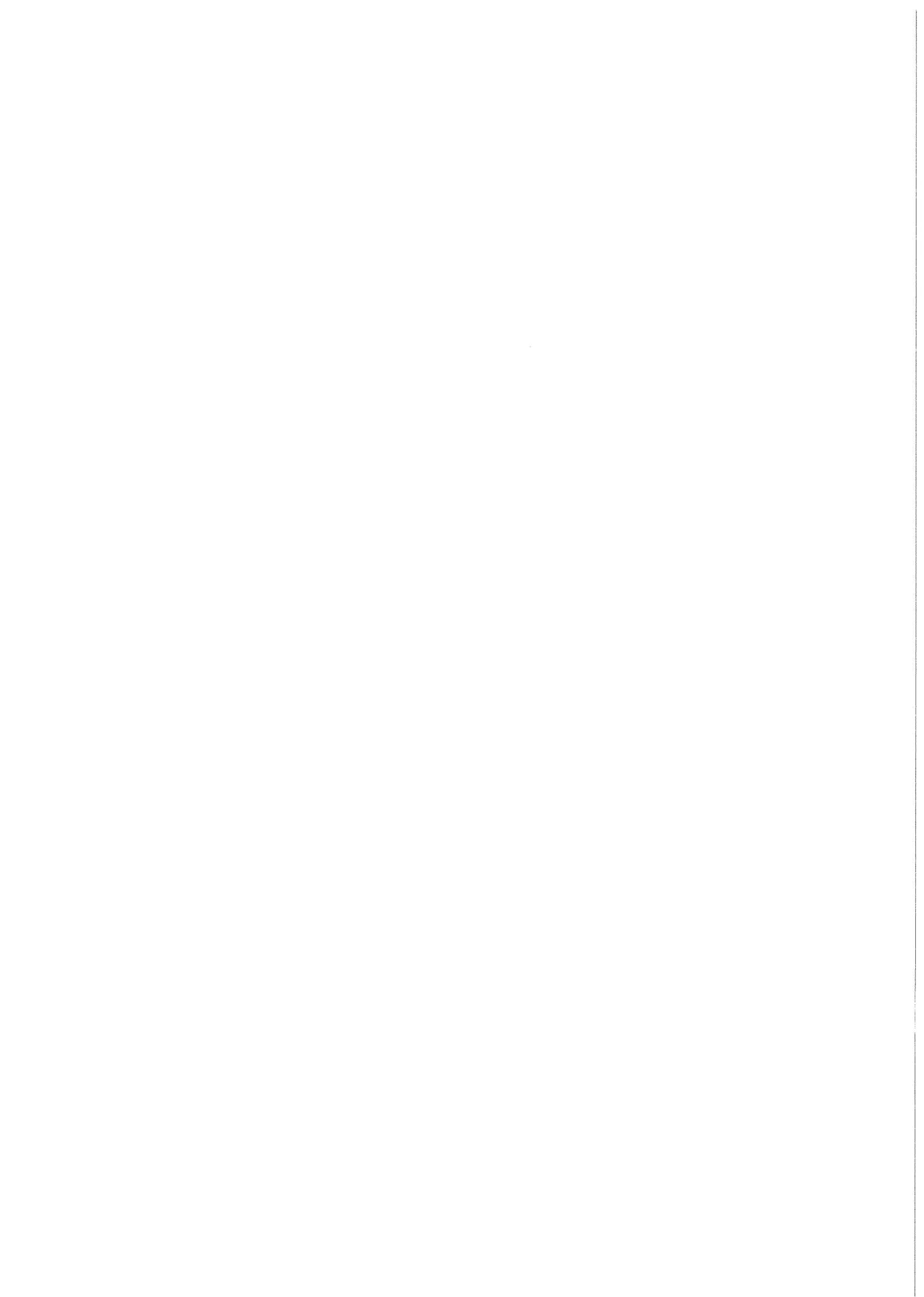


KfK 4009  
Dezember 1985

# **Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis**

D. Lange  
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4009

Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis\*

Dietrich Lange

\* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Die herausragende Eigenschaft des Borcarbids ( $B_4C$ - $B_{10}C$ ) ist seine hohe Härte. Nur Diamant und kubisches Bornitrid sind härter als Borcarbid. Für Borcarbid spricht der niedrige Preis, der nur einen Bruchteil des Preises der beiden härteren Stoffe beträgt.

Ein Nachteil des Borcarbids ist seine Sprödigkeit, die bisher einer umfangreichen Verwendung in der Verschleißtechnik entgegenstand.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Aussichten und Möglichkeiten, Borcarbid in der Verschleißtechnik zu verwenden. Bei den Experimenten steht die Erhöhung der Festigkeit und Verminderung der Sprödigkeit im Vordergrund. Unter den Möglichkeiten, die Sprödigkeit eines Hartstoffes zu reduzieren

- Einbettung der Hartstoffphase in eine zähe metallische Bindephase
- Umwandlungsverstärkung
- Bildung zahlreicher Korn- und Phasengrenzen

kann bei Borcarbid nur von der letztgenannten Gebrauch gemacht werden. Die durchgeführten Konstitutionsuntersuchungen zeigen, daß Borcarbid mit allen potentiellen Bindemetallen (Fe, Co, Ni) zu Boriden reagiert. Zweiphasige Gefüge mit Borcarbid und Metallen sind metastabile Zustände.

Silizium steht mit einem Borcarbidmischkristall im Gleichgewicht, den es sehr gut benetzt. Das erstmals in der vorliegenden Arbeit dargestellte Gleichgewicht hat große technische Bedeutung, da es die Herstellung großer dichter Teile aus Borcarbid durch Infiltration mit Silizium erlaubt.

Wegen der chemischen Reaktion zwischen Borcarbid und  $ZrO_2$  bzw.  $HfO_2$  ist eine Umwandlungsverstärkung nach dem Vorbild der Aluminiumoxidkeramik nicht möglich. Borcarbid ist mit den Hartstoffen  $SiC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $LaB_6$  und den Übergangsmetallboriden (z.B.  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ) koexistent. Werkstoffe aus diesen Kombinationen können bei geeigneter Herstellungsmethode einen hohen Anteil von eigenschaftsverbessernden Phasengrenzflächen aufweisen. Die Eigenschaften der Werkstoffe hängen dabei nur unwesentlich vom Charakter der Zusatzphase (metallisch, nicht-metallisch oder keramisch) ab. Zur Verdichtung der Pulver wurde ein speziell auf Borcarbidbasiswerkstoffe abgestimmtes Heißpreßverfahren entwickelt, das die Herstellung einfacher Formteile (z.B. Schneidplatten) gestattet.

Diese Werkstoffe erreichen eine Härte von ca. 3500 HV und eine Biegebruchfestigkeit von 700-900 MPa. Werkzeuge auf Borcarbidbasis eignen sich nicht für die spangebende Bearbeitung von Stahl. Die Bildung von Boriden in der Kontaktfläche zwischen Span und Werkzeug hat einen hohen Kolkverschleiß zur Folge. Wie ein Vergleich mit konventionellen Schneidwerkstoffen zeigt, schränkt nicht die niedrige Oxidationsbeständigkeit der Borcarbidbasiswerkstoffe ihre Verwendung als Schneidstoff ein, sondern ihre Reaktionsfähigkeit.

Für die Bearbeitung von schleißenden Aluminiumlegierungen (z.B. AlSi 12) sind die borcarbidhaltigen Schneidwerkzeuge sehr geeignet. Bei hohen Schnittgeschwindigkeiten ( $v = 1500 \text{ m/min}$ ) werden Standzeiten von 45 Minuten und länger erreicht.

Die Festigkeit und Reißfähigkeit der entwickelten Werkstoffe genügen vollauf den Anforderungen in der Zerspantechnik. Der hohe Abrasionswiderstand macht sie auch für andere Anwendungen in der Verschleißtechnik geeignet.

### Wear-Resistant Materials Based on Boron Carbide

#### Abstract

The extraordinary property of boron carbide ( $B_4C$ - $B_{10}C$ ) is its high hardness, even at high temperatures. Only diamond and cubic boron nitride are harder than boron carbide, but boron carbide is considerably less expensive than the harder materials.

The disadvantage of boron carbide is its brittleness, which has inhibited a major application for wear resistant purposes up to now. This investigation looks for possibilities of using boron carbide in wear resistant materials. Therefore it is necessary to increase the strength and to reduce the brittleness. There are three possibilities to increase the toughness of a hard material:

- the hard phase is embedded into a tough metallic binder phase
- transformation strengthening
- formation of numerous phase- and grain boundaries.

Because of the reactivity of boron carbide, only the last possibility is successful. Investigations of the phase relations show that there is no coexistence between boron carbide and binder metals such as Fe, Co or Ni. Two phase materials containing boron carbide and any metal are metastable.

Silicon wets boron carbide very well. There is a phase equilibria between silicon and a boron carbide-silicon solid solution. This is one of the important results of the investigation, because now it is possible to produce a thermodynamic stable material by infiltration of a boron carbide body with liquid silicon.

Transformation strengthening of boron carbide seems to be impossible, because there is no phase equilibrium between boron carbide and  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ , respectively. Boron carbide is coexistent with several refractories such as  $SiC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $LaB_6$  and some borides of the transition metals ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  etc). Materials containing these phases have a great amount of phase- and grain boundaries. The microstructure and properties of the materials depend on the way of production. The influence of the character of the additional phase (metallic, non-metallic or ceramic) on the properties is modest. For densification of these materials a special method of hot pressing was developed. Therewith it is possible to produce simple parts in an easy way.

The hardness of the materials is approximately 3500 HV2, the bending strength is about 700 - 900 MPa. Tools containing boron carbide are unsuitable for cutting steel because of a strong crater wear. In machining aluminum alloys (e.g. AlSi 12) the boron carbide tools are successful. High cutting speeds ( $v = 1500$  m/min) and extended life times of the tools ( $> 45$  min) are possible.

The toughness and strength of the tools containing boron carbide is sufficient for cutting applications. Materials based on boron carbide exhibit an outstanding resistance against abrasive wear. For that reason they are suited for many other wear applications.

# INHALT

		SEITE
I.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II.	GRUNDLAGEN	3
II.1	EIGENSCHAFTEN UND CHARAKTERISTIKA DER HARTSTOFFE	3
II.2	BORCARBID	6
II.2.1	Herstellung von Borcarbid	6
II.2.2	Verdichtung von Borcarbid	7
II.2.3	Eigenschaften von Borcarbid	17
II.2.4	Verwendung von Borcarbid	26
II.3	MÖGLICHKEITEN ZUR ERHÖHUNG DES RISSAUS- BREITUNGSWIDERSTANDES	30
II.4	VERSCHLEISSVORGÄNGE	33
II.4.1	Verschleiß als Systemeigenschaft	33
II.4.2	Verschleißmechanismen	33
II.4.2.1	Adhäsionsverschleiß	34
II.4.2.2	Tribochemische Reaktion	34
II.4.2.3	Abrasionsverschleiß	36
II.4.2.4	Oberflächenzerrüttung	37
II.4.2.5	Diffusionsverschleiß	37
II.4.3	Anforderungen an verschleißfeste Werkstoffe	38

	SEITE	
III.	EIGENE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE	39
III.1	EXPERIMENTELLES	39
III.1.1	Ausgangsmaterial	39
III.1.2	Mischen, Mahlen und Trocknen	42
III.1.3	Partikelgrößenbestimmung	45
III.1.4	Grünlinge	45
III.1.5	Heißpressen, Schmelzen und Glühen	45
III.1.6	Gefügeuntersuchung	46
III.1.7	Lichtmikroskopische Verfahren	49
III.1.8	Röntgenographische Phasenbestimmung	51
III.1.9	Analysen mit der Mikrosonde	52
III.1.10	Dichtebestimmung	52
III.1.11	Messung der Härte und des Rißausbreitungswiderstandes	54
III.1.12	Bestimmung der Biegebruchfestigkeit	56
III.1.13	Abschätzung des Oxidationsverhaltens	57
III.1.14	Bestimmung des Abrasionswiderstandes	58
III.1.15	Spangebende Bearbeitung	60
III.2	ERGEBNISSE DER KONSTITUTIONSUNTERSUCHUNGEN	61
III.2.1	Untersuchungen zum Homogenitätsbereich von Borcarbid	61
III.2.2	Untersuchung von Borcarbid mit geringen Zusätzen	67
III.2.3	Konstitution der Systeme mit Borcarbid	69

	SEITE	
III.2.3.1	Phasenbeziehungen in den Systemen B-C-Metall	72
III.2.3.1.1	Das System Fe-B-C	73
III.2.3.1.2	Das System Co-B-C	75
III.2.3.1.3	Das System Ni-B-C	77
III.2.3.1.4	Das System Cr-B-C	82
III.2.3.1.5	Das System Si-B-C	87
III.2.3.2	Borcarbid und Hartstoffe mit Phasen- umwandlungen	107
III.2.3.3	Mischkristallbildung bei Borcarbid	110
III.2.3.4	Borcarbid mit anderen Harstoffen	120
III.2.4	Schlußfolgerungen aus den Konstitu- tionsuntersuchungen für die weitere Entwicklung verschleißfester Werk- stoffe	131
III.3	HERSTELLUNGSTECHNOLOGIE	131
III.3.1	Einfluß der Ausgangsstoffe auf das Gefüge	131
III.3.2	Auswahl der Werkstoffzusammensetzung	140
III.3.3	Heißpressen der Probekörper	141
III.4	EIGENSCHAFTEN	146
III.4.1	Härte	146
III.4.2	Rißwiderstand	152
III.4.3	Biegebruchfestigkeit	158
III.4.4	Oxidation	160

		SEITE
III.5	VERSCHLEISSVERHALTEN	165
III.5.1	Abrasionswiderstand	166
III.5.2	Verhalten als spangebendes Werkzeug	170
III.5.2.1	Bearbeitung von Stahl CK 45	171
III.5.2.2	Bearbeitung der Aluminium-Legierung AlSi 12	174
IV.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	176
V.	AUSBLICK	183
VI.	LITERATUR	185

## I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Suche nach neuen Werkstoffen hat im allgemeinen zwei Ursachen:

- entweder erfüllen bekannte Werkstoffe die sich ändernden und ständig steigenden Anforderungen nicht mehr
- und/oder die bekannten Werkstoffe sind, bedingt durch höhere Rohstoff-, Herstellungs- und Verarbeitungskosten nicht mehr wirtschaftlich.

Die rege Forschung auf dem Gebiet der keramischen und nichtmetallischen Werkstoffe ist auf beide Ursachen zurückzuführen. Für die Anwendung bei hohen Temperaturen sind die metallischen Werkstoffe wegen des niedrigen Schmelzpunktes oder der ungenügenden Oxidationsbeständigkeit an ihre Grenzen gestoßen. Weil viele Metallagerstätten in den Gebieten, wo die meisten Metalle gebraucht und verarbeitet werden, zwischenzeitlich erschöpft sind oder ihr Abbau nicht mehr lohnt, ist man auf Importe der Rohstoffe oder Halbprodukte angewiesen. Die Abhängigkeit wirkt sich in stark wechselnden, i.a. steigenden Preisen aus, die sich nicht nur mit der allgemeinen Verknappung der Rohstoffe erklären läßt. Viele der für die Verschleißtechnik wichtigen Metalle (= Übergangsmetalle) liegen in politisch unsicheren Gebieten, so daß eine gleichmäßige Versorgung nicht gewährleistet werden kann /1/.

Die Substitution von metallischen durch keramische und nichtmetallische Werkstoffe zeigt den Weg aus dieser Abhängigkeit. Die Rohstoffsituation und -verteilung sieht für die keramischen und nichtmetallischen Werkstoffe günstiger aus.

Für die Anwendung bei hohen Temperaturen oder schleißender Beanspruchung haben keramische und nichtmetallische Werkstoffe sehr gute Voraussetzungen. Die gute Oxidationsbeständigkeit und Warmfestigkeit von Aluminiumoxid oder Siliziumcarbid verschieben die maximale Einsatztemperatur über die von Metallen gesetzte Grenze hinaus. Die Verwendung zur Herstellung verschleißfester Werkstoffe bietet sich wegen der hohen Härte keramischer und nichtmetallischer Komponenten an, die gleichzeitig extrem widerstandsfähig gegen chemischen Angriff sind.

So wird beispielsweise Siliziumcarbid für Wälz- und Gleitlagerteile, Dichtelemente und Gleitringe in Chemikalienpumpen verwendet. Überblickt man die in den letzten Jahren entstandene Literatur über technische Keramik (= Werkstoffe aus keramischen und nichtmetallischen Komponenten) so fällt auf, daß sich die Forschung im wesentlichen auf die Stoffe  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschränkt hat. Bei diesen Stoffen wurden durch Zusätze und verbesserte Herstellungstechnologien beachtliche Fortschritte erzielt, so daß diese Werkstoffe heute bereits industrielle Verwendung finden.

Dem nach Diamant und kubischem Bornitrid dritthärtesten Stoff, Borcarbid, wurde nur am Rande Aufmerksamkeit geschenkt. Grund dafür sind die Oxidationsanfälligkeit bei niedriger Temperatur ( $> 700^\circ\text{C}$ ) und die relativ schlechte Temperaturwechselbeständigkeit. In beiden Eigenschaften wird Borcarbid von Siliziumcarbid übertroffen. Der Verwendung von Borcarbid bei niedrigen Temperaturen steht die Sprödbrochenanfälligkeit entgegen. Bisher fehlte eine systematische Untersuchung über die Verwendungsmöglichkeiten des Borcarbids in der Verschleißtechnik. Diese Untersuchung ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Dazu werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften des Borcarbids behandelt. Nachdem die Anforderungen an einen verschleißfesten Werkstoff gestellt sind, soll gezeigt werden, inwieweit sich diese Anforderungen von einem Werkstoff auf Borcarbidbasis erfüllen lassen. Die Möglichkeiten zur Verbesserung des Rißausbreitungswiderstandes sollen untersucht werden. Dazu ist es notwendig, die heterogenen Phasengleichgewichte, auf deren Bedeutung Holleck /1/ hingewiesen hat, genauer zu betrachten. Die bei den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen schließlich auf die Herstellung von Wendschneidplatten angewandt und deren Eignung im praktischen Einsatz untersucht werden.

Da die Experimente recht unterschiedliche Sachgebiete betreffen, ist es nicht möglich, die Literatur in einem abgeschlossenen Abschnitt abzuhandeln. Damit der Bezug zwischen den Aussagen der Literatur und den eigenen Experimenten nicht verlorengeht, wird die betreffende Literatur in jedem Kapitel behandelt.

## II. GRUNDLAGEN

II.1 Eigenschaften und Charakteristika der Hartstoffe

Die gemeinsame Eigenschaft der Hartstoffe ist ihre hohe Härte. Diese gemeinsame Eigenschaft hat dieser Stoffklasse den Namen gegeben. Die hohe Härte kann auf starke Bindungskräfte zwischen den Gitterbausteinen zurückgeführt werden. Die unterschiedliche Art der Bindungen stellt eine Möglichkeit zur Unterteilung dieser Stoffklasse dar.

## 1. Metallische Hartstoffe

Zu den metallischen Hartstoffen gehören die Carbide, Nitride, Boride und Silizide der Übergangsmetalle der Gruppen IVa, Va und VIa. Die entsprechenden Verbindungen der Actiniden und Lanthaniden werden gelegentlich auch dazu gezählt. Die metallische Bindung hat gute elektrische und thermische Leitfähigkeit zur Folge und verleiht den (kompakten und polierten) Stoffen metallischen Glanz.

## 2. Nichtmetallische Hartstoffe

Die nichtmetallischen Hartstoffe haben eine vorwiegend kovalente Bindung, was zu extremen Härten und einer damit verbundenen Sprödigkeit führt. In reiner Form sind die Stoffe elektrisch nicht leitend. In dieser Gruppe sind die härtesten Stoffe überhaupt zu finden. Zu dieser Gruppe gehören z.B. Diamant, kubisches Bornitrid (CBN), Borcarbid ( $B_{12}C_3$ ), Siliziumcarbid (SiC) und Siliziumnitrid ( $Si_3N_4$ ).

Es fällt auf, daß die ganze Gruppe nur aus den fünf Elementen Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium und Aluminium aufgebaut wird.

## 3. Keramische oder oxidische Hartstoffe

Der an der Bindung beteiligte elektronegative Sauerstoff führt zu einer Ionenbindung. Durch die allseitig wirkenden Anziehungskräfte sind die Gitterbausteine (Ionen) fest gebunden. Die elektrische Leitfähigkeit ist minimal. Die Tat-

sache, daß die Oxide mit der Umgebungsatmosphäre im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, macht sie für den Einsatz in oxidierender Umgebung auch bei höherer Temperatur geeignet. Zu den technisch wichtigen keramischen Hartstoffen gehören Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ), Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und Berylliumoxid ( $\text{BeO}$ ).

In der folgenden Tabelle II/1 sind die Raumtemperaturhärten einiger Hartstoffe aufgeführt.

Tab. II/1 Vickerhärte verschiedener Hartstoffe (HS)

metallische HS		nichtmetallische HS		keramische HS	
WC	2300	Diamant (nat.)	10000	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050
TiC	2800	Diamant (synth.)	7000	$\text{ZrO}_2$	1200
TaC	1550	CBN	7000	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1200
NbC	1800	SiC	3600	BeO	1300
TiB <sub>2</sub>	3000	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1800		
ZrB <sub>2</sub>	2300	Borcarbid	4000		
LaB <sub>6</sub>	2500	AlN	1900		

Die Erfahrung zeigt, daß eine hohe Härte immer mit niedriger Zähigkeit gekoppelt ist. In der Technik wird jedoch eine der Beanspruchung angemessene Kombination aus Härte und Zähigkeit gefordert, die der einphasige Hartstoff oft nicht erbringen kann. Als verschleißfeste Werkstoffe werden deswegen in der Regel mehrphasige Werkstoffe eingesetzt.

Eine Ausnahme macht der Diamant, der sowohl als Einkristall als auch als gebundener polykristalliner Werkstoff zur spangebenden und spanlosen Bearbeitung eingesetzt wird.

Die Frage, ob ein Hartstoff für die Anwendung in der Verschleißtechnik geeignet ist, läßt sich natürlich nicht nur mit Kenntnis der Raumtemperatureigenschaften entscheiden. Verschleißvorgänge sind immer mit Reibung verbunden, die in Wärme umgesetzt wird. Diese führt zu einer Erwärmung der an dem Verschleißvorgang beteiligten Stoffe, deren Eigenschaf-

ten sich dadurch verändern. Daß diese Erwärmung bei der spangebenden Bearbeitung beträchtlich sein kann geht aus der Tatsache hervor, daß 99 % der beim Schneidvorgang aufgenommenen Energie bei der Deformation des Spanes und durch Reibung zwischen Span und Werkzeug in Wärme umgesetzt wird. Hierbei sind Temperaturen zwischen 900 und 1100 °C zu erwarten /2/. Dawihl et al. /3/ geben als maximale Temperatur zwischen ablaufendem Span und Werkzeug sogar 1200 °C an. Nachteilig wirkt sich dabei das Abfallen der Härte des Werkzeugs mit zunehmender Temperatur aus.

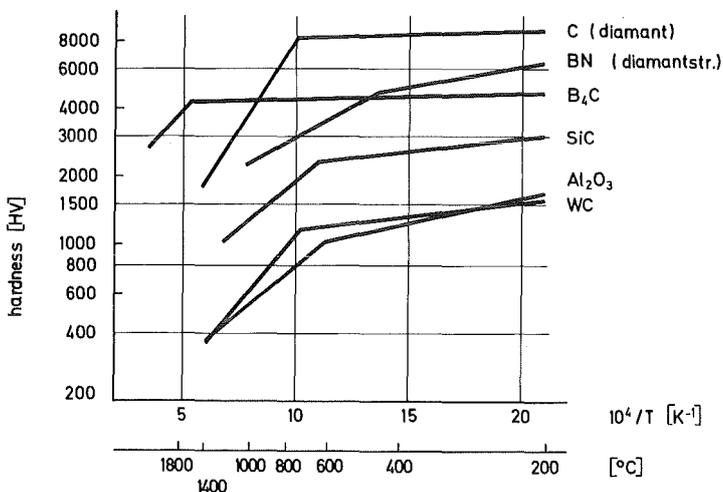


Abb. II/1  
Warmhärte nichtmetallischer Hartstoffe im Vergleich zu WC /1/

Wie aus der Abb. II/1 zu ersehen ist, unterscheidet sich Borcarbid in der Warmhärte deutlich von allen anderen Hartstoffen. Ab ungefähr 1000 °C ist Borcarbid der härteste Stoff, den man heute kennt.

Die bei Relativbewegungen entstehende Wärmemenge hängt von der Größe des Reibkoeffizienten ab. Im Gegensatz zu vielen Carbiden und Boriden, bei denen der Reikoeffizient mit steigender Gleitgeschwindigkeit zunimmt, ist bei Borcarbid der Reibkoeffizient weitgehend geschwindigkeits- und temperaturunabhängig /4/. Für Anwendungen in der Verschleißtechnik ist dieses Verhalten günstig.

## II.2 Borcarbid

### II.2.1 Herstellung von Borcarbid

Große Mengen Borcarbid werden heute im Elektroofen aus Borsäure und Kohlenstoff hergestellt. Das Verfahren ist analog dem Acheson-Prozeß, mit dem Siliziumcarbid großtechnisch hergestellt wird /5/. Zwar ist Bor eines der seltenen Elemente der Erde (man schätzt, daß im zugänglichen Teil der Erdkruste nur ca. 10 ppm vorhanden sind), jedoch sind große Mengen Bor durch geochemische Prozesse auf wenige große Lagerstätten konzentriert. Man kennt heute knapp 120 borhaltige Mineralien /6/. Somit ist die Rohstoffsituation beim Borcarbid äußerst günstig. Sein Preis hängt im wesentlichen von den Energiekosten ab. Verglichen mit den noch härteren Stoffen Diamant und kubischem Bornitrid kann Borcarbid als extrem billiges Ausgangsmaterial bezeichnet werden. In Tab. II/1a sind die Preise dieser Hartstoffe aufgeführt.

Tab. II/1a Preise verschiedener Hartstoffe

Stoff	Preis	DM/g	Bemerkungen
Diamant	7 \$/ct	105	Naturdiamant, Industriequalität
Diamant	2-3 \$/ct	40	synthetisch; 0,1- 1 mm
kub. BN	2-3 \$/ct	40	
Borcarbid	205 DM/kg	0,2	} bei Abnahme größerer Mengen
Siliziumcarbid	20 DM/kg	0,02	

Stand: März 1985

Quelle: Ernst Winter/Hamburg

Elektroschmelzwerk **Kempen**

Normalerweise ist Borcarbid in Pulverform verschiedener Korngrößen im Handel.

## II.2.2 Verdichtung von Borcarbid

Bei der Herstellung aus Borsäure und Kohlenstoff fällt Borcarbid in Form poriger und bröseliger Stücke an; siehe Abb. II/2. Die Poren werden durch den bei den Herstelltemperaturen beträchtlichen Dampfdruck des Borcarbids verursacht. Die Bröseligkeit wird durch die bei rascher Abkühlung entstandenen thermischen Spannungen bewirkt. Es schließt sich eine Mahlung und Reinigung an. Zur Herstellung von Formkörpern muß also von pulverförmigem Borcarbid ausgegangen werden, welches verdichtet werden muß.

Zur Verdichtung von Borcarbid sind prinzipiell zwei Verfahren möglich:

1. Schmelzen des Borcarbids
2. Sintern eines Pulverpresskörpers.

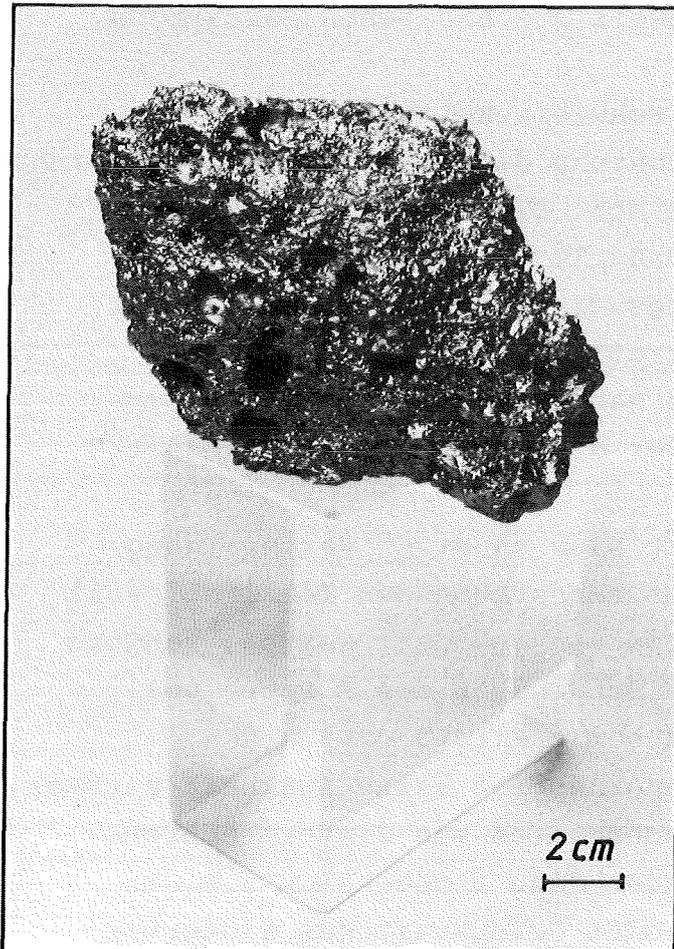


Abb. II/2  
Im Elektroofen her-  
gestelltes Borcarbid

Zu 1: Borcarbid schmilzt bei 2450 °C kongruent, im Gegensatz zu SiC, das sich bei 2830 °C /59/ zersetzt. Vor dem 2. Weltkrieg wurden offensichtlich Versuche gemacht, Formkörper zu Verschleißzwecken durch Schmelzen und Gießen herzustellen /60, 61/, doch hat sich das Schmelzverfahren nicht durchsetzen können. Das erklärt sich aus den großen technischen Schwierigkeiten bei der Handhabung derart hoher Temperaturen und dem dabei erzeugten schlechten Gefüge. Nach /62/ gelingt es nicht, durch Schmelzen und Gießen dichte Formkörper herzustellen. Graphit ist das einzige bei dieser Temperatur noch einsetzbare Tiegelmateriale. Zwischen Graphit und Borcarbid bildet sich ein Eutektikum, was zu freiem Kohlenstoff in der erstarrten Schmelze führt. Freier Kohlenstoff verschlechtert aber die mechanischen Eigenschaften des Körpers erheblich. Ein weiterer Nachteil ist auch die extreme Grobkörnigkeit geschmolzenen Borcarbids.

Zu 2: Die oben aufgeführten Schwierigkeiten werden vermieden, wenn die Verdichtung durch Pressen und Sintern oder Heißpressen geschieht. Eine neuere Definition des Sinterns ist von Thümmel angegeben worden: "Sintern ist ein vorzugsweise thermisch aktivierter Massentransport (Materiefluß) in einem vorwiegend festen Körper, der die Partikel- oder Material-Kontakte verstärkt und/oder die Porengeometrie ändert."

Der Sintervorgang führt also zu einer Verfestigung des Körpers und im hier anzustrebenden Idealfall soll nicht nur die Porengeometrie geändert werden, sondern Poren sollen durch die Schwindung des Körpers vollständig aufgefüllt und somit eliminiert werden.

Die Definition des Sinterns gibt keine Auskunft darüber, welche Ursachen und Mechanismen zum Sintern führen. Grundlegende Ausführungen dazu finden sich z.B. in /63, 64/. Die Ursache oder Triebkraft des Sintervor-

gangs ist das Bestreben eines Körpers nach einem Zustand minimaler freier Energie, der bei einem kristallinen Stoff in Form des weitgehend fehlerfreien Einkristall erreicht ist. Weitgehend fehlerfrei heißt hier, daß nur noch nulldimensionale Kristallfehler (Leerstellen) vorhanden sind, deren Zahl im Gleichgewichtszustand von der Temperatur abhängt.

Von diesem Zustand der minimalen Energie ist der Pulverkörper mit seiner großen Oberfläche weit entfernt. Hinzu kommt, daß die Gitter der Partikel durch die Zerkleinerung (bei der Pulverherstellung) gestört sein können, woraus sich eine hohe Gitterenergie ergibt.

Das Sintern führt zum teilweisen Abbau dieser überschüssigen Energie. Ziel des technischen Sinterprozesses ist in der Regel nicht der Einkristall, sondern der feinkörnige, porenfreie Körper.

Den gesamten Sintervorgang kann man in verschiedene Stadien (frühes, mittleres, spätes Stadium) unterteilen, in denen das Gefüge charakteristische Zustände durchläuft.

Die kinetischen Mechanismen des Sinterns von Borcarbid sind bei /19,65/ untersucht und beschrieben. Folgende sechs Mechanismen werden aufgeführt

- Volumendiffusion
- Oberflächendiffusion
- Korngrenzendiffusion
- Verdampfung und Wiederkondensation
- Viskoses Fließen (Nabarro-Herring-Diffusionfließen)
- Plastisches Fließen.

Für Borcarbid konnten folgende Stadien und Mechanismen des Sintervorgangs bestimmt werden:

Frühes Stadium:

- erster Abschnitt: Plastisches Fließen
- zweiter Abschnitt: Viskoses Fließen

Mittleres Stadium:

Korngrenzendiffusion

Späteres Stadium:

Volumendiffusion

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß bei den zugrundeliegenden Sinterversuchen lediglich eine Schwindung von max. 1,2 % erreicht wurde. Dies liegt an der für Borcarbid viel zu niedrigen Sintertemperatur von max. 1600 °C. Ob bei dieser geringen Schwindung überhaupt von verschiedenen Sinterstadien gesprochen werden kann, sei dahingestellt.

Bei diesen Prozessen bewirken die Oberflächendiffusion sowie die Verdampfung + Wiederkondensation keine Schrumpfung, sondern nur eine Verstärkung der Partikelkontakte.

Je nach Art des Materials sind die Sintermechanismen in unterschiedlicher Weise am Gesamtvorgang beteiligt, was zur Folge hat, daß Materialien unterschiedlicher Stoffklassen (metallische, nichtmetallische, keramische Stoffe) in unterschiedlichem Maße sintern und schwinden.

Besonders schlecht sintern kovalent gebundene Stoffe, zu denen auch Borcarbid zählt. Bis vor ca. 15 Jahren galten die vorwiegend kovalent gebundenen Stoffe (z.B. SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si) als nicht sinterfähig. Inzwischen ist es jedoch gelungen, alle diese Stoffe zu nahezu theoretischer Dichte zu sintern. Die Mechanismen und Vorgänge, die zur Verdichtung der kovalent gebundenen Stoffe führen, sind noch weitgehend unerforscht, obwohl festgestellt wird, daß der Sinterprozeß dieser Materialien sich nicht prinzipiell von dem metallischer oder ionisch gebundener Stoffe unterscheidet /66/. Vor allem der Einfluß sogenannter Sinterhilfen, die zur Zeit noch zur Verdichtung der kovalenten Stoffe (außer Silizium!) benötigt werden, ist weitgehend unklar. Zwischen dem zu sinternden Stoff und den Sinterhilfen läßt sich außer bei Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kein Zusammenhang erkennen, der eindeutig auf die Wirkung der Sinterhilfe schließen läßt. Die gängigen Sinterhilfsmittel sind in Tab. II/2 aufgeführt.

Tab.II/2 Sinterhilfen für kovalent gebundene Stoffe

Material	Sinterhilfe (gew%)	/Quelle/
<u>SiC</u>	B (0,2-1) + C (0,1-1)	/59/
	SiB <sub>6</sub> ( 1 ) + C ( 1 )	/59/
	B <sub>4</sub> C ( 1 ) + C ( 1 )	/59/
	Al (0,5-1)+ C ( 3 )	
	AlN(0,5-1)+ C ( 3 )	
	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (0,5-1,2) + C ( 3 )	
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> oder B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in wässriger oder alkoholischer Lösung, auch mit C- Zusatz	/171/
<u>B<sub>12</sub>C<sub>3</sub></u>	Be <sub>2</sub> C ( 1 )	/92/
	C (1-3)	/92/
	Al ( 10 )	/172, 73/
	Si ( 10 )	/172, 73/
	TiB <sub>2</sub> ( 7,5 )	/172/
	CrB <sub>2</sub> ( 7,5 )	/172/
	Mg ( 7,5 )	/172/
	AlF <sub>3</sub> ( 10 )	/71, 118/
	Ni ( 10 )	/71, 118/
	Fe ( 10 )	/71, 118/
	Cu ( 10 )	/71, 118/
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/146/
	<u>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>	MgO ( 5 )
MgO ( 1 ) + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 8 )		/173/
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 8 )		/173/
[Zum Heipressen auch: CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , BeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeSiN <sub>2</sub> und SiO <sub>2</sub> ]		/173/
<u>Si</u>	C (0,2) + B (1,2)	/52/
	Bei genügend kleiner Partikelgröße (<<1µm) sintert Si auch ohne Sinterhilfen!	

Eine besondere Schwierigkeit bei der Untersuchung der Wirkung von Sinterhilfen ist die Tatsache, daß die eingewogenen Mengen dieser Stoffe in der Regel nicht mit denen übereinstimmen, die im fertigen Körper gefunden werden. Der Einfluß der Sinterhilfe hängt davon ab, ob sie mit der Matrix im thermodynamischen Gleichgewicht steht oder nicht, ob sie in der Matrix gelöst wird und ob sie bei den angewendeten Sinter-temperaturen verdampfen kann.

Ohne die chemischen Wechselwirkungen zu beachten, wurde allein aus kinetischen Beobachtungen auf gewisse Sintermechanismen geschlossen. Es liegt auf der Hand, daß dies zu groben Widersprüchen führt.

Russische Forscher haben sich mit dem Sintern von Borcarbid beschäftigt und gelangen zu den folgenden Aussagen /23, 32, 67, 68, 69/: Trotz der starken kovalenten Bindung ist ein gerichteter Materialtransport möglich. Borcarbid, dessen Zusammensetzung von der stabilen Stöchiometrie ( $= B_{12}C_3$ ) abweicht, sintert besser. Diese Sinteraktivierung wird auf die größere Zahl der Leerstellen in unstöchiometrischem Borcarbid zurückgeführt, was eine höhere Beweglichkeit der B- und C-Atome zur Folge hat, d.h. der Volumendiffusionskoeffizient von B und C wird erhöht. Die durch mehr Leerstellen erzielte Sinteraktivierung könne auch durch Zugabe von Aluminium erreicht werden. Bei der Sintertemperatur reagiere Al mit  $B_4C$  zu  $Al_4C_3$ , das im Vakuum schnell verdampfe. (In /70/ wird Aluminiumcarbid als schwerflüchtig bezeichnet). Diese Reaktion bilde Kohlenstoffleerstellen. Bei Temperaturen über  $1500\text{ }^{\circ}C$  werde dann der Materialtransport stark von den Hauptverunreinigungen (Fe, Al, Si) des Borcarbids beeinflusst. Diese Metalle bilden flüssige Phasen an den Korngrenzen, die die Verdichtung durch Korngrenzengleiten fördern. Den verschiedenen Sinterstadien werden folgende Mechanismen zugeordnet /69/:

Frühes Stadium, niedrige Temperatur:

Oberflächendiffusion ohne Verdichtung

Zwischenstadium:

aktiviertes Gleiten an den Korngrenzen

ab 2000 °C: Stoffübertragung über die Gasphase

Endstadium: Volumendiffusion, vor allem bei unstöchiometrischem Borcarbid.

Die zu diesen Untersuchungen benutzten Pulver hatten allerdings zu viele metallische Verunreinigungen (Fe, Si, Al, Mg > 1,5 gew%), als daß hieraus Rückschlüsse auf das Sintern von reinem Borcarbid möglich wären. Nach Hausner /59/ muß bei einem sinteraktiven (SiC-)Pulver der Gehalt an metallischen Verunreinigungen unter 1000 ppm liegen. Auch in /71/ wird auf den sinterhemmenden Einfluß von Verunreinigungen hingewiesen. Besonders hervorzuheben ist die Feststellung der russischen Forscher, daß freier Kohlenstoff die Verdichtung von Borcarbid behindert /32/. Freier Kohlenstoff wird in /53, 70, 72/ als wirksamste Maßnahme zur Erhöhung der Sinterfähigkeit betrachtet. Dem Kohlenstoff werden folgende Funktionen zugeschrieben /70/:

- Reduktion sinterhemmender Oxidhäute
- Aktivierung der Korngrenzen und/oder Gitterdiffusion;
- Verminderung der Oberflächendiffusion und von Verdampfungs- und Kondensationsprozessen.

Diese Erklärungen sollen für SiC und Borcarbid gleichermaßen gelten, obwohl hier zwischen SiC und Borcarbid grundsätzliche Unterschiede bestehen. Im Gegensatz zu dem auf SiC-Partikeln befindlichen  $\text{SiO}_2$  ist das Boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) auf den Borcarbidpartikeln eine sehr niedrig schmelzende Verbindung. Nach /6/ schmilzt  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei 450 °C unter Bildung einer viskosen Flüssigkeit, die ab 900 °C verdampft. Bei den üblichen Sintertemperaturen müßte das Boroxid verdampfen, so daß keine sinterhemmende Wirkung von ihm ausgehen kann.

Borcarbid hat einen ausgedehnten Löslichkeitsbereich, wengleich die Kohlenstofflöslichkeit im betrachteten Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig ist (siehe Phasendiagramm B-C; siehe Abb. II/7). Siliziumcarbid gilt als Strichphase, in der keinerlei Abweichungen von der Stöchiometrie beobachtet wurden. Inwieweit diese Gegebenheiten die Diffusion an den Korngrenzen oder im Gitter beeinflussen, ist schwer zu ent-

scheiden. Auch die Tatsache, daß zum Sintern von SiC grundsätzlich zwei Additive notwendig sind, während bei Borcarbid offensichtlich Kohlenstoff allein genügt, macht die Vorgänge beim Sintern nicht klarer.

Einen großen Einfluß auf das Sinterverhalten von Pulvern hat die Partikelgröße. Generell kann gesagt werden, daß nur die Verwendung submikronfeiner Pulver kovalenter Stoffe zu bedeutender Verdichtung führt. Nach /52/ kann hochreines Si ohne Sinterhilfen verdichtet werden, wenn nur die Partikelgröße des Ausgangspulvers fein genug ist. Mit einem Pulver ( $O_s = 44 \text{ m}^2/\text{gr} \hat{=} 0,06 \text{ }\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) wurde bei  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $= 0,95 T_s$ ) eine Dichte von 92 % th.D. erreicht, die Schwindung betrug 23 %.

Ekbohm /73/ will Borcarbid mit einer Partikelgröße von  $8 \text{ }\mu\text{m}$  und Bor, Silizium oder Aluminium als Sinterhilfsmittel bei einer Temperatur von nur  $1900 - 2070 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Dichte  $> 97 \text{ \% th.D.}$  gesintert haben.

Für bestimmte Anwendungsfälle reicht die durch drucklose Sinterung erzielte Dichte aus. Die Festigkeit und das Verschleißverhalten verschlechtern sich mit zunehmender Porosität. Nach /74/ hat ein Borcarbid mit ca. 2 % Porosität nur noch 75 % der Biegebruchfestigkeit eines heißgepreßten Borcarbids.

Wegen dieser Nachteile wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ausschließlich durch Heißpressen hergestellt.

Die Vorgänge beim Heißpressen von Borcarbid sind ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

In /75/ werden folgende Vorgänge beim Heißpressen gefunden:

- Neuordnung (= rearrangement) der Partikel
- Plastisches Fließen
- Volumendiffusion

Der Mechanismus der Neuordnung sei dabei unabhängig von der Partikelgröße und Temperatur und finde während der ersten 10 Minuten des Preßvorganges statt. Plastisches Fließen führe zu intergranularen Poren, die nur durch Volumendiffusion ge-

geschlossen werden können. Diese Volumendiffusion herrsche gegen Ende des Heißpressvorgangs vor; die Massenströme hängen direkt von der Korngröße und Temperatur ab.

Nach /76/ hat die Abkühlungsgeschwindigkeit einen Einfluß auf die Porosität des heißgepreßten Körpers. Je langsamer die Abkühlgeschwindigkeit, desto höher die Porosität, d.h. während der Abkühlungsphase bläht sich der Körper auf. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird nicht gegeben. In langsam abgekühlten Proben wird außerdem ein höherer Gehalt an freiem Kohlenstoff gefunden. Dies würde bedeuten, daß durch schnelle Abkühlung ein kohlenstoffübersättigtes Borcarbid entstünde. Der überschüssige Kohlenstoff kann nur interstitiell gelöst sein.

Zum Abschluß dieses Abschnitts sollen noch eigene Beobachtungen beim Heißpressen von Borcarbid mitgeteilt werden. Mit Abnahme der Partikelgröße wird die Verdichtung einfacher. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ( $T = 2050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 30 \text{ MPa}$ ) läßt sich Pulver mit einer maximalen Partikelgröße von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  in 10 Minuten vollständig verdichten. Steigt die Partikelgröße über  $25 \text{ }\mu\text{m}$ , fällt die Dichte des gepreßten Körpers auf ca. 90 % th.D.

Hervorzuheben ist das unterschiedliche Verhalten von reinem SiC- und  $\text{B}_{12}\text{C}_3$ -Pulver. Bei  $2200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 MPa und  $t = 15 \text{ Min.}$  kann bei SiC nur eine Dichte von ca. 80 % th.D. erreicht werden. Unter den gleichen Bedingungen erhält man bei Borcarbid vollständige Dichte. Die Eigenschaften des zu diesem Versuch verwendeten SiC-Pulvers zeigt Tab. II/3.

Tab. II/3 Eigenschaften des Siliziumcarbids

Struktur:	$\alpha$ -SiC (Acheson Typ)	
Analyse:	freier Kohlenstoff	0,8 %
	freies Silizium	0,15 %
	Sauerstoff	1,0 %
	Aluminium	0,1 %
	Eisen	0,05 %
Korngröße:	90 % unter 1,7 $\mu$ m	
Spez. Oberfläche (BET):	15 $\pm$ 1 gr/m <sup>2</sup>	
Farbe:	hellbraun	

Durch das Heißpressen hat sich die Farbe des SiC von hellbraun nach mittelgrün verändert.

Die Untersuchung des Heißpressverhaltens von Borcarbid in verschiedenen Atmosphären hat ergeben, daß die Enddichte nicht von der umgebenden Atmosphäre abhängt. Die erhaltenen Gefüge sind identisch, wenn die Graphitmatrize von Edelgas (Argon, Helium), Luft oder Vakuum umgeben ist.

### II.2.3 Eigenschaften von Borcarbid

Borcarbid ist die härteste Verbindung, die im binären System Bor-Kohlenstoff auftritt. Wegen der hohen Temperaturen und der Reaktionsfähigkeit des Bors und seiner Verbindungen bei diesen Temperaturen bereitet die experimentelle Bestimmung des Aufbaus dieses Systems Schwierigkeiten. Bis heute ist keines der vorgelegten Phasendiagramme, die sich z.T. stark unterscheiden, allgemein anerkannt. In den Abb. II/3 bis II/7 sind die Phasendiagramme von Schurawlow, Samsonov, Dolloff, Elliott und Ekbohm dargestellt, wobei dem Diagramm von Elliott das größte Vertrauen entgegengebracht wird. Das Phasendiagramm von Elliott wird auch durch neuere thermodynamische Berechnungen gut bestätigt /7/. Elliott /8/ beurteilt das Phasendiagramm von Dolloff kritisch, da die experimentellen Daten dazu fehlen, während zum Diagramm von Samsonov bemerkt wird, daß es zum großen Teil auf Spekulation beruht.

Ekbohm /9, 10/ hat das Diagramm von Elliott modifiziert, da er  $B_{13}C_2$  für die thermodynamisch stabilste Zusammensetzung hält. Übereinstimmend findet sich in allen Phasendiagrammen ein Eutektikum zwischen Borcarbid und Kohlenstoff, wobei die genaue Lage des eutektischen Punktes nicht bekannt ist. Im Gegensatz zu Siliziumcarbid (SiC) hat Borcarbid einen relativ breiten Homogenitätsbereich, d.h. das B/C-Verhältnis ist nicht konstant. Als untere Grenze des B/C-Verhältnisses wird heute allgemein 4,0 genannt /5, 8, 14, 15, 16/, jedoch werden auch niedrigere Werte angegeben. Bei einem B/C-Verhältnis kleiner 4,0 wird im Gefüge freier Kohlenstoff gefunden. Über die borreiche Grenze des Homogenitätsbereichs gibt es unterschiedliche Angaben. In Tab. II/4 wird der experimentell ermittelte Homogenitätsbereich angegeben.

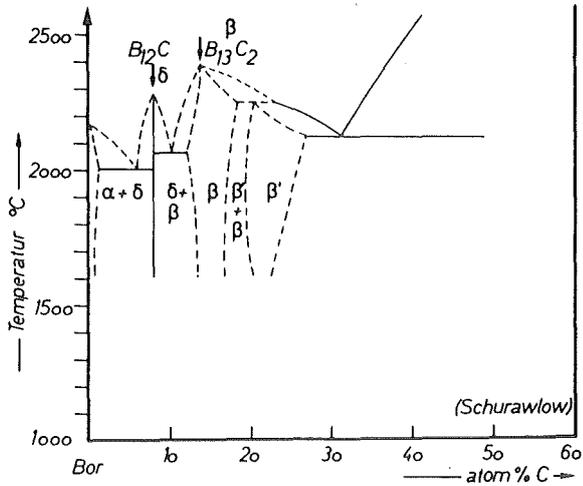


Abb. II/3

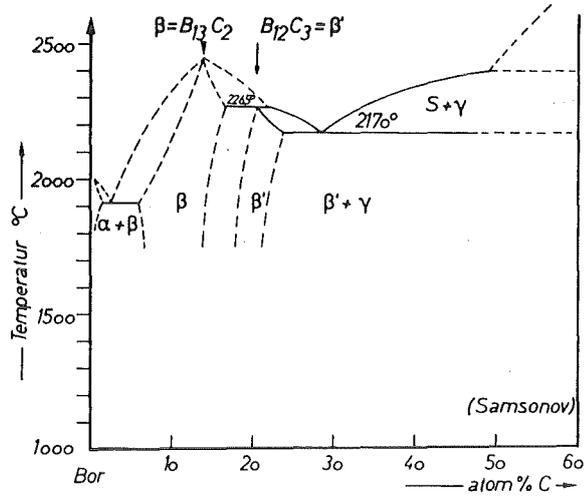


Abb. II/4

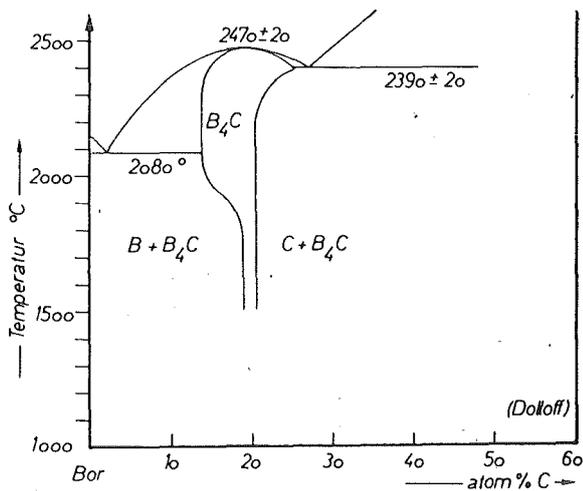


Abb. II/5

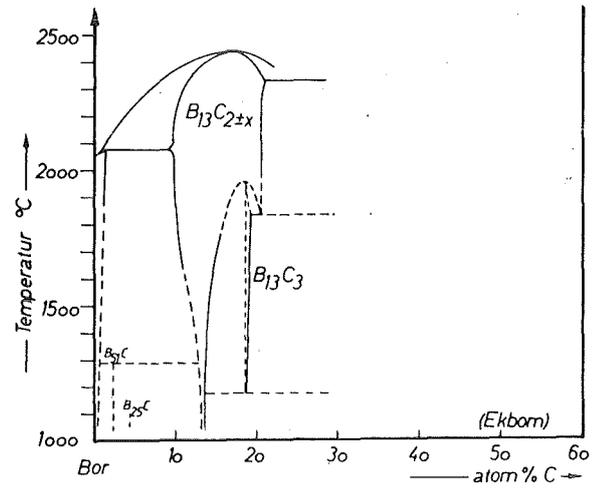


Abb. II/6

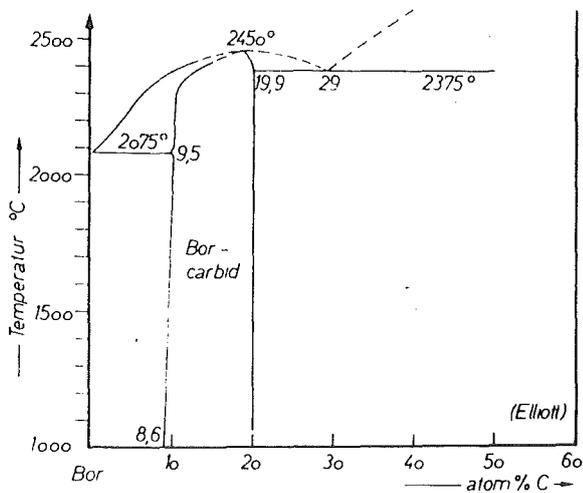


Abb. II/7

Binäres B-C Phasendiagramm  
verschiedener Autoren

- Abb. II/3: Schurawlow /11/
- Abb. II/4: Samsonov /12/
- Abb. II/5: Dolloff /13/
- Abb. II/6: Ekbon /9, 10/
- Abb. II/7: Elliott /8/

Die Frage, wie dieser große Homogenitätsbereich zustande kommt, ist noch nicht vollständig geklärt.

Eine zusammenfassende Darstellung der Borcarbidelementarzelle findet man z.B. in /19/. Demnach ist die Elementarzelle rhomboedrisch und gehört zur Raumgruppe  $R3m$ . Da eine Elementarzelle 3 Formeleinheiten  $B_4C$  enthält, wird häufig auch die gleichbedeutende Bruttoformel  $B_{12}C_3$  angegeben. In der vorliegenden Untersuchung werden daher beide Formeln verwendet. Für alle Mengenangaben wird grundsätzlich mit einem Molekulargewicht von 55,24 gr für Borcarbid gerechnet.

Die rhomboedrische Elementarzelle des Borcarbids hat eine Raumdiagonale, die mit drei Kohlenstoffatomen besetzt werden kann. An den acht Ecken des Rhomboeders befinden sich fast reguläre Ikosaeder aus Boratomen. In Abb. II/8 ist die Elementarzelle des Borcarbids dargestellt, Abb. II/9 zeigt einen Einkristall.

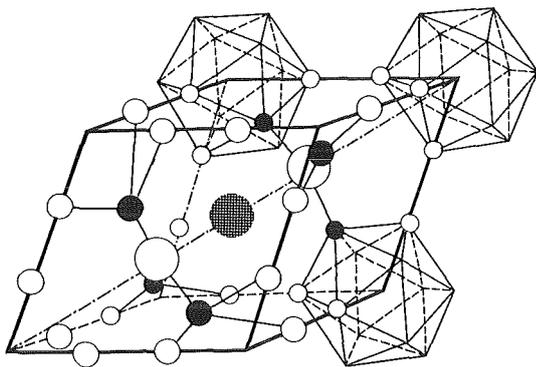


Abb. II/8

Elementarzelle des  
Borcarbids  $B_{12}C_3$

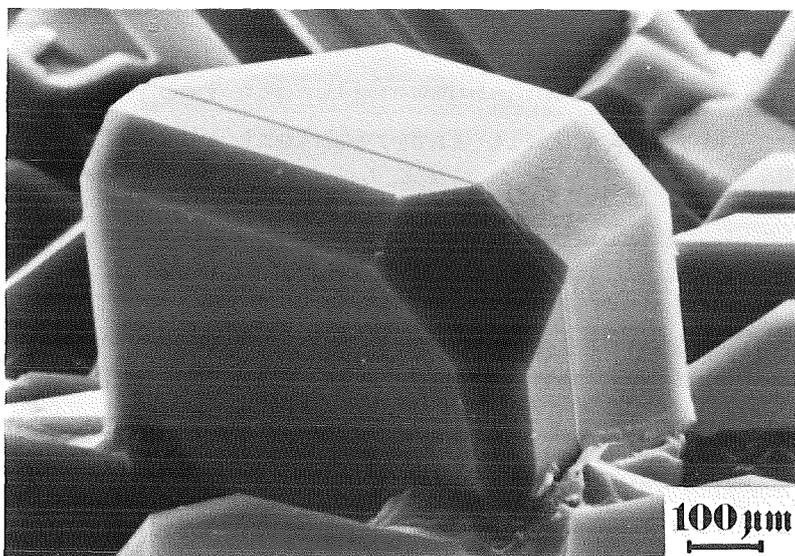
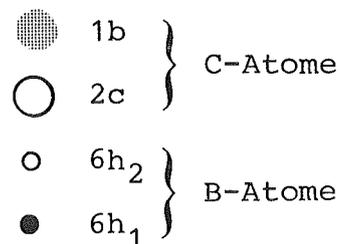


Abb. II/9

Borcarbideinkristall

Der Homogenitätsbereich kommt dadurch zustande, daß C-Atome gegen B-Atome ausgetauscht werden, deren Größe ähnlich ist (Tabelle der Kovalenten Atomradien siehe S. 110). Welche Positionen die zusätzlichen B-Atome im Gitter einnehmen können, ist noch nicht abschließend geklärt /9, 20, 21/. Fest steht nur, daß das mittlere C-Atom der Raumdiagonalen gegen ein B-Atom ausgetauscht werden kann. Umstritten ist, ob auch eine interstitielle Lösung von B-Atomen möglich ist. Diese Möglichkeit vermuten Clark und Hoard /22/. Auch in /54/ wird die Möglichkeit einer interstitiellen Lösung von Bor und Kohlenstoff im Borcarbidgitter erwähnt. Thevenot /20/ zählt die prinzipiellen Möglichkeiten auf, durch die das B/C-Verhältnis geändert werden kann:

- Substitution auf der zentralen C-Kette
- Einlagerung in das kristalline Gerüst
- Substitution in den Borikosaedern

Nach Aussagen von Ploog /21, 24, 25, 26/ stellt  $B_{13}C_2$  (=  $B_{12}CBC$ ) die thermodynamisch stabile Zusammensetzung dar. Bei der Herstellung der Borcarbide über das CVD-Verfahren erhielt er als C-reichste Zusammensetzung  $B_{13}C_3$ , die durch interstitielle Lösung von C in  $B_{13}C_2$  entsteht /21/. In Borcarbiden mit mehr als 18,75 at% (= 20,4 gew%) C findet er grundsätzlich freien Kohlenstoff.

Da rhomboedrische Gitter stets auch als hexagonale Gitter beschrieben werden können, findet man in der Literatur vorwiegend hexagonale Indizierungen und die Größe der Elementarzelle wird mit den Gitterparametern  $a$  und  $c$  beschrieben.

Bisher wurden bei Borcarbid keine Phasenumwandlungen beobachtet /9, 27/. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nur die Frage, welche Auswirkung die Veränderung der Stöchiometrie auf die Eigenschaften des Borcarbids hat.

Über die Abhängigkeit der Gitterparameter vom B/C-Verhältnis gehen die Aussagen auseinander. In /16/ wird festgestellt, daß sich die Gitterparameter des Borcarbids bei der Substitution von C oder B kaum ändern. Gleichwohl findet man entgegengesetzte Angaben, die sich jedoch zum Teil widersprechen.

In drei neueren Arbeiten /10, 17, 28/ wird eine Zunahme der

Gitterparameter mit steigendem Borgehalt beobachtet. Die Gitterparameter für die C-reiche Grenzzusammensetzung  $B_4C$  wird übereinstimmend mit  $a = 560,6 \text{ pm} / 10/$  bzw.  $559,5 \text{ pm} / 28/$  und  $c = 1209,5 \text{ pm} / 10/$  bzw.  $c = 1209,5 \text{ pm} / 28/$  angegeben. In Abb. II/10 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt. Amberger et al. /21/ stellen allerdings fest, daß die Gitterparameter bei  $B_4C$  (also einer definierten Zusammensetzung!) nicht konstant sind. Er führt dies auf starke Schwankungen in der Besetzung von Gitter- und Zwischengitterplätzen mit Bor und Kohlenstoff zurück.

Mit Kenntnis dieser Zusammenhänge läßt sich verstehen, warum in der Literatur widersprüchliche Angaben über die Gitterparameter gemacht werden.

In den eigenen Untersuchungen konnte keine systematische Änderung der Gitterkonstante innerhalb des Homogenitätsbereichs festgestellt werden (siehe Abschnitt III.2.1)

Die Veränderung des B/C-Verhältnisses hat eine Änderung der Dichte zur Folge /5, 14, 29/.

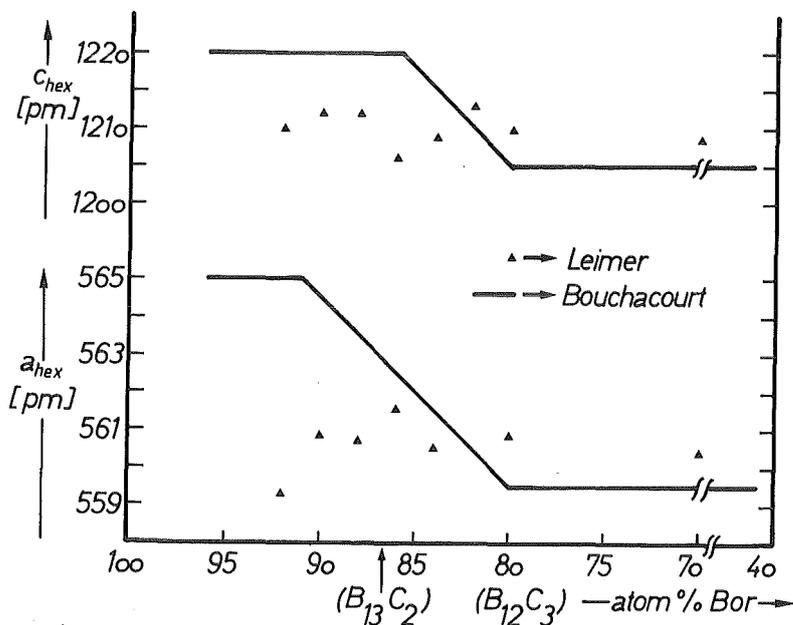


Abb. II/10  
Abhängigkeit der Gitterparameter des Borcarbids vom C-Gehalt (Nach /10, 28/)

Die höchste Dichte ( $= 2,25 \text{ g/cm}^3$ ) hat das kohlenstoffreichste Borcarbidgebiet  $B_{12}C_3$ . Die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes auf 8,8 at% ( $= B_{10,4}C$ ) hat eine Abnahme der Dichte auf  $2,465 \text{ g/cm}^3$  zur Folge, wobei ein linearer Zusammenhang beobachtet wird /14/.

Eine herausragende Eigenschaft des Borcarbids ist seine große Härte. Nach dem Diamant und dem kubischen Bornitrid folgt an dritter Stelle das Borcarbid, dem sich als vierthärtester Stoff das Siliziumcarbid SiC anschließt.

Die Härte ist ein Maß für den Widerstand eines Stoffes gegenüber dem Eindringen eines anderen Körpers. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Härte kein Werkstoffkennwert ist, dessen Größe unabhängig vom Härteprüfverfahren ist /30/.

Bei der Angabe der Härte muß also unbedingt das Prüfverfahren angegeben werden, mit dem der Härtewert ermittelt worden ist. Für die Bestimmung von Härten dieser Größenordnung kommen nur das Verfahren von Knoop und Vickers in Frage. Obwohl bei sehr harten Hartstoffen das Knoop'sche Verfahren Vorteile bietet, wurde bei der vorliegenden Untersuchung ausschließlich das Verfahren nach Vickers angewandt. Bei diesem Verfahren kann sowohl die Härte als auch der Rißausbreitungswiderstand bestimmt werden, der ein Maß für die Zähigkeit des Materials darstellt.

Leider lassen sich die nach Knoop und Vickers bestimmten Härten nicht ineinander umrechnen. (In /30/ wird eine Beziehung zwischen den beiden Härtewerten angegeben, die jedoch nur bis ca. 1000 HV Gültigkeit hat).

Die in der Literatur für Borcarbid angegebenen Werte für die Raumtemperaturhärte streuen ganz erheblich. Das kann einerseits am Borcarbid, andererseits am Meßverfahren liegen. Mögliche Einflüsse des Borcarbids sind:

- Änderung der Stöchiometrie
- Herstellungsbedingungen (Abkühlungsgeschwindigkeit)
- Gefügeparameter (Korngröße)
- evtl. Porosität
- Art der Probenvorbereitung
- Anisotropie des Materials

Variationsmöglichkeiten des Meßverfahrens:

- Lastabhängigkeit der Härte
- Fehler beim Ausmessen der (härtebedingt) kleinen Eindruckdiagonalen.

Bei den meisten Angaben finden sich keine genauen Angaben über die aufgeführten Parameter, was zur Folge hat, daß die angegebenen Werte extrem voneinander abweichen und Vergleiche kaum möglich sind.

Nach /31/ besteht noch keine Klarheit darüber inwieweit sich der Kohlenstoffgehalt auf die Härte des Borcarbids auswirkt. Demgegenüber wird festgestellt, daß die Härte mit dem Kohlenstoffgehalt ansteigt und bei der kohlenstoffreichsten Zusammensetzung ( $B_{12}C_3$ ) ihren Maximalwert erreicht /15/. Allerdings werde keine Angaben über die Größe der Härteänderung gemacht. Keine Abhängigkeit der Härte vom B/C-Verhältnis wird in /10/ festgestellt.

Eine starke Abhängigkeit der Härte von den Abkühlungsbedingungen wird in /32/ gefunden. Dort wird die Härte einer schnell abgekühlten Probe mit  $6760 \pm 800 \text{ HV}_{0,15}$  und die einer langsam abgekühlten Probe mit  $5230 \pm 650 \text{ HV}_{0,15}$  angegeben. Shaffer /33/ findet jedoch auch bei sehr schneller Abkühlung ( $2300^\circ\text{C}$  in 10...15 Sekunden) keinen Härteanstieg.

Zusammenhänge zwischen der Härte und der Korngröße sind verschiedentlich festgestellt worden /10, 34/. Nach diesen Untersuchungen haben grobkörnigere Gefüge geringere Härte als feinkörnige. Dieser Zusammenhang wird bei metallischen Werkstoffen als Hall-Petch Beziehung bezeichnet. Rein formal kann der Zusammenhang auch für die hier untersuchten Stoffe bestätigt werden. Vor diesem Hintergrund lassen sich die Streuungen der Härteangaben verstehen. Es finden sich Angaben, die zwischen 3500 HV und 8000 HV liegen.

Über die Härte bei hohen Temperaturen sind sehr wenige Angaben vorhanden, was in den großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Warmhärte begründet ist.

Aus Abb. II/1 (Abschnitt II.1) ist ersichtlich, daß Borcarbid ab ca.  $1000^\circ\text{C}$  die anderen Hartstoffe an Härte übertrifft, sogar den Diamant. Allerdings sind die Warmhärteunterschiede zwischen Diamant und Borcarbid nicht so groß, denn beide Materialien werden zur Herstellung von Härteprüfkörpern verwendet, die bis  $2000^\circ\text{C}$  einsetzbar sind. Nach /34/ fällt die Härte von Borcarbid erst ab  $2150^\circ\text{C}$  bedeutend ab; siehe Abb. II/11.

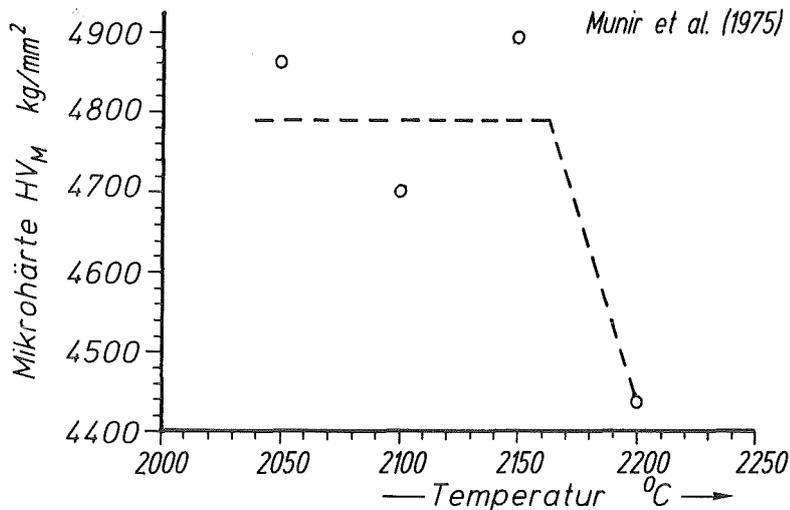


Abb. II/11 Warmhärte von Borcarbid nach /34/

Eine vor allem für die Herstellung wichtige Eigenschaft ist der Dampfdruck.

Borcarbid verdampft nicht kongruent; d.h. das B/C-Verhältnis des Dampfes unterscheidet sich von dem des festen Borcarbids. Nach /24/ verläuft die Verdampfung über die Dissoziation



Dieser Prozeß komme ab ungefähr 1600 °C in Gang. Bei den hier betrachteten Temperaturen zwischen 1600 °C und 2100 °C hat Bor ( $T_{\text{Schmelz}} = 2027 \text{ °C}$ ) den höheren Dampfdruck als Kohlenstoff.

Als Dampfphasen werden auch B,  $\text{BC}_2$  und  $\text{B}_2\text{C}$  angegeben /35/. Bei Samsonov /36/ werden quantitative Angaben zum Dampfdruck gemacht, jedoch erscheinen diese Werte zu hoch. In /5, 37/ wird festgestellt, daß Borcarbid bis zum Schmelzpunkt einen niedrigen Dampfdruck hat.

Weitere Eigenschaften des Borcarbids sind in Tab. II/5 aufgeführt.

Tab. II/4 Homogenitätbereich von Borcarbid,  
(Literaturwerte)

at% C	Formel	Quelle
8,8-20	$B_{10,4}C-B_4C$	/14/
8-20	$B_{11,5}-B_4C$	/17/
8,7-20	$B_{10,5}-C-B_4C$	/18/
10-20	$B_{9,0}C-B_4C$	/10/
13,3-20	$B_{6,5}C-B_4C$	/19/

Tab. II/5 Eigenschaften von Borcarbid

Schmelzpunkt:	2450 °C (kongruent)
Kristallstruktur:	rhomboedrisch, Phasenumwandlungen oder andere Modifikation sind bisher nicht beobachtet worden
Wärmeausdehnung:	$4.5 - 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20 - 1000 °C)
Wärmeleitfähigkeit:	200 °C 28 W/mK
(vom B/C-Verhältnis	400 °C 23 W/mK
abhängig) /38/	600 °C 19 W/mK
	800 °C 16 W/mK
zum Vergleich: V2A-Stahl	20 °C 15 W/mK
Titan	20 °C 22 W/mK
Silber	20 °C 407 W/mK
Dichte (vom B/C-Verhältnis abhängig)	2,45 - 2,52 gr/cm <sup>3</sup> ( $B_{30}C_3$ ) ( $B_{12}C_3$ )
E-Modul:	460 000 N/mm <sup>2</sup>
Biegebruchfestigkeit:	300 - 500 MPa / 5/ 320 - 350 MPa /34/
Härte HV <sub>1</sub> :	4500 (bis ca. 2000 °C)
Beginn der Oxidation:	T > 750 °C
Reibkoeffizient:	0,25 (20 - 1500 °C) /4/
( $B_{12}C_3 - B_{12}C_3$ )	

#### II.2.4 Verwendung von Borcarbid

Die Kerntechnik verbraucht sehr große Mengen an Borcarbid, wo es als Neutronenabsorbermaterial eingesetzt wird. Zur Absorption von Neutronen ist allerdings nur das  $^{10}\text{B}$ -Isotop geeignet, das einen großen Neutroneneinfangquerschnitt hat und zu 20 at% im natürlichen Bor vorhanden ist. Da das B/C-Verhältnis im Borcarbid geändert und das  $^{10}\text{B}$ -Isotop im Bor angereichert werden kann, hat sich Borcarbid zum "klassischen" Neutronenabsorber entwickelt /38/. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Verwendung und Eignung von Borcarbid für kerntechnische Zwecke /6, 35, 38, 39, 40, 41, 42, 43/.

Weil bei der kerntechnischen Anwendung die mechanischen Eigenschaften sekundär sind, und vor allem von der großen Härte kein Gebrauch gemacht wird, sollen diese Anwendungen nicht weiter betrachtet werden. Einen Überblick über die derzeitigen Anwendungen enthält man aus /5, 20, 44/.

Eine gewisse Unterteilung der Anwendungsgebiete des Borcarbids ist möglich, indem man zwischen pulvrigem (körnigem) und kompakten Borcarbid unterscheidet.

In Pulverform verschiedener Körnungen wird Borcarbid zum Schleifen und Polieren von Hartmetall und Steinen verwendet, wobei es den teureren Diamant gut ersetzen kann. Die Eignung von Borcarbid als Schleifmittel wurde öfters untersucht /45, 46, 47/. Zum Schleifen wird entweder loses Pulver mit Wasser und Öl oder zu Paste eingedicktes Borcarbid verwendet. Pulverförmiges Borcarbid wird auch als Borquelle bei chemischen Reaktionen benutzt, da es bei gleicher Reinheit wesentlich billiger ist als elementares Bor.

Wegen seiner hohen Verbrennungswärme von 2863 kJ/mol /48/ eignet sich Borcarbid als Komponente von festem Raketentreibstoff /49/.

Die Wirkung und Eigenschaften hängen sehr stark von der Partikelgröße ab. Während größere Borcarbidpartikel als reibungssteigernde Zusätze in Bremsbelägen für Flugzeuge verwendet werden /50/, wirken feinste Borcarbidpartikel ( $< 1\mu\text{m}$ )

sogar reibungsmindernd und werden deswegen Schmierstoffen zugegeben /51/.

Kompakte Borcarbidformkörper mit niedriger Porosität werden zur Zeit nur in begrenztem Umfang verwendet, wofür es zwei Gründe gibt:

1. Schwierigkeiten bei der Herstellung;
2. die guten Hochtemperatureigenschaften des Borcarbids können nicht in oxidierender Umgebung genutzt werden.

Zu 1.: Die drucklose Sinterung von Borcarbid ist wegen seiner vorwiegend kovalenten Bindung erschwert /52/. Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, durch geeignete Zusätze Borcarbid auch drucklos zu sintern, wobei Dichten bis ca. 92 % th.D. erreicht werden /53, 54/. Bisher können hochdichte Borcarbidkörper aber nur durch das teure Heißpressen hergestellt werden.

Zu 2.: Keramische Hartstoffe zeigen ihre überlegenen Eigenschaften bei hohen Temperaturen am deutlichsten. Da beim Borcarbid ab ca. 700 °C die Oxidation beginnt, sind hier die Grenzen der Einsetzbarkeit in oxidierender Umgebung erreicht.

Diese beiden Nachteile erklären, warum bisher Siliziumcarbid dem Borcarbid vorgezogen worden ist, auch wenn die höhere Härte des Borcarbids dem Verwendungszweck besser entsprechen würde.

Der extreme Abrasionswiderstand von Borcarbid wird bei Sandstrahldüsen ausgenutzt, die denen aus Hartmetall überlegen sind /5/.

Die große Abrasionsfestigkeit wird auch bei Reibschalen genutzt, in denen auch Hartstoffe weitgehend abriebsfrei zerkleinert werden können.

Die Kombination von geringem spezifischem Gewicht und hoher Schallgeschwindigkeit (14 km/sec) machen Borcarbid zur Herstellung von Panzerplatten geeignet. Diese werden bei Flugzeugen, Hubschraubern und kugelsicheren Westen verwendet /55, 56, 57, 58/.

Außerdem müssen noch Abrichter und Handläpper aus Borcarbid erwähnt werden, mit denen Schleifscheiben (aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ) abgerichtet und Hartmetallwerkzeuge bearbeitet werden.

Bei allen erwähnten Anwendungsbeispielen ist die spezifische Materialbelastung und die damit verbundene Wärmeentwicklung gering, so daß das Borcarbid keine wesentliche Temperaturerhöhung erfährt.

Für eine höhere Temperaturbelastung, wie sie bei Schleif- oder Trennscheiben und bei Schneidplatten zur spangebenden Bearbeitung auftritt, konnte Borcarbid bisher nicht verwendet werden.

Zum Schluß dieses Abschnittes muß noch auf gewisse Ähnlichkeiten zwischen Borcarbid und Siliziumcarbid hingewiesen werden.

Die Elemente Bor und Silizium sind ein Beispiel für die sogenannte Schrägbeziehung im Periodensystem. Beide Elemente zählen zu den Metalloiden, haben geringe Dichte und eine hohe Härte. Silizium schmilzt bei  $1414^\circ\text{C}$ , Bor bei  $2027^\circ\text{C}$ . Die von diesen Elementen gebildeten Carbide zeigen ebenfalls sehr ähnliche Eigenschaften. Bei beiden überwiegt der kovalente Bindungsanteil, die Härten liegen relativ dicht beisammen ( $\text{HV}_{\text{SiC}} = 3600$ ,  $\text{HV}_{\text{B}_4\text{C}} = 4000$ ).

Allerdings gibt es auch zwei wesentliche Unterschiede. Während Borcarbid einen großen Homogenitätsbereich (9...20 at% C) hat, zählt Siliziumcarbid zu den Strichphasen. Bisher ist bei Siliziumcarbid keine Variation in der Stöchiometrie beobachtet worden.

Der zweite Unterschied betrifft die Kristallstruktur.

Borcarbid kristallisiert ausschließlich rhomboedrisch;

Phasenumwandlungen sind noch nie beobachtet worden. Siliziumcarbid dagegen kristallisiert in mehreren Modifikationen.

Die kubisch-flächenzentrierte Tieftemperaturmodifikation ( $\beta$ ) ist bis ca.  $1950^\circ\text{C}$  thermodynamisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur ist die  $\alpha$ -Modifikation stabil. Die Umwandlung von der Tief- in die Hochtemperaturmodifikation läuft schnell und vollständig ab, aber die umgekehrte Umwandlung zur Tief-

temperaturmodifikation ist durch bisher unbekannte Einflüsse gehemmt und wird daher nur unter bestimmten Umständen beobachtet. Das hat zur Folge, daß das im Acheson-Prozess erzeugte SiC auch bei Raumtemperatur vorwiegend als  $\alpha$ -SiC vorliegt.

$\alpha$ -SiC ist allerdings kein kristallographisch einheitlicher Stoff, vielmehr ist " $\alpha$ -SiC" ein Sammelbegriff für die hexagonalen und rhomboedrischen Modifikationen. Durch unterschiedliche Stapelfolge kommt eine beträchtliche Zahl von Polytypen zustande.

Die in beiden Stoffen vorwiegend kovalente Bindung hat zur Folge, daß Borcarbid und SiC trotz dieser grundlegenden Unterschiede ähnliche Eigenschaften haben.

### II.3 Möglichkeiten zur Erhöhung des Rißausbreitungswiderstandes

Zu Beginn dieses Abschnittes ist eine allgemeine Bemerkung zur Terminologie notwendig. Es gilt, die Begriffsinhalte von "Zähigkeit", "Sprödigkeit" und "Festigkeit" zu klären.

Unter Zähigkeit wird i.a. die Fähigkeit eines Stoffes verstanden, eingebrachte Energie (Spannung) durch plastische Verformung abzubauen, wobei jedoch der Werkstoffzusammenhang nicht aufgehoben wird. Die plastische Verformung hat in der Regel bei kristallinen Materialien eine Erhöhung der Versetzungsdichte und damit eine Verfestigung zur Folge. Ein Werkstoff, der diese Fähigkeit nicht besitzt, wird als spröde bezeichnet. Spannungen können bei spröden Stoffen nur innerhalb eines sehr kleinen elastischen Bereichs abgebaut werden; nach Überschreiten einer bestimmten Spannung tritt überkritisches Rißwachstum auf, was zum Trennungsbruch führt. Die "Festigkeit" ist bei spröden Stoffen ein Maß für diejenige Spannung, ab der der Werkstoffzusammenhang schlagartig aufhört. Viele Hartstoffe und vor allem die superharten Stoffe Siliziumcarbid, Borcarbid, kubisches Bornitrid und Diamant werden zu den spröden Stoffen gerechnet, obwohl sich diese Stoffe plastisch verformen können, wenn auch nur in sehr geringem Maße. Bei diesen Stoffen hängt es offensichtlich vom Spannungszustand ab, ob mikroplastische Verformungsvorgänge ablaufen können.

Ein solcher Spannungszustand bildet sich beispielsweise beim Eindringen eines Härteprüfkörpers (Vickers-, Koopyramide) in ein Material aus. Tabor /77/ stellt fest, daß sich bei dieser Beanspruchung auch Diamant bei Raumtemperatur plastisch verformt. Hinweise auf plastische Deformation von Siliziumcarbid finden sich bei Cohrt /78/. Ob die Verformung über Prozesse im Kristallinneren (Versetzen) oder an den Korngrenzen (Korngrenzengleiten) abläuft, ist bisher nicht geklärt.

Andere Forscher /79/ vertreten jedoch die Ansicht, daß in spröden Stoffen der Spannungsabbau nur über Mikrorißbildung abläuft, was eine plastische Verformung vortäuscht.

Ohne die Frage zu entscheiden, ob eine Energiedissipation in Hartstoffen durch mikroplastische Verformung oder durch Mikrorißbildung bewirkt wird, läßt sich feststellen, daß die Hartstoffe für praktische Verwendungszwecke oft zu spröde sind. Das spröde Verhalten ist vor allem dann besonders nachteilig, wenn das Niveau derjenigen Spannung, die zum Trennungsbruch führt, niedrig ist. Diese nachteilige Materialeigenschaft kann durch Zusatzphasen und/oder Veränderung des Gefüges beeinflußt werden. Maßnahmen dieser Art können sich positiv auf die Zähigkeit oder Festigkeit auswirken, wobei man sich vor Augen halten sollte, daß sich die Bedeutungen von "Zähigkeitssteigerung" und "Festigkeitssteigerung" nicht eindeutig voneinander trennen lassen, solange die energiezehrenden Mechanismen nicht vollständig bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit sollen die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe durch den Rißausbreitungs-widerstand (kurz Rißwiderstand), die Vickershärte und die Biegebruchfestigkeit charakterisiert werden.

Die Versuchsbedingungen und Verfahren werden in Abschnitt III/1 beschrieben.

Zur Verbesserung des Rißwiderstandes hartstoffhaltiger Werkstoffe gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Die Hartstoffphase wird in eine zähe metallische Binde-metallphase eingebettet. Dieses Konzept wird bei den Hartmetallen (WC-Co, TiC-Ni-Mo) angewendet.
- Die Dispersion einer speziellen zweiten Phase führt zur sogenannten Umwandlungsverstärkung. Dabei nützt man die Volumenänderung bei Phasenumwandlung der Zusatzphase aus  
Beispiel:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

- Im Gefüge wird ein hoher Anteil an Grenzflächen erzeugt. Das kann bei einphasigen Stoffen durch eine kleine Korngröße erreicht werden. Eine stärkere Wirkung haben aber die Phasengrenzflächen zwischen zwei verschiedenen Phasen, die auch das Kornwachstum verhindern. Bei geeigneter Wahl der beteiligten Phasen erhält man energetisch günstige und damit sehr feste Phasengrenzen. Optimale Wirkung haben die Phasengrenzen, wenn die benachbarten Phasen kohärent oder teilkohärent sind. Derart günstige Phasengrenzen bilden sich beispielsweise zwischen Titancarbid ( $TiC$ ) und Titanborid ( $TiB_2$ ) aus.

Bei den drei genannten Möglichkeiten basieren die Eigenschaften der Werkstoffe auf der (mechanischen) Wechselwirkung zwischen den Phasen. Die Phasen sollten i.A. im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, also nicht miteinander reagieren. Die Untersuchung der heterogenen Phasengleichgewichte soll diese Voraussetzung sicherstellen.

In bestimmten Fällen können jedoch auch einzelne Phasen gezielt verändert werden:

- Durch Mischkristallbildung kann die Festigkeit einer Phase erhöht werden.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, welche dieser Möglichkeiten dazu geeignet sind, das sehr harte und wenig feste Borcarbid in einem verschleißfesten Werkstoff zu verwenden.

## II.4 Verschleißvorgänge

### II.4.1 Verschleiß als Systemeigenschaft

In der Norm DIN 50320 (1979) wird der Verschleiß folgendermaßen definiert:

"Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers".

Daß Verschleißvorgänge wirtschaftlichen Schaden zufügen und daher unerwünscht sind, braucht eigentlich nicht erwähnt zu werden. Man ist daher bestrebt, Werkstoffe zu verwenden und zu entwickeln, die möglichst geringem Verschleiß unterliegen. Derartige Werkstoffe werden als verschleißfest bezeichnet. Es ist aber zu bedenken, daß "Verschleißfestigkeit" keine Materialeigenschaft wie z.B. die Dichte oder Zugfestigkeit ist, sondern eine Systemeigenschaft. Verschleiß ist also nur als Folge der Wechselwirkung mehrerer (mindestens zweier) Komponenten zu sehen. Um Verschleißvorgänge beurteilen zu können, müssen immer alle beteiligten Systemkomponenten bekannt sein.

Systematische Untersuchungen über den Verschleiß und seine Mechanismen findet man in /30, 80/, die auch den folgenden Ausführungen zugrunde liegen.

Hier soll vor allem die Wechselwirkung zwischen Werkzeug und Werkstück bei der spangebenden Bearbeitung untersucht werden. Bei den Vorgängen, die zum Verschleiß bzw. Materialverlust führen, lassen sich verschiedene Mechanismen feststellen, deren Einfluß je nach vorliegendem Tribosystem unterschiedlich stark sein kann.

## II.4.2. Verschleißmechanismen

### II.4.2.1 Adhäsionsverschleiß

Bei innigem Materialkontakt zwischen zwei Körpern kann es zur Bildung von atomaren Bindungen kommen, bei bestimmten Materialpaarungen auch zu Mikroverschweißungen. Die Trennung der beiden Körper erfolgt wegen der großen Grenzflächenfestigkeit oft nicht an der ursprünglichen Kontaktfläche, sondern daneben, wodurch einem Körper Materialverlust zugefügt wird. Die hier vor allem interessierenden Hartstoffe haben untereinander nur eine geringe Tendenz zur Adhäsion, gegen andere (vor allem weichere) Materialien nimmt diese Tendenz zu. Eine Folge der Adhäsion ist die bei spangebenden Werkzeugen auftretende Aufbauschneide.

### II.4.2.2 Tribochemische Reaktion

Zwischen dem Grund- oder Gegenkörper einerseits und dem umgebenden Medium (Luft, Kühlflüssigkeit) andererseits kann es zu chemischen Reaktionen kommen. Wegen der reibbedingten Temperaturerhöhung und der mechanisch aktivierten Oberfläche können tribochemische Reaktionen sehr schnell ablaufen. Außerdem können bei tribologisch beanspruchten Werkstoffen Reaktionen ablaufen, die nach den bekannten thermodynamischen Daten nicht zu erwarten sind. Da keramische und nichtmetallische Hartstoffe thermodynamisch stabile Verbindungen darstellen, neigen diese Stoffe weniger zu tribochemischen Reaktionen. Nach den gültigen Definitionen fällt die Reaktion zwischen Grund- und Gegenkörper nicht hierherunter. Der Einfluß des Umgebungsmediums (in der Regel Luft) auf die Oxidation oder Verzunderung des Werkzeugs bei spangebender Bearbeitung wird unterschiedlich beurteilt. Während Dawihl et al. /4/ feststellen, daß die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft den Verschleiß bei Hartmetall- und Aluminiumoxid-schneidplatten erhöht, geben Bruns et al. /81/ an, daß die Schneiden nur außerhalb der Verschleißflächen verzundern, da im Bereich der Verschleißflächen die Luft keinen Zutritt hat.

### II.4.2.3 Abrasionsverschleiß

Bei der Abrasion wird der Materialverlust dadurch bewirkt, daß Rauheitshügel des Gegenkörpers oder lose Partikel in den Grundkörper eindringen und gleichzeitig eine Bewegung parallel zur Oberfläche ausführen. Dadurch kommt es zu Riefen oder Mikrospanbildung.

Diese Verhältnisse können auf unterschiedliche Weise realisiert werden und man unterscheidet daher folgende Verschleißarten, an denen die Abrasion maßgeblich beteiligt ist:

- Spülverschleiß
- Mahlverschleiß
- Kerbverschleiß
- Strahlverschleiß
- Furchungsverschleiß

Im Hinblick auf die zur Bestimmung des Abrasionswiderstandes verwendete Versuchsanordnung (siehe III.1.13) soll vor allem der Furchungsverschleiß näher betrachtet werden, bei dem wiederum zwischen

- Gegenkörperfurchung und
- Teilchenfurchung unterschieden wird.

Der Vorgang der Gegenkörperfurchung unterscheidet sich von dem der Teilchenfurchung nur durch die Bewegungsmöglichkeiten der Partikel. Gegenkörperfurchung wird durch auf dem Gegenkörper fixierte Teilchen hervorgerufen, während an der Teilchenfurchung lose, ungebundene Partikel beteiligt sind. Großen Einfluß auf die Verschleißrate hat hier die Härte des Gegenkörpers bzw. der Partikel. Sind sie weicher als der Grundkörper, ist ihre Eindringtiefe gering und die Abrasion hält sich in Grenzen (sog. "Tieflage"). Ist aber ihre Härte von derselben Größenordnung wie der Grundkörper oder sogar noch höher, kann der daraus resultierende Materialverlust extrem anwachsen (sog. "Hochlage"). Bei der Betrachtung des Abrasionsmechanismus bei spröden Werkstoffen spielt die Größe der Normalkraft zwischen Grundkörper und Gegenkörper bzw. Partikel

eine große Rolle. Nach /82/ findet bei geringer Normalkraft vorwiegend Mikrozerspannung statt. Wird eine bestimmte Schwellenlast überschritten, bilden sich im Gefüge Lateralrisse, die schließlich zum Ablösen größerer Partikel führt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Ausbröckeln.

Bei Werkzeugen zur spangebenden Bearbeitung führt dieser Mechanismus zum Freiflächenverschleiß. Aus der Tatsache, daß der Freiflächenverschleiß (gemessen als Verschleißmarkenbreite  $V_B$ ) ein Standzeitkriterium sein kann, ersieht man die große Bedeutung dieses Mechanismus bei spangebenden Werkzeugen. Die Verwendbarkeit von binderfreien Schneidstoffen hängt also vorwiegend von ihrer Rißzähigkeit ab, da ihre Härte so hoch ist, daß der Vorgang des Ausbröckelns den der Mikrozerspannung übertrifft. Die Verbesserung und Optimierung binderfreier Schneidstoffe muß daher auf die Rißzähigkeitssteigerung zielen.

#### II.4.2.4 Oberflächenzerrüttung

Auch von diesem Verschleißmechanismus sind insbesondere harte und spröde Stoffe betroffen. Tribologische Beanspruchungen sind in der Regel weder zeitlich noch räumlich konstant, der Grundkörper ist daher einer Wechselbeanspruchung ausgesetzt. Dieses trifft insbesondere für den unterbrochenen Schnitt zu, bei dem das Werkzeug nicht ständig im Eingriff ist. Vor allem bei harten und spröden Stoffen führt diese Beanspruchung zu unterkritischem Rißwachstum, was im Laufe der Zeit ebenfalls die Ablösung von Oberflächenteilchen nach sich zieht. Dadurch bilden sich an der Oberfläche Löcher und Grübchen. Auch eine Temperaturwechselbelastung bedingt Spannungen, die zur Bildung und Verlängerung von Rissen führt. Wie bei der Abrasion wirkt auch hier die Erhöhung des Rißwiderstandes der Oberflächenzerrüttung entgegen.

#### II.4.2.5 Diffusionsverschleiß

Die Diffusion ist ein thermisch aktivierter Prozeß, dessen Ablauf sich mit steigender Temperatur beschleunigt. Neben einer ausreichenden Temperatur muß auch ein Konzentrationsgradient vorhanden sein (Selstdiffusionsprozesse haben in diesem Zusammenhang keine nachteiligen Folgen). Da bei der spanenden Bearbeitung Werkzeug und Werkstück aus unterschiedlichem Material bestehen, sind hierbei beide Voraussetzungen zur Diffusion erfüllt. Je nach Aktivität der beteiligten Stoffe kann die Bedeutung der Diffusion variieren; Diffusionsverschleiß kann so stark sein, daß bestimmte Materialpaarungen unmöglich sind. Die Diffusion von Kohlenstoff in Stahl bei der Bearbeitung mit Diamant ist so stark, daß sich diese Anwendung verbietet. Daß dieser Mechanismus auch bei borcarbidhaltigen Schneidstoffen eine Rolle spielt, wird später (Abschnitt III.5.2) gezeigt.

Die aufgeführten Verschleißmechanismen wirken natürlich nicht separat und lassen sich daher nicht trennen. Abb. II/12 zeigt

den Einfluß der verschiedenen Verschleißmechanismen auf den Gesamtverschleiß bei der Zerspanung.

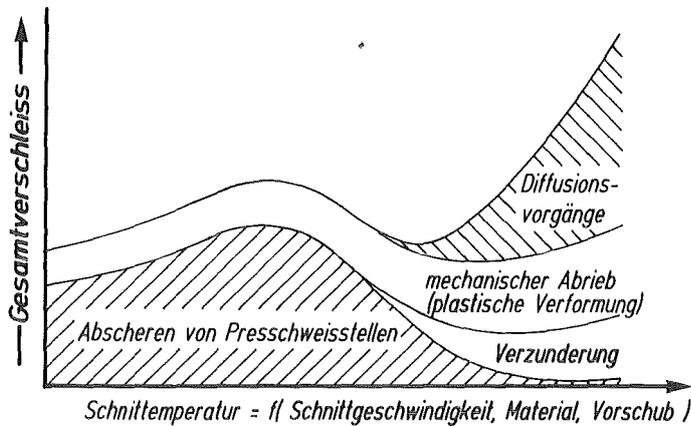


Abb. II/12  
Werkzeugverschleiß  
in Abhängigkeit  
von der Temperatur

#### II.4.3 Anforderungen an verschleißfeste Werkstoffe

Ein idealer Schneidstoff sollte allen Verschleißmechanismen Widerstand leisten und daher viele Eigenschaften haben, die sich aber teilweise gegenseitig ausschließen. Deshalb ist ein Kompromiß zwischen den im Folgenden aufgezählten erforderlichen Eigenschaften notwendig:

- Härte, auch bei höheren Temperaturen
- Druckfestigkeit, auch bei höheren Temperaturen
- Biegefestigkeit, auch bei höheren Temperaturen
- hoher Reißwiderstand
- Oxidations- bzw. Zunderbeständigkeit
- geringe Diffusions- und Adhäsionsneigung
- niedrige Reibkoeffizienten

Darüber, ob ein Schneidstoff hohe oder niedrige Wärmeleitfähigkeit haben sollte, besteht keine allgemeine Ansicht. Reines Borcarbid erfüllt nur die ersten beiden Forderungen, diese dafür in hohem Maße. Durch geeignete Maßnahmen soll versucht werden, die Eigenschaften eines borcarbidhaltigen Schneidstoffes den Anforderungen anzupassen.

## III. EIGENE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

III.1 Experimentelles

## III.1.1 Ausgangsmaterial

Alle Proben wurden aus handelsüblichen Pulvern zusammengesetzt. Da der Hauptbestandteil aller Proben das Borcarbid ist, wird lediglich das Ergebnis der chemischen Analyse der Borcarbidpulver angegeben; siehe Tabelle III/1.

Alle Pulver sind röntgengraphisch phasenrein.



Abb. III/1  
Typische Partikel-  
form des Borcarbid-  
pulvers  
(H.C. Starck)

Abb. III/1 zeigt die typische Partikelform des Borcarbids im Anlieferungszustand. Die splittrige, scharfkantige und unregelmäßige Form entsteht bei der Zerkleinerung der spröden und harten Schmelze.

Elementares Bor wurde in zwei Reinheiten verwendet. Wegen des hohen Preises für reines Bor (kristallin) wurde dieses nur für die Untersuchung des Löslichkeitsbereiches von Borcarbid verwendet. In allen anderen Versuchen wurde das preisgünstigere amorphe Bor (Reinheit  $\geq 95\%$ ) verwendet. Wie Tab. III/2 zeigt, sind beide Borpulver von hoher Reinheit. Einflüsse (z.B. zweite Phase), die auf Verunreinigungen zurückzuführen wären, wurden nicht beobachtet. Offensichtlich

Tab. III/1 Chemische Analyse der Borcarbidpulver

Analysen-Nr. Bezeichnung	C	O	N	Si	Ti	Mo	Fe	Cr	Ni	Mn	Zn	K	Ca	Mg	Cu
86/85 B <sub>4</sub> C-ESK F1000/5 10 .... 1 µm	22,5 ±0,2	0,24 ±0,01	0,37 ±0,01	1,4 ±0,1	0,29 ±0,01	< 0,05	0,05 ±0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,01	0,03 ±0,01	0,07 ±0,02	0,02 ±0,01	0,06 ±0,02	< 0,005
87/85 B <sub>4</sub> C-Ventron 1 µm	21,0 ±0,4	1,46 ±0,04	0,10 ±0,02	0,3 ±0,1	0,37 ±0,02	< 0,05	0,04 ±0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,01	0,03 ±0,01	0,07 ±0,01	0,04 ±0,01	0,07 ±0,01	< 0,005
88/85 B <sub>4</sub> C-H.C. Starck 7 .... 1 µm	22,7 ±0,1	0,40 ±0,03	0,30 ±0,01	< 0,2	0,27 ±0,01	< 0,05	0,04 ±0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,01	0,03 ±0,01	0,06 ±0,01	0,05 ±0,01	0,07 ±0,01	< 0,005
89/85 B <sub>4</sub> C-Merck 50 .... 20 µm	21,9 ±0,4	0,06 ±0,01	0,43 ±0,02	< 0,2	< 0,15	< 0,05	0,07 ±0,04	< 0,02	< 0,01	< 0,01	0,02 ±0,01	0,04 ±0,01	0,04 ±0,01	0,04 ±0,01	< 0,005

Tab. III/2 Chemische Analyse der Borpulver

Analysen-Nr. Bezeichnung	C	O	N	Si	Ti	Mo	Fe	Cr	Ni	Mn	Zn	K	Ca	Mg	Cu
90/85 B-H.C. Starck kristallin		1,11 ±0,01	0,04 ±0,02	< 0,2	< 0,15	0,58 ±0,03	1,01 ±0,01	0,08 ±0,01	0,09 ±0,01	0,10 ±0,01	0,02 ±0,01	0,03 ±0,01	0,05 ±0,01	0,06 ±0,01	0,017 ±0,001
91/85 B-Ventron amorph		1,39 ±0,15	0,06 ±0,02	< 0,2	< 0,15	< 0,05	0,07 ±0,01	< 0,02	< 0,01 0,01	0,13 ±0,01	0,02 ±0,01	0,29 ±0,01	0,09 ±0,01	0,60 ±0,10	0,011 ±0,001

sind die Verunreinigungen beim Heißpressen oder Schmelzen abgedampft.

Die anderen Pulverkomponenten (Boride, Carbide, Nitride und Metalle) sind hochreine Laborqualitäten, die auf röntgenographische Phasenreinheit geprüft wurden. Die chemische Analyse ist in Tab. III/2a wiedergegeben.

Die hinter Zusammensetzungen in Klammer angegebenen Mengenverhältnisse beziehen sich in der Regel auf mol%. Für die Berechnung der Einwaagen wurde für Borcarbid ausschließlich das Molekulargewicht von 55,24 angenommen, das der Bruttoformel  $B_4C$  entspricht. ( $4 \times 10,81 + 1 \times 12 = 55,24$ )

Tab. III/2a Chemische Analyse der verwendeten Zusätze  
(Herstellerangaben; in Gew.%)

	Metall	B	C (gesamt)	C (frei)	Fe	O	N	H	andere	Hersteller
TiB <sub>2</sub>	68.8	30.9	0.06		0.05	0.05	0.09	0.003		} H.C.Starck (Berlin)
ZrB <sub>2</sub>	80.4	19.15	0.04		0.05	0.15	0.05			
HfB <sub>2</sub>	89.0	10.75	0.05		0.05	0.15	0.05	0.01		
LaB <sub>6</sub>	68.7	31.1	0.05		0.05	0.08	0.02			
TiC	79.7		19.35	0.08	0.05	0.40	0.08		Si,Na,Ca,S: <0.04	} H.C.Starck (Berlin)
ZrC	88.2		11.5	0.8	0.01	0.12	0.10	0.005	Si: 0.02	
HfC	93.5		6.3	0.2	0.01	0.05	0.10	0.005		
	davon Zr: 3.0									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 99.5		SiO <sub>2</sub> : 0.04		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.02		Na <sub>2</sub> O : 0.3		CaO : 0.05	A.D.Mackey Chemicals
AlN	Al+N: 98.0	Al: 65.5	C: 0.05		Fe: 0.01		O: 1-1.5			} H.C.Starck (Berlin)
SiC	α-SiC: >97.5		O: <0.6		N: 0.03		F: 0.13		Fe: <0.05	
			Ca: <0.02		W: <0.02					

## III.1.2 Mischen, Mahlen und Trocknen

Die Eigenschaften eines keramischen Produkts hängen entscheidend von seinem Gefüge ab. Generell ist ein feines und gleichmäßiges Gefüge anzustreben, was sich durch ausgedehnte Misch- und Mahlprozesse erzielen läßt. Durch Einsatz sehr feiner Ausgangspulver kann die Misch- und Mahlzeit begrenzt werden, doch benötigt die Beseitigung feiner Konglomerate eine Mindestmahlzeit, die auch vom flüssigen Medium abhängt, in dem gemahlen wird.

Je nach Verwendungszweck der Pulverzusammensetzungen wurden verschiedene Misch- und Mahlmethoden verwendet:

- für Konstitutionsuntersuchungen, bei denen das Gefüge eine untergeordnete Rolle spielt und Verunreinigungen stören, wurden die Pulver in einer Borcarbidreibschale unter Heptan oder Aceton zu einem homogenen Brei verrührt, getrocknet und gesiebt.
- Pulver für Proben zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften wurden in einer Laborkugelmühle ( $d_i = 80$  mm, ca. 90 U/min. Chrom-Nickelstahl, Mahlkörper: WC-Co-Hartmetall  $\varnothing = 3,5$  mm,  $m = 2,7$  gr) unter Heptan oder Aceton gemahlen. Aceton ist dem Heptan vorzuziehen, da es bei gleicher Mahlzeit zu kleineren Partikelgrößen führt.

Der hohe Abrasionswiderstand des Borcarbids hat zur Folge, daß die Abriebmengen mit wachsender Mahldauer zunehmen. Zur Vermeidung dieses Effekts wurde ein mit Borcarbid ausgekleideter Mühlenbehälter konstruiert und gebaut; siehe Abb. III/2.

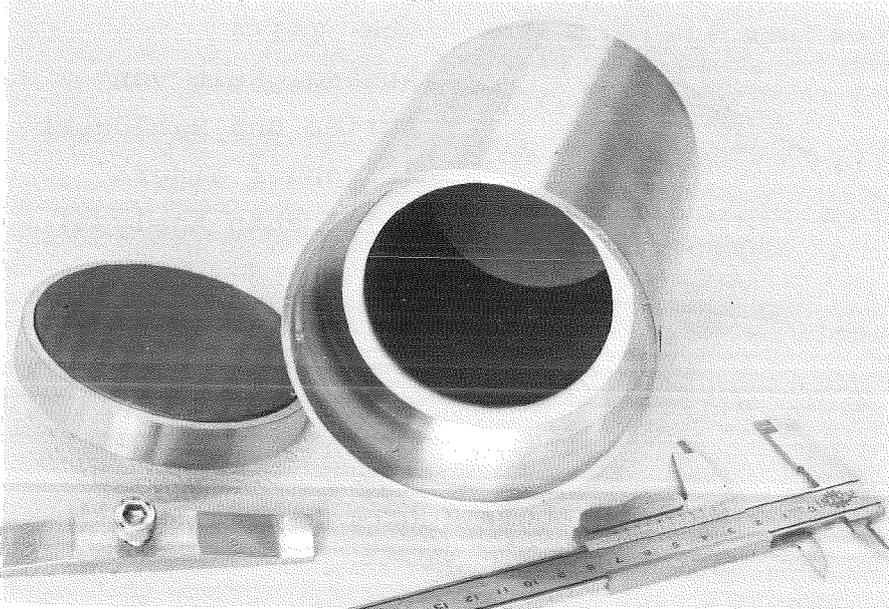


Abb. III/2  
Mit Borcarbid  
ausgekleideter  
Mühlenbehälter

Die Mahlkörper bestehen aus heißgepreßtem Borcarbid;  
siehe Abb. III/3.

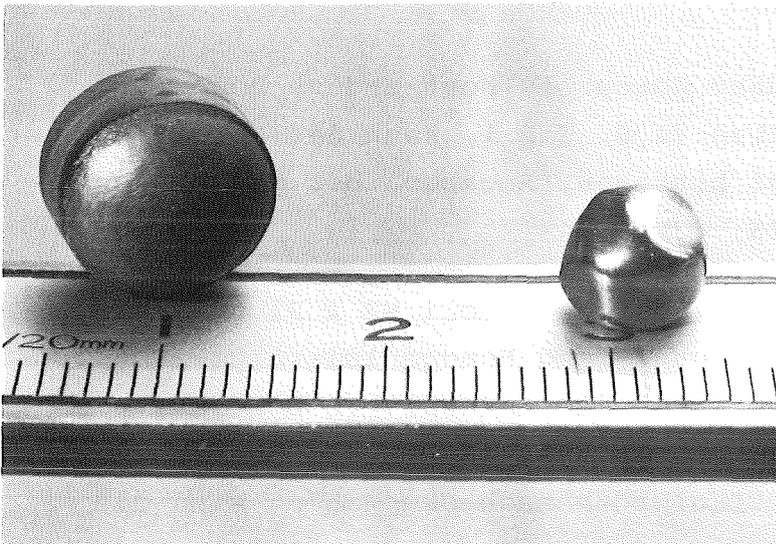


Abb. III/3  
Mahlkörper aus  
Borcarbid (links)  
und Hartmetall  
(rechts)

Diese Konstruktion hatte nicht den gewünschten Erfolg. Das dichtebedingt ungünstige Verhältnis von Masse/Volumen der Borcarbidmahlkörper bewirkt keine ausreichende Zerkleinerung und Homogenisierung des Mahlgutes. Daß aber gerade die Mahlkugeln Hauptverursacher des Abriebs sind, belegt Abb. III/4. Deswegen ist es nicht sinnvoll, nur das Mahlbehältnis zu modifizieren.

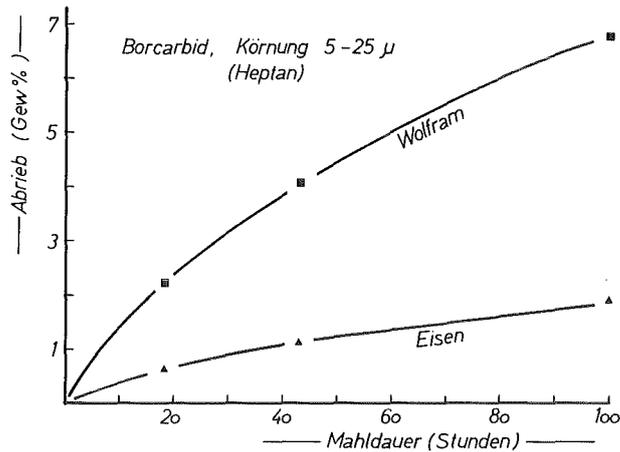


Abb. III/4  
Abhängigkeit von  
Abrieb und Mahldauer  
(Ergebnis einer  
chemischen Analyse)

Der Eisenabrieb rührt vom Mahlbehältnis (Chrom-Nickel-Stahl) her, das Wolfram aus dem Hartmetall.

Berücksichtigt man, daß ja nicht nur die Elemente W und Fe (auf die das Pulver analysiert wurde), sondern auch Kohlenstoff, Kobalt, Chrom und Nickel in das Mahlgut gelangen, erkennt man, daß längere Mahlzeiten zu erheblichen Abriebmengen führen.

Enthält das Mahlgut außer Borcarbid noch andere hoch abrasionsbeständige Zusätze (z.B.  $TiB_2$ ), kann der Abrieb nach 72 Stunden fast 30 gew% betragen. Angaben über den Abrieb finden sich auch in /23, 83/.

Mahlversuche im Attritor (Netzsch - moli NE x PE 075) ergaben, daß die Zerkleinerungs- und Homogenisierungswirkung zwar schneller erreicht wird, die intensivere Bewegung von Mahlgut, Mahlkugeln und Rührer aber zu höherem Abrieb führt. Bei vergleichbarer Partikelgröße nach dem Mahlen sind die Abriebmengen ähnlich. Wegen der aufwendigeren Trennung und Reinigung von Mahlgut und Kugeln wurde die Attritormahlung nur in Ausnahmefällen angewendet.

Zur Minimierung des Abriebs wurden deswegen feine Ausgangspulver (in der Regel  $\leq 5 \mu$ ) verwendet und die Mahlzeiten begrenzt (in der Regel 24 Stunden).

Die Pulver wurden an Luft getrocknet, was vor allem bei Verwendung von Aceton sehr schnell geht, anschließend gesiebt (Maschenweite  $\leq 100 \mu$ ) und im Heizschrank unter "Vakuum" restlos getrocknet.

### III.1.3 Partikelgrößenbestimmung

Zur Partikelgrößenbestimmung der Pulver stand ein "Granulometer 715" der Fa. CILAS zur Verfügung. Dieses Meßgerät nutzt das Prinzip der Lichtbeugung. Ein kohärenter Lichtstrahl eines He - Ne - Lasers wird an den Partikeln in der Meßküvette gebeugt. Das auf einem Detektor empfangene Beugungsbild wird elektronisch ausgewertet. Der Meßbereich erstreckt sich von 1 bis 192  $\mu\text{m}$ . Die Menge der Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  kann rechnerisch ermittelt werden. Für die untersuchten Pulver hat sich Wasser als geeignetes Dispersionsmittel bewährt.

### III.1.4 Grünlinge

Die Grünlinge wurden in Matrizen aus gehärtetem Stahl oder Hartmetall hergestellt. Der Preßdruck von ca. 600 MPa ist ausreichend, um aus den Pulvern, die alle kein Parafin oder sonstiges Preßhilfsmittel enthalten, handhabbare Grünlinge zu pressen. Bei Verwendung geeigneter Matrizenschmierstoffe bereitet das Ausstoßen der Proben keine Schwierigkeiten. Der Verschleiß an der Matrize ist gering.

### III.1.5. Heißpressen, Schmelzen und Glühen

Die zu Konstitutionsuntersuchungen verwendeten Proben wurden in einem Rohrofen (W.C. Heraeus, Hanau) mit Quarzglasrohr geblüht. Gegenüber Öfen mit Wolfram- oder Graphit-Heizelementen hat man dadurch den Vorteil, daß evtl. abdampfende Bestandteile nicht mit dem Heizelement reagieren und keine Kohlenstoffanreicherung der Probe vorkommen kann. Während der Langzeitglühungen war das Quarzrohr von Argon durchströmt (Reinheit 99.999). Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement (El 18) gemessen und über ein Regelgerät (Euratherm) konstant gehalten. Zur Herstellung kleiner Proben ( $\emptyset 1 \text{ cm}$ ,  $h = 1 \text{ cm}$ ) stand eine mechanische Heißpresse zur Verfügung. Bei Temperaturen bis 2600  $^{\circ}\text{C}$  sind Preßdrücke bis 40 MPa möglich. Zur Schonung der

Matrizen wurde der Preßdruck auf 30 MPa begrenzt. Die Temperatur wurde mit einem Infrarotpyrometer (Fa. Ultrakust, Thermophil 5681) gemessen. Vergleichsmessungen mit einem Thermoelement ergaben, daß die Pyrometerbohrung in der Graphitmatrize die Bedingung des schwarzen Strahlers erfüllt. Bei Annahme des Emissionswertes  $\epsilon = 1$  beträgt die maximale Abweichung zwischen Thermoelement und Pyrometer bis 1800 °C nur 4 °C.

Große Proben (maximaler Durchmesser: 100 mm) wurden an einer hydraulischen Heißpresse (Fa. Heraeus) hergestellt, deren Preßdruck nur durch die Festigkeit des Graphits begrenzt ist. Die Temperatur wurde mit einem Infrarotpyrometer (Fa. Dr. Georg Maurer) gemessen.

Zum Schmelzen der Proben im Lichtbogen stand eine Apparatur der Firma Heraeus zur Verfügung.

Der Schmelzvorgang findet unter Schutzgas statt, während sich die Probe in einer wassergekühlten Kupferkokille befindet. Die dabei auftretenden Temperaturen lassen sich nicht angeben.

### III.1.6 Gefügeuntersuchung

Zur Untersuchung des Gefüges wurden die Proben leitfähig eingebettet. (Mount Resin 3 von Fa. Struers)

Die ersten Schleif- und Polierversuche wurden mit dem bei Hartmetall und metallischen Hartstoffen üblichen Verfahren durchgeführt:

- Vorschleifen mit kunststoffgebundener Diamantscheibe 45 µm
- Schleifen mit kunststoffgebundener Diamantscheibe 30 µm
- Schleifen mit kunststoffgebundener Diamantscheibe 15 µm
- Polieren mit Diamantpasten 15µm, 7 µm, 1 µm auf harten oder weichen Tüchern.

Mit diesem Verfahren läßt sich eine randscharfe Politur ohne Ausbrüche nicht erzielen. Bei mehrphasigen Gefügen mit unterschiedlich harten Phasen bildet sich zudem ein starkes Relief aus, das die Konturenschärfe der Phasengrenzen herabsetzt.

Bei der Suche nach einem geeigneten Polierverfahren wurde die Beobachtung gemacht, daß sich Borcarbid sehr gut auf SiC-Schleifpapier polieren läßt. Diese Tatsache wird in der Literatur /84/ bestätigt.

Wegen der langen Polierzeiten wurde auf einem Polierautomat gearbeitet, der die gleichzeitige Bearbeitung von sechs Schliffen ermöglicht. Folgende Verfahrensschritte führen zu guter Politur:

- Vorschleifen der gemeinsam eingespannten Proben auf der Diamantfacettenscheibe (20  $\mu\text{m}$ )
- Schleifen der Proben auf "Petrodisk"-Scheiben mit 15  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste, wobei der Schritt mit 1  $\mu\text{m}$  Korngröße auch entfallen kann.
- Polieren der Proben auf SiC-Papier mit Wasser. Die besten Ergebnisse werden mit der Körnung "500" erzielt, dessen SiC-Partikelgröße  $< 30 \mu\text{m}$  beträgt.

Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt für die Schleifscheibe 150 U/min., für den Probenhalter 160 U/min. Die Exzentrizität des Probenhalters wurde der Scheibengröße angepaßt. Wichtig für eine gute Politur, die sich vor allem nach dem Ätzen zeigt, ist ein relativ niedriger Anpreßdruck. Zu hoher Anpreßdruck macht sich durch Mikrorisse bemerkbar, die quer zur Spur des verursachenden Partikels verlaufen; siehe Abb. III/5.

Mit dem beschriebenen Verfahren läßt sich in ca. 8-16 Stunden eine einwandfreie Politur erreichen.

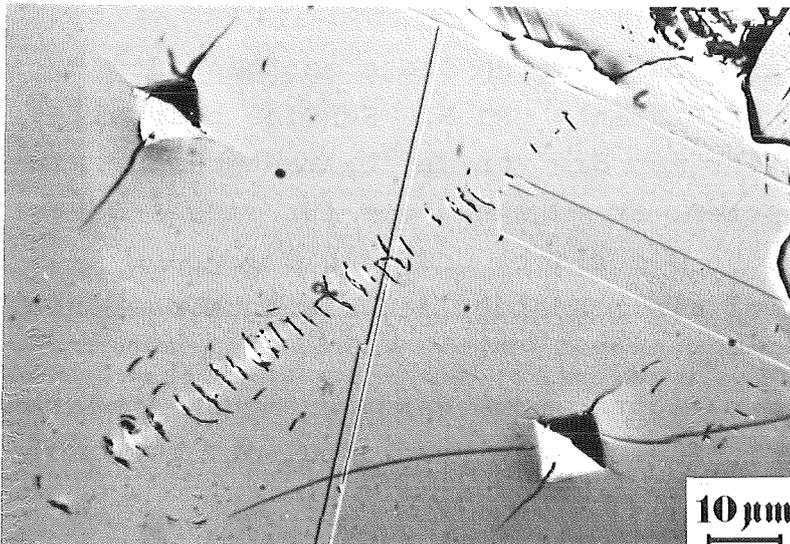


Abb. III/5  
Risse als Folge zu hohem Anpreßdrucks beim Polieren von Borcarbid mit SiC-Schleifpapier

Eine Erklärung für die Tatsache, daß mit relativ großem Korn geringerer Härte eine Oberfläche so gut poliert wird, kann nicht gegeben werden. Möglicherweise tritt beim punktförmigen Kontakt zwischen SiC-Korn und Probenoberfläche lokale Überhitzung auf, die zur Oxidation des Borcarbids führt. Das entstehende Boroxid wird im umgebenden Wasser gelöst.

Chemische Reaktionen zwischen Borcarbid und Siliziumcarbid können am Poliereffekt nicht beteiligt sein, da beide Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen und auch die Politur von heißgepreßtem SiC mit diesem Verfahren gelingt.

Daß die gute Politur des Borcarbids durch grobes SiC-Schleifpapier kein "zufälliger Effekt" ist, zeigt Abb. III/6.

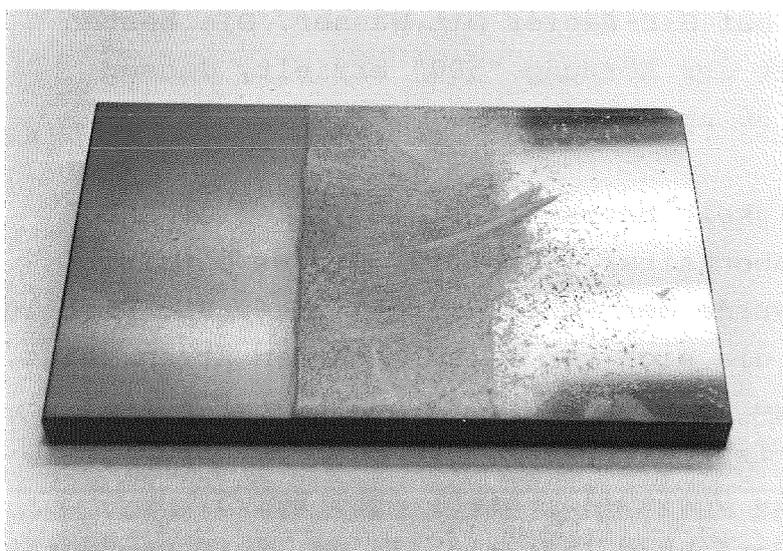


Abb. III/6

Borcarbidplatte:

links: mit SiC-Scheibe geschliffen

mitte: unbearbeitete Oberfläche

rechts: mit Diamantscheibe geschliffen

— 2 cm

Auf einer Flächenschleifmaschine wurde diese heißgepreßte Borcarbidplatte mit einer Diamant- und SiC-Scheibe bearbeitet. Auf der linken Seite sieht man die von der Diamantscheibe hinterlassenen Bearbeitungsspuren. Es entsteht die für dieses Bearbeitungsverfahren typische Oberfläche und auch der große Materialabtrag deutet auf ein Schneiden der Diamantkörner hin.

Auf der rechten Seite der Platte wurde unter gleichen Arbeitsbedingungen mit einer SiC-Schleifscheibe gearbeitet. Deutlich

erkennbar ist der geringere Materialabtrag und der Spiegellanz der Oberfläche, auf der keinerlei Bearbeitungsspuren zu sehen sind. (Die mittlere Fläche der Platte ist unbearbeitet).

In der Literatur /5, 16, 47, 53, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93/ finden sich zahlreiche Rezepte zum Ätzen von Borcarbid. Die polierten Proben wurden alle elektrolytisch geätzt. In einer 10 %igen Kalilauge (KOH) konnten die Proben (= Anode, V2A-Behältnis als Kathode) bei 5 Volt in ca. 10 bis 60 Sekunden ausreichend geätzt werden. Der Angriff findet vor allem an den Korngrenzen statt und läßt evtl. vorhandene Zwillingslinien deutlich hervortreten. Die Verwendung von Natronlauge (NaOH) oder Oxalsäure  $C_2H_2O_4$  bringt ähnliche Ergebnisse.

### III.1.7 Lichtmikroskopische Verfahren

Die Gefügebilder wurden mit einem Mikroskop (ZEISS-Axiomat) auf Kleinbildfilm photographiert.

Die meisten Gefügebilder wurden im sogenannten Differentialinterferenzkontrast nach Nomarski (im Folgenden mit DIK abgekürzt) aufgenommen. Den schematischen Strahlengang zeigt Abb. III/6a.

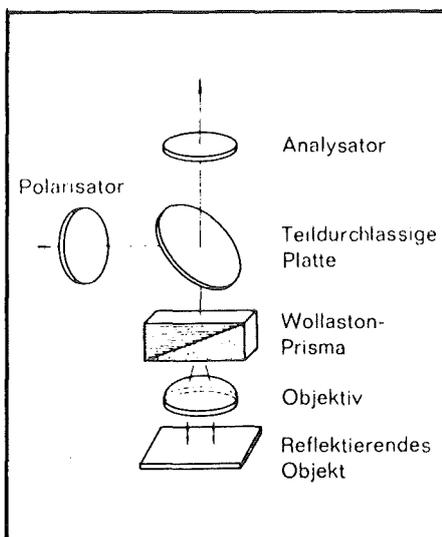


Abb. III/6a

Prinzip des Strahlengangs einer Zweistrahlinterferenzkontrastanordnung für Auflicht (Zeiss-Informationen)

Mit einem Wollastonprisma wird das Strahlenbündel aufgespalten. Die aufgespaltenen Strahlen werden an der Probe reflektiert (im Auflichtmikroskop). Beim erneuten passieren des Wollastonprismas werden die Strahlen wieder vereinigt. Die Polarisationsfilter richten die Schwingungsebenen der verschiedenen Strahlenbündel derart aus, daß sie kohärenzfähig sind. Die Wirkung des DIK beruht auf der Umsetzung von Gangunterschieden (=Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche) in Helligkeitsunterschiede. Durch die Schattenwirkung ergibt sich ein plastisches Bild der Oberfläche.

Die Längenmessungen (Diagonale der Vickerseindrücke, Korngrößen) wurden an einem Mikroskop (Leitz Metalloplan) mit Zeichenansatz und Digitalisiertableau durchgeführt. Der Strahlengang des Aufbaus ist in Abb. III/6b schematisch dargestellt.

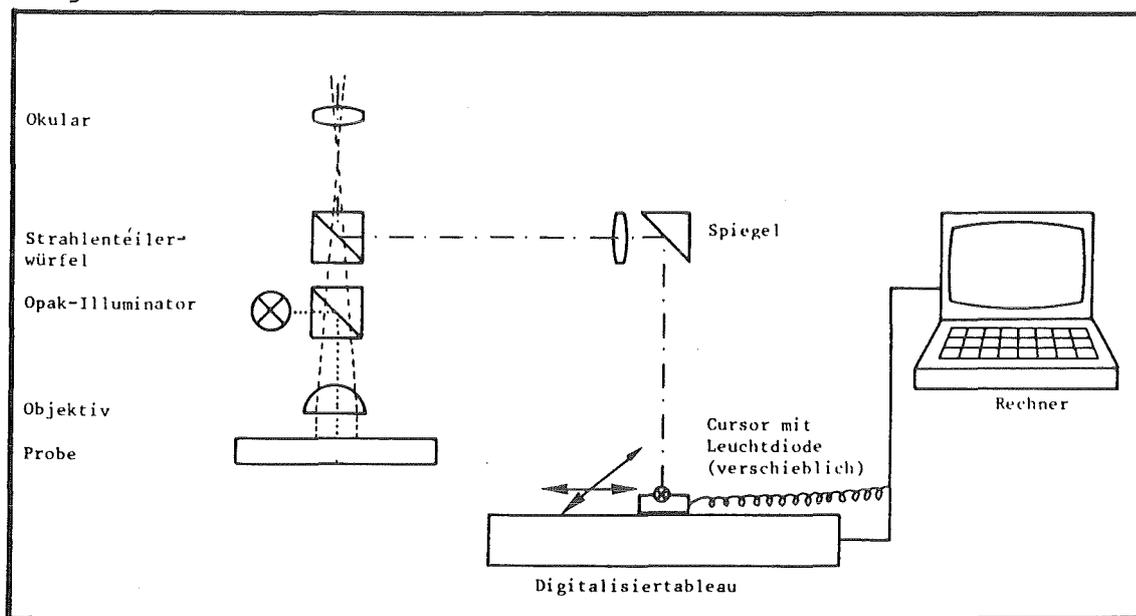


Abb. III/6b Strahlengang des Mikroskops in Verbindung mit einem Digitalisiertableau zur Längenmessung.

Der Aufbau erlaubt die gleichzeitige Beobachtung von Probenoberfläche und Leuchtdiode. Zur Kalibrierung wird ein Objektmikrometer verwendet. Mit dieser Methode wird eine Genauigkeit von  $\pm 0.4 \mu\text{m}$  bei 1250facher Vergrößerung erreicht.

## III.1.8 Röntgenographische Phasenbestimmung

Die Phasen der Ausgangspulver und von zerkleinerten Proben konnten in einer Guinierkammer ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 154.051 \text{ pm}$ ) bestimmt werden.

Kompakte Proben mit polierten Oberflächen und auch Pulver wurden mit einem Diffraktometer (Seiffert PAD II) untersucht.

Nachteilig wirkt sich beim Guinierverfahren die wegen der niedrigen Ordnungszahl der beteiligten Elemente notwendige lange Belichtungszeit aus. Bis auf wenige Ausnahmen betrug die Belichtungszeit 13 Stunden.

Bei der Indizierung der Linien wurden die Angaben von Gazzara /94/ zugrundegelegt. Die im Bereich des Guinier-filmes ( $2\theta = 15 \dots 80^\circ$ ) liegenden Linien sind in Tab. III/3 aufgeführt. Aus diesen Linien errechnen sich die Gitterparameter zu  $a = 559,0 \text{ pm}$ ,  $c = 1207,3 \text{ pm}$ , die gut mit eigenen Werten übereinstimmen. Die Angaben aus der ASTM-Kartei ( $\text{B}_4\text{C} : 6 - 555$ ) mit  $a = 561,0$  und  $c = 1207,0 \text{ pm}$  (Allen, 1953) sollten kritisch überprüft werden.

h k l	$2\theta$	d [pm]	I/I <sub>0</sub>	h k l	$2\theta$	d [pm]	I/I <sub>0</sub>
1 0 1	19,71	450,1	16	0 1 8	64,63	144,1	17
0 0 3	22,08	402,3	30	0 2 7	66,48	140,5	3
0 1 2	23,52	377,9	64	2 2 0	66,77	140,0	17
1 1 0	31,94	280,0	14	1 3 1	70,36	133,7	12
1 0 4	34,98	256,3	79	2 2 3	71,27	132,2	12
0 2 1	37,81	237,8	100	1 3 2	71,68	131,3	11
1 1 3	39,17	229,8	6	2 0 8	73,92	128,1	4
1 2 1	50,31	181,2	5	0 3 6	75,37	126,0	2
2 0 5	53,53	171,1	13	2 1 7	75,66	125,6	10
1 1 6	56,25	163,4	1	1 1 9	79,12	121,0	2
1 0 7	56,59	162,5	3	0 4 1	79,37	120,6	2
0 3 0	56,91	161,7	1	0 4 2	80,78	118,9	5
2 1 4	58,91	156,6	15	3 1 5	81,92	117,5	2
033/303	61,79	150,0	55	1 2 8	82,79	116,5	5
1 2 5	63,70	146,0	20				

Tab. III/3 Röntgenlinien höherer Intensität von  $\text{B}_{12}\text{C}_3$   
( $2\theta$  für  $\lambda = 154,051 \text{ pm}$ ) /94/

### III.1.9 Analysen mit der Mikrosonde

Einige Proben des Systems Si - B - C wurden mit einer Mikrosonde untersucht.

Diese Untersuchung wurde an einer "Camebax Microbeam" der Firma CAMECA durchgeführt.

### III.1.10 Dichtebestimmung

Mit der sogenannten Auftriebsmethode kann die Dichte eines Körpers einfach bestimmt werden. Bei Kenntnis der theoretischen Dichte ( $\hat{=}$ th.D.) kann die gemessene Dichte des Körpers darauf bezogen werden, wodurch sich Werte  $\leq 100$  % th.D. ergeben. Die Angabe in "% th.D." ist insofern sinnvoll, als bei mechanisch beanspruchten Teilen die absolute Dichte weniger über die Eigenschaften aussagt als die relative Dichte. Bei mehrphasigen Stoffen wird die theoretische Dichte gemäß der Beziehung:

$$\text{th.D.} = \frac{100}{\sum \frac{\text{Gew\% Phase } i}{\rho_i}}$$

berechnet.

Bei den selbst zusammengestellten und gemahlten Pulvern ergibt sich die Schwierigkeit, daß die theoretische Dichte durch den Abrieb stark beeinflusst wird. Die keramischen und nichtmetallischen Hartstoffe sind relativ leicht, während der Abrieb (bestehend aus Fe, Co, Ni, WC ...) hohe Dichten hat.

Ein Körper aus 50gew%  $B_{12}C_3$ , 50 gew% SiC hat eine theoretische Dichte von  $2,82 \text{ gr/cm}^3$ . Würde das Pulver beim Mahlen beispielsweise nur 2 gew% WC aufnehmen, würde die Dichte schon  $2,86 \text{ gr/cm}^3$  betragen.

Eine Messung der Pulverdichte ist auch nur begrenzt sinnvoll, da beim Heißpressen chemische Reaktionen (z.B. Kohlenstoff-

aufnahme aus der Matrize) und Abdampfprozesse (vor allem der niedrigschmelzenden Boride von Fe, Co und Ni) auftreten, wodurch wiederum die Dichte verändert wird.

Wird also der Abrieb nicht berücksichtigt und die Dichte der Einwaage als theoretische Dichte angenommen, so führt die Auftriebsmethode bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben grundsätzlich zu Werten  $> 100\%$  th.D.

Eine verlässliche Aussage über die Porosität läßt sich nur am Mikroskop bzw. anhand eines Gefügebildes machen. Bei Annahme kugelförmiger Poren und isotroper Verteilung im Probekörper kann aus der im Schliff sichtbaren Porenfläche auf das Porenvolumen geschlossen werden. 1 Vol.% Porosität (= 99 % th.D.) macht sich im Schliff durch 1 Flächen % Poren bemerkbar (Prinzip von M. Delesse /181/).

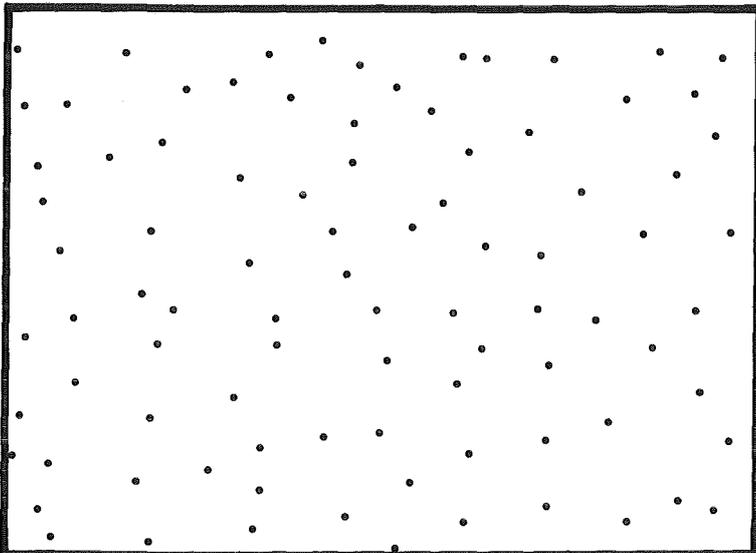


Abb. III/7  
Abschätzung der  
Porosität aus  
einem Gefügebild  
(1 % Porosität)

In Abb. III/7 sind zur Vereinfachung nur gleichgroße Bildpunkte eingezeichnet. Die von den "Poren" eingenommene Fläche entspricht genau 1 % des Gesamtbildes. Anhand dieses Bildes läßt sich abschätzen, daß bei den heißgepreßten Probekörpern, an denen mechanische Eigenschaften gemessen wurden, die Dichte immer  $\geq 99\%$  th.D. beträgt.

### III.1.11 Messung der Härte und des Riäausbreitungswiderstandes

Obwohl bei sehr harten Stoffen die Härtemessung nach Knoop Vorteile bringt /5, 31/, wurde ausschließlich die Vickershärte der Proben bestimmt. Bei spröden Stoffen bilden sich an den Ecken des Eindrucks sogenannte Palmquistrisse, deren Länge eine Aussage über den Riäausbreitungswiderstand zuläßt. Von Vorteil ist beim Verfahren nach Vickers, daß die Größe des Eindrucks zur Bestimmung der Härte und die Riälänge gleichzeitig gemessen werden können.

Je nach Prüflast wurden die Eindrücke mit folgenden Geräten eingebracht:

Prüflast 0,49 - 4.91 N	Leitz Durimet
bis 0,157 N	Zeiss Mikrohärteprüfer

Hauptsächlich wurden die Prüflasten 9.81, 19.62 und 29.43 N verwendet:

9.81 - 49.05 N    Zwick Härteprüfer Z.3.2.A

Bei diesem Gerät kann die Sinkgeschwindigkeit des Prüfdiamanten mit einer Ölbremse variiert werden. Außerdem hängt die Geschwindigkeit von der Prüflast ab; siehe Tab. III/3 a.

Tab. III/3 a    Auftreffgeschwindigkeit  $\left[ \frac{\text{mm}}{\text{sec}} \right]$  des Prüfdiamanten in Abhängigkeit der Last und Stellung der Ölbremse (Zwick-Härteprüfer)

Last [N]	Stellung der Ölbremse	
	" 3 "	" 2 "
9.81	0,355	0,055
19.62	0,544	0,079
29.43	0,627	0,103

Die Ölbremse wurde so geregelt, daß die Sinkgeschwindigkeit

bei 9.81 N  $0,355 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ , bei 19.62 und 29.43 N  $0,5 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$  betrug.

Bei diesen Geschwindigkeiten wurde die bestmögliche Qualität der Eindrücke erreicht.

Die Haltezeit war einheitlich 20 Sekunden. Die härtebedingt kleinen Eindrücke wurden an ungeätzten Schliffen bei 1000-facher Vergrößerung an einem Mikroskop (Leitz Metalloplan) mit Digitalisiertableau ausgemessen, wobei die Ausmessbarkeit durch Differentialinterferenzkontrast (DIK) verbessert wird. Die Meßgenauigkeit bei diesem Verfahren beträgt ca.  $1 \mu\text{m}$ .

Auch die Längen der Palmquistrisse wurden so gemessen, aber nicht im DIK, sondern im unbeeinflußten Auflicht.

Die Härte wurde nach der Formel errechnet:

$$\text{HV} = \frac{0.18903 \cdot P}{d^2}$$

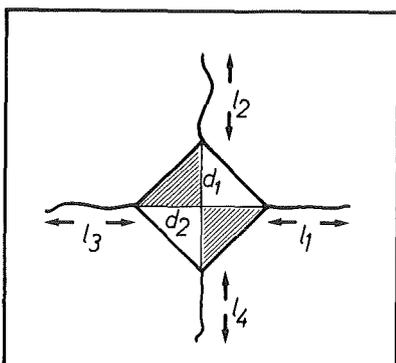
$$P = \text{Prüflast [N]}$$

$$d = \text{mittlere Diagonalenlänge [mm]}$$

Zwischen Prüflast und Rißlänge wird allgemein ein linearer Zusammenhang angenommen. Diese Abhängigkeit gilt allerdings nicht streng und scheint auch vom betrachteten Werkstoff abzuhängen /95/.

Nichtlineare Zusammenhänge werden z.B. in /96/ bei Hartmetallen festgestellt.

Theoretisch sollte die Gerade (oder Kurve) durch den Koordinatenursprung verlaufen. Im Falle einer Geraden gilt:



$$l = a \cdot P$$

$$l = l_1 + l_2 + l_3 + l_4$$

$$l = \text{Summe der Rißlängen}$$

$$a = \text{Steigung}$$

$$P = \text{Prüflast [N]}$$

Als Rißausbreitungswiderstand  $W$  wird dann definiert:

$$W = \frac{1}{a} = \frac{P}{\ell} \left[ \frac{N}{mm} \right]$$

Aus dem Rißausbreitungswiderstand (oder kurz: Rißwiderstand) kann auch ein Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}^*$  ermittelt werden, der mit dem mittels gekerbten Biegebruchproben gefundenen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  in vielen Fällen gut übereinstimmt.

Von den zahlreichen empirischen Formeln hat sich bei spröden Materialien folgende Abhängigkeit zwischen Rißwiderstand, Härte und Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}^*$  als brauchbar erwiesen /97/:

$$K_{IC}^* = 0,0087 \cdot \sqrt{HV \cdot W} \left[ \frac{MN}{m^{3/2}} \right]$$

HV = Vickershärte

$W$  = Rißwiderstand  $\left[ \frac{N}{mm} \right]$

### III.1.12 Bestimmung der Biegebruchfestigkeit

Die Biegebruchfestigkeit wurde im 3-Punktbiegeversuch mit Proben der Größe  $b \times h \times \ell = 4.50 \times 3.50 \times 30 \text{ mm}^3$  bestimmt.

Prüfmaschine: Russenberger Mikrotron 654

Belastungsart: 3-Punkt

Belastungsgeschw.: 10 N/sec

Stützweite: 20 mm

Die Zugseite der Proben war poliert, die anderen Seiten geschliffen.

## III.1.13 Abschätzung des Oxidationsverhaltens

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einer Thermowaage (Fa. Netsch Typ 409 E) durchgeführt.

Der Ofenraum wurde mit konstanter Luftmenge (10 l/h) durchströmt. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß eine Trocknung der Luft vor dem Einleiten in den Ofenraum ohne Einfluß auf das Meßergebnis bleibt. Es wurde deswegen die normale Laborumgebungsluft verwendet.

Zur Kontrolle wurden die Proben vor und nach dem Versuch auf einer Analysenwaage gewogen. Die Differenzwerte zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den Werten der Thermowaage.

## III.1.14 Bestimmung des Abrasionswiderstandes

Der Abrasionswiderstand der Proben wurde an einer Reibradmaschine (The Riley Company, Skokie/Illinois) gemessen. In Abb. III/8 ist der prinzipielle Aufbau der Maschine dargestellt.

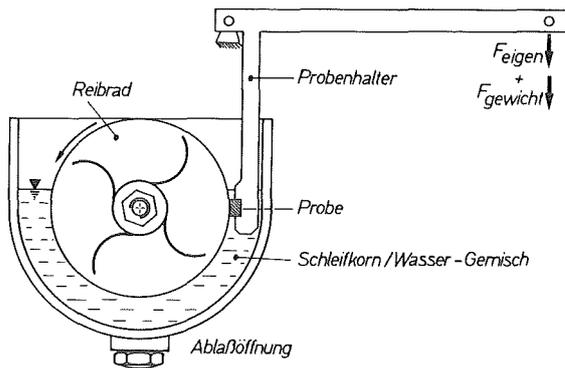


Abb. III/8  
Prinzip der Reibradmaschine  
(Fa. Riley)

gestellt. Diese Prüfeinrichtung wird eigentlich zur Messung des abrasiven Verschleißwiderstandes bei Hartmetallen verwendet /98/.

Der eingespannte Probekörper wird durch ein Gewicht gegen eine angetriebene Stahlscheibe gedrückt, die sich in einem mit Wasser und Schleifstoff gefüllten Behälter befindet.

Durch die Flügelräder findet eine intensive Durchmischung und ständige Förderung des Abrasionsmediums in den Spalt zwischen Probe und Rad statt. Die Wirkung der Abrasion wird durch Gewichtsmessung bestimmt. Der Massenverlust der Probe wird in den Verschleißwiderstand umgerechnet:

$$V_W = 10^{-5} \frac{\pi \cdot D \cdot n \cdot \rho}{\Delta G} \left[ \frac{\text{Km}}{\text{cm}^3} \right]$$

$\Delta G$  = Massenverlust in gr  
 $D$  = Scheibendurchmesser (cm)  
 $n$  = Anzahl der Umdrehungen  
 $\rho$  = Dichte des Probekörpers in  $\text{g/cm}^3$

Als Zwischenmedium (Abrasionsmedium) wurde Siliziumcarbid und Korund verwendet.

Abrasionsmedium	Korngröße	Härte HV
Siliziumcarbid 120	D <sub>5</sub> = 68 µm	2600
	D <sub>50</sub> = 105 µm	
	D <sub>95</sub> = 147 µm	
Korund Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 ... 600 µm	1850

Die anderen Versuchsparameter sind im Folgenden tabellarisch aufgeführt:

Probengröße:	5 x 5 x 20 mm <sup>3</sup>
Schleifradbreite:	12.7 mm
Schleifradmaterial:	V2A-Stahl
Schleifraddurchmesser:	~ 165 mm
Drehzahl:	100 U/min.
Relativgeschwindigkeit:	~ 26 m/min.
Flächenpressung:	0.462 N/mm <sup>2</sup>
Schleifweg (mindestens):	686 m $\hat{=}$ 1300 U

## III.1.15 Spangebende Bearbeitung

Die Wendeschneidplatten-Rohlinge wurden auf eine bei keramischen Werkzeugen übliche Geometrie geschliffen:

**SNGN 120408 T**

- d.h. - quadratische Platte 12.7 x 12.7 mm<sup>2</sup>
- Dicke 4.7 mm
- Eckenradius 0,8 mm
- mit Schutzphase

Die praktischen Drehversuche wurden an einer Drehmaschine "Senior" der Fa. Weisser, Heilbronn durchgeführt.

Die Werkstücke waren 1500 mm lang und hatten 250 mm Durchmesser.

1. Werkstück: Stahl CK 45 (Buderus)
2. Werkstück: eutektische Al-Si-Legierung  
G -Al Si 12 Cu Ni  
(Vereinigte Aluminium-Werke AG, Berlin/Bonn)

Analyse:	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni
	11,65	0,47	1,07	0,05	1,08	0,06	0,07	0,84

### III.2 Ergebnisse der Konstitutionsuntersuchungen

#### III.2.1 Untersuchungen zum Homogenitätsbereich von Borcarbid

Zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches wurden Proben auf unterschiedliche Weise hergestellt. Zum einen wurden die Zusammensetzungen aus den Elementen Bor (Fluka, Reinheit  $\geq 99.5\%$ ) und Kohlenstoff (Ringsdorf Spektralkohle) und zum anderen aus Borcarbid (Ventron) und Bor zusammengesetzt. Die entsprechenden Zusammensetzungen wurden nur kurz unter Aceton gemischt, um den Abrieb gering zu halten, getrocknet und zu Grünlingen ( $\emptyset 8\text{ mm}$ ,  $h = 9\text{ mm}$ ) verpreßt. Die Grünlinge wurden im Lichtbogen geschmolzen oder heißgepreßt. Die geschmolzenen Proben wurden anschließend geglüht.

Aus Tabelle III/4 geht hervor, daß die Bruttoformeln der Ausgangsmischungen zwischen  $B_3C$  und  $B_{13}C$  liegen. Die Herstellung der Proben durch Lichtbogenschmelzen und anschließendes Glühen eignet sich nicht dazu, die Grenzen des Homogenitätsbereichs zu bestimmen.

Ab 85.4 gew% B ( $\hat{=} B_{6.5}$ ) liegt ein zweiphasiges Gefüge vor, das sich auch durch eine Glühung ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 h) nicht homogenisieren läßt. Abb. III/9 zeigt die röntgenographisch einphasige Probe  $B_4C$ , Abb. III/10 dagegen ein zweiphasiges Gefüge. Borcarbid befindet sich hier in einer Matrix aus  $\beta$ -Bor. Das Gefügebild gibt keinen Hinweis auf das möglicherweise existierende Bor-Borcarbideutektikum. Eindeutig hingegen zeigt sich das Graphit-Borcarbid-Eutektikum, das in Abb. III/11 abgebildet ist. Diese Probe wurde aus den Elementen Bor (71 at%) und C (29 %) hergestellt.

Die weiteren Proben wurden durch Heißpressen bei ca.  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Um eine Kohlenstoffaufnahme der Preßlinge von der Graphitmatrize zu vermeiden, sind sie durch eine Schicht aus hexagonalem Bornitrid (HBN) von der Matrize getrennt worden. Wie Tab. III/4 zeigt, weicht die Zusammensetzung der fertigen Proben nur geringfügig von der Einwaage ab. Im Bereich von 80 at% B ( $\hat{=} B_4C$ ) bis 89 at% B ( $\hat{=} B_8C$ ) sind die Proben röntgenographisch und metallographisch einphasig. Die Härte der ein-

phasigen Proben ist in Tabelle III/5 angegeben. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Härte läßt sich nicht feststellen. Auffallend ist nur die hohe Härte der Zusammensetzung  $B_5C$ .

Tab. III/4 Kohlenstoffanalyse der heißgepreßten Proben

Formel (soll)	Gew % C (soll) =Einwaage	Gew % C (ist) = Analyse	$\Delta C$ (soll-ist)	Formel (ist)	Röntgen- film
$B_3C$	27,0	26,8 $\pm$ 0,7	0,2	$B_{3,03}C$	Borcarbid, Kohlenst.
$B_4C$	21,7	21,4 $\pm$ 0,8	0,3	$B_{4,08}C$	einphasig
$B_{4,5}C$	19,7	18,5 $\pm$ 0,5	1,2	$B_{4,89}C$	einphasig
$B_{5,0}C$	18,3	17,6 $\pm$ 0,6	0,8	$B_{5,20}C$	einphasig
$B_{5,5}C$	16,8	17,3 $\pm$ 0,2	0,5	$B_{5,30}C$	einphasig
$B_{6,0}C$	15,7	15,3 $\pm$ 0,2	0,4	$B_{6,10}C$	einphasig
$B_{6,5}C$	14,6	14,4 $\pm$ 0,7	0,2	$B_{6,60}C$	einphasig
$B_{8,0}C$	12,2	12,0 $\pm$ 0,5	0,2	$B_{8,14}C$	einphasig
$B_{10}C$	10,0	9,7 $\pm$ 0,3	0,3	$B_{10,3}C$	Borcarbid +
$B_{13}C$	7,9	7,6 $\pm$ 0,3	0,3	$B_{13,5}C$	$\beta$ - Bor

Tab. III/5 Härte verschiedener Borcarbide

Zusammensetzung	Härte HV 0,5
$B_4C$	4.200
$B_{4.5}C$	3.750
$B_{5.0}C$	5.050
$B_{5.5}C$	3.750
$B_{6.0}C$	3.870
$B_{6.5}C$	4.000



Die beim Heißpressen entstandenen Gefüge weisen auch bei den einphasigen Proben charakteristische Merkmale auf.

In Abb. III/12 und III/13 sind die Gefüge zweier Proben gleicher Zusammensetzung dargestellt.

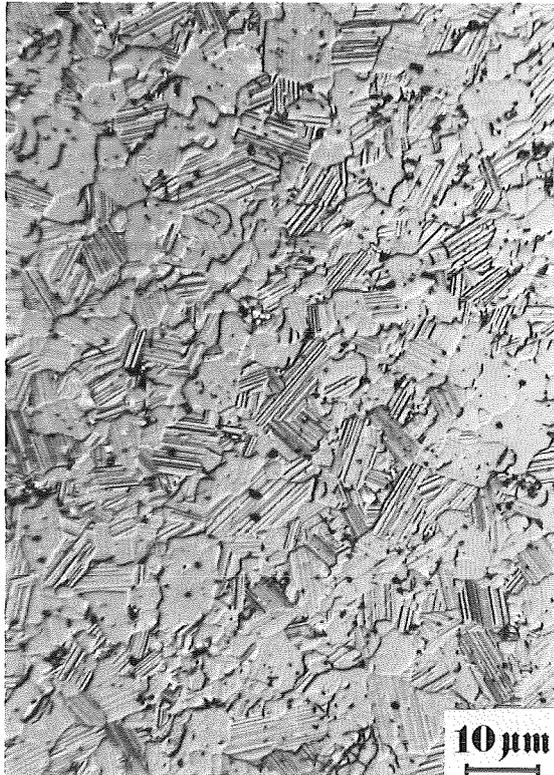


Abb. III/12  
 $B_4C$  heißgepreßt 2000 °/10';  
 geätzt, Grünling: B + C,  
 HV2 = 4200

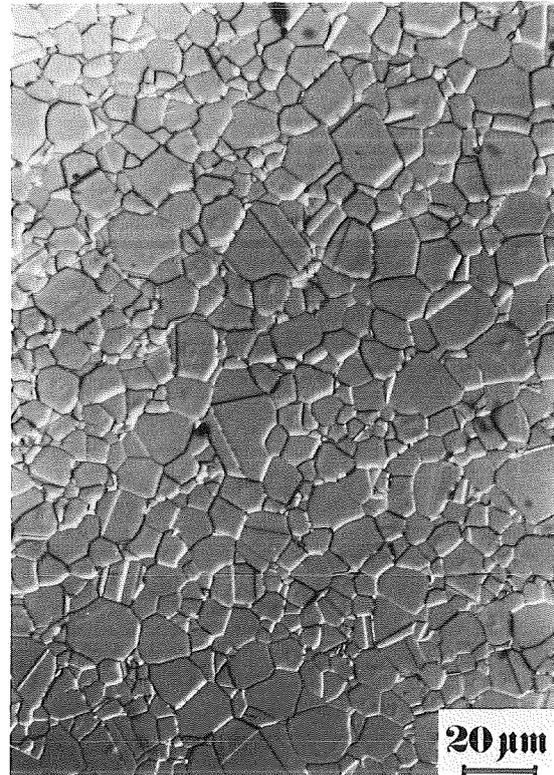


Abb. III/13  
 $B_4C$  heißgepreßt 2100 °/20';  
 geätzt, Grünling:  $B_4C$ ,  
 HV2 = 3950

Bei der Probe, die aus den Elementen zusammengesetzt ist und die während des Heißpressens zu Borcarbid reagiert, ist jedes einzelne Korn von unzähligen Zwillingslinien durchzogen. Wird dagegen Borcarbid verpreßt, zeigen nur sehr wenige Körner Zwillinge.

In /9/ wird ein Zusammenhang zwischen Borgehalt und Zahl der Zwillinge festgestellt. Diese Beobachtung kann nicht bestätigt werden, denn es werden bei allen Zusammensetzungen, auch den zweiphasigen, Zwillinge gefunden.

Die Zahl der Zwillinge dürfte eher mit dem Kornwachstum des Borcarbids zusammenhängen.

Abb. III/14 zeigt das Riesenkornwachstum bei Borcarbid der Zusammensetzung  $B_{4.3}C$ . Die Partikelgröße des Pulvers lag bei  $1...3 \mu m$ . Nach dem Heißpressen ( $2150^\circ C$ ,  $10'$ ) finden sich Körner bis  $300 \mu m$  Größe. Während im feinkörnigen Bereich, der keinem Kornwachstum unterworfen war, keine Zwillingslinien zu erkennen sind, treten diese in allen gewachsenen Körnern auf. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Zwillinge nicht als Folge der plastischen Verformung während des Heißpreßvorganges anzusehen sind. In /67/ wird die Entstehung von Zwillingen auf die plastische Deformation beim Heißpressen zurückgeführt und daraus gefolgert, daß Borcarbid die Tendenz hat, sich durch Zwillingsbildung zu verformen. Diese Aussage kann nach den eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden.

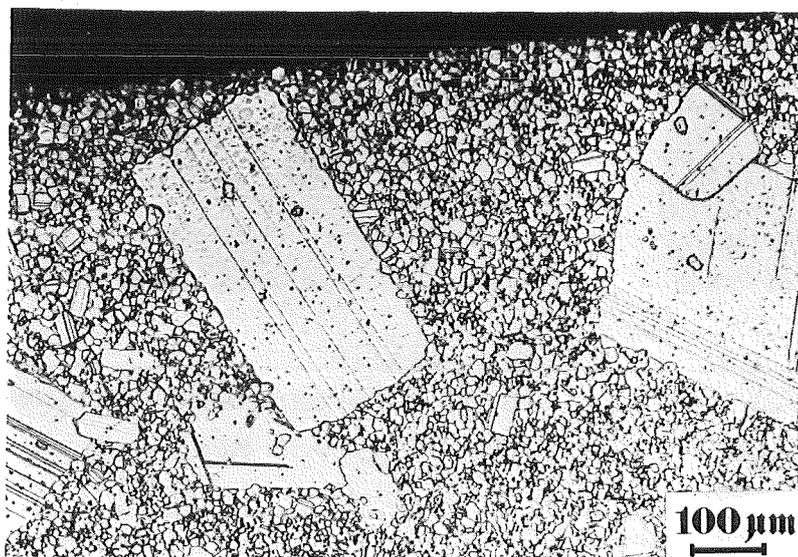


Abb. III/14  
Riesenkornwachstum bei Borcarbid

Der oben erwähnte Zusammenhang zwischen Borgehalt und Zahl der Zwillinge /9/ könnte aber mit der Erfahrung erklärt werden, daß sich die borreicheren Zusammensetzungen besser verdichten lassen als borärmere. Diese einfachere Verdichtung deutet auf eine borreiche flüssige Phase hin, die bei hoher Temperatur mit Borcarbid koexistent ist. Mit sinkender Temperatur steigt die Löslichkeit von Bor in Borcarbid, so daß nach der Abkühlung einphasiges Gefüge vorliegt.

Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß es in borreicheren Zusammensetzungen bevorzugt zu Riesen-

kornwachstum kommt. Die beiden Abbildungen III/15 und III/16 zeigen dieses Verhalten.

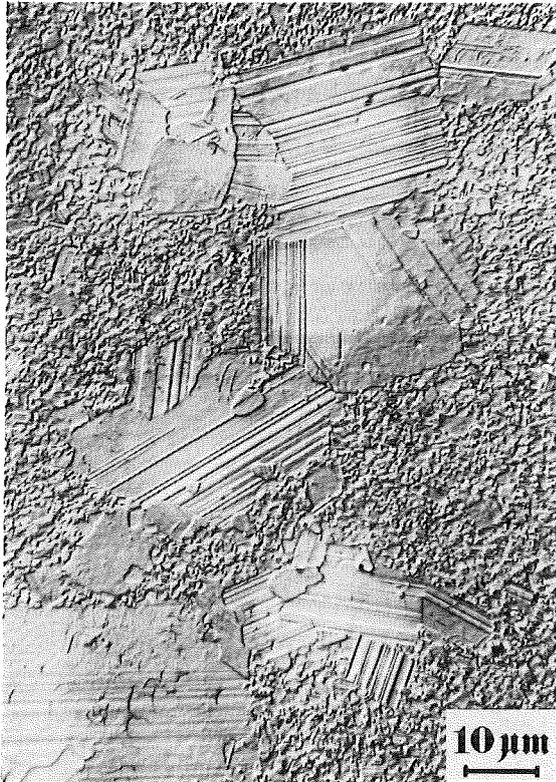


Abb. III/15

"B<sub>13</sub>C" = Bor + Borcarbid  
2000 °C/20'/30 MPa, geätzt

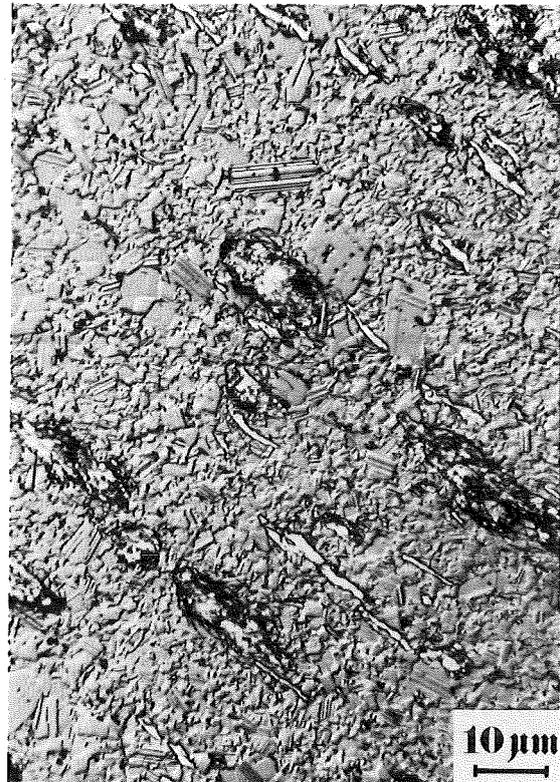


Abb. III/16

"B<sub>3</sub>C" = Borcarbid + Kohlenstoff  
2000 °C/20'/30 MPa, geätzt

In Abb. III/15 besteht die feinkörnige Matrix aus  $\beta$ -Bor. Der freie Kohlenstoff in Abb. III/16 erscheint wegen der Betrachtung im Differentialinterferenzkontrast hell. Wie bereits erwähnt, ändern sich die Gitterparameter von Borcarbid in Abhängigkeit des B/C-Verhältnisses. Prinzipiell kann diese Aussage bestätigt werden, wenngleich nur eine deutliche Änderung des Gitterparameters c gefunden wurde. Allerdings kann aus dem Gitterparameter nicht auf das B/C-Verhältnis geschlossen werden, da sich der Gitterparameter über den gesamten Homogenitätsbereich nur um ca. 1,6 % ändert.

Es wurden folgende Gitterparameter ( $\pm 0.1$  pm) gemessen:

Stöchiometrisches  $B_{12}C_3$        $a_{\text{hex}} = 559,5$  pm  $c/a = 2.15$   
     $c_{\text{hex}} = 1204,0$  pm

$B_3C$  (mit freiem Kohlenstoff)       $a_{\text{hex}} = 559,0$  pm  $c/a = 2.15$   
     $c_{\text{hex}} = 1204,0$  pm

$B_{13}C$  (mit freiem  $\beta$ -Bor)       $a_{\text{hex}} = 560,0$  pm  $c/a = 2.18$   
     $c_{\text{hex}} = 1222,0$  pm

B/C-Verhältnisse über 4/1 bewirken keine Veränderung der Gitterkonstante, weswegen  $B_{12}C_3$  als kohlenstoffreichste Grenzzusammensetzung angesehen werden kann.

Der Gitterparameter  $a_{\text{hex}}$  bleibt ungefähr konstant. Dieses erklärt sich daraus, daß nur die hoch in 1 indizierten Linien (003, 104, 113, 205, 107, 125, 018, 027, 208 und 217) eine meßbare Verschiebung zeigen. Dadurch ändert sich nur  $c$  und damit das Verhältnis  $c/a$ .

### III.2.2 Untersuchung von Borcarbid mit geringen Zusätzen

Anlaß zu diesen Untersuchungen war ein Hinweis in der Literatur /46/, demzufolge die Härte von Borcarbid durch geringe (1 - 10 gew%) Zusätze von IVA, VA, oder VIA-Übergangsmetallen stark erhöht werde. Während beim reinen  $B_4C$  eine Mikrohärtigkeit HV = 4950 angegeben wird, haben Proben aus  $B_4C + 5\%$  Ti eine Härte von HV=7000. Dabei wird vermutet, daß sich Titan zu einem gewissen Grad in Borcarbid löst, wobei sich das Gitter des Borcarbids aufweitet. Diese "Legierung" verleihe dem Borcarbid sogar eine gewisse Duktilität, ohne die anderen Eigenschaften zu ändern.

Auch in /27, 99/ wird zur Reduzierung der Sprödigkeit die Zugabe von Übergangsmetallen der Gruppe IV - VI empfohlen.

Der starren kovalenten Bildung im Borcarbidgitter soll durch das Legierungselement Valenzelektronen entzogen werden und dadurch die Bindung nachgiebiger werden /99/.

Zahlreiche Versuche wurden durchgeführt, ohne daß eine der erwähnten Angaben bestätigt werden konnte. Ein Teil der in /46/ erwähnten Zusammensetzungen wurde gemischt, zu dichten Proben heißgepreßt und röntgenographisch sowie metallographisch untersucht und deren Härte gemessen (siehe Tabelle III/5a). Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- $B_4C$  + Übergangsmetall reagiert grundsätzlich zum entsprechenden Borid unter Zurücklassung von freiem Kohlenstoff. Wegen der geringen Menge konnten die zusätzlichen Phasen (Borid + Kohlenstoff) nicht immer röntgenographisch erkannt werden. Im Schliff sind sie jedoch zweifelsfrei zu erkennen. Die Entstehung von freiem Kohlenstoff läßt sich durch Zugabe von Bor verhindern. Es entsteht dann ein zweiphasiges Gefüge aus Borcarbid + Borid (siehe auch Abschnitt III.2.3.4).
- Eine Aufweitung des Borcarbidgitters konnte nicht gefunden werden. Der relativ große Atomradius der Übergangsmetalle müßte jedoch eine deutlich wahrnehmbare Gitterverzerrung bewirken. Daraus wurde geschlossen, daß eine Lösung der Übergangsmetalle im Borcarbid nicht stattfindet. Die geringen Metallbestandteile bewirken jedoch eine Umkristallisation oder zumindest eine bessere Kristallisation des Borcarbids. Während die Linien des Ausgangspulvers im Guinierfilm breit und etwas diffus sind, liegen nach der Wärmebehandlung absolut scharfe und dünne Linien vor. Diese Beobachtung wurde auch bei der Zugabe anderer Metalle wie Fe, Co und Ni gemacht.
- Eine Härtesteigerung konnte nicht gemessen werden. Alle zweiphasigen Gefüge besitzen eine Härte, die unterhalb der des reinen Borcarbids liegt. Der mit der Palmquistmethode bestimmte Rißausbreitungswiderstand blieb

durch die Zugabe von "Legierungselementen" unbeeinflusst. Der mengenmäßig geringe Anteil der Zusatzphase vergrößert auch die Phasengrenzflächenanteile nur geringfügig, so daß auch von daher kein Beitrag zur Erhöhung des Rißwiderstandes zu erwarten ist.

Tab. III/5a Zusammensetzung, Herstellungsbedingungen und Eigenschaften von Proben aus Borcarbid mit geringen Zusätzen.

Zusammensetzung (Gew. %)	Herstellungsbed. °C/MPa/Zeit	Phasen (Röntgenographisch)	HV2
$B_4C + 1,2 \% Ti$	2100/30/10'	$B_4C$	4150
$B_4C + 3 \% Ti$	2100/30/10'	$B_4C, TiB_2 (?)$	4000
$B_4C + 6 \% Ti$	2050/30/10'	$B_4C, TiB_2, C$	3700
$B_4C+B+5 \% Ti$	2050/30/15'	$B_4C, TiB_2$	3700
$B_4C + 1,5\% Zr$	2100/30/10'	$B_4C$	4100
$B_4C + 7,4\% Zr$	2050/30/10'	$B_4C, ZrB_2, C$	3600
$B_4C+B+5 \% Zr$	2100/30/15'	$B_4C, ZrB_2$	3600
$B_4C+B+3\% Hf$	2050/30/10'	$B_4C, HfB_2$	3900
$B_4C+B+10\% Hf$	2100/30/15'	$B_4C, HfB_2$	3550

### III.2.3 Konstitution der Systeme mit Borcarbid

Die in Kap. II.3 aufgeführten Möglichkeiten zur Erhöhung der Rißzähigkeit basieren darauf, daß im Gefüge neben Borcarbid auch andere Elemente oder Verbindungen vorhanden sind. Im Hinblick auf die hohen Temperaturen bei der Herstellung und evtl. auch im späteren Einsatz ist es günstig, wenn das Gefüge nur aus koexistenten Phasen aufgebaut ist. Als koexistent bezeichnet man Phasen, die nicht miteinander reagieren. Dabei ist es nicht zwingend notwendig, daß sich die Phasen selbst im thermodynamischen Gleichgewicht befinden; auch metastabile Phasen können koexistent sein. Sind nur koexistente Phasen

am Aufbau des Gefüges beteiligt, muß mit keiner nachteiligen Veränderung durch chemische Reaktion gerechnet werden.

Unter Umständen können auch Ungleichgewichtszustände toleriert werden, falls die Kinetik der chemischen Reaktion so langsam ist, daß sie während der Betriebs- oder Einsatzzeit vernachlässigt werden kann. Dies gilt besonders dann, wenn die Einsatztemperatur niedrig ist. Natürlich müssen auch die Temperaturen bei der Herstellung berücksichtigt werden. Da diese in der Regel über der Einsatztemperatur liegen, begrenzen sie die Möglichkeit zur Aufrechterhaltung des metastabilen Zustandes.

Ziel der Konstitutionsuntersuchungen ist es, mit Borcarbid koexistente Phasen zu finden und andererseits auch die Reaktion zwischen Borcarbid und einem anderen Stoff zu bestimmen.

Dazu können sowohl praktische Konstitutionsuntersuchungen als auch thermodynamische Berechnungen durchgeführt werden. Grundlage für die Berechnungen des chemischen Gleichgewichts ist der Zusammenhang zwischen der Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$  einer Reaktion. W. Gibbs hat eine Zustandsfunktion  $G$  abgeleitet, die als "freie Enthalpie" bezeichnet wird. Für die Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \begin{array}{l} \Delta H = \text{Reaktionsenthalpie} \\ \Delta S = \text{Reaktionsentropie} \end{array}$$

$$\text{und} \quad \Delta G_r = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Ausgangsstoffe}}$$

$$\Delta H \quad \text{und} \quad \Delta S \quad \text{sind temperaturabhängig}$$

Für die meisten Stoffe sind die Werte von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  nur für Raumtemperatur bekannt und tabelliert /100, 101, 102/. Bei höheren Temperaturen kann die Änderung der Entropie und Enthalpie mit den Wärmekapazitäten  $C_p$  berechnet werden und man erhält für die Temperatur  $T$ :

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT.$$

Für eine grobe Näherungsrechnung kann die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  vernachlässigt werden und man erhält:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

Bei Kenntnis der freien Enthalpie kann entschieden werden, ob eine Reaktion (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur) möglich ist.

Ist  $\Delta G_r < 0$ , läuft die Reaktion freiwillig unter den gegebenen Bedingungen ab.

Ist  $\Delta G_r > 0$ , läuft die Reaktion nur unter zusätzlichem Energieaufwand ab.

Ist  $\Delta G_r = 0$ , so existieren die Ausgangs- und Endstoffe nebeneinander; zwischen ihnen besteht Gleichgewicht.

Die Berechnung der Phasengleichgewichte bei hohen Temperaturen ist ungenau, wenn evtl. auftretende flüssige oder gasförmige Phasen nicht berücksichtigt werden. Bei Berücksichtigung aller evtl. auftretenden Phasen wird der Rechenaufwand groß, weswegen heute Computer zur Berechnung der Phasengleichgewichte eingesetzt werden.

Im folgenden soll deshalb nur an einigen Stellen eine Näherungsrechnung angegeben werden, um die experimentell gefundenen Verhältnisse zu bestätigen.

Mit Hilfe der Rechnung läßt sich außerdem nur das Phasengleichgewicht berechnen, wobei über die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichts nötig ist, keine Aussage möglich ist. Die Reaktionskinetik läßt zuverlässig sich nur durch das Experiment ermitteln, weswegen die Experimente auch bei bekannten Phasenbeziehungen gerechtfertigt sind.

### III.2.3.1 Phasenbeziehungen in den Systemen B-C-Metall

Die konventionellen metallischen verschleißfesten Werkstoffe sind Verbundwerkstoffe, die aus mindestens einer Hartstoffphase und einer (koexistenten) zähen Bindemetallphase bestehen. Bekanntes Beispiel für einen solchen Werkstoff ist das Wolframcarbid - Kobalt Hartmetall, das seit ca. 50 Jahren u.a. zur spangebenden Bearbeitung eingesetzt wird.

Seit ca. 1930 sind auch andere Übergangsmetallcarbide (vor allem TiC) zur Substitution des Wolframcarbids untersucht und eingesetzt worden. Auch Borcarbid wurde mit den üblichen Bindemetallen kombiniert, wobei jedoch den Produkten kein Erfolg beschieden war. Trotzdem wurden Zusammensetzungen, in den das Borcarbid analog zu Wolframcarbid behandelt wird, patentiert /103, 84/. Noch in neueren Arbeiten werden Angaben über die Benetzung von Borcarbid durch flüssige Metalle gemacht /5, 104, 105, 36, 106, 107/, ohne auf die Phasengleichgewichte zwischen Borcarbid und Metall zu achten.

Da andererseits oft die Reaktion zwischen Borcarbid und Metallen erwähnt wird /z.B. 108/, erscheint es angebracht, die Phasenbeziehungen systematisch zu untersuchen.

Die im folgenden aufgeführten Ergebnisse wurden an gesinterten und heißgepreßten Proben gewonnen. Die Sinterzeit betrug bei allen Proben 100 Stunden; auch die heißgepressten Proben wurden 100 h geglüht. Die hohe Schärfe der Röntgenreflexe läßt vermuten, daß der Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

## III.2.3.1.1 Das System Fe-B-C

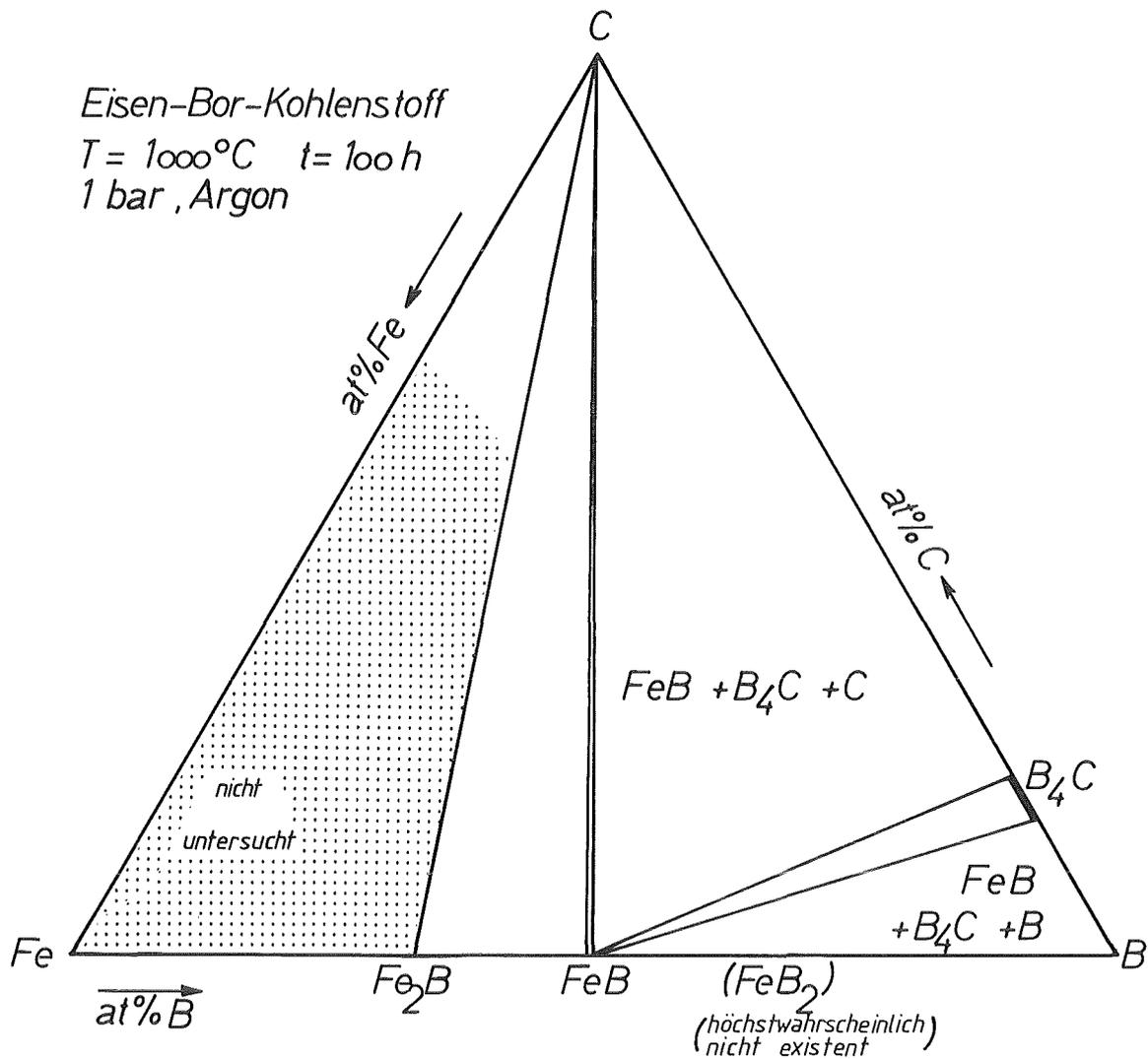
Bei der Suche nach Hochtemperaturwerkstoffen kombinierten Hamjan et al. /83, 109, 110/ Anfang der 50er Jahre Borcarbid mit den Metallen der Eisengruppe. Benetzungsversuche zeigten, daß zwischen Borcarbid und den Metallen eine sog. "bondingzone" existiert, die andere Eigenschaften als das reine Metall aufweist. Im Falle des Eisens war nach der Wärmebehandlung nur noch "bondingzone" vorhanden, woraus die Autoren auf eine Reaktion zwischen Borcarbid und Eisen bei ca. 1700 °C schlossen. Die Biegebruchfestigkeit dieser "Ceramics" lag bei ca. 250 MPa, während die Oxidationsbeständigkeit der  $B_{12}C_3$ -Fe-Zusammensetzungen der des reinen Borcarbids überlegen war. Aufgrund der geringen Festigkeitseigenschaften wurden die Untersuchungen nicht fortgeführt.

Auch Nelson et al. /108/ untersuchen Hochtemperaturwerkstoffe auf Titancarbid (TiC)- und Borcarbidbasis. Borcarbid wurde wegen seines geringen spezifischen Gewichts auf die Eignung als Werkstoff für Flugzeugturbinen geprüft. Um dichte Probekörper zu erhalten, wurden beide Carbide mit Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Titan gesintert. Es wurde festgestellt, daß Borcarbid mit Eisen zu Boriden reagiert. Mechanische Eigenschaften dieser Verbundstoffe werden nicht mitgeteilt.

Bei der Systemuntersuchung wurde das binäre Fe-B Phasendiagramm von Portnoi (zitiert bei/36/) zugrundegelegt. Neuere Arbeiten /111, 112/ bestätigen dieses Phasendiagramm, das als einzige Verbindungen FeB und  $Fe_2B$  aufführt. FeB hat einen Löslichkeitsbereich von ca. 49,5 at% bis 50,5 at% Bor.

Abb. III/17 zeigt die in den eigenen Experimenten gefundene Phasenfeldaufteilung. Demnach steht Borcarbid mit Eisenborid FeB im Gleichgewicht.

Abb. III/17 Isothermer Schnitt des Systems Fe-B-C



Dieses Gleichgewicht wird durch Schwetz /5/ bestätigt, der das Auftreten von FeB bei der Reaktion von Borcarbid mit Eisen beobachtet.

Bei der Bestimmung des Benetzungswinkels zwischen Eisen und Borcarbid finden auch Panasyuk et al. /104/ Reaktionen und stellen dabei das Dreiphasengleichgewicht  $\text{FeB} - \text{C} - \text{B}_{12}\text{C}_3$  fest. Voroshnin /113/ findet bei der Untersuchung des Systems Fe-B unbekannte Linien, von denen er annimmt, daß sie

zur Phase  $\text{FeB}_2$  gehören. In den eigenen Versuchen konnten jedoch weder die unbekannt Linien noch ein anderer Hinweis auf  $\text{FeB}_2$  gefunden werden.

Die relativ niedrigen Schmelztemperaturen von  $\text{Fe}_2\text{B}$  (peritektische Zersetzung bei  $1407^\circ\text{C}$ ) und  $\text{FeB}$  ( $T_s = 1590^\circ\text{C}$ ) haben zur Folge, daß die Proben aus dem Phasenfeld C-FeB -  $\text{Fe}_2\text{B}$  unter den Versuchsbedingungen vollständig dicht sintern. Proben aus Phasenfeldern, die Borcarbid enthalten, verdichten dagegen schlechter oder gar nicht.

Bei  $1000^\circ\text{C}$  reagieren B und C nur sehr langsam zu Borcarbid. Die Gleichgewichtseinstellung wird beschleunigt, wenn den Zusammensetzungen Borcarbid statt Bor und Kohlenstoff zugegeben wird.

#### III.2.3.1.2 Das System Co-B-C

Die meisten Hartmetalle verdanken ihre Zähigkeit einer zähen Bindemetallmatrix aus Kobalt. Versuche, das spröde Borcarbid in eine zähe Kobaltphase einzubetten, führten zu weichen und brüchigen Proben, in denen Borcarbid mit Kobalt zu Kobaltborid  $\text{CoB}$  und freiem Kohlenstoff reagiert hatte /114/. Auch Hamjan et al. /83/ finden eine Reaktionszone zwischen Borcarbid und Kobalt.

Wegen schlechter mechanischer Eigenschaften (Sprödigkeit, niedrigere Biegebruchfestigkeit) sind keine weiteren Untersuchungen angestellt worden.

Über das ternäre System Co-B-C finden sich keine Angaben in der Literatur.

Das binäre System Co-B haben Schöbel et al. /115/ untersucht. Für die drei existierenden Kobaltboride  $\text{CoB}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  und  $\text{Co}_3\text{B}$  wird kein Homogenitätsbereich ausgewiesen.

In einer neueren Untersuchung des Systems Co-B-N wird ein Homogenitätsbereich von ca. 49,5 - 50,5 at% B für die Phase  $\text{CoB}$  angegeben.

Abb. III/8 zeigt die in den eigenen Experimenten gefundene Phasenfeldaufteilung. Ein Vergleich mit dem isothermen Schnitt des Systems Fe-B-C (Abb. III/17) zeigt, daß im untersuchten Bereich analoge Verhältnisse vorliegen. Hinweise auf ternäre Verbindungen oder Kobaltcarbide konnten weder röntgenographisch noch metallographisch gefunden werden.

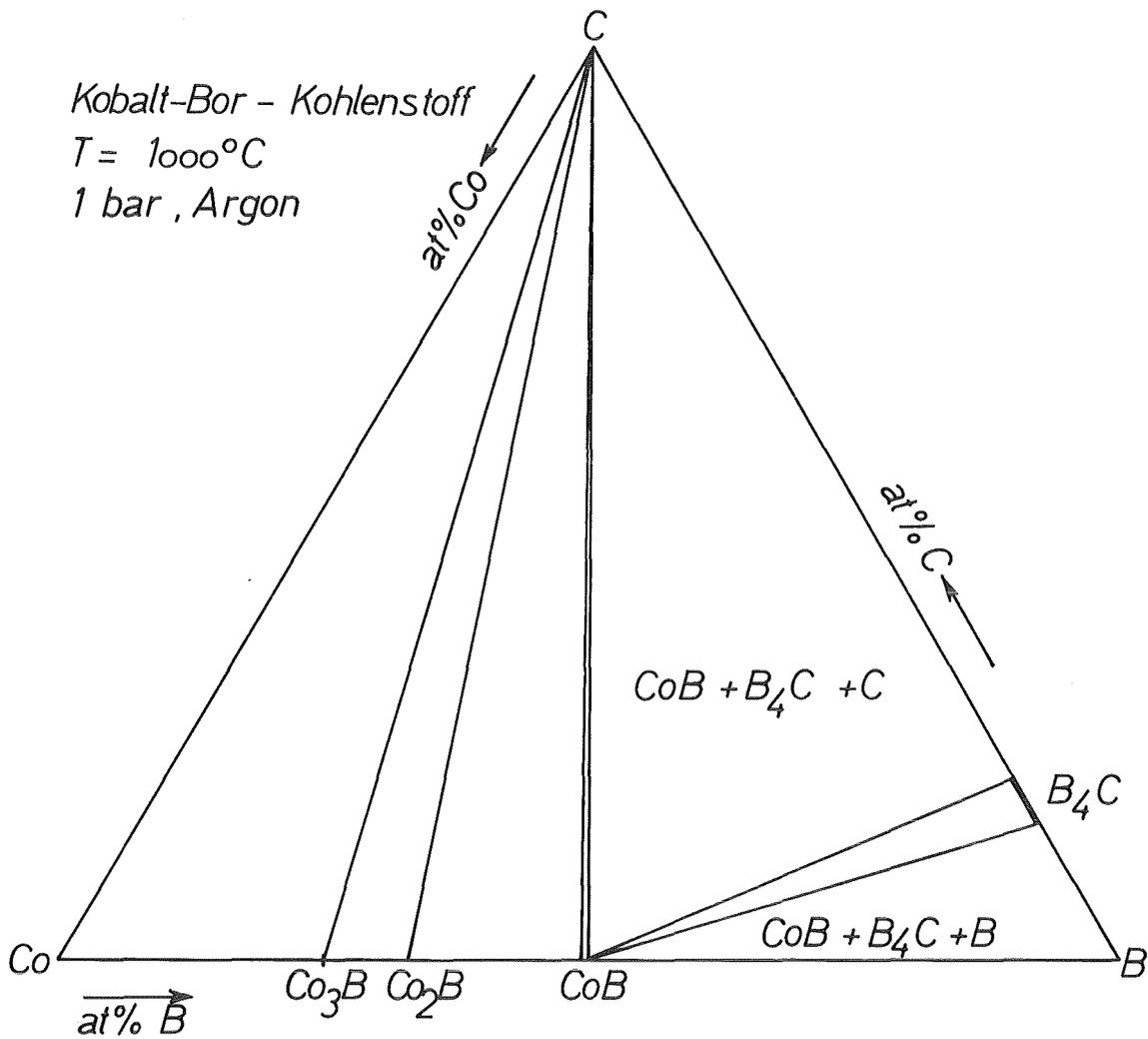


Abb. III/18 Isothermer Schnitt des Systems Co-B-C

## III.2.3.1.3 Das System Ni-B-C

Den ersten Versuch, Borcarbid in eine zähe Nickelmatrix einzulagern, machten Nelson et al. 1951 /114/. Borcarbid wurde mit Nickel bei 1925 °C gesintert, also etwa 500 °C über dem Schmelzpunkt von Nickel ( $T_s = 1453$  °C). Der Preßling bläht sich beim Sintern auf und seine Festigkeit wird als vernachlässigbar gering bezeichnet. Röntgenographisch finden die Autoren Nickelboride, Borcarbid und freien Kohlenstoff.

Bei Benetzungsversuchen finden Hamjan et al. /83/, daß Nickel unterhalb 1621 °C, Borcarbid überhaupt nicht benetzt und bei 1800 °C Reaktion eintritt.

Williamson et al. /116/ finden allerdings schon ab ca. 600 °C eine Reaktion zwischen Borcarbid und Nickel, wenn auch erst nach einer Glühdauer von 25 h.

Janes et al. /117/ finden einen Benetzungswinkel von  $41 \pm 1$  ° bei 1470 °C für Nickel und für eine Nickel-Chromlegierung (1:1) sogar den Benetzungswinkel 0 °. Etwaige Reaktionen werden nicht in Betracht gezogen, doch deuten die beim Heißpressen erzeugten niedrigen Dichten ( $\approx 90$  % th.D) darauf hin, daß eine Reaktion stattgefunden hat.

Panasyuk et al. haben ebenfalls die Benetzung von reinem Borcarbid und zweiphasigen Borcarbid-Borid-Werkstoffen untersucht /99, 104, 105/ und kommen nach anfänglich günstigen Aussichten zu dem Ergebnis, daß Nickel als Bindemetall für Borcarbid ungeeignet ist. Auch sie finden in der Reaktionszone Nickelboride, vor allem  $Ni_4B_3$ .

Trotzdem werden Benetzungswinkel angegeben, die ungefähr bei 43... 76 ° liegen.

In keiner der zitierten Arbeiten werden die Phasenbeziehungen untersucht oder die mechanischen Eigenschaften der Proben angegeben.

Die Wirkung von Nickel als Sinterhilfe wird in /71, 118/ untersucht. Nickel wirkt jedoch verdichtungshemmend und nach dem Sintern bei 2100 °C kann Nickel auch mit der Mikrosonde nicht mehr nachgewiesen werden. Chemische Reaktionen

werden nicht erwähnt doch ist anzunehmen, daß Nickel bzw. seine Boride verdampft sind.

Schon früher hatte Dawihl /62/ festgestellt, daß Zusätze niedrig schmelzender Metalle wie Metalle der Eisen- oder Kupfergruppe zu keiner Schwindungsbegünstigung führen.

Bei der Untersuchung des ternären Systems Ni-B-C wurde das binäre Ni-B Phasendiagramm von Schöbel et al. /119/ zugrundegelegt. Demnach existieren vier Nickelboride:

$\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  und  $\text{NiB}$ .

Das  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  hat eine borärmere (41,4 at% B) orthorhombische und eine borreichere (43,6 at% B) monokline Modifikation. Diese Phasen werden durch /112/ bestätigt.

Abb. III/19 zeigt die in den eigenen Untersuchungen gefundene Phasenfeldaufteilung. Die genaue Zusammensetzung der orthorhombischen und monoklinen  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ -Phase wurde nicht bestimmt, doch kann die relative Lage der Verbindungen bestätigt werden. Borcarbid steht mit dem (monoklinen) Nickelborid  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  und  $\text{NiB}$  im Gleichgewicht.

Die niedrigen Schmelzpunkte der Nickelboride ( $\text{Ni}_4\text{B}_3$  :  $T_s = 1031$  und  $\text{NiB}$  :  $T_s = 1035$  °C, peritektische Zersetzung) lassen ein Sintern mit flüssiger Phase zu. In Abb. III/20 ist das Ergebnis dieses Versuchs dargestellt. Die Probenzusammensetzung liegt im Dreiphasenfeld  $\text{B}_4\text{C} - \text{NiB} - \text{Ni}_4\text{B}_3$  (m). Die Sinter-temperatur lag mit 1200 °C über der eutektischen Temperatur. Jedoch hat zwischen der flüssigen und festen Phase keine Benetzung stattgefunden. Die fast ideale Kugelgestalt der Schmelzperlen läßt auf eine hohe Oberflächenenergie schließen. Der Grünling ist bei der Entnahme aus dem Ofen zerfallen.

Diese Erfahrung wird von Dawihl /62/ bestätigt. Er beschreibt, daß die zugesetzten Metalle in Form von Kugeln aus der Mischung austreten, wenn ihr Schmelzpunkt überschritten ist. (Vermutlich waren es zwar nicht die Metalle, sondern deren Boride).

Abb. III/19 Isothermer Schnitt des Systems Ni-B-C

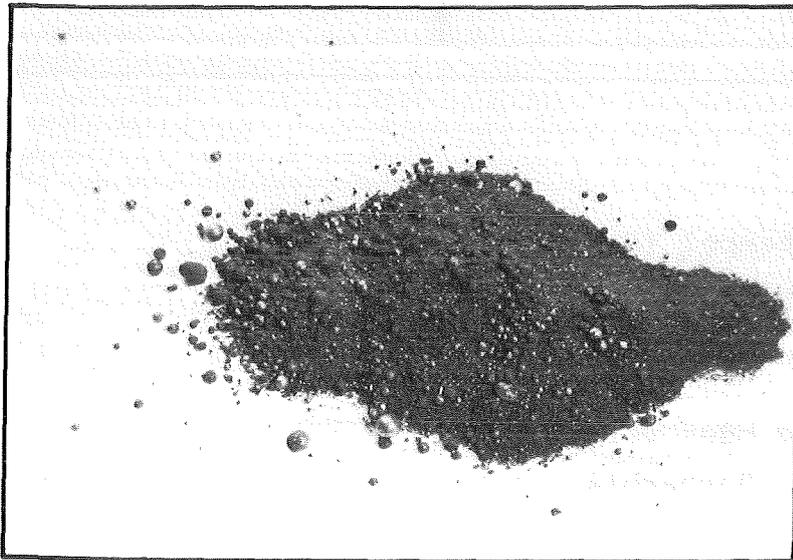
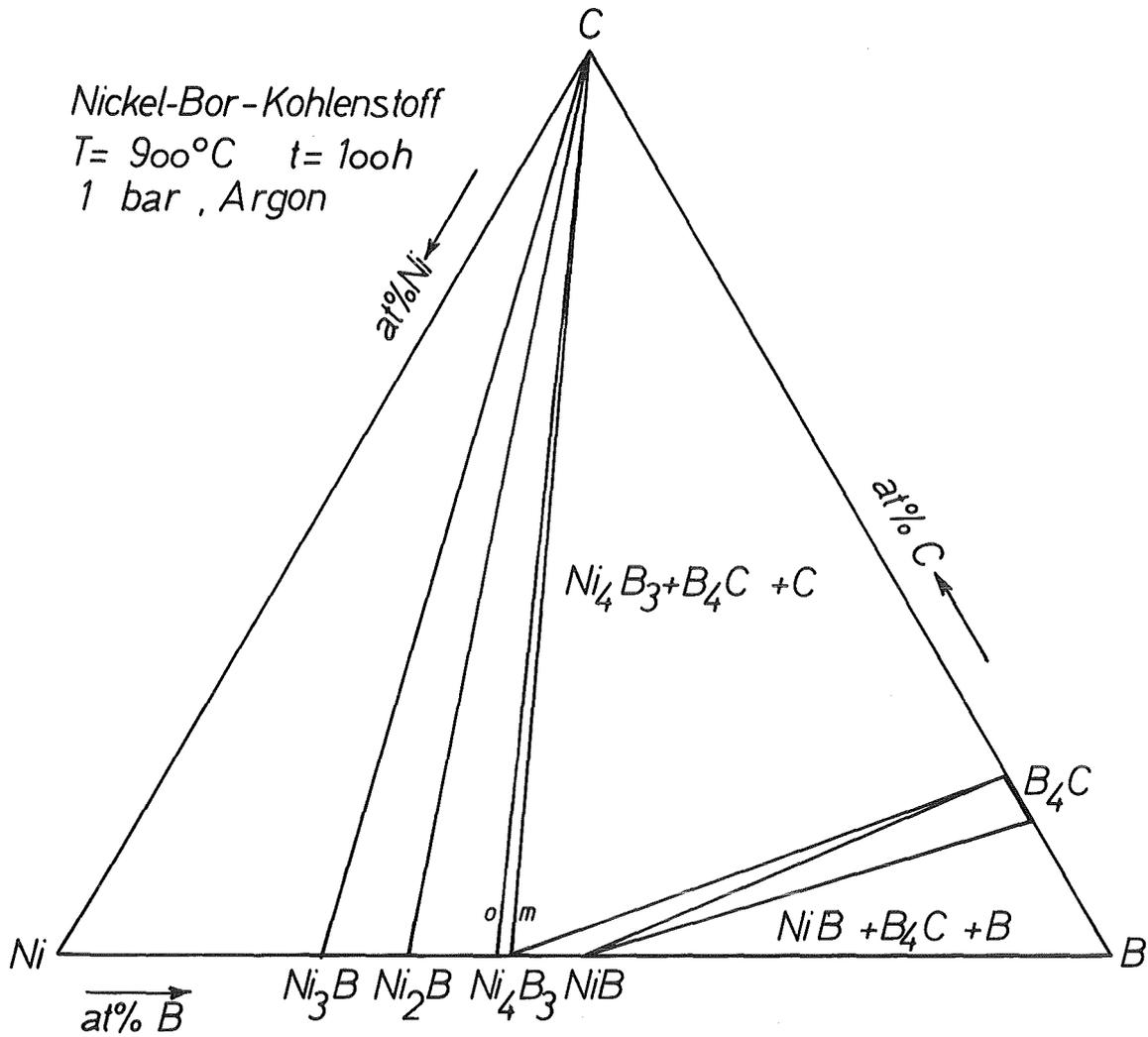


Abb. III/20  
 Fehlgeschlagener  
 Versuch des Sin-  
 terns mit flüssiger  
 Phase

Schmelzperlen:

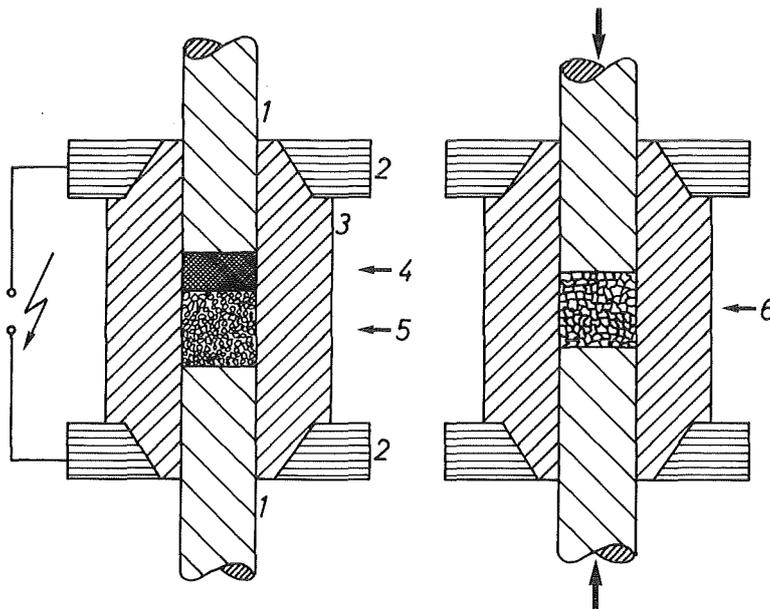
$\text{NiB}/m\text{-Ni}_4\text{B}_3$

Pulver:  $\text{B}_4\text{C}$

1 cm  
 ───┬───

Die mit Borcarbid koexistenten niedrigschmelzenden Boride eignen sich also nicht als Sinterhilfe. Deswegen wurde die Möglichkeit untersucht, ein metastabiles Gleichgewicht zwischen Borcarbid und einem Metall aufrechtzuerhalten. Durch die Konstitutionsuntersuchungen war bekannt, daß die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Borcarbid und flüssigem Nickel nur wenige Minuten beträgt. Die erforderliche kurze Kontaktzeit zwischen Borcarbid und Metall wurde durch Druckinfiltration erreicht, deren Prinzip in Abb. III/21 dargestellt ist.

Abb. III/21 Prinzip der Druckinfiltration



- 1: Ober- bzw. Unterstempel (Graphit)
- 2: Wassergekühlte Stromzuführung
- 3: Matrize (Graphit)
- 4: Metallpulver
- 5: Borcarbid (pulvrig oder vorgesintert)
- 6: Druckinfiltriertes Borcarbid

In der Graphitmatrize werden Borcarbidpulver und Metall übereinandergeschichtet und ohne Stempeldruck schnell bis ca. 100 °C über den Schmelzpunkt des Metalls aufgeheizt. Durch geringe Preßkräfte ( $\sim 0,1$  MPa) läßt sich das Metall in die Zwischenräume des Borcarbids pressen. Anschließend wird sehr schnell abgekühlt. Das Gefüge einer so hergestellten Probe zeigt Abb. III/22.

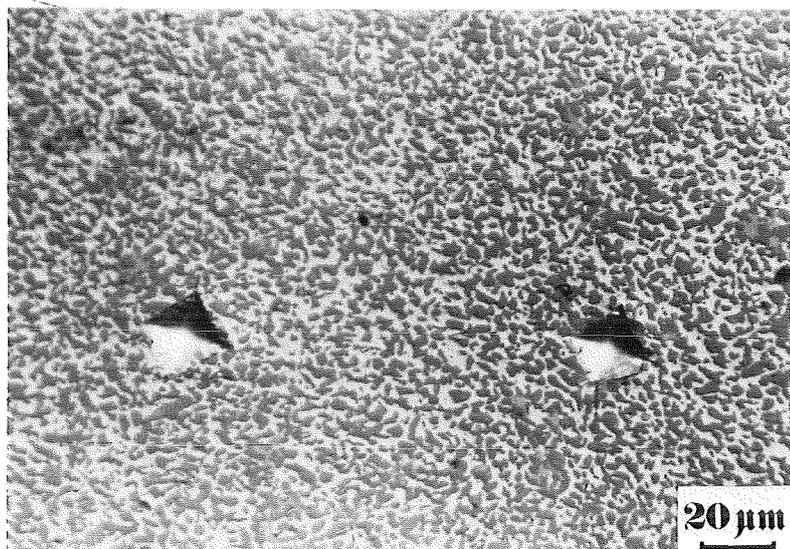


Abb. III/22  
 Borcarbid (dunkel)  
 in metallischer  
 Bindephase (hell)  
 (80 gew% Ni /  
 20 gew% Al)  
 HV 0,5 = 1650  
 $t_{(20^{\circ}\text{C}-1600^{\circ}\text{C})} = 2$  min  
 $t_{(1600^{\circ}\text{C}-20^{\circ}\text{C})} = 2$  min

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß sich noch keine Boride gebildet haben. Die Tatsache, daß an den Vickershärte-eindrücken keine Palmquiststrisse erkennbar sind, läßt auf beachtliche Reißfähigkeit schließen.

Die Experimente zeigen, daß durch ein metastabiles Gefüge eine interessante Kombination von Zähigkeit und Härte realisiert wird. Der Abrasionswiderstand des Werkstoffs kann durch weitere Erhöhung des Borcarbidanteils verbessert werden. Die Vorsinterung des Borcarbidkörpers vor der Infiltration bewirkt wegen der Ausbildung eines starren Skelletes einen höheren Abrasionswiderstand. Beim Vorsintern muß jedoch eine durchgehende (offene) Porosität erhalten bleiben, weil andernfalls die Infiltration nicht mehr vollständig gelingt.

Die Möglichkeiten dieses aussichtsreichen Verfahrens sollten näher untersucht werden.

## III.2.3.1.4 Das System Cr-B-C

Im Vergleich zu den Metallen der Eisengruppe ist Chrom wesentlich härter und spröder und deshalb als Bindemetall zur Erhöhung der Reißfähigkeit ungeeignet. In der Literatur finden sich jedoch sehr widersprüchliche Aussagen über das Verhalten zwischen Chrom und Borcarbid. Eigene Untersuchungen konnten die Widersprüche klären.

Hamjan et al. /83, 109/ berichten als erste über Benetzungsversuche zwischen Chrom und Borcarbid. Sie beschrieben das Phänomen, daß geschmolzenes Chrom Borcarbid vollständig benetzt, also einen Benetzungswinkel von  $0^\circ$  hat. Nach der Abkühlung jedoch läßt sich die Metallschicht mühelos vom Borcarbidsubstrat abheben. Die Temperatur, bei der die vollständige Benetzung eintritt, wird mit  $1782^\circ\text{C}$  angegeben. Diese Temperatur liegt deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Chrom ( $T_s = 1857^\circ\text{C}$ ). Hinweise auf eine Boridbildung werden nicht gegeben.

Die Reaktion zwischen Borcarbid und Chrom beobachteten Nelson et al. /108, 114/. Ihre Sinterversuche führen zu sehr weichen und brüchigen Proben. Röntgenographische Untersuchungen zeigen die Existenz von Chromboriden, Borcarbid und Kohlenstoff an.

Janes et al. /117/ finden wiederum einen Benetzungswinkel von  $0^\circ$  zwischen Chrom und Borcarbid. Mögliche Reaktionen zwischen Metall und Substrat werden nicht erwähnt, auch keine mechanischen Eigenschaften der aus Chrom und Borcarbid heißgepreßten Proben. Durch Heißpressen wurden auch nur Dichten  $< 90\%$  th.D. erreicht. Bemerkenswert ist, daß auch in dieser Arbeit der Benetzungswinkel für eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Chrom angegeben wird.

Glasson et al. /120/ bestätigen die vorangehenden Angaben /83, 108, 109, 114/ vollständig und betonen, daß durch röntgenographische Untersuchungen weder Chromcarbide oder -boride gefunden wurden. Allerdings finden sie ab  $1800^\circ\text{C}$

Kohlenstoff. Die Zugabe von 10 gew% Chrom habe auch eine sinterfördernde Wirkung. Angaben über die erreichte Dichte werden nicht gemacht.

Russische Forscher /27/ "legieren" Borcarbid mit Chrom und beobachten die Bildung von Chromborid  $\text{CrB}_2$  und Kohlenstoff. Sie vermuten zwar eine geringe Löslichkeit von Chrom in Borcarbid, jedoch deuten die gefundenen Gitterkonstanten nicht darauf hin. Eine Änderung der Härte von Borcarbid kann gleichfalls nicht gemessen werden.

Eine Untersuchung des ternären Systems Cr-B-C hat Papesch /121/ durchgeführt. Phasengleichgewichte mit Borcarbid finden keine Erwähnung.

Den eigenen Untersuchungen wurde das binäre B-C-Phasendiagramm von Portnoi /122/ zugrundegelegt, das in Abb. III/23 dargestellt ist. Demnach haben alle Boride außer  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  geringe Löslichkeitsbereiche.  $\text{CrB}_4$  zersetzt sich oberhalb ca.  $1400^\circ\text{C}$  peritektoid.

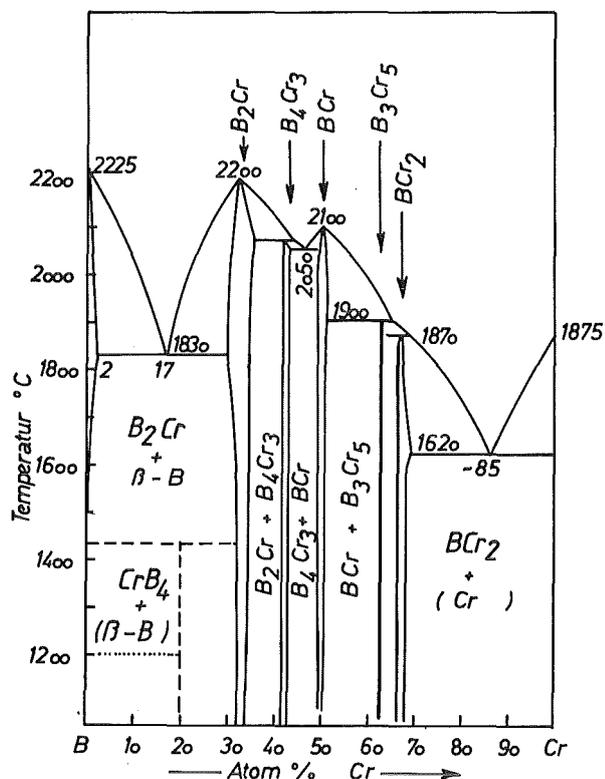


Abb. III/23  
Binäres Phasendiagramm  
Chrom-Bor nach /122/

Abb. III/24 zeigt die in den eigenen Untersuchungen gefundene Phasenfeldaufteilung. Borcarbid steht mit  $\text{CrB}_4$  und  $\text{CrB}_2$  im Gleichgewicht.

Sowohl Bor als auch Borcarbid bildet mit  $\text{CrB}_2$  ein Eutektikum, wie Abb. III/25 beweist.

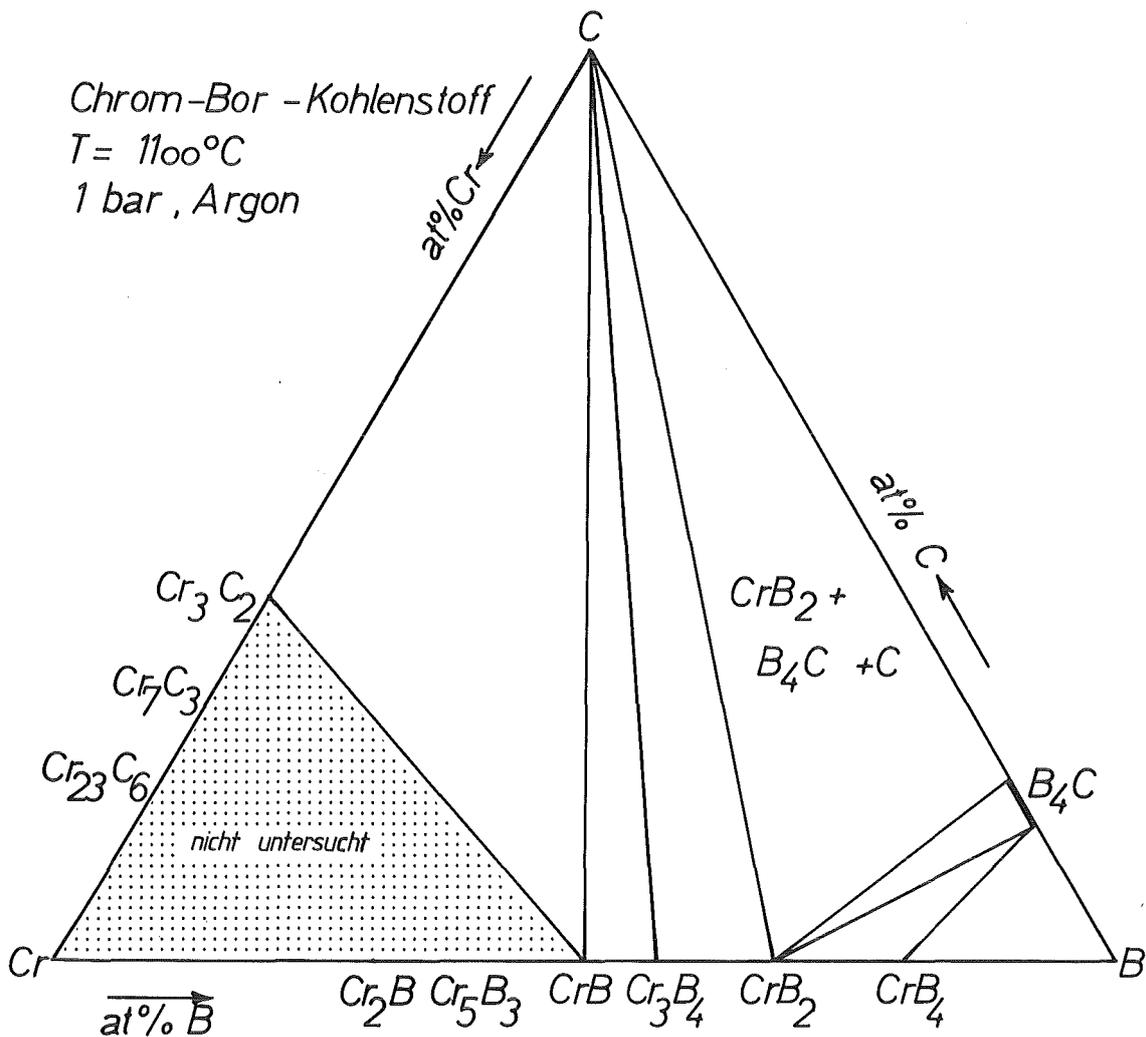


Abb. III/24 Isothermer Schnitt des Systems Cr-B-C

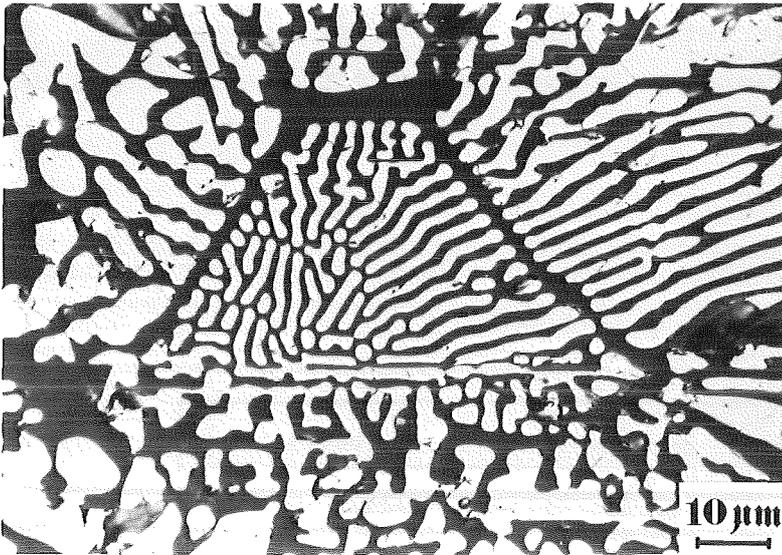


Abb. III/25

Borcarbide -  $\text{CrB}_2$ 

Eutektikum

hell:  $\text{CrB}_2$ dunkel:  $\text{B}_{12}\text{C}_3$ 

Das Dreiphasenfeld  $\text{B}_{12}\text{C}_3 - \text{CrB}_2 - \text{C}$  wird also von mindestens zwei eutektischen Systemen begrenzt. Mit dem innerhalb dieses Phasenfeldes liegenden ternären Eutektikum finden auch die niedrigen Schmelztemperaturen der vorgenannten Autoren ihre Erklärung. Borcarbide/Chrom-Zusammensetzungen oder Benetzungspaare liegen im ternären System auf der Verbindungslinie Borcarbide - Chrom.

Nach der Reaktion befindet sich die Zusammensetzung im Dreiphasenfeld  $\text{B}_{12}\text{C}_3 - \text{CrB}_2 - \text{C}$  (wenn Borcarbide Hauptbestandteil ist).

Die Angabe eines Benetzungswinkels von Chrom ist daher nicht sinnvoll. Die von den genannten Autoren beobachtete flüssige Phase bestand nicht wie angenommen aus metallischem Chrom, sondern aus einer borreichen B-Cr-C Schmelze.

Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, daß keine Löslichkeit für Chrom in Borcarbide besteht. Die Gitterkonstante des Borcarbids kann sich nur durch Veränderung des B/C-Verhältnisses ändern.

Ein weiteres Dreiphasenfeld wird von den Randphasen  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  und Kohlenstoff begrenzt. In allen Proben konnte ausschließlich das orthorhombische  $\text{CrB}$  gefunden werden; ein bei Papesch /121/ angegebenes tetragonales  $\text{CrB}$  (mit 52 at% B) konnte nicht beobachtet werden. Über die zweite Randphase  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  liegt in der ASTM-Kartei keine Angabe vor. Unter der

Annahme, daß  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  isostrukturell mit  $\text{Ta}_3\text{B}_4$  ist, wurde die Indizierung der Netzebenen übernommen und die Gitterkonstanten berechnet. Die Angaben sind in Tab. III/6 aufgeführt.

Tab. III/6 Auswertung einer Pulveraufnahme von orthorhombischem  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  ( $\lambda = 1\,54,051$  pm)

(hkl)	2 $\theta$ (ber.)	2 $\theta$ (beo.)	d (ber.) [pm]
(040)	27.45	27.45	324.7
(110)	30.78	30.78	290.2
(130)	36.60	36.61	245.3
(031)	36.83	36.90	243.8
(060)	41.70	41.69	216.4
(101)	43.14	43.28	209.5
(121)	45.45	45.49	199.4
(150)	46.36	46.36	195.7
(141)	51.88	51.90	176.1
(071)	58.76	58.80	157.0
(200)	62.30	62.33	148.9
(112)	71.72	71.78	131.5
(091)	72.93	72.83	129.6
(231)	74.67	74.65	127.0
(260)	77.84	77.79	122.6
(062)	78.38	78.30	121.9
(152)	81.67	81.67	117.8

Daraus ergeben sich folgende Gitterparameter ( $\pm 0.1$  pm):

$$a = 297.70 \text{ pm} \quad b = 1298.5 \text{ pm} \quad c = 295.0 \text{ pm}$$

Die Elementzelle des  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  ist kleiner als die des  $\text{Ta}_3\text{B}_4$ , da auch der Atomradius des Chroms (= 124.8 pm) unter dem des Tantals (= 142.9 pm) liegt /63/. Die Gitterparameter des  $\text{Ta}_3\text{B}_4$  werden mit

$$a = 329.0 \text{ pm} \quad b = 1400.0 \text{ pm} \quad c = 313.0 \text{ pm}$$

angegeben. (ASTM-Nummer: 5 - 0744).

Die Gitterparameter des  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  waren bei allen Proben aus den Dreiphasenfeldern C-CrB-Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> und C-CrB<sub>2</sub>-Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> fast identisch, was auf einen sehr geringen Löslichkeitsbereich der Phase hindeutet.

## III.2.3.1.5 Das System Si-B-C

Aus den Randkomponenten Silizium, Bor und Kohlenstoff wird ein System aufgebaut, in dem einige für die Verschleißtechnik interessante Verbindungen vorkommen. Wie Abb. III/26 zeigt, weisen sowohl die Eckkomponenten als auch die Verbindungen hohe Härten auf.

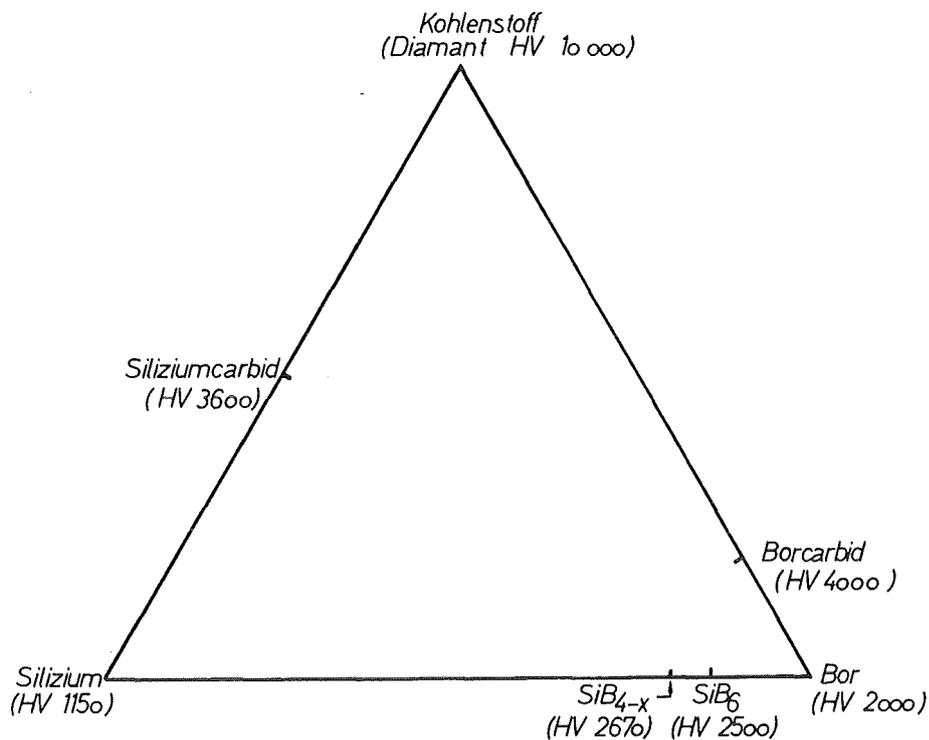


Abb. III/26 Harte Verbindungen im System Si-B-C

Während alle siliziumhaltigen Verbindungen auch bei hohen Temperaturen oxidationsbeständig sind, begrenzt die Oxidationsanfälligkeit von Borcarbid und Diamant die Einsatztemperatur in oxidierender Umgebung auf ca. 750 °C. Die siliziumhaltigen Verbindungen sind weicher als Borcarbid und Diamant. Es wurde daher immer wieder untersucht, in wieweit sich die Eigenschaften der Stoffe aus diesem System variieren oder kombinieren lassen.

Außer dem siliziuminfiltrierten Siliziumcarbid ( $\text{SiSiC}$ ) hat jedoch noch kein Verbundwerkstoff aus diesem System technische Bedeutung erlangt.

Bei der Untersuchung dieses Systems ergibt sich die Schwierigkeit, daß keines der drei binären Randsysteme B-C, Si-C und B-Si endgültig geklärt ist. Das System B-C ist bereits in Abschnitt II.2.2 besprochen worden.

Das System Si-C ist von Dolloff und Scace (zitiert bei 123) untersucht worden. (Neuere experimentelle Arbeiten konnten in der Literatur nicht gefunden werden). SiC ist die einzige Verbindung und hat offensichtlich keinen Homogenitätsbereich. Auch in Silizium, mit dem SiC bei ca.  $1402\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Eutektikum bildet, kann sich unterhalb der Erstarrungstemperatur nur extrem wenig Kohlenstoff ( $< 0.05\text{ at}\%$ ) lösen. Berechnungen des Systems aufgrund thermodynamischer Daten /7/ bestätigen prinzipiell die bekannten experimentell ermittelten Beziehungen.

Eine Untersuchung des binären Systems B-SiC hat Lugscheider /124/ durchgeführt. Er findet zwei binäre Verbindungen:  $\text{SiB}_6$  und  $\text{Si}_{11}\text{B}_{31}$  ( $= \text{SiB}_{2.81}$ ). Die borärmere Verbindung entspricht der schon früher /125/ beschriebenen Verbindung  $\text{SiB}_4$ . Die Schwierigkeiten bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts sind durch die langsame Reaktionskinetik bedingt und führen dazu, daß für diese Verbindung sehr unterschiedliche Zusammensetzungen angegeben werden. Für  $\text{SiB}_6$  wird in /124/ ein Homogenitätsbereich von 80.3 bis 85.71 at% B ( $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) angegeben.

In vorangegangenen Untersuchungen /16/ wird eine borreiche Phase der Zusammensetzung  $\text{SiB}_{12+x}$  gefunden, deren Löslichkeitsbereich sich bis über die Zusammensetzung  $\text{SiB}_{20}$  hinaus erstrecken soll. Diese Phase, bei der es sich möglicherweise um einen Bormischkristall handelt, kann von Lugscheider /124/ nicht bestätigt werden. Thermodynamische Berechnungen des Systems /7/ enthalten die Phasen  $\text{B}_{12}\text{Si}$ ,  $\text{B}_6\text{Si}$  und  $\text{B}_3\text{Si}$ . Die Löslichkeit von Silizium in Bor wird bei  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit ca. 2 at% angegeben, während Silizium ca. 46 at% Bor löst. Den Berech-

nungen zufolge bilden  $B_3Si$  und Si bei  $1340\text{ }^\circ\text{C}$  ein Eutektikum; bei  $1377\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt sich  $B_3Si$  peritektisch zu  $B_6Si$  und einer siliziumreichen Schmelze. In Abb. III/27 sind die Varianten der Systeme von Dörner /7/ und Lugscheider /124/ dargestellt.

Die Absicht, die Eigenschaften von Borcarbid und Siliziumcarbid günstig zu kombinieren, führten zu Untersuchungen des quasibinären Schnittes  $B_{12}C_3 - SiC$ .

Secrist /90, 91/ hat die Phasenbeziehungen in diesem Schnitt untersucht und findet ein Eutektikum bei  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Zusammensetzung von 70 gew%  $B_{12}C_3$  ( $\hat{=}$  63 mol%) und 30 gew% SiC ( $\hat{=}$  37 mol%). Wegen Verwendung von Graphittiegeln tritt in allen Proben freier Kohlenstoff auf. Die gegenseitige Löslichkeit der Randkomponenten wird mit  $< 2\text{ gew\%}$  angegeben. Die hier durchgeführte Bestimmung der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -SiC-Anteile aus den Intensitäten der Röntgeninterferenzen ist umstritten /126/ und soll daher nicht näher betrachtet werden.

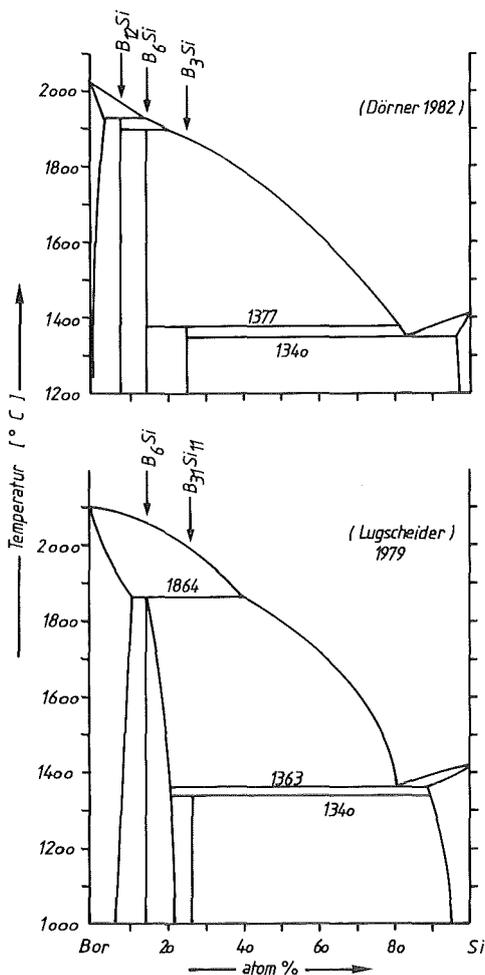


Abb. III/27  
Binäres System B - Si nach  
Dörner /7/ und  
Lugscheider /124/

Shaffer /33/ findet das  $B_{12}C_3$  - SiC Eutektikum bei 70 mol%  $B_{12}C_3$  ( $\hat{=}$  76.3 gew%) und 30 mol% SiC ( $\hat{=}$  23.7 gew%) und eine Schmelztemperatur von  $2245 \pm 5$  °C. Die Löslichkeit von Bor in SiC beträgt 0.1...0.15 gew%. Die Zusammensetzung der anderen Randkomponente wird mit  $B_{12}(C_{3-x}Si_x)$  angegeben. Ternäre Verbindungen werden nicht gefunden.

Die Koexistenz der Phasen wurde bei der Herstellung von Werkstoffen ausgenutzt. Billington /86/ sintert SiC mit 30 gew% Borcarbid bei 2200 °C und erhält nur 88.7 % th.D., obwohl die Schwindung fast 30 % betragen haben soll.

Prochazka hält ein Patent /85, 127/ über das Sintern von SiC mit  $B_{12}C_3$ . Als optimale Zusatzmenge findet er 12 gew% Borcarbid und erreicht nach 20 Minuten Sinterzeit bei 2080 °C einen Körper mit 97 % th.D., der eine Biegebruchfestigkeit von 520 MPa hat.

Die Eigenschaften von gerichtet erstarrten  $B_{12}C_3$  - SiC Eutektika untersuchen Jen Der-Hong et al. /128/. Sie finden einen leichten Anstieg der Härte mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit und erklären dies mit den abnehmenden Lamellenabständen. Härtere Zusammensetzungen als reines Borcarbid werden nicht gefunden.

Der Reibverschleiß zeigt ein deutliches Minimum bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 9 cm/Stunde.

Weaver /129/ sintert Zusammensetzungen von 60 - 98 gew% Borcarbid, 2 - 40 gew% Siliziumcarbid und 0 - 10 gew% Aluminium drucklos zu mindestens 94 % dichten Körpern. Über die Phasenbeziehungen, Eigenschaften und Vorgänge beim Sintern werden keine Angaben gemacht.

Auch Schwetz et al. /70/ sintern Borcarbid - Siliziumcarbid-Zusammensetzungen mit Kohlenstoffzusatz zu 95 % dichten Körpern und erreichen fast vollständige Dichte durch heißisostatisches Nachverdichten. Die höchste Biegebruchfestigkeit haben Proben der Zusammensetzung 58.8 gew% SiC, 37.0 gew%  $B_{12}C_3$  und 4.2 gew% freier Kohlenstoff mit ca. 550 MPa. Die Oxidationsbeständigkeit des Borcarbids wird durch SiC-Zusatz verbessert, bleibt aber immer schlechter als die des reinen Siliziumcarbids.

Eine ausführliche Untersuchung des gesamten ternären Systems Si - B - C hat Leimer /16/ ausgeführt.

Als Ergebnis seiner Untersuchungen findet er die in Abb. III/28 dargestellte Phasenfeldaufteilung.

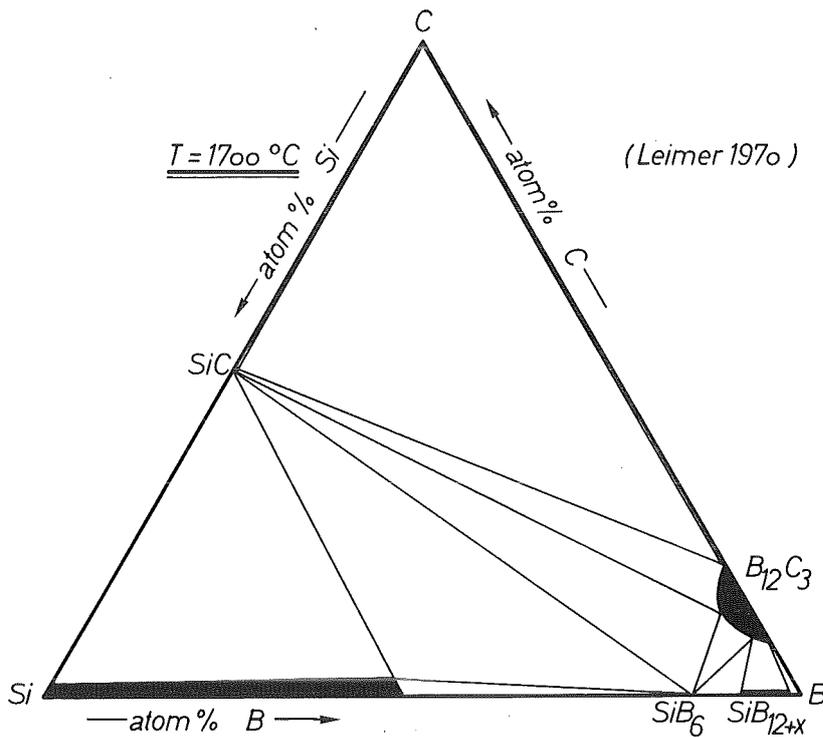


Abb. III/28 Phasenfeldaufteilung bei 1700 °C im System Si - B - C (nach Leimer /16/)

Borcarbid steht nur mit SiC, SiB<sub>6</sub> und SiB<sub>12+x</sub> im Gleichgewicht. Im Zweiphasenfeld SiC-Borcarbid kann die Zusammensetzung von Borcarbid variieren. In der Tat findet Leimer in diesem Feld unterschiedliche Gitterparameter für Borcarbid.

Ein auf thermodynamischen Rechnungen basierender isothermer Schnitt ist in Abb. III/29 dargestellt.

Dieser unterscheidet sich ganz wesentlich von dem in Abb. III/28 dargestellten dadurch, daß Borcarbid mit einer siliziumreichen Schmelze im Gleichgewicht steht. Die Phasen-

beziehungen in der Nähe des Schmelzpunktes von Silizium können einem T-K-Schnitt von  $B_{12}C_3$  bis Si entnommen werden, der in Abb. III/30 wiedergegeben ist.

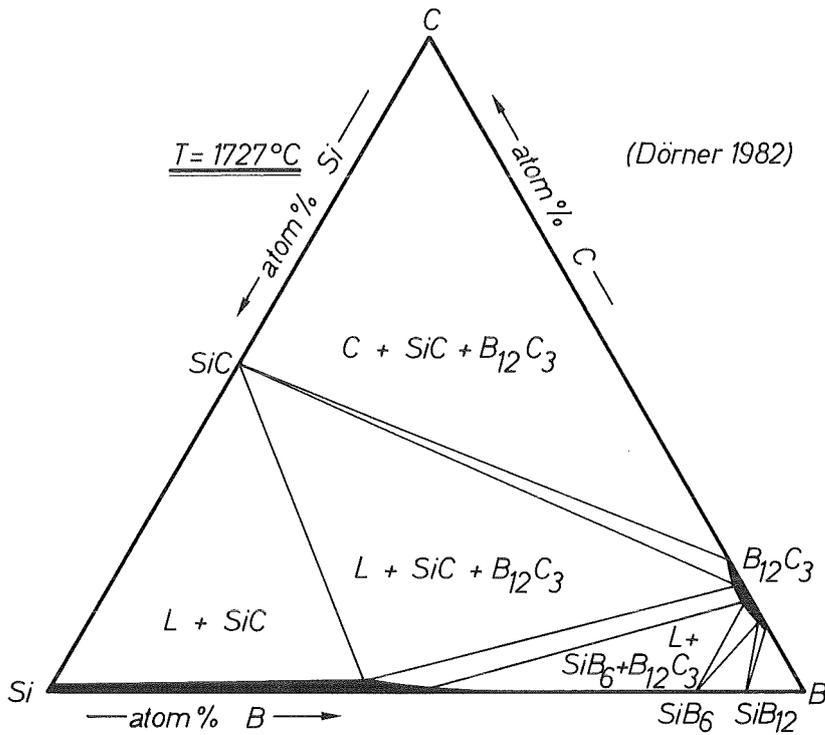


Abb. III/29 Berechnete Phasenfeldaufteilung bei 1727°C im System Si - B - C (nach Dörner /7/)

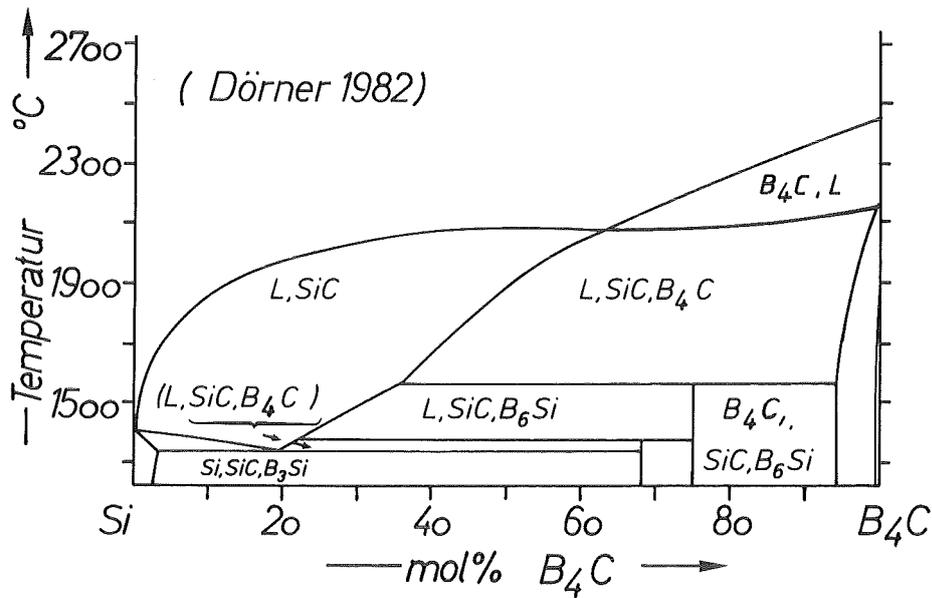


Abb. III/30 Berechneter T-K-Schnitt im System B - C - Si von Si bis  $B_{12}C_3$  (nach Dörner /7/)

Aus diesen Angaben kann ein Teil des ternären Systems konstruiert werden, der in Abb. III/31 gezeigt ist.

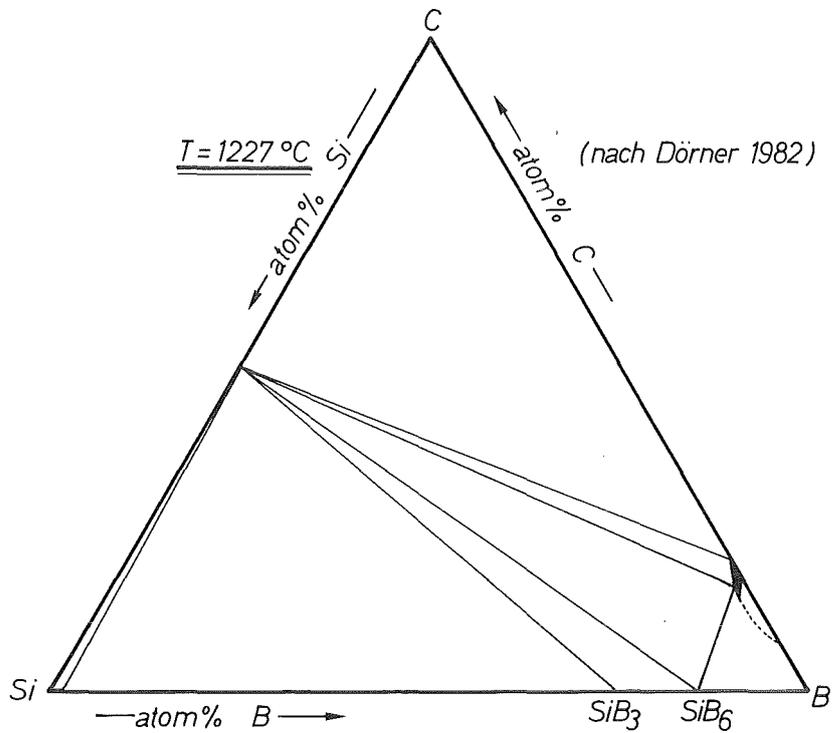


Abb. III/31 Ein nach Abb. III/30 konstruierter isothermer Schnitt

Der Schnitt bestätigt im wesentlichen die Phasenbeziehungen von Leimer (Abb. III/28).

Eigene Untersuchungen im System Si - B - C

Der erste Hinweis darauf, daß das System Si-B-C in der Literatur nicht vollständig richtig angegeben ist, ergab sich durch Infiltrationsversuche. Analog zu dem bei SiC üblichen Verfahren wurden Borcarbidpulverpreßlinge (= Grünlinge) mit flüssigem Silizium infiltriert. Den existierenden Phasendiagrammen zufolge müßten je nach Mengenanteil des Siliziums folgende Phasen bei der Infiltration entstehen:  $B_{12}(C_{3-x}Si_x)$ , SiC und  $SiB_6$  oder SiC,  $SiB_3$  und  $SiB_6$  oder Siliziummischkristall,  $SiB_3$  und SiC. Bei den eigenen Experimenten wurde aber gefunden, daß die Infiltration grundsätzlich zu einem Dreiphasengleichgewicht zwischen SiC,  $B_{12}(C_{3-x}Si_x)$  und Si-Mischkristall führt. Daraufhin wurde das gesamte System neu untersucht.

Die Proben wurden durch Sintern, Lichtbogenschmelzen und Infiltrieren hergestellt. Isotherme Glühungen wurden nur bei 1200 °C durchgeführt, wo kein Verlust an Silizium gemessen werden konnte. Die Phasen wurden ausschließlich röntgenographisch indentifiziert; eine chemische Analyse wurde nicht vorgenommen, da die Proben meistens mehrphasig vorlagen. Im Lichtmikroskop gelang die Zuordnung der Phasen mit Ausnahme des Bors und  $SiB_{14}$  zweifelsfrei.

Auf dem binären Randsystem wurden folgende Verbindungen gefunden:  $SiB_{14}$ ,  $SiB_6$  und  $SiB_4$ . Die Phasen konnten anhand der ASTM-Kartei als  $SiB_4$  (13-210),  $SiB_6$  (11-292),  $SiB_{14}$  (13-253) und  $\beta$ -Bor (11-618) indentifiziert werden. Die röntgenographische Unterscheidung zwischen  $\beta$ -Bor und  $SiB_{14}$  ist wegen der weitgehenden Übereinstimmung des Linienmusters schwierig. Beim Vorhandensein von  $\beta$ -Bor kann  $SiB_{14}$  nicht mehr getrennt wahrgenommen werden. Dieser Bereich des Phasendiagramms kann deshalb nur unter Vorbehalt angegeben werden.

In den Abb. III/32 und III/33 sind die Phasenfeldaufteilungen bei 1200 °C und 1700 °C dargestellt.

Abb. III/32 Phasenfeldaufteilung im System Si - B - C  
bei 1200 °C

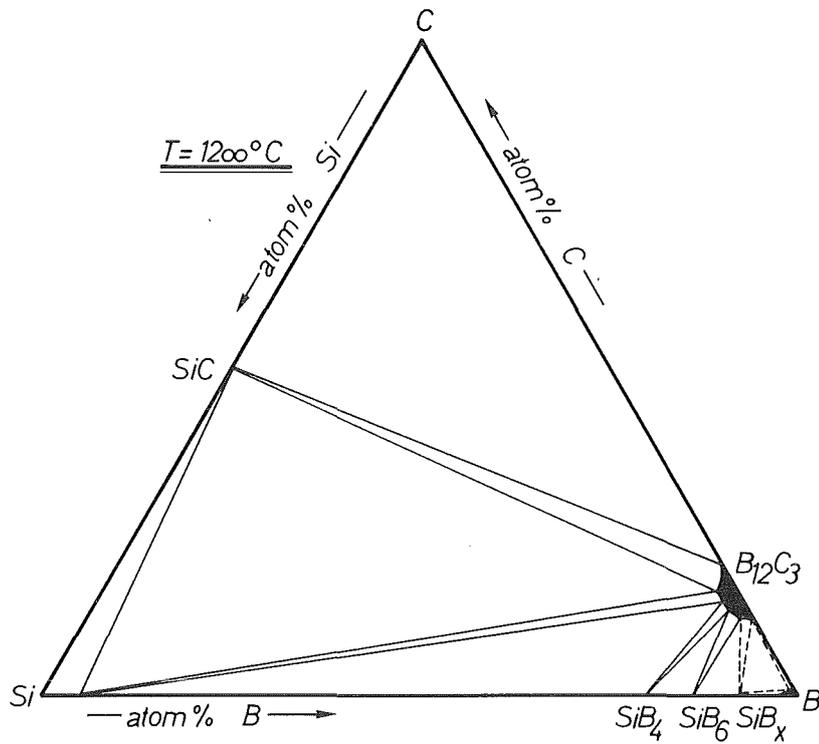
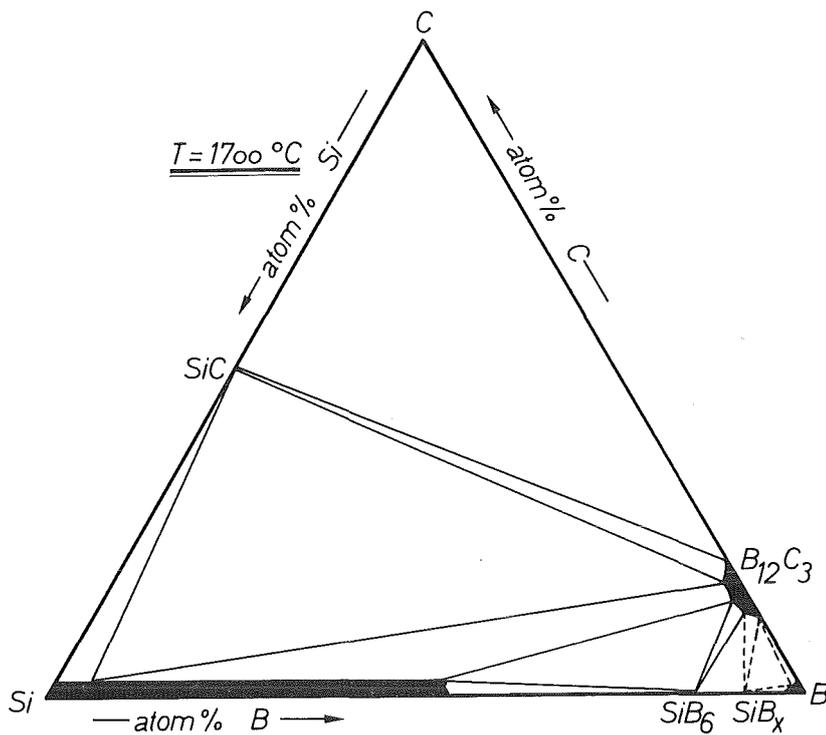


Abb. III/33 Phasenfeldaufteilung im System Si - B - C  
bei 1700 °C



Die isothermen Schnitte zeigen, daß ein Borcarbidmischkristall nicht nur mit den Boriden und SiC, sondern auch mit einem Siliziummischkristall im Gleichgewicht steht. In den Abb. III/34 bis III/39 sind die Gefüge der verschiedenen Phasenfelder abgebildet. Tabelle III/7 zeigt die Zusammensetzung der Proben, von denen die Schliffbilder angefertigt wurden.

Die Abbildungen der Eutektika lassen das Problem erkennen, Borcarbid (bzw. dessen Mischkristall) und SiC lichtoptisch zu unterscheiden. Gelegentlich kann Borcarbid an seinen Zwillingen erkannt werden. Auch durch Mikrohärtmessungen können die Gefügebestandteile identifiziert werden.

Tab. III/7 Zusammensetzung der abgebildeten Gefüge

Abb.	atom %			Herstellungsmethode
	B	C	Si	
III/34	30	45	25	Lichtbogengeschmolzen
III/35	64,7	25,7	9,6	"
III/36	55	25	20	"
III/37	45	20	35	"
III/38	50	12,5	37,5	infiltriert bei T = 1700 °C
III/39	80	13	7	infiltriert und gegläht (1200 °C)

Welche Gleichgewichtsphasen die Borcarbid-Siliziumcarbid-Zusammensetzungen enthalten, hängt von der Stöchiometrie des eingesetzten Borcarbids ab. Borcarbid an der kohlenstoffreichen Grenze des Homogenitätsbereichs ( $B_{12}C_3$ ) führt zu zweiphasigen  $B_{12}C_3$  - SiC-Gefügen (siehe Abb. III/35); freier Kohlenstoff eines unterstöchiometrischen Borcarbids kann nicht gelöst werden und bildet eine dritte Phase (siehe Abb. III/34). Borreiches Borcarbid ( $B_{13}C_2$ ) und SiC führen in das Dreiphasengebiet, welches Si-Mischkristall enthält. Abb. III/36 zeigt, daß das Silizium nicht homogen verteilt ist, sondern sich zu Agglomeraten sammelt. Das Sintern von Borcarbid ( $B_{12}C_3$  bis  $B_{13}C_2$ ) mit Silizium führt ebenfalls in dieses Dreiphasenfeld.

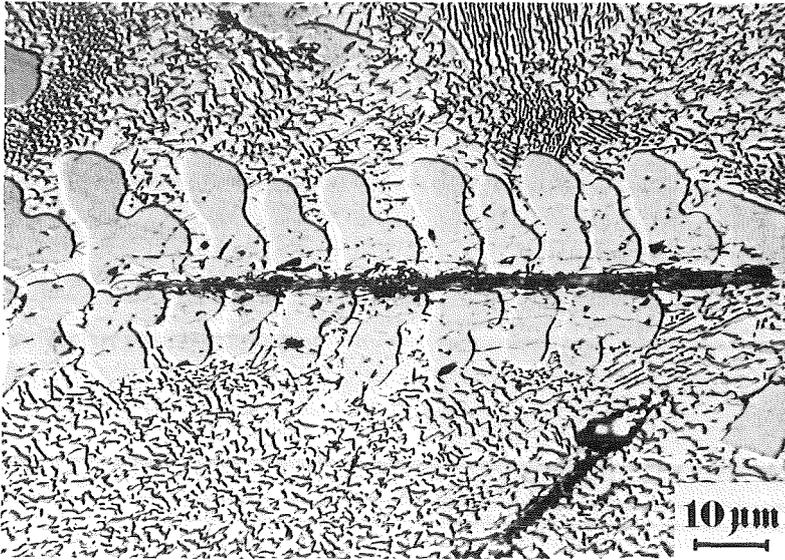


Abb. III/34  
 $B_{12}C_3 - SiC$   
 Eutektikum mit  
 primären SiC-  
 Dendriten und  
 Graphitnadeln  
 (Schmelzprobe,  
 geätzt)

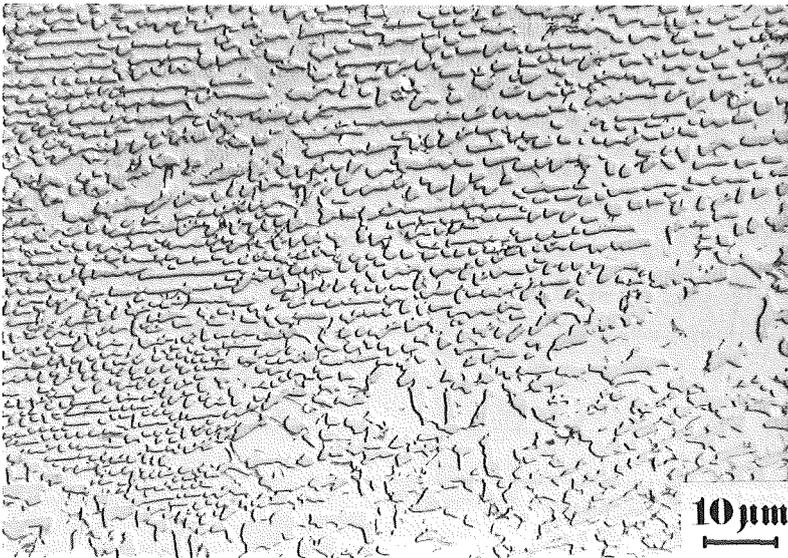


Abb. III/35  
 $B_{12}C_3 - SiC$   
 Eutektikum  
 (70/30 gew%)  
 (Schmelzprobe,  
 geätzt)

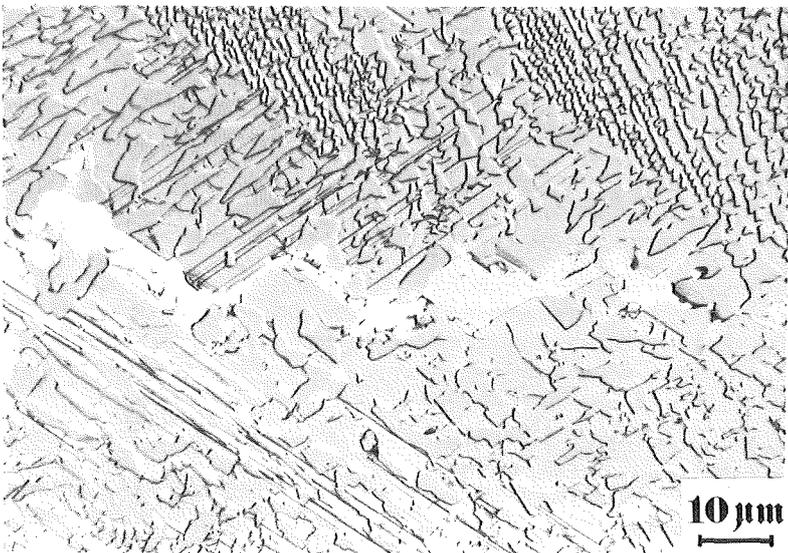


Abb. III/36  
 $B_{12}(C_{3-x}Si_x) - SiC$   
 Eutektikum  
 mit freiem  
 Silizium  
 (Schmelzprobe,  
 geätzt)

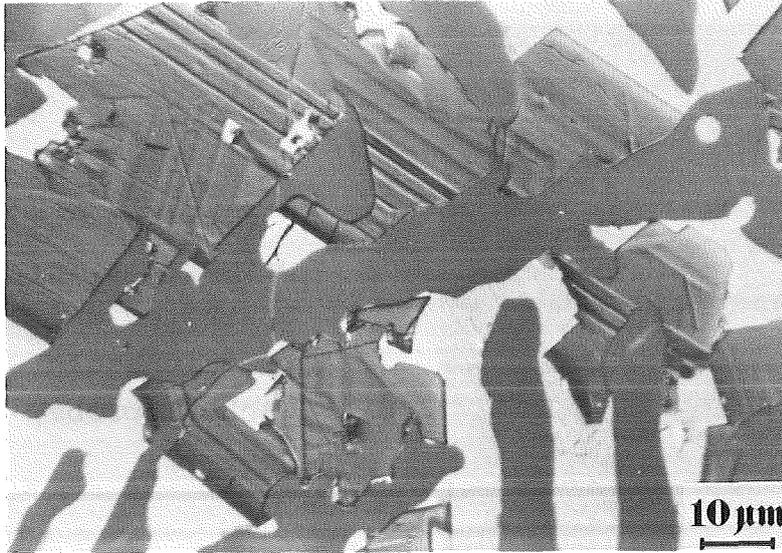


Abb. III/37

$B_{12}C_3 - Si$   
 Schmelzprobe:  
 SiC (Dendriten),  
 $B_{12}C_{3-x}Si_x$   
 (verzwillingt) und  
 Si - MK (hell)

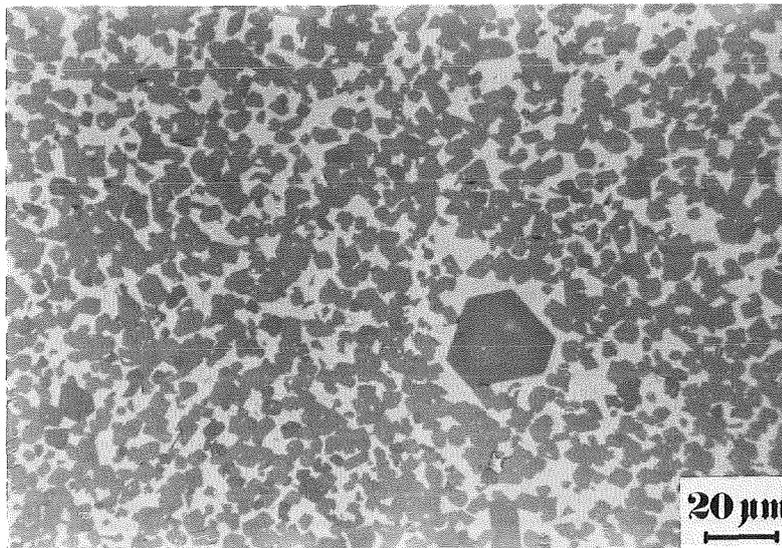


Abb. III/38

$B_{12}C_3 - Si$   
 Sinterprobe:  
 $B_{12}(C_{3-x}Si_x)$  und  
 SiC (großer hexa-  
 gonaler Kristall)  
 in Si - MK - Ma-  
 trix



Abb. III/39

$B_{12}C_{3-x}Si_x$   
 (dunkelgrau)  
 $B_4Si$  (hellgrau)  
 und Si - MK (hell)

Abb. III/38 zeigt Borcarbidmischkristall in einer (Si)-matrix. Unregelmäßig verteilt finden sich große, gut ausgebildete Kristalle aus  $\beta$ -SiC, die beim Sintern entstanden sind.

Abb. III/39 zeigt im Gefüge aus dem Dreiphasenfeld Borcarbid-MK/SiB<sub>4</sub> / Si-MK, welches nur unterhalb 1340 °C existiert. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich SiB<sub>4</sub> peritektisch in SiB<sub>6</sub> und Silizium. Das Gefügebild zeigt den Borcarbid-MK (dunkelgrau), SiB<sub>4</sub> (hellgrau) und Si-MK (hell).

Die Vorgänge bei der Reaktion zwischen Borcarbid und Silizium verdeutlichen die Abb. III/40 bis III/43. Aufgrund guter Benetzung vollzieht sich die Infiltration, deren Prinzip in Abb. III/40 dargestellt ist, sehr schnell.

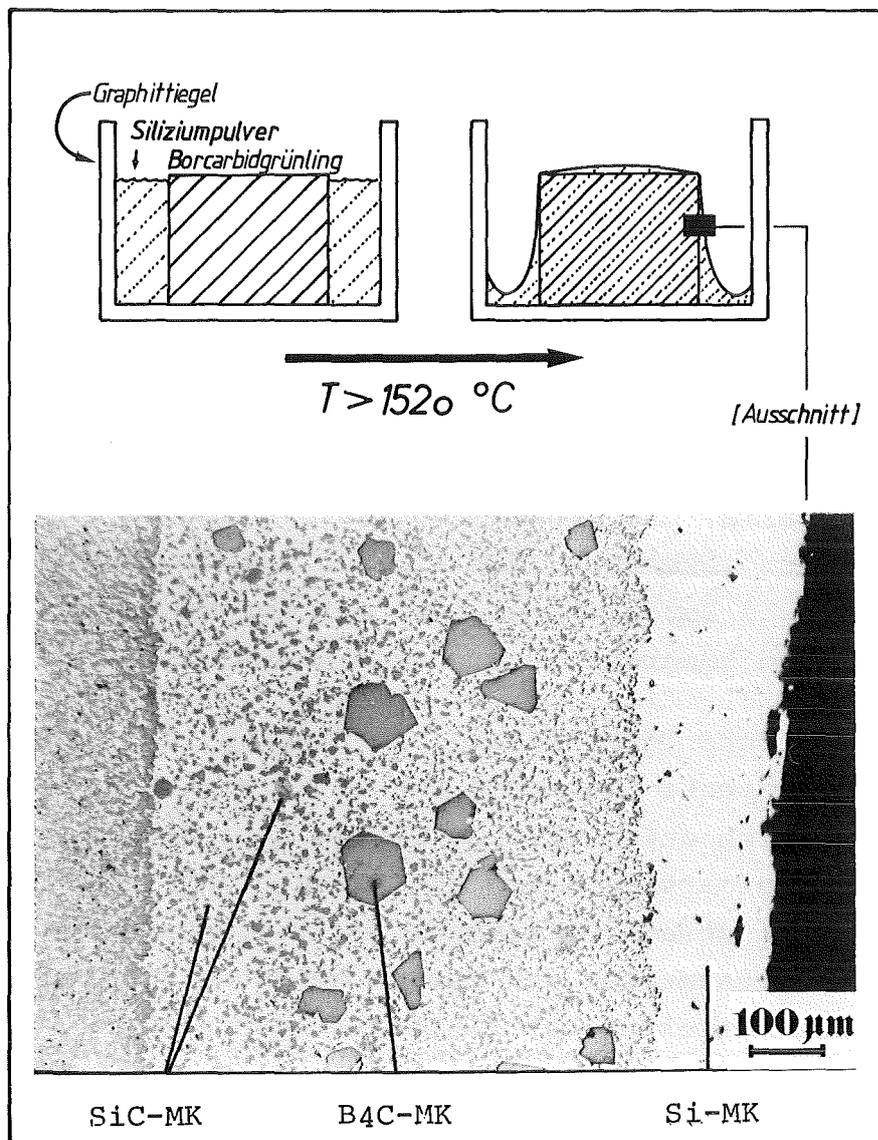


Abb. III/40 Prinzip der Infiltration und dabei entstehendes Gefüge

Um vollständig dichte Körper zu erhalten, ist eine Temperatur  $> 1520^{\circ}\text{C}$  notwendig. Bei dieser Temperatur wird das Silizium innerhalb kurzer Zeit (20...90 sec.) in den Grünling gesogen. Abb. III/42 zeigt das Gefüge einer Probe, bei der die Reaktion zwischen Silizium und Borcarbid wegen der Kürze der Zeit (10 Min.) nicht vollständig ablaufen konnte. Man sieht deutlich, daß der dunkle Kern eines Partikels mit einer helleren Schicht umgeben ist. Die auffällig gerade Begrenzung der Ummantelung deutet auf Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge hin. Die hellere Farbe läßt vermuten, daß der Kern und die Schicht unterschiedliche Zusammensetzung haben. Ein Anätzen derartiger Gefüge zeigt, daß sich Zwillinglinien aus dem Kern in der Ummantelung fortsetzen, was auf ein epitaktisches Aufwachen der Schicht auf den verbliebenen Kern schließen läßt. (Siehe dazu Abb. III/43). Bei ausreichend langer Reaktionszeit läuft die Reaktion vollständig ab. In großem Siliziumüberschuß können die wieder ausgeschiedenen Borcarbidmischkristalle frei wachsen, was zu geradlinig begrenzten Körnern führt. Diese unterscheiden sich stark von den splittrigen Ausgangspartikeln. Das Gefügebild in Abb. III/40 veranschaulicht diesen Vorgang. Während links im Bilde der Rand des ehemaligen (feinkörnigen) Borcarbidgrünlings zu sehen ist, zeigen sich in der Siliziumschicht große und kleine ausgeschiedene Kristalle. Die großen Partikel (= Borcarbid-MK) sind vorwiegend gut gewachsen. Die kleinen Ausscheidungen bestehen aus SiC und Borcarbid-MK, wie mit der Mikrosonde nachgewiesen werden konnte.

Die röntgenographische Untersuchung hat ergeben, daß das mit Silizium koexistente Borcarbid ein im Vergleich zum reinen  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  deutlich aufgeweitetes Gitter hat. Proben, die beide Phasen des Borcarbids (Kern und Ummantelung) enthalten, lassen eine genaue Bestimmung der Gitterparameter zu, da die Interferenzmuster der Phasen getrennt sind und die Zuordnung und Korrektur der Linien einfach ist.

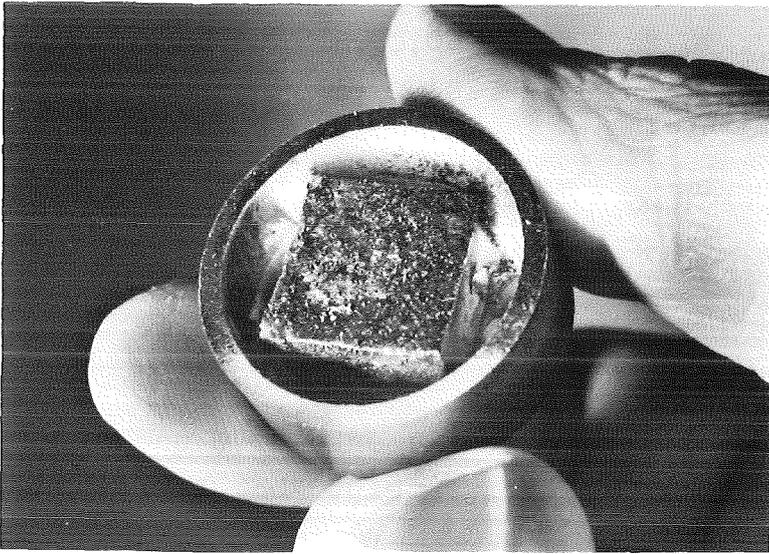


Abb. III/41  
Mit Silizium  
infiltrierter  
Borcarbidkörper  
( $T = 1700^{\circ}$ , Argon)

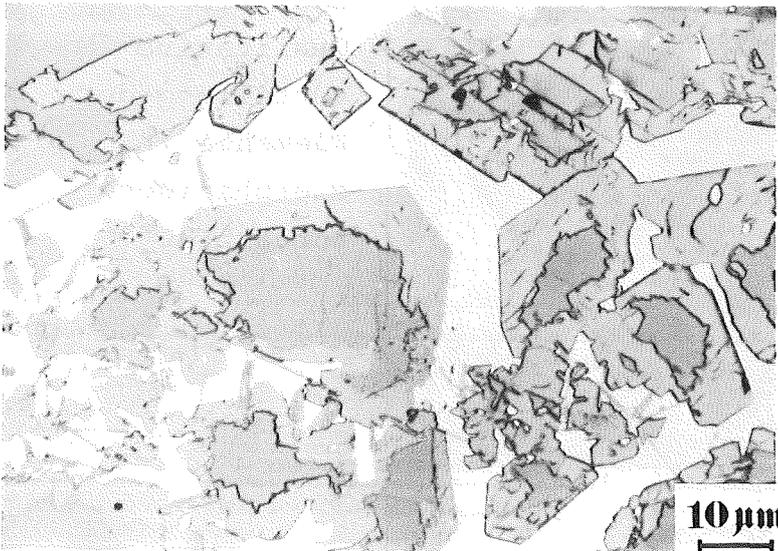


Abb. III/42  
Gefüge eines in-  
filtrierten  
Borcarbidkörpers  
( $T = 1700^{\circ}$ , 10', Ar)

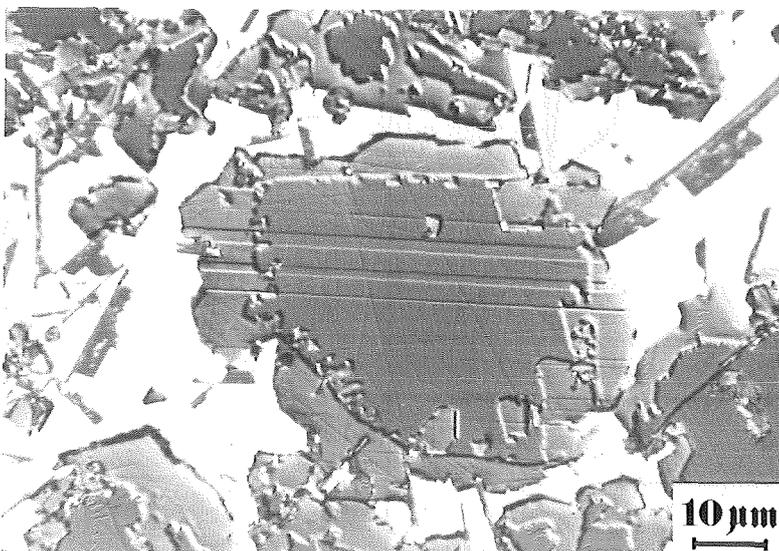


Abb. III/43  
Epitaktisches  
Aufwachsen des  
ausgeschiedenen  
Borcarbidmisch-  
kristalls

Folgende Werte wurden bestimmt ( $\pm 0.1 \mu\text{m}$ ):

$\text{B}_{12}\text{C}_3$  - Kern:  $a_{\text{hex}} = 560,0 \mu\text{m}$   
 $c_{\text{hex}} = 1204,0 \mu\text{m}$

Borcarbid-MK  
 (Ummantelung)  $a_{\text{hex}} = 565,1 \mu\text{m}$   
 $c_{\text{hex}} = 1243,2 \mu\text{m}$

Mit der Mikrosonde wurden Linienanalysen über zweiphasige Borcarbidkörner durchgeführt.

Die (unkorrigierte) Verteilung der drei Elemente B, C und Si innerhalb des zweiphasigen Borcarbidkorns zeigt Abb. III/44.

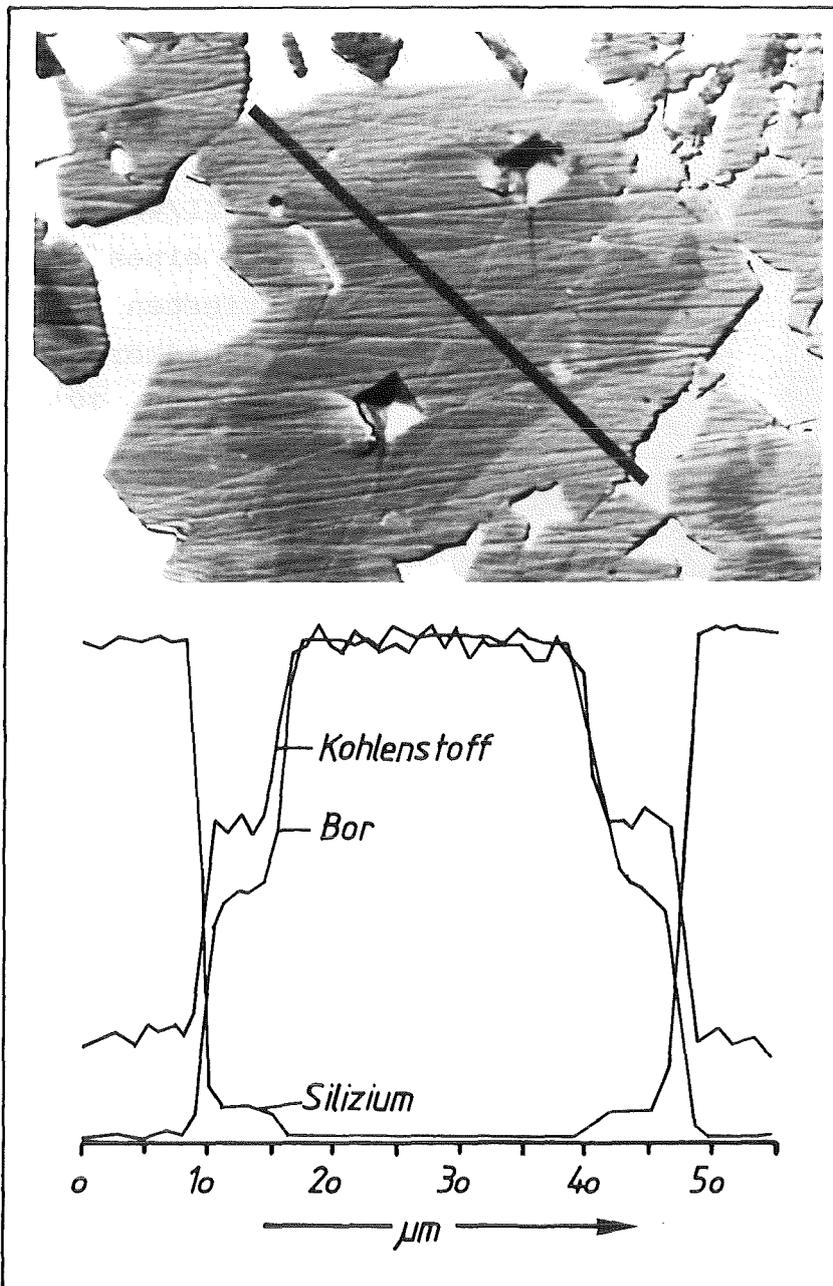


Abb. III/44  
 Qualitative  
 Verteilung der  
 Elemente in  
 zweiphasigen  
 Borcarbid

In der Kernzone liegt reines Borcarbid ( $B_{12}C_3$ ) vor, während in den Randzonen Silizium gelöst ist.

Durch Punktanalysen wurden die Anteile der Elemente quantitativ bestimmt, wobei folgende Referenzsubstanzen zur Kalibrierung bzw. Korrektur der Meßwerte verwendet wurden:

- SiC (Einkristall)
- $B_{12}C_3$  (heißgepreßt)
- Silizium (Einkristall)

Die Ergebnisse der Punktanalyse sind in Tab. III/8 aufgeführt, die auch die Meßwerte der anderen Gefügebestandteile enthält.

Tab. III/8 Anteile der Elemente B, C und Si in den einzelnen Gefügebestandteilen des Dreiphasenfeldes Borcarbid-MK/SiC/Si-MK.

Probenherstellung: Infiltration bei  $1700^{\circ}C, 10'$ .

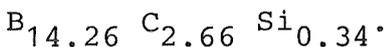
Phase	B	C	Si
$B_{12}C_3$ - Kern	$80,00 \pm 0,44$ (78,25)	$19,92 \pm 0,34$ (21,63)	$0,047 \pm 0,027$ (0,12)
Borcarbid- Um- mantelung	$82,62 \pm 0,93$ (78,82)	$15,41 \pm 0,70$ (16,32)	$1,96 \pm 0,34$ (4,86)
Si-Mischkristall	$4,52 \pm 0,47$ (1,81)	$1,72 \pm 0,59$ (0,76)	$93,75 \pm 0,15$ (97,43)
Siliziumcarbid- MK	$2,99 \pm 1,50$ (1,61)	$47,28 \pm 0,88$ (28,29)	$50,03 \pm 1,04$ (70,10)

Alle Angaben in at% (gew%) .  
Toleranzen geben die Standardabweichung von jeweils 10 Messungen an.

Der geringe Anteil des Siliziums im Kern wird vermutlich durch Oberflächeneffekte vorgetäuscht, indem beim Polieren der Probe Silizium aus der Umgebung über die Partikel geschmiert wird.

Die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Borcarbids unterscheidet sich also deutlich vom ursprünglichen Material. Die Umhüllung ist borreicher und der geringere Kohlenstoffgehalt deutet darauf hin, daß Kohlenstoff durch Silizium substituiert wird. Der dadurch freiwerdende Kohlenstoff reagiert mit Silizium zu SiC, wobei auch dieses geringe Mengen Bor löst.

Aufgrund der Messungen muß die für den Borcarbidmischkristall vorgeschlagene Bruttoformel  $B_{12} (C_{3-x} Si_x)$  modifiziert werden. Die angegebenen Meßwerte führen zu folgender Formel:



Die Analyse von Proben unterschiedlicher Herstellungstemperatur hat ergeben, daß die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten in allen Phasen sehr gering ist und die Unterschiede teilweise innerhalb der Fehlergrenzen des Meßverfahrens liegen.

Der Vergleich eigener Meßwerte mit Literaturangaben zeigt teilweise gute Übereinstimmung. Lipp /130/ berichtet über siliziumhaltiges Borcarbid, das ein aufgeweitetes Gitter mit  $a_{\text{hex}} = 565 \text{ pm}$ ,  $c_{\text{hex}} = 1235 \text{ pm}$  hat.

Die Zusammensetzung von

85,91 at%	( = 81,6 gew%)	B
11,66 at%	( = 12,3 gew%)	C und
2,43 at%	( = 6,0 gew%)	Si

wurde durch naßchemische Analyse bestimmt.

Leimer /16/ gibt die Löslichkeit von SiC in Borcarbid bei  $1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 2.16 at% (= 4.2 gew%) an. Nieminsky /131/ hat über CVD-Verfahren ein Borcarbid erhalten das folgende Analyse hat:

78,8 at% ( = 74.5 gew%) B  
 18,9 at% ( = 19.9 gew%) C und  
 2,3 at% ( = 5.7 gew%) Si.

Verglichen mit den eigenen Meßwerten hat dieses Borcarbid ein anderes B/C-Verhältnis, was auf eine Substitution von B- und C-Atomen durch Si schließen läßt.

Bei der Untersuchung der sinterfördernden Wirkung von Silizium auf Borcarbid stellt Ekbohm /73/ eine Löslichkeit von mindestens 2 gew% Si fest.

Hase et al. /132/ haben die Löslichkeit von Si in Borcarbid durch Diffusionspaare aus SiC- und  $B_{12}C_3$ -Einkristallen bestimmt und geben für 2100 °C eine Löslichkeit von nur 0,36 gew% SiC an, die bei 1800 °C auf 0,28 gew% zurückgehen soll. Diese Werte müssen als zu niedrig betrachtet werden.

Die gemessene Löslichkeit von Bor in SiC liegt mit 1,61 gew% B deutlich über den aus der Literatur bekannten Werten.

Shaffer /33/ schließt eine Löslichkeit von Bor in  $\alpha$ -SiC bei 2450 - 2500 °C über 0,2 gew% aus. Prochazka /133/ findet bei 2100 °C eine Löslichkeit von ca. 0,2 gew%B.

Sehr hohe Werte für die Löslichkeit von B in SiC erhalten Meerson et al. /87/, die sie bei 1600 °C mit 13,2 gew% B angeben (Herstellung der Proben über einen CVD-Prozeß).

Eine Veränderung der Gitterparameter von SiC stellen sie trotzdem nicht fest. Aus einer in derselben Arbeit aufgeführten Tabelle geht hervor, daß andere russische Forscher Löslichkeiten zwischen 2 und 7,8 gew% gemessen haben.

Murata /134/ gibt die Löslichkeit von Borcarbid in SiC mit 0,5 gew% (= 0,36 mol%) bei 2200 °C an.

Die Frage, ob die Lösungen durch Substitution oder Einlagerung entstehen, kann noch nicht beantwortet werden, doch kann man aufgrund der Bindungsverhältnisse und der relativ geringen Atomabstände die Substitution als wahrscheinlicheren Vorgang annehmen.

In der Literatur finden sich Angaben, die die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Phasenbeziehungen bestätigen. Vorab muß aber geklärt werden, warum Leimer /16/ das Gleichgewicht zwischen Borcarbid-MK und Si-MK nicht erkannt hat. Der Grund dafür ist in den langen Glühzeiten der Proben zu suchen, die nicht zu einem thermodynamischen Gleichgewicht, sondern zum Abdampfen des Siliziums geführt haben. Aus den angegebenen Tabellen geht hervor, daß Leimer durch Heißpressen von Borcarbid und Silizium dreiphasige Proben mit  $B_{12}C_3$ , SiC und Si erhalten hat. Bei dem hohen Dampfdruck des Siliziums verwundert es nicht, daß nach 8-stündiger Glühung bei  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. 6-stündiger Glühung bei  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  kein Silizium mehr in den Proben gefunden wird und dieses daher als Gleichgewichtsphase nicht mehr erkannt wird. Das Abdampfen des Siliziums bei hohen Temperaturen wird bereits bei Finlay /135/ beschrieben, dessen Patent das Heißpressen von Borcarbid mit Silizium umfaßt. Bei Mischungen aus Borcarbid und 25 gew% Silizium findet er nach dem Heißpressen bei  $2150\text{ }^{\circ}\text{C}$  kein Silizium mehr.

Auch Bryjak et al. /136/ finden nach dem Heißpressen von Borcarbid und 10 gew% Silizium die drei koexistenten Phasen Borcarbid, Siliziumcarbid und Silizium. Nach zweistündiger Glühung bei  $1480\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann Silizium nicht mehr nachgewiesen werden.

Die tatsächlich vorliegenden Phasenbeziehungen erwähnt Taylor /58/, der sich die Infiltration von Borcarbid mit Silizium patentieren ließ. Bei der Infiltration beobachtet er die Reaktion von einem Teil des Siliziums mit Borcarbid zu Siliziumcarbid, so daß die fertigen Körper aus diesen drei koexistenten Phasen bestehen.

Die vorgeschlagenen Phasenbeziehungen erklären auch die in der Literatur /66/ erwähnte Bildung von freiem Silizium bei der Sinterung von Siliziumcarbid mit Bor als Sinterhilfsmittel. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze liegt die Zusammensetzung innerhalb des Dreiphasenfeldes SiC-MK /  $B_{12}C_3$ -MK / Si-MK.

## III.2.3.2 Borcarbid und Hartstoffe mit Phasenumwandlungen

Durch Dispersion einer speziellen zweiten Phase in eine keramische Matrix kann die Reißfähigkeit und Festigkeit erhöht werden. Die Ursache dafür sind Spannungen, die bei der Volumenänderung infolge einer Phasenumwandlung der zweiten Phase induziert werden. Werkstoffe, deren Eigenschaften durch eine umwandlungsfähige zweite Phase verbessert sind, bezeichnet man als umwandlungsverstärkt. Die Mechanismen dieser Verstärkung sind noch nicht vollständig geklärt /79/.

Das bekannteste Beispiel dieser Werkstoffklasse ist die Kombination Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) / Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ). Phasenumwandlungen, die mit einer Volumenänderung verbunden sind, treten außer bei  $\text{ZrO}_2$  auch bei Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ) und Bornitrid (BN) auf.

In /137/ werden folgende Voraussetzungen genannt, unter denen eine Umwandlungsverstärkung erwartet werden kann:

1. Matrix und Dispergat müssen koexistente Phasen sein. Bei der Herstellung, bei der die höchste Temperatur zu erwarten ist, der die Phasen ausgesetzt sind, darf keine Reaktion ablaufen.
2. Das Dispergat muß hinreichend fein sein, damit die Spannung infolge der Phasenumwandlung keine weitreichende Wirkung hat. Das Dispergat darf keinem oder nur geringem Kornwachstum unterliegen.
3. Die Phasenumwandlung der zweiten Phase sollte während der Abkühlung von der Herstellungstemperatur bei so niedriger Temperatur erfolgen, daß die Matrix bereits hart und spröde ist. Volumenänderungen in einer nachgiebigen Matrix haben keine Spannungen zur Folge.

Die Wechselwirkung zwischen Borcarbid und  $\text{HfO}_2$  bzw.  $\text{ZrO}_2$  wurde an folgenden Proben untersucht:

1. 90 Vol% ( $\hat{=}$  70 gew%)  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  + 10 Vol% ( $\hat{=}$  30 gew%)  $\text{HfO}_2$
2. 90 Vol% ( $\hat{=}$  80 gew%)  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  + 10 Vol% ( $\hat{=}$  20 gew%)  $\text{ZrO}_2$

Die Proben wurden in einer Graphitmatrize heißgepreßt (30 MPa). Bei Temperaturen um  $1800^\circ\text{C}$  setzte Reaktion ein. Die Verdichtung kam nicht zum Abschluß. Nach dem Abkühlen und Ausstoßen der Probe wurde starker Massenverlust ( $\sim 40\%$ ) gemessen. Die mechanische Festigkeit der Proben war vernachlässigbar gering. Röntgenographisch konnte  $\text{ZrB}_2$  bzw.  $\text{HfB}_2$  nachgewiesen werden.

Der Gewichtsverlust der Proben und die Zersetzung des Borcarbids lassen sich mit der folgenden Reaktion erklären:



$$\Delta G_r = 30.4 + 1462.0 - 562.8 - 1144.4 = -214.8 \frac{\text{kJ}}{\text{Formelumsatz}}$$

und



$$\Delta G_r = 30.4 + 1430.2 - 625.3 - 1144.4 = -309.1 \frac{\text{kJ}}{\text{Formelumsatz}}$$

Der zur Reaktion benötigte Kohlenstoff entstammt der Graphitmatrize. Die Versuche zeigen, daß eine Umwandlungsverstärkung von Borcarbid durch  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  nicht möglich ist.

Eine mit Borcarbid koexistente Phase ist das Bornitrid (BN), das in drei allotropen Modifikationen existiert. Thermodynamisch stabil ist nur die hexagonale Modifikation, die ein Gitter ähnlich dem des Graphits hat. Das kubische (Zinkblendegitter) und hexagonale (Wurtzitgitter) Bornitrid sind metastabil und können nur über eine Hochdrucksynthese hergestellt werden.

Die Dichte der stabilen Modifikation beträgt  $2,29 \text{ gr/cm}^3$ , die der beiden metastabilen Modifikationen  $3,49 \text{ gr/cm}^3$ . Pilyankevich et al. /138/ geben folgende Beziehung zwischen den Phasen an, siehe Abb. III/45.

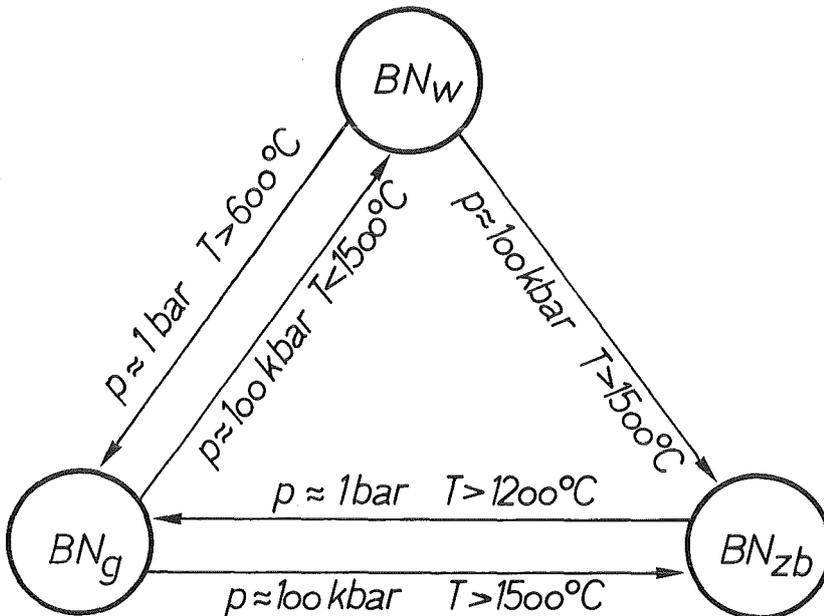


Abb. III/45 Bedingungen für die Phasenumwandlungen von Bornitrid /138/

Die Phasenumwandlung der metastabilen in die stabile Modifikation ist mit einer sehr großen Volumenzunahme von ca. 52.4 % verbunden. (Zum Vergleich: Bei der Umwandlung von tetragonalem in monoklines Zirkonoxid ändert sich das Volumen um ca. 3 - 5 %). Wegen der großen Volumenzunahme müßten die BN-Partikel extrem klein sein, da sonst das Gefüge bei der Umwandlung gesprengt wird.

Ungünstig für die Verwendung bei Borcarbid sind die relativ niedrigen Umwandlungstemperaturen bei Normaldruck. Bei den zur Verdichtung notwendigen Temperaturen von  $> 1900^\circ\text{C}$  ist mit weitgehender Umwandlung bereits während der Herstellung zu rechnen. Durch Anwendung sehr hoher Drücke könnte die Umwandlung verhindert werden, was aber mit großem apparativem Aufwand verbunden wäre. Aus diesem Grunde wurden keine experimentellen Arbeiten mit den Hochdruckmodifikationen des Bornitrids durchgeführt.

## III.2.3.3 Mischkristallbildung bei Borcarbid

Bei den metallischen Werkstoffen hat die Mischkristallbildung großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. In der Regel werden die Zugfestigkeit und Härte durch Mischkristallbildung erhöht. Bei keramischen Werkstoffen beeinflußt die Lösung fremder Atome nicht nur die Eigenschaften, sondern auch das Sinterverhalten. Dies trifft insbesondere für die "Sialone" zu, die im Idealfall einen (einphasigen) Siliziumnitridmischkristall darstellen. Die folgenden Versuche sollen zeigen, welche Elemente sich in Borcarbid lösen und inwieweit die Eigenschaften dadurch verändert werden.

Der große Homogenitätsbereich des Borcarbids zeigt, daß die Bindungskräfte im Gitter einen gewissen Atomaustausch zulassen. Daraus ergibt sich die Frage, ob sich auch Fremdelementatome außer Bor und Kohlenstoff einbauen lassen. Theoretische Vorbetrachtungen werden dadurch erschwert, daß bis heute nicht geklärt ist, auf welche Weise der große Homogenitätsbereich zustande kommt. (Siehe Kap. II.2.2).

Bei der Untersuchung der Struktur von Borcarbid stellen Barney et al. /139/ fest, daß verschiedene Lückenpositionen im Gitter die Aufnahme von größeren Fremdatomen ermöglichen. Im Inneren jedes Bori cosaeders befindet sich ein Hohlraum von ca. 160 pm Durchmesser. Den größten Raum finden die Autoren zwischen drei Bor- und einem C-Atom mit 180 pm Durchmesser.

Ein wichtiges Kriterium ist die Größe der einzubauenden Atome. In Tab. III/9 sind die kovalenten Atomradien verschiedener Elemente aufgeführt.

Tab. III/9 "Kovalente" Atomradien [in pm]

Element	Be	B	C	N	Al	Si	P	S
Radius	90	82	77	75	118	111	106	102

Für Aluminium wird der (metallische) Atomradius auch mit 143 pm angegeben /144/. In /19/ wird festgestellt, daß der effektive Radius des Al-Atoms bei Festkörperreaktionen auf 135 - 140 pm absinken kann.

Einige dieser Elemente bilden mit Bor Verbindungen, die mit Borcarbid isotyp sind. Bei ungefährrer Übereinstimmung der Gitterparameter besteht die Möglichkeit einer vollständigen Mischkristallreihe.

Bei La Placa et al. /140/ findet sich eine Aufstellung von Borverbindungen, die mit Borcarbid isotyp sind. In Tab. III/10 sind die hexagonalen Gitterparameter der Verbindungen angegeben.

Tab. III/10 Hexagonale Gitterparameter von mit Borcarbid isotypen Verbindungen /140/

	a [pm]	c [pm]	c/a
β-Bor	490.8	1256.7	2.561
B <sub>7</sub> O	537.0	1231.0	2.292
B <sub>4</sub> C	560.0	1212.0	2.164
B <sub>13</sub> P <sub>2</sub>	598.4	1185.0	1.980
B <sub>13</sub> As <sub>2</sub>	614.2	1189.2	1.936
B <sub>4</sub> Si	633.0	1273.6	2.012
eigene Messungen der Gitterparameter von Borcarbid ergeben:			
B <sub>4</sub> C	559.5	1204	2.15
B <sub>8</sub> C	560.0	1222	2.18

Silizium

Im Hinblick auf eine Verbesserung des Oxidationswiderstandes wäre vor allem ein Mischkristall aus  $B_{12}C_3$  und einem Siliziumborid ( $SiB_3$  oder  $SiB_4$ ) interessant. Meerson et al. /141/ wollen eine vollständige Mischkristallbildung zwischen  $B_{12}C_3$  und  $B_4Si$  gefunden haben. Die Angaben zu diesen Experimenten lassen jedoch Zweifel an der Richtigkeit der Aussagen aufkommen. Die Glühtemperaturen bestimmter Zusammensetzungen  $B_4C$ - $B_4Si$  werden zum Teil mit über  $1500^\circ C$  angegeben. Bei Ca.  $1350^\circ C$  zersetzt sich  $B_4Si$  aber peritektisch (siehe III.2.3.1.5). Auch werden viel zu hohe Härten für die "Legierung" genannt ( $HV_{max} = 7000$ ). Leimer /16/, der die Experimente nachvollzog, konnte die Aussagen von Meerson nicht bestätigen.

Für die eigenen Untersuchungen wurden die Pulver aus den Elementen oder aus vorlegierten Pulvern zusammengesetzt. Folgendes vorlegiertes Borsilizid wurde verwendet:

Borsilizid $B_4Si$	Hersteller:	CERAC
	Art.Nr.:	B - 1123
	Partikelgröße:	ca. 2 $\mu m$
	Reinheit:	98 %
	Röntgenanalyse:	$B_4Si$ und geringe Mengen $B_6Si$ , Si.

Borcarbid wurde mit  $B_4Si$  in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt und unterschiedlich wärmebehandelt (heißgepreßt, geschmolzen), was im einzelnen Tab. III/11 zu entnehmen ist.

Versuche, Proben unterhalb der Zersetzungstemperatur von  $B_4Si$  ( $= 1350^\circ C$ ) zu verdichten, waren nicht erfolgreich. Auch bei  $1450^\circ C$ , wo die peritektische Zersetzung relativ schnell abläuft, konnten keine polierfähigen Proben erhalten werden.

Ein dichtes Gefüge wurde durch Lichtbogenschmelzen und anschließendes Glühen erhalten, wobei jedoch eine Verschiebung der Zusammensetzung aufgetreten ist. Das Gefügebild (Abb. III/39) zeigt freies Silizium, was auf Borverlust beim Schmelzen zurückzuführen ist.

Zusammensetzung (mol %)			Herstellungs- bedingungen	Phasen (röntgenographisch)	Gefüge
B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> Si				
50	50	o	1450°C/15'/30MPa +Glühung 40h 1100°C	B <sub>4</sub> C, B <sub>4</sub> Si, (B <sub>6</sub> Si?)	nicht präparierbar, porös
50	50	o	2010°C/ 5'/30MPa	B <sub>4</sub> C-MK, B <sub>6</sub> Si, Si	dreiphasig
50	50	*	geschmolzen + Glühung 40h 1100°C	B <sub>4</sub> C-MK, B <sub>4</sub> Si, Si	dreiphasig
60	40	o	1450°C/15'/30MPa	B <sub>4</sub> C, B <sub>4</sub> Si	nicht präparierbar, porös
60	40	*	1940°C/15'/30MPa	B <sub>4</sub> C-MK, B <sub>6</sub> Si, Si	dreiphasig
85	15	o	1930°C/10'/30MPa	B <sub>4</sub> C-MK, B <sub>6</sub> Si, Si	dreiphasig
95	5	o	1980°C/10'/30MPa	B <sub>4</sub> C-MK	einphasig
<p>* = B<sub>4</sub>Si in Form von Bor und Silizium eingewogen  o = B<sub>4</sub>Si als vorlegiertes Pulver eingewogen</p>					

Tab.III/11. Probenzusammensetzung, Herstellungsbedingungen und Ergebnisse des pseudobinären Systems B<sub>4</sub>C- B<sub>4</sub>Si.

Sowohl die röntgenographische Phasenanalyse als auch die Gefüge sagen eindeutig aus, daß Borcarbid und  $B_4Si$  keine Mischkristallreihe bilden.

Das Gitter des Borcarbids ist durch die Lösung von Silizium aufgeweitet, worauf bereits in Abschnitt III.2.1.1.5 hingewiesen worden ist.

### Phosphor

Der Unterschied zwischen den Gitterparametern von Borphosphid ( $B_{13}P_2$ ) und Borcarbid ist geringer ( $\Delta a = 38$  pm,  $\Delta c = 27$  pm) als der von Siliziumborid ( $SiB_4$ ) und Borcarbid ( $\Delta a = 33$  pm,  $\Delta c = 61$  pm). In seinen Untersuchungen stellt La Placa /140/ fest, daß  $B_{13}P_2$  möglicherweise noch härter als Borcarbid ist. Härteangaben werden keine gemacht. Aus Borphosphid  $B_{13}P_2$ , dessen Herstellung in /142/ beschrieben ist, stellt Peret /143/ in einem patentierten Verfahren Schleifscheiben und -steine her. Produkte mit technischer Bedeutung, die die Erkenntnisse des inzwischen 22 Jahre alten Patents realisieren, sind bisher nicht bekannt geworden.

Zur Untersuchung möglicher Mischkristallbildung wurden verschiedene Zusammensetzungen heißgepreßt. Dazu wurde auch ein vorlegiertes Pulver verwendet:

Borphosphid $B_{13}P_2$	Hersteller:	CERAC
	Art.Nr.	B - 1087
	Partikelgröße:	- 325 mesh
	Reinheit:	99.5 %

Versuche, Phosphor in elementarer Form einzubringen waren erfolglos, da dieser bereits bei geringen Temperaturen (200 ... 600 °C) abdampft.

Zusammensetzung (mol %)		Herstellungs- bedingungen	Phasen (röntgenographisch)	Gefüge
$B_{12}C_3$	$B_{13}P_2$			
80	20	2050°C/15'/30MPa	$B_{12}C_3, B_{13}P_2$	schlecht präparierbar, porös  zweiphasig, siehe Abb.III/46
80	20	2150°C/15'/30MPa	$B_{12}C_3, B_{13}P_2$	
40	60	2150°C/15'/30MPa	$B_{12}C_3, B_{13}P_2$	
80	20	geschmolzen	$B_{12}C_3, B_{13}P_2$	
$B_{12}C_3$	" $B_{12}Al_3$ "			
50	50	1500°C/20'/30MPa	$B_{12}C_3, ?$	nicht präparierbar, porös
75	25	2100°C/15'/30MPa	$B_{12}C_3$ -MK	[ fast einphasig, geringe Mengen einer 2. Phase
50	50	2100°C/15'/30MPa	$B_{12}C_3$ -MK	

Tab.III/12 Probenzusammensetzung, Herstellungsbedingungen und Ergebnisse in den pseudobinären Systemen  $B_{12}C_3 - B_{13}P_2$  und  $B_{12}C_3 - "B_{12}Al_3"$  .

Tabelle III/12 gibt über die verschiedenen Zusammensetzungen und die Herstellung Auskunft.

Durch Heißpressen kann auch bei höchsten Temperaturen keine dichte Probe ( $\approx 85\%$  th.D.) hergestellt werden. Die Porosität ist so groß, daß Spiritus kapillar aufgesogen wird. Trotz der hohen Temperaturen ist der Massenverlust während des Pressens minimal, was auf einen geringen Dampfdruck des Borphosphids schließen läßt.

Durch Lichtbogenschmelzen wurde ein zweiphasiges Gefüge erhalten, das in Abb. III/46 dargestellt ist.

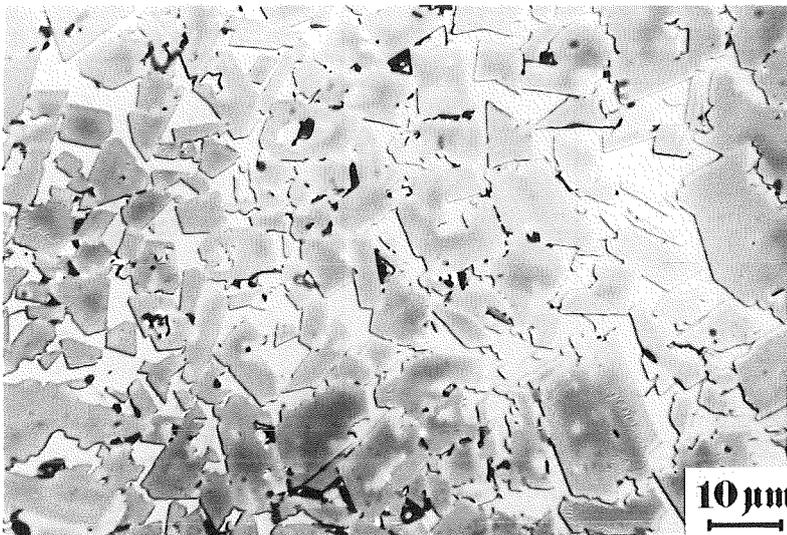


Abb. III/46  
Borcarbid (dunkel, HV 0,1 = 4100) in Borphosphidmatrix (hell, HV 0,1 = 3080) Schmelzprobe, geätzt)

Wie die röntgenographische Untersuchung zeigt, sind alle Proben zweiphasig. Eine Änderung der Gitterparameter, die auf eine gewisse gegenseitige Löslichkeit schließen ließe, wurde weder bei Borcarbid noch bei Borphosphid gemessen.

Schwefel

Entsprechende Versuche, Schwefel in das Borcarbidgitter einzubauen, waren ebenfalls erfolglos. Der in elementarer Form eingesetzte Schwefel dampfte bei niedrigen Temperaturen ohne Reaktion ab. In /5/ findet sich der Hinweis, daß Schwefel mit Borcarbid bis 1200 °C keine Reaktion zeigt.

Aluminium

Lipp et al. /144/ finden beim Kontakt zwischen Borcarbid und flüssigem Aluminium eine Vergrößerung der Gitterparameter und führen das auf die Lösung von Aluminium in Borcarbid zurück. Durch einstündiges Heißpressen bei 1800 °C oder vierstündige Glühung bei 1500 °C erhalten sie ein Borcarbid mit den Gitterparametern  $a_{\text{hex}} = 565 \text{ pm}$ ,  $c_{\text{hex}} = 1239 \text{ pm}$ , dem sie die Formel  $B_{12}C_2Al$  zuschreiben.

Neidhard et al. /145/ bestätigen diese Resultate, finden aber bei der Reaktion zwischen Borcarbid und Aluminium noch  $AlB_2$ , das mit dem Carbid koexistent ist. Die Gitterparameter werden mit  $a_{\text{hex}} = 564.2 \text{ pm}$ ,  $c_{\text{hex}} = 1236.7 \text{ pm}$  angegeben. Die Analyse dieses Borcarbids lautet: 85.3 at% B, 9.5 at% C und 5.2 at% Al.

Auch Kerler /19/ läßt Borcarbid mit flüssigem Aluminium reagieren. Bei 1290 °C ist die Reaktion nach 8 Stunden abgeschlossen. Das Borcarbid, für das er die Formel  $B_{12}C_2Al$  angibt, hat folgende Gitterparameter:

$a_{\text{hex}} = 564 \text{ pm}$ ,  $c = 1240 \text{ pm}$ .

Theoretisch besteht  $B_{12}C_2Al$  aus:

80.0 at% Bor	≐	71.76 gew%
13.3 at% Kohlenstoff	≐	13.24 gew%
6.7 at% Aluminium	≐	15.0 gew%

Ekbon /73/ stellt fest, daß sich 1 gew% Al in Borcarbid lösen läßt.

Mechanische Eigenschaften dieses Al-haltigen Borcarbids werden nirgends erwähnt.

In den eigenen Versuchen gelang es nicht, Borcarbid mit metallischem Aluminium reagieren zu lassen. Beim Schmelzen im Tiegel entmischt sich die Zusammensetzung; Aluminium ( $\rho = 2.7 \text{ gr/cm}^3$ ) setzt sich ab, während Borcarbid ( $\rho = 2.51 \text{ gr/cm}^3$ ) obenauf schwimmt. Die Benetzung von Borcarbid durch Aluminium ist schlecht, was in /104, 107/ bestätigt wird. Dadurch konnten Borcarbidgrünlinge nicht infiltriert werden. Bei höheren Temperaturen ( $> 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verunreinigt zudem abdampfendes Aluminium das Innere des Ofens, so daß längere Glühungen nicht möglich sind. Durch Heißpressen ( $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C} / 5 \text{ MPa}$ ) und anschließendes Glühen ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C} / 4 \text{ h}$ ) konnte keine Wechselwirkung zwischen Borcarbid und Al beobachtet werden, auch nicht die Bildung der Gleichgewichtsphase  $\text{AlB}_{12}$ . Eine charakteristische Änderung der Partikelform, die wie im Falle des Siliziums auf eine Lösung und Wiederausscheidung hingewiesen hätte, fand nicht statt.

Die Lösung von Aluminium wurde durch Lösung der fiktiven Verbindung " $\text{B}_{12}\text{Al}_3$ " realisiert.

Abb. III/47 veranschaulicht den Vorgang.

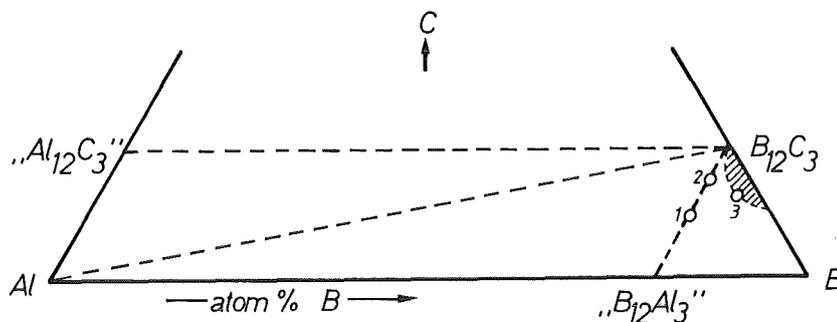


Abb. III/47 Mögliche Lösungsvorgänge im System Al-B-C

Wird nur eine Atomsorte ausgetauscht, kann sich die Zusammensetzung eines echten Substitutionsmischkristalls nur auf der Verbindungsgeraden  $B_{12}C_3 - "Al_{12}C_3"$  oder  $B_{12}C_3 - "B_{12}Al_3"$  bewegen.

Die Probenzusammensetzungen der erwähnten Untersuchungen /144, 19, 145, 73/ liegen auf der Verbindungslinie  $B_{12}C_3 - Al$ .

Bei Zusammensetzungen, die auf der Verbindungslinie  $B_{12}C_3 - "Al_{12}C_3"$  liegen, würden B- durch Al-Atome ausgetauscht. Da jedoch der Austausch des mittleren C-Atoms in Borcarbid bevorzugt stattfindet, liegt die Zusammensetzung eines Al-haltigen Borcarbids eher auf der Linie  $B_{12}C_3 - "B_{12}Al_3"$ .

Die Tatsache, daß die Bedingungen der zitierten Untersuchungen dennoch zu einem Austausch von Kohlenstoff- gegen Aluminiumatomen geführt haben, läßt folgende Schlüsse zu:

- es handelt sich nicht um eine echte Substitution, sondern eine Einlagerung von Al ins Gitter.  
o d e r :
- das verwendete Borcarbid hatte einen Borgehalt  $>80$  at%.  
o d e r :
- die Probenzusammensetzung ist an Kohlenstoff verarmt, etwa durch Bildung von CO.

Die Zusammensetzung der Proben ist in Tab. III/12 aufgeführt.

Die Lage der Röntgeninterferenzen ist bei beiden Zusammensetzungen absolut identisch. Gegenüber dem reinen  $B_{12}C_3$  ist das Gitter des Al-haltigen Borcarbids aufgeweitet. Die Gitterparameter wurden zu  $a_{hex} = 562$  pm,  $c_{hex} = 1226$  pm bestimmt. Ein leichter Massenverlust während des Heißpressens ( $\sim 5$  gew%) wird durch das Abdampfen von Aluminium während der Aufheizphase verursacht. Die Tatsache, daß das Gefüge praktisch einphasig ist, deutet auf eine Verschiebung der Zusammensetzung an die Löslichkeitsgrenze eines borreichen Carbids hin (Punkt 3 in Abb. III/47).

Eine Härtemessung war an diesem dichten, einphasigen Material nicht möglich. Durch die Lösung von Aluminium ist die Matrix derart versprödet, daß mit Lasten von 5... 50 N keine auswertbaren Vickerseindrücke erzeugt werden konnten. Damit war auch ein Ausmessen der Palmquistrißlänge nicht möglich.

Aufgrund der offensichtlichen Eigenschaftsverschlechterung wurden keine weiteren Untersuchungen hierzu angestellt.

#### III.2.3.4 Borcarbid mit anderen Hartstoffen

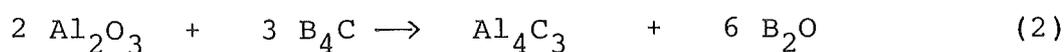
Aus den vorangegangenen Kapiteln geht hervor, daß Borcarbid ein sehr reaktionsfreudiger Stoff ist. Um die Möglichkeiten der Reißzähigkeitssteigerung durch Bildung von Phasengrenzflächen zu erkunden, ist es notwendig, mit Borcarbid koexistente Phasen zu kennen. Die mit Borcarbid koexistenten Phasen zu ermitteln ist Ziel dieses Abschnittes.

In Abschnitt III.2.3.2 ist die Reaktion von Borcarbid mit  $ZrO_2$  und  $HfO_2$  beschrieben worden.

#### Aluminiumoxid $Al_2 O_3$

Lipp /5/ stellt fest, daß bis  $1500\text{ }^{\circ}C$  keine Reaktion zwischen Borcarbid und  $Al_2 O_3$  auftritt. Vasilos /146/ verwendet  $Al_2 O_3$  als Sinterhilfsmittel für Borcarbid. Radford /147/ sintert  $Al_2 O_3$  mit Zusätzen von Borcarbid und findet, daß Borcarbid die Sinterung stark hemmt. In dieser Untersuchung

werden folgende Reaktionen zwischen Borcarbid und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Betracht gezogen:



In Ermangelung thermodynamischer Daten werden die möglichen Reaktionsabläufe abgeschätzt. Reaktion (1) und (2) sind nicht zu erwarten, Reaktion (3) und (4) werden für möglich gehalten. Bei den Experimenten findet Radford jedoch keine Reaktion.

Eine Untersuchung des pseudobinären Schnittes  $\text{B}_{12}\text{C}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  existiert offensichtlich nicht.

Für die eigenen Experimente wurden verschiedene Zusammensetzungen verwendet; siehe Tab. III/13.

Tabelle III/13 Zusammensetzungen des Systems  $\text{B}_{12}\text{C}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$   
(Angaben in gew%)

$\text{B}_{12}\text{C}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Bezeichnung
38.7	61.3	("Balo 1")
56	44	("Balo 2")
68	32	("Balo 3")

Der Literatur ist zu entnehmen, daß Borcarbid und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koexistent sind. Demnach ist ein eutektisches System zu erwarten.

In den erstarrten Schmelzen waren Borcarbid und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  immer vollständig getrennt, was auf Unmischbarkeit der Schmelzen schließen läßt.

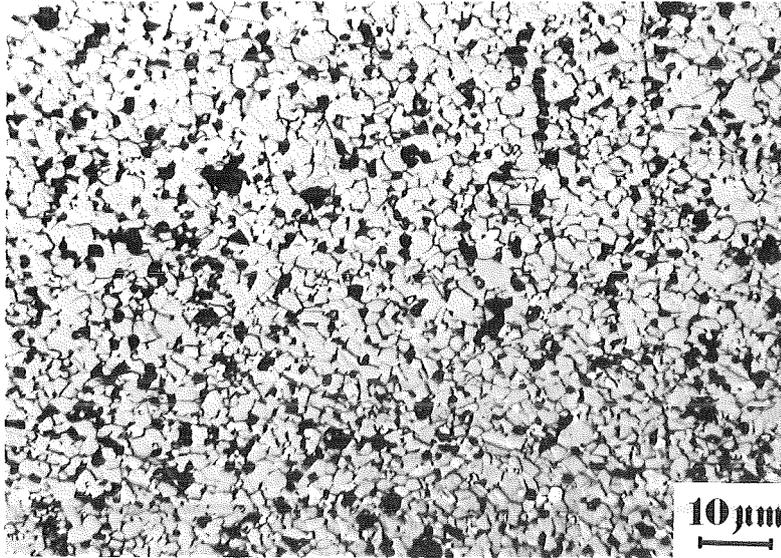


Abb. III/48

"Balo 2" heißgepreßt  
1980 °C / 6' / 30 MPa  
geätzt

$B_{12}C_3$ : hell

$Al_2O_3$ : dunkel

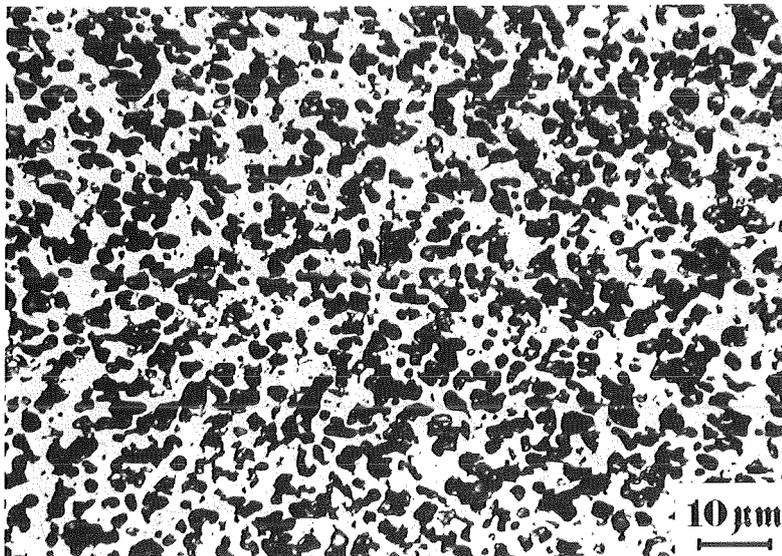


Abb. III/49

"Balo 2" heißgepreßt  
1900 °C / 10' / 30 MPa  
ungeätzt

$B_{12}C_3$ : hell

$Al_2O_3$ : dunkel

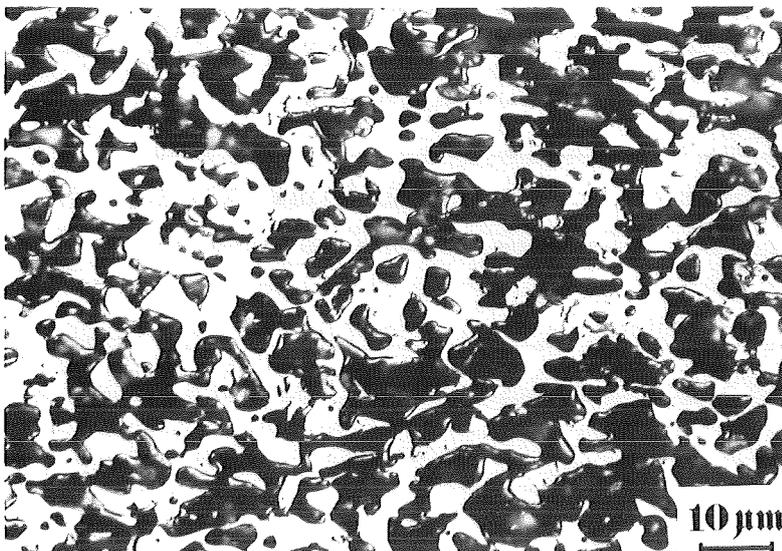


Abb. III/50

"Balo 1" heißgepreßt  
1920 °C / 10' / 30 MPa  
ungeätzt

$B_{12}C_3$ : hell

$Al_2O_3$ : dunkel

Eutektische Gefüge konnten nie beobachtet werden.

Das Gefüge der heißgepreßten Proben zeigen die Abb. III/48 bis III/50. Ab 1950°C tritt erheblicher Massenverlust während der Herstellung auf. Das Gefüge der bei 1980 °C gepreßten Probe läßt den Verlust an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erkennen.

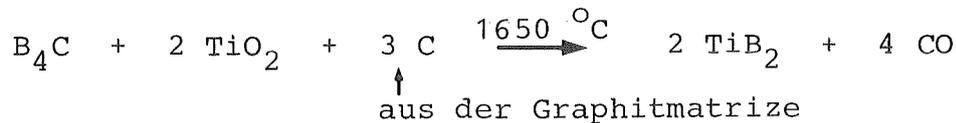
In Abb. III/50 fällt die abgerundete Partikelform des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. Die Morphologie deutet auf hohe Grenzflächenenergie zwischen dem nichtmetallischen Borcarbid und dem keramischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin.

Röntgenographisch konnte keine Wechselwirkung zwischen den beiden Stoffen festgestellt werden. Zur Herstellung dichter Proben muß die Preßtemperatur zwischen 1940 und 1960 °C liegen.

#### Titanoxid TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> (Rutilstruktur) und Borcarbid sind nicht koexistent. Heißpressen der Zusammensetzung 50 gew% TiO<sub>2</sub>, 50 gew% B<sub>12</sub>C<sub>3</sub> führt bei ca. 1700 °C zu TiB<sub>2</sub> und freiem Kohlenstoff. Starker Massenverlust deutet auf das Entstehen von gasförmigem CO oder CO<sub>2</sub> hin.

Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie bestätigt das Versuchsergebnis.



$$\Delta G_{\text{reaktion}} = -380 \frac{\text{kJ}}{\text{Formelumsatz}}$$

Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

Borcarbid und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind nicht koexistent. Bei der röntgenographischen Untersuchung einer Probe, die 10 Min. bei  $1800^\circ\text{C}$  gepreßt (30 MPa) wurde, konnte kein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mehr gefunden werden. Gefunden wurde SiC, Si und Reste des Borcarbids. Der Massenverlust während des Heißpressens ist auf die Entstehung gasförmiger Reaktionsprodukte zurückzuführen.

Titannitrid TiN

Borcarbid und TiN sind nicht koexistent. Bei der Reaktion, die bei ca.  $1600^\circ\text{C}$  eintritt, entsteht u.a.  $\text{TiB}_2$ . Es gelingt nicht, feste Formkörper aus diesen Zusammensetzungen herzustellen.

Aluminiumnitrid AlN

Beim Pressen der Proben der Zusammensetzung 56 gew% AlN + 44 gew%  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  konnte bis  $2000^\circ\text{C}$  keine Reaktion gefunden werden. Identische Röntgeninterferenzen des Ausgangspulvers und der heißgepreßten Proben zeigen, daß beide Phasen koexistent sind. Abb. III/51 zeigt ein Gefüge. Vollständige Dichte konnte durch Heißpressen, bei dem kein Massenverlust auftritt, nicht erhalten werden.

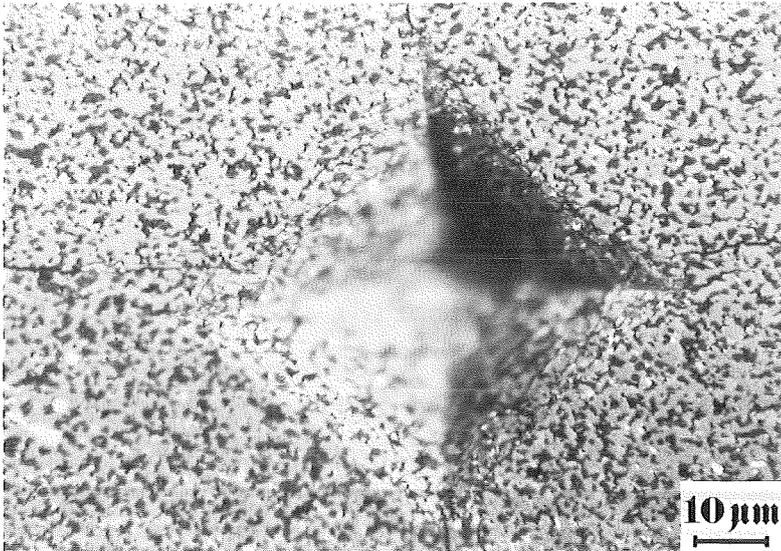


Abb. III/51  
 Borcarbid (hell)  
 und  
 Aluminiumnitrid (dun-  
 kel), heißgepresst  
 (2000°C/20'/30MPa)

#### Carbide der IVa, Va, VIa Übergangsmetalle

Die meisten Carbide der Übergangsmetalle sind untereinander voll mischbar. Diese Mischbarkeit wurde auch zwischen Borcarbid und den Übergangsmetallcarbiden angenommen.

Tennant /61/ ließ sich besonders abrasionsfeste Werkstoffe aus Borcarbid und IVa, Va-Carbiden sowie SiC patentieren, die er angeblich über Schmelzprozesse hergestellt hat. Dabei geht er davon aus, daß Borcarbid die anderen Carbide löst und teilweise wieder ausscheidet.

Greenhouse /148/ stellt aber überrascht fest, daß zwei Carbide,  $B_{12}C_3$  und TiC, miteinander reagieren können. Als Reaktionsprodukte findet er  $TiB_2$ , C und ein unbekanntes  $TiB_x$ .

Spätere Untersuchungen /149, 150, 152, 151/ stellen übereinstimmend fest, daß Borcarbid mit keinem Carbide der Übergangsmetalle koexistent ist.

Boride der IVa, Va und VIa Übergangsmetalle

Über die Systeme zwischen Bor, Kohlenstoff und einem Übergangsmetall liegt umfangreiche Literatur vor. Eine besonders eingehende Untersuchung der ternären Systeme Ti-B-C, Zr-B-C und Hf-B-C hat Rudy /153/ ausgeführt. Die Phasenfeldaufteilungen in diesen Systemen sind durch die Zweiphasengleichgewichte Borcarbid-Metallborid (meistens Diborid) und Metallborid-Metallcarbid gekennzeichnet. Beide Zweiphasengleichgewichte sind eutektische Systeme mit geringen Randlöslichkeiten /154-158/. Nach Unrod /159/ sind die Carbide in den Boriden unlöslich während sich die Boride  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  und  $HfB_2$  zu max. 3 % in den entsprechenden Carbiden TiC, ZrC und HfC lösen. Die analogen Löslichkeiten in der 5. Nebengruppe liegen bei max. 7 %.

Über die Randlöslichkeit im pseudobinären System  $B_{12}C_3$ -Metallborid werden keine quantitativen Angaben gemacht. Sie sind, falls überhaupt vorhanden, minimal.

Die eigenen Versuche wurden durchgeführt, um die angegebenen Gleichgewichte zu überprüfen und um einen Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Tab. III/14 gibt die Zusammensetzung, Herstellungsbedingungen und die Ergebnisse der Versuche wieder.

Eine Probe (1) wurde auf die Verbindungslinie  $B_{12}C_3$ -Metallcarbid gelegt. Probe (2) und (3) liegen auf dem pseudobinären Schnitt  $B_{12}C_3$ -Borid. Probe (2) wurde aus den Elementen Metall, Bor und Kohlenstoff eingewogen, für Probe (3) wurden vorlegierte Pulver verwendet (vgl. Abb. III/52).

Die sich aus diesen Versuchen ergebenden Phasengleichgewichte sind in Abb. III/52 zusammengefaßt, die die bekannten Angaben bestätigen. Die Reaktionen laufen bei den Temperaturen, die zur Verdichtung notwendig sind, schnell und vollständig ab, wie die kurzen Heißpreßzeiten zeigen.

Die röntgenographische Untersuchung der Proben zeigt, daß keine Löslichkeit zwischen den Randkomponenten besteht. Die Lösung großer Übergangsmetallatome müßte eine deutlich meßbare

Zusammensetzung at%				Herstellungsbedingungen °C /min/MPa	Phasen (röntgenographisch)	Gefüge	
Me	B	C					
17	53	30	(1)	2100/14/30	$TiB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Titan
23	70.5	6.5	(2)	2100/12/30	$TiB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	2100/12/30	$TiB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
17	53	30	(1)	2050/11/30	$ZrB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Zirkon
23	70.5	6.5	(2)	2100/13/30	$ZrB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	2070/15/30	$ZrB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
17	53	30	(1)	2020/15/30	$HfB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Hafnium
23	70.5	6.5	(2)	2100/15/30	$HfB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	2050/10/30	$HfB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
17	53	30	(1)	2020/15/30	$VB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Vanadin
23	70.5	6.5	(2)	2100/15/30	$VB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	2050/10/30	$VB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
17	53	30	(1)	2100/10/30	$NbB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Niob
23	70.5	6.5	(2)	2100/10/30	$NbB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	2080/12/30	$NbB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
17	53	30	(1)	1980/14/30	$TaB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Tantal
23	70.5	6.5	(2)	2000/12/30	$TaB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	2000/13/30	$TaB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
15	65	20	(1)	1850,10/30	$CrB_2, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Chrom
23	70.5	6.5	(2)	1850/12/30	$CrB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
12	75	13	(3)	1840/11/30	$CrB_2, B_{12}C_3$	zweiphasig	
15	62	23	(1)	2070/ 9/30	$Mo_2B_5, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Molybdän
21.5	73.5	5	(2)	1990/10/30	$Mo_2B_5, B_{12}C_3$	zweiphasig	
10	77	13	(3)	2010/12/30	$Mo_2B_5, B_{12}C_3$	zweiphasig	
17	53	30	(1)	2100/10/30	$W_2B_5, B_{12}C_3, C$	dreiphasig	Wolfram
21.5	73.5	5	(2)	2100/10/30	$W_2B_5, B_{12}C_3$	zweiphasig	
10	77	13	(3)	2000/14/30	$W_2B_5, B_{12}C_3$	zweiphasig	

Tab. III/14

Zusammensetzung,  
Herstellungsbedingungen  
und Ergebnisse  
in den Systemen  
B - C - Übergangsmetall

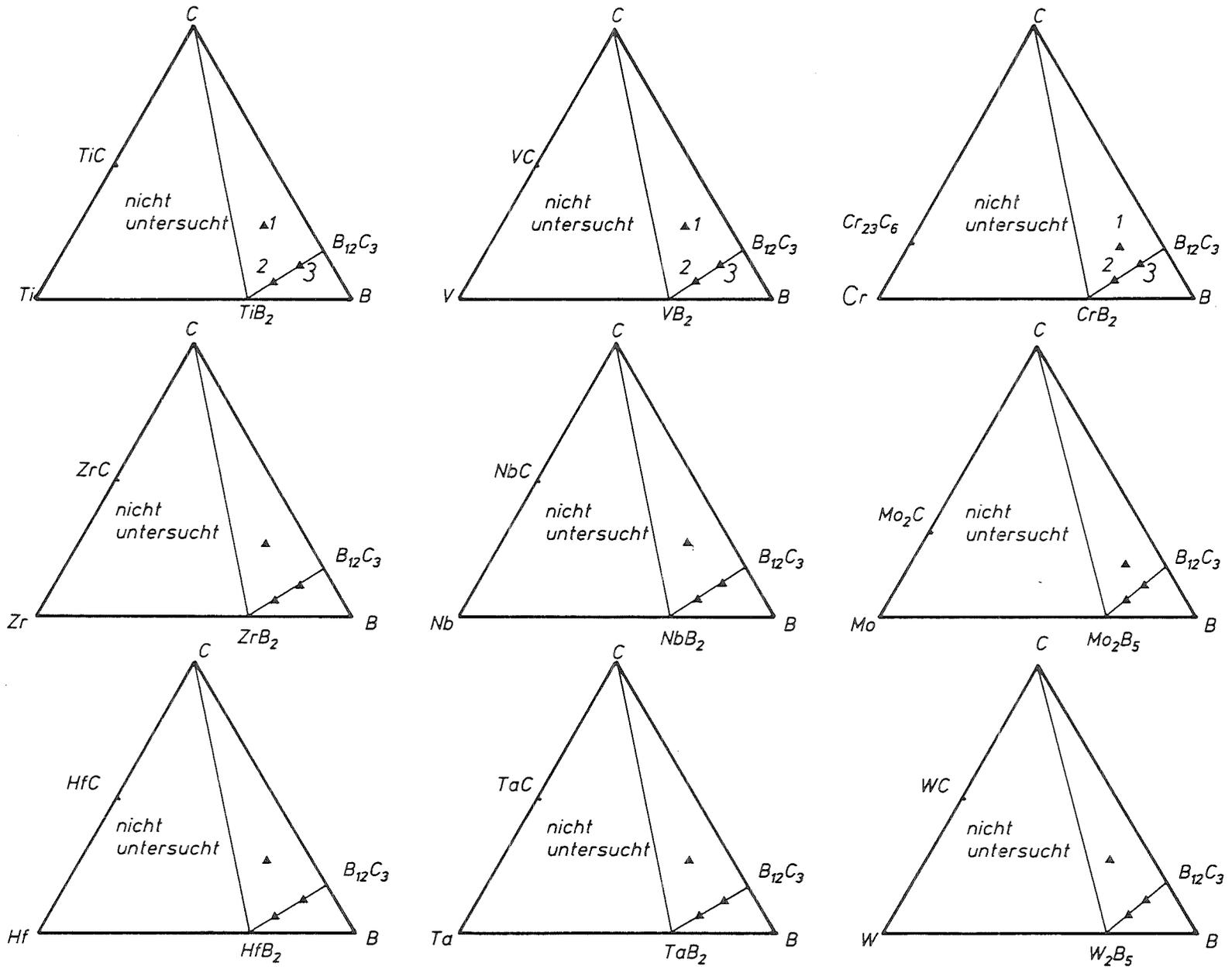


Abb. III/52 Die borreichen Phasengleichgewichte im System Me-B-C (Me = IVA, VA, VIA Übergangsmetalle bei 2050 °C)

Gitterverzerrung im Borcarbid bewirken. Dies konnte nicht beobachtet werden.

Schwankungen in den Gitterparametern der Boride lassen sich auf deren (binären) Homogenitätsbereich zurückführen.

In den quasibinären Systemen  $\text{TiB}_2 - \text{B}_{12}\text{C}_3$ ,  $\text{NbB}_2 - \text{B}_{12}\text{C}_3$  und  $\text{CrB}_2 - \text{B}_{12}\text{C}_3$  wurden Schmelzproben hergestellt.

Ihr Gefüge (Abb. III/53 bis III/55) zeigt, daß es sich tatsächlich um eutektische Systeme handelt.

### Andere Boride

Von den Versuchen, dichte Körper aus Borcarbid und den Boriden von Yttrium, Cer und Lanthan herzustellen, war nur die letztgenannte Kombination erfolgreich.

Borcarbid und Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ ) sind koexistent und können gemeinsam verdichtet werden. Gegenseitige Löslichkeit wird nicht gefunden. Abb. III/52a zeigt das Gefüge einer  $\text{B}_4\text{C}/\text{LaB}_6$  (90/10 mol%)-Zusammensetzung.

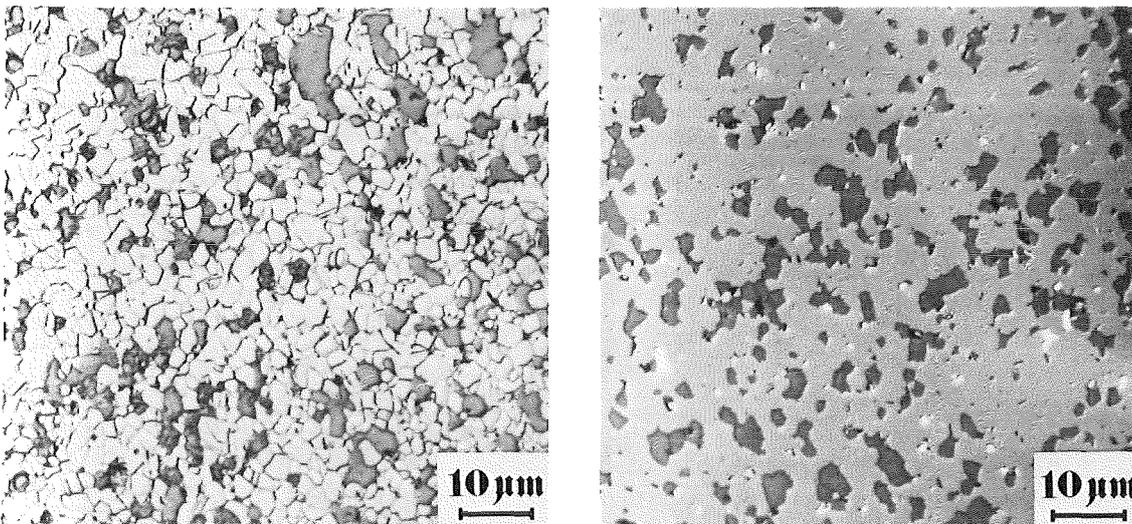


Abb. III/52a:  $\text{B}_4\text{C}$  (hell)/ $\text{LaB}_6$  (dunkel); 90/10 mol% heißgepresst ( $2100^\circ\text{C}/30\text{ MPa}/10'$ )

links: geätzt

rechts: ungeätzt; die weiße Phase besteht aus  $\text{W}_2\text{B}_5$ , das aus Mahlabrieb entstanden ist.

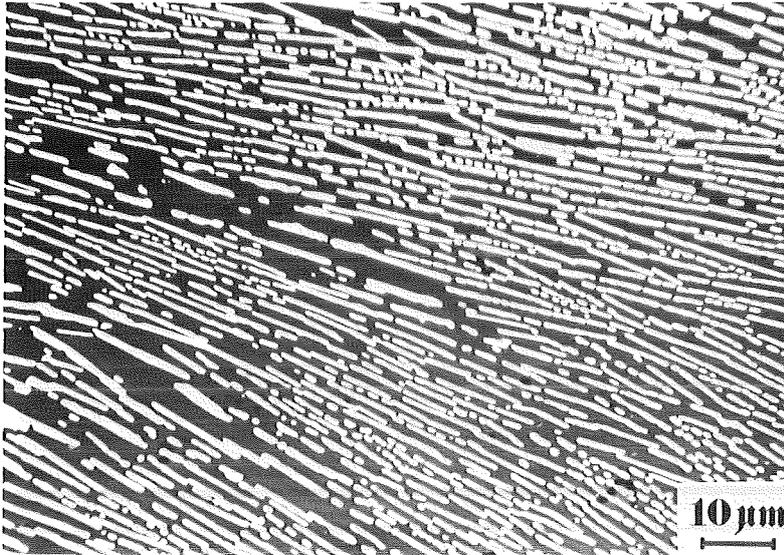


Abb. III/53  
 $B_{12}C_3 - TiB_2$  -  
 Eutektikum  
 $B_{12}C_3$ : dunkel  
 $TiB_2$ : hell  
 ungeätzt

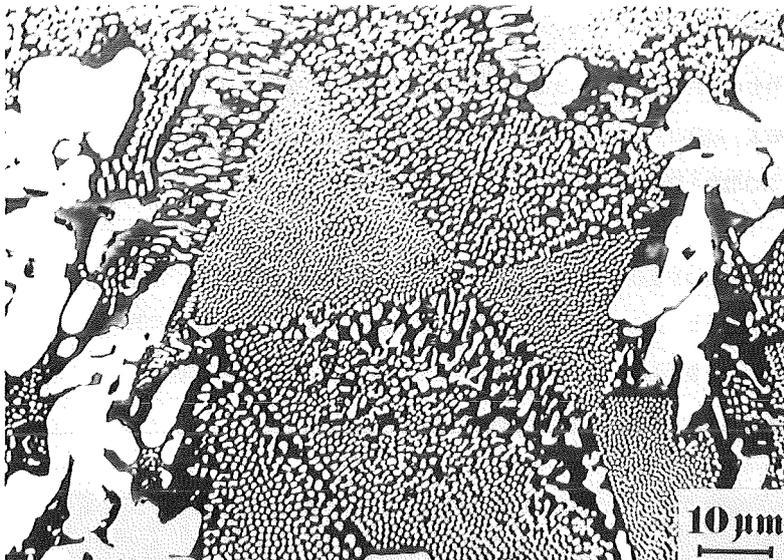


Abb. III/54  
 $B_{12}C_3 - NbB_2$  -  
 Eutektikum  
 $B_{12}C_3$ : dunkel  
 $NbB_2$ : hell  
 ungeätzt

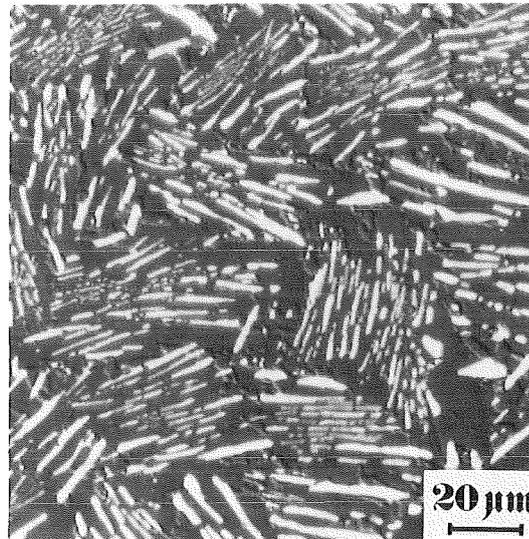
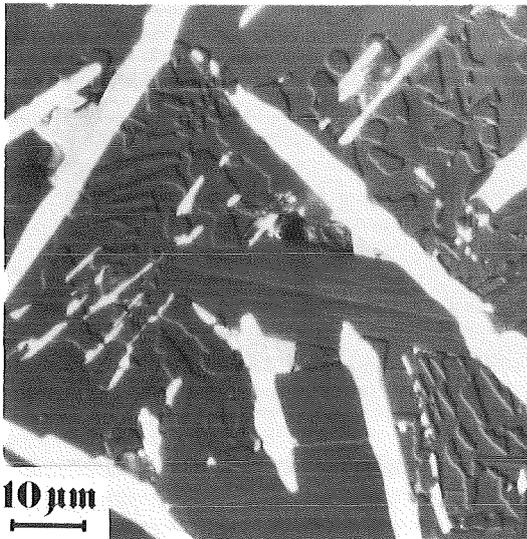


Abb. III/55  $TiB_2$ -Primärkristalle in ternärem  $B_4C-SiC-TiB_2$   
 Eutektikum (Schmelzprobe, geätzt)

### III.2.4 Schlußfolgerungen aus den Konstitutionsuntersuchungen für die weitere Entwicklung verschleißfester Werkstoffe

Die Konstitutionsuntersuchungen haben gezeigt, daß die Zahl der Möglichkeiten zur Erhöhung der Reißfähigkeit von Borcarbid beschränkt ist.

Als erfolgversprechend kann nur die Bildung zahlreicher Phasengrenzflächen im Gefüge angesehen werden. Zählt man optimistischweise Silizium zu den "zähen Bindemetallen", so kann sich auch hier die Möglichkeit zur Erhöhung der Reißfähigkeit bieten.

Die Bildung zahlreicher Phasengrenzflächen gelingt nur mit koexistenten Phasen, die bei den notwendigen hohen Herstellungstemperaturen nicht miteinander reagieren. Nach den vorausgegangenen Untersuchungen können aus Kombinationen der folgenden koexistenten Hartstoffe und Borcarbid dichte Körper hergestellt werden:

- Boride der Übergangsmetalle IVa, Va, VIa
- Lanthanborid  $\text{LaB}_6$
- Siliciumcarbid  $\text{SiC}$
- Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$

In den folgenden Abschnitten werden die Herstellung und Eigenschaften derartiger mehrphasiger Werkstoffe beschrieben.

## III.3 Herstellungstechnologie

### III.3.1 Einfluß der Ausgangsstoffe auf das Gefüge

Sowohl bei den Hartmetallen als auch bei den binderfreien mehrphasigen Werkstoffen wird ein homogenes und feinkörniges Gefüge angestrebt, das gleichmäßige Eigenschaften über den gesamten beanspruchten Querschnitt hat. Feinkörnigkeit ist gleichbedeutend mit großer Zahl der Phasengrenzflächen, die sich günstig auf die Reißfähigkeit auswirken kann. In den betrachteten heterogenen Systemen, die Borcarbid und einen Hartstoff enthalten, läßt sich Feinkörnigkeit unter zwei

Voraussetzungen erreichen:

1. Pulvermischungen mit kleiner Partikelgröße
2. kein oder nur geringes Kornwachstum bei der Herstellung

Pulvermischungen mit kleiner Partikelgröße erhält man über zwei verschiedene Wege. Entweder man geht von sehr feinen Ausgangspulvern aus, die nur intensiv gemischt werden müssen oder man unterzieht die Einwaagen gröberer Pulver einer gemeinsamen Mahlbehandlung, bei der gleichzeitig gemischt wird. Beide Wege kommen nicht ohne längere Mahl- bzw. Mischbehandlung aus. Feine Pulver ( $< 2 \mu\text{m}$ ) neigen nämlich stark zur Konglomeration, die nur langsam zerstört wird. Bei beiden Verfahren geraten erhebliche Mengen Abrieb vom Mahlbehälter und den Mahlkörpern in die Pulvermischung. Die Entfernung von Verunreinigungen im Labormaßstab ist sehr aufwendig, weswegen darauf verzichtet wurde.

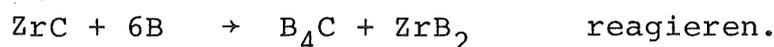
In den Systemen Borcarbid-Übergangsmetallborid besteht wegen der schnellen und vollständigen Gleichgewichtseinstellung ein weiterer Weg zur Herstellung feiner Gefüge. Dieser Weg soll anhand der Zusammensetzung  $\text{B}_{12}\text{C}_3\text{-ZrB}_2$  beschrieben werden. Dichte Proben mit den koexistenten Phasen  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  und  $\text{ZrB}_2$  erhält man durch Heißpressen folgender Pulvermischungen:

1.  $\text{B}_{12}\text{C}_3 + \text{ZrB}_2$  ("Zr/R<sub>A</sub>")
2.  $\text{B} + \text{C} + \text{Zr}$  ("Zr/R<sub>B</sub>")
3.  $\text{B}_{12}\text{C}_3 + \text{ZrC} + \text{B}$  ("Zr/R<sub>C</sub>")
4.  $\text{B} + \text{C} + \text{ZrB}_2$  ("Zr/R<sub>D</sub>")

Ein spezielles Mengenverhältnis der Phasen erhält man, wenn nur

5.  $\text{B} + \text{ZrC}$  ("Zr/R<sub>E</sub>")

miteinander gemäß der Gleichung



Diese Versuchsreihe sollte zeigen, ob sich der Abrieb durch Verzicht auf besonders abrasionsfeste Ausgangspulver (vor allem  $B_{12}C_3$ ,  $ZrB_2$ ) reduzieren läßt und welchen Einfluß der Herstellungsweg auf das Gefüge hat.

Die Einwaagen der Pulver  $R_A - R_D$  waren derart, daß sich eine Zusammensetzung von 80 mol.%  $B_{12}C_3$  und 20 mol.% Diborid ergeben mußte. Die Zusammensetzung " $R_E$ " führt zu 50 mol.%  $B_{12}C_3$  und 50 mol.%  $ZrB_2$  (siehe Tab. III/15). Die Pulvermengen (jeweils 10 Gramm) sind allerdings zu gering, um durch Wägung den Unterschied in den Abriebmengen zu erkennen. Deutliche Unterschiede hingegen zeigen die Gefüge, die in den Abb. III/56 bis III/60 wiedergegeben sind. Die Partikelgrößenverteilung der Pulvermischungen sind durch die Angabe der Durchgangswerte charakterisiert (" $D_{50} = 0,93 \mu m$ " bedeutet, daß 50 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als  $0,93 \mu m$  sind). Die Gefüge zeigen charakteristische Unterschiede in Kornform und Korngröße.  $Zr/R_A$  und  $Zr/R_C$  zeigen ein normales heterogenes Gefüge, das durch scharfkantige Partikel aufgebaut wird. Bedenkt man, daß bei diesen Pulvern die Maximalpartikelgröße ca.  $3,5 \mu m$  ( $Zr/R_A$ ) bzw.  $2,4 \mu m$  ( $Zr/R_C$ ) ist, kann praktisch kein Kornwachstum festgestellt werden.

$Zr/R_B$ ,  $Zr/R_D$  und  $Zr/R_E$  enthalten rundliche Boridkörner und zeigen ausgeprägte Zwillingsbildung im Borcarbid. Alle drei Gefüge zeigen großes Korn, obwohl auch diese Pulver geringe Partikelgrößen aufweisen. Besonders stark macht sich das Kornwachstum bei der Zusammensetzung  $Zr/R_E$  bemerkbar, bei der fast eine Verzehnfachung der Partikelgröße stattgefunden hat. Die Zwillingsbildung in den Borcarbidkörnern ist auf die Reaktion von B und C während des Heißpressens zurückzuführen. Diese Beobachtung wurde bereits in Abschnitt III.2.1 beschrieben.

Bei  $Zr/R_B$ ,  $Zr/R_D$  und  $Zr/R_E$  ist die Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver weiter vom Gleichgewichtszustand entfernt als bei  $Zr/R_A$  und  $Zr/R_C$ . Die bei der Einstellung des Gleichgewichtszustandes ablaufende Bildung neuer Phasen wird nur durch größere Diffusionswege der Atome ermöglicht.

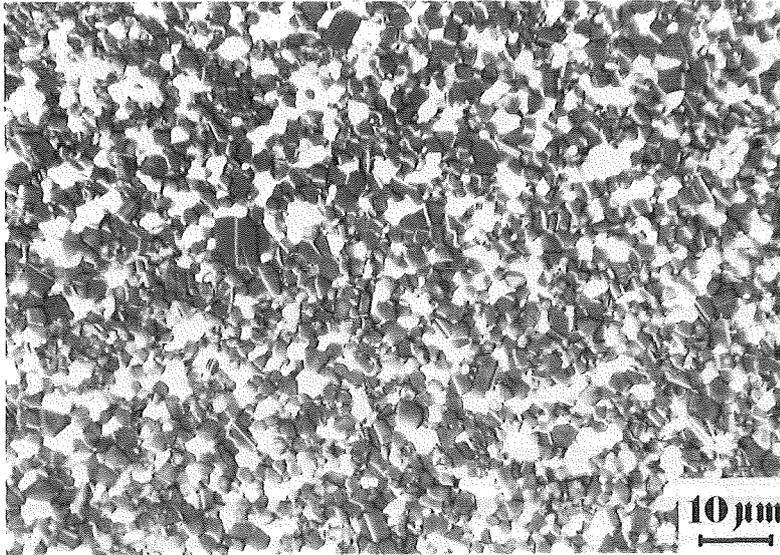
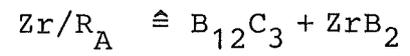


Abb. III/56


 $D_5 : 0,23 \mu\text{m}$ 
 $D_{50} : 0,74 \mu\text{m}$ 
 $D_{95} : 3,2 \mu\text{m}$ 
 $2000^\circ\text{C}/10'/30 \text{ MPa}$ 

geätzt

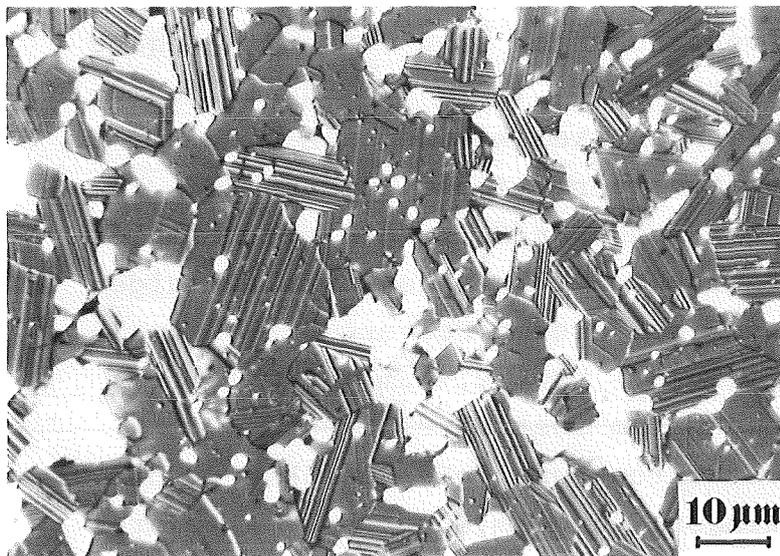
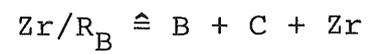


Abb. III/57


 $D_5 : 0,25 \mu\text{m}$ 
 $D_{50} : 0,93 \mu\text{m}$ 
 $D_{95} : 5,6 \mu\text{m}$ 
 $2010^\circ\text{C}/10'/30 \text{ MPa}$ 

geätzt

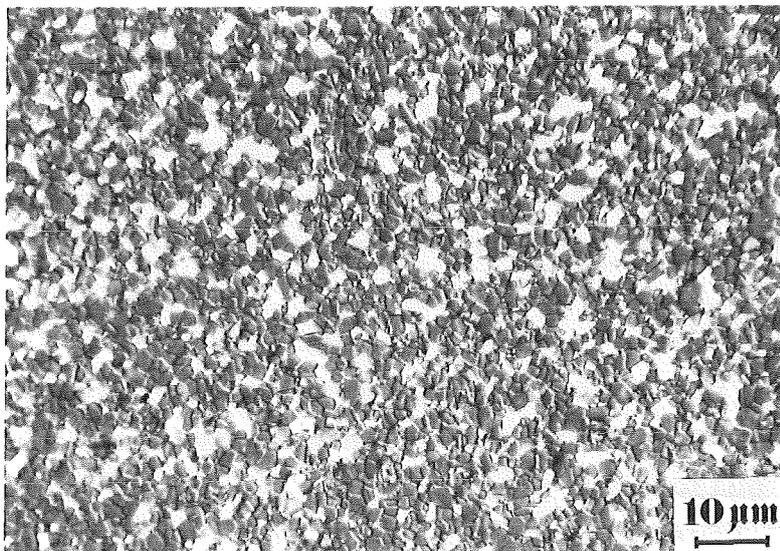
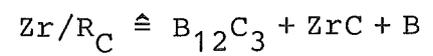


Abb. III/58


 $D_5 : 0,25 \mu\text{m}$ 
 $D_{50} : 0,76 \mu\text{m}$ 
 $D_{95} : 2,40 \mu\text{m}$ 
 $2000^\circ\text{C}/10'/30 \text{ MPa}$ 

geätzt

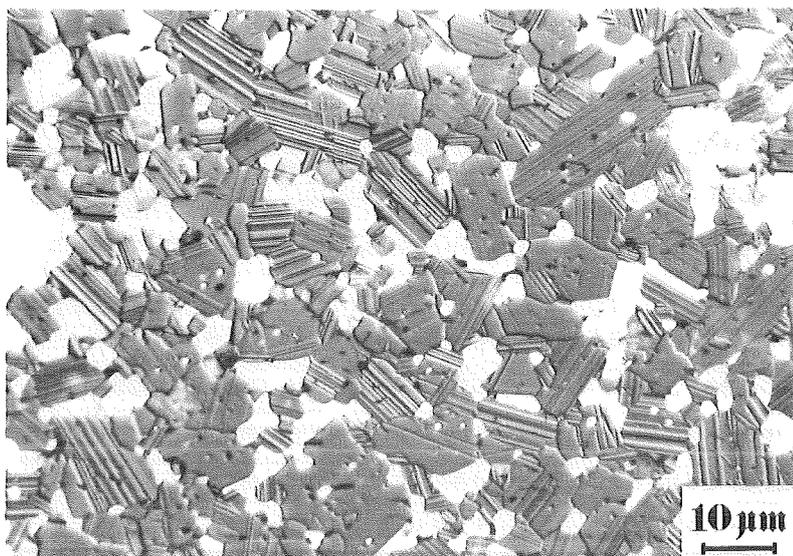
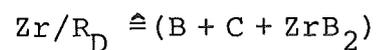


Abb. III/59



$$D_5 : 0,25 \mu\text{m}$$

$$D_{50} : 0,94 \mu\text{m}$$

$$D_{95} : 8,0 \mu\text{m}$$

$$2050^\circ\text{C}/10'/30 \text{ MPa}$$

geätzt

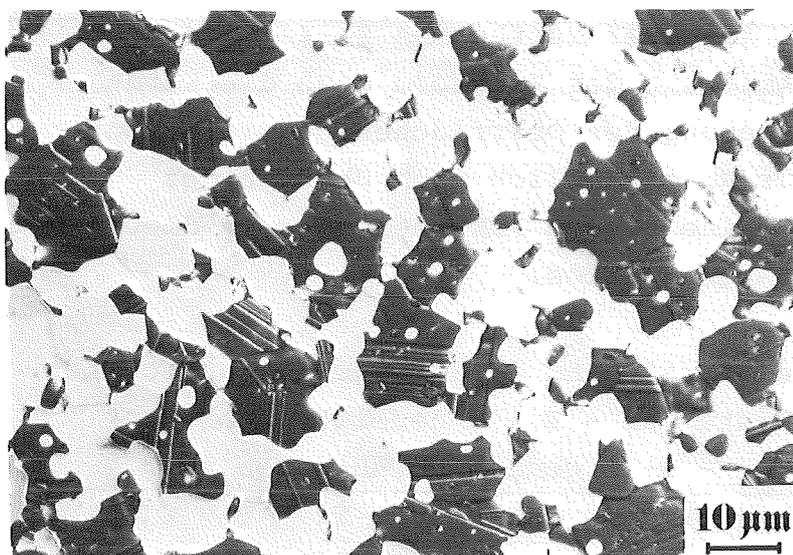
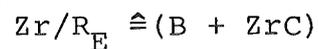


Abb. III/60



$$D_5 : 0,21 \mu\text{m}$$

$$D_{50} : 0,59 \mu\text{m}$$

$$D_{95} : 1,3 \mu\text{m}$$

$$2050^\circ\text{C}/10'/30 \text{ MPa}$$

geätzt

In den Abb. III/56 - III/60 ist Borcarbid dunkel, Zirkonborid hell.

Tab. III/15 Mengenverhältnisse in den Proben  $R_A$ - $R_E$ 

	Borcarbid	Diborid	
Ti/ $R_{a-d}$	80	20	mol%
	76,1	23,9	gew%
	85	15	vol%
Ti/ $R_e$	50	50	mol%
	44,3	55,7	gew%
	58,7	41,3	vol%
Zr/ $R_{a-d}$	80	20	mol%
	66,2	33,8	gew%
	82,6	17,4	vol%
Zr/ $R_e$	50	50	mol%
	32,9	67,1	gew%
	54,3	45,7	vol%
Hf/ $R_{a-c}$	80	20	mol%
	52,5	47,5	gew%
	82,8	17,2	vol%

Die Atome haben dadurch die Möglichkeit, zu einer Gefügeausbildung beizutragen, deren Ziel eine Minimierung der Grenz- und Oberflächen ist. Die vorwiegend rundliche Gestalt der Boridkörner deuten auf eine hohe Grenzflächenenergie hin.

Bei der Zusammensetzung  $Zr/R_A$  sind die Phasen im Gleichgewicht und bei  $Zr/R_C$  bildet sich bei der Reaktion nur noch die Boridphase. Damit reduziert sich in diesen Zusammensetzungen die Triebkraft für die Diffusion. Eine merkliche Grenzflächenreduktion findet daher bei diesen Zusammensetzungen nicht statt. Nach vollständiger Verdichtung dieser Pulver findet auch bei längerer isothermen Haltezeiten ( $t \sim 35'$ ) weder eine Änderung der Kornform noch die Korngröße statt. Die Reduzierung der Oberflächenenergie bringt bei  $Zr/R_B$ ,  $Zr/R_D$  und  $Zr/R_E$  zusätzlich noch übermäßiges Kornwachstum mit sich. Eine kleine Partikelgröße in diesen Pulvermischungen ist daher wertlos.

In den Abb. III/61 bis III/63 sind die Gefüge der analog hergestellten Proben im System Hf - B - C gezeigt. Auch hier treffen die im System Zr - B - C gemachten Aussagen zu. Die Gefüge der Versuchsserie aus dem System Ti - B - C zeigen die Abb. III/64 bis III/68. Im Vergleich zu den Gefügen aus dem System Zr - B - C sind diese Gefüge ungleichmäßiger, was auf eine zu kurze Misch- bzw. Mahldauer zurückzuführen ist. Während die Pulver des Systems Zr - B - C 36 Stunden gemahlen wurden, reicht die Zeit von nur 21 Stunden im System Ti - B - C nicht aus.

Die größten Pulverpartikel finden sich jeweils in den Pulvern " $R_B$ ", die metallische Komponenten enthalten. Diese metallischen Partikel werden aufgrund ihrer Zähigkeit in der Kugelmühle nur geringfügig zerkleinert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Gefüge der Zusammensetzung  $R_A$  und  $R_C$  homogen sind und daher auch die besseren Eigenschaften erwarten lassen.



Abb. III/61

Hf/R<sub>A</sub> (HfB<sub>2</sub> + B<sub>12</sub>C<sub>3</sub>)

D<sub>5</sub> : 0,23 μm

D<sub>50</sub> : 0,67 μm

D<sub>95</sub> : 1,4 μm

2060°C/15'/30 MPa  
geätzt

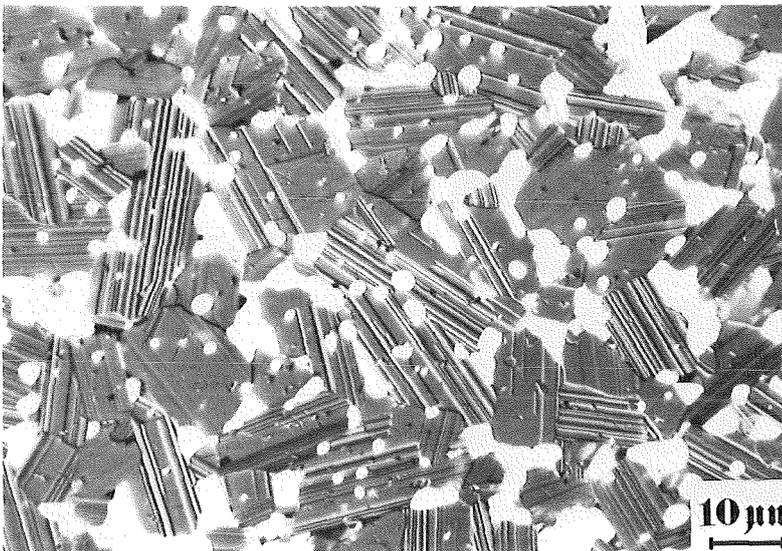


Abb. III/62

Hf/R<sub>B</sub> (Hf + B + C)

D<sub>5</sub> : 0,27 μm

D<sub>50</sub> : 1,5 μm

D<sub>95</sub> : 10 μm

2050°C/12'/30 MPa  
geätzt

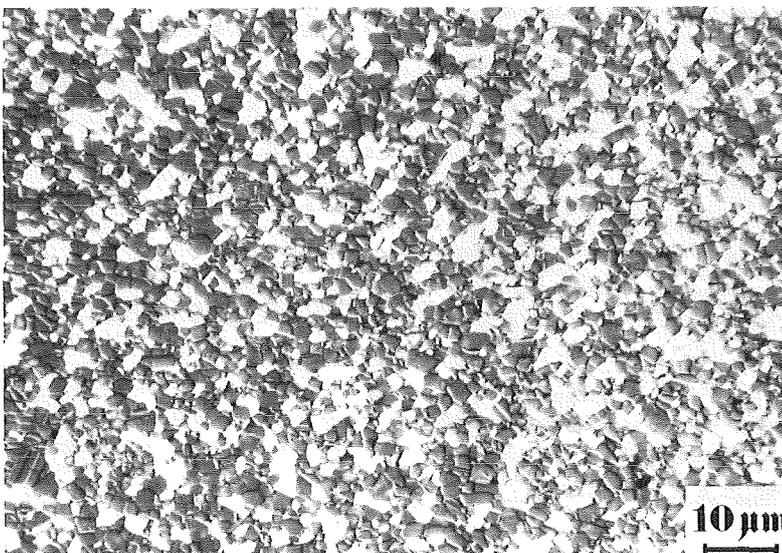


Abb. III/63

Hf/R<sub>C</sub> (B<sub>12</sub>C<sub>3</sub> + HfC + B)

D<sub>5</sub> : 0,23 μm

D<sub>50</sub> : 0,68 μm

D<sub>95</sub> : 1,3 μm

2080°C/12'/30 MPa  
geätzt

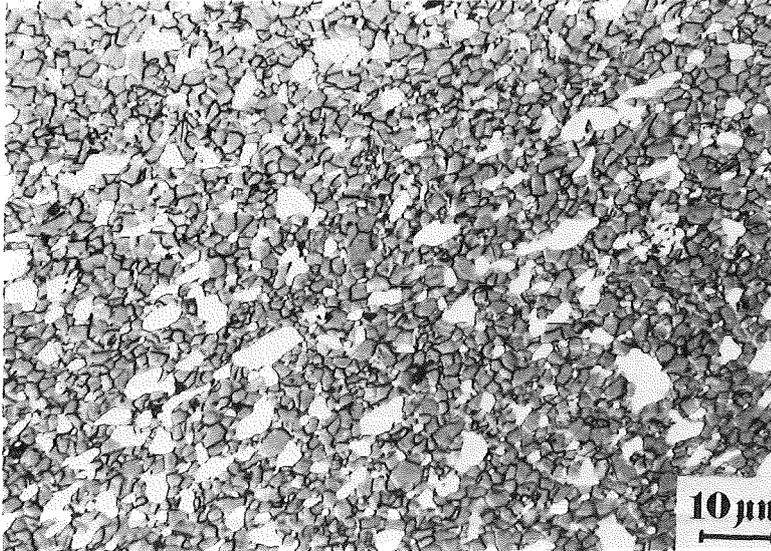


Abb. III/64

Ti/R<sub>A</sub> ( $B_{12}C_3 + TiB_2$ ) $D_5 : 0,24 \mu m$  $D_{50} : 1,00 \mu m$  $D_{95} : 3,4 \mu m$ 

1900°C/10'/30 MPa

geätzt

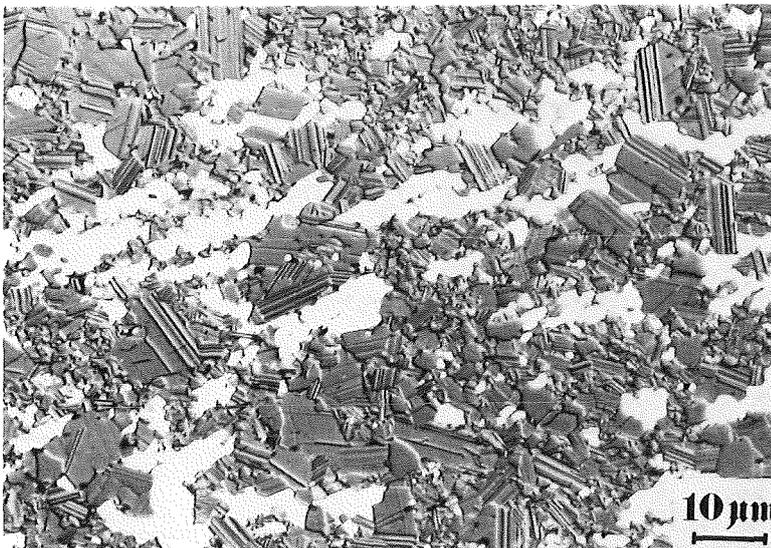


Abb. III/65

Ti/R<sub>B</sub> (B + C + Ti) $D_5 : 0,27 \mu m$  $D_{50} : 2,5 \mu m$  $D_{95} : 20,0 \mu m$ 

2050°C/10'/30 MPa

geätzt

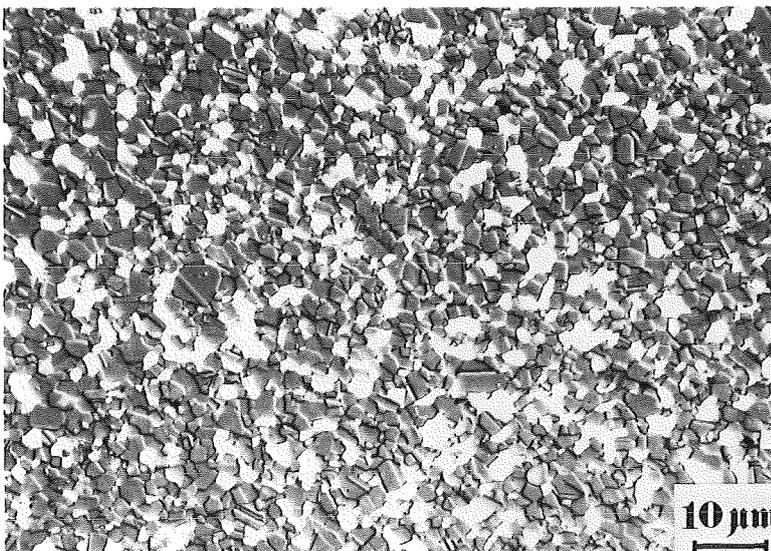


Abb. III/66

Ti/R<sub>C</sub> ( $B_{12}C_3 + TiC + B$ ) $D_5 : 0,24 \mu m$  $D_{50} : 0,74 \mu m$  $D_{95} : 2,7 \mu m$ 

2080°C/10'/30 MPa

geätzt

Borcarbid: dunkel

Titandiborid: hell

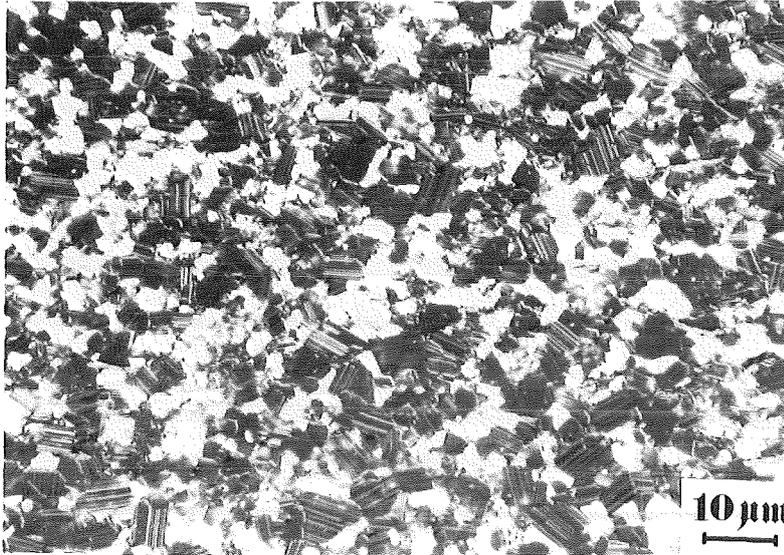


Abb. III/67

Ti/R<sub>D</sub> (B + C + TiB<sub>2</sub>)D<sub>5</sub> : 0,24 μmD<sub>50</sub> : 1,4 μmD<sub>95</sub> : 12,7 μm

2080°C/10'/30 MPa

geätzt

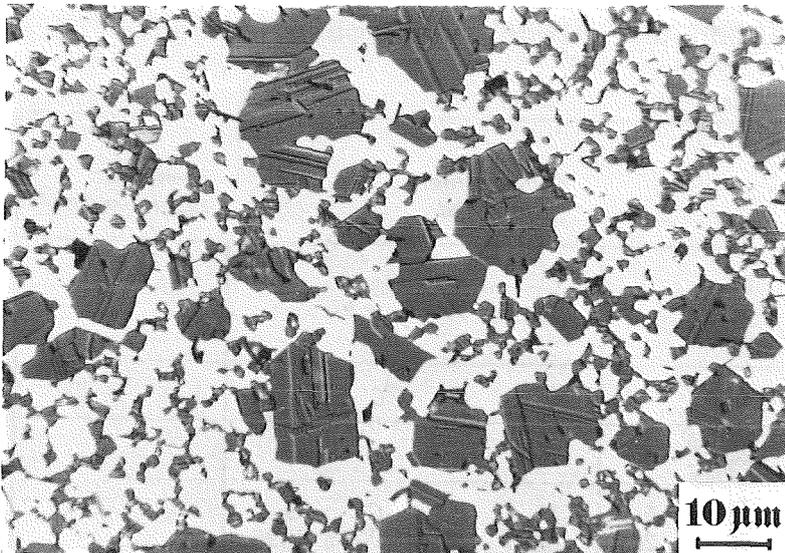


Abb. III/68

Ti/R<sub>E</sub> (TiC + B)D<sub>5</sub> : 0,20 μmD<sub>50</sub> : 0,56 μmD<sub>95</sub> : 1,2 μm

2050°C/11'/30 MPa

geätzt

Borcarbid: dunkel Titandiborid: hell

## III.3.2 Auswahl der Werkstoffzusammensetzung

Aus der Vielzahl der bisher untersuchten Proben wurden Zusammensetzungen ausgesucht, deren Herstellungsverhalten und Gefüge gute Verschleißigenschaften erwarten lassen. Es wurden Zusammensetzungen gewählt, die sich zu porenfreien Formkörpern verdichten lassen und gleichzeitig homogenes Gefüge behalten. In Tab. III/16 sind diese Zusammensetzungen angegeben.

Tab. III/16 Zusammensetzung der Werkstoffe, aus denen Wendschneidplatten und Biegebruchproben hergestellt wurden

Bezeichnung	Phasen		Komponenten (atom%)				theoretische Dichte (gr/cm <sup>3</sup> )		
TiEu		B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub>	Ti	B	C	2,89		
	mol%	75	25	5,5	77,8	16,7			
	gew%	70,5	29,5						
Ti/R <sub>C</sub>		B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub>	Ti	B	C	2,81		
	mol%	80	20	4,3	78,3	17,4			
	gew%	76	24						
TiSi		B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub>	SiC	Ti	B	C	Si	2,93
	mol%	60	20	20	4,95	69,46	20,65	4,95	
	gew%	60,2	25,2	14,5					
SiEu		B <sub>4</sub> C	SiC	Si	B	C	2,68		
	mol%	63	37	9,5	64,7	25,8			
	gew%	70	30						
Alob		B <sub>4</sub> C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	B	C	O	2,85	
	mol%	80	20	12,2	63,8	15,9	8,1		
	gew%	68	32						
La 1		B <sub>4</sub> C	LaB <sub>6</sub>	La	B	C	2,91		
	mol%	90	10	1,9	80,8	17,3			
	gew%	71	29						
Zr/R <sub>C</sub>		B <sub>4</sub> C	ZrB <sub>2</sub>	Zr	B	C	3,13		
	mol%	80	20	4,3	78,3	17,4			
	gew%	66,2	33,8						

Die Zusammensetzungen TiEu, TiSi, SiEU, Alob und La1 sind mit Pulvern angesetzt, die den Gleichgewichtsphasen entsprechen. Ti/R<sub>C</sub> und Zr/R<sub>C</sub> sind nach dem in Abschnitt III.3.1 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Die Zusatzphasen haben unterschiedlichen Charakter.  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  und  $LaB_6$  zählen zu den metallischen Hartstoffen, SiC gehört zu den nichtmetallischen und Aluminiumoxid zu den keramischen Hartstoffen.

Vom Charakter der Zweitphase wird die Qualität der Phasengrenzen abhängen. Die Untersuchung der Eigenschaften soll zeigen, inwieweit sich die Unterschiede zwischen den Phasengrenzflächen verschiedener Hartstoffpaarungen auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

### III.3.3 Heißpressen der Probenkörper

Die Probleme bei der Verdichtung des Borcarbids sind bereits in Abschnitt II. 2.4. beschrieben worden. Vollständig dichte Körper, die auch keinen freien Kohlenstoff enthalten, erhält man nur durch Heißpressen. Als Matrizenwerkstoff wird ausschließlich Graphit verwendet, der sich wegen seiner Hochtemperaturbeständigkeit, thermischer und elektrischer Leitfähigkeit und guter Bearbeitbarkeit eignet. Nachteilig sind aber die Reaktionen, die zwischen Borcarbid und Graphit bei hohen Temperaturen ablaufen. Zum einen hat Borcarbid einen großen Homogenitätsbereich und andererseits bilden Borcarbid und Kohlenstoff ein Eutektikum. Je borreicher der Pressling (B/C-Verhältnis  $> 4$ ), desto mehr Kohlenstoff nimmt er auf. In /160/ wird berichtet, daß beim Heißpressen von Bor in Graphitmatrizen die Reaktion zu Borcarbid vollständig abläuft. Wegen des bei hohen Temperaturen vorhandenen Dampfdrucks von Borcarbid dringen auch Bordämpfe in den (porösen) Graphit, wo sie zu Borcarbid reagieren. Die Folge der wechselseitigen Diffusion ist, daß die Borcarbidteile nach dem Pressen kaum ohne Zerstörung der Matrix entformt werden können; bei ungünstigen Querschnittsverhältnissen (z.B dünne Platten) kann gleichzeitig der Pressling zerstört werden.

Das Entformen der Teile wäre auch ohne die erwähnten Reaktionen schwierig, da der durchschnittliche thermische Ausdehnungskoeffizient des Matrizengraphits ( $\alpha_{20-800^\circ C} = 3,5-5,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$ )

$10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) in der Größenordnung von dem des Borcarbids ( $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) liegt.

Die Reaktionen können durch eine Diffusionsbarriere verhindert werden. Als Diffusionsbarriere ist hexagonales Bornitrid (HBN) geeignet, da es sowohl mit Graphit als auch mit Borcarbid koexistent ist. Es verfestigt sich auch bei hohen Temperaturen ( $\sim 2250^\circ\text{C}$ ) nicht sehr, nach der Abkühlung ist die Konsistenz kreideartig. Die niedrige Festigkeit des HBN hat zur Folge, daß der Druck von Ober- und Unterstempel gut übertragen wird. Lange /161/ presst keramische Werkstoffe in Pulverbetten aus HBN oder Siliciumnitrid und stellt fest, daß die Druckverteilung im Innern des Pulverbettes fast isostatisch ist. Er bezeichnet das Pressverfahren daher auch als quasiisostatisches Pressen. Sein Verfahren eignet sich nur zur Verdichtung von vorgepressten Formkörpern (Grünlingen). Wegen der inhomogenen Dichte der Pulverschüttung wird das Pressteil ungleichmäßig deformiert.

Die Auskleidung von Graphitmatrizen mit HBN wird an zahlreichen Stellen beschrieben /160,73,10,18,38/. Thevenot /162/ hat sich ein auf diesem Prinzip beruhendes Verfahren patentieren lassen.

Zur Auskleidung kann entweder pulverförmiges oder kompaktes HBN verwendet werden, das spangebend in die benötigte Form gebracht wird. Die ebenen Stirnseiten der Ober- und Unterstempel lassen sich auf diese Weise leicht mit einer HBN-Schicht versehen; problematisch bleibt die Beschichtung der konvexen Matrizeninnenseite. Schwierig oder sogar unmöglich ist die Beschichtung von Matrizen mit rechteckigen Innenquerschnitten nach den bisher bekannten Verfahren.

In zahlreichen eigenen Versuchen wurde ein Verfahren zum Auskleiden von Matrizen entwickelt, bei dem folgende Forderungen berücksichtigt werden:

- Matrize und Stempel sollen mehrfach verwendbar sein.

- das Pressverfahren soll die Herstellung einfacher rechteckiger Formteile zulassen, um die sehr aufwendige Nacharbeit von borcarbidhaltigen Teilen zu reduzieren.
- das Verfahren soll zur Verdichtung von vorgepresstem Pulver (Grünlingen) und losen Pulver gleichermaßen geeignet sein.

Dazu wird in der Graphitmatrize in kaltem Zustand eine Negativform des zu pressenden Teiles aus HBN-Pulver gepresst. Um später eine vollständige Verdichtung des Presslings zu erreichen, ist die Dichte der Bornitridauskleidung auf die Dichte des Pulvers (Schüttdichte) oder des Grünlings (Gründichte) abzustimmen. Die Dichte der Bornitridauskleidung wird über die Presskraft gesteuert.

Die dazu notwendigen Werkzeuge zeigt Abb. III/69

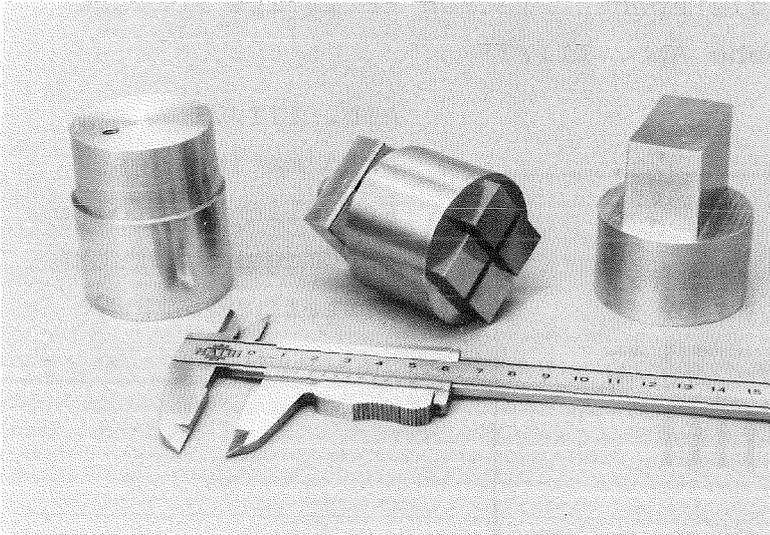


Abb. III/69

Werkzeuge zur Herstellung von vorgeformten Bornitridauskleidungen

Der dickere zylindrische Teil des Werkzeugs dient der Führung in der Graphitmatrize. Die abgesetzten, gegebenenfalls leicht konischen Teile formen die Bornitridauskleidung. Nach dem Entfernen des Werkzeugs können die Vertiefungen mit Pulver oder Grünlingen gefüllt werden. Abb III/70 zeigt eine Matrize während der Vorbereitung zum Heißpressen von Wende-schneidplatten.

Nach dem Füllen wird der gesamte Matrizenquerschnitt mit einer Schicht (ca. 3-4 mm) HBN abgedeckt und der Oberstempel eingeführt.

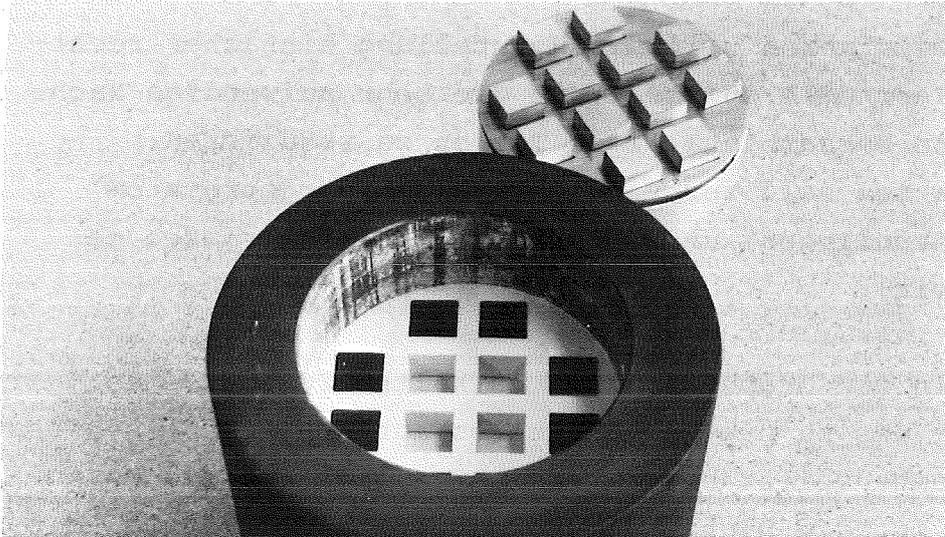


Abb. III/70 Matrize ( $\varnothing$  100 mm) während der Vorbereitung zum Heißpressen von 12 Wendeschneidplattenrohlingen

Während des Heißpressens tritt eine leichte Deformation der Presslinge ein, in dem die ebenen Flächen teilweise konvexe Krümmungen annehmen; siehe Abb. III/71

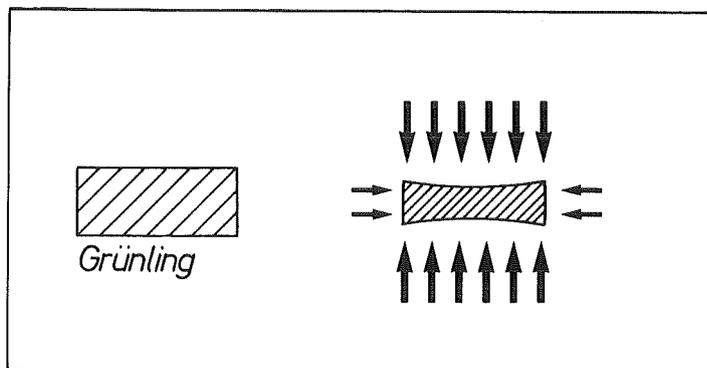


Abb. III/71  
Deformation des Presslings infolge inhomogener Druckverteilung

Der maximale Höhenunterschied zwischen Probenrand und -mitte beträgt bei Wendeschneidplattenrohlingen ( $16 \times 16 \text{ mm}^2$ ) 0,28 mm. Der Aufwand für die Nachbearbeitung dieser Rohlinge ist wesentlich geringer als das Heraussägen und Nachschleifen von Schneidplatten "aus dem Vollen".

Zum Heißpressen wurde das in Abb. III/72 angegebene Druck/Temperaturprogramm verwendet. Die Angaben gelten für einen

Matrizendurchmesser von 50 mm; bei größeren Querschnitten wurde die Aufheizgeschwindigkeit reduziert. Die maximale Presstemperatur wurde dem zu pressenden Werkstoff angepasst und variierte zwischen  $1960^{\circ}\text{C}$  ( $\text{B}_{12}\text{C}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und  $2155^{\circ}\text{C}$  ( $\text{B}_{12}\text{C}_3/\text{SiC}$ ). Bis  $800^{\circ}\text{C}$  war der Pressenraum evakuiert, dann wurde ein Druck von  $6,65 \cdot 10^4$  Pa Helium oder Argon gehalten.

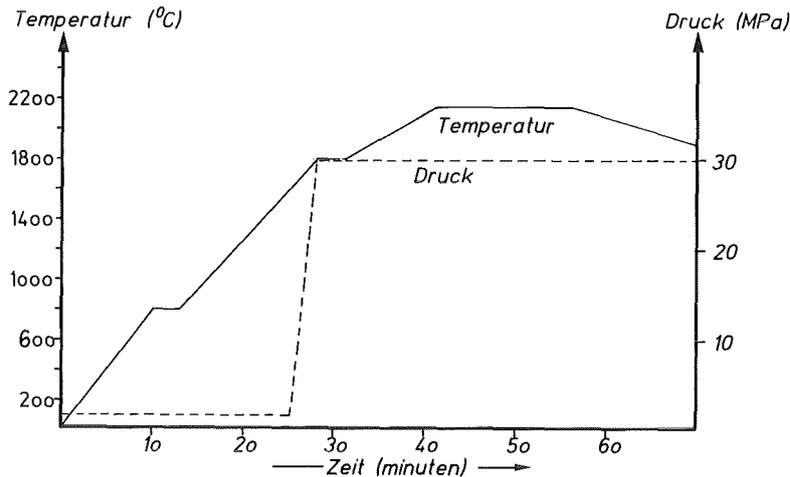


Abb. III/72 Druck/Temperaturverlauf beim Heißpressen  
( $d_i = 50$  mm)

Der Pressdruck wurde bis zu einer Temperatur von  $1400^{\circ}\text{C}$  bei der Abkühlung konstant gehalten, danach wurde innerhalb von 10 Minuten entlastet.

Charakteristische Unterschiede im Verdichtungsverhalten der Pulver können nicht festgestellt werden. Das Verdichtungsverhalten wird vom Verhalten des Hauptbestandteils Borcarbid bestimmt. Die Aufheizgeschwindigkeit ist so gering, daß auch bei den Pulvern, deren Bestandteile noch nicht im Gleichgewicht sind, die Reaktion zum Gleichgewichtszustand vor Beginn der Verdichtung vollständig abgelaufen ist. Daher sind keine Einflüsse infolge chemischer Wechselwirkung zu erwarten. Zur Untersuchung des Verdichtungsverhaltens eignet sich die Heißpresse nicht, da zum einen hohe Reibungskräfte (Matrize/Stempel) und andererseits äußerer Druck den Abläufen im Inneren des Presslings überlagert sind.

### III.4. Eigenschaften

#### III.4.1. Härte

Unter der Härte wird der Widerstand einer Oberfläche gegen das Eindringen eines anderen Körpers verstanden. Diese Definition macht die Bedeutung der Härte in der Verschleißtechnik deutlich. Von den möglichen Verschleißmechanismen hängt vor allem der Vorgang der Abrasion (=Ritzung und Mikrozerspannung) von Härteverhältnis der Materialpaarung ab. Allerdings dürfen aus den Härtewerten allein keine Rückschlüsse auf das Verschleißverhalten gezogen werden /3,30/. Aus bereits erwähnten Grund (siehe Abschnitt III.1.10) wurde ausschließlich die Prüfmethode nach Vickers angewandt.

Die Messung der Härte an sehr harten Stoffen beinhaltet Besonderheiten, die bei metallischen Stoffen nicht auftreten und deshalb kurz erwähnt werden sollen.

Bei vielen Proben (vor allem bei sehr harten, einphasigen Borcarbidgefügen) dringt der Prüfdiamant mit deutlich hörbarem Knirschen in die Probe ein. Das Auftreten des Geräusches ist unabhängig von der Auftreffgeschwindigkeit des Prüfkörpers und läßt keine Rückschlüsse auf die Qualität des Eindrucks zu.

Die verfügbaren Härtemessgeräte gestatten es nicht, den Eindruck zum Zeitpunkt des Eindringens zu beobachten. Zum Ausschwenken des Prüfdiamanten und Einschwenken des Mikroskops werden ca. 5 Sekunden benötigt. Häufig treten in den ersten Sekunden der Beobachtung noch Veränderungen am Eindruck auf, sei es, daß sich die Palmquistrisse verlängern oder Abplatzungen am Eindruck auftreten. Auch innerhalb von Wochen können sich die Eindrücke durch die hohen inneren Spannungen verändern.

Anders als bei den Metallen oder Hartmetallen, wo Palmquistrissen erst ab einer bestimmten Last auftreten, zeigen sich bei den ausgemessenen Proben schon bei kleinsten Prüflasten (0.1 N) Risse. Daß diese die Härtemessung verfälschen, ist selbstverständlich.

Die Beanspruchung des Prüfdiamanten ist sehr hoch. Vor allem bei höheren Lasten (49.05N) beträgt die Standzeit nur wenige Eindrücke. Aus diesem Grund wurde die Prüflast auf maximal 29.43 N begrenzt.

Die relativ niedrigen Lasten hinterlassen bei den harten Stoffen Eindrücke geringer Größe. Beispielsweise beträgt die Länge der Eindrucksdiagonalen eines 19.62 N-Eindrucks bei einer Härte von 4500 HV2 nur 28.7  $\mu\text{m}$ . Wird der Eindruck 1  $\mu\text{m}$  kleiner ausgemessen ( $d = 27.7 \mu\text{m}$ ), ergibt sich eine Härte von 4830 HV2. Durch kleine Messfehler können große Streuungen in den Härteangaben entstehen. Besondere Bedeutung bei der Ausmessung kleiner Eindrücke hat die Beleuchtungsart des Lichtmikroskops. Wie Abb. III/73 zeigt, läßt nur die Betrachtung im Differentialinterferenzkontrast (DIK) eine exakte Beurteilung der Eindruckgröße zu.

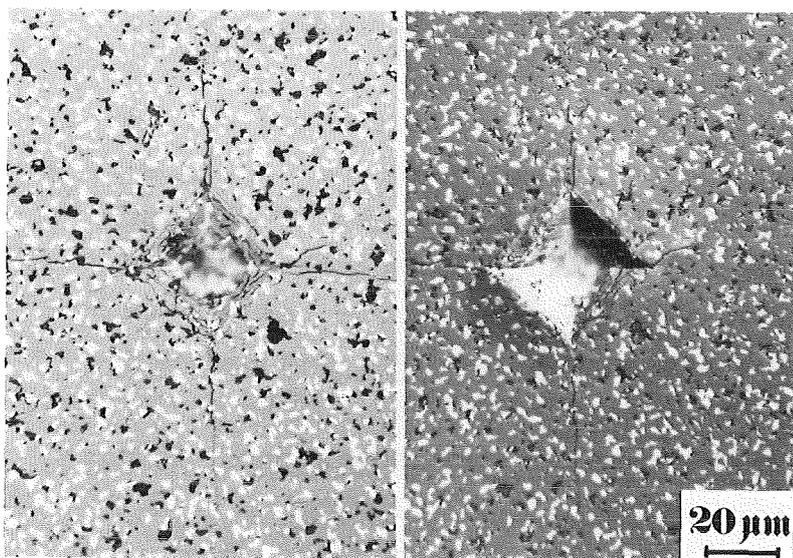


Abb. III/73

Zweimal derselbe Eindruck (29.43 N).

Links: normales  
Auflicht Scheinbare  
Diagonalenlänge:  
34  $\mu\text{m}$  ( $\hat{=}$  HV = 4812)

Rechts: DIK  
tatsächliche Dia-  
gonalenlänge: 40  $\mu\text{m}$   
( $\hat{=}$  HV = 3477)

Die Ausmessung im normalen Auflicht führt zu höheren Härte-  
werten, da die Diagonalenlänge zu kurz gemessen wird.

Innerhalb des gerätebedingten möglichen Auftreffgeschwindig-  
keitsbereichs konnte kein Einfluß auf die Härte festgestellt  
werden, wohl aber auf die Güte der Eindrücke. Eigenartiger-  
weise ist die Qualität der Eindrücke (beurteilt nach der Aus-  
messbarkeit, Randschärfe) bei höheren Auftreffgeschwindig-  
keiten (0.35 - 0.5 mm/sec) besser.

Tabelle III/17 zeigt zunächst einige an einphasigen, dichten  
Borcarbidproben gemessenen Härtewerte.

Tab. III/17 Vickershärte HV 0.5 verschiedener Borcarbidproben bei einer Prüflast von 4.905 N (Mittelwert aus je 5 Messungen)

Zusammensetzung	Herstellung	HV 0.5	
$B_{12}C_3$	2100°C/5'/30 MPa	3780	} $\bar{\phi} =$ 3946 $\pm 162$
	2150°C/9'/30 MPa	4200	
	2225°C/15'/30 MPa	3980	
	2140°C/15'/30 MPa	3900	
	2100°C/30'/30 MPa	3780	
	2150°C/10'/30 MPa	4040	

Die Proben hatten unterschiedliche Korngrößen, bedingt durch die Partikelgröße der Ausgangspulver und die Herstellungsbedingungen.

Für einphasige metallische Werkstoffe stellt die Hall-Petch-Beziehung einen Zusammenhang zwischen Korngröße und Härte (bzw. Streckgrenze) her.

Um die formale Gültigkeit der Hall-Petch-Beziehung auf Borcarbid zu prüfen, müssen Bedingungen gewählt werden, die mögliche Einflüsse der Herstellungsbedingungen (Stöchiometrie, Abkühlgeschwindigkeit, Oberflächenpräparation) auf die Härte ausschaltet. Das wird in einer Probe realisiert, die feinkörnige (durchschnittliche Korngröße: 1-4  $\mu\text{m}$ ) und sehr grobkörnige (< 100  $\mu\text{m}$ ) Bereiche enthält; siehe Abb.III/74. Tabelle III/18 zeigt die Härtewerte in verschiedenen Gefügebereichen.

Die feinkörnigen Bereiche haben eine höhere Härte, dafür auch größere Streuungen.

Wird die Prüflast reduziert, sind die Unterschiede weniger deutlich. In Tab. III/19 sind die Messergebnisse aufgetragen, die an derselben Probe erhalten wurden. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, daß hier die Meßgenauigkeit des Lichtmikroskops an seine Grenzen stößt.

Die Härteunterschiede zwischen fein- und grobkörnigen Gefüge sind jetzt fast zu vernachlässigen. Der Härtemesswert wird also stark von der Zahl der Korngrößen beeinflusst, die in den Härteeindruck einbezogen werden. Mit steigender Zahl der

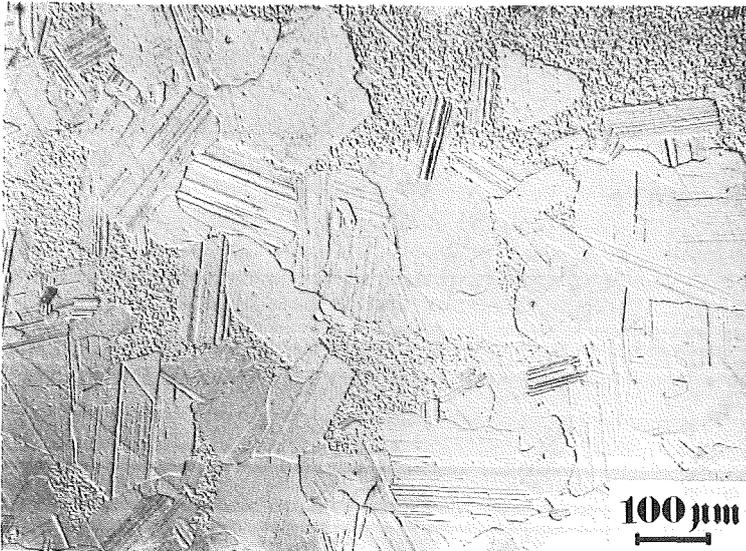


Abb. III/74

B<sub>12</sub>C<sub>3</sub>, heißgepresst

2150°C/10'/30 MPa

Ausgangspulver:

D<sub>10</sub> : 0,39 μmD<sub>50</sub> : 1,9 μmD<sub>90</sub> : 4,3 μm

Tab. III/18 Diagonallänge [μm] und Vickershärte HV 1 in verschiedenen Gefügebereichen.

Auftreffgeschwindigkeit: 0,355 mm/sec

Diagonale 1	Diagonale 2	Härte HV1	
23,39	21,92	3613	} im feinkörnigen Bereich
22,29	22,07	3768	
20,68	21,50	4169	
21,10	21,12	4160	
20,67	22,52	3973	
		∅ 3937 ± 244	
22,91	22,27	3633	} in den Riesenkörnern
22,12	22,51	3723	
22,51	22,75	3620	
23,95	21,95	3520	
22,43	22,51	3671	
22,27	22,99	3631	
		∅ 3631 ± 67	

Tab. III/19 Mikrohärte in verschiedenen Gefügebereichen von  $B_{12}C_3$  (ZEISS-Mikrohärteprüfer)

Prüfkraft [N]	Diagonale [ $\mu\text{m}$ ]	Härte HV	
1,63	9,2	3505	} im fein- körnigen Bereich
1,63	8,7	3920	
1,63	9,1	3583	
1,63	9,1	3583	
		<u>3684</u> $\pm$ 185	
1,22	8,2	3309	} im fein- körnigen Bereich
2,04	10,5	3364	
2,04	9,8	3862	
1,63	9,3	3431	} in verschie- denen Riesen- körnern
1,63	9,2	3505	
1,63	8,8	3831	
1,63	8,9	3746	
1,63	9,2	3505	
1,63	8,7	3920	
		<u>3681</u> $\pm$ 196	

betroffenen Korngrenzen nimmt der Härtewert zu, daher ist die Härte des feinkörnigen Gebiets im Kleinlastbereich (9.81 N) höher.

Bei der Mikrohärte, wo die Fläche des Eindrucks nur ungefähr 9-12 Körner bedeckt, ist der Unterschied zwischen Ein- und Vielkristallhärte gering. Die Härte hängt also nicht primär von der Prüflast ab, sondern vom Verhältnis des Eindrucks zum Gefüge.

Rein formal hat die Hall-Petch-Beziehung auch für Borcarbid Gültigkeit, sofern die Härte mit ausreichend großen Prüflasten gemessen wird. Diese Beobachtung wird durch die Literatur /10,34,73,163/ bestätigt, wenngleich dort die Lastabhängigkeit nicht erwähnt wird.

Abschließend bleibt noch festzustellen, daß eine eindeutige Abhängigkeit der Härte von der Orientierung der Kristallite nicht beobachtet wurde.

Die risszähigkeitssteigernden Zusatzphasen sind ausnahmslos weicher als Borcarbid, siehe Tab. III/20

Phase	Härte HV2	therm. Ausd. x $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20...800°C)	Struktur
TiB <sub>2</sub>	3000	8.3	hex.
ZrB <sub>2</sub>	2300	6.0	hex.
HfB <sub>2</sub>	2830	6.3	hex.
SiC	2800	4.6	kub./hex.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	8.3	hex.
LaB <sub>6</sub>	2500	6.4	kub.

Tab. III/20  
Eigenschaften  
einiger mit  
Borcarbid Ko-  
existenter  
Hartstoffe

Mehrphasige Gefüge aus Borcarbid und dieser Zusatzphase sollten eine niedrigere Härte als das reine Borcarbid aufweisen. Die Werte in Tab. III/21 bestätigen diese Annahme.

Tab. III/21 Härtewerte HV1, HV2 und HV3 der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Proben (Erklärung der Bezeichnungen und Zusammensetzungen siehe Abschnitt III.3.1; S. 131)

	R <sub>A</sub>	R <sub>B</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>D</sub>	
Ti/	3240	3300	3450	3270	} HV1
Zr/	3440	2750	2800	2720	
Hf/	2950	2850	3400	-	
Ti/	3100	3209	3300	3080	} HV2
Zr/	3200	2800	2850	2434	
Hf/	2890	2900	3463	-	
Ti/	3266	3150	3555	2980	} HV3
Zr/	3050	2760	2840	2970	
Hf/	2784	3100	3280	-	

Die Härte der Zusatzphase steht in keinem Zusammenhang mit der Gesamthärte der Zusammensetzung. Da der Volumenanteil der Zweitphase ungefähr konstant ist (15-17 %, s. Tab. III/15),

müßten die zirkonboridhaltigen Proben die geringste Härte haben, sofern man die Angaben aus Tab. III/20 zugrunde legt. Dieser Zusammenhang wird durch die Messwerte nicht bestätigt. Die Härte der Proben wird in erster Linie durch die Borcarbidmatrix bestimmt. Eine eindeutige Abhängigkeit der Härte von der Herstellungsmethode ist nicht festzustellen. Eventuell lassen die nach  $R_A$  und  $R_C$  hergestellten Proben höhere Härte erkennen. Die Unterschiede in den Härten können auch auf die unterschiedliche Gefügeausbildung zurückgeführt werden. Je homogener das Gefüge, desto höhere Härten werden gemessen.

In Tabelle III/22 sind die Härtewerte der Proben aufgelistet, an denen der Abrasionswiderstand, die Risszähigkeit und die Biegebruchfestigkeit gemessen wurde.

Bezeichnung	Härte HV 2
TiEu	3600
Ti/ $R_C$	3200
TiSi	3200
SiEu	3550
Alob	3165
La1	3050
Zr/ $R_C$	3330

Tab. III/22

Härtewerte HV2 verschiedener Werkstoffe. (Die Zusammensetzung wird in Tab. III/16 angegeben)

Auffallend hohe Härte haben die Werkstoffe "TiEu" und "SiEu", die jeweils der eutektischen Zusammensetzung zwischen  $TiB_2$  bzw. SiC und Borcarbid entsprechen.

#### III.4.2. Der Rißwiderstand

Wegen der hohen Härte und der niedrigen Risszähigkeit ist die Messung der beiden Werte an diesen Werkstoffen nicht einfach. Häufig bekommt es zu Ausbrüchen und Rißbildung abseits des vorgesehenen Verlaufs, die eine Auswertung des Eindrucks unmöglich machen. Diese Gefahr besteht vor allem bei grobkörnigem Gefüge, bei dem der Eindruck nur wenige Körner erfasst. Homogene, feinkörnige Gefüge hingegen lassen eine exakte Aus-

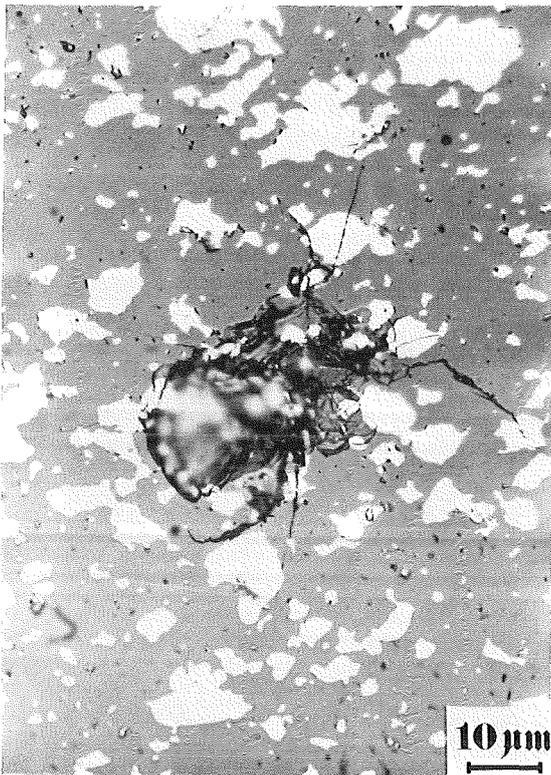


Abb. III/75 Borcarbid +  $ZrB_2$   
19.62 N - Vickers-  
eindruck

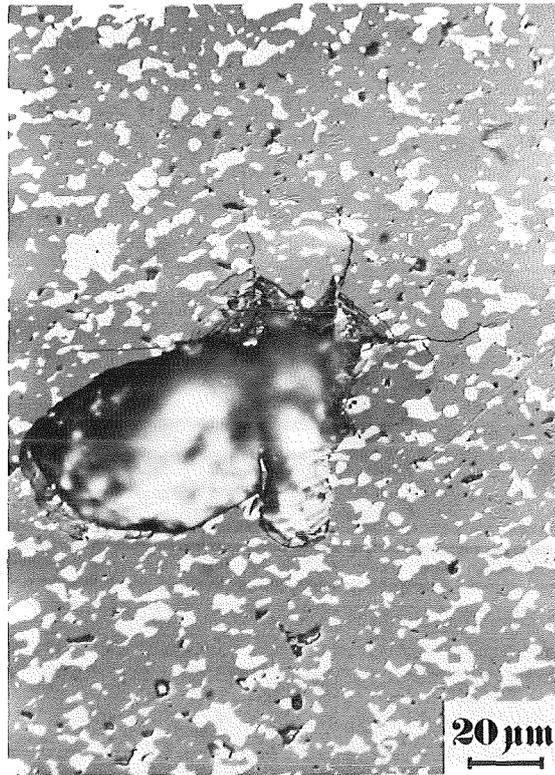


Abb. III/76 Borcarbid +  $TaB_2$   
19.62 N - Vickers-  
eindruck

wertung der Eindrücke zu.

Die Abb. III/75 + III/76 zeigen Eindrücke, bei denen eine Ausmessung nicht möglich ist. In den Abb. III/77 + III/78 sind gut ausgebildete Eindrücke dargestellt.

Die durch die Prüfspitze eingebrachte Energie wird bei der Verdrängung des Materials und der Verlängerung der Risse umgesetzt. Man kann annehmen, daß zur Verdrängung ähnlicher Werkstoffvolumina (d.h. bei gleichen Lasten) etwa gleiche Energiebeträge aufgewendet werden müssen. Für alle hier untersuchten Werkstoffe, deren Härte um 3000 HV liegt und die gleichartigen Aufbau haben, wird diese Annahme zutreffen. Die zusätzlich beim Eindringen des Prüfkörpers eingebrachte Energie wird durch Risswachstum abgebaut. Die Länge der Risse läßt einen Vergleich der Werkstoffe untereinander zu. Voraussetzung dafür ist, daß ein hoher Anteil der Risse als (ausmeßbare) Palmquistrisse vorliegen. Die Auswertung eines extrem stark zersplitterten Eindrucks, der nur kurze Palmquistrisse hat, führt zu einer Fehlbeurteilung der Risszähigkeit.



Abb. III/77 Borcarbide +  $ZrB_2$   
29.43 N - Vickers-  
eindruck

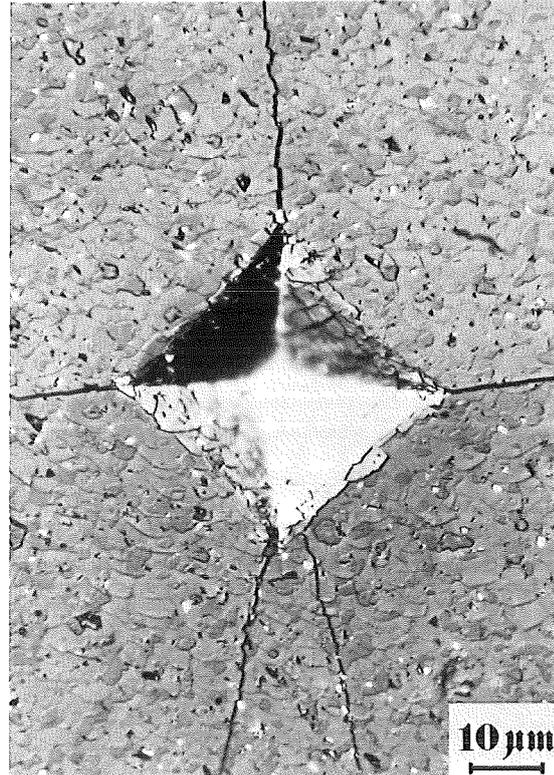


Abb. III/78 Borcarbide +  $SiC$   
29.43 N - Vickers-  
eindruck

Abb. III/79 zeigt einen Eindruck, bei dem erhebliche Energiemengen bei der Zertrümmerung der Umgebung des Eindrucks umgesetzt wurden, wodurch sich kurze Risslängen ergeben und eine hohe Rißzähigkeit vorgetäuscht wird.

Das Palmquistverfahren schließt aus den oberflächlich sichtbaren Rissen auf das ganze Werkstoffvolumen. Nach Abtrag der Oberfläche (z.B. durch polieren) erkennt man unter dem Ein-

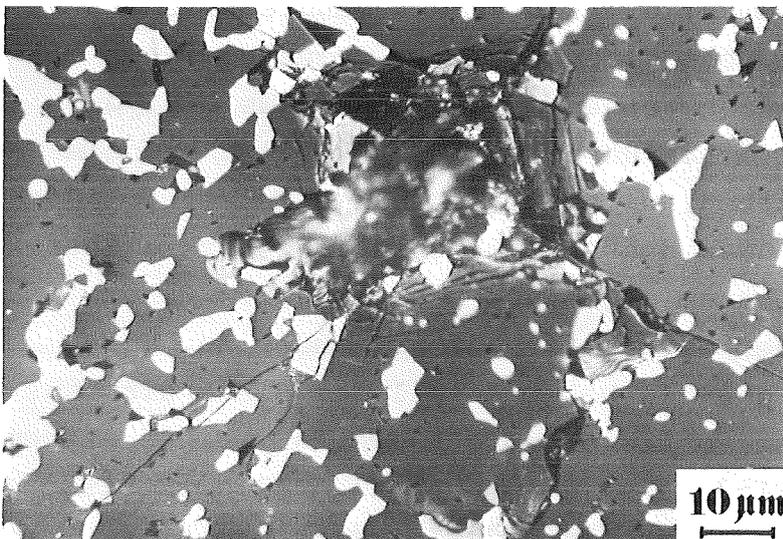


Abb. III/79  
Borcarbide +  $HfB_2$   
29.43 N - Eindruck

druck eine stark zertrümmerte Zone, die anzeigt, daß sich die Spannungen und Wirkungen im Inneren des Werkstoffs von denen an der Oberfläche unterscheiden.

Daß auch eine plastische Verformung in der Umgebung der Eindrücke auftreten kann, beweist Abb. III/80. Während im normalen Auflicht (links) keine Höhenunterschiede zu erkennen sind, zeigt sich bei der Betrachtung im Differentialinterferenzkontrast (DIK) die Topographie der Oberfläche. Die Bilder lassen aber keine Entscheidung zu, ob es sich bei der Deformation um eine Aufwölbung oder Absenkung der Oberfläche handelt.

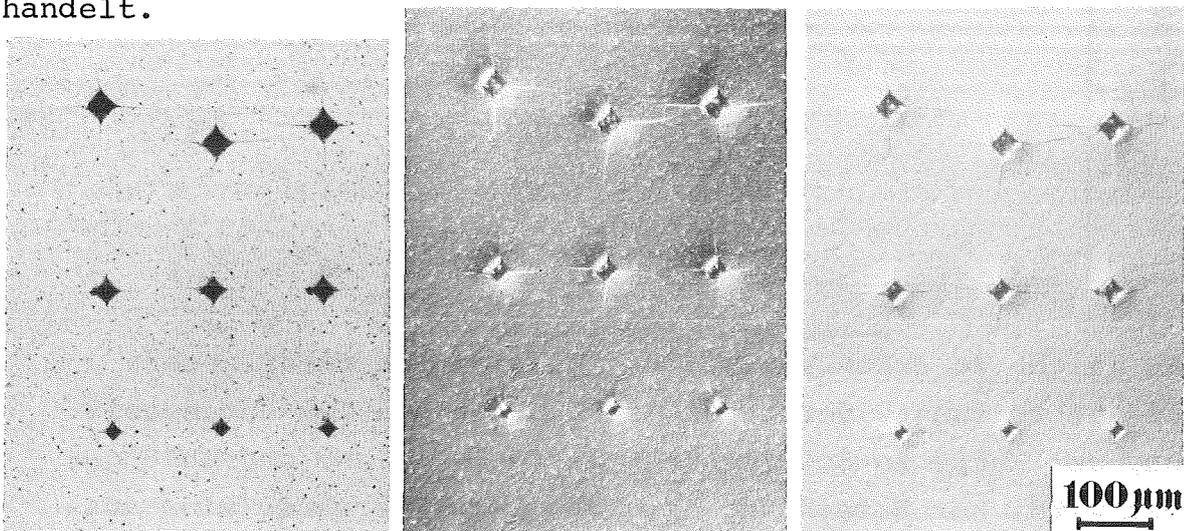


Abb. III/80 Deformation der Oberfläche durch Vickers-eindrücke (9.81, 19.62 und 29.43 N Prüflast)

Die Ergebnisse des Palmquistverfahrens müssen also bei sehr spröden und harten Stoffen vorsichtig interpretiert werden. Bei den Hartmetallen, für welche das Verfahren ursprünglich entwickelt wurde, ist die Qualität der Eindrücke immer sehr gut; die über die Verdrängungsenergie hinausgehende Energie wird vorwiegend durch Palmquistrisse abgebaut und weniger bei der Zertrümmerung der Umgebung umgesetzt. Mit dem Palmquistverfahren können daher auch nur Werkstoffe ähnlichen Aufbaus untereinander verglichen werden.

Die Ergebnisse der Risslängenmessung sind in Tabelle III/23 angegeben. Neben den Messwerten findet sich auch eine Beurteilung der Qualität der Eindrücke. Es bedeuten : (+)+ = (sehr) gut, o = mittelmäßig, (-)- = (sehr) schlecht.

Unter  $f(L, P)$  wird die Abhängigkeit der Risslänge von der Last verstanden. Es zeigt sich, daß eine Abweichung von der geforderten Linearität auftreten kann. Abb III/81 zeigt die Größenordnung der Abweichung am Beispiel zweier Zusammensetzungen.

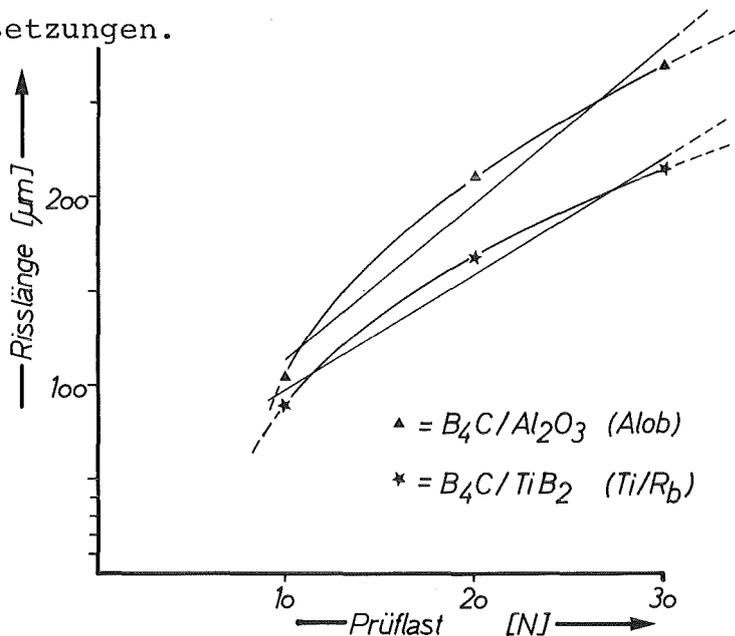


Abb. III/81

Nichtlineare Abhängigkeit zwischen Risslänge und Prüflast

Wie leicht zu erkennen ist, ergibt sich ein niedrigerer Rissausbreitungswiderstandswert  $W$ , wenn die Tangentensteigung der Kurve im Schnittpunkt mit der Abrisse zugrunde gelegt wird. Zur Berechnung der Tabellenwerte wurde eine Ausgleichsgerade durch die Messpunkte gelegt und deren Steigung berechnet.

Die Kurven bzw. Geraden treffen in der Regel nicht den Koordinatensprung, wie es theoretische Überlegungen nahelegen. Es werden sowohl negative als auch positive Ordinatenabschnitte gefunden. Ein Zusammenhang zwischen Probenpräparation und dem Schnittpunkt der Kurve bzw. Geraden mit der Ordinate wird nicht beobachtet. Eine Glühung ( $850^{\circ}C/2$  h/Argon; in Quarzampulle) der Probe, die die durch Polieren erzeugten Spannungen abbauen soll, hat keinen Einfluß auf diesen Schnittpunkt.

Der Risswiderstand  $W$  aus Tab. III/23 liegt bei allen mehrphasigen Proben zwischen ca. 110 und 184 N/mm. Gegenüber dem Wert von einphasigem Borcarbid (74 N/mm) zeigt sich eine deutliche Steigerung. Hohe Werte für die Risszähigkeit findet man bei Zusammensetzungen aus Borcarbid und metallischen

Tab.III/23 Risswiderstand verschiedener Zusammensetzungen  
 $f(L,P)$  = Zusammenhang zwischen Rißlänge und Last

Probe (mol%)	Rißwider- stand [ $Nmm^{-1}$ ] $W$	$f(L,P)$	$K_{IC}^*$ $\left[ \frac{MN}{m^{3/2}} \right]$	Qualität	
Ti/Ra	160	linear	6,25	++	
Ti/Rb	$B_4C/TiB_2$ (80 20)	160	parabolisch	6,22	o
Ti/Rc		174	parabolisch	5,75	++
Ti/Rd	120	linear	5,39	o	
Zr/Ra	$B_4C/ZrB_2$ (80 20)	119	linear	5,28	++
Zr/Rb		137	parabolisch	5,35	-
Zr/Rc		174	parabolisch	6,11	++
Zr/Rd		120	linear	4,59	o
$B_4C/SiC/TiB_2$ (60 20 20) (=TiSi)	]	164	parabolisch	6,50	o
		184	parabolisch	6,70	++
		170	linear	6,50	+
$B_4C/TiB_2$ (75 25)(=TiEu)	116	linear	5,62	++	
$B_4C/NbB_2$ (80 20)	132	linear	5,63	++	
$B_4C/SiC$ (80 20) (70 30) (63 37)(=SiEu) (50 50)	120	linear	5,60	o	
	126	linear	5,41	+	
	112	linear	5,50	++	
	120	parabolisch	5,61	+	
$B_4C/Al_2O_3$ (70 30) (80 20)(=AlOb)	160	linear	5,23	+	
	121	parabolisch	5,38	++	
$B_4C/LaB_6$ (=La1) (90 10)	126	parabolisch	5,23	++	
$B_4C$	74	parabolisch	4,67	--	

Hartstoffen, aber auch der Zusatz von Aluminiumoxid erhöht die Risszähigkeit, wenngleich hier größere Volumenanteile notwendig sind.

Der Risswiderstand hängt auch von der Herstellungsmethode ab. Die höchsten Risswiderstände erhält man nach dem Verfahren  $R_C$  (siehe Abschnitt III.3.1), mit dem man sehr feinkörniges und gleichmäßige Gefüge erzielt.

Nur noch eine geringe Steigerung bringt der Zusatz einer dritten Phase (Zusammensetzung "TiSi").

Der Risswiderstand für die  $B_4C/SiC$ -Zusammensetzungen ist auffallend niedrig. Da die Phasen große Ähnlichkeit haben und beide zu den nichtmetallischen Hartstoffen gezählt werden, kann eine hohe Festigkeit der Phasengrenzflächen erwartet werden. Während sich diese Vermutung durch den relativ geringen Risswiderstand nicht bestätigen läßt, hat die eutektische Zusammensetzung  $B_4C/SiC$  das höchste Niveau in der Biegebruchfestigkeit (siehe Abschnitt III.4.3).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die mehrphasigen Zusammensetzungen einen höheren Risswiderstand haben. Die Art der zweiten Phase spielt offenbar keine so große Rolle.

Auch im Verlauf der Risse lassen sich zwischen verschiedenen Zusammensetzungen keine prinzipiellen Unterschiede feststellen. In den Abschnitten nahe dem Eindruck bis ungefähr zur Hälfte der Risslänge wird der Rissverlauf weder durch Korn- noch durch Phasengrenzen beeinflusst; der Bruchmodus ist fast ausschließlich transkristallin.

Im Rissauslauf folgt der Riß bevorzugt den Phasen- und Korngrenzen. Vor allem Körner der Zweitphase, die weicher als Borcarbid sind, können dabei umlaufen werden.

#### III.4.3. Biegebruchfestigkeit

Angaben über die Biegebruchfestigkeit von Werkstoffen auf Borcarbidbasis finden sich in der Literatur nicht. Ein Vergleich der Messwerte mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen ist daher nicht möglich.

Tab. III/24: Biegebruchfestigkeit ausgewählter Zusammensetzungen  
(3 Punkt; 20 mm)

Zusammensetzung (mol%)	$\sigma_B$ [MPa]	$\phi \sigma_B$ [MPa]
B <sub>4</sub> C / LaB <sub>6</sub> - La I (90 / 10)	599	$\phi$ 614±35
	592	
	666	
	597	
B <sub>4</sub> C / LaB <sub>6</sub> (60 / 40)	378	$\phi$ 431±37
	447	
	438	
	463	
B <sub>4</sub> C / TiB <sub>2</sub> - Ti / Rc (80 / 20)	639	$\phi$ 710±93
	836	
	764	
	705	
B <sub>4</sub> C / TiB <sub>2</sub> - TiEuK (75 / 25)	606	$\phi$ 757±107
	781	
	900	
	677	
B <sub>4</sub> C / ZrB <sub>2</sub> - Zr / Rc (80 / 20)	671	$\phi$ 632±36
	579	
	645	
	661	
B <sub>4</sub> C / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Alob (80 / 20)	643	$\phi$ 714±25
	710	
	677	
	709	
B <sub>4</sub> C / SiC - SiEu (63 / 37)	743	$\phi$ 825±66
	733	
	760	
	894	
	886	
	826	
	758	

Auch für einphasiges Borcarbid werden nur wenige Angaben gemacht. Die Biegebruchfestigkeit nimmt mit zunehmender Porosität ab, für hochdichtes Material wird ein Wert von 500 MPa angegeben. Die Messmethode wird dabei nicht erwähnt.

Nach neueren Arbeiten /53,160/ beträgt die Biegebruchfestigkeit von reinem, heißgepreßtem Borcarbid 240 - 500 MPa (4 Punkt, 25,4 mm). In Tabelle III/24 sind die Ergebnisse der eigenen Messungen aufgeführt. Da die geringe Probenzahl eine statistische Auswertung nicht zulässt, ist nicht nur ein Durchschnittswert (mit Standardabweichung) angegeben, sondern auch die Ergebnisse der Einzelmessungen.

Die höchsten Biegefestigkeiten haben die Zusammensetzungen Borcarbid/Titanborid und Borcarbid/Siliziumcarbid. Wie bereits in der Diskussion des Risswiderstandes dargestellt wurde, hat auch hier die Art der Zusatzphase keinen erkennbaren Einfluß. Aluminiumoxid, das zu den keramischen Hartstoffen gezählt wird, scheint nicht ganz so wirkungsvoll zu sein. Der Maximalwert dieses Werkstoffs (743 MPa) liegt trotzdem auf dem Niveau der anderen Werkstoffe.

Die Zusammensetzung  $B_4C/LaB_6$  (60/40 mol.%) hat die niedrigsten Festigkeiten. Ihr Hauptbestandteil (= 50 vol.%) ist  $LaB_6$ , weswegen die Eigenschaften des  $LaB_6$  einen großen Einfluß haben (Angaben über die Biegebruchfestigkeit von reinem  $LaB_6$  sind in der Literatur nicht verfügbar).

#### III.4.4. Oxidation

Als Nichtoxid ist Borcarbid in oxidierender Umgebung ein thermodynamisch nicht stabiler Stoff. Seine Verwendbarkeit in oxidierender Umgebung hängt daher von der Kinetik der Reaktion zwischen ihm und dem Sauerstoff ab. Andere nichtoxidische Stoffe (z.B.  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ) können wegen des ausreichend langsamen Reaktionsablaufs in oxidierender Umgebung eingesetzt werden, wenn auch zeitlich begrenzt.

Auf gewisse Ähnlichkeiten im Verhalten und in den Eigenschaften zwischen Siliziumcarbid ( $SiC$ ) und Borcarbid wurde bereits hingewiesen. Im Oxidationsverhalten unterscheiden sich beide Stoffe aber grundlegend. Bei der Oxidation von  $SiC$ , die erst

oberhalb 1000°C meßbar wird, entsteht eine dichte Schicht aus SiO<sub>2</sub>, die den Diffusionsstrom des Sauerstoffs zum SiC behindert. Die Oxidation des SiC verläuft nach einem parabolischen Geschwindigkeitsgesetz /78/.

Das vergleichsweise sehr schlechte Oxidationsverhalten von Borcarbid wurde schon früh erkannt. Lidman /110/ stellt fest, daß Borcarbid ohne eine Schutzschicht für einen längeren Einsatz bei Temperaturen oberhalb 870°C nicht geeignet ist.

Adlassnig /164/ glaubte diese Schutzschicht gefunden zu haben. Durch eine nicht näher bezeichnete "thermische Oberflächenbehandlung" soll die Oxidation bei 800°C stark reduziert werden. Dabei ändert sich das ursprünglich lineare Geschwindigkeitsgesetz in ein parabolisches. In späteren Veröffentlichungen wird auf derartige Schutzschichten nicht mehr eingegangen.

Nach /5/ beginnt die Oxidation des Borcarbids bereits ab 600°C. Dabei überzieht sich Borcarbid mit einer glasigen Schicht aus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die den weiteren Angriff von Sauerstoff verhindern soll. Gugel /165/ stellt jedoch fest, daß die Boroxidschicht einen raschen Sauerstoffdurchtritt erlaubt und daher nicht schützend wirkt.

Nach /48/ verläuft die Oxidation des Borcarbids über folgende Reaktionen:



Die in /6/ zusammengefassten Eigenschaften des sich bildenden Boroxids lassen keine schützende Wirkung erwarten: "Glasarartiges B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erweicht zwischen 325°C und 450°C (Schmelzpunkt) unter Bildung einer extrem viskosen Flüssigkeit, und sogar bei Temperaturen über 1000°C ist die Viskosität zweimal so hoch als die des Glycerin bei 20°C". Zu dem niedrigen Schmelzpunkt des Boroxids kommt hinzu, daß es sehr hygroskopisch ist und Wasser aufnimmt, wobei es sich trübt. Die Kombination dieser Umstände führen dazu, daß Boroxid bei Temperaturen zwischen 860°C und 1400°C mit Wasserdampf sehr viel flüchtiger ist als in trockener Atmosphäre.

Die Möglichkeiten zu Verbesserungen des Oxidationsverhaltens von Borcarbid sind sehr beschränkt. Zusätzliche koexistente Phasen können das Problem nur teilweise lösen, denn sie vermindern nur die Oberflächenanteile des Borcarbids, ohne dessen Oxidationsvorgänge zu beeinflussen.

Die Boride, die als koexistente Phasen in Frage kommen, sind selber nur begrenzt oxidationsbeständig. Verschiedenen Untersuchungen /166,167/ ist zu entnehmen, daß unter den Boriden das  $\text{HfB}_2$  das beständigste ist. Samsonov /168/ hält  $\text{CrB}_2$  für das oxidationsbeständigste.  $\text{ZrB}_2$  und  $\text{TiB}_2$  werden als oxidationsempfindlich beschrieben /149,158,169/. Nach /63/ ist  $\text{ZrB}_2$  dem  $\text{TiB}_2$  diesbezüglich überlegen.

Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist zwar thermodynamisch stabil, hat aber keinen Einfluß auf das Verhalten des Borcarbids.

Durch SiC wird die Oxidation von Borcarbid zwar vermindert, aber nicht in ausreichendem Maße. Die auf den beiden Carbiden entstehenden Schichten ( $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) bilden zusammen ein Borosilikatglas, das nach Samsonov /168/ über bessere Schutzeigenschaften als reine  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ -Schichten verfügen soll. Messergebnisse von Schwetz /70/ bestätigen diese Aussage nicht. Eine Untersuchung des Systems  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  findet man bei /170,180/.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  bilden ein bei ca.  $430^\circ\text{C}$  schmelzendes Eutektikum. Dieser Schmelzpunkt liegt ca.  $20^\circ\text{C}$  unter dem des reinen  $\text{B}_2\text{O}_3$  /180/. Von dieser bei Versuchstemperatur ebenfalls flüssigen Schicht kann keine oxidationshemmende Wirkung erwartet werden. Diese Erwartung wird aber durch die eigenen Messungen nicht bestätigt.

In Abb. III/82 sind die eigenen Messergebnisse dargestellt. In orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß ab  $1050^\circ\text{C}$  eine merkliche Verdampfung des Boroxids eintritt. Die Versuche wurden daher bei  $950^\circ\text{C}$  durchgeführt. (Prinzipiell würde sich für derartige Untersuchungen ein Verfahren besser eignen, bei dem der Sauerstoffverbrauch das Maß für die Oxidation darstellt. Die Thermowaage hat den großen Nachteil, Massenzu- und Abnahme nicht getrennt wahrnehmen zu können. Bei einer Temperatur, bei der die Abdampftrate der Massenzunahme durch Oxidation entspricht, kann ein Stillstand der Oxidation vorgetäuscht werden).

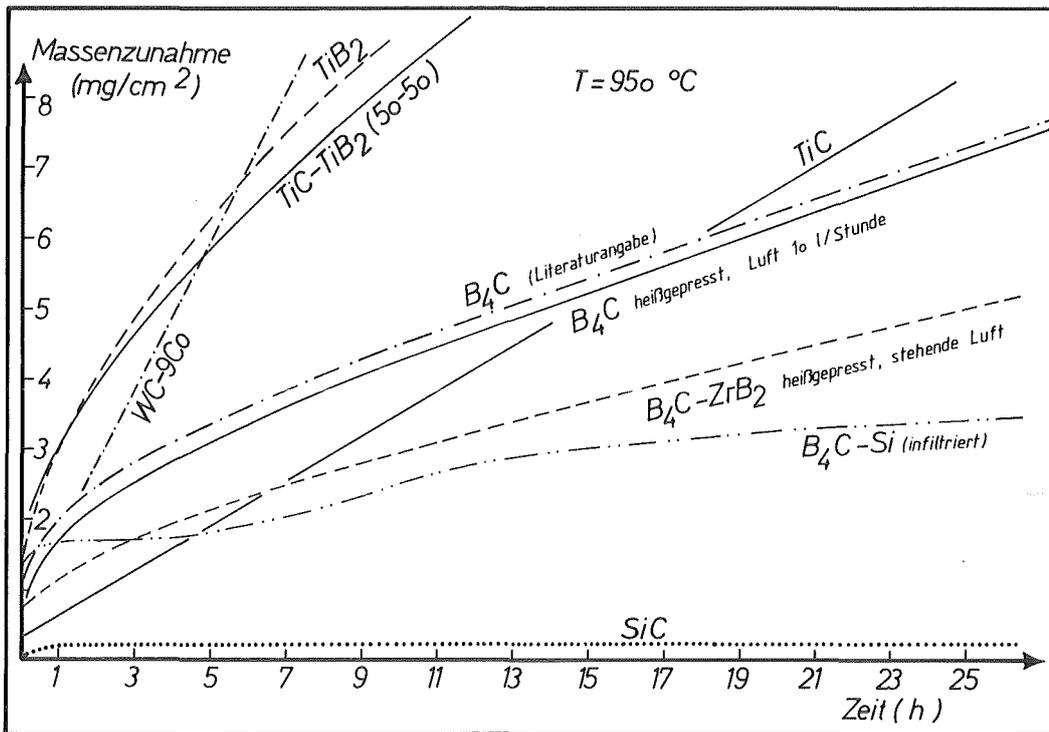


Abb. III/82 Oxidationsverhalten borcarbidgehaltiger Werkstoffe im Vergleich zu andern Materialien

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Borcarbidge die Masse nach ca. 5 Stunden linear mit der Zeit zunimmt. Eine diffusionshemmende Wirkung kann dem Boroxid daher nicht zugesprochen werden. Man erkennt, daß die Zugabe von  $ZrB_2$  die Oxidation des Borcarbidge verlangsamt, aber weiterhin ein lineares Schichtwachstum stattfindet.

Das mit Silizium infiltrierte Borcarbidge hat eine noch geringere Oxidationsrate; die Oxidationsbeständigkeit von SiC wird aber bei weitem nicht erreicht.

Im Vergleich zu anderen Schneidstoffen schneidet das Borcarbidge gut ab, auch wenn man eine durch Abdampfprozesse zu niedrig vorgetäuschte Oxidationsrate der borcarbidgehaltigen Zusammensetzungen annimmt. Die zwei zur spangebenden Bearbeitung hervorragend geeigneten Schneidstoffe WC-Co und TiC/TiB<sub>2</sub> weisen höhere Oxidationsraten auf. Diese Tatsache unterstützt die in /81/ geäußerte Vermutung, daß Sauerstoff keinen Zutritt zu den heißesten Stellen der spangebenden Werkzeuge hat. Es ist daher zu erwarten, daß die Oxidation die Verwendbarkeit borcarbidgehaltiger Werkstoffe bei der spangebenden Bearbeitung nicht einschränkt.

Abb. III/83 zeigt eine oxidierte Probe. Während des Versuchs hat sich die viskose Schicht der Schwerkraft folgend am Fuße der Probe angesammelt.

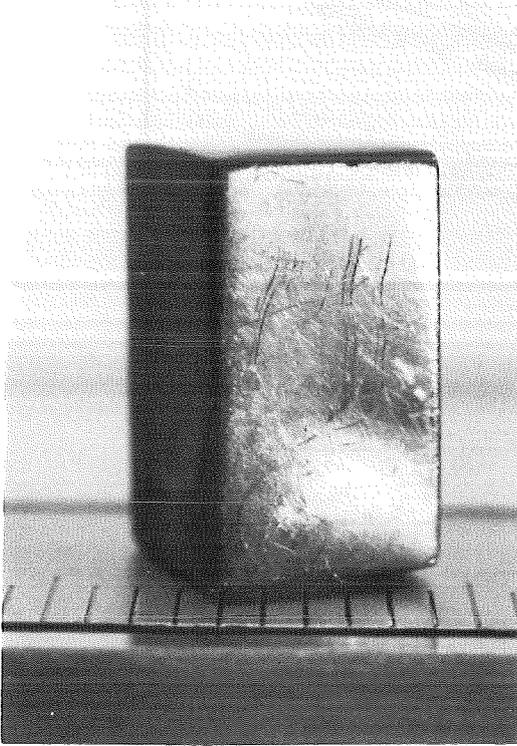


Abb. III/83

$B_4C-ZrB_2$  (80/20 mol.%)

$T = 950^{\circ}C$

$t = 12$  h, Luft

Probenmaße  $15 \times 5 \times 5$  mm<sup>3</sup>

Beim reinen Borcarbid (siehe Abb. III/84) verstärkt sich dieser Effekt; das durchsichtige Boroxid ist auf den Probenhalter ( $Al_2O_3$ ) geflossen. Dieser Umstand verhindert, daß die Boroxidschicht ständig dicker wird und damit die Sauerstoffdiffusion hemmen kann.

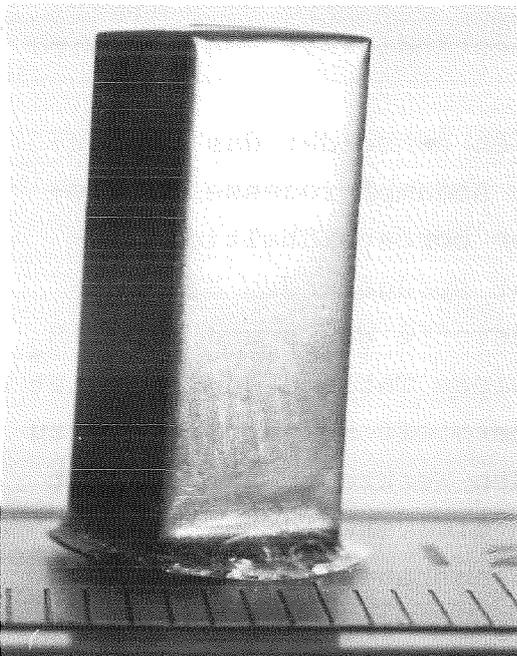


Abb. III/84

Abgeflossenes Boroxid an reinem Borcarbid

$T = 950^{\circ}C$

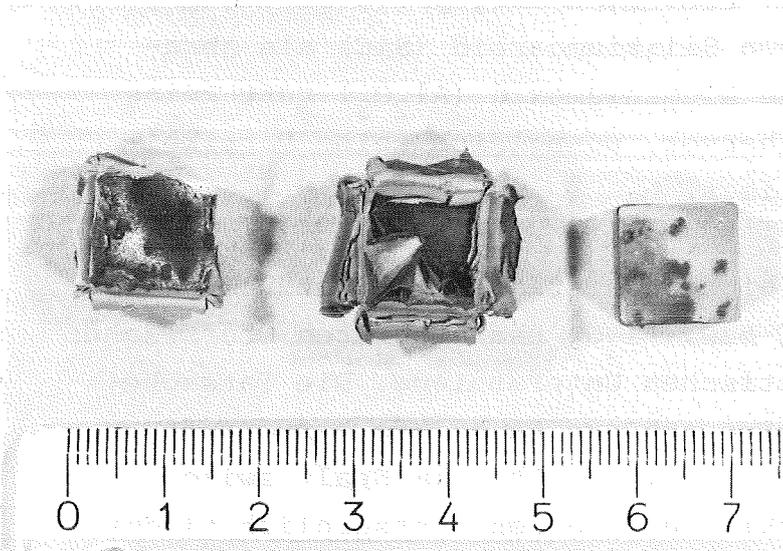
$t = 30$  h, Luft

Probengröße:

$5 \times 6 \times 14$  mm<sup>3</sup>

In Abb. III/85 sind zum Vergleich die Oxidationserscheinungen an kommerziellen Hartmetallschneidplatten (WC, TiC, TaC + 9 % Co) dargestellt. Auch bei diesem Material bildet sich keine schützende Schicht aus.

Abb. III/85  
Oxidationserscheinung an  
WC-TiC-TaC-Co Schneidplatten.



links: 960°C/5 h  
mitte: 905°C/20 h  
rechts: 820°C/16 h

an  
Luft

### III.5 Verschleißverhalten

Die Messung einer aussagekräftigen Kenngröße über das Verschleißverhalten eines Werkstoffs ist unter Laborbedingungen schwierig. Wie in Abschnitt II.4 dargestellt, beeinflussen sehr viele Faktoren die Wechselwirkung verschiedener Stoffe in einem Tribosystem. Untersuchungen beschäftigen sich daher mit dem Zusammenhang zwischen Materialkenngrößen und dem Anwendungsverhalten verschleißfester Werkstoffe /163/. Wirklich aussagekräftige Messwerte über das Verschleißverhalten werden nur unter praxisnahen Versuchsbedingungen erhalten.

Laborversuche können bisher nur Anhaltspunkte für die Verschleiß Eigenschaften eines Werkstoffs geben, die aber nicht als Materialkennwerte zu betrachten sind. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit diesbezügliche Ergebnisse von den anderen Eigenschaftswerten getrennt dargestellt.

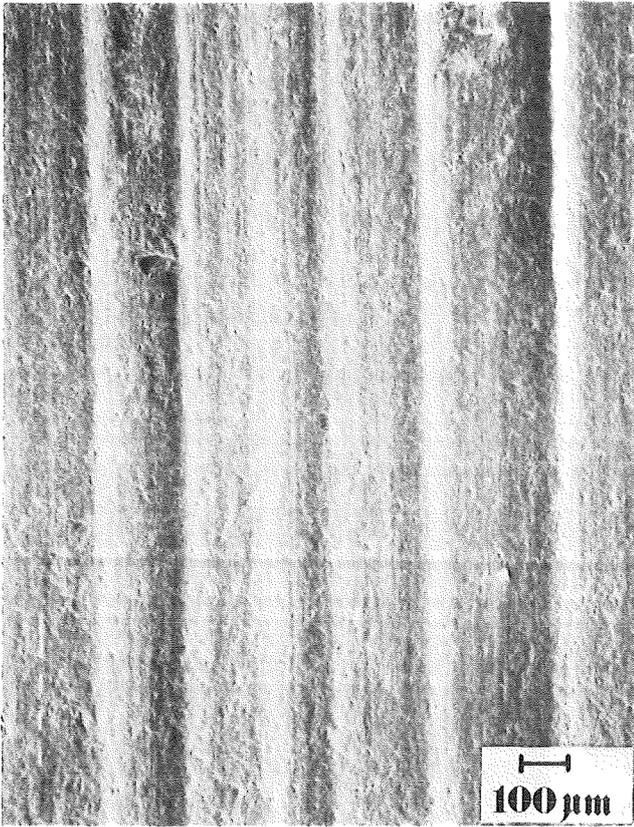
## III.5.1 Abrasionswiderstand

Wie aus Abschnitt II.4.2.3. und III.1.13. hervorgeht, führt die gewählte Versuchsapparatur zu einer Teilchenfurchung der beanspruchten Oberfläche. Abb. III/86 zeigt die für diese Beanspruchungsart typische Oberfläche. Sehr gut erkennbar sind die Furchen, deren Breite deutlich über der der verursachenden Teilchen liegt. Besonders ausgeprägt sind diese Furchen bei Verwendung von Siliziumcarbid (SiC) als Abrasionsmedium. Das weichere Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ruft keine so ausgeprägte Furchung hervor, wenngleich seine Partikelgröße über der des SiC liegt.

Abb. III/87 zeigt die gleichen Oberflächen bei stärkerer Vergrößerung. Die durch SiC bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beanspruchten Oberflächen zeigen keine charakteristischen Unterschiede. Die Tatsache, daß das gröbere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keine größere Rauhtiefe hervorruft deutet daraufhin, daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel im Spalt zwischen Schleifrad und Probe zerkleinert werden. Tatsächlich findet sich nach gleicher Versuchsdauer ein höherer Feinkornanteil in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension als beim SiC.

Die Oberflächen der Probe  $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (= Alob) sind etwas glatter als die der Probe  $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$  (= SiEu). Die Härte der ersten Probe (siehe Tab. III/22) liegt ca. 400 HV unter der SiC-haltigen Proben. Letztere hat den niedrigeren Risswiderstand  $W$  (SiEu:  $W = 112 \text{ N/mm}$ , Alob:  $W = 121 \text{ N/mm}$ ). Die höhere Härte und die damit verbundene Sprödigkeit hat einen stärkeren Verschleiß durch Ausbröckeln zur Folge, was zu der größeren Rauhtiefe der härteren Probe führt. Die glatte Oberfläche wird durch Mikrozerspannung erzeugt. Aus dem Umstand, daß der Verschleißwiderstand der Probe Alob sehr viel niedriger ist als der von Probe SiEu (siehe Abb. III/88) kann auf die höhere Wirksamkeit der Mikrozerspannung im Vergleich zur Ausbröckelung geschlossen werden.

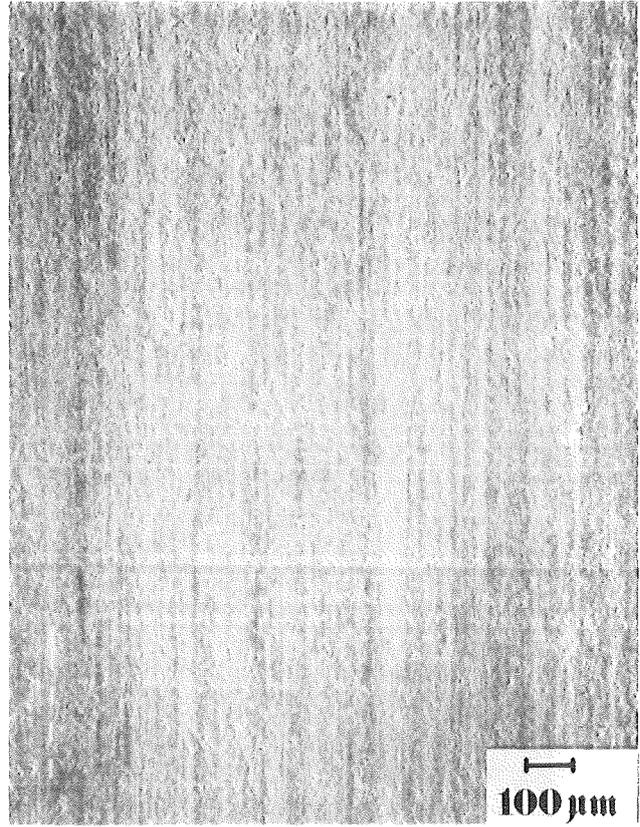
Ein bevorzugtes Ausbrechen einer Phase kann nicht beobachtet werden.



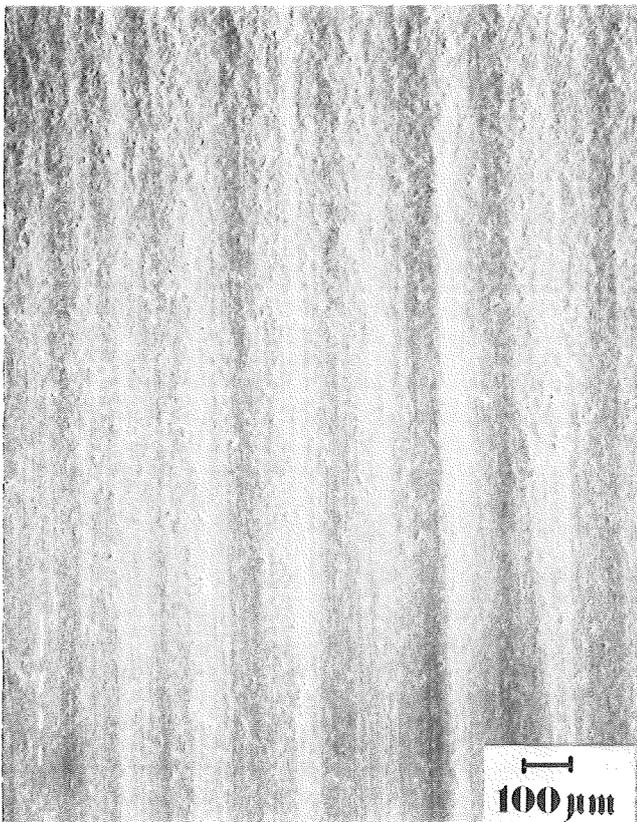
a.

 $B_4C/Al_2O_3$  (= Alob)

Abrasionsmedium: SiC



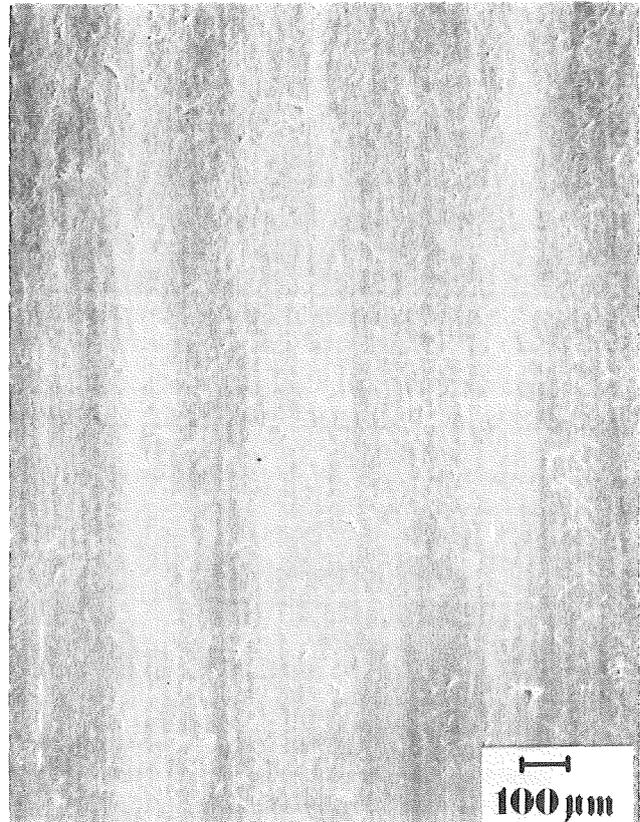
b.

Abrasionsmedium:  $Al_2O_3$ 

c.

 $B_4C/SiC$  (= SiEu)

Abrasionsmedium: SiC



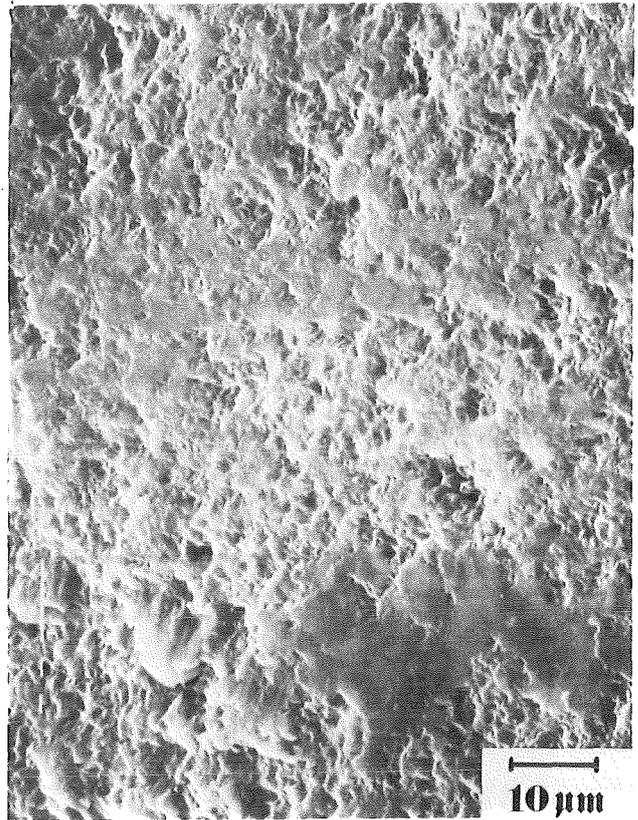
d.

Abrasionsmedium:  $Al_2O_3$ 

Abb III/86 Durch SiC bzw.  $Al_2O_3$  hervorgerufene Verschleißspuren  
(Riley-Tester)

a.  $B_4C/Al_2O_3$  (=Alob)

Abrasionsmedium: SiC



b.

Abrasionsmedium:  $Al_2O_3$ c.  $B_4C/SiC$  (=SiEu)

Abrasionsmedium: SiC



d.

Abrasionsmedium:  $Al_2O_3$ 

Abb. III/87 Durch SiC bzw.  $Al_2O_3$  hervorgerufene Verschleißspuren  
(Riley-Tester)

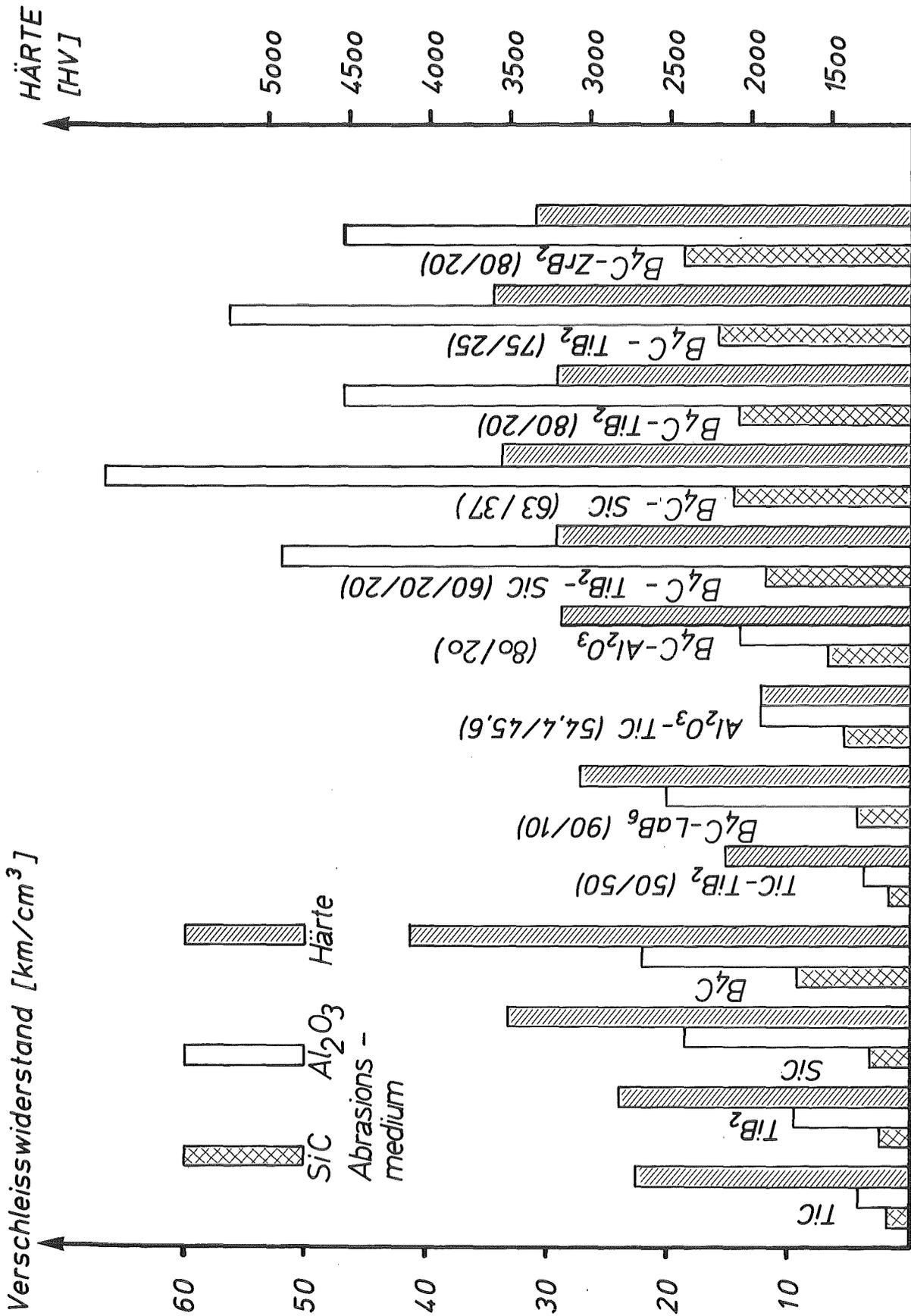


Abb. III/88 Verschleißwiderstand und Härte verschiedener Zusammensetzungen (RILEY-Tester)

In Abb. III/88 ist der Verschleißwiderstand dargestellt. Zwischen Härte und Verschleißwiderstand besteht kein Zusammenhang. Heißgepresstes Borcarbid hat als härteste Probe einen wesentlich niedrigeren Verschleißwiderstand als die meisten mehrphasigen Zusammensetzungen.

Der Risswiderstand  $W$  (siehe Tab. III/23) kann nur bedingt mit dem Verschleißwiderstand korreliert werden. Die Probe mit dem geringsten Verschleißwiderstand (= Alob) hat einen ähnlich (niedrigen) Risswiderstand wie die hochverschleißfeste Zusammensetzung SiEu.

Bei den fünf mehrphasigen Zusammensetzungen auf der rechten Seite in Abb. III/88 liegen die Verschleißwiderstände gegen SiC und  $Al_2O_3$  auf jeweils ähnlichem Niveau. Während für das weichere  $Al_2O_3$  ein Wert von ca.  $55 \text{ km/cm}^3$  erreicht wird, beträgt er für das härtere SiC ungefähr  $15 \text{ km/cm}^3$ . Diese Werte entsprechen der Verschleißtief- bzw. Verschleißhochlage.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die meisten mehrphasigen borcarbidhaltigen Zusammensetzungen einen überragenden Abrasionswiderstand haben.

### III.5.2. Verhalten als spangebendes Werkzeug

Angaben über die Eignung von Borcarbid und borcarbidhaltiger Zusammensetzung zum Zerspanen sind in der Literatur sehr selten.

Dawihl /62/ kommt bei seinen Betrachtungen des Borcarbids zu dem Ergebnis, daß Borcarbid nicht zur spangebenden Bearbeitung von Metallen und anderen Werkstoffen in Betracht kommt. Zur Begründung schätzt er die notwendigen Festigkeiten im Werkzeug ab, die erheblich über den Festigkeitswerten des seinerzeit verfügbaren Borcarbids liegen.

Whitney /174/ stellt Werkzeuge aus einer Reihe von borcarbidhaltigen Zusammensetzungen her (vorwiegend  $B_4C$  + Boride), die für die Zerspannung von Titanlegierungen vorgesehen sind. In den praktischen Drehtests beträgt die Standzeit dieser Werkzeuge weniger als eine Minute, was auf die zu geringe Festigkeit der Werkzeuge zurückgeführt wird. Trotzdem stellt

Whitney später /175/ borcarbidhaltige Zusammensetzungen als Schneidstoffe der nächsten Generation in Aussicht. Er bezieht sich dabei auf Furukawa /37/, der mit einer heißgepressten  $B_4C$  + 15 Gew.% Si-Schneidplatte eine Al-Mg-Legierung bearbeitet hat und dabei guten Verschleißwiderstand und geringe Verschleißneigung findet. Die Schnittbedingungen ( $V = 500$  m/min, Vorschub = 0.2 mm/U, Schnitttiefe = 0.5 mm) sind allerdings als leicht zu betrachten.

Parallel zu dieser Arbeit wurde auch an anderer Stelle versucht, die hohe Härte von Borcarbid und einer  $B_4C/TiB_2$ -Zusammensetzung in einem Werkzeug auszunutzen, mit dem man Al+40 Gew.% SiC-Legierung bearbeitet werden kann /176/. Es wird ein Freiflächenverschleiß beobachtet, der niedriger als der vieler konventioneller Schneidstoffe ist, aber um ein vielfaches über dem des polykristallinen Diamanten liegt.

### III.5.2.1 Bearbeitung von Stahl CK45

In Abschnitt III.1.14 sind einige allgemeine Versuchsbedingungen aufgeführt, für die Bearbeitung von Stahl wurden folgende weitere Parameter gewählt:

Schnitttiefe: 2 mm

Vorschub: 0.25 mm/U

Schnittgeschwindigkeit: 100 - 300 m/min

Klemmhalter: CSBNR 3232 P 12-C

#### Trockener Schnitt

Bei Schnittgeschwindigkeiten zwischen 100 und 300 m/min beträgt die Standzeit von Wendeschneidplatten der Zusammensetzungen  $Ti/R_C$ ,  $Zr/R_C$ , La1, SiEu und Alob (siehe Tab. III/16) nur ca. 15 Sek. Bis auf eine Ausnahme trat kein Plattenbruch beim Anschnitt auf.

Vielmehr stumpfte die Schneidkante binnen kürzester Zeit ab, was zu einer erhöhten Leistungsaufnahme der Drehmaschine führt. Unter dem hohen Schnittdruck versagen die Platten durch Bruch, sofern die Maschine nicht abgestellt wird.

Die Platten weisen extremen Kohlenverschleiß und daraus resultierende Schneidkantenausbrüche auf.

#### Schnitt mit Kühlschmierung

Unter gleichen Schnittbedingungen wie oben erhöht eine Kühlschmierung die Lebensdauer der Platte auf ca. 1 Minute. Es treten dieselben Verschleißerscheinungen auf wie beim trockenen Schnitt, wobei die unterschiedlichen Zusammensetzungen etwa gleiche Standzeiten haben. Hervorzuheben ist, daß die Schneidplatte der Zusammensetzung  $B_4C/LaB_6$  (= La1), die im Vergleich zu den anderen Zusammensetzungen schlechte Eigenschaften (niedrige Biegebruchfestigkeit, niedrigen Abrasionswiderstand und niedrige Härte) aufweist, im Drehtest mit den anderen Zusammensetzungen vergleichbar war.

Die Abb. III/89 und III/90 zeigen das typische Aussehen der Schneidplatte nach einer Minute. Deutlich zu sehen ist der starke Kolkverschleiß. Die durch die Abstumpfung entstehenden Ausbrüche hinterlassen an der Freifläche z.T. tiefe Furchen, siehe Abb. III/89. Die unter diesen Schnittbedingungen entstanden, in der Metallbearbeitung sehr ungern gesehenen Fließspäne sind in Abb. II/91 dargestellt.

Kolkverschleiß ist auf chemische Reaktionen oder Diffusionsvorgänge zwischen Werkstück bzw. dessen Späne und dem Werkzeug zurückzuführen. In Abschnitt 2.3.1 wurde ausgeführt, daß Borcarbid mit den meisten Metallen zu Boriden reagiert. Bei der Bearbeitung von Stahl bilden sich an der Grenzfläche Span/Werkzeug Eisenboride. Fe und  $Fe_2B$  bilden ein Eutektikum, dessen Schmelzpunkt bei ca.  $1170^{\circ}C$  liegt /112/. Die entstehende Schicht wird durch den ablaufenden Span abgeführt, sodaß ständig reaktionsfähige Grenzflächen vorhanden sind, was zu dem ausserordentlich hohen Verschleiß führt.

Die Konstitution der übrigen Systeme Metall-Bor-Kohlenstoff läßt vermuten, daß sich Eisenwerkstoffe bzw. Eisenlegierungen generell nicht mit borcarbidhaltigen Schneidstoffen drehen lassen. Welche Verhältnisse beim Fräsen vorliegen, wo keine so hohe Temperaturbelastung der Schneidkante entsteht, muß noch geprüft werden.

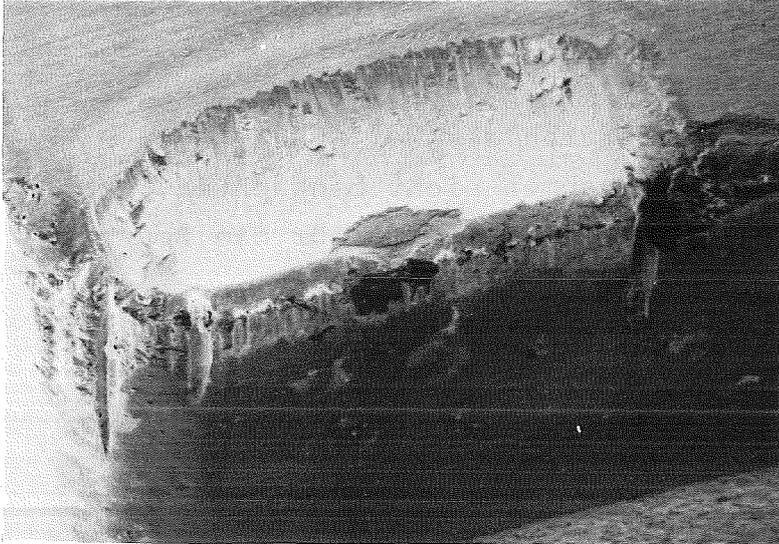


Abb. III/89

 $B_4C/ZrB_2$  (=Zr/R<sub>C</sub>)

V = 200 m/min

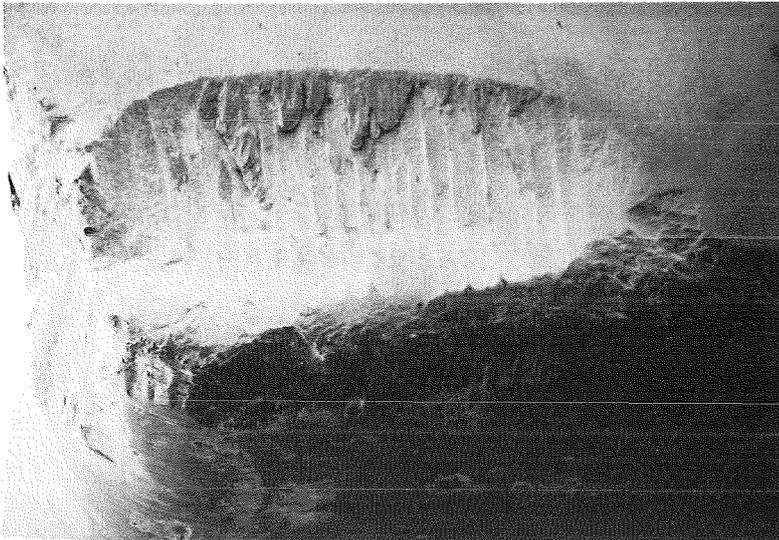
Schnitttiefe: 2 mm  
mit Kühlschmierung

Abb. III/90

 $B_4C/LaB_6$  (=La1)

V = 200 m/min

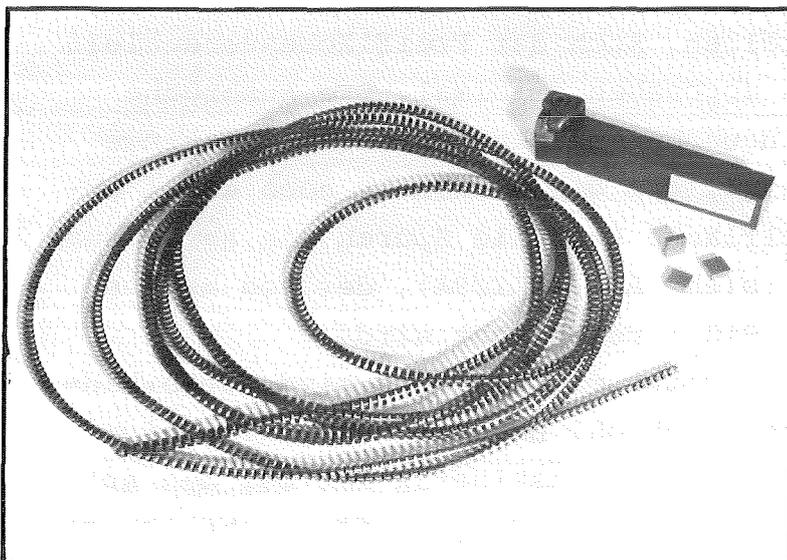
Schnitttiefe: 2 mm  
mit Kühlschmierung

Abb. III/91

Beim Drehen ent-  
standene Fließspäne

(CK 45) V = 200 m/min

## III.5.2.2. Bearbeitung der Aluminiumlegierung AlSi 12

Nach /177/ entstehen beim Zerspanen von Aluminiumwerkstoffen niedrigere Schneidkantentemperaturen als bei Stahl. Auch Kolkverschleiß wird bis auf Ausnahmen nicht beobachtet. Trotzdem eignen sich nicht alle Schneidwerkstoffe für die Bearbeitung von Aluminiumlegierungen.

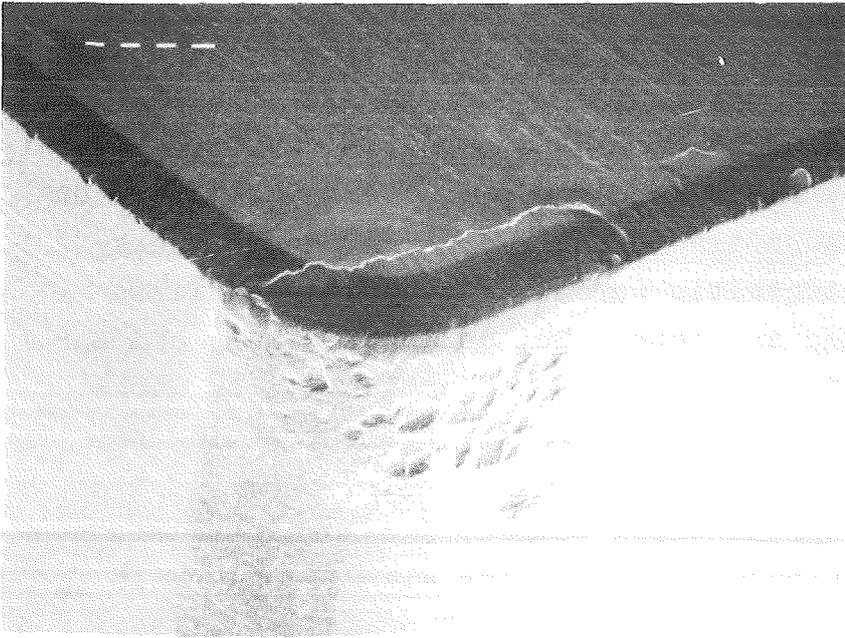
Beispielsweise zeigen Werkzeuge aus kubischem Bornitrid (CBN) bei der Bearbeitung übereutektischer Al-Si-Legierungen erheblichen Freiflächen- und Kolkverschleiß, dem die Werkzeuge bei nur 600 m/min Schnittgeschwindigkeit innerhalb kürzester Zeit unterliegen. Auch oxidkeramische Schneidstoffe sind starkem Diffusionsverschleiß unterworfen.

Die für die eigenen Versuche verwendete Aluminiumlegierung und die Schneidplattengeometrie sind in Abschnitt III.1.14 beschrieben. Es wurde der Klemmstahlhalter Typ: CSBNR 3232 P 12-C verwendet. Diese Kombination von Plattenhalter und Schneidplattengeometrie ist zwar für die Bearbeitung von Al-Legierungen nur bedingt geeignet, läßt aber orientierende Aussagen zu.

Die Schnittgeschwindigkeit kann unter diesen Bedingungen bis auf  $V = 1500$  m/min gesteigert werden, wobei ausgezeichnete Standzeiten erhalten werden.

Abb. III/92 zeigt die Schneidkante der Platte Zr/R<sub>C</sub> nach 45 Minuten (Vorschub: 0,25 mm/U Schnitttiefe: 1,5 mm). Es ist fast kein Kolkverschleiß festzustellen. Auch der Freiflächenverschleiß ist, von den Ausbrüchen abgesehen, minimal. Die Ausbrüche sind auf Maschinenschwingungen zurückzuführen. Der geringe Schneidkantenversatz zeigt, daß die Standzeit noch nicht erreicht ist. Auf der Freifläche sind die Spuren von Abrasionsverschleiß zu erkennen (siehe Abb. III/94), der von harten Gefügebestandteilen (Si, SiO<sub>2</sub>) verursacht wird.

Für die Bearbeitung von Aluminiumlegierungen sind borcarbidhaltige Werkzeuge geeignet, obwohl Borcarbid und Aluminium nicht koexistent sind. Die Reaktionskinetik ist bei den auftretenden Temperaturen an der Schneidkante offensichtlich so gehemmt, daß sie innerhalb der Standzeit keine Bedeutung hat. Eine Untersuchung, inwieweit sich die Standzeit durch optimierte Schneidgeometrie steigern läßt, steht noch aus.



Wendeschneidplatte

$B_4C/ZrB_2$  (80/20 mol.%)  
( $\hat{=}$  Zr/Rc)

Werkstück = AlSi 12

V = 1500 m/min

t = 45 min

(mit Kühlschmierung)

Abb. III/92

Vergrößerung 20 x

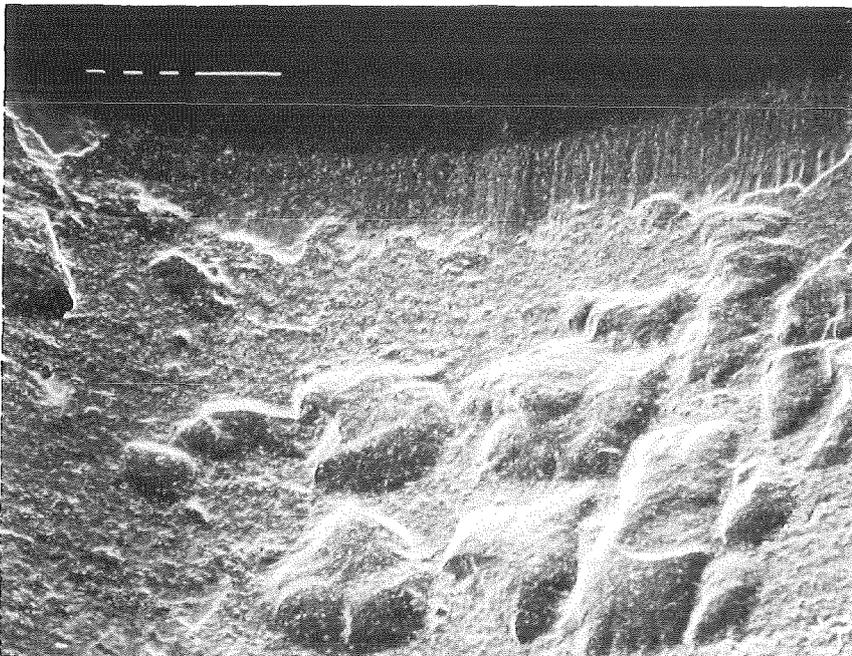


Abb. III/93

Vergrößerung 100 x

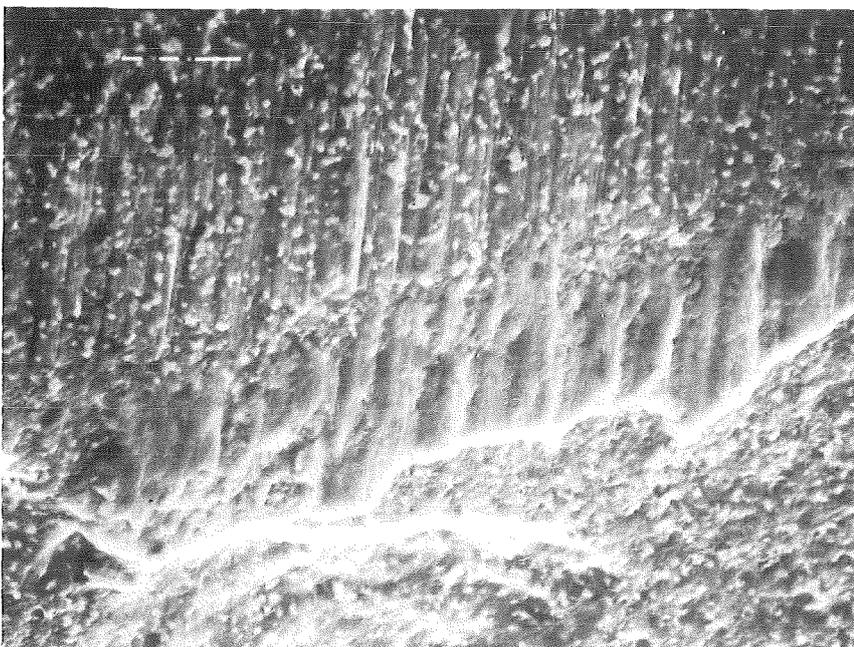


Abb. III/94

Vergrößerung 500 x

Die vorgelegten Versuchsergebnisse erlauben eine neue Bewertung der Aussichten, Borcarbid sinnvoll in der Verschleißtechnik einzusetzen. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten der gezielten Eigenschaftsänderung von Borcarbidbasiswerkstoffen auf und gleichzeitig werden anwendungsorientierte Herstellungsverfahren angegeben. Bei der Herstellung und Beurteilung des Anwendungsverhaltens borcarbidhaltiger Werkstoffe muß die große Reaktionsfähigkeit des Borcarbids berücksichtigt werden.

Die Konstitutionsuntersuchungen zeigen, daß Borcarbid ein völlig anderes Reaktionsverhalten zeigt als die ebenfalls harten Übergangsmetallcarbide. Aus den Übergangsmetallcarbiden kann mit Bindemetallphasen ein Werkstoff mit bisher unerreicht guter Eigenschaftskombination von Härte und Zähigkeit hergestellt werden, den man als Hartmetall bezeichnet. Bindemetallphase und Hartstoff sind koexistent, wobei beide Phasen mehrkomponentig sein können.

Die aus einem Metall, Bor und Kohlenstoff aufgebauten ternären Systeme sind aber von den Gleichgewichten zwischen Borcarbid und einem Borid gekennzeichnet, die die Anwendung des "Bindemetall-Konzeptes" zur Verminderung der Sprödigkeit bei Borcarbid erschweren. Unter bestimmten Bedingungen können jedoch metastabile Gefügestände aufrecht erhalten werden. Metastabile Werkstoffe kommen für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen in Betracht, bei denen die Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung hinreichend lang sind. Es ist also durchaus möglich, Borcarbid in eine zähe Bindemetallphase einzulagern.

Ein thermodynamisch stabiles zweiphasiges Gefüge aus Borcarbid und einem Metall ergibt sich im System Si-B-C (Silizium wird hier als Metall bezeichnet, wenngleich ihm die für Metalle typische Duktilität weitgehend fehlt). Das neu untersuchte System zeigt die Koexistenz von Silizium mit einem Borcarbidmischkristall. Gegenüber Kupfer, das ebenfalls mit Borcarbid koexistent ist, hat Silizium den Vorteil, daß es Borcarbid gut benetzt. Das ermöglicht die Herstellung von dichten Formkörpern durch Infiltration eines Borcarbidskelettkörpers mit Silizium.

Die Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge lassen ein druckloses Sintern mit flüssiger Phase zu. Damit läßt sich der hohe Abrasionswiderstand des Borcarbids auch in einfach zu verarbeitenden Werkstoffen ausnützen. Es muß geprüft werden, ob diese eine Alternative zu den bisher üblichen SiC-Werkstoffen darstellen, sofern die Einsatztemperaturen unter ca. 500°C bleiben (Anwendung: Gleitringe und -schieben, Dichtringe und -scheiben, Lager usw.).

Die Konstitutionsuntersuchungen zeigen weiter, daß Borcarbid mit Zirkon- ( $ZrO_2$ ) und Hafniumoxid ( $HfO_2$ ) reagiert. Das bei Aluminiumoxidkeramik so erfolgreich angewandte Konzept der Umwandlungsverstärkung kann daher auf Borcarbid nicht übertragen werden. Eine meßbare Erhöhung der Reißfähigkeit läßt sich nur durch eine hohe Zahl von Korngrenzen und Phasengrenzen erreichen.

Zahlreiche Phasen- und Korngrenzen können die Fähigkeit eines spröden Werkstoffes verbessern, Verformungsenergie vor dem Bruch abzubauen /178/. Dabei spielt nicht nur die Anzahl, sondern auch die Konstitution der Grenzen eine bedeutende Rolle. Bei Borcarbid sind die Phasengrenzen auch insofern wichtig, als nur durch ein heterogenes Gefüge das Riesenkornwachstum bei der Verdichtung unterdrückt werden kann.

Welche Vorgänge an den Phasengrenzen unter Belastung bei niedrigen Temperaturen (bei denen noch keine Kriechvorgänge stattfinden) ablaufen, ist bislang ungeklärt. Über den Aufbau einer in mechanischer Hinsicht "optimalen" Phasengrenze lassen sich nur Vermutungen anstellen. Da bei Raumtemperatur in Borcarbidkörnern ebensowenig wie im Siliziumcarbid die Versetzungsbewegung bei der Verformung eine Rolle spielt (es gibt bei diesen Spannungszuständen keine plastische Deformation), muß von der Korn- oder Phasengrenze eine rißfortschrittshemmende Wirkung gefordert werden. Dieses kann durch Aufspaltung der Risse geschehen, wobei die Energiedichte in den entstehenden Teilrissen unter der zum Weiterlaufen des Risses notwendigen Energie bleibt. Der Riß käme dadurch zum Stillstand. Auf die Frage, welche Grenzflächen diesen Zweck am besten

erfüllen, wird weiter unten noch einmal eingegangen. In Tab. IV/1 sind die Eigenschaften der Zusammensetzungen qualitativ beurteilt. Man erkennt, daß keiner der untersuchten Werkstoffe alle geforderten Eigenschaften gleichzeitig in sich vereinigt. Zwischen der Biegebruchfestigkeit und dem Rißwiderstand kann eine gegenläufige Tendenz beobachtet werden, so daß hier ein den Anforderungen angepasster Kompromiß gefunden werden muß. Die zunächst nicht einzusehende Gegenläufigkeit von Biegebruchfestigkeit und Rißwiderstand kann aber mit den Vorstellungen von der Konstitution der Phasengrenzen erklärt werden.

Tab. IV/1 Qualitative Beurteilung der Eigenschaften

Zusammensetzung	Härte	Rißwiderstand	Biegebruchfestigkeit	Abrasionswiderstand
TiEu	++	-	+	+
Ti/R <sub>c</sub>	+	++	+	+
TiSi	+	++	n.g.	+
SiEu	++	-	++	+
AlOb	o	+	+	+
La1	o	+	-	-
Zr/R <sub>c</sub>	+	++	-	++
B <sub>4</sub> C	++	--	n.g.	-

(+)+ = (sehr) gut    o = mittelmäßig  
 (-)- = (sehr) schlecht    n.g. = nicht gemessen  
 Bezeichnungen der Zusammensetzungen sind in Tab. III/16 erklärt.

Bezüglich des Rißwiderstandes sind die Zusammensetzungen Borcarbid/metallischer Hartstoff den anderen Zusammensetzungen überlegen. Bei der Biegebruchfestigkeit kehren sich die Verhältnisse um. Die Phasengrenzen zwischen Borcarbid und metallischem Hartstoff haben offensichtlich in höherem Maße einerißaufspaltende Wirkung als die Phasengrenzen der anderen Stoffpaarungen.

Nach /179/ ist die Energie der Phasengrenze sehr hoch, wenn die aneinandergrenzenden Phasen verschiedene Bindungstypen haben. Die sich in der Grenzfläche berührenden Atome weisen

dann sehr ungünstige Nachbarschaftsverhältnisse auf. Die hohen Grenzflächenenergien haben eine geringe gegenseitige Benetzung zur Folge. Von einer derartigen Phasengrenze kann keine hohe Festigkeit erwartet werden. Daß diese Grenzflächenverhältnisse für die Paarung Borcarbid/metallischer Hartstoff tatsächlich so sind, zeigt sich an den Gefügen, bei denen sich die Phasengrenzen dem thermodynamischen Gleichgewicht nähern können. In den Gefügen der Proben  $R_B$  und  $R_D$  (siehe Abschnitt III.3.1) belegt die Morphologie der Körner eine hohe Grenzflächenenergie.

Für den Reißausbreitungswiderstand ist aber nicht nur die Festigkeit der Grenzflächen entscheidend, sondern auch deren Anzahl. Die bei geeignetem Herstellungsverfahren entstehenden Feinkorngefüge (Proben  $R_A$  und  $R_C$ ) haben einen höheren Reißwiderstand. Die Festigkeit der Grenzflächen hängt nicht von Herstellungsverfahren, sondern nur von der Wechselwirkung der benachbarten Phasen ab.

Bei der Stoffpaarung Borcarbid/Siliziumcarbid grenzen zwei vorwiegend kovalent gebundene Phasen aneinander. Ähnliche Gitterdimensionen lassen teilkohärente Phasengrenzen hoher Festigkeit zu. Im System Borcarbid/Siliziumcarbid ist mit Sicherheit eine geringfügige gegenseitige Löslichkeit vorhanden, die bei der Verdichtung des Materials eine erhöhte Diffusionsbewegung der Atome auslöst. Das ermöglicht die Ausbildung einer energetisch günstigen Phasengrenze. Die hohe Biegebruchfestigkeit dieses Werkstoffes läßt auf eine hohe Festigkeit derartiger Grenzflächen schließen. Die reißausbreitungshemmende Wirkung solcher Phasengrenzen ist geringer als im ersterwähnten Fall ( $B_4C$ /metallischer Hartstoff), da die Aufspaltung der Risse behindert wird.

Die Eigenschaften der Phasengrenze zwischen Borcarbid und dem keramischen Hartstoff  $Al_2O_3$  scheinen zwischen den beiden erstgenannten Fällen zu liegen. Zwischen den kovalenten und ionisch gebundenen Phasen sind nur mäßige Wechselwirkungen zu erwarten. Der Reißwiderstand übertrifft den bei  $B_4C/SiC$

gemessenen, während die Biegebruchfestigkeit unter dem des  $B_4C/SiC$ -Werkstoffes liegt.

Somit kann die Frage nach den Eigenschaften einer "günstigen" Phasengrenze beantwortet werden.

Unter der Voraussetzung, daß die Energiedissipation vorwiegend durch Rißbildung abläuft, bewirken kohärente oder teilkohärente Phasengrenzen eine hohe Biegebruchfestigkeit bei vermindertem Rißwiderstand. Phasengrenzen geringer Festigkeit begünstigten die Abspaltung von Rissen und wirken somit stärker rißausbreitungshemmend. Gleichzeitig nimmt die Biegebruchfestigkeit ab. Ein günstiges Verhältnis der Festigkeiten von Körnern und Phasengrenzen, das sich auf den Rissverlauf auswirkt, ist bei den binderfreien Verbundwerkstoffen anzustreben.

Unabhängig von Charakter der Zusatzphase erhält man die optimale Kombination aus Rißwiderstand und Biegebruchfestigkeit durch ein feinkörniges und homogenes Gefüge.

Aus diesem Zusammenhang geht die Bedeutung der Phasenbeziehungen für die Werkstoffentwicklung hervor. Nur bei Kenntnis der Phasenbeziehungen lassen sich die Möglichkeiten unterschiedlicher Herstellungsmethoden realisieren und deren Einfluß zur Optimierung von Werkstoffen verwenden.

Auf die Eigenschaften von Korn- und Phasengrenzen hat man bei vorgegebener Zusammensetzung eines Werkstoffs keinen Einfluß, wohl aber auf deren Ausbildung. Die Morphologie der Gefügebestandteile wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Die oft zur Deutung von Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe herangezogene thermische Fehlpassung ist in den vorliegenden Zusammensetzungen von untergeordneter Bedeutung. Wie aus Tab. III/20 (Seite 151) hervorgeht, haben  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $LaB_6$  und  $Al_2O_3$  einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Borcarbid.  $SiC$  und  $B_4C$  haben nahezu die gleiche thermische Ausdehnung. Da die Zusatzphasen wegen des geringen Anteils als isolierte Inseln vorliegen, können sie keine großen Kräfte auf die Matrix ausüben. Die teilweise niedrige Grenzflächenfestigkeit und die stärkere Schrumpfung der metallischen Zusatzphasen führen dazu, daß häufig Ausbrüche an den Schlifflinien beobachtet werden.

Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, daß die Festigkeit der untersuchten Werkstoffe trotz des unterschiedlichen Charakters der Zusatzphasen auf ähnlichem Niveau liegt. Das ist auf den dominierenden Einfluß des Hauptbestandteils Borcarbid zurückzuführen.

Auch das Oxidationsverhalten der Werkstoffe wird von dem des Borcarbids bestimmt. Bei den mehrphasigen Werkstoffen gibt es außer im System Si-B-C zwischen den Gefügebestandteilen keine Löslichkeiten. Die Folge davon ist, daß immer "reine" Borcarbidflächen Kontakt mit der oxidierenden Umgebungsatmosphäre haben. Da das sich bildende Boroxid schon bei  $450^{\circ}\text{C}$  schmilzt, kann der Sauerstoff leicht durch die flüssige Schicht zum Borcarbid diffundieren. Die höhere Oxidationsbeständigkeit der mehrphasigen Werkstoffe ist vor allem auf den verminderten Flächenanteil des Borcarbids zurückzuführen.

Die Oxidationsbeständigkeit der Werkstoffe im System Si-B-C ist höher als die der anderen Zusammensetzungen. Die höchste Oxidationsbeständigkeit in diesem System haben die Verbindungen  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiB}_4$  und  $\text{SiB}_6$ . Die Lösung von Silizium im Borcarbidgitter bewirkt eine Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit, wenngleich bei weitem nicht die Werte der oben genannten Verbindungen erreicht werden.

Für einen Schneidstoff hat die Oxidationsbeständigkeit nur eine untergeordnete Bedeutung. Luftsauerstoff hat offensichtlich zu den heißesten Stellen des Werkzeugs (=Hauptschneide, Spanleitfläche) keinen Zutritt. Aus einem Vergleich mit kommerziellen Schneidwerkstoffen geht die Überlegenheit der Borcarbidbasiswerkstoffe hervor. Hier zeigt sich ganz klar, daß nicht das Oxidationsverhalten, sondern die Reaktionsfähigkeit des Borcarbids der limitierende Faktor beim Einsatz der Werkstoffe ist.

Die Drehversuche an Stahl haben gezeigt, daß unter den hohen Temperaturen Reaktionen ablaufen, die zu starkem Kolkverschleiß führen. Bei Kenntnis der Phasenbeziehungen ist dieses Verhalten zu erwarten (siehe System Fe-B-C S. 73). Wie die anderen Konstitutionsuntersuchungen zeigen, ist mit diesem

Kolkverschleiß bei der Bearbeitung aller (boridbildenden) Metalle zu rechnen. Lediglich Kupfer bildet keine Boride. Für die Bearbeitung von Kupfer sind sehr scharfe Werkzeuggeometrien (=spitzer Keilwinkel) erforderlich, die mit binderfreien Schneidstoffen nicht zu erreichen sind. Abgesehen davon hat die spangebende Bearbeitung von Kupfer mengenmäßig keine Bedeutung und stellt auch kein nennenswertes Verschleißproblem dar.

Für die Bearbeitung von harten und schleißenden Aluminiumlegierungen sind die Borcarbidbasiswerkstoffe geeignet. Die Werkzeuggeometrie muß nicht ganz so scharf sein (d.h. es ist ein stumpferer Keilwinkel zulässig) wie bei den weichen Werkstoffen. Andererseits verlangen die harten Einlagerungen (z.B. Si) sehr abrasionsbeständige Schneidstoffe.

Da die beim Zerspanen von Aluminiumlegierungen auftretenden Temperaturen deutlich niedriger sind als bei Stahl, tritt der diffusionsbedingte Kolkverschleiß nicht auf. Die hohe Abrasionsbeständigkeit der Werkstoffe läßt hohe Schnittgeschwindigkeiten zu.

Für die Aluminiumlegierungen stellen Schneidstoffe auf Borcarbidbasis eine echte Alternative dar.

Wie die praktischen Drehversuche gezeigt haben, genügt die Festigkeit der neuen Werkstoffe den Anforderungen der spangebenden Bearbeitung. Die Sprödigkeit ist so weit reduziert, daß Plattenbrüche beim glatten Schnitt nicht auftreten.

Die Herstellung von einfachen Formteilen (z.B. Schneidplatten) aus den neuen Werkstoffen wird durch das dafür entwickelte Heißpressverfahren stark vereinfacht. Das Vorpressen der Bornitridschüttung (siehe S. 141) kann automatisiert werden und die Matrizen sind wiederholt verwendbar; dadurch ergeben sich wirtschaftliche Vorteile.

Formteile aus Borcarbidbasiswerkstoffen können dadurch allgemein dort in der Verschleißtechnik Anwendung finden, wo bei geringer Temperaturbelastung höchste Verschleißfestigkeit gefordert wird.

V. AUSBLICK

Im Verlauf der Untersuchungen ergaben sich Fragestellungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beantwortet werden konnten. Die weitere Beschäftigung mit diesen Fragen dient der Verbesserung und dem besseren Verständnis der hier untersuchten Werkstoffe.

Insbesondere sollte die Bedeutung der Phasengleichgewichte im System Si-B-C für die Herstellung und Eigenschaften der Werkstoffe aus diesem System untersucht werden. Das Gleichgewicht, die gute Benetzung und die Lösungs- und Wiederauscheidungs Vorgänge zwischen Silizium und einem Borcarbidmischkristall sollten ein druckloses Dichtsintern mit flüssiger Phase ermöglichen. Da die Verschleißigenschaften eines Borcarbidwerkstoffs durch freies Silizium verschlechtert werden, ist ein möglichst geringer Siliziumzusatz anzustreben. Unter Umständen ist es auch möglich, die Siliziumphase nur vorübergehend bei der Sinterung existieren zu lassen, indem sie anschließend in Borcarbid in Lösung geht. Das Sintern "mit verschwindender flüssiger Phase" kann zu einem einphasigen Borcarbidmischkristall führen, der bessere Verschleißigenschaften als der zweiphasige Werkstoff hat. Die Untersuchung des Oxidationsverhaltens wird zeigen, ob dieser Mischkristall bessere Eigenschaften aufweist als das reine Borcarbid.

Der hohe Diffusionsverschleiß bei der spangebenden Bearbeitung von Stahl wird durch die hohen Temperaturen an der Spanabgleitfläche verursacht. Der Diffusionsverschleiß läßt sich verhindern, wenn entweder die Temperaturen gesenkt oder nur Kontakt zu Stoffen zugelassen wird, die nicht mit Borcarbid reagieren.

Beim Fräsen ist die Temperaturbelastung der Schneiden stark reduziert, da die Eingriffzeit kürzer als beim Drehen mit glattem Schnitt ist. Versuche müssen zeigen, ob die Werkstoffe bei geeigneter Schneidgeometrie der mechanischen und thermischen Wechselbelastung gewachsen sind.

Bisher wurde nur die Bearbeitung metallischer Werkstoffe in Betracht gezogen. Eine Eignungsprüfung für andere Werkstoffklassen wie Holz, Kunststoffe und Glas steht noch aus. Trotz ihrer "Weichheit" treten bei Holz und Kunststoff sowie bei Verbundwerkstoffen aus Glas und Kunststoff ernste Verschleißprobleme auf, die z.T. die Verwendung von Diamantwerkzeugen oder solchen aus kubischem Bornitrid (CBN) notwendig machen. Hier könnten Werkzeuge auf Borcarbidbasis eine wirtschaftliche Alternative sein. Im Vergleich zu den beiden härteren Stoffen hat Borcarbid mit Abstand das günstigste Verhältnis von Preis/Härte.

Neben der Untersuchung technologischer Aspekte müssen aber auch die Grundlagen des Verständnisses der Eigenschaften binderfreier Werkstoffe geschaffen werden. Dazu gehören vor allem Untersuchungen zum Aufbau und der Wirkung von Phasengrenzflächen. Die hier nur phänomenologisch dargestellten Eigenschaften könnten bei bekannter Wechselwirkung der Phasen besser erklärt werden.

Durch unmittelbare Betrachtung der Phasengrenzen im TEM und deren oberflächenanalytische Untersuchung muß ihr Aussehen und Aufbau untersucht werden. Hier interessiert vor allem die Frage, ob trotz des hohen Dampfdrucks von Boroxid eine Grenzflächenphase existiert. Die Kenntnis der Konstitution von Phasengrenzen ist eine Voraussetzung zur weiteren Optimierung der binderfreien Werkstoffe.

## Literatur

- /1/ Holleck, H.: Chemiker Zeitung 106 (1982) S.213-224
- /2/ Whitney, E.D.: Powder Met. Int. 6 (1974) S.73-76
- /3/ Dawihl, W., Altmeyer, G.: 4. Europ. Symposium für  
Pulvermetallurgie, Grenoble 13.-15.5.1975
- /4/ Dawihl, W., Altmeyer, G.: Wear 32 (1975) S.291-308
- /5/ Lipp, A.: Techn. Rundschau, Sonderdrucke  
14, 28, 33 (1965) und 7 (1966)
- /6/ Heller, G.: In: Gmelins Handb.d.Anorg.Chemie  
Band 28 Boron Compounds, Syst.Nr.13, Teil7  
S.2ff Springer Verlag (1975)
- /7/ Dörner, P.: Dissertation Univ. Stuttgart (1982)
- /8/ Elliott, R.P.: ARF 2200-12 (1961)
- /9/ Ekbohm, L.B., Amundin, C.O.: Science of Ceramics  
11 (1981) S.237-243
- /10/ Ekbohm, L.B., Amundin, C.O.: Science of Ceramics  
10 (1980) S.303-311
- /11/ Schurawlow et al.: Nachr. Akad. Wiss. USSR  
OTN 1 (1961) S. 113-124
- /12/ Samsonov, G.V., Zhuravlev, N., Zevin, L.S.:  
Doklady Akad. Nauk. SSR  
Fiz. Khim 28 (1954) S.176
- /13/ Dolloff, R.T.: WADD Techn. Report 60-143  
Contr. Nr. AF 33(616)-6286 (1960)
- /14/ Bouchacourt, M., Thevenot, F.: J.Less-Common Met.  
82 (1981) S.217
- /15/ Bouchacourt, M., Thevenot, F.: J.Less-Common Met.  
67 (1979) S.327-331
- /16/ Leimer, G.: Dissertation Univ. Wien (1970)
- /17/ Kieffer, R., Gugel, E., Leimer, G., Ettmayer, P.:  
Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971) S.385-389
- /18/ Bouchacourt, M., Brodhag, C., Thevenot, F.:  
Science of Ceramics 11 (1981) S.231-236
- /19/ Kerler, A.R.: Dissertation Univ. München (1974)
- /20/ Thevenot, F., Bouchacourt, M.: L'Industrie Ceramique  
732 (1979) S.655-661 und  
734 (1979) S.811-814

- /21/ Amberger, E., Druminski, M., Ploog, K.:  
J.Less-Common Met. 23 (1971) S.43-52
- /22/ Clark, H.K., Hoard, J.L.: J.Am.Chem.Soc. 65 (1943)  
S.2115
- /23/ Grabchuk, B.L., Kislyi, P.S.: Sov.Pow.Metall Met.Ceram.  
14 (1974) S.612-616
- /24/ Ploog, K.: J.of Chystal Growth 24+25 (1974) S.197-204
- /25/ Ploog, K.; Amberger, E.: J.Less-common Met.  
23 (1971) S.33-42
- /26/ Ploog, K.: J.Less-Common Met. 31 (1973) S.177-180
- /27/ Marek, E.V., Dudnik, E.M. et al.:  
Sov.Pow.Metall.Met.Ceram.14 (1975) S.130
- /28/ Bouchacourt, M., Thevenot, F.: J.Less-Common Met.  
82 (1981) S. 219-226
- /29/ Muetterties, Earl L.: The Chemistry of Boron and  
its Compounds John Wiley+Sons Inc.  
New York, London, Sidney 1967
- /30/ Habig, K.H.: Verschleiß und Härte von Werkstoffen  
Carl Hanser Verlag München/Wien 1980
- /31/ Lipp, A., Schwetz, K.: Ber.dt.Keram.Ges.  
52 (1975) S.335-338
- /32/ Grabchuk, B.L., Kislyi, P.S.: Sov.Pow.Metall.Met.Ceram.  
14 (1975) S.538-541
- /33/ Shaffer, P.T.B.: Mat.Res.Bull. 4 (1969) S.213-220
- /34/ Munir, Z.A. et al.: UCRL I 3673 (1975)
- /35/ Rovner, L.H., Hopkins, G.R.: Nuc.Tech.  
29 (1976) S.274-302
- /36/ Samsonov, G.V., Vinitskii, I.M.: Handbook of Refractory  
Compounds IFI/Plenum Press New York (1980)
- /37/ Furukawa, M., Kitahira, T.: Nippon Tungsten Review  
12 (1979) S.55-61
- /38/ Reinmuth, K., Lipp, A. et al.: J.of Nuc.Mat.  
124 (1984) S.175-184
- /39/ Dünner, P., Heuvel, H-J., Hörle, M.:  
J.of Nuc. Mat. 124 (1984) S.175-185
- /40/ Dunning, D.N., Anderson, W.K., Mertens, P.R.:  
Nuc.Science+Engeneering 4 (1958) S.402-414

- /41/ Henson, C.W.: Materials+Methods 44 (1956) S.96-98
- /42/ Lipp, A., Reinmuth, K.: Offenlegungsschrift  
27 52 040 (1979)
- /43/ Merkle, H-J.: Deutsches Patent 20 51 970 (1978)
- /44/ Schwetz, K., Reinmuth, K., Lipp, A.:  
Radex-Rundschau 3 (1981) S.568-585
- /45/ Kranz, R.: 13. Ausstellungstagung f. chem. Apparate-  
wesen (ACHEMA) 1961
- /46/ Kosolapova, T.Y.: Sov.Pow.Metall Met.Ceram.  
18 (1979) S.604-614
- /47/ Kranz, R.: Dissertation Univ. Hamburg 1956
- /48/ Amberger, E., Stumpf, W.: In: Gmelins Handb.d.Anorg.Chem.  
Elemental Boron.Boron Carbides,Syst.Nr.13  
Suppl.Vol.2 S.167 Springer Verlag (1981)
- /49/ Swimmer, J.: US-Patent 3,009,800 (1961)
- /50/ Anonym : "Gmelin Newsletter" Nr.6 (1983) Springer  
Verlag
- /51/ Ditter, J.F. et al.: US-Patent 4,017,587 (1977)
- /52/ Greskovich, C., Rosolowski, J.H.: J.Am.Ceram.Soc.  
59 (1976) S.336-343
- /53/ Schwetz, K.A., Vogt, G.: Offenlegungsschrift  
27 51 98 (1979)
- /54/ Carborundum Company : British Patent Specification  
499,767 (1939)
- /55/ Matchen, B., Robertson, D.: US-Patent 3,730,826 (1973)
- /56/ Matchen, B., Robertson, D.: US-Patent 3,729,372 (1973)
- /57/ Brantley, W.A.: AMMRC TR-70-18 (1970)
- /58/ Taylor, K.M., Palicka, R.J.:US-Patent 3,765,300 (1973)
- /59/ Hausner, H.: In: Vincenzi, P.: Energy and Ceramics  
Elsevier Scientific Publishing Company  
(1980) S.582-595
- /60/ Tennant, W.J.: British Patent Specification  
508,486 (1939)
- /61/ Ridgway, R.R., Bayley, B.L.: US-Patent 2,027,786  
(1936)
- /62/ Dawihl, W.(Hrsg.): Handbuch der Hartmetallwerkzeuge  
Band 2 Springer Verlag 1956

- /63/ Schatt, W.(Hrsg.): Pulvermetallurgie  
Sinter- und Verbundwerkstoffe  
VEB Dt.Verlag f. Grundstoffindustrie  
Leipzig 1.Auflage (1979)
- /64/ Thümmler, F., Eisenkolb, F.(Hrsg.): Fortschritte der  
Pulvermetallurgie Bd.1  
Akademie Verlag Berlin 1961
- /65/ Borchert, W., Kerler, R.: Metall 10 (1975) S.993-1002
- /66/ Thümmler, F.; In: Kuczynski, G C. (Hrsg.)  
Sintering Processes Plenum Publ.  
Corp. (1980)
- /67/ Kuzenkova, M.A. et al.: Powder Met.Int.  
2 (1980) S.11-13
- /68/ Kuzenkova, M.A. et al.: J.Less-Common Met.  
67 (1979) S.217-223
- /69/ Kislyi, P.S., Grabchuk, B.L.: 4. Europ.Symposium f.  
Pulvermetallurgie Grenoble, 13.-15.5.1975
- /70/ Schwetz, K.A., Reinmuth, K., Lipp, A.:  
Sprechsaal 116 (1983) S.1063-1070
- /71/ Lange, R.G. et al.: In: Kuczynski, G.C.  
Sintering Processes  
Plenum Publ.Corp. (1980)
- /72/ Schwetz, K.A., Grellner, W.: J.Less-common Met.  
82 (1981) S.37-47
- /73/ Ekbohm, L.B.: Science of Ceramics 9 (1977) S.183-189
- /74/ Schwetz, K.A. et al.: 2.Int.Conf. on the Science of  
Hard Materials Rhodes, Greece 23.-28.9.1984
- /75/ Beauvy, M., Angers, R.: Science of Ceramics  
10 (1980) S.279-286
- /76/ Angers, R., Beauvy, M.: Ceramics International  
10 (1983) S. 49-55
- /77/ Tabor, D.: In: Field, J.E.(Hrsg.): The Properties  
of Diamond, Academic Press London (1979)  
S.725-749
- /78/ Cohrt, H.: Dissertation Univ. Karlsruhe 1983
- /79/ Claussen, N.: Z.f.Werkstofftech. 13 (1982) S.138-147
- /80/ Zum Gahr, K.H.(Hrsg.): Reibung und Verschleiß  
Dt.Ges.f.Metallk.(1983)

- /81/ Bruins, D.H., Dräger, H-J.: Werkzeuge und Werkzeugmaschinen für die spangebende Metallbearbeitung, Carl Hanser Verlag München (1975)
- /82/ Evans, A.G.: In: Rigney, D.A.: Fundamentals of Friction and Wear of Materials. New York (1980) S.439-452
- /83/ Hamjian, H.J., Lidman, W.G.: J.Am.Ceram.Soc. 35 (1952) S.44-48
- /84/ Boyer, J.A.: US-Patent 2,124,538 (1938)
- /85/ Prochazka, S.: Offenlegungsschrift 27 34 425 (1978)
- /86/ Billington, S.R., Chown, J.J., White A.E.S.: In: Popper, P.: Special Ceramics 1964 Academic Press London (1965) S.19-34
- /87/ Meerson, G.A. et al.: Sov.Powder Metall.Met.Ceram. 2 (1965) S.100-105
- /88/ Hashimoto, H., Toibana, Y.: Bull. of the Government Industrial Research Institute Osaka, 1 (1969) S.1-20
- /89/ Ostapenko, I.T. et al.: Sov.Powder Metall.Met.ceram. 18 (1979) S312-316
- /90/ Secrist, D.R., Guzetta, F.H.: KAPL-2216 (1963)
- /91/ Secrist, D.R.: J.Am.Ceram.Soc. 47 (1964) S.127-130
- /92/ Prochazka, S.: US-Patent 4,005,236 (1977)
- /93/ Adlassnig, K.: Planseeber.Pulvermet. 6 (1958)S.92-103
- /94/ Gazarra, C.P.: AMMRC TR 71-52 (1971)
- /95/ Luyckx, S.B.: The Palmquist Test and its Application in WC-Co-Alloys In: Comins, N.R., Clark, J.B. (Hrsg.): Specialty Steels and Hard Materials, Pergamon Press (1983)
- /96/ Komac, M., Lange, D.: KfK 3374 B (1983) S.86-103
- /97/ Warren, R., Matzke, H.J.: Paper presented at the Int.Conf.on the Science of Hard Materials 23.-28.8.1981 Jackson Lodge
- /98/ ANSI /ASTM Standart B 611-76
- /99/ Panasyuk, A.D.: Inorg.Mat. 15 (1979) S.503-505
- /100/ JANAF Thermochemical Tables NSRDS-NBS 37 (1971)

- /101/ Kubaschewski, O., Evans, E.L., Alcock, C.B.:  
Metallurgical Chemistry, 4. Auflage  
Pergamon Press (1974)
- /102/ Turkdogan, E.T.: Physical Chemistry of High  
Temperature Technology  
Academic Press (1980)
- /103/ Boyer, J.A.: US-Patent 2,200,258 (1940)
- /104/ Panasyuk, A.D. et al.: Sov. Powder Metall. Met. Ceram.  
18 (1979) S.487-490
- /105/ Panasyuk, A.D. et al.: Sov. Powder Metall. Met. Ceram.  
20 (1981) S.729-732
- /106/ Matkowich, V.I.: Boron and Refractory Borides  
Springer Verlag 1977
- /107/ Manning, C.R., Gurganus, T.B.: J. Am. Ceram. Soc.  
52 (1969) S.115-118
- /108/ Nelson, J.A., Willmore, T.A., Womeldorph, R.C.:  
Ceramics 8 (1956) S.184-187
- /109/ Hamjian, H.J., Lidman, W.G.: NACA TN 1948 (1949)
- /110/ Lidman, W.G., Hamjian, H.J.: NACA TN 2050 (1950)
- /111/ Kubaschewski, O.: Iron-Binary Phase Diagrams  
Springer Verlag/Verlag Stahleisen (1982)
- /112/ Smid, I., Rogel, P.: Paper presented at 2. Int. Conf.  
on the Science of Hard Materials  
Rhodes, Greece 23.-28.9.1984
- /113/ Voroshnin, L.G. et al.: Met. Science a. Heat Treatment  
7,8 (1970) S.732-735
- /114/ Nelson, J.A., Willmore, T.A., Womeldorph, R.C.:  
J. Electrochem. Soc. 98 (1951) S.465-473
- /115/ Schöbel, J.D., Stadelmaier, H.H.: Z. Metallkunde  
57 (1966) S.323-325
- /116/ Williamson, H.E., Zimmerman, D.L., Antony, K.C.:  
GEAP-Report 3831 (1961)
- /117/ Janes, S., Nixdorf, J.: Ber. Dt. Keram. Ges.  
43 (1966) S.136-145
- /118/ Lange, R.G., Munir, Z.A.: UCRL 13894 (1976)
- /119/ Schöbel, J.D., Stadelmaier, H.H.: Z. Metallkunde  
56 (1965) S.856-859
- /120/ Glasson, D.R., Jones, J.A.: J. Appl. Chemistry  
19 (1969) S.137-140

- /121/ Papesch, G., Nowotny, H., Benesovsky, F.:  
Monatsh.Chemie 104 (1973) S.933-942
- /122/ Portnoi, K.I., Romashov, V.M., Romanovich, I.V.:  
Sov.Powder Metall.Met. Ceram.  
11 (1972) S.378-384
- /123/ Elliott, R.P.: Constitution of Binary Alloys  
McGraw Hill Book Company New York(1977)
- /124/ Lugscheider, E., Reimann, H., Quadackers, H.J.:  
Ber.Dt.Keram.Ges. 56 (1979) S.301-305
- /125/ Matkovich, V.I.: Acta Cryst. 13 (1960) S.679-680
- /126/ Hamming, R.: persönl. Mitteilung
- /127/ Prochazka, S.; US-Patent 4,081, 284 (1978)
- /128/ Hong, J-D., Spear, K.E., Stubican, V.S.:  
Mat.Res. Bull. 14 (1979) S.775-783
- /129/ Weaver, G.Q.: US-Patent 4,320,204 (1982)
- /130/ Lipp, A., Röder, M.: Z.f.anorg.u.allg.Chemie  
344 (1966) S.225-229
- /131/ Niemyski, T. et al.: J.Cryst.Growth  
5 (1969) S.401-404
- /132/ Hase, T., Suzuki, H.: J.Am.Ceram.Soc. 64 (1981) C-58
- /133/ Prochazka, S., Scanlan, R.M.: J.Am.Ceram.Soc.  
58 (1975) S.72
- /134/ Murata, Y., Smoak, R.H.: In: Somiya, S., Saito, S.  
(Hrsg.): Proc.of the Int.Symp.on Factors  
in Densification and Sintering of Oxide  
and Non-Oxide Ceramics, Hakone (Japan)  
3.-5.10.1978 S.382-399
- /135/ Finlay, G.R.: US-Patent 2,529,333 (1950)
- /136/ Bryjak, E. et al.: Hutnik 23 (1956) S.117-125
- /137/ Gauckler, L.J. et al.: Science of Ceramics  
10 (1980) S.577-583
- /138/ Pilyankevich, A.N., Claussen, N.: Mat.Res.Bull.  
13 (1978) S.413-417
- /139/ Barney, W.K., Sehmel, G.A., Seymour, W.E.:  
Nuc.Science a.Engeneering  
1 (1958) S439-448
- /140/ La Placa, S., Post, B.: Planseeber.Pulvermet.  
9 (1961) S.109-112

- /141/ Meerson, G.A. et al.: Sov.Powder Metall. Met.Ceram.  
2 (1965) S.223-228
- /142/ Matkovich, V.I.: US-Patent 3,251,651 (1966)
- /143/ Peret, J.L.: US-Patent 3,286,411 (1966)
- /144/ Lipp, A., Röder, M.: Z.f.anorg.u.allg.Chemie  
343 (1966) S.1-5
- /145/ Neidhard, H., Mattes, R., Becher, H.J.:  
Acta Cryst. 26 (1970) S.315-317
- /146/ Vasilos, T., Dutta, S.K.: Am.Ceram.Soc.Bull.  
53 (1974) S.453-454
- /147/ Radfort, K.C.: J.Mat.Science 18 (1973) S.669-678
- /148/ Greenhouse, H.M., Accountius, O.E., Sisler, H.H.:  
J.Am.Ceram.Soc. 37 (1954) S.172-177
- /149/ Accountius, O.E. et al.: J.Am.Ceram.Soc.  
37 (1954) S.172-177
- /150/ Brewer, L., Haraldson, H.: J.Electrochem.Soc.  
102 (1955) S.399-406
- /151/ Nowotny, H. et al.: Mh.Chem. 92 (1961) S.403-414
- /152/ Nowotny, H., Rudy, E., Benesovsky, F.:  
Mh.Chem. 91 (1960) S.963-974
- /153/ Rudy, E., Windisch, S.: AFML-TR-65-2  
Part II, Vol.XIII (1966)
- /154/ Ordan'yan, S.S., Unrod, V.I.: Sov.Powder Metall.  
Met.Ceram. 14 (1975) S.393-395
- /155/ Ordan'yan, S.S., Unrod, V.I., Avgustinik, A.I.:  
Sov.Powder Metall.Met.Ceram.  
14 (1975) S.729-731
- /156/ Ordan'yan, S.S. et al.: Sov.Powder Metall.Met.Ceram.  
15 (1976) S.692-695
- /157/ Holleck, H.: Binäre und Ternäre Carbid- und Nitrid-  
systeme der Übergangsmetalle  
Gebr.Bornträger Verlag Berlin/Stuttgart  
(1984)
- /158/ Portnoi, K.I., Samsonov, G.V., Frovol, K.I.:  
Planseeber.Pulvermet. 8 (1961) S.195-199
- /159/ Unrod, V.I., Ordan'yan, S.S., Korokin, I.V.:  
Sov.Powder Metall. Met. Ceram.  
21 (1982) S.224-227
- /160/ Champagne, B., Angers, R.: J.Am. Ceram. Soc.  
62 (1979) S.149-153

- /161/ Lange, F.F., Terwilliger, G.R.: Ceram.Bull.  
52 (1973) S. 563-565
- /162/ Thevenot, F., Brodhag, C., Bouchacourt, M.:  
Franz.Patent 81 02 992 (1981)
- /163/ Preikschat, H.: Dissertation Univ.Karlsruhe (1982)  
=KfK-Bericht 3660 (1984)
- /164/ Adlassnig, K.: Österr.Chemiker Z. 60 (1959) S.69-73
- /165/ Gugel, E.: In: Handbuch der Keramik, Verlag Schmid  
Freiburg (1975) Gruppe II K 2
- /166/ Kaufman, L., Clougherty, E.V.: In: Benesovsky, F.  
(Hrsg.): Vorträge des 5. Planseeseminars  
22.-26.6.1964 Reutte/Tirol S.722-758  
Springer-Verlag Wien (1965)
- /167/ Lynch, J.F., Ruderer, C.G., Duckworth, W.H.(Hrsg.):  
Engeneering Properties of Selected  
Ceramic Materials, published by the  
Am. Ceram.Soc. (1966)
- /168/ Samsonov, G.V., Dvorina, L.A., Serebrjakova, T.I.:  
In: Tugoplavkie boridy i silicidy  
(1977) S.5-24
- /169/ Watanabe, T., Shimizu, H.: US-Patent 4,259,119 (1981)
- /170/ Morey, G.W.: J.Soc.Glass Technology /Sheffield  
35 (1951) S.270-283
- /171/ Lawler, H.A.: British Patent Application  
2 012 309 A (1979)
- /172/ Stibbs, D., Thompson, R.: US-Patent 3,749,571 (1973)
- /173/ Popper, P.: In: Riley, F.L.(Hrsg.): Progress in  
Nitrogen Ceramics, Martinus Nijhoff  
Publishers (1983) S.187-210
- /174/ Whitney, E.D., Murata, Y.: AFML-TR-69-50 (1969)
- /175/ Whitney, E.D.: Powder Met.Int. 15 (1983) S.201-205
- /176/ Brun, M., Lee, M., Gorsler, F.: Report Nr. 84  
CRD 327 (1984)
- /177/ Johne, P.: Handbuch der Aluminiumzerspanung  
Aluminium Verlag Düsseldorf 1984
- /178/ Holleck, H.: In: Bildstein, H., Ortner, H.M. (Hrsg.)  
Proceedings of the 11.Int.Plansee Seminar  
1985 20.-24.Mai 1985 Reutte/Tirol  
S.913-926
- /179/ Hornbogen, E.: Werkstoffe 3.Auflage  
Springer Verlag 1983

- /180/ Rockett, T.J., Foster, W.R.: J.Am.Ceram.Soc.  
48 (1965) S.75-80
- /181/ Saltykov, S.A.: Stereometrische Metallographie  
VEB Dt. Verl. für Grundstoffind.  
Leipzig (1974)