

Sinterfügen von Stahl und Hartmetall

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Arne Michael Huber

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2011
Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
Korreferent: Prof. i. R. Dr. Otmar Vöhringer

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
Liste der verwendeten Symbole	VI
1 Danksagung	1
2 Einleitung	3
3 Stand der Technik.....	7
3.1 Technologie des Pulverspritzgießens.....	8
3.1.1 Einsatzgebiete des Pulverspritzgießverfahrens	9
3.1.2 Der Pulverspritzgießprozess	11
3.2 Mechanische Eigenschaften von Sinterwerkstoffen	16
3.2.1 Sinterstähle	16
3.2.2 Hartmetalle.....	19
3.3 Phasengleichgewichte von Hartmetallen.....	25
3.4 Festkörperdiffusion	28
3.4.1 Diffusionspfade und Temperaturabhängigkeit der Diffusion.....	29
3.4.2 Kinetische Regime der Korngrenzendiffusion	32
3.4.3 Segregation an Korngrenzen	37
3.4.4 Diffusion in Sinterwerkstoffen.....	39
4 Zielstellung.....	41
5 Experimentelle Durchführung	42

Inhaltsverzeichnis

5.1	Materialauswahl	42
5.2	Herstellung der Stahl-Hartmetall-Verbunde.....	43
5.2.1	<i>Das Sinterfügeverfahren</i>	44
5.2.2	<i>Formgebung der Stahl- und Hartmetallbauteile</i>	48
5.2.3	<i>Sinterung der Hartmetallteile und Verbunde</i>	49
5.2.4	<i>Versuchsplan der hergestellten Stahl-Hartmetall-Verbunde</i>	50
5.3	Charakterisierung der Verbunde.....	51
5.3.1	<i>Mikroskopie und analytische Methoden</i>	52
5.3.2	<i>Härtemessungen</i>	54
5.3.3	<i>Bestimmung der statischen Festigkeit</i>	54
5.3.4	<i>Bestimmung der Scherfestigkeit</i>	56
6	Ergebnisse	58
6.1	Gefüge- und Mikrostruktur	58
6.1.1	<i>Randschicht der Hartmetalle</i>	58
6.1.2	<i>Grenzfläche der Stahl-Hartmetall-Verbunde</i>	59
6.1.3	<i>Gefügestruktur und Porosität von 100Cr6</i>	66
6.2	Elementverteilungen im Bereich der Grenzfläche	69
6.3	Mechanische Eigenschaften.....	72
6.3.1	<i>Mikrohärteverläufe</i>	72
6.3.2	<i>Statische Festigkeit</i>	75
6.3.3	<i>Scherfestigkeit</i>	77
7	Diskussion	79
7.1	Gefügestruktur der Stahl-Hartmetall-Verbunde	79
7.1.1	<i>Phasengleichgewichte</i>	80
7.1.2	<i>Gefüge und Mikrostruktur</i>	86

Inhaltsverzeichnis

7.2	Diffusionsvorgänge	94
7.2.1	<i>Kinetisches Regime innerhalb des Stahles</i>	95
7.2.2	<i>Effektiver Diffusionskoeffizient für Hartmetalle</i>	101
7.2.3	<i>Modell zur Beschreibung der Diffusion in Hartmetallen</i>	106
7.2.4	<i>Diffusion in Stahl-Hartmetall-Verbunden</i>	111
7.2.5	<i>Bildung einer Binderschicht an der Oberfläche von Hartmetallen</i>	120
7.3	Mechanische Eigenschaften	129
8	Zusammenfassung	134
	Anhang	138
	Literaturverzeichnis	141
	Lebenslauf	153

Abkürzungsverzeichnis

B	Bindephase, Bindephasenelement
CALPHAD	englisch: calculation of phase diagrams
CIM	Keramikpulverspritzgießen (englisch: ceramic injection molding)
DSC	englisch: differential scanning calorimetry
EBSD	englisch: electron backscatter diffraction
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy)
FIB	englisch: focused ion beam
GT	Graphittiegel
HM	Hartmetall
HIP	Heißisostatisches Pressen
HRC	ROCKWELL-Härte C
HV	VICKERS-Härte
hdp	hexagonal dichteste Kugelpackung
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
MIM	Metallpulverspritzgießen (englisch: metal injection molding)
PIM	Pulverspritzgießen (englisch: powder injection molding)
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie

Abkürzungsverzeichnis

SDLE	englisch: solute drag like effect
SE	Sekundärelektronen
STEM	englisch: scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
V	Leerstelle (englisch: vacancy)
XRD	Röntgenbeugung (englisch: X-ray diffraction)

Liste der verwendeten Symbole

a	Gitterparameter [m]
b	Probenbreite [m]
c	Gitterparameter [m]
c_i	Konzentration des Elementes i [mol/m ³]
\bar{c}_i	mittlere Konzentration des Elementes i [mol/m ³]
c_i^{KG}	Konzentration des Elementes i in der Korngrenze [mol/m ³]
c_i^V	Konzentration des Elementes i im Kornvolumen [mol/m ³]
C	Kontiguität [-]
d	Korngröße [m]
d_0	Ausgangskorngröße [m]
d_{50}	Medianwert der Korn- bzw. Partikelgröße [m]
\bar{d}_p	mittlerer Porendurchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D_0	Frequenzfaktor der Diffusion [m ² /s]
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D_{fl}	Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase [m ² /s]
D_{KG}	Korngrenzendiffusionskoeffizient [m ² /s]
D_{OF}	Oberflächendiffusionskoeffizient [m ² /s]
D_V	Volumendiffusionskoeffizient [m ² /s]
f_B	Volumenanteil der Bindephase [Vol.%]

Liste der verwendeten Symbole

f_{KG}	Volumenanteil der Korngrenzen [Vol.%]
F	Kraft [N]
F_{\max}	Bruchkraft [N]
G	Gibbsche freie Enthalpie [J/mol]
G_B^{Ex}	Freie Überschussenthalpie [J/mol]
ΔG_{Seg}	Freie Segregationsenthalpie [J/mol]
ΔG_{Seg}^0	Freie Segregationsenthalpie im Standard-Zustand [J/mol]
h	Probenhöhe [m]
H	Enthalpie [J/mol]
ΔH_{Akt}	Aktivierungsenergie [J/mol]
ΔH_{Seg}	Segregationsenthalpie [J/mol]
ΔH_{Seg}^0	Segregationsenthalpie im Standard-Zustand [J/mol]
I_a	äußerer Auflagerabstand [m]
I_i	innerer Auflagerabstand [m]
J	Diffusionsstromdichte [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]
\bar{l}	Mittlere freie Weglänge zwischen WC-Körnern [m]
\bar{l}^*	Breite der Bindephasenligamente [m]
L	Wechselwirkungsparameter [J/mol]
m	Materialparameter [-]
$m_{Weibull}$	WEIBULL-Parameter [-]
M_S	Martensit-Start-Temperatur [$^{\circ}\text{C}$, K]
N	Anzahl der Atome im betrachteten Volumenelement [-]

Liste der verwendeten Symbole

N^{BP}	Anzahl der Subgitterplätze in der Bindephase des betrachteten Volumenelementes [-]
p	Materialeigenschaft
p_1, p_2	Anpassungsparameter [$1/m^2$, -]
P	Porosität [Vol.%]
q	Geometriefaktor der Korngrenzendiffusion [-]
r	Radius [m]
R	Allgemeine Gaskonstante = 8,314 J/(mol·K)
s	Segregationsfaktor [-]
S	Entropie [J/(mol·K)]
ΔS_{Seg}	Segregationsentropie [J/(mol·K)]
ΔS_{Seg}^0	Segregationsentropie im Standard-Zustand [J/(mol·K)]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K, °C]
T_S	Schmelz- bzw. Solidustemperatur [K, °C]
v	Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenzen [m/s]
$V_{eff,4PB}$	effektiv belastetes Volumen bei der 4-Punkt-Biegung [m ³]
V_{EZ}	Volumen einer Einheitszelle [m ³]
$V_B^{(EZ)}$	Volumen der Bindephase in einer Einheitszelle [m ³]
$V_{KG}^{(EZ)}$	Volumen der Korngrenzen in einer Einheitszelle [m ³]
W_{Ver}	Versagenswahrscheinlichkeit [-]
Δx	Breite eines Volumenelementes [m]

Liste der verwendeten Symbole

X	Massenanteil [Gew. %]
X^{mol}	Molanteil [At. %]
$X_n^{gelöst,mol}$	Molanteil des in der Bindephase gelösten Elementes n [At. %]
y	Eindringtiefe, Position relativ zur Grenzfläche [m]
\bar{y}	Reichweite der Diffusion [m]
Y	Subgitteranteil [At. %]

Griechische Symbole

α	Parameter der Korngrenzendiffusion [-]
β	LECLAIRE-Parameter der Korngrenzendiffusion [-]
δ	Korngrenzenbreite [m]
λ	Porenverteilungsparameter [m]
μ	Chemisches Potential [J/mol]
μ_0	Chemisches Potential im Standard-Zustand [J/mol]
θ	Parameter der Master-Sinterkurve [s/K]
ρ	Dichte [g/cm ³]
σ_{4PB}	4-Punkt-Biegefestigkeit [MPa]
$\sigma_{0,4PB}$	charakteristische 4-Punkt-Biegefestigkeit [MPa]
$\sigma_{0n,4PB}$	auf 1 mm ³ belastetes Volumen normierte charakteristische 4-Punkt-Biegefestigkeit [MPa]

1 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2006 bis Mai 2009 während meiner Tätigkeit als Doktorand im Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen und am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für die hochschulseitige Betreuung der Arbeit sowie seine Unterstützung und die wertvollen Anregungen und Ratschläge während der gesamten Promotionszeit. Herrn Prof. i. R. Dr. Otmar Vöhringer danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Die Durchführung der Arbeit erfolgte in der Abteilung CR/ARM der Robert Bosch GmbH in Gerlingen. Hierbei sei insbesondere Frau Dipl.-Ing. Antje Winkelmann für die wissenschaftliche Betreuung sowie die stete Hilfsbereitschaft ganz herzlich gedankt. Weiterhin möchte ich Frau Dr. Friederike Lindner, Herrn Dr. Rolf Speicher sowie Herrn Dr. Peter Barth für die Förderung und Unterstützung während und nach meiner Zeit als Doktorand in der Abteilung CR/ARM meinen Dank aussprechen.

Des Weiteren möchte ich mich auch bei allen Kollegen der Abteilungen CR/ARM und CR/ARA für die gute Zusammenarbeit, große Hilfsbereitschaft sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Herausgreifen möchte ich hierbei die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Materialographie, allen voran Frau Dipl.-Ing. Ingrid Wühl, für die stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Probenvorbereitung und Charakterisierung, Herrn Dipl.-Ing.

Danksagung

Stefan Hinderberger für seinen unermüdlichen Einsatz bei der analytischen Charakterisierung der Proben sowie die Herren Dipl.-Ing. Dirk Kulawinski, Dipl.-Ing. Alessandro de Santis, Dipl.-Ing. Robert Stelzer sowie Dipl.-Phys. Deniz Yüksel für die Unterstützung der Projektarbeit im Rahmen ihrer Praktikums- bzw. Diplomarbeit sowie Herrn Dr.-Ing. Marco Baccalaro für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch Frau Dr. Suzana G. Fries sowie Herrn Dr. Mauro Palumbo vom ICAMS der Ruhr-Universität Bochum für die Berechnung der in dieser Arbeit dargestellten Phasendiagramme von Stahl-Hartmetall-Verbunden.

Abschließend möchte ich mich auch bei meiner Familie sowie bei Cornelia für die stete Unterstützung herzlich bedanken.

2 Einleitung

Seit dem Bau des ersten Automobils im Jahre 1886 durch CARL BENZ sind die Anforderungen an die Systeme und Komponenten im Automobilbau stetig gestiegen. In der jüngeren Vergangenheit hat sich dieser Trend noch deutlich beschleunigt. Dies liegt zum einen an den wachsenden Ansprüchen der Kunden an die Sicherheit und den Komfort der Fahrzeuge. Zum anderen zwingen der steigende Ölpreis sowie die gesetzlichen Emissionsbeschränkungen zu der Entwicklung von verbrauchs- und emissionsärmeren Automobilen. Einen Schlüssel zur Senkung des Verbrauches und der Emissionen stellt die Steigerung des Einspritzdruckes bei Dieselfahrzeugen dar. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist, ist der Einspritzdruck aus diesem Grund in den vergangenen Jahren stetig angestiegen.

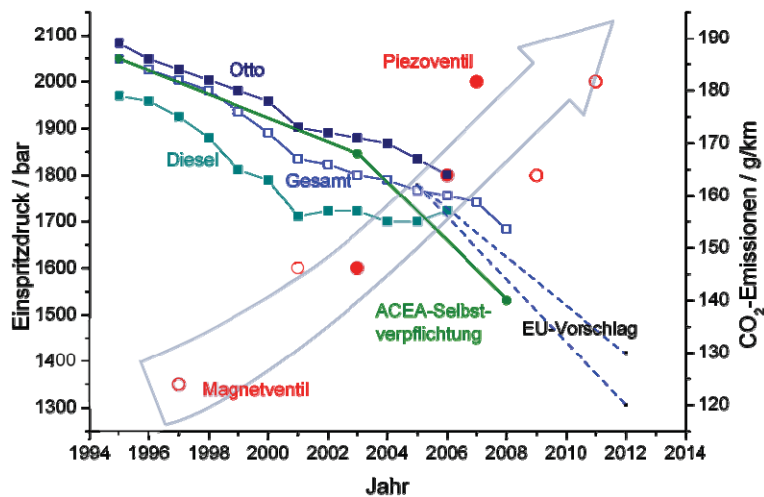


Abbildung 2.1: Entwicklung der CO₂-Emissionen der europäischen Neuwagenflotte in den vergangenen Jahren (rechte Skala) [1]. In der gleichen Zeit ist der Einspritzdruck von Diesel-Commonrail-Systemen stark angestiegen (linke Skala) [2].

Einleitung

Durch die hohen Einspritzdrücke wird der Kraftstoff im Brennraum feiner zerstäubt, wodurch die Verbrennung gleichmäßiger und effizienter abläuft. Auf diese Weise entsteht weniger Ruß in Form von Feinstaub und der Wirkungsgrad steigt.

Bis heute ist kein Ende dieser Entwicklung abzusehen. Eine weitere deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Komponenten ist in vielen Fällen allerdings nur noch über die Entwicklung von neuen Werkstoffkonzepten möglich, da die konstruktiven Gestaltungsmöglichkeiten weitgehend ausgeschöpft sind. Werkstoffverbunde bieten die Möglichkeit einer Entkopplung des Anforderungsprofils an ein bestimmtes Bauteil. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Werkstoffe mit optimierten Eigenschaften örtlich begrenzt eingesetzt werden, um die jeweiligen Anforderungen zu erfüllen. Auf diese Weise lassen sich Bauteile herstellen, deren Eigenschaften denen eines monolithischen Bauteiles weit überlegen sind.

Stahl-Hartmetall-Verbunde bieten insbesondere für Hochdruckanwendungen ein hohes Potential. Anders als Keramiken können Hartmetalle auch auf Zug belastet werden, da sie sehr hohe Biegefestigkeiten von bis zu mehr als 4000 MPa aufweisen [3], was nur von hochfesten Stählen wie Schnellarbeitsstählen übertroffen wird [4][5]. Die an sich bereits hohe Festigkeit kann in einem Werkstoffverbund über eine Vorspannung weiter erhöht werden, wobei man sich die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl (ca. $12-16 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und Hartmetall (ca. $4-7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) zu Nutzen machen kann. Das Hartmetall wird hierzu in Form eines Einlegeteiles eingesetzt, welches von außen durch den Stahl umschlossen wird. Bei einem Abkühlvorgang entstehen auf diese Weise hohe Druckeigenstressungen im Hartmetall (siehe Abbildung 2.2).

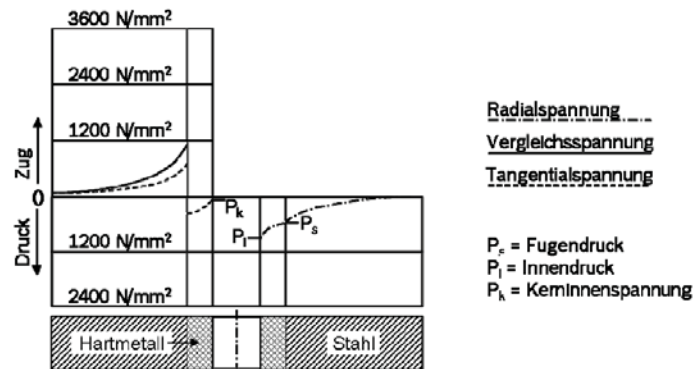


Abbildung 2.2: Spannungsverlauf in einem einfacharmierten Stahl-Hartmetall-Verbund (nach [6]).

Im Betrieb kompensieren diese Druckeigenspannungen teilweise die hohen Zugspannungen, welche sich infolge eines hohen Innendruckes aufbauen. Da Hartmetalle gegenüber Stahl einen zwei- bis dreifach höheren E-Modul aufweisen, steigen die Zugspannungen innerhalb des Stahlbauteiles weniger stark an als innerhalb des Hartmetalles. Über eine abgestimmte Auslegung des Dickenverhältnisses beider Werkstoffe ist es somit möglich, die Zugspannungen auf die gesamte Bauteildicke zu verteilen und somit eine deutlich höhere Druckfestigkeit als bei einem reinen Stahlbauteil zu erzielen. In Common-Rail-Injektoren wird im Bereich der Schaltventile neben der Druckfestigkeit auch eine hohe Verschleiß- und Kavitationsbeständigkeit gefordert. Da Hartmetalle in dieser Hinsicht deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber den bisher verwendeten Stählen wie 100Cr6 bieten, stellen Stahl-Hartmetall-Verbunde ein vielversprechendes Werkstoffkonzept für zukünftige Injektorsysteme dar.

Die Anforderungen an den Fügeprozess zur Herstellung eines Stahl-Hartmetall-Verbundes sind allerdings im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit

Einleitung

sowie auf die Scherfestigkeit der Fügezone sehr hoch. Zudem sollte die Anbindung stoffschlüssig sein, um ein Eindringen des Kraftstoffes zu vermeiden. Etablierte Fügeverfahren wie das Löten, Einschrumpfen oder mechanische Verbindungen erfüllen diese Anforderungen nicht. Eine Herstellung der Stahl-Hartmetall-Verbunde über einen Sinterprozess könnte sowohl eine stoffschlüssige Anbindung, woraus auch eine hohe Scherfestigkeit resultiert, eine hohe Vorspannung sowie eine kostengünstige und serienprozesse taugliche Fertigung ermöglichen. Eine Cosinterung von Stahl- und Hartmetall ist aufgrund der stark unterschiedlichen Schrumpfungverhalten und Sinterbedingungen beider Werkstoffe technisch jedoch nicht realisierbar.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren vorgestellt, bei welchem pulvermetallurgisch hergestellte Stahlteile über einen Sinterprozess mit dicht gesinterten Hartmetallteilen verbunden werden können. Dies hat gegenüber der Cosinterung den Vorteil, dass die Sinterung beider Werkstoffe entkoppelt und dennoch eine stoffschlüssige Verbindung sowie eine hohe Vorspannung erzielt werden. Grundsätzlich kann zur Herstellung der Stahlteile sowohl das konventionelle Pulverpressen als auch das Pulverspritzgießverfahren (englisch: powder injection molding, PIM) zur Anwendung kommen. PIM hat gegenüber dem Presssintern jedoch den Vorteil einer höheren geometrischen Variabilität sowie verbesserten mechanischen Eigenschaften der gesinterten Stähle. Zudem ist die Sinterschrumpfung bei PIM-Bauteilen deutlich größer, wodurch die Anbindung beider Rohteile erleichtert und verbessert wird. Für die genannte Anwendung in Hochdrucksystemen wurde daher das Pulverspritzgießen als Fertigungsverfahren ausgewählt.

3 Stand der Technik

Im folgenden Kapitel werden die verschiedenen technologischen und wissenschaftlichen Aspekte beleuchtet, die bei der Herstellung von Stahl-Hartmetall-Verbunden über das Sinterfügeverfahren von Bedeutung sind. In Kapitel 3.1 wird zunächst das Pulverspritzgießverfahren vorgestellt, welches zwar bereits vor fast 90 Jahren entwickelt wurde, jedoch bis heute den meisten Konstrukteuren und Entwicklern nur wenig bekannt ist. Die Ausführungen dienen dazu, einen Überblick über den Verfahrensablauf sowie über die Möglichkeiten aber auch Einschränkungen der PIM-Technologie zu geben.

Für eine Anwendung von Stahl-Hartmetall-Verbunden in hoch belasteten Bauteilen wie Dieseleinspritzsystemen sind die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Werkstoffe von hoher Bedeutung. Die wichtigsten Einflussparameter der mechanischen Eigenschaften von Sinterstählen und Hartmetallen werden zusammen mit einigen Beispielen zu typischen Werkstoffkennwerten in Kapitel 3.2 vorgestellt. Nur über ein Kenntnis der Einflussgrößen sowie deren Auswirkungen ist es möglich, eine für das jeweilige Bauteil geeignete Werkstoffauswahl zu treffen, was maßgeblich über Erfolg oder Misserfolg eines neuen Werkstoffkonzeptes entscheidet.

Während der Herstellung von Stahl-Hartmetall-Verbunden über das Sinterfügeverfahren findet ein reger Diffusionsaustausch zwischen den beiden Werkstoffen statt. Dies kann zur Folge haben, dass spröde Phasen an der Grenzfläche entstehen, wodurch die Belastbarkeit der Verbunde erheblich verschlechtert wird. Entscheidend für die Bildung der Phasen sind die Phasengleichgewichte von Hartmetallen, welche in Kapitel 3.3 beschrieben werden.

Neben den Phasengleichgewichten, welche den thermodynamischen Gleichgewichtszustand beschreiben, spielt auch die Kinetik bei der Ausbildung der Fügezone zwischen Stahl und Hartmetall eine große Rolle. In Kapitel 3.4 werden daher die Grundlagen der Diffusion vorgestellt, wobei ein besonderes Augenmerk der Korngrenzendiffusion gilt, da diese den Diffusionsaustausch bei den untersuchten Verbunden maßgeblich bestimmt.

3.1 Technologie des Pulverspritzgießens

Das Pulverspritzgießen wurde erstmals um 1920 genutzt, um Isolatoren von Zündkerzen herzustellen [7]. Der weltweite Durchbruch gelang diesem Verfahren allerdings erst Jahrzehnte später. So wurde es in Deutschland erst Ende der 1980er Jahre eingeführt [8]. Heute werden mit Produkten, die über das Pulverspritzgießen hergestellt werden, weltweit mehr als eine Milliarde Dollar umgesetzt, während es im Jahre 1986 gerade einmal neun Millionen Dollar waren [9][10][11]. Ermöglicht wurde dieses rasante Wachstum dadurch, dass sich das anfänglich rein empirische Verfahren in den letzten Jahrzehnten in eine ausgereifte Technologie entwickelte [12]. Der Markt wird heute von den drei Ländern USA, Deutschland und Japan dominiert, die zusammen ca. 58 % des weltweiten Umsatzvolumens erwirtschaften. Die größten Anwendungsfelder von PIM-Bauteilen stellen Verbrauchsgüter (22 %), elektronische Bauteile (21 %), Komponenten für die Automobilindustrie (20 %) sowie Industrieprodukte (16 %) dar. Generell kann PIM in die beiden Kategorien Keramik- (englisch: ceramic injection molding, CIM) und Metallpulverspritzgießen (englisch: metal injection molding, MIM) eingeteilt werden, wobei auf MIM etwa 80 % des Umsatzvolumens entfallen [9].

3.1.1 Einsatzgebiete des Pulverspritzgießverfahrens

PIM wird vor allem bei kleineren Bauteilen eingesetzt, die eine komplexe Geometrie besitzen, in hohen Stückzahlen (bis zu mehreren Mio. Stück pro Jahr) hergestellt werden und hohen Werkstoffanforderungen gerecht werden müssen. Dies liegt vor allem an den hohen Investitionskosten für die Werkzeuge und Spitzgießmaschinen, die bei kleinen Stückzahlen und einfachen Geometrien zu einem Kostennachteil gegenüber anderen Verfahren wie dem Feinguss, konventionellem Presssintern oder der spanenden Bearbeitung führen. Bei großen Bauteilen spielen bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung hingegen die hohen Pulverkosten sowie die entsprechend benötigten größeren Pulverspritzgieß- und Sinteranlagen eine ausschlaggebende Rolle [13]. Als Grenze für das Pulverspritzgießverfahren gilt daher ein Bauteilgewicht von etwa 100 g. Zudem liegt die maximale Bauteildicke in der Regel unter 7 mm, da andernfalls Probleme mit der Entbinderung auftreten können [14]. Die wichtigsten Einschränkungen des Pulverspritzgießverfahrens sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Design-Richtlinien des PIM-Verfahrens [13][14].

	Beschreibung	Grund
Muss-Einschränkung	Keine Unterschneidungen an inneren Bohrungen, keine sich nach innen aufweitenden Kavitäten	Technisch nicht oder nur schwer realisierbar
	Kantenradius > 0,075-0,1 mm	Reduktion von Spannungen
	Formschräge: 0,5 bis 2°	Erleichterter Auswurf
	Min. Lochdurchmesser: 0,1 mm	Schlechte Stahlqualität
	Min. Wanddicke: 0,2-0,5 mm	Formfüllung
Soll-Einschränkung	Gradueller Dickenübergang	Formfüllung, Spannungsreduktion
	Größte Dimension < 100 mm	Probleme bei Prozessierung
	Gewicht < 100 g	Materialkosten, Entbinderung
	Wanddicke < 10 mm	Entbinderung
	Einbringung von flachen Oberflächen	Auflagefläche für die Sinterung
	Kleines Aspektverhältnis	Verzug

Ein großer Vorteil des PIM-Verfahrens liegt darin, dass sich endkonturnahe Bauteile herstellen lassen, was im Englischen als „Near-Net-Shape“ bezeichnet wird. Zu beachten ist allerdings die erhebliche Schwindung während des Sinterns, die bis zu 20 Prozent der Längenausdehnung betragen kann [15]. Die in der Serienfertigung erreichbaren Toleranzen hängen von der Geometrie und Größe der Bauteile sowie von den Pulver- und Materialeigenschaften des entsprechenden Werkstoffes ab. Generell gelten jedoch etwa 0,1 bis 0,3 % der jeweiligen Abmessungen als realistische Größe [16][17][18]. Bei immer mehr Bauteilen gelingt es dadurch, diese mit nur minimaler oder sogar gänzlich ohne Nachbearbeitung einzusetzen. Oftmals ist es aufgrund der geometrischen Variabilität des Pulverspritzgießens möglich, mehrere Bauteile, die bisher einzeln gefertigt wurden, in einem zu kombinieren. Dadurch kann das Pulverspritzgießen im Vergleich zu anderen Verfahren deutlich wirtschaftlicher gemacht werden [19][20]. Neben den Vorteilen der Gestaltungsvielfalt und den im Vergleich zu konkurrierenden Verfahren wie dem Feinguss engen erreichbaren Toleranzen sprechen oft aber auch werkstoffliche Aspekte für den Einsatz des Pulverspritzgießens. So können neuartige Legierungen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes hergestellt werden oder Mischungen aus unterschiedlichen Werkstoffen. Ein Beispiel hierfür sind Metall-Keramik-Dispersionswerkstoffe.

Bisher finden vor allen Dingen Edelstähle, Eisen, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und verschiedene Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt Verwendung als PIM-Werkstoff. Rostfreie Stähle und eisenbasierte Legierungen machen hierbei in etwa die Hälfte des Umsatzes aus [19]. Im Gegensatz hierzu beträgt das Umsatzvolumen von Karbiden, wozu auch die Hartmetalle zählen, nur ca. 6 % [9]. Große Bedeutung haben aufgrund ihrer guten Sinterbarkeit und Kor-

rosionsbeständigkeit sowie der guten mechanischen Eigenschaften die beiden Stähle 316L und 17-4PH erworben [21][22].

Die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen, die über PIM hergestellt werden, hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab. Zu ihnen zählen die pulvertechnologische Eignung des Werkstoffes selbst sowie die Reife der gesamten Prozesskette. Dies kann zur Folge haben, dass mittels PIM hergestellte Materialien nicht mit Guss- oder Schmiedewerkstoffen konkurrieren können. Einige typische PIM-Werkstoffe besitzen heutzutage aber ähnliche oder sogar bessere mechanische Eigenschaften als die entsprechenden gegossenen oder geschmiedeten Werkstoffe [13][19][23][24]. Ermöglicht wird dies durch den Einsatz von sehr feinen Pulvern mit einer hohen Sinteraktivität sowie hohen Sintertemperaturen, wodurch hohe Enddichten und eine homogene Gefügestruktur erzielt werden.

Die Anforderungen an die Bauteile und somit auch an die verwendeten Werkstoffe steigen in Schlüsselbranchen wie der Automobilindustrie stetig an. Dies erfordert neben verbesserten mechanischen Eigenschaften auch die Herstellung von Bauteilen mit immer komplexeren Geometrien. PIM gewinnt hierbei als Formgebungsverfahren immer weiter an Bedeutung, da es gute mechanische Eigenschaften mit der Formfreiheit verbindet.

3.1.2 Der Pulverspritzgießprozess

Das Pulverspritzgießen verbindet den Kunststoffspritzguss mit der Pulvertechnologie. Ein organischer Binder dient hierbei als Plastifikator und Trägermaterial für die metallischen oder keramischen Pulverpartikel. Die mittleren Partikelgrößen der Ausgangspulver liegen bei Metallen typischerweise unter 20 Mikrometern [25], bei Keramiken und Hartmetallen sogar oft unter einem

Mikrometer [13]. Eine geringe Partikelgröße hat neben der hohen Sinteraktivität den Vorteil, dass feine strukturelle Details besser abgebildet werden können und auch die Oberflächengüte deutlich besser als bei gröberen Pulvern ist. Es ist allerdings zu beachten, dass feinere Pulverteilchen die Viskosität der Spritzgießmasse deutlich erhöhen, wodurch der Anteil des organischen Binders erhöht werden muss. Der Binderanteil liegt meist zwischen 30 und 50 Volumenprozent. In der Regel ist es vorteilhaft, einen möglichst hohen Füllgrad des Feedstocks realisieren zu können, da hierdurch die Schrumpfung minimiert werden kann, die Toleranzen verbessert werden und weniger Binder nach dem Spritzgießen entfernt werden muss [12][26].

Die Wahl des richtigen Binders ist nicht einfach, da er mehrere Aufgaben gleichzeitig erfüllen und aufgrund der chemischen und physikalischen Wechselwirkungen mit dem Pulver spezifisch auf einen bestimmten Werkstoff zugeschnitten sein muss. So sollte er das Pulver möglichst gut benetzen und dispergieren, eine geringe Viskosität aufweisen, chemisch inert gegenüber dem Pulver sein und sich rückstandsfrei und ohne toxische Abbauprodukte entfernen lassen. Um diese Anforderungen erfüllen zu können, werden in der Regel Bindersysteme mit mehreren Komponenten verwendet [12][27].

Die PIM-Prozesskette gliedert sich in die einzelnen Verfahrensschritte Pulverherstellung, Pulveraufbereitung, Feedstockaufbereitung, Granulieren, Spritzgießen, Entbindern, Sintern sowie eine je nach Anwendung und Werkstoff eventuell erforderliche Wärmebehandlung und mechanische Nachbearbeitung (siehe Abbildung 3.1). Jeder dieser einzelnen Schritte hat Auswirkungen auf die Qualität des fertigen Bauteiles, wodurch eine gute Qualitätssicherung unerlässlich ist. Erschwerend kommt hinzu, dass auftretende Probleme meist erst am gesinterten Bauteil erkannt werden. Dies hat zur Folge, dass bis zu

diesem Zeitpunkt bereits der größte Teil der Wertschöpfung erbracht wurde und auch eine Rückverfolgung der Ursachen nur bedingt möglich ist [10].



Abbildung 3.1 Darstellung der Prozesskette des Pulverspritzgießens. Diese gliedert sich in die Verfahrensschritte Feedstockaufbereitung, Spritzgießen, Entbindern und Sintern sowie - falls nötig - eine Wärmebehandlung und mechanische Nachbearbeitung der gesinterten Bauteile. Die Verwendung der schematischen Abbildungen erfolgt mit freundlicher Genehmigung der MIMtechnik GmbH. Fotos: © Robert Bosch GmbH.

Um eine spritzfähige Masse herzustellen, wird das Pulver zusammen mit dem Binder bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes des organischen Binders homogen miteinander vermischt, was oftmals in einem Zerschneckenknetwerk erfolgt. Die entsprechenden Temperaturen liegen in der Regel zwischen 100 und 250 °C [13]. Der Zerschneckenknetwerk hat den Vorteil, dass hohe Scherkräfte zu einer starken Durchmischung führen und Pulveragglomerate aufgebrochen werden können. Nach der Homogenisierung wird der Feedstock durch eine Düse extrudiert und über ein rotierendes Messer in kleine Granulatkörner zerteilt. Auf diese Weise wird ein rieselfähiges Zwischenprodukt erzeugt, das der Spritzgießmaschine zugeführt werden kann. Die Spritzgießmaschine fördert das Granulat mit einer Schnecke und schmilzt es erneut auf (siehe Abbildung 3.2).

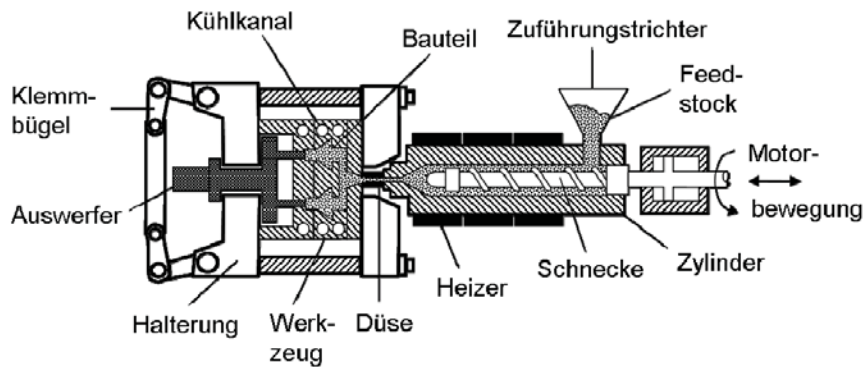


Abbildung 3.2 Schematischer Querschnitt einer Spritzgießmaschine mit Bezeichnung der wichtigsten Komponenten (nach [28]).

Beim eigentlichen Spritzgießzyklus wird die Schnecke nach vorne geschoben, wodurch sich ein Druck in der vor der Schnecke aufgestauten Spritzmasse von bis zu mehreren Tausend bar aufbaut. Der Feedstock wird nun über eine Düse in die Kavität des Werkzeuges eingespritzt bis diese vollständig gefüllt ist. Die darin vorhandene Luft kann durch den engen Spalt zwischen den beiden Werkzeughälften entweichen. Falls Probleme durch eine unvollständige Formfüllung auftreten, werden auch Werkzeuge eingesetzt, die evakuiert werden können. Nachdem die Form gefüllt wurde, liegt in der Spritzmasse ein quasi-isostatischer Druckzustand vor, wodurch eine weitgehend homogene und isotrope Formfüllung erreicht wird [18]. Dies bietet gegenüber den Pressverfahren den großen Vorteil, dass die Schrumpfung während des Sinterns gleichmäßig erfolgt und keine Dichtegradienten auftreten. Auch nach erfolgreichem Befüllen der Kavität wird so lange ein Nachdruck durch die Schnecke erzeugt, bis der Angussbereich erstarrt ist. Dies dient dazu, die Volumenabnahme des Feedstocks beim Abkühlen durch weiteres Zuführen von Feedstock auszugleichen, da ansonsten Einfallstellen an den späteren Bauteilen auftreten können. Das Werkzeug wird in der Regel auf Temperaturen

zwischen 20 und 100°C temperiert, was sich nach dem verwendeten Binder, der Bauteilgeometrie und -größe sowie der Wärmeleitfähigkeit des Feedstocks richtet [13]. Nach der vollständigen Erstarrung des Feedstocks wird das Werkzeug geöffnet und das Bauteil mit Auswerfern angehoben. Nun kann es entweder über einen Greifarm oder von Hand entnommen werden. Nach dem Zurückfahren der Auswerfer und Schließen des Werkzeuges kann der Spritzgießzyklus von Neuem beginnen. Die Gesamtdauer eines Zyklus` liegt in der Serienfertigung typischerweise bei ca. 5 – 60 s [28]. Oftmals kommen zudem Mehrfach-Kavitäten zum Einsatz, um die Produktivität weiter zu steigern.

Nach der Herstellung der Grünteile muss der Binder rückstandsfrei und schonend entfernt werden, bevor die Sinterung stattfinden kann. Es gibt drei Hauptverfahren, die zur Entbinderung von spritzgegossenen Grünteilen Verwendung finden: die Extraktion des Binders mit Hilfe eines Lösungsmittels, die thermische Zersetzung sowie der katalytische Abbau. Welches Verfahren angewendet wird, hängt von dem verwendeten Bindersystem ab. Neben einer vollständigen Entbinderung ist auch darauf zu achten, dass diese möglichst rasch und dennoch schonend abläuft. Andernfalls können Risse, Deformationen, Blasenbildung oder Maßänderungen an den Bauteilen auftreten. Mehrkomponentige Bindersysteme bieten den Vorteil, dass die Entbinderung progressiv erfolgen kann, d.h. die einzelnen Bestandteile werden nacheinander entfernt. Bei wachsbasierten Bindersystemen werden in der Regel zunächst die Wachsanteile mit einem Lösungsmittel extrahiert und anschließend die restlichen Binderanteile thermisch zersetzt. Dies birgt den Vorteil, dass durch die Entfernung des Wachses eine offene porige Struktur entsteht und die bei

der thermischen Entbinderung freigesetzten gasförmigen Abbauprodukte leicht entweichen können.

3.2 Mechanische Eigenschaften von Sinterwerkstoffen

Die mechanischen Eigenschaften von Sinterwerkstoffen werden wie bei schmelzmetallurgischen Werkstoffen von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Hierzu zählen neben der chemischen Zusammensetzung und der Wärmebehandlung auch Gefügemerkmale wie die Korngröße, die Gefügestruktur sowie evtl. vorhandene Ausscheidungen im Gefüge. Die genannten Gefügemerkmale – und sogar zu einem gewissen Grad die chemische Zusammensetzung – werden bei PIM-Werkstoffen wiederum von der Korngrößenverteilung und Morphologie des Ausgangspulvers, der Sintertemperatur und –zeit sowie der Sinteratmosphäre beeinflusst. Charakteristisch für Sinterwerkstoffe sind außerdem Poren, die je nach Ausmaß einen erheblichen Einfluss auf wichtige Kenngrößen wie die Festigkeit und deren Streuung oder die Bruchdehnung haben können.

3.2.1 Sinterstähle

Viele komplexe und hoch belastete Bauteile wie Kurbelwellen oder Zahnräder werden aus Sinterstahl gefertigt. Das Pressintern bietet hierbei den Vorteil, dass die Bauteile endkonturnah und mit nur minimaler Bearbeitung hergestellt werden können, wodurch Prozess- und Materialkosten gegenüber der spanenden Fertigung eingespart werden können. Der Nachteil der Sinterstähle liegt in ihrer gegenüber dem schmelzmetallurgischen Material geringeren Festigkeit, was auf die vorhandene Restporosität zurückzuführen ist.

BEISS [30] untersuchte die Abhängigkeit wichtiger mechanischer Eigenschaften von Presssinterstählen von der relativen Dichte, indem er untereinander vergleichbare Daten aus anderen Veröffentlichungen sammelte und die grundlegenden Zusammenhänge analysierte. Gemäß diesen Untersuchungen lassen sich die Festigkeit, die Härte, die Bruchdehnung, der E-Modul und andere wichtige Eigenschaften über Parabelgleichungen in Abhängigkeit von der relativen Dichte in der Form

$$p = p_0 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^m \quad (3.1)$$

beschreiben. Hierbei ist p die jeweilige Eigenschaft, ρ die Dichte und m ein Werkstoffparameter. Der Index „0“ kennzeichnet zudem den porenfreien Zustand. Die Werte von m liegen für die Zugfestigkeit und die Dauerschwingfestigkeit meist im Bereich zwischen 3 und 7. Diese Abhängigkeit hat zur Folge, dass gerade im Bereich hoher relativer Dichten eine starke Steigerung der Festigkeit mit zunehmender Dichte möglich ist. Aus diesem Grund wird vor allem bei hoch belasteten Bauteilen eine möglichst hohe Dichte angestrebt, was über Hochtemperaturesintern, Flüssigphasensintern oder druckunterstütztes Sintern (Gasdrucksintern, Heißpressen, Heißisostatisches Pressen) erreicht werden kann.

Über PIM hergestellte Stähle haben den Vorteil, dass infolge der feinen Pulver und hohen Sinteremperaturen sehr hohe relative Dichten, sphärische Poren, eine homogene Gefügestruktur und kleine Defektgrößen bei gleichzeitig kleinen Korngrößen erzielt werden können. Auf diese Weise werden die mechanischen Eigenschaften von schmelzmetallurgischen Stählen teilweise sogar übertroffen [13][19][23][24]. Meist liegen die Festigkeit und Härte jedoch

etwas niedriger als bei schmelzmetallurgischem Material und es werden zudem oftmals eine deutlich geringere Bruchdehnung und Zähigkeit beobachtet.

Die Sinteratmosphäre kann genutzt werden, um die Eigenschaften eines Stahles in der gewünschten Weise beeinflussen zu können. So führt eine Sinterung unter Wasserstoff und Vakuum zu sehr reinen Gefügen mit nur wenigen Verunreinigungen, wodurch eine hohe Duktilität und Zähigkeit aber auch eine geringe Festigkeit erzielt werden. Hingegen erhält man bei einer Sinterung unter Stickstoff aufgrund der Mischkristallhärtung eine höhere Härte und Festigkeit sowie eine geringere Duktilität und Zähigkeit [31].

Tabelle 3.2: Vergleich mechanischer Kennwerte von ausgewählten Stählen, welche schmelzmetallurgisch und mittels PIM hergestellt wurden [13][15][32][33][34][35][36].

Stahlsorte	Streckgrenze / Zugfestigkeit [MPa]		Härte	
	Schmelzmet.	PIM	Schmelzmet.	PIM
100Cr6 (1.3505)	1600-2400 / 1950-2600	n. a.	650-900 HV	670-800 HV
17-4PH (AISI 630)	520-1170 / 800-1310	750-1170 / 900-1310	24-48 HRC	34-41 HRC
18Ni350	2400 / 2450	n.a. / 1600	57-59 HRC	46 HRC

Generell kann die statische und dynamische Festigkeit von Sinterbauteilen erheblich gesteigert werden, indem die Sinterhaut nachträglich abgeschliffen wird. Dies hat den Vorteil, dass oberflächlich vorhandene große Poren und Inhomogenitäten entfernt werden, das Material zudem kaltverfestigt wird und Druckeigenspannungen induziert werden [28]. Zusätzlich kann auch eine thermochemische Behandlung erfolgen. In Tabelle 3.2 sind die Eigenschaften ausgewählter Stähle, welche schmelzmetallurgisch und über PIM hergestellt wurden, vergleichend dargestellt.

3.2.2 Hartmetalle

Hartmetalle bestehen vorrangig aus sehr harten Karbidkörnern, die in einer recht weichen und duktilen metallischen Bindephase zementiert sind. Diesem Gefügeaufbau verdanken die Hartmetalle ihre hohe Härte, Druckfestigkeit, Steifigkeit und Verschleißbeständigkeit sowie die gegenüber Keramiken hohe Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit. Hartmetalle finden bis heute vor allen Dingen als Schneidwerkstoff in der spanenden Fertigung sowie in der Stanz- und Umformtechnik Verwendung. Geschätzt werden hierbei ihre hohe Verschleißbeständigkeit, Druckfestigkeit, Steifigkeit und Härte sowie die geringe Kaltverschweißneigung, wodurch sie sich immer mehr gegenüber anderen Werkstoffen wie Schnellarbeitsstählen durchgesetzt haben. Etwa zwei Drittel der weltweiten Hartmetallproduktion fließen in die spanende Bearbeitung, jeweils etwa 10 % in die Holz- und Kunststoffbearbeitung bzw. in die Gesteinsbearbeitung, 9 % in Konstruktionsbauteile und ca. 5 % in die Umformtechnik [4][37].

Tabelle 3.3: Bestandteile und Anwendungsgebiete verschiedener Hartmetallsorten [3][39][40][38][41]

Hartstoff	Bindephase	Anwendungsgebiete
WC	Co	Zerspanung von kurzspanenden Werkstoffen (Gusseisen, Nichteisenmetalle, Nichtmetalle, gehärtete Stähle), Verschleißteile, Konstruktionsteile, Umformtechnik, Bohrer, Fräser
	Ni,Cr	Korrosive Medien (z.B. in der chem. Industrie), dynamisch beanspruchte Teile
	CoNiFe	Ähnlich WC-Co, dynamisch beanspruchte Teile
WC,Cr ₂ C ₃	Ni	Stark korrosive Medien, z.B. in der chemische Industrie
WC,TiC, (Ta,Nb)C	Co	Zerspanung von langspanenden Werkstoffen, z.B. Stähle
Ti(C,N)	Co,Ni,Mo	Zerspanung, Fräser, Einstechen, Bohren

Die ersten Hartmetalle wurden in den 1920er Jahren von KARL SCHRÖTER (Osram, Berlin) auf Basis von WC-Co entwickelt. Diese Hartmetallklasse stellt aufgrund ihrer gesamtheitlich guten Eigenschaften nach wie vor den größten

Anteil an Hartmetallprodukten [38]. Für spezielle Anwendungen wurden allerdings auch neue Hartmetallsorten entwickelt, bei denen entweder andere Hartstoffe oder auch andere metallische Bindephasen verwendet werden. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die wichtigsten Hartmetallsorten sowie deren Anwendungsgebiete.

Für die Zerspanung werden oft beschichtete Hartmetalle verwendet, da WC eine große Löslichkeit in Eisenlegierungen zeigt, wodurch die Verschleißbeständigkeit bei hohen Temperaturen stark abfällt. Als Beschichtungen kommen z.B. TiC, TiN, Ti(C,N), Al₂O₃ oder AlON zum Einsatz [42]. Neben beschichteten Hartmetallen werden auch TiC- und (Ta,Nb)C-haltige Hartmetalle zur Zerspanung verwendet. TiC besitzt in Eisenlegierungen eine deutlich schlechtere Löslichkeit als WC, wodurch der Diffusionsverschleiß vermindert werden kann. (Ta,Nb)C verbessert zudem die Hochtemperatureigenschaften wie Oxidationsbeständigkeit, Warmhärte und Warmfestigkeit [38][41].

Von den Hartmetallen werden die so genannten *Cermets* unterschieden, welche als Hartstoffphase kubische Titankarbonitride Ti(C,N) und als metallische Bindephase Co, Ni und Mo enthalten. Diese zeichnen sich wie TiC-haltige Hartmetalle durch ihren geringeren Diffusionsverschleiß gegenüber Stählen, eine geringe Oxidationsneigung, einen geringen Reibkoeffizienten sowie eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Hartmetalle aus. Aufgrund dieser Eigenschaften werden Cermets vor allem zur Zerspanung eingesetzt, wobei auch hohe Schnittgeschwindigkeiten realisiert werden können [38][41].

Bei der Verwendung von Hartmetallen in Konstruktionsbauteilen ist die hohe Kerbempfindlichkeit zu beachten, wodurch die Bauteilauslegung auf Hartmetalle angepasst werden muss [6]. In der Regel eignen sich Hartmetalle auf

Basis von WC aufgrund der hohen Biegefestigkeiten für Konstruktionsanwendungen am besten, weshalb bei den weiteren Ausführungen nur diese Hartmetalle betrachtet werden. Die Biegefestigkeit gilt als wichtigster Parameter zum Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Hartmetallen und stellt eine Kombination aus Scherfestigkeit, Druckfestigkeit und Zugfestigkeit dar [43]. Beeinflusst wird die Biegefestigkeit von der Größe der WC-Körner, dem metallischen Bindergehalt, der Kontiguität, sowie von der Größe, Form, Menge und Art der vorhandenen Gefügefehler [44]. Die Kontiguität C beschreibt das Flächenverhältnis der WC-Korngrenzen zur gesamten Oberfläche der WC-Körner. Bei Hartmetallen mit hoher Kontiguität treten viele Brücken zwischen den WC-Körnern auf, was zu einer verminderten Zähigkeit des Werkstoffes und somit auch zu einer geringeren Biegefestigkeit führt, während die Härte ansteigt. In ähnlicher Weise führen auch ein geringerer Bindergehalt und eine kleinere Korngröße zu einer höheren Härte, da die WC-Körner sich in diesem Fall stärker berühren und weniger der duktilen Bindephase zwischen den einzelnen Körnern vorhanden ist.

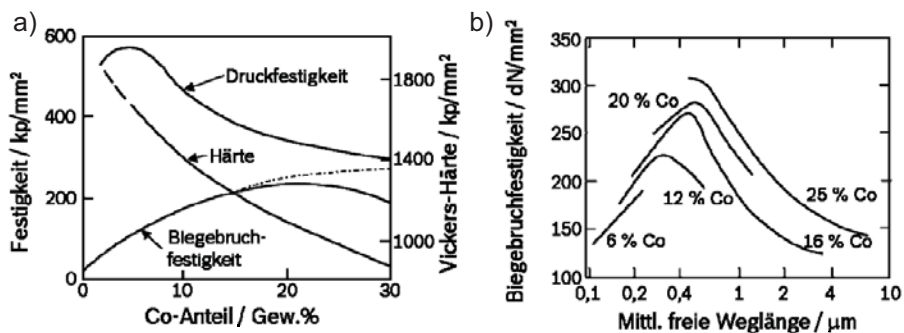


Abbildung 3.3: a) Abhängigkeit der Druckfestigkeit, Härte und Biegebruchfestigkeit vom Co-Gehalt bei Hartmetallen mit einer WC-Korngröße von etwa 2 µm (nach [48]). b) Verlauf der Biegebruchfestigkeit von WC-Co-Hartmetallen in Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge zwischen den einzelnen WC-Körnern (nach [49]).

Die Biegefestigkeit durchläuft bei variablem Bindergehalt ein Maximum bei ca. 20 ± 5 Gew.% Co, dessen genaue Lage abhängig von der mittleren freien Weglänge \bar{l} in der Bindephase zwischen den einzelnen WC-Körnern ist (siehe Abbildung 3.3). Die mittlere freie Weglänge wird durch die Korngröße und den metallischen Bindergehalt bestimmt und gilt als wichtigster einzelner Gefügeparameter [45]. KURSAWE *et al.* [46] und POTT [47] beobachteten hingegen sowohl bei WC-Co Hartmetallen als auch bei Hartmetallen mit gemischtem Co-Ni-Fe-Binder eine maximale Festigkeit bei ca. 15 Gew.% Binderanteil, was über Ergebnisse von Finite-Elemente-Simulationen gestützt wurde. Demnach wird die plastische Verformung bei höheren Bindergehalten sehr stark in Scherbändern lokalisiert, was zu einer Abnahme der Festigkeit führt. In ähnlicher Weise wird auch ein optimaler Wert der Korngröße in Bezug auf die Biegefestigkeit beobachtet, wobei die Lage des Maximums von der Größe der Gefügefehler bestimmt wird [48][50]. Häufig auftretende Gefügefehler sind Poren, Einschlüsse, Ansammlungen von WC-Körnern, sehr große WC-Körner oder sogenannte Cobalt-Seen, die durch Auffüllen von großen Porenräumen mit Bindephase entstehen. All diese Gefügefehler wirken sich negativ auf die Biegefestigkeit von Hartmetallen aus, wobei die Größe der einzelnen Fehler einen stärkeren Einfluss besitzt als die gesamte Anzahl bzw. der Volumenanteil. Hierin liegt auch der Vorteil von besonders feinkörnigen Hartmetallen, da die charakteristischen Defektgrößen, welche die Bruchspannung und somit die Festigkeit bestimmen, mit der Korngröße skalieren [51]. Umso kritischer sind allerdings einzelne größere Fehler, die durch die Herstellung in das Gefüge eingebracht werden. Nur durch eine besonders saubere Prozessführung unter Reinraumbedingungen und eine optimierte Sinterung kann die Festigkeit bei gleichbleibender Bruchzähigkeit entsprechend gesteigert werden [52].

Die Druckfestigkeit nimmt kontinuierlich mit kleiner werdender Korngröße zu, während in Abhängigkeit vom Bindergehalt ein Maximum bei ca. 5 % Co erreicht wird [48][50].

Eine teilweise oder vollständige Substitution von Co durch Ni erhöht die Zähigkeit von Hartmetallen und führt zu einer deutlich verbesserten Korrosionsbeständigkeit, jedoch auch einer geringeren Härte [53]. In WC-FeCoNi-Hartmetallen kann die Bindephase während des Abkühlens je nach Zusammensetzung eine teilweise oder vollständige martensitische Umwandlung zeigen, wodurch eine höhere Härte, Verschleißbeständigkeit und Festigkeit als bei WC-Co-Hartmetallen erzielt werden [54].

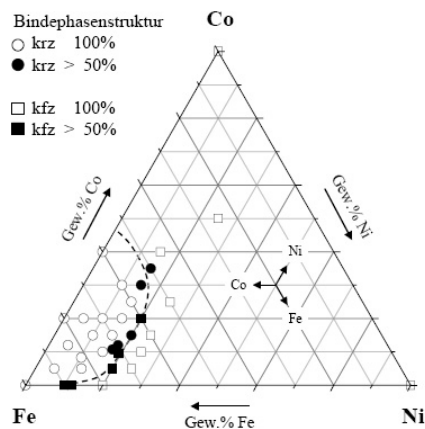


Abbildung 3.4: Bindephasenstruktur von WC-20CoNiFe-Hartmetallen [56]. Martensitische Umwandlungen der Bindephase sind am Übergangsbereich des kubisch flächenzentrierten (kfz) und kubisch raumzentrierten (krz) Bereiches möglich.

Liegt die FeCoNi-Bindephase hingegen in der kubisch flächenzentrierten (kfz) Struktur vor, so werden leicht geringere Härte- und Festigkeitswerte, aber auch eine etwas höhere Zähigkeit als bei vergleichbaren WC-Co-Hartmetallen erzielt [55]. In Abbildung 3.4 ist die Struktur der Bindephase nach dem Sintern

in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Vor allem für zyklisch beanspruchte Bauteile sind Hartmetalle mit Fe-Ni-, Fe-Co- oder Fe-Co-Ni-Binder besser geeignet als rein Co-gebundene, da sie bessere Ermüdungseigenschaften zeigen [40][46][47][57][58]. Die Ursache für die schlechteren Ermüdungseigenschaften von WC-Co-Hartmetallen liegt in einer spannungsinduzierten Umwandlung der durch die gelösten Elemente C und W stabilisierten kfz-Phase von Co in die bei Raumtemperatur stabile hexagonal dichtest gepackte (hdp) Modifikation [59][60]. Dies führt zu einer Versprödung der metallischen Bindephase vor der Rissspitze sowie einer Lokalisierung der plastischen Dehnung. Bessere Ermüdungseigenschaften von gemischten Bindersystemen im Vergleich zu WC-Co-Hartmetallen werden jedoch nur bei einem relativ geringen Bindemetallgehalt erzielt, da die hohe Duktilität großer Bindephasenbereiche im Gefüge bei höheren Bindergehalten zu einer Zunahme der Schädigungsprozesse führt [46][47]. Ein weiterer Vorteil von gemischten Fe-Ni-Bindersystemen ist, dass die Toxizität deutlich geringer ist als bei WC-Co-Hartmetallen [61].

Tabelle 3.4: Mechanische Kennwerte verschiedener Hartmetallsorten

Hartmetallsorte	Korngröße [µm]	Biegefestig- keit [MPa]	Härte [HV30]	Weibull- Modul	Bruchzähigkeit [MPa·m ^{1/2}]
WC-7Co [57]	2,5	2800	1520	13,8	11,9
WC-11Co [57]	2,5	3040	1350	22,2	13,5
WC-20Co [57]	2,5	2610	1010	28,9	16,1
WC-7,2Co-3,9Fe-3,9Ni [47]	0,7	3200	1100*	21	18,4
WC-13Fe-4Co-3Ni [54]	1,2	3510	1160**	n. a	n. a
Über PIM hergestellte Hartmetalle:					
WC-10Co [62]	0,8	2160	1700	7,0	n. a.
WC-10Co [62]	2,5	2050	1350	10,5	n. a.
WC-10,5Co [62]	4,0	2670	1230	8,6	n. a.
WC-10Co [25]	n. a.	2100	1500	12	n. a.
WC-7Ni [25]	n. a.	2000	1900	10	n. a.

* HV50, ** HV10

In Tabelle 3.4 sind die mechanischen Eigenschaften verschiedener Hartmetalle aufgelistet. Hartmetalle, die über PIM hergestellt werden, weisen in der Regel schlechtere mechanische Eigenschaften als gepresste Hartmetalle auf. Dies liegt daran, dass durch die Herstellung über PIM leicht Fehler in das Gefüge eingebracht werden. Probleme bereitet hierbei die längere und kompliziertere Prozesskette im Vergleich zum konventionellen Pressintern [44]. Wie aus Tabelle 3.4 hervorgeht, macht sich dies vor allen Dingen bei der Festigkeit sowie dem Weibull-Modul bemerkbar, während die Härte nicht beeinflusst wird.

3.3 Phasengleichgewichte von Hartmetallen

Die Phasengleichgewichte spielen bei Hartmetallen eine besondere Rolle, da die mechanischen Eigenschaften stark von den auftretenden Phasen beeinflusst werden. Die optimalen mechanischen Eigenschaften werden nur in einem sehr engen Bereich der chemischen Zusammensetzung erzielt, was hohe Anforderungen an die Prozessführung stellt. Den Haupteinflussparameter stellt hierbei der Kohlenstoffgehalt dar, welcher neben der Zusammensetzung des Ausgangspulvers auch maßgeblich durch den Sinterprozess beeinflusst wird.

Hartmetalle bestehen idealerweise nur aus den Hartstoffkörnern sowie der metallischen Bindephase, welche die einzelnen Körner zusammenhält und für eine gewisse Plastizität sorgt. Wie in Abbildung 3.5 für WC-Co-Hartmetalle dargestellt ist, muss die Zusammensetzung in dem engen Bereich des Zweiphasengebietes „WC + kfz-Co“ liegen. Die Breite des Zweiphasengebietes nimmt hierbei mit steigendem Bindephasengehalt zu und liegt für ein typisches Hartmetall mit 10 Gew.% Co bei weniger als 0,2 Gew.% Kohlenstoff.

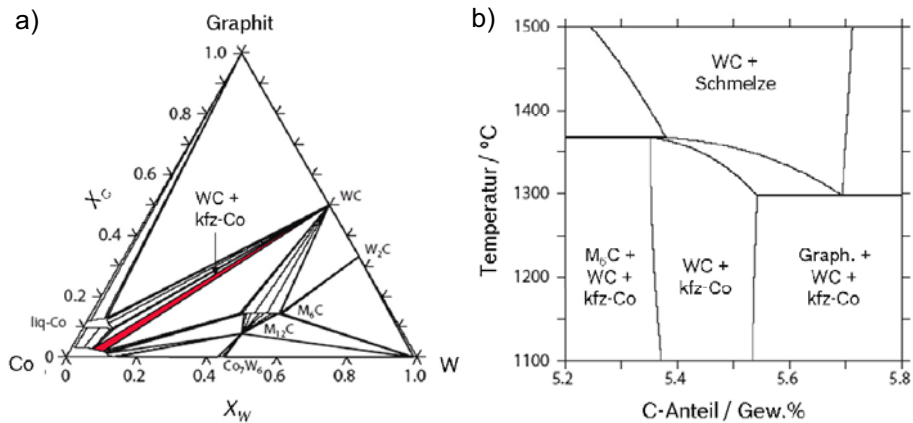


Abbildung 3.5 W-C-Co-Phasendiagramm. a) Isothermer Schnitt bei 1350°C. Das Zweiphasengebiet „WC + kfz-Co“ ist rot markiert. X_W und X_C stehen für den Gewichtsanteil von W bzw. C b) Vertikaler Schnitt bei einem Co-Gehalt von 10 Gew.% (nach [63]).

Gelingt es nicht, den Kohlenstoffgehalt innerhalb dieser engen Grenzen einzuhalten, so bilden sich Drittphasen im Gefüge aus. Bei einem zu hohen Kohlenstoffgehalt scheidet sich freier Graphit aus, welcher eine ähnlich negative Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften besitzt wie noch vorhandene Restporosität. Ist hingegen zu wenig Kohlenstoff vorhanden, so bilden sich spröde, ternäre η -Phasen, welche bei WC-Co-Hartmetallen die Zusammensetzung M_6C bzw. $M_{12}C$ besitzen. M steht hierbei für die Metalle Co und W, welche sich gegenseitig teilweise substituieren können. Bei M_6C treten Zusammensetzungen zwischen Co_3W_3C und Co_2W_4C auf, während bei $M_{12}C$ nur die stöchiometrische Zusammensetzung Co_6W_6C beobachtet wird. Der negative Effekt der η -Phasen auf die mechanischen Eigenschaften wird neben dem an sich spröden Verhalten dadurch verstärkt, dass bei der Bildung dieser Karbide ein Teil der duktilen Bindephase aus dem Gefüge entzogen wird. Nur durch eine enge Abstimmung der Zusammensetzung des Aus-

gangspulvers und des Sinterprozesses ist es daher möglich, qualitativ hochwertige Hartmetalle herzustellen.

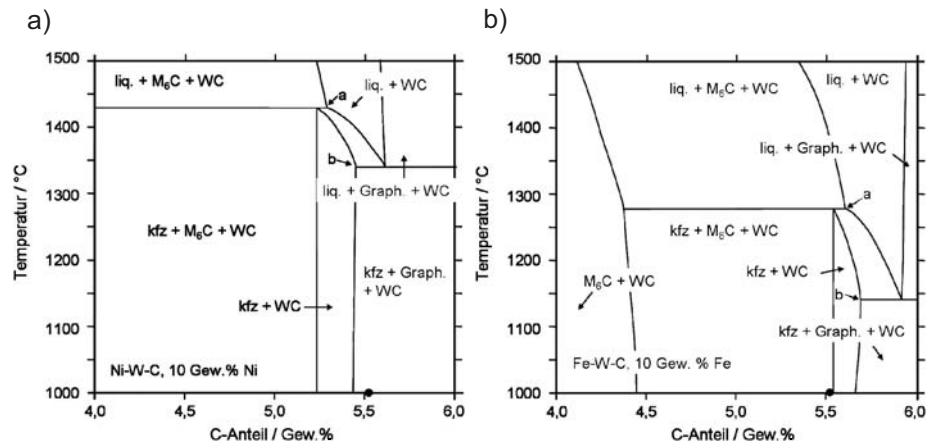


Abbildung 3.6: Berechnete vertikale Schnitte von Hartmetallen bei einem Bindergehalt von 10 Gew.%. a) System W-C-Ni. b) System W-C-Fe. Die Punkte „a“ und „b“ kennzeichnen den minimalen und maximalen Kohlenstoffgehalt von Legierungen, welche kurz nach dem Erstarren der flüssigen Phase in dem Zweiphasengebiet „kfst + WC“ liegen. Der stöchiometrische Kohlenstoffgehalt ist mit einem Punkt markiert (nach [64]).

Bei Hartmetallen mit Ni-Binder bildet sich die erste Schmelze erst bei etwas höheren Temperaturen als bei WC-Co-Hartmetallen, da die eutektische Temperatur von 1280°C auf ca. 1340°C ansteigt (siehe Abbildung 3.6). Bei eisenbasierten Hartmetallen wird die Temperatur des Eutektikums hingegen deutlich auf ca. 1140°C herabgesetzt.

Die Phasengleichgewichte sind bei allen Bindersystemen ähnlich, allerdings ist das Zweiphasengebiet im System W-C-Fe am schmalsten. Zudem liegt das Zweiphasengebiet „kfst + WC“ in der Abfolge Ni, Co und Fe bei höheren C-Gehalten, d. h. bei WC-Fe-Hartmetallen wird deutlich mehr Kohlenstoff als bei WC-Ni-Hartmetallen benötigt, damit sich keine η -Phase bildet. Der stöchi-

ometrische Kohlenstoffgehalt liegt hierbei bei Co innerhalb des Zweiphasengebietes (siehe Abbildung 3.7 a).

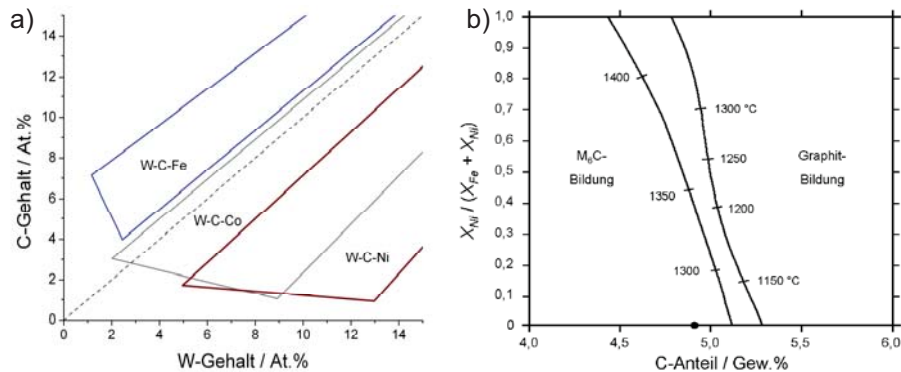


Abbildung 3.7: a) Lage des Zweiphasengebietes „WC + kfz Bindephase“ bei Fe, Co und Ni gebundenen Hartmetallen bei 1200°C. Die Daten wurden aus [65]-[68] entnommen. Zu beachten ist, dass im System W-C-Fe bei 1200°C bereits eine flüssige Phase auftritt, wodurch das Zweiphasengebiet eingeengt wird. Der stöchiometrische Kohlenstoffgehalt ist mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. b) Einfluss des Verhältnisses der Gewichtsanteile von Ni und Fe auf die Position des Zweiphasengebietes im System Fe-Ni-W-C für einen Bindemetallanteil von 20 Gew.% (Temperaturprojektion). Die beiden Linien beschreiben den C-Gehalt an den Punkten a) (links) und b) (rechts) aus Abbildung 3.6. Der stöchiometrische Kohlenstoffgehalt ist mit einem Punkt markiert (nach [69]).

Die unterschiedliche Lage des Zweiphasengebietes bei den verschiedenen Bindemetallen hat zur Folge, dass sich dieses in Abhängigkeit von der Zusammensetzung verschiebt, wie es in Abbildung 3.7 b für das System WC-Fe-Ni dargestellt ist. Entsprechende Effekte sind bei einem Diffusionsaustausch zwischen Stahl und Hartmetall zu beachten.

3.4 Festkörperdiffusion

In den folgenden Abschnitten wird die Diffusion in polykristallinen Werkstoffen beschrieben, wobei die Grundlagen der Diffusion als bekannt vorausgesetzt

werden. Diese können z.B. aus den Lehrbüchern von MEHRER [70] oder SHEWMON [71] entnommen werden. Ein besonderes Augenmerk gilt bei den weiteren Ausführungen den Einflüssen typischer Merkmale von Sinterwerkstoffen auf die Diffusionsprozesse.

3.4.1 Diffusionspfade und Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Die Diffusion in kristallinen Feststoffen ist dadurch gekennzeichnet, dass Diffusionspfade mit unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten existieren können. So weisen nur kubische Gitter einen isotropen, d.h. richtungsunabhängigen, Diffusionskoeffizienten auf [70]. Bei polykristallinen Werkstoffen, wie Metallen oder Keramiken, sind die einzelnen Körner jedoch meist regellos orientiert, so dass auch bei nicht-kubischen Kristallstrukturen ein mittlerer Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Volumendiffusion ausreicht. Die Korngrenzen stellen eine Störung des Kristallgitters dar, da die Atome hier unregelmäßig und weniger dicht gepackt sind. Dies hat zur Folge, dass sich diffundierende Atome entlang der Korngrenzen deutlich schneller bewegen können als durch das Volumen der Körner. Der Korngrenzendiffusionskoeffizient D_{KG} ist daher im Allgemeinen mehrere Größenordnungen größer als der Volumendiffusionskoeffizient D_V , wobei zu beachten ist, dass die Korngrenzen nur einen geringen Anteil des Gesamtvolumens einnehmen. Mit steigender Temperatur gewinnt die Volumendiffusion immer mehr an Bedeutung, da D_V aufgrund der höheren Aktivierungsenergie deutlich stärker von der Temperatur abhängt als D_{KG} . Der Temperatureinfluss der Diffusionskoeffizienten lässt sich über die ARRHENIUSbeziehung

$$D = D_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{Akt}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

beschreiben. Hierbei ist D_o [m^2/s] der Vorfaktor, ΔH_{Akt} [J/mol] die Aktivierungsenergie des jeweiligen Diffusionsmechanismus, $R = 8,314$ J/mol·K die allgemeine Gaskonstante und T [K] die absolute Temperatur.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_{KG} und D_V sowie der geringe Volumenanteil der Korngrenzen haben zur Folge, dass der Stofftransport vor allem bei feinkörnigem Material und moderaten Temperaturen unterhalb von ca. $0,6 \cdot T_S$, bei welchen die Volumendiffusion extrem langsam von statten geht, maßgeblich von D_{KG} bestimmt wird [72]. Bei den meisten Stoffen überwiegt der Anteil der Volumendiffusion hingegen bei Temperaturen oberhalb von ca. $0,7 \cdot T_S$ [71][73].

Neben den Korngrenzen stellt auch der Kern von Versetzungen einen raschen Diffusionspfad dar. Der Diffusionsbeitrag der Versetzungen kann bei kaltverfestigten Proben beachtlich sein. Bei angelassenen Proben, zu denen auch gesinterte Materialien zählen, ist ein großer Teil der Versetzungen allerdings ausgeheilt, wodurch der Effekt vernachlässigbar klein ist [71].

Der Korngrenzendiffusionskoeffizient in reinen Metallen nimmt mit steigender Temperatur immer weiter zu und nähert sich bei der Schmelztemperatur T_S an den Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase D_{fl} an (siehe Abbildung 3.8). Gemäß [74] gilt hierbei näherungsweise

$$D_{KG}(T_S) = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3.3)$$

$$D_{fl}(T_S) = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3.4)$$

Der Anstieg ist darin begründet, dass die Ordnung innerhalb der Korngrenzen mit steigender Temperatur immer weiter abnimmt und bei der Schmelztemperatur ein vollständig flüssiger bzw. amorpher Zustand resultiert [75][76]. Die auch bei Temperaturen knapp unterhalb von T_S noch etwas geringere Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Korngrenzen resultiert aus der Aufrechterhaltung einer Fernordnung, welche nur im Kern der Korngrenzen bei T_S vollständig verschwindet [77].

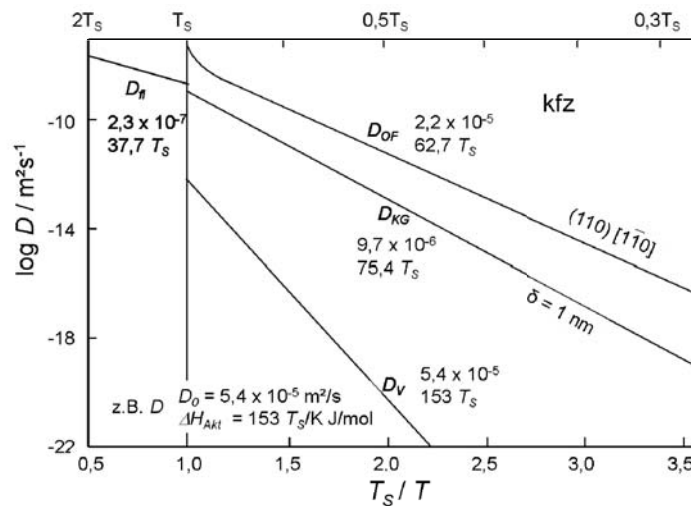


Abbildung 3.8: Verlauf der unterschiedlichen Selbstdiffusionskoeffizienten über der Temperatur für kfz Metalle. Der Korngrenzendiffusionskoeffizient D_{KG} nähert sich bei steigender Temperatur immer weiter dem Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase D_{fl} an. Die Oberflächendiffusion D_{OF} läuft stets schneller ab als die Korngrenzendiffusion, während die Volumendiffusion D_V mit Abstand am langsamsten ist (nach [74]).

Die typische Korngrenzenbreite δ liegt bei Metallen im Bereich von etwa 5 Å, was der Breite von zwei Atomabständen entspricht [78]. Die Korngrenzenbreite nimmt mit steigender Temperatur zu, bleibt aber bis knapp unterhalb des Schmelzpunktes in der Größenordnung von 1 nm [77].

3.4.2 Kinetische Regime der Korngrenzendiffusion

Im Folgenden wird die Diffusion eines Elementes 1 in einem polykristallinen, Stab des Elementes 2 betrachtet, wobei dieser Stab so lang ist, dass er mathematisch als unendlich lange angesehen werden kann. Hierbei werden zwei grundsätzlich verschiedene Ausgangssituationen unterschieden. Im ersten Fall wird eine sehr dünne Schicht des Elementes 1 auf die Oberfläche des langen Stabes des Elementes 2 aufgebracht. Da die Menge des Elementes 1 hierbei stark begrenzt ist und sich die Konzentration in dieser Schicht zeitlich schnell ändert, wird dieser Fall als *instantane Quelle* bezeichnet. Im zweiten Fall werden zwei lange Stäbe der Elemente 1 und 2 in stoffschlüssigen Kontakt zueinander gebracht, wobei von einer *kontinuierlichen Quelle* gesprochen wird.

Bei langen Diffusionszeiten t , einer geringen Korngröße d und hohen Temperaturen bewegt sich die Diffusionsfront sowohl bei einer instantanen als auch bei einer kontinuierlichen Quelle homogen durch das Material, d.h. die Konzentration des Elementes 1 innerhalb der Korngrenzen und der Körner ist bei einer bestimmten Eindringtiefe y senkrecht zur Grenzfläche näherungsweise gleich groß. Dieser Fall wird nach HARRISON [81] auch als *Typ A Kinetik* bezeichnet, wobei folgende Bedingung eingehalten werden muss [82]:

$$(D_v t)^{1/2} > d / 0,8 \quad (3.5)$$

HART [83] zeigte 1957 erstmals, dass der Einfluss von Versetzungen auf die Volumendiffusion über einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann. In gleicher Weise lässt sich auch der Einfluss von Korngrenzen beschreiben durch [84]

$$D_{eff} = f_{KG} \cdot D_{KG} + (1 - f_{KG}) \cdot D_V = \frac{q\delta s}{d} D_{KG} + \left(1 - \frac{q\delta s}{d}\right) \cdot D_V \quad (3.6)$$

Hierbei wird der Volumenanteil der Korngrenzen f_{KG} über den Quotienten aus der Korngrenzenbreite δ und der Korngröße d berücksichtigt. Der Segregationsfaktor s ist ein Maß für die Anreicherung des betreffenden Elementes an den Korngrenzen (siehe Kapitel 3.4.3), während der Faktor q die Geometrie der Körner beschreibt. Dieser nimmt für die Diffusion entlang paralleler Korngrenzen den Wert 1 und bei kubischen Körnern den Wert 3 an. Für konventionelle Polykristalle ist das Verhältnis δ / d sehr klein, wodurch Gleichung (3.6) selbst bei hohen Werten von s zu

$$D_{eff} = \frac{q\delta s}{d} D_{KG} + D_V \quad (3.7)$$

vereinfacht werden kann [70].

Als Lösung des zweiten FICKSchen Gesetzes lassen sich die Diffusionsprofile entsprechend den Randbedingungen bei der Typ A Kinetik über eine GAUß-funktion der Form

$$\bar{c} \sim \exp\left(-y^2 / 4D_{eff}t\right) \quad (3.8)$$

bei einer instantanen Quelle und über eine Fehlerfunktion der Form

$$\bar{c} \sim \operatorname{erfc}\left(y / 2(D_{eff}t)^{1/2}\right) \quad (3.9)$$

bei einer kontinuierlichen Quelle beschreiben [84].

Bei geringeren Diffusionszeiten, einer geringeren Temperatur oder größeren Körnern als bei der Typ A Kinetik treten die Volumen- und die Korngrenzendif-

fusion ebenfalls gleichzeitig auf, allerdings überlappen sich die Diffusionsprofile der einzelnen Korngrenzen nicht (siehe Abbildung 3.9).

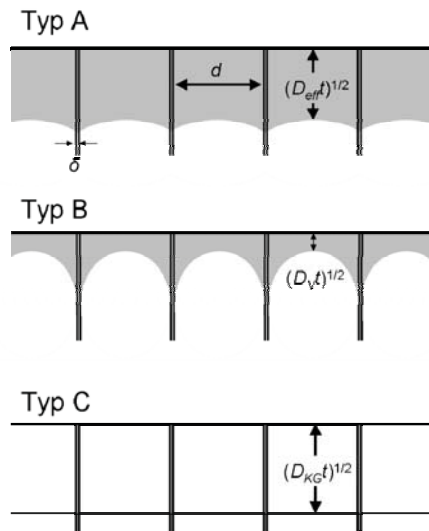


Abbildung 3.9: Veranschaulichung der verschiedenen Korngrenzendiffusionsregime gemäß der Einteilung nach HARRISON [81] (nach [70]).

Dieses kinetische Regime wird als *Typ B Kinetik* bezeichnet und tritt bei Diffusionsexperimenten am häufigsten auf [84]. Als Bedingung für dieses Regime muss

$$s\delta \ll (D_Vt)^{1/2} \ll d \quad (3.10)$$

gelten [72]. Experimentell ist es im Bereich der Typ B Kinetik nicht möglich, den Korngrenzendiffusionskoeffizienten separat zu bestimmen, sondern nur das Dreifachprodukt $s\delta D_{KG}$. Nach FISHER [85] kann dieses für eine kontinuierliche Quelle aus dem Konzentrationsprofil über die Beziehung

$$s\delta D_{KG} = 1,128 \left(\frac{D_V}{t} \right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y} \right)^{-2} \quad (3.11)$$

berechnet werden. Hierbei ist \bar{c} die mittlere Konzentration bei der Eindringtiefe y . Es ist dementsprechend nur möglich, den Korngrenzendiffusionskoeffizienten zu bestimmen, wenn der Volumendiffusionskoeffizient, der Segregationsfaktor sowie die Korngrenzenbreite bekannt und konstant sind. Weitere Untersuchungen von LE CLAIRE [86] und LEVINE und MACCALLUM [87] zeigten allerdings, dass genauere Ergebnisse über die Beziehung

$$s\delta D_{KG} = 1,322 \left(\frac{D_V}{t} \right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (3.12)$$

erhalten werden. Bei einer instantanen Quelle muss der Faktor 1,322 durch 1,308 ersetzt werden [70]. Man kann das Produkt $s\delta D_{KG}$ gemäß Gleichung (3.12) über eine Auftragung von $\ln \bar{c}$ über $y^{6/5}$ aus der Steigung der sich ergebenden Geraden bestimmen. Hierbei ist zu beachten, dass der Einfluss der Volumendiffusion (siehe Abbildung 3.10) und z. T. auch nicht-lineare

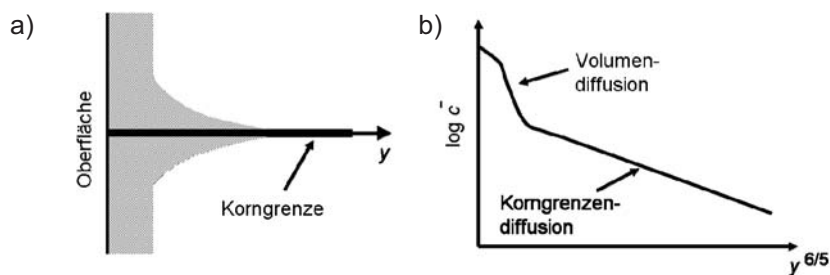


Abbildung 3.10 Schematischer Verlauf eines typischen Konzentrationsprofils innerhalb der Typ B Kinetik. a) Darstellung der Isokonzentrationslinien. Das diffundierende Element dringt entlang den Korngrenzen deutlich schneller ins Material ein, als über das Kornvolumen. b) gemessener Konzentrationsverlauf (nach [84]).

Segregationseffekte nahe der Grenzfläche zu einem Abweichen der gemessenen Konzentrationen von der Geraden führen können (siehe Kapitel 3.4.3). In diesem Fall muss der Korngrenzendiffusionskoeffizient im linearen Bereich bei höheren Eindringtiefen ermittelt werden. Gleichung (3.12) kann nur verwendet werden, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden:

- (i) der so genannte LECLAIRE-Parameter β , welcher über die Beziehung

$$\beta = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} \cdot \frac{D_{KG}}{D_V} = \alpha \cdot \frac{D_{KG}}{D_V} \quad (3.13)$$

beschrieben wird, muss größer als 10 sein und

- (ii) der Parameter α muss kleiner als 0,1 sein [86].

Der dritte Fall, bei welchem nur die Korngrenzendiffusion eine Rolle spielt, wird als *Typ C Kinetik* bezeichnet. Diese tritt auf, wenn die Temperatur und Diffusionszeit sehr niedrig sind, wobei die Bedingung

$$(D_V t)^{1/2} < \frac{s\delta}{20} \quad (3.14)$$

eingehalten werden muss [70]. In diesem Regime ist es möglich, den Korngrenzendiffusionskoeffizienten unabhängig von s und δ zu bestimmen. Das Konzentrationsprofil stellt entweder eine Gaußfunktion in der Form

$$\bar{c} \sim \exp\left(-y^2 / 4D_{KG}t\right) \quad (3.15)$$

(instantane Quelle) oder eine Fehlerfunktion der Form

$$\bar{c} \sim \operatorname{erfc}\left(y / 2(D_{KG}t)^{1/2}\right) \quad (3.16)$$

(kontinuierliche Quelle) dar. Allerdings sind die Konzentrationen sehr gering, was hohe Anforderungen an die Messung stellt [84].

3.4.3 Segregation an Korngrenzen

Die Segregation von Atomen an den Korngrenzen wird durch die freie Enthalpie ΔG_{Seg} bestimmt, welche sich gemäß der GIBBSschen Gleichung aus der Segregationsenthalpie ΔH_{Seg} und der Segregationsentropie ΔS_{Seg} in der Form

$$\Delta G_{Seg} = \Delta H_{Seg} - T \cdot \Delta S_{Seg} \quad (3.17)$$

zusammensetzt [88]. Bei sehr geringer Konzentration des gelösten Elementes entsprechen ΔG_{Seg} , ΔH_{Seg} und ΔS_{Seg} den entsprechenden Größen im Standardzustand ΔG_{Seg}^0 , ΔH_{Seg}^0 und ΔS_{Seg}^0 , welche temperatur- und konzentrationsunabhängig sind. LEJČEK und HOFMANN [89] trugen Werte aus verschiedenen Veröffentlichungen für die Korngrenzensegregation verschiedener Elemente in α -Fe zusammen. Demnach ist ΔH_{Seg}^0 stets negativ, da die Störung des Gitters durch eine Segregation an den Korngrenzen verringert werden kann. ΔS_{Seg}^0 ist hingegen für substitutionell gelöste Atome negativ und für interstitiell gelöste positiv.

Die Temperaturabhängigkeit des Segregationsfaktors s lässt sich über die ARRHENIUSbeziehung

$$s = s_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{Seg}}{RT}\right) \quad (3.18)$$

beschreiben, wobei s_0 eine systemabhängige Konstante darstellt [84][90]. Bei niedrigen Temperaturen werden in der Folge bei manchen Elementen sehr hohe Segregationsfaktoren von deutlich über 10^4 gemessen wie beispielsweise bei Te in Ag [91]. Mit steigender Temperatur nimmt der Segregationsfaktor jedoch sehr schnell ab. Die Größe des Segregationsfaktors wird maßgeblich

durch die Löslichkeit des betreffenden Elementes in der Matrix beeinflusst, wobei eine inverse Abhängigkeit beobachtet wird [92]. DIVINSKI *et al.* [93] untersuchten die Korngrenzendiffusion von Ni in Cu, welches eine vollständige Löslichkeit aufweist, wobei bei 700 K ein Segregationsfaktor von etwa 10 ermittelt wurde.

Für geringe Konzentrationen des segregierenden Elementes gilt das *HENRYsche Gesetz*, wonach die Konzentration und die chemische Aktivität proportional zueinander sind, und es gilt [94]

$$s(y,t) = \frac{c_i^{KG}(y,t)}{c_i^V(\pm \delta/2, y,t)}. \quad (3.19)$$

Demnach ergibt sich s aus dem Verhältnis der Konzentration in der Korngrenze $c_i^{KG}(y,t)$, welche innerhalb der Korngrenzenbreite $-\delta/2 \leq x \leq \delta/2$ als konstant angenommen wird, zu der Konzentration im direkt benachbarten Volumen $c_i^V(\pm \delta/2, y,t)$ und beträgt für die Selbstdiffusion gleich 1. Die Richtung x steht hierbei senkrecht zur Korngrenze und zur Diffusionsrichtung y , wobei $x = 0$ in der Mitte der Korngrenze liegt. Im Allgemeinen wird vereinfachend angenommen, dass s nicht von der Position y und der Zeit t abhängt. Bei höheren Konzentrationen des gelösten Elementes kann sich c_i^{KG} der Löslichkeitsgrenze annähern. In diesem Fall gilt das HENRYsche Gesetz nicht mehr und s fällt mit steigender Konzentration c_i^{KG} immer weiter ab, was z.B. über die so genannte *MCLEAN-Isotherme*

$$c_i^{KG} = \frac{s c_i^V}{1 + (s-1)c_i^V} \quad (3.20)$$

beschrieben werden kann [95].

3.4.4 Diffusion in Sinterwerkstoffen

Bei Sinterwerkstoffen treten neben Korngrenzen, Phasengrenzen und Versetzungen auch Poren auf, die ebenfalls einen Einfluss auf die Diffusion haben können. Die unterschiedlichen Effekte sind hierbei gegenläufig und können sich somit zumindest teilweise gegenseitig kompensieren. So führen Poren zum einen dazu, dass die Diffusionswege der Volumendiffusion verlängert werden, wodurch die effektive Diffusionsgeschwindigkeit abnimmt. Zum anderen stellen die Porenoberflächen jedoch auch schnelle Diffusionswege dar und es können zudem Verdampfungs- und Kondensationseffekte auftreten [96]. Kugelförmige Poren wirken außerdem als Quelle von Leerstellen [97][98], wodurch die Leerstellenkonzentration erhöht und somit auch die Korngrenzen- und Volumendiffusion von Substitutionsatomen beschleunigt wird.

Der Einfluss der Porosität auf die Diffusion in Metallen wurde bisher kaum untersucht. ANAL und TENDOLKAR [99] analysierten den Effekt von geschlossener Porosität auf die Tracer-Selbstdiffusion von Ni im Temperaturintervall von 1100 bis 1300°C. Ihren Untersuchungen zufolge spielt hierbei nicht die Porosität selbst eine zentrale Rolle, sondern der Porenverteilungsparameter λ , der den mittleren kleinsten Abstand der Mittelpunkte von benachbarten Poren auf einer Ebene beschreibt [100]. Dabei führt ein kleineres λ zu einem geringeren Vorfaktor D_0 sowie einer geringeren Aktivierungsenergie ΔH_{Akt} . Hieraus resultiert ein tendenziell mit der Porosität steigender Diffusionskoeffizient, es kann aber je nach Verteilung der Poren auch eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber dem Massivmaterial auftreten. Die Auswirkungen sind bei den untersuchten Ni-Proben bis zu einer Porosität von

4,5 Vol.% sehr gering, während zwischen 4,5 und 8,9 Vol.% ein starker Anstieg des Selbstdiffusionskoeffizienten beobachtet wurde.

Stähle, die über PIM hergestellt werden, weisen – mit Ausnahme von rekristallisierten Gefügen – deutlich geringere Korngrößen als die entsprechenden schmelzmetallurgischen Stähle auf. Der typische Korngrößenbereich liegt nach dem Sintern etwa zwischen 30 und 100 μm [101][102][103][104]. Eine geringere Korngröße hat zur Folge, dass die Korngrenzendiffusion im Bereich der Typ A Kinetik gemäß Gleichung (3.6) an Bedeutung gewinnt und der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} ansteigt.

Bei Hartmetallen sind die WC-Körner noch wesentlich kleiner und liegen meist im Bereich von deutlich unter 1 μm bis zu ca. 5 μm . Es ist daher zu erwarten, dass Grenzflächeneffekte bei Hartmetallen noch erheblich stärker ausgeprägt sind als bei Sinterstählen. Die Diffusion in Hartmetallen wurde bisher kaum untersucht. Die durchgeführten Studien beschränken sich auf die Auflösung von WC und V_8C_7 über die Volumendiffusion von W und V in verschiedenen metallischen Bindephasen sowie auf die Volumendiffusion von W, Co und Cr in der η -Phase M_6C [66][105]-[107].

4 Zielstellung

In der vorliegenden Arbeit soll ein neues Verfahren zur Herstellung von Stahl-Hartmetall-Verbunden erforscht werden, welches sich für eine Herstellung von Komponenten für Dieseleinspritzsysteme eignet. Als Fertigungsverfahren der Einzelkomponenten wurde das Pulverspitzgießverfahren ausgewählt, da über dieses Verfahren endkonturnahe Bauteile hergestellt werden können, wodurch die Nachbearbeitung minimiert werden kann. Zudem soll das Fügen der Bauteile in den Sinterprozess integriert werden, um das Verfahren möglichst effizient gestalten zu können. Im Fokus der Untersuchungen steht die Erarbeitung eines grundlegenden Prozessverständnisses. Während dem Sinterfügeprozess ist ein starker Diffusionsaustausch zwischen den beiden unterschiedlichen Werkstoffen zu erwarten, wodurch die Phasengleichgewichte, die Gefügestruktur sowie die mechanischen Eigenschaften der Grundwerkstoffe innerhalb der Fügezone beeinflusst werden. Hochwertige Stahl-Hartmetall-Verbunde können daher nur hergestellt werden, wenn die beiden Werkstoffpaarungen chemisch zueinander passen. Hieraus leiten sich die Ziele der vorliegenden Arbeit ab:

- I. Nachweis der grundsätzlichen Darstellbarkeit von Stahl-Hartmetall-Verbunden über einen Sinterfügeprozess.
- II. Erarbeitung eines fundierten Prozessverständnisses in Hinblick auf die auftretenden Phasengleichgewichte und kinetischen Abläufe.
- III. Mechanische Charakterisierung der Verbunde, um die Belastbarkeit auch im Vergleich zu etablierten Fügeverfahren einschätzen zu können.
- IV. Erstellung von Richtlinien für die Materialauswahl

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Materialauswahl

Für die Versuche wurden zwei verschiedene Hartmetalle sowie vier verschiedene Stahlsorten ausgewählt. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung, die mittlere Korngröße sowie den Hersteller der verwendeten Materialien. Die angegebenen Korngrößen beziehen sich bei den Hartmetallen auf die Größe der WC-Körner im gesinterten Werkstoff, bei den Stählen hingegen auf die Partikelgröße der Ausgangspulver.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung und Korngröße der verwendeten Hartmetalle und Stahlpulver (Herstellerangaben)

Werkstoff	Zusammensetzung [Gew. %]	Korngröße d_{50} [μm]	Hersteller
<i>Hartmetalle:</i>			
OM10	WC-10Co	2,5	Multi Metals
N09	WC-8Ni	1	Tribo Hartstoff GmbH
<i>Stähle:</i>			
100Cr6 (1.3505)	Fe-1C-1,6Cr-0,35Mn-0,23Si	5,7 / 8,2	Sandvik Osprey Ltd.
X65Cr13 (1.4037)	Fe-0,63C-13,8Cr-0,76Mn-0,12N	8,1	Sandvik Osprey Ltd.
18Ni350 (1.6356)	Fe-17,5Ni-12Co-3,3Mo-1,2Ti-0,1Mn-0,1Cr-0,08Al	4,2	Sandvik Osprey Ltd.
17-4PH (AISI 630)	Fe-17Cr-4,1Cu-4Ni-0,48Mn-0,36Si-0,23Nb-0,17Mo-0,11N	8,6	Sandvik Osprey Ltd.

Im Falle des Hartmetalles N09 wurden bereits gesinterte Teile vom Hersteller bezogen, da diese Hartmetallsorte aufgrund des Ni-Binders druckunterstützt gesintert werden muss, was mit den verfügbaren Sinteröfen nicht möglich war. Die Einlegeteile der Sorte OM10 wurden hingegen über das Pulverspritzgießverfahren hergestellt und anschließend gesintert. Bei 100Cr6 wurden zwei Pulverchargen mit unterschiedlicher Korngröße eingesetzt, wobei

das gröbere Pulver in Kombination mit OM10 und das feinere in Kombination mit N09 verwendet wurde.

Die ausgewählten Hartmetalle stellen typische Vertreter von Co- bzw. Ni-gebundenen Sorten dar. Die Sorte OM10 findet in klassischen Einsatzgebieten von Hartmetallen wie dem Verschleißschutz oder in der Umformtechnik Verwendung. Die Ni-basierte und feinkörnige Sorte N09 ist hingegen besonders für Hochdruckanwendungen geeignet, da sie auch unter zyklischer Belastung eine sehr hohe Zug- und Druckfestigkeit aufweist und zudem korrosionsbeständig ist.

Bei der Auswahl der Stähle lag das Augenmerk zum einen auf einer hohen Festigkeit, um möglichst belastbare Verbunde herstellen zu können. Zum anderen wurden Stahlsorten mit deutlich unterschiedlicher Zusammensetzung ausgewählt, um den Einfluss auf die Ausbildung der Fügezone untersuchen zu können. Die beiden Stähle 18Ni350 und 17-4PH enthalten nahezu keinen Kohlenstoff, während X65Cr13 und 100Cr6 Kohlenstoffgehalte von ca. 0,65 bzw. 1,0 Gew.% aufweisen. Aber auch die Gehalte der anderen Legierungselemente wie Cr oder Ni sind stark unterschiedlich.

5.2 Herstellung der Stahl-Hartmetall-Verbunde

Im folgenden Kapitel wird die Vorgehensweise zur Herstellung der untersuchten Stahl-Hartmetall-Verbunde beschrieben. Hierbei wird zunächst das Prinzip des Sinterfügeverfahrens vorgestellt. Anschließend werden die einzelnen Schritte der experimentellen Durchführung und der nachfolgenden Untersuchungen näher erläutert.

5.2.1 Das Sinterfügeverfahren

Das Ziel des Sinterfügeverfahrens ist es, Stahl und Hartmetall über einen Sinterprozess miteinander zu verbinden. Da eine Cosinterung beider Werkstoffe aufgrund der zu unterschiedlichen Sinterbedingungen und Sinterschwindungen nicht möglich ist, wird die Sinterung beider Materialien getrennt voneinander durchgeführt. Zur Verbundherstellung wird ein bereits dicht gesinterter Hartmetallteil benötigt, welches in eine hierfür vorgesehene Kavität eines ungesinterten („grünen“) Stahlbauteiles eingelegt wird (siehe Abbildung 5.1).

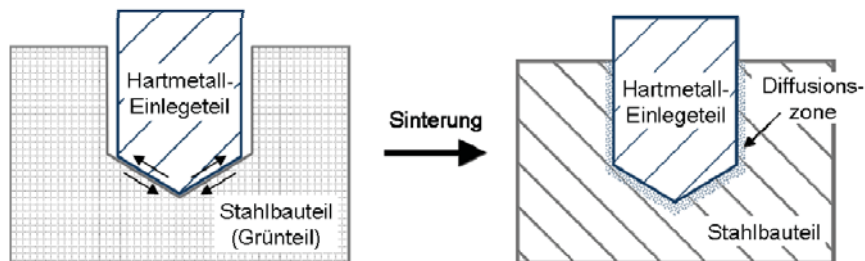


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Sinterfügeverfahrens.

Am besten eignet sich hierbei ein zylinderförmiges Einlegeteil, welches an der Unterseite, ähnlich eines Bleistiftes, schräge Stirnflächen aufweist. Durch die konische Form richtet sich das Hartmetall-Einlegeteil mittig und vertikal in der Kavität aus, wodurch eine gleichmäßige Anbindung gewährleistet wird. Während der anschließenden Sinterung schrumpft das Stahlbauteil, wodurch sich der anfänglich vorhandene Spalt zwischen beiden Teilen an den Mantelflächen schließt. Das Einlegeteil rutscht somit während des Sintervorganges nach oben bis schließlich an den Seitenflächen ein Kontakt zwischen Stahl und Hartmetall ausgebildet wird. Falls Probleme bei der Ausrichtung des Einlegeteils oder bei der Anbindung an den Mantelflächen infolge einer zu hohen

Reibung auftreten, ist es vorteilhaft, das Stahlbauteil so weit vorzusintern, dass das Einlegeteil gerade noch in die Kavität eingesetzt werden kann. Das Verhältnis der Durchmesser von Kavität und Einlegeteil sollte so gewählt werden, dass die Schrumpfung des Stahlbauteiles auch nach der Ausbildung des Kontaktes noch nicht vollständig beendet ist. Auf diese Weise wird während der Sinterung ein Übermaß generiert, wodurch eine gute und gleichmäßige Anbindung erzielt werden kann. Das Übermaß wird während des Sinterprozesses durch plastische Verformung des Stahlbauteiles abgebaut. Aus diesem Grund sollte das Übermaß auch nicht zu groß gewählt werden, da ansonsten ein deutlicher Verzug des Stahlteiles auftreten kann.

Die Oberflächengüte der Fügeflächen hat einen großen Einfluss auf die Qualität der Anbindung zwischen Stahl und Hartmetall. Bei sehr rauen Oberflächen, wie sie beispielsweise durch die Einbringung von Bohrungen in die Grünteile entstehen, verbleiben auch bei einem großen Übermaß Poren an der Grenzfläche, wodurch die Stabilität des Verbundes deutlich verschlechtert wird. Teile, die über PIM hergestellt werden, weisen in der Regel jedoch eine sehr gute Oberflächengüte auf, so dass das Übermaß recht klein gewählt werden kann. Ein Übermaß im Bereich von etwa 5 % des Durchmessers des Einlegeteiles hat sich bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit bewährt.

Grundsätzlich ist es auch möglich, die Stahlteile nicht über PIM, sondern über das konventionelle Pulverpressen herzustellen. Eine Voraussetzung ist hierbei allerdings, dass die Stahlteile während des Sinterprozesses zumindest eine lineare Schrumpfung von ca. 2 % aufweisen, um eine gute Anbindung zwischen Grundkörper und Einlegeteil sicherstellen zu können. Sowohl mit PIM als auch über das Pulverpressen können Teile in hohen Stückzahlen endkonturnah hergestellt werden. Bei vielen Anwendungen ist es somit mög-

Experimentelle Durchführung

lich, den Aufwand für die mechanische Nachbearbeitung sehr gering zu halten oder auf diese sogar ganz zu verzichten.

Während des Sinterprozesses entsteht durch den Diffusionsaustausch eine stoffschlüssige Anbindung zwischen beiden Werkstoffen, wodurch hohe Festigkeiten erzielt werden können. Eine Voraussetzung ist allerdings, dass die beiden Materialien chemisch zueinander passen und keine spröden Phasen an der Grenzfläche gebildet werden. Während des Abkühlvorganges nach der Sinterung bauen sich aufgrund der deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Hartmetall hohe Eigenspannungen auf, wobei das Hartmetall-Einlegeteil unter hohen Druckspannungen steht. Auf diese Weise entsteht zusätzlich zu der stoffschlüssigen Anbindung eine Presspassung, wodurch die Stabilität des Verbundes weiter erhöht wird. Diese Vorspannung ist vor allem für Bauteile, die hohen Innendrücken standhalten müssen, von Vorteil.

Die über das Sinterfügeverfahren hergestellten Stahl-Hartmetall-Verbunde können im Anschluss über den regulären Wärmebehandlungsprozess des Stahles gehärtet werden, ohne dass Risse im Hartmetall oder an der Grenzfläche auftreten, was der sehr guten Thermoschockbeständigkeit der Hartmetalle zu verdanken ist. Dies ist sehr wichtig in Bezug auf eine technische Anwendbarkeit des Verfahrens, da sich auf diese Weise die gewünschten Eigenschaften des Stahles ohne Einschränkung und ohne aufwändige Anpassung des thermischen Behandlungsprozesses einstellen lassen.

Grundsätzlich ist es möglich, neben zylinderförmigen Hartmetallbauteilen auch andere Geometrien zu verwenden, wie beispielsweise rechteckige Platten, Kugeln oder Zahnräder (siehe Abbildung 5.2). Wichtig ist hierbei, dass

Experimentelle Durchführung

das Hartmetallteil möglichst gut von der Stahlhalterung umschlossen wird und die Kanten abgerundet sind oder eine Fase aufweisen. Andernfalls können Spannungsüberhöhungen zu einer Rissbildung an den Kanten führen. Um auch bei Hartmetallteilen, die nur wenig vom Stahl eingefasst werden, an der Unterseite eine gute Anbindung sicherzustellen, kann z.B. über Verwendung von Gewichten eine Anpresskraft aufgebracht werden.

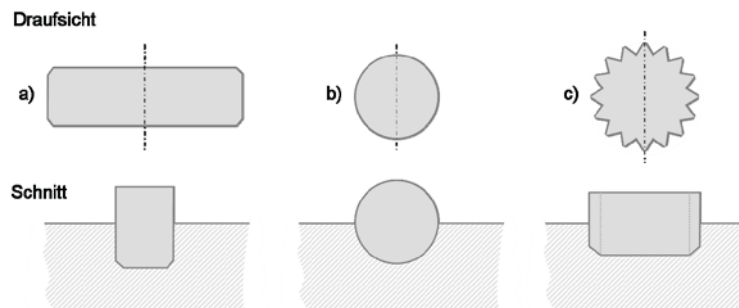


Abbildung 5.2: Mögliche Geometrien des Hartmetallteiles beim Aufsinterverfahren.
a) Platte b) Kugel c) Zahnrad.

Ein großer Vorteil des Sinterfügeverfahrens liegt darin, dass die Sinterung des Stahlteiles und die Verbundherstellung in einem Schritt erfolgen. Auf diese Weise ist das Verfahren deutlich effizienter als etablierte Verfahren wie das Löten, da in Kammer- oder Durchlauföfen viele Teile auf einmal gesintert werden können. Somit entfällt nicht nur der gesonderte Fügeschritt an jedem Einzelteil, sondern es lassen sich viele Teile ohne Mehraufwand gleichzeitig herstellen, was enorme Zeit- und Kostenvorteile für eine Serienproduktion bietet. Von Vorteil ist darüber hinaus, dass die Fügeflächen nicht aufwändig gereinigt werden müssen und keinerlei Additive wie beispielsweise ein Lot benötigt werden. Somit können sowohl die Kosten als auch die Belastung der Umwelt deutlich reduziert werden.

5.2.2 Formgebung der Stahl- und Hartmetallbauteile

Die Probekörper der vier Stähle sowie des Hartmetalles OM10 wurden mittels PIM hergestellt, während Einlegeteile aus N09 direkt vom Hersteller bezogen wurden. Die Pulver wurden zur Herstellung eines verspritzbaren Feedstocks zunächst mit einem thermoplastischen Binder vermengt und auf einer Rollenbank vorgemischt. Bei allen Pulvern wurde das gleiche Bindersystem verwendet, welches aus den drei Komponenten Paraffinwachs, Polyamid sowie einer Alkansäure besteht. Der Füllgrad der Feedstocks lag zwischen 59 und 68 Vol.%. Nach der Vormischung wurde das Pulvergemisch in einem Zweischneckenknetter (ZSK 26, Coperion Werner und Pfeiderer GmbH & Co. KG) homogenisiert und granuliert. Die Herstellung der Probekörper erfolgte an einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320C. Bei den Stählen 100Cr6 ($d_{50} = 8,2 \mu\text{m}$), X65Cr13, 17-4PH und 18Ni350 wurden plattenförmige Teile gespritzt, in die anschließend durch Bohren eine Kavität eingebracht wurde. Bei dem feineren 100Cr6-Pulver wurde hingegen ein speziell gefertigtes Spritzgießwerkzeug verwendet, in welchem bereits eine entsprechende Kavität vorgesehen wurde. In ähnlicher Weise wie bei den zugekauften N09-Einlegeteilen wurden die Teile der Sorte OM10 aus stangenförmigen Spritzgussteilen mittels Drehen in die gewünschte Form gebracht. Vor der Sinterung wurden die Proben in Aceton teilentbindert, d.h. den Proben wurde das Paraffinwachs entzogen. Dies dient dazu, ein offenes Porennetzwerk zu erzeugen, wodurch die anschließende thermische Entbinderung wesentlich erleichtert wird. In der Folge kann die Entbinderung schneller durchfahren werden, ohne dass Risse in den Bauteilen entstehen und auch der Restkohlenstoffgehalt kann in dieser Weise minimiert werden.

5.2.3 Sinterung der Hartmetallteile und Verbunde

Die Teile der Hartmetallsorte OM10 wurden unter Wasserstoff in einem Ofen mit Graphitauskleidung („HTK-8“, Gero GmbH & Co KG) gesintert. Um Kohlenstoffverluste zu vermeiden und für eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu sorgen, wurden die Proben in einem geschlossenen Graphittiegel chargiert. Als Trennmittel zwischen dem Tiegel und den Proben diente reines Al_2O_3 -Pulver („CT19“, Alcoa). Die thermische Entbinderung und die Sinterung erfolgten in einem Prozessschritt, wobei Haltezeiten bei 200 °C, 600 °C und 900 °C dazu dienten, die restlichen Binderanteile vollständig auszutreiben und die Reduktion von Oxiden sicherstellen zu können (siehe Abbildung 5.3). Die Proben wurden anschließend bei 1400 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde gesintert.

Zur Verbundherstellung wurden die gesinterten Hartmetall-Einlegeteile in die Kavität der Stahlbauteile eingelegt. Die thermische Entbinderung und die Sinterung erfolgten wiederum in einem Schritt, wobei ein Ofen mit Molybdänauskleidung („MIM 3001“, PVA TePla AG) verwendet wurde. Als Atmosphäre diente für die thermische Entbinderung Wasserstoff, während die Sinterung unter Wasserstoff oder unter Vakuum durchgeführt wurde. Wie in Abbildung 5.3 exemplarisch für eine Sinterung unter Wasserstoff bei 1270 °C dargestellt ist, erfolgte die Aufheizung bis 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min, wobei zwei Haltezeiten bei 370 °C bzw. 600 °C durchlaufen wurden. Die erste Haltezeit wurde gewählt, da das verwendete Polyamid in diesem Temperaturbereich anfängt, sich zu zersetzen. Die zweite Haltezeit bei 600 °C dient dazu, auch die restlichen Binderanteile auszutreiben, bevor es zu einer merklichen Verdichtung kommt. Beim weiteren Aufheizen auf die Sintertemperatur wurde eine Rate von 3 K/min gewählt. Die Abkühlrate lag bei den Proben, die unter

Experimentelle Durchführung

Wasserstoff gesintert wurden, bei 3 K/min, während nach der Sinterung unter Vakuum mit 10 K/min abgekühlt wurde. Während des Abkühlens wurde bei 800 °C eine weitere Haltezeit eingestellt, um einen Teil der thermischen Spannungen abzubauen. Eine der Proben wurde 15 h lange unter Wasserstoff gesintert (siehe Abschnitt 5.2.4). In diesem Fall erfolgte die Abkühlung im oberen Temperaturbereich mit bis zu 30 K/min und es wurde keine Haltezeit gefahren.

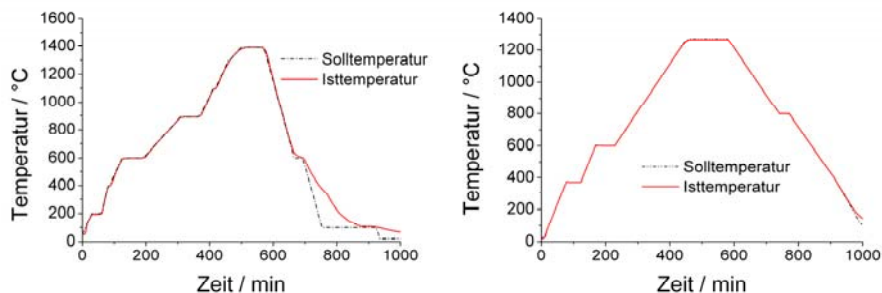


Abbildung 5.3: Temperaturprofil der Sinterung der Hartmetalle (links) und Verbunde (rechts). Für die Verbunde ist der Temperaturverlauf für eine Sinterung unter Wasserstoff bei 1270 °C mit einer Haltezeit von 2 h dargestellt.

5.2.4 Versuchsplan der hergestellten Stahl-Hartmetall-Verbunde

Wie in Tabelle 5.2 dargestellt ist, wurden Verbunde des Hartmetalls OM10 mit allen vier ausgewählten Stählen hergestellt, um die grundsätzliche Eignung der Stähle für das Sinterfügeverfahren untersuchen zu können. Als Sinteratmosphäre diente bei allen Verbunden Wasserstoff, wobei eine Probe in einem Graphittiegel (GT) gesintert wurde, um den Einfluss einer erhöhten Kohlenstoffaktivität auf den Fügeprozess untersuchen zu können. Die Sintertemperatur wurde an den jeweiligen Stahl angepasst, wobei für 100Cr6 und X65Cr13 eine Temperatur von 1270 °C und für die kohlenstofffreien Stähle 17-4PH und

Experimentelle Durchführung

18Ni350 aufgrund der geringeren Sinteraktivität eine etwas höhere Temperatur von 1350 °C gewählt wurde. Um eine möglichst hohe Dichte zu erreichen, wurde die Sinterzeit bei 100Cr6 und X65Cr13 auf zwei Stunden festgelegt. Bei den anderen beiden Stählen wurde die Sinterzeit hingegen auf eine Stunde verkürzt, um einen zu starken Diffusionsaustausch zu vermeiden.

Tabelle 5.2: Übersicht der durchgeführten Sinterversuche.

	Atmosphäre	100Cr6			X65Cr13	17-4PH	18Ni350
		H ₂	H ₂ / GT	Vak.	H ₂	H ₂	H ₂
OM10 (WC-10Co)	Sintertemp. [°C]	1270	1270	---	1270	1350	1350
	Sinterzeit [h]	2	2	---	2	1	1
N09 (WC-8Ni)	Sintertemp. [°C]	1270	1270	1270	---	---	---
	Sinterzeit [h]	0,5/1/2/15	2	2	---	---	---

Bei dem Ni-basierten Hartmetall N09 wurden lediglich Verbunde in Kombination mit 100Cr6 hergestellt. Um den Einfluss der Kohlenstoffaktivität genauer untersuchen zu können, wurden in diesem Fall Versuche unter kohlenstoffreicher (H₂ / GT), neutraler (Vakuum) sowie unter kohlenstoffarmer Atmosphäre (H₂) durchgeführt.

Ein Teil der Verbundproben wurde vor der Präparation wärmebehandelt, um die Härtebarkeit der Verbunde im Hinblick auf eine eventuelle Rissbildung, die Gefügestruktur sowie die mechanischen Eigenschaften im gehärteten Zustand untersuchen zu können. Die Proben wurden dazu lösungsgeglüht, um ein homogenes Gefüge wiederherzustellen, und anschließend in einem Salzbad bainitiert.

5.3 Charakterisierung der Verbunde

Die Verbunde wurden nach dem Sintern für die materialographische Präparation vertikal oder horizontal getrennt und in Epoxidharz eingebettet. Anschließend wurden die Proben mit einer Diamantscheibe mit 120er Körnung ge-

schliffen, mit Polierpaste mit Körnungen von 9 μm und 6 μm geläppt und schließlich mit 3 μm poliert. Zur Erzielung einer defektfreien Oberfläche wurden die Proben abschließend mit einer feinen SiO_2 -Suspension (OPS mit 0,25 μm Körnung, Struers) poliert, wobei auch bereits eine leichte Ätzung des Gefüges erfolgt. Die Stähle 100Cr6 und X65Cr13 wurden teilweise mit V2A-Beize, Nital-Lösung oder modifizierter FRY-Lösung bei Raumtemperatur geätzt, um die Gefügestruktur besser sichtbar zu machen. Bei den Hartmetallen erfolgte die Ätzung mit der so genannten MURAKAMI-Lösung (10- bis 20-prozentige wässrige Lösung aus KOH bzw. NaOH und rotem Blutlaugensalz), wodurch die η -Phase nachgewiesen werden kann.

5.3.1 Mikroskopie und analytische Methoden

Die präparierten Schliche wurden sowohl lichtmikroskopisch („Axiophot“, Zeiss) als auch mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopen (REM, „Supra 35 VP“, LEO und „Supra 55 VP“, Zeiss) untersucht. Zur genaueren Untersuchung der Mikrostruktur wurde die Oberfläche einiger Proben vorher mit dem FIB (englisch: focussed ion beam, „1540 EsB“, Zeiss) gereinigt. Dies dient dazu, Verunreinigungen und Artefakte der Präparation wie kleine Kratzer zu entfernen.

Die Elementverteilung an der Stahl-Hartmetall-Grenzfläche wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX; verwendete Geräte: „Inca x-sight“ und „Inca Crystal“ von Oxford Instruments sowie „Channel 5“ von HKL) quantitativ bestimmt. Bei den Messungen wurde der Kohlenstoff nicht berücksichtigt, da das Verfahren hierfür nicht geeignet ist. Dies hat zur Folge, dass der Anteil der übrigen Elemente entsprechend zu hoch ausfällt. Allerdings beträgt der Kohlenstoffgehalt selbst in den Hartmetallen nur etwa 6 Gew. %, so dass der Anteil der anderen

Experimentelle Durchführung

Elemente dadurch nur wenig beeinflusst wird. Zur Bestimmung der Gewichtsanteile der verschiedenen Elemente wurden schmale rechteckige Bereiche in verschiedenen Abständen zur Grenzfläche analysiert, wobei die lange Seite dieser Bereiche parallel zur Grenzfläche ausgerichtet wurde. Dies dient dazu, eine repräsentative Auswertung gewährleisten zu können und gleichzeitig die Breite des Messbereiches möglichst gering zu halten. Die ermittelten Gewichtsanteile wurden anschließend über der relativen Position zur Grenzfläche aufgetragen, wobei die entsprechenden relativen Positionen im Hartmetall negativ und solche im Stahl als positiv definiert wurden.

Neben EDX wurde der Grenzflächenbereich auch mittels EBSD (englisch: electron backscatter diffraction, „Channel 5“, Oxford-Instruments/HKL) untersucht. Dieses Verfahren erlaubt es, die Kristallstruktur sowie die kristallographische Orientierung zu untersuchen, d.h. es können einzelne Körner sichtbar gemacht werden. Da das Rückstreusignal nur aus der äußersten Oberflächenschicht stammt, ist es bei diesem Verfahren besonders wichtig, dass die Proben eine unbeschädigte und saubere Oberfläche aufweisen. Die entsprechenden Proben wurden daher vor der EBSD-Untersuchung ionenstrahlgeätzt.

Die Mikrostruktur der Zwischenschichten der 100Cr6/WC-8Ni-Verbunde wurde zudem über Mikro-XRD (englisch: X-ray diffraction) untersucht. Verwendet wurde ein Diffraktometer mit Co-Strahlung („D8 discover“ mit Primärmonochromator, 50 µm Polykapillare und GADDS-Flächendetektor, Bruker). Bei einer Probe wurde die Zwischenschicht außerdem über STEM (englisch: scanning transmission electron microscope, „1540 EsB“, Zeiss) untersucht, um die Mikrostruktur besser charakterisieren zu können.

Der Kohlenstoffgehalt der Stähle X65Cr13 und 100Cr6 wurde nach dem Sintern über die Heißgasextraktionsmethode („CS 230“, Leco) bestimmt.

5.3.2 Härtemessungen

Die Mikrohärteverläufe senkrecht zur Grenzfläche wurden an gesinterten und bainitisierten Verbunden mit dem Gerät „Durimet 2“ von Leitz gemessen. Die Last wurde hierbei aufgrund der hohen Härteunterschiede zwischen 25 und 500 g variiert. Zum Vergleich wurde außerdem die Makrohärte der Massivwerkstoffe weit entfernt von der Grenzfläche mit einer Last von 10 kg gemessen („Dia Testor 2Rc“, Wolpert).

5.3.3 Bestimmung der statischen Festigkeit

Zur Bestimmung der statischen Festigkeit von 100Cr6 wurden 15 knochenförmige Zugprobenstäbe des feinen Pulvers ($d_{50} = 5,7 \mu\text{m}$) gemäß DIN EN ISO 2740 (Form B) gespritzt und bei 1270 °C für eine Stunde unter Vakuum gesintert. Die Zugprobenstäbe wurden anschließend bainitisiert und im Mittelteil auf einen Durchmesser von 3,0 mm abgeschliffen, da bei Vorversuchen sehr viele Brüche an der Probenaufnahme aufgetreten waren. Die Zugproben wurden anschließend mit einer Zugprüfmaschine des Typs „Z100“ von Zwick/Roell mit einer Querschnittsgeschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Bruch belastet. Die Zugfestigkeit wurde anschließend aus der Bruchkraft F_{max} über die Gleichung

$$\sigma = \frac{F_{\text{max}}}{\pi \cdot r^2} \quad (5.1)$$

bestimmt, wobei r dem Radius der Zugprobenstäbe im Mittelteil entspricht.

Experimentelle Durchführung

Bei den Hartmetallen wurden Stäbe aus OM10 spritzgegossen und gesintert. Anschließend wurden sowohl von OM10 (10 Proben) als auch von zugekauftem Material der Hartmetallsorte N09 (30 Proben) Biegestäbe mit den Abmessungen $2 \times 2,5 \times 25$ mm hergestellt. Diese wurden an den unter Zug belasteten Seiten feingeschliffen und an den entsprechenden Kanten mit einer Fase versehen. Die Bestimmung der 4-Punkt-Biegefestigkeit σ_{4PB} erfolgte an einer Prüfmaschine des Typs „LRX plus“ der Fa. Lloyd Instruments, Ametek Inc. mit 20/10 mm Auflagerabstand in Anlehnung an die Norm DIN EN 843-1 (Form A) [108] zur Bestimmung der Biegefestigkeit von Keramikwerkstoffen, da DIN EN ISO 3327 [109] zur Prüfung von Hartmetallen nur eine 3-Punkt-Biegung vorsieht. Die 4-Punkt-Biegefestigkeit wird dabei über die Beziehung

$$\sigma_{4PB} = \frac{3F_{\max} \cdot (I_a - I_i)}{2b \cdot h^2} \quad (5.2)$$

berechnet, wobei I_a und I_i den äußeren und inneren Auflagerabstand darstellen, b die Probenbreite und h die Probenhöhe. Die Auswertung des WEIBULL-Parameters $m_{Weibull}$ und der charakteristischen Festigkeit $\sigma_{0n,4PB}$ erfolgte gemäß der Maximum-Likelihood-Methode. $\sigma_{0n,4PB}$ gibt die auf ein effektiv belastetes Volumen von 1 mm^3 normierte Festigkeit an und wird über die Beziehung

$$\frac{\sigma_{0n,4PB}}{\sigma_{0,4PB}} = \left(\frac{V_{eff,4PB}}{1 \text{ mm}^3} \right)^{1/m_{Weibull}} \quad (5.3)$$

berechnet. Dies hat den Vorteil, dass durch die Berechnung von $\sigma_{0n,4PB}$ der Volumeneinfluss der Biegefestigkeit eliminiert wird und somit an unterschiedlichen Probengrößen vergleichbare Werte erhalten werden. $V_{eff,4PB}$ ist das effektiv belastete Volumen der 4-Punkt-Biegestäbe ist und über

Experimentelle Durchführung

$$V_{eff,APB} = \frac{bhI_a \cdot (I_i / I_a \cdot m_{Weibull} + 1)}{2 \cdot (m_{Weibull} + 1)^2} \quad (5.4)$$

gegeben [110].

5.3.4 Bestimmung der Scherfestigkeit

Die Scherfestigkeit der Stahl-Hartmetall-Grenzfläche wurde an fünf gesinter-ten und zehn bainitisierten 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden bestimmt. Hierzu wur-den die Proben zunächst auf eine Höhe von ca. 3 mm abgeschliffen, um schein-förmige Proben mit zylinderförmigem Einlegeteil zu erhalten. Der Durchmesser $2r$ der Einlegeteiles betrug ca. 6 mm.

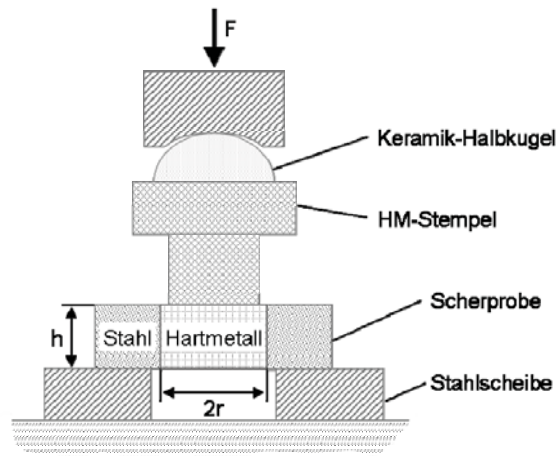


Abbildung 5.4: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Scherfestigkeit.

Das Einlegeteil wurde mit einer Prüfmaschine („Z100“, Zwick/Roell) mit einer Querhauptgeschwindigkeit von 2 mm/min über einen Hartmetallstempel aus-gepresst, wobei die Bruchkraft F_{max} bestimmt wurde. Um eine gleichmäßige und senkrechte Krafteinleitung gewähren zu können, wurde über dem Hart-

Experimentelle Durchführung

metallstempel eine Keramik-Halbkuugel verwendet (siehe Abbildung 5.4). Die Scherfestigkeit τ wurde anschließend über die Gleichung

$$\tau = \frac{F_{\max}}{2\pi \cdot r \cdot h} \quad (5.5)$$

berechnet.

6 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der über das Sinterfögeverfahren hergestellten Stahl-Hartmetall-Verbunde vorgestellt. Das Hauptaugenmerk lag bei den Untersuchungen auf der Gefügestruktur, der Elementverteilung sowie den mechanischen Eigenschaften an der Fögezone. Allerdings wurden auch die Massivwerkstoffe 100Cr6, OM10 (WC-10Co) und N09 (WC-8Ni) charakterisiert, um eine ganzheitliche Betrachtung der hergestellten Verbunde ermöglichen zu können.

6.1 Geföge- und Mikrostruktur

6.1.1 Randschicht der Hartmetalle

Beide Hartmetalle zeigen nach der Sinterung unter Wasserstoff eine etwa 10 μm breite Randschicht, die meist aus zwei verschiedenen Phasen besteht (siehe Abbildung 6.1).

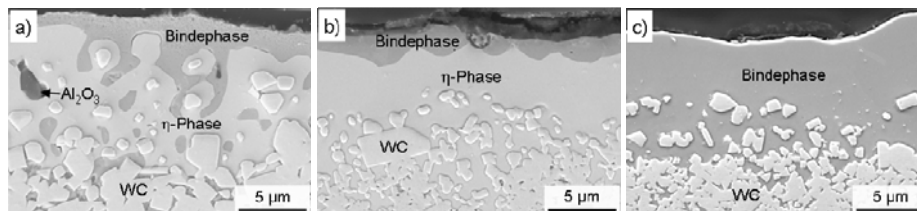


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Hartmetallen nach der Sinterung. a) WC-10Co nach zweistündiger Sinterung unter H_2 . b) WC-8Ni nach zweistündiger Sinterung unter H_2 . c) WC-8Ni nach zweistündiger Sinterung unter Vakuum. Die Bilder wurden mit dem Sekundärelektronen(SE)-Detektor aufgenommen.

Durch eine Ätzung der Proben mit MURAKAMI-Lösung sowie mittels EDX-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den helleren Bereichen um η -Phasen und bei den dunkleren um Co- bzw. Ni-Bindephase

handelt. Die Morphologie dieser Randschicht ist bei den beiden Hartmetallen etwas verschieden. So tritt zwar bei beiden außen die Bindephase in Form einer geschlossenen Schicht auf, jedoch zeigt nur WC-10Co eine Durchdringung der beiden Phasen in der darunter liegenden Schicht. Die Randschicht ist bei beiden Hartmetallen an exponierten Stellen, wie den oberen Kanten, deutlich dicker als an der Unterseite der Proben, wobei der Effekt bei WC-10Co wesentlich ausgeprägter ist. Die η -Phase dehnt sich bei WC-8Ni teilweise recht tief in das Hartmetall hinein aus. Bei einer Sinterung unter Vakuum bildet sich bei WC-8Ni eine homogene Schicht auf der Oberfläche, die eine ähnliche Tiefe hat wie bei einer Sinterung unter Wasserstoff, jedoch nur aus der dunkler erscheinenden Bindephase besteht (Abbildung 6.1 c). Hingegen wird bei Proben, die im Graphittiegel gesintert wurden, keine Randschicht ausgebildet (siehe Abbildung A 1 im Anhang).

6.1.2 Grenzfläche der Stahl-Hartmetall-Verbunde

Wie in Abbildung 6.2 dargestellt ist, hat sich bei den Verbunden der drei Stähle X65Cr13, 18Ni350 und 17-4PH in Kombination mit dem Hartmetall WC-10Co an der Grenzfläche eine breite und spröde Zwischenschicht gebildet, die infolge der hohen thermischen Spannungen Risse aufweist. Bei den beiden fast kohlenstofffreien Stählen 18Ni350 und 17-4PH wird im Hartmetall zudem eine breite Einflusszone beobachtet, die mehrere Hundert Mikrometer in das Hartmetall hineinreicht (in Abbildung 6.2 nicht ersichtlich). Hierbei zeigt das Hartmetall nahe der Grenzfläche kaum Veränderungen gegenüber dem unbeeinflussten Material, während weiter entfernt von der Grenzfläche ein mit Bindephase angereicherter Saum auftritt.

Ergebnisse

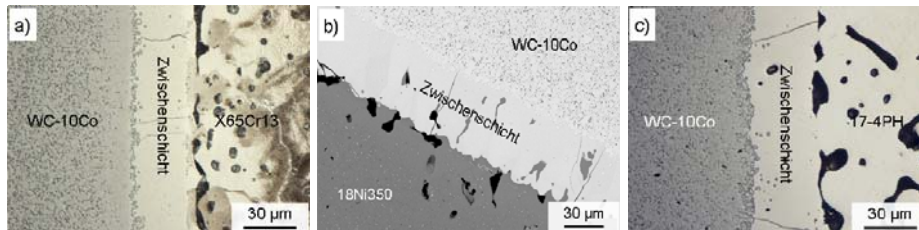


Abbildung 6.2: Gefügeaufnahmen der Grenzfläche verschiedener Stahl-Hartmetall-Verbunde. a) Lichtmikroskopische Aufnahme von X65Cr13/WC-10Co (geätzt mit V2A-Beize). b) REM-Aufnahme (Rückstreuerelektronen(RE)-Detektor) von 18Ni350/WC-10Co. c) Lichtmikroskopische Aufnahme von 17-4PH/WC-10Co.

Das Gefüge von X65Cr13 wird durch den Diffusionsaustausch kaum beeinflusst, während bei 18Ni350 und 17-4PH Bereiche mit erhöhter Porosität auftreten. Zudem werden bei 18Ni350 verschiedene Ti- und Mo-haltige Ausscheidungen an den Korngrenzen gebildet (siehe Abbildung A 2 sowie EDX-Linienscans in Abbildung A 3 und Abbildung A 4 im Anhang), wobei es sich sehr wahrscheinlich um Karbide handelt.

Im Gegensatz zu den anderen Stählen zeigen die Verbunde von 100Cr6 mit WC-10Co und WC-8Ni bei einer Sinterzeit zwischen 30 min und 2 h keine spröde Zwischenschicht. Das ungeätzte Gefüge zeigt einen abrupten Übergang zwischen Stahl und Hartmetall, wobei im Lichtmikroskop fast kein Einfluss des Diffusionsaustausches zu erkennen ist. Durch eine Ätzung mit V2A-Beize wird bei beiden Verbunden eine Einflusszone innerhalb des Stahles sichtbar, die nach einer Sinterzeit von 2 h ca. 50 µm breit ist. Wie in Abbildung 6.3 dargestellt, tritt bei 100Cr6/WC-10Co in der lichtmikroskopischen Aufnahme eine helle Schicht an der Grenzfläche zum Hartmetall auf, welche fließend in das perlitische Stahlgefüge übergeht. Die Zementitlamellen (Fe_3C), welche charakteristisch für das perlitische Gefüge sind, sind hierbei in Richtung Hartmetall zunehmend schwächer ausgeprägt.

Ergebnisse

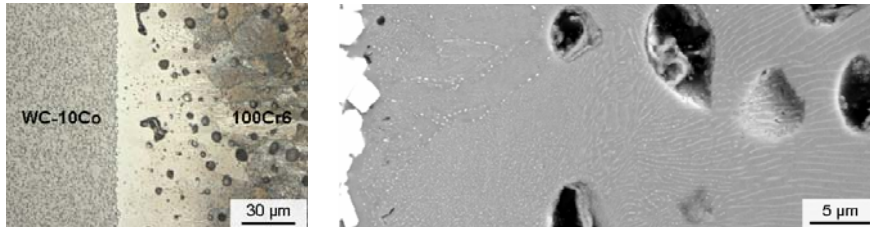


Abbildung 6.3: Gefügeaufnahmen der Grenzfläche zwischen 100Cr6 und WC-10Co nach einer zweistündigen Sinterung unter Wasserstoff. Links: Lichtmikroskopische Aufnahme. Rechts: REM-Aufnahme (Detektor: RE).

In der REM-Aufnahme sind neben den Lamellen des perlitischen Gefüges auch feine, helle Ausscheidungen erkennbar, welche vor allen Dingen nahe der Grenzfläche auftreten.

Im Gegensatz zu dem beschriebenen graduellen Übergang treten bei 100Cr6/WC-8Ni zwei definierte Zwischenschichten auf, die in Abbildung 6.4 mit den Zahlen 1 und 2 gekennzeichnet wurden. Die Breite dieser Schichten nimmt erwartungsgemäß mit der Sinterzeit zu. Allerdings treten nach 15 h Sinterzeit am Rand des Hartmetalls zwei weitere Schichten (3,4) auf. Schicht 4 zeigt dabei, wie die Zwischenschichten der anderen Stähle, kleine Risse. Hierbei handelt es sich um die η -Phase, welche neben den WC-Körnern auch in Schicht 3 auftritt.



Abbildung 6.4: Gefügeaufnahmen der Grenzfläche zwischen 100Cr6 und WC-8Ni nach der Sinterung unter Wasserstoff mit verschiedenen Sinterzeiten. a) 30 min. b) 2 h. c) 15 h. Die Proben wurden 1 min mit V2A-Beize bei Raumtemperatur geätzt.

Ergebnisse

Die Mikrostruktur der Verbundprobe 100Cr6/WC-8Ni, welche 15 h gesintert wurde, wurde unter dem FIB näher untersucht. In Abbildung 6.5 sind die vier unterschiedlichen Schichten deutlich sichtbar, wobei Schicht 2 etwas breiter erscheint als in den lichtmikroskopischen Aufnahmen.

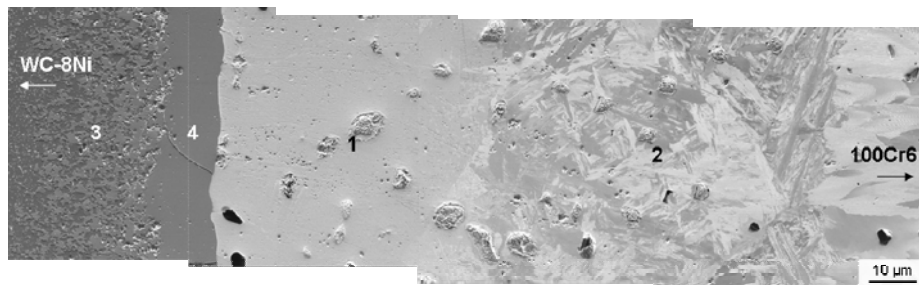


Abbildung 6.5: FIB-Channeling-Aufnahme der Grenzfläche zwischen WC-8Ni (links) und 100Cr6 (rechts) nach einer Sinterzeit von 15 h. Gut sichtbar sind die vier unterschiedlichen Schichten und insbesondere die nadelförmige Struktur in Schicht 2.

Auffällig ist außerdem die nadelförmige Struktur des Gefüges in diesem Bereich. Nach rechts schließt sich eine stängelkristallähnliche Struktur des perlitischen Gefüges an. Schicht 1 zeigt hingegen keinerlei erkennbare Mikrostruktur, was auf ein sehr homogenes und nicht umgewandeltes Gefüge hinweist. Gut zu erkennen sind auch die Schichten 3 und 4. Schicht 4 besteht aus der reinen η -Phase, deren Anteil in Schicht 3 in Richtung des Hartmetalles immer weiter abnimmt. Eine Veränderung der Kohlenstoffaktivität der Atmosphäre hat nur einen schwachen Einfluss auf die Gefügestruktur an der Grenzfläche, wie aus Abbildung 6.6 hervorgeht. Sowohl die Breite als auch die Struktur der Zwischenschichten der unter Vakuum bzw. im Graphittiegel gesinterten Proben sind im Vergleich zu der vergleichbaren, unter Wasserstoff gesinterten Probe ähnlich (vgl. Abbildung 6.4 b).

Ergebnisse

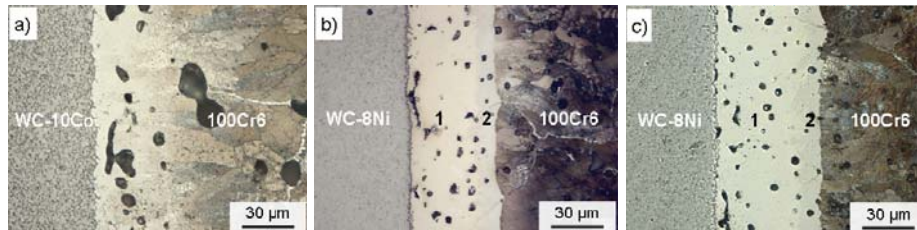


Abbildung 6.6: Einfluss der Atmosphäre auf die Grenzfläche. a) und b) 100Cr6/WC-10Co bzw. 100Cr6/WC-8Ni, 2 h unter Wasserstoff im Graphittiegel gesintert. c) 100Cr6/WC-8Ni, 2 h unter Vakuum gesintert.

Bei den 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden scheint Schicht 2 allerdings nach einer Sinterung unter Wasserstoff breiter zu sein als unter Vakuum bzw. im Graphittiegel. Die Grenzfläche der Verbunde von 100Cr6 mit den beiden Hartmetallen wurde mittels EBSD untersucht, um Informationen bezüglich der Kristallstruktur der auftretenden Phasen zu erhalten. Wie in Abbildung 6.7 dargestellt ist, weist der Stahl 100Cr6 bis zur Grenzfläche des Hartmetalles WC-10Co ein kubisch raumzentriertes Gitter auf, in welchem vereinzelte Zementitlamellen (Fe_3C) zu erkennen sind. Die bis weit in den Stahl detektierten WC-Ausscheidungen wurden zumindest teilweise falsch identifiziert, was an der im Vergleich zu XRD geringen Empfindlichkeit von EBSD liegt.

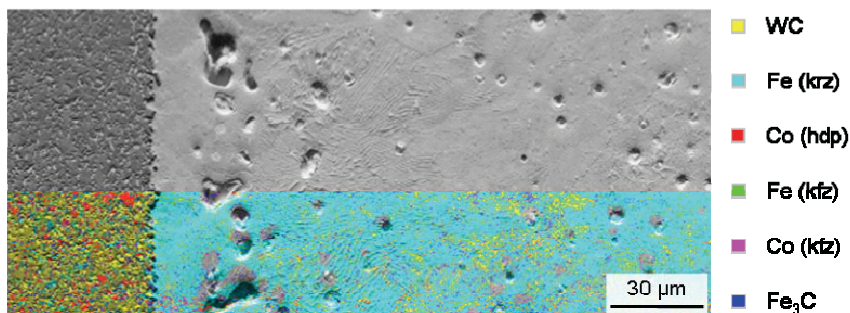


Abbildung 6.7: REM-Aufnahme (SE-Detektor) der Grenzfläche von 100Cr6/WC-10Co nach 2 h Sinterung unter Wasserstoff mit überlagerter EBSD-Phasenkarte. Der Schliff wurde ionenstrahlpoliert.

Ergebnisse

So kann EBSD Phasen mit ähnlicher Gittersymmetrie nur unterscheiden, wenn der Gitterparameter stark verschieden ist. Bei den Ausscheidungen, welche weit entfernt von der Grenzfläche sind, handelt es sich daher um andere Karbide mit ähnlicher Gitterstruktur und ähnlichem Gitterparameter wie WC. Die Bindephase innerhalb des Hartmetalls zeigt eine weitestgehend hexagonal dichtest gepackte (hdp) Kristallstruktur, weist aber auch kfz Anteile auf.

Bei den Verbunden mit WC-8Ni können im Stahl verschiedene Zonen unterschieden werden, wie auch bereits die mikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben. In Abbildung 6.8 ist zu erkennen, dass innerhalb Schicht 1 eine kfz Struktur vorliegt, während der Stahl weiter entfernt wie erwartet die krz Struktur des perlitischen Gefüges aufweist.

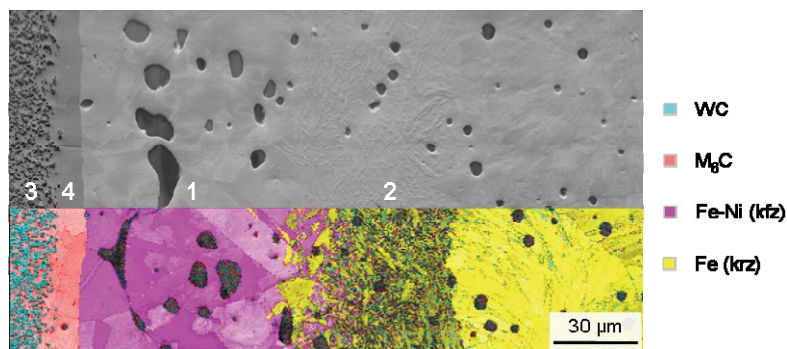


Abbildung 6.8: REM-Aufnahme (SE-Detektor) der Grenzfläche von 100Cr6/WC-8Ni nach 15 h Sinterung unter Wasserstoff mit überlagerter EBSD-Phasenkarte. Der Schliff wurde ionenstrahlpoliert.

In der EBSD-Phasenkarte sind auch Zwillinge sichtbar. Diese zeichnen sich durch die sehr geraden und parallel verlaufenden Zwillingsgrenzen aus, wie sie in Schicht 1 zu erkennen sind. Mittels EBSD konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Zwillingsgrenzen erwartungsgemäß um $\Sigma 3$ CSL

Ergebnisse

{111}-Korngrenzen (englisch: coincidence site lattice, CSL) handelt (siehe Abbildung A 5 im Anhang). In Schicht 2 liegt ein gemischtes Gefüge aus Phasen mit kubisch raumzentrierter und kubisch flächenzentrierter Struktur vor, wobei der Anteil der krz-Phasen deutlich überwiegt. Schicht 4 besteht aus der η -Phase M_6C , was über Auswertung der EBSD-Muster (Kikuchi-Linien) nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 6.9).

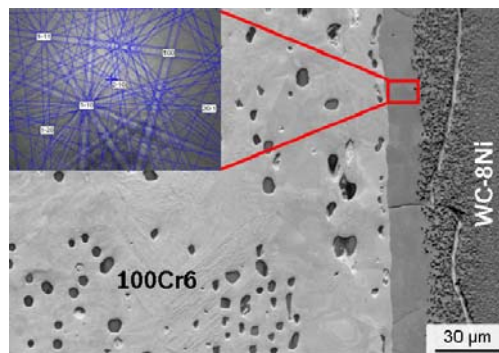


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme (SE-Detektor) der Grenzfläche zwischen 100Cr6 und WC-8Ni (Sinterzeit: 15 h). Dargestellt sind zudem die Kikuchi-Linien der η -Phase an der Grenzfläche. Der Schliff wurde ionenstrahlpoliert.

In Schicht 3 liegen WC und die η -Phase nebeneinander vor. Der Übergang zum normalen Gefüge des Hartmetalles verläuft hier kontinuierlich, d.h. der Anteil der η -Phase nimmt zu Gunsten der Bindephase immer weiter ab.

Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen sowie der REM-Bilder konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob es sich bei den nadelförmigen Strukturen in Schicht 2 um Martensit, Bainit oder WIDMANSTÄTTEN-Ferrit handelt. Daher wurde mit dem FIB eine dünne und durchstrahlbare Lamelle herausgetrennt und diese anschließend mit dem STEM untersucht. In Abbildung 6.10 sind die nadelförmigen Strukturen gut zu erkennen.

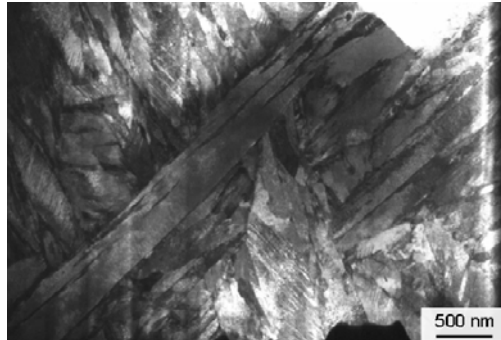


Abbildung 6.10: STEM-Aufnahme der Gefügestruktur innerhalb von Schicht 2 der 15 h gesinterten 100Cr6/WC-8Ni-Probe.

Auffällig ist, dass die Nadeln teilweise eine lamellenartige Substruktur aufweisen. In Kapitel 7.1.2 wird diskutiert, um welche Gefügemorphologie es sich hierbei handelt.

6.1.3 Gefügestruktur und Porosität von 100Cr6

Das Gefüge von 100Cr6 wurde näher untersucht, da sich dieser Werkstoff von den ausgewählten Stählen am Besten für das Sinterfügeverfahren eignet. Zudem wird dieser Stahl im Automobilbau bei hoch beanspruchten Bauteilen oft verwendet, jedoch bisher nicht über PIM hergestellt. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen dienen somit auch einer grundsätzlichen Bewertung der Eignung dieses Werkstoffes für das Pulverspritzgießverfahren. In Abbildung 6.11 sind Gefügaufnahmen von 100Cr6-Bauteilen dargestellt, welche unter unterschiedlichen Atmosphären gesintert wurden. Das Gefüge ist bei allen untersuchten Proben sehr homogen, zeigt aber einen deutlichen Einfluss der Sinteratmosphäre.

Ergebnisse

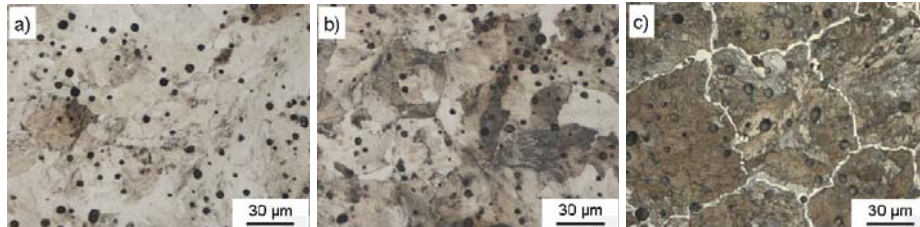


Abbildung 6.11: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen von 100Cr6 nach der Sinterung unter verschiedenen Atmosphären. a) Wasserstoff, 2 h. b) Vakuum, 1 h. c) Wasserstoff im Graphittiegel, 2 h. Die Schlitte wurden bei a) und b) mit 5%iger Nitallösung für 10 s angeätzt, bei c) hingegen mit V2A-Beize für 60 s.

Bei einer Sinterung unter Wasserstoff bildet sich ein untereutkoides Gefüge aus, d.h. neben Perlit tritt vor allen Dingen an den Randbereichen und nach längerer Sinterzeit auch Ferrit an den ehemaligen Austenitkorngrenzen auf (siehe Abbildung A 6 im Anhang). Bei einer Sinterung unter Vakuum resultiert hingegen ein leicht übereutkoides Gefüge, wobei sich schmale Zementitausscheidungen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen ausbilden. Diese Karbide treten bei einer Sinterung in kohlenstoffreicher Atmosphäre noch stärker in Erscheinung.

Die Poren sind bei allen Proben homogen verteilt und zeigen keine ausgeprägte Bildung so genannter Porennester. Um den Einfluss der Atmosphäre und der Sinterzeit auf die Porosität zu untersuchen, wurden die Porosität, der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_{Poren} sowie der mittlere geringste Abstand der Porenmittelpunkte λ nach GURLAND [100] an vier verschiedenen 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden mittels quantitativer Gefügeanalyse bestimmt. Zur Auswertung wurden jeweils 12 Bilder mit 200facher Vergrößerung verwendet. Wie in Abbildung 6.12 dargestellt, sind die Porengrößenverteilungen der vier Proben sehr ähnlich. Der angegebene relative Anteil bezieht sich auf die jeweilige Größenklasse der Poren, welche logarithmisch skaliert wurden. Poren, die

Ergebnisse

einen Durchmesser von unter $1\ \mu\text{m}$ aufweisen, werden bei der Auswertung zwar erfasst, können aufgrund der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops jedoch nicht korrekt ausgemessen werden. Diese Poren werden daher der kleinsten auswertbaren Porenklasse zugeordnet, wodurch deren Anteil überzeichnet dargestellt wird. Bei der Auswertung wurde dieser Effekt berücksichtigt, indem die Verteilungen über eine GAUßfunktion angefittet wurden (aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 6.12 nicht dargestellt).

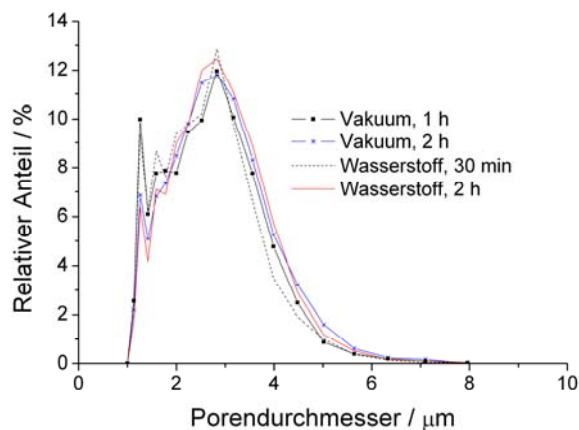


Abbildung 6.12: Porengrößenverteilung von 100Cr6 nach verschiedenen Sinterungen.

Die Messwerte sind zusammen mit der Standardabweichung in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Bei allen untersuchten Proben wurde eine sehr geringe Porosität von unter 3 Vol.% erzielt. Die Sinterzeit und die Sinteratmosphäre besitzen innerhalb des untersuchten Zeitbereiches zwischen 30 min und 2 h keinen nachweisbaren Einfluss auf die Größe, Anzahl und Verteilung der Poren, da die Unterschiede im Bereich der Streubreite liegen.

Ergebnisse

Tabelle 6.1: Ermittelte Porositäten, mittlere Porendurchmesser und Porenverteilungsparameter von 100Cr6 in Abhängigkeit der Sinteratmosphäre und -zeit

Atmosphäre	Sinterzeit	Porosität [Vol. %]	\bar{d}_{Poren} [μm]	λ [μm]
Vakuum	1h	$2,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,05$	$8,5 \pm 0,3$
	2h	$2,3 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,4$
Wasserstoff	30 min	$1,9 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,6$
	2h	$1,8 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,7$

6.2 Elementverteilungen im Bereich der Grenzfläche

Nach dem Sintern wurde der Kohlenstoffgehalt von 100Cr6 und X65Cr13 mittels Heißgasextraktion gemessen, da dieser die Bildung der η -Phase maßgeblich beeinflusst. In Tabelle 6.2 sind die gemessenen Kohlenstoffgehalte nach der Sinterung unter verschiedenen Atmosphären aufgelistet.

Tabelle 6.2: Gemessene Kohlenstoffgehalte von 100Cr6 und X65Cr13 nach dem Sintern

Sinteratmosphäre		H_2		Vakuum		H_2 / GT	
		Gew. %	At. %	Gew. %	At. %	Gew. %	At. %
100Cr6	30 min	0,50–0,69	2,3 – 3,1				
	2 h	0,66–0,70	3,0 – 3,2	1,01–1,03	4,5 – 4,6	1,08–1,19	4,8 – 5,3
	15 h	0,29	1,3				
X65Cr13	2 h	0,64	2,9				

Wie erwartet nimmt der Kohlenstoffgehalt von 100Cr6 in der Reihe H_2 – Vakuum – H_2/GT (Sinterung im Graphittiegel) zu. Der Kohlenstoffgehalt wurde hierbei durch eine Sinterung unter Vakuum gegenüber der Ausgangszusammensetzung nicht nennenswert verändert, während bei einer Sinterung unter Wasserstoff bzw. im Graphittiegel eine merkliche Entkohlung bzw. Aufkohlung resultiert. Die Proben zeigen hierbei einen Gradienten des Kohlenstoffgehaltes, d.h. außen werden niedrigere (H_2) bzw. höhere (H_2/GT) Kohlenstoffgehalte gemessen als im Kern. Der Kohlenstoffgehalt fällt bei einer Sinterung unter Wasserstoff immer weiter ab und beträgt nach 15 h nur noch etwa 0,3 Gew.%. Der vergleichsweise hohe Kohlenstoffgehalt bei der für 2 h gesinter-

Ergebnisse

ten Probe ist darauf zurückzuführen, dass sich der Graphittiegel während der Sinterung mit im Ofen befand, wodurch die Kohlenstoffaktivität in der Sinteratmosphäre erhöht und somit der Kohlenstoffverlust der Probe verringert wurde. Im Gegensatz zu 100Cr6 wird der Kohlenstoffgehalt von X65Cr13 durch eine Sinterung unter Wasserstoff nicht merklich verringert.

In Abbildung 6.13 sind die Elementverteilungen der Verbunde 100Cr6/WC-10Co und 100Cr6/WC-8Ni, welche 2 h unter Wasserstoff gesintert wurden, dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass zwischen Stahl und Hartmetall ein reger Diffusionsaustausch stattgefunden hat. Während der Sinterung diffundiert Fe in die Hartmetalle, während im Gegenzug Co bzw. Ni und W in den Stahl vordringen.

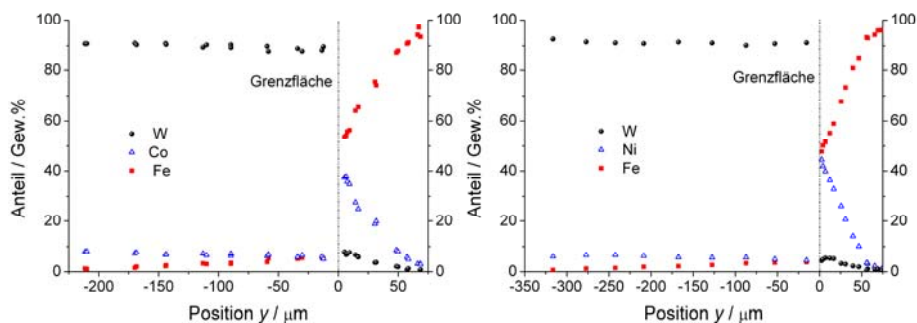


Abbildung 6.13: Mittels EDX ermittelte Konzentrationsverläufe der Elemente W, Ni und Fe an der Grenzfläche. Links: 100Cr6/WC-10Co. Rechts: 100Cr6/WC-8Ni. Beide Proben wurden 2 h unter Wasserstoff gesintert.

Innerhalb des Stahles wurde bei beiden Verbunden eine vergleichbare Elementverteilung gemessen, was auf ähnliche Diffusionsabläufe hindeutet. Die Eindringtiefe der Elemente W, und Co bzw. Ni beträgt etwa 75 µm. Nahe der Grenzfläche liegt der Co- bzw. Ni-Anteil etwa zwischen 40 und 45 Gew.% und somit deutlich über dem Anteil im Hartmetall. Diese scheinbare Anreicherung

Ergebnisse

ist lediglich auf den hohen Anteil der WC-Körner in den Hartmetallen zurückzuführen. Betrachtet man nur die metallische Bindephase, so findet ein kontinuierlicher Übergang des Konzentrationsverlaufes beider Elemente an der Grenzfläche auf.

In den Hartmetallen wird eine sehr schnelle Diffusion von Fe beobachtet, die deutlich schneller abläuft als die Diffusion von Co, Ni und W innerhalb des Stahles. Hierbei zeigt WC-8Ni tendenziell einen noch schnelleren Diffusionsaustausch als WC-10Co. Fe dringt aber in beiden Fällen mehrere Hundert Mikrometer weit in die Hartmetalle ein. Der Bindemetallgehalt der Hartmetalle bleibt bis zur Grenzfläche nahezu konstant, d.h. Fe substituiert die Bindephasenelemente Co bzw. Ni.

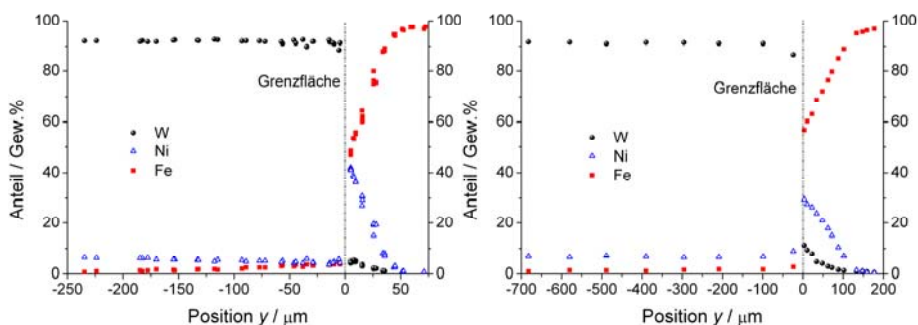


Abbildung 6.14: Mittels EDX ermittelte Konzentrationsverläufe der Elemente W, Ni und Fe an der Grenzfläche von 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden. Links: 30 min Sinterzeit. Rechts: 15 h Sinterzeit. Beide Proben wurden unter Wasserstoff gesintert.

In Abbildung 6.14 sind die Elementverteilungen von 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden nach 30 min bzw. 15 h Sinterzeit dargestellt. Nach 30 min ist die Diffusion sowohl innerhalb des Stahles als auch im Hartmetall erwartungsgemäß noch nicht ganz so weit fortgeschritten wie nach 2 h (vgl. Abbildung 6.13 rechts). Die Diffusionsverläufe sind qualitativ aber vergleichbar. Nach einer

Sinterzeit von 15 h sind hingegen deutliche Unterschiede ersichtlich. Die Bildung der η -Phase führt dazu, dass der Diffusionsaustausch stark eingeschränkt wird. Durch die schnelle Diffusion innerhalb des Hartmetalles gleicht sich der Fe-Anteil über weite Bereiche hin aus, wodurch der Fe-Gehalt nahe der Grenzfläche deutlich abfällt. Der nahe der Grenzfläche erhöhte Fe-Anteil ist auf die Bildung der η -Phase zurückzuführen, welche eine beträchtliche Menge an Eisen enthält. Innerhalb des Stahles wird hingegen nur eine Erniedrigung des Ni-Gehaltes registriert, während der W-Gehalt durch den längeren Diffusionsaustausch weiter ansteigt.

6.3 Mechanische Eigenschaften

Die 100Cr6/WC-10Co- und 100Cr6/WC-8Ni-Verbunde wurden im gesinterten und im bainitisierten Zustand im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Im Fokus steht hierbei die Fügezone, da diese in der Regel die versagenskritische Stelle darstellt.

6.3.1 Mikrohärteverläufe

Mikrohärteverläufe wurden an verschiedenen Proben quer zur Grenzfläche aufgenommen, um den Einfluss der Interdiffusion zwischen Stahl und Hartmetall, der Wärmebehandlung sowie der Sinteratmosphäre auf die mechanischen Eigenschaften untersuchen zu können. In Abbildung 6.15 sind die Härteverläufe eines 100Cr6/WC-10Co-Verbundes, welcher unter Wasserstoff gesintert wurde, im gesinterten sowie im bainitisierten Zustand dargestellt. An der Grenzfläche tritt wie erwartet eine abrupte Änderung der Härte auf, wobei der Stahl im Sinterzustand nur eine Härte von etwa 280 HV 10 aufweist. Durch den Wärmebehandlungsprozess wird innerhalb des Stahles ein deutlicher Härteanstieg auf 580 HV10 beobachtet. Die kobaltreiche Zwischen-

Ergebnisse

schicht zeigt hingegen bereits im Sinterzustand eine geringere Härte als der Stahl, welche auch durch die Wärmebehandlung nicht weiter gesteigert wird. Auf diese Weise verbleibt an der Grenzfläche eine sehr weiche und duktile Zwischenschicht.

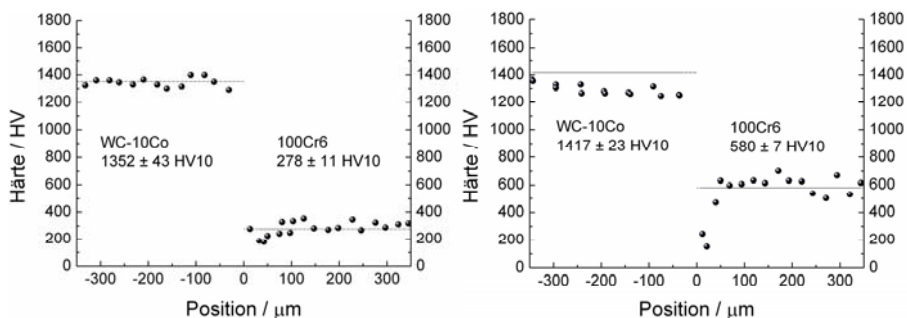


Abbildung 6.15: Mikrohärteverläufe von 100Cr6/WC-10Co-Verbunden, die 2 h unter Wasserstoff gesintert wurden. Links: ungehärtete Probe. Rechts: Bainitisierte Probe. Die horizontalen Linien stellen die Makrohärtewerte HV10 dar, welche an denselben Proben bestimmt und aus 10 Einzelwerten gemittelt wurden.

Das Hartmetall zeigt im Massivmaterial einen leichten Anstieg der Makrohärte durch den Wärmebehandlungsprozess, welcher allerdings im Bereich der angegebenen Standardabweichung liegt. Die Mikrohärte fällt in Richtung der Grenzfläche ab, was sich durch die geringere Streuung vor allem im bainitisierten Zustand deutlich zeigt. Bei 100Cr6/WC-8Ni wird durch die Wärmebehandlung zwar eine etwas höhere Härtesteigerung des Stahles von 255 auf 602 HV erzielt als bei dem 100Cr6/WC-10Co-Verbund. Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Härte ist grundsätzlich aber sehr ähnlich (siehe Abbildung 6.16). Die bindemetallreiche Zwischenschicht weist auch in diesem Fall vor und nach der Wärmebehandlung eine Härte unter 200 HV auf. Die durch den Diffusionsaustausch beeinflusste Zone ist in diesem Fall aber etwas breiter als bei 100Cr6/WC-10Co. Das Hartmetall weist nach der Bainiti-

Ergebnisse

sierung ebenfalls eine etwas höhere Härte auf, welche in Richtung der Grenzfläche abfällt. Der Effekt ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei 100Cr6/WC-10Co. In Abbildung 6.17 sind die Mikrohärteverläufe eines 100Cr6/WC-8Ni-Verbundes dargestellt, welcher unter Vakuum gesintert wurde.

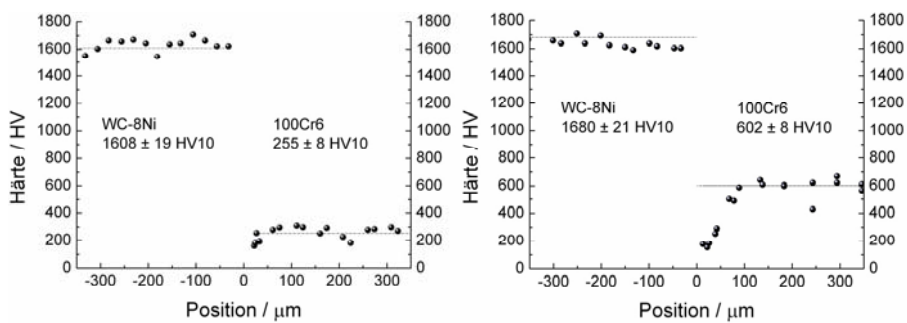


Abbildung 6.16: Mikrohärteverläufe von 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden, die 2 h unter Wasserstoff gesintert wurden. Links: ungehärtete Probe. Rechts: Bainitisierte Probe. Die horizontalen Linien stellen die Makrohärtewerte HV10 dar, welche an denselben Proben bestimmt und aus 10 Einzelwerten gemittelt wurden.

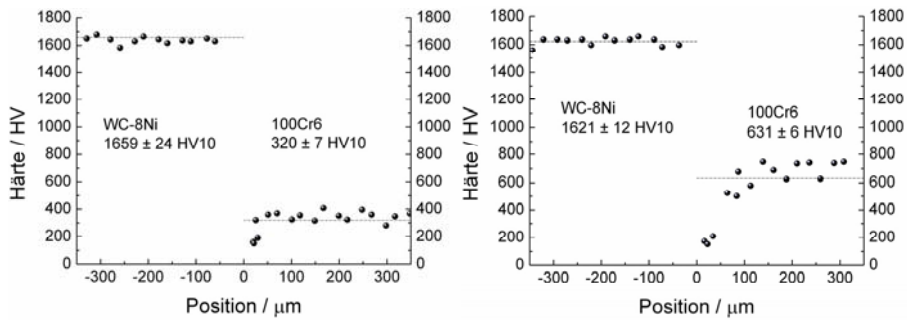


Abbildung 6.17: Mikrohärteverläufe von 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden, die 2 h unter Vakuum gesintert wurden. Links: ungehärtete Probe. Rechts: Bainitisierte Probe. Die horizontalen Linien stellen die Makrohärtewerte HV10 dar, welche an denselben Proben bestimmt und aus 10 Einzelwerten gemittelt wurden.

Ergebnisse

Im Vergleich zu den unter Wasserstoff gesinterten Proben wird sowohl im gesinterten als auch im bainitisierten Zustand eine höhere Härte des Stahles erzielt. Das Hartmetall zeigt hingegen eine leichte Abnahme der Härte durch die Wärmebehandlung und es wird im Gegensatz zu den unter Wasserstoff gesinterten Verbunden keine Abnahme der Mikrohärtigkeit in Richtung der Grenzfläche festgestellt.

6.3.2 Statische Festigkeit

Von den Hartmetallen wurde die 4-Punkt-Biegefestigkeit σ_{4PB} ermittelt, wobei 30 Proben der Hartmetallsorte N09 sowie 10 Proben der Sorte OM10 geprüft wurden. In Abbildung 6.18 sind die gemessenen Festigkeiten in einem WEIBULL-Diagramm für beide Hartmetallsorten dargestellt.

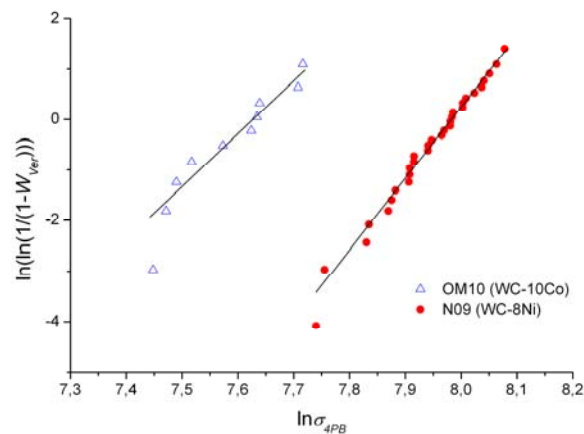


Abbildung 6.18: WEIBULL-Diagramm der Hartmetalle OM10 und N09. W_{Ver} gibt die Ausfallwahrscheinlichkeit an.

Das Hartmetall WC-8Ni zeigt hierbei eine deutlich höhere Festigkeit und auch einen höheren WEIBULL-Modul $m_{Weibull}$, welcher aus der Steigung der Geraden in Abbildung 6.18 ermittelt wird und ein Maß für die Streuung der Festigkeits-

Ergebnisse

werte darstellt. Die Festigkeit von 100Cr6 wurde an 15 bainitisierten und auf einen Durchmesser von 3 mm geschliffenen Zugproben ermittelt. In Tabelle 6.3 sind die bestimmten Festigkeitskennwerte von 100Cr6 und den beiden Hartmetallen aufgeführt.

Tabelle 6.3: Ermittelte Festigkeiten und WEIBULL-Moduln

Werkstoff	Festigkeit / MPa	$\sigma_{0n,4PB}$ / MPa	$m_{Weibull}$ / -
OM10 (WC-10Co)	2.054 ± 191	2.229	10,5
N09 (WC-8Ni)	2.933 ± 233	3.054	14,0
100Cr6	1.783 ± 413	--	--

Die Werte der Festigkeit beziehen sich bei den Hartmetallen auf die charakteristische 4-Punkt-Biegefestigkeit $\sigma_{0,4PB}$, bei 100Cr6 hingegen auf die Zugfestigkeit, und sind zusammen mit der Standardabweichung angegeben. Bei den Hartmetallen sind zudem die auf ein effektiv belastetes Volumen von 1 mm³ normierte 4-Punkt-Biegefestigkeit $\sigma_{0n,4PB}$ sowie der Weibull-Parameter mit angegeben.

Bei 100Cr6 waren an der Bruchfläche teilweise sehr große Lunker sichtbar, die auf Entmischungen während des Spritzgießprozesses zurückzuführen sind. Die entsprechenden Proben wiesen eine deutlich geringere Festigkeit als die restlichen Proben auf, was sich in einer hohen Standardabweichung bemerkbar macht. Die Festigkeit der Proben ohne Lunker lag im Bereich von etwa 2.000 MPa, wobei in diesem Fall große Poren bruchauslösend waren, die vermutlich ebenfalls auf den Spritzgießprozess zurückzuführen sind (siehe Abbildung 6.19).

Ergebnisse

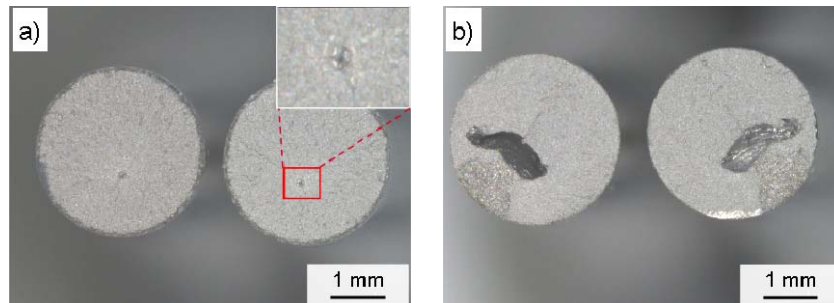


Abbildung 6.19: Stereomikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von Zugproben aus 100Cr6. a) Pore als bruchauslösender Gefügefehler. Die Probe zeigte eine Zugfestigkeit von 2118 MPa. b) Großer Luncker als bruchauslösender Gefügefehler. Die Probe zeigte eine Zugfestigkeit von nur 634 MPa.

6.3.3 Scherfestigkeit

Zur Bestimmung der Scherfestigkeit der hergestellten Stahl-Hartmetall-Verbunde wurden 5 gesinterte und 10 bainitisierte 100Cr6/WC-8Ni-Proben geprüft, wobei jeweils eine Probe aufgrund der zu unpräzisen Ausrichtung des Hartmetall-Einlegeteiles über der Lochplatte ungültig war und nicht in die Auswertung mit aufgenommen wurde. Die Ergebnisse der Scherversuche sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Die gesinterten und bainitisierten Proben zeigen eine ähnliche Scherfestigkeit, die im Bereich zwischen 225 und 300 MPa liegt. Somit erzielen die hergestellten Verbunde eine Festigkeit, die derjenigen von Hartloten entspricht. Allerdings zeigten zwei Proben deutlich geringere Werte. Diese wurden daher genauer untersucht, wobei an der Grenzfläche ein Saum aus MnS-Ausscheidungen festgestellt wurde.

Ergebnisse

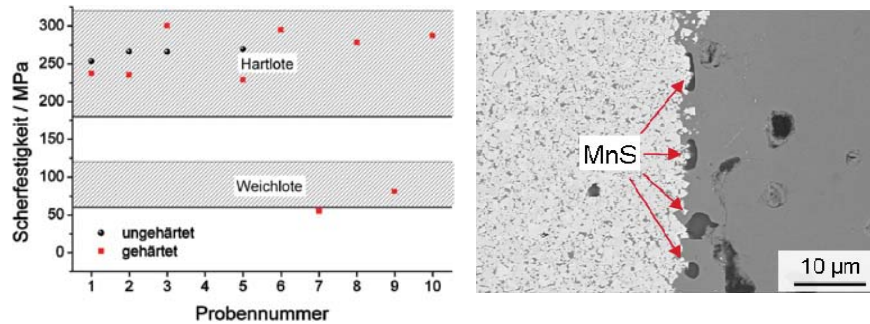


Abbildung 6.20: Links: Ermittelte Scherfestigkeiten von gesinterten und bainitisierten 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden. Zum Vergleich sind die Bereiche der Scherfestigkeiten von Hart- und Weichloten eingezeichnet [111]. Rechts: REM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen 100Cr6 und WC-8Ni. Die Proben mit einer sehr geringen Scherfestigkeit zeigen einen Saum aus MnS-Ausscheidungen an der Grenzfläche.

Der Schwefel stammt aus dem Trennmittel, in das die Hartmetall-Einlegeteile während der Sinterung eingebettet werden. Offensichtlich wurden die Hartmetallteile hierbei unterschiedlich stark mit Schwefel kontaminiert, was bei den Teilen mit höherem Schwefelgehalt bereits anhand einer dunklen Färbung sichtbar ist. Mittels Heißgasextraktion wurde der Schwefelgehalt an einem blanken sowie einem dunklen Einlegeteil bestimmt, wobei 0,013 bzw. 0,022 Gew.% gemessen wurden. Der Schwefelgehalt bezieht sich hierbei auf das gesamte Hartmetallteil, wobei anzunehmen ist, dass an der Oberfläche deutlich mehr Schwefel vorhanden ist als im Kern.

7 Diskussion

7.1 Gefügestruktur der Stahl-Hartmetall-Verbunde

Die untersuchten Stahl-Hartmetall-Verbunde zeigen, dass die Gefügestruktur an der Grenzfläche vorrangig von der gewählten Stahl-Hartmetall-Kombination beeinflusst wird. Die Materialauswahl ist daher zur Erzielung von hochwertigen Stahl-Hartmetall-Verbunden von großer Bedeutung.

Das Hartmetall OM10 (WC-10Co) bildet in Kombination mit 18Ni350, 17-4PH und X65Cr13 eine spröde Zwischenschicht an der Grenzfläche. Dies wurde bei den beiden nahezu kohlenstofffreien Stählen 18Ni350 und 17-4PH auch erwartet, da diese dem Hartmetall sehr viel Kohlenstoff entziehen. Als Folge bildet sich an der Grenzfläche vermutlich eine Schicht aus η -Phase aus.

Durch den Diffusionsaustausch bilden sich zudem Ausscheidungen im Stahl, welche vor allem bei 18Ni350 gut sichtbar sind. Diese Ausscheidungen treten bevorzugt an den Korngrenzen auf, was darauf zurückzuführen ist, dass die Korngrenzen bevorzugte Keimbildungsstellen darstellen. Bei den Ausscheidungen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Karbide, da Legierungselemente wie Ti oder Mo, welche in den Ausscheidungen mittels EDX nachgewiesen wurden, eine starke Affinität zu Kohlenstoff aufweisen. Die beiden Stähle 100Cr6 und X65Cr13 weisen deutlich höhere Kohlenstoffgehalte als 17-4PH und 18Ni350 auf. Dennoch bildet sich auch bei X65Cr13 eine breite Zwischenschicht an der Grenzfläche. Die Ursachen hierfür werden im Folgenden näher betrachtet.

7.1.1 Phasengleichgewichte

In Abbildung 7.1 sind die Homogenitätbereiche der Bindephasen der Systeme W-C-Co und W-C-Ni im Bereich der Sintertemperatur von 1270°C dargestellt. Zu beachten ist hierbei, dass die W- und C-Gehalte im System W-C-Co dem Subgitteranteil Y entsprechen. Dieser ist gegeben durch

$$Y = \frac{X^{mol}}{(1 - X_C^{mol, gelöst})} \quad (7.1)$$

und somit bei geringen Anteilen an gelöstem Kohlenstoff $X_C^{mol, gelöst}$ nahezu äquivalent zum Molanteil X^{mol} . Die Zusammensetzung der Bindephase liegt vor der Verbundherstellung zwischen den Punkten A und P, da nur Bindephase und WC im Gefüge des Hartmetalls vorhanden sind. Die Zusammensetzung folgt hierbei der Löslichkeitsgrenze zwischen A und P, da Untersuchungen von HAGLUND und ÅGREN [66] zufolge ab etwa 1200°C stets das thermodynamische Gleichgewicht in der Bindephase eingehalten wird.

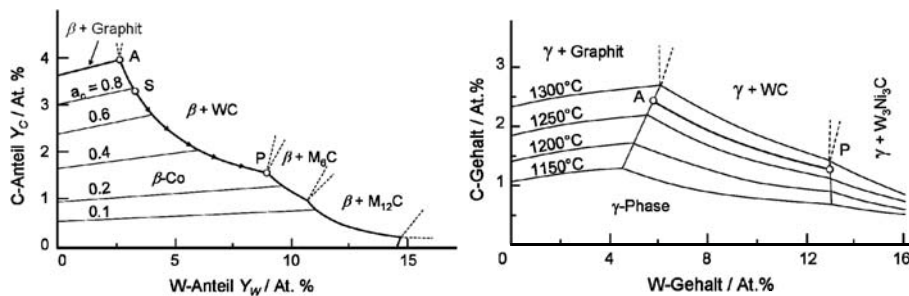


Abbildung 7.1: Löslichkeitsbereich der Bindephase. Links: W-C-Co-System bei 1275°C (nach [67]). Die stöchiometrische Zusammensetzung ist mit S gekennzeichnet. Am Punkt P tritt die η -Phase M_6C auf. Zudem sind Isoaktivitätslinien des Kohlenstoffs eingezeichnet. Rechts: W-C-Ni-System im Temperaturbereich von 1150-1300°C (nach [68]). Die Phasengrenze zwischen der Bindephase (γ -Phase) und dem Zweiphasengebiet „ $\gamma + WC$ “ wurde bei der Sintertemperatur von 1270°C zwischen den Punkten A und P eingezeichnet.

Diskussion

Eine Veränderung der C-Konzentration führt demzufolge auch eine Änderung des W-Gehaltes nach sich, was durch die Auflösung bzw. Bildung von WC erfolgt. Bei Erreichen von Punkt A wird Graphit im Gefüge ausgeschieden, während die erste η -Phase beim Erreichen von Punkt P gebildet wird. Die Punkte A und P liegen im System W-C-Co bei etwa 3,8 At.% C (0,75 Gew.%) bzw. 1,5 At.% C (0,27 Gew.%), während sie bei W-C-Ni bei 2,4 At.% C (0,44 Gew.%) bzw. 1,3 At.% C (0,21 Gew.%) liegen. Ein Vergleich mit Tabelle 6.2 zeigt, dass die gemessenen Kohlenstoffgehalte in den Stählen somit innerhalb des Zweiphasengebietes oder sogar darüber liegen. Dies bedeutet, dass durch den Diffusionsaustausch von Kohlenstoff keine η -Phase, sondern teilweise sogar freier Graphit gebildet werden sollte, was nicht mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Der Grund hierfür liegt in der Eindiffusion von Eisen in die Hartmetalle, wodurch eine Verschiebung des Zweiphasengebietes „kfz Bindephase + WC“ resultiert (siehe Abbildung 3.7). Der erforderliche minimale Kohlenstoffgehalt, um eine Bildung der η -Phase zu vermeiden, hängt vom Fe-Gehalt und somit von der Sinterzeit und -temperatur sowie von der Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Elemente ab. Der relative Anteil von Fe in der Bindephase lag bei den untersuchten Verbunden nahe der Grenzfläche bei bis zu 45 Gew.%.

In Abbildung 7.2 sind über den CALPHAD-Ansatz mit dem Programm ThermoCalc und der Datenbank TCFE 6 berechnete isotherme Schnitte der Systeme (Fe,Co,Cr)-W-C und (Fe,Ni,Cr)-W-C bei der Sintertemperatur dargestellt. Die Zusammensetzung der Bindephase wurde so gewählt, dass das Verhältnis von Fe und Co bzw. von Fe und Ni bei 1 liegt und der Cr-Gehalt wie bei 100Cr6 1,5 Gew.% beträgt. Die Phasendiagramme bilden somit in

Diskussion

etwa den Zustand ab, der während der Sinterung in den Hartmetallen nahe der Grenzfläche vorliegt.

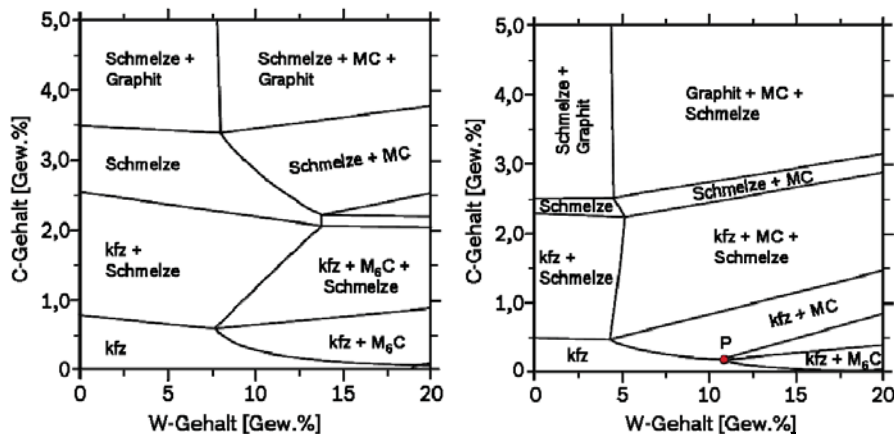


Abbildung 7.2: Isotherme Schnitte der quasiternären Systeme (Fe,Co,Cr)-W-C (links) und (Fe,Ni,Cr)-W-C (rechts) bei 1270°C. Für die Zusammensetzung der Bindephase gilt $X_{Fe}/X_{Co} = 1$ bzw. $X_{Fe}/X_{Ni} = 1$ und $X_{Cr} = 0,015$.

Im System (Fe,Ni,Cr)-W-C liegt Punkt P bei knapp 0,2 Gew.-% C, was bedeutet, dass der kritische Kohlenstoffgehalt zur Vermeidung der η -Phase gegenüber dem ternären System Ni-W-C absinkt. Dies ist entgegen den Erwartungen, da ein steigender Fe-Gehalt zu einer Verschiebung des Zweiphasengebietes „kfz + MC“ (M = W, Cr) zu höheren C-Gehalten führt (vgl. Abbildung 3.7). Allerdings wird dieser Effekt durch die Einengung des Homogenitätsbereiches der Bindephase mehr als kompensiert. Der gemessene Kohlenstoffgehalt der 15 h gesinterten 100Cr6/WC-8Ni Probe, welche eine Schicht aus η -Phase an der Grenzfläche zeigte, liegt mit 0,29 Gew.-% etwas höher als Punkt P in Abbildung 7.2. Dies ist auf den geringeren Fe-Gehalt von nur gut 20 Gew.-% in der Bindephase des Hartmetalles nahe der Grenzfläche zurückzuführen, wodurch die η -Phase bereits bei höheren C-Gehalten gebildet wird.

Diskussion

Im System (Fe,Co,Cr)-W-C existiert bei der Sintertemperatur kein Gleichgewicht der Bindephase mit den WC-Körnern. Stattdessen tritt nur noch das Zweiphasengebiet „Schmelze + MC“ auf, welches das Zweiphasengebiet „k_{fz} + MC“ mit steigender Temperatur zunehmend verdrängt. In Abbildung 7.3 sind die isothermen Schnitte beider Systeme bei 1200°C dargestellt. Bei dieser Temperatur tritt auch im System (Fe,Co,Cr)-W-C das Zweiphasengebiet „k_{fz} + MC“ auf, wobei Punkt P bei etwa 0,6 Gew.% C liegt. In diesem Fall tritt also tatsächlich eine Verschiebung des kritischen Kohlenstoffgehaltes zu höheren Werten im Vergleich zu W-C-Co auf, was eine Folge der geringeren Einengung des Homogenitätsbereiches der Bindephase durch Fe ist. Mit fallender Temperatur wird der Homogenitätsbereich der Bindephase bei beiden Systemen kleiner, wodurch sich auch Punkt P zu immer geringeren Werten verschiebt. Dies hat zur Folge, dass während des Abkühlvorganges nach dem Sintern keine weitere η-Phase gebildet wird.

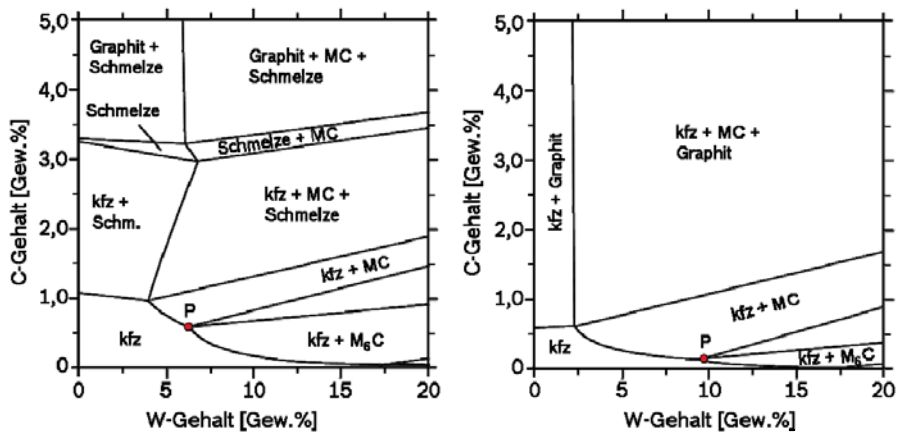


Abbildung 7.3: Isotherme Schnitte der quasiternären Systeme (Fe,Co,Cr)-W-C (links) und (Fe,Ni,Cr)-W-C (rechts) bei 1200°C. Für die Zusammensetzung der Bindephase gilt $X_{Fe}/X_{Co} = 1$ bzw. $X_{Fe}/X_{Ni} = 1$ und $X_{Cr} = 0,015$.

Diskussion

Die dargestellten Phasendiagramme zeigen, dass Co-gebundene Hartmetalle während des Sinterfügens deutlich anfälliger für die Bildung der η -Phase sind als Ni-gebundene. Dies ist bei der Materialauswahl von Stahl-Hartmetall-Verbunden, die über ein Verfahren mit starkem Diffusionsaustausch zwischen den Materialien (Sinterfügen, Diffusionsschweißen oder Schweißen) hergestellt werden, zu berücksichtigen.

COTTENDEN und ALMOND [112] untersuchten diffusionsgeschweißte Hartmetall-Hartmetall-Verbunde mit verschiedenen Zwischenschichten, darunter auch zwei verschiedene Stähle. Dabei zeigte sich, dass bei Stahl mit 0,05 Gew.% C die η -Phase an der Grenzfläche zu WC-Co-Hartmetallen gebildet wird, bei einem C-Gehalt von 0,96 Gew.% hingegen nicht. GIMÉNEZ *et al.* [113] untersuchten den Diffusionsaustausch zwischen PVD-beschichtetem WC-10Co und einem Stahl mit 0,2 Gew.% C. Dabei wurden ebenfalls eine Schicht aus η -Phase sowie eine perlitfreie Zone an der Grenzfläche beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen somit mit denen der vorliegenden Arbeit überein.

Das Auftreten einer karbidischen Zwischenschicht bei X65Cr13 ist aufgrund des Kohlenstoffgehaltes von über 0,6 Gew.% eigentlich nicht zu erwarten. Allerdings enthält dieser Stahl 13,8 Gew.% Chrom, welches als bekannter Karbidbildner eine starke Affinität zu Kohlenstoff aufweist. Bei Edelstählen sollte daher die Sinterzeit sehr kurz gehalten werden, um die Bildung einer spröden Karbidschicht möglichst weit zu unterbinden. Eine vollständige Vermeidung scheint allerdings selbst mit sehr schnellen Sintermethoden wie dem Spark Plasma Sintering (SPS, auch FAST: Field Assisted Sintering Technology) nicht möglich, wodurch verschlechterte mechanische Eigenschaften in Kauf genommen werden müssen.

Diskussion

Während des Abkühlens nach der Sinterung bildet sich das Gefüge der Zwischenschicht aus. In Abbildung 7.4 sind mittels ThermoCalc berechnete isotherme Schnitte der Phasendiagramme bei 800°C für die beiden Systeme Fe-Co-W-1,5Cr-1C und Fe-Ni-W-1,5Cr-1C in der Fe-reichen Ecke dargestellt. Der C-Gehalt entspricht somit demjenigen von 100Cr6 bei einer Sinterung unter Vakuum. Die mittels EDX ermittelten Konzentrationsverläufe sind mit gestrichelten Linien für verschiedene Sinterzeiten dargestellt.

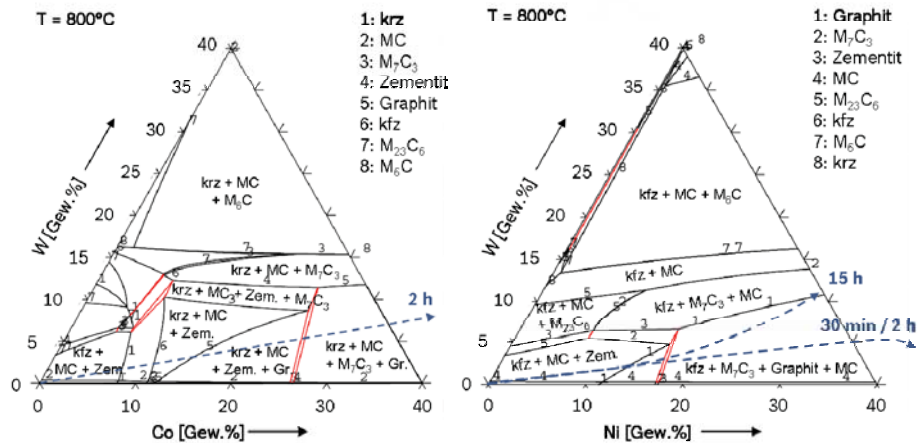


Abbildung 7.4: Isotherme Schnitte für die beiden Systeme Fe-Co-W-1,5Cr-1C und Fe-Ni-W-1,5Cr-1C bei 800°C. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen den mittels EDX ermittelten Konzentrationsverlauf von Co bzw. Ni und W ausgehend von der unbeeinflussten Stahlmatrix bis hin zur Grenzfläche. Die Zahlen an den Grenzen der Phasenfelder geben an, welche neue Phase bei Überschreiten der Linie thermodynamisch stabil ist oder nicht mehr auftritt.

Aus den Phasendiagrammen geht hervor, dass die Matrix bei 100Cr6/WC-10Co-Verbunden nur noch bei geringen Co- und W-Gehalten eine austenitische Struktur aufweist. Obwohl Co als Austenitbildner gilt [114], besitzt dieses Element offensichtlich in dem betrachteten System wie W eine Ferrit stabilisierende Wirkung. Während der weiteren Abkühlung wandelt sich auch das

austenitische Gefüge des Stahles in Perlit um, wodurch die beobachtete durchgehend ferritische Struktur der Matrix resultiert. Bei den 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden tritt bei 800°C hingegen aufgrund der Austenit stabilisierenden Wirkung von Ni im gesamten Konzentrationsbereich die austenitische kfz Phase auf. Nahe der Grenzfläche bleibt diese durch den hohen Ni-Gehalt auch während der weiteren Abkühlung erhalten, wodurch ein austenitischer Bereich (Schicht 1) sowie eine Übergangszone (Schicht 2) verbleibt.

Während des Abkühlvorganges werden neben der Umwandlung der Matrix auch Ausscheidungen im Gefüge gebildet. Neben MC und der η -Phase (M_6C) treten je nach Zusammensetzung noch weitere Karbide auf, die den Zementit (Fe_3C) in Richtung der Grenzfläche zunehmend verdrängen, wie es auch in den Gefügebildern beobachtet wurde. Zudem kann vor allem bei geringen W-Gehalten (bzw. kurzen Sinterzeiten) auch freier Graphit auftreten.

7.1.2 Gefüge und Mikrostruktur

Sowohl die Sinterzeit als auch die Atmosphäre haben nur einen geringen Einfluss auf die Porosität des Stahles 100Cr6. Die Ergebnisse der quantitativen Gefügeanalyse zeigen, dass die Porosität bereits nach einer Sinterzeit von 30 min mit unter 3 Vol.% sehr gering ist und weder durch eine längere Sinterzeit noch durch die Atmosphäre maßgeblich verändert wird. Hierbei tritt auch keine Porenvergrößerung auf, wie sie oftmals bei Sinterwerkstoffen beobachtet wird [115]. Die Porengrößenverteilung ist sehr eng und es treten kaum Poren auf, die größer als 8 μm sind. Zusätzlich besitzen die Poren eine fast perfekt runde Form, was sich in Verbindung mit der geringen Größe sehr positiv auf die Festigkeit vor allem unter Wechselbelastung auswirkt [116].

Diskussion

Die rasche Verdichtung ist auf die hohe Sinteraktivität des verwendeten feinen Pulvers zurückzuführen, welches jedoch auch hohe Rohstoffkosten verursacht. Aus diesem Grund kann es wirtschaftlich sinnvoller sein, ein gröberes Pulver zu verwenden und dafür eine längere Sinterzeit in Kauf zu nehmen. Die Verdichtung kann zudem über einen Drucksinterprozess weiter unterstützt werden, wodurch auch bei gröberen Pulvern noch höhere Dichten erzielt werden können.

Die Gefügestruktur des Stahles im Bereich der Fügezone wird durch die Sinterzeit- und atmosphäre ebenfalls kaum beeinflusst. Die Zwischenschichten werden mit längerer Sinterzeit durch den größeren Diffusionsaustausch jedoch erwartungsgemäß breiter. In den EBSD- und REM-Aufnahmen der 100Cr6/WC-8Ni-Verbunde sind Verformungszwillinge in Schicht 1 nahe der Grenzfläche sichtbar. Diese entstehen aufgrund der hohen Eigenspannungen, die sich durch den großen Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Hartmetall während des Abkühlens aufbauen. Neben hohen Druckspannungen in radialer Richtung entstehen in tangentialer und axialer Richtung Zugspannungen, die zu einer Verformung der duktilen Zwischenschicht führen. Die Zwillingsgrenzen sind meist in einem Winkel von etwa 45° zur Achse des Einlegeteiles ausgerichtet, da in dieser Richtung die höchsten Scherspannungen auftreten. Schicht 1 zeigt eine sehr homogene Struktur, die daraus resultiert, dass die austenitische Matrix bis auf Raumtemperatur stabilisiert wird und somit keine Umwandlung auftritt. In Fe-Ni-Legierungen können neben Austenit auch die geordneten Phasen Fe_3Ni , FeNi und FeNi_3 auftreten, wobei Fe_3Ni und FeNi vermutlich metastabil sind [117]. Diese geordneten Phasen besitzen Überstrukturen, welche durch die geringe Atomradiendifferenz von Fe und Ni sehr ähnlich zum kfz Gitter des ungeord-

Diskussion

neten Fe-Ni-Austenits sind und somit über die EBSD-Messungen nicht von der austenitischen Matrix unterschieden werden können. Ein Nachweis dieser Phasen ist nur mit aufwändigen Neutronenbeugungsexperimenten möglich. In Fe-Ni-W-Legierungen wurde zudem die Bildung der intermetallischen LAVES-Phase Fe_2W beobachtet [118]. Diese konnte über Mikro-XRD-Messungen jedoch nicht nachgewiesen werden, was in Einklang mit den Phasendiagrammen steht. Dies ist auf die hohe Affinität von Wolfram zu Kohlenstoff zurückzuführen, wodurch dieses Element vollständig in Karbiden gebunden wird und somit nicht mehr zur Bildung der LAVES-Phase Fe_2W zur Verfügung steht.

In Schicht 2 tritt ein gradueller Übergang der austenitischen Phase in eine ferritische Phase auf, welche in Form von Nadeln vorliegt. Ähnliche Strukturen werden in martensitischen und bainitischen Gefügen sowie bei WIDMANSTÄTTEN-Ferrit beobachtet. Eine Unterscheidung dieser Strukturen ist oft sehr schwierig, da die Übergänge fließend verlaufen, ähnliche Morphologien auftreten und auch die Orientierungsbeziehungen zur austenitischen Matrix gleich sind [119][120]. In der STEM-Aufnahme in Abbildung 6.10 ist eine feine Substruktur der Nadeln zu erkennen, welche in WIDMANSTÄTTEN-Ferrit nicht auftritt. Hingegen wird bei Bainit teilweise eine scheibenförmige Anordnung der einzelnen Elemente beobachtet [119]. Allerdings sind bei Bainit innerhalb oder zwischen den Ferritnadeln feine Karbidausscheidungen vorhanden, welche nicht nachgewiesen werden konnten. Martensit wird in linsenförmigen *Plattenmartensit* und massiven *Lattenmartensit* unterteilt. Lattenmartensit besteht aus parallel angeordneten Latten mit kubischer Struktur und einer hohen Versetzungsdichte, während Plattenmartensit aus gleichmäßig angeordneten Zwillingen besteht, die meist eine Mittelrippe aufweisen und eine

Diskussion

tetragonale Gitterstruktur besitzen. Der Restaustenitgehalt ist bei Plattenmartensit zudem deutlich höher als bei massivem Martensit [121].

Die Morphologie des gebildeten Gefüges hängt von der Kühlrate sowie der Zusammensetzung ab. Ni-Zugaben führen zu einer deutlichen Erweiterung des Austenit-Phasengebietes, wodurch die Umwandlung von Austenit in Ferrit bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Auf diese Weise sinkt auch die Diffusionsgeschwindigkeit während der Umwandlung deutlich ab, wodurch es nacheinander zu einer Unterdrückung der Perlit- und Zwischenstufe (Bainit) kommt, so dass bei Ni-Gehalten oberhalb von ca. 6 Gew.% auch bei langsamer Abkühlung nur noch martensitische Umwandlungen auftreten [122]. Die Härtebarkeit wird durch die Elemente Cr und W noch deutlich verstärkt, da diese unterkühlten Austenit stabilisieren [123].

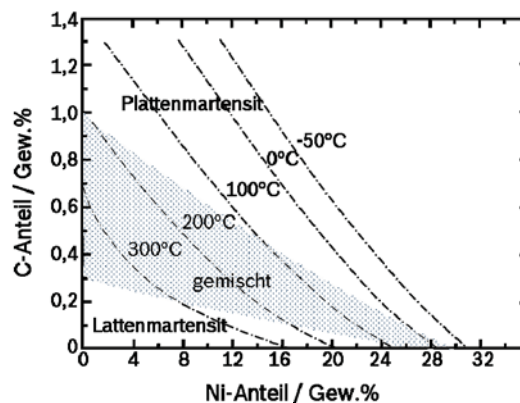


Abbildung 7.5: Morphologie und M_S -Temperatur in Fe-Ni-C-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (nach [124]).

Mit steigendem Ni- und C-Gehalt wird die Martensit-Start-Temperatur M_S immer weiter abgesenkt wie in Abbildung 7.5 dargestellt. Bei hohen Ni- und C-Gehalten (niedrige M_S) bildet sich linsen- bzw. nadelförmiger Plattenmar-

Diskussion

tensit während sich bei niedrigen Gehalten (hohe M_s) massiver Lattenmartensit bildet [121][124]. Im Zwischenbereich tritt ein Mischgefüge aus beiden Morphologien auf. Zu beachten ist, dass der Kohlenstoff bei den untersuchten Verbunden während des Abkühlvorganges zum Teil in Form von Karbiden gebunden wird. Entsprechend sollte vorrangig ein gemischtes Gefüge beider Martensit-Morphologien auftreten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der in Abbildung 6.10 beobachteten Struktur der Martensitnadeln, die nur teilweise Zwillinge aufweisen. Zudem ändert sich die Morphologie des martensitischen Gefüges in Analogie zu Abbildung 7.5 von einer massiven Struktur nahe der Grenze zu 100Cr6 in ein offeneres, nadelförmiges Gefüge mit mehr Restaustenit am Übergang zum austenitischen Bereich (siehe Abbildung 6.5 sowie Abbildung 6.8).

Die M_s -Temperatur kann gemäß ANDREWS [125] über die Beziehung

$$M_s(^{\circ}C) = 512 - 453X_C - 16,9X_{Ni} + 15X_{Cr} - 9,5X_{Mo} + 217(X_C)^2 - 71,5X_CX_{Mn} - 67,6X_CX_{Cr} \quad (7.2)$$

in Abhängigkeit von den Legierungsanteilen berechnet werden. W beeinflusst die M_s -Temperatur kaum [126] und geht dementsprechend auch nicht in die Berechnung mit ein. Um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Bildung der beiden Schichten näher untersuchen zu können, wurden die entsprechenden Ni- und W-Gehalte am Übergang zwischen Schicht 2 und 100Cr6 mittels EDX gemessen. Die Übergänge zwischen den Schichten 1 und 2 sind im Gegensatz zum Lichtmikroskop im REM nur bei Ionenstrahlgeätzten Proben sichtbar. Daher wurde das Dickenverhältnis aus den Schichten 1 und 2 im Lichtmikroskop bestimmt. Anschließend konnten die entsprechenden Ni-

Diskussion

und W-Gehalte aus den Diffusionsprofilen entnommen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Bei 100Cr6/WC-8Ni (15 h) wurde das Dickenverhältnis der Schichten 1 und 2 sowohl an einer lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 6.4c) als auch an einem REM-Bild eines ionenstrahlgeätzten Schliffes (Abbildung 6.5) bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass Schicht 2 im REM-Bild deutlich breiter erscheint und näher an die Grenzfläche zum Hartmetall heranreicht als in den lichtmikroskopischen Aufnahmen. Dies ist auf das bessere Kontrastverhältnis der REM-Aufnahme zurückzuführen. Die diesem Dickenverhältnis entsprechenden Ni-Werte sind auch für die beiden kürzeren Sinterzeiten in Klammern mit angegeben.

Tabelle 7.1: Mittels EDX ermittelte Ni- und W-Gehalte an den Schichtübergängen bei 100Cr6/WC-8Ni-Verbunden

Sinterzeit	30 min		2 h		15 h	
Übergang	X_{Ni} / Gew. %	X_W / Gew. %	X_{Ni} / Gew. %	X_W / Gew. %	X_{Ni} / Gew. %	X_W / Gew. %
1 / 2	18 – 21 (27)	2 – 3	16 – 18 (26)	2 – 3	13 – 14 (20)	2 – 3
2 / 100Cr6	7 – 8	1	3 – 4	1	1,5 – 2,5	1

Die Ergebnisse zeigen, dass der W-Gehalt bei allen drei Proben beim Übergang Schicht 1 / Schicht 2 zwischen 2 und 3 Gew.% beträgt, während am Übergang Schicht 2 / 100Cr6 jeweils etwa 1 Gew.% gemessen wurde. Hingegen fällt der Ni-Gehalt bei beiden Übergängen mit längerer Sinterzeit ab. Unter der Annahme, dass W und Cr während des Abkühlens vollständig mit Kohlenstoff zu Karbiden reagieren, kann der freie Kohlenstoffgehalt berechnet werden. Dieser beträgt für 2,5 Gew. % W und einen Cr-Gehalt von 1,5 Gew.%, welcher demjenigen von 100Cr6 entspricht, für die beiden Proben mit 30 min bzw. 2 h Sinterzeit lediglich 0,17 Gew.%. Die abgebundenen Elemente

Diskussion

sind nicht mehr in Lösung und tragen somit auch nicht mehr zu einer Veränderung von M_S bei. Für einen Mn-Gehalt von 0,35 Gew.%, wie er in dem verwendeten 100Cr6-Pulver vorlag, und einen C-Gehalt von 0,17 Gew.% liegt M_S gemäß Gleichung (7.2) bei einem Ni-Gehalt von 25 Gew.% bei Raumtemperatur. Dieser Wert stimmt gut mit der oberen Grenze des Überganges zwischen den Schichten 1 und 2 überein. Bei der Probe, die 15 h gesintert wurde, ist der mittels Heißgasextraktion ermittelte C-Gehalt von ca. 0,3 Gew.% so gering, dass kein freier Kohlenstoff in Lösung verbleiben sollte. Da W ein stärkerer Karbidbildner als Cr ist [114], ist zu erwarten, dass W vollständig und Cr teilweise mit C reagiert. Bei einem restlichen Cr-Gehalt von knapp 1 Gew.% müsste der Ni-Gehalt 30 Gew.% betragen, damit M_S unter Raumtemperatur abfällt. Allerdings war die Abkühlrate bei dieser Probe deutlich größer als bei den anderen und es wurde auch keine Haltezeit bei 800°C eingehalten. Unter der Annahme, dass dadurch kaum Karbide gebildet werden, beträgt der Ni-Gehalt für M_S bei Raumtemperatur 21 Gew.%, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Messwert ist. Aus den Schliffbildern ist auch ersichtlich, dass das Breitenverhältnis von Schicht 2 zu Schicht 1 tendenziell mit steigendem C-Gehalt abnimmt. Dies ist auf die starke Erniedrigung von M_S durch Kohlenstoff zurückzuführen, wodurch M_S bereits bei geringeren Ni-Gehalten unter Raumtemperatur abfällt.

Nahe dem perlitischen Gefüge sind in Schicht 2 in den lichtmikroskopischen Aufnahmen nadelförmige Strukturen zu erkennen, die einen deutlich anderen Kontrast aufweisen (siehe Abbildung 7.6). Durch die relativ niedrigen Ni-Gehalte in diesem Bereich verschiebt sich die Temperatur der Umwandlung von Austenit in Ferrit zu höheren Temperaturen, wodurch Diffusionsvorgänge ermöglicht werden. Es ist daher anzunehmen, dass in diesem Bereich in

Diskussion

Richtung des Stahles ein Übergang des martensitischen in ein bainitisches Gefüge auftritt.

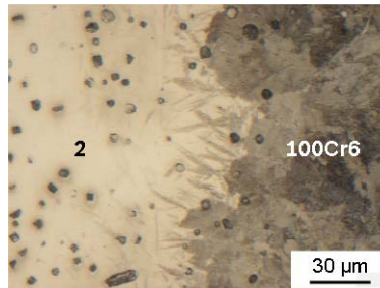


Abbildung 7.6: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 100Cr6/WC-8Ni (15 h). Am Übergang zwischen Schicht 2 und 100Cr6 sind nadelförmige Gefügestrukturen zu erkennen. Der Schliff wurde für 60 s bei Raumtemperatur mit V2A-Beize geätzt.

Schicht 2 weist eine Härte von etwa 250 HV auf, die zwischen derjenigen der weichen austenitischen Schicht 1 und dem perlitischen Gefüge liegt. Die gemessene Härte liegt damit deutlich unter den üblichen Werten für ein martensitisches Gefüge. Dies ist zum einen auf den hohen W-Anteil zurückzuführen, wodurch der Kohlenstoff in Form von Karbiden gebunden wird und nicht mehr zur Mischkristallhärtung beitragen kann. Es ist bekannt, dass W die Härte von Stählen auf diese Weise bei einer Glühung bei üblichen Temperaturen von 780 – 800°C deutlich verringert [126]. Zum anderen führt auch ein hoher Ni-Gehalt zu einer geringeren Härte. Plattenmartensit verformt sich durch Zwillingsbildung, was durch Substitutionsatome wie Ni deutlich erleichtert wird. Hingegen tritt bei Lattenmartensit ein Schermechanismus auf, welcher vor allem durch den Kohlenstoffgehalt beeinflusst wird [121]. Bei gehärteten Stählen mit vollständig martensitischem Gefüge fällt die Härte dadurch stark mit dem Kohlenstoffgehalt ab und beträgt bei 0,15 Gew.% nur noch etwa 300 – 350 HV [127][128]. Da in Schicht 2 ein Mischgefüge bestehend

aus Platten- und Lattenmartensit vorliegt, ist auch hier eine starke Abnahme der Härte zu verzeichnen. Die noch etwas niedrigeren Härtewerte innerhalb von Schicht 2 sind auf den vorhandenen Restaustenit sowie den hohen Ni-Gehalt zurückzuführen. Die Karbidausscheidungen führen demnach zu keiner nennenswerten Erhöhung der Härte.

Der Übergang zwischen Schicht 2 und dem perlitischen Gefüge erfolgt nach einer Sinterzeit von 30 min zwischen 7 und 8 Gew.% Ni und fällt auf ca. 2 Gew. % nach einer Sinterung von 15 h ab (siehe Tabelle 7.1). Dies ist auf die flachere Verteilung des Ni- und W-Gehaltes nach längerer Sinterzeit zurückzuführen. Ni senkt die Austenit-Umwandlungstemperatur deutlich ab, wodurch die Keimbildung des Perlits im unbeeinflussten Stahl früher stattfindet als näher an der Grenzfläche. Die Perlit-Lamellen wachsen in der Folge in Richtung der Grenzfläche, was sich in der stängelkristallähnlichen Anordnung bemerkbar macht (siehe Abbildung 6.5). W wiederum senkt die Diffusionsgeschwindigkeit von C in Austenit deutlich ab [129], wodurch eine Einengung des Perlitgebietes mit steigendem W-Gehalt erfolgt [126]. Die höheren Ni- und W-Gehalte führen somit durch die niedrigere Umwandlungstemperatur sowie die eingeschränkte C-Diffusion dazu, dass die Keimbildung der Perlitlamellen nach längerer Sinterzeit weiter entfernt von der Grenzfläche stattfindet und das Wachstum zusätzlich verlangsamt wird. Auf diese Weise verbleibt der Saum des perlitischen Gefüges nach dem Einfrieren der Volumendiffusion nach längerer Sinterzeit bei niedrigeren Ni-Gehalten.

7.2 Diffusionsvorgänge

Die Festphasendiffusion in Hartmetallen wurde bisher kaum untersucht und es existieren keine veröffentlichten Modelle zu deren Beschreibung. Probleme

bereiten hierbei die Zweiphasigkeit dieser Werkstoffe sowie das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen den WC-Körnern und der Bindephase, wodurch sich die Phasenanteile zeitlich ändern und auch die Anteile der Elemente W und C beeinflusst werden können. Zudem nehmen die Korn- und Phasengrenzen aufgrund der geringen WC-Korngröße einen vergleichsweise großen Volumenanteil ein, wodurch zu erwarten ist, dass die Diffusion entlang dieser Pfade einen dominanten Einfluss besitzt.

Bei der Interdiffusion zwischen Stahl und Hartmetall während des Sinterfügens können weitere Effekte, wie die vorhandene Restporosität oder das Kornwachstum, die Diffusionsvorgänge beeinflussen. Der Stahl 100Cr6 zeigt jedoch bereits nach einer Sinterzeit von 30 min eine sehr geringe Porosität von unter 3 Vol.%, welche auch mit längerer Sinterzeit kaum mehr abnimmt. Zudem ändert sich der Porenverteilungsparameter λ im untersuchten Zeitintervall zwischen 30 min und 2 h nicht (vgl. Tabelle 6.1). Es ist daher zu erwarten, dass bereits mit Erreichen der Sinterterperatur eine sehr hohe Dichte erzielt wird und der Einfluss der Porosität auf die Diffusionsvorgänge vernachlässigbar klein ist (vgl. Kapitel 3.4.4). Die relativ geringe Korngröße hat auch innerhalb des Stahles zur Folge, dass die Korngrenzendiffusion einen bedeutenden Beitrag leistet. Um die Diffusionsvorgänge in beiden Werkstoffen näher beschreiben und untersuchen zu können, muss zunächst das jeweilige kinetische Regime der Korngrenzendiffusion bestimmt werden.

7.2.1 Kinetisches Regime innerhalb des Stahles

Zu einer Bewertung, ob das kinetische Regime A oder B der Korngrenzendiffusion vorliegt, dienen die Gleichungen (3.5) und (3.10). Hierbei wird der Term $(D_v t)^{1/2}$ mit der Korngröße d verglichen. Die Korngrenzen der ehema-

Diskussion

ligen Austenitkörner sind bei einem untereutektoiden Gefüge nur schwer sichtbar, wodurch eine Bestimmung der Korngröße nur über aufwändige EBSD-Untersuchungen möglich ist. Aber selbst bei den Proben, die unter Vakuum gesintert wurden, konnten die Korngrenzen mikroskopisch nicht eindeutig identifiziert werden. Die Korngröße wurde daher bei den beiden Proben 100Cr6/WC-8Ni und 100Cr6/WC-10Co, welche im Graphittiegel gesintert wurden, über das Linienschnittverfahren bestimmt. Die Korngröße von 100Cr6 lag bei diesen Verbunden gut übereinstimmend bei 77,7 bzw. 79,5 μm . Es ist anzunehmen, dass der Kohlenstoffgehalt nur einen untergeordneten Einfluss auf die Korngröße hat. Für die anderen Sinterzeiten und -atmosphären kann die Korngröße somit über ein Kornwachstumsgesetz abgeschätzt werden. Hierbei gilt [130]

$$d^m = d_0^m + t \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{Akt.}^{KW}}{RT}\right). \quad (7.3)$$

Hierbei ist d_0 die Ausgangskorngröße, m und A sind Materialkonstanten und $\Delta H_{Akt.}^{KW}$ stellt die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum dar. Der Parameter m nimmt in reinen Metallen den Wert 2 an, während bei Legierungen durch die Behinderung des Kornwachstums durch die an den Korngrenzen segregierten Elemente (englisch: solute drag like effect, SDLE) bzw. Ausscheidungen („ZENER-Pinning“) meist Werte zwischen 3 und 5 ermittelt werden [131]. Bei hohen Temperaturen lösen sich vorhandene Ausscheidungen zunehmend auf, wodurch m deutlich abnimmt [132]. Gemäß Computersimulationen von Fan *et al.* [133] führen segregierte Elemente zu Werten von m zwischen 2 und 3. Bei Sinterwerkstoffen treten zudem Poren im Gefüge auf, die das Kornwachstum ähnlich wie Ausscheidungen stark behindern. GERMAN

Diskussion

[131] untersuchte das Kornwachstum während des Sinterns in austenitischen Edelstählen, wobei ein Wert von $m = 4$ das Kornwachstum am besten beschreiben konnte. Da Poren demzufolge einen deutlich stärkeren Effekt auf das Kornwachstum besitzen als Legierungselemente, wurde dieser Wert für 100Cr6 übernommen.

Der Term $A \cdot \exp(-\Delta H_{Akt.}^{KW} / RT)$ kann aus der Pulverpartikelgröße und der ermittelten Korngröße nach einer Sinterzeit von 2 h bestimmt werden. In diesem Fall wird vereinfachend angenommen, dass während der Aufheizphase kein Kornwachstum stattfindet und die Pulverpartikelgröße somit die Ausgangskorngröße d_0 darstellt. Hierbei wurde ein Wert von $5300 \mu\text{m}^4/\text{s}$ ermittelt, welcher für ein bestimmtes System konstant ist, falls die Temperatur nicht variiert wird. Die etwas andere Pulverpartikelgröße der beiden verwendeten 100Cr6-Pulver macht sich in der Korngröße nach dem Sintern nicht mehr bemerkbar. Zur Beschreibung der Volumendiffusion im Stahl werden die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Elemente in reinem Eisen bei 1270°C verwendet:

$$D_V^{Co(Fe)} = 6,15 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s} \quad [134] \quad (7.4)$$

$$D_V^{Ni(Fe)} = 9,87 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s} \quad [135] \quad (7.5)$$

$$D_V^{W(Fe)} = 1,76 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s} \quad [136]. \quad (7.6)$$

In Tabelle 7.2 sind die berechneten Diffusionsweiten $(D_V^{i(Fe)}t)^{1/2}$ und Korngrößen vergleichend dargestellt ($i = \text{Co}, \text{Ni}, \text{W}$). B kennzeichnet hierbei die Bindemetallelemente Co und Ni.

Die ermittelten Diffusionsweiten liegen bei allen Proben deutlich unterhalb der Korngröße, wodurch die Kinetik am oberen Rand des Typ B Regimes liegen

Diskussion

sollte. Allerdings findet während der Sinterung ein deutliches Kornwachstum statt, wodurch die über die Korngrenzen diffundierenden Elemente verstärkt in das Volumen der Körner eindiffundieren.

Tabelle 7.2: Daten zur Überprüfung der Diffusionskinetik innerhalb des Stahles

	Sinterzeit / h	$(D_v^{B(Fe)}t)^{1/2} / \mu\text{m}$	$(D_v^{W(Fe)}t)^{1/2} / \mu\text{m}$	$d_{100Cr6} / \mu\text{m}$
100Cr6/WC-10Co	2	6,5	22,4	79
	0,5	4,2	11,2	56
100Cr6/WC-8Ni	2	8,4	22,4	79
	15	21,8	57,7	130

Nach BALUFFI *et al.* [137] muss bei wandernden Korngrenzen die Bedingung

$$(D_v t)^{1/2} + vt > d \quad (7.7)$$

für die Typ A Kinetik eingehalten werden. Hierbei stellt v die Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenzen dar und ist gegeben durch

$$v = \frac{\partial d}{\partial t} \quad (7.8)$$

Gemäß Gleichung (7.3) ist v nicht konstant, sondern nimmt während der Sinterung stetig ab. Daher muss v über der Sinterzeit integriert werden, wobei

$$\int_0^t v dt = d - d_0 \quad (7.9)$$

gilt. Daraus folgt, dass $(D_v^{i(Fe)}t)^{1/2}$ größer sein muss als d_0 , damit die Bedingung für die Typ A Kinetik erfüllt ist. Dies ist mit Ausnahme von WC-8Ni/100Cr6 (30 min) bei allen untersuchten Proben gegeben. Allerdings ist die Differenz bei dieser Probe so gering, dass auch in diesem Fall annähernd eine Typ A Kinetik angenommen werden kann.

Diskussion

Bei einer Typ A Kinetik steigt die Eindringtiefe proportional zu $t^{1/2}$ an, während bei einer Typ B Kinetik im Bereich der reinen Korngrenzendiffusion eine Abhängigkeit von $t^{1/4}$ erhalten wird [70]. In Abbildung 7.7 ist der Verlauf der Position bei 5 At.% Ni im Stahl über $t^{1/2}$ dargestellt. Die Werte wurden ermittelt, indem die gemessenen Konzentrationsverläufe über eine geeignete Exponentialfunktion für eine instantane Quelle in der Form

$$X_{Ni}^{mol} = \exp(-p_1 \cdot y^2 + p_2) \quad (7.10)$$

angefittet wurden, wobei p_1 und p_2 Anpassungsparameter darstellen (vgl. Kapitel 7.2.4). Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf das 95 % Konfidenzintervall.

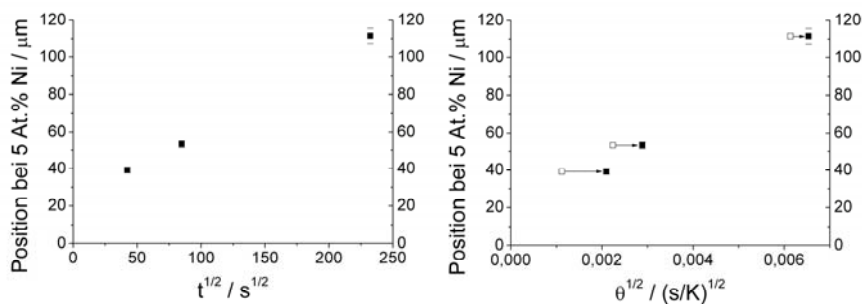


Abbildung 7.7: Auftragung der Position y bei 5 At.% Ni über $t^{1/2}$ und $\theta^{1/2}$. Im rechten Bild ist die Verschiebung dargestellt, die durch die Berücksichtigung der Aufheiz- und Abkühlphase resultiert.

Es ist klar zu erkennen, dass sich keine Nullpunktsgerade ergibt. Dies liegt daran, dass die Aufheiz- und Abkühlphase der Sinterung nicht berücksichtigt wurde. Die eigentliche „effektive Sinterzeit“ ist vor allem bei kurzen Sinterzeiten deutlich größer als die Länge der Haltezeit bei der Sintertemperatur. Dies kann berücksichtigt werden, indem gemäß der Theorie der Master-Sinterkurve ein Parameter θ eingeführt wird, welcher über

$$\theta = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Akt}}{RT}\right) dt \quad (7.11)$$

gegeben ist [138]. ΔH_{Akt} stellt die Aktivierungsenergie der Diffusion dar. Trägt man nun die Position bei 5 At.% Ni nicht über $t^{1/2}$ sondern über $\theta^{1/2}$ auf, so erhält man unter Verwendung der Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion von Ni in reinem Fe von 176,2 kJ/mol [135] tatsächlich einen fast linearen Verlauf (siehe Abbildung 7.7 rechts). Da bei einer Typ A Kinetik sowohl die Korngrenzen- als auch die Volumendiffusion abläuft, liegt die Aktivierungsenergie für den effektiven Diffusionskoeffizienten zwischen demjenigen der Korngrenzen- und Volumendiffusion und damit größer als in Abbildung 7.7 angenommen. Eine höhere Aktivierungsenergie führt zu einer etwas geringeren Verschiebung und damit einem stärker konkaven Verlauf der Eindringtiefe über $\theta^{1/2}$. Ein leicht konkaver Verlauf ist auch zu erwarten, da das Kornwachstum innerhalb des Stahles zu einer stetigen Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten führt. Zudem bildet sich auf den Hartmetallen vor der Ausbildung des stoffschlüssigen Kontaktes eine Bindemetallschicht auf der Oberfläche aus, wodurch die eigentliche Grenzfläche einige Mikrometer in Richtung des Stahles verschoben ist, was sich in einem linearen Versatz der Eindringtiefe bemerkbar macht. Die kontinuierliche Auflösung der WC-Körner führt zu einer weiteren Verschiebung der Grenzfläche, welche nach einer Sinterzeit von 15 h etwa 20 μm beträgt (siehe Abbildung 7.8). Da die Auflösung der WC-Körner diffusionskontrolliert stattfindet, führt sie zu einer linearen Verschiebung der Grenzfläche über $\theta^{1/2}$, wodurch lediglich die Steigung der Geraden verändert wird. Der beobachtete Verlauf der Eindringtiefe über $\theta^{1/2}$ bestätigt somit das Vorliegen einer Typ A Kinetik.

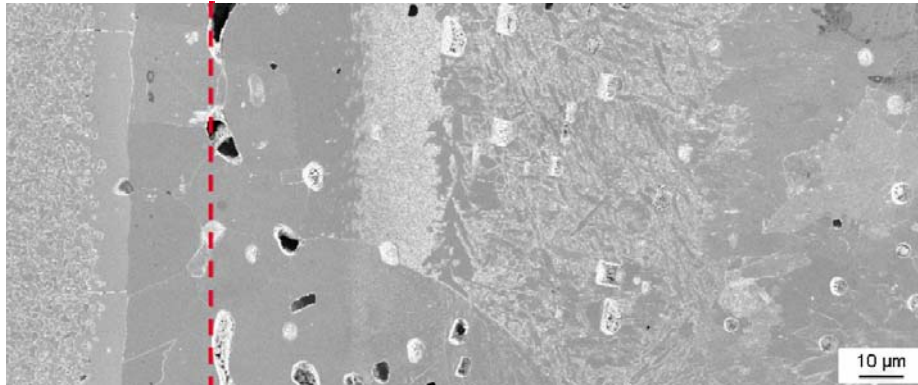


Abbildung 7.8: FIB/REM-Bild der Grenzfläche zwischen WC-8Ni (links) und 100Cr6 (rechts) nach einer Sinterzeit von 15 h. An dem Porensaum ist deutlich zu erkennen, dass eine Auflösung von WC-Körnern stattgefunden hat. Die ursprüngliche Grenzfläche ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

7.2.2 Effektiver Diffusionskoeffizient für Hartmetalle

Innerhalb der Hartmetalle liegen zwei verschiedene Phasen vor, wodurch die Beschreibung der Diffusionsvorgänge erheblich erschwert wird. Einen Großteil des Volumens nehmen hierbei die WC-Körner ein. Es existieren keine veröffentlichten Untersuchungen zur Volumendiffusion von Co, Ni oder Fe in WC. BASKIN *et al.* [139] untersuchten jedoch die Volumendiffusion von W in WC, wobei eine sehr hohe Aktivierungsenergie von

$$\Delta H_{Akt,V}^{W(WC)} = 577 \text{ kJ/mol} \quad (7.12)$$

und ein Vorfaktor von

$$D_{0,V}^{W(WC)} = 7,33 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad (7.13)$$

ermittelt wurden. Hieraus ergibt sich ein Volumendiffusionskoeffizient von $D_V^{W(WC)} = 2,1 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 1270°C , welcher um viele Größenordnungen kleiner ist als in der Bindephase. Unter der Annahme, dass die Diffusion von

Fe, Co und Ni in WC ähnlich langsam abläuft wie diejenige von W, ist der Beitrag der Volumendiffusion in den WC-Körnern vernachlässigbar klein.

Aufgrund der geringen Korngröße der Hartmetalle ist anzunehmen, dass die Grenzflächendiffusion den Hauptanteil des Diffusionsaustausches bestimmt. Hierbei treten sowohl WC-Korngrenzen als auch Phasengrenzen zwischen der Bindephase und den WC-Körnern auf, die aufgrund einer unterschiedlichen atomaren Struktur auch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten erwarten lassen. Das relative Flächenverhältnis der Korn- und Phasengrenzen wird durch die Kontiguität C beschrieben. Die Struktur dieser Grenzflächen wurde in verschiedenen Veröffentlichungen untersucht. HRTEM-Untersuchungen (englisch: high resolution transmission electron microscopy) haben gezeigt, dass die Phasengrenzen zwischen WC-Körnern und der Co-Bindephase nur 2 bis 3 Atomlagen breit sind [140], was vergleichbar mit der Korngrenzenbreite in reinen Metallen ist [78]. Die Struktur von WC-Korngrenzen ist hingegen bis heute in der Diskussion. Gemäß Untersuchungen von NORDÉN *et al.* [141] mittels Atomsondenanalyse befindet sich lediglich eine geringe Menge an segregierten Bindephasenelementen an den WC-Korngrenzen, deren Menge etwa einer halben Monolage entspricht, was das so genannte *Skelettmodell* unterstützt. Hingegen beobachteten ENQVIST *et al.* [142], dass bei sehr binderarmen Hartmetallen ($X_{Co} < 0,5$ Gew.%) teilweise zwischen den WC-Körnern eine dünne, kristalline Co-Schicht vorhanden ist, die eine Dicke zwischen 1 und 5 nm aufweist. Die Korngrenzenbreite ohne Bindephasenzwischenschicht liegt wie bei den Phasengrenzen in der Größenordnung von 1 nm [143]. Bei den weiteren Betrachtungen wird für die Korn- und Phasengrenzen daher eine einheitliche Breite im Bereich von 1 nm verwendet und es wird vereinfachend angenommen, dass die Diffusion entlang der Korn- und

Phasengrenzen gleich schnell verläuft. Es sei allerdings angemerkt, dass die oben genannten Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden. Wie bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben, nimmt die Korngrenzenbreite generell mit steigender Temperatur zu, was zu einer etwas größeren Korngrenzenbreite bei den Hartmetallen bei der gewählten Sintertemperatur von 1270°C führen könnte.

Betrachtet man die Diffusion entlang von WC-Korngrenzen, so ist aufgrund der extrem langsamen Volumendiffusion keine nennenswerte „Leckage“ von den Korngrenzen in das Kornvolumen zu erwarten. Somit entsprechen die Bedingungen der Diffusion entlang der WC-Korngrenzen annähernd denjenigen, die bei der Typ C Kinetik gefordert werden. Bei der Diffusion entlang der Phasengrenzen findet hingegen eine einseitige Diffusion in das Volumen der Bindephase statt. Die Bindephase besteht hierbei aus feinen Ligamenten, deren mittlere Breite der mittleren freien Weglänge \bar{l} entspricht. Diese ist gegeben durch [144]

$$\bar{l} = d \cdot \frac{f_B}{(1 - f_B) \cdot (1 - C)}, \quad (7.14)$$

wobei f_B den Volumenanteil der Bindephase darstellt. Die Kontiguität C fällt näherungsweise linear mit steigendem Bindemetallgehalt ab, während die Korngröße keinen Einfluss besitzt. Für WC-10Co ($f_B = 0,163$) ermittelte Kim [144] eine Kontiguität von 0,50 und für WC-8Co ($f_B = 0,133$) von 0,55. Somit liegt \bar{l} für die beiden Hartmetalle bei 1,0 μm (WC-10Co) bzw. 0,3 μm (WC-8Ni), wodurch sich die Diffusionsfelder der beiden benachbarten Phasengrenzen stark überlappen wie es bei der Typ A Kinetik der Fall ist. Sowohl bei der Typ A als auch bei der Typ C-Kinetik ist die Leckage von den Korngrenzen in

Diskussion

das Kornvolumen sehr gering. Die Diffusion kann daher in den Korngrenzen und dem Kornvolumen getrennt voneinander betrachtet und über einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Somit ist es auch möglich, die Diffusion in Hartmetallen über eine modifizierte HART-Gleichung zu beschreiben.

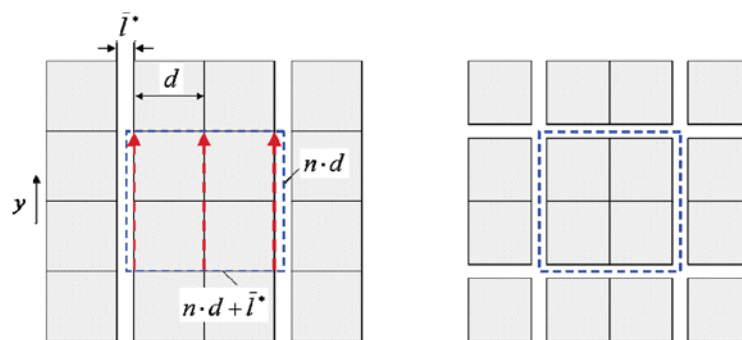


Abbildung 7.9: Modell zur Beschreibung der Diffusion in Hartmetallen. Links: Sicht senkrecht zur Diffusionsrichtung y . Rechts: Sicht parallel zur Diffusionsrichtung y . Die Diffusion findet primär entlang von Korn- und Phasengrenzen statt (mit roten Pfeilen markiert). Die Einheitszelle für $n = 2$ ist mit einem blau gestrichelten Viereck umrandet.

In Abbildung 7.9 ist eine schematische Darstellung der Diffusion in Hartmetallen abgebildet. Die Diffusion läuft, wie bereits beschrieben, vorwiegend über Korn- und Phasengrenzen ab. Zu beachten ist hierbei, dass die Korn- und Phasengrenzen gegenüber einem einphasigen Material mit vergleichbarer Korngröße einen größeren Volumenanteil einnehmen, da die Ligamente der Bindephase zwei benachbarte Körner voneinander trennen und somit an diesen Stellen zwei Phasengrenzen anstelle von einer Korngrenze auftreten. Dies kann berücksichtigt werden, indem eine Einheitszelle definiert wird, deren Abmessungen von der Korngröße d , der Kontiguität C sowie dem Volumenanteil der Bindephase f_B abhängen. Die Breite der Einheitszelle ist gegeben durch

Diskussion

$$b = n \cdot d + \bar{l}^*, \quad (7.15)$$

wobei n direkt von der Kontiguität C (diese entspricht dem Flächenanteil der Korngrenzen bezogen auf die gesamte Oberfläche eines WC-Korns) abhängt und gegeben ist durch

$$n = \frac{2}{3(1-C)}. \quad (7.16)$$

Es sei angemerkt, dass \bar{l}^* nicht \bar{l} entspricht. Die Breite der Bindephasenligamente \bar{l}^* kann über die Beziehung

$$f_B = \frac{V_B^{(EZ)}}{V_{EZ}} = \frac{(nd + \bar{l}^*)^2 \cdot nd - n^3 d^3}{(nd + \bar{l}^*)^2 \cdot nd} \quad (7.17)$$

berechnet werden, wobei $V_B^{(EZ)}$ das Volumen der Bindephase in einer Einheitszelle und V_{EZ} das Volumen einer Einheitszelle ist. Hieraus erhält man

$$\bar{l}^* = \frac{nd \cdot (1 - f_B - \sqrt{1 - f_B})}{f_B - 1}. \quad (7.18)$$

Der Volumenanteil der Korngrenzen kann über

$$f_{KG} = \frac{V_{KG}^{(EZ)}}{V_{EZ}} = \frac{(3n^3 + 2n^2) \cdot \delta s d^2}{(nd + \bar{l}^*)^2 \cdot nd}, \quad (7.19)$$

berechnet werden, wobei $V_{KG}^{(EZ)}$ das Volumen der Korngrenzen in einer Einheitszelle ist. Somit folgt

$$f_{KG} = \frac{(3n^2 + 2n) \cdot \delta s d}{(nd + \bar{l}^*)^2}. \quad (7.20)$$

Hieraus erhält man die modifizierte HART-Gleichung in der Form

Diskussion

$$D_{eff}^{i(HM)} = \frac{(3n^2 + 2n) \cdot \delta s d}{(nd + \bar{l}^*)^2} D_{KG}^i + D_{V,eff}^{i(B)} \quad (7.21)$$

für die Diffusion in Hartmetallen, wobei i für alle substitutionell gelösten Elemente steht. Die Diffusion in der Bindephase wird durch die räumliche Anordnung der Karbidkörner verlangsamt, was über einen so genannten „Labyrinth-Faktor“ beschrieben werden kann. FRYKHOLM *et al.* [145] untersuchten den Einfluss des Bindervolumenanteiles auf das Gradientensintern von Cermets. Ihren Untersuchungen zur Folge wird die Diffusion nur sehr wenig durch die Karbidkörner eingeschränkt und der Labyrinth-Faktor der Diffusion entspricht dem Volumenanteil der flüssigen Bindephase. Unter der Annahme, dass sich dies auch auf die Diffusion in der festen Bindephase übertragen lässt, erhält man somit

$$D_{eff}^{i(HM)} = \frac{(3n^2 + 2n) \cdot \delta s d}{(nd + \bar{l}^*)^2} \cdot D_{KG}^i + f_B \cdot D_V^{i(B)}. \quad (7.22)$$

Da die Diffusion von Kohlenstoff in den Korngrenzen und im Volumen der Bindephase ähnlich schnell abläuft, ist der erste Term vernachlässigbar klein, wodurch der effektive Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff durch

$$D_{eff}^{C(HM)} = f_B \cdot D_V^{C(B)} \quad (7.23)$$

gegeben ist.

7.2.3 Modell zur Beschreibung der Diffusion in Hartmetallen

Bei der Beschreibung der Binderanreicherung an der Oberfläche von Hartmetallen sowie der Diffusion in Stahl-Hartmetall-Verbunden muss die Auflösung der WC-Körner sowie die damit verbundene Änderung der Phasenanteile

Diskussion

berücksichtigt werden. Zudem tritt an der Grenzfläche zwischen Stahl und Hartmetall eine abrupte Änderung der Phasenanteile auf. Dies hat zur Folge, dass der Austausch einer bestimmten Menge an Atomen im Hartmetall eine deutlich größere Konzentrationsänderung zur Folge hat als innerhalb des Stahles. Die Diffusion kann aufgrund der komplexen und zudem veränderlichen Randbedingungen nicht analytisch beschrieben werden. Es wurde daher ein Modell entwickelt, mit dem die Konzentrationsänderungen numerisch berechnet werden können.

Zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge wird das Gefüge in kleine, kubische Volumenelemente eingeteilt, deren Abmessungen Δx_0 entsprechen (siehe Abbildung 7.10).

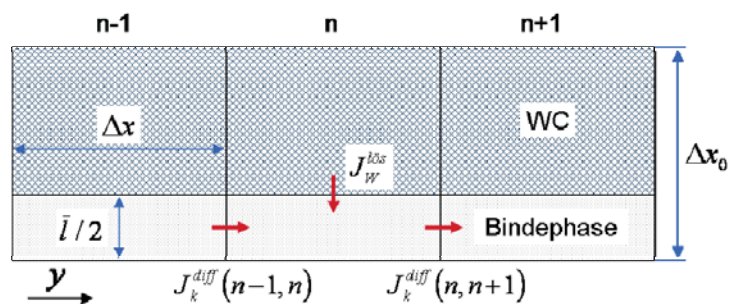


Abbildung 7.10: Diffusionsmodell für Hartmetalle. Der Diffusionsaustausch findet nur über die Bindephase statt, während die Diffusion in den WC-Körnern vernachlässigbar klein ist. Die Auflösung bzw. Bildung von WC wird über den Diffusionsstrom $J_W^{lös}$ mit berücksichtigt. J_k^{diff} beschreibt den Diffusionsausgleich zwischen den benachbarten Volumenelementen, wobei k für alle Elemente innerhalb der Bindephase steht.

Jede Einheitszelle enthält bei $t = 0$ einen durch die Zusammensetzung des Hartmetalles vorgegebenen Anteil an Bindephase und WC. Innerhalb des Stahles gilt hingegen $X_{WC}^{mol} = 0$, d.h. das gesamte Volumen wird durch die „Bindephase“ eingenommen. Die Bindephase besteht aus Bindephasenele-

Diskussion

menten i (z.B. Fe und Ni) sowie den gelösten Elementen W und C. Durch Auflösung bzw. Bildung von WC sowie durch den Diffusionsaustausch kann sich das Volumen eines Volumenelementes verändern, wobei die Abmessungen parallel zur Grenzfläche aufgrund der geometrischen Randbedingungen konstant bleiben. Eine Volumenänderung führt demzufolge zu einer Kontraktion bzw. Ausdehnung des Volumenelementes parallel zur Diffusionsrichtung y , wodurch sich Δx zeitlich ändert. Das Volumen eines Volumenelementes ist näherungsweise gegeben durch

$$V = \Delta x \cdot \Delta x_0^2 = \frac{1}{N_L} \left(\sum N_B \cdot V_B^{mol} + N_W^{gelöst} \cdot V_W^{mol} + N_{WC} \cdot V_{WC}^{mol} \right) \quad (7.24)$$

wobei N_L die Avogadrozahl ist und B für die Bindephasenelemente steht. N_j gibt die Anzahl der Atome und V_j^{mol} das molare Volumen des Elementes bzw. der stöchiometrischen Verbindung j ($j = B, W, WC$) an. Der Einfluss des gelösten Kohlenstoffes auf das molare Volumen der Bindephase wird hierbei vernachlässigt. Die Gesamtzahl der in einem Volumenelement enthaltenen Atome ist gegeben durch

$$N_{gesamt} = V \cdot N_L / \left(\sum X_B^{mol} \cdot V_B^{mol} + X_W^{gelöst, mol} \cdot (1 - X_{WC}^{mol}) \cdot V_W^{mol} + X_{WC}^{mol} \cdot V_{WC}^{mol} \right) \quad (7.25)$$

Hieraus kann die Zahl der einzelnen Atome in einem Volumenelement einfach über die Beziehung

$$N_l = N_{gesamt} \cdot X_l^{mol} \quad (7.26)$$

berechnet werden ($l = B, W, C, WC$), wobei

Diskussion

$$N_{gesamt} = \sum N_B + N_{WC} + N_W^{gelöst} + N_C^{gelöst} \quad (7.27)$$

gilt. Da Kohlenstoff die Zwischengitterplätze (Oktaederlücken) einnimmt, existieren zwei Subgitter, auf denen der Diffusionsaustausch getrennt voneinander betrachtet werden muss. Hierzu wird über die Beziehung

$$Y_k = \frac{X_k^{mol}}{(1 - X_C^{mol, gelöst})} \quad (7.28)$$

ein so genannter Subgitteranteil des Elementes k (k = B, W, C) definiert, wobei berücksichtigt wird, dass gleich viele Oktaderlücken wie reguläre Gitterplätze vorhanden sind. Die Änderung des Subgitteranteils des Elementes k zur Zeit t innerhalb der Bindephase des Volumenelementes n kann über die Beziehung

$$\Delta Y_k^{diff(t,n)} = \Delta t \cdot \left(\overline{D}_{eff,k}^{(n-1,n)} \cdot \frac{Y_k^{(n-1)} - Y_k^{(n)}}{(\Delta \bar{x}^{(n-1,n)})^2} \cdot \frac{N^{BP(n-1)}}{N^{BP(n)}} - \right. \\ \left. - \overline{D}_{eff,k}^{(n,n+1)} \cdot \frac{Y_k^{(n)} - Y_k^{(n+1)}}{(\Delta \bar{x}^{(n,n+1)})^2} \cdot \frac{N^{BP(n+1)}}{N^{BP(n)}} \right) \Bigg|_{t-\Delta t} \quad (7.29)$$

berechnet werden, wobei sich die Werte auf der rechten Seite auf das Zeitintervall $t - \Delta t$ beziehen. $\overline{D}_{eff,k}^{(n-1,n)}$ stellt den Mittelwert des effektiven Diffusionskoeffizienten des Elementes k und $\Delta \bar{x}^{(n-1,n)}$ den Mittelwert der Breite der beiden benachbarten Volumenelemente n-1 und n dar (analog für die Volumenelemente n und n+1). N^{BP} gibt die Anzahl der Subgitterplätze in der Bindephase wieder und ist gegeben durch

$$N^{BP} = \sum N_B + N_W^{gelöst}. \quad (7.30)$$

Die Auflösung (bzw. Bildung) von WC kann beschrieben werden durch

Diskussion

$$\Delta Y_W^{lös(t,n)} = \frac{\Delta t}{(\bar{l}/2)^2} \cdot \left. \frac{(X_{W,max}^{gelöst,mol} - X_W^{gelöst,mol})}{(1 - X_C^{gelöst,mol})} \right|_{t-\Delta t, n}, \quad (7.31)$$

wobei \bar{l} die mittlere freie Weglänge zwischen den WC-Körnern und $X_{W,max}^{gelöst,mol}$ die Löslichkeitsgrenze von W für den entsprechenden C-Gehalt in der Bindephase darstellt. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die folgenden Werte auf das Volumenelement n sowie den Zeitpunkt t. Der Subgitteranteil der Bindephasenelemente lässt sich über

$$Y_B = \frac{Y_B^{(t-\Delta t)} + \Delta Y_B^{diff}}{1 + \sum Y_B^{diff} + \Delta Y_W^{gelöst,diff} + \Delta Y_W^{lös}} \quad (7.32)$$

berechnen. Hingegen gilt für die gelösten Elemente W und C (n = W, C)

$$Y_n^{gelöst} = \frac{Y_n^{(t-\Delta t)} + \Delta Y_n^{diff} + \Delta Y_W^{lös}}{1 + \sum Y_B^{diff} + \Delta Y_W^{gelöst,diff} + \Delta Y_W^{lös}}, \quad (7.33)$$

da in diesem Fall der Beitrag der Auflösung (oder Bildung) von WC mit berücksichtigt werden muss. Der Molanteil der gelösten Elemente W und C kann nun über die Beziehungen

$$X_C^{gelöst,mol} = Y_C^{gelöst} / (1 + Y_C^{gelöst}) \quad (7.34)$$

und

$$X_W^{gelöst,mol} = Y_W^{gelöst} \cdot (1 - X_C^{gelöst,mol}) \quad (7.35)$$

ermittelt werden. Zur Berechnung des Molanteiles der Bindephasenelemente innerhalb eines Volumenelementes muss zuerst der Molanteil der WC-Körner ermittelt werden, welcher über die Anzahl der einzelnen Atome zugänglich ist. Für die Bindephasenelemente gilt

Diskussion

$$N_B = N_B^{(t-\Delta t)} + \Delta Y_B^{diff} \cdot N^{BP(t-\Delta t)}, \quad (7.36)$$

während die Anzahl der gelösten W- und C-Atome durch die Beziehung

$$N_n = N_n^{(t-\Delta t)} + (\Delta Y_n^{diff} + \Delta Y_W^{lös}) \cdot N^{BP(t-\Delta t)} \quad (7.37)$$

gegeben ist. Für die Anzahl der Atome in den WC-Körnern gilt

$$N_{WC} = N_{WC}^{(t-\Delta t)} - 2\Delta Y_W^{lös} \cdot N^{BP(t-\Delta t)}, \quad (7.38)$$

da durch die Stöchiometrie gleich viele W- und C-Atome in Lösung gehen bzw. ausgeschieden werden. Der Molanteil der WC-Körner X_{mol}^{WC} kann nun nach Gleichung (7.26) berechnet werden, wodurch schließlich der Molanteil der Bindephasenelemente über die Beziehung

$$X_B^{mol} = Y_B \cdot (1 - X_C^{gelöst}) \cdot (1 - X_{mol}^{WC}) \quad (7.39)$$

bestimmt werden kann. Das vorgestellte Modell kann sowohl für die Diffusion in Hartmetallen als auch für die Interdiffusion in Stahl-Hartmetall-Verbunden angewendet werden.

7.2.4 Diffusion in Stahl-Hartmetall-Verbunden

Die ermittelten Diffusionsprofile – insbesondere von Co und Ni innerhalb des Stahles – sind nicht über eine reguläre Fehlerfunktion beschreibbar, wie es bei der Interdiffusion zwischen zwei einphasigen Stoffen und einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten der Fall ist. Dies liegt zum einen an dem bereits beschriebenen Effekt, dass die Bindephase innerhalb der Hartmetalle nur einen relativ geringen Volumenanteil einnimmt und somit der Diffusionsaustausch einer gegebenen Menge an Atomen innerhalb des Hartmetalles eine entsprechend höhere Konzentrationsänderung zur Folge hat. Zum anderen unterscheidet sich die Diffusionsgeschwindigkeit in beiden

Diskussion

Werkstoffen stark voneinander. Ein grobes Maß für den Diffusionskoeffizienten stellt hierbei die Reichweite der Diffusion \bar{y} dar, welche mit

$$\bar{y} = \sqrt{6D_{eff}t} \quad (7.40)$$

beschrieben werden kann und die Lage der Isokonzentrationslinie bei einem Atomprozent des diffundierenden Stoffes darstellt [146]. Aus den gemessenen Diffusionsprofilen kann somit abgeschätzt werden, dass die Diffusion in den Hartmetallen etwa zwei Größenordnungen schneller abläuft als innerhalb des Stahles.

Die Konzentrationsverläufe für 100Cr6/WC-8Ni-Verbunde wurden numerisch über das vorgestellte Diffusionsmodell berechnet, um daraus ableiten zu können, wie die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe ausgewertet werden können. Die Breite der Volumenelemente Δx_0 wurde hierbei auf 2 μm und das Zeitintervall Δt auf 1 ms festgelegt. Zudem wurde angenommen, dass sich auf der Oberfläche des Hartmetalles bei der Ausbildung des Kontaktes eine 6 μm breite Bindephasenschicht befindet. Die Zusammensetzung der Bindephase wurde so gewählt, dass diese anfänglich bei 2,00 At.% C und 7,52 At.% W liegt und sich im Verlaufe der Diffusion gemäß der Löslichkeitsgrenze des Phasendiagrammes in Abbildung 7.1 verändert. Für den Stahl wurde ebenfalls ein Kohlenstoffgehalt von 2,00 At.% gewählt. Der effektive Diffusionskoeffizient von Ni, Fe und W im Stahl und im Hartmetall wird über die Beziehung

$$D_{eff}^i = 5 \cdot 10^{-14} + X_{WC}^{mol} \cdot 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad (7.41)$$

(i = B, W) beschrieben, wodurch die Diffusion innerhalb des Hartmetalles fast zwei Größenordnungen schneller angenommen wird als innerhalb des Stah-

Diskussion

les. Gemäß Gleichung (7.23) steigt der effektive Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff linear mit dem Volumenanteil der Bindephase an. Mit

$$D_V^{C(Ni)} = 2,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \text{ [147]} \text{ gilt daher}$$

$$D_{eff}^{C(WC-8Ni)} = f_B \cdot 2,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (7.42)$$

Das Molvolumen bei Raumtemperatur von Ni, W und austenitischem Fe kann aus den Gitterkonstanten $a_{Ni} = 352,5 \text{ pm}$ [148], $a_W = 316,0 \text{ pm}$ [149] und $a_{Fe}^{Austenit} = 356,7 \text{ pm}$ [150] berechnet werden, woraus man

$$V_{Fe}^{mol} = 6,83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (7.43)$$

$$V_{Ni}^{mol} = 6,59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (7.44)$$

$$V_W^{mol} = 9,50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (7.45)$$

erhält. Hierbei wird die thermische Ausdehnung und die damit verbundene Änderung des molaren Volumens vernachlässigt. WC besitzt ein hexagonales Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 0,2906 \text{ nm}$ und $c = 0,2837 \text{ nm}$ [151], woraus sich ein Molvolumen von

$$V_{WC}^{mol} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (7.46)$$

ergibt, welches sich auf je ein Mol W- und C-Atome bezieht. In Abbildung 7.11 sind die berechneten Konzentrationsverläufe von WC, Fe, Ni sowie in der Bindephase gelöstem W und C nahe der Grenzfläche nach einer Sinterzeit von 30 min und 2 h dargestellt. Diese stimmen qualitativ sehr gut mit den gemessenen Verläufen überein. Der Nullpunkt von y bezieht sich auf die ursprüngliche Grenzfläche der WC-Körner zur Binderschicht. Durch die Auflösung der WC-Körner verschiebt sich die Grenzfläche jedoch um wenige Mikrometer in Richtung des Hartmetalles.

Diskussion

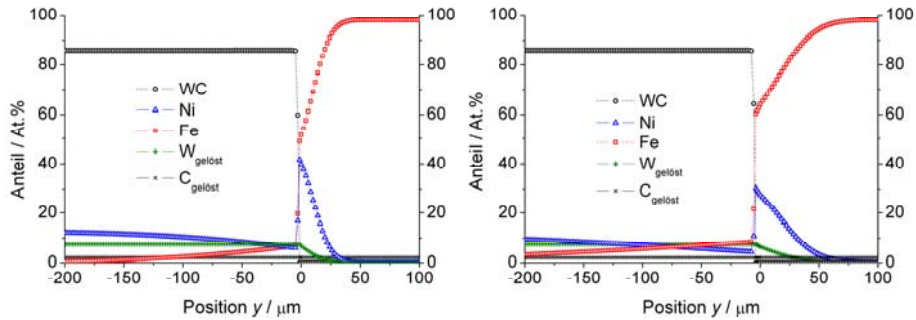


Abbildung 7.11: Berechneter Konzentrationsverlauf an der Grenzfläche zwischen 100Cr6 und WC-8Ni nach einer Sinterzeit von 30 min (links) und 2 h (rechts). Die Anteile $W_{\text{gelöst}}$ und $C_{\text{gelöst}}$ beziehen sich innerhalb des Hartmetalles auf die Bindephase.

Die berechneten Konzentrationsverläufe wurden über die analytischen Lösungen für eine kontinuierliche und eine instantane Quelle ausgewertet (vgl. Gleichungen (3.8) und (3.9)), um die hieraus ermittelten Diffusionskoeffizienten mit den vorgegebenen Werten vergleichen zu können.

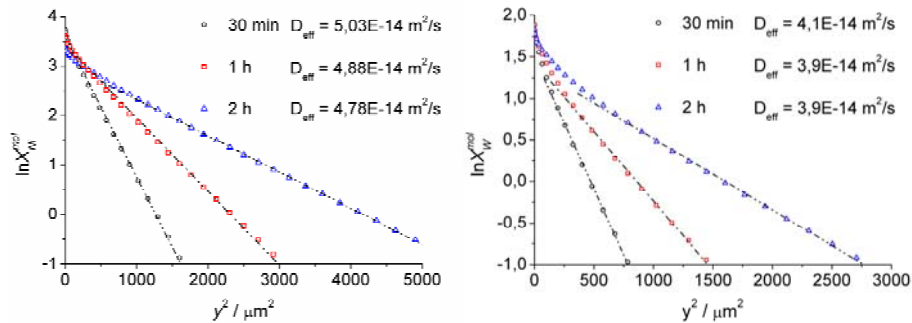


Abbildung 7.12: Auswertung der berechneten Konzentrationsverläufe von Ni (links) und W (rechts) gemäß einer instantanen Quelle für Sinterzeiten von 30 min, 1 h und 2 h. Der vorgegebene Wert für D_{eff} beträgt jeweils $5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Wie in Abbildung 7.12 dargestellt, kann der Konzentrationsverlauf von Ni etwas entfernt von der Grenzfläche sehr gut über eine GAUß-Funktion beschrieben

Diskussion

ben werden. Die Diffusionskoeffizienten werden bei Sinterzeiten zwischen 30 min und 2 h nur leicht um 1 bis 5 Prozent unterschätzt, wobei der Fehler mit steigender Sinterzeit zunimmt. Bei W lässt sich der Konzentrationsverlauf bei kurzen Sinterzeiten bis zu etwa einer halben Stunde aufgrund der Binde-schicht ebenfalls näherungsweise über eine instantane Quelle beschreiben. Bei längeren Sinterzeiten bleibt der W-Gehalt an der Grenzfläche durch die Auflösung der WC-Körner jedoch konstant, so dass ein Übergang zu einer kontinuierlichen Quelle resultiert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Werte untereinander wurden die Konzentrationsprofile auch bei einer Sinterzeit von 30 min über eine Fehlerfunktion der Form

$$X_W^{gelöst,mol} = \frac{X_{W,0}^{gelöst,mol}}{2} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_{eff}^{W(100Cr6)} \cdot t}} \right) \right) \quad (7.47)$$

ausgewertet (siehe Abbildung 7.13).

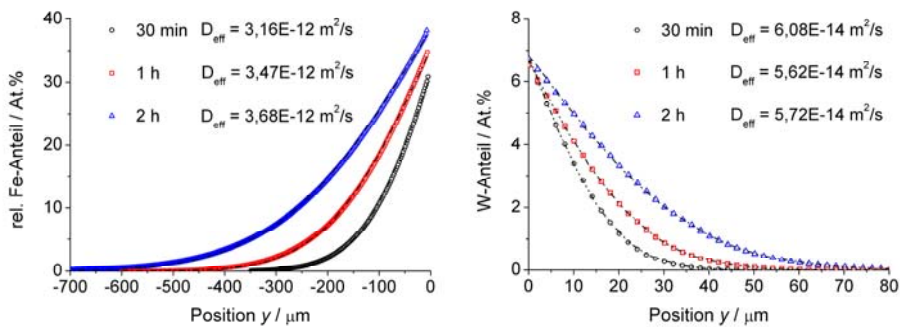


Abbildung 7.13: Auswertung der berechneten Konzentrationsverläufe von Fe (links) und W (rechts) gemäß einer kontinuierlichen Quelle für Sinterzeiten von 30 min, 1 h und 2 h. Der aufgetragene relative Fe-Anteil bezieht sich auf die Bindephase innerhalb des Hartmetalles WC-8Ni. Die vorgegebenen Werte für D_{eff} betragen für Fe $4,35 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und für W $5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Diskussion

Der Diffusionskoeffizient wird hierbei für Sinterzeiten zwischen 30 min und 2 h zwischen 12 und 22 Prozent überschätzt, wobei bei einer Sinterzeit von 1 h die beste Übereinstimmung erzielt wird. Für Fe ergibt sich ebenfalls eine bessere Übereinstimmung über eine Auswertung gemäß einer Fehlerfunktion in der Form

$$X_{Fe}^{mol} = \frac{X_{Fe,0}^{mol}}{2} \cdot \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_{eff}^{Fe(WC-8Ni)} \cdot t}} \right) \right) \quad (7.48)$$

wie es bei einer kontinuierlichen Quelle der Fall ist. Obwohl der Kurvenverlauf wie bei W sehr gut über die Fehlerfunktion beschrieben werden kann, wird der Diffusionskoeffizient in diesem Fall zwischen 13 und 24 Prozent unterschätzt, wobei mit längerer Sinterzeit eine bessere Genauigkeit resultiert. Diese Ergebnisse zeigen, dass für W und Fe recht hohe Fehler bei der Auswertung der Konzentrationsprofile über die bestehenden Diffusionsmodelle in Kauf genommen werden müssen.

In den folgenden Abbildungen sind die über eine Fehlerfunktion angepassten, gemessenen Konzentrationsverläufe von Fe und W sowie die Auftragungen von $\ln X_{Ni}^{mol}$ bzw. $\ln X_{Co}^{mol}$ über y^2 dargestellt.

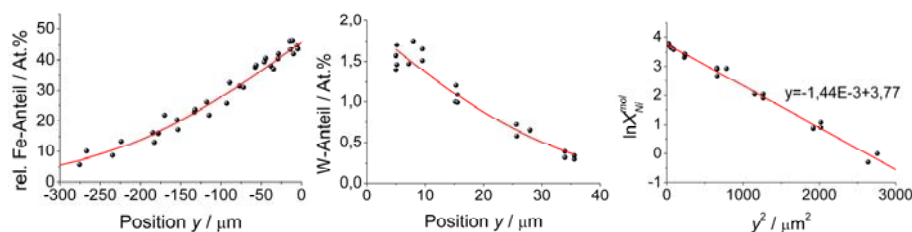


Abbildung 7.14: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten der Elemente Fe, W und Ni aus den mittels EDX ermittelten Konzentrationsverläufen. Die 100Cr6/WC-8Ni-Verbundprobe wurde 30 min bei 1270°C unter Wasserstoff gesintert.

Diskussion

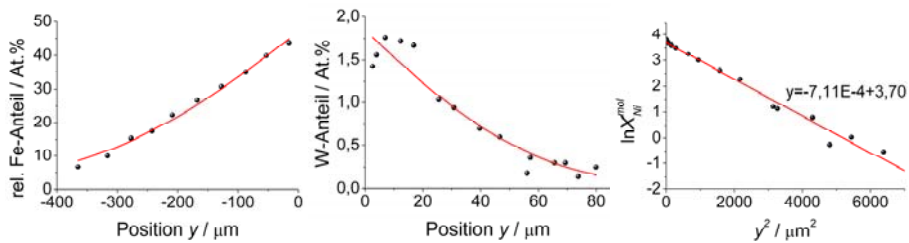


Abbildung 7.15: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten der Elemente Fe, W und Ni aus den mittels EDX ermittelten Konzentrationsverläufen. Die 100Cr6/WC-8Ni-Verbundprobe wurde 2 h bei 1270°C unter Wasserstoff gesintert.

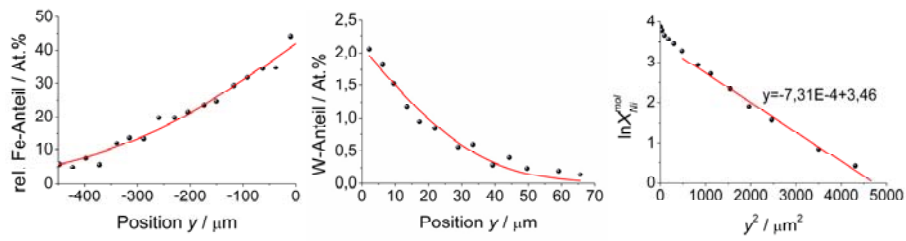


Abbildung 7.16: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten der Elemente Fe, W und Ni aus den mittels EDX ermittelten Konzentrationsverläufen. Die 100Cr6/WC-8Ni-Verbundprobe wurde 2 h bei 1270°C unter Vakuum gesintert.

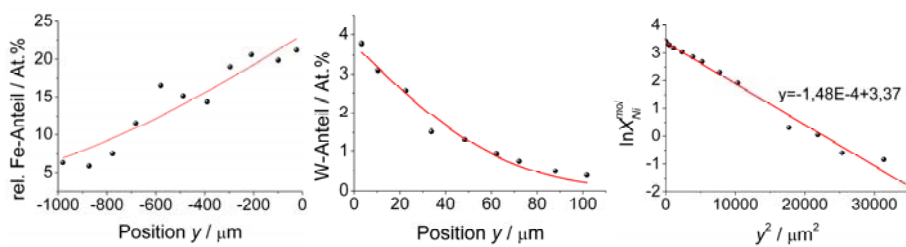


Abbildung 7.17: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten der Elemente Fe, W und Ni aus den mittels EDX ermittelten Konzentrationsverläufen. Die 100Cr6/WC-8Ni-Verbundprobe wurde 15 h bei 1270°C unter Wasserstoff gesintert.

Diskussion

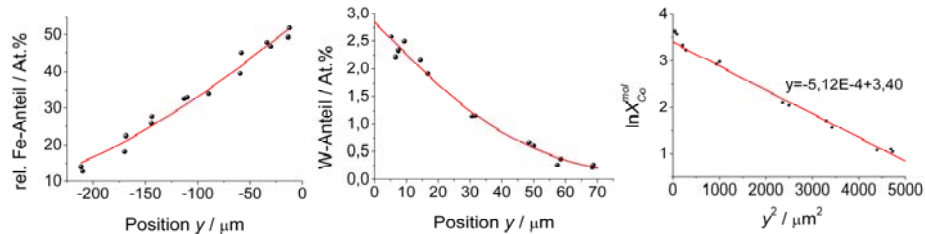


Abbildung 7.18: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten der Elemente Fe, W und Co aus den mittels EDX ermittelten Konzentrationsverläufen. Die 100Cr6/WC-10Co-Verbundprobe wurde 2 h bei 1270°C unter Wasserstoff gesintert.

Wie in Abbildung 7.14 bis Abbildung 7.18 zu sehen ist, lassen sich die gemessenen Konzentrationsverläufe gut über eine Fehlerfunktion bzw. eine GAUß-Funktion beschreiben. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Aus diesen wurde das Produkt $s\delta D_{KG}$ nach Gleichung (3.7) für den Stahl sowie Gleichung (7.22) für die Hartmetalle berechnet. Für den Stahl wurde hierbei der Geometriefaktor $q = 3$ verwendet, was einer kubischen Kornform entspricht. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf das 95 % Konfidenzintervall.

Tabelle 7.3: Ermittelte Daten für die Diffusion in 100Cr6 und in den Hartmetallen

		Fe im Hartmetall		Co bzw. Ni in 100Cr6		W in 100Cr6	
		D_{eff} $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$s\delta D_{KG}$ $10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	D_{eff} $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$s\delta D_{KG}$ $10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	D_{eff} $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$s\delta D_{KG}$ $10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
100Cr6/ WC-10Co	2 h, H ₂	2,7 ± 0,4	1,9 ± 0,3	6,8 ± 0,4	1,6 ± 0,1	10,5 ± 1,8	0,9 ± 0,5
	30', H ₂	10,3 ± 2,4	2,9 ± 0,7	9,6 ± 0,4	1,6 ± 0,1	19,8 ± 5,1	2,4 ± 0,9
100Cr6/ WC-8Ni	2 h, H ₂	5,2 ± 0,7	1,5 ± 0,2	4,9 ± 0,4	1,0 ± 0,1	15,1 ± 5,7	2,1 ± 1,5
	2 h, Vak.	7,1 ± 1,3	1,8 ± 0,4	4,7 ± 0,1	1,0 ± 0,0	5,4 ± 1,5	--
	15 h, H ₂	8,3 ± 4,0	2,3 ± 1,1	3,1 ± 0,3	0,9 ± 0,1	2,5 ± 0,8	--

Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten zeigen, dass die Diffusion in den Hartmetallen tatsächlich etwa zwei Größenordnungen schneller abläuft als innerhalb des Stahles. Die Diffusion läuft hierbei fast vollständig über die

Diskussion

Korn- bzw. Phasengrenzen ab. In der Folge weist der effektive Diffusionskoeffizient eine inverse Abhängigkeit von der Korngröße der Hartmetalle auf, was sich in einem geringeren Wert bei WC-10Co im Vergleich zu WC-8Ni äußert. Innerhalb des Stahles nimmt der effektive Diffusionskoeffizient erwartungsgemäß mit längerer Sinterzeit ab, was auf das Kornwachstum zurückzuführen ist. Die effektiven Diffusionskoeffizienten von Co und Ni sind vergleichbar, während W einen etwas höheren Wert aufweist. Dies liegt vor allem an einem etwa um den Faktor 10 größeren Volumendiffusionskoeffizienten von W im Vergleich zu Co und Ni. Dieser liegt bei den beiden Proben 100Cr6/WC-8Ni, die 2 h unter Vakuum bzw. 15 h unter Wasserstoff gesintert wurden, oberhalb des ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten. Daher konnte in diesem Fall kein Wert für $s\delta D_{KG}$ angegeben werden.

Die ermittelten Werte von $s\delta D_{KG}$ liegen durchweg im Bereich zwischen 0,9 und $2,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Unter der Annahme, dass die Korngrenzenbreite bei 1 nm liegt, erhält man somit Werte für sD_{KG} , die sehr nahe an dem üblichen Wert des Korngrenzendiffusionskoeffizienten von $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ nahe der Schmelztemperatur liegen. Die etwas höheren Werte vor allem bei relativ kurzen Sinterzeiten sind auf die noch vorhandene hohe Restporosität zu Anfang der Sinterung zurückzuführen, wodurch der Diffusionsaustausch tendenziell beschleunigt wird (vgl. Kapitel 3.4.4). Zudem wurde bei der Berechnung nur die isotherme Sinterzeit berücksichtigt, jedoch nicht die Aufheizphase, wodurch der effektive Diffusionskoeffizient sowie das Produkt $s\delta D_{KG}$ vor allem bei kurzen Sinterzeiten überschätzt werden. Die tendenziell etwas höheren Werte bei W im Vergleich zu Co und Ni sind vermutlich auf einen höheren Segregationsfaktor zurückzuführen, da W nur eine begrenzte, Co und Ni jedoch eine vollständige Löslichkeit in Fe aufweisen (vgl. Kapitel 3.4.3). In diesem Zu-

sammenhang ist jedoch zu beachten, dass die Auswertung bei W infolge der deutlich geringeren Konzentration eine wesentlich höhere Unsicherheit aufweist, was sich auch in den deutlich höheren Fehlergrenzen bemerkbar macht.

Innerhalb der Hartmetalle resultieren etwas höhere Werte von $s\delta D_{KG}$ als innerhalb des Stahles. Dies könnte zum einen durch eine Segregation von Fe an den Korngrenzen zu erklären sein, wie es beispielsweise bei Cr beobachtet wurde [152]. Des Weiteren könnte eine größere effektive Korngrenzenbreite als angenommen eine Rolle spielen, da die Korngrenzenbreite mit steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt (vgl. Kapitel 3.4.1 sowie 7.2.2). Grundsätzlich liegen die Werte jedoch nahe derjenigen, die innerhalb des Stahles ermittelt wurden, was den Schluss zulässt, dass die Diffusion in Hartmetallen in guter Näherung über die modifizierte HART-Gleichung beschrieben werden kann.

7.2.5 Bildung einer Binderschicht an der Oberfläche von Hartmetallen

Der Effekt, dass sich auf Hartmetallen bei der Sinterung eine binderarme oder binderreiche Oberflächenschicht ausbilden kann, ist bekannt und wird teilweise dazu genutzt, gradierte Hartmetalle herzustellen [153][154][155][156][157]. Trotz der relativ langen Bekanntheit existiert bisher jedoch im Gegensatz zu der Gradientenbildung bei Cermets (siehe z.B. [145]) keine schlüssige Erklärung für dieses Phänomen und selbst die Bedingungen, unter denen sich eine binderreiche oder -arme Oberflächenschicht bildet, widersprechen sich bei den unterschiedlichen Veröffentlichungen. So gehen ROLANDER *et al.* [157] davon aus, dass sich eine Binderschicht an der Oberfläche aufgrund der guten Benetzbarkeit von WC bzw. Karbonitriden ausbildet, was über eine ober-

flächliche Oxidation vermieden werden kann. Sie führten die „Oxidation“ mit dem Prozessgas CO durch, was tatsächlich jedoch eine eher reduzierende Wirkung besitzt [158]. JANISCH *et al.* [154] untersuchten den Effekt bei karbonitridhaltigen Hartmetallen. Ihren Untersuchungen zufolge bildet sich eine Binderschicht auf der Oberfläche, wenn die Hartmetalle ausreichend langsam unter einer karburierenden oder nitrierenden Atmosphäre abgekühlt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Bindephase durch einen geringeren C-Gehalt in der Bauteilmitte früher erstarrt als weiter außen. Durch die Volumenkontraktion während der Erstarrung werde die Schmelze auf diese Weise an die Oberfläche gedrückt. TANIGUCHI *et al.* [156] beobachteten hingegen, dass die Binderschicht gebildet wird, wenn die Hartmetalle nach dem Sintern langsam in einer kohlenstoffarmen Atmosphäre (CO₂ bzw. Vakuum) abgekühlt werden. Sie erklären dies damit, dass die Schmelze durch den geringeren C-Gehalt an der Oberfläche früher erstarrt und infolge der Volumenkontraktion weitere Schmelze an die Oberfläche gezogen wird. GUSTAFSON und ÅKESSON [155] zufolge kann eine binderreiche Oberflächenschicht sowohl unter kohlenstoffarmen Bedingungen bei isothermer Auslagerung im Temperaturbereich zwischen 1280 und 1320°C oder langsamer Abkühlung als auch unter carburierenden Bedingungen bei einer Auslagerung bei der Sintertemperatur und einer anschließenden langsamen Abkühlung unter neutraler Atmosphäre gebildet werden. Die Autoren machen hierfür ebenfalls Erstarrungsvorgänge verantwortlich.

Bei den genannten Veröffentlichungen wurde die Bildung der Binderschicht somit stets auf einen Erstarrungsvorgang zurückgeführt, während Diffusionsprozesse in der Bindephase nicht in die Betrachtungen mit einbezogen wurden. Die Sintertemperatur lag bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten

Diskussion

Stahl-Hartmetall-Verbunden bei 1270°C und somit unterhalb der eutektischen Temperatur beider Hartmetalle. Somit kann der Einfluss von Erstarrungsvorgängen ausgeschlossen werden.

Die Triebkraft für einen Diffusionsprozess stellt stets ein Gradient des chemischen Potentials dar. ESO *et al.* [159] untersuchten den Einfluss des C-Gehaltes auf die Bildung eines Co-Gradienten. Demnach findet eine Migration der flüssigen Phase in Richtung des kleineren C-Gehaltes statt. Es ist daher zu erwarten, dass die beobachtete Binderanreicherung an der Oberfläche der Hartmetalle aufgrund einer Beeinflussung des chemischen Potentials der Bindephase durch die Atmosphäre verursacht wird. Das chemische Potential der Bindephase kann nach HILLERT und STAFFANSON [160] über ein reguläres Lösungsmodell beschrieben werden, wobei wiederum zwei Subgitter betrachtet werden. Das Element W sowie die Bindemetallatome Co bzw. Ni besetzen dabei die regulären Plätze des kubisch flächenzentrierten Gitters, während C die Zwischengitterplätze (Oktaederlücken) einnimmt. Zur Berechnung des chemischen Potentials werden die Wechselwirkungen zwischen den Nachbaratomen betrachtet, welche über so genannte Wechselwirkungsparameter L beschrieben werden. Die nicht besetzten Zwischengitterplätze werden dabei als Leerstellen betrachtet, die mit V (englisch: vacancy) bezeichnet werden. Dadurch ergibt sich eine quasi stöchiometrische Zusammensetzung $(B,W)_u(C,V)_v$ des Kristallgitters, wobei für kfz-Metalle $u = v = 1$ gilt, da gleich viele Zwischengitterplätze wie reguläre Gitterplätze vorhanden sind. Das chemische Potential der Bindemetalle lässt sich beschreiben durch

$$\mu_B = \mu_B^0 + \Delta\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln[Y_B(1 - Y_C)] + G_B^{Ex} \quad (7.49)$$

(B = Co, Ni) und

Diskussion

$$G_B^{Ex} = Y_W Y_C \left(-\Delta G_W + L_{BW}^V - L_{BW}^C - L_{CV}^W + L_{CV}^B \right) + Y_W^2 L_{BW}^V + Y_C^2 L_{CV}^B + 2Y_W^2 Y_C \left(L_{BW}^C - L_{BW}^V \right) + 2Y_W Y_C^2 \left(L_{CV}^W - L_{CV}^B \right) \quad (7.50)$$

wobei

$$\Delta G_W = G_{BC}^0 + G_{WV}^0 - G_{WC}^0 + G_{BV}^0. \quad (7.51)$$

Der Term $RT \ln[Y_B(1 - Y_C)]$ beschreibt hierbei die ideale Mischungsentropie und G_B^{Ex} stellt die freie Überschussenthalpie dar. G_B^0 ist die freie Enthalpie der Bindephase im Standardzustand und G_{ab}^0 stellt die freie Enthalpie im Standardzustand einer Lösung der Spezies a und b (a = B, W; b = C, V) dar. Die Parameter $L_{x,y}^z$ [J/mol] beschreiben die Wechselwirkung der Spezies x und y, während das andere Subgitter vollständig mit der Spezies z besetzt ist (x, y, z = B, W, C, V).

Gemäß ÅKESSON [67] kann die austenitische Bindephase im System W-C-Co thermodynamisch über folgende Beziehungen beschrieben werden:

$$L_{CV}^{Co} = 61.600 - 64,8 \cdot T \quad (7.52)$$

$$\Delta G_W = -143.800 + 59,2 \cdot T \quad (7.53)$$

$$L_{CV}^W - L_{CV}^{Co} = 0 \quad (7.54)$$

$$L_{CoW}^V - L_{CoW}^C = 0 \quad (7.55)$$

$$L_{CoW}^V = 0. \quad (7.56)$$

GUSTAFSON *et al.* [161] untersuchten die thermodynamischen Eigenschaften innerhalb des Systemes W-C-Ni. Demnach kann die Bindephase in Ni gebundenen Hartmetallen beschrieben werden durch

$$L_{NiW}^V = 2.556 + 11,6 \cdot T - 52.900 \cdot (Y_{Ni} - Y_W) \quad (7.57)$$

Diskussion

$$L_{NiW}^C = -24.000 + 50 \cdot T \quad (7.58)$$

$$L_{CV}^W = 17,98 \cdot T \quad (7.59)$$

$$\Delta G_W = 62.864 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (7.60)$$

Der Wechselwirkungsparameter L_{CV}^{Ni} wurde in dieser Veröffentlichung jedoch nicht angegeben und wurde deshalb aus [162] entnommen:

$$L_{CV}^{Ni} = -14.902 + 7,5 \cdot T \quad (7.61)$$

Mit den genannten Daten wurde $\Delta\mu_B$ für Co und Ni für unterschiedliche Kohlenstoff- und Wolframgehalte innerhalb des Zweiphasengebietes „kfz + WC“ berechnet. Die Zusammensetzung wurde entsprechend der Löslichkeitsgrenze der Bindephase aus den Phasendiagrammen in Abbildung 7.1 entnommen.

Wie aus Abbildung 7.19 hervorgeht, wird im System W-C-Co ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung im Punkt S sowohl zu geringeren als auch zu höheren W- bzw. C-Gehalten ein fallendes Potential des Bindemetalles Co registriert. Allerdings ist der Unterschied des chemischen Potentials recht gering und erreicht maximal eine Differenz von 498 J/mol zwischen den Punkten S und P. Im System W-C-Ni wird ein nahezu linear fallendes chemisches Potential zwischen den beiden Randpunkten A und P erhalten, wobei die maximale Differenz mit 1130 J/mol deutlich größer ist als bei Co gebundenen Hartmetallen. Die Abhängigkeit des chemischen Potentials vom C- und W-Gehalt bedeutet, dass über eine entkohlende Atmosphäre ein Gradient des chemischen Potentials und somit eine Triebkraft für die Diffusion von Co bzw. Ni an die Oberfläche aufgebaut wird.

Diskussion

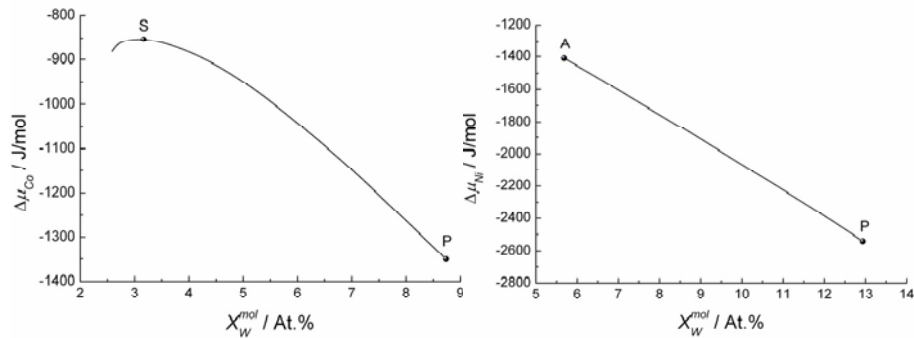


Abbildung 7.19: Verlauf des chemischen Potentials von Co (links) und Ni (rechts) in der Bindephase in Abhängigkeit vom W-Gehalt innerhalb des Zweiphasengebietes „kfz + WC“. Der entsprechende C-Gehalt ist durch die Gleichgewichtszusammensetzung der Bindephase gegeben (siehe Abbildung 7.1).

Der Kohlenstoffverlust wird teilweise ausgeglichen, indem sich WC-Körner auflösen. Die Zusammensetzung der Bindephase folgt hierbei der Löslichkeitsgrenze gemäß dem Phasendiagramm, d.h. die Löslichkeit von W nimmt mit fallendem C-Gehalt immer weiter zu. Dies bedeutet, dass sich durch die Auflösung der WC-Körner ein Konzentrationsgradient aufbaut, der zu einer Diffusion von W weg von der Oberfläche führt. Da die Diffusion von Kohlenstoff sehr viel schneller abläuft als diejenige von Wolfram, wird die Auflösung der WC-Körner somit durch die Volumendiffusion von W in der Bindephase bestimmt [105]. Die beobachtete Binderanreicherung an der Oberfläche der Hartmetalle ist somit eine Folge der Diffusion der Bindemetalle Co und Ni zur Oberfläche hin sowie der Auflösung der WC-Körner.

Die Bildung der Bindemetallschicht an der Oberfläche wurde mit dem in Kapitel 7.2.3 vorgestellten Diffusionsmodell berechnet. Allerdings gilt nun eine veränderte Diffusionsgleichung für eine ideale Lösung, wobei die Diffusionsstromdichte gegeben ist durch [147]

Diskussion

$$J_B = - \frac{D_{eff}^{B(HM)} \cdot c_B}{RT} \cdot \frac{\partial \mu_B}{\partial y} \quad (7.62)$$

Ein Gradient des chemischen Potentials dient somit als Triebkraft der Diffusion. B steht hierbei wiederum für die Bindephasenelemente Co bzw. Ni. Dadurch ändert sich Gleichung (7.29) zu

$$\Delta Y_B^{diff, (t, n)} = \Delta t \cdot \left(\overline{D}_{eff}^{B(HM), (n-1, n)} \cdot \overline{Y}_B^{(n-1, n)} \cdot \frac{\Delta \mu_B^{(n-1)} - \Delta \mu_B^{(n)}}{(\Delta \bar{x}^{(n-1, n)})^2} \cdot \frac{N^{B, (n-1)}}{N^{B, (n)}} - \overline{D}_{eff}^{B(HM), (n, n+1)} \cdot \overline{Y}_B^{(n, n+1)} \cdot \frac{\Delta \mu_B^{(n)} - \Delta \mu_B^{(n+1)}}{(\Delta \bar{x}^{(n, n+1)})^2} \cdot \frac{N^{B, (n+1)}}{N^{B, (n)}} \right) \Bigg|_{t-\Delta t} \quad (7.63)$$

wobei $\overline{Y}_B^{(n-1, n)}$ den Mittelwert des Subgitteranteiles von B in den Elementen n-1 und n darstellt und HM für die beiden Hartmetalle WC-10Co bzw. WC-8Ni steht. Alle anderen Werte wurden analog der Diffusion in Stahl-Hartmetall-Verbunden berechnet. Die anfängliche Konzentration von W und C in der Bindephase wurde hierbei entsprechend Punkt S bei WC-10Co bzw. Punkt A bei WC-8Ni festgelegt. Zur Nachahmung einer entkohlenden Atmosphäre wurde der Kohlenstoffgehalt des Randelementes gemäß der Beziehung

$$\Delta y_C^{diff} = \left(X_C^{gelöst(t-\Delta t)} - X_C^{gelöst(P)} \right) \cdot \Delta t \quad (7.64)$$

kontinuierlich bis auf die Konzentration am Punkt P $X_C^{gelöst}(P)$ abgesenkt. Die Diffusionskoeffizienten wurden über die Beziehungen

$$D_{eff}^{i(HM)} = 5 \cdot 10^{-14} + 9 \cdot 10^{-12} \cdot X_{WC} \quad (7.65)$$

für i = Ni, W im Falle von WC-8Ni bzw.

Diskussion

$$D_{eff}^{i(HM)} = 5 \cdot 10^{-14} + 3 \cdot 10^{-12} \cdot X_{WC} \quad (7.66)$$

für $i = \text{Co}, \text{W}$ im Falle von WC-10Co berechnet. Auf diese Weise entsprechen die effektiven Diffusionskoeffizienten näherungsweise denen, die aus den Konzentrationsverläufen der Stahl-Hartmetall-Verbunde ermittelt wurden. Der effektive Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff in WC-8Ni wurde gemäß Gleichung (7.42) verwendet. Analog gilt innerhalb des Hartmetalles WC-10Co mit $D_V^{C(\text{Co})} = 7,71 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [163]

$$D_{eff}^{C(\text{WC-10Co})} = f_B \cdot 7,71 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (7.67)$$

In Abbildung 7.20 sind die berechneten Konzentrationsverläufe für eine Sinterzeit von 2 h für beide Hartmetalle dargestellt. Die Berechnungen zeigen, dass sich auf den Hartmetallen aufgrund der Entkohlung durch die Atmosphäre tatsächlich eine binderreiche Oberflächenschicht bildet wie es bei den Sinterungen beobachtet wurde. Die Binderanreicherung läuft zu Anfang der Sinterung durch den steilen Gradienten der gelösten Elemente W und C rasch ab.

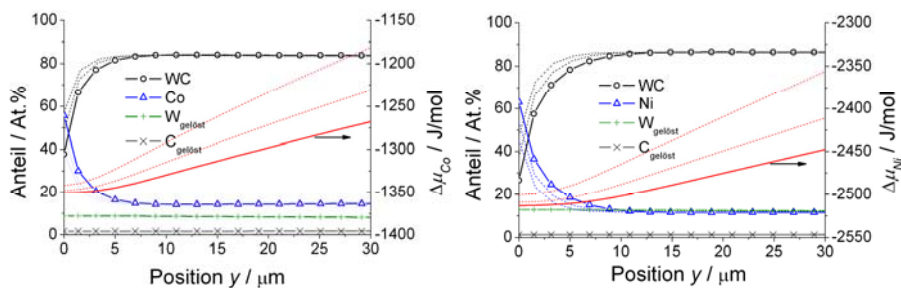


Abbildung 7.20: Berechnete Konzentrationsverläufe an der Oberfläche der Hartmetalle WC-10Co (links) und WC-8Ni (rechts) nach einer Sinterzeit von 2 h bei 1270°C. Durch den Entzug von Kohlenstoff durch die Atmosphäre bildet sich an der Oberfläche eine binderreiche Schicht aus. Zur Veranschaulichung der zeitlichen Veränderung zeigen die gestrichelten Linien den Verlauf nach einer Sinterzeit von 30 min bzw. 1 h.

Diskussion

Durch die schnelle Diffusion von Kohlenstoff baut sich dieser Gradient mit steigender Sinterzeit allerdings immer weiter ab, wodurch sich auch der Gradient des chemischen Potentials und somit die Triebkraft für die Diffusion der Bindephasenelemente Co und Ni verringert. Bei dem Hartmetall WC-8Ni resultiert aufgrund des höheren Potentialgradienten trotz des etwas höheren effektiven Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff eine stärkere Anreicherung der Bindephase an der Oberfläche. Ein Vergleich mit den Gefügebildern zeigt, dass die Binderanreicherung in Realität noch stärker ist als die Berechnungen ergeben haben. Ein Grund hierfür könnte eine stärkere Behinderung der Diffusion von Kohlenstoff durch die WC-Körner sein als in Gleichung (7.23) angenommen wurde. Die Berechnungen zeigen aber eindeutig, dass die Veränderung des chemischen Potentials der Bindephase durch die Sinterung in einer kohlenstoffarmen Atmosphäre zu der Bildung einer binderreichen Oberflächenschicht führt. Durch die Entkohlung fällt der Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche immer weiter ab bis sich ein stationärer Zustand zwischen der Entkohlung sowie der Nachdiffusion von Kohlenstoff aus dem Materialinneren sowie der Auflösung der WC-Körner einstellt. Sinkt der Kohlenstoffgehalt bis zu Punkt P ab, so bildet sich die η -Phase. Diese tritt zunächst nur lokal an der Grenzfläche zwischen den äußersten WC-Körnern und der Bindephase auf. Mit fortschreitendem Wachstum entsteht jedoch eine geschlossene Schicht, wodurch der beobachtete Schichtaufbau von Bindephase und η -Phase resultiert. Die η -Phase schränkt die Diffusion deutlich ein, wodurch die Binderanreicherung weiter verlangsamt wird. Die η -Phase wächst jedoch durch die weitere Entkohlung immer weiter in das Massivmaterial hinein.

7.3 Mechanische Eigenschaften

Die ermittelten Härteverläufe geben Auskunft darüber, wie sich der Diffusionsaustausch auf die mechanischen Eigenschaften von 100Cr6 und den beiden Hartmetallen auswirkt. Während der Sinterung dringt Fe in die Hartmetalle ein und substituiert teilweise die Bindephasenelemente Co bzw. Ni. Die Härte von Hartmetallen hängt neben der Art und Größe der Karbidkörner auch von der metallischen Bindephase ab, wobei die Härte in der Reihe Co, Fe und Ni abnimmt [54]. Der steigende Fe-Anteil führt daher bei dem Hartmetall WC-10Co erwartungsgemäß zu einer merklichen Abnahme der Härte in Richtung der Grenzfläche. Hingegen sollte die Härte im Fall von WC-8Ni leicht in Richtung der Grenzfläche ansteigen. Allerdings wurde auch in diesem Fall eine leichte Abnahme der Härte beobachtet, was vermutlich auf den etwas erhöhten Bindemetallgehalt nahe der Grenzfläche zurückzuführen ist.

Die Wärmebehandlung führt bei beiden Hartmetallen nach einer Sinterung unter Wasserstoff zu einer Steigerung der Makrohärte, nach einer Sinterung unter Vakuum hingegen zu einer geringen Härteabnahme. Die Veränderung der Härte liegt jedoch bei zwei von drei Verbunden im Bereich der Streubreite, was einen rein statistischen Effekt nahe legt. Dies wird durch Untersuchungen von ZENGHUI [164] unterstützt, wonach sich die Härte von WC-11Co durch eine Abschreckung nach der Sinterung trotz eines höheren Anteils an gelöstem W in der Bindephase nicht verändert. Generell zeigen die Mikrohärteverläufe nach der Wärmebehandlung eine deutlich geringere Streuung, was auf eine homogenere Gefügestruktur der Bindephase hinweist. Bei WC-10Co kann dies durch die vollständige Stabilisierung der kfz Struktur von Co durch die Abschreckung erklärt werden, wohingegen bei einer langsameren Abkühlung sowohl die kfz als auch die hdp Struktur nebeneinander vorliegen [164].

Diskussion

In Ni-gebundenen Hartmetallen tritt jedoch nur die kfz Struktur auf [165]. Daher ist unklar, welche Effekte in diesem Fall zu einer geringeren Streuung der Härtewerte beitragen.

Die Sinteratmosphäre hat nur einen geringen Einfluss auf die Härte der Hartmetalle. Der Kohlenstoffgehalt des Stahles 100Cr6 wird jedoch stark durch die Sinteratmosphäre beeinflusst. Dies macht sich entsprechend in einer um etwa 30 HV10 höheren Härte nach der Sinterung unter Vakuum im Vergleich zu einer Sinterung unter Wasserstoff bemerkbar. Die so erzielte Härte von ca. 630 HV10 liegt immer noch deutlich unter den üblichen Werten von ca. 720 HV10 von schmelzmetallurgischem, bainitisiertem 100Cr6 [32]. Dies ist vor allem auf die noch vorhandene Restporosität zurückzuführen. Zudem kann es während der Sinterung unter Vakuum in Folge des hohen Dampfdruckes von Cr zu einer Abdampfung dieses Elementes kommen, wodurch weniger Karbide gebildet werden und die Härte entsprechend abnimmt.

Durch den Diffusionsaustausch während des Sinterprozesses bildet sich an der Fügezone zwischen 100Cr6 und den Hartmetallen eine weiche und duktile Zwischenschicht aus. Diese weist eine ferritische (WC-10Co) bzw. austenitische (WC-8Ni) Gefügestruktur auf, welche auch während der Wärmebehandlung des Stahles erhalten bleibt und ihre hohe Duktilität beibehält. Dies hat einerseits den Vorteil, dass hohe Eigenspannungen, welche bei der Abkühlung aufgrund der deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und E-Moduln von Stahl und Hartmetall entstehen, abgebaut werden können. Andernfalls bestünde die Gefahr, dass diese Spannungen zu einem Versagen der Fügezone führen. Die hohe Duktilität hat andererseits aber auch den Nachteil, dass die Fügezone bei einer Scherbelastung eine Schwachstelle im Gefüge darstellt und ein Bruch somit stets entlang der

Grenzfläche verläuft. Die gemessenen Scherfestigkeiten sind mit 225 bis 300 MPa aber vergleichbar mit denjenigen von Hartloten. Die beobachteten Frühausfälle bei geringen Scherkräften zeigen, dass der Schwefelgehalt der Hartmetalle einen qualitätsbestimmenden Faktor bei der Herstellung von Stahl-Hartmetall-Verbunden über das Sinterfügeverfahren darstellt. Schwefel ist ein stark segregierendes Element und bildet einen Korngrenzenfilm aus FeS, welcher sehr spröde ist und zu einer deutlichen Verschlechterung der Duktilität führt. Allerdings kann der Schwefel durch Mangan in Form von MnS-Ausscheidungen, welche im Gegensatz zu den meisten anderen Einschlüssen verformbar sind, abgebunden werden [114][166]. Dies erklärt, warum Verbunde mit hohem Schwefelgehalt des Hartmetall-Einlegeteiles viel geringere Scherfestigkeiten als die restlichen Proben aufwiesen. Der geringe Mn-Gehalt des Stahles 100Cr6 reicht in diesem Fall nicht aus, den vorhandenen Schwefel vollständig zu binden. Allerdings versagten auch die Proben mit geringerem Schwefelgehalt meist entlang der ursprünglichen Grenzfläche zwischen Stahl und Hartmetall. Nach der Ausbildung des Kontaktes zwischen den beiden Werkstoffen verbleibt an dieser Stelle eine Korngrenze, welche selbst durch sehr geringe Mengen an segregiertem Schwefel geschwächt wird und somit einen bevorzugten Risspfad darstellt. Durch eine Verringerung des Schwefelgehaltes der Hartmetallteile sollte es daher neben einer Vermeidung der beobachteten Frühausfälle möglich sein, die Scherfestigkeit der Verbunde weiter zu erhöhen.

Die Festigkeitsmessungen der Massivwerkstoffe zeigen, dass durch das Pulverspritzgießverfahren leicht größere Fehler in das Gefüge eingebracht werden, wodurch die Festigkeit sowohl von Stählen als auch von Hartmetallen deutlich verringert wird. Durch die vergleichsweise geringe Zähigkeit weisen

Hartmetalle eine höhere Anfälligkeit für Gefügefehler auf als Stähle, wodurch die Anforderungen an den Spritzgießprozess bei diesen Werkstoffen noch höher sind. Bei den untersuchten Hartmetallen macht sich dies neben einer geringeren Festigkeit von OM10 im Vergleich zu N09 auch in einem etwas geringeren WEIBULL-Modul bemerkbar. Es sei allerdings angemerkt, dass die beiden Hartmetalle durch die unterschiedlichen Bindemetalle, Bindephasenanteile und Korngrößen nicht direkt vergleichbar sind. Zudem wurden die N09-Hartmetallteile über das heißisostatische Pressen (HIP) nachverdichtet, wodurch die Porosität fast vollständig eliminiert werden kann. Die 3-Punkt-Biegefestigkeit von Hartmetallen mit 10 Gew.% Co liegt zwischen 1.800 und 2.800 MPa [167]. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Festigkeitswerte, welche unter 3-Punkt-Biegung bestimmt werden, aufgrund des kleineren belasteten Volumens grundsätzlich höher ausfallen als unter 4-Punkt-Biegung. Dieser Vergleich zeigt somit, dass die ermittelte Festigkeit von 2.050 MPa des über das Pulverspritzgießverfahren hergestellten Hartmetalles OM10 durchaus im Bereich der üblichen Werte liegt.

Die Zugfestigkeit des Stahles 100Cr6 lag bei den Proben, welche keine größeren Lunker aufwiesen, im Bereich von etwa 2.000 MPa. Dieser Wert liegt im unteren Bereich der Zugfestigkeit des schmelzmetallurgischen Materiales, welche im bainitisierten Gefügestand bei etwa 2.400 MPa liegt [32]. Allerdings wiesen auch die Zugproben mit höherer Festigkeit große Poren bzw. kleine Lunker auf. Diese Gefügefehler können über eine Optimierung des Spritzgussprozesses sowie eine Gasdrucksinterung nahezu vollständig eliminiert werden, so dass zu erwarten ist, dass die üblichen Werte des schmelzmetallurgischen Materiales durchaus erzielt werden können. Die Ergebnisse

Diskussion

der mechanischen Untersuchungen bestätigen somit, dass über das Sinterfügeverfahren hochfeste Stahl-Hartmetall-Verbunde hergestellt werden können.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von Stahl-Hartmetall-Verbunden vorgestellt, welches als Sinterfügen bezeichnet wird, da es die Sinterung des Stahles und das Fügen beider Bauteile kombiniert. Das Verfahren umfasst folgende Teilschritte:

1. Formgebung und Sinterung des Hartmetall-Einlegeteiles
2. Formgebung des Stahlbauteiles über das Pulverspritzgießverfahren
3. Einlegen des Hartmetallteils in eine vorgehaltene Kavität in dem Stahlbauteil und anschließende Sinterung
4. Wärmebehandlung des Stahles
5. Mechanische Nachbearbeitung (falls erforderlich)

Während der Sinterung bildet sich durch die Schrumpfung des Stahlbauteiles zunächst ein Kontakt und in der Folge durch den Diffusionsaustausch eine stoffschlüssige Anbindung zwischen den beiden Werkstoffen aus. Der Diffusionsaustausch wird sowohl im Stahl als auch im Hartmetall durch die Korngrenzendiffusion dominiert. Dies gilt in besonderem Maße für die Hartmetalle, bei welchen die Korn- und Phasengrenzen durch die geringe Größe der Karbidkörner und die Zweiphasigkeit des Werkstoffes einen verhältnismäßig großen Volumenanteil einnehmen. Bisher existieren keine veröffentlichten Modelle zur Beschreibung der Diffusion in Hartmetallen. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der effektive Diffusionskoeffizient in Hartmetallen über eine modifizierte HART-Gleichung beschrieben werden kann, welche die Zweiphasigkeit der Hartmetalle sowie die vernachlässigbar geringe Volu-

Zusammenfassung

mendiffusion innerhalb der Karbidkörner berücksichtigt. Bei der Beschreibung des Diffusionsaustausches zwischen Stahl und Hartmetall muss zudem beachtet werden, dass sich der effektive Diffusionskoeffizient sowie die Phasenzusammensetzung an der Grenzfläche abrupt ändern und sich zudem zeitlich verändern können. Daher wurde ein Diffusionsmodell erstellt, mit welchem der Diffusionsaustausch numerisch berechnet werden kann. Die berechneten Konzentrationsverläufe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten. Der effektive Diffusionskoeffizient von Fe in den Hartmetallen WC-10Co und WC-8Ni ($3 \cdot 10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) ist bei der Sintertemperatur von 1270°C etwa zwei Größenordnungen größer als von Co, Ni und W in dem Stahl 100Cr6 ($3 \cdot 20 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$). Innerhalb des Stahles wird hierbei infolge des Kornwachstums eine Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten mit der Sinterzeit beobachtet.

Die Eindiffusion von Fe und anderen Legierungselementen wie Cr führt zu einer Veränderung der Phasengleichgewichte der Hartmetalle, wodurch sich spröde Karbidschichten an der Grenzfläche ausbilden können. Über den CALPHAD-Ansatz berechnete Phasendiagramme zeigen, dass der Mindestkohlenstoffgehalt des Stahles zur Vermeidung dieser Karbidschichten bei WC-Co-Hartmetallen bei 0,6 Gew.% und bei WC-Ni-Hartmetallen bei 0,2 Gew.% liegt. Dies stimmt gut mit der Beobachtung überein, dass sich bei den fast kohlenstofffreien Stählen 18Ni350 und 17-4PH eine Zwischenschicht ausbildet, während dies bei dem Wälzlagerstahl 100Cr6, welcher etwa 1 Gew.% C enthält, nicht der Fall ist. Neben dem C-Gehalt spielt auch der Cr-Gehalt eine entscheidende Rolle, da dieses Element eine hohe Affinität zu Kohlenstoff besitzt. In der Folge bildet sich bei Cr-reichen Stählen wie X65Cr13 auch bei ausreichend hohem C-Gehalt eine Karbidschicht an der

Zusammenfassung

Grenzfläche aus. Verbunde des Stahles 100Cr6 mit dem Hartmetall WC-8Ni zeigten Scherfestigkeiten von 225-300 MPa, was vergleichbar mit der Scherfestigkeit von Hartloten ist.

Die Hartmetalle bilden während der Sinterung der Verbunde unter Wasserstoff oder Vakuum eine Binderschicht an der Oberfläche aus. Dieser Effekt wurde in der Literatur kontrovers diskutiert und auf unterschiedlichste Mechanismen zurückgeführt. Der tatsächliche Grund für die Binderanreicherung ist eine oberflächliche Entkohlung der Hartmetalle durch die Atmosphäre, wodurch das chemische Potential der Bindephase erniedrigt wird und somit eine Triebkraft für die Diffusion der Bindephasenelemente an die Oberfläche entsteht. Über eine Berechnung der Diffusionsvorgänge über das vorgestellte Diffusionsmodell konnte bestätigt werden, dass die relativ geringe Triebkraft aufgrund des hohen effektiven Diffusionskoeffizienten von Co bzw. Ni ausreicht, um eine starke Binderanreicherung an der Oberfläche hervorzurufen.

Abschließende Bewertung des Sinterfügeverfahrens

Das Sinterfügeverfahren besitzt Einschränkungen bezüglich der Materialauswahl sowie der geometrischen Formfreiheit, da das Hartmetalleinlegeteil zumindest teilweise von dem Stahlbauteil umschlossen sein muss. Des Weiteren ist eine Herstellung der Verbunde über das Pulverspritzgießverfahren bei kleinen Stückzahlen nicht wirtschaftlich. Für eine Großserienfertigung bietet das Verfahren jedoch eine Reihe von Vorteilen gegenüber etablierten Methoden wie beispielsweise dem Löten:

- *Effizienz:* Über den Sinterprozess können in Kammer- oder Durchlauföfen sehr viele Teile auf einmal hergestellt werden. Das Pulverspritzgießverfahren ermöglicht zudem eine endkonturnahe Fertigung,

Zusammenfassung

wodurch je nach Anwendung nur eine geringe oder sogar gar keine mechanische Nachbearbeitung notwendig ist. Zudem können die Hartmetallteile von etablierten Herstellern zugekauft werden, wodurch nicht zwangsläufig eine eigene Fertigung aufgebaut werden muss.

- *Stabilität:* Die Verbunde besitzen eine hohe Festigkeit bis zu hohen Temperaturen, da kein Lot verwendet wird und dennoch eine stoffschlüssige Anbindung erzielt wird. Die hohen Druckeigenspannungen im Hartmetall bewirken Vorspannungen des Verbundes, die vor allem bei Hochdruckanwendungen die Belastbarkeit des Bauteiles erheblich verbessern.
- *Prozesssicherheit:* Anders als beim Löten oder Schweißen treten keine schlecht angebondenen Stellen sowie Defekte aufgrund der thermischen und chemischen Einwirkung während des Fügeprozesses auf, welche die Belastbarkeit des Verbundes erniedrigen.
- *Umweltfreundlichkeit:* Durch die Herstellung vieler Teile in einem Ofenlauf kann der Energieverbrauch sehr niedrig gehalten werden. Zudem entstehen durch den Fügeschritt keine zusätzlichen giftigen Dämpfe oder Abfallprodukte und auch die Materialausnutzung ist durch die Anwendung des Pulverspritzgießverfahrens sehr hoch.

Das Sinterfügeverfahren bietet somit die Möglichkeit, hochwertige Stahl-Hartmetall-Verbunde kostengünstig über eine Serienfertigung herzustellen und somit das hohe Potential dieser Verbunde für neue Anwendungsfelder nutzbar zu machen.

Anhang

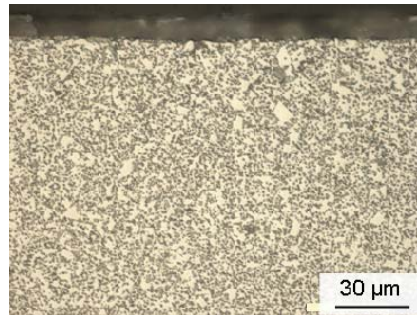


Abbildung A 1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Hartmetalles WC-10Co nach zweistündiger Sinterung unter Wasserstoff im Graphittiegel. Die Probe wurde 60 s bei Raumtemperatur mit V2A-Beize angeätzt.

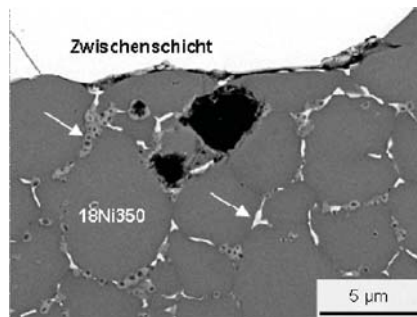


Abbildung A 2: REM-Aufnahme des Gefüges von 18Ni350 an der Grenzfläche zu WC-10Co (RE-Detektor). An den Korngrenzen sind verschiedene Ausscheidungen sichtbar, welche mit Pfeilen markiert sind. Die hellen Ausscheidungen zeigten bei EDX-Untersuchungen einen erhöhten Mo-Anteil, während die dunklen Ausscheidungen einen hohen Ti-Anteil aufwiesen.

Anhang

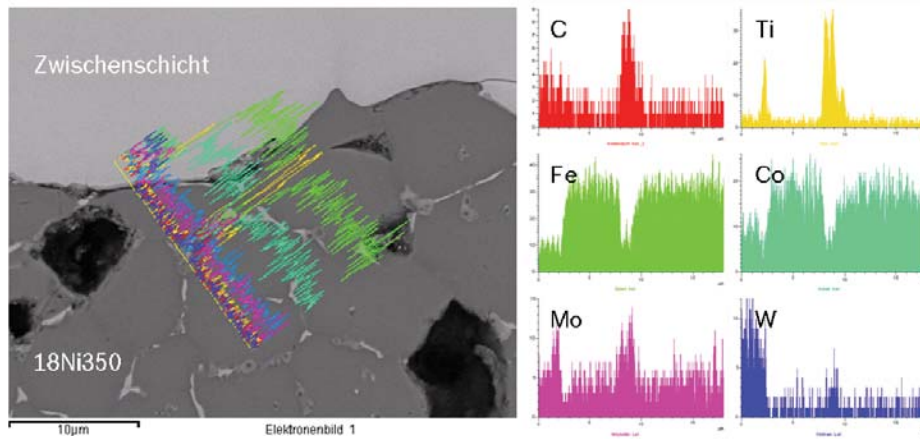


Abbildung A 3: EDX-Linienscans an der Grenzfläche des 18Ni350/WC-10Co-Verbundes. Die dunkleren Ausscheidungen an den Korngrenzen von 18Ni350 enthalten vor allem Ti und C sowie einen geringeren Anteil an Mo und W.

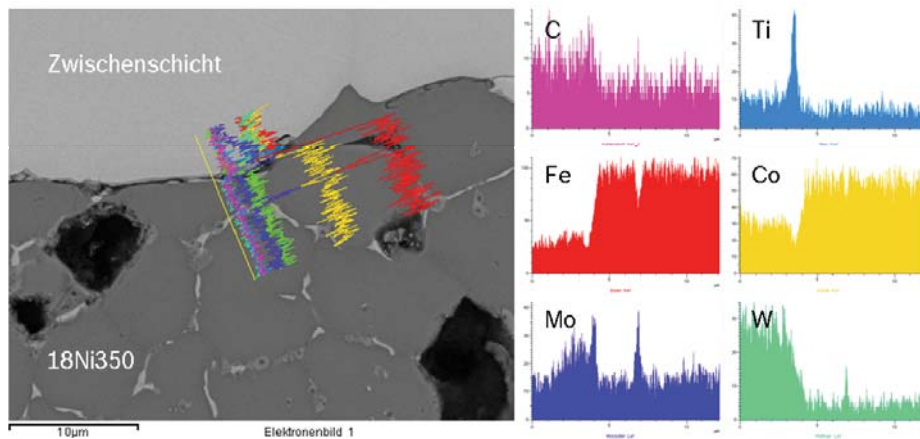


Abbildung A 4: EDX-Linienscans an der Grenzfläche des 18Ni350/WC-10Co-Verbundes. Die helleren Ausscheidungen an den Korngrenzen von 18Ni350 enthalten vor allem Mo sowie einen geringeren Anteil an W und C.

Anhang

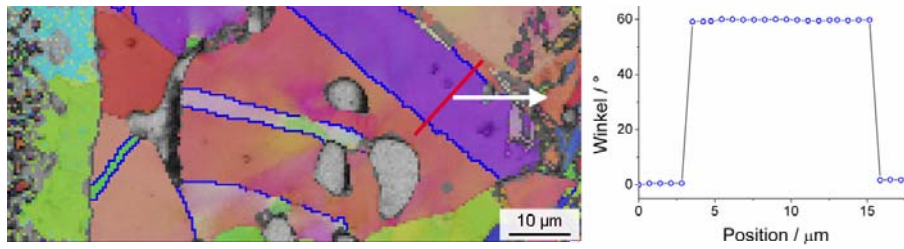


Abbildung A 5: EBSD-Untersuchung der Probe 100Cr6/WC-8Ni (15 h Sinterzeit) im Bereich von Schicht 1. Die $\Sigma 3$ CSL-Korngrenzen sind blau markiert. Rechts im Bild ist der Orientierungswinkel des Kristallgitters entlang der roten Linie im linken Bild dargestellt. An den Zwillingsgrenzen tritt ein Sprung um 60° auf.

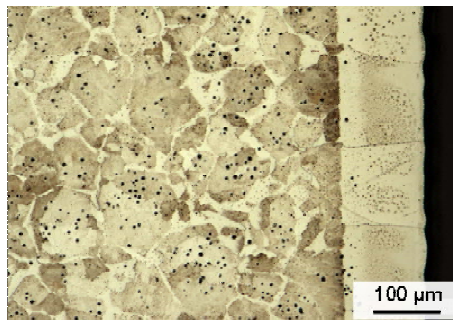


Abbildung A 6: Lichtmikroskopische Aufnahme des Stahles 100Cr6 nach 15 stündiger Sinterung unter Wasserstoff. An der Oberfläche hat sich eine gut 100 Mikrometer tiefe Schicht aus Ferrit gebildet. Außerdem tritt Ferrit an den ehemaligen Austenitkorngrenzen auf. Der Schliff wurde mit V2A-Beize bei Raumtemperatur für 90 s angeätzt.

Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission, *Measures for monitoring the average specific emissions of carbon dioxide from new passenger cars*. URL: http://ec.europa.eu/environment/air/transport/co2/co2_monitoring.htm (abgerufen am 21.09.2010).
- [2] Robert Bosch GmbH, *amz Diesel spezial 9/2009: Milestones in Common Rail Development*. URL: http://www.boschdieselcenter.dk/mam/boaa/master/docs/artikel_meilensteine-der-cre_eng.pdf (abgerufen am 21.09.2010).
- [3] KOLASKA, H. ; WEITH, W.: Hartmetalle als Werkstoffe für Konstruktionsbauteile in industriellen Anwendungen, Teil 1. In: *Metall* 49 (1995) Nr. 2, S. 104-111.
- [4] BÖHLKE, W.: Hartmetall - ein moderner Hochleistungswerkstoff. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 33 (2002) S. 575-580.
- [5] SCHRAVEN, G.: Konstruieren mit Hartmetall im Werkzeugbau. In: *Der Konstrukteur* 18 (1987) Nr. 7/8, S. 26-32.
- [6] KOLASKA, H. ; WEITH, W.: Hartmetalle als Werkstoffe für Konstruktionsbauteile in industriellen Anwendungen, Teil 2. In: *Metall* 49 (1995) Nr. 5, S. 355-361.
- [7] GERMAN, R. M.: *Powder Injection Molding: Design and Applications*. Innovative Materials Solutions, State College, PA, 2003.
- [8] CREMER, I.: Metal Injection Moulding is mature. In: *Ceramic Forum International, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 83 (2006) Nr. 10.
- [9] GERMAN, R. M.: PIM breaks the \$1 bn barrier. In: *Metal Powder Report* 63 (2008) Nr. 3, S. 8-10.
- [10] ABACH, A.: *Pulverspritzgießen - Prozessanalyse beim Merkomponentenspritzgießen*. Erlangen-Nürnberg, Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 2007.
- [11] GERMAN, R. M. ; CORNWALL, R. G.: Powder Injection Molding: Year 2000 Market and Industry Report. In: *The International Journal of Powder Metallurgy* 37 (2001) Nr. 1, S. 40-44.
- [12] GERMAN, R. M. ; HENS, K. F. ; LIN, S.-T. P.: Key Issues in Powder Injection Molding. In: *Ceramic Bulletin* 70 (1991) Nr. 8, S. 1294-1302.
- [13] GERMAN, R. M. ; BOSE, A.: *Injection molding of metals and ceramics*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [14] TANDON, R.: Metal Injection Molding. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Amsterdam : Elsevier, 2001, S. 5439-5442.
- [15] LANGER, E. M. ; SCHWARZ, M. ; WOHLFROMM, H. ; BLÖMACHER, M. ; WEINAND, D.: Beitrag der Metallographie zur Entwicklung von Metallpulver-

Literaturverzeichnis

- Spritzguss-Legierungen und zur Optimierung des MIM-Verfahrens. In: *Praktische Metallographie* 33 (1996) Nr. 5, S. 222-234.
- [16] WEINAND, D. ; WIESNER, H.: Pulverspritzguss. Ein "near-net-shape"-Verfahren gewinnt neue Märkte. In: *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis* 16 (2000) S. 31-46.
- [17] RAK, Z. S.: New Trends in Powder Injection Moulding. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 38 (1999) Nr. 3-4, S. 126-132.
- [18] GERMAN, R. M.: Metal Injection Molding. In: *Proceedings of Competitive Advantages by Near-Net-Shape Manufacturing* (1997) S. 211-222.
- [19] CORNWALL, R. G. ; GERMAN, R. M.: An Analysis of the Powder Injection Molding Industry global Market. In: *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (2001) S. 4.11-4.26.
- [20] MERHAR, J. R.: Overview of Metal Injection Moulding. In: *Metal Powder Report* 45 (1990) Nr. 5, S. 339-342.
- [21] SCHATT, W. ; WIETERS, K.-P.: *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Berlin: 2. Aufl. Springer, 2007.
- [22] WEINAND, D. ; WIESNER, H.: Pulverspritzguss. Ein "near-net-shape"-Verfahren gewinnt neue Märkte. In: *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis* 16 (2000) S. 31-46.
- [23] GERMAN, R. M. ; CORNWALL, R. G.: Thermal Processing Considerations for Injection Molding of Metal and Ceramic Powders. In: *Industrial Heating* (1997) S. 35-38.
- [24] HANEJKO, F. ; KING, P. ; RAWLINGS, A.: High-strength powder metallurgy materials. In: *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (2007) S. 137-144.
- [25] GERMAN, R. M.: *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. Princeton: Metal Powders Industries Federation, 2005.
- [26] ZAUNER, R. ; HEANEY, D. F. ; PIEMME, J. C. ; BINET, C. ; GERMAN, R. M.: The Effect of Powder Loading on dimensional Variability in PIM. In: *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (2002) S. 315-320.
- [27] BOSE, A. ; WALKER, D. ; TIMMONS, R. ; GRAHAM, M.: Complex shaped hardmetals by PIM. In: *Proceedings Euro PM 2004* 3 (2004) S. 409-418
- [28] GERMAN, R. M.: *Powder metallurgy of iron and steel*. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [29] THÜMMLER, F. ; OBERACKER, R.: Ausgewählte neuere Entwicklungen in der Pulvermetallurgie. In: *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis* 11 (1995).
- [30] BEISS, P.: Mechanische Eigenschaften von Sinterstählen. In: *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Technik* 19 (2003) S. 3-24.

Literaturverzeichnis

- [31] SANDEROW, H. I. ; PRUCHER, T.: Mechanical properties of P/M stainless steels: effect of compositions, density and sintering conditions. *In: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials (PM2TEC)* 3 (1995) S. 10.13-10.28.
- [32] LÖWISCH, G. ; DORN, S. ; MAYR, P.: Mechanische Eigenschaften eines nach zweifacher Austenitisierung gehärteten 100Cr6. *In: HTM - Härterei Technische Mitteilungen* 53 (1998) Nr. 4, S. 266-272.
- [33] MIURA, Hideshi ; NODA, Sunao ; ANDO, Shinji ; HONDA, Tadatoshi: Fabrication of maraging steels by metal injection molding process. *In: Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 42 (1995) S. 353-356.
- [34] VISWANATHAN, U. K. ; DEY, G. K. ; ASUNDI, G. K.: Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel. *In: Metallurgical Transactions A* 24 (1993) S. 2429-2442.
- [35] ASM International: *ASM Handbook Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. Materials Park, Ohio: 10. Aufl. 1990.
- [36] ASM International: *ASM Handbook Volume 4: Heat Treating*. Materials Park, Ohio: 1991.
- [37] KOLASKA, H.: *Pulvermetallurgie der Hartmetalle*. Hagen: Fachverband Pulvermetallurgie, 1992.
- [38] KOLASKA, H.: Die wirtschaftliche Bedeutung der Hartmetalle und ihre Einsatzgebiete. *In: Metall - Wirtschaft, Wissenschaft, Technik* 46 (1992) Nr. 3, S. 256-261.
- [39] LENGAUER, W. ; HOCHENAUER, R.: Hartmetalle: Stand heute und morgen. *In: KOLASKA, H. (Hrsg.): Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*. 2005, S. 297-334.
- [40] GILLE, G. ; BREDTHAUER, J. ; GRIES, B. ; MENDE, B. ; HEINRICH, W.: Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application. *In: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 18 (2000) S. 87-102.
- [41] DREYER, K.: Hartmetalle, Cermets und Keramik für die Zerspanung. *Konferenzbeitrag 1. Fachforum: Pulvermetallurgie - Anwendungen, Qualitätssicherung, Prüfverfahren*. Regensburg : 2001, S. 223-263.
- [42] KÖNIG, U. ; DREYER, K. ; REITER, N. ; KOLASKA, J. ; GREWE, H.: Stand und Perspektive bei der chemischen und physikalischen Abscheidung von Hartstoffen auf Hartmetallen. *In: Technische Mitteilungen Krupp Forschungsberichte* 39 (1981) Nr. 1, S. 3-12.
- [43] UPADHYAYA, G. S.: *Cemented tungsten carbides - production, properties and testing*. Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1998.

Literaturverzeichnis

- [44] YANG, M.-J. ; GERMAN, R. M.: Mechanical properties of cemented carbide made by powder injection molding. *In: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials (PM2TEC)* 3 (1995) S. 13.25-13.35.
- [45] GURLAND, J.: The fracture strength of sintered Tungsten Carbide-Cobalt alloys in relation to composition and particle spacing. *In: Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 227 (1963) S. 1146-1150.
- [46] KURSAWE, S. ; POTT, P. H. ; SOCKEL, H. G. ; HEINRICH, W. ; WOLF, M.: On the influence of binder composition on the mechanical properties of hardmetals. *In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 19 (2001) S. 335-340.
- [47] POTT, P.: *Einfluss von Gehalt und Zusammensetzung der Bindephase auf die mechanischen Eigenschaften von ausgewählten Hartmetallen*. Universität Erlangen-Nürnberg, Technische Fakultät, 2000.
- [48] EXNER, H. E. ; GURLAND, J.: A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide - cobalt alloys. *In: Powder Metallurgy* 13 (1970) Nr. 25, S. 13-31.
- [49] GURLAND, J. ; BARDZIL, P.: Relation of strength, composition, and grain size of sintered WC-Co alloys. *In: Journal of Metals* 7 (1955) S. 311-315.
- [50] CHERNYAVSKII, K.S. ; TRAVUSHKIN, G. G.: Modern concepts of the relationship of structure and strength of WC-Co sintered carbides (Review). *In: Strength of Materials* 12 (1980) Nr. 4, S. 412-422.
- [51] ROEBUCK, B.: A model for the limiting strength of hardmetals. *In: Journal of Hard Materials* 6 (1995) Nr. 1, S. 1-15.
- [52] GILLE, G. ; SZESNY, B. ; DREYER, K. ; VAN DEN BERG, H. ; SCHMIDT, J. ; GESTRICH T. ; LEITNER, ; LEITNER, G.: Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 20 (2002) Nr. 1, S. 3-22.
- [53] BANERJEE, D. ; LAL, G. K. ; UPADHYAYA, G. S.: Effect of binder-phase modification and Cr₃C₂ addition on properties of WC-10Co cemented carbide. *In: Journal of Materials Engineering and Performance* 4 (1995) Nr. 5, S. 563-572.
- [54] PRAKASH, L. ; HOLLECK, H. ; THÜMMLER, F. ; WALTER, P.: The influence of the binder composition on the properties of WC-Fe/Co/Ni cemented carbides. *In: Modern developments in powder metallurgy* 14 (1981) S. 255-268.
- [55] GUILMANY, J. M. ; SANCHIZ, I. ; MELLOR, G. B. ; LLORCA, N. ; MIGUEL, J. R.: Mechanical-property relationship of Co/WC and Co-Ni-Fe/WC hard metal alloys. *In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 12 (1993) S. 199-206.
- [56] PRAKASH, L.: *Weiterentwicklung von WC Hartmetallen unter Verwendung von Eisen-Basis-Binderlegierungen*. Universität Karlsruhe, Dissertation, 1979.

Literaturverzeichnis

- [57] HUBER, A. M. ; WINKELMANN, A. ; SPEICHER, R. ; HOFFMANN, M. J.: Novel methods to determine fracture toughness and bending strength of hardmetals. *In: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - Proceedings World PM 2008* (2008) Nr. 11, S. 30-42.
- [58] SAILER, T. ; HERR, M. ; SOCKEL, H.-G. ; SCHULTE, R. ; FELD, H. ; PRAKSH, L. J.: Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained hardmetals. *In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 19 (2001) S. 553-559.
- [59] KINDERMANN, P. ; SCHLUND, P. ; SOCKEL, H. G. ; HERR, M. ; HEINRICH, W. ; GÖRTING, K. ; SCHLEINKOFER, U.: High-temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads. *In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (1999) Nr. 17, S. 55-68.
- [60] ROEBUCK, B. ; ALMOND, A. ; COTTENDEN, A. M.: The influence of composition, phase transformation and varying the relative f.c.c and h.c.p. phase contents of the properties of dilute Co-W-C alloys. *In: Materials Science and Engineering* 66 (1984) S. 179-194.
- [61] GRIES, B. ; PRAKASH, L.: Acute inhalation toxicity by contact corrosion – the case of WC-Co. *In: Proceedings Euro PM 2007* 1 (2007) S. 189-196.
- [62] STELZER, R.: Zwei-Komponenten-Pulverspritzgießen von WC-Co-Hartmetallen, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, Robert Bosch GmbH, 2008.
- [63] PETERSSON, A.: *Cemented carbide sintering: Constitutive relations and microstructural evolution*. Stockholm, Royal Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, 2004.
- [64] FERNANDEZ-GUILLERMET, A.: The Co-Ni-Fe-W-C phase diagram: A thermodynamic description and calculated sections for (Co-Fe-Ni) bonded cemented WC tools. *In: Zeitschrift für Metallkunde* 80 (1989) Nr. 2, S. 83-94.
- [65] ANTONI-ZDZIOBEK, A. ; SHEN, J.Y. ; DURAND-CHARRÉ, M.: About one stable and three metastable eutectic microconstituents in the Fe-W-C system. *In: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2007) S. 372-382.
- [66] HAGLUND, S. ; AGREN, J.: W content in Co binder during sintering of WC-Co. *In: Acta Materialia* 46 (1997) Nr. 8, S. 2801-2807.
- [67] ÅKESSON, L.: *An experimental and thermodynamic study of the Co-W-C system in the temperature range 1473-1698 K*. Stockholm, Kungliga Techniska Högskolan, Institutionen för Metallografi, 1982.
- [68] KOBAKHIDZE, S. A. ; CHAPOROVA, I. N. ; KUDRYAVTSEVA, V. I.: Thermodynamische Berechnung der Phasengrenzen im Bereich der cobalt- und nickelreichen der Zustandsdiagramme der Systeme W-C-Co und W-C-Ni. *In: Akademiï Nauk SSSR, Metallurgiya* 3 (1988) S. 192-194.

Literaturverzeichnis

- [69] FERNANDEZ-GUILLERMET, A.: An assessment of the Fe-Ni-W-C phase diagram. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 78 (1987) Nr. 3, S. 165-171.
- [70] MEHRER, H.: *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Berlin: Springer Verlag, 2007.
- [71] SHEWMON, P.: *Diffusion in solids*. Warrendale: 2. Aufl. The Minerals, Metals and Materials Society, 1989.
- [72] KAUR, I. ; GUST, W.: *Fundamentals of grain and interface boundary diffusion*. Stuttgart: Ziegler Press, 1988.
- [73] CERMAK, J.: Estimation of the grain boundary diffusion coefficient in austenitic Fe-Ni-Cr alloys. In: *Kovove Materialy* 24 (1986) Nr. 1, S. 25-41.
- [74] GUST, W. ; MAYER, S. ; BÖGEL, A., Predel, B.: Generalized representation of grain boundary self-diffusion data. In: *Journal de Physique* 4 (1985) Nr. 46, S. C4-537-544.
- [75] TANG, M. ; CARTER, W. C. ; CANNON, R. M.: Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries. In: *Physical Review B* 73 (2006) Nr. 1, S. 024102-01-14.
- [76] RABKIN, E. I. ; SHVINDLERMAN, L. S. ; STRAUMAL, B. B.: Grain boundaries: Phase transitions and critical phenomena. In: *International Journal of Modern Physics B* 5 (1991) Nr. 19, S. 2989-3028.
- [77] SUZUKI, A. ; MISHIN, Y.: Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures. 40 (2005) S. 3155 – 3161.
- [78] PETERSON, N. L.: Diffusion mechanisms in grain boundaries in solids. In: *Advances in Ceramics* 6 (1983) S. 236-254.
- [79] STRAUMAL, B. B. ; FRIESEL, M.: Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals. In: *Mater. Phys. Mech.* 2 (2000) S. 37-41.
- [80] SUBRAMANIAM, A. ; KOCH, C. T. ; CANNON, R. M. ; RÜHLE, M.: Intergranular glassy films: An overview. In: *Materials Science and Engineering A* 422 (2006) S. 3-18.
- [81] HARRISON, L. G.: Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. In: *Transactions of the Faraday Society* 75 (1961) S. 1191-1199.
- [82] BELOVA, I. V. ; MURCH, G. E.: The transition from Harrison type-B to type-A grain-boundary tracer diffusion. In: *Philosophical Magazine A* 81 (2001) Nr. 10, S. 2447-2455.
- [83] HART, E. W.: On the role of dislocations in bulk diffusion. In: *Acta Metallurgica* 5 (1957) Nr. 10, S. 597.

Literaturverzeichnis

- [84] MISHIN, Y. ; HERZIG, C. ; BERNARDINI, J. ; GUST, W.: Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments. *In: International Materials Reviews* 42 (1997) Nr. 4, S. 155-178.
- [85] FISHER, J. C.: Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *In: Journal of Applied Physics* (1951) S. 74-77.
- [86] LE CLAIRE, A. D.: The analysis of grain boundary diffusion measurements. *In: British Journal of Applied Physics* 14 (1963) S. 351-356.
- [87] LEVINE, H. S. ; MACCALLUM, C. J.: Grain boundary and lattice diffusion in polycrystalline bodies. *In: Journal of Applied Physics* 31 (1960) Nr. 3, S. 595-599.
- [88] GRABKE, H. J.: Surface and grain boundary segregation on and in iron and steels. *In: ISIJ International* 29 (1989) Nr. 7, S. 529-538.
- [89] LEJČEK, P. ; HOFMANN, S.: Thermodynamics of grain boundary segregation and applications to anisotropy, compensation effect and prediction. *In: Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 33 (2008) Nr. 2, S. 133-163.
- [90] BERNARDINI, J. ; TÖKEI, Z. ; BEKE, T. L.: Effect of segregation on the shape of grain boundary diffusion profiles - Experimental study of the Cu-Ag system. *In: Philosophical Magazine A* 73 (1996) Nr. 1, S. 237-247.
- [91] HERZIG, C. ; GEISE, J. ; MISHIN, Y.: Grain boundary diffusion and grain boundary segregation of Tellurium in Silver. *In: Acta Metallurgica et Materialica* 41 (1993) Nr. 6, S. 1683-1691.
- [92] HONDROS, E.D. ; SEAH, M. P.: Segregation to interfaces. *In: International Metals Review* 22 (1977) S. 262-301.
- [93] DIVINSKI, S. ; RIBBE, J. ; SCHMITZ, G. ; HERZIG, C.: Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu. *In: Acta Materialia* 55 (2007) S. 3337-3346.
- [94] DARKEN, L. S. ; GURRY, R. W.: *Physical chemistry of metals*. New York: McGraw-Hill, 1953.
- [95] McLean: *Grain boundaries in metals*. Oxford: Clarendon Press, 1957.
- [96] PUSTOVOIT, V. N. ; CHURYUKIN, Y. N. ; BLINOVSKII, V. A.: Calculating effective diffusion coefficients for porous metallic materials. *In: Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally* 3 (1989) S. 165-170.
- [97] BOKSTEIN, B. S. ; GOSTOMELSKII, V. S. ; IVANOV, V. A. ; PETELIN, A.L. ; PETELIN, S. A.: Kinetics of diffusion pores dissolving at intercrystalline boundary under coinfluence of compressive stresses and capillary forces. *In: Materials Letters* 39 (1999) Nr. 1, S. 77-79.
- [98] GEGUZIN, J. E.: *Physik des Sinterns*. Leipzig: 1. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.

Literaturverzeichnis

- [99] ANAL, A. K. ; TENDOLKAR, G. S.: Self-diffusion in a porous metal: the first empirical correlations for estimating pore-modified tracer self-diffusion parameters, D_0 and Q . In: *Acta metallurgica* 8 (1986) S. 1607-1615.
- [100] GURLAND, J.: *Quantitative microscopy*. New York: Mc Graw-Hill, 1968.
- [101] KOSESKI, R. P. ; SURI, P. ; EARHARDT, N. B. ; GERMAN, R. M. ; KWON, Y.: Erratum - Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering. In: *Materials Science and Engineering A* 402 (2005) S. 341-348.
- [102] LI, S.L. ; HUANG, B.Y. ; LI, Y.M. ; LIANG, S.Q. ; LI, D.X. ; FAN, J.L. ; JIANG, F.: Effects of sintering atmosphere on the microstructure and mechanical property of sintered 316L stainless steel. In: *Journal of Central South University of Technology - English Edition* 10 (2003) Nr. 1, S. 1-6.
- [103] GERMAN, R.M. ; ZHANG, H. ; MIURA, H. ; HENS, K. ; LEE, D.: High performance metal injection molded components. In: *P/M in Aerospace and Defense Technologies* (1991) S. 69-77.
- [104] YOON, T. S. ; LEE, Y. H. ; AHN, S. H. ; LEE, J. H. ; LEE, C. S.: Effects of Sintering Conditions on the Mechanical Properties of Metal Injection Molded 316L Stainless Steel. In: *ISIJ International* 43 (2003) Nr. 1, S. 119-126.
- [105] LAVERGNE, O. ; ROBAUT, F. ; HODAJ, F. ; ALLIBERT, C.H.: Mechanism of solid-state dissolution of WC in Co-based solutions. In: *Acta Materialia* 50 (2001) Nr. 7, S. 1683-1692.
- [106] HE, Y. ; LI, L. ; HUANG, S. ; VLEUGELS, J. ; VAN DER BIEST, O.: Computer simulating the diffusion behavior of V and W in Co binder layer of WC-Co cemented carbide. In: *Journal of Alloys and Compounds* 436 (2007) S. 146-149.
- [107] LOU, D. ; HELLMAN, J. ; LUHULIMA, D. ; LIIMATAINEN, J. ; LINDROOS, V. K.: Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites. In: *Materials Science and Engineering A* 340 (2003) S. 155-162.
- [108] DINEN 843-1: Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit (2008).
- [109] DIN EN ISO 3327: Hartmetalle – Bestimmung der Biegebruchfestigkeit (2009).
- [110] DIN EN 843-5: Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung (2007).
- [111] SCHEDLER, W.: *Hartmetall für den Praktiker*. Düsseldorf: VDI Verlag, 1988.
- [112] COTTENDEN, A. M. ; ALMOND, E.A.: Hardmetal interlayered butt-joints made by diffusion bonding and pressure bonding. In: *Metals Technology* 8 (1981) Nr. 6, S. 221-233.

Literaturverzeichnis

- [113] GIMÉNEZ, S. ; HUANG, S. G. ; VAN DER BIEST, O. ; VLEUGELS, J.: Chemical reactivity of PVD-coated WC-Co tools with steels. In: *Applied Surface Science* 253 (2006) S. 3547-3556.
- [114] BARGEL, H.-J. ; SCHULZE, G.: *Werkstoffkunde*. Berlin: 9. Aufl. Springer-Verlag, 2005.
- [115] GEGUZIN, J. E.: *Physik des Sinterns*. Leipzig: 1. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.
- [116] SARITAS, S. ; JAMES, W. B. ; LAWLEY, A.: Fatigue properties of sintered steels: A critical review. In: *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy (EuroPM)* 1 (2001) S. 272-285.
- [117] SWARTZENDRUBER, L. J.; ITKIN, V. P.; ALCOCK, C. B.: The Fe-Ni (Iron-Nickel) system. In: *Journal of Phase Equilibria* 12 (1991) Nr. 3, S. 288-312.
- [118] HOFMANN, H. ; TÄFFNER, U. ; PETZOW, G.: *Ausscheidungsverhalten martensitischer Fe-Ni-W-Legierungen*. Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag GmbH, 1983.
- [119] PURDY, G. R. ; HILLERT, M.: On the nature of the bainite transformation in steels. In: *Acta Metallurgica* 32 (1984) Nr. 6, S. 823-828.
- [120] WILSON, E. A. ; CHONG, S. H.: Isothermal transformations in an Fe-9 Pct Ni alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) S. 2425-2431.
- [121] MAGEE, C. L. ; DAVIES, R. G.: The structure, deformation and strength of ferrous martensites. In: *Acta Metallurgica* 19 (1971) Nr. 4, S. 345-354.
- [122] HOUDREMONT, E.: *Handbuch der Sonderstahlkunde*. Band 1. Berlin: 3. Aufl. Springer Verlag, 1956.
- [123] SVERDLIN, A. V. ; NESS, A. R.: Fundamental concepts in steel heat treatment. In: TOTTEN, G. E. ; HOWES, M. A. H. (Hrsg.): *Steel Heat Treatment Handbook*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [124] SHERMAN, A. M. ; ELDIS, G. T. ; COHEN, M.: The aging and tempering of iron-nickel-carbon martensites. In: *Metallurgical Transactions A* 14 (1983) Nr. 5, S. 995-1005.
- [125] ANDREWS, K.: Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. In: *Journal of the Iron and Steel Institute* 203 (1965) S. 721-727.
- [126] HOUDREMONT, E.: *Handbuch der Sonderstahlkunde*. Band 2. Berlin: 3. Aufl. Springer Verlag, 1956.
- [127] SVERDLIN, A. V. ; NESS, A. R.: Effects of alloying elements on the heat treatment of steel. In: TOTTEN, G. E. ; HOWES, M. A. H. (Hrsg.): *Steel Heat Treatment Handbook*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [128] IRVINE, K. I. ; PICKERING, F. B. ; GASTONE, A. I.: The effect of composition on the structure and properties of martensite. In: *Material Science and Heat Treatment* 4 (1962) Nr. 5-6, S. 218-220.

Literaturverzeichnis

- [129] SMOLUCHOWSKI, R.: Diffusion rates of carbon in Iron-Molybdenum and Iron-Tungsten alloys. In: *The Physical Review: A Journal of Experimental and Theoretical Physics* (1943).
- [130] BURKE, J. E. ; TURNBULL, D.: Recrystallization and grain growth. In: *Progress in Metal Physics* 3 (1952) S. 220-292.
- [131] GERMAN, R. M.: Grain growth in austenitic stainless steels. In: *Metallography* 11 (1978) S. 235-239.
- [132] ILLESCAS, S. ; FERNÁNDEZ, J. ; GUILMANY, J. M.: Kinetic analysis of the austenitic grain growth in HSLA steel with a low carbon content. In: *Materials Letters* 62 (2008) S. 3478–3480.
- [133] FAN, D. ; CHEN, S. P. ; CHEN, L.-Q.: Computer simulations of grain growth kinetics with solute drag. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999) Nr. 3, S. 1113-1123.
- [134] BADIA, M. ; VIGNES, : Diffusion du fer, du nickel et du cobalt dans les mateaux de transition du groupe du fer. In: *Acta Metallurgica* 17 (1969) Nr. 2, S. 177-187.
- [135] HANATATE, Y. ; MAJIMA, K. ; MITANI, H.: Grain boundary diffusion in gamma-iron. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 19 (1978) Nr. 12, S. 669-673.
- [136] KUBASCHEWSKI, O. ; BORCHERS, H. et al. (Hrsg. R.) : *Diffusion in Metallen*. Bd. II/5b : *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. 6. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 1968.
- [137] BALUFFI, R. W. ; ALLEN, S. M. ; CARTER, W. S.: *Kinetics of Materials*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [138] JOHNSON, D. L. ; SU, H.: The master sintering curve. In: *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 2 (1997) S. 115-121.
- [139] BASKIN, M. L. ; TRET'YAKOV, V. I. ; CHAPOROVA, I. N.: Tungsten diffusion in the monocarbides of Tungsten, Tantalum, Titanium, and in the solid solutions TiWC and TiWC₂TaC. In: *Physics of metals and metallography* 14 (1962) Nr. 3, S. 86-90.
- [140] LAY, S. ; ALLIBERT, C. H. ; CHRISTENSEN, M. ; WAHNSTRÖM, G.: Morphology of WC grains in WC–Co alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 486 (2008) S. 253–261.
- [141] NORDÉN, H. ; ANDRÉN, H.O.: Atom-probe analysis of grain boundary segregation. In: *Surface and Interface Analysis* 12 (1988) S. 179-184.
- [142] ENQVIST, H. ; BOTTON, G. A. ; AXÉN, N. ; HOGMARK, S.: A study of grain boundaries in a binderless cemented carbide. In: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 16 (1998) S. 309-113.

Literaturverzeichnis

- [143] HENJERED, A. ; HELLSING, M. ; ANDRÉN, H. O. ; NORDÉN, H.: Quantitative microranalysis of carbide/carbide interfaces in WC-Co-base cemented carbides. *In: Materials Science and Technology* 2 (1986) S. 847-855.
- [144] KIM, C. S.: *Microstructural-mechanical property relationships in WC-Co composites*. Carnegie Mellon University, Materials Science and Engineering Department, 2005.
- [145] FRYKHOLM, R. ; EKROTH, M. ; JANSSON, B. ; AGREN, J. ; ANDRÉN, H.-O.: A new labyrinth factor for modelling the effect of binder volume fraction on gradient sintering of cemented carbides. *In: Acta Materialia* 51 (2003) S. 1115-1121.
- [146] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [147] ADDA, J. ; PHILIBERT, J.: *La diffusion dans les solides*. Paris: Presses Universitaires de France, 1966.
- [148] KAYSER, G. F.: The lattice parameters and microstructures of annealed, nickel-rich nickel-molybdenum alloys. *In: Journal of Materials Science* 24 (1989) Nr. 8, S. 2677-2680.
- [149] TILLEY, R. J. D.: *Crystals and crystal structures*. Chichester: 1. Aufl. John Wiley & Sons, 2006.
- [150] RAMMO, N. N. ; ABDULAH, O. G.: A model for the prediction of lattice parameters of iron-carbon austenite and martensite. *In: Journal of Alloys and Compounds* 420 (2006) S. 117-120.
- [151] WANG, Y. ; HEUSCH, M. ; LAY, S. ; ALLIBERT, C. H.: Microstructure evolution in the cemented carbides WC-Co. *In: Physica status solidi a* 193 (2002) Nr. 2, S. 271-283.
- [152] ELFWING, M. ; NORNGREN, S.: Study of solid-state sintered fine-grained cemented carbides. *In: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23 (2005) S. 242-248.
- [153] FISCHER, U. ; HARTZELL, T. ; AKERMAN, J.: *Cemented carbide with a binder phase gradient and method of making the same*. Europäisches Patent, EP0247985, 1992.
- [154] JANISCH, D. S. ; LENGAUER, W. ; RÖDIGER, K. ; DREYER, K. ; VAN DEN BERG, H.: Cobalt capping: why sintered hardmetal is sometimes covered with binder. *In: Proceedings of the 17th Plansee Seminar* 2 (2009) S. 52/1-52/9.
- [155] GUSTAFSON, P. ; AKESSON, L.: Formation of stratified binder phase gradients. *In: Material Science and Engineering* A209 (1996) S. 192-196.
- [156] TANIGUCHI, Y. ; SASAKI, K. ; UEKI, M. ; KOBORI, K.: *Surface-refined sintered alloy body and method for making the same*. US Patent, 4,830,930, 1989.

Literaturverzeichnis

- [157] ROLANDER, U. ; WEINL, G.: *Method for producing titanium based carbonitride alloys free from binder phase surface layer*. Patent WO 99/02746, 1999.
- [158] JANISCH, D. S. ; LENGAUER, W. ; DREYER, K. ; RÖDIGER, K. ; VAN DEN BERG, H.: Can we influence hardmetal properties by sintering in carbon monoxide? *In: Proceedings Euro PM 2008* 1 (2008) S. 225-230.
- [159] ESO, O. ; FANG, Z. Z. ; GRIFFO, A.: Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded WC-Co. *In: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2006) S. 286-292.
- [160] HILLERT, M. ; STAFANSSON, L.-I.: The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *In: Acta Chem. Scand.* 24 (1970) S. 3618-3626.
- [161] GUSTAFSON, P. ; GABRIEL, A. ; ANSARA, I.: A thermodynamic evaluation of the C-Ni-W system. *In: Zeitschrift für Metallkunde* 78 (1987) Nr. 2, S. 151-156.
- [162] LEE, B.-J.: On the stability of Cr carbides. *In: CALPHAD* 16 (1992) Nr. 2, S. 121-149.
- [163] CERMAK, J. ; ROLLERT, F. ; MEHRER, H.: Diffusion of Carbon-14 in fcc Cobalt. *In: Zeitschrift für Metallkunde* 81 (1990) Nr. 2, S. 81-83.
- [164] ZHENGJI, T.: Effect of immediate quench of as-sintered WC-11% Co alloy on. *In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 9 (1990) Nr. 4, S. 223-225.
- [165] PENRICE, T. W.: Alternative binders for hard metals. *In: Journal of materials shaping technology* 5 (1987) Nr. 1, S. 35-39.
- [166] ROOS, E. ; MAILE, K.: *Werkstoffkunde für Ingenieure*. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [167] THOMAS, M. P. ; ROSEN, A.: Validity of transverse rupture strength data for WC-Co hard materials. *In: Journal of materials science letters* 12 (1995) S. 1512-1514.

Lebenslauf

Lebenslauf

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name	Arne Michael Huber
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsdatum	21. Juli 1980
Geburtsort	Filderstadt

AUSBILDUNG

Sep 1991 – Jul 2000	Eugen-Bolz-Gymnasium, Rottenburg am Neckar
Okt 2000 – Jul 2006	Studium im Fachbereich Werkstoffwissenschaft an der Universität Stuttgart in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
Nov 2005 – Mai 2006	Diplomarbeit zum Thema „Untersuchung der mechanischen Eigenschaften dünner Molybdän-schichten“ am Max-Planck-Institut für Metallfor-schung, Stuttgart

BERUFLICHER WERDEGANG

Okt 2006 – Mai 2009	Promotion bei der Firma Robert Bosch GmbH in Gerlingen und am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
seit Jun 2009	Wissenschaftlicher Angestellter bei der Firma Robert Bosch GmbH im Zentralbereich Forschung und Voraentwicklung, Abteilung Werkstoffe (CR/ARM), Gerlingen