



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Hartmetall mit alternativem Binder auf Fe-Mn Basis

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl-Ing Dr.techn. Christian Edtmaier

und

Assistant Prof. PhD MSc Raquel De Oro Calderon

durch

Markus Lunzer

Mat.Nr.: 01426878

Wien, 08.09.2022

Inhaltsverzeichnis

Abstract	III
1. Einleitung	1
2. Motivation und Zielsetzung	6
3. Versuchsdurchführung	6
3.1. Thermodynamische Berechnungen	6
3.2. Herstellung der Proben	6
3.3. Charakterisierung.....	11
3.3.1. Metallographie:	11
3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	12
3.3.3. Röntgendiffrakometrie (XRD)	12
3.3.4. Differenzthermoanalyse (DTA)	13
3.3.5. Härtemessungen:	13
3.3.6. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF)	13
4. Ergebnisse	14
4.1. Thermodynamische Berechnungen und Auswahl der Kandidaten	14
4.2. Charakterisierung der Proben.....	17
4.2.1. Fe ₁₆ Mn	17
4.2.2. Fe ₁₆ Mn ₁ Si	36
4.2.3. Fe ₁₆ Mn ₄ Si	50
4.2.4. Fe ₃₃ Mn	60
4.2.5. Fe ₃₃ Mn ₈ Si	66
4.2.6. Zusammenfassung der Ergebnisse	78
4.3. Wärmebehandlung	81
5. Diskussion	87
5.1. Phasenbildung in Hartmetallen mit Fe-Mn(-Si) Binder	87
5.1.1. Bindersystem Fe ₁₆ Mn	87
5.1.2. Bindersystem Fe ₃₃ Mn	91
5.1.3. Bindersystem Fe ₁₆ Mn ₁ Si	92
5.1.4. Bindersystem Fe ₁₆ Mn ₄ Si	94

5.1.5.	Bindersystem Fe ₃₃ Mn ₈ Si	95
5.1.6.	Zusammenfassung der beobachteten Phasen	98
5.2.	Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die stabilen Phasen	99
5.3.	Zusammensetzung des Binders im gesinterten Hartmetall	101
5.4.	Härte von Hartmetallen mit Fe-Mn(-Si) Binder	105
5.5.	Einfluss der Sinterbedingungen auf Manganverlust, Oxidgehalt und Phasenbildung	107
5.5.1.	Manganverlust.....	108
5.5.2.	Oxidgehalt.....	110
5.5.3.	Einfluss des Ofens auf Phasenbildung	115
5.6.	Beurteilung der Sintertemperatur	117
6.	Schlussfolgerung	119
7.	Literaturverzeichnis.....	120
	Appendix I: Evaluierung der TCFE 9 Datenbank	121
	Appendix II: Einwaagen für die hergestellten Proben	134
	Appendix III: Peakmaximumtemperaturen der hergestellten Proben	135
	Appendix IV: Röntgendiffraktogramme	136

Abstract

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, bei denen Hartstoffe in einer duktilen Metallmatrix eingebettet sind. Das wichtigste Hartmetall ist WC-Co, wobei Kobalt häufig mit Nickel kombiniert wird. Beide Metalle weisen toxische Eigenschaften auf, weshalb alternative Binderlegierung auf Eisen/Manganbasis evaluiert werden sollte. Dies sollte durch Phasenanalyse diverser Proberien erreicht werden. Die aus der Literatur bekannten Probleme der Mangan-Verdampfung und der Oxidbildung sollten dabei minimiert werden.

Mit Hilfe der CAL(culated)PHA(ase)D(iagram)-Methode wurden Phasendiagramme der Systeme W-C-Fe-Mn(-Si) berechnet. Darauf basierend wurden Hartmetallproben im pulvermetallurgischen Verfahren produziert und metallographische Schliffe angefertigt. Ausgewählte Proben wurden unterschiedlichen Abkühlraten ausgesetzt. Mittels Gefügebilder, XRD- und EDX-Messungen wurden die vorhandenen Phasen analysiert, durch EDX und XRF-Messungen wurde der Mn-Verlust evaluiert. Es konnte für keine Zusammensetzung das Zweiphasengebiet erreicht werden, da stets η -Karbide oder Zementit präsent war. Auch hohe Abkühlraten konnten diesen Umstand nicht ändern. Silizium scheint das Kohlenstofffenster zwar zu vergrößern, jedoch werden schon bei geringen Mengen zusätzliche Phasen gebildet. Durch Einbringung des Mangans als vorlegiertes Pulver, Sintern unter Atmosphärendruck und moderatere Sintertemperaturen konnten größere Mn-Verluste verhindert werden. Eine Haltezeit in reduzierender Atmosphäre ist ausreichend, um die Oxidbildung in Proben mit $\leq 1\text{wt}\% \text{Si}$ weitestgehend zu unterbinden.

Cemented Carbides are hard materials, where carbides are cemented into a composite by a binder metal. The most common type of cemented carbide consists of tungsten carbide and Cobalt, which is often combined with Nickel. Both Co and Ni are known to be toxic and therefore the possibility of replacing these elements with an alternative binder based on iron and manganese was looked into. This was done through phase analysis of different sample series. The problems of Mn-evaporation and formation of oxides which are reported in literature also need to be addressed.

Phase diagrams of the W-C-Fe-Mn(-Si) systems were calculated with the CAL(culated)PHA(ase)D(iagram) method. Based on those calculation hard metal samples were manufactured using powder metallurgical methods and metallographically prepared. Selected samples were produced using different cooling rates. The present phases were then analysed by XRD- and EDX-measurements as well as looking at the microstructure. The Mn-loss during sintering was evaluated by EDX and XRF measurements. The two phase region could not be reached in any of the samples regardless of the cooling rate, because either η -carbides or cementite precipitated. Silicon seems to widen the carbon window, but promotes the formation of other phases. High losses of Manganese could be prevented by the usage of prealloyed powders and moderate sintering temperatures. An intermediate step during sintering at lower temperatures in a reducing atmosphere is sufficient to prevent the formation of oxides in samples with $\leq 1\text{wt}\% \text{Si}$.

1. Einleitung

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, bei denen Hartstoffe in einer duktilen Metallmatrix eingebettet sind. Das klassische und noch immer wichtigste Hartmetall ist WC-Co. Dispergierte Wolframcarbidgepartikel werden dabei von einem zähen Kobaltnetzwerk zusammengehalten. In diesem Werkstoff wird die Härte des WC mit der Zähigkeit des Kobalts kombiniert. Außerdem zeichnet sich Hartmetall durch hohe Temperaturbeständigkeit und hohen Verschleißwiderstand aus, weshalb es vor allem als Schneidstoff oder Verschleißteil z.B. beim Umformen Anwendung findet.

Hergestellt werden Hartmetalle üblicherweise über das pulvermetallurgische Verfahren. Die Ausgangspulver WC und Co werden gemeinsam mit unterschiedlichen Hilfsmitteln wie Presshilfsmittel oder Granulierhilfsmittel in einem Attritor gefüllt mit Hartmetallkugeln mit Ethanol nassvermahlen. Je nach Anwendung werden Mischcarbide wie VC, TiC, NbC, TaC beigemischt. Die Suspension wird anschließend mittels Sprühtrocknung zu einem Granulat verarbeitet. Bei direkter Formgebung wird das Granulat üblicherweise in einer Matrize verpresst. Bei der indirekten Formgebung wird in den meisten Fällen ein möglichst endformnaher Pressling z.B. durch isostatisches Pressen hergestellt und nach einem Vorsinterungsschritt die gewünschte Geometrie herausgearbeitet. Ein weiteres häufiges Formgebungsverfahren ist das Strangpressen. Weniger Anwendung finden die Sonderverfahren wie Spritzgießen und Schlickerguss. Anschließend werden die geformten Teile gesintert. Üblicherweise wird das Sinter-HIP Verfahren angewendet. Die Sinterfahrt erfolgt dabei in drei Schritten. Zuerst werden die organischen Hilfsmittel entfernt (Entwachsung). Bei zumindest 1400°C folgt anschließend die Flüssigphasensinterung, bei der das Kobalt schmilzt und der Pressling auf ca. die Hälfte des Volumens schwindet. Danach folgt der HIP-Schritt bei leichtem Überdruck von 6-10MPa, in dem die Proben zusätzlich verdichtet werden, um jegliche Porosität zu vermeiden. Das gesinterte Produkt wird anschließend gegebenenfalls endbearbeitet oder beschichtet. [1] [2]

Ein großer Vorteil des Systems aus WC und Co ist die große Flexibilität. Die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs können auf die Anforderungen angepasst werden. Dabei gilt es meist einen Kompromiss zwischen Härte und Zähigkeit zu finden. Vor allem der Anteil der Binderphase ist dafür entscheidend. Dieser liegt meist zwischen 3 und 30wt%. Geringe Binderanteile sorgen für einen sehr harten Werkstoff, dessen Biegebruchfestigkeit jedoch gering ist. Umgekehrt verhält es sich bei hohen Binderanteilen. Durch Einstellung der Korngröße der Wolframcarbide können die mechanischen Eigenschaften ebenfalls optimiert werden. Während die Härte eindeutig mit kleiner werdenden Korngrößen steigt, gibt es je nach Binderanteil ein Optimum in der Biegebruchfestigkeit, wie in Abbildung 1 ersichtlich. Jedoch gilt dies nicht für den Submikronbereich, in dem die Biegebruchfestigkeit wieder stark ansteigt. Neben diesen zwei wichtigsten Eigenschaften lassen sich weitere Kennwerte durch Bindergehalt und Karbidkorngröße beeinflussen, wie z.B. die Bruchzähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit, das Elastizitätsmodul, die Dichte und der Verschleißwiderstand.

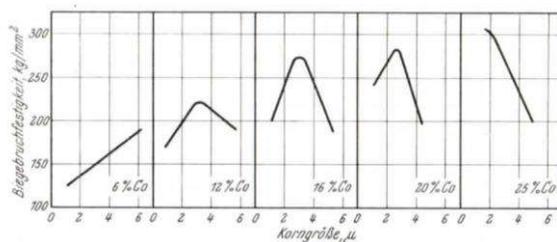
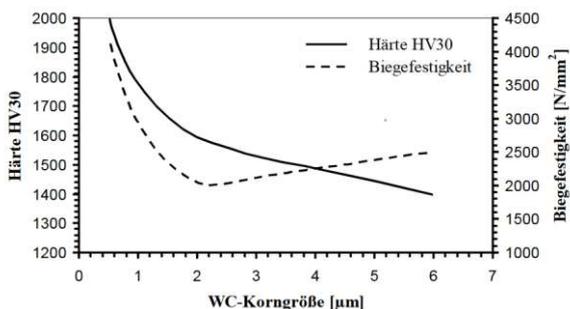


Abbildung 1: Abhängigkeit der Härte und Biegebruchfestigkeit von der WC-Korngröße bei WC-6Co [3] und Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit von Bindergehalt und Korngröße [4]

Trotz dieser Variabilität des Hartmetalls hat es immer wieder Bestrebungen gegeben Kobalt als Bindelegierung zu ersetzen. Dies hatte in erster Linie mit den Preisschwankungen zu tun, dem das strategisch wichtige Kobalt unterworfen war. Aber auch die Verbesserung bestimmter Eigenschaften wie der Härte durch Mischkristallverfestigung oder der Korrosionsbeständigkeit sollte durch Zusätze von Nickel bzw. Chrom erreicht werden.

In den letzten Jahrzehnten wurde jedoch die Suche nach einem Ersatz für Kobalt aus einem anderen Grund intensiviert. Vor allem im Zusammenhang mit Co-haltigem Hartmetall existiert die Gefahr der sogenannten „Hartmetall Lunge“. Dabei führt das Einatmen von Rauchen, Dämpfen und vor allem Stäuben bei der Hartmetallproduktion und -anwendung zu schweren und eventuell tödlichen Lungenfibrosen. Um dieses Risiko zu minimieren und eventuell restriktiveren Verboten durch die Gesetzgebung vorzugreifen, wird nach einer Alternative zu einer Binderlegierung auf Kobaltbasis gesucht. Die Elemente Eisen und Nickel sind Kobalt sehr ähnlich, wodurch diese schon seit jeher Gegenstand der Forschung in Bezug auf Hartmetalle sind. Nickel ist ebenfalls gesundheitlich nicht unbedenklich. 12-15% der Frauen und 1-2% der Männer leiden unter einer Nickelallergie, bei der sich durch Kontakt mit nickelhaltigen Oberflächen Ausschläge und Ekzeme bilden können. Deshalb macht es aus toxikologischer Sicht Sinn ebenfalls auf Nickel in der Bindelegierung zu verzichten.

Auch wenn Eisen und Kobalt ähnliche Eigenschaften besitzen, ist eine vollständige Substitution des Hartmetallbinders nicht ohne weiteres möglich. Grund dafür ist vor allem das unterschiedliche Lösungsverhalten. In Abbildung 2 sieht man, dass Eisen eine viel geringere Löslichkeit für Wolfram besitzt als Kobalt, während Nickel fast doppelt so viel Wolfram lösen kann. Es wird außerdem bereits angedeutet, dass auch die Kohlenstofflöslichkeit eine andere ist. Dies kann mit den binären Phasendiagrammen von C-Fe in Kapitel 0 bzw. C-Co und C-Ni in Abbildung 48 bestätigt werden. Die maximale Kohlenstofflöslichkeit ist für Eisen mit 2,1wt% am größten, gefolgt von Kobalt mit 0,9wt% und Nickel mit 0,6wt%.

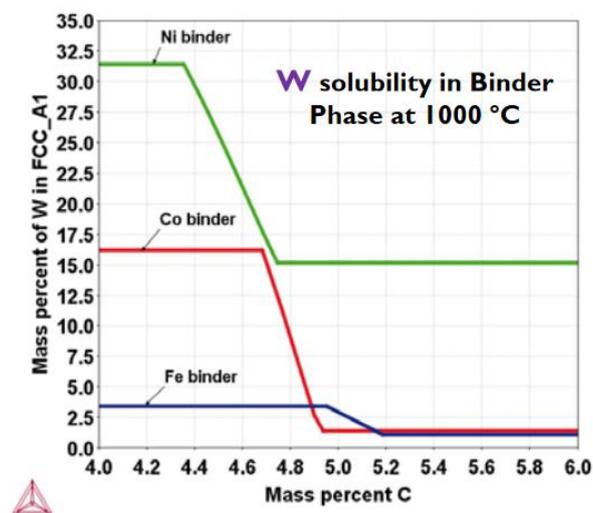


Abbildung 2: Wolframlöslichkeit in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts nach Thermo-Calc für die drei Bindemetalle Co, Fe und Ni

Im Hinblick auf das sogenannten Kohlenstofffenster in Abbildung 3 können die Auswirkungen der unterschiedlichen Kohlenstofflöslichkeiten auf die mechanischen Eigenschaften erklärt werden. Für optimale mechanische Eigenschaften ist es erstrebenswert, dass die Binderlegierung, die den Hartstoff

umgibt, einphasig ist. Bei zu niedrigem C-Gehalt bilden sich spröde η -Karbide. Ist der C-Gehalt jedoch zu hoch, scheidet sich Graphit bzw. in manchen Fällen der metastabile Zementit aus. Dazwischen liegt ein schmales Zweiphasengebiet, welches zu Erstreben ist. Bei WC-Co liegt die stöchiometrische Zusammensetzung in diesem Zweiphasengebiet. Für Nickel als Bindematerial, das Wolfram hervorragend löst, ist unterstöchiometrischer Kohlenstoffgehalt notwendig, das man durch Zugabe von Wolfram erreicht. Bei Eisenbasisbindern muss auf Grund der höheren C-Löslichkeit zusätzlicher Kohlenstoff eingebracht werden, um das Zweiphasengebiet zu erreichen.

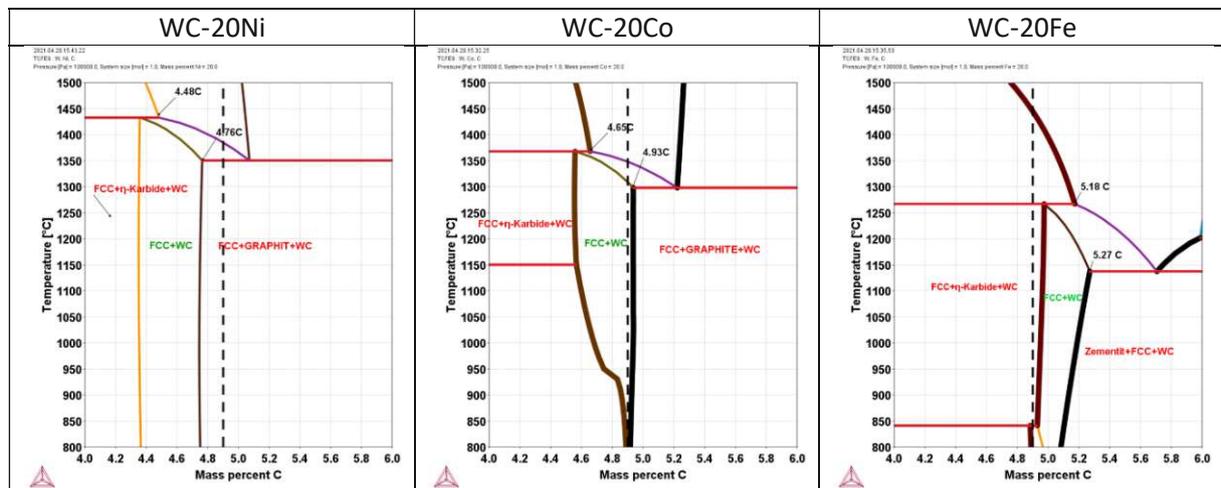


Abbildung 3: Isoplethes Phasendiagramme der Systeme 80WC-20Ni/Co/Fe. Die gestrichelte Linie ist der Kohlenstoffgehalt bei stöchiometrischer Zusammensetzung.

Der Vergleich der Phasendiagramme verdeutlicht ein weiteres Problem, das bei Hartmetallen mit Eisenbasisbinderlegierungen besteht. Das Kohlenstofffenster ist erheblich kleiner verglichen mit Kobalt- oder sogar Nickelbindern. Dabei kommt der sogenannte Roofing-Effekt zum Tragen. Das Zweiphasengebiet aus WC und FCC wird von einem Dreiphasengebiet aus WC, FCC und η -Karbiden überdeckt. Dadurch wird das effektiv erreichbare Kohlenstofffenster verkleinert. Das führt dazu, dass der Kohlenstoffgehalt sehr genau eingestellt werden muss, um keine störenden dritten Phasen zu riskieren. Weil auch bei geringer werdendem Binderanteil das Kohlenstofffenster kleiner wird, ist besonders bei diesen Hartmetallen die Gefahr groß, dass das Zweiphasengebiet praktisch nicht mehr erreichbar ist.

Die Hauptfunktion des Binders ist zwar, dem Werkstoff eine gewisse Zähigkeit zu verleihen, jedoch soll er auch eine möglichst hohe Härte aufweisen. Kobalt ist in dieser Hinsicht dem Eisen deutlich überlegen [5]. Ein Grund dafür ist die geringe Stapelfehlerenergie, die die martensitische Umwandlung $fcc \rightarrow hcp$ begünstigt. Außerdem kann Kobalt in Verbindung mit WC das Prinzip der Mischkristallverfestigung besser ausnutzen, weil es Wolfram in höherem Maße lösen kann, wie bereits erwähnt. Hartmetalle mit einer Bindelegierung auf Eisenbasis zu erhalten, die über eine vergleichbare Härte verfügen, ist eine große Herausforderung- Dabei ist es vermutlich notwendig auf verschiedenste Methoden der Härtesteigerung zurückzugreifen. Die Verwendung von Legierungen gibt zusätzliche Mischkristallverfestigung. In geeigneten Systemen könnte Martensitumwandlung oder Ausscheidungshärtung zu einem härteren Werkstoff führen.

Eine Alternative zu WC-Co sind Hartmetalle mit Fe-Ni als Bindelegierung. Bei besonders feinkörnigem WC-Pulver können diese tatsächlich höhere Härtewerte erreichen als WC-Co Vergleichsproben [6]. Dies ist auf das unterschiedliche Kornwachstumsverhalten der WC-Körner in Eisen bzw. Cobalt zurückzuführen. Vor allem während der Flüssigphasensinterung findet im Hartmetall eine Vergrößerung der WC-Körner statt, indem sich Kleinere auflösen und an Größeren abscheiden. Um das zu verhindern können Kornwachstumshemmer wie VC oder Cr_3C_2 eingesetzt werden. In WC-Fe ist diese

Vergrößerung, unabhängig vom Kohlenstoffgehalt, deutlich geringer ausgeprägt als in WC-Co. Deshalb wird ein feineres Gefüge im gesinterten Zustand erhalten und somit eine härtere Probe In WC-Ni Hartmetallen kommt es zu vermehrtem Kornwachstum, je höher der Kohlenstoffgehalt des Systems ist [7]. Die kornwachstumshemmende Eigenschaft des Eisens sorgt jedoch sogar bei Fe/Ni-Verhältnissen von 15:85 für ein weniger stark ausgeprägtes Kornwachstum als in der Referenz aus WC-Co [8].

Je nach Wahl des Fe/Ni-Verhältnis bestimmt der Kohlenstoffgehalt die Kristallstruktur der metallischen Bindelegierung. Diese kann entweder voll austenitisch, martensitisch oder teilweise austenitisch bzw. martensitisch sein und hat essenzielle Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Im Allgemeinen sind martensitische Werkstoffe härter, aber austenitische zäher. Durch die Einstellung des Kohlenstoffgehalts kann das Hartmetall so auf verschiedene Anforderungen optimiert werden. Jedoch sorgt das auch dafür, dass der Spielraum beim Einstellen des Kohlenstoffgehalts noch geringer wird als er aufgrund des kleineren Kohlenstofffensters schon ist. Abgesehen davon, zeigen Hartmetalle mit Fe-Ni Bindelegierung bessere Korrosionsbeständigkeit als vergleichbare WC-Co Proben und könnten für spezifische Anwendungen tatsächlich eine bessere Alternative darstellen [6].

Toller-Nordström hat bereits gezeigt, dass Fe-Ni als alternative Bindelegierung das Potential hat beim Stahldrehen WC-Co zu ersetzen, wenngleich in diesem Fall der Ersatz nicht gleichwertig wäre. Aufgrund der schlechteren Adhäsion der Beschichtung, ist die Lebenszeit deutlich reduziert und Optimierungen bzw. eine Anpassung des Beschichtungsprozess erforderlich [9].

Eine Co- und Ni-freie Alternative zu WC-Co sind Hartmetalle mit einem Binder auf Eisen-Manganbasis, ähnlich dem Manganhartstahl, nach seinem Erfinder auch als Hadfield-Stahl bekannt. Mangan stabilisiert die austenitische Phase des Eisens, welche ebenfalls in den herkömmlichen WC-Co Hartmetallen die vorliegende Phase ist. Austenit ist bekanntlich duktiler als Ferrit, dadurch werden gute Zähigkeitseigenschaften erreicht. Neben dem bereits angesprochenen Prinzip der Mischkristallverfestigung, kann die Härte durch den sogenannten TRIP-Effekt (transformation induced plasticity) erhöht werden. Dabei wird durch Umformung ein Teil des Gefüges in Martensit umgewandelt und somit die Härte erhöht. Bei höheren Mangangehalten kann auch der TWIP-Effekt (twinning induced plasticity) ausgenutzt werden. Dabei kommt es bei Umformung zu erhöhter Zwillingsbildung, was ebenfalls die Härte des Werkstoffs erhöht. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungen oder Oberflächenbehandlungen, können diese Mechanismen eventuell auch im Hartmetall genutzt werden, um härtere oder verschleißfestere Werkstoffe zu erhalten.

Die ersten Arbeiten zu dem Legierungssystem Fe-Mn als alternatives Bindermaterial in WC-Hartmetallen wurden von L. J. Prakash durchgeführt [10]. In diesem Paper wurden Legierungssysteme mit einem Mn-Gehalt von 6-16 wt% untersucht und mit konventionellen Hartmetallproben aus WC-Co verglichen. Prakash fand, dass sowohl Härte und Heißhärte als auch der Verschleißwiderstand höher waren. Die Bruchzähigkeit war hingegen deutlich geringer. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich in der Probe Zementit ausgeschieden hatte, zumal der angegebene Kohlenstoffzusatz mit 2,4-3,2 wt% relativ hoch war. In der Arbeit selbst wird darauf auch Bezug genommen [10, p. 73]:

„However, the high carbon content could promote the formation of other types of carbides (e.g. M_3C) [...]. [...], the presence of such phases cannot be ruled out.“

In einer anderen Arbeit von Maccio konnte diese Zementitphase bestätigt werden. [11] Dabei wurden Binder mit einem Mn-Gehalt von 22 wt% mit und ohne Zugabe von 1 wt% Kohlenstoff untersucht. In den Proben ohne zusätzlichen Kohlenstoff wurden η -Karbide nachgewiesen und in den Proben mit zusätzlichem Kohlenstoff konnte Zementit dokumentiert werden. Interessanterweise waren nach Anlassen der Proben mit hohem C-Gehalt sowohl η -Karbide als auch Zementit präsent. In einer anderen Arbeit von Hanyaloglu wird von einem zweiphasigen Binder gesprochen, der bei einem Zusatz

von 0,75 bzw. 0,85wt% Kohlenstoff zu Proben mit 15 bzw. 25wt% Binder mit 13,5wt% Mangan erhalten wird. [12] Dabei ist außerdem eine stark carburierende Atmosphäre während der Sinterung notwendig. Dies wird auch in der Arbeit von Wittmann berichtet. [13] Hier wurden jedoch keine Angaben zum Kohlenstoffzusatz gemacht. Auf Grund der sehr geringen Werte für die Bruchzähigkeit, kann eine fein verteilte Zementitphase nicht ausgeschlossen werden. In der Arbeit von Tarraste soll bei einem Bindergehalt von 15% und einem Mn-Gehalt von 20% das Zweiphasengebiet mit einem Zusatz von 0,5% Kohlenstoff erreicht werden. [14]

Von großem Interesse ist ebenfalls die Kristallstruktur des Binders. Wie bereits erwähnt, gilt Mangan als Austenit stabilisierend, weswegen der Phasenanteil an Austenit mit zunehmendem Mn-Gehalt zunimmt. Sowohl Prakash [10] als auch Wittmann [13] haben diesen Einfluss untersucht, jedoch bei unterschiedlichen Bindergehalten von 20 bzw. 10wt%. Während Prakash davon berichtet, dass ab einem Mn-Gehalt von 16wt% fast ausschließlich Austenit vorliegt, zeigt Wittmann, dass bei dieser Zusammensetzung immer noch hauptsächlich Ferrit vorliegt. Maccio berichtet von einem vollständig austenitischen Gefüge bei 22wt% Mn in einem Binder mit 20wt% Massenanteil. Auch Hanyaloglu berichtet von einem rein austenitischen Binder bei 13,5wt% Mn, während Tarraste noch bei 20wt% Mn Ferritphase detektieren konnte, obwohl beide einen Binderanteil von 15wt% verwendet haben. Zusammengefasst zeigt sich ein nicht einheitliches Bild darüber, in welchem Maß Mangan die austenitische Phase stabilisiert.

Ein Thema, das sich durch fast alle Arbeiten zieht, ist der Manganverlust während dem Sintervorgang. Mangan hat im Vergleich zu anderen Metallen bereits bei Temperaturen von 900°C einen relativ hohen Dampfdruck. Das sorgt dafür, dass bei konventionellen Sintermethoden im Vakuum erhebliche Mengen an Mangan durch die Gasphase verloren geht. In der Arbeit von Wittmann [13] wird von einem Verlust von bis zu 85% berichtet. Es gibt bereits Ansätze diesen Verlust zu minimieren. Einerseits durch die Änderung der Sinterbedingungen indem, statt in Vakuum, in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre gesintert wird [14]. Andererseits kann durch Art der Einbringung des Mangans in das System ebenfalls dem Verlust entgegengesteuert werden. Durch Verwendung eines vorlegierten Pulvers, der Masterlegierung, statt reinem Vermischen der elementaren Bestandteile, konnten in bereits durchgeführten Arbeiten Erfolge erzielt werden [11] [12].

Bereits in der Arbeit von Prakash ist von einem zusätzlichen Problem zu lesen. Mangan bildet sehr stabile Oxide, die erst bei Temperaturen knapp unter 1400°C reduziert werden können. Diese können sowohl bereits zu Beginn vorliegen als auch sich erst während der Sinterung bilden. Durch den sogenannten internen Getter-Effekt, wird beschrieben, wie sauerstoffaffinere Elemente bei der pulvermetallurgischen Herstellungsrouten von Stahl die weniger stabilen Oxide wie z.B. Eisenoxide reduzieren und dabei selbst oxidieren [15]. Auch in der Arbeit von Maccio wird von starker Oxidbildung berichtet, allerdings nur in den Proben mit Silizium als Legierungszusatz, welches sogar noch stabilere Oxide bildet als Mangan. De Oro [15] konnte zeigen, dass auch hier der Einsatz von vorlegierten Pulver Abhilfe verschaffen kann. Dadurch wird die Reduktionstemperatur auf $\approx 1200^\circ\text{C}$ gesenkt.

2. Motivation und Zielsetzung

Ziel der Arbeit war es eine klare Beschreibung der Phasenbildung in Fe-Mn und Fe-Mn-Si Bindersystemen und deren chemische Zusammensetzung zu liefern. Anknüpfend an vorherige Arbeiten wurden Probenreihen mit variierendem Kohlenstoffgehalt hergestellt, um dessen Einfluss auf die gebildeten Phasen im System zu untersuchen. Weiters sollte überprüft werden, ob Silizium als Legierungselement im Bindersystem geeignet ist, um den Roofing-Effekt zu schwächen und dadurch das effektive Kohlenstofffenster zu vergrößern.

Durch den Einsatz von vorlegierten Pulvern und Sintern bei Atmosphärendruck sollte dabei der Verlust von Mangan durch die Gasphase auf ein Minimum reduziert werden. Auch der Anteil an Oxiden im gesinterten Hartmetall sollte durch den Einsatz der Masterlegierung und Anpassung der Sinterbedingungen geringgehalten werden.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Thermodynamische Berechnungen

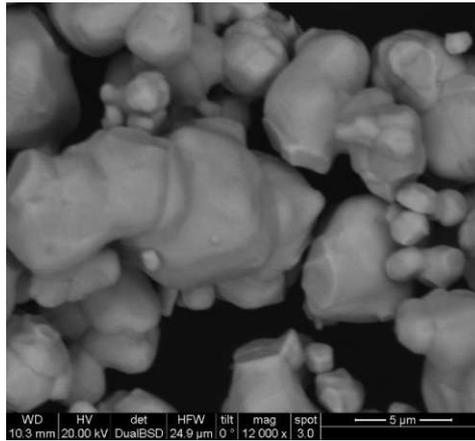
Mit Hilfe der Software „Thermo-Calc“ und der sogenannten CAL(culation of)PHA(se)D(iagramms)-Methode wurde zu Beginn verschiedenste Phasendiagramme von in Frage kommenden Legierungssystemen berechnet. Bei dieser Methode werden die thermodynamischen Daten jeder potenziellen Phase in einem bestimmten System mit Hilfe von mathematischen Funktionen beschrieben. Diese Funktionen enthalten Parameter, welche durch experimentelle Informationen optimiert werden. Anschließend wird für jeden Zustand im Phasendiagramm berechnet, welche Phasen notwendig sind, damit die gesamte freie Gibbs-Energie minimal wird. Diese Phasen sind thermodynamisch stabil. Als Ergebnis erhält man ein Phasendiagramm, das eine zuverlässige Aussage über die stabilen Phasen eines Systems auch in Bereichen ohne experimentelle Informationen ermöglicht [16].

Bevor die Phasendiagramme von potenziellen Bindelegierungen berechnet wurden, wurde eine Evaluierung der verwendeten Datenbank „TCFE 9“ gemacht. Diese befindet sich in Kapitel 0. Anschließend wurden die zu untersuchenden Legierungssysteme ausgewählt und entsprechende Proben bzw. in den meisten Fällen Probenreihen mit variierendem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Diese wurden anschließend mittels diverser Verfahren charakterisiert, auf die in Kapitel 3.3 Bezug genommen wird.

3.2. Herstellung der Proben

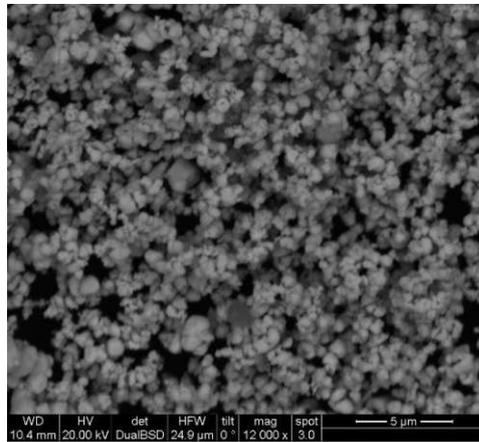
Die verwendeten Pulver für die Probenherstellung sind im Folgenden zusammengefasst. Die Informationen zu Korngröße, Sauerstoffgehalt und Kohlenstoffgehalt sind - sofern bekannt - angegeben.

WC



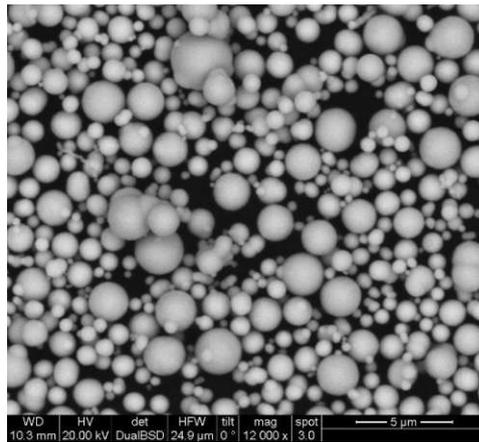
Korngröße:	6,0 μm
C:	6,1 wt%
O:	-

W



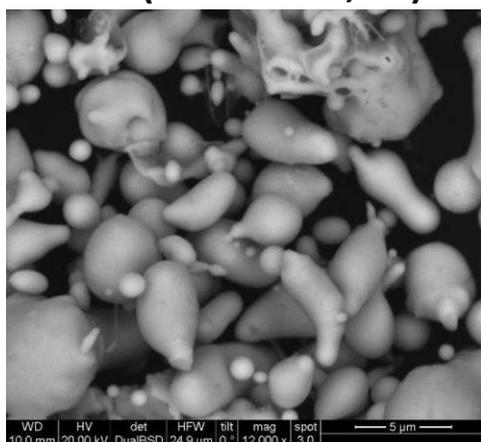
Korngröße:	0,1 μm
C:	-
O:	0,507 wt%

Fe



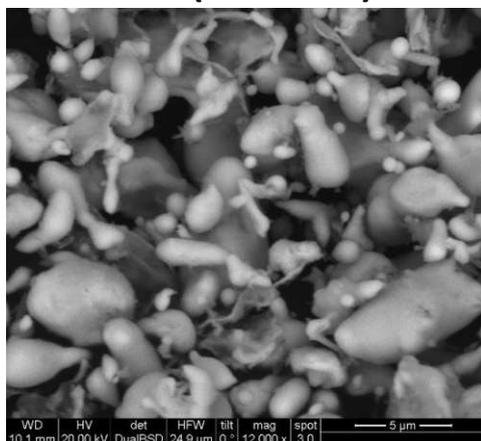
Korngröße:	-
C:	0,675 wt%
O:	0,389 wt%

MA1 (Fe-33Mn-7,5Si)



Korngröße:	-
C:	0,344 wt%
O:	0,238 wt%

MA2 (Fe-53Mn)



Korngröße:	-
C:	3,700 wt%
O:	0,389 wt%

Die gewünschte Zusammensetzung wurde durch Einwaage der Ausgangspulver in eine 100 ml Plastikdose erreicht. In Tabelle 12 im Anhang sind sämtliche Einwaagen und nominellen Zusammensetzungen der Proben angeführt. Die Pulvermischungen wurden auf einem 3D-Schüttelmischer (Abbildung 4) unter Verwendung von ca. 30 Hartmetallkugeln homogenisiert. Danach wurden die Proben bei Drücken zwischen 40 und 44 bar für 20 s verpresst (Abbildung 5). Die erhaltenen Grünlinge wurden im Anschluss gesintert oder bis dahin in einem Exsikkator aufbewahrt.



Abbildung 4: 3D-Schüttelmischer von Turbula



Abbildung 5: Pulverpresse

Die Sinterung der Proben erfolgte in einem von zwei Rohröfen. Nur in einem davon war Durchstoßbetrieb und eine rasche Abkühlung nach erfolgter Sinterung möglich (Abbildung 7). Der Großteil der Proben wurde in einem Ofen gesintert, bei der die Abkühlung frei im Ofenraum erfolgte (Abbildung 6). Außerdem unterscheiden sich die beiden Exemplare in ihren Heizraten. Diese ist nur bei Ofen A konstant. In Ofen B nimmt die Heizrate mit steigender Temperatur stark ab. Aus praktischen Gründen wurde hier eine Temperatur ab 1280°C als für die Sinterung ausreichend angenommen. Auf die genauen Sinterbedingungen wird in Abschnitt 4.2 Charakterisierung der Proben ab Seite 17 für jede Sinterfahrt eingegangen.



Abbildung 6: Ofen A

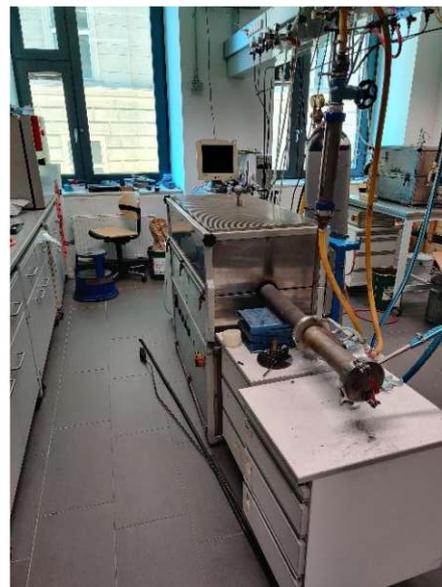


Abbildung 7: Ofen B

Um hohen Mn-Verlust zu vermeiden, wurde bei Atmosphärendruck und nicht in Vakuum gesintert, wie es bei Hartmetallen üblich ist. Als Sinteratmosphäre wurde ein Gemisch aus N_2 und H_2 verwendet. Dadurch sollte einerseits die Oxidation der Produkte während der Sinterung verhindert werden, andererseits sollten durch den Wasserstoff bereits im Pulver vorliegende Oxide reduziert werden, bevor diese durch den vorhandenen Kohlenstoff carbothermisch reduziert werden. Dabei würden die

Proben decarburisiert werden, was unerwünscht ist. Das Gasgemisch wurde im Verhältnis von 4:1 (8 L/min N₂ und 2 L/min H₂) durch den Ofen geleitet. Die Proben befanden sich während der Sinterung in einem Graphit- oder Al₂O₃-Boot mit oder ohne Deckel. In diesem befand sich fallweise ein Schiffchen mit Mn-Pulver, um für eine Mn-gesättigte Atmosphäre zu sorgen. Dadurch sollte ebenfalls größere Mn-Verluste in der Probe vermieden werden. Ein Schema dieser Anordnung ist in Abbildung 8 zu sehen.

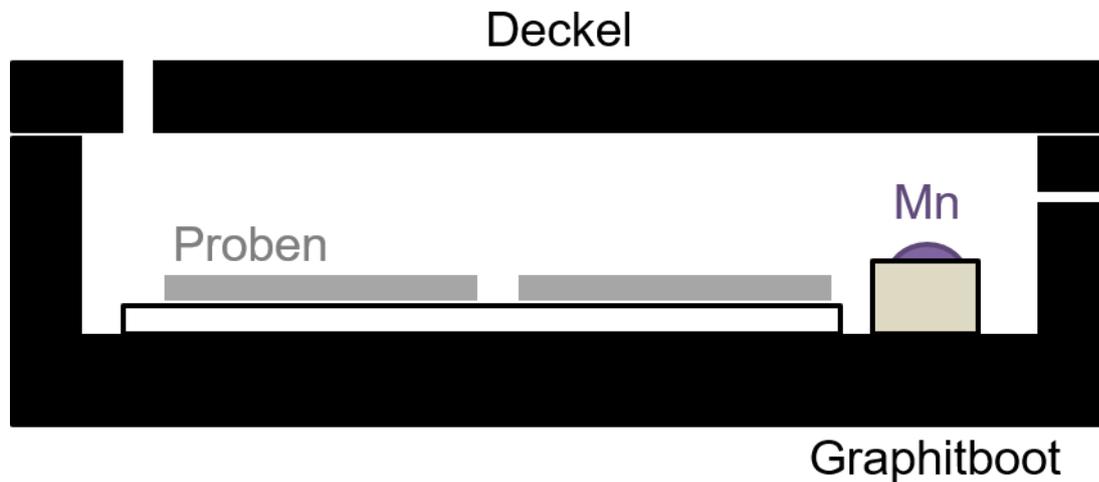


Abbildung 8: Skizze des Aufbaus während der Sinterung. Box mit Mn und Deckel wurden nicht immer verwendet

Von ausgewählten Proben wurden Versuche in einem Abschreckdilatometer („L78 RITA/Q (1600°C – Version)“) von LINSEIS Meßgeräte GmbH durchgeführt, um Proben unter sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten herzustellen und die Auswirkungen auf die Phasenbildung zu untersuchen. Dafür wurden von bereits gesinterten Probenkörpern 1 cm lange Quader mit einer Querschnittsfläche von ca. 5*5 mm abgeschnitten. Dabei wurden die Proben zwischen zwei Korundstangen eingespannt. Kappen an den Enden der Stangen sollten verhindern, dass es zu einer Reaktion zwischen diesen und der Probe kommt. Die Probe wurde in das Induktionsfeld einer Spule gebracht, innerhalb von 100s auf 1370°C aufgeheizt und mit 100 K/s mittels Gasstroms wieder abgeschreckt.

3.3. Charakterisierung

3.3.1. Metallographie:



Abbildung 9: Accutom 10 zum Schneiden der gesinterten Proben



Abbildung 10: Tegramin-30 zum Schleifen und Polieren der Schlitze



Abbildung 11: Tegrapol-31 zum Schleifen und Polieren der Schlitze

Die gesinterten Proben wurden an einem Accutom 10 (Abbildung 9) mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe getrennt und entweder in einem CitoPress-1 in Bakelit heiß eingebettet oder kalt in Epoxyharz. Danach wurden die Schlitze, je nach Verfügbarkeit, auf einer Tegramin-30 (Abbildung 10) oder Tegrapol-31 (Abbildung 11) nach dem Programm in Tabelle 1 geschliffen und poliert.

Tabelle 1: Schleif- und Polierschritte

	Korngröße	Schleifmedium	Dauer
1	125 µm	Wasser	5 min
2	9 µm	Diamantsuspension	30 min
3	3 µm	Diamantsuspension	10 min
4	1 µm	Diamantsuspension	5 min

Der 30-minütige Schritt wurde, falls keine XRDs der zu präparierenden Proben angefertigt wurde, auf 15 min verkürzt. Zwischen den einzelnen Schritten wurden die Schliche in einem Ultraschallbad in Isopropanol gereinigt. Bei einem nicht zufriedenstellenden Ergebnis wurde der letzte Polierschritt gegebenenfalls wiederholt.

Das Gefüge der so erhaltenen Schliche wurde unter einem Lichtmikroskop (LOM) analysiert, wobei Aufnahmen in den Vergrößerungen 50x, 200x, 500x und 1000x gemacht wurden. Zur Identifizierung der η -Karbide Phase wurden die Proben für 3-5 s mit einem Ätzmittel nach Murakami geätzt. Dadurch erscheint diese bunt bis dunkelbraun, je nach Ätzungsgrad. Um Zementit nachzuweisen, wurde bis zu 6 min mit FeCl_3 geätzt, wodurch die Metallmatrix aufgelöst wurde und etwaige Carbide bestehen blieben.

3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als zusätzliche Untersuchungsmethode wurde auf das Rasterelektronenmikroskop zurückgegriffen. Damit ist es einerseits möglich höher auflösende Bilder als mittels Lichtmikroskopie zu machen als auch zumindest semiquantitative Informationen über die Elementzusammensetzung der Proben zu erhalten. Die polierten und teilweise geätzten Proben wurden dafür in den Probenhalter eingespannt und mit einem Kupferband kontaktiert, um Aufladungen während der Messung zu vermeiden. Nach Einbringen in die Probenkammer und erfolgter Evakuierung, wurden Aufnahmen der Proben mittels Backscattered Electron Detector (BSD) oder Everhart-Thornley-Detektor (ETD) bei einer Spannung von 20 kV und unterschiedlichen Vergrößerungen angefertigt. Während durch BSD der Elementkontrast im Vordergrund steht, kann die Topografie mittels ETD besser eingefangen werden.

Zur semiquantitativen Elementanalyse wurde wiederum der BSD verwendet, der exakt 10 mm von der Probenoberfläche entfernt war. Nach Sichtung der Proben wurden sowohl Punktanalysen in den zu untersuchenden Phasen angefertigt als auch Bereichsanalysen zur Untersuchung der Elementverteilung an Stellen, an denen sich im Optimalfall größere Binderpools befanden. Diese Bereichsanalysen wurden für mindestens 45 Minuten aufgenommen.

3.3.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die hergestellten Schliche wurden im Röntgenzentrum der TU Wien analysiert, um die Phasen im Gefüge besser identifizieren zu können und zu überprüfen, ob diese mit den von Thermo-Calc vorhergesagten übereinstimmen. Die polierten Schliche wurden dafür mittels Knetmasse auf einem Träger befestigt, um planparallele Oberflächen zu gewährleisten. Das Diffraktogramm wurde von 20° bis 100° kontinuierlich gemessen, wobei die Messdauer je nach Verfügbarkeit gewählt werden musste. Eine Dauer von 4h wurde angestrebt, da der Phasenanteil des Binders und vor allem der Drittphasen relativ gering war.

3.3.4. Differenzthermoanalyse (DTA)

Von ausgewählten Proben wurde eine 1-2 mm dünne Scheibe an einem Accutom 10 von Struers mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe abgetrennt. Diese wurden in Al_2O_3 -Tiegel eingewogen und mittels Differentialthermoanalyse (DTA) analysiert. Die Probe sowie eine Referenzprobe, die keine Phasenübergänge im zu untersuchenden Temperaturintervall besitzt, werden von Raumtemperatur ausgehend auf $1500\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Temperaturen der beiden Proben werden dabei mittels gegengeschalteter Thermoelemente gemessen. Während dem Versuch wird dann die Temperaturdifferenz bzw. die dadurch entstehende Thermospannung zwischen den Proben aufgezeichnet. Tritt ein Phasenübergang, wie z. B. Schmelzen auf, so wird ein Peak detektiert, weil ein Teil der zugeführten Wärme für die Phasenumwandlung aufgewendet werden muss, während die Temperatur der Probe gleichbleibt. Die Referenzprobe jedoch wird dabei konstant weiter erwärmt. Für die Versuche betragen sowohl die Heiz- als auch Kühlrate 20 K/min .

3.3.5. Härtemessungen:

Von den produzierten Schliften wurde die Härte nach Vickers bei einer Prüflast von 30 kg gemessen. Die Eindrücke wurden auf der Härteprüfmaschine EMCO-TEST M4U-025 (Abbildung 12) gemacht und danach auf dem optischen Lichtmikroskop nach DIN EN ISO 6507-1 ausgewertet.



Abbildung 12: Härteprüfmaschine

3.3.6. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF)

Von ausgewählten Proben wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse die elementare Zusammensetzung quantitativ bestimmt, um den Manganverlust bei unterschiedlichen Sinterparametern zu bemessen. Als Standard wurde eine Hartmetallprobe mit bekanntem Mangangehalt verwendet. Dafür wurden WC-, Fe- und Mn-Pulver eingewogen, gemischt, gepresst und anschließend bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für eine 1h wärmebehandelt. Damit sollte eine Probe erzeugt werden, die für die Analyse präparierbar ist, ohne dass es zu Manganverlust kommt. Von dem Standard und den zu untersuchenden Proben wurden Schlifflinge angefertigt und von Johannes Zbiral am Institut für Chemische Technologien und Analytik vermessen.

4. Ergebnisse

4.1. Thermodynamische Berechnungen und Auswahl der Kandidaten

Für die experimentellen Untersuchungen und daher auch für die Berechnungen der Phasendiagramme wurden Hartmetalle mit 20%igen Bindergehalt ausgewählt. Gemeinsam mit sehr groben WC-Pulver sollte dadurch die Phasenanalyse im Binder erleichtert werden. Die Legierungsanteile wurden dabei auf Basis früherer Arbeiten gewählt. Hartmetalle mit Mangananteilen von ca. 16% wurden sowohl von Prakash als auch von Wittmann untersucht. Außerdem ist für einen potenziellen TRIP-Effekt im Binder eine austenitische Struktur notwendig, die zumindest nach Prakash erreicht wurde. Ausgehend von diesem System wurden die weiteren gebildet. Einerseits durch Verdoppelung des Mn-Gehaltes, wodurch möglicherweise der TWIP-Effekt ausgenutzt werden könnte, andererseits durch Zugabe von Silizium, um den bereits erwähnten Roofing-Effekt abzuschwächen und eventuell die Härte durch weitere Mischkristallverfestigung zu erhöhen. Dabei war jedoch die Zusammensetzung der vorlegierten Pulver ein limitierender Faktor, weshalb das Verhältnis von Mangan zu Silizium einen Wert von 4,4 nicht übersteigen konnte. In Abbildung 13 und Abbildung 14 sind die berechneten Phasendiagramme der untersuchten Bindersysteme dargestellt. Dabei wurde der C-Gehalt gegen die Temperatur aufgetragen. Die Menge an Bindelegierung bzw. der Elemente Eisen, Mangan und fallweise Silizium wurde dabei konstant gehalten. Das bedeutet, dass der C-Gehalt nur mit dem W-Gehalt korreliert. Je weiter rechts man das Phasendiagramm betrachtet, desto höher wird der C-Gehalt, während der W-Gehalt abnimmt.

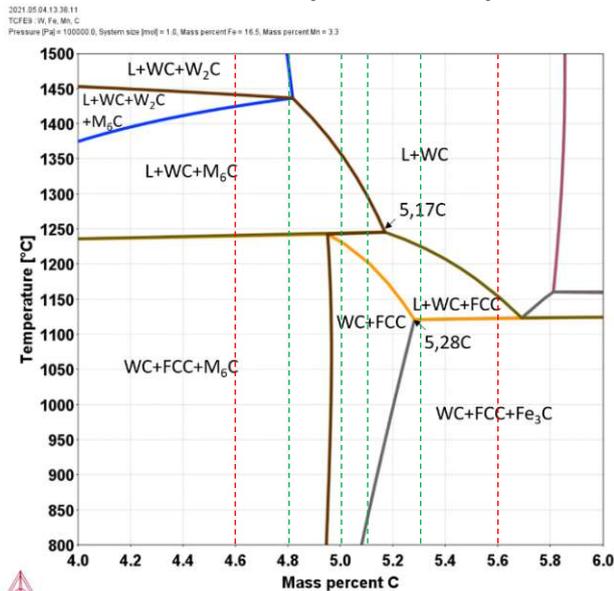
Mit Ausnahme vom letzten Phasendiagramm ist das Zweiphasengebiet bzw. das Kohlenstofffenster überall gut zu erkennen. Es enthält ausschließlich die Phasen WC + FCC und befindet sich in zentraler Position. Neben den relevanten Phasengebieten wurden auch die Grenzen des effektiven Kohlenstofffensters beschriftet. In Tabelle 2 sind diese kurz zusammengefasst. Durch den Vergleich der Breiten der Zweiphasengebiete werden zwei Umstände deutlich. Durch Erhöhen des Mangangehaltes kommt es zu einer Verbreiterung des Kohlenstofffensters. Dies kann man sehr gut in Abbildung 13 nachvollziehen. Offenbar spielen zwei Effekte zusammen. Einerseits wird generell das Kohlenstofffenster vergrößert, andererseits wird durch Zurückdrängen des darüber liegenden Dreiphasengebiets (L + WC + M₆C) zusätzlich das effektive Kohlenstofffenster vergrößert.

Tabelle 2: Grenzen des effektiven Kohlenstofffensters

Bindelegierung	Beginn	Ende	Breite
Fe-16,5Mn	5,17	5,28	0,11
Fe-33Mn	5,11	5,32	0,21
Fe-16,5Mn-1Si	5,13	5,27	0,14
Fe-16,5Mn-3,8Si	5,00	5,26	0,26
Fe-33Mn-7,5Si	4,94	4,99	0,05

FeMn-Bindersystem

20% Binder (Fe-16,5Mn)



20% Binder (Fe-33Mn)

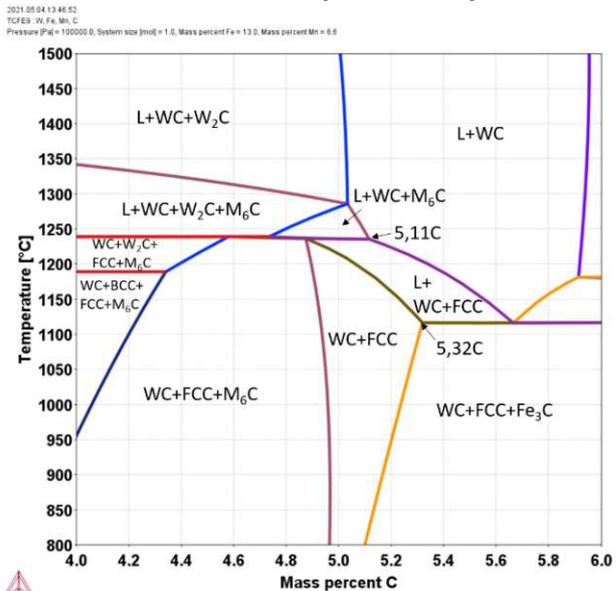


Abbildung 13: Isolethen (T vs wt% C) des Systems WC-20 wt% (Fe-xMn).

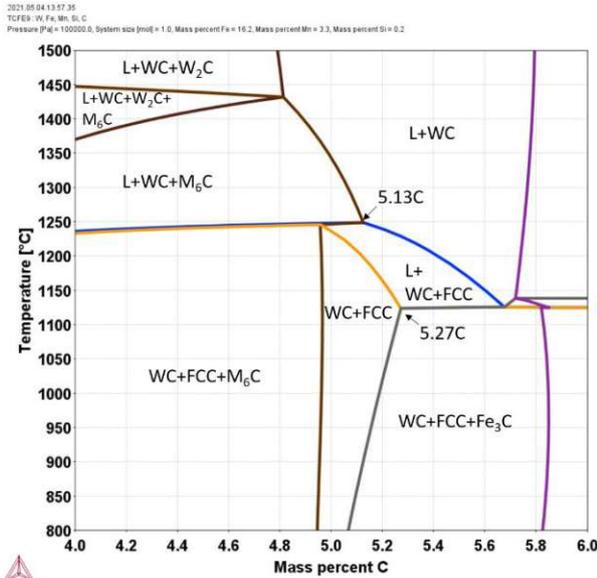
Ein ähnlicher Effekt scheint durch die Zugabe von Silizium beobachtbar zu sein. Der Unterschied ist jedoch, dass der Effekt der generellen Vergrößerung des Kohlenstofffensters wegfällt, jedoch das Zurückdrängen des Roofing-Effekts, je nach Siliziumgehalt ausgeprägter ist. Bei zu viel Silizium scheint jedoch die Phase $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ zu stark stabilisiert zu werden, sodass das Zweiphasengebiet praktisch nicht existent ist.

Links neben dem Kohlenstofffenster, also bei zu geringem Kohlenstoffgehalt, ist ausnahmslos mit der Bildung von η -Karbiden (M_6C) zu rechnen. Rechts davon, also bei zu hohem Kohlenstoffgehalt ist mit einer Ausnahme mit Zementit (Fe_3C) zu rechnen. Die Ausnahme bildet wiederum das System Fe-33Mn-7,5Si in dem sowohl die bereits erwähnte Phase $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ als auch etwaige andere Karbide bei zu hohem Kohlenstoffgehalt gebildet werden könnten. Generell besitzt dieses System das mit Abstand komplizierteste Phasendiagramm, zumindest im betrachteten Ausschnitt. Eine Vielzahl an Phasenfeldern ist hier jeweils rechts und links des Kohlenstofffensters zu sehen. Es ist die Weiterführung des Trends, der schon bei der Zugabe von lediglich 1wt% Si zur Bindelegierung zu erkennen ist. Es ist auch das einzige System, bei dem die Ferritstabilisierende Eigenschaft des Siliziums deutlich wird, und auch Phasenfelder mit dieser Modifikation (BCC) vorkommen.

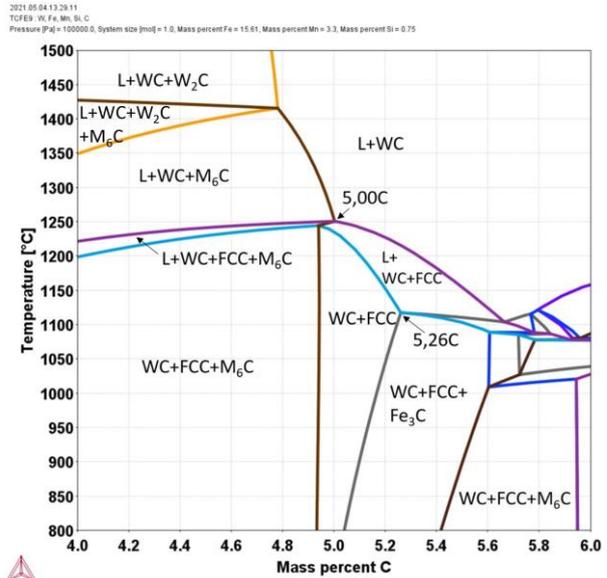
Ein weiteres besonderes Merkmal, das diesem Bindersystem zu Teil wird, ist, dass die Soliduslinie bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu finden ist. Dies kann man sehr gut an der Lage des Zweiphasengebiets bzw. dem darüberliegenden Dreiphasengebiet (L+WC+FCC) erkennen. Bei dem System mit hohem Mangan- und Siliziumgehalt erstreckt sich dieses Phasenfeld von ca. 1125°C bis etwa 1040°C, während bei den anderen Diagrammen es mehr oder weniger konstant zwischen Temperaturen von 1250°C bis 1120°C liegt.

FeMnSi-Bindersystem

20% Binder (Fe-16,5Mn-1Si)



20% Binder (Fe-16,5Mn-3,8Si)



20% Binder (Fe-33Mn-7,5Si)

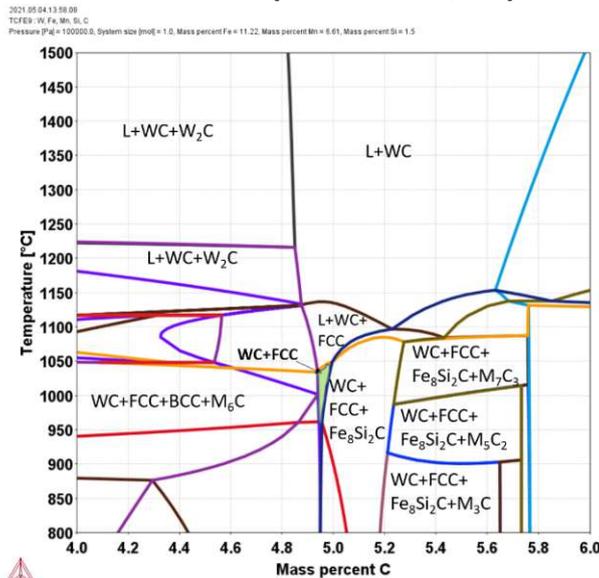


Abbildung 14: Isolethen (T vs $\text{wt}\% C$) des Systems WC-20 wt% (Fe-xMn-ySi)

Die berechneten Phasendiagramme geben einen guten Anhaltspunkt für die Auswahl der Kandidaten bzw. deren Kohlenstoff-Gehalt zur experimentellen Untersuchung. Um ein möglichst breites Verständnis für diese Systeme aufzubauen und die thermodynamischen Berechnungen zu überprüfen, wurden zu jedem System zumindest 4 Proben mit variierendem Kohlenstoff bzw. Wolframingehalt hergestellt. In Abbildung 13 ist der C-Gehalt der ausgewählten Proben eingezeichnet (grün). Diese 4 Kohlenstoffvariationen wurden gewählt, weil dadurch vermutlich das Kohlenstofffenster und dessen Umgebung von fast allen Bindsystemen beschrieben werden kann. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,8% bzw. 5,3% befindet man sich jeweils knapp außerhalb des Zweiphasengebiets. Bei Werten von 5,0% und 5,1% befindet man sich theoretisch innerhalb des Zweiphasengebiets, welches teilweise durch den Roofing-Effekt überdeckt wird. In dem System Fe-16,5Mn wurden zwei zusätzliche Probenvariationen untersucht (rot), um auch Kohlenstoffvariationen zu testen, die weiter vom Kohlenstofffenster entfernt liegen. Dadurch sollten eventuelle Drittphasen größere Phasenanteile besitzen und deshalb leichter zu analysieren sein.

4.2. Charakterisierung der Proben

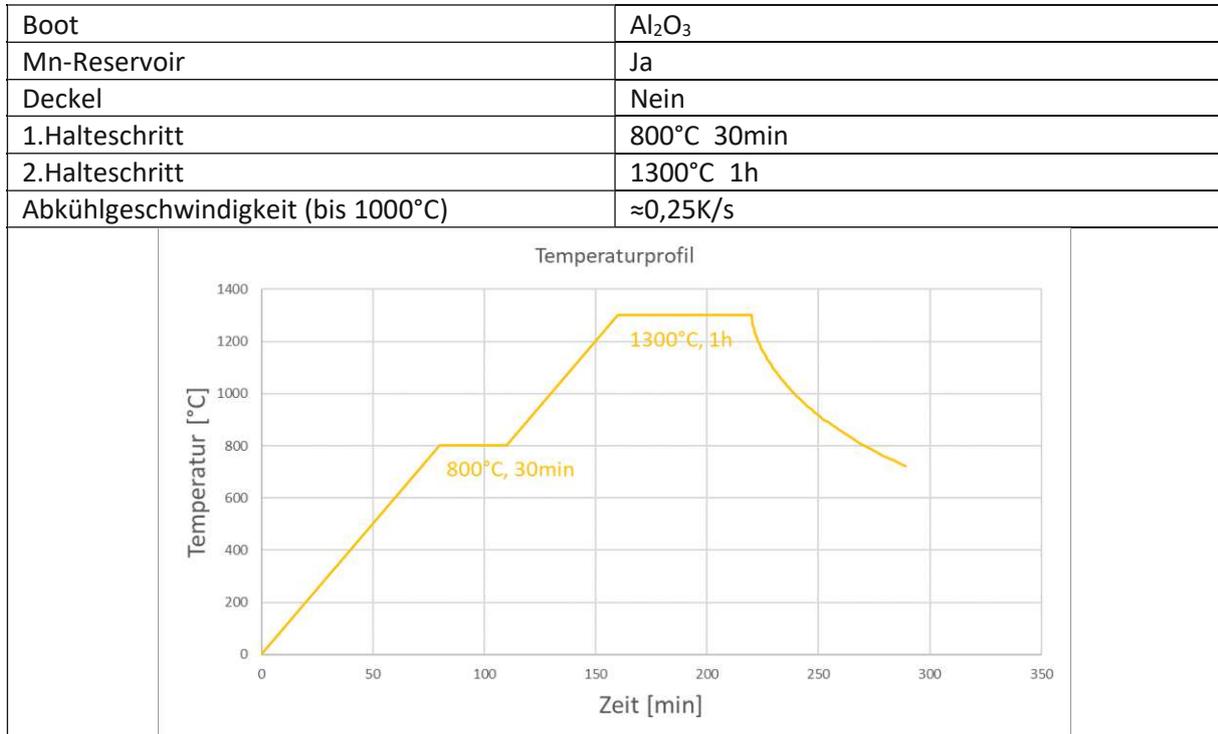
Im Folgenden werden die Ergebnisse der meisten Untersuchungsmethoden sortiert nach Bindersystem und Sinterfahrten wiedergegeben. Zuerst werden die Sinterbedingungen im Detail erklärt, welche durch etwaige Anpassungen von einer Sinterfahrt auf die andere geändert werden mussten. Danach folgen Tabellen zu den einzelnen Proben, in denen die wesentlichsten Charakteristika gemeinsam mit aufgenommenen Schlibfbildern zusammengefasst wurden. Anschließend folgen die Ergebnisse der DTA-Messungen gemeinsam mit Schlibfbildern der untersuchten Proben. Allerdings wurden die DTA-Untersuchungen lediglich für die Probenreihen gemacht.

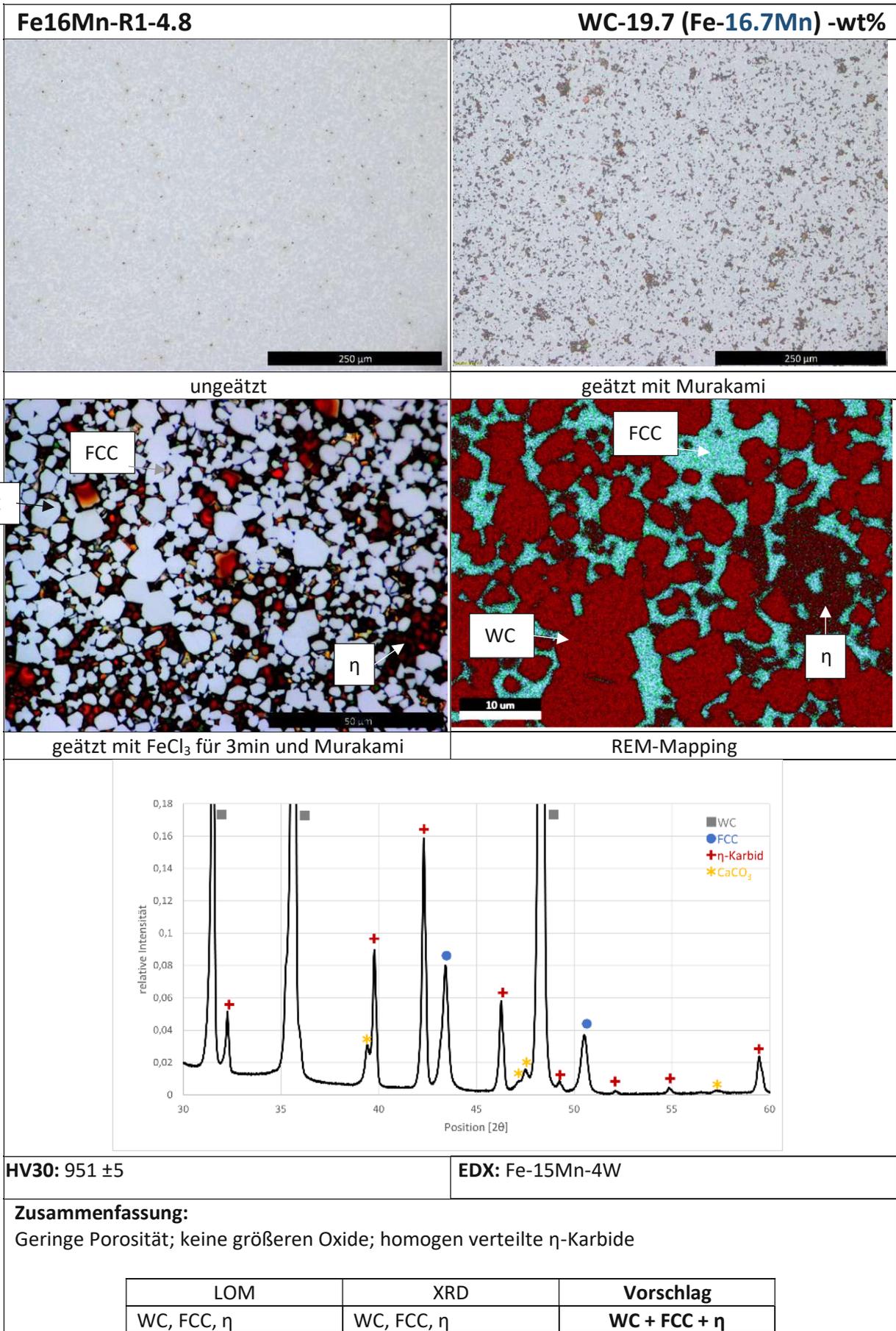
4.2.1. Fe16Mn

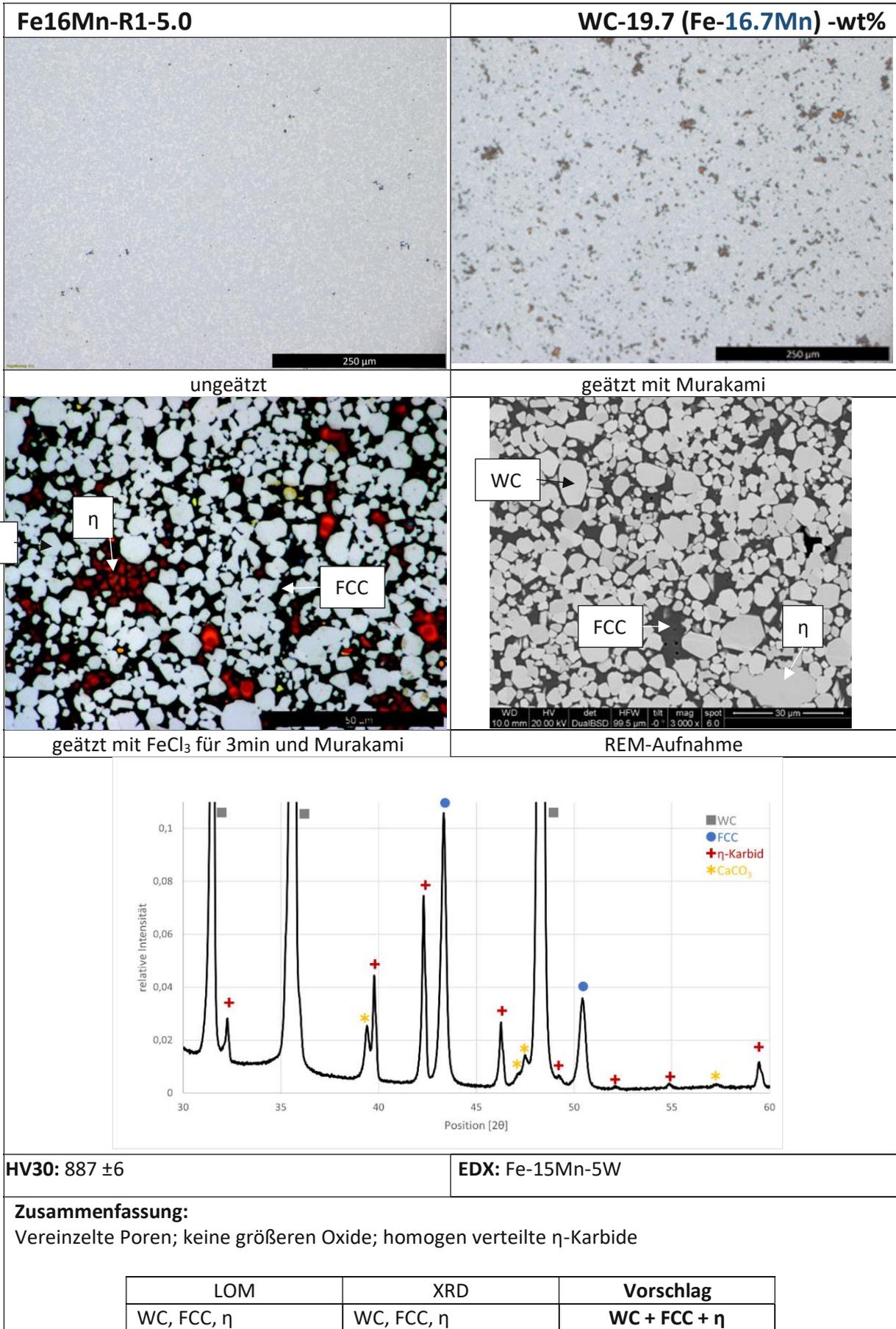
4.2.1.1. Fe16Mn Reihe 1 (4,8 – 5,0 – 5,1 – 5,3 [wt%C])

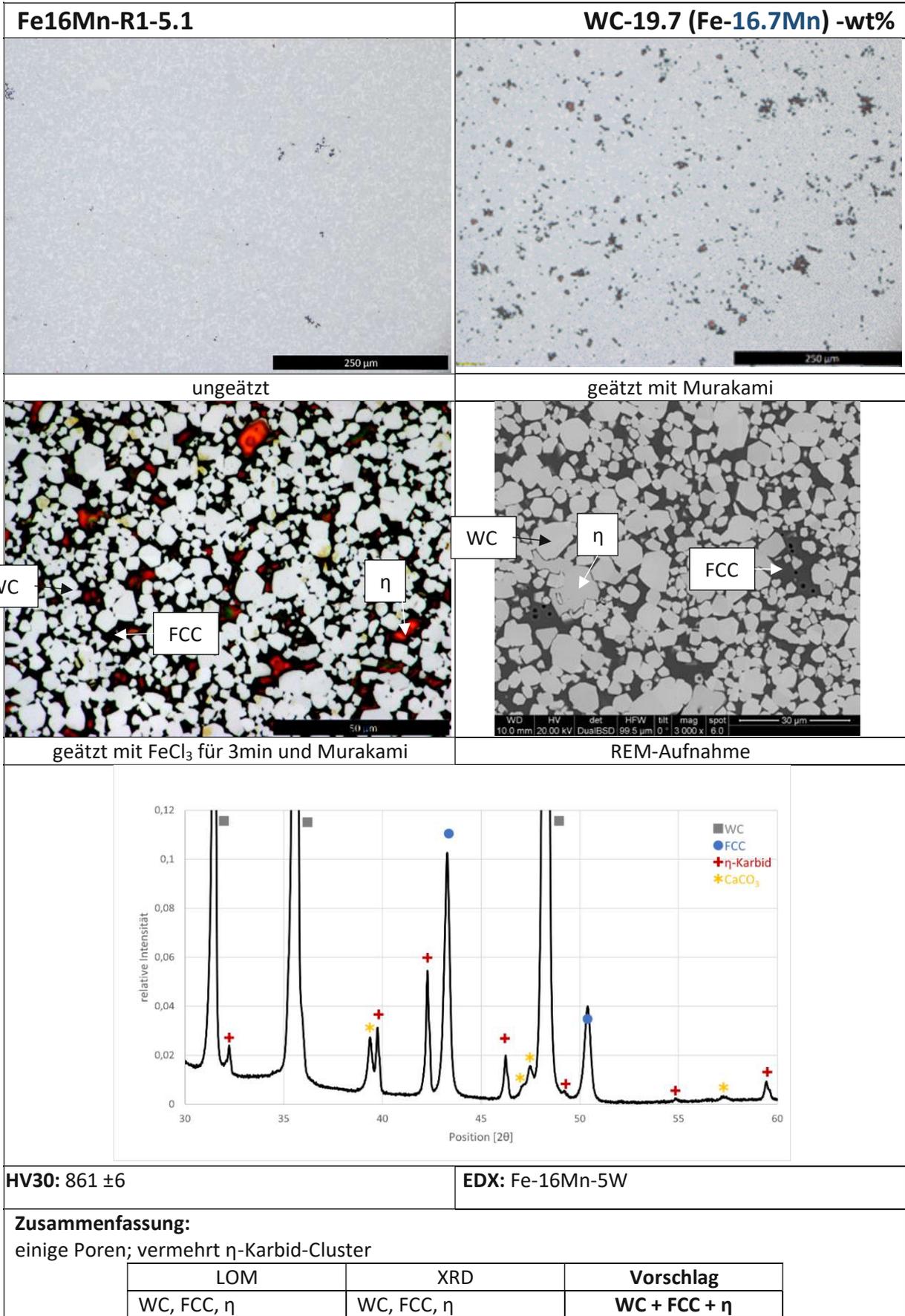
Sinterbedingungen:

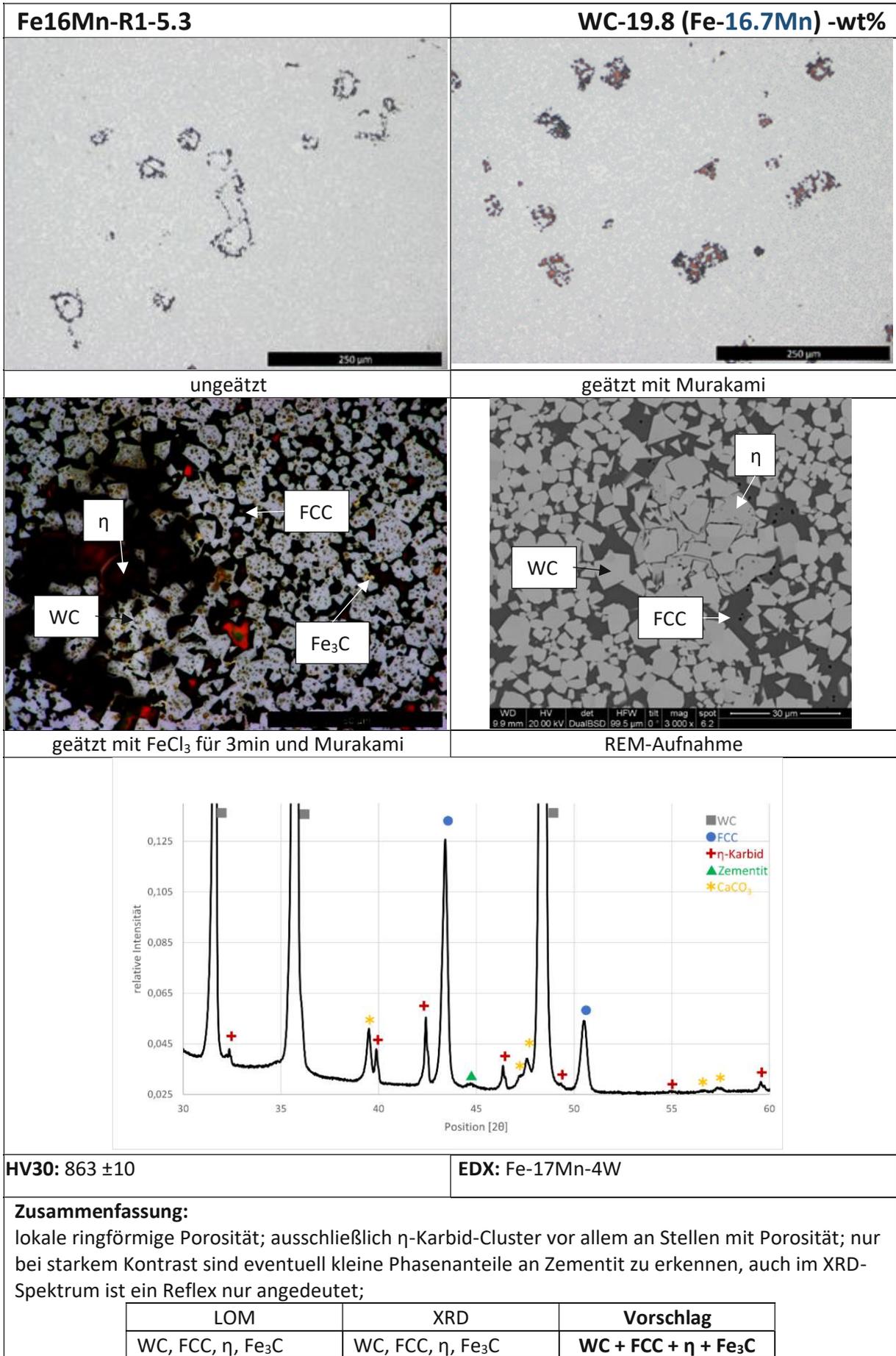
Diese Probenreihe wurde in einem Al_2O_3 -Boot ohne Deckel gesintert. In diesem Boot befand sich ein kleines Schiffchen mit Manganpulver, um für eine entsprechend gesättigte Gasatmosphäre zu sorgen. Der Ofen wurde mit 10K/min auf 800°C geheizt. Es folgte eine 30-minütige Haltezeit bevor der Ofen weiter auf 1300°C aufgeheizt wurde. Nach einer weiteren Haltezeit von 1h war das Ofenprogramm beendet und es folgte freies Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Abkühlgeschwindigkeit bis 1000°C kann dabei mit ca. 0,25K/s angegeben werden. Es sei hier nochmals erwähnt, dass während des Sinterns ausnahmslos unter Durchfluss von H_2 und N_2 mit 2 bzw. 8L/min gearbeitet wurde.











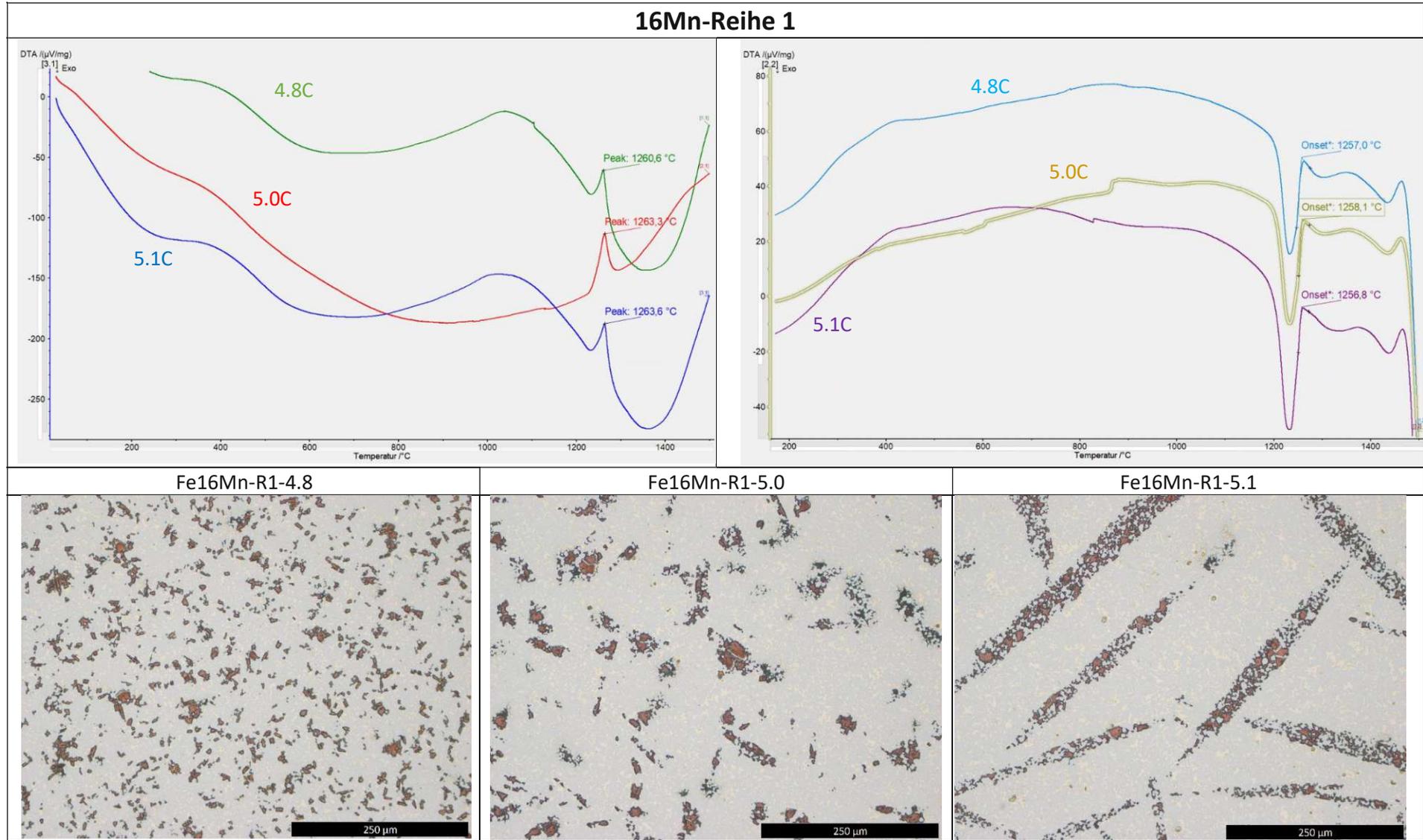


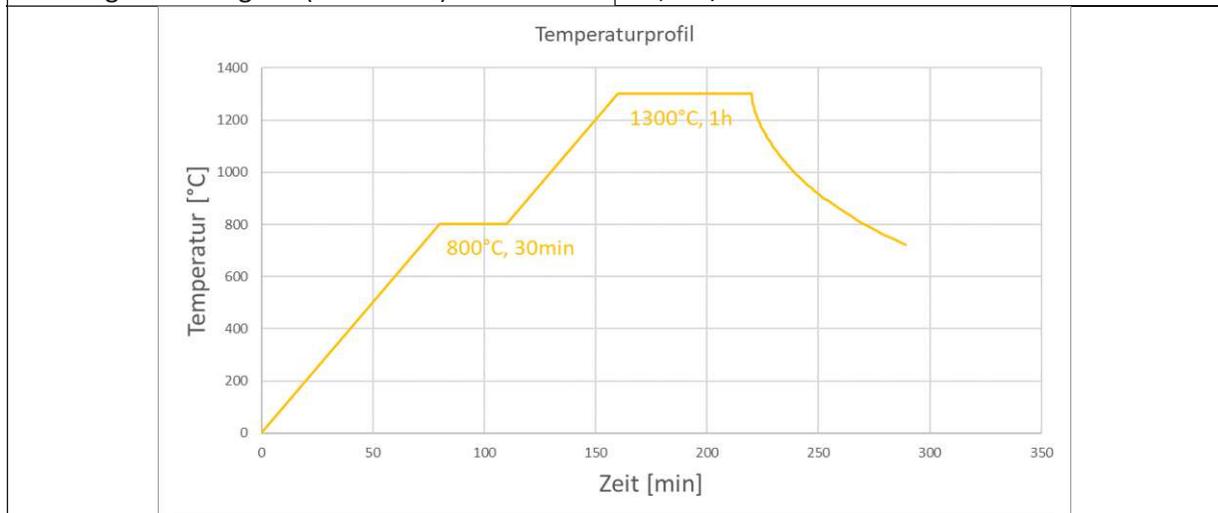
Abbildung 15: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schliffbilder der Proben nach erfolgter Messung. Es sei erwähnt, dass hier eine Probe der Reihe fehlt, da diese leider nicht mehr zur Verfügung stand. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. Obwohl es im Gefüge klare Veränderungen bei steigendem Kohlenstoffgehalt gibt, scheint dieser Umstand keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt zu haben.

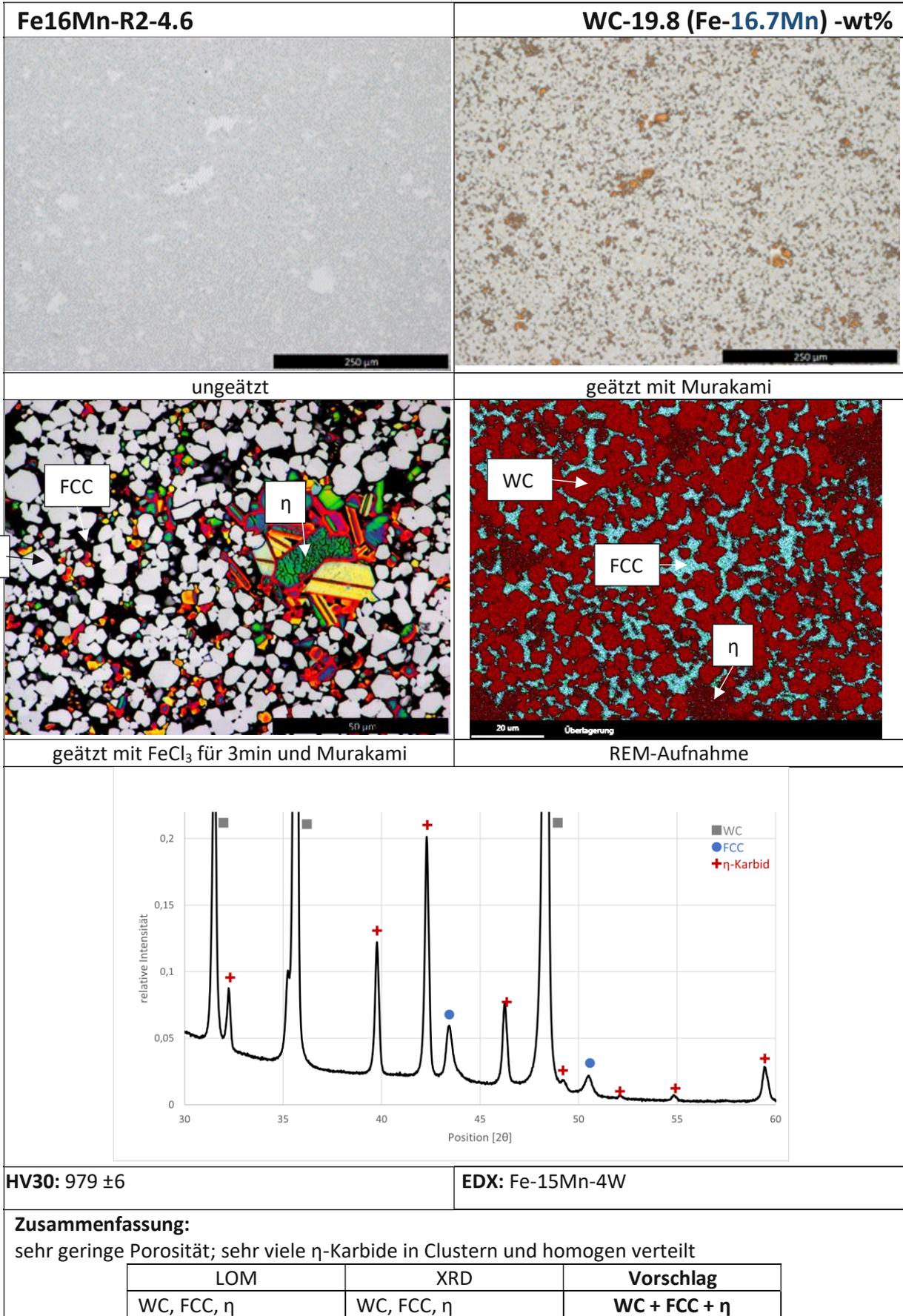
4.2.1.2. Fe16Mn Reihe 2 (4,6 – 5,1 – 5,3 – 5,6 [wt%C])

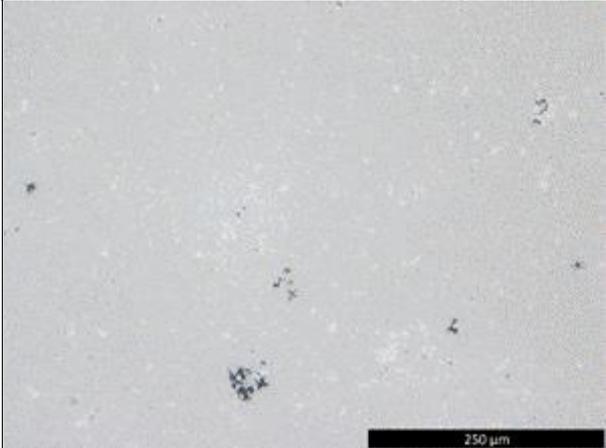
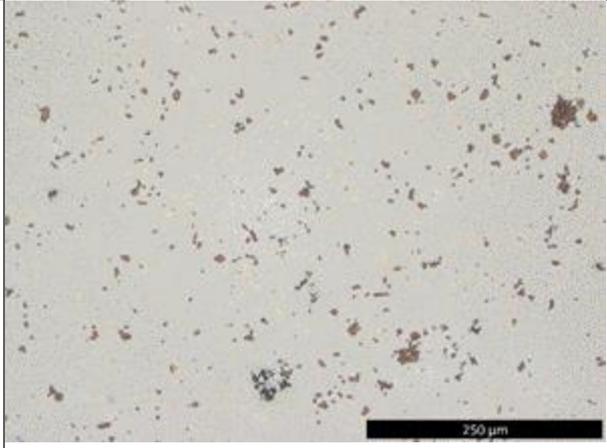
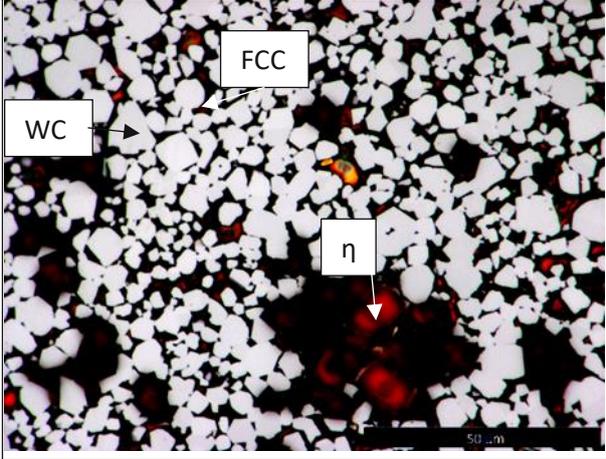
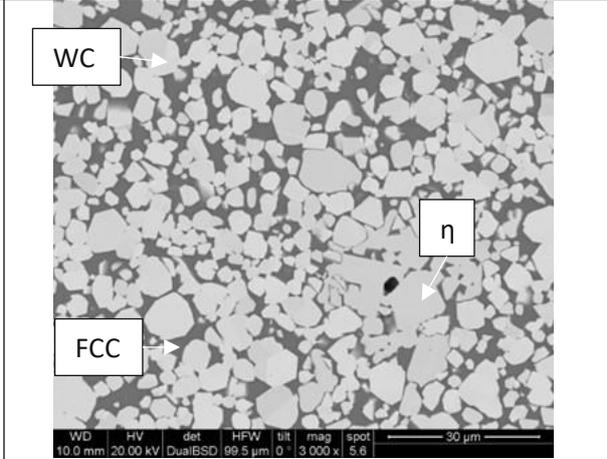
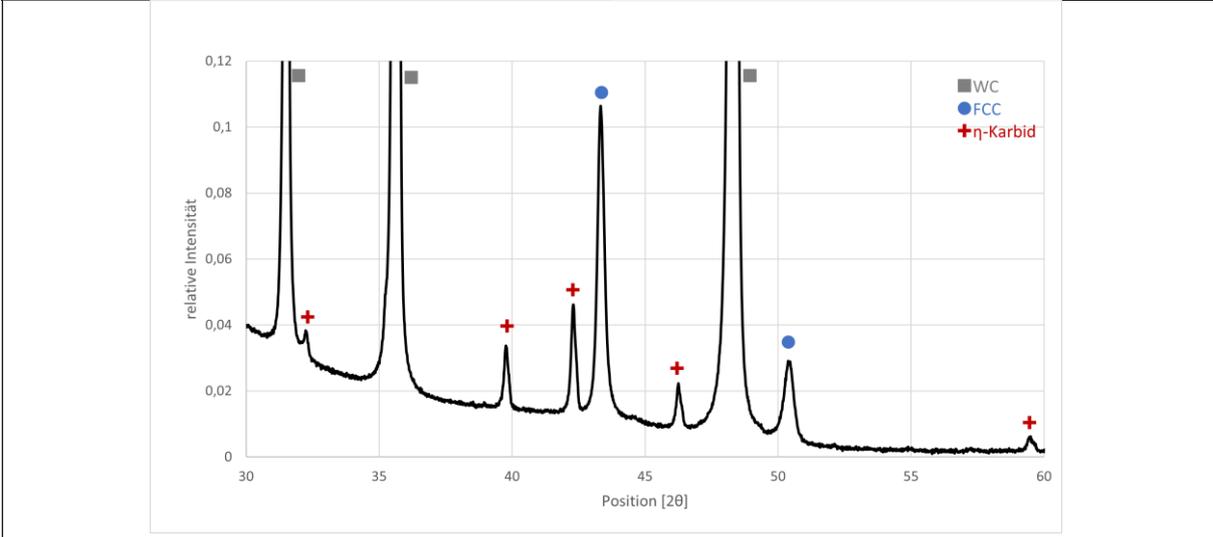
Sinterbedingungen:

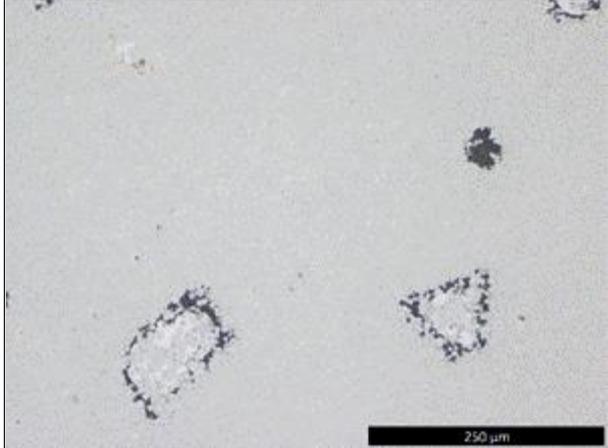
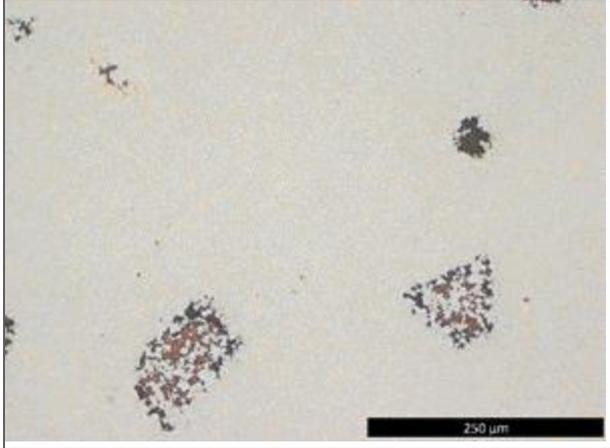
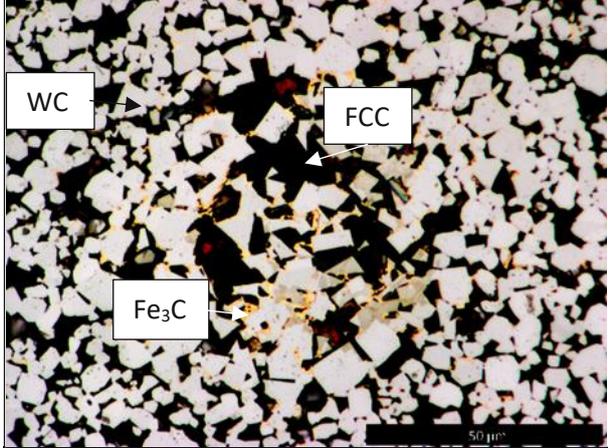
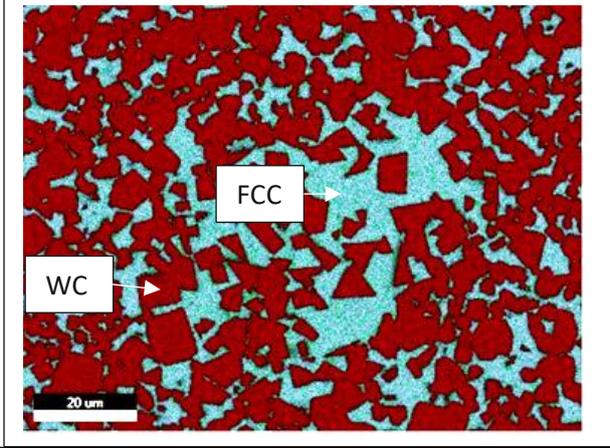
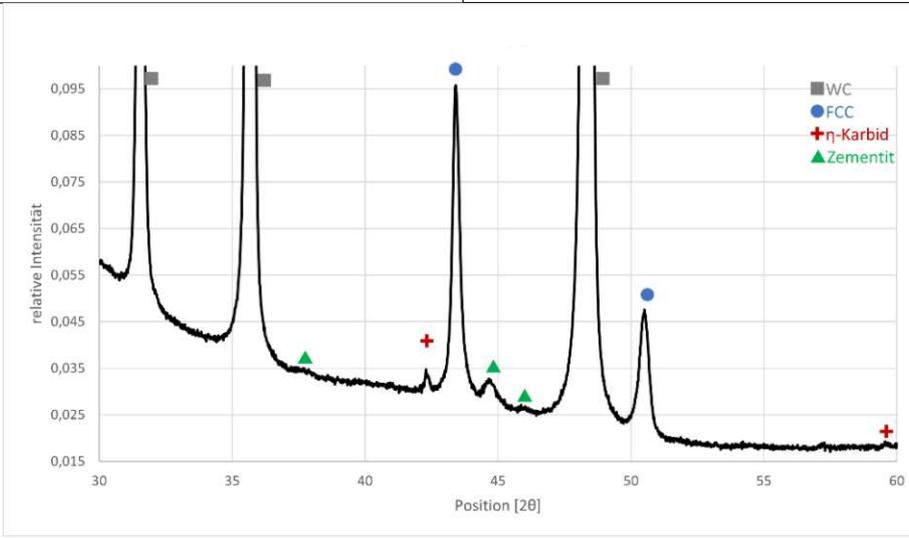
In einem zweiten Versuch mit demselben Bindersystem wurden der Kohlenstoffgehalt der Proben angepasst, damit ein größerer Bereich abgedeckt werden kann und eventuell die Zementitphase deutlicher zu sehen ist. Im Unterschied zur Reihe 1 wurde bei der Sinterung dieser Probenreihe auf ein Mn-Reservoir verzichtet, um den Ofen nicht zu stark mit Mangan zu kontaminieren.

Boot	Al ₂ O ₃
Mn-Reservoir	Nein
Deckel	Nein
1.Halteschritt	800°C 30min
2.Halteschritt	1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit (bis 1000°C)	≈0,25K/s





Fe16Mn-R2-5.1	WC-19.8 (Fe-16.7Mn) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Mapping						
							
HV30: 844 ±4	EDX: Fe-15Mn-4W						
<p>Zusammenfassung: einige poröse Stellen; wenige η-Karbide, die meisten klein und homogen verteilt, einige Cluster</p> <table border="1" data-bbox="354 1839 1238 1910"> <thead> <tr> <th data-bbox="354 1839 651 1877">LOM</th> <th data-bbox="651 1839 943 1877">XRD</th> <th data-bbox="943 1839 1238 1877">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="354 1877 651 1910">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="651 1877 943 1910">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="943 1877 1238 1910">WC + FCC + η</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η					

Fe16Mn-R2-5.3	WC-19.8 (Fe-16.7Mn) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Mapping						
							
HV30: 872 ±4	EDX: Fe-16Mn-4W						
<p>Zusammenfassung: Zementit am REM durch Mapping nicht nachweisbar; im XRD zwar nicht eindeutig, aber schlüssig; η-Karbid nur in Clustern, oft in Verbindung mit Porosität; Mn-Gehalt leicht erhöht in der Nähe von scharfkantigem WC</p>							
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">LOM</th> <th style="width: 33%;">XRD</th> <th style="width: 33%;">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">WC, FCC, η, Fe₃C</td> <td style="text-align: center;">WC, FCC, η, Fe₃C</td> <td style="text-align: center;">WC + FCC + η + Fe₃C</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η, Fe ₃ C	WC, FCC, η, Fe ₃ C	WC + FCC + η + Fe₃C
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η, Fe ₃ C	WC, FCC, η, Fe ₃ C	WC + FCC + η + Fe₃C					

Fe16Mn-R2-5.6	WC-19.8 (Fe-16.7Mn) -wt%						
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Mapping						
HV30: 872 ±4	EDX:						
	<table border="1"> <tr> <td>Fe-15Mn-3W</td> <td>Fe-21Mn-5W</td> </tr> <tr> <td>FCC</td> <td>Zementit</td> </tr> </table>	Fe-15Mn-3W	Fe-21Mn-5W	FCC	Zementit		
Fe-15Mn-3W	Fe-21Mn-5W						
FCC	Zementit						
Zusammenfassung:							
Im Vergleich zu den anderen Proben sehr geringe Porosität; Keine η-Karbide nachweisbar; Zementit diesmal auch eindeutig im XRD erkennbar.							
<table border="1"> <tr> <td>LOM</td> <td>XRD</td> <td>Vorschlag</td> </tr> <tr> <td>WC, FCC, Fe₃C</td> <td>WC, FCC, Fe₃C</td> <td>WC + FCC + Fe₃C</td> </tr> </table>	LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, Fe ₃ C	WC, FCC, Fe ₃ C	WC + FCC + Fe ₃ C	
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, Fe ₃ C	WC, FCC, Fe ₃ C	WC + FCC + Fe ₃ C					

16Mn-Reihe 2

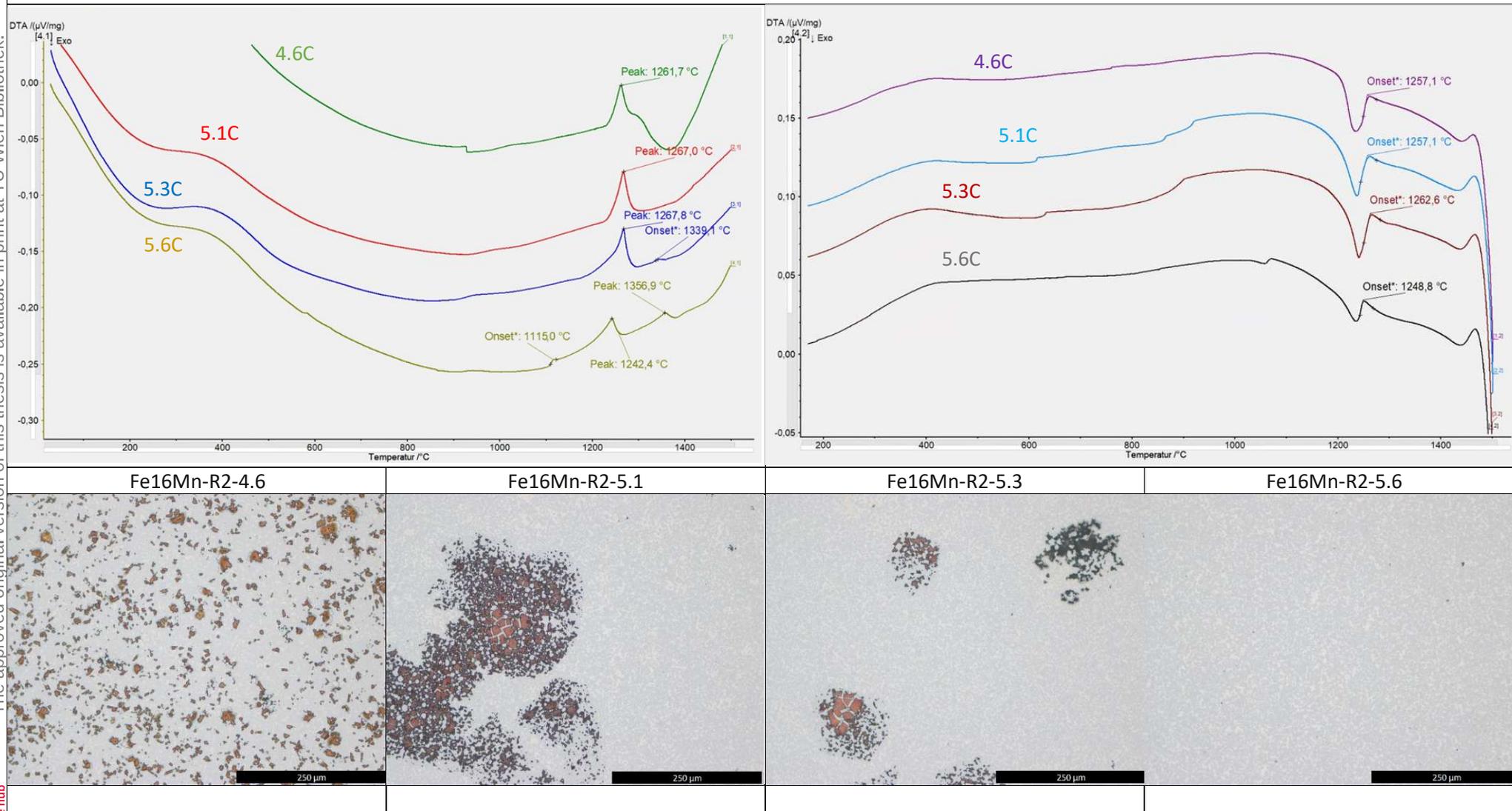
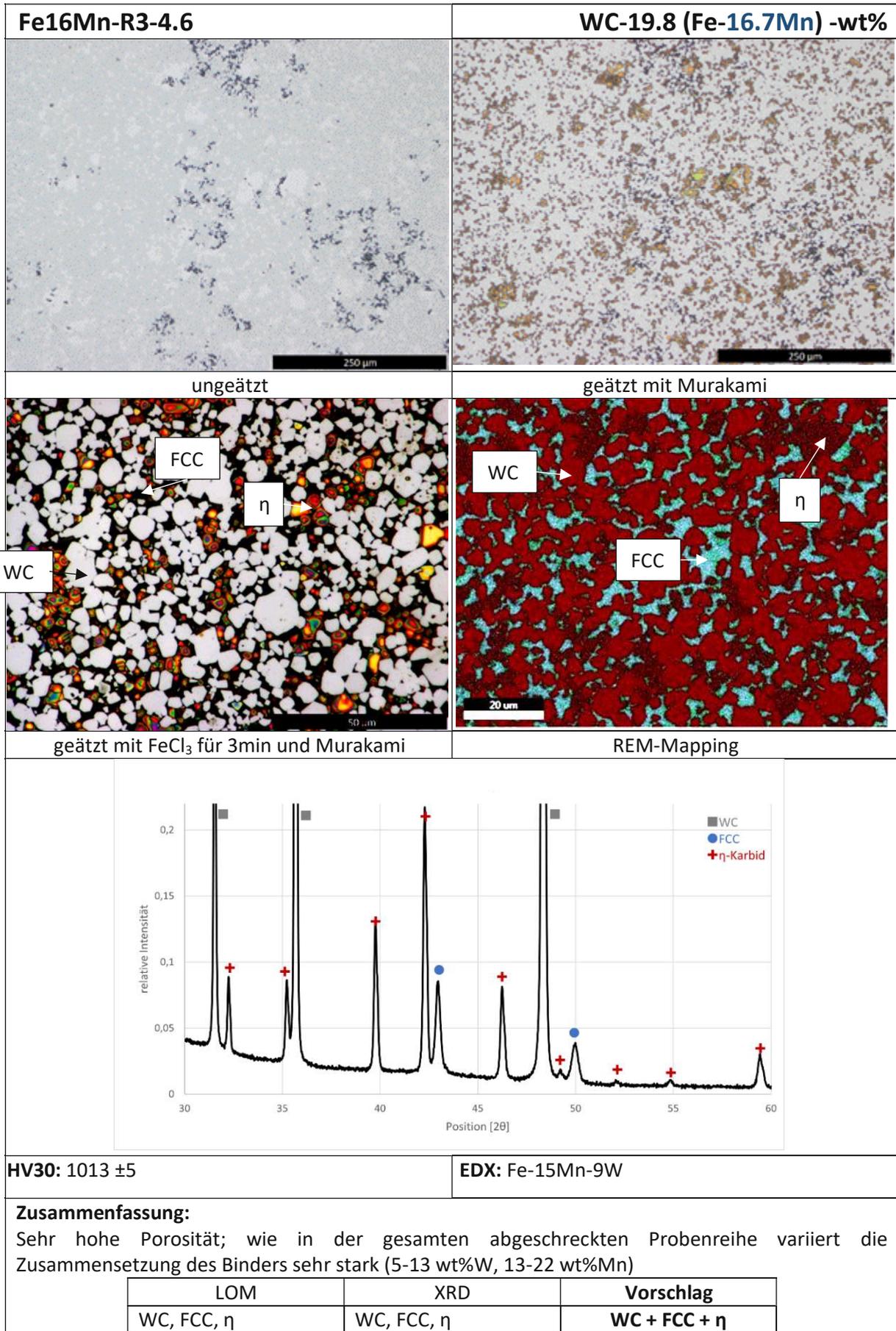
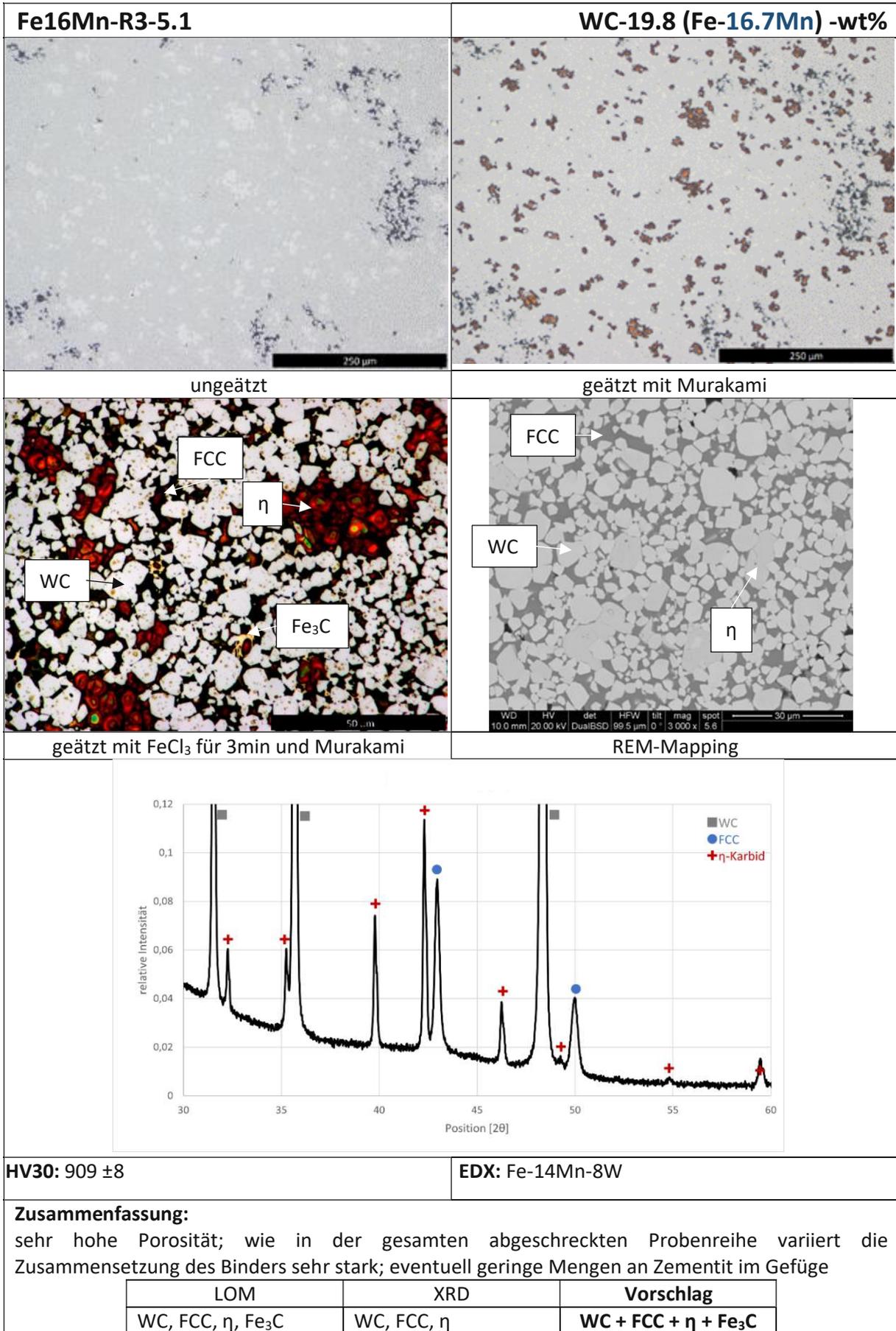


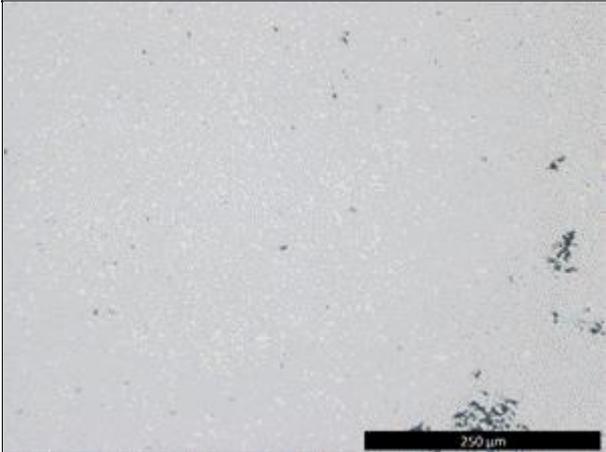
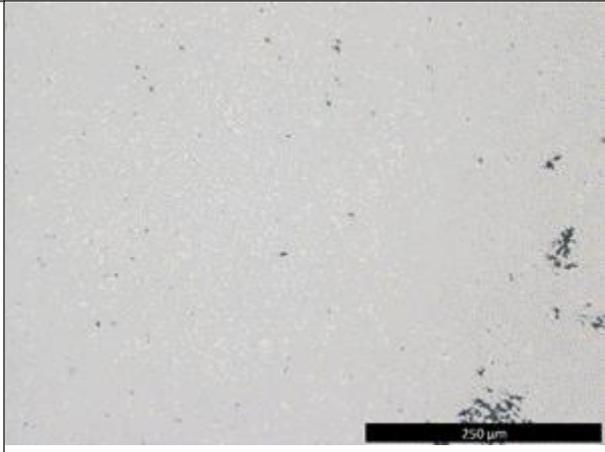
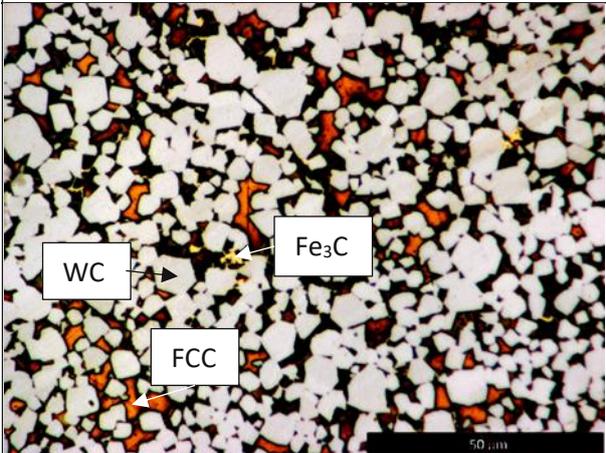
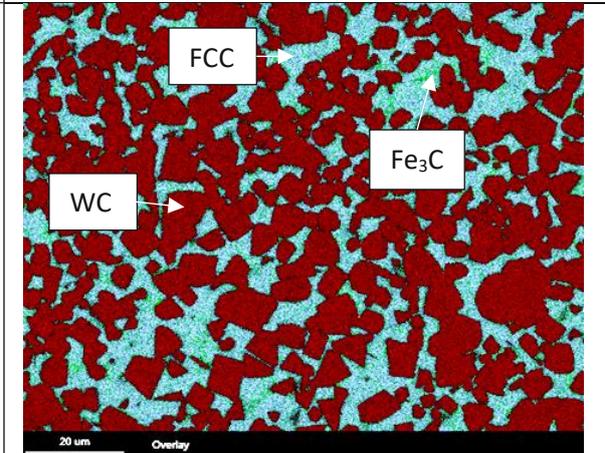
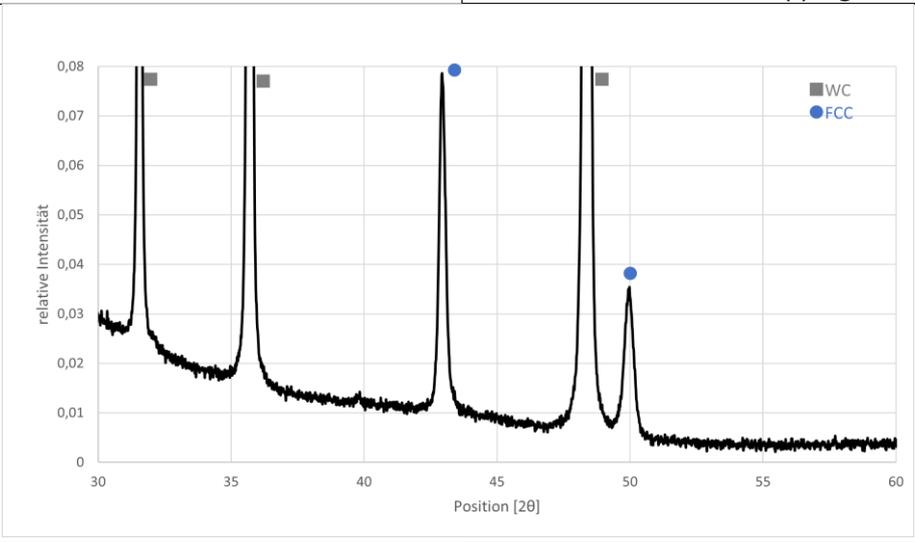
Abbildung 16: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schlißbilder der Proben nach erfolgter Messung. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. Während in den Abkühlkurven kaum Unterschiede auszumachen sind, grenzt sich bei den Heizkurven die unterste Kurve klar von den anderen ab. Nicht nur ist die Peaktemperatur um ca. 20°C niedriger, sondern es scheint schon zuvor bei 1115°C der Schmelzprozess zu beginnen. Die drei Kurven darüber mit geringerem C-Gehalt unterscheiden sich wieder kaum. Eventuell ist schon bei der blauen Kurve eine Verbreiterung des Peaks erkennbar.

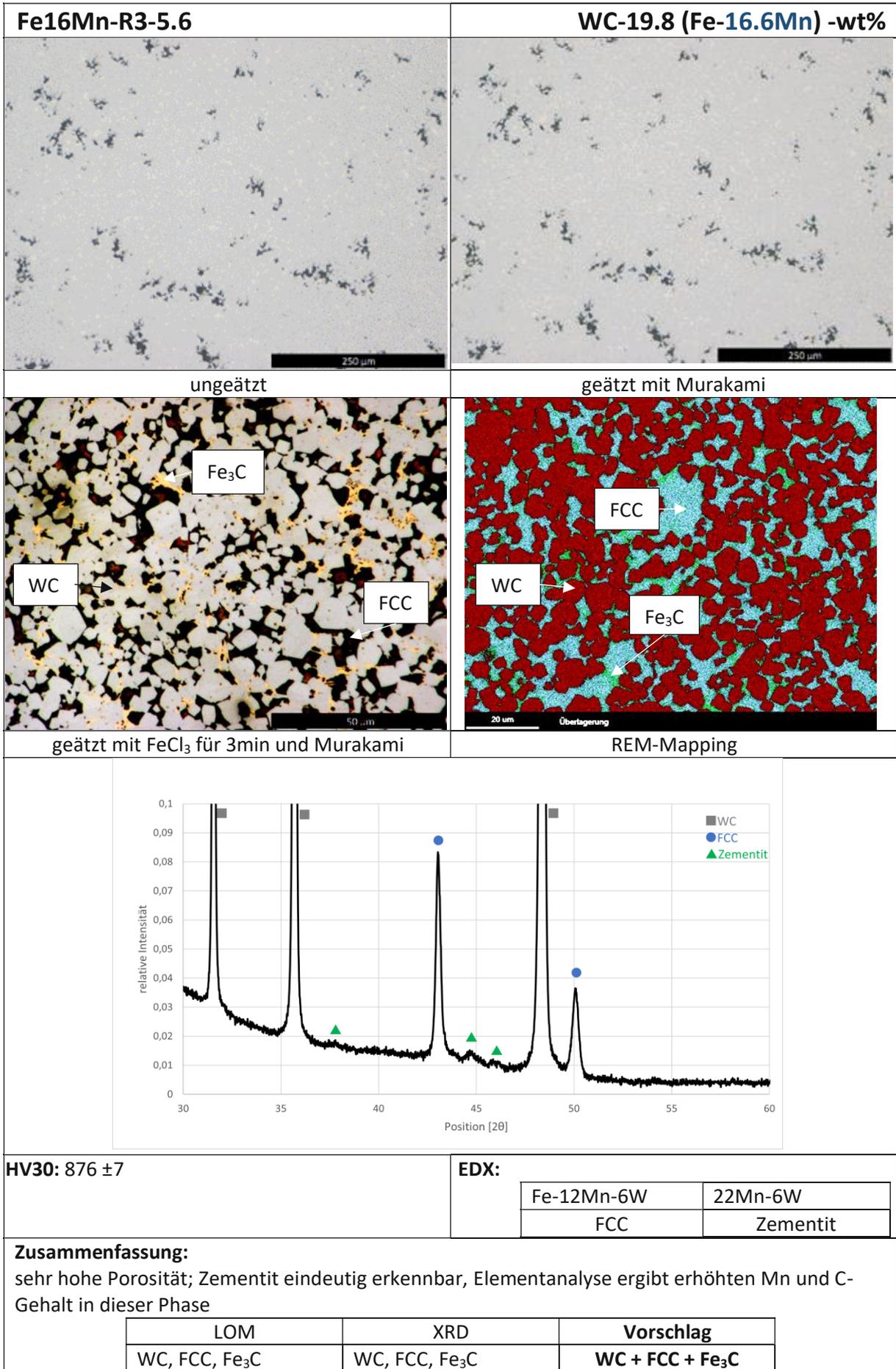
4.2.1.3. Fe16Mn Reihe 3 (4,6 – 5,0 – 5,1 – 5,6 [wt%C])

Diese Probenreihe basiert auf der vorangegangenen Reihe 2. Teile der bereits gesinterten Proben wurden in einem Abschreckdilatometer analysiert. Dabei wurden sie auf 1370°C erhitzt und nach 5s Haltezeit mit 100K/s wieder abgeschreckt. Aufgrund der kurzen Aufheizphase (100s) und Haltezeit ist es unwahrscheinlich, dass größere Verluste an Kohlenstoff durch Decarburisierung auftreten. Die Zusammenfassung der Charakteristika der Proben dieser Probenreihe folgen auf den kommenden Seiten. Da die Reihe 3 auf den Proben von Reihe 2 basiert, wurden keine DTA-Messungen gemacht.





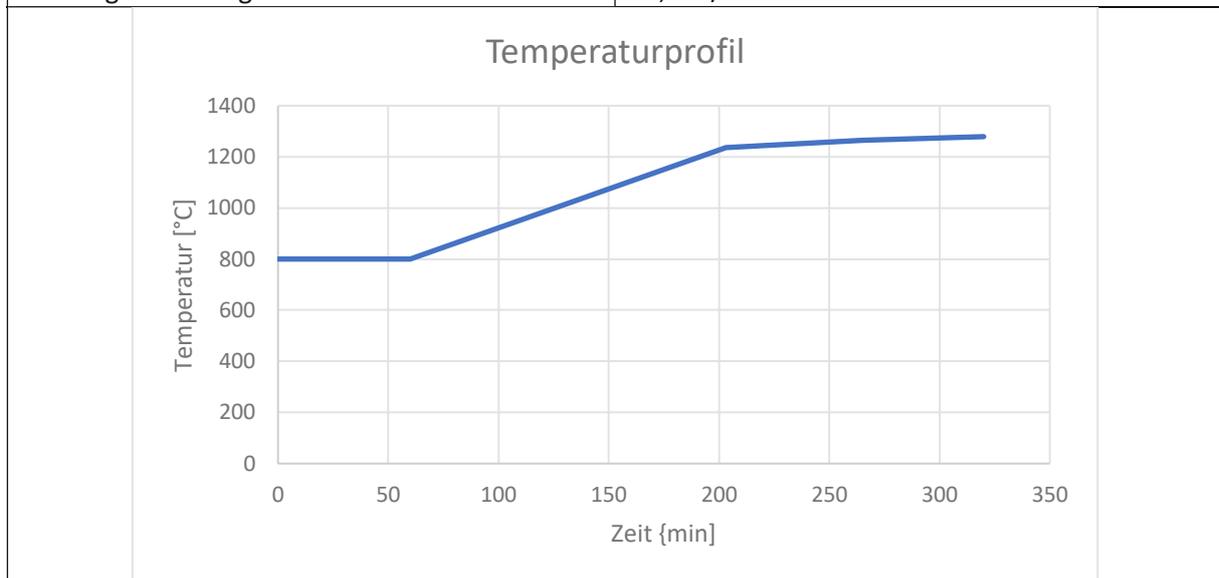
Fe16Mn-R3-5.3	WC-19.8 (Fe-16.6Mn) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Mapping						
							
HV30: 859 ±8	EDX: Fe-13Mn-10W						
<p>Zusammenfassung: Sehr hohe Porosität; wie in der gesamten abgeschreckten Probenreihe variiert die Zusammensetzung des Binders sehr stark; Bindephase wird außerdem ungleichmäßig angeätzt; Eventuell geringe Mengen an Zementit im Gefüge, nicht im XRD bestätigt, weil der Phasenanteil zu gering ist</p> <table border="1" data-bbox="354 1995 1240 2065"> <thead> <tr> <th>LOM</th> <th>XRD</th> <th>Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>WC, FCC, Fe₃C</td> <td>WC, FCC</td> <td>WC + FCC + Fe₃C</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, Fe ₃ C	WC, FCC	WC + FCC + Fe ₃ C
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, Fe ₃ C	WC, FCC	WC + FCC + Fe ₃ C					

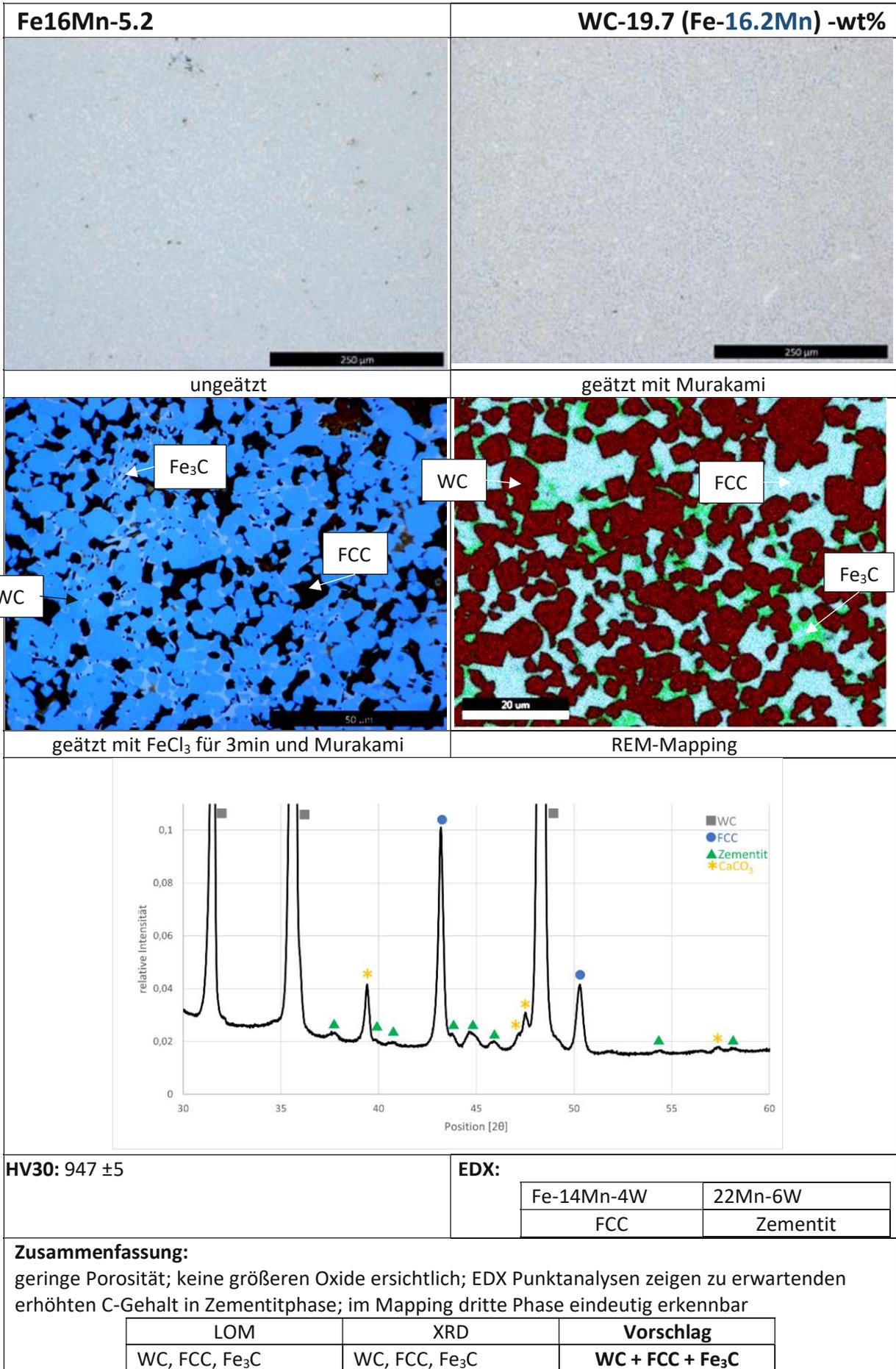


4.2.1.4. Fe16Mn-5.2

Diese Probe wurde gemeinsam mit Fe16Mn4Si-5.2 und Fe33Mn8Si-5.1 in Ofen B gesintert. Auch hier muss darauf hingewiesen werden, dass ein direkter Vergleich, bezogen auf die nominellen Kohlenstoffgehalte, mit den vorangegangenen Reihen schwierig ist. Durch die unterschiedlichen Heizraten der Öfen kommt es zusätzlich zu unterschiedlichen Verweildauern der Proben bei erhöhten Temperaturen.

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	Nein
1.Halteschritt	800°C 60min
2.Halteschritt	1280-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s





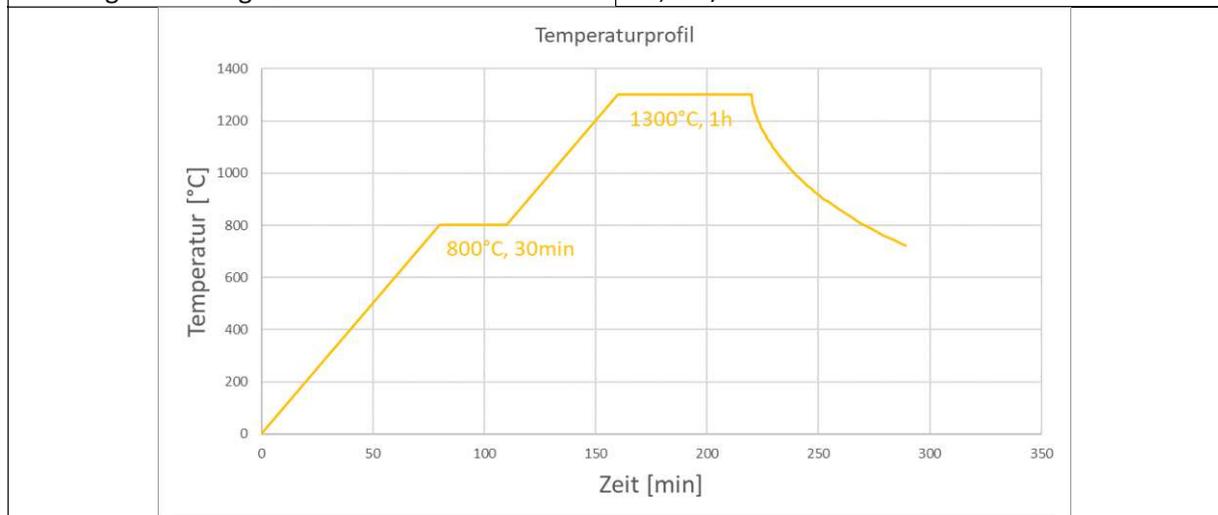
4.2.2. Fe16Mn1Si

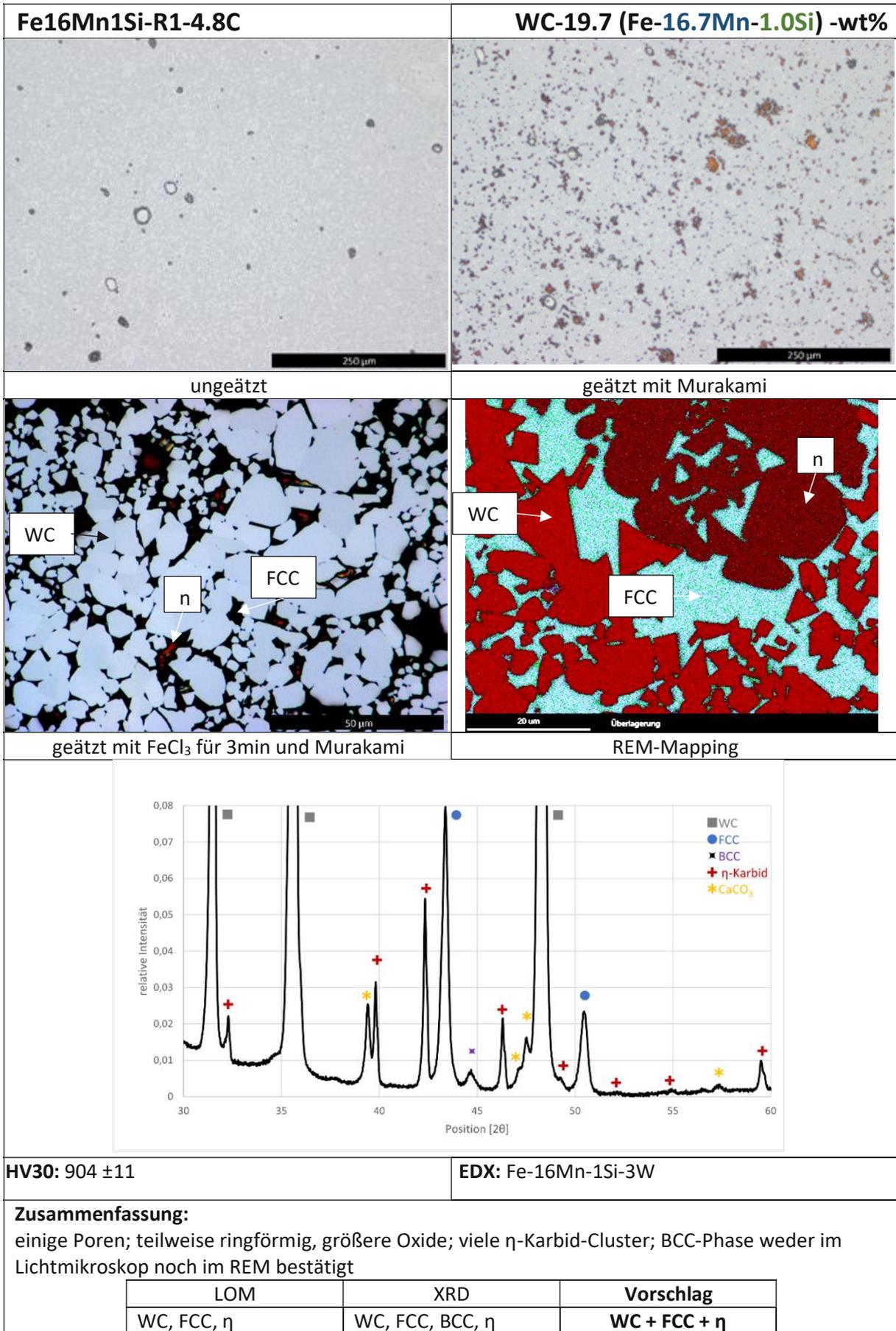
4.2.2.1. Fe16Mn1Si Reihe 1 (4,8 – 5,0 – 5,1 – 5,3 [wt%C])

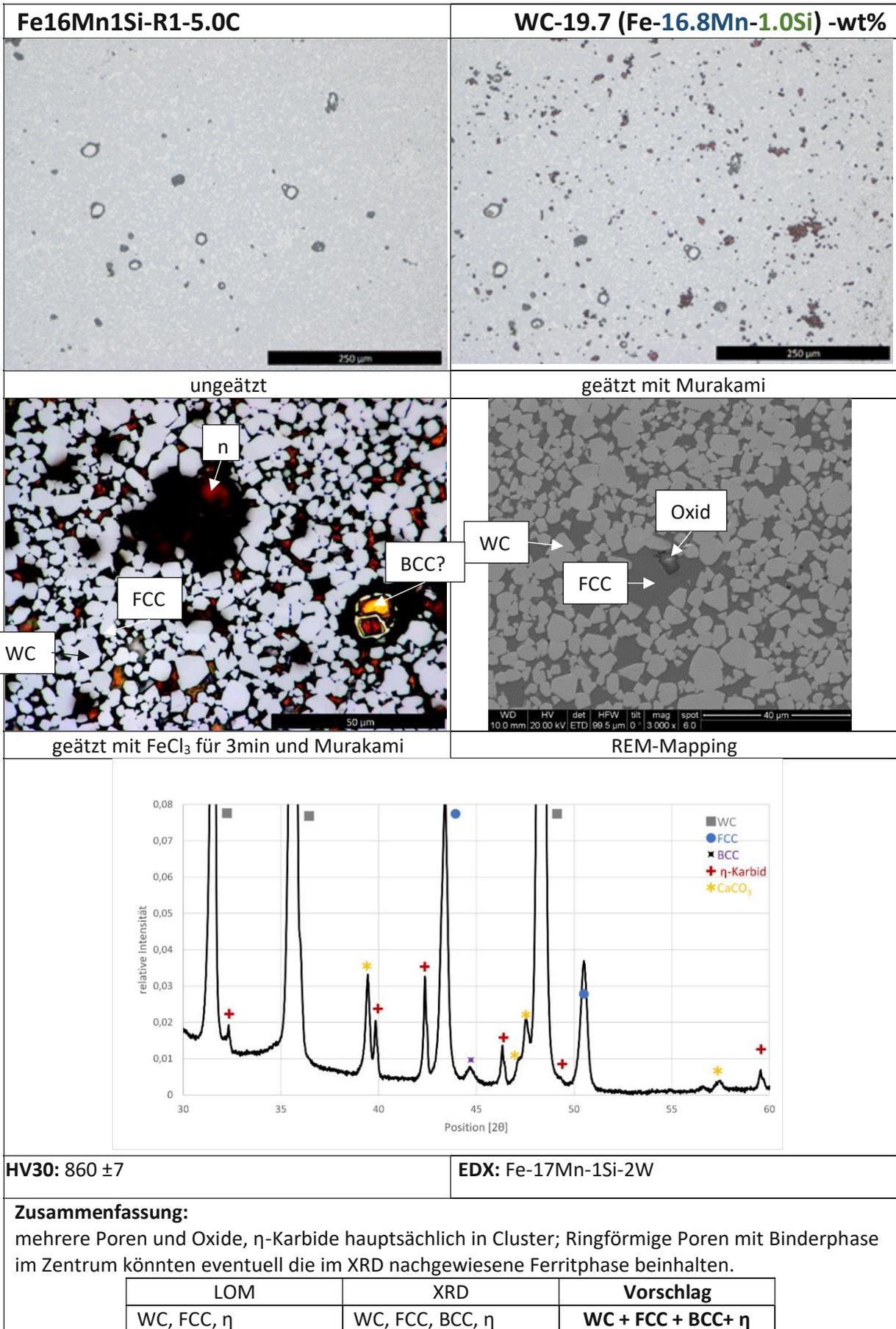
Sinterbedingungen:

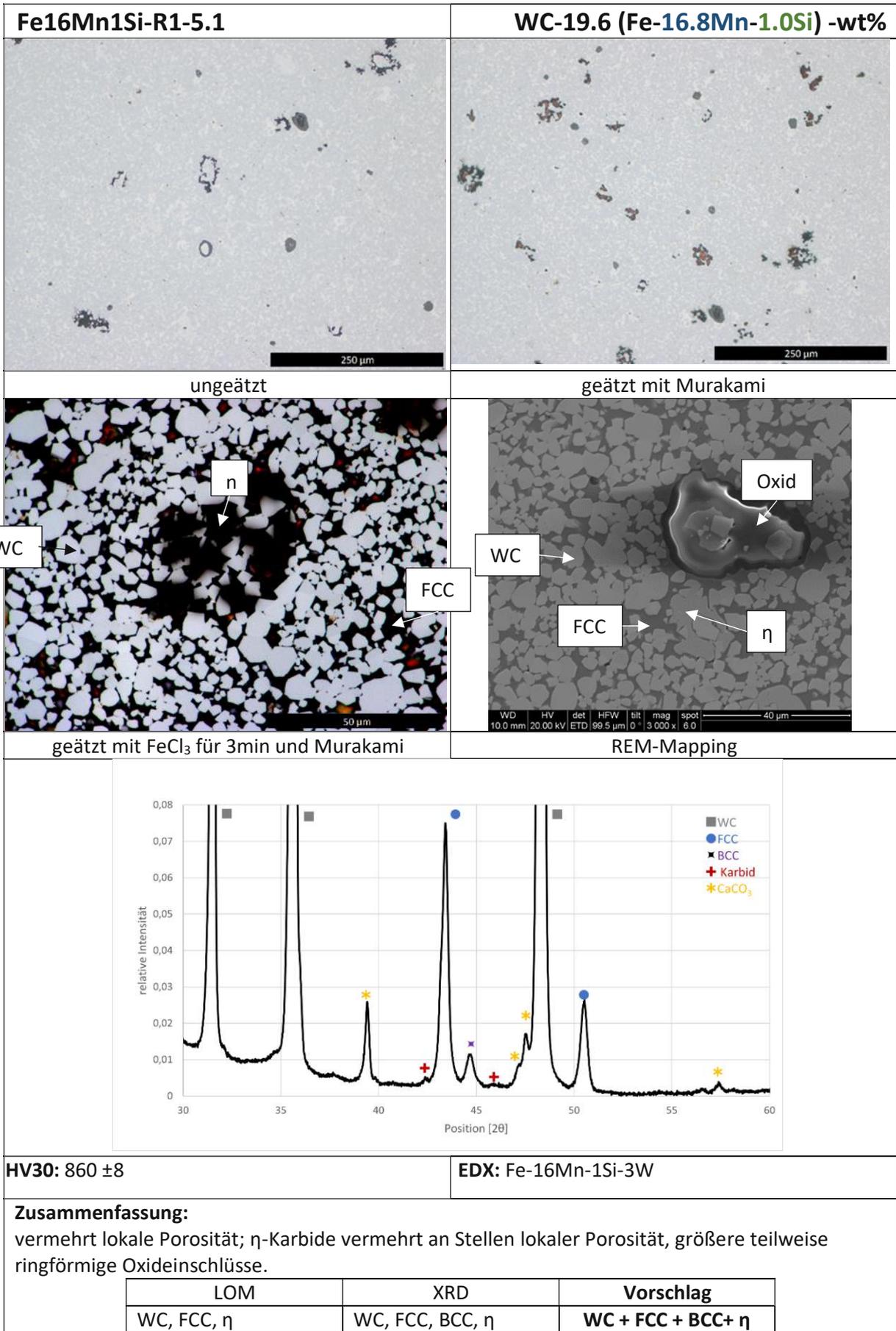
Diese Probenreihe wurde in Ofen A gesintert. Dabei wurde ein geschlossenes Graphitboot verwendet, in welchem sich ein mit Manganpulver befülltes Schiffchen befand.

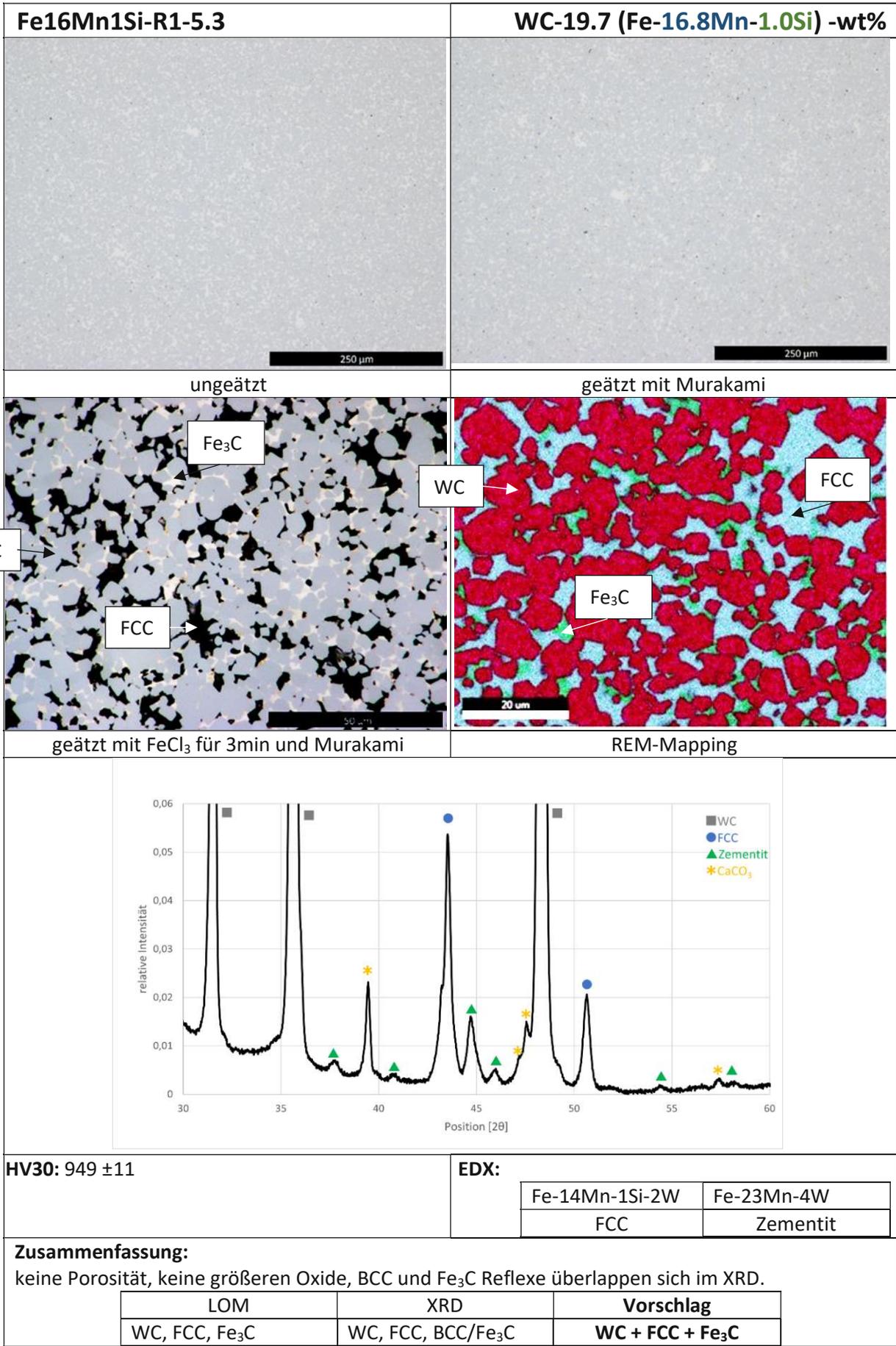
Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	Ja
1.Halteschritt	800°C 30min
2.Halteschritt	1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,25K/s



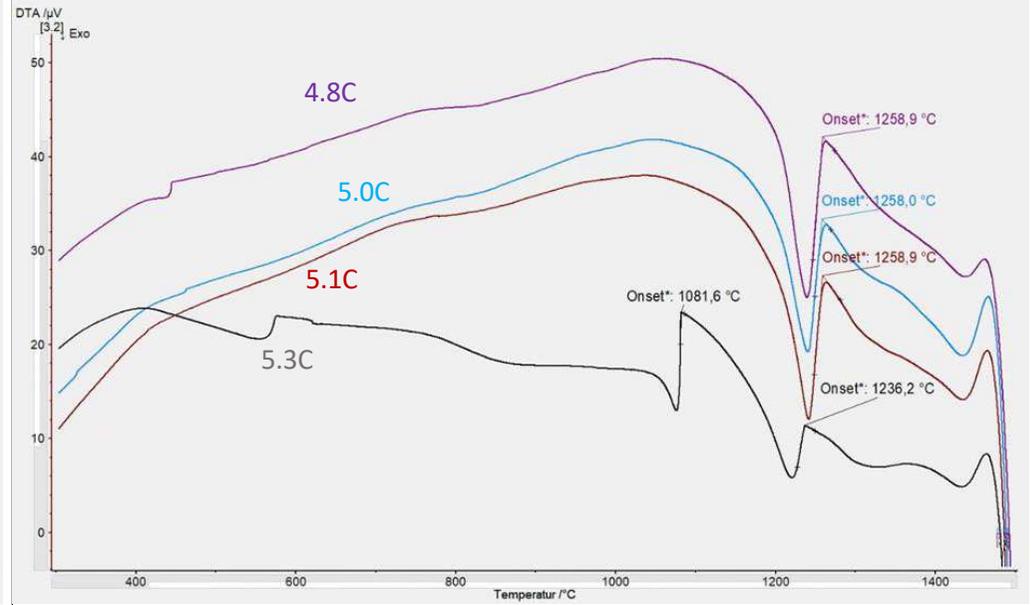
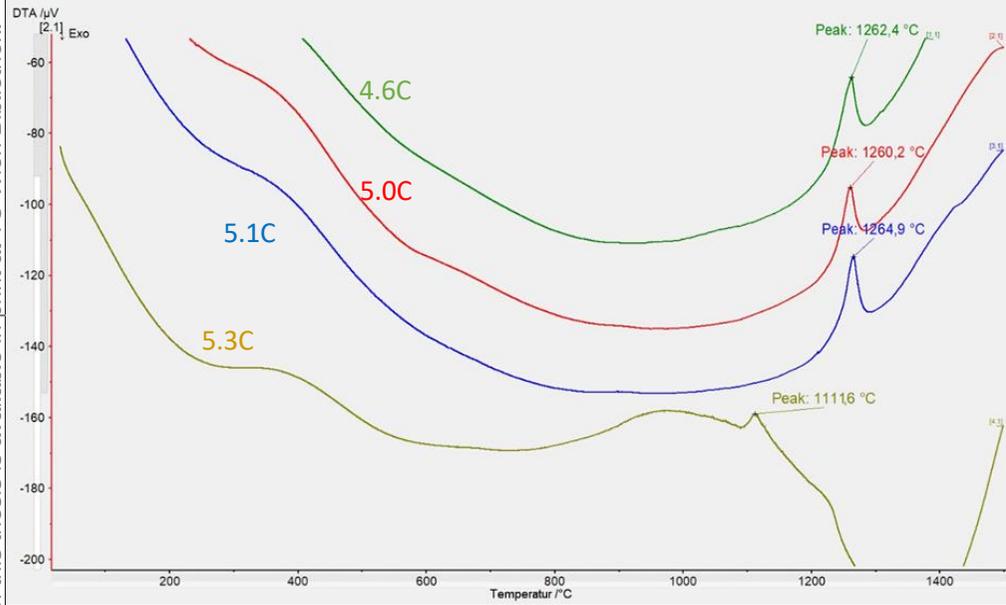








16Mn1Si-Reihe 1



Fe16Mn1Si-R1-4.8

Fe16Mn1Si-R1-5.0

Fe16Mn1Si-R1-5.1

Fe16Mn1Si-R1-5.3

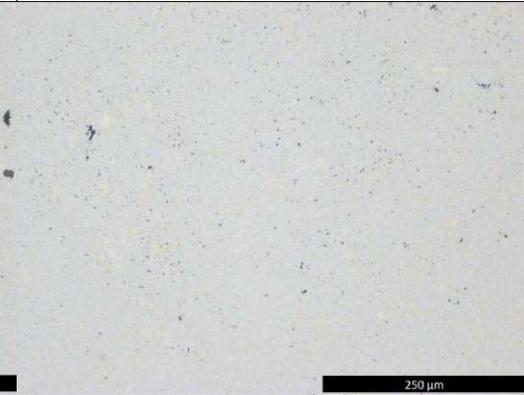
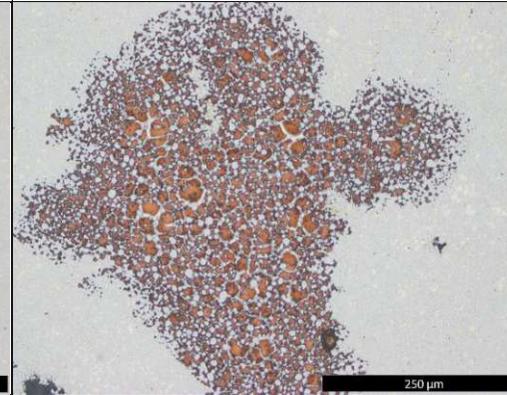
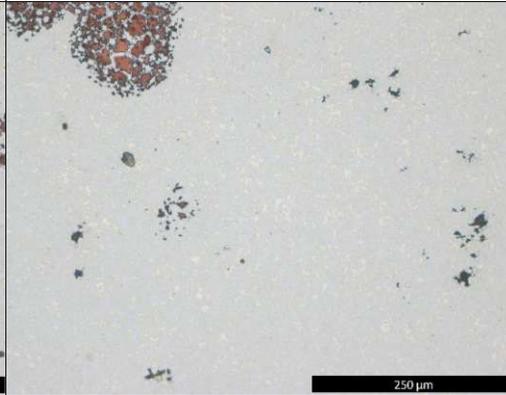
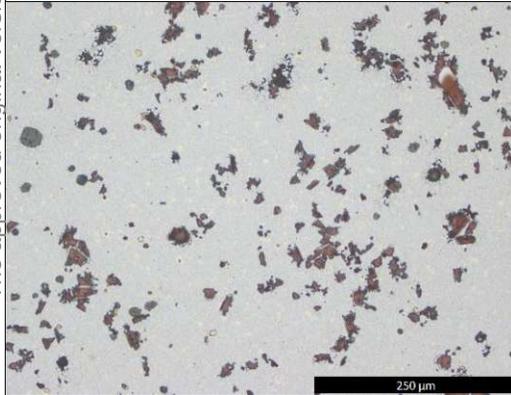


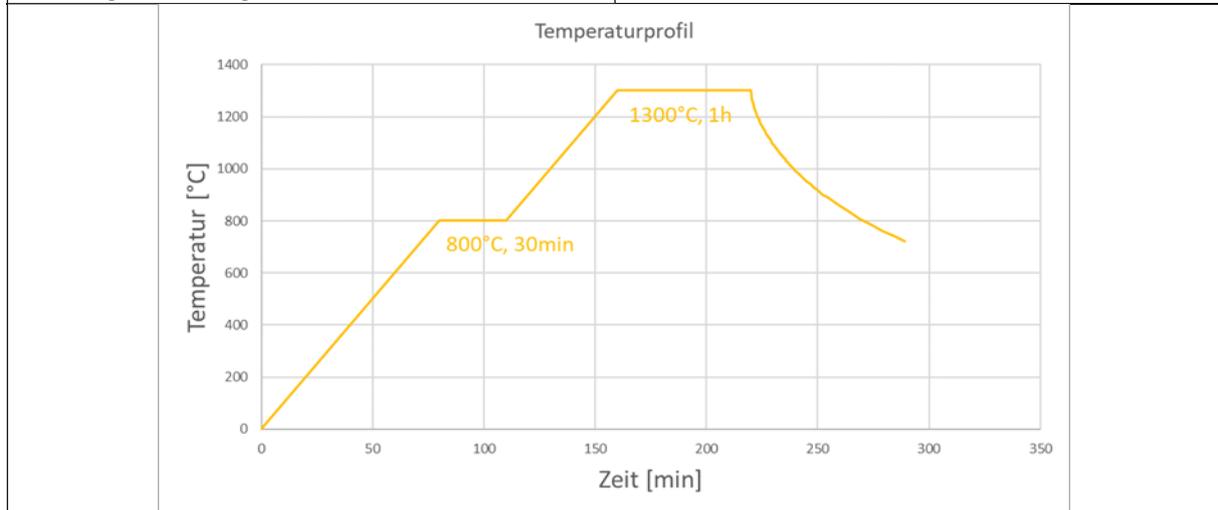
Abbildung 17: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schliffbilder der Proben nach erfolgter Messung. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. In beiden Diagrammen unterscheiden sich die ersten drei Kurven kaum voneinander. Die letzte jedoch grenzt sich deutlich ab. Während die Peaktemperatur sonst bei ca. 1260°C liegt, beträgt diese bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,3% deutlich niedrigere 1111,6°C im linken Diagramm. In der Kühlkurve dieser Probe sind zwei deutliche Peaks zu erkennen. Der erste ist um rund 20°C zu niedrigeren Temperaturen verschoben verglichen mit dem Rest, während der zweite erst bei ca. 1080°C erscheint. An den Gefügebildern kann man erkennen, dass die letzte Probe auch jene ist, die als einzige keine η -Karbide aufweist.

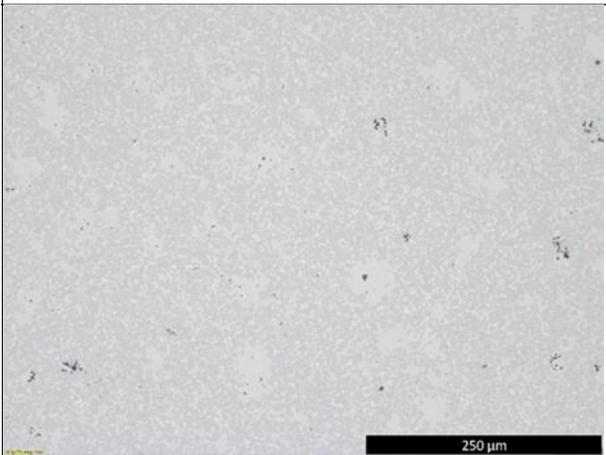
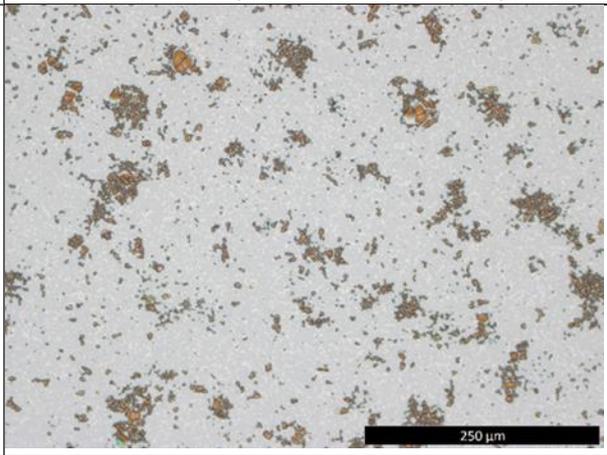
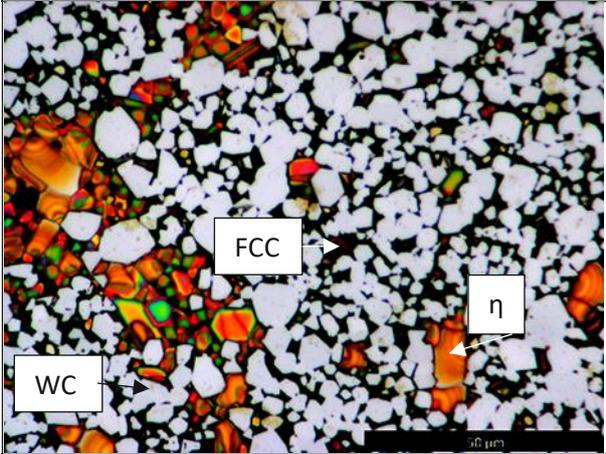
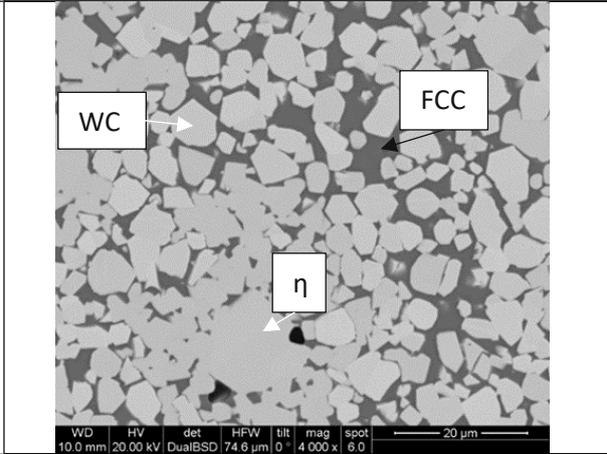
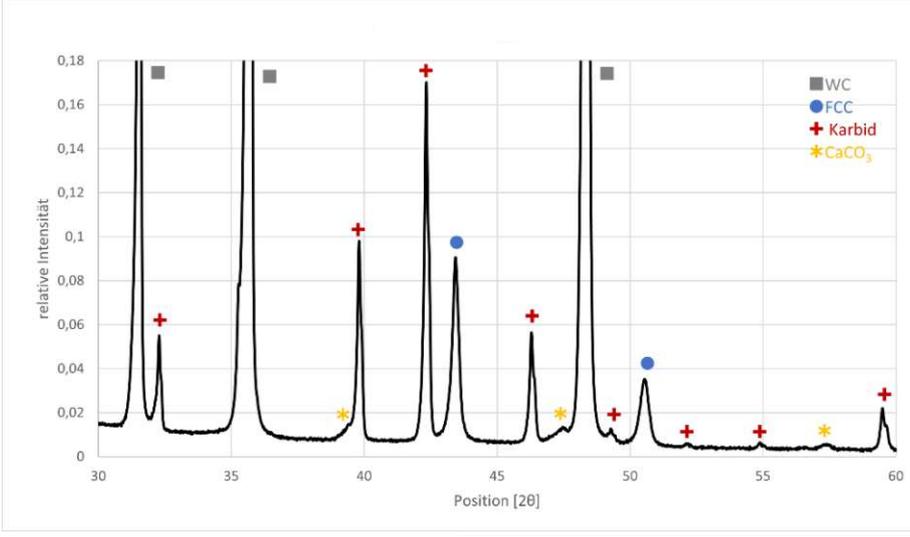
4.2.2.2. Fe16Mn1Si Reihe 2 (4,8 – 5,0 – 5,1 – 5,3 [wt%C])

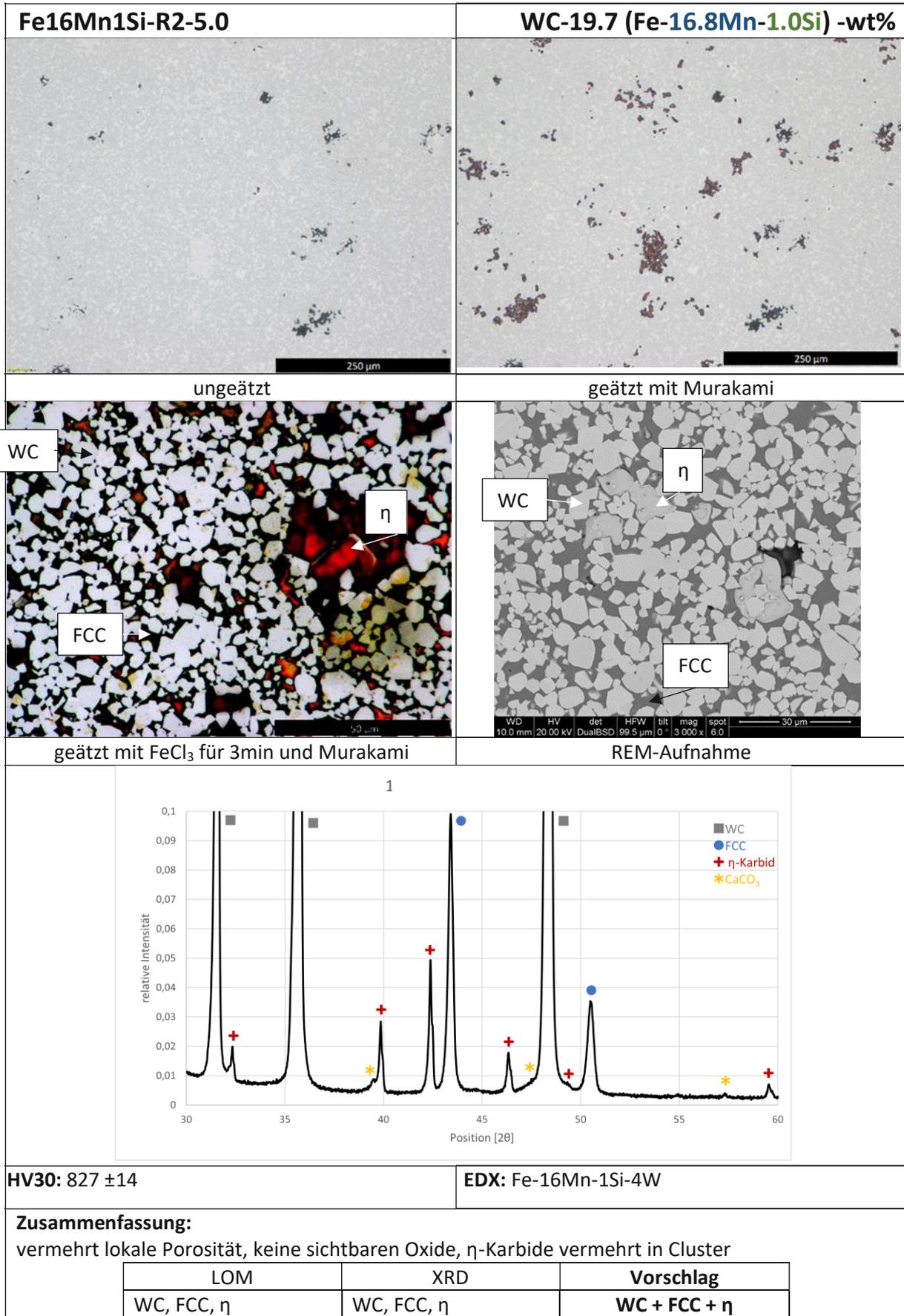
Sinterbedingungen:

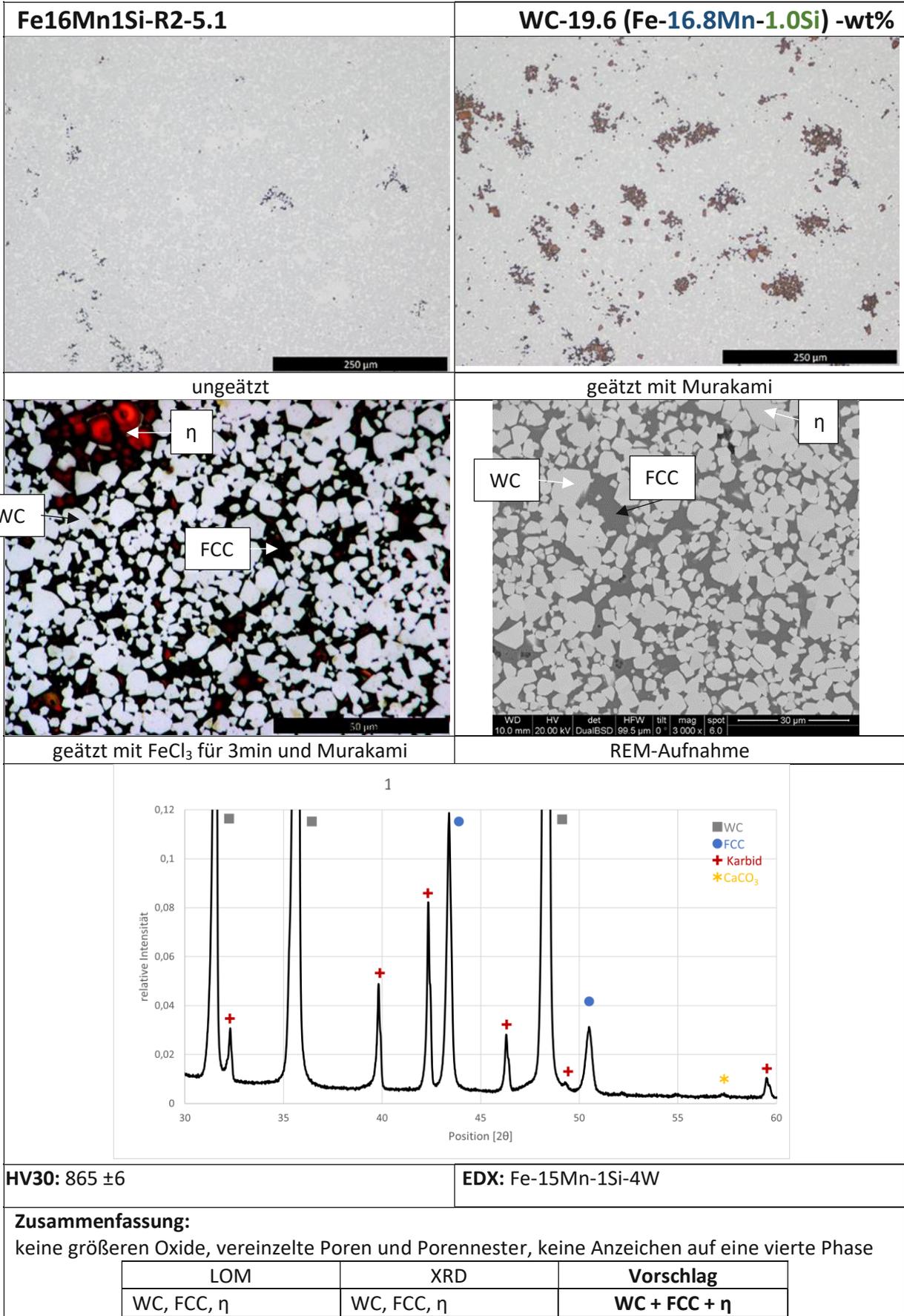
Die Unterschiede zu den Sinterbedingungen zu Reihe 1 sind sehr umfassend. Der Grund war die hohe Anzahl an Oxiden im Gefüge. Durch Entfernen des Deckels sollte ein besserer Austausch der Sinteratmosphäre mit dem zugeführten Gasgemisch stattfinden, welches die vorhandenen Oxide reduzieren sollte. Um den Ofen nicht zu sehr zu kontaminieren, wurde wiederum auf ein Schiffchen mit Manganpulver verzichtet. Außerdem wurden die Temperaturen geändert, um zu überprüfen

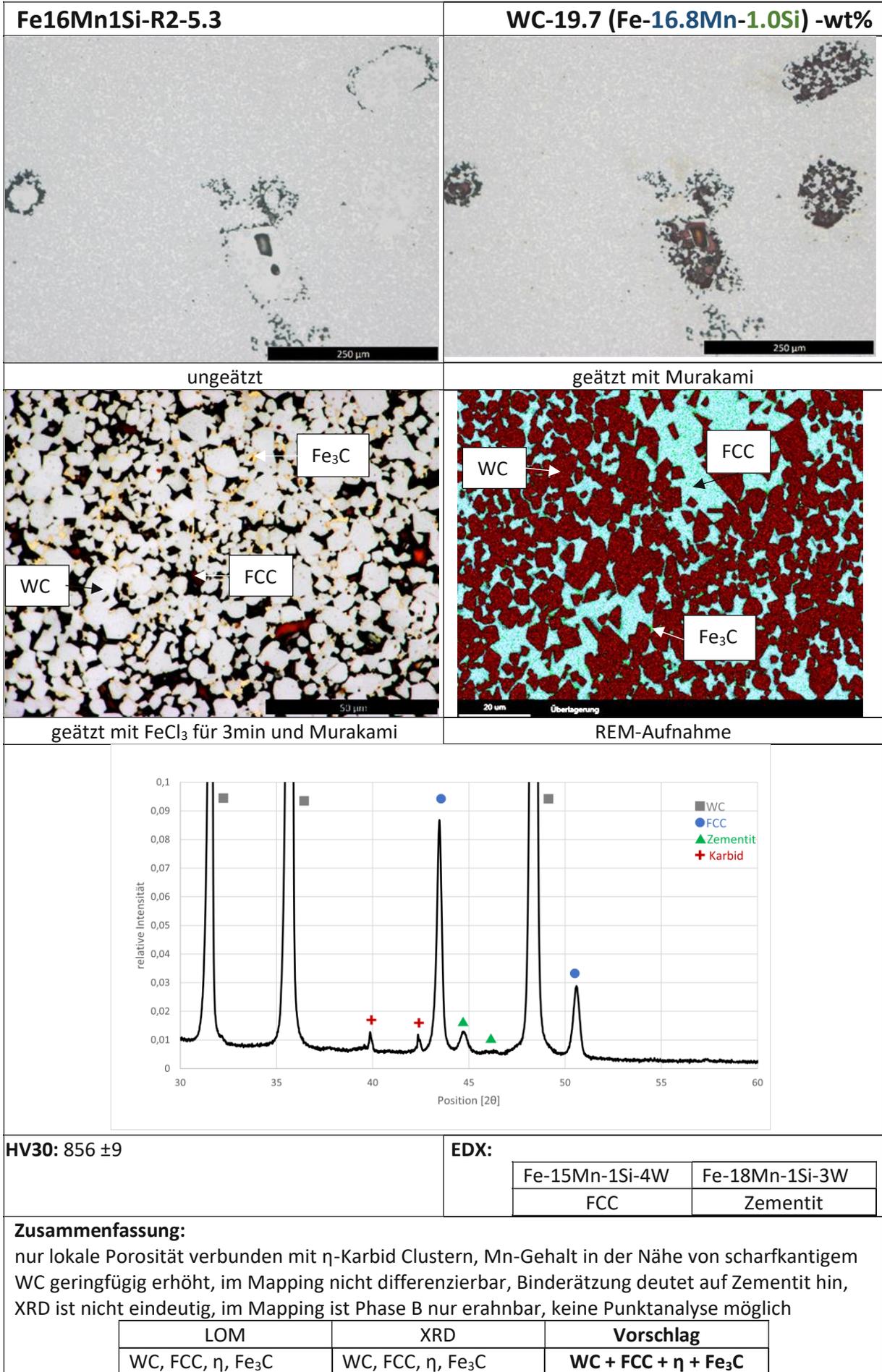
Boot	Al ₂ O ₃
Mn-Reservoir	Nein
Deckel	Nein
1.Halteschritt	800°C 30min
2.Halteschritt	1380°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,25K/s



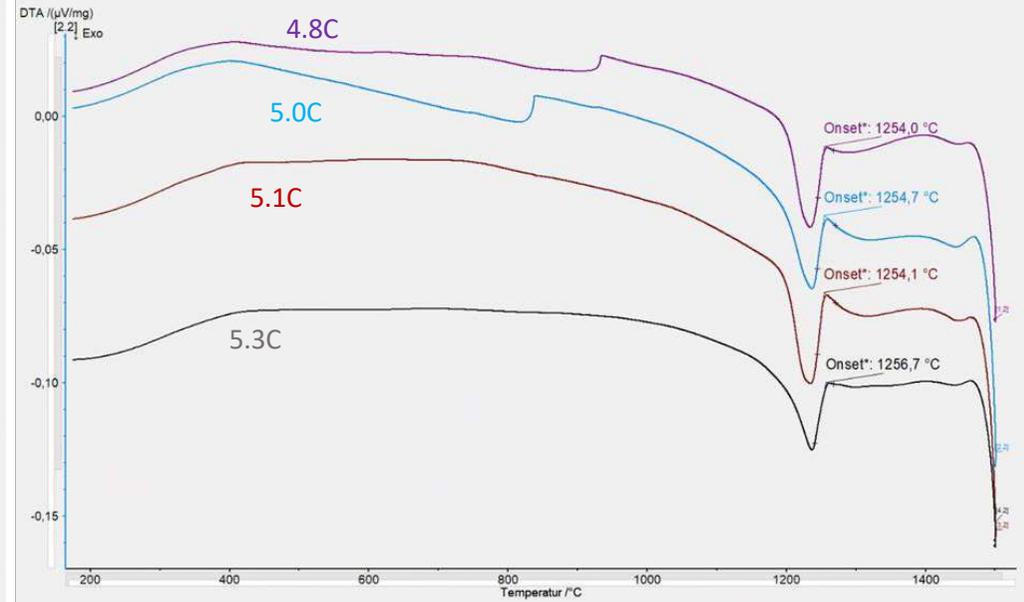
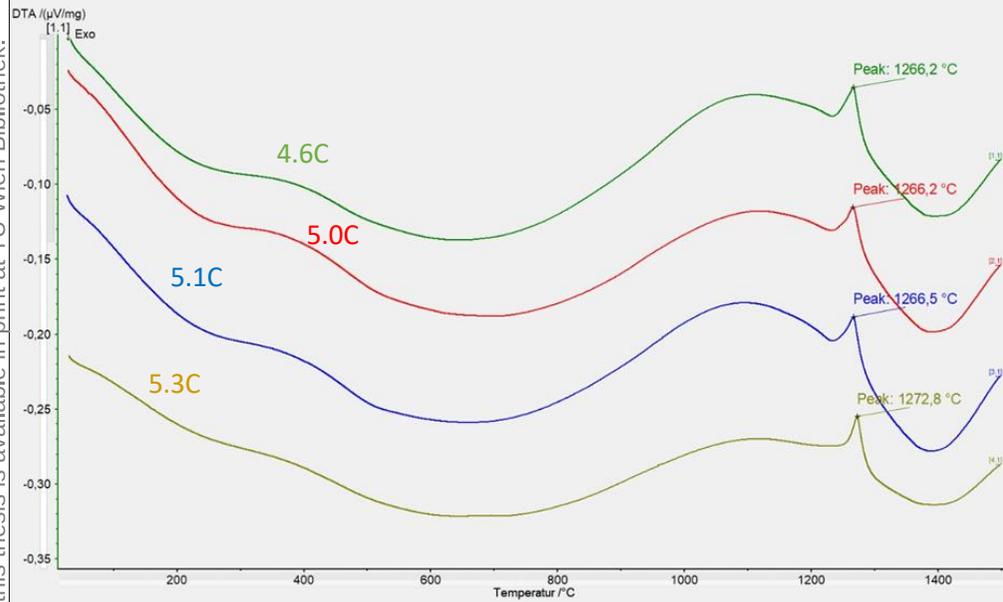
Fe16Mn1Si-R2-4.8	WC-19.7 (Fe-16.8Mn-1.0Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 934 ±8	EDX: Fe-15Mn-1Si-4W						
<p>Zusammenfassung: Vermeehrt Poren, η-Karbid sowohl in Cluster als auch homogen im Gefüge verteilt</p> <table border="1" data-bbox="347 1832 1246 1908"> <thead> <tr> <th data-bbox="347 1832 644 1870">LOM</th> <th data-bbox="644 1832 936 1870">XRD</th> <th data-bbox="936 1832 1246 1870">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="347 1870 644 1908">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="644 1870 936 1908">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="936 1870 1246 1908">WC + FCC + η</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η					







16Mn1Si-Reihe 2



Fe16Mn1Si-R2-4.8

Fe16Mn1Si-R2-5.0

Fe16Mn1Si-R2-5.1

Fe16Mn1Si-R2-5.3

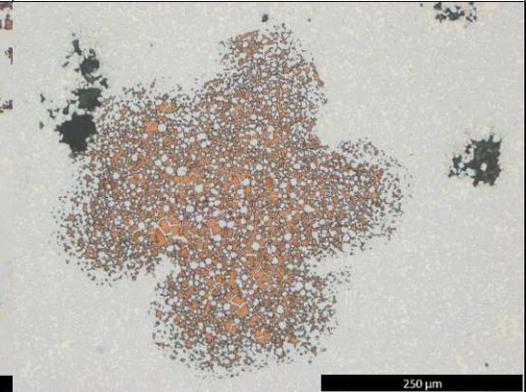
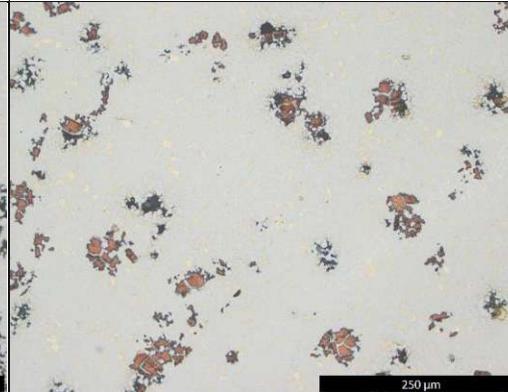
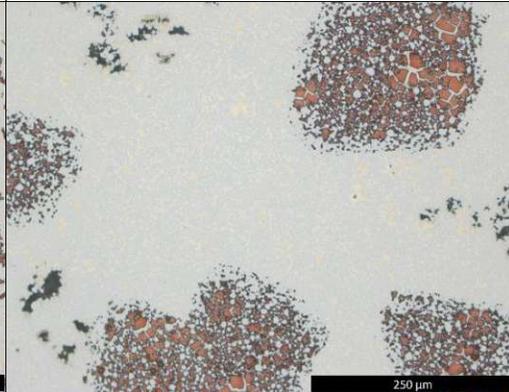
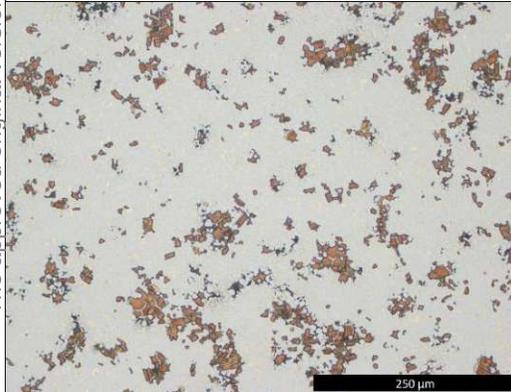


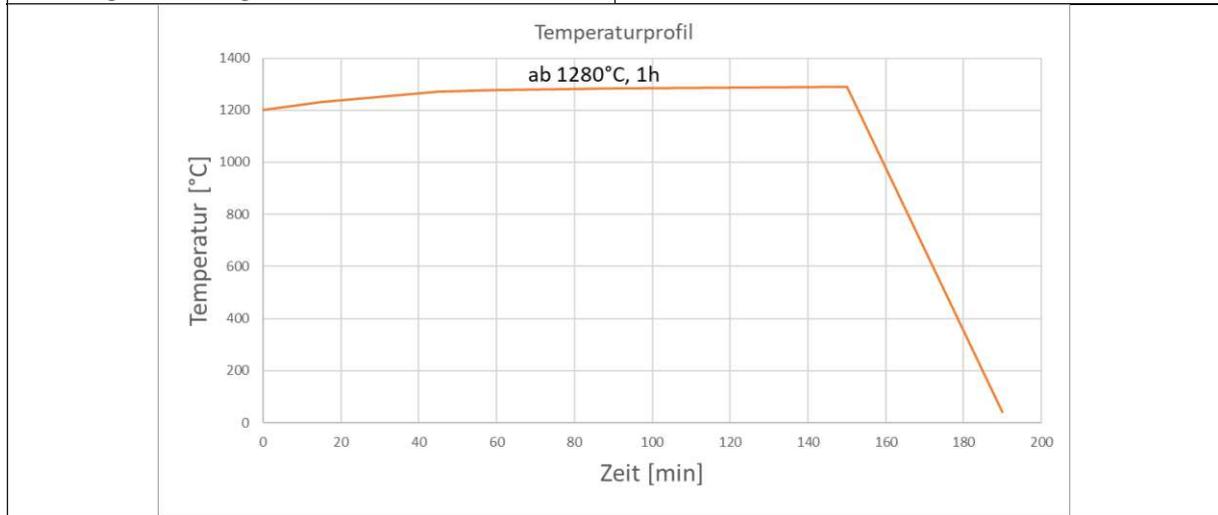
Abbildung 18: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schliffbilder der Proben nach erfolgter Messung. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. In beiden Diagrammen unterscheiden sich die Kurven kaum. Lediglich die letzte Kurve ist zu leicht höheren Temperaturen verschoben. Der Phasenanteil an η -Karbiden nimmt erwartungsgemäß mit der Zunahme an C-Gehalt ab, auch wenn dies an den Gefügebildern nicht ganz nachvollzogen werden kann. Interessant ist, dass die Verteilung der η -Phase in dieser Reihe keinem eindeutigen Trend unterliegt.

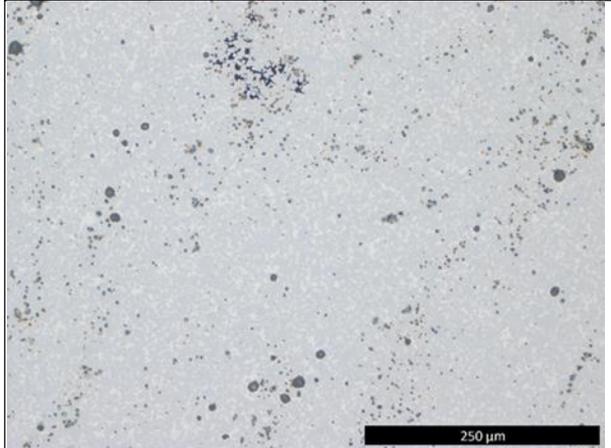
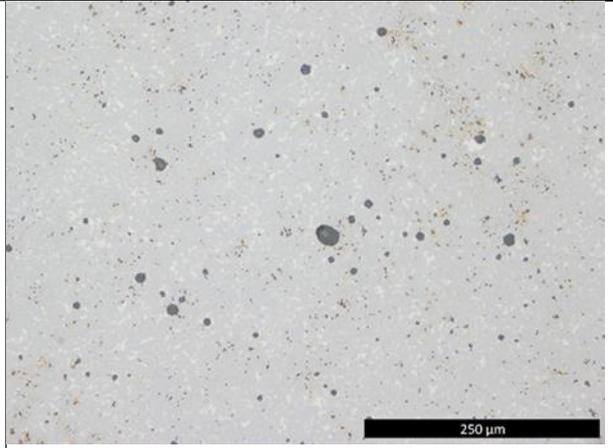
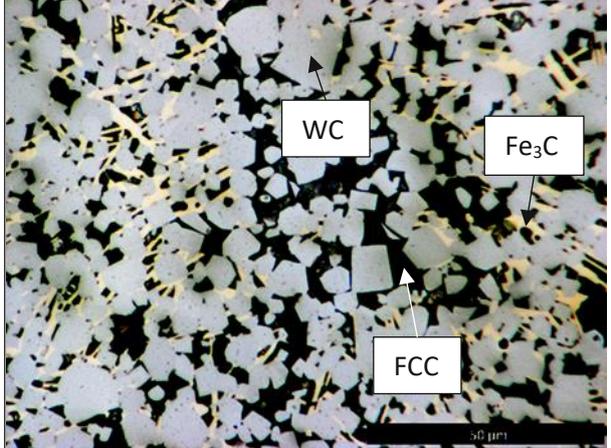
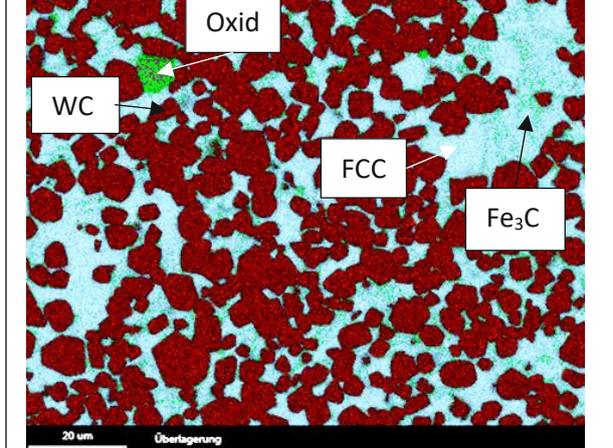
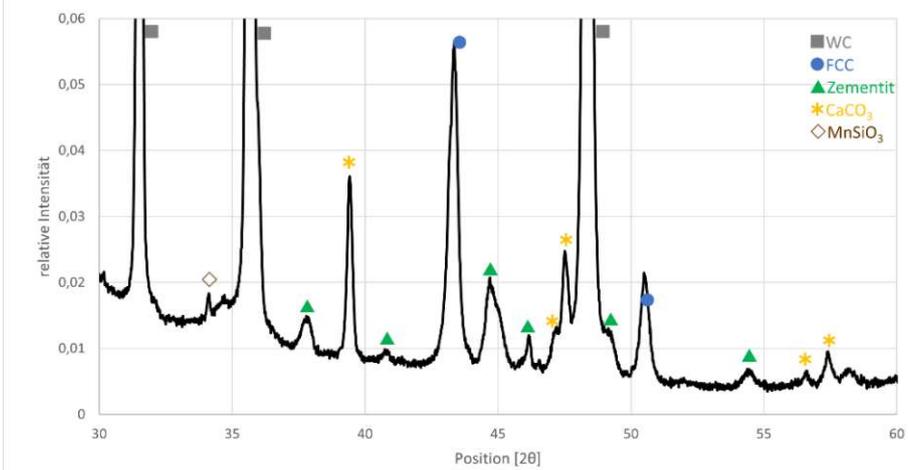
4.2.2.3. Fe16Mn1Si-5.3C

Sinterbedingungen:

Diese Probe wurde gemeinsam mit Fe16Mn4Si-5.4 und Fe33Mn8Si-5.3A in Ofen B gesintert. Dies war die erste Sinterfahrt im Zuge dieser Arbeit. Es war noch keine Haltezeit zur vollständigen Reduktion der vorhandenen Oxide vorgesehen.

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	Ja
1.Halteschritt	Keine
2.Halteschritt	1280°C-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s



Fe16Mn1Si-5.3	WC-20 (Fe-16.6Mn-1.5Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 1010 ± 2	EDX:						
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">Fe-13Mn-2Si-2W</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">Fe-21Mn-3W</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">FCC</td> <td style="text-align: center;">Zementit</td> </tr> </table>		Fe-13Mn-2Si-2W	Fe-21Mn-3W	FCC	Zementit		
Fe-13Mn-2Si-2W	Fe-21Mn-3W						
FCC	Zementit						
<p>Zusammenfassung: viele und große Oxide, leichte Anätzung durch Murakami aber keine Eta-Karbid-typischen, Zementit im Mapping nur zu erahnen</p>							
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%; text-align: center;">LOM</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">XRD</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">Vorschlag</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">WC, FCC, Fe₃C</td> <td style="text-align: center;">WC, FCC, Fe₃C</td> <td style="text-align: center;">WC + FCC + Fe₃C</td> </tr> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, Fe ₃ C	WC, FCC, Fe ₃ C	WC + FCC + Fe₃C
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, Fe ₃ C	WC, FCC, Fe ₃ C	WC + FCC + Fe₃C					

4.2.3. Fe₁₆Mn₄Si

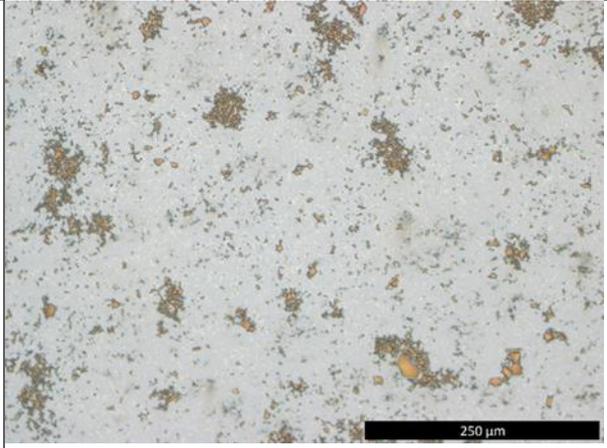
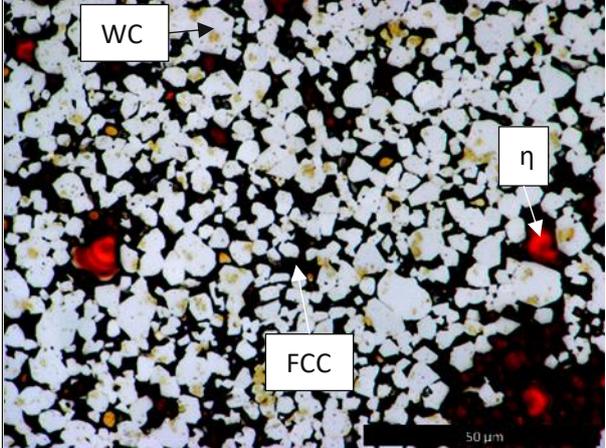
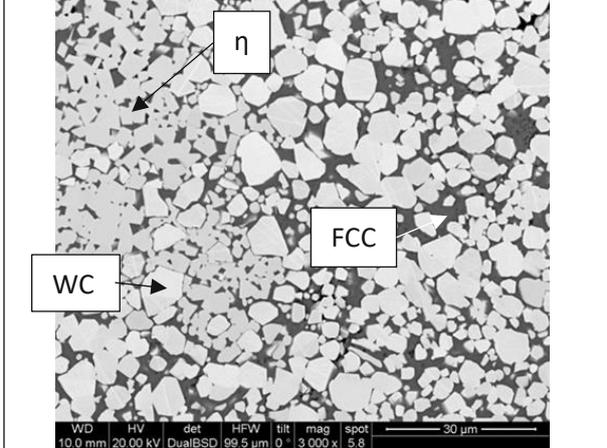
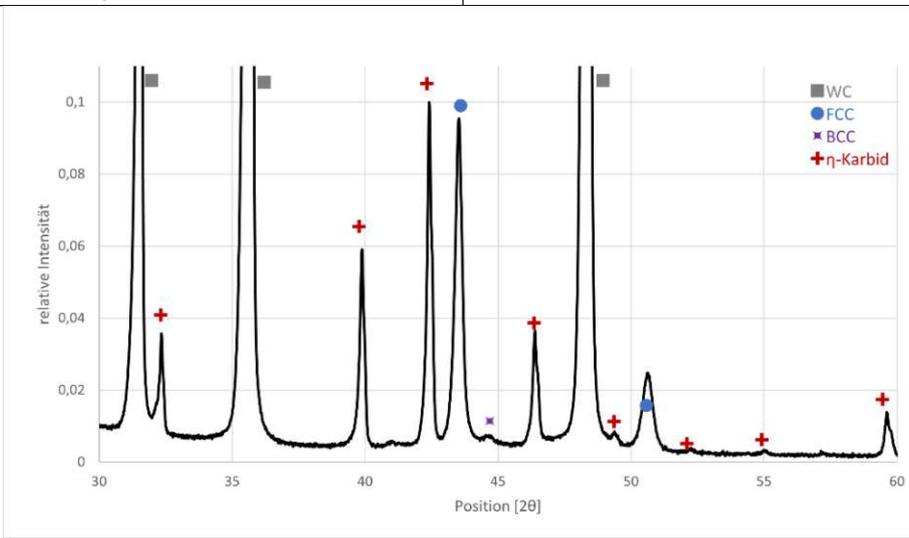
4.2.3.1. Fe₁₆Mn₄Si Reihe (4,8 – 5,0 – 5,1 – 5,3 [wt%C])

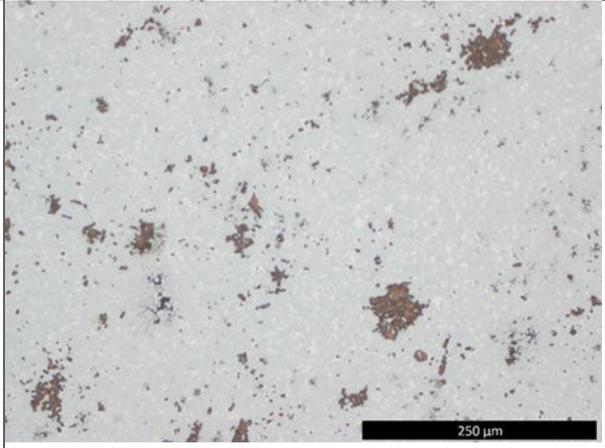
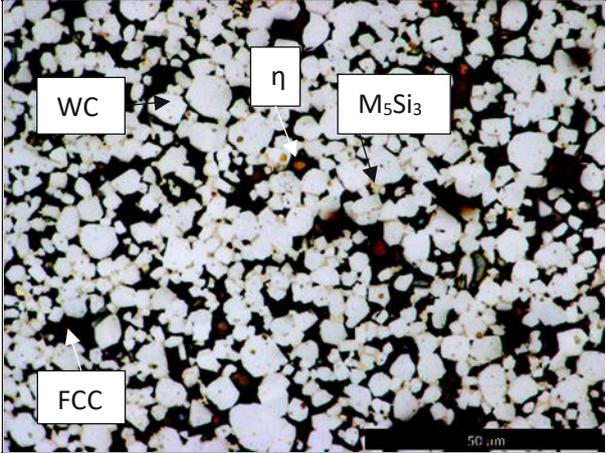
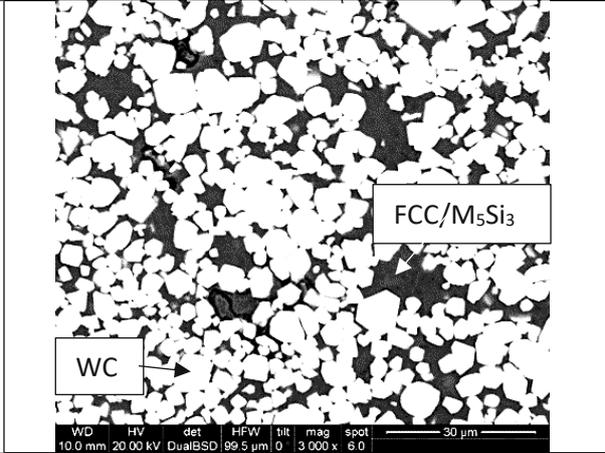
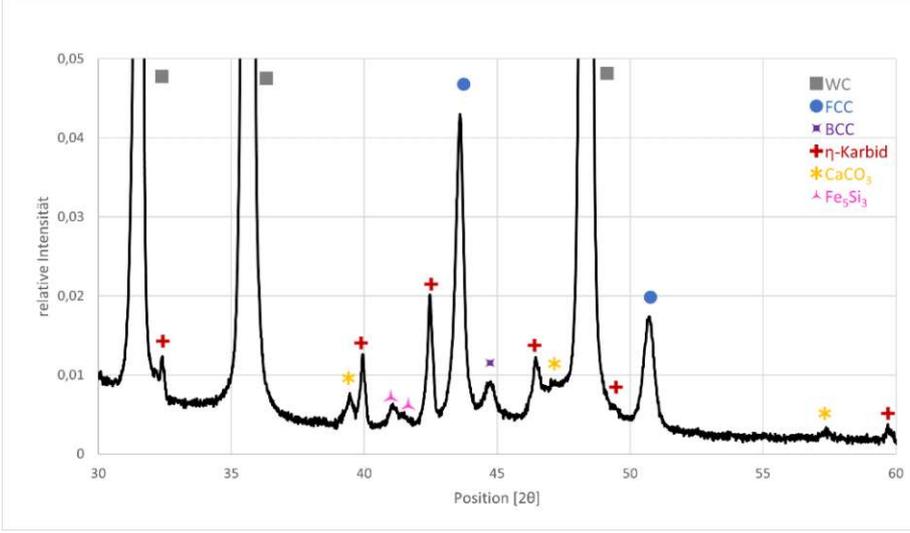
Sinterbedingungen:

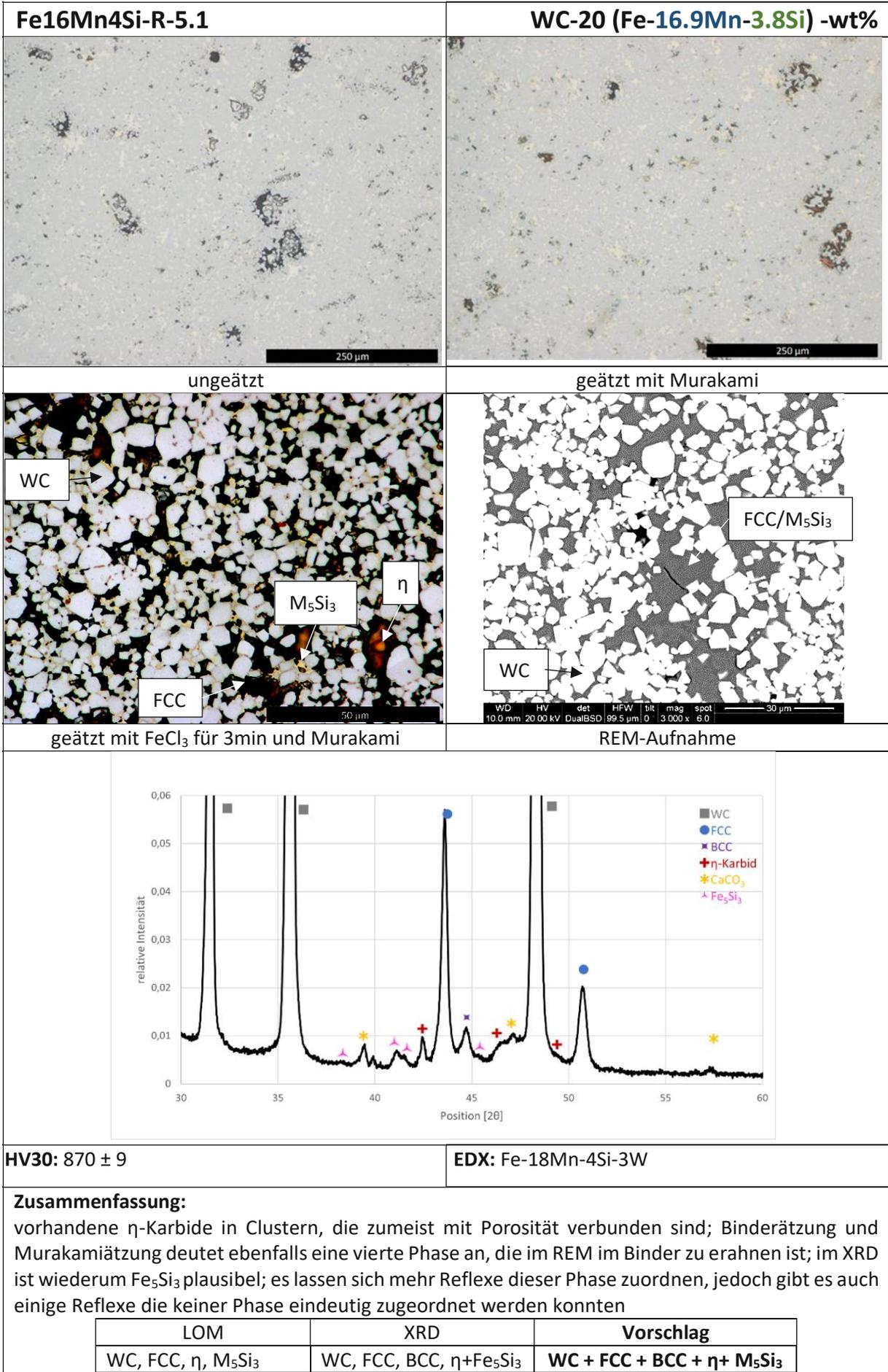
Diese Probenreihe wurde in Ofen A gesintert.

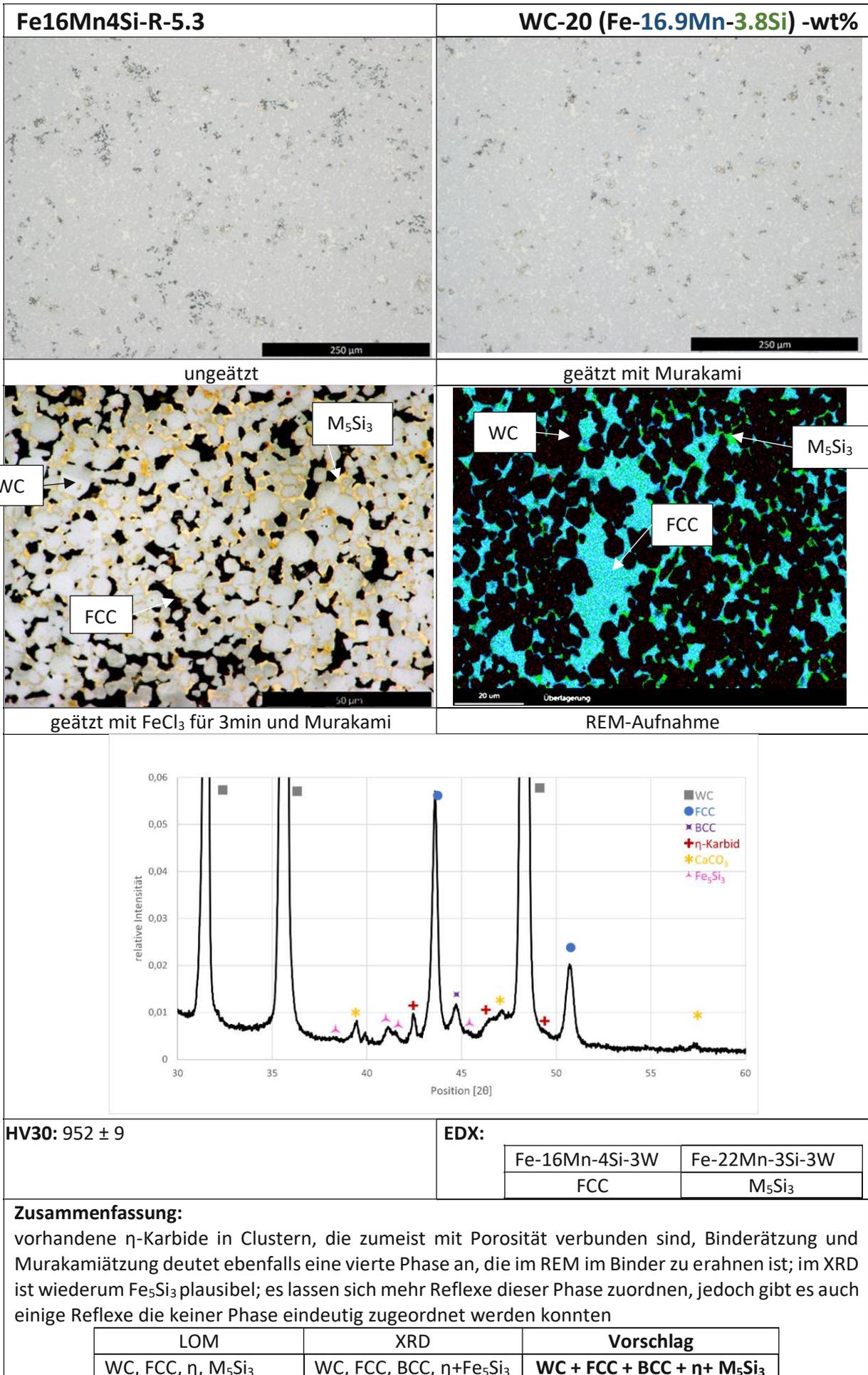
Boot	Al ₂ O ₃
Mn-Reservoir	Nein
Deckel	Nein
1. Halteschritt	800°C 30min
2. Halteschritt	1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,25K/s



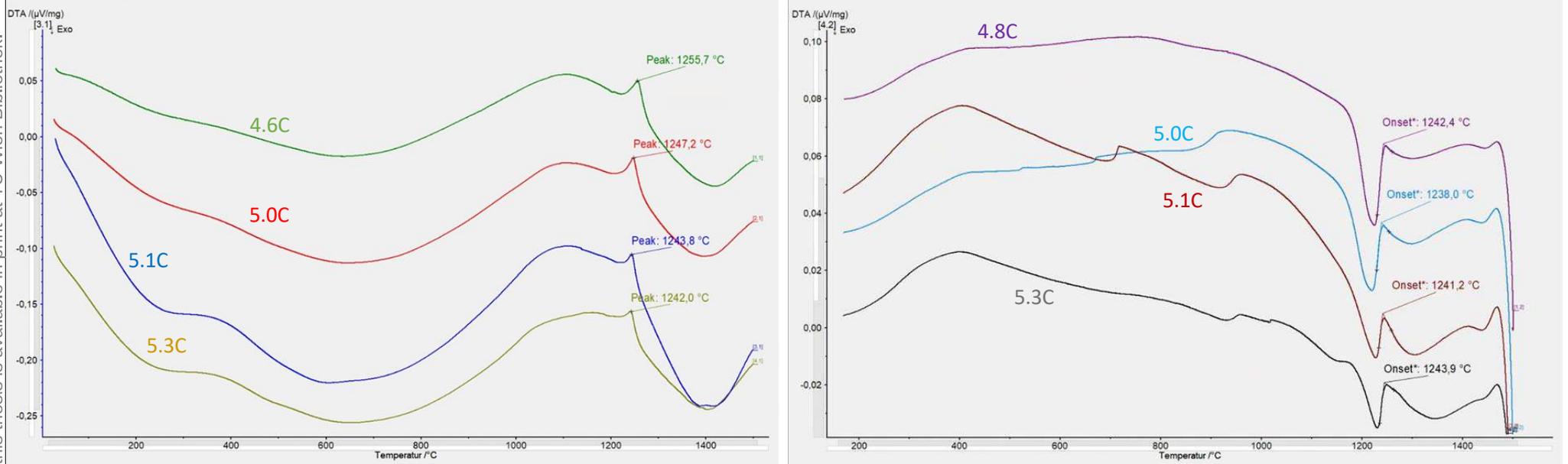
Fe16Mn4Si-R-4.8	WC-20 (Fe-16.6Mn-3.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 911 ± 5	EDX: Fe-17Mn-3Si-4W						
<p>Zusammenfassung: Oberfläche wirkt schon ungeätzt uneben und η-Karbid bereits deutlich sichtbar; viele schwarze kleine Punkte im Gefüge sowie Porosität; der Reflex der vermeintlichen BCC-Phase ist sehr schwach</p> <table border="1" data-bbox="347 1848 1244 1924"> <thead> <tr> <th data-bbox="347 1848 643 1892">LOM</th> <th data-bbox="643 1848 938 1892">XRD</th> <th data-bbox="938 1848 1244 1892">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="347 1892 643 1924">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="643 1892 938 1924">WC, FCC, BCC, η</td> <td data-bbox="938 1892 1244 1924">WC + FCC + BCC + η</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η	WC, FCC, BCC, η	WC + FCC + BCC + η
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η	WC, FCC, BCC, η	WC + FCC + BCC + η					

Fe16Mn4Si-R-5.0	WC-20 (Fe-16.9Mn-3.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 877 ± 8	EDX: Fe-17Mn-4Si-3W						
<p>Zusammenfassung: im ungeätzten Zustand ähnlich wie Probe Fe16Mn4Si-R-4.8; Binderätzung zeigt vierte Phase neben WC, Binderphase und η-Karbide, in besonders kleinen WC-Zwischenräumen, die jedoch nicht eindeutig identifiziert werden kann; Fe₅Si₃ ist laut XRD plausibel, jedoch können nicht alle vorhergesagten Reflexe beobachtet werden</p>							
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th data-bbox="316 1919 611 1960">LOM</th> <th data-bbox="611 1919 914 1960">XRD</th> <th data-bbox="914 1919 1275 1960">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="316 1960 611 1991">WC, FCC, η, M₅Si₃</td> <td data-bbox="611 1960 914 1991">WC, FCC, BCC, η, Fe₅Si₃</td> <td data-bbox="914 1960 1275 1991">WC + FCC + BCC + η+ M₅Si₃</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η, M ₅ Si ₃	WC, FCC, BCC, η, Fe ₅ Si ₃	WC + FCC + BCC + η+ M₅Si₃
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η, M ₅ Si ₃	WC, FCC, BCC, η, Fe ₅ Si ₃	WC + FCC + BCC + η+ M₅Si₃					





16Mn4Si-Reihe



Fe16Mn4Si-R-4.8

Fe16Mn4Si-R-5.0

Fe16Mn4Si-R-5.1

Fe16Mn4Si-R-5.3

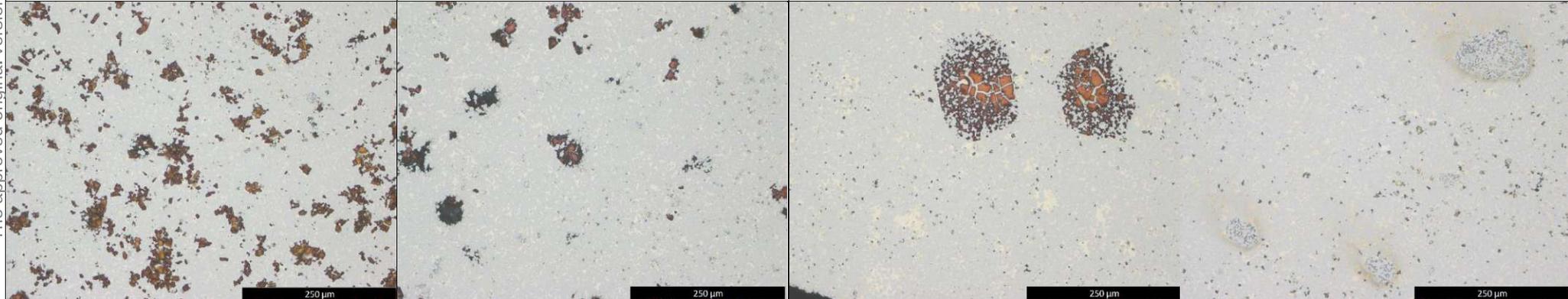


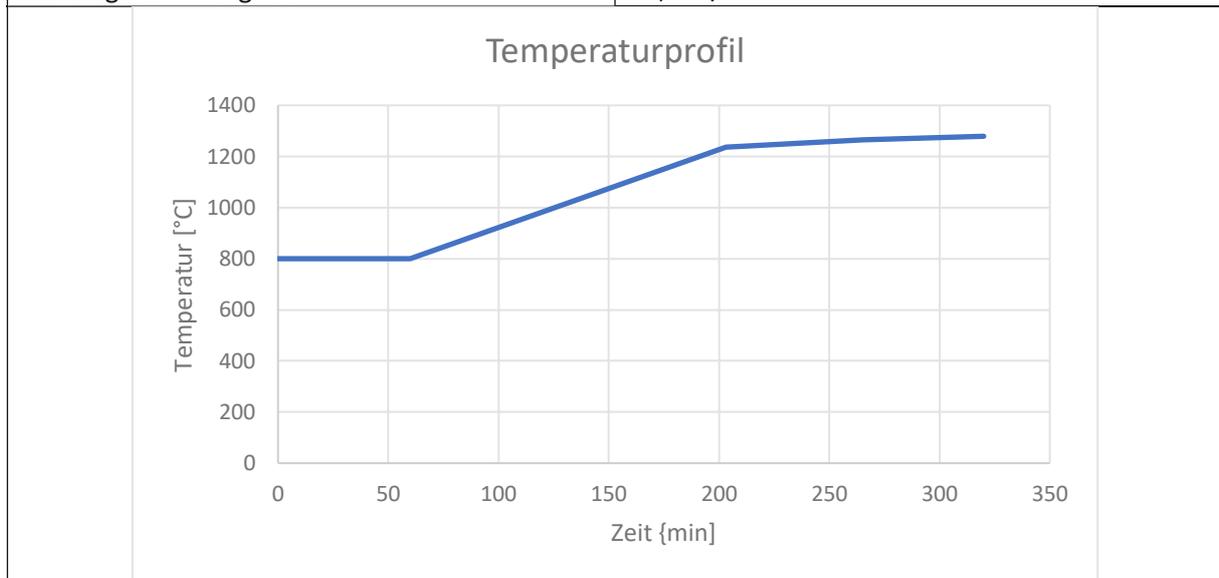
Abbildung 19: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schliffbilder der Proben nach erfolgter Messung. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. Weder im linken noch im rechten Diagramm sind deutliche Unterschiede in den Schmelztemperaturen zu sehen. Während in den Heizkurven noch ein leichter Trend zu geringeren Temperaturen mit steigendem Kohlenstoffgehalt erkennbar ist, lassen die Kühlkurven auf keinen Zusammenhang schließen. In den Schliffbildern ist deutlich die sich mit steigendem Kohlenstoffgehalt ändernde Mikrostruktur zu sehen.

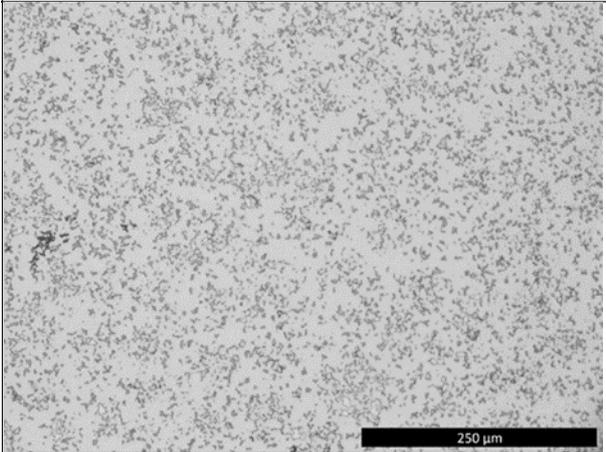
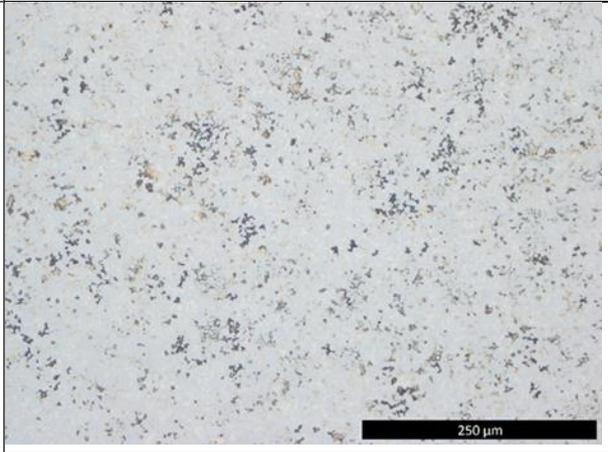
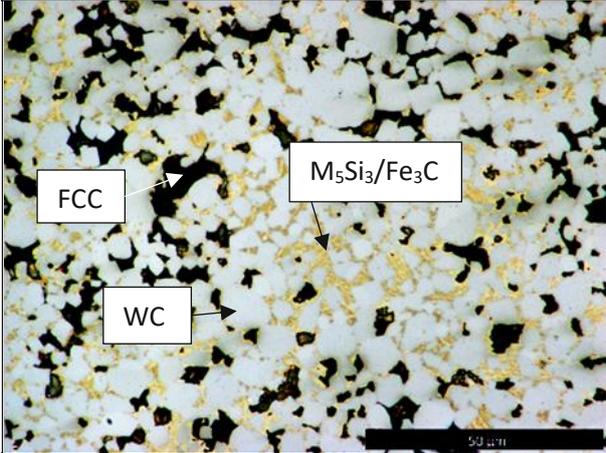
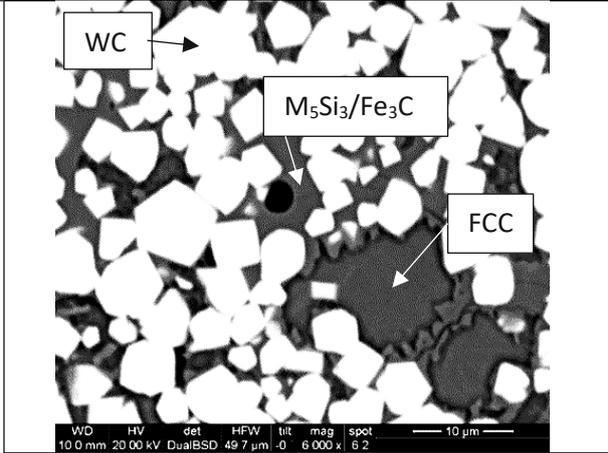
4.2.3.2. Fe16Mn4Si-5.2

Sinterbedingungen:

Diese Probe wurde gemeinsam mit Fe16Mn-5.2 und Fe33Mn8Si-5.1 gesintert in Ofen B gesintert.

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	Nein
1.Halteschritt	800°C 60min
2.Halteschritt	1280-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s



Fe16Mn4Si-5.2	WC-19.6 (Fe-16.8Mn-3.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
HV30: 997 ± 36	EDX:						
	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 50%;">Fe-13Mn-4Si-3W</td> <td style="width: 50%;">Fe-22Mn-3Si-3W</td> </tr> <tr> <td>FCC</td> <td>M₅Si₃/Fe₃C</td> </tr> </table>	Fe-13Mn-4Si-3W	Fe-22Mn-3Si-3W	FCC	M ₅ Si ₃ /Fe ₃ C		
Fe-13Mn-4Si-3W	Fe-22Mn-3Si-3W						
FCC	M ₅ Si ₃ /Fe ₃ C						
<p>Zusammenfassung: Mehrer Porennester; Höhendifferenz bereits vor dem Ätzen; die hier nicht identifizierte dritte Phase zeigt Ähnlichkeit mit der 4. Phase in den Proben der vorangegangenen Reihe, C-Gehalt höher als in der FCC-Phase</p>							
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 33%;">LOM</td> <td style="width: 33%;">XRD</td> <td style="width: 33%;">Vorschlag</td> </tr> <tr> <td>WC, FCC, M₅Si₃/Fe₃C</td> <td>-</td> <td>WC + FCC + M₅Si₃ + Fe₃C</td> </tr> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, M ₅ Si ₃ /Fe ₃ C	-	WC + FCC + M ₅ Si ₃ + Fe ₃ C
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, M ₅ Si ₃ /Fe ₃ C	-	WC + FCC + M ₅ Si ₃ + Fe ₃ C					

4.2.3.3. Fe₁₆Mn₄Si-5.4

Sinterbedingungen:

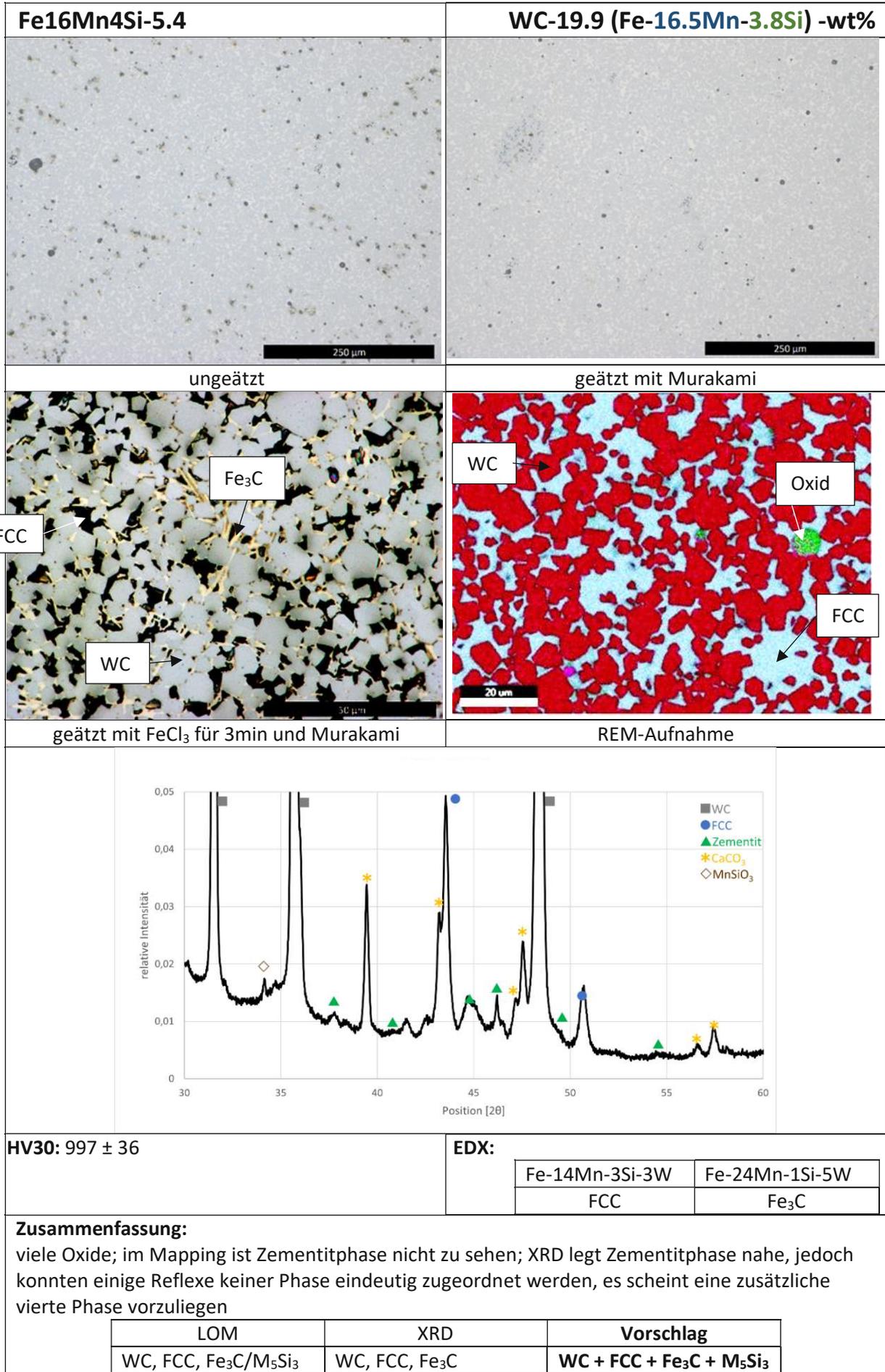
Diese Probe wurde gemeinsam mit den Proben Fe₁₆Mn₁Si-5.3 und Fe₃₃Mn₈Si-5.3A in Ofen B gesintert.

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	Ja
1.Halteschritt	Keine
2.Halteschritt	1280°C-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s

Temperaturprofil

ab 1280°C, 1h

Zeit [min]	Temperatur [°C]
0	1200
20	1250
40	1280
60	1280
80	1280
100	1280
120	1280
140	1280
150	1280
160	1000
180	400
190	100



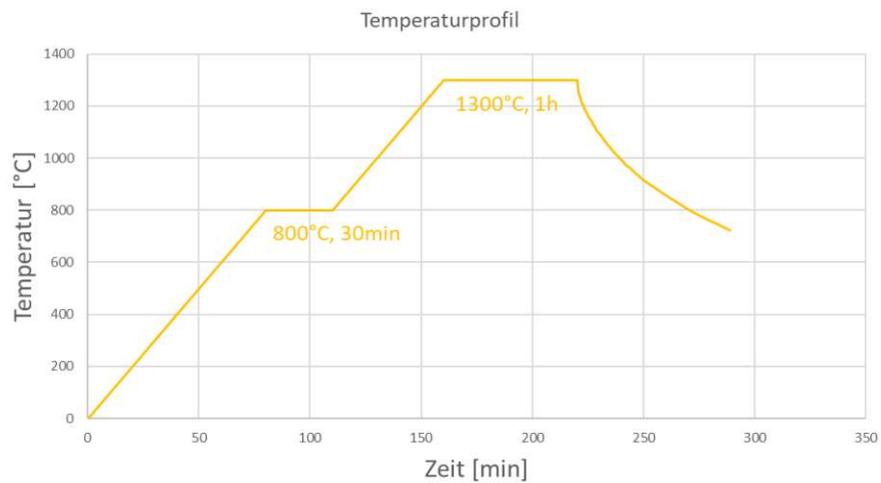
4.2.4. Fe33Mn

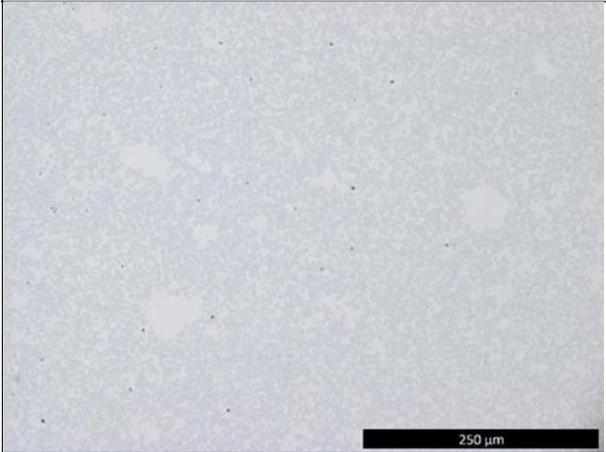
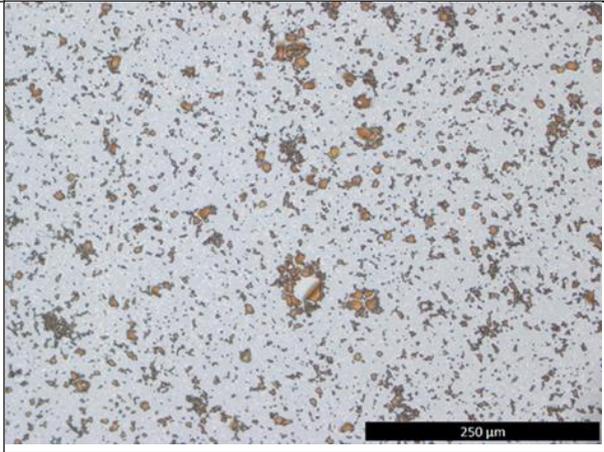
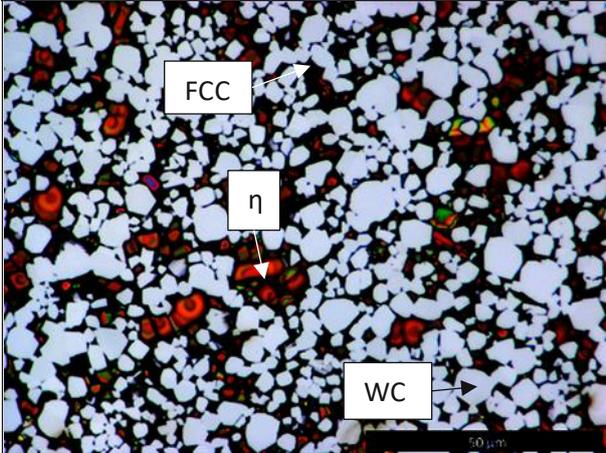
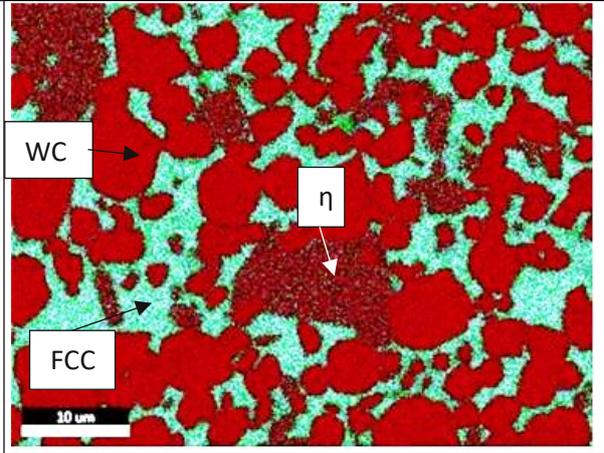
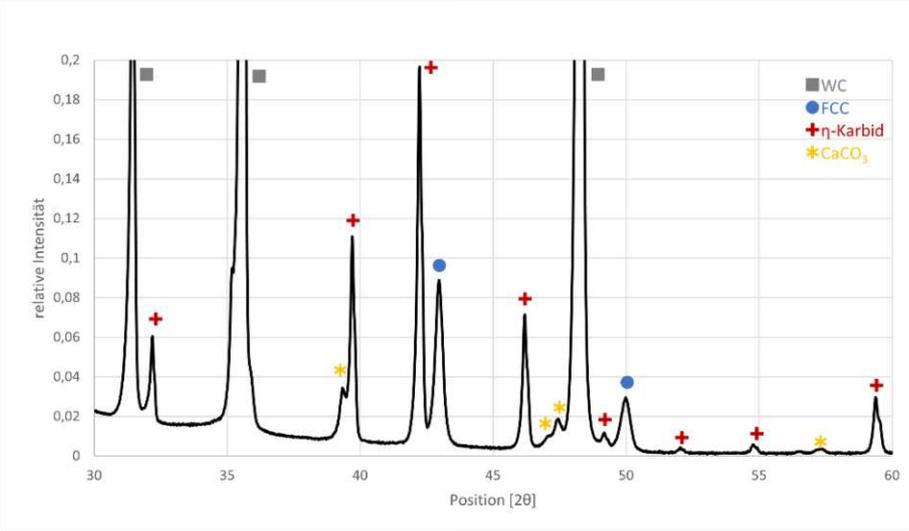
4.2.4.1. Fe33Mn Reihe (4,8 – 5,0 – 5,1 – 5,3 [wt%C])

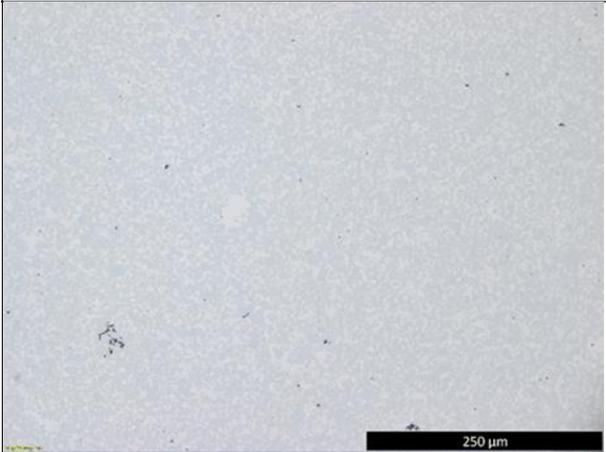
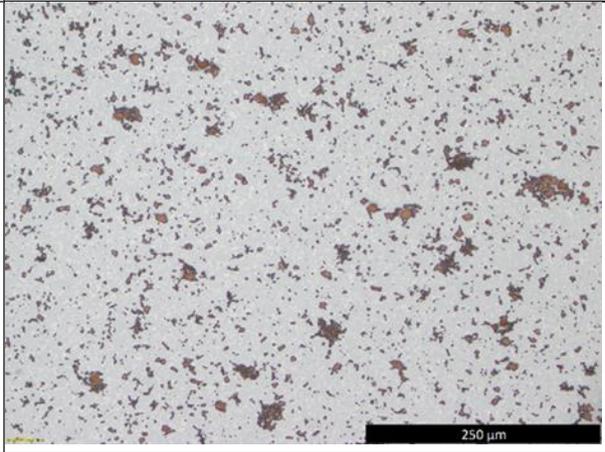
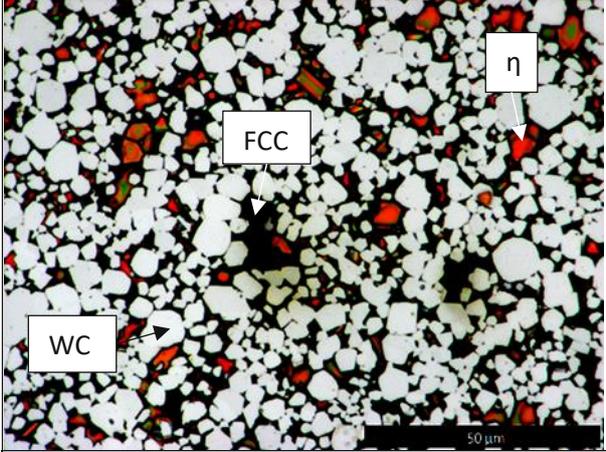
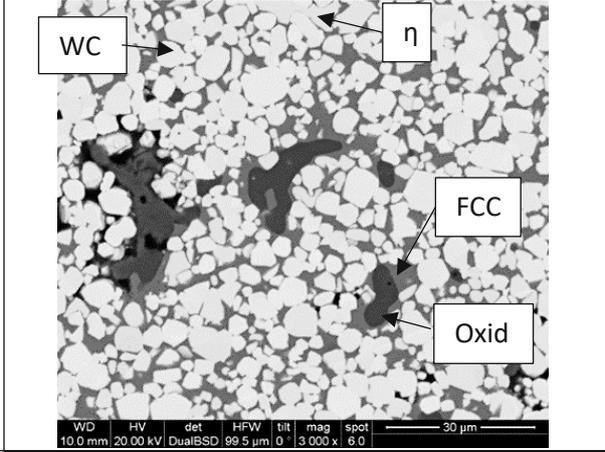
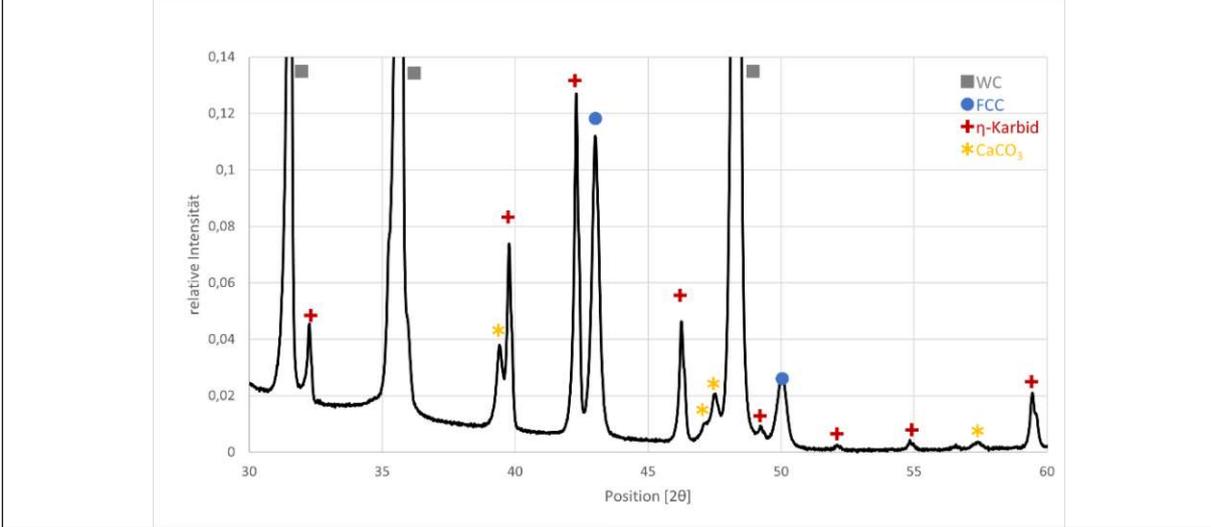
Sinterbedingungen:

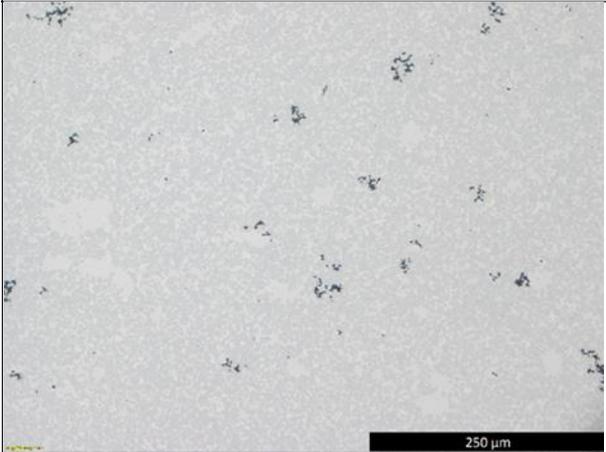
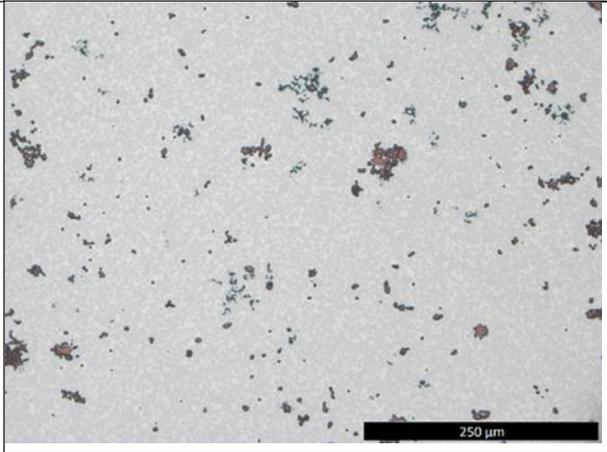
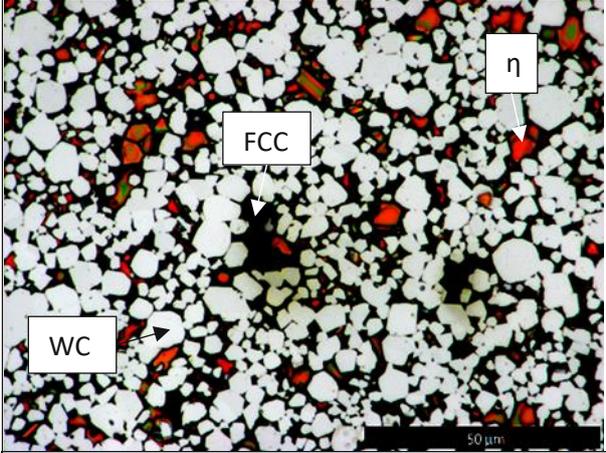
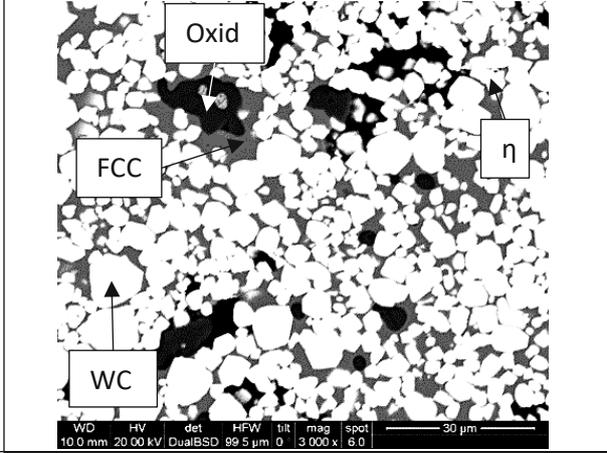
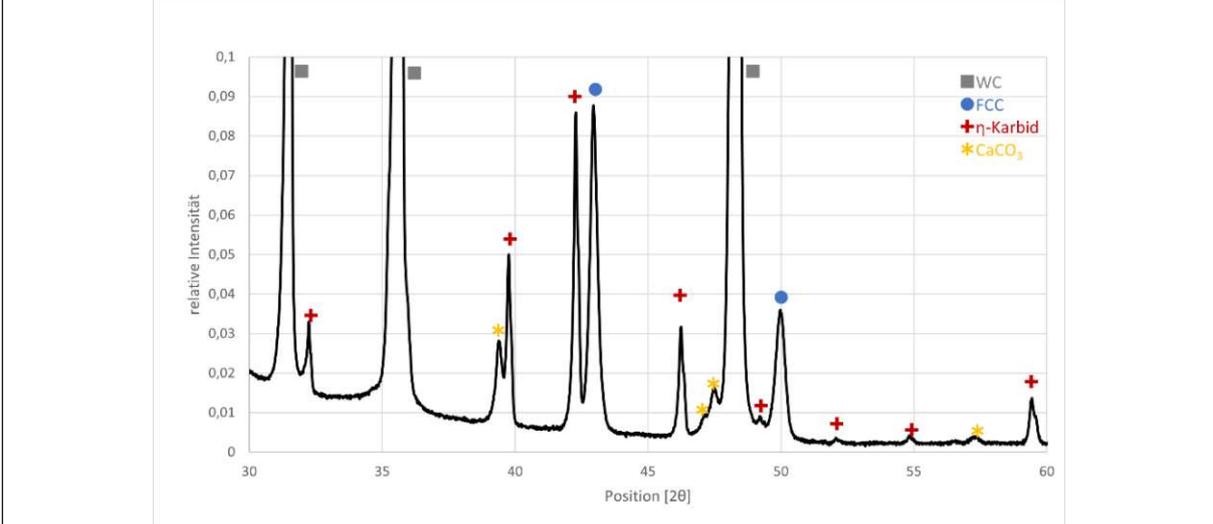
Diese Probenreihe wurde in Ofen A gesintert.

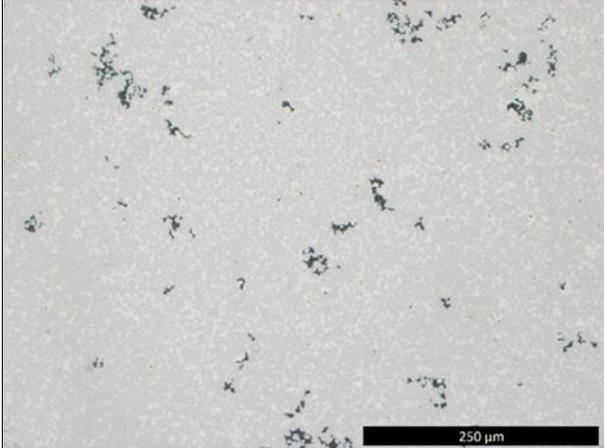
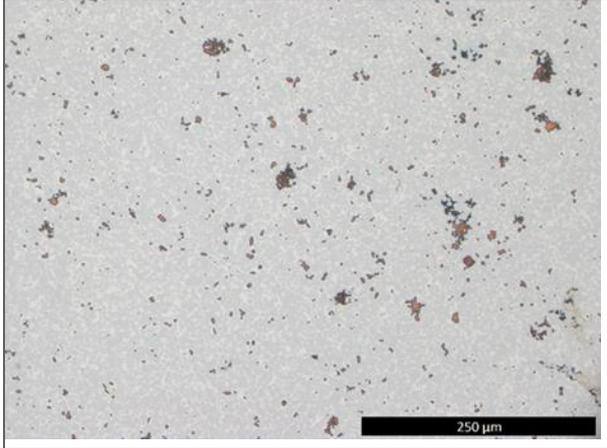
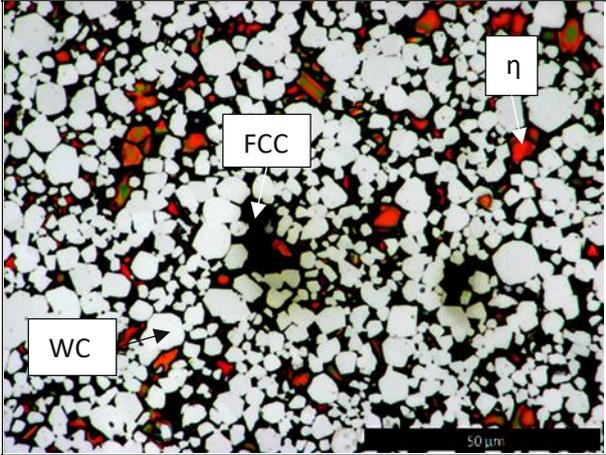
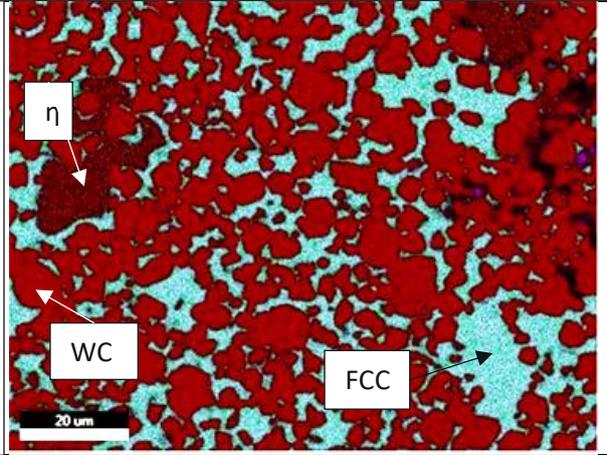
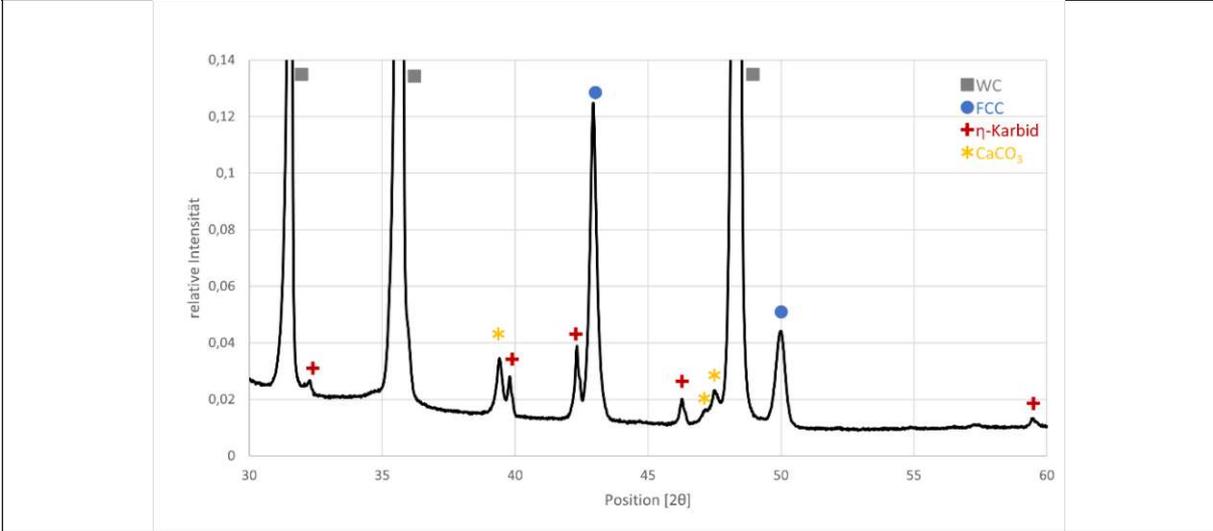
Boot	Al ₂ O ₃
Mn-Reservoir	nein
Deckel	nein
1. Halteschritt	800°C 30m
2. Halteschritt	1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,25K/s



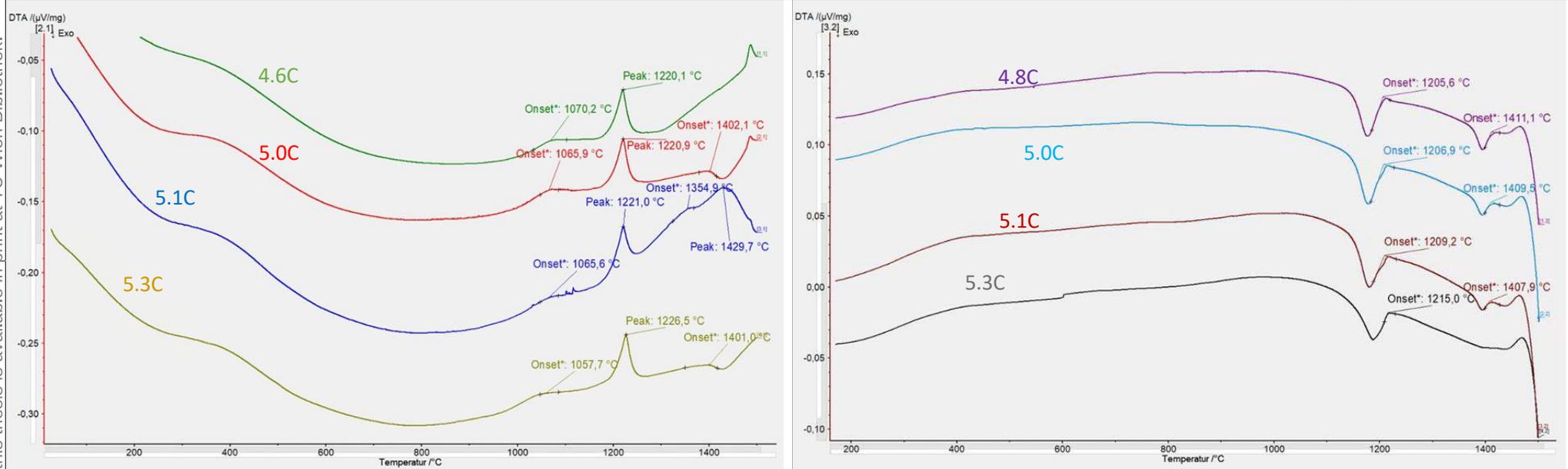
Fe33Mn-R-4.8	WC-19.5 (Fe-33.8Mn) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 926 ± 4	EDX: Fe-32Mn-5W						
<p>Zusammenfassung: sehr geringe Porosität; η-Karbid sind sowohl fein verteilt als auch in Clustern</p> <table border="1" data-bbox="347 1832 1248 1904"> <thead> <tr> <th data-bbox="347 1832 644 1870">LOM</th> <th data-bbox="644 1832 948 1870">XRD</th> <th data-bbox="948 1832 1248 1870">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="347 1870 644 1904">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="644 1870 948 1904">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="948 1870 1248 1904">WC + FCC + η</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η					

Fe33Mn-R-5.0	WC-19.5 (Fe-33.8Mn) -wt%							
								
ungeätzt	geätzt mit Murakami							
								
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme							
								
HV30: 872 ± 9	EDX: Fe-33Mn-5W							
<p>Zusammenfassung: im Großteil des Gefüges wenige Poren, vereinzelt große Poren; η-Karbid sowohl homogen verteilt als auch in Clustern</p>								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>LOM</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>WC, FCC, η</td> </tr> </tbody> </table>	LOM	WC, FCC, η	<table border="1"> <thead> <tr> <th>XRD</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>WC, FCC, η</td> </tr> </tbody> </table>	XRD	WC, FCC, η	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>WC + FCC + η</td> </tr> </tbody> </table>	Vorschlag	WC + FCC + η
LOM								
WC, FCC, η								
XRD								
WC, FCC, η								
Vorschlag								
WC + FCC + η								

Fe33Mn-R-5.1	WC-19.5 (Fe-33.8Mn) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 856 ± 9	EDX: Fe-32Mn-4W						
<p>Zusammenfassung: höhere Porosität; η-Karbid vermehrt in Clustern;</p> <table border="1" data-bbox="347 1832 1246 1906"> <thead> <tr> <th data-bbox="347 1832 644 1872">LOM</th> <th data-bbox="644 1832 948 1872">XRD</th> <th data-bbox="948 1832 1246 1872">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="347 1872 644 1906">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="644 1872 948 1906">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="948 1872 1246 1906">WC + FCC + η</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η					

Fe33Mn-R-5.3	WC-19.5 (Fe-33.9Mn) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 807 ± 7	EDX: Fe-32Mn-4W						
<p>Zusammenfassung: hohe Porosität; η-Karbid sowohl als Cluster als auch verstreut; kein Zementit oder Graphit nachgewiesen</p> <table border="1" data-bbox="347 1877 1246 1953"> <thead> <tr> <th data-bbox="347 1877 643 1915">LOM</th> <th data-bbox="643 1877 949 1915">XRD</th> <th data-bbox="949 1877 1246 1915">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="347 1915 643 1953">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="643 1915 949 1953">WC, FCC, η</td> <td data-bbox="949 1915 1246 1953">WC + FCC + η</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η	WC, FCC, η	WC + FCC + η					

33Mn-Reihe



Fe33Mn-R-4.8

Fe33Mn-R-5.0

Fe33Mn-R-5.1

Fe33Mn-R-5.3

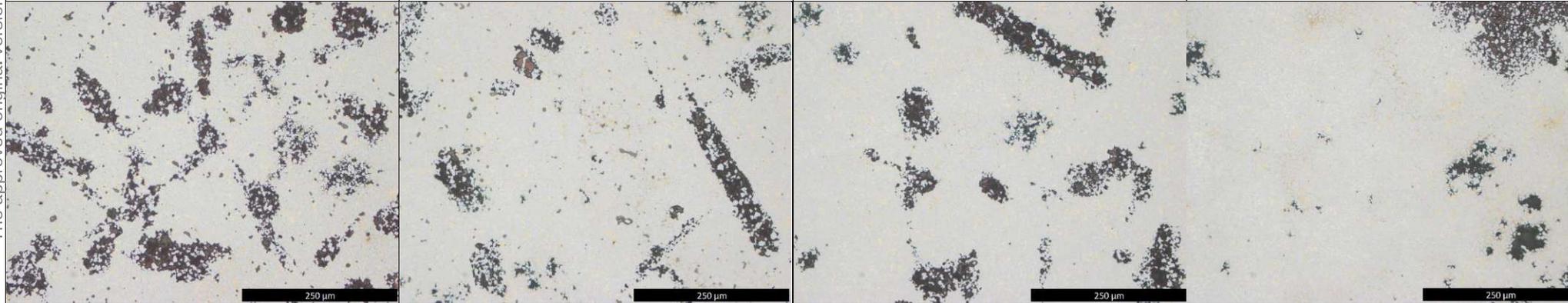


Abbildung 20: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schliffbilder der Proben nach erfolgter Messung. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. Während die Lage des Hauptpeaks bei beiden Diagrammen gut übereinstimmt und leicht mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt, gibt es bei den Nebenpeaks deutlich Unterschiede. In den Heizkurven ist ausnahmslos ein kleiner, aber sehr breiter Peak zwischen 1000 und 1100°C zu erkennen. Dieser fehlt bei den Kühlkurven gänzlich. Dafür sind bei den obersten drei Kurven ein zusätzlicher Peak knapp über 1400°C zu erkennen, welcher wiederum in den Heizkurven nicht immer erkennbar ist.

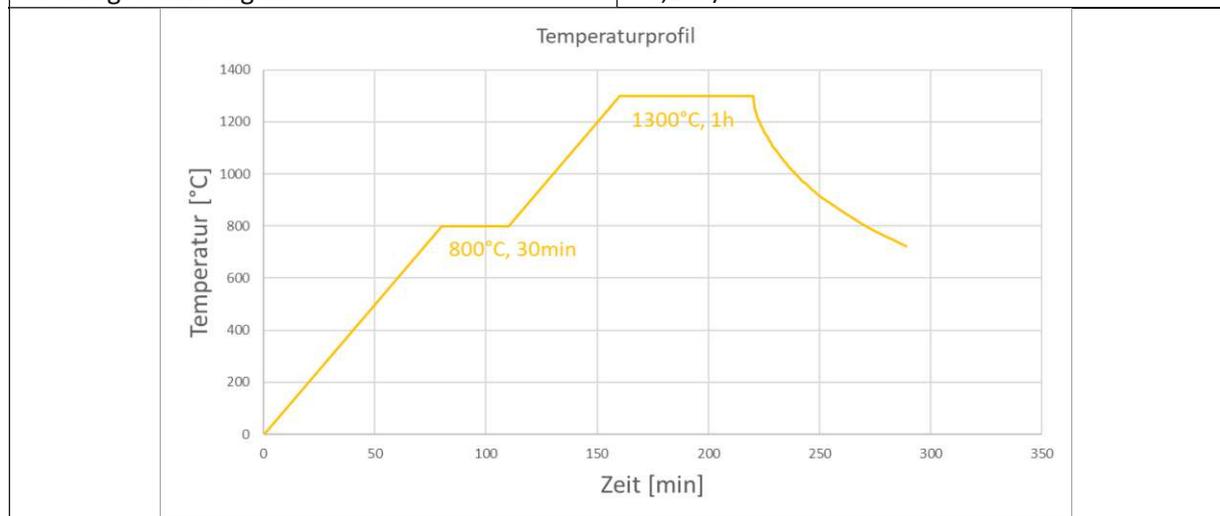
4.2.5. Fe₃₃Mn₈Si

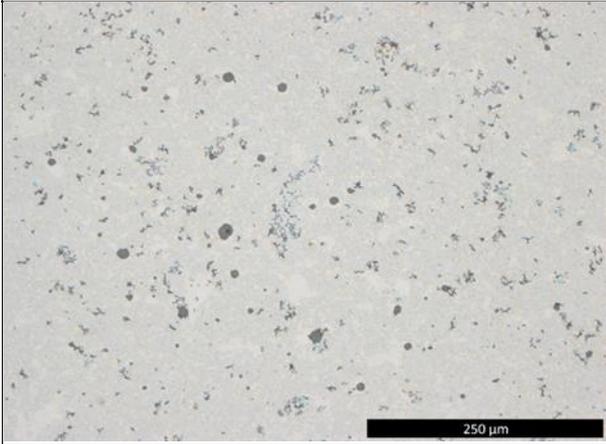
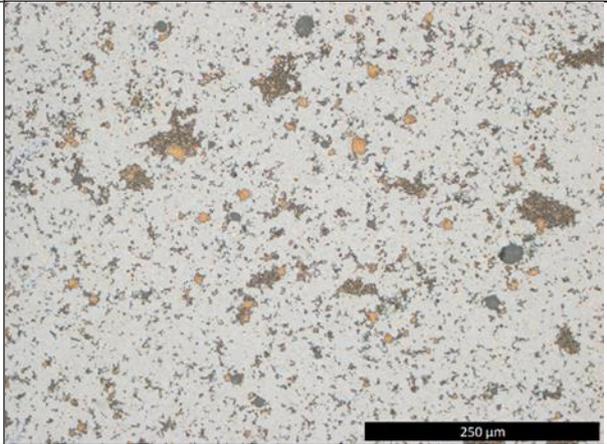
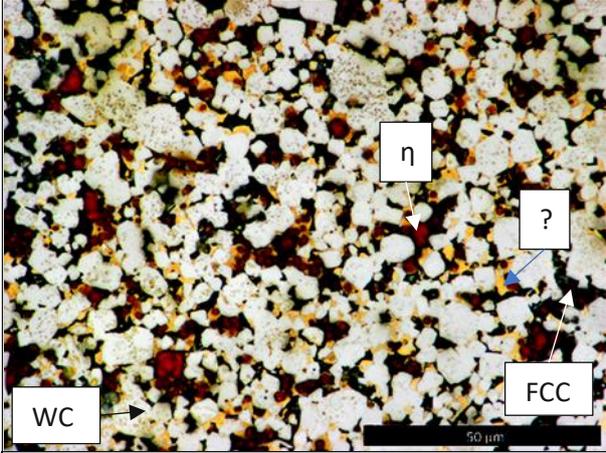
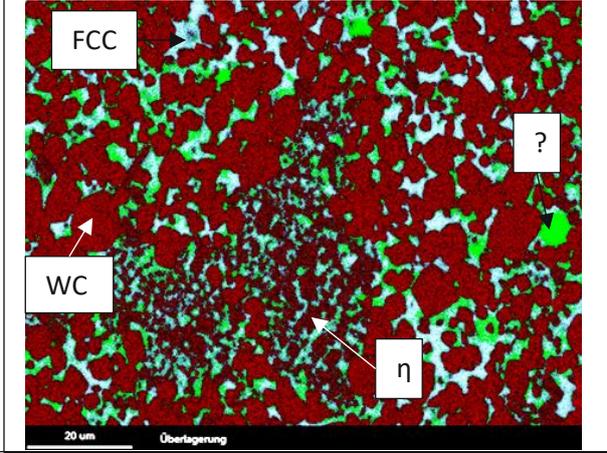
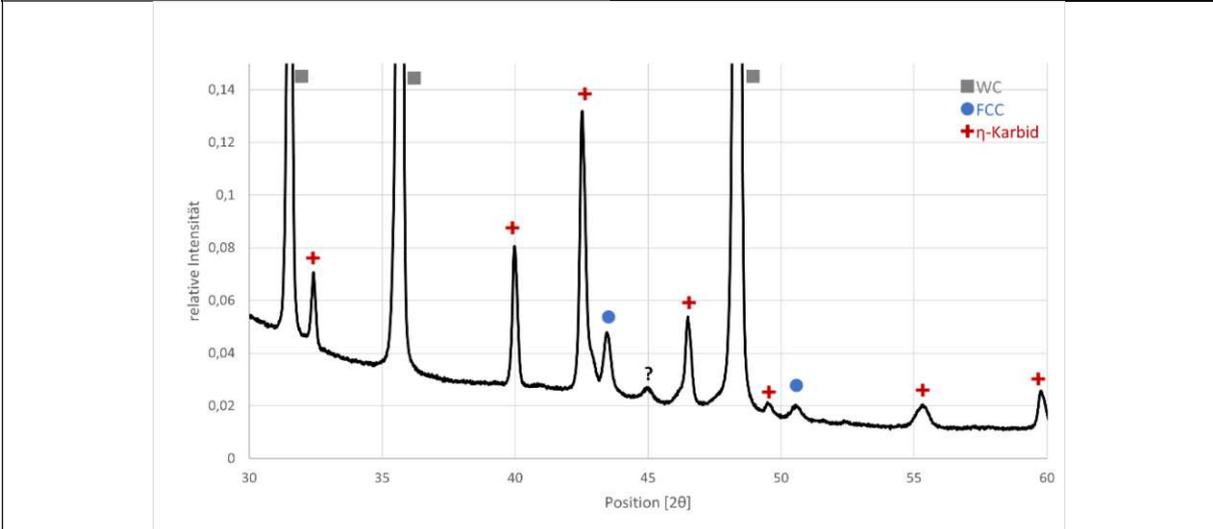
4.2.5.1. Fe₃₃Mn₄Si Reihe (4,8 – 5,0 – 5,1 – 5,3 [wt%C])

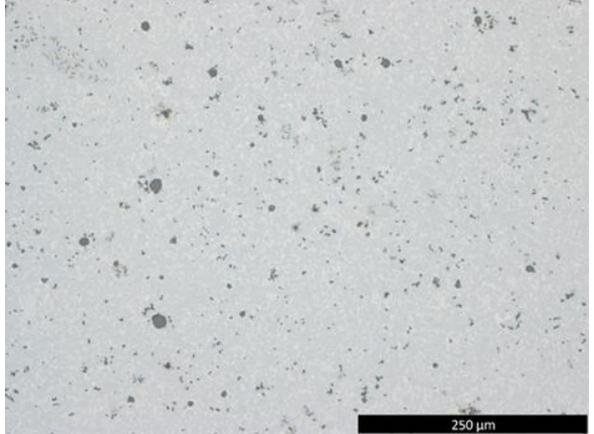
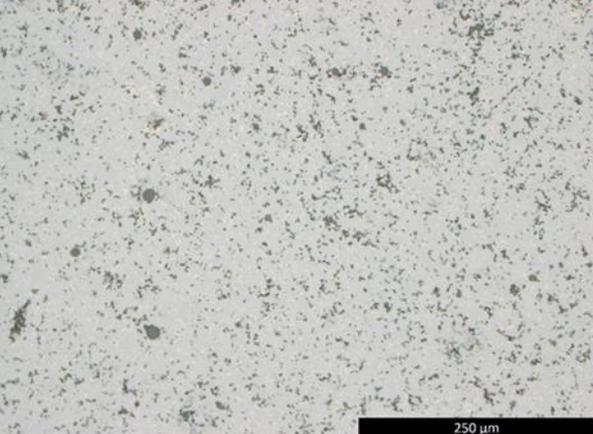
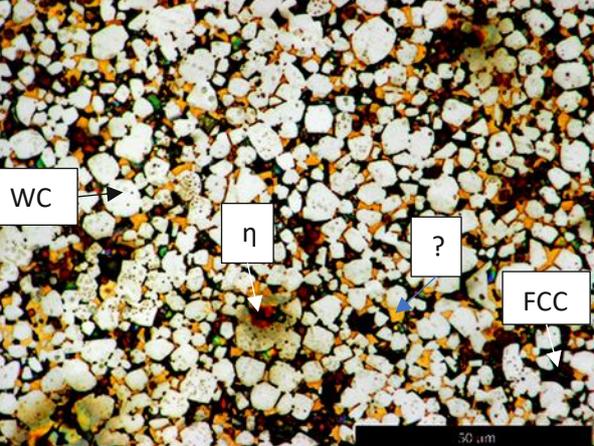
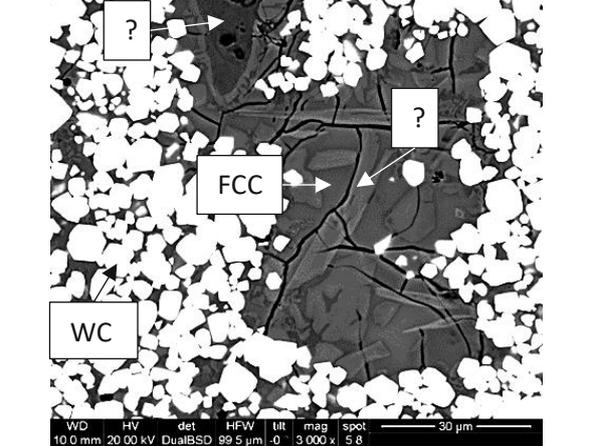
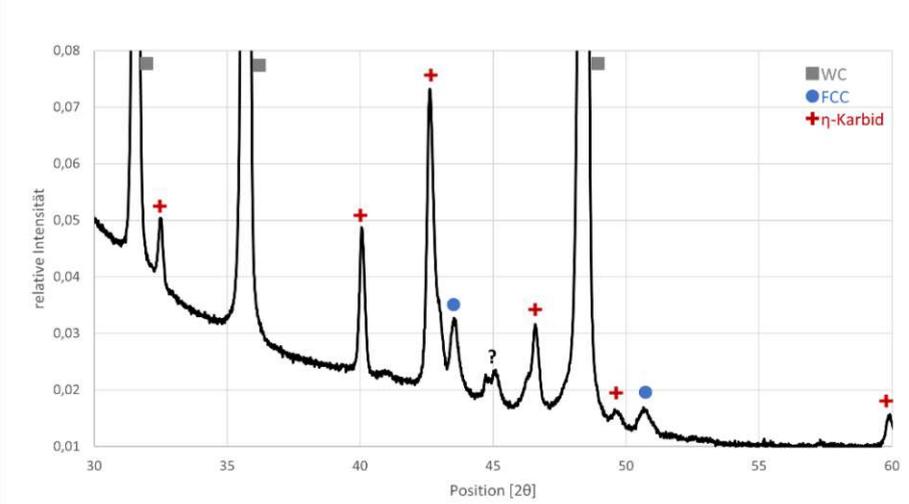
Sinterbedingungen:

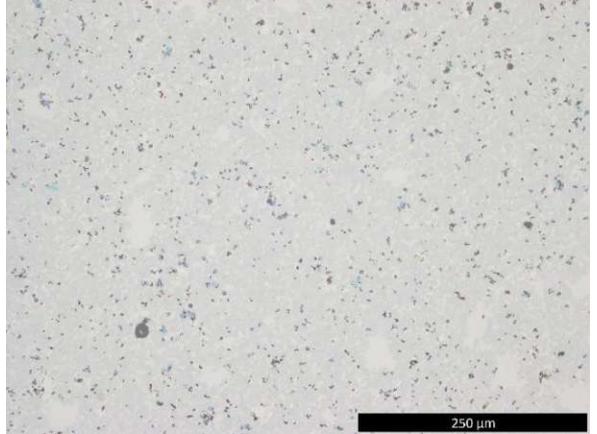
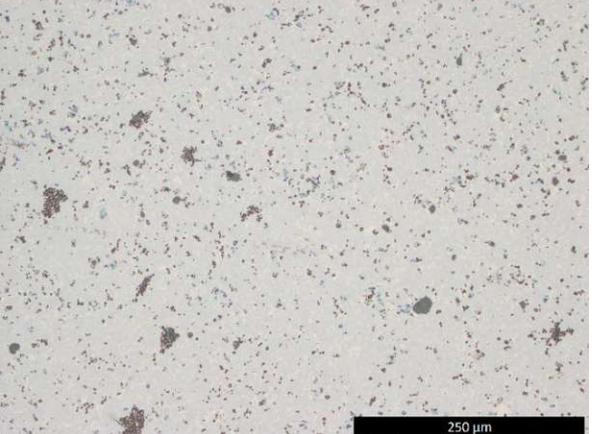
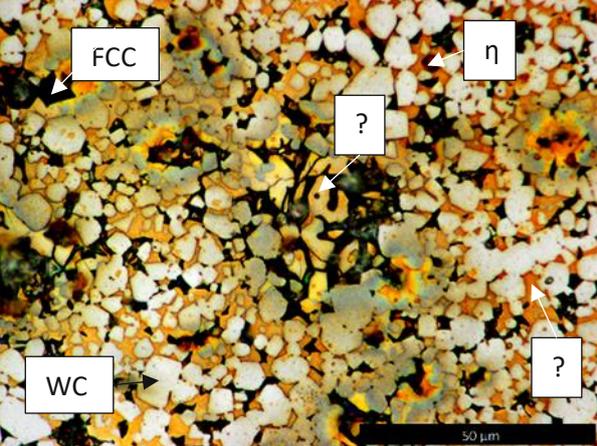
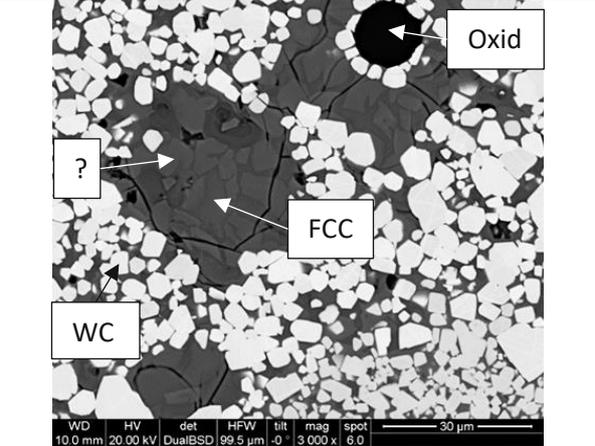
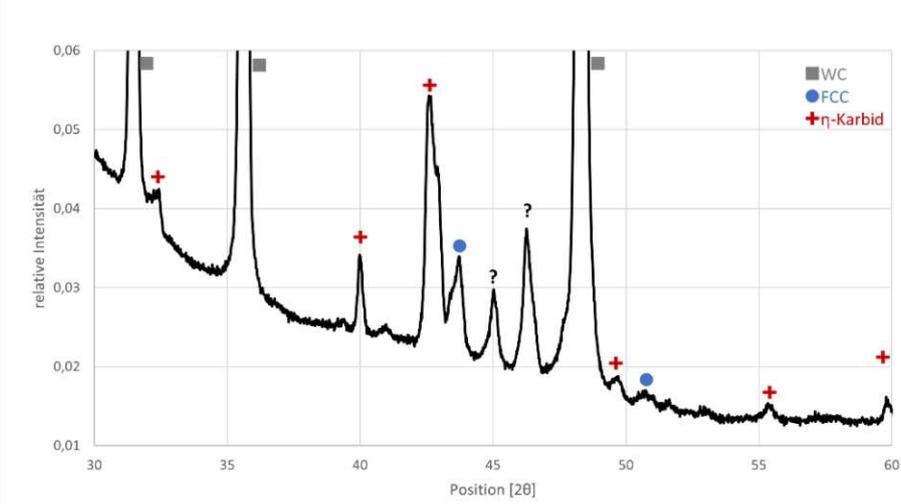
Diese Probenreihe wurde in Ofen A gesintert.

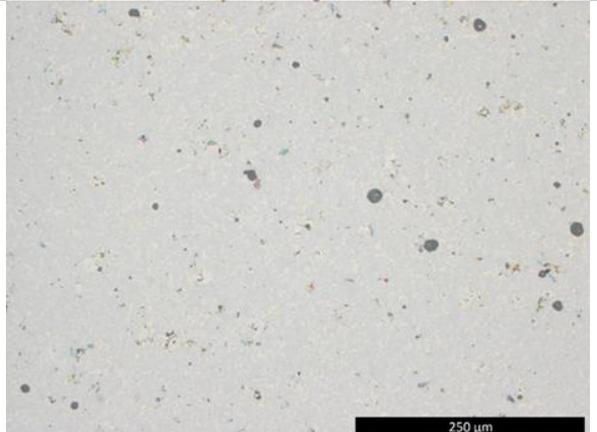
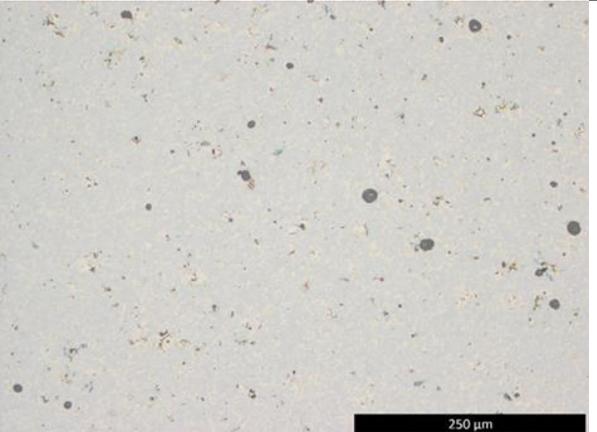
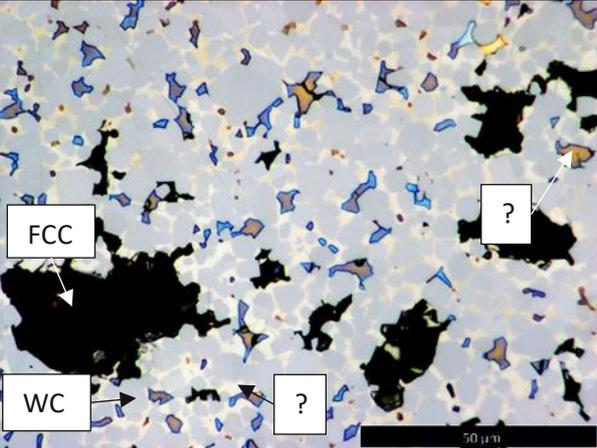
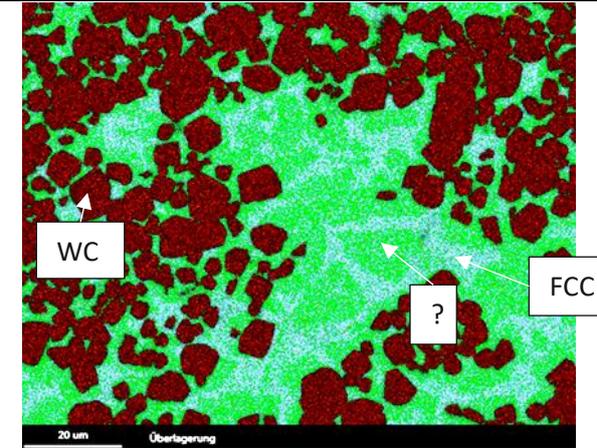
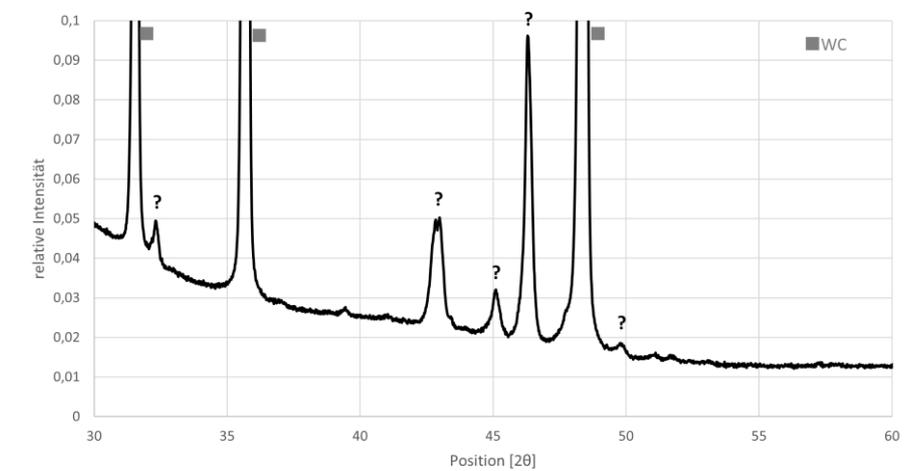
Boot	Al ₂ O ₃
Mn-Reservoir	nein
Deckel	nein
1.Halteschritt	800°C 30min
2.Halteschritt	1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,25K/s



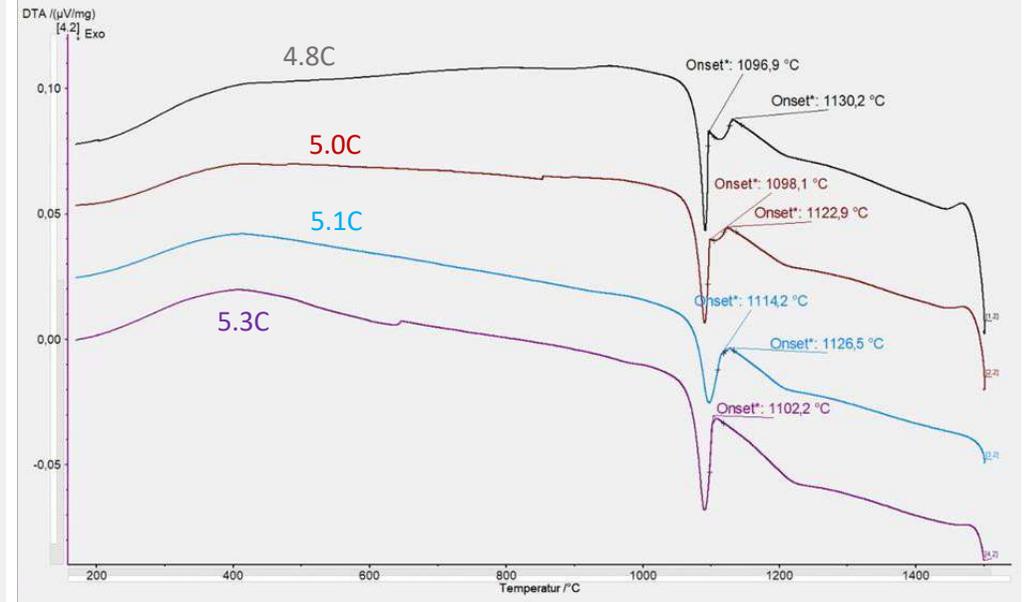
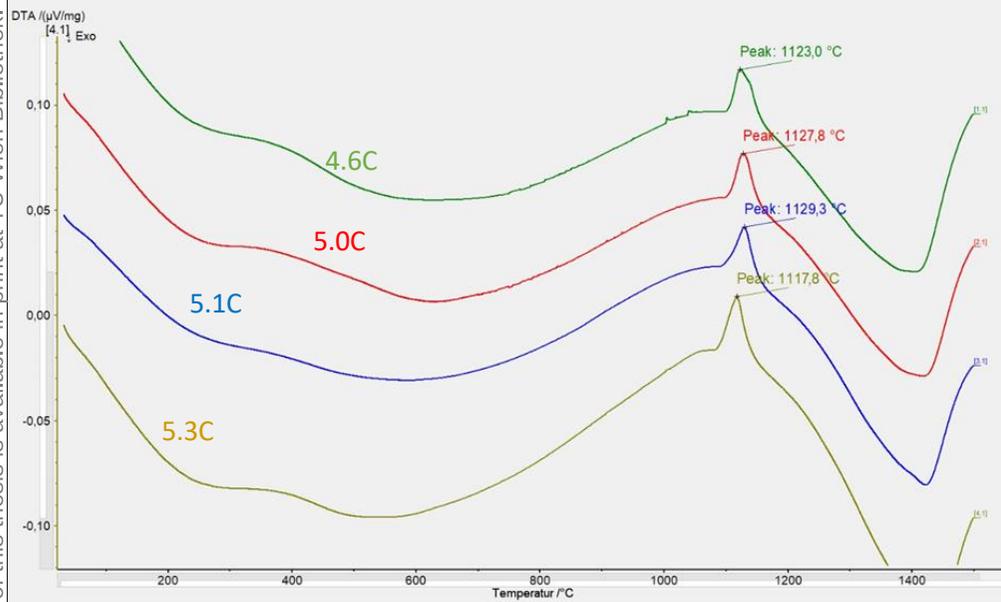
Fe33Mn8Si-R-4.8	WC-19.5 (Fe-34.2Mn-7.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 1095 ± 5	EDX: Fe-29Mn-5Si-3W						
<p>Zusammenfassung: viele Oxide; große Poren in der Mitte; Porosität in restlicher Probe; störende Drittphase präsent; Punktanalyse von unbekannter Phase nicht möglich, wegen starker W-Codetektion</p> <table border="1" data-bbox="347 1845 1246 1917"> <thead> <tr> <th data-bbox="347 1845 643 1881">LOM</th> <th data-bbox="643 1845 949 1881">XRD</th> <th data-bbox="949 1845 1246 1881">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="347 1881 643 1917">WC, FCC, η, ?</td> <td data-bbox="643 1881 949 1917">WC, FCC, η, ?</td> <td data-bbox="949 1881 1246 1917">WC + FCC + η + ?</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η, ?	WC, FCC, η, ?	WC + FCC + η + ?
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η, ?	WC, FCC, η, ?	WC + FCC + η + ?					

Fe33Mn8Si-R-5.0	WC-19.3 (Fe-34.2Mn-7.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 1122± 9	EDX:						
	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Fe-30Mn-6Si-3W</td> <td style="width: 50%;">Fe-38Mn-6Si-6W</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">FCC</td> <td style="text-align: center;">?</td> </tr> </table>	Fe-30Mn-6Si-3W	Fe-38Mn-6Si-6W	FCC	?		
Fe-30Mn-6Si-3W	Fe-38Mn-6Si-6W						
FCC	?						
<p>Zusammenfassung: viele große Oxide; große Poren in der Mitte; Risse in den Binderpools; teils nadelförmige Mn-reiche Phase im Binder, REM Aufnahme legt dreiphasigen Binder nahe</p>							
<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 33%;">LOM</td> <td style="width: 33%;">XRD</td> <td style="width: 33%;">Vorschlag</td> </tr> <tr> <td>WC, FCC, η, ?</td> <td>WC, FCC, η, ?</td> <td>WC + FCC + η + ?</td> </tr> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η, ?	WC, FCC, η, ?	WC + FCC + η + ?
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η, ?	WC, FCC, η, ?	WC + FCC + η + ?					

Fe33Mn8Si-R-5.1	WC-19.3 (Fe-34.2Mn-7.8Si) -wt%							
								
ungeätzt	geätzt mit Murakami							
								
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme							
								
HV30: 1154 ± 6	EDX:							
	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Fe-30Mn-7Si-3W</td> <td style="width: 50%;">Fe-37Mn-6Si-5W</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">FCC</td> <td style="text-align: center;">?</td> </tr> </table>	Fe-30Mn-7Si-3W	Fe-37Mn-6Si-5W	FCC	?			
Fe-30Mn-7Si-3W	Fe-37Mn-6Si-5W							
FCC	?							
Zusammenfassung:								
viele große Oxide, große Poren in der Mitte; Binder besteht aus mindestens einer zusätzlichen Phase, die jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnte								
<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th style="text-align: center;">LOM</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">WC, FCC, η, ?, ?</td> </tr> </table>	LOM	WC, FCC, η, ?, ?	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th style="text-align: center;">XRD</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">WC, FCC, η, ?</td> </tr> </table>	XRD	WC, FCC, η, ?	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th style="text-align: center;">Vorschlag</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">WC + FCC + η + ? + ?</td> </tr> </table>	Vorschlag	WC + FCC + η + ? + ?
LOM								
WC, FCC, η, ?, ?								
XRD								
WC, FCC, η, ?								
Vorschlag								
WC + FCC + η + ? + ?								

Fe33Mn8Si-R-5.3	WC-19.3 (Fe-34.2Mn-7.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 1176 ± 6	EDX:						
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">Fe-29Mn-8Si-2W</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">Fe-36Mn-7Si-5W</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">FCC</td> <td style="text-align: center;">?</td> </tr> </table>		Fe-29Mn-8Si-2W	Fe-36Mn-7Si-5W	FCC	?		
Fe-29Mn-8Si-2W	Fe-36Mn-7Si-5W						
FCC	?						
<p>Zusammenfassung: viele große Oxide und Poren; in kleinen Spalten, Rissen und Poren verbleibt wahrscheinlich bläulich scheinendes Isopropanol; zumindest eine dritte Phase präsent; das Gefüge unterscheidet sich deutlich von den anderen Proben dieser Reihe; abgesehen von WC können dem XRD keine Phasen eindeutig zugeordnet werden;</p>							
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">LOM</th> <th style="width: 33%;">XRD</th> <th style="width: 33%;">Vorschlag</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">WC, FCC, η, ?, ?</td> <td style="text-align: center;">WC, ?</td> <td style="text-align: center;">WC + FCC + ? + ?</td> </tr> </tbody> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, η, ?, ?	WC, ?	WC + FCC + ? + ?
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, η, ?, ?	WC, ?	WC + FCC + ? + ?					

33Mn8Si-Reihe



Fe33Mn8Si-R-4.8

Fe33Mn8Si-R-5.0

Fe33Mn8Si-R-5.1

Fe33Mn8Si-R-5.3

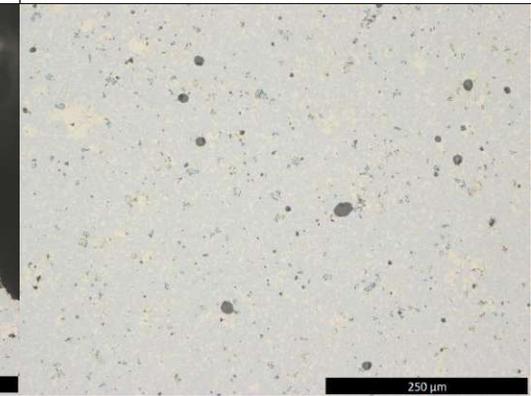
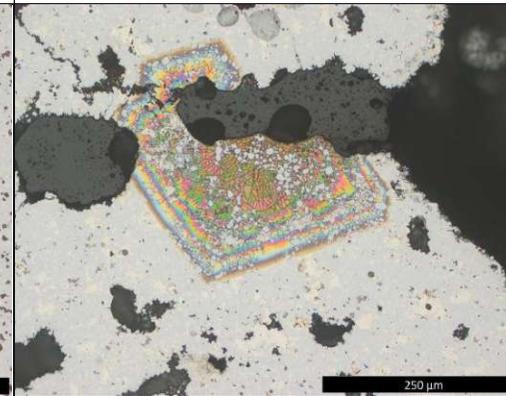
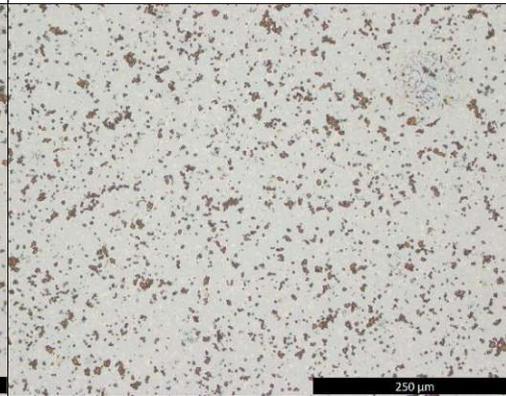
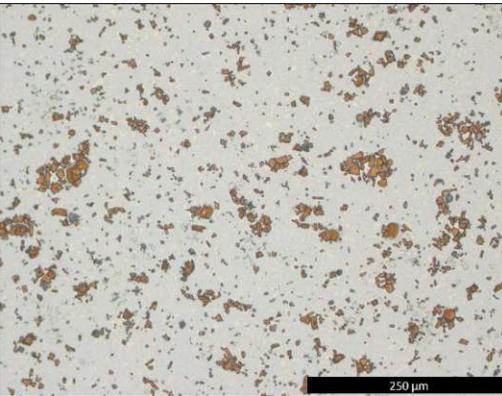


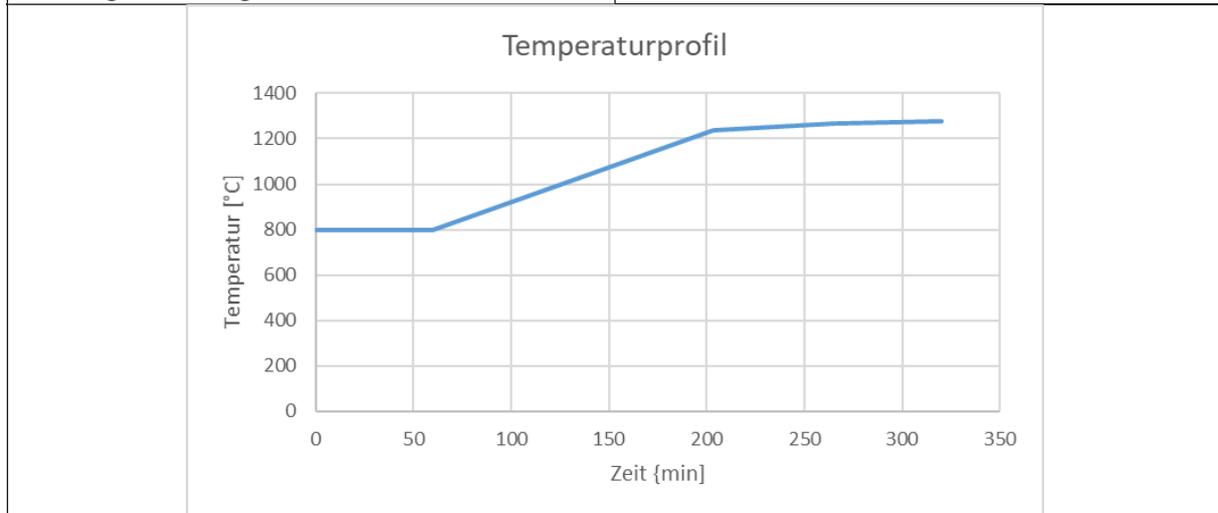
Abbildung 21: Im oberen Teil sind die aufgenommenen Kurven sowohl während dem Aufheizen (links) als auch dem Abkühlen eingezeichnet. Die Kurven sind nach absteigend nach dem Kohlenstoffgehalt sortiert, wobei die oberste Kurve zu der Probe mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt gehört. Darunter sind Schliffbilder der Proben nach erfolgter Messung. In den Kurven ist jeweils der Schmelz bzw. Erstarrungspunkt der Bindelegierung eingezeichnet. Im linken Diagramm ist kaum ein Unterschied zwischen den Kurven erkennbar und es lässt sich auch kein Trend mit steigendem Kohlenstoffgehalt ableiten. Im rechten jedoch scheint es so als würden zwei Peaks mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer mehr überlappen. In der obersten Kurve kann man sie noch gut auseinanderhalten, während in den letzten beiden Kurven nur mehr ein Peak zu sehen ist.

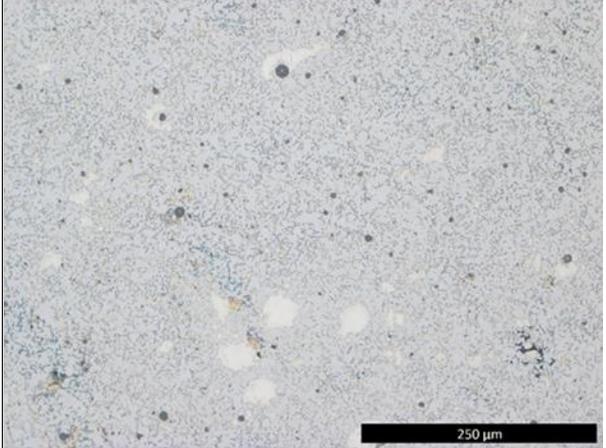
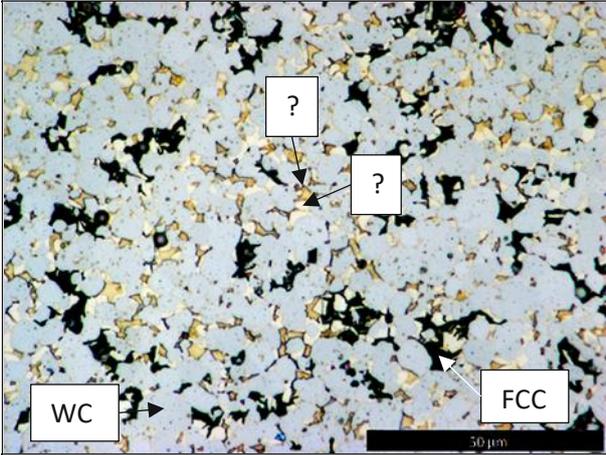
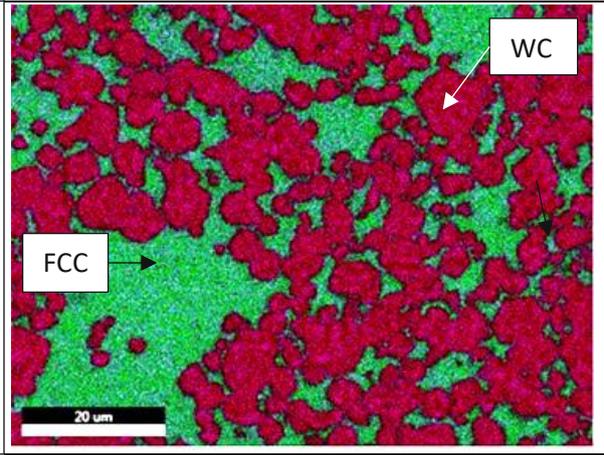
4.2.5.2. Fe33Mn8Si-5.1

Sinterbedingungen:

Diese Probe wurde gemeinsam mit den Proben Fe16Mn-5.2C und Fe16Mn4Si-5.2 in Ofen B gesintert.

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	nein
1.Halteschritt	800°C 1h
2.Halteschritt	1280°C-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s

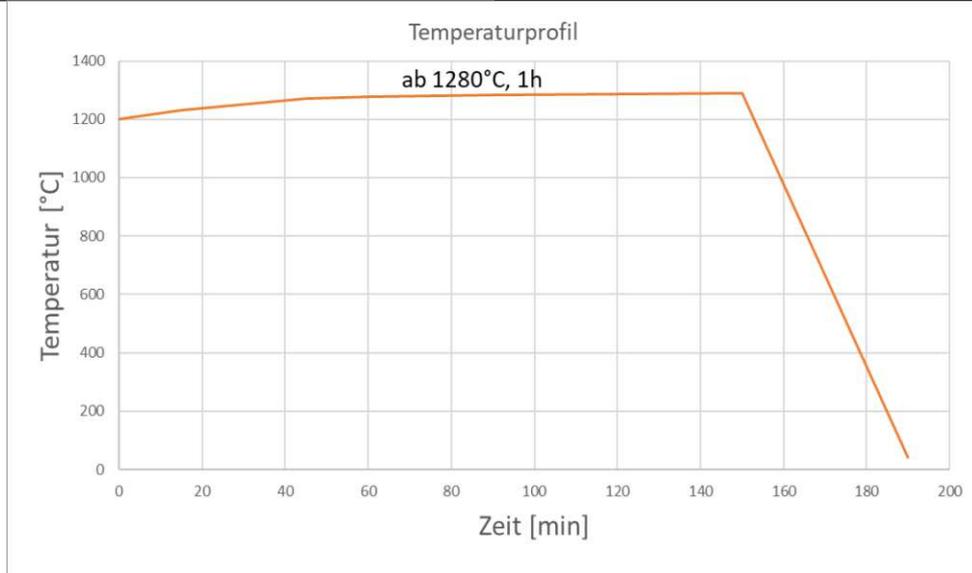


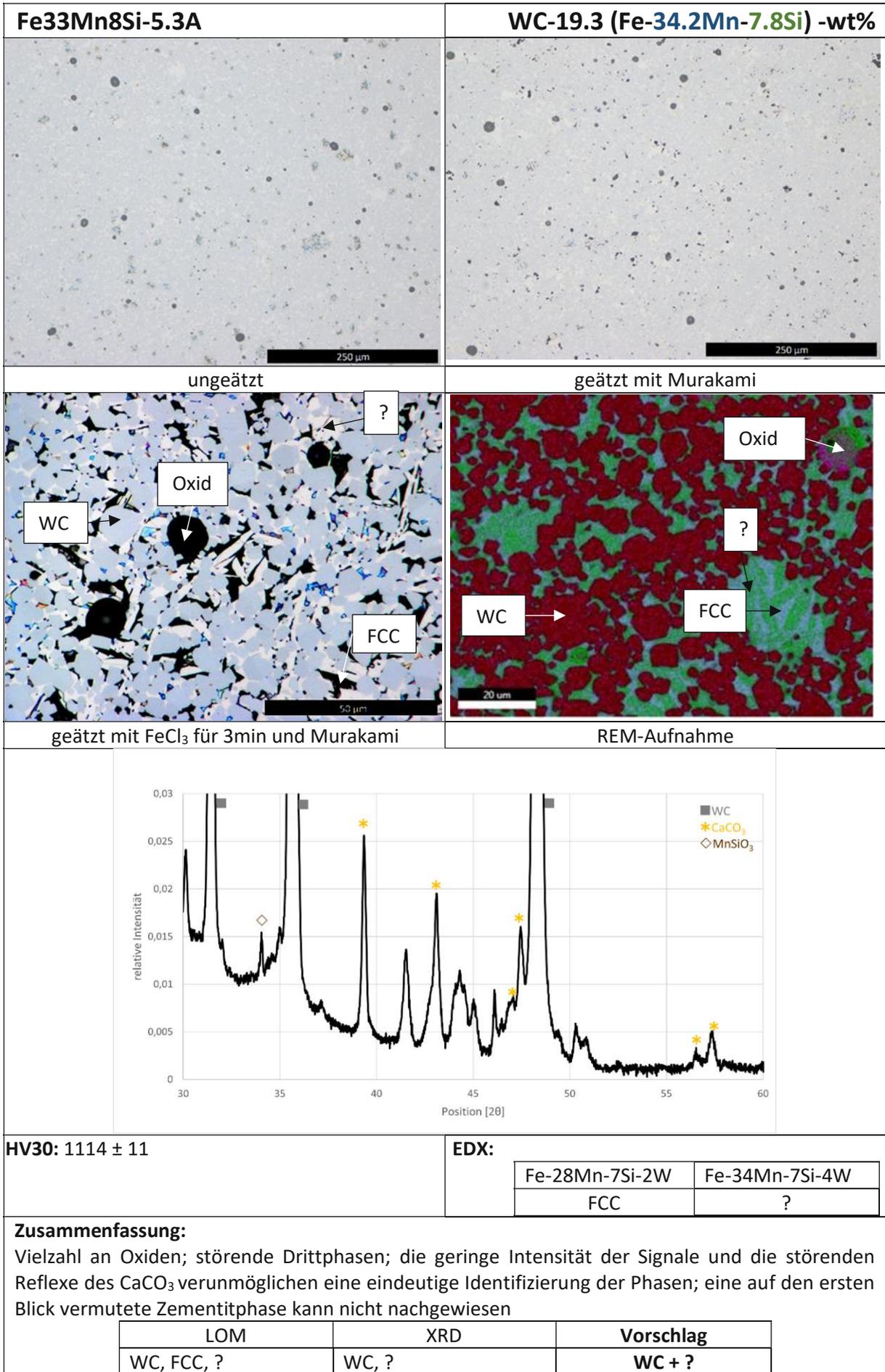
Fe33Mn8Si-5.1	WC-19.3 (Fe-34.2Mn-7.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
HV30: 1192 ± 11	EDX: <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">Fe-28Mn-7Si-2W</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">Fe-34Mn-7Si-4W</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">FCC</td> <td style="text-align: center;">?</td> </tr> </table>	Fe-28Mn-7Si-2W	Fe-34Mn-7Si-4W	FCC	?		
Fe-28Mn-7Si-2W	Fe-34Mn-7Si-4W						
FCC	?						
<p>Zusammenfassung: Vielzahl an Oxiden und Binderpools; mehrphasiger Binder im Mapping nicht bestätigt, jedoch deutlich sichtbar im Gefüge; eventuell sogar drei verschiedene Phasen;</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%; text-align: center;">LOM</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">XRD</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">Vorschlag</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">WC, FCC, ?</td> <td></td> <td style="text-align: center;">WC + FCC + ?</td> </tr> </table>		LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, ?		WC + FCC + ?
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, ?		WC + FCC + ?					

4.2.5.3. Fe₃₃Mn₈Si-5.3A

Sinterbedingungen:

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	Ja
1.Halteschritt	Keine
2.Halteschritt	1280°C-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s



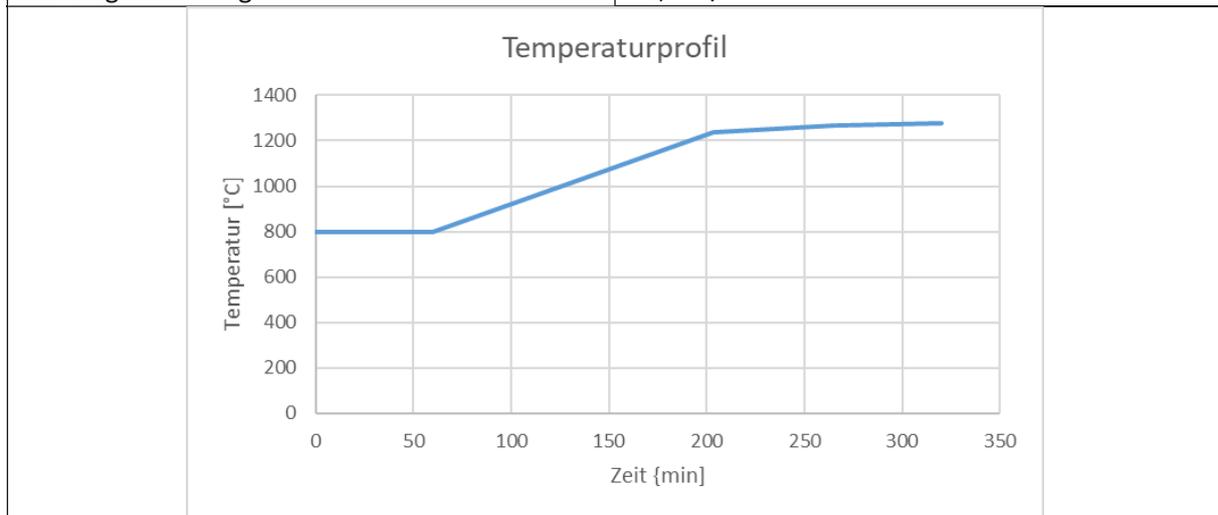


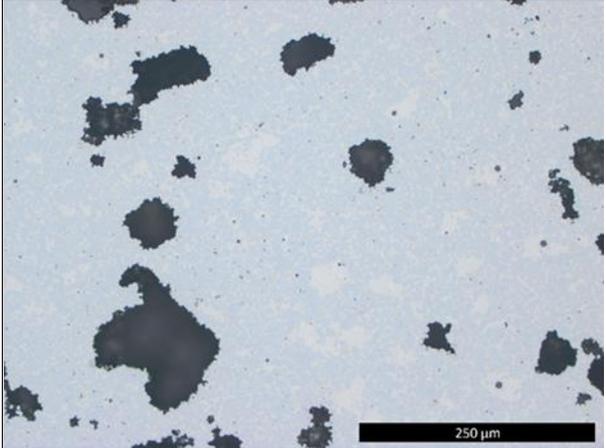
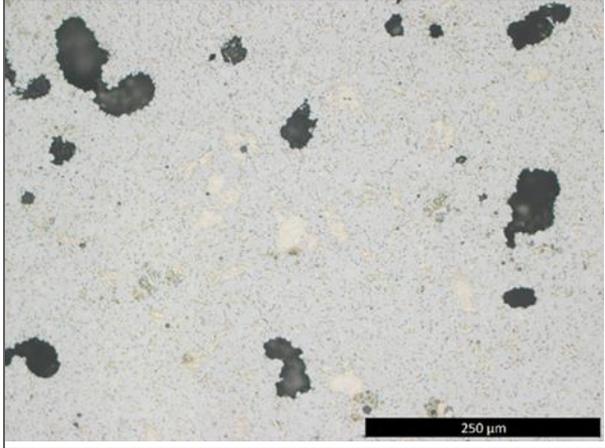
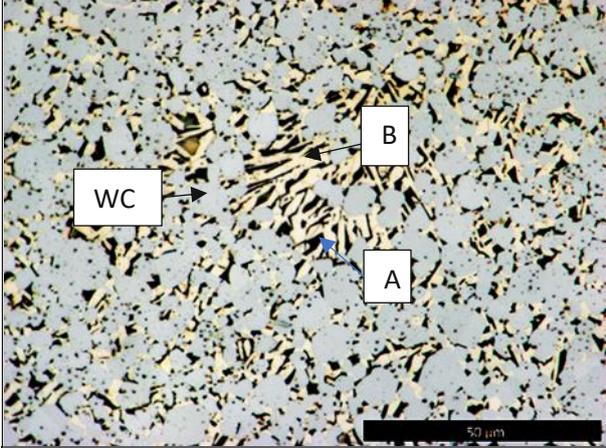
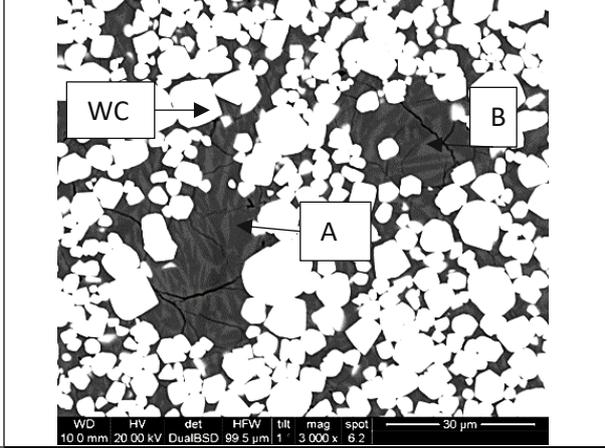
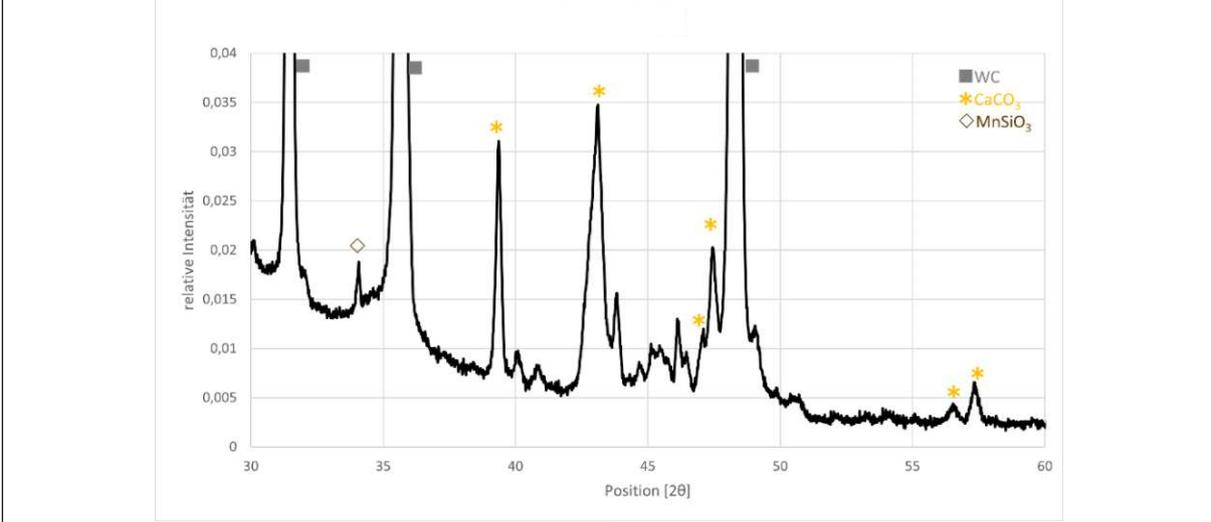
4.2.5.4. Fe₃₃Mn₈Si-5.3B

Sinterbedingungen:

Diese Probe unterscheidet sich von der vorangegangenen einzig und allein durch das Sinterprogramm.

Boot	Graphit
Mn-Reservoir	Ja
Deckel	nein
1.Halteschritt	800°C 1h
2.Halteschritt	1280°C-1300°C 1h
Abkühlgeschwindigkeit	≈0,75K/s



Fe33Mn8Si-5.3B	WC-19.3 (Fe-34.2Mn-7.8Si) -wt%						
							
ungeätzt	geätzt mit Murakami						
							
geätzt mit FeCl ₃ für 3min und Murakami	REM-Aufnahme						
							
HV30: 1149 ± 10	EDX:						
	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 50%;">Fe-29Mn-7Si-3W</td> <td style="width: 50%;">Fe-33Mn-8Si-3W</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>B</td> </tr> </table>	Fe-29Mn-7Si-3W	Fe-33Mn-8Si-3W	A	B		
Fe-29Mn-7Si-3W	Fe-33Mn-8Si-3W						
A	B						
<p>Zusammenfassung: weniger Oxide; sehr viele große Poren; XRD ist nicht eindeutig; unter anderem ist Zementit plausibel; vermutlich ein oder mehrere Silicide gegenwärtig</p>							
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 33%;">LOM</td> <td style="width: 33%;">XRD</td> <td style="width: 33%;">Vorschlag</td> </tr> <tr> <td>WC, FCC, Fe₃C</td> <td>WC, ?</td> <td>WC + ?</td> </tr> </table>	LOM	XRD	Vorschlag	WC, FCC, Fe ₃ C	WC, ?	WC + ?	
LOM	XRD	Vorschlag					
WC, FCC, Fe ₃ C	WC, ?	WC + ?					

4.2.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

In Tabelle 3 sind ausgewählte Informationen zur Zusammensetzung, Herstellung und Analyse der Proben zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung aller hergestellten Probe

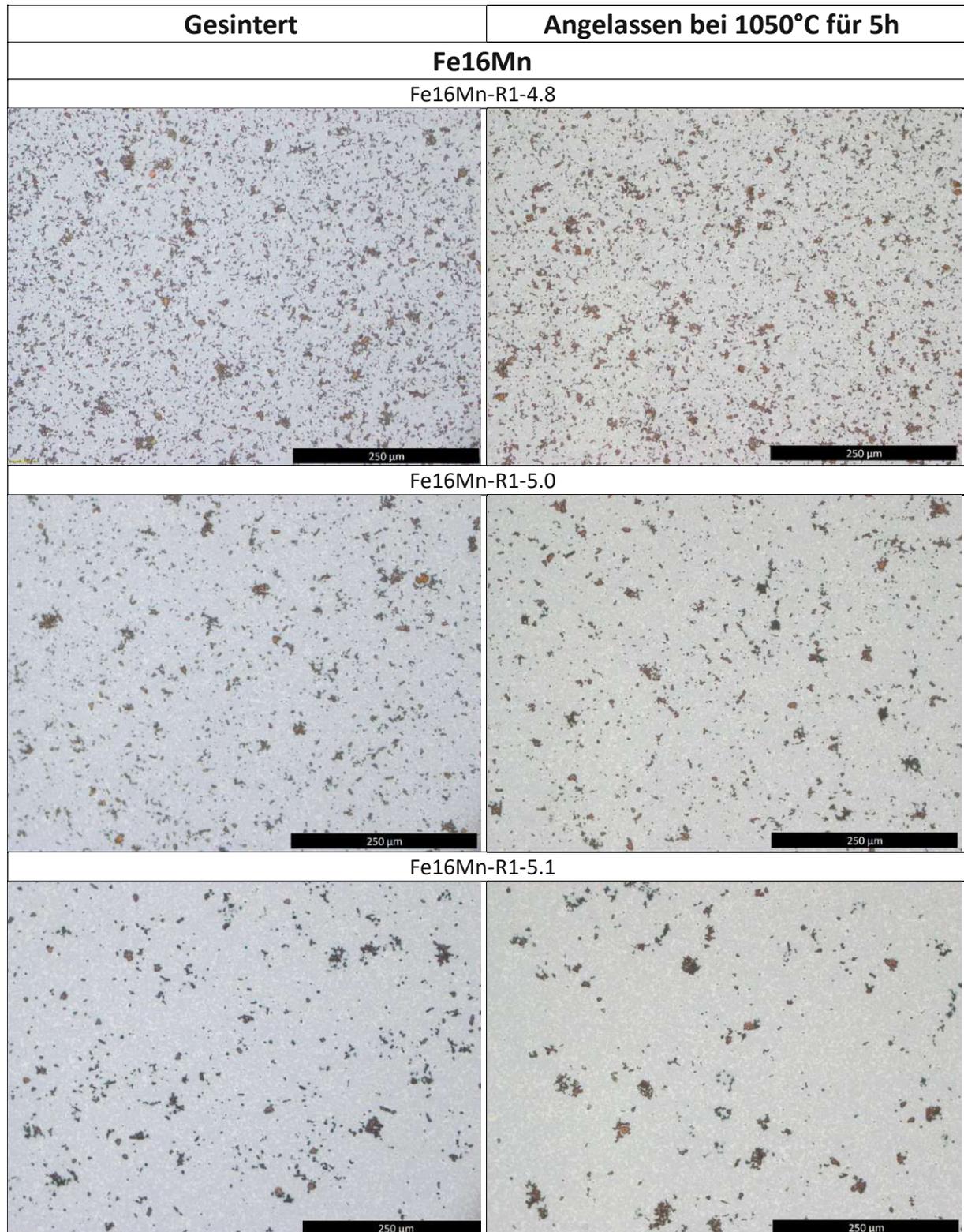
Reihe	Nom. C (wt%)	Name	Sinterbedingungen	Phasen (XRD)	Wt% Mn im Binder(EDX)	HV30
Binder Fe16Mn						
16Mn-Reihe 1	4.8	Fe16Mn-R1-4.8	Ofen A	WC/FCC/ η	15	951 \pm 5
	5.0	Fe16Mn-R1-5.0	Vorsintern: 800 °C, 30min Sintern: 1300 °C, 1h	WC/FCC/ η	15	887 \pm 6
	5.1	Fe16Mn-R1-5.1	Kühlrate 0.25 °/s	WC/FCC/ η	16	861 \pm 6
	5.3	Fe16Mn-R1-5.3	Al ₂ O ₃ -Boot Mn-Box	WC/FCC/ η	17	863 \pm 1
16Mn-Reihe 2	4.6	Fe16Mn-R2-4.6	Ofen A	WC/FCC/ η	15	979 \pm 6
	5.1	Fe16Mn-R2-5.1	Vorsintern: 800 °C, 30min Sintern: 1300 °C, 1h	WC/FCC/ η	15	844 \pm 4
	5.3	Fe16Mn-R2-5.3	Kühlrate 0.25 °/s	WC/FCC/ η /Fe ₃ C	16	872 \pm 4
	5.6	Fe16Mn-R2-5.6	Al ₂ O ₃ -Boot	WC/FCC/Fe ₃ C	15/21	912 \pm 4
16Mn-Reihe 3	4.6	Fe16Mn-R3-4.6	Abschreckdilatometer	WC/FCC/ η	15	1013 \pm 5
	5.1	Fe16Mn-R3-5.1	Basierend auf Reihe 2	WC/FCC/ η	14	909 \pm 8
	5.3	Fe16Mn-R3-5.3	In 100s auf 1370°C 5s Haltezeit	WC/FCC/Fe ₃ C	13	859 \pm 8
	5.6	Fe16Mn-R3-5.6	Kühlrate 100 °/s	WC/FCC/Fe ₃ C	12	876 \pm 7
x	5.2	Fe16Mn-5.2	Ofen B Vorsintern: 800 °C, 1h Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphit-Boot Mn-Box	WC/FCC/Fe ₃ C	14/22	947 \pm 5
Binder Fe16Mn1Si						
16Mn1Si-Reihe 1	4.8	Fe16Mn1Si-R1-4.8	Ofen A	WC/FCC/BCC/ η	16	904 \pm 11
	5.0	Fe16Mn1Si-R1-5.0	Vorsintern: 800 °C, 30min Sintern: 1300 °C, 1h	WC/FCC/BCC/ η	17	860 \pm 7
	5.1	Fe16Mn1Si-R1-5.1	Kühlrate 0.25 °/s Graphit-Boot	WC/FCC/BCC/ η	16	860 \pm 8
	5.3	Fe16Mn1Si-R1-5.3	Mn-Box Deckel	WC/FCC/BCC/Fe ₃ C	14/23	949 \pm 11
16Mn1Si-Reihe 2	4.8	Fe16Mn1Si-R2-4.8	Ofen A	WC/FCC/ η	15	934 \pm 8
	5.0	Fe16Mn1Si-R2-5.0	Vorsintern:1100 °C, 30min	WC/FCC/ η	16	827 \pm 14
	5.1	Fe16Mn1Si-R2-5.1	Sintern: 1380 °C, 1h Kühlrate 0.25 °/s	WC/FCC/	15	865 \pm 6
	5.3	Fe16Mn1Si-R2-5.3	Al ₂ O ₃ -Boot	WC/FCC/Fe ₃ C	15	856 \pm 9

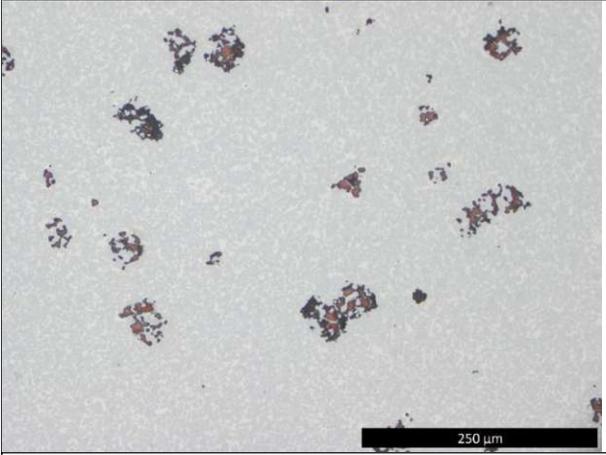
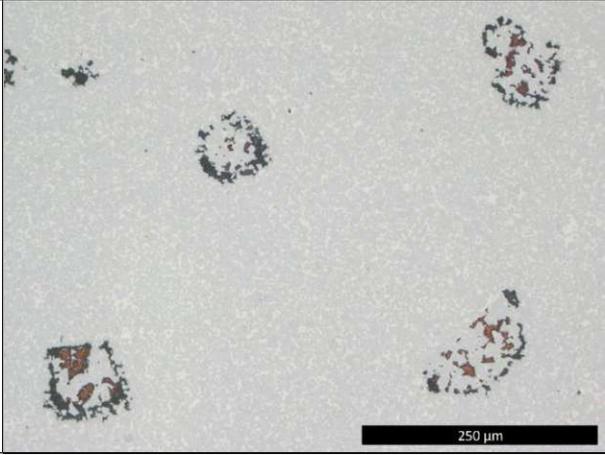
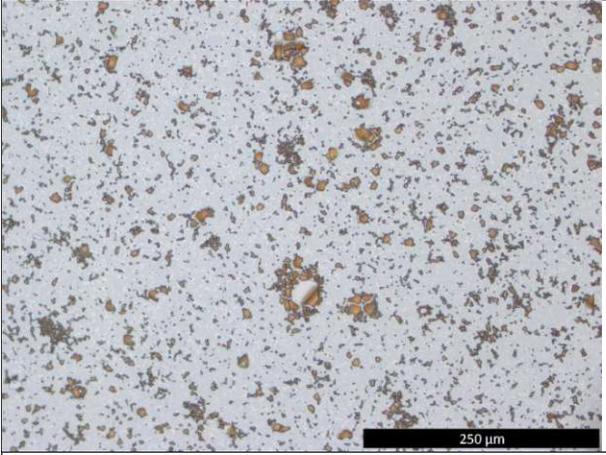
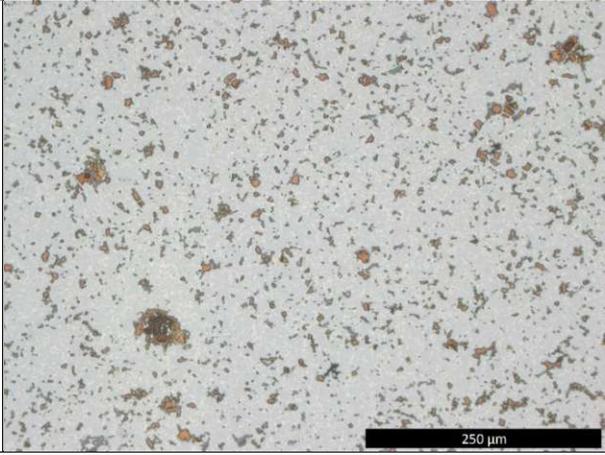
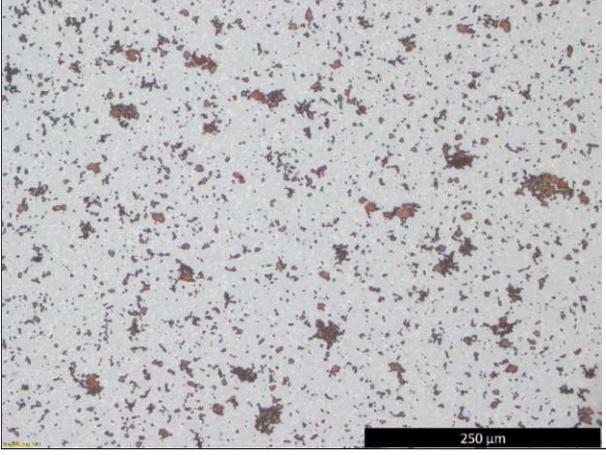
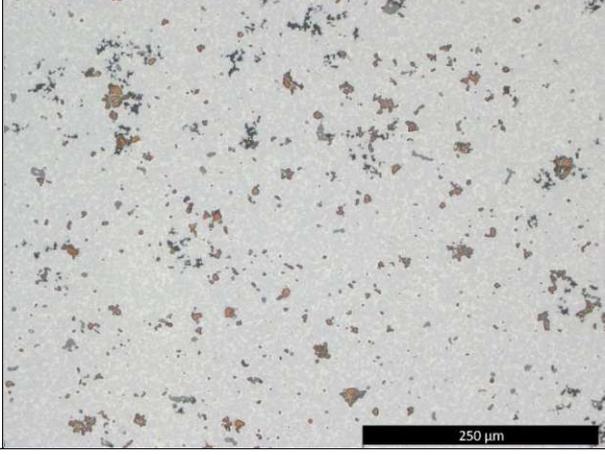
Reihe	Nom. C (wt%)	Name	Sinterbedingungen	Phasen (XRD)	Wt% Mn im Binder(EDX)	HV30
x	5.3	Fe16Mn1Si-5.3	Ofen B Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphitboot Mn-Box Deckel	WC/FCC/Fe ₃ C	13/21	1010±2
Binder Fe16Mn4Si						
16Mn4Si-Reihe	4.8	Fe16Mn4Si-R-4.8	Ofen A Vorsintern: 800 °C, 30min Sintern: 1300 °C, 1h Kühlrate 0.25 °/s	WC/FCC/BCC/η/Fe ₅ Si ₃	17	911 ±5
	5.0	Fe16Mn4Si-R-5.0		WC/FCC/BCC/η/Fe ₅ Si ₃	17	877 ±8
	5.1	Fe16Mn4Si-R-5.1	Al ₂ O ₃ -Boot	WC/FCC/BCC/η/Fe ₅ Si ₃	18	870 ±9
	5.3	Fe16Mn4Si-R-5.3		WC/FCC/BCC/η/Fe ₅ Si ₃	16/22	952 ±9
x	5.16	Fe16Mn4Si-5.2	Ofen B Vorsintern: 800°C, 1h Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphit-Boot Mn-Box	-	13/22	987±36
x	5.35	Fe16Mn4Si-5.4	Ofen B Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphit-Boot Mn-Box Deckel	WC/FCC/Fe ₃ C/?	14/23	992±9
Binder Fe33Mn						
33Mn-Reihe	4.8	Fe33Mn-R-4.8	Ofen A Vorsintern: 800 °C, 30min Sintern: 1300 °C, 1h Kühlrate 0.25 °/s	WC/FCC/η	32	926 ±4
	5.0	Fe33Mn-R-5.0		WC/FCC/η	33	872 ±9
	5.1	Fe33Mn-R-5.1	Al ₂ O ₃ -Boot Mn-Box	WC/FCC/η	32	856 ±9
	5.3	Fe33Mn-R-5.3		WC/FCC/η	32	807 ±7
Binder Fe33Mn8Si						
33Mn8Si-Reihe	4.8	Fe33Mn8Si-R-4.8	Ofen A Vorsintern: 800 °C, 30min Sintern: 1300 °C, 1h Kühlrate 0.25 °/s	WC/FCC/?	29	1095 ±5
	5.0	Fe33Mn8Si-R-5.0		WC/FCC/?	30/38	1122 ±9
	5.1	Fe33Mn8Si-R-5.1	Al ₂ O ₃ -Boot	WC/FCC/?	30/37	1154 ±6
	5.3	Fe33Mn8Si-R-5.3		WC/?	29/36	1176 ±6
x	5.1	Fe33Mn8Si-5.1	Ofen B Vorsintern: 800 °C, 1h Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphit-Boot Mn-Box	-	29/31	1192±11

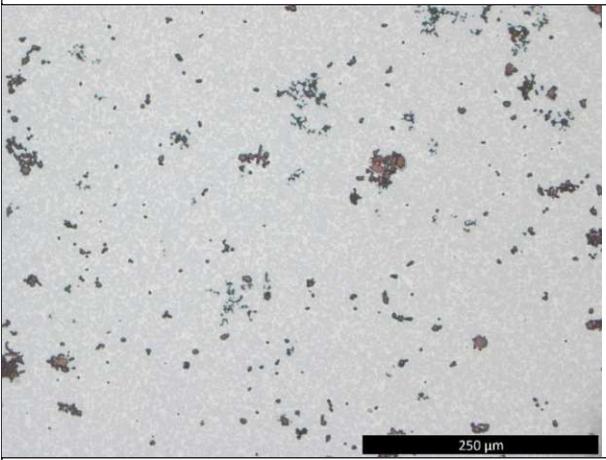
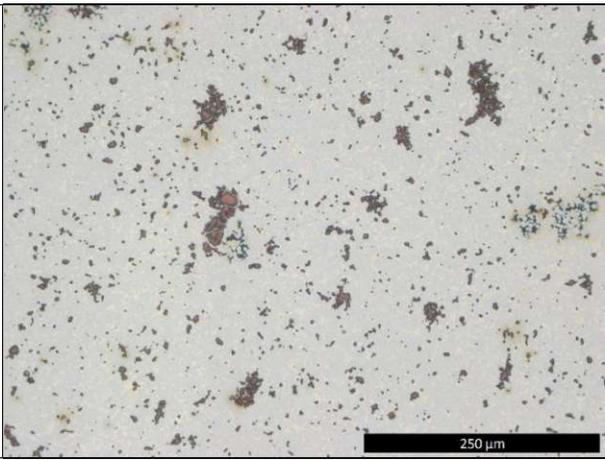
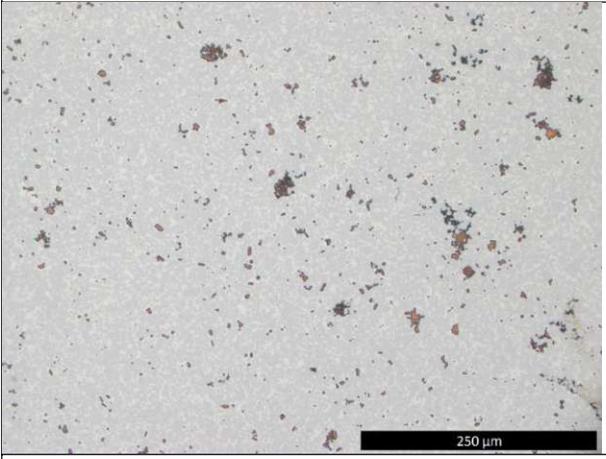
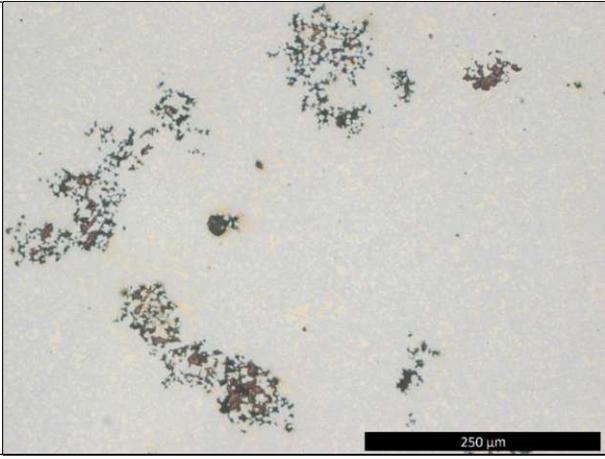
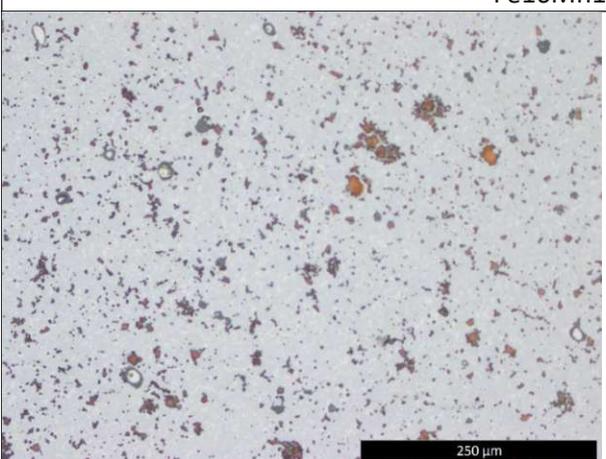
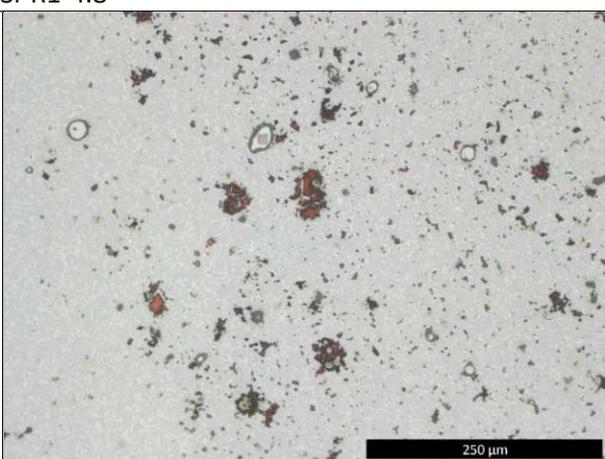
Reihe	Nom. C (wt%)	Name	Sinterbedingungen	Phasen (XRD)	Wt% Mn im Binder(EDX)	HV30
X	5.26	Fe33Mn8Si-5-3A	Ofen B Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphit-Boot Mn-Box Deckel	WC/?	28/34	1114±11
X	5.26	Fe33Mn8Si-5.3B	Ofen B Vorsintern: 800°C, 1h Sintern: 1280-1300 °C, 1h Kühlrate 0.75 °/s Graphitboot Mn-Box Deckel	WC/?	29/33	1149±10

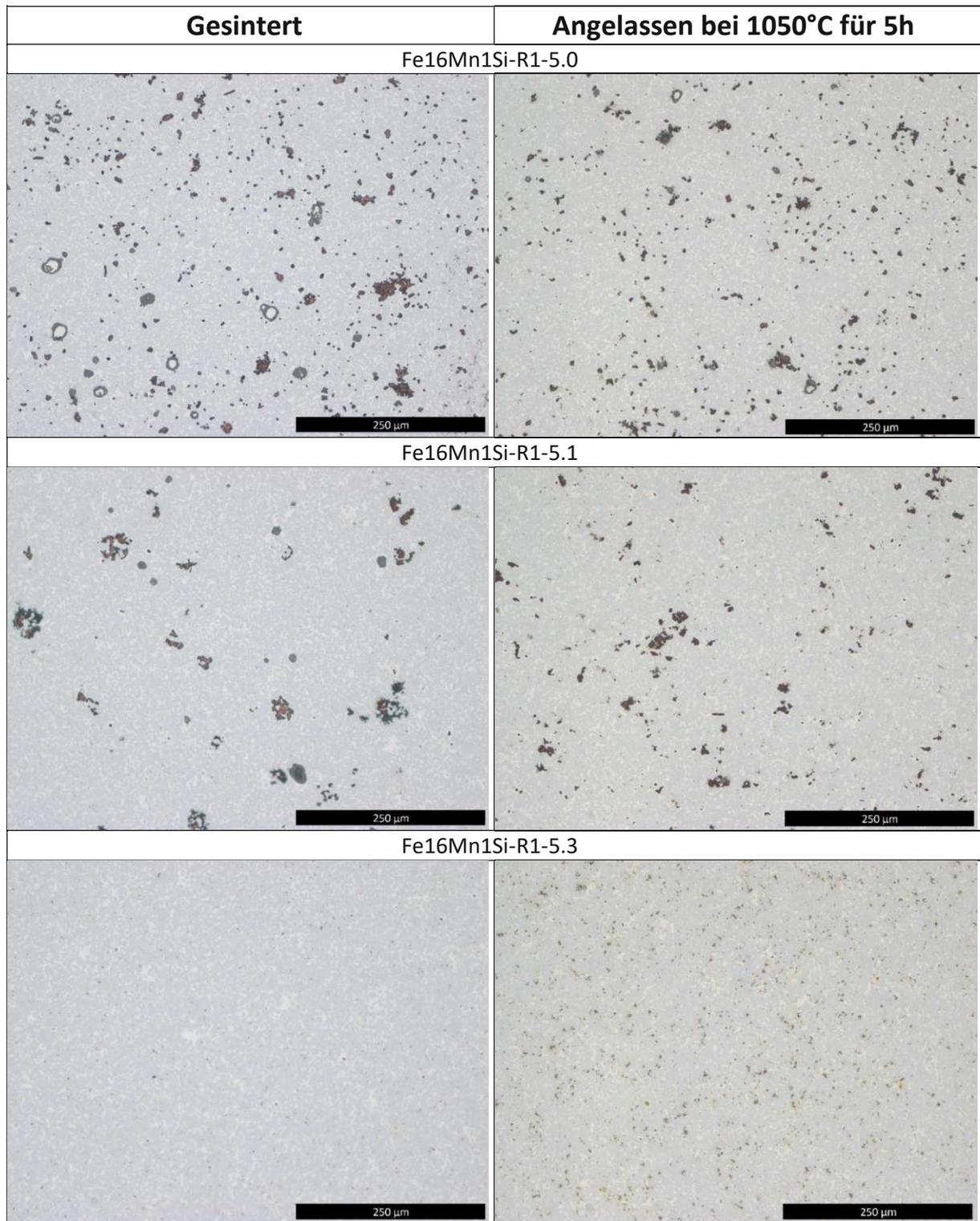
4.3. Wärmebehandlung

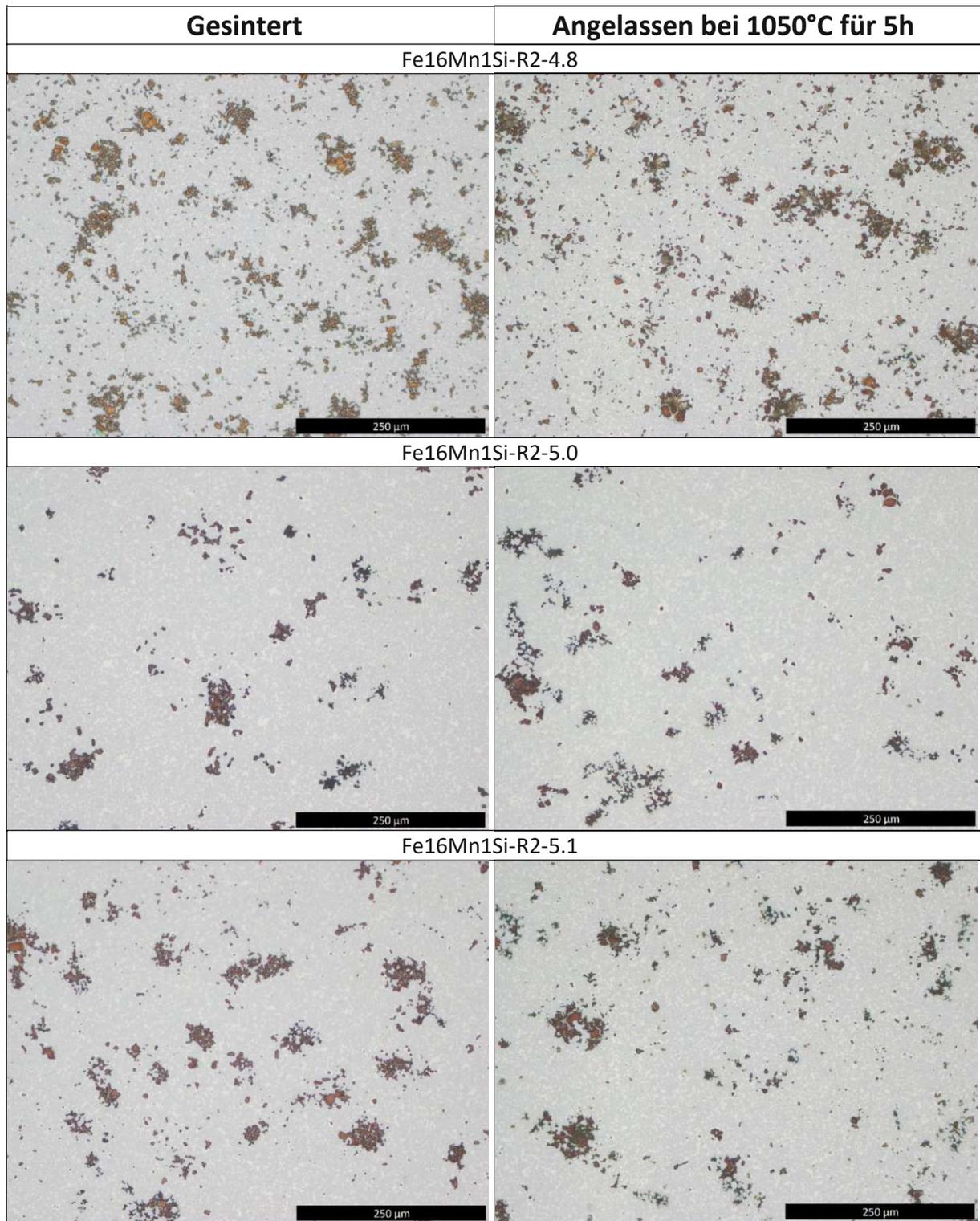
Um thermodynamisch instabile η -Karbide aufzulösen, wurden einige Proben für 5h bei 1050°C wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung wurde abermals in einem Graphitboot durchgeführt, welches mit einem Deckel abgedeckt wurde. Die Öffnungen wurden verschlossen und ein Manganresevoir vorgelegt, um Manganverlust zu verhindern. Die Gefügebilder vor und nach diesem Prozess wurden in Abbildung 22 im Anhang gegenübergestellt.



Gesintert	Angelassen bei 1050°C für 5h
Fe16Mn-R1-5.3	
	
Fe33Mn	
Fe33Mn-R-4.8	
	
Fe33Mn-R-5.0	
	

Gesintert	Angelassen bei 1050°C für 5h
Fe33Mn-R-5.1	
	
Fe33Mn-R-5.3	
	
Fe16Mn1Si	
Fe16Mn1Si-R1-4.8	
	





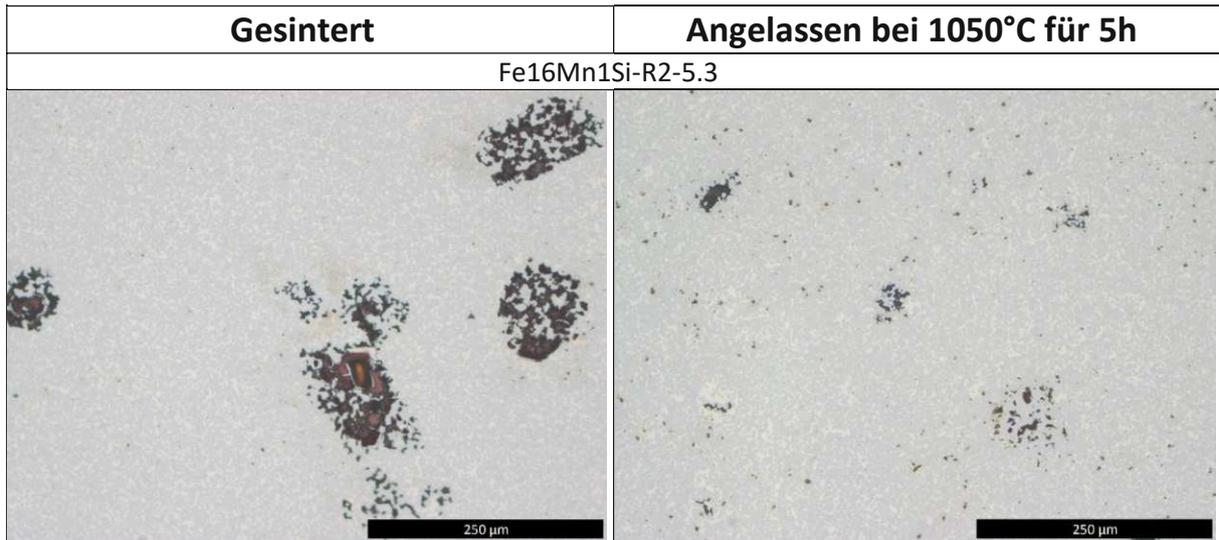


Abbildung 22: Gefügebilder der Probenreihen Fe16Mn-R1, Fe33Mn-R, Fe16Mn-R1 und Fe16Mn-R2 vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1050°C für 5h. Das Gefüge wurde jeweils für ein paar Sekunden nach Murakami geätzt.

5. Diskussion

5.1. Phasenbildung in Hartmetallen mit Fe-Mn(-Si) Binder

Auf der Suche nach alternativen Bindersystemen in Hartmetall ist es von großer Bedeutung zu verstehen, welche Phasen im gesinterten Hartmetall stabil sind. ThermoCalc bietet eine gute Basis dafür mit welchen Phasen zu rechnen ist, jedoch ist eine experimentelle Überprüfung nicht zu ersetzen. Besonders im Bindersystem auf Eisen-Manganbasis ist eine genaue Analyse der gebildeten Phasen notwendig. In früheren Arbeiten wurde bereits von der exzellenten Härte und Heißhärte dieses Werkstoffs berichtet, jedoch auch eine sehr geringe Zähigkeit [10]. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich neben WC und der metallischen Bindelegierung noch eine versprödende dritte Phase gebildet hatte, auch wenn diese nicht gefunden wurde. Um die Phasenanalyse zu erleichtern und zu verhindern, dass vorhandene Phasen unerkant bleiben, wurden die Proben mit einem relativ hohen Binderanteil von 20wt% hergestellt, sowie grobkörniges WC-Pulver verwendet.

5.1.1. Bindersystem Fe16Mn

Das am genauesten untersuchte Bindersystem war Fe16Mn, von dem insgesamt 3 Probenreihen angefertigt wurden. An Abbildung 24 wird die Phasenbildung innerhalb dieser Reihen übersichtlich zusammengefasst. In keiner der Probenvariationen wurde ein zweiphasiger Werkstoff erreicht. Die Röntgendiffraktogramme zeigen eine rein austenitische Binderphase über alle Probenreihen. An der ersten Reihe lässt sich folgendes erkennen: Sämtliche Proben enthalten neben WC und FCC auch η -Karbide. Sowohl metallurgisch als auch in den XRDs ist erkennbar, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Phasenanteil dieser Karbide geringer wird. Die letzte Probe dieser Reihe mit einem nominellen Kohlenstoffanteil von 5,3% enthält außerdem kleine Mengen an Zementit. Dieser ist zwar nicht über XRD nachweisbar, jedoch durch die Ätzung mittels FeCl_3 . Der Umstand, dass sowohl η -Karbide als auch Zementit in derselben Probe vorliegen, lässt daran zweifeln, ob es ein effektives Kohlenstofffenster gibt, oder ob es durch den Roofing-Effekt vollständig abgedeckt wird.

Gestalt und Verteilung der η -Karbide geben Rückschlüsse auf deren Entstehungszeitpunkt. Kleinere homogen verteilte Karbide deuten darauf hin, dass diese bereits während der Sinterung präsent waren. Größere Cluster bzw. Dendriten entstehen erst während dem Abkühlungsprozess. Die Phasendiagramme in Abbildung 23 zeigen bei welchem nominellen Kohlenstoffgehalt mit welchem Erscheinungsbild zu rechnen ist. Bei einem C-Gehalt von 4,8wt% und 5,0wt% sind bei der Sintertemperatur η -Karbide stabil. Bei einem C-Gehalt von 5,1wt% sollten laut Thermo-Calc die η -Karbide erst während dem Abkühlen entstehen. Die Probe mit 5,3wt% Kohlenstoff sollte gar keine η -Karbide enthalten.

Die Schlibbilder in Abbildung 24 stimmen mit der Vorhersage von ThermoCalc nicht überein. Nicht nur bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,8wt% und 5,0wt% sondern auch bei 5,1wt% sind die η -Karbide homogen über das Gefüge verteilt. Die Probe mit einem C-Gehalt von 5,3wt% zeugt von dem Roofing-Effekt. Die Schlibbilder in Abbildung 15 legen jedoch trotzdem nahe, dass bei einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 5,0wt% und 5,1wt% die Proben innerhalb des Kohlenstofffensters liegen. Es zeigt das Gefüge nach der DTA-Analyse, bei der die Proben auf 1500°C erhitzt werden. Tatsächlich ist hier der Unterschied zwischen der stark unterkohlten Probe mit 4,8wt% Kohlenstoff zu den anderen Proben dieser Reihe deutlich sichtbar. Bei der Ersteren sind die η -Karbide auch nach der DTA-Analyse homogen über das gesamte Gefüge verteilt, während sich in den anderen Proben deutliche Cluster oder Nadeln geformt haben. Die im Vergleich zur Sinterung erhöhten Temperaturen scheinen ausreichend gewesen zu sein, um die η -Karbide zu schmelzen und erst beim Abkühlen neu auszubilden. Diese Beobachtung stimmt gut mit dem berechneten Phasendiagramm überein. Bei der Sinterung

befindet sich das System im überdachenden Dreiphasengebiet, in dem die η -Karbide stabil sind. Bei 1500°C befindet sich das System im Zweiphasengebiet aus WC und Schmelze und durchläuft das Dreiphasengebiet erst während der Abkühlung.

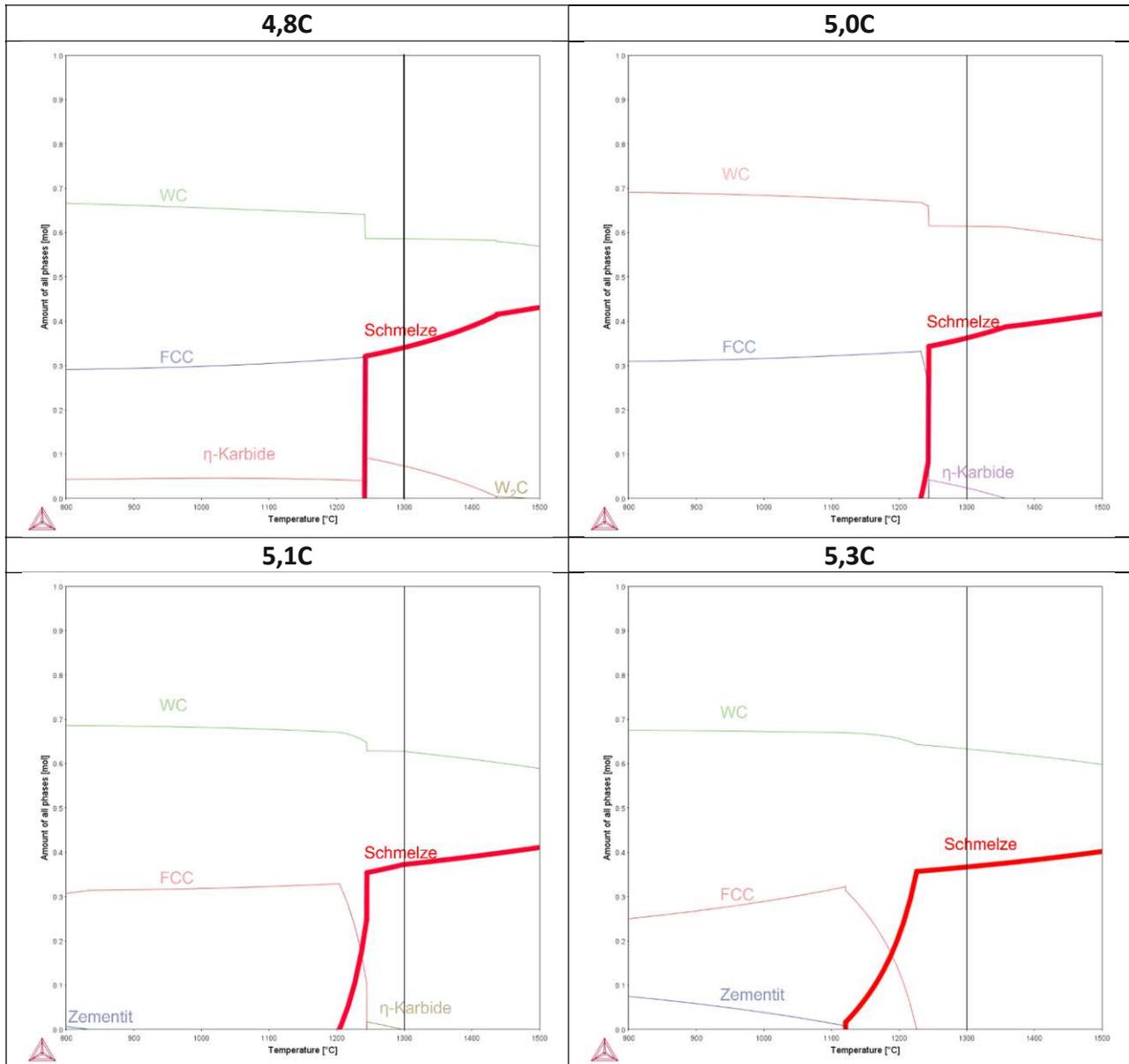


Abbildung 23: Mit Thermo-Calc berechnete Phasenanteile in den Kohlenstoffvariationen des System 80WC-20(Fe16Mn) zwischen 800 und 1500°C; die schwarze Linie markiert die Sintertemperatur

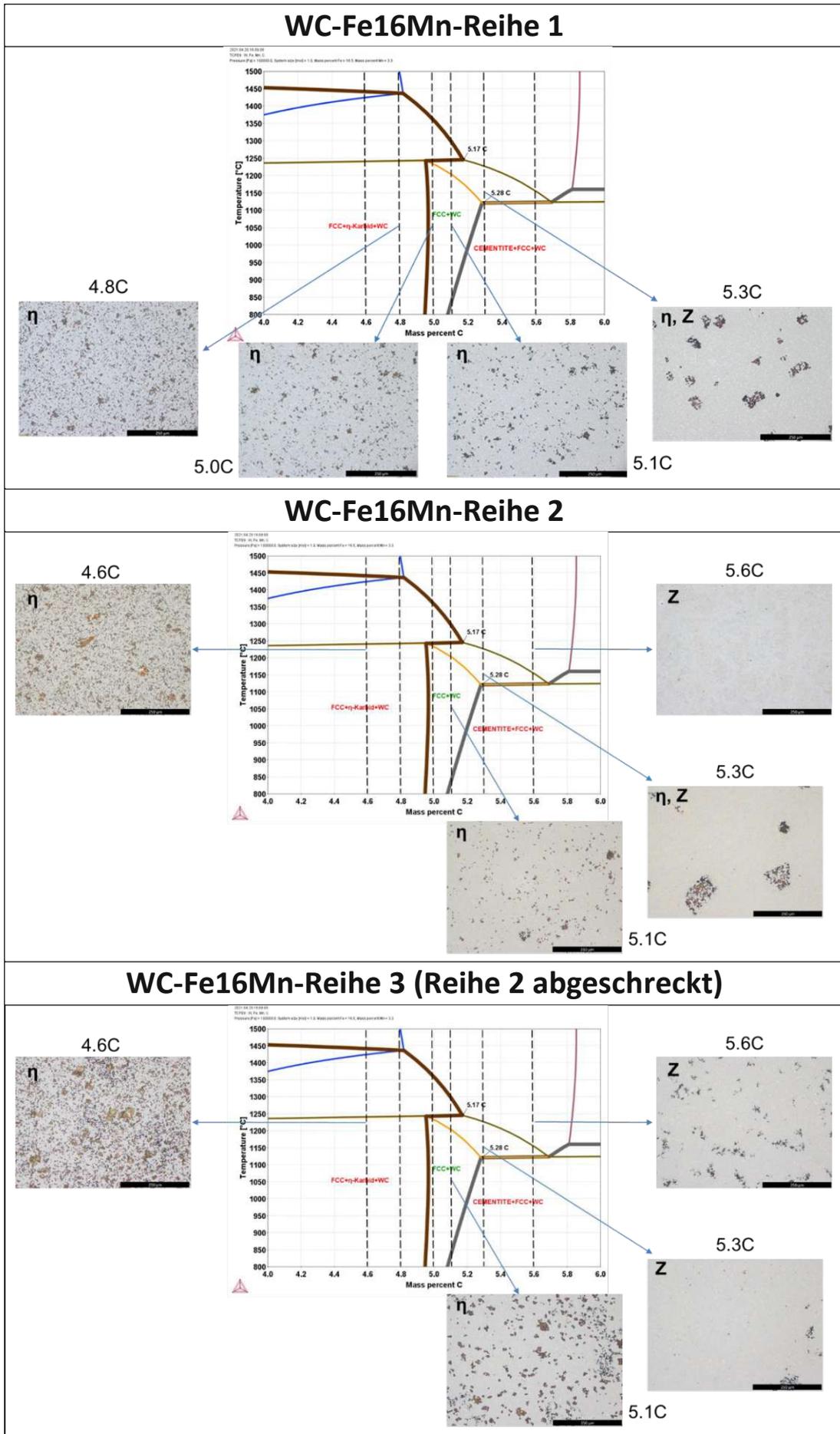


Abbildung 24: Kohlenstoffvariation der Probenreihe Fe16Mn-Reihe 1,2 und 3. Gefügebilder nach Murakamiätzung

Bei Fe₁₆Mn-Reihe 2 ergibt sich dasselbe Bild wie bei Reihe 1 (Abbildung 24). Die metallische Binderphase ist ebenfalls rein austenitisch. Nach der Sinterung bei 1300°C weist die erste Probe mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,6wt% einen großen Anteil an homogen verteilten η -Karbiden vor. Bei 5,1wt% C wird der Phasenanteil weniger und bei 5,3wt% liegen nur mehr wenige η -Karbide ausschließlich in Clustern vor. Nach erfolgter DTA-Messung sind nur noch die η -Karbide in der Probe mit 4,6wt% Kohlenstoff homogen verteilt. Bei 5,1wt% und 5,3wt% sind die η -Karbide vermutlich wieder auf den Roofing-Effekt zurückzuführen. Die Probe mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,6wt% enthält keine η -Karbide.

Im Gegensatz zur vorangegangenen Reihe ist bei der Probe mit 5,3wt% Kohlenstoff der metallographisch nachgewiesene Zementit im XRD ebenfalls erkennbar. Aufgrund des sehr geringen Phasenanteils sind jedoch nur zwei Reflexe zu sehen. Bei der Probe mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,6wt% ist der Phasenanteil an Zementit deutlich höher und sowohl metallographisch als auch im XRD eindeutig nachweisbar.

Durch die Versuche im Abschreckdilatometer sollte überprüft werden, ob hohe Abkühlgeschwindigkeiten verhindern könnten, dass sich die η -Karbide durch den Roofing-Effekt bilden. Vergleicht man die Gefügebilder von Reihe 2 und 3 in Abbildung 24, so scheint die Antwort nicht eindeutig. Die Probe mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,1wt% enthält auch nach dem Versuch η -Karbide, jene bei 5,3wt% jedoch nicht. Dafür gibt es zumindest zwei mögliche Erklärungen. Der Temperaturbereich des für den Roofing-Effekts ausschlaggebenden Dreiphasengebiets (Schmelze + WC + η -Karbide) oberhalb des Kohlenstofffensters nimmt mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt ab. Es könnte sein, dass bei der Probe mit 5,1wt% Kohlenstoff dieser Temperaturbereich zu groß war, um durch Abschrecken übersprungen zu werden, während bei 5,3wt% der Temperaturbereich schon ausreichend klein war. Eine andere Erklärung könnte sein, dass die beim Versuch erreichte Maximaltemperatur von 1370°C in Verbindung mit der kurzen Haltezeit von 5s nicht ausreichend war, um die bereits vorhandenen η -Karbide bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,1wt% zu schmelzen, bei 5,3wt% jedoch schon. Dafür spricht, dass die η -Karbide bei 5,1wt% Kohlenstoff homogen verteilt sind. Auch auf die Präsenz von Zementit hatten die hohen Abkühlgeschwindigkeit einen Einfluss. Dieser ist bereits bei 5,1wt% Kohlenstoff nach erfolgter Binderätzung im Gefüge erkennbar. Der Phasenanteil ist jedoch zu gering, um ihn im XRD zu detektieren.

Die in Abbildung 24 deutlich erkennbare Porosität im Gefüge der Proben von Reihe 3 ist vermutlich auf die Krafteinwirkung durch die Schubstangen des Dilatometers zurückzuführen.

Neben den Probenreihen aus Ofen A wurde in Ofen B eine Einzelprobe mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,2wt% gesintert. Aufgrund der unterschiedlichen Öfen, mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten und weil Sinterboote aus unterschiedlichen Materialien verwendet wurden, ist ein direkter Vergleich in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt unzulässig. Der Verdacht liegt nahe, dass die Einzelprobe entweder deutlich mehr aufgekühlt oder aber weniger stark entkohlt wurde. Es konnten keinerlei η -Karbide nachgewiesen werden, jedoch eine große Menge an Zementitphase. Die metallische Bindephase ist ebenfalls rein austenitisch.

5.1.2. Bindersystem Fe33Mn

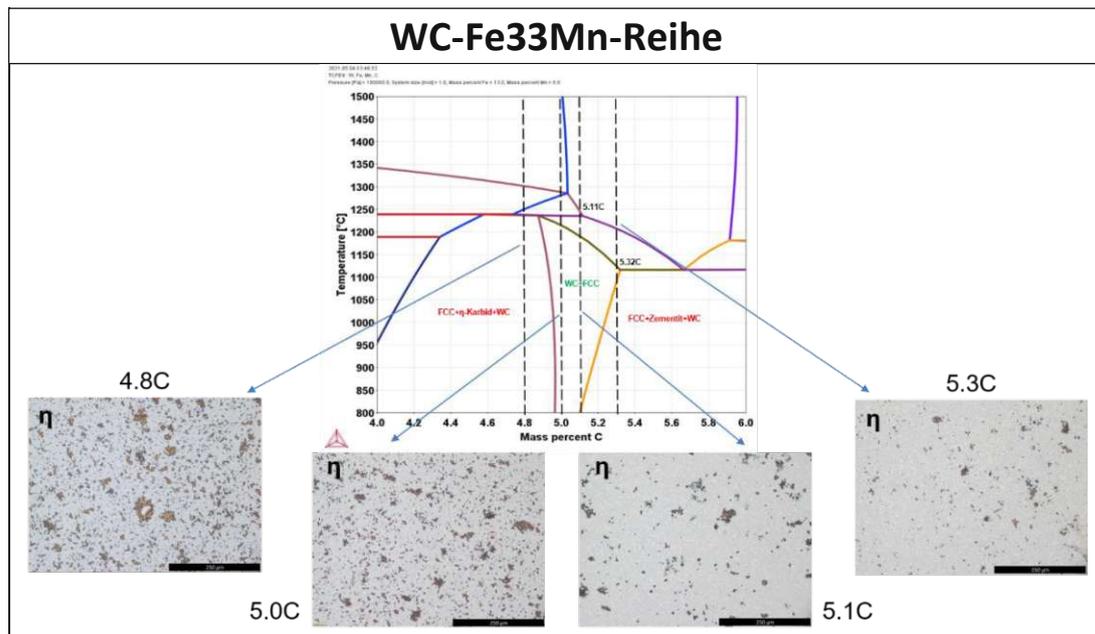


Abbildung 25: Gefügebilder nach Murakamiätzung der Fe33Mn-Reihe

Auch im Bindersystem Fe33Mn ist die Binderphase rein austenitisch und es konnten in allen Proben η -Karbide nachgewiesen werden, jedoch mit dem Unterschied, dass die Probe mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt (5,3wt%) kein Zementit enthält. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei höheren Kohlenstoffgehalt doch noch ein zweiphasiger Binder erreicht werden kann. Der Grund dafür könnte ein höheres Maß an Decarburisierung sein, weil mehr manganhaltiges vorlegiertes Pulver verwendet wird. Ein Vergleich zwischen den Schlifffbildern von Fe16Mn-Reihe 1 in Abbildung 24 und Fe33Mn-Reihe in Abbildung 25 scheint dies zu bestätigen. In allen Proben der manganreicheren Probenreihe sind die η -Karbide homogen verteilt, was darauf hindeutet, dass sie während dem Sintern bereits präsent waren. Ein Zurückdrängen des Roofing-Effekts, wie es von Thermo-Calc vorhergesagt wird, kann damit weder bestätigt noch widerlegt werden.

Betrachtet man die Schlifffbilder der Proben nach der DTA-Analyse, bei der die Maximaltemperatur wie bereits erwähnt mit 1500°C deutlich über der Sintertemperatur liegt, ändert sich die Form der η -Karbide. In ausnahmslos jeder Probe liegen diese nun zumindest zum Großteil in Clustern oder Nadeln vor, was darauf hindeutet, dass diese erst während dem Abkühlen entstanden sind. Sogar für die kohlenstoffärmste Probe mit 4,8wt% ist dies der Fall. Dass die η -Karbide in dieser Probe aber auf den Roofing-Effekt zurückzuführen sind, scheint in Anbetracht der relativen Lage zum Kohlenstofffenster nicht berechtigt zu sein. Bei genauer Betrachtung der Phasendiagramme in Abbildung 24 und Abbildung 25 sieht man, dass η -Karbide im manganreicheren System erst bei tieferen Temperaturen stabil sind, auch wenn laut Thermo-Calc in beiden Systemen bei 1500°C keine η -Phase anwesend sein sollte, und diese somit immer erst beim Abkühlen entstehen sollte. Möglicherweise wird die Stabilität dieser Phase im System 80WC-20(Fe16,5Mn) unterschätzt und die η -Karbide sind bei dieser Temperatur tatsächlich noch präsent, während im System 80WC-20(Fe33Mn) die η -Karbide schon geschmolzen sind und erst während der Abkühlung entstehen.

5.1.3. Bindersystem Fe16Mn1Si

Von diesem Bindersystem wurden zwei Probenreihen untersucht. Dabei ist die chemische Zusammensetzung der Presslinge zwar ident, jedoch sind die Sinterbedingungen sehr verschieden. Während in den vorangegangenen Proben stets rein austenitische Binder vorlagen, ist in den XRDs der Fe16Mn1Si-Reihe 1 ein weiterer Reflex zu erkennen, der auf eine ferritische Phase (BCC) hindeuten könnte. Die Ausnahme bildet die kohlenstoffreichste Variante Fe16Mn-R1-5.3. Hier könnte jedoch der Reflex, mit dem einer anderen Phase zusammenfallen. Im Gegensatz zur Reihe 1 gibt es in Reihe 2 keine Anzeichen für eine ferritische Phase. Eine Erklärung könnte sein, dass die BCC-Phase vom vorlegierten Pulver (MA1) stammt, welches bei 1300°C nicht vollständig geschmolzen ist, bei 1380°C jedoch schon.

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind wieder die Gefügebilder der Proben nach Murakamiätzung zusammengefasst. In Reihe 1 wurden nach der Sinterung bei 1300°C für die ersten drei Proben η -Karbide nachgewiesen. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,8wt% und 5,0wt% liegen diese hauptsächlich homogen im Gefüge verteilt vor, während bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,1wt% vorwiegend kleinere Cluster zu finden sind. Auch nach der DTA-Messung bei einer Maximaltemperatur von 1500°C sind in diesen 3 Proben η -Karbide präsent. Bei 5,1wt% Kohlenstoffgehalt treten diese nun ebenfalls ausschließlich in Clustern auf. Aber auch bei 4,8wt% ist das Haupterscheinungsbild der Cluster und nur ein geringer Anteil fein und homogen übers Gefüge verteilt. Die Probe mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt von 5,3% enthält Zementit, der sowohl metallographisch als auch im XRD eindeutig identifiziert werden konnte.

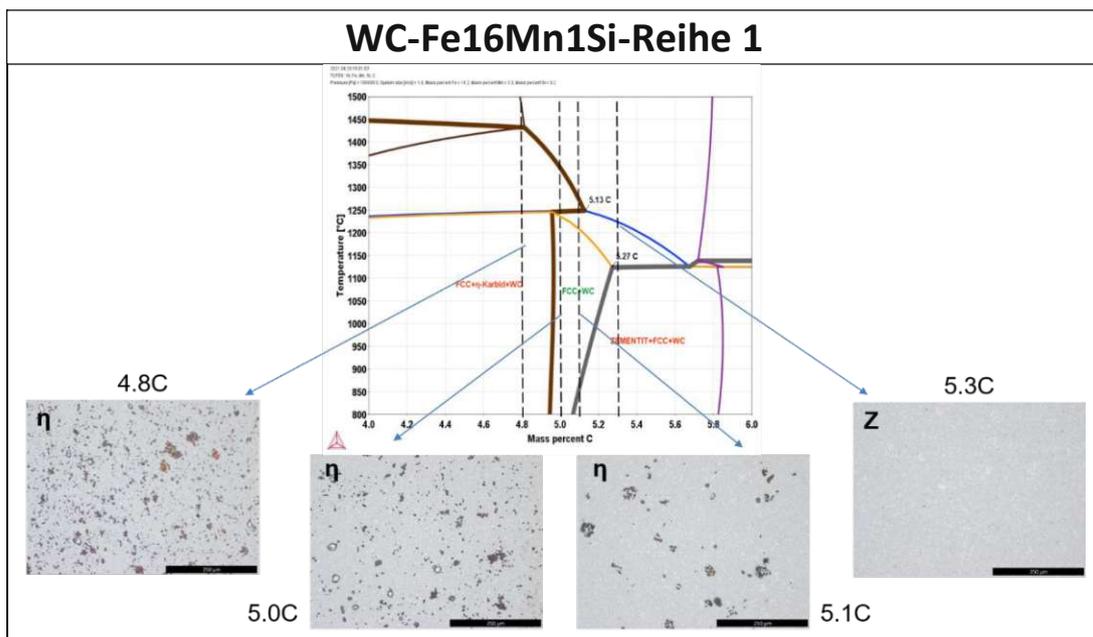


Abbildung 26: Phasendiagramme und Gefügebilder nach Murakamiätzung von Fe16Mn1Si-Reihe 1.

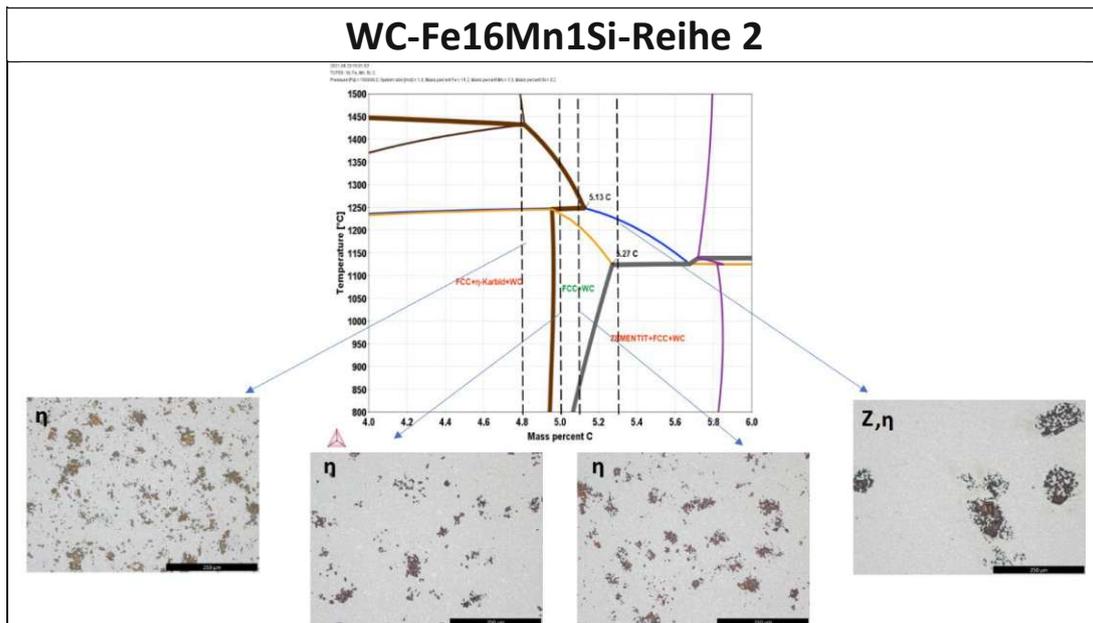


Abbildung 27: Phasendiagramme und Gefügebilder nach Murakamiätzung von Fe16Mn1Si-Reihe 2

Auch bei der Ausbildung von η -Karbiden zeigen sich deutliche Unterschiede. Wie in Abbildung 27 zu sehen, sind in allen 4 Proben dieser Reihe nach Sinterung bei 1380°C η -Karbide zu sehen. Auffällig ist, dass deren Phasenanteil mit steigendem Kohlenstoffgehalt nicht eindeutig abnimmt. Die Probe mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 5,1wt% enthält mehr η -Karbide als die Probe mit 5,0wt%. Auch in den XRDs ist die Intensität dieser Reflexe erhöht. Beim Betrachten der Schlifffbilder nach DTA-Messung in Abbildung 18 verfestigt sich der Verdacht, dass diese zwei Proben spätestens nach der Sinterung verwechselt und falsch einsortiert wurden. Somit wären alle Ergebnisse dieser zwei Proben vertauscht, was bei den folgenden Ausführungen zu dieser Probenreihe unbedingt im Hinterkopf behalten werden muss. In der Probe mit 4,8wt% und 5,0wt% Kohlenstoff liegen die η -Karbide sowohl in Clustern als auch fein verteilt im Gefüge vor. Bei höheren Werten sind ausschließlich Cluster zu sehen. Nach der DTA-Messung bei 1500°C ändern sich die Größe der Cluster, aber das Erscheinungsbild der Karbide bleibt in allen Proben dasselbe. Neben η -Karbiden enthält die Probe mit einem Kohlenstoffgehalt von 5,3wt% Zementitphase, die metallographisch deutlich erkennbar ist. Auch im XRD können Reflexe dieser Phase zugeordnet werden. Dies ist abermals ein Hinweis, dass in diesem System kein effektiver Kohlenstofffenster existiert, sondern es gänzlich durch den Roofing-Effekt überdeckt wird.

Zusätzlich zu den eben diskutierten Reihen wurde auch eine Einzelprobe angefertigt, die jedoch mit 1,5wt% einen etwas höheren Siliziumgehalt hat. Diese Probe wurde in Ofen B gesintert und besitzt einen nominellen Kohlenstoffgehalt von 5.3wt%. Die Kristallstruktur der metallischen Binderphase ist vermutlich rein austenitisch. Weil jedoch eine große Menge an Zementitphase vorhanden ist und deren Reflexe im XRD mit denen einer potenziellen ferritischen Phase zusammenfallen würde, kann dieser nicht ausgeschlossen werden. η -Karbide konnten nicht nachgewiesen werden.

5.1.4. Bindersystem Fe16Mn4Si

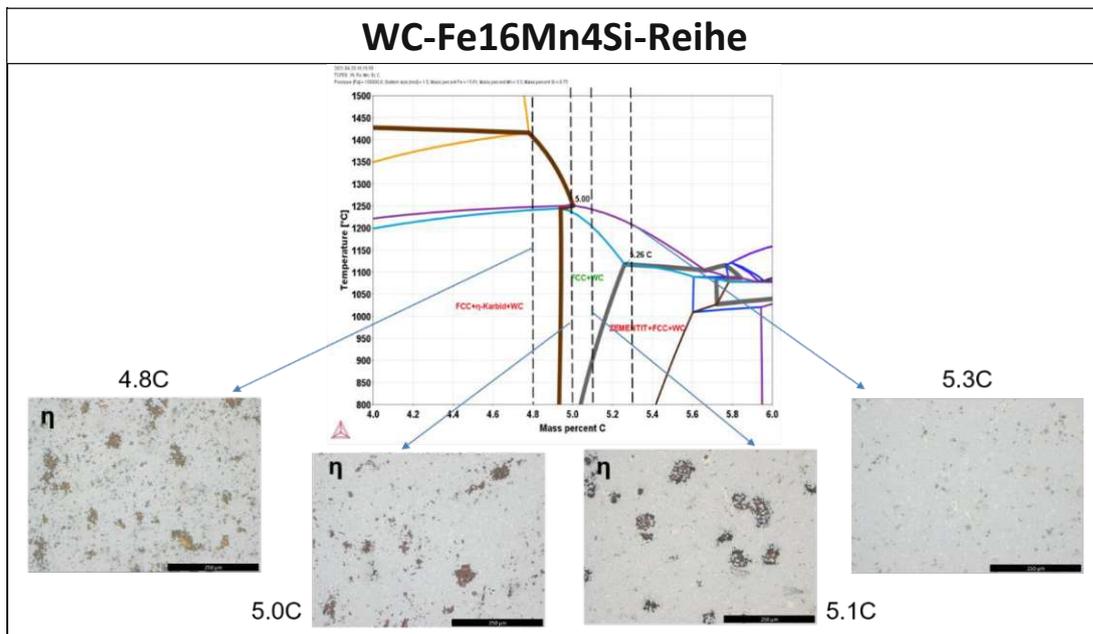


Abbildung 28: Phasendiagramme und Gefügebilder nach Murakamiätzung von Fe16Mn4Si-Reihe

Die Phasenanalyse der Probenreihen mit erhöhtem Siliziumgehalt gestaltete sich deutlich schwieriger. Es kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass zumindest der Großteil der metallischen Bindematrix austenitisch ist. Eine ferritische Phase ist laut XRDs zumindest plausibel, vor allem wenn man bedenkt, dass Silizium ferritstabilisierend wirkt, auch wenn Thermo-Calc einen rein austenitischen Binder vorhersagt. Die Schlibfbilder in Abbildung 28 nach Sinterung bei 1300°C zeigen in den ersten drei Proben der Reihe η -Karbide. Während bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,8wt% und 5,0wt% diese sowohl fein verteilt als auch in Clustern vorliegen, sind bei 5,3wt% nur mehr Cluster zu beobachten. Nach der DTA-Messung mit einer Maximaltemperatur von 1500°C kommen auch die η -Karbide bei 5,0wt% ausschließlich in Clustern vor. In der mit 5,3wt% kohlenstoffreichsten Probe sind die η -Karbide nur vereinzelt an der Oberfläche der Probe zu beobachten, weshalb diese auch im XRD nachgewiesen wurden.

Vor allem nach Ätzung der Binderphase wird deutlich, dass zumindest eine weitere Phase in dieser Probenreihe vorliegt, deren Phasenanteil mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. Auch in den XRDs dieser Reihe kann dies nachvollzogen werden. Sowohl die relativen Intensitäten, als auch die Anzahl der zusätzlichen Reflexe nehmen mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Jedoch gibt es keine eindeutige Übereinstimmung mit einer bekannten Phase aus der Datenbank. Die größte Übereinstimmung innerhalb der Reihe war mit der Phase Fe_5Si_3 zu erreichen. Die Elementanalysen im REM widersprechen diesem Vorschlag, da statt einem Siliziumgehalt von ca. 23wt%, wie für Fe_5Si_3 zu erwarten wäre, im Durchschnitt ein Wert von 3wt% erhalten wird.

Neben dieser Probenreihe wurden im Ofen B jeweils zwei Einzelproben mit unterschiedlichem nominellen Kohlenstoffgehalt gesintert. In beiden Proben konnten keine η -Karbide nachgewiesen werden, aber auch jeweils zumindest eine dritte Phase neben WC und FCC, wie in Abbildung 29 zu sehen ist. Dabei scheint es sich jedoch um 2 unterschiedliche Phasen zu handeln. Bei erhöhtem Kohlenstoffgehalt (rechts) ist vermehrt nadelförmiger Zementit zu sehen. Dieser kann auch durch XRD bestätigt werden. Links handelt es sich vermutlich hauptsächlich um das bereits erwähnte M_5Si_3 . Innerhalb der eingefügten roten Markierungen ist zu erkennen, dass in beiden Proben sowohl

Zementit als auch M_5Si_3 vorhanden ist, jedoch in unterschiedlicher Relation. Dieser Verdacht erhärtet sich durch die nicht eindeutig zuordbaren Reflexe im XRD von Fe16Mn4Si-5.4.

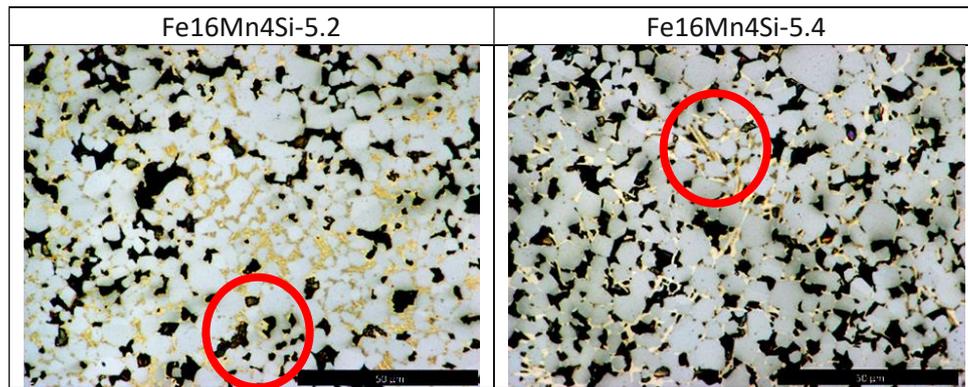


Abbildung 29: Gegenüberstellung der Schlifffbilder nach erfolgter Binderätzung.

5.1.5. Bindersystem Fe33Mn8Si

Dieses Bindersystem ist das mit am Abstand komplexeste in Bezug auf die Phasenanalyse. Bereits das mittels Thermo-Calc errechnete Phasendiagramm, welches in Abbildung 30 gemeinsam mit den Schlifffbildern der bei 1300°C gesinterten Proben nach Murakamiätzung zu sehen ist, zeugt von einer Vielzahl an möglichen Phasen in dem zu untersuchten Bereich. Dabei ist das Zweiphasengebiet grün hervorgehoben, welches sowohl auf ein schmales Kohlenstofffenster als auch Temperaturfenster beschränkt ist. Es ist also nicht zu erwarten, dass ein zweiphasiger Werkstoff zu erreichen ist.

Obwohl Thermo-Calc keinen Roofing-Effekt vorhersagt und die η -Phase erst bei unterhalb von 1000°C stabil sein sollten, ist diese in den ersten drei Proben dieser Probenreihe nachweisbar. Dabei ist sie hauptsächlich fein im Gefüge verteilt, wobei häufig auch Cluster zu beobachten sind. Auch die DTA-Messung ändert daran nichts mit Ausnahme der Probe mit 5,1wt% Kohlenstoff. Hier ist nur mehr ein großer η -Karbid Dendrit in der Mitte der Probe erkennbar, wobei in der Randzone dennoch wieder fein verteilte η -Phase zu sehen ist. In der mit 5,3wt% kohlenstoffreichsten Probe der Reihe konnten keine η -Karbide nachgewiesen werden.

Nach erfolgter Binderätzung zeigen sich Ähnlichkeiten zu der Probenreihe Systems Fe16Mn4Si, das ebenfalls relativ viel Silizium enthält. Auch hier bleibt neben WC, FCC und gegebenenfalls η -Karbide zumindest eine weitere Phase zurück. Diese ist bereits bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,8wt% deutlich erkennbar. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt der Phasenanteil dieser Phase(n) zu. Beim Vergleich der XRDs in Abbildung 60 kann dies ebenso beobachtet werden. Bei einem Kohlenstoffanteil von 4,8wt% ist neben WC, FCC und η -Phase ein weiterer Reflex erkennbar. Theoretisch könnte dieser einer ferritischen Phase zugerechnet werden. Jedoch würde diese Phase bei der Binderätzung mit $FeCl_3$ verschwinden. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt ändert sich das XRD kontinuierlich. Nicht nur die relative Intensität der η -Phase, sondern auch der FCC-Phase nimmt stetig ab. Währenddessen nimmt die relative Intensität einiger Reflexe, die keiner bestimmten Phase eindeutig zugeordnet werden konnten, zu. In Abbildung 31 wurden Ausschnitte der 4 XRDs kombiniert, um diesen Umstand zu verdeutlichen. Teilweise überlagern sich die schrumpfenden und wachsenden Reflexe, was eine Bestimmung der Phasen zusätzlich erschwert. In der letzten Probe dieser Reihe konnte neben der offensichtlichen WC-Phase keine andere eindeutig identifiziert werden.

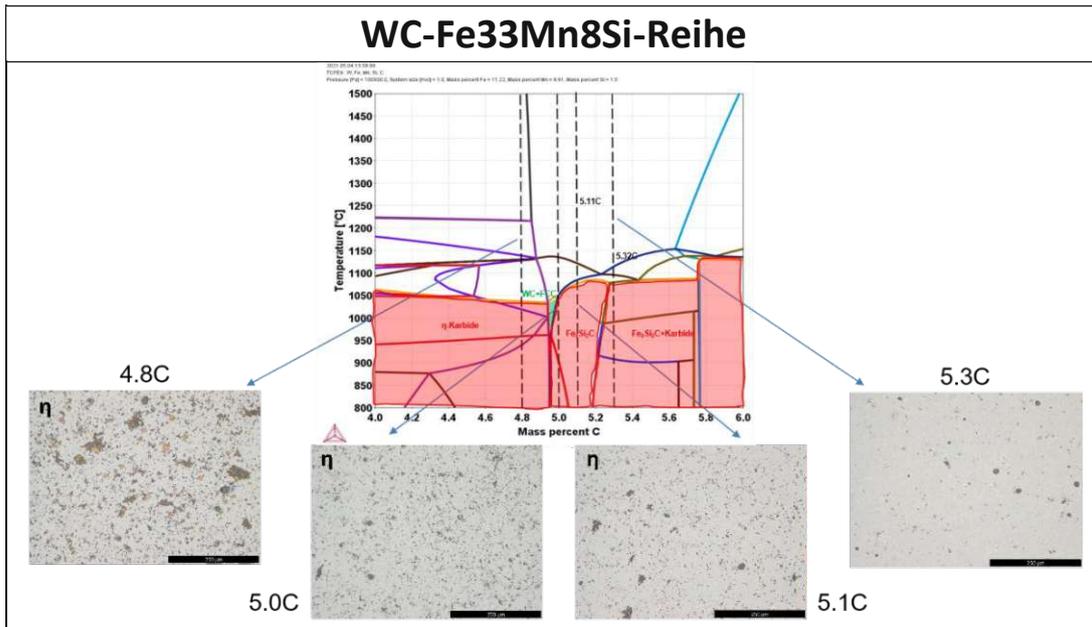


Abbildung 30: Phasendiagramme und Gefügebilder nach Murakamiätzung von Fe33Mn8Si-Reihe

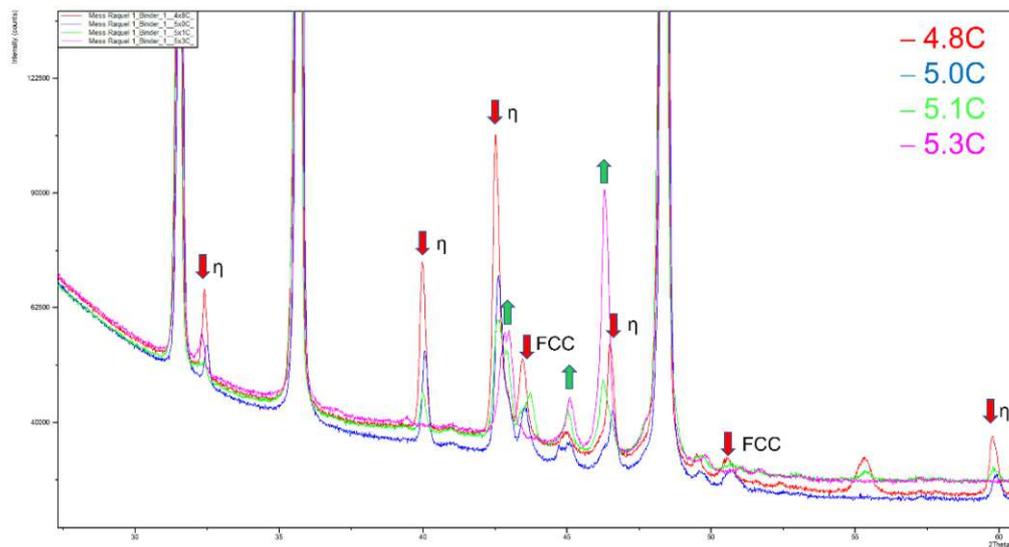


Abbildung 31: Überlagerung der XRDs der Proben der Fe33Mn8Si-Reihe. Ein roter Pfeil zeigt an, dass die Intensität des Reflexes mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Ein grüner Pfeil bedeutet eine Zunahme der Intensität.

Neben dieser Reihe wurden drei weitere Einzelproben in Ofen B gesintert, wobei eine Probe einen nominellen Kohlenstoffgehalt von 5,1wt% hat und die anderen zwei 5,3wt%. Diese zwei unterscheiden sich lediglich anhand des Sinterprogramms, worauf in Kapitel 5.5.2 Bezug genommen wird. In keiner dieser drei Proben konnten η-Karbide nachgewiesen werden. Von der Probe mit 5,1wt% Kohlenstoff konnte leider kein XRD aufgenommen werden. Die XRDs der chemisch identen Proben zeigen völlig verschiedene Reflexmuster, die auch mit den XRDs der Probenreihe nicht übereinstimmen. Auch metallographisch unterscheiden sich die nach Binderätzung beobachtbaren Phasen in den Einzelproben untereinander sowie von denen aus der Probenreihe, wie in Abbildung 32 zu erkennen. In der oberen Zeile sind zwei Proben der Reihe, die in Ofen A gesintert wurden. In der unteren Zeile sind die Schliffbilder der Einzelproben zu sehen. Es sei erwähnt, dass die obigen Proben nach der Binderätzung zusätzlich nach Murakami geätzt worden sind.

Betrachtet man die Summe der XRDs, ergibt sich kein einheitliches Bild in Bezug auf die Phasenbildung. Nichtsdestotrotz lässt sich sagen, dass dieses Bindersystem wohl kaum praktischen Nutzen haben wird,

da scheinbar kein zweiphasiger Werkstoff erhalten werden kann und die zusätzlichen Phasen enorm spröde wirken, wie in Abbildung 33 beispielhaft gezeigt.

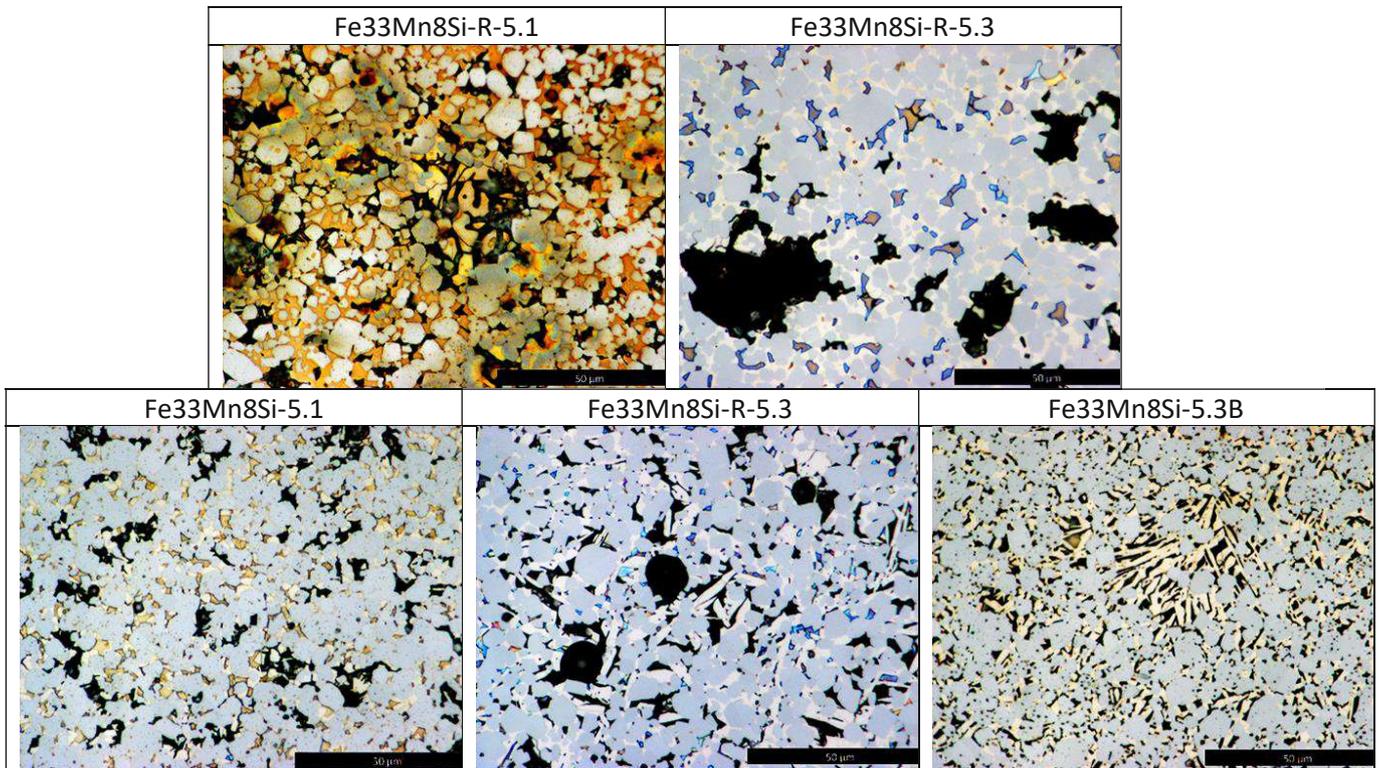


Abbildung 32: Gegenüberstellung der Schlifffbilder verschiedener Proben des Bindersystems Fe₃₃Mn₈Si nach erfolgter Binderätzung.

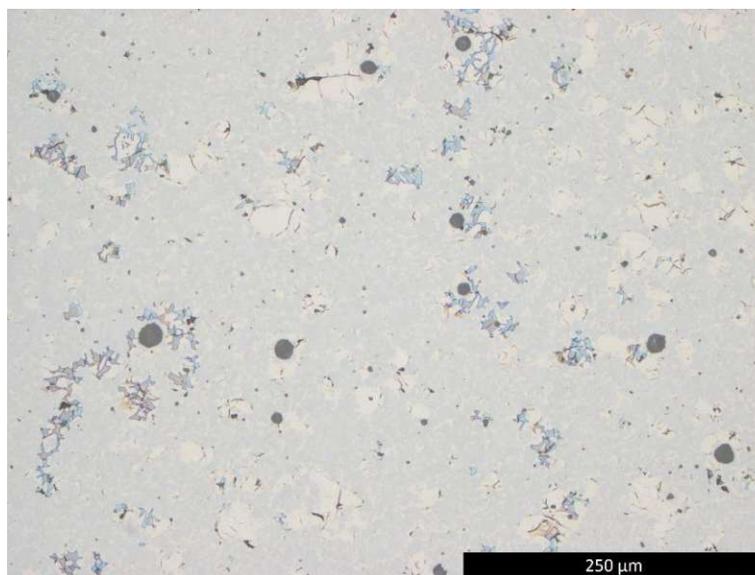


Abbildung 33: Ungeätztes Schlifffbild der Probe Fe₃₃Mn₈Si-R-5.3. Im Gefüge sind viele Risse zu erkennen.

5.1.6. Zusammenfassung der beobachteten Phasen

In

Tabelle 4: Zusätzlich nachgewiesene Phasen neben WC und FCC in den Proben, die in Ofen A gesintert wurden. Ein "?" bedeutet, dass eine oder mehrere zusätzliche Phasen gefunden wurden, welche nicht identifiziert werden konnten.

	Sint.T. [°C]	Kühlrate [°/s]	4.6C	4.8C	5.0C	5.1C	5.3C	5.6C
Fe16Mn-R1	1300	0,25	-	η	η	η	η+Fe ₃ C	-
Fe16Mn-R2	1300	0,25	η	-	-	η	η+Fe ₃ C	Fe ₃ C
Fe16Mn-R3	1370	100	η	-	-	η+Fe ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₃ C
Fe16Mn1Si-R1	1300	0,25	-	η	η+BCC	η+BCC	Fe ₃ C	-
Fe16Mn1Si-R2	1380	0,25	-	η	η	η	Fe ₃ C	-
Fe16Mn4Si	1300	0,25	-	η+BCC	η+BCC+ M ₅ Si ₃	η+BCC+ M ₅ Si ₃	η+BCC+ M ₅ Si ₃	-
Fe33Mn	1300	0,25	-	η	η	η	η	-
Fe33Mn8Si	1300	0,25	-	η+?	η+?	η+?	η+? ¹	-

Tabelle 5: Zusätzlich nachgewiesene Phasen neben WC und FCC in den Proben, die in Ofen B gesintert wurden. Ein "?" bedeutet, dass eine oder mehrere zusätzliche Phasen gefunden wurden, welche nicht identifiziert werden konnten.

	Sint.T. [°C]	Kühlrate [°/s]	Phasen
Fe16Mn-5.2	1280-1300	0,75	Fe ₃ C
Fe16Mn1Si-5.3	1280-1300	0,75	Fe ₃ C
Fe16Mn4Si-5.2	1280-1300	0,75	Fe ₃ C+M ₅ Si ₃
Fe16Mn4Si-5.4	1280-1300	0,75	Fe ₃ C+M ₅ Si ₃
Fe33Mn8Si-5.1	1280-1300	0,75	?
Fe33Mn8Si-5.3A	1280-1300	0,75	?
Fe33Mn8Si-5.3B	1280-1300	0,75	?

¹ In dieser Probe konnte FCC nicht eindeutig nachgewiesen werden.

5.2. Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die stabilen Phasen

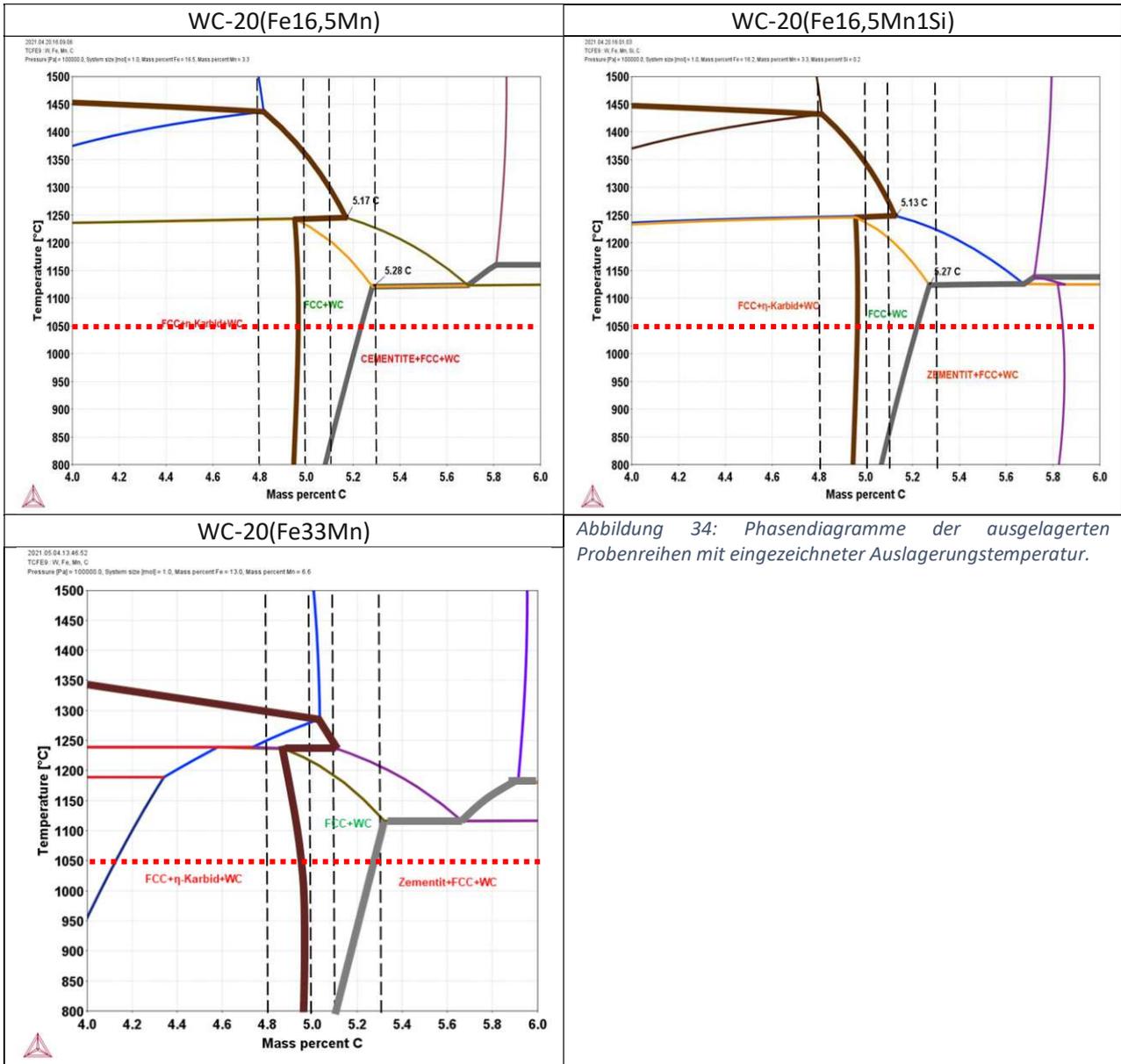


Abbildung 34: Phasendiagramme der ausgelagerten Probenreihen mit eingezeichneter Auslagerungstemperatur.

In vielen der untersuchten Proben wurden η -Karbide nachgewiesen, welche laut ThermoCalc nicht stabil sein sollten. Grund dafür ist, dass bei den berechneten Phasendiagrammen die Kinetik nicht berücksichtigt wird. Die bei der Abkühlung durch den Roofing-Effekt entstehenden η -Karbide sind metastabil, aber nicht thermodynamisch stabil. Die Auslagerung der Proben bei 1050°C für 5h hatte zum Ziel, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. In Abbildung 34 sind erneut die Phasendiagramme der ausgelagerten Proben zusammengefasst. Demzufolge sollten sich bei Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts jene η -Karbide auflösen, die durch den Roofing-Effekt entstanden sind, da diese bei 1050°C nicht stabil sind, und sich ein zweiphasiges Gefüge ausbilden. In den kohlenstoffarmen Variationen der Probenreihen, sollten die η -Karbide hingegen bestehen bleiben, weil sie thermodynamisch stabil sind. Wie bereits erwähnt, sind die Gefügebilder vor und nach der Wärmebehandlung in Abbildung 22 gegenübergestellt.

Für die Probenreihe Fe16Mn-Reihe 1 sind die Unterschiede zwischen den Gefügebildern vor und nach der Wärmebehandlung nur schwer auszumachen. Ein Indikator dafür, dass sich η -Karbide aufgelöst haben, sind Binderpools im Gefüge [17]. Die Proben mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 4,8wt% und 5,0wt% wirken jedoch gänzlich unverändert. Bei 5,1wt% Kohlenstoff scheinen weniger η -Karbide präsent zu sein, wobei zu beachten ist, dass auch wenn die Gefügebilder von Teilen derselben Proben stammen, es auch innerhalb einer Probe leichte Unterschiede im Gefüge geben kann. Am deutlichsten ist der Unterschied nach der Wärmebehandlung bei 5,3wt% Kohlenstoff. Doch auch hier wurden die η -Karbide nicht vollständig aufgelöst und es sind auch nicht mehr Binderpools zu erkennen. In der manganreichere Probenreihe Fe33Mn-Reihe wirkt die Probe mit 4,8wt% Kohlenstoff unverändert. Bei einem Gehalt von 5,0wt% scheint der Phasenanteil an η -Karbiden geringer geworden zu sein, während bei 5,1wt% der Phasenanteil größer geworden zu sein scheint. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich um Inhomogenitäten innerhalb der Proben handelt. In der Probe mit 5,3wt% Kohlenstoffgehalt liegt die η -Phase nunmehr in Clustern vor abermals verbunden mit Porosität. Für die erste der beiden siliziumhaltigen Reihen Fe16Mn1Si-Reihe 1 und 2 ist das Gefüge abermals unverändert mit Ausnahme der kohlenstoffreichsten Probe. In Abbildung 35 ist das Gefüge dieser Probe nochmal vergrößert dargestellt. Es handelt sich nicht um fein verteilte η -Phase, sondern es wirkt so als wären kleinste Risse oder Poren vorhanden, die zu einer schlechteren Probenpräparation geführt haben.

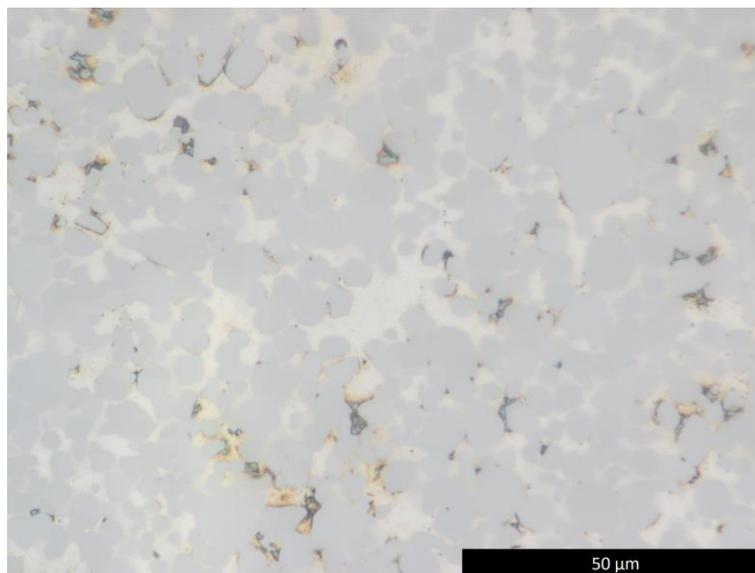


Abbildung 35: Nach Murakami geätztes Gefügebild nach erfolgter Wärmebehandlung von Fe16Mn1Si-R1-5.3

Auch in der Probenreihe Fe16Mn1Si-Reihe 2 ist das Gefüge der ersten 3 Proben unverändert. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,3wt% sind zwar immer noch η -Karbide präsent, jedoch weniger. Es wäre möglich, dass sich diese bei längerer Haltezeit tatsächlich aufgelöst hätten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich in keiner der wärmebehandelten Proben die η -Karbide vollständig aufgelöst haben. Ein Grund dafür könnte sein, dass diese bei der Auslagerungstemperatur tatsächlich thermodynamisch stabil sind. Dies ist grundsätzlich für die Proben mit 4,8wt% Kohlenstoff zu erwarten, da diese links des Kohlenstofffensters angesiedelt sind. Aufgrund von Decarburisierung während der Sinterung ist es auch bei 5,0wt% Kohlenstoffgehalt plausibel. Für 5,1wt% und 5,3wt% scheint dies zumindest nach der Sinterung unwahrscheinlich. Eventuell wurden diese während der Wärmebehandlung derart decarburisiert, dass die η -Karbide thermodynamisch stabil wurden. Dagegen spricht, dass bei den Probenreihen Fe16Mn-Reihe 1, Fe33Mn-Reihe und Fe16Mn1Si-Reihe 2 die η -Karbide bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,3wt% bereits begonnen haben sich aufzulösen. Der

höhere Kohlenstoffgehalt sorgt dabei für eine höhere Kohlenstoffaktivität, die bei der Auflösung der metastabilen η -Karbide zu helfen scheint. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass der Roofing-Effekt tatsächlich existiert. Das Fehlen der Binderpools, die auf ein Auflösen von η -Karbiden hindeuten, könnte auf die Verwendung von grobkörnigem WC und dem relativ hohen Binderanteil zurückzuführen sein.

Die vermutlich treffendere Erklärung für das Bestehenbleiben der Karbide ist, dass die Auslagerungstemperatur bzw. -zeit nicht gereicht hat, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

5.3. Zusammensetzung des Binders im gesinterten Hartmetall

Die elementare Zusammensetzung des Binders kann wertvolle Informationen für das bessere Verständnis der untersuchten Bindersysteme liefern. Einerseits können die experimentellen Daten mit den von ThermoCalc vorhergesagten Werten verglichen werden. In weiterer Folge könnten die Berechnungen optimiert werden. Andererseits kann die Binderszusammensetzung ergänzende Informationen zur Phasenanalyse oder eine erste Abschätzung des Manganverlusts in der Probe liefern. Die Binderszusammensetzung wurde am REM mittels EDX-Analyse bestimmt. Dafür wurden in jeder beobachtbaren Phase mehrere Punktanalysen aufgenommen und anschließend ein Mittelwert inklusive Standardabweichung berechnet. Der Wolfram- und auch der Mangangehalt in der metallischen Bindephasen sollte nach den Berechnungen mit Thermo-Calc vom Kohlenstoffgehalt im System abhängen, wie in Abbildung 36 zu erkennen ist. In diesem Diagramm sind die Anteile der im Binder vorhandenen Legierungselemente, mit Ausnahme von Eisen, gegen den Kohlenstoffgehalt im System WC-20(Fe16Mn) aufgetragen. Am Funktionsverlauf kann man das Kohlenstofffenster gut erkennen. Von links nach rechts betrachtet nimmt der Mangangehalt erst annähernd linear ab, bis das Kohlenstofffenster erreicht ist. In diesem nimmt der Mangangehalt im Binder mit steigendem Kohlenstoffgehalt wieder leicht zu. Rechts des Kohlenstofffensters nimmt der Mangangehalt im Binder wieder ab. Auch am Verlauf des Wolframgehalts im Binder ist das Kohlenstofffenster zu erkennen. Der Anteil an gelöstem Wolfram im Binder nimmt links und rechts davon deutlich langsamer ab als innerhalb. In Abbildung 49 sind die entsprechenden Diagramme für die restlichen Bindersysteme angeführt. Einzig das System Fe33Mn8Si weicht vom diskutierten Trend ab und zeigt außerhalb des Kohlenstofffensters einen konstanten Mn-Gehalt im Binder.

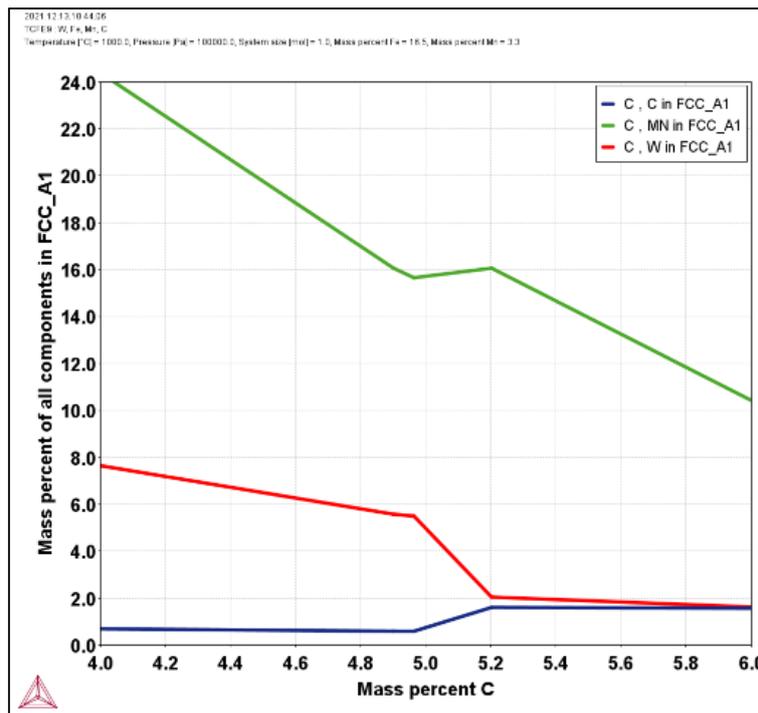


Abbildung 36: Elementzusammensetzung der Bindelegierung in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts im System WC₂₀(Fe₁₆Mn)

Die starke Abnahme des gelösten Mangans im Binder mit steigendem Kohlenstoffgehalt, kann durch die Bildung von Drittphasen und deren elementaren Zusammensetzung erklärt werden. Links des Kohlenstofffensters bilden sich η -Karbide mit der Verhältnisformel M_6C , wobei die Position „M“ dem linken Diagramm in Abbildung 37 zu Folge hauptsächlich von W und Fe besetzt ist. Deshalb führt eine größere Menge an η -Karbiden dazu, dass der Eisengehalt im Binder sinkt bzw. der Mangangehalt steigt. Das rechte Diagramm in Abbildung 37 zeigt die elementare Zusammensetzung der Zementitphase in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts bei 1000°C. Dabei ist nur der Bereich ab ca. 5,2wt% Kohlenstoff relevant, da nur hier die Zementitphase thermodynamisch stabil ist. Auch hier ist der Anteil an Eisen größer als an Mangan, jedoch ist das Verhältnis Mn/Fe, das im gezeigten Bereich zwischen ca. 0,38 und 0,25 liegt, größer als das nominelle Verhältnis von rund 0,20. Die Zementitphase entzieht der Bindephase also überproportional viel Mangan. Das konnte durch EDX-Punktanalysen bestätigt werden.

In Tabelle 6 sind die Verhältnisse von Mangangehalt zu Eisengehalt der in den jeweiligen Proben untersuchten Phasen des Bindersystems Fe₁₆Mn eingetragen. Das nominelle Verhältnis ergibt sich aus den Einwaagen der Ausgangspulver in Tabelle 12. Dabei fällt auf, dass das nominelle Verhältnis ausnahmslos höher ist als das tatsächliche Verhältnis von Mn zu Fe im Binder. Für die Proben mit präserter Zementitphase ist das zu erwarten, weil dem Binder Mangan entzogen wird. Die η -Phase entzieht dem Binder jedoch Eisen, weshalb das Verhältnis Mn/Fe im Binder größer sein müsste als das nominelle Verhältnis. Das deutet darauf hin, dass es zu einem Manganverlust durch Verdampfung gekommen ist.

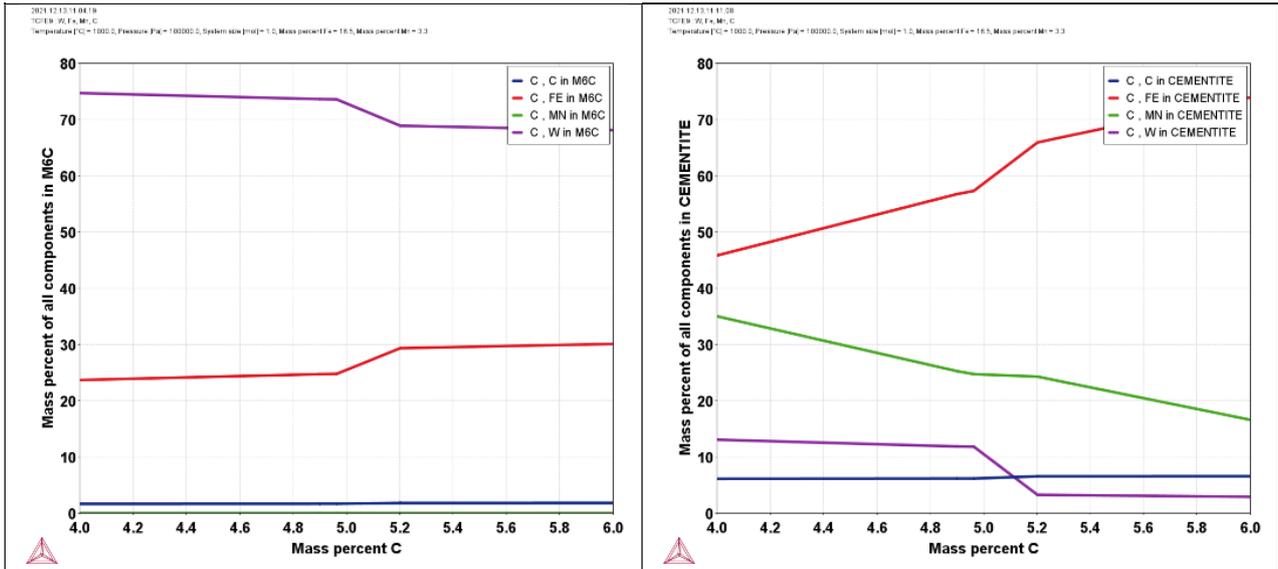
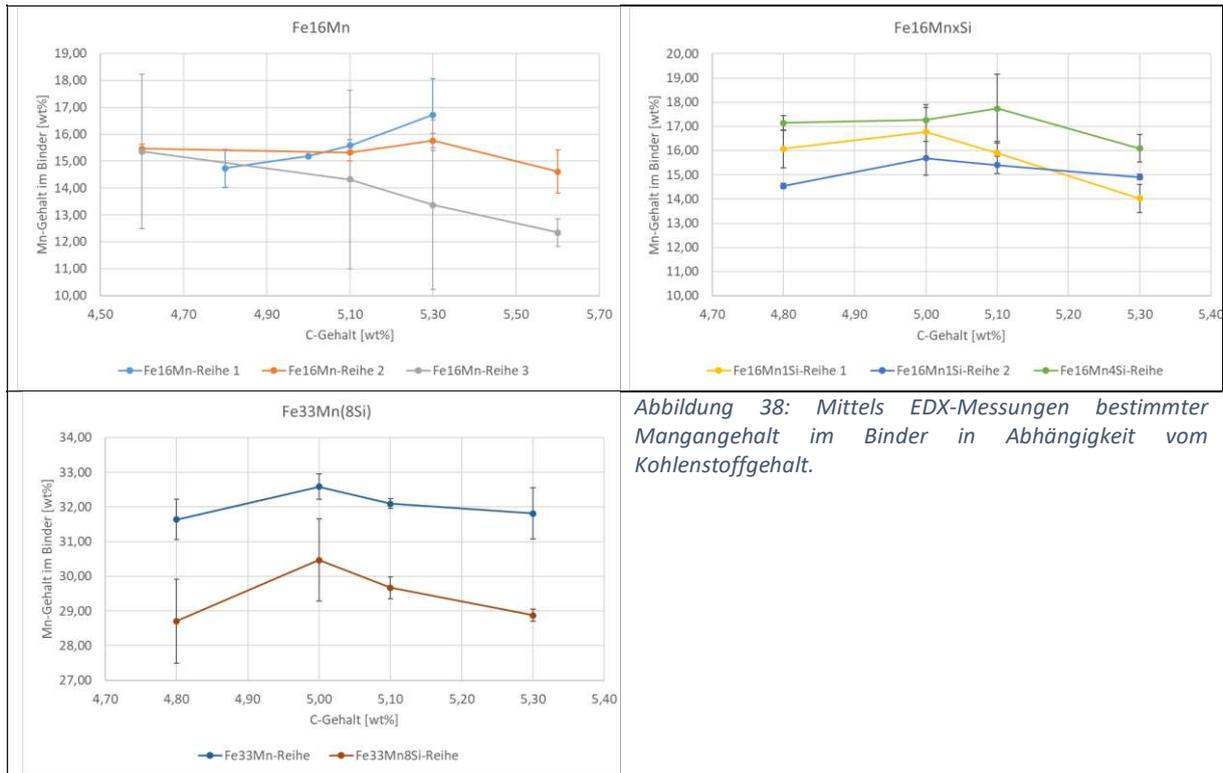


Abbildung 37: Elementzusammensetzung der η -Phase (M_6C) und der Zementitphase (CEMENTITE) in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts im System WC20(Fe16Mn) bei 1000°C

Tabelle 6: Verhältnis von Mangangehalt zu Eisengehalt in den untersuchten Proben des Systems Fe16Mn

	nominell	wt% Mn / wt% Fe		
		η -Phase	Binder	Zementit
Fe16Mn-R1-4.8	0,20	0,15	0,18	
Fe16Mn-R1-5.0	0,20	0,15	0,19	
Fe16Mn-R1-5.3	0,20	0,15	0,21	
Fe16Mn-R2-5.1	0,20	0,15	0,19	
Fe16Mn-R2-5.3	0,20	0,15	0,20	
Fe16Mn-R2-5.6	0,20		0,18	0,29
Fe16Mn-R3-5.6	0,20		0,15	0,31
Fe16Mn-5.2	0,19		0,17	0,30

Es ist nicht zu erwarten, dass die in Abbildung 36 gezeigte Abhängigkeit des Mangangehalts vom Kohlenstoffgehalt mit den produzierten Probereihen verifiziert werden kann. Ein Grund dafür ist, dass die η -Phase mehr Mangan enthält als vorhergesagt. Die Binderphase wird also nicht so stark mit Mangan angereichert, wenn η -Karbide präsent sind. Viel störender ist allerdings der Roofing-Effekt, der dazu geführt hat, dass sich auch in den Proben η -Karbide gebildet haben, die im Kohlenstofffenster liegen sollten. Es ist also davon auszugehen, dass der Mangangehalt auch in diesem Bereich sinkt. Um das zu überprüfen sind in den Diagrammen in Abbildung 38 die Verläufe des Mn-Gehalts im Binder in den einzelnen Probenreihen abgebildet. Der Übersichtlichkeit halber wurden sie auf drei aufgeteilt.



Im Diagramm links oben sind die Reihen des Systems Fe16Mn abgebildet. Ein einheitlicher Trend unter den Prober Reihen ist nicht zu erkennen. Bei Fe16Mn-Reihe 1 nimmt der Mn-Gehalt im Binder mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt tendenziell zu, während er bei Fe16Mn-Reihe 3 tendenziell abnimmt. Anhand der Fehlerindikatoren sieht man allerdings, dass hier die Einzelwerte sehr stark gestreut haben. Bei Fe16Mn-Reihe 2 ist kein eindeutiger Trend erkennbar und der Mn-Gehalt bleibt mehr oder weniger konstant, mit Ausnahme der kohlenstoffreichsten Probe, die allerdings mit größerer Streuung ca. einen Prozentpunkt tiefer liegt.

Im rechten oberen Diagramm sind die Probenreihen des Systems Fe16MnxSi zu sehen. Für Fe16Mn1Si-Reihe1 und Fe16Mn4Si-Reihe sind die ersten drei Werte wieder mehr oder weniger konstant und der letzte Wert etwas niedriger. Bei Fe16Mn1Si-Reihe 2 sind sowohl der erste als auch der letzte Wert tendenziell niedriger als die zwei mittleren Werte. Es sei hier nochmal erwähnt, dass diese zwei Proben vermutlich vertauscht wurden.

Die Verläufe der letzten beiden Reihen im Diagramm links unten ähneln einander. Jedoch kann auf Grund der Streuung zumindest bei Fe33Mn-Reihe von keinem Trend gesprochen werden. Auch bei Fe33Mn8Si ist die Streuung der ersten beiden Werte sehr groß. Das könnte daran liegen, dass hier nur kleine Phasenfelder analysiert werden konnten und es deshalb häufiger zu Co-Detektion kam.

Im Großen und Ganzen konnte der vorhergesagte Zusammenhang, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt im System der Mn-Gehalt im Binder sinken sollte, nicht eindeutig beobachtet werden.

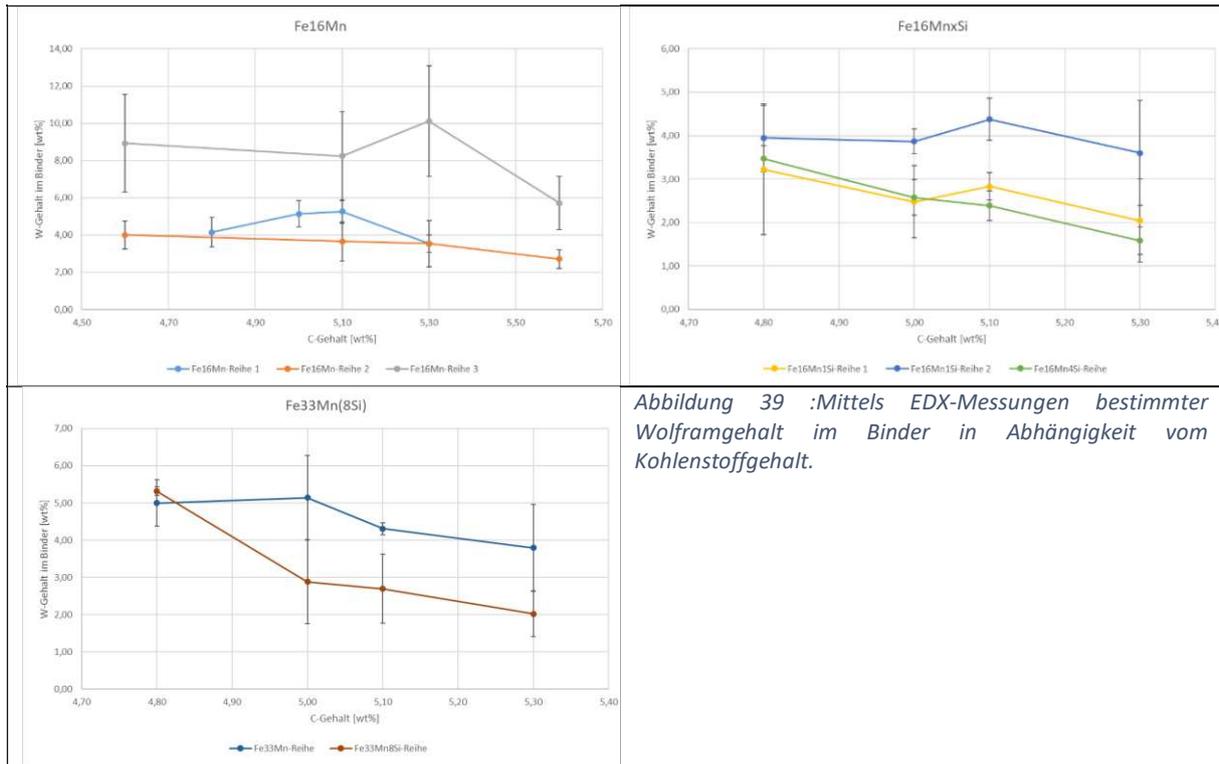


Abbildung 39 :Mittels EDX-Messungen bestimmter Wolframgehalt im Binder in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

In den Diagrammen in Abbildung 39 ist der Wolframgehalt des Binders in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts abgebildet. In den meisten Probenreihen sinkt dieser tendenziell, was auch damit zusammenhängen kann, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt die verfügbare Menge an Wolfram abnimmt. Bezieht man die Fehlerindikatoren mit ein, so ist es schwer einen signifikanten Unterschied innerhalb der Probenreihen auszumachen. Die von Thermo-Calc in Abbildung 36 bzw. Abbildung 49 gezeigten Verläufe können somit weder bestätigt noch widerlegt werden.

Vergleicht man die Menge an gelöstem Wolfram im Binder zwischen den Probenreihen lassen sich keine eindeutigen Aussagen treffen. Dies hängt vermutlich mit den teilweise unterschiedlichen Sinterbedingungen zusammen. Es scheint jedoch, dass die Proben mit größeren Mengen an Silizium einen geringeren W-Gehalt im Binder besitzen. Die Fe16Mn-Reihe 3 sticht mit besonders hohen Werten hervor. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass bei höheren Temperaturen eine größere Menge an Wolfram im Binder gelöst ist und bei der hohen Abkühlgeschwindigkeit im Binder verbleibt. Die hohen Fehlerindikatoren deuten jedoch darauf hin, dass es große lokale Unterschiede gibt. Dass im System Fe33Mn signifikant mehr Wolfram im Binder gelöst ist als im System Fe16Mn, wie es in den Diagrammen in Abbildung 49 suggeriert wird, kann nicht beobachtet werden.

5.4. Härte von Hartmetallen mit Fe-Mn(-Si) Binder

Die Härte einer Hartmetallprobe ergibt sich, abgesehen von der Korngröße des WCs, aus den Härten der einzelnen vorliegenden Phasen und ihrem Phasenanteil. Je härter die Phasen und je größer deren Anteil ist, desto härter ist auch der Werkstoff. Deshalb geben die Ergebnisse der Härtemessung nach Vickers auch Hinweise auf die Phasenbildung in der Probe. Porosität vermindert jedoch die Härte. Wie in den Schlibfbildern der Tabellen in Kapitel 4.2 zu sehen, variiert die Porosität von Probenreihe zu Probenreihe. Teilweise ist die Porosität auch innerhalb einer Probenreihe leicht unterschiedlich. Auch wenn die Härtemessungen an scheinbar nicht porösen Stellen im Gefüge durchgeführt wurden, kann

das Gefüge unterhalb dieser Oberfläche trotzdem porös sein. Auch wenn ein Vergleich der absoluten Härtewerte nicht zielführend ist, können zumindest Trends innerhalb einer Probenreihe erkannt werden.

In Abbildung 40 sind die Härtewerte der untersuchten Probenreihen auf drei Diagramme aufgeteilt. Links oben sind die Reihen des Bindersystems bestehend aus Eisen und Mangan. Zwischen 4,6wt% und 5,1wt% Kohlenstoff gibt es einen einheitlichen Trend. Die Härte nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt ab. Dies ist auf η -Phase zurückzuführen, deren Phasenanteil ebenfalls mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt und härter ist als die zähe metallische FCC Bindephase. Von 5,1wt% auf 5,3wt% gibt es keinen eindeutigen Trend. Bei Fe16Mn-Reihe 1 stagniert der Wert, bei Reihe 2 nimmt die Härte zu und für Reihe 3 nimmt die Härte weiter ab. Dies deckt sich jedoch gut mit den XRDs in Bezug auf die Zementitphase in den Proben mit 5,3wt% Kohlenstoff. In Reihe 3 konnte die Zementitphase nicht detektiert werden. In Reihe 1 ist die Zementitphase nur zu erahnen, während sie in Reihe 2 bereits durch mehrere Reflexe eindeutig zu erkennen ist. Der Zementit ist ebenfalls härter als die metallische FCC Phase, weshalb bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,6wt% die Härte auch weiter ansteigt. In Tabelle 7 sind die Härtewerte der in Ofen B gesinterten Einzelproben aufgelistet. Der Wert für die Probe Fe16Mn-5.2 passt mit 947 ± 5 gut ins Bild, der eben diskutierten Probenreihen. Hier konnte ebenfalls eine große Menge an Zementit nachgewiesen werden. Für die Fe33Mn-Reihe nimmt die Härte über die gesamte Probenreihe mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt ab. Tatsächlich wurde hier auch bei der kohlenstoffreichsten Probe weder metallurgisch noch über XRD Zementitphase nachgewiesen.

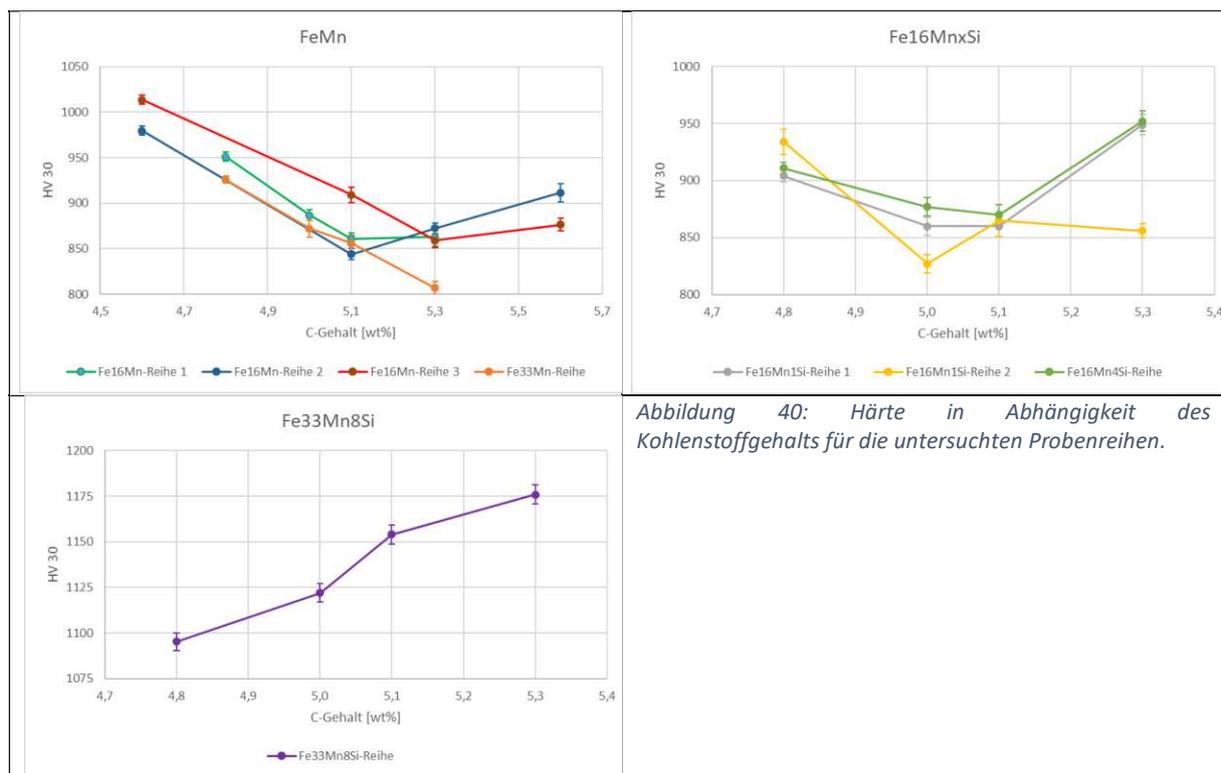


Abbildung 40: Härte in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts für die untersuchten Probenreihen.

Tabelle 7: Gemessene Härtewerte der Einzelproben aus Ofen B

Probenname	HV 30
Fe16Mn-5.2	947±5
Fe16Mn1Si-5.3	1010±2
Fe16Mn4Si-5.2	992±9
Fe16Mn4Si-5.4	987±36
Fe33Mn8Si-5.1	1192±11
Fe33Mn8Si-5.3A	1114±11
Fe33Mn8Si-5.3B	1149±10

Das Diagramm rechts oben in Abbildung 40 zeigt die Härtewerte der siliziumhaltigen Probenreihen mit einem nominellen Mangangehalt im Binder von 16,5%. Dabei fällt die Ähnlichkeit von Fe16Mn1Si-Reihe 1 und Fe16Mn4Si-Reihe auf. Zwischen 4,8wt% und 5,1wt% Kohlenstoff nimmt die Härte mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Dies kann ebenfalls auf den abnehmenden Phasenanteil an η -Karbiden zurückgeführt werden. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,3wt% nimmt die Härte wieder zu. Dies kann auf die Zementitphase zurückgeführt werden. Die Einzelprobe Fe16Mn1Si-5.3 aus Ofen B und einem etwas höheren Siliziumgehalt, passt ebenfalls gut ins Bild, da hier der Zementitgehalt sehr hoch scheint und auch die Härte vergleichsweise sehr hoch ist. Für Fe16Mn4Si konnte Zementit nicht eindeutig als zusätzliche Phase im Gefüge identifiziert werden. Jedoch verfügt die nicht identifizierte Phase ebenfalls über eine höhere Härte als die FCC Phase. Die zwei Einzelproben zeigen eine ähnliche Härte, obwohl der Kohlenstoffgehalt deutlich unterschiedlich ist. Auch die nach Binderätzung bestehende Phase neben WC scheint nicht dieselbe zu sein, wenn gleich der Einfluss auf die Härte derselbe ist. Fe16Mn1Si-Reihe 2 in dem Diagramm rechts oben weicht von dem Trend der anderen Probenreihen ab. Dies ist jedoch die Reihe, in der eventuell die Proben mit 5,0wt% und 5,1wt% Kohlenstoffgehalt vertauscht worden sind. Werden die zwei Ergebnisse umgedreht, erhält man das gewohnte Bild.

Im letzten Diagramm links unten in Abbildung 40 ist die Probereihe mit dem höchsten Siliziumgehalt zu erkennen. Bei Fe33Mn8Si-Reihe sind die bisher stets festzustellenden Trends nicht beobachtbar. Hier nimmt die Härte mit steigendem Kohlenstoffgehalt stets zu, selbst wenn der Anteil an η -Phase abnimmt. Auffällig ist auch, dass die Proben dieses Legierungssystems deutlich härter sind. Die Werte bewegen sich in einem Bereich von 1100 bis 1200 HV 30, während die restlichen Probenreihe über eine Härte von ca. 800 bis 1000 HV 30 verfügen. Es ist also anzunehmen, dass in diesem System eine oder mehrere Phasen gebildet werden, die nicht nur härter als die metallische Bindephase sind, sondern auch härter als die η -Phase und womöglich auch die Zementitphase. Der Phasenanteil dieser Phase(n) nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Die im Ofen B gesinterten Einzelproben zeigen diesen Trend in Bezug auf die Härte jedoch nicht. Hier ist Fe33Mn8Si-5.1 deutlich härter als Fe33Mn8Si-5.3A bzw. Fe33Mn8Si-5.3B. Dies kann jedoch auch an dem feineren Gefüge liegen, wie in Abbildung 32 zu sehen.

5.5. Einfluss der Sinterbedingungen auf Manganverlust, Oxidgehalt und Phasenbildung

Die Sinterbedingungen wurden im Zuge der Arbeiten immer wieder leicht verändert, um sowohl den Manganverlust als auch die Menge an Oxiden klein zu halten.

5.5.1. Manganverlust

Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks von Mangan bei erhöhten Temperaturen, neigt dieses dazu während der Hartmetallsinterung in die Gasphase überzugehen. Tabelle 8 ist zu entnehmen, dass im Vergleich zu Eisen der Dampfdruck um 4 Größenordnungen höher ist. Um den Manganverlust also so gut es geht zu verhindern, wurden verschiedenste Maßnahmen getroffen.

Tabelle 8: Dampfdrücke in Pa ausgewählter Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen [18]

Element	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Si	2.25E-7	5.40E-6	8.13E-5	8.44E-4
Fe	2.99E-6	6.47E-5	8.85E-4	8.40E-3
Cr	1.08E-5	2.36E-4	3.26E-3	3.13E-2
Cu	4.23E-4	6.10E-3	5.94E-2	4.23E-1
Mn	0.38	3.23	19.88	94.69

In [14] wurde bereits gezeigt, dass der Druck während der Sinterung einen großen Einfluss auf den Mn-Verlust hat. Die in Vakuum gesinterten Proben verzeichneten einen Verlust an Mangan von bis zu 50%, während bei der Sinterung mit erhöhtem Druck (30bar) die Verdampfung von Mangan scheinbar gänzlich vermieden werden konnte. Deshalb wurde in dieser Arbeit auch kein Vakuum während der Sinterung verwendet, sondern bei Atmosphärendruck gesintert.

Wie in Tabelle 8 ersichtlich steigt der Dampfdruck mit der Temperatur, weshalb eine möglichst niedrige Sintertemperatur gewählt wurde. Diese wurde anhand der berechneten Phasendiagramme auf 1300°C gesetzt.

Wie Mangan in die Bindelegierung eingebracht wird, hat ebenfalls Einfluss auf den Manganverlust. Die einfachste Möglichkeit die gewünschte Zusammensetzung der Bindelegierung zu erreichen ist, die elementaren Pulver in dem entsprechenden Verhältnis zu vermischen. Eine andere Möglichkeit ist jedoch, das Mangan nicht in Reinform zuzugeben, sondern bereits in einem vorlegierten Pulver. Die im Vergleich zum elementaren Pulver geringere Konzentration des Mangans bedeutet ebenfalls eine geringere chemische Aktivität. Eine geringere chemische Aktivität impliziert einen geringeren Dampfdruck, wodurch auch der Manganverlust geringer sein sollte.

Anlehnend an [13] wurde außerdem zu Beginn versucht, den Manganverlust in der Probe durch eine mangangesättigte Sinteratmosphäre gering zu halten. Dafür wurde, wie in Abbildung 8 schematisch dargestellt, ein mit Manganpulver befüllter Behälter in das Sinterboot gestellt und dieses mit einem Deckel abgedeckt. Der Deckel sollte außerdem verhindern, dass der Ofen zu stark kontaminiert wird. Durch die zwei Öffnungen sollte trotzdem ein gewisses Maß an Durchströmung stattfinden. Im Laufe der Arbeiten wurde dieser Aufbau jedoch verworfen, um den Oxidgehalt in den Proben zu verringern, worauf in Kapitel 5.5.2 Bezug genommen wird.

Trotz der Bemühungen Manganverlust zu verhindern konnte bereits in Kapitel 5.2 anhand des Verhältnisses von Mangan zu Eisen in der Bindelegierung argumentiert werden, dass es zu Manganverlusten gekommen ist. Durch die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse in Tabelle 9 und Tabelle 10 kann dieser auch quantifiziert werden. Die Sollwerte wurden aus den Einwaagen in Tabelle 12 errechnet. Es sei erwähnt, dass Silizium nicht miteinberechnet wurde, weil dieses auch im Einbettmittel vorhanden war und die Quantifizierung störte.

Die Soll- und Ist-Werte für Mn lassen auf den ersten Blick auf einen enormen Manganverlust schließen. Jedoch ist auch der Ist-Wert für Fe deutlich niedriger, obwohl mit keinem signifikanten Eisenverlust zu rechnen ist. Deshalb wurde der Mangangehalt in Bezug auf die Gesamtmenge an Eisen und Mangan ermittelt und schließlich der Manganverlust berechnet. Die zwei Proben aus Ofen A weisen demnach einen ähnlich hohen Manganverlust auf, obwohl eine mit und die andere ohne Deckel und Mn-Pulver

gesintert wurde. In Ofen B scheint jedoch der Manganverlust ohne Deckel knapp doppelt so groß zu sein, wenn man die zwei chemisch identen Proben vergleicht. In Fe16Mn4Si-5.4 ist der Verlust mit -2,25% am geringsten. Betrachtet man jedoch die Temperaturverläufe der Sinterprogramme dieser zwei Fahrten fällt auf, dass die Proben, die ohne Deckel gesintert wurden, auf Grund der geringeren Heizrate des Ofens für deutlich längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren. Das kann ebenfalls der Grund sein, warum deutlich mehr Mangan verdampft ist. Zumindest die Ergebnisse von Ofen A deuten darauf hin, dass die Verwendung eines Deckels und Mn-Pulvers nicht entscheidend ist.

Tabelle 9: Ergebnisse der XRF-Analyse der zwei Proben aus Ofen A. Die linke Probe wurde mit Deckel und Mn-Pulver gesintert, die rechte Probe ohne.

Fe16Mn1Si-R1-5.3			Fe16Mn-R2-5.6	
	ist	soll	ist	soll
W	85,60%	79,41%	85,00%	79,07%
Fe	12,30%	17,10%	12,80%	17,44%
Mn	2,10%	3,49%	2,10%	3,49%
Mn im Binder (ohne Si)	14,58%	16,94%	14,09%	16,67%
Mn-Verlust	-13,89%		-15,47%	

Tabelle 10: Ergebnisse der XRF-Analyse der zwei Proben aus Ofen B. Die drei linken Proben wurden mit Deckel und Mn-Pulver gesintert, die letzte Probe ohne.

	Fe16Mn1Si-5.3		Fe16Mn4Si-5.4		Fe33Mn8Si-5.3A		Fe33Mn8Si-5.3B	
	ist	soll	ist	soll	ist	soll	ist	soll
W	84,20%	79,16%	84,60%	79,61%	85,80%	80,87%	86,20%	80,87%
Fe	13,30%	17,33%	12,90%	16,89%	9,40%	12,04%	9,40%	12,04%
Mn	2,50%	3,52%	2,60%	3,50%	4,80%	7,09%	4,40%	7,09%
Mn im Binder (ohne Si)	15,82%	16,87%	16,77%	17,16%	33,80%	37,05%	31,88%	37,05%
Mn-Verlust	-6,21%		-2,25%		-8,77%		-13,95%	

Der Vergleich der beiden Reihen Fe16Mn1Si Reihe 1 und Reihe 2 zeigt den Unterschied zwischen zwei stark unterschiedlichen Herangehensweisen bei der Sinterfahrt. Bei Reihe 1 wurden alle Vorkehrungen getroffen, um den Manganverlust gering zu halten. Die Proben befanden sich in einem abgedeckten Graphitboot neben einem mit Manganpulver befüllten Behälter und wurden bei moderaten 1300°C gesintert. Reihe 2 hingegen wurde nicht nur bei einer höheren Temperatur von 1380°C gesintert, sondern auch ohne Deckel und ohne zusätzlichen Behälter mit Mangan. Außerdem lag der 1. Halteschritt bei 1100°C und nicht bei 800°C. Es ist also zu erwarten, dass der Manganverlust in Reihe 2 deutlich größer ist als in Reihe 1. Im Diagramm rechts oben in Abbildung 38 kann der Mangangehalt des Binders der beiden Reihen abgelesen werden. Der Unterschied im Manganverlust scheint jedoch nicht sehr groß zu sein. Im Schnitt liegt der Mangangehalt in Reihe 2 einen halben Prozentpunkt niedriger. Bei einem nominellen Gehalt von 16,8% würde das einen um 3 Prozentpunkte größeren Manganverlust bedeuten. Beide Sinterfahrten führen zu, verglichen mit anderen Arbeiten, geringen

Manganverlusten, weshalb wahrscheinlich einerseits die gesenkte chemische Aktivität des Mangans im vorlegierten Pulver und andererseits der Umstand, dass nicht in Vakuum, sondern bei Atmosphärendruck gesintert wurde, ausschlaggebend ist.

Tabelle 11: Ergebnisse der Elementanalyse des Binders nahe der Oberfläche bzw. im Kern der Probe. Die Werte sind Mittelwerte und Standardabweichung einer Reihe an Messungen.

	Fe16Mn1Si-R2-4.8		Fe16Mn1Si-R2-5.3	
Oberfläche	wt%		wt%	
	Si	0,57±0,01	Si	0,80±0,06
	Mn	12,52±0,81	Mn	15,29±0,37
	Fe	82,86±0,90	Fe	80,44±1,19
	W	4,04±0,51	W	3,47±1,56
Mitte der Probe	wt%		wt%	
	Si	0,64±0,06	Si	1,02±0,16
	Mn	14,54±0,10	Mn	14,91±0,13
	Fe	80,86±0,83	Fe	80,47±1,20
	W	3,95±0,74	W	3,60±1,21

Für Fe16Mn1Si-Reihe 2 wurde sowohl bei 4,8wt% als auch 5,3wt% Kohlenstoff überprüft, ob es eine lokale Abhängigkeit des Mangangehalts im Binder gibt. Bei Manganverlust durch Verdampfung ist davon auszugehen, dass dies an der Oberfläche der Probe stattfindet und dem zu Folge dort der Mangangehalt geringer ist als in der Mitte der Probe. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Elementanalysen gegenübergestellt. Für die Probe mit 4,8wt% Kohlenstoffgehalt ist ein deutlicher Unterschied von ca. 2 Prozentpunkten zu erkennen. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 5,3wt% ist jedoch der Mangangehalt an der Oberfläche sogar geringfügig höher als in der Mitte. Eine Erklärung wäre, dass die Probe während der Sinterung auf dieser Fläche gelegen hat.

5.5.2. Oxidgehalt

Die Existenz von Oxiden in der gesinterten Probe wirkt sich störend auf die Charakterisierung aus. Vor allem die Phasenanalyse durch XRD wird dabei erschwert, indem zusätzliche Reflexe zu sehen sind, die die Zuordnung verkomplizieren. Diese Oxide liegen einerseits bereits in den Ausgangspulvern vor, andererseits entstehen diese während dem Sinterprozess. Grund dafür ist der interne Getter-Effekt, der in Abbildung 41 schematisch dargestellt ist. Der Begriff kommt ursprünglich aus dem Bereich der pulvermetallurgischen Stähle, ist jedoch auch auf Hartmetalle mit Eisenbasisbinder anwendbar. Wird Eisenpulver mit sauerstoffaffinen Elementen wie Mn oder Si vermischt, kommt es während dem Sinterprozess zu einem Sauerstofftransfer. Bei ca. 800°C werden die Eisenoxide an der Oberfläche des Eisenpulvers carbothermisch durch den im System präsenten Kohlenstoff reduziert und es entsteht CO. Das gasförmige CO reagiert nun mit den sauerstoffaffinen Elementen Mn/Si und bildet Oxide, die wesentlich stabiler sind [15].

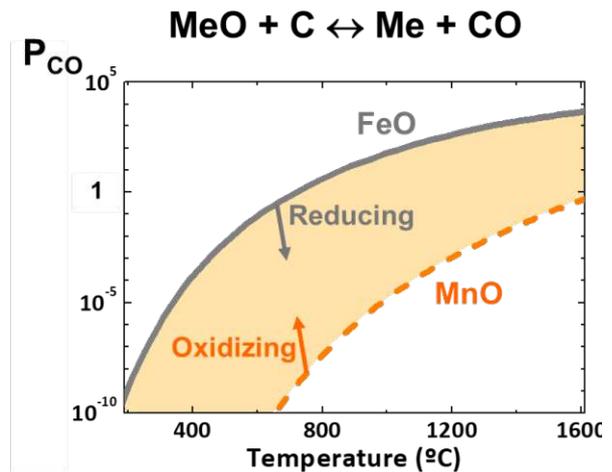
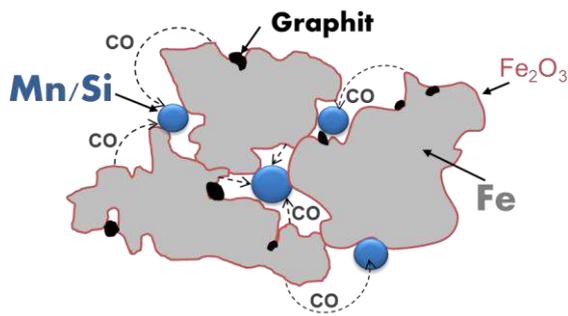


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Transferreaktion (links) und des thermodynamischen Hintergrunds (rechts) des internen Getter-Effekts nach [18].

Deshalb sollte das Ziel sein, die in den Ausgangspulver präsenten Oxide schon vorher zu reduzieren. Durch die Verwendung einer reduzierenden Gasatmosphäre sollte das erreicht werden. Wasserstoff reduziert die Eisenoxide unter Wasserbildung bereits bei ungefähr 400°C. Bei diesen Temperaturen sollten die sauerstoffaffinen Elemente noch nicht mit der Atmosphäre reagieren. Dafür wurde eine Mischung aus N₂ und H₂ im Verhältnis 4:1 verwendet, weil bei reinem H₂-Gas die Gefahr besteht, dass die Probe decarburisiert wird [19]. Weiters kann durch die Verwendung eines vorlegierten Pulvers im Vergleich zu elementaren Pulvern der interne Getter-Effekt abgeschwächt werden, weil die chemische Aktivität der sauerstoffaffinen Elemente in der Legierung geringer ist [15]. Ebenfalls wichtig ist, dass die Oxide bereits vor dem Verdichten der Probe reduziert sind, da diese sonst unzugänglich sind und eventuell zu einer lokalen Decarburisierung durch carbothermische Reduktion führen. Das entstehende CO könnte außerdem zu Porenbildung führen.

In Abbildung 42 sind die REM-Aufnahmen von 2 Proben mit der Bindelegierung Fe₃₃Mn₈Si gegenübergestellt, die beide in Ofen B gesintert wurden. Die Probe links wurde bei 1200°C in den Ofen geschoben und ohne Halteschritt für 1h bei knapp unter 1300°C gesintert. Die rechte Probe wurde bei 800°C in den Ofen geschoben und für 1h gehalten bevor bei knapp unter 1300°C für 1h gesintert wurde. Durch den zusätzlichen Halteschritt bei 800°C sind deutlich weniger Oxide im Gefüge präsent. Ein Grund dafür könnte sein, dass die linke Probe bereits verdichtet wurde, bevor die Oxide durch den Wasserstoff reduziert werden konnten. Den DTA-Messungen zu urteilen, liegt der Schmelzpunkt dieser Bindephase tatsächlich unterhalb der Ofentemperatur beim Einbringen der Proben. Ein anderer Grund wäre, dass die rechte Probe beinahe doppelt so lange im Ofen war und dadurch die Oxide mehr Zeit hatten reduziert zu werden.

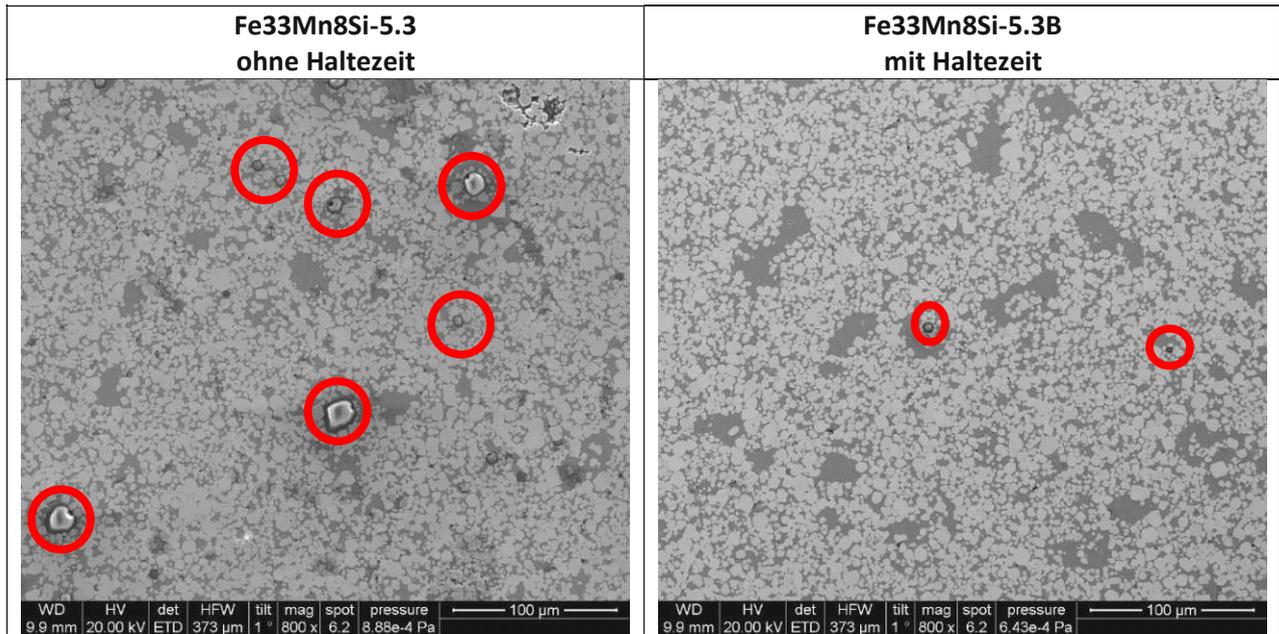


Abbildung 42: REM-Aufnahmen zum Vergleich der Oxidhäufigkeit bei Einführung einer Haltezeit. Diese sind an ihrer runden Form und farblichen Abhebung gut zu erkennen und wurden an dieser Stelle rot markiert.

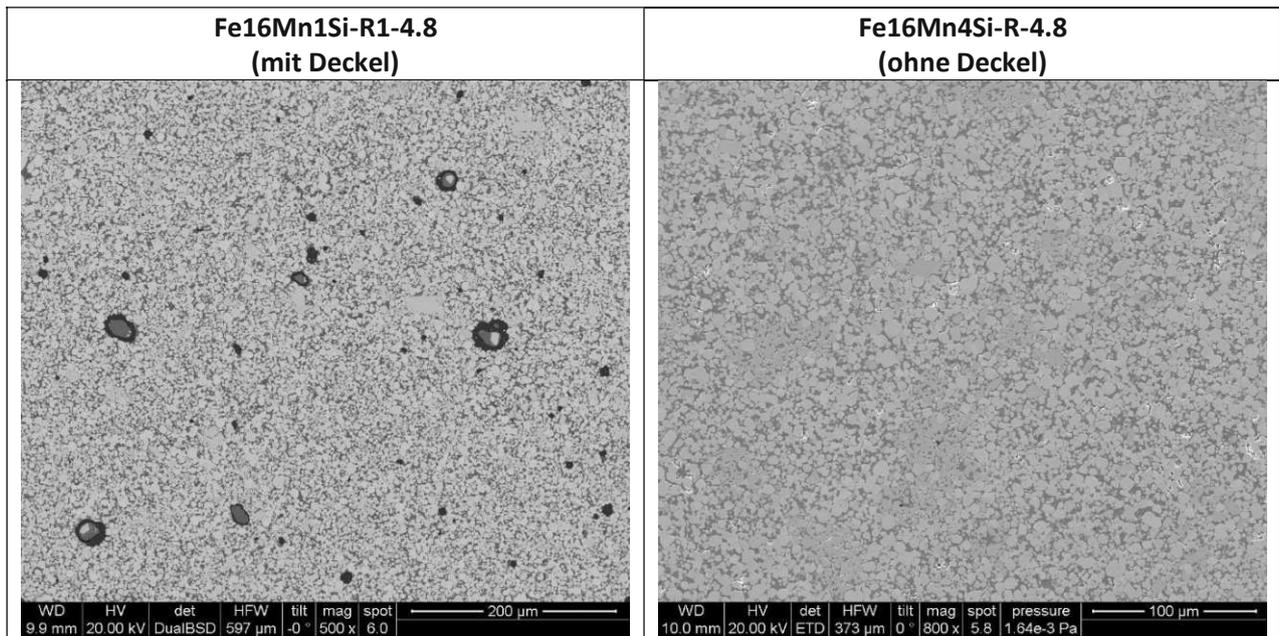


Abbildung 43: REM-Aufnahmen zum Vergleich der Oxidhäufigkeit bei Einsatz eines Deckels.

In Abbildung 43 soll der Unterschied, den die Verwendung eines Deckels ausmacht, gezeigt werden. Anhand der chemischen Zusammensetzung wären rechts mehr Oxide zu erwarten, da der Anteil an Silizium größer ist und deshalb der Getter-Effekt verstärkt auftreten sollte. Tatsächlich ist jedoch das Gegenteil der Fall, was vermutlich auf die Verwendung des Deckels zurückzuführen ist. Durch diesen ist der Austausch der Sinteratmosphäre zu gering, sodass einerseits die Aktivität des Wasserstoffs mit der Zeit zu gering wird, um die Eisenoxide bereits bei niedrigeren Temperaturen vollständig zu reduzieren. Andererseits werden die Reaktionsprodukte der Reduktion möglicherweise nicht abtransportiert und oxidieren wiederum die sauerstoffaffinen Elemente. Die genaue Zusammensetzung der internen Atmosphäre im Sinterboot bzw. auch im Porenvolumen der Proben während des gesamten Sinterprozesses ist jedoch unbekannt.

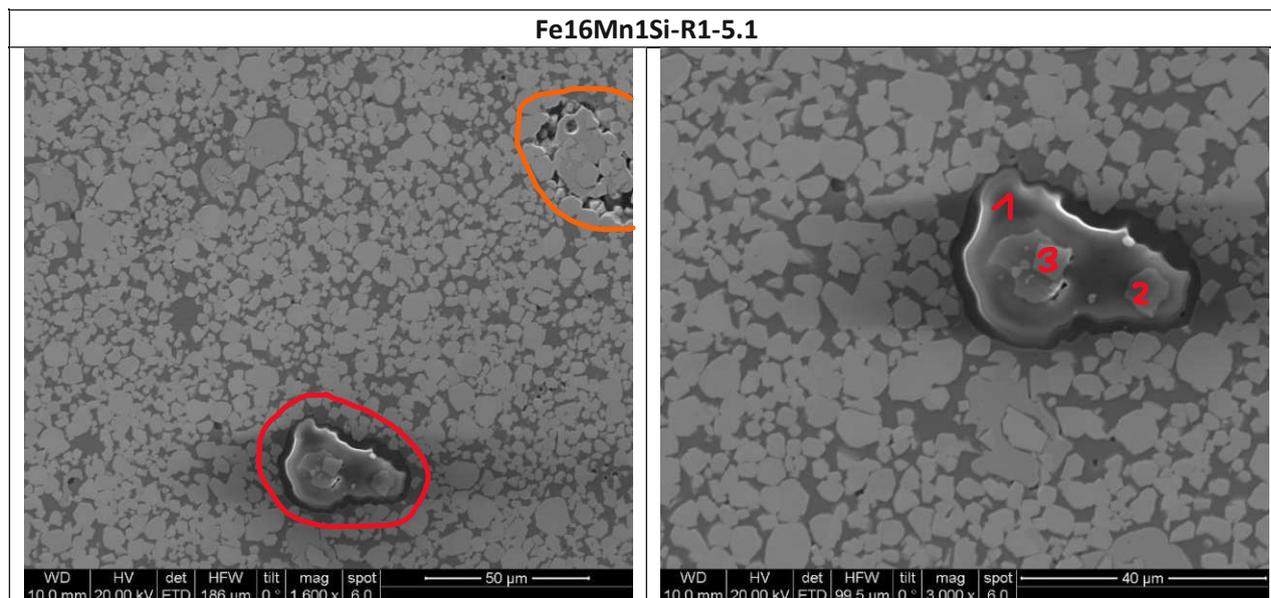


Abbildung 44: Vergrößerte Darstellung der präsenten Oxide in Fe16Mn1Si-R1-5.1. Mit rot wurde das Oxid markiert. Die Phase 1 ist das Oxid, Phase 2 ist Bindelegierung und bei Phase 3 handelt es sich um η -Phase. Im orange markierten Bereich befindet sich ein η -Karbid Cluster, der mit Porosität einhergeht.

In Abbildung 1 sind die Oxide vergrößert dargestellt. Vor allem die größten der präsenten Oxide weisen im Inneren sowohl Binderphase als auch η -Phase auf. Das legt den Schluss nahe, dass eine unvollständige carbothermische Reduktion des Oxids stattgefunden hat, bei der es durch lokale Decarburisierung zur Ausbildung von η -Karbiden gekommen ist. Zunächst kommt es zur Reduktion des Fe_2O_3 an der Oberfläche. Weil jedoch der Deckel verwendet wurde, entstehen durch den internen Getter-Effekt die wesentlich stabileren Mn- und Si-haltigen Oxide. Spätestens während der Sinterung bei 1300°C werden diese jedoch mit dem im eingeschlossenen Binder gelösten Kohlenstoff reduziert, wodurch der Kohlenstoffgehalt im Inneren so weit reduziert wird, dass η -Karbide entstehen. Bei der carbothemischen Reduktion entsteht jedoch je nach Temperatur CO oder CO_2 , was zu Porosität führen sollte. In der Nähe des Oxids ist dies jedoch nicht der Fall. In Abbildung 1 ist jedoch eine weitere Stelle zu sehen, die kein Oxid mehr zeigt, jedoch einen η -Karbid-Cluster in Verbindung mit Porosität. Es ist jedoch fraglich, ob tatsächlich ein vorher existierendes Oxid bzw. die vollständige carbothermische Reduktion eines Oxids für dieses Phänomen verantwortlich ist, da diese Stellen nicht in der gesamten Probenreihe vorkommen.

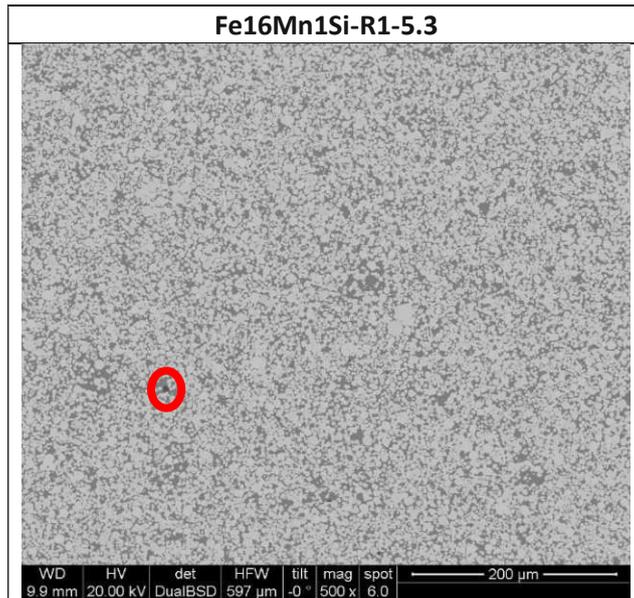


Abbildung 45: REM-Aufnahme der Probe Fe16Mn1Si-R1-5.3. Nur ein einzelnes Oxid ist in dem gezeigten Bereich zu sehen.

Dass der Oxidgehalt vom nominellen Kohlenstoffgehalt abzuhängen scheint, zeigt Abbildung 45, in der die REM-Aufnahme der Probe Fe16Mn1Si-R15.3C zu sehen ist, die derselben Probenreihe anstammt, wie der linken Probe in Abbildung 43. Mit einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 5.3wt% sind im Gegensatz zu 4,8wt% kaum Oxide präsent. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Oxide carbothermisch durch das Mehrangebot an Kohlenstoff reduziert wurden. Das würde jedoch mit einer Decarburisierung einhergehen. Diese Probe war jedoch eine der wenigen Proben, in der Zementit eindeutig nachgewiesen werden konnte, was zumindest gegen eine starke Decarburisierung spräche. Auch die oben erwähnte lokale Decarburisierung in Verbindung mit Porosität ist nicht zu beobachten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Verwendung eines Deckels und der Einführung eines Halteschritts der Oxidgehalt unabhängig vom Kohlenstoffgehalt in den Proben mit geringerem Mn-Gehalt minimiert werden konnte. Die Legierungssysteme mit 33wt% Mangan zeigten jedoch selbst dann noch Oxidphase. In Abbildung 46 ist zu erkennen, dass sich die Oxide in den beiden Systemen ohne und mit Silizium in ihrer Form stark unterscheiden.

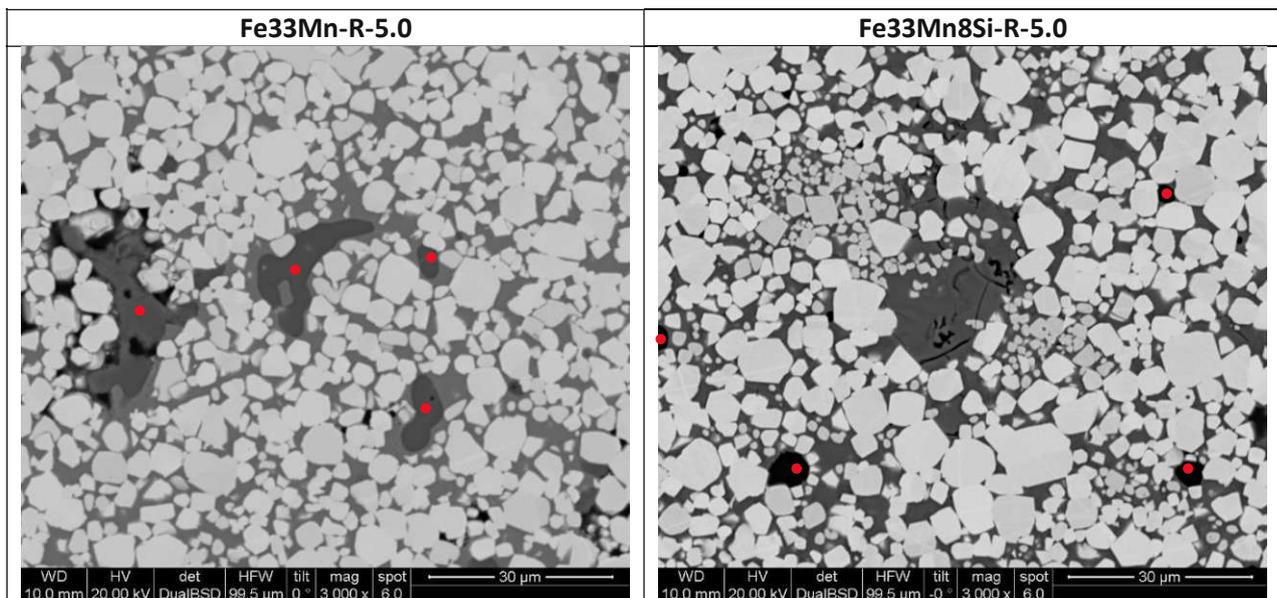


Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Proben Fe33Mn-R-5.0(links) und Fe33Mn8Si-R-5.0(rechts). Die Oxide wurden rot markiert.

5.5.3. Einfluss des Ofens auf Phasenbildung

In Kapitel 3.2 wurde bereits die unterschiedliche Bauweise der Ofen A und B erklärt, wodurch die unterschiedlichen Abkühlungsraten zustande kommen. Doch abgesehen davon zeigen die Ergebnisse, dass die Auswahl des Ofens einen starken Einfluss auf die Phasenbildung in den Proben haben. In Abbildung 47 sind ausgewählte Proben gegenübergestellt, um diesen zu verdeutlichen. In keiner der Proben von Ofen B konnten η -Karbide nachgewiesen werden. Das gilt auch für die Proben, die denselben (Abbildung 47 unten) oder sogar niedrigeren (Abbildung 47 oben) nominellen Kohlenstoffgehalt hatten, wie andere Proben, die in Ofen A gesintert wurden und zahlreiche η -Karbide ausbildeten. In Fe16Mn-5.2 konnte stattdessen Zementit nachgewiesen werden. Auch in Fe16Mn4Si-5.2 (Abbildung 47 Mitte) scheint der Anteil der Drittpphase größer zu sein. Das legt den Schluss nahe, dass der tatsächliche Kohlenstoffgehalt in den Proben nach dem Sintern in Ofen B höher ist als wenn dies in Ofen A gesintert wurden.

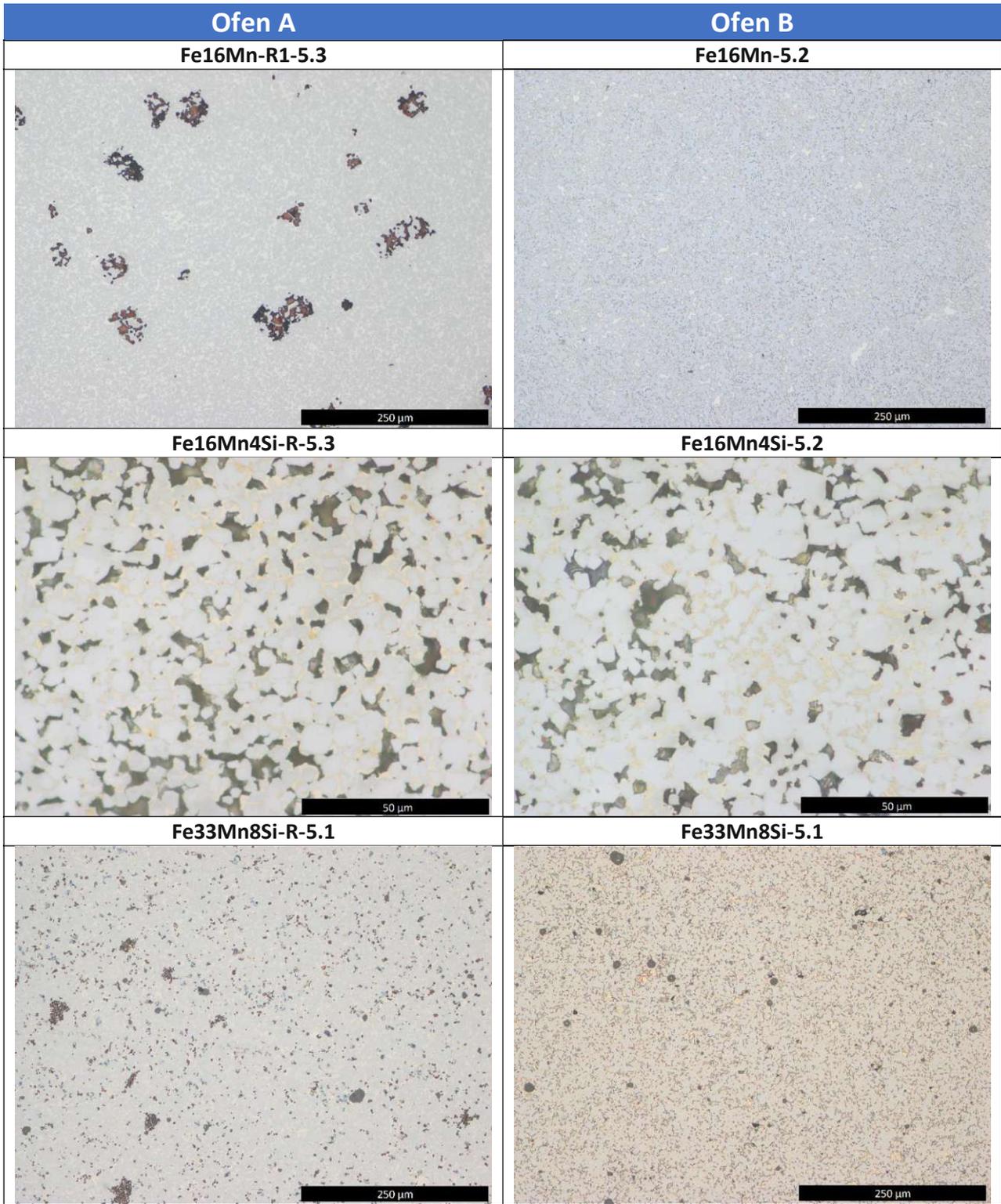


Abbildung 47: Vergleich von ausgewählten Proben aus Ofen A und Ofen B.

5.6. Beurteilung der Sintertemperatur

Die gewählte Sintertemperatur ist von großer Bedeutung bei der Herstellung der Hartmetallproben. Diese muss zumindest hoch genug sein, um die Binderphase vollständig zu schmelzen, um ein dicht gesintertes Produkt zu erhalten. In Tabelle 13 im Appendix III sind die Peakmaximumtemperaturen der Proben während der Aufheizphase bei der DTA-Messung zusammengefasst. Diese geben einen Hinweis darauf, wo der Schmelzbereich der Bindelegierung des Hartmetalls liegt. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Peakmaximumtemperaturen innerhalb der Probenreihen nicht signifikant, mit Ausnahme von Fe₁₆Mn-Reihe 2 und Fe₁₆Mn₁Si-Reihe 1. Hier ist auch in den jeweiligen DTA-Kurven ein abweichender Verlauf bei der kohlenstoffreichsten Probe zu beobachten. Der Schmelzbereich scheint bei Fe₁₆Mn-R1-5.3 bereits deutlich früher zu beginnen bzw. in Fe₁₆Mn₁Si-R1-5.3 generell zu niedrigeren Temperaturen verschoben zu sein. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das System rechts des Kohlenstofffensters liegt. In allen Fällen scheint jedoch der Schmelzbereich unter der Sintertemperatur zu liegen. Es ist jedoch förderlich, wenn die Sintertemperatur den Schmelzbereich der Binderphase um ein gewisses Maß übersteigt. Dies fördert die Benetzung der WC-Körner, verbessert die Verteilung der Flüssigphase und auch die Kohlenstoffaktivität in der Schmelze. Letzter Punkt ist für die Reduktion der vorhandenen Oxide von Bedeutung. In Kapitel 5.5.2 wurde gezeigt, dass der Oxidgehalt in den Proben mit dem Kohlenstoffgehalt korreliert. Dies kann eventuell darauf zurückzuführen sein, dass bei höherem Kohlenstoffgehalt der Schmelzpunkt erniedrigt wird, und somit die Kohlenstoffaktivität steigt. Dadurch könnte die Reduktion der Oxide erleichtert werden. Eventuell ist es notwendig die Sintertemperatur an den Kohlenstoffgehalt der Probe anzupassen, um den Oxidgehalt auf ein Minimum zu reduzieren. Genauer gesagt müsste bei niedrigerem Kohlenstoffgehalt eine höhere Sintertemperatur gewählt werden. Für die Probenreihen mit ≤1wt% Si reichte es allerdings aus, auf einen Deckel während des Sinterns zu verzichten, um den Oxidgehalt zu reduzieren.

Die Stabilität der vorhandenen Oxide ist ebenfalls ausschlaggebend dafür, wie hoch die Sintertemperatur gewählt werden muss. Die Probenreihe des Systems Fe₁₆Mn₁Si, die bei 1380°C gesintert wurde, zeigt keine größeren Oxide im Gefüge. Die Probenreihe, die bei 1300°C gesintert wurde, beinhaltet jedoch eine große Anzahl an Oxiden. Neben dem bereits diskutierten Einfluss des Deckels, könnte auch die Sintertemperatur maßgeblichen Einfluss darauf gehabt haben. Je stabiler die präsenten Oxide desto höher muss die Sintertemperatur gewählt werden, um diese zu reduzieren. In Kapitel 5.5.2 wurde bereits anhand des internen Getter-Effekts erklärt, dass die Oxide der sauerstoffaffinen Elemente Mn und Si sehr stabil sind. Auch im Gefüge der untersuchten Proben zeigt sich, dass die Proben mit dem höchsten Mn bzw. Si-Gehalt auch den höchsten Oxidgehalt hatten. Bei diesen reichte es nicht aus, auf die Verwendung eines Deckels während der Sinterung zu verzichten. Ein weiterer Aspekt für die Beurteilung der Sintertemperatur ist das vollständige Aufschmelzen der eingesetzten Pulver. In Kapitel 5.1.3 wurde bereits darauf eingegangen, dass im System Fe₁₆Mn₁Si bei einer Sintertemperatur von 1300°C im XRD Reflexe einer BCC-Phase detektiert wurden. Bei einer Sintertemperatur von 1380°C wurde bei nominell chemisch identen Proben keine BCC Phase detektiert. Das könnte darauf hindeuten, dass bei 1300°C das siliziumhaltige vorlegierte Pulver „MA1“ nicht vollständig aufgeschmolzen wurde. Dies würde folglich auch für die anderen siliziumhaltigen Systeme gelten. Im Gegensatz zu den anderen Probenreihen wurden bei einem Gehalt von >1wt% Si teilweise große Mengen an zusätzlichen Phasen – neben WC und FCC – nachgewiesen, bei denen es sich teilweise vermutlich um Silizide (M₅Si₃) handelt, die auch im vorlegierten Pulver präsent sind. Eventuell werden erhöhte Sintertemperaturen benötigt, um diese Silizide aufzulösen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gewählte Sintertemperatur von 1300°C zumindest für die Herstellung der siliziumfreien Proben ausreichend war. Die Möglichkeit besteht, dass jene Proben, die mit dem vorlegierten Pulver „MA1“ produziert wurden, eine höhere Sintertemperatur benötigen, um

eben jenes vollständig aufzuschmelzen. Um möglichst oxidfreie Proben zu erhalten, ist es vermutlich ebenfalls förderlich, die Sinter Temperatur zu erhöhen, wenn mit Bindelegierungen gearbeitet wird, die einen hohen Anteil an Mangan und Silizium beinhalten. Um MnO zu reduzieren sind nach [15] beispielsweise Temperaturen von 1373°C notwendig und zur Reduktion von SiO₂ sogar noch höhere. Dies würde jedoch den Vorteil des niedrigen Schmelzpunkts von FeMn-Legierungen nichtig machen und das Risiko von Manganverlust weiter erhöhen.

6. Schlussfolgerung

- Die Phasenanalyse hat ergeben, dass bei den siliziumfreien Probenreihen eine rein austenitische Bindelegierung erhalten wurde.
- Der von Thermo-Calc vorhergesagte Roofing-Effekt konnte bestätigt werden. Die entstandenen metastabilen η -Karbide konnten jedoch nicht mittels Wärmebehandlung wieder vollständig aufgelöst werden.
- Es konnte gezeigt werden, dass in den untersuchten Bindersystemen bei Kohlenstoffüberangebot nicht Graphit ausgeschieden wird, sondern Zementit gebildet wird.
- Weil für das Bindersystem Fe16Mn Proben erhalten wurden, die sowohl η -Karbide als auch Zementit enthielten, liegt der Schluss nahe, dass kein effektives Kohlenstofffenster existiert, da es vollständig überdeckt ist. Das Zweiphasengebiet wäre damit nicht erreichbar.
- Die Versuche mit dem Abschreckdilatometer zeigen, dass durch schnellere Abkühlraten die η -Karbiddbildung durch den Roofing-Effekt unter Umständen verhindert werden kann. Jedoch scheint dadurch die Gefahr der Zementitbildung erhöht.
- Auch bei Zugabe von 1wt% Silizium konnte keine zweiphasige Probe erhalten werden. Das Kohlenstofffenster scheint auch in diesem Bindersystem vollständig überdeckt zu sein, weil in der kohlenstoffreichsten Probe η -Karbiden und Zementit nachgewiesen wurden.
- Bei größeren Anteilen an Silizium von 4 bzw. 8wt% werden zusätzliche Phasen gebildet, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Zumindest im System Fe16Mn4Si handelt es sich dabei wahrscheinlich um Silizide der Form M_5Si_3 . Für Fe33Mn8Si konnte jedoch festgestellt werden, dass diese Phase(n) zu einer erhöhten Härte des Werkstoffs führt.
- Es konnte gezeigt werden, dass der Manganverlust durch Verwendung eines vorlegierten Pulvers und Sintern unter Atmosphärendruck auf ca. 15wt% beschränkt werden kann und dass an der Oberfläche der Probe der Verlust deutlicher merkbarer ist als im Kern.
- Der Oxidgehalt in der gesinterten Probe konnte durch Verwendung eines vorlegierten Pulvers und einem Halteschritt bei 800°C in reduzierender Atmosphäre minimiert werden. Die Experimente zeigen, dass ein kontinuierlicher Austausch der Sinteratmosphäre jedoch unabdingbar ist. Mit steigendem Gehalt der sauerstoffaffinen Elemente Mangan und Silizium wird auch der Anteil an Oxiden im gesinterten Hartmetall größer.
- Weiters liegt der Verdacht nahe, dass der Grad an Decarburisierung mit steigendem Gehalt an vorlegiertem Pulver, das die sauerstoffaffinen Elemente Si und Mn beinhaltet, steigt.
- Die DTA-Messungen haben gezeigt, dass die Sintertemperatur mit 1300°C ausreichend hoch gewesen ist, um die Bindelegierung zu schmelzen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass sowohl zum vollständigen Aufschmelzen des vorlegierten Pulvers „MA1“, als auch zur Reduktion der besonders stabilen Mn- bzw. Si-Oxide höhere Temperaturen notwendig sind.
- Die CALPHAD-Methode lieferte eine gute Basis für die Experimente. Die Phasenanalyse in Bindersystemen mit $\leq 1\text{wt}\%$ Si ist in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen. Die zusätzliche Phase in Fe16Mn4Si wurden von Thermo-Calc jedoch nicht vorhergesagt. Weil die Phasen für Fe33Mn8Si nicht eindeutig identifiziert werden konnten, ist eine Beurteilung der Übereinstimmung nicht sinnvoll.

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Kolaska, Pulvermetallurgie der Hartmetalle, Hagen: FPM, 1992.
- [2] G. S. Upadhyaya, Cemented Tungsten Carbides, Kanpur: Noyes Publications, 1998.
- [3] T. Sailer, „Ultrafeinkörnige Hartmetalle mit Co-Binder und alternativen Bindersystemen,“ Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2002.
- [4] Kieffer und Benesovsky, Hartmetalle, Wien, New York: Springer, 1965.
- [5] G. V. Samsonov, Mechanical Properties of the Elements, New York: IFI Plenum, 1968.
- [6] J. Mirwald, Hartmetalle mit austenitischem Eisen-Nickel (50:50) Binder, TU Wien, 2016.
- [7] 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.
- [8] C. Liu, Alternative Binder Phases for WC Cemented Carbides, KTH, 2014.
- [9] L. Toller-Nordström, Insights into wear and deformation of alternative binder hardmetals, Uppsala University, 2019.
- [10] L. J. Prakash, „A note on WC-hardmetals with Fe-Mn binders,“ in *Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen und Systeme (Hartstoffe und Hartmetalle)*, Deutschland, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1983, pp. 69-75.
- [11] M. d. R. M. Colmenares, „Investigation of WC-FeMn(Si) sintered hard metal,“ Ruhr-Universität, Bochum, 2011.
- [12] C. Hanyaloglu, B. Aksakal und J. Bolton, „Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals,“ *Materials Characterization*, Nr. 47, pp. 315-322, 2001.
- [13] B. Wittmann, „Hardmetal based on alternative binders,“ TU Wien, 2002.
- [14] M. Tarraste, M. Kolnes, J. Kübarsepp, K. Juhani, M. Viljus und J. Külaviir, „Green WC-FeMn cemented carbides for industrial wear parts,“ in *Euro PM2020-Session 22: Alternative HM System part 2*, 2020.
- [15] R. Oro, C. Gierl-Mayer und H. Danninger, „Application of thermal analysis techniques to study the oxidation/reduction phenomena during sintering of steels containing oxygen-sensitive alloying elements,“ Springer, 2016.
- [16] Thermo-Calc Software, „CALPHAD-Methodology,“ [Online]. Available: <https://www.thermocalc.com/products-services/databases/the-calphad-methodology/>. [Zugriff am 27.12.2021].

- [17] W. D. Schubert, M. Fugger, B. Wittmann und R. Useldinger, „Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders,“ *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, pp. 110-123, 2015.
- [18] H. Danninger, C. Gierl-Mayer, M. Prokofyev, M.-C. Huemer, R. Oro, R. Hellein, A. Müller und G. Stetina, „Manganese - a promising element also in high alloy sintered steels,“ *Powder Metallurgy*, 2021.
- [19] R. Oro, M. Jalilizyaean, C. Gierl-Mayer und H. Danninger, „Effects of H₂ atmospheres on sintering of low alloy steels containing oxygen-sensitive masteralloys,“ *Int J Powder Metall.*, Nr. 53(3), pp. 31-40, 2017.
- [20] ASM International, Alloy Phase Diagrams, Ohio: ASM International, 1992.

Appendix I: Evaluierung der TCFE 9 Datenbank

Für diese Arbeit wurde die Datenbank TCFE 9 verwendet, da die verwendeten Bindelegierungen auf Eisenbasis beruhen. Diese Datenbank kann solche Systeme am zuverlässigsten beschreiben. Um die Richtigkeit der berechneten Phasendiagramme besser einschätzen zu können, wurde die Datenbank evaluiert. Dafür wurden die Phasendiagramme der binären Subsysteme berechnet und mit den entsprechenden verfügbaren Diagrammen aus der Literatur verglichen [20]. Genauer gesagt wurden die Koordinaten der charakteristischen Punkte wie zum Beispiel Eutektika und Peritektika in beiden Diagrammen verglichen und auf etwaige signifikante Abweichungen überprüft. Außerdem wurde eruiert, ob in beiden Diagrammen dieselben Phasen vorhergesagt werden. Die Diagramme wurden in den Tabellen auf Seite 121ff gegenübergestellt. Im Folgenden wird das wesentliche kurz zusammengefasst.

C-Fe

Zur Berechnung des binären Phasendiagramms von Eisen mit Kohlenstoff wurden die Phasen Graphit und Diamant vorher manuell abgelehnt. Dadurch erhält man das Phasendiagramm mit dem metastabilen Zementit. Wie von einer Datenbank für Stahl zu erwarten, weist dieses eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Diagramm aus der Literatur auf. Von allen Vergleichen sind hier die Abweichungen am geringsten. Im berechneten Phasendiagramm gibt es jedoch zwei Zweiphasenfelder links von der stöchiometrischen Zementit-Verbindung gemeinsam mit „FECN_CHI“ bzw. M₅C₂. In beiden Fällen handelt es sich um das bekannte Karbid Fe₅C₂. Diese Phase ist im Phasendiagramm aus der Literatur nicht angegeben. Das könnte jedoch durch Platzmangel passiert sein. Für die untersuchten Hartmetallproben sollte dieser Umstand jedoch keine Folgen haben, da der Kohlenstoff hauptsächlich im WC gebunden ist und im Binder nicht mit Kohlenstoffgehalten von über 6,7 wt% zu rechnen ist.

C-Mn

Auch für dieses binäre System zeigen die Ausschnitte der Phasendiagramme eine gute Übereinstimmung. Es gibt jedoch kleine Unterschiede. Laut Literatur geht die stöchiometrische Verbindung Mn₂₃C₆ beim Erhitzen direkt in die ε-Phase über. Thermo-Calc sagt jedoch voraus, dass ein

Peritektoid vorliegt in dem $Mn_{23}C_6$ zu ϵ -Phase + Zementit zerfällt. Erst bei weiterem Ansteigen der Temperatur wandelt sich der restliche Zementit ebenfalls in ϵ -Phase um. Erwähnenswert ist eventuell noch die Abweichung der Umwandlungstemperatur von α -Mn zu β -Mn. Diese liegt mit $707^\circ C$ im berechneten Phasendiagramm um $20^\circ C$ niedriger als in der Literatur ($727^\circ C$).

C-Si

Der Aufbau der beiden Diagramme ist zwar ähnlich, die genaue Lage der Phasenlinien unterscheiden sich jedoch. Während der Schmelzpunkt von SiC im Phasendiagramm aus der Literatur bei ca. $2545^\circ C$ liegen soll, berechnet Thermo-Calc diesen für $2823^\circ C$. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Schmelze, welche laut Thermo-Calc wesentlich geringer sein soll. Einerseits liegen die Temperaturen während der Sinterung weit unter den Temperaturen, bei denen die Phasendiagramme voneinander abweichen, andererseits könnte dies schon ein Hinweis sein, dass die Stabilität dieser Phasen in Thermo-Calc nicht ganz exakt eingeschätzt wird und so die Güte der Phasendiagramme höherer Ordnung beeinflusst.

C-W

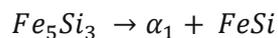
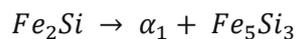
Auch hier liegen die Unterschiede in den Phasendiagrammen bei sehr erhöhten Temperaturen. Die Literatur gibt drei verschiedene Modifikationen für die β -Phase (W_2C) an, während Thermo-Calc hier keine Unterscheidungen macht. Abgesehen davon gibt es keine groben Abweichungen.

Fe-Mn

Das binäre System aus Eisen und Mangan scheint in guter Übereinstimmung mit der Literatur zu sein. Es gibt keine größeren Abweichungen in der Lage der charakteristischen Punkte und auch die Phasen stimmen miteinander überein. Das Eutektikum scheint in Thermo-Calc leicht zu niedrigeren Mn-Gehalten verschoben zu sein und die Phasenfelder von β - und α -Mn sind etwas breiter. Man sieht deutlich, dass Mn die Austenitphase (γ) im Eisen stabilisiert.

Fe-Si

Das nächste Phasendiagramm ist ein relativ komplexes. Es gibt sehr viele verschiedene Phasen und charakteristische Punkte. Auf den ersten Blick sind die Diagramme wieder relativ ähnlich. Es gibt jedoch einige nennenswerte Unterschiede. Thermo-Calc zeigt bei niedrigem Si-Gehalt ein relativ großes ferritisches Phasenfeld, das jedoch - im Gegensatz zur Literatur - nicht in etwaige Modifikationen unterteilt ist (αFe , α_1 und α_2). Dieses Phasenfeld ist außerdem um einige Prozentpunkte schmaler als die Literatur angibt. Auch die Lage einiger charakteristischer Punkte, wie z.B.



weichen in Thermo-Calc um ca. $-80^\circ C$, $-450^\circ C$ bzw. ca. $30^\circ C$ ab, um nur die deutlichsten zu nennen. Abgesehen davon sind die Phasenfelder von Fe_2Si und $FeSi_2_H$ streng stöchiometrisch, im Gegensatz zur Literatur.

Fe-W

Die Phasendiagramme sind vom Aufbau ähnlich. Es gibt jedoch einen großen Unterschied. ThermoCalc unterscheidet die zwei Phasen Fe₇W₆ und FeW nicht. Vielmehr scheint sich mit ansteigender Temperatur die Stöchiometrie zu ändern. Ebenso fehlt die Isotherme bei 1190°C, die im Phasendiagramm aus der Literatur eingezeichnet ist. Außerdem ist das Zweiphasengebiet aus Schmelze und W im berechneten Diagramm breiter.

Mn-Si

Ähnlich wie das binäre System mit Eisen und Silizium ist auch jenes mit Mangan und Silizium relativ komplex. Es gibt viele stöchiometrische Verbindungen und dementsprechend auch einige charakteristische Punkte. Die Unterschiede zwischen dem berechneten Diagramm und dem aus der Literatur sind vor allem in dem Bereich zu finden, mit geringeren Massenprozent an Silizium. Sowohl die R- als auch die v-Phase sind in der Literatur nicht streng stöchiometrisch, sondern weisen eine gewisse Breite auf. In der Literatur wird zwischen α - und β -Mn₃Si unterschieden, während ThermoCalc diese als eine Phase auffasst. Weiters ist die metastabile Phase Mn₅Si₂ im rechten Diagramm nicht zu finden.

Mn-W

Von diesem binären System konnte leider kein Phasendiagramm gefunden werden.

Si-W

Die zwei Phasendiagramme ähneln sich nur grob. Das Eutektikum bei niedrigem W-Gehalt ist im berechneten Phasendiagramm stark nach rechts verschoben. Die Unterschiede bei hohem W-Gehalt sind noch gravierender. Der Schmelzpunkt von Si₂W liegt um ganze 200°C niedriger als die Literatur angibt. Die Phase Si₃W₅ existiert im berechneten Phasendiagramm überhaupt nicht. Damit ist es auch schwierig das zweite Eutektikum einzuordnen.

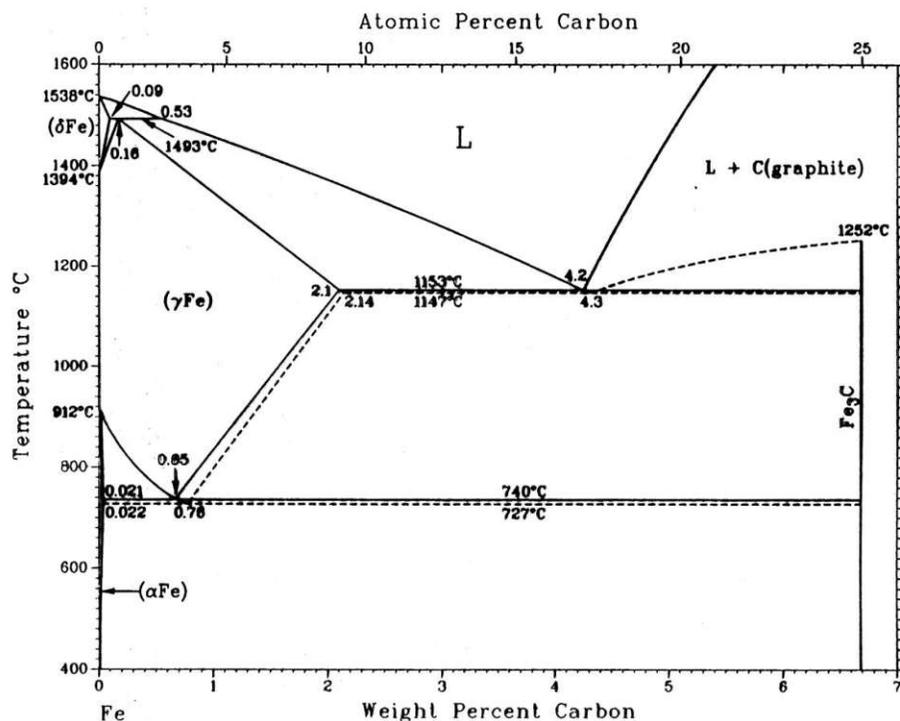
Fazit:

Für das Hartmetall mit Fe-Mn Binder scheint die verwendete TCFE9 Datenbank sehr gut geeignet zu sein. Die berechneten binären Subsysteme zeigen kaum Abweichungen (C-Fe, Fe-Mn), nur geringe Abweichungen (C-Mn) oder vermutlich nicht relevante Abweichungen (C-W). Auch für das binäre System Fe-W sind die Unterschiede vermutlich nicht relevant, da der Großteil des Wolframs im Hartmetall als WC gebunden ist und die Diagramme bei geringeren W-Gehalten eine gute Übereinstimmung zeigen. Für das binäre Subsystem Mn-W kann leider keine Aussage gemacht werden.

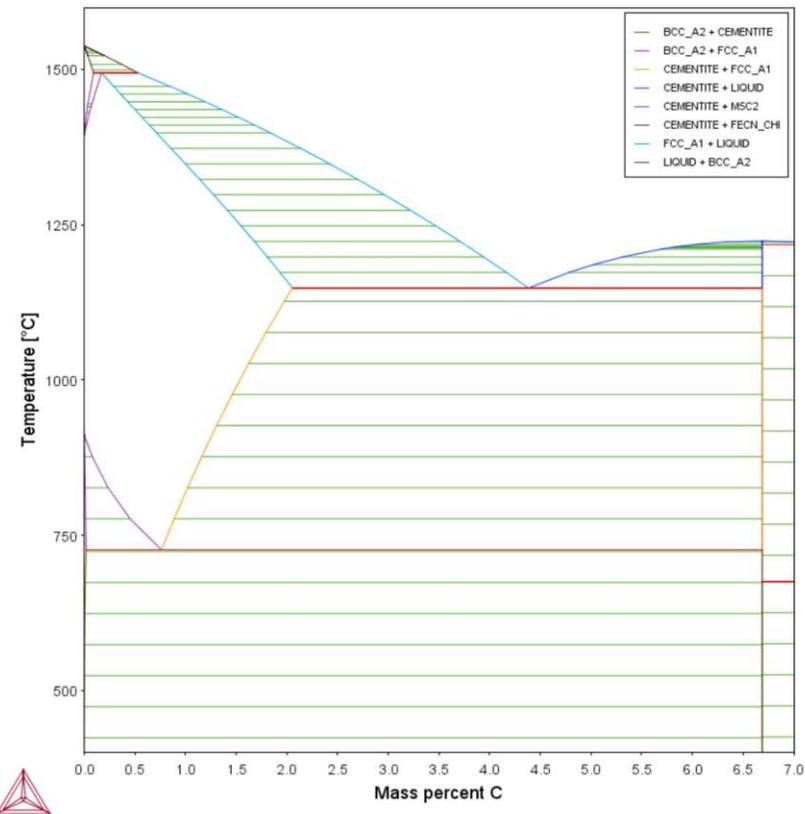
Die Abweichungen in fast allen binären Subsystemen mit Silizium als beteiligtes Element legen den Schluss nahe, dass für das Legierungssystem Fe-Mn-Si als Binder die berechneten Phasendiagramme mit mehr Vorsicht zu genießen sind. Die Unterschiede im Subsystem C-Si wiegen dabei wahrscheinlich weniger schwer, weil diese bei sehr höheren Temperaturen liegen als die Abweichungen in den komplexen Systemen Fe-Si und Mn-Si. Vor allem da diese noch dazu bei niedrigerem Siliziumgehalt (<10wt%) liegen und in den untersuchten Systemen ebenfalls nur geringe Mengen Silizium verwendet werden. Das System Si-W ist eher simpel, aber auch hier sind größere Abweichungen von der Literatur erkennbar.

C-Fe

Literatur



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9 (GRAPHITE und DIAMOND_FCC_A4 abgelehnt)

Identifizierung der Phasen:

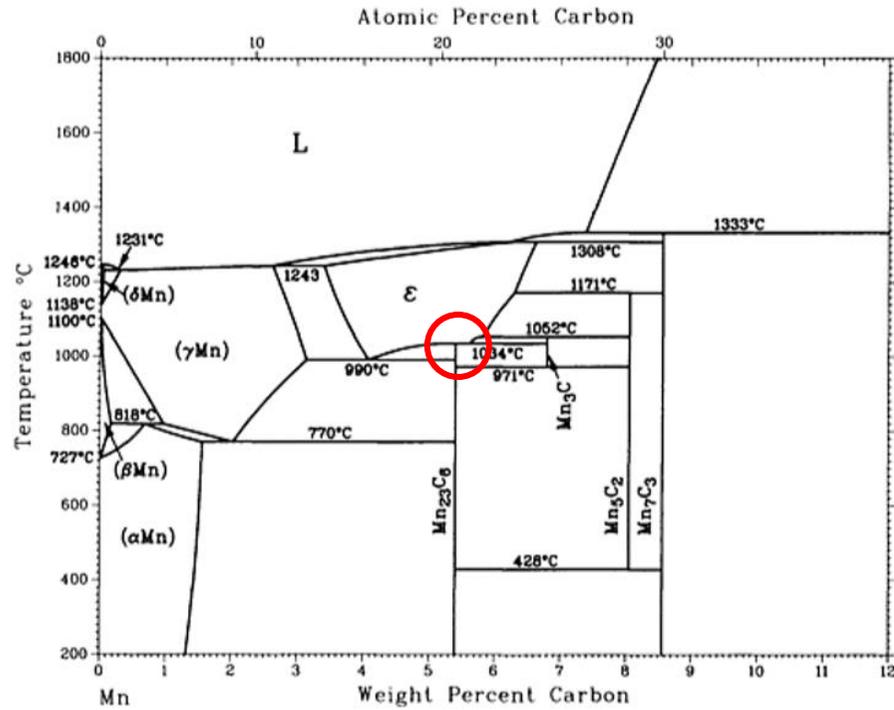
Literatur	αFe	γFe	δFe	Fe ₃ C	L	-	-
TCFE9	BCC_A2	FCC_A1	BCC_A2	CEMENTITE	LIQUID	M5C2	FECN_CHI

Kommentare:

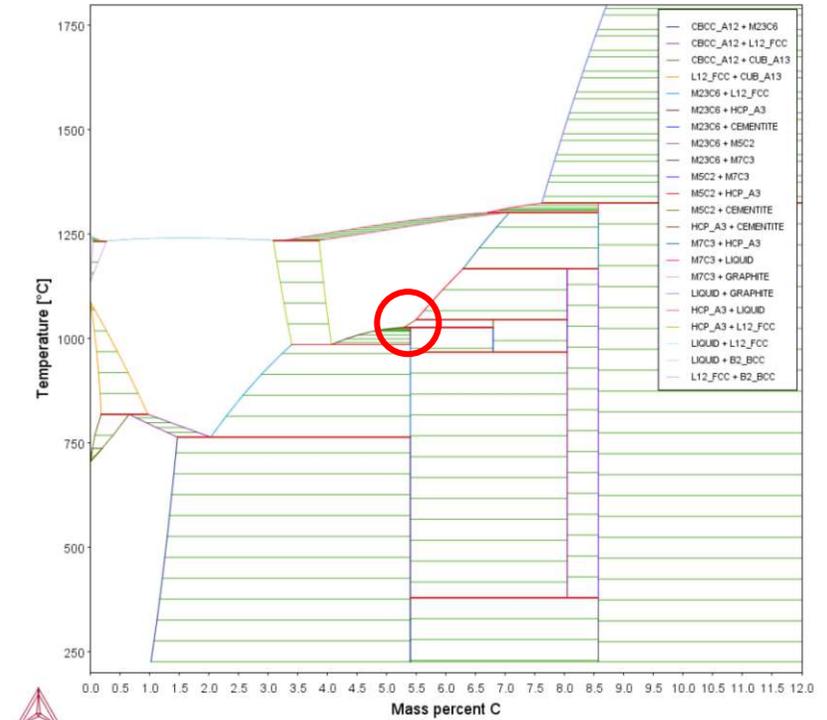
Keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Phasendiagrammen.

C-Mn

Literatur



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

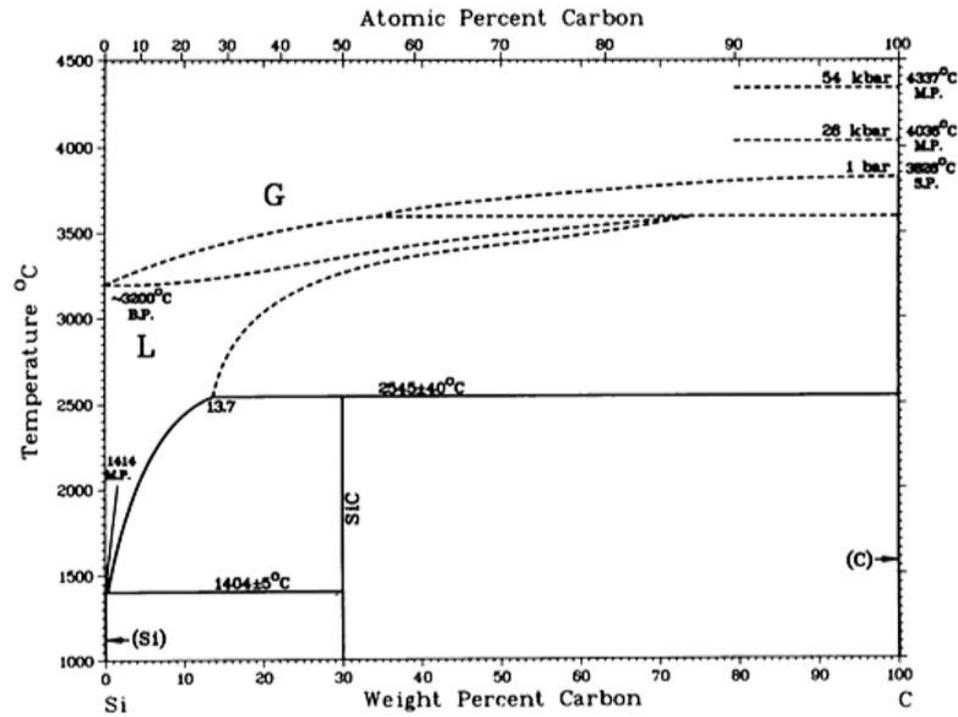
Literatur	αMn	βMn	γMn	δMn	εMn	L	Mn ₂₃ C ₆	Mn ₃ C	Mn ₅ C ₂	Mn ₇ C ₃	-
TCFE9	CBCC_A12	CUB_A13	L12_FCC	BCC_A2	HCP_A3	Liquid	M23C6	CEMENTITE	M5C2	M7C3	GRAPHITE

Kommentare:

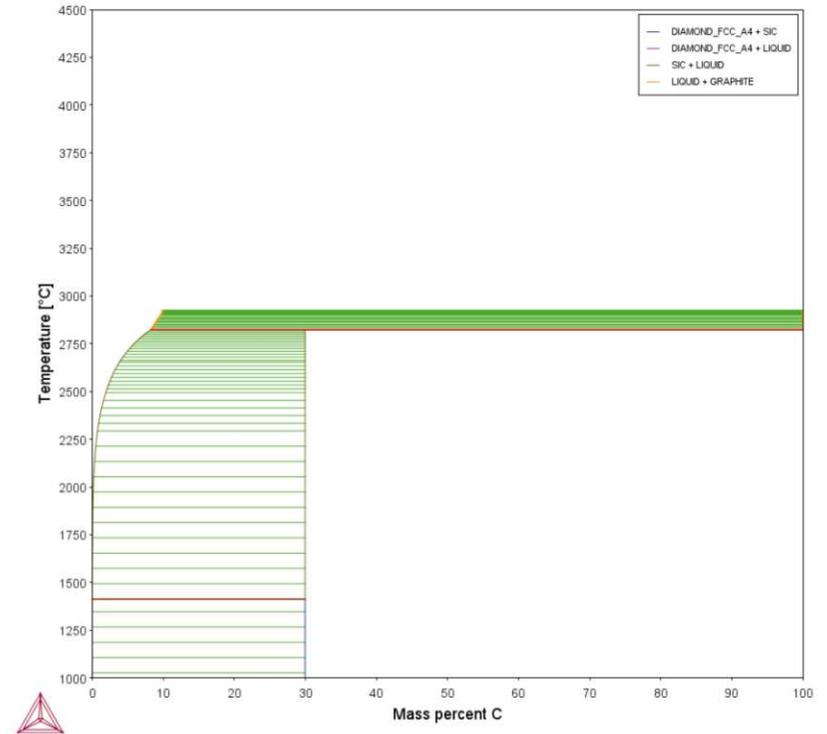
Die Phasendiagramme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Es gibt jedoch einen Unterschied im Bereich von 1000°C und 5,5% C, welcher mit einem roten Kreis markiert wurde. Laut Literatur geht die stöchiometrische Verbindung Mn₂₃C₆ beim Erhitzen direkt in die ε-Phase über. Thermo-Calc sagt jedoch voraus, dass ein Peritektoid vorliegt in dem Mn₂₃C₆ zu ε-Phase + Zementit zerfällt. Erst bei weiterem Ansteigen der Temperatur wandelt sich der restliche Zementit ebenfalls in ε-Phase um. Abgesehen davon sind jedoch keine größeren Unterschiede erkennbar.

C-Si

Literatur



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

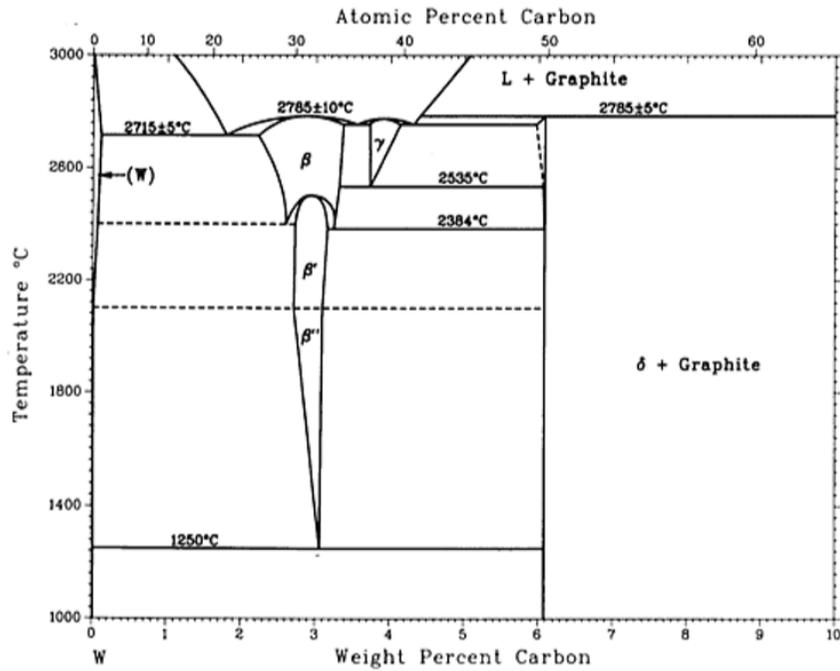
Literatur	Si	SiC	C	L
TCFE9	DIAMOND_FCC_A4	SiC	GRAPHITE	LIQUID

Kommentare:

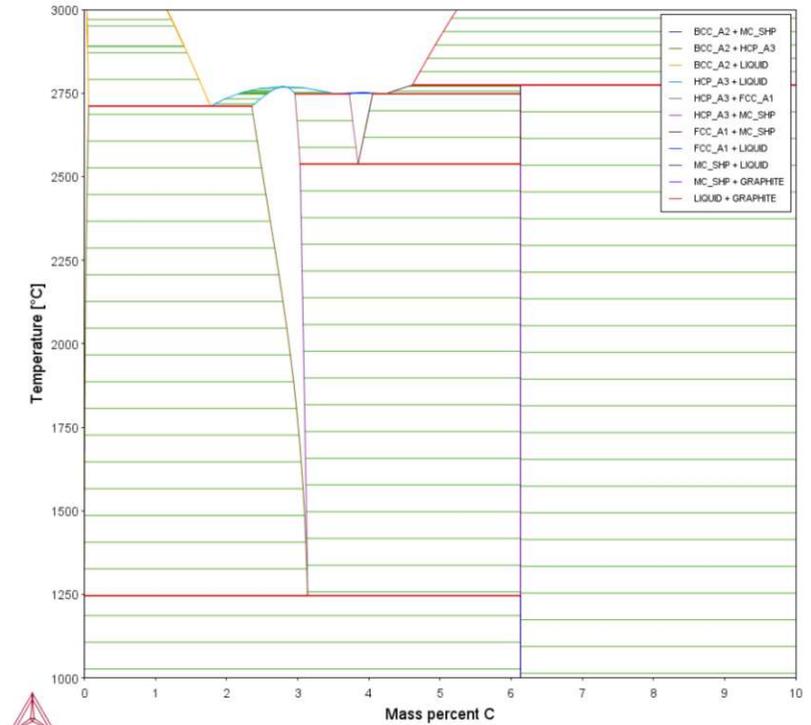
Die Phasendiagramme sind sich in ihrem Aufbau ähnlich. Die genaue Lage der Phasenlinien unterscheidet sich jedoch. In dem Phasendiagramm, das mit Hilfe von Thermo-Calc berechnet wurde, ist die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Schmelze wesentlich geringer. Außerdem liegt der Schmelzpunkt von SiC um über 200°C höher als in dem Phasendiagramm aus der Literatur.

C-W

Literatur



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

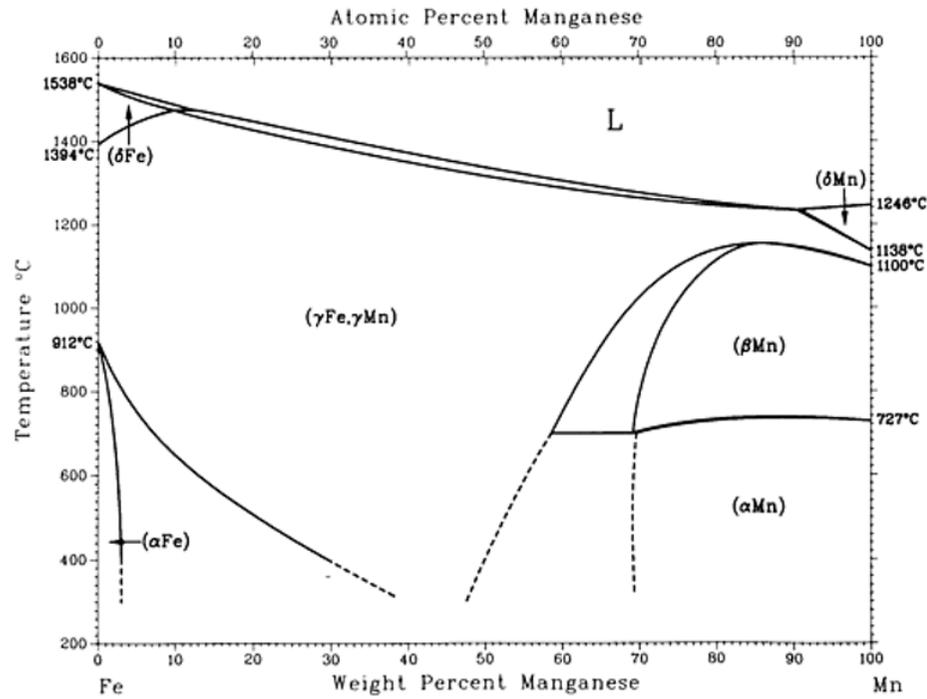
Literatur	W	$\beta/\beta'/\beta''$ (W_2C)	γ ($WC_{(1-x)}$)	δ (WC)	Graphite	L
TCFE9	BCC_A2	HCP_A3	FCC_A1	MC_SHP	GRAPHITE	Liquid

Kommentare:

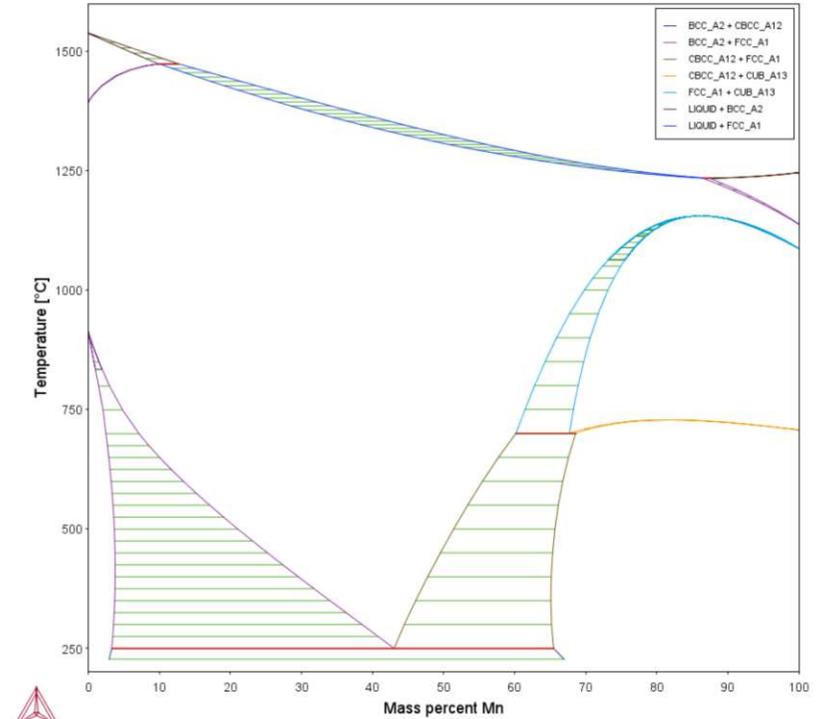
Obwohl die Phasendiagramme vom Aufbau ähnlich sind, gibt es einen markanten Unterschied. Während in der Literatur 3 verschiedene Modifikationen der β -Phase beschrieben werden, zeigt Thermo-Calc lediglich ein einziges größeres Phasenfeld an. Da dies jedoch nur sehr hohe Temperaturen betrifft, kann abgenommen werden, dass dieser Unterschied nicht relevant für die Güte der Berechnung der Phasendiagramme in Thermo-Calc ist.

Fe-Mn

Literatur



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

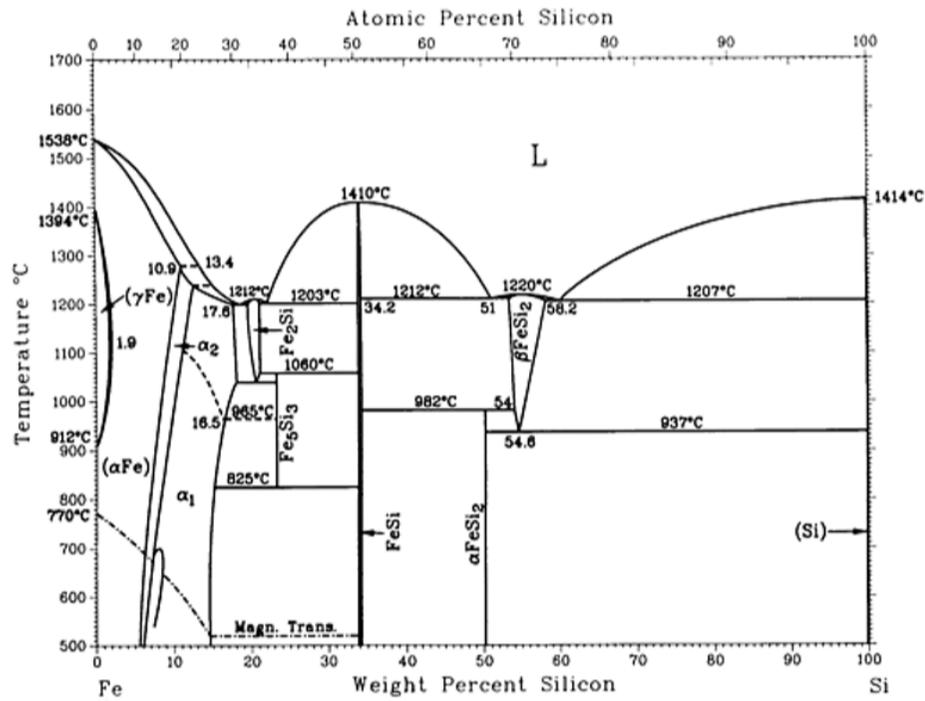
Literatur	αFe	γFe,γMn	δFe	αMn	βMn	δMn	L
TCFE9	BCC_A2	FCC_A1	BCC_A2	CBCC_A12	CUB_A13	BCC_A2	LIQUID

Kommentare:

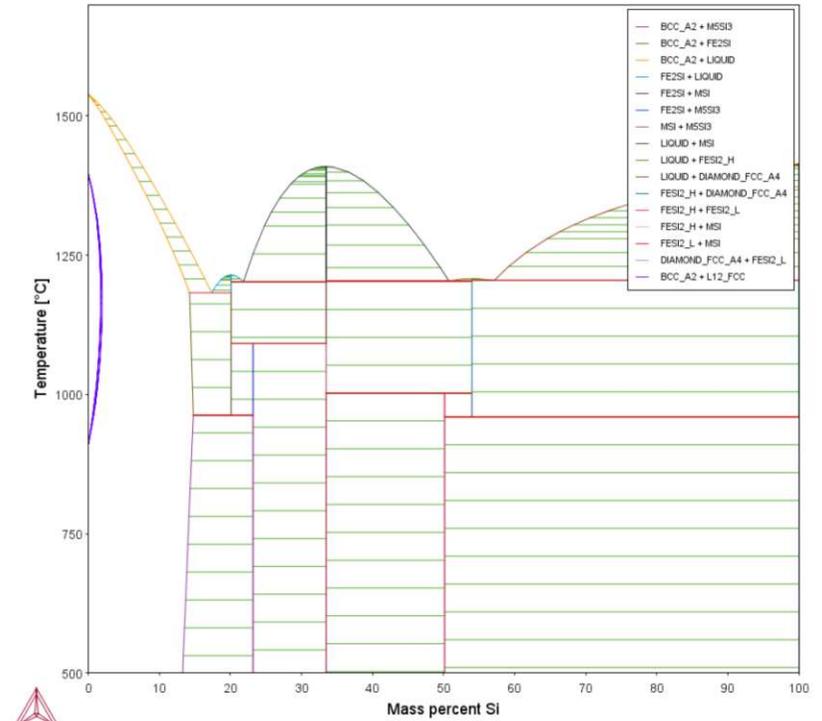
Abgesehen davon, dass das 2-Phasengebiet zwischen γ und δ Phase im berechneten Phasendiagramm etwas breiter ist, gibt es keine wesentlichen Unterschiede in den binären Phasendiagrammen Fe-Mn.

Fe-Si

Literatur [20]



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

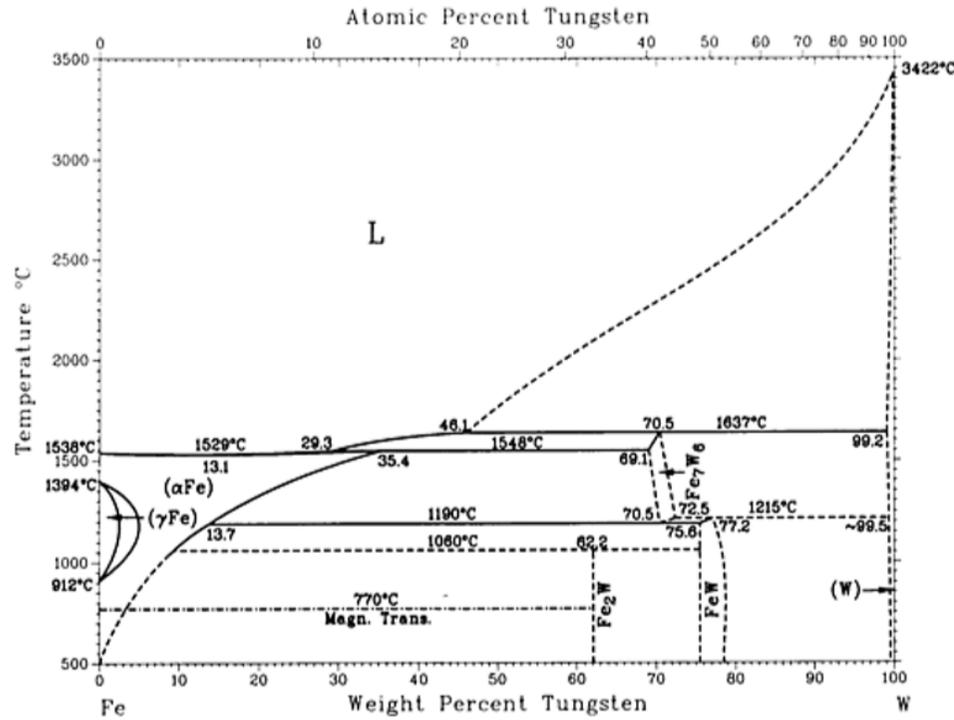
Literatur	α Fe	α_1	α_2	γ Fe	Fe ₂ Si	Fe ₅ Si ₃	FeSi	α FeSi ₂	β FeSi ₂	Si	L
TCFE9	L12_FCC	-	-	FCC_A1	FE2SI	M5SI3	MSI	FESI2_L	FESI2_H	DIAMOND_FCC_A4	LIQUID

Kommentare:

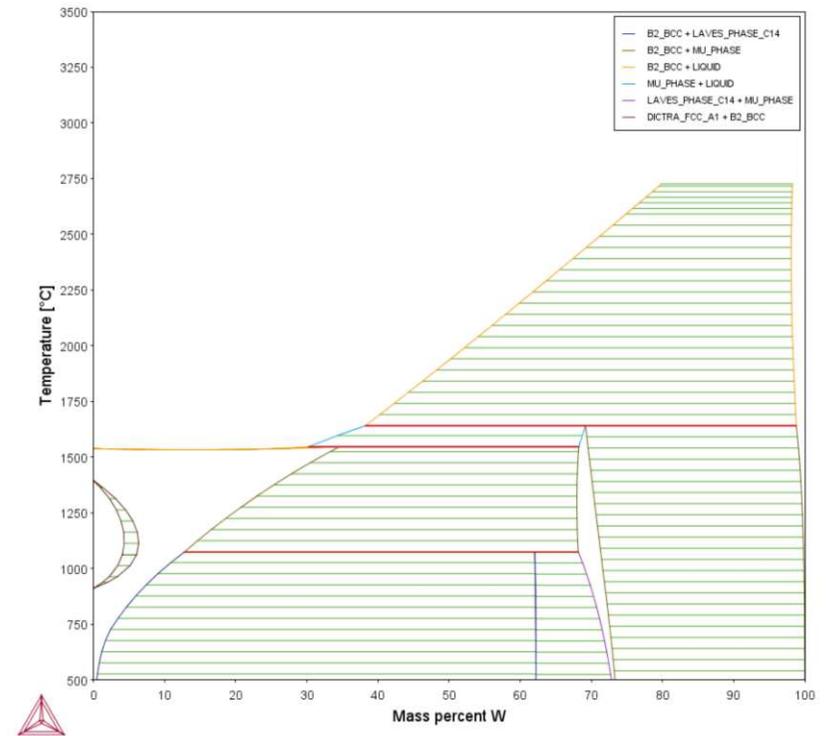
Die Ähnlichkeit der zwei Phasendiagramme ist hier ebenfalls gegeben. Jedoch gibt es gravierende Unterschiede bei niedrigem Si-Gehalt. Thermo-Calc zeigt hier ein relativ großes ferritisches Phasenfeld, das jedoch - im Gegensatz zur Literatur - nicht in etwaige Modifikationen unterteilt ist (α Fe, α_1 und α_2). Dieses Phasenfeld ist außerdem um einige Prozentpunkte breiter als die Literatur angibt. Auch die Lage einiger charakteristischer Punkte, wie die Eutektoide von Fe₂Si und Fe₅Si₃ weichen in Thermo-Calc um ca. +100°C bzw. ca. -50°C ab. Abgesehen davon sind die Phasenfelder von Fe₂Si und FESI₂_H streng stöchiometrisch, im Gegensatz zur Literatur.

Fe-W

Literatur [20]



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

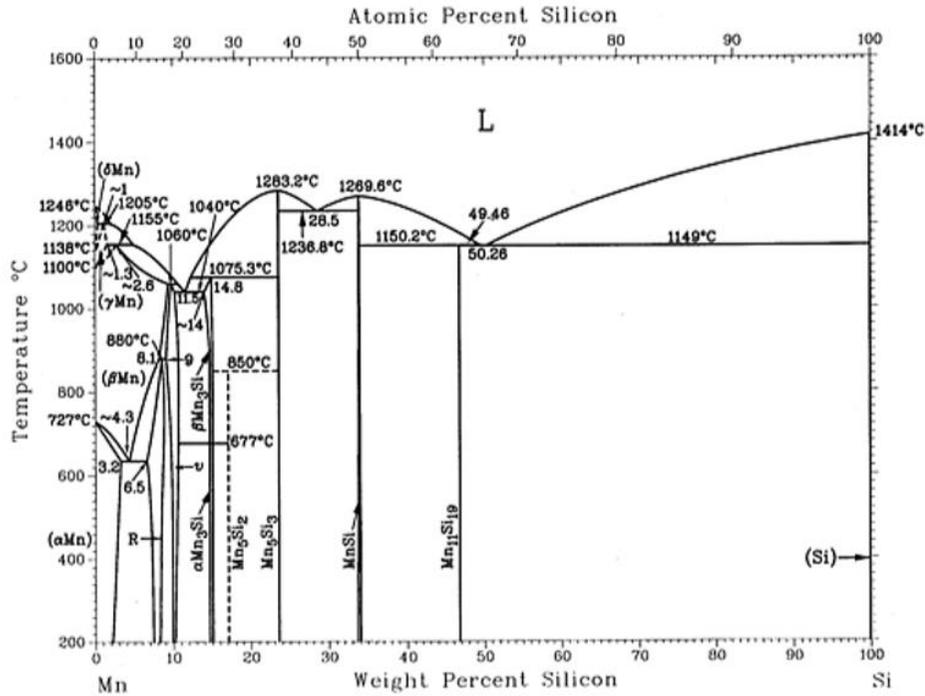
Literatur	α Fe	γ Fe	Fe ₂ W	Fe ₇ W ₆	FeW	W	L			
TCFE9	B2_BCC	DICTRA_FCCA1	LAVES_PHASE_C14	MU_Phase		B2_BCC	LIQUID			

Kommentare:

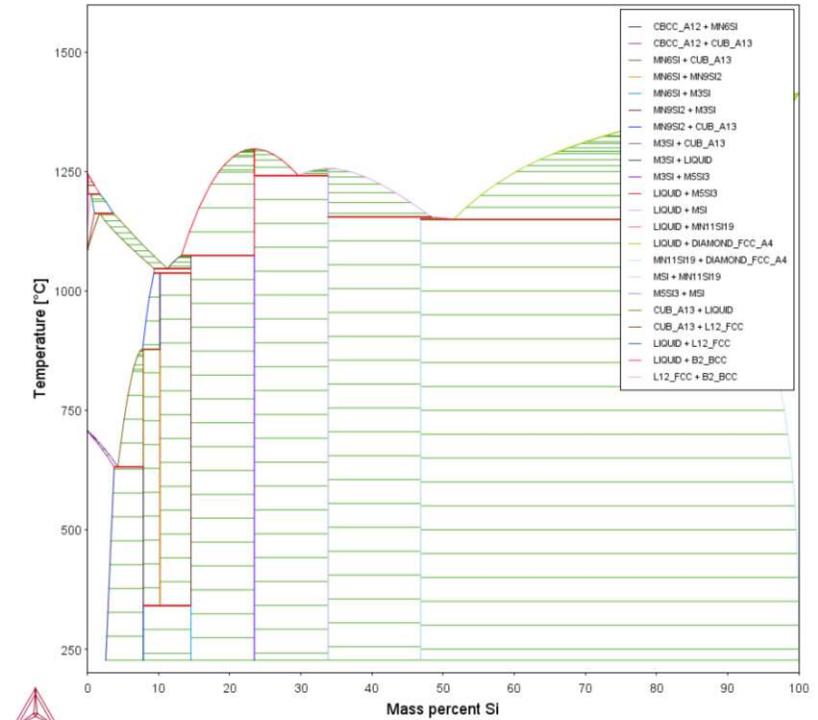
Die Phasendiagramme sind sehr ähnlich. Es gibt jedoch einen großen Unterschied. Thermo-Calc unterscheidet die zwei Phasen Fe₇W₆ und FeW nicht. Vielmehr scheint sich mit ansteigender Temperatur die Stöchiometrie zu ändern. Ebenso fehlt die Isotherme bei 1190°C, die im linken Phasendiagramm eingezeichnet ist. Außerdem ist das Zweiphasengebiet aus Schmelze und W etwas schmaler.

Mn-Si

Literatur [20]



Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

Literatur	α Mn	β Mn	γ Mn	δ Mn	R	ν	α Mn ₃ Si	β Mn ₃ Si	Mn ₅ Si ₂	Mn ₅ Si ₃	MnSi	Mn ₁₁ Si ₁₉	Si	L
TCFE9	CBCC_A12	CUB_A13	L12_FCC	B2_BCC	MN6SI	MN9SI2		M3SI	-	M5SI3	MSI	MN11SI9	DIAMOND_FCC_A4	LIQUID

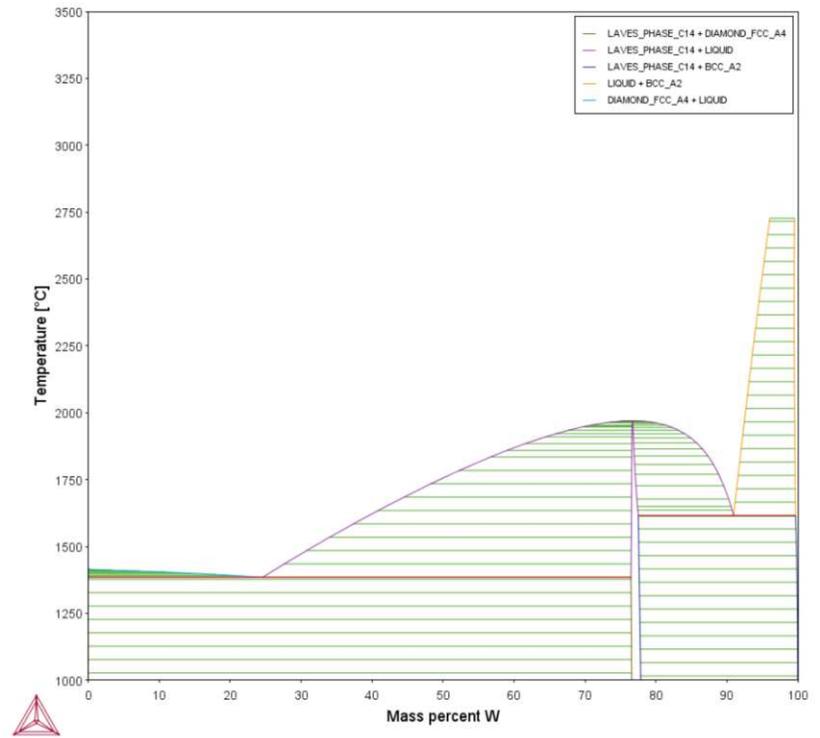
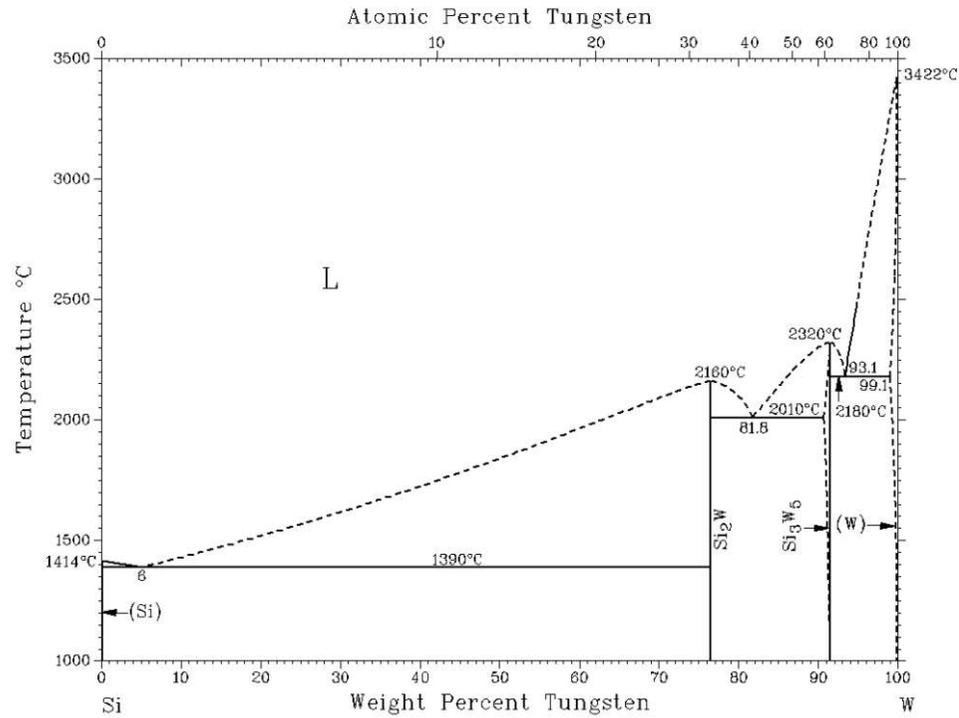
Kommentare:

Die Unterschiede der Phasendiagramme sind alle bei geringeren Siliziumgehalten zu finden. Sowohl die R- als auch die ν -Phase sind in der Literatur nicht streng stöchiometrisch, sondern weisen im Gegensatz zum in Thermo-Calc errechneten Phasendiagramm eine gewisse Breite auf. Weiters ist die metastabile Phase Mn₅Si₂ im rechten Diagramm nicht zu finden.

Si-W

Literatur [20]

Thermo-Calc



Thermo-Calc Datenbank: TCFE9

Identifizierung der Phasen

Literatur	Si	Si ₂ W	Si ₃ W ₅	W	L
TCFE9	DIAMOND_FCC_A4	LAVES_PHASE_C14	-	BCC_A2	LIQUID

Kommentare:

Die zwei Phasendiagramme ähneln sich nur grob. Das Eutektikum bei niedrigem W-Gehalt ist im rechten Phasendiagramm stark nach links verschoben. Der Schmelzpunkt von Si₂W liegt bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die Phase Si₃W₅ existiert im berechneten Phasendiagramm überhaupt nicht.

Weitere Phasendiagramme

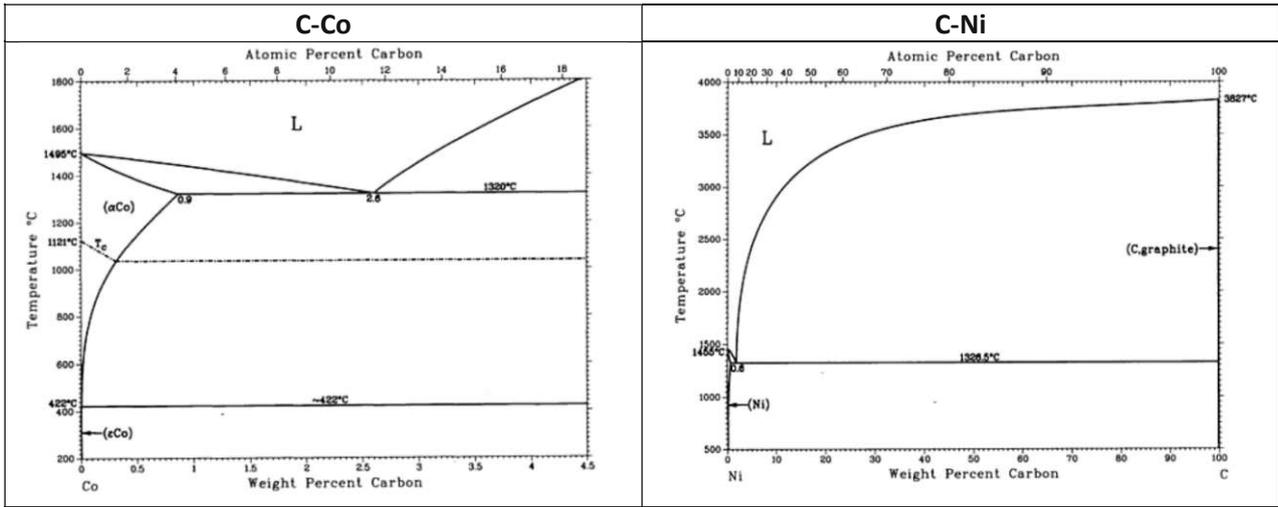


Abbildung 48: Binäre Phasendiagramme der Systeme C-Co und C-Ni [20].

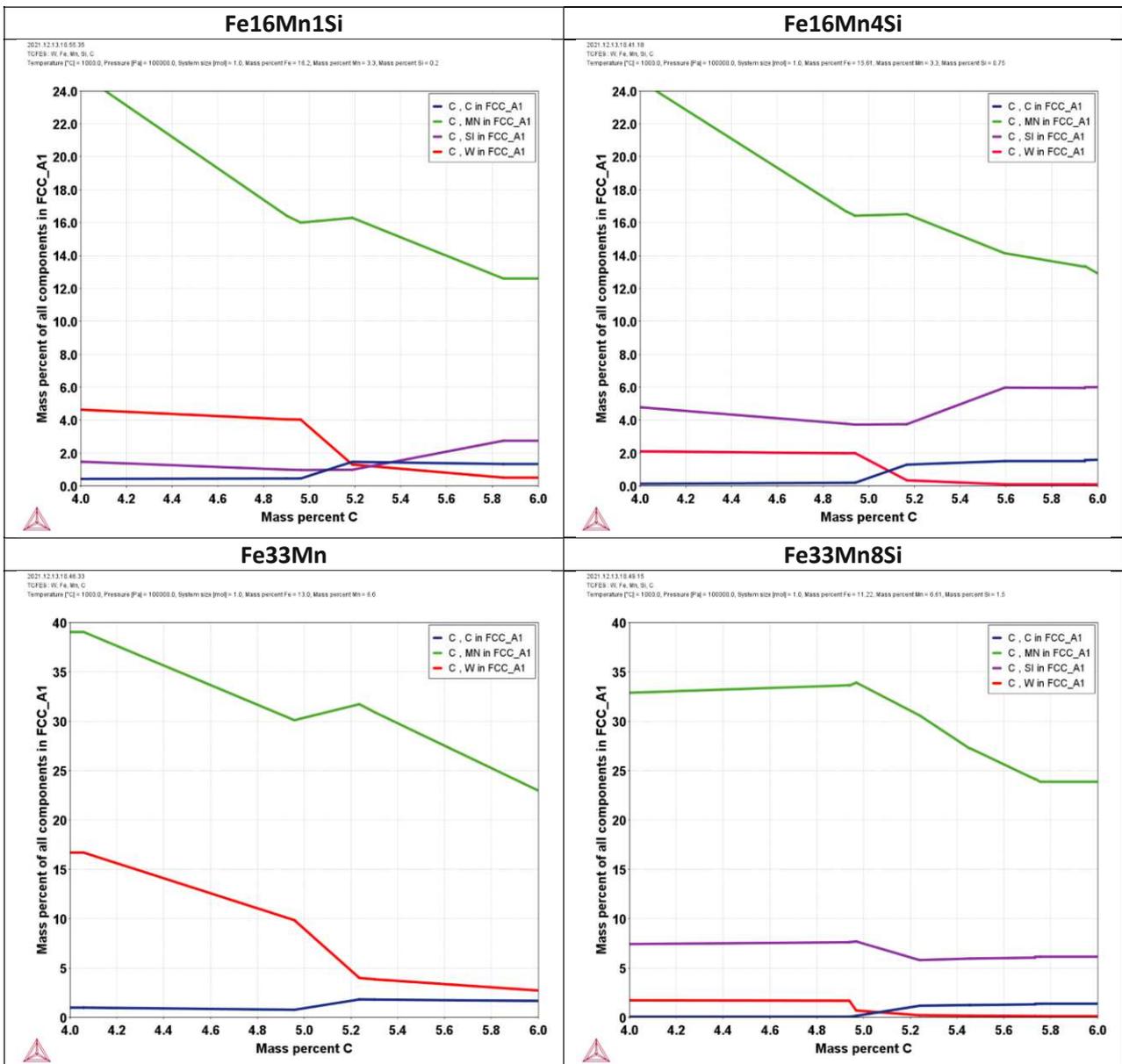


Abbildung 49: Elementzusammensetzung der Binderphase bei 1000°C in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts für die jeweiligen Bindelegierungen und 80% WC.

Appendix II: Einwaagen für die hergestellten Proben

Tabelle 12: Einwaagen sämtlicher Pulvermischungen aus denen die Proben hergestellt wurden. Fe16Mn-Reihe 3 wurde aus Reihe 2 erhalten.

	Einwaage [g]						
	WC	MA1	MA2	Fe	Mn	W	C
Fe16Mn-R1-4.8	14,608		1,246	2,767		1,389	
Fe16Mn-R1-5.0	15,275		1,250	2,771		0,736	
Fe16Mn-R1-5.1	15,587		1,249	2,762		0,409	
Fe16Mn-R1-5.3	15,984		1,248	2,756			0,017
Fe16Mn-R2-4.6	13,958		1,246	2,752		2,043	
Fe16Mn-R2-5.1	15,925		1,272	2,813		0,419	
Fe16Mn-R2-5.3	16,370		1,276	2,828		0,016	
Fe16Mn-R2-5.6	15,922		1,247	2,756			0,080
Fe16Mn-5.2	16,519		1,245	2,891			
Fe16Mn1Si-R1-4.8	14,530	0,530	0,912	2,557		1,464	
Fe16Mn1Si-R1-5.0	15,185	0,534	0,917	2,551		0,814	
Fe16Mn1Si-R1-5.1	16,798	0,574	0,989	2,764		0,524	
Fe16Mn1Si-R1-5.3	15,987	0,533	0,913	2,554			0,011
Fe16Mn1Si-R2-4.8	14,533	0,532	0,914	2,551		1,466	
Fe16Mn1Si-R2-5.0	15,187	0,532	0,913	2,554		0,813	
Fe16Mn1Si-R2-5.1	15,514	0,536	0,914	2,545		0,488	
Fe16Mn1Si-R2-5.3	15,990	0,535	0,913	2,553			0,011
Fe16Mn1Si-5.3	15,96	0,81		2,85	0,399		0,040
Fe16Mn4Si-R-4.8	14,249	2,048		2,043		1,664	
Fe16Mn4Si-R-5.0	14,898	2,042		2,043		1,016	
Fe16Mn4Si-R-5.1	15,224	2,043		2,042		0,690	
Fe16Mn4Si-R-5.3	15,878	2,040		2,042		0,040	
Fe16Mn4Si-5.4	16,004	2,001		2,080			
Fe16Mn4Si-5.2	15,502	1,999		2,012		0,498	
Fe33Mn-4.8	14,007		2,500	1,519		2,025	
Fe33Mn-5.0	14,644		2,485	1,506		1,357	
Fe33Mn-5.1	14,981		2,495	1,507		1,042	
Fe33Mn-5.3	15,626		2,491	1,505		0,370	
Fe33Mn8Si-R-4.8	13,422		4,000			2,577	
Fe33Mn8Si-R-5.0	14,071		3,998			1,926	
Fe33Mn8Si-R-5.1	14,402		4,003			1,605	
Fe33Mn8Si-R-5.3	15,054		4,001			0,945	
Fe33Mn8Si-5.3	14,900		4,007			1,100	
Fe33Mn8Si-5.1	14,565		4,045			1,618	

Appendix III: Peakmaximumtemperaturen der hergestellten Proben

Tabelle 13: Peakmaximumtemperaturen aus den DTA-Messungen während der Aufheizphase der untersuchten Proben

Binder	Peak- temperatur [°C]
Fe16Mn-R1-4.8	1261
Fe16Mn-R1-5.0	1263
Fe16Mn-R1-5.1	1264
Fe16Mn-R2-4.6	1262
Fe16Mn-R2-5.1	1267
Fe16Mn-R2-5.3	1268
Fe16Mn-R2-5.6	1242
Fe33Mn-4.8	1220
Fe33Mn-5.0	1221
Fe33Mn-5.1	1221
Fe33Mn-5.3	1227
Fe16Mn1Si-R1-4.8	1262
Fe16Mn1Si-R1-5.0	1260
Fe16Mn1Si-R1-5.1	1265
Fe16Mn1Si-R1-5.3	1112
Fe16Mn1Si-R2-4.8	1266
Fe16Mn1Si-R2-5.0	1266
Fe16Mn1Si-R2-5.1	1267
Fe16Mn1Si-R2-5.3	1273
Fe16Mn4Si-R-4.8	1256
Fe16Mn4Si-R-5.0	1247
Fe16Mn4Si-R-5.1	1244
Fe16Mn4Si-R-5.3	1242
Fe33Mn8Si-R-4.8	1123
Fe33Mn8Si-R-5.0	1128
Fe33Mn8Si-R-5.1	1129
Fe33Mn8Si-R-5.3	1118

Appendix IV: Röntgendiffraktogramme

Fe16Mn-Reihe 1

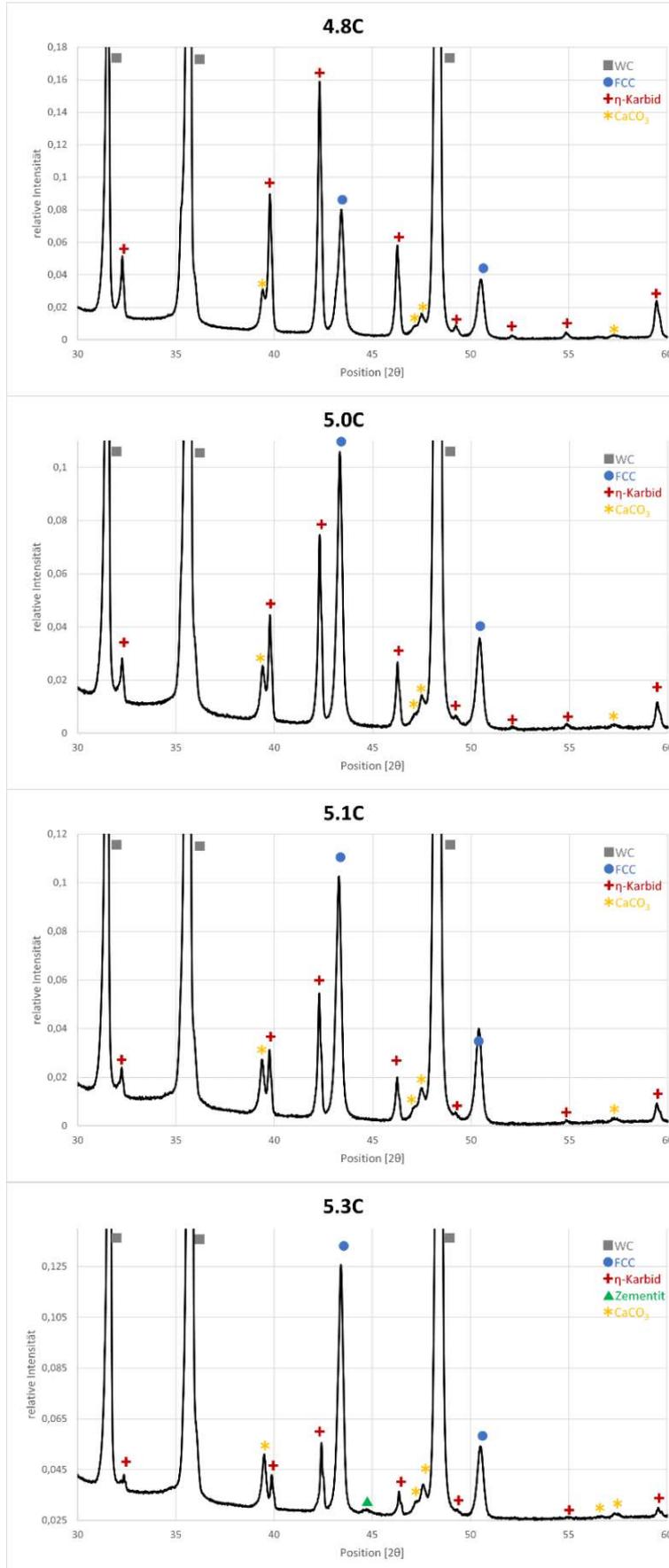


Abbildung 50: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe16Mn-Reihe 1

Fe16Mn-Reihe 2

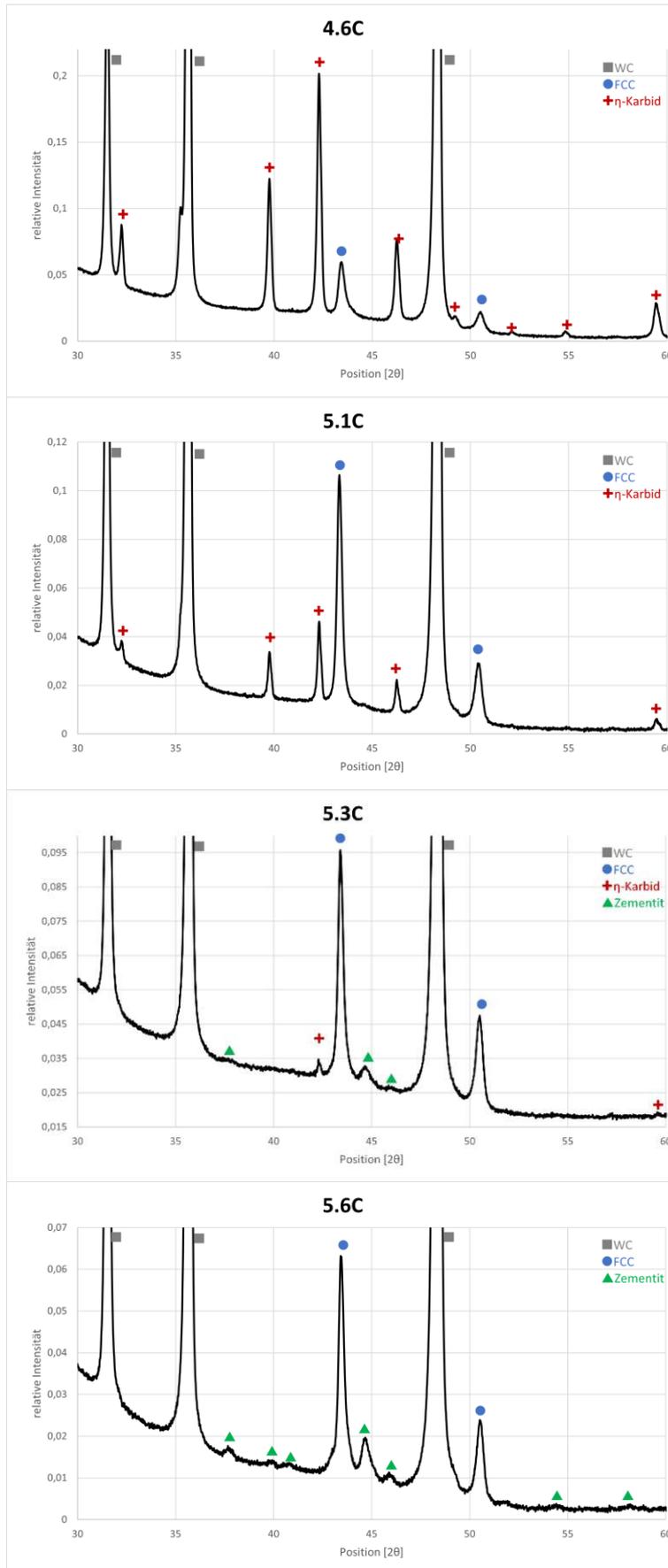


Abbildung 51: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe16Mn-Reihe 2

Fe16Mn-Reihe 3

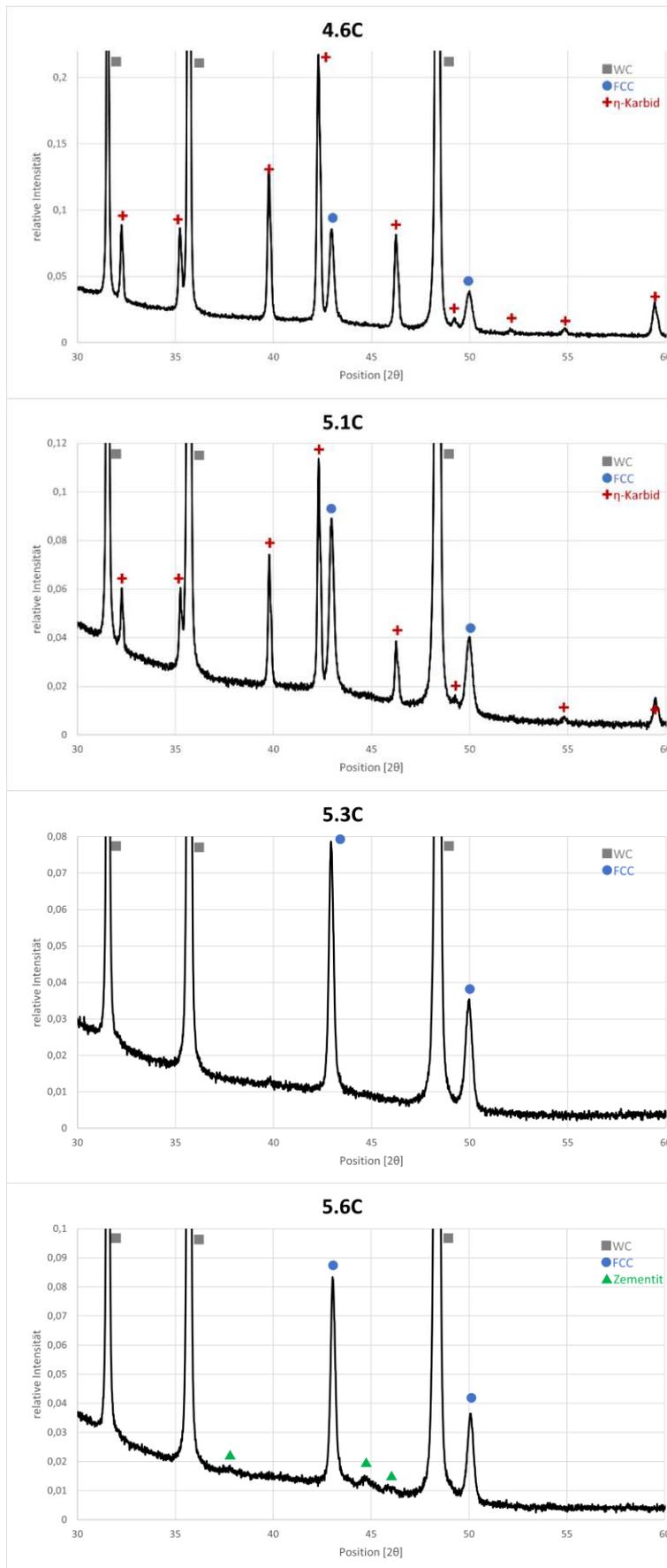


Abbildung 52: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe₁₆Mn-Reihe 3

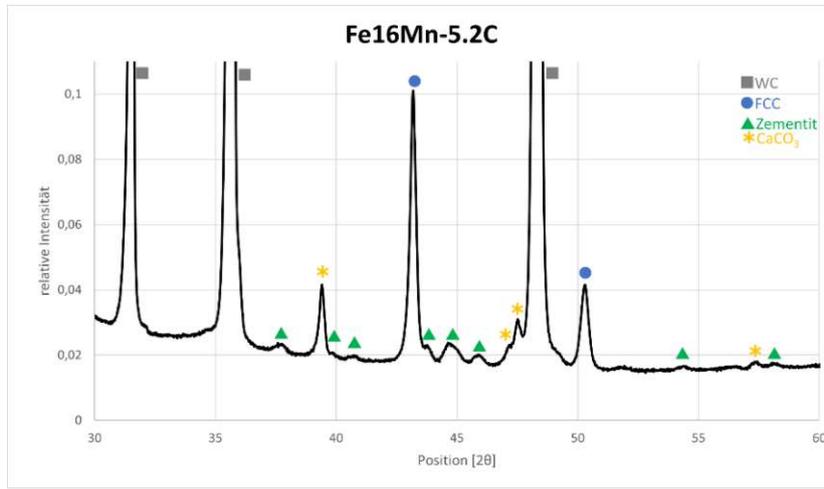


Abbildung 53: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms der Probe Fe16Mn-5.2

Fe16Mn1Si-Reihe 1

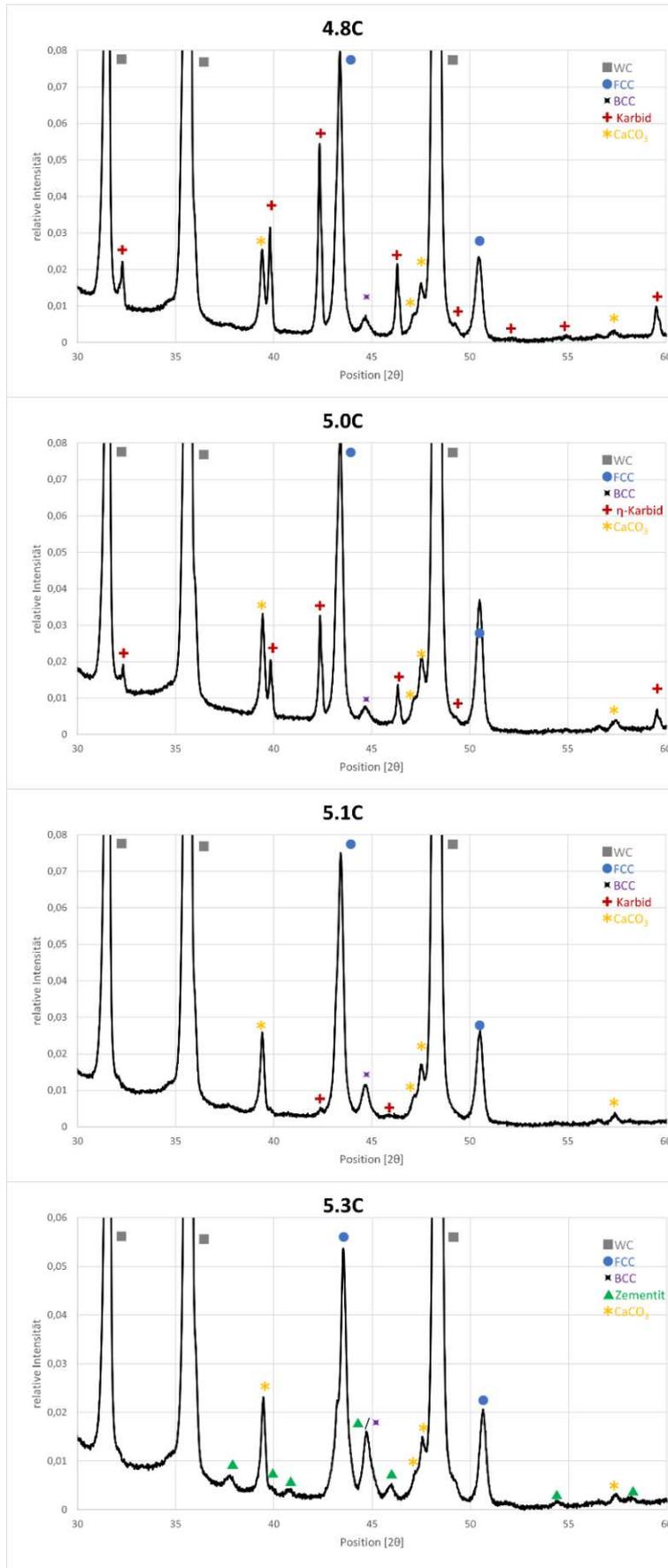


Abbildung 54: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe16Mn1Si-Reihe 1

Fe16Mn1Si-Reihe 2

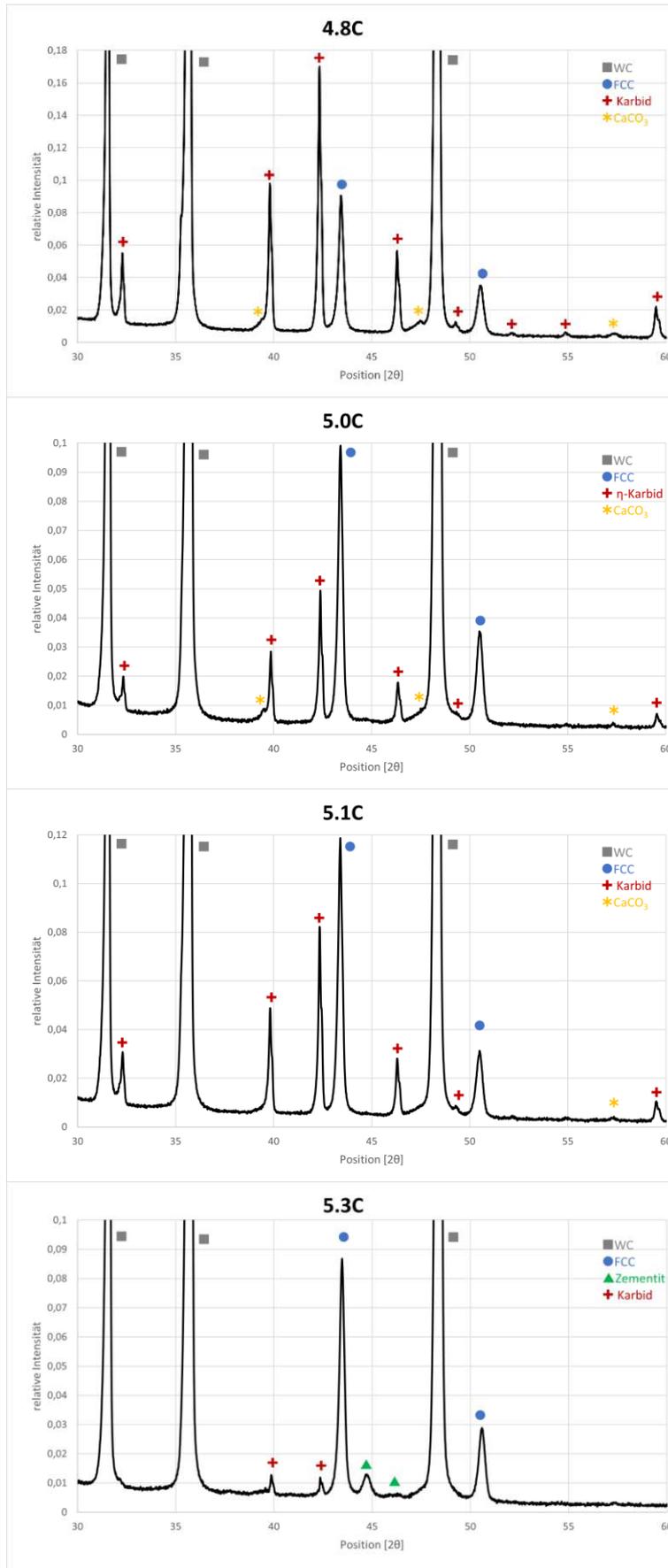


Abbildung 55: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe₁₆Mn₁Si-Reihe 2

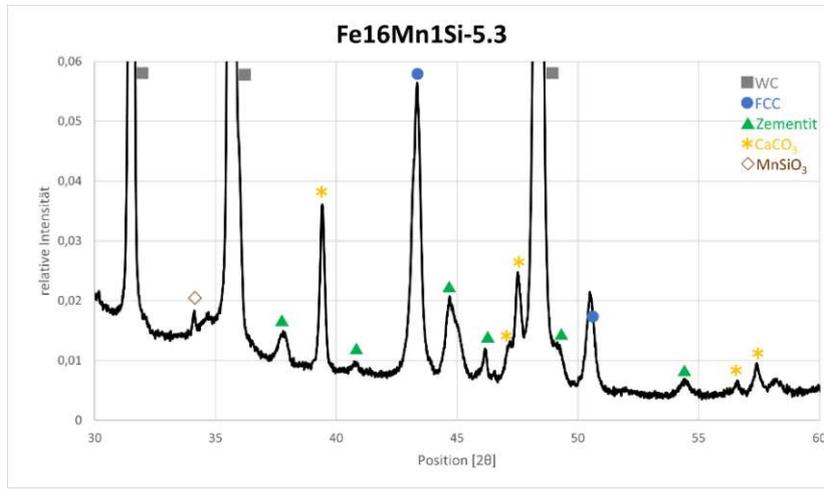


Abbildung 56: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms der Probe Fe₁₆Mn₁Si-5.3

Fe16Mn4Si-Reihe

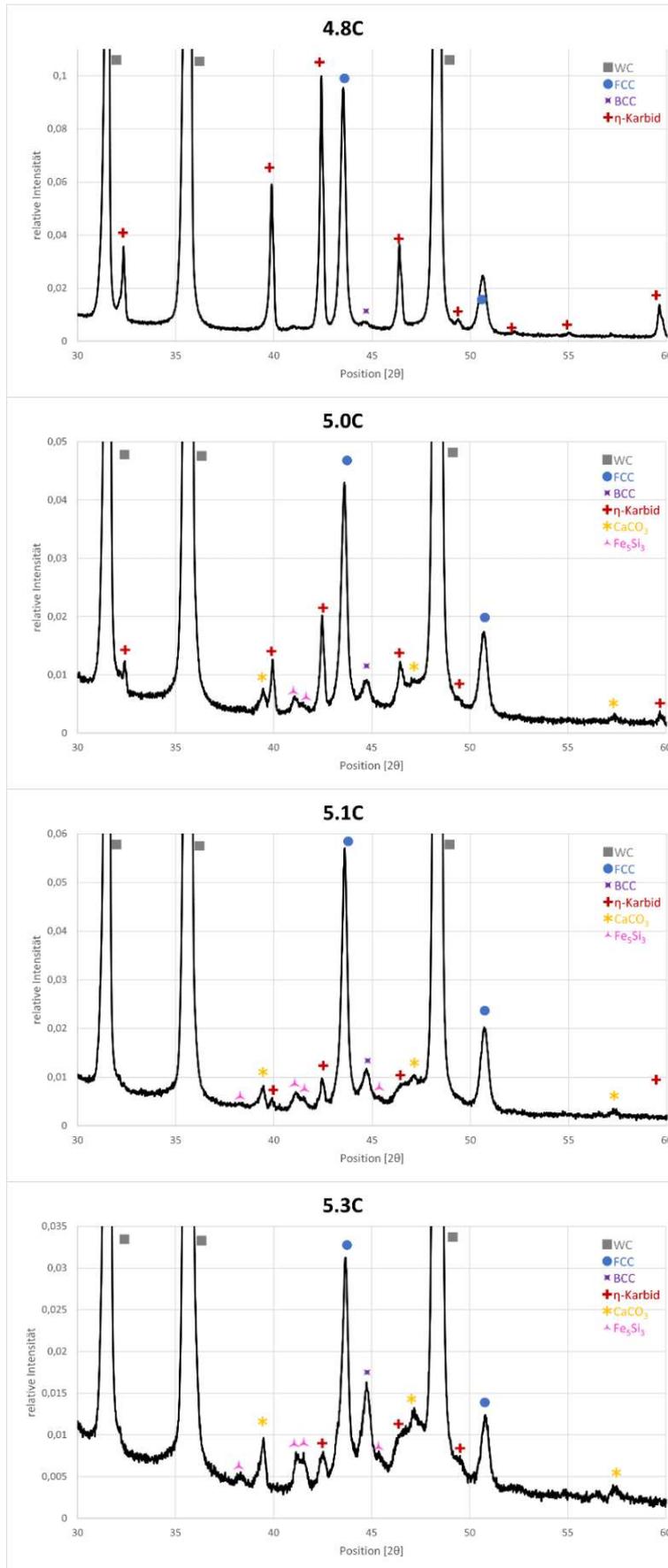


Abbildung 57: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe₁₆Mn₄Si-Reihe

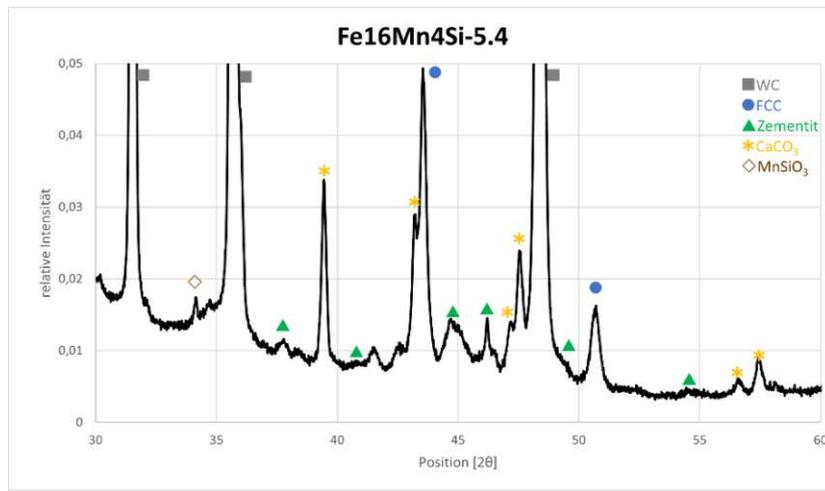


Abbildung 58: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms der Probe Fe₁₆Mn₄Si-5.4

Fe33Mn-Reihe

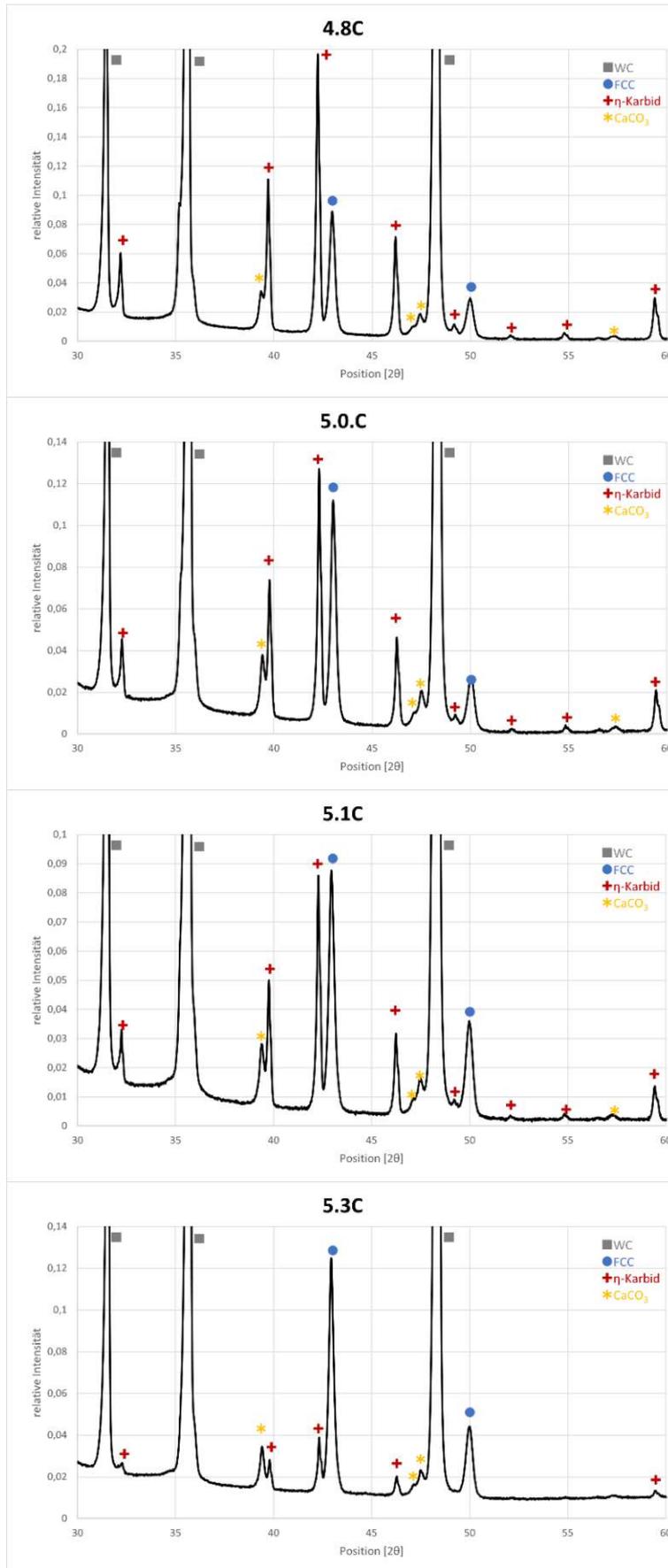


Abbildung 59: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe₃₃Mn-Reihe

Fe33Mn8Si-Reihe

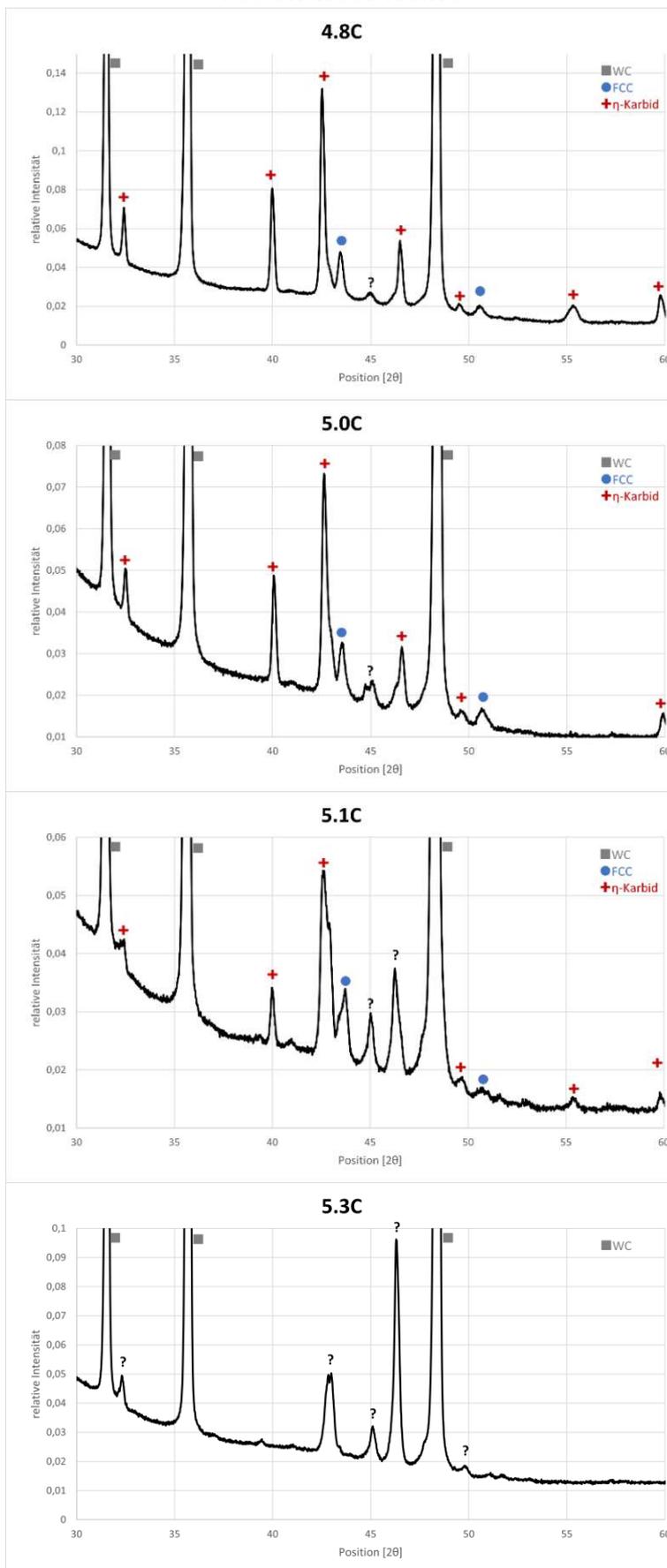


Abbildung 60: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Fe₃₃Mn₈Si-Reihe

Fe33Mn8Si

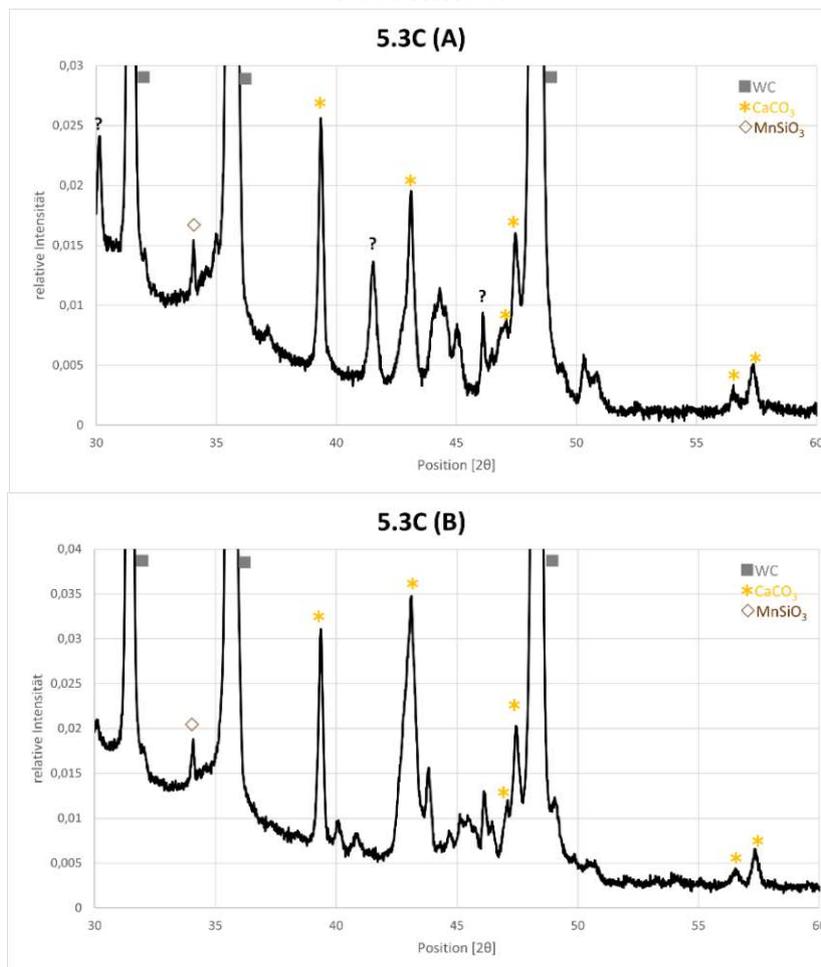


Abbildung 61: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Probe Fe₃₃Mn₈Si-5.3A (oben) und B (unten)