



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Verbundwerkstoffe auf Basis WC-Co-Cu

durchgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier

durch

Anna Bleier, BSc

0726212

Rauchfangkehrergasse 27/6/10

1150 Wien

Wien, Mai 2017

Für meine Großväter

Felix (* 19.12.1922 ; † 09.01.1997)

und

Gerhard (* 02.02.1935; † 19.11.2012)

Danksagung

Hinter dieser großen Arbeit stehen viele Menschen, denen ich in von ganzem Herzen danken möchte. Ohne denen die Realisierung dieser Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre, die mich in den unterschiedlichsten Bereichen unterstützt haben, wissentlich oder auch unwissentlich und denen ich nun auf diesen Seiten meinen Dank und Anerkennung zollen will.

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Betreuer Christian Edtmaier bedanken, unter dessen Betreuung ich mich sehr wohl gefühlt habe, der mich gut durch die Arbeit geleitet hat und auch für die Ermöglichung der finanziellen Unterstützung.

Der erste Teil der Arbeit hätte ohne Raquel De Oro Calderon, dem Ass in *ThermoCalc*, nicht realisiert werden können. Ich danke für die viele Zeit, die sie sich mit meiner Thematik beschäftigt hat und für ihr sonniges Gemüt, das mich oft angesteckt hat.

Eine riesen Unterstützung war auch Elisabeth Eitenberger, der ich danken möchte für die Zeit, die sie sich für mich und meine Proben am Rasterelektronenmikroskop genommen hat und für die vielen lustigen Gespräche währenddessen.

Auch möchte ich allen anderen Professoren und MitarbeiterInnen der Antech für die letzten 10 Jahre danken, in denen ich am Institut ein- und ausgegangen bin. Auch wenn ich nicht der direkten Betreuung unterstand, wurde sich dennoch stets meiner angenommen, zum Fragenstellen oder auch Plaudern.

Tägliche Begleiter während der Diplomarbeit waren vor allem die DiplomandInnen und DissertantInnen des Instituts der Forschungsgruppen Nanowerkstoffe, Smet, Pulvermetallurgie und Hochleistungskeramik. Das studentische Umfeld am Institut ist eine herzliche Ansammlung an lieben Menschen, die das Arbeiten auf der Uni jeden Tag erhellt haben. Danke an den „Kern“, Gerda, Elke, Sarah, Weissi, Jakob, Steffi, Mikhail, Johannes, Viki, Thomas und Christina für die fachliche und auch emotionale Unterstützung, im Labor und auch im Sozialraum. Man erlebt gemeinsam eine der schönsten aber auch anstrengendsten Zeiten, das schweißt zusammen und verbindet einen ein Leben lang.

Den größten Part der Unterstützung haben meine Familie und Freunde übernommen. Sie haben mir in den Jahren meines Studiums Rückhalt und Geborgenheit gegeben und auf deren Unterstützung und Zuneigung ich stets vertrauen kann.

Danke Mama und Peter für einfach Alles. Für die Liebe, der man sich so sicher sein kann, für die man nichts tun muss und die einfach immer da ist.

Danke an Eva Winkler, meine Großmutter, mit der ich mich sehr verbunden fühle und die mich bei finanziellen Herausforderungen ohne Zögern immer unterstützt.

Danke an meine Familie in Schweden, Tante Mausli, Maria, Alva und Viggo, bei denen ich während meines Auslandsstudiums wohnen durfte und so zu einem engen Familienmitglied wurde, auch über Ländergrenzen hinweg. Danke auch für all die Gedankenanstöße, die für meine Persönlichkeitsentwicklung von großer Bedeutung waren und sind.

Danke auch an meine Tante und meinen Onkel, Annemarie und Gerhard Bleier, und an meine Taufpatin Doris Oberndorfer, die sich alle um mich und mein Seelenwohl wie Zweiteltern kümmern.

Durch das Studium habe ich wohl eine der wichtigsten Personen meines Lebens kennengelernt. Danke Julia dafür, dass du einfach bist und ich sein kann. Danke für die Welt, die wir uns mit all den lieben Menschen um uns herum geschaffen haben und du mich an deinem Leben so unkompliziert und bedingungslos teilhaben lässt.

Auch bei Santino, Anja und Dave, Maike und Felicia, Christl und Ossi, Anna und Markus, Mona, Zuzana und Sabina, Babsi, Mirjam und Soffi, Doris Wittich, Katharina Bauer, Barbara Aranyosy und Kommune 1130 möchte ich mich für ihre Freundschaft und Fürsorge bedanken. Ihr alle habt mich innerhalb der letzten 10 Jahre begleitet, die einen länger, die anderen kürzer, die einen erst seit Kurzem, die anderen schon länger. Mit euch allen habe ich viele Erinnerungen geschaffen, die mich in so vielen Punkten nachhaltig beeindrucken, inspirieren und geprägt haben.

Der ibisacam Bildungs GmbH danke ich für das gute Angestelltenverhältnis der letzten 8 Jahre. Oft sind Berufstätigkeit und Nachgehen eines Studiums nicht immer miteinander vereinbar, mit der Unterstützung und dem Verständnis für meine Situation jedoch, konnte ich beides unter einen Hut bringen und auch vielen Interessen während dieser Zeit nachgehen. Ich habe in der Zeit viel über mich und meine Fähigkeiten gelernt, die mir ein Studium hätten nicht beibringen können. Danke an meine Chefin Carmen und speziell auch an Patrycja, Claudia und Malgorzata, meine lieben Kolleginnen aus der Abteilung Seminarabrechnung.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das noch zum Großteil unerforschte Matrixsystem Kobalt – Kupfer theoretisch und experimentell zu erforschen. Es soll für Verbundwerkstoffe in Kombination mit Wolframcarbid und einer weiteren Verstärkungsphase, dem Diamanten, Anwendung finden.

Der Verbundwerkstoff WC-Co, auch besser bekannt unter der Bezeichnung Hartmetall, findet bereits in vielen technologischen Bereichen Anwendung. Durch die Kombination der Matrix aus Kobalt und Kupfer versucht man die niedrige Affinität des Kupfers zu Kohlenstoff zu nützen, um die Reaktivität der Matrix gegenüber Diamanten als Verstärkungsphase zu senken. Dies soll dem Verbundwerkstoff in seiner Gesamtheit verbesserte Eigenschaften geben.

Zu der Thematik der Matrixkombination Kobalt - Kupfer ist relativ wenig Literatur vorhanden. Daher konzentriert sich der erste Teil der Arbeit auf die theoretische Beleuchtung des Grundsystems WC-CoCu und der Erweiterung Diamant/WC-CoCu mittels der Datenbank und Berechnungssoftware *ThermoCalc*. Diese Vorabrechnungen sollen dazu dienen, einen Trend heraus zu finden und somit Ansätze für praktische Arbeiten zu liefern, die das weitere Vorgehen an experimentellen Arbeiten erleichtern sollen.

Der zweite Teil der Arbeit fokussiert dann die anschließenden praktischen Arbeiten der diamantverstärkten Verbundwerkstoffe, die mithilfe der Erkenntnisse aus den theoretischen Berechnungen angestellt wurden. Die Methode der Wahl für die Probenherstellung fiel auf die in der Hartmetallbranche übliche Sinterung unter Vakuum.

Bei der praktischen Nacherfassung der theoretischen Berechnungen wurde vor allem Hauptaugenmerk auf die Diamanteinbindung in die Matrix als Qualitätskriterium gelegt.

Abstract

The aim of this work was the theoretical and experimental investigation of the rather unexplored matrix system of cobalt and copper, as used in composite materials with tungsten carbide and diamond as inclusion materials.

The composite material consisting of WC as inclusion material and cobalt as matrix is widely known as hardmetal and well established in various technological applications. To further increase the wear resistance of the said hardmetal, diamonds can be added as an additional inclusion material. Since cobalt has a rather high affinity towards carbon, measures have to be taken in order to “protect” the diamond inclusion during consolidation. One approach that is studied in depth in this work is the addition of copper to the metal matrix, which is rather inert towards carbon, in order to decrease the overall reactivity of the metal matrix.

Since literature concerning the matrix combination cobalt-copper is rather rare, theoretical calculations of the system were done in the first part of this work, using the *ThermoCalc* software. First off the system WC-CoCu was treated and was expanded further on by the addition of diamonds in order to get to the system of diamond/WC-CoCu. These calculations aid towards a deeper understanding of the system and therefore reduce the experimental parameters worth investigating.

In the second part of this work diamond-reinforced composites were produced based on the theoretical calculations. The composites were produced in analogy to the commonly used production scheme for hardmetals by pressing and vacuum sintering. The key parameter of interest here was the incorporation of the diamonds within the metal matrix, which was investigated by studying the fracture surfaces of the respective composites by electron microscopy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	3
2	Theoretische Berechnungen mittels <i>ThermoCalc</i>	7
2.1	System C-Co-Cu	7
2.2	System W-C-Co-Cu (72 m% WC, 28 m% Binder)	14
2.3	System W-C-Co-Cu (90 m% WC, 10 m% Binder)	28
2.4	Simulation von Diamantzugabe	35
2.5	Phasendiagramme für ausgewählte Binderkompositionen	37
2.5.1	Phasendiagramm WC-Binder mit 100% Kobalt	38
2.5.2	Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 95Co:5Cu	39
2.5.3	Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 85Co:15Cu	41
2.5.4	Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 75Co:25Cu	42
2.6	Zusammenfassung <i>ThermoCalc</i>	46
3	Experimentelles	49
3.1	Herstellung der WC/Diamant-MMCs	49
3.2	Verwendete Pulver und Diamanten	49
3.2.1	Wolframcarbide	49
3.2.2	Kobalt	50
3.2.3	Kupfer	50
3.2.4	Graphit	52
3.2.5	Diamanten	52
3.3	Pulverherstellung	53
3.4	Pressen und Sintern	55
3.5	Weitere Probenaufbereitung und Charakterisierung der WC/Diamant-MMCs	57
4	Ergebnisse und Diskussion der WC/Diamant-MMCs.....	59
4.1	Mahlen und Mischen - Problematik der Kupferverteilung	59
4.2	Porositäten, Δd und Δm	62
4.3	Charakterisierung der Grenzflächenreaktion Diamant - Matrix	67
4.3.1	Variation des Kupfergehaltes	67
4.3.2	Zusammenfassung Proben WC-CoCu _{OXID}	87
4.3.3	Einfluss des Kohlenstoffgehaltes	88
4.3.4	Zusammenfassung Proben WC-Co + C	100
4.3.5	Präparation der Grenzfläche über Laserschnitt	101
5	Zusammenfassung der theoretischen und praktischen Arbeiten, Diskussion und Ausblick	105
6	Literaturverzeichnis	109

1 Einleitung

Ein Verbundwerkstoff ist laut Definition ein Werkstoff aus zwei oder mehreren Komponenten, aus deren Kombination sich ein neuartiger Werkstoff erstellen lässt, der in ausgewählten Charakteristika verbesserte Eigenschaften aufweist.

Hartmetall ist dieser Definition zufolge ein Verbundwerkstoff, mit Wolframcarbid als disperse Verstärkungsphase und der kontinuierlichen Matrix Kobalt.

Die Kombination Wolframcarbid und Kobalt ergibt einen hervorragenden Werkstoff, der durch das ideale Zusammenspiel aus Härte und Zähigkeit besticht. Die Herstellung dieses Materials lässt sich durch die hohe Löslichkeit des Wolframcarbids im Kobalt bei erhöhten Temperaturen und der guten Benetzung durch das Kobalt realisieren [1].

Die Anwendungen von Hartmetall sind breit gefächert und finden in der spanenden Bearbeitung, wie fräsen, sägen und hobeln, sowie in der spanlosen Formgebung in Umform- und Schnitttechniken zahllose Einsatzgebiete [2].

Gängigste Herstellungsmethode für Hartmetalle ist die der Pulvermetallurgie-Route, die die Einzelschritte Pressen und Sintern beinhalten. Sintern (mhd. *sinder*, ahd. *sintar*, beides Metallschlacke) ist laut ISO Definition „die thermische Behandlung eines Pulvers oder Werkstücks unterhalb des Schmelzpunktes der Hauptkomponenten, mit dem Ziel der Festigkeitssteigerung durch Partikelverbindung“ [3].

Auch im Bergbau und der Gesteinsbearbeitung kommen Hartmetalle zum Einsatz, wie zum Beispiel in Form von Dreh- und Kernbohrern. Bei besonders harten Gesteinen stößt man jedoch auf Limitierungen der Bohrer und diese müssen mit Diamanten bestückt werden, die als zusätzliche Schneidkanten wirken.

Durch die Einbringung der Diamanten in das Hartmetall ergeben sich neue Herausforderungen, vor allem im Herstellungsprozess mit den essentiellen Parametern der Temperatur, des Druckes und der Zeit.

Diamantdegradation aufgrund thermischer Belastung stellt das Hauptproblem bei der Herstellung diamantverstärkter Materialien dar. Diamanten beginnen bereits bei rund 800°C an Festigkeit zu verlieren [4], außerdem ist der Diamant metastabil und wandelt sich bereits beginnend bei Temperaturen ab 700°C unter Luftabschluss in den thermodynamisch stabilen Graphit um [4] [5]. Die Graphitisierung der Diamantoberfläche geht einher mit einer Volumsausdehnung des Werkstoffes und einer Verkürzung der Lebensdauer durch vorzeitigen Diamantverlust aufgrund schlechter Bindung in der Matrix.

Neben der Temperatur spielt auch der Druck bei der Stabilität des Diamanten eine entscheidende Rolle. Abbildung 1 zeigt das unäre Phasendiagramm des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Das rot eingezeichnete Gebiet in Abbildung 1 markiert jenen Druck/Temperatur-Bereich, der für die katalytische Graphit-Diamant-Umwandlung genutzt wird [5].

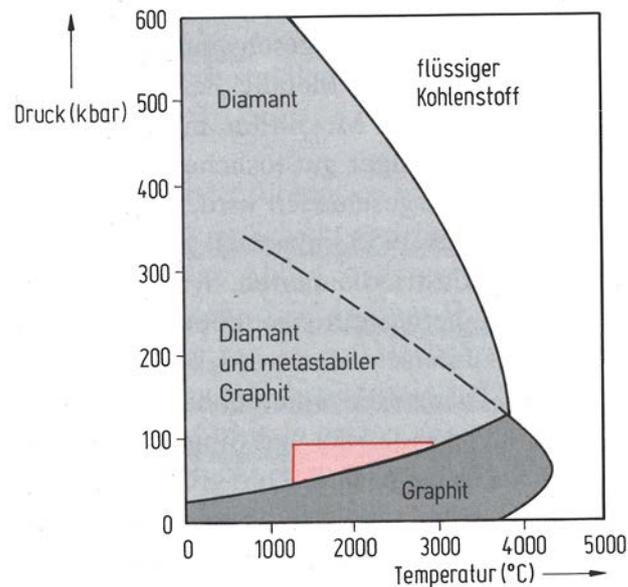


Abbildung 1: unäres Phasendiagramm des Kohlenstoffs [5] mit Druck/Temperatur-Bereich für die katalytische Graphit-Diamant-Umwandlung (rot eingezeichnet)

Somit müssen für diamantverstärkte Verbundwerkstoffe Herstellungsmethoden gewählt werden, die die Stabilität des Diamanten gewährleisten.

Als häufigst angewandter Prozess hat sich hier das Heißpressen (oder auch Drucksintern) durchgesetzt. Das Verfahren arbeitet zwar bei erhöhter Temperatur, die üblicherweise nur für zwei bis drei Minuten gehalten wird [4] und die Metalle plastischer werden lässt, sodass es möglich ist, hohe Dichten ohne weitere Druckaufbringung zu erreichen [6].

Dieses Verfahren jedoch unterliegt Limitierungen, es ist vor allem ein sehr teures Verfahren, benötigt spezielle wärmeresistente Presswerkzeuge, eine kontrollierbare Wärmeregulierung und der Produktionsdurchsatz ist relativ gering [6].

Neben Heißpressen haben sich auch andere Methoden wie Tränkverfahren und auch Infiltration bewährt [2] [7].

Bei den Methoden der Tränkverfahren und Infiltration können ebenfalls gute Verdichtungen bei gleichzeitiger Stabilisierung der Diamanten erzielt werden. Das Tränk- bzw. Infiltrationsmedium muss jedoch einen genügend niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, um den Diamanten keinen Schaden zuzufügen [2]. Außerdem zeigten Experimente, dass ungefähr 30 m% an niedrigschmelzendem Medium notwendig sind, um einen porösen WC-Co-Diamant Körper zu verdichten [7].

Weiters stellt auch die Variante des Rapid Sintering eine mögliche Herstellungsmethode an. Hier wird der Materialkörper schnell auf gewünschte Temperatur gebracht und nur eine kurze Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Dadurch soll zwar die nötige Temperatur für ein Verdichten gegeben werden, die Graphitisierung des Diamanten aufgrund unzureichender Zeit jedoch unterbunden werden. Vorangegangene Studien jedoch

zeigten, dass auch kurze Haltedauern von hohen Temperaturen zu Diamantdegradation führen [8].

Im Falle von Restporosität können verschiedene Nachbearbeitungsschritte angewendet werden, wie zum Beispiel HIP (heißisostatisches Pressen) oder Sinter-HIP, eine Kombination aus Sintern unter Vakuum mit anschließender Druckaufbringung bei erhöhten Temperaturen.

Neben der Herstellungsmethode und der Variation in Druck, Temperatur und Zeit kann auch eine weitere Komponente in diesem System modifiziert werden: die Zusammensetzung der Matrix.

Gerade Matrices mit erhöhter Kohlenstofflöslichkeit, wie Eisen, das bereits erwähnte Kobalt, Nickel und Wolfram, begünstigen, in Kombination mit erhöhten Temperaturen durch den Herstellungsprozess, die Neigung zur Graphitisierung zugeführter Diamanten als zusätzliche Verstärkungsphase [4].

Eine Möglichkeit hier entgegenzuwirken, ist die Zugabe von carbidbildenden Elementen, wie Chrom, womit die Diamantretention verbessert werden kann. Die Bildung von Carbiden zwischen Diamant und dem entsprechenden carbidbildenden Element in der Matrix erhöht einerseits die Haftung zwischen Diamant und Matrix und reduziert andererseits die Neigung zur Graphitisierung [9].

Ein weiterer Ansatz, diese Matrixvariation zu realisieren, ist die der Beimengung von Kupfer durch teilweises Substituieren des Kobalts. Hier setzt nun der Grundgedanke dieser Arbeit an, der im folgenden Unterkapitel genauer erläutern wird.

1.1 Motivation

Die Literatur beschreibt wenig über die Verwendung und theoretischen Hintergründe des Kupfers in der Matrix in Kombination mit Kobalt in Verbundwerkstoffen, was jedoch nicht bedeutet, dass es nicht von technologischer Bedeutung ist. Kupfer in der Matrix von diamantverstärkten Verbundwerkstoffen findet bereits in etlichen technologischen Bereichen Anwendung. Hierzu wurde in einer vorangegangenen Arbeit konventionell am Markt erhältliche Produkte untersucht und analysiert [10].

In dieser Studie zeigte sich, dass relativ hohe Gehalte an Kupfer in der Matrix vorhanden sind [7].

Auch gibt es bereits kobaltbasierte Legierungen auf dem Markt, die als metallische Matrix für Diamantwerkzeuge eingesetzt werden. Sie enthalten bis zu 50 m% Kupfer und werden mittels Heißpressen hergestellt [11].

Der hohe Gehalt an Kupfer macht es möglich, Infiltration als Herstellungsmethode zu verwenden. Somit können auch hier WC-Cu Verbundwerkstoffe hergestellt werden, die eine Zusammensetzung von 70 m% WC zu 30 m% Kupfer aufweisen [12].

Praktisch untersuchte Themenstellungen zu der Verwendung von Kupfer in der Matrix ergaben weitere Vorteile des Kupfers. Versuche mit geringerem Kupferanteil in der Matrix, die über Sinter-HIP angestellt wurden, zeigten, dass kupferdotierte WC-Co

Verbundwerkstoffe eine erhöhte Härte bei erhöhter Temperatur aufweisen. Kupfer minimiere die Festphasendiffusion von WC im Binder und träge somit zur Stabilisierung der Mikrostruktur bei. Weiters wurde gezeigt, dass die Wolframmenge in der Binderphase durch Vorhandensein an Kupfer abnimmt. Diese beiden Effekte, die Unlöslichkeit und die Zunahme an Härte durch die Dotierung an Kupfer, könnten darauf hinweisen, dass Kupfer als Kornwachstumshemmer fungiert [13].

WC-Cu Verbundwerkstoffe, hergestellt über Spark Plasma Sintering¹, zeigten verbesserten Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen gegenüber WC-Co Verbundwerkstoffen. Dieser Effekt beruht auf der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff und auch Wolfram in Kupfer. Dadurch wird der Massentransport bei erhöhten Temperaturen unterbunden, was zur Steigerung des Kriechwiderstandes beiträgt [14].

Neben der geringen Löslichkeit der festen Komponenten, wie Kohlenstoff und Wolfram, in der Kupfermatrix, was eine Verbesserung im Kriechwiderstand liefert, besitzt Kupfer eine schlechte Benetzung auf den Substraten Wolframcarbid und Diamant, was Kupfer unter diesem Blickwinkel zu einem schlechten Sinteradditiv macht [15].

Wird als Substrat jedoch WC-Co verwendet, nimmt die Benetzung mit Kupfer tendenziell zu [16]. Die Benetzung von Kupfer auf dem Substrat WC-Co kann verbessert werden, wenn Oxidschichten, die den Metall-Metall Kontakt behindern, entfernt werden. Einerseits durch vorab mechanisches Entfernen der Oxidschichten [17] oder durch in situ Verfahren durch Steuern der Atmosphäre während der Herstellung [18].

Die Benetzung kann nicht nur durch Oxide behindert werden, auch das Vorhandensein von Oxiden in den Pulvern kann durch carbothermische Reduktion zu einer Diamantdegradation führen, indem der Kohlenstoff des Diamanten mit dem Sauerstoff zu CO und CO₂ reagiert [18].

Somit ergibt sich ein weiterer entscheidender Faktor, der das Benetzungsverhalten und somit die Sintereigenschaften beeinflusst: neben der Temperatur, die eine Graphitisierung der Diamanten beschleunigt, ist auch die Atmosphäre, unter der die Herstellung der Verbundwerkstoffe stattfindet, von Bedeutung. Unter reduzierenden Bedingungen, die durch eine Sinteratmosphäre an Wasserstoff eingestellt werden können, lassen sich tendenziell bessere Ergebnisse erzielen [18].

Unter der Berücksichtigung all dieser Erkenntnisse vorangegangener Recherchen und Experimente, ergeben sich nun etliche Fragestellungen, die die Grundlagen dieser Arbeit bilden und wert sind, untersucht zu werden. Motivation ist, den Nutzen von Kupfer in der Matrix von diamantverstärkten WC-Co Verbundwerkstoffen besser zu verstehen.

Kupfer als Komponente in der Matrix bei Anwendungen mit einer zusätzlichen Verstärkungsphase wie Diamanten ist durch mehrere Vorteile von großem Interesse.

Im chemischen Sinne bringt Kupfer hierfür eine wichtige und ausschlaggebende Eigenschaft mit sich: die geringe Affinität zu Kohlenstoff. Kupfer hat eine geringe, de

¹ Mit dem Heißpressen vergleichbares Sinterverfahren, das jedoch kommerziell noch wenig Anwendung findet. Hauptgrund ist die noch bestehende Limitation in der Probengeometrie, nur Proben mit kleinen Durchmessern können bis dato mittels SPS hergestellt werden.

facto keine, Kohlenstofflöslichkeit, selbst bei erhöhten Temperaturen. Dadurch verspricht man sich ein Absenken der Reaktivität zwischen Diamant und Matrix.

Neben der Eigenschaft der geringen Kohlenstofflöslichkeit besitzt Kupfer auch einen geringeren Schmelzpunkt als Kobalt. Diese Tatsache versucht man bei der Herstellung zu nutzen, indem man durch zugesetztes Kupfer in der Matrix die Sintertemperatur absenken könnte, was wiederum die Triebkraft zur Graphitisierung der Diamanten minimieren würde.

Hauptfragestellung ist, ob alleine durch die Matrixadaptierung mittels Verwendung von Kupfer die Problematik der hohen Kohlenstofflöslichkeit im Einphasenbinder Kobalt reduziert und auch somit das teure Herstellungsverfahren des Drucksinterns umgangen werden kann. Daher wird als Herstellungsprozess das in der Hartmetallbranche übliche Vakuumsintern mit vorangegangenen Pressverfahren gewählt. Der Grundgedanke basiert auf der Kosteneinsparung gegenüber dem teuren Heißpressen durch das Vermeiden von teuren Geräteadaptierungen [18] [19].

Weiters ist der Aspekt der Temperatur zu untersuchen, ob das Vorhandensein des Kupfers einen positiven Effekt auf die temperaturbedingte Graphitisierung der Diamanten hat und somit eine Verbesserung der Diamanteinbindung bewirken kann.

Wie bereits oben erwähnt, ist der Kupferanteil in vielen bereits angewandten Werkzeugen sehr hoch. Gegenstand dieser Arbeit soll es sein, den gesamten Bindergehalt geringer zu halten.

Da das System WC-CoCu im Gesamten noch relativ unbekannt ist, war es auch Forschungsgegenstand, mittels der Datenbank und Berechnungssoftware *ThermoCalc* theoretische Voruntersuchungen anzustellen. Es sollen theoretische Berechnungen für das System C-Co-Cu und in weiterer Folge für W-C-Co-Cu mit unterschiedlichen WC-Binderverhältnissen erstellt werden, um das System von Grund auf zu analysieren. Außerdem sollen Berechnungen für verschiedene WC-Binder + Diamant – Systeme angestellt und Phasendiagramme berechnet werden. Vor allem die theoretische Beleuchtung der Kohlenstofflöslichkeit in Abhängigkeit des Kupferanteils in der Matrix war hier von besonderem Interesse.

Durch die Erweiterung der Matrix von Kobalt auf eine Kombination aus Kobalt und Kupfer und einer zweiten Verstärkungsphase, dem Diamanten, wird die Definition dieser Komposition als WC/Diamant-MMCs bezeichnet. MMC ist die Abkürzung für *metal matrix composites* (lat. *componere* = zusammenführen). Die metallische Matrix besteht aus Kobalt und Kupfer, in die zum einen Wolframcarbid als auch Diamant eingebettet sind.

Im weiteren Teil dieser Arbeit wird ausschließlich der Begriff WC/Diamant-MMCs verwendet.

2 Theoretische Berechnungen mittels *ThermoCalc*

ThermoCalc ist eine Datenbank, die auf thermodynamischen Grunddaten (ΔG) und Ergebnissen thermochemischer und –physikalischer Untersuchungen basiert. Sie kombiniert Informationen aus ebendiesen theoretischen Berechnungen und Ergebnissen aus der Praxis mit mathematischen Modellen und erstellt Diagramme aller Art, die es ermöglichen, einen Überblick über das System, mit dem gearbeitet wird, zu bekommen.

Es liefert Informationen, gewisse Trends und Tendenzen im jeweiligen System herauszufinden, die die anschließende praktische Arbeit in ihrem Arbeitsaufwand eingrenzen kann.

Gespeist wird die Erstellung der Diagramme aus bereits bekannten Daten und ermöglicht somit Inter- und Extrapolationen anzustellen. Vorab wird geprüft, ob die Daten, aus denen *ThermoCalc* seine Informationen bezieht, mit bereits bekannten Daten, wie z.B. Phasendiagrammen, übereinstimmen. Ob diese theoretischen Überlegungen auch in der Praxis greifen, gilt es dann durch Experimente zu überprüfen, im Idealfall zu verifizieren oder eben auch nicht zu bestätigen, sodass neue Überlegungen angestellt werden können oder müssen.

ThermoCalc vereint thermodynamische Informationen eines Systems, bei praktischen Anwendungen jedoch spielen auch kinetische Phänomene eine wichtige Rolle, die bei den Vorabberechnungen nicht miteingebracht werden können. Daher kann es durchaus möglich sein, dass thermodynamische Vorabberechnungen mit den experimentellen Ergebnissen nicht übereinstimmen. Dann müssen zusätzlich kinetische Überlegungen angestellt werden.

In den ersten Berechnungen mit *ThermoCalc* geht es darum, ein Gefühl der Möglichkeiten zu bekommen, welche Berechnungen mit der Software angestellt werden können. Es wird zunächst das System C-Co-Cu näher betrachtet, um in weiterer Folge das System auf W-C-Co-Cu auszudehnen.

Eine essentielle Frage ist, wie sich die Löslichkeit des Kohlenstoffs in den unterschiedlichen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur und der Phasenkomposition ändert.

2.1 System C-Co-Cu

Ausgehend von einem Binderverhältnis² von 75% Kobalt und 25% Kupfer wird die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Abhängigkeit der Temperatur in der Kobalt- und in der Kupferphase untersucht.

Abbildung 2 zeigt die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase. Man sieht, dass die Kobaltphase mit steigender Temperatur mehr Kohlenstoff löst. Ist nur wenig Kohlenstoff da (simuliert durch 0,05%C und 0,1%C, der Rest auf 100% stellt den Binder Co-Cu im Verhältnis 75:25 dar), kann die Kobaltphase mit steigender Temperatur nur so viel Kohlenstoff aufnehmen, bis kein Kohlenstoff mehr zur Verfügung steht. Ist viel

² Basierend auf der Diplomarbeit von Bettina Ritt, Juli 2016, S. 59, Tabelle 5.1

Kohlenstoff im System vorhanden (5%C), so steigt die Aufnahme des Kohlenstoffs in der Kobaltphase stetig an.

Zusätzlich ist im Diagramm der Phasenübergang des Kupfers in die flüssige Phase eingetragen.

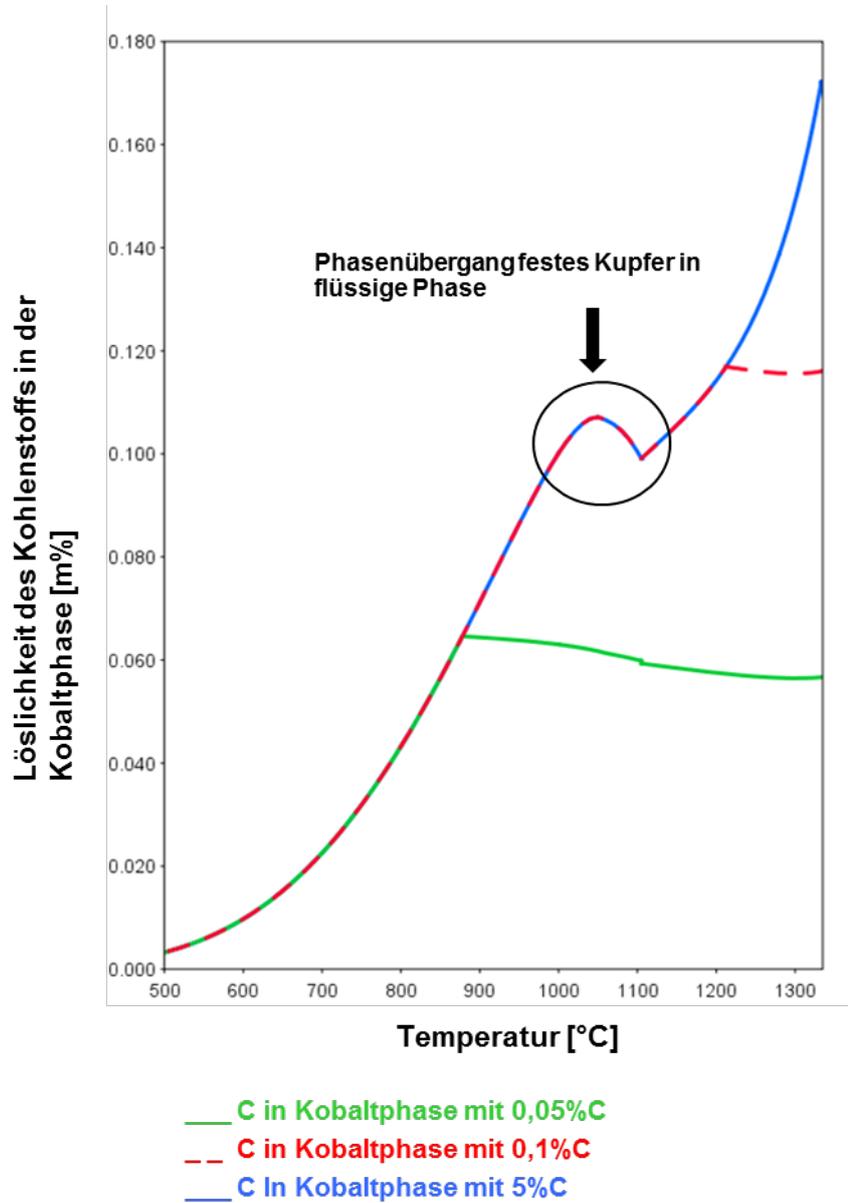


Abbildung 2: Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur

Theoretisch ist im binären System C - Co eine maximale Löslichkeit von C in Co bei 1320°C bei 0,9 m% erreicht, wie Abbildung 3 zeigt.

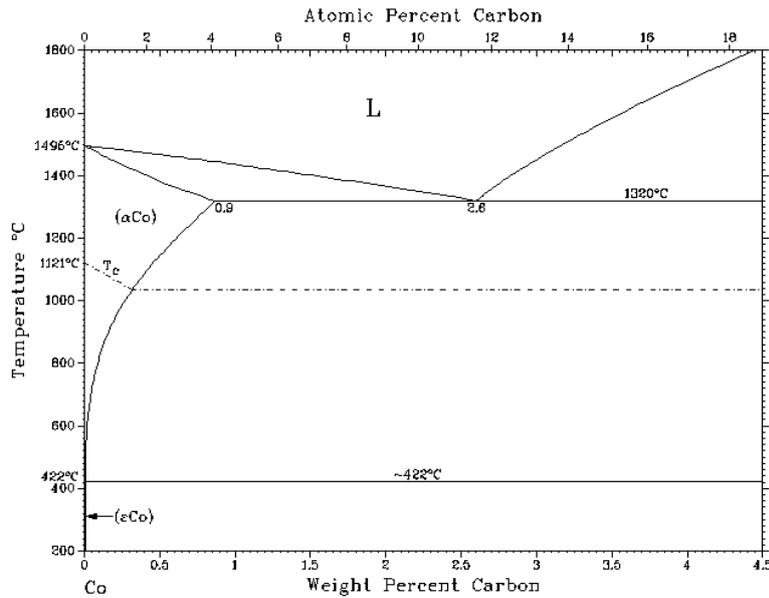


Abbildung 3: Phasendiagramm Kohlenstoff – Kobalt [20]

Die Zugabe von Kupfer bewirkt jedoch eine deutliche Senkung der Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase. Bei 1320°C beträgt diese nur mehr rund 0,17 m% (bei 5%C), wie in Abbildung 2 zu erkennen ist.

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in der Kupferphase ändert sich mit steigender Temperatur kaum, wie Abbildung 5. zeigt. Dies entspricht auch den Erwartungen, denn das Phasendiagramm zeigt keine bis kaum eine Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer, wie Abbildung 4 zeigt.

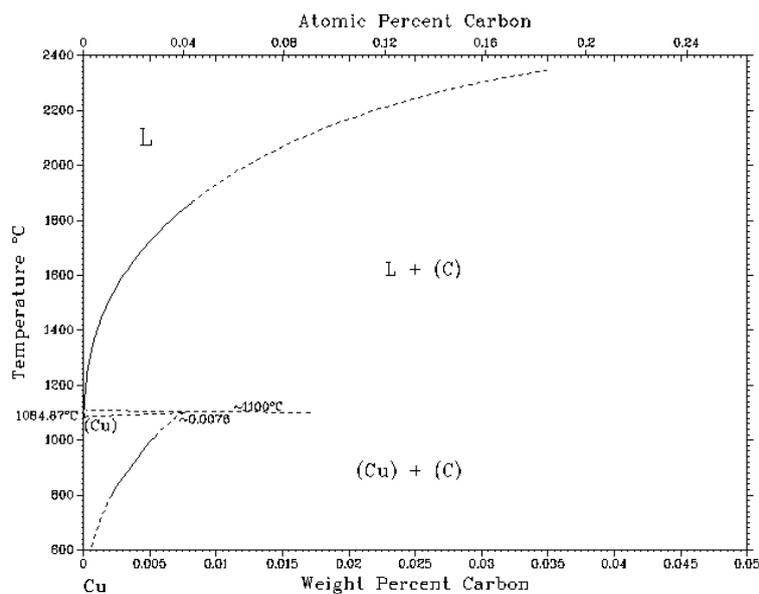


Abbildung 4: Phasendiagramm Kohlenstoff – Kupfer [20]

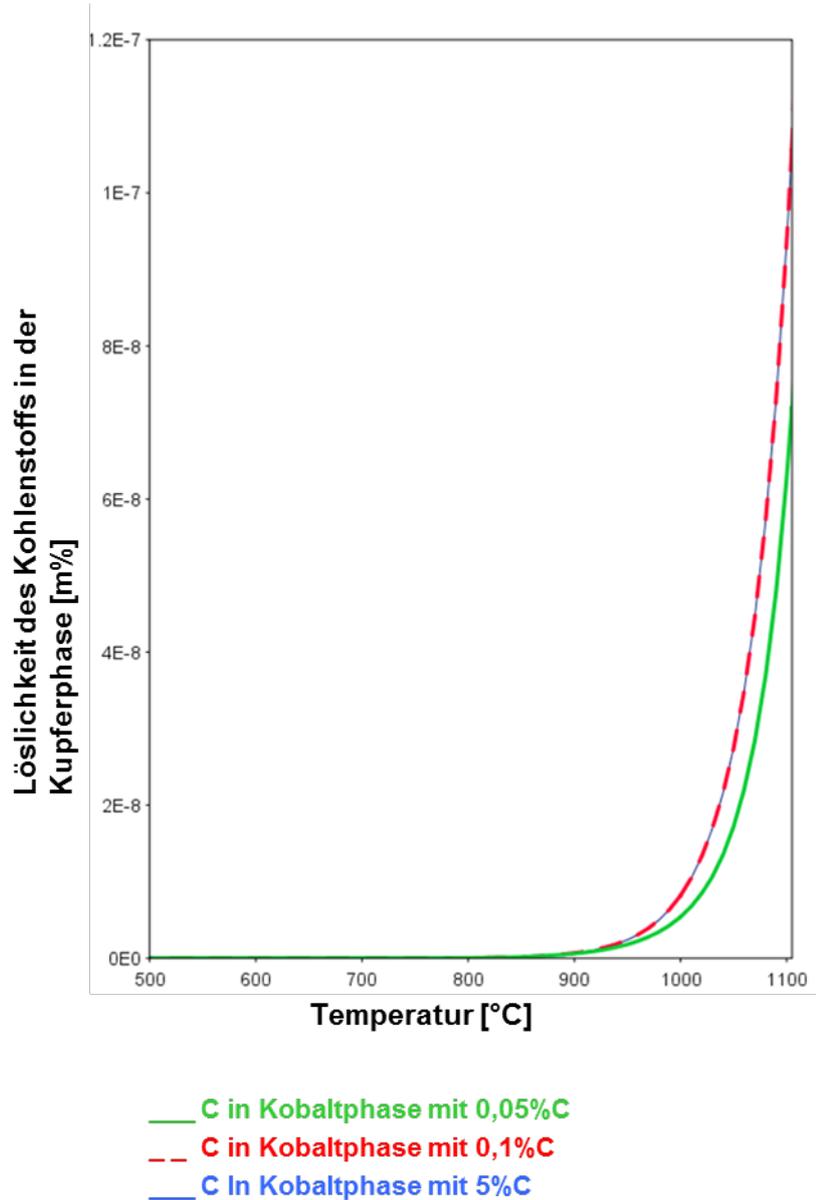


Abbildung 5: Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kupferphase in Abhängigkeit der Temperatur

Als nächster Schritt ist von Interesse, wie sich die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase mit steigendem Kupferanteil im Binder ändert. In dieser und auch in allen weiteren Simulationen dieser Art werden die Einstellungen so gewählt, dass durch die Erhöhung des Kupferanteils im Binder eine Substitution des Kobalts im Binder bewirkt wird. Das System wird bei einem isothermen Schnitt von 1320°C betrachtet, wie in Abbildung 6 ersichtlich. Bei 1320°C ist die maximale Löslichkeit laut Phasendiagramm Co-C von C in Co mit 0,9 m% erreicht.

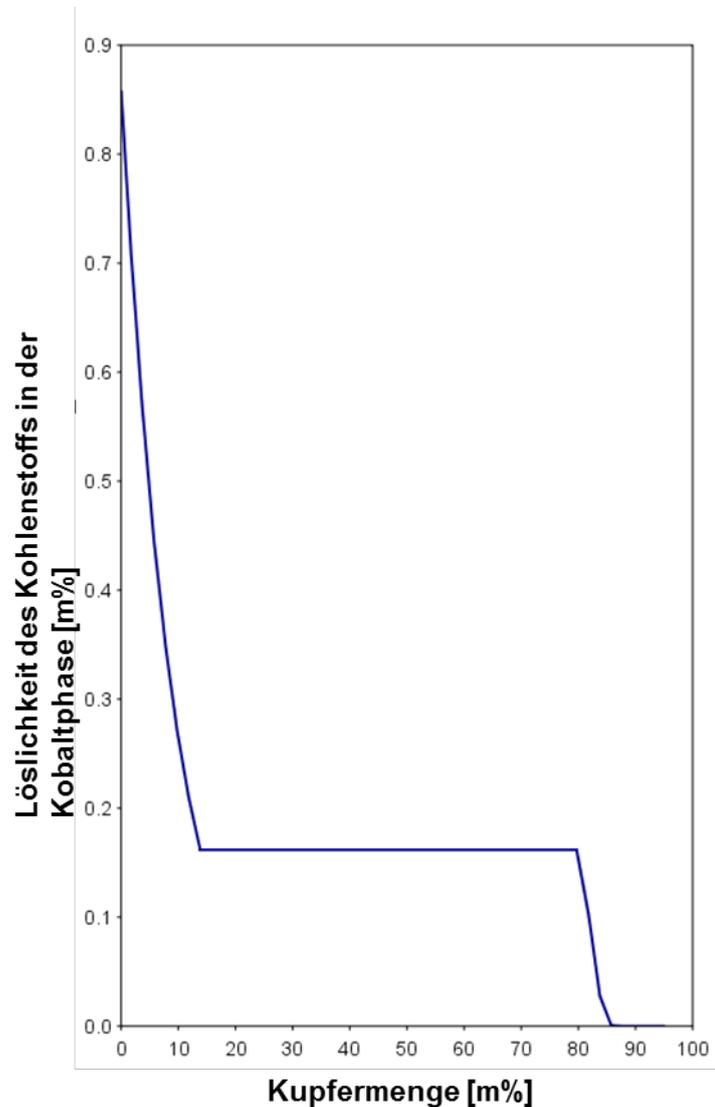
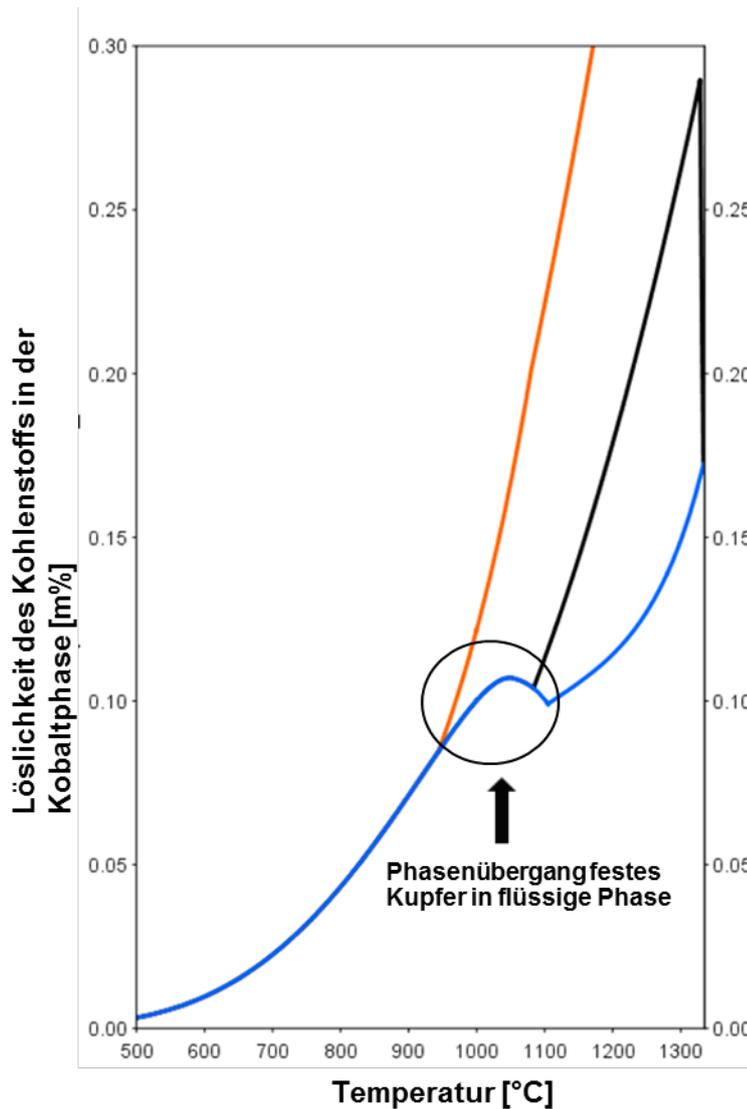


Abbildung 6: isothermer Schnitt bei 1320°C des Systems C-Co-Cu mit 5%C im Gesamtsystem; Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit des Massenanteils an Kupfer im Binder

Das Besondere ist hier, dass *ThermoCalc* eine zweidimensionale Betrachtung eines 3-Phasensystems ermöglicht. Das Diagramm zeigt, dass mit Zunahme des Massenanteils des Kupfers im Binder die Löslichkeit des Kohlenstoffes in der Kobaltphase abnimmt, jedoch nur bis zu einem gewissen Massenanteil. Ab einer gewissen Menge an Kupfer im Binder ändert sich die Kohlenstoffaufnahme des Kobalts nicht mehr und man befindet sich in einem Löslichkeitsplateau. Anhand dieser Erkenntnis lässt sich zeigen, dass zwar durch schrittweise Substitution des Kobalts durch Kupfer die Löslichkeit des Kohlenstoffes im Gesamtbinder abnimmt, jedoch ein Löslichkeitsminimum erreicht wird. Mehr Kupfer im System ändert somit nichts an der Löslichkeit des Kohlenstoffes im Binder, hätte jedoch Auswirkungen auf andere Eigenschaften des Werkstoffs, wie z.B. die Härte.

Den Trend der sinkenden Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase mit der Zunahme an Kupfer im System bestätigt auch das folgende Diagramm in Abbildung 7.



- C in Kobaltphase mit 5% C im Binderverhältnis 95Co:5Cu
- C in Kobaltphase mit 5% C im Binderverhältnis 90Co:10Cu
- C in Kobaltphase mit 5% C im Binderverhältnis 75Co:25Cu

Abbildung 7: Darstellung der Korrelation zwischen der Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase und variierendem Kupferanteil im Binder in Abhängigkeit von der Temperatur

Das System Co-Cu mit einer Zusammensetzung 75:25 löst weniger Kohlenstoff im Kobalt als das System 95Co:5Cu bei gleicher Temperatur, beide mit einem Kohlenstoffüberschuss im System.

Auch ist der Phasenübergang des festen Kupfers in die flüssige Phase eingezeichnet. Er ist im Binder mit 25% Kupfer stärker ausgeprägt als im Binder mit nur 5% Kupfer.

Wenn der Trend des Löslichkeitsplateaus genauer betrachtet wird (siehe dazu nochmals Abbildung 6), muss angenommen werden, dass ab rund 15 Prozent Kupfer im Binder alle Systeme die gleiche Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase aufweisen. Um dieser Annahme nach zu gehen, zeigt das folgende Diagramm in Abbildung 8 drei Binderzusammensetzungen mit 15 Prozent Kupferanteil und höher (25 und 30). Laut theoretischer Berechnung liegen sie alle in dem Plateau und müssten demnach denselben Löslichkeitsverlauf des Kohlenstoffes in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Diese Annahme wird auch in folgendem Diagramm in Abbildung 8 bestätigt.

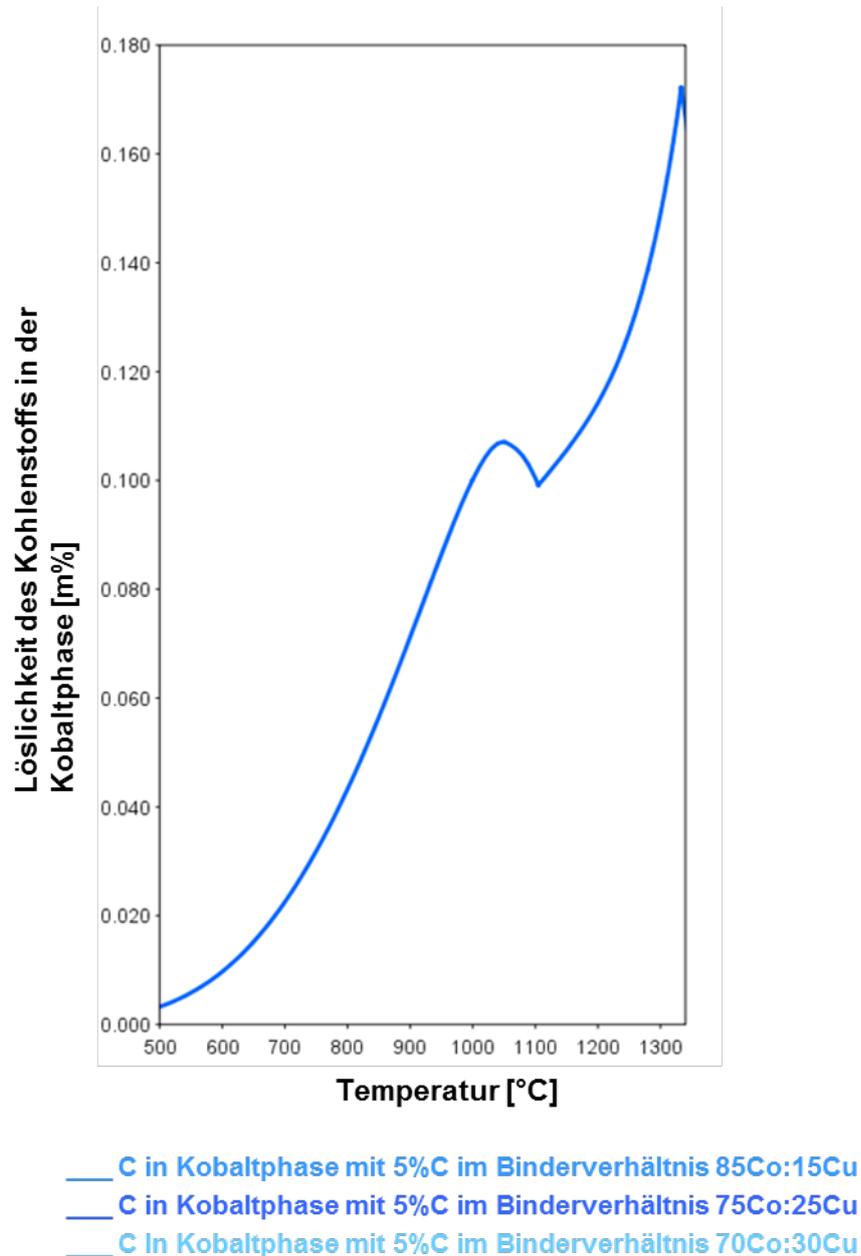


Abbildung 8: Darstellung der Korrelation zwischen der Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase und variierendem Kupferanteil laut Löslichkeitsplateau im Binder in Abhängigkeit von der Temperatur

Obwohl drei Beschriftungen in Abbildung 8, jedoch nur ein Graph zu sehen ist, ist die Abbildung dennoch richtig. Alle drei Graphen, die zu den Beschriftungen gehören, verlaufen ident, die dunkelblaue Linie des Binderverhältnisses 75Co:25Cu überdeckt jedoch die helleren Blautöne der beiden anderen Graphen. Es ist demnach nur ein Graph zu sehen, jedoch liegen diesem Graphen drei Datenreihen zugrunde.

2.2 System W-C-Co-Cu (72 m% WC, 28 m% Binder)

In weiteren theoretischen Berechnungen geht es nun darum, das System C-Co-Cu um das Element Wolfram zu erweitern.

Hierzu wird eine WC-Binder Zusammensetzung von 72% WC und 28% Binder angenommen. Diese Zusammensetzung wird erstmals basierend auf vorhergegangenen Studien gewählt³. Die Zusammensetzung innerhalb des Binders (28% des Gesamten = 100% Binder) wird in dem Verhältnis 75Co:25Cu und 85Co:15Cu betrachtet. Aus den beiden Graphen in der folgenden Abbildung 9 kann herausgelesen werden, dass die Temperatur, bei der die Kupferphase bereits flüssig, die Kobaltphase jedoch noch fest ist, rund 1300°C ist (links 75:25, rechts 85:15).

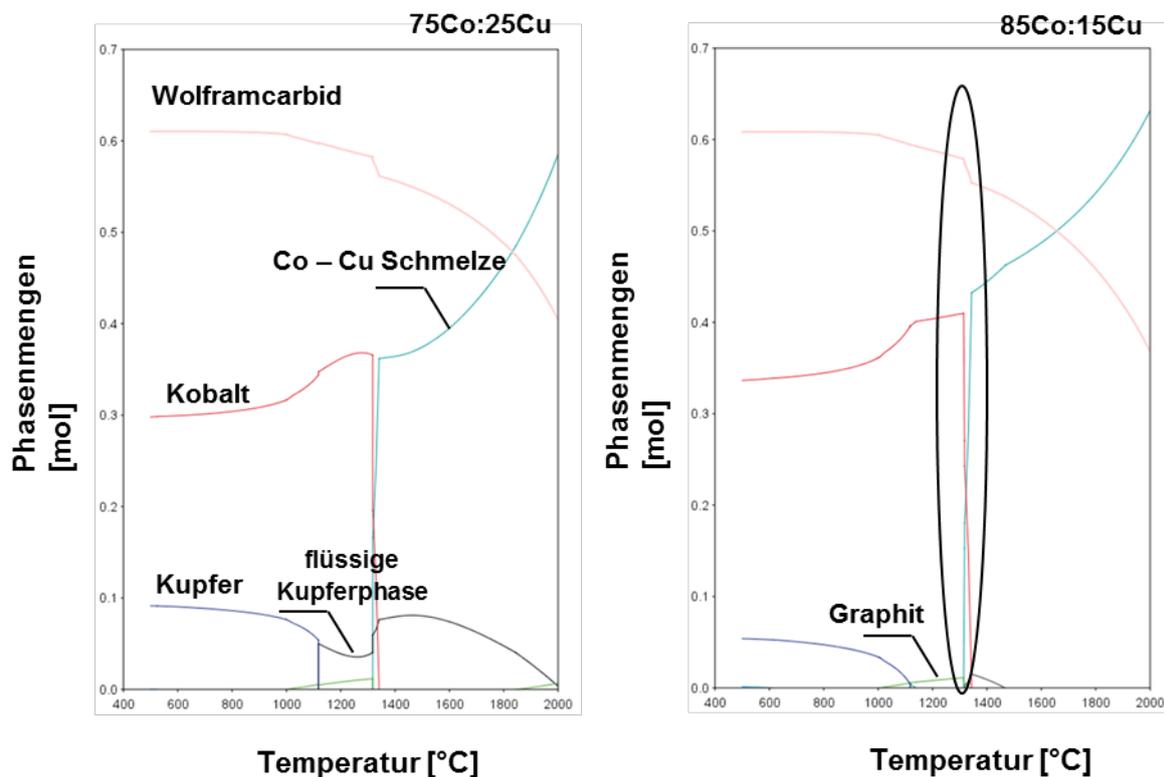


Abbildung 9: Phasenverlauf im System W-C-Co-Cu; links 75Co:25Cu, rechts 85Co:15Cu

³ Diplomarbeit Bettina Ritt, Juli 2016, S. 59, Tabelle 5.1

Die Farben in Abbildung 9 und allen weiteren Abbildungen sind willkürlich von *ThermoCalc* gewählt. *ThermoCalc* färbt jede Phase in einer anderen Farbe ein, um die Verläufe besser sichtbar zu machen.

Bei Betrachtung der Beschriftungen des linken Diagramms in Abbildung 9 ist zu sehen, dass mit dem Schmelzen des Kupfers eine flüssige Kupferphase entsteht. Flüssiges Kupfer löst sich in der festen Kobaltphase, was durch einen Anstieg der Kobaltlinie charakterisiert ist. Mit steigender Temperatur schmilzt schlussendlich auch die Kobaltphase auf und es entsteht eine ineinander mischbare Kobalt – Kupfer Schmelze. Das Phasendiagramm Co – Cu in folgender Abbildung 10 zeigt, dass man sich bei einer Zusammensetzung von 75 m% Kobalt und 25 m% Kupfer (grün eingezeichnet) ab einer Temperatur von 1400°C (rot eingezeichnete Isotherme) noch innerhalb des Zweiphasengebietes $\text{Co}_{\text{fest}} - (\text{CoCu})_{\text{flüssig}}$ (mit blau eingezeichneten Zusammensetzungen des Feststoffs und der Flüssigkeit, auf ganze Zahlen gerundet) befindet. Durch das Vorhandensein des Wolframcarbids, das sich ebenfalls im Kobalt löst, verschiebt sich nun die Liquiduslinie leicht nach unten, weshalb man sich laut Abbildung 9 bei 1400°C bereits zur Gänze im Einphasengebiet, der Schmelze befindet, was zum binären Phasendiagramm Co – Cu jedoch abweicht.

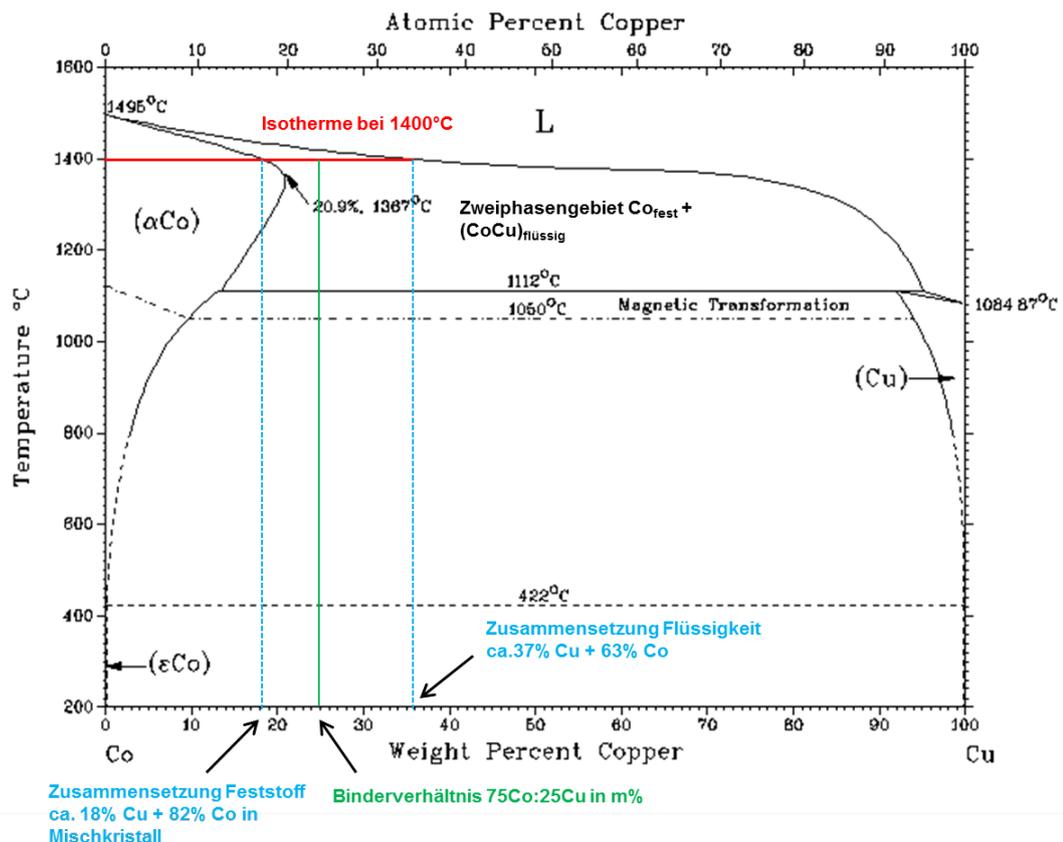


Abbildung 10: Phasendiagramm Kobalt – Kupfer [20] mit eingezeichneten Linien: Isotherme bei 1400°C (rot), Binderverhältnis 75Co:25Cu (grün) und Zusammensetzungen des Feststoffs und der Flüssigkeit (blau)

Bei Betrachten des rechten Diagramms in Abbildung 9 in dem sich nur 15 m% Kupfer im System befindet, ist zu sehen, dass sich auch weniger flüssige Kupferphase bei Erreichen der Schmelztemperatur bildet. In diesem Diagramm ist der Übergang der festen Kobaltphase in die Schmelze gesondert eingezeichnet (schwarze ovale Markierung). Es ist zu erkennen, dass sich mit dem Beginn des Schmelzens der festen Kobaltphase die Phasenmenge an Wolframcarbid erniedrigt. Dies sagt aus, dass sich in der flüssigen Kobaltphase Wolfram löst.

Ein weiteres interessantes Detail ist bei der weiteren Betrachtung des linken Diagramms in Abbildung 9 zu sehen: die Linie der flüssigen Kupferphase fällt ab, da die Löslichkeit des flüssigen Kupfers in der festen Kobaltphase zunimmt, was durch einen Anstieg der Kobaltlinie dargestellt wird, wie bereits oben erwähnt. Ab dem Zeitpunkt, ab dem Wolfram sich ebenfalls in der Kobaltphase löst, steigt die Linie der flüssigen Kupferphase wieder an. Das lässt vermuten, dass die Affinität des Kobalts zu Wolfram höher ist als die zu Kupfer.

Um das System W-C-Co-Cu in der Theorie am besten zu verstehen, wird bei den Berechnungen im System mit Wolfram der Extremfall angenommen, dass all jenes Wolfram enthalten ist, welches das System aufnehmen kann. Im System ohne Wolfram wird der andere Extremfall angenommen. So bewegt man sich in einem Feld, der von beiden Extrema eingegrenzt ist mit der Annahme, dass man sich in der Praxis dazwischen, in einem begrenzten Rahmen, befinden wird.

Das System mit Wolfram wird so angenommen, dass genügend Wolfram bei 1300°C vorhanden ist, um vollständig gebunden zu sein. In diesem Fall wird mit 15% an Wolfram in der Gesamtmenge gerechnet. Folgende Abbildung 11 zeigt, dass bei 1300°C eine Wolframmenge von nicht mehr als 11 Prozent in der Kobaltphase erreicht wird (egal in welchem WC-Binderverhältnis man sich befindet!). Mit einer Annahme von 15 Prozent befindet man sich daher sicher in der gesättigten Zone.

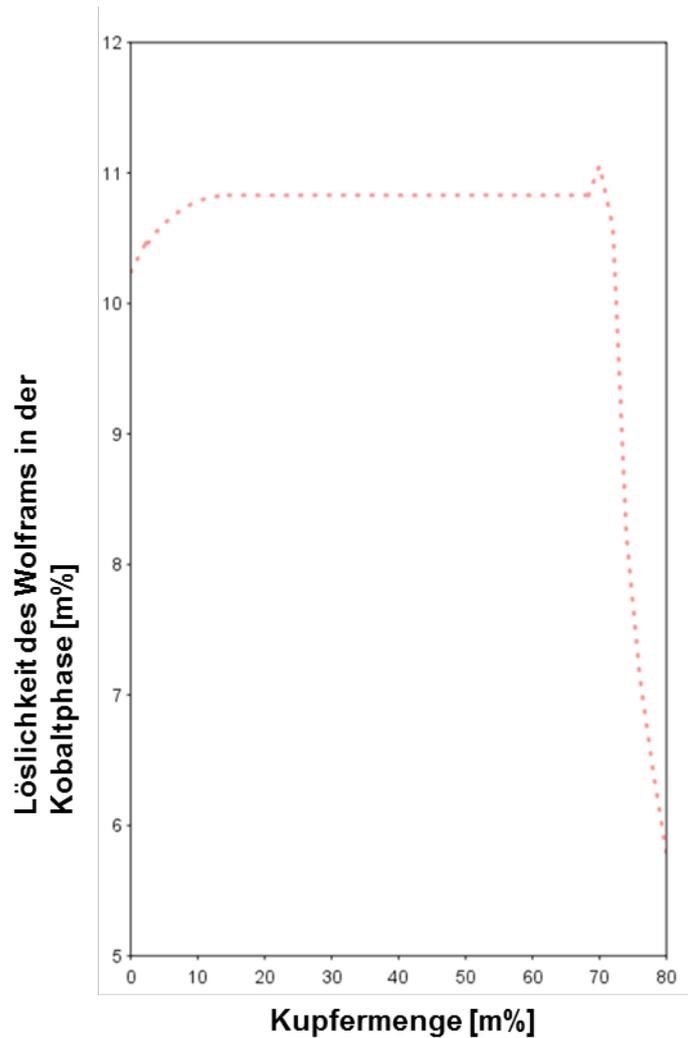


Abbildung 11: isothermer Schnitt bei 1300°C, Löslichkeit von Wolfram in der Kobaltphase in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder

Anhand der Erkenntnisse aus Abbildung 9 wird im folgenden isothermen Schnitt bei 1300°C die Löslichkeit von Kohlenstoff in der festen Kobaltphase in Abhängigkeit von der Menge an Kupfer im System betrachtet.

In folgender Abbildung 12 ist neben diesem Graph auch der Graph aus Abbildung 6 (jedoch bei einer Temperatur von 1300°C anstatt 1320°C) als Vergleich eingezeichnet.

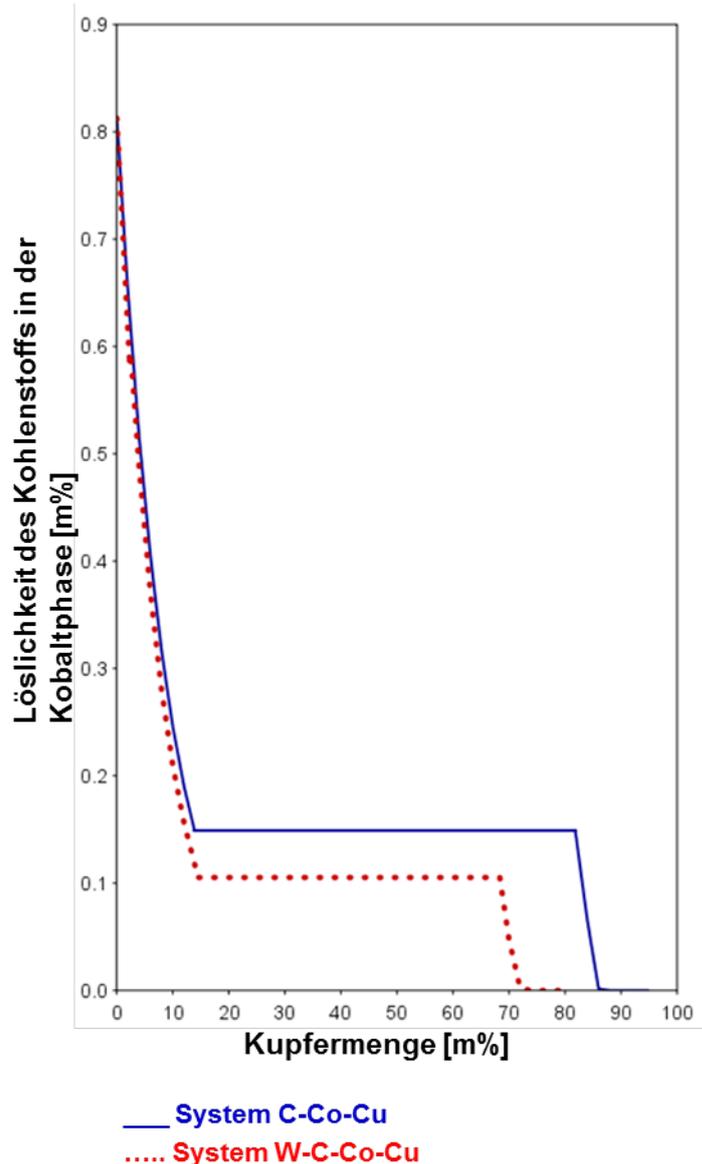


Abbildung 12: isothermer Schnitt bei 1300°C des Systems W-C-Co-Cu (rot gestrichelt) und des Systems C-Co-Cu (blau); Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit des Massenanteils an Kupfer im Binder

Es ist zu erkennen, dass derselbe Trend an Löslichkeit in der Kobaltphase mit zunehmendem Kupferanteil im System mit Wolfram wie im System ohne Wolfram vorhanden ist. Die Löslichkeit an Kohlenstoff in der festen Kobaltphase mit steigendem Kupferanteil kann sogar durch Wolfram im System minimiert werden. Dazu ist es interessant, sich die Geschehnisse in der festen Kobaltphase genauer anzusehen.

Zuerst wird die Löslichkeit an Kohlenstoff in der Kobaltphase genauer betrachtet. Beginnend mit niedrigen Kupferanteilen zeigt folgende Abbildung 13 in vier Graphen die Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur im System C-Co-Cu und im System W-C-Co-Cu bei einer Binderzusammensetzung von 95Co:5Cu und 90Co:10Cu.

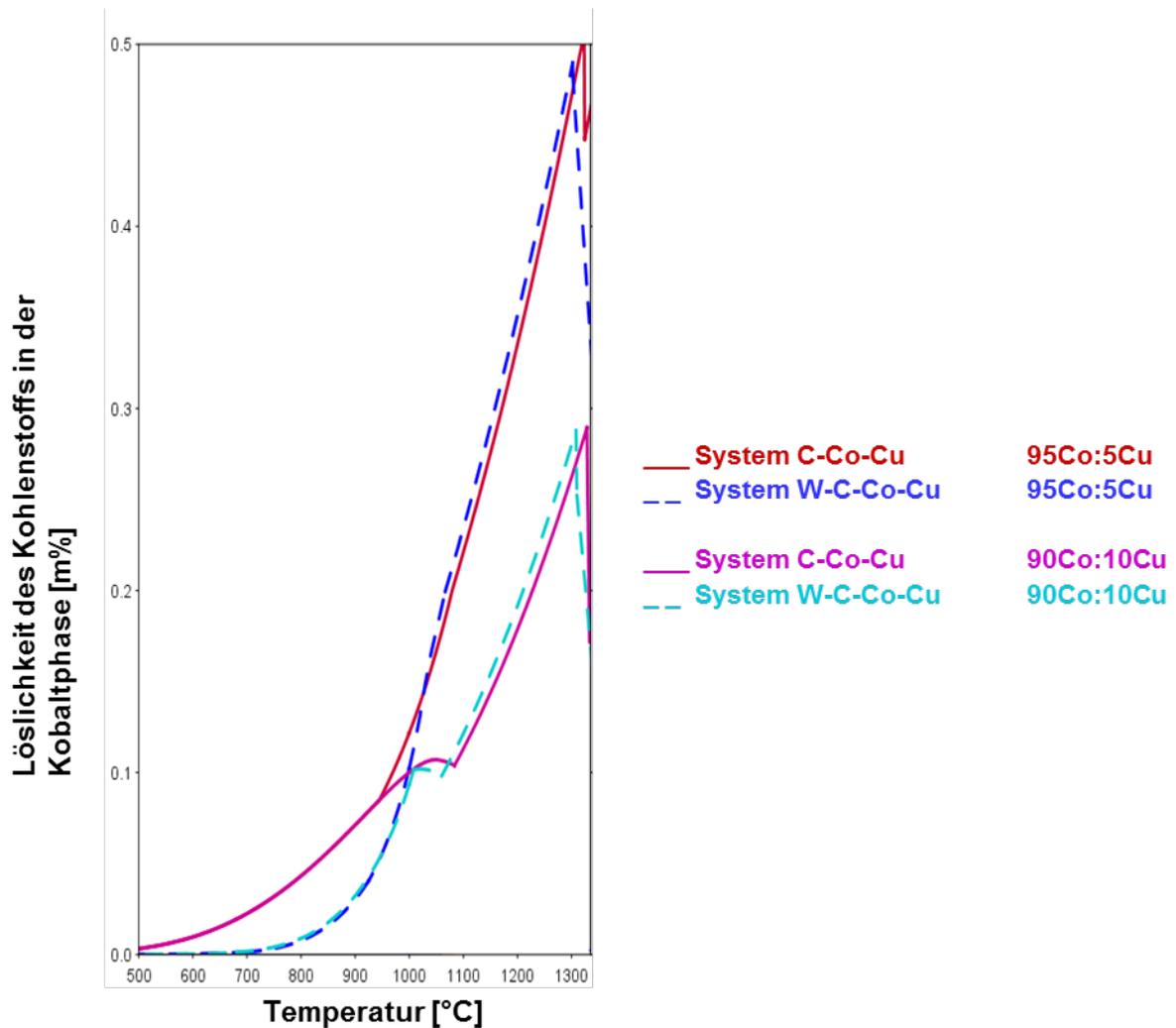


Abbildung 13: Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur im System C-Co-Cu und im System W-C-Co-Cu bei einer Binderzusammensetzung von 95Co und 5Cu sowie 90Co und 10Cu

Anhand dieser vier Graphen sieht man zwei Gegebenheiten, die sich auch mit Abbildung 12 decken: erstens wird gesagt, dass je weniger Kupfer im Binder vorhanden ist, desto höher ist auch die Löslichkeit an Kohlenstoff in der Kobaltphase. Zweitens sieht man, dass es bei zu geringen Kupferanteilen im Binder kaum einen signifikanten Unterschied in der Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase zwischen dem System ohne und mit Wolfram gibt.

Als Vergleich dazu zeigt nun folgende Abbildung 14 in zwei Graphen die Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur im System C-Co-Cu und im System W-C-Co-Cu bei einer Binderzusammensetzung von 75Co und 25Cu. Dieses Binderverhältnis liegt in dem Löslichkeitsplateau laut Abbildung 12. Dieser Graph bestätigt, dass weniger Kohlenstoff in der Kobaltphase gelöst werden kann, wenn sich Wolfram im System befindet.

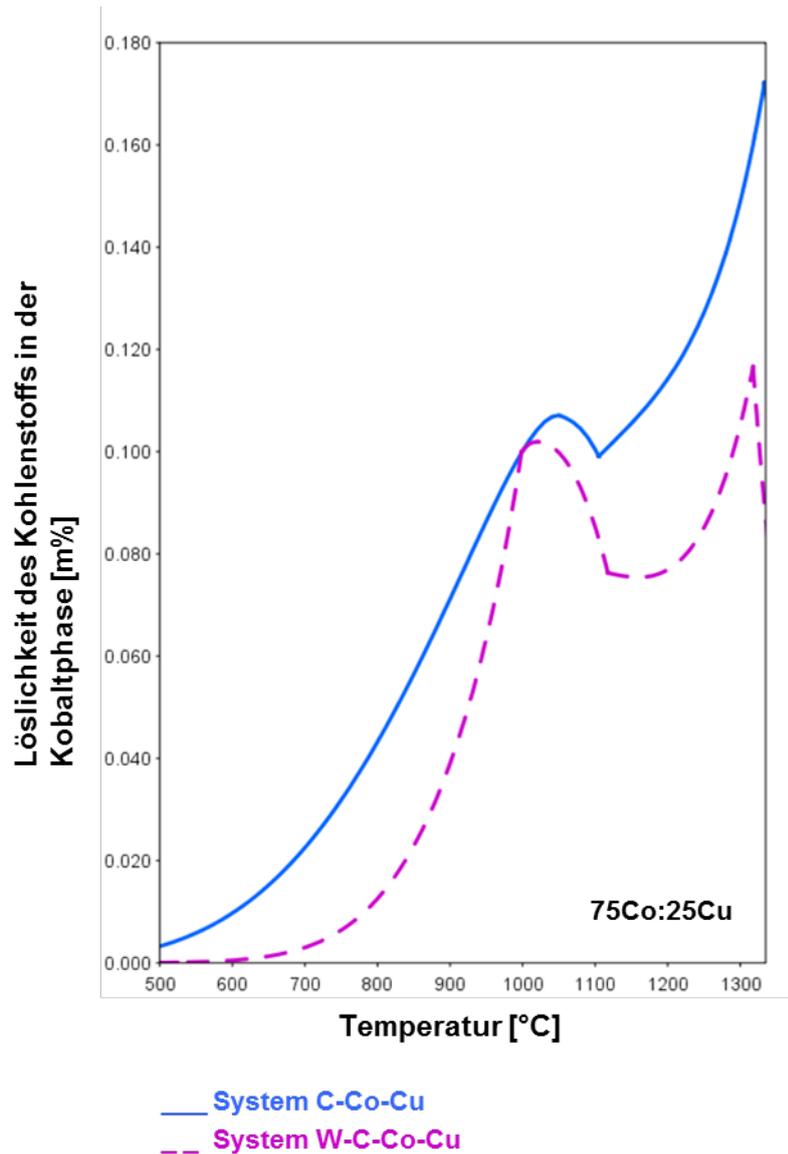


Abbildung 14: Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur im System C-Co-Cu und im System W-C-Co-Cu bei einer Binderzusammensetzung von 75Co und 25Cu

Vergleicht man Abbildung 13 und Abbildung 14 sieht man, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase bei 1320°C von knapp 0,5 bzw. 0,3 m% auf knapp 0,18 m% im System ohne Wolfram und sogar auf rund 0,12 m% im System mit Wolfram durch Erhöhung des Kupferanteils im Binder gesenkt werden kann.

Betrachtet man nun die gleichen Abhängigkeiten jedoch mit einer Binderzusammensetzung von 85Co und 15Cu, welche sich knapp an der Grenze zu dem Löslichkeitsplateau befindet, so ergibt sich folgender Graph, wie in Abbildung 15 ersichtlich:

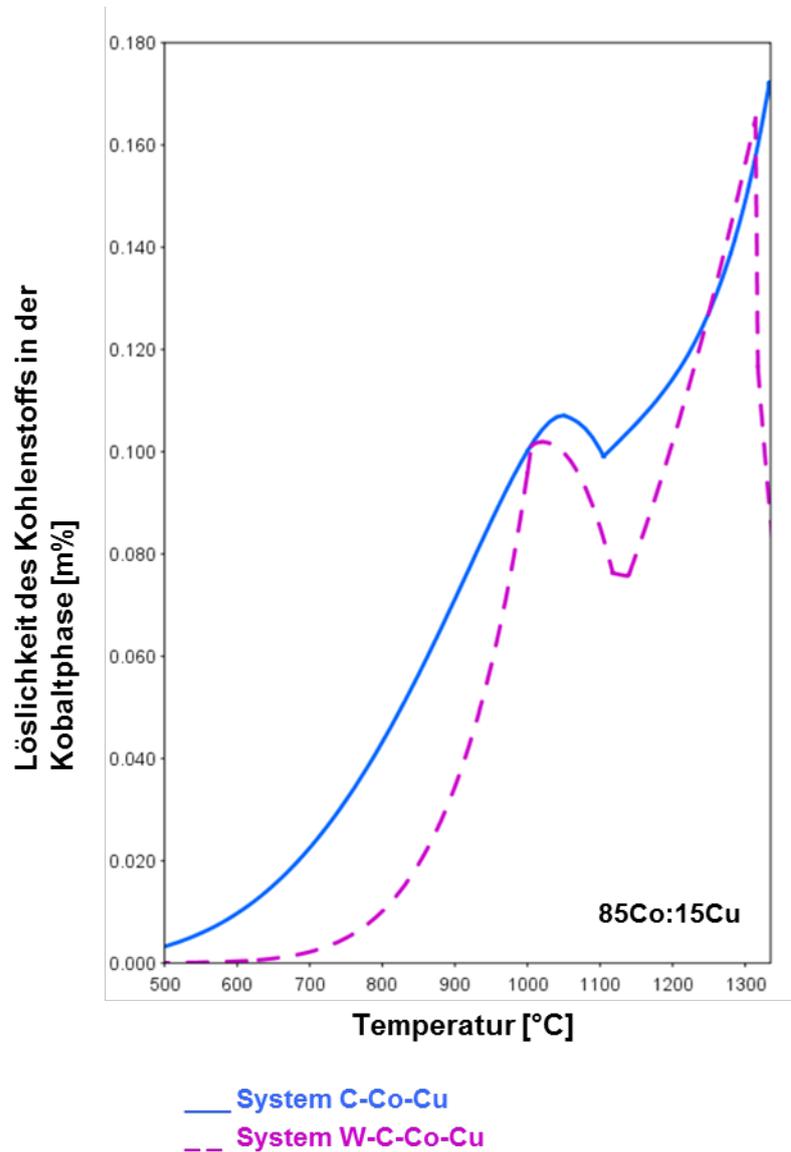


Abbildung 15: Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur im System C-Co-Cu und im System W-C-Co-Cu bei einer Binderzusammensetzung von 85Co und 15Cu

Hier sieht man in dem Temperaturbereich von 1250°C bis rund 1300°C eine Löslichkeitserhöhung des Kohlenstoffs in der Kobaltphase im System mit Wolfram. Um dieser Sache auf den Grund zu gehen, ist es von Interesse, auch die Löslichkeit von Kupfer in der Kobaltphase zu betrachten. Hierzu zeigt die folgende Abbildung 16 links die Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase bei einer Binderzusammensetzung von 75Co:25Cu, und rechts die Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase bei der Binderzusammensetzung 85Co:15Cu, bei beiden Graphen ist zusätzlich zum Vergleich der Verlauf des Systems ohne Wolfram eingezeichnet.

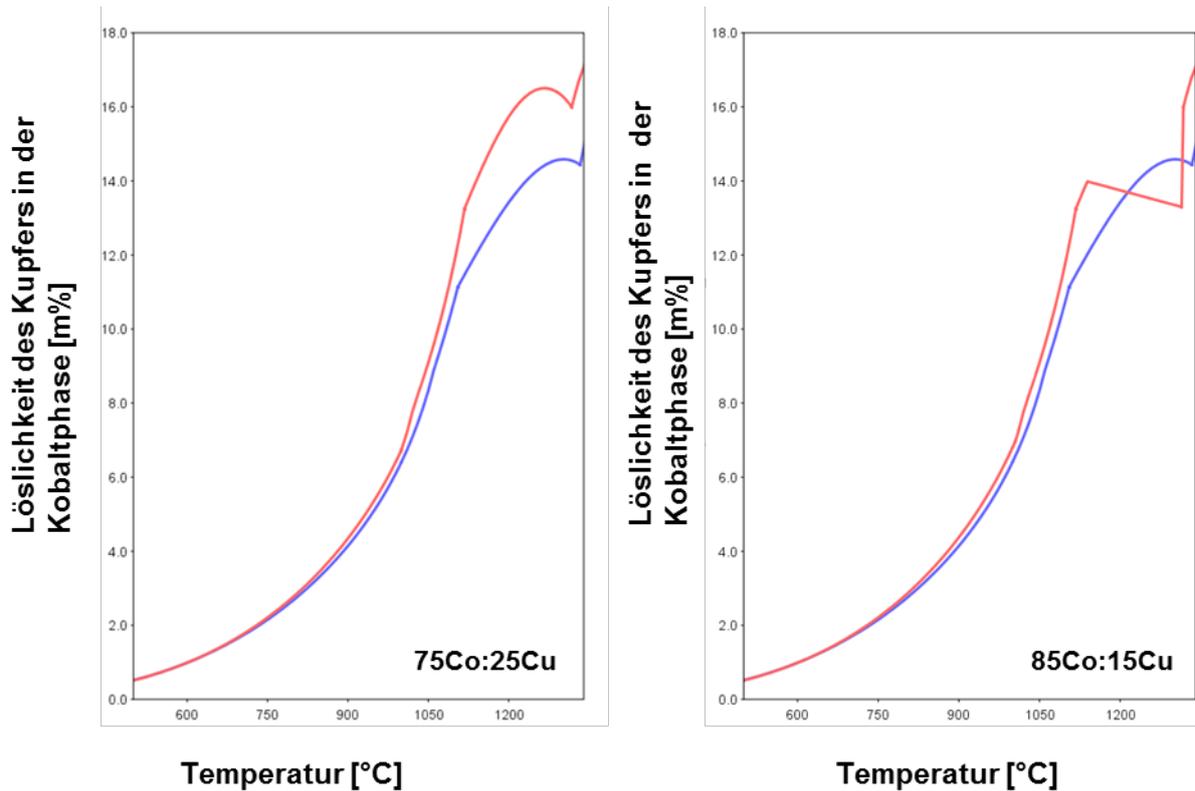


Abbildung 16: links - Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase bei einer Binderzusammensetzung von 75Co:25Cu, mit und ohne Wolfram im System in Abhängigkeit von der Temperatur; rechts - Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase bei der Binderzusammensetzung 85Co:15Cu, mit und ohne Wolfram im System in Abhängigkeit von der Temperatur

Im System W-C-Co-Cu mit einer Binderzusammensetzung von 75Co:25Cu (Abbildung 16 links) sieht man, dass mit dem Vorhandensein des Wolframs im System auch der Anteil an möglicher Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase steigt. In Abbildung 16 rechts des Systems W-C-Co-Cu mit einer Binderzusammensetzung von 85Co:15Cu erkennt man, dass im besagten Temperaturbereich bei rund 1250°C eine Abnahme an Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase stattfindet, weshalb es, in Korrelation zu Abbildung 15, in diesem Temperaturbereich zu einer vermehrten Aufnahme an Kohlenstoff in der Kobaltphase kommt. Ab 1300°C jedoch liegt die Löslichkeit des Kupfers in der Kobaltphase im System mit Wolfram wieder über der des Systems ohne Wolframs – genau so, wie in Abbildung 15 ersichtlich, ab 1300°C die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase des Systems mit Wolfram unter der des Systems ohne Wolfram liegt.

Der Anstieg der Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in einem Temperaturbereich von 1250°C bis 1300°C bei der Binderzusammensetzung 85Co:15Cu tritt also auf, wird aber vermutlich in der Praxis nur lokal als Effekt auftreten und bei Sintertemperaturen von rund 1350°C und mehr keine Rolle mehr spielen.

Es kann daher gesagt werden: mit dem Vorhandensein von Wolfram im System geht mehr Kupfer als Kohlenstoff in der Kobaltphase in Lösung. Das Ziel ist es, genau jene Menge an Kupfer, die sich gerade noch im Kobalt löst, herauszufinden, sodass die

Löslichkeit des Kohlenstoffs im Binder abnimmt, jedoch kein restliches Kupfer als zweite Phase vorliegt. Zu viel Kupfer im System hat keinen positiven Effekt auf die Reduzierung der Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase, da ab einem gewissen Kupferanteil ein Löslichkeitsplateau erreicht ist (siehe dazu nochmals Abbildung 12).

Die folgende Abbildung 17 zeigt die Löslichkeit des Wolframs in der Kobaltphase mit Temperaturzunahme. Es löst sich mehr und mehr Wolfram, je höher die Temperatur wird. Die beiden Graphen sind so gut wie ident, egal welches Binderverhältnis angenommen wird.

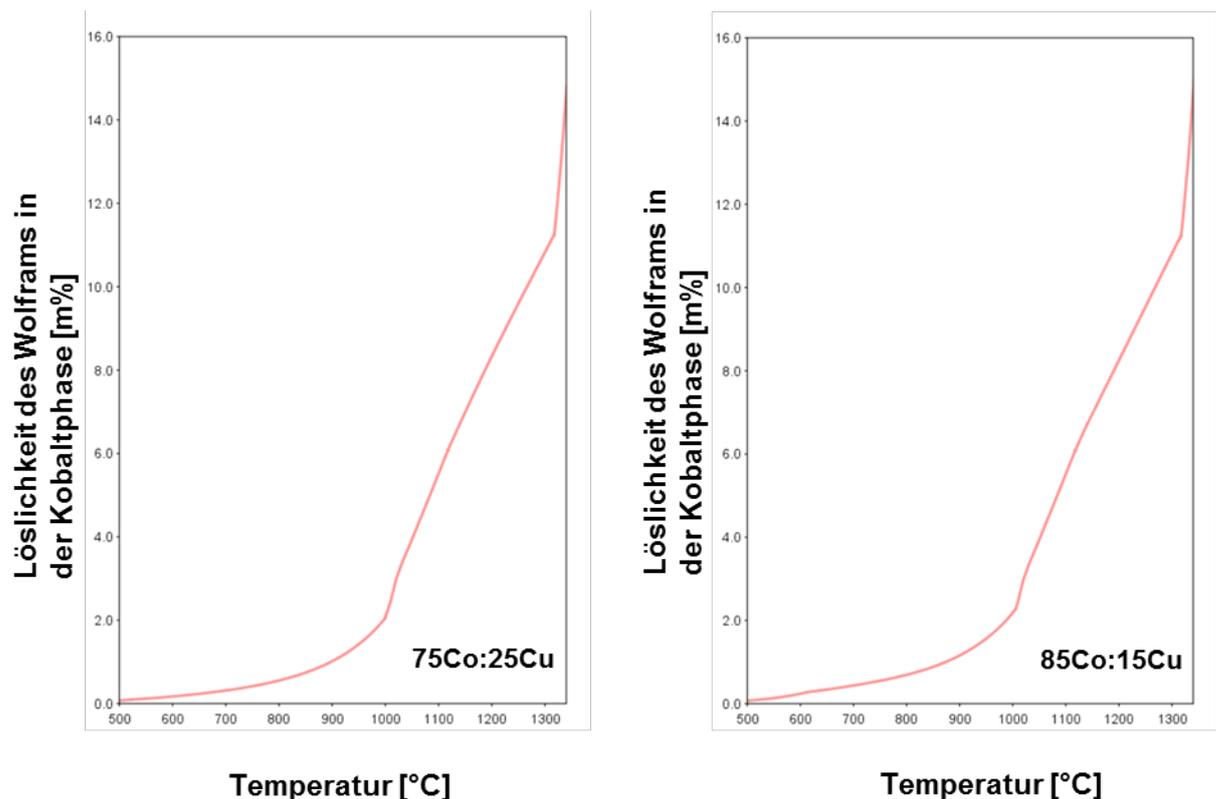


Abbildung 17: Löslichkeit des Wolframs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur; links – 75Co:25Cu, rechts – 85Co:15Cu

Es löst sich bei 1300°C aber nie mehr als 11 Prozent Wolfram in der Kobaltphase, wie bereits in Abbildung 11 beschrieben wird.

Nun ist es auch interessant, sich die unterschiedlichen Löslichkeiten der unterschiedlichen Komponenten in der flüssigen Phase, also in jenem Temperaturbereich, in dem das Kobalt geschmolzen ist, anzusehen. Bei der Sinterung sind das Eintreten der flüssigen Phase des Binders und die Zusammensetzung dieser flüssigen Binderphase wichtige Parameter, die es gilt, näher zu betrachten.

Abbildung 9 zeigt einen Verlauf der Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Man sieht, dass bei 1400°C nur mehr flüssige Phase vorliegt. Daher wurde für die folgenden

Simulationen und die Analyse der Zusammensetzung der flüssigen Phase die Temperatur 1400°C gewählt.

Mit der Einstellung einer Sintertemperatur von 1400°C kann ein isothermer Schnitt erstellt werden, der den Phasenverlauf in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder zeigt, wie in folgender Abbildung 18 zu sehen ist.

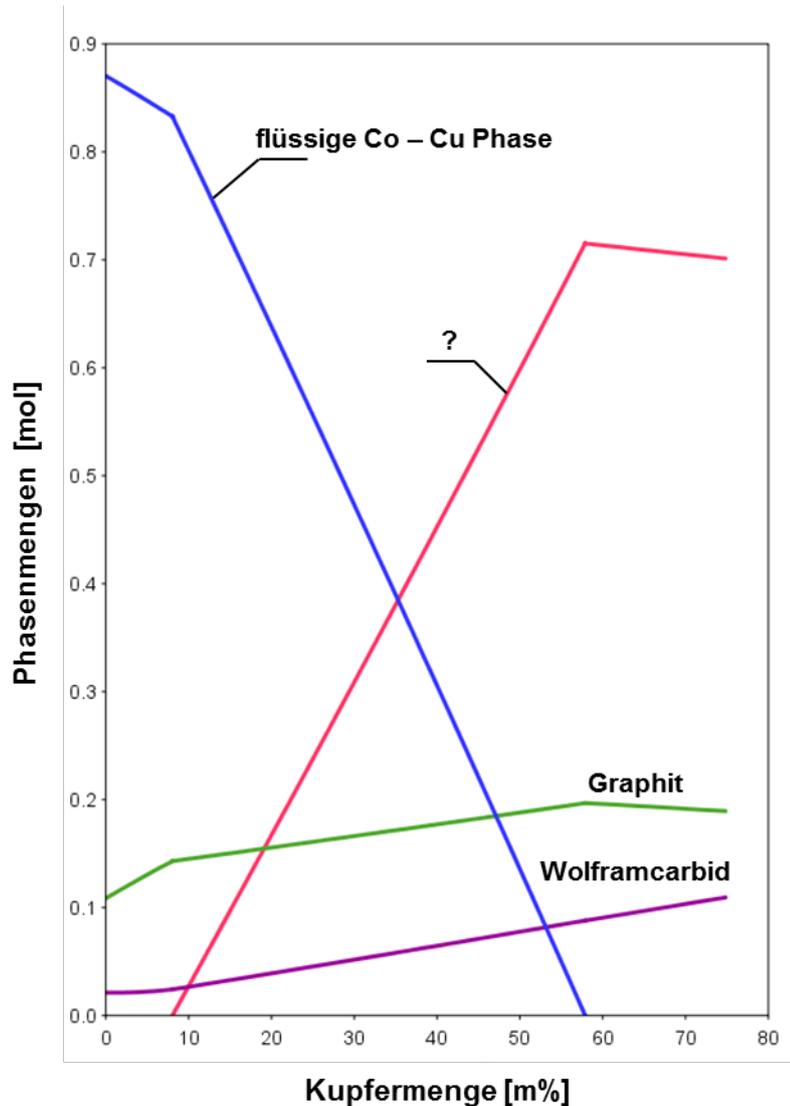


Abbildung 18: isothermer Schnitt bei 1400°C, Phasenverlauf in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder

Aus diesem Phasenverlauf kann herausgelesen werden, dass bis zu einer Kupfermenge im Binder von rund 9 Prozent eine Co – Cu Phase existiert, Kupferanteile über diese 9 Prozent lassen den Eindruck entstehen, dass neben dieser Co – Cu Phase eine zweite Reinkupferphase gebildet wird, in Abbildung 18 jene Linie mit einem Fragezeichen markiert. Die Interpretation dieser Linie stellt eine Herausforderung dar, da es keine eindeutigen Informationen von *ThermoCalc* dazu gibt. Gibt man *ThermoCalc* den

gezielten Auftrag, die Zusammensetzung dieser zweiten Reinkupferphase zu berechnen, liefert es keine Daten dazu. Das heißt, *ThermoCalc* hat keine Informationen zu dieser speziellen Aufgabenstellung. Dies wirft die Vermutung auf, dass es gar keine zweite Reinkupferphase im System W-C-Co-Cu gibt, sprich keine zwei separate flüssige Phasen gleichzeitig vorliegen, sondern doch bereits eine gemeinsame mischbare Co – Cu Phase. Warum *ThermoCalc* jedoch in Abbildung 18 einen Graph mit dem Hinweis einer zweiten Reinkupferphase erstellt, kann durchaus damit zusammenhängen, dass es noch keine Daten zu dieser speziellen Fragestellung des 4-Phasensystems W-C-Co-Cu gibt. *ThermoCalc* ist aber darauf konzipiert, Antwort zu finden und behilft sich im Zweifelsfall bereits bekannter Daten. In diesem Fall liegt das Phasendiagramm Co – Cu als Datenquelle zu Grunde (siehe Abbildung 10), in dem ersichtlich ist, dass man sich bei 1400°C bis rund 30m% Kupfer im System noch im Zweiphasengebiet Co_{fest} und $Cu_{flüssig}$ befindet, ehe man einen Phasenübergang in die Schmelze sieht.

Bei anderen Studien wird ebenfalls von einer zweiten Reinphase bei der Untersuchung mit *ThermoCalc* des gewählten Systems Fe-Co-Cu berichtet [18]. Auf diese spezielle Reinphase wird jedoch im Laufe des Reports nicht weiter eingegangen.

Weiters sind in Abbildung 18 zwei Graphen abgebildet, die den Verlauf der Menge an Graphit und Wolframcarbid im System zeigen. Bereits zu Beginn wird mit einer erhöhten Menge an Graphit und Wolframcarbid gerechnet, um dem System die Möglichkeit zu geben, mit allem versorgt zu sein. Von Beginn an ist genügend Wolframcarbid im System vorhanden, die Menge an Wolframcarbid steigt mit steigender Substitution des Kobalts durch Kupfer im Binder, da er kein Bestreben hat, Wolfram in sich zu lösen. Die Menge an Graphit nimmt mit steigendem Kupfergehalt im Binder ebenfalls sukzessive an, da sich dadurch weniger Kohlenstoff im Binder löst und der überschüssige Kohlenstoff sich in Form von Graphit oder gebunden im Wolframcarbid im System manifestiert.

Die Existenz einer möglichen zweiten Reinkupferphase wurde für die Berechnungen mit Hilfe von *ThermoCalc* fürs Erste beiseitegelegt, da es von Bedeutung war, die Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase zu untersuchen, da Kobalt eine weitaus höhere Kohlenstoffaffinität als Kupfer hat. Nichtsdestotrotz könnte eine Anwesenheit einer zweiten flüssigen Phase das praktische Arbeiten beeinflussen.

Dass die Graphen im Diagramm bei rund 75 Prozent Kupferanteil aufhören, sollte nicht stören. Es heißt lediglich, dass die Berechnungssoftware für diese Zusammensetzung keine Daten hat, was für diese Berechnungen in dem Rahmen keine Auswirkungen hat, denn Kupferanteile von über 75 Prozent in der Bindermatrix sind für Hartmetallherstellungen uninteressant.

Weiters sieht man, dass mit zunehmendem Kupferanteil im Binder, die Bildung von Wolframcarbid und Graphit im System ansteigt. Dies korreliert mit den bereits gewonnen Erkenntnissen aus Abbildung 12: mit zunehmender Substitution des Kobalts durch das Kupfer im Binder sinkt die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase. Der Kohlenstoff, der nun nicht in der Kobaltphase gelöst werden kann, bildet sich mit dem im System zur Verfügung stehenden restlichen Komponenten, in diesem Fall Wolfram, zu Wolframcarbid. Steht kein weiteres Wolfram zur Verfügung, findet sich der Kohlenstoff auch in Form von Graphit im System wieder. Abbildung 18 zeigt daher auch, dass sich

im System genügend WC befindet. Dies ist bei der Berechnung so eingestellt, sodass, wie bereits weiter oben beschrieben, der eine Extremfall – dass genügend Wolfram im System vorhanden ist – erreicht wird.

Folgende zwei Diagramme aus Abbildung 19 zeigen die Löslichkeiten der Komponenten Kohlenstoff und Kobalt in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder bei einer Sintertemperatur von 1400°C.

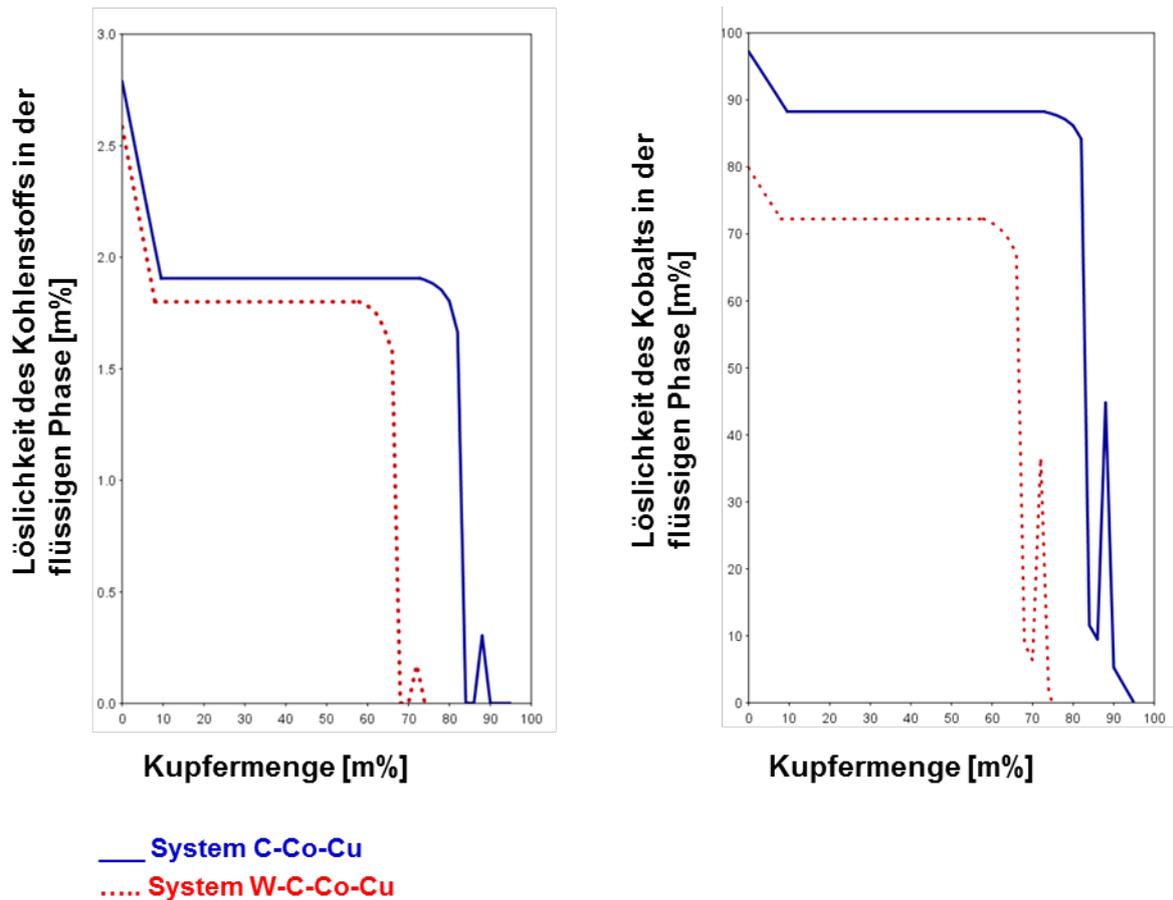


Abbildung 19: isothermer Schnitt bei 1400°C, Löslichkeiten der Komponenten Kohlenstoff (links) und Kobalt (rechts) in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder; die rote Linie beschreibt das System W-C-Co-Cu, die blaue Linie das System ohne Wolfram zum Vergleich

Abbildung 19 links zeigt die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der flüssigen (Kobalt-)Phase, diese nimmt mit zunehmendem Kupferanteil im Binder ab. Dieser Verlauf folgt also demselben Trend wie der Abnahme der Löslichkeit von Kohlenstoff in der festen Kobaltphase bei steigender Substitution des Kobalts durch Kupfer im Binder. Wichtig zu betrachten ist jedoch die Menge an gelöstem Kohlenstoff in der flüssigen Phase: Diese ist wesentlich mehr als in der festen Kobaltphase, wie in Abbildung 12 ersichtlich. Außerdem wird ein Löslichkeitsplateau bei bereits rund 9 Prozent Kupferanteil erreicht.

Abbildung 19 rechts zeigt die Löslichkeit des Kobalts in der flüssigen Phase, diese nimmt mit zunehmendem Kupferanteil im Binder ab, bis zu einem Kupferanteil von rund 9

Prozent. Dann ist eine gesättigte Co – Cu Phase erreicht. Mehr substituiertes Kobalt durch Kupfer im Binder senkt also weder die Löslichkeit des Kohlenstoffs, noch kann die flüssige Phase mehr Kupfer lösen und es wird somit eine (vermeintliche) Reinkupferphase kreiert.

Die beiden folgenden Graphen in Abbildung 20 zeigen die Löslichkeiten der Komponenten Kupfer und Wolfram in der flüssigen Phase.

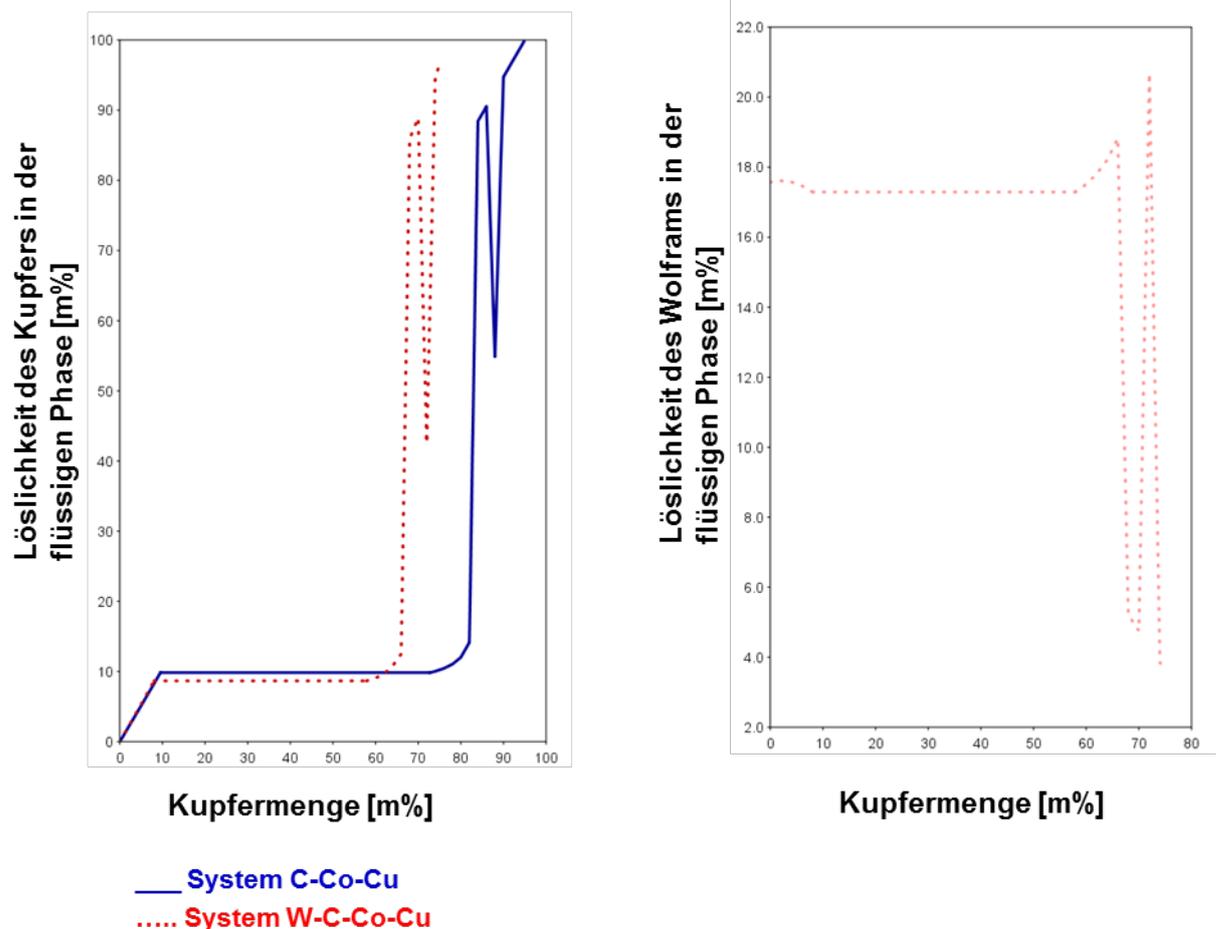


Abbildung 20: isothermer Schnitt bei 1400°C, Löslichkeiten der Komponenten Kupfer (links) und Wolfram (rechts) in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder; die rote Linie beschreibt das System W-C-Co-Cu, die blaue Linie das System ohne Wolfram zum Vergleich

Abbildung 20 links zeigt die Löslichkeit des Kupfers in der flüssigen Kobaltphase. Mit steigendem Kupferanteil im Binder steigt auch die Löslichkeit des Kupfers in der flüssigen Phase. Zugeführtes, substituierendes Kupfer kann in der flüssigen Phase gelöst werden, bis zu einem Prozentsatz von rund 9 Prozent. Dann bleibt die Löslichkeit des Kupfers gleich, da die flüssige Kobaltphase an Kupfer gesättigt ist. Dies deckt sich auch mit dem Phasendiagramm Kobalt – Kupfer, wie in Abbildung 10 bereits zu sehen ist:

Der Verlauf der Löslichkeit von Wolfram in der flüssigen Phase in Abbildung 20 rechts zeigt, dass sie mit der Zunahme an Kupfer im Binder sinkt, bis zu einem Punkt, an dem kein Wolfram mehr in die flüssige Phase aufgenommen wird, da diese bereits vollständig

gesättigt ist. Auch zeigt der Graph, dass in der Simulation genügend Wolfram für die Berechnung hinterlegt ist.

Auch hier soll nochmals erwähnt werden, dass der diskontinuierliche Verlauf der Graphen der letzten Abbildungen (Abbildung 19 und Abbildung 20, sowie Abbildung 11) ab einem Kupferanteil von rund 60 Prozent nicht irritierend sein soll. Der Berechnungssoftware liegen für diese Zusammensetzungen in diesem gewählten System keine Daten vor, mit denen es rechnen kann. Das ist aber, wie bereits oben erwähnt, für die weitere Betrachtungen des Systems irrelevant.

2.3 System W-C-Co-Cu (90 m% WC, 10 m% Binder)

Bei den vorigen Berechnungen wird ein WC-Binderverhältnis von 72 m% WC und 28 m% Binder angenommen. Diese 28 m% Binder werden wiederum in verschiedenen Verhältnissen Kobalt zu Kupfer betrachtet.

Nun werden auch Berechnungen angestellt, die einen höheren WC-Gehalt und einen geringeren Bindergehalt als Berechnungsgrundlage haben, da vorige Annahmen mit 28 m% Binder ein relativ hoher Binderanteil ist, der in praktischen Anwendung kaum bis gar keine Verwendung findet.

Folgende Abbildung 21 zeigt den Phasenverlauf des Systems 90 m% WC und 10 m% Binder in Abhängigkeit von der Temperatur im Falle von zwei Binderverhältnissen, 75Co:25Cu (links) und 85Co:15Cu (rechts).

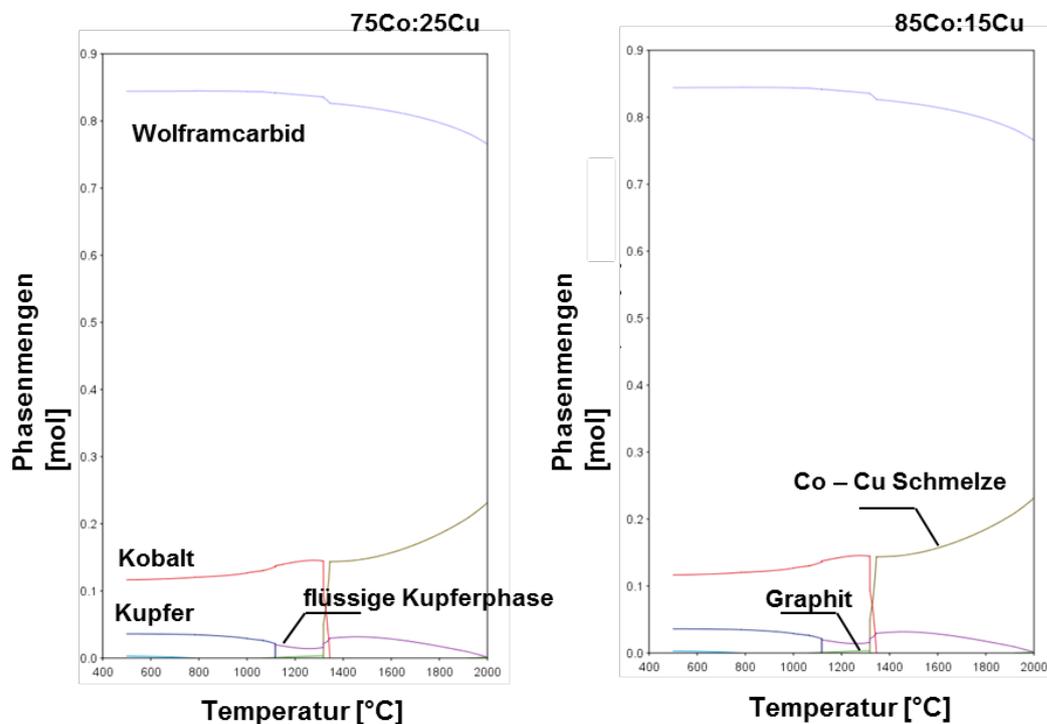


Abbildung 21: Phasenverlauf im System W-C-Co-Cu im WC-Binderverhältnis 90:10; links 75Co:25Cu, rechts 85Co:15Cu

In beiden Graphen ist zu sehen, dass bei rund 1300°C das Kupfer bereits flüssig ist, das Kobalt jedoch noch als feste Phase vorliegt. Mit Eintreten des Schmelzbereichs des Kobalts sinkt auch gleichzeitig die Menge an Wolframcarbids im System, da ein Teil des Wolframcarbids in der Kobaltphase in Lösung geht und der Kohlenstoff sich in Form von Graphit ausscheidet. Diese beiden Graphen unterscheiden sich in puncto Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur nicht mit den Informationen aus Abbildung 9. Die Graphitausscheidungen sind geringer als in Abbildung 9, da sich in diesem System - WC-Binderverhältnis von 90:10 - weniger Kobalt im Gesamtsystem befindet, in dem sich diverse Komponenten, unter anderem auch das Wolfram, lösen können, als in dem System mit einem WC-Binderverhältnis von 72:28.

Eine essentielle Themenstellung ist zu untersuchen, inwiefern sich die Änderung im WC-Binderverhältnis auf die Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase auswirkt. Dazu zeigt folgende Abbildung 22 die Löslichkeiten des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in den Systemen W-C-Co-Cu mit 90:10 und 72:28 WC-Binderverhältnis.

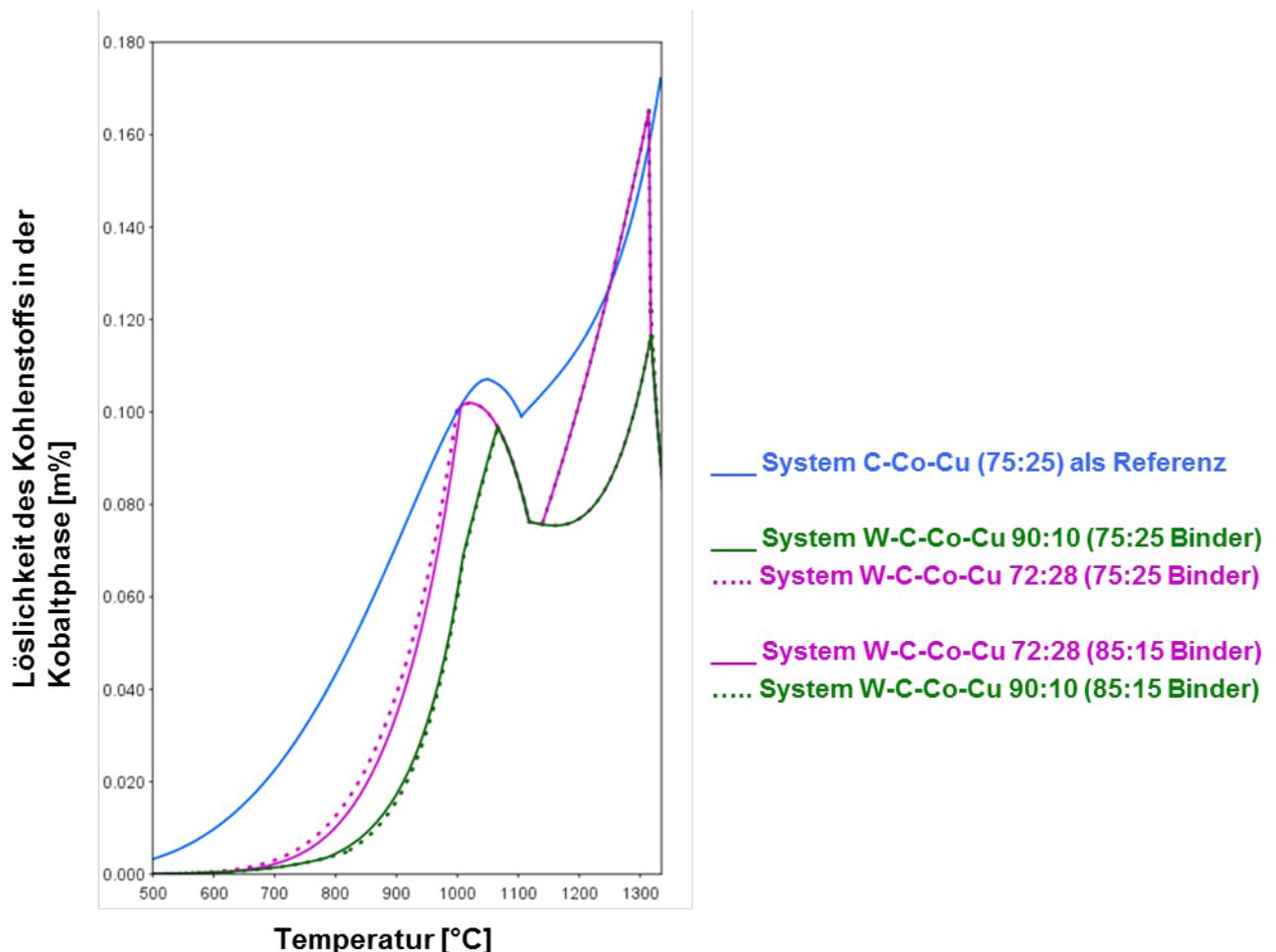


Abbildung 22: Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur im System W-C-Co-Cu mit einem WC-Binderverhältnis von 90:10 im Vergleich zu 72:28; beide Binder wiederum im Verhältnis 75:25 und 85:15; Als Referenz ist auch das System C-Co-Cu angegeben (blaue Linie)

Auf den ersten Blick ist zu sehen, dass beide Systeme demselben Löslichkeitstrend folgen, egal um welches WC-Binderverhältnis es sich handelt. Weiteres ist zu erkennen, dass das System WC-Binder im Verhältnis 90:10 (grüne Linien) höhere Temperaturen benötigt, um dieselbe Löslichkeit von Kohlenstoff in Kobalt zu erreichen wie das System WC-Binder im Verhältnis 72:28 (magentafarbene Linien). Interessant ist, wie die Graphen ab einer Temperatur von rund 1100°C verlaufen. Folgende Abbildung 23 zeigt den eingezeichneten Bereich aus Abbildung 22 vergrößert nochmal dar.

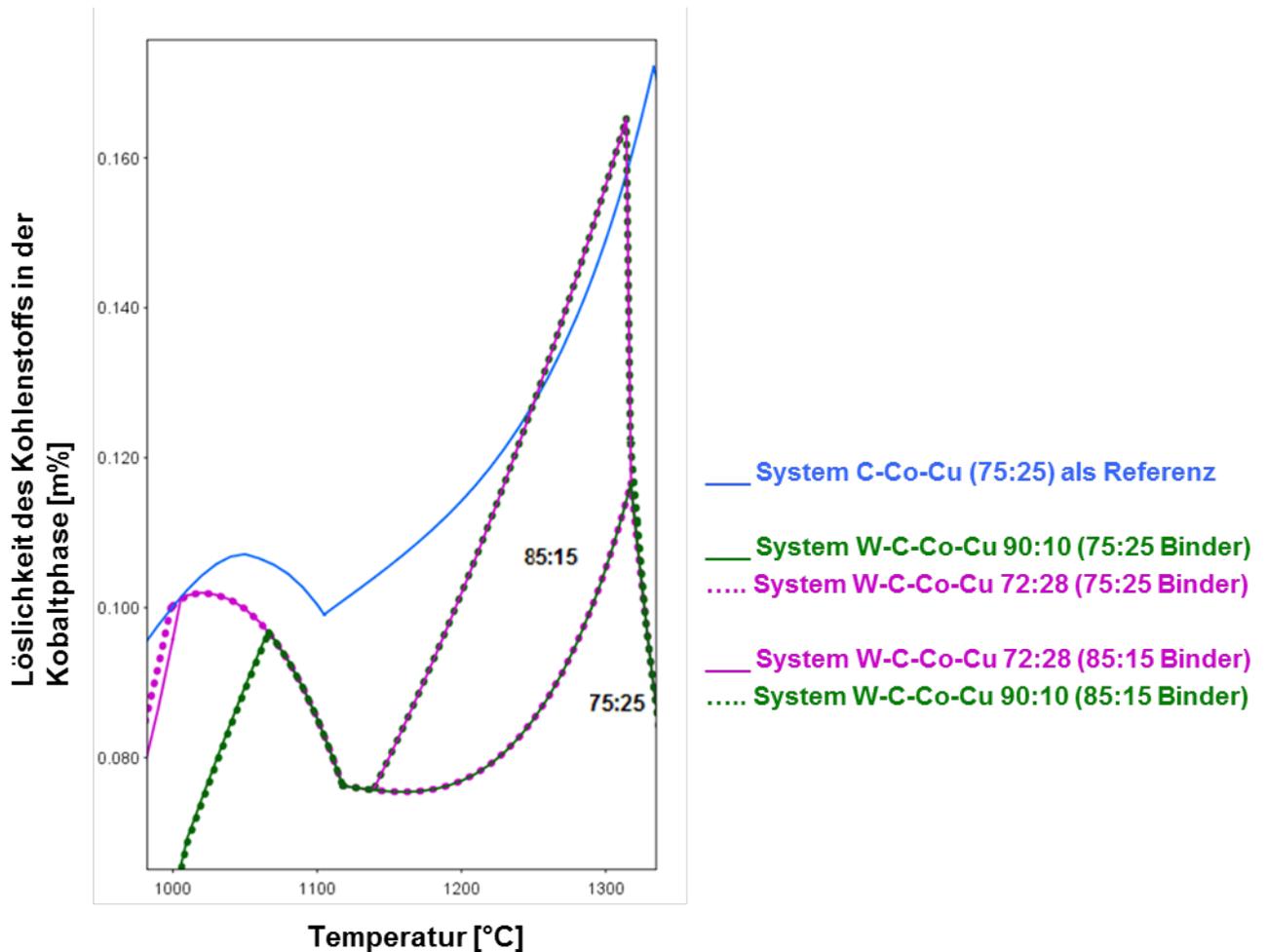


Abbildung 23: Vergrößerte Darstellung der Abbildung 22 - Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur im System W-C-Co-Cu mit einem WC-Binderverhältnis von 90:10 im Vergleich zu 72:28; beide Binder wiederum im Verhältnis 75:25 und 85:15; Als Referenz ist auch das System C-Co-Cu angegeben (blaue Linie)

In der Abbildung ist detaillierter zu erkennen, dass die Graphen mit dem Binderverhältnis 75Co:25Cu und die mit dem Verhältnis 85Co:15Cu ab einer Temperatur von rund 1100°C ident verlaufen, egal um welches WC-Binderverhältnis es sich handelt.

Diese graphische Veranschaulichung bestätigt das, was bereits bekannt ist: die Löslichkeit eines Stoffes in einem anderen Stoff ist eine Konstante, die von der Temperatur abhängig ist. Dies ist auch besser bekannt als das Löslichkeitsprodukt. Die

Kobaltphase kann nur jenen Masseprozentanteil an verschiedenen Komponenten lösen bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes ist temperaturabhängig. Je höher die Temperatur, desto mehr kann sich lösen.

Die Löslichkeit in der Kobaltphase ist demnach bei einer gewissen Temperatur immer konstant, dennoch wird sich in Summe in jenem System mit dem höheren Binderanteil mehr Kohlenstoff in der Kobaltphase lösen als in dem System mit weniger Binderanteil.

Dazu zeigt folgende Abbildung 24 die Menge an gelösten Kohlenstoff in der Kobaltphase, beispielhaft für die Systeme W-C-Co-Cu, mit WC-Binderanteilen von 72:28 und 90:10, beide mit einem Binderverhältnis von 75Co:25Cu.

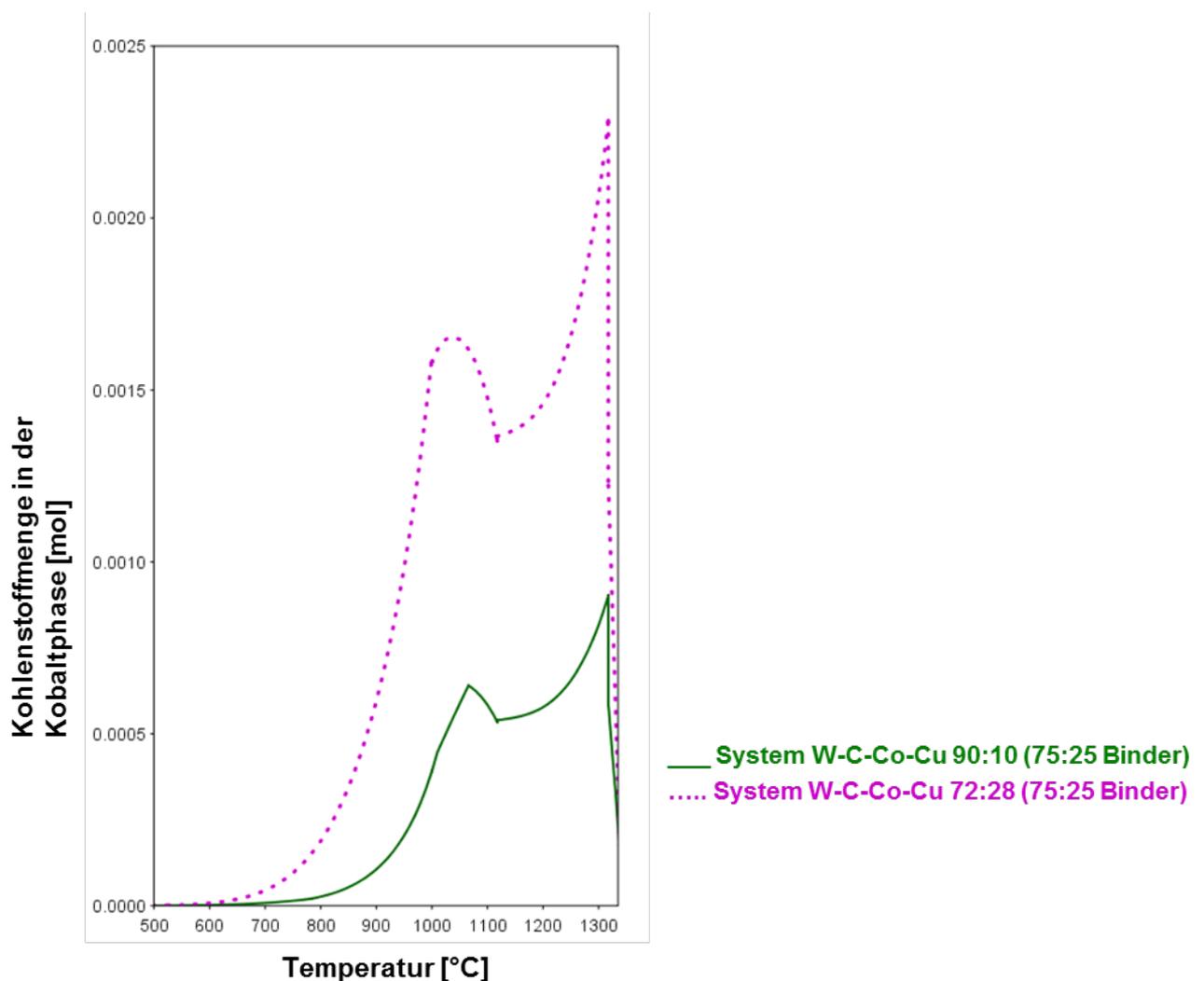


Abbildung 24: Kohlenstoffmengen in der Kobaltphase in Systemen mit 28 m% und 10 m% Binder, mit je einem Binderverhältnis von 75Co:25Cu

Daraus lässt sich schließen, dass sich im System mit mehr Binder auch mehr Kohlenstoff löst, in beiden Systemen jedoch ist die maximale Löslichkeit an Kohlenstoff in der Kobaltphase erreicht. Das heißt, es befindet sich genügend Kohlenstoff im System, die Kobaltphase ist mit den bereits gegebenen Daten an Wolfram, Kohlenstoff, Kobalt und Kupfer ausgiebig versorgt.

Wenn das System mit den gegebenen Daten nicht ausreichend mit Kohlenstoff versorgt wäre, würde der Graph einen „Knick“ aufweisen. Dies wird bereits in Abbildung 2 gezeigt. Um keinen Kohlenstoffunterschuss im System zu erreichen, muss das Verhältnis des Kohlenstoffs, der zur Verfügung steht für Bindungen und Lösung in der Kobaltphase, mit der Menge an Binder zusammenpassen.

Dazu zeigt Abbildung 25 die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in den Systemen WC-Binder mit erhöhtem Bindergehalt mit WC-Binderverhältnissen von 50:50, 60:40 und den bereits bekannten Verhältnissen 72:28 und 90:10 als Referenz. Außerdem ist ein Extremfall von 99 m% Binder eingezeichnet. Alle fünf Graphen sind in einem Binderverhältnis von 90Co:10Cu berechnet, um sich in dem Bereich der erhöhten Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase, wie laut Abbildung 12 zu sehen, zu befinden. In den Systemen mit hohem Bindergehalt löst sich natürlich eine höhere Menge an Kohlenstoff als in den Systemen mit weniger Binder, wie folgende Abbildung 25 ebenfalls zeigt.

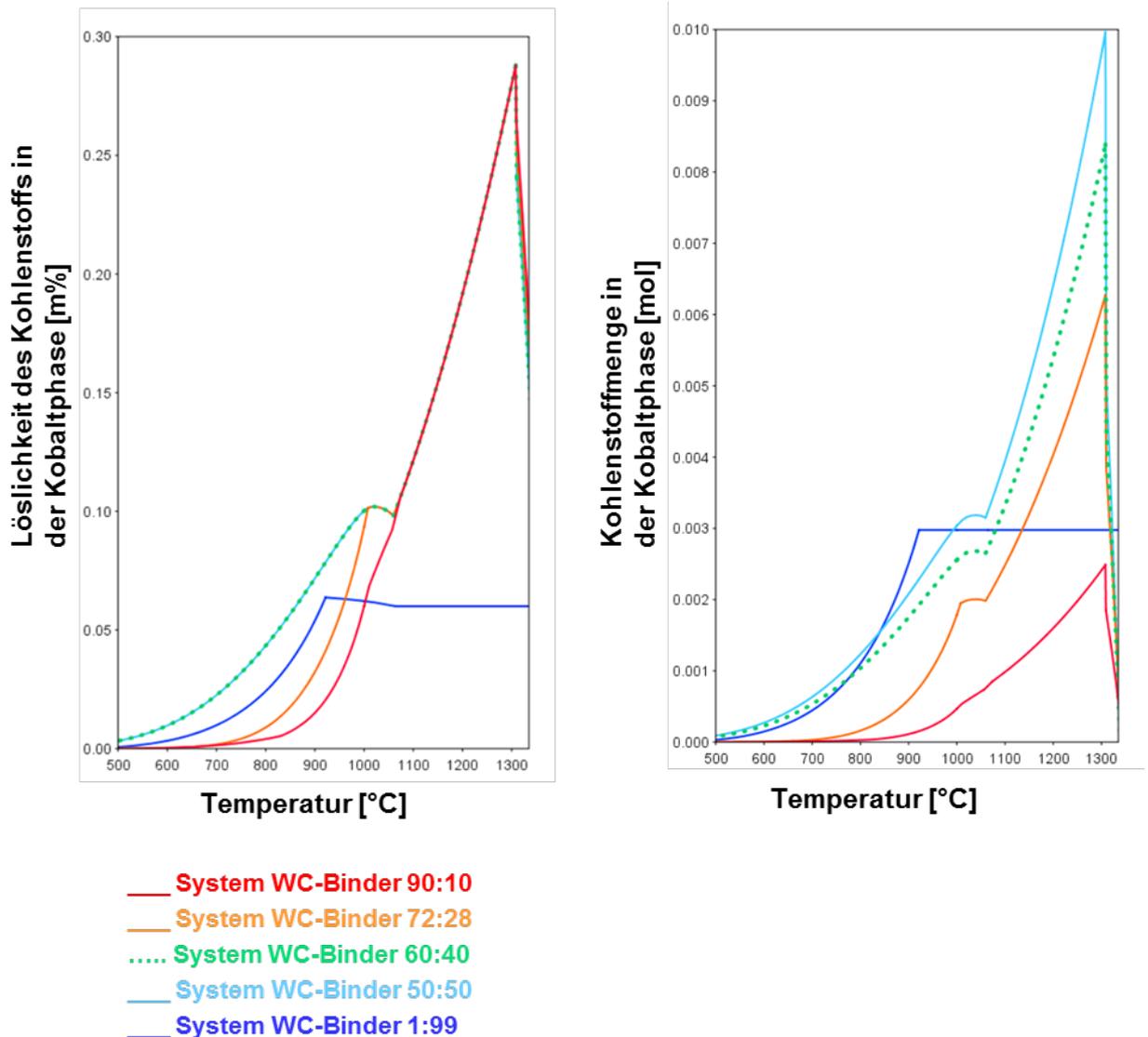


Abbildung 25: links – Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur in WC-Binder-Systemen mit erhöhtem Bindergehalt; rechts - Kohlenstoffmengen in der Kobaltphase in WC-Binder-Systemen mit erhöhtem Bindergehalt; alle eingezeichneten Systeme sind in einem Binderverhältnis von 90Co:10Cu

In allen Fällen, außer dem Extremfall 1WC:99Binder, ist trotz des erhöhten Bindergehaltes das System durch das Wolframcarbid mit genügend Kohlenstoff versorgt. Erst der Extremfall zeigt, dass es Gehalte an Wolframcarbid gibt, die keine ausreichende Kohlenstoffversorgung mehr garantieren.

Das rechte Diagramm in Abbildung 25 zeigt wieder den bestätigenden Trend, dass sich mehr Kohlenstoffmenge löst, je mehr Binder im System vorhanden ist.

Interessant ist auch zu wissen, ab wann der Bindergehalt theoretisch zu groß ist, sodass nicht mehr genügend Wolframcarbid vorhanden ist, um im Binder in Lösung zu gehen. Dafür werden weitere erhöhte Bindergehalte angenommen: WC-Binder in einem Verhältnis von 50:50 als Referenz aus letzter Abbildung 25, weiters 30:70, 10:90 und wieder 1:99. Alle vier Graphen sind wiederum in einem Binderverhältnis von 90Co:10Cu

berechnet. Auch wird gezeigt, dass die gelöste Kohlenstoffmenge im Binder mit der Bindererhöhung zunimmt. Beide Diagramme sind in folgender Abbildung 26 dargestellt.

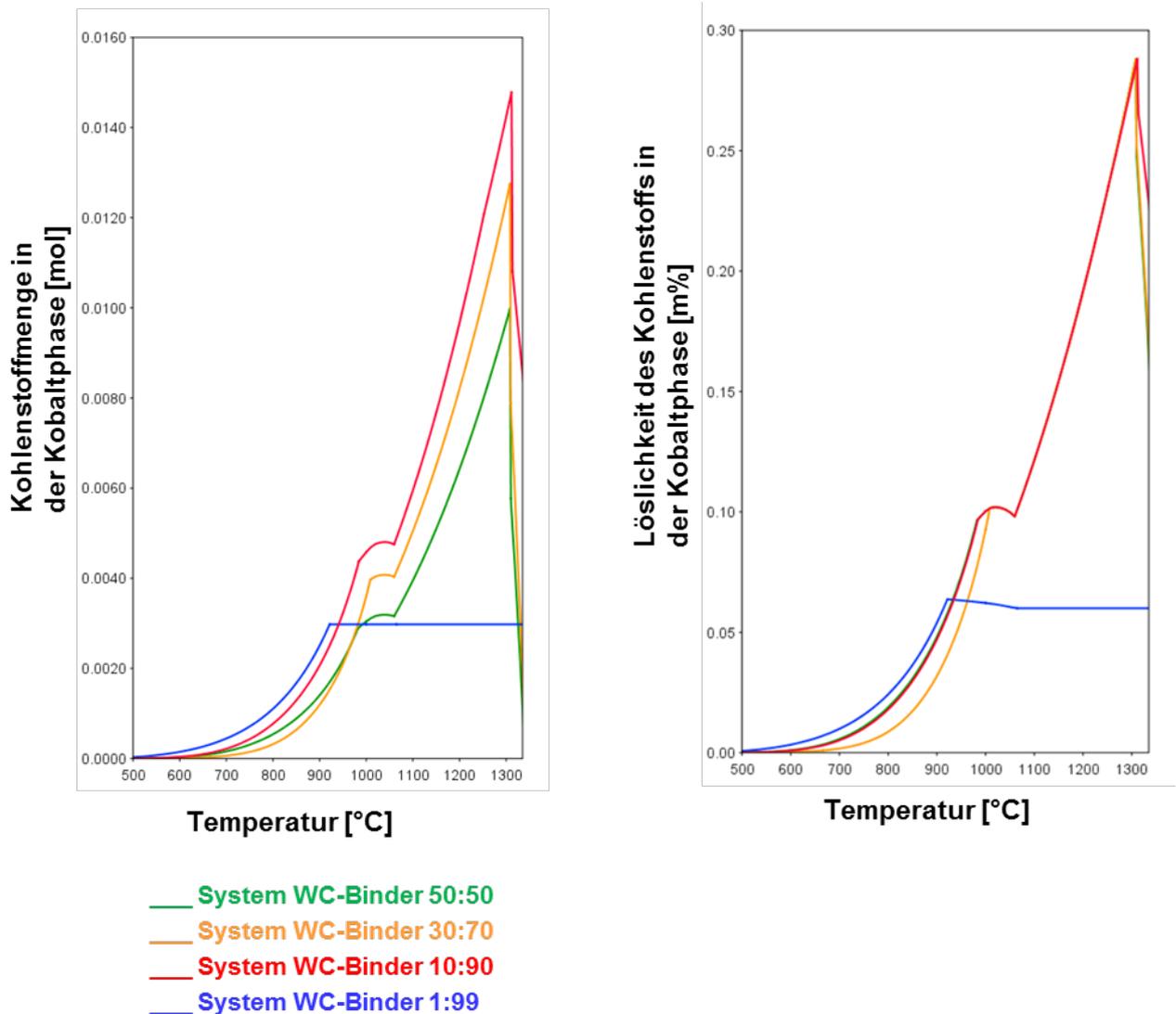


Abbildung 26: links - Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur in WC-Binder-Systemen mit extrem erhöhtem Bindergehalt; rechts - Kohlenstoffmengen in der Kobaltphase in WC-Binder-Systemen mit extrem erhöhtem Bindergehalt; alle eingezeichneten Systeme sind in einem Binderverhältnis von 90Co:10Cu

Wie aus vorangegangener Abbildung 26 herauszulesen ist, ist in dem System mit einem WC-Binderverhältnis von 10:90 noch ausreichend Kohlenstoff vorhanden, der sich in der Kobaltphase löst, sodass die maximale Löslichkeit erreicht werden kann. Beim Extremfall 1WC:99Binder ist dies nicht mehr der Fall. Dies zeigt sich durch einen Knick im Graphen. Demnach liegt zwischen den Verhältnissen 10:90 und 1:99 das kritische WC-Binderverhältnis, bei dem das System nicht mehr genügend mit Kohlenstoff aus dem sich lösenden Wolframcarbidgehalt in der Kobaltphase versorgt wird.

Auch hier zeigt sich wieder der Trend, der bereits in Abbildung 24 und Abbildung 25 bestätigt wird: mit erhöhtem Bindergehalt löst sich in Summe mehr Kohlenstoff in der Kobaltphase. In allen Fällen, egal mit welcher Bindermenge – außer im Extremfall! – sind die Systeme ausreichend mit Kohlenstoff versorgt.

2.4 Simulation von Diamantzugabe

Aufgrund der vorigen Erkenntnisse kann gesagt werden, dass in den vorangegangenen Berechnungen bereits mit einem Überschuss an Kohlenstoff gerechnet wird. Dies zeichnet sich durch einen vollständigen Graphenverlauf der Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase aus. Demnach sollte eine gezielte Berechnung an Kohlenstoffüberschuss an 5 m%, der eine Zugabe an Diamanten als weitere Kohlenstoffquelle simulieren soll, keine Auswirkungen auf die Kohlenstoffaufnahme in die Kobaltphase haben. Folgende Tabelle 1 zeigt die WC/Binder-Diamant-Systeme, die in den Graphen in Abbildung 27 abgebildet werden. Die Auswahl der Systeme bezieht sich in Hinblick auf technisch mögliche (relevante) Anwendungen.

Tabelle 1: ausgewählte WC/Binder + Diamant Systeme für die Simulationsberechnungen an Diamantzugabe als mögliche zusätzliche Kohlenstoffquelle

				Binder 75:25		Binder 85:15	
WC-Binderverhältnis 72:28							
WC-Binder	95	WC	68,4	W	64,2	64,2	
		Binder	26,6	C	4,2	4,2	
Diamant	5			Cu	6,7	4,0	
	100			Co	20,0	22,6	
					95,0	95,0	
WC-Binderverhältnis 90:10							
WC-Binder	95	WC	85,5	W	80,3	80,3	
		Binder	9,5	C	5,2	5,2	
Diamant	5			Cu	2,4	1,4	
	100			Co	7,1	8,1	
					95,0	95,0	

Die Binderverhältnisse 75:25 und 85:15 werden gewählt, da man sich mit 75Co:25Cu im und mit 85Co:15Cu an der Grenze des Löslichkeitsplateaus befindet.

Um nun zu bestätigen, dass theoretisch eine gezielte Überschussberechnung an Kohlenstoff keine Auswirkungen auf den Graphenverlauf vorangegangener

Berechnungen hat, zeigt folgende Abbildung 27 (links). Auch ist hier wieder die aufgenommene Kohlenstoffmenge im Kobalt abgebildet (rechts).

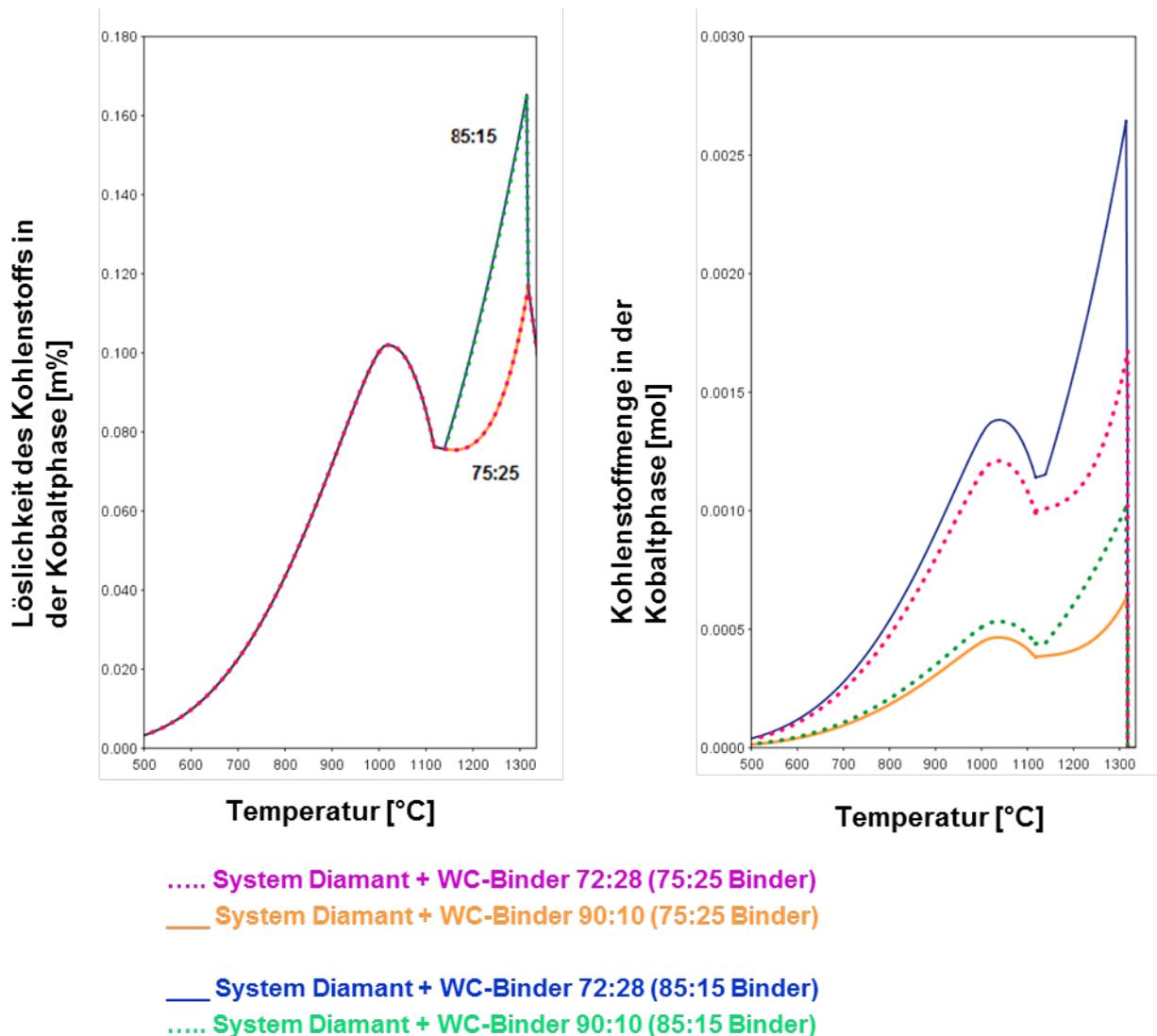


Abbildung 27: links - Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase in Abhängigkeit von der Temperatur in ausgewählten WC-Binder-Diamant-Systemen; rechts - Kohlenstoffmengen in der Kobaltphase in ausgewählten WC-Binder-Diamant-Systemen

Vergleicht man nun Abbildung 22 mit dem linken Diagramm in voriger Abbildung 27 sieht man, dass diese beiden Diagramme mit den Graphenverläufen deckungsgleich sind. Es wird daher bestätigt, dass bei bereits vorangegangenen Berechnungen mit einem Kohlenstoffüberschuss gerechnet wird.

Es ist berechtigt zu fragen, weshalb bei den *ThermoCalc* Berechnungen zur Simulation der Diamantzugabe nicht einfach mit einer Diamantphase gerechnet wird. Dies scheint im ersten Moment die naheliegendste Wahl zu sein. Diamant ist jedoch die metastabile Phase des Kohlenstoffs, er wandelt sich erst bei 1500°C unter Luftabschluss in den thermodynamisch stabileren Graphit um [5]. *ThermoCalc* basiert auf thermodynamischen

Daten, die in Systemen im Gleichgewicht stehen und versucht auf dieser Grundlage, gewünschte Diagramme zu errechnen. Da der Diamant nun thermodynamisch metastabil ist, rechnet *ThermoCalc* von sich aus mit keiner Diamantphase. Würde man jedoch explizit den Auftrag geben, mit einer Diamantphase zu rechnen und *ThermoCalc* darauf ausgelegt ist, dem Anwender/der Anwenderin Ergebnisse zu den gewünschten Anfragen zu liefern, würde in den Diagrammen eine Diamantphase mit dargestellt werden, die jedoch ohne Wechselwirkung mit dem gewünscht errechnetem System steht. Somit wäre die Simulation der Diamantzugabe mit einer definierten Diamantphase wertlos und es ist sinnvoller, die Diamantzugabe in Form eines Überschusses an Kohlenstoff zu simulieren.

2.5 Phasendiagramme für ausgewählte Binderkompositionen

Basierend auf Ergebnissen und Erkenntnissen der letzten Unterkapitel 2.1 bis 2.4 hat sich herausgestellt, dass das WC-Binderverhältnis in Verbundwerkstoffen der Art WC-CoCu plus eventueller Diamanteinlagerungen auf die Kohlenstofflöslichkeit im Binder keine entscheidende Rolle hat, jedoch aber die Zusammensetzung innerhalb des Binders. Aufgrund dieser Vorabberechnungen wurde eine Auswahl an Binderkompositionen getroffen, die es sich lohnt, näher zu betrachten.

Die Binderzusammensetzungen an Kobalt und Kupfer wurden so gewählt, sodass man sich zum einen im Löslichkeitsplateau, einmal an der Grenze und einmal in einem Bereich von großer Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase befindet. Hierbei soll nochmals auf Abbildung 12 verwiesen werden.

Um bereits auf weitere mögliche technologische Anwendungen Bezug zu nehmen, wird in den kommenden Simulationen ein WC-Binderverhältnis von 90:10 angenommen, da 10 m% Binder durchaus bereits in technologischen Anwendungen zum Tragen kommt. Im Weiteren wird nicht mehr explizit das WC-Binderverhältnis erwähnt, es wird immer als 90:10 angenommen, es sei denn, es bedarf einer genaueren Erklärung des Verständnisses wegen.

Tabelle 2 listet die betrachteten Binderkompositionen des 10 m% Binderanteils auf, um einen Überblick zu verschaffen:

Tabelle 2: Auflistung der Binderkompositionen

alle Systeme im WC-Binderverhältnis 90:10		
Zusammensetzung des 10 m%-Binderanteils		
Kobalt	Kupfer	
100	0	als Referenz
95	5	↓ steigender Kupfergehalt
85	15	
75	25	

Mit dem Berechnungsprogramm *ThermoCalc* werden nun Phasendiagramme der Systeme aus Tabelle 2 erstellt, die im Folgenden gezeigt werden. Sie sollen helfen, die Vorgänge in den einzelnen Systemen besser zu verstehen, mögliche Vorgangsweisen in der praktischen Arbeit besser auswählen und anschließend analytische Ergebnisse und Ergebnisse der metallographischen Untersuchung besser interpretieren zu können.

Hier soll nochmals erwähnt werden, dass theoretische Berechnungen mit *ThermoCalc* einen möglichen Trend aufzeigen und mit Ergebnissen aus praktischen Arbeiten durchaus differieren können. Nichtsdestotrotz lohnt es sich, diese Phasendiagramme vorab mithilfe bereits bekannter thermodynamischer Erkenntnisse zu erstellen und somit die Systeme besser kennen zu lernen.

Beginnend mit dem Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 90:10 mit 100% Kobalt wird anschließend, wie laut Tabelle 2, die Entwicklung des Diagramme betrachtet, die sich durch steigende Substitution des Kobalts durch Kupfer, also durch einen steigenden Kupfergehalt im Binder, ergibt.

2.5.1 Phasendiagramm WC-Binder mit 100% Kobalt

Folgende Abbildung 28 zeigt das Phasendiagramm WC-Co mit 100 % Kobalt im Binder.

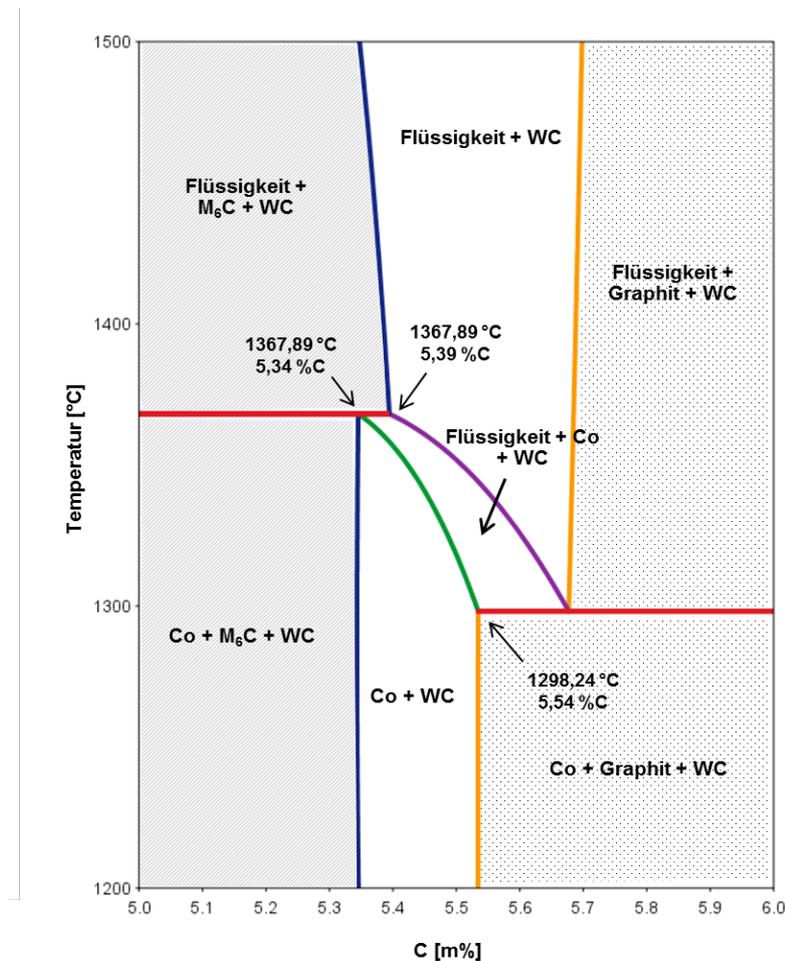


Abbildung 28: Phasendiagramm WC-Co mit 100% Kobalt, WC-Binder Verhältnis 90:10

Das Phasendiagramm stellt das System WC-Binder in einem fixierten Verhältnis (in diesem Fall 90:10) dar. Auf der y-Achse ist die Temperatur aufgetragen, auf der x-Achse kann man die mögliche Menge an Kohlenstoff im System variieren, um zu sehen, ab welchem Kohlenstoffgehalt man sich in dem Bereich der Karbidbildung befindet und ab wann es zu Kohlenstoffausscheidungen kommt.

Die Phasen mit Karbiden sind grau, jene Phasen mit Graphitausscheidungen punktiert hinterlegt. Die weißen Bereiche zeigen die Breite des Kohlenstofffensters. Diese Gestaltung findet sich auch in den weiteren Phasendiagrammen wieder.

Das Kohlenstofffenster reicht von 5,34 bis 5,54 m% Kohlenstoff, in dem sich flüssige Kobaltphase neben Wolframcarbid, beziehungsweise bei tieferen Temperaturen dann festes Kobalt neben Wolframcarbid bildet, mit einem Phasenübergang, bei dem bereits flüssiges Kobalt neben noch festem Kobalt und Wolframcarbid vorliegt. Weiters sind in dem Diagramm an eben diesen markanten Punkten neben den Kohlenstoffgehalten auch die Temperaturen angegeben.

2.5.2 Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 95Co:5Cu

Dieses Binderverhältnis von Kobalt und Kupfer liegt außerhalb des Löslichkeitsplateaus, in dem Bereich einer hohen Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase (vergleiche dazu Abbildung 12).

Folgende Abbildung 29 zeigt nun das Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis des Binders 95Co zu 5Cu.

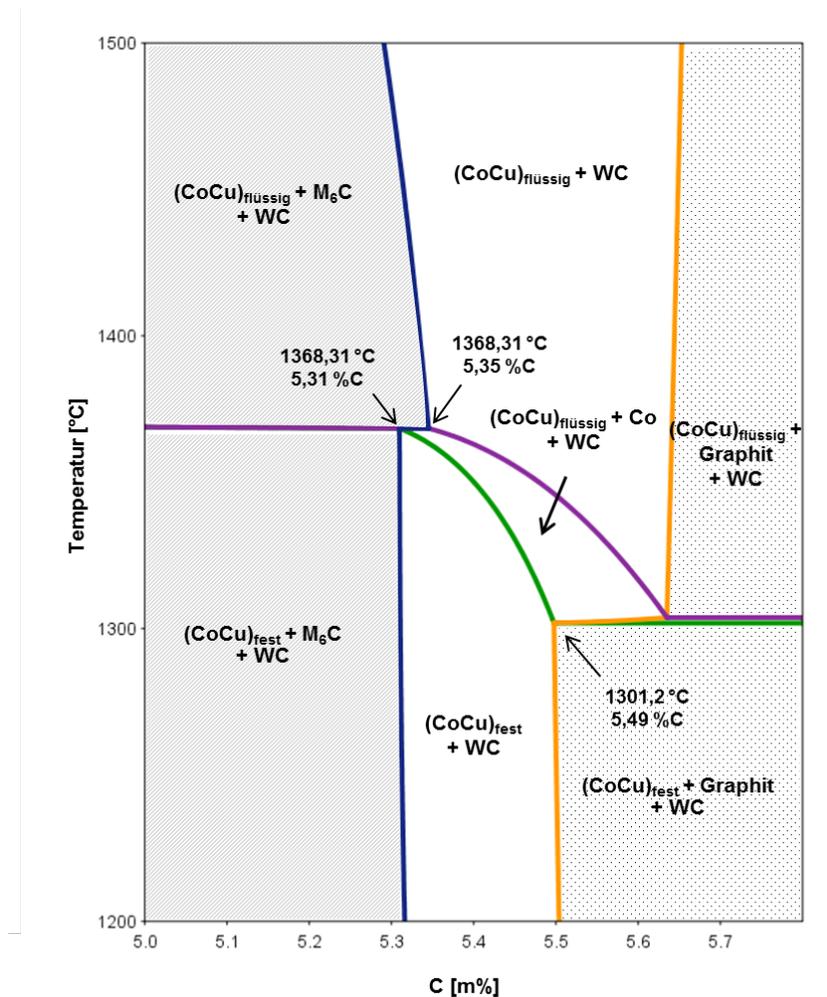


Abbildung 29: Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 95Co:5Cu

Es ist zu erkennen, dass sich das Kohlenstofffenster leicht nach links zu geringeren Kohlenstoffgehalten verschiebt und eine Spur enger wird (von vormals 0,2 zu 0,18 Kohlenstoffgehaltsunterschied). Die Temperaturen verschieben sich ebenfalls leicht zu höheren Werten.

Der geringe Kupferanteil ist zur Gänze in der Kobaltphase gelöst. Dies ist zu erkennen, da sich an der Anzahl der sich bildenden Phasen im direkten Abgleich mit Abbildung 28 keine Änderungen ergeben. Zu erkennen ist jedoch, dass bei höheren Kohlenstoffgehalten eine weitere Phase sich beginnt zu eröffnen.

2.5.3 Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 85Co:15Cu

Mit diesem Binderverhältnis liegt man an der Grenze zu dem Löslichkeitsplateau, wie in Abbildung 12 ersichtlich.

Folgende zeigt das Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 85Co zu 15Cu.

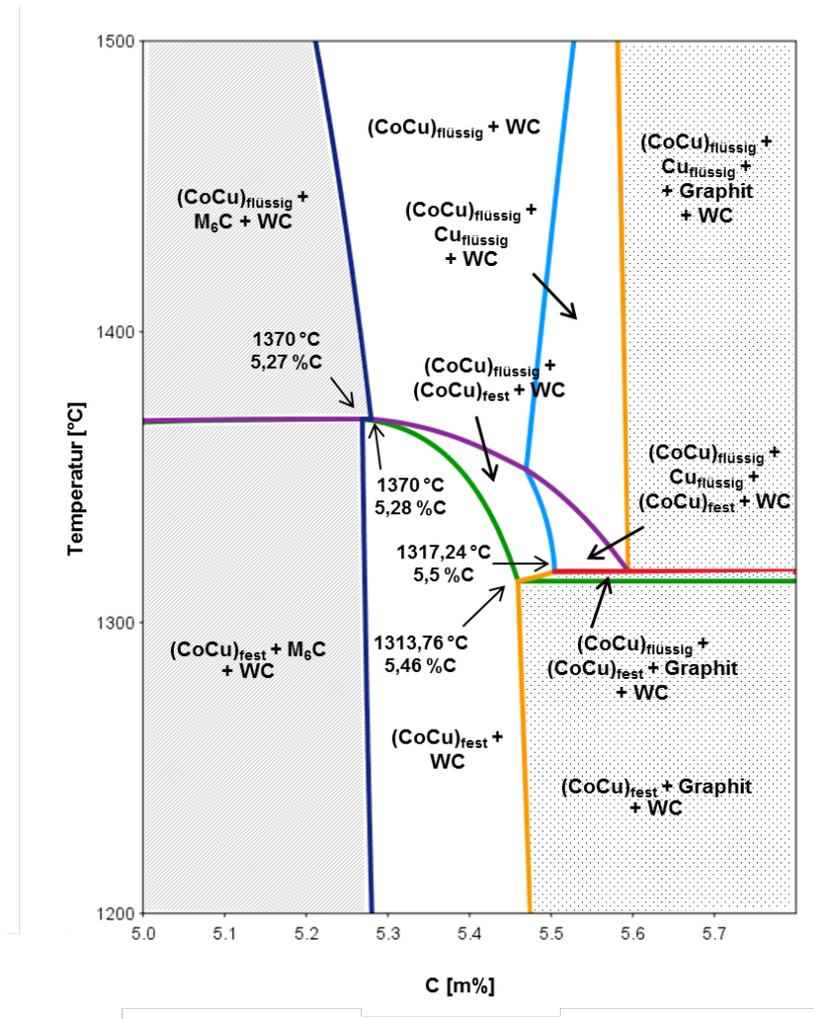


Abbildung 30: Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 85Co:15Cu

Auf den ersten Blick ist gleich zu erkennen, dass sich zwei weitere Phasen gebildet haben, basierend auf der Bildung einer flüssigen Zweitphase aus Kupfer, die sich durch das Kohlenstofffenster zieht. Außerdem öffnet sich die Phase bei erhöhten Kohlenstoffgehalten immer weiter auf und kann hier auch bereits benannt werden, was bei dem Phasendiagramm von WC-CoCu im Verhältnis von 95Co zu 5Cu aus Abbildung 29 noch nicht möglich war. Die eutektische Reaktion wird in einem kleinen Temperaturbereich ein wenig beeinflusst.

Interessant zu sehen ist hier, dass es den Anschein macht, dass sich ab einem Gehalt von 5,5 %C und ab einer Temperatur von rund 1317°C eine Zweitphase an flüssigem

Reinkupfer (blaue Linie) ausbildet. Das erstellte Phasendiagramm beschreibt erneut die „Problematik der zweiten Reinkupferphase“, wie bereits in Abbildung 18 diskutiert. Die Theorie besagt, dass Kohlenstoff und Kupfer bis zu einem gewissen Kohlenstoffgehalt gleichzeitig in der Kobaltphase gelöst sind, befindet sich zu viel Kohlenstoff im System, wird das Kupfer, das außerdem auch keine gute Affinität zu Kohlenstoff hat, aus der Kobaltphase verdrängt und bildet eine zweite Reinkupferphase aus. Wie bereits erwähnt, ist die Anwesenheit dieser zweiten Reinkupferphase in Frage zu stellen, da die Daten, auf denen sich die Berechnung der Phasendiagramme beruht, nicht vollständig zu sein scheint.

Das Kohlenstofffenster verschiebt sich wieder etwas nach links zu geringeren Kohlenstoffgehalten und die Kohlenstoffdifferenz zwischen unterem Ende und oberem Ende des Kohlenstofffensters liegt bei 0,19, also zwischen den Differenzwerten von Abbildung 28 und Abbildung 29. Die Temperaturen verschieben sich auch leicht zu höheren Werten.

2.5.4 Phasendiagramm WC-Binder im Verhältnis 75Co:25Cu

Mit einem Kupferanteil im Binder von 25% befindet man sich im Löslichkeitsplateau, wie in Abbildung 12 ersichtlich ist.

Wie bereits aus dem Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 85Co:15Cu zu sehen war, bilden sich mit steigendem Kupferanteil im Binder neue Phasen aus. Abbildung 31 zeigt das Phasendiagramm des Systems WC-Binder in einem Binderverhältnis von 75Co zu 25Cu.

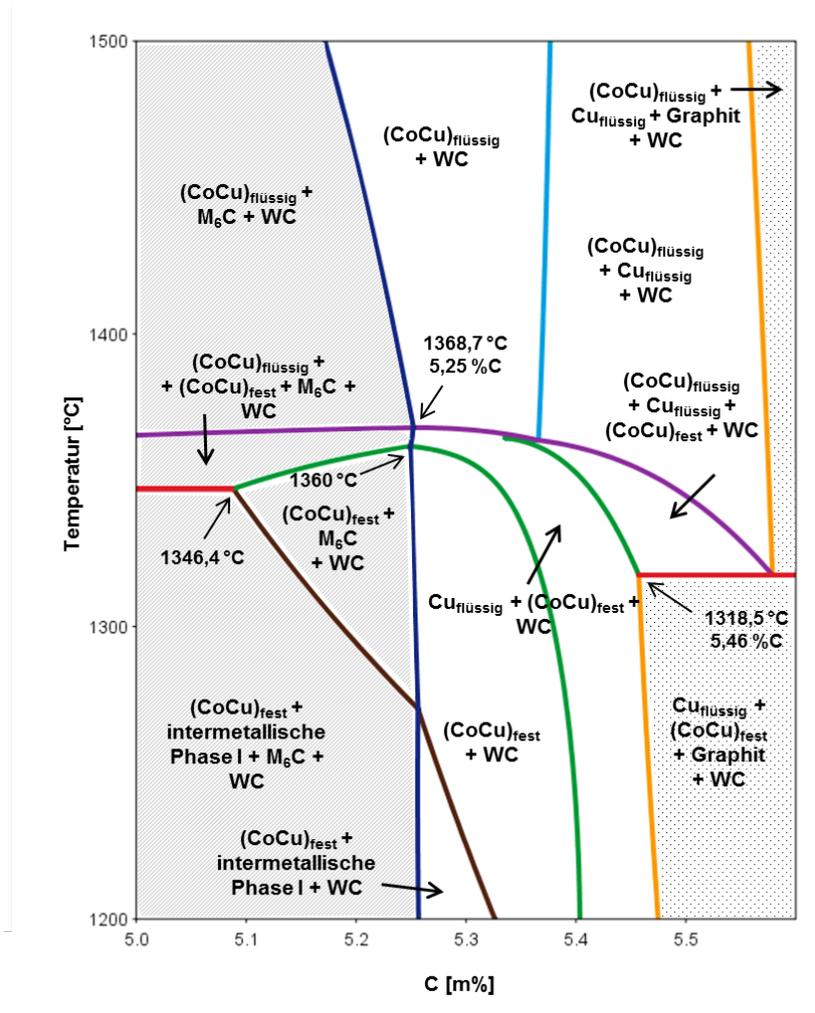


Abbildung 31: Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 75Co:25Cu

Das Kohlenstofffenster öffnet sich leicht, die Temperaturen verschieben sich zu leicht höheren Werten als in Abbildung 30.

Der Übergang von flüssiger Kobaltphase in feste Phase folgt hier wieder einer eutektischen Reaktion. Der Kupferanteil ist mittlerweile so hoch, sodass die (vermeintliche) zweite Reinkupferphase permanent als Flüssigkeit nebenbei vorliegt. Diese Zweitphase tritt bereits im Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 85Co:15Cu auf und wird – wenn tatsächlich vorhanden - mit steigendem Kupferanteil auch nicht weniger werden. Ansonsten bleibt die Anzahl der Phasen ab einem Kohlenstoffgehalt von 5,3 m% im Vergleich mit Abbildung 30 gleich, es kommt keine weitere Phase hinzu.

Jedoch ist zu sehen, dass bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten im Bereich der Karbidbildung sich drei neue Phasen eröffnen, wobei zwei davon durch das Auftreten einer intermetallischen Phase charakterisiert ist.

Um das Phasendiagramm aus Abbildung 31 zu vereinfachen, da es in Frage zu stellen ist, ob tatsächlich eine intermetallische Phase entsteht, wird in folgender Abbildung 32 im Phasendiagramm gezielt diese intermetallische Phase bei den Berechnungen exkludiert.

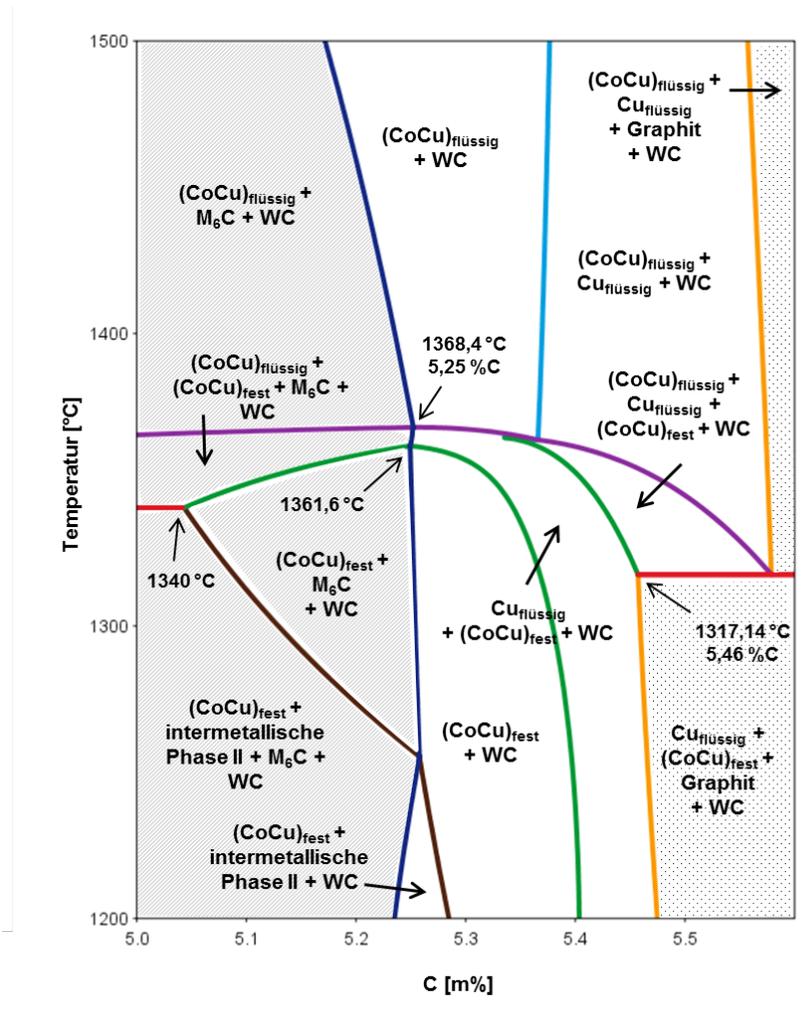


Abbildung 32: Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 75Co:25Cu, exklusive intermetallischer Phase I

Auch bei gezielter Exkludierung der intermetallischen Phase bei der weiteren Berechnung gibt *ThermoCalc* erneut eine intermetallische Phase (hier beschriftet mit II) aus. Es ist aber auch zu erkennen, dass die Kohlenstoffgehalte und die Temperaturen an den markanten Punkten sich von Diagramm in Abbildung 31 auf Abbildung 32 nicht ändern. Das Kohlenstofffenster bleibt gleich und auch die Temperaturen ändern sich nicht.

Daher wurde eine weitere Berechnung angestellt, die auch diese zweite intermetallische Phase bei der Erstellung des Phasendiagramms ignoriert. Abbildung 33 zeigt das neu berechnete Phasendiagramm, exklusive intermetallischer Phase II.

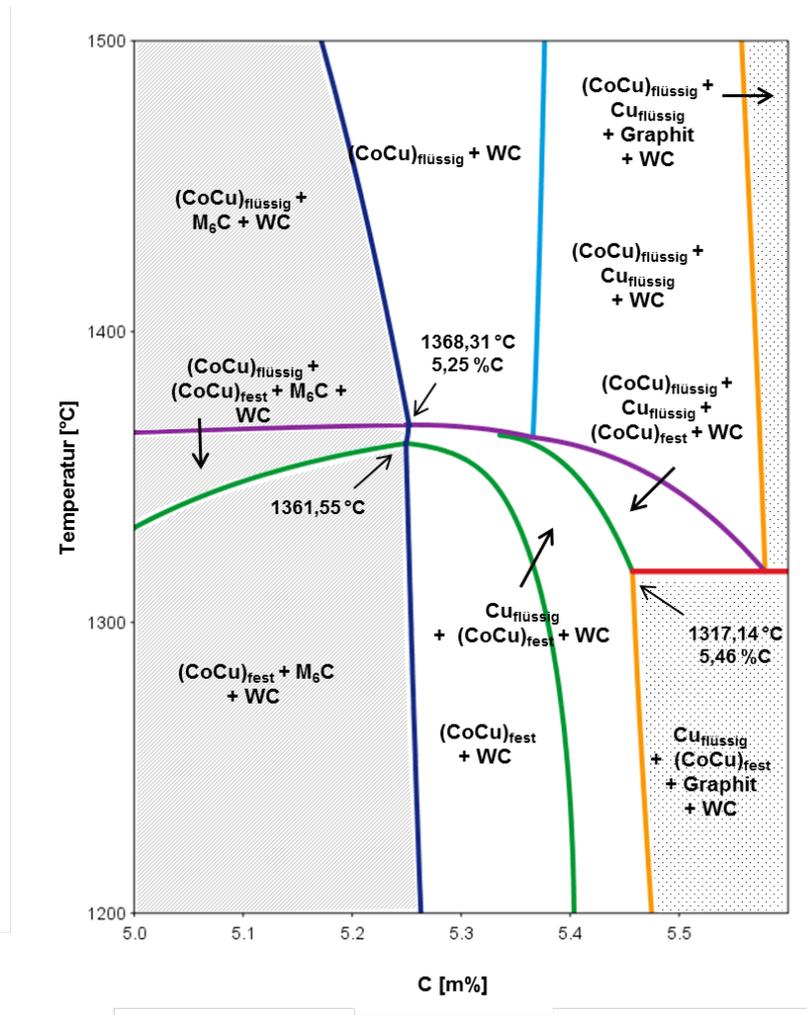


Abbildung 33: Phasendiagramm WC-CoCu im Verhältnis 75Co:25Cu, exklusive intermetallischer Phase II

Die beiden Phasen mit der intermetallischen Phase sind in dem neu berechneten Phasendiagramm aus Abbildung 33 nicht mehr ersichtlich. Das bedeutet, dass die Berechnungssoftware sehr wohl Daten als Grundlage hat, die dieses System ohne das Auftreten von etwaigen intermetallischen Phasen berechnen und belegen können. Ein Vergleich der Kohlenstoffgehalte und Temperaturen mit Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigt, dass sich keine Änderungen ergeben. Somit kann davon ausgegangen werden, dass man das vereinfachte Phasendiagramm aus Abbildung 33 durchaus als Ausgangsbasis für praktische Arbeiten und weitere Interpretationen daraus heranziehen kann.

2.6 Zusammenfassung *ThermoCalc*

Die Berechnungen, die auf theoretischen, thermodynamischen, idealen Zuständen basieren, nehmen an, dass in den WC-Binder-Systemen genügend „eigener“ Kohlenstoff vorhanden ist, der sich in der Kobaltphase löst. Löst sich Wolframcarbide in der Kobaltphase auf, sinkt somit die Tendenz, extra zugeführten Kohlenstoff, in Form von Diamanten, aufzunehmen.

Es wird durch die Berechnungen gezeigt, dass die Theorie besagt, dass eine Diamantzugabe als zusätzliche Kohlenstoffquelle die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase nicht beeinflusst. Es kann mehr Kohlenstoff zugeführt werden, es wird sich an den Löslichkeiten nichts ändern, da das System bereits selbst durch das sich in der Kobaltphase lösende Wolframcarbide genügend Kohlenstoff mit sich bringt. Abbildung 18 zeigt diese angesprochenen Ergebnisse nochmal graphisch dar.

Weiters zeigt die Theorie, dass zuerst das Wolframcarbide in Lösung geht, bevor sich extra zugeführter Kohlenstoff aus einer anderen Quelle in der Kobaltphase löst.

Abbildung 12 und Abbildung 19 (links) stellen zwei wichtige Erkenntnisse dieser theoretischen Arbeit dar. Abbildung 12 zeigt die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Kobaltphase bei 1300°C in Abhängigkeit des Kupferanteils im Binder, für die beiden Extremfälle C-Co-Cu, ohne jegliches Wolfram aber mit genügend Kohlenstoff, und W-C-Co-Cu mit genügend Wolframcarbide und somit Kohlenstoff aus „eigener Quelle“. Abbildung 19 zeigt denselben Sachverhalt bei einer Temperatur von 1400°C dar. Die Theorie besagt, dass man sich bei praktischen Arbeiten in diesem, von beiden Extrema begrenztem, Rahmen befinden wird. Beide Abbildungen zeigen, dass man sich ab einer gewissen Kupfermenge im Binder in einem Löslichkeitsplateau befindet. Um es salopp zu sagen: mehr Kupfer im System birgt tendenziell nicht weniger Kohlenstofflöslichkeit im Binder.

Weiters wurde gezeigt, dass die Binderzusammensetzungen relevant sind, jedoch nicht das WC-Binder Verhältnis. Die Graphen mit denselben Binderkompositionen verlaufen gleich, unabhängig von dem WC-Binder Verhältnis, wie in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt.

Es wurden drei Binderkompositionen gewählt anhand derer fixer Einstellung im Berechnungsprogramm *ThermoCalc* Phasendiagramme für die Systeme WC-Binder mit eben diesen drei Binderzusammensetzungen berechnet wurden. Das WC-Binder Verhältnis wird immer als 90:10 angenommen, die Zusammensetzung innerhalb des Binders variiert von 95Co:5Cu, über 85Co:15Cu bis hin zu 75Co:25Cu.

Abbildung 28 zeigt das Phasendiagramm mit einem Binder von 100% an Kobalt als Referenz für die Entwicklung der Phasendiagramme mit steigender Substitution des Kobalts durch Kupfer im Binder.

Es kann gesagt werden: mit steigendem Kupferanteil im Binder verschiebt sich das Kohlenstofffenster leicht nach links zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten und die Breite des Kohlenstofffensters bleibt jedoch in allen drei Fällen der Bindervariationen ungefähr gleich. Die Temperaturen markanter Punkte erhöhen sich leicht, da mehr Kupfer im System die Kohlenstofflöslichkeit in der Kobaltphase sinken lässt. Das wiederum lässt

die Schmelztemperatur steigen, wie das Phasendiagramm C-Co in Abbildung 3 bereits zeigt.

Je höher der Anteil an Kupfer im Binder, desto eher bildet sich eine vermeintliche Zweitphase an Reinkupfer, da das Kobalt die gesamte Menge an Kupfer nicht mehr löst. Die tatsächliche Existenz dieser zweiten Reinkupferphase ist nur mit den erstellten Diagrammen aus *ThermoCalc* nicht vollständig geklärt. Bei den Berechnungen der Löslichkeit des Kohlenstoffs im Binder wurde sich jedoch immer auf die Löslichkeit in der Kobaltphase konzentriert, da hier eine erhöhte Kohlenstofflöslichkeit zu erwarten ist, im Gegensatz zu der Kupferphase, die keine bis kaum eine Affinität zu Kohlenstoff hat.

Bei der Binderzusammensetzung von 75Co:25Cu berechnet das System eine intermetallische Phase, die nach zweimaliger gezielter Exkludierung bei der erneuten Berechnung des Phasendiagramms nicht mehr aufscheint. Dieser Ausschluss der Phase bei den weiteren Berechnungen der Phasendiagramme hat interessanterweise keinen nennenswerten Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt und Temperaturen markanter Punkte im Phasendiagramm. Daher empfiehlt es sich, das „einfachere“ Phasendiagramm für Interpretationen heranzuziehen, mit dem Wissen, bei Unschlüssigkeiten auf jene Phasendiagramme inklusive der intermetallischen Phasen zurückgreifen zu können. Der thermodynamische Hinweis in der Berechnung der intermetallischen Phase kann jedoch durchaus darauf hinweisen, dass sehr wohl intermetallische Phasen auftreten, in der Praxis jedoch nicht, da die Kinetik womöglich zu schlecht ist.

Wie bereits oben erwähnt, verschiebt sich bei allen Phasendiagrammen mit Kupferanteil im Binder das Kohlenstofffenster nach links. Dies birgt folgendes in sich:

In einem WC-Binderverhältnis von 90 zu 10 ist die stöchiometrische WC-Zusammensetzung 84,5g Wolfram und 5,5g Kohlenstoff. Geht man nun davon aus, dass die erstellten Phasendiagramme korrekt berechnet sind, befindet man sich mit einer stöchiometrischen WC-Zusammensetzung bereits ab einem Binderverhältnis von 95Co:5Cu, wie laut Phasendiagramm in Abbildung 29, im Bereich der Graphitausscheidungen! Kupfer im System verschlechtert somit den Bereich des gewünschten Kohlenstoffbereichs, man bewegt sich absichtlich in den Bereich der Graphitausscheidungen hinein, die eigentlich im Sinne der Hartmetallherstellung keinesfalls gewünscht sind. Die Überlegung ist jedoch jene, dass trotz Kupfers und des in Kaufnehmens der Verschiebung in den Graphitausscheidungsbereich eine Verbesserung der Stabilisierung der zugeführten Diamanten als zusätzliche Verstärkungsphase erzielt wird.

Daher stellen sich für die praktischen Arbeiten und Versuche folgende Herausforderungen:

Scheidet sich nach metallographischer Untersuchung bei reinen WC-Binder Proben mit einer stöchiometrischen WC-Zusammensetzung trotz Phasendiagramms kein Graphit aus kann dies entkohlende Bedingungen im Ofen zur Grundlage haben. Entweder durch Sauerstoff in der Atmosphäre, der den Kohlenstoff aus dem System oxidativ entfernt oder der Kohlenstoff wird intern im System zur direkten carbothermischen Reduktion der Metalloxide (C+MeO) verwendet und man „wandert“ somit im Phasendiagramm nach

links und befindet sich in einer Phase ohne Graphitausscheidungen. Auch kann es natürlich sein, dass das erstellte Phasendiagramm nicht stimmt.

In den Phasendiagrammen ab einem Kupferanteil von 15% taucht eine zweite Reinkupferphase auf, die sich mit den anderen Berechnungen mittels *ThermoCalc* decken würde, wie bereits auf Seite 24 für Abbildung 18 beschrieben wurde. Die Richtigkeit der Anzeige des Vorhandenseins der Zweitphase kann jedoch im Zuge der Berechnungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung der WC/Diamant-MMCs

Die WC/Diamant-MMCs wurden nach der Pulvermetallurgie-Route, die die Prozessschritte Pulverherstellung, Pressen und Sintern inkludiert, hergestellt.

Alle Ansätze wurden auf ein WC-Binderverhältnis von 90:10 berechnet, innerhalb der 10 m% an Binder wurden wiederum unterschiedliche Binderkomposition an Kobalt und Kupfer gewählt. Auch wurden unterschiedliche Kupferpulver verwendet und eine WC-Co Reihe mit unterschiedlichem Überschuss an Kohlenstoff als Referenzreihe erstellt. Es soll abgeglichen werden, ob alleine durch die Zufuhr von zusätzlichem Graphit eine Graphitisierung der Diamanten verhindert werden kann. Von jeder Legierung wurde als Referenz auch eine WC-Binder-Probe ohne zusätzliche Diamanten erstellt.

3.2 Verwendete Pulver und Diamanten

Alle Pulver für die Herstellung der WC/Diamant-MMCs wurden im Zuge dieser Diplomarbeit selbst hergestellt. Im Folgenden werden die verwendeten Pulver und Diamanten angeführt und beschrieben.

3.2.1 Wolframcarbid

Das für die Versuche herangezogene Wolframcarbidpulver wurde von der Firma Wolfram Bergbau- und Hütten AG (Charge 220516) zur Verfügung gestellt. Es hat eine mittlere Korngröße von 2,32 μm , Abbildung 34 zeigt die dazugehörige Aufnahme unter dem Rasterelektronenmikroskop.

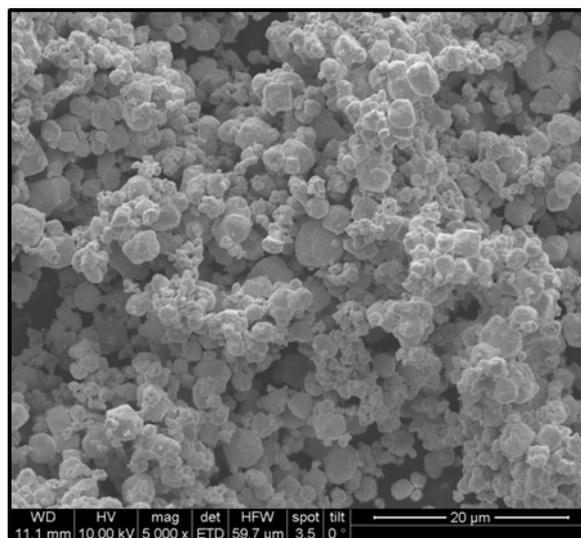


Abbildung 34: REM-Aufnahme des WC-Pulvers der Wolfram Bergbau- und Hütten AG (Charge 220516)

3.2.2 Kobalt

Abbildung 35 zeigt eine REM-Aufnahme des verwendeten Kobalts der Marke CoS 160 von der Firma OMG. Es hat eine mittlere Korngröße von 1,5 – 1,9 µm.

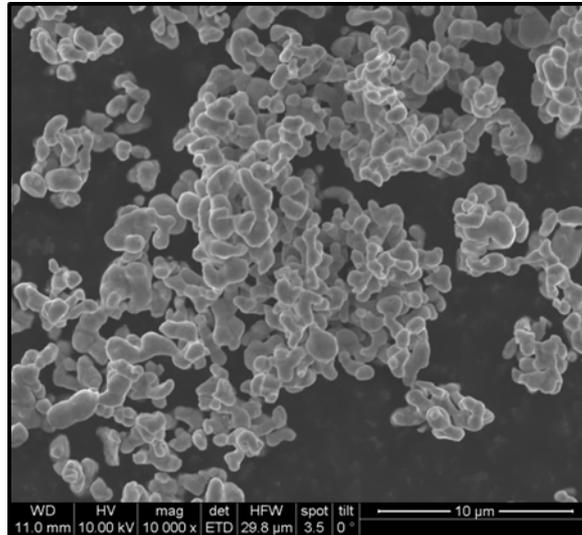


Abbildung 35: REM-Aufnahme des Co-Pulvers CoS 160

3.2.3 Kupfer

Für jene WC/Diamant-MMCs mit dem Alternativbinder CoCu wurden insgesamt drei Kupferpulver verwendet, die sich in Größe und Morphologie unterscheiden.

Für die ersten Versuche wurde Elektrolytkupfer des Typs Cu-Ch-Fm verwendet. In Abbildung 36 ist eine REM-Aufnahme des Kupferpulvers ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass das Kupfer dendritisches Wachstum aufweist.

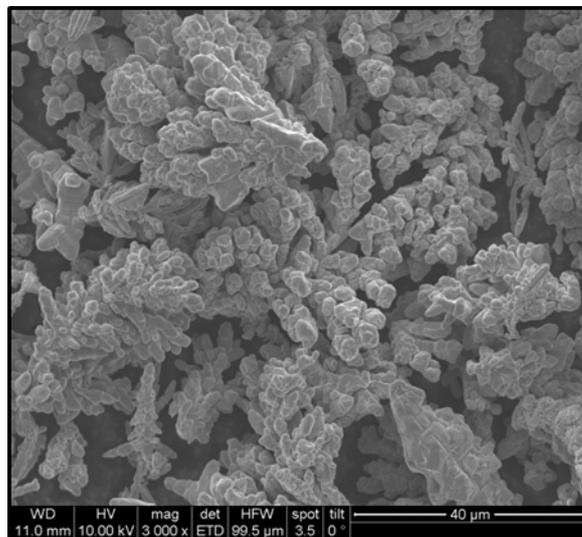


Abbildung 36: REM-Aufnahme des Cu-Pulvers Cu-Ch-Fm \triangleq Cu_{dendritisch} laut Tabelle 3

Weitere Proben wurden mit dem Feinkupferpulver Ecka MP 7200 hergestellt. Es weist eine durchschnittliche Teilchengröße von 2,5 – 3 μm und zeigt plattenförmiges Wachstum, wie aus Abbildung 37 entnommen werden kann.

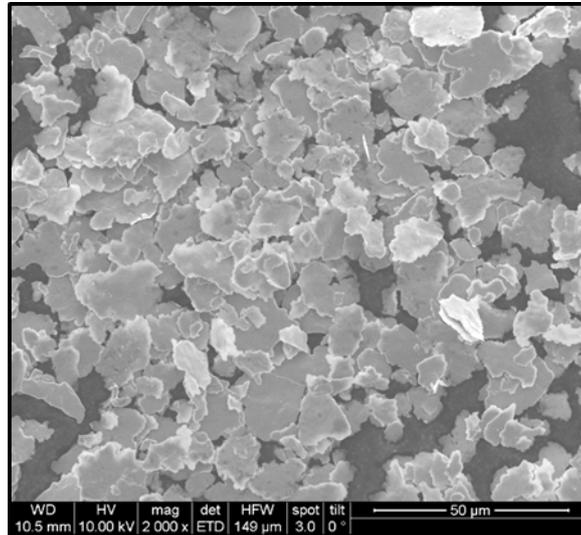


Abbildung 37: REM-Aufnahme des Cu-Pulvers Ecka MP 7200 \triangleq Cu_{plattenförmig} laut Tabelle 3

Der Großteil der Proben mit dem Binder CoCu wurde mit einem Feinfraktionkupferpulver mit der Bezeichnung sub- μCu hergestellt. Die mittlere Korngröße dieses Pulvers ist nicht bekannt, aus Abbildung 38 ist jedoch ersichtlich, dass es ultrafein ist im Vergleich zu den beiden voran beschriebenen Kupferpulvern.

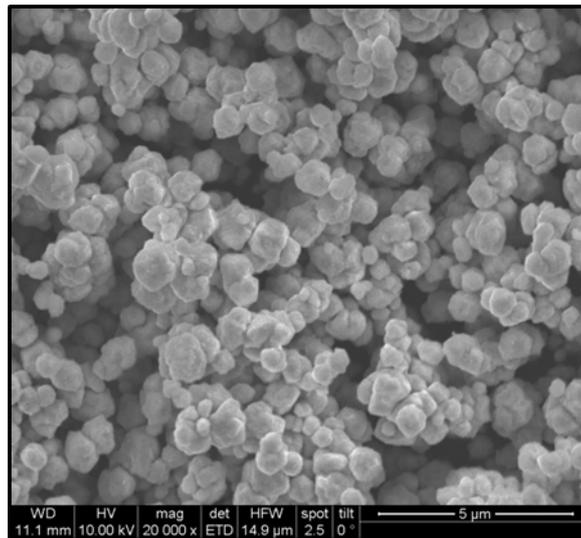


Abbildung 38: REM-Aufnahme des Cu-Pulvers sub- μCu \triangleq Cu_{Oxid} laut Tabelle 3

Die Farbe des Pulvers ist auch nicht mehr kupfrig-glänzend, sondern bereits ins Rotbräunliche gehend, was die Vermutung nahe legt, dass es bereits teilweise oxidiert ist. Eine Sauerstoffanalyse des Pulvers mit dem Gerät LECO TC 400 ergab, dass es

einen Sauerstoffgehalt von 2,4975% aufweist. Als Kalibration diente ein Eisen-Standard mit einem Sauerstoffgehalt von 1,09%, da kein entsprechender Kupfer-Standard mit solch hohen Sauerstoffgehalten zur Verfügung steht.

3.2.4 Graphit

Zur Erzeugung eines Kohlenstoffüberschusses in den WC-Co Proben wurde Graphit des Typs TIMREX KS 4 verwendet. Dabei handelt es sich um einen synthetisch hergestellten Graphit der Firma Imerys Graphite and Carbon Switzerland. Abbildung 39 zeigt eine Aufnahme unter dem Rasterelektronenmikroskop des verwendeten Graphits.

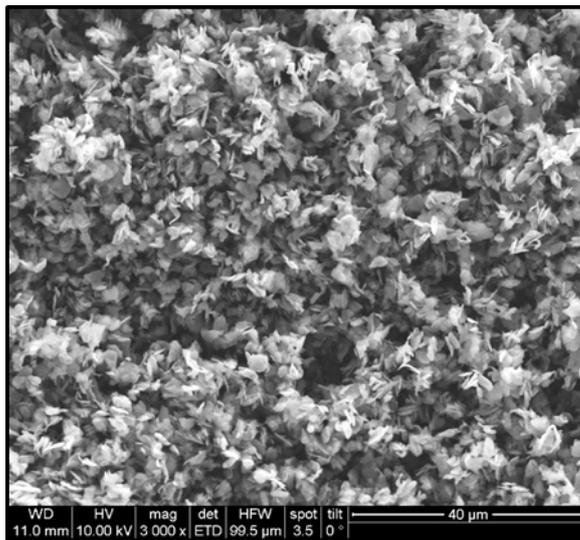


Abbildung 39: REM-Aufnahme des Graphits TIMREX KS 4

3.2.5 Diamanten

Jede WC/Diamant-MMC-Probenreihe wurde sowohl mit beschichteten Diamanten als auch mit Diamanten ohne Beschichtung durchgeführt.

Beide Diamantarten stammen von der Firma elementsix_{TM}, einerseits wurden titanbeschichtete Diamanten des Typs Syngrit F-U der U-Qualität (Utility) und einer Diamantgröße von 70 – 80 mesh (dies entspricht einer Größe von 177 – 210 µm) verwendet, andererseits unbeschichtete Diamanten des Typs Syngrit UB der Premium-Qualität mit einer Größe von 30 – 40 mesh (400 – 595 µm).

Abbildung 40 zeigt REM-Aufnahmen eines titanbeschichteten Diamanten, zum einen im Sekundärelektronen-, zum anderen im Backscattered-Modus. Es ist zu sehen, dass die Diamantflächen aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallebenen mehr oder weniger gut beschichtet sind. Anscheinend haftet die Titanbeschichtung auf den verschiedenen Kristallebenen unterschiedlich gut bzw. lässt sich unterschiedlich gut aufbringen.

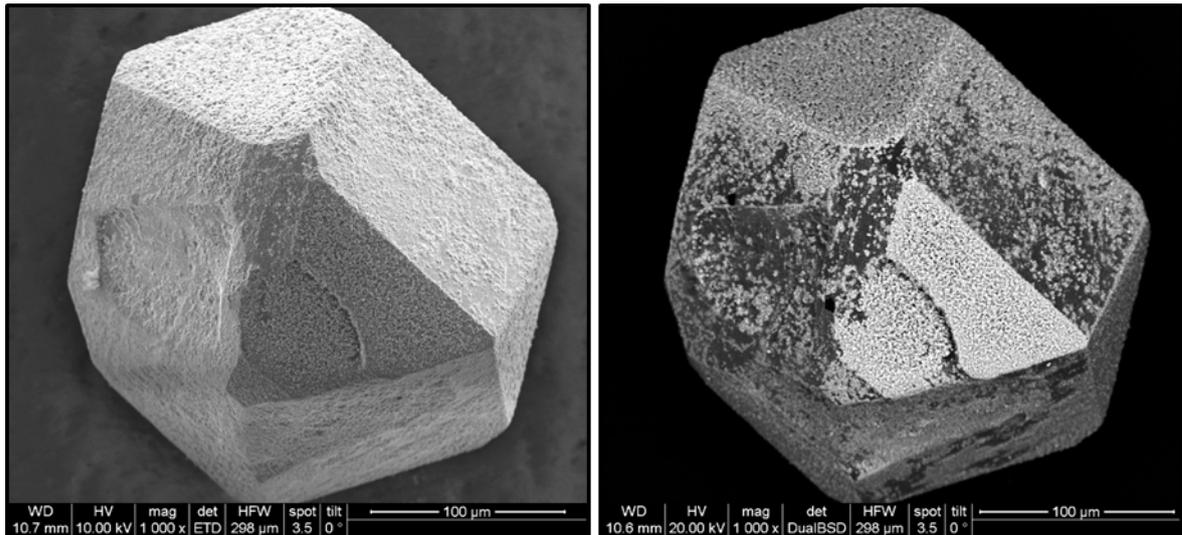


Abbildung 40: REM-Aufnahmen eines titanbeschichteten Diamanten des Typs F-U (elementsix™), links im SE und rechts im BS-Modus

Abbildung 41 zeigt REM-Aufnahmen der Diamanten ohne Beschichtung. Zur Vermeidung möglicher auftretender Aufladungseffekte wurden die Bilder im low vacuum aufgenommen.

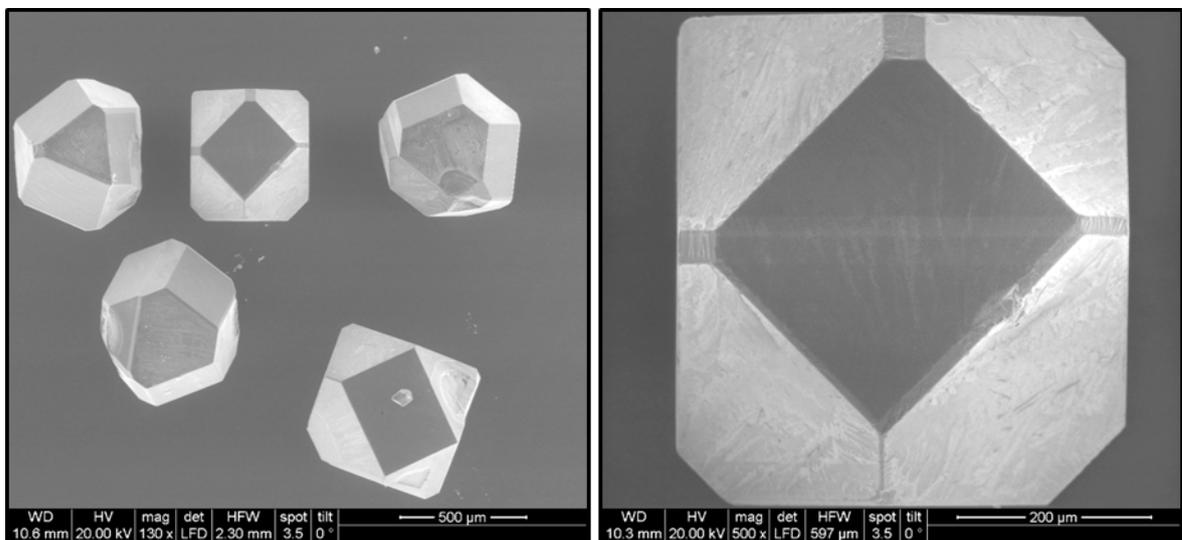


Abbildung 41: REM-Aufnahmen unbeschichteter Diamanten des Typs UB U (elementsix™), aufgenommen im low vacuum

3.3 Pulverherstellung

Es wurden mehrere Pulver hergestellt, alle berechnet auf eine Ansatzgröße von 60g. Die entsprechenden Mengen an jeweiligem WC- bzw. Elementarpulver wurden eingewogen, in einen Hartmetallbehälter überführt, mit Cyclohexan aufgefüllt und in der Planetenkugelmühle Pulverisette 6 der Firma Fritsch für eine eingestellte Zeit bei 300

rpm gemahlen. Anschließend wurde das Gemisch in ein PE-Gefäß überführt, Paraffin als Presshilfsmittel zugegeben (1-2% auf die Ansatzgröße bezogen, bei 60g-Ansätzen macht dies 0,9g) und für weitere zwei Stunden in den Taumelmischer Turbula T2F eingespannt und gemischt.

Die fertig gemahlene Pulver wurden daraufhin mittels eines Siebes von den Mahlkugeln getrennt, im Rotavapor bei 60°C und 250 mbar bis zur Trockene einrotiert und somit vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Pulver durch ein 200 µm-Sieb mit einer Handvoll Hartmetallkugeln gesiebt, abgefüllt und abschließend für zehn Minuten im Taumelmischer granuliert, um eventuell gebildete Agglomerate aufzubrechen.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die erstellten Proben. In der Übersicht sind die Proben nach verwendetem Kupferpulver aufgeteilt. Wenn nicht anders beschrieben, gibt die Zahlenkombination das Kobalt/Kupfer-Verhältnis innerhalb der 10 m% im Binder an.

Tabelle 3: Übersicht über die erstellten Proben

	Mahldauer	WC-Binder Proben ohne Diamanten	Diamant _{Titan}	Diamant _{unbeschichtet}
Cu_{dendritisch}				
	je 30 Minuten			
	95_5	x		
	85_15	x		
	75_25	x		
Cu_{plattenförmig}				
	30 Minuten bis 4 Stunden			
	75_25	x	x	
Cu_{Oxid}				
	je 1 Stunde			
	95_5	x	x	x
	85_15	x	x	x
	75_25	x	x	x
	36_64	x	x	x
	22_78	x	x	x
	WC-Co	x	x	x
	WC-Co + C 0,06%	x	x	x
	WC-Co + C 0,12%	x	x	x
	WC-Co + C 0,18%	x	x	x

Die Tabellen im Anhang geben einen Überblick über die hergestellten Pulver, die theoretisch berechneten, die tatsächlichen Einwaagen, sowie die Ausbeuten.

3.4 Pressen und Sintern

Die Pulver wurden in einer Stahlmatrize mit einem Querschnitt von einem Quadratcentimeter auf der uniaxialen, hydraulischen Presse der Firma Amsler bei 2 t/cm² verpresst.

Für die Herstellung der WC/Diamant-MMCs wurde zu den Probenpulvern die entsprechende Menge an Diamanten - rund 2 vol%, bezogen auf die Menge an Probenpulver - durch Unterrühren mit einem Spatel zugeführt. Zu jedem Pulveransatz wurden neben den WC/Diamant-Presslingen auch Presslinge ohne Diamanten für Vergleichs- und Referenzzwecke erstellt. Sämtliche Presslinge wurden gewogen und deren Durchmesser bestimmt.

Die Presslinge wurden anschließend unterschiedlichen Zeit/Temperatur-Programmen unterworfen, die in Tabelle 4 ersichtlich sind.

Tabelle 4: Übersicht der unterschiedlichen Sinterprozesse

1. Programm	Cu_{dendritisch}	600°C Entwachsen und 1400°C Sintern unter Vakuum
2. Programm	Cu_{plattenförmig}	550°C Reduktion und Entwachsen unter H ₂ , 1400°C Sintern unter Vakuum
3. Programm	Cu_{plattenförmig} Cu_{Oxid} WC-Co + C Reihe	600°C Entwachsen unter Vakuum, 550°C Reduktion unter H ₂ , 1400°C Sintern unter Vakuum

In allen Fällen der Sinterprozesse wurde ein Entwachsungsschritt berücksichtigt, um das zugesetzte Paraffin als Presshilfsmittel zu entfernen. Bei Programm Nr. 1 wurde Entwachsung und Sinterung in einer Sinterfahrt durchgeführt, speziell für die Proben mit feinerem Kupferpulver wurde aber noch ein separater Reduktionsschritt eingeschoben, um die Oxide zu entfernen. Dabei wurden die Entwachsung und der Reduktionsschritt laut Programm 2 in Einem durchgeführt, was sich jedoch als unpraktisch erwies. Deshalb wurde schlussendlich auf Programm 3 umgestellt, der alle drei Prozesse (Entwachsen, Reduktion und Sintern) separiert. Speziell für die Kupferoxid-Proben wurde dieser Prozess gewählt, genauso wurde auch mit den Proben der WC-Co Reihe

verfahren, sowie mit der einen Diamant/WC-CoCu Probe, bei der das plattenförmige Kupferpulver verwendet wurde. Der genaue Ablauf des Sinterprozesses Nr. 3 ist nochmal graphisch in Abbildung 42 abgebildet.

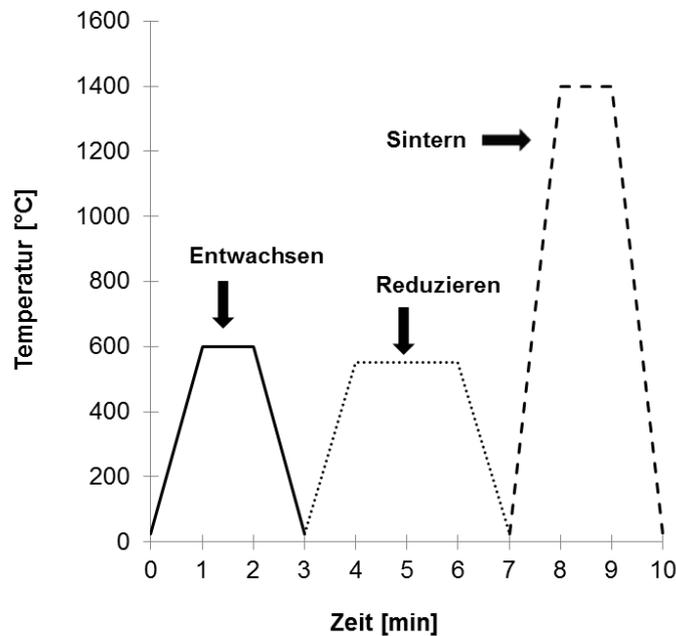


Abbildung 42: Sinterprogramm Nr. 3

Die Reduzierung erfolgte in einem Kompaktrohrföfen der Firma Nabertherm, der sowohl unter Wasserstoff als auch Argon betrieben werden kann. Der Ofen wurde für zehn Minuten mit Argon gespült, ehe auf Wasserstoff umgestellt wurde. Unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung im Ofen wurde der Kompaktrohrföfen auf eine Temperatur von 550°C eingestellt, da bei den eingestellten 550°C bereits die tatsächlich gewünschte Temperatur von 600°C im Ofen erreicht wird. Die Aufheizrate betrug eine Stunde und für weitere zwei Stunden wurde auf dieser Temperatur unter Wasserstoff gehalten, bevor wieder auf Argon umgeschaltet wurde, bis die Proben in den Vakuumrohrföfen für die Sinterung überführt wurden.

Entwachst sowie gesintert wurde in einem Vakuumrohrföfen (Non-Sag), entwachst wurde bei 600°C, gesintert bei 1400°C. In beiden Fällen betrug die Aufheizrate 10 K/min, die Haltezeit auf Entwachsungs- bzw. Sintertemperatur eine Stunde, die Abkühlung wurde innerhalb von 30 Minuten auf 25°C kontrolliert durchgeführt.

3.5 Weitere Probenaufbereitung und Charakterisierung der WC/Diamant-MMCs

Wie bereits bei allen Presslingen wurde auch von allen Proben nach der Sinterung der Durchmesser bestimmt und die Proben gewogen, um Maß- und Massenänderungen zu berechnen, die sich durch den Sinterprozess ergeben.

Weiters wurden die Sinterlinge mit AquaStopp von Erdal imprägniert und anschließend die Archimedesdichte bestimmt.

Die WC/Diamant Proben wurden anschließend in ein Küchentuch eingewickelt und mit einem Hammer zerschlagen, um Bruchflächen zu erzeugen. Die reinen WC-Binder Proben wurden für Metallographiezwecke präpariert, dafür in zwei Hälften geteilt, einen Teil davon in Bakelit heiß eingebettet und anschließend maschinell geschliffen und poliert. Folgende Tabelle gibt den Schleif- und Polierablauf an:

Tabelle 5: Schleif- und Polierablauf

	Kraft [N]	Dauer [min]
Schleifen (gebundenes Korn)		
120 µm-Scheibe + Wasser	45	3
Polieren		
9 µm-Diamantsuspension	35	30
3 µm-Diamantsuspension	30	10
1 µm-Diamantsuspension	20	5

Zwischen jedem Schleif- und Polierschritt wurden die Proben im Ultraschallbad gereinigt und mit Isopropanol abgespült.

Die Proben wurden zuerst ungeätzt unter dem Lichtmikroskop Olympus GX51 betrachtet und anschließend mit Murakami unterschiedlich lange behandelt, um η -Carbide (5 Sekunden) und schließlich das Gefüge WC-Binder (insgesamt 3 Minuten) sichtbar zu machen.

Die Bruchflächen der WC/Diamant Proben wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop FEI Quanta 200 untersucht. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf die Einbindung der Diamanten in der Metall-Wolframcarbid-Matrix gelegt.

Um neben der Archimedesdichte auch die Porositäten der Proben berechnen zu können, ist zuerst die theoretische Dichte der Verbunde ρ_{th} auszurechnen:

$$\rho_{th} = \frac{m}{V} = \frac{m_{Verbund/Ansatzgröße}}{\sum_1^n (m_n / \rho_n)} \quad (1)$$

Bei der Berechnung der theoretischen Dichten sind zwei Dinge berücksichtigt worden: bei allen Pulvern wurde auf die tatsächliche Einwaage der einzelnen Komponenten gerechnet, um den Wägefehler zu korrigieren, der neben anderen Fehlern wie Porosität und Defekte im Kristallgitter auch noch enthalten wäre. Und bei jenen Ansätzen, bei denen mit dem Kupferoxid-Pulver gearbeitet wurde, wurde der gemessene Sauerstoffgehalt von 2,4975% berücksichtigt und von der Einwaage an Kupferpulver abgezogen.

Die Porosität wird anschließend nach folgender Formel berechnet:

$$Porosität = \left[1 - \left(\frac{Archimedesdichte}{\rho_{th}} \right) \right] * 100 \quad (2)$$

Die Maß- und Massenänderung wird nach folgender Formel in prozentueller Änderung zur Ausgangsmasse bzw. zum -durchmesser berechnet. x bezeichnet dabei einmal die Masse m in g und zum anderen den Durchmesser d in mm.

$$\Delta x = \frac{x_{Sinterling} - x_{Pressling}}{x_{Pressling}} * 100 \quad (3)$$

4 Ergebnisse und Diskussion der WC/Diamant-MMCs

Im Folgenden werden nun die Resultate der gesinterten WC/Diamant-MMCs gezeigt und erörtert. Die Proben mit Diamanten wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, jene Proben ohne Diamanten unter dem Lichtmikroskop, es wurden der prozentuelle Massenschwund sowie prozentuelle Durchmesserschwund aller Proben aus-, genauso wie die Porositäten der einzelnen Proben berechnet.

4.1 Mahlen und Mischen - Problematik der Kupferverteilung

An dieser Stelle soll erwähnt werden, weshalb mit drei unterschiedlichen Kupferpulvern gearbeitet wurde.

Die ersten Probenpulver mit den Binderzusammensetzungen 95Co:5Cu, 85Co:15Cu und 75Co:25Cu wurden mit dem dendritischen Kupferpulver angesetzt und nach Programm 1 entwachst bzw. gesintert.

Die Mikroskopiebilder dieser drei Proben weisen eine hohe Porosität auf. Die Poren nehmen von der Probe WC-CoCu 95:5 bis zur Probe WC-CoCu 75:25 stetig zu, wie Abbildung 43 zeigt.

Die Vermutung ist, dass das Kupferpulver einerseits aufgrund seiner dendritischen Form zu Verhakungen und Agglomeration während des Mahlvorganges neigt und andererseits auch zu weich im Vergleich zu den anderen Komponenten im Mahlgut ist, sodass diese gebildeten Agglomerate auch nicht mehr aufgebrochen werden können.

Somit bilden sich zu große ungemahlene Kupferagglomerate, die so genannte Sekundärporosität verursachen. Unter Sekundärporosität sind Kupferseen zu verstehen, die sich beim Erreichen der Schmelztemperatur von Kupfer gebildet haben und vom porösen WC-Körper aufgesogen wurden und Poren zurückließen. Diese Poren konnten auch durch eine Stunde Haltezeit bei 1400°C nicht geschlossen werden.

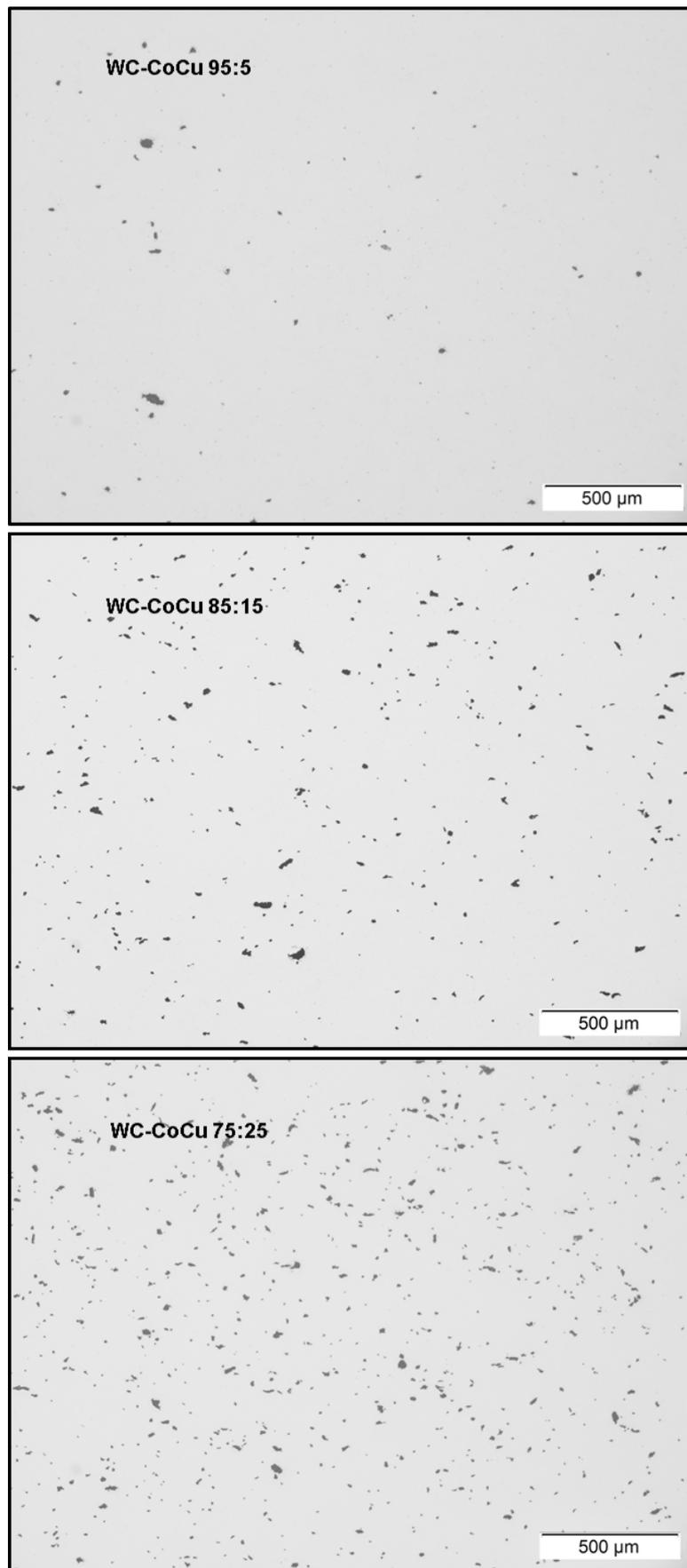


Abbildung 43: Darstellung der Zunahme der Porosität mit steigendem Kupferanteil im Binder bei Verwendung von dendritischem Kupferpulver, alle drei Schlifffbilder sind ungeätzt

Aufgrund der Problematik, die sich bei den Proben mit dendritischem Kupferpulver ergeben haben, wurde anschließend feineres plattenförmiges Kupferpulver verwendet und auch Versuche zu unterschiedlichen Mahldauern angestellt, um herauszufinden, ob sich mit der Verlängerung der Mahldauer die Güte des Mahlgutes in puncto Kupferverteilung und Kupferfeinheit verbessert. Es wurde 30 Minuten bis vier Stunden gemahlen und nach 30 Minuten und anschließend nach jeder vollen Stunde Proben gezogen und die „Pulverreibungen“ (Probenpulver, das zwischen zwei Papieren verrieben wurde) unter dem Mikroskop betrachtet.

Abbildung 44 zeigt ein Mikroskopiebild der Pulverreibung des Probenpulvers WC-CoCu_{plattenförmig} 75:25 nach vier Stunden Mahlzeit. Es ist noch deutlich zu erkennen, dass es Bereiche an großen Kupferagglomeraten gibt, die auch nach vierstündiger Mahlung nicht aufgebrochen und verkleinert werden konnten.

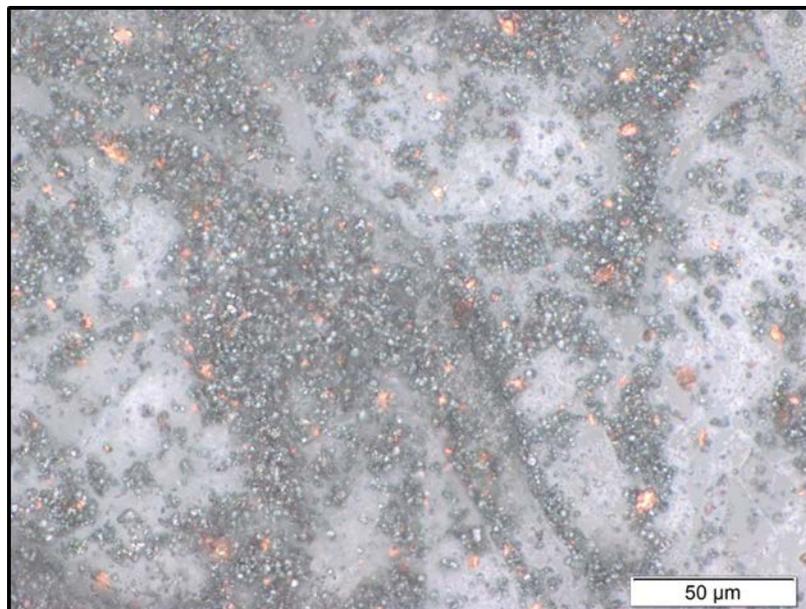


Abbildung 44: Mikroskopiebild der Pulverreibung des Probenpulvers WC-CoCu_{plattenförmig} 75:25 nach vierstündiger Mahlung

Mit dem plattenförmigen Kupferpulver wurden zwar eine WC-Binder-Probe ohne Diamanten, sowie eine WC/Diamant Probe erstellt, diese zwei Proben erwiesen sich jedoch für den weiteren Verlauf der Arbeit nicht als relevant und werden daher auch nicht weiter in den Ergebnissen angeführt. In Tabelle 3 und Tabelle 4 werden sie für die Vollständigkeit angegeben, um zu zeigen, wie sich der Prozess des praktischen Arbeitens im Laufe der Arbeit gestaltet und entwickelt hat.

Schlussendlich wurde sehr feines Kupferpulver verwendet, das laut Sauerstoffanalyse einen Sauerstoffgehalt von 2,4975% aufweist und daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Kupferoxid-Pulver bezeichnet wird.

Auch bei diesen Pulveransätzen wurden Proben während des Mahlvorganges gezogen. Abbildung 45 zeigt ein Mikroskopiebild der Pulverreibung des Probenpulvers WC-CoCu_{Oxid} 36:64 nach bereits einer Stunde Mahlzeit.

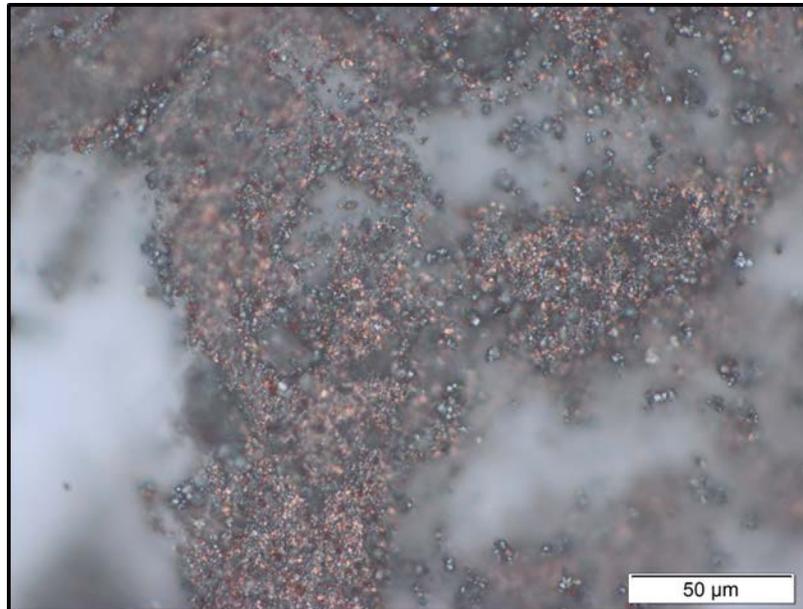


Abbildung 45: Mikroskopiebild der Pulverreibung des Probenpulvers WC-CoCu_{Oxid} 36:64 nach einstündiger Mahlzeit

Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zu Abbildung 44 die Farbe des Kupfers rötlicher ist und die Verteilung des Kupfers trotz sehr hohen Kupfergehaltes wesentlich homogener ist. Es sind keine großen Kupferagglomerate zu erkennen.

Für die Arbeit mit dem Kupferoxid-Pulver wurde ein Reduktionsschritt zwischen Entwachsen und Sintern geschaltet, ansonsten gestaltete sich die Pulver- und Probenaufbereitung ident wie zu den anderen Pulvern und Proben.

4.2 Porositäten, Δd und Δm

Folgende Tabelle 6 listet die Ergebnisse der prozentuellen Massen- und Durchmesserschwunde, die experimentell bestimmten Archimedesdichten, die theoretisch berechneten Dichten sowie die errechneten Porositäten der einzelnen Proben auf.

Wie bereits erwähnt, werden in den Ergebnissen nur jene Proben von Relevanz diskutiert. Diese sind jene Proben mit dem Kupferoxid-Pulver und die der WC-Co (+C) Reihe.

Tabelle 6: Massen- und Maßänderungen, Dichten und Porositäten der gesinterten WC/Diamant-MMCs

Probenart		Δm [%]	Δd [%]	$\rho_{\text{Archimedes}}$ [g/cm ³]	ρ_{th} [g/cm ³]	Porosität [%]
WC-CoCu _{Oxid} 95_5	WC-Binder	-2,33	-17,83	14,076	14,512	3,01
	+ DIA _{Titan}	-2,09	-15,77	13,032	14,399	9,49
	+ DIA _{unbeschichtet}	-2,17	-17,07	12,970	14,395	9,90
WC-CoCu _{Oxid} 85_15	WC-Binder	-2,76	-17,98	14,166	14,526	2,48
	+ DIA _{Titan}	-3,07	-16,06	13,473	14,415	6,53
	+ DIA _{unbeschichtet}	-2,51	-15,83	13,066	14,408	9,31
WC-CoCu _{Oxid} 75_25	WC-Binder	-5,47	-18,23	14,527	14,520	-0,05
	+ DIA _{Titan}	-5,57	-16,40	12,920	14,406	10,32
	+ DIA _{unbeschichtet}	-3,28	-17,19	12,866	14,406	10,68
WC-CoCu _{Oxid} 36_64	WC-Binder	-5,63	-18,18	14,272	14,521	1,72
	+ DIA _{Titan}	-4,85	-16,26	12,835	14,422	11,00
	+ DIA _{unbeschichtet}	-4,87	-15,76	12,586	14,412	12,68
WC-CoCu _{Oxid} 22_78	WC-Binder	-7,09	-17,66	13,937	14,525	4,05
	+ DIA _{Titan}	-6,44	-16,75	12,919	14,420	10,41
	+ DIA _{unbeschichtet}	-6,63	-17,28	13,205	14,427	8,47
WC-Co	WC-Binder	-1,79	-18,09	14,239	14,524	1,96
	+ DIA _{Titan}	-3,47	-18,31	12,858	14,397	10,69
	+ DIA _{unbeschichtet}	-1,80	-13,46	13,280	14,408	7,83
WC-Co + C 0,06%	WC-Binder	-1,79	-18,42	14,292	14,471	1,24
	+ DIA _{Titan}	-4,87	-16,01	13,035	14,358	9,21
	+ DIA _{unbeschichtet}	-1,61	-17,36	13,031	14,362	9,27
WC-Co + C 0,12%	WC-Binder	-1,76	-18,02	14,278	14,429	1,04
	+ DIA _{Titan}	-3,54	-15,83	13,094	14,313	8,52
	+ DIA _{unbeschichtet}	-1,99	-16,11	12,688	14,318	11,38
WC-Co + C 0,18%	WC-Binder	-1,87	-17,71	14,218	14,380	1,12
	+ DIA _{Titan}	-4,16	-17,07	13,105	14,264	8,13
	+ DIA _{unbeschichtet}	-1,97	-17,19	12,939	14,263	9,29

Die Massenänderungen aller Proben bewegen sich in einem Prozentbereich, der vom Minimum der WC-Binder-Probe WC-Co + C 0,12% ohne Diamanten mit -1,76 Massenschwund und vom Maximum der WC-Binder-Probe WC-CoCu_{Oxid} 22_78 ohne Diamanten mit -7,09% abgesteckt wird.

Die Maßänderungen der Proben befinden sich in einem engen Prozentbereich, der sich vom Minimum von -13,46% Schwund der Probe WC-Co plus DIA_{unbeschichtet} bis maximal zu -18,42% der Probe WC-Co + C 0,06% ohne Diamanten erstreckt.

Die Porositäts-Ergebnisse der Tabelle 6 sind in Abbildung 46 nochmals graphisch für eine bessere Visualisierung dargestellt. Hier sein nochmals angemerkt, dass alle diese Proben, die in folgender Abbildung aufscheinen, nach dem Sinterprozessprogramm Nummer 3 erstellt wurden, sprich alle bei derselben Temperatur gesintert wurden.

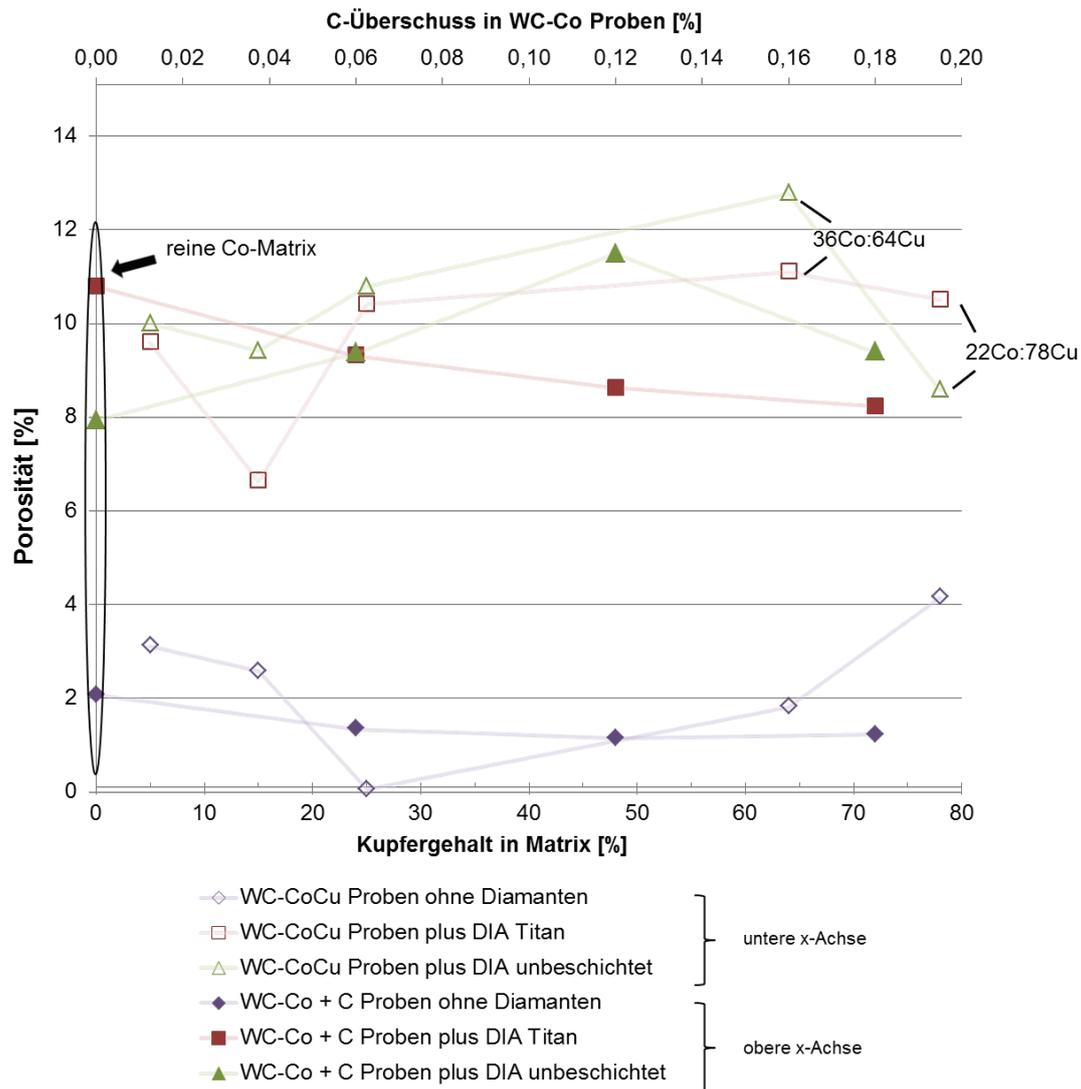


Abbildung 46: Porositäten der gesinterten Proben, aufgetragen 1. gegen den Kupfergehalt in der Matrix für die WC/Diamant-CoCu Proben (untere horizontale Achse) und 2. gegen den Kohlenstoffüberschuss für die WC/Diamant-Co (+ C) Proben (obere horizontale Achse)

Es ist zu erkennen, dass sich die WC-Binder-Proben ohne Zusatz an Diamanten in jeglicher Form am besten verdichten lassen (violette Datenpunkte). In der Abbildung ist jedoch auch die Probe WC-CoCu_{OXID} 75_25 ohne Diamanten mit einer negativen Porosität eingezeichnet.

Auch die Mikroskopiebilder der WC-Binder-Proben ohne Diamanten zeigen, dass keine Probe völlig dicht gesintert werden konnte. Während bei den WC-Co + C Proben eine relativ gleichbleibende Porosität beobachtet werden konnte, wurde bei den WC-CoCu Proben eine steigende Porosität mit steigendem Anteil an Kupfer in der Matrix festgestellt. Dazu veranschaulicht Abbildung 47 zwei Mikroskopiebilder der WC-Binder-Proben ohne Diamanten, links WC-CoCu_{OXID} 95_5 und rechts WC-CoCu_{OXID} 22_78.

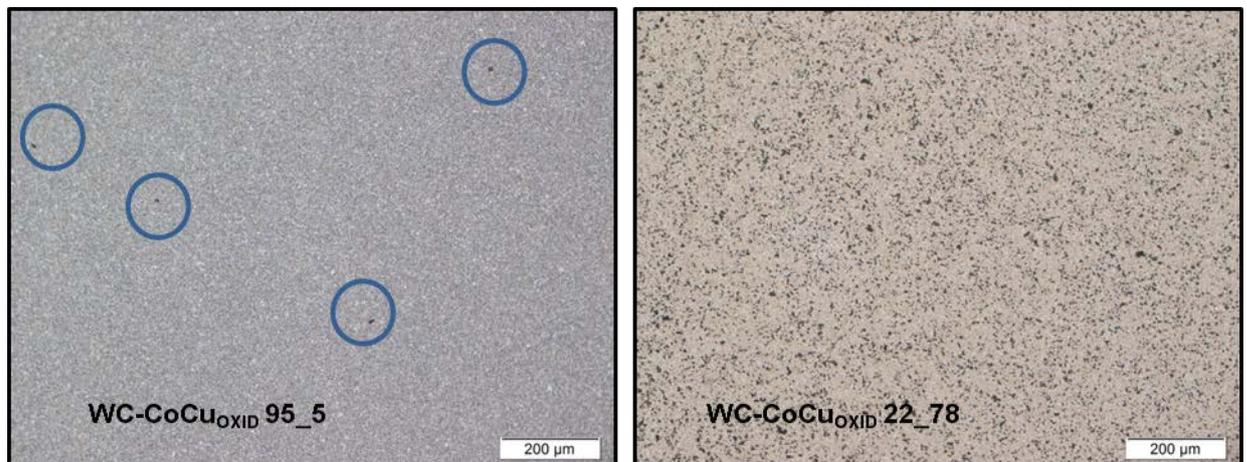


Abbildung 47: Mikroskopiebilder der WC-Binder-Proben ohne Diamanten, links WC-CoCu_{OXID} 95_5 und rechts WC-CoCu_{OXID} 22_78, beide 3 Minuten mit Murakami geätzt

In der linken Abbildung sind die Poren separat gekennzeichnet, in der rechten Abbildung ist die gesamte Fläche mit Poren übersät.

Weiters ist zu sehen, dass sich alle Proben mit Zusatz an Diamanten ungefähr im selben Porositätsbereich befinden. Von diesen Proben ließ sich die Probe WC-CoCu_{OXID} 85_15 plus DIA_{Titan} am besten verdichten.

Die Proben WC-CoCu_{OXID} 36_64 und WC-CoCu_{OXID} 22_78 – sowohl mit titanbeschichteten als auch unbeschichteten Diamanten – weisen trotz hohen Kupfergehaltes mitunter die größten Porositäten auf. Die Diamantproben mit der Matrixzusammensetzung 36Co:64Cu haben größere Porositätswerte als jene Proben mit 78% Kupfer in der Matrix. Maximal werden jedoch Porositäten von 12,68% erreicht (WC-CoCu_{OXID} 36_64 plus DIA_{unbeschichtet}).

Beim Betrachten der WC-Co + C Reihe ist zu erkennen, dass durch die Zugabe eines Kohlenstoffüberschusses bei den Proben mit DIA_{Titan} eine Verbesserung der Verdichtung mit steigendem C-Gehalt erzielt werden kann. Bei den WC-Co Proben mit unbeschichteten Diamanten hingegen steigt mit zunehmendem Kohlenstoffüberschuss

die Porosität, ehe sie bei einem C-Überschuss von 0,18% stark abnimmt und sich an den Porositätswert der Probe WC-Co + C 0,18% plus DIA_{Titan} annähert.

An dieser Stelle sollen auch kurz die Phasendiagramme der ausgewählten Systeme WC-CoCu mit Binderverhältnissen von 95Co:5Cu, 85Co:15Cu und 75Co:25Cu in puncto Graphitausscheidungen besprochen werden.

Laut Phasendiagrammen befindet man sich ab dem System WC-85Co:15Cu mit einer stöchiometrischen WC-Zusammensetzung im Bereich der Graphitausscheidungen. Es konnten in den Proben WC-CoCu_{OXID} 85_15 und WC-CoCu_{OXID} 75_25 Graphitausscheidungen ausgemacht werden.

Abbildung 48 zeigt die WC-Binder-Proben ohne Diamanten, links WC-CoCu_{OXID} 85_15 und rechts WC-CoCu_{OXID} 75_25 mit eingezeichneten Graphitausscheidungen.

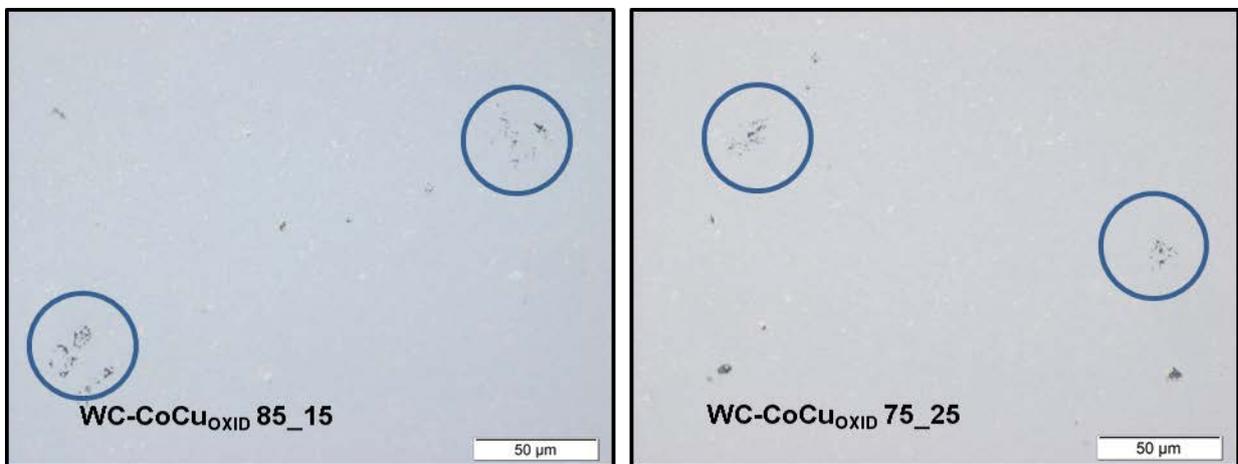


Abbildung 48: Mikroskopiebilder der WC-Binder-Proben ohne Diamanten, links WC-CoCu_{OXID} 85_15 und rechts WC-CoCu_{OXID} 75_25, beide ungeätzt

Die Proben WC-CoCu_{OXID} 36_64 und WC-CoCu_{OXID} 22_78 sind jedoch so porös, sodass Graphitausscheidungen kaum sichtbar sind. In Abbildung 48 sind Mikroskopiebilder der beiden Proben dargestellt. In der Abbildung der Probe WC-CoCu_{OXID} 36_64 ist eine eventuelle Graphitausscheidung eingezeichnet. In beiden Bildern sind Kupferseen aufgrund des hohen Kupfergehaltes zu sehen.

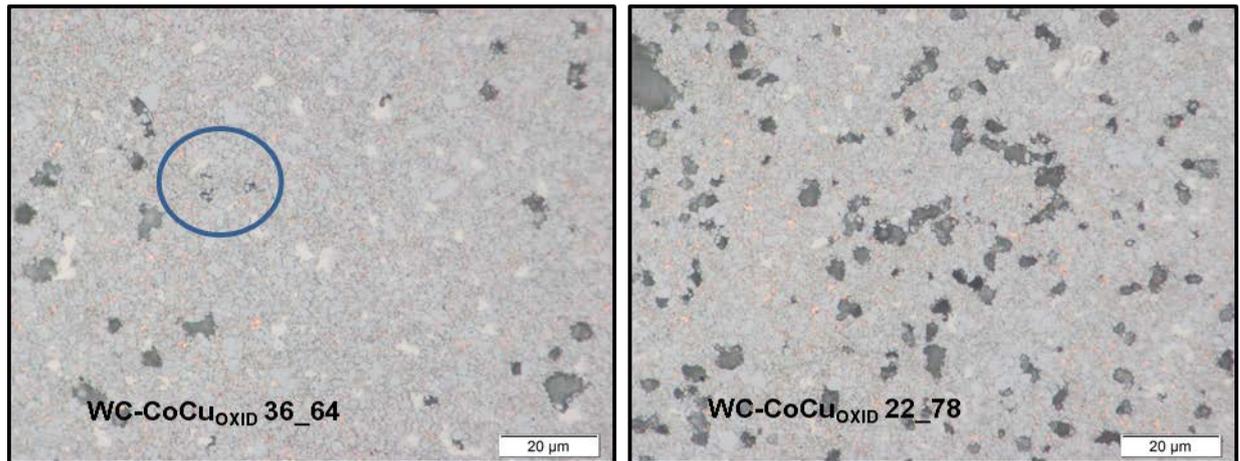


Abbildung 49: Mikroskopiebilder der WC-Binder-Proben ohne Diamanten, links WC-CoCu_{OXID} 36_64 und rechts WC-CoCu_{OXID} 22_78, beide 3 Minuten mit Murakami geätzt

4.3 Charakterisierung der Grenzflächenreaktion Diamant - Matrix

Hauptaugenmerk wurde auf die Qualität der Einbindung der Diamanten in die Matrix gelegt. Einerseits wurden titanbeschichtete Diamanten verwendet, andererseits unbeschichtete Diamanten. Mit der Wahl neben unbeschichteten Diamanten auch Versuche mit titanbeschichteten Diamanten zu machen, sollte herausgefunden werden, ob nur allein durch die Variation der Matrix ein Diamantschutz, sprich keine Auflösung durch Reaktion mit der Matrix, erreicht werden kann oder ob sehr wohl noch ein zusätzlicher Schutz in Form von Beschichtung auf den Diamanten gebraucht wird, um die Umwandlung der Diamanten in Graphit zu minimieren bzw. im Idealfall komplett zu verhindern.

Dazu werden in den folgenden zwei Unterkapiteln die Diamanteinbindungen der zwei Diamantarten in Hinblick auf die unterschiedlichen Probenmatrixes untersucht. Einmal mit Fokus auf die Kobalt – Kupfer Matrix, und zum anderen auf die Matrixes mit Kobalt und Kohlenstoffüberschuss.

Angemerkt sei hier auch, dass die beiden Diamantarten unterschiedlich groß sind, die unbeschichteten Diamanten sind größer als die Titanbeschichteten. Daher ist es manchmal nötig, unterschiedliche Vergrößerungen für Vergleichszwecke heranzuziehen.

4.3.1 Variation des Kupfergehaltes

Das Miteinbringen von Kupfer in die Kobaltmatrix hat folgenden Effekt: die Aufnahme von Kohlenstoff in der Matrix wird minimiert, da Kupfer nur eine geringe Löslichkeit von Kohlenstoff hat. Durch Erhöhung des Kupfergehaltes in der Matrix begibt man sich immer weiter in den Bereich der Graphitausscheidungen des binären Phasendiagrammes hinein. Dies besagt, dass dem System von Natur aus, allein durch die Substitution des Kobalts durch das Kupfer, genügend interner Kohlenstoff zur Verfügung steht und zusätzliche Kohlenstoffeinbringungen, wie zum Beispiel in Form von Diamanten, nicht angegriffen und graphitisiert werden müssen.

Auf Basis der *ThermoCalc*-Berechnungen der Phasendiagramme mit steigendem Kupfergehalt in der Matrix wurden als erstes Pulveransätze mit den Varianten an Kobalt und Kupfer in den Verhältnissen 95Co:5Cu, 85Co:15Cu und 75Co:25Cu hergestellt. Diese drei Matrixzusammensetzungen wurden deshalb gewählt, weil sie den Verlauf der Abnahme der Kohlenstofflöslichkeit in der Matrix mit steigender Substitution des Kobalts durch Kupfer bis zum Erreichen des Löslichkeitsplateaus im Idealfall gut abbilden sollen.

Im Laufe der Arbeit ergab sich aus den fortschreitenden Ergebnissen auch die Idee, die Kupfergehalte in der Matrix auf größere Mengen auszuweiten. Hierbei wurde auf vorangegangene Experimente Bezug genommen, um eine Brücke zu schlagen und die Ergebnisse besser miteinander vergleichen zu können. In der vorangegangenen Arbeit⁴ wurde der Kupferanteil erhöht, jedoch bei unterschiedlichen WC-Binder Verhältnissen. Die Co-Cu Verhältnisse der vorigen Arbeit wurden ausgerechnet und für diese Arbeit auf ein WC-Binder Verhältnis von 90:10 umgerechnet und auf ganze Zahlen gerundet. Daher ergeben sich weitere Matrixzusammensetzungen von 36Co:64Cu und 22Co:78Cu.

- **WC-CoCu_{OXID} 95_5**

Die folgenden REM-Bilder in Abbildung 50 beschreiben die Probe WC-CoCu_{OXID} 95_5 mit titanbeschichteten Diamanten. Die Bilder werden vertikal von links oben nach rechts unten (a bis c, dann d bis f) beschrieben. Dieses Verfahren wird für alle weiteren Bildbeschreibungen weitergeführt.

Bereits bei kleinen Vergrößerungen (a) ist zu sehen, dass um die Diamantanhäufungen kleine schwarze Punkte zu sehen sind. Bei 400facher Vergrößerung (b) ist definitiv der Reaktionsgradient zu erkennen. Die schwarzen Punkte sind Graphit, was auch in (c) deutlich zu erkennen ist. Neben dem Diamant bilden sich Graphitlamellen in Schichtstruktur aus, die sich blumig vom Diamanten aus in die Matrix ausweiten.

Bei 100facher Vergrößerung (d) ist eine Replika, ein Diamantabdruck, zu sehen. Die hellgraue, glatte Oberfläche konnte im EDX als Titan identifiziert werden. Dies kann auf eine gute Haftung zwischen Beschichtung und Matrix hindeuten.

Aufnahmen der Matrix zeigen vereinzelt Poren (e), auch sind Graphitlamellen sichtbar, die im BE-Modus (f) als schwarze Stellen besser zu erkennen sind.

⁴ Basierend auf der Diplomarbeit von Bettina Ritt, Juli 2016, S. 96, Tabelle 6.2

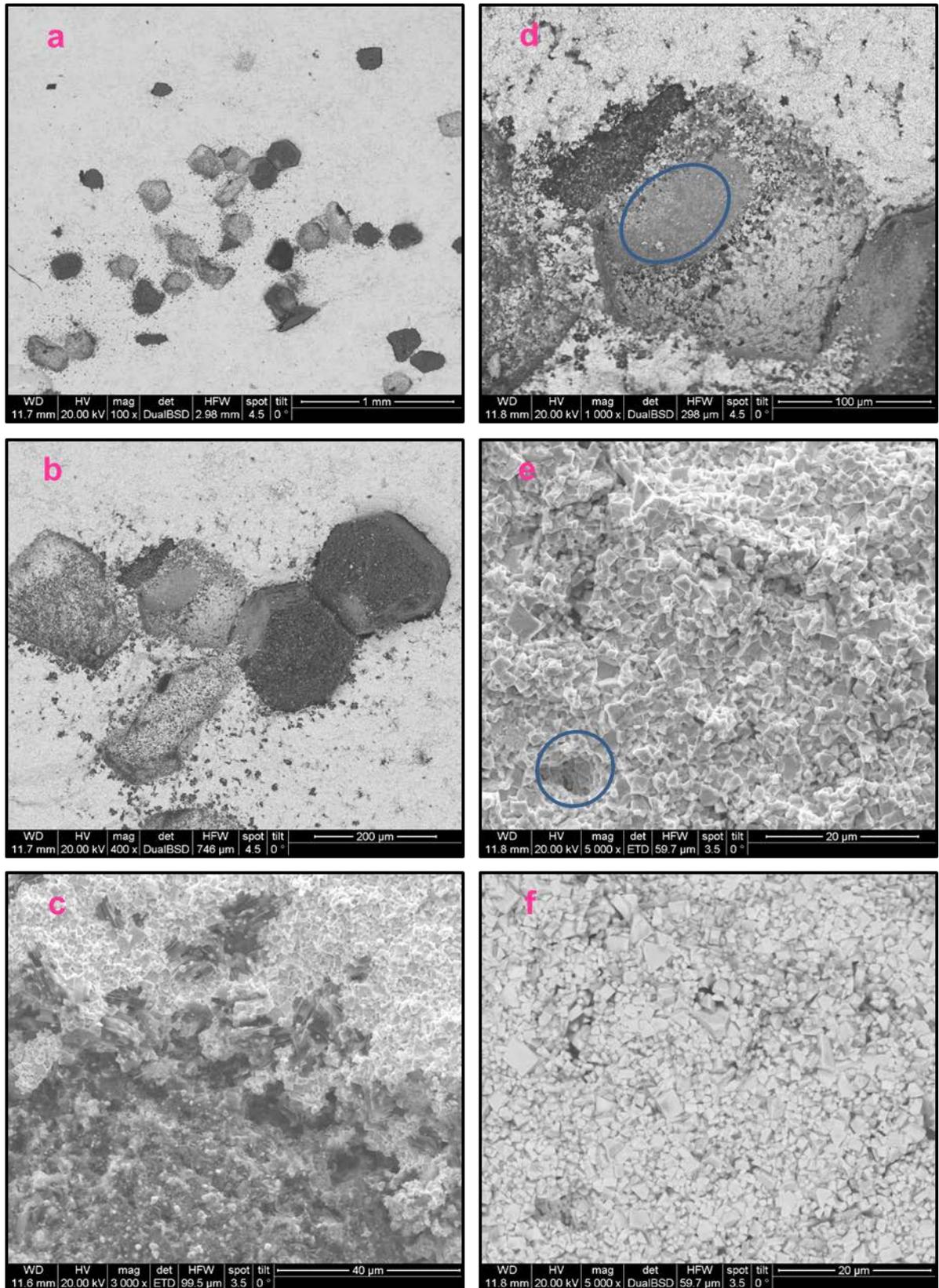


Abbildung 50: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 95_5 mit titanbeschichteten Diamanten

Abbildung 51 zeigen nun REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 95_5 mit unbeschichteten Diamanten.

Die Einbettung des Diamanten scheint wesentlich schärfer abgegrenzt zur Restmatrix zu sein (a), bei höherer Vergrößerung zur Grenzfläche hin (b) ist zu erkennen, dass sich an einigen Stellen ein Spalt zwischen Diamant und Matrix gebildet hat. Es sind aber keine Reaktionsprodukte zu erkennen, die den Spalt ausfüllen. Daher kann es sein, dass der Spalt sich durch mechanische Belastung des Zerschlagens gebildet hat.

Es gibt aber auch Bereiche um Diamanten herum, die tatsächlich eine sehr scharfe Abgrenzung zwischen Diamant und Matrix zeigen (c). Bei kleinerer Vergrößerung dieses Bereiches (d) ist ein „Dichtegradient“ innerhalb der Matrix zu erkennen. Nahe dem Diamanten ist die Matrix dicht, bis zu einer gewissen Tiefe in die Matrix bis dann Poren in der Matrix zu erkennen sind. Dieser Gradient ist auch in (a) als „Ring“ um den gesamten Diamanten zu erkennen.

Um der Frage nachzugehen, ob sich in den Poren der Matrix rechts von der Grenzschicht (d, Grenzschicht ist blau eingezeichnet, rechts davon sind die Poren erkennbar) Kohlenstoff ansammelt, wurden EDX-Analysen links und rechts der Grenzschicht in der Matrix gemacht. Diese ergaben jedoch keinen nennenswerten Unterschied in der Matrixzusammensetzung links und rechts von der Grenzschicht. Die EDX-Analyse des Kohlenstoffs ist jedoch immer vorsichtig zu betrachten, da durch die Anregungsbirne durchaus untenliegendes, nicht sichtbares Material mitgemessen wurde. Gerade in der Nähe von Diamanten, die nach dem „Eisbergprinzip“ in der Matrix liegen, kann Kohlenstoff des Diamanten mitanalysiert werden.

Neben scharfen Diamant-Matrix-Grenzen gibt es auch Bereiche, in denen der Graphit blumig in die Matrix einwächst, sowohl um Replikas (e) als auch um Diamanten (f). EDX-Analysen der Replikas ergaben einen hohen Anteil an Kohlenstoff.

Die Diamanten sind definitiv graphitisiert, sie sehen anders aus als auf den REM-Bildern der Diamanten im Ausgangszustand (siehe dazu Abbildung 41).

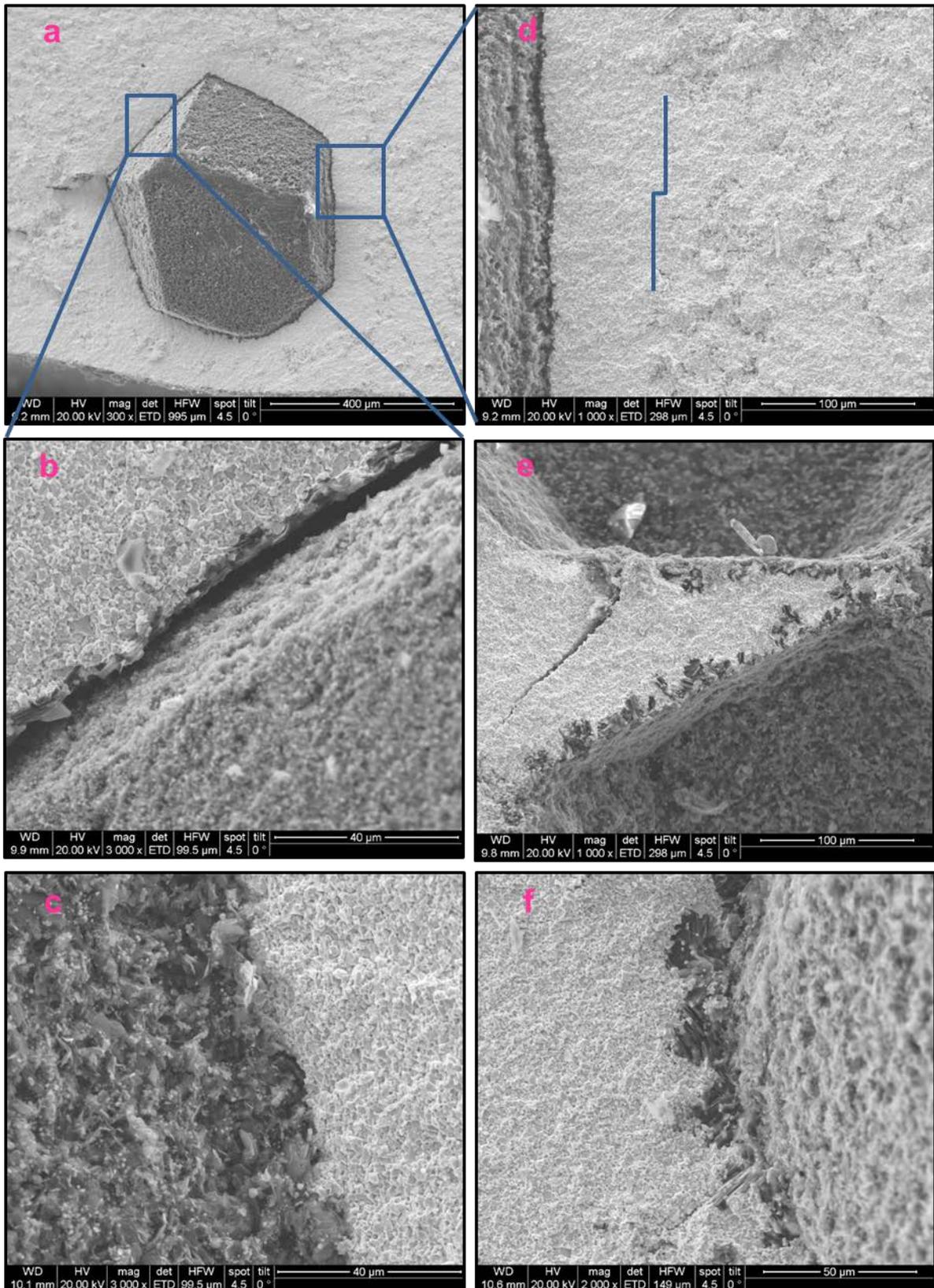


Abbildung 51: REM-Bilder der Probe WC-CoCuO_xID 95_5 mit unbeschichteten Diamanten

Abbildung 52 zeigt nochmal Vergrößerungen der Matrix, links ist der Übergang der Matrix von dichtem Bereich zu porigem Bereich gut zu erkennen, rechts ist eine Aufnahme der porösen Matrix zu sehen.

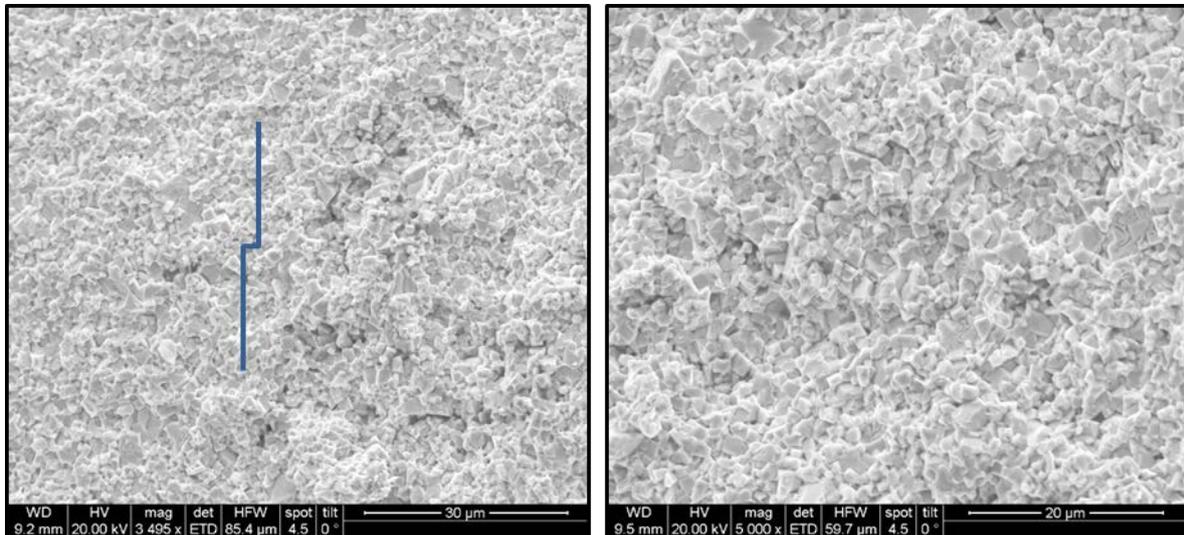


Abbildung 52: REM-Bilder der Matrix nahe einem Diamanten bei der Probe WC-CoCu_{OXID} 95_5 mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-CoCu_{OXID} 85_15**

In Abbildung 53 sind Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 85_15 mit titanbeschichteten Diamanten dargestellt.

Jene schwarze Stellen, die bereits in (a) und schließlich auch in (b) bei 400facher Vergrößerung zu sehen sind, sind Graphitausscheidungen.

Der Graphit häuft sich vermehrt um die Diamanten an und bildet sich dort blumig aus (c), weitet sich aber auch in die Restmatrix aus (d).

In der Replika (e) sind mittels EDX-Analyse kleine Mengen an Titan gefunden worden.

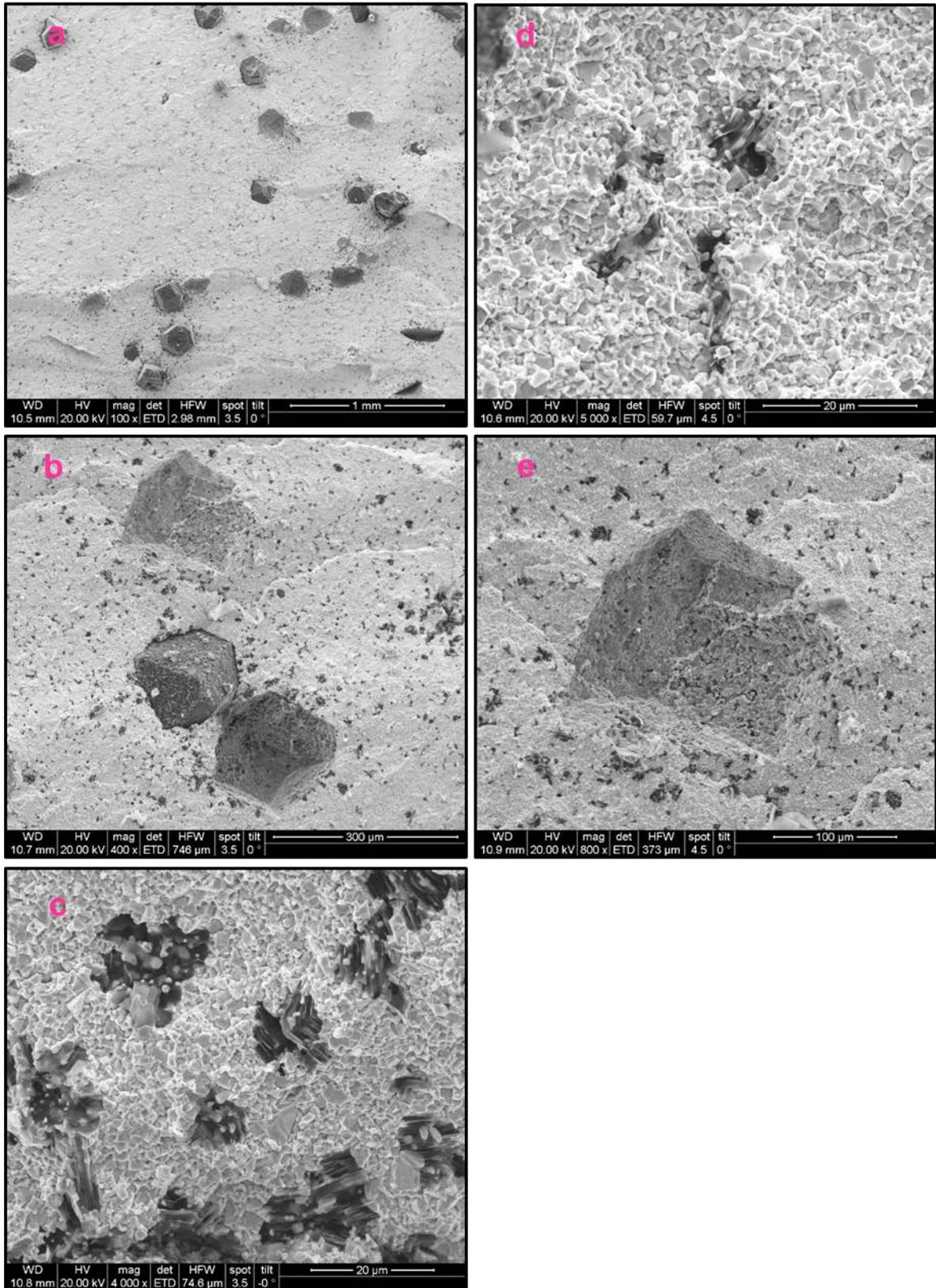


Abbildung 53: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OxID} 85_15 mit titanbeschichteten Diamanten

Folgende Abbildung 54 zeigt REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 85_15 mit unbeschichteten Diamanten.

Es sind lokale Graphitausscheidungen um den Diamanten und die Replika herum zu erkennen (a bis c). Dieser Reaktionsgradient beschränkt sich Großteils auf den Bereich direkt um Diamant und Replika, es können keine allzu weiten Ausläufe an Graphitausscheidungen in die Restmatrix festgestellt werden.

In der Matrix sind Stellen mit Poren und Graphitausscheidungen zu sehen (d), es gibt stellenweise aber auch sehr dichte Bereiche (e).

Auch hier ist zu erkennen, dass der Diamant graphitisiert ist, die Oberfläche ist rauer als die glatte Oberfläche der unbeschichteten Diamanten, die keiner Sinterung unterzogen wurden.

Bei dieser Probe kann kein „Dichtegradient“ innerhalb der Matrix festgestellt werden, so wie es bei der Probe WC-CoCu_{OXID} 95_5 mit unbeschichteten Diamanten in Abbildung 51 zu erkennen ist.

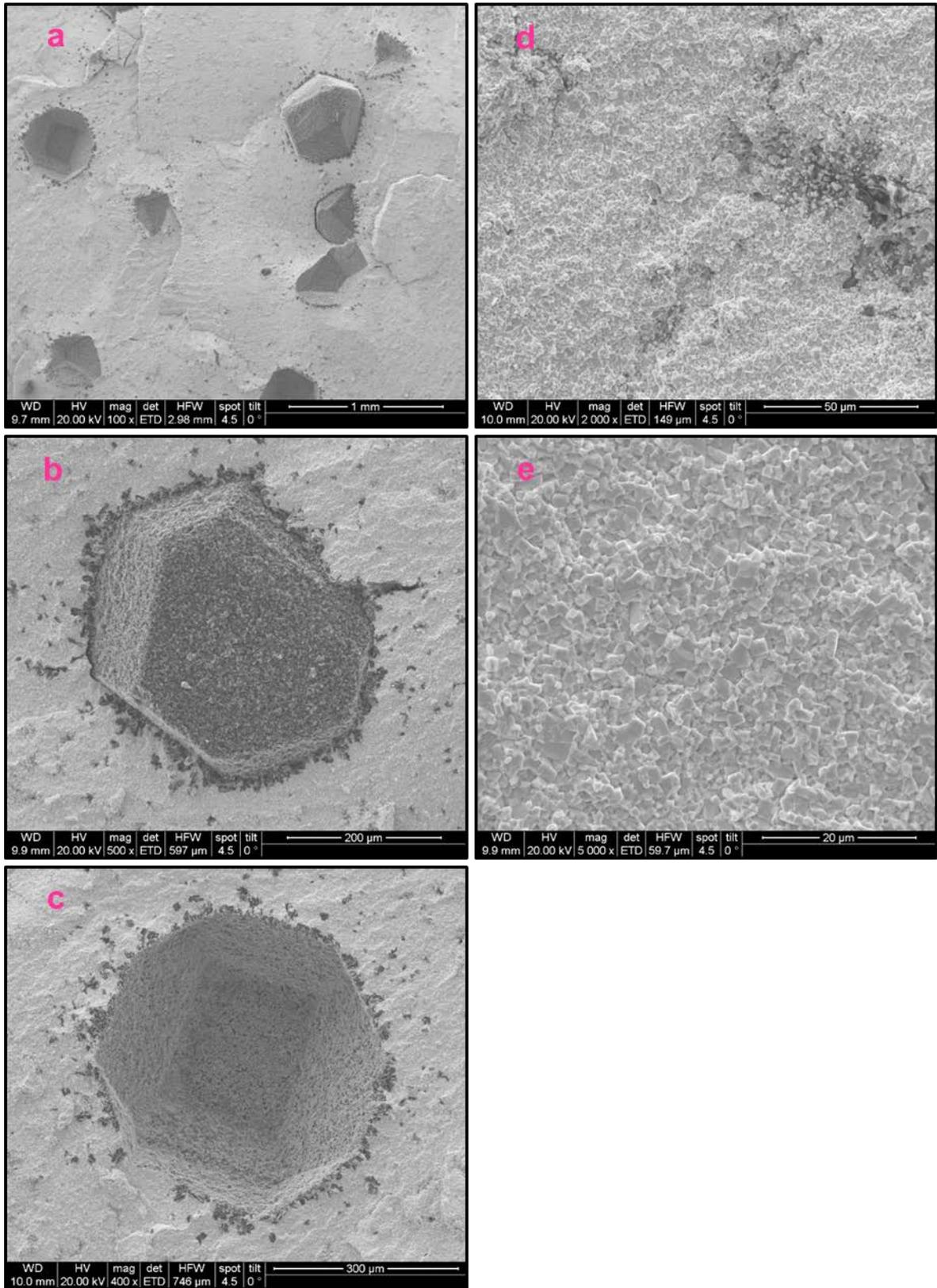


Abbildung 54: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 85_15 mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-CoCu_{OXID} 75_25**

In der Probe WC-CoCu_{OXID} 75_25 mit titanbeschichteten Diamanten sind wesentlich mehr Poren sichtbar als bei den Proben WC-CoCu_{OXID} 95_5 und 85_15, wie in Abbildung 55 zu erkennen ist (a und b).

Die Poren ziehen sich von den Diamanten und Replikas in das Innere der Restmatrix, in den Poren „blüht“ der Graphit, sowohl nahe am Diamanten (c) als auch in der Restmatrix (d).

EDX-Analysen in der Replika detektierten Titan, vereinzelt sind in Replikas sogar richtige Titanplatten-Rückstände zu sehen (e), was auf eine mögliche gute Haftung zwischen Matrix und Beschichtung hindeuten kann.

In (b) sind vier Stellen eingezeichnet, an denen Spot-EDX-Analysen durchgeführt wurden. An der ersten Stelle wurde Titan, an der zweiten Kohlenstoff (Diamant) und ein wenig Titan, an der dritten Stelle, in der Replika, Kohlenstoff und ebenfalls Titan und in der Matrix, der vierten Stelle, die Matrixelemente, Wolfram, Kobalt und Kupfer, sowie Kohlenstoff detektiert.

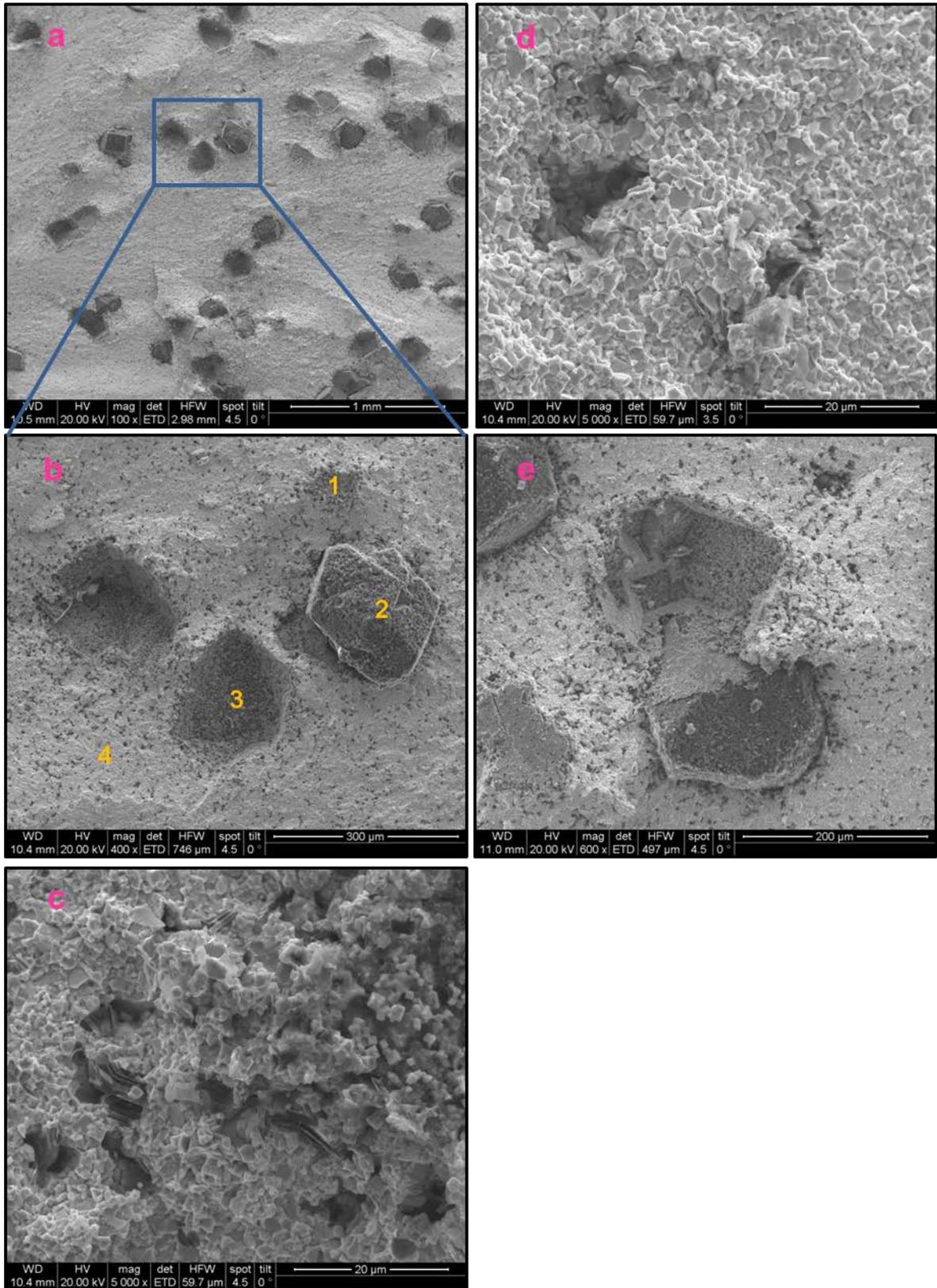


Abbildung 55: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 75_25 mit titanbeschichteten Diamanten

Nachfolgende Abbildung 56 zeigt REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 75_25 mit unbeschichteten Diamanten.

Auf den ersten Blick bei 100facher Vergrößerung (a) ist keine Reaktionszone an Graphit um die Diamanten und Replikas zu erkennen, im Vergleich zu vorangegangenen Bildern der Proben WC-CoCu_{OXID} 95_5 und 85_15 mit unbeschichteten Diamanten, wo blumige Auswucherungen des Graphits zu sehen sind.

Höhere Vergrößerungen von Diamant-Matrix (b) und Replika-Matrix (c) zeigen eine feine Graphitzone knapp an der Grenzfläche und kleine Poren, die sich fein verteilt durch die gesamte Probe ziehen (d).

Die Oberfläche der Replika (c) ist glatt, was auf eine geringe Bindung zwischen Diamant und Matrix hindeutet.

Bei (e) handelt es sich um einen Zufallsfund. Es ist ein zerschlagener Diamant zu erkennen. Die hellen Bereiche auf dem Bild sind Diamant, der sich durch elektrostatische Effekte auflädt. Dies deutet darauf hin, dass diese Bereiche des Diamanten erst im Zuge der Probenpräparation freigelegt wurden. Deutlich ist eine Graphitschicht auf dem Diamanten zu erkennen, die den Diamanten überzieht und mit dem Wegbrechen der einen Hälfte des Diamanten zum Teil mitgerissen wurde.

Die weggebrochene Graphitschicht und das Durchbrechen des Diamanten kann auf eine gute Haftung zwischen Diamant und Matrix hindeuten oder das Zerschlagen der Probe war zu groß und der Diamant konnte dem Energieeintrag nicht Stand halten.

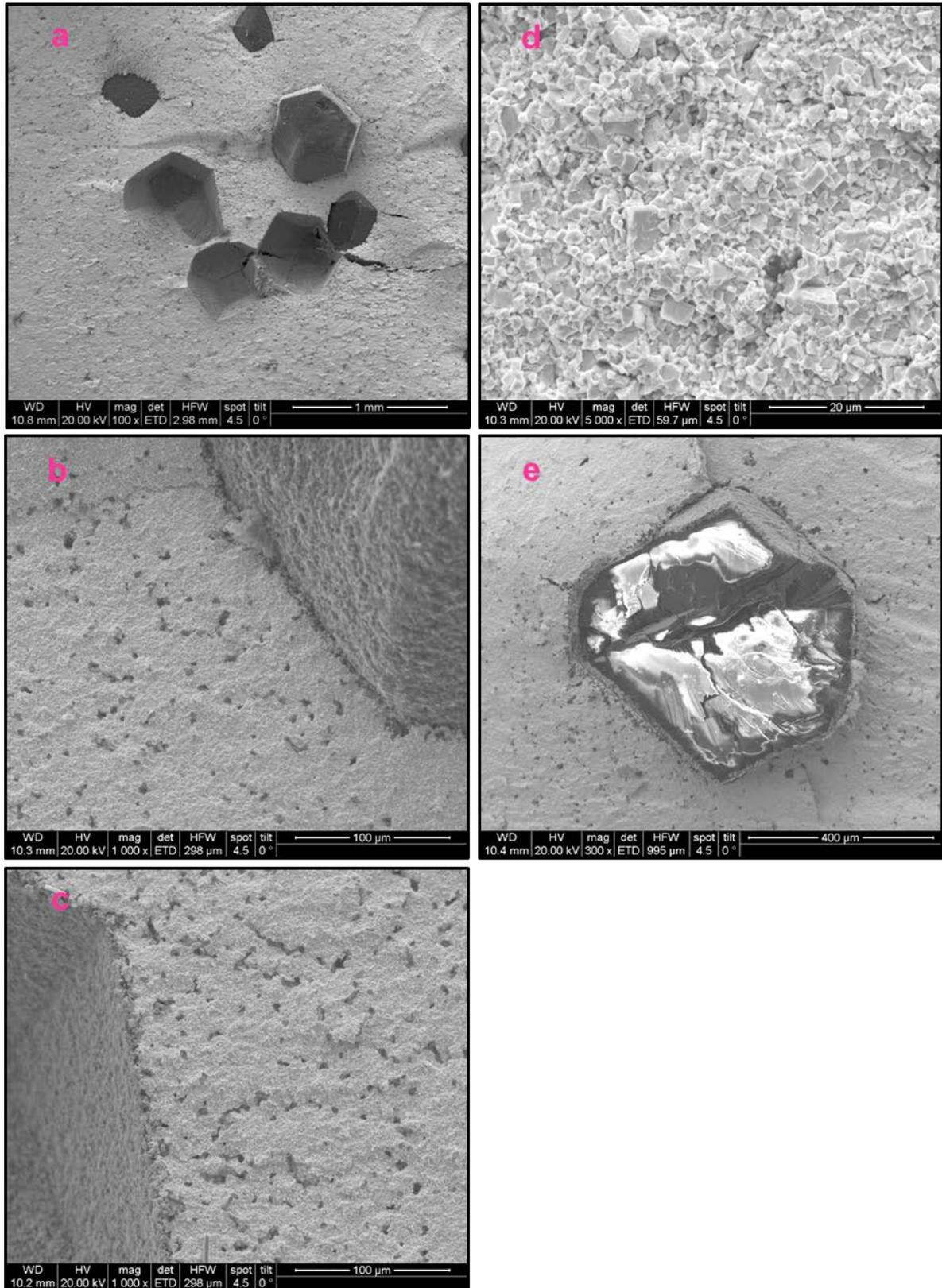


Abbildung 56: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 75_25 mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-CoCu_{OXID} 36_64**

Der Gedanke war, dass enorm hohe Gehalte an Kupfer die Unlöslichkeit des Kohlenstoffs in der Matrix soweit verstärken, sodass eventuell allein durch die Matrix ein Schutz der Diamanten gegenüber der Reaktion mit der Matrix und möglicher Auflösung geboten werden kann.

Das Übersichtsbild bei 100facher Vergrößerung der Probe WC-CoCu_{OXID} 36_64 mit titanbeschichteten Diamanten (a), sowie die Bilder (b) und (c) zeigen, dass die Probe viel poriger ist als die Probe WC-CoCu_{OXID} 75_25.

In manchen Replikas sind Titanrückstände ausfindig zu machen (c), die an den hellen, glatten Stellen in der Replika zu erkennen sind. Dass manche Stellen in der Replika glatt und hell sind, andere Stellen wiederum weitaus poriger und dunkler, kann durchaus mit der ungleichmäßigen Titanbeschichtung der Diamanten zusammenhängen. Auf den verschiedenen Kristallebenen haftet die Beschichtung unterschiedlich gut, das ergibt wiederum unterschiedliche Morphologien an der Oberfläche der Replika.

Manche Diamanten weisen eine intakte Beschichtung auf (d), die nur teilweise abgeblättert ist. Eine Vergrößerung der Randzone zeigt (e), dass sich in den Poren rund um den Diamanten feine lamellenförmige Graphitausscheidungen gebildet haben.

Um die Diamanten bzw. Replikas ist die Zone an Poren und Graphitausscheidungen relativ dicht angehäuft, weiter in der Matrix drinnen sind auch Poren und vereinzelt Graphit zu erkennen (f).

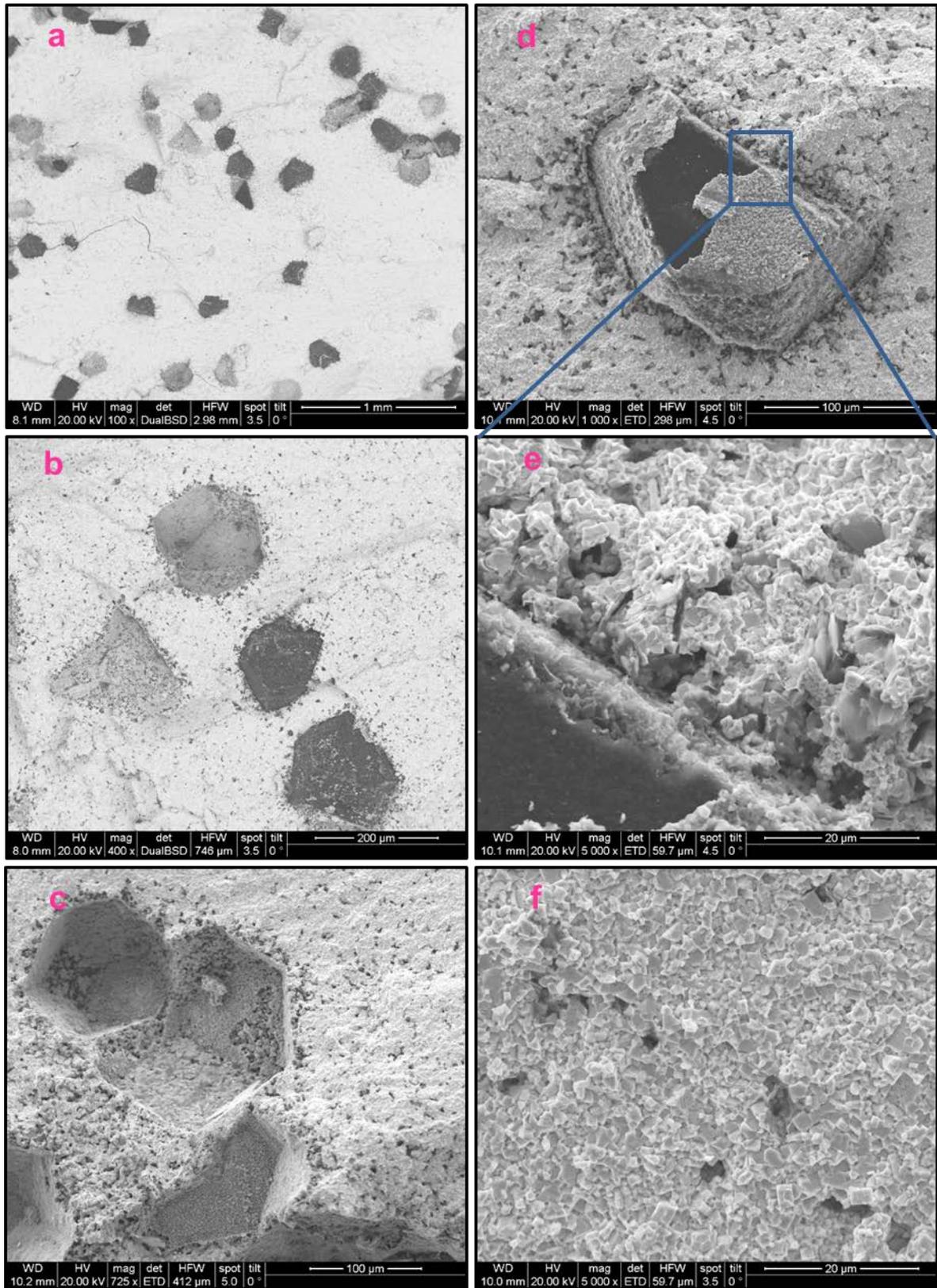


Abbildung 57: REM-Bilder Probe WC-CoCuOxID 36_64 mit titanbeschichteten Diamanten

Abbildung 58 zeigt REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 36_64 mit unbeschichteten Diamanten.

Die Diamanten sind graphitisiert, die Reaktionszone ist jedoch sehr scharf und auf den Bereich um die Diamanten bzw. Replikas begrenzt (a bis c).

Es sind relativ wenig Poren auszumachen, in der Matrix befindet sich vereinzelt Graphit (d).

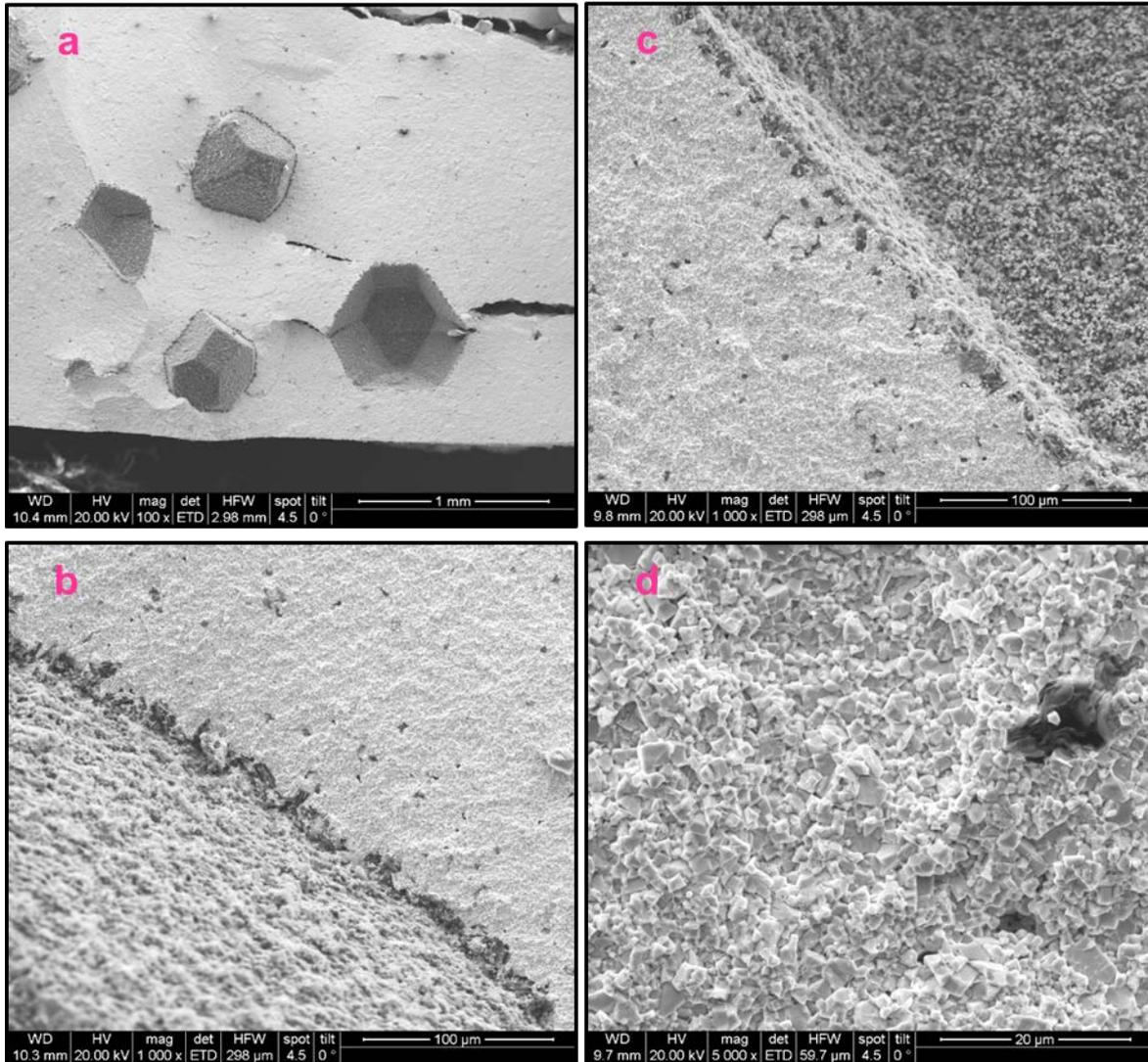


Abbildung 58: REM-Bilder Probe WC-CoCu_{OXID} 36_64 mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-CoCu_{OXID} 22_78**

Im Folgenden werden die Proben WC-CoCu_{OXID} 22_78 mit und ohne Titanbeschichtung diskutiert.

Auch diese Proben mit erhöhtem Kupfergehalt wurden hergestellt, um die Diamanteinbindung durch die Matrix zu verbessern. Der hohe Kupfergehalt in der Matrix soll dazu führen, die Kohlenstofflöslichkeit zu minimieren und so die Auflösung des Diamanten zu unterdrücken.

Bei dem Übersichtsbild bei 100facher Vergrößerung (a) ist zu sehen, dass keine hervorstechende Reaktionszone um Diamanten oder Replikas ausgemacht werden kann. In (b) ist zu erkennen, dass viele feine Poren die gesamte Probe durchziehen. Um den Diamanten können Graphitlamellen und Poren festgestellt werden (c). In Abbildung 60 sind die Graphitlamellen nochmals vergrößert dargestellt.

Die Poren sind sehr fein, sodass keine Vergrößerung klare Beweise liefert, ob sich neben sichtbarem Graphit auch Graphit in den Poren befindet. Auch mittels EDX-Analyse konnte keine befriedigende Antwort geliefert werden, da gerade bei Messungen in der Nähe des Diamanten die Anregungsbirne und das Mitmessen des Diamanten berücksichtigt werden muss.

Die Restmatrix ist ebenfalls von feinen Poren durchzogen (d), in denen vereinzelt Graphit zu erkennen ist. In der Replika konnte Titan detektiert werden.

Bild (e) zeigt Bild (b) in SE-Modus, woraufhin die schwarze Stelle in der Replika als heller Bereich sichtbar wird. Dies kann ein Rest eines transkristallin zerbrochenen und herausgefallenen Diamanten sein, was auf eine enorm gute Haftung zwischen Diamant und Matrix hindeuten würde. Möglich wäre aber auch, dass hier ein unterliegender Diamant durchblickt und die Beschichtung abgeplatzt ist.

Solche „nackten“ Diamanten konnten auch an anderen Stellen der Probe ausgemacht werden (f).

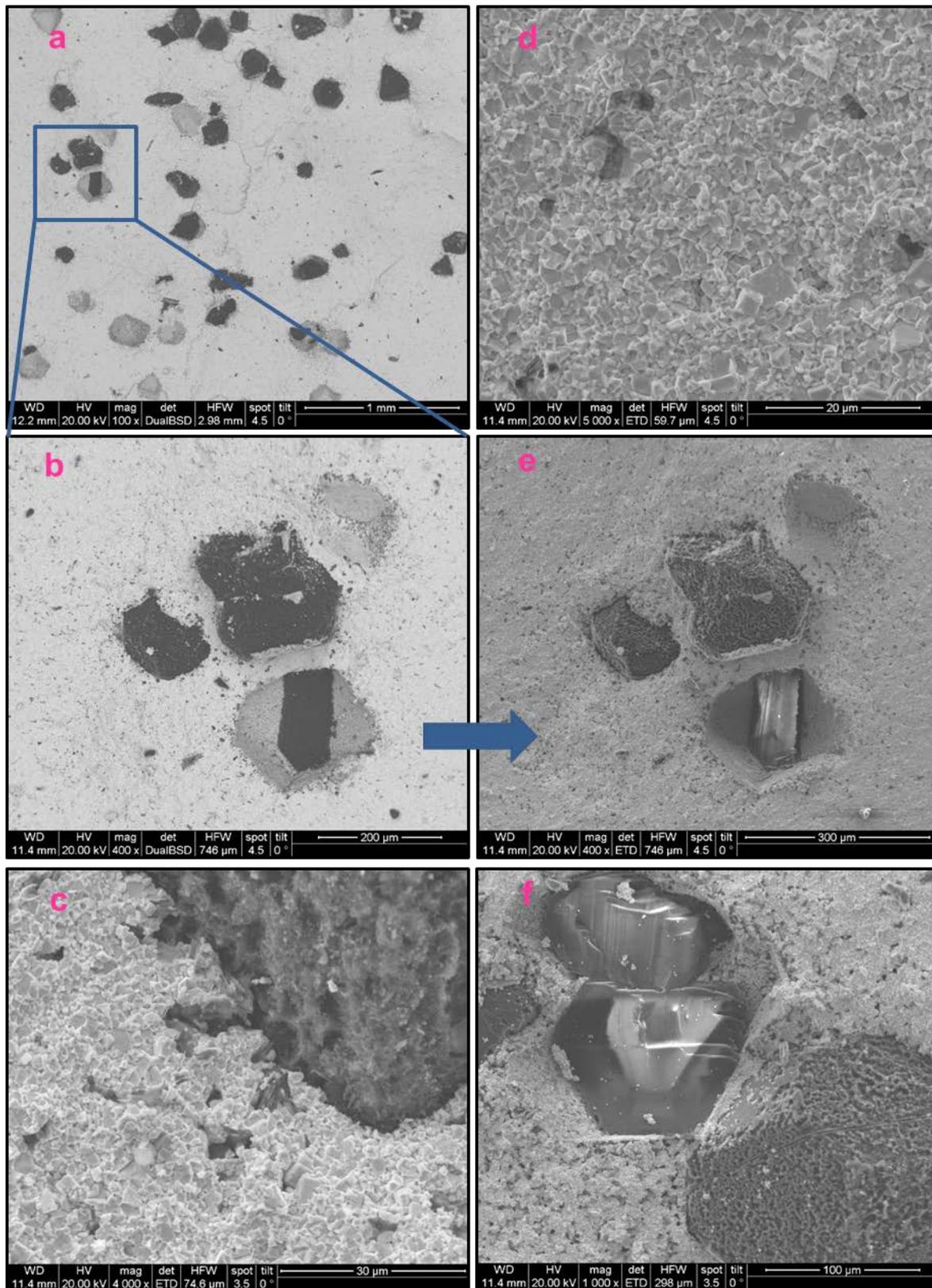


Abbildung 59: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OXID} 22_78 mit titanbeschichteten Diamanten

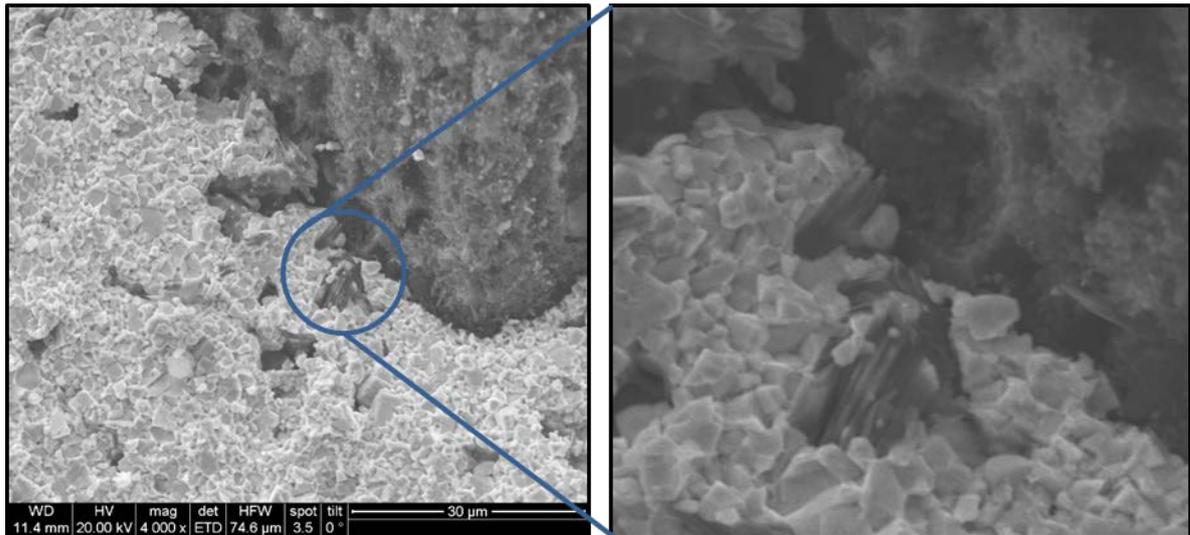


Abbildung 60: links Bild 59c und rechts Vergrößerung des eingezeichneten Bereiches mit erkennbaren Graphitlamellen

In der Probe WC-CoCu_{OXID} 22_78 mit unbeschichteten Diamanten können keine blumigen Graphitauswucherungen beobachtet werden (a). Die Reaktionszone ist sehr stark auf den Bereich um den Diamanten und die Replikas begrenzt (b bis d). Poren durchziehen die gesamte Matrix, die auch teilweise mit Graphit gefüllt sind.

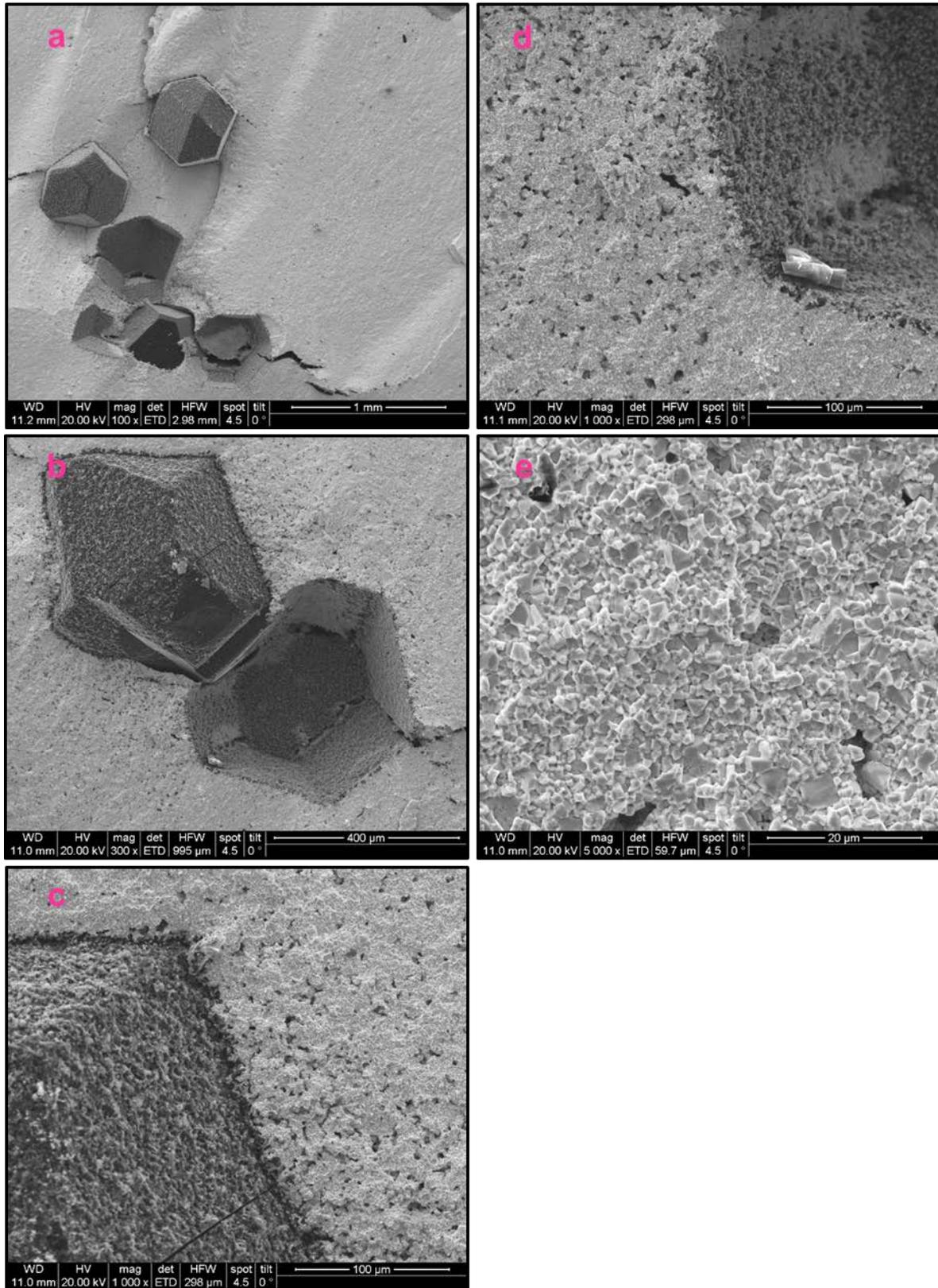


Abbildung 61: REM-Bilder der Probe WC-CoCu_{OxID} 22_78 mit unbeschichteten Diamanten

4.3.2 Zusammenfassung Proben WC-CoCu_{OXID}

Im direkten Vergleich aller WC-CoCu_{OXID} Proben scheinen sich folgende Erkenntnisse zu zeigen:

Es scheint, als ob eine bessere Einbindung der Diamanten mit steigendem Kupfergehalt im Binder stattfindet.

Auf der einen Seite weisen vor allem jene Proben mit unbeschichteten Diamanten mit steigendem Kupfergehalt eine relativ begrenzte Reaktionszone rund um Diamanten bzw. Replikas auf. Bei den Proben mit titanbeschichteten Diamanten hingegen ist wesentlich mehr Kohlenstoff im Rest der Matrix mit weitläufigem Radius um Diamanten und Replikas zu finden.

Auf der anderen Seite findet definitiv Graphitisierung der Diamanten statt, was vor allem bei den unbeschichteten Diamanten deutlich zu erkennen ist.

Mit steigendem Kupfergehalt sinkt die Kohlenstofflöslichkeit in der Matrix und man befindet sich bereits bei stöchiometrischer WC-Zusammensetzung mit dem Kohlenstoff im Bereich der Graphitausscheidungen (vgl. dazu Phasendiagramm *ThermoCalc* in Abbildung 33). Es macht den Anschein, als ob der Kohlenstoff, der aufgrund des erhöhten Kupfergehaltes von vornherein im System im Überschuss vorhanden ist, sich bei titanbeschichteten Diamanten in Form von Graphit in der Restmatrix viel und blumig ausscheidet. Der Graphit wird zum Schutz der Diamanten nicht benötigt, geht nicht in Lösung, da die Diamanten mit einer Beschichtung ausgestattet sind.

Bei unbeschichteten Diamanten hingegen ist die Reaktionszone mit Graphitausscheidungen sehr auf die unmittelbaren Bereiche um die Diamanten limitiert. Dies könnte darauf hindeuten, dass der überschüssige Kohlenstoff sehr wohl in Lösung geht und den Diamanten damit schützt, jedoch Graphitisierung des Diamanten ist auch so nicht ganz ausgeschlossen. Grund kann hier sein, dass einfach die Temperatur von 1400°C zu hoch ist und bei dieser Temperatur einfach das Gleichgewicht so stark auf Seite des Graphits liegt, sodass auch mit mehr Kupfer in der Matrix nicht gegensteuerbar ist.

Jedoch kann auch nicht pauschal behauptet werden, dass nun eine Beschichtung der Diamanten des Rätsels Lösung ist. Auch bei den titanbeschichteten Diamanten bildet sich bei 1400°C bevorzugt eine Reaktionszone um die Diamanten aus, der Diamant wird trotz Beschichtung angegriffen und in Graphit umgewandelt. Eine unzureichend flächendeckende Beschichtung könnte das Problem sein, sodass Stellen des nicht bedeckten Diamanten angegriffen werden.

4.3.3 Einfluss des Kohlenstoffgehaltes

Um neben der WC-CoCu_{OXID} Reihe eine Referenzreihe zu fahren, wurde untersucht, ob eventuell der gewünschte Effekt des Nicht-Auflösens der Diamanten auch durch Zugabe an Kohlenstoff zu dem System erreicht werden kann.

Der zugeführte Kohlenstoff soll die gleiche Wirkung wie die Erhöhung des Kupferanteils im Binder erzielen.

Ausgehend von einer reinen WC-Co Matrix mit stöchiometrischer WC-Zusammensetzung, mit der man sich im Kohlenstofffenster und somit in Bereich der hohen Kohlenstofflöslichkeit im Binder befindet, wurden absichtlich durch Produktion eines Kohlenstoffüberschusses Graphitausscheidungen produziert.

Neben der WC/Diamant-Co Probe wurden auch weitere Ansätze mit einem Kohlenstoffüberschuss von 0,06%, 0,12% und 0,18% erstellt.

- **WC-Co**

In Abbildung 62 sind REM-Bilder der Probe WC-Co mit titanbeschichteten Diamanten dargestellt.

Das Übersichtsbild (a) zeigt zweierlei Bereiche, einerseits Diamanten die kaum angegriffen sind, andererseits jedoch auch Diamanten, die eine starke Graphitisierung und Reaktionszone aufweisen.

In (b) und (c) wird ein Bereich dieser starken Graphitisierung sowohl in SE- als auch im BE-Modus abgebildet. Gerade im BE-Modus sind die schwarzen Stellen sehr deutlich zu erkennen, die auf Graphit hindeuten. Eine Aufnahme um den Bereich eines dieser Diamanten (d) zeigt den lamellenförmigen Graphit. Auch um die Replikas sind blumige Auswucherungen zu sehen, die sich in die Matrix fortpflanzen.

In den Replikas ist vereinzelt Titan analysiert worden. Auf manchen Diamanten wurden dicke Titanplattenreste gefunden (e). Es kann sein, dass an dieser Stelle des Diamanten die Beschichtung von Vornherein ungleichmäßig dick war oder Beschichtungsreste eines anderen Diamanten an dieser Stelle haften blieben.

Aufnahmen der Matrix zeigen (f), dass sie relativ gut verdichtet ist. Es sind vereinzelt Poren zu erkennen, jedoch im Vergleich zu der Porosität, die sich bei den Proben mit Kupfer eingestellt haben, ist sie hier gering. In den Poren sind, soweit man das beurteilen kann, kein Graphit zu erkennen. Das Material WC-Co ist ein bereits gut untersuchtes System, das sich gut verdichten lässt.

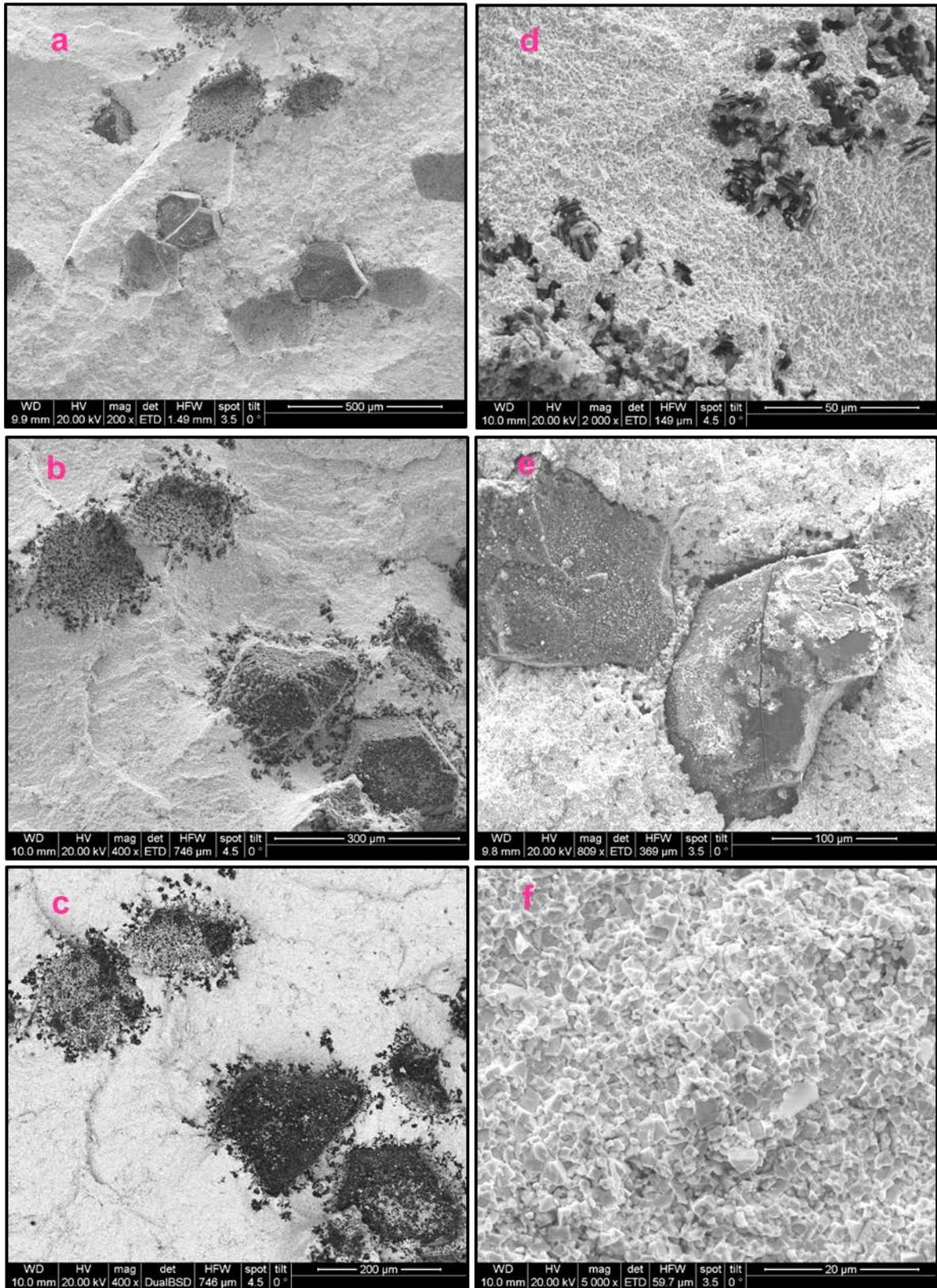


Abbildung 62: REM-Bilder der Probe WC-Co mit titanbeschichteten Diamanten

Auch bei der Probe WC-Co mit unbeschichteten Diamanten können Reaktionsbereiche ausgemacht werden (a), sowohl um Diamanten als auch um Replikas (b). Die Graphitauswucherungen sind sehr blumig und bilden sich vom Diamant bzw. Replika in die Matrix aus (c).

Die Matrix ist relativ gut verdichtet, auch hier sind zwar vereinzelt Poren zu erkennen, in denen aber, soweit beurteilbar, keine Graphitausscheidungen zu erkennen sind.

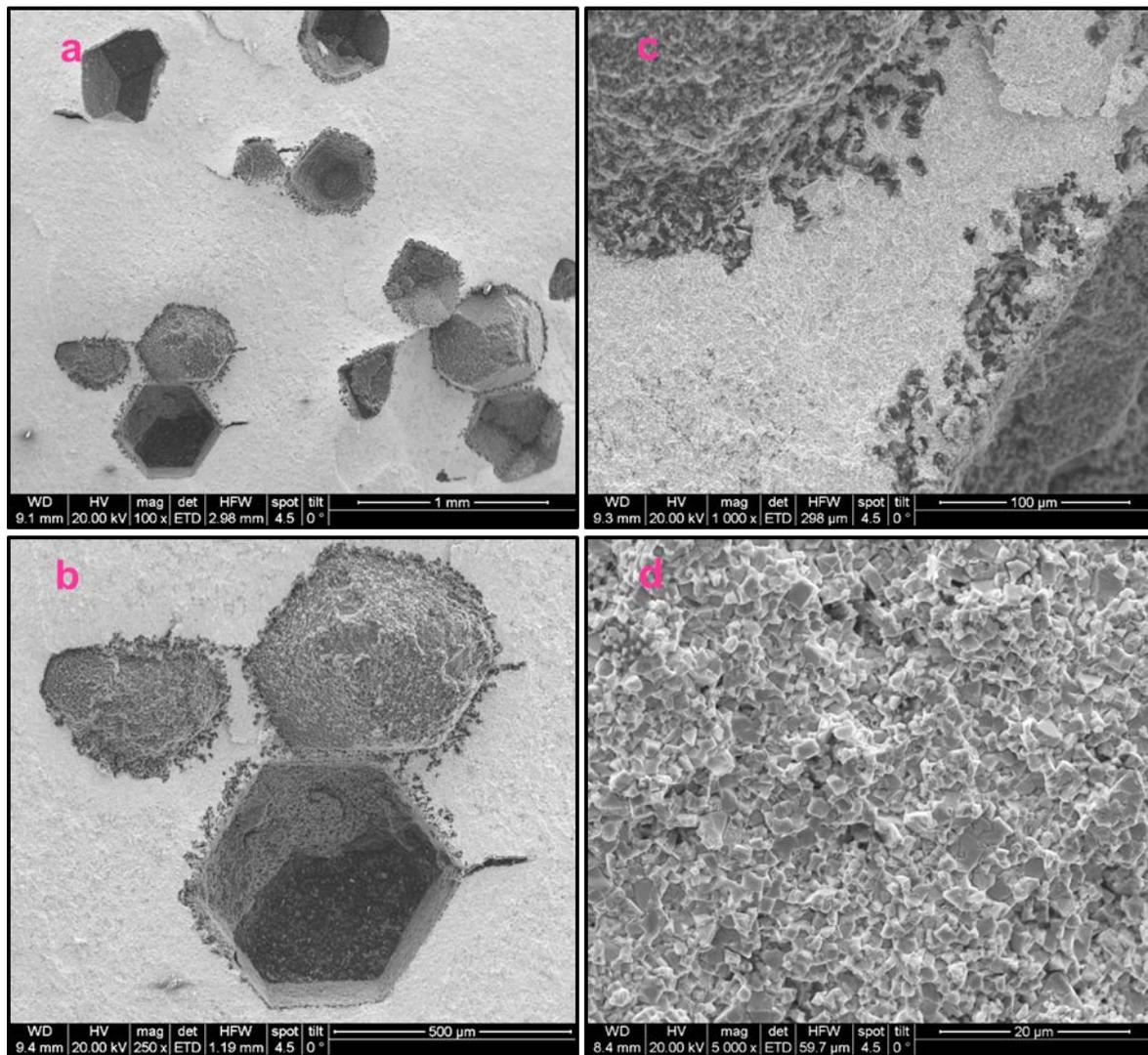


Abbildung 63: REM-Bilder Probe WC-Co mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-Co + C 0,06%**

Abbildung 64 zeigt REM-Bilder der Proben WC-Co + C 0,06%. Bereits im Übersichtsbild bei 100facher Vergrößerung (a) sind Reaktionsbereiche um die Diamanten bzw. Replikas zu erkennen. Neben Bereichen der Auswucherungen des Graphits in die Restmatrix an der Grenzfläche Diamant - Matrix, gibt es auch Spaltbildungen (b).

In diesem Spalt sind keine Reaktionsprodukte zu erkennen, der Spalt kann sich daher durchaus durch die Probenpräparation des Zerschlagens für die Erzeugung der Bruchflächen gebildet haben (c). Auch an anderen Stellen der Probe (d) sind solche Spaltbildungen zu sehen.

Auch ziehen sich bei manchen Diamanten Risse durch den Körper (e). Die Probe musste lange bearbeitet werden, bis sie schlussendlich durch große Krafteinwirkung zerbrach. Dies kann dazu geführt haben, dass bei manchen Diamanten Risse und Spalten zwischen Diamant und Matrix entstanden sind. Die Probe zeigte im Vergleich zu allen anderen Proben die größte Zähigkeit.

Neben Bereichen, in denen die blumigen Auswüchse des Graphits in die Matrix deutlich zu sehen sind, gibt es auch Diamant – Matrix Grenzflächen, die kaum eine bis keine Reaktionszone an Graphit um den Diamanten zeigen (f).

Mittels EDX-Analyse konnte in den Replikas und vereinzelt an den Diamanten Titan detektiert werden.

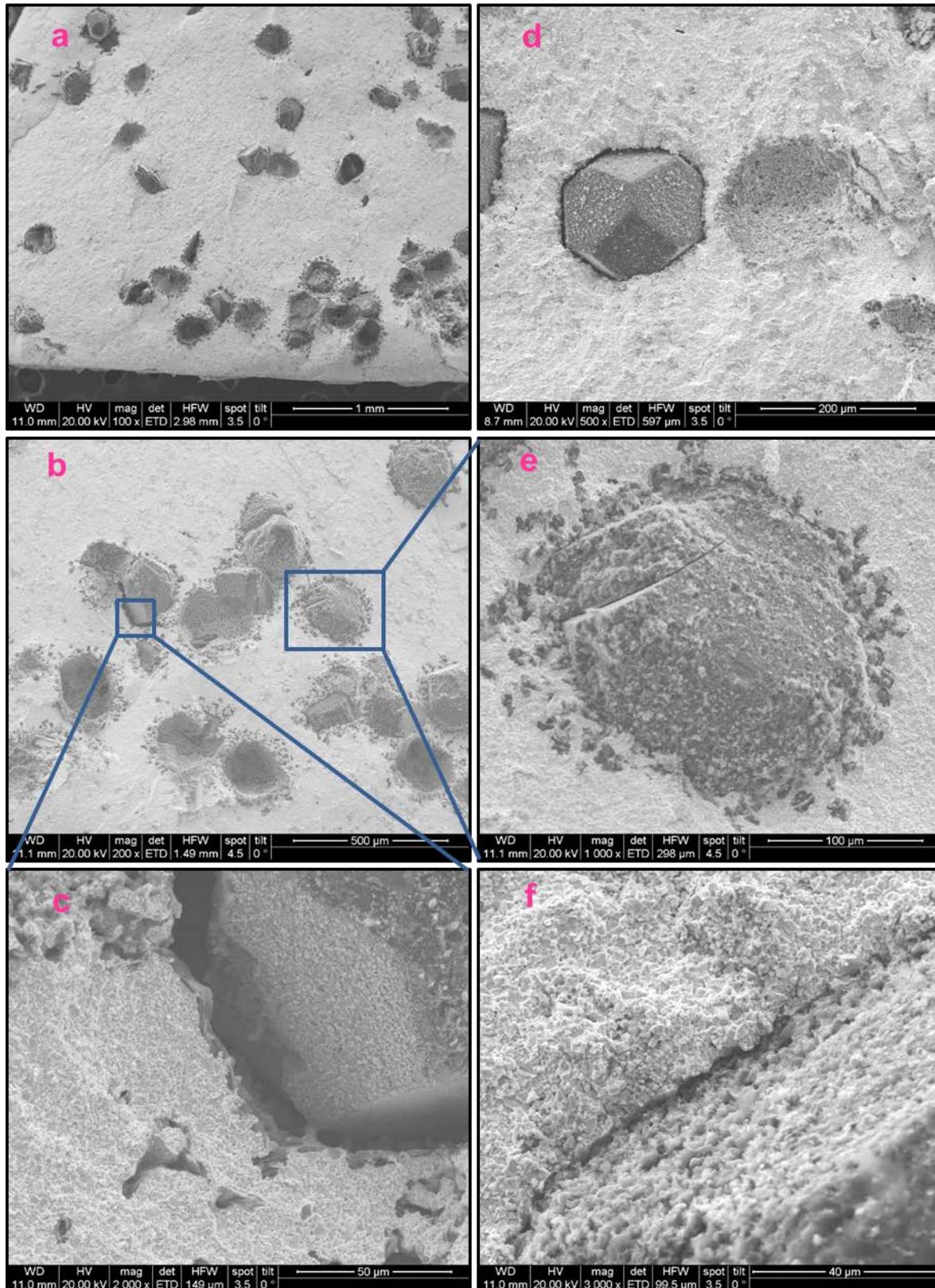


Abbildung 64: REM-Bilder der Probe WC-Co + C 0,06% mit titanbeschichteten Diamanten

Abbildung 65 zeigt in (a) und (b) zerstörte Diamanten. In (c) und (d) sind Abbildungen der Matrix zu sehen. Es sind vereinzelt Graphitflakes zu sehen, die sich durch die Matrix „schlängeln“.

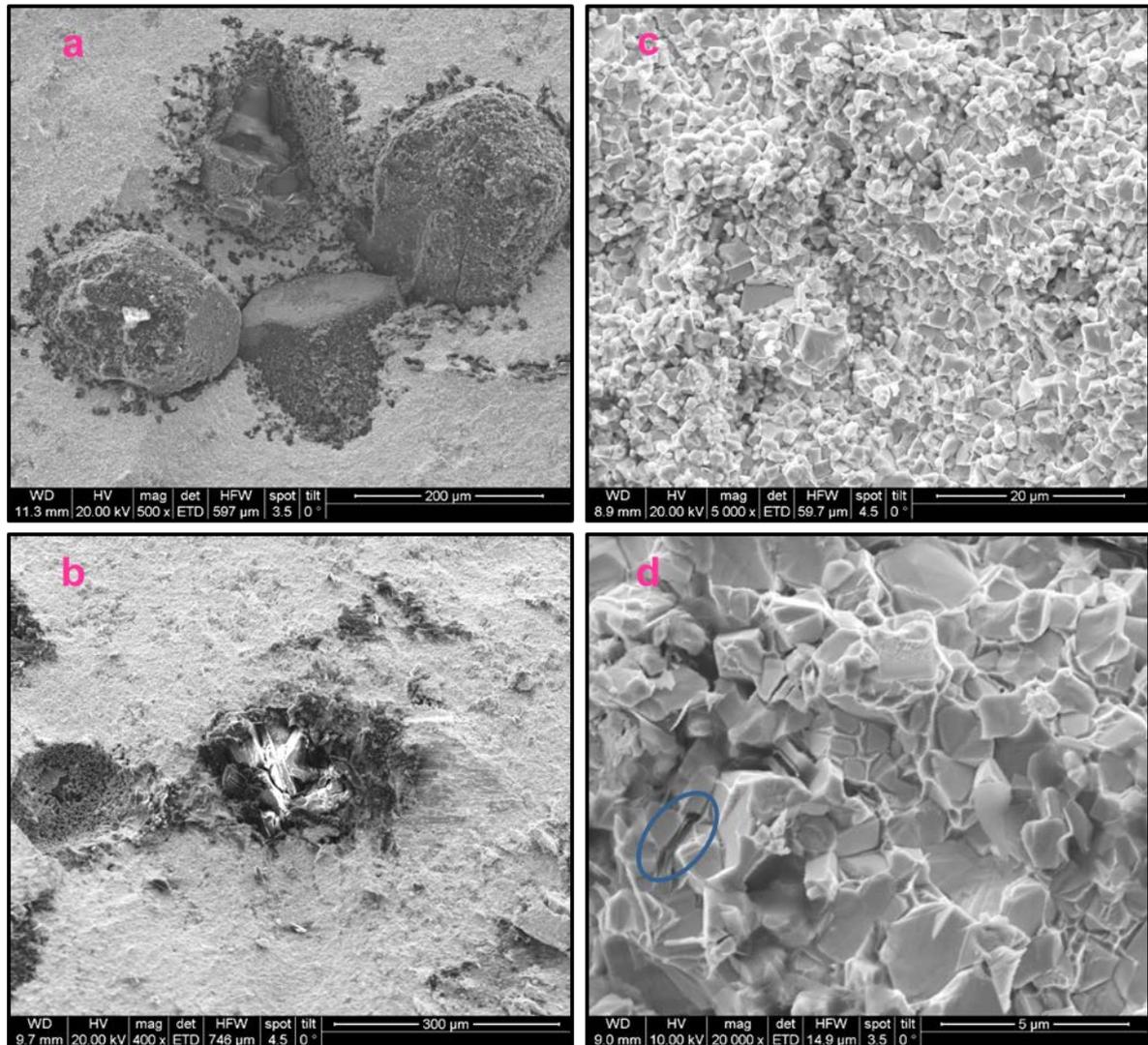


Abbildung 65: REM-Bilder der Matrix der und zerstörten Diamanten Probe WC-CO + C 0,06% mit titanbeschichteten Diamanten

Beim Betrachten der REM-Bilder in Abbildung 66 der Probe WC-Co + C 0,06% mit unbeschichteten Diamanten ist zu sehen, dass sich eine feine blumige Kohlenstoff-Reaktionszone um die Diamanten und Replikas gebildet hat (a bis c). Diese Reaktionszone konzentriert sich stark auf den Bereich um die Diamanten und Replikas und pflanzt sich nicht merkwürdig in die Matrix weiter aus. Zu sehen ist auch, dass die Diamanten eine raue Oberfläche aufweisen und keine glatte, so wie bei den Diamanten im Ausgangszustand zu sehen (vgl. REM – Aufnahmen in Abbildung 41). Dies deutet auf eine Graphitisierung hin. EDX-Analysen für den Unterschied an Graphit und Diamanten sind nicht möglich, da mit dieser Methode nur Elemente und nicht Kristallstrukturen analysiert werden können.

In (b) ist weiters eine mögliche Ausbildung eines „Ringes“ zu beobachten, in der die Matrix sehr dicht aussieht, bevor sie wieder porös wird. Diese Grenzschicht in der Matrix und die Ausbildung dieses Ringes ist bereits bei der Probe WC-CoCu_{OXID} 95_5 mit unbeschichteten Diamanten zu beobachten.

In (d) ist die poröse Matrix abgebildet. In den Poren hat sich teilweise Graphit ausgeschieden.

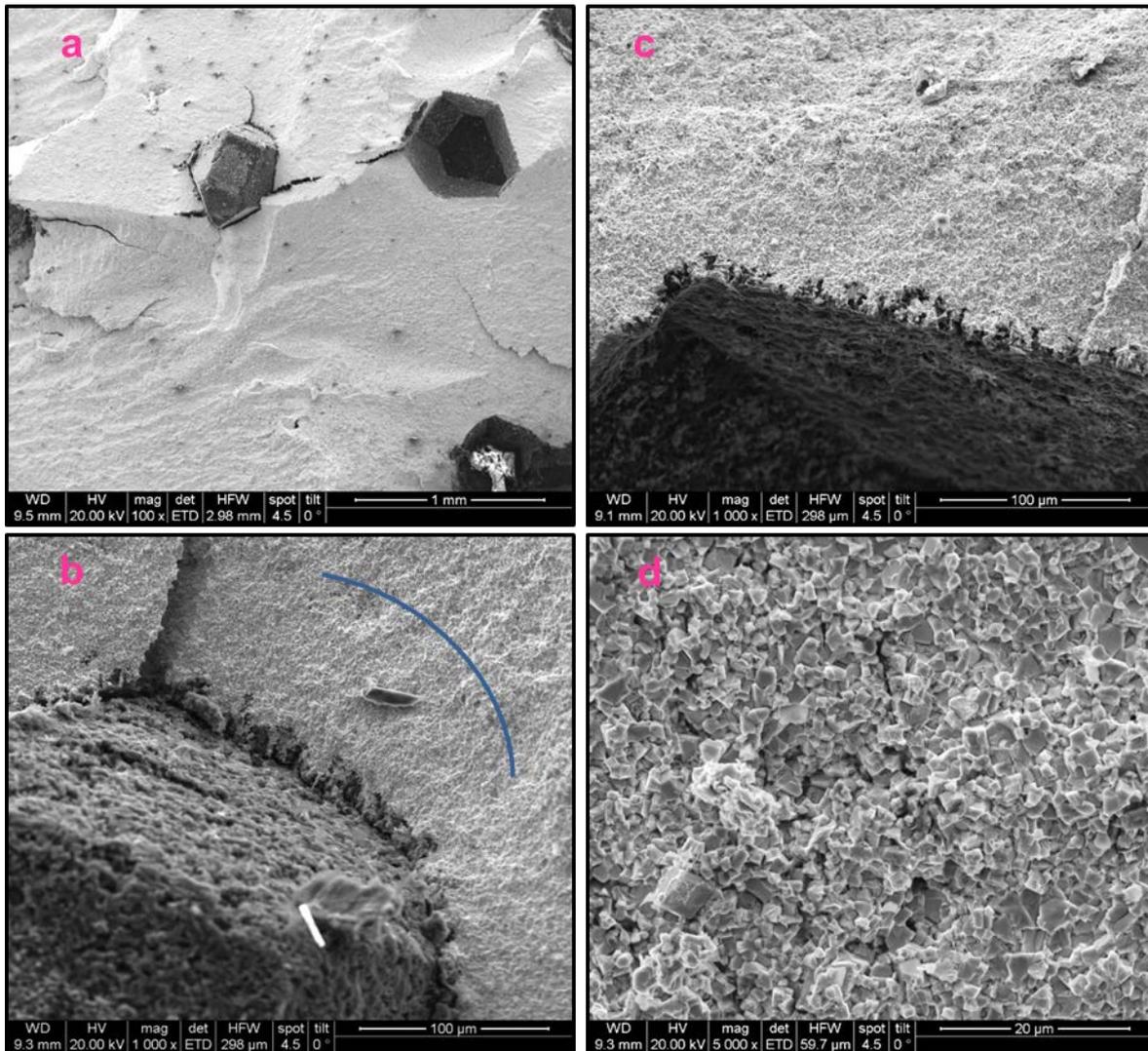


Abbildung 66: REM-Bilder Probe WC-Co + C 0,06% mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-Co + C 0,12%**

Abbildung 67 zeigt Bilder der Probe WC_CO + C 0,12% mit titanbeschichteten Diamanten. Es ist zu erkennen, dass sich um Diamant und Repliken (a bis c) blumige Graphitauswucherungen gebildet haben, die auch in (d) nochmals größer abgebildet sind. Sowohl in der Replika als auch am Diamant konnten via EDX-Analyse Spuren an Titan festgestellt werden.

In der Matrix sind vereinzelt Poren zu sehen, in denen auch Graphitlamellen zu sehen sind (e).

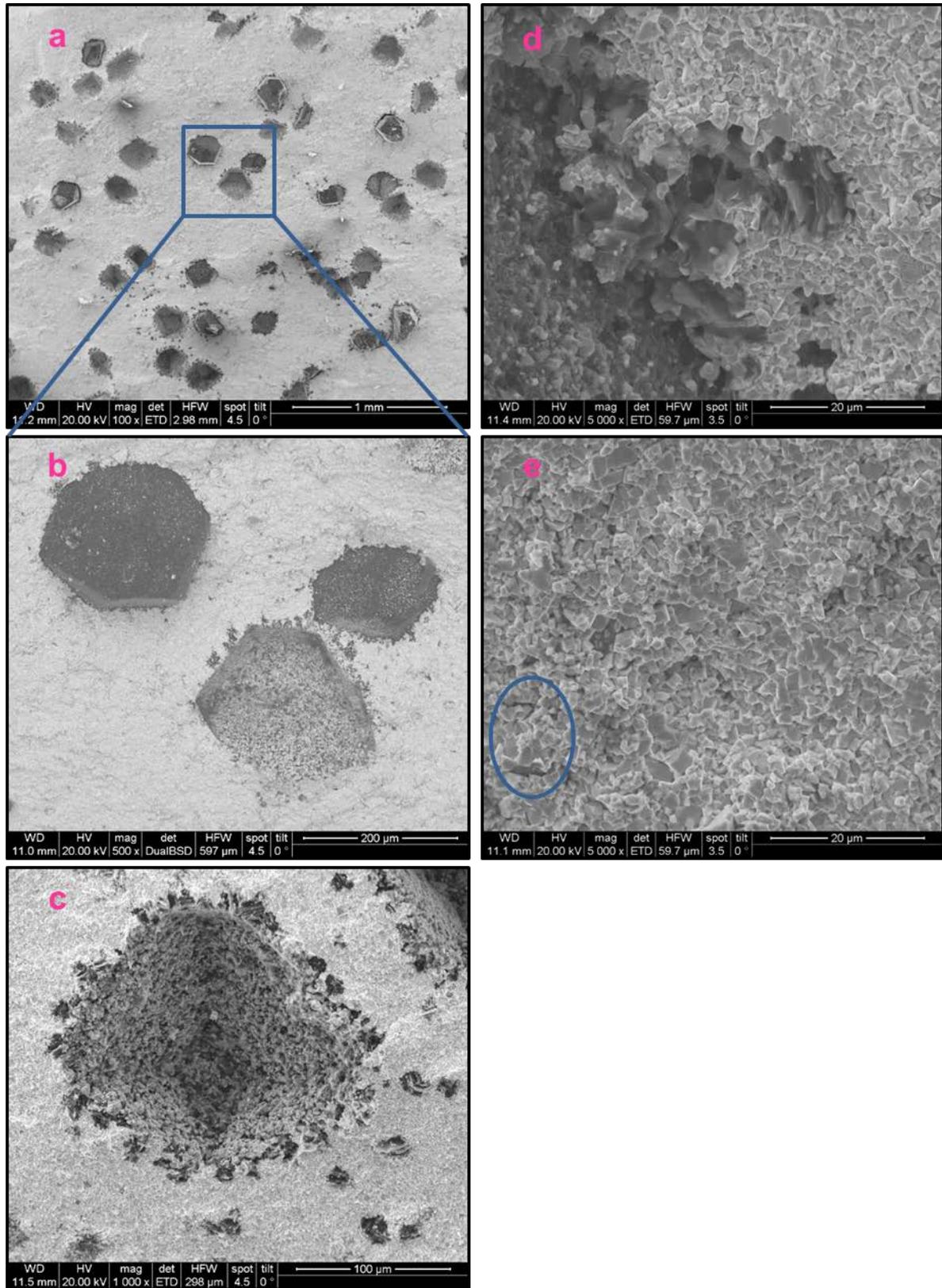


Abbildung 67: REM-Bilder der Probe WC-Co + C 0,12% mit titanbeschichteten Diamanten

Die Probe WC-Co + C 0,12% mit unbeschichteten Diamanten zeigt Abbildung 68. Es sind feine Reaktionsgrenzen an Graphit um Diamant und Replika auszumachen (a bis c). Auch ist erneut ein Reaktionsring wie bei Proben WC-CoCu_{OXID} 95_5 und Probe WC-Co + C 0,06%, beide mit unbeschichteten Diamanten, zu erkennen. Dieser Ring ist in (c) gesondert eingezeichnet.

Der Diamant ist graphitisiert (b), in der Matrix sind Poren und Graphitausscheidungen zu erkennen (d).

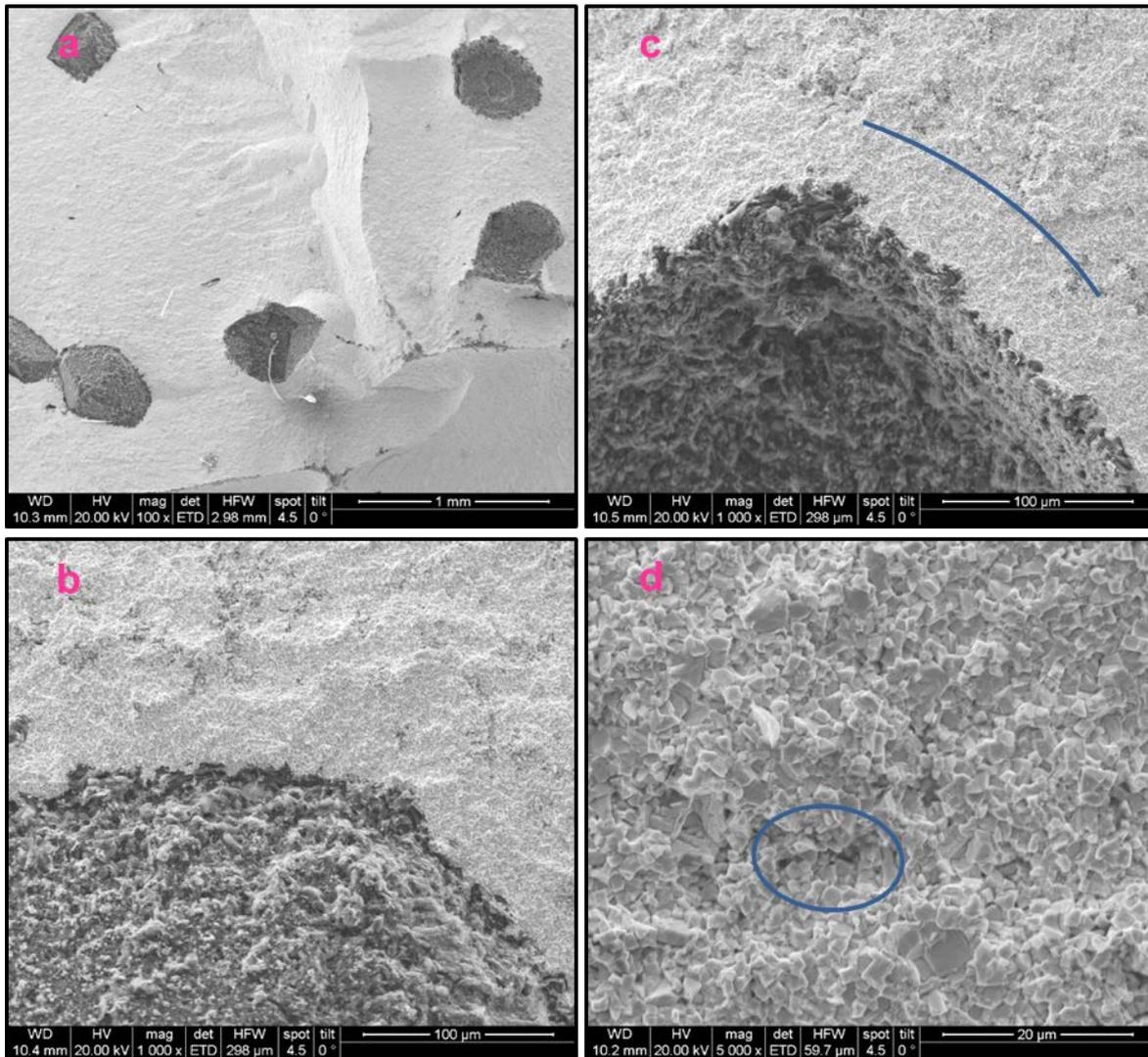


Abbildung 68: REM-Bilder der Probe WC-Co + C 0,12% mit unbeschichteten Diamanten

- **WC-Co + C 0,18%**

Übersichtsbilder der Probe WC-Co + C 0,18% mit titanbeschichteten Diamanten liefert Abbildung 69.

In (a) und (b) sind Übersichten bei 100facher und 200facher Vergrößerung abgebildet. Es sind sowohl Graphitausscheidungen um den Diamant als auch die Replika zu erkennen, auch sieht man in der Matrix große Bereiche an Graphitnestern (c).

Der Graphit bildet sich um den Diamant in Lamellenform aus (d). Sowohl in der Replika als auch auf dem Diamant konnte via EDX Titan festgestellt werden.

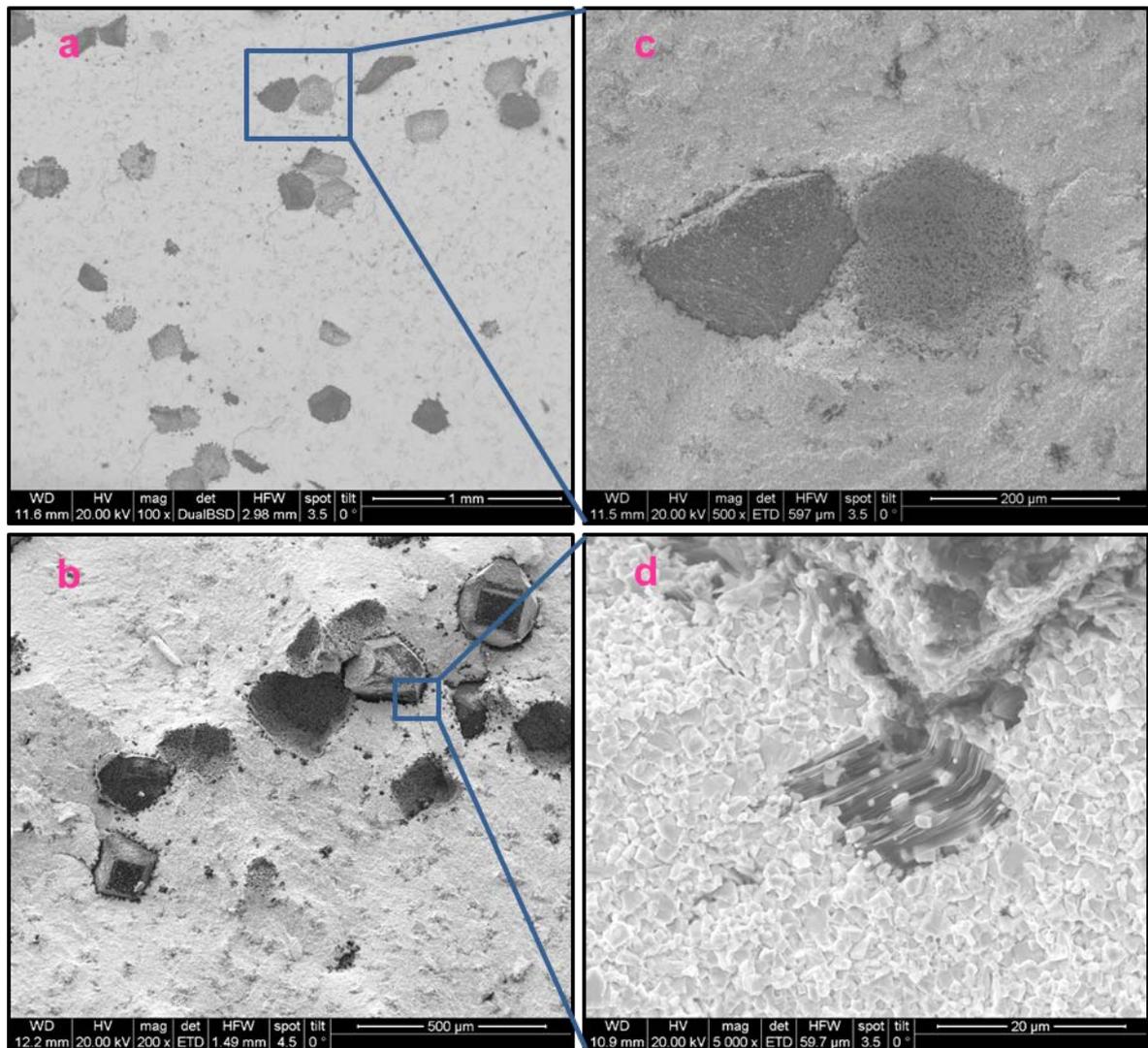


Abbildung 69: REM-Bilder der Probe WC-Co + C 0,18% mit titanbeschichteten Diamanten

Die Aufnahmen der Matrix der Probe WC-Co + C 0,18% mit titanbeschichteten Diamanten ist in Abbildung 70 zu sehen. Der Kohlenstoffüberschuss von 0,18% macht sich ganz deutlich in typischer Ausbildung von krakenartigen Graphitnestern bemerkbar.

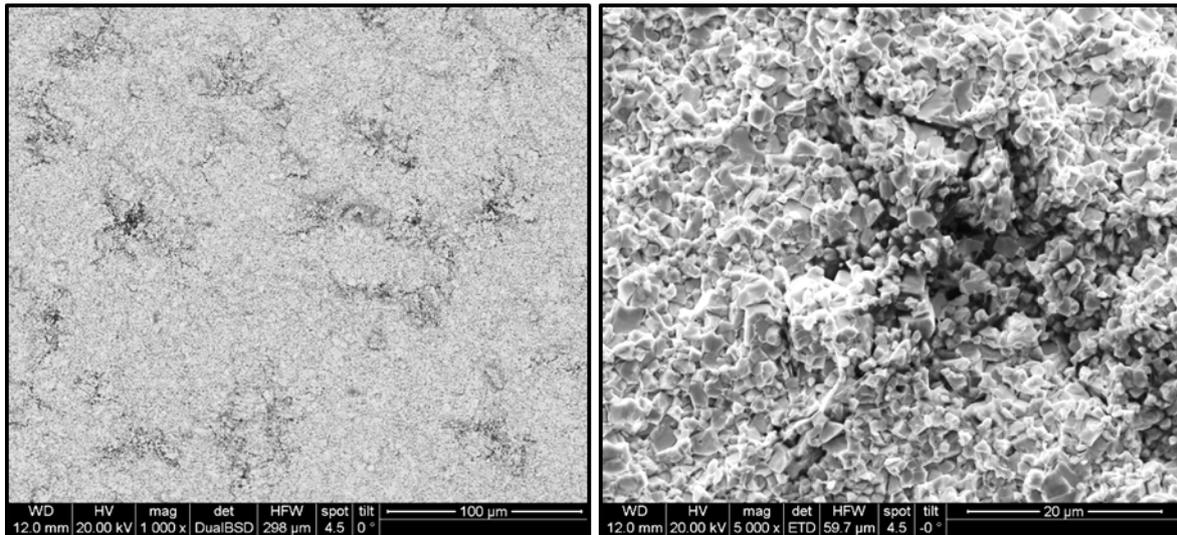


Abbildung 70: REM-Bilder der Matrix der Probe WC-Co + C 0,18% mit titanbeschichteten Diamanten

Bei der Betrachtung der Bilder der Probe WC-Co + C 0,18% mit unbeschichteten Diamanten aus Abbildung 71 ist zu sehen, dass es ebenfalls zur Ausbildung von Graphit um die Diamanten und Replikas kommt (a bis c). Der Diamant weist eine raue Oberfläche auf und scheint graphitisiert zu sein.

Die Graphitausscheidungen scheinen sich jedoch nahe des Diamanten bzw. Replika hin zu konzentrieren, sie weiten sich nicht besonders in die Restmatrix aus. Eher bildet sich wieder ein Matrixgradient aus (d), wie bei den Proben WC-CoCu_{OXID} 95_5, WC-Co + C 0,06% und WC-Co + C 0,12% - alle mit unbeschichteten Diamanten.

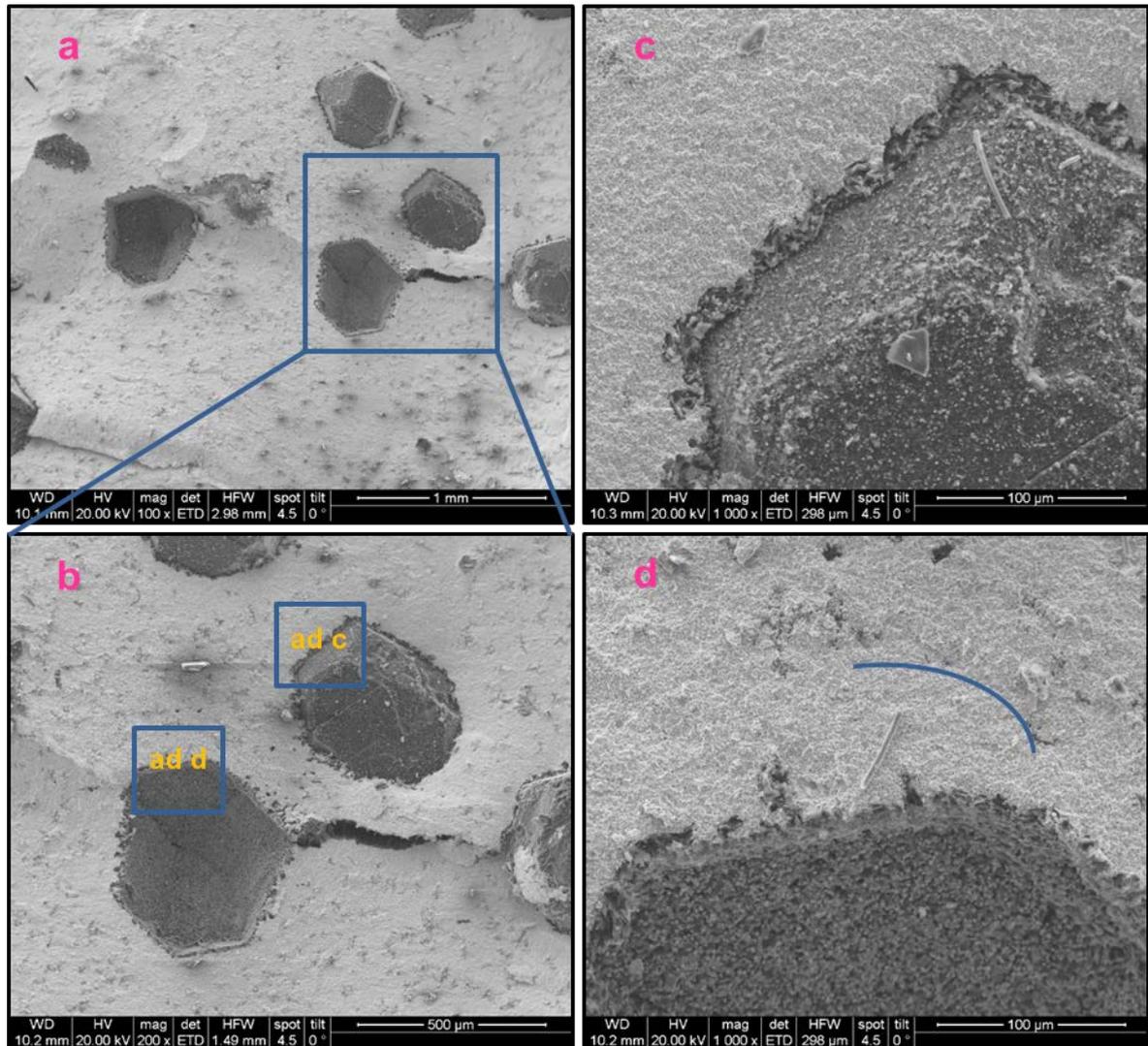


Abbildung 71: REM-Bilder der Probe WC-Co + C 0,18% mit unbeschichteten Diamanten

Ein Bild der Matrix der Probe WC-Co + C 0,18% mit unbeschichteten Diamanten zeigt Abbildung 72. Auch hier sind verzweigte Graphitnester zu sehen. Im direkten Vergleich mit den Matrixbildern der Probe WC-Co + C 0,18% mit titanbeschichteten Diamanten aus Abbildung 70 sind diese Nester jedoch nicht so groß und weitverzweigt.

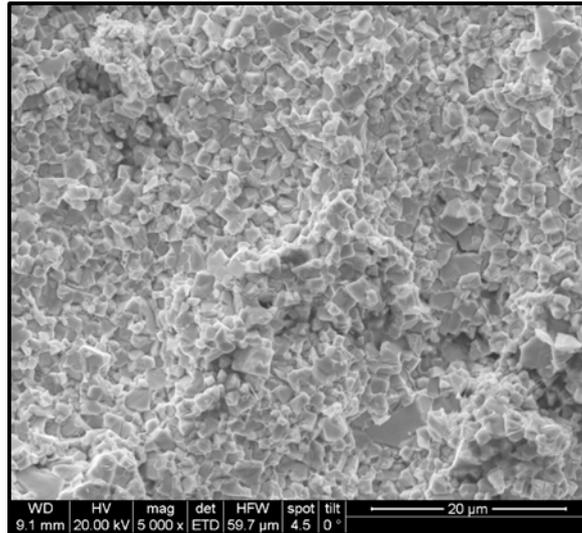


Abbildung 72: REM-Bild der Matrix der Probe WC-Co + C 0,18% mit unbeschichteten Diamanten

4.3.4 Zusammenfassung Proben WC-Co + C

Die reine WC-Co Matrix begünstigt einen deutlichen Angriff des Diamanten in beiden Fällen, beschichtet und unbeschichtet, sehr. In der reinen WC-Co Matrix bei stöchiometrischer WC-Zusammensetzung befindet man sich im Bereich einer hohen Kohlenstofflöslichkeit. Auch titanbeschichtete Diamanten weisen einen Reaktionsgradienten auf.

Mit steigendem Kohlenstoffüberschuss wächst die Ausscheidung des Graphits in Form von Graphitnestern in der Matrix. Bei einem Kohlenstoffüberschuss von 0,18% sind diese Graphitnester ganz deutlich über den gesamten Probenbereich bereits bei geringen Vergrößerungen zu sehen.

Zu erkennen ist, dass der Reaktionsgradient bei den Proben mit unbeschichteten Diamanten sich auf den Bereich um Diamanten bzw. Replikas konzentriert. Auch sind in der Probe WC-Co + C 0,18% mit unbeschichteten Diamanten weniger stark ausgeprägte Graphitnester zu erkennen als in der Probe mit titanbeschichteten Diamanten. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein Teil des Kohlenstoffüberschusses in Lösung geht, um Schutz der Diamanten zu bieten. Die Tatsache, dass die Diamanten jedoch alle graphitisiert sind, weist darauf hin, dass die Temperatur von 1400°C, denen die Diamanten ausgesetzt waren, zu hoch war.

Bei einem Kohlenstoffüberschuss von 0,18% scheint es, dass bereits zu viel Kohlenstoff im System vorhanden ist, der keine Tendenz mehr hat, in Lösung zu gehen. Dies sollte auch vermieden werden, denn Graphit ist weich und wirkt als Störstelle und Fehler in der Matrix. Graphitausscheidungen sind daher genauso unerwünscht wie η -Carbide, die hart aber spröde sind.

4.3.5 Präparation der Grenzfläche über Laserschnitt

In vorangegangenen Arbeiten wurden vermehrt Spaltbildungen zwischen Diamanten und Matrix festgestellt [21]. Auch in dieser Arbeit konnten Spalten zwischen Diamant und Matrix in der Betrachtung der Bruchflächen beobachtet werden.

Abbildung 73 zeigt REM-Aufnahmen von WC/Diamant-Co Proben aus der Diplomarbeit von Bettina Ritt und aus dieser Arbeit.

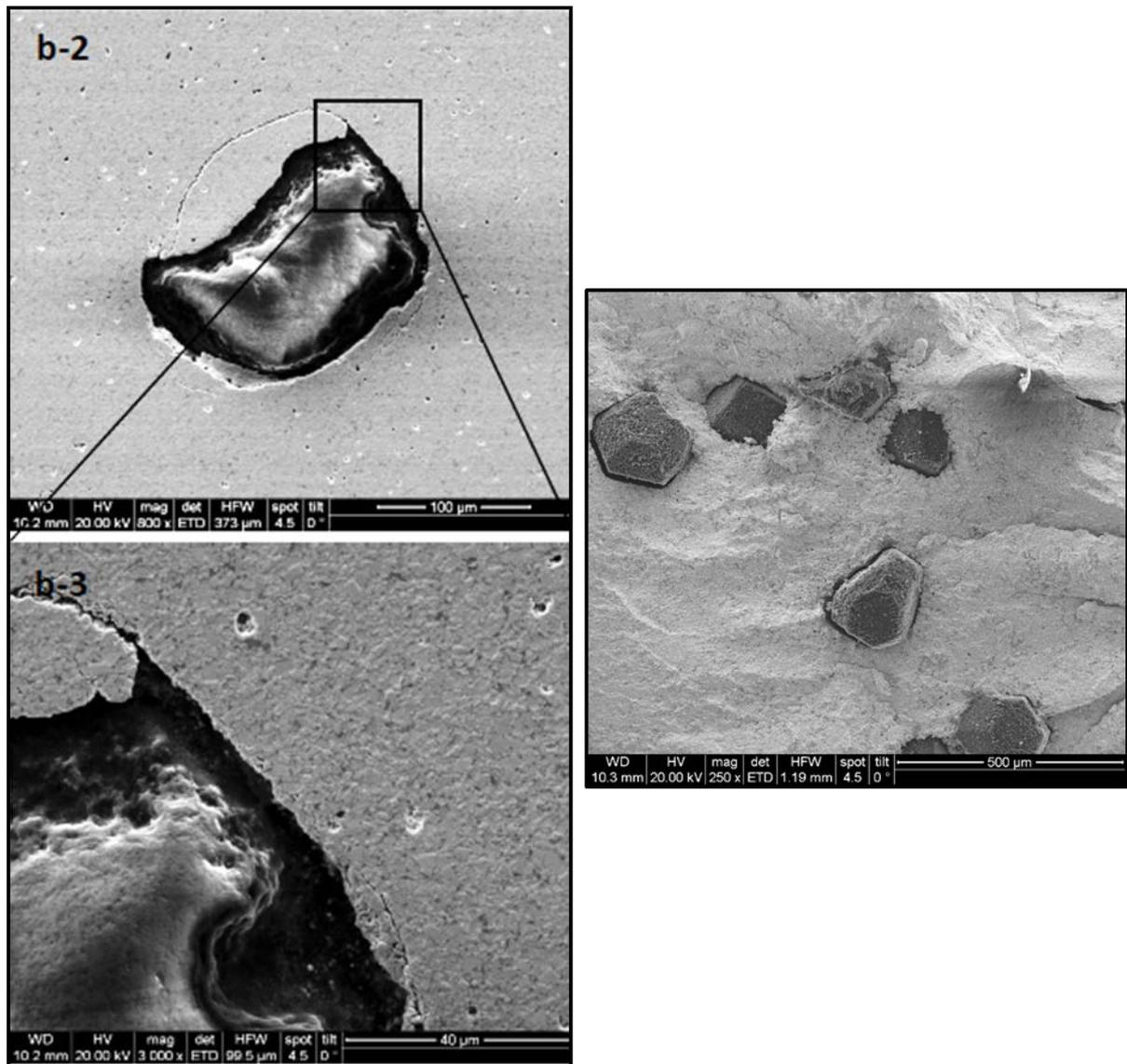


Abbildung 73: links - REM-Aufnahmen der Probe WC/Diamant-Co aus der Diplomarbeit von Bettina Ritt (1400°C, 5 Minuten Haltezeit, Seite 85); rechts- REM-Bild der Probe WC/Diamant-Co aus dieser Arbeit (1400°C, 1 Stunde Haltezeit)

Diesem Phänomen können mehrere Ursachen zugrunde liegen. Einerseits kann es aufgrund starker Reaktion zwischen Diamant und Matrix zu einer weitreichenden Reaktionszone und somit Degradierung des Diamanten und im Weiteren zur Spaltbildung kommen.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass diese Spalten während der Probenpräparation zustande kommen. Beim Zerschlagen für das Erzeugen von Bruchflächen wirken große Kräfte auf die Proben, Diamanten können sich daher teilweise von der Matrix lösen. Die Spalte kann sich durch die Krafteinwirkung bevorzugt an Stellen bilden, an denen die Haftung zwischen Diamant und Matrix im Vorhinein schon nicht besonders gut war. Die Krafteinwirkung kann jedoch auch die Haftungskräfte überwinden und somit zu einem Lösen des Diamanten von der Matrix führen.

Um der Frage nachzugehen, ob die Spaltbildung von der Reaktion zwischen Diamant und Matrix oder von der gängigen Probenpräparation des Zerschlagens herrührt, wurden ausgesuchte WC/Diamant-MMCs der Diplomarbeit von Bettina Ritt mit einem Laser geschnitten. Durch den Laserschnitt erhofft man sich, bessere Informationen zu dem Qualitätskriterium der Diamanteinbindung zu erhalten.

Eine Probenpräparation dieser Art stand während den Arbeiten von Bettina Ritt nicht zur Verfügung und wurde daher im Zuge dieser Arbeit nachgeholt. Am Institut für Fertigungstechnik der TU Wien wurden in die Proben, die einen durchschnittlichen Durchmesser von 9,5 mm haben, ein 1mm breiter Ring mit einem Laser geschnitten.

Entlang dieser Kerbe wurden anschließend mit Hammer und Meißel Bruchstücke abgeschlagen, die an dem lasergeschnittenen Rand glatt brachen. Die Bruchstücke wurden anschließend unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Abbildung 74 zeigt die lasergeschnittene WC/Diamant-Co Probe aus der Diplomarbeit von Bettina Ritt nach dem Bearbeiten mit Hammer und Meißel. Der blaue Kreis markiert den 1mm breiten Laserschnitt. Bei der Probe handelt es sich um dieselbe Probe wie aus Abbildung 73 links.



Abbildung 74: lasergeschnittene WC/Diamant-Co Probe aus der Diplomarbeit von Bettina Ritt

Bei der untersuchten Probe konnten drei durchgeschnittene Diamanten im Rasterelektronenmikroskop fotografiert werden. Abbildung 75 zeigt REM-Aufnahmen von laserdurchtrennten Diamanten.

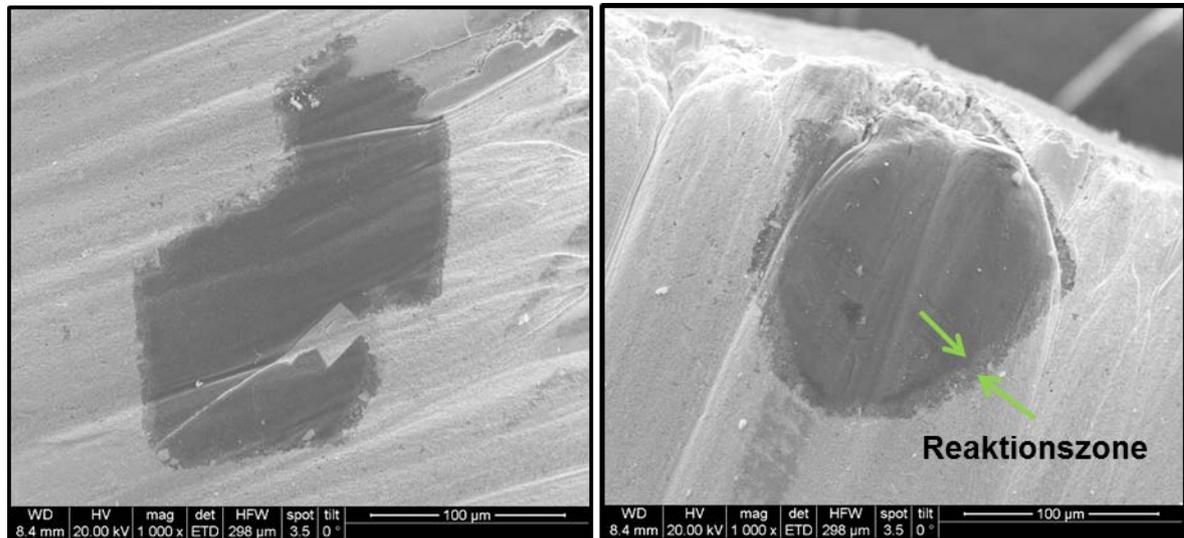


Abbildung 75: REM-Bilder von lasergeschnittenen Diamanten der Probe WC/Diamant-Co aus der Diplomarbeit von Bettina Ritt; dabei handelt es sich um dieselbe Probe wie aus Abbildung 73 links

In beiden Aufnahmen der Abbildung 75 ist um den dunkelgrauen Diamant-Bereich und der hellgrauen Matrix eine diffus schwammige Zone zu erkennen. Es kann sich hierbei um Graphit handeln, der sich vom Diamant in die Matrix fortpflanzt und eine Reaktionsübergangszone bildet.

In Abbildung 76 sind weitere REM-Aufnahmen von einem lasergeschnittenen Diamanten zu sehen. Neben einem Übersichtsbild wurden auch Aufnahmen bei 5000facher und 7000facher Vergrößerung des Randbereiches um den Diamanten erstellt.

Bei den Vergrößerungen wurde einerseits der Übergang in die Matrix (1) und andererseits der Übergang der Randzone zum Diamanten abgelichtet (2).

In (1) ist zu erkennen, dass der Bereich des vermeintlichen Graphits in die Matrix hineinwächst, an manchen Stellen einen nahtlosen Übergang in die umliegende Matrix vornimmt, an anderen Stellen jedoch ist eine scharfe Abgrenzung zwischen Graphitbereich und Matrix zu erkennen.

In (2) fallen gleich die Rillen an manchen Stellen der Aufnahme auf. Dass es sich hierbei um den lasergeschnittenen Diamanten handelt, kann aufgrund des bekannten Phänomens des *lips* (laser induced periodic structure) erklärt werden. Diese Rillen kommen aufgrund des Laserschneidens zustande und bilden sich besonders bei kristallinen Stoffen aus. Der Abstand dieser Rillen befindet sich im Bereich der Wellenlänge des Lasers.

Bei genauerer Betrachtung des Übergangs des Diamanten in den Reaktionsbereich ist eine Grenze und kein nahtloser Übergang zwischen diesen beiden Bereichen zu erkennen.

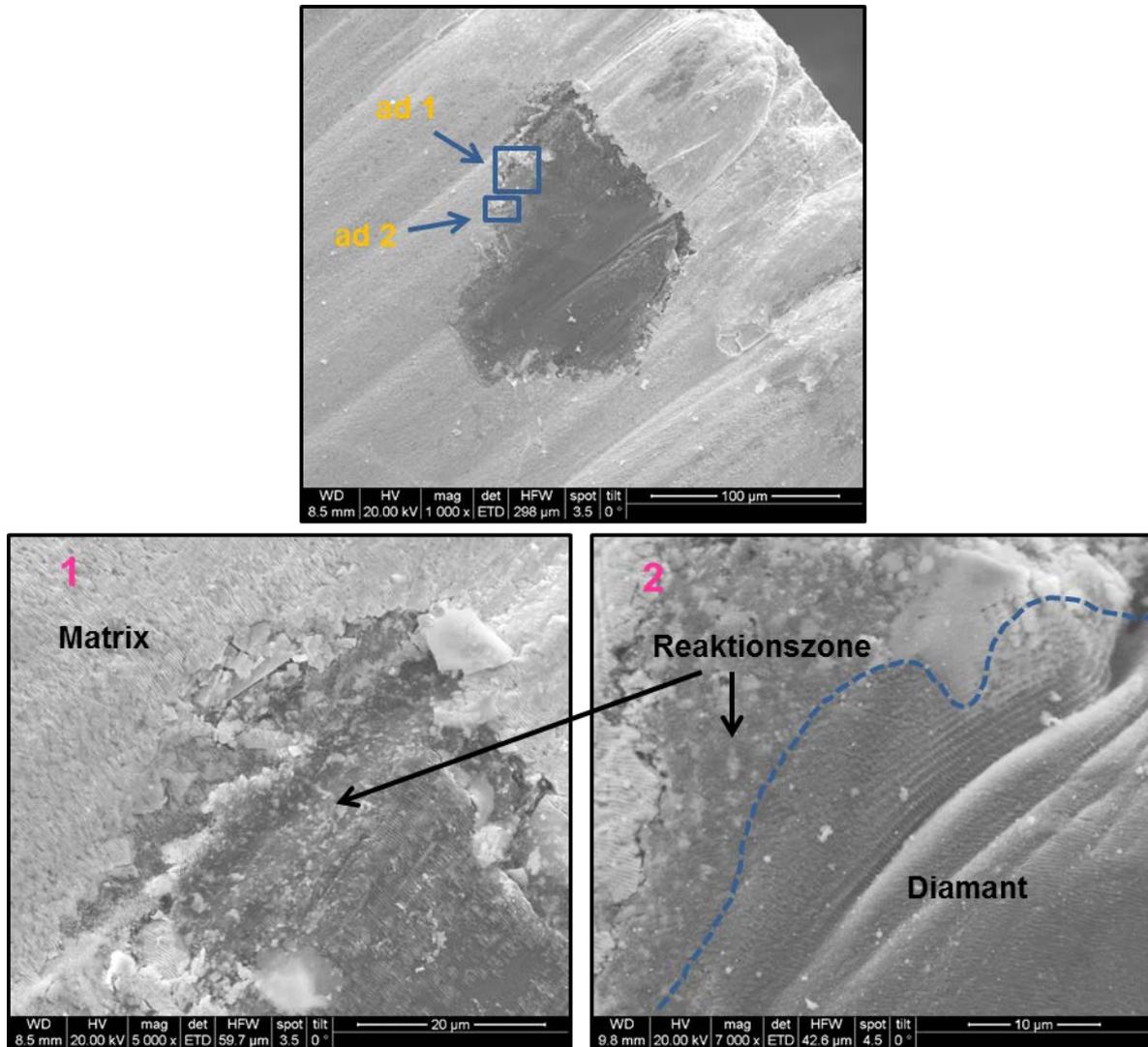


Abbildung 76: REM-Bilder von lasergeschnittenem Diamanten der Probe WC/Diamant-Co aus der Diplomarbeit von Bettina Ritt

Die lasergeschnittenen Proben weisen keine Spalten zwischen Diamant und Matrix auf. Das legt die Vermutung nahe, dass die Spalten durch die Probenpräparation, wie Schleifen und Polieren oder Bruchflächenerzeugung, zustande kommen, und nicht Ergebnis einer Grenzflächenreaktion zwischen Matrix und Diamant sind.

5 Zusammenfassung der theoretischen und praktischen Arbeiten, Diskussion und Ausblick

Für das Vergleichen der theoretischen Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen sei nochmals auf essentielle Fragestellung näher eingegangen:

Der Diamant ist zwei möglichen Parametern ausgesetzt, die ihm schaden können: einerseits kann die Reaktion mit der Matrix und darin enthaltenen kohlenstoffaffinen Bestandteilen zu einer Auflösung des Diamanten führen. Das kohlenstoffaffine Element im untersuchten System ist das Kobalt. Eine Reaktion zwischen Kobalt und Diamant kann zu einem Lösen des Diamanten im Kobalt führen. Der gelöste Kohlenstoff kann sich bei sinkender Temperatur in Form von Graphit wieder ausscheiden. Der zweite Parameter ist die Temperatur. Der Diamant strebt an, bei hohen Temperaturen in die stabile Form des Graphits überzugehen. In beiden Fällen liegt somit ein Angriff des Diamanten vor.

Diese Arbeit konzentrierte sich auf das Optimieren des erstbeschriebenen Parameters, die Minimierung der Reaktion zwischen Matrix und Diamant durch Beimengen von Kupfer in die Matrix oder durch Zuführen von überschüssigem Kohlenstoff.

Mit Hilfe von ThermoCalc wurde die Kohlenstofflöslichkeit in der Matrix mit steigender Substitution des Kobalts durch Kupfer berechnet. Die Berechnung lässt auch einen klaren Trend herauslesen: die Kohlenstofflöslichkeit sinkt mit steigendem Kupferanteil, mündet jedoch in einem Löslichkeitsplateau, wo selbst bei steigendem Kupfergehalt keine weitere Verringerung der Kohlenstofflöslichkeit erzielt werden kann.

Die Ergebnisse aus den theoretischen Berechnungen von ThermoCalc konnten nur teilweise bestätigt werden. Vieles wird berechnet, das sich in der Praxis jedoch nicht reproduzieren lässt.

Trotz kupferhaltiger Matrices konnte ein Angriff der Diamanten festgestellt werden. Diese Abweichungen zwischen Theorie und Praxis können sich vor allem durch temperaturabhängige kinetische Phänomene erklärt werden. Neben der Triebkraft der Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Matrix steht die Triebkraft der Umwandlung des Diamanten in Graphit. Es zeigt sich, dass vor allem die Temperatur eine tragende und entscheidende Rolle spielt. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 1400°C unter Vakuum gesintert. Bei diesen Parametern liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Graphits.

Die praktischen Ergebnisse zeigen, dass bei 1400°C die Diamanten einer Reaktion ausgesetzt sind. Laut ThermoCalc ist die Löslichkeit von Kohlenstoff bei 1400°C in der Matrix geringer als die Massenprozent an Kohlenstoff im Gesamtsystem. Anscheinend ist die Triebkraft der Umwandlung des Diamanten in Graphit höher als die Triebkraft, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Matrix durch das Kupfer abgesenkt wird und sich dadurch nicht in der Matrix löst. Auch zugeführter Kohlenstoff kann die Triebkraft der Umwandlung des Diamanten in Graphit nicht verhindern.

Auch dass eine Titanbeschichtung der Diamanten, die als Schutz und eine Art „Sperrschicht“ zwischen Diamant und Reaktion mit der Matrix dienen soll, nicht vor Graphitisierung schützt, deutet darauf hin, dass eher die Triebkraft der Umwandlung in Graphit der bestimmende Parameter ist.

Hohe Kupfergehalte in den bereits technologisch angewendeten Systemen müssen demnach technologische Vorteile liefern und nicht per se der Verringerung der Kohlenstofflöslichkeit dienen. Weiterführende Arbeiten mit jenen Matrixzusammensetzungen mit erhöhten Kupferanteilen (WC-CoCu_{OXID} 36_64 und WC-CoCu_{OXID} 22_78) und einer Sintertemperatur von 1300°C sind nach Abschluss dieser Arbeit begonnen worden. Durch die Erhöhung des Kupferanteils in der Matrix wird davon ausgegangen, dass sich dadurch auch die Liquidustemperatur absenkt und bereits bei niedrigeren Temperaturen flüssigphasengesintert werden könnte. Die niedrigere Sintertemperatur könnte die Stabilisierung des Diamanten begünstigen und vor Graphitisierung schützen.

Als Arbeitsschritt von wesentlicher Bedeutung haben sich während des praktischen Arbeitens der Mahlprozess und die Auswahl an Kupferpulver herausgestellt. Auf diese beiden Parameter sollte in weiterführenden Arbeiten großen Wert gelegt werden. Kupfer ist sehr duktil und lässt sich dadurch sehr leicht verformen. Bei zu groben Kupferpulvern neigen die Partikel durch den Mahlprozess und den Energieeintrag zu Kaltverschweißung zu noch größeren Partikeln zu agglomerieren. Diese großen Partikel hinterlassen große Poren in den Proben, was nicht gewünscht ist. Daher sollte feineres Kupferpulver verwendet werden und die Mahldauer auf die Menge an Kupfer angepasst werden.

Als mögliche Fehlerquellen während des praktischen Arbeitens kann die Einwaage der Edukte nicht ausgeschlossen werden. Vor allem die Einwaage des sehr feinen Graphits stellte sich aufgrund elektrostatischer Aufladungen als problematisch dar. Auch der Arbeitsschritt des Pressens kann optimiert werden, indem versucht wird, höhere Pressdrücke aufzutragen. Da jedoch bereits bei 2 t/cm² als Pressdruck Auffederungseffekte und Abplatzungen auftreten, ist unsicher, ob höhere Pressdrücke zu besserem Verdichten führt.

Bei allen Proben konnte im Zuge der Probenaufarbeitung Porosität festgestellt werden, auch bei den WC-Co + C Proben, die bereits als bekanntes Material in der Hartmetallindustrie zum Einsatz kommen und in der Regel gut verdichtet werden können. Ein Grund für die Porosität in diesen Proben können entweder die zugesetzten Diamanten sein, oder das verwendete Sinteraggregat (Sintern im Vakuum), sowie ebenfalls die Ausgangsprodukte mit ihren Sauerstoffgehalten.

Mit steigendem Kupferanteil in der Matrix konnte bei den Proben WC-CoCu plus Diamanten eine zunehmende Porosität festgestellt werden. Kupfer in der Matrix geht demnach einher mit Poren. Trotz des Vorhandenseins der Poren können Rückschlüsse auf die Reaktivität der Matrix mit den Diamanten gezogen werden. Auch wenn die Poren im Zuge dieser Arbeit mit den zur Verfügung stehenden Laborgeräten nicht eliminiert werden konnten, ist entstehende Porosität per se im großen industriellen Maßstab kein Problem, da es Möglichkeiten gibt, z.B. durch Sinter-Hippen, die Restporosität gegebenenfalls zu entfernen.

Abgesehen von der Porosität kann jedoch festgehalten werden, dass die Wahl des Sinterprogrammes mit separatem Reduktionsschritt gute Ergebnisse erzielt hat. Die Phasendiagramme des Systems WC-CoCu, die durch Berechnungen von *ThermoCalc* Graphitausscheidungen bei der stöchiometrischen WC-Zusammensetzung voraussagen, konnten bestätigt werden. Auch in der reinen WC-Binder Probe WC-Co + C 0,06% der WC-Co Referenzreihe konnten unter dem Mikroskop Graphitausscheidungen ausgemacht werden, wie Abbildung 77 zeigt.



Abbildung 77: Mikroskopiebild der WC-Binder-Probe WC-Co + C 0,06% ohne Diamanten mit eingezeichneten Graphitausscheidungen, ungeätzt

Der Sinterprozess weist demnach keine entkohlenden Bedingungen auf, weder durch Sauerstoff in der Atmosphäre, der den Kohlenstoff aus dem System oxidativ entfernen würde, noch durch interne direkte carbothermische Reduktion der Metalloxide ($C+MeO$).

Bei den Proben WC-CoCu_{OXID} 95_5, WC-Co + C 0,06% und WC-Co + C 0,12%, alle mit unbeschichteten Diamanten, konnte eine Art „Ring“ um den Diamanten festgestellt werden. Dieser Ring zeichnet sich durch eine porenfreie Matrix um den Diamanten aus. Die Ursache hierfür ist jedoch noch unklar.

Weiters konnte bei den Proben mit den unbeschichteten Diamanten beobachtet werden, dass vermehrt um die Diamanten Graphit auftritt. Dies ist charakterisiert durch einen lokalen, meist scharf abgegrenzten Graphitsaum um die Diamanten. Vom Diamanten als Kohlenstoffquelle aus weitet sich gebildeter Graphit in die Matrix aus, der Graphit ist hauptsächlich um den Diamanten lokalisiert und diffundiert nur gering in die Matrix ein. Anders bei den Proben mit den titanbeschichteten Diamanten: hier konnten Graphitausscheidungen weit in der Matrix beobachtet werden. Die Diamanten sind von einer Titanschicht umzogen, an Stellen der unzureichenden Beschichtung kann vermehrte Reaktion der Diamanten mit der Matrix angenommen werden. Ansonsten

sollte die Beschichtung den Diamanten schützen, sodass sich der Graphit, der in den Systemen mit a) steigendem Kupferanteil und b) Graphitüberschuss von vornherein vorhanden ist, in der Restmatrix abscheidet.

Bereits in den REM-Bildern der titanbeschichteten Diamanten im Ausgangszustand konnte beobachtet werden, dass die Beschichtung ungleichmäßig ist. Ob eine vollständige Beschichtung der Diamanten die Reaktivität der Diamanten mit der Matrix eindämmen und im Idealfall sogar ganz eliminieren kann, sodass sogar keine Variation der Matrix mit Kupfer und Kobalt angestellt werden muss, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Bei allen titanbeschichteten Diamantproben konnten Reste an Titan in den Replikas mittels EDX-Analysen nachgewiesen werden. Dies kann auf eine mögliche gute Retention der Diamanten durch gute Haftung mit der Matrix hinweisen.

Es konnte auch gezeigt werden, dass ein Überschuss an Graphit mit 0,18% keinen positiven Effekt auf den Diamantschutz liefert. Der Diamant wird trotz enormen Graphitüberschusses angegriffen, der Restgraphit bildet sich in Form von Graphitnestern in der Restmatrix aus.

Die Charakterisierung der Grenzfläche über Laserschnitt zeigt, dass lasergeschnittene Proben keinen Spalt zwischen Diamant und Matrix aufweisen. Eine Reaktionszone an vermeintlichem Graphit ist jedoch zu erkennen. Dieser Bereich an schichtartig, lamellenförmigen Graphit ist weich und leicht verformbar. Ein Herauslösen dieses Bereiches durch Probenpräparation jeglicher Art kann durchaus sein. Die entstehenden Spalten kommen daher nicht durch die Reaktion der Matrix mit dem Diamanten zustande, sondern durch die weitere Probenaufarbeitung.

6 Litertaturverzeichnis

- [1] Schubert/Lassner, *Tungsten*. 2009: International Tungsten Industry Association ITIA. p. 72.
- [2] Schedler, W., *Hartmetall für den Praktiker; Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe*. 1988, Reutte: VDI Verlag. p. 301-492, 498.
- [3] Dowson/Whittaker, *Introduction to Powder Metallurgy - the Process and its Products*. Vol. revised Edition 1992 & 2008: European Powder Metallurgy Association. p. 15.
- [4] Konstanty, J., *Cobalt as a Matrix in Diamond Impregnated Tools for Stone Sawing Applications*. 104 Dissertations Monographies. 2002, Krakau: AGH Verlag. p. 33 & 41.
- [5] Riedel/Janiak, *Anorganische Chemie*. 2007, Berlin: de Gruyter. p. 512-514.
- [6] Dowson/Whittaker, *Introduction to Powder Metallurgy - the Process and its Products*. Vol. revised Edition 1992 & 2008: European Powder Metallurgy Association p. 12.
- [7] Ritt, B., *Herstellung und Charakterisierung von Diamant-Hartmetall-Verbundwerkstoffen*. 2016: TU Wien. p. 151.
- [8] Ritt, B., *Herstellung und Charakterisierung von Diamant-Hartmetall-Verbundwerkstoffen*. 2016: TU Wien. p. 120.
- [9] Tillmann, et al., *Influence of Chromium as Carbide Forming Doping Element on the Diamond Retention in Diamond Tools*. 3rd International Conference on Stone and Concrete Machining. 2015: Ruhr-Universität Bochum. p. 23-32.
- [10] Ritt, B., *Herstellung und Charakterisierung von Diamant-Hartmetall-Verbundwerkstoffen*. 2016: TU Wien. p. 19.
- [11] Oliveira, et al., *Processing and characterization of a cobalt based alloy for use in diamond cutting tools*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2009. **40**: p. 907-909.
- [12] Şelte and Özkal, *Infiltration Behavior of Mechanical Alloyed 75 wt% Cu-25 wt% WC Powders Into Porous WC Compacts*. Archives of Metallurgy and Materials, 2015. **60**: p. 1565-1568.
- [13] Lin, et al., *Influence of copper content on the microstructure and hardness of copper-doped tungsten carbide-cobalt bulk at the elevated temperature*. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **38**: p. 140-143.
- [14] Shinoda, et al., *Development of Creep-Resistant Tungsten Carbide Copper Cemented Carbide*. Materials Transaction, 2009. **50**: p. 1250-1254.
- [15] Ritt, B., *Herstellung und Charakterisierung von Diamant-Hartmetall-Verbundwerkstoffen*. 2016: TU Wien. p. 49-56.

- [16] Ritt, B., *Herstellung und Charakterisierung von Diamant-Hartmetall-Verbundwerkstoffen*. 2016: TU Wien. p. 57.
- [17] Verezub, Zoltai, and Kaptay. *Wettability and joining of cobalt sintered tungsten carbide by liquid copper*. 2014 19.04.2017, 12:10; Available from: https://www.researchgate.net/publication/264856946_Wettability_and_joining_of_cobalt_sintered_tungsten_carbide_by_liquid_copper.
- [18] Mancision, et al., *Effect of sintering atmosphere on densification, mechanical properties and diamond stability of prealloyed diamond impregnated composites obtained by free sintering*. Powder Metallurgy, 2013. **56**: p. 362-373.
- [19] Kühl, C. *Freies Sintern oder Heißpressen? Eine Entscheidungshilfe*. 2010 19.04.2017, 11:50; Available from: http://diamond-tool-consulting.de/index_htm_files/Fachartikel_Freies_Sintern_oder_Heisspressen.pdf.
- [20] Baker and Okamoto, *ASM Handbook - Alloy phase diagrams*. 1992, Ohio: ASM International Materials Park
- [21] Ritt, B., *Herstellung und Charakterisierung von Diamant-Hartmetall-Verbundwerkstoffen*. 2016: TU Wien. p. 85.

Appendix

Auflistung der Pulverbezeichnungen und deren theoretischen und tatsächlichen Einwaagen, sowie die Ausbeuten.

Pulverbezeichnung	theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]	
	WC	54	54,088
WC-CoCu_{dendritisch} 95:5	Co	5,7	5,784
	Cu	0,3	0,301
	Paraffin		0,914g
	Ausbeute		55,7g

Pulverbezeichnung	theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]	
	WC	54	54,026
WC-CoCu_{dendritisch} 85:15	Co	5,1	5,103
	Cu	0,9	0,912
	Paraffin		0,907g
	Ausbeute		57,4g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,171
WC-CoCu_{dendritisch} 75:25	Co	4,5	4,512
	Cu	1,5	1,555
	Paraffin		0,93g
	Ausbeute		55,4g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,169
WC-CoCu_{plattenförmig} 75:25	Co	4,5	4,522
	Cu	1,5	1,501
	Paraffin		0,901g
	Ausbeute		55,4g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,103
WC-CoCu_{Oxid} 95:5	Co	5,7	5,709
	Cu	0,3	0,388
	Paraffin		0,916g
	Ausbeute		54,8g
Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,003
WC-CoCu_{Oxid} 85:15	Co	5,1	5,105
	Cu	0,9	0,907
	Paraffin		0,936g
	Ausbeute		55,5g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,108
WC-CoCu_{Oxid} 75:25	Co	4,5	4,57
	Cu	1,5	1,512
	Paraffin		0,933
	Ausbeute		58,2g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,051
WC-CoCu_{Oxid} 36:64	Co	2,16	2,196
	Cu	3,84	3,845
	Paraffin		0,915g
	Ausbeute		57,6g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,081
WC-CoCu_{Oxid} 22:78	Co	1,32	1,341
	Cu	4,68	4,686
	Paraffin		0,903g
	Ausbeute		57,3g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,177
WC-Co	Co	6	6,016
	Paraffin		0,92g
	Ausbeute		58,6g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,119
WC-Co + C 0,06%	Co	6	6,022
	Paraffin		0,899g
	Ausbeute		58,7

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,111
WC-Co + C 0,12%	Co	6	6,002
	C	0,072	0,074
	Paraffin		0,901g
	Ausbeute		58,4g

Pulverbezeichnung		theoretische Einwaage auf 60g [g]	tatsächliche Einwaage [g]
	WC	54	54,096
WC-Co + C 0,18%	Co	6	6,019
	C	0,108	0,11
	Paraffin		0,930g
	Ausbeute		58,6g