

KfK 2993 B
August 1980

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

Jahresbericht 1979

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2993 B

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

(Forschungsvorhaben 10.02.02)

Jahresbericht 1979

unter Mitwirkung des Instituts für Werkstoffkunde II
der Universität Karlsruhe (TH)

herausgegeben von

H. Holleck und F. Thümmeler

mit Beiträgen von

J. Biel	Hj. Matzke **)
Ch. Gosgnach	H. Th. Miller
H. Holleck	G. Nagel
H. Kleykamp	E. Nold
M. Komac *)	C. Politis ***)
T. Kosmač *)	L. Prakash
W. Laumer	K. Schäfer
A. Marschall	V. Schauer
H. Matsui **)	H. Schneider
	F. Thümmeler

*) Institute Jozef Stefan, University of Ljubljana/Jugoslavia

**) Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe

***) Institut für Angewandte Kernphysik, KfK

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Die Konstitution von Hartmetallen und deren Einfluß auf die Eigenschaften H.Holleck, L.Prakash, F.Thümmeler	1
η -Carbide, -Nitride und -Oxide in Systemen von Hart- stoffen mit Fe, Co und Ni H.Holleck	25
Mechanical Properties and Wear Resistance of Carbide Hard Metals M.Komac, T.Kosmač	41
Untersuchungen der Verschleißfestigkeit von TaC-Basis Hartmetallen M.Komac, T.Kosmač	54
Beitrag zum Riblängenverfahren für die Zähigkeits- prüfung von Hartmetallen L.Prakash, A.Marschall	63
Zur Bestimmung des in der Binderphase von WC-Hartmetallen gelösten Wolframs H.Schneider, L.Prakash, J.Biel, Ch.Gosgnach, G.Nagel, K.Schäfer	85
Ternäre Carbidsysteme der hochschmelzenden Übergangs- metalle H.Holleck	94
Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in $TiC_xN_yO_z$ unter Verwendung der AES-Profilanalyse H.Schneider, E.Nold, H.Th.Miller	132
Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-Mo und Fe-Mo-O H.Kleykamp, V.Schauer, W.Laumer	138
The Effect of Temperature and Nitrogen Content on the Electrical Resistivity of Ta(C,N) and U(C,N) H.Matsui, H.J.Matzke, C.Politis, H.Schneider	146

ZUSAMMENFASSUNGEN / ABSTRACTS

Seite

Die Konstitution von Hartmetallen und deren Einfluß auf die Eigenschaften

1

H.Holleck, L.Prakash, F.Thümmeler

Die Konstitution der für Hartmetalle interessanten Systeme wird beschrieben und diskutiert. Der Einfluß von Reaktionen zwischen Hartstoff und Bindemetall wird deutlich gemacht. Die Anwendung gezielter Änderungen der Konstitution zur Optimierung von Hartmetallen wird an den Beispielen WC-FeCoNi und verschiedenen MoC-Basis-Hartmetallen erläutert.

The constitution of hard metals and their influence on the properties

The constitution of systems relevant for hard metals is presented and discussed. The influence of reactions between the carbide and the binder metal phase is shown. Examples for the optimization of hard metal properties by changes in the constitution are given in the field of WC-FeCoNi and several MoC-based hard metals.

 η -Carbide, -Nitride und -Oxide in Systemen von Hartstoffen mit Fe, Co und Ni

25

H.Holleck

η -Phasen können in Hartmetallen u.a. Werkstoffen auftreten, die Übergangsmetalle und nichtmetallische Elemente enthalten. Sie beeinflussen als spröde Phasen entscheidend die Eigenschaften. Es wurde experimentell geprüft, welches spezifische Nichtmetall in Systemen hochschmelzender Übergangsmetalle mit den Metallen der Eisengruppe die Bildung von η -Carbiden, η -Nitriden und η -Oxiden verursachen kann. Verschiedene neue η -Phasen wurden gefunden.

 η -carbides, -nitrides and -oxides in systems of refractory compounds with Fe, Co and Ni

η -phases possibly occur in cemented carbides and other materials which contain transition metals and nonmetallic elements. As brittle phases they influence the material properties considerably. The promotion of the formation of η -carbides, η -nitrides and η -oxides through specific non-metallic elements in systems consisting of high melting transition and iron group metals was experimentally studied. Several new η -phases have been found.

Mechanische Eigenschaften und Verschleißwiderstand bestimmter Hartmetalle

41

M.Komac, T.Kosmač

Einige mechanische Eigenschaften von $(Ta,Mo)C_{1-x}-Ni$, $(Ti,Mo)C_{1-x}-Ni$ einschließlich der Riblängen beim Härtetest werden bei Raumtemperatur und teilweise bis $1200^{\circ}C$ gemessen. Diese werden im Zerspanungsversuch ermittelten Verschleißwerten gegenübergestellt, diskutiert und mit bisher vorliegenden Daten verglichen.

Mechanical properties and wear resistance of carbide hard metals

Some mechanical properties including "Palmquist" crack lengths of $(Ta,Mo)C_{1-x}-Ni$ and $(Ti,Mo)C_{1-x}-Ni$ have been measured at room temperature and partly up to $1200^{\circ}C$. Flank wear data obtained in machining tests are discussed in the light of the mechanical properties and compared with literature data.

Untersuchungen der Verschleißfestigkeit von TaC-Basis Hartmetallen

54

M.Komac, T.Kosmač

Hartstoffe auf TaC-Basis sind durch Variation des Metall:Nichtmetallverhältnisses und durch Mischphasenbildung zu hoher Härte zu züchten. Aus diesen können mit Nickel als Bindemetall Hartmetalle hergestellt werden. TaC_{1-x} , $(Ta,Mo)C_{1-x}$, $Ta(C,B)_{1-x}$ und $(Ta,Hf)(C,N)_{1-x}$ mit jeweils 10% Ni dienten als Modellsubstanzen zur Untersuchung und Diskussion des Verschleißverhaltens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Investigation of the wear resistance of TaC based hard metals

TaC based hard compounds can be developed to very high hardness by variation of metal:nonmetal ratio. With Ni as binder material cemented carbides can be produced from those materials. TaC_{1-x} , $(Ta,Mo)C_{1-x}$, $Ta(C,B)_{1-x}$ and $(Ta,Hf)(C,N)_{1-x}$ have been used as model substances to investigate and to discuss the dependence of wear on hard compound composition.

Beitrag zum Rißlängenverfahren für die Zähigkeitsprüfung
von Hartmetallen

63

L.Prakash, A.Marschall

Es werden Zusammenhänge zwischen der durch Härteeindrücke erzeugten Rißlänge einerseits und der Hartmetallzusammensetzung, Gefügeständen und mechanischen Eigenschaften einschließlich dem abrasiven Verschleiß andererseits ermittelt und die Empfindlichkeit des Rißlängenverfahrens dargestellt. Der Einfluß des Oberflächenzustandes ist bedeutend, kann aber durch sachgemäße Präparation ausgeschaltet werden. Rißlängenmessungen sind ein wertvolles Verfahren zur Untersuchung der Zähigkeit von Hartmetallen.

Discussion of crack length measurements for toughness testing of hard metals

The correlation between crack length, and composition, microstructure and mechanical properties including abrasive wear resistance of hardmetals was determined. The sensitivity of the crack length method has been shown. A strong influence of the surface treatment exists, but can be eliminated by proper preparation methods. The crack length investigation is a valuable tool for evaluating the toughness of hard metals.

Zur Bestimmung des in der Binderphase von WC-Hartmetallen
gelösten Wolframs

85

H.Schneider, L.Prakash, J.Biel, Ch.Gosgnach, G.Nagel,
K.Schäfer

Eine Methode zur Bestimmung des Anteils an gelöstem Wolfram in der Bindemetallphase von WC-Basis-Hartmetallen wird dargestellt. Die Löslichkeit ist vom Gesamtkohlenstoffgehalt und der Zusammensetzung der Binderphase abhängig. Die in der Binderphase von optimierten WC-FeCoNi-Hartmetallen gelöste Wolframmenge liegt wesentlich niedriger als bei konventionellen WC-Co-Hartmetallen.

Contribution to the determination of dissolved W in
the binder phase of WC based hard metals

A method for the determination of the amount of dissolved tungsten in the binder phase of WC based hard metals is presented. The solubility is dependent

on the total carbon content as well as on the binder phase composition. The amount of dissolved tungsten in optimized WC-FeCoNi hard metals is much lower than in conventional WC-Co.

Ternäre Carbidsysteme der hochschmelzenden Übergangsmetalle

94

H.Holleck

Das Auftreten von ternären Carbiden der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe wird aufgezeigt und diskutiert. Die Phasenbeziehungen dieser Verbindungen werden an Hand isothermer Schnitte dargestellt und die Strukturdaten zahlreicher ternärer Phasen zusammengestellt. Die Bedeutung verschiedener Phasen und Zusammensetzungen im Hinblick auf eine Anwendung wird erörtert.

Ternary carbide systems of high melting transition metals

The occurrence of ternary 4th, 5th and 6th group transition metal carbides is shown. The phase relations of these compounds are presented with isothermal sections and the structural data of many ternary phases are tabulated. The significance of different phases and compositions with respect to applications is discussed.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in $TiC_xN_yO_z$ unter Verwendung der AES-Profilanalyse

132

H.Schneider, E.Nold, H.Th.Müller

Die Möglichkeit einer Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in $TiC_xN_yO_z$ mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) wird diskutiert. Als Beispiel wird die Querschnittsabhängigkeit der Zusammensetzung von 1 μm dicken TiN-Schichten dargestellt.

The determination of carbon, nitrogen and oxygen in $TiC_xN_yO_z$ with the Auger electron spectroscopy (AES)

The possibility of determining the carbon, nitrogen and oxygen contents in $TiC_xN_yO_z$ with the Auger-electron spectroscopy (AES) is discussed. As an example the concentration dependence over the cross section of 1 μm thick TiN-layers is presented.

Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-Mo und Fe-Mo-O
H.Kleykamp, V.Schauer, W.Laumer

138

Die freien Bildungsenthalpien von Fe_3Mo_2 , Fe_2MoO_4 und FeMoO_3 wurden mit Hilfe von galvanischen Ketten mit Festelektrolyten bestimmt. Die Daten werden diskutiert und mit in der Literatur vorliegenden Werten verglichen.

Thermodynamics in the systems Fe-Mo and Fe-Mo-O

The free enthalpies of formation of Fe_3Mo_2 , Fe_2MoO_4 and FeMoO_3 are determined using galvanic cells with solid electrolytes. The data are discussed and compared with those from literature.

Der Einfluß von Temperatur und Stickstoffgehalt auf den elektrischen Widerstand von Ta(C,N) und U(C,N)
H.Matsui, H.J.Matzke, C.Politis, H.Schneider

146

Der elektrische Widerstand von Nitriden und Carbonitriden von Tantal und Uran wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Stickstoffgehalt gemessen. Der Widerstand steigt bei Raumtemperatur mit steigendem Stickstoffgehalt und mit der Konzentration von Nichtmetall-Leerstellen.

The effect of temperature and nitrogen content on the electrical resistivity of Ta(C,N) and U(C,N)

The electrical resistivity, ρ , of carbonitrides and nitrides of tantalum and uranium was measured as a function of nitrogen content and temperature. At room temperature, ρ increases with increasing nitrogen content and with the concentration of constitutional non-metal vacancies.

Für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten sowie bei der Gestaltung dieses Berichtes sei folgenden Damen und Herren herzlich gedankt.

Frau K.Biemüller, Frau A.Nuß, Fr1. K.Schäfer,
Herrn H.Janzer, Herrn K.Kurz, Herrn H.Th.Miller,
Herrn G.Reiser und Herrn G.Schlickeiser.

Die Konstitution von Hartmetallen und deren Einfluß auf die
Eigenschaften ^{†)}

H.Holleck, L.Prakash, F.Thümmeler

Zusammenfassung

Die Konstitution der für Hartmetalle interessanten Systeme wird beschrieben und diskutiert. Der Einfluß von Reaktionen zwischen Hartstoff und Bindemetall wird deutlich gemacht. Die Anwendung gezielter Änderungen der Konstitution zur Optimierung von Hartmetallen wird an Beispielen erläutert.

Einführung

Unter Konstitution soll hier der stoffliche Aufbau hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Phasenzusammensetzung und der aus den Gleichgewichten folgende Gefügebau verstanden werden.

Der Beitrag gliedert sich in drei Teile: Zuerst werden die Konstitution der Hartmetallsysteme im allgemeinen und grundsätzliche Möglichkeiten der durch sie bedingten gezielten Eigenschaftsänderung erörtert. Im zweiten Teil wird anhand eines Modellsystems der Einfluß bestimmter Veränderungen in der Konstitution auf die Eigenschaften aufgezeigt, und im dritten Teil werden Beispiele aus dem Hartmetallgebiet gegeben, wo eine gezielte Veränderung der Konstitution in den genannten Systemen zu charakteristischen Eigenschaftsänderungen führt.

Betrachtet man in dem Verbundwerkstoff "Hartmetall" die stoffliche Seite, so können die Eigenschaften naturgemäß durch den Hartstoff, den Binder sowie durch die Wechselwirkung beider Komponenten beeinflusst werden.

^{†)} Vortrag anlässlich der Tagung "Verbundwerkstoffe"
der DGM, Konstanz, 17. - 18.4.1980

Abb. 1 zeigt im oberen Teilbild das Gefüge eines WC-Co Hartmetalles, eines Werkstoffes, dessen Eigenschaften so gut sind, daß seit den Anfängen der Hartmetallentwicklung in den Jahren 1920 bis 1925 bis heute keine wirklichen Alternativen zu den nun schon über 70 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. 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 (vgl. /1/). Im Laufe der Jahre hat sich eine Technologie etabliert, die es gestattet, durch Änderung des Zustandes der Ausgangs-

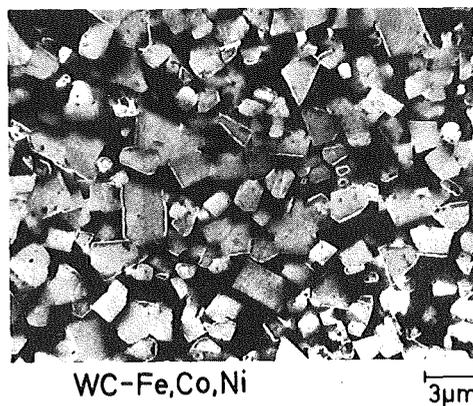
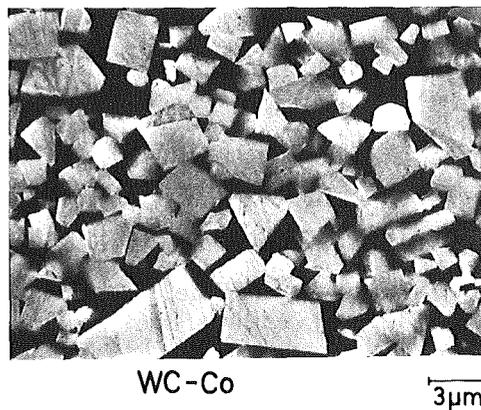


Abb.1: Gefügebild eines WC-Co und eines WC-Fe,Co,Ni Hartmetalles

materialien, 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 und ihre Verfügbarkeit in Krisenzeiten, bedingt durch die Konzentration vieler Materialien in ganz wenigen Ländern. 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 andere vernünftig ersetzt werden können. Hier ist im besonderen die Konstitution angesprochen, die primär eine Austauschmöglichkeit und das ähnliche Verhalten belegen muß. Hinzu kommt eine in den letzten beiden Jahrzehnten aufgrund vieler Forschungsergebnisse zunehmende Kenntnis über Möglichkeiten, Hartmetalle gezielt zu verändern und an das Einsatzgebiet anzupassen.

Aufbau der Hartmetallsysteme

Am Anfang jeder Werkstoffentwicklung und Beschreibung steht die Konstitution des vorliegenden Systems. Die Konstitution der potentiellen Hartmetallsysteme ist gekennzeichnet durch quasibinäre Gleichgewichte der hochschmelzenden Carbide mit den Bindemetallen Fe, Co, Ni. Als Beispiele sind in Abb.2 isotherme Schnitte der Systeme Ti-Fe-C, Ti-Co-C und Ti-Ni-C gegeben /2/. Besonders zu beachten und, wie später noch ausgeführt wird, wichtig für die Eigenschaften sind zwei begrenzende Punkte dieser quasibinären Gleichgewichte. Einmal der Fußpunkt des Dreiphasengleichgewichts MC+Binder+C auf dem Bindemetall und zum anderen der Fußpunkt MC_{1-x} +Binder+intermetallische Phase (oder Komplexcarbid) auf der Carbidphase. Der letztere Punkt zeigt an, inwieweit der Stöchiometriebereich des Carbids genutzt werden kann, ohne Reaktionen mit dem Binder zu erhalten und der Fußpunkt des Dreiphasenfeldes auf dem Binder zeigt an, ob Entkohlung oder Aufkohlung des Carbids durch Lösungsprozesse im Binder zu erwarten sind. Man erkennt unschwer in Abb.2 die Verschiebung des Fußpunktes in Richtung auf das Metallsystem beim Übergang von Fe

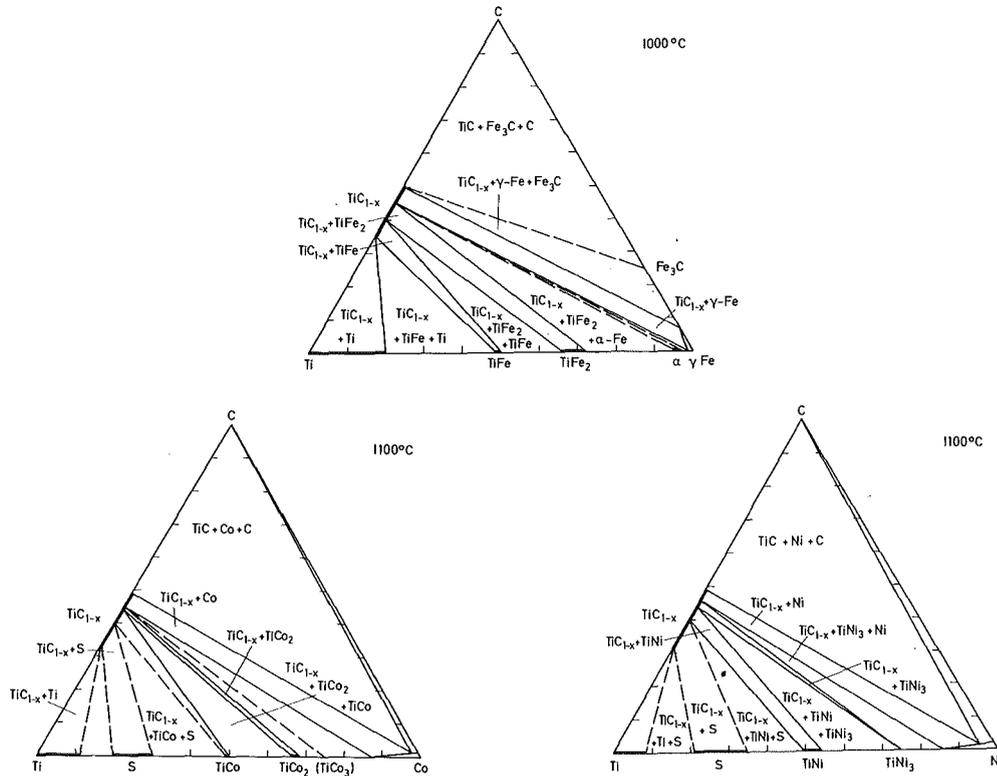


Abb.2: Isotherme Schnitte in den Systemen Ti-Fe-C, Ti-Co-C und Ti-Ni-C (vgl. /23/)

über Co zu Ni. Das bedeutet Entkohlung des Carbids durch Fe bzw. Aufkohlung durch Ni (Für die Praxis: Fe Binder benötigt Kohlenstoffzugabe, Ni-Binder Kohlenstoffverringern). Am Beispiel der metallreichen Konzentrationsbereiche in den Systemen W-Fe-C, W-Co-C und W-Ni-C (Abb.3) wird dies nochmals deutlich. Gleichzeitig dokumentieren hier die Phasengleichgewichte das Auftreten von Komplexcarbiden bei unterstöchiometrischen Hartstoffen (im Gegensatz zu intermetallischen Phasen bei den Systemen Ti-Fe-C, Ti-Co-C, Ti-Ni-C in Abb. 2). Die quasibinären Schnitte Carbid-Bindemetall sind eutektische Systeme mit eutektischen Temperaturen (Tab. 1), die teilweise beträchtlich unter den Schmelztemperaturen der reinen Bindemetalle liegen. Die Lage des eutektischen Punktes verschiebt sich mit steigender Schmelztemperatur des Carbids zu höheren Gehalten an Fe, Co, Ni, was in Einklang mit Modellrechnungen steht (Abb.4).

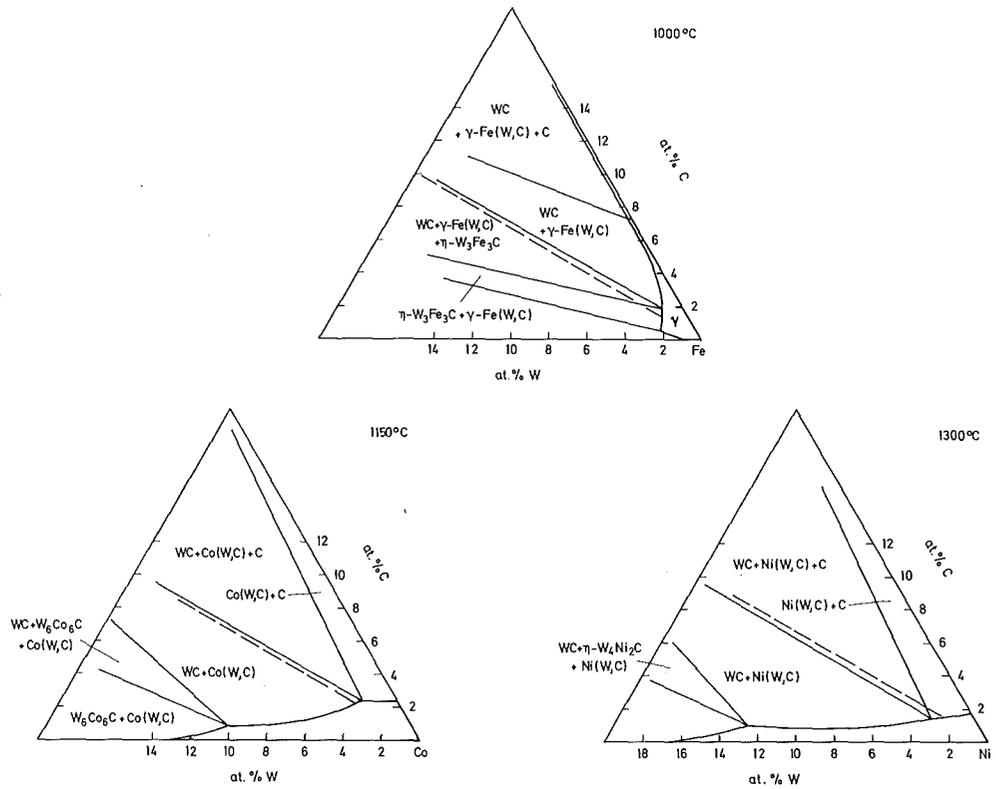


Abb. 3: Phasenbeziehungen in den bindemetallreichen Konzentrationsbereichen der Systeme W-Fe-C, W-Co-C und W-Ni-C (Die gestrichelten Linien deuten das Phasenfeld an, in welchem Proben auf den Schnitten WC-Fe bzw. WC-Co bzw. WC-Ni bei stöchiometrischem WC liegen)

Tab. 1: Eutektische Schmelztemperaturen in Carbid-Bindemetall Systemen /9/

	Fe	Co	Ni
TiC	1380 ± 20 ^o C	1400 ± 20 ^o C	1280 ± 20 ^o C
ZrC	1400 ± 20 "	1360 ± 20 "	1230 ± 20 "
HfC	1410 ± 20 "	1370 ± 20 "	1320 ± 20 "
VC	1290 ± 20 "	1330 ± 20 "	1310 ± 20 "
NbC	1420 ± 20 "	1380 ± 20 "	1320 ± 20 "
TaC	1440 ± 20 "	1370 ± 20 "	1370 ± 20 "

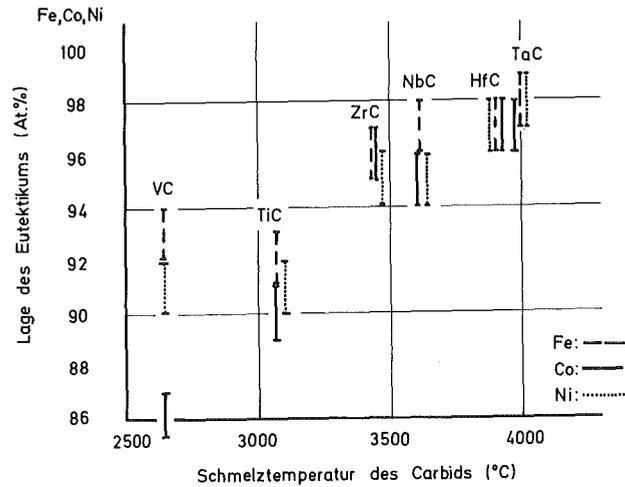


Abb.4: Lage der eutektischen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur des Carbids

Es stellt sich die Frage, welche Kombination läßt welche Eigenschaften erwarten und wie können diese durch Änderungen in der Konstitution weiter optimiert werden. Betrachtet man die Änderungen bestimmter Eigenschaften der Carbide und der Carbid-Metall Systeme in Abhängigkeit von der Stellung der Komponenten im Periodensystem, so erkennt man die in Abb. 5 schematisch dargestellten Zusammenhänge. Die Raumtemperaturhärte nimmt von den IV A- zu den VI A-Carbiden ab (Zahlen entsprechen Mittel-

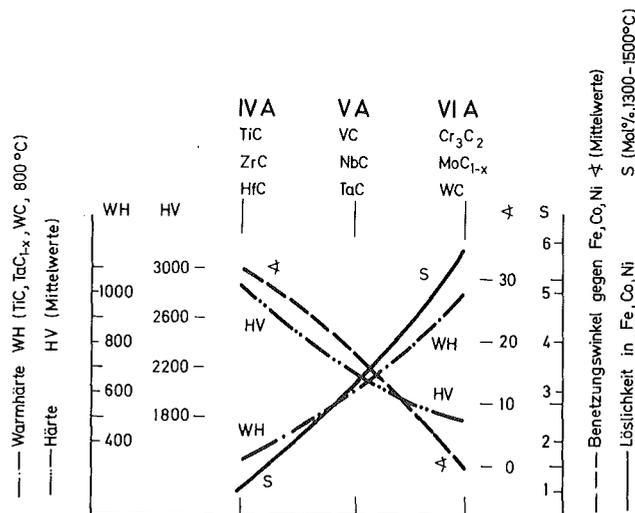


Abb.5: Härte und Warmhärte von Carbiden der Übergangsmetalle sowie Benetzung ξ gegenüber Fe,Co,Ni und Löslichkeit in Fe,Co,Ni in Abhängigkeit von der Stellung der carbidbildenden Metalle im Periodensystem

werten der angegebenen Carbide einer Gruppe). Die Warmhärte nimmt in gleicher Richtung zu. Dieses Verhalten ist Ausdruck für den hohen Anteil gerichteter s,p-Bindungen bei den Carbiden der IV A-Übergangsmetallen im Gegensatz zu starken metallischen d-Bindungen bei Carbiden der VI A-Übergangsmetalle unter Berücksichtigung der relativ starken Abnahme der erstgenannten Bindungen mit der Temperatur (Beweis durch Hall-Effekt), während die d-Bindungen sich sogar verstärken können.

Nicht so ausgeprägt wie diese Eigenschaften der Carbide sind z.B. der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von der IV A- zur VI A-Gruppe, der Anstieg des E-Moduls, aber auch zunehmende Tendenz der Oxidation. Zwei weitere Eigenschaften, die in Abb.5 aufgetragen sind, betreffen das Verhalten zu Bindemetallen und sind ganz wesentlich für Herstellung und Verhalten von Hartmetallen. Diese sind einmal das Benetzungsverhalten der Carbide zu den Metallen der Eisengruppe und zum anderen die Löslichkeit der Carbide in den Metallen Fe,Co,Ni. Der Benetzungswinkel nimmt von der 4. zur 6.Gruppe auf Null ab, während die Löslichkeit im Bindemetal ansteigt. Ausdruck dieses Anstiegs der Löslichkeit, die gesteigerte Sinterfähigkeit sowie gleichmäßig feines Gefüge und Festigkeit mit sich bringt, ist z.B. die Dicke der Diffusionsschichten, hervorgerufen im wesentlichen durch reaktionsinduzierte Diffusion in den Systemen der Carbide mit Kobalt (Abb. 6) /3/. Vereinfacht ausgedrückt erhält man auf der Basis von Carbiden der Übergangsmetalle niederer Gruppennummer harte oxidationsbeständige Hartmetalle niedriger Zähigkeit, mit steigender Gruppennummer nimmt die gleichförmige Carbid-Bindemetalverteilung und damit Zähigkeit und Warmfestigkeit zu. Dies ergibt jedoch nur eine Grobeinteilung. Man kennt inzwischen viele Möglichkeiten, auch die Eigenschaften eines einzelnen Carbids stark zu beeinflussen, z.B. durch Stöchiometrieänderung, Mischkristallbildung oder Umwandlung, z.B. Ausscheidungen oder Ordnungsumwandlungen. Diese Möglichkeiten wurden von uns schon früher aufgezeigt und sollen hier nicht weiter behandelt werden. Stellvertretend sei hier nur die Steigerung der Warmhärte von TiC durch Mischkristallbildung angedeutet (vgl. Beitrag S. 94).

Eine Änderung der Konstitution des Binders ermöglicht ebenso eine gezielte Eigenschaftseinstellung. Hier ist man jedoch durch bestimmte

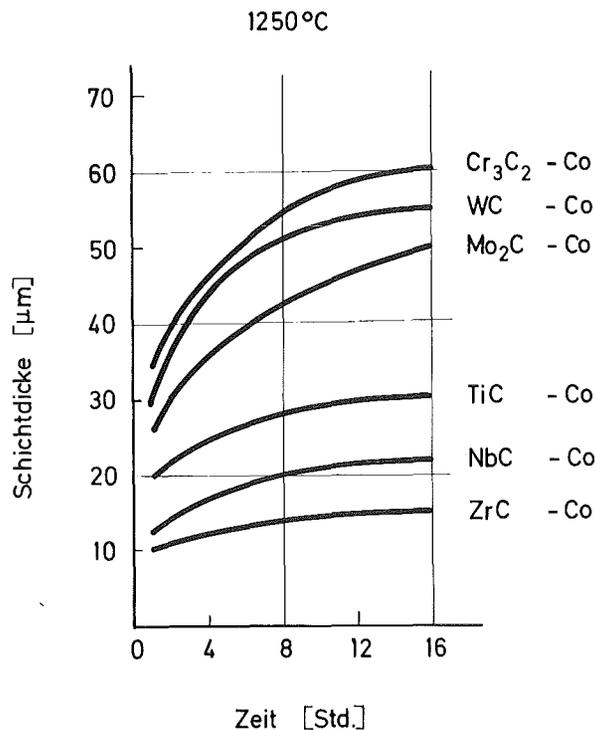


Abb. 6: Dicke der Diffusionsschichten von Carbid-Kobalt Proben (vgl. /31/)

Randbedingungen eingeschränkt, z.B. Reaktionsverhalten, Schmelzpunkt, Zähigkeit, so daß als Bindemetalle im wesentlichen nur die Elemente der Eisengruppe oder deren Legierungen in Frage kommen. Diese Elemente sind in ihrem Verhalten den Carbiden gegenüber ähnlich und Eigenschaftsänderungen werden deshalb hauptsächlich durch Umwandlungen erzielt. Ein typisches Beispiel, das wir eingehend studiert haben, ist der Ersatz des Kobalts durch eine martensitische Fe,Co,Ni-Legierung.

Einfluß von Reaktionen auf die Eigenschaften

Aus dem bisher aufgezeigten stofflichen Gebiet, welches für verschleißfeste Werkstoffe, insbesondere Hartmetalle, in Frage kommt, ergibt sich eine große Vielfalt von möglichen Kombinationen. Im folgenden zweiten Teil soll die Frage behandelt werden, ob die Konstitution und welche Merkmale für eine Auswahl der Komponenten in diesen Verbundwerkstoffen begrenzend wirken können. Dies soll anhand von Ergebnissen an dem Modellsystem TaC_{1-x} -Ni verdeutlicht werden (vgl. auch /4,5,6/). Bei der Wahl der Stöchiometrie des Tantalcarbids muß man, wie Abb.7 zeigt,

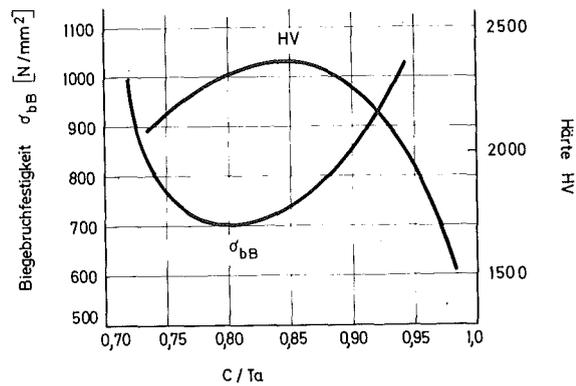


Abb. 7: Eigenschaften von TaC_{1-x} im Homogenitätsbereich

einen Kompromiß zwischen Härte und Biegebruchfestigkeit machen. Die Härte zeigt im unterstöchiometrischen Bereich ein Maximum, während die Biegebruchfestigkeit dort minimal ist. Man wird in einem solchen Fall sicherlich versuchen, das Härtemaximum zu nutzen und den Widerstand gegen Bruch in den Binder zu verlagern, d.h. anzustreben wäre ein Carbid $\text{TaC}_{0.85}$, wenn dieses mit dem Bindemetall zu einem Hartmetall mit den gewünschten Eigenschaften zu verarbeiten ist. Das Phasendiagramm Ta-Ni-C weist einen weiten Bereich auf, innerhalb dessen TaC_{1-x} mit Ni im Gleichgewicht steht (Abb.8). Bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten, ab etwa $\text{TaC}_{0.90}$, bildet sich allerdings TaNi_3 . Um den Einfluß dieser Reaktionen auf die Eigenschaften zu prüfen, wurden Hartmetalle hergestellt,

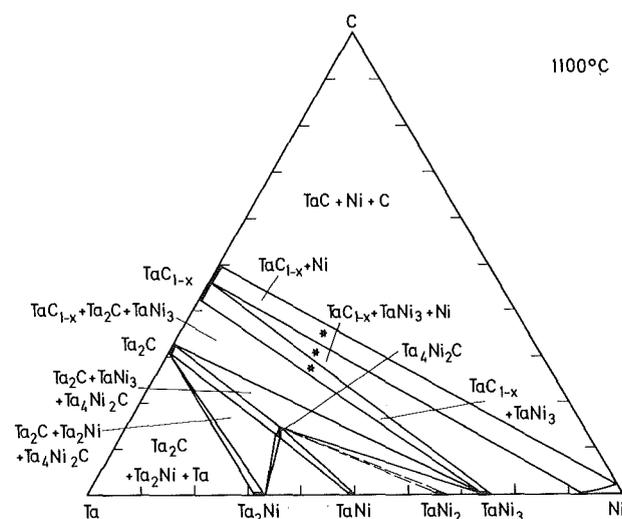


Abb. 8: Phasenbeziehungen und Probenlage von Hartmetallen im System Ta-Ni-C

die im Zweiphasengebiet $TaC_{1-x}+Ni$, im Dreiphasengebiet $TaC_{1-x}+Ni+TaNi_3$ und im Zweiphasengebiet $TaC_{1-x}+TaNi_3$ liegen. Abb.9 zeigt das jeweilige Gefüge dieser Hartmetalle. Härte und Warmhärte (Abb.10) der Hartmetalle steigen, wie zu erwarten, mit zunehmender Unterstöchiometrie und damit zunehmender Härte des Carbids an. Der Einfluss der Reaktion ist hier von untergeordneter Bedeutung; zunehmender Gehalt an $TaNi_3$ wirkt eher härtesteigernd. Betrachtet man die Zähigkeit (als Maß auch für die Biegebruchfestigkeit) und hier den Reißwiderstand, so beobachtet man einen beträchtlichen Abfall mit zunehmender Unterstöchiometrie und damit zunehmenden $TaNi_3$ -Gehalt (Tab. 2). Diese Abnahme ist auf verminderte Duktilität im Binder zurückzuführen. Betrachtet man den Verschleiß, so beobachtet man die höchste Lebensdauer bei einem Hartmetall mit einem $Ni+TaNi_3$ Gemisch. Unter Zugrundelegung unserer Erfahrungen in

Tab. 2: Phasenzusammensetzung, Härte, Zähigkeit und Biegebruchfestigkeit verschiedener Hartmetalle

Hartmetall	Phasen	Härte HV	Zähigkeit (Reißwiderst.) N/mm	Biegebruchfestigk. σ_{bB} N/mm ²
$TaC_{0.95} - 10 Ni$	$\delta + Ni$	770	>15000	—
$TaC_{0.88} - 10 Ni$	$\delta + Ni + TaNi_3$	1190	910	—
$TaC_{0.81} - 10 Ni$	$\delta + TaNi_3$	1190	500	—
$(Ta_{0.8}W_{0.2})C_{1-x} - 10 Ni$	$\delta + \eta + Ni$	1190	5000	1100
$(Ta_{0.8}W_{0.2})C_{1-x} - 6 Ni$	$\delta + \eta + Ni$	1290	730	—
WC - 4 Co	$\delta + Co$ (6 Vol%)	1720	435	2400
WC - 6 Co	$\delta + Co$ (9 Vol%)	1580	625	2500
WC - 9 Co	$\delta + Co$ (12 Vol%)	1350	1110	2800
WC - 12 Co	$\delta + Co$ (16 Vol%)	1180	3330	3200
TiC/MoC _{1-x} (BN) - 20 Ni	$\delta + Ni$ (16 Vol%)	1380	1950	—
TiC/2MoC _{1-x} (B) - 20 Ni	$\delta + \delta' + Ni$ (17 Vol%)	1100	1020	—
TiC/2MoC _{1-x} (BN) - 20 Ni	$\delta + Ni$ (17 Vol%)	1430	780	—

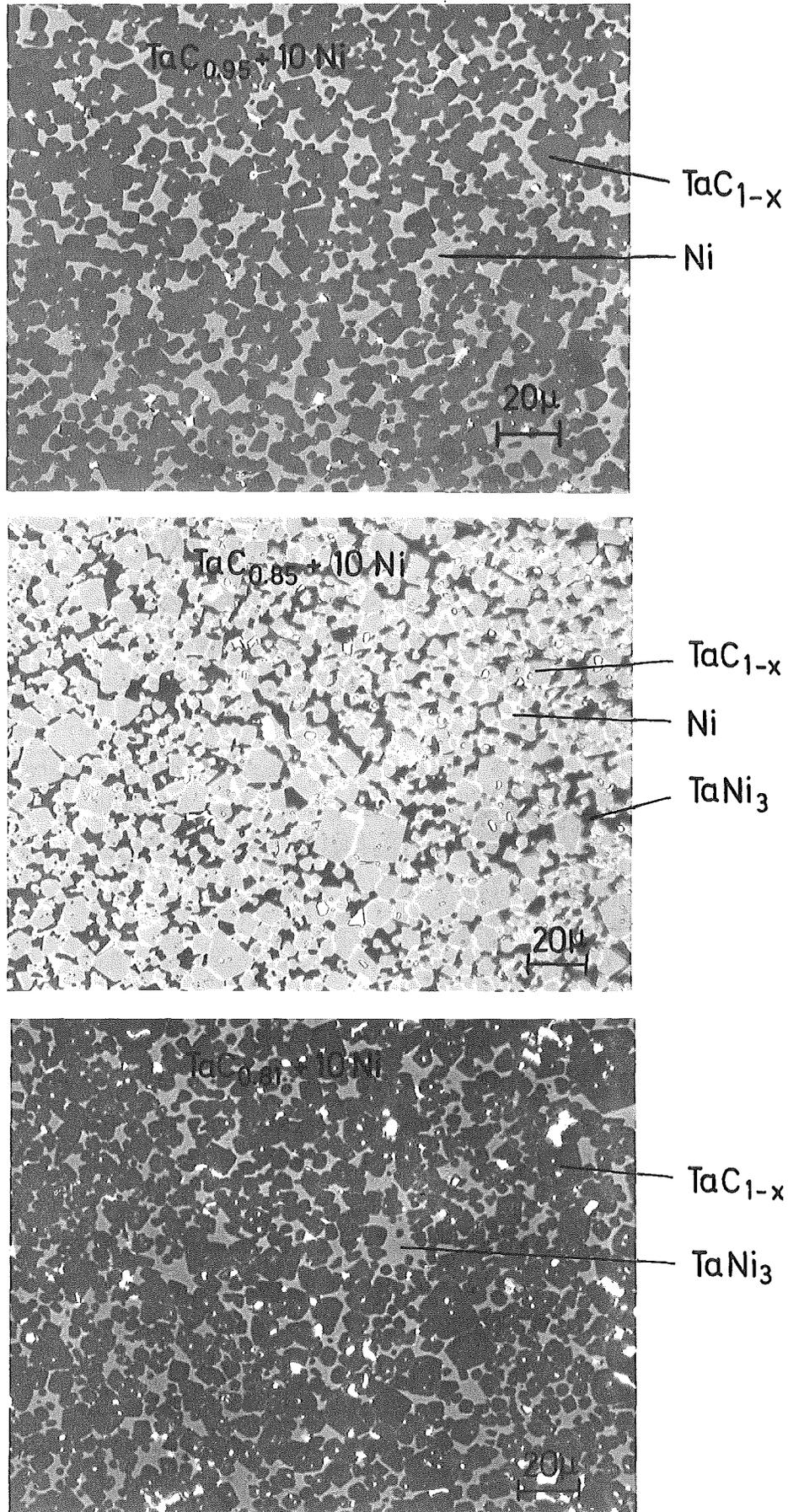


Abb. 9: Gefügebilder von TaC_{1-x} -Ni Hartmetallen

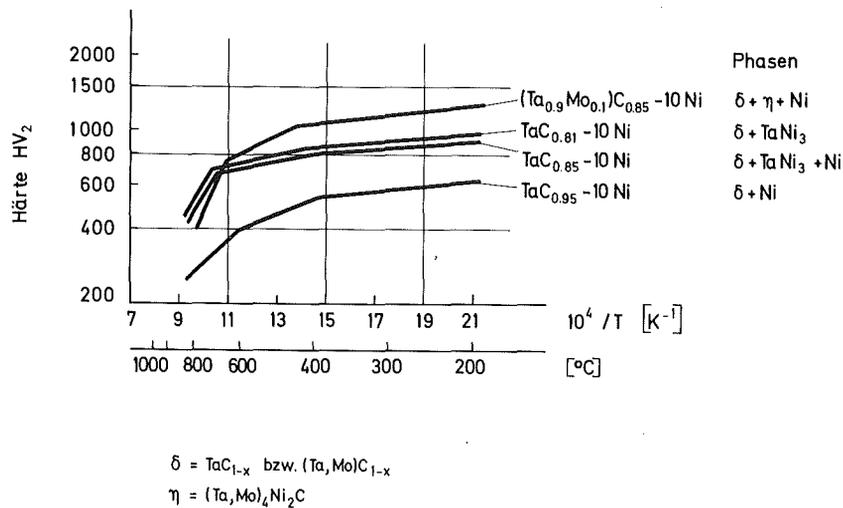


Abb.10: Warmhärte von TaC_{1-x}-Ni Hartmetallen

anderen Systemen und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß neben der chemischen Konstitution natürlich das Gefüge eine ganz entscheidende Rolle spielt, kann man zum Einfluß intermetallischer Phasen folgendes sagen. Das Auftreten sogenannter duktiler intermetallischer Phasen (TaNi₃, TiNi₃, TiNi, MoNi₃) muß die Eigenschaft eines Hartmetalles nicht verschlechtern. Es ist zwar immer mit einer Abnahme der Zähigkeit zu rechnen, dies kann jedoch bei optimaler Gefügeausbildung durch einen Gewinn an Festigkeit ausgeglichen werden.

Anders ist es bei spröden Phasen oder Komplexcarbiden. Um diesen Einfluß abschätzen zu können, wurden durch Einführung von Mo oder W in das TaC Phasenverhältnisse erzeugt, wo ab einer bestimmten Unterstöchiometrie nicht eine intermetallische Phase, sondern Komplexcarbide, die sogenannte η- oder κ-Phase auftreten (Abb.11). Die Reaktionen im Modellsystem verdeutlicht für Wolframzusätze Abb. 12. Das Gefüge der untersuchten (Ta,W)C-Ni Hartmetalle zeigt Abb.13. Die Härte der Hartmetalle steigt mit Mo- oder W-Einbau an (Mischkristallhärtung) und wird auch durch das Auftreten der η-Phase nicht wesentlich beeinflusst (Abb.14). Die Biegebruchfestigkeit, die ebenfalls durch Mo und W-Einbau zunächst erhöht wird, nimmt beim Auftreten dieser η-Carbide jedoch sprunghaft beträchtlich ab (Abb. 15) /4/. Auf den Verschleiß läßt sich dieses Ergebnis nicht ohne weiteres übertragen. Hier

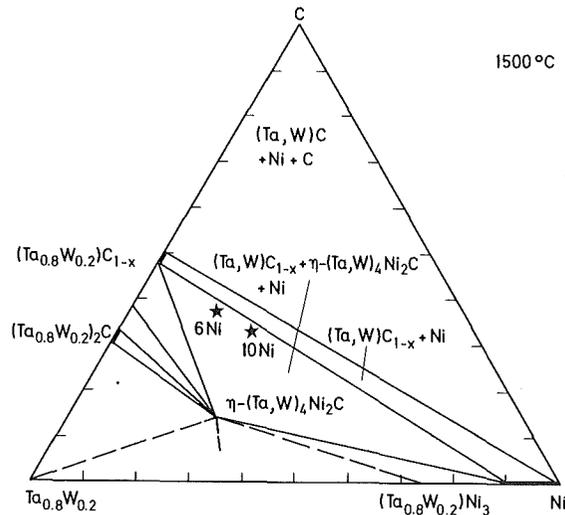
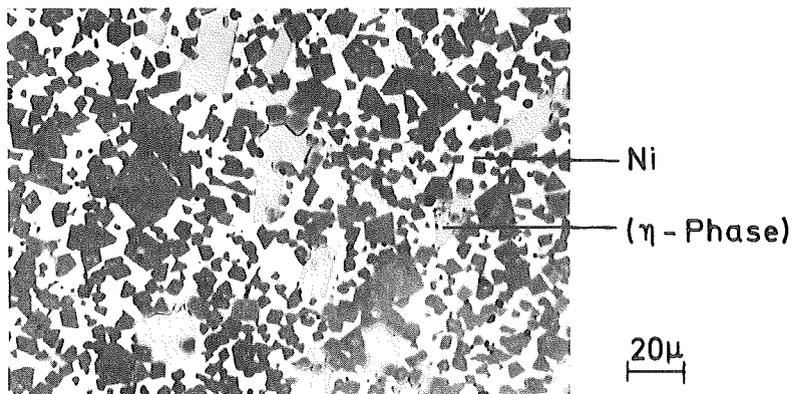
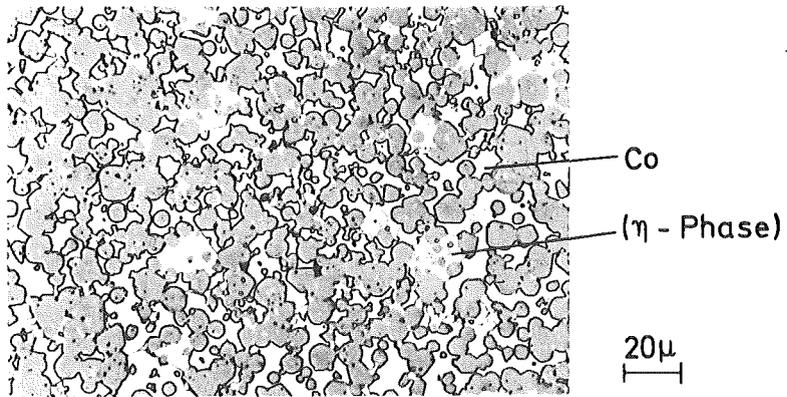
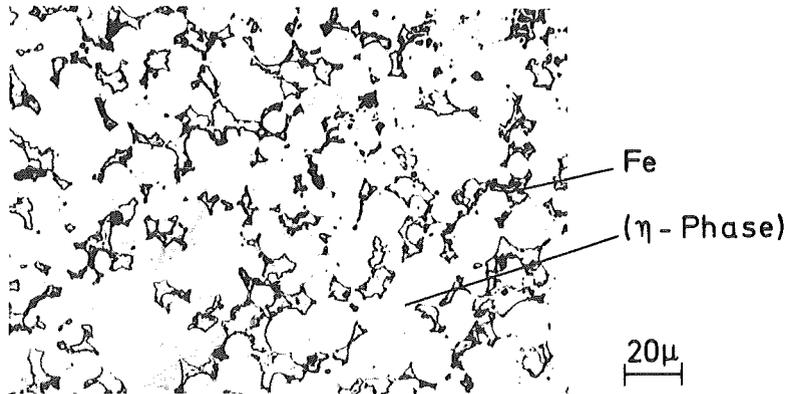


Abb. 11: Phasenbeziehungen und Probenlage von Hartmetallen im System (Ta,W)-Ni-C

spielt Menge des Bindemetalls, Morphologie der Reaktionsprodukte und Art des Verschleisses eine wichtige Rolle. Eine eindeutige Aussage betrifft jedoch den erheblichen Rückgang der Biegebruchfestigkeit bei Auftreten von spröden Phasen in Hartmetallen. Dies ist übrigens auch für das konventionelle System WC-Co bekannt. Auch unsere Untersuchungen an WC-Fe,Co,Ni Hartmetallen zeigten als Ausgangsstellen für einen Bruch immer die η -Phase (Abb. 16).

Was die Reaktionen Hartstoff-Binder anbelangt, sind für eine Werkstoffentwicklung im Hinblick auf verschleißfeste Materialien, von denen Zähigkeit gefordert wird, Grenzen in der Weise gesetzt, daß Reaktionen, die zu spröden Phasen führen, in jedem Fall zu vermeiden sind. Hier sei angemerkt, daß die Wahrscheinlichkeit von Reaktionen mit steigender Anzahl von Komponenten des Systems zunimmt. Es bleibt bei den meisten Carbiden trotzdem ein merklicher Bereich, wo Carbid-Metall Kombinationen von der Konstitution her günstig sind. Dieser Bereich nimmt im allgemeinen mit steigender Gruppennummer der Übergangsmetalle zu.

Nach der Charakterisierung der Konstitution im speziellen, sollen im letzten Abschnitt drei Beispiele unserer Arbeiten auf dem Hartmetallgebiet aufgezeigt werden, wo die Phasengleichgewichte den Ansatzpunkt für neue oder optimierte Materialien darstellen.



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

Abb. 12: Reaktionen in den Modellsystemen
 $(\text{Ta}, \text{W})\text{C}_{1-x} - \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

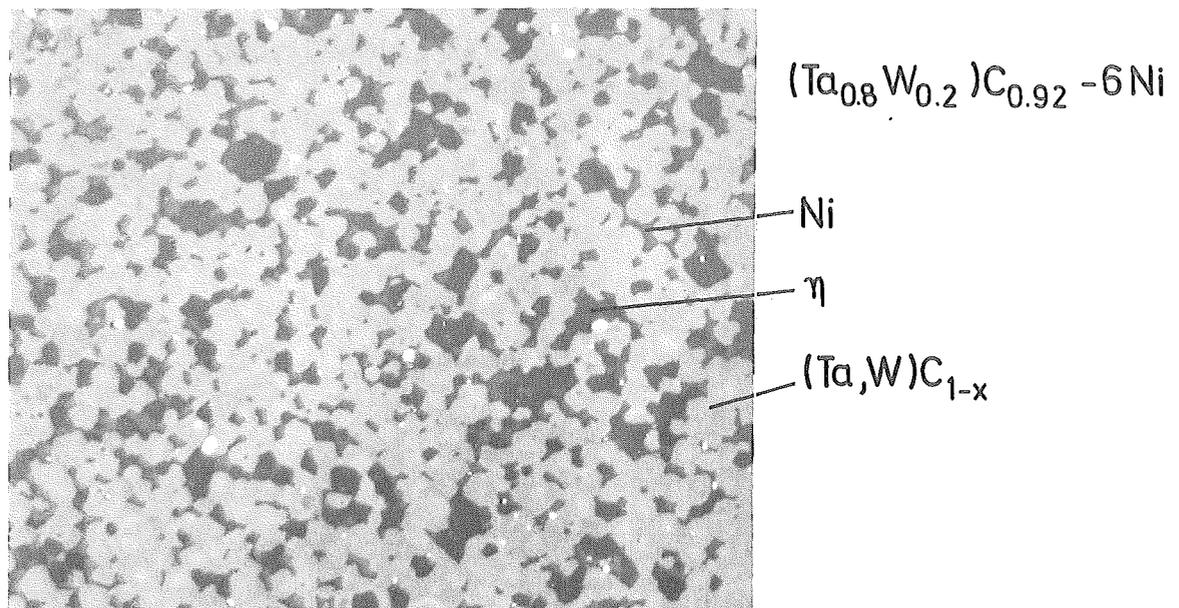
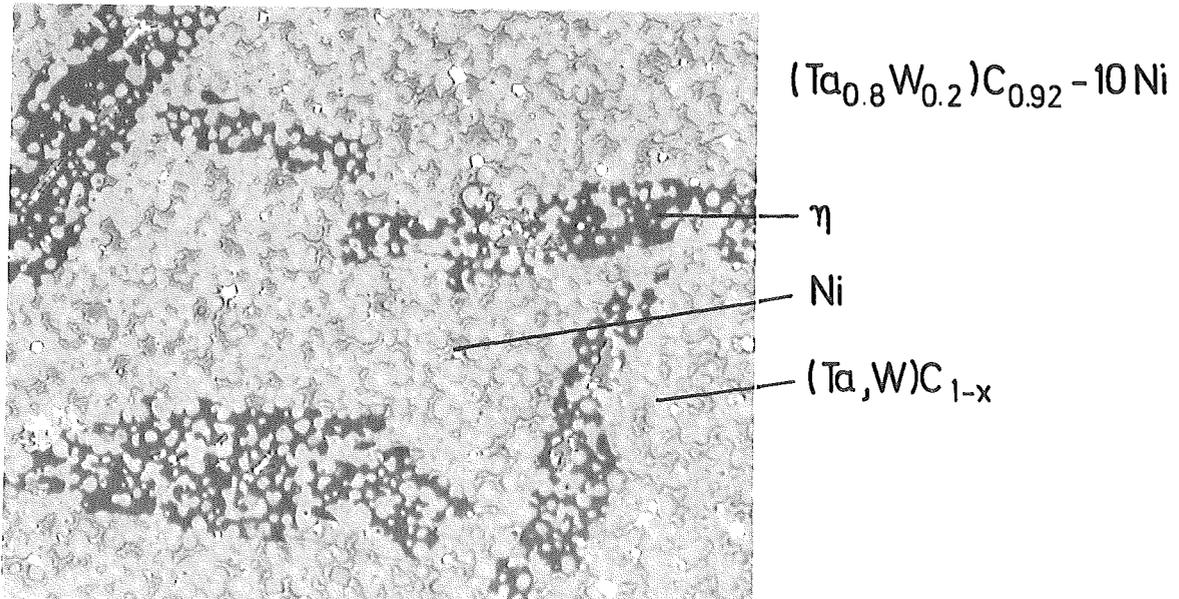


Abb. 13: Gefügebilder von $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ -Ni Hartmetallen

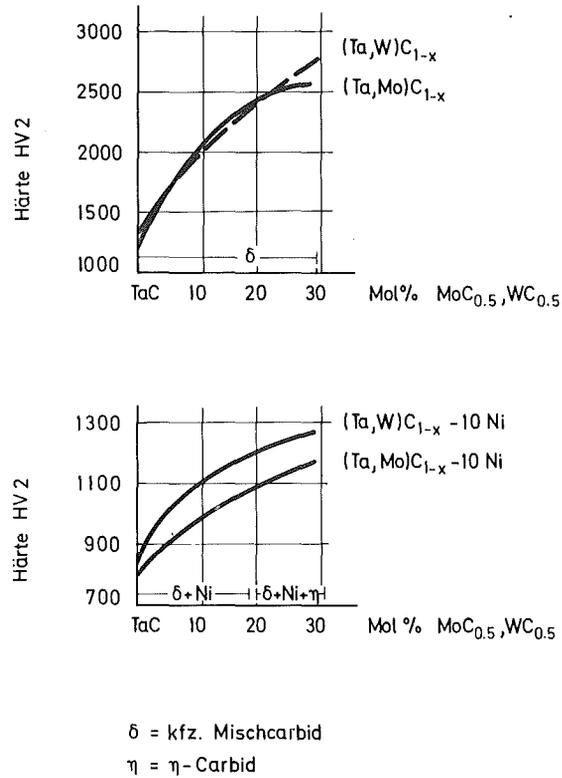


Abb. 14: Härte von $(Ta,Mo)C_{1-x}$ Hartstoffen sowie $(Ta,Mo)C_{1-x}$ und $(Ta,W)C_{1-x}$ -Ni Hartmetallen

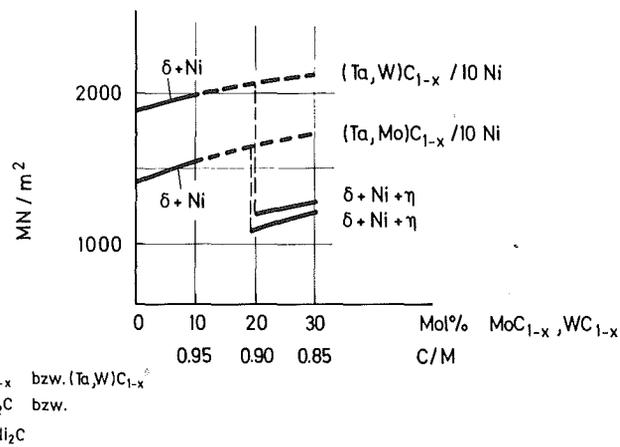


Abb. 15: Biegebruchfestigkeit von $(Ta,Mo)C_{1-x}$ -10 Ni und $(Ta,W)C_{1-x}$ -10 Ni Hartmetallen (vgl. auch /4 - 6/)

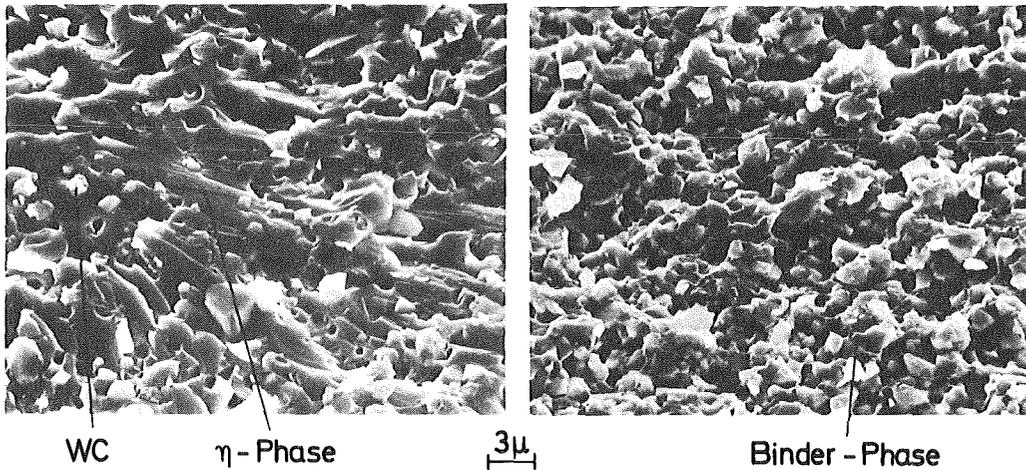


Abb. 16: Bruchgefüge von WC-Fe,Co,Ni Hartmetallen mit und ohne η -Phase

Im ersten Beispiel wird die Konstitution des Bindemetalles geändert, im zweiten die des Hartstoffes und im dritten Beispiel sind es schließlich Phasengleichgewichte, die Hartstoff und Bindephase gleichzeitig und voneinander abhängig entstehen lassen.

Spezielle Hartmetallsysteme

1. Einfluß der Konstitution des Binders auf die Eigenschaften

Im System Fe-Co-Ni beobachtet man, abhängig vom Kohlenstoffgehalt und der Temperatur ein weites γ -Feld mit kfz. Struktur und ein begrenztes α -Feld mit krz. Struktur (Abb.17). Die temperaturabhängige Ausdehnung des γ -Gebietes bringt es mit sich, daß in einem weiten Konzentrationsbereich die Abkühlung zu einer Martensitumwandlung führt. Dieser metastabile Zustand des Binders, der elektronenmikroskopisch (Abb.18) und röntgenographisch nachgewiesen werden kann, bringt optimale Eigenschaften des Hartmetalles mit sich (vgl. z.B. /7/). Im Vergleich zu konventionellen WC-Co Hartmetallen mit gleichen Bindemetallgehalten ergeben sich für WC-Fe,Co,Ni Hartmetalle je nach der Binderkonstitution, die in Abb.19 skizzierten Eigenschaftsänderungen. Es zeigt sich, daß martensitische und hier besonders diejenigen, die noch Restaustenit enthalten, zu optimalen Hartmetallen führen.

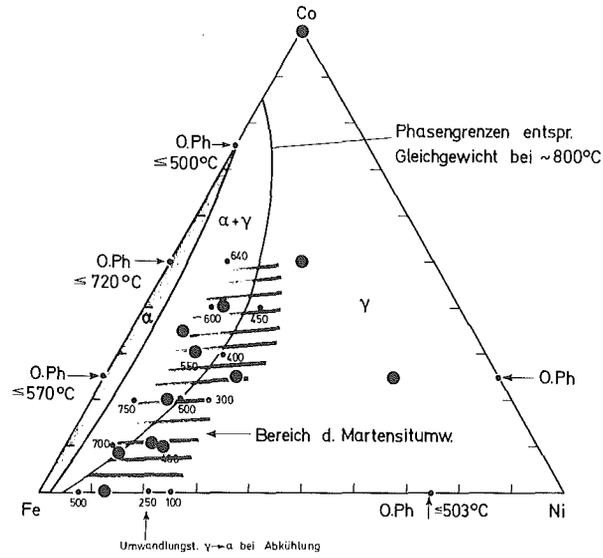


Abb.17: Probenlage von Bindemetalllegierungen im System Fe-Co-Ni

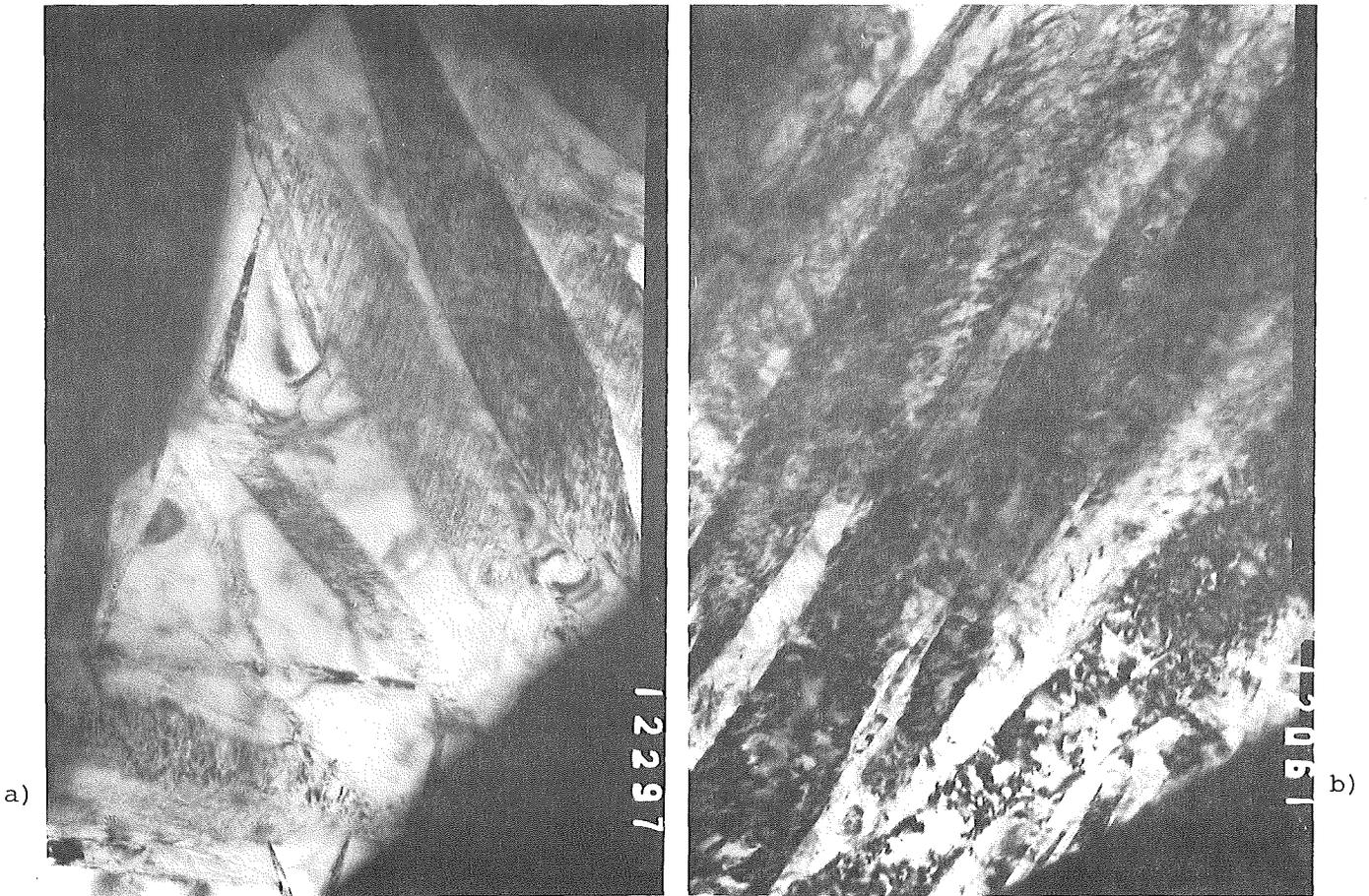


Abb.18: TEM-Bilder von WC-Fe,Co,Ni Hartmetallen mit martensitischem Binder
a) verzwillingter Plattenmartensit
b) lattenförmiger, versetzungsbehafteter Massivmartensit

Eigenschaft	ferritisch	martensitisch	martensitisch + austenitisch	austenitisch
Biegebruch- festigkeit	○ (außer bei Ni ≤ 5%)	+	+	+
Härte	○	++	++	—
Rißzähigkeit	—	+	+	++
Verschleiß- widerstand	+	+	++	++
Warmhärte	○	++	++	○

○ gleichwertig + überlegen — unterlegen

Abb. 19: Eigenschaften von WC-Fe,Co,Ni Hartmetallen im Vergleich zu WC-Co Hartmetallen (schematisch)

2. Einfluß der Konstitution des Hartstoffes auf die Eigenschaften

Als aktuelles Beispiel soll hier die Entwicklung von Mo-Basis Hartstoffen dienen (vgl. /8/). Der Wunsch, W ganz oder teilweise durch Mo zu ersetzen, haben an verschiedenen Stellen Arbeiten ins Leben gerufen, die das Ziel auf verschiedenem Wege zu erreichen suchen. Während an anderen Stellen die Stabilisierung des hexagonalen MoC angestrebt wird, haben wir unser Interesse der kubischen Hochtemperaturphase zugewandt. Diese kann durch Mischkristallbildung zu tieferen Temperaturen hin stabilisiert werden (Abb.20), jedoch nicht so weit, daß bei der Hartmetallherstellung mit den Bindemetallen Co und Ni der Zerfall in Mo₂C und freien C verhindert wird. Geringe Mengen von B oder BN stabilisieren jedoch diese kubische Phase, erhöhen gleichzeitig die Härte und Warmhärte (Abb.21) und sind offenbar die Folge für komplexe Phasenverhältnisse, die bei der Hartmetallsinterung von Mo-reichen Proben zu Ausscheidungen von nadelförmigen Mo-Carbidphasen und sphärischen Boridphasen in der Matrix führen können. Das Gefüge läßt sich durch Wahl

der Glühbedingungen gut steuern (vgl. z.B. Abb.22). Die Eigenschaften dieser Hartmetalle scheinen mit leichten Abstrichen vielleicht bei der Biegebruchfestigkeit den konventionellen Hartmetallen vergleichbar.

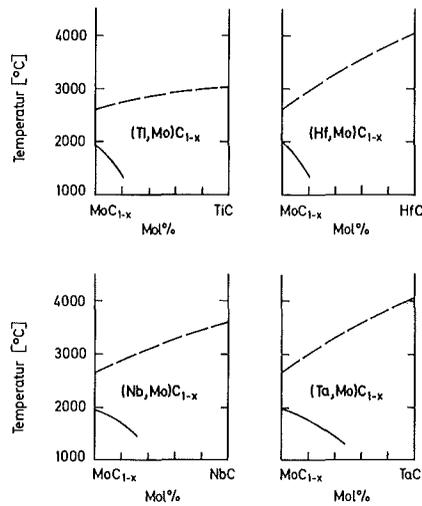


Abb.20: Homogenitätsbereiche der kubischen Mischcarbidgephasen $(M,Mo)C_{1-x}$ ($M = Ti, Hf, Nb, Ta$)

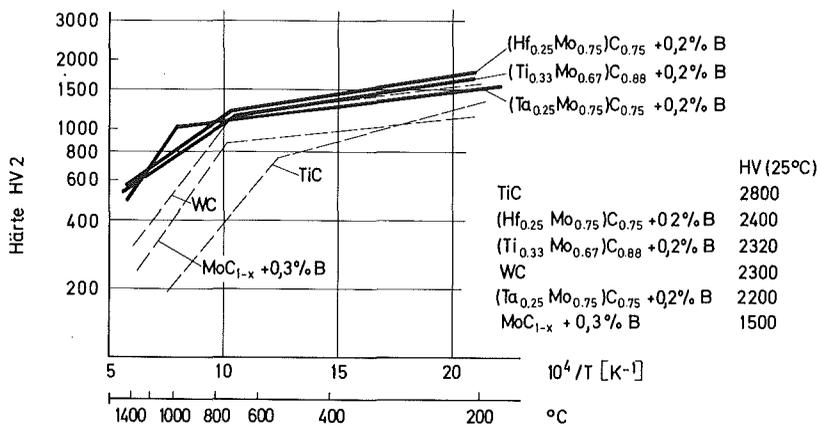
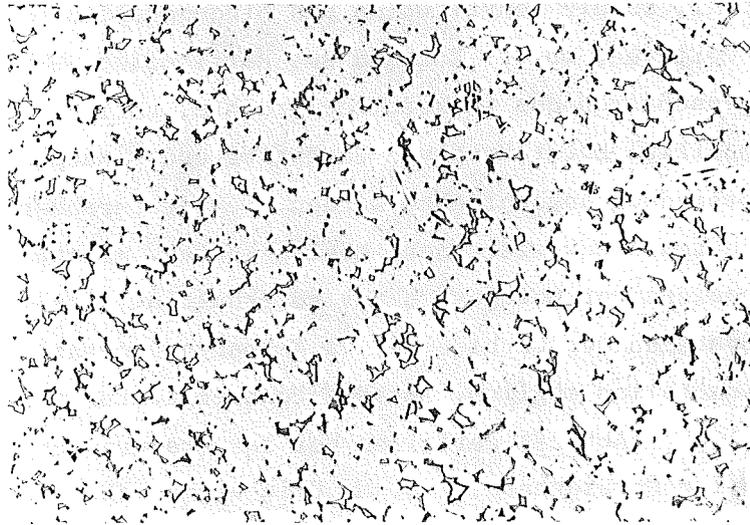
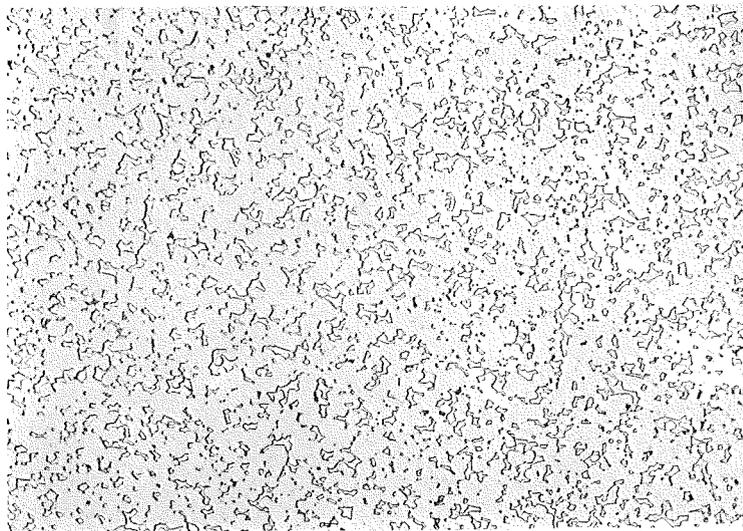


Abb.21: Härte und Warmhärte von B- bzw. BN-stabilisierten Mo-Basis Hartstoffen



Ti/Mo 1/2

20μ

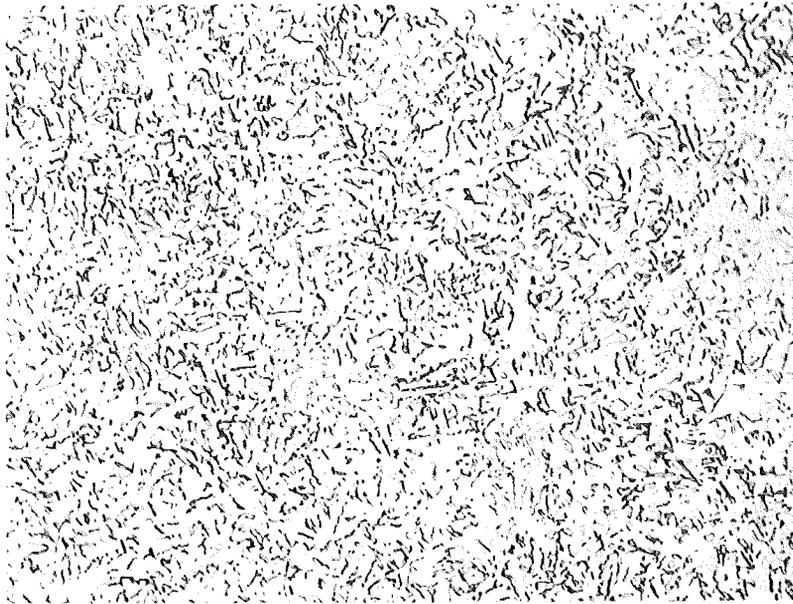


Ti/Mo 1/1

Abb. 22: Gefüge von $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}(\text{BN})-20 \text{ Ni}$ Hartmetallen

3. Zerfallsreaktionen

Nach einem Beispiel, wo die Konstitution des Bindemetalles optimiert wurde und einem weiteren, wo der Zustand des Hartstoffes wesentlich Einfluß auf die Eigenschaften des Werkstoffes brachte, soll als letztes Beispiel die gleichzeitige Entstehung von Hartstoff und Bindephase aus einer Hochtemperaturverbindung angesprochen werden. Temperaturabhängige Gleichgewichte bieten oftmals ausgezeichnete Möglichkeiten, mehrphasige Werkstoffe mit ausgezeichneter Gefügestruktur zu erhalten. Dies ist zum Beispiel in allen Systemen der Carbide der VI A-Übergangsmetalle Cr, Mo, W mit Re und Platinmetallen möglich. Ternäre Hochtemperaturcarbide, wie z.B. $(\text{Mo}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})\text{C}_{0.1}$ (Abb.23) zerfallen bei Temperaturen um 1300°C in eine feinstverteilte Carbidphase, z.B. Mo_2C in einer zähen und festen Metallphase, z.B. (Mo,Pt). Das Gefügebild zeigt eine solche Hartlegierung,



20μ
|-----|

Abb. 23: Gefügebild eines zerfallenen $(\text{Mo}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})\text{C}_{0.1}$ Probe

die bei einem metallischen Anteil von 63 Vol.% eine Härte von 1060 HV aufweist und nach dem Rißlängenverfahren zu schließen, eine beachtliche Zähigkeit.

Ähnliche Gleichgewichtsverhältnisse sind für die in Hinblick auf verschleißfeste Werkstoffe eingeführten Systeme leider nicht bekannt. Um so mehr bleibt das Gebiet der gezielten Herstellung von Gefügestrukturen durch Nutzung der Gleichgewichte interessant für weitere Untersuchungen.

Abschließend und zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

- Die Konstitution des Hartstoffes, des Bindemetalles sowie des Gesamtsystems sind bestimmend für die Eigenschaften und das Verhalten eines Hartmetalles.
- Optimale Eigenschaften sind bei einem zweiphasigen Werkstoff mit optimaler Hartstoff- und Binderzusammensetzung zu erwarten.
- Kontinuierliche Umwandlungen im Hartstoff oder Binder können festigkeitssteigernd wirken.
- In jedem Fall sind spröde intermetallische Phasen oder Komplexcarbide zwischen Hartstoff und Bindemetall zu vermeiden.

Für zukünftige Entwicklungen auf dem Gebiet der verschleißfesten Werkstoffe werden Fragestellungen, die von der Konstitution stark beeinflusst sind, Bedeutung erlangen. Als Konsequenz der Energiekrise, die den Einsatz verschleißfester Materialien erhöhen wird (Öl-, Gas-, Erdwärme-, Rohstoffgewinnung), werden wirtschaftliche, technische und politische Aspekte mehr denn je Entwicklungen beeinflussen. Wichtige Überlegungen werden zukünftig in die Richtung einer Erweiterung der Basis der Ausgangsmaterialien für hochschmelzende und verschleißfeste Werkstoffe gehen, ein Auffinden von Alternativen von knapper werdenden Elemente betreffen und ein optimales Anpassen von Materialien an die Anforderungen zum Ziele haben, um nicht seltene und strategisch wichtige Materialien unnütz zu verbrauchen.

Literatur

- /1/ F.Kölb1
Planseeber. Pulvermet. 19 (1971) 18
- /2/ H.Holleck, K.Biemüller
KfK 2826 B (1979) S.69
- /3/ E.M.Petrova, N.I.Shcherban'
Porosh. Met. 1 (1972) 35
- /4/ M.Komac, T.Kosmač, M.Drofenik, H.Holleck, F.Thümmler
5. Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie, Stockholm,
Juni 1978, Vorabdruck Band 2, S.87
- /5/ M.Komac, T.Kosmač
in KfK 2826 B (1979) S. 22
- /6/ M.Drofenik, M.Komac
in KfK-Ext. 6/77-1 S.7
- /7/ L.Prakash
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1979
- /8/ H.Holleck
Metall 33 (1979) 1064
- /9/ H.Frey, H.Holleck
in J.Buzas (Hrsg.) Thermal Analysis Vol.1, Akad.Kiado
Budapest 1975, S.339

η -Carbide, -Nitride und -Oxide in Systemen von
Hartstoffen mit Fe, Co und Ni *)

H. Holleck

Zusammenfassung

η -Phasen können in Hartmetallen, Stählen, Superlegierungen oder anderen Werkstoffen, die Übergangsmetalle und Nichtmetallelemente enthalten, auftreten und beeinflussen dort ganz entscheidend die Eigenschaften. Nur in den wenigsten Fällen sind die Existenzbedingungen der η -Phasen (aufgefüllte Ti_2Ni -Struktur), die durch die in technischen Legierungen häufig vorhandenen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff stabilisiert werden, genügend charakterisiert. Vor diesem Hintergrund wurde experimentell geprüft, welches spezifische Nichtmetall in den Systemen der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit den Metallen der Eisengruppe die Bildung von η -Carbiden, η -Nitriden bzw. η -Oxiden verursachen kann. Eine Reihe neuer η -Phasen wurde in diesem Zusammenhang gefunden. Damit beläuft sich die Zahl der in den eigenen Arbeiten erstmals nachgewiesenen η -Phasen auf etwa die Hälfte der ungefähr 100 bekannten Vertreter dieses Strukturtyps. Für diese sowie für schon bekannte Phasen werden die Bildungsbedingungen diskutiert.

Die η -Phasen verdanken ihre Bekanntheit dem Auftreten der sogenannten η -Carbide in Stählen und Hartmetallen. Man verbindet diesen Strukturtyp sogar weitgehend mit den kohlenstoffhaltigen Phasen, obwohl die Carbide nur einen kleinen Teil dieser Verbindungen ausmachen und in technischen Werkstoffen oft nicht klar ist, welches der Nichtmetallatome (C,N oder O) für die Bildung dieser Phasen verantwortlich ist. In Abb.1 sind die bekannten η -Carbide wiedergegeben. Diesen stehen etwa 90 isotype Phasen, im wesentlichen stabilisiert durch O_2 und N_2 und zehn binäre

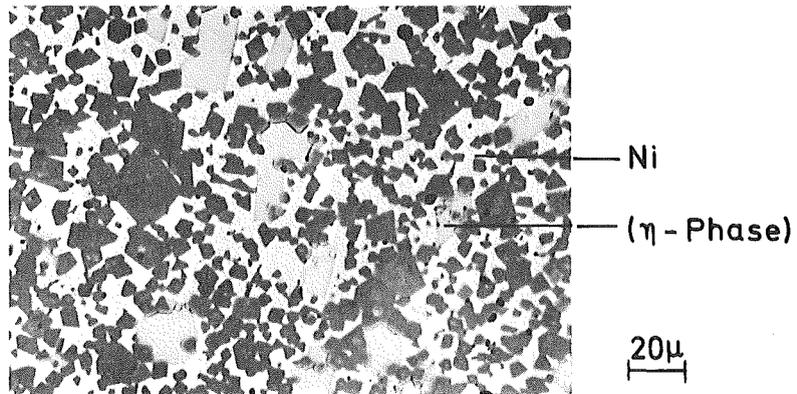
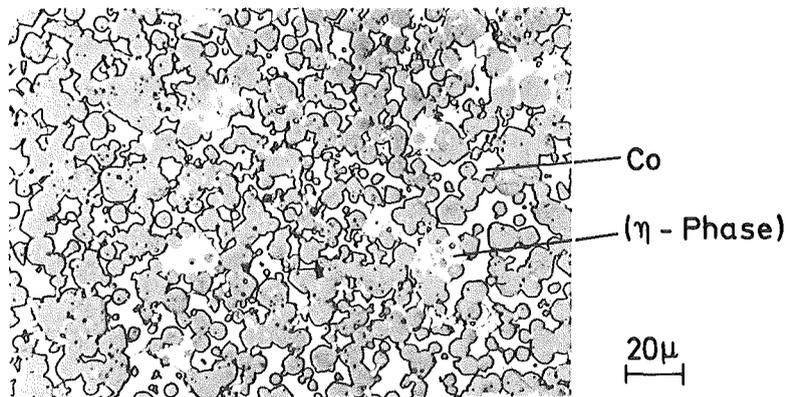
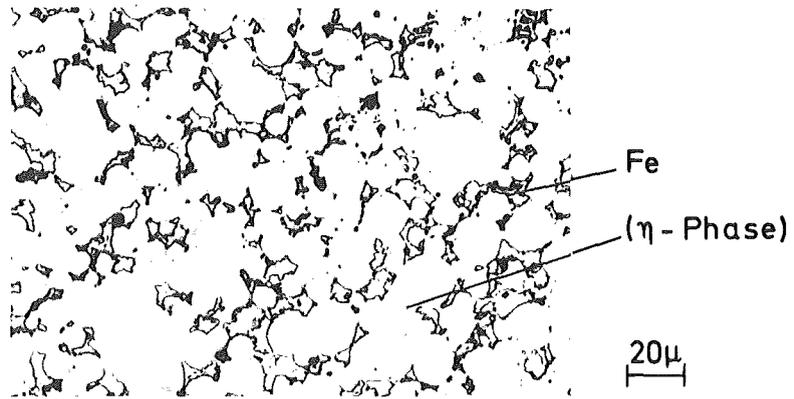
*) Vortrag anlässlich der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Den Haag, Holland, Juni 1979

Mn	Fe	Co	Ni
$\text{Mo}_3\text{Mn}_3\text{C} (\eta)$	$\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C} (\eta)$	$(\text{V}_4\text{Co}_2\text{C}) (\eta)$	$(\text{V}_4\text{Ni}_2\text{C}) (\eta)$
$\text{W}_3\text{Mn}_3\text{C} (\eta)$	$\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C} (\eta)$	$\text{Nb}_4\text{Co}_2\text{C} (\eta)$	$\text{Nb}_4\text{Ni}_2\text{C} (\eta)$
$\text{Mo}_2\text{Mn}_4\text{C}$	$\text{W}_6\text{Fe}_6\text{C} (\eta)$	$\text{Ta}_4\text{Co}_2\text{C} (\eta)$	$\text{Ta}_4\text{Ni}_2\text{C} (\eta)$
$\text{W}_3\text{MnC}_{1+x} (\chi)$	$\text{W}_3\text{FeC} (\chi)$	$\text{Mo}_4\text{Co}_2\text{C} (\eta)$	$\text{Mo}_4\text{Ni}_2\text{C} (\eta)$
$(\text{Mn,W})_2\text{C}$		$\text{Mo}_6\text{Co}_6\text{C} (\eta)$	$\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C} (\eta)$
		$\text{W}_4\text{Co}_2\text{C} (\eta)$	$\text{W}_4\text{Ni}_2\text{C} (\eta)$
		$\text{W}_6\text{Co}_6\text{C} (\eta)$	$\text{W}_6\text{Ni}_6\text{C} (\eta)$
		$\text{W}_3\text{CoC} (\chi)$	$\text{W}_3\text{NiC} (\chi)$

Abb.1: Ternäre Carbide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit Mn, Fe, Co und Ni

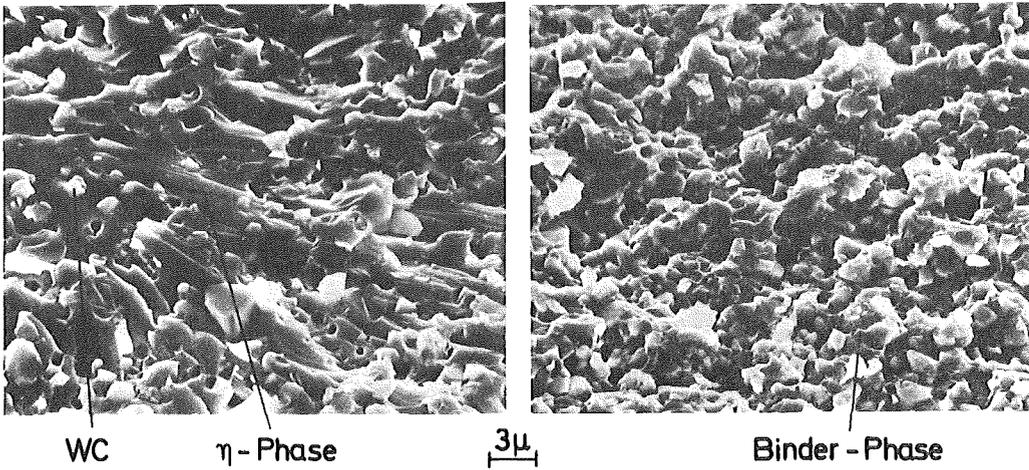
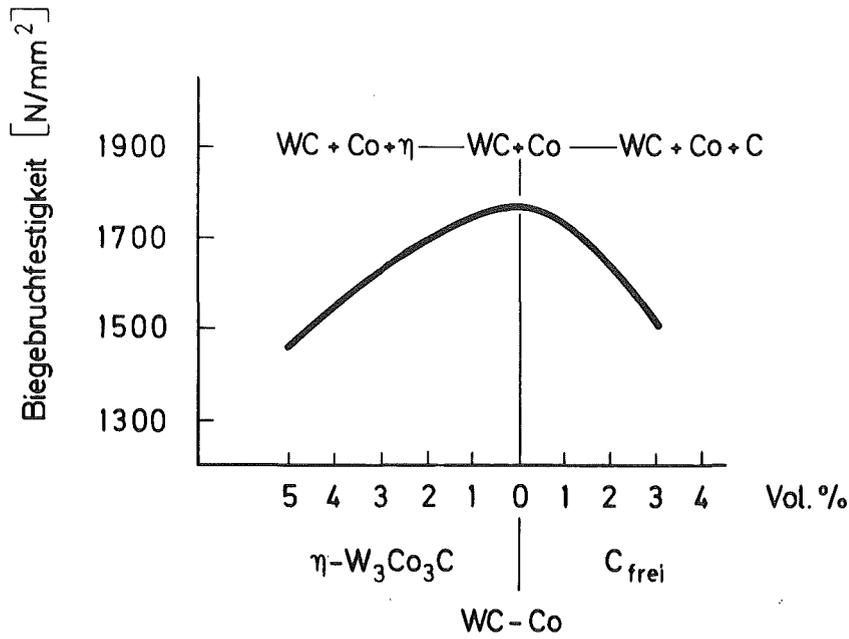
Phasen gegenüber (vgl. /1-8/). Vergleichsweise eindeutig ist die Deutung des Auftretens von η -Phasen in Hartmetallen (Abb.2), wo bei unterstöchiometrischen Carbiden im Kontakt mit Metallen der Eisengruppe diese Phasen beobachtet werden und dann zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften, vor allem der Festigkeit, führen (Abb.3). In Stählen, wo zumindest auch Stickstoff zugegen ist, wird eine klare Aussage über die Entstehungsursache schwierig und vollkommen unübersichtlich wird es, wenn alle drei Nichtmetalle in Legierungen vorhanden sind. Erschwerend für einen klaren Überblick ist auch die Tatsache, daß andere Metalle wie Aluminium oder Nichtmetalle wie Silizium stabilisierend wirken bzw. die Bildung der η -Phase auslösen können (Es gibt etwa 30 quaternäre im wesentlichen aluminiumhaltige η -Phasen).

An Hand von aus Literaturdaten zusammengestellten isothermen Schnitten der Systeme W-Fe-C, W-Co-C und W-Ni-C (Abb.4) kann der Konzentrationsbereich charakterisiert werden, innerhalb dessen η -Phasen auftreten. Es sind drei typische Zusammensetzungen zu erkennen: $\text{T}_2\text{M}_2\text{C}$, $\text{T}_3\text{M}_3\text{C}$, $\text{T}_6\text{M}_6\text{C}$. Innerhalb eines Bereiches, der durch T_2M , $\text{T}_4\text{M}_2\text{C}$, $\text{T}_3\text{M}_3\text{C}$ und T_3M_3 begrenzt wird, beobachtet man diese Verbindungen. Die η -Phasen gehören zur Klasse der sogenannten nichtmetallstabilisierten Phasen (Abb.5), das sind Verbindungen in Systemen der Übergangsmetalle,



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

Abb.2: Schliffbilder von Proben:
 $(\text{Ta}_{0.82}\text{W}_{0.18})\text{C}_{0.82} + 20 \text{ Gew. \% (Fe, Co, Ni), } 1500^\circ\text{C}$



Bruchgefüge eines WC - Fe, Co, Ni - Hartmetalls mit und ohne η -Phase

Abb.3: Biegebruchfestigkeit /16/ und Bruchgefüge /17/ von WC-Co bzw. WC-Fe, Co, Ni-Hartmetallen

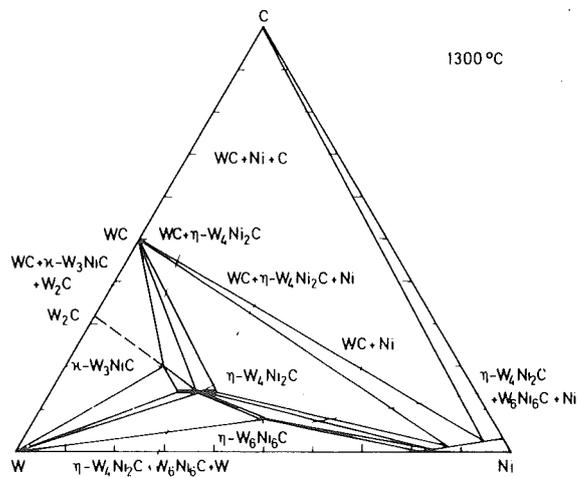
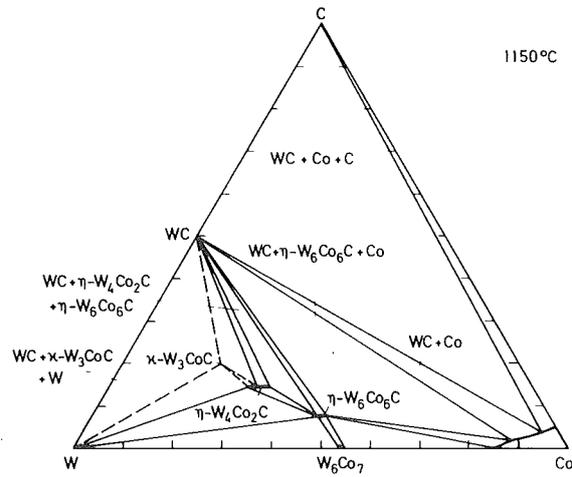
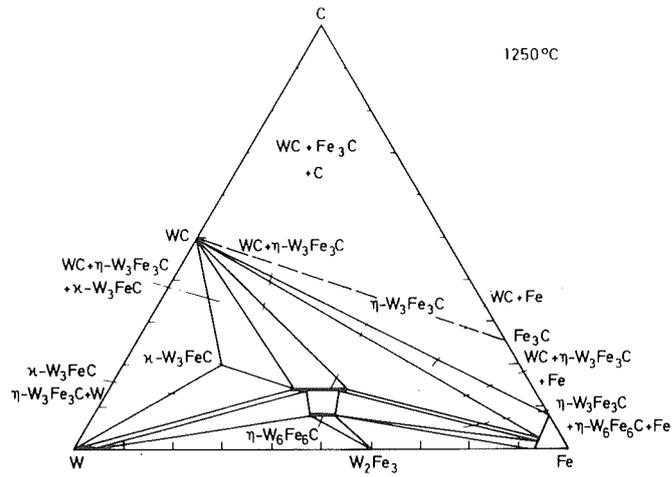


Abb. 4: Isotherme Schnitte von W-Fe,Co,Ni-C bei 1250, 1150 und 1300°C (vgl. /9/)

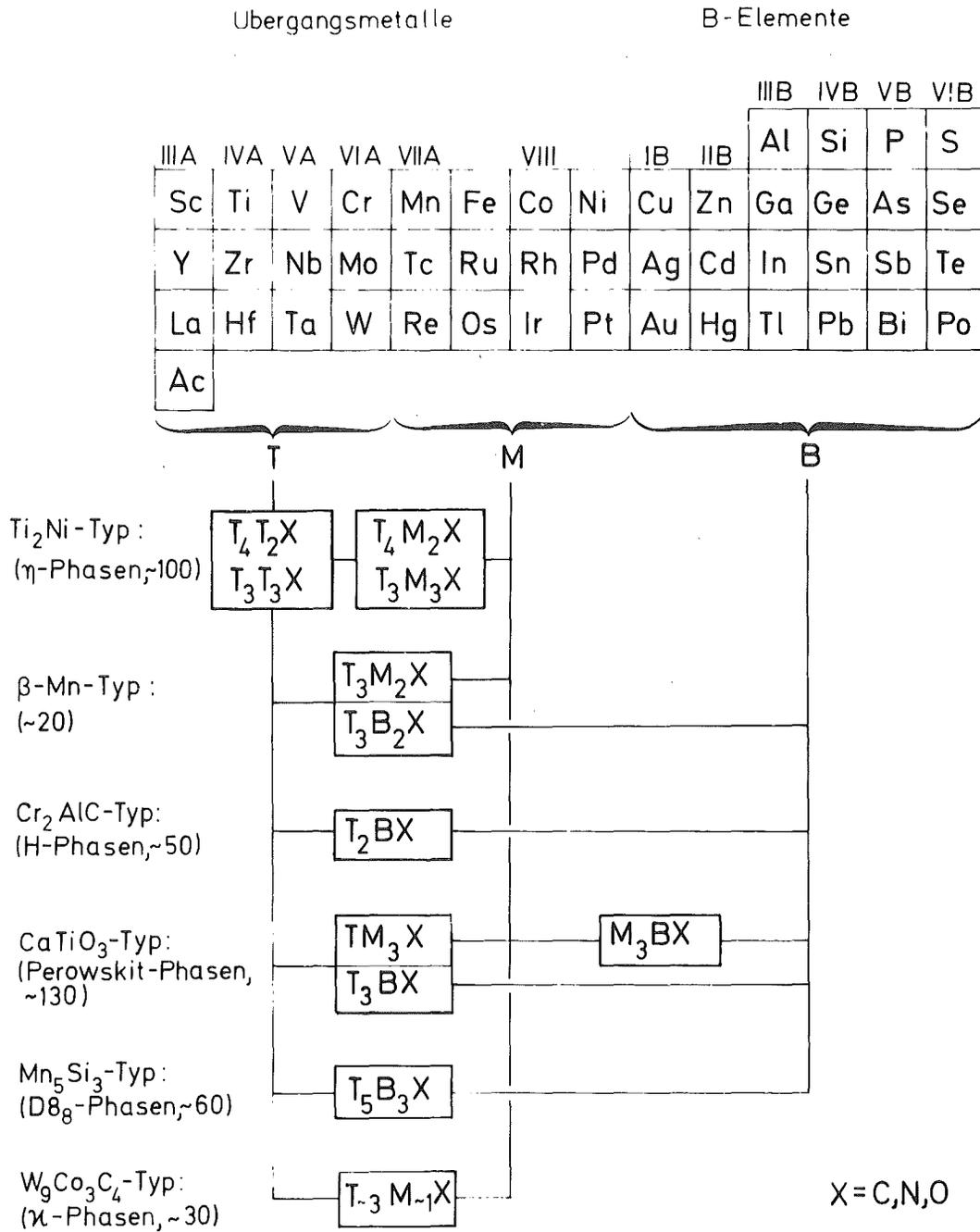


Abb. 5: Ternäre Komplexphasen in Systemen der Übergangsmetalle

in denen die Metallatome die Plätze von Strukturen binärer intermetallischer Phasen - oftmals dichte Metallpackungen - besetzen und Nichtmetallatome in Lückenpositionen die Valenzelektronenkonzentration auf einen für die Stabilität dieser Struktur günstigen Wert einstellen. Diese besondere Aufgabe der Nichtmetallatome wird deutlich in der Tatsache, daß ungefähr zehn binären Ti_2Ni -Phasen rund 100 nichtmetallstabilisierte η -Phasen gegenüberstehen /1,10/. Zur gleichen Klasse von Verbindungen gehören die β -Mangan-Phasen, H-Phasen, Perowskit-Phasen D_{8g} -Phasen und κ -Phasen /2,3,11/. Gerade bei den Perowskitcarbiden konnte die Rolle, z.B. des Kohlenstoffs klar gezeigt werden /12/ (Abb. 6). Alle Elemente, die mit Ruthenium z.B. Perowskitcarbide MRu_3C bilden, bilden binäre Phasen MRh_3 . Das bedeutet, ein Ru-Oktaeder mit Kohlenstoff ist hier äquivalent einem leeren Rh-Oktaeder. Diese für nichtmetallstabilisierte Phasen typische Oktaedergruppen (Abb.7) ist auch ein wesentliches Bauelement der η -Phasen (Abb.8) /10,13/. Die Möglichkeit der Besetzung der Plätze im Ikosaederzentrum durch T oder M Atome führt zu einer Vielfalt von Zusammensetzungen zwischen T_4M_2X

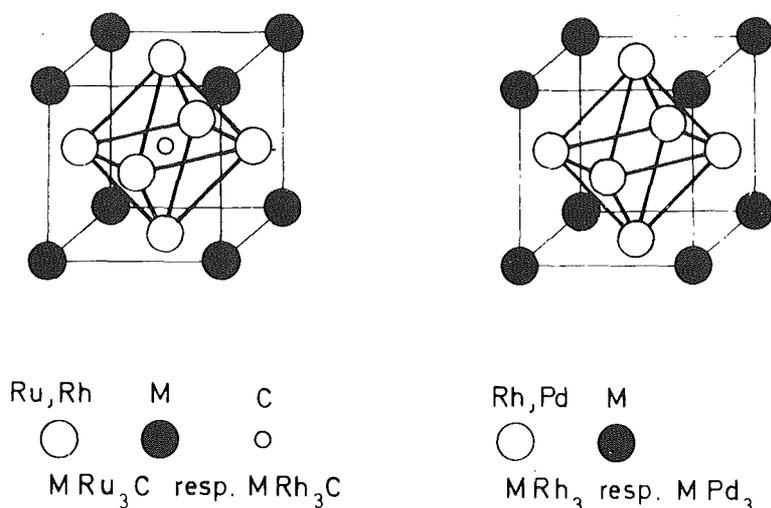


Abb.6: Elementarzellen der geordneten Phasen mit Perowskit-Struktur bzw. mit Cu_3Au -Typ (vgl. /12/)

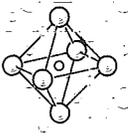
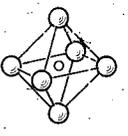
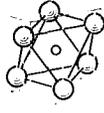
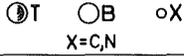
  $X=C,N,O$	  $X=C,N,O$	  $X=C,N$	  $X=C,N$
<p>Oktaeder-Baugruppe in der Elementarzelle von kfz. TX-Phasen mit NaCl-Typ</p> <p>z.b.: ZrC, ZrN, UC, UN</p>	<p>Oktaeder-Baugruppe in der Elementarzelle von kfz. T_3BX_3, TM_3X_3, und M_3BX_3-Phasen mit Perowskit-Struktur</p> <p>z.b.: Ce₃SnC, CeRu₃C, Fe₃SnN</p>	<p>Oktaeder-artige Baugruppe in der hex. Struktur von T_2X- Phasen (W_2C-, Mo_2C-Typ)</p> <p>z.b.: Nb₂C, Nb₂N, Ta₂C, Ta₂N</p>	<p>Oktaeder-artige Baugruppe in der hex. Struktur von TMX- Phasen (Cr_2AlC-Typ, H-Phasen)</p> <p>z.b.: Zr₂InN, Zr₂InC, Nb₂AlC</p>

Abb.7: Oktaederbaugruppe in verschiedenen Übergangsmetall-Carbiden, -Nitriden und -Oxiden (vgl. /2,3,11/)

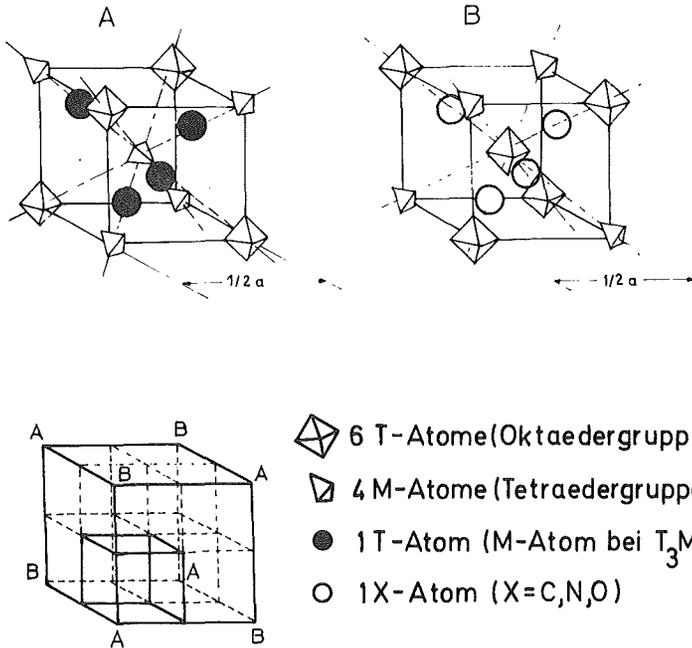


Abb.8: Elementarzelle der η -Phasen (mit teilweise aufgefülltem Ti_2Ni -Typ) gemäß T_4M_2X (vgl. /10,13/)

und T_3M_3X , ein Umstand, welcher eine klare Analyse des Einflusses der Nichtmetallatome erschwert, da sich beim Übergang von einer Elementengruppe zur anderen oftmals sowohl das Nichtmetall oder der Nichtmetallgehalt oder auch das Metallverhältnis ändern. Auch die Besetzungsmöglichkeiten durch die stabilisierenden Nichtmetallatome sind vielfältig. Von den binären Strukturen T_2M mit leeren Oktaedern über die $M_{12}C$ -Phasen mit Besetzung der regelmäßigen Oktaeder zu den M_6C Phasen mit Besetzung der oktaederartigen Baugruppen (Neutronenbeugung) zu einer vollständigen Auffüllung M_4C , welche kaum (höchstens bei Zink-enthaltenen Phasen) beobachtet wird. Wie bei den meisten Verbindungen ist ausschlaggebend für ein Auftreten neben einer günstigen Elektronenkonzentration, ein günstiges Radienverhältnis und thermodynamische Stabilität im Vergleich zu anderen möglichen Phasen und Strukturen. Was das Radienverhältnis bei den η -Phasen anbelangt, so läßt sich kein enger Bereich angeben (Abb.9). Das T-Metall ist zwar immer größer als das M-Metall, aber wie am Beispiel von Zirkon-Phasen deutlich wird, ist

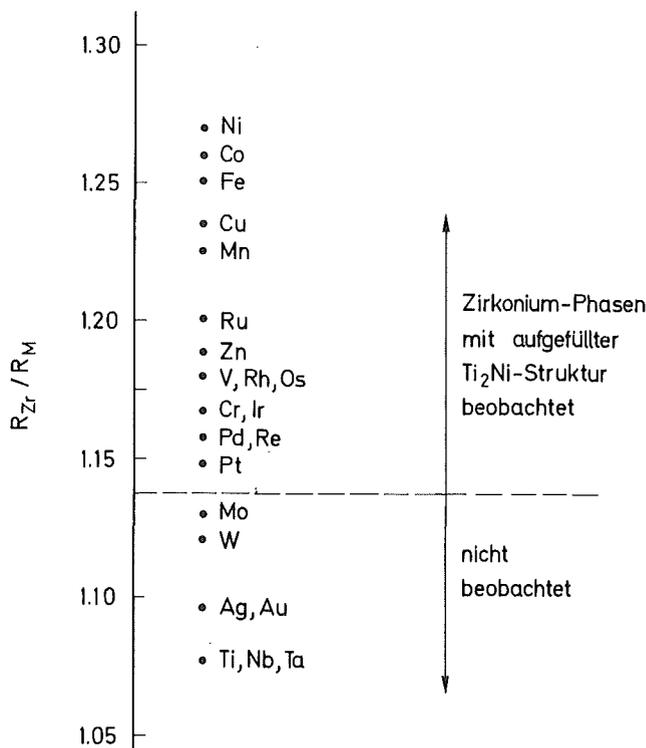


Abb.9: Radienverhältnis R_{Zr}/R_M in Phasen Zr_4M_2X ($X = C, N, O$) mit teilweise aufgefüllter Ti_2Ni -Struktur

das Radienverhältnis keine empfindliche Bestimmungsgröße für ein Auftreten dieser Verbindungen.

Aus unseren experimentellen Untersuchungen zum Auftreten von η -Phasen und deren Phasenbeziehungen sind in Abb.10 bis 12 die Systeme von Niob mit Fe, Co und Ni sowie C, N und O herausgegriffen /14/. Die Tendenz, η -Phasen zu bilden, ist in diesen, wie auch in anderen Systemen für Stickstoff und Sauerstoff besonders groß. Im Gegensatz zu den Carbiden und Oxiden besitzen die η -Nitride weite Homogenitätsbereiche. In den meisten untersuchten Systemen /14,15/ gibt es röntgenographische und metallographische Hinweise für eine peritektische Bildung der η -Phasen (vgl. Abb.13).

Die Abb. 14 faßt den heutigen Kenntnisstand über das Auftreten von η -Carbiden, -Nitriden und -Oxiden der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit den Metallen der Eisengruppe zusammen. Von unten nach oben ist das Auftreten rein binärer, Sauerstoff-stabilisierter, Stickstoff-stabilisierter und Kohlenstoff-stabilisierter Phasen angegeben. Folgende Zusammenhänge lassen sich erkennen:

1. Beim Übergang von den Metallen der 4. Gruppe über die der 5. Gruppe zu den Übergangsmetallen der 6. Gruppe, d.h. bei der Annäherung der beiden Metallpartner im Periodensystem, nimmt die Tendenz, Phasen mit gleichen Metallanteilen zu bilden, zu (T_3M_3X , T_6M_6X).
2. Beim Übergang von Fe über Co zu Ni nimmt die Tendenz zur Bildung von Phasen mit ungleichen Metallanteilen zu (T_4M_2X).
3. Von der 4. über die 5. Gruppe zur 6. Gruppe des Periodensystems nimmt die Tendenz zur Carbidbildung, d.h. zur Kohlenstoffstabilisierung, zu.

Bedingt durch die strukturellen Besonderheiten der η -Phasen, stehen diesen hier wiedergegebenen ternären Verbindungen eine große Zahl quaternärer Carbide gegenüber (abgesehen von Al- und Si-enthaltenden Phasen). Dies bedeutet, daß in einem komplexen Hartmetallsystem (komplexer Hartstoff mit Bindemetall) mit hinreichend hoher Metallaktivität (Unterstöchiometrie) der Carbide oder Nitride komplex zusammengesetzte η -Phasen erfahrungsgemäß die häufigsten Reaktionsprodukte sind.

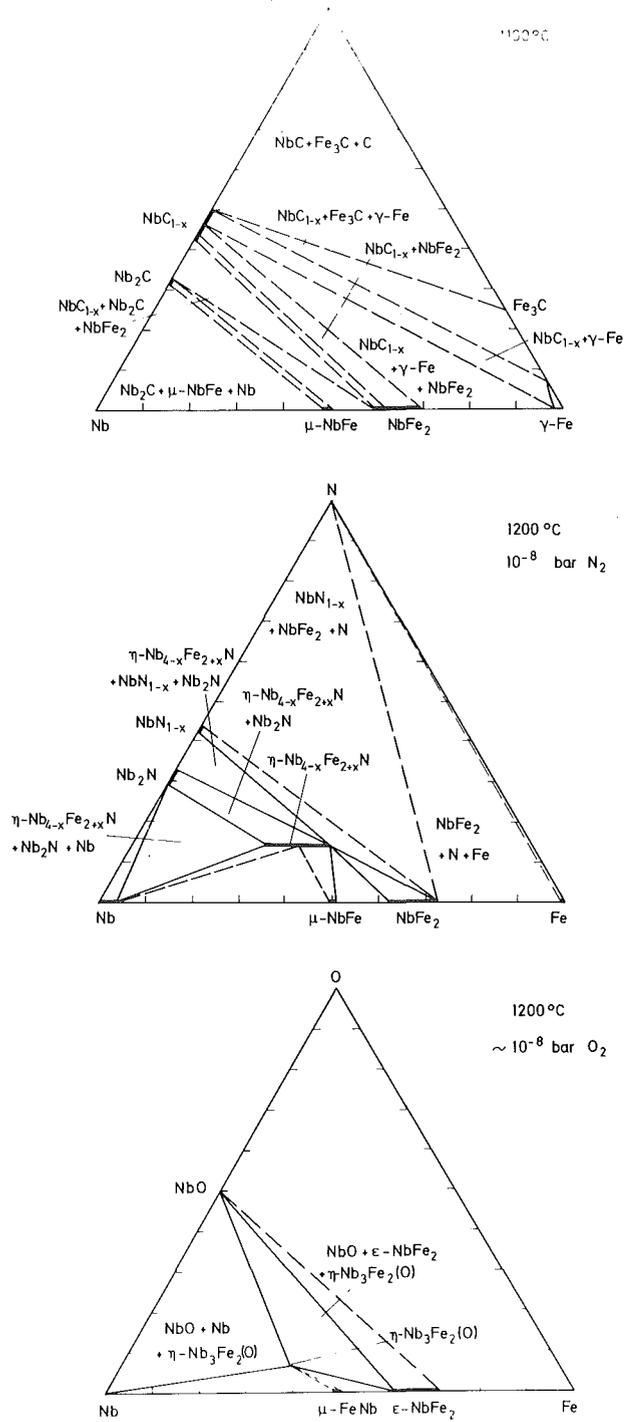


Abb. 10: Isotherme Schnitte von Nb-Fe-C (1100°C), Nb-Fe-N (1200°C, 10^{-8} bar N_2) und Nb-Fe-O (1200°C, $\sim 10^{-8}$ bar O_2) (vgl. /14/)

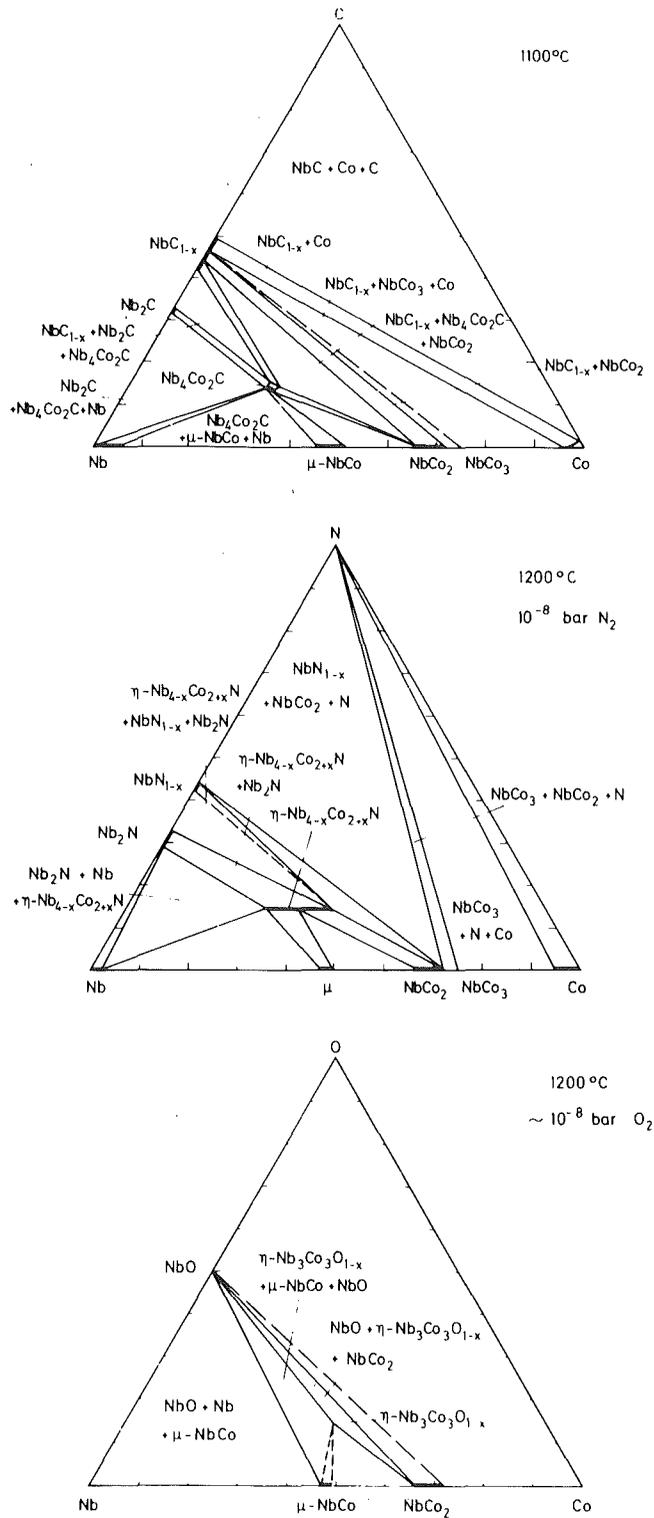


Abb.11: Isotherme Schnitte von Nb-Co-C (1100°C), Nb-Co-N (1200°C, 10^{-8} bar N_2) und Nb-Co-O (1200°C $\sim 10^{-8}$ bar O_2) (vgl. /14/)

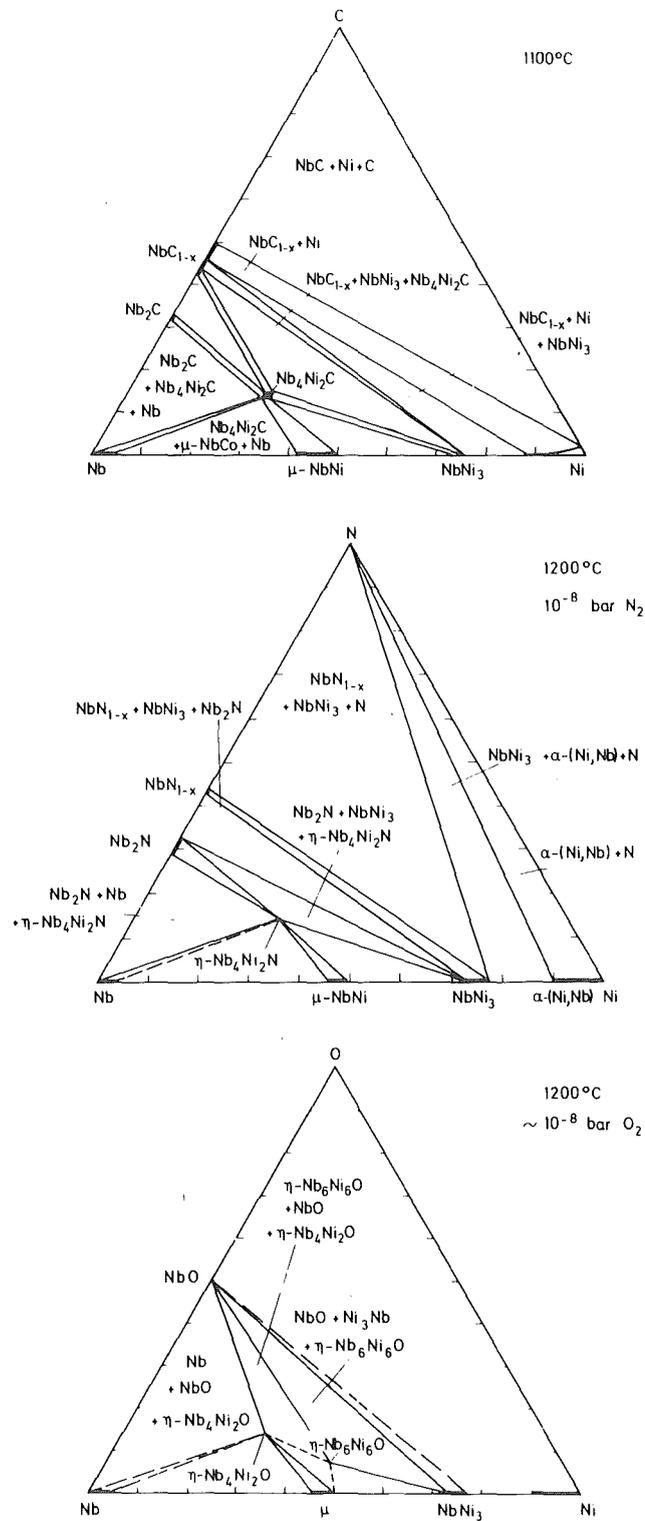
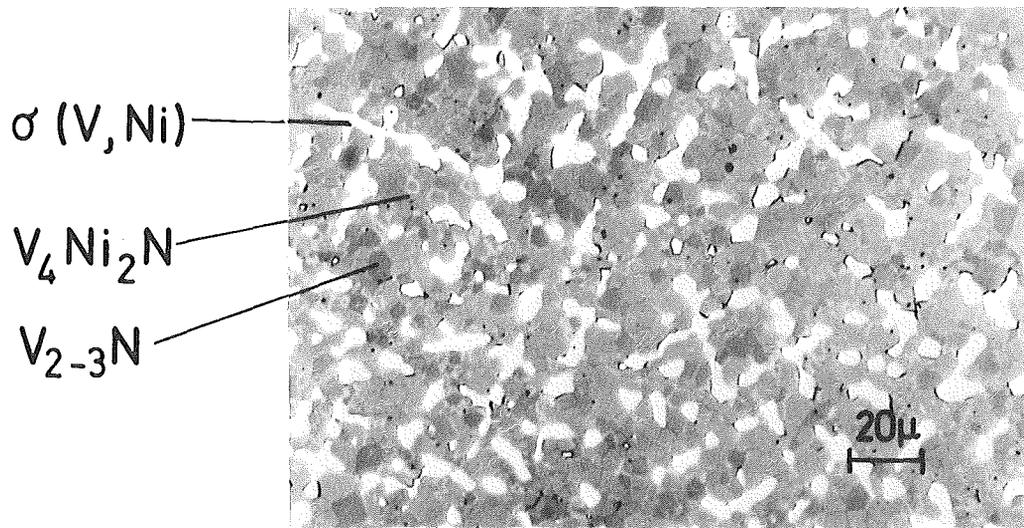
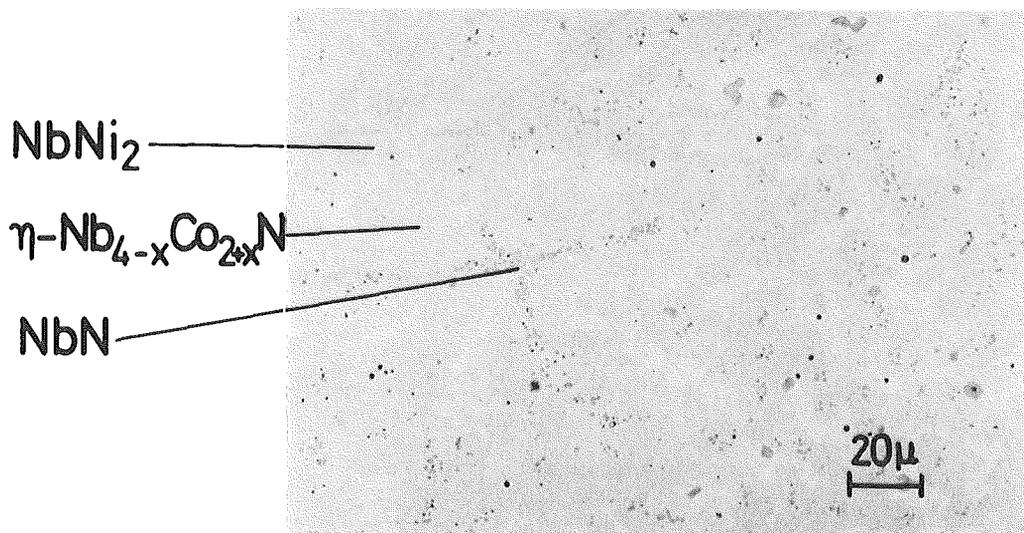


Abb. 12: Isotherme Schnitte von Nb-Ni-C (1100°C), Nb-Ni-N (1200°C, 10⁻⁸ bar N₂) und Nb-Ni-O (1200°C ~10⁻⁸ bar O₂) (vgl. /14/)



V/Ni/N 70/15/15 At.%
geätzt



Nb/Co/N 47/41,8/11,2 At.%
geätzt

Abb. 13: Peritektische Bildung von η -Phasen

	Ti			V			Cr		
	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni
C	—	—	—	—	(V ₄ Co ₂ C)	(V ₄ Ni ₂ C)	—	—	—
N	Ti ₄ Fe ₂ N _x	Ti ₄ Co ₂ N _x	Ti ₄ Ni ₂ N _x	—	V ₄ Co ₂ N	V ₄ Ni ₂ N	—	—	—
O	Ti ₄ Fe ₂ O _x	Ti ₄ Co ₂ O	Ti ₄ Ni ₂ O	—	—	—	—	—	—
—	—	Ti ₂ Co	Ti ₂ Ni	—	—	—	—	—	—

	Zr			Nb			Mo		
	C	—	—	—	—	Nb ₄ Co ₂ C	Nb ₄ Ni ₂ C	Mo ₃ Fe ₃ C	Mo ₄₋₃ Co ₂₋₃ C
N	Zr ₄ Fe ₂ N	Zr ₄ Co ₂ N	Zr ₄ Ni ₂ N	Nb ₄₋₃ Fe ₂₋₃ N	Nb ₄₋₃ Co ₂₋₃ N	Nb ₄ Ni ₂ N	Mo ₃ Fe ₃ N	Mo ₃ Co ₃ N	Mo ₃ Ni ₃ N
O	Zr ₄ Fe ₂ O	Zr ₄ Co ₂ O	—	Nb ₃ Fe ₂ O _x	Nb ₃ Co ₃ O _x	Nb ₄ Ni ₂ O	Mo ₃ Fe ₃ O	Mo ₃ Co ₃ O	Mo ₃ Ni ₃ O
—	—	—	—	—	—	Nb ₆ Ni ₆ O	—	—	—

	Hf			Ta			W		
	C	—	—	—	—	Ta ₄ Co ₂ C	Ta ₄ Ni ₂ C	W ₃ Fe ₃ C	W ₄ Co ₂ C
N	Hf ₄ Fe ₂ N _x	Hf ₄ Co ₂ N _x	Hf ₄ Ni ₂ N _x	Ta ₄ Fe ₂ N	Ta ₄ Co ₂ N	Ta ₄ Ni ₂ N	—	—	—
O	Hf ₄ Fe ₂ O _x	Hf ₄ Co ₂ O _x	Hf ₄ Ni ₂ O	Ta ₆ Fe ₆ N	Ta ₃ Co ₃ N	—	—	—	—
—	Hf ₂ Fe	Hf ₂ Co	—	—	—	—	(W ₃ Fe ₃ O)	(W ₃ Co ₃ O)	(W ₃ Ni ₃ O)

Abb. 14: Phasen mit teilweise aufgefüllter Ti₂Ni-Struktur (η-Phasen)

Literatur

- /1/ H.H.Stadelmaier
in B.C.Giessen (Hrsg.) Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases; Plenum Press, New York 1969, S. 141
- /2/ N.Nowotny, P.Ettmayer
J.Inst.Met. 97 (1969) 180
- /3/ H.Nowotny
Angew. Chem.84 (1972) 973
- /4/ H.Holleck, F.Thümmeler
Mh.Chem. 96 (1967) 133
- /5/ H.Holleck, F.Thümmeler
J.Nucl.Mat. 23 (1967) 88
- /6/ P.Ettmayer, R.Suchentrunk
Mh.Chem. 101 (1970) 1098
- /7/ C.B.Pollock, H.H.Stadelmaier
Met.Trans. 1 (1970) 767
- /8/ M.Kotyk, H.H.Stadelmaier
Met.Trans. 1 (1970) 899
- /9/ H.Holleck, K.Biemüller
in H.Holleck, F.Thümmeler (Hrsg.) KfK 2826 B (1979)

- /10/ M.V.Nevitt
Trans.Met.Soc. AIME 218 (1960) 327
- /11/ H.Nowotny, W.Jeitschko, F.Benesovsky
Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 31
- /12/ H.Holleck
Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 79 (1975) 975
- /13/ M.H.Müller, H.W.Knott
Trans.Met.Soc. AIME 227 (1963) 1407
- /14/ M.F. El-Shahat, H.Holleck
in H.Holleck, F.Thümmler (Hrsg.) KfK-Ext.6/78-1 (1978) S.124
- /15/ M.F.El-Shahat, H.Holleck
Mh. Chem. 109 (1978) 193
- /16/ G.S.Kreiner
"Strength of hard alloys", Consultants Bureau, New York, 1968,
S. 166
- /17/ L.Prakash
Dissertation Universität Karlsruhe 1979

Mechanical Properties and Wear Resistance of Carbide Hard Metals

M. Komac, T. Kosmač *

1. Introduction

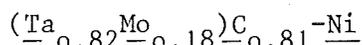
A review of the recent research work in the field of cemented carbides reveals a very versatile activity, however among various topics two of them have attracted our attention:

- Understanding the factors, which influence the wear resistance
- Replacement of WC - Co grades by other carbide (carbonitride) - binder metal systems.

Accordingly, following investigations have been carried out:

- Temperature dependence of bend strength and fracture of $(\text{Ta,Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$
- Investigations of hard metals based on $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ and $(\text{Mo,W})\text{C-Co}$.

2. Temperature Dependence of bend strength and fracture of



As quoted by various authors /1-3/ informations about deformation and fracture of cemented carbides could contribute to better use of those materials in machining and other operations which involve wear. Since high temperatures can be generated due to the action of cutting and frictional forces the influence of temperature on the above phenomena is a special importance. $(\text{Ta,Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ compositions exhibit a very good cutting performance /4/ inspite of small amounts of η phase, found in most of the samples due to the difficulties in the adjustment of optimum carbon content. Chipping of tool edge at low cutting speeds indicates the inadequate strength, however at high speeds the machining

*) Institute Jozef Stefan, University of Ljubljana/
Yugoslavia

performance of the material investigated reveals to be equivalent to WC-Co grade.

Thus the temperature dependence of bend strength of $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -6% Ni und WC-6% Co was investigated. The measurements were performed in Brew-Instron apparatus in the range from room temperature up to 1200°C , using protective argon atmosphere. Strain rate applied was $6 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$.

The results are summarized in Fig. 1. The strength of $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni material drops slowly up to 900°C and much more rapidly with increasing temperature. The loss of strength of WC-Co material in the low temperature region is more pronounced and the transition to high-temperature range occurs at lower temperature ($600 - 700^{\circ}\text{C}$). Thus, between 1000 and 1200°C (i.e. temperatures, which are readily achieved during cutting operation) the strength of $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni exceeds WC-Co, which can contribute to improved wear resistance. The lower value of room temperature bend strength of $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni is attributed to embrittling effect of η phase present.

The fracture surfaces of both samples are shown in Figs. 2 and 3. A pore has been found to be the fracture origin of the sample WC-Co at room temperature. Characteristic radiate ridges can be seen as well (Fig. 2a). Enlarged section of the same sample (Fig. 2b) indicates, that fracture is transgranular in the case of larger grains and that fracture path propagates along WC-WC of WC-Co boundaries and through Co phase as well. At temperatures above 700°C a rough region can be observed around the fracture origin on the fracture surface. The area of that region increases with temperature as already noticed by Ueda et al. /1/ (Fig. 2c). Under higher magnification (Fig. 2d) an extensive generation of voids, microcracks and larger cracks can be observed in that region. The generation of voids or microcracks could be explained by stress induced gliding or rotation of WC particles in softened cobalt matrix. Pores and η phases act as fracture origin in $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni samples at room temperature. Crack propagates along carbide grain boundaries and through binder, which is composed

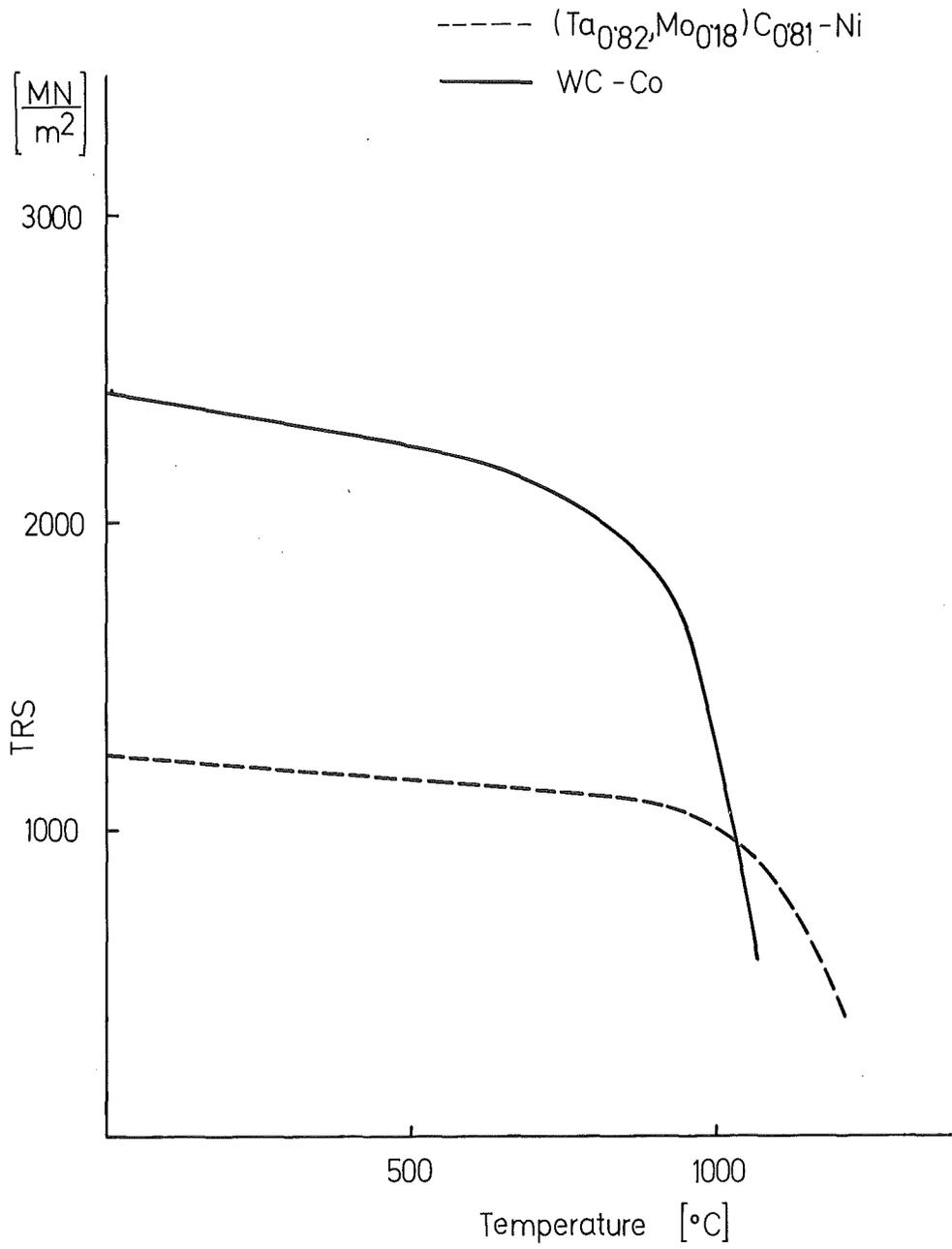


Fig. 1: The influence of temperature on TRS of WC-Co and $(\text{Ta}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ samples

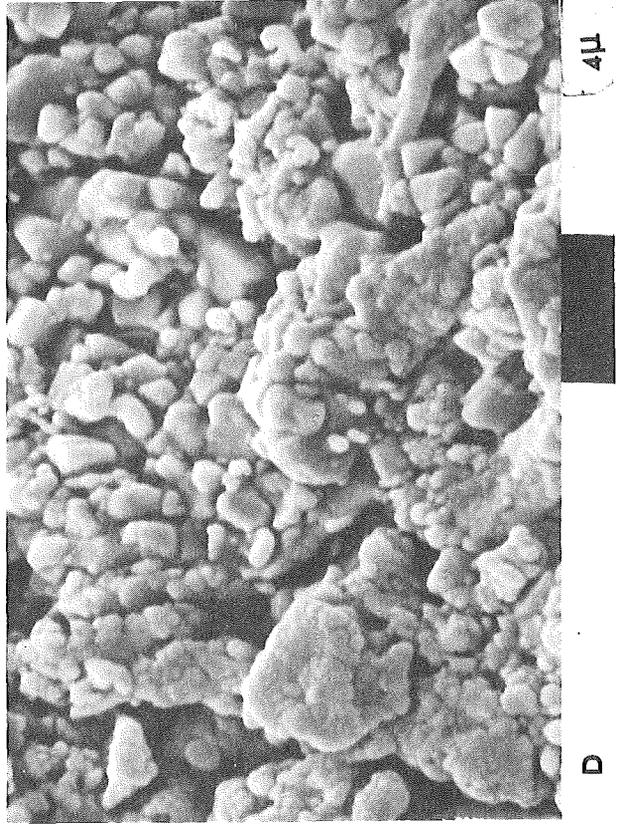
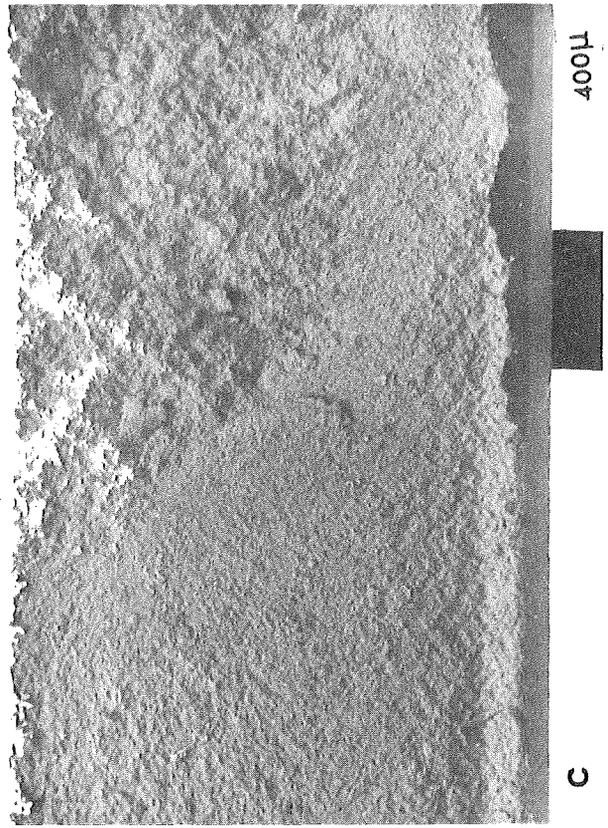
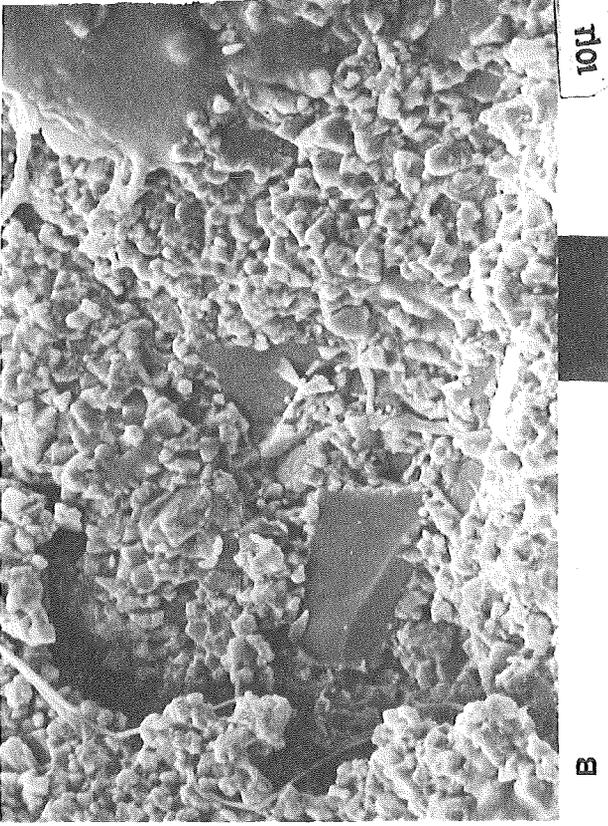
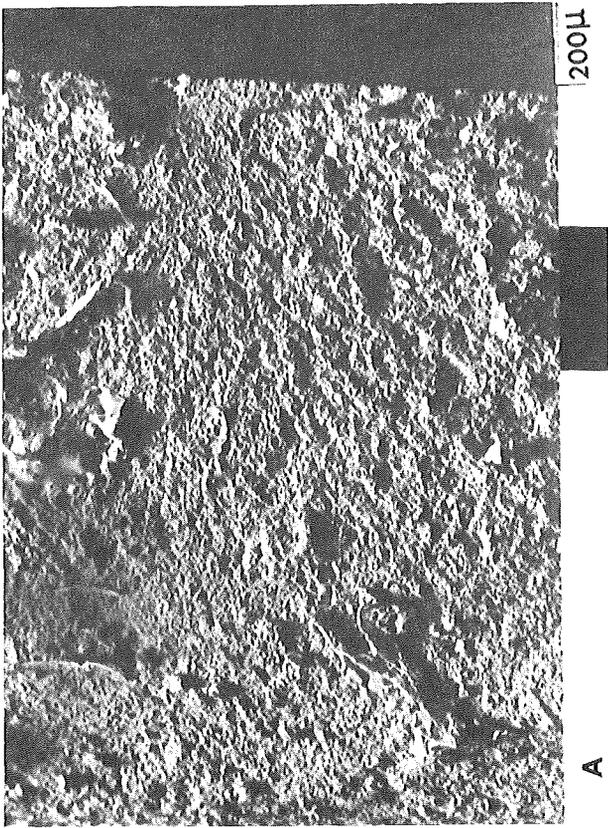


Fig. 2: Fracture surfaces of WC-Co samples

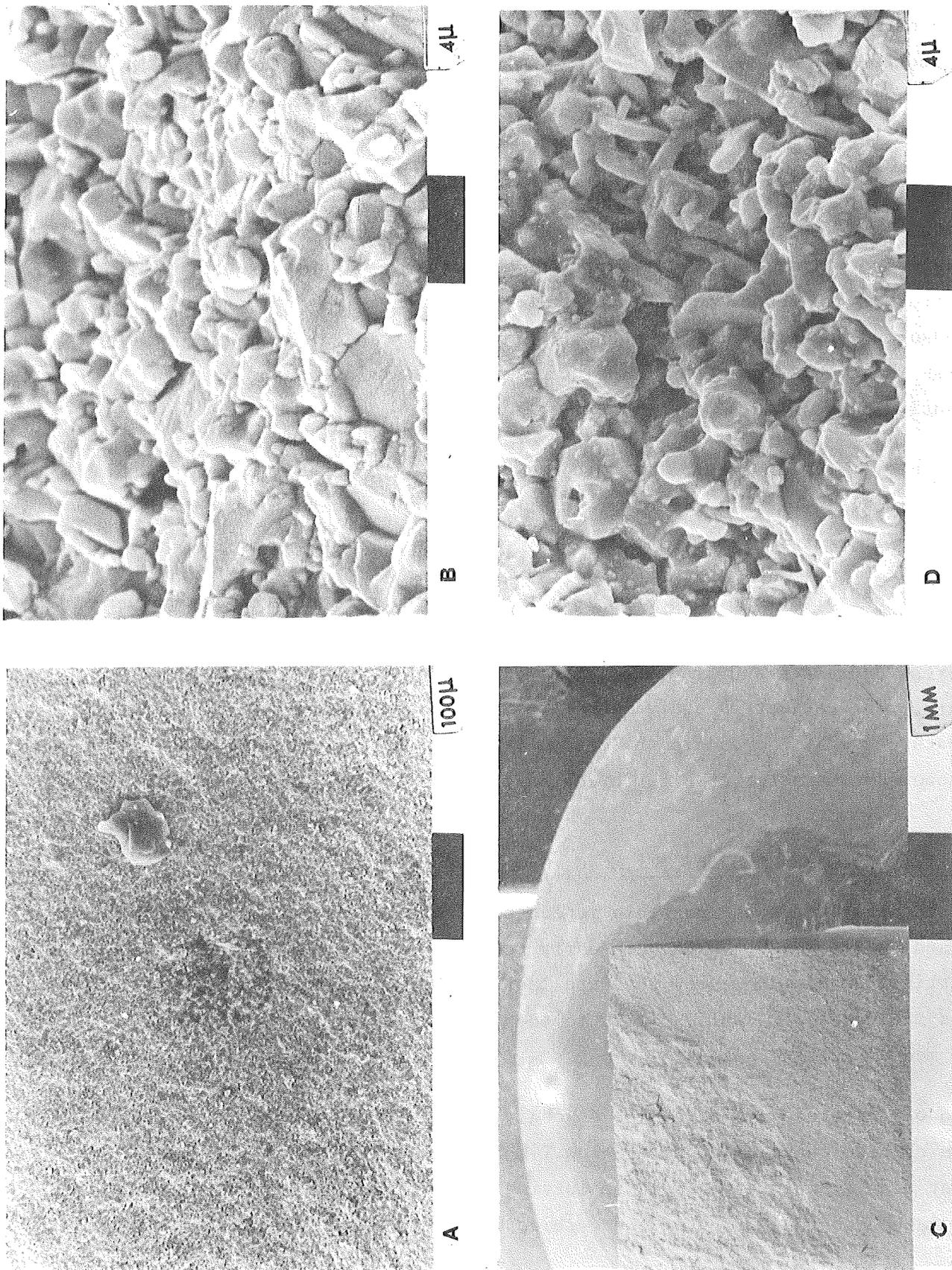


Fig.3: Fracture surfaces of $(Ta,Mo)C_{1-x}Ni$ samples

of Ni and η phases (Fig. 3b). It can be assumed, that η phases retains its brittleness beyond the temperature, where metallic binder begins to soften. This could explain a relatively slow drop of strength in low temperature region as well as the extension of that region towards higher temperature.

Thus the fracture behavior can be related to that observed in WC-Co alloy with low Co content or in WC-TiC-TaC-Co alloys, both containing carbide skeleton. The continuity of brittle phase causes a less marked drop of strength with temperature since cracks propagate mainly through carbide phase and the softening of metal binder which is in the form of more or less isolated lakes doesn't influence the strength of composite significantly /5/.

The uneven region around fracture origin begins to appear above 900°C (Fig. 3c). In the microfractograph in Fig. 3d the generation of microcracks in that region is visible.

The effect of strain rate on deformation and fracture at elevated temperatures was also investigated. The results shown in Fig.4 reveal that flow stress decreases and fractures strain increases with decreased strain rate. This effect is equivalent to the increase of temperature. The same feature has been found in the case of WC-Co alloys, indicating that phenomena characteristic for creep participate in the deformation process.

3. The investigations of (Ti,Mo)C_{1-x}-Ni hard metals

In the search for the possible replacements of WC-Co materials, hard metals based on (Ti,Mo)C_{1-x} have been early recognized as most perspective steel cutting grades. However, they are less tough than WC-Co alloys, which has limited their applicability to the machining of mild, low alloyed steels at medium cutting speeds.

TRS of cemented carbide can be strongly influenced by carbon content of the carbide phase, when held below TiC-Mo₂C level /6/. Rudy /7/ claims, that significant improvement in cutting performance could be obtained if carbon concentration of the carbide is held above TiC-MoC₂ level. In

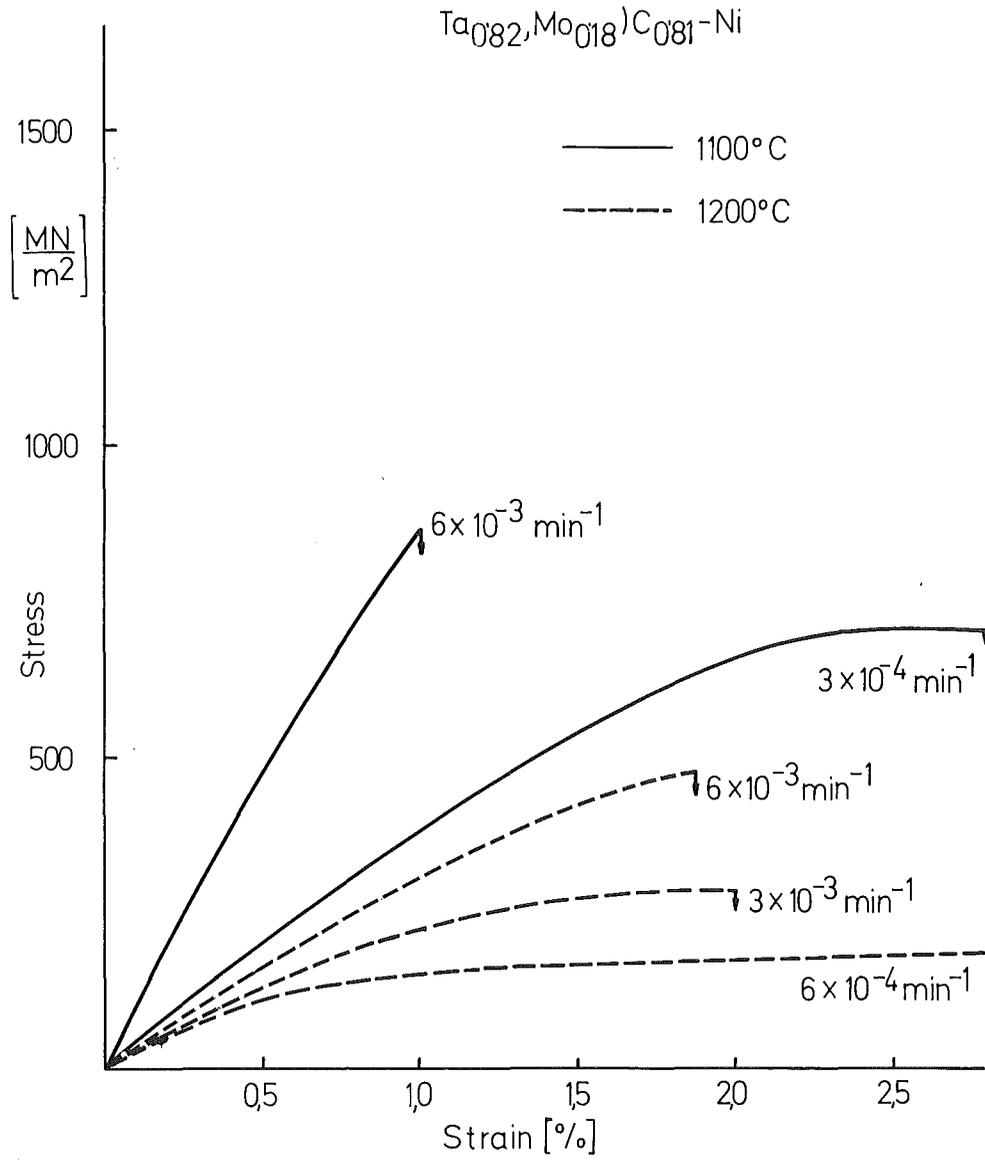
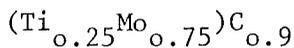
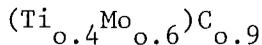
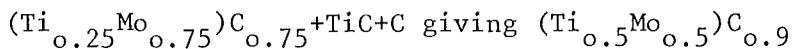
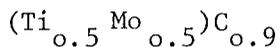
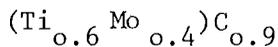


Fig. 4: The stress-strain curves for high temperature bend deformation of $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ sample

that case the tool life depends primarily on Ti/Mo ratio and is almost independent on carbon concentration at a given ratio. Ti content in the binder is shown to influence tool life and TRS significantly /8/. This Ti concentration is the function of Mo in the carbide, but is almost constant when carbon concentration approaches TiC-MoC level. This could be an explanation for the results obtained by Rudy.

To investigate the relationship between composition of the carbide, microstructure, mechanical properties and wear resistance of series of samples was prepared with varying Ti/Mo ratio but constant metal/non-metal ratio. For the preparation of hard metals $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ solid solutions were synthesized, powdered and mixed with 15% Ni. The sintering was performed under vacuum at 1380°C . In some cases starting mixture consists of $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ solid solution with high Mo content, TiC, carbon and Ni.

Following compositions were used:



By measuring hardness and transverse rupture strength no significant differences could be established within the concentration range studied, comprising values $14.5 - 15.5 \text{ G N/m}^2$ and $1100 - 1200 \text{ MN/m}^2$ respectively. Measurements of indentation toughness by Palmqvist method /9/ reveal differences between various samples (Fig.5). No simple relation between composition of carbide phase and crack resistance seems to exist. Most probably microstructural parameters such as mean carbide grain size and binder mean free path have to be taken into account in order to explain the differences observed.

The results of cutting tests (Fig. 6) indicate the increase in wear resistance with increased crack resistance. The same relationship was found by Dawihl /10/ however at low temperatures i.e. low cutting speeds

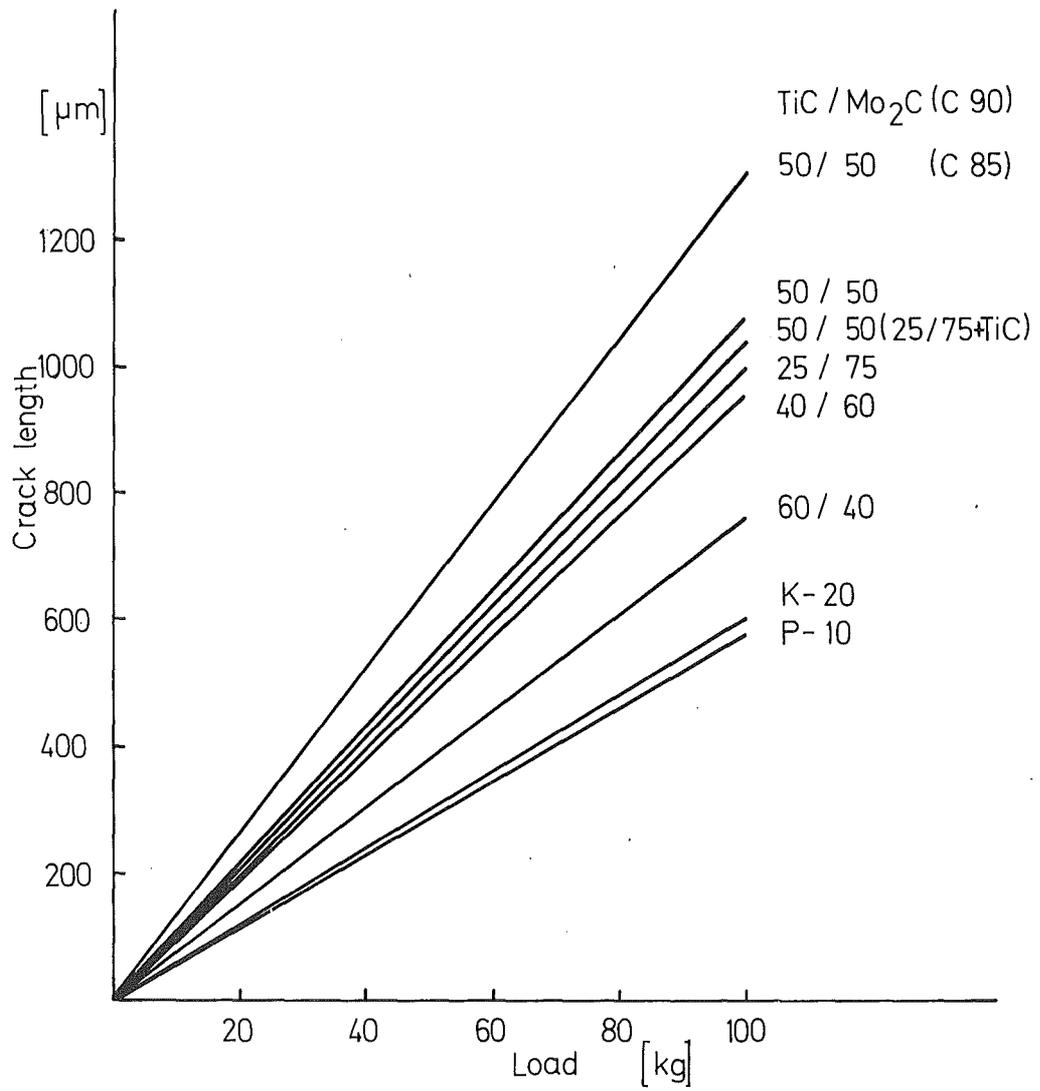


Fig. 5: Crack length vs. load dependence for TiC and WC based hard metals

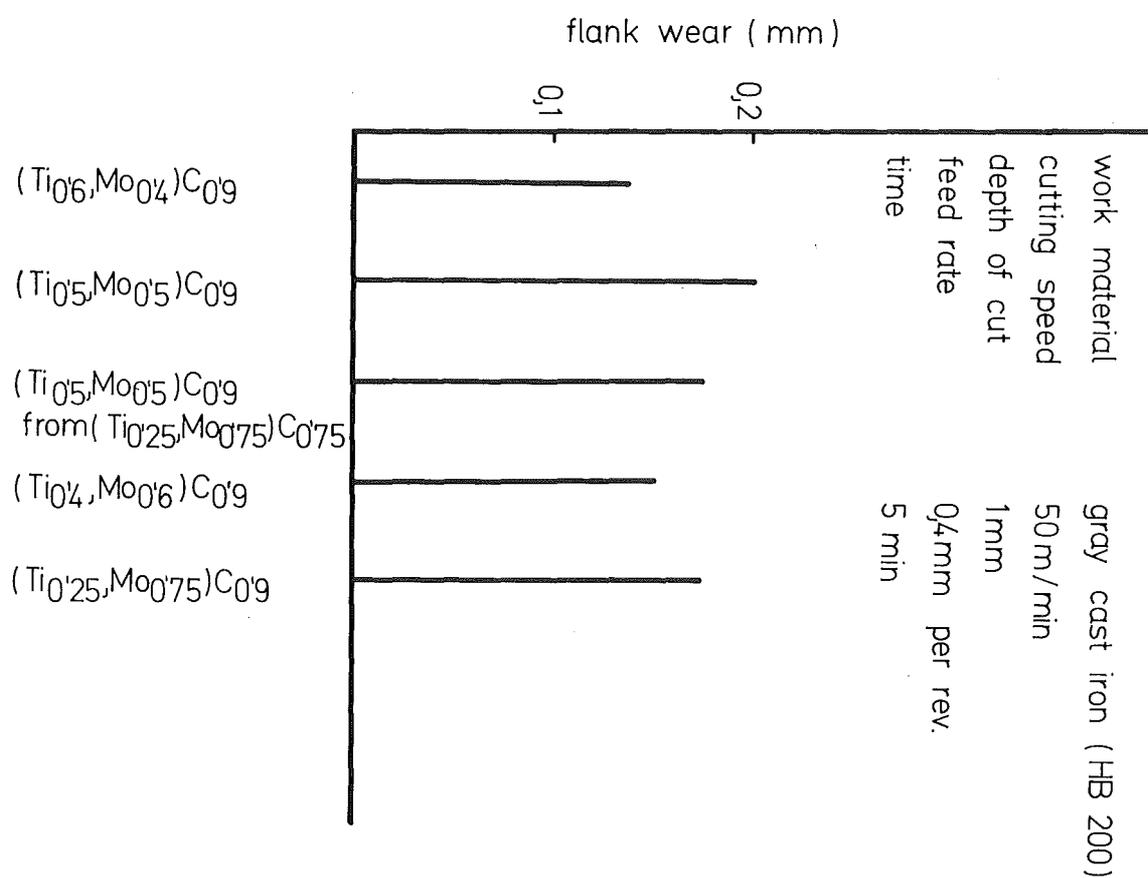
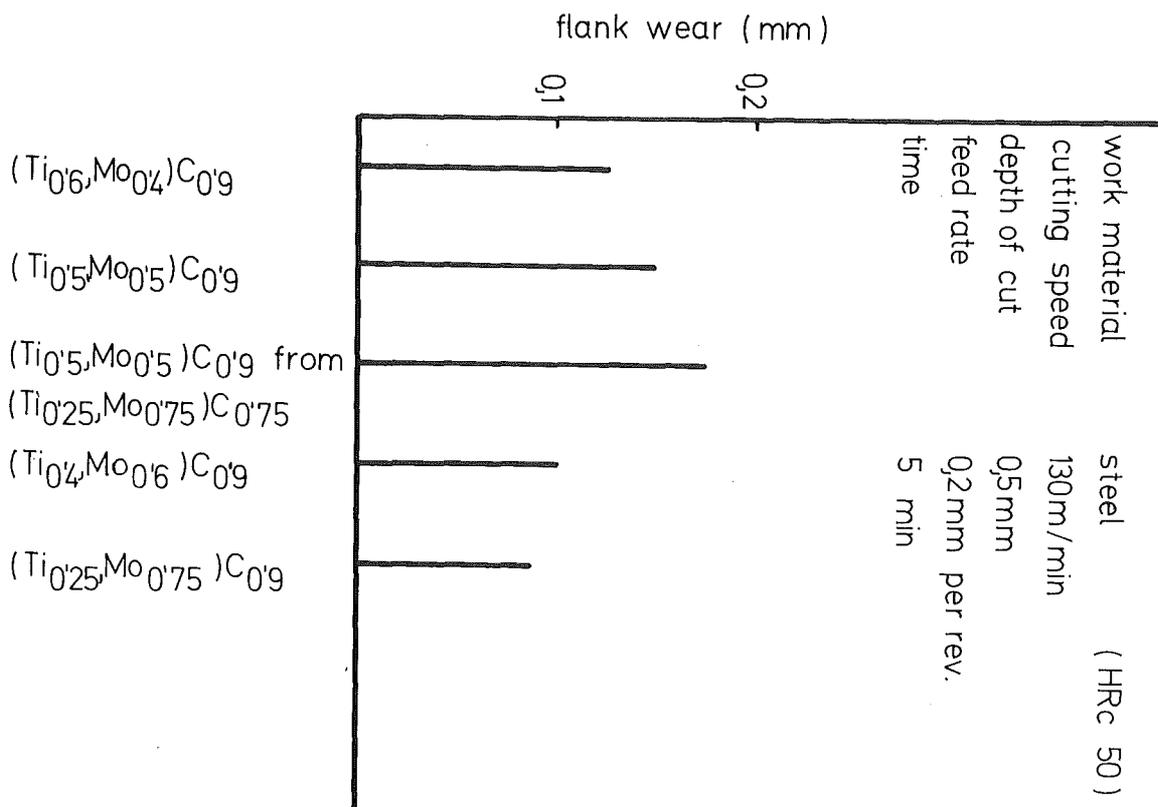


Fig. 6: Flank wear data for TiC based samples

only. The apparent disagreement could be explained by the nature of cutting test, which was performed in repeating steps. The start of each step is connected with mechanical impact, which consequences strongly reflect the toughness of the material.

4. Investigations of (Mo,W)C based hard metals

The existence of hexagonal MoC, isostructural with WC has been recently confirmed /11/, and complete solubility of MoC and WC within a certain temperature range was established /12/. Thus a possibility is given to replace WC by MoC. The method used for the preparation of (Mo,W)C phases so far, seems to be inadequate from the technological point of view (melting of mixtures from Mo-W-C composition triangle and subsequent homogenization). Therefore a method which doesn't differ significantly from the method of preparation of WC from WO_3 was examined. Satisfactory results were obtained and the flow chart of the process is given in Fig.7.

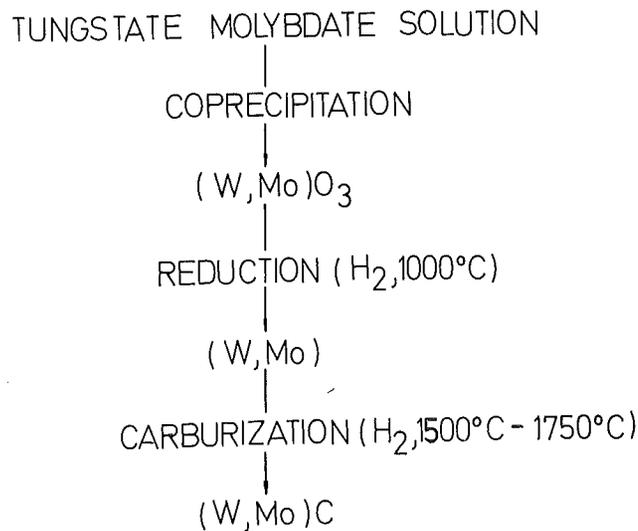


Fig. 7: Flow chart for the preparation of (Mo,W)C

A carbon surplus up to 10 wt % is necessary in order to avoid the formation of subcarbide phase. A few wt % of Co promote the carburizing reaction. The temperature of carburization must be chosen according to the stability range of hexagonal carbide phase at that particular composition. The results of our investigations are summarized in the following table:

Molar ratio WO ₃ /MoO ₃	Carburization temperature	Composition of the carbide phase
2/1	1700°C	(Wo _{0.52} Mo _{0.48})C
1/1	1700°C	(Wo _{0.37} Mo _{0.63})C
1/2	1500°C	(Wo _{0.22} Mo _{0.78})C

References

- /1/ F.Ueda, H.Doii, F.Fujiwara, H.Masatomi
Trans.JIM, 18 (1977) 247-256
- /2/ F.Ueda, H.Doii, Y.Fujiwara, H.Masatomi
Powd.Met. Int., 9 (1977) 32-36
- /3/ J.G.Baldoni, W.S.Williams,
Am.Ceram.Soc.Bull., 57 (1978) 1100/1102
- /4/ M.Komac, T.Kosmač
KfK 2826 B (1979)
- /5/ G.S.Kreimer
Strength of hard alloys, Consultants Bureau, New York, 1968
- /6/ R. Kieffer, D.Fister
Planseeber. Pulvermet., 18 (1970) 246-53
- /7/ E.Rudy
DP 23 02 317 (1975)
- /8/ D.Moskowitz, M.Humenik
Int. J.Powd.Met., Powd.Techn., 14 (1978) 39/45
- /9/ S.Palmqvist,
Jernkontorets Ann., 141 (1957) 300/307

/10/ W.Dawidl, U.Dworak
Arch. Eisenhüttenwesen, 47 (1976)

/11/ J.Schuster, E.Rudy, H.Nowotny
Mh.Chem., 107 (1976) 1167-1176

/12/ E.Rudy
Paper presented at the NSF Conference on Hard Materials,
Baltimore, 1976

Untersuchungen der Verschleißfestigkeit von TaC-Basis Hartmetallen

M. Komac, T. Kosmač *)

1. Einleitung

Die zahlreichen Untersuchungen von konventionellen Hartmetallen haben gezeigt, wie durch gezielte Änderungen von Zusammensetzung und Gefüge die Verschleißfestigkeit der Schneidwerkstoffe verbessert werden kann. Durch die entsprechende Auswahl der Legierungsbestandteile, Bindemetallgehalt und Herstellungsbedingungen können Härte, Zähigkeit und Gefügeausbildung beeinflußt werden, was sich in erhöhter Schneidleistung widerspiegelt /1/.

In folgendem Beitrag wird versucht, die Verschleißerscheinungen von TaC-Basis Hartmetallen zu behandeln. In den USA kamen zwar TaC-Ni Hartmetalle zur Anwendung, unter der Bezeichnung "Ramet", haben aber infolge relativ geringer Härte keine Bedeutung erlangt /2/. Neuere Untersuchungen ergaben jedoch, daß durch die Änderung des Nichtmetall/Metall-Verhältnisses, Metall- und/oder Nichtmetallaustausch oder durch Ausscheidungsvorgänge wesentlich härtere TaC-reiche Phasen hergestellt werden können /3-6/. Solche Phasen können mit Ni-Bindemetall zu Hartmetallen verarbeitet werden, die sich bezüglich ihrer Schneidleistung und Verschleiß-eigenschaften untereinander stark unterscheiden.

Ziel dieser Arbeit war dabei nicht die Entwicklung von Hartmetallen, die WC-Co Legierungen in bestimmten Anwendungsgebieten ersetzen könnten. TaC-reiche Mischkristalle besitzen zwar hohe Härte, gleichzeitig werden aber durch Zusammensetzungsänderungen auch andere Parameter beeinflußt, in erster Linie Reaktionsverhalten gegen Bindemetalle und Gefügeausbildung. Dadurch können aber sowohl die mechanischen als auch Verschleiß-eigenschaften bestimmt werden. So ergibt sich die Möglichkeit, anhand eines Modellsystems die Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung der Hartstoffphase und Verschleißverhalten des Hartmetalles zu untersuchen.

*) Institut Jozef Stefan, Universität Ljubljana/Jugoslawien

2. Versuchsdurchführung

Die eingesetzten Hartstoffe können je nach der Zusammensetzung in mehrere Gruppen eingeteilt werden, wobei die Härte im Vergleich zu $TaC_{1.0}$ durch verschiedene Mechanismen gesteigert ist:

Zusammensetzung:	Härtezunahme durch:
$TaC_{0.95}$	Unterstöchiometrie
$TaC_{0.85}$	
$TaC_{0.81}$	
$(Ta_{0.95}Mo_{0.05})C_{0.97}$	Metallaustausch + Unterstöchiometrie
$(Ta_{0.80}Mo_{0.20})C_{0.87}$	
$(Ta_{0.82}Mo_{0.18})C_{0.81}$	
$(Ta_{0.95}W_{0.05})C_{0.98}$	
$(Ta_{0.80}W_{0.20})C_{0.92}$	
$Ta(C,B)_{0.90}$	
$Ta(C,N)_{0.89}$	
$(Ta_{0.95}Hf_{0.05})(C,N)_{0.90}$	Metall- und Nichtmetallaus- tausch + Unterstöchiometrie
$(Ta_{0.80}Hf_{0.20})(C,N)_{0.92}$	

Die Herstellung der Hartmetalle erfolgte durch Sintern, wobei 10 Gew.% Ni als Bindemetall zugegeben wurden. Die Verschleißuntersuchungen wurden auf einer Drehmaschine durchgeführt. Die Gegenwerkstoffe waren:

Stahl: a) SAE 501020 (Konstruktionsstahl)
b) DIN x 210 Cr 12 (nichtrostender Stahl)

Grauguß: DIN GG 26

Versuchsbedingungen:	Stahl	Grauguß
Schnittgeschwindigkeit (m/min)	80 - 150	45 - 60
Spantiefe (mm)	0,5 - 2	1 - 3
Vorschub (mm/U)	0,1 - 0,2	0,4
Einstellwinkel	30°	30°
Freiwinkel	0° - 4°	0°
Spanwinkel	0° - 4°	0°
Form der Schneidplatte	SNUN 12 04 08	

Die verschlissenen Proben wurden metallographisch und mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) untersucht.

3. Ergebnisse und Diskussion

Wegen der unterstöchiometrischen Zusammensetzung der Hartstoffphase wird die chemische Wechselwirkung mit Bindemetall während des Sinterns gefördert. Als Reaktionsprodukte entstehen intermetallische oder komplexe Phasen (Tab. 1).

Von allen möglichen Verschleißkriterien wurde die Verschleißmarkenbreite gemessen. Abb.1 zeigt die Ergebnisse von verschiedenen Zerspanungsversuchen. Nicht eingetragen sind die Ergebnisse für $TaC_{0.95}+10Ni$, da diese Probe unter verwendeten Versuchsbedingungen schon innerhalb einer Minute völlig versagt hat. Man sieht, daß durch bestimmte Änderungen der Zusammensetzung verbesserte Verschleißigenschaften hervorgerufen werden können. Weiteres kann daraus abgeleitet werden:

- Bor-Zusätze verursachen die Bildung der τ Phase, die stark verspröhdend wirkt und zum schnellen Verschleiß führt.
- Wird die Oberflächengüte des Werkstoffes auch als Kriterium für Zerspanleistung mit einbezogen, dann sind für Stahlzerspanung die optimierten Carbonitrid-Legierungen $(Ta_{0.95}Hf_{0.05})(C,N)_{0.90}-Ni$ besonders geeignet.
- Aus demselben Grunde sind Carbid-Legierungen, besonders $(Ta,Mo)C_{1-x}-Ni$ mit hohem Kohlenstoffdefizit, für Bearbeitung von Grauguß allen anderen überlegen.

Tab. 1: Eigenschaften der Hartmetalle

Ausgangszusammensetzung	Phasen nach Sintern	Härte HV (GN/m ²)	BBF (MN/m ²)	Mittlere Korngröße (µm)
TaC _{0.95} +10Ni	MK, Ni	8,5	-	9,7
TaC _{0.85} +10Ni	MK, Ni, TaNi ₃	11,9	-	5,2
TaC _{0.81} +10Ni	MK, TaNi ₃	11,6	-	5,1
(Ta _{0.95} Mo _{0.05})C _{0.97} +10Ni	MK, Ni	11,2	1470	2,7
(Ta _{0.80} Mo _{0.20})C _{0.87} +10Ni	MK, Ni, η	12,2	1090	3,3
(Ta _{0.82} Mo _{0.18})C _{0.81} +10Ni	MK, Ni, η (Spuren)	14,1	-	3,6
(Ta _{0.95} W _{0.05})C _{0.98} +10Ni	MK, Ni	11,3	1960	-
(Ta _{0.80} W _{0.20})C _{0.92} +10Ni	MK, Ni, η	13,0	1200	-
Ta(C,B) _{0.90} +10Ni	MK, TaNi ₃ , τ	12,1	-	-
Ta(C,N) _{0.89} +10Ni	MK, TaNi ₃	16,6	900	9,1
(Ta _{0.95} Hf _{0.05})(C,N) _{0.90} +10Ni	MK, Ni, TaNi ₃	12,5	785	5,6
(Ta _{0.80} Hf _{0.20})(C,N) _{0.92} +10Ni	MK, TaNi ₃	10,5	630	3,2

MK: kubische Carbide-, Carbonitrid- oder Carboboridphase

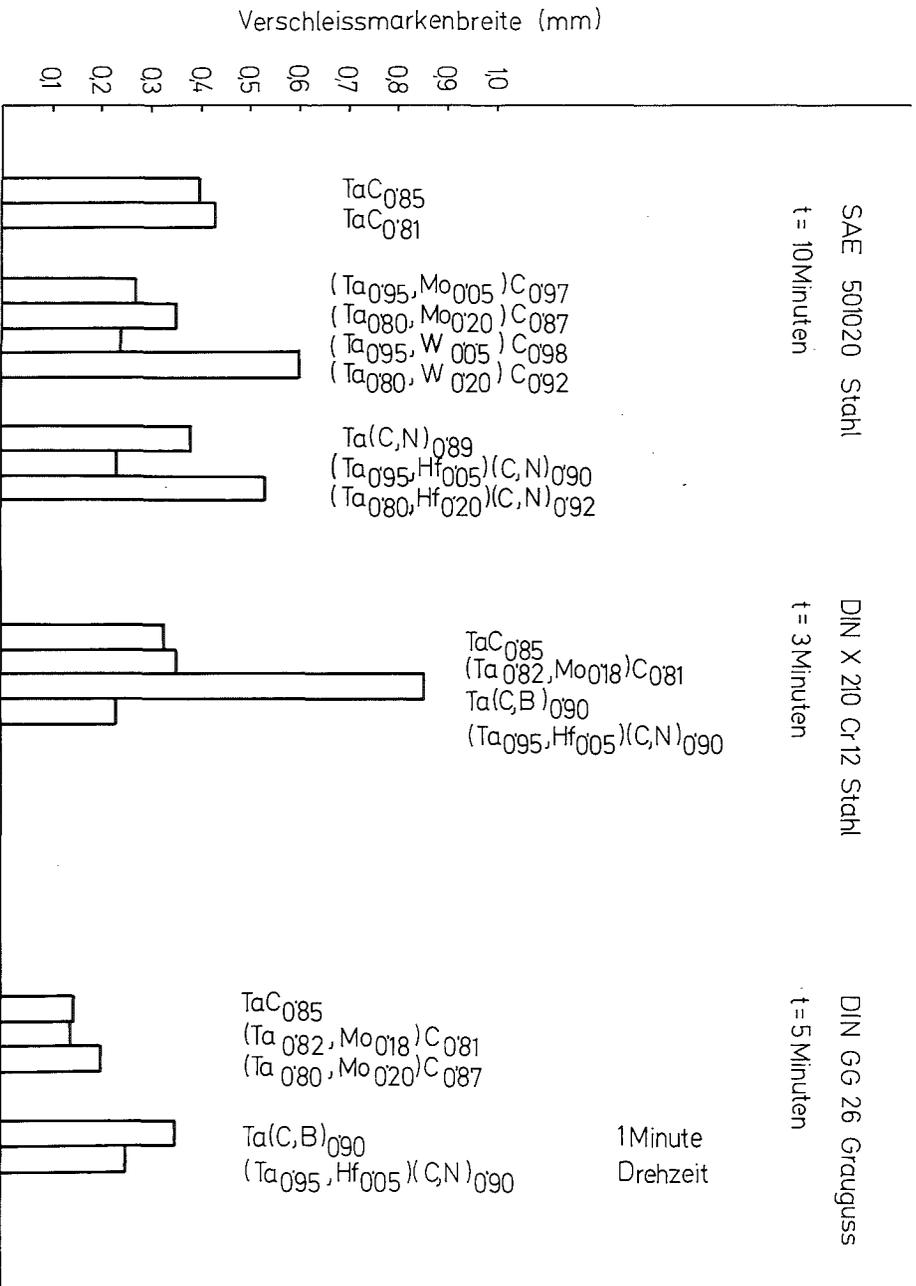


Abb. 1: Freiflächenverschleiß von Hartmetallen mit 10 Gew. % Bindemetall

Es gibt mehrere Faktoren, die zum Verschleiß eines Schneidwerkzeuges beitragen /7/. Die gemessene Verschleißmarkenbreite kann zwar als ein Qualitätsparameter benutzt werden, um aber die Verschleißmechanismen zu identifizieren, die für bestimmte Hartmetalle von besonderer Bedeutung sind, ist das Betrachten von Erscheinungen an der Schneidspitze, Schneidkante, Freifläche und Spanfläche notwendig.

Hartmetalle auf TaC-Basis sind im Bereich $TaC_{1.0}$ - $TaC_{0.9}$ grobkörnig und besitzen sehr niedrige Härte. Plastische Verformung führt zum schnellen Versagen der Schneidkante. Als weitere Merkmale konnten das Abtragen der Carbidkörner und Verschweißneigung festgestellt werden (Abb.2).

Durch Einsetzen von stark unterstöchiometrischen TaC_{1-x} -Phasen wird die Härte erhöht und die Carbidkorngröße verfeinert. Als Bindephase wird aber Ni teilweise oder vollkommen in $TaNi_3$ umgewandelt. Die Verschleißfestigkeit wird erhöht, dabei ändert sich aber auch die Verschleißart. Die mechanische Festigkeit ist durch die Bildung von spröderem $TaNi_3$ gesenkt, was zum öfteren Abbrechen der Schneidkante während des Zerspanvorganges führt. Die abgebrochenen Carbidteilchen beschleunigen den Abrieb an der Freifläche (Abb.3). Die tiefe Rinne, welche von der Spanfläche in die Freifläche läuft, weist darauf hin, daß beim Verschleißvorgang auch die Verzunderung bedeutenden Anteil hat /8/.

Eine weitere Verbesserung der Verschleißfestigkeit konnte erzielt werden, wenn die TaC-reichen Carbidmischkristalle wie z.B. $(Ta,Mo)C_{1-x}$ bzw. $(Ta,W)C_{1-x}$ als Hartstoffe für die Hartmetallherstellung verwendet wurden. Das Gefüge wird dabei zwar noch mehr verfeinert, eine bemerkbare Härtezunahme wird aber erst durch genaues Einstellen der Zusammensetzung der Carbidphase - z.B. $(Ta_{0.82}Mo_{0.18})C_{0.81}$ - hervorgerufen. Trotz hoher Unterstöchiometrie konnten in dieser Probe nur Spuren der η Phase festgestellt werden. Es hat sich nämlich erwiesen, daß nicht nur die Stöchiometrie, sondern auch der Gehalt von Mo in $(Ta,Mo)C_{1-x}$ eine Rolle in bezug auf das Reaktionsverhalten spielt /9/.

Zwei Mechanismen sind für den Verschleiß der Werkstoffe, die keine η Phase enthalten, besonders kritisch:

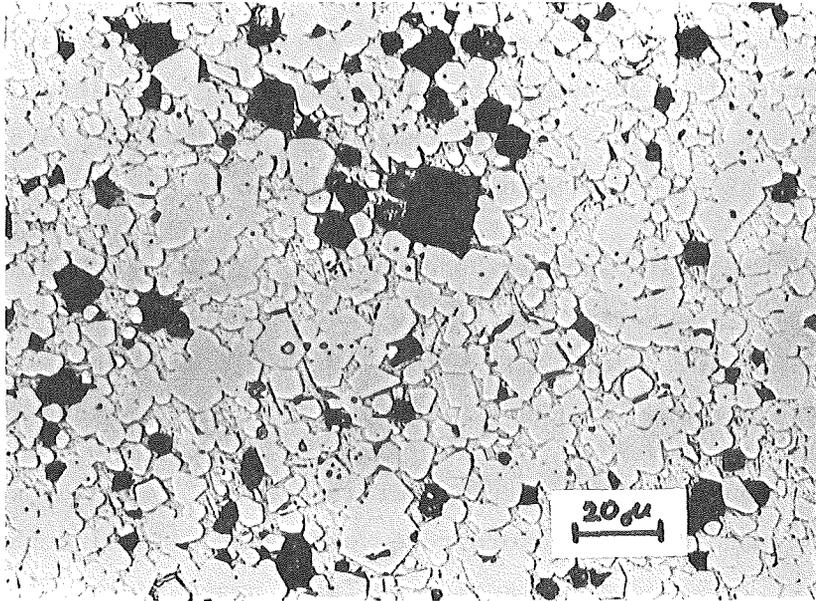


Abb. 2: Gefüge der verschlissenen Probe TaC_{0.95}+10Ni (650 x)

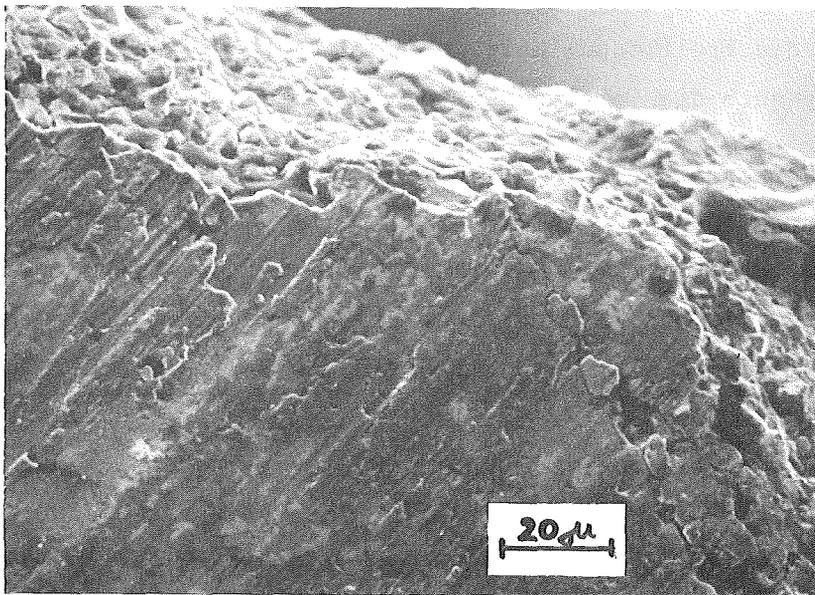


Abb. 3: REM-Aufnahme der verschlissenen Probe TaC_{0.81}+10Ni (Freifläche und Schneidkante) (750 x)

- Lokales Verschweißen; bei niedrigen Geschwindigkeiten ist die Bildung der Aufbauschneide merklich
- Verzunderung, besonders bei den Proben, die stark unterstöchiometrische Carbidphasen enthalten.

Die Wirkung der η Phase zeigt sich besonders in Kanten- und Spitzenausbrüchen, was vor allem in W-haltigen Proben zu öfterem Versagen des Werkzeuges führt.

TaC-Basis Carbonitrid-Hartmetalle besitzen durchwegs niedrige mechanische Festigkeit. Deswegen ist die Optimierung des Gefüges die einzige Möglichkeit, die Schneidleistung zu erhöhen. HfC- und HfN-Zusätze (bis 5 Mol %) haben sich als besonders günstig erwiesen. Sie wirken kornverfeinernd und der Verschleiß durch Diffusionsvorgänge und lokales Verschweißen werden stark herabgesetzt. Während das Gefüge von verschlissenen Flächen der Carbidwerkzeuge erst nach dem Auflösen in HCl sichtbar wird, kann auf der Freifläche der Carbonitridwerkzeuge die Metall-Schicht kaum nachgewiesen werden (Abb.4). Man kann annehmen, daß das Abbrechen der Schneidkante der verschleißbestimmende Prozeß ist.

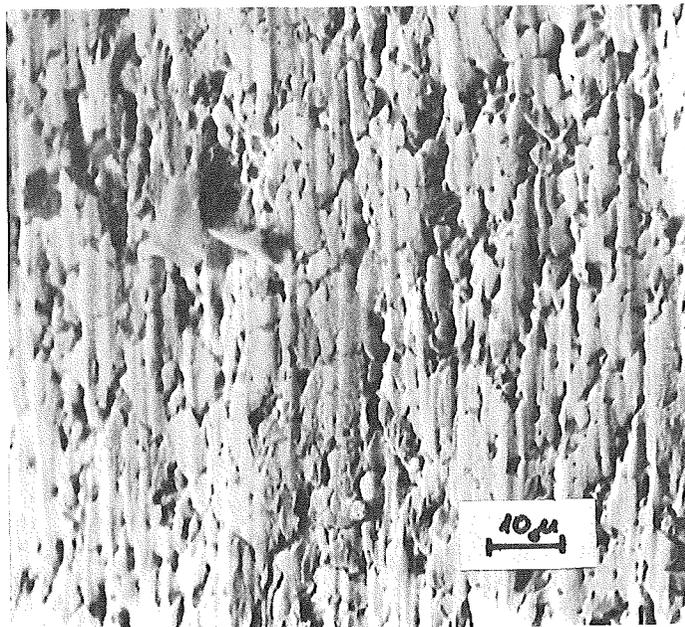


Abb. 4: REM Aufnahme der verschlissenen Freifläche von der Probe $(\text{Ta}_{0.95}\text{Hf}_{0.05})(\text{C,N})_{0.90} + 10\text{Ni}$ (1000 x)

Literatur

- /1/ G.Vieregge
Zerspanung der Eisenwerkstoffe, Verlag Stahleisen, Düsseldorf,
1970
- /2/ F.Binder
Radex-Rundschau, No 2 (1978) 507
- /3/ H.Holleck, H.Schneider, F.Thümmeler, B.Scholz
Z.Metallkde., 65 (1974) 738
- /4/ H.Holleck, F.Thümmeler
Planseeber. Pulvermet., 23 (1975) 175
- /5/ H.J.Ritzhaupt-Kleissl, H.Holleck, F.Thümmeler
Planseeber. Pulvermet., 24 (1976) 84
- /6/ M.Engeldinger, H.J.Ritzhaupt-Kleissl, F.Thümmeler
Sci.Sintering, 9 (1977) 121
- /7/ H.Jonsson
Planseeber. Pulvermet., 20 (1972) 39
- /8/ E.M.Trent
Metal Cutting, Butterworth, London, 1977
- /9/ H.Holleck u.a.
in KfK-Ext. 6/78-1 (1978) 13

Beitrag zum Risslängenverfahren für die Zähigkeitsprüfung
von Hartmetallen

L. Prakash, A. Marschall

Die charakteristischen Eigenschaften der Hartmetalle sind die hohe Härte und der hohe Verschleisswiderstand bei gleichzeitig hoher Festigkeit und Zähigkeit. Die Zähigkeit der Hartmetalle wird in der Praxis durch die genormte Biegebruchfestigkeitsprüfung quantifiziert. Dieses Verfahren hat trotz einfacher Handhabung jedoch viele Nachteile und bestimmt die Eigenschaften der Hartmetalle nicht eindeutig /z.B. 1,2/.

Zur Beurteilung der Zähigkeit von Hartmetallen sind verschiedene Prüfverfahren vorgeschlagen worden. Eines davon ist das "Palmquist" Risslängenverfahren /3 - 9/, das wegen seiner Einfachheit, Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit sehr aussichtsreich für die Kennzeichnung der Zähigkeit von Hartmetallen mit niedrigen Bindegehalten sein kann. Grundlage des Risslängenverfahrens ist die Tatsache, dass die Länge der an den Ecken des Härteeindrucks entstehenden Risse von der Zähigkeit des Werkstoffes abhängig ist /10/. Um die Risslänge als Kenngröße verwenden zu können, muss die Oberflächenpräparation einwandfrei sein, da der Zustand der Oberfläche die Risslänge stark beeinflusst /3-13/.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Zähigkeitsprüfung nach dem Risslängenverfahren für Hartmetalle mit unterschiedlichen Bindemetallen zu überprüfen und die Zusammenhänge zwischen der Risslänge und dem Gefüge bzw. den Eigenschaften der Hartmetalle darzustellen.

Experimentelles

Für die Untersuchungen standen entsprechend Tab. 1 sowohl WC-Co Hartmetalle mit verschiedenen Bindegehalten als auch WC-Fe-Co-Ni Hartmetalle mit verschiedenen Binderzusammensetzungen und -gehalten zur Verfügung.

Proben- serie	Binder- gehalt (Gew.%)	Binderzusammen- setzung (Gew.%)				Härte HV10	Biegebruch- festigkeit (daN/mm ²)	Abrasier Verschleiss (cm ³ /m) · 10 ⁻⁵
		Fe	Co	Ni				
1	4	0	100	-	0	1720	-	3,0
2	6	0	100	-	0	1580	-	4,3
3	9	0	100	-	0	1350	-	10,4
4	12	0	100	-	0	1180	-	16,0
5	6	0	100	-	0	1450	221 ± 32	6,2
6	6	0	100	-	0	1580	-	3,0
7	6	88	0	-	12	1520	165 ± 13	2,4
8	6	81,4	8,3	-	10,3	1560	136 ± 13	3,7
9	4	75	10	-	15	1660	-	2,6
10	4	65	20	-	15	1660	-	2,3
11	6	65	20	-	15	1550	157 ± 12	2,4
12	10	65	20	-	15	1450	204 ± 23	5,5
13	6	60	30	-	10	1525	173 ± 12	3,1
14	6	44	41	-	15	1470	177 ± 26	2,7
15	10	44	41	-	15	1260	231 ± 20	6,4
16	15	44	41	-	15	1080	282 ± 15	10,7

Tab. 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der untersuchten WC-Hartmetalle

Es wurden einfache quaderförmige Hartmetallstücke verwendet, da für die Zähigkeitsprüfung nach dem Risslängenverfahren keine speziellen Prüfkörper notwendig sind.

Die Hartmetalle wurden wie konventionell üblich hergestellt. Die Presslinge wurden je nach Bindergehalt zwischen 1400 - 1450°C für 60 min in Ammoniakspaltgas Atmosphäre gesintert.

Die Bearbeitung der Probenoberfläche erfolgte in mehreren Arbeitsgängen. Zunächst wurde eine etwa 30 µm dicke Schicht mit einer Schleifmaschine der Fa. Saturn, Typ: HKS 600, $n = 2750 \text{ min}^{-1}$ in zwei Arbeitsgängen abgetragen. Die Tischgeschwindigkeit per Hand betrug etwa 3 m/min. Die Zustellung betrug beim Vorschleifen mit einer kunststoffgebundenen Winter-Diamantscheibe (D 126 - C 50) etwa 0,012 mm/Doppelhub und etwa 0,006 mm/Doppelhub beim Feinschleifen (Diamantscheibe (D 35 - C 50)). Anschließend erfolgte ein sorgfältiges Abtragen der geschliffenen Fläche durch Polieren mit Diamantpasten der Körnungen 15,7 und 3 µm. Die Oberfläche wurde so lange abgetragen, bis keine Unterschiede in den Risslängen zwischen den aufeinanderfolgenden Abtragstufen festgestellt wurden. Die Eigenspannungen wurden röntgenographisch nach dem $\sin^2 \psi$ Verfahren ermittelt.

Die Vickerseindrücke wurden mit einem Wolpert-Universal-Härteprüfer mit verschiedenen Prüfkräften erzeugt. Die Auftreffgeschwindigkeit der Vickerspyramide betrug dabei 0,001 m/s, die Belastungszeit der aufgebrauchten Prüfkraft 10 sek. Die dabei sich bildenden Risse an den Ecken des Pyramideneindrucks wurden bei 200-facher Vergrößerung lichtoptisch ausgemessen. Im gleichen Arbeitsgang wurden die Eindruckdiagonalen ausgemessen, ihr Mittelwert gebildet und danach die Vickershärte bestimmt.

Die Gefügekenngößen der Hartmetalle wurden mittels linearer Gefügeanalyse ermittelt. Hierbei wurden die Gefügebilder, die mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen worden waren, mit einem halbautomatischen Bildauswertegerät MOP-AM 03 der Fa. Kontron ausgewertet. Gewählt wurde eine Log-Klassierung mit 16 Klassen, die untere Klassengrenze von 0,2 µm sowie ein Modul von 1,25.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Eigenspannungen im Hartmetall

Es ist als gesichert anzusehen, dass die Oberflächenpräparation einen wesentlichen Einfluss auf den Eigenspannungszustand der oberflächennahen Hartmetallschichten ausübt. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Eigenspannungsmessungen nach dem $\sin^2 \psi$ - Verfahren für verschiedene Oberflächenzustände eines WC-6%Co Hartmetalls dargestellt. Sie stehen im Einklang mit den Befunden von /11,14/. Das Schleifen mit einer grobkörnigen Diamantschleifscheibe führt zu einer etwa 10-fachen Erhöhung in der Druckeigenspannung der WC-Phase, verglichen mit dem polierten Zustand. Sowohl eine Glühbehandlung als auch ein elektrolytisches Abtragen der verformten Oberflächenschichten führten zu noch niedrigeren Eigenspannungswerten als bei den polierten Proben.

Die Glühbehandlung wurde bei 850°C für 2 h durchgeführt. Die Probe wurde anschliessend langsam abgekühlt. Nach Exner /5,8/ sollte eine solche Behandlung die Bearbeitungseigenspannungen völlig abbauen.

Für die elektrolytische Abtragung der Oberflächenschichten wurde ein Elektrolyt, bestehend aus 16% Äthylalkohol, 8% Natronlauge, 12,5% Salzsäure und Rest Wasser verwendet. Mit einer Stromstärke von ca. $2,5 \text{ A/cm}^2$ wurde der benötigte Oberflächenabtrag in einigen Minuten erreicht. Die nach diesem Arbeitsschritt vorliegende metallisch glänzende Oberfläche wurde mit einer $3 \mu\text{m}$ Diamantpaste kurz nachpoliert, um eine für die Risslängenprüfung vorzüglich präparierte, spiegelnde Oberfläche zu erhalten. Das elektrolytische Abtragverfahren führt somit zu einer wesentlichen Verkürzung des Aufwandes für die Oberflächenpräparation der Hartmetalle. Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft für Hartmetalle, deren Bindephasen durch eine Wärmebehandlung oder eine mechanische Bearbeitung verändert werden können.

Einfluss des Oberflächenzustandes auf die Risslänge

Der Einfluss des Oberflächenzustandes auf die gemessene Risslänge ist in Abb.1 dargestellt. Mit zunehmendem Abtrag der verformten Oberflächenschichten steigt die Risslänge zunächst an, um sich später auf einen

Druckeigenspannung $-\sigma_{\text{EiWC}}$ (d/aN/mm ²)	Halbwerts- breite B 1/2 (°)	Oberflächenzustand
264,3 ± 15,2	-	126 µm geschliffen
204,6 ± 21,7	2,05	35 µm geschliffen
20,9 ± 1,2	1,23	3 µm pol.
14,9 ± 2,3	1,23	3 µm pol. u. geglüht
13,8 ± 1,3	1,15	35 µm geschl. u. el. pol.

Tab. 2: Einfluss der Oberflächenbearbeitung und der Wärmebehandlung auf die Eigenspannungen in der WC-Phase eines WC-Co Hartmetalls

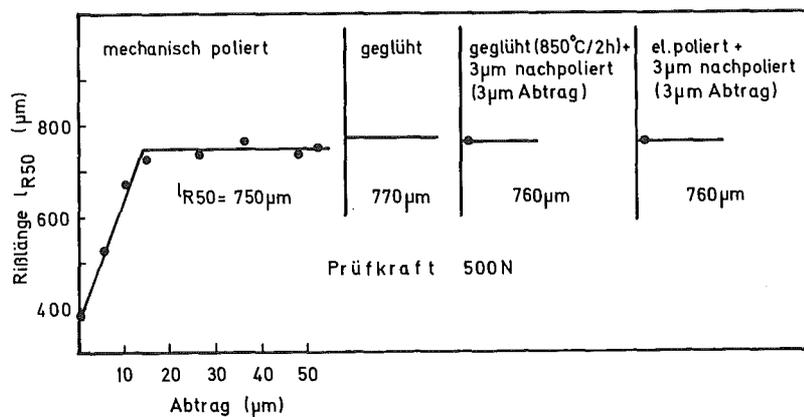


Abb. 1: Einfluss verschiedener Oberflächenpräparations-Methoden auf die Risslänge eines WC-Co Hartmetalls

konstanten Wert einzupendeln, was mit den Ergebnissen anderer Autoren /5,6,8,12,13/ übereinstimmt. Der Einfluss der verformten Oberflächenschicht kann durch elektrolytisches Polieren bzw. durch eine Wärmebehandlung beseitigt werden, wie aus Abb.1 hervorgeht. Die Dicke der verformten Oberflächenschicht nimmt mit zunehmendem Bindergehalt zu und ist von den Schleifbedingungen abhängig. Deshalb darf der in einigen Arbeiten /2,6,14/ angegebene Wert für den Abtrag von ca. 30 µm nicht ungeprüft übernommen werden.

Verlauf der Risslängen- Prüfkraftgeraden

In Abb. 2 ist der bekannte Einfluss des Oberflächenzustandes auf die gemessenen Risslängen- Prüfkraftgeraden angedeutet. Mit zunehmendem Abbau der Bearbeitungseigenspannungen nimmt die Steigung der Risslängen- Prüfkraftgeraden zu, der Achsenabschnitt geht gegen Null, wie auch in /8,9/ angegeben wird. Bei einer optimal vorbereiteten Oberfläche kann die Prüfkraft- Risslängengerade durch den Koordinatenursprung gelegt werden und vereinfacht damit die Risslängenprüfung wesentlich. Zur Charakterisierung der Zähigkeit eines Hartmetalls kann also ein einziges Wertepaar genügen, um die Risslängen- Prüfkraftgerade aufzustellen. Die Beziehung zwischen der Prüfkraft F und der Risslänge l_R kann in folgender Form angegeben werden:

$$l_R = a \cdot F \quad (\mu\text{m})$$

Die Steigung 'a' dieser Geraden stellt eine normierte Risslänge dar, die physikalisch als die Risslänge gedeutet werden kann, die durch die Prüfkraft von 1 Newton erzeugt wird. Die normierte Risslänge lässt einen unmittelbaren Vergleich der an verschiedenen Hartmetallen gewonnenen Werte zu. Es ist jedoch notwendig, dass die verwendete Prüfkraft nicht zu hoch gewählt wird. Ausser einer Verkürzung der Lebensdauer des Prüfdiamants tritt bei hohen Prüfkraften auch eine Ausbreitung des Risses innerhalb des Härteeindruckes auf. Ferner zeigt sich die Abhängigkeit der Härte bzw. der Risslänge von der Prüfkraft in Abb.3, dass bei hohen Prüfkraften eine Änderung im Verformungs- bzw. Rissausbreitungsmechanismus stattfindet. Das Abknicken der Geraden bei höheren Prüfkraften stellte auch schon Palmquist /1/ fest.

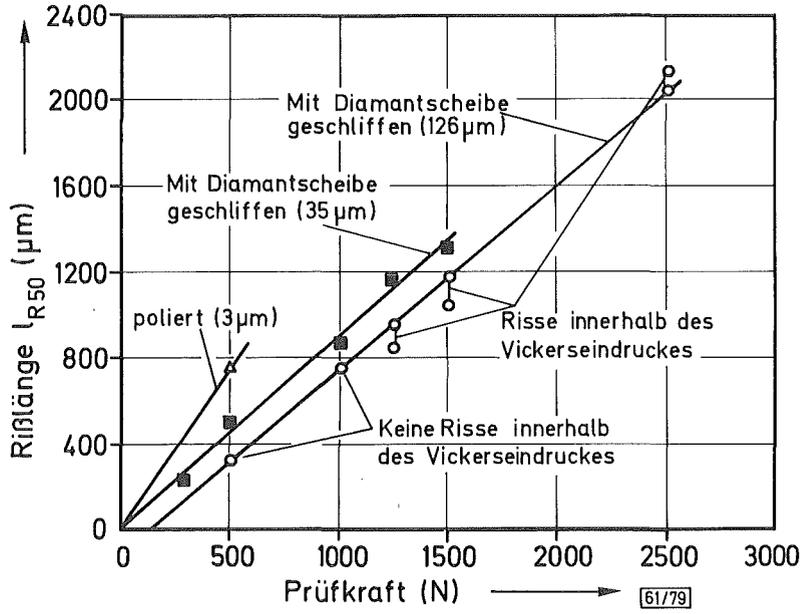


Abb. 2: Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Risslängen-Prüfkraft-Geraden eines WC-Co Hartmetalls

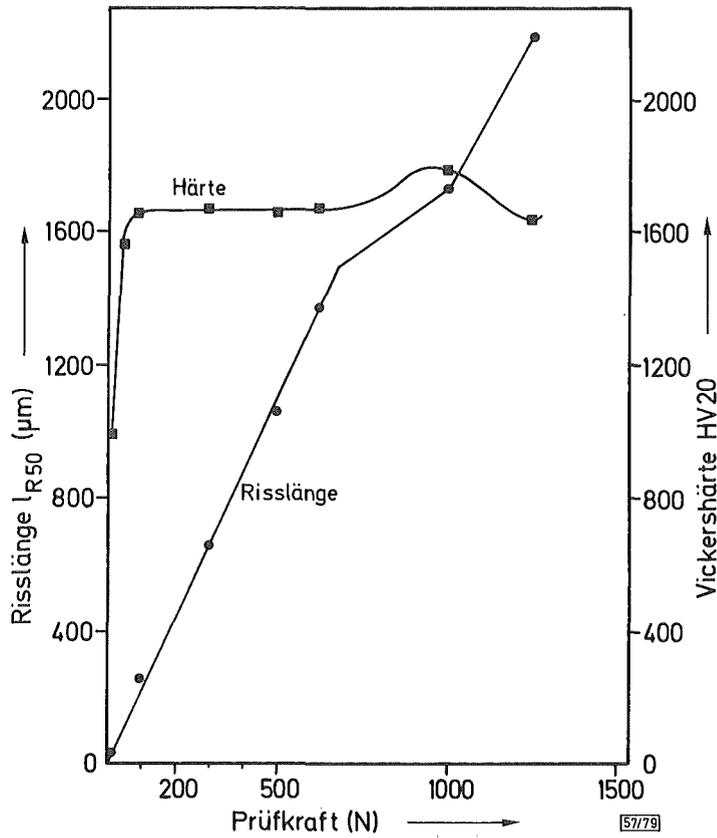


Abb. 3: Belastungsabhängigkeit der Vickershärte und der Risslänge des WC - 4% (65 Fe - 20 Co - 15 Ni) Hartmetalls

Wird der Prüfkraftbereich ungünstig gewählt, kann dies zu falschen Risswiderstandswerten führen. Aus diesen Gründen ist der Prüfkraftbereich $F = 100 - 500 \text{ N}$ für das Risslängenverfahren für Hartmetalle zu empfehlen.

Einfluss des Vickers-Diamanten auf die Risslänge

Wegen der Vielzahl der Versuche kamen mehrere Vickersdiamanten zum Einsatz. Es wurde keine Änderung in der Risslänge einer Probe bei der Verwendung verschiedener amtlich geprüfter Vickersdiamanten festgestellt. Ein nachgeschliffener Prüfdiamant mit einer unzulässigen Dachkante von $12 \mu\text{m}$ führte bei der Härtemessung zu Fehlern. Das Ausmessen der Risslängen ergab jedoch Werte, die denen des geprüften Diamanten gleichkamen. Dies bedeutet, dass die Form der Prüfdiamanten für die Härteprüfung wesentlich kritischer ist als für die Risslängenprüfung.

Einfluss der Risslängenverteilung um den Vickerseindruck auf die gesamte Risslänge

Bei einigen Versuchen wurde festgestellt, dass die einzelnen Risse um den Vickerseindruck nicht die gleichen Längen hatten, d.h. die Länge der Risse war ungleichmässig verteilt. Allerdings hatten die Einzellängen der Risse bei einer gegebenen Prüfkraft keinen Einfluss auf die gesamte Risslänge. Dies bestätigt die Angaben von /7/. Beim Ausmessen der Risslänge kann die Genauigkeit gesteigert werden, wenn die bei grösseren Prüfkraften lichtoptisch erkennbaren Risse im Innern der Vickers Pyramideneindrücke mit ausgemessen werden.

Zusammenstellung der Risslängen- Prüfgeraden

In Tab.1 sind die mechanischen Eigenschaften und in Tab. 3 die Gefügeparameter der untersuchten Hartmetalle zusammengefasst. Der Risslängen- bzw. der Risswiderstand der Hartmetalle für die Prüfkraft von 500 N ist

Proben- serie	Bindergehalt (Vol.%)		mittl. Carbidkorngrösse \bar{d}_{wc} (μm)	mittl. Binder- freie Weglänge \bar{l}_B (μm)	Skelettbil- dungsgrad K
	Soll	Ist			
1	6,87	8,59	$0,88 \pm 0,43$	0,21	0,60
2	10,16	11,25	$0,94 \pm 0,49$	0,25	0,53
3	14,91	15,73	$1,02 \pm 0,54$	0,37	0,48
4	19,45	18,48	$1,13 \pm 0,67$	0,45	0,43
5	10,16	11,68	$1,44 \pm 0,73$	0,34	0,43
6	10,16	11,19	$0,79 \pm 0,41$	0,17	0,42
7	11,13	11,09	$1,12 \pm 0,58$	0,26	0,46
8	11,06	10,50	$1,12 \pm 0,59$	0,28	0,55
9	7,45	8,12	$1,07 \pm 0,43$	0,21	0,55
10	7,45	7,83	$1,00 \pm 0,45$	0,18	0,54
11	10,87	12,66	$1,16 \pm 0,61$	0,29	0,42
12	17,50	15,82	$1,29 \pm 0,74$	0,45	0,46
13	10,19	13,58	$1,23 \pm 0,67$	0,32	0,39
14	10,64	10,16	$1,27 \pm 0,66$	0,30	0,53
15	17,17	16,40	$1,27 \pm 0,67$	0,44	0,43
16	24,77	25,25	$1,35 \pm 0,79$	0,71	0,36

Tab. 3: Gefügeparameter der untersuchten Hartmetalle

in Tab. 4 angegeben. Sowohl die Eigenspannungen als auch die Risslängen wurden an Proben, deren verformte Oberflächenschicht durch mechanisches Polieren entfernt war, ermittelt. Abb.4 zeigt eine Zusammenstellung der Risslängen- Prüfkraftgeraden der untersuchten Hartmetalle. Der Einfluss des Binders kommt differenzierter zum Ausdruck als bei der Härte oder der Biegebruchfestigkeit. Die Risslängen- Prüfkraftgeraden können in allen Fällen durch den Koordinatensprung gelegt werden. Die Steigung der Geraden nimmt mit zunehmendem Bindergehalt ab. Abb.4 bekräftigt die Ergebnisse von /5,7,8/, dass nämlich der Achsenabschnitt der Risslängen- Prüfkraftgeraden Null beträgt und widerlegt die Ansicht von /15,16/. Dieses führt zu dem Schluss, dass die Zähigkeit der Hartmetalle durch die Rissfortpflanzung und nicht durch die Rissbildung bestimmt wird /2/.

Abhängigkeit der Risslänge vom Gefügeparameter

Der Einfluss des Bindergehaltes, der mittleren freien Weglänge des Binders, des Skelettbildungsgrades und der Carbidkorngrösse auf die Risslänge der WC-Co Hartmetalle ist in Abb.5-8 dargestellt. Die Gefügegrößen wurden mittels linearer Gefügeanalyse ermittelt (s. Tab. 3) und sind wie folgt definiert /17/:

$$\text{Volumenanteil des Binders } V_B = \frac{L_B}{L_B + L_{WC}} \cdot 100 (\%)$$

$$\text{Mittlere freie Weglänge des Binders } \bar{l}_B = \frac{L_B}{\eta_B} (\mu\text{m})$$

$$\text{Mittlere Carbidkorngrösse (nach E. Heyn) } \bar{d}_{WC} = \frac{L_{WC}}{\eta_{WC}} (\mu\text{m})$$

$$\text{Skelettbildungsgrad (contiguity) } K = \frac{\eta_{WC} - \eta_B}{\eta_{WC}}$$

dabei bedeuten: L_B, L_{WC} : die Linienmesslänge durch die Binder- bzw. Carbidphase; η_B, η_{WC} : die Anzahl der Binder- bzw. Carbidabschnitte. Der Skelettbildungsgrad ist das Verhältnis von Carbid-Korngrenzfläche zur Gesamtoberfläche der Carbidphase.

Proben- serie	Binder- gehalt (Gew.%)	Binderzusammensetzung (Gew.%)				Eigenspannung in WC (daN/mm ²)	Risslänge (µm)	Risswider- stand W (N/mm)	normierte Risslänge a (µm/N)
		Fe	Co	Ni					
1	4	0	100	0	-	1150	435	2,3	
2	6	0	100	0	-	800	625	1,6	
3	9	0	100	0	-	450	1110	0,9	
4	12	0	100	0	-	150	3330	0,3	
5	6	0	100	0	-	600	833	1,2	
6	6	0	100	0	-20,9 ± 1,2	750	667	1,5	
7	6	88	0	12	-12,0 ± 2,3	870	575	1,74	
8	6	81,4	8,3	10,3	-20,1 ± 3,6	870	575	1,74	
9	4	75	10	15	-23,2 ± 1,3	1110	450	2,22	
10	4	65	20	15	-22,7 ± 6,3	1110	450	2,22	
11	6	65	20	15	-26,2 ± 1,6	870	575	1,74	
12	10	65	20	15	-29,4 ± 3,6	525	950	1,05	
13	6	60	30	10	-25,6 ± 1,1	980	510	1,96	
14	6	44	41	15	-31,7 ± 1,5	585	855	1,17	
15	10	44	41	15	-34,7 ± 0,9	200	2500	0,4	
16	15	44	41	15	-53,4 ± 2,2	95	5260	0,19	

Tab. 4: Eigenspannungen und Risslängen der untersuchten Hartmetalle

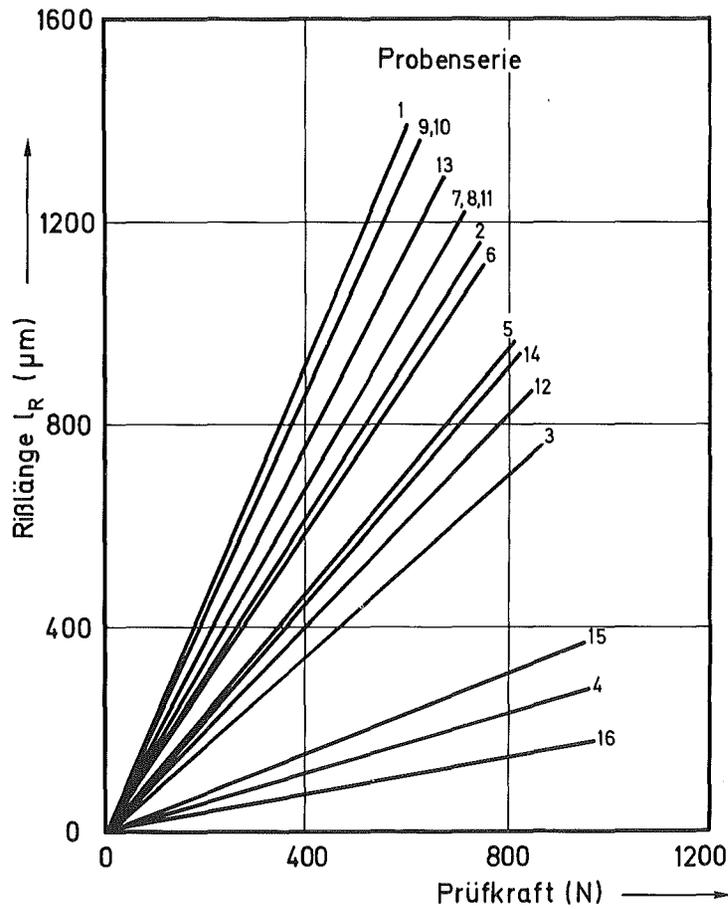


Abb.4: Zusammenstellung der Risslängen-Prüfkraft-Geraden der untersuchten Hartmetalle

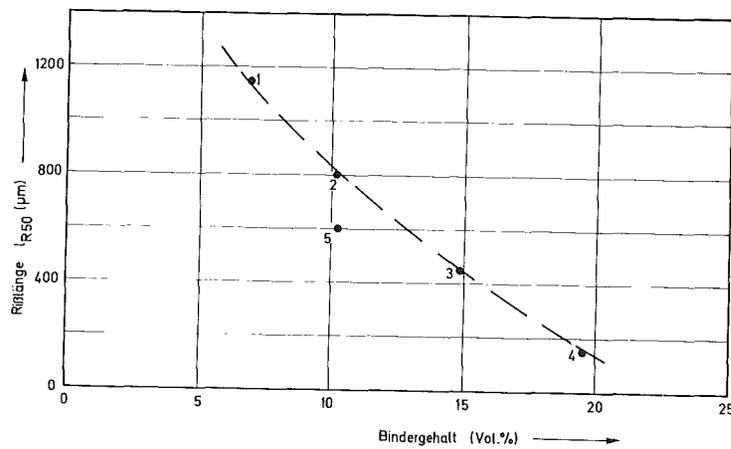


Abb.5: Abhängigkeit der Risslänge l_{R50} vom Bindergehalt der WC-Co Hartmetalle

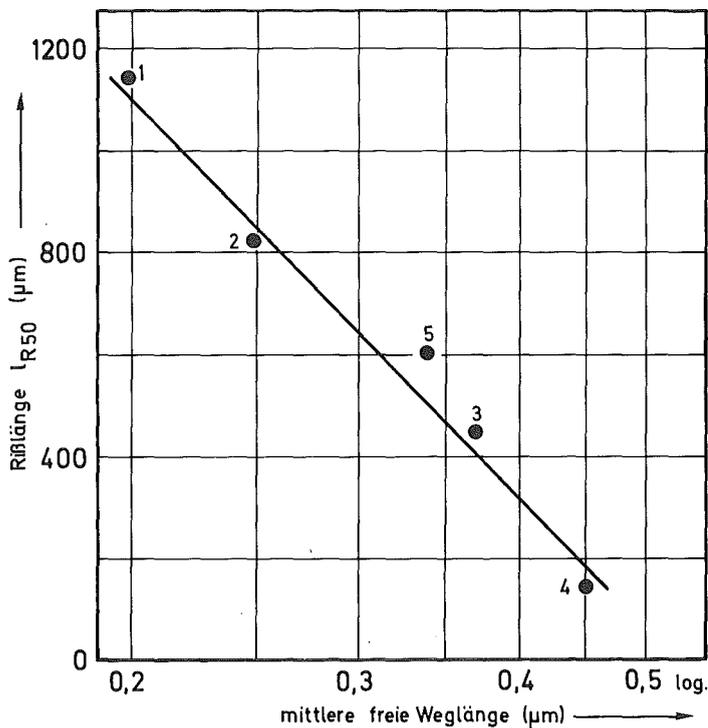


Abb. 6: Einfluss der mittleren freien Weglänge auf die Rißlänge der WC-Co Hartmetalle

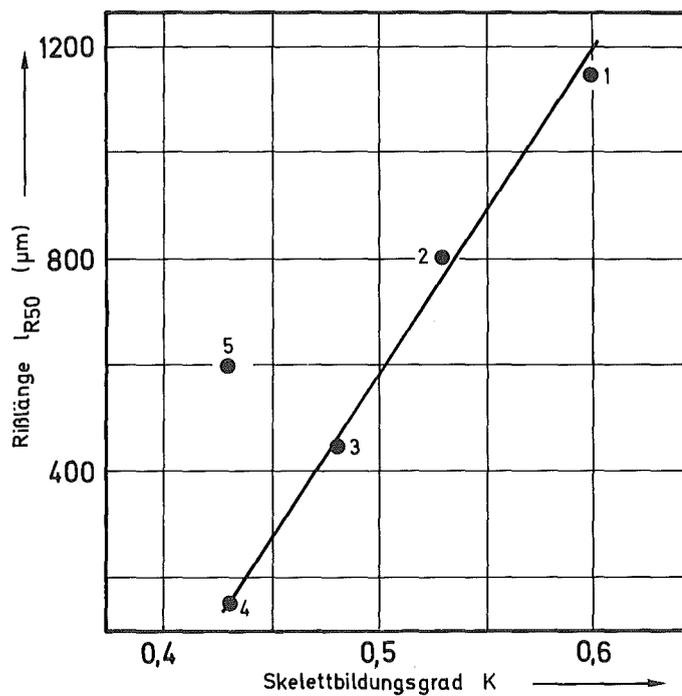


Abb. 7: Einfluss der Skelettbildungsgrade K→ auf die Rißlänge der WC-Co Hartmetalle

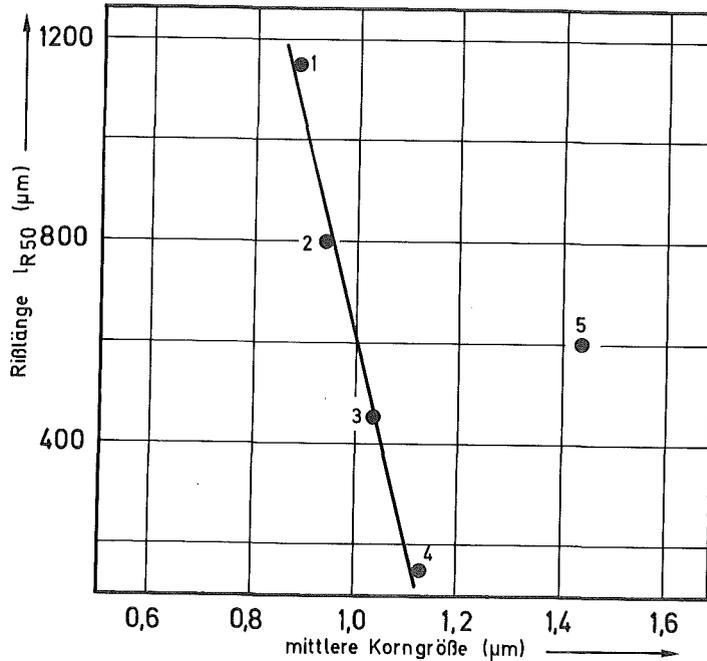


Abb. 8: Einfluss der mittleren WC-Korngrösse auf die Risslänge der WC-Co Hartmetalle

Die Abhängigkeit der Risslänge vom Gefügeparameter kann folgendermassen zusammengefasst werden:

Die Risslänge nimmt mit steigendem Bindergehalt bzw. mit zunehmender mittlerer freier Weglänge des Binders ab. Dies ist auf die steigende Zähigkeit des Binders mit zunehmender Schichtdicke zurückzuführen. Die Abnahme in der Risslänge mit wachsender Carbidkorngrösse, die auch von /7/ festgestellt wurde, ist auf die Erhöhung der mittleren freien Weglänge durch die höhere Carbidkorngrösse bedingt.

Die Risslänge nimmt mit steigendem Skelettbildungsgrad zu. Die WC/WC Korngrenzen besitzen niedrige Festigkeiten /18/ und stellen potentielle Bruchkeime dar, wie auch neuere Untersuchungen zeigen /19/. Da besonders bei niedrigen Bindergehalten der Bruch hauptsächlich durch die WC/WC Korngrenzen verläuft /20/, nimmt die Zähigkeit des Hartmetalls mit dem Skelettbildungsgrad ab.

Sowohl die mittlere freie Weglänge als auch der Skelettbildungsgrad sind bei etwa gleichbleibender Carbidkorngrösse die wesentlichen Gefügeparameter, die über die Zähigkeit des Hartmetalls entscheiden. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren /19, 21/, die die Zusammenhänge zwischen der Biegebruchfestigkeit, der

Härte bzw. dem Verschleiss und den Gefügeparametern angeben. Exner /22/ gibt an, dass bei konstanten Sinterbedingungen der Skelettbildungsgrad unabhängig von der Carbidkorngrösse sei, was auf die geometrische Ähnlichkeit des Hartmetallgefüges bei konstanter Zusammensetzung hinweist. Unter diesen Bedingungen wird das Hartmetallgefüge sogar durch einen einzigen Parameter (Carbidkorngrösse oder mittlere freie Weglänge) quantitativ beschrieben. Bei veränderten Bindergehalten und Sinterbedingungen können mit Hilfe der Gleichung /22/

$$d_{WC} = l_B (1 - K) \left(\frac{1 - V_B}{V_B} \right)$$

die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Gefügeparametern ermittelt werden. Für die eindeutige Bewertung eines Hartmetalls nach dem Risslängenverfahren (wie auch für andere mechanische Kenngrössen) ist Kenntnis über die Gefügeparameter des Hartmetalls notwendig.

Einfluss der Binderzusammensetzung auf die Risslänge

Den Einfluss der Binderzusammensetzung auf die Risslängensumme der WC-6% (Fe-Co-Ni) Hartmetalle zeigt das Bild 9. Es ist deutlich zu erkennen, dass Unterschiede in der Risszähigkeit durch die Verwendung verschiedener Bindelegierungen hervorgerufen werden. Auf den ersten Blick ist das konventionelle WC-Co Hartmetall (Probenserie 5) allen untersuchten WC-Fe-Co-Ni Hartmetallen ausser der Probenserie 14 überlegen. Um den Einfluss des Binders eindeutig herauszustellen, muss der Einfluss des Gefügebauaufbaus mitberücksichtigt werden (s. Tab. 3).

Abb. 10 zeigt die Abhängigkeit der Risslänge L_{R50} der WC-6% (Fe-Co-Ni) Hartmetalle von der mittleren freien Weglänge (l_B). Das Hartmetall 14 besitzt bei einer niedrigen l_B etwa die gleiche Risslänge wie das konventionelle Hartmetall (Probenserie 5). Dies bedeutet, dass bei gleicher l_B das Hartmetall 14 eine bessere Risszähigkeit zeigen wird. Die höheren Risslängen der Hartmetalle 7, 8 u. 11 sind zum Teil auf die niedrigen Werte für l_B zurückzuführen. Das Hartmetall 13 besitzt bei etwa gleicher l_B wie das WC-Co Hartmetall eine wesentlich höhere Risslänge. Der Skelettbildungsgrad dieses Hartmetalls (s. Tab. 3) kann

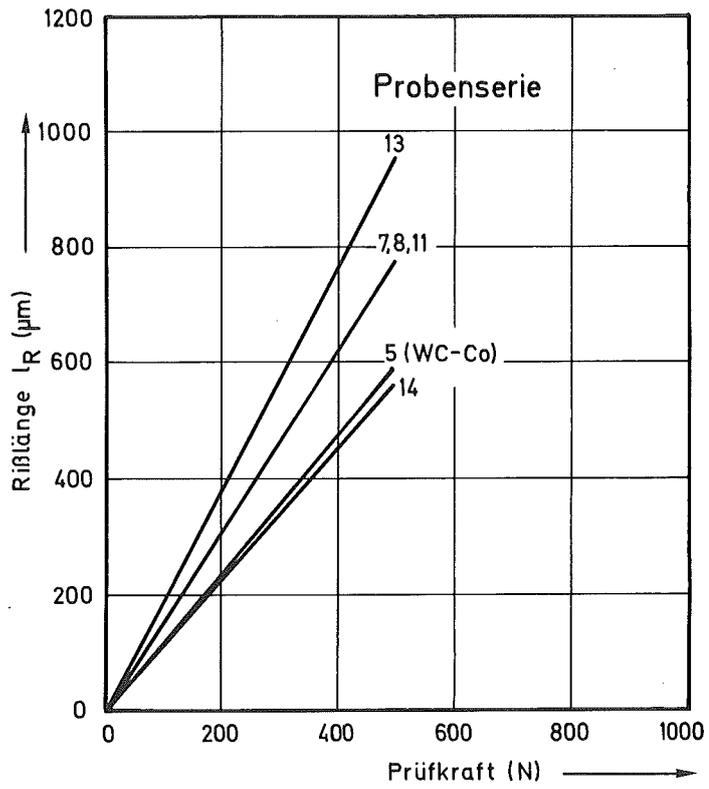


Abb. 9: Einfluss der Binderzusammensetzung auf die Steigung der Risslängen-Prüfkraft-Geraden der WC-6% Binder Hartmetalle

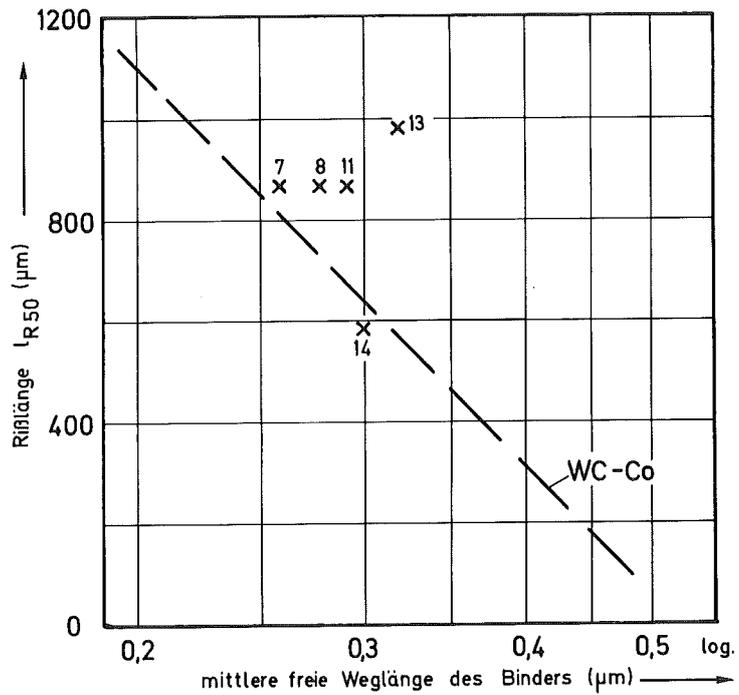


Abb.10: Einfluss der mittleren freien Weglänge auf die Risslänge der WC-6% (Fe-Co-Ni) Hartmetalle

die höhere Risslänge nicht erklären. Die Hartmetalle 8 und 14 besitzen einen höheren Skelettbildungsgrad als das WC-Co Hartmetall. Unter Berücksichtigung der Gefügekenngrossen kann der Schluss gezogen werden, dass nur das WC-Fe-Co-Ni Hartmetall Nr.13 dem konventionellen WC-Co Hartmetall eindeutig unterlegen ist. Die Hartmetalle 7,8 und 14 sind in dieser Beziehung auf jeden Fall gleichwertig.

Auch die Einbeziehung der Wirkung der Eigenspannungen in der WC Phase (s. Tab.4) auf die Risslänge führt zu keiner Änderung in der oben getroffenen Aussage.

Zusammenhänge zwischen der Risslänge und den Eigenschaften der Hartmetalle

Härte:

Viswanadham und Venables /7/ geben eine lineare Beziehung der Form

$$a = 1/w = A \cdot HV - B$$

zwischen der normierten Risslänge 'a' und der Vickershärte HV der Hartmetalle an. Die Lage der härtenormierten Risslängen-Geraden, d.h. die Werte der beiden Konstanten A und B, werden als Kenngrössen für die Beurteilung der Hartmetalle verwendet. Durch diese Art der Darstellung ist ein einfacher Vergleich verschiedener Hartmetallsorten möglich. Die Gefügekenngrossen brauchen nicht explizit berücksichtigt zu werden /7, 23/. Abb. 11 gibt die eigenen Ergebnisse in ähnlicher Darstellung wieder. Die Werte der WC-Fe-Co-Ni Hartmetalle liegen um die Gerade für die konventionellen WC-Co Hartmetalle. Wegen der geringen Anzahl der Messpunkte für die verschiedenen WC-Fe-Co-Ni Hartmetalle ist die Angabe einer Geraden-Gleichung wenig sinnvoll. Der Zusammenhang zwischen Härte und normierter Risslänge 'a' für die konventionellen WC-Co-Hartmetalle kann jedoch folgendermassen ausgedrückt werden:

$$a = 1/w = 0.0035 HV - 3,83 (\mu\text{m}/\text{N}).$$

Der Achsenabschnitt, der nach /7/ das Zweifache der Binderhärte beträgt, stimmt gut mit unserem Wert für das WC-Co Hartmetall überein. Die Steigung der Geraden unterscheidet sich jedoch wesentlich von dem Literaturwert /7/. Viswanadham und Venables /7/ haben die Beziehung zwischen der normierten Risslänge und der Härte zunächst empirisch gefunden und

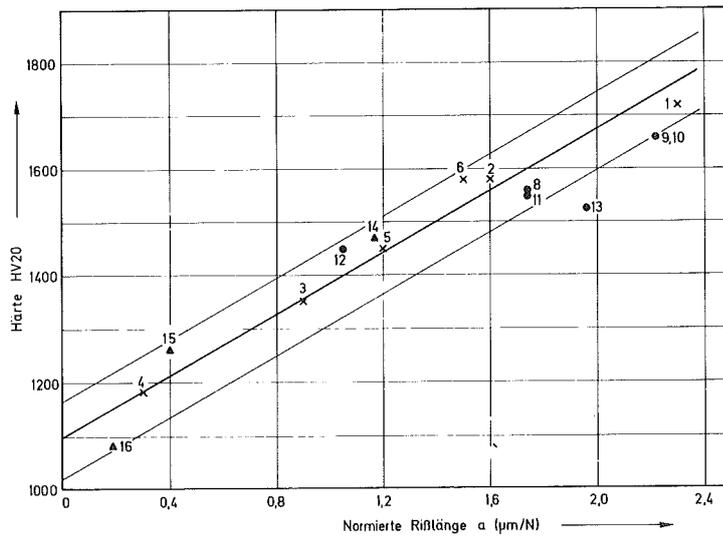


Abb.11: Abhängigkeit der Härte von der normierten Risslänge "a"

haben dann versucht, diesen Zusammenhang physikalisch zu begründen. Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem Risswiderstand $W (= 1/a)$ und der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} als gültig angenommen. Leider können weder Untersuchungen von Exner et al. /24/, Perrot /25/ noch eigene Untersuchungen /26/ die Gültigkeit dieser Annahme experimentell nachweisen. Dadurch ist der physikalische Hintergrund für den empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen Härte und normierter Risslänge noch ungeklärt.

Biegebruchfestigkeit:

Der Zusammenhang zwischen der Biegebruchfestigkeit und der normierten Risslänge für die WC-Fe-Co-Ni Hartmetalle mit verschiedenen Bindergehalten und -zusammensetzungen ist in Abb.12 dargestellt. Die Biegebruchfestigkeit nimmt mit zunehmender Risslänge ab. Es ist ersichtlich, dass die Risslängenprüfung ein empfindlicheres Mass für die Zähigkeit als für die Biegebruchfestigkeit darstellt.

Abrasiver Verschleisswiderstand:

Abb.13 stellt den Zusammenhang zwischen dem abrasiven Verschleiss (ermittelt mit dem Schleifradtest /27/) und der normierten Risslänge für

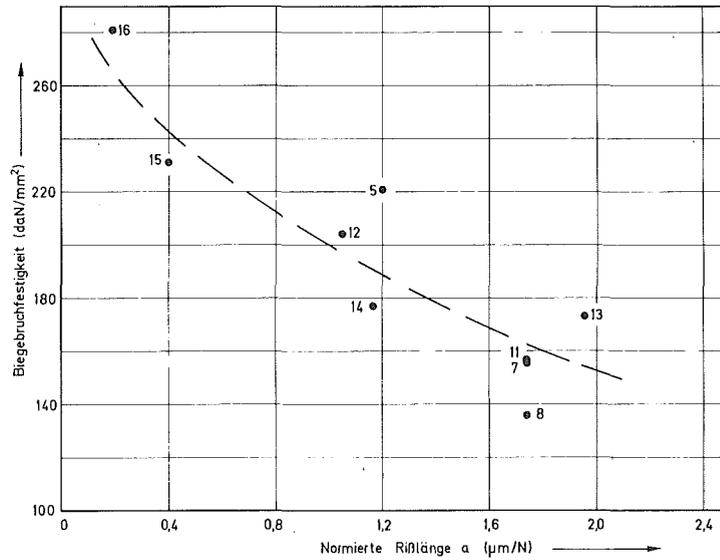


Abb.12: Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit von der normierten Rißlänge "a"

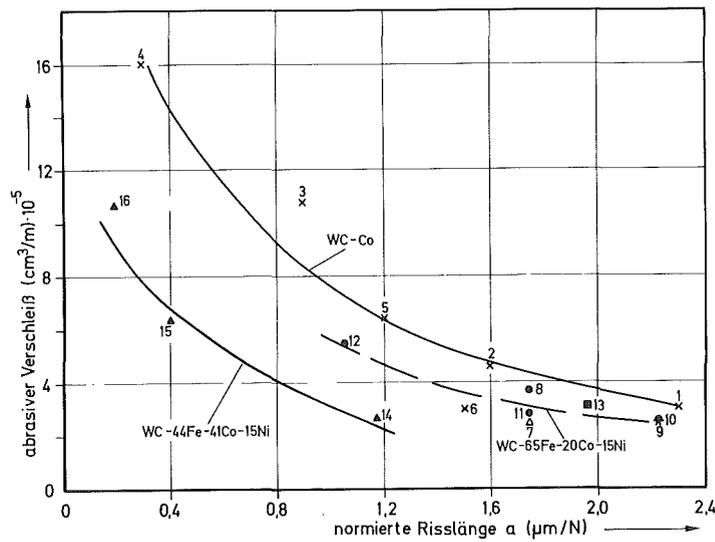


Abb.13: Abhängigkeit des abrasiven Verschleißes von der normierten Rißlänge "a"

die WC-Co bzw. WC-Fe-Co-Ni Hartmetalle dar. Die Bindelegierung bestimmt die Verschleisseigenschaften der Hartmetalle mit. Das WC-Co Hartmetall besitzt bei einer gegebenen Risslänge, den höchsten Verschleiss, das WC-44Fe-41Co-15Ni den niedrigsten. Die normierte Risslänge ist nicht in der Lage, die Verschleisseigenschaften der Hartmetalle vollständig zu beschreiben. Dies ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Belastungsarten und Rissausbreitungsmechanismen des Verschleisses und der Risslängenverfahren zurückzuführen. Allerdings wird der Verschleiss eher durch das Risslängenverfahren als durch die Härte oder Biegebruchfestigkeit beschrieben.

Zusammenfassung

Der Einfluss der Oberflächenpräparation auf das Risslängenverfahren, der in der Literatur mehrfach angegeben wird, wurde bestätigt. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass mechanisch aufgebrachte Druckeigenspannungen in der Wolframcarbidgephase zu wesentlich kürzeren Risslängen führt. Die mechanische Verformung der Oberflächenschichten könnten durch mechanisches Polieren, durch Glühen oder, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, durch elektrolytisches Polieren entfernt werden. Bei sachgemäss präparierten Probenoberflächen gehen die Risslängen-Prüfkraft-Geraden unabhängig von Bindergehalt oder -zusammensetzung durch den Koordinatenursprung. Infolge der grossen Auffächerung der Prüfkraftgeraden konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede im Zähigkeitsverhalten einzelner Hartmetalle gut zu ermitteln sind. Die engen Korrelationen, die zwischen den mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle und den Gefügekenngrossen bestehen, konnten anhand der Risslängenverfahren bestätigt werden. Die Empfindlichkeit der Risslängenverfahren für die Charakterisierung der Hartmetalle ist grösser als die der Härte oder der Biegebruchfestigkeit.

Der Zusammenhang zwischen normierter Risslänge und Biegebruchfestigkeit bzw. abrasivem Verschleiss ist nicht linear. Nur bei der Härte wurde eine lineare Abhängigkeit, wie auch in /7/ angegeben, festgestellt. Das Risslängenverfahren kann zur empirischen Bewertung bzw. Charakterisierung der Hartmetalle herangezogen werden. Neuere Arbeiten über das

Risslängenverfahren /7,24,25,28-30/ zeugen von dessen Bedeutung und weisen daraufhin, dass noch weitere grundlegende Arbeiten notwendig sind, um die physikalischen Grundlagen des Risslängenverfahrens zu ermitteln.

Danksagung

Unser herzlicher Dank gilt Herrn Dr. U.Wolfstieg, Institut für Werkstoffkunde I, Universität Karlsruhe, für die Hilfestellung bei der Durchführung der röntgenographischen Eigenspannungsmessungen.

Literatur

- /1/ H.Stabrey
Dissertation RWTH Aachen (1977)
- /2/ I.R.Pickens
Dissertation, Brown Univ. (1977)
- /3/ S.Palmqvist
Jernkontorets Ann. 141 (1957) 300-307
- /4/ S.Palmqvist
Archiv EHW 33 (1962) 629-34
- /5/ H.E.Exner
Proc. 2. Europ.Symp. PM Stuttgart, 8-10.5.1968, Bd.IIa
- /6/ W.Böhlke, K.Voigt
Neue Hütte 18 (1973) 41-44
- /7/ R.K.Viswanadham, S.D.Venables
Met.Trans. 8A (1977) 187-91
- /8/ H.E.Exner
Trans.Met.Soc. AIME 245 (1969) 677-83
- /9/ W.Dawihl, G.Altmeyer
Z.Metallkunde 55 (1964) 231-37
- /10/ R.Kieffer, F.Benesovsky
Hartmetalle, Springer Verlag, Wien (1965) S.128
- /11/ S.Öhman, E.Pärnama, S.Palmquist
Jernkontorets Ann. 151 (1967) 126-59

- /12/ M.Yokohama, T.Sadahiro
J.Jap.Soc.Powder + Powder Met.16 (1970) 345-50
- /13/ A.Miyoshi, A.Hara, Y.Sugimoto
Planseeber. Pulvermet. 15 (1967) 187-96
- /14/ A.Hara, M.Megata, S.Yazu
Powder Met.Int. 2 (1970) 2, 43-47
- /15/ P.O.Snell, E.Pärnama
Planseeber. Pulvermet. 22 (1973) 271-80
- /16/ T.Larssen-Basse, C.M.Perrott, P.M.Robinson
Matls. Science and Engineering 13 (1974) 83-91
- /17/ H.E.Exner
Powder Met. 13 (1970) 428-448
- /18/ J.Hinnüber, K.Kinna
Techn.Mitt.Krupp Forsch.-Ber.19 (1961) 130-53
- /19/ J.L.Chermant, A.Deschanvres, F.Osterstock
Powder Metallurgy 20 (1977) 2, 63-69
- /20/ J.L.Chermant, F.Osterstock
J.Matls. Science 11 (1976) 139-51
- /21/ H.E.Exner, J.Gurland
Powder Met. 13 (1970) 13-31
- /22/ H.E.Exner
Int.Met. Reviews; (1979) 4, 149 - 173
- /23/ R.K.Viswanadham, B.Sprissler, W.Precht, J.D.Venables
Met.Trans.A. 10A (1979) 599-602
- /24/ H.E. Exner, J.R.Pickens, J.Gurland
Vortrag 5.Europ. Symp. über Pulvermetallurgie, Stockholm,
4-8.6.1978
- /25/ C.M.Perrott
Wear 47 (1978) 81-91
- /26/ L.Prakash
unveröffentlichte Ergebnisse
- /27/ H.Feld, P.Walter
Z.Werkstoffkunde 7 (1976) 300-303
- /28/ I.M.Ogilvy, C.M.Perrott, J.W.Suiter
Wear 43 (1977) 239-52
- /29/ C.M.Perrott
Wear 45 (1977) 293-309
- /30/ K.H. zum Gahr
Z.Metallkunde 69 (1978) 534-39

Zur Bestimmung des in der Binderphase von
WC-Hartmetallen gelösten Wolframs

H.Schneider, L.Prakash, J.Biel, Ch.Gosgnach, G.Nagel, K.Schäfer

Zusammenfassung

Es wurden die in der Binderphase von WC-Hartmetallen gelösten Wolfram-Mengen bestimmt. Befriedigende Ergebnisse wurden beim Vorliegen von zerkleinertem Hartmetall mit einer Partikelgröße $>100 \mu\text{m}$ erzielt. Die ermittelten Wolframlöslichkeiten in der Binderphase der WC-Hartmetalle mit verschiedenen Bindelegierungen zeigen, daß die Löslichkeit von der Binderzusammensetzung abhängig ist. Der Einfluß des Gesamtkohlenstoffgehaltes des Hartmetalles ist jedoch von übergeordneter Bedeutung. Die Korngrößencharakteristik des eingesetzten Wolframcarbids ist ein weiterer Parameter, der die Wolframlöslichkeit beeinflusst. Die in der Binderphase der optimierten WC-Fe/Co/Ni-Hartmetalle gelöste Wolframmenge liegt niedriger als bei den konventionellen WC-Co-Hartmetallen.

Einleitung

Konventionelle Hartmetalle bestehen aus der harten verschleißfesten Wolframcarbidgephase und der zähen Kobalt-Binderphase. Die Eigenschaften des Hartmetalls werden durch die Eigenschaften der Carbidgephase, der Binderphase und der Wechselwirkung zwischen der Carbidge- und Binderphase bestimmt. Obwohl der Anteil des Binders am Hartmetall gewichtsmäßig gering ist, beeinflusst die Binderphase wesentlich die Eigenschaften des Hartmetalls. Die "in situ" Binderphase der WC-Co-Hartmetalle besteht nicht aus reinem Kobalt, sondern ist eine Legierung aus Kobalt, Wolfram und Kohlenstoff. Die im Binder gelösten Mengen an Wolfram und Kohlenstoff beeinflussen seine Eigenschaften und damit die Eigenschaften des Hartmetalls /1/. Es kann als gesichert angesehen werden, daß die Wolfram-Löslichkeit im Binder vom Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls abhängig ist. Je höher der Kohlenstoffgehalt, umso niedriger ist die Löslichkeit des Wolframs im Binder. Abb.1 zeigt die Eigenschaften eines Hartmetalls in Abhängig-

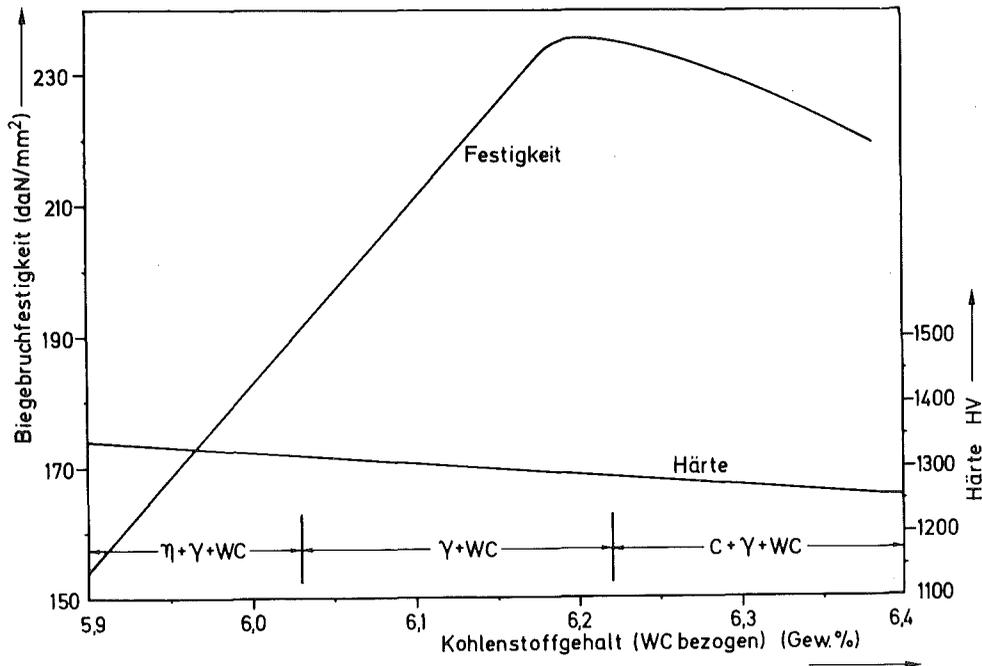


Abb. 1: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Eigenschaften von WC-10% Co Hartmetallen /2/

keit vom Kohlenstoffgehalt /2/. Die niedrige Zähigkeit bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten ist sowohl auf die große Menge an gelöstem Wolfram als auch auf die Bildung der spröden Doppelcarbide (η -Phase) zurückzuführen. Bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten tritt freier Kohlenstoff im Gefüge des Hartmetalls auf, was ebenfalls zähigkeitsvermindernd wirkt.

Arbeiten über den Ersatz des Kobalt-Binders in WC-Hartmetallen durch eisenreiche FeCoNi-Bindelegierungen haben gezeigt, daß die Eigenschaften dieser Hartmetalle ebenfalls vom Kohlenstoffgehalt abhängig sind /3/. Die in den Eisenbasis-Binder-Legierungen gelösten Mengen an Kohlenstoff und Wolfram können zu Änderungen in der Festigkeit und in der Phasenzusammensetzung dieser Legierungen führen.

Die Festigkeit und die Phasenzusammensetzung der Eisenbasis-Binder-Legierungen hängen von den gelösten Mengen an Kohlenstoff und Wolfram ab. Durch Variation der im Binder gelösten Mengen kann eine Optimierung der Eigenschaften der WC-FeCoNi-Hartmetalle erfolgen. Es ist daher

erforderlich, die in der FeCoNi-Bindelegierung gelösten Anteile an gelöstem Wolfram zu bestimmen.

Bestimmung des in der Bindephase gelösten Wolframs

Zur Bestimmung des in der Bindephase von WC-Co-Hartmetallen gelösten Wolframs sind in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben. So wird von Jonsson /4/ aus dem auf <100 µm zerkleinerten Hartmetall durch Behandeln mit kochender 5 m Salzsäure die Bindephase herausgelöst und das Wolfram anschließend röntgenfluoreszenzspektrometrisch bestimmt. Rüdiger et al /1/ führen die Isolierung der Binderphase potentiostatisch bzw. galvanostatisch durch, die anschließende Bestimmung des Wolframs erfolgt auch unter Verwendung der RFA.

Die Bestimmung des gelösten Wolframs in der Bindephase der WC-FeCoNi-Hartmetalle wurde in Anlehnung an das von Jonsson beschriebene Verfahren durchgeführt. Das Nachwaschen des Filters mit Ammoniak-Lösung wurde jedoch etwas abgeändert, da festgestellt wurde, daß die von Jonsson angegebene Menge an Ammoniak-Lösung nicht immer ausreichend war, um am Löserückstand anhaftende Wolframsäure herauszulösen. Dies kann an folgendem Beispiel gezeigt werden:

Hartmetall	Wolframgehalt (Gew.%)	
	nachgewaschen mit 1-2 ml 6,8 m Ammoniak-Lösung	nachgewaschen mit 2x je 10 ml 5%iger Ammoniak-Lösung
WC + 20% Binder 50 Co-25 Fe-25 Ni	6,2	8,5
WC + 20% Binder 44 Fe-41 Co-15 Ni	6,4	8,1

Bei der Analyse verschiedener Proben lieferten Doppelbestimmungen oft sehr unterschiedliche Werte. Daraufhin wurde Probematerial mit einer Korngröße von >100 µm verwendet und es konnte festgestellt werden, daß die in Gegenwart feineren Probematerials durchgeführten Bestimmungen höhere Wolfram-Gehalte ergaben:

Hartmetall	Gefundener Wolframgehalt Gew.% bei einer Partikelgröße des Probenmaterials	
	>100 µm	<100 µm
WC + 20% Binder 65 Fe 20 Co 15 Ni	0,98	0,11 / 0,13
WC + 20% Binder 44 Fe 41 Co 15 Ni	2,1	0,16 / 0,16

Es wurde daraufhin feinzerkleinertes, reines, gesintertes Wolframcarbidgebiet demselben Löseprozeß unterworfen und es konnte festgestellt werden, daß 0,5% Wolfram, bezogen auf die WC-Einwaage in Lösung gegangen sind. Bezogen auf 20% Binderphase würde dies einen Gehalt von 2,5% gelösten Wolfram vortäuschen. Dies zeigt, daß an in feiner Form vorliegendem WC Oxidationsvorgänge erfolgen können, die eine Löslichkeit des Wolframs unter den angewandten Lösebedingungen zur Folge hat. Aus diesem Grunde wurden für die Bestimmungen nur Probematerialien mit einer Partikelgröße >100 µm eingesetzt. Bei Einsatz gröberer Analysenmaterials ist es selbstverständlich nicht immer möglich, die gesamte Binderphase herauszulösen. Es wurde daher der Löserückstand zurückgewogen und die in der Lösung gefundenen Wolfram-Mengen auf die Gewichts-differenz Einwaage minus Löserückstand bezogen.

Die Ergebnisse der Wolframbestimmung in der Binderphase der verschiedenen Hartmetalle sind in Tab. 1 wiedergegeben. Nachfolgend eine kurze Beschreibung des angewandten Bestimmungsverfahrens:

Eine Einwaage von ca. 60 mg des Probematerials mit einer Partikelgröße >100 µm wird in 5 ml Salzsäure 1 + 1 eine Stunde bei 80°C unter Rühren gelöst. Dann wird die heiße Lösung über ein gewogenes Membranfilter (BS 2 µm) vom ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltriert und mit heißer Salzsäure 1 + 1 und anschließend mit heißem Wasser nachgewaschen. Dann wird mit warmer Ammoniaklösung 1 + 1 der Löserückstand behandelt, um evtl. anhaftende Wolframsäure in Lösung zu bringen. Nach dem Nachwaschen mit heißem Wasser wird das Filter mit dem Löserückstand bei 80°C getrocknet und anschließend gewogen. Das Filtrat wird mit ca. 10 ml Schwefelsäure 1 + 1 versetzt und eingeeengt. Dann wird die Lösung in ein Platingefäß übergespült und bis zum Trocknen abgenebelt. Man fügt 7 g wasserfreies Natriumtetraborat hinzu und schmilzt den Abdampfrückstand auf. Die flüssige Schmelze wird in eine heiße Platin-Matrize gegossen.

Tab. 1: Wolfram-Gehalt in der Bindephase verschiedener WC-Hartmetalle

Proben Nr.	Zusammensetzung der Bindephase (Gew.%)	Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls C_{WC} (Gew.%)	Gelöster Wolfram im Binder (Gew.%)
1	100 Co	6,13	2,8
2	100 Fe	6,45	0,1
3	100 Ni	6,15	4,9
4	88 Fe 12 Ni	6,20	1,0
5	88 Fe 12 Ni	6,31	0,1
6	80 Fe 20 Ni	6,36	0,16
7	65 Fe - 20 Co - 15 Ni	6,29	0,32
8	65 Fe - 20 Co - 15 Ni	6,46	0,05
9	65 Fe - 20 Co - 15 Ni (WC-feinkörnig)	6,31	0,12
10	65 Fe - 20 Co - 15 Ni (WC-grobkörnig)	6,29	0,82
11	50 Fe - 25 Co - 25 Ni	5,96	8,
12	50 Fe - 25 Co - 25 Ni	6,38	0,13
13	45 Fe - 40 Co - 15 Ni	6,00	8,1
14	45 Fe - 40 Co - 15 Ni	6,41	0,16
15	25 Fe - 50 Co - 25 Ni	6,05	7,3
16	25 Fe - 50 Co - 25 Ni	6,25	0,28

Nach dem Erkalten des Schmelzkuchens wird die nun vorliegende Boraxscheibe zur Messung eingesetzt.

Gemessen wird die Röntgenfluoreszenzintensität der $W_{L\alpha 1}$ -Linie unter Verwendung des LiF-Kristalls. Die Anregung erfolgt z.B. unter Verwendung der Cr-Röhre mit 55 kV und 36 mA. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Boraxscheiben mit bekannten Wolfram-Gehalten unter den gleichen Meßbedingungen gemessen und die gemessenen Intensitäten gegen die eingesetzten Wolfram Mengen aufgetragen. Zur Berechnung des im Binder gelösten Wolframs wird auf die Gewichts-differenz Einwaage - Löserückstand bezogen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse, die in Tab. 1 zusammengefaßt sind, zeigen, daß Unterschiede in der Löslichkeit des Wolframs in den Bindelegierungen der Hartmetalle vorhanden sind. Da der Kohlenstoffgehalt der Hartmetalle nicht gleich war, ist es nicht möglich, anhand der begrenzten Anzahl der Versuche quantitative Angaben über die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung zu machen. Es ist jedoch eindeutig zu erkennen, daß der Kohlenstoffgehalt die W-Löslichkeit stark beeinflusst. Die Löslichkeit des Wolframs im Binder ist umso geringer, je höher der Kohlenstoffgehalt des Hartmetalles ist.

Sowohl Literaturangaben /5,6/ als auch die eigenen Untersuchungen haben gezeigt, daß der Gesamtkohlenstoffgehalt der WC-Hartmetalle mit eisenhaltigen Bindelegierungen höher liegen muß als der stöchiometrische Kohlenstoffgehalt des Wolframcarbids, um optimale Hartmetalleigenschaften zu erreichen. Beim Vorliegen des optimalen Kohlenstoffgehaltes ist, wie aus Tab. 1 ersichtlich, die in der eisenhaltigen Bindephase gelöste Wolfram-Menge gering. Bei den konventionellen WC-Co Hartmetallen führt ein Kohlenstoffgehalt, der dem stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt des WC entspricht, zu günstigen Eigenschaften. Bei einem solchen optimalen WC-Co Hartmetall ist die Wolframlöslichkeit im Binder wesentlich höher als bei den optimalen WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen. Eine Erniedrigung des Kohlenstoffgehaltes der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle führt allerdings zu einer erhöhten Wolframlöslichkeit (vgl. Tab. 1). Dies be-

deutet, daß die Unterschiede in den gelösten Wolframmengen in der Bindephase der optimalen WC-Co und der optimalen WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle auf die unterschiedlichen C-Gehalte dieser Hartmetalle zurückzuführen sind. Die Unterschiede in der Wolframlöslichkeit im Binder bei einer Änderung in der Korngröße des eingesetzten Wolframcarbidgepulvers weist darauf hin, daß auch die Wolframcarbidgekorngrößencharakteristik die Löslichkeitsverhältnisse im Binder beeinflusst.

Die in der Bindephase eines nickelgebundenen Hartmetalls gelöste Menge an Wolfram ist höher als die in der Bindephase eines WC-Co Hartmetalls mit etwa gleichem Kohlenstoffgehalt. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren /7,8/, da Nickel bei Raumtemperatur mehr Wolfram lösen kann als Cobalt.

Die mechanischen Eigenschaften der hier untersuchten Hartmetalle sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Wie vielfach bekannt, sind die Eigenschaften der Hartmetalle sehr stark vom Kohlenstoffgehalt bzw. vom gelösten W-Gehalt des Binders abhängig. Bei niedrigen C-Gehalten treten zwar die spröden Doppelcarbide auf. Aber es sind nicht allein die Doppelcarbide, die die Zähigkeit der Hartmetalle herabsetzen, auch die hohe Wolframlöslichkeit wirkt zähigkeitsmindernd. Die höhere Wolframlöslichkeit bei den niedrig kohlenstoffhaltigen Hartmetallen bewirkt weder eine Verbesserung der Härte noch des Verschleißverhaltens. Eine Ausnahme bildet das 88 Fe-12 Ni gebundene Hartmetall, das bei niedrigem C-Gehalt eine höhere Härte aufweist. Röntgenographisch wurde festgestellt, daß die Bindephase der niedrig kohlenstoffhaltigen Variante dieses Hartmetalls hauptsächlich kubisch raumzentriert ist. Beim Vorliegen höherer Kohlenstoffgehalte ist die Bindephase fast ausschließlich kubisch flächenzentriert. Die Änderung in der Härte ist auf eine Änderung in den Phasenanteilen krz/kfz der Bindephase zurückzuführen. Kohlenstoff stabilisiert die kfz Phase, Wolfram dagegen die krz Phase. Da hohe Kohlenstoffgehalte zu niedrigen W-Gehalten im Binder führen, wird die kfz Phasenstabilisierung noch verstärkt. Außer der Änderung in den Bindephasenanteilen bewirken die gelösten C- und W-Anteile auch Änderungen in der Morphologie der krz Phase und damit auch Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Bindephase.

Tab. 2: Mechanische Eigenschaften der WC-Hartmetalle

Zusammensetzung des Binders (Gew. %) Fe - Co - Ni	Gesamt C-Geh. C _{WC} (Gew. %)	Härte HV 10	Biegebruch- festigkeit (daN/mm ²)	abrasiver Verschleiß (cm ³ /m)·10 ⁻⁵	Bemerkungen zum Gefüge
0 - 100 - 0	6,13	1000	338±16	38	
100 - 0 - 0	6,23	880	128±11	-	η - Phase
100 - 0 - 0	6,45	910	260±21	28	
0 - 0 - 100	6,15	820	219±34	45	
88 - 0 - 12	6,20	1200	136±18	22	η - Phase
88 - 0 - 12	6,31	980	263±6	27	
80 - 0 - 20	6,36	880	331±4	15	
65 - 20 - 15	6,29	1160	351±33	22	
65 - 20 - 15	6,46	1180	321±26	16	
65 - 20 - 15	6,31	1 30	331±35	22	WC-feinkörnig
65 - 20 - 15	6,29	890	301±16	12	WC-grobkörnig
50 - 25 - 25	5,96	750	117±30	46	η - Phase
50 - 25 - 25	6,33	850	342±7	20	
45 - 40 - 15	6,00	870	120±10	29	η - Phase
45 - 40 - 15	6,41	960	333±19	22	
25 - 50 - 25	6,05	840	205±21	52	
25 - 50 - 25	6,23	840	318±15	37	

Literatur

- /1/ O.Rüdiger, D.Hirschfeld, A.Hoffmann, J.Kolasha, G.Ostermann,
J.Willbrand
Techn. Mitt. Krupp 29 (1971) 1 - 14
- /2/ H.Suzuki, H.Kubota
Planseeber. Pulvermet. 14 (1966) 96 - 109
- /3/ L.Prakash
KfK-Ext. 6/78-1 (1978) S.87-94
- /4/ H.Jonsson
Planseeber. Pulvermet. 21 (1973) S. 187-209
- /5/ D.Moskowitz, M.J.Ford, M. Humenik
Int. J.Powder Met. 6 (1970), 55-64
- /6/ C.Agte
Neue Hütte 1 (1956), 333-38
- /7/ W.Flurschutz
II.Int. Pulvermet. Tagung, Eisenach 1961
Akademie Verlag, Berlin (1962) S. 385-89
- /8/ K.Hayashi, H.Suzuki, K.Kawakatsu
J.Jap. Inst.Metals 32 (1968), 997-1003

Ternäre Carbidsysteme der hochschmelzenden Übergangsmetalle

H. Holleck

Zusammenfassung

Das Auftreten von ternären Carbiden der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe wird aufgezeigt und diskutiert. Die Phasenbeziehungen dieser Verbindungen werden an Hand isothermer Schnitte dargestellt und die Bedeutung verschiedener Phasen im Hinblick auf eine Anwendung erörtert.

Einführung und Übersicht

Die Carbide und Nitride der Übergangsmetalle - gemeinsam mit den Boriden und Siliziden als Hartstoffe bezeichnet - weisen eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie sowohl für den Technologen als auch für den Wissenschaftler zu einer besonders interessanten Verbindungsgruppe machen. Die am meisten genutzte Eigenschaft ist die hohe Härte. Diese kommt besonders zur Geltung bei Anwendungen wie Sinterhartmetallen, Gußhartmetallen, Verschleißteilen oder verschleißfesten Schichten, Schnellstählen u.a. Die extrem hohen Schmelzpunkte bis über 4200 K haben sie als Hochtemperaturwerkstoffe, wie z.B. Tiegelmaterialeien oder Schutzschichten, interessant gemacht. Ausgezeichnete thermische und elektrische Leitfähigkeit, hohe Sprungpunkte der Supraleitfähigkeit, gute chemische Beständigkeit und katalytische Eigenschaften sowie hohe Werte des Elastizitätsmoduls sind nur einige weitere Eigenschaften, die diese Verbindungen auszeichnen. Das Spektrum der Eigenschaften und gleichzeitig der Möglichkeiten sie zu beeinflussen, wird durch die weiten homogenen Bereiche der Carbide und Nitride, verbunden mit Defektstrukturen im Kohlenstoff- bzw. Stickstoffteilgitter, beträchtlich erhöht. Als Beispiel ist in Abb.1 die Härte und die Biegebruchfestigkeit von Tantalcarbid in Abhängigkeit von der Stöchiometrie wiedergegeben (Übersichten über den Aufbau der binären Carbidsysteme vgl. (a-c)).

Neben den Möglichkeiten der Eigenschaftsänderung bzw. -optimierung durch Variation des Nichtmetall/Metall-Verhältnisses bietet sich auch der Austausch der Metallatome in den ternären Systemen an, der sowohl bei Carbiden als auch bei Nitriden in weiten Bereichen möglich ist. In beiden

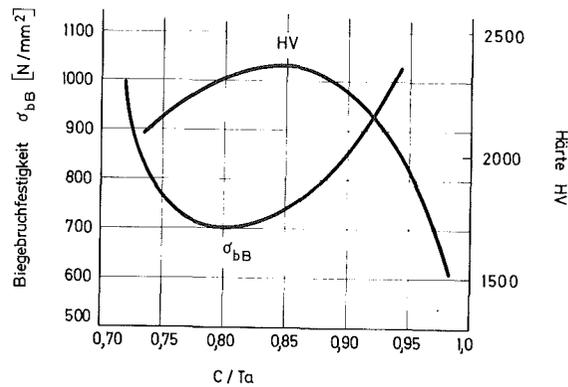


Abb.1: Verlauf der Härte und Biegebruchfestigkeit für unterstöchiometrisches TaC_{1-x} (nach /101/)

Fällen ist eine Änderung der VEK (Valenzelektronenkonzentration) und damit des Bindungszustandes von teilweise beträchtlichen Eigenschaftsänderungen begleitet. Beim Übergang von den Carbiden der Übergangsmetalle der 4. Gruppe zu jenen der 6. Gruppe ändern sich bestimmte, technologisch sehr wichtige Eigenschaften in charakteristischer Weise. In Abb.2 ist diese Änderung für die Härte, die Warmhärte, die Löslichkeit in den Metallen der Eisengruppe sowie den Benetzungswinkel mit diesen Metallen aufgetragen. Diese Mittelwerte für die einzelnen Gruppen lassen sich durch Mischkristallbildung zwischen den Phasen gezielt verändern. Bei den mehrkomponentigen Hartstoffen beeinflussen darüber hinaus auch Ungleichgewichtszustände im weitesten Sinne, Spannungszustände im Gitter durch Mischkristallbildung sowie die Gefügeausbildung die Eigenschaften (vgl. z.B. /102/). In den meisten Fällen der Praxis sind es gerade ternäre oder mehrkomponentige Hartstoffe die eingesetzt oder entwickelt werden, so z.B. in Hartmetallen,

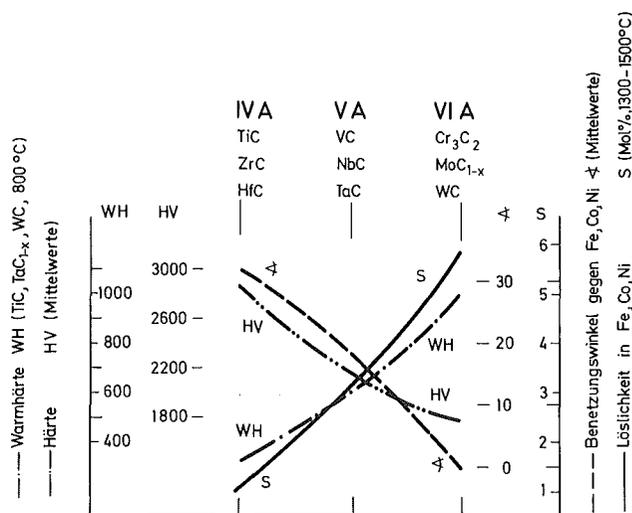


Abb.2: Änderung der Härte, der Warmhärte, des Benetzungswinkels gegen Fe, Co, Ni und der Löslichkeit in Fe, Co, Ni in Abhängigkeit von der Stellung der Carbid bildenden Metalle im Periodensystem

als Supraleiter oder aber die als Konstituenten auftreten, z.B. in gehärteten Stählen oder Schnellstählen bzw. als Reaktionsprodukte bei Hochtemperaturanwendungen. Die Kenntnis der Phasenbeziehungen in den Carbidsystemen, vor allem bei mehreren Komponenten, ist die Grundlage für jedes Verständnis der Eigenschaften und für deren gezielte Veränderung. Beispiele aus der Praxis verdeutlichen dies eindrucksvoll. Im Bereich der in dieser Arbeit behandelten Systemgruppe (ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe) liegen die interessantesten Carbidszusammensetzungen für verschleißfeste Werkstoffe. Hierfür sind die extremen Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich.

Der Aufbau der ternären Carbidsysteme der 4., 5. und 6. Gruppe und die gegenseitigen Löslichkeiten der binären Carbide wurden in einigen Sammelwerken schon früher, meist allerdings nur für bestimmte Systemgruppen, behandelt (a-c). Besonders bei den Carbidsystemen der hochschmelzenden Übergangsmetalle hat das steigende Interesse viele neuere Arbeiten und Ergebnisse zur Folge. Nachfolgend wird versucht, einen möglichst konsistenten Überblick über die ternären Carbide und deren Phasenbeziehungen zu geben. Hierzu wurden die Literatur kritisch ausgewertet und eigene Untersuchungsergebnisse eingebaut. Im Gegensatz zu anderen Carbidskombinationen läßt sich ein recht übersichtliches Bild über den Aufbau dieser nachfolgend im einzelnen beschriebenen Systeme gewinnen. Dies gilt jedoch nur für höhere Temperaturen ($\sim > 1700$ K), wo die Gleichgewichtseinstellung leicht zu erreichen ist und Entmischung bzw. Ordnung noch nicht auftreten. Das Verhalten der Mischphasen und Systeme bei den für die Praxis besonders interessanten tieferen Temperaturen ist gar nicht oder nur unzureichend bekannt. Ausdruck hierfür sind oftmals unerwartete Eigenschaftsänderungen, die nicht ohne weiteres erklärt werden können.

In Tab. 1 sind die ternären Carbide der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit ihren Strukturdaten aufgeführt. Ternäre Verbindungen ergeben sich bei dieser Systemgruppe bevorzugt durch ausgedehnte oder vollständige Mischkristallbildung der binären Carbide. Reine Komplexcarbide sind selten. Abb. 3 verdeutlicht das Auftreten vollständiger fester Lösungen der einzelnen Monocarbide MC (a) und Subcarbide M_2C (b). Die Nutzung der Löslichkeiten sowie die nachfolgend skizzierten Phasen-

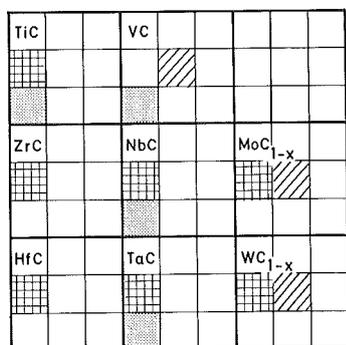
Tab. 1. : Ternäre Carbide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe

Phase	Strukturtyp Raumgruppe	Gitterkonstante (nm)	Existenzbereich Bemerkung	Literatur
(Ti,Zr)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	leicht positive Abweichung von der Linearität	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und ZrC; Entmischungstemperatur ~ 2300 K	/a,b/
(Ti,Hf)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	leicht positive Abweichung von der Linearität	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und HfC; Entmischungstemperatur ~ 2100 K	/a,b/
(Ti,V)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	lineare Beziehung	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und VC	/a,b, 6 - 9/
(Ti,Nb)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	lineare Beziehung	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und NbC	/a,b, 11,12/
(Ti,Ta)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	lineare Beziehung	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und TaC	/a,b, 13/
(Ti,Mo)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und MoC _{1-x} oberhalb 2133 K	/56 - 60, 41/
(Ti,W)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide TiC und WC _{1-x} oberhalb 2800 K	/61,62/ /100/
(Zr,Hf)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	lineare Beziehung	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide ZrC und HfC	/a,b/
(Zr,Nb)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	geringfügig negative Ab- weichung von der Li- nearität	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide ZrC und NbC	/a, 11, 12/
(Zr,Ta)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	geringfügig negative Ab- weichung von der Li- nearität	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide ZrC und TaC	/a,b/
(Zr,Mo)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide ZrC und MoC _{1-x} oberhalb 2133 K	/63,64/
(Zr,W)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollkommene Mischbarkeit der binären Carbide ZrC und WC _{1-x} oberhalb 2800 K	/65,66/
(Hf,Nb)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	lineare Beziehung	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide HfC und NbC	/a,11,12/
(Hf,Ta)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	geringfügig negative Ab- weichung von der Lineari- tät	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide HfC und TaC	/a,b/
(Hf,Mo)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide HfC und MoC _{1-x} oberhalb 2133 K	/71-75/
(Hf,W)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide HfC und WC _{1-x} oberhalb 2800 K	/68,78, 41/

Phase	Strukturtyp Raumgruppe	Gitterkonstante (nm)	Existenzbereich Bemerkung	Literatur
(V,Nb)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	geringfügige positive Abweichung von der Linearität	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide VC und NbC oberhalb etwa 1750 K	/3,5/
(V,Nb) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide V ₂ C und Nb ₂ C	/b/
(V,Ta)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	geringfügige positive Abweichung von der Linearität	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide VC und TaC oberhalb etwa 1600 K	/3,5/
(V,Ta) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide V ₂ C und Ta ₂ C	/26/
(V _{1-y} Cr _y)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	Lösung von "CrC" in VC bis etwa (V _{0.6} Cr _{0.4})C	/28,29/
(V _{1-y} Cr _y) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	Lösung von "Cr ₂ C" in V ₂ C bis etwa (V _{0.5} Cr _{0.5}) ₂ C. Umwandlung hex. → orthorh. unklar	/28,29/
VCr ₂ C ₂	orthorh., Cr ₃ (C,N) ₂ D_{2h}^{17} - Cmcm	a = 0.693 b = 0.934 c = 0.289	homogener Bereich	/28,29, 91/
(V,Mo)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide VC und MoC _{1-x} oberhalb 2133 K	/31,32, 78/
(V,Mo) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide V ₂ C und Mo ₂ C	/31,59/
(V,W)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide VC und WC _{1-x} oberhalb 2800 K	/35,59, 41/
(V,W) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide V ₂ C und W ₂ C	/35,59/
(Nb,Ta)C	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	lineare Beziehung	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide NbC und TaC	/b/
(Nb,Ta) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide Nb ₂ C und Ta ₂ C	/b/
(Nb,Mo)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollständige Mischbarkeit der binären Carbide NbC und MoC _{1-x} oberhalb 2133 K	/33/
(Nb _y Mo _{1-y}) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	Lösung von Nb ₂ C in Mo ₂ C bis etwa (Mo _{0.6} Nb _{0.4}) ₂ C	/33/
(Nb,W)C _{1-x}	kfz., NaCl O_h^5 - Fm3m	-	vollständige Mischbarkeit von NbC und WC _{1-x} oberhalb 2800 K	/b/
(Nb _y W _{1-y}) ₂ C	hex., L'3 D_{6h}^4 - P6 ₃ /mmc	-	Lösung von Nb ₂ C in W ₂ C bis etwa (W _{0.6} Nb _{0.4}) ₂ C	/b/

Phase	Strukturtyp Raumgruppe	Gitterkonstante (nm)	Existenzbereich Bemerkung	Literatur
$(Ta,Mo)C_{1-x}$	kfz., NaCl $O_h^5 - Fm\bar{3}m$	-	vollständige Mischbarkeit von TaC und MoC_{1-x} oberhalb 2133 K	/34/
$(Ta,Mo)_2C$	hex., L'3 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	-	vollständige Mischbarkeit von TaC und Mo_2C oberhalb etwa 2500 K	/34/
$(Ta,W)C_{1-x}$	kfz., NaCl $O_h^5 - Fm\bar{3}m$	-	vollständige Mischbarkeit von TaC und WC_{1-x} oberhalb 2800 K	/59,37, b/
$(Ta,W)_2C$	hex., L'3 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	-	vollständige Mischbarkeit von Ta_2C und W_2C oberhalb etwa 2730 K	/b/
$(Cr_yMo_{1-y})_2C$	hex., L'3 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	-	Lösung von " Cr_2C " in Mo_2C bis etwa $(Cr_{0.66}Mo_{0.34})_2C$	/44,46/
$(Cr_{1-x}Mo_y)_{23}C_6$	kub., $Cr_{23}C_6$ $O_h^5 - Fm\bar{3}m$	-	Lösung von " $Mo_{23}C_6$ " in $Cr_{23}C_6$ bis etwa $(Cr_{0.8}Mo_{0.2})_{23}C_6$	/44,46/
$(Cr_yW_{1-y})_2C$	hex., L'3 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	-	Lösung von " Cr_2C " in W_2C bis etwa $(Cr_{0.8}W_{0.2})_2C$	/45,46/
$(Mo,W)C$	hex., WC $D_{3h}^3 - P6m2$	-	vollständige Mischbarkeit von MoC und WC unterhalb 1453 K	/50/
$(Mo_{1-y}W_y)C_{1-x}$	kfz., NaCl $O_h^5 - Fm\bar{3}m$	-	Lösung von WC_{1-x} in $\alpha-MoC_{1-x}$ bis etwa $(Mo_{0.65}W_{0.35})C_{1-x}$	/50/
$(Mo_{1-y}W_y)C_{1-x}$	hex., $D_{4h}^4 - P6_3/mmc$	-	Lösung von WC_{1-x} in $\eta-MoC_{1-x}$ bis etwa $(Mo_{0.6}W_{0.4})C_{1-x}$	/50/
$(Mo,W)_2C$	hex., L'3 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	-	vollständige Mischbarkeit von Mo_2C und W_2C	/50/

a)



b)

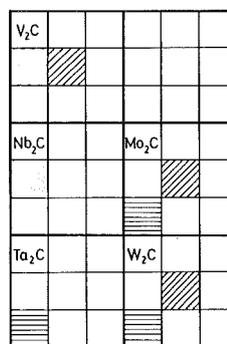


Abb.3: Mischbarkeit isotyper Monocarbide MC und Subcarbide M_2C der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe. (Gleiche Zeichnung bei den einzelnen Verbindungen bedeutet vollständige Mischbarkeit.)

beziehungen stellen die Grundlage dar, für eine Weiterentwicklung vieler technologisch interessanter Verbindungen sowie für die zunehmend an Bedeutung gewinnende Frage nach Ersatzelementen für knapper werdende Materialkomponenten.

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4. Gruppe

Der Aufbau der Systeme Ti-Zr-C, Ti-Hf-C und Zr-Hf-C wird durch die Mischphasen $(Ti,Zr)C_{1-x}$, $(Ti,Hf)C_{1-x}$ und $(Zr,Hf)C_{1-x}$ als einzige ternäre Verbindungen bestimmt /a,b, 1,2/ (vgl. Abb.4, 6 und 8). Die kritischen Entmischungstemperaturen liegen im System TiC_{1-x} -ZrC bei 2300 K und im System TiC_{1-x} -HfC bei etwa 2100 K /b,2/ (vgl. Abb.5 und 7). Rechnungen mit Hilfe des Modells regulärer Lösungen ergeben teilweise gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden /3,4,90/. Berechnete Schmelzpunktminima im ternären Bereich beider Mischphasen /4/ wurden in den nur schematisch wiedergegebenen Schmelzbereichen der Konzentrationsschnitte TiC -ZrC und TiC -HfC (Abb.5 und 7) nicht berücksichtigt.

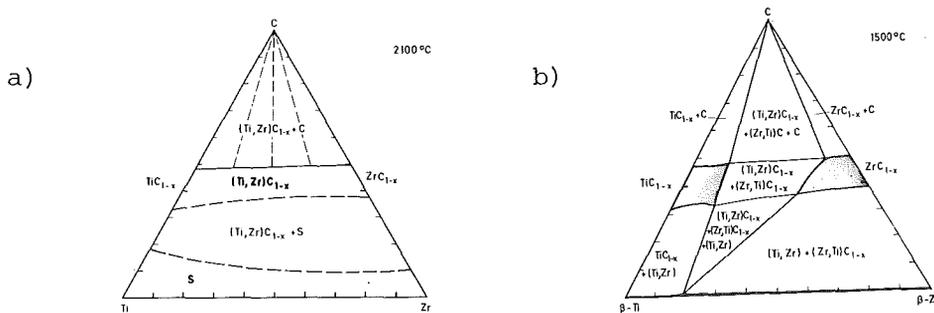


Abb.4: Isotherme Schnitte im System Ti-Zr-C bei 2373 K (a) und 1773 K (b) /b/

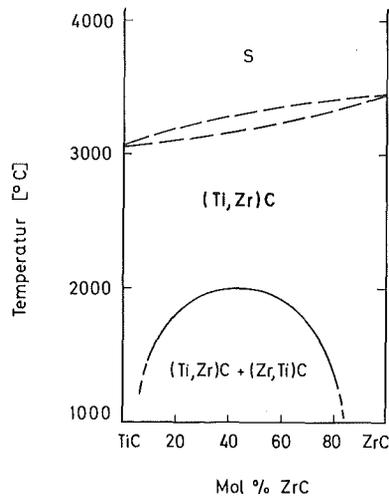


Abb.5: Konzentrationsschnitt im quasibinären System TiC_{1-x} -ZrC (vgl. /3,5/)

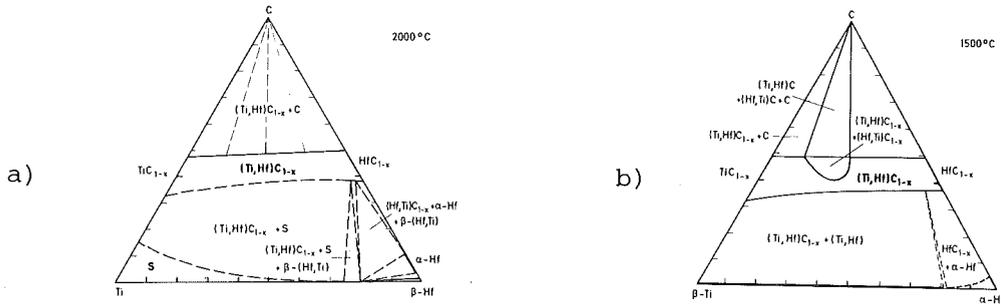


Abb.6: Isotherme Schnitte im System Ti-Hf-C bei 2273 K (a) und 1773 K (b) (vgl. /b, 1,2/)

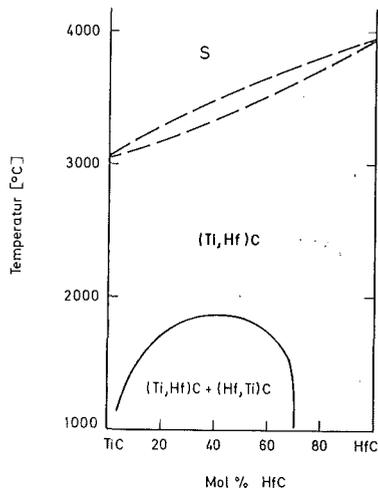


Abb.7:

Konzentrationschnitt im quasisubbinären System $TiC_{1-x}-HfC$ (vgl. /3,5/)

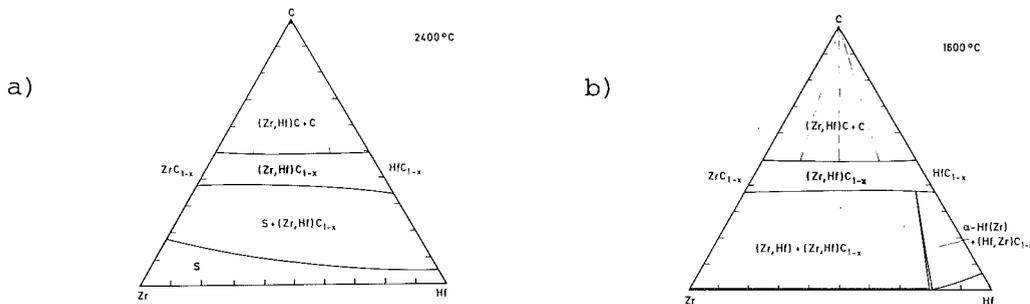
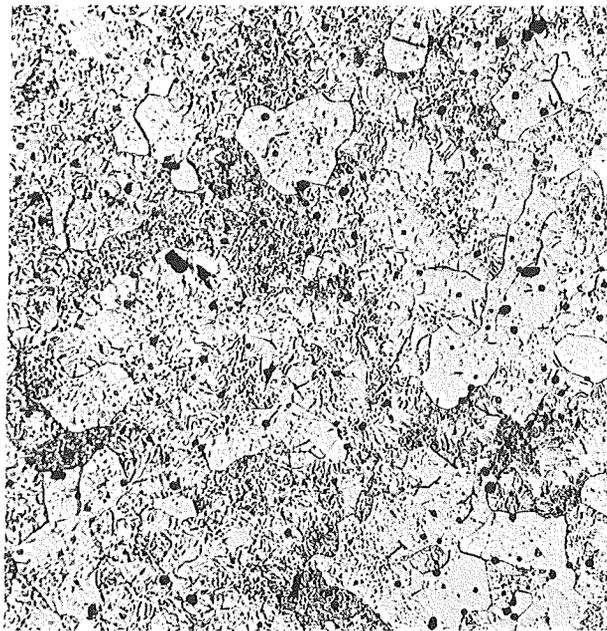


Abb.8: Isotherme Schnitte im System Zr-Hf-C bei 2673 K (a) und 1873 K (b) /b/

Experimentelle Befunde, die in den Systemen Ti-Zr-C und Ti-Hf-C auch unterhalb 1100 K vollständige Mischbarkeit zeigen /1/, beruhen offensichtlich auf eingefrorenen Phasen. Mischungslücken, wie sie in den Systemen TiC-ZrC (Abb.5) und TiC-HfC (Abb.7) auftreten, bieten Möglichkeiten, Eigenschaften durch Ausscheidungsvorgänge zu beeinflussen. Untersuchungen an Proben mit 20 Mol % ZrC bzw. 20 Mol% HfC (Rest TiC), die bei Temperaturen von 2100°C gesintert und homogenisiert wurden, zeigten nach langsamem Abkühlen und besonders nach Ausscheidungsglühungen bei 1500°C eine ausgeprägte Substruktur in den Mischkristall-

körnern (Abb.9). Die Härte wird dadurch gesteigert. Während bei den eigenen Versuchen eine Zunahme von 2550 HV auf 2700 HV für TiC-ZrC und von 2700 HV auf 2820 HV für TiC-HfC gemessen wurde, wird in der Literatur für das Mischsystem TiC-HfC ein Härteverlauf gemäß Abb.10 angegeben. Dieses hohe Maximum in einem Mischsystem, wo sich die Bindungsverhältnisse nicht wesentlich ändern, da die Carbide aus der gleichen Gruppe kommen, kann sicherlich nicht alleine durch Mischkristallverfestigung erklärt werden. Hier spielen beginnende Ausschei-



50μ

Abb.9: Schlibfbild einer bei 1500°C ausgelagerten $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})C$ -Probe

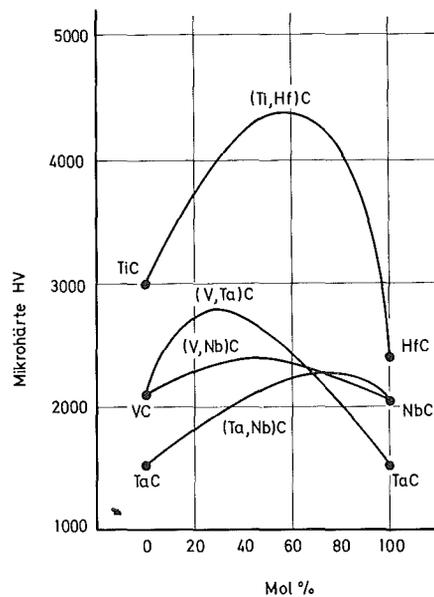


Abb.10: Härte von Carbidmischphasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei Carbiden von Metallen aus der gleichen Gruppe (nach /103,104/)

dungsvorgänge sicherlich eine entscheidende Rolle. Eine Verfestigung macht sich übrigens, wie eigene Messungen zeigen (Abb.11), besonders bei erhöhten Temperaturen bemerkbar.

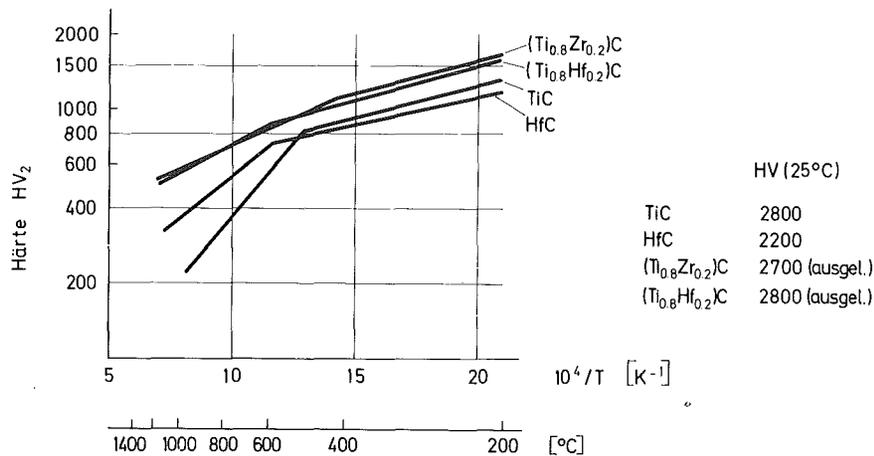


Abb.11: Warmhärte von $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{C}$ und $(\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$ im Vergleich zu den binären Carbiden TiC und HfC

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe

Mischcarbide der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe zeigen ein Maximum an Bindungsfestigkeit bei einer formalen Valenzelektronenkonzentration von etwa 8.4 (Fermigrenze im Minimum der Zustandsdichte zwischen bindendem und nichtbindendem Band) und zeigen hier besonders hohe Härte und Schmelzpunkte. Abb.12 verdeutlicht das Auftreten von Härtemaxima in diesem Carbidsystem in Abhängigkeit von der VEK.

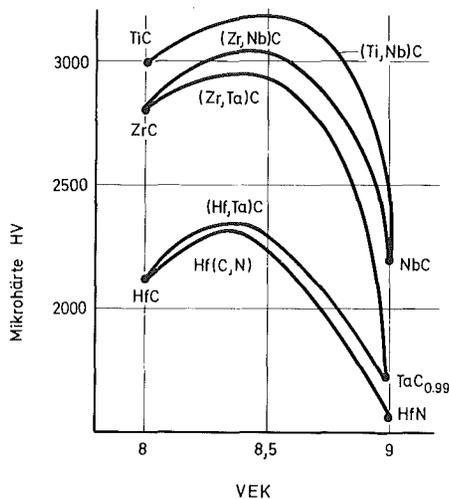


Abb.12: Härte in Mischphasen der Carbide der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe in Abhängigkeit von der VEK (nach /24, 105-107/)

Im System Ti-V-C /b, 6-9/ sind die Monocarbide vollkommen mischbar. Im Subcarbid V_2C sind bei ~ 1700 K 15 At.% Ti löslich /a, 9/. Abb.13 zeigt isotherme Schnitte bei 1673 K /a,b/ bzw. 1273 K /b, 9/. Geringfügige Unterschiede sind im Bereich der festen Lösung $(V,Ti)_2C$ und in der Lage des invarianten Punktes des Dreiphasengleichgewichts $(Ti,V)C_{1-x} + (V,Ti)_2C + V$ auf der Monocarbidsmischphase festzustellen. Ti,V-Mischcarbide haben schon vor etwa 40 Jahren ein Interesse als

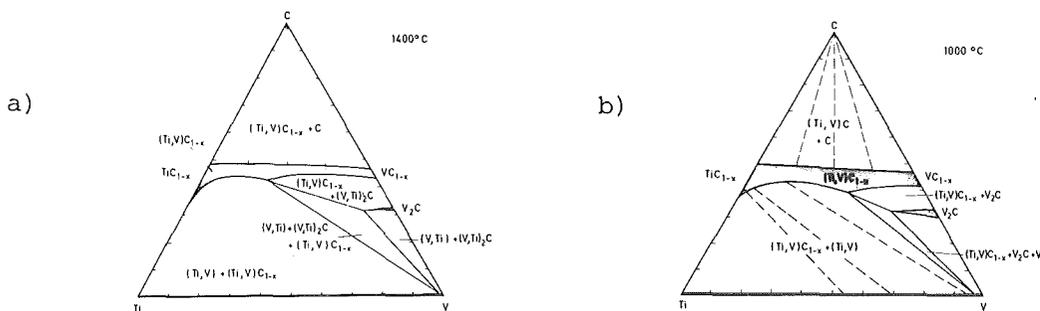


Abb.13: Isotherme Schnitte im System Ti-V-C bei 1673 K /b/ und 1273 K /9/

Hartstoffe für eine Anwendung in Hartmetallen auf sich gezogen. Neuerdings werden TiC-Basis Carbide beschrieben, bei denen Zusätze von 2 Mol % VC_{1-x} zu einem Härteanstieg von 2950 HV auf 3670 HV führen sollen /10/ (Zusätze von 2,5 Mol % NbC_{1-x} ergeben Werte von 3830 HV und 2 Mol % TaC_{1-x} 3610 HV). Es muss allerdings angenommen werden, daß hierbei Eigenspannungen, hervorgerufen durch Ungleichgewichtszustände, eine erhebliche Rolle spielen. In eigenen Experimenten konnten diese hohen Werte nicht bestätigt werden.

Dem System Ti-V-C sehr ähnlich zeigt sich der Aufbau der Dreistoffe Ti-Nb-C /b, 11,12/ und Ti-Ta-C /b, 13/ (vgl. Abb.14 und 15). Der voll-

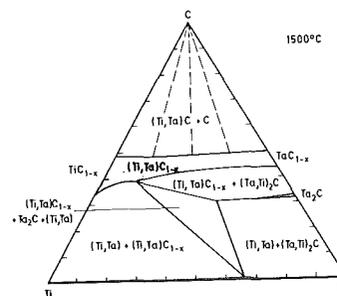
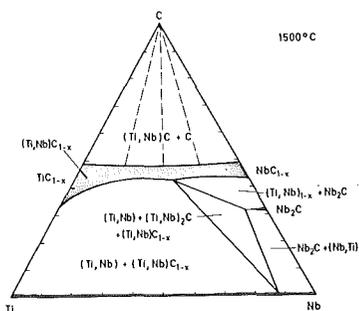


Abb.14: Isothermer Schnitt im System Ti-Nb-C bei 1773 K /b/

Abb.15: Isothermer Schnitt im System Ti-Ta-C bei 1773 K /b/

ständigen Mischbarkeit der Monocarbide steht eine begrenzte temperaturabhängige Löslichkeit von "Ti₂C" in Nb₂C bzw. Ta₂C gegenüber. Diese beträgt bei 1773 K etwa 10 Mol % "Ti₂C" in Nb₂C und 40 Mol % "Ti₂C" in Ta₂C /b/. Untersuchungen mit dem Ziel, den Einfluß von eventuellen Ordnungserscheinungen in dem weiten Homogenitätsbereich der (Ti,Ta)C_{1-x}-Mischphase auf Gefüge und Härte zu erfassen, ergaben keine klaren Ergebnisse. Der Warmhärteverlauf einer unterstöchiometrischen Mischcarbidprobe zeigte jedoch einen anderen Verlauf als alle bisher gemessenen Carbidphasen (Abb.16). Bei der logarithmischen Auftragung der Härte über 1/T beobachtet man in dem Temperaturbereich zwischen 200 und 1400 °C normalerweise zwei Äste mit unterschiedlichem Härteabfall. Für (Ti_{0.5}Ta_{0.5})C_{0.85} ergibt sich eine kontinuierlich gekrümmte Kurve, was auf eine allmähliche Änderung in den Bindungsverhältnissen hinweist.

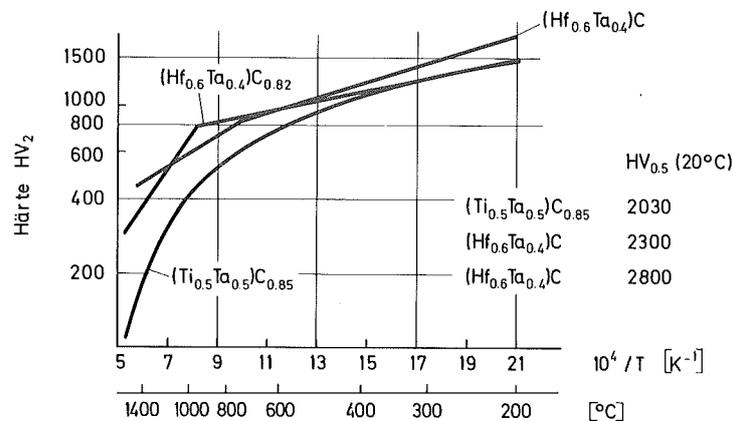


Abb.16: Warmhärte von Carbidmischphasen der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems

Die homologen Elemente des Titans - Zirkon und Hafnium - verhalten sich in Mehrstoffsystemen sehr ähnlich. Wie zu erwarten, ist deshalb auch der Aufbau der Systeme Zr-V-C und Hf-V-C fast identisch /14/ (vgl. Abb.17 bis 20). Die Monocarbidschnitte stellen eutektische Systeme mit nur geringen Randlöslichkeiten dar /15/ (vgl. Abb.18 und 20). Eine Verbindung Zr₃V₃C (η -Carbid) mit Ti₂Ni-Struktur /16/ existiert nicht im ternären System und ist wahrscheinlich sauerstoffstabilisiert.

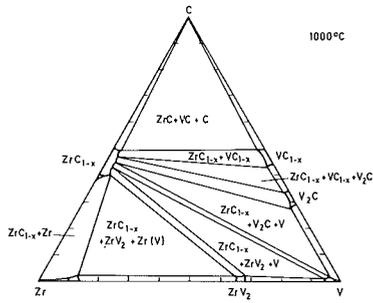


Abb. 17: Isothermer Schnitt im System Zr-V-C bei 1273 K /14/

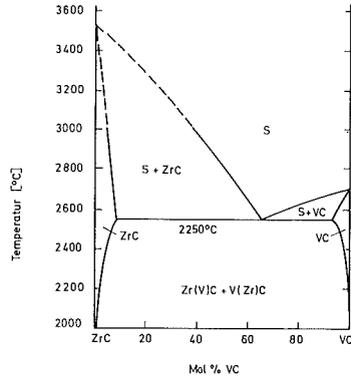


Abb. 18: Konzentrationsschnitt im quasibinären System ZrC-VC /15/

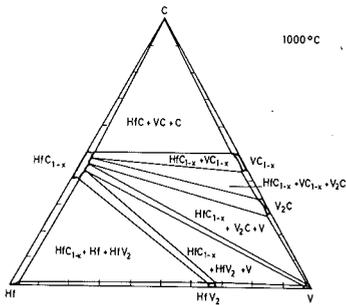


Abb. 19: Isothermer Schnitt im System Hf-V-C bei 1273 K /14/

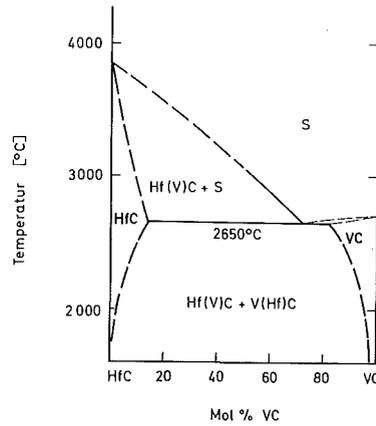


Abb. 20: Konzentrationsschnitt im quasibinären System HfC-VC /15/

Die Monocarbide ZrC und HfC sind im festen Zustand mit NbC vollkommen mischbar /a, 11,12/. Die Löslichkeit von Zr bzw. Hf in Nb₂C ist gering. Hierfür ist sicherlich die hohe Stabilität der Monocarbidschichten verantwortlich, die eine (Nb,Zr)₂C- bzw. (Nb,Hf)₂C-Phase auf Kosten des Gleichgewichts Monocarbide + Metall zurückdrängt. Abb.21 und 22 verdeutlichen den ähnlichen Aufbau der Systeme Zr-Nb-C und

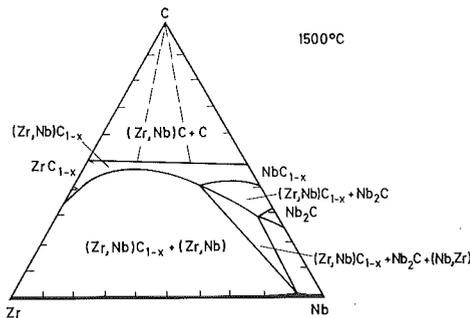


Abb. 21: Isothermer Schnitt im System Zr-Nb-C bei 1773 K (nach /11,12/)

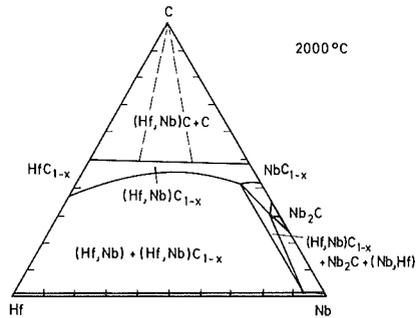


Abb.22: Isothermer Schnitt im System Hf-Nb-C bei 2273 K (nach /11,12/)

Hf-Nb-C. Die Dreistoffsysteme Zr-Ta-C und Hf-Ta-C werden durch die sehr stabilen Monocarbidsmischphasen $(Zr,Ta)C$ und $(Hf,Ta)C$ bestimmt /b, 17-22/ (Abb.23 und 24). Über das Bestehen von Schmelzpunktmaxima in diesen Mischphasen liegen unterschiedliche Angaben vor /b, 17, 18/. Im quasibinären System HfC-TaC tritt ein deutliches Härtemaximum auf /23,24/ (vgl. Abb.12), das bis zu hohen Temperaturen erhalten bleibt /23/ (vgl. auch Abb.16).

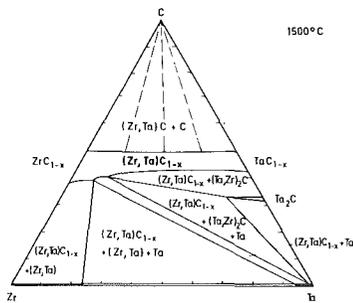


Abb. 23: Isothermer Schnitt im System Zr-Ta-C bei 1773 K /b/

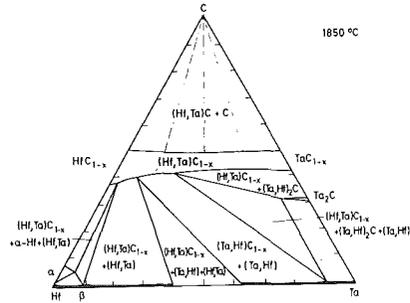


Abb. 24: Isothermer Schnitt im System Hf-Ta-C bei 2123 K /b/

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 5. Gruppe

Der Aufbau der Systeme V-Nb-C und V-Ta-C wird ebenso wie der des Systems Nb-Ta-C durch die Mischkristalle der Monocarbide MC und der Subcarbide M_2C geprägt /a,b 26,27/ (vgl. Abb.25, 27 und 29). Die kritischen Entmischungstemperaturen der Monocarbidsmischphasen liegen für $(V,Nb)C$ bei 1750 K und für $(V,Ta)C$ bei 1600 K /5,3/ (vgl. auch /88/). Auf der tantalreichen Seite des Systems konnte ein Komplexcarbidge Ta_2VC_2 (vgl. Tab.1) identifiziert werden /92/. Die Konzentrations-schnitte VC-NbC und VC-TaC (Abb.26 und 28) sind damit geeignet, um

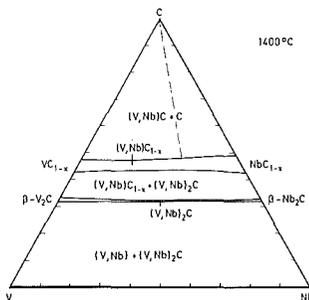


Abb. 25: Isothermer Schnitt im System V-Nb-C bei 1673 K /b/

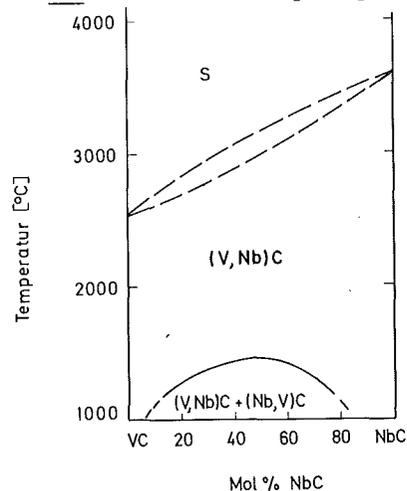


Abb.26: Konzentrationschnitt im quasibinären System VC-NbC (vgl. /3,5/)

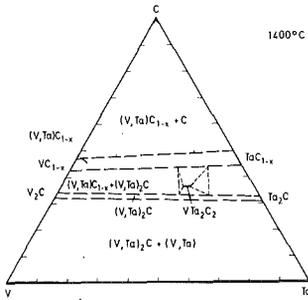


Abb.27: Isothermer Schnitt im System V-Ta-C bei 1673 K (Vorschlag vgl.Lit./26/) bez.Ta₂VC₂ vgl. /92/

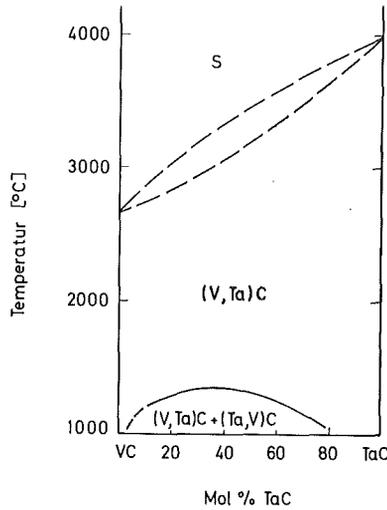


Abb.28: Konzentrationschnitt im quasibinären System VC-TaC (vgl. /3,5/)

gefügeempfindliche Eigenschaften gezielt zu verändern. In Abb.10 ist der Härteverlauf für diese Mischphasen dargestellt.

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 5. und 6.Gruppe

Die Carbide der Übergangsmetalle der 5.Gruppe Vanadin, Niob und Tantal und die Chromcarbide sind nicht isotyp, demzufolge bestehen nur begrenzte Löslichkeiten in den ternären Systemen. Während die Vanadin-carbide erhebliche Mengen Chrom in das Gitter aufnehmen können, ist die Löslichkeit von Chrom in den Carbiden von Niob und Tantal gering. Dies ist sicherlich vor allem auf die ähnlichen (V und Cr) bzw. unterschiedlichen (Nb, Ta und Cr) Atomradien der beteiligten Übergangsmetalle zurückzuführen. Auch in den Chromcarbiden ist nur Vanadin in grösserem Umfang löslich. Die Löslichkeitsgrenzen und die Phasengleichgewichte in den Systemen V-Cr-C /28,29/, Nb-Cr-C /28,30/ und Ta-Cr-C /28,30/ verdeutlichen die Abb. 30 bis 32. Die strahlenförmig

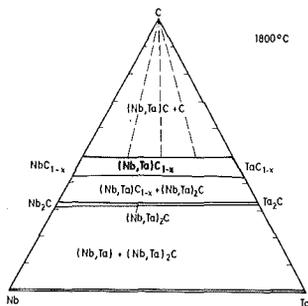


Abb.29: Isothermer Schnitt im System Nb-Ta-C bei 2073 K /b/

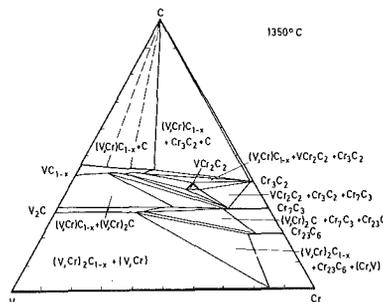


Abb.30: Isothermer Schnitt im System V-Cr-C bei 1623 K (vgl. /28,29/)

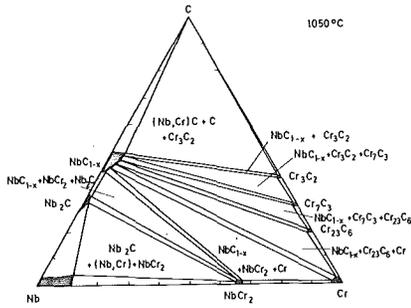


Abb.31: Isothermer Schnitt im System Nb-Cr-C bei 1323 K (vgl. /28,30/)

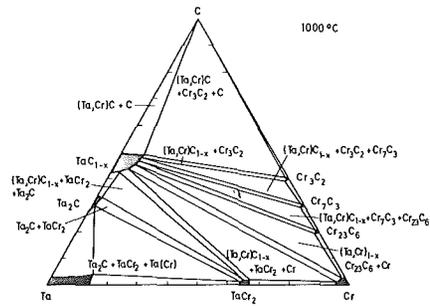


Abb.32: Isothermer Schnitt im System Ta-Cr-C bei 1273 K (vgl. /28,30/)

von NbC_{1-x} bzw. TaC_{1-x} ausgehenden Gleichgewichtslinien in den Systemen Nb-Cr-C und Ta-Cr-C sind Ausdruck der höheren Stabilität dieser Carbide im Vergleich zu den Chromcarbiden. Im System V-Cr-C tritt ein im Re_3B -Typ kristallisierendes Komplexcarbide der Formel VCr_2C_2 auf (vgl. Tab. 1).

Kubisch flächenzentrierte Carbide des Molybdäns und Wolframs existieren nur bei hohen Temperaturen, und zwar für Molybdän oberhalb 2133 K und für Wolfram oberhalb 2800 K. Oberhalb dieser Temperaturen bestehen vollständige feste Lösungen von VC , NbC und TaC einerseits und MoC_{1-x} und WC_{1-x} andererseits. Abb.33 und 34 verdeutlichen die Ausdehnung dieser Mischcarbidgebiete für einige Systeme schematisch /41/. Unter-

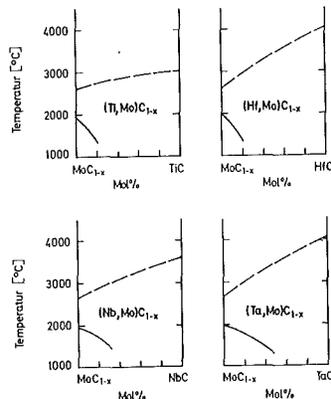


Abb.33: Kubisch flächenzentrierte Carbidgebiete in den Systemen (Ti,Hf,Nb,Ta)-Mo-C (vgl. /41/)

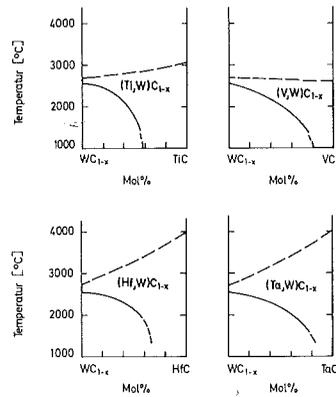


Abb.34: Kubisch flächenzentrierte Carbidebereiche in den Systemen (Ti,Hf,V,Ta)-W-C (vgl. /41/)

halb der Zerfallstemperaturen der binären Carbide von Mo und W können diese jedoch durch Lösung in den isotypen Carbiden der anderen Übergangsmetalle stabilisiert werden. Die Ausdehnung der Bereiche fester Lösungen ist stark temperaturabhängig, wie die isothermen Schnitte der Systeme V-Mo-C /31,32,78/ (Abb.35), V-W-C /35/ (Abb.36), Nb-Mo-C /33/ (Abb.37), Nb-W-C /36,77/ (Abb.38), Ta-Mo-C /34/ (Abb.39) und Ta-W-C /37,39,40/ (Abb.40) verdeutlichen. Ein interessanter Aspekt, auf den hier besonders hingewiesen werden soll, fällt bei den

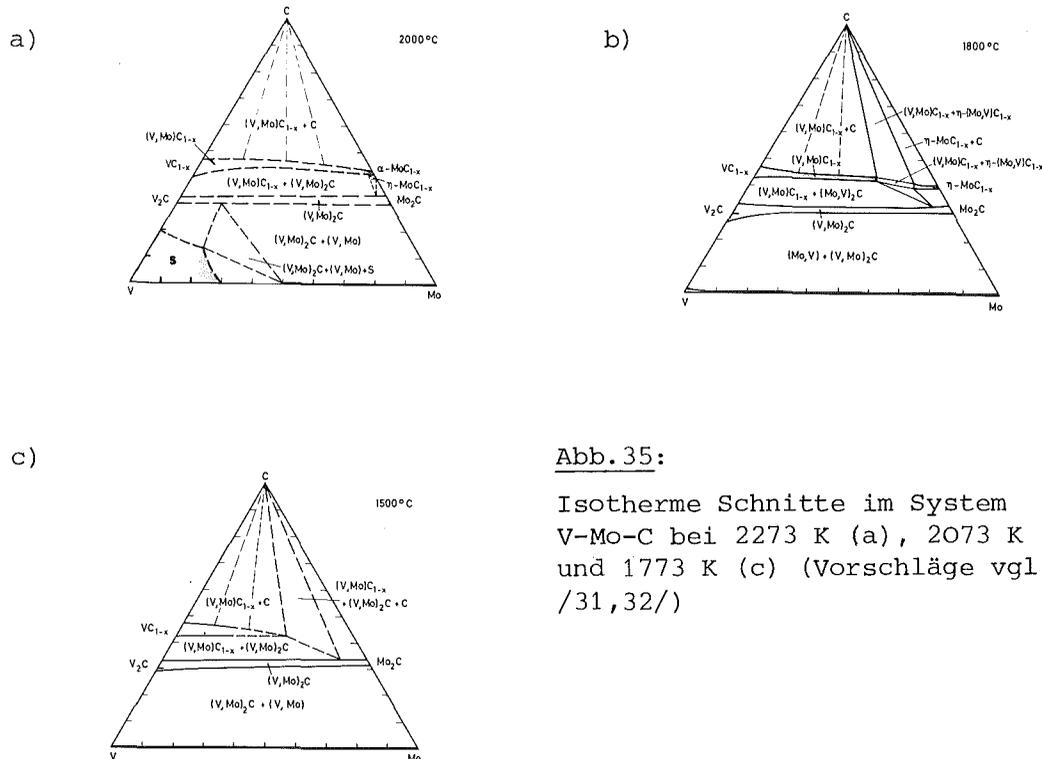


Abb. 35:

Isotherme Schnitte im System V-Mo-C bei 2273 K (a), 2073 K (b) und 1773 K (c) (Vorschläge vgl. /31,32/)

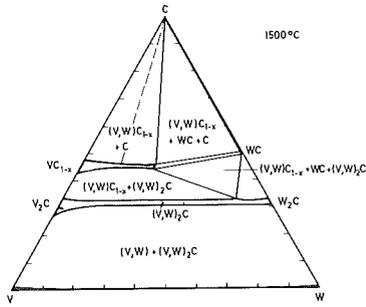


Abb. 36:
Isothermer Schnitt im System
V-W-C bei 1773 K /35/

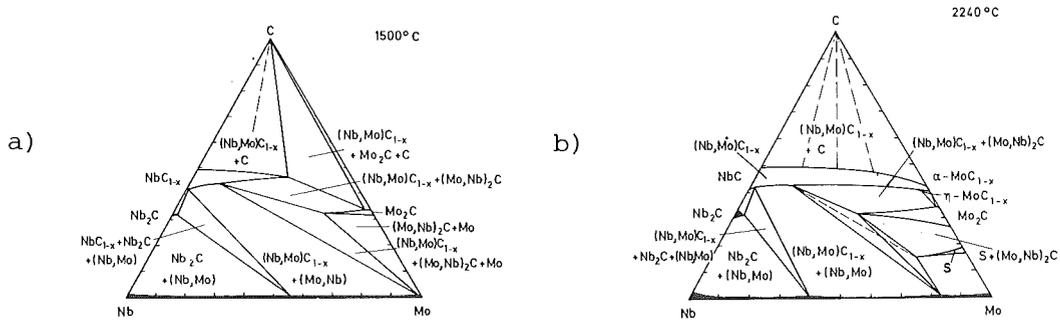


Abb.37: Isotherme Schnitte im System Nb-Mo-C bei 2513 K (a)
und 1773 K (b) /33/

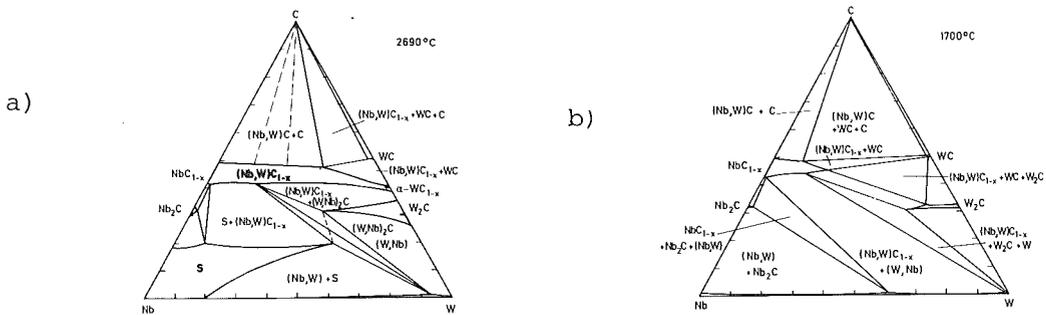


Abb. 38: Isotherme Schnitte im System Nb-W-C bei 2963 K (a)
und 1973 K (b) /b/

isothermen Schnitten des Systems Ta-Mo-C in Abb.39 ins Auge. Temperaturabhängige Phasengleichgewichte bilden oftmals eine ausgezeichnete Gelegenheit, das Gefüge von Werkstoffen zu beeinflussen. Eine Mischphase $(Ta,Mo)_2C$ bei 2773 K (Abb. 39a) zerfällt beim Abkühlen in ein Phasengemisch $(Ta,Mo)C_{1-x} + Mo(Ta)$ (Abb. 39b). Bei schnellem Abkühlen erhält man ein äusserst feinkörniges Material, welches sich besonders

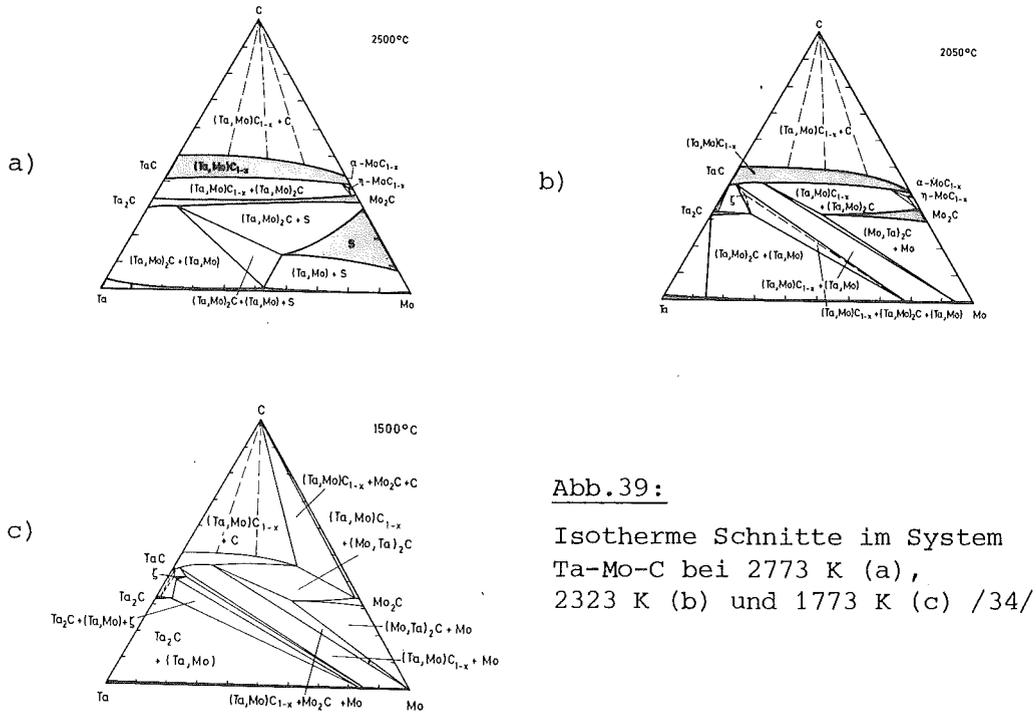


Abb.39:

Isotherme Schnitte im System Ta-Mo-C bei 2773 K (a), 2323 K (b) und 1773 K (c) /34/

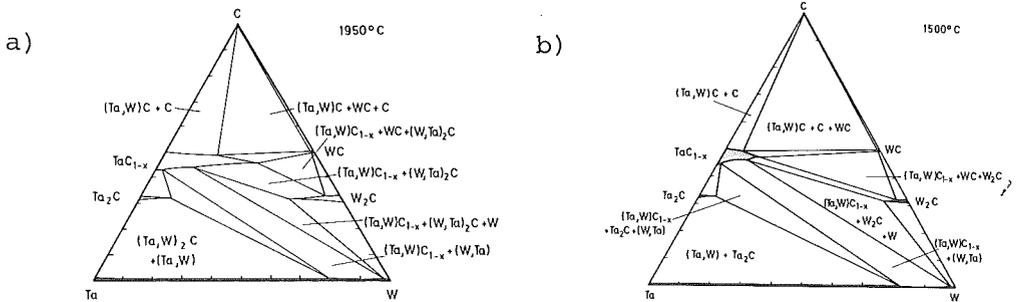


Abb.40: Isotherme Schnitte im System Ta-W-C bei 2223 K (a) und 1773 K (b) /b/

im System Ta-W-C durch hohe Härte und Abriebfestigkeit ausgezeichnet /43/. Carbidmischphasen aus den Systemen Ta-Mo-C und Ta-W-C sind durch eine besonders hohe Mischkristallverfestigung gekennzeichnet. Dies macht sich besonders bei höheren Temperaturen im Verlauf der Warmhärte (Abb.41) bemerkbar. Unterstöchiometrische tantalreiche Carbide besitzen eine ausgeprägte Defektstruktur, die durch gezieltes Ätzen sichtbar wird. In verschiedenen Kristalliten konnten bei gleicher

Zusammensetzung Härteunterschiede (Abb. 42 bis 44) von 2300 bis 3000 HV nachgewiesen werden (die hohen Werte wurden hierbei in Kristalliten mit rechteckigen Ätzfiguren und sehr hoher Defektdichte ermittelt). Ähnliche Defektstrukturen sind typisch für mehrkomponentige, stark unterstöchiometrische Carbide.

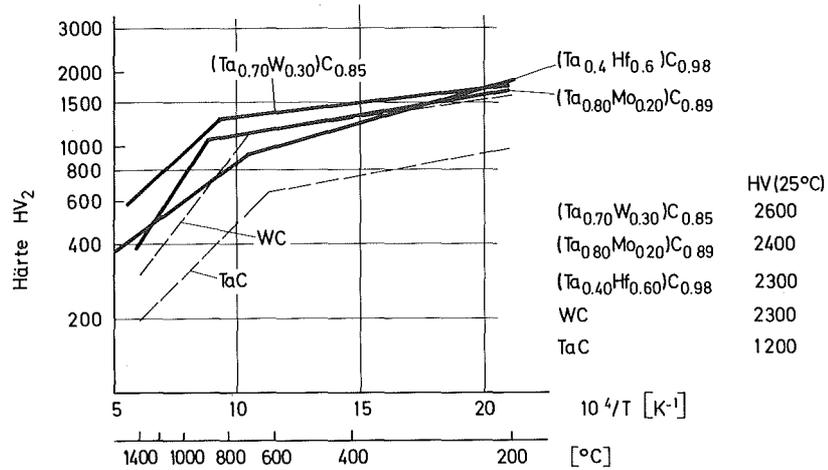


Abb. 41: Warmhärte von $(\text{Ta},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$, $(\text{Ta},\text{W})\text{C}_{1-x}$ -Mischphasen. Zum Vergleich die reinen Carbide TaC und WC (optimale Warmhärte der binären Carbide) und $(\text{Ta},\text{Hf})\text{C}$

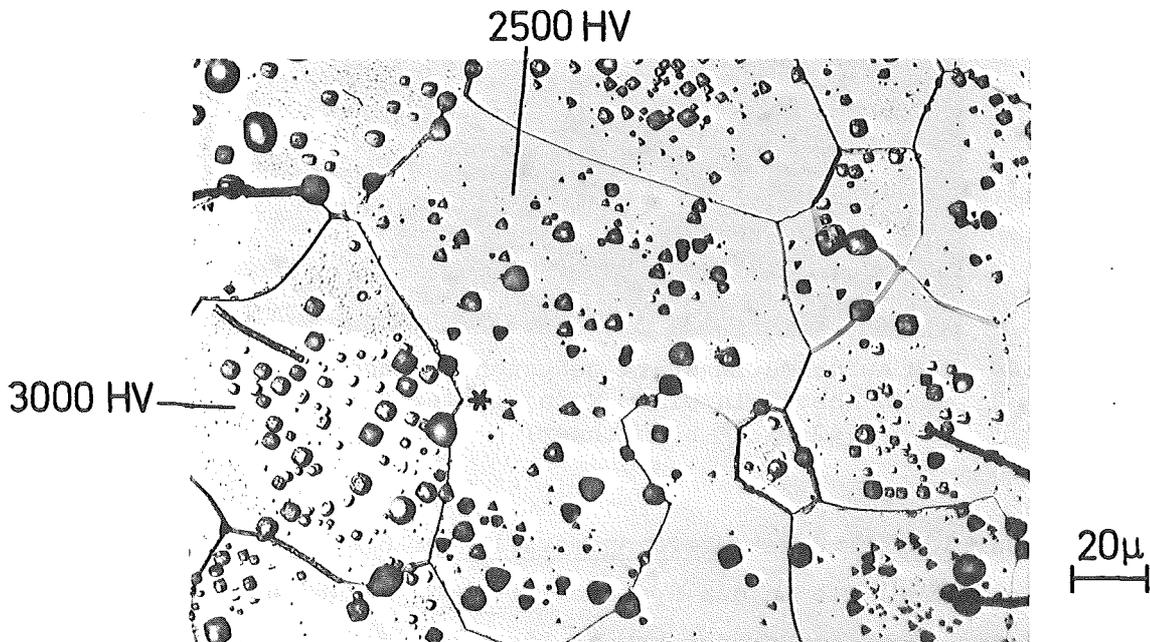


Abb. 42: Schliffbild einer $(\text{Ta}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})\text{C}_{0.81}$ Probe im geätzten Zustand mit mittleren Härtewerten in einzelnen Kristalliten

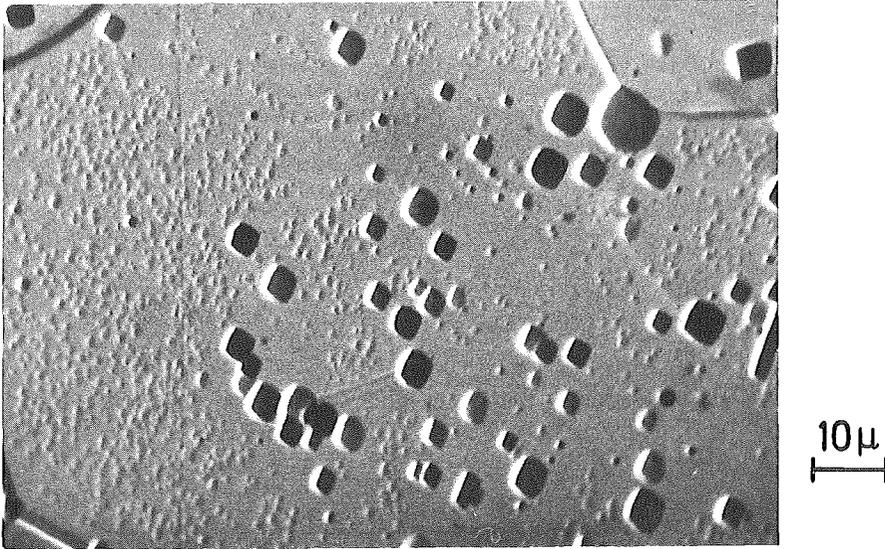


Abb.43: REM Aufnahme im geätzten Zustand der Probe gemäß Abb.42 in einem besonders harten Korn

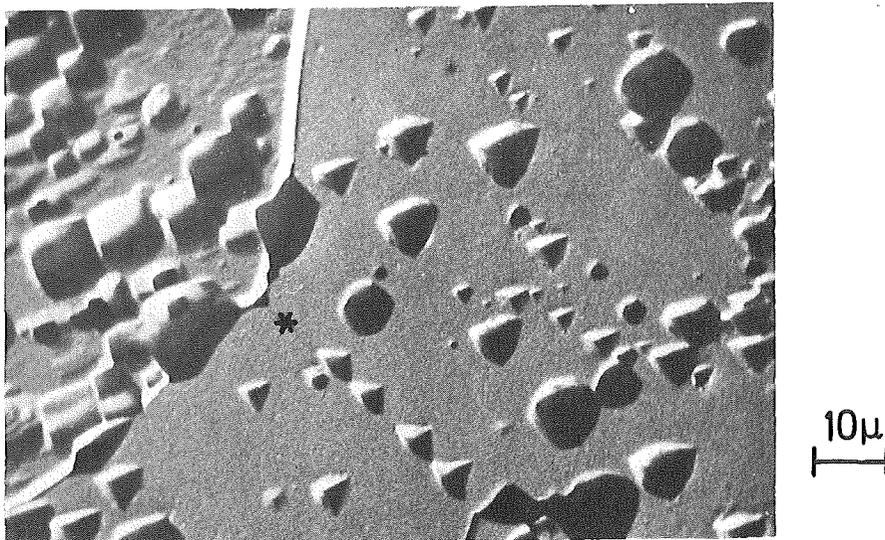


Abb.44: REM Aufnahme im stark geätzten Zustand der Probe gemäß Abb.42 in einem Korn mittlerer Härte (Stelle in Abb.42 mit * bezeichnet)

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 6. Gruppe

Die Chromcarbide, die in den Systemen Cr-Mo-C /44,46/ und Cr-W-C /45, 46,96/ keine isotypen Partner haben, lösen nur begrenzte Mengen Mo bzw. W in ihrem Gitter. Am größten ist die Löslichkeit im kubischen Cr_{23}C_6 mit etwa 20 Mol % " Mo_{23}C_6 " bzw. etwa 10 Mol % " W_{23}C_6 ". Ausgesprochen hoch ist dagegen die Löslichkeit eines hypothetischen " Cr_2C " in Mo_2C bzw. W_2C (vgl. isotherme Schnitte in Abb.45 und 46). Dies deutet darauf

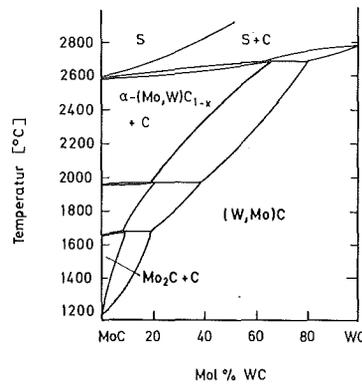


Abb.48: Konzentrationsschnitt MoC-WC im System Mo-W-C /50/

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4. und 6. Gruppe

Diese Kombinationen lassen sich zwanglos in zwei Teilen betrachten, und zwar einmal die Systeme mit Cr: (Ti,Zr,Hf)-Cr-C und zum anderen die mit Mo und W: (Ti,Zr,Hf)-(Mo,W)-C.

In den Dreistoffen Ti-Cr-C /52,53/, Zr-Cr-C /54/ und Hf-Cr-C /52,55/ treten keine ternären Verbindungen auf und die Löslichkeiten sind verhältnismäßig gering. Nur TiC vermag bis zu 25 Mol % Cr_3C_2 im Gitter aufzunehmen /52,95/. In allen drei Systemen ist der Aufbau bestimmt von Gleichgewichten der sehr stabilen Monocarbide TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} und HfC_{1-x} mit den anderen Randphasen der binären Systeme (vgl. Abb.49, 51 und 53). Die Schnitte Monocarbid-Cr stellen eutektische Systeme dar (Abb. 50 und 52; Ref./53/ gibt als eutektischen Punkt etwa 96 Mol % Cr und $1785^{\circ}C$ für $ZrC-Cr$ und 87 Mol % HfC und $1810^{\circ}C$ für $HfC-Cr$. Der Aufbau der Systeme der Über-

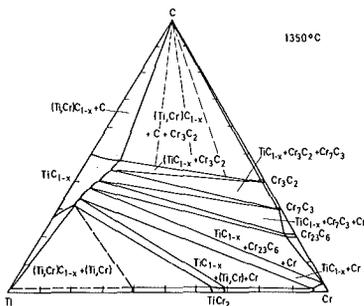


Abb.49: Isothermer Schnitt im System Ti-Cr-C bei 1623 K /52/

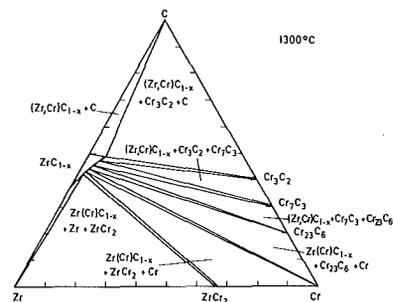


Abb.51: Isothermer Schnitt im System Zr-Cr-C bei 1573 K /54/

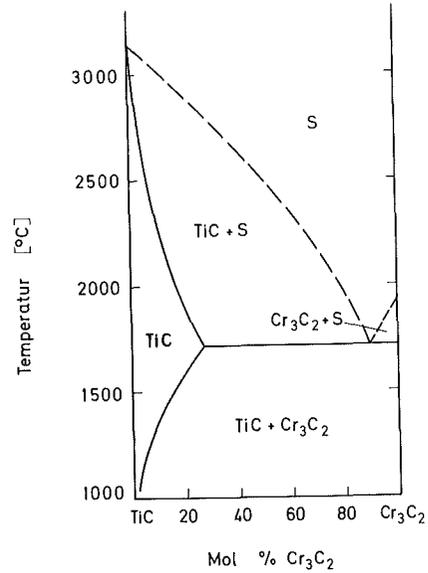
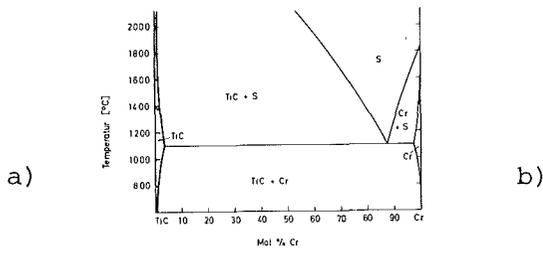


Abb. 50: Konzentrationsschnitte TiC-Cr (a) und TiC-Cr₃C₂ (b) im System Ti-Cr-C (vgl. /52,53/)

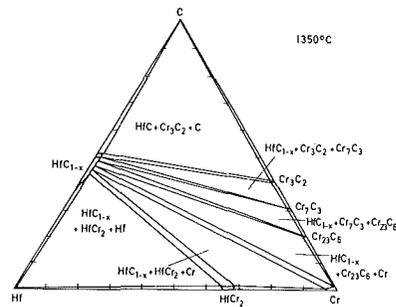
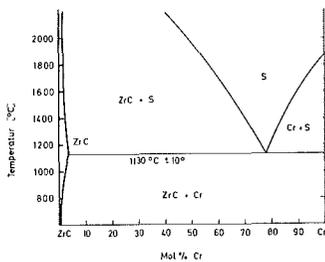


Abb.52: Konzentrationsschnitt ZrC-Cr im System Zr-Cr-C (vgl. /53/)

Abb.53: Isothermer Schnitt im System Hf-Cr-C bei 1623 K /52/

gangsmetalle der 4. Gruppe mit Molybdän, Wolfram und Kohlenstoff wird durch Mischkristallbildung der Monocarbide bei sehr hohen Temperaturen (wo MoC_{1-x} und WC_{1-x} in der kubisch flächenzentrierten Modifikation existieren) und durch ausgedehnte homogene Monocarbidgebiete, in denen " MoC_{1-x} " und " WC_{1-x} " durch Lösung in TiC, ZrC und HfC stabilisiert werden können, bei tiefen Temperaturen (wo MoC_{1-x} und WC_{1-x} in reiner Form thermodynamisch instabil sind) bestimmt. Die isothermen Schnitte der Systeme Ti-Mo-C /56-60,97/ (Abb.54), Ti-W-C /61,62,100/ (Abb.56), Zr-Mo-C /63,64/ (Abb.57), Zr-W-C /65-70/ (Abb.59), Hf-Mo-C /71-75,89/ (Abb.60) und Hf-W-C /68-70,76,77/ (Abb.61) verdeutlichen ausserdem in der Lage der Konoden die wesentlich höhere Stabilität der Monocarbide der 4. Gruppe im Vergleich zu den Molybdän- und Wolfram-

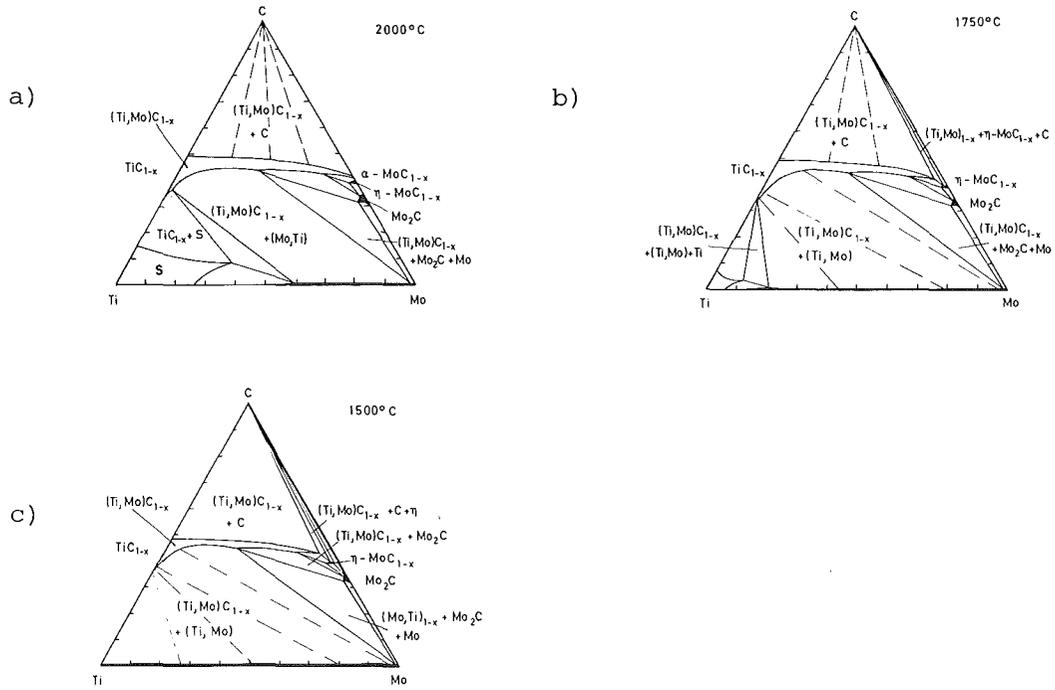


Abb.54: Isotherme Schnitte im System Ti-Mo-C bei 2273 K (a), 2023 K (b) und 1773 K (c) /b, 57/

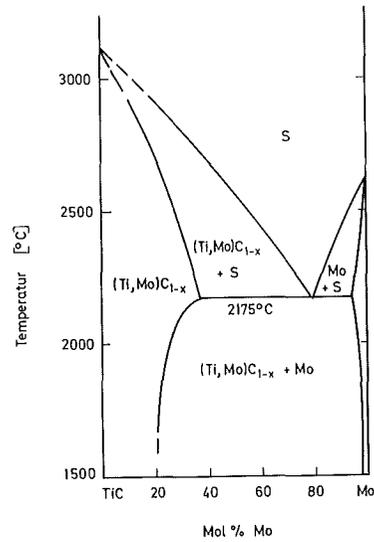


Abb.55: Konzentrationsschnitt TiC-Mo im System Ti-Mo-C (vgl. /58/)

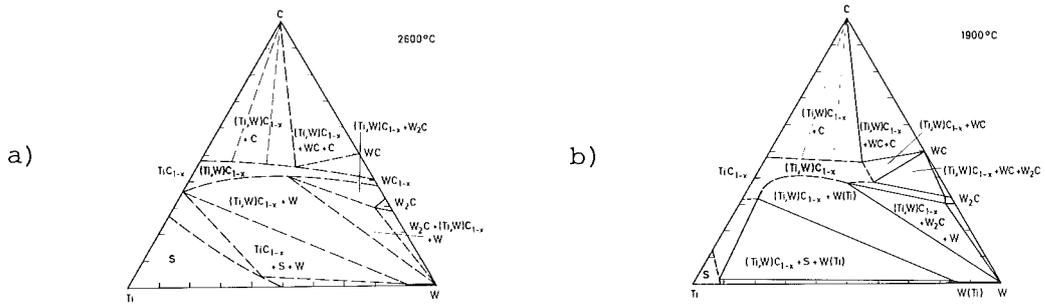


Abb. 56: Isotherme Schnitte im System Ti-W-C bei 2873 K (a) und 2173 K (b) (vgl. /61,62,100/)

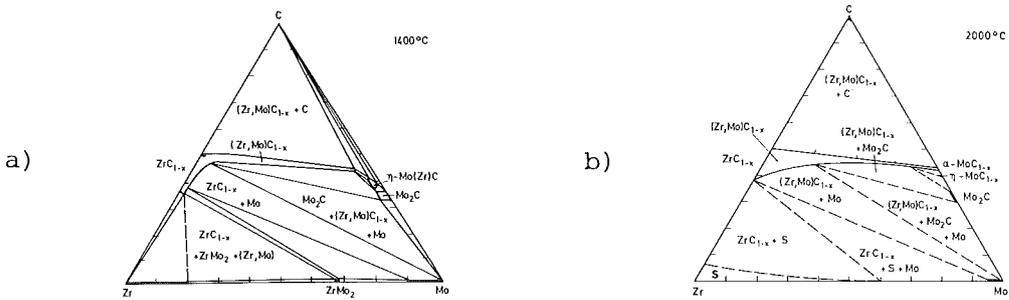


Abb. 57: Isotherme Schnitte im System Zr-Mo-C bei 2273 K (a) und 1673 K (b) (vgl. /63,64/)

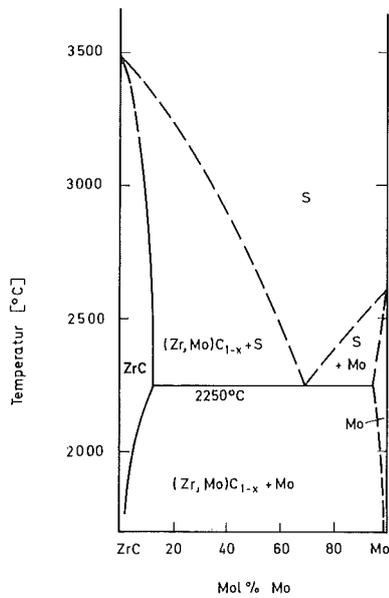


Abb. 58: Konzentrationsschnitt ZrC-Mo im System Zr-Mo-C (vgl. /64/)

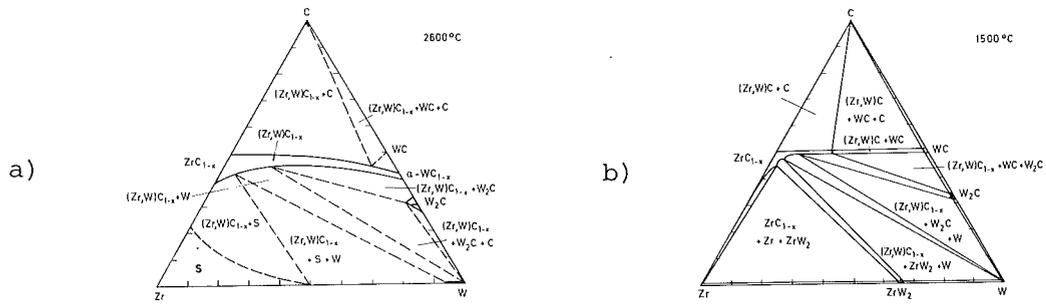


Abb.59: Isotherme Schnitte im System Zr-W-C bei 2873 K (a) und 1773 K (b) (vgl. 65,66/)

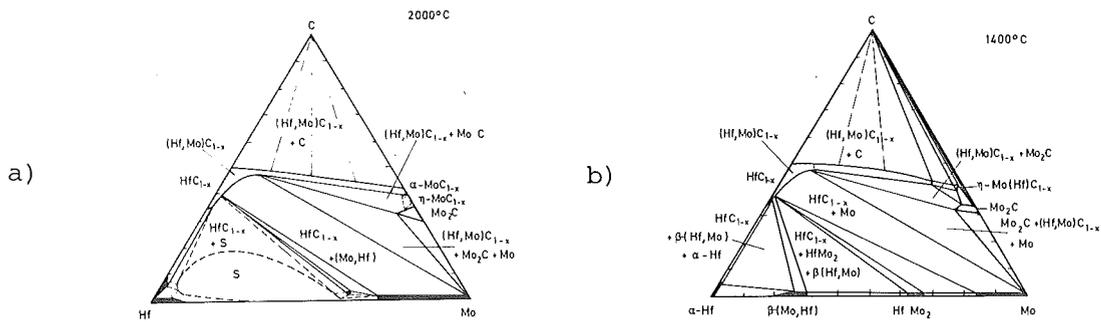


Abb.60: Isotherme Schnitte im System Hf-Mo-C bei 2273 K (a) und 1673 K (b) (vgl. /71-75/)

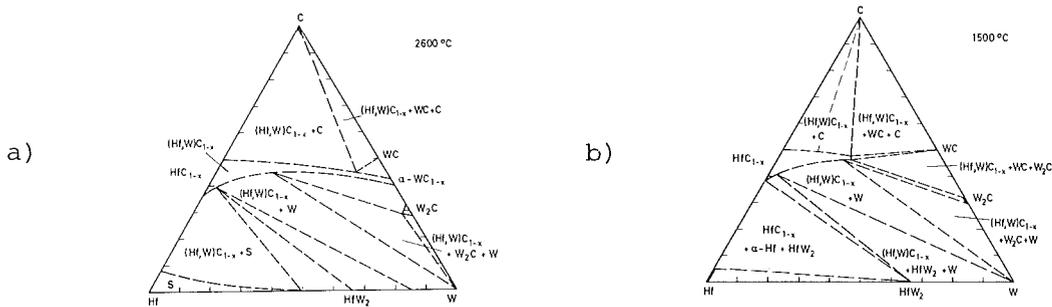


Abb.61: Isotherme Schnitte im System Hf-W-C bei 2873 K (a) und 1773 K (b) (vgl./68,76/)

carbiden. Diese stabilen Carbide stehen mit den Metallen Mo bzw. W im Gleichgewicht (vgl. Abb.55 und 58). Die Systeme (Ti,Zr,Hf)-(Mo-W)-C besitzen ein hohes "technologisches Potential". Teilweise kommen aus Ihnen Bestandteile von Hartmetallen, teilweise liegen jedoch auch aussichtsreiche Alternativen für die Hartmetallentwicklung in diesen Kombinationen. Die Bedeutung der temperaturabhängigen Gleichgewichte bei

Hartmetallen sei an einem weiteren Beispiel dargelegt. Viele konventionelle WC-Basis Hartmetalle enthalten TiC als Zusatz, um die Verschleißneigung des Werkzeuges, z.B. mit Stahl, herabzusetzen. Hierbei macht man sich die Gleichgewichte im System Ti-W-C insofern zunutze, als ein (Ti,W)C-Mischkristall bei hoher Temperatur hergestellt, mit WC und Co gemischt und bei tiefer Temperatur fertiggesintert wird. Hierbei scheiden sich feinste Carbidteilchen aus, werden teilweise im Binder gelöst, um sich beim Abkühlen wiederum auszuscheiden, wobei sie ganz entscheidend die Eigenschaften der Hartmetalle beeinflussen (vgl. z.B. /93,99/). Zusätze von Carbiden der Übergangsmetalle der 6. Gruppe zu TiC erhöhen die Warmhärte ganz entscheidend. Dies ist in Abb.62 für Cr- und Mo-haltige Mischcarbide dargestellt. Die Kalthärte von (Ti,Cr)C_{1-x}-Proben bleibt, wie Abb.63 zeigt, bis zu

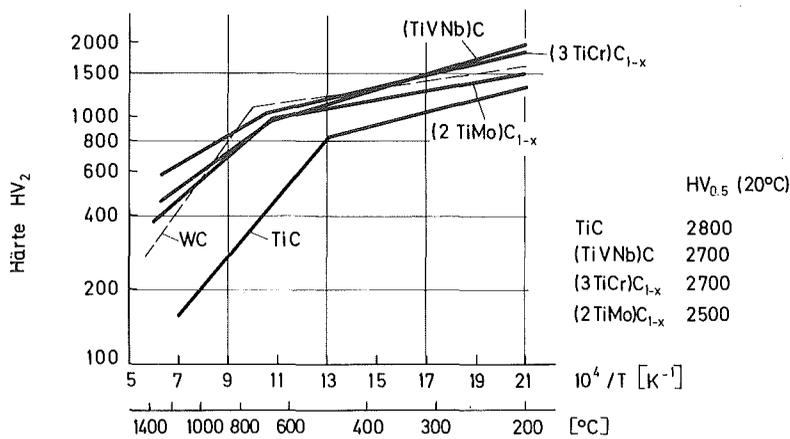


Abb.62: Warmhärte von (Ti_{0.33}V_{0.33}Nb_{0.33})C, (Ti_{0.75}Cr_{0.25})C_{1-x} und (Ti_{0.66}Mo_{0.33})C_{1-x} im Vergleich zu TiC und WC

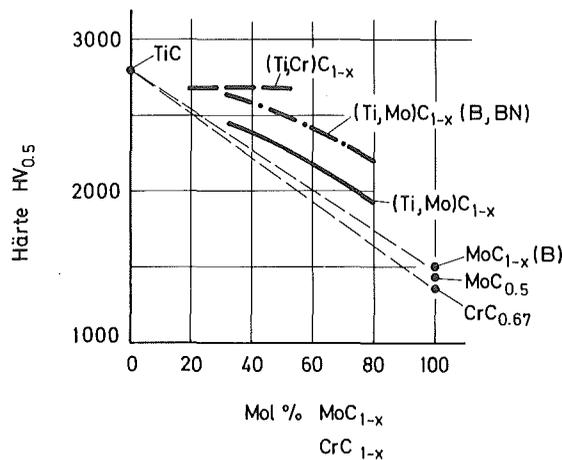


Abb.63: Härteverlauf von Carbidmischphasen mit Übergangsmetallen der 4. und 6. Gruppe (teilweise B-stabilisiert)

erheblichen Chromgehalten fast konstant. Dies ist wie Schliffbilder (Abb.64) zeigen und das Phasendiagramm in Abb. 50 b verdeutlicht, auf teilweise beginnende Ausscheidungen zurückzuführen, welche den Härteabfall durch das relativ weiche CrC_{1-x} kompensieren.

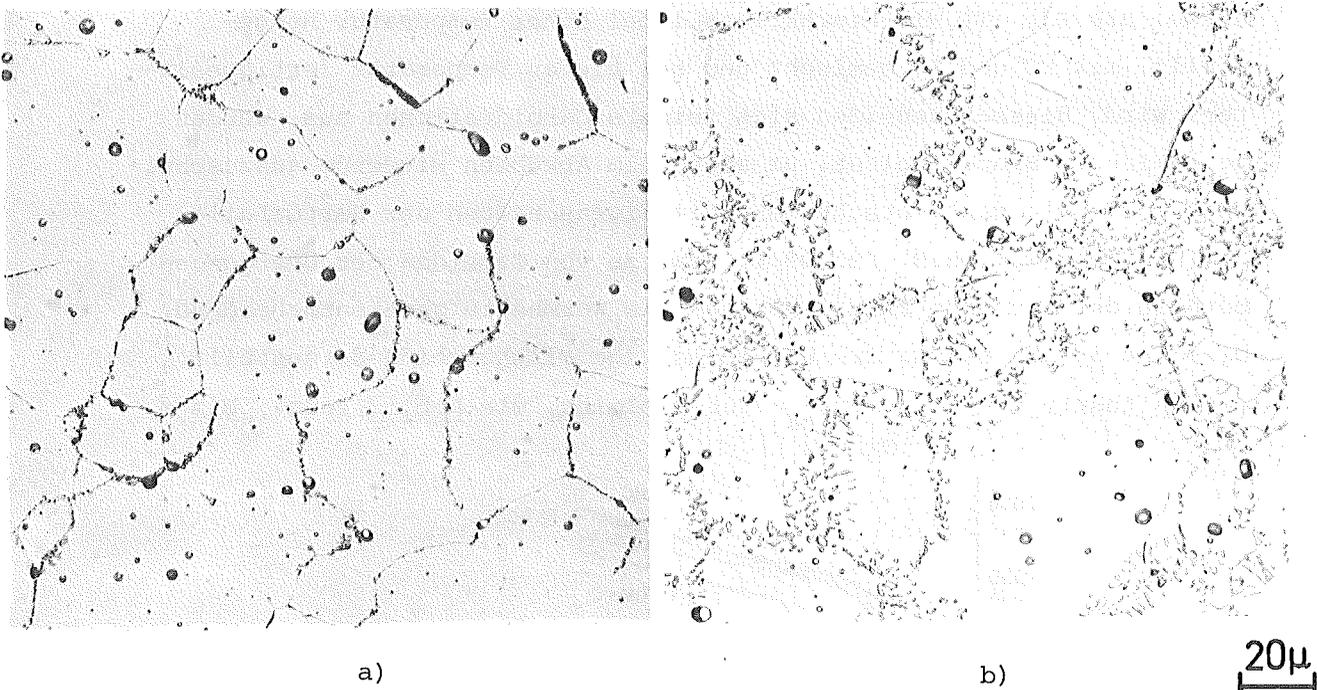


Abb.64: Schliffbilder von Proben $\text{TiC}+10 \text{ Mol } \% \text{Cr}_3\text{C}_2$ bei 1300°C (a) und 1500°C (b) ausgelagert

Quasiternäre Mischcarbide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe
Neben den quasibinären Carbidsmischkristallen wurde in vielen Fällen auch das Löslichkeitsverhalten der Carbide der Übergangsmetalle in mehrkomponentigen Systemen geprüft. Naturgemäß treten auch hier weite homogene Carbidgebiete auf, die von drei oder vier binären Carbiden durch gegenseitige Lösung gebildet werden. Solche quasiternären Mischcarbide wurden z.B. in folgenden Systemen hergestellt, hinsichtlich der Ausdehnung der Existenzbereiche charakterisiert und teilweise bezüglich Entmischungerscheinungen beschrieben: TiC-HfC-MoC /80/, TiC-HfC-WC /81/, TiC-VC-ZrC , VC-TaC-ZrC , VC-NbC-ZrC /82/, TiC-HfC-WC /83/, ZrC-NbC-MoC_{1-x} /84/, VC-HfC-MoC /85/, VC-HfC-WC /86/. Als Beispiel für ein untersuchtes pseudoquaternäres System (Fünfstoffsystem) sei die Kombination WC-TaC-TiC-VC /87/ genannt. Auch die Subcarbide M_2C bilden quasiternäre Mischphasen. So wurden z.B. ausgedehnte homogene Bereiche in den Systemen $\text{Ta}_2\text{C-V}_2\text{C-Mo}_2\text{C}$, $\text{Ta}_2\text{C-V}_2\text{C-W}_2\text{C}$ oder $\text{Ta}_2\text{C-Nb}_2\text{C-W}_2\text{C}$ /b/ beschrieben.

Die sich ergebenden Kombinationen sind zahlreich, ebenso vielfältig sind die Möglichkeiten, neue Werkstoffe in diesen Systemen zu erhalten. Temperaturabhängige Gleichgewichte, insbesondere Entmischungserscheinungen bei tiefen Temperaturen, tragen zusätzlich dazu bei, gewünschte Eigenschaften zu erzielen. Neben den hier als Beispiel angegebenen quasiternären und quasiquaternären Mischcarbiden - im wesentlichen neuer Arbeiten - sei hinsichtlich weiterer Kombinationen auf die Literatur verwiesen /a,b,d/.

Anwendung und zukünftige Entwicklungen

Die bisherige Anwendung ternärer Carbide der hochschmelzenden Übergangsmetalle liegt fast ausschließlich auf dem Gebiet der verschleißfesten Materialien. Hier sind es neben WC-TiC, WC-NbC-TaC und WC-TiC-TaC-Mischkristallen vor allem (Ti,Mo)C-Mischcarbide, die Bedeutung erlangt haben. Die Zukunft wird sicherlich auch in diesem Bereich durch die Notwendigkeit bestimmt werden, manche Metalle langfristig zu ersetzen. Hierfür gibt es gerade in der angesprochenen Verbindungsgruppe vielfältige Möglichkeiten. Dies wird durch die Phasenbeziehungen eindrucksvoll verdeutlicht. Erste Ansätze in dieser Richtung sind die Anstrengungen zum teilweisen /108/ oder vollständigen /109/ Ersatz des Wolframs in Hartmetallen durch Molybdän oder aber des Tantals durch Niob und Hafnium /110/. Wichtige Überlegungen werden zukünftig ganz allgemein in Richtung auf eine Erweiterung der Basis der Ausgangsmaterialien für hochschmelzende und verschleißfeste Werkstoffe gehen. Im Hintergrund stehen hierbei das Auffinden von Alternativen für knapper werdende Elemente, jedoch auch ein optimales Anpassen von Materialien an die Anforderungen, um nicht seltene und strategisch wichtige Stoffe unnötig zu verbrauchen. Nicht ausgeschöpft - dies wurde in dieser Arbeit an mehreren Stellen offenkundig - sind ausserdem die ausgezeichneten Möglichkeiten der gezielten Beeinflussung von Eigenschaften in mehrkomponentigen Hartstoffen durch Änderung der Konstitution, wobei Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszustände gleichermaßen wichtig sind. Vor allem das Verhalten bei tiefen Temperaturen (um 1000°C), wo Ausscheidungen und möglicherweise Ordnungserscheinungen

eine entscheidende Rolle spielen, ist bisher kaum beachtet worden. Hinweise für einen bedeutenden Einfluß auf gefügeempfindliche Eigenschaften wurden in dieser Arbeit angesprochen (Ti-V-C, Ta-Mo-C, Ta-W-C, Ti-Zr-C, Ti-Cr-C). Die Auslagerung mehrkomponentiger Hartstoffe - bisher kaum untersucht - kann zu beachtlichen Änderungen in der Phasenzusammensetzung, Gefüge und damit in den Eigenschaften führen. So wurde, neben den Beispielen in dieser Arbeit, auch für $(Zr_{0.45}W_{0.55})C$ -Mischcarbide nach Auslagerung ein beachtlicher Härteanstieg festgestellt /111/. Neben vielfältigen stofflichen Möglichkeiten der Weiterentwicklung von Hartstoffen, die bisher nur überblicksmäßig bekannt sind, müssen besonders Gleichgewichte bei tiefen Temperaturen und spezielle, gefügebestimmende Reaktionen als beachtenswert bezeichnet werden. Besondere Bedeutung erlangen hierbei naturgemäß dann auch die Phasengleichgewichte mit Bindemetallen.

Literatur:

- /a/ R.Kieffer, F.Benesovsky
Hartstoffe, Springer Verlag, Wien, 1963
- /b/ E.Rudy
"Compendium of Phase Diagram Data", Techn.Rep. AFML-TR-65-2,
Part V (1969)
- /c/ G.V.Samsonov; G.S.Upadehaja, V.S.Nespor
Fiziceskol materialovedenie karbidov; Izd. Naukova dumka, Kiew 1974
- /d/ W.B.Pearson
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys,
Pergamon Press Oxford, Band I 1958, Band II 1967
- /e/ E.K.Storms;
Refractory Carbides; Academic Press, New York (1967)
sowie:
E.K.Storms; Phase Relationship and Electrical Properties of
Refractory Carbides and Nitrides; in L.Roberts (Herausgeber)
Solid State Chemistry, 10 (1972), 37; Butterworth, London 1972

- /1/ Yu.V.Voroshilov, L.V.Gorshkova, A.M. Popova, T.F.Fedorov
Porosh. Met.5 (1967) 81
- /2/ C.E.Brukl, D.P.Harmon
Bericht AFML-TR-65-2, Part II, Vol.18 (1966)
- /3/ A.I.Gusev, G.F.Shveikin
Neorg.Mat.13 (1977) 67
- /4/ V.V.Ogorodnikov, A.A.Ogorodnikova
Neorg. Mat.13 (1977) 658
- /5/ R.Kieffer, H.Nowotny, A.Neckel, P.Ettmayer, L.Usner
Mh. Chem. 99 (1968) 1020
- /6/ V.N.Eremenko, L.A.Tretyachenko
Porosh. Met.6 (1964) 27
- /7/ L.A.Tretyachenko, V.N.Eremenko
Porosh. Met.7 (1966) 84
- /8/ L.A.Tretyachenko, V.N.Eremenko
Porosh. Met. 8 (1966) 33
- /9/ T.F.Fedorov, L.V.Gorskova, E.L.Gladyshevskiy
Metally 4 (1966) 128
- /10/ G.V.Samsonov, M.A.Voronkin
Porosh. Met. 4 (1976) 64
- /11/ P.Stecher, F.Benesovsky, A.Neckel, H.Nowotny
Mh.Chem. 95 (1964) 1630
- /12/ T.F.Fedorov, M.M.Popova, E.L.Gladyshevskiy
Metally 3 (1965) 158
- /13/ J.G. McMullin, J.T.Norton
J.Metals 5 (1953) 1205
- /14/ Yu.V.Voroshilov, T.F.Fedorov, L.V.Gorshkova
Neorg.Mat.4 (1968) 154
- /15/ P.Ettmayer, R.Kieffer, L.Usner
Planseeber. Pulvermet.16 (1968) 89
- /16/ K.Kuo
Acta Met. 1 (1953) 301

- /17/ V.S.Yemel'yanov, A.I.Yevstyukhin, Yu.G.Godin, G.I.Solv'er,
A.A.Kokhter
Metallurgiya i metallovedemic chistykh metallov 6 (A 67) 108
- /18/ R.A. Andrievsky, N.S.Strelnikova, N.I.Poltoratsky,
E.D.Kharkhadrin, V.S.Smirnov
Porosh. Met. 1 (1967) 85
- /19/ A.I.Avgustinik, S.S.Ordan'yan
Zhnr. Prikl. Khimii 39 (1966) 318
- /20/ E.I.Gladyshevskii, T.F.Fedorov, L.V.Gorskova
Russ. J.Inorg. Chem. 9 (1964) 639
- /21/ E.Rudy, H.Nowotny
Mh. Chem. 94 (1963) 507
- /22/ D.L.Deadmore, J.Zaplatynsky
Bericht NASA TN D - 2768 (1965)
- /23/ S.S.Ordan'yan, G.P.Zaitsev, S.M.Kats, A.I.Avgustinik
Neorg. Mat. 12 (1976) 1577
- /24/ H.Holleck, B.Scholz, H.Schneider, F.Thümmler
Z.Metallk. 65 (1974) 738
- /25/ Y.A. Chang
Bericht AFML - TR - 65 - 2, Part II, Vol. 16 (1967)
- /26/ A.Trtachenko, S.A.Komarova, V.N.Eremenko
Tug.Karbid. Nauk, Dunka, Kiev 1970, S.96
- /27/ E.Rudy, P.Booker
Bericht AFML - TR - 69-117, Part III (1969)
- /28/ T.F.Fedorov, N.M.Popova, L.V.Gorshkova, R.V.Skolozdra,
Yu. B.Kuz'ma
Porosh. Met. 3 (1968) 42
- /29/ H.Rassaerts, F.Benesovsky, H.Nowotny
Planseeber. Pulvermet.14 (1966) 178
- /30/ H.Rassaerts, F.Benesovsky, H.Nowotny
Planseeber. Pulvermet. 13 (1965) 109
- /31/ E.Rudy, E.I.Rudy, F.Benesovsky
Planseeber. Pulvermet. 10 (1962) 42

- /32/ V.F.Funke, I.V.Pshenichny, Yu.D.Loktinov, L.A.Pliner
Neorg.Mat. 7 (1971) 1561
- /33/ E.Rudy, C.E.Brukl, St.Windisch
Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 1796
- /34/ E.Rudy, C.E.Brukl, St.Windisch
J.Am.Ceram.Soc. 51 (1968) 239
- /35/ E.Rudy, F.Benesovsky, El.Rudy
Mh.Chem. 93 (1962) 693
- /36/ A.Taylor, N.J,Doyle
J.Less Common Met. 13 (1967) 511
- /37/ T.Hachisuka
J.Jap.Soc. Powder and Powder Met. 16 (1969) 38
- /38/ E.Rudy, Y.A.Chang
Plansee Seminar 1964, Proceedings, S.786
- /39/ E.Rudy, El.Rudy, F.Benesovsky
Mh. Chem. 93 (1962) 1176
- /40/ E.Rudy
Bericht AFML-TR-65-2, Part II, Vol. VII (1966)
- /41/ V.N.Eremenko, T.Ya. Velikanova, S.V.Shabanova, L.V. Atyukh
Porosh.Met. 11 (1973) 58
- /42/ V.N.Eremenko, T.Ya.Velikanova, L.V.Atyukh, S.V.Shabanova
Neorg. Mat.10 (1974) 1249
- /43/ E.Rudy, US.Patent 3725055 (1973)
- /44/ Y.B.Kuzma, T.F.Fedorov
Porosh. Met. 11 (1965) 62
- /45/ E.I.Gladyshevskiy, V.S.Tel'lgus, T.F.Fedorov, Yu.B.Kuz'ma
Metally 1 (1967) 190
- /46/ Y.A.Chang, D.Nauglock
Met.Trans. 3 (1972) 1693
- /47/ L.V.Gorshkova, V.S.Tel'lgus, F.I.Shamrai, Yu.V.Kuz'ma
Porosh. Met. 3 (1973) 74

- /48/ J.Schuster, E.Rudy, H.Nowotny
Mh.Chem. 107 (1976) 1167
- /49/ L.V.Gorshkova, F.I.Shamrai
Porosh.Met. 11 (1970) 66
- /50/ E.Rudy, B.F.Kieffer, E.Baroch
Planseeber.Pulvermet. 26 (1978) 105
- /51/ H.J.Albert, J.T.Norton
Planseeber. Pulvermet. 4 (1956) 2
- /52/ H.Rassaerts, F.Benesovsky, H.Nowotny
Planseeber. Pulvermet. 14 (1966) 23
- /53/ J.P.Guha, D.Kolar
J.Less Common Met. 31 (1973) 331
- /54/ T.F.Fedorov, Yu.B.Kuzma
Porosh. Met. 3 (1963) 234
- /55/ A.K.Shurin, G.P.Dmitrieva
Metallofizika 51 (1974) 105
- /56/ H.J.Albert, J.T.Norton
Planseeber. Pulvermet. 4 (1956) 2
- /57/ E.Rudy
Bericht AFML-TR-69-117, Part I, 1969
- /58/ V.N.Eremenko, T.Ya. Velikanova
Porosh.Met. 1 (1963) 347
- /59/ T.Ya Velikanova, V.N.Eremenko
Porosh.Met. 4 (1973) 46
- /60/ V.I.Trefilov, O.M.Barabash, V.A.Borisenko, A.S.Zakharkin, V.P
Krashchenko, V.F.Moiseyev, E.P.Pechkovskiy; Metall 6 (1977) 110
- /61/ H.Nowotny, E.Parthé, R.Kieffer, F.Benesovsky
Z.Metallkunde 45 (1954) 97
- /62/ O.Matsumoto, H.Hirose, Y.Kawara, T.Ohue
High Temp.Science 9 (1977) 27
- /63/ T.C.Wallace, C.P.Gutierrez, P.L.Stone
J.Phys.Chem.67 (1963) 796
- /64/ T.F.Fedorov, Yu. B.Kuzma, L.V.Gorshkova
Porosh. Met. 3 (1965) 69
- /65/ Yu.B.Kuzma, T.F.Fedorov, E.A.Shvets
Porosh.Met. 2 (1965) 22

- /66/ Yu.N.Vil'k, SS.Ordan'yan, A.I.Avgustinik
Neorg.Mat.8 (1972) 1245
- /67/ V.N.Eremenko, T.Ya.Velikanova, S.V.Shabanova, L.V.Artyukk
Porosh.Met. 11 (1973) 58
- /68/ V.N.Eremenko, T.Ya.Velikano, L.V.Artjukh, G.M.Aksel'rod,
A.S.Vishnevsky
Dop. Akad.nauk URSS, Ser. A.Kiev, 1976, S.80
- /69/ A.M.Zacharov, O.P.Naumkin, G.V.Kurganov
Metally 1 (1974) 224
- /70/ O.Matsumoto, H.Hirose, Y.Kawara, T.Ohne
High Temp.Sci. 9 (1977) 27
- /71/ V.N. Eremenko, S.V.Shabanova, T.Ya.Velikanova
Porosh. Met. 7 (1975) 49
- /72/ V.N. Eremenko, S.V.Shabanova, T.Ya.Velikanova
Porosh. Met. 7 (1975) 45
- /73/ V.N. Eremenko, S.V.Shabanova, T.Ya.Velikanova
Porosh. Met.9 (1975) 52
- /74/ V.N.Eremenko, S.V.Shabanova, T.Ya.Velikanova
Porosh. Met.10 (1975) 44
- /75/ V.N.Eremenko, S.V.Shabanova, T.Ya.Velikanova
Porosh. Met.9 (1977) 73
- /76/ V.N.Yeremenko, T.Ya.Velikanova, L.V.Artyukh. A.S.Vishnervsky
Rev. int. Htes Temp. et Réfract.12 (1975) 209
- /77/ Ye.M.Savitsky, K.B.Povarova, P.V.Makarov, Ye.K.Zavarzina
Planseeber. Pulvermet. 25 (1977) 168
- /78/ V.N. Kiseleva, A.M.Zakharov, S.I.Yudkovskii
Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally 2 (1974) 214
- /79/ A.Carter
J.Inst.Metals, 83 (1955) 481
- /80/ P.Rogl, S.K.Naik, E.Rudy
Mt.Chem. 108 (1977) 1325
- /81/ P.Rogl, S.K.Naik, E.Rudy
Mt. Chem. 108 (1977) 1189
- /82/ J.T.Norton, A.L.Mowry
J.Metals 3 (1951) 923

- /83/ R.Kieffer, G.Trabesinger, N.Reiter
Planseeber. Pulvermet. 17 (1969) 25
- /84/ V.V.Fuake, I.V.Pshenichnyi, P.V.Zubarev, L.A.Pliner,
D.M.Ljakhov, V.M.Golomazov
Porosh.Met.12 (1977) 76
- /85/ P.Rogl, S.K.Naik, E.Rudy
Mh.Chem. 108 (1977) 1339
- /86/ P.Rogl, S.K.Naik, E.Rudy
Mt. Chem. 108 (1977) 1213
- /87/ W.Mader, R.Kieffer, H.Nowotny, P.Ettmayer
J.Powder Met. + Techn. 13 (1977) 41
- /88/ E.Rudy
Z.Metallk. 54 (1963) 112
- /89/ V.N.Eremenko, S.V.Shabanova, T.Ya.Velikanova, O.M.Tolstikov,
G.M.Aksel'rod, L.A.Petzenko
Porosh.Met. 9 (1975) 52
- /90/ N.Shohoji, H.Holleck
KfK (in Vorbereitung)
- /91/ P.Ettmayer, G.Vinek, H.Rassaerts
Mh.Chem.97 (1966) 1258
- /92/ E.Rudy
J.Less Common Met.20 (1970) 49
- /93/ O.Rüdiger
Umschau 74 (1974) 629
- /94/ E.Rudy
J.Less Common Met. 33 (1973) 327
- /95/ V.N.Eremenko, Z.I.Tolmacheva
Porosh.Met 2 (1961) 30, sowie 4 (1961) 31
- /96/ P.Stecher, F.Benesovsky, H.Nowotny
Planseeber. Pulvermet. 12 (1964) 89
- /97/ A.M.Zakharov, I.I.Novikov, V.G.Parshikov
Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.6 (1970) 106
- /98/ A.M.Zakharov, I.I.Novikov, V.G.Parshikov
Metally 6 (1970) 204
- /99/ W.May
J.Mater. Sci. 6 (1971) 1209
- /100/ E.Rudy
J.Less Common Met. 33 (1973) 245

- /101/ G.Santoro
Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963) 1361
- /102/ H.Holleck, F.Thümmel
4th Int.Round Table Meeting on Sintering Dubrovnik, Sept.
5-10, 1977
sowie: KfK-Ext. 6/78-1 (1978) S. 1
- /103/ V.N.Paderno
Neorg.Mat. 3 (1967) 1177
- /104/ G.V.Samsonov
Ser. Akad. Nauk SSR XXVIII (1956) 97
- /105/ G.V.Samsonov, G.Sch.Upadkhaya
Porosh. Met. 9 (1968) 70
- /106/ S.S.Ordan'yan L.V.Kudryasheva, V.N.Fishechev
Neorg. Mat. 9 (1973) 1717
- /107/ G.Brundiers
Bericht KfK 2161 (1975)
- /108/ R.Kieffer, P.Ettmayer, B.Lux
Metall 33 (1979) 466
- /109/ H.Holleck
Metall 33 (1979) 1064
- /110/ P.H.Booker
Conf. "Recent Advances in Hardmetal Production"
Sept. 1979 Loughborough, England
- /111/ M.Brun, V.S.Stubican
J.Am.Ceram.Soc. 57 (1974) 117

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff
in $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ unter Verwendung der AES-Profilanalyse

H.Schneider, E.Nold, H.Th.Miller

Titannitrid ist nicht nur wegen seiner Bedeutung als verschleißbarer Überzug auf Hartmetallplättchen von praktischem Interesse, es dient auch als Modellsystem zur Erforschung physikalischer Eigenschaften. Für solche Untersuchungen sind möglichst stöchiometrische, einphasige und dichte Proben erforderlich, die vorteilhafterweise nach dem CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) hergestellt werden /1/.

Im Zusammenhang mit solchen Messungen war wegen der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Stöchiometrie der Verbindungen die Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nicht nur in einer Reihe kompakter, nach dem CVD-Verfahren hergestellter Proben erforderlich, es sollte auch die Zusammensetzung < 1 µm dicker TiN-Schichten bestimmt werden, die auf Glas bzw. Kupfer aus der Gasphase abgeschieden worden waren. Die Analyse der kompakten $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Proben erfolgte konventionell, die auf Glas bzw. Kupfer aufgedampfte TiN-Schichten von < 1 µm Dicke, für Messungen der Supraleitfähigkeit von speziellem Interesse, können nicht nach konventionellen Methoden analysiert werden.

Bei der Wahl der Bestimmungsmethode mußte in Betracht gezogen werden, daß die für die Analyse zu verwertenden Informationen nur aus nm-Bereichen stammen dürfen, da ja die Gesamtschichtdicke unter einem µm liegt. Da wir im Rahmen einer anderen Arbeit die Auger-Elektronenspektroskopie-Profilanalyse sehr vorteilhaft für die Bestimmung von Sauerstoffkonzentrationsprofilen in den Oberflächenschichten der Innenseiten von Zircaloy-Hüllrohren nach Einsatz in Störfallexperimenten /2/ hatten einsetzen können und bei Anwendung dieser Methode nur Informationen aus den obersten 3 Atomlagen verwertet werden, haben wir den Versuch unternommen, die Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in solchen Schichten auf die gleiche Art zu bestimmen. Die Nachweisempfindlichkeit dieser Methode ist für diese Elemente sehr günstig, doch müssen für eine Quantifizierung dieser Elemente

verschiedene Grundbedingungen erfüllt sein:

1. Muß die Möglichkeit bestehen, verschiedene Proben unter identischen Meßbedingungen und auch in geometrisch reproduzierbarer Meßposition zu messen.
2. Müssen die Messungen unter laufendem Abtrag durchgeführt werden, da die Probenoberfläche immer mit anhaftenden oder adsorbierten Fremdelementen verunreinigt sind. Der Abtrag muß so lange fortgesetzt werden, bis sich die Auger-Peak-Höhen der zu bestimmenden Elemente nicht mehr verändern.
3. Muß der Gehalt an O, N und C im Restgas des UHV möglichst niedrig und konstant sein.
4. Müssen Proben ähnlicher Beschaffenheit und bekannter Zusammensetzung als Vergleichsproben zur Verfügung stehen.

Wir haben kompakte Proben, deren Gehalte wir konventionell /1, 3/ bestimmt haben (siehe Tabelle 1), als Vergleichsproben verwendet. Die Probenoberflächen waren abgeschliffen worden, um untereinander vergleichbare Oberflächen zu schaffen. Diese Oberflächen mußten durch Beschuß mit Argonionen einige Zehntel- μm abgetragen werden, um sie von den bei der Bearbeitung eingedrungenen Verunreinigungen zu reinigen /4/.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Vergleichsproben

Probe	% N	% O	% C
TiO 1	0,1	26,9	0,11
		26,7	
TiO 2	3,9	20,8	0,17
	4,9	21,0	
	4,55	20,3	
TiNO 1	10,4	12,7	0,23
	10,1	12,4	
	11,0	12,9	
TiNO 2	14,4	7,8	0,33
	14,1	7,5	
TiNO 3	16,5	5,0	0,28
	16,5	5,4	
TiNO 4	17,6	3,2	0,33
	17,3	3,3	
	17,55		
TiN	20,2	0,21	0,38
	21,8	0,36	

Für die Messungen der Auger-Intensitäten wurden der Kohlenstoffpeak bei 272 eV, der Stickstoffpeak bei 381 eV und der Sauerstoffpeak bei 510 eV verwendet. Die Haupt-Peaks von Titan liegen bei 384 eV und 418 eV, so daß der Stickstoffpeak durch den benachbarten Titanpeak beeinflußt wird. Er muß daher stets unter Bezug auf den Titanpeak bei 418 eV entsprechend korrigiert werden /5/.

Bei Auftragung der für die einzelnen Elemente gemessenen Peakhöhen in mm gegen die konventionell bestimmten Gehalte in % ergeben sich folgende Eichkurven, wie die Abb. 1 - 3 zeigen.

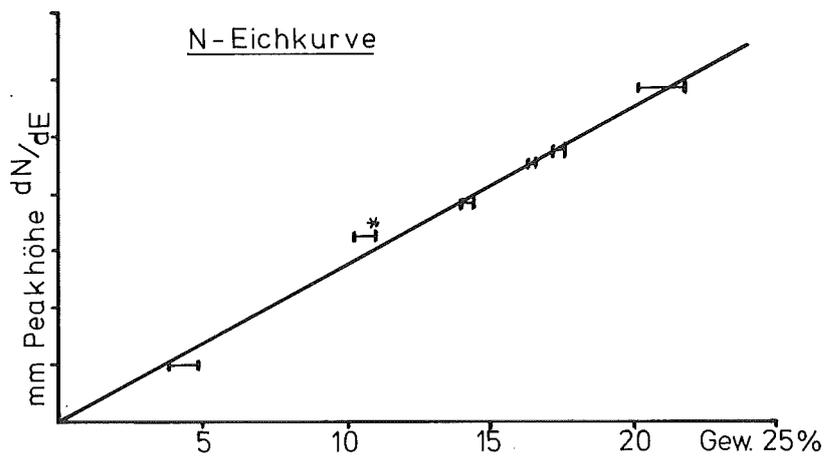


Abb. 1

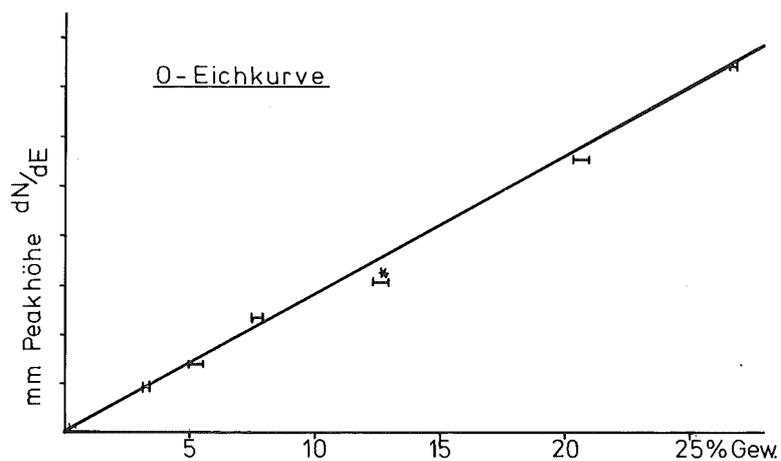


Abb. 2

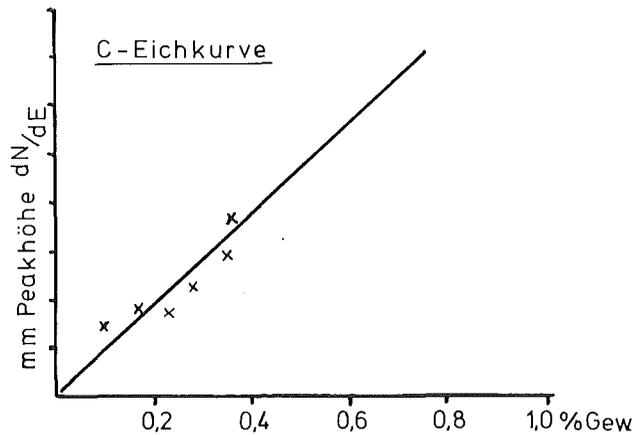


Abb. 3

Zieht man in Betracht, daß es sich bei den konventionell bestimmten Gehalten um Durchschnittswerte handelt und im Falle der AES-Analyse Flächen von ca. $0,1 \text{ mm}^2$ analysiert werden, so zeigen diese Eichkurven nicht nur die Genauigkeit der Auger-Elektronen-Spektroskopie, sondern auch die Richtigkeit der konventionell bestimmten Gehalte bzw. die Homogenität der nach dem CVD-Verfahren hergestellten Proben. So ist offensichtlich die AES-Analyse der Probe TiNO 1 an einer Stelle durchgeführt worden, die nicht der Durchschnittszusammensetzung entspricht, da der Stickstoffgehalt etwas zu hoch und der Sauerstoffgehalt entsprechend zu niedrig gefunden wurde (in den Eichkurven mit * gekennzeichnet).

Die Richtigkeit der Eichkurven wurde durch Untersuchung eines Titannitrid-Pellets überprüft, das aus pulverförmigem Material durch Heißpressen hergestellt worden war. Da bei diesem Pellet noch eine Restporosität vorlag und auch die Oberfläche rauher war als die der geschliffenen Kompaktproben, mußten die an dieser Probe gemessenen bzw. bestimmten Gehalte auf 100% normiert werden. Tabelle 2 zeigt die für die einzelnen Elemente gemessenen Peakhöhen in mm, die den verschiedenen Eichkurven entnommenen Gehalte und die auf 100% normierten Werte. In der letzten Spalte sind die konventionell bestimmten Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff angeführt:

Tabelle 2: Meßwerte und Gehalte des TiN-Pellets

Element	mm Peakhöhe	% (Eichkurve)	% normiert	% konventionell
C	26	0,28	0,34	0,46/0,47
N	455	16,6	20,6	20,8/20,85/20,45
O	30	1,0	1,2	1,12/1,11
Ti	375	62,6	77,86	
Summe:		80,48	100,0	

Nach diesen Vorarbeiten wurden nun 4 auf Glasplättchen und eine auf ein Kupferplättchen aufgedampfte TiN-Schichten unter Verwendung der AES-Profilanalyse untersucht. Die mit aller Vorsicht gehandhabten Proben wurden kurz mit Aceton abgespült und anschließend zur Messung eingesetzt. Nach ca. 50 nm Abtrag mittels Argon-Ionen-Beschuß blieb das Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Elemente konstant. Das Ergebnis der Profilanalyse einer auf Glas und der auf Kupfer abgeschiedenen TiN-Schicht ist in Abb.4 dargestellt.

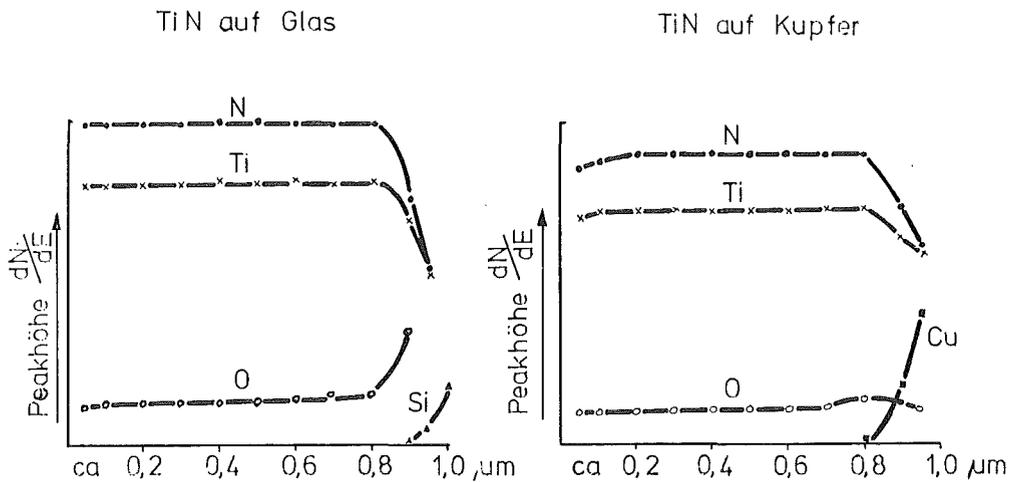


Abb.4

Wie man sieht, ist im Diagramm der Profilanalyse der auf dem Kupferplättchen abgeschiedenen TiN-Schicht im Verlauf der obersten Zehntel- μm ein Anstieg aller gemessenen Intensitäten zu beobachten. Da die Auger-Intensitäten durch Oberflächenrauigkeit und Struktur der Probe beeinflusst werden, ist auch hier, wie bei dem oben erwähnten Pellet eine Normierung der ge-

fundenen Prozentgehalte auf 100% durchgeführt worden.

Tabelle 3 enthält die an den fünf Proben für die einzelnen Elemente bestimmten Gehalte.

Tabelle 3: Zusammensetzung der TiN-Schichten

Probe	% N	% O	% C
auf Glas 1	19,5	4,5	0,05
" Glas 2	19,8	3,7	0,04
" Glas 3	19,5	4,3	0,08
" Glas 4	19,6	4,4	0,11
" Kupfer	20,2	3,7	0,21

Wie diese Ergebnisse zeigen, ist die Zusammensetzung der auf den verschiedenen Plättchen abgeschiedenen TiN-Schichten praktisch die gleiche.

Literatur:

- /1/ C.Politis, Th.Wolf, H.Schneider
Proceed. of the 7. Int.Conf. on Chemical Vapor Deposition 1979,
USA, p. 289
- /2/ H.Schneider,
Mikrochim. Acta (Wien) Suppl.8 (1979) 149
- /3/ H.Schneider, E.Nold
Z.Anal.Chem. 269 (1974) 113
- /4/ H.Schneider, E.Nold
KfK 2273 (1976)
- /5/ L.E.Davis et al.
Handbook of Auger Electron Spectroscopy Phys. Electronic Ind.
Inc. 1976

Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-Mo und Fe-Mo-O

H. Kleykamp, V. Schauer, W. Laumer

Zusammenfassung

Die freie Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase Fe_3Mo_2 sowie der ternären Oxide Fe_2MoO_4 und FeMoO_3 wurde durch Messung der elektromotorischen Kraft an galvanischen Ketten mit Festelektrolyten bestimmt. Zwischen 1180 und 1320 K ergibt sich:

$${}^f\Delta G^\circ < \text{Fe}_3\text{Mo}_2 > = - 5400 - 19,7 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

$${}^f\Delta G^\circ < \text{Fe}_2\text{MoO}_4 > = -1102100 + 281,0 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

$${}^f\Delta G^\circ < \text{FeMoO}_3 > = - 860100 + 236,2 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

1. Einleitung

Unter den Verbundwerkstoffen nehmen die Hartmetalle wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften eine besondere Stellung ein. Der Hartstoff besteht dabei im allgemeinen aus einem hochschmelzenden Carbide der vierten bis sechsten Nebengruppe, das mit dem Binder des Hartmetalles je nach thermodynamischer Aktivität der Komponenten unter Bildung einer intermetallischen Phase reagieren kann /1/. In einem längerfristigen Programm wurde daher mit der experimentellen Bestimmung der wichtigsten thermodynamischen Größe, der freien Bildungsenthalpie, dieser intermetallischen Phasen begonnen /2,3,4,5/. In /2/ wurden die ersten Ergebnisse aus dem System Fe-Mo mitgeteilt, nachdem in einer neueren Arbeit geklärt worden war /6/, daß in diesem System bei Temperaturen unterhalb 1200°C nur die μ -Phase Fe_3Mo_2 auftritt.

Die thermodynamischen Untersuchungen sollten durch Messung der elektromotorischen Kraft EMK geeignet aufgebauter galvanischer Ketten mit oxidischen Festelektrolyten durchgeführt werden. Zum Aufbau der Ketten war daher die Kenntnis des entsprechenden ternären Systems Fe-Mo-O notwendig, insbesondere darüber, welche Oxide mit der intermetallischen Phase und

den reinen Metallen im Gleichgewicht stehen. Das System Fe-Mo-O ist zwar mehrfach untersucht worden; nach unseren ersten thermodynamischen Messungen im System Fe-Mo-O /2/ wurden jedoch zwei sich widersprechende isotherme Schnitte des Systems Fe-Mo-O bekannt /7,8/, die sich auf falschen Voraussetzungen des binären Randsystems Fe-Mo gründeten. Es erschien daher gerechtfertigt, den Aufbau des Systems Fe-Mo-O in dem für die EMK-Messungen relevanten Temperaturbereich zwischen 900 und 1000°C zu überprüfen.

2. Experimentelles

Die Phasenfeldaufteilung im System Fe-Mo-O wurde auf der metallreichen Seite unterhalb des Schnitts FeO_{1+x} - MoO_2 bei 900 und 1000°C durch eine Reihe von Sinterproben festgelegt, welche nach der Wärmebehandlung unter hochreinem Argon-Schutzgas chemisch und röntgenographisch analysiert worden waren. Danach werden zwei ternäre Oxide Fe_2MoO_4 und FeMoO_3 beobachtet, deren thermodynamische Stabilität sehr ähnlich ist (Abb.1). Ein Zweiphasengleichgewicht Fe_3Mo_2 - FeMoO_3 tritt im gesamten untersuchten Temperaturbereich auf, während Fe_2MoO_4 und FeMoO_3 bei 900°C mit α -Fe(Mo), bei 1000°C jedoch mit Fe_3Mo_2 im Gleichgewicht stehen. Diese temperaturabhängige Phasenfeldaufteilung legt den Aufbau der galvanischen Ketten und den Temperaturbereich der EMK-Messungen fest.

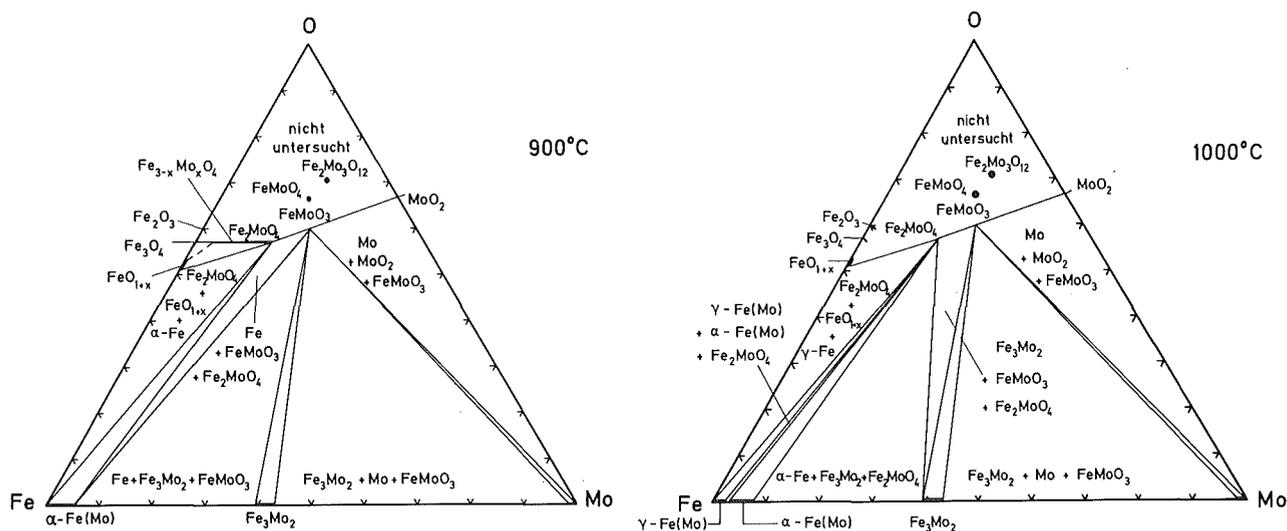
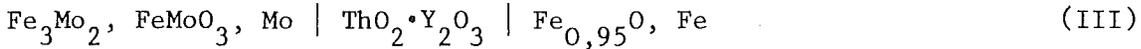
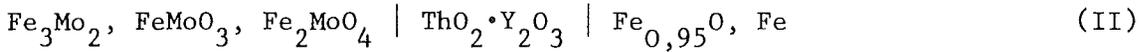
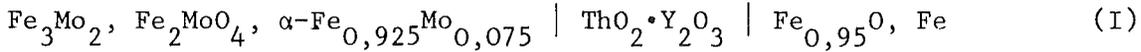
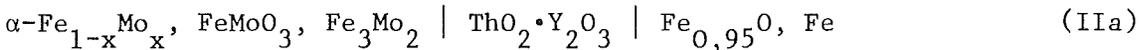
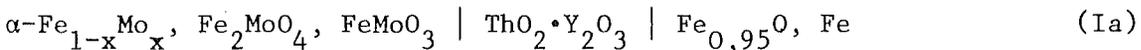


Abb.1; Isotherme Schnitte im System Fe-Mo-O bei 900 und 1000°C

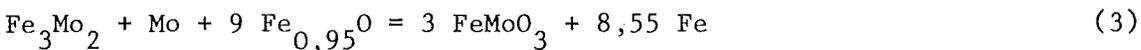
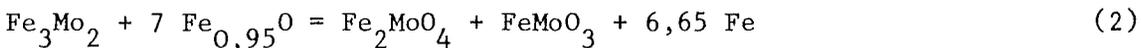
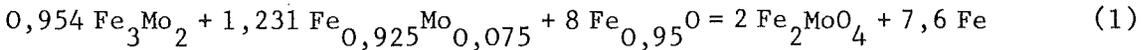
Der Wechsel der Phasenfeldaufteilung wird aus den Ergebnissen der EMK-Messungen zu 940°C abgeschätzt. Oberhalb dieser Temperatur kann also die unbekannte freie Bildungsenthalpie der drei Verbindungen Fe_3Mo_2 , FeMoO_3 und Fe_2MoO_4 mit Hilfe der drei galvanischen Ketten



bestimmt werden. Im mittleren Temperaturbereich bei 1000°C ist $x_{\text{Fe}} = 0,925$ die Fe-Sättigungskonzentration des $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo})$ -Mischkristalls im Gleichgewicht mit Fe_3Mo_2 /6/. Unterhalb 940°C wären die EMK-Versuche mit den Ketten



und der Kette (III) durchzuführen. Die Gesamtreaktionen der Ketten (I, II, III) bei einem virtuellen Stromdurchgang von rechts nach links lauten:



Für die freie Reaktionsenthalpie $r_{\Delta G_i^0}$ der Ketten (I,II,III) erhält man dann die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_I^0} = -16 \text{FE}_I &= 2 f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_2\text{MoO}_4 \rangle - 0,9538 f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_3\text{Mo}_2 \rangle \\ &\quad - 1,2308 f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_{0,925}\text{Mo}_{0,075} \rangle - 8 f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_{0,95}\text{O} \rangle \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_{II}^0} = -14 \text{FE}_{II} &= f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_2\text{MoO}_4 \rangle + f_{\Delta G^0} \langle \text{FeMoO}_3 \rangle - f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_3\text{Mo}_2 \rangle \\ &\quad - 7 f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_{0,95}\text{O} \rangle \end{aligned} \quad (2a)$$

$$r_{\Delta G_{III}^0} = -18 \text{FE}_{III} = 3 f_{\Delta G^0} \langle \text{FeMoO}_3 \rangle - f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_3\text{Mo}_2 \rangle - 9 f_{\Delta G^0} \langle \text{Fe}_{0,95}\text{O} \rangle \quad (3a)$$

Dabei ist E_i die an den Ketten (I,II,III) gemessene elektromotorische Kraft, F ist die Faradaysche Konstante und $f_{\Delta G_i^0}$ ist die freie Bildungsenthalpie der in spitzen Klammern angegebenen Phasen. Die Auflösung der Gleichungen (1a,2a,3a) nach der freien Bildungsenthalpie der drei Phasen (pro Mol) ergibt:

$$f_{\Delta G^0} < Fe_3 Mo_2 > = 3,2433 f_{\Delta G^0} < Fe_{0,925} Mo_{0,075} > - (42,1630 E_I - 73,7852 E_{II} + 31,6222 E_{III}) F \quad (4)$$

$$f_{\Delta G^0} < Fe_2 MoO_4 > = 2,1622 f_{\Delta G^0} < Fe_{0,925} Mo_{0,075} > + 4 f_{\Delta G^0} < Fe_{0,95} O > - (28,1084 E_I - 35,1897 E_{II} + 15,0813 E_{III}) F \quad (5)$$

$$f_{\Delta G^0} < FeMoO_3 > = 1,0811 f_{\Delta G^0} < Fe_{0,925} Mo_{0,075} > + 3 f_{\Delta G^0} < Fe_{0,95} O > - (14,0542 E_I - 24,5948 E_{II} + 16,5406 E_{III}) F \quad (6)$$

Das Zweiphasengleichgewicht $Fe(Mo)-Fe_3 Mo_2$ und die Phase $Fe_3 Mo_2$ wurden durch Lichtbogenschmelzen und Homogenisieren bei $1100^\circ C$ erzeugt. Die Oxide $Fe_2 MoO_4$ und $FeMoO_3$ wurden durch Festkörperreaktion aus den Komponenten Fe , $Fe_2 O_3$ und MoO_2 gewonnen. Die Elektroden wurden durch Vermischen und Sintern der Vorprodukte bei 900 und $1000^\circ C$ unter Argon hergestellt. Einzelheiten in der Versuchsdurchführung sind in /9/ angegeben.

3. Ergebnisse

Die elektromotorische Kraft der Ketten (I,II,III) ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.2 dargestellt; die Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt:

$$E_I (\pm 0,3) = (60,5 \pm 1,8) - (0,0420 \pm 0,0014) \cdot T \text{ [mV]}; 1180-1320 \text{ K} \quad (7)$$

$$E_{II} (\pm 0,3) = (83,7 \pm 2,9) - (0,0615 \pm 0,023) \cdot T \text{ [mV]}; 1210-1320 \text{ K} \quad (8)$$

$$E_{III} (\pm 0,6) = (117,7 \pm 3,5) - (0,0834 \pm 0,0028) \cdot T \text{ [mV]}; 1180-1320 \text{ K} \quad (9)$$

Für die freie Bildungsenthalpie von $Fe_3 Mo_2$, $Fe_2 MoO_4$ und $FeMoO_3$ erhält man mit der freien Bildungsenthalpie von $Fe_{0,95} O$ /10/ und von $\alpha-Fe_{0,925} Mo_{0,075}$, die nach dem Modell der regulären Lösung unter Ver-

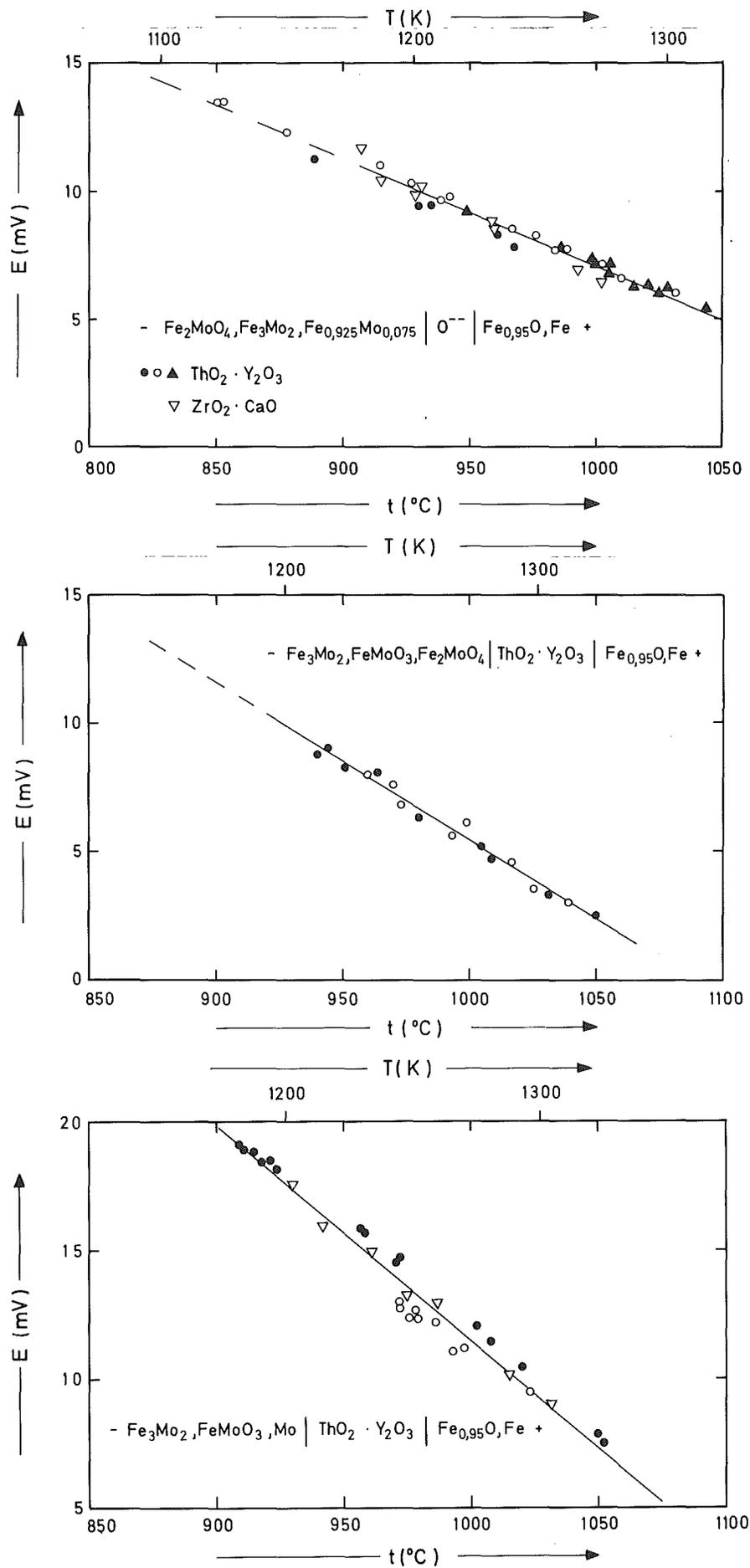


Abb.2: Elektromotorische Kraft der Ketten I, II und III in Abhängigkeit von der Temperatur (die verschiedenen Symbole stellen die Ergebnisse mehrerer Meßreihen dar)

wendung des von /12/ angegebenen Wechselwirkungsparameters berechnet wurde, folgende Beziehungen:

$${}^f\Delta G^0 < \text{Fe}_3\text{Mo}_2 > = - 5400 - 19,7 \cdot T \pm 3100 \text{ (J/mol)} \quad (10)$$

$${}^f\Delta G^0 < \text{Fe}_2\text{MoO}_4 > = - 1102100 + 281,0 \cdot T \pm 2600 \text{ (J/mol)} \quad (11)$$

$${}^f\Delta G^0 < \text{FeMoO}_3 > = - 860100 + 236,2 \cdot T \pm 2000 \text{ (J/mol)} \quad (12)$$

Die in dieser Arbeit bestimmte freie Bildungsenthalpie von Fe_3Mo_2 ist zusammen mit Literaturangaben in Abb.3 dargestellt. Kirchner, Harvig und Uhrenius /12/ sowie Kaufman und Nesor /11/ haben die freie Bildungsenthalpie auf der Basis eines regulären Lösungsmodells unter Verwendung verschiedener Wechselwirkungsparameter berechnet. Spencer und Putland /13/ haben die Bildungsenthalpie und die Wärmekapazität von Fe_3Mo_2 kalorimetrisch bestimmt und mit der bei 1445 K von Kirchner, Harvig und Uhrenius /12/ berechneten freien Bildungsenthalpie die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie von Fe_3Mo_2 zwischen 773 und 1600 K angegeben. Rezukhina und Kashina /8/ haben die freie Bildungsenthalpie von Fe_3Mo_2 durch EMK-Messungen bestimmt. Für den Aufbau der Ketten wurde jedoch ein inkorrektes Fe-Mo- und Fe-Mo-O-Phasendiagramm zugrundegelegt. Die Ergebnisse dieser früheren Arbeiten liegen höher (positiver) als das Ergebnis der vorliegenden Arbeit (Abb.3). Die freie Bildungsenthalpie von FeMoO_3 stimmt

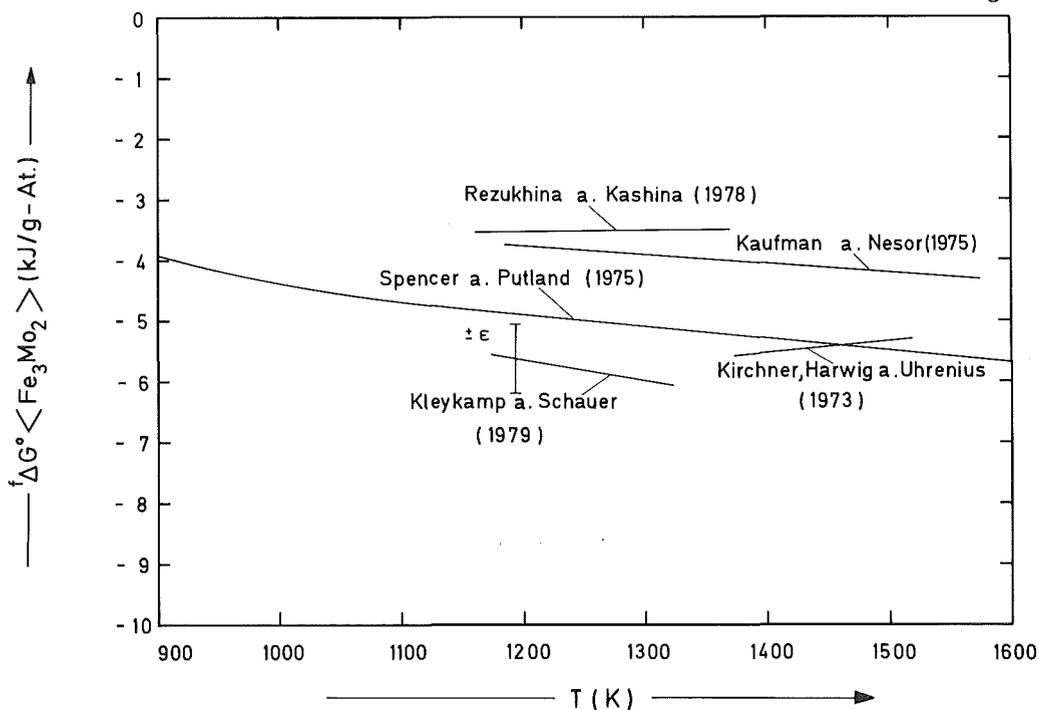


Abb.3: Freie Bildungsenthalpie von Fe_3Mo_2 in Abhängigkeit von der Temperatur: Vergleich eigener Messungen mit Literaturdaten

mit den Ergebnissen der russischen Autoren /8/ jedoch gut überein; der Unterschied beträgt weniger als 3 kJ/mol. Die freie Bildungsenthalpie von Fe_2MoO_4 liegt mit $-(772,5 \pm 2,7)$ kJ/mol bei 1173 K um etwa 10,2 kJ/mol negativer als die, die aus der von Schmahl und Dillenburg /7/ untersuchten Reaktion $2 \text{Fe} + \text{Mo} + 4 \text{CO}_2 = \text{Fe}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{CO}$ bei der gleichen Temperatur abgeleitet werden kann. Die Bildungsenthalpie und die Bildungsentropie von Fe_3Mo_2 , Fe_2MoO_4 und FeMoO_3 zwischen 1150 und 1350 K ergeben sich aus den Konstanten der Gleichungen (10,11,12) für die freie Bildungsenthalpie der entsprechenden Verbindungen. Die Berechnung der thermodynamischen Größen für 298 K ist jedoch wegen der hohen relativen Fehler in den Gleichungen (7,8,9) und wegen fehlender Werte für die Wärmekapazität von Fe_2MoO_4 und FeMoO_3 nicht angezeigt.

Literatur

- /1/ H.Kleykamp
in KfK-Ext. 6/74-2 (1974) 44
- /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.Baradarajan, H.Kleykamp, W.Laumer
in KfK-Ext. 6/78-1 (1978) 95
- /5/ H.Kleykamp, W.Laumer
in KfK 2826 B (1979) 102
- /6/ C.P.Heijwegen, G.D.Rieck
J.Less-Common Metals, 37 (1974) 115
- /7/ N.G.Schmahl, H.Dillenburg
Z. phys.Chem. NF 77 (1972) 113
- /8/ T.N. Rezukina, T.A.Kashina
J.Chem.Thermodyn.10 (1978) 279
- /9/ H.Kleykamp
Z. phys.Chem. NF 71 (1970) 142
- /10/ I.Barin, O.Knacke, O.Kubaschewski
Thermodyn. Properties of Inorganic Substances, Supplement, 1977

- /11/ L.Kaufman, H.Nesor
Met.Trans. 6A (1975) 2123
- /12/ G.Kirchner, H.Harvig, B.Uhrenius
Met.Trans. 4 (1973) 1059
- /13/ P.J.Spencer, F.H.Putland
J.Chem.Thermodyn. 7 (1975) 531

The Effect of Temperature and Nitrogen Content on the Electrical Resistivity of Ta(C,N) and U(C,N)

H.Matsui *, H.J.Matzke *, C.Politis **, H.Schneider

Abstract

The electrical resistivity, ρ , of carbonitrides and nitrides of tantalum and uranium was measured as function of temperature. At room temperature, ρ increased with increasing nitrogen content and with the concentration of constitutional non-metal vacancies.

1. Introduction

The carbides of transition metals and of actinides are of great interest because of their unusual combination of physical properties, and because of their technological potential as superconductors or nuclear fuels. These carbides are extremely hard and very refractory, as are many insulators, and yet they show good electrical conductivities, quite comparable to those of the parent metals (or are even superconductive up to relatively high temperatures of ~ 12 K). They are usually non-stoichiometric, and they form solid solutions of the type MC_xN_y with the corresponding nitrides MN which also are usually non-stoichiometric.

The cubic B1 type nitrides and carbonitrides of Ta (δ -TaC_xN_y) are the subject of many investigations at present, not only because of their practical importance due to their hardness, but also because they serve as suitable model substances for transition metal carbonitrides while studying the variations of the electron structure, the chemical bonds, superconductivity and related properties over their range of homogeneity. Uranium carbide, carbonitrides or nitride are being used or

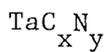
* European Institute for Transuranium Elements, CEC, Karlsruhe

** Institut für Angewandte Kernphysik, KfK

considered as fuel elements in nuclear reactors.

In this study, the dependence of the electrical resistivity on temperature and on nitrogen content of transition metal carbonitrides, Ta(C,N), and of actinide carbonitrides, U(C,N), were studied.

2. Experimental



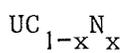
A special small apparatus was constructed for the production of low-oxygen coarse-grained δ -TaN [1,2]. Ta wires of 0.5 or 1.0 mm diameter were nitrided by suspending them on the electrodes and by direct electric heating in nitrogen at pressures up to 80 bars and temperatures up to 2000 K for periods of time up to 45 h. The wires thus nitrided retained their initial diameter. The microstructure of the surface was very fine and consisted partly of twin grains, while the center of the sample was rather coarse-grained. The surface as well as the center of the sample were single-phased. However, a radial gradient in nitrogen content was indicated. The carbon-rich $\delta\text{-TaC}_x\text{N}_y$ samples were prepared by embedding 0.5 and 1.0 mm Ta wires in graphite and annealing at 1 bar of N_2 and for up to 24 h at 2000 K in a resistance furnace equipped with a W-mesh heater.

The specimens so produced were characterized by X-ray and chemical analysis. The hydrogen and oxygen contents were determined by high-vacuum hot extraction at 2300 K with Pd and Ni as bath metals, after the specimen had been wrapped into a Pt foil. The total carbon content was determined by coulometry using WC-crystals as the standard material. $\delta\text{-TaC}$ and $\delta\text{-TaN}$ form a continuous series of solid solutions. The carbonitrides $\delta\text{-TaC}_x\text{N}_y$ ($x+y \leq 1$), like TaC_{1-x} and TaN_{1-x} , exist also over a wide homogeneity range. Since an important part of non-metals positions in the lattice can be occupied by oxygen atoms, the oxygen was taken into account in the formula for the compounds thus yielding a formula of the type $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$. The compositions obtained in this way before the electrical resistivity measurements are given in Table I.

Table I: Composition of specimens as analysed before the resistivity measurements

Material	Composition	lattice parameter, nm	Comments
Ta	Ta	0.33033	wire
TaN _{1-x}	TaC _{0.03} N _{0.86} O _{0.001}	0.4385 a)	wire
TaN _{1-x}	TaC _{0.02} N _{0.63} O _{0.002}	0.43741	wire b)
Ta(C,N)	TaC _{0.60} N _{0.28} O _{0.002}	0.44555	wire
Ta ₂ N	Ta ₂ N	a = 0.3050 c = 0.4928	wire
UC	UC _{1.0} N _{0.001} O _{0.001}	0.49585	arc cast
U(C,N)	UC _{0.67} N _{0.33} O _{0.006}	0.49395	sintered c)
U(C,N)	UC _{0.55} N _{0.45} O _{0.006}	0.49056	sintered c)
UN	UN _{1.0} O _{0.002}	0.48896	melted

- a) lattice parameter in the interior of the sample 0.4335 nm
 b) inhomogeneous, containing Ta₂N and Ta₂C
 c) density 88% of theoretical



The carbonitrides UC_{1-x}N_x were sintered specimens, whereas the monocarbide, UC, and the mononitride, UN, had been melted. All materials were metallographical single phased. The UC was stoichiometric (4.80±0.03 wt.% C) and contained ~100 ppm each of oxygen and nitrogen, as well as ≤120 ppm of metallic impurities. The UC_{1-x}N_x contained ~400 ppm oxygen and ~400 ppm metallic impurities (mainly 210 ppm Si). No metal impurity analysis was made for UN. The compositions measured before the electrical resistivity measurements are included in Table I.

Resistivity measurements were performed by applying the well-known four-probe potential drop method using 0.1 mm diameter Mo wires as current and potential probes. The errors in the measured values were $\leq 0.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Samples of 10 - 15 mm length were used and heated in an evacuated quartz tube ($< 10^{-7}$ Pa) inserted in a resistance-type furnace. The heating rate could be varied. Usually, a rate of 5 K/min was used. At least two heating runs were performed with each sample, to assure reproducibility of the results. The samples were not exposed to the laboratory atmosphere between these runs. Frequently, the resistivity was also measured during cooling (cooling runs). The set-up was tested by measuring the temperature dependences of the resistivities of the metals Ta and W.

Results

The test results for Ta are included in Fig. 1. A good linear dependence on temperature was obtained. The results for both Ta and W closely resembled previously published data /e.g. 3,4/.

The results obtained for the Ta- und U-carbides, carbonitrides and nitrides are shown in Figs. 1 and 2 and summarized in Table II. The near-stoichiometric TaN showed an almost linear temperature dependence ($d\rho/dT = 0.134 \mu\Omega \text{ cm/deg.}$, see Tab.II), whereas the remaining materials showed continuously decreasing temperature coefficients, either above some temperature, as e.g. ~ 700 K for the strongly substoichiometric TaN_{1-x} and for Ta(C,N), or through most of the temperature range covered in the measurements (as U(C,N)). For the U-compounds, for Ta(C,N) and Ta_2N , this deviation from a straight line is probably not due to a continuous change in chemical composition since the results for the cooling runs or the second heating run closely reproduced those of the first run. In particular, for Ta_2N , the temperature dependence was measured six times to verify the absence of any abrupt changes in the curve due to a possible order-disorder transition. The agreement of the results of the six runs indicates again that any possible change in chemical composition must have been small. For the Ta-nitrides, the expected decomposition /5/ of the high-temperature δ -phase to Ta_2N

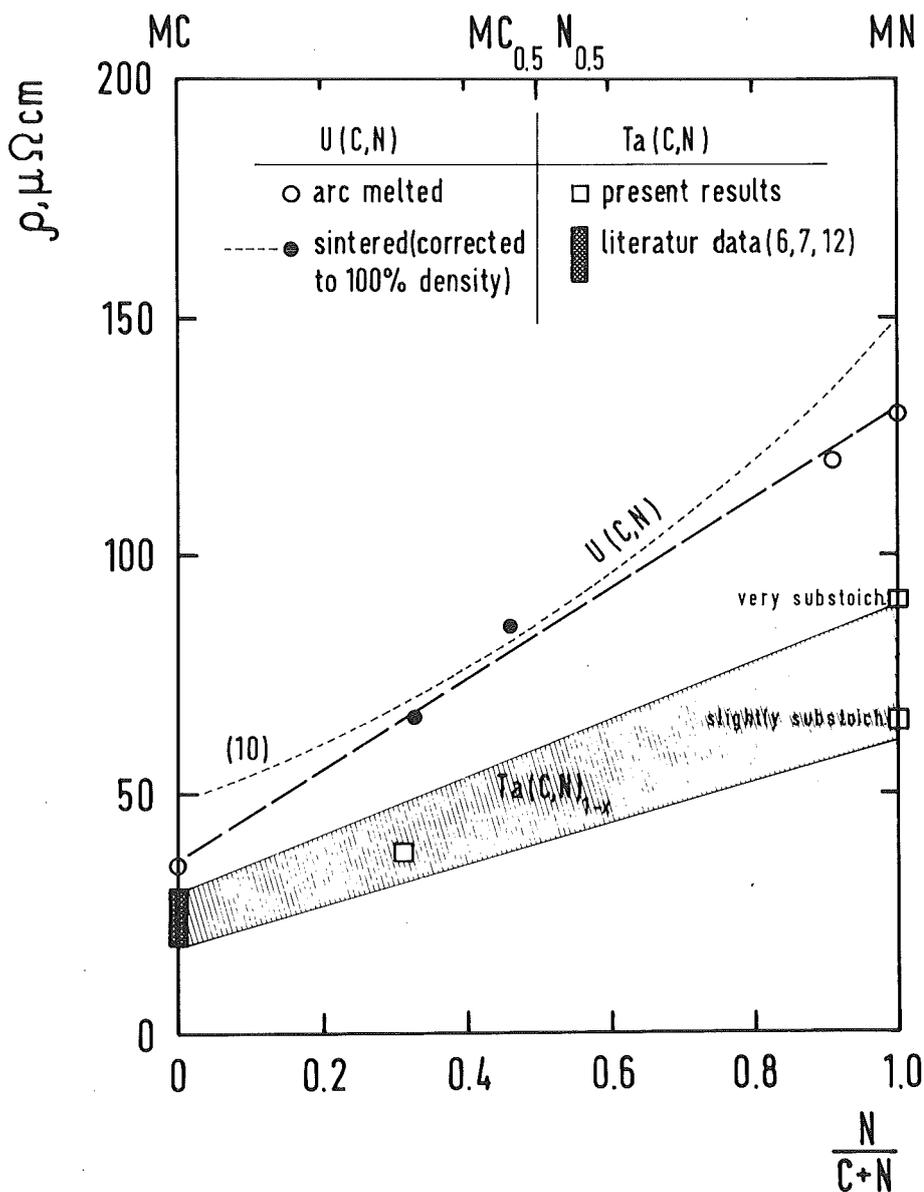


Fig. 1: The influence of nitrogen content on room temperature electrical resistivity in tantalum and uranium carbonitrides

and $\epsilon\text{-TaN}_{1-x}$ occurred during heating as verified by X-ray analyses following the measurements. Thus, part of the curves are not representative for the cubic modification. Included in Figs.1 and 2 are literature results for TaC /6,7,12/, for UC /8/, UN /9/, and UCN /10./.

Ref. /8/ contains also a summary of the published data for UC.

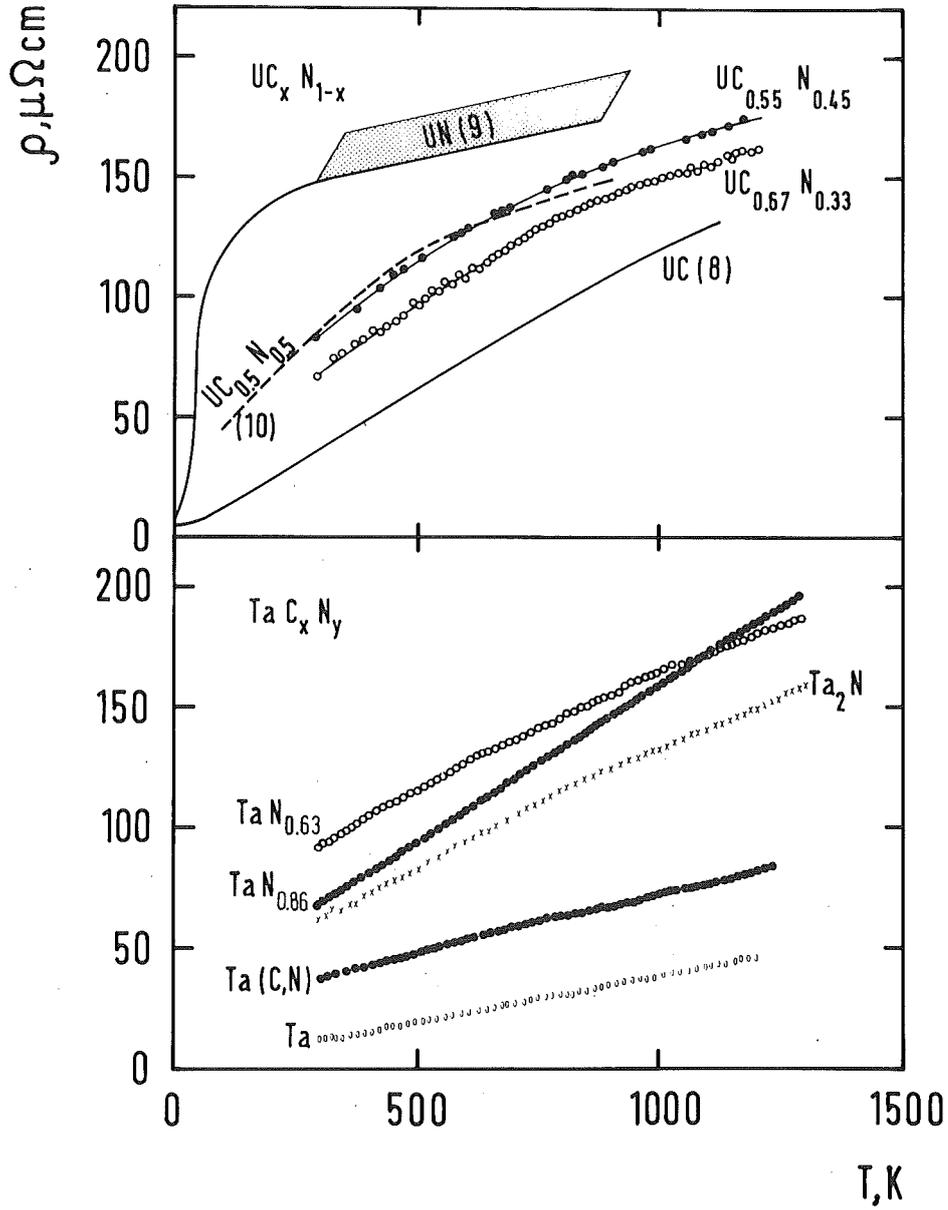


Fig. 2: Temperature dependence of the electrical resistivity of tantalum and uranium carbides, carbonitrides and nitrides

Tabele II: Electrical resistivities and their temperature dependence

Material a)	$\rho, \mu \Omega \text{ cm}$		temp. coefficient, a b) $\mu \Omega \text{ cm/deg.}$	linear dependence valid until T K
	300 K	1000 K		
Ta	12.5	39.1	0.038	1200
TaN _{0.86}	66.0	159.8	0.134	675
TaN _{0.63}	90.9	164.6	0.117	700
TaC _{0.60} N _{0.28}	38.6	73.7	0.056	700
Ta ₂ N	62.2	133.6	0.108	650
UC	34	132	0.15	1000 c)
UC _{0.67} N _{0.33}	63 d)	149	0.20	450
UC _{0.55} N _{0.45}	82 d)	163	0.19	450
UN	133	150	0.024	1350 e)

n.m. = not measured

a) Approximate composition. See also Table I

b) Temperature coefficient for a linear temperature dependence of the type

$$\rho = a (T-300) + \rho_{300 \text{ K}} [\mu \Omega \text{ cm}]$$

with $a = d\rho/dT$ and $T \geq 300 \text{ K}$

c) See also ref. /8/

d) as measured for 88% of theor. density

e) See also ref. /11/

Discussion

The electrical resistivity ρ of the transition metal and actinide carbides, carbonitrides and nitrides Ta(C,N) and U(C,N) depends sensibly on composition and microstructure. The present study shows that the room temperature value of ρ increases in the order MC-MCN-MN. Within the TaN_{1-x} phase, ρ increases with the concentration of constitutional vacancies which act as scattering centres for electrons. The same is known for TaC_{1-x} /6/ and UC_{1-x} /9/. U-C compounds can exist in both hypo-stoichiometric compositions, UC_{1-x} containing C vacancies, and hyper-stoichiometric compositions, containing C_2^- groups on C-lattice positions. The room temperature resistivity, ρ , has been reported to increase with x for both UC_{1-x} (by $12 \mu\Omega \text{ cm}$ per % vacancies) and UC_{1+x} (by $6 \mu\Omega \text{ cm}$ per % interstitials /13/). Ta-C compounds exist only in hypostoichiometric compositions, TaC_{1-x} . and ρ increases with x by $8 \mu\Omega \text{ cm}$ per % vacancies. The present value for TaN_{1-x} is smaller with $\sim 1 \mu\Omega \text{ cm}$ per % vacancies.

Linear dependencies of ρ on temperature, T , were observed for Ta, TaN_{1-x} and UC. All other materials showed a continuous decrease in temperature coefficient above certain temperatures (see Table II). This was probably not due to a continuous change in composition, as e.g. loss of nitrogen at higher temperature, but a small uptake of oxygen may have contributed to the curvature, as was reported by Griffiths /14/ for UC. The tantalum nitrides showed the expected decomposition during the heating runs. The cubic δ -phase is thermodynamically only stable under high pressure of N_2 at $T > \sim 1500^\circ\text{C}$ though it can be (and was in the present study) quenched to room temperature. On annealing, decomposition to Ta_2N or phase transition to ϵ -TaN is expected to occur /5/. X-ray analysis following the heating runs showed the presence of hexagonal ϵ -TaN and Ta_2N . Therefore, only a part of the resistivity curves in Fig. 2 is representative of the cubic phase. This may also help to explain why the two curves for Ta-nitrides intersect. The cubic carbonitride, δ -Ta(C,N) is more stable and survived the annealings.

There are only few literature data to compare with the present results. For TaC, values of 18 to 30 $\mu\Omega$ were reported at room temperature /6,7,12/, see bar in Fig. 2. Oxygen contamination may have contributed to these high values. In the present work, the samples were not exposed to the laboratory atmosphere between the different heating and cooling runs. Other published data for thin films are high, e.g. 200 - 300 $\mu\Omega$ cm for Ta₂N films and 180 - 300 $\mu\Omega$ cm for TaC films /12,15,16/. This is expected due to the low degree of perfection and the higher concentration of impurities (mainly oxygen) in this films.

Thanks are due to G.Zeibig for performing some of the room temperature measurements.

Literature

- /1/ E.Thorwarth, M.Dietrich, C.Politis
Solid State Comm. 20 (1976) 869
- /2/ C.Politis
KfK-Ext. 6/78-1 (1979) p. 108
- /3/ G.L.Miller
Tantalum and Niobium, Butterworth Scientific Publ. (1959) p.358
- /4/ C.A.Hampel
Rare Metals Handbook, 2nd ed., Reinhold Publ. Corp.,
Chapman & Hall Ltd., London (1964) p. 482
- /5/ C.Politis
KfK 2168 (1975)
- /6/ G.V.Samsonov, V.Ya.Naumenko, L.N.Okhremchuk
Phys.Stat.Sol. (a) 6 (1971) 201
- /7/ F.W.Clinard Jr., C.P.Kempton
J.Less-Common Metals 15 (1968)59

- /8/ H.Matsui, M.Tamaki, S.Nasu, T.Kurasawa
J.Phys.Chem.Sol. 41 (1980) 351
- /9/ J.P.Moore, W.Fulkerson, D.L.McElroy
J.Amer.Ceram.Soc. 53 (1970) 76
- /10/ T.Ohmichi, T.Kikuchi
J.Nucl.Sci.Technol. 6 (1969) 101
- /11/ H.Matsui, M.Tamaki
unpublished results
- /12/ D.Gerstenberg, C.J.Chalbick
J.Appl.Phys. 35 (1964) 402
- /13/ H.Matsui, K.Sakanishi, M.Inagaki, H.Aoyama, T.Kirihare
J.Nucl.Mater. 57 (1975) 93
- /14/ L.B.Griffiths
Nature 193 (1962) 362
- /15/ K.Hieber, A.Meyer
J.Less-Common Metal 26 (1972) 313
- /16/ M.H.Read, C.Altmann
Appl.Phys.Letters 7 (1965) 51