



DIPLOMARBEIT

High Entropy Alloys als Binderphase in WC-Verbundwerkstoffen

Ausgeführt am

Institut für chemische Technologien und Analytik - TU Wien

Getreidemarkt 9/164-CT

1060 Wien

Ao. Univ.Prof. DI Dr. Christian Edtmaier

und

unter Anleitung von Ass.Prof. MSc PhD Raquel De Oro Calderon

durch

Moritz Schwingenschlögl BSc

Disslergasse 3

1030 Wien

Wien, Mai 2019

Danksagung

Ein großes Dankeschön gilt meinem Betreuer **Ao. Univ.Prof. DI Dr. Christian Edtmaier** der mir die Möglichkeit gegeben hat an diesem interessanten Thema zu arbeiten und mich während meiner gesamten Arbeitszeit unterstützt hat.

Bei **Ass.Prof. MSc PhD Raquel De Oro Calderon** möchte ich mich für die Unterstützung, den großartigen Input und die zahlreichen STA Messungen während meiner Arbeit bedanken.

Für die vielen Messungen am Röntgendiffraktometer gilt mein Dank **DI Werner Artner**.

Bei **allen Kollegen am Institut für chemische Technologie und Analytik** für ihre fachlichen Ratschläge und einigen entspannenden Partien am Tischfußballtisch.

Der wohl größte Dank gilt meinen **Eltern**, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich in allen erdenklichen Situationen tatkräftig unterstützt haben.

Danke auch an **meine Freundin** die mich während dieser Zeit unterstützt hat und meine Arbeit Korrektur gelesen hat.

Weiters gilt mein Dank **meiner Familie und meinen Freunden** die mich im letzten Jahr immer wieder ermutigt und unterstützt haben.

Kurzfassung

Die Substitution oder Verringerung des Co Anteils im Binder von WC/Co Hartmetalln erlangt aus ökonomischen, wirtschaftlichen und gesundheitlichen Aspekten immer größere Bedeutung. Die Suche nach einem geeigneten Ersatz mit gleichbleibenden Eigenschaften gestaltet sich dabei als große Herausforderung. HEA stellen durch ihre Eigenschaften einen möglichen Ersatz des Co-Binders dar. Die Wechselwirkungen zwischen Wolframcarbide und HEA sind jedoch nur rudimentär bekannt, die wenigen bisherigen experimentellen Untersuchungen in der Literatur negieren darüber hinaus etliche Probleme wie η -Carbid-Bildung und Veränderung der nominellen Binderzusammensetzung durch Reaktionen des HEA-Binders mit dem WC.

Es werden Hartmetalle mit einer Auswahl verschiedener HEA Systeme hergestellt und in weiterer Folge die Phasenbildungen und Löslichkeiten der verwendeten Elemente untersucht. Mittels Metallographie, sowie LOM- und REM- Untersuchungen wurden die theoretisch vorausgesagten Phasen aus ThermoCalc überprüft.

Cr-Carbide wurden über einen veränderten Cr-Gehalt im HEA gesteuert, wodurch eine kubisch flächenzentrierte Binderphase im Hartmetall hergestellt werden konnte. Die Substitution von Chrom durch Mangan oder Kupfer verhinderte die Bildung dieser Cr-Carbide. Jedoch muss durch den hohen Dampfdruck von Mn auf ein Abdampfen und somit einen Verlust während der Herstellung geachtet werden. Durch Variation des Cu- Gehalts kann in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit Cu Segregation im Binder verhindert werden.

Die Ergebnisse geben einen ersten Überblick über die Zusammensetzung möglicher HEA-Binder, welche unter definierten Bedingungen einen (teilweisen) Ersatz von Cobalt in Wolframcarbide Hartmetallen bilden können.

Abstract

The substitution of cobalt in WC cemented carbides gets more and more important due to economical, ecological and health aspects. At the moment it seems difficult to find an appropriate substitute with similar or better properties than cobalt. In this case, the specific properties of HEA at high temperatures might make them an interesting alternative. To use HEA as a binder in cemented carbides the interaction between HEA and WC needs to be revised.

For these investigations, cemented carbides with different high entropy alloys as binder were produced and the phase formation and solubility of the elements in the binder was studied. The first step was to calculate phase diagrams and property diagrams for each system with ThermoCalc. To proof these theoretical models, metallographic preparation procedures were used to visualize different phases in the light microscope or the scanning electron microscope. To build a cubic face-centered binder phase (FCC) the amount of C and Cr may be varied to control the formation of η - and Cr-carbides. It would be possible to inhibit the formation of Cr-carbides if chromium gets substituted by manganese or copper. For manganese, new difficulties occur due the high vapour pressure it would be possible that manganese evaporates during sintering. Certain amounts of copper in combination with low cooling rates after sintering could form segregations in the binder.

The results of this thesis will give an overview for further investigations at this research field and possible useful high entropy alloys as binder for WC cemented carbides.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
1. Theoretischer Hintergrund	9
1.1. Hartmetalle	9
1.1.1. Allgemeines und Definition	9
1.1.2. Ausgangsmaterialien	9
1.1.3. Herstellung eines Hartmetalls	10
1.1.4. Kohlenstoffbilanz	13
1.2. High Entropy Alloys.....	14
1.2.1. Allgemeines und Definition	14
1.2.2. Phasenbildung im HEA	16
2.2.3. Die 4 Kern-Effekte bei HEA	19
2.2.4. HEA als Binderphase im Hartmetall	21
3. Praktische Durchführung.....	23
3.2. Problem- & Aufgabenstellung	23
3.3. Übersicht der verwendeten HEA-Systeme	23
3.3.4. Legierungssysteme	23
3.3.5. Variation des Cr- und Cu-Gehaltes	25
3.4. Berechnung mit ThermoCalc.....	25
3.5. Probenherstellung	27
3.5.4. Übersicht der verwendeten Materialien	28
3.5.4. Pulvermischen und Pressen	28
3.5.5. Ingot Herstellung.....	28
3.5.6. Infiltration des Wolframcarbids	30
3.6. Proben Charakterisierung	32
3.6.4. Metallographie	32
3.6.5. Rasterelektronenmikroskopie.....	32

3.6.6.	Röntgendiffraktometrie	33
3.6.7.	Bestimmung der Makrohärte.....	33
3.6.8.	Simultane Thermische Analyse.....	34
4.	Ergebnisse	35
4.2.	A1: Co Cr Fe Ni.....	35
4.1.1.	HEA-Ingots A1	35
4.1.2.	WC/A1 infiltriert	39
4.1.3.	Zusammenfassung: HEA A1 und WC/A1	44
4.2.	A2: Co Cr Fe Ni Ti _{0,1}	45
4.2.1.	HEA-Ingots A2	45
4.2.2.	WC/A2 infiltriert	48
4.2.3.	Zusammenfassung: HEA-A2 und WC/A2	53
4.3.	A4: Co Fe Mn Ni	54
4.3.1.	HEA-Ingots A4	54
4.3.2.	WC/A4 infiltriert	59
4.3.3.	Zusammenfassung: HEA-A4 und WC/A4.....	65
4.4.	A5: Co Cr Fe Mn	66
4.4.1.	HEA-Ingots A5	66
4.4.2.	WC/A5 infiltriert	70
4.4.3.	Zusammenfassung: HEA-A5 und WC/A5	76
4.5.	A6: Co _{0,1} Cr _{0,1} Fe _{0,4} Mn _{0,4}	77
4.5.1.	HEA-Ingots A6	77
4.5.2.	WC/A6 infiltriert	81
4.5.3.	Zusammenfassung: HEA-A6 und WC/A6.....	87
4.6.	A7: Co Cr Fe Mn Ni	88
4.6.1.	HEA-Ingots A7	88
4.6.2.	WC/A7 infiltriert	92

4.6.3.	Zusammenfassung: HEA-A7 und WC/A7	98
4.7.	A8: Co Cr Fe Mn Ni Ti _{0,1}	99
4.7.1.	HEA-Ingots A8	99
4.7.2.	WC/A8 infiltriert	101
4.7.2.	Zusammenfassung HEA-A8 und WC/A8	107
4.8.	A9: Co Cr Fe Ni V	108
4.8.1.	HEA-Ingots A9	108
4.8.2.	WC/A9 infiltriert	113
4.8.3.	Zusammenfassung: HEA-A9 und WC/A9	120
4.9.	A10: Co Cu Fe Ni	121
4.9.1.	HEA-Ingots A10	121
4.9.2.	WC/A10 infiltriert	124
4.9.3.	Zusammenfassung HEA-A10 und WC/A10	130
4.10.	Chrom- und Kupfer- Variation	131
4.10.1.	WC/CoFeNi-Cr	131
4.10.2.	WC/CoFeNi-Cu	145
4.10.3.	WC/CoCuFeNi-Cr	153
5.	Diskussion	164
5.1.	HEA ohne Mangan	164
5.2.	HEA mit Mangan	165
5.3.	Cr- und Cu- Variationen	169
5.4.	Härte nach Vickers	171
6.	Zusammenfassung & Ausblick	172
7.	Literaturverzeichnis	173

1. Einleitung

Hartmetalle, insbesondere das System Wolframcarbide (WC) und Cobalt (Co), sind seit den 1930ern bekannt und erforscht [1]. WC/Co ist eines der dominierenden Hartmetalle, was an der ausgezeichneten Benetzbarkeit der Wolframcarbide durch flüssiges Cobalt, der temperaturabhängigen Löslichkeit des WC in Kobalt und an der Löslichkeit des Cobalts in Wolframcarbide liegt. Es wird in verschiedenen Industrien eingesetzt, zum Beispiel findet es Verwendung im Bergbau und bei der Produktion von Autos, Flugzeugen und Mobiltelefonen. Hier wird es vor allem als Schneid- und Zerspanungsmittel eingesetzt [1]. Um die Eigenschaften von Hartmetallen zu verbessern, wird an weiteren Binderphasen geforscht. Co zählt zu den kritischen Rohstoffen, einerseits wegen der Gebiete in denen es abgebaut wird, andererseits wegen des steigenden Bedarfs (Li-Ion Akkus). Eine Möglichkeit stellt die Substitution von Co durch HEA als Binderphase dar. Diese HEAs sind typischerweise Multikomponentenlegierungen, welche in äquimolarer Zusammensetzung z.B. Co, Ni, Fe, Cr,... enthalten können.

Die Forschung im Bereich der High Entropy Alloys (HEA) ist im Gegensatz zu den Hartmetallen ein sehr junges Gebiet. Erste Publikationen zu Multikomponentenlegierungen wurden schon in den 1990er verfasst, 2004 wurden jedoch die ersten Publikationen zu HEA von Yeh et al. [2] und Cantor et al. [3] erstellt. Das Interesse an HEA ist seitdem immer mehr in den Fokus gerückt. Dies zeigt auch besonders die Anzahl an Publikationen in den letzten Jahren zu dem Thema HEA als Binderphase in Wolframcarbide Hartmetallen.

Jedoch müssen hier in Bezug auf Löslichkeit der HEA Bestandteile, der Bildung verschiedener Phasen, vor allem carbidischer Phasen, und der Löslichkeit von Wolframcarbide im HEA Binder noch die Grundlagen verstanden werden.

1. Theoretischer Hintergrund

1.1. Hartmetalle

1.1.1. Allgemeines und Definition

Hartmetalle sind verschleißresistente Composite bei denen harte Carbid-Partikel in einer duktilen und zähen Binder-Matrix gebunden sind. Als Carbide wird hauptsächlich Wolframcarbid (WC) eingesetzt, es können aber auch andere wie zum Beispiel Titancarbid (TiC), Tantalcarbid (TaC), Vanadiumcarbid (VC) usw. eingesetzt werden. Als Binder wird vor allem Cobalt eingesetzt, aber auch andere Metalle wie Eisen oder Nickel können genutzt werden. Die Hartstoffphase gibt dem Werkstoff die hohe Härte und Festigkeit, die metallische Binderphase bringt die gewünschte Zähigkeit und Plastizität. Eigenschaften des Hartmetalls werden generell über die Zusammensetzung des Composites gesteuert und dadurch durch den Binder-Anteil, die Korngröße und die Korngrößenverteilung beeinflusst. Dabei kann der Anteil des Binders von 3-13 wt%, für Schneidanwendungen, bis zu 30 wt% für verschleißresistente Teile, variieren. Bei Wolframcarbid kann sich die Korngröße des eingesetzten Pulvers von Sub- μm bis zu 30 μm bewegen, heute hauptsächlich im Sub- μm Bereich. Die Variation dieser Parameter erlaubt es, die gewünschten Eigenschaften in Bezug auf Härte, Festigkeit und Zähigkeit einzustellen. Zusammengefasst steigt die Härte, Biege- und Druckfestigkeit mit sinkender WC Korngröße, gleichzeitig sinkt aber die Schlagzähigkeit und Bruchzähigkeit. Steigender Cobalt-Anteil erhöht hingegen Schlag- und Bruchzähigkeit, erniedrigt aber den Elastizitäts-Modul und die Härte. WC/Co Hartmetalle sind aufgrund der guten Benetzbarkeit von WC durch Cobalt und den guten Härte/Zähigkeits-Verhältnis die meist genutzten Hartmetalle. In den letzten Jahrzehnten wurden Hartmetalle vor allem durch Beschichtungen mittels CVD und PVD verbessert[4,5].

Neben den ständigen Verbesserungen, wie der höheren Qualität der Ausgangsprodukte, den höheren Standards während der Herstellung und der unlimitierten Möglichkeiten des Werkzeugdesigns durch CAD, wird weiterhin an Hartmetallen geforscht. Durch die kritischen Rohstofflagerstätten von Cobalt und die steigende Nachfrage besteht ein Bestreben in der Substitution bzw. Verringerung des Cobalt-Gehalts im Binder.

1.1.2. Ausgangsmaterialien

Wolframcarbid

Schon durch diverse Möglichkeiten zur Herstellung des WC Pulvers lassen sich einige Parameter und Eigenschaften steuern. Wichtig sind hier die Partikelgröße und die Partikelgrößen-Verteilung des gewonnenen Wolframcarbidpulvers. Hier verändert sich das

Benetzungsverhalten des flüssigen Cobalts entlang der Korngrenzen. In den vergangenen Jahren wurde auch die Morphologie und Mikrostruktur der Wolframcarbidpartikel untersucht. Es konnte durch Rasterelektronenmikroskopie die wahre Partikelgröße und der Agglomerationsgrad von ultrafeinen Pulvern bestimmt werden [5]. Die Gründichte beeinflusst die Schrumpfung während des Sinterns und ist somit eine wichtige Eigenschaft beim „near-net-shape“-Sintern. Der Kohlenstoffgehalt kann ebenfalls variieren. Der theoretische Gehalt würde bei 6,13 wt% Kohlenstoff liegen, falls dieser chemisch komplett an das WC gebunden ist. Je nach Anwendungsgebiet kann noch freier Kohlenstoff zugesetzt werden.

weitere Carbid Partikel

Zur Einstellung weiterer Eigenschaften und auch als Korngrößenwachstumsinhibitoren können weitere carbidische Pulver zugesetzt werden. Carbide der Übergangsmetalle Tantal, Titan, Niob, Vanadium, Molybdän und Chrom können die Hochtemperatureigenschaften und Oxidationsbeständigkeit verbessern. Mo_2C , Cr_3C_2 und VC wirken in kleinen Mengen auch als Korngrößeninhibitoren. [4]

Binder

Bisher wird Großteils Cobalt als Bindermatrix eingesetzt, zusätzlich kommen noch Nickel und Eisenpulver zum Einsatz. Diese können als Bindermatrix oder als Legierungselement genutzt werden. Nickel würde zum Beispiel die Korrosionsresistenz steigern und wird vor allem bei Holzschneidwerkzeugen als Legierung eingesetzt. [4]

Weitere Substanzen

Während dem Mahlen, werden unterschiedliche organische Verbindungen als Lösungsmittel oder als Presshilfsmittel eingesetzt. Als Lösungsmittel wird meistens Hexan oder Aceton eingesetzt. Presshilfsmittel müssen frei von Verunreinigungen sein und bei höheren Temperaturen rückstandsfrei zersetzt werden können. Eingesetzt werden zumeist Paraffinwachs, Bienenwachs oder Polyethylenglykol. [4]

1.1.3. Herstellung eines Hartmetalls

Im Allgemeinen besteht der Herstellungsprozess aus folgenden Schritten und ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt:

- ❖ Aufbereitung der Pulver (Mischen und Mahlen aller Komponenten, sowie Granulierung)
- ❖ Konsolidierung durch Pressen oder Extrusion
- ❖ Sintern
- ❖ Nachbearbeitung (vor allem Beschichtungen)

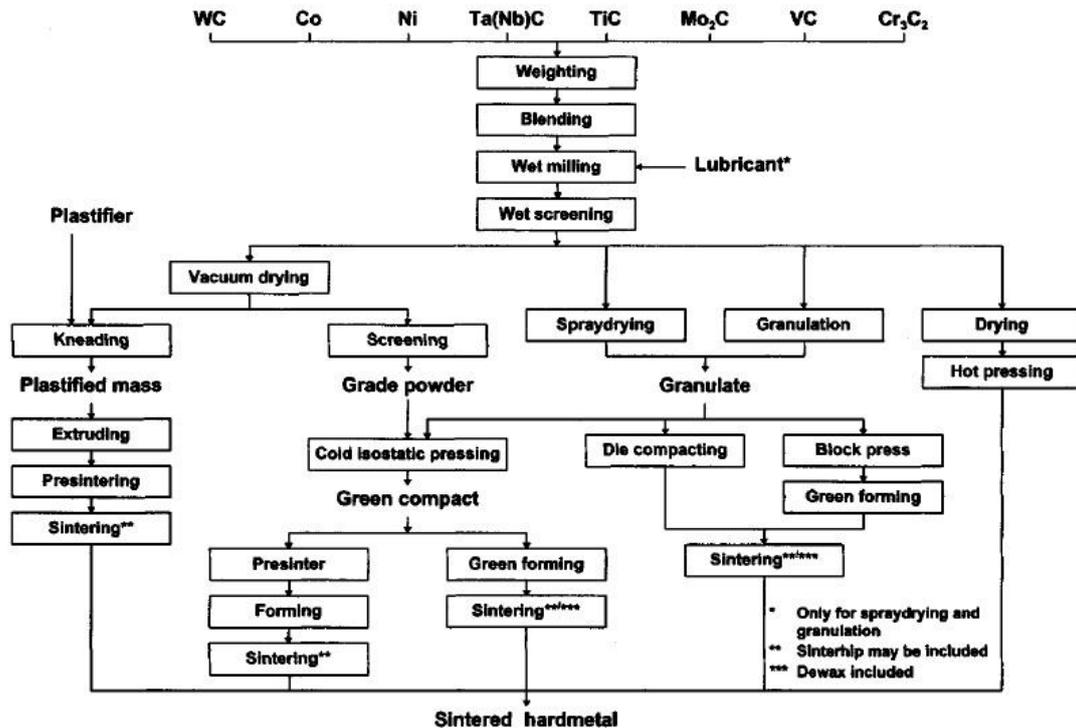


Abbildung 1: Schematische Darstellung der WC Hartmetall Herstellung [4]

Aufbereitung der Pulver

Beim Mahlen soll es neben dem Zerkleinern auch zu einem Mischen der Komponenten und zu einem Aufbrechen der Agglomerate kommen. Es wird die Oberflächenenergie der Mischung erhöht, wodurch das Sinterverhalten verbessert wird. Je nach angestrebten Pulvermischungen und Produkten kann zwischen unterschiedlichen Aggregaten und Mahlbedingungen gewählt werden. Um den Eintrag von Eisen oder Hartmetall, von Mühlenauskleidung oder Mahlkörper so gering wie möglich zu halten, müssen alle Bedingungen innerhalb des Prozesses genau bekannt sein, wie zum Beispiel Mahlkörperdurchmesser, Beladung des Mahlgutes, Größe der Mühle, Umdrehungszahl und alle Komponenten die zur Pulverherstellung benötigt werden. Es werden hauptsächlich Kugelmühlen oder Attritoren verwendet.

Einerseits werden in Kugelmühlen Carbid und Binder sehr gut verteilt und die Chance, dass es zur Bildung von Cobalt „Flakes“ (verursachen Porosität beim Sintern) kommt sinkt, andererseits beträgt die Dauer dieses Prozesses bis zu einigen Tagen.

Attritoren hingegen verringern die Zeit auf einige Stunden, dafür kommt es zu einer Gaußverteilung der Partikelgröße welche zu einem Carbid

Kornwachstum führen kann. Außerdem kann es zu heterogenen Verteilungen der Komponenten kommen, da in Attritoren „Dead-Areas“ möglich sind.

Neben Carbiden und Binderbestandteilen werden auch Lösungsmittel und Schmiermittel zugesetzt. Die eingesetzten Schmiermittel sind vor allem Wachse und werden zu ca. 1-3 wt% zugesetzt und lösen sich im Lösungsmittel.

Nach dem Mahlen und Mischen werden die Pulver durch Sprühtrocknung granuliert. Bei diesem Prozess wird gleichzeitig das Lösungsmittel abdestilliert und wieder in den Mahlprozess rückgeführt. Es werden frei fließende Pulver aus sphärischen Partikel hergestellt, damit es beim Pressen zu einer besseren Füllung der Matrize kommt [4].

Konsolidierung

Es können vier Konsolidierungsarten bei der Herstellung von WC Hartmetallen zur Verwendung kommen: Direktverdichtung, kaltisostatisches Pressen, Extrusion und Spritzgießen.

Die Direktverdichtung (Pressen) wird vor allem bei „near-net-shape“ Prozessen eingesetzt. Dazu werden meist hydraulische Pressen eingesetzt und das Hartmetall in der Endform gesintert. Hartmetallpulver können eine Gründichte von 65 % der theoretischen Dichte erreichen und werden bei 100-300 MPa gepresst. Zusätzlich muss eine Schrumpfung von 15-20 %, in jeder Richtung, miteinbezogen werden.

Beim kaltisostatischen Pressen wird das Pulver in eine Gummimatrizie gefüllt, verschlossen und in einer Flüssigkeit unter Druck gepresst. Neben Verschleißteilen werden oft größere Werkstücke hergestellt, welche noch weiteren Formgebungsverfahren unterzogen werden.

Durch Extrusion können Rohre oder runde Profile hergestellt werden, hierzu müssen jedoch mehr Presshilfsmittel und Plastifizierer eingesetzt werden.

Sintern

Während eines Sinterzyklus werden verschiedene Phasen durchlaufen, es kommt zum Entwachsen, Entgasen und Pre-sintering, der Sinterung und einer damit einhergehenden Schrumpfung und zum Abkühlen des Werkstücks. Abbildung 2 zeigt einen typischen Sinterzyklus.

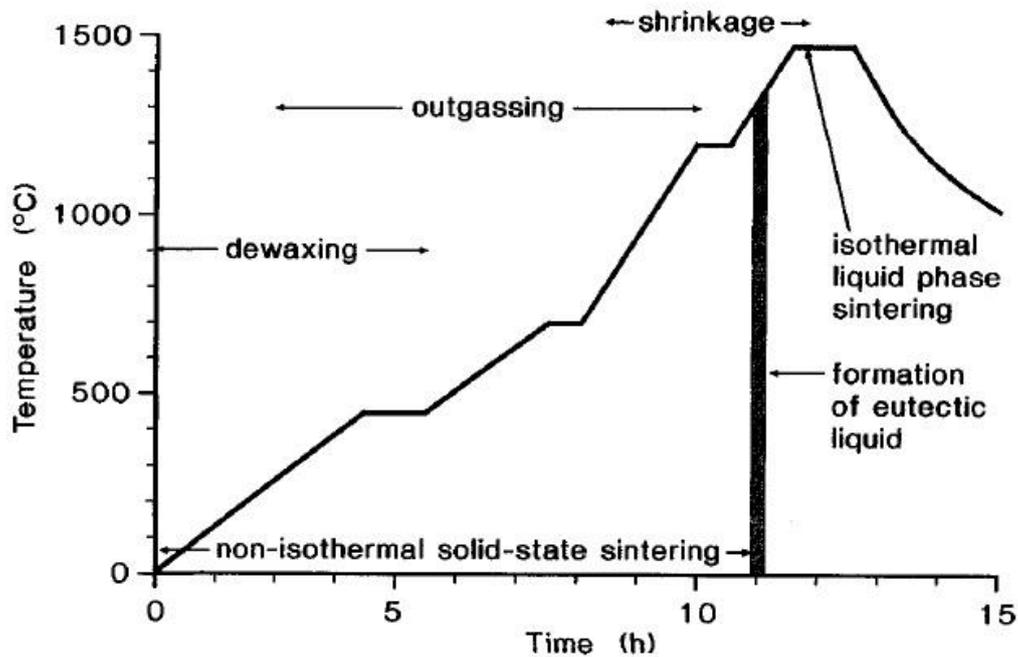


Abbildung 2: Sinterzyklus eines Hartmetalls [4]

Beim Sintern verändert sich die Morphologie der Partikel, aus runden Granulaten werden prismatische Partikel, welche eine geringere Oberflächenenergie besitzen. Weiters werden große polykristalline Carbide durch die Schmelze zu kleineren Körnern gebrochen indem diese zwischen Korngrenzen mit großen Winkeln eintritt. Während dem isothermischen Sintern kommt es durch Lösungs- und Wiederausscheidungs-Vorgängen zu einer besseren Verteilung des Binders. Beim Kühlen der Proben bleibt ein Teil des Wolframs und Kohlenstoffes im Binder gelöst. Dies kann je nach Anteil die Eigenschaften des Binders beeinflussen.

Gesintert wird Großteils im Vakuum, jüngere Prozesse wie das Sinter-HIPen (heiß isostatisch Pressen) werden unter Ar/H₂ – Atmosphäre durchgeführt.

1.1.4. Kohlenstoffbilanz

Wichtig für die Herstellung eines Hartmetalls, hier als Beispiel das WC/Co Hartmetall, ist die sogenannte Kohlenstoffbilanz. Abbildung 3 zeigt das Phasendiagramm von WC/Co (Verhältnis 80/20), es ist durch dick markierte Linien ein Bereich zu erkennen, indem sich ausschließlich zwei Phasen bilden, hexagonales Wolframcarbide und kubische Co-Binderphase. Bei unterstöchiometrischem Kohlenstoffgehalt kann es, links des Kohlenstofffensters, zur Bildung einer η-Carbid Phase (M₆C) kommen. Diese Ausscheidung führt zu einer Versprödung des Binders und somit zu einer Verschlechterung der gewünschten Eigenschaften. Überstöchiometrischer Kohlenstoffanteil birgt die Gefahr einer

Graphitausscheidung. Diese Kohlenstoff-Porosität verschlechtert ebenfalls die erwarteten Eigenschaften. Je geringer der Co-Gehalt desto kleiner/schmäler wird das sogenannte „Kohlenstofffenster“ [4].

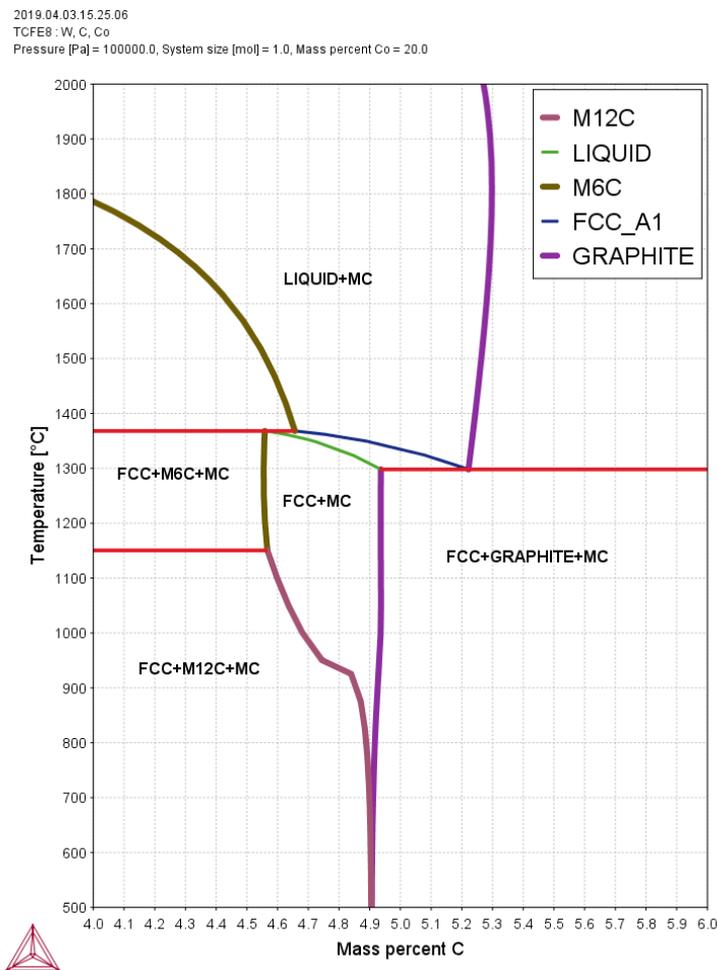


Abbildung 3: Mit ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm von WC/Co (80%/20%)

1.2. High Entropy Alloys

1.2.1. Allgemeines und Definition

Im Allgemeinen wurden Legierungen entwickelt um Eigenschaften von Reinmetallen je nach Anwendungsgebiet und Problemstellung, zu verbessern. Klassische Legierungen bestehen aus einem oder zwei Hauptelementen, denen Nebenelemente zugemischt werden. Multikomponentenlegierungen hingegen bestehen aus mehreren Hauptelementen, Grund dafür sind höhere Mischungsentropien und die daraus resultierende Erhöhung der Festigkeit und Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Durch die hohe Mischungsentropie können Strukturen vereinfacht und spezifische Eigenschaften erhöht werden. Das Problem solcher komplexen Multielementlegierungen liegt jedoch in der Information der Phasenbildung. Das Wissen über die Bildung stammt aus binären und

ternären Phasendiagrammen. Die Anzahl der möglichen Gleichgewichtszustände und intermetallischen Phasen steigt dabei vom binären zum ternären System deutlich. Zusätzlich können höhere Phasendiagramme im dreidimensionalen Raum nicht dargestellt werden, ohne ein oder mehrere Komponenten konstant zu halten. Daher kam die Entwicklung von Multikomponenten-Legierungen erst sehr spät. Pioniere in diesem Gebiet waren 2004 Jien-Wei Yeh (Taiwan) [2] und Brian Cantor (Vereinigtes Königreich) [6].

Brian Cantors et al. erste Arbeiten beinhalteten Legierungen mit bis zu 20 Elementen. Diese bildeten neben teils kristallinen und amorphen Multielementphasen auch große einphasige kubisch flächenzentrierte Bereiche. In diesen Bereichen bildeten Cr, Mn, Fe, Co und Nickel die Hauptanteile. Aus dieser Multikomponenten-Legierung entstand somit eine Legierung aus fünf Elementen, $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}$, welches ein einphasiges kubisch flächenzentriertes Gefüge bildet das dendritisch erstarrt. Zusätzlich wurden weitere Elemente zugemischt, welche teils in Primär-Dendriten (Ti, Nb, V) und teils in einer interdendritischen Phase (Cu, Ge) gelöst wurden[3].

Das Fazit seiner Arbeiten war, dass die gesamt Anzahl der gebildeten Phasen geringer ist als die Gibbsche Phasenregel prognostizieren würde [7].

Jien-Wie Yeh et al. ging in seinen Arbeiten davon aus, dass eine hohe Mischungsentropie eine Mischung der Elemente verbessern und die Zahl der Phasen verringern kann. Es wurden ca. 40 equiatomare Legierungen mit 59 Komponenten hergestellt. Aus den Untersuchungen der Mikrostruktur, Härte und Korrosionsresistenz der Gusslegierungen und anschließend teils geglähten Legierungen, wurden 20 davon genauer beschrieben, kategorisiert und in drei Serien equiatomarer Legierungen eingeteilt. Diese beinhalteten Legierungen mit sechs bis neun Komponenten [8].

Um High Entropy Alloys (HEA's) zu definieren gibt es von unterschiedlichen Autoren zwei Möglichkeiten. Einerseits können diese nach dem oben genannten Jien-Wei Yeh et al. eingeteilt werden. Die Definition nach Jien-Wie Yeh et al. [2] besagt, dass HEA als Legierungen sind, welche mindestens fünf Hauptelemente enthalten, von denen jedes einen Atomanteil zwischen 5% bis 35% aufweisen muss. Falls Nebenelemente vorhanden sind, besitzen diese einen Atomanteil von weniger als 5% [2]. Durch die vielen Hauptelemente müssten diese HEA komplexe oder amorphe Phasen bilden. Jedoch werden einfache ungeordnete Mischkristalle gebildet, welche kubisch flächenzentriert (FCC), kubisch innenzentriert (BCC) oder in einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung (HCP) erstarren können.

Andererseits können HEA nach Singh et al. [9] eingeteilt werden, darin wird definiert, dass die Mischungsentropie die Effekte von positiven oder negativen Werten der Mischungsenthalpie ausgleichen kann um einen ungeordneten Mischkristall zu erzeugen [9]. Beide Definitionen sind weitgehend anerkannt, da sie sich in vielen Punkten gleichen.

1.2.2. Phasenbildung im HEA

Generell wird die Phasenbildung durch die freie Gibbs Energie, in Formel 1 zu sehen bestimmt, wobei ΔH_{mix} die Mischungsenthalpie, ΔS_{mix} , die Mischungsentropie und T die Temperatur in Kelvin ist.

Formel 1: Freie Gibbs Energie

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

ΔS beinhaltet bei dieser Formel Beiträge aus allen Entropie-Quellen: Struktur, Schwingung, elektronische und magnetische Beiträge. Dadurch bestimmt die Konkurrenz zwischen der Mischungsenthalpie und der Mischungsentropie die Phasenbildung. Als zweiter Effekt kommt die Geometrie bzw. genauer der Atomgrößen-Effekt, welcher durch Formel 2 [10] ausgedrückt wird, zum Tragen.

Formel 2: Atomgrößen Effekt [10]

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{1 - d_i}{\sum_{j=1}^N x_j d_j} \right)}$$

Der Atomgrößen-Unterschied δ beinhaltet die Anzahl der Elemente N, die Zusammensetzung des iten und jten Element x_i und x_j sowie die Atomradien d_i und d_j . Mit Hilfe der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} (Formel 3) und der Mischungsentropie ΔS_{mix} (Formel 4) kann ein dreidimensionales Diagramm zur Phasenauswahl für Multikomponentenlegierungen gebildet werden, Abbildung 4. R ist die ideale Gaskonstante (8,314 J/molK) und ΔH_{AB}^{mix} die Mischungsenthalpie für die binäre equiatomare Legierung AB.

Formel 3: Mischungsenthalpie

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j$$

Formel 4: Mischungsentropie

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$$

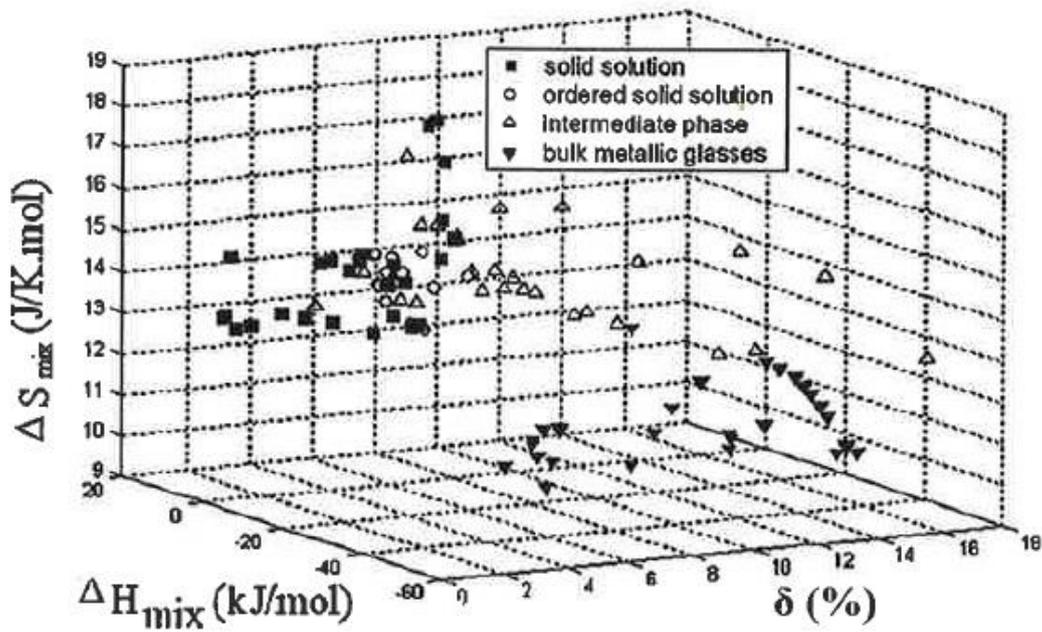


Abbildung 4: Phasenauswahl Diagramm von HEA basierend auf ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , und δ [6]

Die bisherigen Annahmen zur Phasenbildung basierend auf dem Atomradius, der Mischungsenthalpie und der Entropie zeigen zwar, ob sich ein Mischkristall bildet, aber treffen keine Aussagen über die Struktur dieser Phase. Im HEA können sich Mischkristalle mit den Strukturen FCC, BCC, HCP oder eine Mischung aller drei bilden. Diese unterscheiden sich in ihren Eigenschaften: FCC besitzt eine hohe Zähigkeit, dadurch aber gleichzeitig eine geringere Festigkeit, BCC weist eine höhere Festigkeit auf, jedoch aber eine geringere Duktilität. Trägt man in Abbildung 5 die Mischungsenthalpie gegenüber der Atomgrößen Diskrepanz δ auf, kann man die Kristallstruktur des Mischkristalls abschätzen.

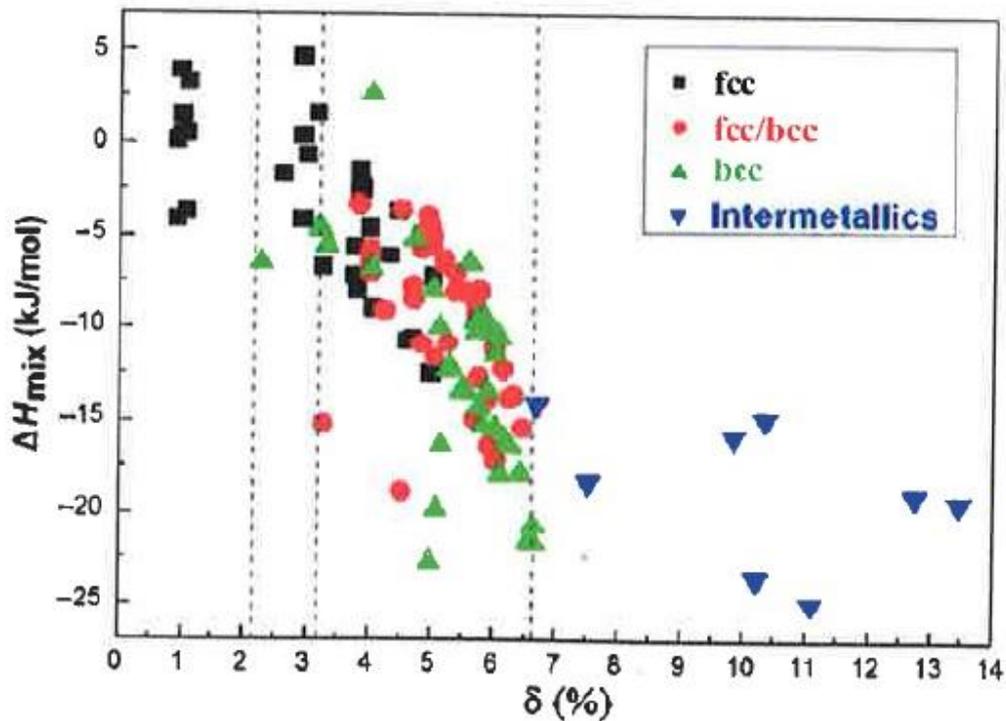


Abbildung 5: Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Mischungsenthalpie und der Atomgrößen Diskrepanz [6]

Bei kleineren Werten von δ kann es zur Bildung einer FCC Struktur kommen, bei höheren zur Bildung einer BCC Struktur [11]. Zu sehen ist auch ein großer Bereich in dem es zu einer Überlappung von FCC und BCC Strukturen kommt (rot). Zur Abschätzung der Kristallstruktur hat δ somit einen beschränkten Nutzen, daher wird ein weiteres Kriterium eingeführt: der Effekt der Elektronenkonzentration.

Dabei werden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen, die Valenzelektronenkonzentration (VEC) und das Atom-Elektron-Verhältnis (e/a). Beide korrelieren mit der Phasenstabilität und den Eigenschaften des HEA's. Nach Mizutani [12] kann von der VEC Theorie ausgegangen werden, solange das rigid-band Modell gültig ist.

Guo et al. [13], welcher Untersuchungen zur Phasenstabilität angestellt hat die durch die VEC beeinflusst wird, konnte folgende Zusammenhänge herausarbeiten:

Ist die $VEC \leq 6,87$ wird ein kubisch innenzentriertes Gitter stabilisiert, liegt die $VEC \geq 8,0$ so wird das kubisch flächenzentrierte Gitter stabil. Im Bereich $6,87 \leq VEC \leq 8,0$ kommt es zur Bildung einer intermediären Phase (FCC/BCC). Diese experimentell ermittelten Daten wurden anhand von Gusslegierungen bestimmt, daher können sie z.B. im Fall von pulvermetallurgisch hergestellten Legierungen abweichen. Zusätzlich kann die Bildung intermetallischer und amorpher Phasen diese Werte beeinflussen. Es kann auch keine Aussage

über die Anzahl der gebildeten FCC Phasen getroffen werden, die Werte sollen daher als Referenz gesehen werden und zur Abschätzung der Möglichkeiten herangezogen werden.

2.2.3. Die 4 Kern-Effekte bei HEA [1,6]

High Entropy Effekt

Nach dem zweiten Gesetz der Thermodynamik erreicht das System sein Gleichgewicht, wenn die freie Gibbs-Energie (Formel 1) ein Minimum, bei gegebener Temperatur und Druck, erreicht. Multielement-Mischkristalle besitzen eine mittlere Mischungsenthalpie und eine hohe Mischungsentropie, diese sind somit nur bei hohen Temperaturen stabil. Zusätzlich kann ein Mischkristall stabil werden, wenn ungleiche Atompaaire mit ähnlichen ΔH_{mix} gemischt werden. Zu beobachten ist dies bei CoCrFeMnNi, hier wird ein Mischkristall mit einer kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur bei Raumtemperatur stabil. Jedoch kann es bei großen ΔH_{mix} -Unterschieden zur Bildung mehrerer Phasen kommen.

Sieht man sich die Gibbs'sche Phasenregel (Formel 5) an, würde für eine Multikomponenten-Legierung eine hohe Anzahl an möglichen Phasen berechnet werden. Wie aber schon beschrieben, kommt es oft nur zur Bildung einer einzigen Mischkristallphase. Der High-Entropy-Effekt kann somit die Bildung stöchiometrischer Verbindungen mit hoher Ordnung inhibieren und gleichzeitig die Zahl der theoretisch erwarteten Phasen erniedrigen.

Formel 5: Gibbsche Phasenregel

$$f = N - P + 1$$

N...Anzahl der Komponenten

P...Anzahl der Phasen

f...Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade im System

Severe Lattice Distortion – schwere Gitterverzerrung

In High Entropy Alloys ist jedes Atom von vielen verschiedenen Atomen (unsymmetrische Nachbaratome) umgeben, durch Unterschiede in den Atomgrößen (Formel 6) und den Bindungsenergien kommt es zu einer starken Verzerrung des Kristallgitters. Abbildung 6 zeigt ein Beispiel eines verzerrten Gitters.

Formel 6: Atomgrößenunterschied in einer Multielement Matrix

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(\frac{1 - r_i}{\bar{r}} \right)^2} \quad \text{mit } \bar{r} = \sum_{i=1}^N c_i r_i$$

Durch diesen Effekt werden die Eigenschaften des HEA stark beeinflusst, vor allem die Temperatureffekte auf ihre Eigenschaften. Da die thermische Schwingung der Atome im Vergleich zur Gitterverzerrung relativ gering ist. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit wird erniedrigt, da freie Elektronen und Phononen stark gestreut werden. Außerdem sinkt die Intensität der gemessenen XRD Reflexe. Da die Röntgenstrahlen aufgrund des verzerrten Gitters die Bragg-Gleichung nicht mehr erfüllen, kommt es zu diffusem Streuen, welches im Background verloren geht.

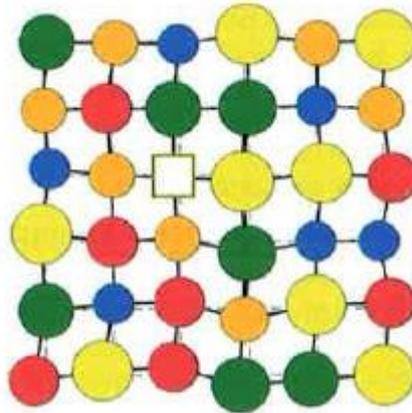


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Lattice Distortion Effekts [6]

Sluggish Diffusion Effekt – „langsame“ Diffusion

In HEA müssen viele verschiedene Atome gleichzeitig diffundieren, um eine Phasenaufteilung zu erreichen. Jedoch ist die Leerstellenkonzentration stark limitiert. Zusätzlich steht diese in Konkurrenz mit umgebenden Atomen während der Diffusion. Leerstellen und Atome können somit einen verzweigten Weg haben, um sich zu verschieben und dadurch kommt es zu einer langsameren Diffusion. Zusätzlich ist die Aktivierungsenergie zur Diffusion höher, da unterschiedliche Atome unterschiedliche Bindungsenergien zueinander besitzen und die daraus resultierende Gitterverzerrung erschwert die Diffusion bei niedrigeren Temperaturen deutlich. Somit können metastabile Phasen auch bei niedrigen Temperaturen stabil bleiben. Die dadurch auftretenden Effekte sind zum Beispiel eine erhöhte Rekristallisationstemperatur, langsames Kornwachstum, geringeres Partikelwachstum und erhöhter Kriechwiderstand.

Cocktail Effekt

Jedes Element einer Legierung beeinflusst dessen Eigenschaften, diese sind wiederum abhängig vom Beitrag der einzelnen Phasen in der Legierung. Generell ist es ein sehr intuitiver Effekt. Als einfaches Beispiel: werden leichte Elemente der Legierung hinzugefügt, erniedrigt sich die Dichte, schwere Elemente erhöhen diese. Es gibt jedoch auch

Abweichungen von den erwarteten linear extrapolierten Eigenschaften (Vegards Gesetz). Aluminium zum Beispiel ist in seiner Kristallstruktur kubisch flächenzentriert und sollte daher im HEA eine FCC Phase stabilisieren. Jedoch wird durch Experimente bewiesen, dass ein kubisch innenzentriertes Gitter stabilisiert wird [14].

2.2.4. HEA als Binderphase im Hartmetall

Durch Eigenschaften, wie Hochtemperatur(HT)-Stabilität, hohe Warmhärte, höherer Kriechwiderstand, gleichzeitige Duktilität und chemische Stabilität werden HEA sehr attraktiv, um als Binderphase in WC Hartmetallen eingesetzt zu werden. Zusätzlich dazu herrscht einen wirtschaftlichen Druck, Cobalt zu substituieren oder zu ersetzen.

Es wurden schon einige Versuche angestellt um HEA als Binderphase zu testen. Als Ausgangspunkt dieser Arbeit wurden daher einige Publikationen zu WC/HEA Hartmetallen als Grundlage herangezogen. David Linder hat in seiner Diplomarbeit „High Entropy Alloys-Alternativ binders in cemented carbids“ [1] WC/HEA-Hartmetalle unter Industriebedingungen hergestellt. Es wurde untersucht wie sich die Zusammensetzung unterschiedlicher HEA-Binder auf die Parameter des Herstellungsprozesses auswirken.

Linder et al. [15] beschreiben in ihrer Publikation „High entropy alloy in gradient sintered hardmetal“ die Herstellung eines WC/HEA-Hartmetall mit einem Gradienten an weiteren kubischen Carbiden (Ti,Ta,Nb).

Velo et al. [16] untersucht die Auswirkung von mechanisch Legierten HEA (CoCrFeNiMn) auf die Verdichtung von WC während einer drucklosen Herstellungsmethode. Dazu wurden unterschiedliche WC-Pulver verwendet und der Binderanteil von 10% - 30% HEA-Binder variiert. Die Änderung der Eigenschaften (Mikrohärte, Kompressionsmodul...) durch die Bildung unterschiedlicher Phasen (η -, Cr-Carbide...) konnte in dieser Publikation ebenfalls aufgezeigt werden.

Holmström et al. [17] produzierten in Ihrer Arbeit ein WC-Hartmetall mit einem CoCrFeNiTiNbTa HEA-Binder. Sie beschreiben die Herstellung einer Wendeschneidplatte mit einem Gradienten an Carbiden (Ta,Nb,Ti) vom Bulk zur Kante des Werkstücks. Zusätzlich wird die Bildung einer kubisch flächenzentrierten HEA-Binderphase beschrieben, gleichzeitig die Bildung von möglichen Sub-Carbiden ausgeschlossen.

Auch Arbeiten welche sich ausschließlich mit HEAs beschäftigen wurden in die Überlegungen miteinbezogen. Daraus können Informationen zu Eigenschaften der HEA gewonnen werden, welche sich für ein WC/HEA-Hartmetall eignen.

Deng, Tasan et al. [18] beschreiben in ihrer Publikation „Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy“ das nicht äquimolare HEA $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}$ und dessen Eigenschaften bei mechanischer Beanspruchung.

Auf der Euro PM2018 wurde von Eißmann, Steuer et al. [19] eine Publikation zum Einfluss von Titan auf ein $\text{Co}_v\text{Cr}_w\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z$ HEA präsentiert. Es wird die Phasenbildung bei unterschiedlichen Zusammensetzungen des HEAs beschrieben und die Härte nach Vickers der einzelnen HEA miteinander verglichen.

Gao, Yeh et al. [6] beschreiben in Ihrem Buch die Grundlagen zu HEA und in weiterer Folge die Eigenschaften und möglichen Anwendungen unterschiedlicher High Entropy Alloys.

Aus diesem Buch und der Arbeit von David Linder [1] wird zusätzlich die Auswirkung unterschiedlicher Elemente auf HEAs beschrieben. Als Beispiel wird der Einfluss auf das HEA CoCrFeNi durch folgende Elemente beschrieben:

- Mangan

Mangan kann zu einer Härte-Verringerung führen und die Duktilität erhöhen. Jedoch kann durch den hohen Dampfdruck Mangan während des Sinterns/Infiltrieren verloren gehen und zur Bildung einer intermetallischen Phase führen. Dadurch würde der gegenteilige Effekt eintreten.

- Titan

Durch Zugabe von Titan kann es zur Bildung von Laves-Phasen kommen, wodurch kein einphasiges FCC Gefüge entstehen kann. Zusätzlich würde Titan im Hartmetall als stärkerer Carbidgebildner fungieren und TiC bilden.

- Vanadium

Aufgrund des Größenunterschieds zwischen Vanadium und den restlichen Elementen des Binders bildet sich ein zweiphasiges High Entropy Alloy. Durch die gebildete Vanadiumphase kann es zu einer Versprödung der FCC Phase kommen. Im Hartmetall kann es aufgrund der Affinität zu Kohlenstoff zur Bildung von Vanadiumcarbid kommen.

- Kupfer

Durch die positive Mischungsenthalpie kann es zu Kupfer-Segregationen in der Legierung kommen. Experimentell sind Segregationen bei einer Kupferkonzentration über 10 at% festgestellt worden [20].

3. Praktische Durchführung

3.2. Problem- & Aufgabenstellung

Aus den bisherigen publizierten Daten zu WC/HEA sind folgende Probleme und offene Fragen zu klären:

- Theoretische Phasenbildung berechnet durch ThermoCalc
- Tatsächliche Phasenbildung im HEA-Ingots
- Tatsächliche Phasenbildung im WC/HEA
- Löslichkeit von Wolfram und Cr im HEA-Binder
- Einfluss verschiedener Elemente auf die Zusammensetzung des HEA-Binders
- Einfluss der WC-Korngröße auf die Sichtbarkeit einzelner Phasen (Sub- und η -Carbide)

Die Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit ergibt sich aus den oben genannten Punkten. Die Auswahl der HEA erfolgt nach den Literaturstellen welche in Kapitel 2.2.4 angeführt sind und wurde durch eigene Überlegungen erweitert.

Es sollen die theoretischen Berechnungen aus Eigenschaftsdiagrammen und Phasendiagrammen für HEA-Legierungen (in Folge als HEA-Ingots bezeichnet) und WC/HEA durch ThermoCalc herangezogen werden um geeignete Parameter zu Herstellung der Proben zu ermitteln. Außerdem sollen die theoretisch berechneten Phasen experimentell überprüft werden. Diese theoretischen Berechnungen können mit den experimentellen Daten aus Metallographie, Lichtmikroskopie (LOM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Simultane Thermische Analyse (STM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) verglichen werden. Dadurch soll ein grundlegendes Verständnis zu WC/HEA erarbeitet werden, um in Folge eine Basis für weitere Studien und Publikationen zur Substituierung des Co-Binders durch HEA-Binder zu schaffen.

3.3. Übersicht der verwendeten HEA-Systeme

3.3.4. Legierungssysteme

Im Zuge der Arbeit wurden unterschiedliche High Entropy Alloys hergestellt, um deren Wechselwirkung mit Wolframcarbid zu untersuchen. Für einen besseren Vergleich bildet System A1 (CoCrFeNi) den Grundstamm, welchem teilweise Elemente hinzugefügt bzw. substituiert wurden. In Tabelle 1 sind die untersuchten Systeme angeführt. Zusätzlich wird für die Legierungen A4 – A8 ein Fe/Mn Masteralloy eingesetzt um die Schmelzpunkte bzw.

Schmelzintervalle zu senken, da bei den verwendeten Temperaturen ein Mangan-Verlust durch den hohen Dampfdruck von Mangan zu erwarten ist. Die Zusammensetzung dieses Masteralloys wurde durch Stefan Geroldinger mittels EDX bestimmt und ist in Tabelle 2 zu sehen. Wie zu erkennen ist, handelt es nicht um ein reinen Fe/Mn-MA, sondern um es wurden Zusatz-Verunreinigungen an Su und Cr festgestellt. Legierung A3 aus der Publikation [17] setzt sich wie folgt zusammen: WC/CoCrFeNiTiTaNb zusammen und wurde vom Kollegen Markus Ostermann bearbeitet [21].

Tabelle 1: HEA Systeme und deren Zusammensetzung

Probe	Zusammensetzung	Atom%	wt%	Probe	Zusammensetzung	Atom%	wt%
A1	Co	0,25	26,14	A7	Co	0,20	21,02
	Cr	0,25	23,06		Cr	0,20	18,54
	Fe	0,25	24,77		Fe	0,20	19,92
	Ni	0,25	26,03		Mn	0,20	19,59
			Ni		0,20	20,93	
A2	Co	0,225	25,59	A8	Co	0,18	20,66
	Cr	0,225	22,58		Cr	0,18	18,23
	Fe	0,225	24,25		Fe	0,18	19,58
	Ni	0,225	25,49		Mn	0,18	19,26
	Ti	0,10	2,08		Ni	0,18	20,58
			Ti		0,10	1,68	
A4	Co	0,25	25,80	A9	Co	0,20	21,32
	Fe	0,25	24,45		Cr	0,20	18,81
	Mn	0,25	24,05		Fe	0,20	20,20
	Ni	0,25	25,70		Ni	0,20	21,23
			V		0,20	18,43	
A5	Co	0,25	26,58	A10	Co	0,25	24,86
	Cr	0,25	23,45		Cu	0,25	26,81
	Fe	0,25	25,19		Fe	0,25	23,56
	Mn	0,25	24,78		Ni	0,25	24,76
A6	Co	0,10	10,64				
	Cr	0,10	9,38				
	Fe	0,40	40,32				
	Mn	0,40	39,66				

Tabelle 2: Gemessene Zusammensetzung des verwendete Fe/Mn- Master Alloy

Master - Alloy	Anteil gemessen [wt%]
Fe	51,00
Mn	42,00
Si	4,50
Cr	2,50

3.3.5. Variation des Cr- und Cu-Gehaltes

Um einen genauen Einblick in Löslichkeit von Chrom und Cu im HEA zu erhalten, wurden drei Legierungen ausgewählt, bei denen der Gehalt an Cr bzw. Cu variiert wurde. Die Zusammensetzung der Systeme ist in Tabelle 3 angeführt, die Massenprozent beziehen sich auf das infiltrierte WC Hartmetall.

Tabelle 3: Auswahl der Cr und Cu Variation

Cr- Variation	Cr (wt%)				
CoFeNi	0,5	1	2	2,5	5
CoCuFeNi	0,5	1	2		5

Cu-Variation	Cu (wt%)		
CoFeNi	2	4	6

3.4. Berechnung mit ThermoCalc

Grundlage aller Untersuchungen war die Berechnung der HEA-Systeme und der Hartmetall WC/HEA-Systeme mit der Simulations-Software ThermoCalc und der Datenbank TCFE9: Steels/Fe-Alloys v9.0. Durch temperaturabhängige Phasendiagramme (property diagrams) soll die Bildung einzelner Phasen im HEA abgeschätzt werden, wobei eine kubisch flächenzentrierte Phase angestrebt wird. Außerdem soll aus diesen Diagrammen die Schmelztemperatur bzw. das Schmelzintervall der Legierungen abgeschätzt werden. Die Ausgangs-Zusammensetzung der HEAs wurde aus Tabelle 1 entnommen.

Anhand der berechneten Phasendiagramme, im System WC/HEA sollen zu erwartenden Phasen, welche während des Herstellungsprozesses auftreten könnten, identifiziert werden. Aus diesen Berechnungen soll die mögliche Bildung von η -Karbiden, Sub-Karbiden oder

Graphitausscheidungen und die Breite des Kohlenstofffensters Auskunft geben, siehe Abbildung 7, in dem links des C-Fensters (FCC+MC) η -Carbide zu sehen sind (FCC+MC+M6C), bzw. rechts Graphitausscheidungen (FCC+MC+Graphit). Bei tiefen Temperaturen kommt es, laut ThermoCalc Berechnung, zur Bildung von FCC+MC+M12C.

Für die Berechnungen wird ein für Hartmetalle übliches Verhältnis von WC zu Binder von 80/20 angenommen. Die Daten sollen nicht nur für erste Abschätzungen von Phasenbildungen herangezogen werden, vielmehr wurde auch überprüft, ob die später experimentell erhaltenen Ergebnisse mit der Theorie übereinstimmen.

In Phasendiagrammen dieser Arbeit ist das gewünschte Kohlenstofffenster (FCC+MC) durch dick markierte Linien begrenzt.

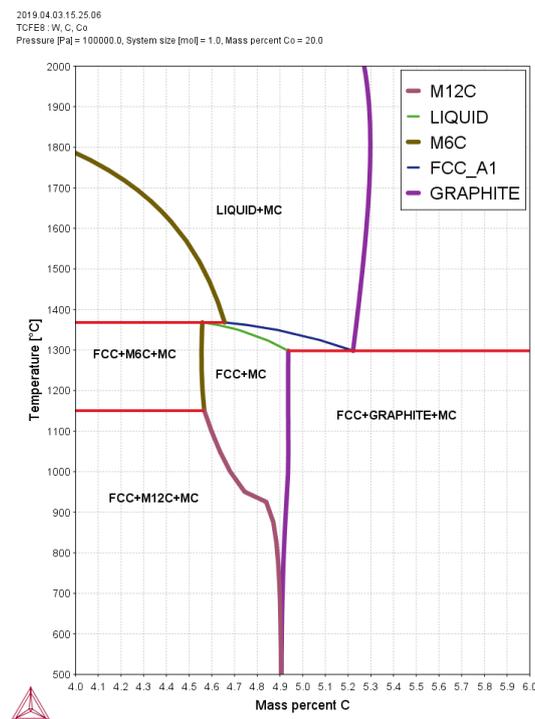


Abbildung 7: Aus ThermoCalc berechnetes Beispiel eines WC/20%Co Phasendiagramms

3.5. Probenherstellung

Abbildung 8 zeigt das Fließschema, zur Probenherstellung und Charakterisierung der HEA-Ingots und der WC/HEA, nach welchem vorgegangen wurde. Die unterschiedlichen Verfahrensrouten zur Herstellung des WC/HEA wurden aus folgenden Gründen gewählt:

1. Die Infiltration des WC-Pulvers mit einem HEA-Ingot wurde aufgrund des hohen Mangandampfdrucks und des dadurch zu erwartenden Verlusts während der Herstellung gewählt. Die HEA-Ingots A4-A8 wurde mit Fe/Mn-Masteralloy hergestellt um diesen Verlust zu minimieren.
2. Da Vanadium nicht als Pulver, sondern als grobes Granulat zur Verfügung stand, musste auch hier ein HEA-Ingot (A9) hergestellt werden um eine homogene Zusammensetzung des HEA-Ingot und im weiteren des WC/HEAs zu gewährleisten.
3. Alle weiteren WC/HEA (A1, A2, A10) wurden durch Infiltration der WC-Schüttung mit einem HEA-Pulverpressling hergestellt. Da kein Mn vorliegt, sind höhere Temperaturen und Vakuumofen möglich.

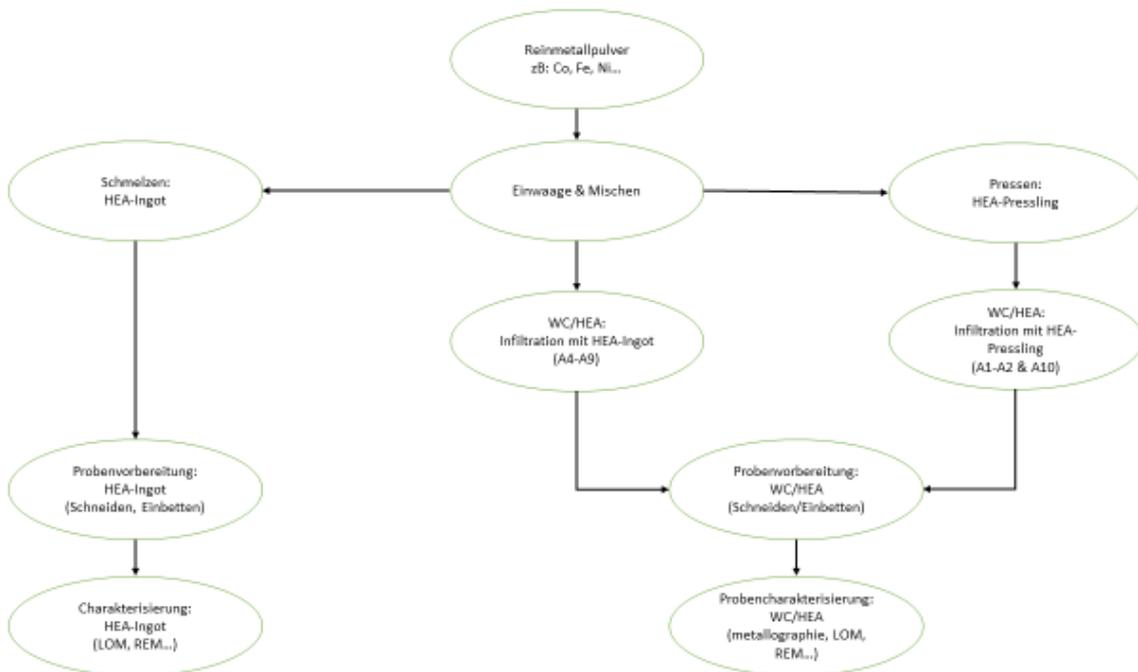


Abbildung 8: Fließschema zur Herstellung von HEA-Ingots und WC/HEA

3.5.4. Übersicht der verwendeten Materialien

Zur Herstellung der High Entropy Alloy Ingots und Presslinge, sowie der Hartmetallproben wurden unterschiedliche Metall- und Legierungspulver verwendet:

- Cobalt: CoS, Ceratizit
- Chrom: Elektrolytchrom, $d_{50} \sim 50 \mu\text{m}$
- Eisen: ASC 100.29
- Nickel: Hart Materials Limited
- Mangan: Elektrolytmangan, Fa. Poudmet, 10-15 μm
- Titan: TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG
- Titancarbid: 99%, Johnson Matthey GmbH Alfa® Products
- Molybdän: 99,9%, Hermann C. Starck Berlin GmbH + CO KG
- Vanadium: 99,9%, Granulat, HMW Hauner GmbH & Co. KGdas
- Tantal: Plansee
- Masteralloy: Fe / Mn / Si / Cr (Tabelle 2)
- Wolframcarbid: Wolfram Bergbau und Hütten AG,

3.5.4. Pulvermischen und Pressen

Die HEA-Pulvermischungen wurden auf einer Analysenwaage (Denver Instruments: SI 603-1) in 50 mL und 100 mL PE-Fläschchen eingewogen. Der ca. 50g große Ansatz wurde anschließend je 45 Minuten im Taumelmischer (Turbula, Willy A. Bachofen AG) ohne Mahlkugeln durchmischt. Für Legierungen in denen kein Mangan zugesetzt wurde, konnte die Infiltration des Wolframcarbids durch eine gepresste Pulvermischung des HEA durchgeführt werden.

Die Proben wurden mit einer hydraulischen Presse von Klockner Moeller und einem Pulverpresswerkzeug mit Schwebematrize, welche einen zweiseitigen Pressvorgang gewährleistet, mit den Maßen 55 mm x 10 mm gepresst. Der Pressdruck von 600 MPa wurde fünf Sekunden gehalten. Die aus diesem Prozess entstandenen HEA Presslinge wurden für die Infiltration anschließend gebrochen und gewogen.

3.5.5. Ingot Herstellung

Als Ingot wird in dieser Arbeit das geschmolzene und wieder erstarrte HEA bezeichnet, es handelt sich somit um einen Schmelzregulus der einzelnen Legierungen. Um die High Entropy Alloys charakterisieren zu können und den Infiltrationsversuch zwischen gepressten Pulverproben und vorgeschmolzenen Ingots vergleichen zu können, wurden die Legierungen in einem Vakuumofen aufgeschmolzen. In Tabelle 4 ist das benutzte Ofenprogramm

angegeben. Die gemischten und gepressten Pulver der Legierungen wurden in Korundtiegel gefüllt und mittels Schiffchen in das Korundrohr des Ofens eingebracht. Die scheinbare Kühlrate in dieser Tabelle gibt nur die Programmparameter wieder. Jedoch konnten die Proben erst nach ca. 15 Stunden aus dem Ofen genommen werden, da die Abkühlgeschwindigkeit im Vakuum aufgrund der geringen Wärmeströmung und Konvektion gering ist.

Tabelle 4: Ofenprogramm-Vakuumofen

	Heizen	Halten	Kühlen
Temperatur (°C)	1400	1400	25
Zeit (min)	240	60	30

In den Legierungen A4 – A8 wurden Eisen und Mangan durch ein Masteralloy eingebracht, um die Schmelztemperatur zu senken. Dadurch, und um den zu erwartenden Mangan-Verlust zu verringern, wurde in einem elektrisch beheizten Durchstoßofen mit Kantal APM Muffel und SiC Heizstäben bei einem Gasdurchfluss von 2 L/h H₂ (Reinheit: 99,999%) und 4 L/h Argon (Reinheit: 99,999%) gearbeitet werden. Der Ofen wurde auf 1300°C aufgeheizt, sobald die Temperatur konstant blieb wurde die Probe in die Schmelzzone geschoben und nach einer Stunde in die Kühlzone gebracht. Hier konnte diese nach einer weiteren Stunde entnommen werden.

Für Einzelproben, um eine schnellere Abkühlgeschwindigkeit zu untersuchen und aufgrund eines elektrischen Defekts beim Vakuumofen musste für einzelne Proben ein Induktionsofen verwendet werden. Vorteil bei diesem war die schnellere Heiz- und Abkühlrate im Vergleich zum Vakuumofen. In

Tabelle 5 ist das verwendete Ofenprogramm angeführt. Nach dem Halten der gewünschten Temperatur wurde das Programm beendet und der Ofen abgeschaltet, die Proben konnte nach 45 Minuten aus dem Ofen entnommen werden. Im Induktionsofen wurde unter Argon Atmosphäre gearbeitet.

Tabelle 5: Ofenprogramm-Induktionsofen

	Heizen	Halten	Kühlen
Temperatur (°C)	1460	1460	50-60
Zeit (min)	20	20	45

Tabelle 6 zeigt die Übersicht in welchem Ofen die einzelnen High Entropy Alloys hergestellt wurden.

Tabelle 6: Übersicht der Herstellung der HEA

HEA	Ofenart	Temperatur (°C)	Atmosphäre
A1	Vakuum	1460	Vakuum
A2	Vakuum	1460	Vakuum
A3	Vakuum	1460	Vakuum
A4	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A5	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A6	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A7	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A8	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A9	Vakuum	1460	Vakuum
A10	Vakuum	1460	Vakuum

3.5.6. Infiltration des Wolframcarbids

Um die Proben zu infiltrieren, wurde ein Verhältnis von Binder zu WC von 20:80 angestrebt. Hierzu mussten die gepressten Proben gebrochen und die Ingots geschnitten werden. Um bei späteren Untersuchungen größere Binderflächen vorzufinden, wurde sehr grobes Wolframcarbide eingesetzt. Damit sind Effekte leichter zu sehen als bei klassischen Hartmetallen mit Sub- μm WC. Diese Effekte können Ausscheidungen diverser carbidischer Phasen sein. Abbildung 9 zeigt eine schematische Darstellung dieses Prozesses.

Die Infiltration wurde wieder in einem Korundtiegel durchgeführt, in welchem das WC-Pulver als Schüttung vorgelegt wird und gepresstes HEA-Pulver oder HEA-Ingots aufgelegt wurden. Um ein etwaiges Abdampfen einzelner Elemente zu verhindern oder zumindest zu erschweren, wurden die Tiegel mit einer Korundplatte abgedeckt. Je nach Ofen durchlaufen ein oder mehrere Proben diesen Prozess gleichzeitig.

Tabelle 7: Übersicht der Herstellung der Hartmetalle

Legierung	Infiltriert mittels	Ofen	Temperatur (°C)	Atmosphäre
A1	Pulver Pressling	Vakuum	1460	Vakuum
A2	Pulver Pressling	Vakuum	1460	Vakuum
A3	Pulver Pressling	Induktion	1460	Ar
A4	Ingot	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A5	Ingot	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A6	Ingot	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A7	Ingot	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A8	Ingot	Durchstoßofen	1300	Ar/H ₂
A9	Ingot	Induktion	1460	Ar
A10	Pulver Pressling	Induktion	1460	Ar

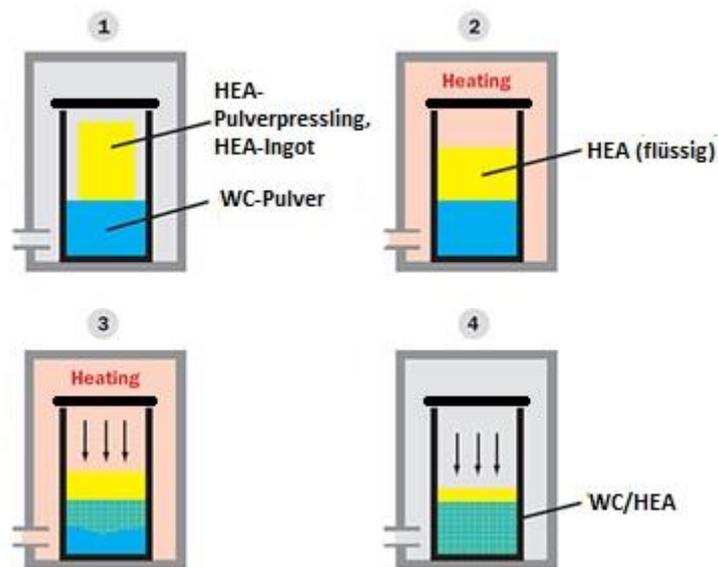


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Verlaufs beim Prozess der Infiltration von WC-Pulver

3.6. Proben Charakterisierung

3.6.4. Metallographie

HEA-Ingots und infiltrierte WC/HEA Proben wurden nach dem Ofenprozess mittels Accutom 50 der Fa. Struers und einer Diamanttrennscheibe HK6 bei 2700 U/min und einen Vorschub von 0,020 mm/s geschnitten, anschließend bei 180°C und 250 bar in Bakelit heiß eingebettet. Um metallographische Untersuchungen am Lichtmikroskop durchführen zu können, mussten die Oberflächen der Proben präpariert werden. Dazu wurde folgendes Schleif- und Polierprogramm am TegraPol-31 mit automatischer Dosiereinheit TegraDoser-5 eingestellt:

Für HEA-Ingot:

- I. Schleifen: 220 µm, MD Piano Schleifscheibe, 3 min. mit Kühlwasser
- II. Polieren: 9 µm, MD Allegro Polierscheibe, 10 min mit DiaPro Allegro Diamantsuspension
- III. Polieren: 3 µm, MD Dac Polierscheibe, 7 min. mit DiaPro-Dac3 Diamantsuspension
- IV. Polieren: 1 µm, MD Dac Polierscheibe, 3 min mit DiaDuo Diamantsuspension

Für WC-HEAs:

- I. Schleifen: 220 µm, MD Piano Schleifscheibe, 3 min. mit Kühlwasser
- II. Polieren: 9 µm, MD Allegro Polierscheibe, 30 min mit DiaPro Allegro Diamantsuspension
- III. Polieren: 3 µm, MD Dac Polierscheibe, 7 min. mit DiaPro-Dac3 Diamantsuspension
- IV. Polieren: 1 µm, MD Dac Polierscheibe, 3 min mit DiaDuo Diamantsuspension

Nach jedem Schleif- oder Polierschritt wurden die Proben gewaschen und im Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt, um keine Verunreinigungen auf die nachfolgenden Polierscheiben zu bringen. Danach wurden die HEA-Ingots und WC-HEAs am Lichtmikroskop bei verschiedenen Vergrößerungen fotografiert. Um diverse Phasen unterscheiden zu können, wurden die HEA-Ingots mit V2A Beize je 30 Sekunden kalt geätzt. Carbide in WC-HEA Proben wurden mit Murakami-Lösung sichtbar gemacht. Dazu mischte man Marakami I und Marakami II im Verhältnis 1:1 und ätzt die Proben je 5 Sekunden.

3.6.5. Rasterelektronenmikroskopie

Als weitere Untersuchungsmethode wurde die Rasterelektronenmikroskopie gewählt. Hierzu wurden die Proben ungeätzt in den Probenhalter für eingebettete Proben eingebracht. Damit es nicht zu Aufladungen an der Probe kommt, wurde diese mittels Kupferband am metallischen Probenhalter kontaktiert. Nach dem Anlegen des Hochvakuums wurden die

Aufnahmen mittels Backscattered Electron Detector bei einer Spannung von 20 kV und unterschiedlichen Vergrößerungen angefertigt. Für diese Bilder wurde ein Spot Size zwischen 3 und 4 gewählt.

Damit qualitative und quantitative Aussagen getroffen werden können, wurden die Proben Elementmappings, Punktanalysen der diversen Phasen und Bereichsanalysen bei niedriger Vergrößerung unterzogen. Um eine höhere Zählrate am Detektor zu erreichen, wurde dazu der Spot auf 6 – 7 erhöht, die restlichen Parameter blieben gleich.

Für die Mappings der Proben wurde nach Sichtung der Bilder eine repräsentative Stelle gewählt und bei einer Vergrößerung von 2500-fach mindestens eine Stunde gemessen. Die Punktanalysen wurden bei Vergrößerungen zwischen 1500- und 2500-fach durchgeführt, wobei alle sichtbaren Phasen mehrmals gemessen wurden. Für die Bereichsanalysen wurde eine Vergrößerung von 100-fach gewählt. Dieses Verfahren dient vor allem bei den Proben mit variierten Cr- und Cu-Gehalten, die Binder-Zusammensetzung der Proben zu bestimmen.

3.6.6. Röntgendiffraktometrie

Um Phasen besser zuordnen zu können und zur Überprüfung der Daten aus ThermoCalc, wurden die geschliffenen und polierten Proben auf einem PAN-alytical Empyrean ausgestattet mit einer Cu-Röhre gemessen. Am primären Strahlengang wurde ein paralleler Strahlenspiegel, mit 0,04rad Sollerkollimator, genutzt. Auf der sekundär Seite wurde ein GaliPIX3D Detektor im Linien-Scan Modus eingesetzt. Die Proben wurden mit Knetmasse auf einem Träger befestigt und anschließend auf gleiche Höhe gebracht. Die Messungen wurden von 20° bis 100° und einer Schrittweite von 0,0286° kontinuierlich gemessen. Dabei wurde jeder Punkt 576 Sekunden gemessen und mit der Software HighScore zusammengefasst [22].

3.6.7. Bestimmung der Makrohärte

Um die Makrohärte aller Proben zu bestimmen, wurde das Gerät Test-M4U-025 der Firma „Emco“ verwendet und die Härte nach Vickers (HV5) bestimmt. In die eingebetteten HEA-Ingot Proben der metallographischen Untersuchung wurden jeweils drei bis fünf Härteeindrücke gemacht. Diese wurden mit einer Diamantpyramide für 10 Sekunden und mit 5 kg Prüfungsgewicht erhalten, anschließend konnte unter dem Mikroskop ausgemessen werden und nach folgender Formel 7 die Härtewerte der Proben errechnet werden.

Formel 7: Härte nach Vickers

$$HV = 0,1891 * \frac{F}{d^2}$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

$d_{1/2}$...Länge der Diagonalen [mm]

F...Kraft mit der eingedrückt wurde [N]

3.6.8. Simultane Thermische Analyse

Um das Schmelzintervall der HEA-Binder und des WC/HEA zu bestimmen und eventuelle Aussagen zur Optimierung des Herstellprozesses zu finden, wurden die Proben mittels STA (Netzsch STA 449C auf TASC 414/4 Controller) gemessen. Hierzu wurden in die Korundtiegel zwischen 0,1 g und 1,5 g der jeweiligen Probe gefüllt. Um die HEA zu messen, wurden die fertig gemischten Pulver verwendet, für das Hartmetall wurde der Tiegel mit einer bekannten Menge WC gefüllt und oben auf ein Teil des Pulverpresslings platziert. Bei den Legierungen aus mit Masteralloy und bei jener mit Vanadium wurde anstelle des Presslings ein vorgeschmolzener Ingot verwendet.

Die Proben wurden dann unter Argon Atmosphäre auf 1500 °C aufgeheizt und gleichzeitig das Messsignal der Thermogravimetrie und der Thermoanalyse aufgezeichnet. Daraus konnten dann mit dem Programm Netzsch Aeolos Schmelztemperatur und Massenverlust berechnet werden.

4. Ergebnisse

4.2. A1: Co Cr Fe Ni

4.1.1. HEA-Ingots A1

Wie schon beschrieben, gehen von einer theoretischen Berechnung durch ThermoCalc aus. Die Werte mit denen der Ingots berechnet wurde, sowie die tatsächlich eingewogenen Werte sind in Tabelle 8 angeführt, das dazugehörige Eigenschaftsdiagramm ist in Abbildung 10 zu finden.

Tabelle 8: Berechnung der Massenanteile im HEA-Ingots für ThermoCalc

A1	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	26,1382	26,46
Cr	51,9961	23,0615	22,96
Fe	55,8450	24,7685	24,66
Ni	58,6934	26,0319	25,92

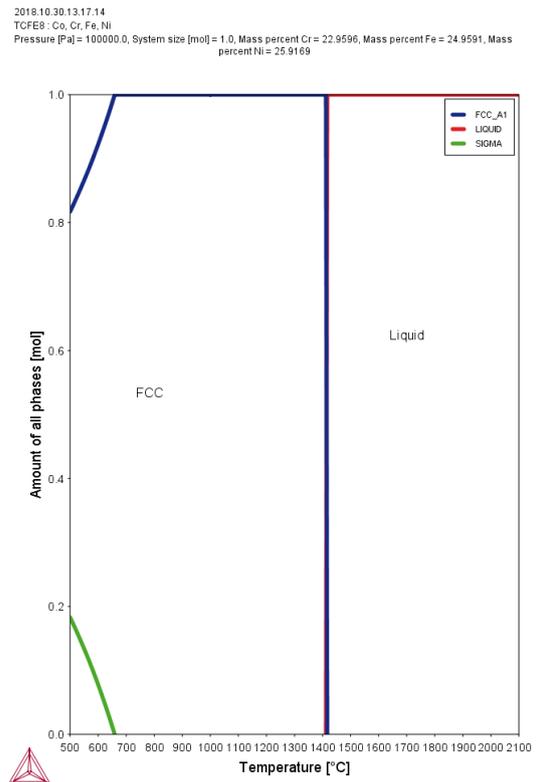


Abbildung 10: Eigenschaftsdiagramm des hergestellten HEA-Ingots A1

Laut ThermoCalc sollte dieses High Entropie Alloy mit der oben genannten Zusammensetzung eine kubisch flächenzentrierte Phase bilden. Die theoretische Schmelztemperatur des HEA-Ingots liegt bei knapp über 1400 °C. Um diese zu überprüfen, wurde eine STA Messung durchgeführt. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse zu diesem Experiment angeführt. Man erkennt, dass der Pulverpressling bei Inertgas Atmosphäre (Ar) und Druck bei 1447,5 °C schmilzt. Nachdem Abkühlen bis ca. 900°C und erneuten Aufheizen kommt es zu einem erneuten Schmelzvorgang der Legierung bei 1457 °C. Der Masseverlust durch den Schmelzvorgang (grünes Messsignal) ist bei dieser Probe vernachlässigbar.

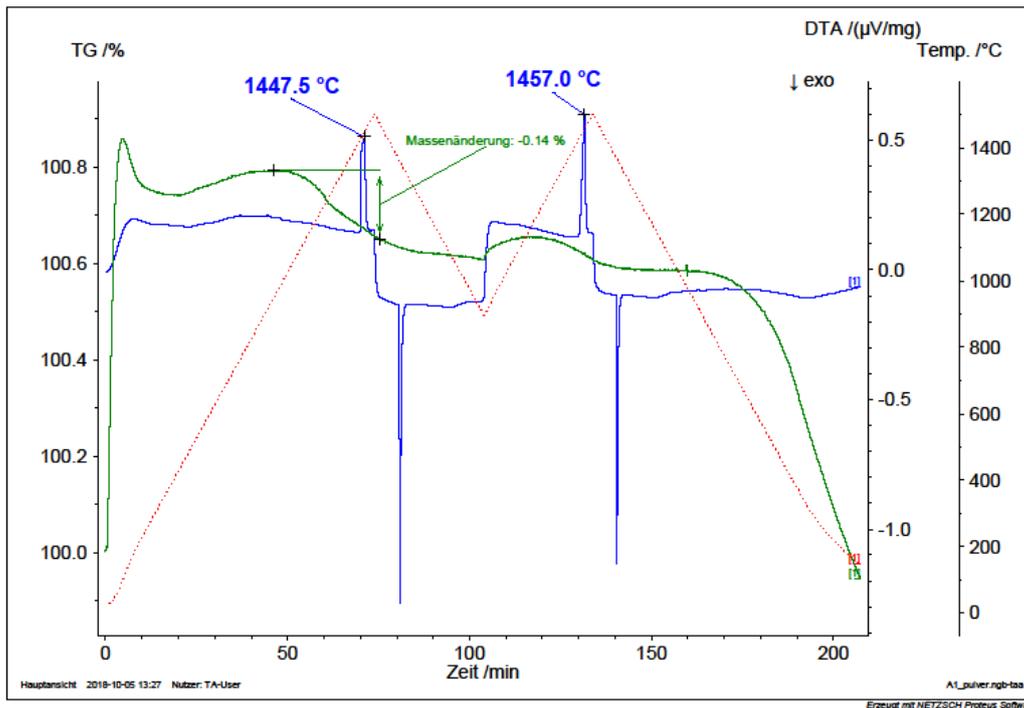


Abbildung 11: DTA-Messung der HEA-Pulvermischung Al

Für die Herstellung des HEA-Ingots im Vakuumofen wurde daher eine Ofen-Temperatur von 1460 °C gewählt. Da im Vakuum die Schmelztemperatur voraussichtlich niedriger ist, als bei der DTA Messung, kann davon ausgegangen werden, dass der Pressling vollständig schmilzt und ein homogener HEA-Ingot erhalten wird.

Der präparierte HEA-Ingot aus dem Vakuumofen ist in Abbildung 12 ungeätzt und in Abbildung 13 30 Sekunden mit V2A Beize geätzt zu sehen. In beiden Bildern ist kein Auftreten mehrerer Phasen zu erkennen, auch Ätzungen mit Nital ergaben keine weiteren Phasen. Zusätzlich ist die Aufnahme aus dem REM mittels BSE Detektor in Abbildung 14 angeführt. Hier ist ebenfalls zu sehen, dass die Probe augenscheinlich nur aus einer Phase besteht.



Abbildung 12: LOM Aufnahme des ungeätzten HEA-Ingots
Al



Abbildung 13: LOM: Al HEA-Ingots, V2A-Beize 30s

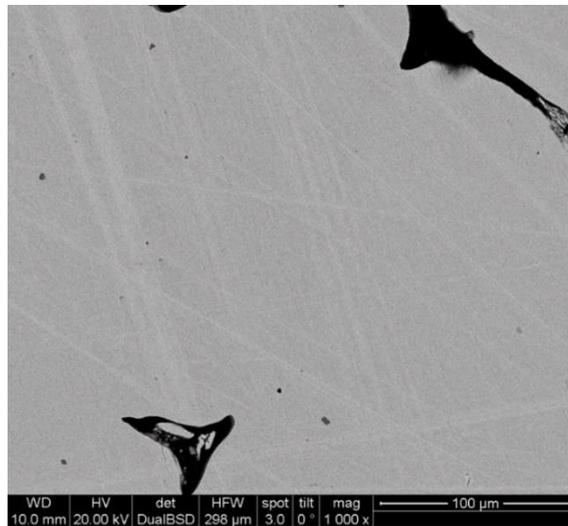


Abbildung 14: REM Aufnahme des ungeätzten HEA-Ingots Al, BSE

Um die bisher getroffenen Aussagen zu untermauern, wurde eine Messung mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Das Diffraktogramm in Abbildung 15 bestätigt zusätzlich die theoretische Annahme, dass bei dieser Legierung nur eine kubisch flächenzentrierte Phase auftritt.

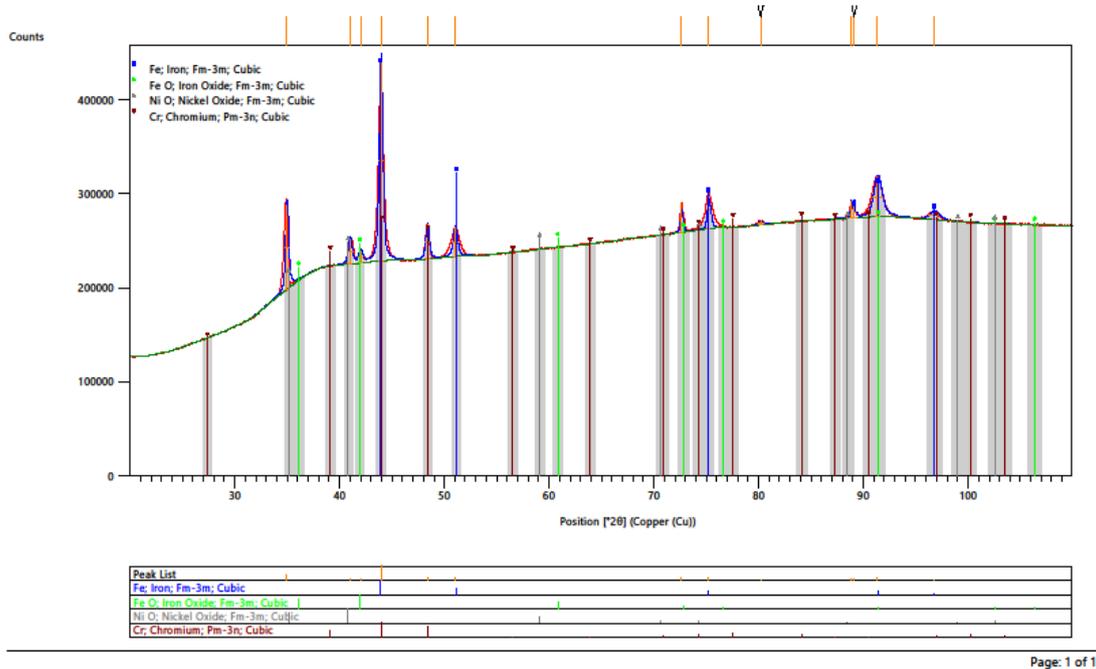


Abbildung 15: Diffraktogramm des HEA-Ingot A1

Blau markiert sieht man die Reflexe einer kubisch flächenzentrierten Phase. Da diese HEA noch nicht als Karte in der Datenbank von High Score Plus vorhanden ist, werden die FCC Reflexe durch jene von Eisen markiert. Da auch im HEA Eisen vorhanden ist, ist es möglich, dass durch die weiteren Elemente das Eisengitter und somit die Reflexe verschoben werden. Zusätzlich sind Eisen und Nickeloxide zu sehen, dies könnten tatsächliche Oxide an der Oberfläche sein.

Als zusätzliches Merkmal wurde auch die Härte HV5 gemessen. Die Eindrücke wurden vermessen und nach Formel 7 in die entsprechenden Vickershärten umgerechnet. Nach Eißmann, Steuer et al. [19] liegt man mit 115 ± 5 HV5 im zu erwarteten Bereich.

4.1.2. WC/A1 infiltriert

Für das Hartmetall WC/CoFeNiCr wurde ein Verhältnis von 80:20 gewählt, die eingewogenen Massen aus HEA-Ingot und WC-Pulver finden sich in Tabelle 9, aus diesen Werten wurde das zugehörige Phasendiagramm berechnet, Abbildung 16. Der theoretische Kohlenstoffgehalt wurde markiert, um einen Überblick über die theoretisch zu erhaltenen Phasen zu bekommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass es bei höheren Temperaturen zur Ausbildung einer zusätzlichen hexagonalen Phase (HCP) kommen kann. Beim langsamen Abkühlen kann sich außerdem eine η -Carbid Phase (M6C) bilden. Aufgrund der langsamen Abkühlgeschwindigkeit im Vakuumofen ist davon auszugehen, dass beide Phasen gebildet werden. Das vermeintliche Kohlenstofffenster ist durch die dick gezeichneten Linien markiert. Es kann aber innerhalb dieses Fensters, je nach Kohlenstoffgehalt der Mischung, zur Ausbildung der oben genannten HCP und einer weiteren carbidischen M7C3-Phase kommen. Auch bei entsprechender Erhöhung des Kohlenstoffgehalts, würde kein zweiphasiges Gefüge entstehen.

Tabelle 9: Einwaage und berechnete Zusammensetzung

WC/A1		
A1	Einwaage (g)	WC/A1 (wt%)
Co	2,495	5,302
Cr		4,601
Fe		4,942
Ni		5,194
W	9,956	75,057
C		4,904

2019.03.19.10.15.11
 TCFE9 - W, C, Co, Cr, Fe, Ni
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 5.302, Mass percent Cr = 4.601, Mass percent Fe = 4.942, Mass percent Ni = 5.194

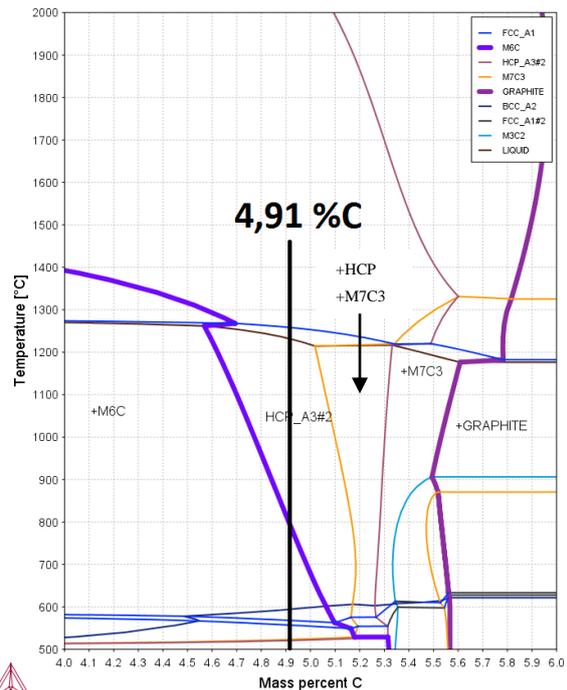


Abbildung 16: Mittels ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm des hergestellten Hartmetall WC/A1

Einen Überblick über die berechnete Zusammensetzung der Phasen bei 1000 °C gibt Abbildung 17. Die oben genannten Phasen innerhalb des Kohlenstofffensters sind reich an Chrom, wobei gleichzeitig die kubische Phase an Cr verarmt.

Tabelle 10: Theor. Phasenzusammensetzung WC/Al bei 1000°C

Phase	Co	Cr	Fe	Ni	W	C
FCC	29,50	5,90	27,40	28,80	8,10	-
HCP	-	23,80	-	-	70,90	5,00

Die Aufnahmen am Lichtmikroskop, Abbildung 17 und Abbildung 18, zeigen die schon erwarteten η -Carbide. Diese sind nach der Murakami-Ätzung deutlich als längliche, regenbogenfarbene schimmernde Phasen zu erkennen. Weitere Phasen wurden durch diese Methode nicht angeätzt, jedoch wird in Abbildung 19 und Abbildung 20 des Rasterelektronenmikroskops deutlich sichtbar, dass es innerhalb der Binderphase zur Ausbildung einer weiteren Phase gekommen ist.

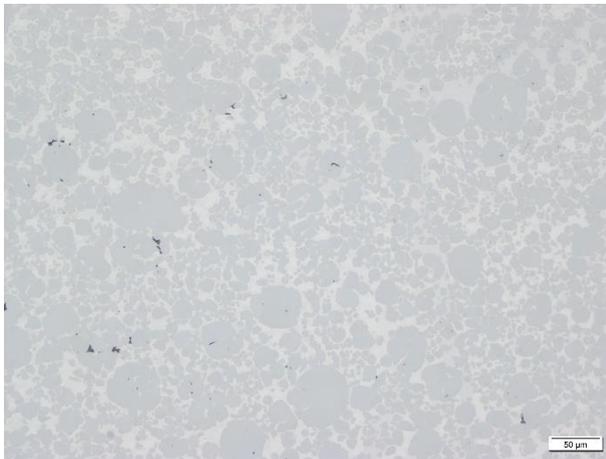


Abbildung 17: Infiltriertes Hartmetall WC/Al, ungeätzt



Abbildung 18: Infiltriertes Hartmetall WC/Al, Murakami 5s

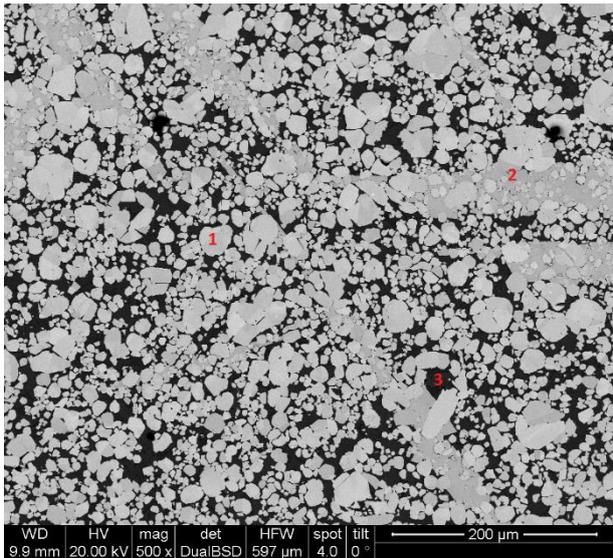


Abbildung 19: REM: Infiltriertes Hartmetall WC/Al,
ungeätzt, BSE

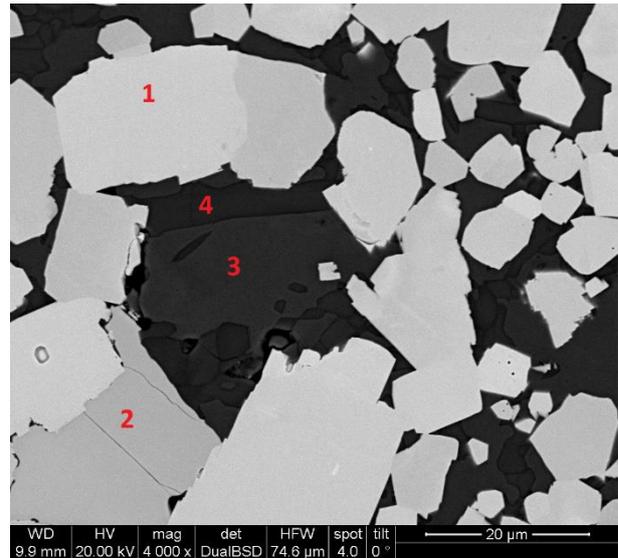


Abbildung 20: REM: Infiltriertes Hartmetall WC/Al,
ungeätzt, BSE

Die in den Phasen rot markierten Zahlen bedeuten:

- 1) Wolframcarbid
- 2) η -Carbid
- 3) Binderphase: CoCrFeNi
- 4) Weitere Carbid-Phase

Das anschließende Elementmapping bestätigt die vorherigen Annahmen, neben den gewünschten Phasen WC und Binder liegen zwei weitere Phasen vor. Abbildung 21 zeigt hier den gemessenen Bereich und Abbildung 22 die Verteilung der Phasen, welche sich gebildet haben. Abbildung 23 bis Abbildung 27 zeigen die Verteilung der einzelnen Elemente. Hier ist deutlich zu erkennen, dass Co, Fe und Ni hauptsächlich im Binder gelöst sind. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass diese drei Elemente auch teilweise im η -Carbid und in der zweiten Carbid Phase löslich sind. Der Großteil des vorhandenen Chroms hingegen bildet eine Cr-Carbid Phase aus und ist nur mehr in geringen Mengen im Binder gelöst.

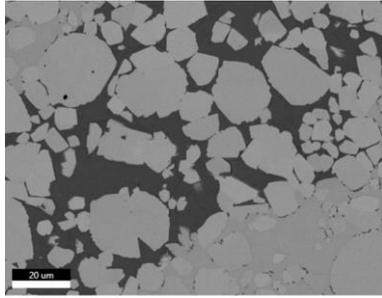


Abbildung 21: Bereich des Mappings, WC/Al

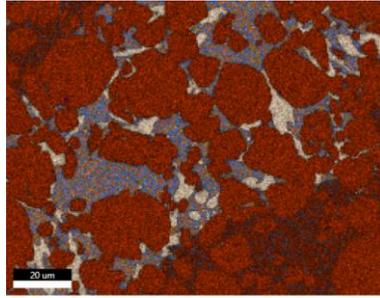


Abbildung 22: Mapping WC/Al, Phasenverteilung

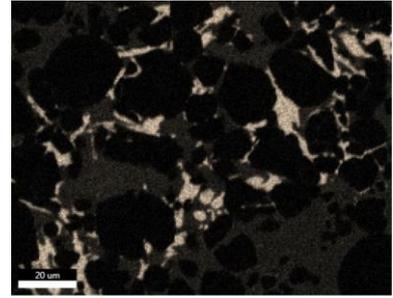


Abbildung 23: Mapping WC/Al, Cr-Verteilung

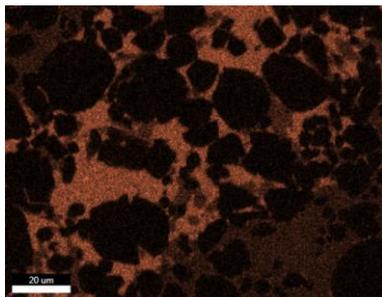


Abbildung 24: Mapping WC/Al, Fe-Verteilung

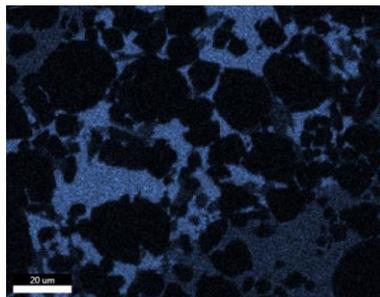


Abbildung 25: Mapping WC/Al, Co-Verteilung

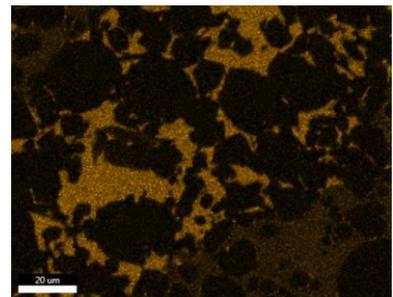


Abbildung 26: Mapping WC/Al, Ni-Verteilung

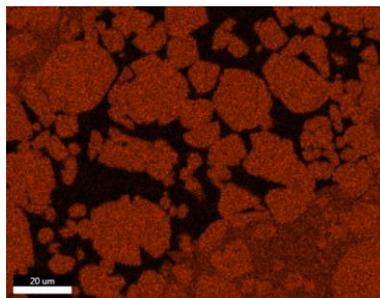


Abbildung 27: Mapping WC/Al, W-Verteilung

Um die Phasenzusammensetzung zu bestimmen und dadurch eventuell eine Aussage treffen zu können, wurden EDX-Punktanalysen (Abbildung 28 und Abbildung 29) durchgeführt. Die gemessenen Werte in Tabelle 11, ebenso alle weiteren Punktanalysen, müssen jedoch kritisch betrachtet werden. Aufgrund der Anregungsbirne und des Strahldurchmessers kann es bei dieser Messung zu Miterfassungen anderer Phasen kommen, deswegen kann es bei sehr kleinen Phasen zu höheren Standardabweichungen kommen. Jedoch gibt die Messung trotzdem einen guten Überblick über die Zusammensetzung der Phasen. Neben der Chrom-Verarmung im Binder sieht man, dass auch Wolfram eine gewisse Löslichkeit im HEA besitzt. Es stellt sich die Frage, ob der Binder noch als HEA bezeichnet werden kann.

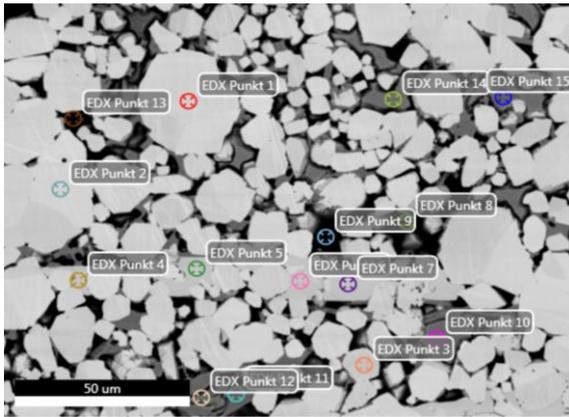


Abbildung 28: Punktanalyse 1; WC/Al

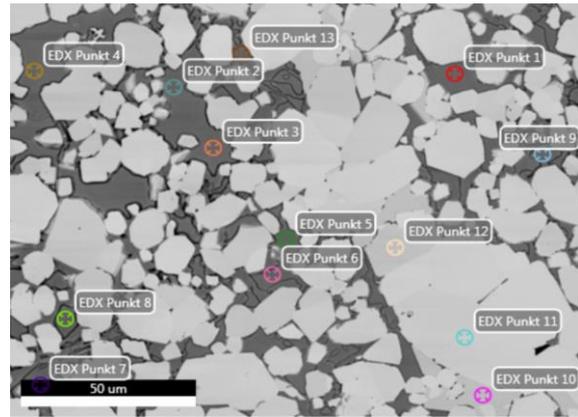


Abbildung 29: Punktanalyse 2; WC/Al

Tabelle 11: Auswertung der Punktanalysen WC/Al

Binder (wt%)						
Messung	C	Cr	Fe	Co	Ni	W
P10-15 @1, P1-8 @2	-	9,82	24,31	26,18	28,62	8,33
Standardabweichung	-	1,42	0,66	0,82	1,17	0,39

Eta-Carbid (wt%)						
Messung	C	Cr	Fe	Co	Ni	W
P4-7 @1, P10 @2	5,74	7,83	5,99	8,93	5,97	65,55
Standardabweichung	0,11	0,16	0,05	0,10	0,14	0,24

Cr-Carbid (wt%)						
Messung	C	Cr	Fe	Co	Ni	W
P11 @1, P6/9/13 @2	7,12	44,28	14,46	12,53	9,20	12,42
Standardabweichung	2,22	6,53	2,42	3,49	4,44	1,64

Damit die gemessenen Phasen zu den theoretischen Daten aus ThermoCalc zugeordnet werden können, wurde das Hartmetall noch mit einem Röntgendiffraktometer gemessen. Das Diffraktogramm in Abbildung 30 spiegelt die bisherigen Ergebnisse sehr gut wider. In Blau sind die hexagonalen WC Reflexe gekennzeichnet. Daneben, deutlich kleiner aufgrund des geringeren Anteils, liegen in Grün die Reflexe der kubisch flächenzentrierten Binder-Phase vor. Grau und ebenfalls kubisch sind die Reflexe der gebildeten η -Carbide. Die Cr-Carbid-Phase, welche in den Mappings zu sehen ist, konnte nicht gemessen werden. Diese Phase ist

fein verteilt im Binder und hat somit nur einen sehr geringen Anteil an der gemessenen Oberfläche.

Die roten Reflexe stammen von $\text{Ca}(\text{CO})_3$, welches ein Bestandteil des Einbettmittels Bakelit ist und in Folge auch in den weiteren Proben zu sehen sein wird.

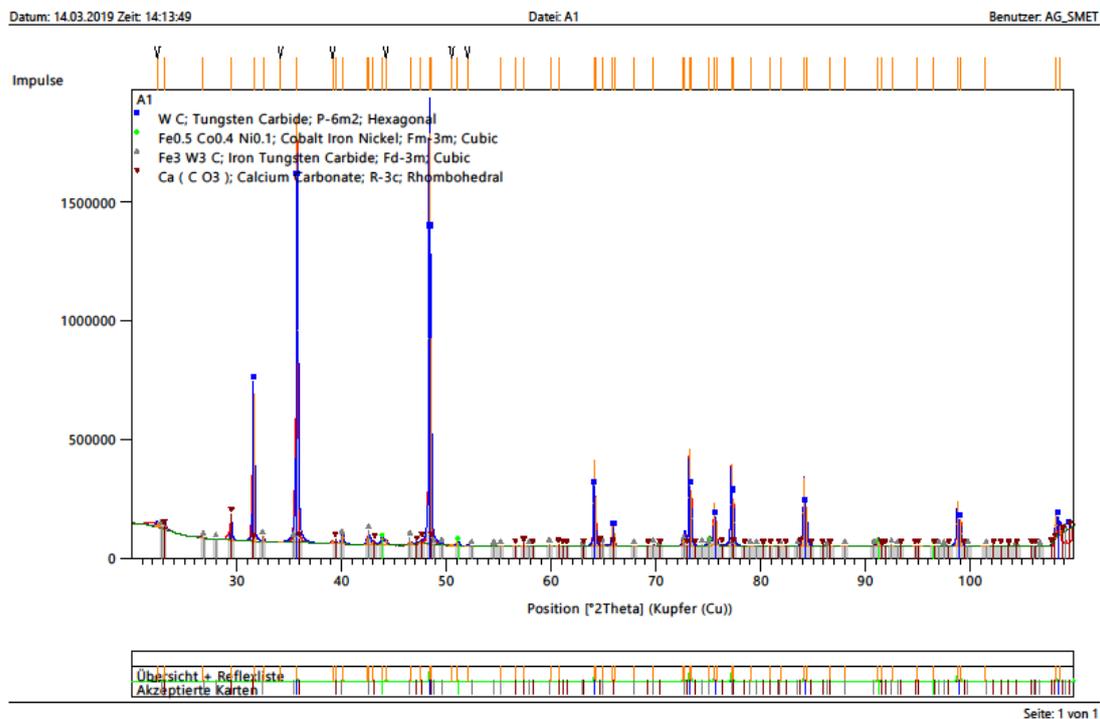


Abbildung 30: XRD: Diffraktogramm infiltriertes WC/A1

4.1.3. Zusammenfassung: HEA A1 und WC/A1

HEA A1 konnte erfolgreich hergestellt werden, es wurde ein einphasiges, kubisch flächenzentriertes Gefüge gebildet. Der Vergleich mit den ThermoCalc Berechnungen zeigt eine gute Übereinstimmung, selbst die Schmelztemperatur konnte damit gut abgeschätzt werden.

Auch der Vergleich mit der infiltrierten Probe WC/A1 zeigt, dass die Daten aus ThermoCalc sehr zuverlässig sind. Die berechneten Carbide konnten alle nachgewiesen werden. Um die Berechnung weiter zu überprüfen, könnte der Kohlenstoffgehalt der Probe erhöht werden um die Bildung von η -Carbiden zu unterbinden. Dafür muss aber mit der anderen carbidischen Phasen (M7C3) gerechnet werden.

4.2. A2: Co Cr Fe Ni Ti_{0,1}

4.2.1. HEA-Ingot A2

Wie bei HEA A1 wurde eine Berechnung in ThermoCalc durchgeführt. In dieser Legierung A2 war die Absicht Titan als Carbidbildner einzusetzen. Aufgrund der höheren Affinität zu Kohlenstoff sollen sich TiC anstatt Cr-Carbide bilden. Diese könnten zusätzlich als weitere Hartstoffphase fungieren. Bei der gewählten Zusammensetzung (Tabelle 12) und im Eigenschaftsdiagramm (Abbildung 31) sieht man, dass es unter 900 °C zur Bildung von Titanphasen innerhalb des Binders kommt. Je nach Abkühlgeschwindigkeit könnte es theoretisch zur Bildung einer kubischen Phase kommen oder zusätzlich zu dieser eine Titanphase auftreten.

Tabelle 12: Theoretische und tatsächliche Zusammensetzung des HEA-Ingot A2

A2	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	25,5948	25,9165
Cr	51,9961	22,5820	22,4847
Fe	55,8450	24,2536	24,1489
Ni	58,6934	25,4907	25,3806
Ti	47,8670	2,0789	2,0692

2018.10.30.15.54.58
 TCFE8 : Co, Cr, Fe, Ni, Ti
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 22.484, Mass percent Fe = 24.149, Mass percent Ni = 25.38, Mass percent Ti = 2.07

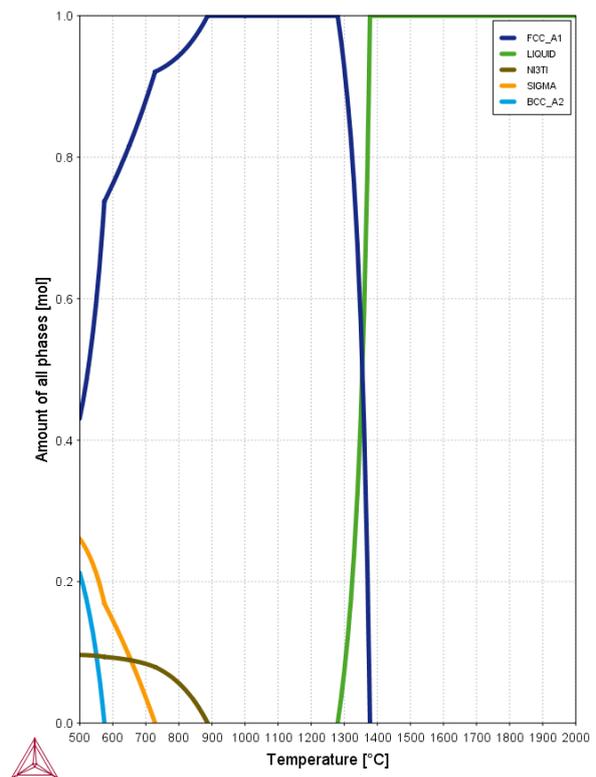


Abbildung 31: Mittels ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm des HEA-Ingot A2

Die STA-Messung in Abbildung 32 ergab eine ähnlich niedrige Schmelztemperatur zur jener aus ThermoCalc. Trotzdem, und um die Legierungen vergleichen zu können, wurde wieder 1460 °C als Infiltrationstemperatur für WC/A2 gewählt. Auch hier ist der Masseverlust zu vernachlässigen

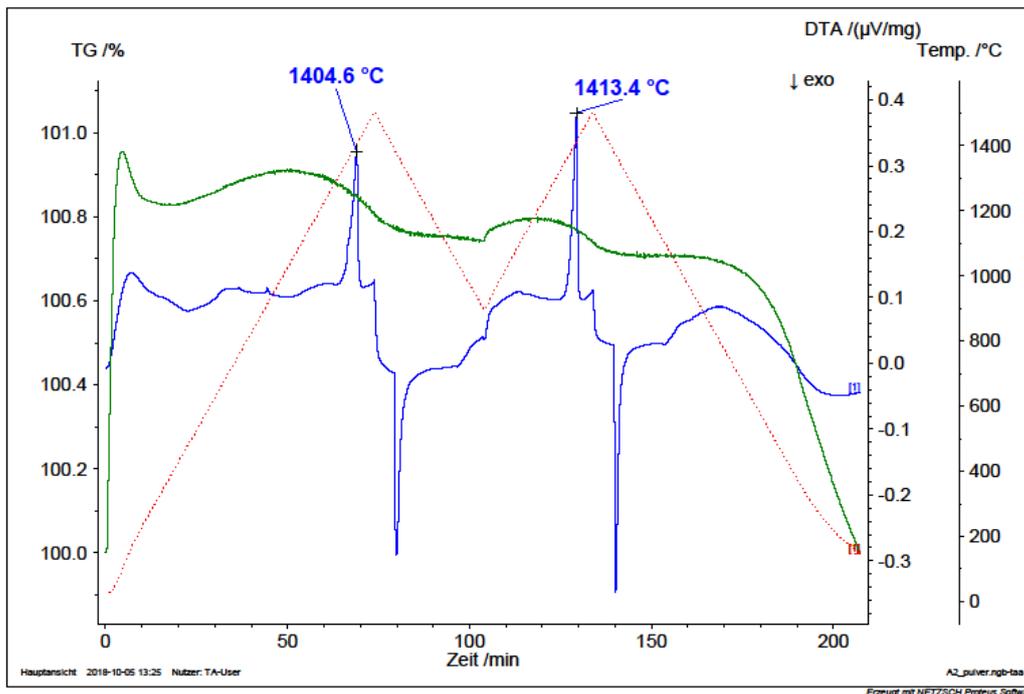


Abbildung 32: DTA Messung der HEA-Pulvermischung A2

In den Bildern von Lichtmikroskop (Abbildung 33) sowie auf den Aufnahmen des REM (Abbildung 35) finden sich keine Anzeichen einer weiteren Phase neben der angestrebten FCC Phase. Es ist keine Titanphase wie in ThermoCalc berechnet zu sehen. Die geätzte Probe (Abbildung 34) wird über den gesamten Probenquerschnitt angegriffen. In Abbildung 36 der Messung des XRD wird deutlich, dass sich doch eine Titanphase gebildet hat und selbst kleine Mengen an Titan nicht vollständig im Binder gelöst werden und eine kubisch innenzentrierte Phase bilden. Diese könnte die geätzte Phase sein, da Titan nur in sehr geringer Konzentration im HEA vorhanden ist, konnte diese im REM nicht gefunden werden.



Abbildung 33: LOM: A2 HEA-Ingots, ungeätzt

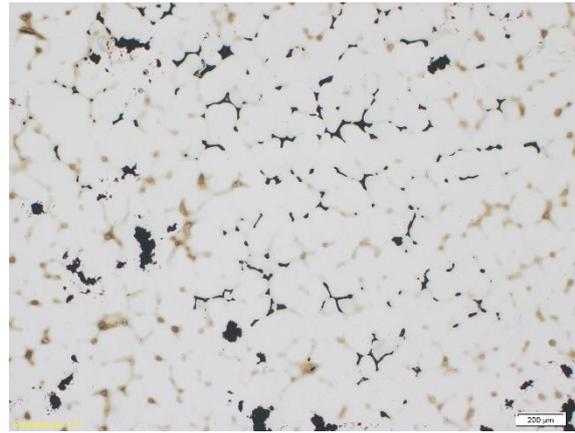


Abbildung 34: LOM: A2 HEA-Ingots, V2A-Beize 30s

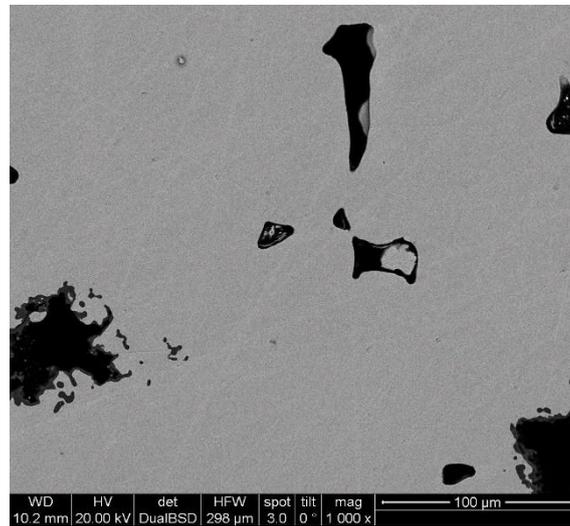


Abbildung 35: REM: A2 HEA-Ingots ungeätzt

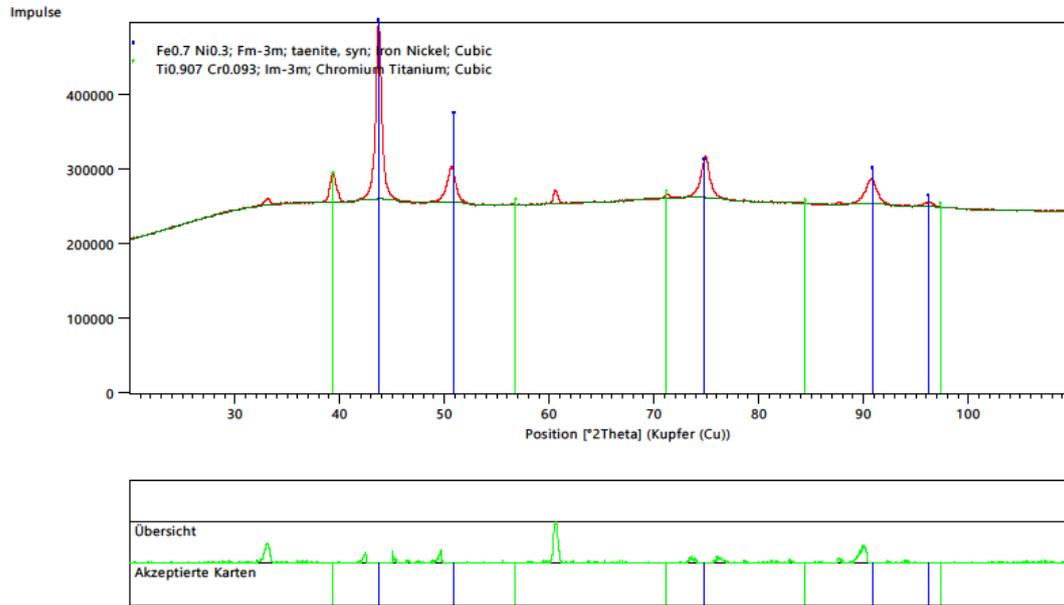


Abbildung 36: Diffraktogramm HEA-Ingot A2

Im Diffraktogramm, Abbildung 36, sind in Blau wieder die Reflexe der kubisch flächenzentrierten Phase gekennzeichnet. Zusätzlich sieht man, wenn auch sehr kleine, Reflexe einer kubischen Titanphase in Grün. Dies könnte einer der möglichen Phasen sein, die unter 900°C im Eigenschaftsdiagramm Abbildung 31 zu sehen sind.

Die anschließende Härtemessung ergab durch die Zugabe von Titan eine Steigerung der Härte auf 198 ± 6 HV5.

4.2.2. WC/A2 infiltriert

Die Einwaagen (Tabelle 13) und das daraus resultierende Phasendiagramm (Abbildung 37) für WC/A2 zeigen, dass selbst bei geringen Titanmengen eine zweite FCC Phase zu erwarten ist. Ansonsten gleicht das Phasendiagramm dem der Legierung WC/A1. Bei langsamen Abkühlraten und dem markierten Kohlenstoffgehalt ist abermals eine Bildung von η -Carbiden zu erwarten. Daneben kann es je nach C-Konzentration zur Bildung einer HCP und M7C3 Phase kommen, die allgemein möglichen Phasen und deren Zusammensetzung bei 1000 °C sind in Tabelle 14 angeführt.

Tabelle 13: Einwaage und berechnete Zusammensetzung von WC/A2

A2	Einwaage (g)	WC/A2 (wt%)
Co	2,173	5,133
Cr		4,453
Fe		4,783
Ni		5,027
Ti		0,410
W	8,799	75,277
C		4,918

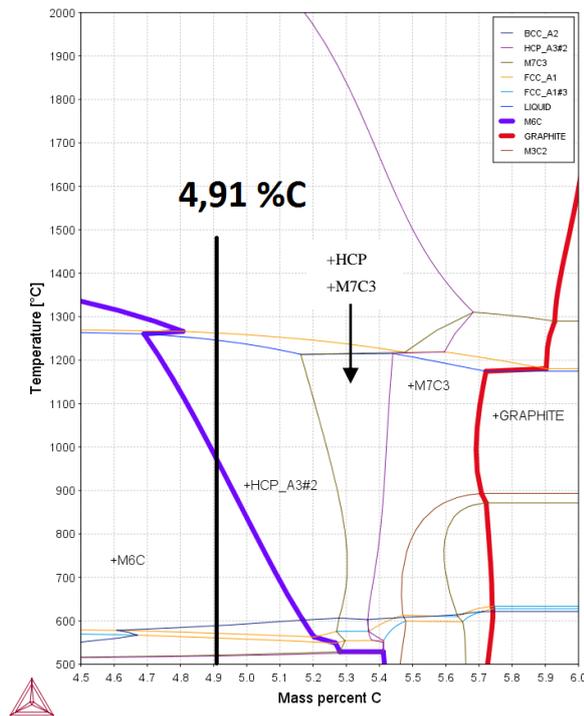


Abbildung 37: Mittel ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für WC/A2

Tabelle 14: Theoretische Phasenzusammensetzung WC/A2 bei 1000°C

Phase	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	W	C
FCC1	31,10	5,50	28,60	30,60	-	1,60	-
FCC2	-	12,20	-	-	31,20	43,60	12,70
HCP	-	20,00	-	-	-	75,00	4,70
M6C	9,00	-	10,60	5,80	-	72,40	1,60

Schon in den ungeätzten Gefüge-Bildern am Lichtmikroskop kann man die gebildeten η -Carbide (5) (Abbildung 38) erkennen, deutlich werden diese nadelförmigen Carbide in Abbildung 39, nachdem sie mit Murakami-Lösung geätzt wurden. Die REM Aufnahmen, Abbildung 40 und Abbildung 41, lassen dann auch weitere Phasen erkennen, neben WC (1) und Binder (2) sieht man eine weitere, Phase (3) vermutlich Cr-Carbid und eine titanreiche Phase (4). Diese Annahmen werden durch das darauffolgende Mapping bestätigt.

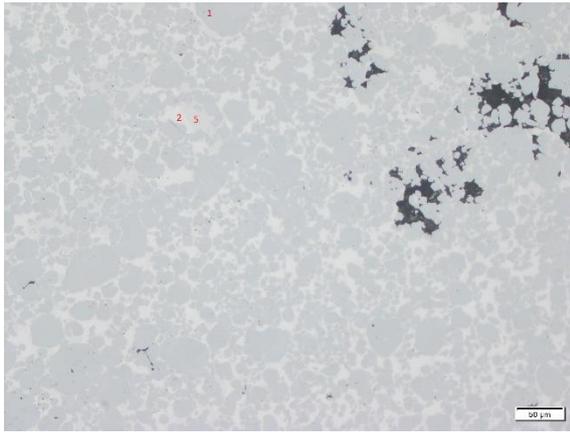


Abbildung 38: LOM, WC/A2 infiltriert, ungeätzt



Abbildung 39: LOM, WC/A2 infiltriert, Murakami 5s

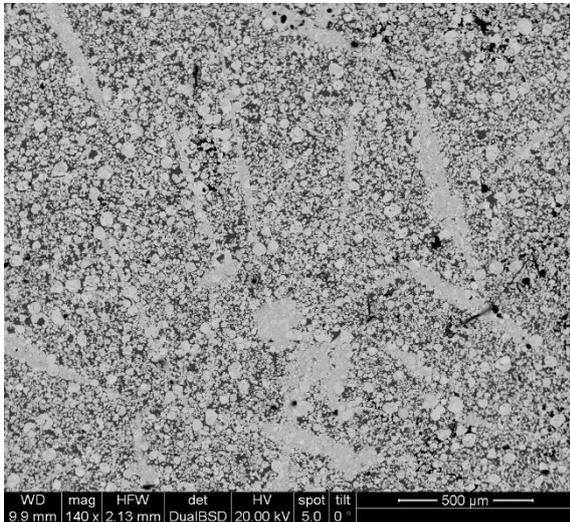


Abbildung 40: REM, WC/A2 infiltriert, ungeätzt

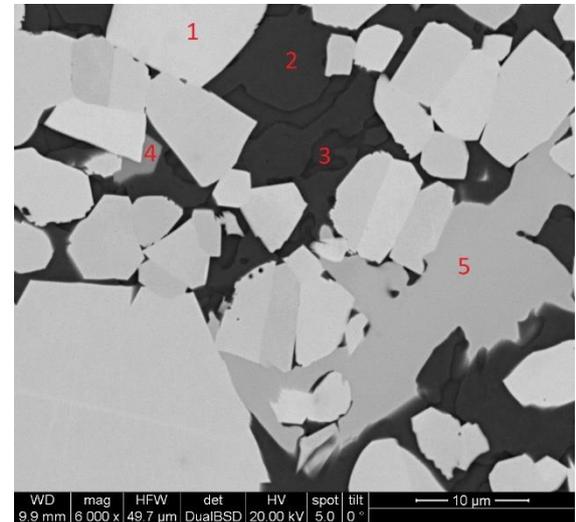


Abbildung 41: REM, WC/A2 infiltriert, ungeätzt

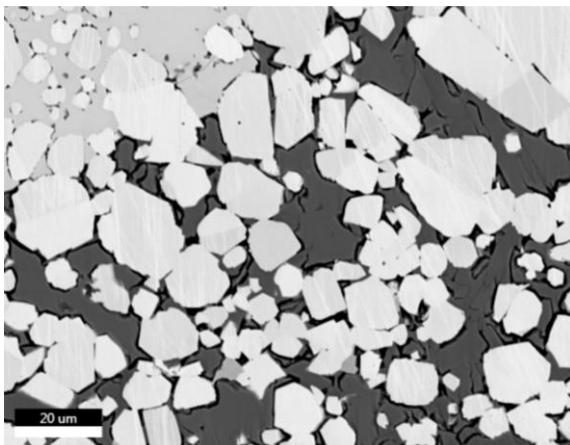


Abbildung 42: Mapping WC/A2

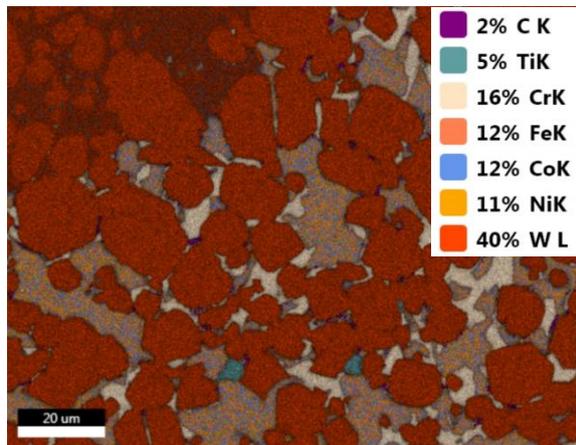


Abbildung 43: Mapping WC/A2, Phasenverteilung

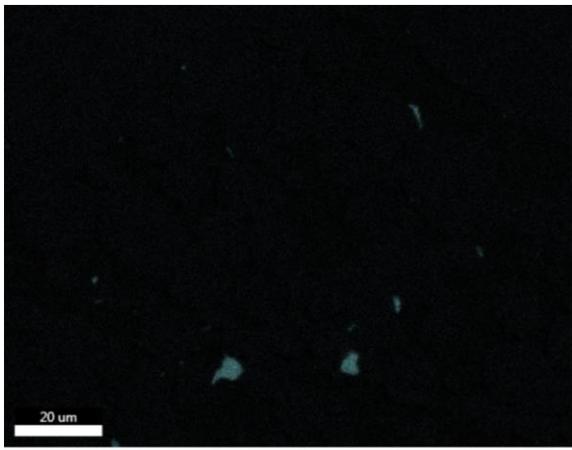


Abbildung 44: Mapping WC/A2, Ti-Verteilung

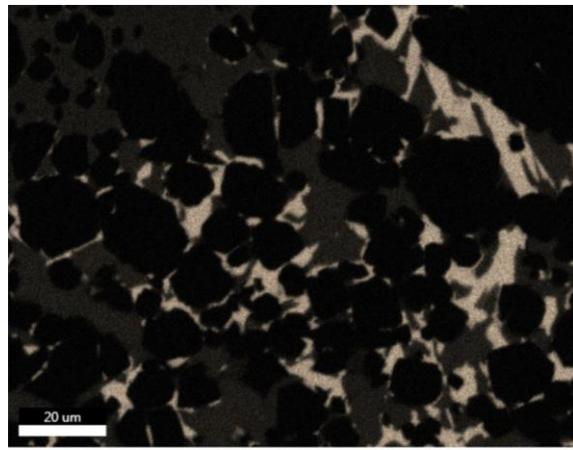


Abbildung 45: Mapping WC/A2, Cr-Verteilung

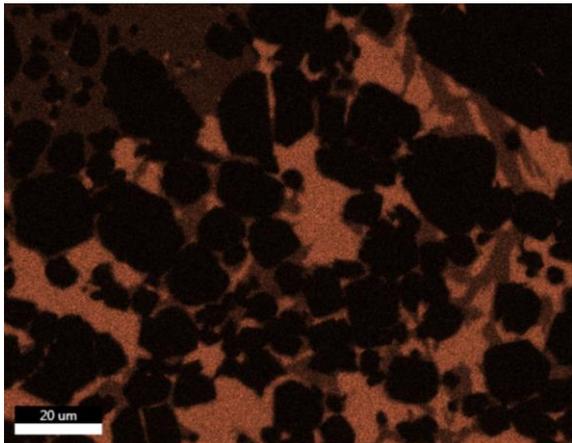


Abbildung 46: Mapping WC/A2, Fe-Verteilung

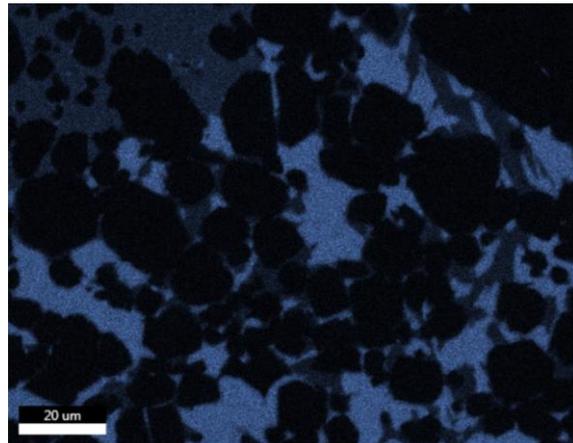


Abbildung 47: Mapping WC/A2, Co -Verteilung

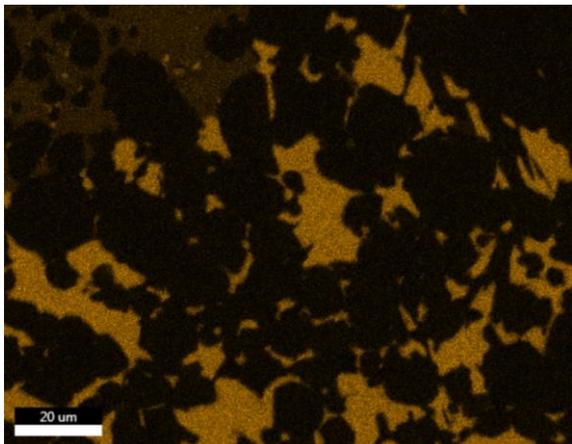


Abbildung 48: Mapping WC/A2, Ni-Verteilung

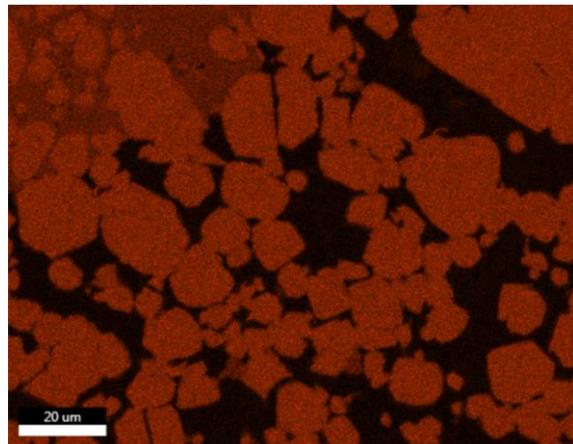


Abbildung 49: Mapping WC/A2, W -Verteilung

Wie oben erwähnt, gibt das nachfolgende Mapping und die Verteilung der Elemente einen genauen Überblick über die gebildeten Phasen. Die oben beschriebenen Phasen werden in den folgenden Abbildung 42 bis Abbildung 49 bestätigt. Dabei sieht man auch, dass Titan kaum im Binder gelöst wird, sondern eine eigene Phase bildet. Dadurch kann aber die Bildung von

Cr-Carbiden nicht verringert oder verhindert werden. Mit einer höheren Menge an Titan könnte dies möglich sein, jedoch stellt sich die Frage, ob dadurch die maximale Löslichkeit von Chrom verbessert wird. Um die Zusammensetzung zu bestimmen, wurden (Abbildung 50 und Abbildung 51) Punktanalysen der gefundenen Phasen durchgeführt. Jedoch konnte die vorher gesehene Titanphase bei diesen Analysen aufgrund des geringen Anteils nicht mehr auffindig gemacht werden.

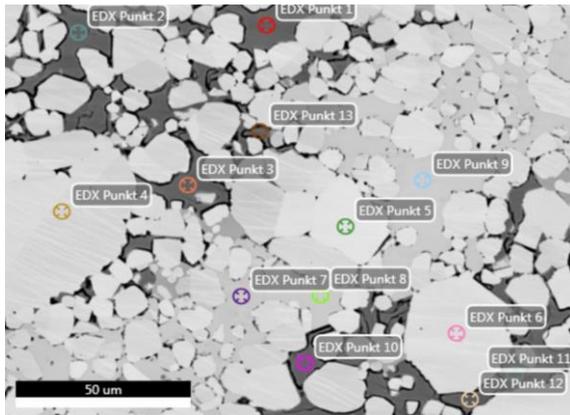


Abbildung 50:EDX: Punktanalyse 1, WC/A2 infiltriert

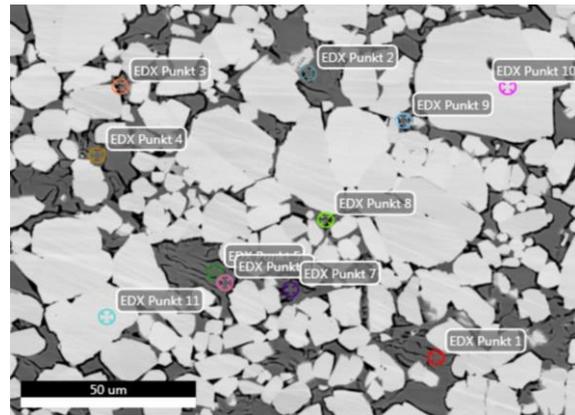


Abbildung 51:EDX: Punktanalyse, WC/A2 infiltriert

Tabelle 15: Auswertung der Punktanalysen, WC / A2 infiltriert

Binder (wt%)							
Messung	C	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	W
P1-3, 10-13 @1; P1-3, 6/7 @2	-	0,23	9,52	24,77	26,57	29,24	8,23
Standardabweichung	0,14	0,02	1,28	0,70	0,82	0,75	0,71

Eta-Carbid (wt%)							
Messung	C	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	W
P7-9 @1	-	-	7,30	6,23	8,86	6,79	70,82
Standardabweichung	-	-	0,06	0,04	0,02	0,03	0,14

Cr-Carbid (wt%)							
Messung	C	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	W
P11 @1, P4/5/8/9 @2	8,83	0,28	41,19	15,18	13,54	10,56	12,28
Standardabweichung	1,1788	0	3,57	0,64	0,6	0,96	1,32

4.2.3. Zusammenfassung: HEA-A2 und WC/A2

Auch bei dieser Legierung A2 können die Daten aus ThermoCalc bestätigt werden, selbst geringe Mengen Titan werden im HEA nicht gelöst und bilden eine separate Phase. Diese ist aufgrund der Menge zwar nicht in den LOM Bildern zu sehen, zeigt sich jedoch im XRD. Um Titan eventuell im HEA gelöst zu halten müsste, die Abkühlrate erhöht werden.

Für die Probe WC/A2 zeigt ThermoCalc ebenfalls eine kubische Titancarbid-Phase und wie schon in Legierung A1 η - und Cr-Carbide. Letzt genannte können auch in den LOM- und REM-Aufnahmen gut erkannt werden, die Titanphase konnte nach längerer Suche ebenfalls gefunden werden. Jedoch ist der Anteil dieser Phase sehr gering. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass trotz der höheren Affinität von Titan zu C, Cr-Carbide gebildet werden. In weiteren Versuchen könnte der Titangehalt erhöht werden um mehr Carbide zu binden. η -Carbide könnten durch eine Steigerung des Kohlenstoffanteils verhindert werden. Jedoch könnte mehr Kohlenstoff wieder zur Bildung von Cr-Carbiden führen.

4.3. A4: Co Fe Mn Ni

4.3.1. HEA-Ingots A4

Zum Schmelzen dieses Ingots wurde ein Fe/Mn-Masteralloy (MA) eingesetzt, um die Problematik der Mn-Abdampfung zu minimieren. Dadurch sollte auch ein niedrigerer Schmelzpunkt realisiert werden können, sodass das Erschmelzen im Durchstoßofen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden konnte. Die dazu eingesetzten Mengen und das dazugehörige Eigenschaftsdiagramm findet man in Abbildung 52 und Tabelle 16. Die nominelle Zusammensetzung des MA wurde von Stefan Geroldinger am Rasterelektronenmikroskop kontrolliert und ergab die in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung. Durch Silizium im MA kann es bei niedrigeren Temperaturen zur Bildung intermetallischer Phasen im HEA kommen.

Tabelle 16: Einwaage und berechnete Zusammensetzung des HEA-Ingots A4

A4	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	25,8015	25,6678
Fe	55,845	24,4495	23,5730
Mn	54,938	24,0524	23,5227
Ni	58,6934	25,6966	25,1564
Si			2,0799

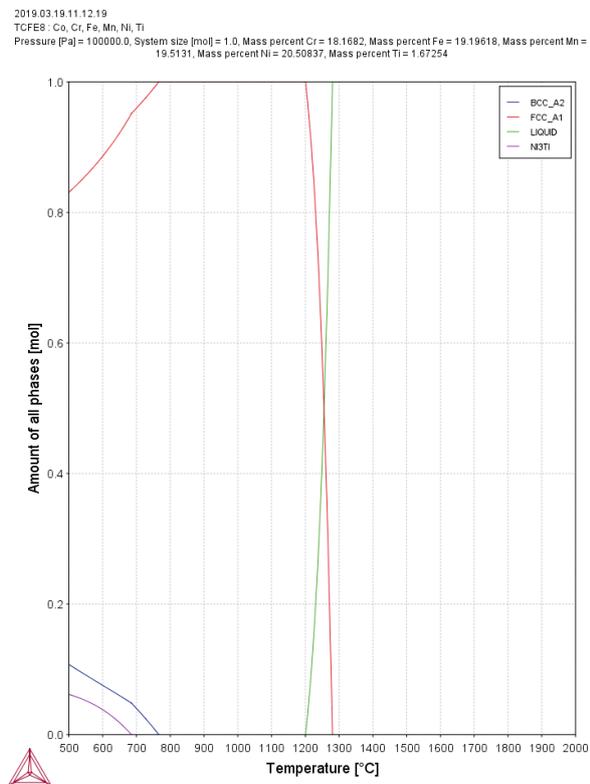


Abbildung 52: Eigenschaftsdiagramm des HEA-Ingots A4

Die STA-Messung in Abbildung 53 ergab mit 1220 °C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt, als theoretisch erwartet (ca. 1300°C). Somit konnte die Temperatur auf 1300 °C im unter Ar-Atmosphäre betriebenen Durchstoßofen gesenkt werden. Zusätzlich verkürzt sich hier die Dauer auf knapp zwei Stunden, davon eine in der wassergekühlten Kühlzone.

Jedoch zeigt das grüne Messsignal einen deutlichen Masseverlust durch den Schmelzvorgang an. Es ist damit zu rechnen, dass Mangan wegen seines hohen Dampfdrucks abdampft.

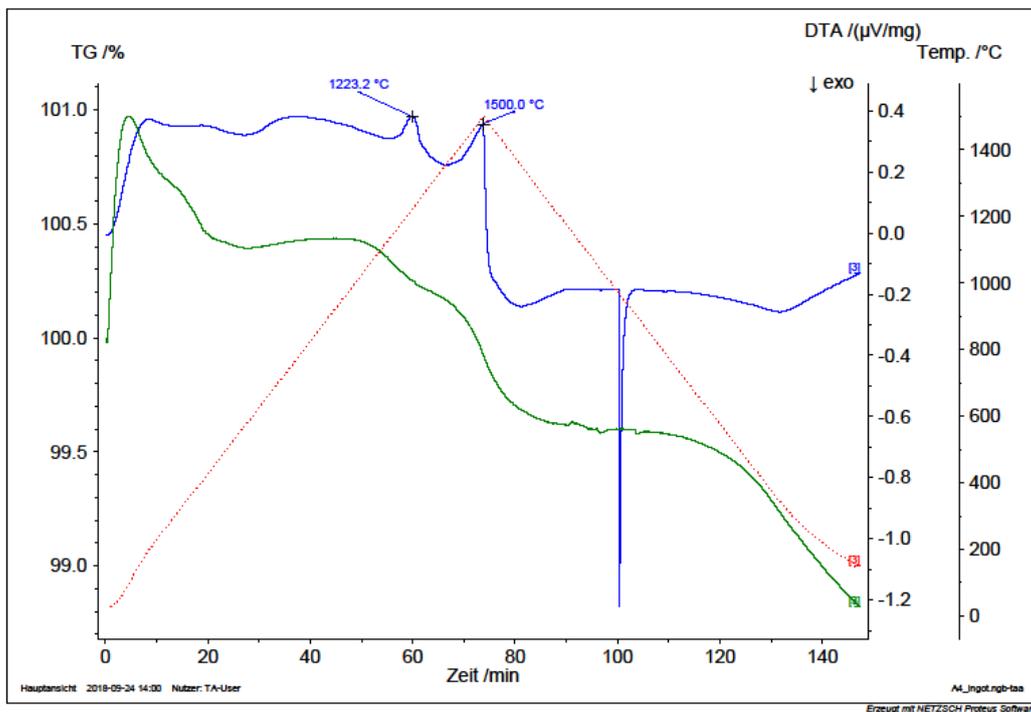


Abbildung 53: DTA Messung der HEA-Pulvermischung A4

Der so erhaltene Ingot hat schon im ungeätzten Zustand, Abbildung 54, Anzeichen eines dendritischen Wachstums. Noch deutlicher ist dies in den Aufnahmen der geätzten Probe, Abbildung 55, und des REMs zu sehen (Abbildung 56).

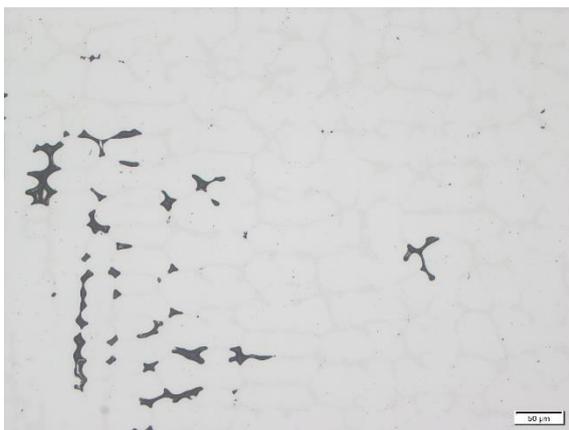


Abbildung 54: LOM: A4 HEA-Ingot, ungeätzt,



Abbildung 55: LOM: A4 HEA-Ingot, V2A - Beize 30s

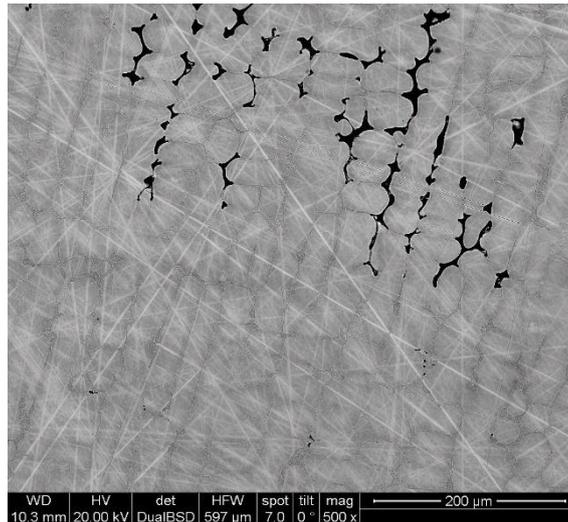


Abbildung 56: REM: A4 HEA-Ingot, ungeätzt, BSE

Da auch bei der Messung mittels XRD (Abbildung 63) neben der FCC Phase eine weitere Phase zu sehen ist, wurde die Probe 24 Stunden bei 731 °C geglüht und dann im Wasserbad abgeschreckt. Durch die Diffusionsvorgänge beim Glühen und das schlagartige Abkühlen im Wasser soll das Wachstum der Dendriten verhindert, bzw. aufgelöst werden. Wie sich jedoch im Rasterelektronenmikroskop herausgestellt hat, brachte das Glühen nicht den gewünschten Effekt. Daraufhin wurde ein Mapping des Ingots erstellt. In Abbildung 57 bis Abbildung 62 ist zu sehen, dass sich durch Silizium im MA eine Mangan-Silizium-Nickel-Phase gebildet hat. Die Oxidphase im XRD könnte dieser Mischphase entsprechen. Bei der Infiltration wird, vermutlich, die Konzentration des Siliziums so weit verdünnt, dass es nicht mehr zur Bildung dieser Phase im Hartmetall kommt.

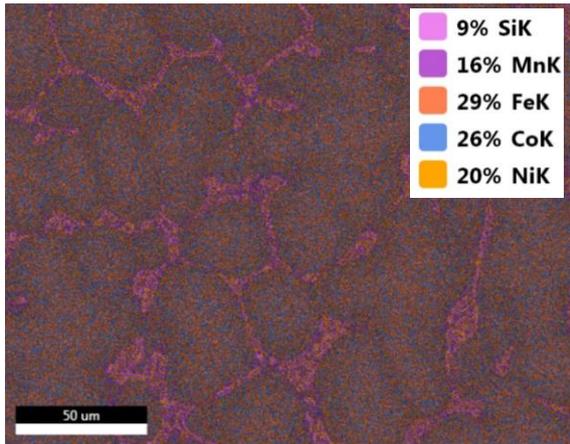


Abbildung 57: EDX: A4 HEA-Ingot, Elementverteilung

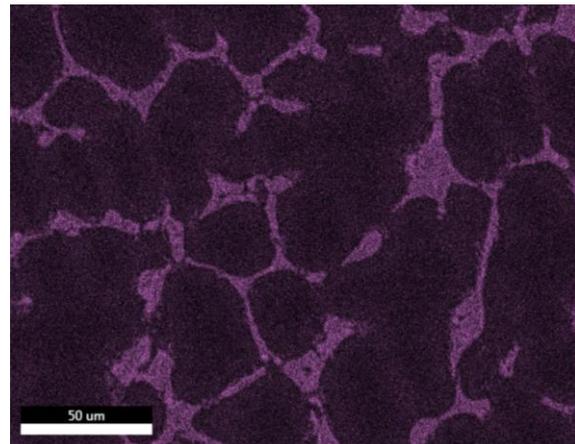


Abbildung 58: EDX: A4 HEA-Ingot, Si - Verteilung

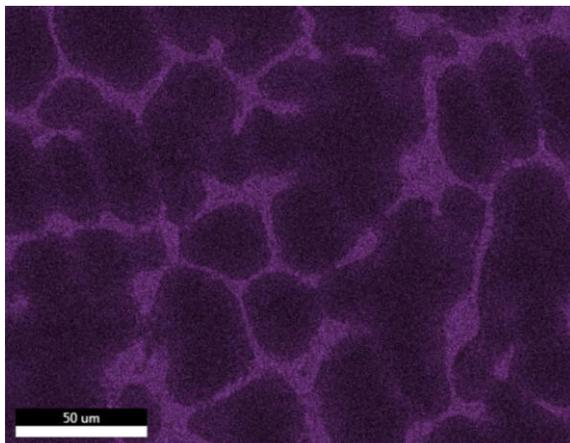


Abbildung 59: EDX: A4 HEA-Ingot, Mn-Verteilung

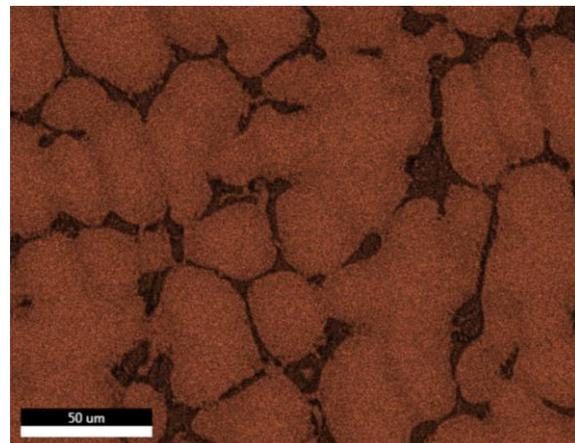


Abbildung 60: EDX: A4 HEA-Ingot, Fe-Verteilung

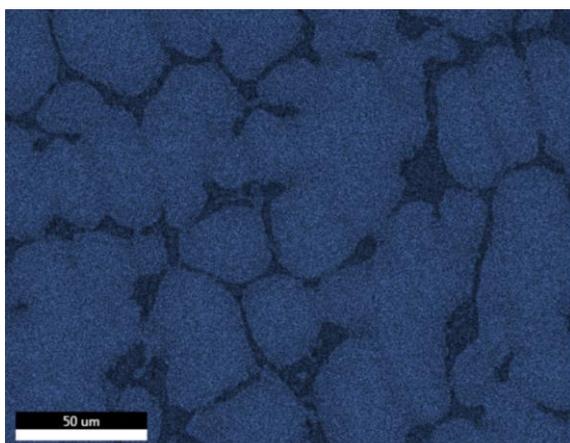


Abbildung 61: EDX: A4 HEA-Ingot, Co-Verteilung

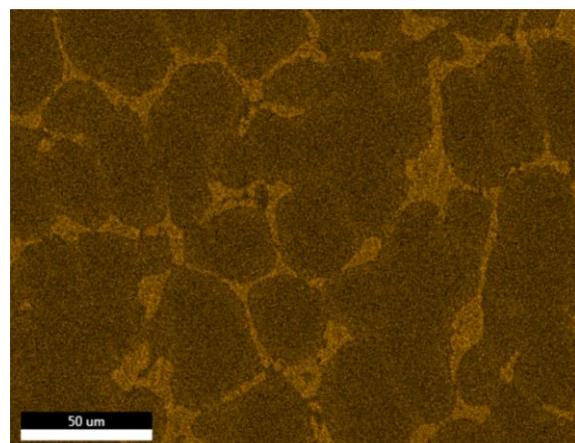


Abbildung 62: EDX: A4 HEA-Ingot, Ni-Verteilung

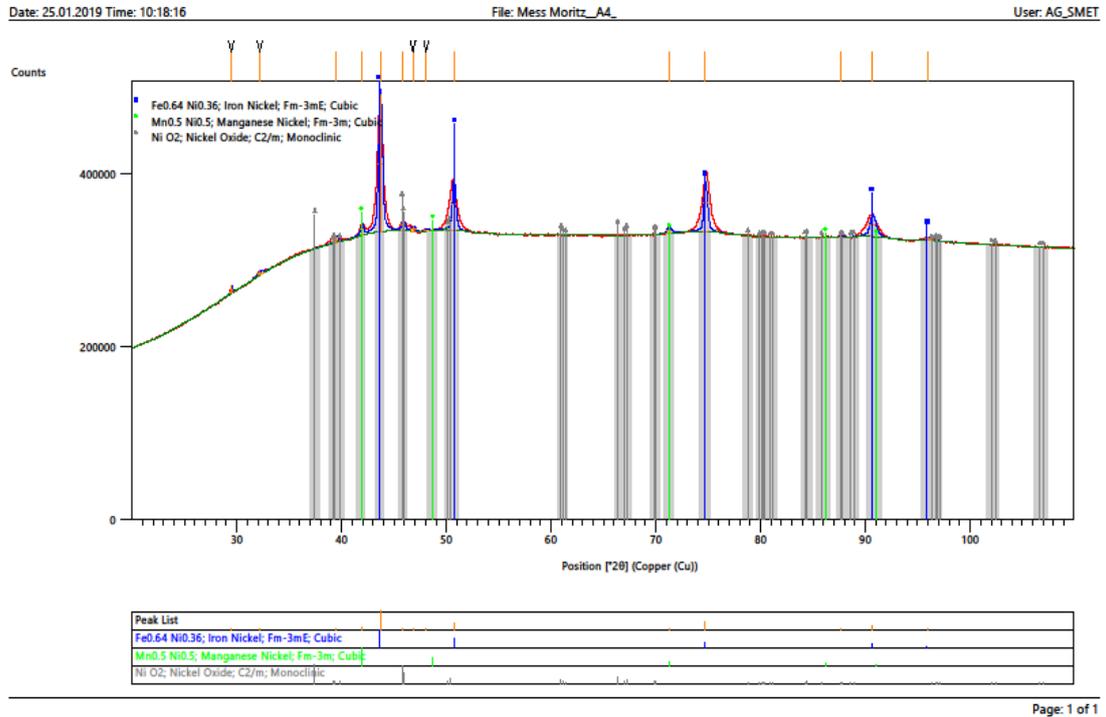


Abbildung 63: XRD: Diffraktogramm des HEA-Ingot A4

Die darauffolgende Härtemessung dieses Ingots ergab nochmal eine leichte Steigerung zu den beiden Legierungen davor. Das könnte durch die zusätzliche Phase im Ingot verursacht sein. Der Wert liegt bei 215 ± 18 HV5.

4.3.2. WC/A4 infiltriert

Um den Mn-Verlust in Grenzen zu halten, wurde diese Probe nicht mittels Pulverpressling, sondern über den zuvor im Durchstoßofen aus MA hergestellten Ingot infiltriert. Zusätzlich wurde WC/A4 im Durchstoßofen bei niedrigeren Temperaturen, im Vergleich zum Vakuumofen, hergestellt. Die Einwaagen sind in Tabelle 17 zu sehen und die daraus resultierende Zusammensetzung wird im Phasendiagramm, Abbildung 64, abgebildet.

Tabelle 17: Einwaage und Berechnung der Zusammensetzung von WC/A4

A4	Einwaage (g)	WC/A4 (wt%)
Co	0,763	4,954
Fe		4,550
Mn		4,540
Ni		4,856
W	3,19	75,749
C		4,949

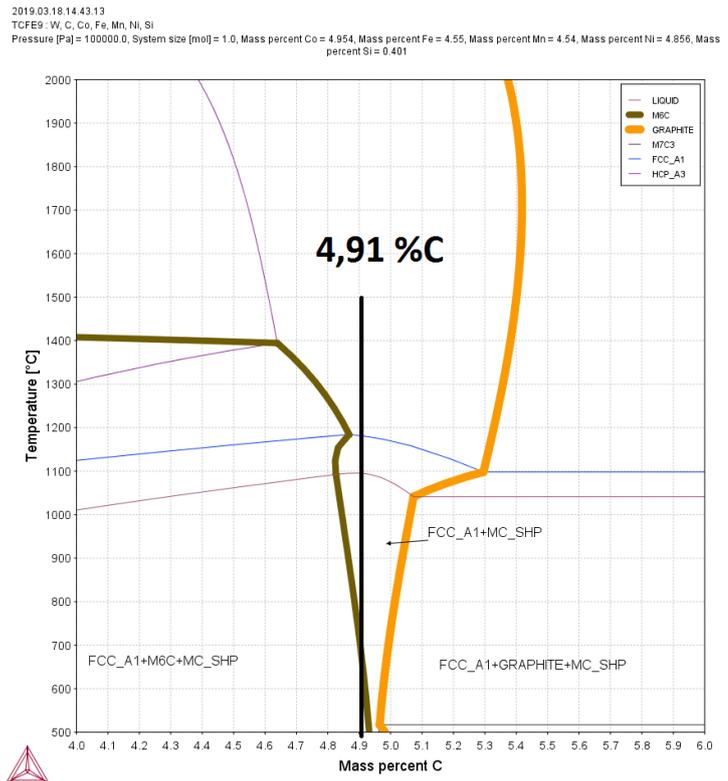


Abbildung 64: Mittels ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für WC/A4

Ohne Chrom in der Legierung sieht man ein deutliches Kohlenstofffenster, in dem es zur Bildung einer kubisch flächenzentrierten Binderphase kommen kann. Die Phasenzusammensetzung bei 1000 °C findet sich in Tabelle 18. Jedoch fließt in die ThermoCalc Berechnung kein möglicher Verlust von Mangan ein.

Tabelle 18: Theoretische Phasenzusammensetzung laut ThermoCalc bei 1000 °C

Phase	Co	Fe	Mn	Ni	W	C
FCC1	24,80	23,10	22,70	24,30	4,60	-

Wie schon aus den theoretischen Berechnungen erkennbar ist, kommt es aufgrund des fehlenden Chroms nicht zur Bildung von Cr-Carbiden. Bei höheren Abkühlraten ist es außerdem auch möglich die Bildung von η -Carbiden zu verhindern. Dies wird auch in den Schliffen in Abbildung 66 bis Abbildung 70 bestätigt, indem ein zweiphasiges Gefüge aus WC-Körnern und Binderphase erkennbar ist.

Bei dieser und den darauffolgenden Proben wurde jedoch deutlich, dass beim Infiltrieren ein Teil des Pulverpresslings auf dem WC zurückbleibt. Dieser „Tropfen“ ist in Abbildung 65, Abbildung 68 und Abbildung 71 zu sehen. Durch das Ätzen mit Murakami-Lösung werden die dort gebildeten Carbide stark angeätzt. Im restlichen Hartmetall kommt es zu keiner Reaktion mit dem Ätzmittel. Dies könnte durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten und das Überangebot an Chrom im HEA-Pressling zustande kommen. Zusätzlich kann es durch Rest-Sauerstoff an der Oberfläche zu einer stärkeren Decarburisation kommen, wodurch η -Carbid Bildung möglich wird.

In Abbildung 70 sind, im Vergleich zu den bisherigen Legierungen, keine weiteren Phasen innerhalb des Binders zu erkennen.



Abbildung 65: LOM: Panoramaaufnahme für WC/A4

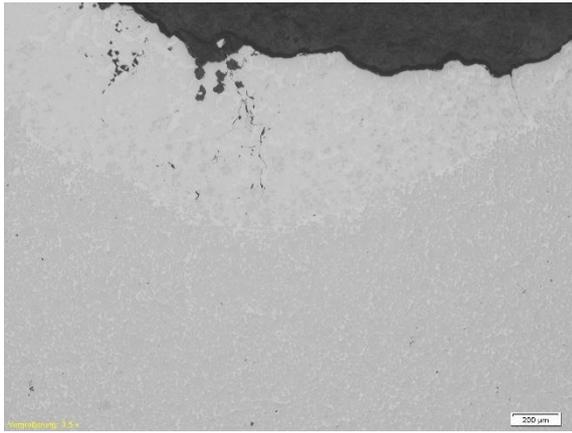


Abbildung 66: LOM: WC/A4 infiltriert, ungeätzt

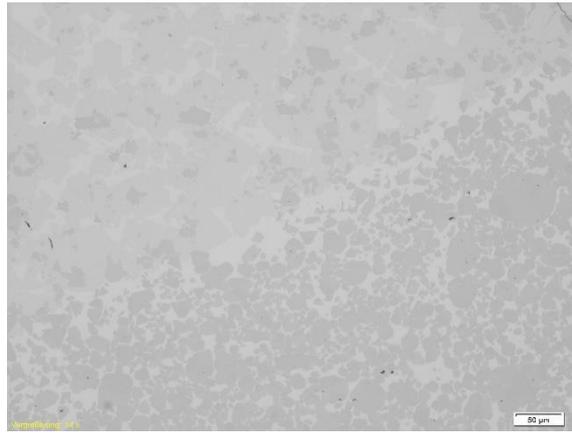


Abbildung 67: LOM: WC/A4 infiltriert, ungeätzt

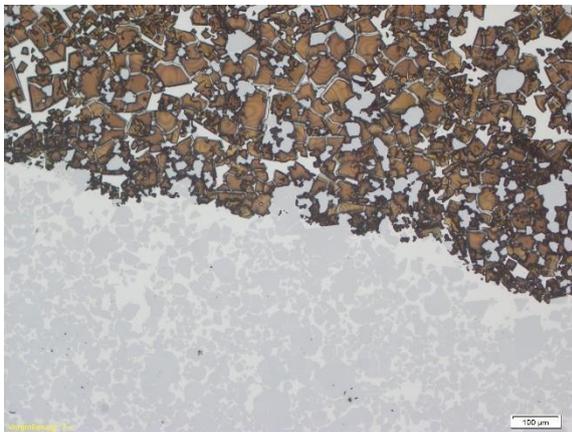


Abbildung 68: LOM: WC/A4 infiltriert, Murakami 5s

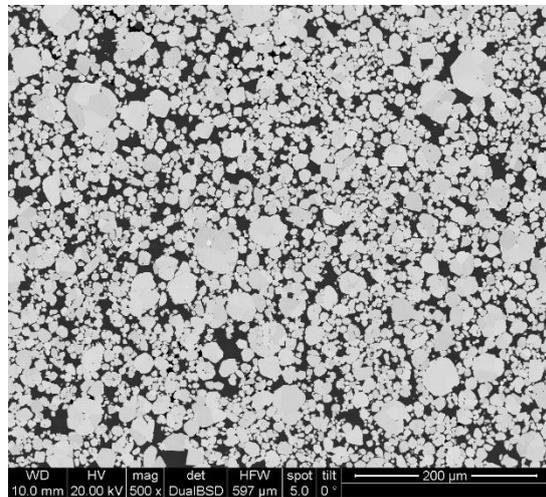


Abbildung 69: REM: WC/A4 infiltriert, ungeätzt, BSE

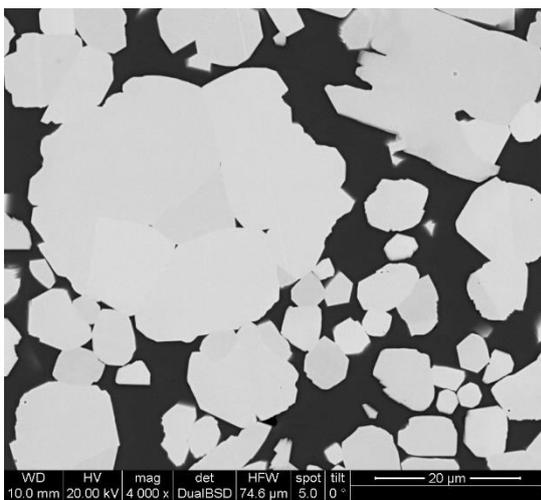


Abbildung 70: REM: WC/A4 infiltriert, ungeätzt, BSE

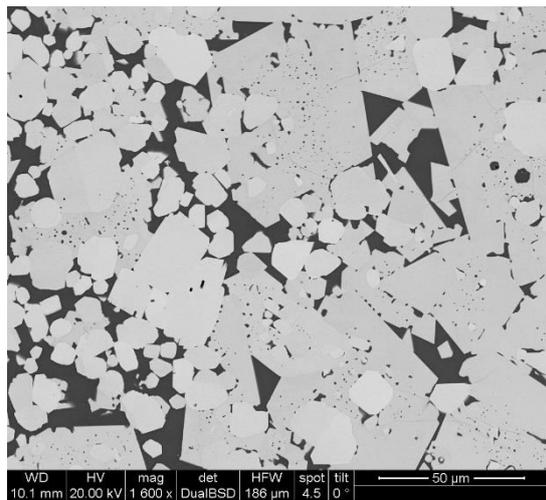


Abbildung 71: REM: WC/A4 infiltriert, TROPFEN, ungeätzt, BSE

Im Mapping (Abbildung 72) konnte die Annahme des einphasigen Binders weiter bestätigt werden, in Abbildung 73 bis Abbildung 78 ist die Verteilung der einzelnen Elemente zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass sich alle vier Elemente, welche das HEA bilden, im Binder gelöst sind, auch W ist laut Abbildung 78 teilweise im Binder vorhanden. Um jedoch die genauen Konzentrationen und den eventuellen Mn-Verlust näher zu bestimmen, bedarf es einer Punktanalyse.

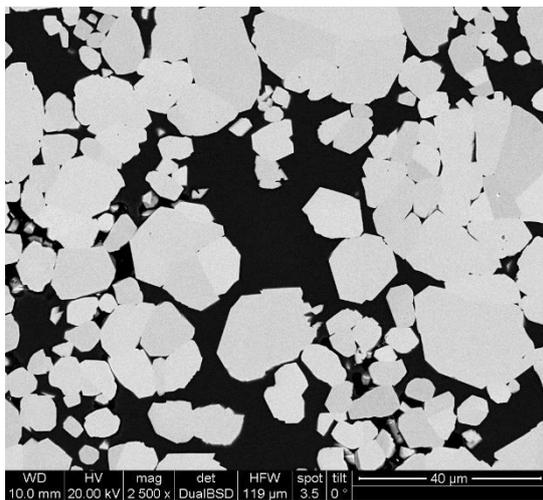


Abbildung 72: EDX: Mapping WC/A4, Bereich

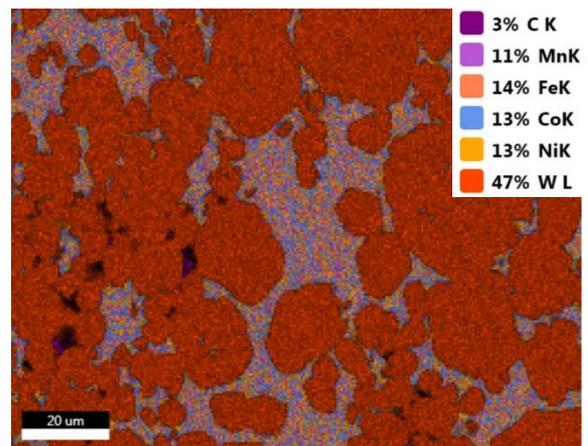


Abbildung 73: EDX: Mapping WC/A4, Elementverteilung

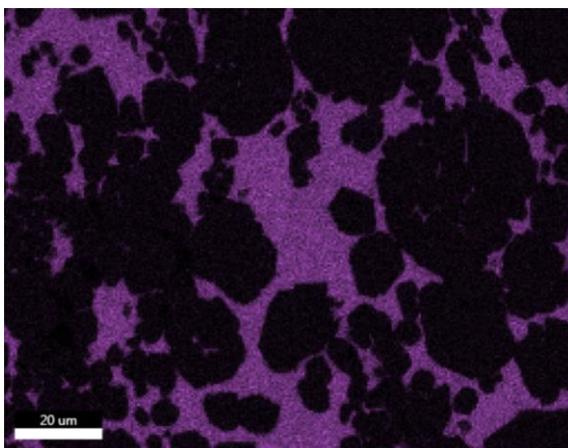


Abbildung 74: EDX: Mapping WC/A4, Mn-Verteilung

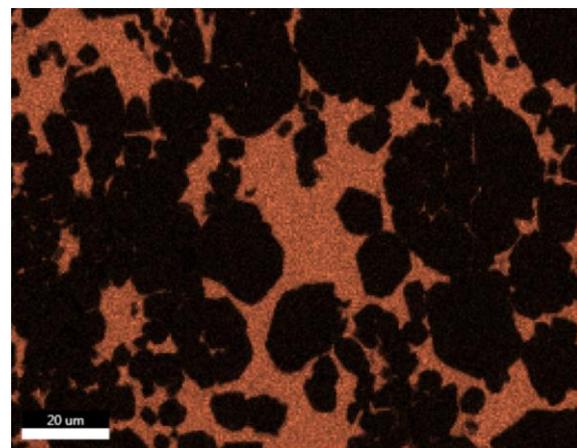


Abbildung 75: EDX: Mapping WC/A4, Fe-Verteilung

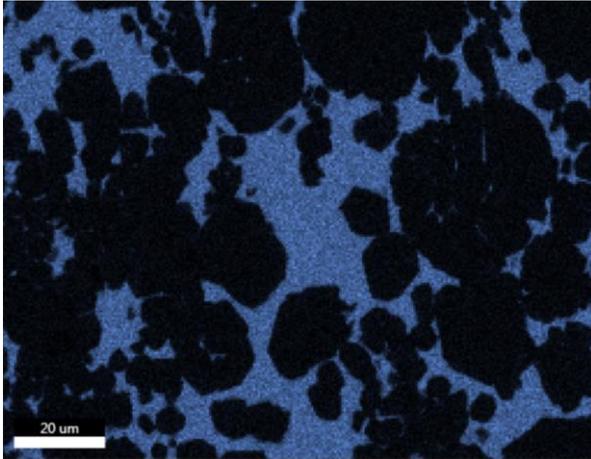


Abbildung 76: EDX: Mapping WC/A4, Co-Verteilung

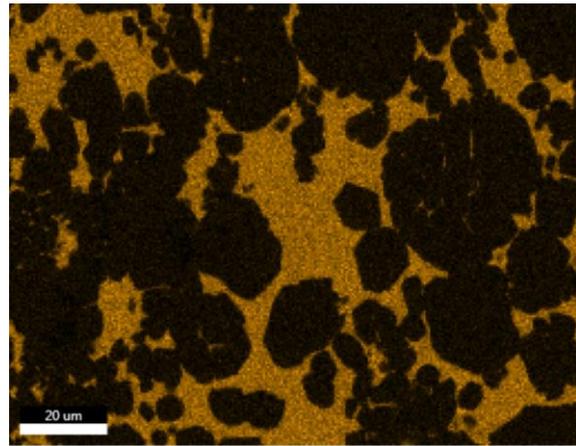


Abbildung 77: EDX: Mapping WC/A4, Ni-Verteilung

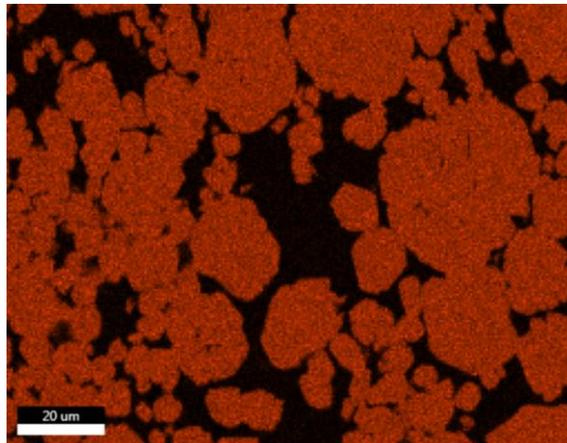


Abbildung 78: EDX: Mapping WC/A4, W - Verteilung

Auch die Punktanalysen (Abbildung 79 und Abbildung 80) konnten die bisherigen Ergebnisse untermauern. Außerdem wurde der Verdacht bestätigt, dass Mn beim Infiltrieren durch den niedrigen Dampfdruck verloren geht (Tabelle 19). Daher wurden zusätzlich zu den Punktanalysen noch Bulkanalysen zur Messung der Konzentrationen angefertigt, diese sind in Abbildung 81 zu sehen. Auch bei sehr niedriger Vergrößerung wird der Mn-Verlust in der gesamten Probe deutlich.

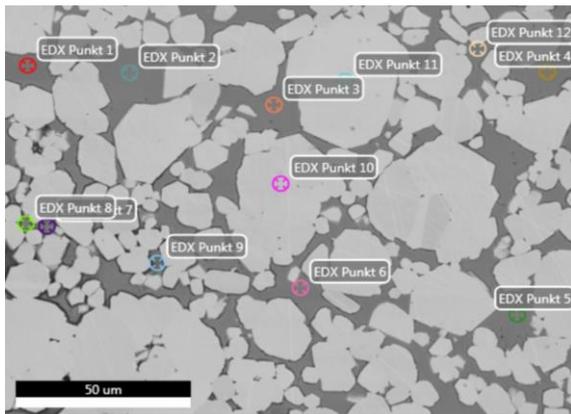


Abbildung 79: EDX: Punktanalyse 1, WC/A4 infiltriert

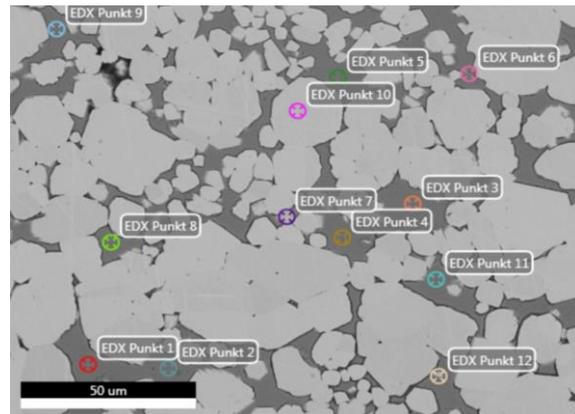


Abbildung 80: EDX: Punktanalyse 2, WC/A4 infiltriert

Tabelle 19: Auswertung der Punktanalysen von WC/A4 infiltriert

Binder (wt%)						
Messung	C	Mn	Fe	Co	Ni	W
P1-7,12 @1; P1-9,11 @2	-	17,27	24,15	25,61	25,32	6,13
Standardabweichung	-	0,46	0,60	0,44	0,60	0,51

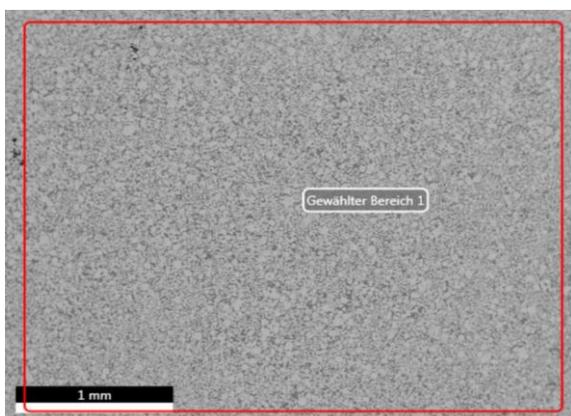


Abbildung 81: Beispiel einer Bulkanalyse von WC/A4 infiltriert, 100x

Tabelle 20: Ergebnisse der Bulkanalyse von WC/A4 infiltriert

Bereich (wt%)						
Messung	C	Mn	Fe	Co	Ni	W
1	-	4,14	5,62	5,6	5,81	68,4
2	-	3,43	4,74	4,84	4,83	69,6
3	-	4,18	6,54	6,49	6,21	76,6
Mittelwert	-	3,92	5,63	5,64	5,62	71,53
STAB	-	0,34	0,73	0,67	0,58	3,61

Das folgende Diffraktogramm in Abbildung 82 wurde durch die Messung des infiltrierten WC erstellt. Es ist gut zu sehen, dass neben der hexagonalen WC-Phase eine kubisch flächenzentrierte Binderphase vorliegt. Das rhombohedrale $\text{Ca}(\text{CO})_3$ stammt aus dem Bakelit, in dem die Probe eingebettet wurde.

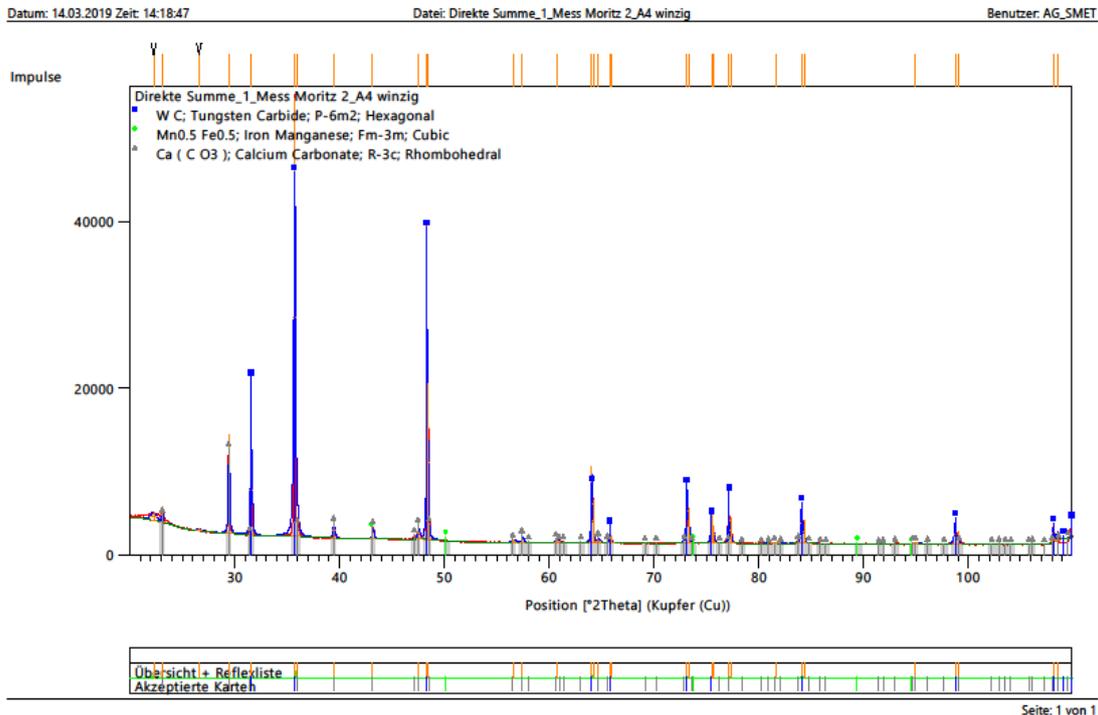


Abbildung 82: Diffraktogramm des infiltrierten WC/A4 Hartmetall

4.3.3. Zusammenfassung: HEA-A4 und WC/A4

Bei diesem HEA-A4 kommt es zu einer Abweichung von den berechneten Werten aus ThermoCalc. Durch Silizium im MA bildet sich eine dendritische intermetallische Phase. Außerdem kommt es durch den Schmelzvorgang zu einem Verlust von ca. 10 wt% Mangan. Bei WC/A4 bildet sich diese intermetallische Phase nicht mehr, Silizium (im Binder) wird vermutlich zu stark verdünnt um diese Phase zu bilden. Die Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen aus ThermoCalc überein, es wird keine weitere Phase, neben der gewünschten FCC-HEA-Phase gefunden. Durch das zweite Schmelzen der Legierung A4 kommt es wieder zu einem Masseverlust von ca. 10 wt% Mn. Durch das zweimalige Schmelzen der Legierung A4 ergeben sich somit zwischen 15-20 wt% Manganverlust. Durch Optimierung des MA und der Herstellungsparameter, hier vor allem die Temperatur, könnte in weiteren Untersuchungen, durch HEA-A4 ein Ersatz für Co gefunden werden.

4.4. A5: Co Cr Fe Mn

4.4.1. HEA-Ingot A5

Auch im Fall dieser Legierung wurde das Mn-Master Alloy aus Tabelle 2 zur Herstellung des Ingots verwendet. Die Einwaagen und das daraus resultierende Eigenschaftsdiagramm sind in Tabelle 21 und Abbildung 83 zu sehen. Auch hier ist neben der kubisch flächenzentrierten Phase, eine Silizium-Phase zu erwarten. Diese haben zwar nur einen geringen Anteil, könnten aber die Eigenschaften des Ingots hin zu höheren Härten beeinflussen. Durch das MA ist theoretisch wieder eine niedrige Schmelztemperatur zwischen 1150 °C und 1250 °C zu erwarten.

Tabelle 21: Einwaage und Berechnung der Anteile im HEA-Ingot A5

A5	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	26,5809	26,4074
Cr	51,9961	23,4521	22,9126
Fe	55,845	25,1881	24,3221
Mn	54,938	24,7790	24,2119
Si			2,1461

2019.03.27.13.46.40
TCFE9: Co, Cr, Fe, Mn, Si, C
Pressure [Pa]= 100000.0, System size [mol]= 1.0, Mass percent Cr= 22.9126, Mass percent Fe= 24.3221, Mass percent Mn= 24.2119, Mass percent Si= 2.1461, Mass percent C= 0.189

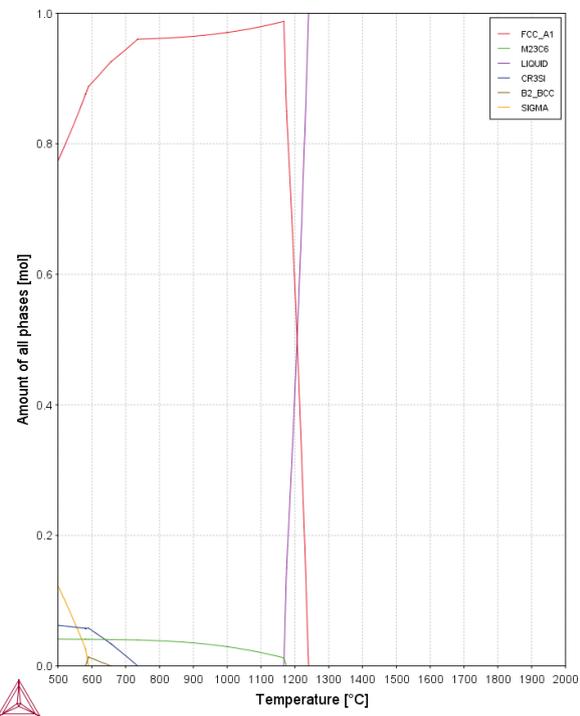


Abbildung 83: Eigenschaftsdiagramm des HEA-Ingots A5

Die zu erwartende Schmelztemperatur ergibt sich aus der STA-Messung zu 1253 °C für den Ingot A5 (Abbildung 84). Somit kann auch diese Legierung im Durchstoßofen bei 1300 °C hergestellt werden. Wieder kommt es nach dem Schmelzen und Abkühlen der Probe zu einem starken Mangan-Verlust (ca. 10 wt%), trotz Einsatz des MA.

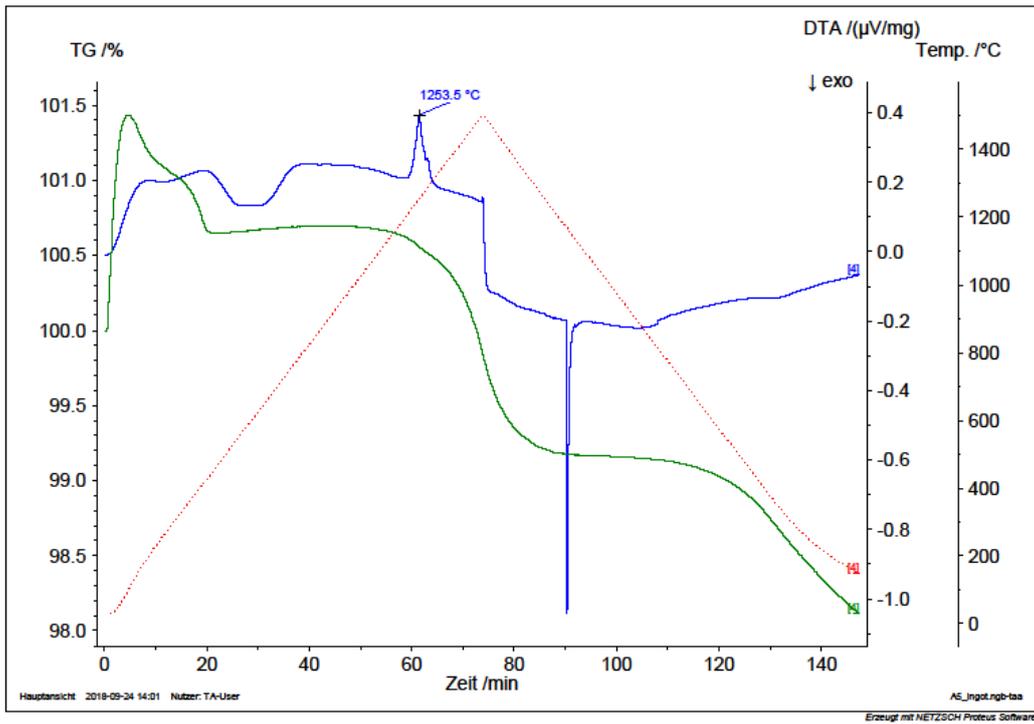


Abbildung 84: DTA Messung der HEA-Pulvermischung A5



Abbildung 85: LOM: A5 HEA-Ingots, ungeätzt,



Abbildung 86: LOM: A5 HEA-Ingots, V2A - Beize 30s

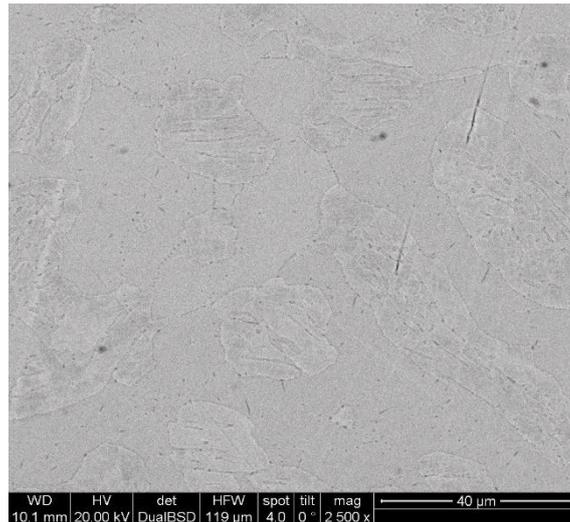


Abbildung 87: REM: A5 HEA-Ingot, ungeätzt, BSE

Wie auch schon bei HEA-A4 kommt es auch bei HEA-A5 zur Ausbildung einer weiteren Phase. Diese ist im ungeätzten Zustand, siehe Abbildung 85, schon zu sehen. Zusätzlich wird die Phase durch V2A-Beize angegriffen und ist in Abbildung 86 noch deutlicher zu sehen. Die Aufnahmen des REM bestätigen diese Annahme (Abbildung 87). Da auch für diese Legierung das Mn-MA verwendet wurde welches Silizium enthält, ist die Bildung einer siliziumhaltigen Phase wiederum wahrscheinlich.

Im XRD in Abbildung 88 erkennt man neben einer blauen hexagonalen Phase, kubisch flächenzentrierte Reflexe in Grau und in Rot weitere hexagonale Reflexe. Einige der markierten Reflexe werden jedoch nicht durch diese Phasen beschrieben, eine Siliziumphase wäre eine Möglichkeit. Um diese Phase zu beschreiben, fehlt es jedoch an einer deutlichen Anzahl an Reflexen.

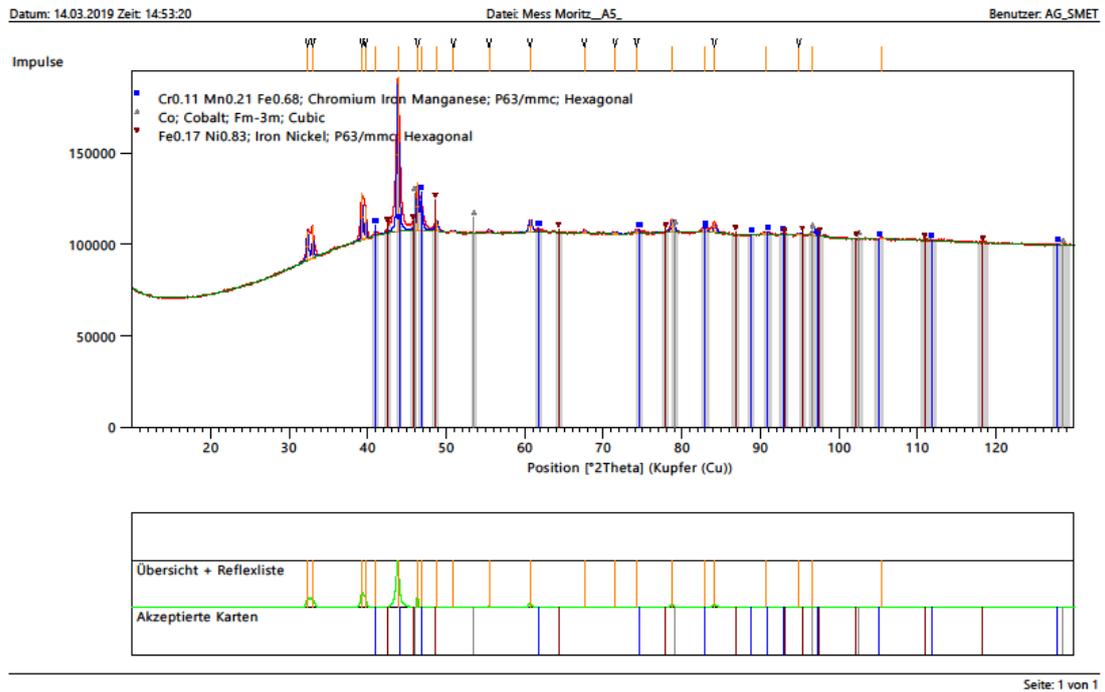


Abbildung 88: XRD: Diffraktogramm des HEA-Ingots A5

Die Härtemessung bei dieser Probe zeigt einen deutlichen Anstieg der HV5 Werte an, siehe Tabelle 22.

Beim Eindruck in Abbildung 89 sind an den Kanten erste Ausbrüche des Ingots zu sehen, dies sind Anzeichen für ein sprödes und hartes Material. Durch den Manganverlust von ca. 10 w% verschiebt sich die Temperatur zur Bildung einer intermetallischen Phase, wie in Abbildung 90 zu sehen ist, auf ca. 1200°C. Diese Phase ist vermutlich jener Silizium-Mangan-Nickel-Phase ähnlich, welche auch schon in Legierung A4 gefunden wurde.

Tabelle 22: Berechnung der Härte nach Vickers, Ingot A5

Eindruck	D1	D2	d	HV5
1	117,75	114,06	115,91	703
2	122,96	118,87	120,92	646
3	120,78	121,26	121,02	645
4	119,77	120,38	120,08	655
Mittelwert				663
Standardabweichung				24

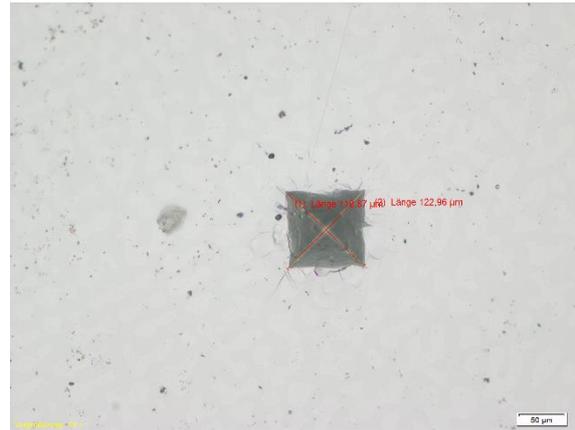


Abbildung 89: LOM: Härteeindruck nach Vickers des HEA-Ingot A5

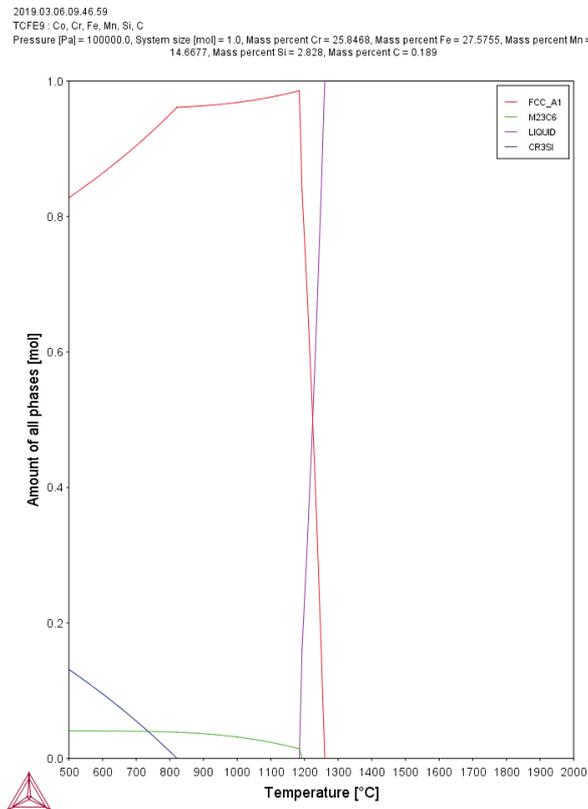


Abbildung 90: Eigenschaftsdiagramm A5 HEA-Ingot bei Mn-Verlust nach dem Schmelzvorgang

4.4.2. WC/A5 infiltriert

Mit den Erkenntnissen (niedriger Schmelzpunkt) aus dem HEA-Ingot wurde diese Probe ebenfalls im Durchstoßofen infiltriert, um den weiteren Manganverlust in Grenzen zu halten. Die dazu genutzten Einwaagen, daraus berechnete Massenanteile und das resultierende Phasendiagramm finden sich in Abbildung 91 und Tabelle 23. Im Phasendiagramm ist wieder

eine Teilung des Kohlenstofffensters in drei Bereiche erfolgt: HCP, M7C3 und beide Phasen nebeneinander. Zusätzlich kann sich bei niedrigeren Temperaturen eine M23C6 Phase ausbilden. Mit gegebener Kohlenstoffkonzentration befindet man sich im Bereich einer HCP und M6C Phase neben der gewünschten FCC Binderphase und dem hexagonalen Wolframcarbidgebiet. Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen bei 1000 °C sind in Tabelle 24 angegeben. Die erwähnte M23C6 Phase bildet sich unter 800 °C, ist aber zur Vervollständigung in der gleichen Tabelle aufgetragen.

Tabelle 23: Tatsächliche Zusammensetzung des Hartmetall WC/A5

A5	Einwaage (g)	WC/A (wt%)
Co	0,741	5,114
Cr		4,438
Fe		4,711
Mn		4,689
Si		0,416
W		75,687
C	3,085	4,945

2019.03.18.14.57.35
TCFE9 - W, C, Co, Cr, Fe, Mn, Si
Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 5.114, Mass percent Cr = 4.438, Mass percent Fe = 4.711, Mass percent Mn = 4.689, Mass percent Si = 0.416

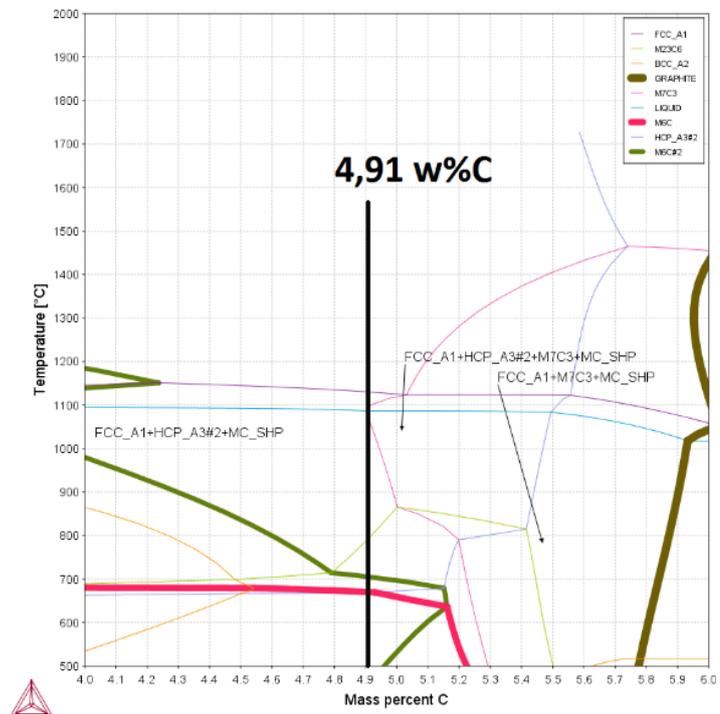


Abbildung 91: Mittels ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für WC/A5

Tabelle 24: Theoretische Zusammensetzung der Phasen laut ThermoCalc bei 1000 °C

Phase	Co	Cr	Fe	Mn	W	C
FCC1	31,39	4,72	28,88	28,14	4,05	-
HCP	-	18,58	-	-	76,13	4,69

Wie schon bei Probe A4 bleibt nach dem Infiltrieren eine Art Tropfen auf der Probe zurück und wird beim Ätzen mit Murakami stark angegriffen, Abbildung 94. Die restliche Probe

wird, wie in Abbildung 93 zu sehen, nur leicht geätzt. In den Bildern des Rasterelektronenmikroskops sind die gebildeten Phasen besser zu erkennen. In Abbildung 95 sind folgende Phasen auszumachen:

- 1) Wolframcarbid
- 2) η -Carbid
- 3) Binder A5
- 4) Cr-Carbid
- 5) Mn-reiche Phase

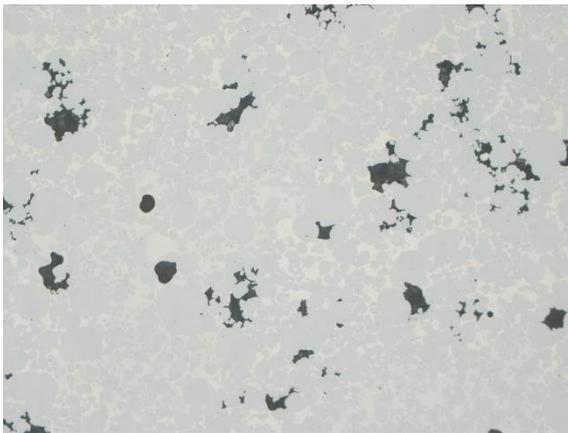


Abbildung 92: LOM: WC/A5, infiltrierte, ungeätzt

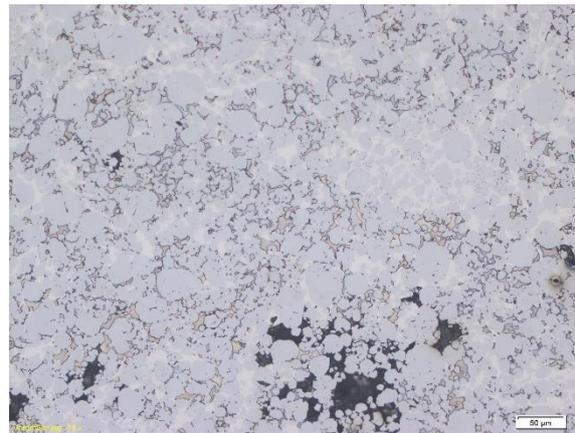


Abbildung 93: LOM: WC/A5, infiltrierte, Murakami 5s, Bulk



Abbildung 94: LOM: WC/A5, infiltrierte, Murakami 5s, Tropfen

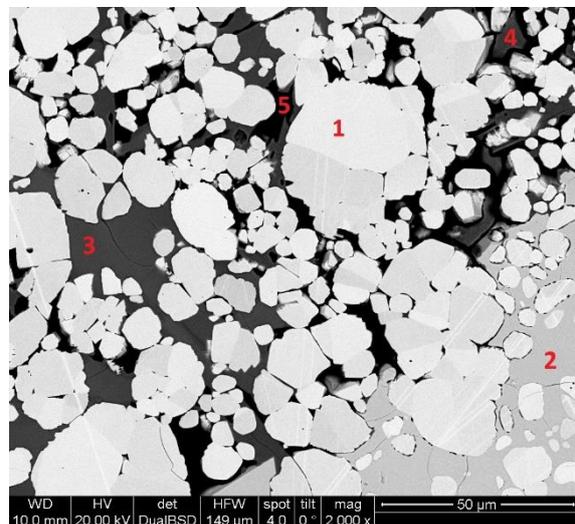


Abbildung 95: REM: WC/A5, infiltrierte, ungeätzt, BSE

Die oben beschriebenen Phasen werden im Elementmapping, Abbildung 97, und in den Verteilungen, Abbildung 98 bis Abbildung 102, der verschiedenen Bestandteile bestätigt. Mangan ist zwar auch im Binder noch gelöst, jedoch ist auch ein beträchtlicher Anteil im Cr-Carbid zu finden. Dies wird durch die Punktanalysen in Tabelle 25 bestätigt. Chrom hingegen

ist kaum noch im HEA vorhanden, der Hauptanteil wird zur Bildung der Carbide gebraucht. Eisen und Cobalt besitzen teilweise eine Löslichkeit im η -Carbid und in sehr geringen Mengen auch in den Cr-Carbiden. Mit dem restlichen Mangan bilden sie die Hauptkomponenten der Binderphase. Durch den „Verlust“, also der Reaktion zum Carbid, zweier Elemente fällt der Binder nicht mehr unter die Definitionen eines HEA.

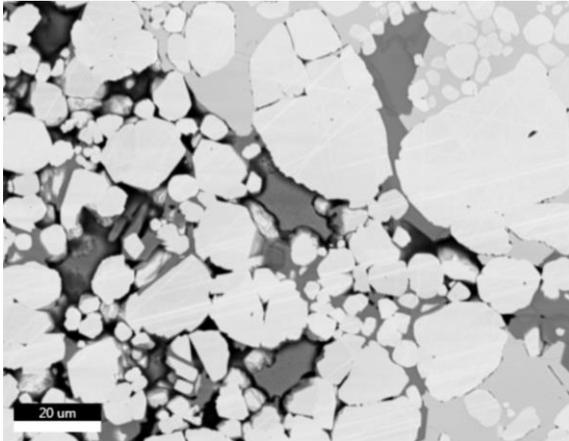


Abbildung 96: REM: Mapping WC/A5, BSE

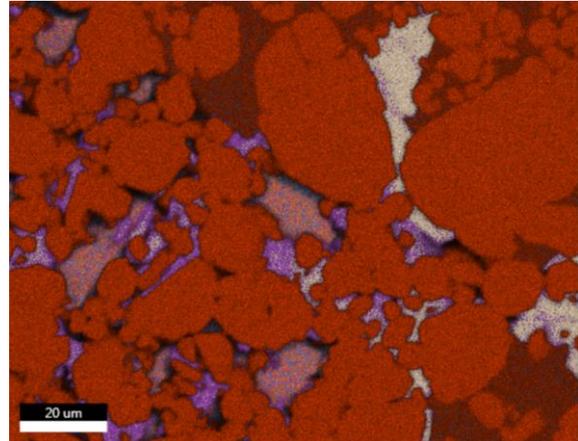


Abbildung 97: EDX: Mapping WC/A5, Elementverteilung

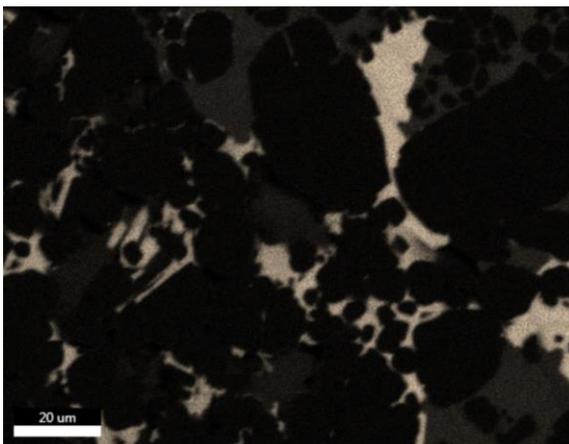


Abbildung 98: EDX: Mapping WC/A5, Cr-Verteilung

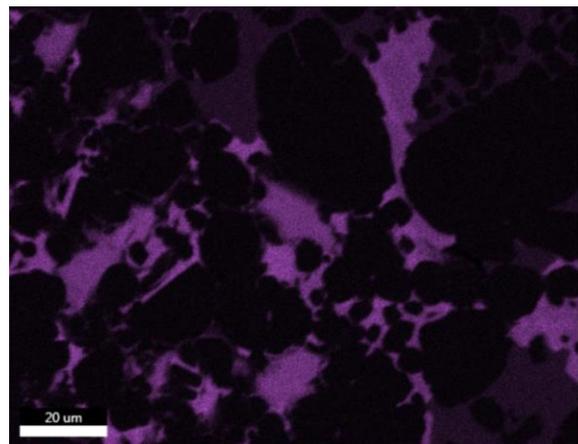


Abbildung 99: EDX: Mapping WC/A5, Mn-Verteilung

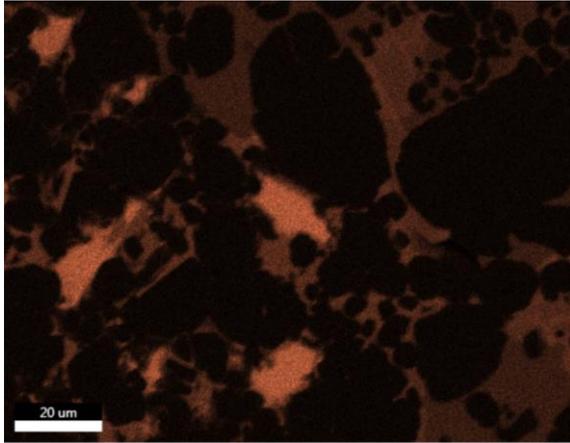


Abbildung 100: EDX: Mapping WC/A5, Fe-Verteilung

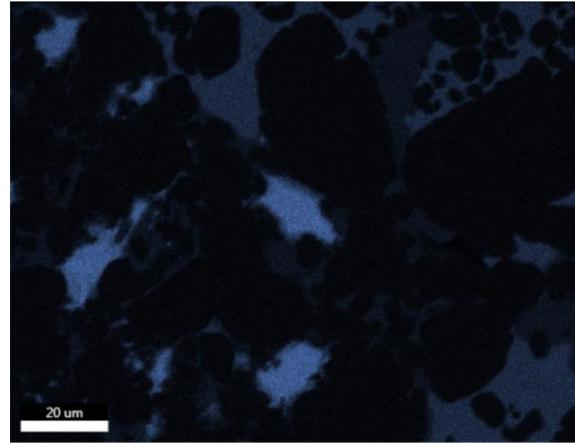


Abbildung 101: EDX: Mapping WC/A5, Co-Verteilung

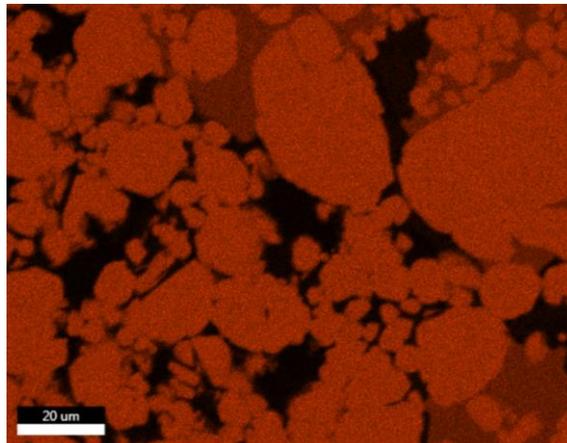


Abbildung 102: EDX: Mapping WC/A5, W-Verteilung

Die gemessene Zusammensetzung der Phasen (Tabelle 25) aus den Punktanalysen (Abbildung 103) zeigt im Gegensatz zum Mapping, keine manganreiche und -arme Binderphasen. Der Mn-Verlust im HEA-Binder liegt bei ca. 5 wt%. Durch die Punktanalysen und bei genauerer Betrachtung der Mn-Verteilung im Mapping, kann man auf Cr-Carbide mit unterschiedlicher Löslichkeit an Mn schließen. Es werden keine Mn-reichen Phasen gefunden, jedoch mit ca. 20 wt% ein hoher Anteil in den Cr-Carbiden. Es könnte daher sein, dass es nicht zur Bildung einer eigenen Mangan-Phase kommt.

Tabelle 25: Auswertung der Punktanalysen des infiltrierten WC/A5

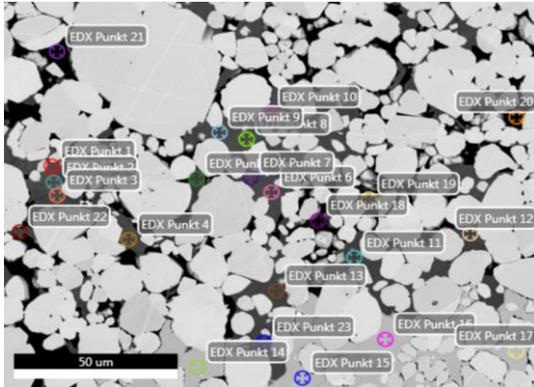


Abbildung 103: EDX: WC/A5, Punktanalyse 1

Binder (wt%)						
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	W
P13-14 @2	-	5,21	24,4	31,22	33,74	5,41
Stab.	-	0,40	0,64	0,23	0,13	0,13

η -Carbid (wt%)						
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	W
P14-17 @1; P1-4 @2	4,47	6,80	5,00	8,37	12,84	62,52
Stab.	0,56	0,21	0,05	0,17	0,57	0,35

Cr- Carbid (wt%)						
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	W
P1-13 @1, P5- 22@ 2	7,94	42,53	19,4	14,44	6,80	9,18
Stab.	0,67	6,87	5,35	1,39	1,42	1,99

Konträr zu den beobachteten Cr-Carbiden gibt die Messung mittels Röntgenbeugung, Abbildung 104, nur Reflexe der Wolframcarbide und der kubisch flächenzentrierten Binderphase wieder. Auch bei starker Vergrößerung des Diffraktogramms können keine Reflexe im Untergrund ausgemacht werden. Aufgrund des sehr schmalen Probenquerschnitts sind die Reflexe des Calciumcarbonats stärker. Dies und die Verteilung der Cr-Carbide könnte mit ein Grund sein, wieso keine Reflexe dieser Phase gemessen werden.

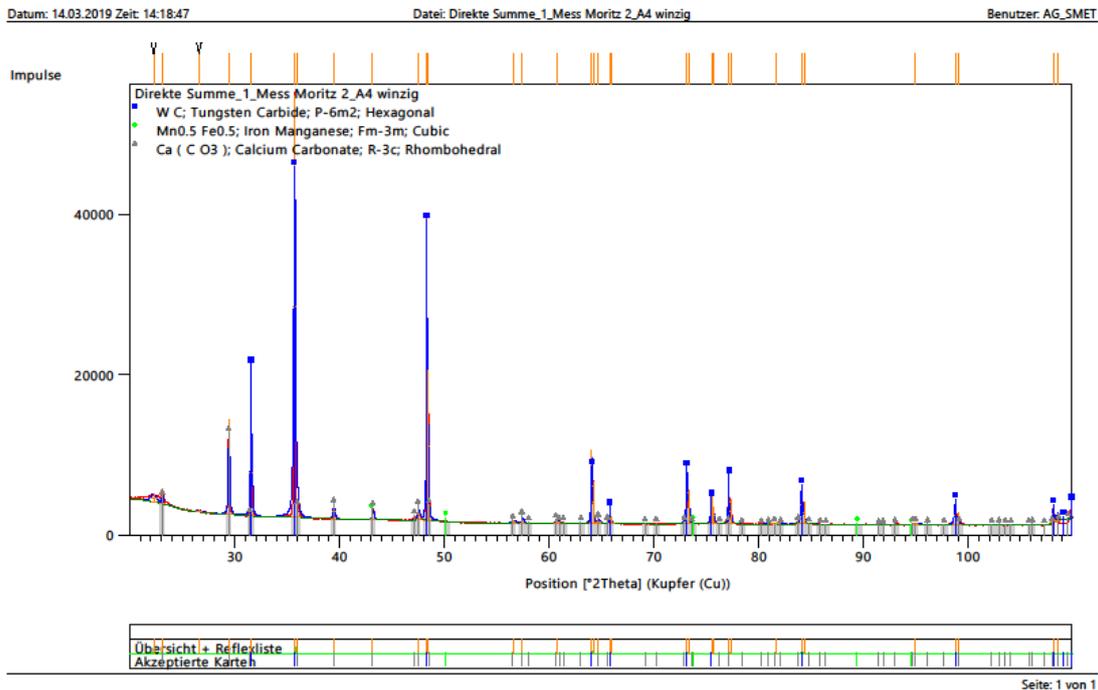


Abbildung 104: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/A5

4.4.3. Zusammenfassung: HEA-A5 und WC/A5

Beim HEA-A5 konnte auch durch den Durchstoßofen nicht verhindert werden, dass Mangan abdampft. Durch den Verlust und das Silizium im MA bildeten sich intermetallische Phasen, die das Gefüge stark verspröden lassen. Die Messwerte können mit ThermoCalc nur verglichen werden, wenn ebenfalls der Mangan-Verlust miteinberechnet wird. Dadurch zeigt auch die theoretische Berechnung die gefundenen intermetallischen Phasen. Durch Reduktion der Schmelztemperatur könnte der Mn-Verlust verringert oder verhindert werden, dadurch müssten neue Vergleiche mit den Berechnungen aus ThermoCalc gemacht werden.

Wie schon bei WC/A4 bilden sich bei WC/A5 keine intermetallischen Phasen im Hartmetall. Durch den geringen Siliziumanteil, stimmen die von ThermoCalc berechneten Phasen mit den gefunden überein. Jedoch kann mit den bisher durchgeführten Methoden nicht genau bestimmt werden welche der möglichen carbidischen Phasen (HCP, M7C3, M23C6) sich gebildet hat. Dies könnte durch die Variation des C-Anteils bestimmt werden. Durch die Substitution des Ni durch Cr werden wieder Cr-Carbide gebildet und somit wird kein einphasiger Binder erhalten Weiters sollten auch hier die Parameter zur Herstellung optimiert werden, Um den Mn-Verlust zu verringern.

4.5. A6: $\text{Co}_{0,1} \text{Cr}_{0,1} \text{Fe}_{0,4} \text{Mn}_{0,4}$

4.5.1. HEA-Ingot A6

Dieses System ist von den gewählten Elementen gleich der Legierung A5, jedoch wurden die Anteile der jeweiligen Elemente verändert. Dieses HEA wird nach Deng et. al. [18] zur Herstellung von Zwillingsinduzierten plastischen Umformungs-High Entropy Alloys eingesetzt. Wie in A5 kann es, wie in Abbildung 105 zu sehen, ab 900 °C zur Bildung einer Carbidphase im Ingot kommen. Um auch hier die Schmelztemperatur zu senken, wurde wieder das Masteralloy eingesetzt. Die Zusammensetzung des Ingots findet sich in Tabelle 26.

Tabelle 26 Zusammensetzung des HEA-Ingots A6

A6	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	5,4021	10,6187
Cr	51,9961	4,6853	9,2127
Fe	55,845	19,7908	38,9171
Mn	54,938	19,8849	39,1021
Si			2,1494

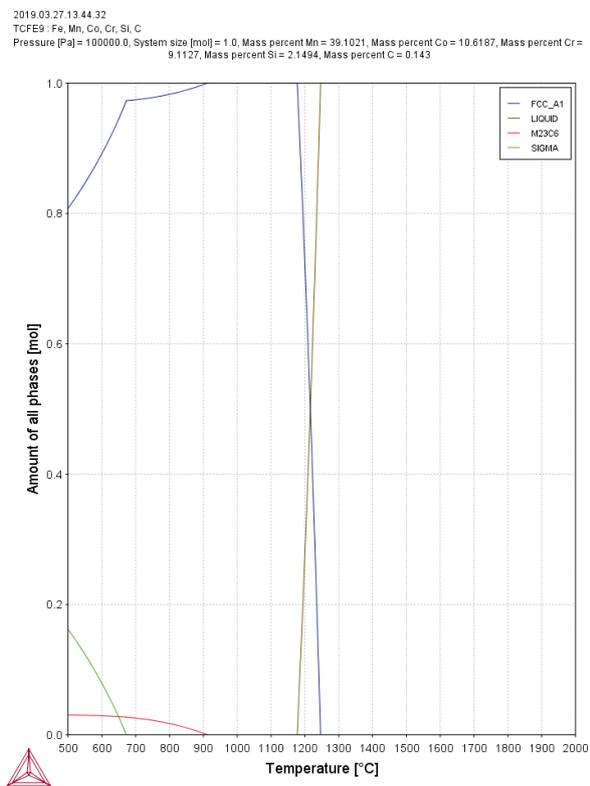


Abbildung 105: Eigenschaftsdiagramm des HEA-Ingots A6

Das theoretische Schmelzintervall liegt zwischen 1180 °C und 1250 °C, laut der DTA Messung in Abbildung 106 schmilzt der Pressling bei ca. 1270 °C. Daher kann auch diese Probe im Durchstoßofen bei 1300 °C hergestellt werden. Der Masse-Verlust ist wieder ähnlich zu den schon davor beobachteten Verlusten in den Legierungen mit Mangan zu bewerten.

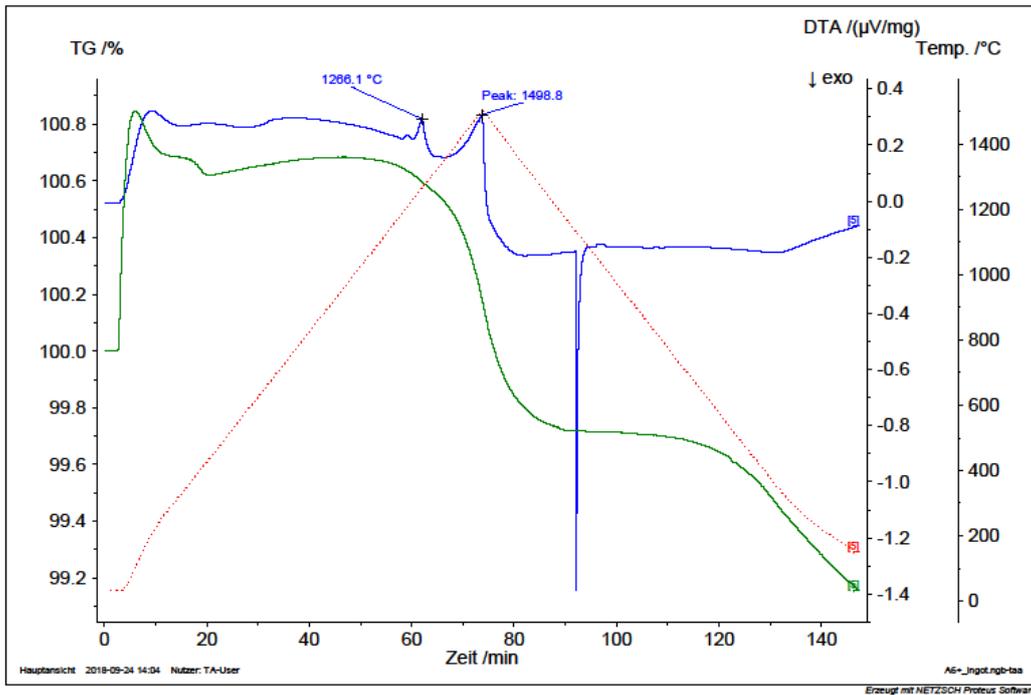


Abbildung 106: DTA des HEA-Pulverpressling A6

Auf Abbildung 107 und Abbildung 108 sind der Ingot im ungeätzten und geätzten Zustand zu sehen, dieser weist nicht wie A4 und A5 eine zweite Phase auf. Jedoch kann bei höheren Vergrößerungen und mittels BSE Detektor eine weitere Phase sichtbar gemacht werden. Diese zieht sich ähnlich wie in A4 dendritisch durch das Gefüge.



Abbildung 107: LOM: A6 HEA-Ingot, ungeätzt,



Abbildung 108: LOM: A6 HEA-Ingot, V2A-Beize 30s

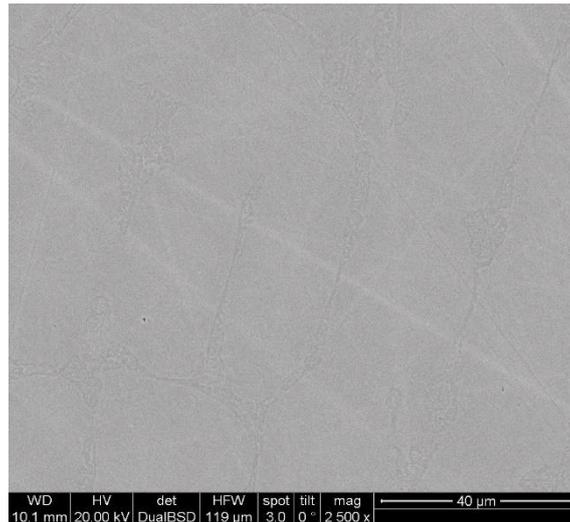


Abbildung 109: REM: A6 HEA-Ingots, ungeätzt, BSE

Die Reflexe des Diffraktogramms, Abbildung 104, zeigen deutlich Reflexe zweier Phasen, einerseits eine kubisch flächenzentrierte Phase in Grün und andererseits eine kubisch innenzentrierte Phase in Blau. Aufgrund des verwendeten MA kommt es wie schon in Kapitel 4.4 zur Bildung einer zweiten Phase durch Silizium, was auch durch die Härtemessung des HEA-Ingots bestätigt wird.

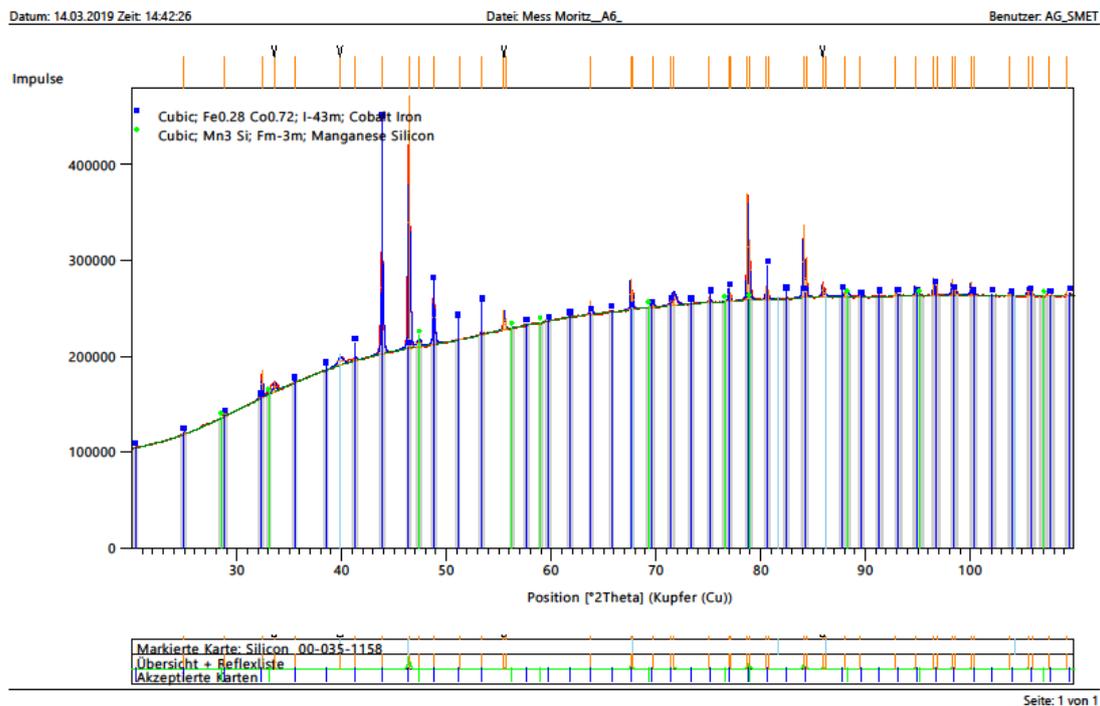


Abbildung 110: XRD: Diffraktogramm des HEA-Ingots A6

Beim Härteeindruck in Abbildung 111 sieht man Risse entlang der Diagonalen der Diamantpyramide. Außerdem kommt es an den Kanten des Eindrucks zu Materialausbrüchen, die berechneten Werte in Tabelle 27 bestätigen diese Phänomene. Berechnet man anschließend das Eigenschaftsdiagramm neu und geht von einem Mn-Verlust von ca. 10 wt% (Anm. der bisherigen Messungen) aus, sieht man in Abbildung 112, dass sich intermetallische Phasen bilden können. Dies erklärt auch das spröde Verhalten des Ingots beim Schneiden und bei den Härtemessungen.

Tabelle 27: Berechnung der Härte nach Vickers, HEA-
Ingot A6

Eindruck	D1 (µm)	D2 (µm)	D (µm)	HV5
1	98,47	96,83	97,65	991
2	97,24	94,83	96,035	1025
3	97,26	94,6	95,93	1027
4	96,9	97,13	97,015	1004
Mittelwert				1012
Standardabweichung				15

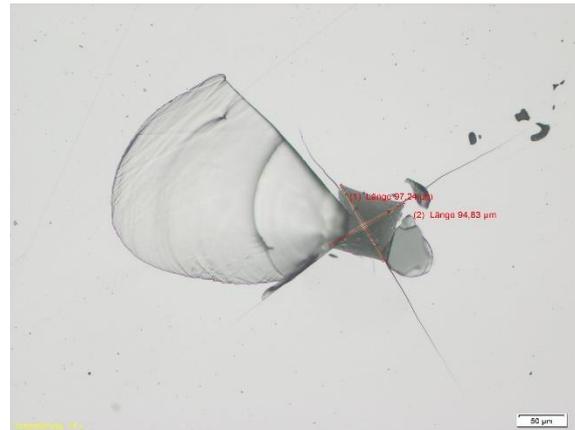


Abbildung 111: LOM: Härteeindruck nach Vickers, A6
HEA-Ingot

2019.04.02.16.02.41
TCFE9: Fe, Mn, Co, Cr, Si, C
Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Mn = 29.5906, Mass percent Co = 13.2976, Mass percent Cr = 11.8676, Mass percent Si = 4.45, Mass percent C = 0.297

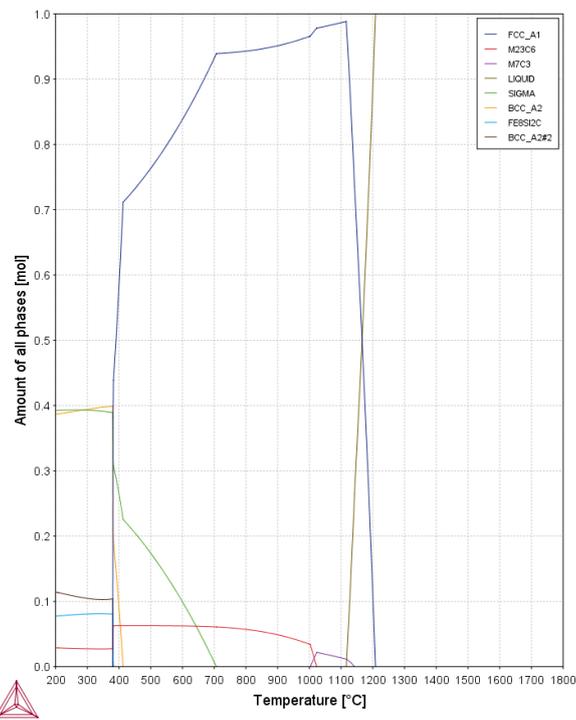


Abbildung 112: Eigenschaftsdiagramm des HEA-Ingot A6 nach Mn-Verlust

Im neu berechneten Diagramm (Mn-Verlust miteinbezogen) sieht man, dass sich bereits ab 1000 °C erste carbidische Phasen bilden können. Ab 700 °C kann sich eine intermetallische Sigma-Phase bilden. Beim Versuch die Probe zu glühen und diese anschließend schnell abzukühlen, wurde die Probe durch hohe Spannungen innerhalb des Gefüges zerstört.

4.5.2. WC/A6 infiltriert

Wie schon bei allen Legierungen in denen Mangan verwendet wird, wird im Durchstoßofen infiltriert. Die Zusammensetzung des daraus resultierenden Hartmetalls und das dazu passende Phasendiagramm finden sich in Tabelle 28 und Abbildung 113 wieder.

Tabelle 28: Zusammensetzung des Hartmetall

WC/A6

A6	Einwaage (g)	WC/A6 (wt%)
Co	0,658	2,050
Cr		1,779
Fe		7,514
Mn		7,550
Si		0,416
W	2,75	75,744
C		4,948

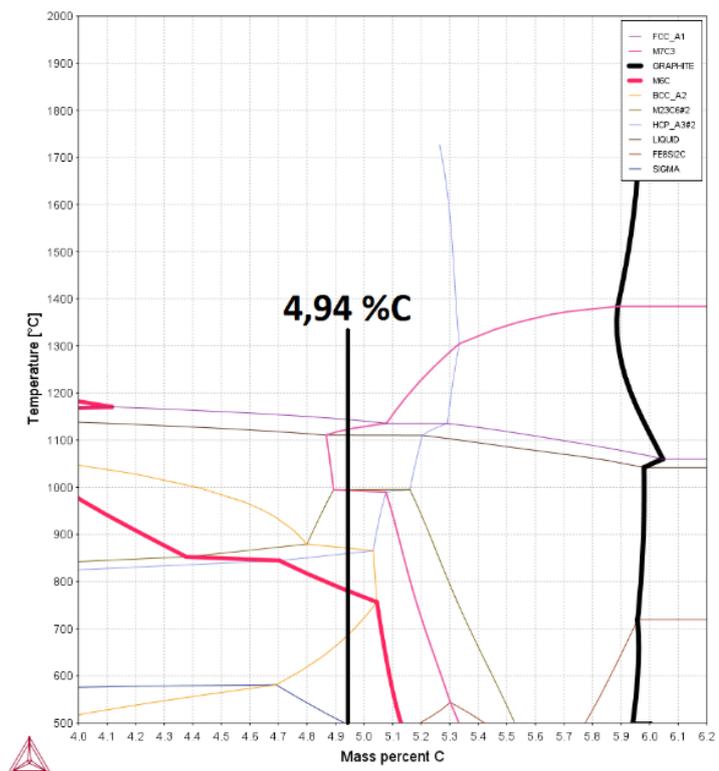


Abbildung 113: Phasendiagramm des infiltrierten WC/A6

Wie schon in Kapitel 4.4.2. können sich bei gegebener Kohlenstoffkonzentration, je nach Abkühlgeschwindigkeit, mehrere Phasen bilden. Über 800 °C befindet sich das vermeintliche Kohlenstofffenster, in dem es zur Bildung diverser Carbid-Phasen kommen kann. Unter 800 °C treten η -Carbide auf. Die Zusammensetzung der theoretisch möglichen Phasen bei 1000 °C ist in Tabelle 29 angegeben.

Tabelle 29: Theoretische Phasenzusammensetzung bei 1000 °C laut ThermoCalc

Phase	Co	Cr	Fe	Mn	W	C
FCC1	10,62	4,17	38,83	38,11	5,54	-
M6C	2,22	1,02	19,49	-	75,61	1,63
HCP	-	11,372	-	1,71	82,6	4,202
M7C3	-	33,682	9,379	31,2	17,4	7,67
M23C6	-	31,557	16,324	24,8	22,1	4,64

Wie auch in Kapitel 4.3.2 bleibt auch bei dieser Probe eine Art Tropfen auf dem infiltrierten Hartmetall über. Abbildung 114 zeigt, dass es trotzdem eine homogene Verteilung des Binders im Wolframcarbid gibt. Abbildung 115 zeigt die mit Murakami geätzte Probe, abermals werden die η -Carbide nur im „Bindertropfen“ geätzt. Die restliche Probe zeigt keine angeätzten η -Carbide. Die Aufnahme in Abbildung 116 zeigt einen Überblick und macht deutlich, dass hier keine nadelförmigen η -Carbide zu finden sind, einige wenige dieser Ausscheidungen sind als runde, helle Flecken zu erkennen. Dies könnte aufgrund der niedrigen Chromkonzentration in dieser Probe sein. Ähnlich wie in Kapitel 4.10. Chrom- und Kupfer- Variation

4.10.1. WC/CoFeNi–Cr ist es möglich, dass sich der Cr-gehalt knapp über der maximalen Löslichkeit befindet und es deswegen zur Bildung der η -Carbide kommt. Abbildung 117 zeigt eine höhere Vergrößerung, jedoch kann bei diesem Kontrast schwer zwischen Binder und möglichen Carbid-Ausscheidungen unterschieden werden. Deutlich zu sehen ist das η -Carbid im oberen Bildbereich.

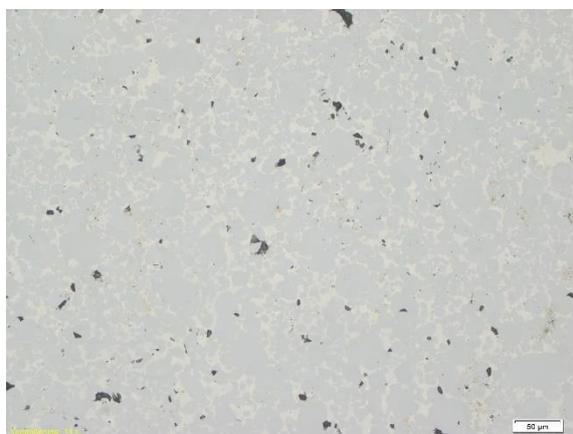


Abbildung 114: LOM: WC/A6 infiltriert, ungeätzt

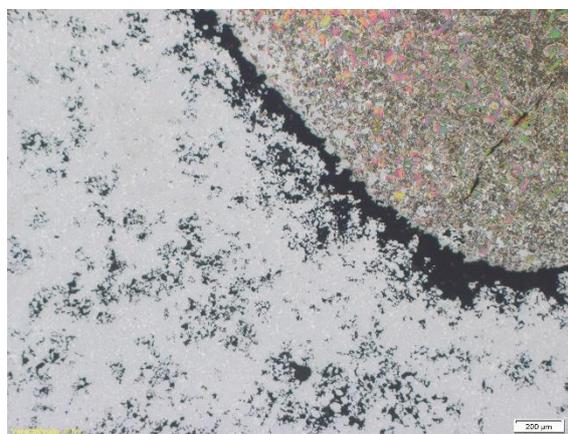


Abbildung 115: LOM: WC/A6 infiltriert, Murakami 5s

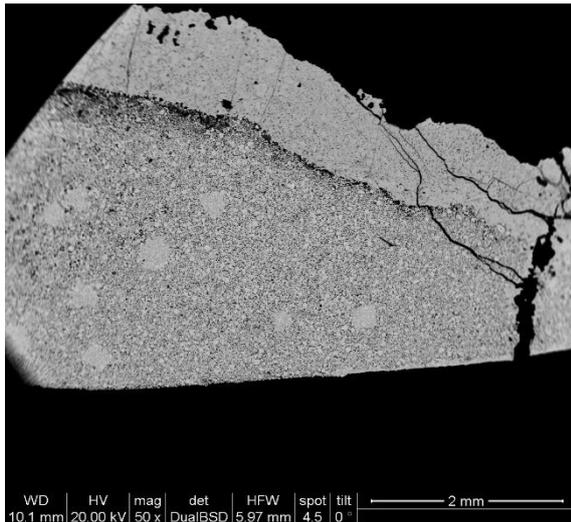


Abbildung 116: REM: WC/A6 infiltriert, ungeätzt, BSEx

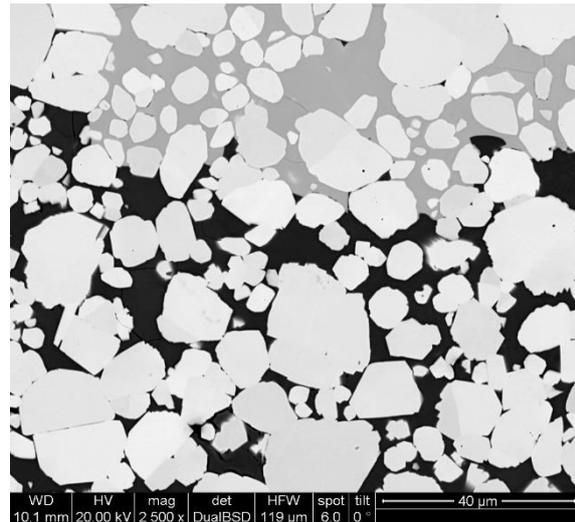


Abbildung 117: REM: WC/A6 infiltriert, ungeätzt, BSE

In den folgenden Bildern aus dem Mapping (Abbildung 118 bis Abbildung 124) sind neben den oben genannten Phasen auch Cr-Carbide erkennbar. Wie auch schon in Legierung A5 ist in Abbildung 121 zu sehen, dass Mangan zwar im Binder gelöst ist, im Gegensatz zu Co und Fe aber auch eine gewisse Löslichkeit im Cr-Carbid hat (rot markiert). In Abbildung 122, ebenfalls rot markiert, ist sichtbar, dass auch Eisen teilweise im Cr-Carbid gelöst wird.

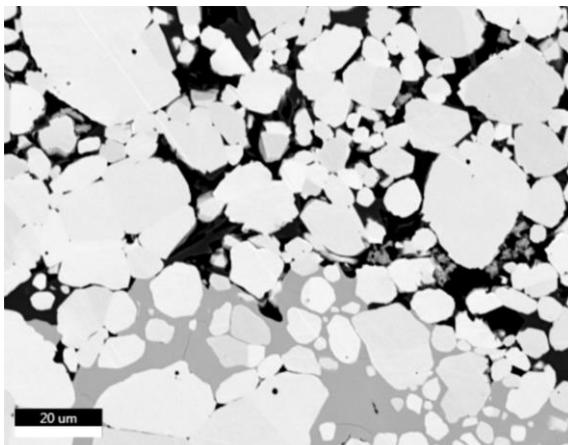


Abbildung 118: REM: WC/A6, Mapping Übersicht

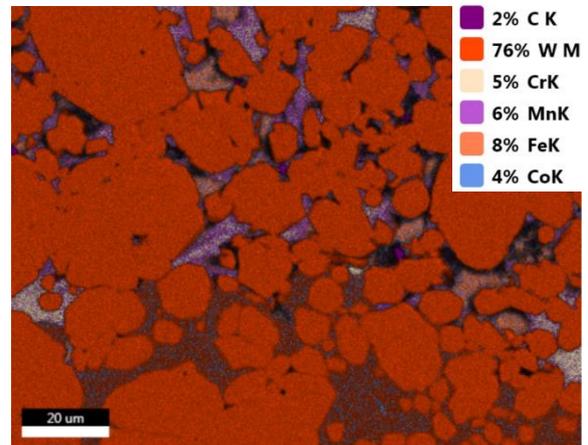


Abbildung 119: EDX: WC/A6, Elementverteilung

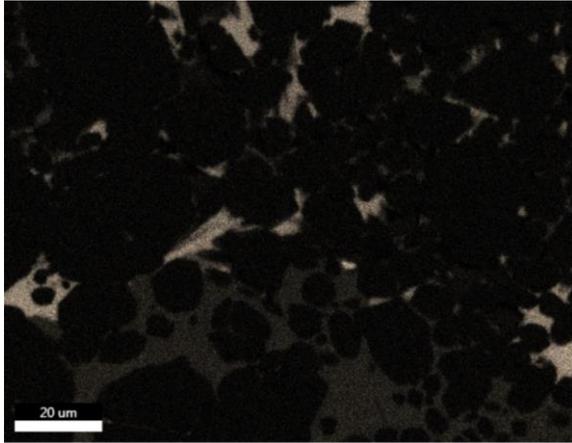


Abbildung 120: EDX: WC/A6, Cr-Verteilung

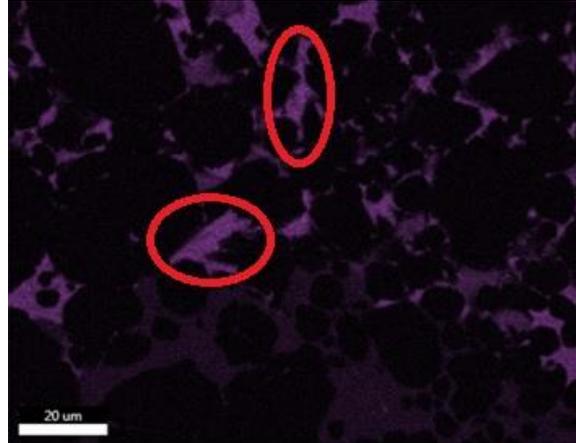


Abbildung 121: EDX: WC/A6, Mn-Verteilung

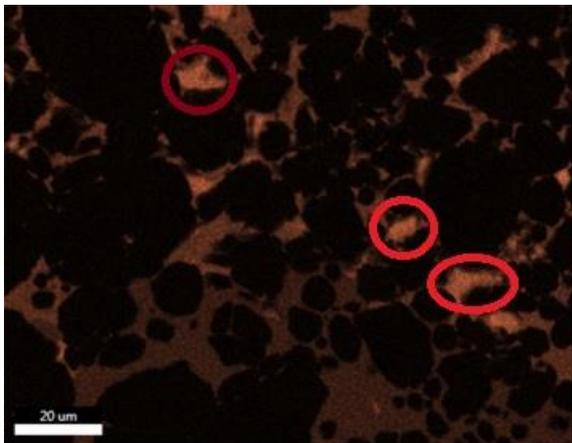


Abbildung 122: EDX: WC/A6, Fe-Verteilung

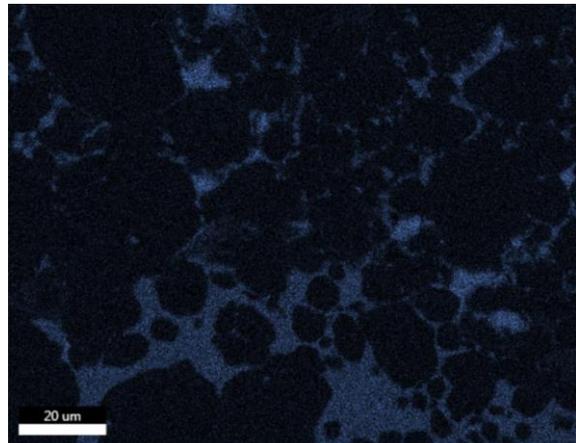


Abbildung 123: EDX: WC/A6, Co-Verteilung

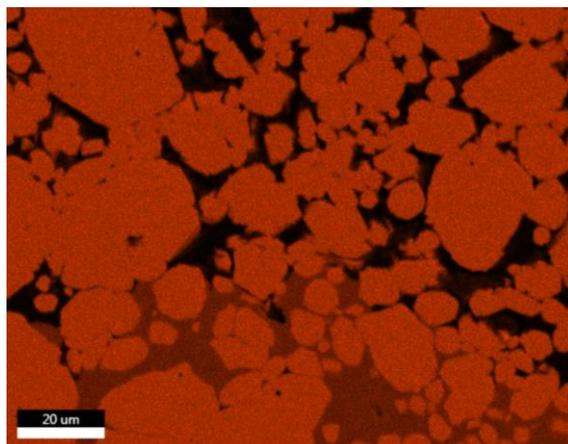


Abbildung 124: EDX: WC/A6, W-Verteilung

Die Punktanalysen in Abbildung 125 und Abbildung 126 untermauern die bisherigen Aussagen. Im Binder kommt es zu einem starken Manganverlust während des Infiltrationsprozesses. Zusätzlich zeigt Tabelle 30 die vorher beschriebene Löslichkeit von Mangan im Cr-Carbid. Auch Eisen löst sich im Cr-Carbid, dies ist in Abbildung 122 und in den Punktanalysen zu erkennen.

Alle Phasen, die in den Messungen am Rasterelektronenmikroskop und am EDX gefunden wurden, konnten im Diffraktogramm dieser Probe nachgewiesen werden. Abbildung 127 zeigt in Blau die Reflexe des hexagonalen WC, in Grün eine kubische η -Carbid-Phase und in Grau Reflexe einer hexagonalen Phase die vermutlich von den gebildeten Cr-Carbiden stammen.

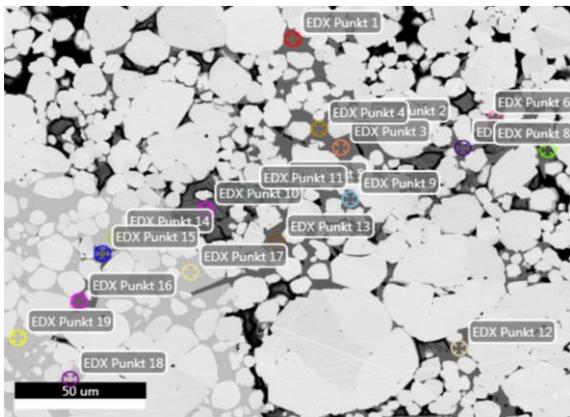


Abbildung 125: EDX: Punktanalyse 1 des infiltrierten WC/A6

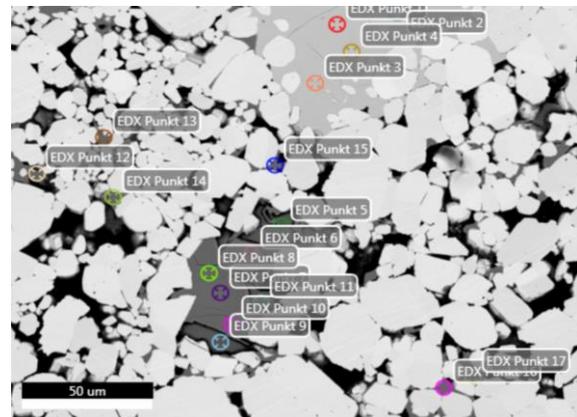


Abbildung 126: EDX: Punktanalyse 2 des infiltrierten WC/A6

Tabelle 30: Auswertung der Punktanalysen von WC/A6

Binder (wt%)						
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	W
P8-11 @1; P5 9-11 @2	-	3,88	18,10	49,85	14,65	6,82
STAB	-	0,7	1,05	1,07	1,16	5,56

η-Carbid (wt%)						
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	W
P15/18-20 @1, P1-4 @2	4,93	6,76	5,50	15,14	7,49	60,19
STAB	0,3	0,22	0,69	0,33	0,24	1,55

Cr- Carbid (wt%)						
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	W
P1-9 13-17 @1; P6-17 @2	8,40	34,44	19,55	27,08	3,60	7,22
STAB	0,4	5,64	1,68	1,74	5,79	3,3

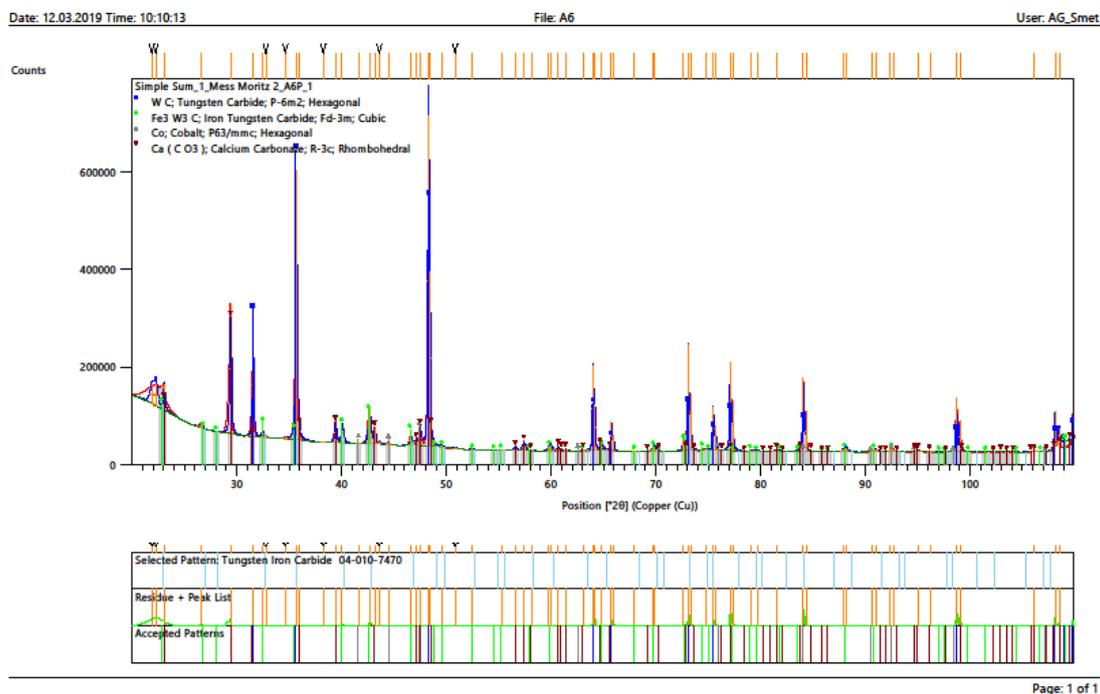


Abbildung 127: XRD: Diffraktogramm des Infiltrierten WC/A6

4.5.3. Zusammenfassung: HEA-A6 und WC/A6

Wie schon bei HEA-A5 kommt es durch Mangan-Verlust und Silizium im MA zur Bildung intermetallischer Phasen. Im neu berechneten Eigenschaftsdiagramm wird deutlich, dass die angesprochenen intermetallischen Phasen bereits knapp unter dem theoretischen Schmelzpunkt gebildet werden können. Das HEA-A6 ist durch diese Phase spröder als die Legierungen davor, deutlich wird das in den Ausbrüchen der Härteeindrücke. Durch den Mangan-Verlust lassen sich das eigentliche Eigenschaftsdiagramm nur schwer mit den ermittelten Daten vergleichen. Es sollte daher auch bei dieser Legierung versucht werden die Herstellungsparameter zu optimieren um den Verlust zu verhindern.

Durch die nicht äquimolare Zusammensetzung des HEA-A6, kommt es zur Bildung eines Kohlenstofffensters indem verschiedene carbidische Phasen (HCP, M₇C₃ und M₂₃C₆) gebildet werden können. Trotzdem stimmen die theoretischen Berechnungen sehr gut mit den gefundenen Phasen in WC/A6 überein. Neben der kubisch flächenzentrierten HEA-Binderphase, treten wie erwartet η - und Cr-Carbide auf. Mangan löst sich teilweise in der Cr-Carbid Phase und dampft während dem Schmelzen ab. Auch bei dieser Legierung sollte die Herstellungstemperatur optimiert werden.

4.6. A7: Co Cr Fe Mn Ni

4.6.1. HEA-Ingots A7

Legierung A1 wurde in diesem Fall mit Mangan erweitert. Da auch hier von einem Mn-Verlust auszugehen ist, kam das Masteralloy wieder zum Einsatz. Die daraus resultierende Zusammensetzung und das Eigenschaftsdiagramm sind in Abbildung 128 und Tabelle 31 abgebildet. Der zu erwartende Schmelzpunkt liegt zwischen 1180 °C und 1280 °C.

Tabelle 31: Zusammensetzung des HEA-Ingots A7

A7	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	10,6440	20,5407
Cr	51,9961	9,2473	17,8380
Fe	55,845	10,1082	19,5140
Mn	54,938	10,0694	19,4391
Ni	58,6934	10,8512	20,9461
Si		0,8919	1,7218

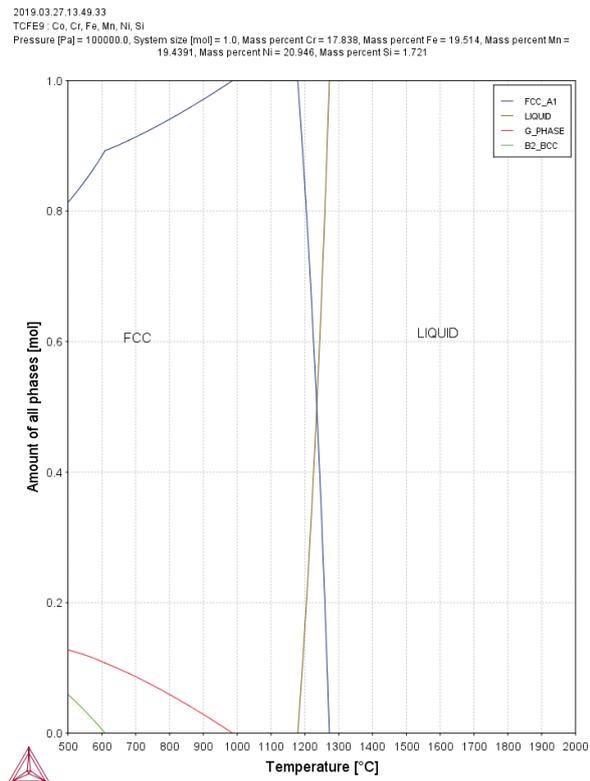


Abbildung 128: Eigenschaftsdiagramm des HEA-Ingots A7

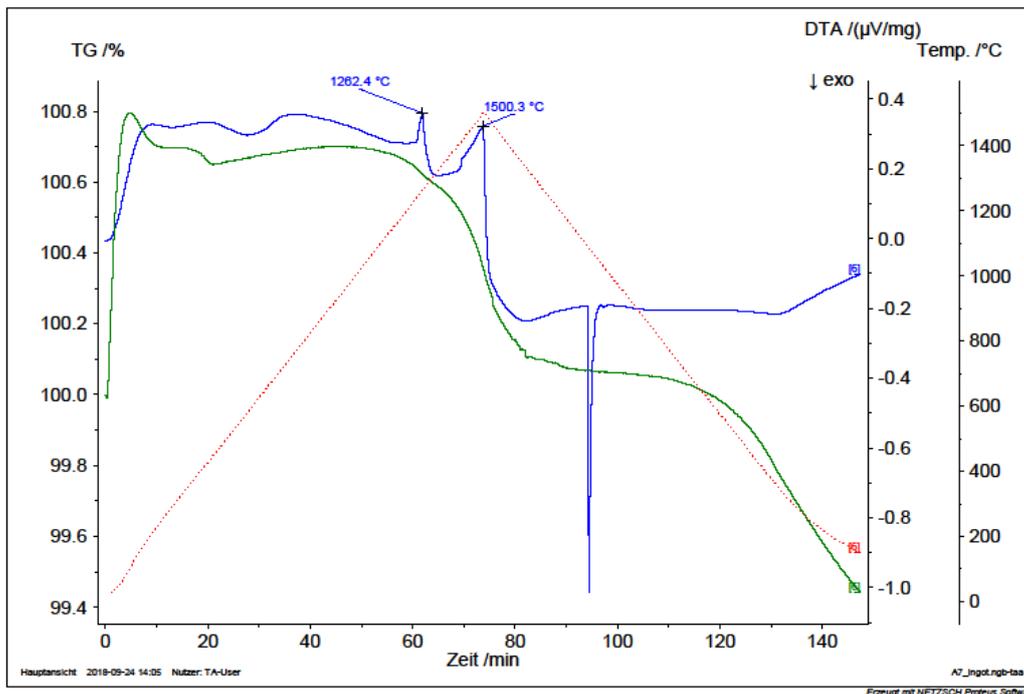


Abbildung 129: DTA: Messung der HEA-Pulvermischung A7

Die gemessene Schmelztemperatur dieser Legierung in Abbildung 129 liegt mit einem Wert von 1262 °C im Bereich der theoretischen Berechnung durch ThermoCalc. Daher kann für diesen HEA-Ingots der Durchstoßofen eingesetzt werden. Vorteilhaft ist hier auch die höhere Abkühlgeschwindigkeit des Ofens, da unter 1000 °C eine intermetallische Phase auftreten kann. Der Masseverlust ist gleich zu den vorherigen Legierungen mit MA.

Trotz des schnellen Abkühlens konnte die Bildung einer zweiten Phase nicht verhindert werden, diese ist schon am ungeätzten HEA-Ingots (Abbildung 130) sichtbar. Deutlicher wird diese Phase in Abbildung 131. Nachdem die Probe 30 Sekunden mit V2A-Beize geätzt wurde, sieht man neben der zusätzlichen Phase angeätzte Korngrenzen. Die Bilder des REM, Abbildung 132 und Abbildung 133, zeigen neben der Binderphase zwei weitere Phasen. Eine Phase erscheint hier heller und zieht sich in einem dendritischen Wachstum durch die Probe. Die andere, dunklere Phase, tritt in ovalen bis runden Strukturen auf.



Abbildung 130: LOM: HEA-Ingot A7 ungeätzt.

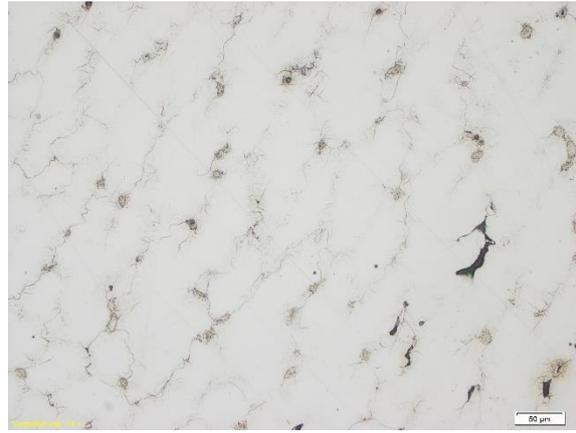


Abbildung 131: LOM: HEA-Ingot A, V2A-Beize 30s

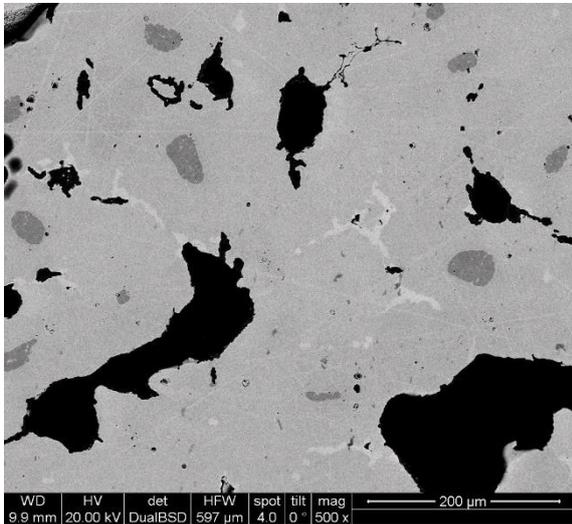


Abbildung 132: REM: HEA-Ingot A7, ungeätzt, BSE

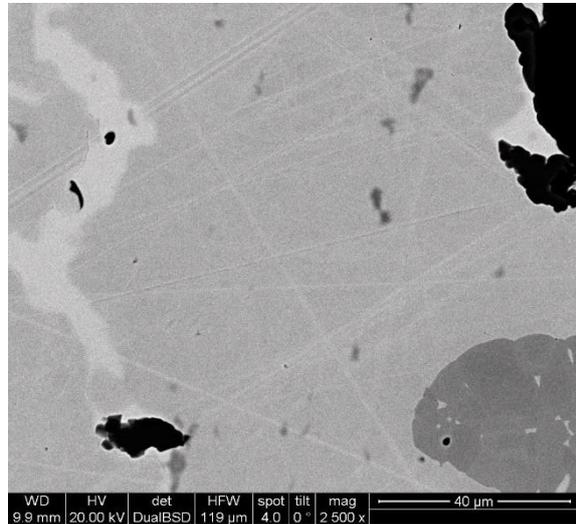


Abbildung 133: REM: HEA-Ingot A7, ungeätzt, BSE

Im Diffraktogramm, Abbildung 134, findet man neben den kubisch flächenzentrierten Reflexen, welche vermutlich von der gewünschten Binderphase stammen, Reflexe zweier weiterer Phasen. Einmal in Grün eine tetragonale Phase und in Grau eine kubisch primitive Phase. Diese würden die drei sichtbaren Phasen aus den Abbildungen davor erklären.

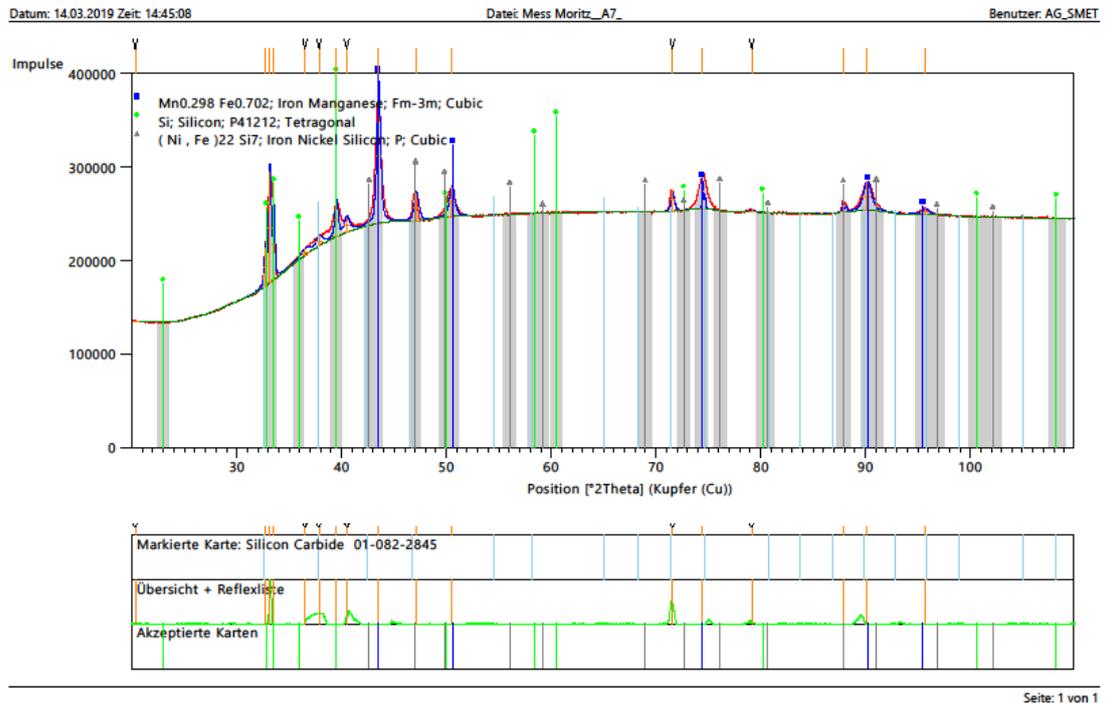


Abbildung 134: XRD: Diffraktogramm des HEA-Ingot A7

Die Härtemessung zeigt zwar einen Anstieg der Härte nach Vickers, jedoch ist diese im Vergleich zu Legierung A5 und A6 im zu erwartenden Bereich (Eißmann, Steuer et al. [19]). Die zusätzlich gebildeten Phasen wirken sich in diesem Fall nicht auf die Makrohärte dieser Probe aus. Die Messung der Härte nach Vickers ergibt einen Wert von 175 ± 10 HV5.

4.6.2. WC/A7 infiltriert

Wie auch schon in den Proben davor, wird die Infiltration im Durchstoßofen bei 1300 °C durchgeführt. In Tabelle 32 sind die Einwaagen und die daraus berechnete Zusammensetzung für die Simulation des Phasendiagramms in Abbildung 135 abgebildet. Zu sehen ist wieder ein Kohlenstofffenster, welches sich in drei Phasen aufteilt. Eine M7C3 Phase, eine Mischphase und im Bereich der gegebenen Kohlenstoffkonzentration eine hexagonale Carbid-Phase. Diese treten zusätzlich zu der kubisch flächenzentrierten Binderphase und dem Wolframcarbidgebiet auf.

Tabelle 32: Einwaage und Zusammensetzung des infiltrierten WC/A7 Hartmetall

A7	Einwaage (g)	Zusammensetzung (wt%)
Co	1,937	4,103
Cr		3,563
Fe		3,898
Mn		3,883
Ni		4,184
Si		0,344
W		7,76
C	4,908	

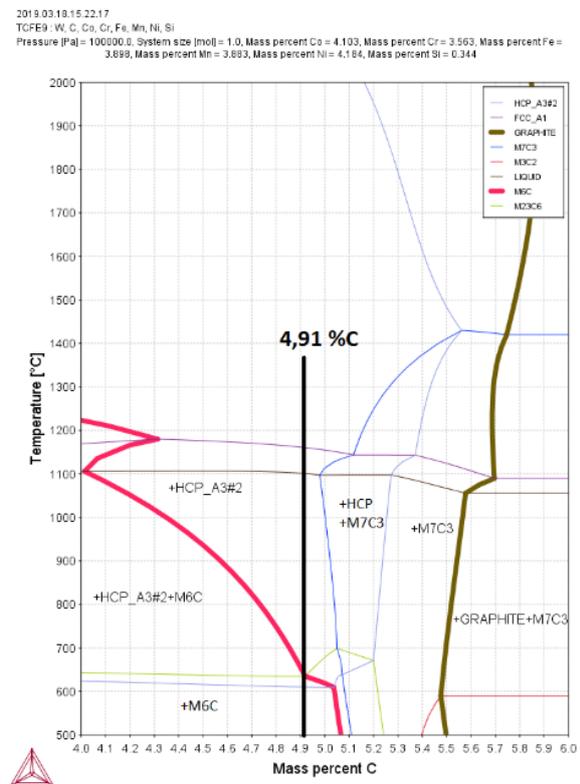


Abbildung 135: Phasendiagramm des infiltrierten WC/A7 Hartmetall

Die bei 1000 °C stabilen Phasen, welche in diesem Hartmetall auftreten können, sind in Tabelle 33 angeführt. Wie auch bei den restlichen Proben, kommt es auch hier zu einer geringen Löslichkeit von Chrom, diese könnte daher wieder zur Ausscheidung weiterer chromhaltiger Phasen führen.

Tabelle 33: Theoretische Zusammensetzung laut ThermoCalc des Hartmetall WC/A7 bei 1000 °C

Phase	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	W	C
FCC1	22,75	4,90	21,57	23,20	21,37	4,15	-
HCP	-	21,36	-	-	-	73,44	4,96

Die Aufnahmen aus dem Lichtmikroskop, Abbildung 136 und Abbildung 137, lassen nicht auf mögliche η -Carbide im infiltrierten Wolframcarbidgebiet schließen. Wie auch schon bei den Proben davor bleibt nach dem Infiltrieren ein Rest des HEA-Presslings auf der Probe über. Mit Murakami werden η -Carbide, welche den kompletten Tropfen ausfüllen, sichtbar. Die restliche Probe wird nicht angegriffen. Erst Abbildung 138 gibt einen Überblick über die gesamte Probe, in welcher die teils nadelförmigen η -Carbide zu sehen sind. Bei höherer Vergrößerung, in Abbildung 139, wird neben den bisher genannten Phasen auch eine vermutlich weitere Carbidgephase innerhalb des Binders sichtbar. Folgende Phasen konnten dargestellt werden:

- 1) Wolframcarbidge
- 2) η -Carbidge
- 3) Binder: CoCrFeMnNi
- 4) Cr-Carbidge

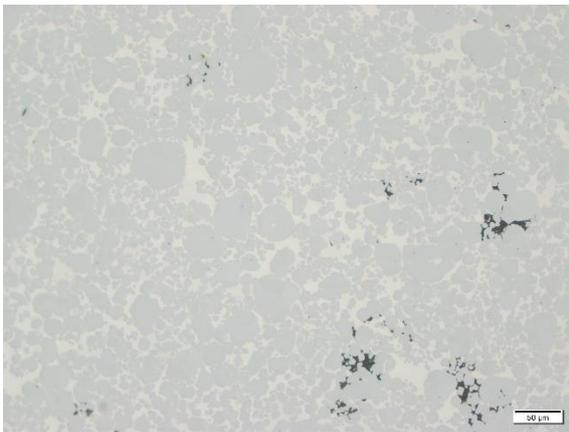


Abbildung 136: LOM: Infiltriertes WC/A7, ungeätzt,

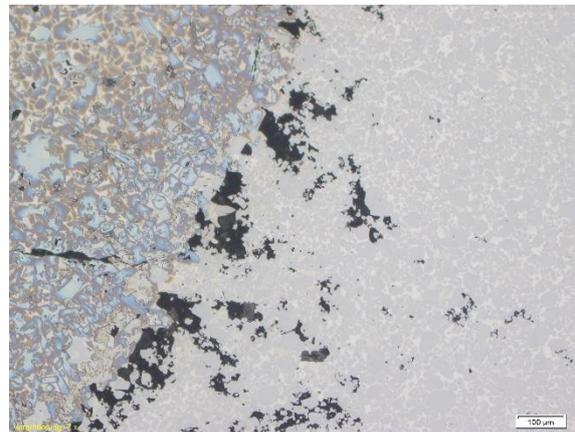


Abbildung 137: LOM: Infiltriertes WC/A7, Murakami 5s

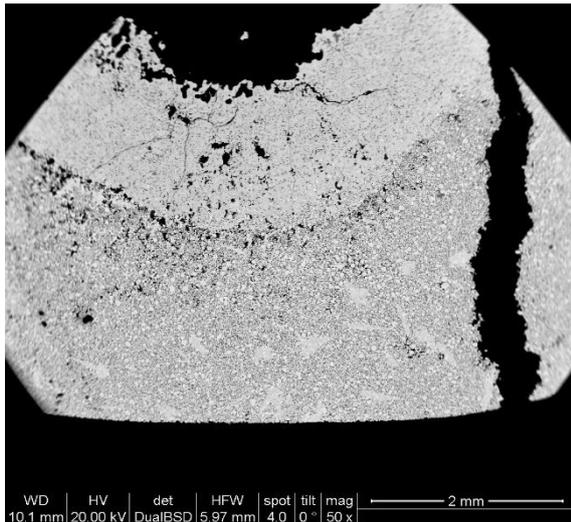


Abbildung 138: REM: Infiltriertes WC/A7, ungeätzt, BSE

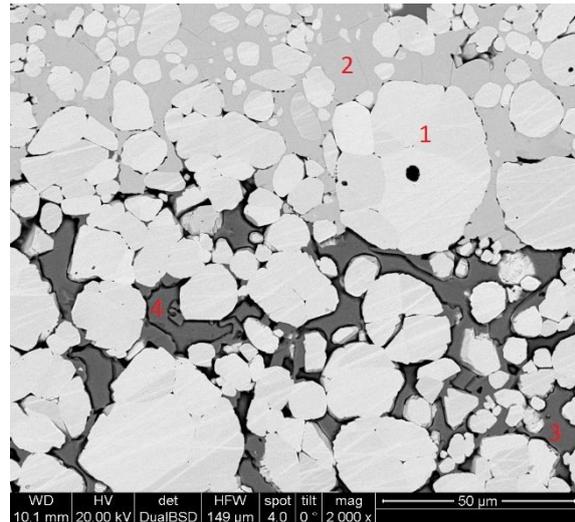


Abbildung 139: REM: Infiltriertes WC/A7, ungeätzt, BSE

Die darauffolgende Messung der Elementverteilung bestätigt die davor gefundenen Phasen. Dabei gibt Abbildung 140 einen Überblick über die gewählte Stelle der Messung und Abbildung 141 bis Abbildung 147 zeigen die Verteilung der Elemente. Die gebildeten Cr-Carbide sind gut zu sehen, Abbildung 143 und Abbildung 144 zeigen, dass auch Mangan und teilweise Eisen in diesen Carbiden gelöst sind. Cobalt und Nickel hingegen befinden sich ausschließlich in der Binderphase und teilweise im η -Carbid.

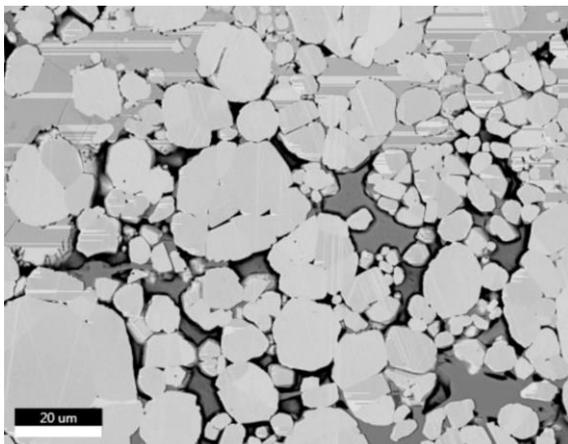


Abbildung 140: REM: WC/A7 infiltriert, Mapping
Überblick

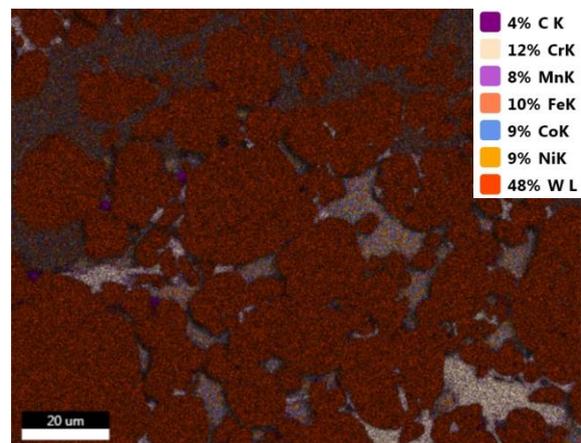


Abbildung 141: EDX: WC/A7 infiltriert, Elementverteilung

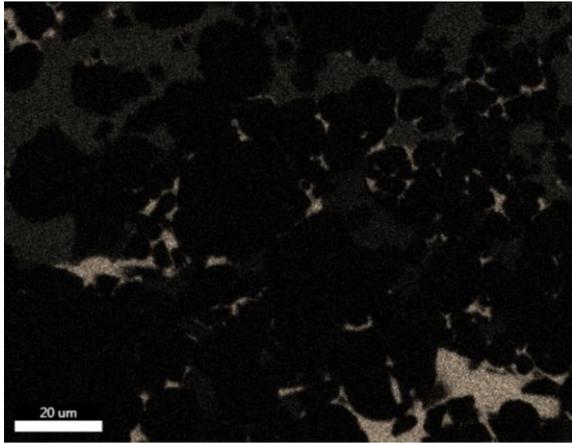


Abbildung 142: EDX: WC/A7 infiltriert, Cr-Verteilung

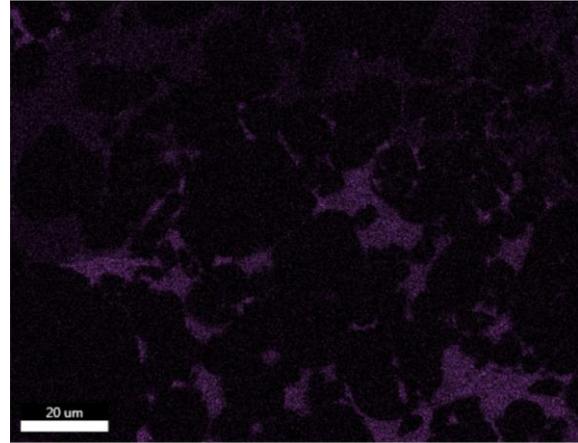


Abbildung 143: EDX: WC/A7 infiltriert, Mn-Verteilung

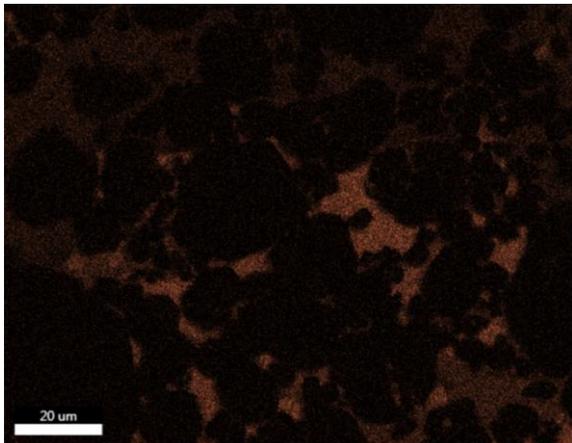


Abbildung 144: EDX: WC/A7 infiltriert, Fe-Verteilung

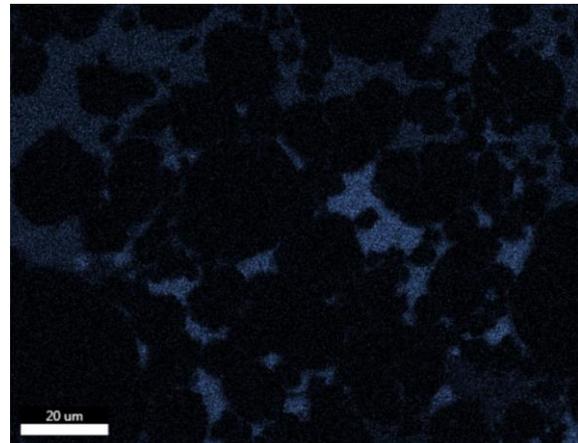


Abbildung 145: EDX: WC/A7 infiltriert, Co-Verteilung

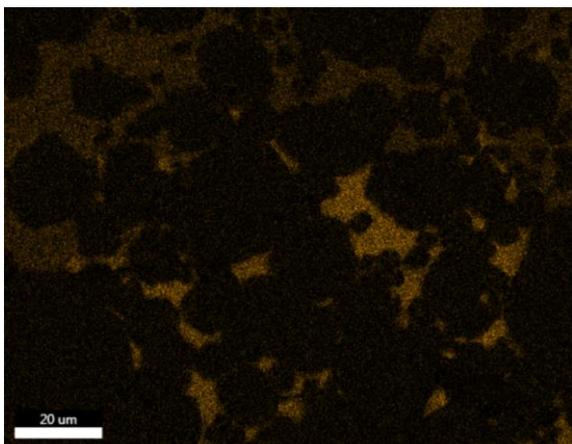


Abbildung 146: EDX: WC / A7 infiltriert, Ni-Verteilung

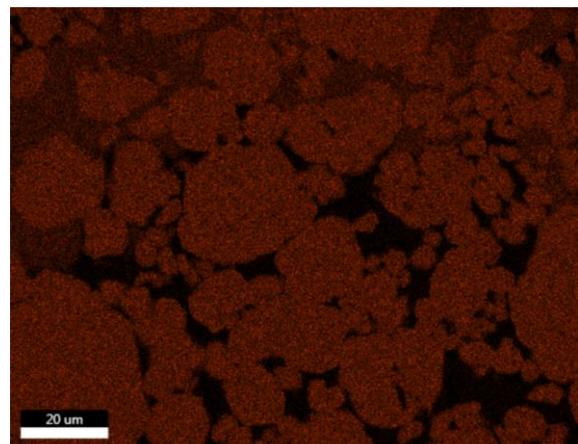


Abbildung 147: EDX: WC/A7 infiltriert, W-Verteilung

Die Punktanalysen in Abbildung 148, Abbildung 149 und Tabelle 34 ergeben wieder einen Verlust an Mangan im Binder, der Großteil des Verlusts ist auf das Abdampfen bei der Proben Herstellung zurückzuführen. Einen weiteren Anteil birgt die Löslichkeit von Mn im Chrom- und η -Carbid. Da der Anteil dieser Phasen an der gesamten Probe jedoch sehr gering ist, sollte versucht werden, das Abdampfen von Mangan zu verhindern. Auch Eisen, Cobalt und Nickel lösen sich in geringen Mengen in den Carbid-Phasen.

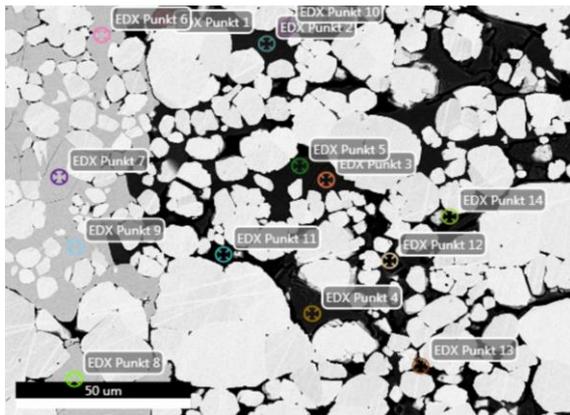


Abbildung 148: EDX: Punktanalyse 1, WC/A7

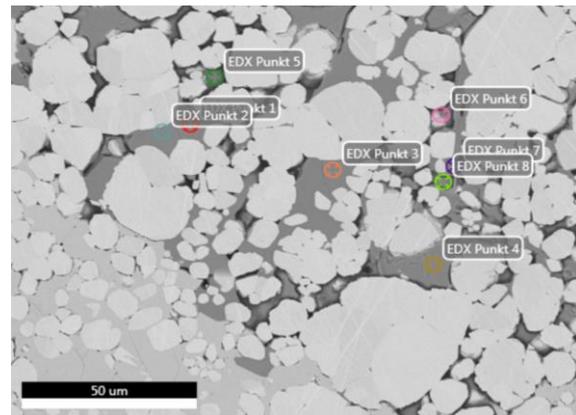


Abbildung 149: EDX: Punktanalyse 2, WC/A7

Tabelle 34: Auswertung der Punktanalysen von WC / A7

Binder (wt%)							
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
P4/11-14 @1; P4/5/8 @2	-	5,59	10,64	22,12	22,31	24,54	6,07
Standardabweichung	-	0,98	1,74	3,17	2,93	2,78	1,55

η -Carbid (wt%)							
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
P6-9 @1	6,92	9,01	1,98	5,94	8,62	7,59	61,68
Standardabweichung	0,21	0,11	0,17	0,21	0,25	0,28	3,44

Cr-Carbid (wt%)							
Messung	C	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
P1-5 @1, P1-3/7 @2	9,46	57,05	5,43	12,59	5,94	1,52	8,02
Standardabweichung	0,25	1,30	0,62	0,42	0,26	0,16	0,36

Bei der Röntgenbeugung konnten nicht für alle Phasen, welche in den REM-Aufnahmen gefunden wurden, Reflexe gemessen werden. In Abbildung 150 können Reflexe einer hexagonalen Wolframcarbidgephase, einer kubisch flächenzentrierten Binderphase und einer weiteren hexagonalen Carbidgephase gefunden werden. Das Programm HighScore würde die hexagonale Carbidgephase als Chrom-Wolframcarbidge beschreiben. Da Wolfram aber auch im gefundenen Cr-Carbidge löslich ist, kann hier keine Aussage getroffen werden, ob es sich um das η -Carbidge oder um das Cr-Carbidge handelt.

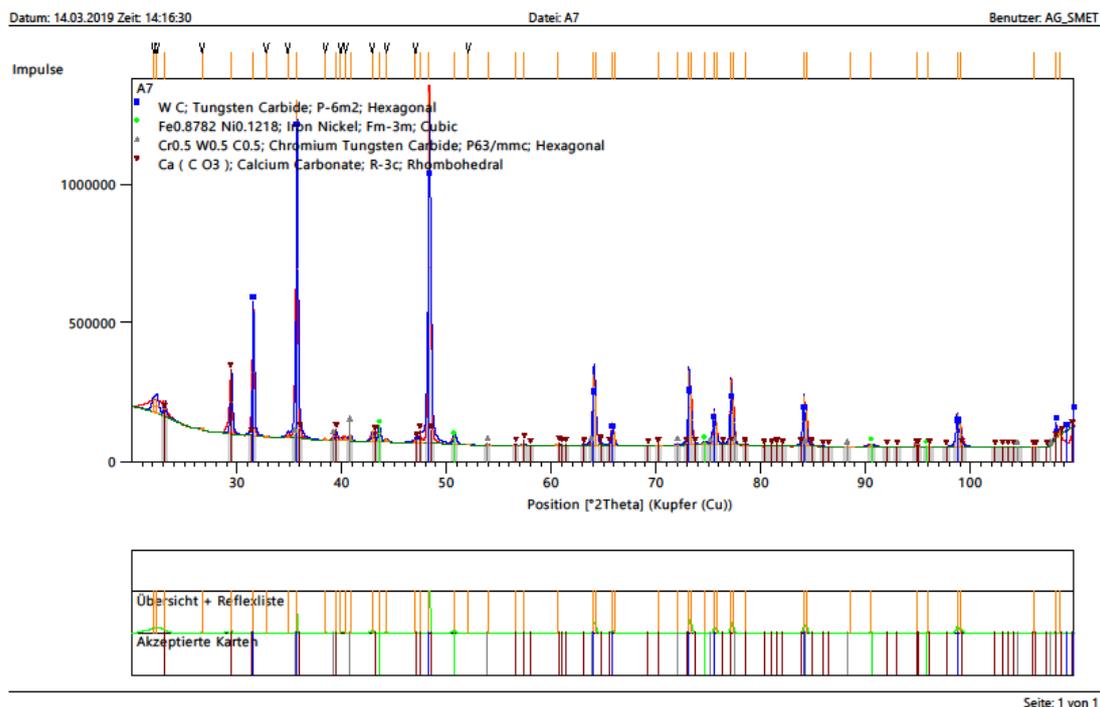


Abbildung 150: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/A7

4.6.3. Zusammenfassung: HEA-A7 und WC/A7

Durch Silizium im Mn-MA und den Mn-Verlust bildet sich in diesem HEA abermals eine intermetallische Phase. Im REM können sogar zwei Phasen identifiziert werden. Durch den Mn-Verlust ist der Vergleich mit den ThermoCalc Berechnungen (ohne Verlust) schwer zu ziehen. Es zeigt zwar, dass sich eine intermetallische Phase bilden kann, jedoch wurden im REM zwei Phasen gefunden. Auch das XRD bestätigt die zwei zusätzlichen Phasen. Genauere Messungen zur Identifikation dieser Phasen wurden nicht durchgeführt.

Die ThermoCalc Berechnungen für infiltriertes WC/A7 ergaben zwar wieder ein Kohlenstofffenster, indem keine η -Carbide gebildet werden, jedoch teilt es sich auch nach Zugabe von Nickel in drei Carbid-Bereiche (HCP, HCP+M₇C₃ und M₇C₃) auf. Das hergestellte WC/A7 zeigt auch sehr gut die Bildung einer Cr-Carbid Phase und aufgrund der Kohlenstoffkonzentration die Bildung von η -Carbiden. Es scheint, dass die Cr-Konzentration auch in einem HEA mit fünf Elementen zu hoch ist um vollständig im Binder gelöst zu bleiben. Zusätzlich liegt nach wie vor das Problem des Mn-Verlusts während der Herstellung vor.

4.7. A8: Co Cr Fe Mn Ni Ti_{0,1}

4.7.1. HEA-Ingots A8

Neben dem Fe/Mn Masteralloy wurde in dieser Legierung wieder Titan in geringen Mengen zugesetzt. Wie in Kapitel 4.2 soll Titan, welches eine höhere Affinität zu C hat als Chrom, als Carbidbildner dienen. Gleichzeitig würden die gebildeten TiC als zusätzliche Hartstoffphase im Verbundwerkstoff dienen. Die theoretische Berechnung des Eigenschaftsdiagramms und die eingesetzten Massen sind in Abbildung 151 und Tabelle 35 angeführt.

Tabelle 35: Berechnung und Zusammensetzung des HEA-Ingots A8

A8	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,9331	20,6643	20,6356
Cr	51,9961	18,2319	17,8960
Fe	55,845	19,5815	18,9977
Mn	54,938	19,2635	18,9169
Ni	58,6934	20,5803	20,2217
Ti	47,867	1,6784	1,6555
Si			1,6762

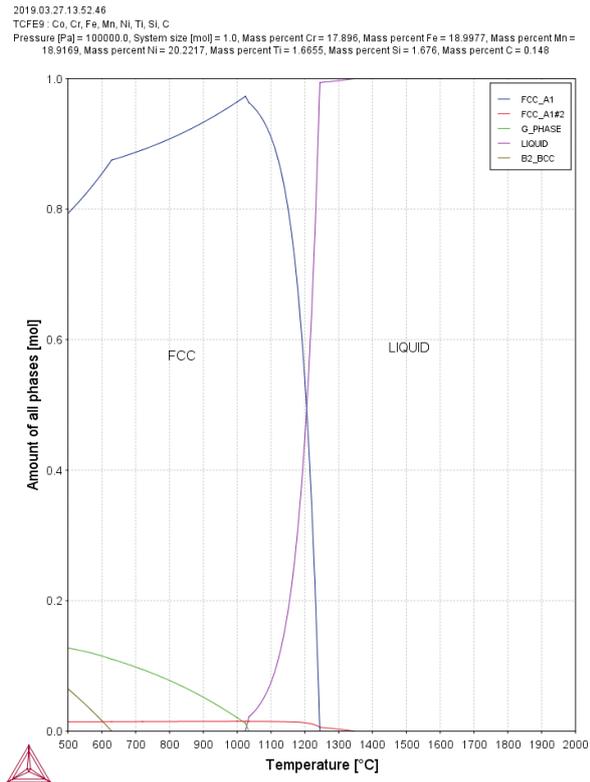


Abbildung 151: Eigenschaftsdiagramm der HEA-Legierung A8

Durch den Titananteil kommt es zu einer zweiten FCC-Phase neben der Binderphase. Zusätzlich könnte sich eine G-Phase, bestehend aus Si/Mn/Ni, bilden.

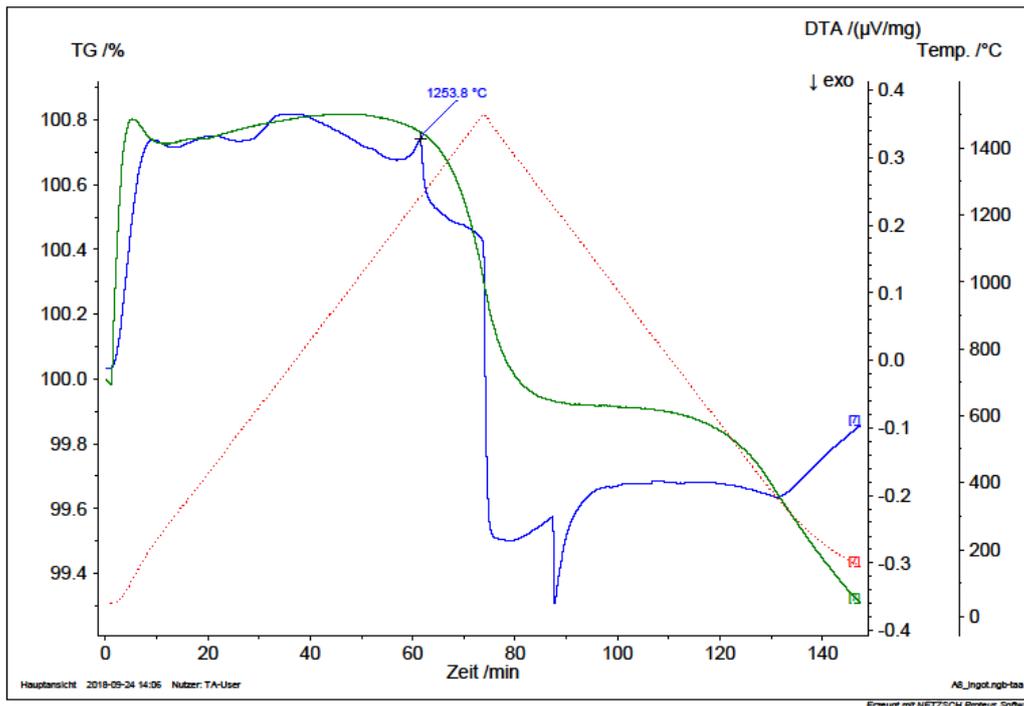


Abbildung 152: DTA der HEA-Pulvermischung A8

Das theoretische Schmelzintervall liegt laut ThermoCalc zwischen 1030 °C – 1250 °C, die DTA Messung ergibt einen Schmelzpunkt bei ca. 1250 °C. Daher sollte der Durchstoßofen zur Herstellung des Ingots ausreichend sein.

Wie auch schon in den vorangegangenen Legierungen, welche aus dem Fe/Mn Masteralloy hergestellt wurden, bildet sich eine zweite Phase im HEA. Aufgrund des Siliziums im MA scheidet sich eine Si/Mn/Ni Phase aus, wie schon in Kapitel 4.3.1 im Elementmapping gezeigt wurde. Diese Phase ist schon im ungeätzten Zustand (Abbildung 153) zu erkennen, deutlicher werden die Phasengrenzen in Abbildung 154 durch eine Behandlung mit V2A-Beize. Durch den Z-Kontrast ist diese Ausscheidung auch in den Aufnahmen des REM (Abbildung 155) deutlich zu erkennen.



Abbildung 153: LOM: A8 HEA-Ingots, ungeätzt

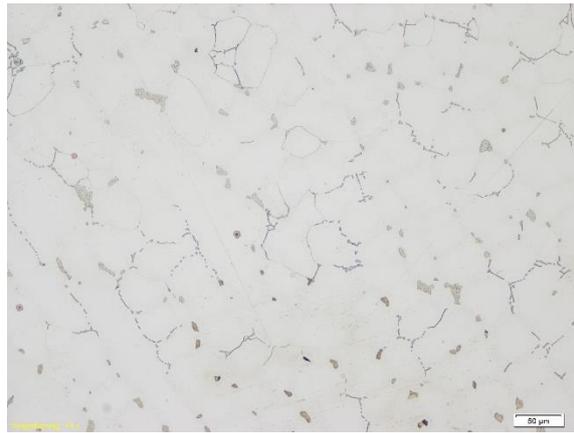


Abbildung 154: LOM: A8 HEA-Ingots, V2A-Beize

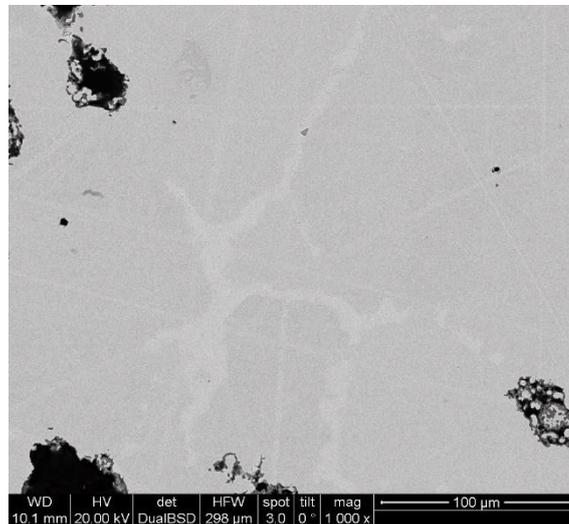


Abbildung 155: REM: A8 HEA-Ingots, ungeätzt

Bei der Messung der Härte nach Vickers fällt auf, dass trotz der Zugabe von Titan keine Steigerung eintritt, im Gegenteil es kommt zu einem Abfall der Härte. Der Wert liegt bei 160 ± 3 HV5. Der Vergleich mit A4 und A7 zeigt, dass durch die Zugabe weiterer Elemente die Härte der Legierung sinkt. A5 und A6 bilden eine Ausnahme, bei diesen Legierungen bilden sich spröde intermetallische Phasen durch den Manganverlust während der Herstellung.

4.7.2. WC/A8 infiltriert

Durch die Addition von Titan (Tabelle 35) kann es wieder zur Bildung einer zweiten kubisch flächenzentrierten Phase neben der gewünschten Binderphase kommen. Neben diesen beiden Phasen bilden sich je nach Kohlenstoffkonzentration eine HCP, M7C3 oder M23C6 Phase. Letztere allerdings erst bei einer Temperatur unter 700 °C. Bei gegebener C-Konzentration

würde es unter 720 °C zur Bildung von η -Carbiden kommen. Die Zusammensetzung der möglichen Phasen bei 1000 °C sind in Tabelle 37 angeführt.

Tabelle 36: Einwaage und Zusammensetzung von WC/A8

A8	Einwaage (g)	WC / A8 (wt%)
Co	2,511	4,123
Cr		3,576
Fe		3,796
Mn		3,780
Ni		4,040
Ti		0,331
Si		0,335
W		75,112
C	10,056	4,907

2019.04.15.09.09.20
TCFE9 - W, C, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, Si
Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 4.123, Mass percent Cr = 3.576, Mass percent Fe = 3.796, Mass percent Mn = 3.78, Mass percent Ni = 4.04, Mass percent Ti = 0.331, Mass percent Si = 0.335

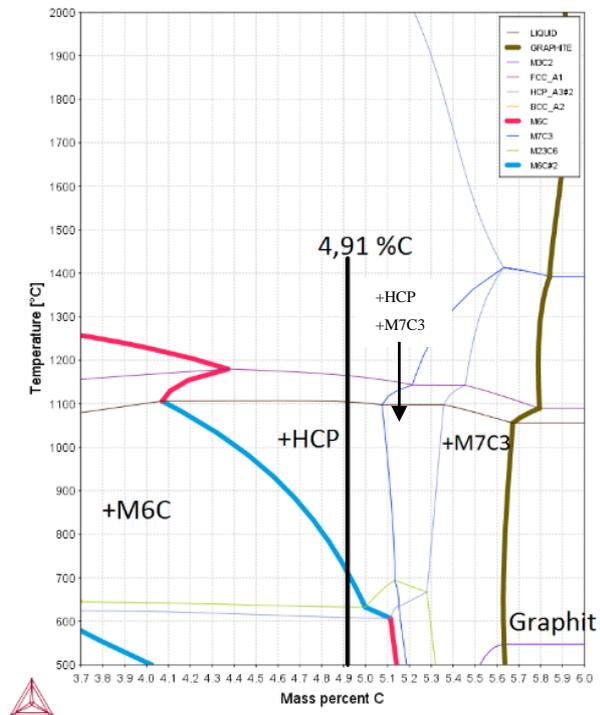


Abbildung 156: Mit ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für WC/A8

Tabelle 37: Theoretische Phasenzusammensetzung bei 1000°C laut ThermoCalc

Phase	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Mn	W	C
FCC1	23,18	4,77	21,29	22,71	-	21,02	5,01	-
FCC2	-	6,00	-	-	32,59	-	49,37	11,864
HCP	-	18,08	-	-	-	-	76,90	4,639

Die ungeätzte Probe, Abbildung 157, zeigt neben Binder und Wolframcarbide keine weiteren Phasen. Beim Infiltrieren des WC bleibt ein Binder-„Tropfen“ an der Oberfläche zurück, durch unterschiedliche Diffusion bilden sich in diesem die η -Carbide, welche durch Murakami in Abbildung 158 angeätzt werden. In der restlichen Probe werden nach fünf Sekunden keine η -Carbide durch Murakami sichtbar. Erst durch die Aufnahmen mittels BSE Detektor werden die nadelförmigen Carbide sichtbar, Abbildung 159. Höhere

Vergrößerungen decken dann auch die erwartete Cr-Carbid Phase auf. In Abbildung 160 wurden alle Phasen markiert, folgende wurden gefunden:

- 1) Wolframcarbid
- 2) η -Carbid
- 3) Binder
- 4) Cr-Carbid

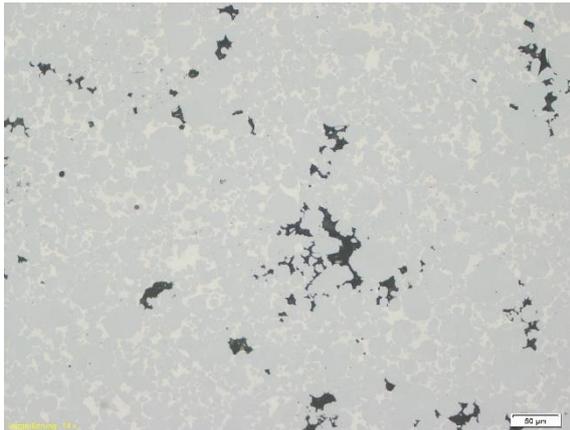


Abbildung 157: LOM: WC/A8 infiltriert, ungeätzt

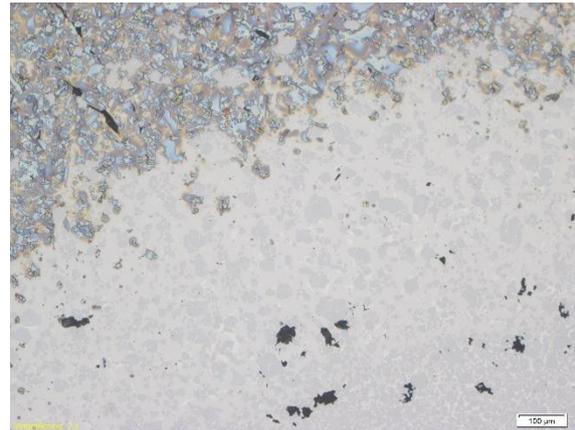


Abbildung 158: LOM: WC/A8 infiltriert, Murakami 5s

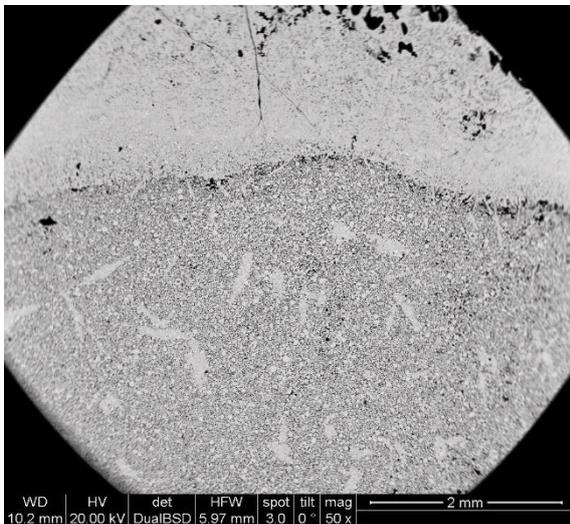


Abbildung 159: REM: WC/A8 infiltriert, ungeätzt, BSE

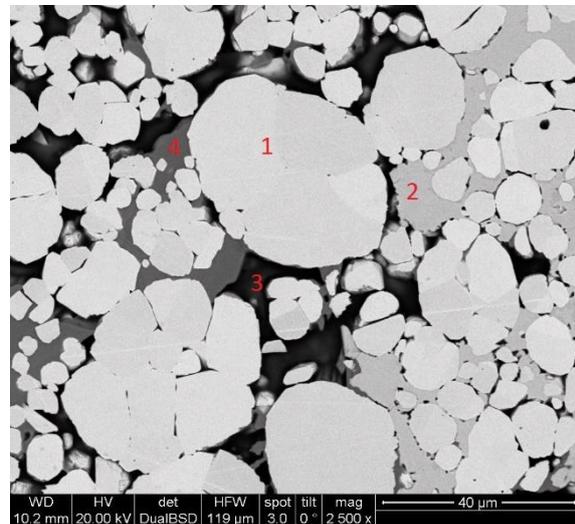


Abbildung 160: REM: WC/A8 infiltriert, ungeätzt, BSE

Für das Mapping wurde wieder, wie in Abbildung 161 zu sehen ist, ein Bereich gewählt, welcher für die restliche Probe repräsentativ ist. In diesem Fall zeigt die Elementverteilung (Abbildung 162), dass wieder Chrom und η -Carbide auftreten. Zusätzlich sieht man eine kleine titanreichere Phase, welche bisher nicht auf den Bildern zu sehen war. Die Verteilung der Elemente, zu sehen in Abbildung 163 bis Abbildung 169, lässt die gleichen Schlüsse wie

bisher zu. Mangan und teilweise Eisen sind in der Cr-Carbid-Phase löslich, im Binder verteilen sich die restlichen Elemente und im η -Carbid lösen sich alle Komponenten bis auf Titan. Die genaue Phasenzusammensetzung wird in den Punktanalysen ermittelt.

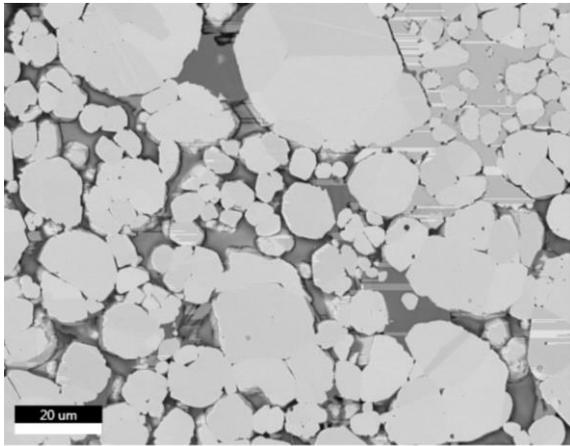


Abbildung 161: REM: WC/A8, Mapping

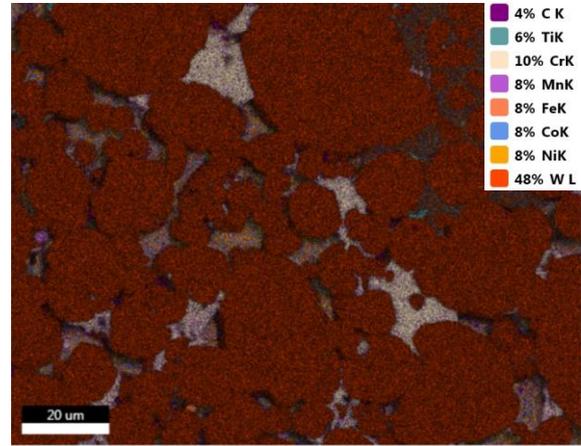


Abbildung 162: EDX: WC/A8, Elementverteilung

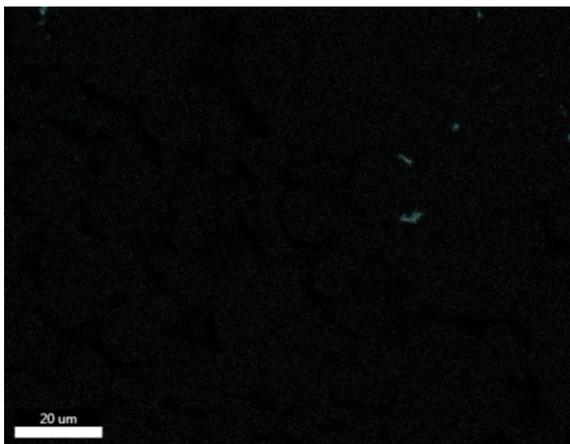


Abbildung 163: EDX: WC/A8, Ti-Verteilung

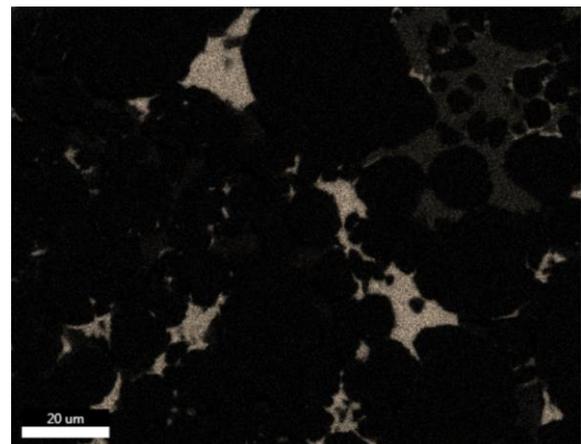


Abbildung 164: EDX: WC/A8, Cr-Verteilung

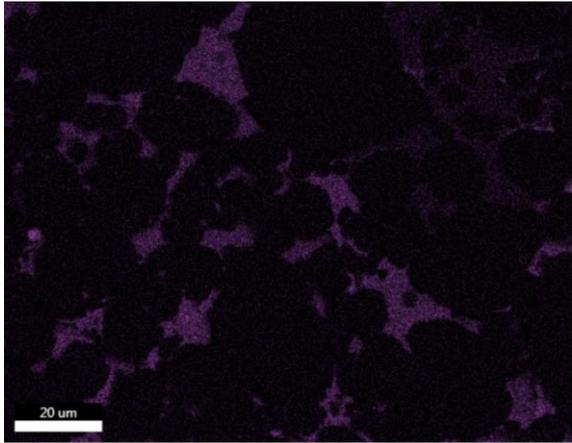


Abbildung 165: EDX: WC/A8, Mn-Verteilung

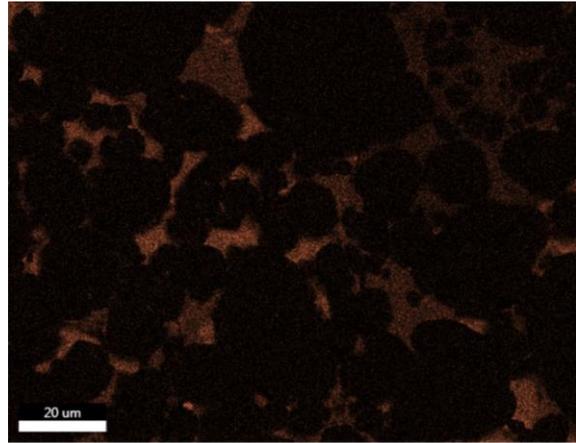


Abbildung 166: EDX: WC/A8, Fe-Verteilung

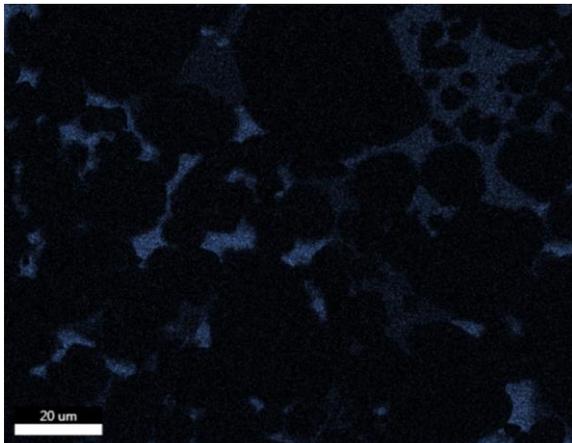


Abbildung 167: EDX: WC/A8, Co-Verteilung

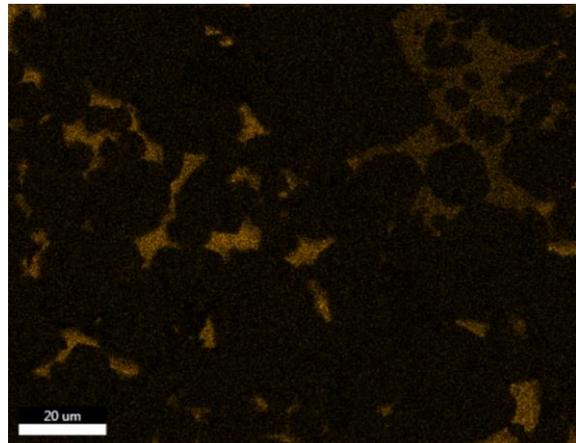


Abbildung 168: EDX: WC/A8, Ni-Verteilung

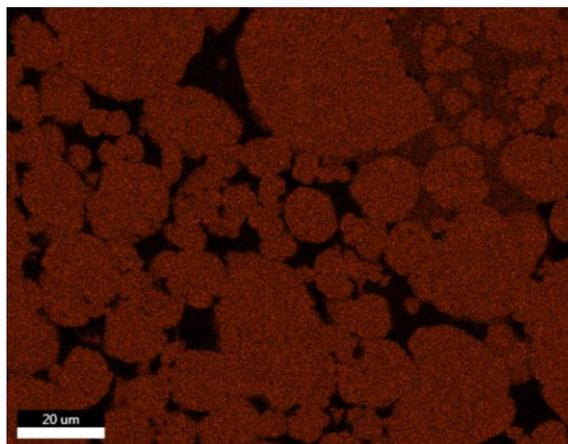


Abbildung 169: EDX: WC/A8, W-Verteilung

Die Auswertung der Punktanalyse in Tabelle 38 zeigt, dass im Binder nur mehr 6% Chrom gelöst sind, der verbleibende Anteil wird zur Bildung von Chrom und η -Carbiden gebraucht. Im Cr-Carbid sind neben Mangan und Eisen auch noch Cobalt und Nickel gelöst. Im η -Carbid lösen sich auch Bestandteile des Binders. Da die Titan-Phasen mit dem BSE Detektor nicht unterschieden werden können, konnte keine Messung der Zusammensetzung gemacht werden.

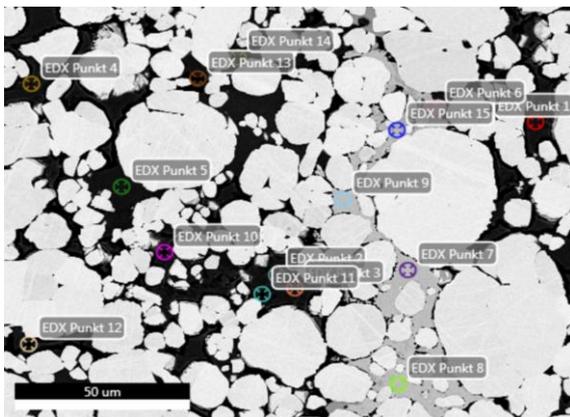


Abbildung 170: REM: WC/A8, Punktanalyse 1

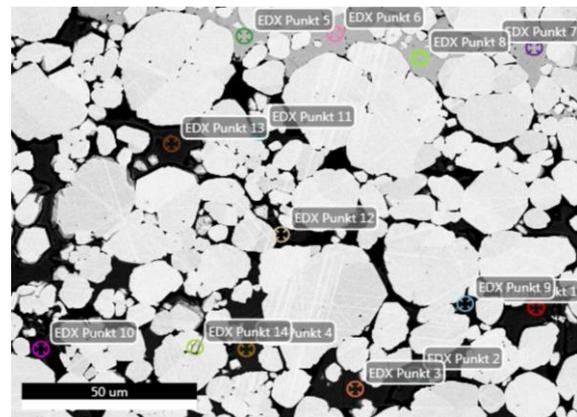


Abbildung 171: REM: WC/A8, Punktanalyse 2

Tabelle 38: Auswertung der Punktanalysen von WC / A8

Binder (wt%)								
Messung	C	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
P1-4/10/11/14 @1; P1/2/9-13 @2	4,57	0,55	5,47	12,88	22,50	22,62	24,94	5,07
STAB	2,5	0,4	0,8	1,25	2,52	2,49	2,67	1,15

Eta-Carbid (wt%)								
Messung	C	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
P6-9/15 @1; P5-8 @2	6,49	0,65	9,53	2,20	5,74	8,76	8,08	58,55
STAB	0,2	0,1	0,5	0,17	0,28	0,28	0,32	0,34

Cr-Carbid (wt%)								
Messung	C	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
P5/12 @1; P3/4 @2	9,78	0,41	53,28	7,24	13,72	7,83	5,75	7,33
STAB	0,3	0,1	4,8	1,82	2,48	3,27	4,12	2,55

Die bisher angesprochenen Phasen konnten durch Röntgendiffraktometrie ebenfalls nachgewiesen werden. In Abbildung 172 sieht man die Reflexe folgender Phasen:

- Blau → WC: hexagonal
- Grün → Binder: kubisch flächenzentriert
- Grau → η -Carbid: hexagonal
- Türkis → Titan: hexagonal

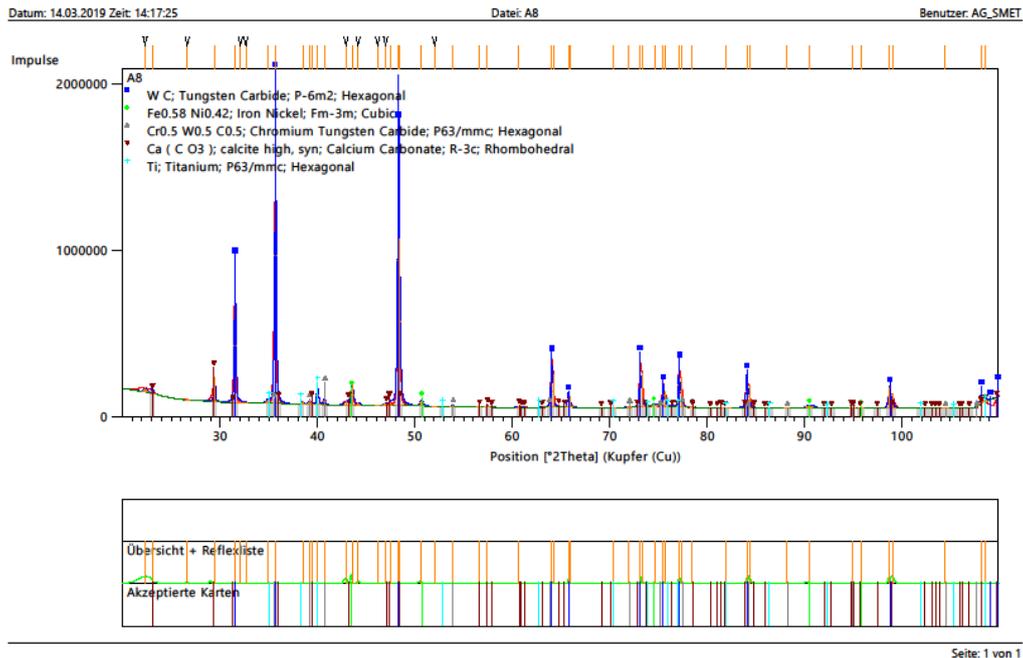


Abbildung 172: XRD: Diffraktogramm des WC/A8 Hartmetall

4.7.2. Zusammenfassung HEA-A8 und WC/A8

Durch die starke Affinität von Titan zu Kohlenstoff sollte durch die Zugabe die Bildung von Cr-Carbiden verhindert werden. ThermoCalc zeigt, dass Titan nicht im HEA gelöst wird, sondern eine eigene Phase im Gefüge bildet. Zusätzlich kommt es durch Silizium wieder zur Bildung einer dendritischen Si/Mn/Ni-Phase. Auch in dieser Probe muss das Abdampfen von ca. 10 wt% Mn während der Herstellung beachtet werden.

ThermoCalc würde für WC/A8 zwei kubisch flächenzentrierte Phasen berechnen, einmal die HEA-Binderphase und eine TiC-Phase. Dies wäre auch der gewünschte Effekt, jedoch sieht man auch, dass sich im Kohlenstofffenster wieder Cr-Carbid-Phasen bilden können. Im Mapping ist dies auch deutlich zu sehen, es bildet sich zwar eine TiC-Phase, die Menge an Titan ist trotzdem zu gering um genügend Kohlenstoff zu binden damit keine Cr-Carbide

gebildet werden können. Durch Erhöhung des Titan-Anteils könnte dieses Problem gelöst werden.

4.8. A9: Co Cr Fe Ni V

4.8.1. HEA-Ingots A9

Vanadium wurde, wie schon vorher Titan, als starker Carbide-Bildner eingesetzt um die Bildung von Cr-Carbid zu unterbinden. Abbildung 173 zeigt das Eigenschaftsdiagramm dieser Legierung. Durch den hohen Vanadium-Anteil kann eine kubisch innenzentrierte Phase neben der gewünschten flächenzentrierten gebildet werden. Zweitere schmilzt bei ca. 1180 °C, die innenzentrierte Phase erst bei 1280 °C. Dieser Unterschied wird in der Auswertung der DTA Daten (Abbildung 174) sichtbar. Beim ersten Zyklus kommt es erst bei 1450 °C zum Schmelzen der Probe. Im zweiten Zyklus, welcher dem Gleichgewichtszustand im Phasendiagramm entsprechen sollte, können zwei Schmelzphasen identifiziert werden. Die erste bei 1240 °C, die zweite bei 1360 °C. Dies entspricht zwar nicht der theoretischen Angabe, aber es wird ein Unterschied der beiden Phasen deutlich.

Tabelle 39: Einwaage und Zusammensetzung des HEA-Ingots A9

A9	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,93	10,6770	21,1904
Cr	52,00	9,4000	18,6560
Ni	58,69	10,5940	21,0257
Fe	55,85	10,5570	20,9522
V	50,94	9,1580	18,1757

2019.04.15.11.38.37
TCFE8: Co, Cr, Ni, V, Fe
Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 18.65597, Mass percent Ni = 21.02581, Mass percent V = 18.175683, Mass percent Fe = 20.9522486

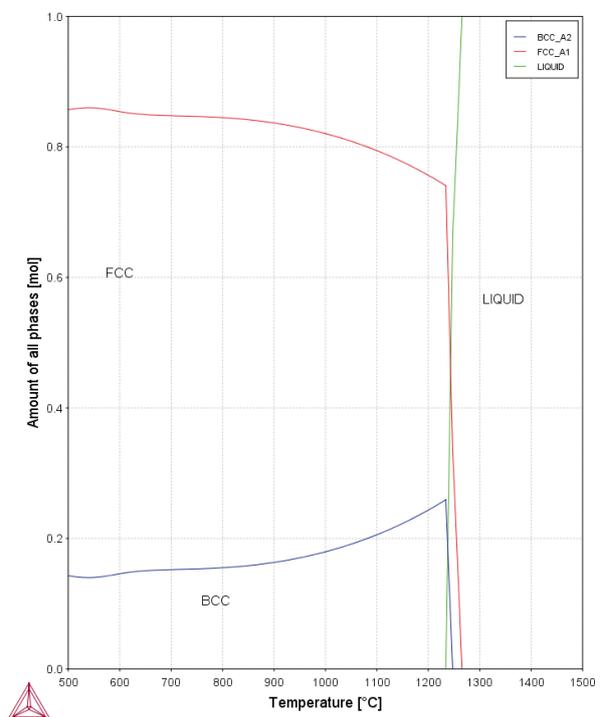


Abbildung 173: Eigenschaftsdiagramm des HEA-Ingots A9

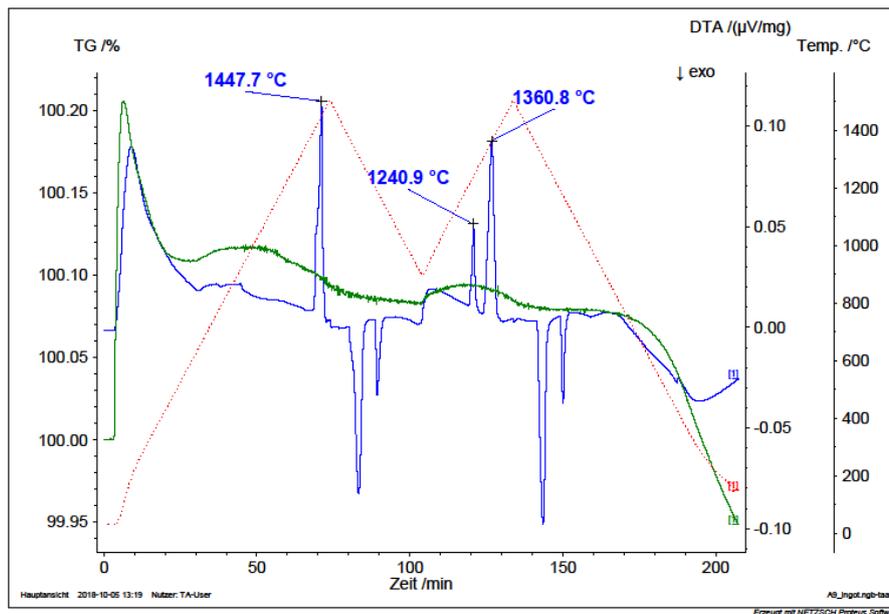


Abbildung 174: DTA der HEA-Pulvermischung A9

Schon im ungeätzten Zustand, Abbildung 175, sind zwei Phasen im Ingot erkennbar. Durch das Ätzen mit V2A-Beize werden die Phasen deutlicher voneinander unterscheidbar. Um die Phasen zu charakterisieren, wurde ein Elementmapping (Abbildung 177 und Abbildung 178) des HEA-Ingots erstellt. Der Unterschied der beiden Phasen ist durch die Löslichkeit der Elemente gegeben. Einerseits gibt es eine Phase, welche reich an Vanadium und Chrom ist (Abbildung 179 und Abbildung 180), andererseits sieht man in Abbildung 183 eine nickelreiche Phase. Abbildung 181 zeigt, dass das Eisen im gemessenen Bereich gleichmäßig gelöst ist und in Abbildung 182 sieht man Co, welches eine höhere Löslichkeit in der Nickelphase aufweist.

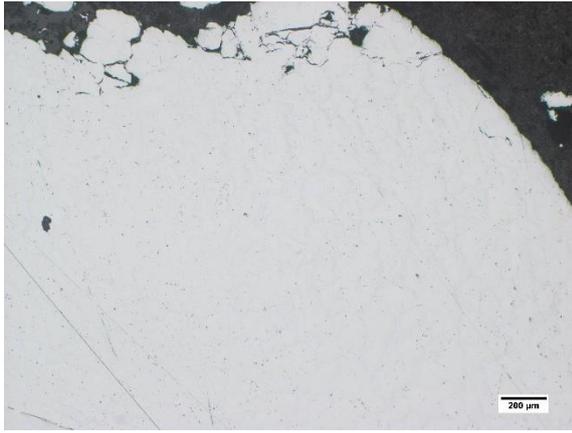


Abbildung 175: LOM: A9 HEA-Ingot, ungeätzt,

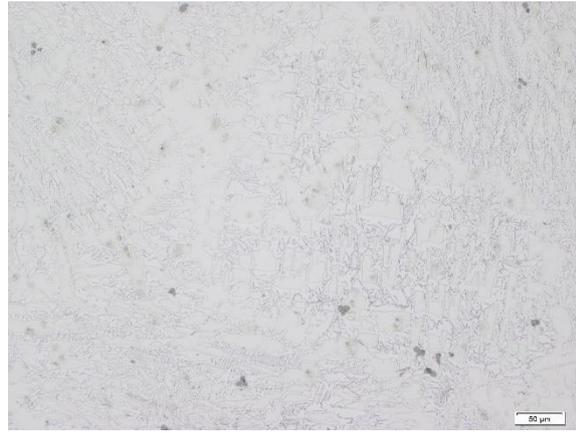


Abbildung 176: LOM: A9 HEA-Ingot, V2A-Beize 60s

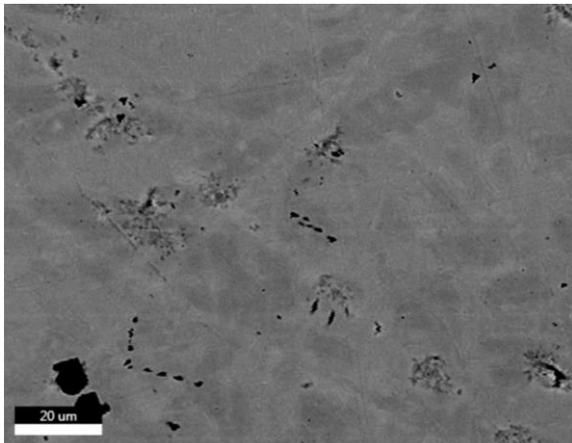


Abbildung 177: REM: A9 HEA-Ingot, Mapping

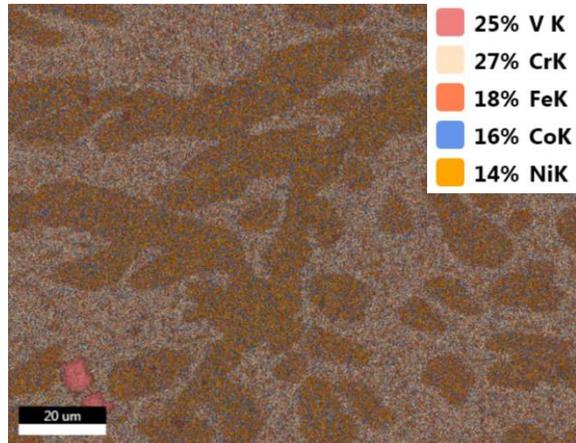


Abbildung 178: EDX: A9 HEA-Ingot, Elementverteilung

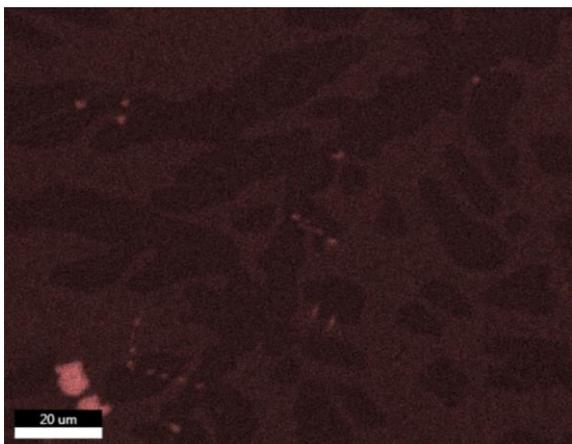


Abbildung 179: EDX: A9 HEA-Ingot, V-Verteilung

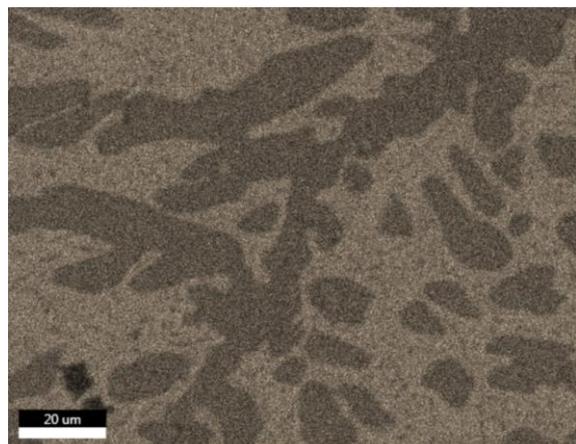


Abbildung 180: EDX: A9 HEA-Ingot, Cr-Verteilung

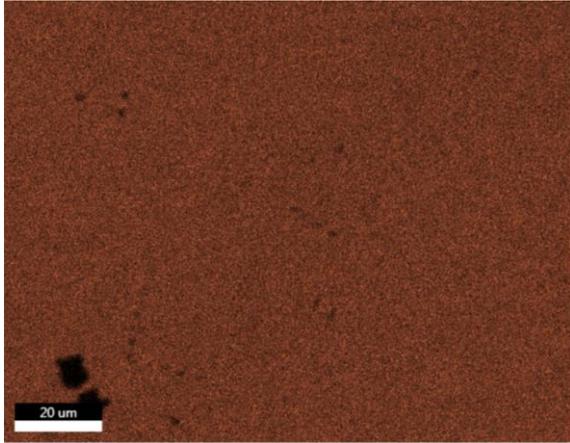


Abbildung 181: EDX: A9 HEA-Ingots, Fe-Verteilung

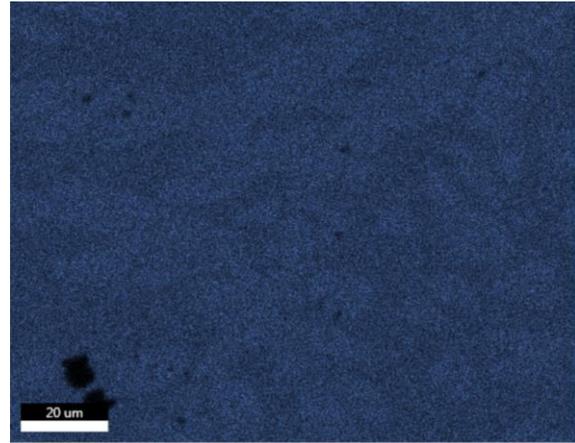


Abbildung 182: EDX: A9 HEA-Ingots, Co-Verteilung

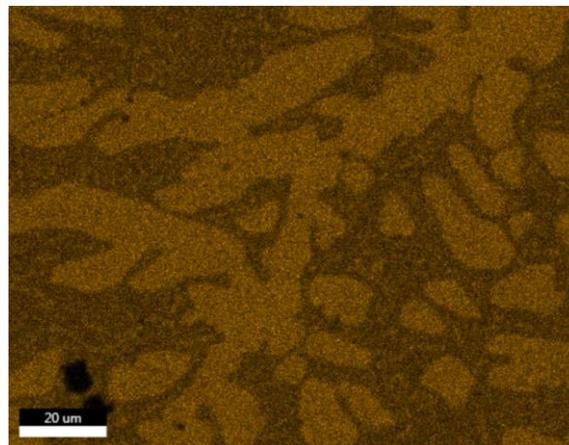


Abbildung 183: EDX: A9 HEA-Ingots, Ni-Verteilung

Durch das zweiphasige Gefüge und die Vanadium-Phase steigt auch die Vickershärte des Ingots. In Abbildung 184 sind erste Ausbrüche an den Kanten des Eindrucks erkennbar, in den Ecken bilden sich erste Risse. Die Auswertung in Tabelle 40 zeigt einen mehr als doppelt so hohen Wert als die bisherigen Legierungen, mit Ausnahme der Legierungen A5 und A6. Das Diffraktogramm in Abbildung 185 zeigt Reflexe zweier Phasen, in Blau eine kubisch flächenzentrierte Nickelphase und eine tetragonale Vanadiumphase.

Tabelle 40: Auswertung der HV5 Messung am HEA-Ingots A9

Eindruck	D1 (µm)	D2 (µm)	d (µm)	HV5
1	128,45	132,97	130,71	553
2	132,16	131,37	131,765	544
3	126,22	132,5	129,36	565
4	137,42	136,84	137,13	503
Mittelwert				541
Standardabweichung				23

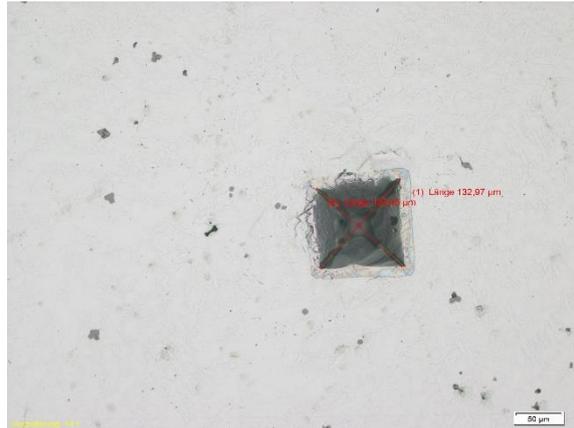


Abbildung 184: LOM: Härteeindruck nach Vickers, HEA-Ingots A9, 200x

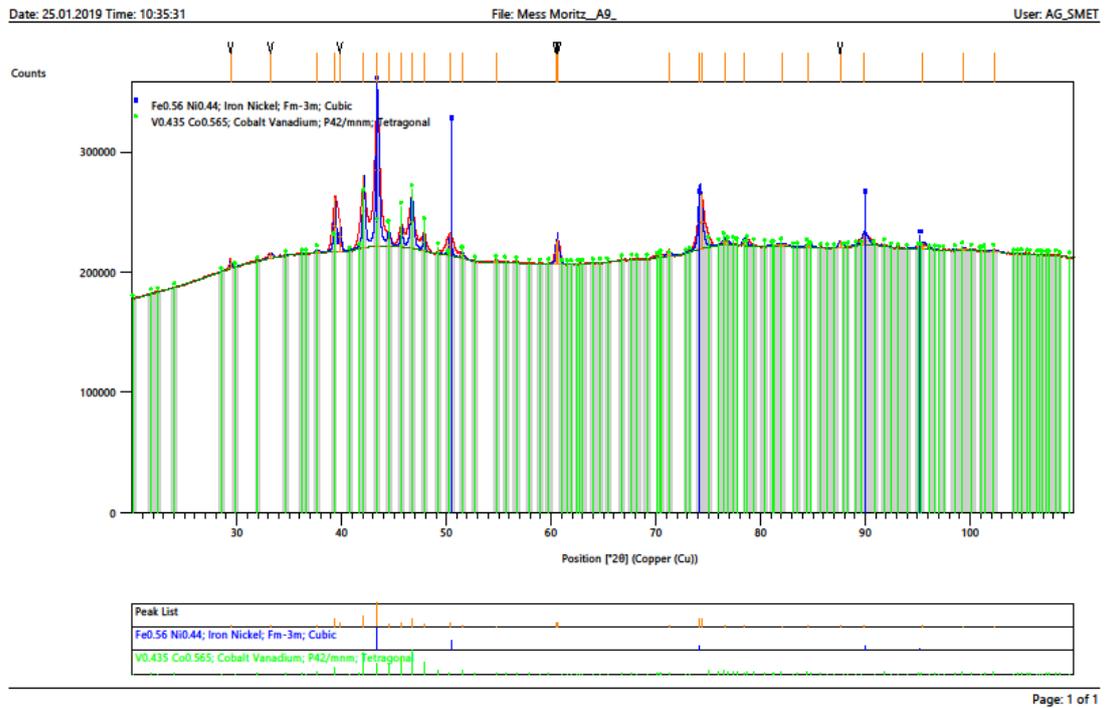


Abbildung 185: XRD: Diffraktogramm des HEA-Ingots A9

4.8.2. WC/A9 infiltriert

Da Vanadium nur als stückiges Granulat zur Verfügung stand, wurde die Infiltration nicht wie bisher mit einem Pulverpressling, sondern mit einem vorgeschmolzenen Ingot durchgeführt. Dadurch wurde eine homogene Verteilung der Binderphase gewährleistet. Die Massen des eingesetzten Ingots und das daraus resultierende Phasendiagramm sind in Abbildung 186 und Tabelle 41 zu sehen. Mit einer Kohlenstoffkonzentration von ca. 4,91% liegt man knapp außerhalb des Kohlenstofffensters im Phasengebiet der η -Carbide. Neben den zwei Phasen, Wolframcarbide und Binder, liegt zusätzlich eine zweite kubisch flächenzentrierte Phase vor. Diese ist eine Vanadium-Phase. Bei 1000°C ist die Zusammensetzung wie in

Tabelle 42 zu sehen. Trotz der C - Affinität von Vanadium können sich Eta- und Cr-Carbide bilden, Chrom kann daher laut ThermoCalc Simulation nicht im Binder gehalten werden.

Tabelle 41: Einwaage und Berechnung des infiltrierten WC/A9

A9	Einwaage (g)	Anteil WC/A9 (wt%)
Co	1,578	4,220
Cr		3,716
Ni		4,188
Fe		4,173
V		3,620
W	6,345	75,172
C		4,911

2019.04.15.11.22.29
 TCFE9: W, C, Co, Cr, Fe, Ni, V
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 4.22, Mass percent Cr = 3.716, Mass percent Fe = 4.173, Mass percent Ni = 4.188, Mass percent V = 3.62

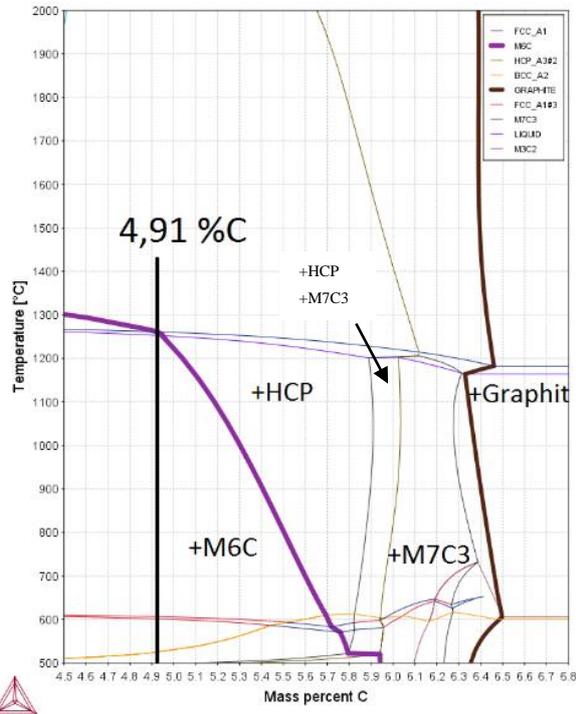


Abbildung 186: Mittels ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für WC/A9

Tabelle 42: Theoretische Zusammensetzung laut ThermoCalc bei 1000°C

Phase	Co	Cr	Fe	Ni	V	W	C
FCC1	31,69	3,41	28,83	31,04	0,19	4,64	-
FCCA1/2	0,12	9,34	1,10	-	38,11	39,17	12,01
M6C	8,78	8,91	7,24	6,29	0,50	73,59	1,66

Diese Probe kann nach den ersten Messungen in zwei Abschnitte geteilt werden, es werden unterschiedliche Phasen in der oberen und unteren Hälfte des Hartmetalls gefunden. Hier ist oben, jener Bereich Hartmetall auf dem der Ingot für die Infiltration gelegen hat. Nach dem Ätzen mit Murakami zeigt Abbildung 187 angeätzte, längliche Carbid Phasen im oberen Bereich und die untere Hälfte zeigt nur wenig bis gar keine angegriffenen Bereiche. Abbildung 189 zeigt den Übergang nach 5 Sekunden Murakami Behandlung. Im REM wird dieser Gradient in der Probe noch deutlicher, siehe Abbildung 192. Abbildung 190 ist ein Foto aus der oberen Hälfte und zeigt, wie schon angesprochen, neben WC und Binder nadelförmige Phasen. Hierbei könnte es sich um η -Carbide handeln. Im unteren Bereich, Abbildung 191, sind nur mehr sehr feine Nadeln neben dem WC und Binder zu sehen, dafür treten zusätzliche, vermutlich carbidische Phasen auf.

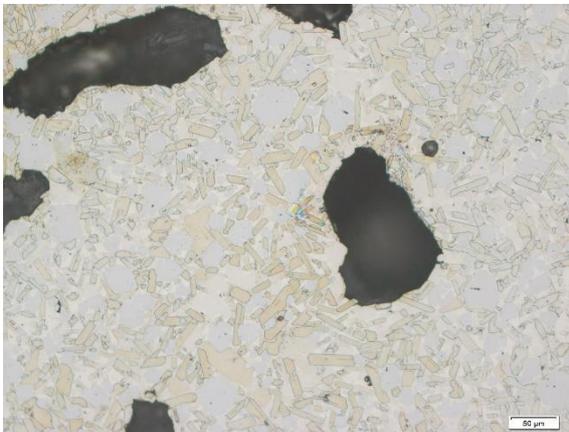


Abbildung 187: LOM: WC/A9, Obere Hälfte, Murakami 5s

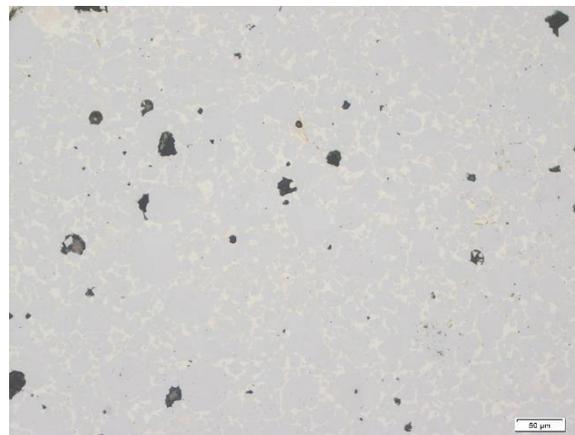


Abbildung 188: LOM: WC/A9, untere Hälfte, Murakami 5s

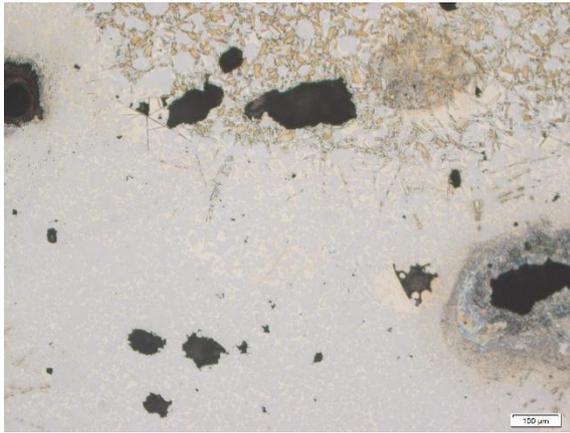


Abbildung 189: LOM: WC/A9, Übergang, Murakami 5s

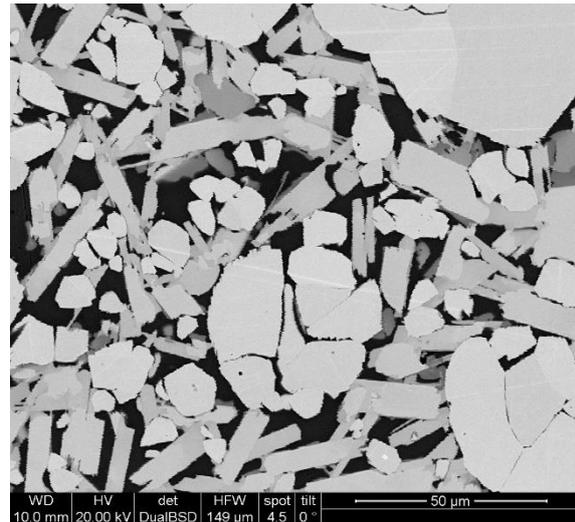


Abbildung 190: REM: WC/A9, obere Hälfte, ungeätzt, BSE

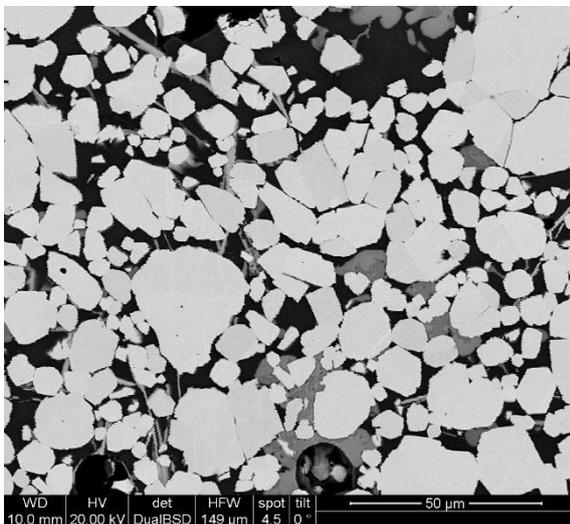


Abbildung 191: REM: WC/A9, untere Hälfte, ungeätzt, BSE

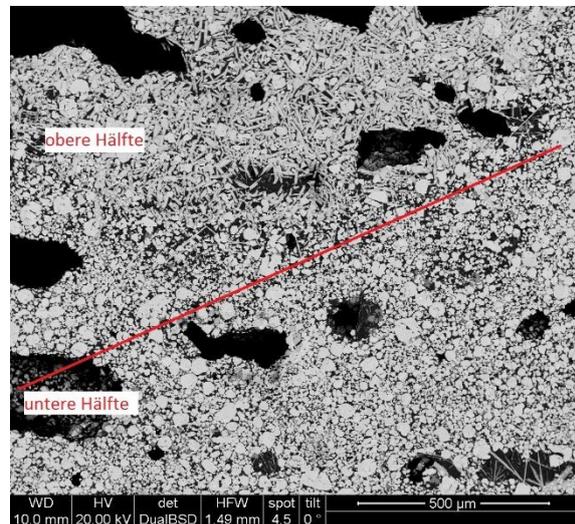


Abbildung 192: REM: WC/A9, Übergang, ungeätzt, BSE

Der Vergleich der Elementmappings in Abbildung 193 und Abbildung 194 sollte hier für Klarheit in der Zusammensetzung der bisher beschriebenen Phasen, in den zwei Bereichen der Probe schaffen. Der Binder besteht nach Abbildung 201 bis Abbildung 206 hauptsächlich aus Fe, Co und Nickel, Vanadium ist in sehr geringen Mengen löslich. Chrom bildet trotz des Vanadiums Cr-Carbide und besitzt eine Löslichkeit in den weiteren gebildeten Carbiden, zu sehen in Abbildung 199 und Abbildung 200. Außerdem ist es in geringem Anteil noch im Binder gelöst.

Vanadium bildet in dem unteren Abschnitt Vanadiumcarbide (Abbildung 198), in diesem lösen sich auch zu geringen Anteilen Chrom und Wolfram. Die obere Hälfte zeigt die nadelförmigen Phasen in denen Vanadium vorhanden ist (Abbildung 197). Betrachtet man jedoch die Verteilung von Wolfram in Abbildung 207 erkennt man, dass diese Nadeln aus

einem großen Anteil an W bestehen. Es könnte sich um ein Mischcarbid aus Wolfram und Vanadium handeln. In den Elementverteilungen, Abbildung 193 und Abbildung 194, sieht man das in beiden Abschnitten Vanadiumreiche Phasen an den Grenzflächen von Wolframcarbid-Körnern gebildet werden können. Wie man in der STA-Messung des Ingots schon gesehen hat, kommt es bei zwei Temperaturen zum Aufschmelzen. Es liegt nahe, dass beim ersten Mal nur ein Teil des Ingots verflüssigt wird und das Wolframcarbid infiltriert, bei weiterer Temperaturerhöhung schmilzt anschließend der restliche HEA Ingots und infiltriert die Probe. Durch zweimaliges Schmelzen des Ingots könnte sich der Gradient in dieser Probe gebildet haben. Wie auch im Ingots schon angesprochen kommt es in diesem zur Bildung zweier Phasen, die FCC Phase könnte daher jene sein welche früher schmilzt und erst danach wird die Temperatur zur Verflüssigung der BCC Phase erreicht.

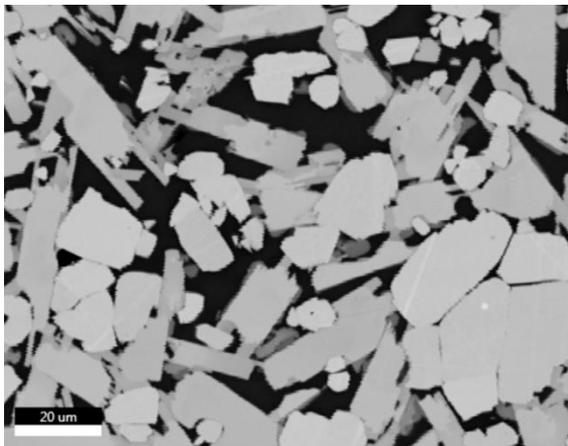


Abbildung 193: REM: obere Hälfte, Mapping

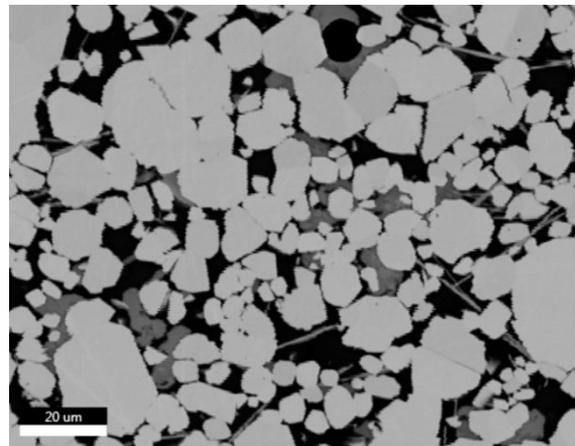


Abbildung 194: REM: untere Hälfte, Mapping

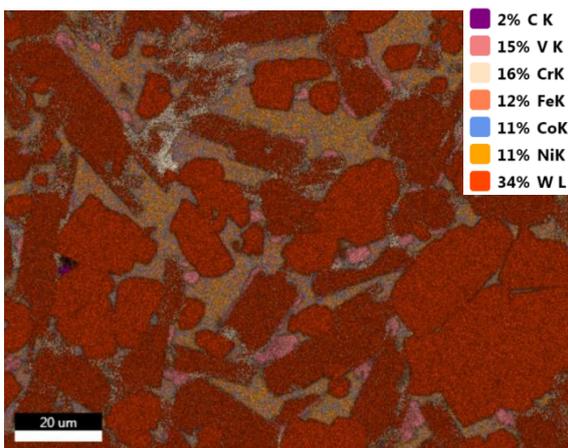


Abbildung 195: EDX: WC/A9, obere Hälfte, Elementverteilung

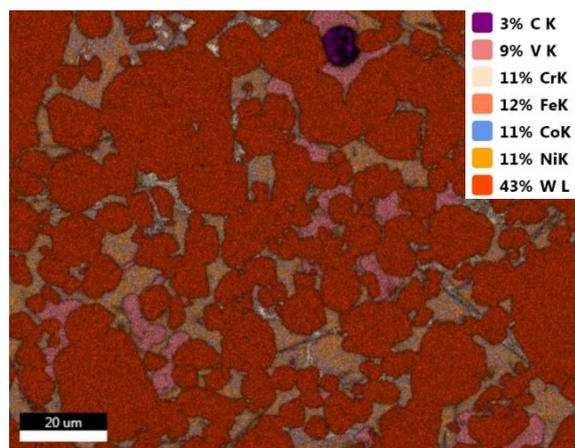


Abbildung 196: EDX: WC/A9, untere Hälfte, Elementverteilung

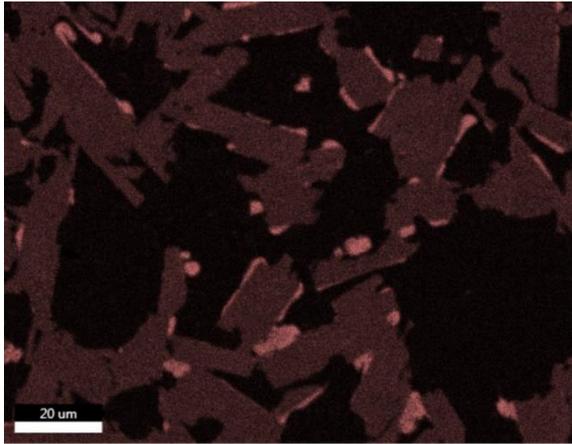


Abbildung 197: EDX: WC/A9, obere Hälfte, V - Verteilung

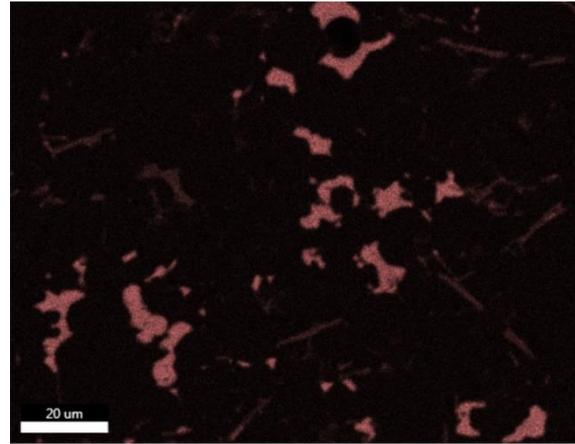


Abbildung 198: EDX: WC/A9, untere Hälfte, V - Verteilung

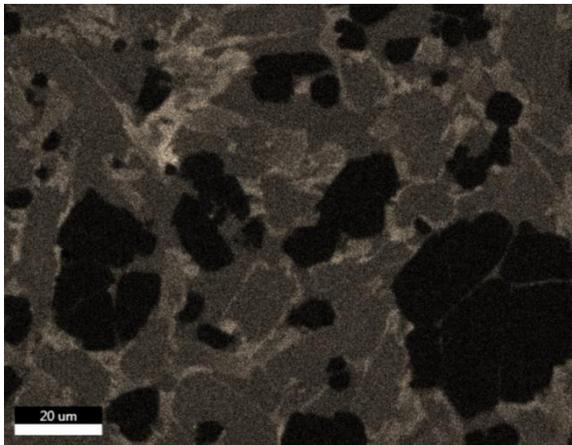


Abbildung 199: EDX: WC/A9, obere Hälfte, Cr - Verteilung

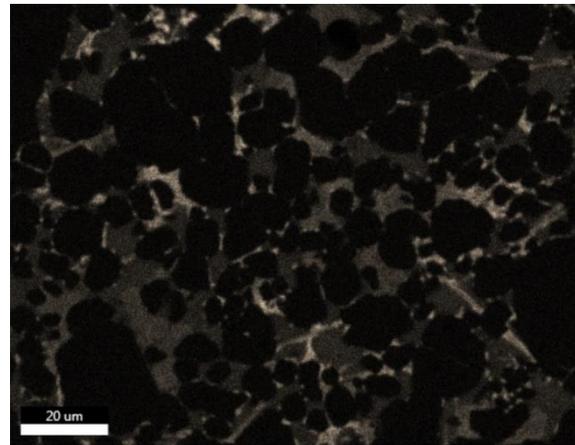


Abbildung 200: EDX: WC/A9, untere Hälfte, Cr - Verteilung

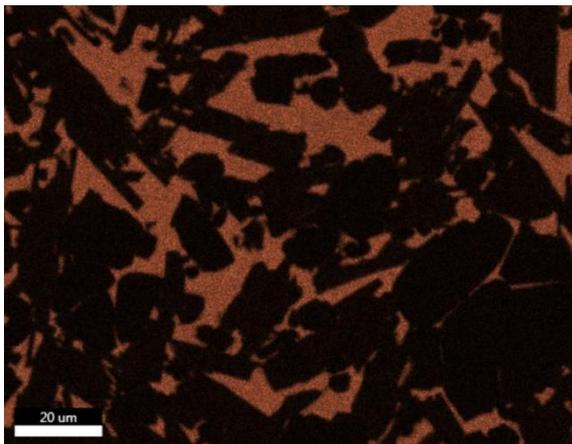


Abbildung 201: EDX: WC/A9, obere Hälfte, Fe - Verteilung

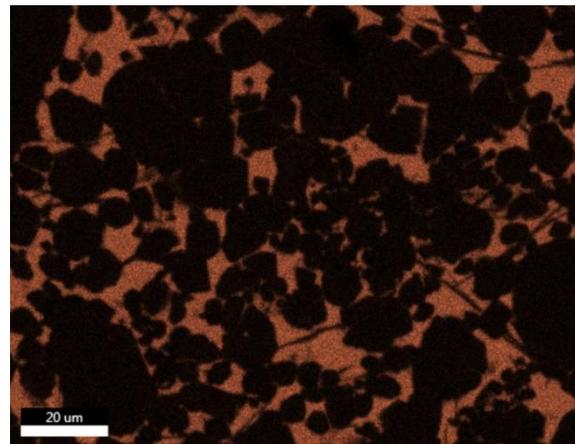


Abbildung 202: EDX: WC/A9, untere Hälfte, Fe - Verteilung

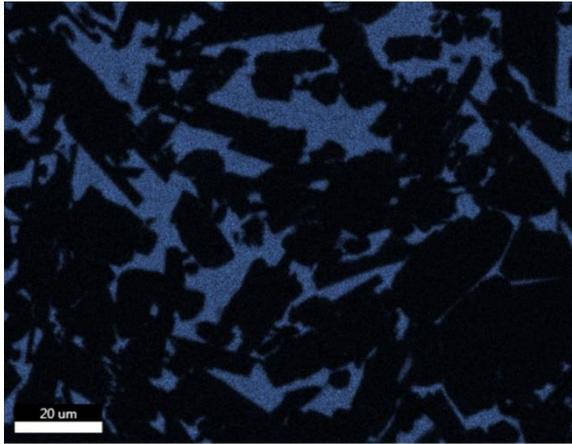


Abbildung 203: EDX: WC/A9, obere Hälfte, Co -
Verteilung

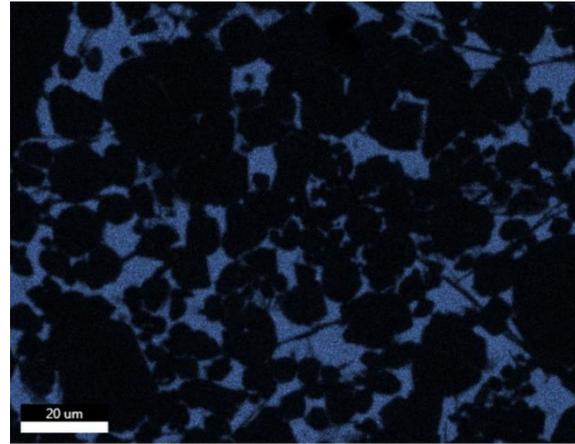


Abbildung 204: : EDX: WC/A9, untere Hälfte, Co -
Verteilung

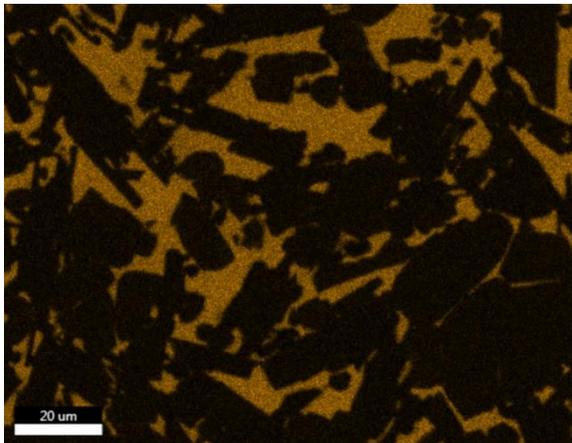


Abbildung 205: EDX: WC/A9, obere Hälfte, Ni - Verteilung

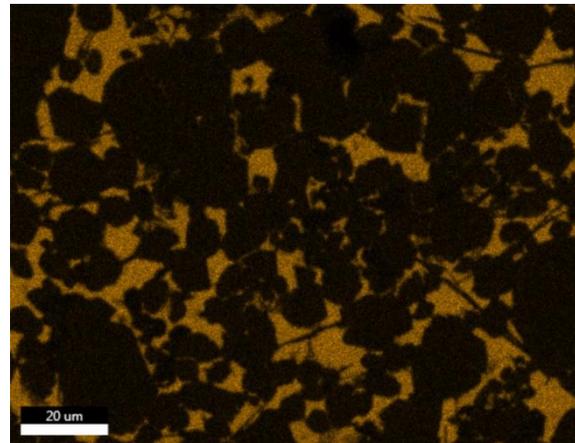


Abbildung 206: EDX: WC/A9, untere Hälfte, Ni -
Verteilung

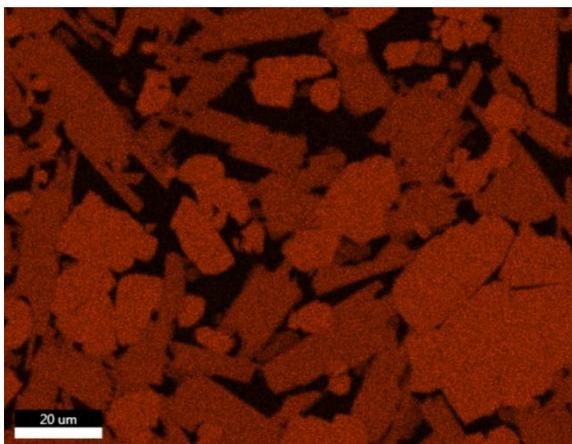


Abbildung 207: EDX: WC/A9, obere Hälfte, W - Verteilung

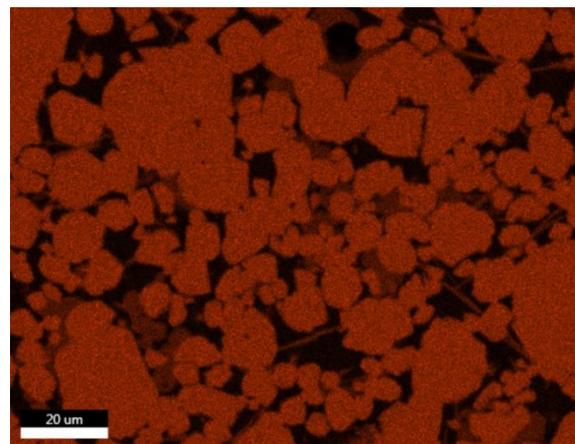


Abbildung 208: EDX: WC/A9, untere Hälfte, W -
Verteilung

In den Punktanalysen Abbildung 209 und Abbildung 210 wurde versucht alle Phasen zu messen, jedoch sind einige der gefundenen Phasen erst durch die Mappings sichtbar geworden. Die im Mapping gefundenen Cr-Carbide konnten aufgrund des zu geringen Kontrast-Unterschieds in den Punktanalysen nicht gefunden und gemessen werden. Bei den nadelförmigen Phasen im oberen Bereich handelt es sich, wie in Tabelle 43 zu sehen, um η -Carbide. Die Ausscheidungen an den Grenzflächen im unteren Bereich sind Wolfram/Vanadium/Chrom Phasen. Wie auch schon in den Mappings und Verteilungen zu sehen, werden Vanadium und Chrom nur teilweise im Binder gelöst.

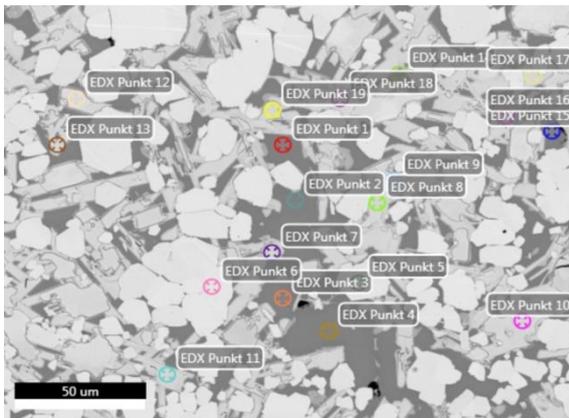


Abbildung 209: EDX: WC/A9, obere Hälfte, Punktanalyse

1

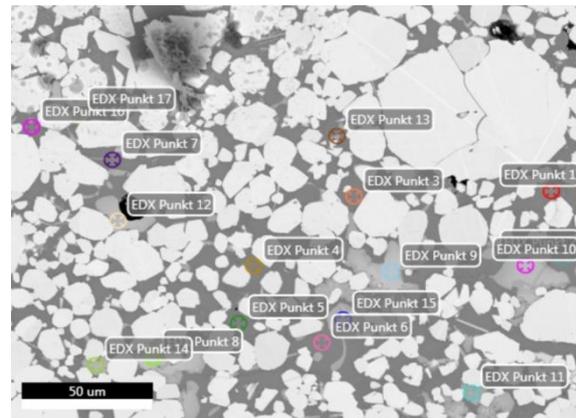


Abbildung 210: EDX: WC/A9, untere Hälfte, Punktanalyse

2

Tabelle 43: Auswertung der Punktanalysen der oberen und unteren Hälfte

Binder (wt%)							
Messung	C	V	Cr	Fe	Co	Ni	W
P1-4,14,15 @1; P1-7,16 @2	-	1,17	6,94	26,77	27,86	30,04	6,21
STAB	-	0,32	0,4	0,71	0,76	1,11	0,74
Eta-Carbid (wt%)							
Messung	C	V	Cr	Fe	Co	Ni	W
P7-19 @1	7,10	8,26	7,23	1,47	0,81	0,71	74,43
STAB	0,5	0,78	1,2	0,43	0,3	0,25	2,43
Vanadiumreiche-Phase (wt%)							
Messung	C	V	Cr	Fe	Co	Ni	W
P8-17 @2	9,50	24,72	8,69	1,14	0,82	0,84	54,29
STAB	0,4	2,08	3,5	0,95	0,99	0,88	7,26

4.8.3. Zusammenfassung: HEA-A9 und WC/A9

Vanadium sollte wie Titan in HEA-A8 als Carbiddbildner fungieren. In den Berechnungen ist gut zu erkennen, dass Vanadium eine kubisch Innenzentrierte Phase neben der kubisch Flächenzentrierten Phase bildet. Dies zeigt sich auch deutlich in den Gefügebildern des HEA. Zusätzlich zeigen die STA-Messungen, im Gegensatz zu ThermoCalc zwei Schmelzpunkte, es ist davon auszugehen, dass eine der beiden Phasen bei niedrigerer Temperatur schmilzt. Dadurch kommt es beim infiltrieren zur Bildung unterschiedlicher Gefüge in WC/A9. Es werden zwar Vanadiumcarbide gebildet, jedoch genauso unerwünschte Cr-Carbide. Durch die starken Unterschiede im Gefüge, kommt es zu einer Versprödung dieser Probe. Schwierig ist auch der Vergleich mit ThermoCalc da sich mehr Phasen als in den Berechnungen angegeben bilden.

4.9. A10: Co Cu Fe Ni

4.9.1. HEA-Ingot A10

Wie bei Legierung A4 befindet sich auch in dieser Legierung kein Chrom, stattdessen wurde Cu gewählt, um ein HEA zu bilden. Die dazu verwendeten Einwaagen finden sich in Tabelle 44. Das Eigenschaftsdiagramm (Abbildung 211) zeigt, dass es bei zu langsamen Abkühlen der Probe unter 1100 °C zu Ausscheidung einer Kupferphase kommen kann. Nähere Untersuchungen zum minimalen Kupfergehalt im HEA finden sich in Kapitel 4.10.2.

WC/CoFeNi-Cu

Tabelle 44: Berechnung und Zusammensetzung des HEA-Ingots A10

A10	Molmasse (g/mol)	HEA Anteil (wt%)	HEA-Anteil Einwaage (wt%)
Co	58,933	24,8645	25,14
Cu	63,546	26,8107	26,68
Fe	55,845	23,5616	23,43
Ni	58,6934	24,7633	24,65

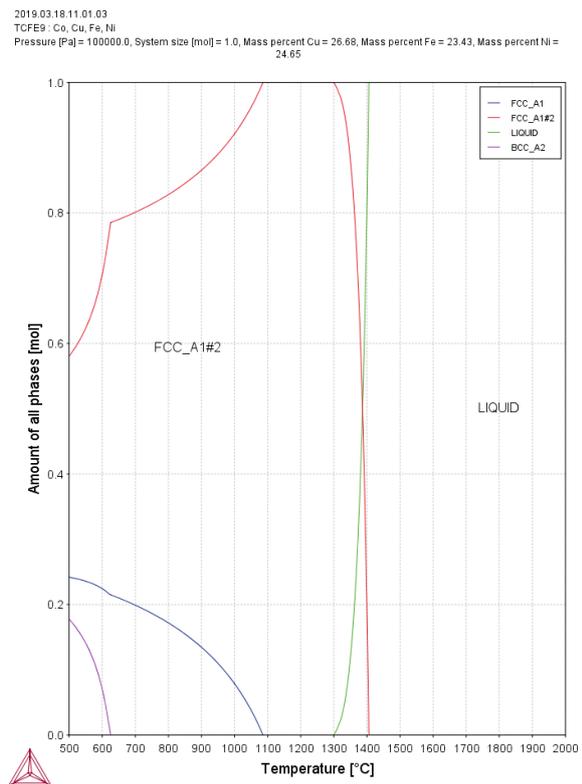


Abbildung 211: Eigenschaftsdiagramm HEA-Ingots A10

Dieser HEA-Ingot wurde in einem Induktionsofen unter Ar-Atmosphäre und bei 1460 °C erschmolzen. Aufgrund der Wirbelströme durch das induktive Feld beschränkt sich die Haltezeit bei gegebener Temperatur auf 20 Minuten. Wie beim Durchstoßofen verringert sich die Abkühlphase auf ca. 45 Minuten.

In Abbildung 212 sind deutlich zwei Phasen zu erkennen, die graue Binderphase und vermutlich die Kupferausscheidung in ihrer typischen Farbe. Auch im Rasterelektronenmikroskop, Abbildung 214, sind diese Ausscheidungen als hellere Flecken innerhalb des HEA-Ingots zu erkennen.



Abbildung 212: HEA-Ingot A10, ungeätzt

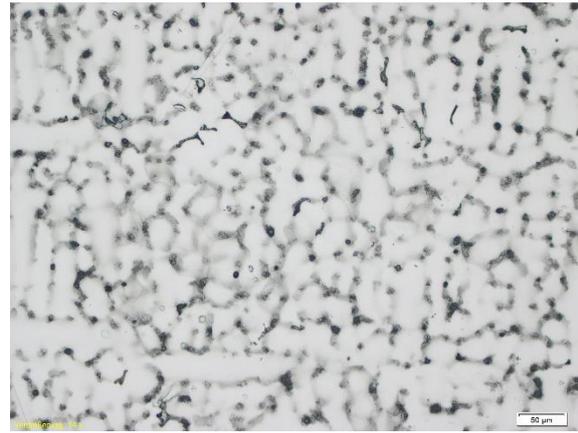


Abbildung 213: LOM: HEA-Ingot A10, V2A-Beize 30s

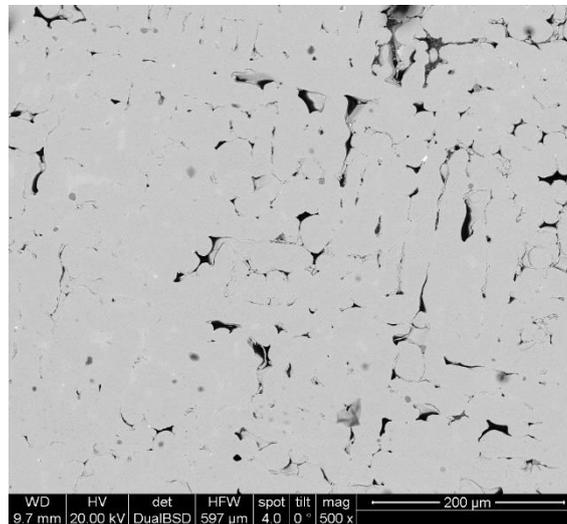


Abbildung 214: REM: HEA-Ingot A10, ungeätzt, BSE

Das Diffraktogramm der Legierung A10 (Abbildung 215) ergibt nur Reflexe zweier Phasen. Calciumcarbonat kommt abermals vom Einbettmittel Bakelit und die kubisch flächenzentrierte Phase von gebildeten High Entropy Alloy. Da Kupfer ebenfalls eine FCC-Phase bildet und sich die Gitterparameter dieser beiden kubischen Phasen nicht stark voneinander unterscheiden, kann es zu einer Überlagerung der Reflexe kommen. Es kann daher nur schwer zwischen ihnen unterschieden werden.

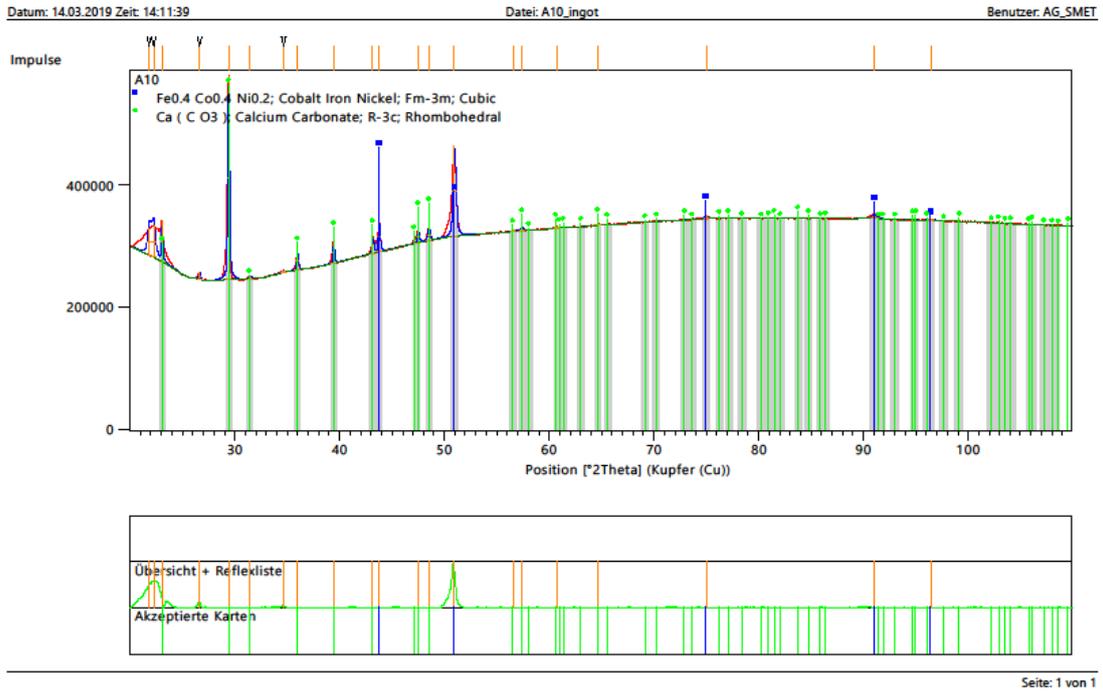


Abbildung 215: Diffraktogramm des Ingot A10

Um die Ausscheidungen in diesem HEA-Ingot zu bestätigen wurde ein Mapping angefertigt. In Abbildung 217 sieht man, dass Cu zwar noch im HEA gelöst ist, aber es durch zu langsames Abkühlen und einem zu hohem Kupferanteil im Ingot (siehe Kapitel 4.10.2. WC/CoFeNi-Cu) zu diesen Ausscheidungen kommt.

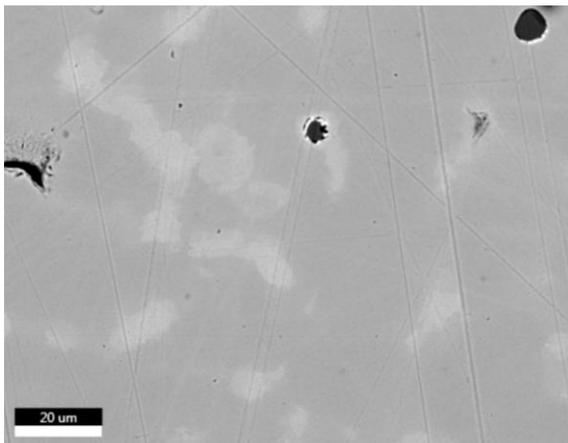


Abbildung 216: EDX: Mapping des HEA-Ingot A10, Bereich

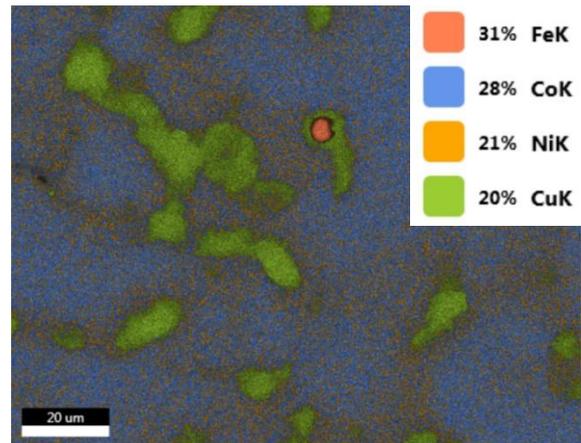


Abbildung 217: EDX: Mapping des HEA-Ingot A10, Elementverteilung

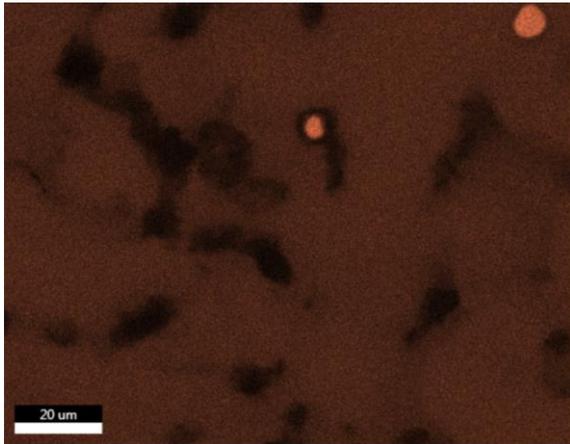


Abbildung 218: EDX: Mapping des HEA-Ingot A10, Fe-Verteilung

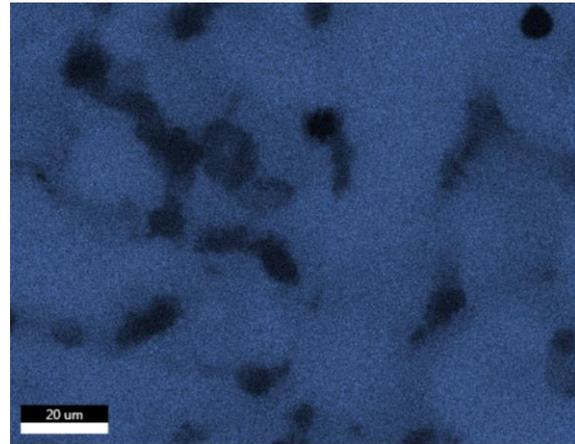


Abbildung 219: EDX: Mapping des HEA-Ingot A10, Co-Verteilung

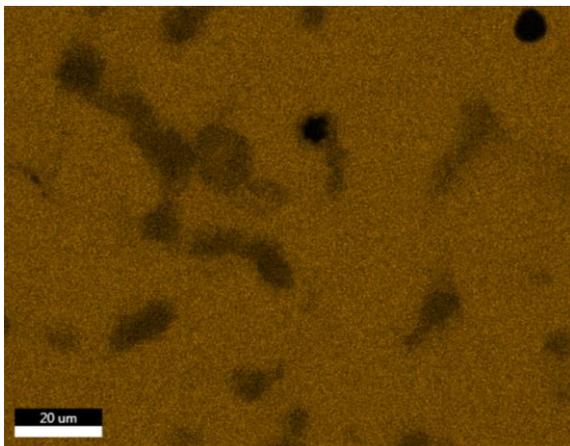


Abbildung 220: EDX: Mapping des HEA-Ingot A10, Ni-Verteilung

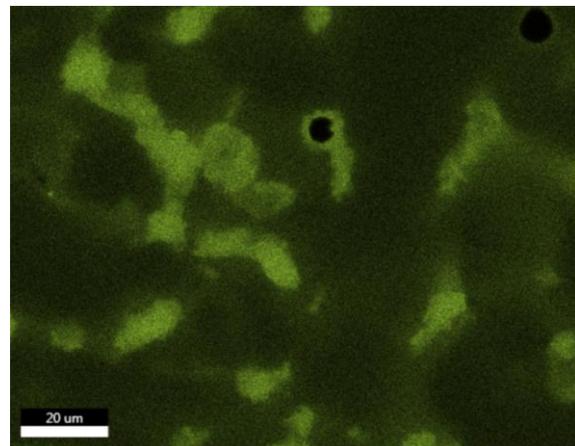


Abbildung 221: EDX: Mapping des HEA-Ingot A10, Cu-Verteilung

Man kann beobachten, dass es durch Kupfer im HEA zu einer deutlichen Verringerung der Härte kommt. Die Härte liegt bei 162 ± 7 HV5.

4.9.2. WC/A10 infiltriert

Infiltriert wurde das Wolframcarbidge bei 1460 °C im Induktionsofen unter Argon-Atmosphäre. Die Einwaagen zur Herstellung dieser Probe sind in Tabelle 45 angeführt, das daraus resultierende Phasendiagramm mit der tatsächlichen Zusammensetzung ist in Abbildung 222 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass auch hier ein einphasiger Binder entstehen sollte, jedoch besteht je nach Abkühlgeschwindigkeit die Möglichkeit zur Ausbildung einer Kupfersegregation, hier zu sehen bei $1100\text{ °C} - 1150\text{ °C}$. Die Größe des Fensters zur Bildung eines einphasigen Binders ist von der Menge an Kupfer in der Legierung abhängig (4.10.2.

WC/CoFeNi-Cu). Die Zusammensetzung der theoretisch zu erwartenden Phasen werden in Tabelle 46 wiedergegeben.

Tabelle 45: Tatsächliche Zusammensetzung des Hartmetall WC/A10

A10	Einwaage (g)	Zusammensetzung Hartmetall (wt%)
Co	3,376	5,03
Cu		5,34
Fe		4,69
Ni		4,93
W	13,504	75,11
C		4,91

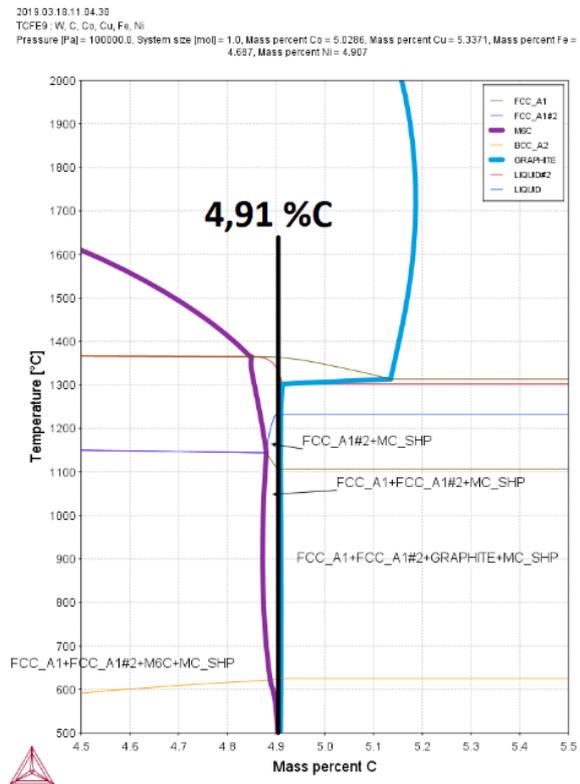


Abbildung 222: Mittels ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm für WC/A10

Tabelle 46: Theor. Zusammensetzung der Phasen laut ThermoCalc bei 1000°C

Phase	Co	Cu	Fe	Ni	W	C
FCCA1.1	27,10	19,33	25,72	26,34	1,51	-
FCCA1.2	2,23	86,72	1,73	9,26	-	-

In den unbehandelten und mit V2A-Beize geätzten Probenbildern, Abbildung 223 und Abbildung 224, sind keine kupferfarbenen Ausscheidungen zu sehen. Deutlich wird dafür, dass mit der verwendeten Beize der Binder gelöst werden kann. Auch in den Bildern des

REM, Abbildung 225 und Abbildung 226, werden keine Kupfersegregationen erkannt. In Abbildung 226 sieht man ein dendritisches Wachstum des Binders.

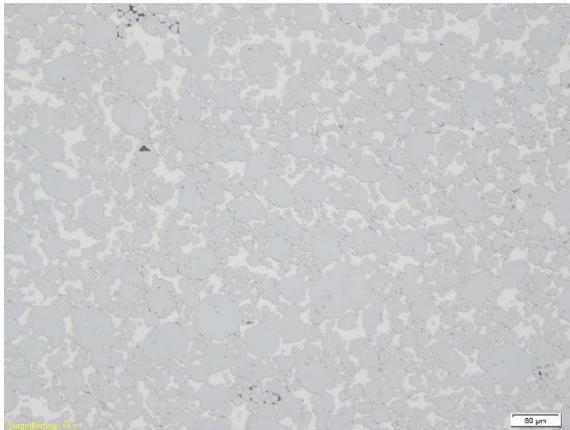


Abbildung 223: LOM: WC/A10 infiltriert, ungeätzt

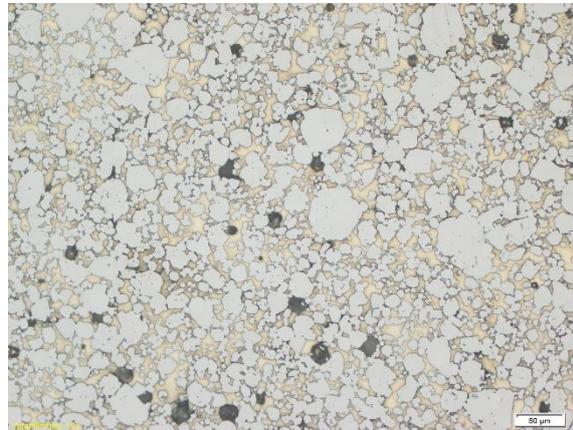


Abbildung 224: LOM: WC/A10 infiltriert, V2A-Beize 30 s

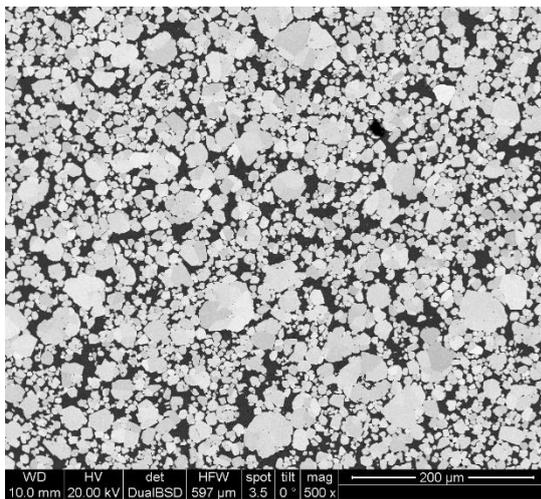


Abbildung 225: REM: WC/A10 infiltriert, ungeätzt, BSE

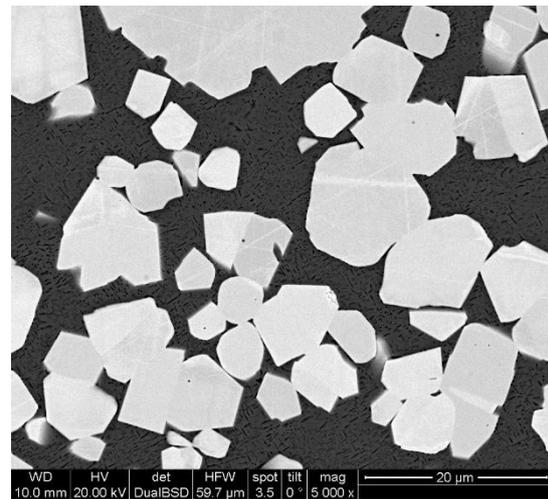


Abbildung 226: REM: WC/A10 infiltriert, ungeätzt, BSE

Um etwaige Ausscheidungen erkennen zu können, wird ein Elementmapping benötigt. Wie man schon in Abbildung 228 erkennen kann, bilden sich erhöhte Kupferkonzentrationen (grün) in den WC-Körnern. Deutlicher wird dies in Abbildung 232, an einigen Korngrenzen sind deutlich mehr Messpunkte, somit ein hellerer Grünton, zu sehen.

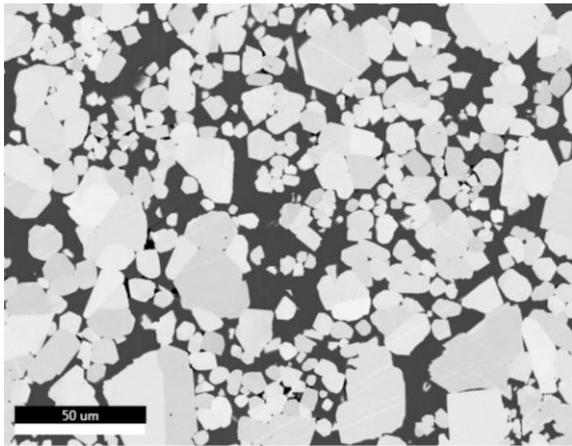


Abbildung 227: EDX: Mapping von WC/A10 infiltriert

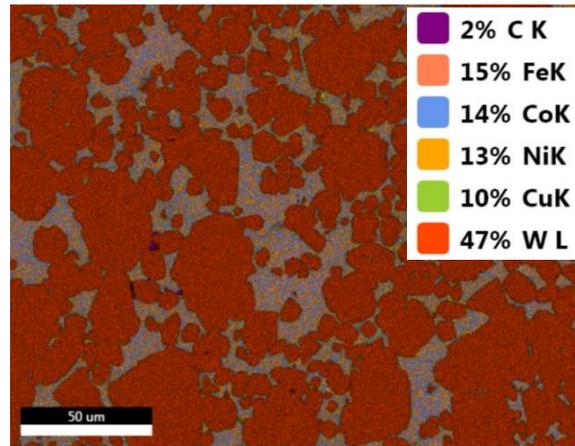


Abbildung 228EDX: Mapping von WC/A10 infiltriert, Elementverteilung

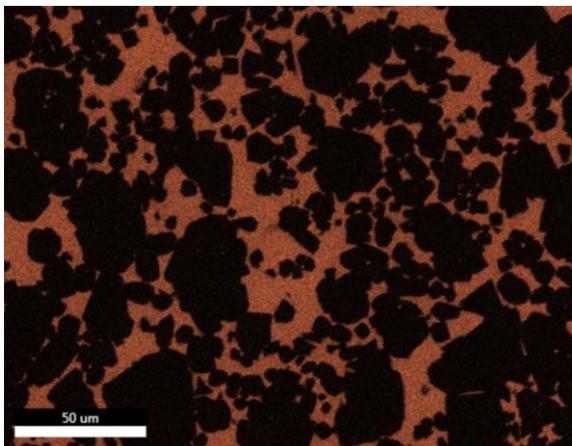


Abbildung 229EDX: Mapping von WC / A10 infiltriert, Fe-Verteilung

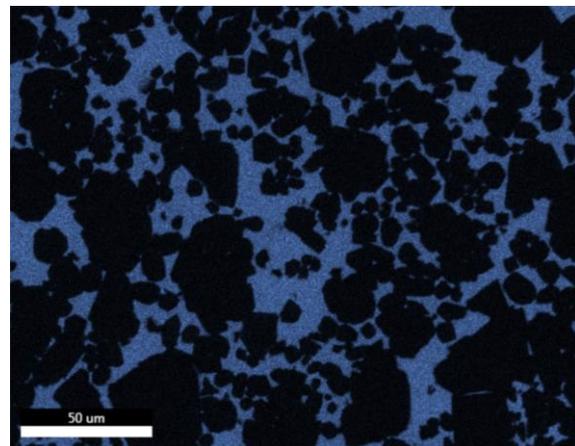


Abbildung 230EDX: Mapping von WC/A10 infiltriert, Co-Verteilung

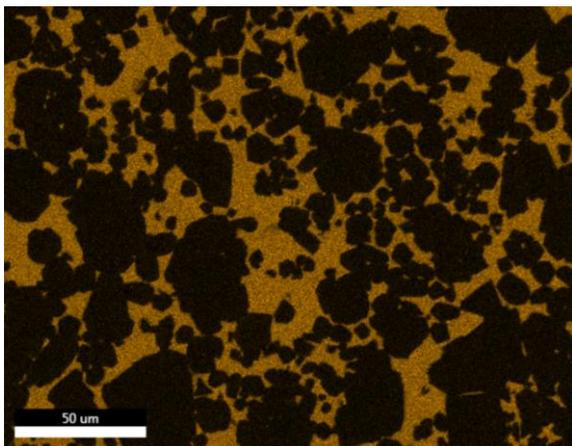


Abbildung 231EDX: Mapping von WC/A10 infiltriert, Ni-Verteilung

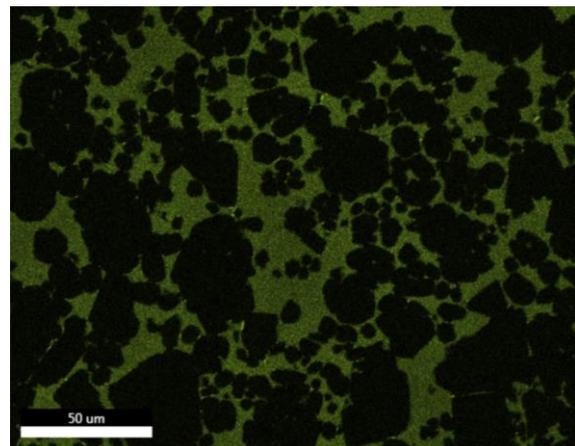


Abbildung 232EDX: Mapping von WC/A10 infiltriert, Cu-Verteilung

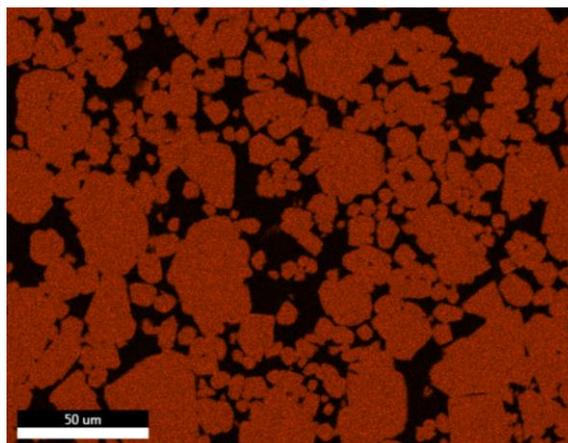


Abbildung 233: EDX: Mapping von WC/A10 infiltriert, W-Verteilung

Durch die folgenden Punktanalysen, Abbildung 234 und Abbildung 235, konnte festgestellt werden, dass es zu einem Verlust an Cu im HEA Binder kommt. Im Gegensatz zu den Proben mit Mn ist dieser jedoch deutlich geringer. Dadurch würden sich auch die beginnenden Kupfersegregationen an den WC Körnern erklären. Im Vergleich mit hohen Kupferkonzentrationen, wie in Kapitel 4.10.2. WC/CoFeNi-Cu ist der Verlust von ca. 5 wt% im Binder sehr gering.

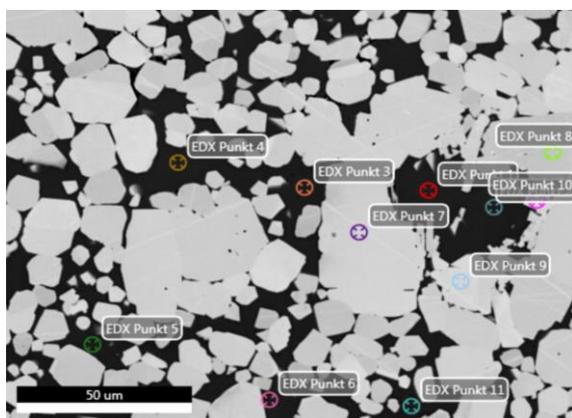


Abbildung 234: EDX: WC/A10, Punktanalyse 1

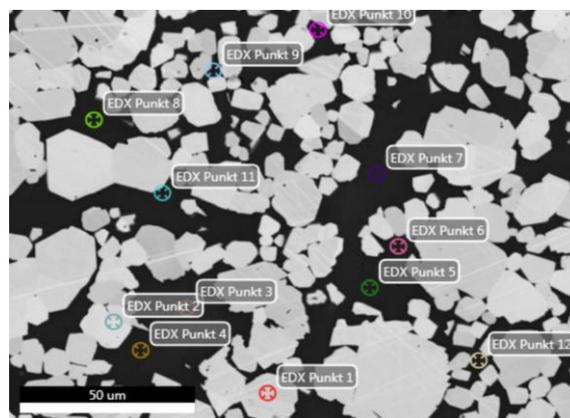


Abbildung 235: EDX: WC/A10, Punktanalyse 2

Tabelle 47: Auswertung der Punktanalysen WC/A10

Binder (wt%)						
Messung	C	Fe	Co	Ni	Cu	W
p1-6,11 @1; P3-8, 10-12 @2	2,87	25,32	25,51	23,51	20,75	2,37
Standardabweichung	0,20	0,87	1,05	0,47	2,62	0,90

Das Diffraktogramm in Abbildung 236 zeigt neben den hexagonalen Wolframcarbid Reflexen wieder nur kubisch flächenzentrierte Reflexe der Binderphase. Bei genauerem Betrachten sieht man, dass die Schultern dieser Reflexe nur die $K\beta$ Linien der Reflexe darstellen.

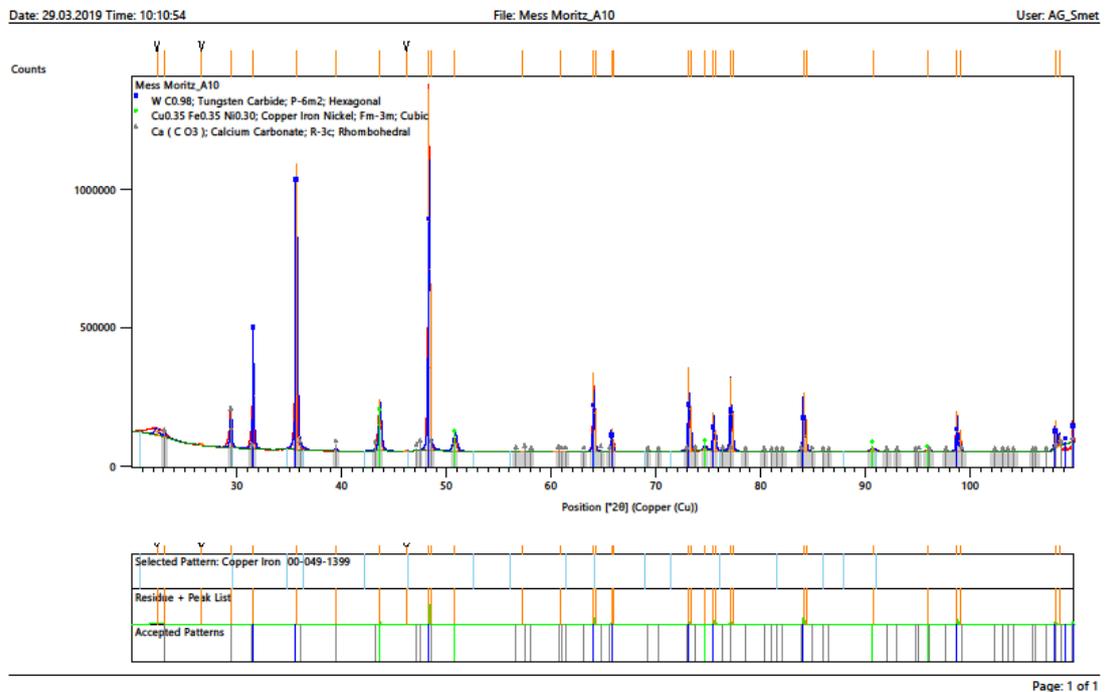


Abbildung 236: XRD: Diffraktogramm WC/A10 infiltriert

4.9.3. Zusammenfassung HEA-A10 und WC/A10

Um die Bildung von Cr-Carbide zu verhindern, wurde Cr durch Cu substituiert. Die ThermoCalc Berechnung für das HEA-A10 ergibt neben der gewünschten kubisch flächenzentrierten HEA-Phase eine zweite FCC Cu-Phase, die sich unter 1100°C bilden kann. Die Theoretische Berechnung stimmt in diesem Fall sehr gut mit den identifizierten Phasen des HEA-Ingots überein.

Auch das Phasendiagramm aus ThermoCalc für WC/A10 würde unter 1100°C eine Kupferausscheidung vorhersagen, diese tritt jedoch nicht ein. Es werden in den LOM und REM Aufnahmen keine Cu-Ausscheidungen identifiziert, nur in den EDX Messungen kann ein Verlust von ca. 4 wt% Cu im HEA-Binder gemessen werden. Es kann jedoch gezeigt werden, dass mit gegebener C-Konzentration ein η -Carbid freies WC/A10 Gefüge gewonnen werden kann. In weiteren Untersuchungen, könnte die Abkühlgeschwindigkeit erhöht werden um den Verlust an Kupfer weiter zu reduzieren.

4.10. Chrom- und Kupfer- Variation

4.10.1. WC/CoFeNi–Cr

Um die Löslichkeit von Chrom im HEA-Binder CoFeNi genauer zu verstehen, wurden Proben mit unterschiedlichem Chromgehalt hergestellt. Einen ersten Überblick zu möglichen Phasenbildungen lieferte abermals ThermoCalc. Abbildung 237 zeigt dabei die Phasen in Abhängigkeit der Cr- und C-Konzentration bei 1000 °C. Es ist deutlich zu sehen, dass das Phasengebiet für eine kubisch flächenzentrierte Binderphase sehr beschränkt ist. Zwischen 4,7 % und 5 % C sowie bis maximal 1,3 % Cr im Hartmetall wäre diese Phase möglich. Darüber kommt es, je nach Kohlenstoffkonzentration, zur Bildung von verschiedenen Carbiden.

Die weiteren Abbildung 238 bis Abbildung 242 zeigen die Phasendiagramme, welche der tatsächlichen Zusammensetzung der Hartmetalle mit unterschiedlicher Chromkonzentration von 0,5, 1, 2, 2,5, und 5 % entsprechen. Ab 1% Cr im Hartmetall ist zu erkennen, dass das FCC-Gebiet des Binders eingeschnürt wird und es neben dieser Phase zur Bildung einer HCP- und einer M₇C₃-Phase kommen kann. Bei 2% Cr wäre laut theoretischer Berechnung kein einphasiges Bindergefüge mehr möglich. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration verbreitern sich die Phasenbereiche nur mehr.

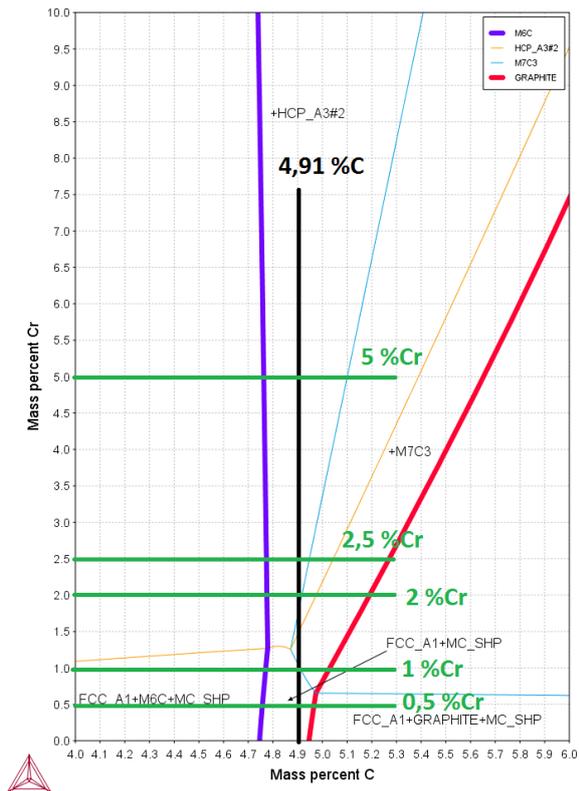


Abbildung 237: Mögliche Phasen bei 1000 °C im System WC/CoFeNi-Cr

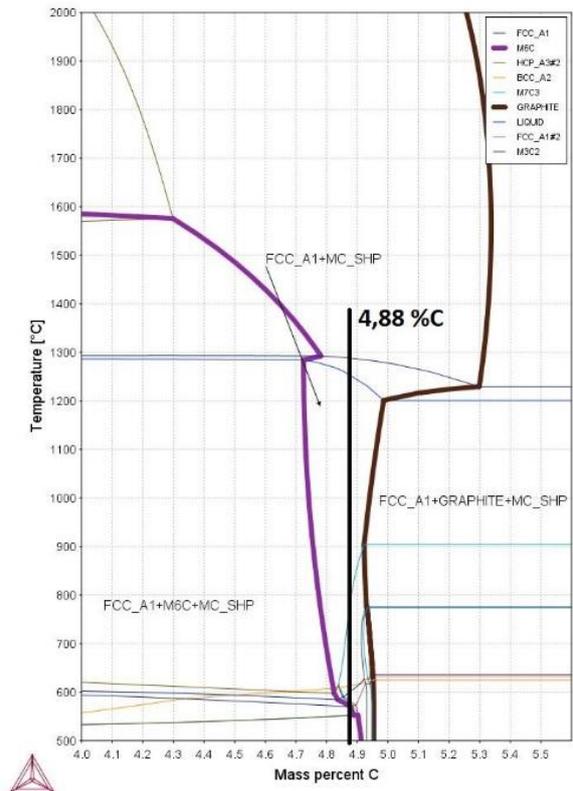


Abbildung 238: Phasendiagramm von WC/CoFeNi-0,5 C

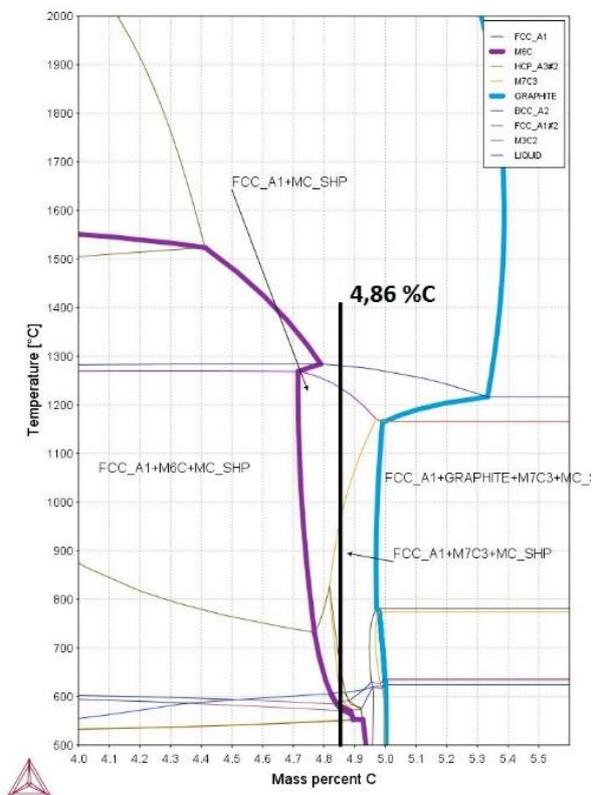


Abbildung 239: Phasendiagramm von WC/CoFeNi-1 Cr

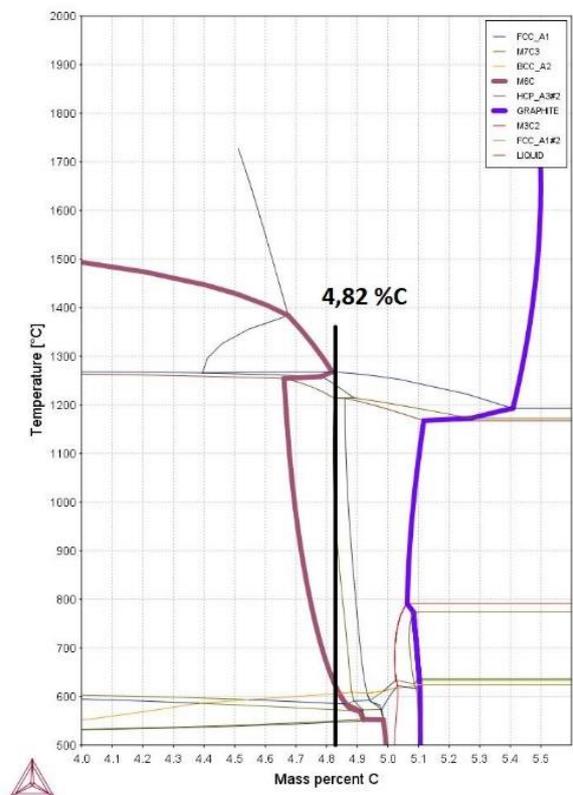


Abbildung 240: Phasendiagramm von WC/CoFeNi-2 Cr

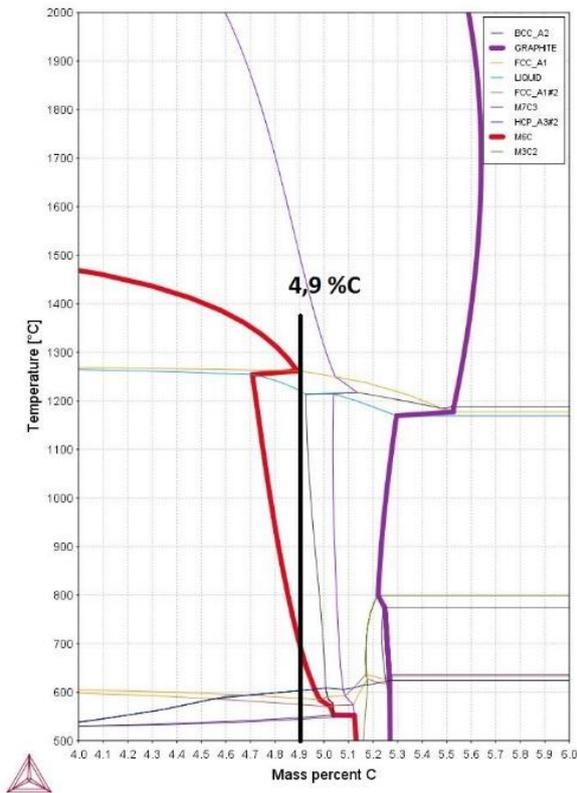


Abbildung 241: Phasendiagramm von WC/CoFeNi-2,5 Cr

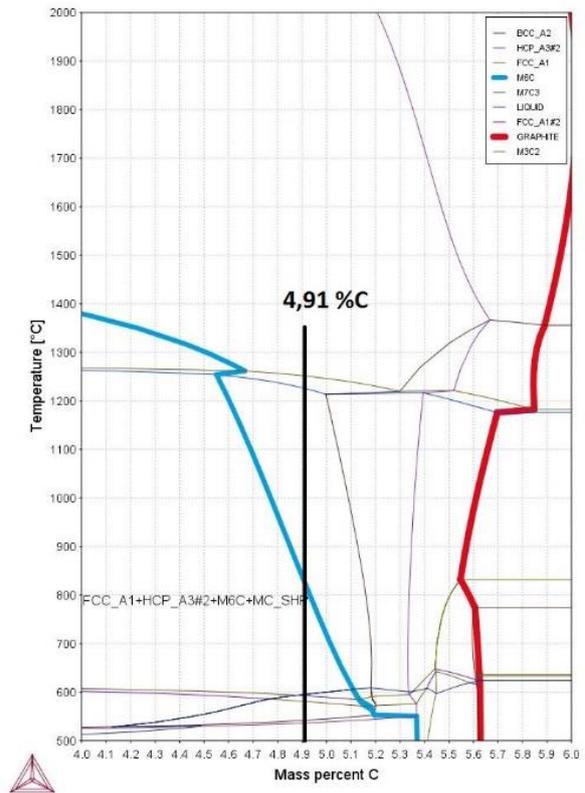


Abbildung 242: Phasendiagramm von WC/CoFeNi-5 Cr

Nach der Probenherstellung (siehe Kapitel 3.3.5) wurden die Proben wie in Kapitel 3.6.4 aufbereitet und anschließend mit Murakami geätzt. Da bei den Proben im ungeätzten Zustand unter dem Lichtmikroskop nur WC und Binderphase unterschieden werden können, werden diese nicht angeführt. In Abbildung 243 bis Abbildung 247 sind daher gleich die geätzten Proben dieser Variationsreihe zu sehen.

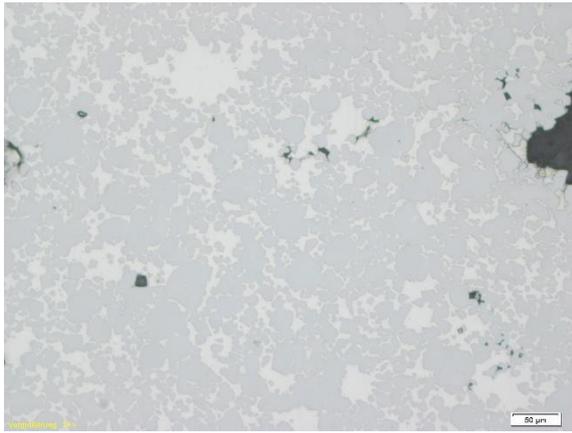


Abbildung 243: LOM: WC/CoFeNi-0,5 %Cr, Murakami 5s

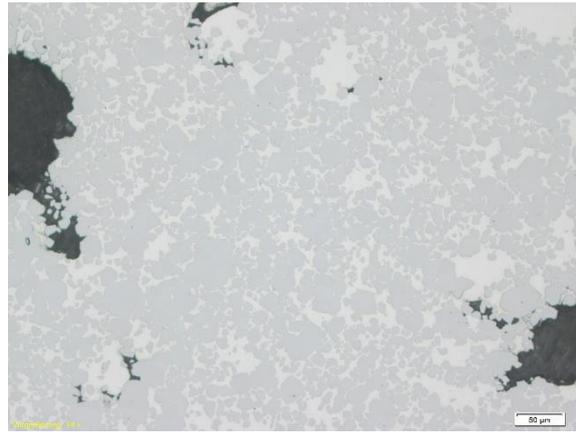


Abbildung 244: LOM: WC/CoFeNi-1 %Cr, Murakami 5s

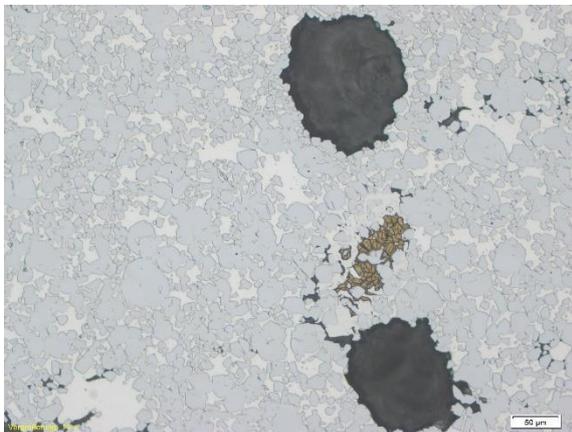


Abbildung 245: LOM: WC/CoFeNi-2 %Cr, Murakami 5s

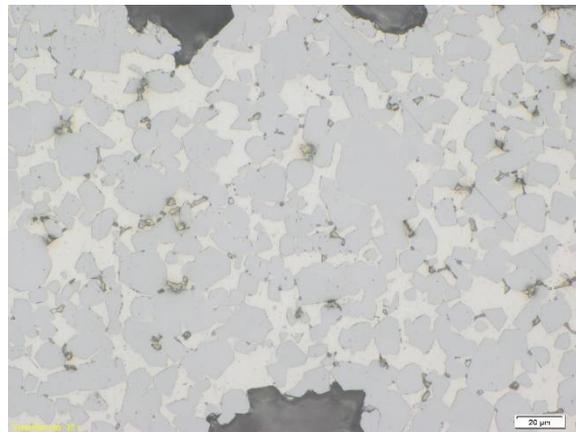


Abbildung 246: LOM: WC/CoFeNi-2,5 %Cr, Murakami 5s

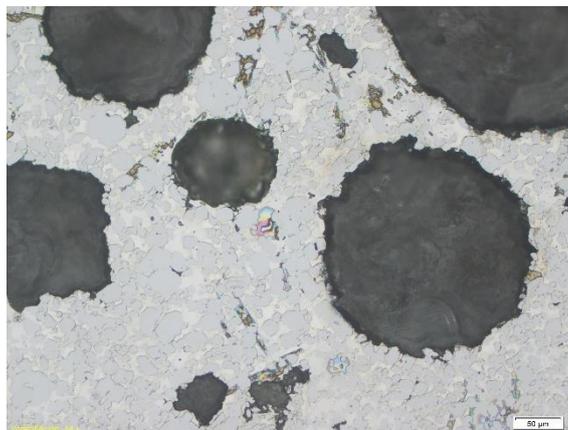


Abbildung 247: LOM: WC/CoFeNi-5 %Cr, Murakami 5s

Die ersten Annahmen aus der theoretischen Berechnung werden bestätigt: bei 0,5 % und 1% Cr sind keine η -Carbide nach dem Ätzen zu sehen. In der Probe mit 2 % Cr werden die ersten η -Carbide sichtbar, mit zunehmender Chromkonzentration steigt anschließend auch die Anzahl an gebildeten η -Carbiden die durch die Murakami-Lösung angegriffen werden können. Um neben den geätzten η -Carbiden weitere Phasen sichtbar zu machen, wurden die Proben am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

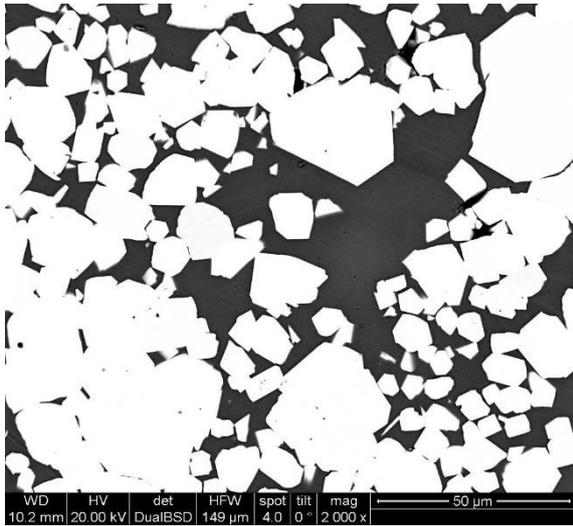


Abbildung 248: REM: WC/CoFeNi-0,5 %Cr, ungeätzt, BSE

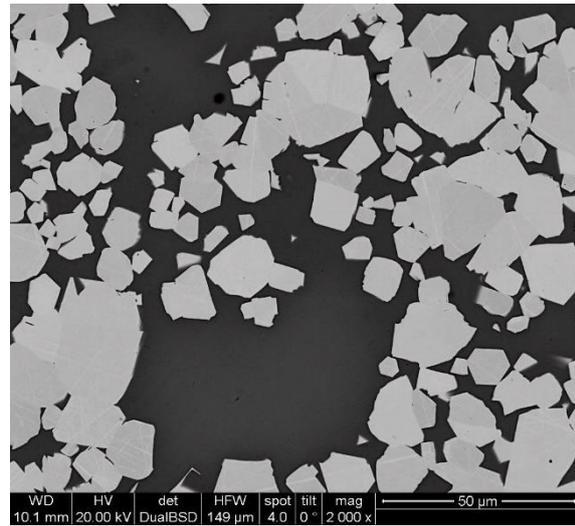


Abbildung 249: REM: WC/CoFeNi-1%Cr, ungeätzt, BSE

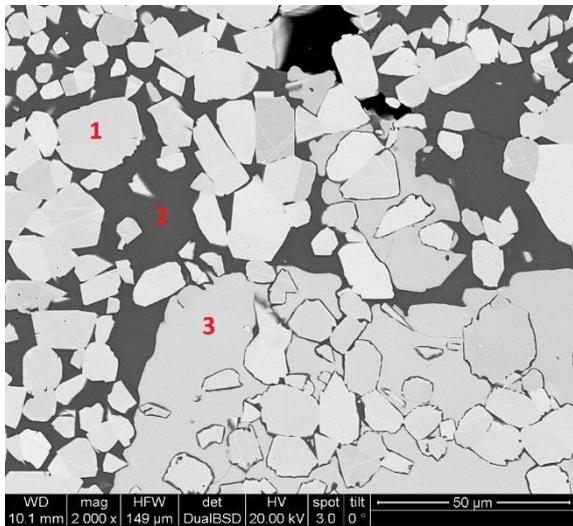


Abbildung 250: REM: WC/CoFeNi-2 %Cr, ungeätzt, BSE

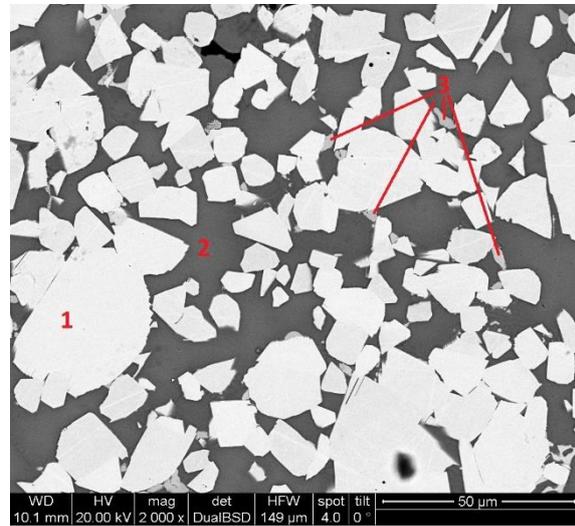


Abbildung 251: REM: WC/CoFeNi-2,5 %Cr, ungeätzt, BSE

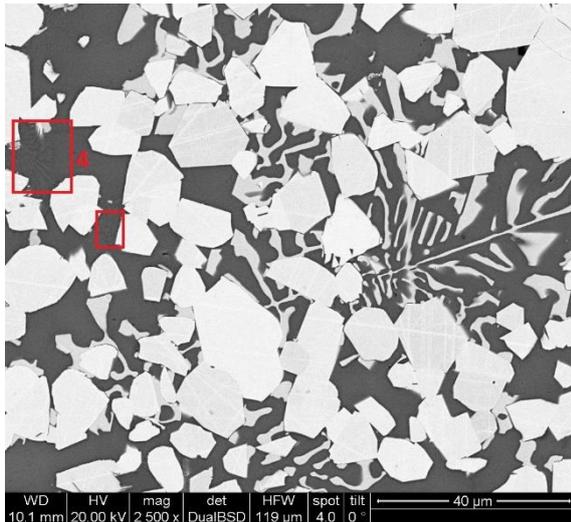


Abbildung 252: REM: WC/CoFeNi-2,5 %Cr, ungeätzt, BSE

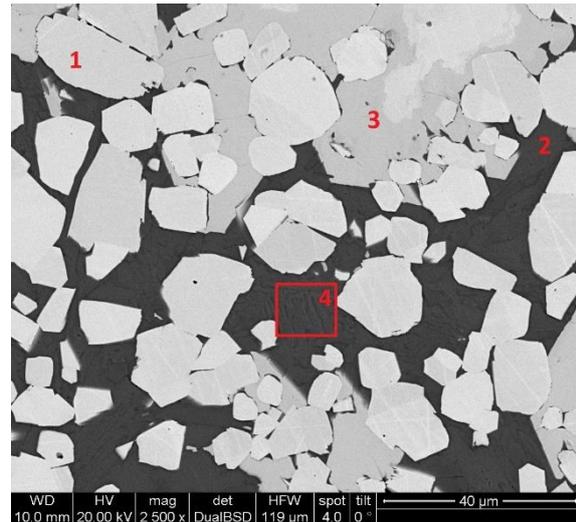


Abbildung 253: REM: WC/CoFeNi-5 %Cr, ungeätzt, BSE

Gebildete und identifizierte Phasen:

- 1) Wolframcarbid
- 2) Binder CoFeNi-Cr
- 3) η -Carbid
- 4) Carbid-Phase

Wie schon in den Bildern des Lichtmikroskops zu sehen, bildet sich in den Proben mit 0,5 % Cr und 1 % Cr, Abbildung 248 und Abbildung 249, ein einphasiger Binder neben dem WC. Abbildung 250 zeigt die Probe mit 2% Cr, in der sich die ersten η -Carbide (3) bilden. Im Binder sind sonst keine weiteren Phasen zu erkennen. Wie schon bei den Aufnahmen des Lichtmikroskops zu sehen war, bilden sich bei 2,5 % Cr fein verteilte η -Carbide. Bei genauerer Betrachtung und höherer Vergrößerung in Abbildung 252 wird außerdem eine weitere Phase (4) innerhalb des Binders sichtbar. Abbildung 253 zeigt den höchsten Chromgehalt, dieser entspricht annähernd jenem in Legierung A1. Wie schon in A1 kommt es neben WC, Binder und η -Carbid zur Bildung einer weiteren Phase, die sich über die komplette Binderphase erstreckt.

Um die gefundenen Phasen genauer zuordnen zu können, wurden zeitaufwendige Mappings aller fünf Proben angefertigt. In Abbildung 254 bis Abbildung 258 sind die Elementverteilungen der Proben zu sehen. Wie auch schon in den Aufnahmen des REM, sind in der Probe mit 0,5 wt% und 1 wt% Chrom im Hartmetall nur eine WC und eine Binderphase (Co Fe Ni-Cr) gemessen wurde. Bei der nächsten Probe (2 wt% Chrom im Hartmetall) wurden bisher nur η -Carbide neben den beiden bisher genannten Phasen gefunden. Jedoch zeigt das Mapping, dass auch erste Cr-Carbide an den Grenzflächen WC/Binder gebildet

werden. Die weiteren Mappings bestätigen die bisher gefundenen Phasen. In Abbildung 262 sieht man die feinen η -Carbid-Strukturen und weitere Cr-Carbide. In Abbildung 263 ist, wie schon angesprochen, die Menge an Eta- und Cr-Carbiden stark gestiegen.

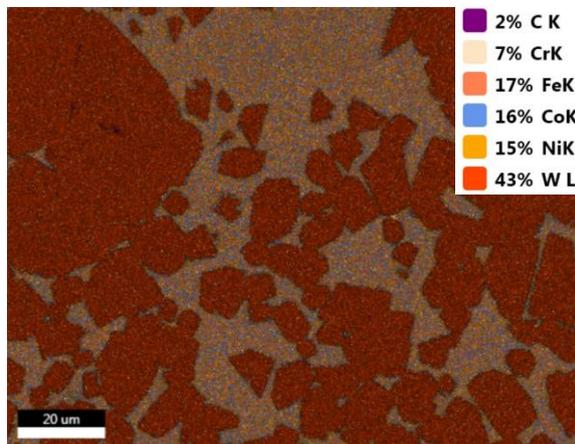


Abbildung 254: EDX: WC/CoFeNi- 0,5 %Cr,
Elementverteilung

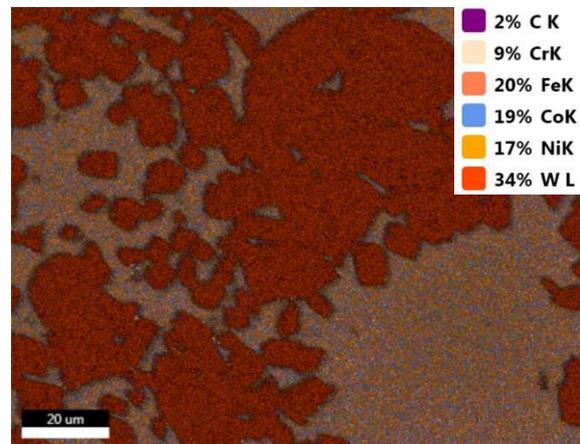


Abbildung 255: EDX: WC/CoFeNi- 1 %Cr,
Elementverteilung

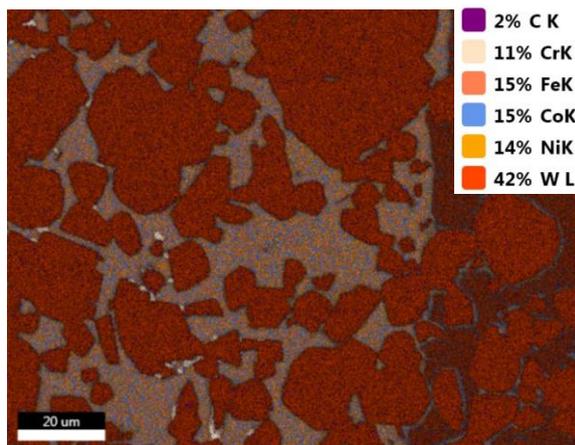


Abbildung 256: EDX: WC/CoFeNi- 2 %Cr,
Elementverteilung

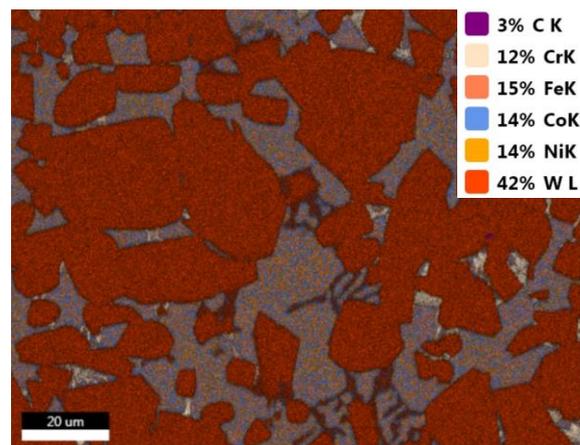


Abbildung 257: EDX: WC/CoFeNi- 2,5 %Cr,
Elementverteilung

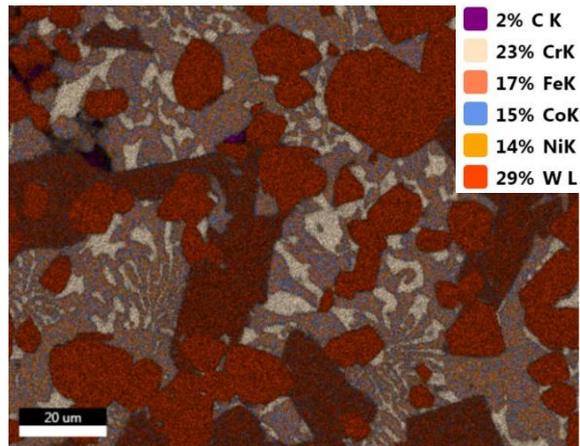


Abbildung 258: EDX: WC/CoFeNi- 5 %Cr, Elementverteilung

Um die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen zu messen, wurden Punktanalysen mittels EDX durchgeführt. Als Beispiel zu diesen Messungen werden in Abbildung 259 bis Abbildung 263 ein Teil der gemessenen Punkte gezeigt.

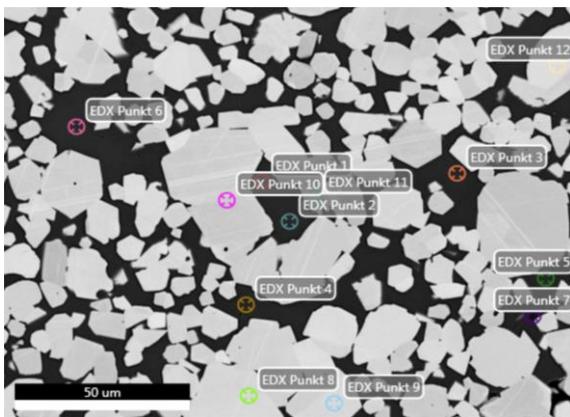


Abbildung 259: EDX, Punktanalyse 1, WC/CoFeNi - 0,5%

Cr

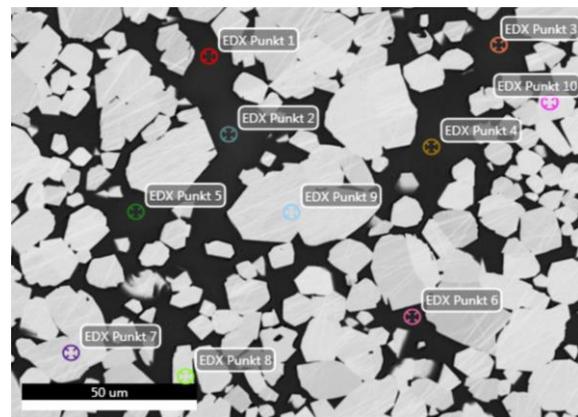


Abbildung 260: EDX, Punktanalyse 1, WC/CoFeNi - 1

%Cr

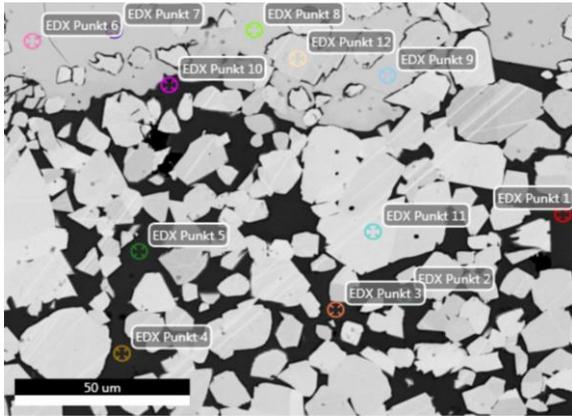


Abbildung 261: EDX, Punktanalyse 1, WC/CoFeNi - 2%

Cr

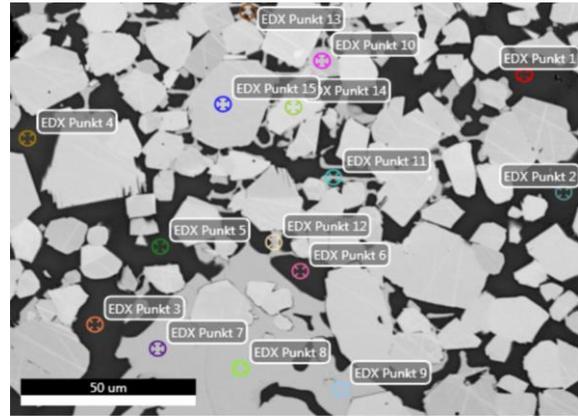


Abbildung 262: EDX, Punktanalyse 1, WC/CoFeNi - 2,5%

Cr

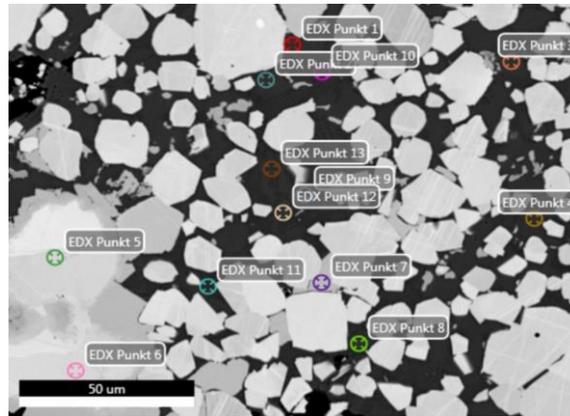


Abbildung 263: EDX, Punktanalyse 1, WC/CoFeNi - 5% Cr

Tabelle 48: Zusammensetzung der gebildeten Phasen von WC/CoFeNi - x Cr

Binder										
	0,5		1		2		2,5		5	
	wt%	Stab.								
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	2,77	0,30	4,68	0,45	8,97	0,37	8,37	0,55	11,15	3,16
Fe	33,55	4,26	29,62	0,59	29,14	0,69	27,45	0,48	26,40	0,33
Co	31,08	2,27	28,15	3,62	29,18	0,89	27,39	0,67	25,42	0,76
Ni	29,15	2,20	28,86	0,53	27,95	1,00	29,00	0,76	29,53	0,69
W	3,53	0,75	4,26	1,19	4,98	0,83	7,57	1,24	5,72	0,14

η - Carbide										
	0,5		1		2		2,5		5	
	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.
C	x	x	x	x	5,13	0,28	9,59	2,06	8,93	0,89
Cr	x	x	x	x	4,56	0,45	5,64	1,63	5,87	0,73
Fe	x	x	x	x	7,58	0,15	7,59	1,41	7,22	0,20
Co	x	x	x	x	10,29	0,12	9,84	2,18	9,58	0,19
Ni	x	x	x	x	6,86	0,26	7,17	1,13	7,35	0,14
W	x	x	x	x	68,15	2,16	68,79	3,35	67,31	9,11

Cr - Carbide										
	0,5		1		2		2,5		5	
	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.
C	x	x	x	x	x	x	-	-	7,61	1,20
Cr	x	x	x	x	x	x	8,10	0,04	43,92	6,71
Fe	x	x	x	x	x	x	18,44	0,15	15,96	2,35
Co	x	x	x	x	x	x	19,12	0,04	11,74	2,89
Ni	x	x	x	x	x	x	18,38	0,02	7,76	4,20
W	x	x	x	x	x	x	35,98	0,25	13,18	6,05

Tabelle 48 zeigt die Entwicklung der unterschiedlichen Phasen durch die Erhöhung des Chromgehalts.

Vor allem ist der Verlauf des Cr-Gehaltes in der Binderphase interessant. Generell gilt, dass die Massenanteile im Binder ca. dem fünffachen Wert der infiltrierten Anteile entsprechen sollen, da ein Verhältnis WC/HEA von 80/20 gewählt wurde.

Dies spiegelt sich bei den ersten beiden Proben gut wider, der Anteil an Cr im Binder steigt dabei um das Doppelte an und die Anteile der anderen Elemente bleiben annähernd gleich. Bei der Probe CoFeNi – 2 %Cr sollte der Wert im Binder bei 10 wt% liegen, hier kommt es schon zu einem Verlust an Chrom in der Binderphase und erste η -Carbide treten vereinzelt auf. Deutlich wird dies bei den nächsten Proben: im Binder lösen sich durchschnittlich 10% Cr, der Rest wird zur Bildung von η -Carbiden und in Folge auch zur Bildung von Cr-Carbiden verbraucht. Somit liegt die maximale Löslichkeit für Chrom im System WC/HEA bei annähernd 10 w%, darüber kann es zur Bildung von weiteren carbidischen Ausscheidungen kommen.

Die Zusammensetzung der aufgetretenen η -Carbide stimmt bei den unterschiedlichen Proben gut überein. Lediglich die Zusammensetzung der weiteren Carbidgephase unterscheidet sich stark im Chromgehalt. Wie in Abbildung 251 zu sehen ist kommt, es ab 2,5 w% Chrom im Hartmetall zur Bildung von ersten Cr-Carbiden. Da diese in der Binderphase verteilt vorliegen, kann es bei der Punktanalyse zur Miterfassung der Binderphase kommen. Zusätzlich ist es aufgrund der Anregungsbirne möglich, dass darunterliegende Phasen ebenfalls gemessen werden. Nur die Cr-Carbide, welche in der Probe mit 2 wt% Cr im Hartmetall durch die Mappings gefunden wurden, konnten bei den Punktanalysen nicht gemessen werden. Diese Ausscheidungen waren einerseits auf den REM Bildern nicht zu sehen, andererseits zu klein um sie zu messen.

Somit ist ein Verlauf der Phasenbildung gut zu erkennen: wird eine gewisse Konzentration an Chrom überschritten, in diesem Fall ca. 10 wt% im Binder, kann Chrom nicht mehr gelöst werden und es bilden sich Chrom- und η -Carbide. In beiden Carbiden werden zusätzlich geringe Anteile der weiteren Elemente gelöst, dies führt unweigerlich zu einer Veränderung der Zusammensetzung des HEA. Um die gebildete Cr-Carbid-Phase dem Phasendiagramm eventuell genauer zuordnen zu können, sind in Abbildung 264 bis Abbildung 268 die gemessenen Röntgendiffraktogramme zu sehen.

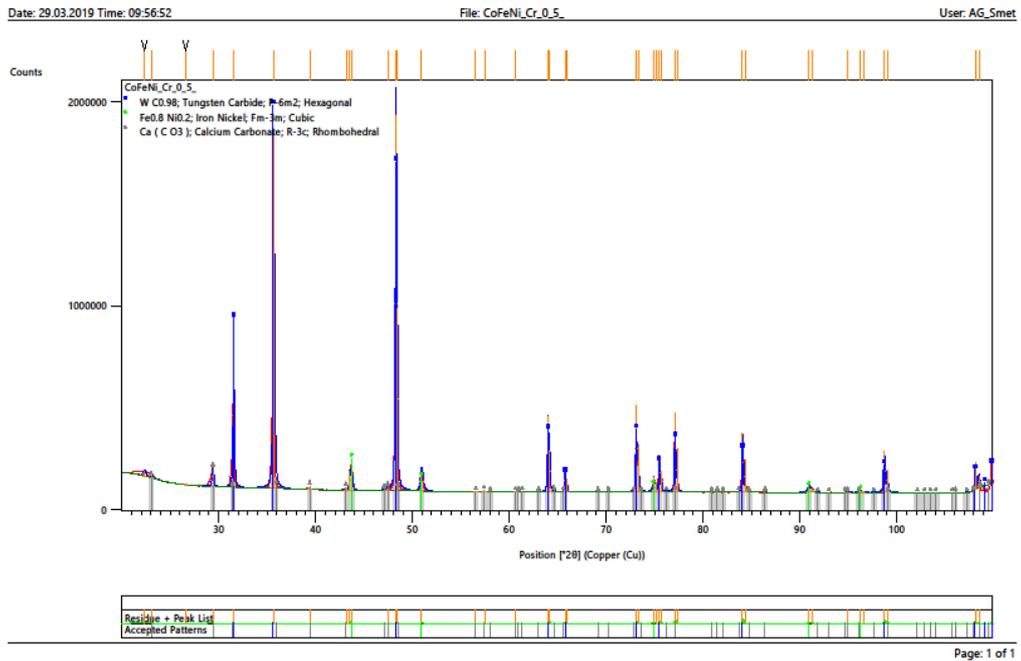


Abbildung 264: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/CoFeNi- 0,5 %Cr

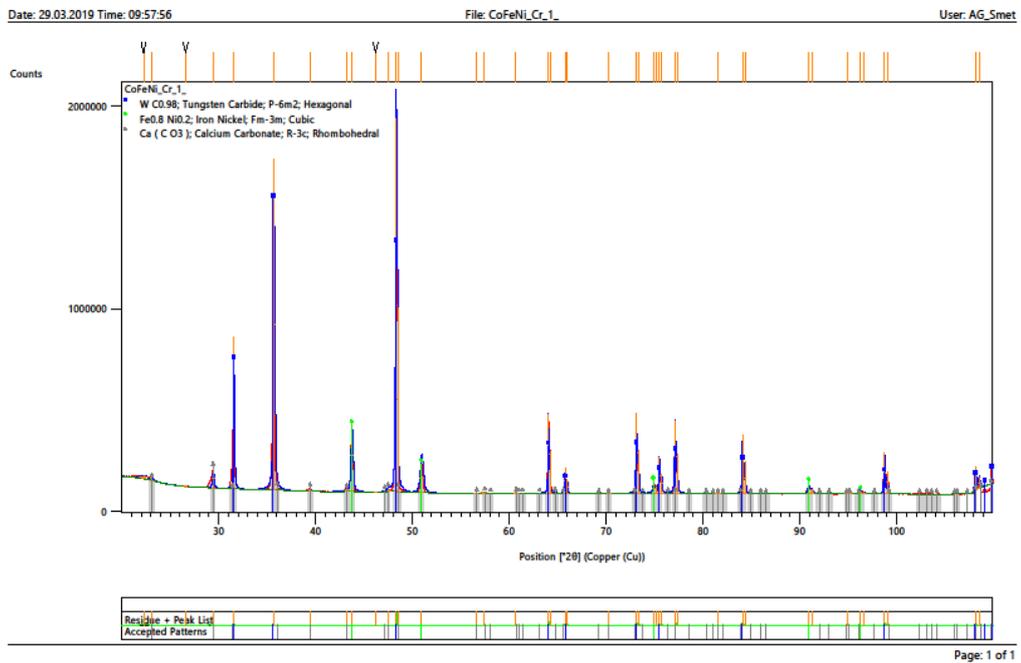


Abbildung 265: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/CoFeNi- 1 %Cr

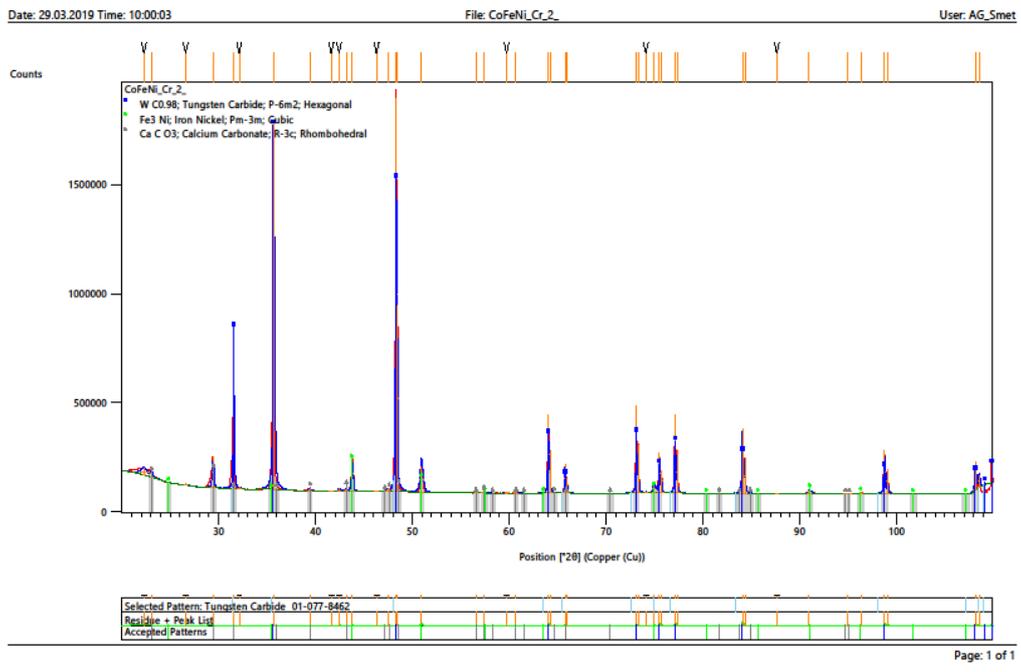


Abbildung 266: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/CoFeN - 2 %Cr

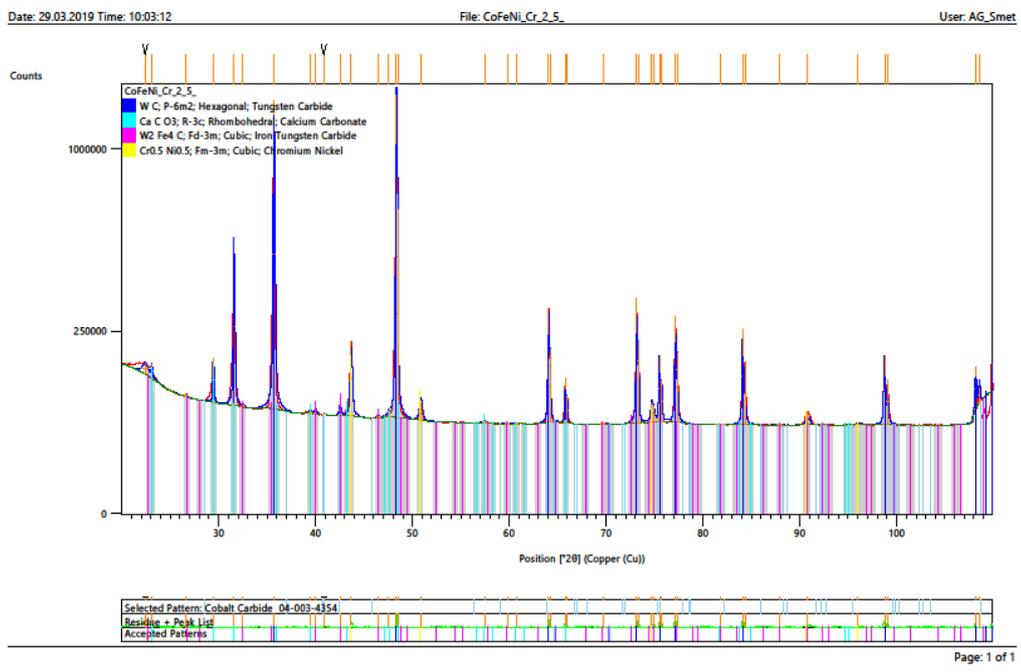


Abbildung 267: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/CoFeNi- 2,5 %Cr

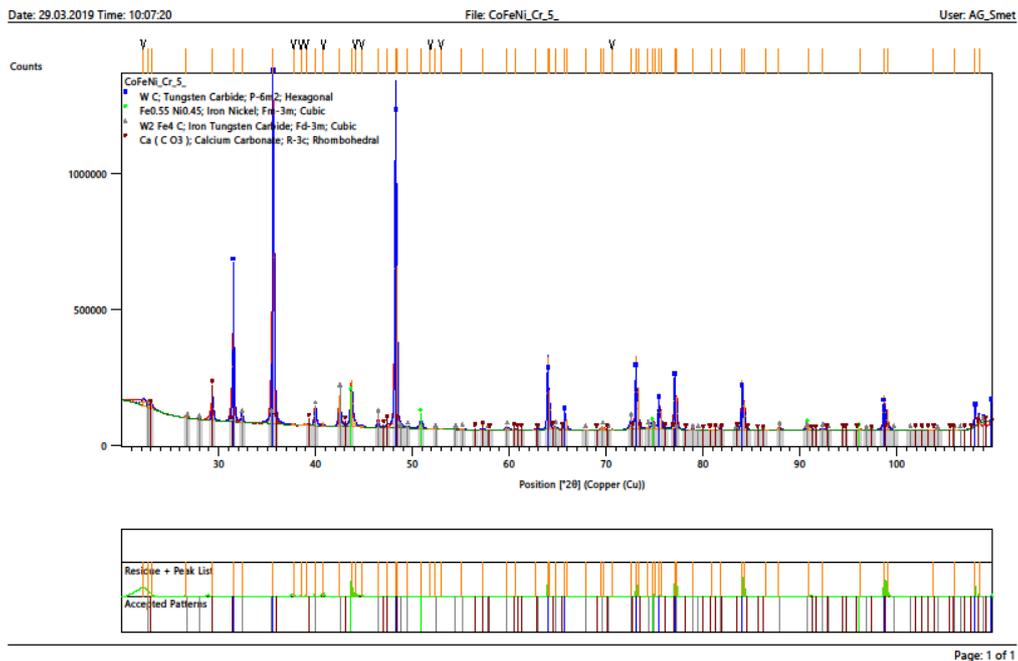


Abbildung 268: XRD: Diffraktogramm des infiltrierten WC/CoFeNi- 5 %Cr

Wie davor schon festgestellt, bestätigen die Röntgendiffraktogramme die bisherigen Messungen. Die Proben mit gesamt 0,5 % und 1 % Cr weisen neben dem hexagonalen Wolframcarbide nur eine kubisch flächenzentrierte HEA-Binderphase auf. Auch Abbildung 266 zeigt nur diese beiden Phasen im Diffraktogramm. Da es bei dieser Probe erstmals zur Bildung von einigen wenigen η -Carbiden kommt, kann es sein, dass die Reflexe dieser kubischen Phase im Background verschwinden.

Beim nächst höheren Cr-Gehalt treten die ersten Reflexe einer weiteren kubischen Phase auf. Die in Magenta gekennzeichneten Reflexe sind noch sehr schwach zu sehen, aber eindeutig zuordenbar. In Abbildung 268 sind die grauen Reflexe der η -Carbide deutlich zu sehen, aber es können keine weiteren Phasen zugeordnet werden.

Die in Abbildung 252 und Abbildung 253 aufgetretenen Cr-Carbid-Phasen können im XRD leider nicht nachgewiesen werden, daher kann auch keine Aussage über die Kristallstruktur dieser Carbide getroffen werden.

Die rhomboedrische Phase kommt vom Einbettmittel Bakelit, gemessen wurde hier der Bestandteil $\text{Ca}(\text{CO})_3$.

4.10.2. WC/CoFeNi-Cu

Wie in Legierung A10 schon bemerkt wurde, kann es bei höheren Kupferkonzentrationen zu unerwünschten Segregationen kommen. Um die Löslichkeit von Kupfer genauer zu untersuchen, wurden drei Proben mit unterschiedlichen Gehalt bei gleichen Bedingungen wie WC/A10 hergestellt, Abbildung 270 bis Abbildung 272 zeigen dazu die tatsächlichen Phasendiagramme und in Abbildung 269 ist die Phasenbildung bei 1000 °C in Abhängigkeit von C- und Cu-Gehalt beschrieben.

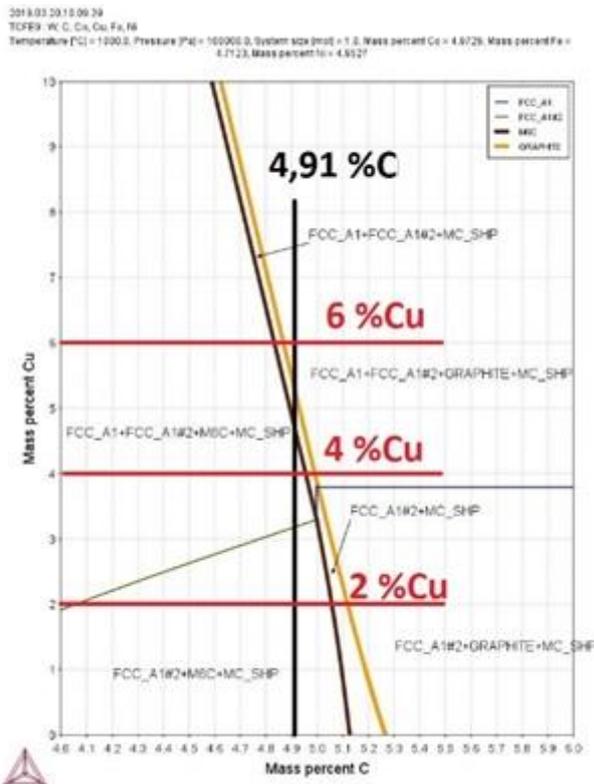


Abbildung 269: Mögliche Phasen bei 1000 °C im System WC/CoFeNi-Cu

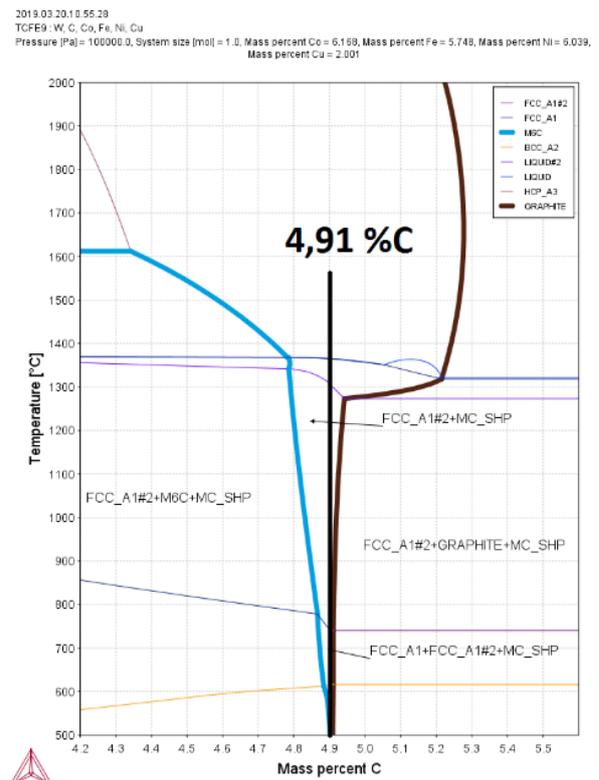


Abbildung 270: Phasendiagramm WC/CoFeNi- 2%Cu

2019.03.20.13.40.31
 TCFE9: W, C, Co, Fe, Ni, Cu
 Pressure [Pa]= 100000.0, System size [mol]= 1.0, Mass percent Co = 5.47, Mass percent Fe = 5.029, Mass percent Ni = 5.334,
 Mass percent Cu = 3.8539

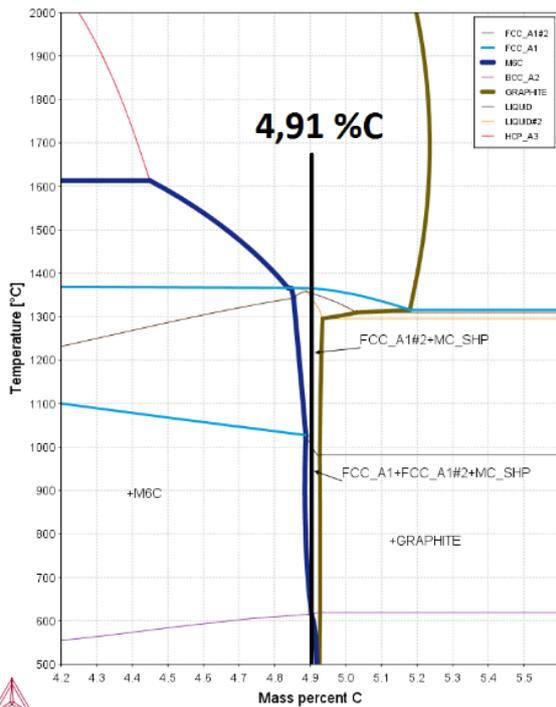


Abbildung 271: Phasendiagramm WC/CoFeNi- 4 %Cu

2019.03.20.13.44.29
 TCFE9: W, C, Fe, Co, Ni, Cu
 Pressure [Pa]= 100000.0, System size [mol]= 1.0, Mass percent Fe = 4.485, Mass percent Co = 4.813, Mass percent Ni = 4.712,
 Mass percent Cu = 5.8967

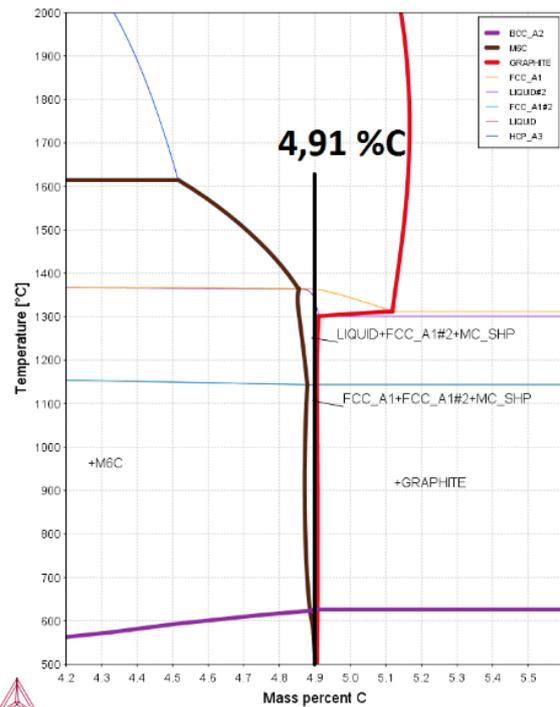


Abbildung 272: Phasendiagramm WC/CoFeNi- 6 %Cu

Abbildung 269 zeigt, dass bei gegebener Kohlenstoffkonzentration kein einphasiges Bindergefüge zu erwarten ist. Jedoch sieht man in den Phasendiagrammen der einzelnen Proben, dass bei 2 wt% Cu sehr wohl eine FCC-Phase, ab ca- 780°C gebildet werden kann. Genauso bei 4 wt% Cu und 6 wt% Cu, die Temperatur zur Bildung einer zusätzlichen Kupfersegregation steigt jedoch auf 1000°C und 1100°C. Es wäre daher eine höhere Abkühlgeschwindigkeit für höhere Kupferkonzentrationen nötig um das kubisch flächenzentrierte Bindergefüge „einzufrieren“.



Abbildung 273: LOM: WC/CoFeNi- 2 %Cu, ungeätzt, 200x

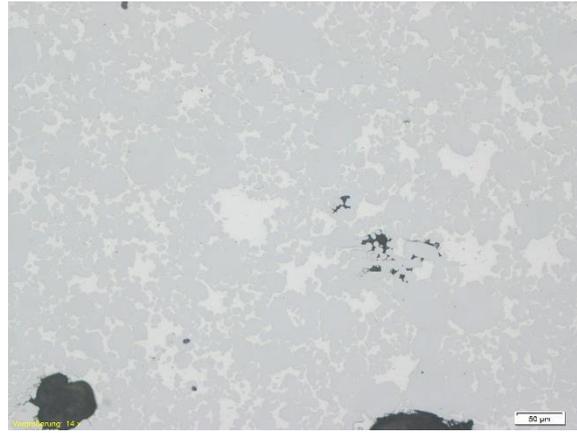


Abbildung 274: LOM: WC/CoFeNi- 4 %Cu, ungeätzt, 200x

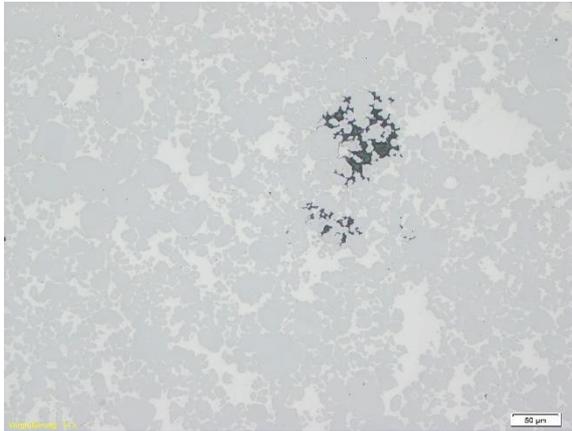


Abbildung 275: LOM: WC/CoFeNi- 6 %Cu, ungeätzt, 200x

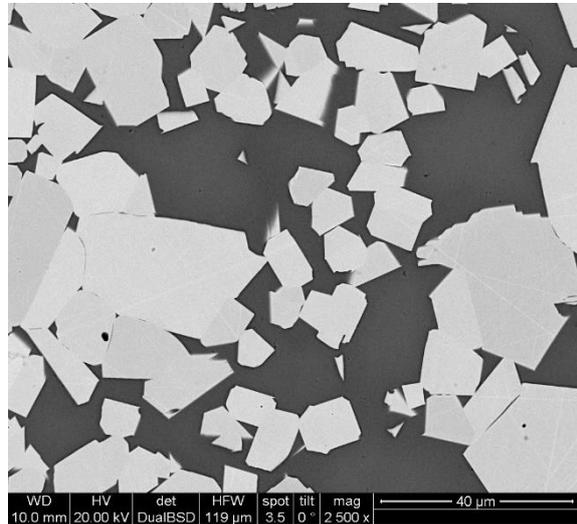


Abbildung 276: REM: WC/CoFeNi- 2 %Cu, ungeätzt, BSE, 2500x

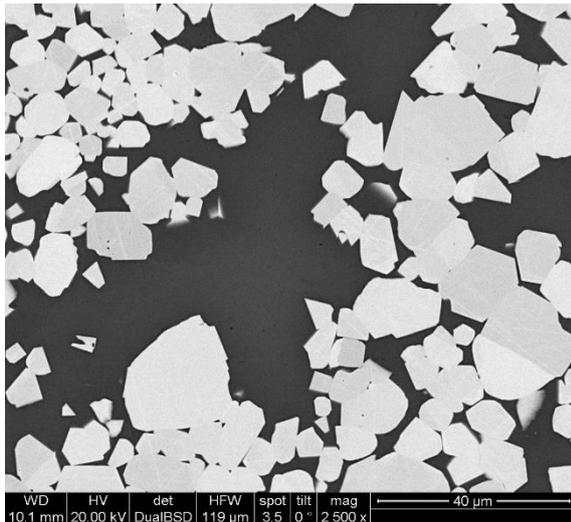


Abbildung 277: REM: WC/CoFeNi- 4 %Cu, ungeätzt, BSE, 2500x

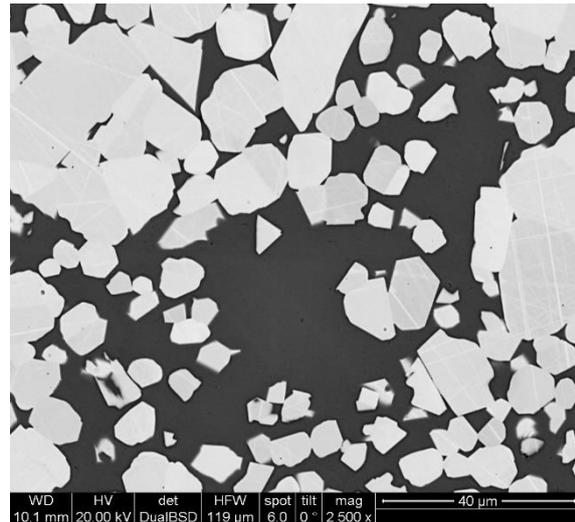


Abbildung 278: REM: WC/CoFeNi- 6 %Cu, ungeätzt, BSE, 2500x

In den Bildern des Lichtmikroskops, Abbildung 273 bis Abbildung 275, sind die theoretisch erwarteten Cu-Ausscheidungen nicht zu sehen, dies gilt für geätzte wie ungeätzte Proben. Bei der Ätzung mit V2A-Beize wird wie in Abbildung 224 der gesamte Binder geätzt, deswegen werden sie hier nicht mehr angeführt. Auch mittels BSE-Detektor am REM kann keine Segregation erkannt werden. Da bei Aufnahmen mittels BSE-Detektor der Kontrast abhängig von der Ordnungszahl der gemessenen Elemente ist, konnte in diesem Fall keine Einstellung gefunden werden, um diesen Kontrast darstellen zu können. Um mögliche Ausscheidungen zu erkennen, wird ein Mapping mit EDX benötigt.

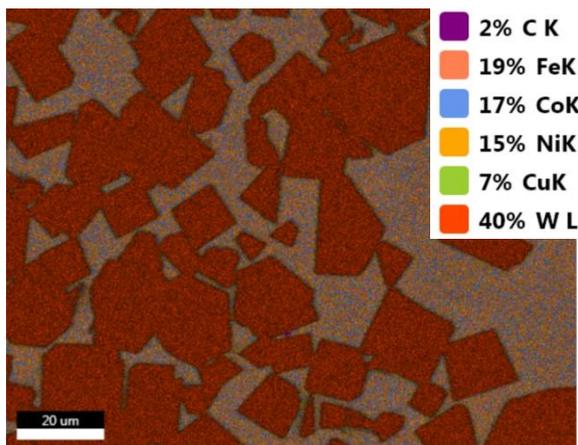


Abbildung 279: EDX: Mapping von WC/CoFeNi- 2 %Cu, Elementverteilung, 2500x

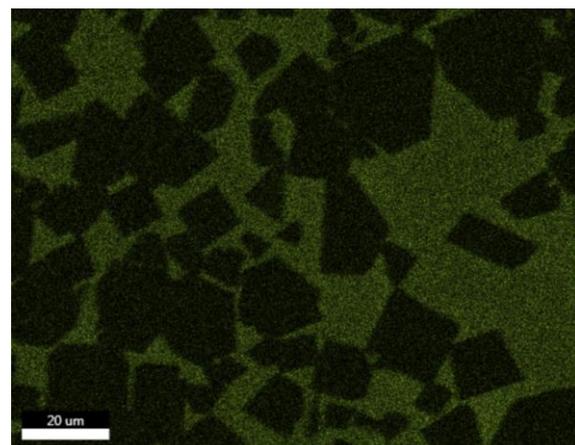


Abbildung 280: EDX: Mapping von WC/CoFeNi- 2 %Cu, Cu - Verteilung, 2500x

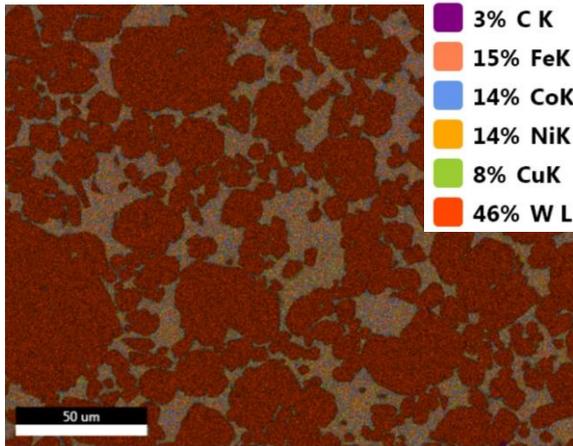


Abbildung 281: EDX: Mapping von WC/CoFeNi- 4 %Cu, Elementverteilung, 2500x

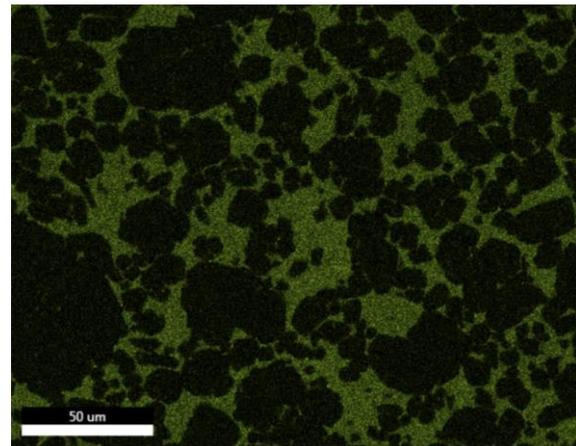


Abbildung 282: EDX: Mapping von WC/CoFeNi- 4 %Cu, Cu - Verteilung, 2500x

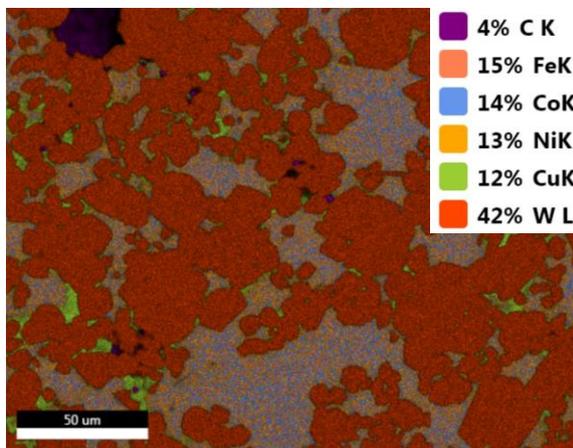


Abbildung 283: EDX: Mapping von WC/CoFeNi- 6 %Cu, Elementverteilung, 2500x

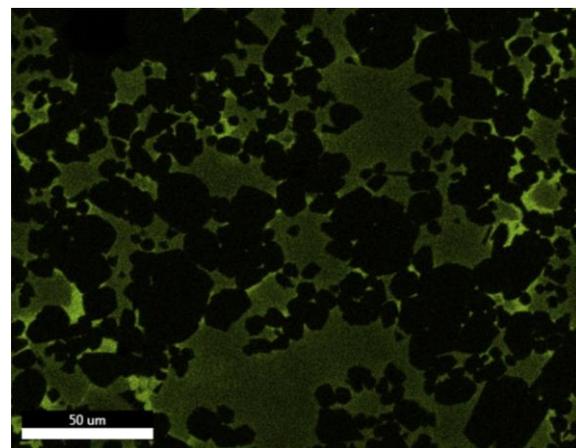


Abbildung 284: EDX: Mapping von WC/CoFeNi- 6 %Cu, Cu - Verteilung, 2500x

Die Elementverteilungen, Abbildung 279, Abbildung 281 und Abbildung 283, können die theoretischen Berechnungen aus ThermoCalc bestätigen. In den Proben mit 2 wt% und 4 wt% Kupfer reicht die Abkühlgeschwindigkeit des Ofens noch aus, um die Temperatur zu unterschreiten. Bei der höchsten Konzentration kommt es dann, wie deutlich zu erkennen ist, zu Cu-Ausscheidungen an den WC-Körnern. Verteilt sich Kupfer in Abbildung 280 und Abbildung 282 noch homogen auf den ganzen Binder, liegt in Abbildung 284 ein Großteil der Messpunkte zwischen einzelnen Wolframcarbiden und nur mehr wenig Kupfer ist im Binder zurückgeblieben.

Die oben gezeigten Phasendiagramme können durch die Mappings bestätigt werden. Weder Eta-Carbide bei 2 wt% Cu, noch Graphit-Ausscheidungen bei 6 wt% Cu können nachgewiesen werden.

Um die Kupferkonzentration im Binder zu überprüfen, wurden Punktmessungen mit EDX durchgeführt.

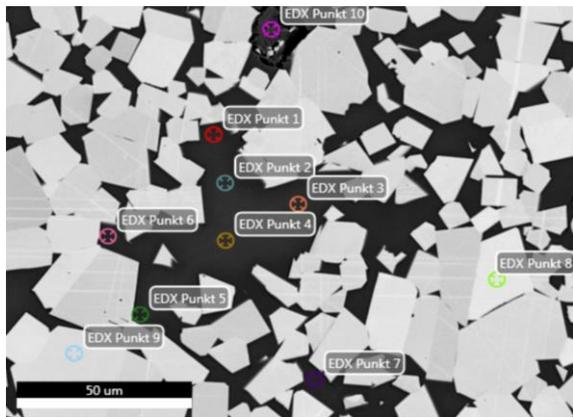


Abbildung 285: EDX: Punktanalyse 1, WC/CoFeNi- 2 %Cu, 1500x

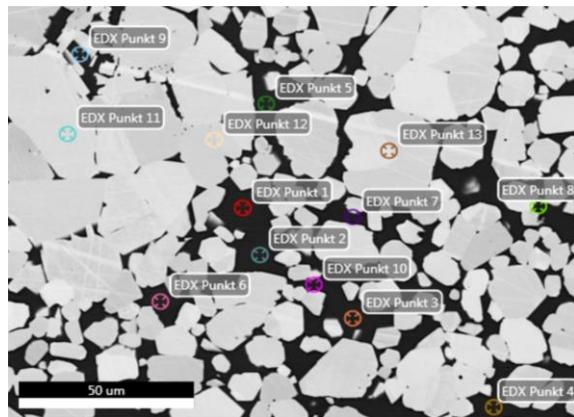


Abbildung 286: EDX: Punktanalyse 1, WC/CoFeNi- 4 %Cu, 1500x

Tabelle 49: Auswertung der Punktanalysen von WC/CoFeNi - Cu Variation

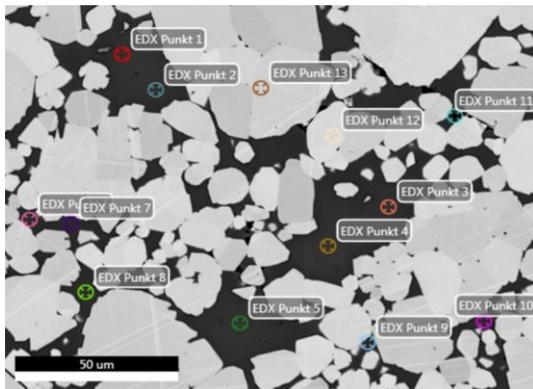


Abbildung 287: EDX: Punktanalyse 1, WC/CoFeNi - 6 %Cu, 1500x

2 %Cu						
	C	Fe	Co	Ni	Cu	W
Mittelwert	3,2	30,4	30,6	28,5	7,6	5,4
STAB	0,2	0,9	0,6	0,9	0,6	1,

4 %Cu						
	C	Fe	Co	Ni	Cu	W
Mittelwert	3,2	27,8	27,4	26,4	14,5	6,8
STAB	0,2	0,73	0,8	0,4	0,9	3,6

6 %Cu						
	C	Fe	Co	Ni	Cu	W
Mittelwert	3,5	27,3	26,6	23,6	18,6	3,5
STAB	0,2	1,6	1,8	1,1	3,1	1,5

Tabelle 50: Sollwert der Massenanteile im Binder

	Fe	Co	Ni	Cu
2Cu	28,80	30,91	30,26	10,03
4Cu	26,57	28,52	27,92	16,99
6Cu	22,42	24,06	23,55	29,97

In Abbildung 285 bis Abbildung 287 sind die gewählten Stellen der Analyse zu sehen. Wie zu erkennen ist, wurden Bereiche innerhalb größerer Binderflächen sowie Punkte nahe an WC-Körnern gewählt, da die Ausscheidungen eher an den WC/Binder Grenzflächen erwartet wurden. Tabelle 49 zeigt, dass die Proben mit 2 wt% und 4 wt% Kupfer knapp unterhalb der eingewogenen Massenanteilen im Binder liegen (Tabelle 50). Bei jener Probe mit 6 wt% Kupfer wird jedoch deutlich, dass es zu einem starken Verlust an Kupfer in der Binderphase gekommen sein muss. Der gemessene Wert liegt ca. 10 wt% unterhalb des theoretischen Wertes.

Die Messung am XRD und die daraus resultierenden Diffraktogramme in Abbildung 288 - Abbildung 290 zeigen in Grün die kubisch flächenzentrierte Binderphase und in Blau die hexagonale Wolframcarbidgephase. Abbildung 290 weist neben diesen beiden Phasen noch eine kubisch flächenzentrierte Kupferphase auf. Diese ist jedoch nur durch starke Vergrößerung sichtbar, da sich die Reflexe knapp neben jenen der FCC-Binderphase befinden. Zusätzlich ist das Signal der Kupferreflexe sehr schwach, da diese Phase nur einen geringen Anteil an der gesamten Probe hat.

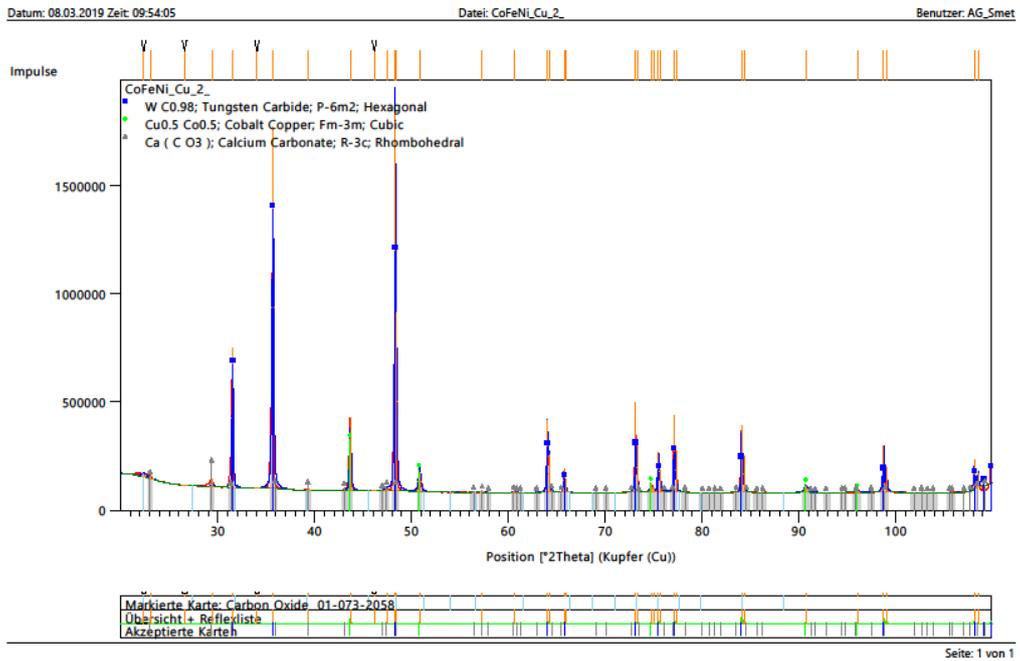


Abbildung 288: XRD: Diffraktogramm WC/CoFeNi- 2 %Cu

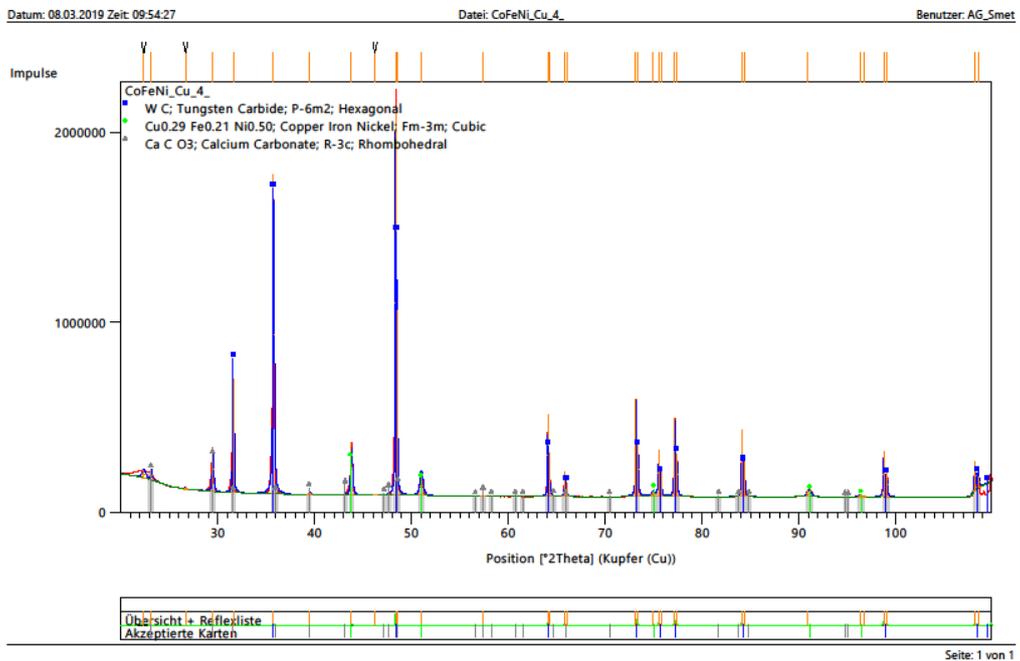


Abbildung 289: XRD: Diffraktogramm WC/CoFeNi- 4 %Cu

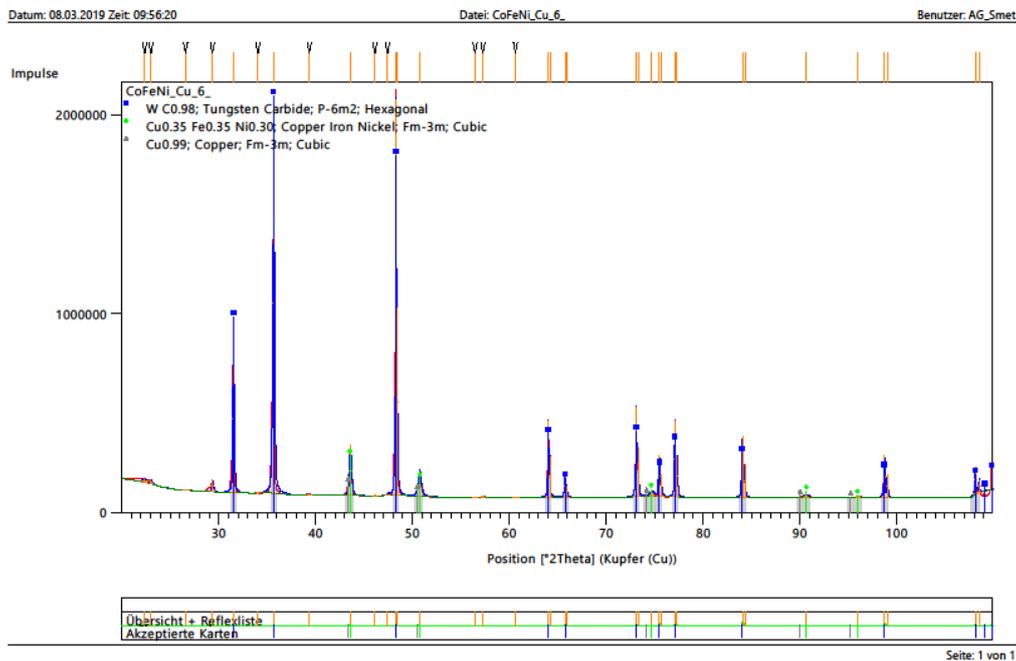


Abbildung 290: XRD: Diffraktogramm WC/CoFeNi- 6 %Cu

4.10.3. WC/CoCuFeNi-Cr

Mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.10.2. WC/CoFeNi-Cu wurde Legierung A10 mit dem Element Chrom erweitert und abermals der Gehalt an Cr variiert. Abbildung 291 zeigt die zu erwartenden Phasen bei 1000 °C und die Phasendiagramme zu den hergestellten Proben werden in Abbildung 292 - Abbildung 295 gezeigt.

Hergestellt wurden die Proben bei 1460 °C im Induktionsofen bei Ar-Atmosphäre. In Abbildung 291 ist im Vergleich zu Abbildung 237 deutlich zu sehen, dass das Phasengebiet eines einphasigen Binders eingeschnürt wird. Das Maximum an Chrom, bevor es zur Bildung weiterer Carbidphasen kommt, liegt nur mehr bei ca. 0,8 Masseprozent und das Kohlenstofffenster wird deutlich kleiner. Auch die Phasendiagramme zeigen, dass bei dieser Variante deutlich früher mit der Bildung von η -Carbiden gerechnet werden muss, zusätzlich liegt die Temperatur zur Bildung der Kupferausscheidungen bei 1150 °C.

2019.03.08.14.36.03
 TCFE9 : W, C, Co, Cu, Fe, Ni, Cr
 Temperature [°C] = 1000.0, Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 4.078, Mass percent Cu = 4.3974, Mass percent Fe = 3.8645, Mass percent Ni = 4.06163

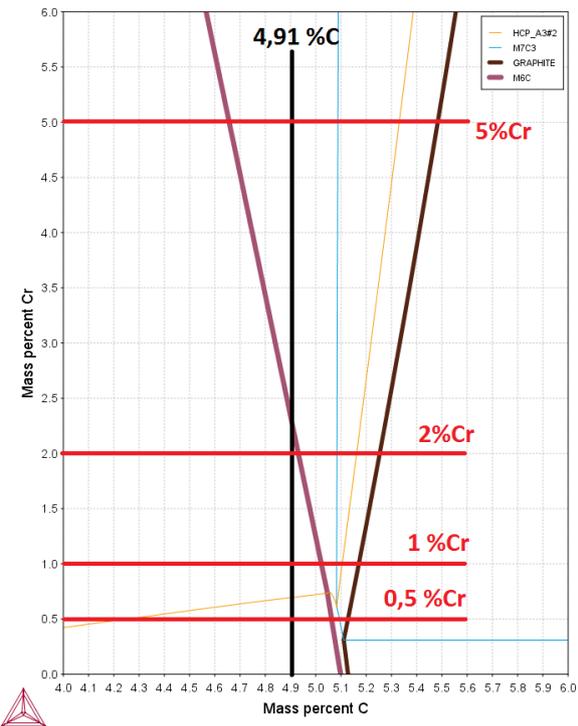


Abbildung 291: Mögliche Phasen bei 1000 °C im System WC/CoCuFeNi-Cr

2019.03.08.14.21.09
 TCFE9 : W, C, Co, Cu, Fe, Ni, Cr
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 4.698, Mass percent Cu = 5.1873, Mass percent Fe = 4.555, Mass percent Ni = 4.7926, Mass percent Cr = 0.555

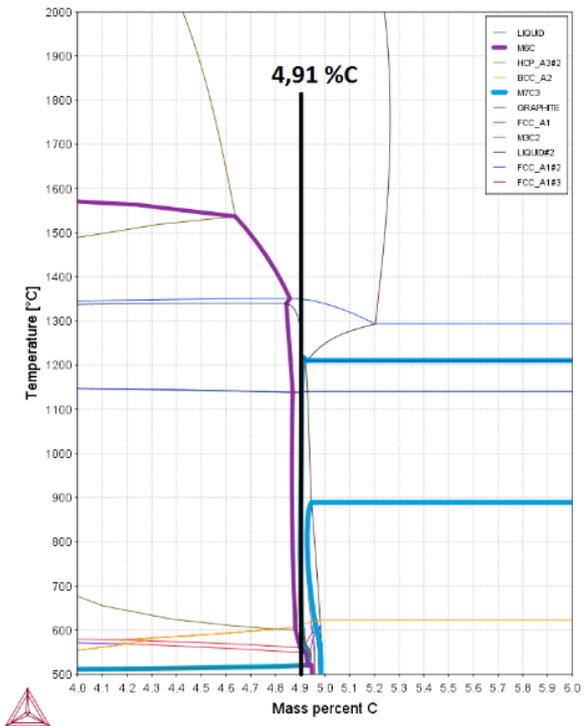


Abbildung 292: Tatsächliches Phasendiagramm WC/CoCuFeNi- 0,5Cr

2019.03.08.13.48.38
 TCFE9 : W, C, Co, Cu, Fe, Ni, Cr
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 4.795, Mass percent Cu = 5.057, Mass percent Fe = 4.445, Mass percent Ni = 4.682, Mass percent Cr = 0.9309

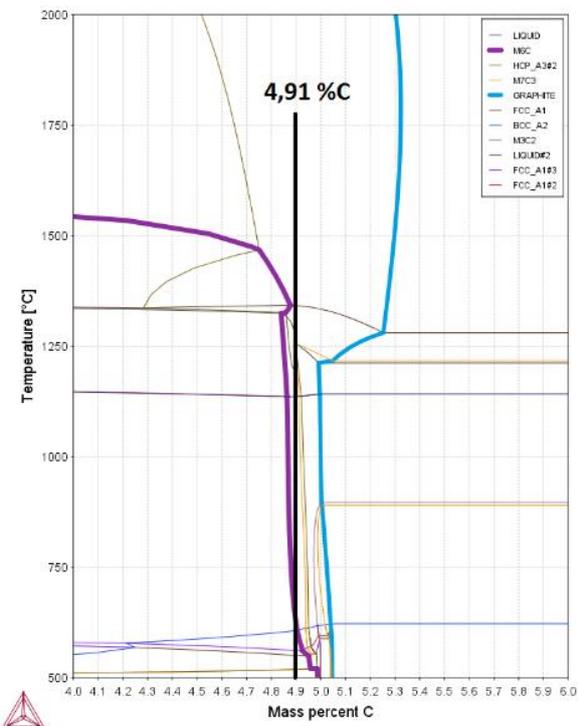


Abbildung 293: Tatsächliches Phasendiagramm

2019.03.08.14.21.19
 TCFE9 : W, C, Co, Cu, Fe, Ni, Cr
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Co = 4.526, Mass percent Cu = 4.794, Mass percent Ni = 4.4285, Mass percent Fe = 4.2103, Mass percent Cr = 1.9778

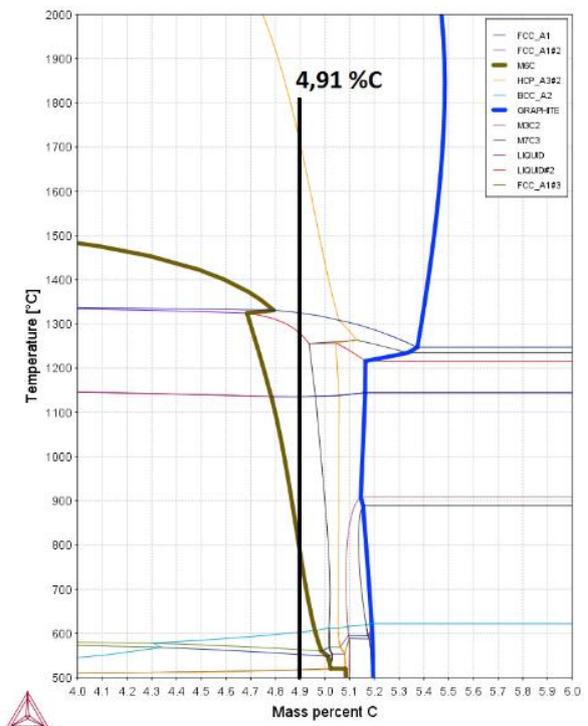


Abbildung 294: Tatsächliches Phasendiagramm

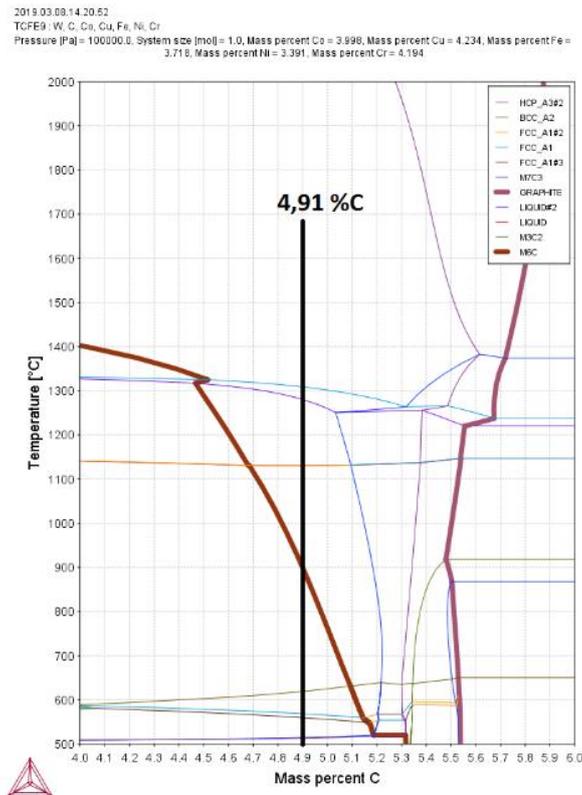


Abbildung 295: Tatsächliches Phasendiagramm WC/CoCuFeNi- 5Cr

In Abbildung 296 sind schon die ersten Kupferausscheidungen deutlich zu erkennen, neben der höheren Cu-Konzentration reicht die Abkühlgeschwindigkeit des Induktionsofens nicht mehr aus, um diese Segregationen zu verhindern. Dies zeigt sich auch bei den weiteren Proben. Durch die Murakami-Ätzung ist in Abbildung 297 bis Abbildung 299 auch schon bei 1% Chrom (im gesamten Hartmetall) die Bildung von η -Carbiden zu beobachten. Die Menge dieser carbidischen Ausscheidungen nimmt mit steigender Chromkonzentration zu. Bei 5% Cr im Hartmetall sind neben Cu- und η -Carbid-Ausscheidungen auch im Lichtmikroskop weitere, vermutlich carbidische, Phasen im Binder zu sehen.

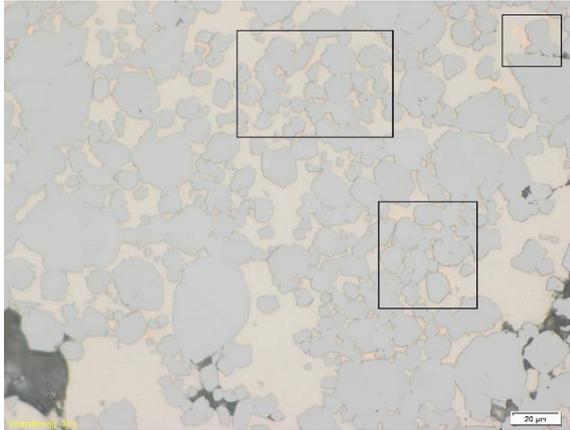


Abbildung 296: LOM: CoCuFeNi- 0,5 %Cr, Murakami 5s,
200x

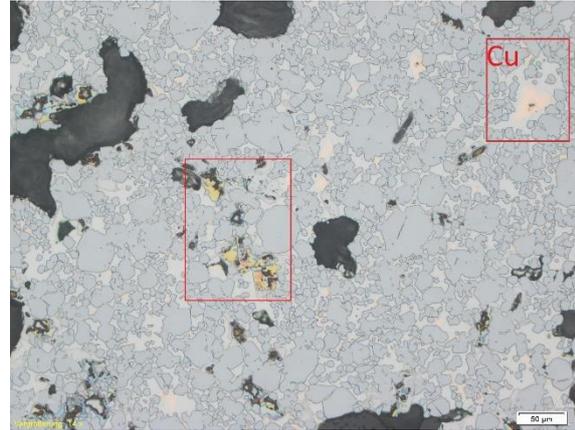


Abbildung 297: LOM: CoCuFeNi- 1 % Cr, Murakami 5s,
200x

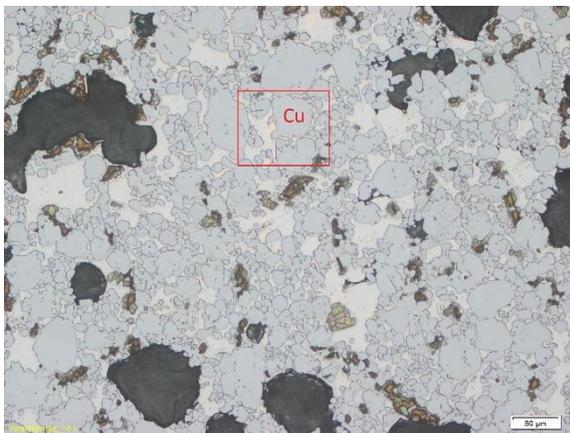


Abbildung 298: LOM: CoCuFeNi- 2 %Cr, Murakami 5s,
200x

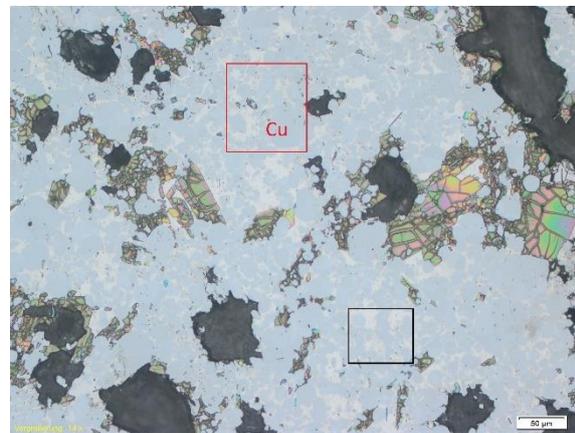


Abbildung 299: LOM: CoCuFeNi- 5 %Cr, Murakami 5s,
200x

In den Bildern, die am REM mittels BSE Detektor aufgenommen werden, können die unterschiedlichen carbidischen Ausscheidungen deutlicher wahrgenommen werden. Durch den Kontrast der einzelnen Phasen können schon ab 1 % Cr (Abbildung 301) weitere carbidische Phasen neben den η -Carbiden erkannt werden. In Abbildung 302 und Abbildung 303 konnten auch Kupferausscheidungen an den WC-Körnern beobachtet werden.

Die nummerierten Phasen lauten wie folgt:

- 1) WC
- 2) Binder: CoCuFeNi-Cr
- 3) η -Carbid
- 4) Cr-Carbid
- 5) Cu-Phase

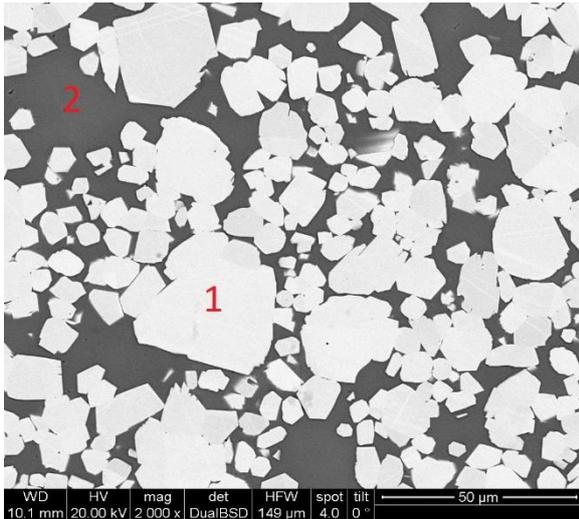


Abbildung 300: REM: WC/CoCuFeNi- 0,5 %Cr, ungeätzt,
BSE, 2000

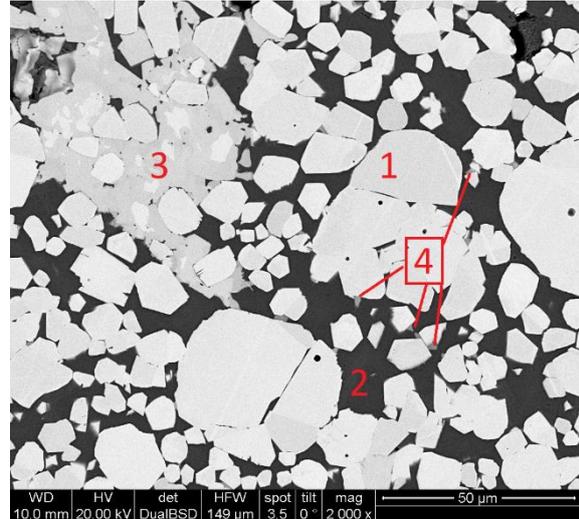


Abbildung 301: REM: WC/CoCuFeNi- 1 %Cr, ungeätzt,
BSE, 2000

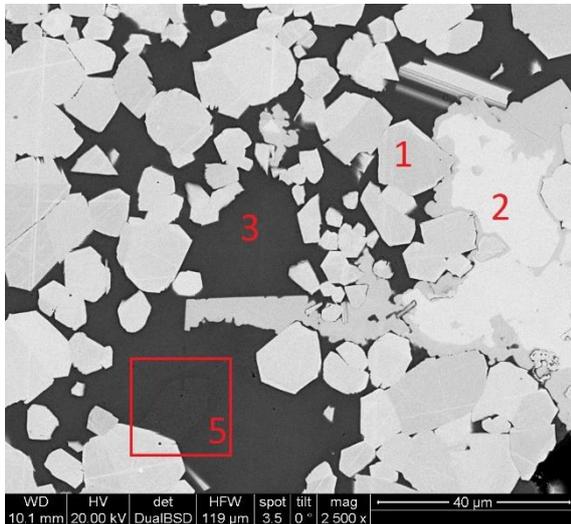


Abbildung 302: REM: WC/CoCuFeNi- 2 %Cr, ungeätzt,
BSE, 2500

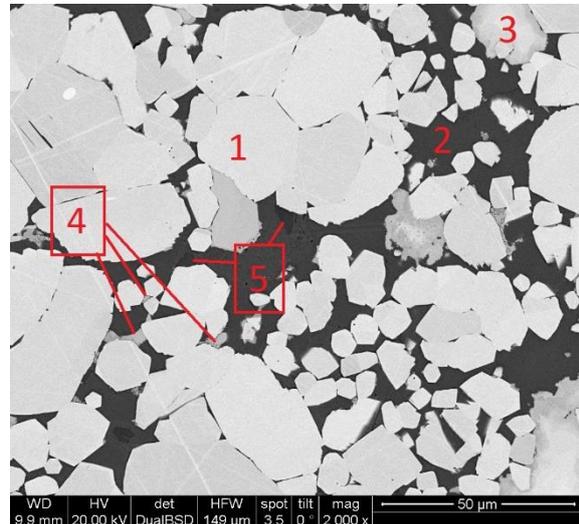


Abbildung 303: REM: WC/CoCuFeNi- 5 %Cr, ungeätzt,
BSE, 2000

In den darauffolgenden Mappings, Abbildung 304 bis Abbildung 307, wurden die bisherigen Beobachtungen bestätigt. Es wird in Abbildung 305 deutlich, dass bei 1 % Cr im Hartmetall neben η -Carbiden auch Cr-Carbide vorliegen. Zusätzlich kommt es bereits ab der ersten Probe zu Kupfersegregationen, welche sich mit zunehmenden Cr-Gehalt erhöhen.

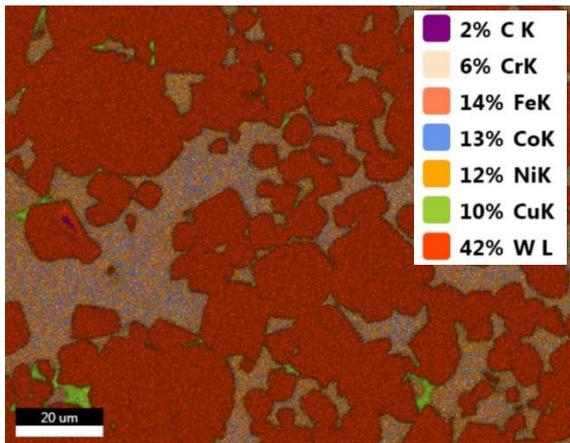


Abbildung 304: EDX: WC/CoCuFeNi- 0,5 %Cr,
Elementverteilung, 2500x

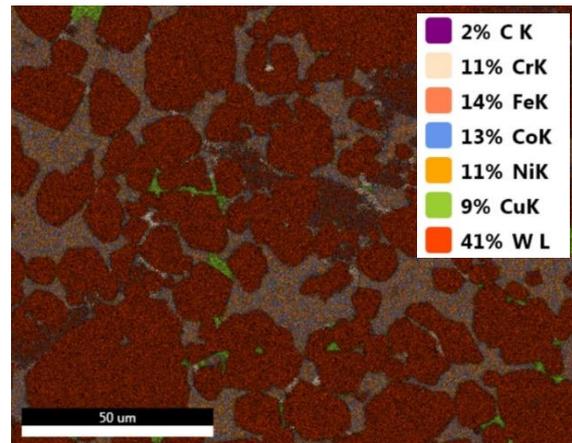


Abbildung 305: EDX: WC/CoCuFeNi- 1 %Cr,
Elementverteilung, 2500x

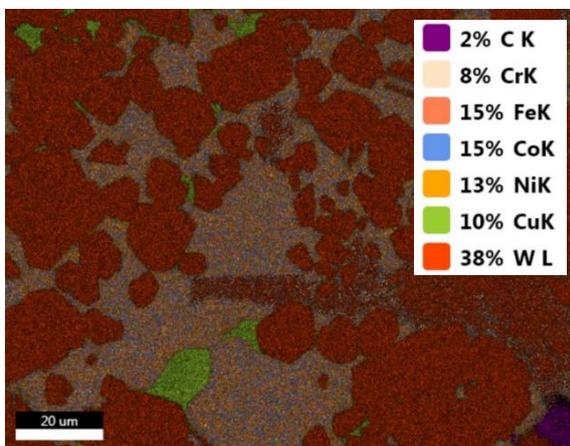


Abbildung 306: EDX: WC/CoCuFeNi- 2 %Cr,
Elementverteilung, 2500x

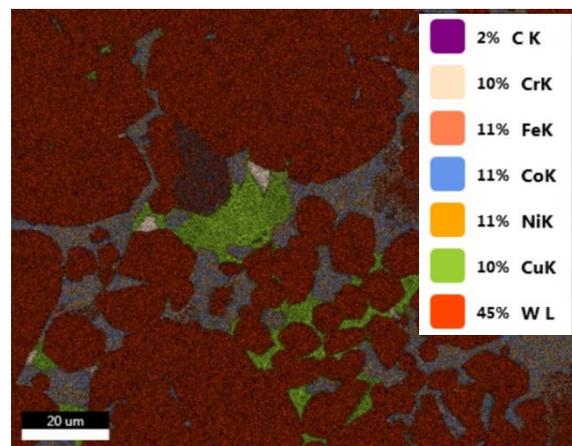


Abbildung 307: EDX: WC/CoCuFeNi- 5 %Cr,
Elementverteilung, 2500x

Die Punktanalysen gaben anschließend Auskunft über die Zusammensetzung der gebildeten Phasen. Zusätzlich dazu wurden ebenfalls XRD Messungen durchgeführt, um diese eventuell zuordnen zu können.

Da die Cr-Carbide zwar im Mapping zu sehen sind, aber im Fall von 1 % Cr im Hartmetall sehr klein und kaum sichtbar in den Bildern des BSE Detektors waren, konnten hier keine Punktanalysen durchgeführt werden. Abbildung 308 bis Abbildung 311 zeigen die durchgeführten Punktanalysen.

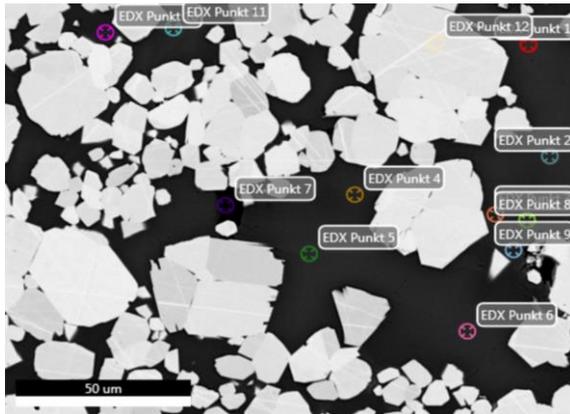


Abbildung 308: EDX: WC/CuCuFeNi- 0,5 %Cr;
Punktanalyse 1, 2000x

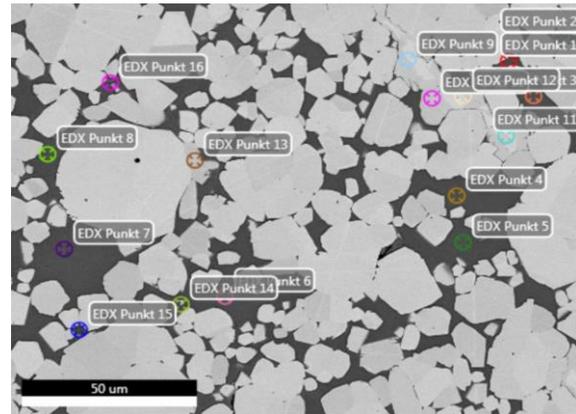


Abbildung 309: EDX: WC/CuCuFeNi- 1 %Cr;
Punktanalyse 1, 2000x

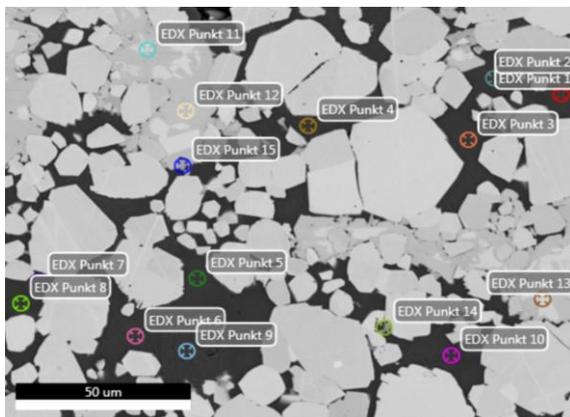


Abbildung 310: EDX: WC/CuCuFeNi- 2 %Cr;
Punktanalyse 1, 2000x

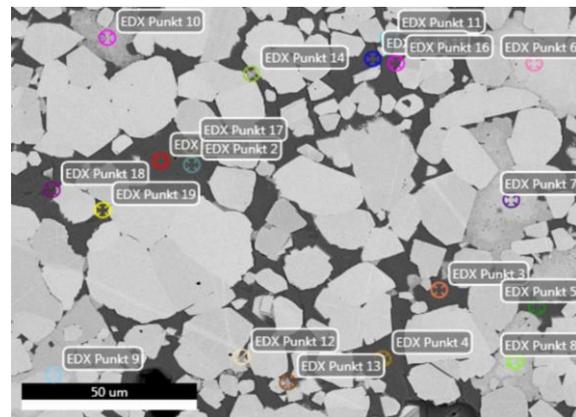


Abbildung 311: EDX: WC/CuCuFeNi- 5 %Cr;
Punktanalyse 1, 2000x

In Tabelle 51 sind die Ergebnisse der Punktanalysen zu sehen. Es wird deutlich, dass die Menge an gelöstem Chrom im Binder auf ca 7,5 % sinkt. Im Vergleich zu CoFeNi-Cr liegt dieser Wert bei annähernd 10 % Cr im Binder. Außerdem scheint auch Kupfer mit etwa 15 % im Binder eine maximale Löslichkeit zu erreichen. Wie in den Bildern gut zu sehen ist, bilden sich die Cu-Segregationen schon ab der ersten Probe dieser Variation.

Die gebildete η -Carbid- und Cr-Carbid-Phase gleichen sich in ihren Zusammensetzungen, mit steigender Cr-Konzentration nimmt nur die Zahl dieser Phasen zu. Ähnlich verhält es sich bei den Kupfersegregationen, die Zusammensetzung bleibt relativ konstant, nur die Menge an Ausscheidungen nimmt deutlich zu.

Tabelle 51: Auswertung der Punktanalysen von WC/CoCuFeNi-Cr

Binder								
	0,5		1		2		5	
	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.
C	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	3,32	0,16	5,43	0,28	7,49	0,18	7,52	0,34
Fe	25,24	0,34	25,29	0,51	25,06	0,55	23,59	0,66
Co	26,37	0,78	24,07	0,76	23,08	0,46	23,08	0,57
Ni	24,31	0,54	22,56	0,50	23,69	0,87	24,89	0,64
Cu	15,26	1,84	14,86	1,45	14,87	0,39	13,71	0,99
W	5,69	0,64	4,50	0,71	3,47	0,43	3,47	0,25

Carbid eta								
	0,5		1		2		5	
	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.
C	x	x	7,11	0,40	6,05	0,38	7,75	0,29
Cr	x	x	3,06	0,70	4,94	0,90	11,97	2,63
Fe	x	x	6,12	1,37	5,76	1,66	1,24	0,26
Co	x	x	7,73	1,66	7,60	2,22	0,63	0,18
Ni	x	x	4,38	0,83	4,44	0,97	0,45	0,12
Cu	x	x	1,12	0,76	0,55	0,14	0,47	0,11
W	x	x	72,27	5,72	71,13	5,47	77,49	2,81

Cu-Ausscheidung								
	0,5		1		2		5	
	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.
C	3,89	0,83	5,87	0,99	3,61	0,08	5,12	0,22
Cr	2,25	0,30	2,21	0,02	1,16	0,18	9,20	2,91
Fe	8,57	0,24	7,07	0,75	5,70	0,66	5,45	1,34
Co	8,60	0,19	6,21	1,19	6,86	2,62	4,92	1,38
Ni	13,43	0,25	10,48	1,47	10,22	1,07	9,09	1,48
Cu	69,41	0,19	56,40	0,48	73,54	2,50	65,39	3,48
W	0,65	0,05	0,26	0,07	0,18	0,04	0,84	0,13

Cr-Ausscheidung								
	0,5		1		2		5	
	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.	wt%	Stab.
C	x	x	x	x	8,08	0,15	8,65	0,44
Cr	x	x	x	x	30,98	5,26	28,47	3,54
Fe	x	x	x	x	3,66	0,88	3,79	1,73
Co	x	x	x	x	2,06	0,65	2,26	1,41
Ni	x	x	x	x	1,54	0,78	1,44	1,13
Cu	x	x	x	x	0,68	0,13	1,06	1,18
W	x	x	x	x	53,34	4,59	53,40	7,76

In Abbildung 312 ist nur eine hexagonale (WC) und eine kubisch flächenzentrierte (Binder) Phase zu erkennen. Da die Cu-Segregationen im Verhältnis zur gesamten Probe sehr gering sind, kann es sein, dass die Reflexe unter den FCC-Reflexen des Binders untergehen. In Abbildung 313 können einige kleine Reflexe einer Kupferphase zugeordnet werden, diese liegen jedoch sehr knapp an einigen der kubischen Reflexe aus der Binderphase. Jedoch sieht man in Grün die Reflexe einer kubischen η -Carbid-Phase.

Trotz größerer Cu-Bereiche innerhalb des Binders kann in Abbildung 314 kein Kupfer-Reflex bestimmt werden. Wie aber bereits davor konnten Reflexe aus einer η -Carbid-Phase gemessen werden.

Jene Probe mit dem höchsten Cr-Gehalt, Abbildung 315, zeigt nun auch neben den bisher genannten Phasen Reflexe einer zusätzlichen hexagonalen Phase (grau). Dies könnte die gemessene Cr-reiche Phase sein, welche sich auch schon in der Probe mit 1 % Cr zu bilden begonnen hat. Diese ist aufgrund der viel höheren Chromkonzentration in der letzten Probe am stärksten ausgebildet.

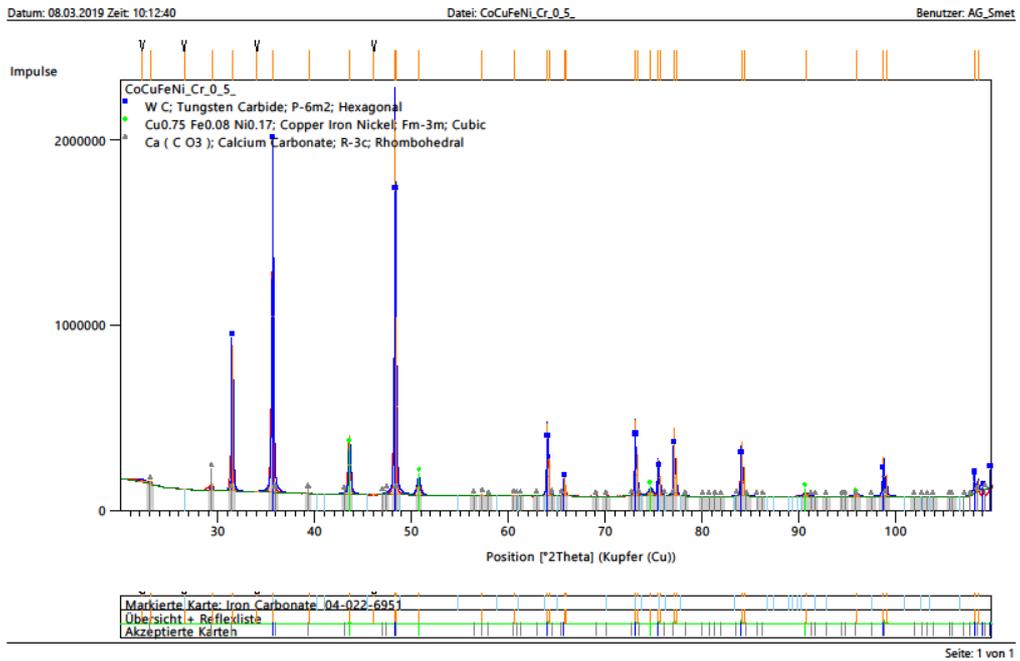


Abbildung 312: XRD: Diffraktogramm WC/CoCuFeNi-0,5 %Cr

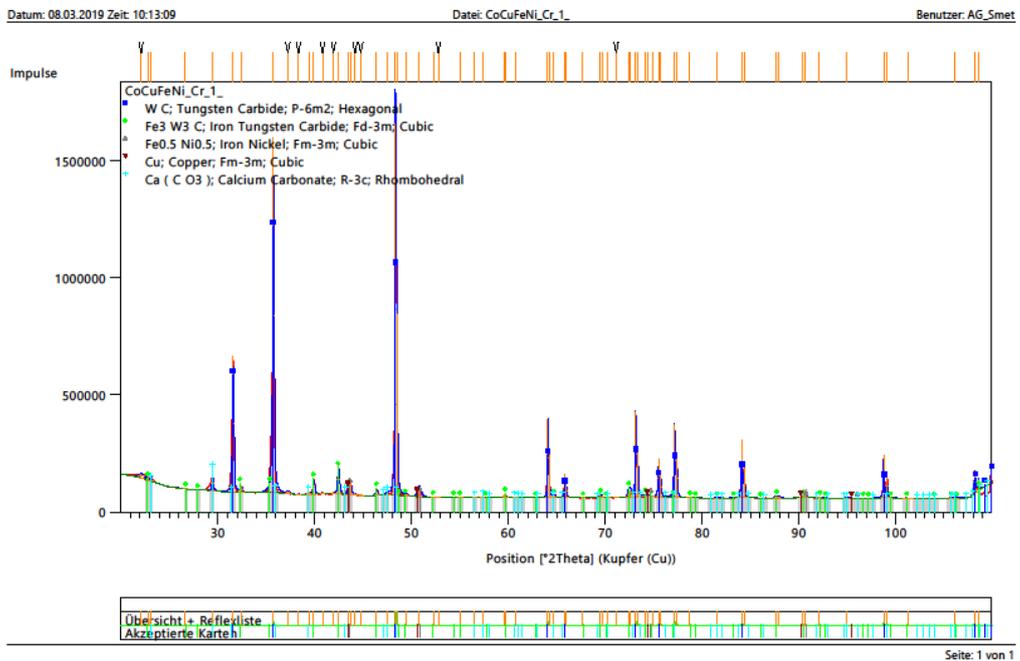


Abbildung 313: XRD: WC/Diffraktogramm CoCuFeNi-1 %Cr

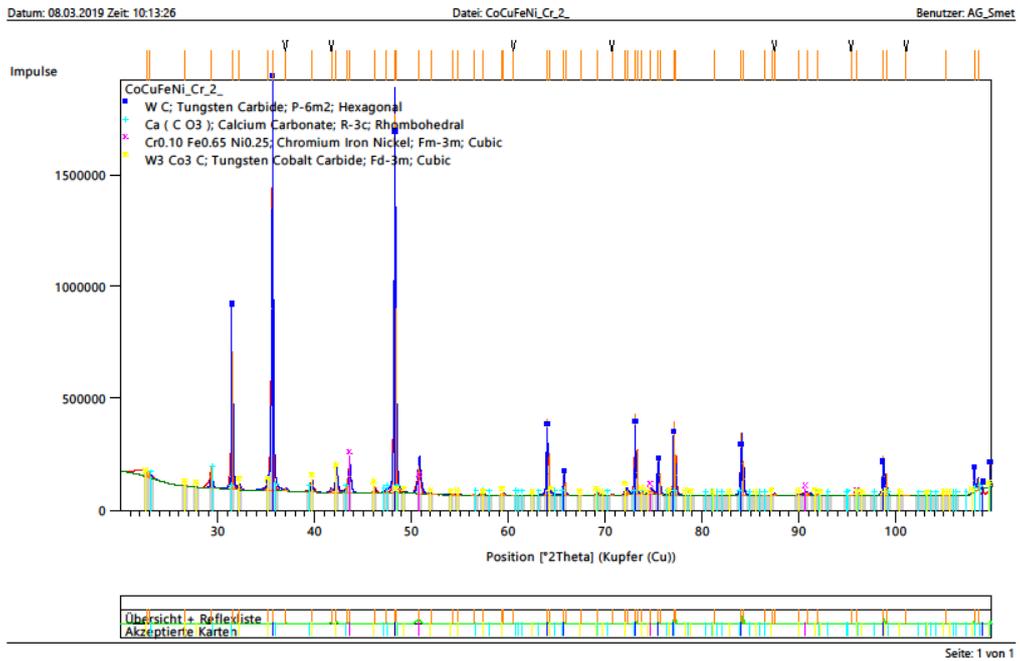


Abbildung 314: XRD: WC/Diffraktogramm CoCuFeNi- 2 %Cr

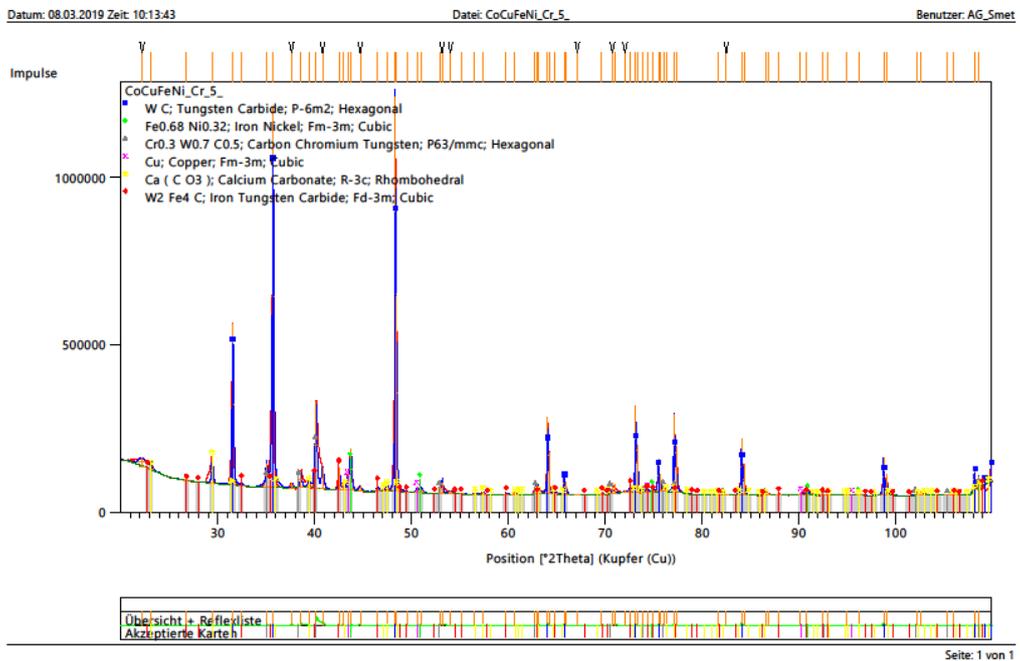


Abbildung 315: XRD: WC/Diffraktogramm CoCuFeNi- 5 %Cr

5. Diskussion

5.1. HEA ohne Mangan

A1: CoFeNiCr

Es konnte eine kubisch flächenzentrierte Legierung hergestellt werden, welche den theoretischen Berechnungen entspricht. Das Hartmetall zeigt Ausscheidungen an Chrom- und η -Carbiden. Die Bildung der η -Carbide könnte durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes unterdrückt werden, jedoch kann damit das Problem der Cr-Carbide nicht gelöst werden. Das Kohlenstofffenster zeigt keine Möglichkeit eines einphasigen Binders, dies wurde experimentell bestätigt.

A2: CoCrFeNiTi_{0,1}

Selbst durch den sehr geringen Anteil an Titan bildet sich im HEA eine zusätzliche Phase neben der gewünschten FCC Phase aus. Diese Titanphase erhöht gleichzeitig auch den HV5 Wert der Legierung. Im Vergleich mit HEA-A1 wurde kein einphasiges HEA hergestellt.

Der gewünschte Effekt, Titan als starken Carbide Bildner im Hartmetall einzusetzen, konnte leider nicht erzielt werden. Wie schon bei A1 bilden sich durch den hohen Chrom-Anteil Chrom- und η -Carbide, welche im Binder verteilt vorliegen. Eine eigene Titanphase konnte in den Elementmappings ebenfalls ausgemacht werden. Eine Steigerung des Titangehalts könnte hier Abhilfe schaffen, jedoch besteht die Möglichkeit, dass sich Laves-Phasen bilden.

A9: CoCrFeNiV

Schon in den theoretischen Berechnungen des HEA wird ein zweiphasiges Gefüge angezeigt, dies konnte anschließend auch gemessen werden. Im HEA bildet sich eine vanadiumreiche Phase, in der auch Chrom und Eisen gelöst sind, sowie dendritische Ausscheidungen einer nickelreichen Phase in der Cobalt und Eisen gelöst sind. Durch die spröde kubisch innenzentrierte Vanadiumphase steigt der HV5 Wert gegenüber A1 und A2 deutlich an.

Im Hartmetall kommt es aufgrund des hohen Vanadiumanteils und der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente zu großen Unterschieden im Gefüge. Der Binder besteht hauptsächlich nur mehr aus Co, Fe und Nickel. Vanadium bildet im unteren Teil der Probe Vanadiumcarbide und im oberen Teil löst es sich und bildet ein Mischcarbide aus Wolfram und Vanadium. Es werden trotz der höheren Affinität von Vanadium zu Kohlenstoff Cr-Carbide gebildet. Zusätzlich bilden sich auch η -Carbide, diese könnten aber wieder durch Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes möglicherweise verhindert werden.

A10: CoCuFeNi

Im HEA wird die theoretisch erwartete Kupferausscheidung schon im ungeätzten Zustand deutlich sichtbar. Bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten könnte diese Segregation vermutlich verhindert werden.

Im Hartmetall jedoch werden keine Segregationen wahrgenommen. Im Mapping sind zwar leicht erhöhte Cu-Konzentrationen an den Wolframcarbid Grenzflächen zu erkennen, aber im Vergleich zu Kapitel 4.10.2. WC/CoFeNi-Cu sind diese gering. Betrachtet man die EDX Messung des Binders, wird bei der Auswertung deutlich, dass es zu einem geringen Verlust an Kupfer gekommen ist. Im Vergleich mit den Variationsproben liegt die equiatomare Zusammensetzung knapp über der ermittelten maximalen Löslichkeit. Abhilfe könnte eine höhere Abkühlgeschwindigkeit schaffen. Im Vergleich mit anderen Legierungen welche Cr enthalten bildet sich ein Kohlenstofffenster mit nur zwei Phasen (WC und Binder).

5.2. HEA mit Mangan

A4:CoFeMnNi

Durch den eingesetzte aber verunreinigten Fe/Mn Masteralloy (um die Schmelztemperatur zu senken) kommt es im HEA zur Bildung einer dendritisch gewachsenen Si/Mn/Ni Phase. Diese intermetallische Phase führt auch zu einer Steigerung der HV5 Werte.

Da im Vergleich zu A1 kein Chrom in dieser Probe vorhanden ist, zeigt die theoretische Berechnung erst mal ein Kohlenstofffenster, ähnlich zu jenem des WC/Co Systems. Auch die Untersuchungen zeigen einen einphasigen, kubisch flächenzentrierten Binder neben hexagonalem Wolframcarbid vorliegen. Wie aber schon in den TG-Signalen der STA zu sehen ist, kommt es zu einem Masseverlust während des Infiltrations-Vorgangs, bestätigt wird dies durch die EDX Messung. Im Binder kommt es zu einem Mangan Verlust von ca. 10 wt%. Durch Senken der Herstellungstemperatur und Auswahl eines geeigneten Masteralloy könnte man dieses Problem teilweise beheben. Um die Phasenbildung im HEA durch den Masseverlust an Mn genauer zu beschreiben wurde diese Legierung exemplarisch herangezogen und in Abbildung 316 der Mangangehalt des HEA gegen die Temperatur aufgetragen. Durch die Silizium-Verunreinigung bildet sich neben der FCC Phase eine G-Phase (Ni/Mn/Si). Beim schmelzen des HEA-Ingots kann ein Masseverlust von ca. 10 wt% Mn gemessen werden, trotzdem bleibt man im Phasengebiet FCC+G-Phase. Im Phasendiagramm für WC/A4 (Abbildung 317) wurden C-Gehalt gegen Mn-Gehalt aufgetragen und die theoretischen Werte

markiert. Durch weiteren Manganverlust kann man ins Phasengebiet der η -Carbide (M₆C) kommen. Durch den infiltrations Prozess werden abermals 5-10 wt% Mn im HEA-Binder abgedampft (\approx 1-2 wt% Mn in WC/A4). Für die weiteren Legierungen mit Mn-MA würde zusätzlich eine Cr-Carbid Phase auftreten.

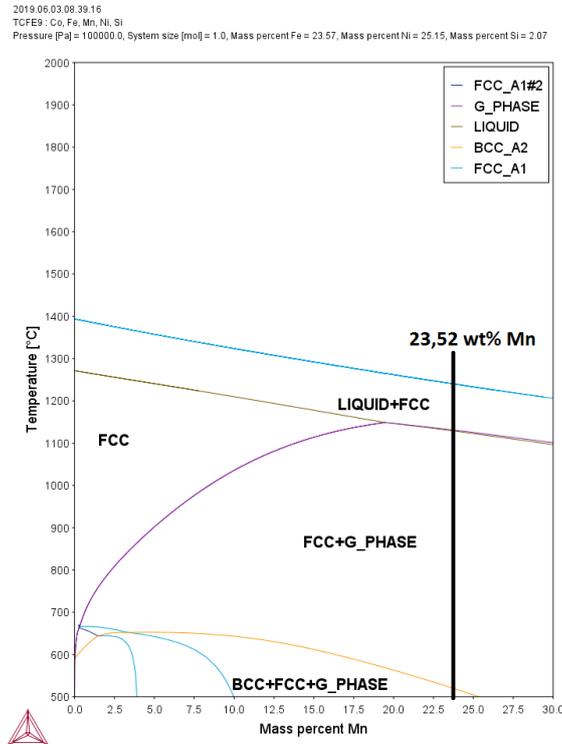


Abbildung 316: Phasendiagramm des HEA-Ingots in Abhängigkeit des Mn-Verlust

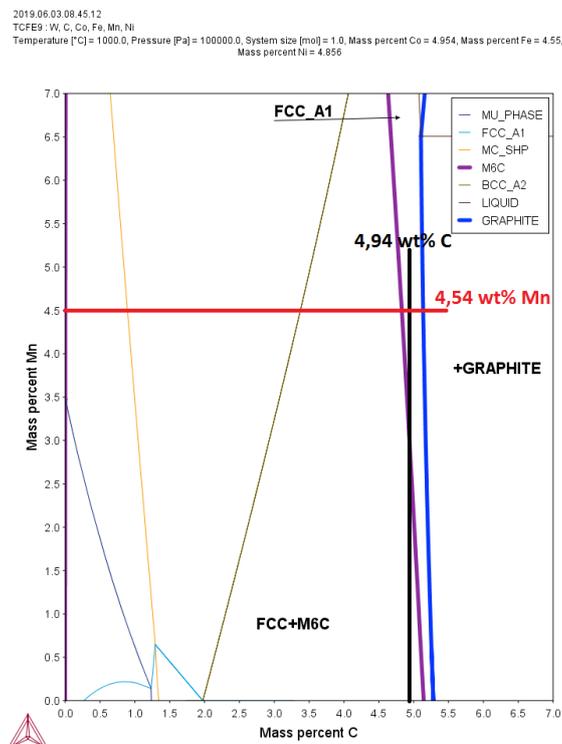


Abbildung 317: Phasendiagramm für WC/A4 zur Bestimmung der Phasen bei möglichen Mn-Verlust

A5: CoCrFeMn

Da hier das gleiche MA wie bei A4 eingesetzt wurde, zeigen sich ähnliche Probleme im HEA. Zusätzlich kommt es aufgrund des Chroms und wegen des Manganverlusts zur Bildung einer intermetallischen Phase. Diese führt zu einer deutlichen Versprödung und Härtezunahme des HEA.

Durch den niedrigen Mangandampfdruck kommt es im Hartmetall, neben den erwarteten Cr-Carbiden und η -Carbiden, zur Bildung einer vermeintlich manganreichen Phase. Diese ist jedoch nur ein Cr-Carbid mit einer höheren Löslichkeit für Mangan. Der Manganverlust in der gesamten Probe liegt bei ca. 5 wt%, der Verlust im Binder ist aufgrund des manganreichen Cr-Carbid deutlich höher. Es bilden sich im Vergleich zu A1 zwei verschiedene Cr-Carbid-Phasen, zusätzlich zu Binder, WC und η -Carbid. Wie beim η -Carbid werden auch diese Phasen durch den Kohlenstoffanteil beeinflusst.

Trotzdem ist auch hier durch die Variation des Kohlenstoffanteils vermutlich kein zweiphasiges Hartmetall (WC/Binder) zu erreichen.

A6: Co_{0,1}Cr_{0,1}Fe_{0,4}Mn_{0,4}

Durch die angepassten Anteile kommt es auch in diesem HEA zur Bildung einer intermetallischen Sigma-Phase, welche die Legierung, im Vergleich zu den restlichen HEA mit Fe/Mn-MA, stark verspröden lässt. Beim Schneiden und bei den Härtemessungen nach Vickers kommt es zu Ausbrüchen und zur Rissbildung in der Probe.

Im Hartmetall bilden sich, wie schon in 0 beschrieben, Cr-Carbide mit unterschiedlicher Löslichkeit für Mangan. Daneben kommt es auch hier, aufgrund des niedrigen Kohlenstoffgehaltes, zur Bildung von η -Carbiden, diese sind jedoch rund und nicht wie in A1 und A2 nadelförmig. Auch A6 zeigt wegen der hohen Herstellungstemperaturen einen deutlichen Manganverlust innerhalb der Probe.

A7: CoCrFeMnNi

Durch Nickel kommt es wieder zu den in Legierung A4 beschriebenen Si/Mn/Ni Phasen im HEA. Im Gegensatz zu A5 und A6 bildet sich sonst keine intermetallische Phase, dies wird auch an den gesunkenen HV5 Werten deutlich. Wie in allen Proben welche Mangan beinhalten, kommt es beim TG Signal der STA zu einem Masseverlust der auf das Abdampfen des Mangans zurückzuführen ist.

Im Hartmetall bilden sich neben WC und Binderphase, η -Carbide und Cr-Carbide aus. Nach wie vor liegt der Chromgehalt des Hartmetalls deutlich über der maximalen Löslichkeit (Kapitel 4.10.1. WC/CoFeNi–Cr) und bildet daher die angesprochenen Cr-Carbide. Auch im Hartmetall muss aufgrund der Bedingungen bei der Herstellung ein Manganverlust in Kauf genommen werden.

A8: CoCrFeMnNiTi_{0,1}

Titan sollte auch in dieser Legierung als Carbiddbildner fungieren und die Bildung von Cr-Carbiden verringern bzw. unterbinden. Wie schon in den vorangegangenen Legierungen in denen Mangan vorhanden ist, kommt es zu einem Abdampfen während der Schmelzvorgänge. Das Hartmetall zeigt, wie schon Legierung A2 (Kapitel 4.2.1), dass trotz des vorhandenen Titan Cr-Carbide gebildet werden können. In diesen wird Mangan besser gelöst als im restlichen Binder wodurch es zu einer Verarmung an Mangan kommt. Die REM Bilder zeigen deutliche η -Carbide und Cr-Carbide. Zusätzlich lässt sich im Elementmapping eine Titanphase erkennen, welche auch durch XRD Messungen bestätigt werden kann. Auch in diesem Hartmetall konnte nicht der gewünschte Effekt durch den Einsatz von Titan erzielt werden.

5.3. Cr- und Cu- Variationen

CoFeNi-Cr

Wie die Untersuchungen in Kapitel 4.10.1. WC/CoFeNi-Cr gezeigt haben, gibt es für das Element Chrom eine maximale Löslichkeit im CoFeNi Binder. Diese liegt bei ca. 10 wt% Chrom im Binder des Hartmetalls. Steht mehr Chrom zur Verfügung, kann es zur Bildung von Chrom- und η -Carbiden kommen, welche die mechanischen Eigenschaften des Binders beeinflussen. Schon bei geringen Überschreitungen bildeten sich beide Carbide, je größer die Chromkonzentration war, desto mehr wurden gebildet. Abbildung 318 zeigt graphisch, ab welchen Konzentrationen sich erste Carbide bilden.

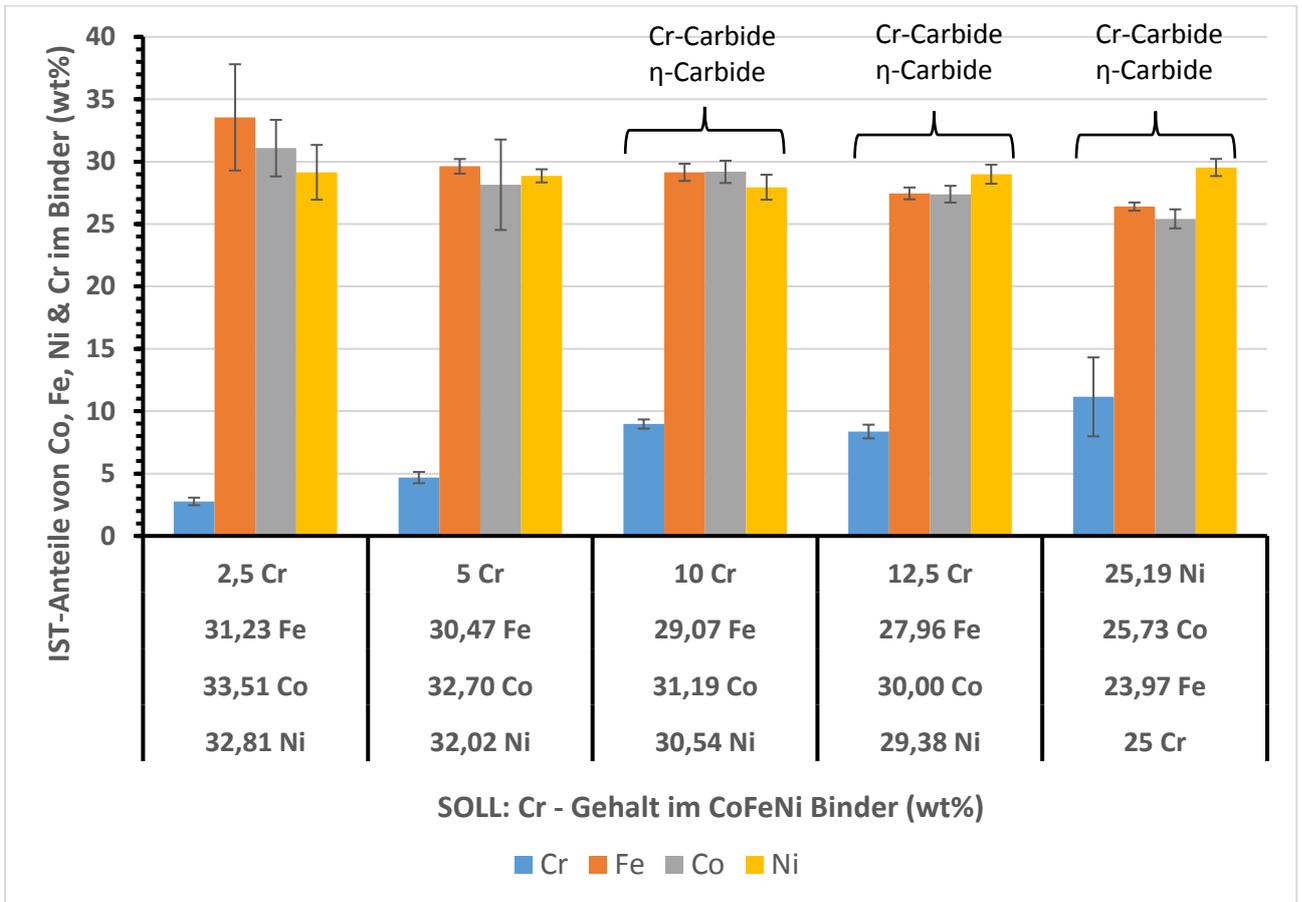


Abbildung 318: Zusammenfassung der Elementkonzentrationen in WC/ CoFeNi-Cr

CoFeNi–Cu

Diese Messreihe zeigt, dass Kupfer bei höheren Konzentrationen eine Ausscheidungsphase bildet. Bei niedrigen Konzentrationen (2 wt% und 4 wt% im Hartmetall) sind keine Ausscheidungen innerhalb des Binders zu erkennen. 6 wt% Cu zeigen hingegen einen starken Verlust im Binder und Ausscheidungen an den Grenzflächen der Wolframcarbide. Höhere Abkühlgeschwindigkeiten könnten hier Abhilfe schaffen, jedoch sieht man in Abbildung 319, dass maximal ca. 18 wt% Kupfer im Binder bei gegebenen Bedingungen gelöst sind. Auch bei niedrigeren Konzentrationen kommt es zu einer geringen Abweichung des Istwerts vom Sollwert, es können aber mit den durchgeführten Untersuchungen keine weiteren Phasen in diesen Proben gefunden werden.

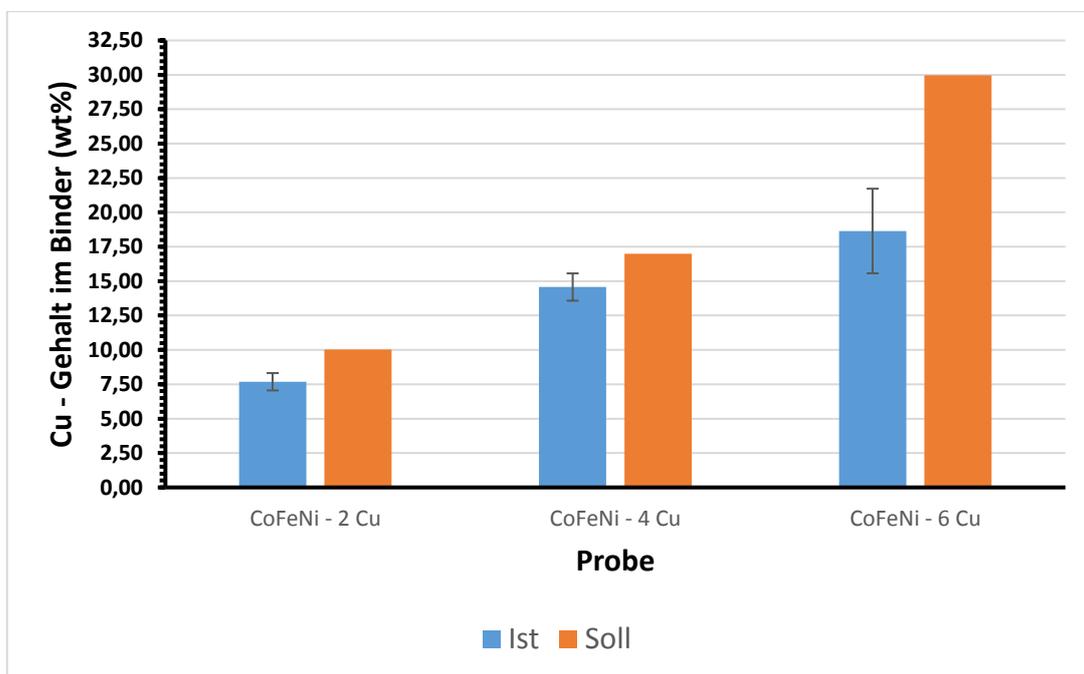


Abbildung 319: Kupferkonzentration im Binder von WC/CoFeNi-Cu

CoCuFeNi–Cr

In dieser Versuchsreihe wird deutlich, dass sich die maximale Löslichkeit zu niedrigeren Konzentrationen hin verschiebt. Durch das Vorhandensein von Chrom werden in allen Proben Kupfersegregationen beobachtet. Zusätzlich kommt es schon ab 1 wt% Cr im Hartmetall zur Bildung von Chrom- und η -Carbiden. Diese sind bei niedrigen Konzentration sehr fein verteilt und nur in den Elementmappings zu beobachten, bei höheren Konzentrationen können auch die Cr-Carbide mittels EDX gemessen werden. Bei steigender Chrom-Konzentration steigen auch die Anteile der carbidischen Phasen in den Proben.

5.4. Härte nach Vickers

Tabelle 52 zeigt alle gemessenen HV5 Werte. Es ist gut zu erkennen, dass in A2 und A9 durch die Zugabe von Titan oder Vanadium die Härte zunimmt. Vor allem bei A9 in der Vanadium äquimolar vorliegt. Die HV5 Werte der Proben mit Mn-MA sinken mit steigender Anzahl an Elementen im HEA. Ausnahmen bilden A5 und A6, die durch intermetallische Phasen stark verspröden. Durch Einsatz eines reinen Fe/Mn-Masteralloy könnte die Bildung dieser Phasen, welche vermutlich durch die Silizium Verunreinigung auftritt, verhindert werden. Zusätzlich könnte durch die Optimierung des Ofenprogramms ein Abdampfen von Mangan weiter verringert werden.

Tabelle 52: Vergleich der HV5 Messung der HEA-Ingots

HEA-Ingot	HV5	STAB
A1	115	5
A2	198	6
A4	215	18
A5	663	24
A6	1012	15
A7	175	10
A8	160	3
A9	541	23
A10	162	7

6. Zusammenfassung & Ausblick

Zusammengefasst haben sich einige Systeme herauskristallisiert, denen bei weiteren Arbeiten mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte. HEA-Systeme mit Chrom bilden aufgrund der niedrigen Löslichkeit leicht Cr-Carbide. Abhilfe konnte die Substitution durch Mangan oder Kupfer schaffen. Jedoch verlieren HEA mit Mn bzw. Mn-MA wegen des niedrigen Dampfdrucks von Mangan bei jedem Schmelzvorgang ca. 10 wt% Mn. Kupfer bildet im HEA bei niedrigen Temperaturen Cu-Ausscheidungen.

Beim System CoFeNiCr hat sich gezeigt, dass bei niedrigem Chromgehalt ein einphasiger Binder entstehen kann. Es stellt sich nur die Frage, ob dies der Definition eines High Entropy Alloy entspricht, wenn Chrom unter 1 wt% im Hartmetall eingesetzt wird. Hier könnten weitere Elemente getestet werden, um dieser Definition wieder zu entsprechen und einen FCC Binder zu erhalten.

Titan als stärkeren Carbiddbildner einzusetzen, konnte durch die geringen Anteile (0,1 at%) die Bildung von Cr-Carbiden nicht verhindern. Jedoch könnten Legierungen mit höheren Anteilen hergestellt werden, um diesen Effekt zu verstärken und die gewünschte Reduktion der Cr-Carbide ergeben.

WC/CoFeNiCu konnte im Induktionsofen als zweiphasiges Hartmetall, WC und Binder, hergestellt werden. Um den Verlust an Kupfer noch geringer zu halten, könnten Versuche mit höheren Abkühlraten, auch bei höheren Konzentrationen, einen Erfolg bringen.

Die Systeme in denen Mangan eingesetzt wird, zeigen einige vielversprechende Ansätze, vor allem Legierung A4 (CoFeNiMn). Es wäre von Interesse, dieses HEA mit einem geeigneten Fe/Mn Masteralloy herzustellen, da die Verunreinigung durch Silizium zur Bildung einer intermetallischen Phase führt. Außerdem kann durch das geeignete MA die Schmelztemperatur der Legierung deutlich gesenkt werden und somit die Prozessparameter bei der Herstellung beeinflussen. Niedrigere Herstellungstemperaturen, kürzere Haltezeiten und schnellere Abkühlgeschwindigkeiten würden das Abdampfen von Mangan vermutlich deutlich verringern. Zusätzlich könnten die Proben in geschlossenen Tiegeln hergestellt werden, um einen Getter-Effekt durch den Mangandampf zu erzeugen.

7. Literaturverzeichnis

References

- [1] D. Linder, High Entropy Alloys – Alternative binders in cemented carbides, Linköping, 2015.
- [2] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [3] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A* 375-377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [4] E. Lassner, W.-D. Schubert, Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, Kluwer Academic, New York, 1999.
- [5] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, Cemented carbide microstructures: a review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 80 (2019) 40–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.
- [6] M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang (Eds.), High-entropy alloys: Fundamentals and applications, Springer, Switzerland, 2016.
- [7] B. Cantor, Multicomponent and High Entropy Alloys, *Entropy* 16 (2014) 4749–4768.
<https://doi.org/10.3390/e16094749>.
- [8] Y.J. Huang KH, A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements [M.S. thesis]. M.S. thesis, Taiwan, 1996.
- [9] A.K. Singh, A. Subramaniam, On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014) 113–119.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.133>.
- [10] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 534–538.
<https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
- [11] Y. Zhang, Z.P. Lu, S.G. Ma, P.K. Liaw, Z. Tang, Y.Q. Cheng, M.C. Gao, Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys, *MRS commun.* 4 (2014) 57–62.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2014.11>.

- [12] U. Mizutani, Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, op. 2011.
- [13] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [14] J.-W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 31 (2006) 633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>.
- [15] D. Linder, E. Holmström, S. Norgren, High entropy alloy binders in gradient sintered hardmetal, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 71 (2018) 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.11.030>.
- [16] I.L. Velo, F.J. Gotor, M.D. Alcalá, C. Real, J.M. Córdoba, Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 746 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292>.
- [17] E. Holmström, R. Lizárraga, D. Linder, A. Salmasi, W. Wang, B. Kaplan, H. Mao, H. Larsson, L. Vitos, High entropy alloys: Substituting for cobalt in cutting edge technology, *Applied Materials Today* 12 (2018) 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.07.001>.
- [18] Y. Deng, C.C. Tasan, K.G. Pradeep, H. Springer, A. Kostka, D. Raabe, Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy, *Acta Materialia* 94 (2015) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.014>.
- [19] N. Eißmann, O. Steuer, U. Gaitzsch, G. Walther, T. Weissgaerber, B. Kieback, Phase Analysis of Co-Cr-Fe-Mn-Ni High-Entropy Alloy and the Influence of Titanium Addition, 2018.
- [20] M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, High-Entropy Alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters* 2 (2014) 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- [21] Markus Ostermann BSc, Verwendung von High Entropy Alloys als Hartmetallbinder, Wien, 2018.
- [22] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The HighScore suite, *Powder Diffraction* 29 (2014) S13-S18. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>.