

MASTERARBEIT

HARTMETALLE MIT AUSTENITISCHEM EISEN-NICKEL (50:50) BINDER

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

Technische Universität Wien

Unter der Anleitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Techn. Wolf-Dieter Schubert

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Techn. Christian Edtmaier

Durchgeführt von

Johannes Mirwald

Salmgasse 2B/2/33

1030 Wien



Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Betreuer Wolf-Dieter Schubert bedanken, der mir diese Arbeit ermöglichte, mich stets sehr kompetent betreute und mich immer wieder zu neuen Überlegungen und Erkenntnissen geführt hat.

Meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Sondermetallurgie Robert Hellein, Christan Weissensteiner und Stephanie Greil danke ich für die oft sehr zeitintensive Unterstützung, sowie ihre große Hilfsbereitschaft. Bei Frau Dr. Raquel de Oro Calderon möchte ich für die Berechnung der Phasendiagramme mittels der Software *Thermo-Calc* bedanken.

Des Weiteren danke ich all den Mitarbeitern des Instituts, die mich bei meinen Messungen unterstützt haben.

Meiner Familie möchte ich für die Unterstützung auf allen Ebenen danken. Ohne sie wäre weder mein Studium, noch diese Arbeit möglich gewesen.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Hartmetalle mit einem zu Kobalt alternativen metallischen Binder untersucht. Der Schwerpunkt lag hierbei auf dem Bindersystem Eisen-Nickel (50:50).

Der erste Schritt der Arbeit bestand darin, die für die Sinterung von Hartmetallen wichtigen Phasenbereiche des quasibinären Systems WC-20m% FeNi (50:50) experimentell zu ermitteln. Im Anschluss wurde dem System 1m% Chrom (bzw. 5m% Cr im FeNi 50:50 Binder) zugesetzt, um die Löslichkeit von Chrom, sowie die Bildung von Chromcarbiden zu untersuchen.

Zuletzt wurden feinstkörnige WC-FeNi Legierungen mit einem Bindergehalt von 10 m% hergestellt, um die Eigenschaften der WC-FeNi Hartmetalle mit herkömmlichen WC-Co Hartmetallen zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden auch WC-Co Referenzlegierungen hergestellt.

Die praktische Arbeit bestand darin, die für die Herstellung der Hartmetalle benötigten Pulver mittels Planetenkugelmühle zu mahlen, zu Grünlingen zu verpressen und danach zu sintern. Anschließend wurden die Proben metallographisch präpariert, sodass die Gefüge am Licht- und Elektronenmikroskop untersucht werden konnten. Mittels Ätzung nach Murakami wurden sowohl η -Carbide und Chromcarbide nachgewiesen, als auch die Wolframcarbidgefüge sichtbar gemacht. Um die Kristallstruktur des Binders zu untersuchen, wurden elektrochemische Ätzungen mit röntgendiffraktometrischen Messungen gekoppelt. Die Untersuchungen des Binders und der Chromcarbide, sowie die Messung der darin löslichen Elemente, wurden mittels energiedispersiver Analyse am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Mittels potentiodynamischen Messungen wurde das Korrosionsverhalten der beiden Binder bzw. Legierungsserien untersucht. Um den Verlust an Kohlenstoff während des Herstellungsprozesses nachzuverfolgen, wurden an ausgewählten Legierungen Kohlenstoffmessungen durchgeführt. Mittels Differenz-Thermoanalyse wurde das Schmelzverhalten des Binders untersucht. Zum Abschluss der praktischen Arbeit wurden die untersuchten Systeme mittels der Software *Thermo-Calc* berechnet und die Ergebnisse mit den im Zuge der Arbeit experimentell ermittelten Schnitten der Phasendiagramme, sowie mit der Literatur, verglichen.

Alle gesinterten WC-FeNi Legierungen wiesen einen austenitischen Eisen-Nickel Binder (fcc) auf, in welchem sich abhängig vom Kohlenstoffgehalt $\leq 1-7,5$ m% W bzw. $\leq 3-5$ m% Cr lösen lässt. Im Binder einer Legierung mit niedrigem Kohlenstoffgehalt löste sich bis zu 7,5 m% W bzw. 5 m% Cr, in einer kohlenstoffgesättigten Legierung ≤ 1 m% W bzw. ≤ 3 m% Cr. Daraus folgte, dass es durch die Zugabe von 1 m% Chrom (5 m% Cr im FeNi 50:50 Binder) bei kohlenstoffgesättigten Legierungen zur Ausscheidung von Chromcarbiden (M_7C_3) kam, da die maximale Löslichkeit des Chroms von 3 m% überschritten wurde. Die Untersuchungen dieser M_7C_3 -Phase mittels energiedispersiver Analyse ergaben ein Verhältnis von Chrom: Eisen von ca. 50:50. Bei den potentiodynamischen Messungen zeigte der FeNiCr Binder bei höheren Oxidationspotentialen eine geringere Löserate als der FeNi

Binder. Beide Legierungen erwiesen sich jedoch im Vergleich zu einer korrosionsstabilen (passivierenden) WC-NiCrMo Legierung im sauren Milieu als nicht korrosionsstabil.

Die ermittelten Kohlenstofffenster (WC, FeNi) zeigen Breiten von 0,20 m% (WC-FeNi) bzw. 0,17 m% (WC-FeNiCr) und stimmen gut mit den berechneten Phasendiagrammen überein. Sie konnten jeweils in das „sichere“ Zweiphasengebiet und in den überdachten Teil des Zweiphasengebiets eingeteilt werden. Während das „sichere“ Zweiphasengebiet die Herstellung einer zweiphasigen Legierung garantiert, kann es im überdachten Teil zu η -Carbidausscheidungen kommen. Die Breiten der „sicheren“ Zweiphasengebiete (WC, FeNi) erwiesen sich in der Praxis breiter als die Berechnungen zeigten. Dies konnte durch das im Phasendiagramm vorhandene „Dach“ (Dreiphasengebiet WC, Schmelze, η -Carbide) und die Kinetik der Phasenbildung erklärt werden. Das im System WC-FeNiCr neu gebildete Dreiphasengebiet (WC, FeNi, M_7C_3) führte, wie zu erwarten, zu einer Verengung des zweiphasigen Bereichs (WC, FeNi). Während die Lage des WC-FeNi Zweiphasengebiets sich mit den errechneten Daten deckte, zeigte das WC-FeNiCr Zweiphasengebiet eine Verschiebung in Richtung höherer Kohlenstoffkonzentration. Die Kohlenstoffanalysen beider Serien wiesen jedoch auf einen deutlichen Kohlenstoffverlust während der Legierungsherstellung hin, was ein Verschieben der Zweiphasengebiete in Richtung geringeren Kohlenstoffgehalt bedeuten würde.

Vergleicht man zunächst die Proben mit einem groben WC-Gefüge miteinander, so zeigten die Legierungen mit Eisen-Nickel Binder stets eine deutlich geringere Härte als ihre Vergleichslegierungen mit Kobalt Binder ($\Delta HV_{30} \approx 130$). Dieser Unterschied ist auf die höhere Härte des Kobalts, sowie die Mischkristallverfestigung durch die hohe Löslichkeit von Wolfram in Kobalt (bis zu 16 m%) zurückzuführen. Der Eisen-Nickel Binder weist eine niedrigere intrinsische Härte, sowie eine geringere Löslichkeit von Wolfram auf.

Bei den feinstkörnigen Legierungen (0,55 μm WC Ausgangspulver) zeigten die WC-FeNi Legierungen erstmals höhere Härtewerte als ihre WC-Co Vergleichslegierung. Das stark gehemmte Kornwachstum des Wolframcarbids im Eisen-Nickel Binder hat hier einen deutlich größeren Einfluss auf die Härte (Kornfeinung), als die Härte des Kobalt Binders. So erreichte eine WC-FeNi Legierung mit 10 m% Binder eine Vickershärte (HV30) von über 1600, was sogar die Werte einer mit Kornwachstumsinhibitoren (Cr_3C_2 , VC) versetzten WC-Co Legierung mit 10 m% Binder übertraf.

Inhalt

1.	Einleitung.....	11
2.	Literatur.....	12
2.1.	Hartmetalle mit alternativen Bindersystemen.....	12
2.2.	Das System W-C-Co	13
2.3.	Das System W-C-Fe.....	15
2.4.	Das System W-C-Ni	17
2.5.	Das System Fe-Ni	19
2.6.	Das System C-Cr-Co	20
2.7.	Das System C-Cr-Fe.....	21
2.8.	Bekannte Systeme mit einem Eisen-Nickel Binder.....	22
2.9.	Einfluss der Binderphase auf das WC Kornwachstum.....	26
2.10.	Morphologie der WC Körner	27
3.	Ausgangsmaterialien	28
3.1.	Wolframcarbidpulver	28
3.1.1.	HTWC060 (6,4 µm)	28
3.1.2.	CRC035U (0,81 µm)	29
3.1.3.	CRC015U (0,55 µm)	30
3.2.	Bindermetalle	31
3.2.1.	Eisen	31
3.2.2.	Nickel.....	31
3.2.3.	Kobalt.....	32
3.3.	Sonstige Pulver	33
3.3.1.	Wolfram.....	33
3.3.2.	Kohlenstoff	34
3.3.3.	Chromcarbid.....	34
3.3.4.	Vanadiumcarbid	35
3.4.	Zusätze.....	35
4.	Geräte und Analytik.....	36
4.1.	Geräte.....	36
4.1.1.	Waagen.....	36
4.1.2.	Kugelmühlen.....	36
4.1.3.	Rotationsverdampfer	37
4.1.4.	Sieben und Taumelmischer	38
4.1.6.	Pressen	38
4.1.7.	Sinterofen	39

4.1.8. Metallographie	39
4.2. Analytik.....	40
4.2.1. Magnetische Sättigung und Koerzitivfeldstärke H_c	40
4.2.2. Härte und Risswiderstand	40
4.2.3. Spezifischer Widerstand	41
4.2.4. Lichtmikroskop	41
4.2.5. Rasterelektronenmikroskop	42
4.2.6. Differenz-Thermoanalyse (DTA)	42
4.2.7. Röntgendiffraktometrie (XRD)	42
4.2.8. Messung des Kohlenstoffgehalts.....	42
4.2.8. Berechnung der Phasendiagramme mittels Thermo-Calc	43
4.2.9. Potentiodynamische Messungen	43
5. Experimenteller Teil	44
5.1. Berechnung der Ansätze	47
5.2. Herstellung der Pulvermischungen	47
5.3. Pressen	48
5.4. Sinterung	48
5.5. Metallographie	49
5.6. Lichtmikroskopie und Ätzung nach Murakami.....	50
5.7. Elektrochemische Ätzung	50
5.8. Messung des Kohlenstoffgehalts.....	51
5.9. Potentiodynamische Messungen	51
5.10. Rasterelektronenmikroskop	53
5.9.1. Messung der Wolframlöslichkeit im Binder	53
6. Ergebnisse.....	55
6.1. Datenblätter der WC-FeNi Legierungen.....	55
6.1.1. Sinterung bei 1400°C auf Al_2O_3 -Unterlage	56
6.1.2. Sinterung bei 1400°C auf Y_2O_3 -Unterlage.....	73
6.1.3. Sinterung bei 1420°C auf Y_2O_3 -Unterlage.....	83
6.2. Datenblätter der WC-FeNiCr Legierungen	100
6.2.1. Sinterung bei 1400°C auf Al_2O_3 -Unterlage	100
6.3. Datenblätter der Feinstkorn WC-FeNi Legierungen mit 10m% Binder	123
6.3.1. Sinterung bei 1400°C auf Al_2O_3 -Unterlage	124
6.3.2. Sinterung bei 1400°C auf Y_2O_3	126
6.3.3. Sinterung bei 1420°C auf Al_2O_3	128
6.3.4. Sinterung bei 1420°C auf Y_2O_3	130

6.4.	Datenblätter der WC-Co Legierungen	134
6.4.1.	Sinterung bei 1400°C auf Al ₂ O ₃	135
6.4.2.	Sinterung bei 1400°C auf Y ₂ O ₃	138
6.4.3.	Sinterung bei 1420°C auf Y ₂ O ₃ -Unterlage.....	141
6.5.	Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften	142
6.5.1.	WC-FeNi Legierungen mit 20m% Binder	142
6.5.2.	WC-FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% Binder.....	145
6.6.	Rasterelektronenmikroskop	147
6.6.1.	Wolframlöslichkeit im FeNi Binder	147
6.6.2.	Mapping der Chromcarbide mittels Röntgenemissionsdaten	148
6.6.3.	Analyse der Chromcarbidausscheidungen	149
6.7.	Bestimmung der Kristallstruktur des Binders.....	150
6.8.	Potentiodynamische Messungen	152
6.9.	Kohlenstoffanalyse	153
6.9.1.	WC-FeNi Legierungen mit 20 m% Binder	153
6.9.2.	WC-FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% Binder.....	154
6.10.	Differenz-Thermoanalyse (DTA)	155
6.11.	Berechnete Phasendiagramme mittels Thermo-Calc.....	159
6.11.1.	Das WC-FeNi System	159
6.11.2.	Das WC-FeNiCr System.....	162
7.	Diskussion.....	166
7.1.	Experimentell bestimmtes Kohlenstofffenster der WC-20m% FeNi Legierungen	166
7.1.1.	Übergang η-Carbidphase – Zweiphasengebiet	167
7.1.2.	Das berechnete und experimentell erarbeitete Kohlenstofffenster im Vergleich.....	168
7.1.3.	Vergleiche mit der Literatur	170
7.1.4.	Lage der mittels DTA gemessenen Schmelzbeginn- und Primärerstarrungstemperaturen der WC-20m% FeNi Legierungen im berechneten Phasendiagramm	171
7.1.5.	Kohlenstoffanalyse der WC-20m% FeNi Legierungen.....	173
7.1.6.	Vergleich der berechneten WC-FeNi / WC- Co Phasendiagramme mit 20 m% Binder.....	174
7.2.	WC-FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% Binder.....	176
7.2.1.	Vergleich zwischen berechnetem und experimentell erarbeitetem Ausschnitt des Phasendiagramms	177
7.2.2.	Kohlenstoffanalyse der WC-FeNiCr Legierungen	177
7.2.3.	Berechnete Variation des Chromgehalts.....	178
7.2.4.	Untersuchung des Binders der WC-FeNiCr Legierung.....	178

7.3.	Feinstkorn WC-FeNi Legierungen mit 10 m% Binder	180
7.4.	Vergleich der WC-FeNi Legierungen mit den WC-Co Legierungen	182
7.4.1.	Legierungen mit 20 m% Binder, gesintert bei 1400°C auf Al ₂ O ₃ -Unterlage.....	182
7.4.2.	Feinstkorn Legierung mit 10 m% Binder, gesintert bei 1420°C auf Y ₂ O ₃ -Unterlage	186
7.5.	Sinterung	187
7.5.1.	Sinteraflagen	187
7.5.2.	Auswirkung der Aluminiumoxid-Sinteraflagen	188
7.6.	Morphologie der WC Körner	189
7.7.	Vergleich der potentiodynamischen Messungen.....	191
7.8.	Wolframlöslichkeit im austenitischen FeNi Binder	193
8.	Zusammenfassung.....	197
8.1.	Hartmetallsystem mit austenitischem Eisen-Nickel Binder	197
8.2.	Zusatz von einem Massenprozent Chrom zum austenitischen Eisen-Nickel Binder	198
8.3.	Der Eisen-Nickel Binder im Vergleich mit einem Kobalt Binder.....	199
8.4.	Korrosionsverhalten des Eisen-Nickel und Eisen-Nickel-Chrom Binders	199
8.5.	Kornmorphologie.....	199
9.	Literaturverzeichnis.....	201

1. Einleitung

Hartmetalle finden heutzutage in unterschiedlichen Anwendungsgebieten gebrauch, wie in der Metallzerspanung, im Bergbau, in der Holzbearbeitung oder in der spanlosen Umformung. Sie bestehen in der Regel aus der Hartstoffphase Wolframcarbid und einem metallischen Binder. Dieser Binder ist bei knapp 95% der sich auf dem Markt befindenden Hartmetalllegierungen eine Kobaltbasislegierung (Co (W, C)). Seine außerordentlichen mechanischen Eigenschaften machen das Kobalt zu einer fast unersetzlichen Komponente. Da Kobalt in Kombination mit Wolframcarbid gesundheitsschädlich zu sein scheint, ist man jedoch auf der Suche nach alternativen Bindermaterialien.

In dieser Arbeit werden zwei Hartmetallsysteme mit einem Eisen-Nickel (50:50) Binder mit und ohne Chromzusatz untersucht. Hierfür werden zunächst Legierungen mit 20 m% Binder (bzw. 19 m% Binder und 1 m% Chrom) pulvermetallurgisch hergestellt, metallographisch präpariert und am Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskop untersucht. Anhand der auftretenden Phasenbildungen werden die daraus resultierenden „Kohlenstofffenster“ der beiden Systeme bestimmt. Weiters werden die untersuchten Systeme mittels der Software *Thermo-Calc* berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen, sowie mit der Literatur verglichen. Der Eisen-Nickel (50:50) Binder der beiden Systeme und die im System WC-FeNiCr auftretende M_7C_3 -Phase werden mittels REM und XRD-Messungen genauer auf ihre Zusammensetzung und die in den Phasen löslichen Elemente untersucht. Um Information über den Verlust an Kohlenstoff, der während der Sinterung auftritt, sowie die exakte Lage der gesinterten Legierungen im Phasendiagramm zu erhalten, werden Kohlenstoffanalysen von ausgewählten Proben durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Mittels Differenz-Thermoanalyse werden Schmelzbeginn und Primärerstarrung des Binders untersucht.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden WC-FeNi Feinstkorn-Legierungen mit 10 m% Binder hergestellt, welche Aufschluss über Hartmetalle mit einem Eisen-Nickel Binder im technisch relevanten Bereich geben sollen. Diese feinstkörnigen Legierungen mit 10 m% Binder werden, zusammen mit den Legierungen mit 20 m% Binder, letztendlich mit WC-Co Vergleichslegierungen auf Unterschiede in deren Eigenschaften wie Härte, Kornwachstum und Kornform verglichen.

Im folgenden Kapitel wird zunächst der für die Arbeit relevante theoretische Hintergrund aus der Literatur präsentiert. Im Anschluss sind die verwendeten Ausgangspulver, Geräte und Messtechniken, sowie die Durchführung beschrieben. Zuletzt sind die erarbeiteten Ergebnisse dargestellt, welche in einer anschließenden Diskussion diskutiert, interpretiert und schlussendlich zusammengefasst werden.

2. Literatur

In diesem Kapitel wird zunächst versucht die Frage nach der Motivation für die Erforschung von Hartmetallen mit alternativen Bindersystemen zu beantworten. Des Weiteren wird ein Überblick über die in der Arbeit verwendeten Systeme in Form von isotheremen ternären und pseudo-binären Schnitten gegeben. Zuletzt werden die bereits aus der Literatur bekannten Hartmetallsysteme mit einem Eisen-Nickel (50:50) Binder vorgestellt.

2.1. Hartmetalle mit alternativen Bindersystemen

Herkömmliche industrielle Hartmetalle setzen sich aus einer Hartstoffphase, Wolframcarbid (WC), und einer Binderphase, meist Kobalt, zusammen. Kobalt wird aufgrund von seiner sehr guten Benetzbarkeit mit WC, guten Steuerbarkeit der Kohlenstoffbilanz und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften eingesetzt [1]. All diese Eigenschaften machen es im Hartmetall zu einer fast unersetzlichen Komponente. Doch Untersuchungen zeigten, dass Kobalt unter Verdacht steht, Krebs auslösen zu können. Obwohl es in geringen Mengen für den Körper lebenswichtig ist (Vitamin B12), führen erhöhte Konzentrationen zu Vergiftungen, die einer Bleivergiftung ähneln. Bastian *et al.* [2] zeigten durch in Vitro Versuche, dass Kobalt in Kombination mit Wolframcarbid für Säugetierzellen toxisch ist. Die Toxizität von Kobalt wird durch die Anwesenheit des Wolframcarbids sogar erhöht. Dies kann durch Kontaktkorrosion zwischen Co und WC begründet werden, wodurch das metallische Kobalt deutlich schneller oxidiert wird [3]. Die hierbei in Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff intermediär gebildeten Radikale führen zu Entzündungen und verursachen Langzeitschäden an DNA.

Die Aufnahme von Kobalt erfolgt in der Regel über die Atemwege, weshalb besonders Personen in der Hartmetallindustrie durch die Ausgangspulver oder in der Anwendung durch beispielsweise Schleifstaub betroffen sind.

All diese gesundheitlichen Bedenken geben Grund und Motivation zur Erforschung von Alternativen, beispielsweise eisenhaltige Binder. Eisen ist billiger als Kobalt und gilt als unbedenklich für den menschlichen Körper. In sauerstoffreicher korrosiver Umgebung sind eisenhaltige Hartmetalle stabiler, wodurch Eisen im Vergleich zu Kobalt deutlich langsamer oxidiert wird [3]. Weiters zeigt Eisen im Vergleich zu Kobalt ein deutlich gehemmteres WC Kornwachstum [4].

Eisen alleine bietet jedoch nicht die Lösung für das Problem, da die gewünschten mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle nicht erreicht werden. Deswegen muss in der Regel ein Legierungselement, beispielsweise Nickel, zugegeben werden. Ob dieser Zusatz zu Eisen auch zu Gewebeveränderungen in der Lunge führen kann, ist derzeit nicht bekannt.

2.2. Das System W-C-Co

Im Folgenden werden die für die Arbeit relevanten Systeme gezeigt und miteinander verglichen.

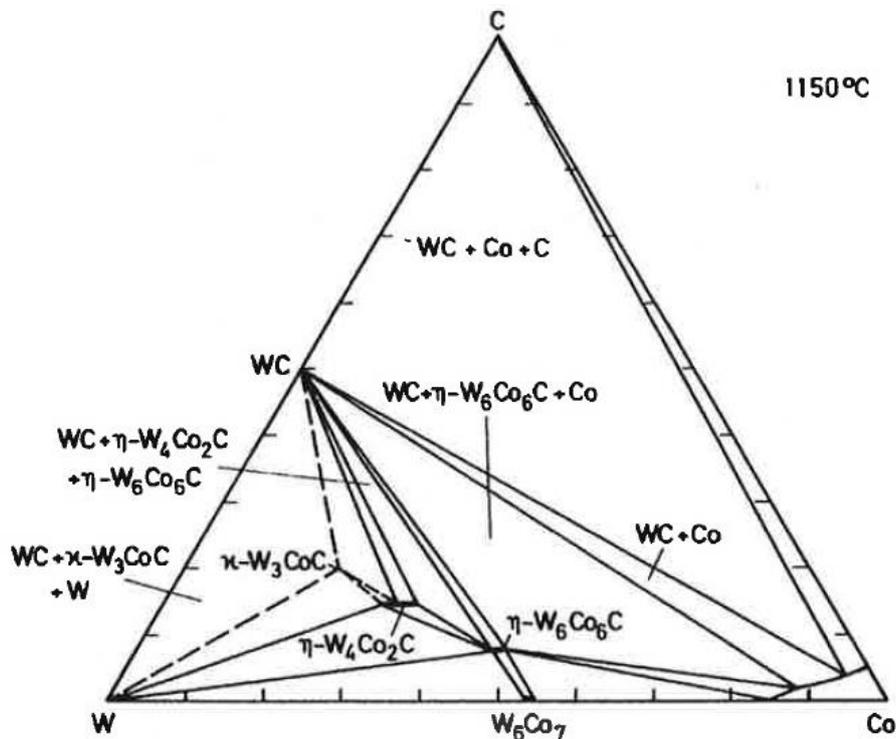


Abbildung 1: Isothermer Schnitt durch das W-C-Co Phasendiagramm bei 1150°C [5]

Abbildung 1 zeigt einen isothermen Schnitt durch das System W-C-Co bei 1150°C. Die Randlinien des Dreiecks geben die binären Systeme wieder. Das binäre System W-Co zeigt die intermetallische Phase W_6Co_7 . Im System W-C ist die für Hartmetalle wichtige Phase WC zu finden.

An den Ecken des Dreiecks sind die jeweiligen Reinelemente zu finden (W, C, Co). Wie man aus dem Diagramm entnehmen kann, besitzt Kohlenstoff eine geringere Löslichkeit im Kobalt als Wolfram. Dies veranschaulicht im Allgemeinen sehr gut, warum der Binder in einem Hartmetall nicht aus reinem Binderelement besteht, sondern immer, aufgrund der Löslichkeit, auch Wolfram und Kohlenstoff enthält.

Betrachtet man nun ausgehend von der Randlöslichkeit des Kobalts das Zweiphasengebiet WC-Co, so lässt sich feststellen, dass mit abnehmendem Kobaltgehalt das Zweiphasengebiet (WC + Co) immer enger wird. Herkömmliche Hartmetalle haben einen Bindergehalt von 2 bis 20 m%. Da das Zweiphasengebiet bei der Herstellung eines Hartmetalls mit 2 m% Binder sehr eng ist, ist es in der Praxis schwierig das Auftreten von Drittphasen (Graphit oder η -Karbide) zu verhindern. Um also eine zweiphasige WC-Co Legierung herzustellen, muss man einen gewissen „Spielraum“ mit dem Wolfram- und Kohlenstoffgehalt einhalten. Dieser „Spielraum“ wird als Zweiphasenfenster bezeichnet und ist in Abbildung 2 zu sehen.

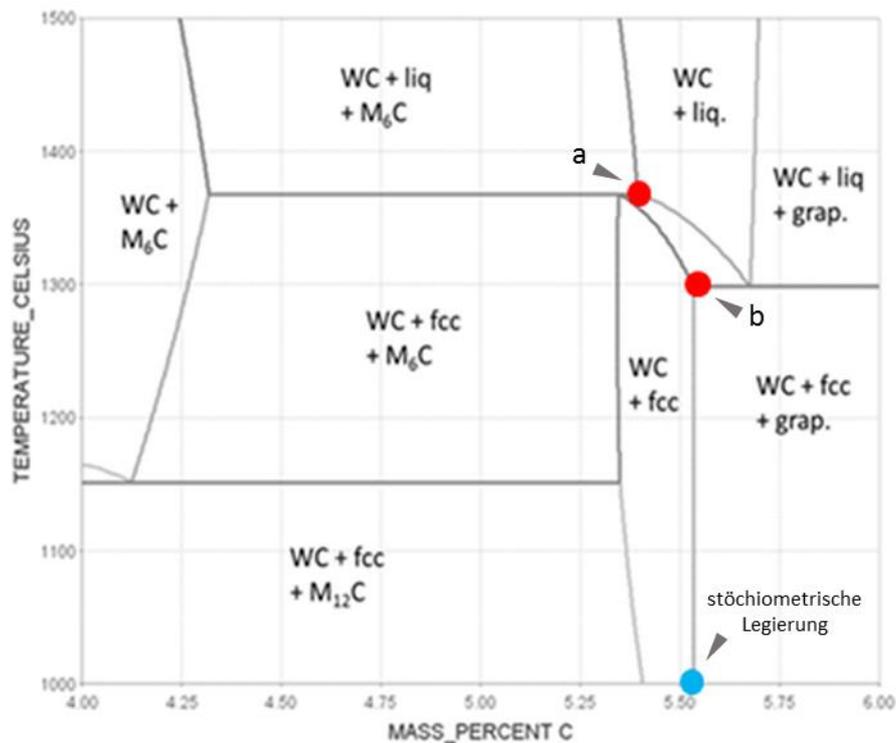


Abbildung 2: Pseudo-binärer Schnitt durch das System W-C-Co bei 10 wt.% Co [6]¹

Der Schnitt zeigt das System W-C-Co mit einem Bindergehalt von 10 wt.% in einem Kohlenstoffkonzentrationsbereich von 4 – 6 wt.%. Das Zweiphasengebiet, in welchem WC mit dem kubisch flächenzentrierten Binder (fcc) im Gleichgewicht steht, zeigt eine Breite von 0,15 wt.%². Diese Breite ist ausschlaggebend für die Herstellung eines Hartmetalls, da W und C nicht im exakt stöchiometrischen Verhältnis eingewogen werden müssen, um eine zweiphasige Legierung zu erhalten. Wird dem System ausgehend vom Zweiphasengebiet (WC + fcc) weiter Kohlenstoff zugeführt, so kommt man in das Dreiphasengebiet mit Graphitausscheidungen. Diese sind sowohl im pseudo-binären, als auch im ternären Schnitt durch das System gut zu erkennen. Wird hingegen der Kohlenstoffgehalt ausgehend vom Zweiphasengebiet verringert, so kommt es zur Bildung einer weiteren Karbidphase, den sogenannten η -Karbiden. Diese sind im ternären Schnitt (Abbildung 1) als $M_{12}C$ -Phase zu sehen. In Abbildung 2 sieht man, dass ab 1150°C die $M_{12}C$ -Phase in die M_6C -Phase umgewandelt wird. Eine weitere im ternären Schnitt auftretende Phase ist die κ -Phase mit der Zusammensetzung W_3CoC .

Aus Abbildung 1 erkennt man auch, dass innerhalb des Zweiphasengebiets (WC + Co) in Abhängigkeit der Kohlenstoffaktivität unterschiedliche Mengen an Wolfram in feste Lösung aufgenommen werden. In technischen Hartmetallen schwankt daher der Wolframgehalt im Binder zwischen 16 wt.% (nahe der Grenze zum Dreiphasengebiet mit η -Karbiden) und 1 wt.% (im kohlenstoffgesättigten Bereich).

¹ Das Diagramm wurde freundlicherweise von S. Norgren zur Verfügung gestellt. Der blaue Punkt im Diagramm zeigt die Lage der Legierung mit stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt.

² Die Breite wurde durch Abmessen der Punkte a und b in Abbildung 2 bestimmt

Somit kann festgehalten werden, dass der Kohlenstoffgehalt für die Herstellung von Hartmetallen essentiell ist. Es muss besonders auf Ent- und Aufkohlung geachtet werden, da sonst Phasen wie Graphit oder η -Karbide entstehen können, welche die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle negativ beeinflussen.

2.3. Das System W-C-Fe

Wird das Kobalt aus Abbildung 1 durch Eisen ausgetauscht, erhält man das System W-C-Fe.

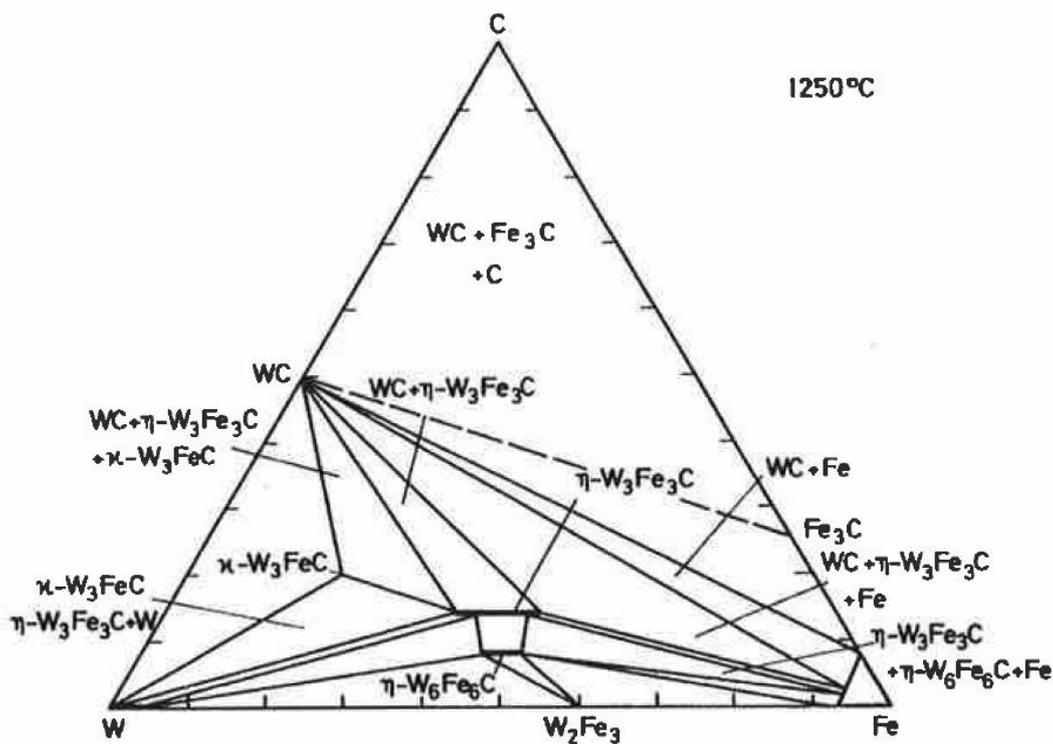


Abbildung 3: Isothermer Schnitt durch das W-C-Fe Phasendiagramm bei 1250°C [5]

In Abbildung 3 ist ein Schnitt durch das System W-C-Fe bei 1250°C zu sehen. Bei Betrachtung der binären Systeme sieht man im System Fe-C die bekannte Phase Zementit (Fe_3C). Das System W-Fe zeigt die intermetallische Phase W_2Fe_3 und im System W-C bleibt die Phase WC erhalten. Wie aus dem Diagramm entnommen werden kann, besitzt Kohlenstoff in etwa die gleiche Löslichkeit in Eisen wie Wolfram. Vergleicht man die Löslichkeiten der beiden Elemente (W, C) in Eisen mit Kobalt, so fällt auf, dass die Löslichkeit von Wolfram deutlich geringer und die des Kohlenstoffs geringfügig höher ist. Der Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm weist erneut das Zweiphasengebiet (WC + Fe), das Dreiphasengebiet mit Graphitausscheidungen, die η -Karbidphase in Form der M_6C -Phase und κ -Phase als W_3FeC auf.

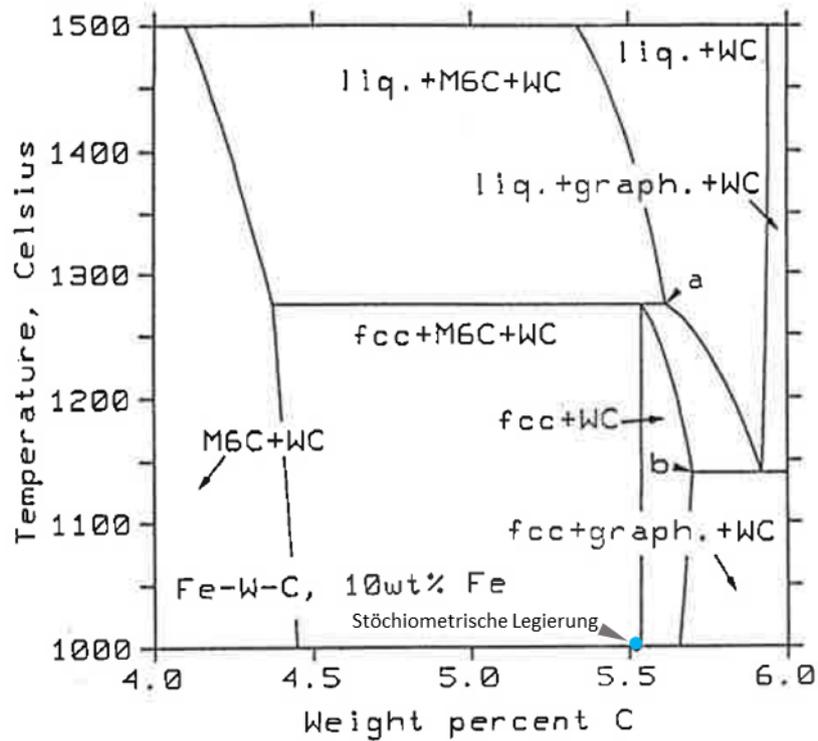


Abbildung 4: Pseudo-binärer Schnitt durch das W-C-Fe System bei 10 wt.% Fe [7]³

Der pseudo-binäre Schnitt durch das System (s. Abbildung 4) zeigt die Breite des Zweiphasenfensters bei 10 wt.% Fe mit 0,08 wt.%⁴, sowie die benachbarten Dreiphasengebiete. Auf der kohlenstoffreicheren Seite befindet sich erneut das Dreiphasengebiet mit Graphitausscheidungen, auf der kohlenstoffarmen Seite das Dreiphasengebiet mit η -Karbiden. Im Unterschied zum W-C-Co System ist hier jedoch nur die M_6C -Phase vorzufinden, nicht die $M_{12}C$ -Phase.

Ein weiterer Unterschied zum System W-C-Co ist, dass das Zweiphasengebiet deutlich enger und zu höherer Kohlenstoffkonzentration verschoben ist. Die in Abbildung 4 mit b markierte Linie (ternäres Eutektikum⁵) liegt hier bei ca. 1150°C, während sie im System W-C-Co (Abbildung 2) bei 1298°C liegt.

³ Der blaue Punkt im Diagramm zeigt die Lage der Legierung mit stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt

⁴ Die Breite wurde durch Abmessen der Punkte a und b in Abbildung 4 bestimmt

⁵ Hier befindet sich das Dreiphasengebiet (WC, Graphit, fcc) mit der Schmelze im Gleichgewicht.

2.4. Das System W-C-Ni

Erneut wird das Binderelement, diesmal durch Nickel, ersetzt.

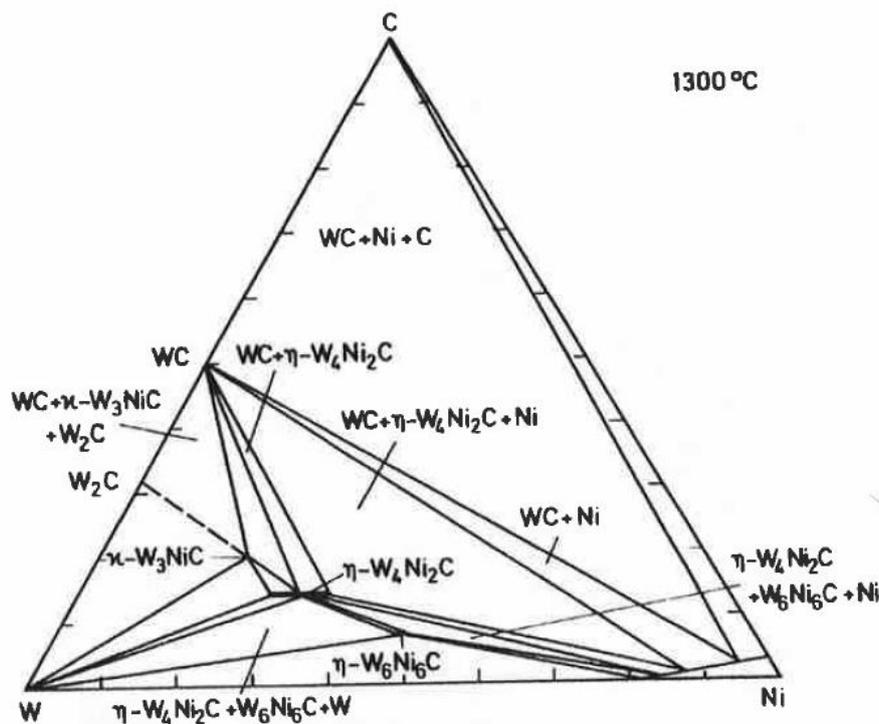


Abbildung 5: Schnitt durch das W-C-Ni Phasendiagramm bei 1300°C [5]

In Abbildung 5 ist der Schnitt durch das System W-C-Ni bei 1300°C zu sehen. Im binären Randsystem W-Ni kommt bei der angegebenen Temperatur, im Vergleich zu den beiden zuvor gezeigten Systemen, keine intermetallische Phase vor. Im Vergleich zu Kobalt weist Wolfram eine noch höhere und Kohlenstoff eine geringere Löslichkeit in Nickel auf. Weiters ist die η -Karbidgephase, welche mit WC und Ni im Gleichgewicht steht, deutlich auf der wolframreicheren Seite vorzufinden. Dies wird deutlich, wenn man die Zusammensetzung der η -Karbidgephase (W_4Ni_2C) mit denen aus Abbildung 1 (W_6Co_6C) und Abbildung 3 (W_3Fe_3C) vergleicht. Die κ -Phase tritt unverändert in Form von W_3NiC im Diagramm auf.

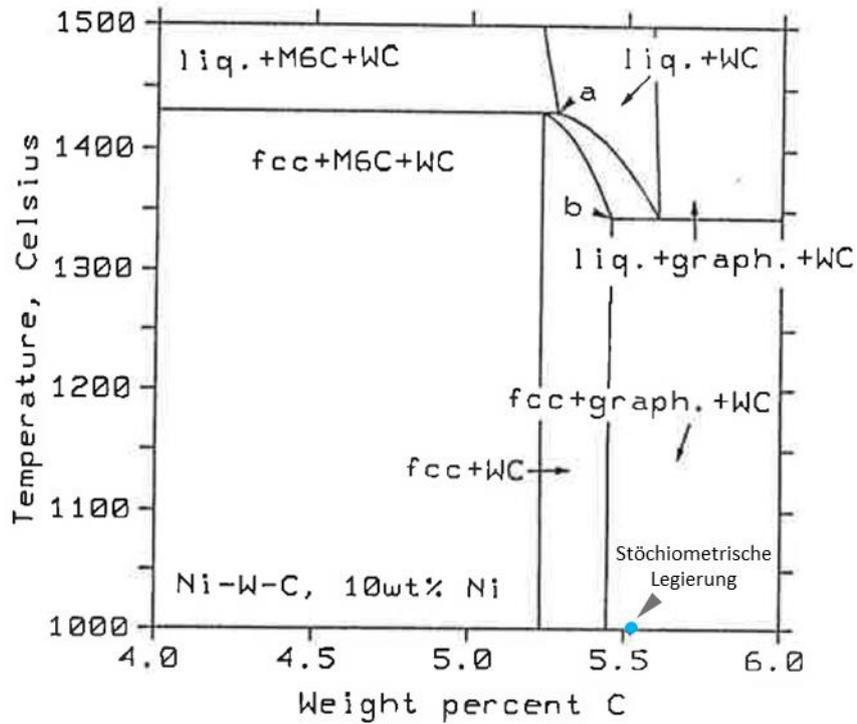


Abbildung 6: Pseudo-binärer Schnitt durch das W-C-Ni System bei 10 wt.% Ni [7]⁶

Betrachtet man den pseudo-binären Schnitt in Abbildung 6, so lässt sich die Breite des Zweiphasenfensters bei 10 wt.% Ni und dessen Lage ablesen. Aufgrund des Löseverhaltens von Wolfram und Kohlenstoff in Nickel verschiebt sich das Zweiphasengebiet zu einer niedrigeren Kohlenstoffkonzentration und weitet sich im Vergleich zu Kobalt (0,15 wt.%) auf etwa 0,17 wt.%⁷ auf. Die Bildung des mit Kohlenstoff gesättigten ternären Eutektikum (Punkt b in Abbildung 6) wird im Vergleich zu Kobalt zu höheren Temperaturen (ca. 1350°C) verschoben.

⁶ Der blaue Punkt im Diagramm zeigt die Lage der Legierung mit stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt

⁷ Die Breite wurde durch Abmessen der Punkte a und b in Abbildung 6 bestimmt

2.5. Das System Fe-Ni

In Abbildung 7 ist das Phasendiagramm des in der Arbeit verwendeten Bindersystems zu sehen.

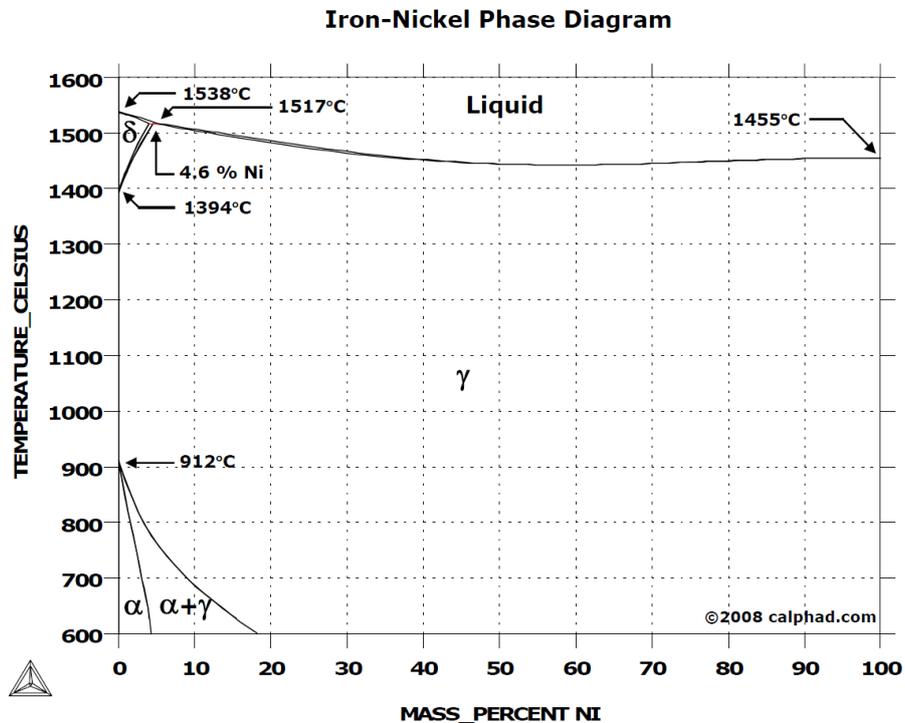


Abbildung 7: Binäres Eisen-Nickel Phasendiagramm [8]

Betrachtet man die Reinstoffe an den jeweiligen Ecken des Phasendiagramms, so sieht man auf der Seite des Eisens drei Modifikationen: Das α -, γ - und δ -Eisen. Das α - und δ -Eisen kristallisieren in einer kubisch raumzentriertes Struktur, während das γ -Eisen und das Nickel eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur aufweisen. Auf Grund des gleichen Kristallgitters und den ähnlichen Atomradien ist das γ -Eisen über den gesamten Verlauf des binären Phasendiagramms in Nickel löslich [9]. Wird das für die Arbeit relevante Binderverhältnis von 1:1 von Eisen zu Nickel betrachtet, so kann der Schmelzpunkt der reinen FeNi-Phase von ca. 1450°C abgelesen werden.

2.6. Das System C-Cr-Co

Legierungen aus dem C-Co-Cr System finden heutzutage im Bereich der Hartmetallindustrie vielerlei Anwendung. Das ternäre Phasendiagramm erwies sich sowohl für den Herstellungsprozess von Hartmetallen als auch für die Untersuchung der durch den Abkühlungsprozess entstehenden Cr_7C_3 -Phase von großem Nutzen. Die sich hierbei stellende Frage ist, wieviel Kobalt sich maximal im Cr_7C_3 lösen lässt [10].

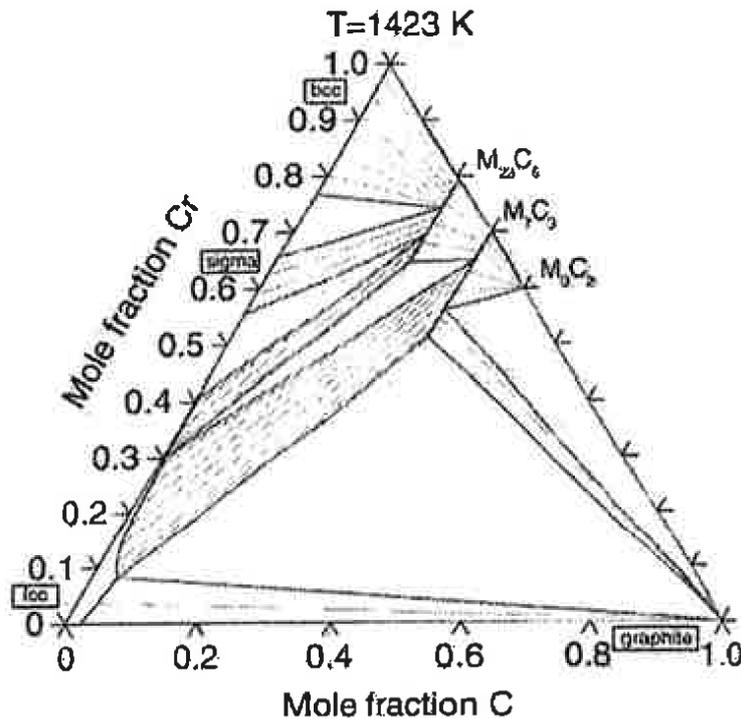


Abbildung 8: Schnitt durch das C-Cr-Co System bei 1150 °C [10]

Betrachtet man den Schnitt durch das ternäre C-Cr-Co System bei 1150 °C (Abbildung 8), so lässt sich die maximale Löslichkeit von Kobalt in der M_7C_3 -Phase von ca. 29 at% ablesen. Dies bedeutet, dass maximal zwei der sieben Chromatome durch Kobalt ersetzt werden können.

Sterneland *et al.* [11] zeigten durch Untersuchungen am System $(Cr,Co)_7C_3$ -fcc-Graphit, dass sich bei höheren Temperaturen sogar bis zu 31,7 at% Kobalt in der M_7C_3 -Phase lösen lässt.

Table II. Normalized Composition from SEM-EPMA Analysis in the Cr_7C_3 and the fcc phases.

		C	C*	Co	Cr
1373 K	Cr_7C_3	27.67 (30.00)	—	28.13 (18.73)	44.20 (51.27)
	fcc	4.50 (3.36)	2.58	86.81 (90.05)	8.69 (7.38)
1423 K	$Cr_7C_3^{**}$	30.91 (30.00)	—	16.53 (18.70)	52.56 (51.30)
	fcc	10.90 (4.05)	—	73.87 (87.58)	15.22 (8.38)
1423 K	$Cr_7C_3^{***}$	28.26 (30.00)	—	31.70 (18.70)	40.04 (51.30)
	fcc***	7.62 (4.05)	3.34	87.53 (87.58)	9.13 (8.38)
1473 K	Cr_7C_3	28.17 (30.00)	—	31.53 (18.60)	40.29 (51.37)
	fcc	6.88 (4.76)	4.02	86.08 (85.87)	9.90 (9.37)

Abbildung 9: Kobaltlöslichkeit in Cr_7C_3 bei 1373 K, 1423 K und 1473 K [11]

Den Zusammenhang zwischen dem Ausscheiden der M_7C_3 -Phase und der Abkühlgeschwindigkeit nach der Sinterung zeigten Kaplan *et al.* [12] durch experimentelle Untersuchungen an WC-9m% Co- 1m% Cr Legierungen. Es wurden drei unterschiedlichen Abkühlraten (1, 7, 40 K/min) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass mit zunehmender Abkühlrate die M_7C_3 -Ausscheidung zunehmend unterdrückt wird.

2.7. Das System C-Cr-Fe

Wird das Kobalt aus dem C-Cr-Co System durch Eisen ersetzt, so sieht man erneut die während des Abkühlprozesses auftretende C_3Cr_7 –Phase.

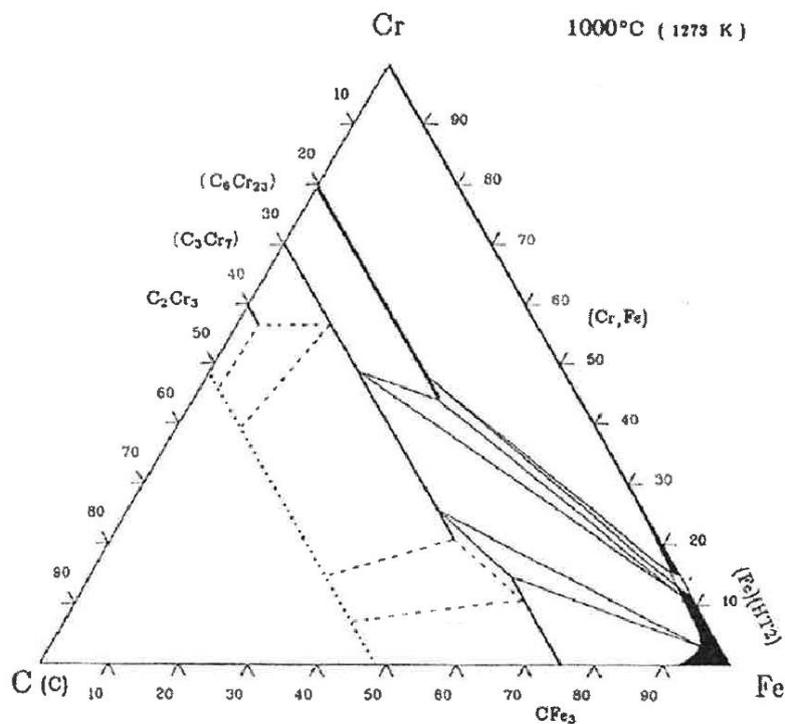


Abbildung 10: Schnitt durch das C-Cr-Fe System bei 1000°C

Wie aus Abbildung 10 ersichtlich ist, weist das C-Cr-Fe System eine im Vergleich zum C-Cr-Co System deutlich höhere Löslichkeit an Eisen in der C_3Cr_7 –Phase auf als das Kobalt. Das Diagramm zeigt, dass sich bis zu 71 wt.% Eisen lösen können, was letztendlich bedeutet, dass es sich nicht um eine C_3Cr_7 –Phase, sondern um eine $C_3(Fe,Cr)_7$ –Phase handelt, bei welcher bis zu fünf der sieben Chromatome durch Eisenatome ersetzt werden können.

2.8. Bekannte Systeme mit einem Eisen-Nickel Binder

Aus der Literatur sind Hartmetallsysteme mit einem Eisen-Nickel Binder im Verhältnis 1:1 bereits bekannt. Guillermet berechnete dieses System sowohl für 10 wt.% als auch für 20 wt.% Binder [7], [13].

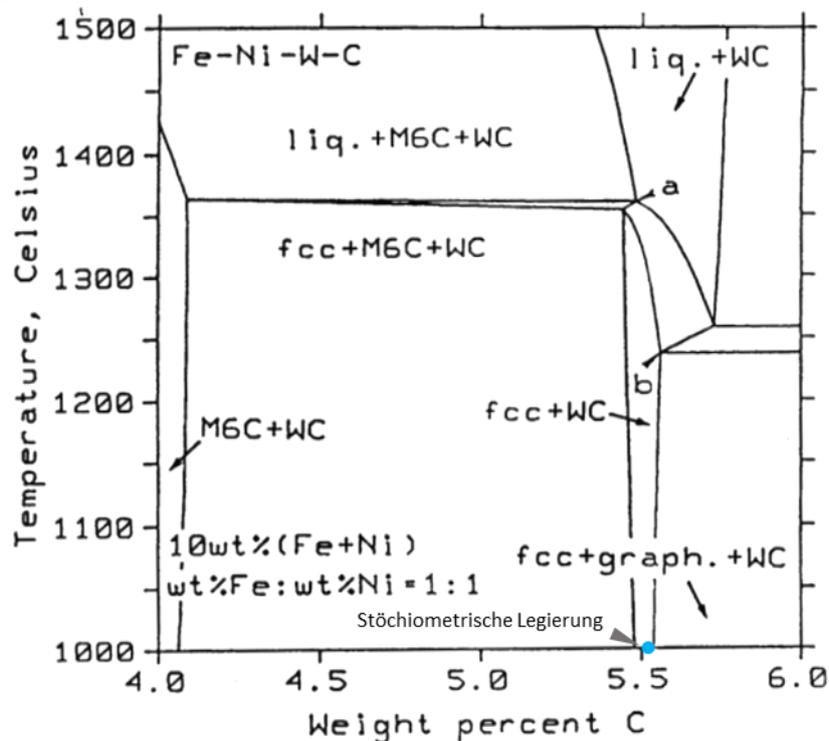


Abbildung 11: Pseudo-binärer Schnitt durch das W-C-Fe-Ni System bei 10 wt.% Binder und Fe:Ni 1:1 [7]

Abbildung 11 zeigt das System mit einem Bindergehalt von 10 wt.% und einem Fe:Ni Verhältnis von 1:1. Aus der Abbildung ist eine Breite des Zweiphasengebiets (WC + fcc) von 0,08 wt.%⁸ zu entnehmen [7]. Der blaue Punkt, der auf der X-Achse im Zweiphasengebiet zu sehen ist, entspricht der stöchiometrischen Verbindung. Im Zuge der Arbeit wurde eine Legierung aus dem zweiphasigen Bereich hergestellt.

Wolf *et al.* [14] führten experimentelle Untersuchungen im System WC-FeNi mit 10 wt.% Binder (Fe:Ni=1:1) durch. Abbildung 12 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften sowie die Breite des durch experimentelle Arbeiten bestimmten Zweiphasengebiets (0,12 wt.%). Diese ist im Vergleich zur berechneten Breite von 0,08 wt.% um 50 % größer. Begründen lässt sich dies durch das im Phasendiagramm auftretende Dach, auf welches in der Diskussion genauer eingegangen wird.

⁸ Die Breite wurde durch Abmessen der Punkte a und b in Abbildung 11 bestimmt

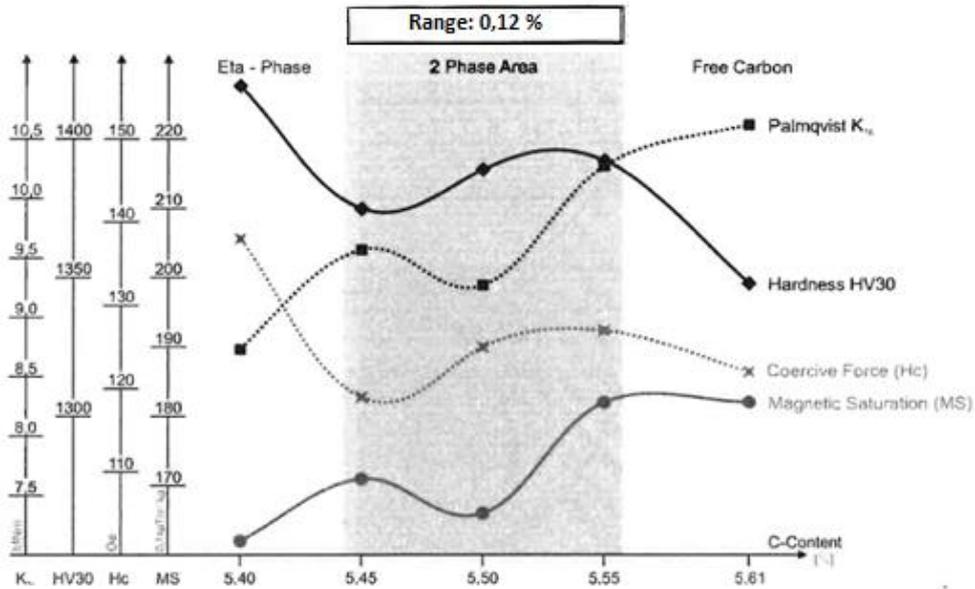


Abbildung 12: Physikalische Eigenschaften und pseudo-binärer Schnitt durch das Systems WC-10% FeNi 50/50 [14]

Lichtmikroskopische Beobachtungen der Proben zeigten eine regelmäßige Verteilung des Binders, wie aus Abbildung 13 zu entnehmen ist.

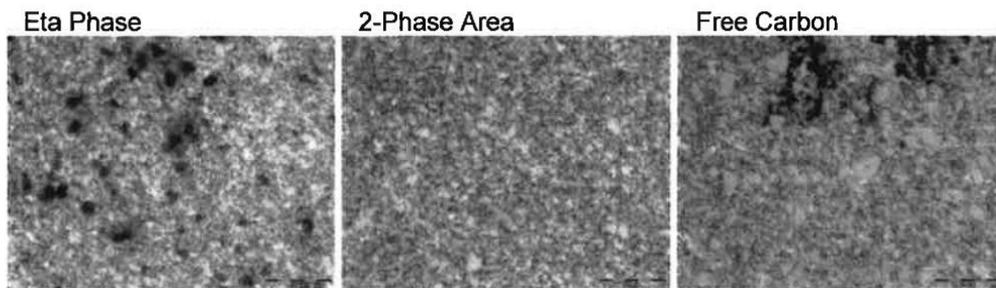


Abbildung 13: Gefüge der WC-10% FeNi 50/50 Legierungen [14]

Weiters wurden dem System 0,7 wt.% Cr_3C_2 zugesetzt. Die Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften, sowie der Vergleich zu einer WC-Co Vergleichsprobe sind aus Abbildung 14 abzulesen. (Über die Bindung von eisenreichen Chromcarbiden wurde nicht berichtet).

	WC-10FeNi82/18	WC-10FeNi82/18-Cr	WC-10FeNi50/50	WC-10FeNi50/50-Cr	WC-10Co-Cr
Density [g/cm ³]	14,30	14,19	14,39	14,26	~ 14,40
Magnetic Saturation [0.1 x uTm ² /kg]	21	19	166	161	150 - 160
Coercive Force [Oe]	474	468	125	156	220 - 250
Hardness [HV30]	1505	1569	1389	1502	1550 - 1580
Palmqvist - K ₁₀ [MNm ⁻²]	11,2	10,0	9,3	9,3	10,1 - 10,6
Transverse Rupture Strength [ISO 3327] [MPa]	3444 ±166	2815 ±155	3215 ±762	3851 ±308	> 3600

Abbildung 14: Physikalische Eigenschaften der WC-10 FeNi 50/50 Proben mit und ohne Cr_3C_2 Zusatz und einer WC-10 Co-Cr Vergleichsprobe

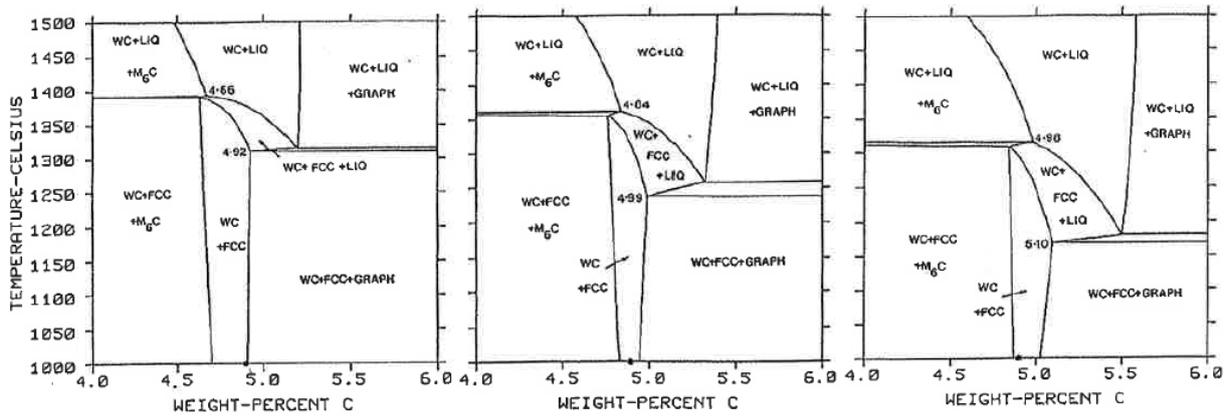


Abbildung 15: Pseudo-binäre Schnitte durch das W-C-Fe-Ni System bei 20 wt.% Binder und Fe:Ni=1:3 (links), Fe:Ni=1:1 (Mitte) und Fe:Ni 3:1 (rechts) [13]

In Abbildung 15 sind drei pseudo-binäre Schnitte durch das System W-C-Fe-Ni bei einem Bindergehalt von 20 wt.% zu sehen. Die drei Diagramme unterscheiden sich voneinander in ihrem Eisen zu Nickel Verhältnis. Im linken Diagramm in Abbildung 15 ist das Verhältnis Fe:Ni 1:3, im Mittleren 1:1 und im Rechten 3:1. Wie man erkennen kann, ändert sich sowohl die Lage wie auch die Breite des Zweiphasengebiets (WC + fcc) mit unterschiedlicher Binderzusammensetzung. Etwas besser veranschaulicht dies Abbildung 16. Hier wird deutlich, dass mit zunehmendem Nickelgehalt das Zweiphasengebiet zu einer geringeren Kohlenstoffkonzentration verschoben wird und sich aufweitet.

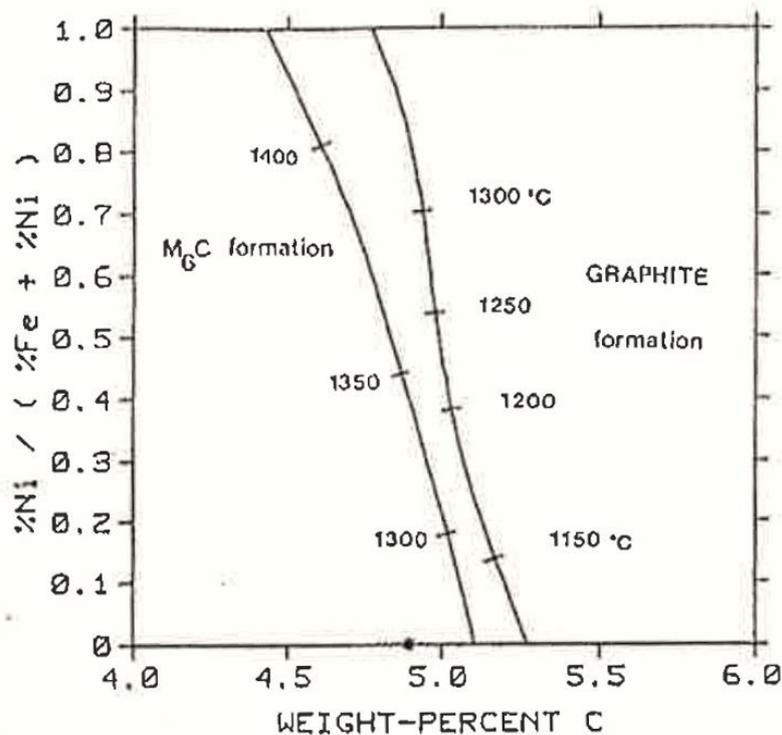


Abbildung 16: Temperaturprojektion eines Schnitts des W-C-Fe-Ni Systems bei 20 wt.% Binder und Fe:Ni=1:1 [13]

In Abbildung 17 ist das für die Arbeit relevante System aus der Mitte von Abbildung 15 mit einem Eisen zu Nickel Verhältnis von 1:1 vergrößert dargestellt. Hieraus lässt sich die Lage und Breite des Zweiphasengebiets sowie die Lage der stöchiometrischen Verbindung (blauer Punkt) ablesen.

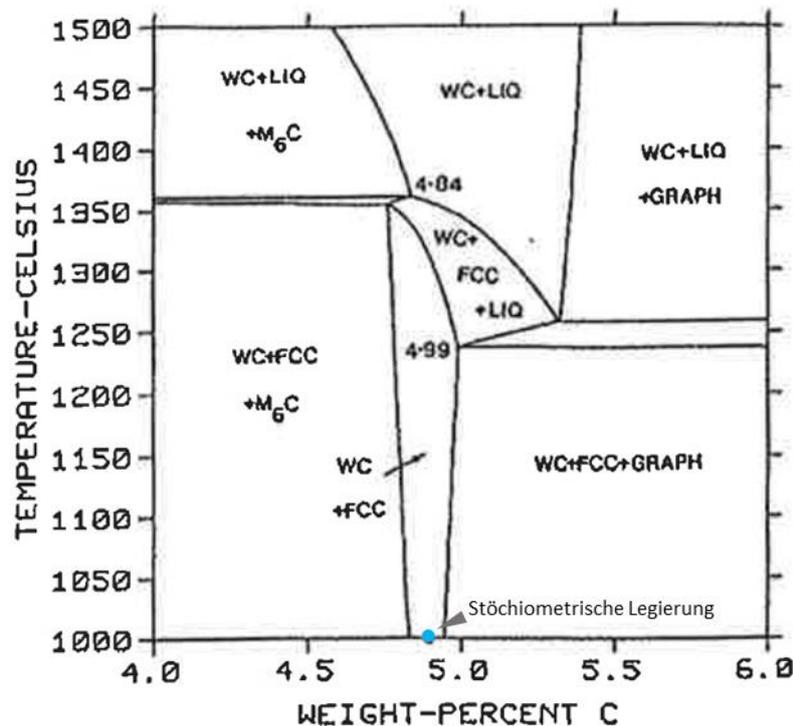


Abbildung 17: Pseudo-binärer Schnitt durch das System W-C-Fe-Ni bei 20 wt.% Binder und Fe:Ni=1:1 [13]

Das Zweiphasengebiet erstreckt sich von 4.84 – 4.99 wt.% C, woraus sich eine Breite von 0,15 wt.% ergibt. Vergleicht man das System mit 20 wt.% Binder mit dem System mit 10 wt.% Binder, so sieht man, dass die Breite des Zweiphasengebiets mit steigendem Bindergehalt zunimmt. Die stöchiometrisch zusammengesetzte Probe liegt mittig im Zweiphasengebiet.

Im Jahr 2002 veröffentlichten Sandberg *et al.* [15] ein Patent über beschichtete Wendeschneidplatten auf der Basis eines Eisen-Nickel Binders. Der Bindergehalt variierte hierbei zwischen 4-15 wt.% und setzte sich aus 35-65 wt.% Fe und 35-65 wt.% Ni zusammen. Wie zu erwarten, liegt der Binder in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc) vor. Die Beschichtung variierte zwischen single- und/oder multi-layer Beschichtungen. Die innere Beschichtung bestand aus einer 2-4 μm dicken Ti (C,N)-Schicht. Die darauf folgenden multi-layer Beschichtungen bestanden aus 2-4 μm dicken Al_2O_3 - oder TiN-Schichten. Das Auftragen der Beschichtungen erfolgte mittels bekannten Methoden wie CVD (Chemical Vapour Deposition), MTCVD (Medium Temperature Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition) oder deren Kombination.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass die Wendeschneidplatten auf Eisen-Nickel-Binderbasis durchaus mit modernen Wendeschneidplatten auf Kobalt-Binderbasis mithalten können.

So können sie beispielsweise im Bereich der Bearbeitung (Drehen) von niedrig- und mittel-legierten Stählen sowie rostfreien Stählen Anwendung finden.

2.9. Einfluss der Binderphase auf das WC Kornwachstum

Die zuvor dargestellten Systeme wurden bisher im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet. Während einer Sinterung treten jedoch auch zusätzlich kinetische Phänomene auf, welche stark vom jeweiligen System abhängig sind. Ein für Hartmetalle wichtiges kinetisches Phänomen ist das Kornwachstum. Während der Sinterung kommt es zu einer Vergrößerung der WC Körner, zum sogenannten Kornwachstum. Diese Vergrößerung kann die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle deutlich verschlechtern. Eine einfache Beschreibung des Kornwachstumsphänomens kann durch die Ostwald-Reifung gegeben werden. Sie besagt, dass sich kleinere Körner aufgrund ihres höheren Lösungsdrucks in einem Lösungsmittel bevorzugt auflösen und an größeren Körner abscheiden. Da ein System stets den Zustand der möglichst niedrigen Energie anstrebt, tritt die im Zuge der Gleichgewichtsreaktion auftretende Abscheidung bevorzugt an groben Körner auf. Dadurch wird die Grenzflächenenergie verringert und die damit verbundene Energieminimierung des Systems erreicht.

Um das während der Sinterung auftretende Kornwachstum in einem Hartmetall zu beschreiben, reicht das Modell der Ostwaldreifung jedoch nicht aus. Wittmann *et al.* [16] zeigte, dass die chemische Umgebung der WC Kristalle einen bedeutenden Einfluss auf das Kornwachstum hat. So wächst beispielsweise das idente WC-Ausgangspulver bei gleichen Sinterbedingungen in einer Nickelmatrix deutlich stärker als in einer Eisenmatrix.

Der Kornwachstumsprozess kann in viele Teilschritte gegliedert werden. Zunächst kommt es zum Ausbau eines Atoms aus dem Kristallgitter, gefolgt vom Lösen des Atoms, der Diffusion, Abscheidung und Überwindung der Grenzflächenenergie bis hin zum Einbau in das neue Kristallgitter. Wie bei den meisten chemischen Reaktionen, ist auch beim Kornwachstum der langsamste Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend. Da die einzelnen Schritte während einer Sinterung kaum untersucht werden können, wird angenommen, dass einer oder mehrere dieser Teilreaktionen geschwindigkeitsbestimmend für das Wachstum sind [17]. Als Grund für das geringe Kornwachstum in einem Hartmetall mit Eisenbinder wird die hohe Affinität von Eisen zu Kohlenstoff vermutet. Hierbei kommt es bei einem oder mehreren der oben genannten Reaktionsschritte zu einer Maskierung des Kohlenstoffs, was das Kornwachstum stark verlangsamt [16]. Analoge Mechanismen erklären auch die Kornwachstumshemmung durch Zusätze von Cr_3C_2 , VC oder Mo_2C .

Da im Verlauf der Arbeit Hartmetalllegierungen mit einem Eisen-Nickel Binder mit Hartmetalllegierungen mit einem Kobalt Binder verglichen werden, ist das Kornwachstum eine wichtige Kenngröße. Das unterschiedliche Kornwachstum führte jedoch erst bei feinkörnigen Legierungen (WC Teilchengröße von $\leq 1 \mu\text{m}$) zu merklichen Unterschieden in den Gefügen und Eigenschaften.

2.10. Morphologie der WC Körner

Hartmetalle werden in der Regel durch Flüssigphasensinterung hergestellt. Hierbei kommt es durch die während der Sinterung auftretenden Löse- und Wiederausscheidungsprozesse zur Ausbildung der energetisch günstigeren Kristallflächen, welche einerseits die Basisfläche der hexagonalen Zelle und andererseits die Prismenflächen sind. Wolframcarbidge kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P-6m2$ (Nr. 187), in welcher prinzipiell unterschiedliche Kristallformen ausgebildet werden können. In der Regel bilden die WC Körner in einem herkömmlichen WC-Co Hartmetall ein abgestumpftes trigonales Prisma. Durch unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt oder durch Zugabe von Kornwachstumsinhibitoren kann die Form der WC Körner gezielt verändert werden. Ein weiterer Faktor für die Beeinflussung der Kornform ist das Bindersystem. So zeigte ein Hartmetall mit Eisenbinder, welcher ein gehemmteres Kornwachstum als ein Hartmetall mit Kobaltbinder aufweist, eine deutlich rundlichere Kornform. Die WC Körner in einem Hartmetall mit Kobaltbinder sind hingegen deutlich facettierter [4]. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Kornformen der hergestellten WC-Co, WC-FeNi und WC-FeNiCr Legierungen mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht und verglichen.

3. Ausgangsmaterialien

3.1. Wolframcarbidpulver

Für die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden drei Wolframcarbidpulver der Firma Wolfram Bergbau (WBH) mit den mittleren Teilchengrößen von 6,4 μm , 0,81 μm und 0,55 μm verwendet (Abbildung 18 - Abbildung 20).

3.1.1. HTWC060 (6,4 μm)

Für die experimentelle Ermittlung des Kohlenstofffensters des Sintersystems WC-20m FeNi und des Sintersystems WC-19m FeNi – 1m Cr wurde das Pulver mit 6,4 μm mittlerer Teilchengröße (Abbildung 18) verwendet. Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 1 gegeben.

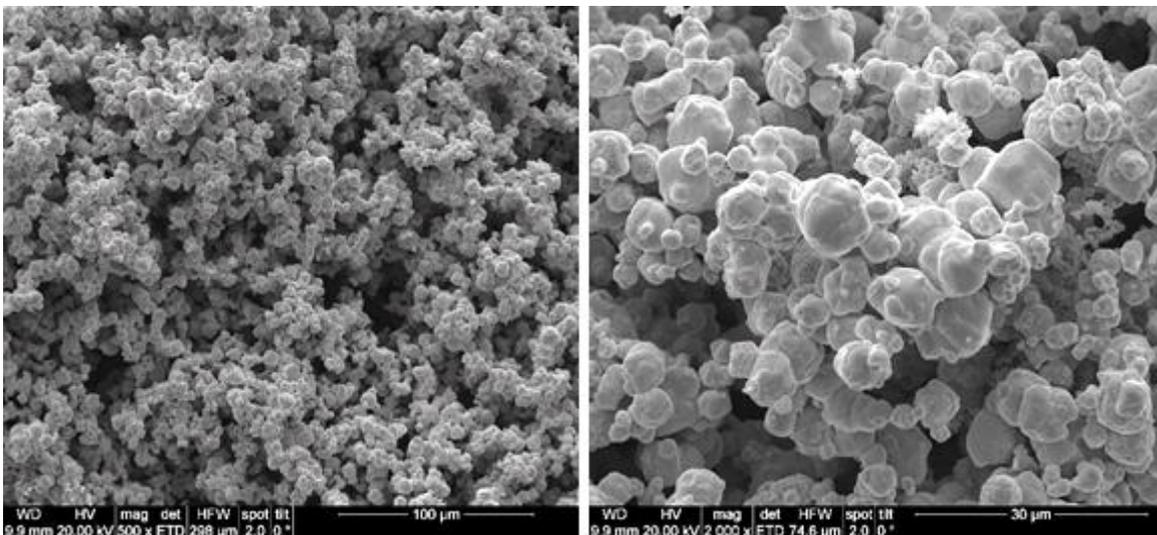


Abbildung 18: 500x Vergrößerung (links) und 2000x Vergrößerung (rechts) von HTWC060

Tabelle 1: Chemische Analyse von HTWC060

Cges.	6,13 m%
Cfrei	0,01 m%
O	< 50 ppm
Al	< 2 ppm
Ca	10 ppm
Co	< 5 ppm
Fe	11 ppm
Mo	< 10 ppm
Ni	< 5 ppm
Si	< 10 ppm
Teilchengröße (FSSS)	6,40 μm
Scott-Dichte	61 g/inch ³

3.1.2. CRC035U (0,81 µm)

Das Pulver CRC035U (Abbildung 19) wurde für die Herstellung von Feinstkorn WC-FeNi und WC-Co Legierungen zwecks Vergleichsuntersuchungen verwendet. Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 2 gegeben.

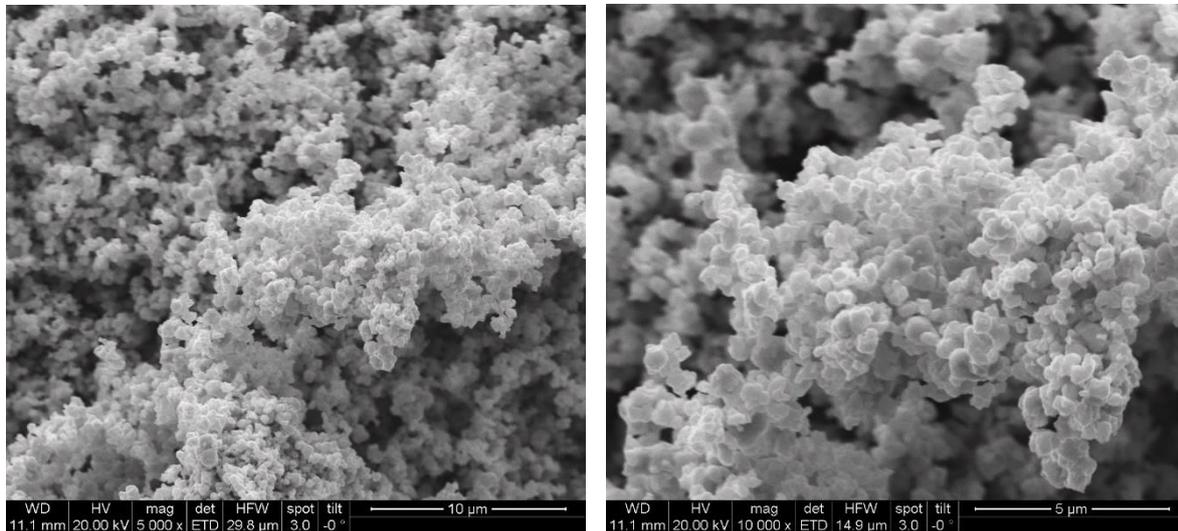


Abbildung 19: 500x Vergrößerung (links) und 2000x Vergrößerung (rechts) von CRC035U

Tabelle 2: Chemische Analyse von CRC035U

Cges.	6,12 m%
Cfrei	0,01 m%
O	700 ppm
Al	< 2 ppm
Ca	2 ppm
Co	< 5 ppm
Fe	13 ppm
Mo	13 ppm
Na	9 ppm
Ni	< 5 ppm
S	< 5 ppm
Si	< 10 ppm
Teilchengröße (FSSS)	0,81 µm
Scott-Dichte	30 g/inch ³

3.1.3. CRC015U (0,55 μm)

Das Pulver CRC015U (Abbildung 20) wurde für die Herstellung von Feinstkorn WC-FeNi und WC-Co Legierungen zwecks Vergleichsuntersuchungen verwendet. Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 3 gegeben.

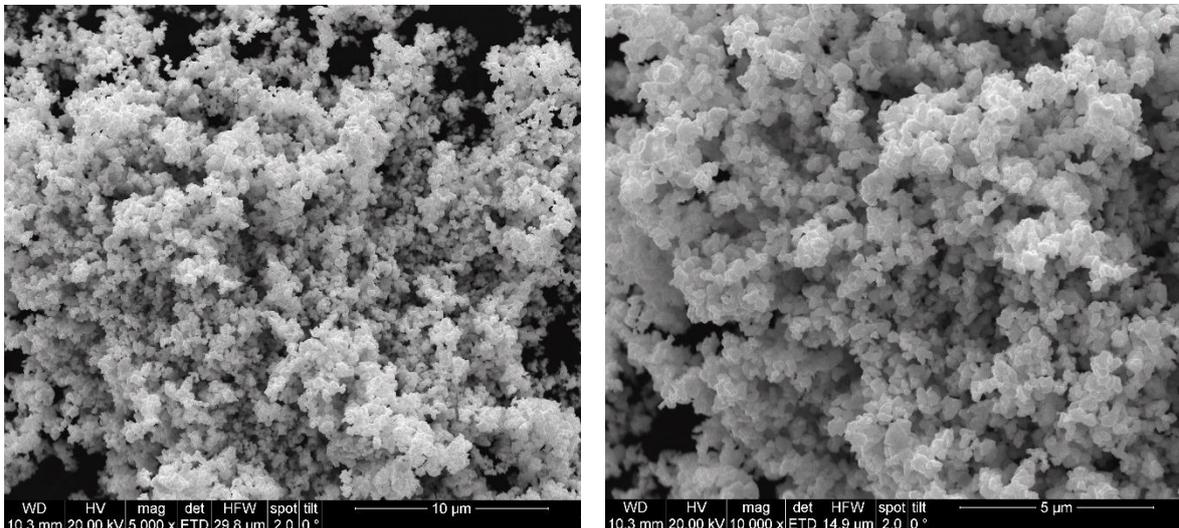


Abbildung 20: 5000x Vergrößerung (links) und 10000x Vergrößerung (rechts) von CRC015U

Tabelle 3: Chemische Analyse von CRC015U

Cges.	6,12 m%
Cfrei	0,03 m%
O	1090 ppm
Al	< 2 ppm
Ca	< 2 ppm
Co	< 5 ppm
Fe	19 ppm
Mo	< 10 ppm
Na	24 ppm
Ni	< 5 ppm
S	< 5 ppm
Si	< 10 ppm
Teilchengröße (FSSS)	0,55 μm
Scott-Dichte	27 g/inch ³

3.2. Bindermetalle

3.2.1. Eisen

Es wurde ein Carbonyleisenpulver HF (Charge: IS 17633224) der Firma Imhoff + Stahl GmbH verwendet (s. Abbildung 21). Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 4 gegeben

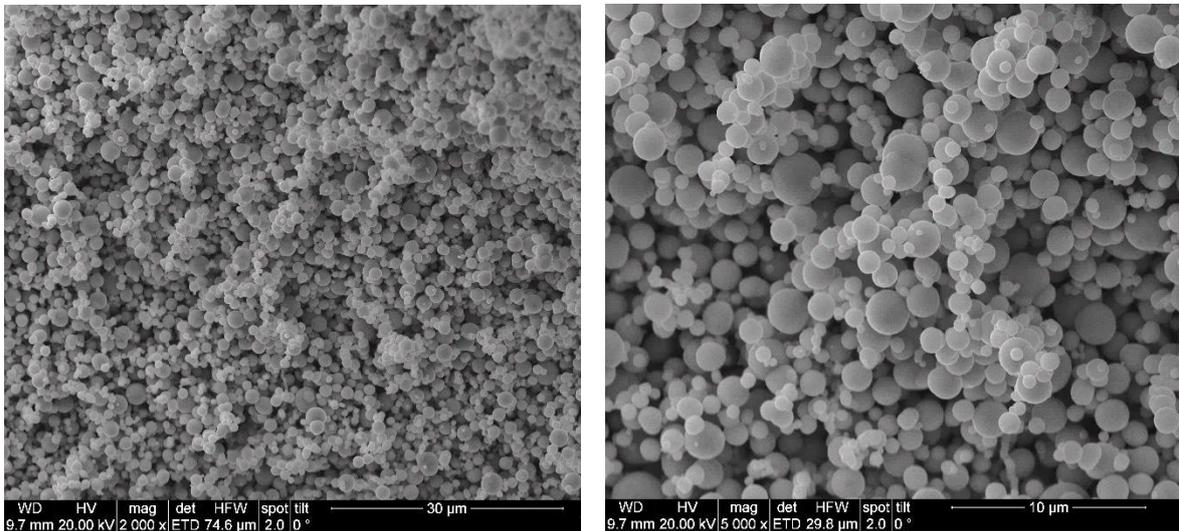


Abbildung 21: 2000x Vergrößerung (links) und 5000x Vergrößerung (rechts) des Carbonyleisenpulvers

Tabelle 4: Kenndaten des Carbonyleisenpulvers

Element	[m%]
Fe	98,2
C	0,7
N	0,8
O	0,3
Teilchengröße (FSSS)	1,4 µm

3.2.2. Nickel

Es wurde ein Nickelpulver der Firma Picart & Beer S.A. verwendet (s. Abbildung 22). Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5: Kenndaten des Nickelpulvers

Element	[ppm]
Fe	30
C	1500
O	480
S	2
Cu	0,0002 m%
Teilchengröße (FSSS)	2,70 µm

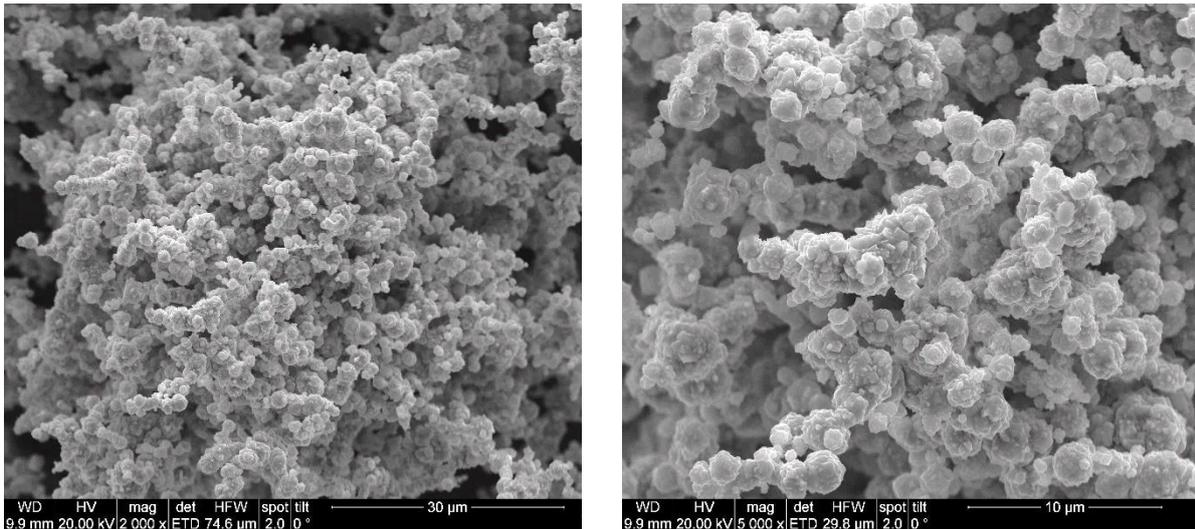


Abbildung 22: 2000x Vergrößerung (links) und 5000x Vergrößerung (rechts) des Nickelpulvers

3.2.3. Kobalt

Es wurde ein Kobaltpulver der Firma Freeport verwendet (s. Abbildung 23). Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 6 gegeben.

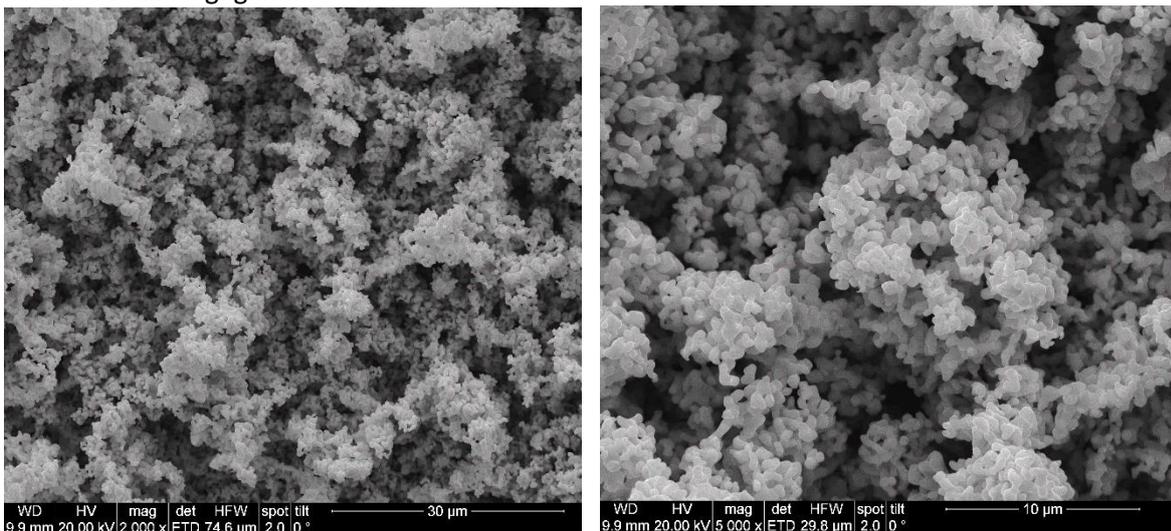


Abbildung 23: 2000x Vergrößerung (links) und 5000x Vergrößerung (rechts) des Kobaltpulvers

Tabelle 6: Kenndaten des Kobaltpulvers

Element	[ppm]
O	0,45 m%
C	190
S	20
Ni	13
Fe	14
Na	70
Mg	24
Teilchengröße (FSSS)	1,0 µm

3.3. Sonstige Pulver

3.3.1. Wolfram

Für die Einstellung der diskreten Kohlenstoffgehalte der Hartmetalle wurde ein Wolframmetallpulver der Firma Ceratizit verwendet (s. Abbildung 24). Die Kenndaten des Pulvers sind in Tabelle 7 gegeben.

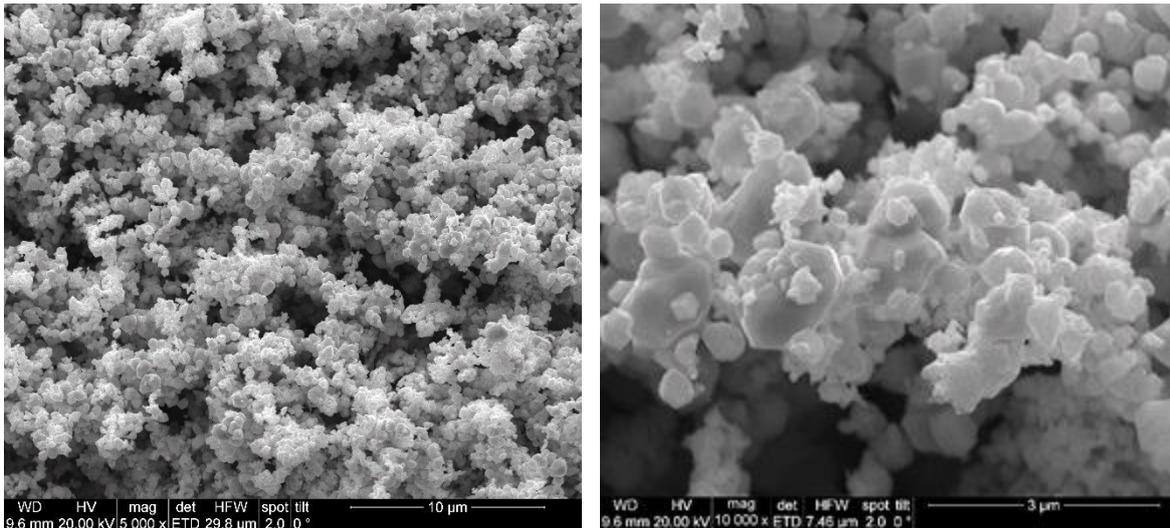


Abbildung 24: 5000x Vergrößerung (links) und 10000x Vergrößerung (rechts) des Wolframmetallpulvers

Tabelle 7: Kenndaten des Wolframpulvers

Element	[m%]
O	max. 0,40
Teilchengröße (FSSS)	0,55-0,65 µm

3.3.2. Kohlenstoff

Für die Einstellung der diskreten Kohlenstoffgehalte der Hartmetalle wurde Naturgraphitpulver UF4 der Firma Kropfmühl verwendet (s. Abbildung 25).

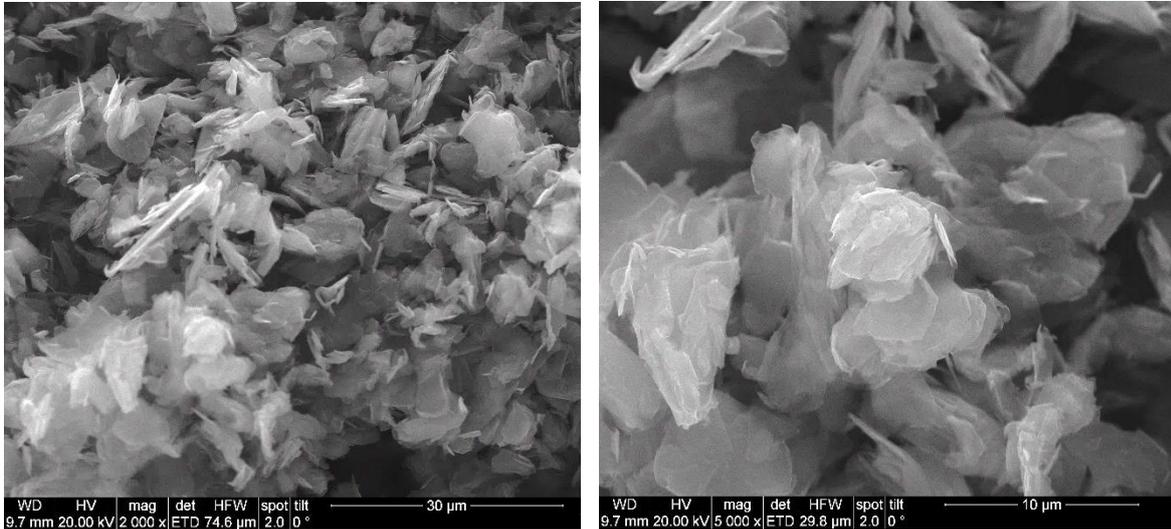


Abbildung 25: 2000x Vergrößerung (links) und 5000x Vergrößerung (rechts) des Kohlenstoffs

3.3.3. Chromcarbid

Es wurde ein Chromcarbidpulver der Firma Ceratizit verwendet (s. Abbildung 26). Die Kenndaten des Pulvers sind Tabelle 8 gegeben.

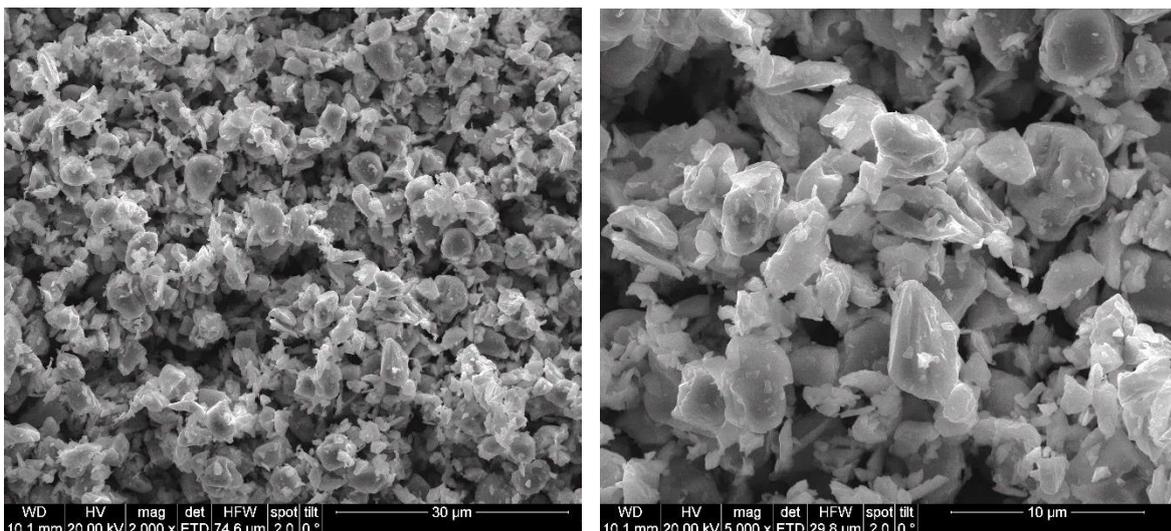


Abbildung 26: 2000x Vergrößerung (links) und 5000x Vergrößerung (rechts) des Chromcarbidpulvers

Tabelle 8: Kenndaten des Chromcarbidpulvers

Element	[m%]
C ges	13,17 ⁹
O ₂ ges	6000 ppm

3.3.4. Vanadiumcarbid

Es wurde ein Vanadiumcarbidpulver der Firma Ceratizit verwendet (s. Abbildung 27).

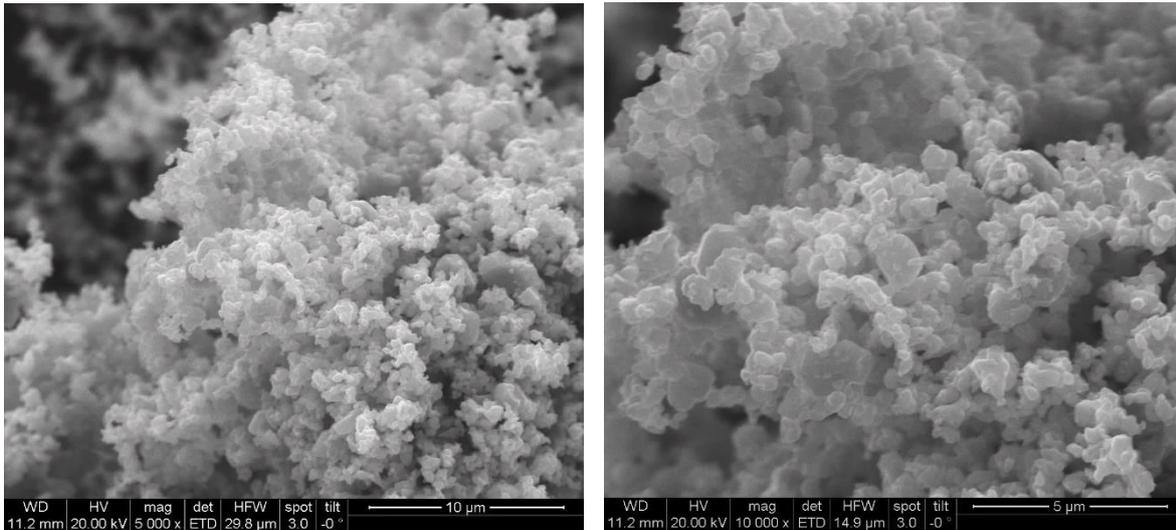


Abbildung 27: 5000x Vergrößerung (links) und 10000x Vergrößerung (rechts) des Vanadiumcarbidpulvers

3.4. Zusätze

Für die Mahlvorgänge wurde technisches Cyclohexan verwendet, welches im Rotationsverdampfer aufgereinigt und wiederverwendet wurde. Als Presshilfsmittel kam Paraffin der Firma Boehlerit zum Einsatz.

⁹ Die Kohlenstoffanalyse wurde freundlicherweise von der Firma Wolfram Bergbau- und Hütten AG durchgeführt.

4. Geräte und Analytik

4.1. Geräte

4.1.1. Waagen

Alle Einwaagen wurden auf einer Waage der Firma Denver Instrument (SI-603A) mit einer Genauigkeit von 0,001 g durchgeführt (s. Abbildung 28, rechts). Für gröbere Einwaagen (z.B. Mahlkugeln) wurde eine Waage der Firma Kern (400-49A) mit einer Genauigkeit von 0,1 g verwendet (s. Abbildung 28, links)



Abbildung 28: Waage der Firma Denver Instrument (rechts) und der Firma Kern (links)

4.1.2. Kugelmühlen

Zum Mahlen der Ansätze wurde eine zylindrische Hartmetall-Kugelmühle ($h=3,0$ cm; $\phi=6,6$ cm; $V=103$ cm³) und eine Planetenkugelmühle der Firma Fritsch (Pulverisette 6) verwendet (s. Abbildung 29).



Abbildung 29: Geöffnete Planetenkugelmühle mit Mahlbecher (links), geschlossene Planetenkugelmühle (rechts)

Für die Herstellung der feinstkörnigen WC-FeNi und WC-Co Ansätze für Vergleichsuntersuchungen wurde eine zylindrische Edelstahl-Kugelmühle (h=10,3 cm; \varnothing =10,0 cm; V=809) eingesetzt (s. Abbildung 30). Für alle Mahlvorgänge wurden 5 mm Hartmetallkugeln als Mahlmedium verwendet.



Abbildung 30: Walzenstuhl (links) und Edelstahl Mahlbehälter (rechts)

4.1.3. Rotationsverdampfer

Zur Abtrennung des Cyclohexans wurde ein Rotationsverdampfer der Firma Heidolph (Laborota 4000 efficient) benützt (s. Abbildung 31).



Abbildung 31 Rotationsverdampfer der Firma Heidolph

4.1.4. Sieben und Taumelmischer

Vor dem Verpressen der Proben wurden die noch „erdfeuchten“ Pulver durch ein 200 µm Sieb der Firma Retsch gedrückt und danach in einem Taumelmischer der Firma WAB (Turbula T 2 F - Abbildung 32) granuliert.

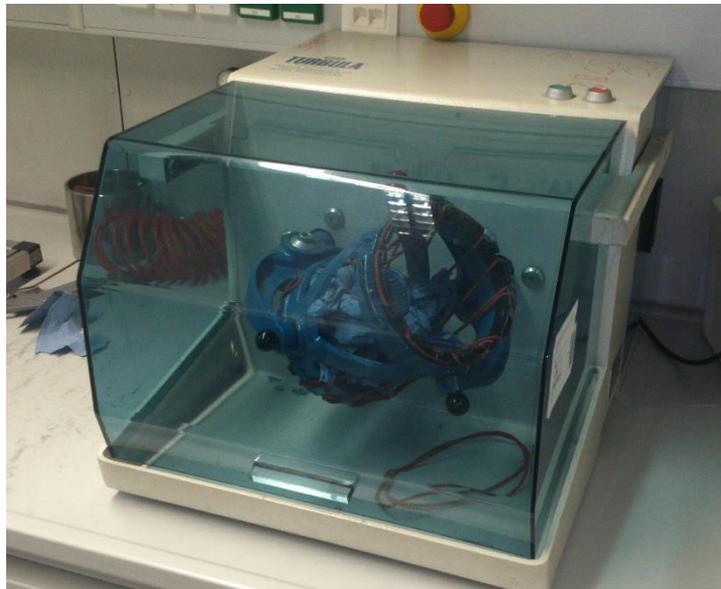


Abbildung 32: Taumelmischer der Firma WAB

4.1.6. Pressen

Die Proben wurden mittels Hartmetallwerkzeug in einer hydraulischen Presse der Firma Jessernigg und Urban gepresst (s. Abbildung 33).



Abbildung 33: Das verwendete Hartmetallwerkzeug

4.1.7. Sinterofen

Für die Sinterung der Proben wurde ein Aggregat der Firma GCA-Vacuum Industries (s. Abbildung 34) verwendet.

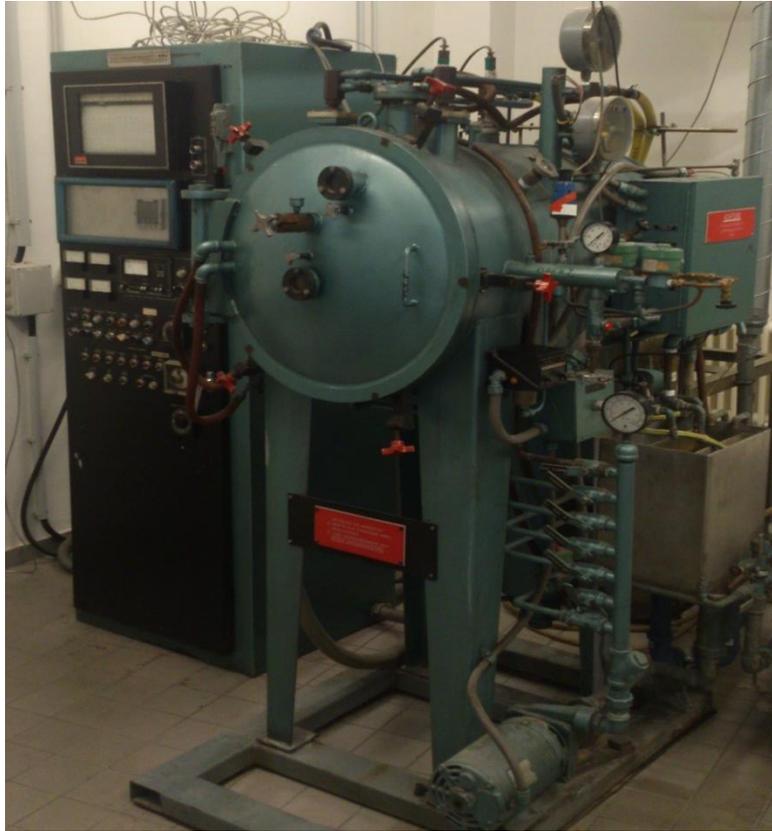


Abbildung 34: Vakuumsinteranlage der Firma GCA-Vacuum Industries

4.1.8. Metallographie

Zum Trennen der Proben wurde eine Accutom 5 der Firma Struers verwendet. Anschließend wurde die Probe auf einer CitoPress-1 der Firma Struers warm eingebettet und mittels einer Rotopol 31 der Firma Struers geschliffen und poliert.

4.2. Analytik

4.2.1. Magnetische Sättigung und Koerzitivfeldstärke Hc

Zur Messung der magnetischen Sättigung und Koerzitivfeldstärke wurde ein Gerät der Firma Föster (Koerzimat) verwendet (s. Abbildung 35).



Abbildung 35: Koerzimat der Firma Föster

4.2.2. Härte und Risswiderstand

Die Härte- und Risswiderstandsmessungen wurden auf einem Gerät der Firma Emco (M4U-025) durchgeführt. Das Gewicht der Eindruckmasse betrug 30 kgf. Das Ausmessen der Härteeindrücke und Risslängen erfolgte am Lichtmikroskop (Olympus GX 51). Für die Berechnung der Vickershärte wurde Formel 1 verwendet.

$$HV = \frac{1,8544 \cdot m}{d_1 \cdot d_2}$$

Formel 1

HV Vickershärte [$\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$]

m Eindruckmasse [kg]

d_1, d_2 Diagonalen des Eindrucks [mm]

Die Berechnung des Risswiderstands erfolgte mittels Formel 2.

$$W = \frac{m \cdot g}{\sum l}$$

Formel 2

W	Risswiderstand [N·mm ⁻¹]
m	Eindruckmasse [kg]
g	Erdbeschleunigung: 9,81 m·s ⁻²
l	Risslänge [mm]

4.2.3. Spezifischer Widerstand

Die Messung des spezifischen Widerstands erfolgte auf einem hauseigens angefertigten halbautomatischen Widerstandsmessgerät (s. Abbildung 36). Bei allen gemessenen Proben handelte es sich um Zylinder, die sich nur gering in Höhe und Durchmesser voneinander unterschieden.



Abbildung 36: Halbautomatisches Widerstandsmessgerät

4.2.4. Lichtmikroskop

Zur lichtmikroskopischen Aufnahme der Proben wurde ein Olympus GX 51 (s. Abbildung 37) mit der Software Olympus Stream Motion verwendet.



Abbildung 37: Lichtmikroskop der Firma Olympus

4.2.5. Rasterelektronenmikroskop

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Fey Quanta 200 mit Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronendetektor aufgenommen.

Die Aufnahme des Mappings wurde von Ing. Elisabeth Eitenberger durchgeführt.

4.2.6. Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die DTA-Messungen wurden von Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Gierl-Mayer an einem Gerät der Firma Netzsch (STA 449 C) durchgeführt.

4.2.7. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen wurden von Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr.techn Erich Halwax an einem X'Pert 1 der Firma Philips und einem X'Pert 2 der Firma PANalytical durchgeführt.

4.2.8. Messung des Kohlenstoffgehalts

Zur Messungen des Kohlenstoffgehalts wurde ein Gerät der Firma LECO (SC 230) verwendet. Für die Präparation der Proben wurden ein Hartmetallmörser und eine Schwingmühle der Firma Retsch (MM400) verwendet.

Für die Einpunktkalibrierung wurde der Standard 501-024 mit einem Kohlenstoffgehalt von $3,29 \pm 0,04$ % C verwendet.

4.2.8. Berechnung der Phasendiagramme mittels Thermo-Calc

Die Berechnungen der untersuchten Systeme WC-20m FeNi (50:50), WC-19m FeNi (50:50) 1m Cr wurden von Dr. Raquel de Oro Calderon mittels der Software *Thermo-Calc* 2016a durchgeführt. Die für die Berechnung verwendete Datenbank ist: TCFE8: Steels/ Fe-Alloys v 8.0

4.2.9. Potentiodynamische Messungen

Die potentiodynamischen Messungen wurden zusammen mit Projektass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christian Weissensteiner mit Hilfe eines Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA der Firma GARMY Instruments durchgeführt.

5. Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde in drei Teile gegliedert:

- Herstellung von WC-20m% FeNi (50:50) Legierungen zur Ermittlung von Konzentrationsschritten durch das Systems W-FeNi-C
- Herstellung von WC-20m% FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% FeNi (50:50) Binder
- Herstellung von feinstkörnigen WC-10m% FeNi (50:50) Legierungen und Vergleiche mit WC-10m% Co Legierungen

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit der Ermittlung des Kohlenstofffensters der WC-20m% FeNi Legierungen. Hierfür wurden zunächst 60g Ansätze mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt, um das für die Sinterung der WC-20m% FeNi Legierungen wichtige Zweiphasengebiet zu erfassen. Die jeweiligen Probenzusammensetzungen unterschieden sich voneinander durch eine Differenz in ihrem Kohlenstoffgehalt von 0,05 m%. Die praktische Änderung des Kohlenstoffgehalts erfolgte durch Ersetzen von WC durch reines Wolframpulver (negative Kohlenstoffbilanz) oder durch Zugabe von Kohlenstoff (positive Kohlenstoffbilanz).

Nach der groben Eingrenzung des Zweiphasenbereichs wurden weitere Proben mit einer Differenz des Kohlenstoffgehalts von 0,01 m% angefertigt, um die genauen Grenzen zwischen Zweiphasen- und Dreiphasengebieten zu definieren.

Tabelle 9: Zusammensetzung der WC-FeNi Legierungen

	Massenprozent [m%]	Gewicht [g]
WC-Gehalt	80	48
Binder (FeNi)	20	12
Gesamt	100	60

Alle Proben der WC-FeNi Legierungen hatten einen Bindergehalt von 20 m% (s. Tabelle 9). Die Zusammensetzung des Eisen-Nickel Binders wurde, wie in Tabelle 10 ersichtlich ist, im Verhältnis 1:1 gewählt.

Tabelle 10: Zusammensetzung des Binders der WC-FeNi Legierungen

	Massenprozent [m%]	Gewicht [g]
Eisen	50	6
Nickel	50	6
Gesamt	100	12

Die Herstellung der WC- FeNiCr Legierungen erfolgte analog zur Herstellung der WC-FeNi Legierungen. Das Massenverhältnis WC zu FeNi zu Cr wurde mit 80:19:1 gewählt (s. Tabelle 11).

Tabelle 11: Zusammensetzung der WC-FeNiCr Legierungen

	Massenprozent [m%]	Gewicht [g]
WC	80	48
Eisen	9,5	5,7
Nickel	9,5	5,7
Chrom	1	0,6
Gesamt	100	60

Im letzten Teil der Arbeit wurden Feinstkorn WC-FeNi Legierungen mit einem Bindergehalt von 10m% hergestellt. Hierfür wurden die Wolframcarbidpulver CRC035U mit einer mittleren Teilchengröße von 0,81 µm und CRC015U mit einer mittleren Teilchengröße von 0,55 µm verwendet. Diese Proben wurden in einer Edelstahlkugelmühle 72h auf dem Walzenstuhl gemahlen.

Um einen Vergleich zwischen herkömmlichen WC-Co Hartmetallen und den hier untersuchten WC-FeNi Hartmetallen schaffen zu können, wurden vier WC-Co Referenzproben hergestellt. Drei der Proben mit einem Bindergehalt von 20 m% (unterschiedliche WC Teilchengröße: 6,4µm; 0,81µm und 0,55µm) und eine Probe mit einem Bindergehalt von 10 m% (WC Teilchengröße: 0,55 µm).

Abbildung 38 gibt einen schematischen Überblick über den Herstellungsprozess der unterschiedlichen Legierungen. Bis auf Unterschiede in den Ausgangsmaterialien und dem Mahlprozess wurden alle Legierungen gleich hergestellt, metallographisch präpariert und charakterisiert.

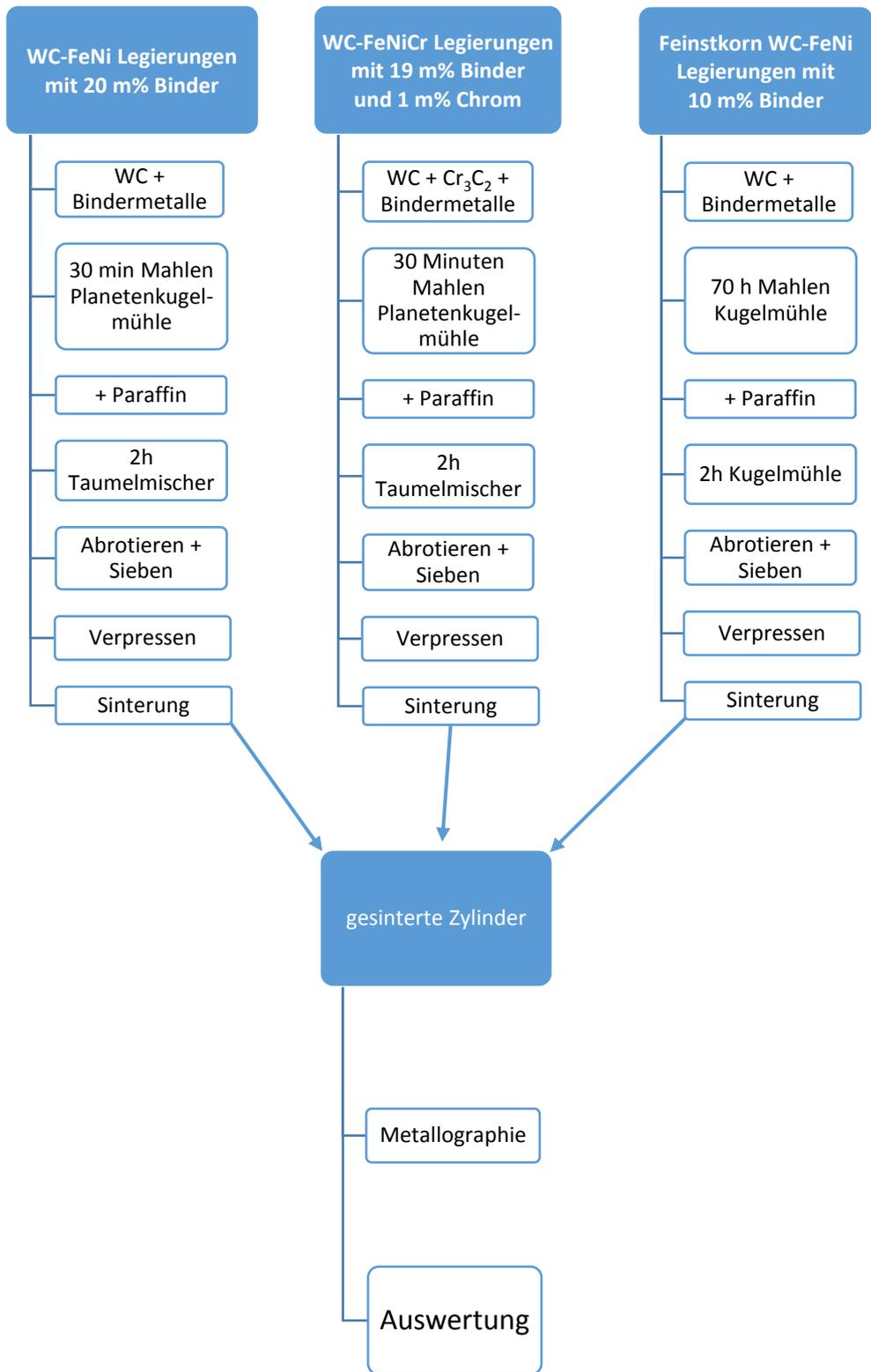


Abbildung 38: Schema der praktischen Arbeit

5.1. Berechnung der Ansätze

Für die Berechnung der Ansätze wurde zunächst der Kohlenstoffgehalt der stöchiometrischen WC-20m% FeNi (50:50) Probe berechnet. Wie in Tabelle 12 zu sehen ist, enthält die stöchiometrische Probe mit 80 m% WC 4,904 m% Kohlenstoff.

Tabelle 12: Molekulargewicht und m% der Elemente in WC und in einer WC-20 FeNi Legierungen (80 m% WC)

	Molekulargewicht [g/mol]	m% in WC	m% in 80 m% WC
WC	195,860	100	80
W	183,840	93,68	74,94
C	12,020	6,130	4,904

Ausgehend von dieser Probe wurden Ansätze mit positiver Kohlenstoffbilanz durch Zugabe von Kohlenstoff berechnet. Für die Ansätze mit einer negativen Kohlenstoffbilanz mussten, je nach gewünschter Kohlenstoffbilanz, Teile des WC's durch metallisches Wolfram ersetzt werden, wodurch letztendlich wieder 80 m% Hartstoffphase (WC + W) vorhanden sein musste.

Im späteren Verlauf der Arbeit zeigte sich, dass das verwendete Carbonyleisenpulver 0,68 m% Kohlenstoff enthält. Da alle WC-20m% FeNi Legierungen 10 m% Fe enthalten, verschiebt sich somit ihr Kohlenstoffgehalt um + 0,068 m%.

Bei den WC-FeNiCr Legierungen wurde Chrom in Form von Cr_3C_2 zugesetzt. Der hierbei zugefügte Kohlenstoff musste durch stöchiometrische Zugabe von metallischen Wolfram berechnet werden, sodass die Legierungen 80 m% WC aufwiesen. Die Unterschiede in der Kohlenstoffbilanz wurden analog zu den WC-20m% FeNi Legierungen berechnet. Da die Legierungen nur 19 m% FeNi (50:50) Binder enthalten, beträgt der Zusatz an Kohlenstoff durch das Carbonyleisenpulver nicht + 0,068 m% (10m% Fe), sondern + 0,065 m% (9,5 m% Fe).

5.2. Herstellung der Pulvermischungen

Zur Herstellung der 60 g Ansätze wurden die Ausgangsmaterialien auf der Mikrowaage eingewogen und in den Mahlbecher der Planetenkugelmühle überführt. In diesen wurden 194 g Hartmetallkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm vorgelegt (Abbildung 39).



Abbildung 39: Mahlbecher mit vorgelegten Hartmetallkugeln (links) und mit der Probe, Cyclohexan und Hartmetallkugeln (rechts)

Nach der Zugabe des Mahlmediums Cyclohexan wurden mit Hilfe einer Spatel restliche Luftblasen entfernt, der Mahlbecher luftdicht verschlossen und 30 Minuten bei 300 Umdrehungen pro Minute auf der Planetenkugelmühle gemahlen.

Nach dem Mahlen wurden je nach Bedarf einige Gramm für eine Differenz-Thermoanalyse entnommen. Anschließend wurde ein Großteil der Kugeln mittels Sieb entfernt, die Probe mit 0,9 g Paraffin versetzt und zwei Stunden im Taumelmischer gelöst und homogenisiert. Nach erneutem Entfernen der Kugeln wurde die Lösung (Probe mit Paraffin in Cyclohexan) am Rotationsverdampfer vom Mahlmedium befreit. Das erdfuchte Pulver wurde durch ein 200 µm Sieb gestrichen, bevor es zu Grünlingen verpresst wurde.

5.3. Pressen

Die Pulver wurden auf einer Uniaxialpresse mit 200 MPa zu zylindrischen Grünkörpern mit einem Durchmesser von 15 mm verpresst. Da die Höhe der Proben keine bedeutende Rolle spielte, wurde nur grob darauf geachtet, dass die gleiche Menge an Pulver pro Grünkörper verwendet wurde.

5.4. Sinterung

Für die Sinterung der Legierungen wurden die Grünkörper auf einem Yttriumoxid-Träger in ein Graphit-Sinterschiffchen gegeben, welches sich in einer größeren Graphitbox befand. Bei einem Großteil der Proben wurde ein Aluminiumoxid-Filz zwischen Probe und Träger gegeben, um das Anhaften der Proben am Träger zu verhindern. Um eine stabile Sinteratmosphäre zu gewährleisten, wurde die Graphitbox mit Sinter-Dummies mit gleicher Binderzusammensetzung, sowie Graphitpulver versehen. Die Sinterung der Legierungen fand unter Vakuum statt. Das Temperaturprogramm blieb bis auf die

Endtemperatur (1400°C und 1420°C) bei allen Legierungen gleich. Der typische Verlauf der Ist- und Solltemperatur, sowie des Drucks, ist aus Abbildung 40 zu entnehmen.

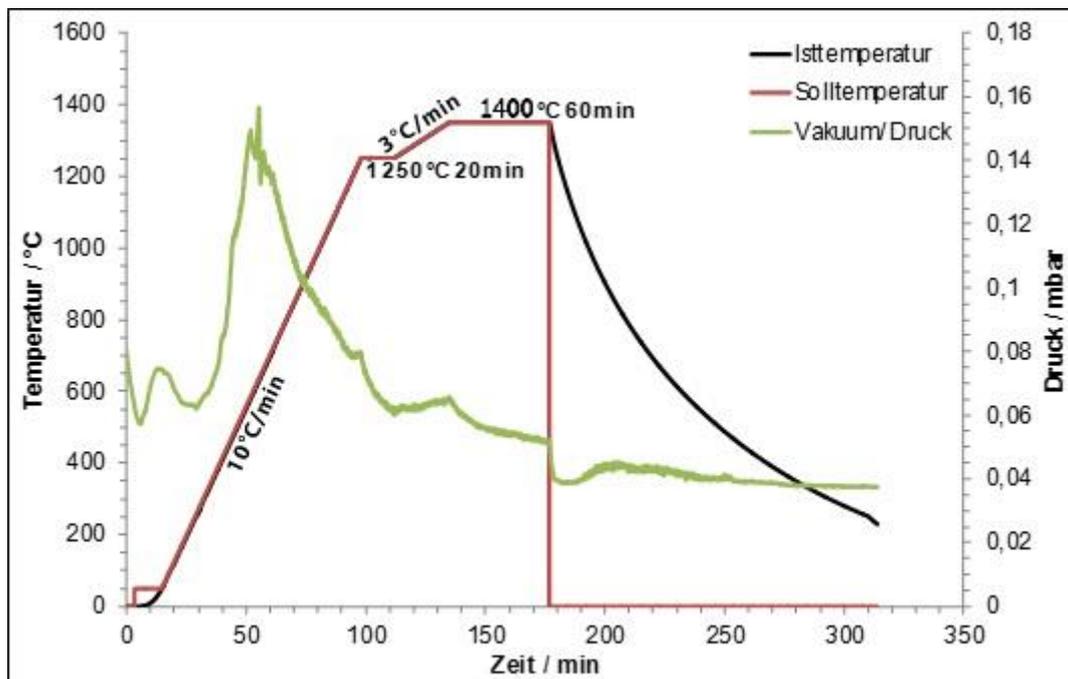


Abbildung 40: Verlauf einer Sinterung bei 1400°C

Die während der Sinterung auftretenden Schrumpfungen sind in den Übersichtstabellen vor den Datenblättern im Kapitel Ergebnisse zu finden.

5.5. Metallographie

Zur Anfertigung eines repräsentativen Schliffes einer Probe wurde diese zunächst an der gewünschten Fläche, meist in der Mitte des Zylinders, durchtrennt. Nach dem Warmeinbetten in Bakelit wurde die Probe mit einer 120 µm SiC-Scheibe geschliffen, bevor sie in drei Schritten mit 9 µm, 3 µm und 1 µm Diamantsuspensionen poliert wurde (s. Tabelle 13).

Tabelle 13: Details des Schleif- und Poliervorgangs

Körnung [µm]	Kraft/Probe [N]	Dauer [min]	Medium
120	45	3	SiC-Scheibe
9	35	30	Diamantsuspension
3	30	10	Diamantsuspension
1	25	5	Diamantsuspension

5.6. Lichtmikroskopie und Ätzung nach Murakami

Die polierten Proben wurden im ungeätzten Zustand am Lichtmikroskop auf Poren und Graphitausscheidungen untersucht. Anschließend wurden sie mit dem Ätzmittel nach Murakami¹⁰ 5 Sekunden behandelt, um eventuelle η -Carbid-Phasen sichtbar zu machen. Zuletzt wurden die Proben einer 3-minütigen Ätzung nach Murakami unterzogen, um die Wolframcarbidgefüge sichtbar zu machen.

5.7. Elektrochemische Ätzung

Zur Untersuchung der Kristallstruktur des Binders wurden die Proben in einer alkalischen Lösung elektrochemisch geätzt. Hierbei geht das Wolframcarbid als Natriumwolframat in Lösung, sodass die Probenoberfläche aus einem „Bindernetzwerk“ besteht (s. Abbildung 41). Die geätzten Proben wurden anschließend röntgenografisch untersucht.

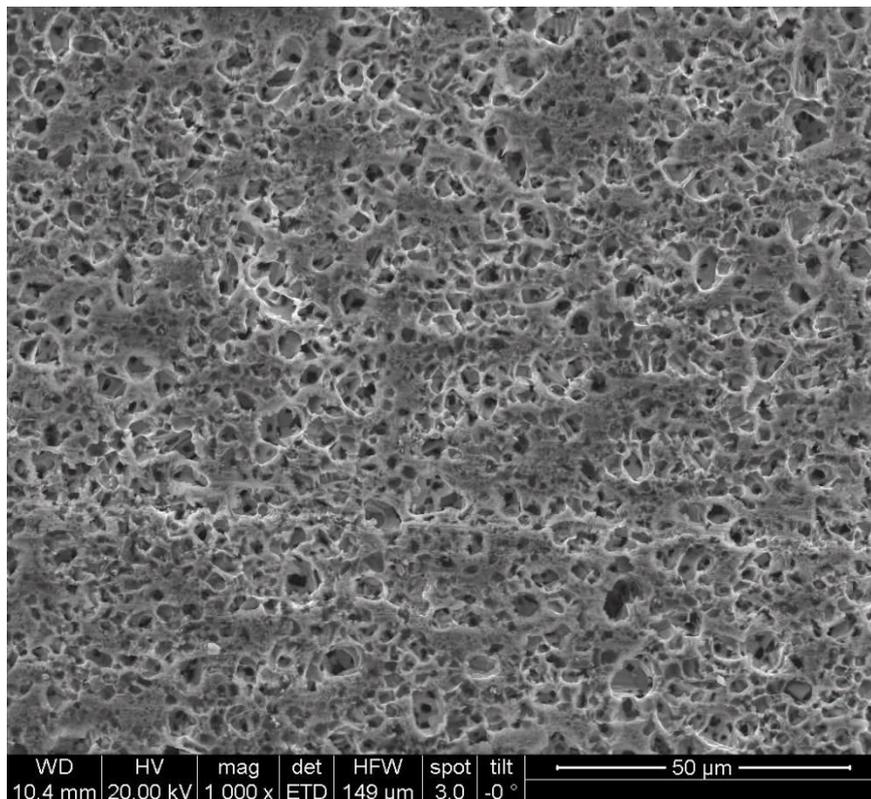


Abbildung 41: REM Aufnahme einer elektrochemisch geätzten Probe

Die zu untersuchenden Proben wurden für die Messung auf eine Elektrode gelegt. Als Elektrolyt diente 2,5 M NaOH. Über den gesamten Verlauf der Messung blieb das Potential von 1,3 V konstant (potentiostatische Auflösung). Die Ätzungsdauer variierte zwischen 24 und 48 Stunden. Anhand der

¹⁰ Das Murakami-Reagenz ist eine 1:1 Mischung aus 20%iger KOH und einer 20%igen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung.

Diffraktogramme konnte sowohl die Vollständigkeit des Lösevorgangs des Wolframcarbids, als auch die gewünschte Kristallstruktur des Binders festgestellt werden.

5.8. Messung des Kohlenstoffgehalts

Für die Messungen des Kohlenstoffgehalts wurden Verbrennungsanalysen der gesinterten Proben durchgeführt. Vor der jeweiligen Messung mussten die Probenstücke mittels Mörser und Schwingmühle zu feinen Pulvern gemahlen werden, bevor sie mit Wolframpänen¹¹ versetzt in einen Korundtiegel überführt wurden. Dieser Tiegel wurde anschließend in einen Induktionsofen gegeben, in welchem die Probe im Sauerstoffstrom erhitzt und verbrannt wurde. Der freiwerdende Kohlenstoff wurde hierbei zu CO und CO₂ oxidiert und mittels IR-Absorptionsdetektor gemessen¹². Mittels Software wurde das Integral der Absorptionsänderung gegen die Zeit aufgetragen, was der Gesamtmenge an gebildetem CO₂ und somit auch an Kohlenstoff in der Probe entspricht.

5.9. Potentiodynamische Messungen

Um das Korrosionsverhalten von WC-FeNi Legierungen und WC-FeNiCr Legierungen zu vergleichen, wurden potentiodynamische Messungen mit je einer Probe der beiden Legierungen aus dem Zweiphasenbereich durchgeführt. Bei den ausgewählten Proben handelte es sich um HM8 (WC-FeNi Legierung) und HM50 (WC-FeNiCr Legierung).

Die Proben wurden mittels Punktschweißung mit einem Kupferdraht kontaktiert und in Epoxidharz kalteingebettet. Nach dem Einbetten mussten die Proben so zugeschnitten werden, dass sich eine möglichst große Fläche der Probe an der Oberfläche befand (s. Abbildung 42). Die Größe der Fläche wurde am Mikroskop bestimmt, da sie für die Auswertung der beiden Proben von Bedeutung ist.

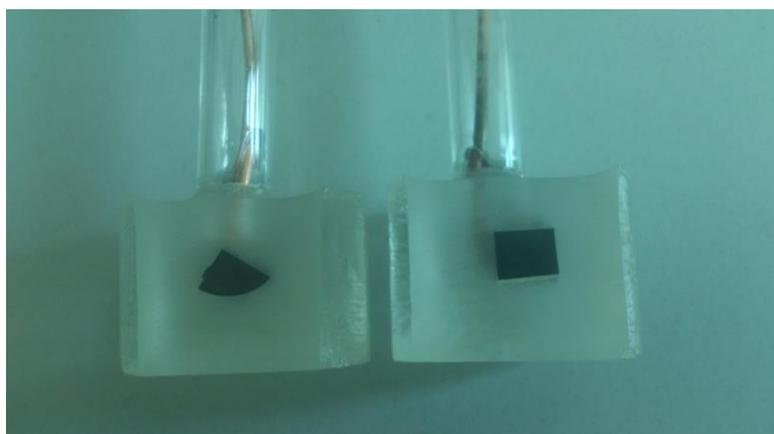


Abbildung 42: Oberfläche der Proben nach Kalteinbettung und Zuschnitt

¹¹ Zwecks Kopplung

¹² CO wird an einem Pt-Katalysator zu CO₂ oxidiert

Die Messung wurde mittels Dreielektrodenmessanordnung im Messbereich $-0,45 - 1$ V durchgeführt. Der schematische und reale Messaufbau ist in Abbildung 43 und Abbildung 44 gegeben. Als Arbeitselektrode diente die Probe, als Referenzelektrode eine Silber-Silberchlorid-Elektrode ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) und als Bezugslektrode ein platinierter Titanstab. Als Elektrolyt kam eine 5%ige H_2SO_4 zum Einsatz.

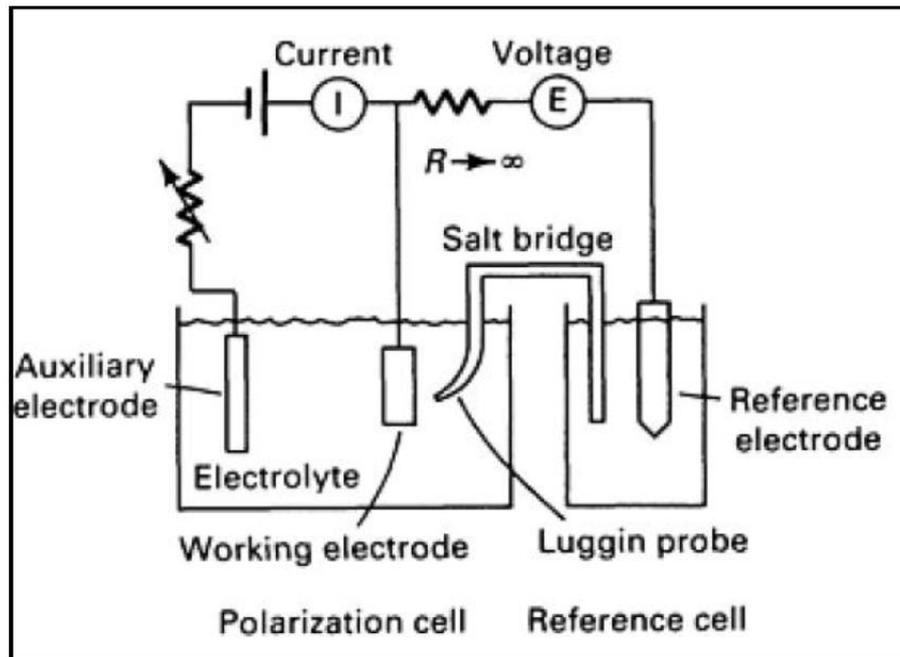


Abbildung 43: Schema des Messaufbaus [18]

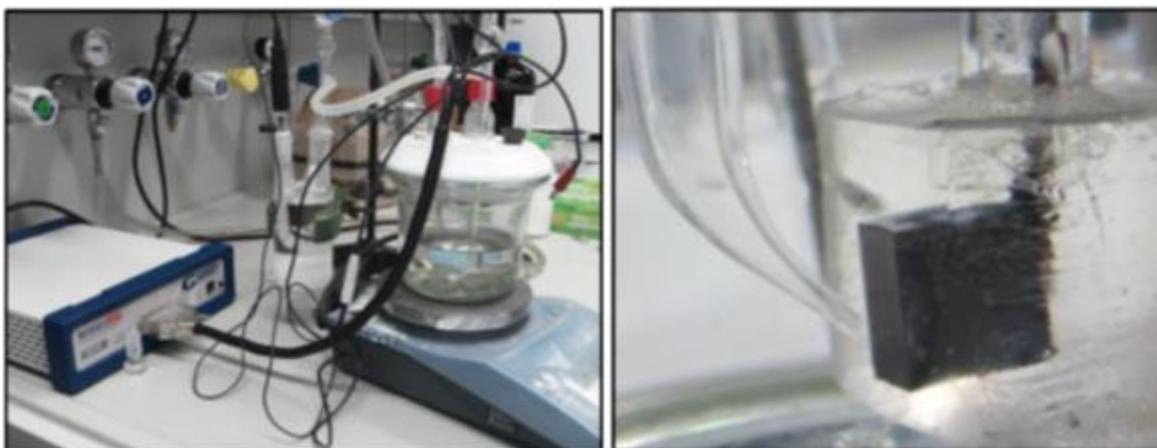


Abbildung 44: Verwendete Messzelle (links), Foto der Haber-Luggin Kapillare und Probe (rechts)

Insgesamt wurden drei Messungen pro Probe durchgeführt. Zwischen den Messungen wurde die Probenoberfläche mit Schleifpapier geschliffen, um die im Laufe der Messung gebildete Oxidschicht zu entfernen.

5.10. Rasterelektronenmikroskop

5.9.1. Messung der Wolframlöslichkeit im Binder

Die Löslichkeit von Wolframmetall im Binder wurde mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Für eine Messung wurde die polierte Probenoberfläche zunächst fünfhundertfach vergrößert, um die Probe nach größeren Binderbereichen, sogenannten Binderseen, abzusuchen (s. Abbildung 45).

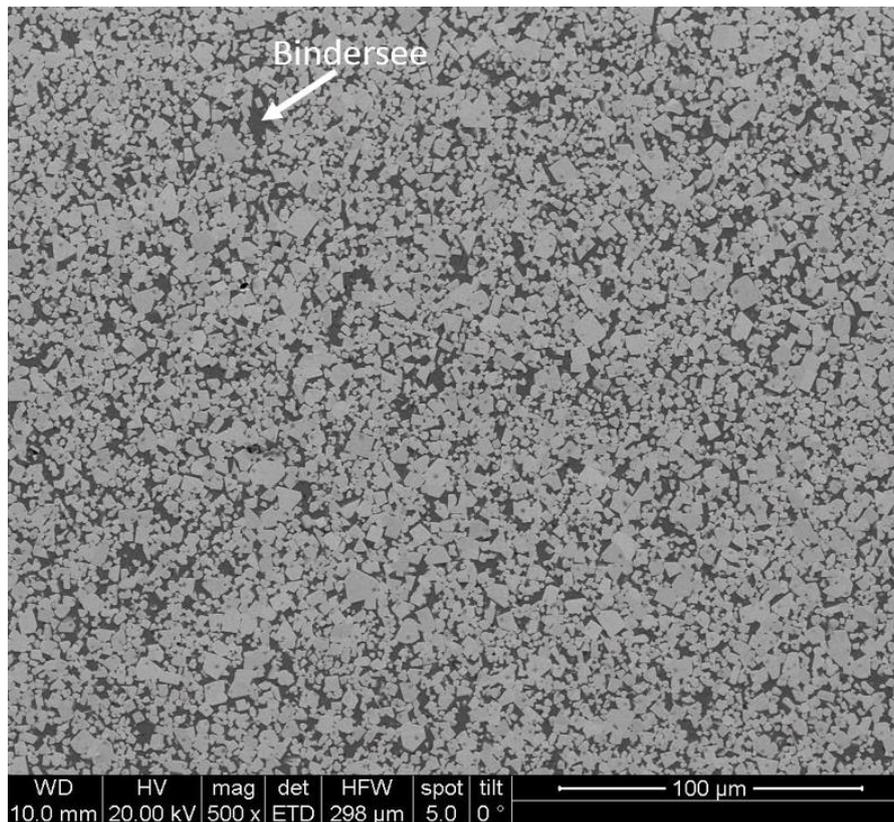


Abbildung 45: 500x Vergrößerung einer Probe mit einigen größeren Binderbereichen

Nachdem ein Bereich mit mehreren Binderseen gefunden wurde, wurde auf tausendfache Vergrößerung herangezoomt. In Abbildung 46 sind die zwei ausgewählten und gemessenen Binderseen zu sehen. Dieser Vorgang wurde bei einer anderen Stelle der Probe analog wiederholt, sodass pro Probe vier Werte gemessen wurden.

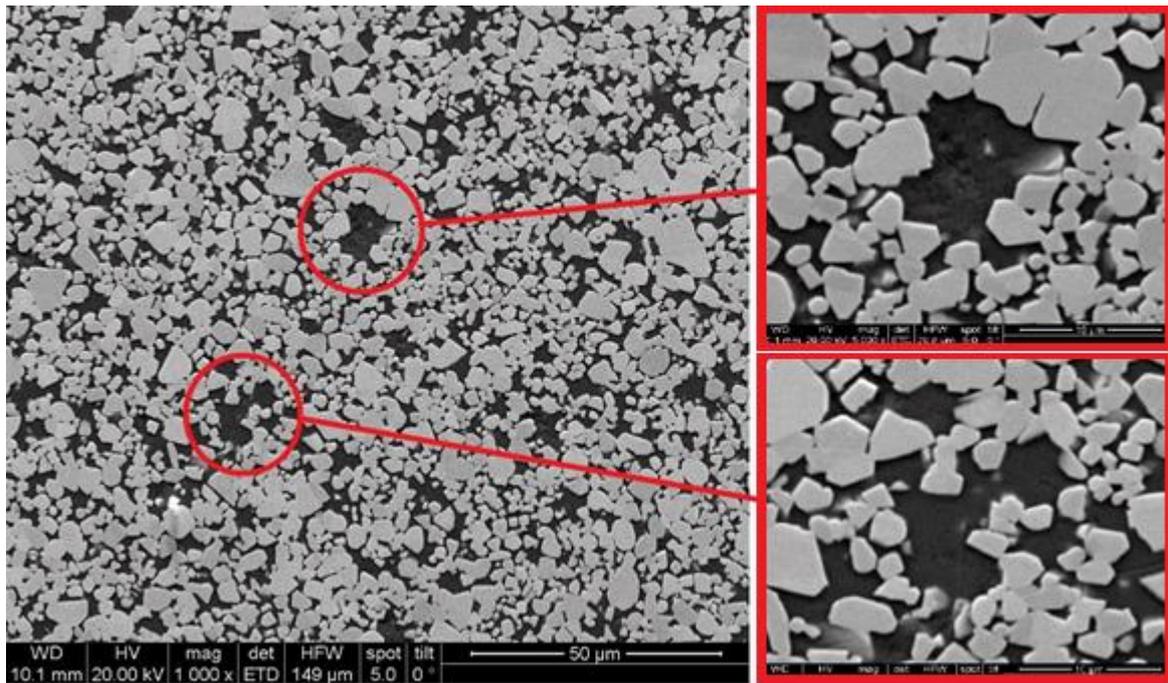


Abbildung 46: 1000x Vergrößerung (links) und 5000x Vergrößerung (rechts) der Binderseen

Die Elementaranalysen wurden mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDS) bei fünftausendfacher Vergrößerung in der Mitte der Binderseen durchgeführt, um die Miterfassung des Wolframcarbids so gering wie möglich zu halten. Für die Auswertung war der kleinste der vier gemessenen Wolfram-Werte pro Probe von Bedeutung, da dieser die geringste Miterfassung aufweisen sollte.

6. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zunächst sämtliche im Rahmen der Diplomarbeit hergestellte Legierungen in der Form von Datenblättern gezeigt. Diese enthalten die wichtigsten Kenndaten der untersuchten Proben. Bei Legierungen mit η -Carbidausscheidungen zeigt das Bild in 50-facher Vergrößerung den geätzten Zustand des Gefüges nach 5 Sekunden. Dies ermöglicht, die Ausbildungsform und Menge der η -Carbide mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu beobachten. Bei Legierungen im zweiphasigen Bereich oder mit Graphit- und/ oder Chromcarbidausscheidungen wird lediglich ein Bild mit 50-facher Vergrößerung im ungeätzten Zustand gezeigt, um einen Überblick über die Porosität zu geben. Ein Bild in 500-facher Vergrößerung zeigt neben den Gefügen auch sämtliche, durch den Ätzvorgang gebildete Phasen (η -Carbide und Chromcarbide), sowie Graphitausscheidungen. Vor den jeweiligen Datenblättern der Legierungen sind Übersichtstabellen der einzelnen Legierungen zu finden.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel die analytisch gemessenen Ergebnisse, d.h. Härte, spezifischer elektrischer Widerstand, magnetische Sättigung und Koerzitivfeldstärke der WC-20m% FeNi Legierungen und der WC-20m% FeNiCr Legierungen, grafisch dargestellt. Im Anschluss werden die REM- und XRD-Ergebnisse, sowie die Resultate der potentiodynamischen Messungen gezeigt. Zum Abschluss werden die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse, der DTA-Messungen und die mittels der Software *Thermo-Calc* berechneten Phasendiagramme angeführt.

6.1. Datenblätter der WC-FeNi Legierungen

In diesem Kapitel werden die Datenblätter der WC-20m% FeNi Legierungen aufgelistet, welche in 3 Serien unterteilt sind:

- 6.1.1. Sinterung bei 1400°C auf Al_2O_3 -Unterlage (HM1 – HM16)
- 6.1.2. Sinterung bei 1400°C auf Y_2O_3 -Unterlage (HM17 – HM25)
- 6.1.3. Sinterung bei 1420°C auf Y_2O_3 -Unterlage (HM26 – HM41)

Die Proben werden stets mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Legierungen gereiht. So bezeichnet z.B. HM1 die Probe der Serie 6.1.1 mit dem geringsten Kohlenstoffgehalt, während HM14 die Probe mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt beschreibt. Am Ende der Serie 6.1.1. (HM15 und HM16) sind die Feinstkorn-Legierungen aufgelistet.

Dieses Bezeichnungssystem wurde ebenfalls für die weiteren WC-20m% FeNi Serien (6.1.2. und 6.1.3.) verwendet.

6.1.1. Sinterung bei 1400°C auf Al₂O₃-Unterlage

Tabelle 14 gibt einen Überblick über die Anzahl der in den Legierungen auftretenden Phasen, die Schwindung während der Sinterung, die WC-Teilchengröße und den nominellen Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Legierungen.

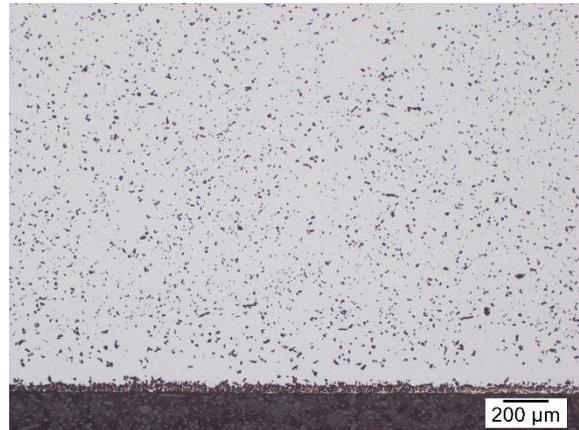
Tabelle 14: Überblick über die WC-FeNi Legierungen, gesintert bei 1400°C auf Al₂O₃-Unterlage

Legierung	Kohlenstoffgehalt [m%]	WC Teilchengröße [µm]	Schwindung [%]	Anzahl der Phasen
HM1	4,71	6,4	14,27	3
HM2	4,76	6,4	14,27	3
HM3	4,77	6,4	14,53	3
HM4	4,78	6,4	14,4	3
HM5	4,79	6,4	14,87	2
HM6	4,81	6,4	14,67	2
HM7	4,86	6,4	14,4	2
HM8	4,91	6,4	14,53	2
HM9	4,94	6,4	14,53	2
HM10	4,97	6,4	13,8	2
HM11	4,98	6,4	14	2
HM12	4,99	6,4	14,53	3
HM13	5,01	6,4	13,33	3
HM14	5,06	6,4	14,13	3
HM15	4,97	0,81	18,13	2
HM16	4,97	0,55	19,07	2

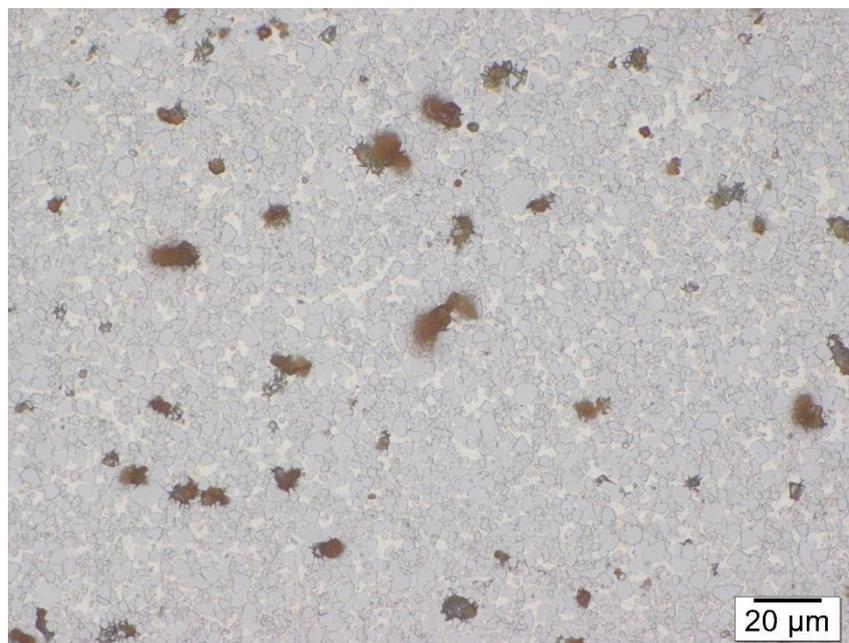
Legierung HM1: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,71
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	299
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	739
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,2

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

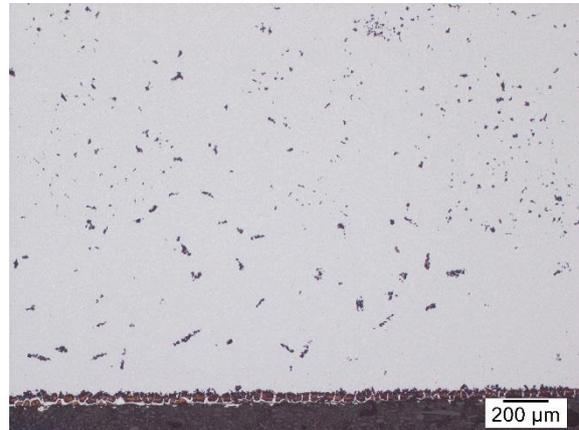
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

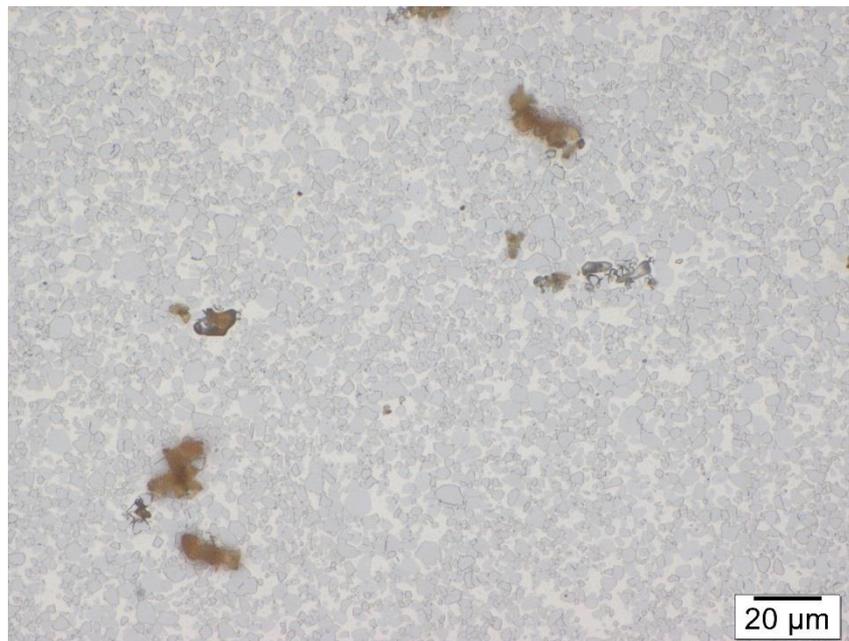
Legierung HM2: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,76
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	305
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	707
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	41,6

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

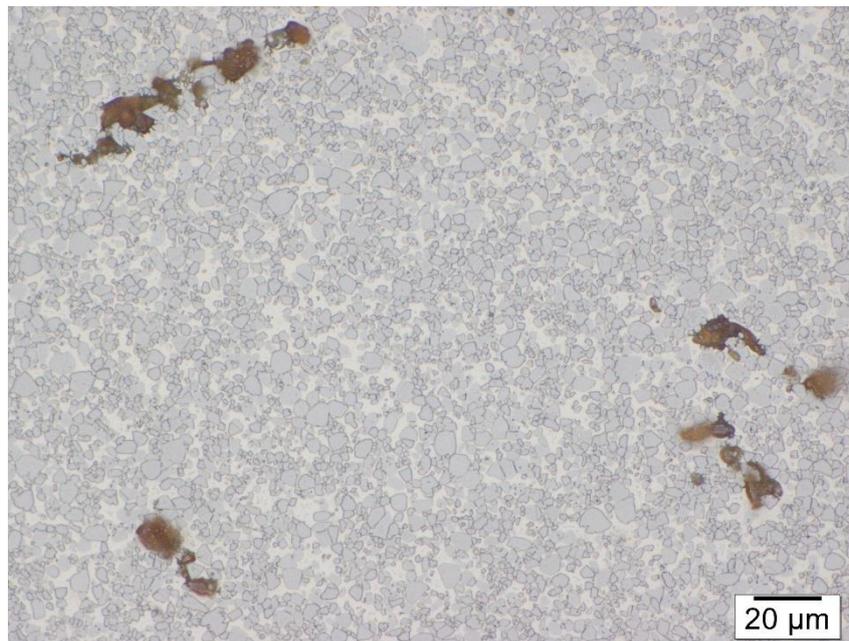
Legierung HM3: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,77
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	305
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	703
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,0

η -Carbid Verteilung



*50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami*



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

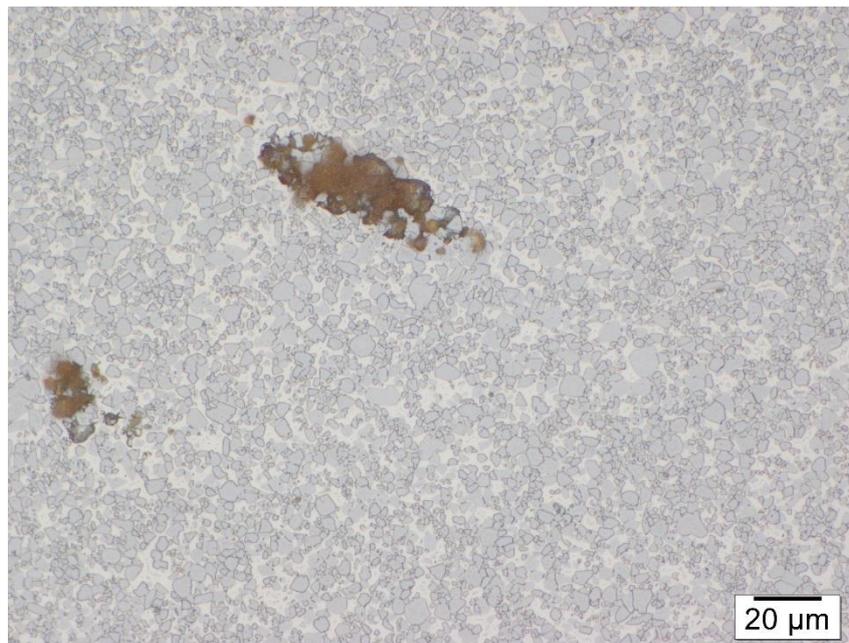
Legierung HM4: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,78
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	310
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	705
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	38,9

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbidausscheidungen werden weniger, jedoch größer.

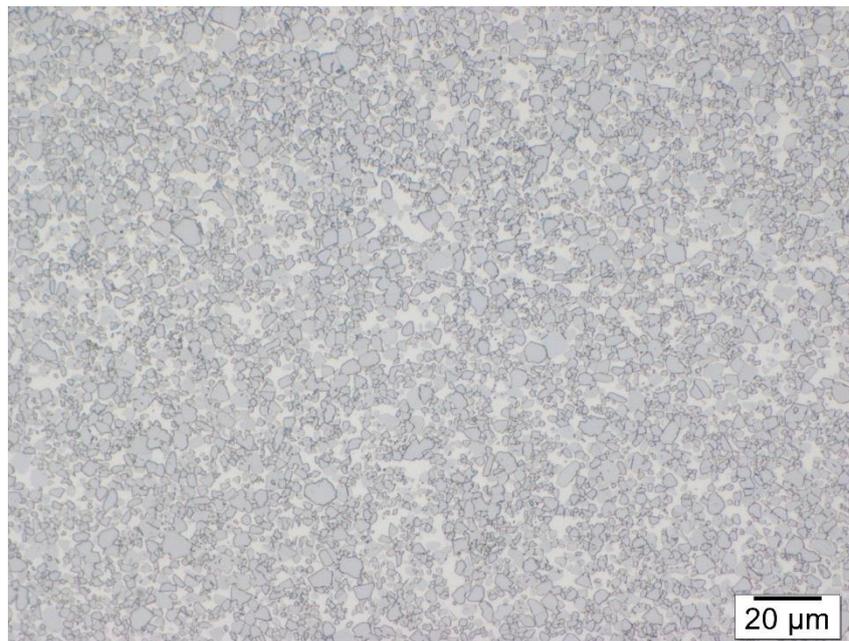
Legierung HM5: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,79
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	321
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	724
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	36,6

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

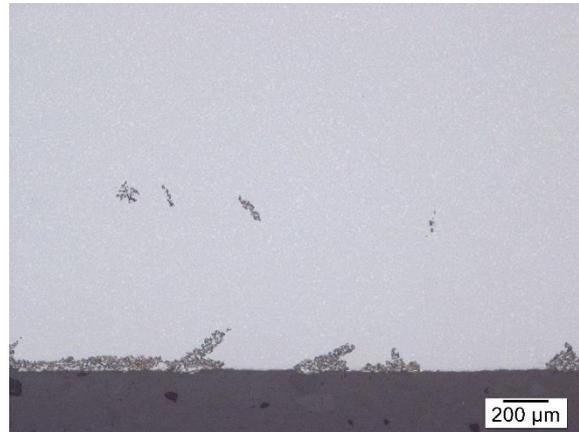
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi). Nur an der Auflagefläche und nahe der Auflagefläche sind lokal η -Carbide zu finden (Zone einer leichten Decarburierung).

Legierung HM6: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,81
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	323
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	721
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	27,1

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

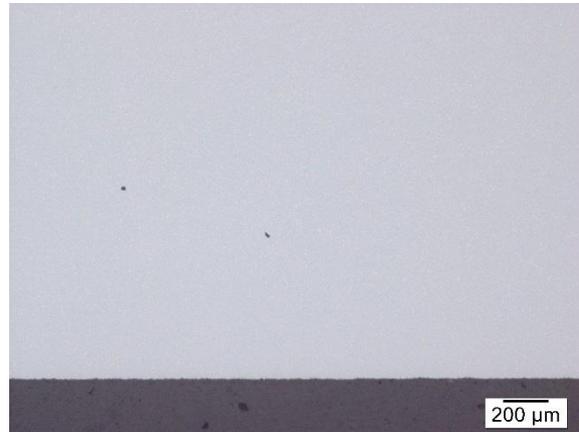
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi). Nur an der Auflagefläche sind lokal η -Carbide zu finden.

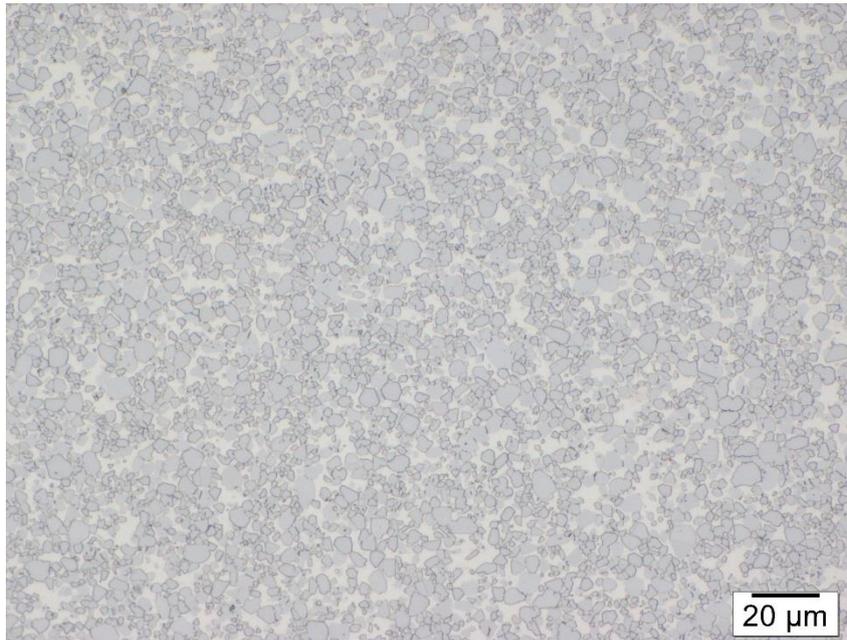
Legierung HM7: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,86
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinterauiage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	332
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	691
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	27,0

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

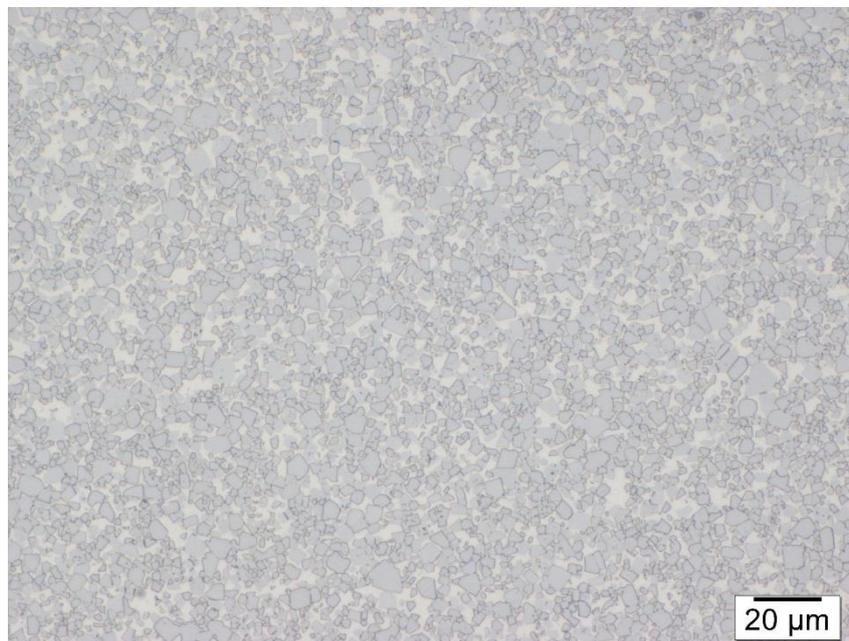
Legierung HM8: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,91
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	350
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	615
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	21,8

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

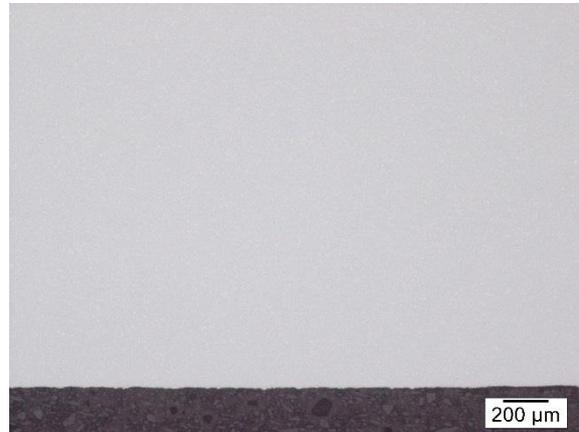
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

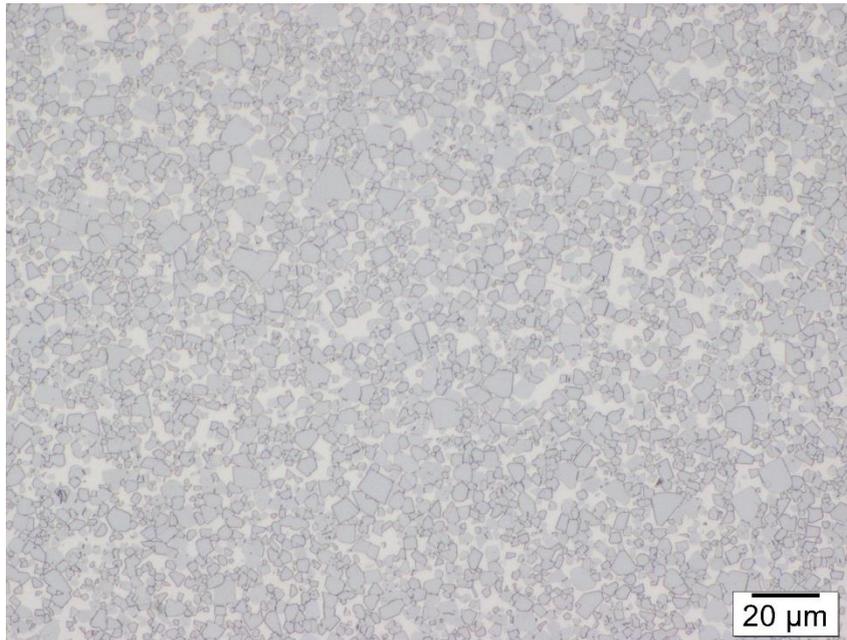
Legierung HM9: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,94
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	350
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	721
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	30,0

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

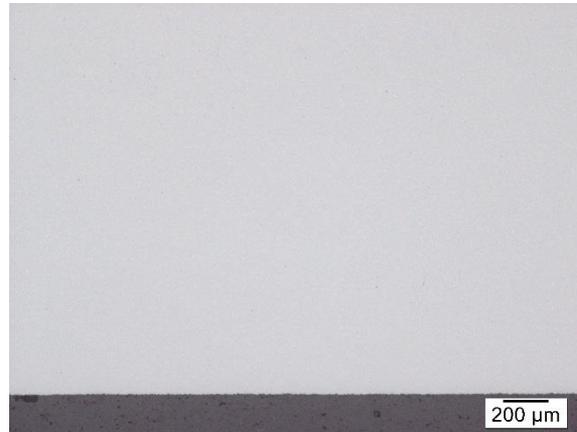
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

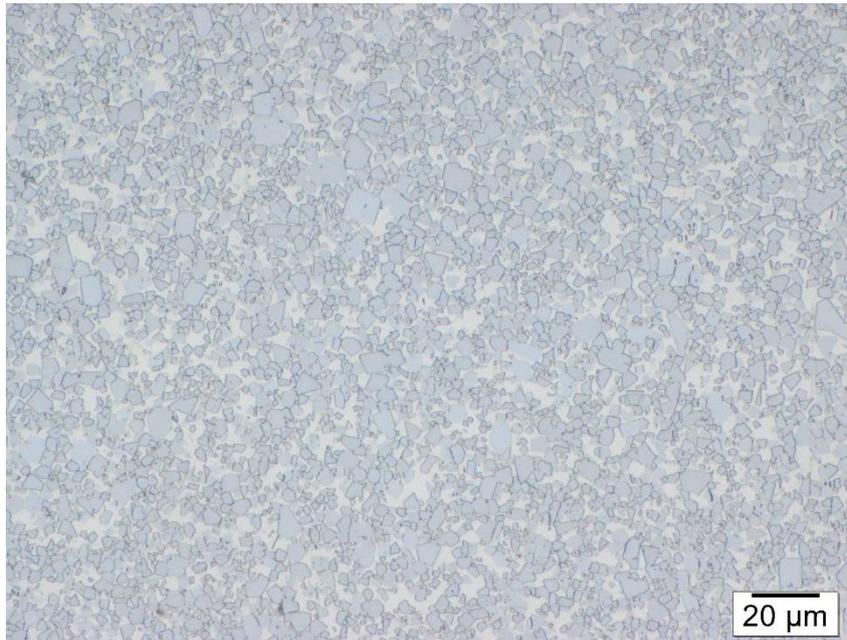
Legierung HM10: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	344
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	773
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	25,9

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

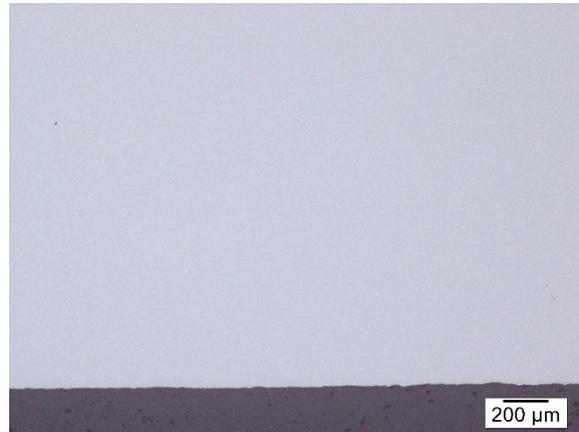
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

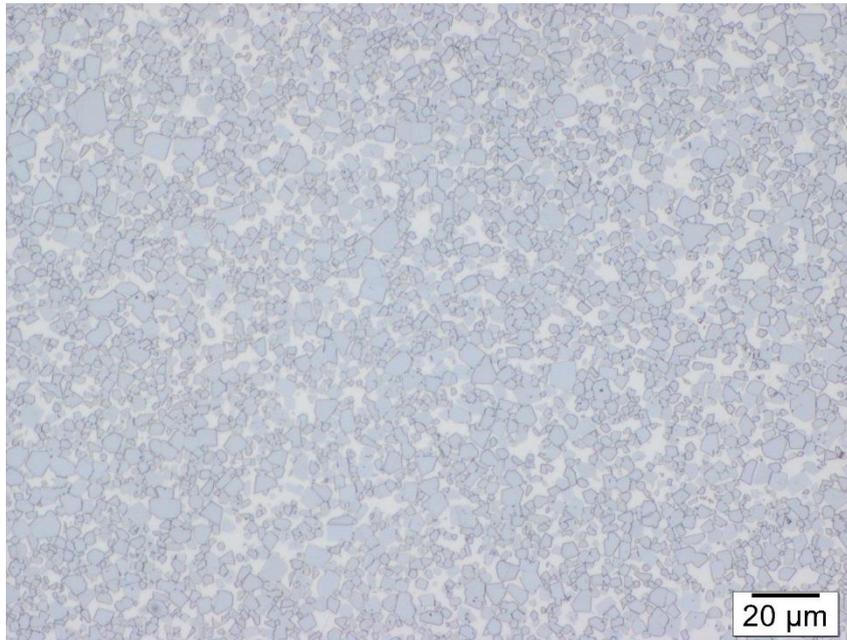
Legierung HM11: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,98
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	341
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	737
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	26,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

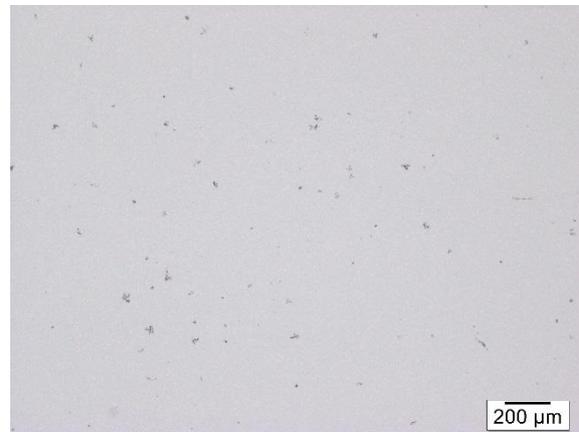
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

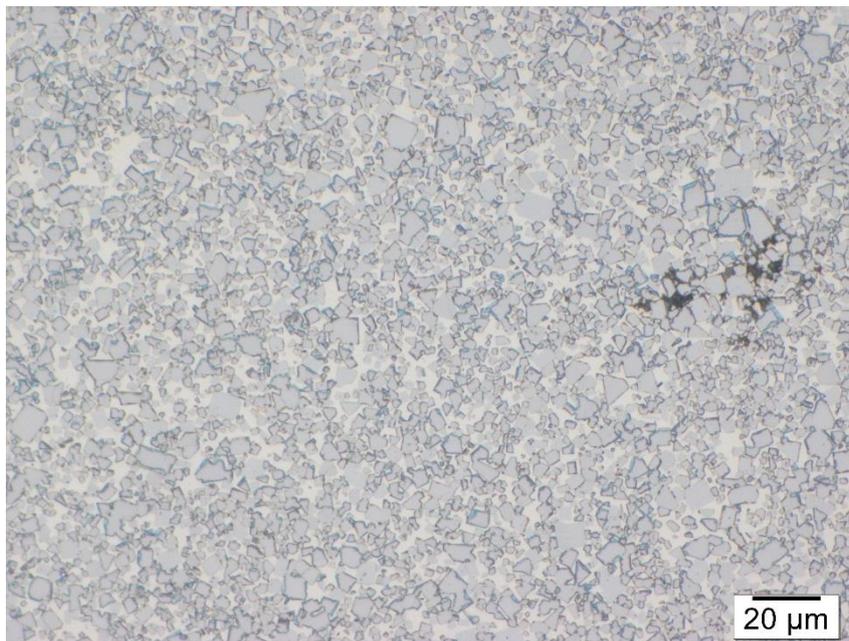
Legierung HM12: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,99
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	349
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	773
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	28,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

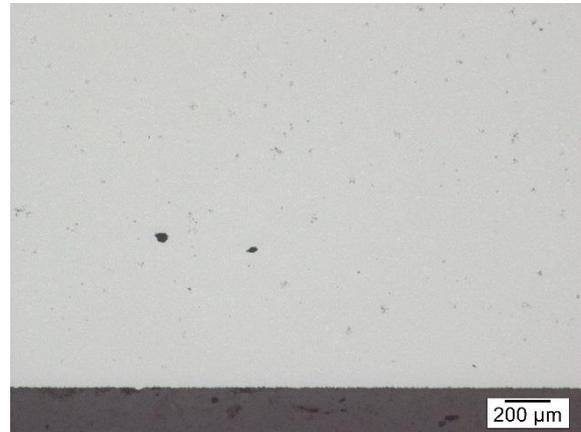
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen). An der Auflagefläche ist die Probe lokal entkohlt, weshalb sie hier zweiphasig ist.

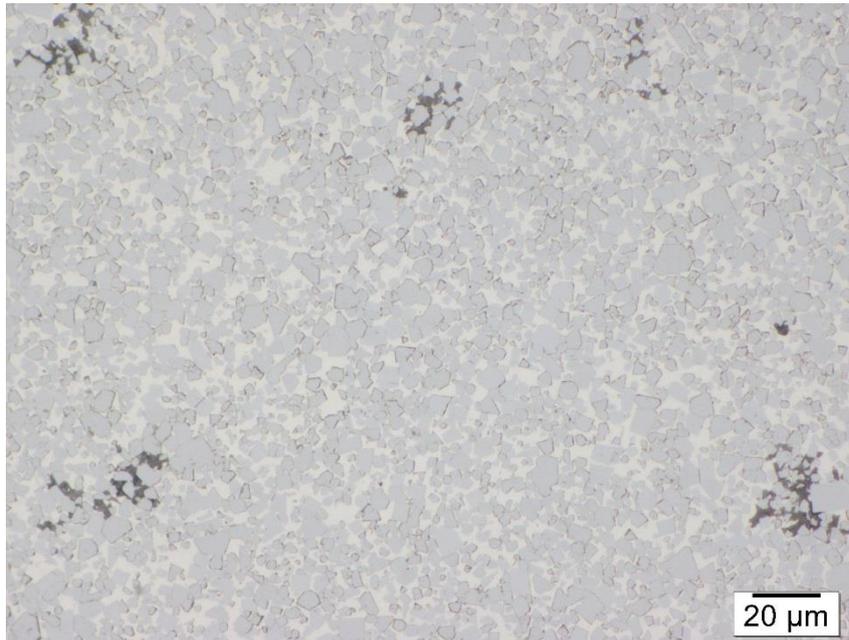
Legierung HM13: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	5,01
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	350
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	738
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	28,3

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

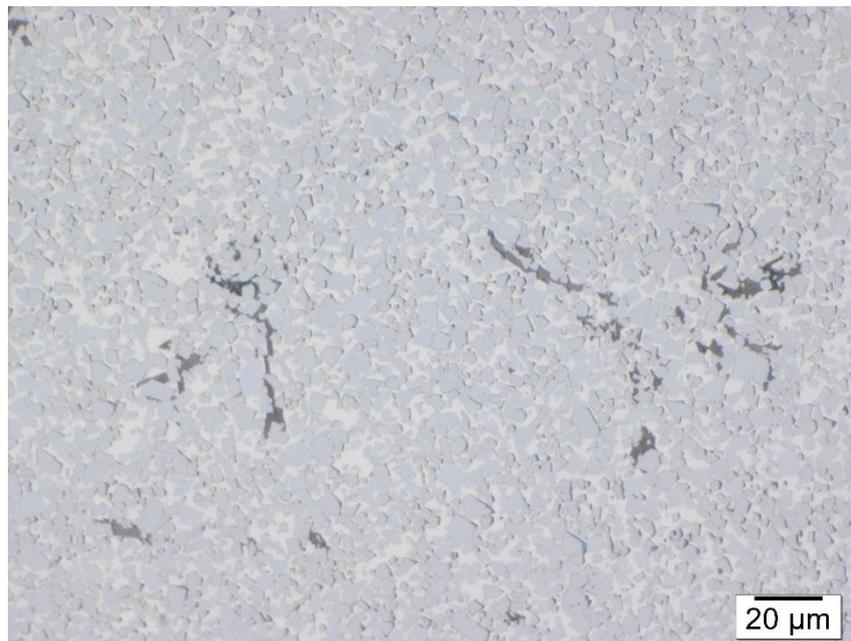
Legierung HM14: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	5,06
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	351
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	728
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	25,9

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

Legierung HM15: WC-20m% FeNi (0,81 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	0,81
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	344
Koerzitivfeldstärke [Oe]	67
Härte HV 30	1034
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	39,8

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi) und weist ein sehr gleichmäßiges Carbidgefüge ohne lokales WC Kornwachstum auf.

Legierung HM16: WC-20m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [C°]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	351
Koerzitivfeldstärke [Oe]	97
Härte HV 30	1136
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	52,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi) und weist ein sehr gleichmäßiges Carbidgefüge ohne lokales WC Kornwachstum auf.

6.1.2. Sinterung bei 1400°C auf Y₂O₃-Unterlage

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Anzahl der in den Legierungen auftretenden Phasen, die verwendeten Pulver, die Schwindung während der Sinterung, die WC-Teilchengröße und den nominellen Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Legierungen.

Tabelle 15: Überblick über die WC-FeNi Legierungen, gesintert bei 1400°C auf Y₂O₃-Unterlage

Legierung	Kohlenstoffgehalt [m%]	WC Teilchengröße [µm]	Schwindung [%]	Anzahl der Phasen	Verwendetes Pulver*
HM17	4,71	6,4	14,53	3	HM1
HM18	4,76	6,4	14,27	3	HM2
HM19	4,77	6,4	14,4	3	HM3
HM20	4,78	6,4	14,4	3	HM4
HM21	4,79	6,4	14,8	2	HM5
HM22	4,81	6,4	14,53	2	HM6
HM23	4,86	6,4	14,27	2	HM7
HM24	4,98	6,4	14,67	3	HM13
HM25	4,99	6,4	14,53	3	HM14

*: s. Tabelle 14

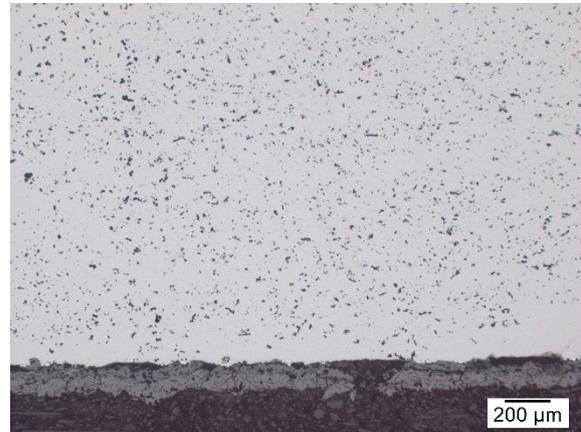
Anmerkung:

Für die Herstellung der Legierungen HM17 bis HM25 wurden die gleichen Pulver wie für die Herstellung der Legierungen HM1 bis HM16 verwendet. (Details sind in der Tabellenspalte *Verwendete Pulver* der Tabelle 15 zu finden).

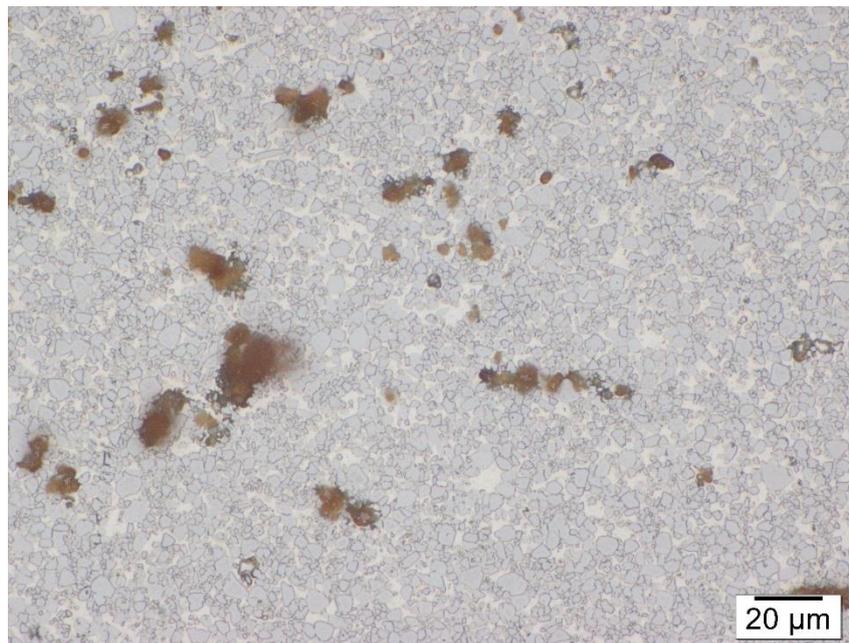
Legierung HM17: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,71
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	310
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	714
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	27,1

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

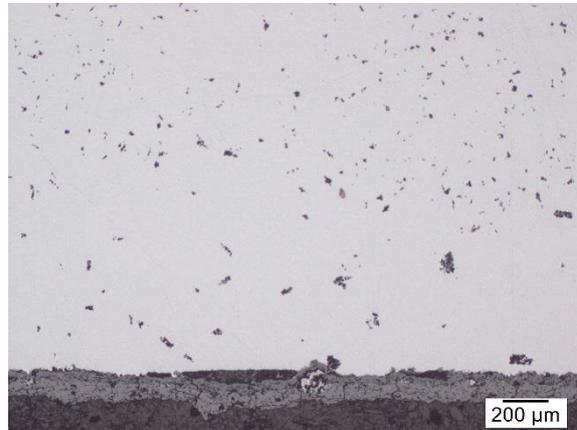
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

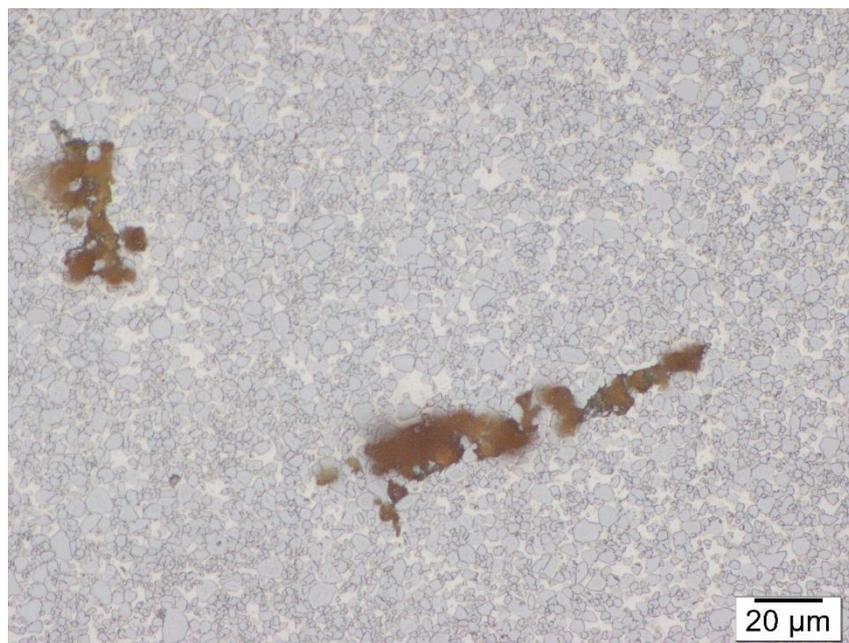
Legierung HM18: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,76
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	314
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	746
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	38,9

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

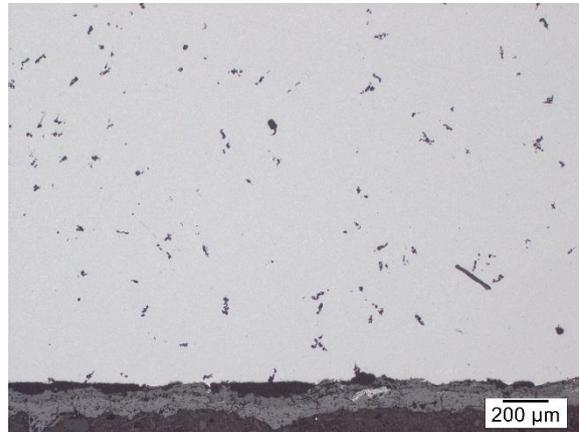
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt. Sie werden weniger, jedoch größer.

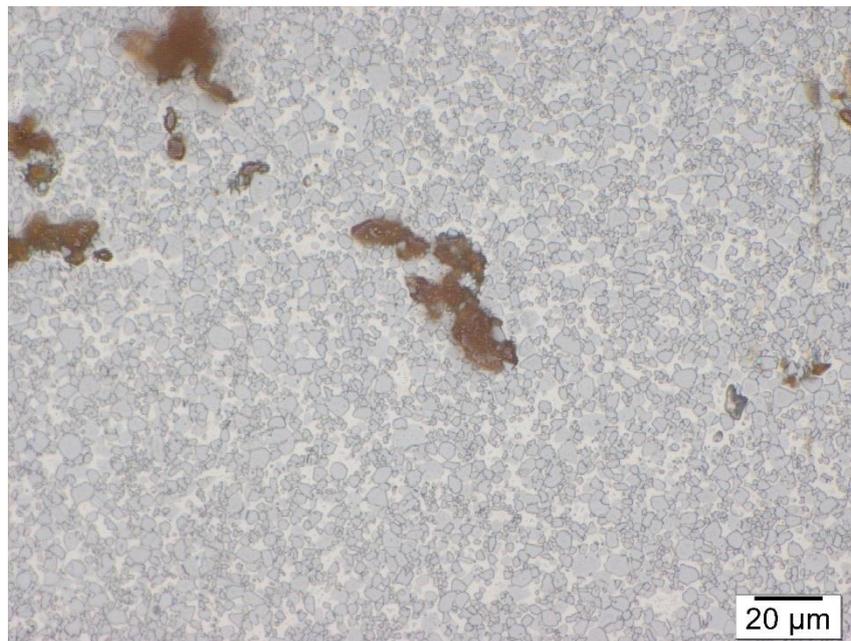
Legierung HM19: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,77
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	313
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	713
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,6

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt. Sie werden weniger, jedoch größer.

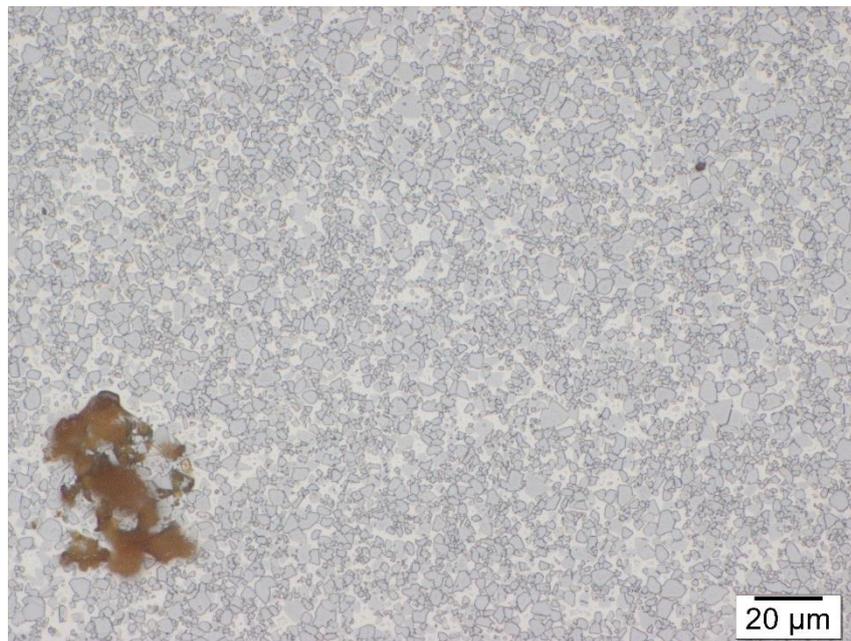
Legierung HM20: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,78
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	316
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	723
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	30,8

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

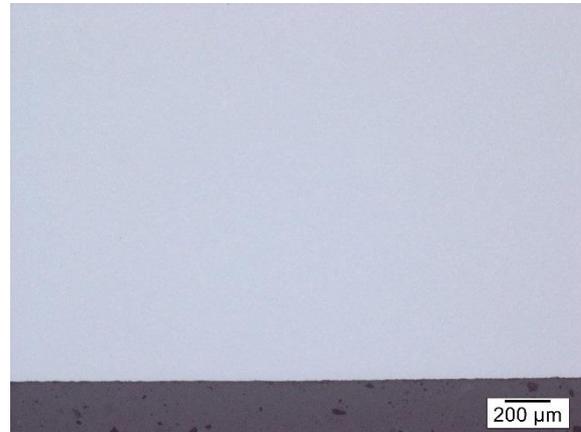
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbidausscheidungen werden deutlich weniger, jedoch größer.

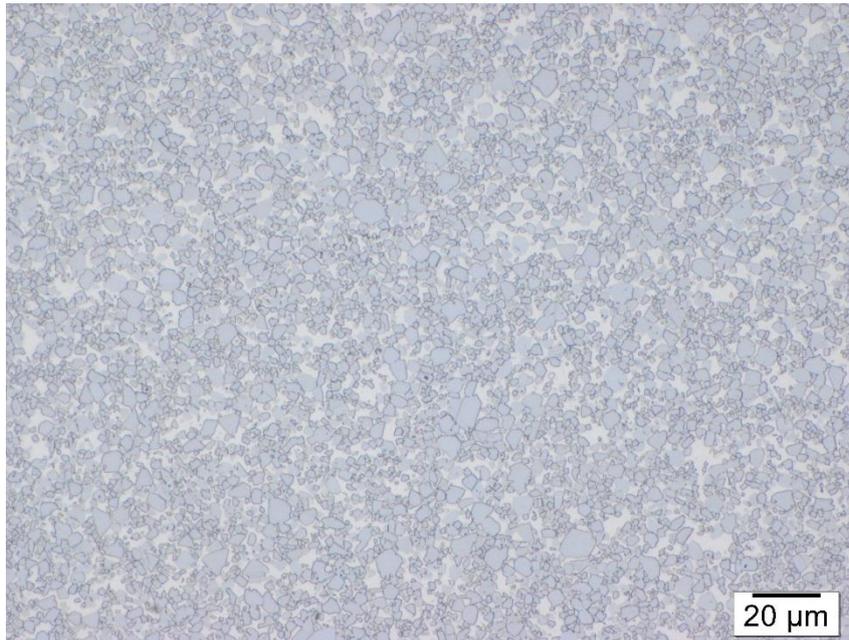
Legierung HM21: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,79
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	333
Koerzitivfeldstärke [Oe]	19
Härte HV 30	710
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	35,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

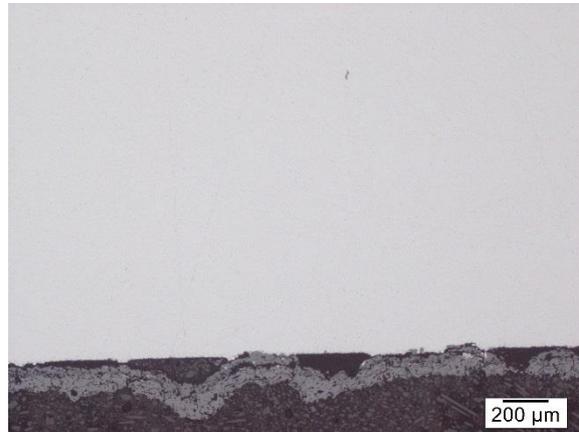
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM22: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,81
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	334
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	729
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	26,0

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

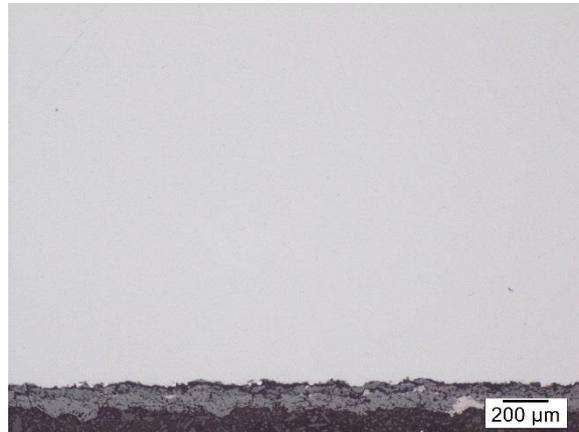
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM23: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,86
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	349
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	700
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	25,2

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

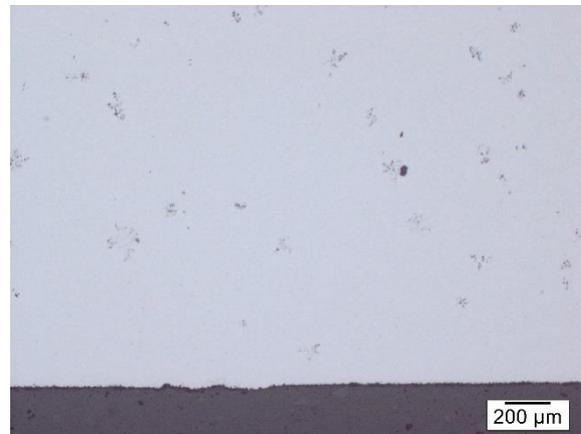
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

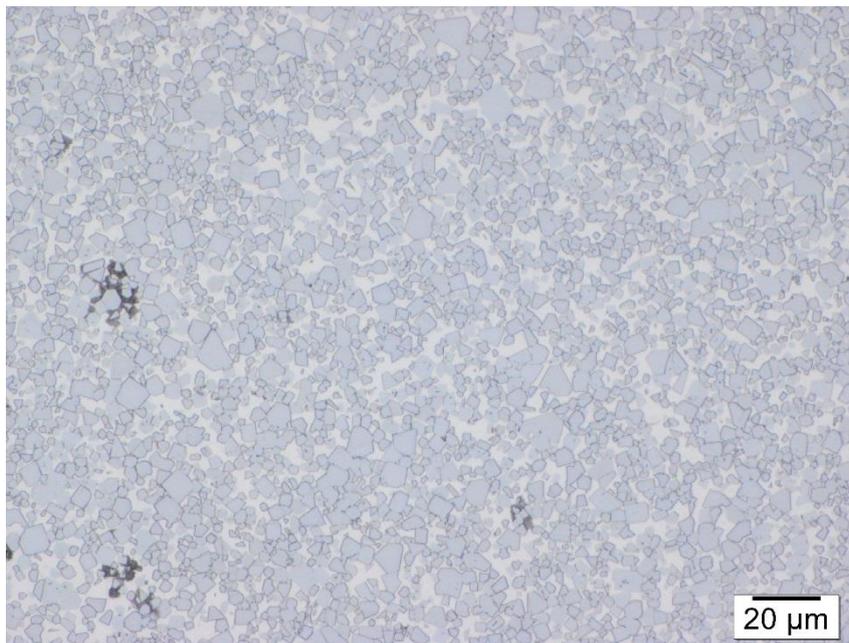
Legierung HM24: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,98
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	354
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	727
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	29,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

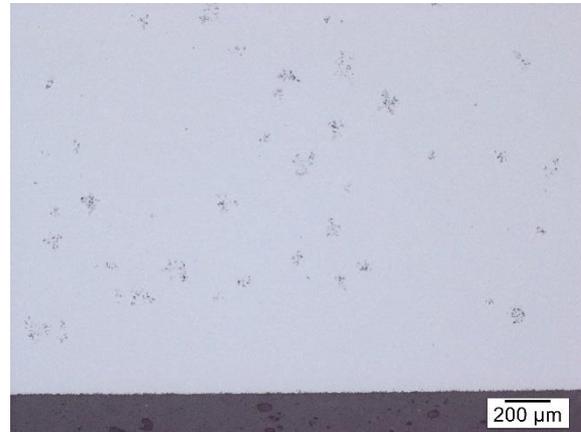
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

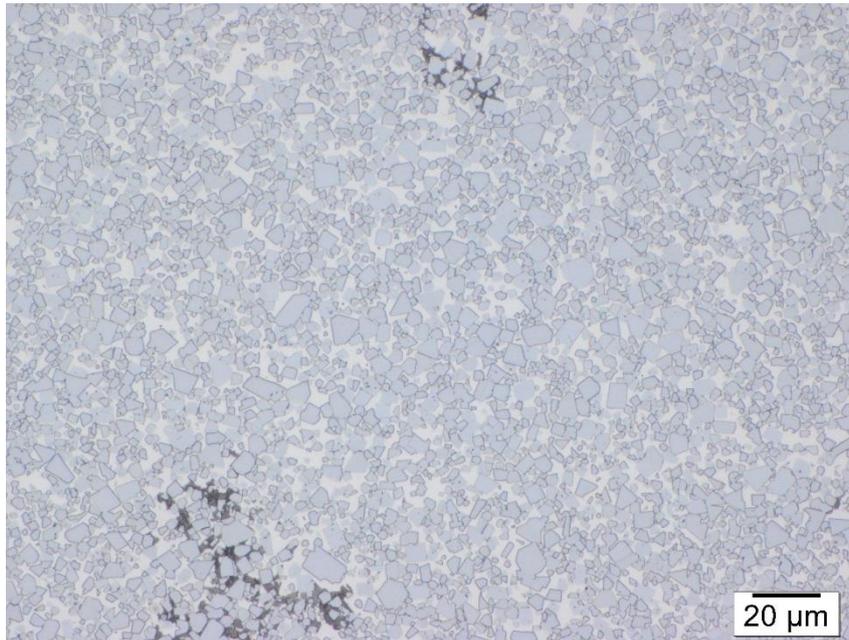
Legierung HM25: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,99
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	358
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	738
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	20,9

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

6.1.3. Sinterung bei 1420°C auf Y₂O₃-Unterlage

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Anzahl der in den Legierungen auftretenden Phasen, die verwendeten Pulver, die Schwindung während der Sinterung, die WC-Teilchengröße und den nominellen Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Legierungen.

Tabelle 16: Übersicht über die WC-FeNi Legierungen, gesintert bei 1420°C auf Y₂O₃-Unterlage

Legierung	Kohlenstoffgehalt [m%]	WC Teilchengröße [µm]	Schwindung [%]	Anzahl der Phasen	Verwendetes Pulver*
HM26	4,71	6,4	15,2	3	HM1
HM27	4,76	6,4	14,53	3	HM2
HM28	4,77	6,4	14,33	3	HM3
HM29	4,78	6,4	14,4	3	HM4
HM30	4,79	6,4	14,93	2	HM5
HM31	4,81	6,4	14,8	2	HM6
HM32	4,86	6,4	14,07	2	HM7
HM33	4,91	6,4	14,2	2	HM8
HM34	4,94	6,4	14,4	2	HM9
HM35	4,97	6,4	14,4	2	HM10
HM36	4,98	6,4	14,53	3	HM11
HM37	4,99	6,4	14,67	3	HM12
HM38	5,01	6,4	14,13	3	HM13
HM39	5,06	6,4	14,4	3	HM14
HM40	4,97	0,81	18,4	2	HM15
HM41	4,97	0,55	19,07	3	HM16

*: s. Tabelle 14

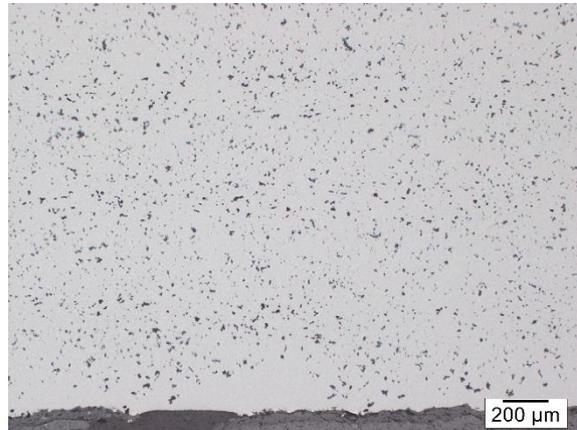
Anmerkung:

Für die Herstellung der Legierungen HM26 bis HM41 wurden die gleichen Pulver wie für die Herstellung der Legierungen HM1 bis HM16 verwendet. (Details sind in der Tabellenspalte *Verwendete Pulver* der Tabelle 16 zu finden).

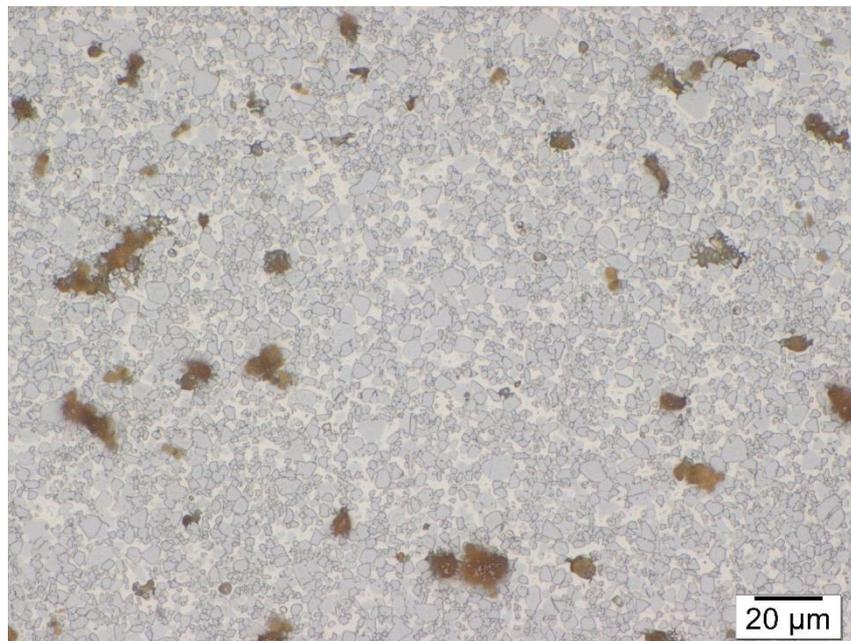
Legierung HM26: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,71
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	304
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	761
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	29,1

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

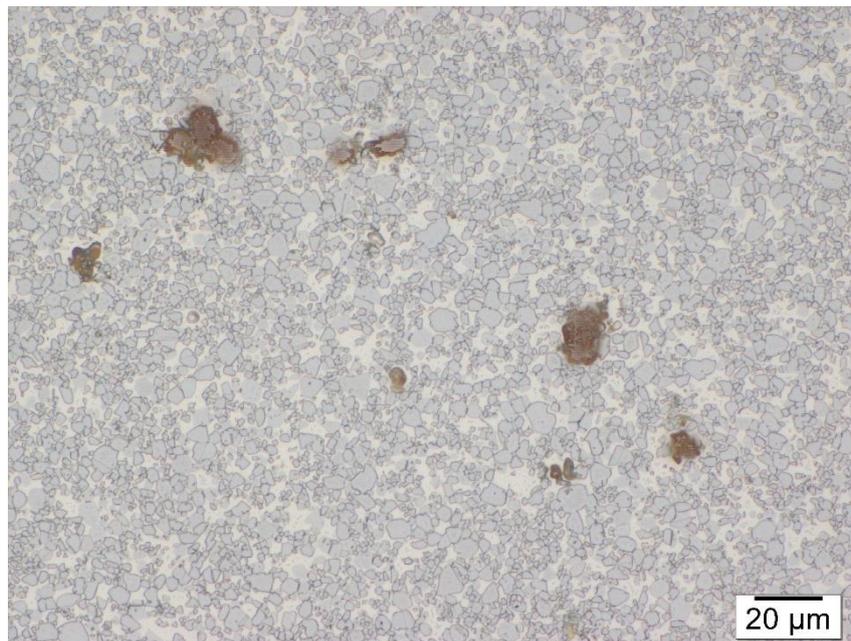
Legierung HM27: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,76
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	315
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	718
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	31,8

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

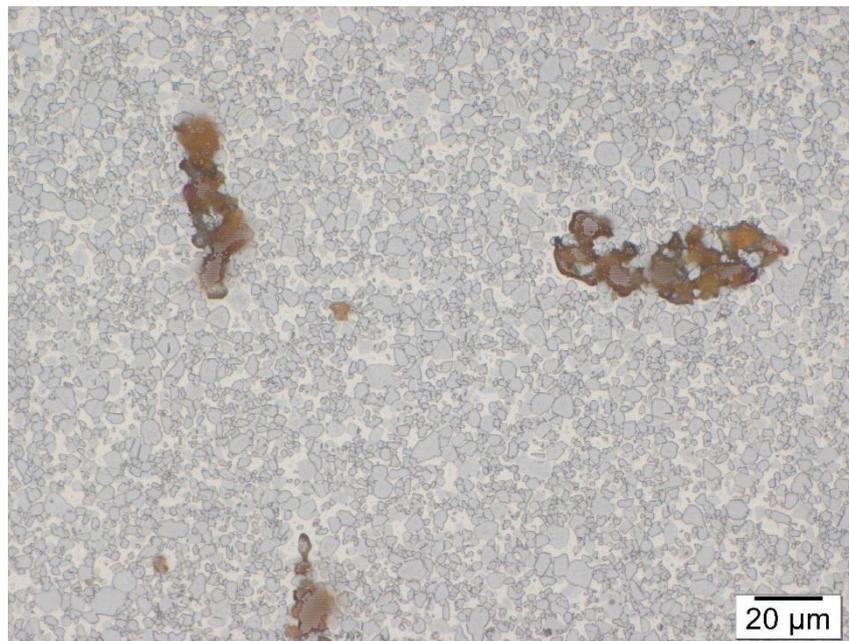
Legierung HM28: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,77
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	317
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	713
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	27,6

η -Carbid Verteilung



*50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami*



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt. Sie werden weniger, jedoch größer.

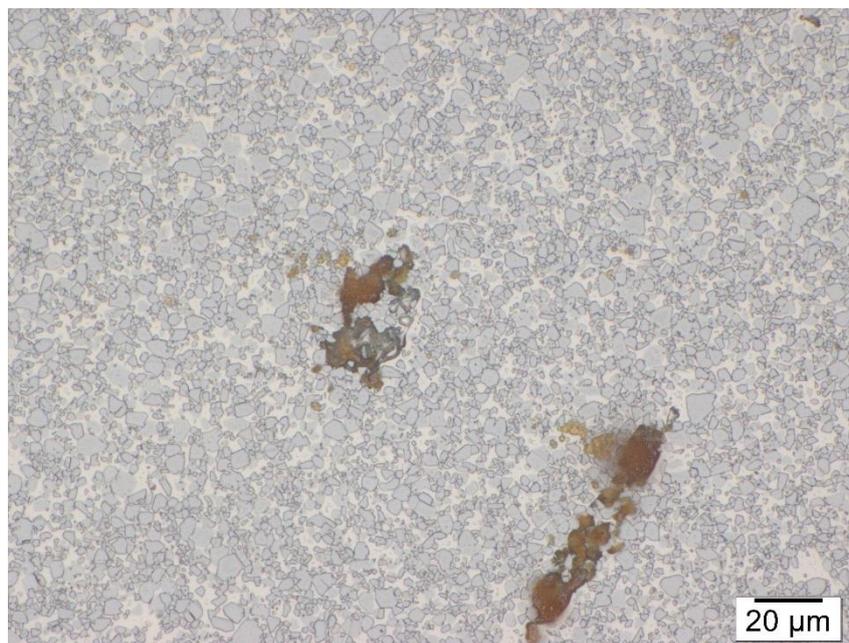
Legierung HM29: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,78
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	315
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	721
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	31,2

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind über den gesamten Probenbereich verteilt. Sie werden weniger, jedoch größer.

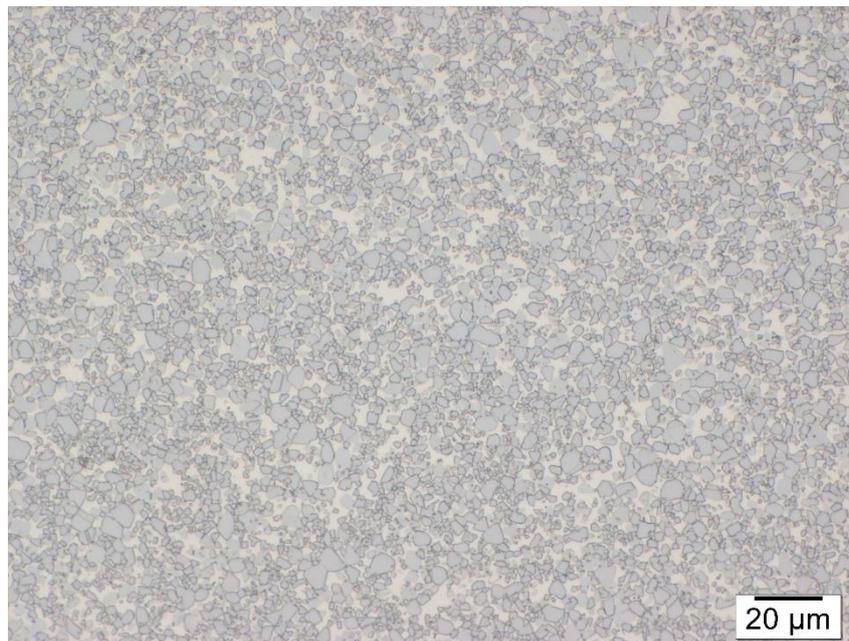
Legierung HM30: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,79
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	330
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	720
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	27,5

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM31: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,81
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	332
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	715
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	30,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM32: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,86
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	349
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	697
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	25,5

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM33: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,91
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	356
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	744
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	23,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

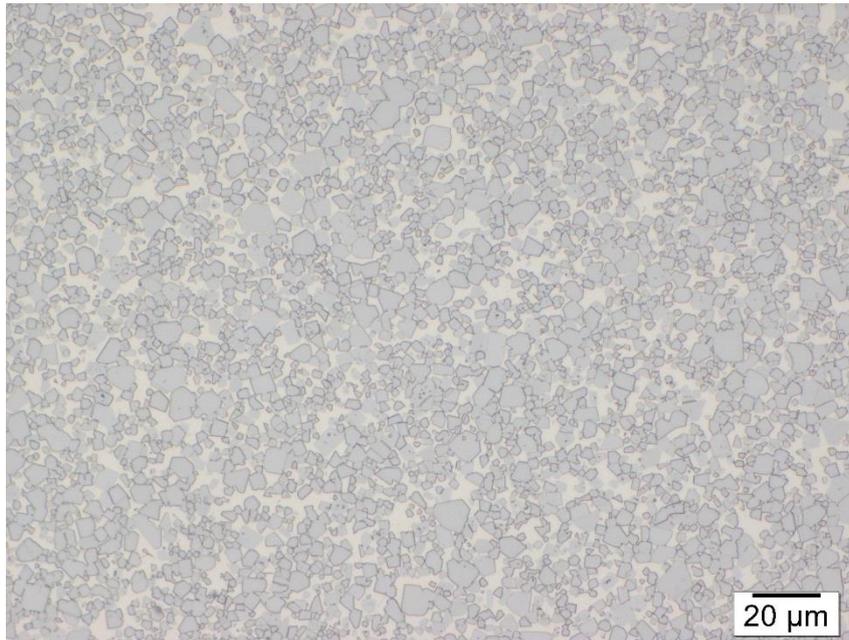
Legierung HM34: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,94
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraueflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	354
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	753
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	29,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM35: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	348
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	791
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	24,6

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

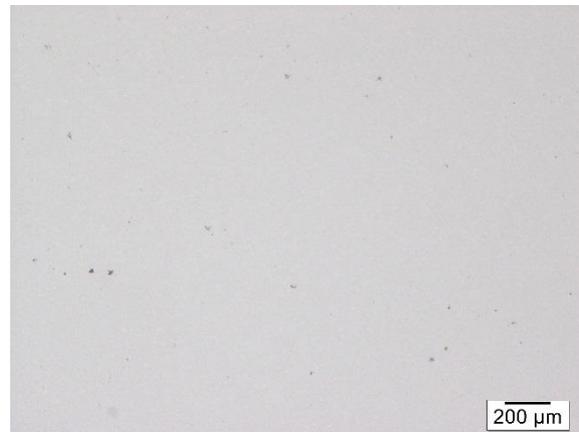
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM36: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,98
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	352
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	783
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	33,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

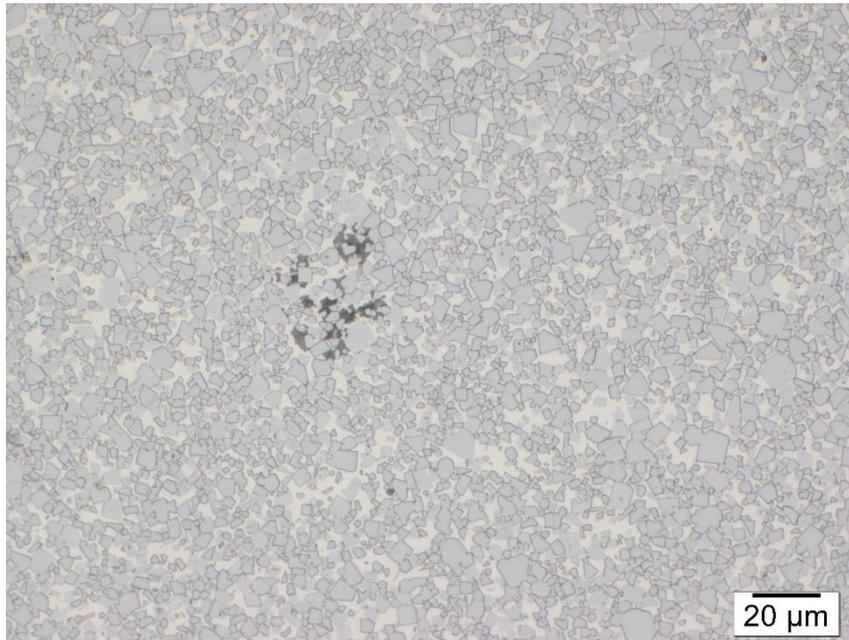
Legierung HM37: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	4,99
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	354
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	747
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	26,3

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

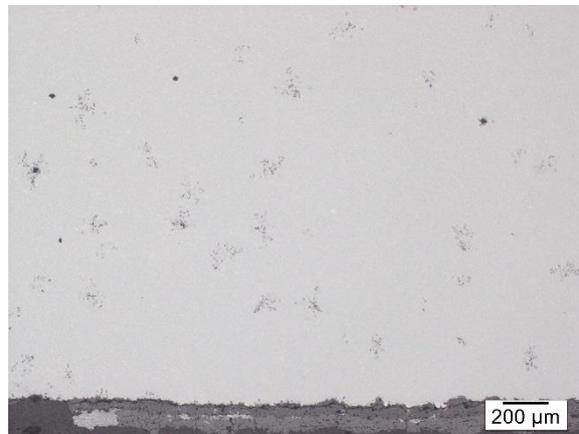
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

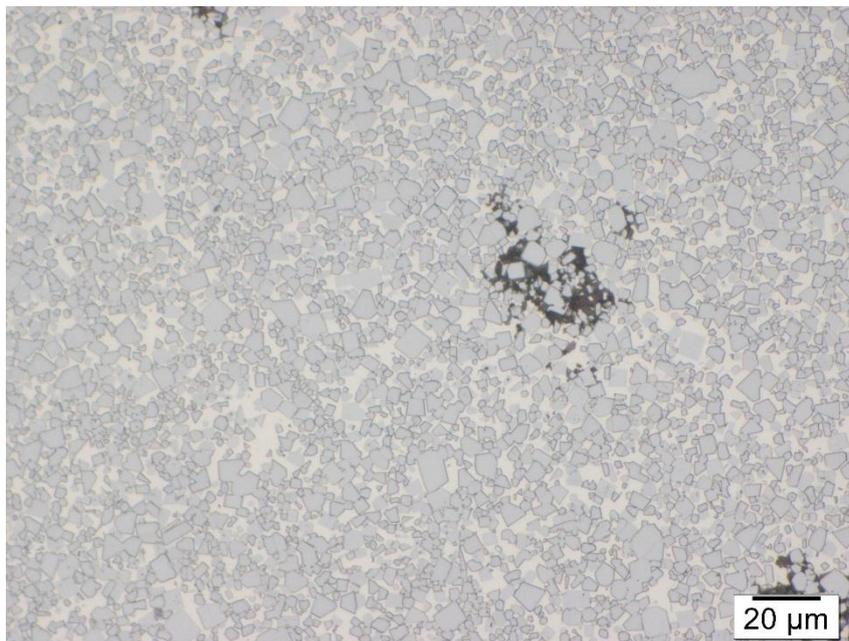
Legierung HM38: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	5,01
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	354
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	737
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	32,0

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

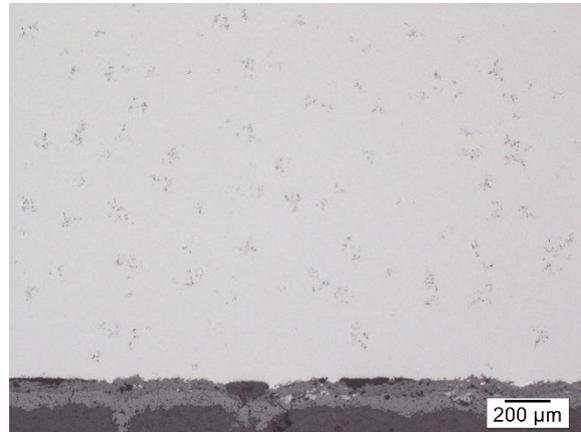
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

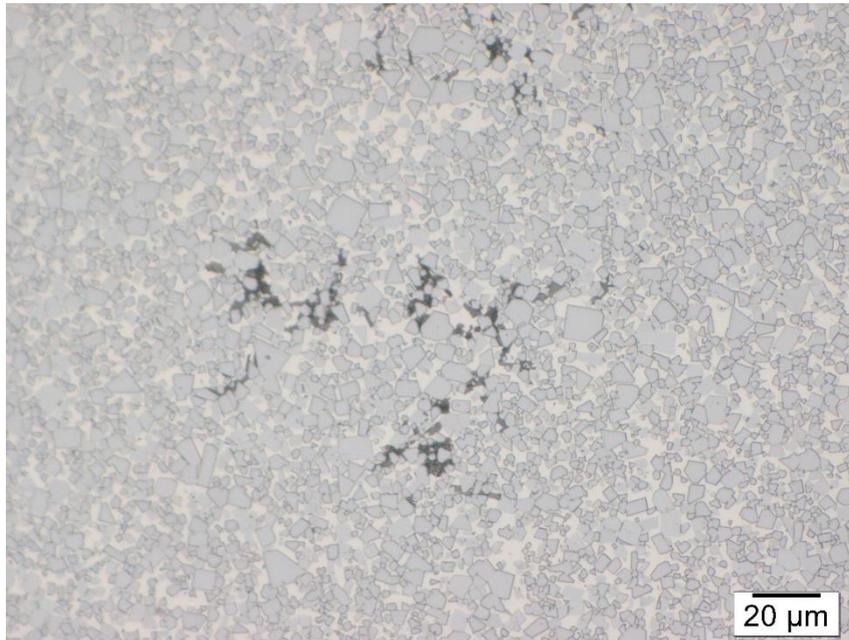
Legierung HM39: WC-20m% FeNi

C-Gehalt [m%]	5,06
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	356
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	730
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	21,8

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Graphitausscheidungen).

Legierung HM40: WC-20m% FeNi (0,81 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	0,81
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	353
Koerzitivfeldstärke [Oe]	73
Härte HV 30	994
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	56,2

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

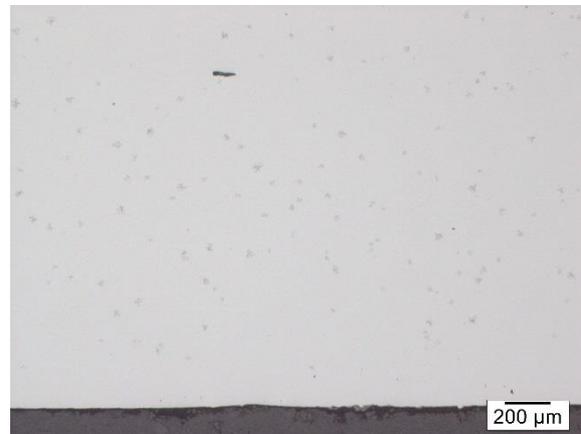
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

Legierung HM41: WC-20m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	360
Koerzitivfeldstärke [Oe]	96
Härte HV 30	1081
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	57,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung sollte eigentlich zweiphasig sein (WC, FeNi). Sie ist jedoch durch die Präparation oder Sinterbedingungen in den dreiphasigen Bereich gerutscht, wodurch es zu Graphitausscheidungen kam.

6.2. Datenblätter der WC-FeNiCr Legierungen

Wie schon bei den Datenblättern der WC-20m% FeNi Legierungen, werden auch bei den Datenblättern der WC-20 m% FeNiCr Legierungen die Proben nach aufsteigendem Kohlenstoffgehalt gereiht.

6.2.1. Sinterung bei 1400°C auf Al₂O₃-Unterlage

Tabelle 17 gibt einen Überblick über die Anzahl der in den Legierungen auftretenden Phasen, die Schwindung während der Sinterung, die WC-Teilchengröße und den nominellen Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Legierungen.

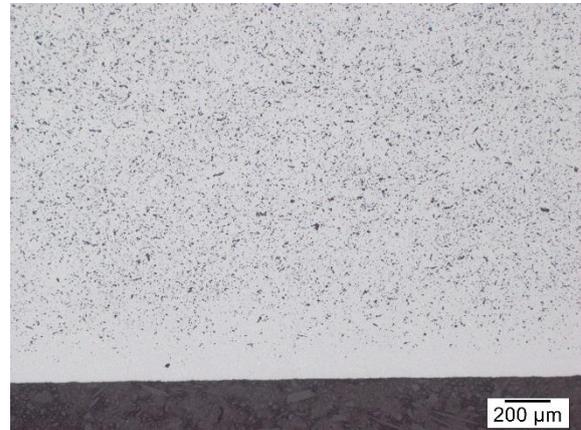
Tabelle 17: Übersicht über die WC-FeNiCr Legierungen, gesintert bei 1400°C auf Al₂O₃-Unterlage

Probe	Kohlenstoffgehalt	WC Teilchengröße [µm]	Schwindung [%]	Anzahl der Phasen
HM42	4,63	6,4	14,80	3
HM43	4,72	6,4	14,40	3
HM44	4,84	6,4	14,67	3
HM45	4,85	6,4	14,40	3
HM46	4,86	6,4	14,80	3
HM47	4,87	6,4	14,53	3
HM48	4,88	6,4	14,53	3
HM49	4,93	6,4	14,67	2
HM50	4,98	6,4	14,27	2
HM51	5,03	6,4	14,80	2
HM52	5,08	6,4	14,13	3
HM53	5,09	6,4	15,07	3
HM54	5,10	6,4	14,67	3
HM55	5,11	6,4	15,07	3
HM56	5,12	6,4	14,00	3
HM57	5,13	6,4	14,53	3
HM58	5,14	6,4	14,53	3
HM59	5,15	6,4	14,80	3
HM60	5,16	6,4	14,40	3
HM61	5,17	6,4	14,80	4
HM62	5,18	6,4	14,27	4
HM63	5,23	6,4	14,80	4

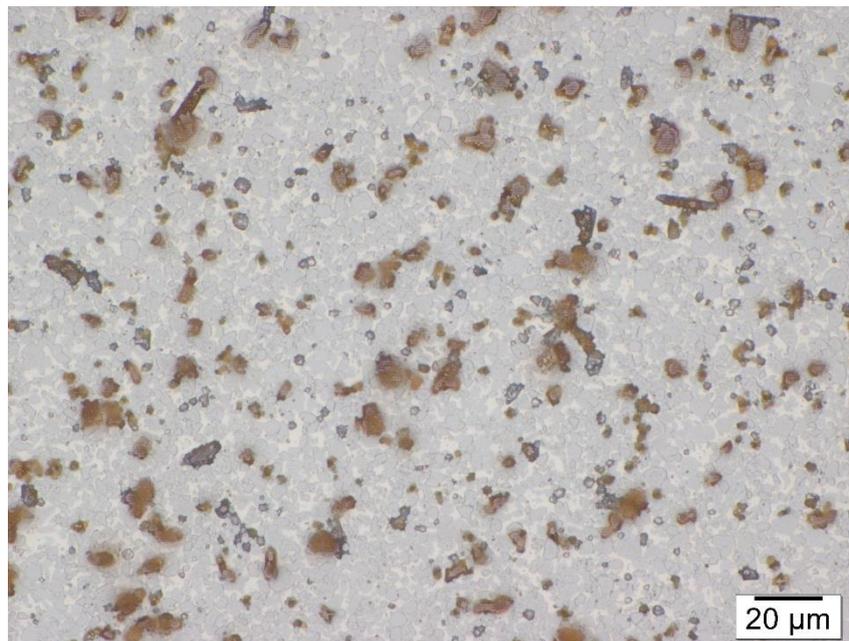
Legierung HM42: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	4,76
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	246
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	824
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	44,0

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die fein ausgeschiedenen η -Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

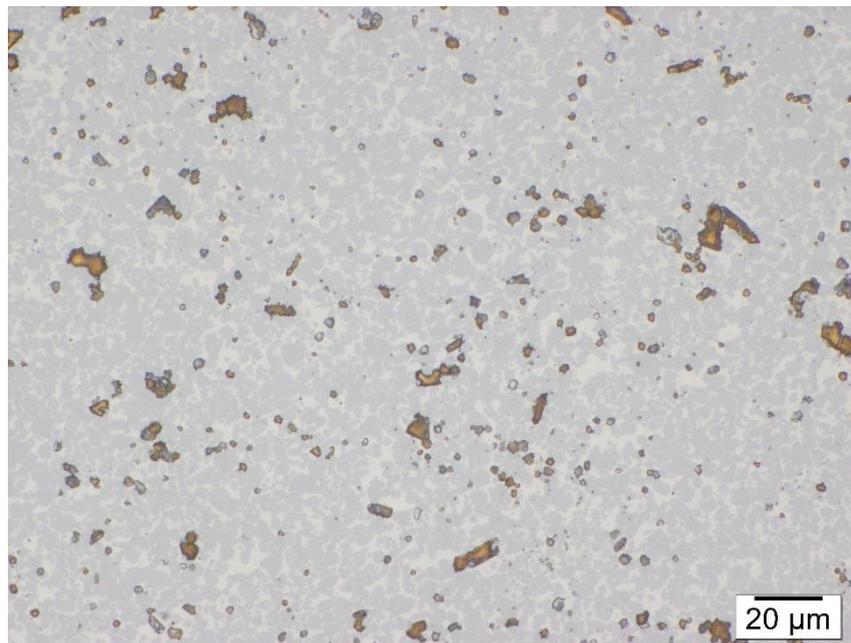
Legierung HM43: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	4,86
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	253
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	772
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	43,1

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die fein ausgeschiedenen η -Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

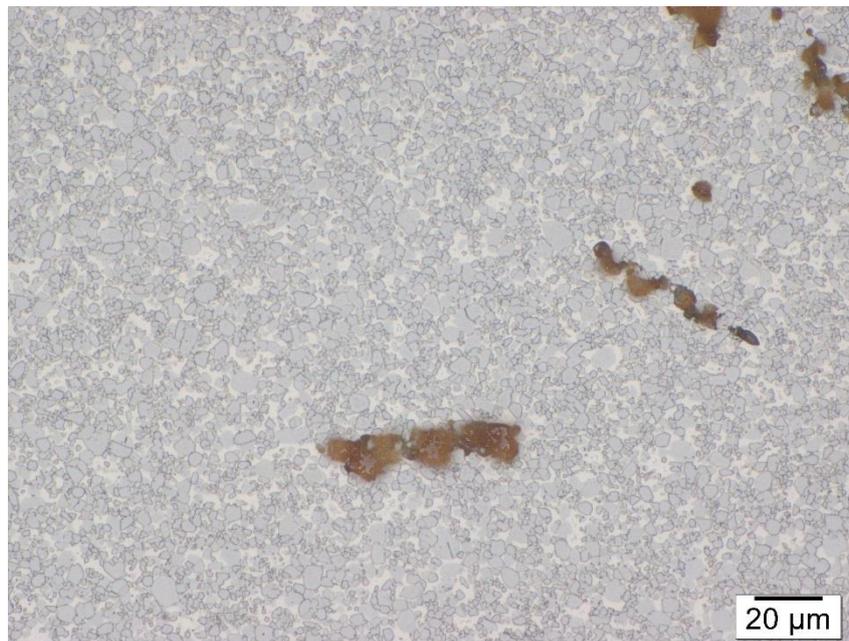
Legierung HM44: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	4,97
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraumlage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	264
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	751
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	33,8

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Größere η -Carbidausscheidungen sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

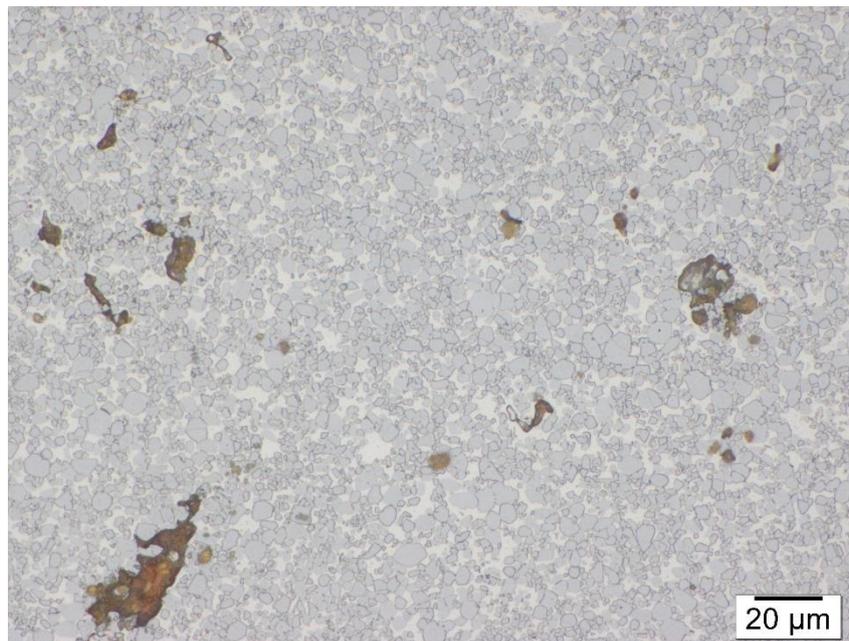
Legierung HM45: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	4,98
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	263
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	740
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	39,8

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Größere η -Carbidausscheidungen sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

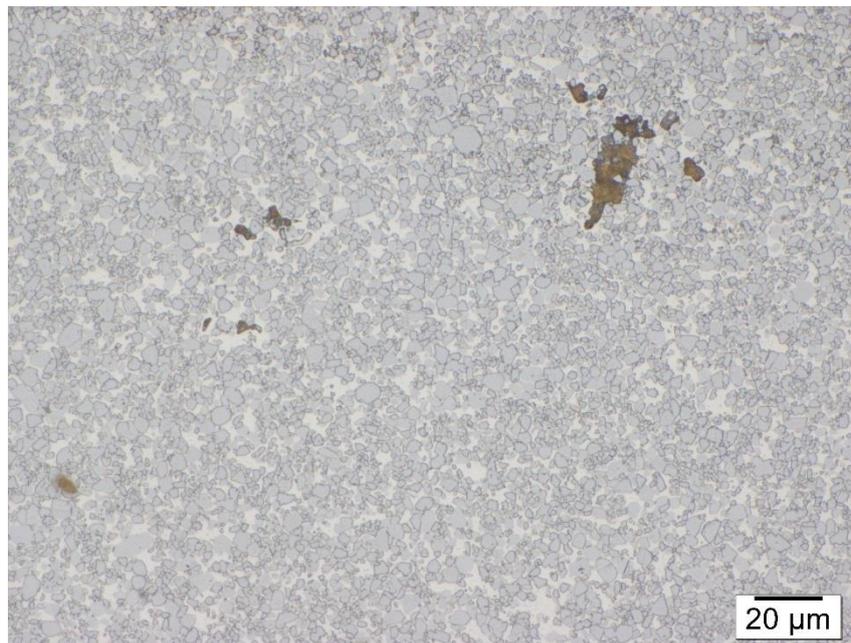
Legierung HM46: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	4,99
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	261
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	753
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	42,1

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Grobe, teils dendritische η -Carbidausscheidungen sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

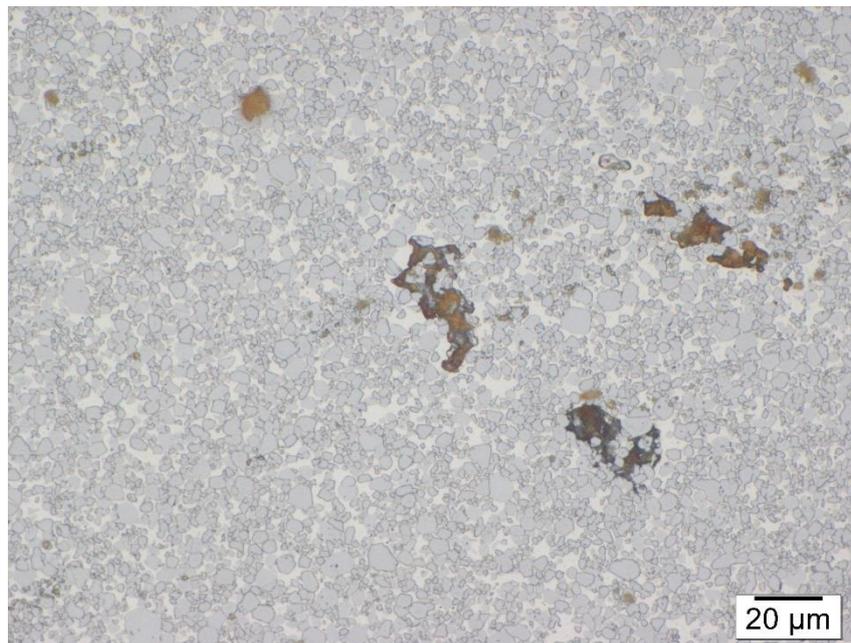
Legierung HM47: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,00
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	262
Koerzitivfeldstärke [Oe]	16
Härte HV 30	741
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,6

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Grobe, teils dendritische η -Carbidausscheidungen sind über den gesamten Probenbereich verteilt.

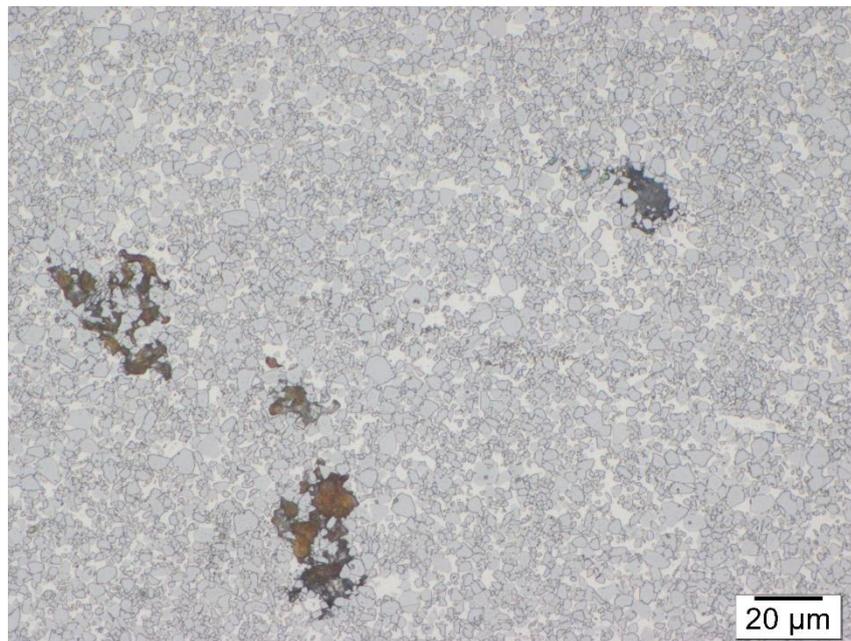
Legierung HM48: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,01
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	272
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	761
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	39,4

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Grobe dendritische η -Carbidausscheidungen nehmen von der Auflagefläche zum Probeninneren hin ab.

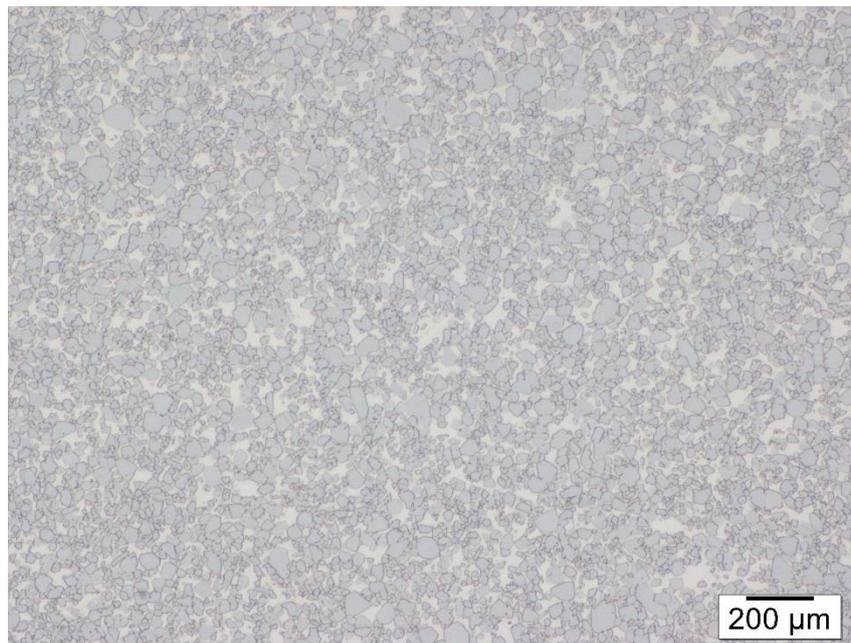
Legierung HM49: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,06
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	283
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	774
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,8

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi,). Lokale η -Carbidausscheidungen an der Auflagefläche.

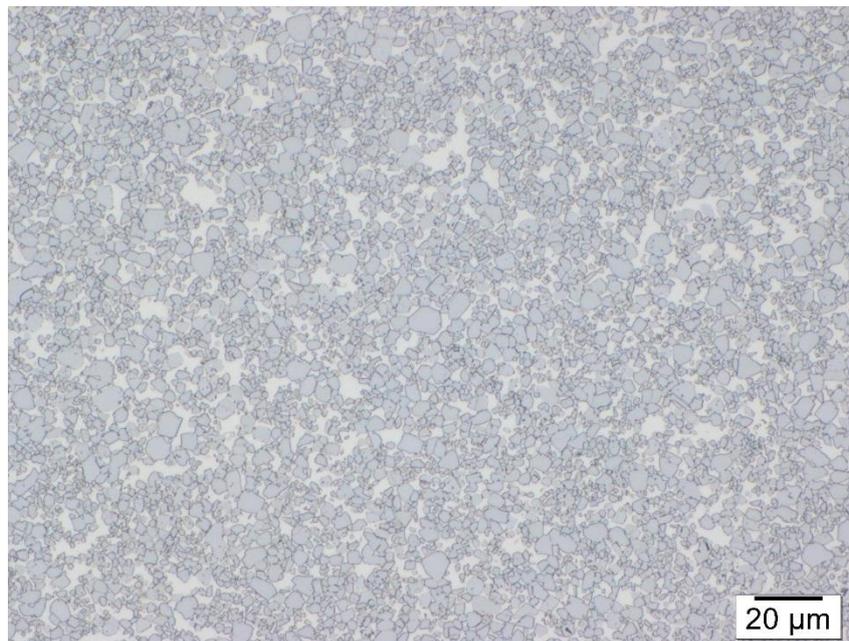
Legierung HM50: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,11
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	289
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	755
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,6

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

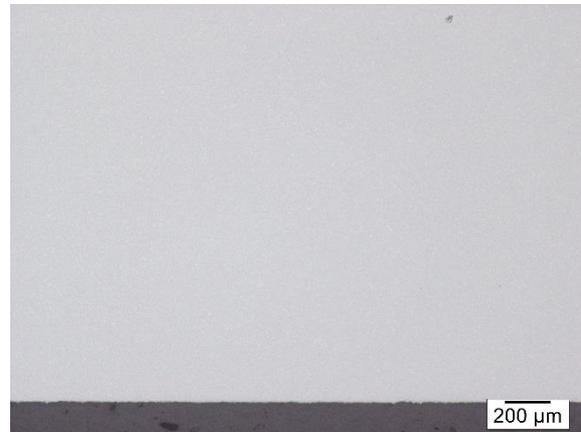
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi). Lokale η -Carbidausscheidungen an der Auflagefläche.

Legierung HM51: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,16
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	306
Koerzitivfeldstärke [Oe]	21
Härte HV 30	810
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	31,3

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

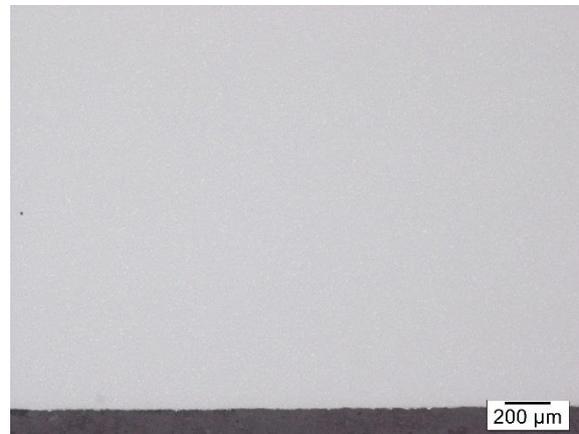
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

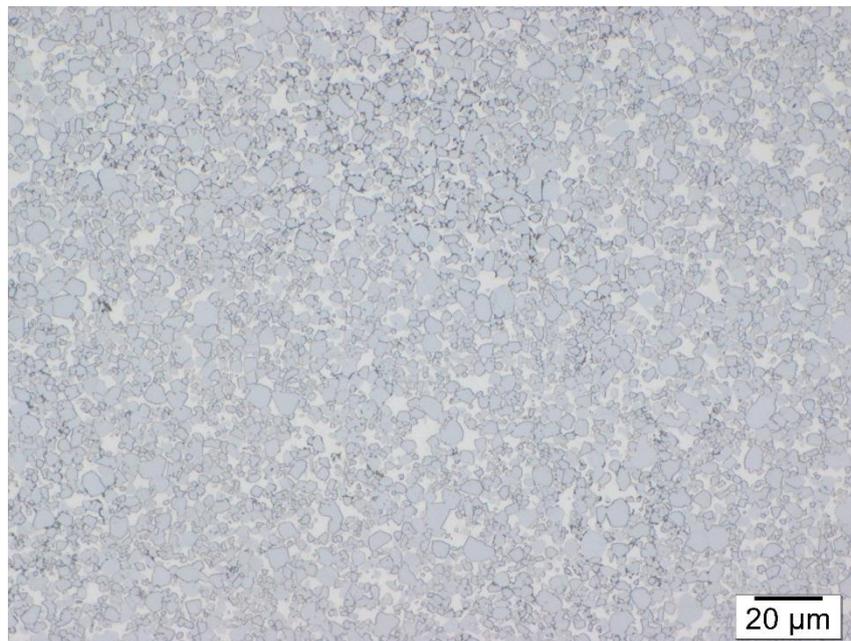
Legierung HM52: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,21
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	303
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	802
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	33,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid). Die Chromcarbid-Ausscheidungen (in diesem Bild als feine dunkle Punkte zu erkennen) sind vereinzelt zu finden.

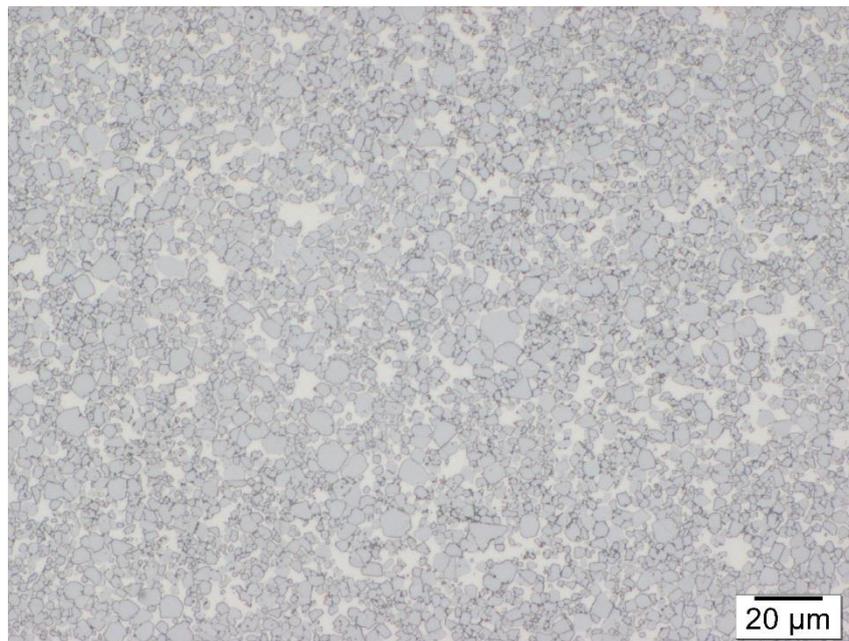
Legierung HM53: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,22
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	303
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	807
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

Legierung HM54: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,23
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	307
Koerzitivfeldstärke [Oe]	22
Härte HV 30	839
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	26,5

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

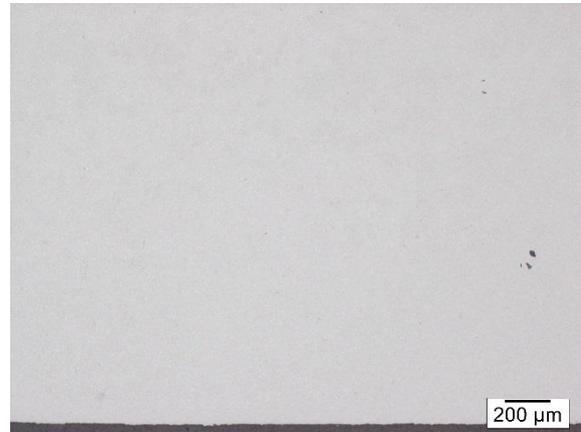
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

Legierung HM55: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,24
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	307
Koerzitivfeldstärke [Oe]	21
Härte HV 30	831
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	36,8

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

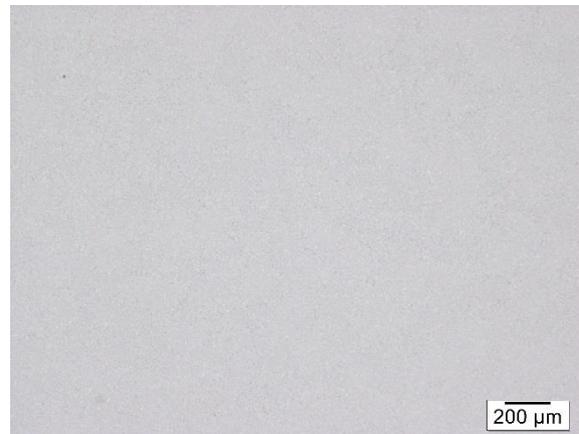
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

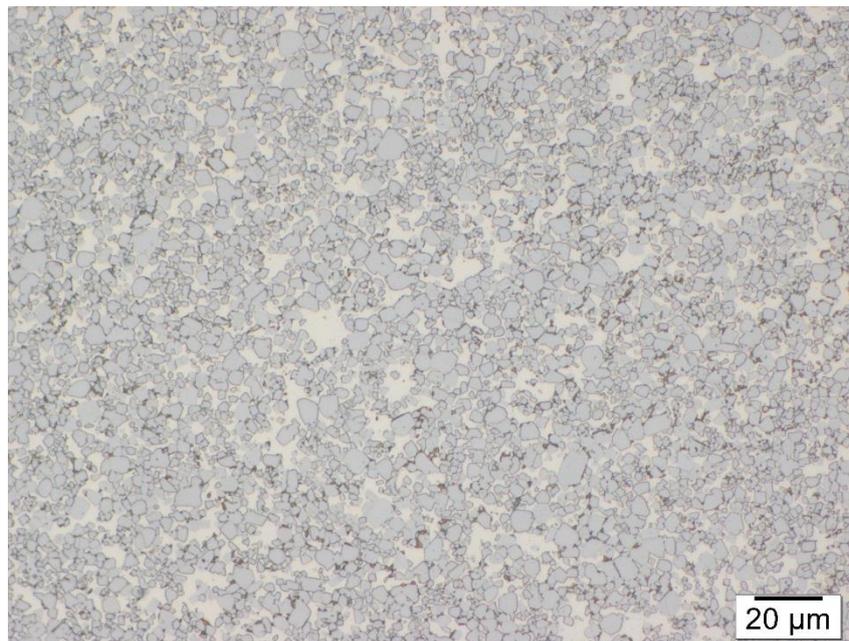
Legierung HM56: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,25
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	307
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	806
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	43,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

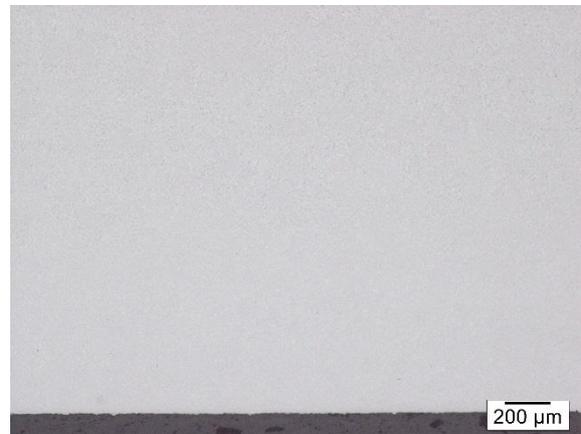
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

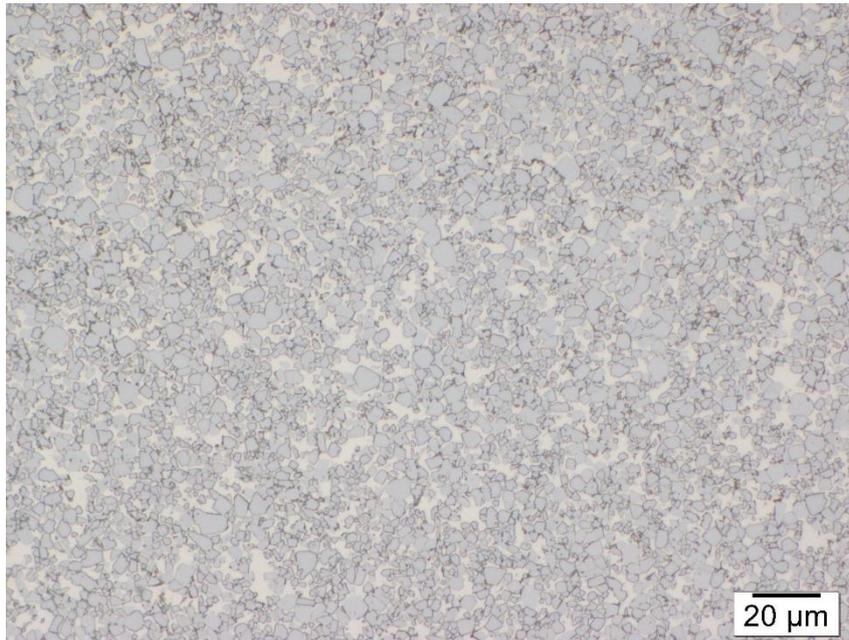
Legierung HM57: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,26
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	302
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	830
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	33,4

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

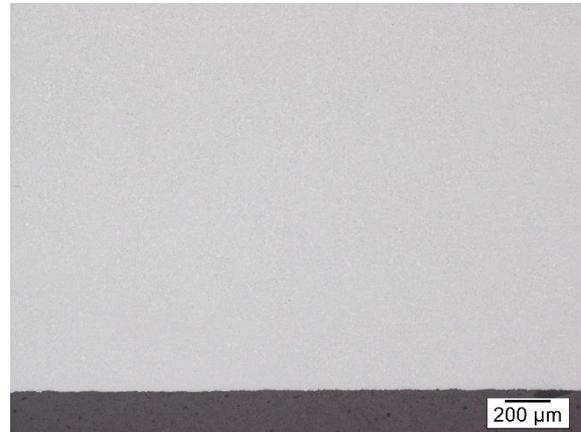
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

Legierung HM58: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,27
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	306
Koerzitivfeldstärke [Oe]	18
Härte HV 30	816
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	34,2

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

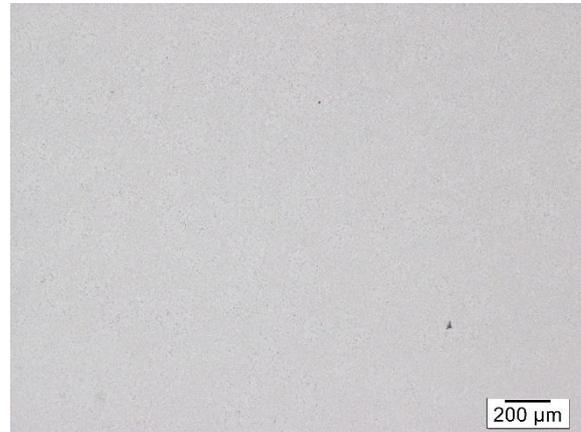
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

Legierung HM59: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,28
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	307
Koerzitivfeldstärke [Oe]	19
Härte HV 30	842
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	33,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

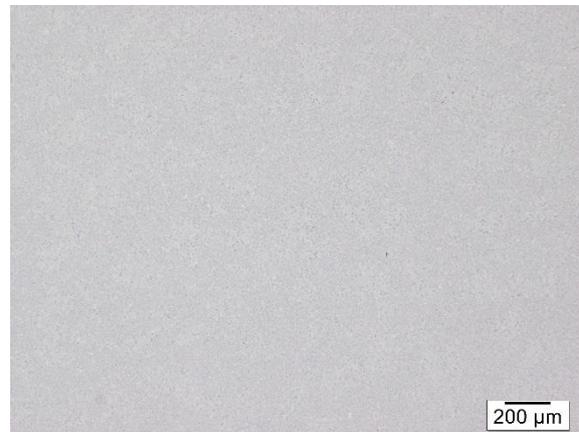
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

Legierung HM60: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,29
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraufflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	302
Koerzitivfeldstärke [Oe]	17
Härte HV 30	805
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	37,6

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

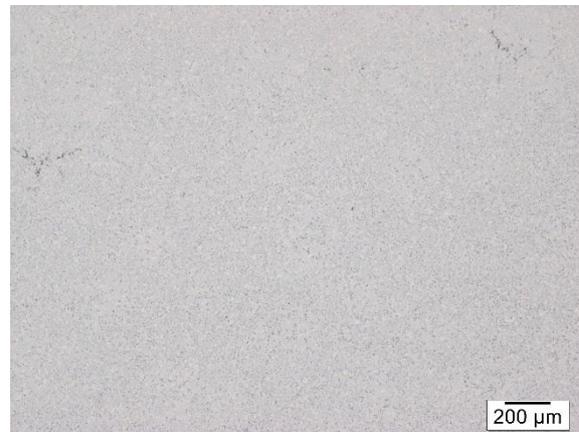
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, Chromcarbid).

Legierung HM61: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,30
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	305
Koerzitivfeldstärke [Oe]	19
Härte HV 30	831
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	32,5

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

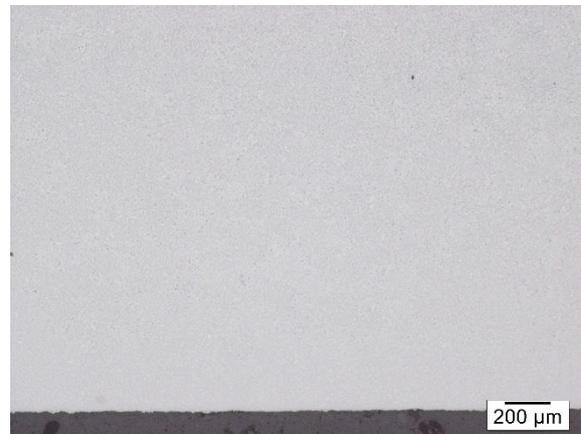
Anmerkung:

Die Legierung ist vierphasig (WC, FeNi, Chromcarbid, Graphitausscheidungen).

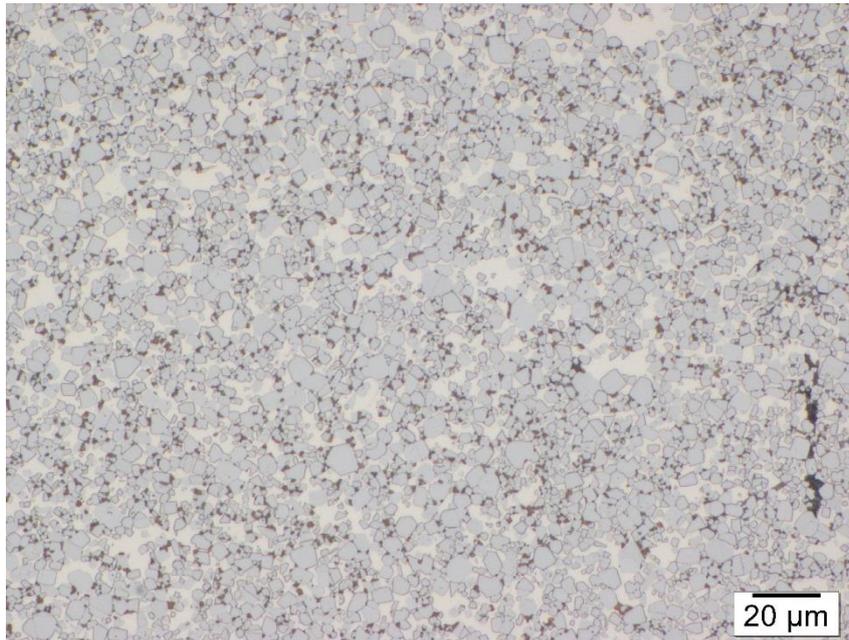
Legierung HM62: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,31
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	304
Koerzitivfeldstärke [Oe]	20
Härte HV 30	833
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	39,6

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

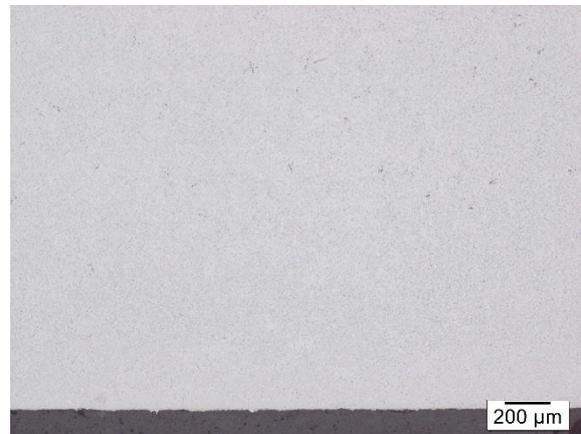
Anmerkung:

Die Legierung ist vierphasig (WC, FeNi, Chromcarbid, Graphitausscheidungen). An der Auflagefläche ist die Probe lokal entkohlt, weshalb sie hier 3-phasig ist.

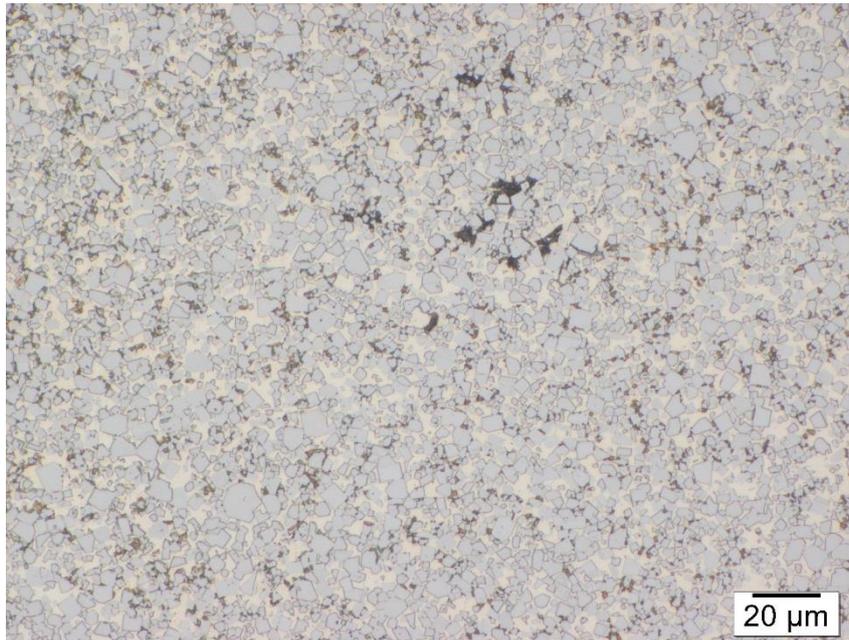
Legierung HM63: WC-20m% FeNiCr

C-Gehalt [m%]	5,36
WC Teilchengröße [μm]	6,4
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni / Cr[m%]	47,5/47,5/5
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	309
Koerzitivfeldstärke [Oe]	19
Härte HV 30	782
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	39,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist vierphasig (WC, FeNi, Chromcarbid, Graphitausscheidungen).

6.3. Datenblätter der Feinstkorn WC-FeNi Legierungen mit 10m% Binder

Die Feinstkorn Legierungen wurden zunächst bei 1400°C auf Al₂O₃ und Y₂O₃ gesintert. Da anhand der lichtmikroskopischen Untersuchungen eine Untersinterung vermutet wurde, wurden die Proben erneut bei 1420°C gesintert. Die Feinstkorn Legierungen mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt von 5,58 m% C wurden nur bei 1420°C gesintert. Weitere Details zu den Feinstkorn-Legierungen sind in Tabelle 18 zu finden.

Tabelle 18: Übersicht über die Feinstkorn WC-FeNi Legierungen

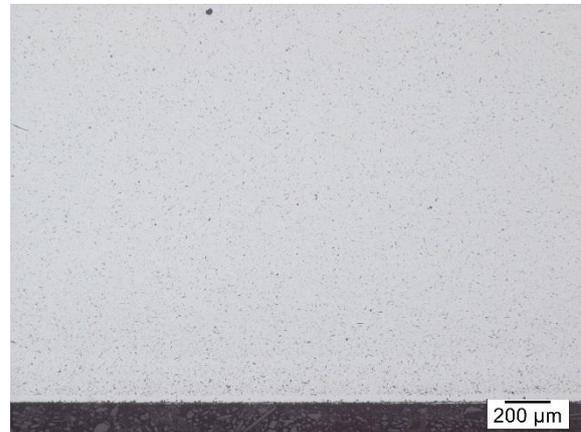
Legierung	Sintertemperatur [C°]	Sinterauflage	Kohlenstoffgehalt [m%]	WC Teilchengröße [µm]	Schwindung [%]	Anzahl der Phasen
HM64	1400	Al ₂ O ₃	5,55	0,81	18,93	3
HM65	1400	Al ₂ O ₃	5,55	0,55	20,73	2
HM66	1400	Y ₂ O ₃	5,55	0,81	19,27	3
HM67	1400	Y ₂ O ₃	5,55	0,55	20,07	2
HM68	1420	Al ₂ O ₃	5,55	0,81	-	3
HM69	1420	Al ₂ O ₃	5,55	0,55	-	2
HM70	1420	Y ₂ O ₃	5,55	0,81	-	3
HM71	1420	Y ₂ O ₃	5,55	0,55	-	2
HM72	1420	Y ₂ O ₃	5,58	0,81	20,8	3
HM73	1420	Y ₂ O ₃	5,58	0,55	19,07	2

6.3.1. Sinterung bei 1400°C auf Al₂O₃-Unterlage

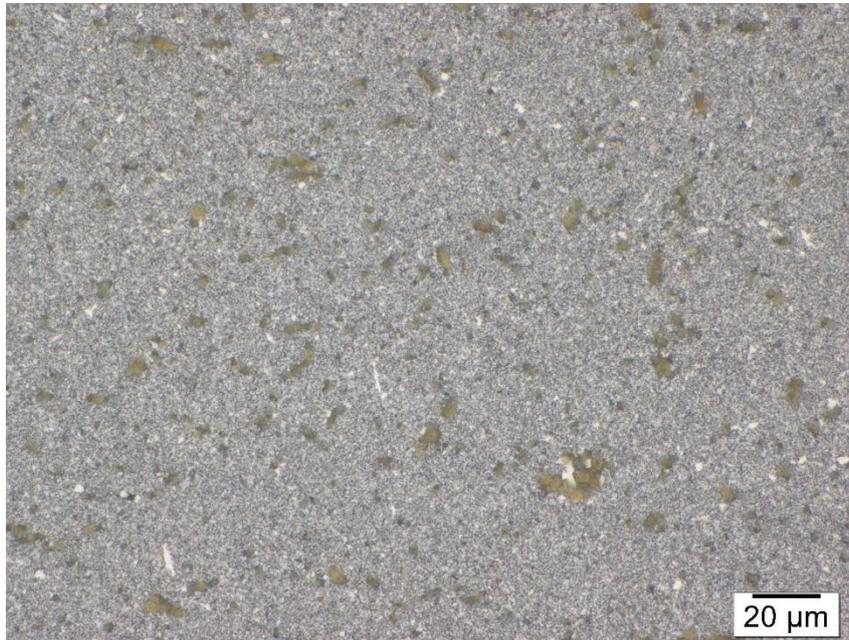
Legierung HM64: WC-10m% FeNi (0,81 µm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [µm]	0,81
Sinteraflage	Al ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	147
Koerzitivfeldstärke [Oe]	147
Härte HV 30	1572
Risswiderstand [N·mm ⁻¹]	705
spezifischer Widerstand [µΩ]	50,0

η-Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η-Carbide). Die fein ausgeschiedenen η-Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

Legierung HM65: WC-10m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	156
Koerzitivfeldstärke [Oe]	177
Härte HV 30	1635
Risswiderstand [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	670
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	57,0

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

6.3.2. Sinterung bei 1400°C auf Y₂O₃

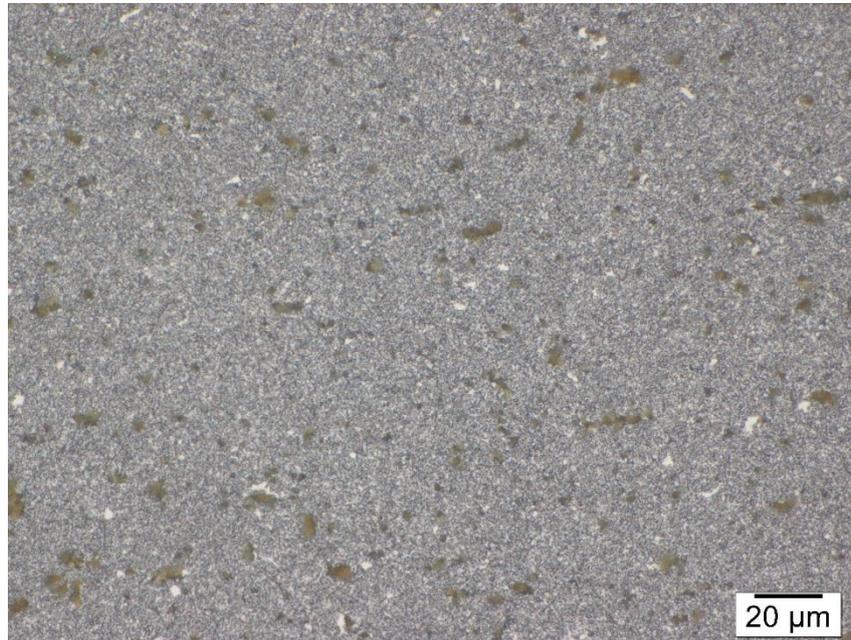
Legierung HM66: WC-10m% FeNi (0,81 µm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [µm]	0,81
Sinteraflage	Y ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1400
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	153
Koerzitivfeldstärke [Oe]	146
Härte HV 30	1560
Risswiderstand [N·mm ⁻¹]	729
spezifischer Widerstand [µΩ]	32,2

η-Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η-Carbide). Die fein ausgeschiedenen η-Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

Legierung HM67: WC-10m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	161
Koerzitivfeldstärke [Oe]	182
Härte HV 30	1629
Risswiderstand [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	675
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	69,7

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

6.3.3. Sinterung bei 1420°C auf Al₂O₃

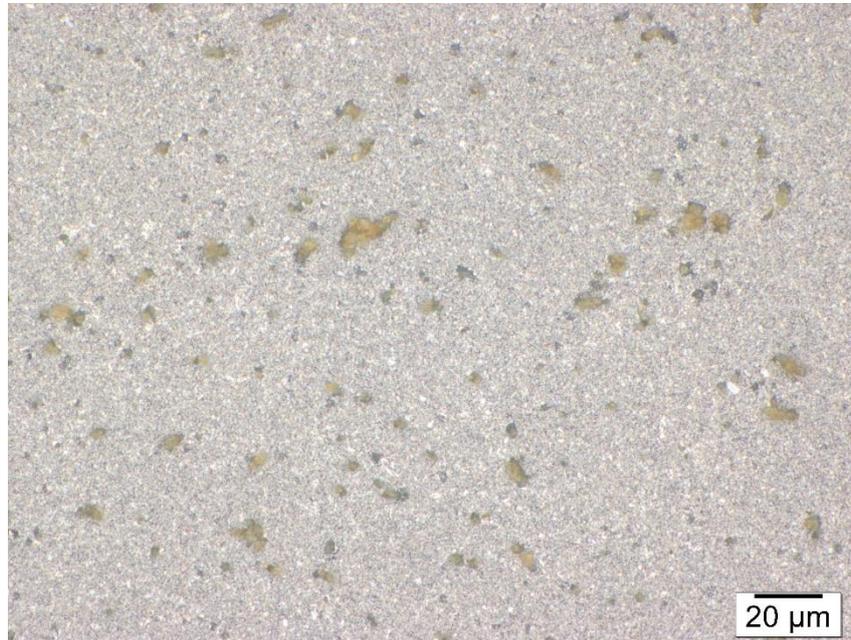
Legierung HM68: WC-10m% FeNi (0,81 µm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [µm]	0,81
Sinteraflage	Al ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	131
Koerzitivfeldstärke [Oe]	147
Härte HV 30	1600
Risswiderstand [N·mm ⁻¹]	699
spezifischer Widerstand [µΩ]	-

η-Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η-Carbide). Von der Probe konnte weder die Schwindung, noch der spezifische Widerstand gemessen werden, da kein zylindrischer Pressling vorhanden war. Es wurde lediglich die zweite Hälfte der Legierung HM70 bei 1420°C gesintert. (Weitere Informationen im Kapitel Diskussion). Die fein ausgeschiedenen η-Carbide sind über die gesamte Probe verteilt.

Legierung HM69: WC-10m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss $\cdot\text{ccm/g}$]	131
Koerzitivfeldstärke [Oe]	170
Härte HV 30	1665
Risswiderstand [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	649
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	-

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi). Von der Probe konnte weder die Schwindung, noch der spezifischer Widerstand gemessen werden, da kein zylindrischer Pressling vorhanden war. Es wurde lediglich die zweite Hälfte der Legierung HM71 bei 1420°C gesintert. (Weitere Informationen im Kapitel Diskussion).

6.3.4. Sinterung bei 1420°C auf Y₂O₃

Legierung HM70: WC-10m% FeNi (0,81 µm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [µm]	0,81
Sinteraflage	Y ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	135
Koerzitivfeldstärke [Oe]	145
Härte HV 30	1584
Risswiderstand [N·mm ⁻¹]	675
spezifischer Widerstand [µΩ]	-

η-Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η-Carbide). Von der Probe konnte weder die Schwindung, noch der spezifischer Widerstand gemessen werden, da kein zylindrischer Pressling vorhanden war. Es wurde lediglich die zweite Hälfte der Legierung HM72 bei 1420°C gesintert. (Weitere Informationen im Kapitel Diskussion).die η-Carbide sind über die gesamte Probe verteilt.

Legierung HM71: WC-10m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	5,55
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss $\cdot\text{ccm/g}$]	144
Koerzitivfeldstärke [Oe]	180
Härte HV 30	1625
Risswiderstand [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	660
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	-

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

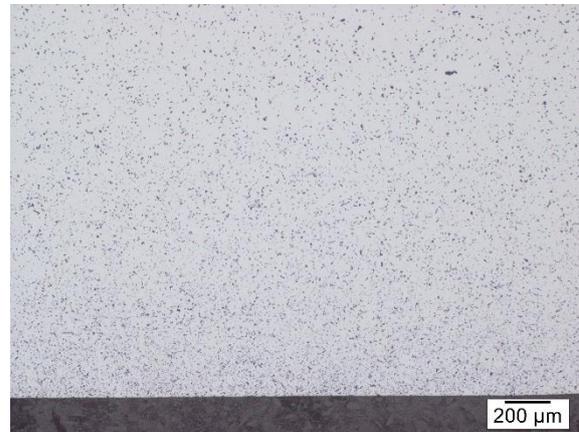
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi). Von der Probe konnte weder die Schwindung, noch der spezifischer Widerstand gemessen werden, da kein zylindrischer Pressling vorhanden war. Es wurde lediglich die zweite Hälfte der Legierung HM73 bei 1420°C gesintert. (Weitere Informationen im Kapitel Diskussion).

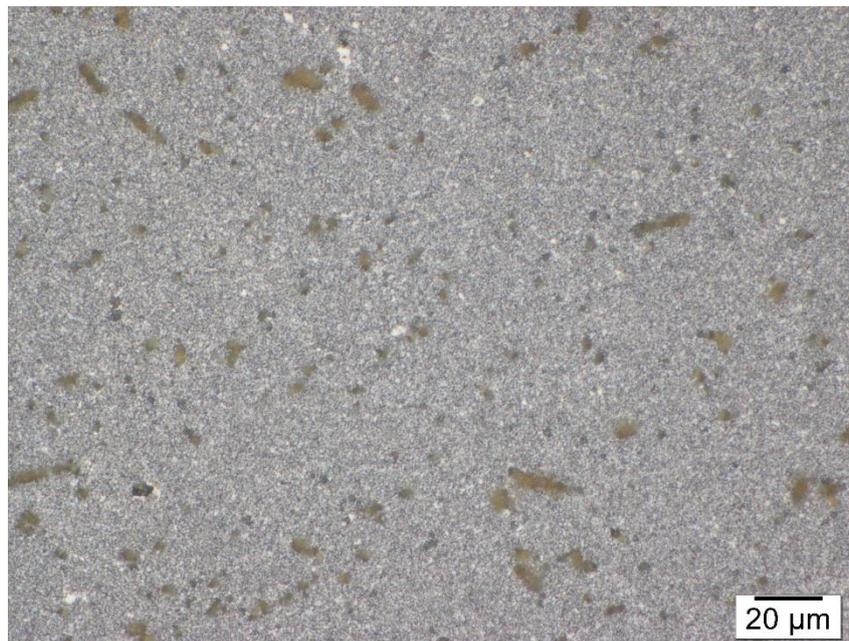
Legierung HM72: WC-10m% FeNi (0,81 μm WC)

C-Gehalt [m%]	5,58
WC Teilchengröße [μm]	0,81
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss $\cdot\text{ccm/g}$]	149
Koerzitivfeldstärke [Oe]	148
Härte HV 30	1772
Risswiderstand [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	714
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	32,2

η -Carbid Verteilung



50x Vergrößerung, 5 Sekunden
Ätzung nach Murakami



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

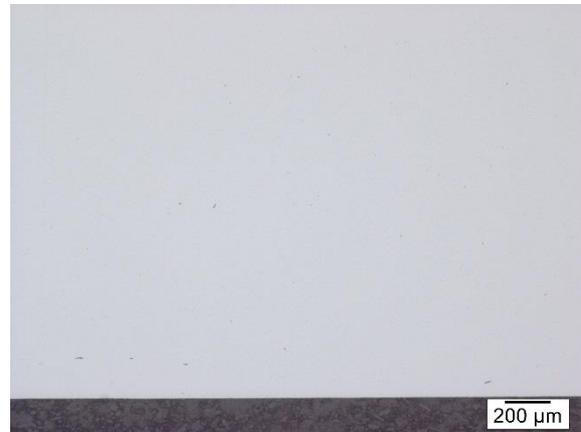
Anmerkung:

Die Legierung ist dreiphasig (WC, FeNi, η -Carbide). Die η -Carbide sind gleichmäßig über den gesamten Probenbereich verteilt.

Legierung HM73: WC-10m% FeNi (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	5,58
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Y_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1420
Binder: Fe / Ni [m%]	50/50
Kristallstruktur Binder	austenitisch
mag. Sättigung [Gauss $\cdot\text{ccm/g}$]	164
Koerzitivfeldstärke [Oe]	188
Härte HV 30	1558
Risswiderstand [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	718
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	47,9

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi).

6.4. Datenblätter der WC-Co Legierungen

Die WC-Co Legierungen mit 20 m% Binder (HM74 bis HM79) wurden bei 1400 °C auf Al₂O₃ und Y₂O₃ gesintert. Die WC-Co Legierung mit 10 m% Binder (HM80) wurde bei 1420 °C auf Y₂O₃ gesintert. Dieser Legierung wurden Kornwachstumshemmer (Cr₃C₂ und VC) zugesetzt. Weitere Details zu den WC-Co Legierungen sind in Tabelle 19 zu finden.

Tabelle 19: Übersicht über die WC-Co Legierungen mit 20 m% Binder (HM74 bis HM79) und 10 m% Binder (HM80)

Legierung	Sintertemperatur [C°]	Sintera Auflage	Kohlenstoffgehalt [m%]	WC Teilchengröße [µm]	Schwindung [%]	Anzahl der Phasen
HM74	1400	Al ₂ O ₃	4,9	6,4	16,2	2
HM75	1400	Al ₂ O ₃	4,9	0,81	20,8	2
HM76	1400	Al ₂ O ₃	4,9	0,55	21,53	2
HM77	1400	Y ₂ O ₃	4,9	6,4	16,4	2
HM78	1400	Y ₂ O ₃	4,9	0,81	20,73	2
HM79	1400	Y ₂ O ₃	4,9	0,55	21,33	2
HM80	1420	Y ₂ O ₃	5,52	0,55	20,13	2

6.4.1. Sinterung bei 1400°C auf Al₂O₃

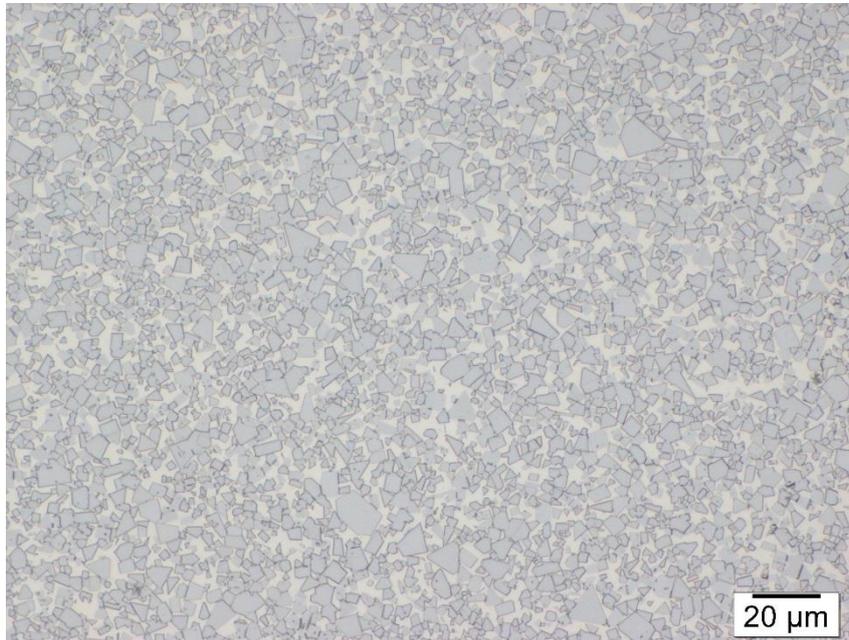
Legierung HM74: WC-20m% Co (6,4 µm WC)

C-Gehalt [m%]	4,90
WC Teilchengröße [µm]	6,4
Sinteraueflage	Al ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1400
Binder: Co[m%]	100
Kristallstruktur Binder	Kubisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	360
Koerzitivfeldstärke [Oe]	55
Härte HV 30	904
spezifischer Widerstand [µΩ]	34,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, Co).

Legierung HM75: WC-20m% Co (0,81 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,90
WC Teilchengröße [μm]	0,81
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Co[m%]	100
Kristallstruktur Binder	Kubisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	342
Koerzitivfeldstärke [Oe]	139
Härte HV 30	1163
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	-

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, Co). Es ist vereinzelt auftretendes Kornwachstum erkennbar. Da die Probe durch das Sintern stark geschwunden ist (>20%), war es nicht möglich den spezifischen Widerstand zu messen.

Legierung HM76: WC-20m% Co (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,90
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Co[m%]	100
Kristallstruktur Binder	Kubisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	375
Koerzitivfeldstärke [Oe]	127
Härte HV 30	1116
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	-

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

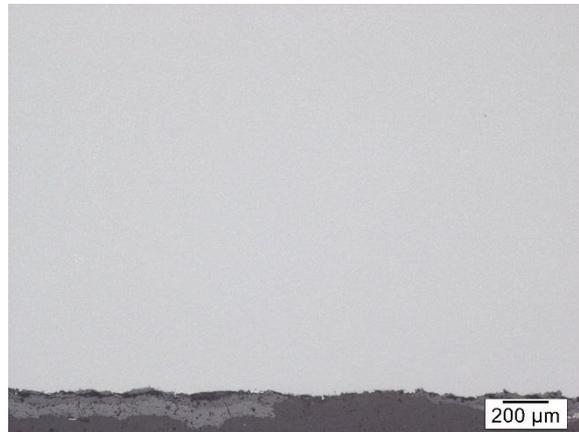
Die Legierung ist zweiphasig (WC, Co). Es ist deutliches Kornwachstum erkennbar. Da die Probe durch das Sintern stark geschwunden ist (>20%), war es nicht möglich den spezifischen Widerstand zu messen.

6.4.2. Sinterung bei 1400°C auf Y₂O₃

Legierung HM77: WC-20m% Co (6,4 µm WC)

C-Gehalt [m%]	4,90
WC Teilchengröße [µm]	6,4
Sinteraufflage	Al ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1400
Binder: Co[m%]	100
Kristallstruktur Binder	Kubisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	372
Koerzitivfeldstärke [Oe]	54
Härte HV 30	927
spezifischer Widerstand [µΩ]	43,1

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

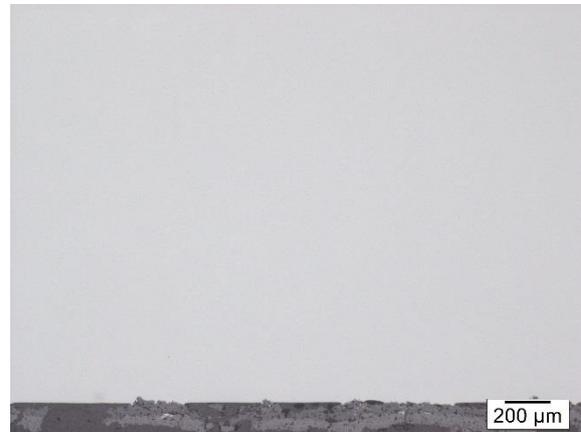
Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, Co).

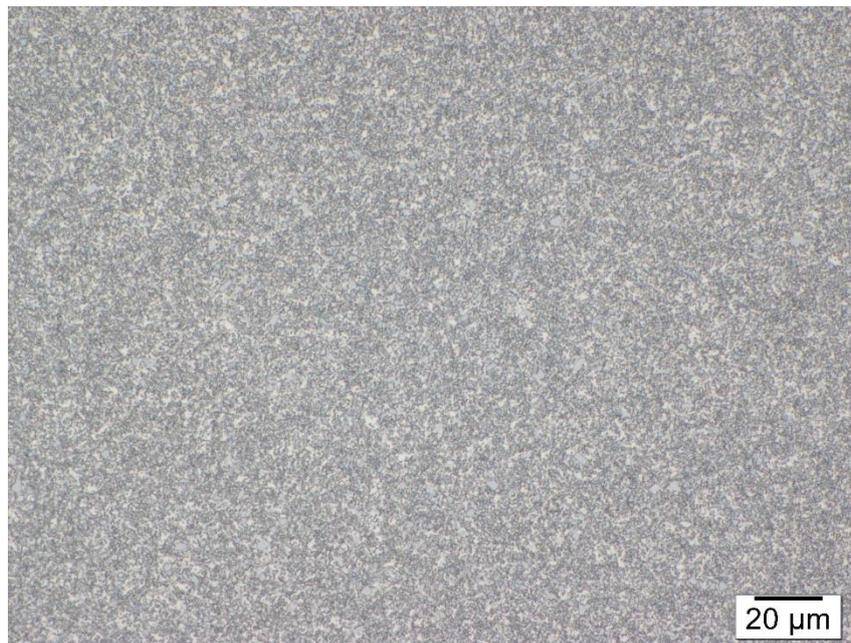
Legierung HM78: WC-20m% Co (0,81 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,90
WC Teilchengröße [μm]	0,81
Sinteraflage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Co[m%]	100
Kristallstruktur Binder	Kubisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	357
Koerzitivfeldstärke [Oe]	136
Härte HV 30	1126
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	-

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, Co). Es ist vereinzelt auftretendes Kornwachstum erkennbar. Da die Probe durch das Sintern stark geschwunden ist (>20%), war es nicht möglich den spezifischen Widerstand zu messen.

Legierung HM79: WC-20m% Co (0,55 μm WC)

C-Gehalt [m%]	4,90
WC Teilchengröße [μm]	0,55
Sinterauiage	Al_2O_3
Sintertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1400
Binder: Co[m%]	100
Kristallstruktur Binder	Kubisch
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	383
Koerzitivfeldstärke [Oe]	124
Härte HV 30	1115
spezifischer Widerstand [$\mu\Omega$]	-

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

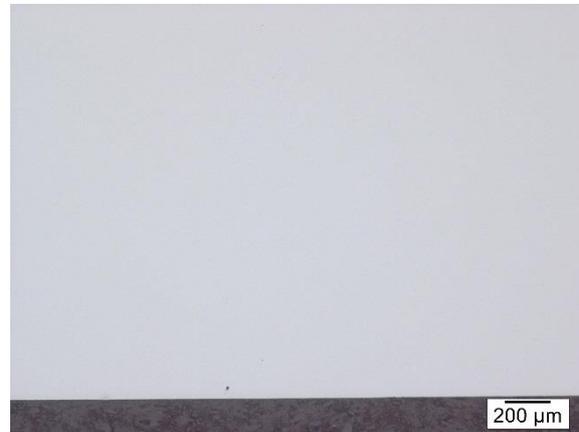
Die Legierung ist zweiphasig (WC, Co). Es ist deutliches Kornwachstum erkennbar. Da die Probe durch das Sintern stark geschwunden ist (>20%), war es nicht möglich den spezifischen Widerstand zu messen.

6.4.3. Sinterung bei 1420°C auf Y₂O₃-Unterlage

Legierung HM80: WC-10m% Co (0,55 µm WC)

C-Gehalt [m%]	5,52
WC Teilchengröße [µm]	0,55
Sinterauflage	Y ₂ O ₃
Sintertemperatur [C°]	1420
Binder: Co [m%]	100
Zusätze:	
Cr ₃ C ₂ [m%]	0,5
VC [m%]	0,21
mag. Sättigung [Gauss·ccm/g]	182
Koerzitivfeldstärke [Oe]	308
Härte HV 30	1582
Risswiderstand [N·mm ⁻¹]	712
spezifischer Widerstand [µΩ]	40,0

Porosität



50x Vergrößerung



500x Vergrößerung, 3-minütige Ätzung nach Murakami

Anmerkung:

Die Legierung ist zweiphasig (WC, FeNi). Als Kornwachstumshemmer wurden Cr₃C₂ und VC zugesetzt.

6.5. Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften aller Legierungen dargestellt. Dies beinhaltet die Härte-, Koerzitivfeldstärke-, magnetische Sättigungs- und spezifische Widerstandsmessungen der WC-FeNi Legierungen mit 20m% Binder (Abbildung 47 bis Abbildung 50) und der WC-FeNiCr Legierungen mit 1m% Chromzusatz und 19m% Binder (Abbildung 51 bis Abbildung 54).

Bei den Diagrammen der WC-FeNi Legierungen ist das Zweiphasengebiet (WC, Binder) in allen Diagrammen hellblau unterlegt. Links vom Zweiphasengebiet befindet sich das Dreiphasengebiet mit η -Carbiden, rechts das Dreiphasengebiet mit Graphitausscheidungen.

Bei den Diagrammen der WC-FeNiCr Legierungen ist das Zweiphasengebiet (WC, Binder) ebenfalls hellblau unterlegt, während das Dreiphasengebiet (WC, Binder, Chromcarbide) in hellgelb zu sehen ist. Das Dreiphasengebiet mit η -Carbiden ist links vom Zweiphasengebiet (WC, Binder) zu finden. Das Vierphasengebiet (WC, Binder, Chromcarbide, Graphitausscheidungen) ist rechts vom Dreiphasengebiet (WC, Binder, Chromcarbide) zu sehen.

6.5.1. WC-FeNi Legierungen mit 20m% Binder

Die Härtewerte aller drei WC-20m% FeNi Serien lagen bei einer Vickershärte von 700 bis 800. Wie aus Abbildung 47 ersichtlich ist, ist die Härte der Legierungen weitgehend unabhängig von ihrem Kohlenstoffgehalt. Die feinstkörnigen WC-FeNi Legierungen (rot umrandet) zeigten auf Grund des deutlich feineren WC Gefüges eine höhere Härte.

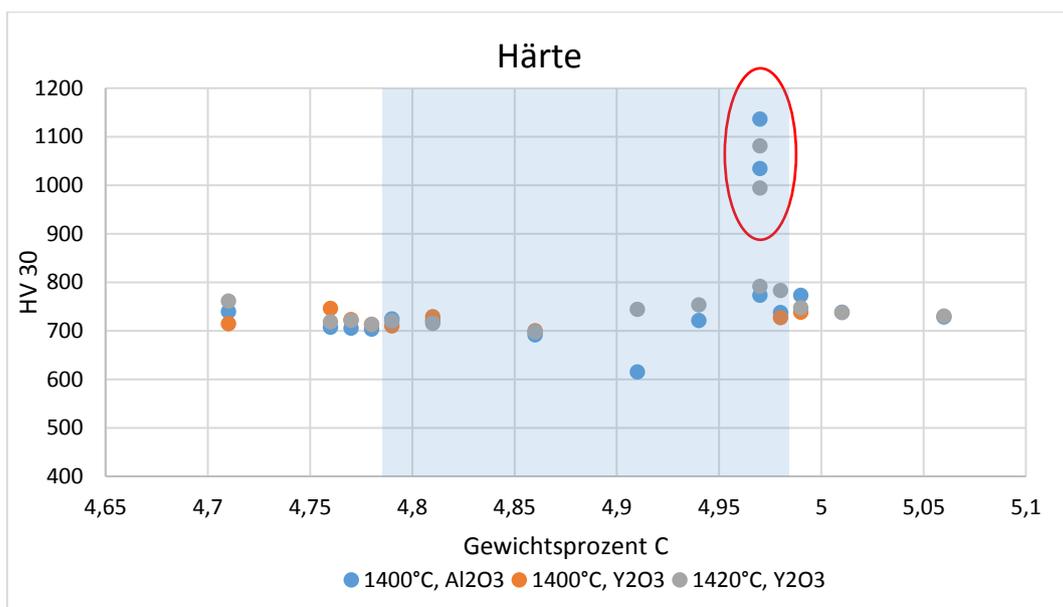


Abbildung 47: Härte der WC-FeNi Legierungen mit 20 m% Binder

Die magnetische Sättigung steigt mit steigendem Kohlenstoffgehalt kontinuierlich über den Verlauf des Kohlenstofffensters an (s. Abbildung 48). Ab einem Kohlenstoffwert von 4,91 m% ist ein Sättigungsplateau erreicht. Weitere Zugabe von Kohlenstoff erhöhen die Sättigungswerte nur noch sehr gering. Hierbei ist kein Unterschied zwischen den Legierungen mit feinstkörnigem und grobkörnigem WC festzustellen.

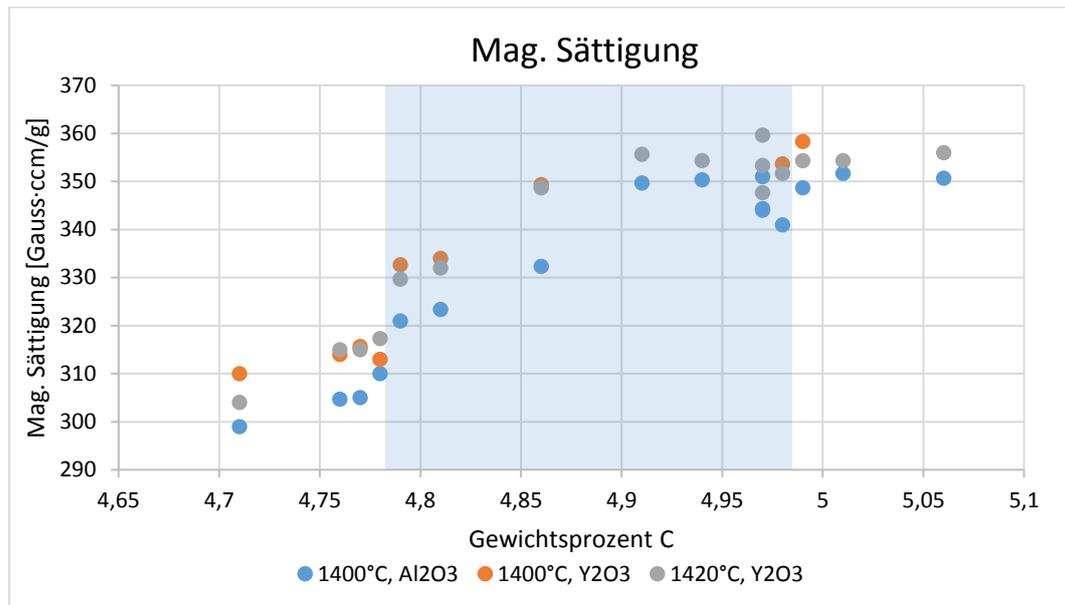


Abbildung 48: Magnetische Sättigung der WC-FeNi Legierungen mit 20 m% Binder

Bei der Koerzitivfeldstärke der WC-FeNi Legierungen sind deutliche Unterschiede zwischen den feinen und groben WC-Körnern zu sehen (s. Abbildung 49 – Feinstkornproben rot umrandet). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die feinen Eisen-Nickel-Strukturen im feinen Carbid-Gefüge einen hohen Widerstand gegen die Entmagnetisierung des Materials aufweisen. Alle groben WC-FeNi Legierungen stimmen untereinander, wie auch schon die Härtewerte, gut überein. Hier sind keine Abweichungen zu beobachten.

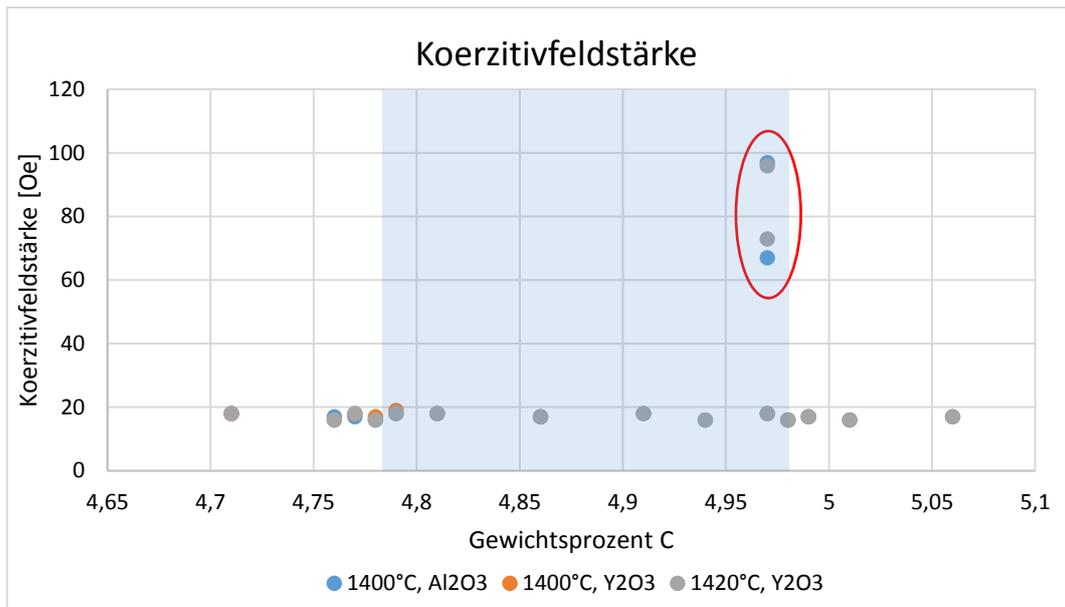


Abbildung 49: Koerzitivfeldstärke der WC-FeNi Legierungen mit 20 m% Binder

Die Messungen des spezifischen Widerstands der Proben ergaben, dass mit sinkendem Kohlenstoffgehalt der spezifische Widerstand ansteigt (s. Abbildung 50). Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei den gemessenen Proben um Zylinder handelt. Somit sind die gemessenen Werte nur Relativwerte und keine auf die Probengeometrie bezogenen Absolutwerte. Ein Unterschied zwischen den feinstkörnigen Proben (rot umrandet) und den grobkörnigen Proben ist deutlich zu sehen und kann erneut durch die Unterschiede in der Anzahl der WC-FeNi Korngrenzen begründet werden.

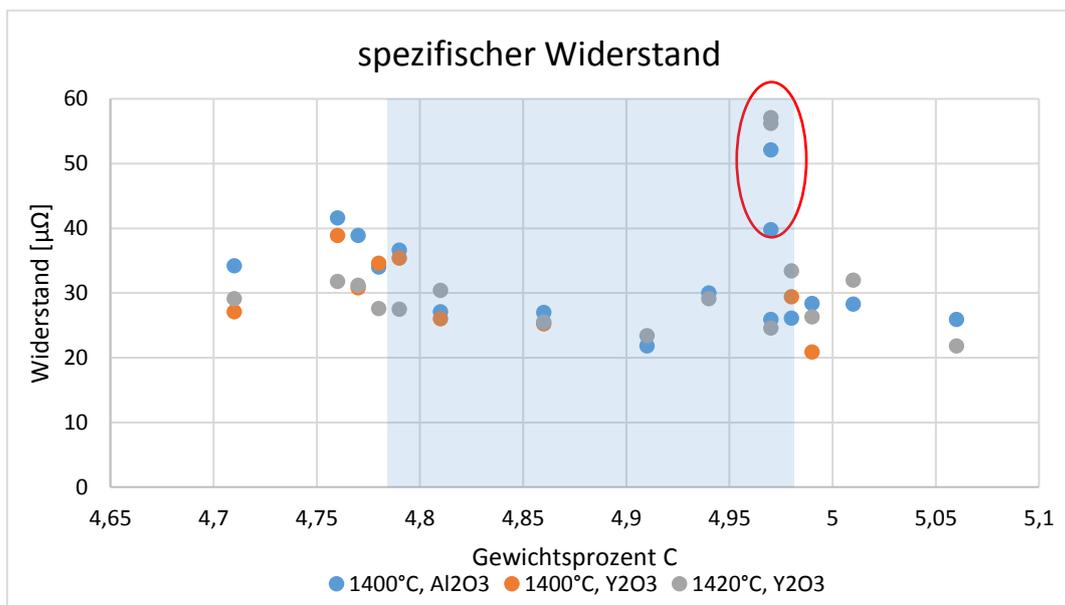


Abbildung 50: Spezifischer Widerstand der WC-FeNi Legierungen mit 20 m% Binder

6.5.2. WC-FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% Binder

Die Härte­werte der Legierungen mit Chrom­zusatz zeigen einen Anstieg im Vergleich zu den WC-FeNi Legierungen. Die Vickers­härte der Legierungen liegt zwischen 750 – 850. Wie aus Abbildung 51 erkennbar ist, ist auch hier die Härte der Legierungen weitgehend unabhängig von ihrem Kohlenstoff­gehalt.

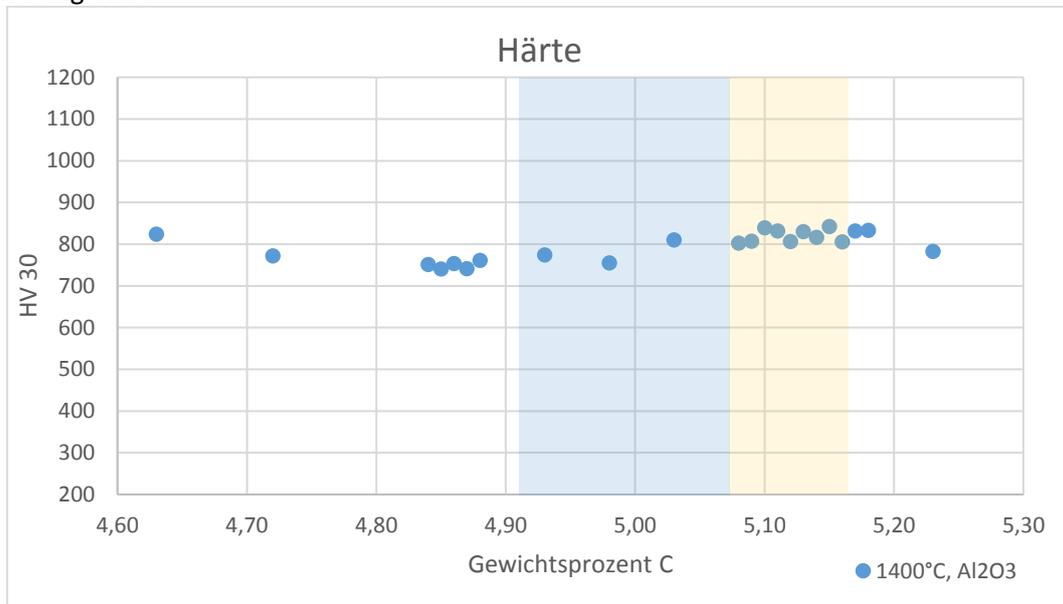


Abbildung 51: Härte der WC-FeNiCr Legierungen mit 1m% Chromzusatz und 19 m% Binder

Die Messergebnisse der magnetischen Sättigung zeigen einen kontinuierlichen Anstieg, bis zu einem Kohlenstoff­gehalt von 5,10 m% (s. Abbildung 52, Probe rot umrandet). Ab diesem Kohlenstoff­gehalt ist ein Sättigungsniveau erreicht. Dies bedeutet, dass eine weitere Zugabe von Kohlenstoff keine signifikante Zunahme der magnetischen Sättigung verursacht.

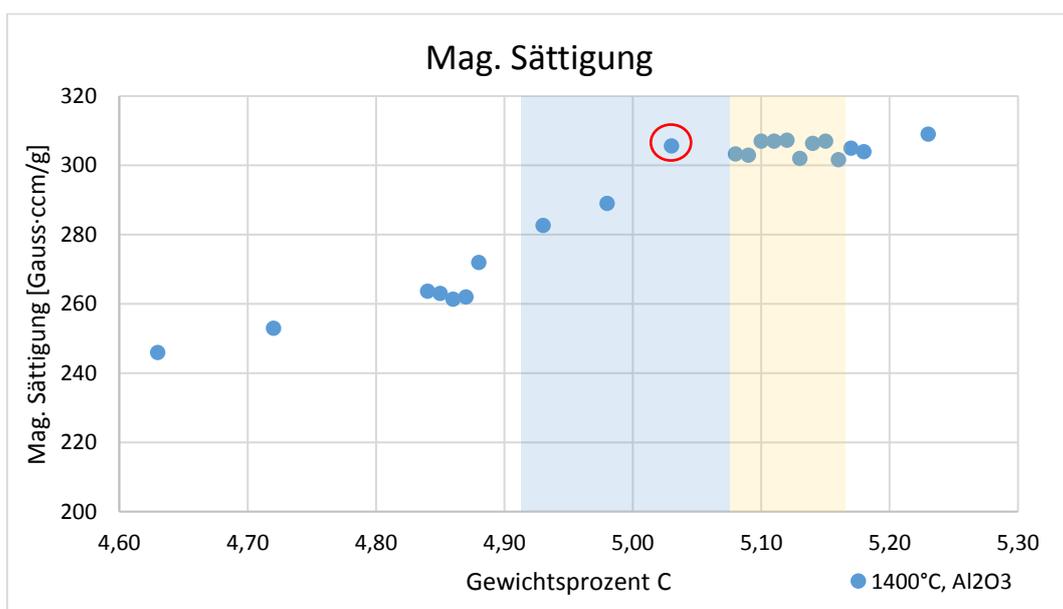


Abbildung 52: Magnetische Sättigung der WC-FeNiCr Legierungen mit 1m% Chromzusatz und 19 m% Binder

Die Messungen der Koerzitivfeldstärke zeigten keine unerwarteten Ergebnisse (s. Abbildung 53). Im Verlauf der Serie sind keine großen Unterschiede zu sehen. Dies war auch zu erwarten, da in dieser Serie nur das grobkörnige WC Pulver verwendet wurde.

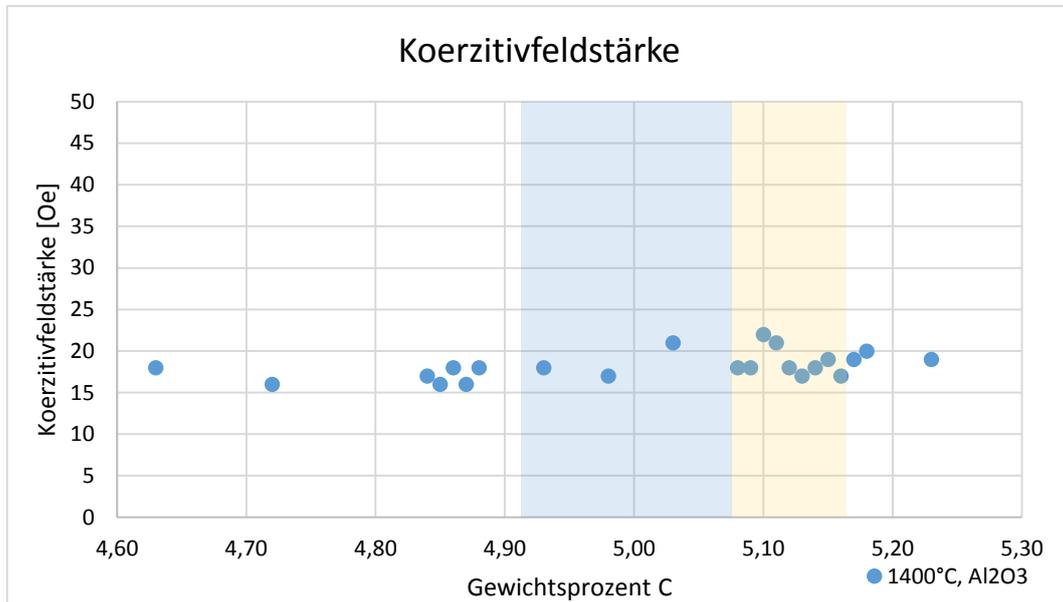


Abbildung 53: Koerzitivfeldstärke der WC-FeNiCr Legierungen mit 1m% Chromzusatz und 19 m% Binder

Ähnlich wie bei den WC-FeNi Legierungen, kommt es mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu einer Absenkung des spezifischen Widerstands (s. Abbildung 54). Erst ab einem Kohlenstoffgehalt von 5,20 m%, wo es zur Ausbildung von Chromcarbiden kommt, scheint sich der spezifische Widerstand zu erhöhen.

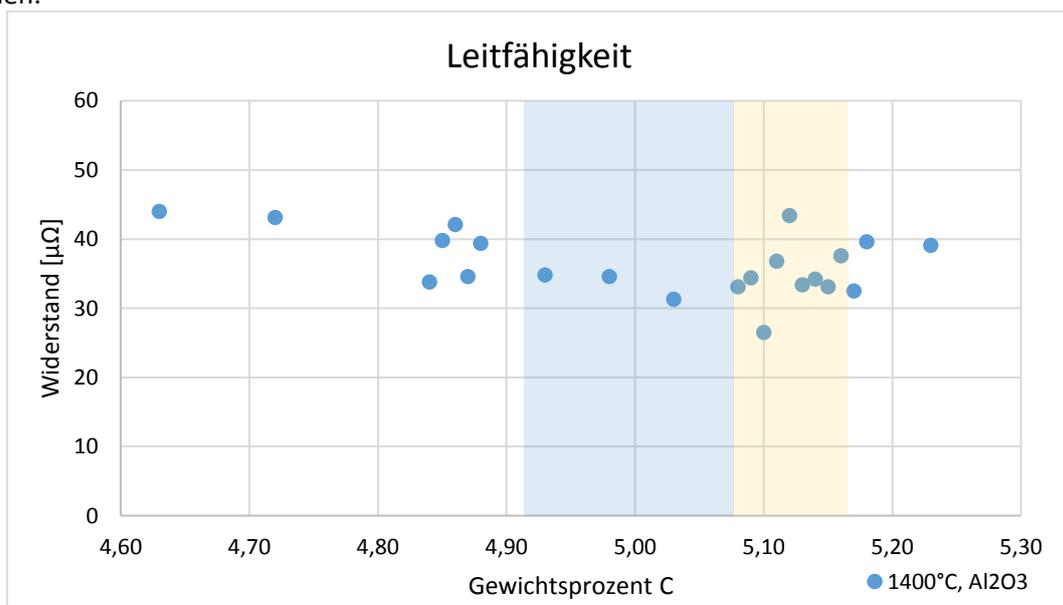


Abbildung 54: Spezifischer Widerstand der WC-FeNiCr Legierungen mit 1m% Chromzusatz und 19 m% Binder

6.6. Rasterelektronenmikroskop

6.6.1. Wolframlöslichkeit im FeNi Binder

Es wurden zwei Probenreihen gemessen, die jeweils das untersuchte WC-20m% FeNi Phasendiagramm (η -Carbide, 2-Phasengebiet, Graphitausscheidungen) abdeckten. Die Probenreihen unterscheiden sich nur in der Sinterauflage und Sintertemperatur, wie der Legende von Abbildung 55 und Tabelle 20 zu entnehmen ist.

Tabelle 20 Überblick über die am Rasterelektronenmikroskop gemessenen Wolframgehalte im FeNi Binder

Legierung	Kohlenstoffgehalt [m%]	Phasen	Wolfram-Gehalt in [m%]	
			auf Al ₂ O ₃	auf Y ₂ O ₃
HM1	4,71	WC, FeNi, η -Carbid	7,6	7,2
HM2	4,76	WC, FeNi, η -Carbid	7,4	7,4
HM7	4,86	WC, FeNi	4,1	3,2
HM8	4,91	WC, FeNi	2,3	1,2
HM10	4,97	WC, FeNi	0,8	0,6
HM16	5,06	WC, FeNi, Kohlenstoffaussch.	0,7	0,9

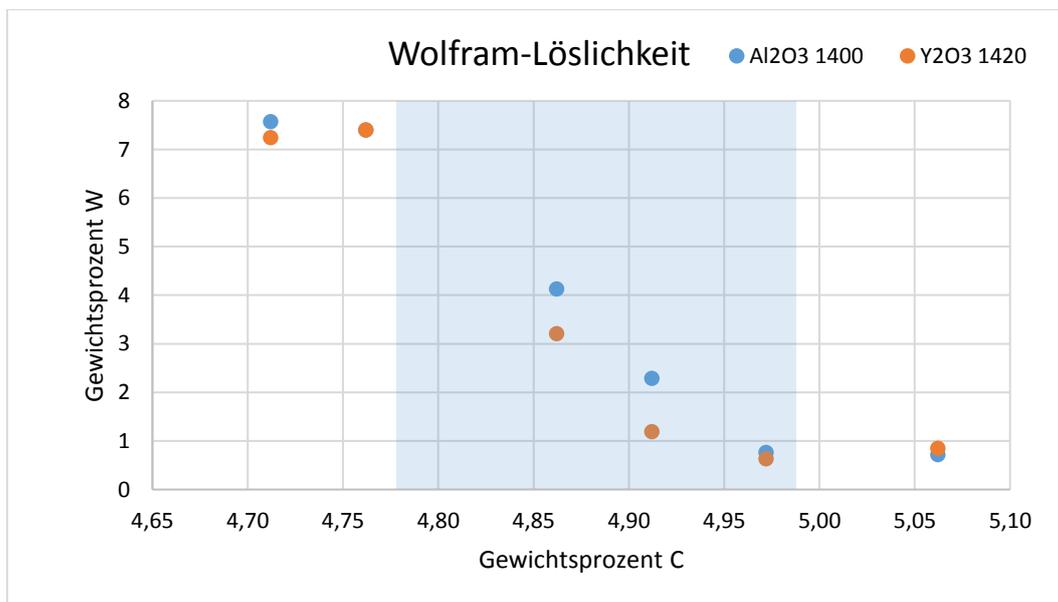


Abbildung 55: Wolframlöslichkeit im Binder der WC-FeNi Legierungen bei unterschiedlichen Sintertemperaturen und Sinterauflagen

Die Ergebnisse in Abbildung 55 zeigen, dass mit sinkendem Kohlenstoffgehalt die Löslichkeit von Wolfram im Binder stetig zunimmt. Sobald der η -Carbid-Bereich erreicht wird, ist ein deutlicher Sprung in der Wolframlöslichkeit zu sehen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass eine gewisse Miterfassung von Wolframcarbide nicht auszuschließen ist. Um diesen Faktor aber so gering wie möglich zu halten, wurde für die Auswertung stets der niedrigste gemessene Wolframwert verwendet. Die Unterschiede der Sinterauflagen und Temperaturen sind in der Grafik veranschaulicht.

6.6.2. Mapping der Chromcarbide mittels Röntgenemissionsdaten

Für die Aufnahme des Mappings wurde eine Legierung mit einem möglichst hohen Chromcarbidgehalt ausgewählt. Die Auswahl fiel, wie Abbildung 56 zeigt, auf die Legierung HM60 mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,29 wt.%, da diese die meisten Chromcarbide aufwies, ohne bereits Graphitausscheidungen zu haben.

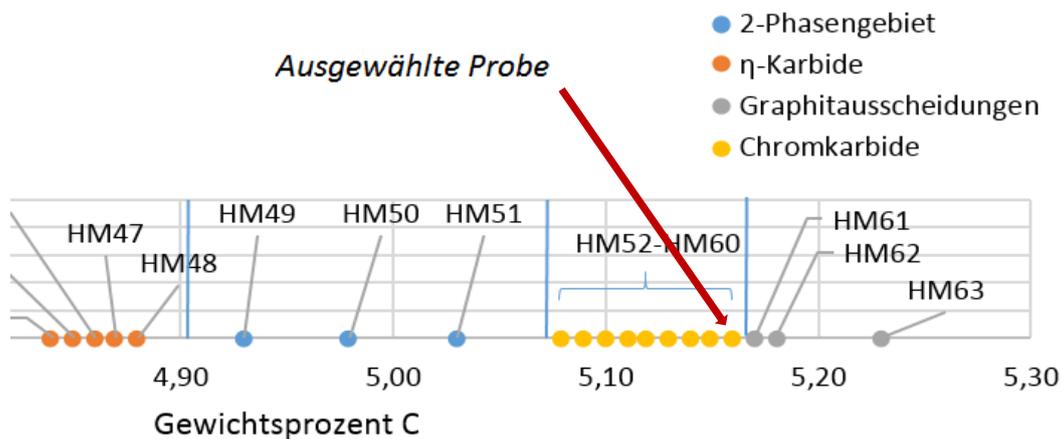


Abbildung 56: Ausgewählte Probe (HM60) für das Mapping

Die Ergebnisse zeigen, dass es, sobald die Löslichkeit von Chrom im Binder überschritten wird, zu feinverteilten Chromcarbidausscheidungen kommt. Diese Ausscheidungen sind also eine Funktion des Kohlenstoffgehalts. Sie sind in der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (Abbildung 57, links) nicht zu sehen und werden erst vereinzelt im Wolfram-Eisen-Chrom-Mapping (Abbildung 57, Mitte) sichtbar. Erst im Chrom-Mapping (Abbildung 57, rechts) sind die Chromcarbide deutlich zu sehen.

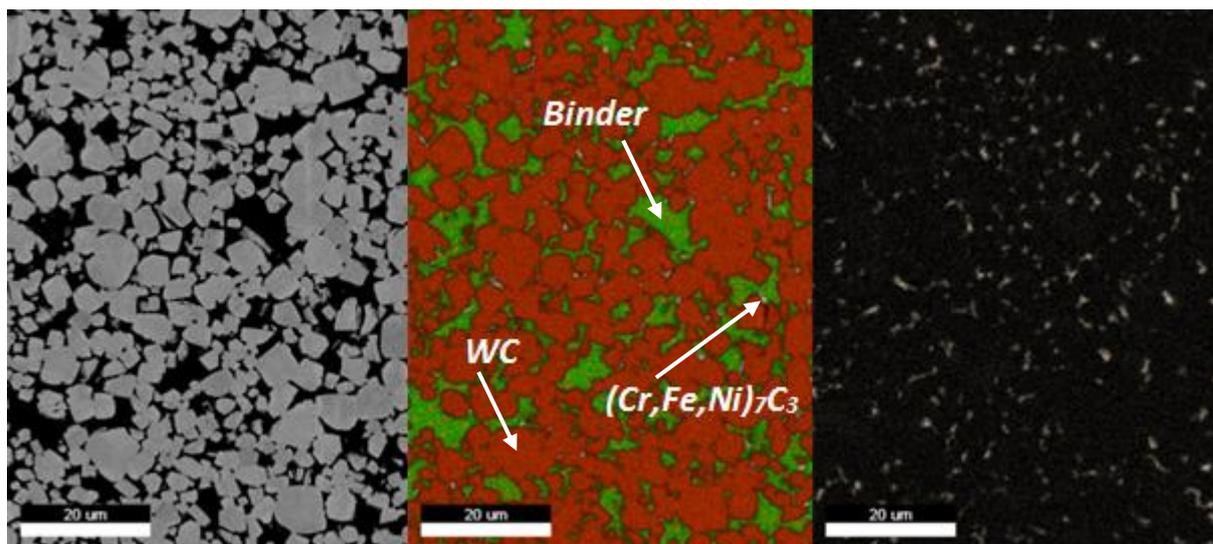


Abbildung 57: REM-Aufnahme von HM60 mittels BSE (links), Chrom-Mapping (Mitte) und Wolfram-Eisen-Chrom Mapping Mischbild (rechts)

6.6.3. Analyse der Chromcarbidausscheidungen

Für die Analyse der Chromcarbidausscheidungen wurde eine polierte Probe mit hohem Anteil an Chromcarbiden (HM59) 30 Sekunden nach Murakami geätzt und am Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. Abbildung 58). Die Ätzung führte teilweise zum Herauslösen der Chromcarbide, weshalb sie in der REM-Aufnahme etwas dunkler als der Binderbereich erscheinen.

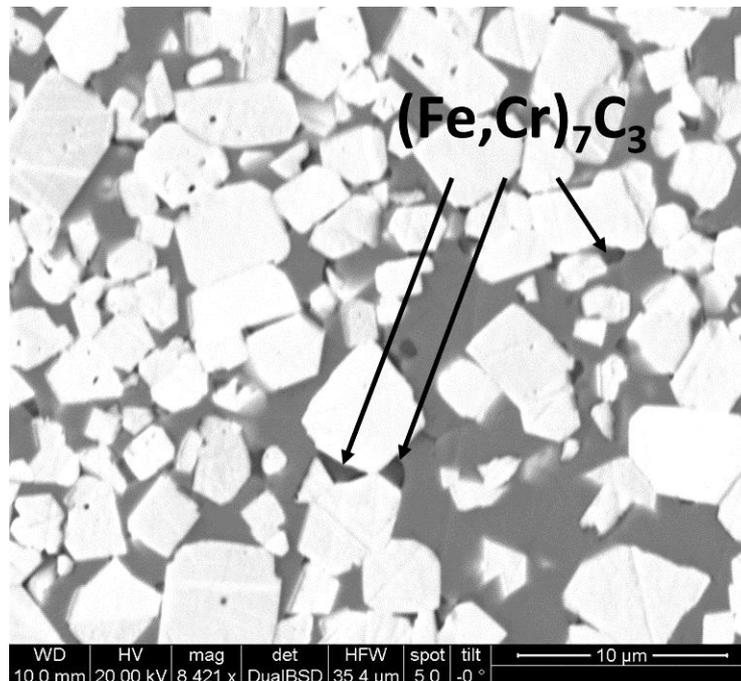


Abbildung 58: REM-Aufnahme von HM59 mittels BSE

Die Ergebnisse der Analyse aus dem EDAX Spektrum sind aus Tabelle 21 zu entnehmen. Aufgrund der geringen Phasengröße war eine Messung ohne Miterfassung von WC nicht möglich, weshalb das Wolframsignal für die Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Dies resultierte gleichzeitig in einen zu hohen gemessenen Kohlenstoffgehalt, da sich die Miterfassung von C aus dem WC nicht vermeiden ließ. Zusätzlich musste auch die Miterfassung des Binders berücksichtigt werden, weshalb die gemessenen Eisen- und Nickel-Werte in der Chromcarbidgephase etwas geringer sein müssen.

Tabelle 21: Analyse der $(Cr,Fe,Ni)_7C_3$ -Phase

Element	Gew%	Atom %
C K	12,2	38,7
Cr K	37,6	27,5
Fe K	42,2	28,7
Ni K	8,0	5,2

Aus diesen Ergebnisse lässt sich schließen, dass es sich wahrscheinlich um eine $(Cr,Fe,Ni)_7C_3$ -Phase handelt. (Eine genauere Analyse wäre mittels TEM Analyse möglich).

6.7. Bestimmung der Kristallstruktur des Binders

Die Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen der elektrochemisch geätzten Proben zeigt neben der sehr erfolgreichen Herauslösung des Wolframcarbids auch die Kristallstruktur des Binders. Alle Legierungen haben einen austenitischen Binder (γ -Eisen). Wie in Abbildung 59 zu sehen ist, wurde das Wolframcarbid auf 1,43 % herausgelöst. Hierbei handelte es sich um ein Stück der Legierung HM7 mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 4,86 m%, welche 24h elektrochemisch geätzt wurde.

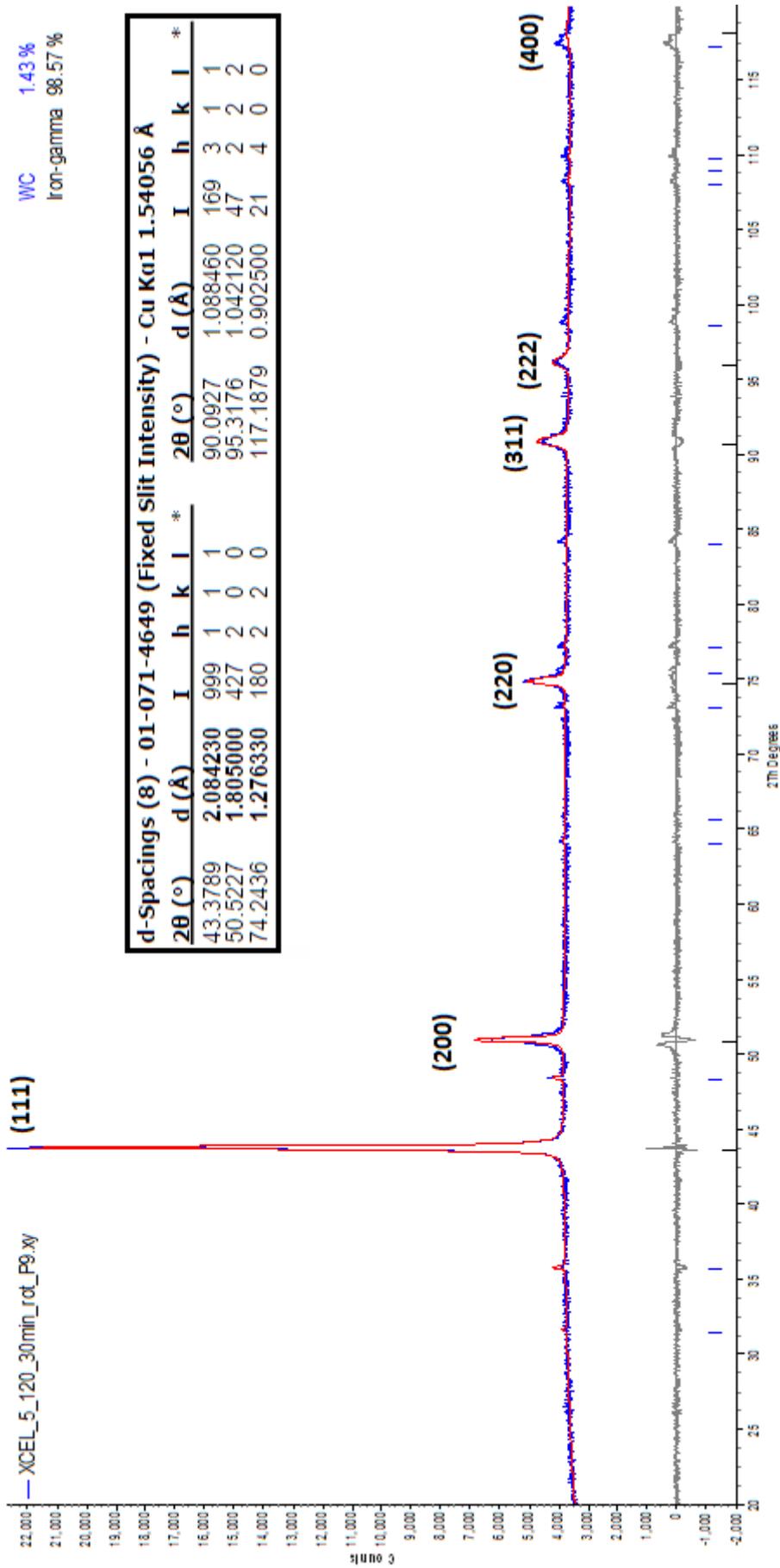


Abbildung 59: Diffraktogramm von HM7 nach 24 stündiger elektrochemischer Ätzung

6.8. Potentiodynamische Messungen

Zur Auswertung der potentiodynamischen Messungen wurde je eine der drei erhaltenen Messdurchläufe der Proben verwendet. Da die erste Messung auf Grund der bereits vorhandenen Oxidschicht auf der Oberfläche meist von der zweiten und dritten Messung abwich, wurde diese von der Auswertung ausgeschlossen. Die Ergebnisse der zweiten oder dritten Messung stimmten gut überein.

Die erhaltenen Ströme mussten auf die jeweilige Fläche der Proben bezogen werden, wodurch man die Stromdichte in $[A/cm^2]$ erhält (s. Abbildung 60). Das Ruhepotential und die Probenoberfläche sind in Tabelle 22 gegeben.

Tabelle 22: Ruhepotential und Probenoberfläche von HM8 und HM50

Legierung	Binder	Ruhepotential [V] ¹³	Oberfläche [cm ²]
HM8	FeNi	-0,23	0,25
HM50	FeNiCr	-0,23	0,38

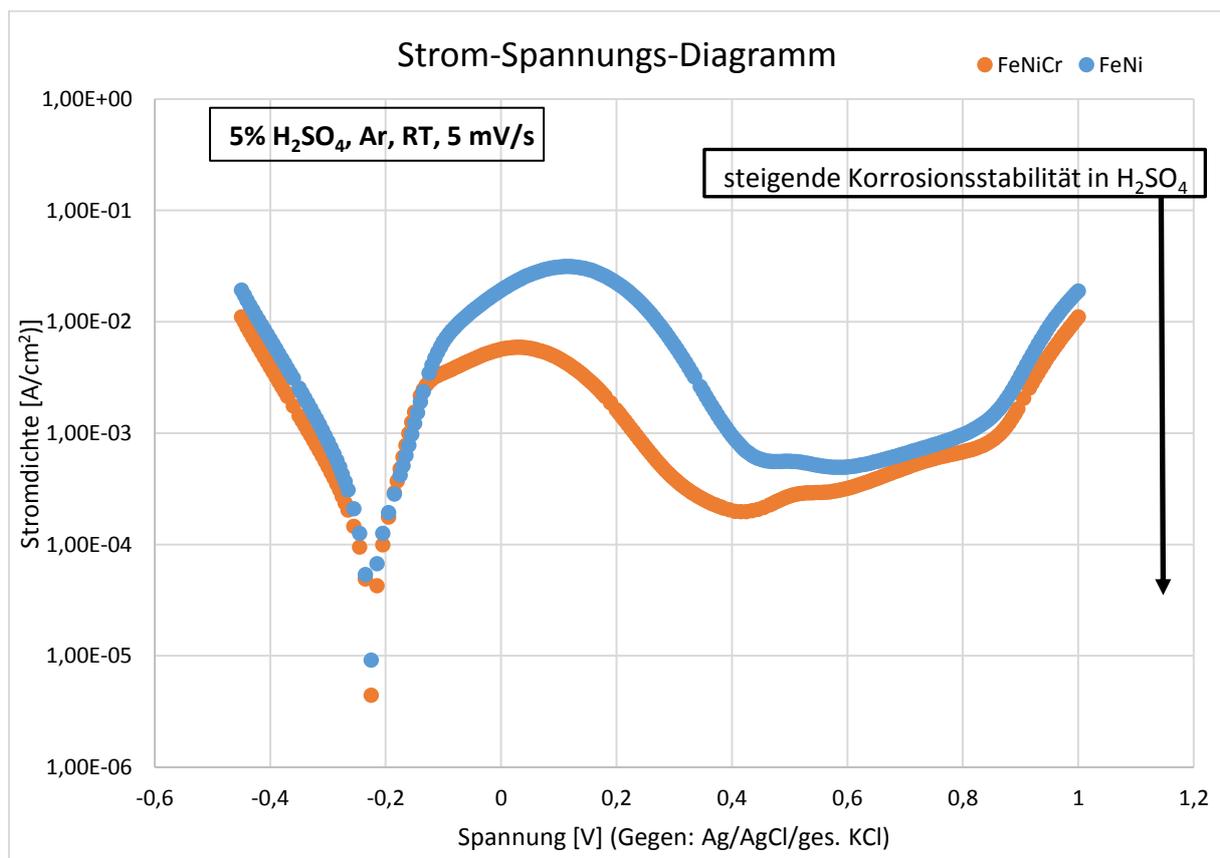


Abbildung 60: Strom-Spannungs-Diagramm der WC-FeNi Legierung (HM8) und WC-FeNiCr Legierungen (HM50)

¹³ Gemessen gegen Ag/AgCl/ges. KCl

6.9. Kohlenstoffanalyse

Um sich einen Überblick über den Verlust von Kohlenstoff während des Herstellungsprozesses der Legierungen zu verschaffen, wurden die gesinterten Legierungen zu feinen Pulvern gemahlen und ihr Kohlenstoffgehalt gemessen. Des Weiteren wurden ungesinterte Pulver der gleichen Legierungen ebenfalls analysiert. Im Kapitel Diskussion werden die erhaltenen Ergebnisse interpretiert.

6.9.1. WC-FeNi Legierungen mit 20 m% Binder

Für die Kohlenstoffanalyse der WC-20m% FeNi Legierungen wurden die Legierungen HM1, HM2, HM7, HM8, HM10 und HM14 verwendet (s. Abbildung 61).

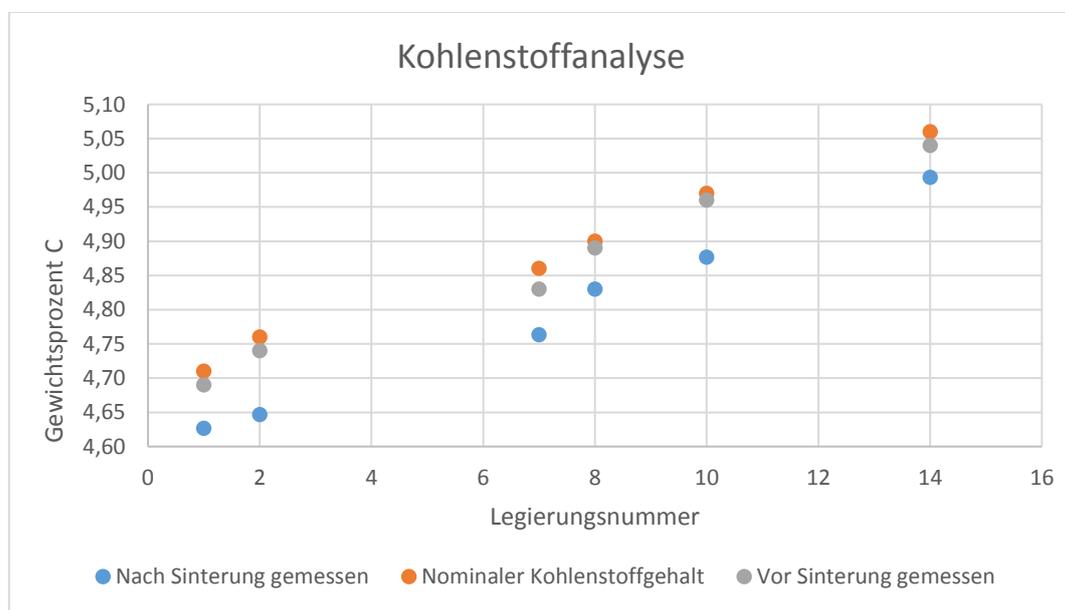


Abbildung 61: Vergleich des gemessenen und nominellen Kohlenstoffgehalts der WC-20m% FeNi Legierungen

Die Unterschiede zwischen den WC-20m% FeNi Legierungen mit nominalem Kohlenstoffgehalt und den vor und nach der Sinterung gemessenen Proben werden im Kapitel Diskussion (7.1.5.) besprochen.

6.9.2. WC-FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% Binder

Für die Kohlenstoffanalyse der WC-20m% FeNiCr Legierungen wurden die Legierungen HM47, HM51, HM56 und HM62 verwendet (s. Abbildung 62).

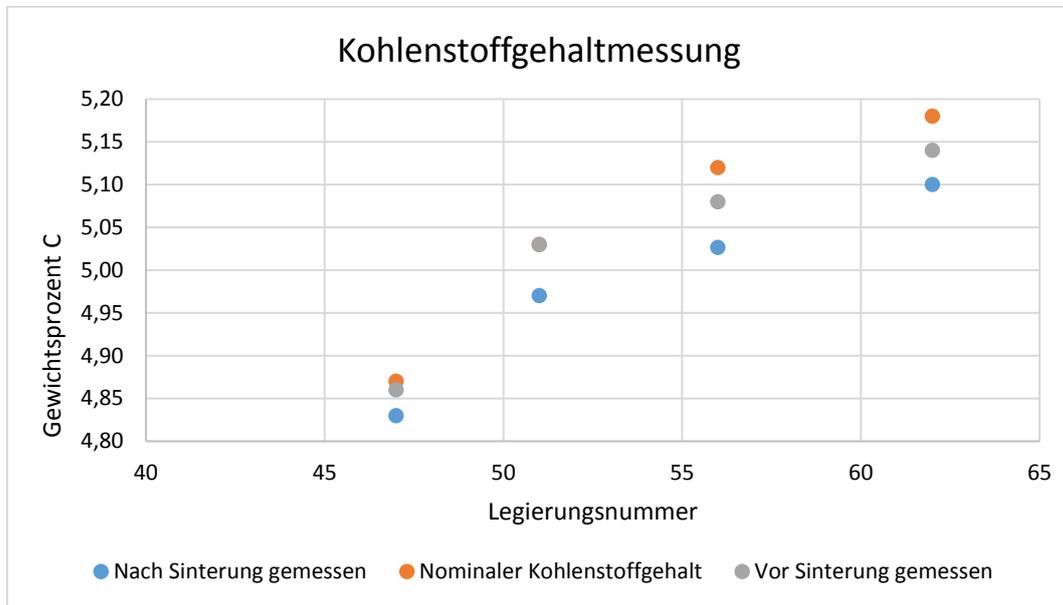


Abbildung 62: Vergleich des gemessenen und nominellen Kohlenstoffgehalts der WC-20m% FeNiCr Legierungen

Die Unterschiede zwischen den WC-20m% FeNiCr Legierungen mit nominalem Kohlenstoffgehalt und den vor und nach der Sinterung gemessenen Proben werden im Kapitel Diskussion (7.2.2.) besprochen.

6.10. Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Um das Schmelzverhalten des Binders und die Primärerstarrungstemperatur der Legierungen zu untersuchen, wurde von sechs ausgewählten WC-20m% FeNi Legierungen eine Differenz-Thermoanalyse durchgeführt (s. Abbildung 63 bis Abbildung 68). Bei den hierbei verwendeten Proben handelte es sich um ungesinterte Pulver, die kein Presshilfsmittel (Paraffin) beinhalten. Tabelle 23 zeigt Informationen über die Legierungen, deren darin auftretende Phasen und ihre untersuchten Temperaturen. Die aus den Kurven abgelesenen Temperaturen sind in den Abbildung 63 bis Abbildung 68 jeweils als rote Punkte markiert. Die Primärerstarrungstemperaturen waren stets durch genau definierte Punkte aus den Abbildungen ablesbar. Beim Ablesen des Schmelzbegins kam es, abhängig vom Kohlenstoffgehalt, zum „Schleifen“ der Kurve, was das Ablesen der Temperatur erschwerte. Für die Auswertung wurde somit immer jene Temperatur notiert, welche erstmals eine signifikante Abweichung vom bisherigen Kurvenverlauf zeigte.

Tabelle 23: Überblick über die gemessenen DTA-Legierungen

Legierung	Kohlenstoffgehalt [m%]	Phasen*	Schmelzbeginn [C°]	Primärerstarrung [C°]
HM1	4,71	WC, FeNi, η -Carbid	1377	1387
HM2	4,76	WC, FeNi, η -Carbid	1380	1388
HM7	4,86	WC, FeNi	1370	1387
HM8	4,91	WC, FeNi	1370	1388
HM10	4,97	WC, FeNi	1350	1389
HM14	5,06	WC, FeNi, Graphitaussch.	1335	1389

*: Bei den Phasen handelt es sich um die während der lichtmikroskopischen Untersuchungen auftretenden Phasen der Legierungen HM1, 2, 7, 8, 10 und 14.

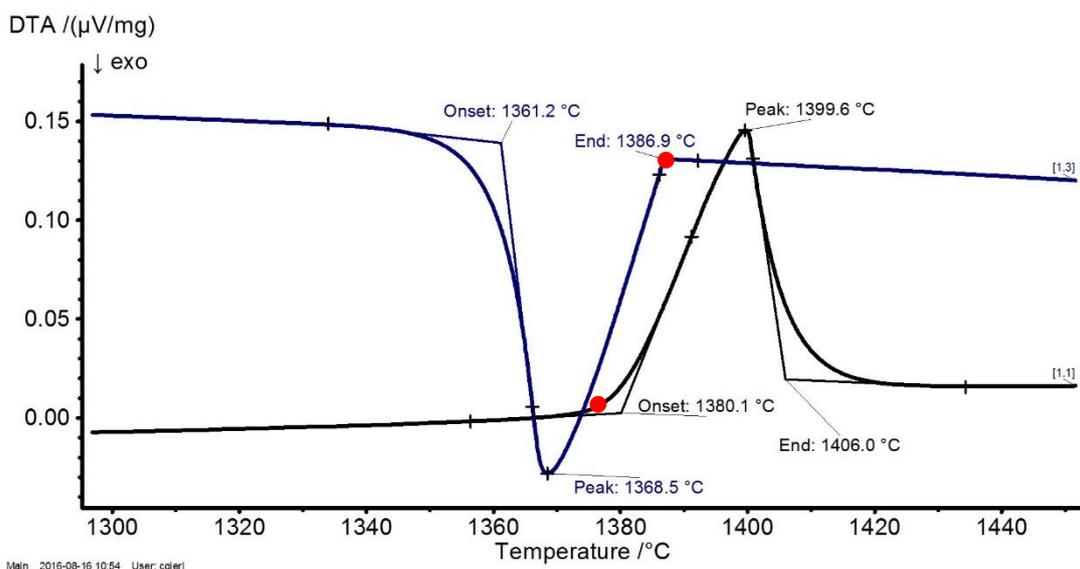


Abbildung 63: DTA-Auswertung von HM1

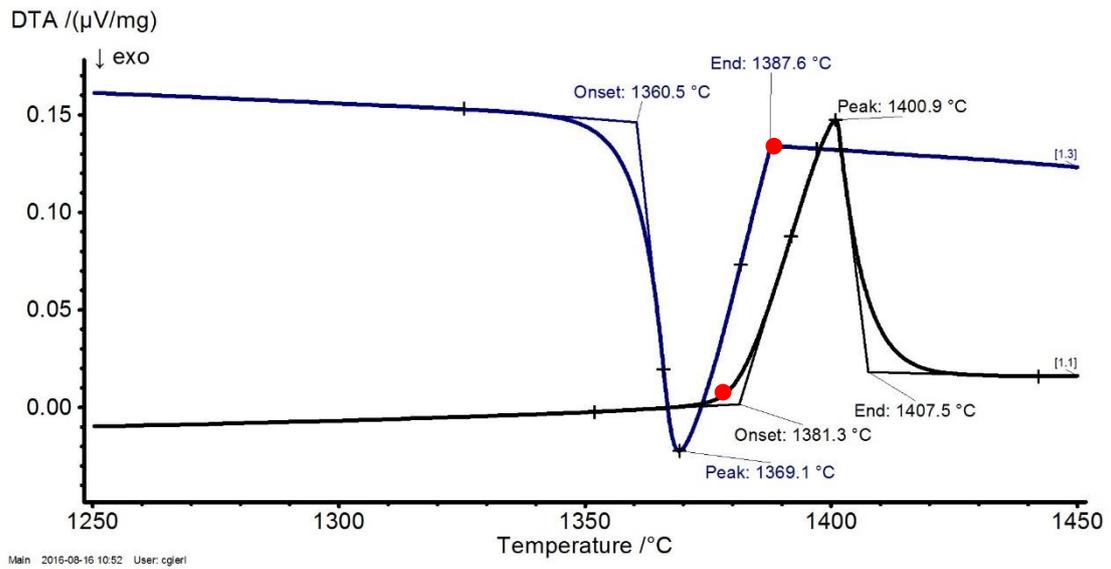


Abbildung 64: DTA-Auswertung von HM2

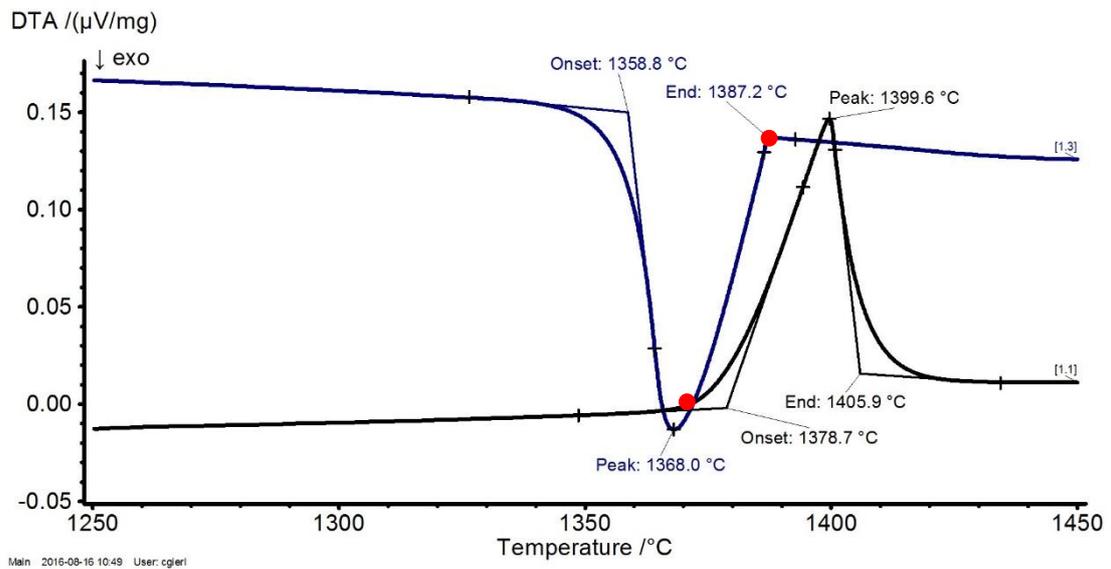


Abbildung 65: DTA-Auswertung von HM7

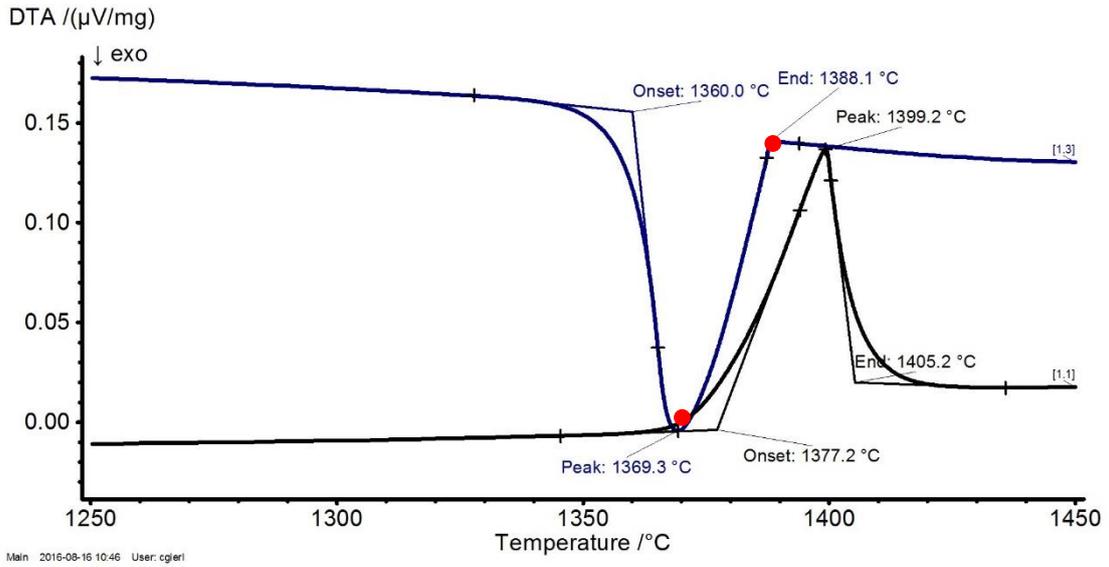


Abbildung 66: DTA-Auswertung von HM8

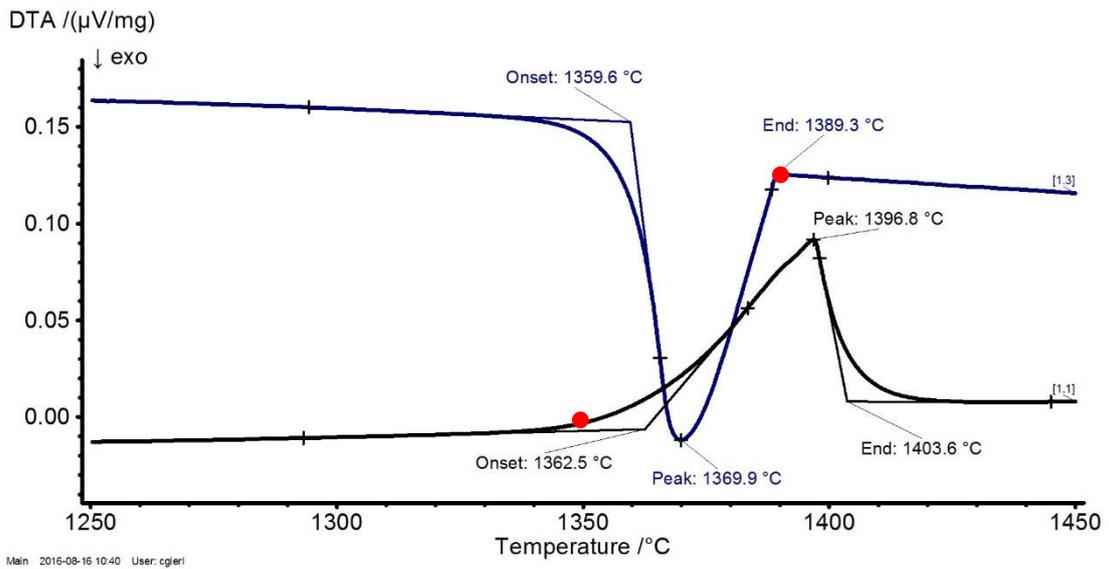


Abbildung 67: DTA-Auswertung von HM10

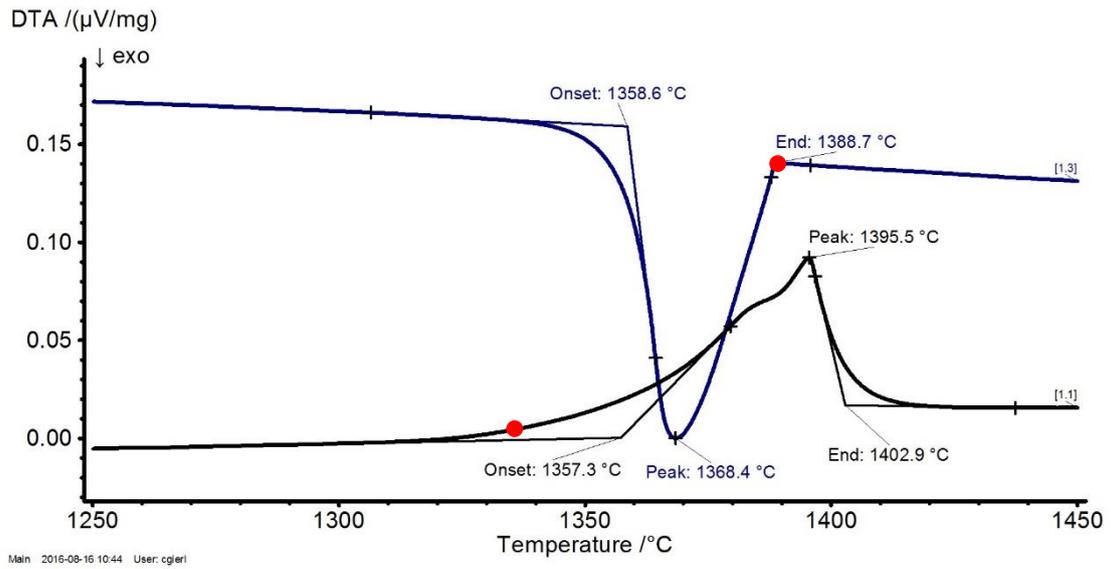


Abbildung 68: DTA-Auswertung von HM14

6.11. Berechnete Phasendiagramme mittels Thermo-Calc

6.11.1. Das WC-FeNi System

Das berechnete WC-20m% FeNi (50:50) Phasendiagramm gibt ein Zweiphasengebiet von 4,89 bis 4,99 m% C und eine daraus resultierende Breite von 0,10 m% C (rot in Abbildung 69) an. Der bei 4,77 m% C liegende grün markierte Punkt gibt die Grenze des Zweiphasengebiets zum Dreiphasengebiet mit η -Karbiden unterhalb des sogenannten „Dachs“ wieder. So würde sich also das rot markierte Zweiphasengebiet um 0,12 m% C (4,77 bis 4,89) erweitern lassen, woraus sich theoretisch eine Breite von insgesamt 0,22 m% C ergibt (grün in Abbildung 69). Weitere Diskussionen und der Vergleich zum experimentell ermittelten Phasendiagramm wird im Kapitel Diskussion behandelt.

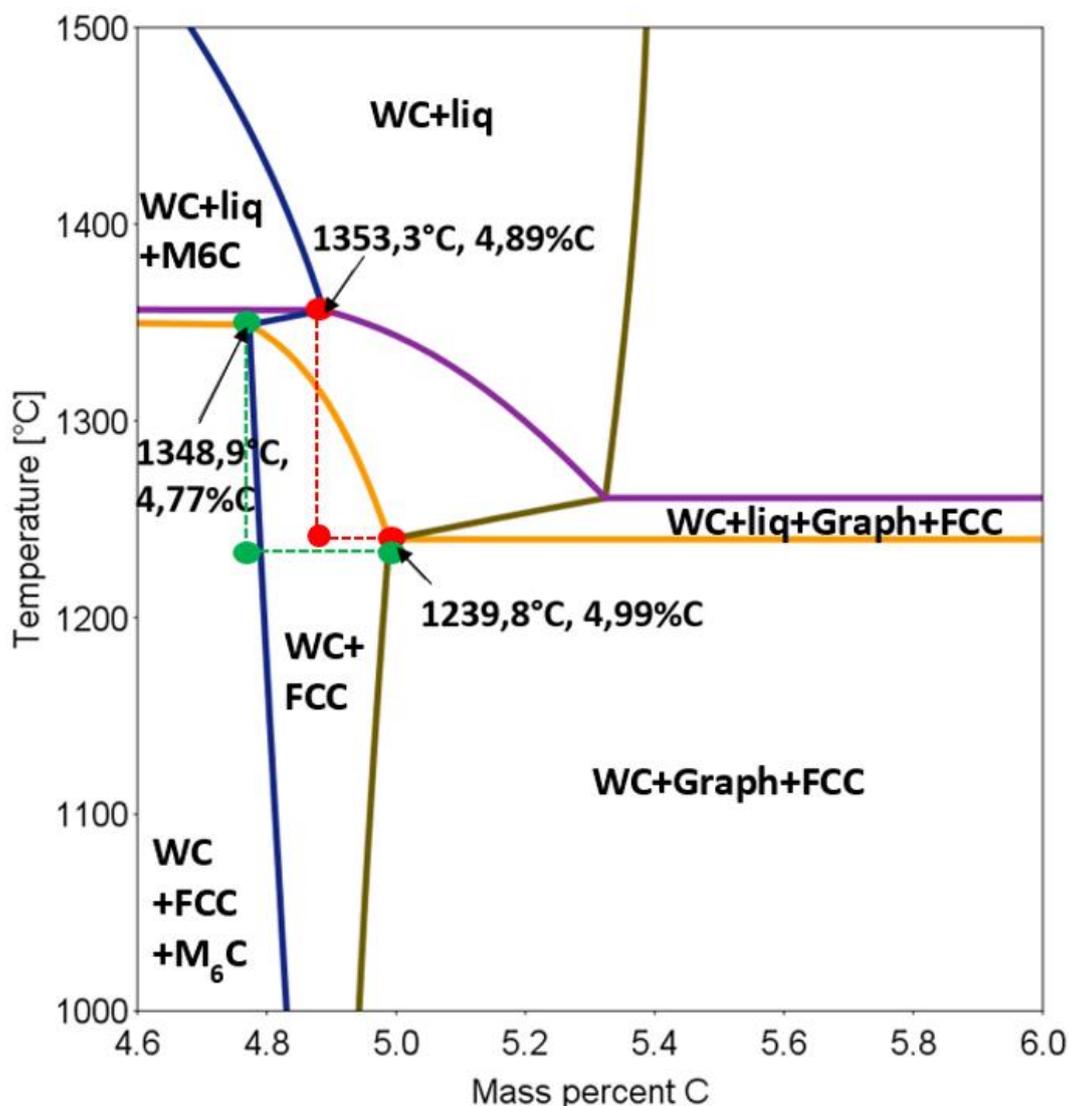


Abbildung 69: Berechnetes WC-20m% FeNi Phasendiagramm

Im berechneten WC-20m% FeNi Phasendiagramm wurden sechs Zusammensetzungen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt ausgewählt und der Verlauf der Wolframlöslichkeit in ihrem Binder (FCC_A1) über ein Temperaturintervall von 1600°C - 0°C berechnet (s. Abbildung 70 bis

Abbildung 72). Die ausgewählten Zusammensetzungen, in Tabelle 24 zu sehen, entsprechen den sechs Legierungen, von welchen die Wolframlöslichkeit im Binder mittels Rasterelektronenmikroskop gemessen wurde. Die hieraus gewonnenen Informationen über die Wolframdifffusion im Binder werden im Kapitel Wolframlöslichkeit im austenitischen FeNi Binder (Seite 193) diskutiert.

Tabelle 24: Berechneter Kohlenstoffgehalt und die Analogen Legierungen

Berechneter Kohlenstoffgehalt [m%]	Analoge Legierung	Phasen
4,71	HM1	WC, FeNi, η -Carbid
4,76	HM2	WC, FeNi, η -Carbid
4,86	HM7	WC, FeNi
4,91	HM8	WC, FeNi
4,97	HM10	WC, FeNi
5,06	HM16	WC, FeNi, Graphitaussch.

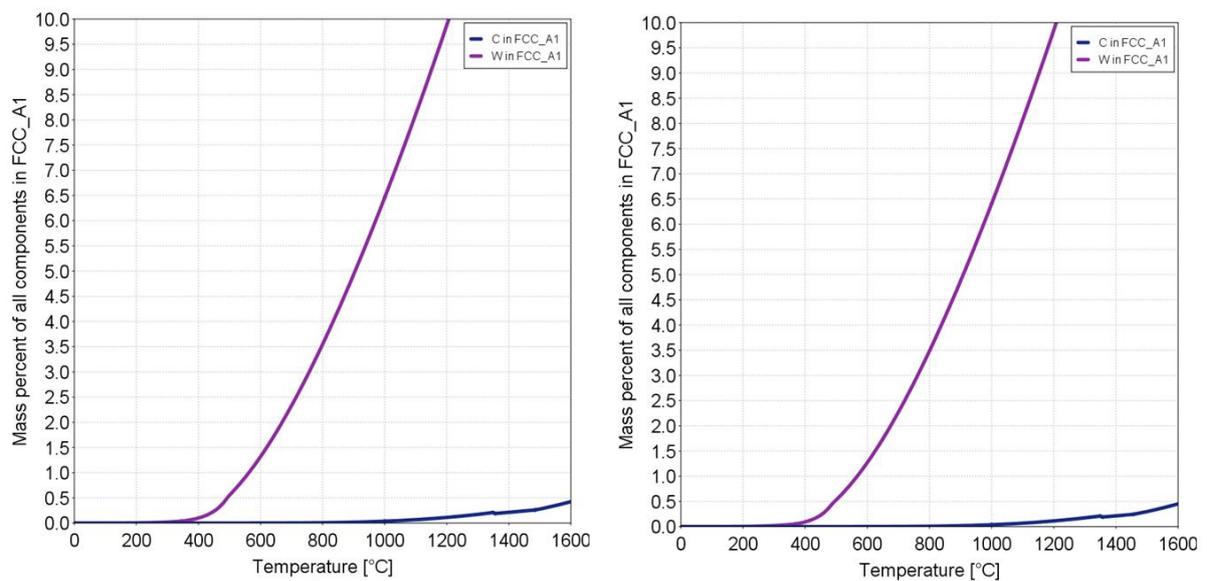


Abbildung 70: Berechnung der Wolframlöslichkeit im Binder zu den analogen Legierungen HM1 (links) und HM2 (rechts)

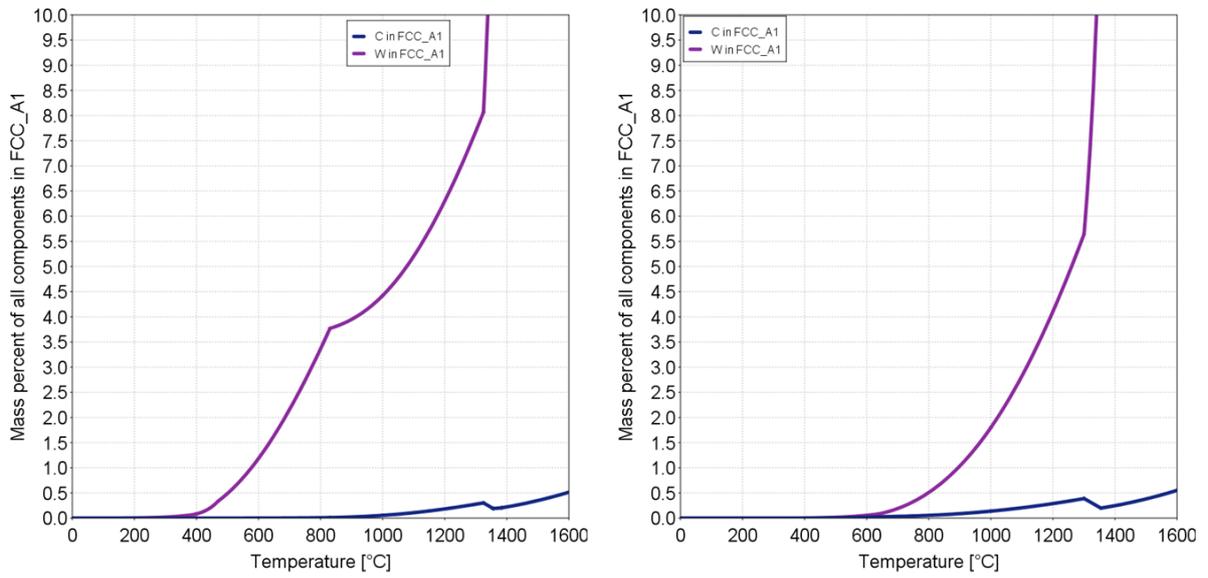


Abbildung 71: Berechnung der Wolframlöslichkeit im Binder zu den analogen Legierungen HM7 (links) und HM8 (rechts)

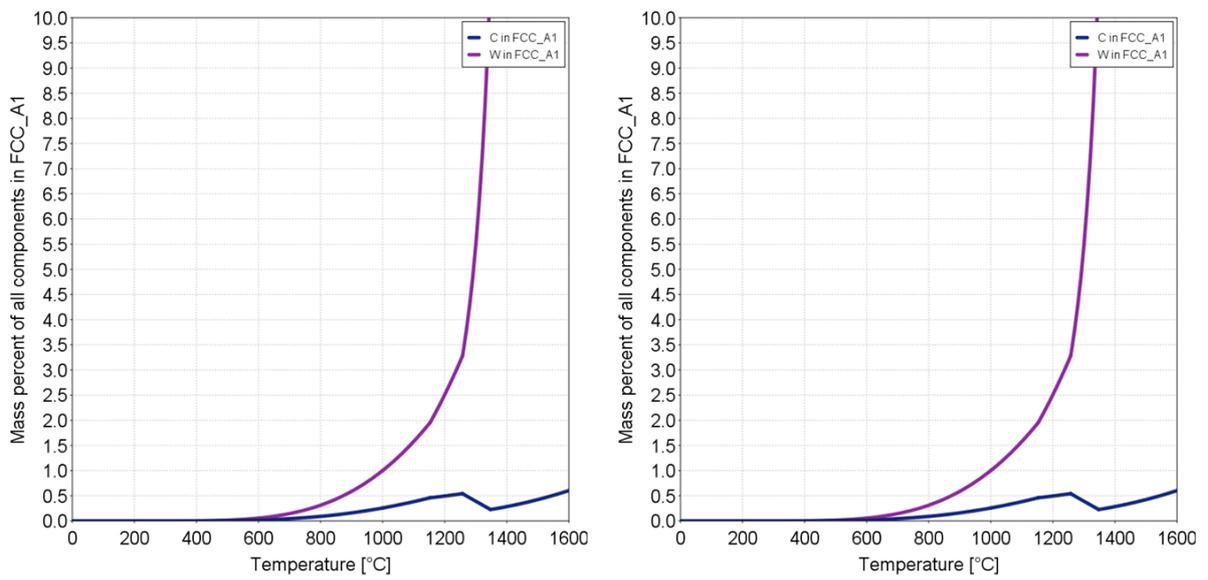


Abbildung 72: Berechnung der Wolframlöslichkeit im Binder zu den analogen Legierungen HM10 (links) und HM16 (rechts)

6.11.2. Das WC-FeNiCr System

Das WC-20m% FeNiCr Phasendiagramm zeigt eine Breite des „sicheren“ Zweiphasengebiets von 0,02 m% C (rot in Abbildung 73). Wird erneut die Grenze vom Zweiphasengebiet zum Dreiphasengebiet mit η -Karbiden bei 4,81 m% C (grün in Abbildung 73) unter dem sogenannten Dach betrachtet, so lässt sich eine theoretische Gesamtbreite von 0,16 m% C ablesen. Dieses ist auf Grund der Bildung der M_7C_3 Phase etwas kleiner als das reine WC-FeNi Zweiphasengebiet (0,22 m% C) aus Abbildung 69. Das hinzugekommene Dreiphasengebiet (WC+FCC+ M_7C_3) zeigt eine Breite von 0,09 m% C. Der Vergleich zum experimentellen Phasendiagramm und weitere Begründungen sind im Kapitel Diskussionen zu finden.

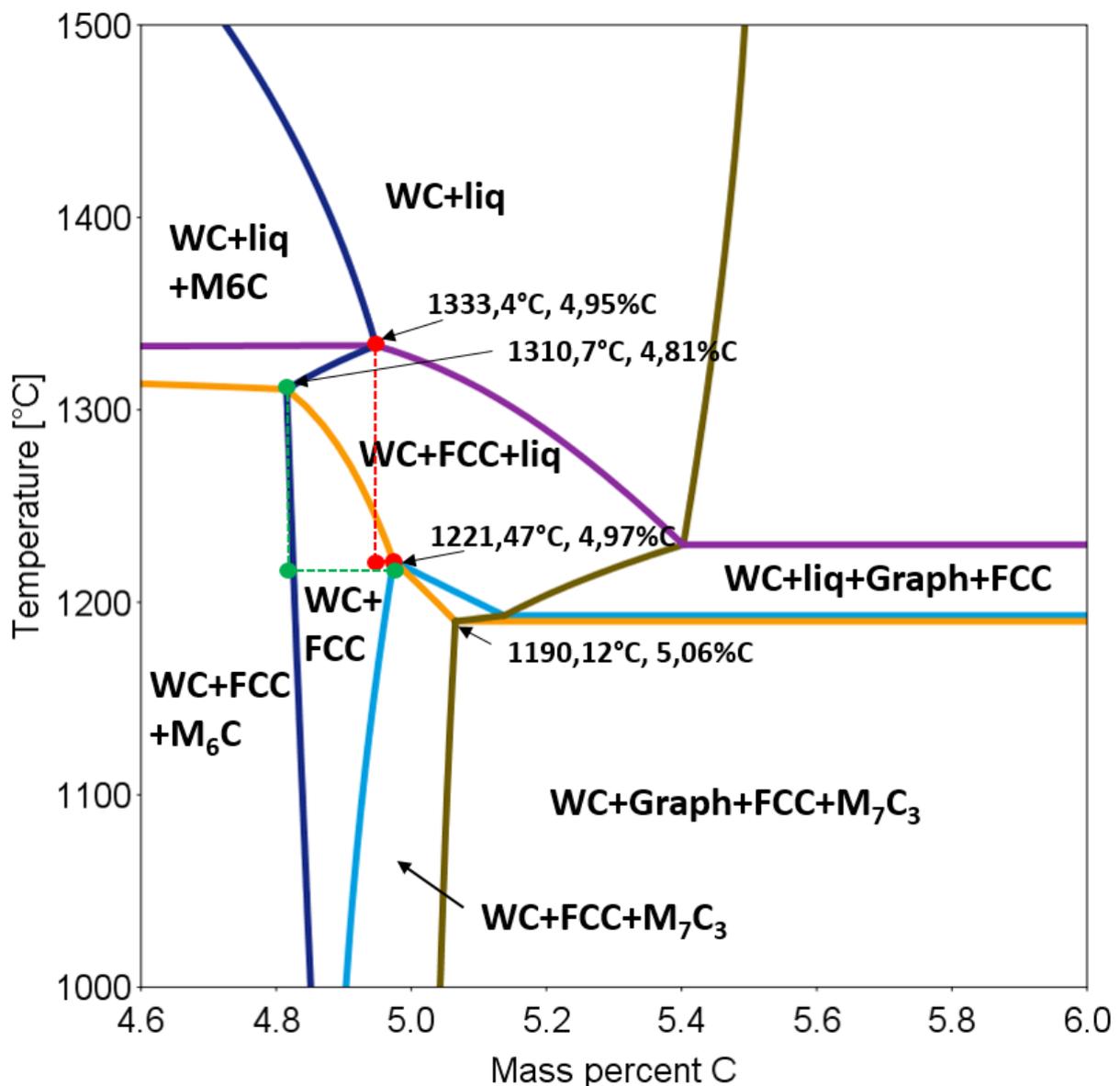


Abbildung 73: Berechnetes WC-20 m% FeNiCr Phasendiagramm mit 19 m% Fe-Ni Binder und 1 m% Chrom

Um sich den Bildungsverlauf der M_7C_3 Phasen im Vergleich zum reinen WC-FeNi System zu veranschaulichen, wurden fünf weitere WC-FeNiCr Systeme berechnet (s. Abbildung 74 – Abbildung 78). In diesen Systemen wurde der Chromzusatz von 0,2 m% bis zu 1,5 m% Chrom variiert, wie aus Tabelle 25 zu entnehmen ist.

Tabelle 25: Zusammensetzung der berechneten WC-FeNiCr Phasendiagramme

WC [m%]	Binder FeNi (50:50) [m%]	Chrom [m%]
80	19,8	0,2
80	19,6	0,4
80	19,4	0,6
80	19,2	0,8
80	18,5	1,5

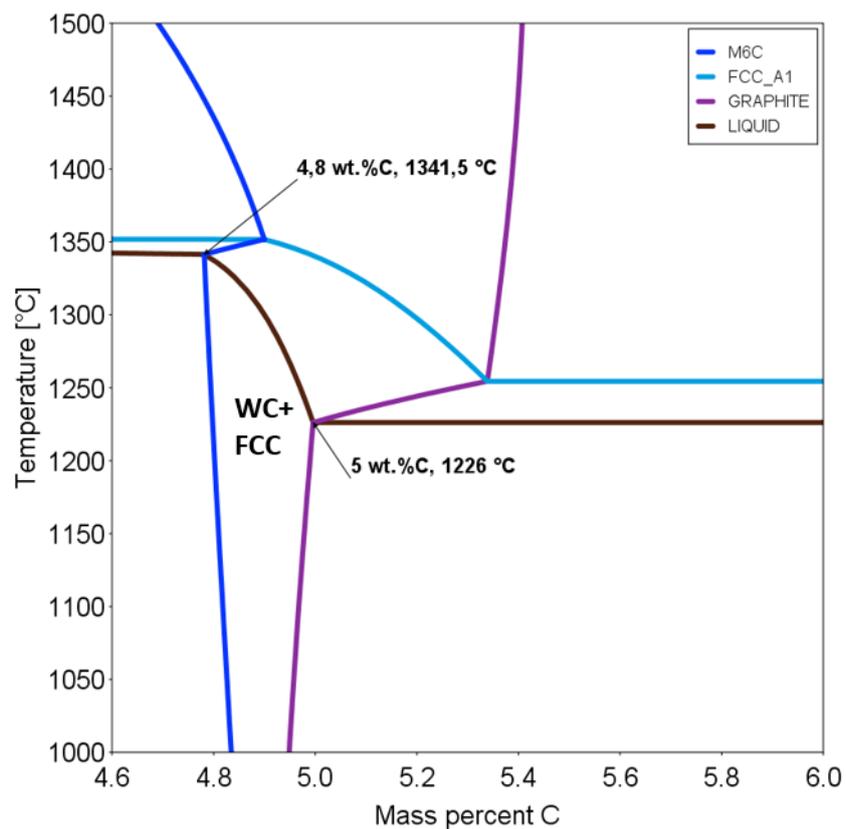


Abbildung 74: Berechnetes WC-FeNiCr Diagramm mit 19,8m% Binder und 0,2 m% Cr

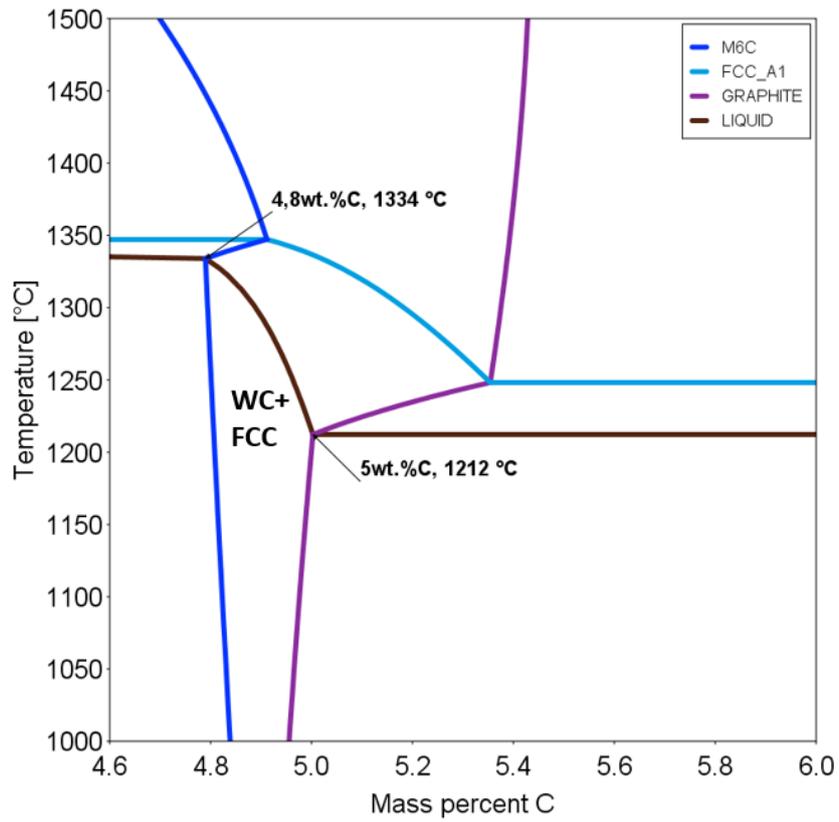


Abbildung 75: Berechnetes WC-FeNiCr Diagramm mit 19,6m% Binder und 0,4 m% Cr

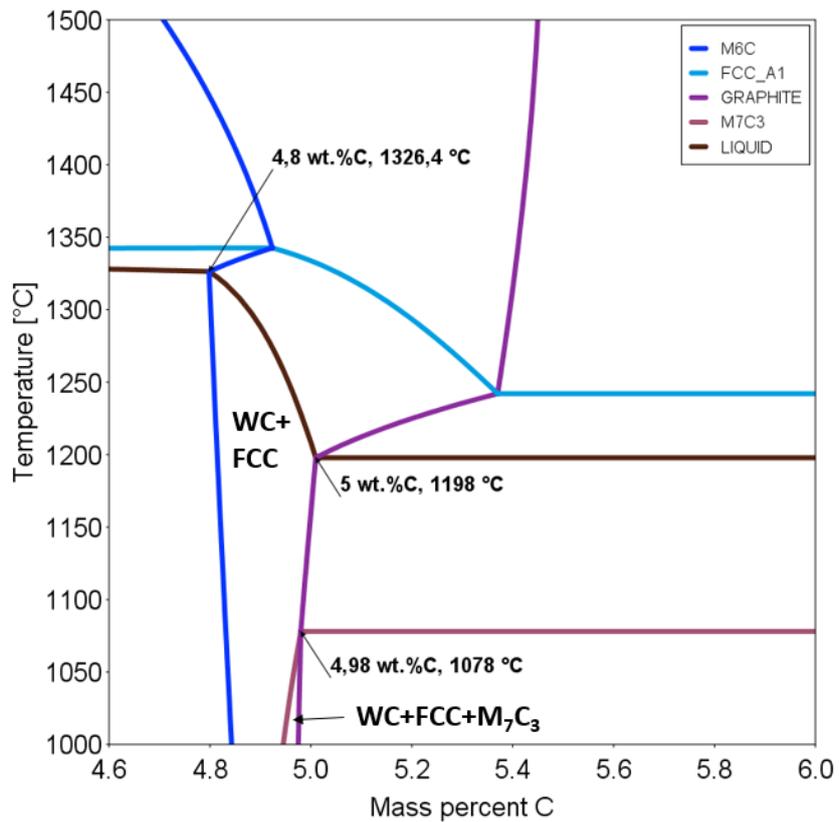


Abbildung 76: Berechnetes WC-FeNiCr Diagramm mit 19,4m% Binder und 0,6 m% Cr

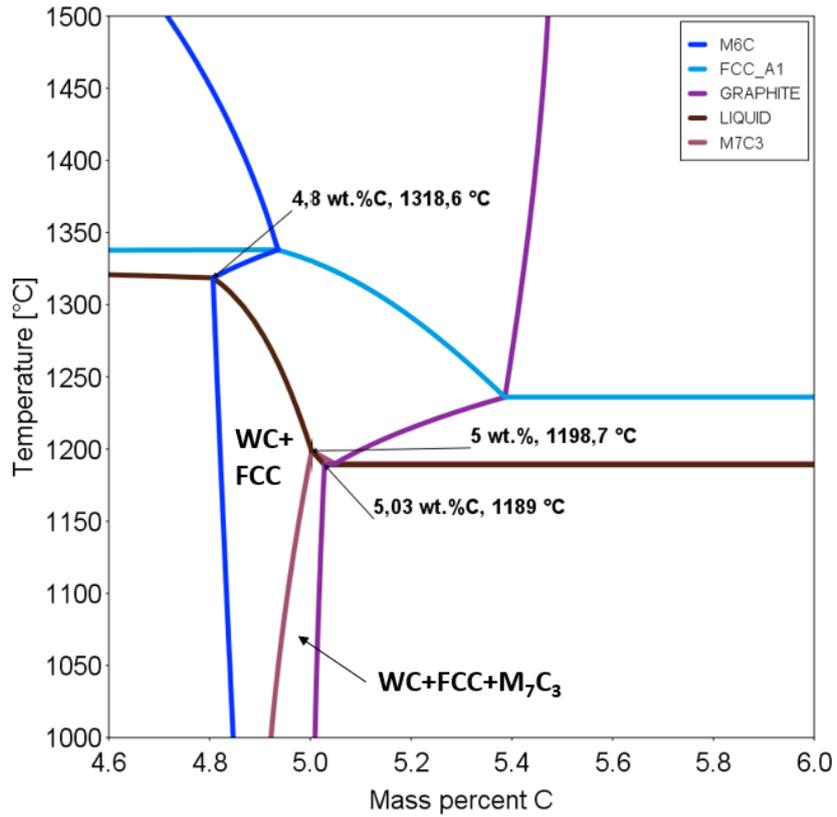


Abbildung 77: Berechnetes WC-FeNiCr Diagramm mit 19,2m% Binder und 0,8 m% Cr

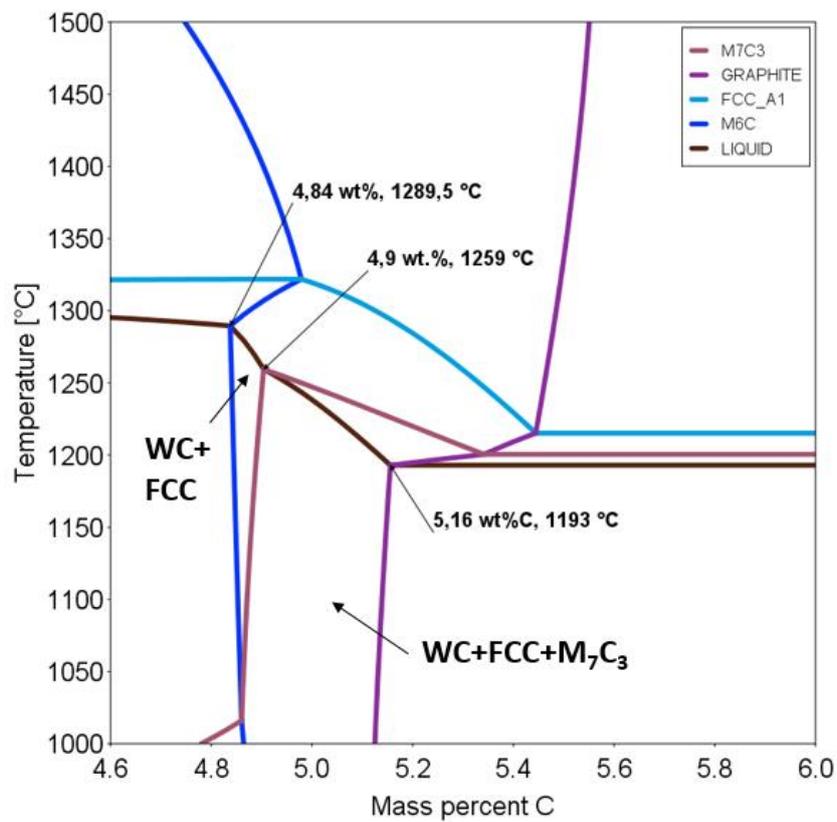


Abbildung 78: Berechnetes WC-FeNiCr Diagramm mit 18,5m% Binder und 1,5 m% Cr

7. Diskussion

7.1. Experimentell bestimmtes Kohlenstofffenster der WC-20m% FeNi Legierungen

Die WC-20m% FeNi Legierungen zeigten sowohl in den lichtmikroskopischen Untersuchungen als auch in ihren physikalischen Eigenschaften über den Verlauf des ermittelten quasibinären Systems schlüssige Ergebnisse. In Abbildung 79 sind die Legierungen nach ihrem nominellen (eingewogenen) Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Wie aus der Legende der Abbildung zu sehen ist, sind Legierungen mit unterschiedlichen Phasen im Gefüge farblich gekennzeichnet. Somit kann die Breite des experimentell bestimmten Kohlenstofffensters, welches blau markiert ist, abgelesen werden.

Die Phasengrenzen vom Dreiphasengebiet mit η -Carbiden zum zweiphasigen Bereich (WC, Binder) liegt zwischen Legierung HM4 mit 4,78 m% C und HM5 mit 4,79 m% C. Auf der kohlenstoffreichen Seite wird die Phasengrenze vom Zweiphasengebiet (WC, Binder) zum dreiphasigen Bereich mit Graphitausscheidungen zwischen Legierungen HM11 mit 4,98 m% C und HM12 mit 4,99 m% C gebildet. Hieraus ergibt sich eine experimentell beobachtete Zweiphasenbreite von 0,20 m% C. Die stöchiometrisch zusammengesetzte Probe WC-20m% FeNi (50:50) liegt mittig im zweiphasigen Bereich und ist im Diagramm als gelber Stern (Asterix) gekennzeichnet.

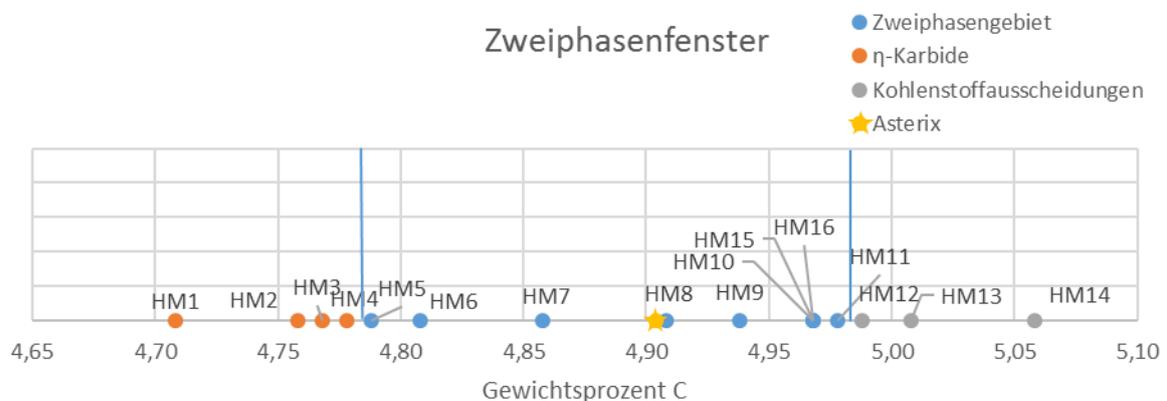


Abbildung 79: Experimentell erarbeitetes Zweiphasenfenster der WC-20m% FeNi Legierungen bei 1400°C auf Al_2O_3 Unterlage

7.1.1. Übergang η -Carbidphase – Zweiphasengebiet

Wird der Phasenübergang zwischen η -Carbidphase und Zweiphasengebiet etwas genauer betrachtet, wird deutlich, dass bei zu geringem Kohlenstoffgehalt η -Carbide gebildet werden, die zunächst über den gesamten Probenbereich verteilt sind. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt treten immer weniger, jedoch größere, dendritisch geformte η -Carbide auf (s. Abbildung 80).

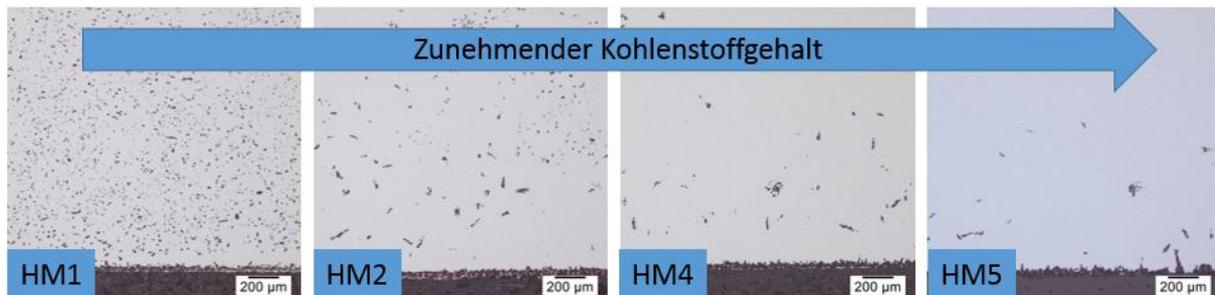


Abbildung 80: Verlauf der η -Carbide von HM1 bis HM4 mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt

HM1 (4,71 m% C) und HM2 (4,76 m% C) liegen mit ihrem nominellen Kohlenstoffgehalt unterhalb von 4,77 m% C, weshalb hier mit η -Carbidausscheidungen zu rechnen war. Bei HM4 und HM5 sollte man sich laut nominellem Kohlenstoffgehalt im überdachten Teil des Zweiphasengebiets (grüner Bereich in Abbildung 81) befinden. Die gebildeten dendritischen η -Carbide in Abbildung 80 können hier durch das sogenannte rot umrandet „Dach“ in Abbildung 81 begründet werden. Da sich die Proben während der Sinterung bei 1400°C (grüne Linie) unterhalb des Daches, also im Dreiphasengebiet (WC, η -Carbide, Schmelze) befanden, lösten sich die η -Carbidkristalle nicht auf, weshalb sie nach dem Abkühlen der Proben im Gefüge vorzufinden waren. Eine Möglichkeit diese Legierungen in zweiphasige Legierungen zu überführen wäre, sie bei ca. 1300°C zu tempern, wodurch die η -Carbid-Kristalle zu WC und Binder zerfallen würden.

Betrachtet man HM7 in Abbildung 81, welche sich bei einer Sintertemperatur von 1400°C im Zweiphasengebiet WC + Schmelze befindet, so sieht man, dass sie während dem Abkühlen das Dach durchwandern muss. Hier könnte es theoretisch auch zur Bildung von dendritischen η -Carbid-Primärkristallen kommen. Diese treten jedoch nicht auf, da die Abkühlgeschwindigkeit zu hoch ist und es somit nicht zur Keimbildung und der damit verbundenen Bildung von η -Carbid-Primärkristallen kommen kann.

Die sichere Zweiphasigkeit einer Legierung ist somit erst ab einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 4,89 m% gegeben, da hier das Dach während dem Abkühlprozess nicht mehr durchwandert wird. HM8 in Abbildung 81 befindet sich mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 4,91 m% bei 1400°C im Zweiphasengebiet WC + Schmelze. Während dem Abkühlen durchwandert die Probe das Dreiphasengebiet (WC + fcc + Schmelze) und „landet“ im gewünschten Zweiphasengebiet (WC + fcc).

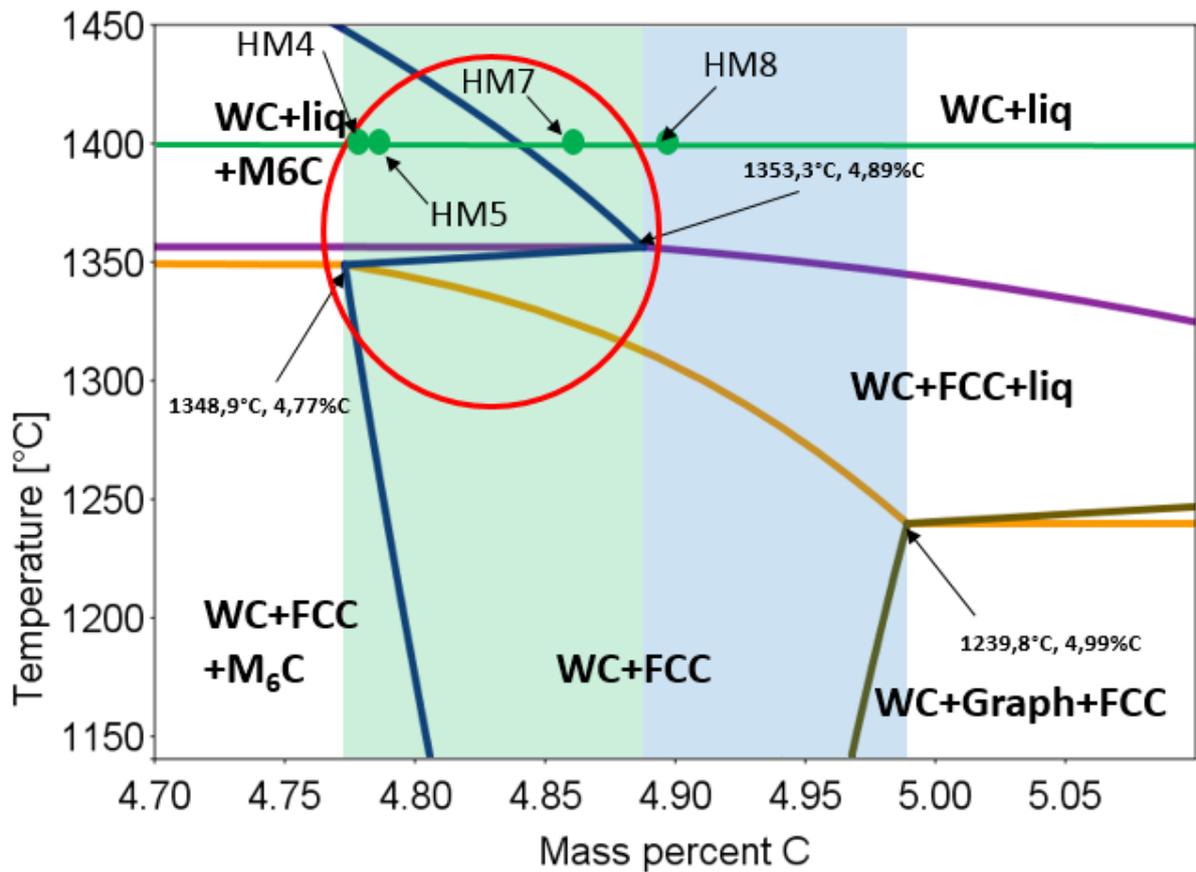


Abbildung 81: Ausschnitt aus dem berechneten WC-20m% FeNi (50:50) Phasendiagramm

7.1.2. Das berechnete und experimentell erarbeitete Kohlenstofffenster im Vergleich

Trägt man das in der Arbeit berechnete Zweiphasengebiet über dem in der Arbeit experimentell bestimmten Zweiphasengebiet gemäß Abbildung 82 auf, so sieht man, dass die Lage des Zweiphasengebiets gut übereinstimmen. Die Breite des gesamten experimentellen Zweiphasengebiets ist mit 0,20 m% C um 0,02 m% kleiner als die des gesamten Berechneten (0,22 m% C).

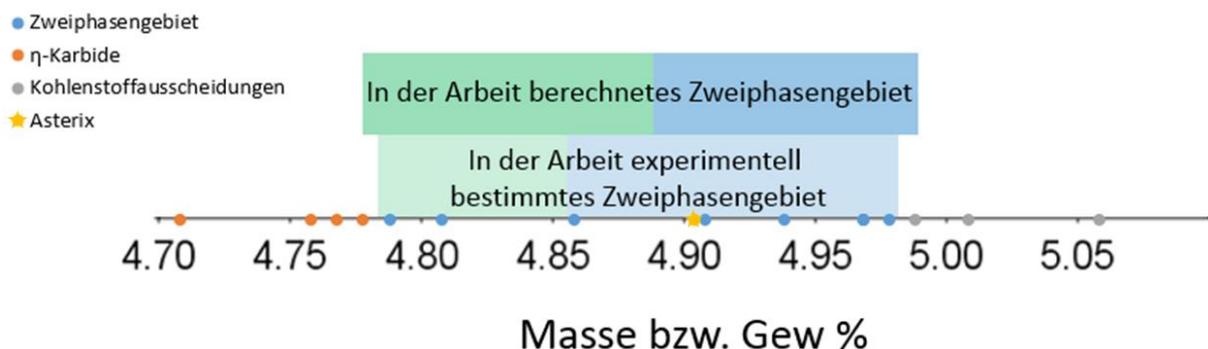


Abbildung 82: Vergleich experimentelles und berechnetes WC-20m% FeNi (1:1) Zweiphasengebiet

In der Praxis stellte sich heraus, dass die Breite des „sicheren“ Zweiphasengebiets (blau in Abbildung 82), bei welchem man stets eine zweiphasige Legierung erhält, größer ist. Dies kann dadurch begründet werden, dass sich bei der gewählten Sintertemperatur von 1400°C einige Proben nur knapp über dem Dach (s. Abbildung 81) befanden. Somit konnte es während des Abkühlprozesses aus reaktionskinetischen Gründen nicht zu Bildung von η -Carbiden kommen und die Legierungen blieben zweiphasig. Dies kann also abhängig von der Sinter- und Abkühltemperatur zur Aufweitung des Zweiphasengebiets führen.

7.1.3. Vergleiche mit der Literatur

Zieht man das Phasendiagramm aus der Literatur (Abbildung 83) zur Hand [13], so sieht man, dass sich der unter dem Dach befindende Teil des Zweiphasengebiets (grün) und das „sichere“ Zweiphasengebiet (blau) von 4,77 -4,99 m% C erstreckt.

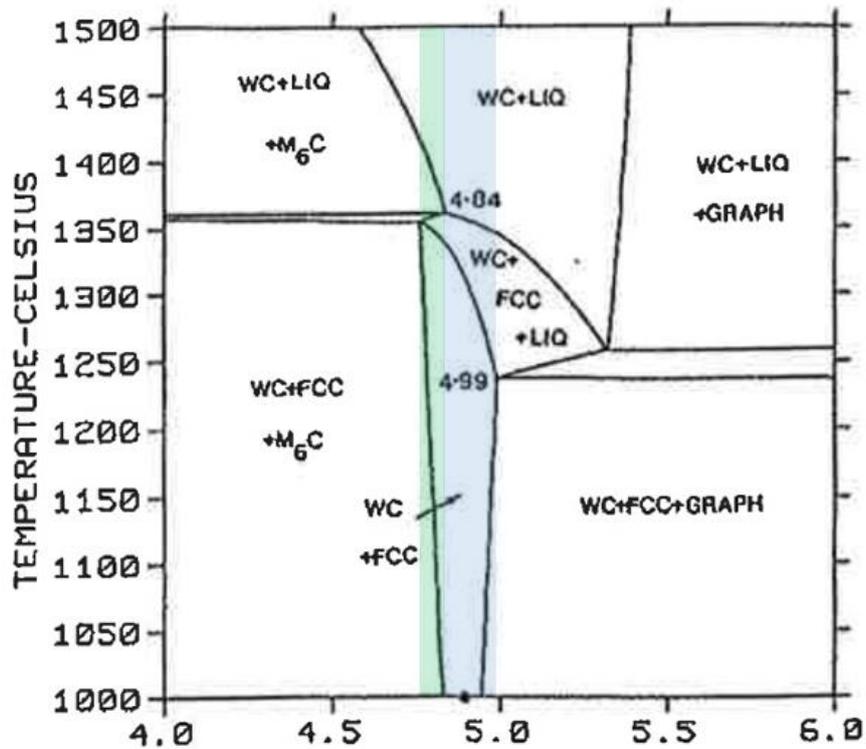


Abbildung 83: WC-20m% FeNi (1:1) Phasendiagramm von Guillermet mit markiertem Zweiphasengebiet [13]

Legt man nun alle drei Zweiphasengebiete übereinander (s. Abbildung 84), so zeigt sich, dass die Breite des Zweiphasengebiets der Literatur sehr gut mit den experimentellen und berechneten Ergebnissen übereinstimmt. Das „sichere“ Zweiphasengebiet (blau) ist um 0,01 m% C größer als beim experimentell Ermittelten, jedoch um 0,05 m% C größer als beim Berechneten.

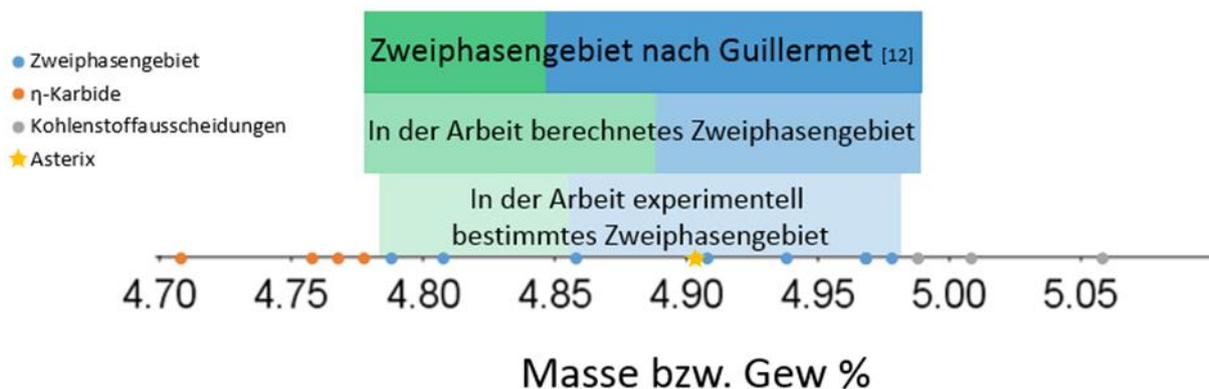


Abbildung 84: Vergleich der erarbeiteten Zweiphasengebiete des WC-20m% FeNi (50:50) Systems mit der Literatur [13]

7.1.4. Lage der mittels DTA gemessenen Schmelzbeginn- und Primärerstarrungstemperaturen der WC-20m% FeNi Legierungen im berechneten Phasendiagramm

Trägt man die gemessenen Schmelzbeginn- und Primärerstarrungstemperaturen der sechs WC-20m% FeNi Legierungen aus Tabelle 23 des Kapitels Differenz-Thermoanalyse (Seite 155) in das berechnete Phasendiagramm ein, sieht man, dass sowohl das Aufschmelzen des Binders (Schmelzbeginn) als auch die Primärerstarrungstemperaturen nicht mit dem berechneten Diagramm übereinstimmen (s. Abbildung 85). Die Werte werden generell zu höheren Temperaturen verschoben.

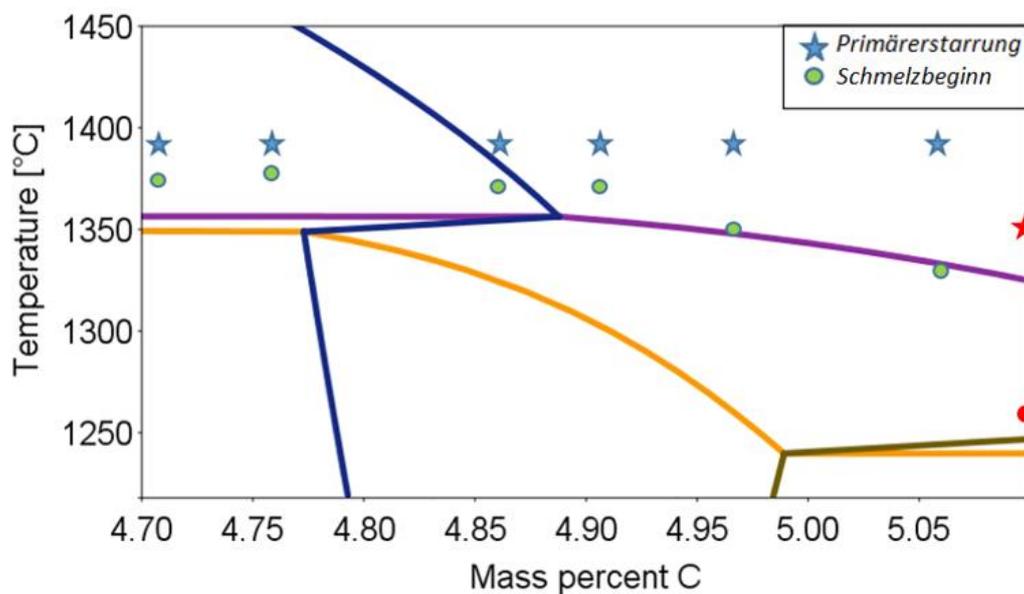


Abbildung 85: Lage der Primärerstarrung und Liquidustemperaturen der DTA Proben im berechneten Phasendiagramm

Dies führte zur Überlegung, dass es während der DTA-Messung zu einem deutlichen Kohlenstoffverlust kam und sich somit die Lage der Proben im Phasendiagramm nach links „verschoben“ hatte. Deshalb wurden die Probenstücke nach der Messung metallographisch präpariert, sodass sie am Lichtmikroskop untersucht werden konnten. Hier zeigte sich, wie in Tabelle 26 ersichtlich ist, dass sogar die Legierung HM8 mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 4,91 m% η -Carbide im Gefüge aufwies.

Tabelle 26: Übersicht über die erwarteten und vorgefundenen Phasen der DTA-Proben

Legierung	nomineller Kohlenstoffgehalt [m%]	Erwartete Phasen	Vorgefundene Phasen
HM1	4,71	WC, FeNi, η -Carbid	WC, FeNi, η -Carbid
HM2	4,76	WC, FeNi, η -Carbid	WC, FeNi, η -Carbid
HM7	4,86	WC, FeNi	WC, FeNi, η -Carbid
HM8	4,91	WC, FeNi	WC, FeNi, η -Carbid
HM10	4,97	WC, FeNi	WC, FeNi
HM16	5,06	WC, FeNi, Graphitaussch.	WC, FeNi

Da bei HM14 nach der DTA Messung keine Graphitausscheidungen im Gefüge zu sehen waren, wurde eine weitere Probe mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,10 m% angefertigt und gemessen. Die Messung (s. Abbildung 86) zeigte einen Schmelzbeginn von ca. 1260°C und eine Primärerstarrungstemperatur von 1355°C. Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts, kam es zu einem deutlichen „Schleifen“ der Kurve. Das Probenstück wurde ebenfalls nach der Messung metallographisch präpariert und am Lichtmikroskop untersucht. Es zeigte sich, dass die Probe Graphitausscheidungen aufwies. Die gemessenen Temperaturen der Probe sind am rechten Rand in Rot in Abbildung 85 zu sehen. Sie liegen im Vergleich zu den bisher gemessenen Proben bei deutlich tieferen Temperaturen, jedoch noch immer über den berechneten Werten.

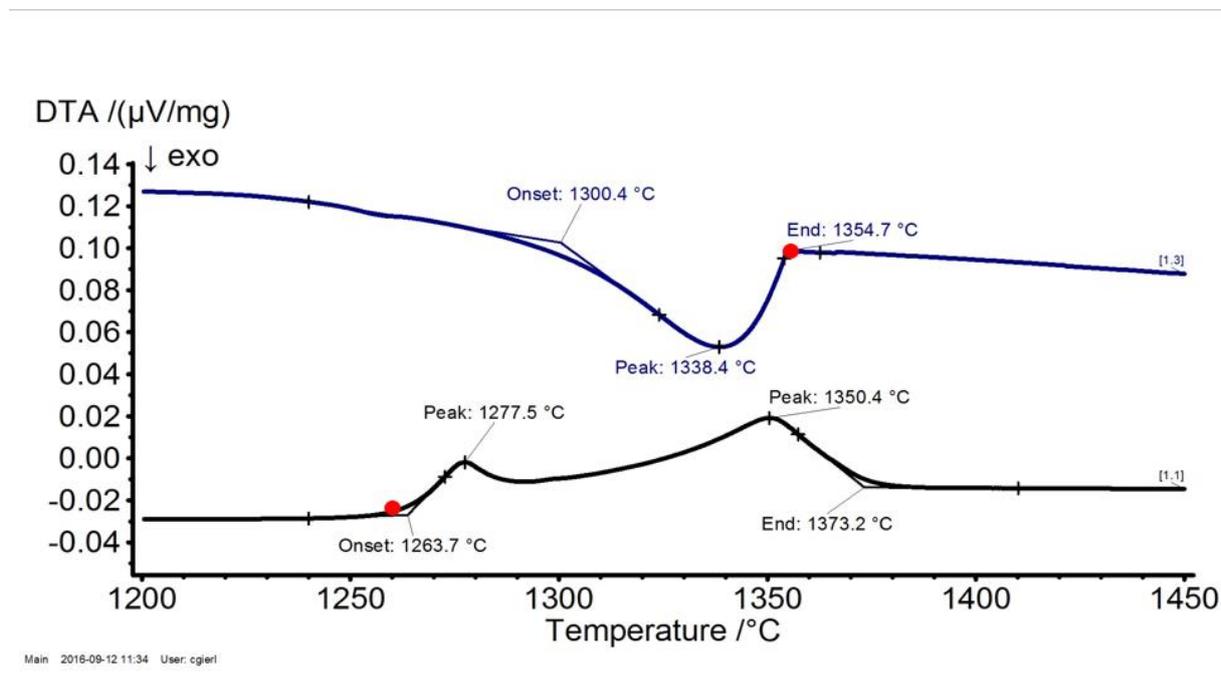


Abbildung 86: DTA Messung der WC-20m% FeNi Probe mit 5,10 m% C.

7.1.5. Kohlenstoffanalyse der WC-20m% FeNi Legierungen

Die Kohlenstoffanalysen der WC-20m% FeNi Legierungen zeigten deutliche Unterschiede zwischen nominellem Kohlenstoffgehalt und den gemessenen Werten. Da sowohl Proben vor der Sinterung als auch nach der Sinterung gemessen wurden, konnte nachverfolgt werden, wo wieviel Kohlenstoff verloren ging. Betrachtet man Tabelle 27, so sieht man, dass der durchschnittliche Verlust an Kohlstoff während der Einwaage und dem Mahlvorgang (vor Sinterung) 0,02 m% C beträgt, während der Verlust durch die Sinterung bei 0,07 m% C lag. Hieraus ergibt sich ein durchschnittlicher Gesamtverlust an Kohlenstoff von 0,09 m%.

Tabelle 27: Differenz zum nominalen Kohlenstoffgehalt der WC-FeNi Legierungen

	HM1	HM2	HM7	HM8	HM10	HM16	Mittelwert
Vor Sinterung	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
Nach Sinterung	0,08	0,11	0,1	0,07	0,09	0,07	0,09

Somit würde es laut Kohlenstoffanalyse zu einer deutlichen Verschiebung des Zweiphasengebiets kommen (s. Abbildung 87). Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Messungen von Hartmetallen mit einem Messfehler von +/- 0,02 m% behaftet sind.

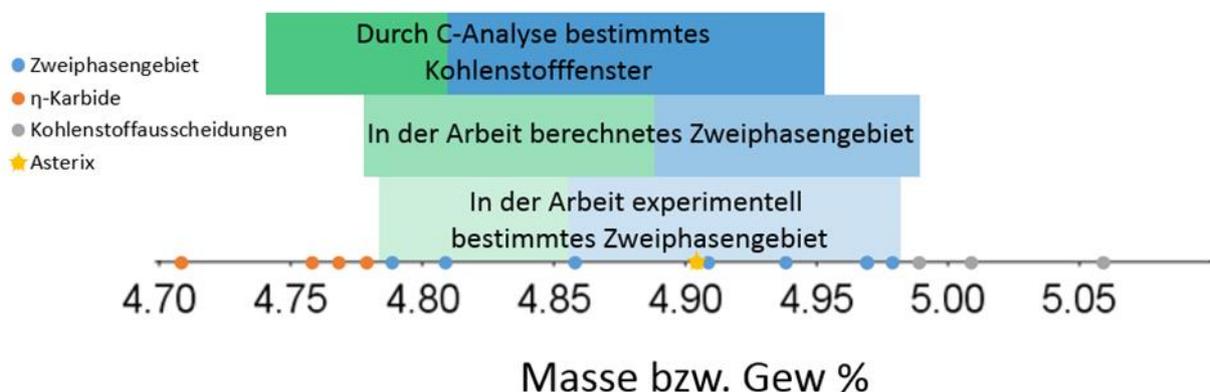


Abbildung 87: Vergleich des erarbeiteten/berechneten Zweiphasengebiets mit dem mittels C-Analyse gemessenen Zweiphasengebiet

7.1.6. Vergleich der berechneten WC-FeNi / WC- Co Phasendiagramme mit 20 m% Binder

Das berechnete WC-20m% Co Phasendiagramm in Abbildung 88 zeigt ein „sicheres“ Zweiphasengebiet von 4,65 – 4,90 m% C, woraus sich eine Zweiphasenbreite von 0,25 m% C ergibt. Der sich unter dem „Dach“ befindende Teil des Zweiphasengebiets erstreckt sich von 4,55 – 4,65 m% C und zeigt eine Breite von 0,10 m% C. Hieraus ergibt sich eine theoretische Gesamtbreite des Zweiphasengebiets von 0,35 m% C.

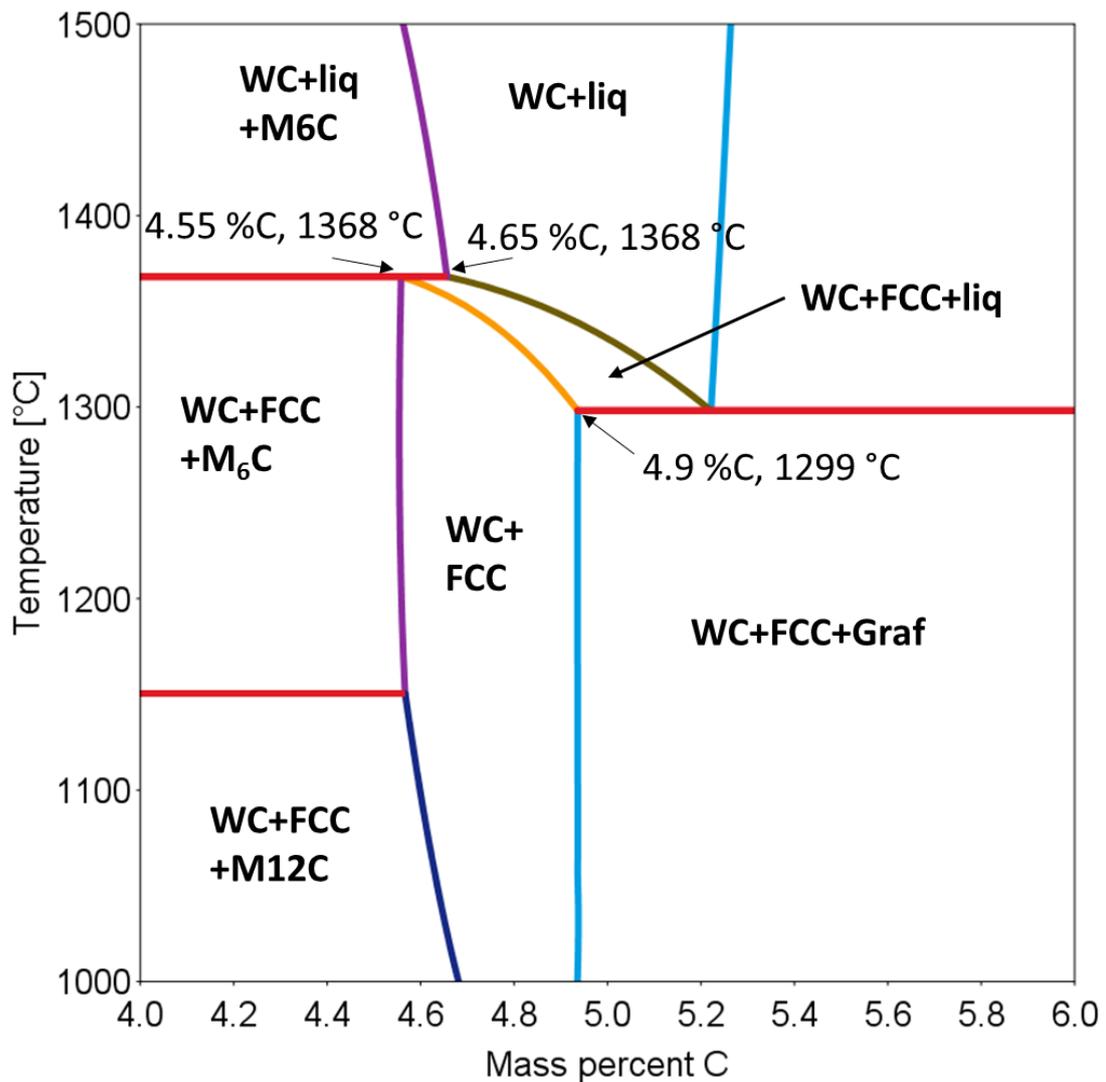


Abbildung 88: Berechnetes WC-20m% Co Phasendiagramm

Vergleicht man nun das WC-20m% Co mit dem WC-20m% FeNi Phasendiagramm (Abbildung 89), so sieht man auf den ersten Blick, dass das Zweiphasengebiet des WC-Co Systems deutlich breiter ist, als das des WC-FeNi Systems. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass das „sichere“ (unüberdachte) Zweiphasengebiet im Verhältnis zum überdachten Teil des Zweiphasengebiets im WC-Co System deutlich größer ist, als im WC-FeNi System. Somit ist für die Herstellung eines WC-20m% Co Hartmetalls ein breites Kohlenstofffenster (0,25 m% C) gegeben, was für die Zweiphasigkeit einer Legierung garantiert.

Betrachtet man jedoch das Dreiphasengebiet WC + FCC + Schmelze im WC-Co System, so sieht man, dass dieses deutlich flacher als im WC-FeNi System ist. Für die Praxis bedeutet dies, dass eine WC-20m% Co Legierung die sich während der Sinterung unterhalb (oder knapp oberhalb) des Daches befindet beim Abkühlen nur sehr kurz das schmale Dreiphasengebiet WC + FCC + Schmelze durchwandert, weshalb sich gebildete (oder nichtaufgelöste) η -Carbide nicht zersetzen können.

Im WC-FeNi System sieht man hingegen, dass hier das Dreiphasengebiet WC + FCC + Schmelze nicht so flach ist. Dies bedeutet, dass eine WC-20m% FeNi Legierung unterhalb (oder knapp oberhalb) des „Daches“ beim Abkühlen deutlich länger das Dreiphasengebiet WC + FCC + Schmelze durchwandert, weshalb hier gebildete η -Carbide zu WC + Binder zerfallen können.

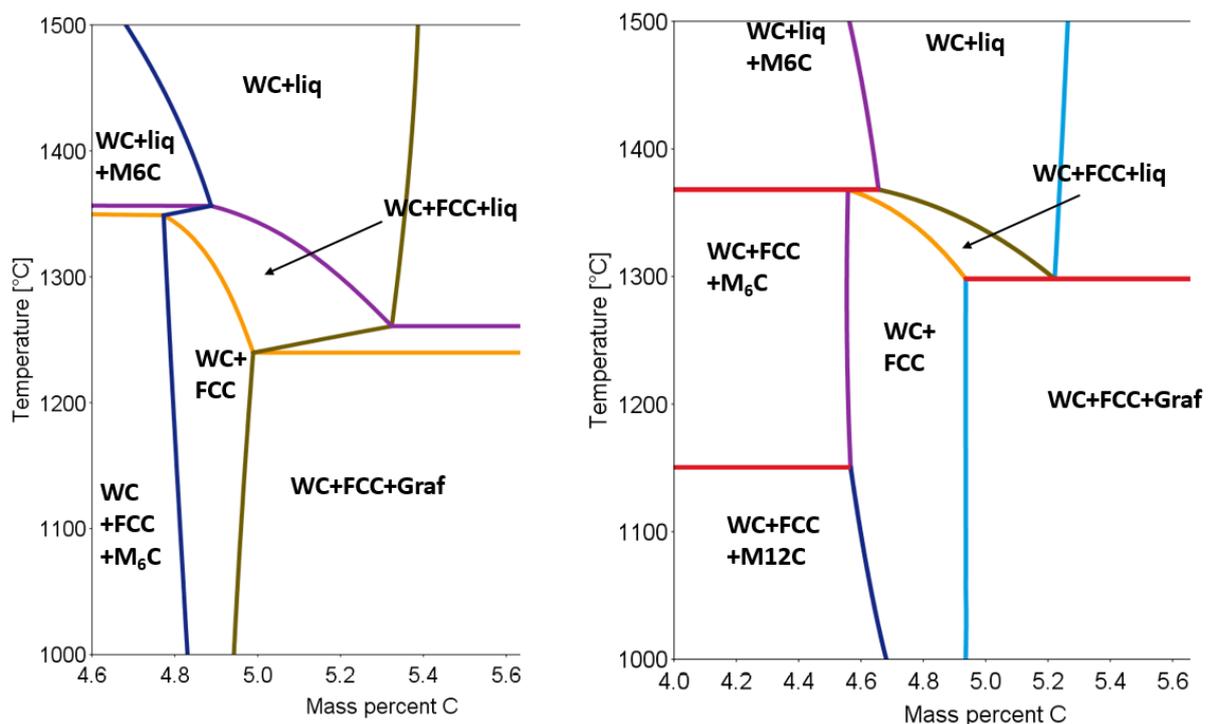


Abbildung 89: Vergleich des WC-20m% FeNi (links) und WC-20m% Co (rechts) Phasendiagramms

Theoretisch betrachtet würde sich also die Herstellung einer WC-20m% Co Legierung unterhalb des Daches als schwierig erweisen, da das Dreiphasengebiet WC + FCC + Schmelze sehr klein ist. Bei einer WC-20m% FeNi Legierung ist dieses deutlich größer und würde die Herstellung einer zweiphasigen Legierung eventuell ermöglichen.

7.2. WC-FeNiCr Legierungen mit 1 m% Chromzusatz und 19 m% Binder

Die Frage, die sich bei der Ermittlung des WC-20m% FeNiCr Phasendiagramms stellte, war, wieviel Chrom sich im FeNi Binder lösen lässt, bis es zur Ausscheidung der M_7C_3 -Phase als Funktion des Kohlenstoffs kommt. Weiters interessant war, wie stark sich das Zweiphasengebiet (WC, Binder) durch die Zugabe von Chrom verkleinern würde.

Die gesamte WC-20m% FeNiCr Legierungsserie wurde bei 1400°C auf Al_2O_3 -Unterlage gesintert. Der Phasenübergang vom η -Carbidbereich zum Zweiphasengebiet wurde experimentell nicht exakt belegt, da Legierung HM48 zwar nahe der Auflagefläche noch viele η -Carbide aufwies, diese aber immer weniger wurden, je mehr man sich von der Auflagefläche entfernte. Da die Legierungen auf Al_2O_3 -Unterlage gesintert wurden, war bei der Legierung am unteren Ende des Zweiphasengebiets (HM49) mit einer lokalen η -Carbidbildung nahe der Auflagefläche zu rechnen. Somit wurde die Grenze vom dreiphasigen Bereich mit η -Carbiden zum Zweiphasengebiet (WC, FeNi) bei 4,91 m% C gelegt. Das Zweiphasengebiet endet bei 5,08 m% C, woraus sich eine gesamte Breite von 0,17 m% C ergibt. Vergleicht man dies mit der Breite des WC-20m% FeNi Zweiphasengebiets (0,20 m%), so hat sich durch 1-prozentige Zugabe von Chrom das Zweiphasengebiet um 0,03 m% C verkleinert.

Das neu gebildete Dreiphasengebiet (WC, Binder, Chromcarbide) beginnt bei 5,08 m% und endet bei 5,16 m%. Hieraus ergibt sich eine Breite von 0,08 m% C.

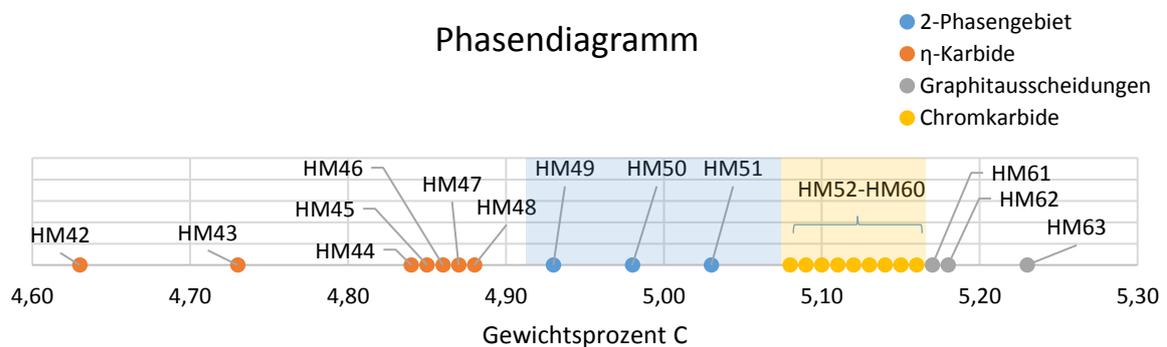


Abbildung 90: Übersicht über die WC-20m% FeNiCr Legierungen, gesintert bei 1400°C auf Al_2O_3

Da es bereits bei der Zugabe von 1 m% Chrom zur Bildung der M_7C_3 Phase kam, wurden weitere Zugaben von Chrom, z.B. 2 oder 3 m%, nicht weiter verfolgt.

Wie sich im Laufe der Arbeit herausstellte, konnten die auftretenden M_7C_3 Phase mittels 5 Sekunden Ätzung nach Murakami sichtbar gemacht werden.

7.2.1. Vergleich zwischen berechnetem und experimentell erarbeitetem Ausschnitt des Phasendiagramms

Trägt man das berechnete und das experimentell erarbeitete Zweiphasen- und Dreiphasengebiet übereinander auf, so sieht man, dass die Breiten der beiden Fenster übereinstimmen, jedoch ihre Positionen verschoben sind (s. Abbildung 91). Das experimentell erarbeitete Fenster ist um 0,10 m% C in Richtung höheren Kohlenstoffgehalt verschoben.

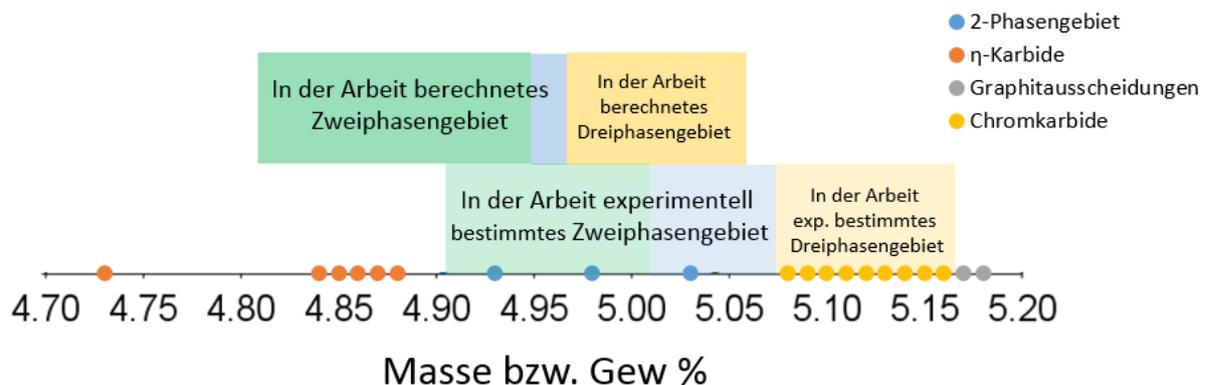


Abbildung 91: Vergleich des in der Arbeit experimentell bestimmten und berechneten WC-FeNiCr Zweiphasengebiet

Weiters zu sehen ist, dass das „sichere“ experimentelle Zweiphasengebiet (blauer Bereich) etwas breiter als der des Berechneten ist. Laut Berechnung ist dieser nur 0,02 m% breit, während die Praxis mindestens eine Breite von 0,05 m% zeigte. Dies kann, wie schon bei den WC-20m% FeNi Legierungen, dadurch begründet werden, dass einige Proben bei den Sinterertemperaturen (1400°C) sich über dem „Dach“ befanden.

7.2.2. Kohlenstoffanalyse der WC-FeNiCr Legierungen

Um die Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Ausschnitten aus dem Phasendiagramm zu untersuchen, wurden Kohlenstoffanalysen vor und nach der Sinterung durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 28 zeigen, dass durch die Einwaage und den Mahlvorgang im Durchschnitt 0,02 m% C verloren gingen (vor Sinterung). Während der Sinterung kam es zu Verlusten von 0,05 m% C. Somit kam es im Durchschnitt während dem gesamten Herstellungsprozess zu einem Kohlenstoffverlust von insgesamt 0,07 m%.

Tabelle 28: Differenz zum nominalen Kohlenstoffgehalt der WC-FeNiCr Legierungen

	HM47	HM51	HM56	HM62	Mittelwert
Vor Sinterung	0,01	0	0,04	0,04	0,02
Nach Sinterung	0,04	0,06	0,09	0,08	0,07

Dies würde, wie Abbildung 92 zeigt, das zuvor sehr nach rechts verschobene Zwei- und Dreiphasengebiet deutlich nach links verschieben, sodass sie mehr mit dem berechneten Phasendiagramm übereinstimmen würden. Auch hier ist jedoch mit einer Messungsgenauigkeit von +/- 0,02 m% zu rechnen.

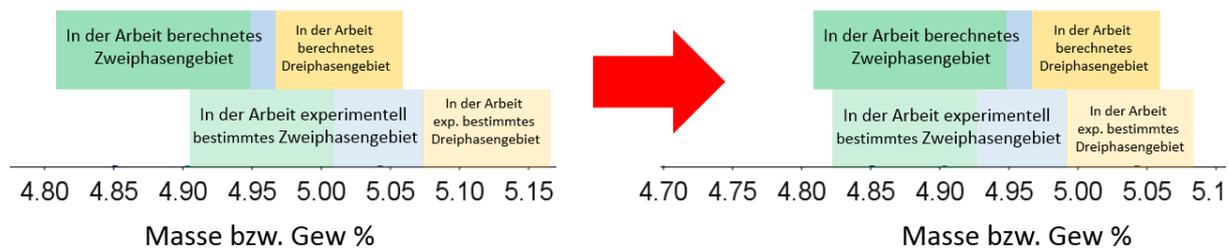


Abbildung 92: Verschiebung des experimentellen Zwei- und Dreiphasengebiets

7.2.3. Berechnete Variation des Chromgehalts

Die Berechnungen der WC-20m% FeNiCr Phasendiagramme mit unterschiedlichem Chromgehalt zeigen, dass es erst bei 0,6 m% Chrom (bzw. 3m% Cr im FeNi Binder) zur Bildung der M_7C_3 Phase kommt (s. Abbildung 74- Abbildung 78). Diese Phase wird mit weiterer Zugabe von Chrom immer breiter und verkleinert das Zweiphasengebiet (WC, Binder). Bei der Berechnung mit 1,5 m% Chrom scheint das Zweiphasengebiet (WC, Binder) bereits so klein zu sein, dass es unter dem „Dach“ verschwindet, was die Herstellung einer zweiphasigen Legierung erschweren würde. Anzumerken ist jedoch, dass es sich um Berechnungen handelt und es keine experimentellen Belege gibt.

7.2.4. Untersuchung des Binders der WC-FeNiCr Legierung

Die Untersuchung des Binders der WC-20m% FeNiCr Legierung wurde mittels Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Wahl der untersuchten Probe fiel auf die dreiphasige Legierung HM59, da sich diese nahe zum Vierphasengebiet (WC, Binder, Chromcarbide, Graphit) befand und mit Kohlenstoff gesättigt war, wie aus den Ergebnissen der magnetischen Sättigung (Abbildung 52, Seite 145) zu entnehmen ist. Die gemessenen „Binderseen“ sind in Abbildung 93 zu sehen.

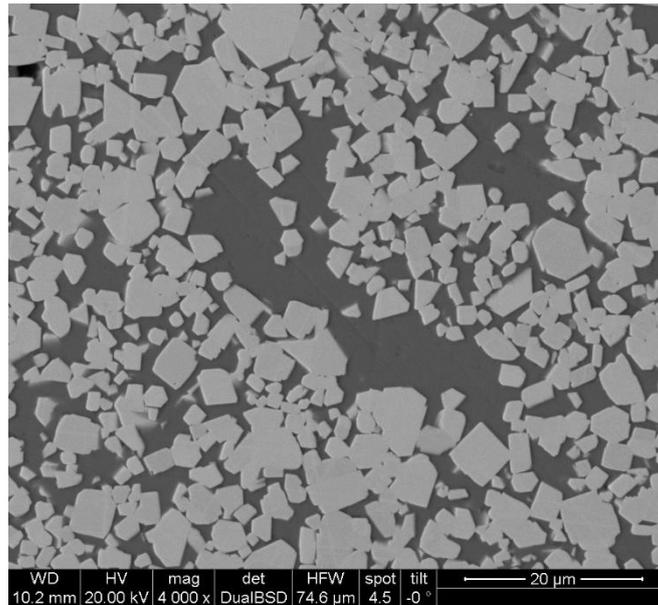


Abbildung 93: Untersuchte Binderseen von HM59

In Tabelle 29 ist ein Überblick über die gemessene Zusammensetzung des Binders zu sehen.

Tabelle 29: Zusammensetzung des Binders von HM59

Element	Gewicht%
W M	0,97
Cr K	2,98
Fe K	48,57
Ni K	47,48

Betrachtet man den gemessenen Wolframgehalt von 0,97 wt.%, so sieht man, dass dieser mit der Wolframlöslichkeit einer kohlenstoffgesättigten WC-20m% FeNi Legierungen (Abbildung 55, Seite 147) gut übereinstimmt. Es lässt sich daraus schließen, dass sich im Eisen-Nickel Binder einer Kohlenstoffgesättigten Legierung ca. 1 wt.% Wolfram maximal lösen lässt.

Der gemessene Chrom-Gehalt von knapp unter 3 wt.% zeigt die maximale Löslichkeit von Chrom im kohlenstoffgesättigten Binder. Dies stimmt mit den berechneten WC-FeNiCr Phasendiagrammen mit variierendem Chromgehalt gut überein. Hier tritt bei einer Legierung mit 20 m% Binder erst ab einem Chromgehalt von 0,6 wt.% (bzw. 3m% Cr im FeNi Binder) die M_7C_3 -Phase auf.

7.3. Feinstkorn WC-FeNi Legierungen mit 10 m% Binder

Für die Herstellung der Feinstkorn-Legierungen wurde das WC-10m% FeNi Phasendiagramm aus der Literatur (s. Abbildung 94) zur Hand genommen [7]. Ziel war es, zweiphasige Legierungen herzustellen.

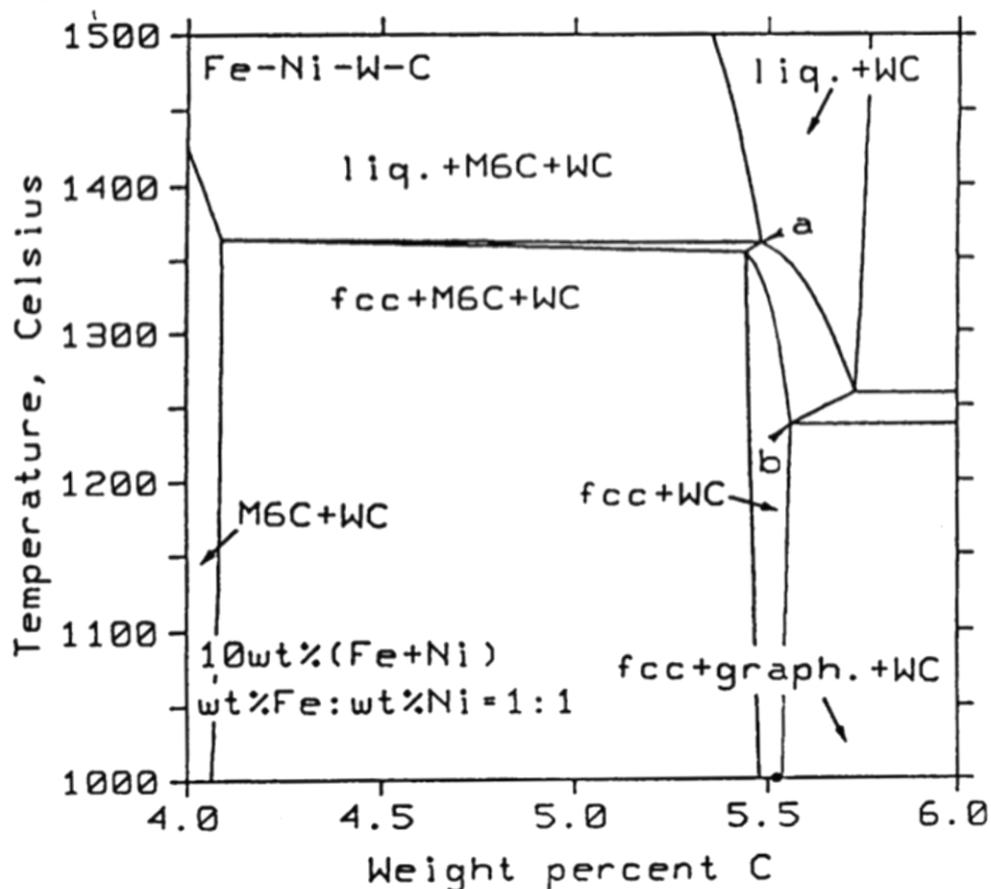


Abbildung 94: WC-10m FeNi Phasendiagramm der Literatur [7]

Wie aus dem Phasendiagramm abzulesen ist, hat das Zweiphasengebiet eine Phasenbreite von 0,08 m% C. Da die Feinstkorn-Legierungen mit dem 0,55 μm und 0,81 μm WC Pulvern hergestellt wurden, bestand die Gefahr des erhöhten Abbrands von Kohlenstoff durch den mit abnehmender Teilchengröße zunehmenden Anteil an Sauerstoff. Die Proben sollten also möglichst weit rechts im Zweiphasengebiet liegen, sodass ein Verschieben der Proben in das Dreiphasengebiet mit η -Carbiden während der Sinterung verhindert wird. Die Wahl des Kohlenstoffgehalts der Proben fiel auf 5,55 m%, knapp unterhalb der Phasengrenze zum Dreiphasengebiet mit Graphitausscheidungen, wodurch die Probe nach dem Sintern noch zweiphasig sein sollte.

Die Praxis zeigte, dass die Feinstkorn-Legierungen, welche mit dem 0,55 μm WC Pulver hergestellt wurden, die gewünschten Ergebnisse – zweiphasig zu sein – erzielten. Bei den Legierungen mit dem 0,81 μm WC Pulver hingegen waren η -Carbidausscheidungen vorhanden.

Um beide Proben in den Zweiphasenbereich zu verschieben, wurden die Pulver mit 0,03 m% C versetzt und auf der Kugelmühle für 4 h vermisch. Nach erneutem Aufarbeiten, Verpressen und Sintern zeigte sich jedoch das gleiche Resultat. Während die Probe mit dem 0,55 μm WC Pulver erneut zweiphasig war, befand sich die Probe mit dem 0,81 μm WC Pulver noch im dreiphasigen η -Carbidbereich.

Tabelle 30: Nomineller und gemessener Kohlenstoffgehalt der Legierungen HM72 und HM73

	nomineller Kohlenstoffgehalt [m%]	gemessener Kohlenstoffgehalt [m%]
HM72	5,58	5,37
HM73	5,58	5,44

Die Kohlenstoffanalyse der beiden mit 0,03 m% C versetzten Legierungen (HM72 und HM73) zeigten, dass sich die Proben in ihrem Kohlenstoffgehalt um 0,07 m% voneinander unterschieden (s. Tabelle 30). Dies konnte kaum durch die Sinterung verursacht werden, da alle Proben bei gleicher Temperatur, in der gleichen Graphitbox und unter gleichen Bedingungen gesintert wurden. Die Kohlenstoffmessungen zeigen auch, dass HM72 im Verlauf der Herstellung 0,21 m% C und HM73 0,14 m% C verloren hat. Vergleicht man die Sauerstoffwerte der beiden verwendeten WC Pulver, so wäre ein höherer Abbrand von Kohlenstoff bei HM73 zu erwarten, da hier das 0,55 μm WC Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 1090 ppm verwendet wurde. Das 0,81 μm WC Pulver hingegen enthält nur 700 ppm Sauerstoff. Somit kann der Fehler nur auf die Einwaage der Pulver oder den Mahlvorgang zurückgeführt werden.

7.4. Vergleich der WC-FeNi Legierungen mit den WC-Co Legierungen

7.4.1. Legierungen mit 20 m% Binder, gesintert bei 1400°C auf Al₂O₃-Unterlage

Im Folgenden werden die hergestellten WC-20m% FeNi Legierungen mit ihren jeweiligen WC-20m% Co Referenzlegierungen verglichen.

7.4.1.1. 6,4 µm WC Legierungen

In Tabelle 31 sind die gemessenen Härtewerte der 6,4 µm WC FeNi und WC Co Legierungen zu sehen.

Tabelle 31: 6,4 µm WC-FeNi und WC-Co Legierungen mit 20m% Binder

Binder	WC-Korgröße [µm]	Härte HV30
Co	6,4	904
FeNi	6,4	773

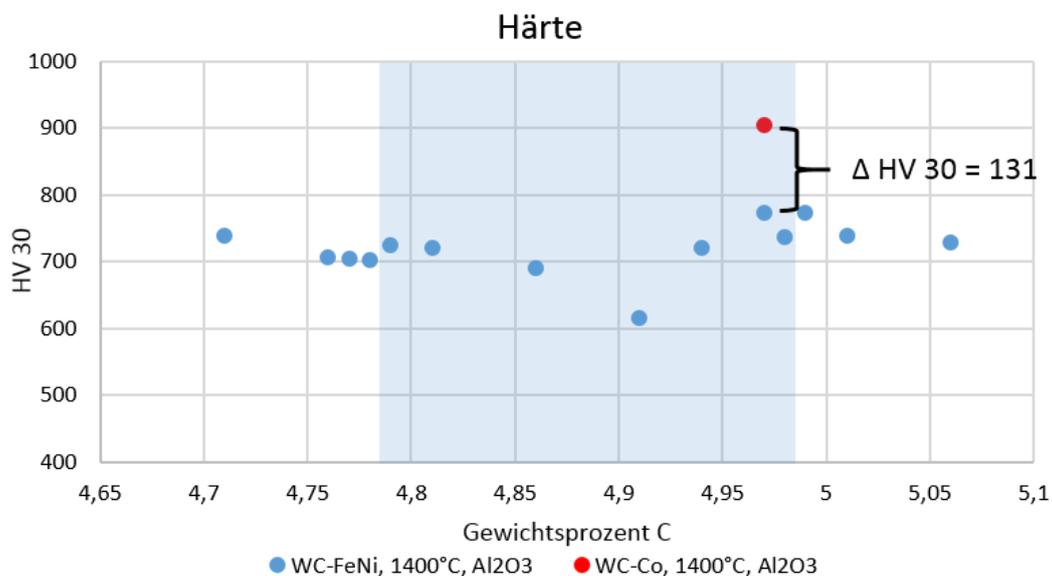


Abbildung 95: Vergleich der Härte der 6,4 µm WC-20m% FeNi und WC-20m% Co Legierungen

Wie man in Abbildung 95 sieht, zeigt die grobkörnige WC-Co Legierung eine höhere Härte als ihre analoge WC-FeNi Legierung ($\Delta HV 30=131$). Dies lässt sich auf die höhere Härte des Kobalts zurückzuführen, welche eine Mohshärte von 5 hat, während Eisen und Nickel eine Mohshärte von 4 aufweisen. Weiters ist im Kobalt deutlich mehr Wolfram (bis zu 16 m%) als im Eisen löslich, was zur Mischkristallverfestigung führt.

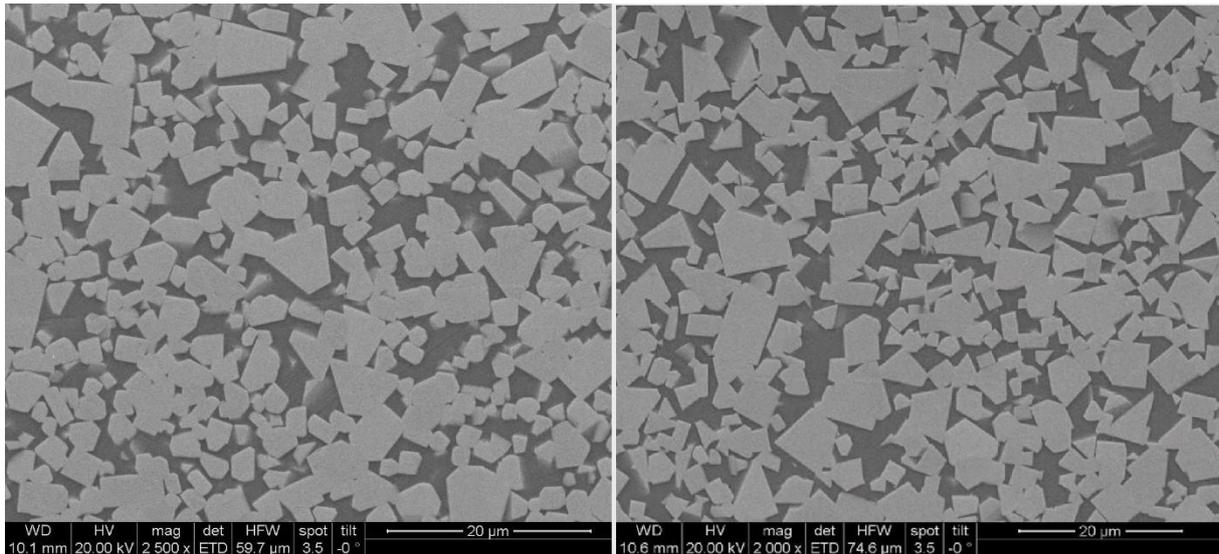


Abbildung 96: 6,4 µm WC-FeNi Legierung (links) und WC-Co Legierung (rechts)

Wie aus Abbildung 96 zu erkennen ist, zeigen die Gefüge beider 6,4 µm-Legierungen eine ähnliche mittlere Korngröße und ähnliche Korngrößenverteilung. Da die WC Körner bereits verhältnismäßig grob waren, war weder im Eisen-Nickel noch im Kobalt Binder mit einem starken Kornwachstum zu rechnen. Ein Unterschied ist jedoch in den Kornformen zu sehen. Während das WC-FeNi Gefüge teils rundlichere Kornformen zeigt, sind die WC-Co Körner deutlich facettierter.

7.4.1.2. 0,81 μm WC Legierungen

In Tabelle 32 sind die gemessenen Härtewerte der 0,81 μm WC FeNi und WC Co Legierungen zu sehen.

Tabelle 32: 0,81 μm WC-FeNi und WC-Co Legierungen mit 20m% Binder

Binder	WC-Korngröße [μm]	Härte HV30
Co	0,81	1163
FeNi	0,81	1034

Die 0,81 μm WC Legierungen zeigen im Vergleich zu der 6,4 μm WC Legierungsserie eine deutliche höhere Härte, was auf die geringere mittlere Korngröße des verwendeten WC-Ausgangspulver zurückzuführen ist. Vergleicht man die beiden 0,81 μm Legierungen untereinander, so sieht man, dass die WC-Co Legierung eine höhere Härte als ihre analoge WC-FeNi Legierung aufweist ($\Delta\text{HV } 30=129$).

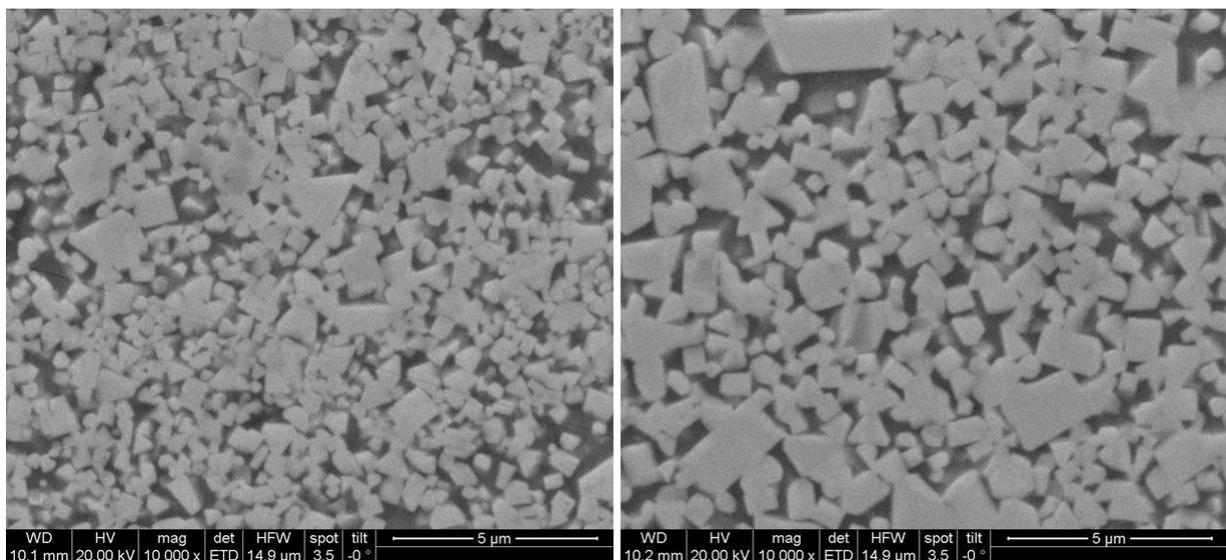


Abbildung 97: 0,81 μm WC-FeNi Legierung (links) und WC-Co Legierung (rechts)

Wie man in Abbildung 97 sieht, kommt es in der WC-Co Legierung bereits zu einem deutlichen WC Kornwachstum, während die WC-FeNi Legierung noch ein weitgehend feines Gefüge aufweist. Trotz größerem Gefüge weist die WC-Co Legierung jedoch nach wie vor eine höhere Härte auf.

7.4.1.3. 0,55 µm WC-Legierungen

In Tabelle 33 sind die gemessenen Härtewerte der 0,55 µm WC FeNi und WC Co Legierungen zu sehen.

Tabelle 33: 0,55 µm WC-FeNi und WC-Co Legierungen mit 20m% Binder

Binder	WC-Korgröße [µm]	Härte HV30
Co	0,55	1116
FeNi	0,55	1136

Wie aus Tabelle 33 zu entnehmen ist, besitzt die WC-FeNi Legierung nun eine höhere Härte als die WC-Co Legierung ($\Delta HV_{30}=20$).

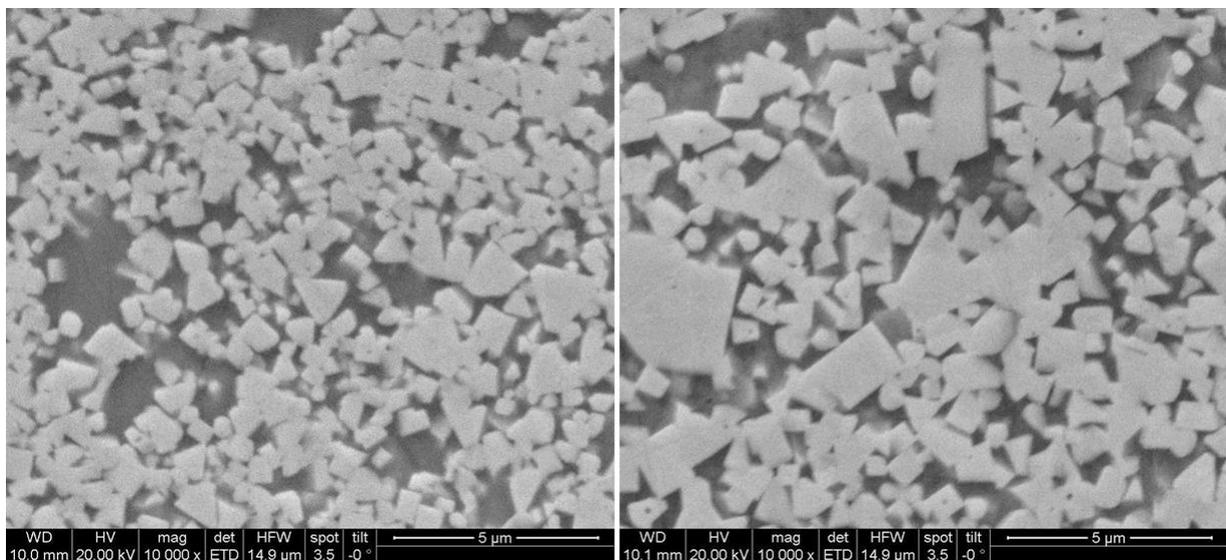


Abbildung 98: 0,55 µm WC-FeNi Legierung (links) und WC-Co Legierung (rechts)

Begründen kann man dies durch das starke Kornwachstum, das in der WC-Co Legierung auftritt (s. Abbildung 98).

Vergleicht man nun die 0,55 µm WC Legierungen mit den 0,81 µm WC Legierungen, so sieht man, dass bei den WC-Co Legierungen die 0,81 µm WC Legierung eine höhere Härte als die 0,55 µm WC Legierung erreicht, während es bei den WC-FeNi Legierungen umgekehrt ist. Dies lässt sich ebenfalls durch das Kornwachstum begründen: Bei der 0,55 µm WC-Co Legierung tritt ein deutlich stärkeres Kornwachstum auf als bei der 0,81 µm WC-Co Legierung, was das WC Gefüge wachsen lässt und somit die Härte verringert. Die WC Körner der WC-FeNi Legierungen sind sowohl in der 0,55 µm WC Legierung als auch in der 0,81 µm WC Legierung kaum gewachsen.

7.4.2. Feinstkorn Legierung mit 10 m% Binder, gesintert bei 1420°C auf Y₂O₃-Unterlage

Um zwei vergleichbare Feinstkorn-Legierungen herzustellen, musste darauf geachtet werden, dass das Kornwachstum kontrolliert gehemmt wurde. Der FeNi (50:50) Binder zeigte ein deutlich geringeres Kornwachstum als der Co Binder. Deshalb wurden der Feinstkorn WC-Co Legierung Kornwachstumshemmer in Form von Cr₃C₂ und VC zugesetzt. Vergleicht man die Datenblätter von HM79 und HM80, so sieht man, dass es bei der Probe ohne Kornwachstumshemmer zum deutlichen Wachstum kam, während dies bei der Legierung HM80 mit Kornwachstumshemmer nicht der Fall war. In Tabelle 34 sind die gemessenen Härtewerte der beiden Feinstkorn-Legierungen zu sehen.

Tabelle 34: 0,55 µm WC-FeNi und WC-Co Legierungen mit 10m% Binder

Binder	WC-Korgröße [µm]	Härte HV30
Co	0,55	1582
FeNi	0,55	1625

Ähnlich wie bei der 0,55 µm Legierung mit 20 m% Binder, sind hier die Härtewerte der WC-10m% FeNi Legierung höher als die der WC-10m% Co Legierung (ΔHV 30=43).

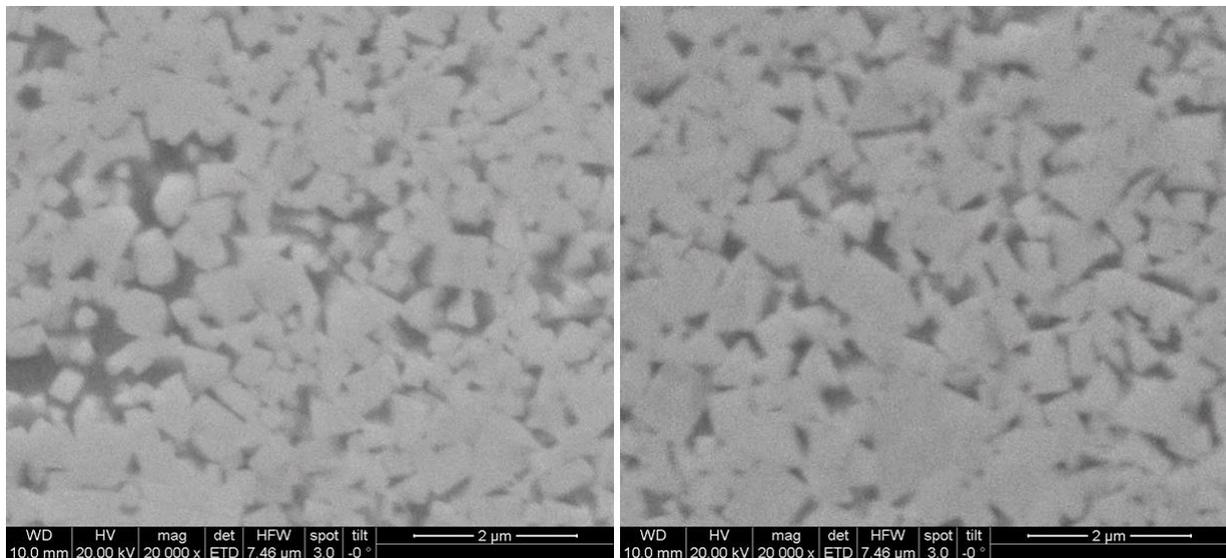


Abbildung 99: 0,55 µm WC-FeNi Legierung (links) und WC-Co Legierung (rechts)

Aus Abbildung 99 geht hervor, dass es bei der WC-Co Legierung auch nach Zugabe von Cr₃C₂ und VC zu einem geringen lokalen Kornwachstum kommt, während in der WC-FeNi Legierung kaum eine Kornvergrößerung sichtbar ist.

7.5. Sinterung

7.5.1. Sinterauflagen

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden zwei unterschiedliche Sinterauflagen verwendet: Yttriumoxid (Y_2O_3) bzw. Aluminiumoxid (Al_2O_3). Bei der Verwendung von Yttriumoxid (dies stellt in der Arbeitsgruppe die Standardvariante zur Sinterung von technischen Hartmetallen dar) wurde beobachtet, dass die Proben mit 20m% Binder an der mit Y_2O_3 -beschichteten Graphitplatte anhafteten und beim Entfernen eine deutliche Markierung auf der Auflageplatte hinterließen (s. Abbildung 100).

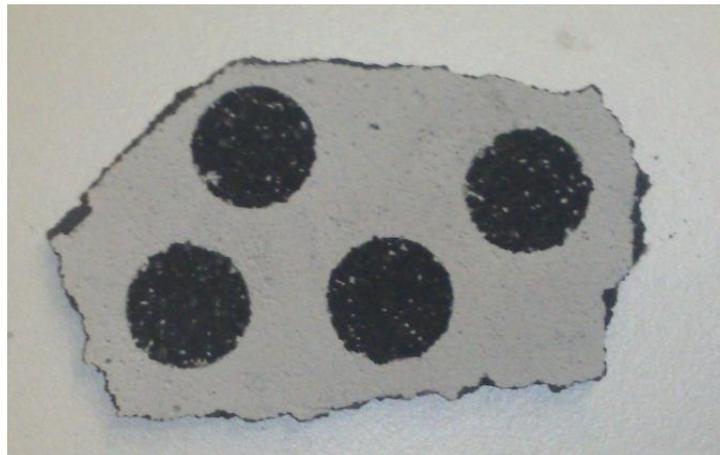


Abbildung 100: Yttriumoxid Träger nach einer Sinterung

Am Lichtmikroskop sah man daher auf der Auflagefläche des eingebetteten Hartmetallkörpers stets eine helle Schicht, die sich als Yttriumoxid herausstellte (s. Abbildung 101). Diese Schicht wirkte als verlässliche Sperrschicht zum darunterliegenden Graphit und verhinderte so eine Aufkohlung.

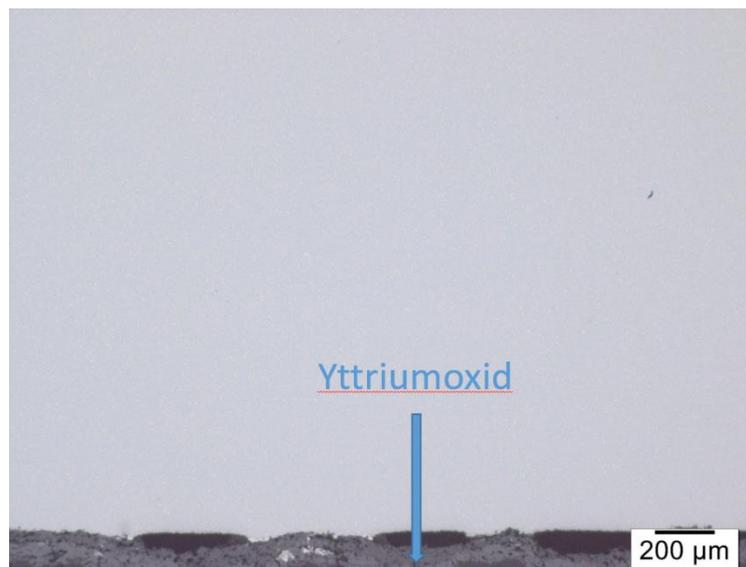
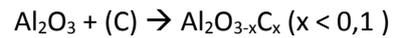


Abbildung 101: 50x Vergrößerung eine Probe mit anhaftenden Yttriumoxid

7.5.2. Auswirkung der Aluminiumoxid-Sinteraflagen

Bei der Verwendung eines dünnen Aluminiumoxid-Filzes auf der mit Yttriumoxid-beschichteten Graphitplatte (Sintern auf Al_2O_3) wurde kein Ankleben der Probe beobachtet. Allerdings kam es im Randbereich der Proben zu einer leichten Decarburierung, die dazu führte, dass in den sonst zweiphasigen WC-FeNi Legierungen im Randbereich unterkohlte Phasen (η -Carbide) auftraten (s. Abbildung 102). Diese Unterkohlung kann auf die Reaktion der bei der Flüssigphasensinterung vorliegenden kohlenstoffhaltigen Schmelze mit dem feinen Al_2O_3 -Gewebe zurückzuführen sein.



Die sonst weiße Auflagefläche wies daher stets im Bereich der Probenkontaktfläche eine graue Farbe auf.

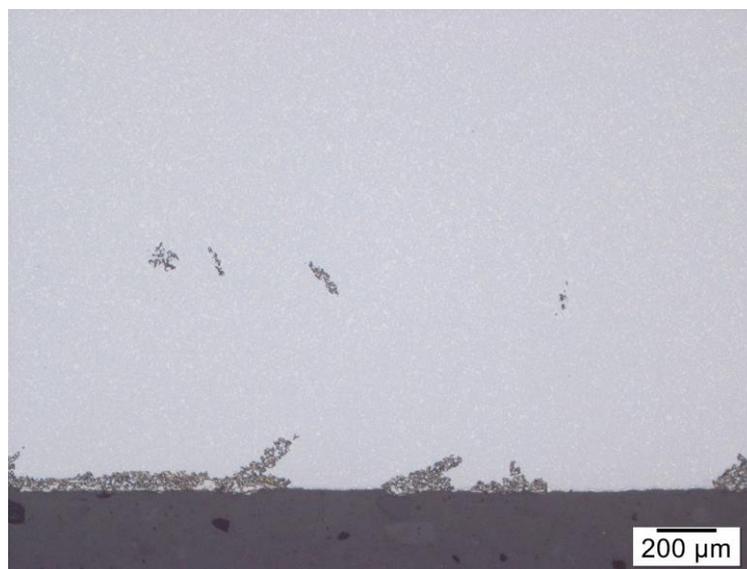


Abbildung 102: η -Carbidbildung bedingt durch lokale Entkohlung am Al_2O_3 -Filz bei HM6

7.6. Morphologie der WC Körner

In diesem Kapitel wird das Auftreten der unterschiedlichen Kornformen diskutiert. Dies ist sowohl innerhalb der WC-20m% FeNi Legierungen, als auch bei den WC-20m% FeNiCr Legierungen zu sehen. Betrachtet man die zwei WC-20m% FeNi Legierungen HM2 (Abbildung 103, links) und HM14 (Abbildung 103, rechts), so ist ein deutlicher Unterschied in der Form der WC Körner zu sehen. HM2 ist eine dreiphasige Legierung mit η -Carbidausscheidungen bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,76 m%. Die Körner haben eine rundliche Form. HM14 ist ebenfalls eine dreiphasige Legierung, jedoch bei einem deutlich höheren Kohlenstoffgehalt von 5,01 m% und Graphitausscheidungen. Die WC Körner zeigen eine facettierte Kristallstruktur.

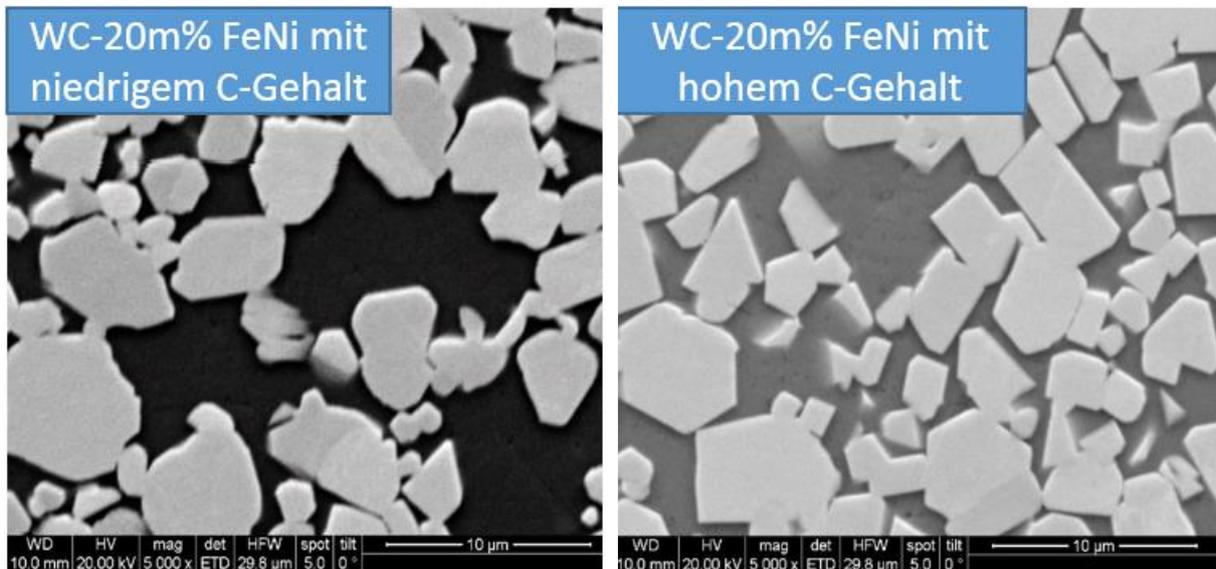


Abbildung 103: REM Aufnahme der WC-FeNi Legierungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (HM2, links) und hohem Kohlenstoffgehalt (HM14, rechts)

Vergleicht man eine zweiphasige WC-20m% FeNiCr Legierung (HM51) mit einer zweiphasigen WC-20m% FeNi Legierung (HM9) und einer zweiphasigen WC-20m% Co Legierung (HM74), so sieht man, dass die WC Körner ebenfalls eine unterschiedliche Form aufweisen. Während die WC Körner der WC-FeNiCr Legierung (Abbildung 104, links) eine deutlich rundlichere Form aufweisen, zeigen die der WC-FeNi Legierung (Abbildung 104, Mitte) noch teils facettierte, aber noch rundliche Körner. Betrachtet man hingegen die WC-Co Legierung (Abbildung 104, rechts), so fällt einem die sehr facettierte Kristallform auf.

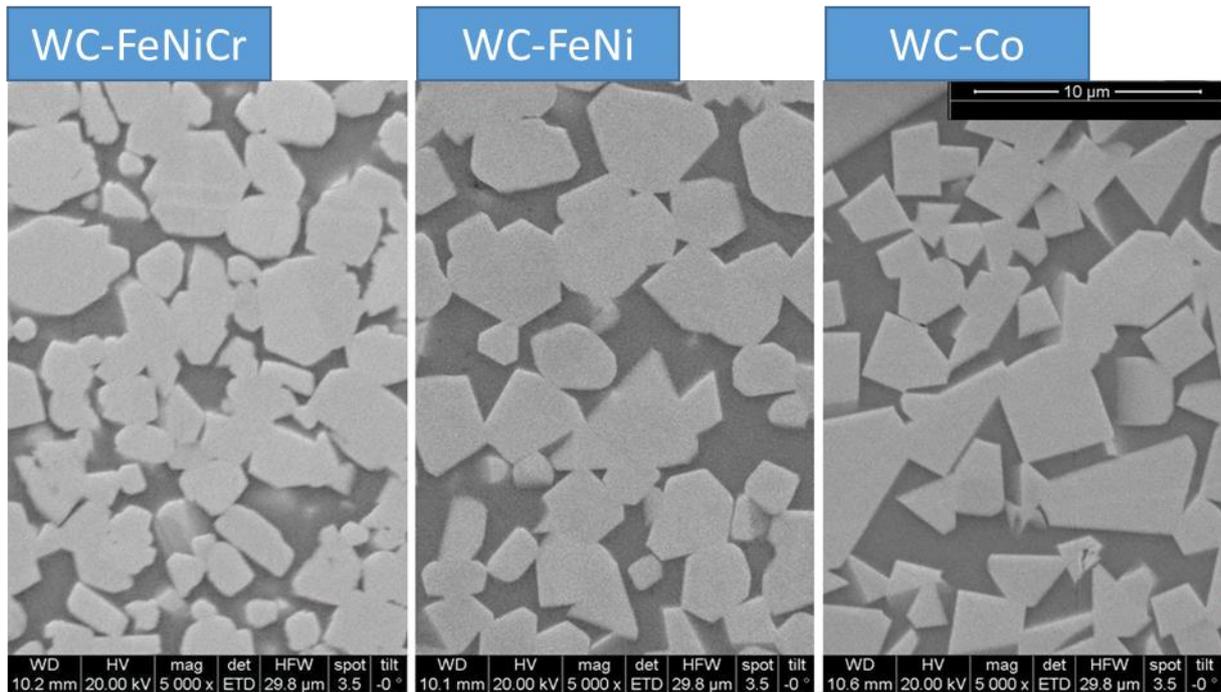


Abbildung 104: Vergleich der WC-20m% FeNiCr (links), WC-20m% FeNi (Mitte) und WC-20m% Co Legierungen (rechts)

7.7. Vergleich der potentiodynamischen Messungen

Betrachtet man Abbildung 105, so sieht man, dass es auf der Hartmetall-Elektrode bis $-0,23$ V zur Reduktion von Protonen zu Wasserstoff kommt. Bei $-0,23$ V ist das Ruhepotential beider Legierungen erreicht. Dieses Potential sollte sich bei einem natürlichen Korrosionsvorgang in dem entsprechenden Medium ausbilden. Ab dann kommt es zur Oxidation vom metallischen Kobaltbinder zu Co^{2+} und die Stromdichte steigt exponentiell an. Ab einem Potential von ca. $+0,2$ V kommt es zur Pseudopassivierung der Legierungen.

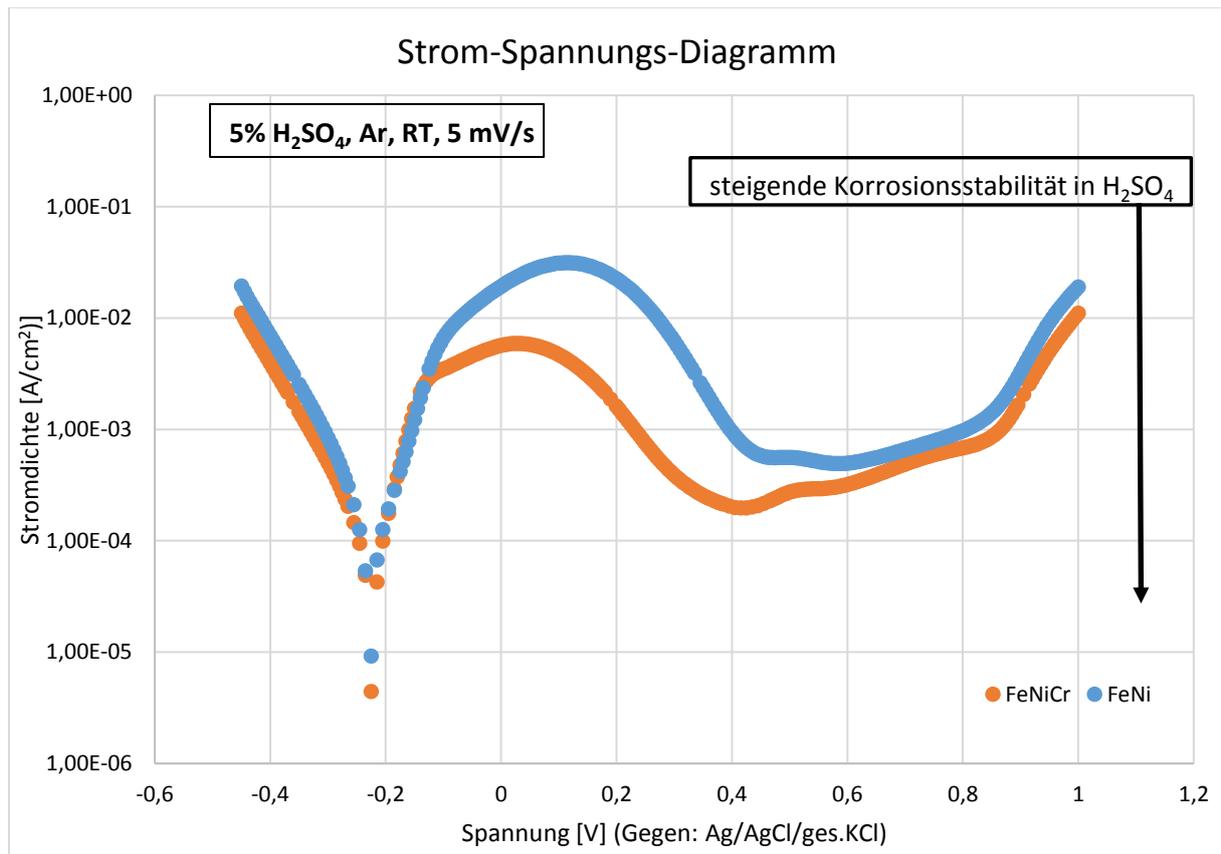


Abbildung 105: Strom-Spannungs-Diagramm der WC-20m% FeNi Legierung (HM8) und WC-20m% FeNiCr Legierungen (HM50)

Vergleicht man die Stromdichtekurven der Legierungen, so kann man annehmen, dass sich diese erst ab einem Potential von größer $-0,13$ V (gegenüber der Referenzelektrode) nennenswert voneinander unterscheiden. Bei diesen Potentialen größer $-0,13$ V sind die durch die Oxidation des Werkstoffs gemessenen Ströme, bei Zusatz von Cr, im Aktivbereich als auch Passivbereich geringer. Somit handelt es sich bei dem Cr-legierten Hartmetall um den in oxidierenden Säuren korrosionsstabileren Werkstoff. In reduzierenden Säuren sollten sich die Materialien nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

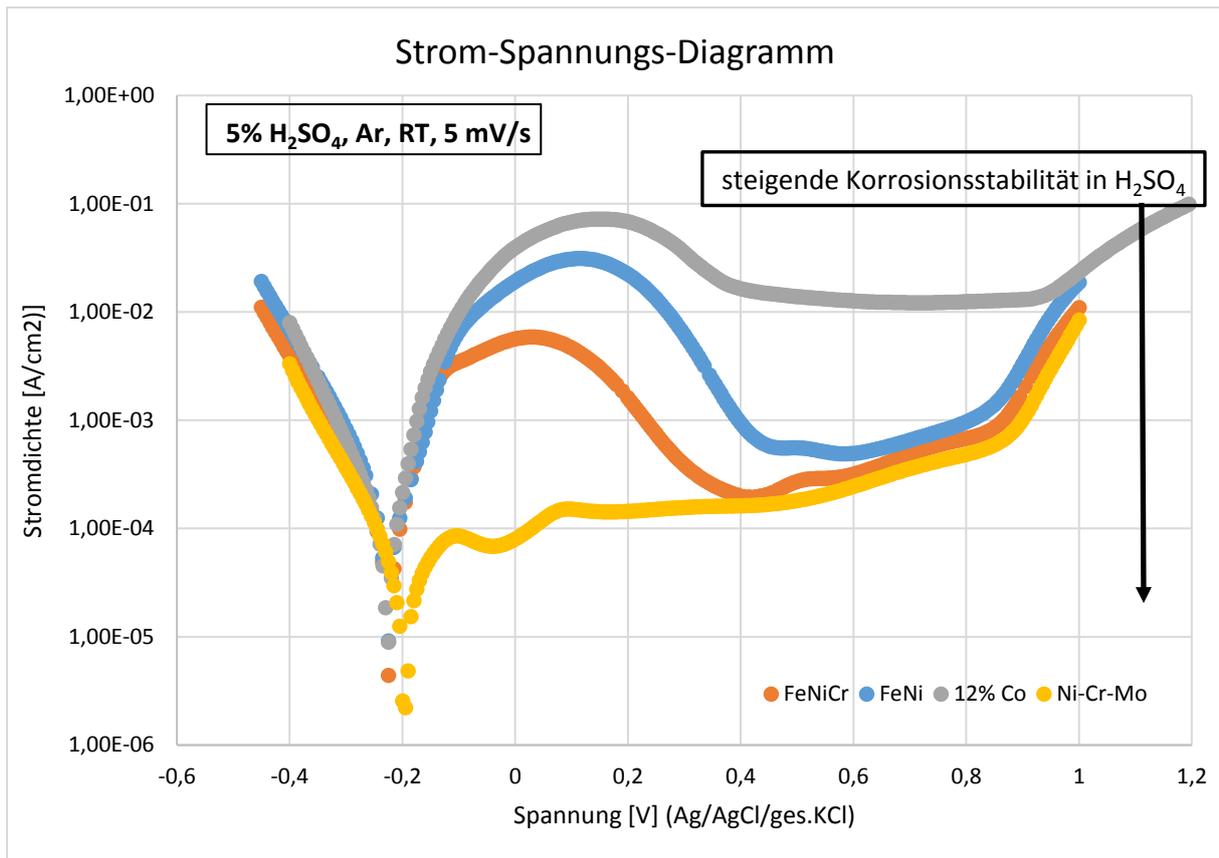


Abbildung 106: Vergleich der Gemessenen Legierungen HM8 und HM50 mit einer WC-Co und WC-NiCrMo Legierung¹⁴

Vergleicht man die beiden gemessenen Legierungen mit einer herkömmlichen WC-Co Legierung mit 12 m% Binder (graue Kurve, Abbildung 106), so sieht man, dass es im austenitischen FeNi Binder sowohl im Aktiv-als auch Passivbereich zu geringeren Strömen kommt. Allerdings kommt es dennoch zu einem ausgeprägten Aktivbereich.

Betrachtet man hingegen eine WC-NiCrMo Legierung (gelbe Kurve, Abbildung 106), so sieht man, dass diese im sauren Medium (5%ige H_2SO_4) kaum einen Aktivbereich aufweist, also von Beginn an passiv vorliegt und somit sehr korrosionsstabil ist.

¹⁴ Die Daten der WC-Co Legierung sowie der WC-NiCr Legierung wurden freundlicherweise von Dr. Christian Weissensteiner zur Verfügung gestellt

7.8. Wolframlöslichkeit im austenitischen FeNi Binder

Im Folgenden werden die mittels Rasterelektronenmikroskop gemessenen Ergebnisse der Wolframlöslichkeit im austenitischen FeNi Binder mit dem berechneten Verlauf der Wolframlöslichkeit durch die Software *Thermo-Calc* verglichen. Die experimentell gemessenen Wolframlöslichkeiten sind in Abbildung 107 bis Abbildung 112 in Rot eingetragen. Der in blau markierte Bereich in den Abbildungen zeigt die in etwa erwartete Menge an gelöstem Wolfram¹⁵. Bei HM1, HM2 und HM 8 wurde eine etwas höhere Wolframlöslichkeit gemessen, was auf die Miterfassung von WC zurückzuführen ist. Bei HM 7, 10 und 14 liegen die gemessenen Werte im erwarteten Bereich.

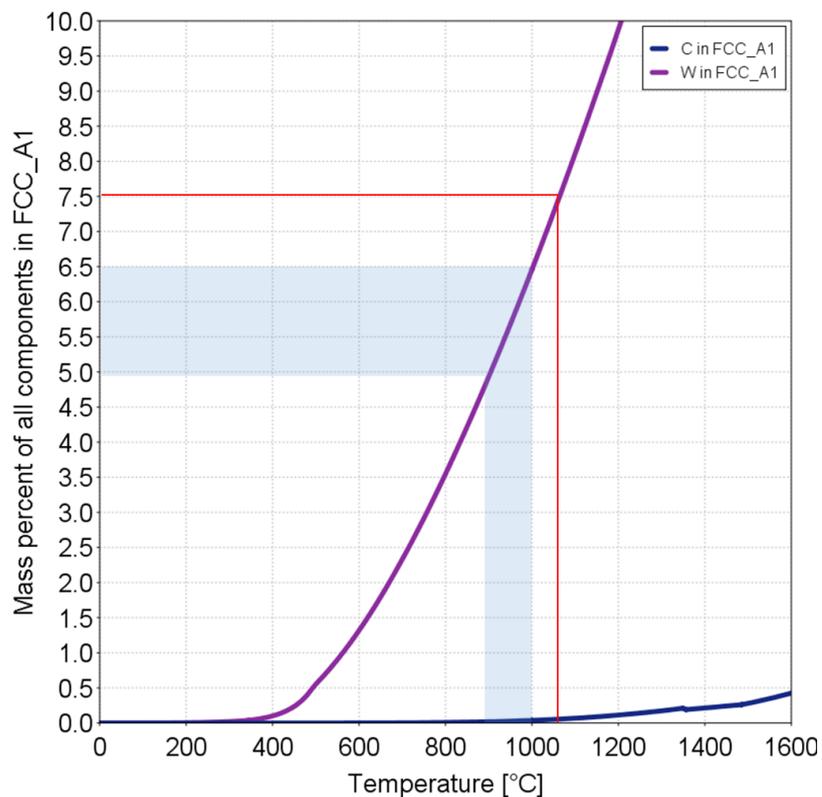


Abbildung 107: Berechneter Verlauf der Wolframlöslichkeit von HM1 (4,71 m% C)

¹⁵ Der Bereich entspricht einem Temperaturintervall von 900 – 1000°C. In diesem kommt es den Erfahrungen im System WC-Co nach zu einem „Einfrieren“ des Wolframs im metallischen Binder („Raumtemperaturlöslichkeit“).

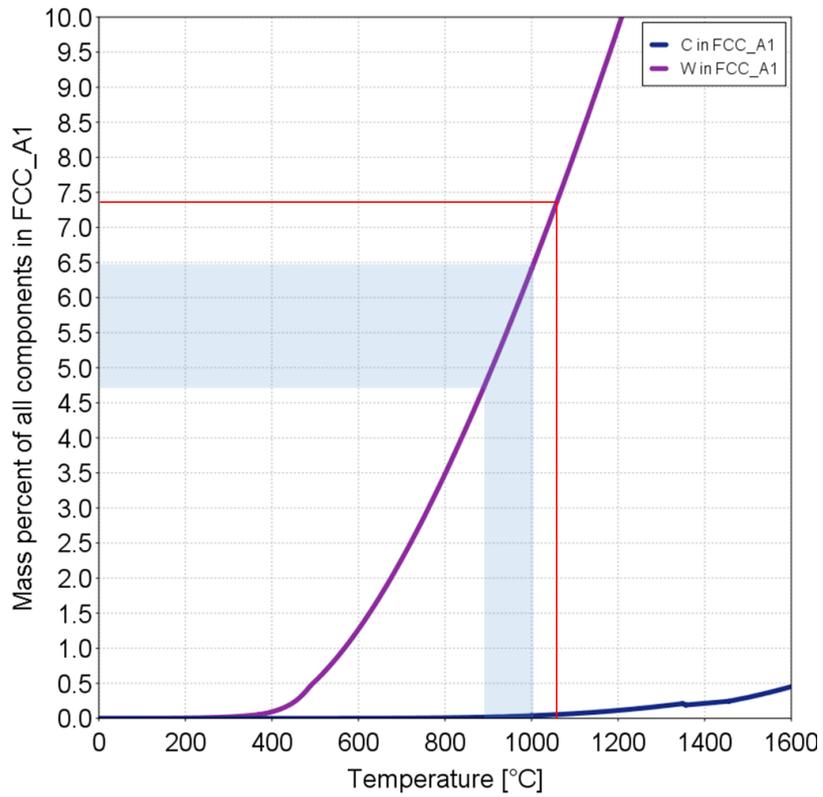


Abbildung 108: Berechneter Verlauf der Wolframlöslichkeit von HM2 (4,76 m% C)

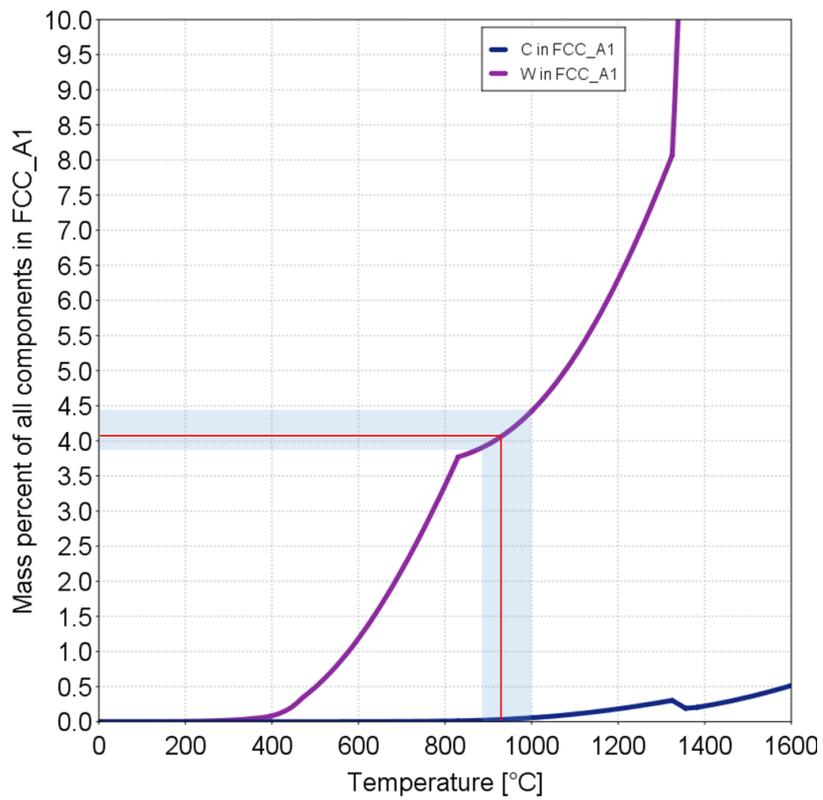


Abbildung 109: Berechneter Verlauf der Wolframlöslichkeit von HM7 (4,86 m% C)

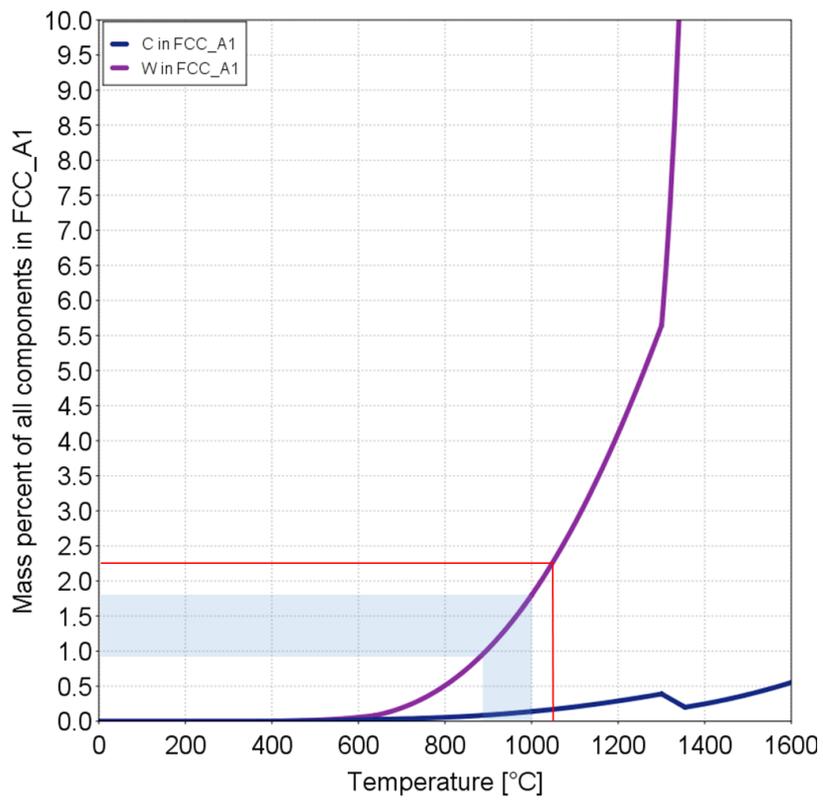


Abbildung 110: Berechneter Verlauf der Wolframlösung von HM8 (4,91 m% C)

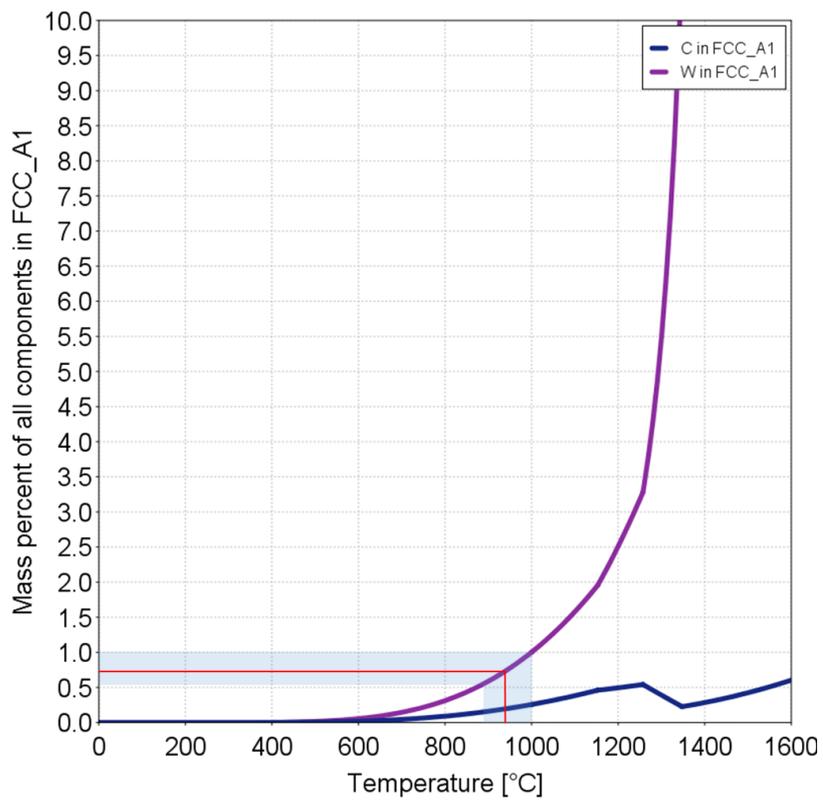


Abbildung 111: Berechneter Verlauf der Wolframlöslichkeit von HM10 (4,97 m% C)

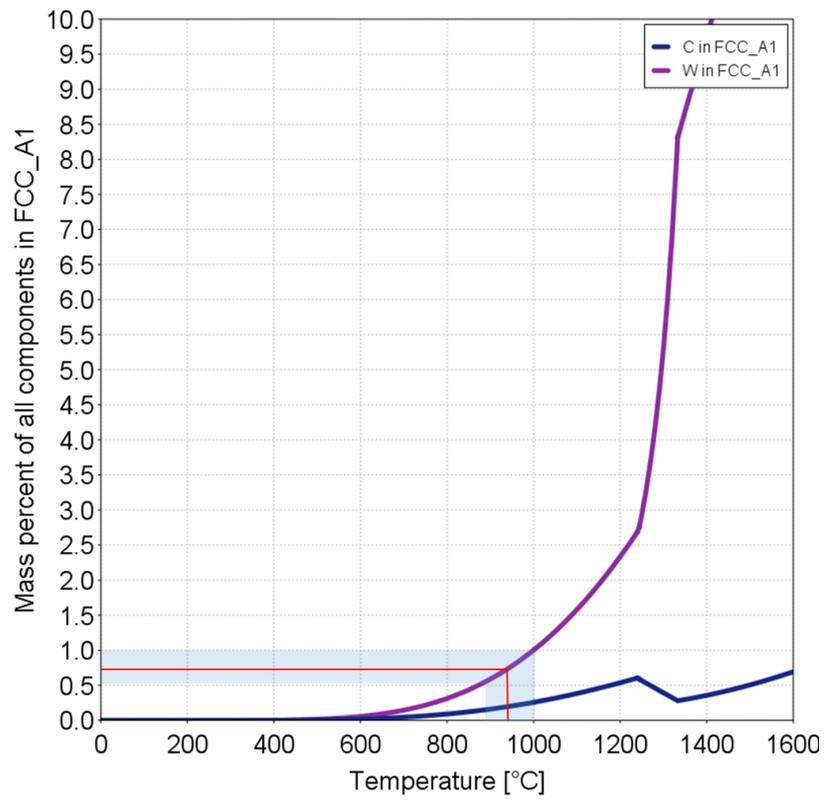


Abbildung 112: Berechneter Verlauf der Wolframlöslichkeit von HM14 (5,06 m% C)

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Hartmetalle mit einem austenitischen Eisen-Nickel Binder (50:50) untersucht. Der für die Sinterung von Hartmetallen wichtige Phasenbereich, das Zweiphasengebiet (WC, FeNi) im System WC-20m% FeNi, wurde experimentell bestimmt und mit der Software *Thermo-Calc* berechnet. Dieses System wurde im Anschluss mit einem Massenprozent Chrom versetzt und erneut das Zweiphasengebiet (WC, FeNi) experimentell ermittelt, mittels *Thermo-Calc* berechnet und mit dem System WC-20m% FeNi verglichen. Um die Härte, das Kornwachstum sowie die Kornform der Hartmetalle mit Eisen-Nickel Binder mit herkömmlichen WC-Co Hartmetallen zu vergleichen, wurden Vergleichslegierungen mit 20 m% sowie mit 10m% Binder hergestellt. Hieraus konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

8.1. Hartmetallsystem mit austenitischem Eisen-Nickel Binder

Für die Bestimmung der Phasenbildung im System WC-20m% FeNi (50:50) wurden 41 Hartmetalllegierungen hergestellt und untersucht. Die zwei Parameter, die beim Herstellungsprozess dieser Legierungen variierten, waren Sintertemperatur (1400°C und 1420°C) und Sinterauflage (Y_2O_3 und Al_2O_3). Das sich hieraus ergebene experimentelle Zweiphasengebiet (WC, FeNi), auch als Kohlenstofffenster bezeichnet, zeigt eine Breite von 0,20 m% C. Das mittels der Software *Thermo Calc* berechnete Zweiphasengebiets (WC,FeNi) weist eine Breite von 0,22 m% C auf.

Das Zweiphasengebiet kann bei genauerer Betrachtung in zwei Teile eingeteilt werden: das „sichere“ Zweiphasengebiet (0,10 m%), in welchem die Zweiphasigkeit einer Legierung laut Phasendiagramm garantiert ist, und den überdachten Teil des Zweiphasengebiets (0,12 m%), in welchem es zur Ausscheidung von η -Carbiden, bedingt durch das darüber liegende „Dach“ (Dreiphasenbereich WC, Schmelze, η -Carbide), kommen kann. In der Praxis zeigte sich, dass das experimentelle sichere Zweiphasengebiet etwas größer ist, als das Berechnete, was durch die gewählte Sintertemperatur und die Kinetik der Phasenbildung begründet werden kann.

Betrachtet man das berechnete Vergleichssystem WC-20m% Co, so zeigt hier das Zweiphasengebiet (WC, Co) eine Gesamtbreite von 0,35 m% C (0,25 m% „sicheres“ Zweiphasengebiet und 0,10 m% überdachter Teil des Zweiphasengebiets). Beim Vergleich mit dem WC-20m% FeNi Zweiphasengebiet wird also klar, dass das WC-Co Fenster deutlich breiter und weitaus weniger „überdacht“ ist als das WC-FeNi Fenster.

Untersuchungen an den gesinterten Legierungen zeigen, dass es sich um einen austenitischen Binder handelt, in welchem sich abhängig vom Kohlenstoffgehalt ≤ 1 m% (C-gesättigt) bis 7,5 m% (niedriger C-Gehalt) Wolfram lösen lässt. Im Vergleich zum Kobalt, in welchem bis zu 16 m% W löslich sind, ist die Löslichkeit hier deutlich geringer, was einen signifikanten Einfluss auf die Mischkristallverfestigung und Härte hat.

Bezogen auf die Nominalzusammensetzung (Einwaage) zeigen die experimentellen Daten im Vergleich mit der Literatur sowie mit dem mittels der Software *Thermo-Calc* berechneten Phasendiagramm des WC-20m% FeNi Systems gute Übereinstimmung. Die über den gesamten Kohlenstoffbereich gemessenen Kohlenstoffanalysen und Differenz-Thermoanalysen deuten jedoch auf eine Verschiebung des Fensters zu geringeren Kohlenstoffkonzentrationen sowie einen höheren Schmelzbeginn des Binders hin.

8.2. Zusatz von einem Massenprozent Chrom zum austenitischen Eisen-Nickel Binder

Das System WC-20m% FeNiCr wurde mittels 22 hergestellten Legierungen untersucht. Das experimentell ermittelte Zweiphasengebiet (WC, FeNi) zeigt eine Breite von 0,17 m% C. Das sich durch die Zugabe von Chrom neu gebildete Dreiphasengebiet (WC, FeNi, M_7C_3) weist eine Breite von 0,08 m% C auf. Aus dem mittels der Software *Thermo-Calc* berechneten Phasendiagramm ergeben sich Breiten von 0,16 m% C (WC, FeNi) bzw. 0,09 m% C (WC, FeNi, M_7C_3). Das Zweiphasengebiet (WC, FeNi) kann auch hier in zwei Bereiche unterteilt werden: Das sichere Zweiphasengebiet (0,02 m%) und der überdachte Teil des Zweiphasengebiets (0,14 m%). Das im Rahmen der Experimente ermittelte sichere Zweiphasengebiet ($\geq 0,05$ m%) ist deutlich größer als das des berechneten Zweiphasengebiets (0,02 m%). Dies kann durch das im Phasendiagramm vorhandene „Dach“ und die gewählte Sinteremperatur begründet werden.

Vergleiche zwischen dem berechneten und experimentell ermittelten Phasendiagrammen ergaben, dass die Breiten des untersuchten Zweiphasen- (WC, FeNi) und Dreiphasengebiets (WC, FeNi, M_7C_3) zwar übereinstimmten, jedoch ihre Lage voneinander abwich (bei unterschiedlicher Kohlenstoffkonzentration). Das experimentelle Fenster war um 0,1 m% in Richtung höherer Kohlenstoffgehalt verschoben. Die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse deuten aber darauf hin, das experimentell bestimmte Fenster wieder in Richtung geringeren Kohlenstoffgehalt zu verschieben, sodass es fast zur Deckung mit dem berechneten Diagramm kommt.

Somit zeigt sich, dass es durch die Zugabe von einem Massenprozent Chrom (5 m% Cr im FeNi 50:50 Binder) zu einer Verkleinerung des Kohlenstofffensters und bei kohlenstoffgesättigten Legierungen zur Bildung einer neuen Phase (M_7C_3) kommt. Untersuchungen dieser M_7C_3 -Phase zeigen, dass es sich um eine $(Cr,Fe)_7C_3$ -Phase handelt, in welcher ein Chrom zu Eisen Verhältnis von ca. 50:50 vorliegt. Durch Berechnung mittels *Thermo-Calc* konnte gezeigt werden, dass es in kohlenstoffgesättigten Legierungen erst ab einem Chromgehalt von 3 m% Cr im FeNi Binder zum Auftreten der M_7C_3 -Phase kommt. Dies konnte durch Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop bestätigt werden. Der Anteil an gelöstem Wolfram ist, wie auch bei den WC-20m% FeNi Legierungen, vom Kohlenstoffgehalt abhängig. Eine kohlenstoffgesättigte Probe wies ca. 1 m% gelöstes Wolfram auf, was mit den Ergebnissen einer kohlenstoffgesättigten WC-20m% FeNi Legierung gut übereinstimmt. Die physikalischen Ergebnisse der WC-FeNiCr Legierungen zeigten, im Vergleich zu den WC-FeNi Legierungen, erhöhte Härtewerte mit einer durchschnittlichen Differenz von $\Delta HV_{30} \approx 70$.

8.3. Der Eisen-Nickel Binder im Vergleich mit einem Kobalt Binder

Die Untersuchungen der Vergleichslegierungen mit 20 m% Binder ergaben, dass die 6,40 μm und 0,81 μm WC-Co Legierungen eine deutlich höhere Härte als die WC-FeNi Legierungen aufwiesen ($\Delta\text{HV}_{30} \approx 130$). Dies ist auf die Härte des Kobalts zurückzuführen, welche signifikant höher als die des austenitischen Eisens-Nickel Binders ist. Zusätzlich löst der Kobalt Binder bei gleicher Kohlenstoffaktivität deutlich mehr Wolfram, was zu einer stärkeren Mischkristallverfestigung führt. Die 0,55 μm WC-FeNi Legierungen hingegen zeigen eine höhere Härte als ihre Kobalt-Referenzlegierungen. Durch Vergleiche der Rasterelektronenmikroskopbilder wird klar, dass im Kobalt Binder ein deutliches WC Kornwachstum auftritt, während dies im Eisen-Nickel Binder weitgehend gehemmt ist. Somit lässt sich sagen, dass das Kornwachstum hier einen deutlich größeren Einfluss auf die Härte der Legierungen hat, als die intrinsische Härte des metallischen Binders. Auch in den feinstkörnigen Vergleichslegierungen mit 10m% Binder zeigte sich, dass die WC-FeNi Legierungen eine höhere Härte aufwies, als ihre WC-Co Vergleichslegierung, welcher sogar Kornwachstumsinhibitoren in Form von Cr_3C_2 und VC zugesetzt wurden.

8.4. Korrosionsverhalten des Eisen-Nickel und Eisen-Nickel-Chrom Binders

Potentiodynamische Messungen zeigten, dass sich eine zweiphasige WC-20m% FeNi und WC-20m% FeNiCr Legierung im reduzierenden Bereich (Protonen werden zu Wasserstoff reduziert), in der Lage des Ruhepotentials ($-0,23 \text{ V}^{16}$), sowie zu Beginn des Aktivbereichs kaum untereinander, und von einer herkömmlichen WC-Co Legierung unterscheiden. Ab einem Potential von $-0,13 \text{ V}$ kommt es erstmals zu Abweichungen. Hier unterscheiden sich die durch die Oxidation des Werkstoffs gemessenen Ströme voneinander. Bei höheren Oxidationspotential ist die Löserate einer WC-FeNiCr Legierung etwas geringer als die einer WC-FeNi Legierung. Im Vergleich zu einer korrosionsstabilen WC-NiCrMo Legierung erwies sich jedoch keine der untersuchten Legierungen als korrosionsstabil (passiviert).

8.5. Kornmorphologie

Die Unterschiede der auftretenden WC Kornformen konnten sowohl innerhalb der WC-FeNi Serie als auch im Vergleich mit den WC-FeNiCr und WC-Co Legierungen beobachtet werden. So änderte sich die WC Kornform der WC-20m% FeNi Legierungen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt von einem rundlicheren zu einem mehr und mehr facettierten Korn. Vergleiche zwischen zweiphasigen WC-FeNi, WC-FeNiCr und WC-Co Legierungen mit 20 m% Binder zeigten, dass die Legierung mit Chromzusatz die rundlichen Kornformen aufwies, während die WC Kornform der Legierung mit reinem Eisen-Nickel Binder etwas facettierter aber noch rundliche war. Die WC-Co Legierung wies hingegen eine sehr deutlich facettierte Kornform auf.

¹⁶ Gegenüber der Referenzelektrode Ag/AgCl/ges. KCl

9. Literaturverzeichnis

- [1] P. Zhou, Y. Peng, C. Buchegger, Y. Du und W. Lengauer, „Experimental investigation and thermodynamic assessment of the C-Co-Fe-Ni-W System,“ *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 54, pp. 60 - 69, 2016.
- [2] S. Bastian, W. Busch, D. Kühnel, A. Springer, T. Meißner, R. Holke, S. Scholz, M. Iwe, W. Pompe, M. Gelinsky, A. Potthoff, V. Richter, C. Ikonomidou und K. Schirmer, „Toxicity of Tungsten Carbide and Cobalt-Doped Tungsten Carbide Nanoparticles in Mammalian Cells in Vitro,“ *Environmental Health Perspectives Volume 117, Number 4*, pp. 530 - 536, 2009.
- [3] B. Gries und L. J. Prakash, „Acute Inhalation Toxicity by Contact Corrosion - The Case of WC-Co,“ *Euro PM2007 - Hard Materials 1*, p. 189, 2007.
- [4] R.-P. Herber, W.-D. Schubert und B. Lux, „Harmetals with "rounded" WC grains,“ *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 24, pp. 360-364, 2006.
- [5] H. Holleck, Metall, 1985, p. 634.
- [6] W. D. Schubert, M. Fugger, B. Wittmann und R. Useldinger, „Aspects of sinterung of cemented carbides with Fe-based binders,“ *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 49, pp. 110-123, 2015.
- [7] A. F. Guillermet, „The Co-Fe-Ni-W-C Phase Diagram: A Thermodynamic Description and Calculated Sections for (Co-Fe-Ni) Bonded Cemented WC Tools,“ *Metallkunde*, Bd. 80, pp. 83 - 94, 1985.
- [8] C. T. Inc., „Computational Thermodynamics (Calculation of Phase Diagrams using the CALPHAD Method),“ 2011. [Online]. Available: <http://www.calphad.com/iron-nickel.html>. [Zugriff am 10. 11. 2016].
- [9] N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990, pp. 1375, 1427.
- [10] T. Sterneland, J.-Y. Xie, N.-X. Chen und S. Seetharaman, „Solubility of Co in Cr₇C₃-ab initio studies and experimental verification,“ *Scripta Materialia* 54, pp. 1491-1495, 2006.
- [11] T. Sterneland, A. Markström, S. Norgren, R. E. Aune und S. Seetharaman, „Investigations of (Cr,Co)₇C₃-fcc-Graphite Equilibrium in the Temperature Interval 1373 to 1473 K,“ *Metallurgical and Materials Transactions, Volume 37A*, pp. 3023-2028, 2006.

- [12] B. Kaplan, S. Norgren, M. Schwind und M. Selleby, „Thermodynamic calculations and experimental verification in the WC-Co-Cr cemented carbide system,“ *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 48, pp. 257-262, 2015.
- [13] A. F. Guillermet, „Use of Phase-Diagram Calculations in Selecting the Composition of Fe-Ni Bonded WC Tools,“ *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 6, pp. 24-27, 1987.
- [14] M. Wolf, A. Helldörfer und D. Schmidt, „Sintered Properties of Cemented Carbides Manufactured with Different Binder Alloys,“ *PM2010 World Congress - Hardmetals II*, 2009.
- [15] A. Sandberg, O. Kruse und B. Gries, „Coated cutting tool insert with iron-nickel based binder phase“. Patent WO 02/05254 A1, 04 07 2002.
- [16] B. Wittmann, W.-D. Schubert und B. Lux, „WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals,“ *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20, pp. 51- 60, 2002.
- [17] W.-D. Schubert, „Kornwachstum und Kornwachstumshemmung in Hartmetallen - Eine ganheitliche Betrachtung,“ *23. Hagener Symposium, Fachverband Pulvermetallurgie*, 2004.
- [18] H. Acherman, „Corrosion,“ *ASM Handbook. Vol 13*, 1987.