₄, J.Mat.Sci 10, 983 - 997 (1975)
- /18/ Pitner, A.L.: Irradiation Behavior of Poco Graphites, Carbon 9, 637 (1971)
- /19/ Primak, W: Radiation Effects on Silicon Carbide in: Silicon Carbide, Proc. Conf. on Silicon Carbide, S.385, Boston, Mass. 2.-3.April 1959, Pergamon Press, Oxford, 1959

- /20/ Matthews, R.B.: Irradiation Damage in Reaction-Bonded Silicon Carbide, *J.Nucl.Mater.*, 51, 203 (1974)
- /21/ Blackstone, R. and Voice, E.H.: The Expansion of Silicon Carbide by Neutron Irradiation at High Temperature; *J.Nucl.Mater.* 39, 319 (1971)
- /22/ Wilks, R.S.: Neutron-Induced Damage in BeO, Al₂O₃, and MgO - A Review *J.Nucl.Mater.*, 26, 137 (1968)
- /23/ Veevers, K.: Recovery of Mechanical Properties of Irradiated Beryllium Oxide, *J.Nucl.Mater.*, 40, 289 (1971)
- /24/ Sabine, T.M.: The Anisotropic Expansion of Neutron Irradiated Beryllium Oxide, Zinc Oxide and Aluminum Nitride, *J.Nucl.Mater.*, 33, 340 (1969)
- /25/ Ashbee, K.H.G., Frank, F.C. and DuBose, C.K.H.: Voids in Boron Carbide, *J.Nucl.Mater.*, 48, 193 (1973)
- /26/ Jostsons A., DuBose, C.K.H., Copeland, G.C. and Stiegler, J.O.: Defect Structure of Neutron-Irradiated Boron Carbide, *J.Nucl. Mater.*, 49, 136 (1973)
- /27/ Morgan, W.C.: Atomic Displacement Cross Sections for Carbon from ENDF/B-III Data, *J.Nucl.Mater.*, 51, 209 (1974)
- /28/ Price, R.J.: Thermal Conductivity of Neutron-Irradiated Pyrolytic-β-Silicon Carbide, *J.Nucl.Mater.*, 46, 268 (1973)
- /29/ Kaae, J.L.: Effect of Irradiation on the Mechanical Properties of Isotropic Pyrolytic Carbons, *J.Nucl.Mater.*, 46, 121 (1973)
- /30/ Matsuo, H. und Honda, T.: Changes in the Young's Modulus of Neutron-Irradiated Reactor-Grade Graphite by Thermal Annealing, *J.Nucl.Mater.*, 48, 207 (1973)
- /31/ Smith Jr., J.N., Meyer Jr., C.H. und Layton, J.K.: Low-Yield Sputtering Measurements on CTR Materials Using Auger Electron Spectroscopy, *Trans.Am.Nuc.Soc.*, 22, 29 (1975)
- /32/ Rosenberg, D. und Wehner, G.K.: Sputtering Yields for Low Energy He⁺, Kr⁺ and Xe⁺-Ion Bombardment, *J.Appl.Phys.*, 33, 1842 (1962)
- /33/ Behrisch, R.: First-Wall Erosion in Fusion Reactors *Nucl. Fusion*, 12 695 (1972)
- /34/ Almen, O. und Bruce, G.: Sputtering Experiments in the High Energy Region, *Nucl.Instrum.Methods*, 11, 279 (1961)
- /35/ Primak, W.: Ion Bombardment of Insulators, *J.Nucl.Mater.*, 53, 238 (1974)

Tab. 1: Ausgewählte Parameter von DT-Tokamaksystementwürfen
/1-3, 10/

Parameter	ANL	GA	ORNL
<u>1. Allgemeines</u>			
Therm. Leistung (MW)	638	410	410
geschätzte Lebensdauer in Jahren (a)	10	10	10
Kühlmedium	H ₂ O	He	H ₂ O/He
Zyklen per Jahr	2,3x10 ⁵	5x10 ⁴	1,9x10 ⁵
Zyklusdauer (sec)	55	105	100
<u>2. Neutronenfluss</u>			
Energiefluss (MW/m ²)	0.56	0.83	n. sp.
14 MeV n/cm ² .a	4x10 ²⁰	2x10 ²⁰	10 ²¹
Gesamt n/cm ² .a	6x10 ²¹	4x10 ²¹	10 ²²
<u>3. Innerste Wand</u>			
Material	316 SS	316 SS	316 SS
Flächenausdehnung (m ²)	529	~390	600
Max. Temperaturen (°C)	500	600	125/540
ΔT-Gradient (°C)	100	60	30
Mechanische Belastung (MPa)	69	200	n. sp.
DPA-Rate (a ⁻¹)	2,8	2,2	4
He-Erzeugung (appm/a)	54	37	129
<u>4. Liner</u>			
Material	Be	SiC/C	C
T _{max} (°C)	380	1450/1650	1780
He-Erzeugung (appm/a)	780	210	1200
<u>5. Brut- und Bremsmantel</u>			
Material	SS/H ₂ O	SS/C	SS/C/K
Stärke (cm)	28	25	52

Tab. 2: Ausgewählte physikalische und thermische Eigenschaften einiger keramischer Materialien /13,14/

Material	mittl. Ordnungszahl \bar{z}	Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur (°C)	Wärmeausdehnungskoeffizient bei 20-1200°C (10 ⁻⁶ /grad)	Wärmeleitfähigkeit bei 1200°C (J/cm·sec·K)	Wärmekapazität bei 730°C (J/g·K)	Elektrische Leitfähigkeit bei 1000°C (Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)
C (Graphit)	6	3650 - 95 (s)	0,5 - 25	3,8 - 130	1,8	10 ² - 10 ⁵
Be ₂ C	4,7	2100 (z)	10,8	0,23 (R)	2,5	-
B ₄ C	5,2	2350	5,5	0,14	2,1	1 - 3
SiC	10	~2700 (s,z)	4,5 - 5,5	0,2 - 0,3	1,1	~10 ⁻⁴
TiC	14	3170	7 - 8	0,06 - 0,4	0,8	10 ⁴
VC	14,5	2810	6,5	0,3 - 0,4	0,8	5·10 ³
Si ₃ N ₄	10	1900 (z)	2 - 4	0,07	1,2	>10 ⁻¹³ (R)
TiN	14,5	2945	9,3	0,08	0,8	10 ³ - 10 ⁴
TiB ₂	10,7	2900	6,4	0,24 (R)	1,1	1-3·10 ⁻⁵ (R)
BeO	6	2550	9,5	0,22	~1,8	6·10 ⁻²
α-Al ₂ O ₃	10	2043	8 - 10	0,06	1,2	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
MgAl ₂ O ₄	10	2135 (z)	9,0	0,05	1,2	5·10 ⁻⁶

(s) = Sublimationstemperatur (z) = Zersetzungstemperatur (R) = bei Raumtemperatur

Tab. 3: Zugfestigkeiten und Elastizitätsmoduln für einige keramische Materialien /13,15-17/

Material	Zugfestigkeit bei 1000°C (MPa)	E-Modul bei 1000°C (10 ³ MPa)
C (Graphit)	3 - 95 (R)	5 - 28 (R)
Be ₂ C	-	310 (R)
B ₄ C	160	450 (R)
SiC	110 - 210 (R)	200 - 400
TiC	120	380
VC	-	270 (R)
Si ₃ N ₄	270	90 - 220
TiN	-	80 - 250 (R)
TiB ₂	130	370 (R)
BeO	35 - 200	230 - 350
α-Al ₂ O ₃	240	310 - 350
MgAl ₂ O ₄	48 - 55	210

(R) = bei Raumtemperatur

Tab. 4: Chemische Verträglichkeit einiger keramischer Materialien mit H_2O , He und H_2 /13/

Material	H_2O	He	H_2
C (Graphit)	starke Reaktion $>800^\circ C$	stabil $<2000^\circ C$	stabil $<2000^\circ C$ *
Be_2C	hydrolisiert allmählich		stabil $<1000^\circ C$
B_4C		stabil $<2250^\circ C$	
SiC		stabil $<2350^\circ C$	stabil $<1350^\circ C$
TiC	stabil $<650^\circ C$	stabil $<3000^\circ C$	stabil $<2200^\circ C$ (?)
VC	stabil $<800^\circ C$	stabil $<2400^\circ C$	
Si_3N_4		stabil $<1850^\circ C$	stabil $<1850^\circ C$
TiN			stabil $<1450^\circ C$
TiB_2			
BeO	stabil $<950^\circ C$		stabil
Al_2O_3	stabil $<1500^\circ C$		stabil $<1925^\circ C$
$MgAl_2O_4$			stabil $<1400^\circ C$

* bei Anwesenheit von CH_4 als Katalysator
nur bis $900^\circ C$