

Badbasierte Photopolymerisation und thermische Nachbehandlung von WC-Co-Hartmetallwerkstoffen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Thomas Rieger

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 2023

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Schneider
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze

Kurzfassung

Aufgrund überlegener Materialeigenschaften im Vergleich zu Stahl finden bei der Herstellung von Werkzeugen bevorzugt Wolframkarbid-Kobalt-(WC-Co-) Hartmetalle Anwendung. In Studien wird gezeigt, dass die badbasierte Photopolymerisation für das endkonturnahe Fertigen von Keramiken verwendet werden kann. In dieser Arbeit wird untersucht, ob trotz der starken Absorption von Licht im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm durch Wolframkarbid- und Kobalt-Pulver WC-12Co-(Gew.-%)-Bauteile mit der badbasierten Photopolymerisation und einer thermischen Nachbehandlung hergestellt werden können. Es wird ein Schlicker mit einem Feststoffgehalt von bis zu 40 Vol.-% entwickelt. Eine hybride Polymerisationsmethode ermöglicht die Aushärtung der photosensitiven Schlicker. Thermische Analysen werden zur Optimierung eines Temperatur-Zeit-Profiles zum Entbindern der Grünkörper genutzt. Die Grünkörper und die gesinterten Modellkörper werden mit mikroskopischen Methoden und Röntgenanalyse-Verfahren charakterisiert. Nach dem Flüssigphasensintern wird eine lineare Schwindung von 21 – 28 % erfasst. Der verbleibende Restporositätsanteil beträgt ~ 9 %. Es wird ein WC-Kornwachstum sowie die Bildung der spröden η -Phase beobachtet. Eine Härte von 1.157 ± 59 HV10 und eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von 12 ± 2 MPa \sqrt{m} wird erreicht. Mit einem anschließenden Gasdrucksintern kann der Restporositätsanteil auf Kosten weiterer η -Phasenbildung auf $< 0,5$ % reduziert werden. Dies führt zu einer Härtesteigerung auf 1.400 ± 22 HV10 und einer Erhöhung der Palmqvist-Bruchzähigkeit auf 15 ± 1 MPa \sqrt{m} in η -Phasen-freien Bereichen. Eine Charakterisierung der Biegebruchfestigkeit ist aufgrund oberflächennaher Defekte und einer Verformung der Prüfgegenstände nicht möglich. Die erreichten Eigenschaften werden mit den in der aktuellen Literatur genannten Werten konventionell hergestellter und von mit weiteren additiven Fertigungssystemen gefertigten Hartmetallen verglichen. Die Untersuchungen zeigen, dass während der badbasierten Photopolymerisation schlicker- und prozessbedingte Defekte auftreten. Der geringe Feststoffgehalt und die dadurch reduzierte Stabilität der Grünkörper führen während der thermischen Nachbehandlung zur Bildung von Poren und Rissen.

Abstract

Due to their superior material properties compared to steels, tungsten carbide-cobalt- (WC-Co-) cemented carbides are the preferred choice for complex tools. Numerous studies show that vat photopolymerization can be used for near-net-shape printing of ceramics. This study investigates whether vat photopolymerization followed by thermal post-treatment can be used to manufacture WC-12Co-(wt.%) components despite the strong absorption of tungsten carbide and cobalt powder in the wavelength range of 400 – 500 nm. For this purpose, a slurry with a solid fraction of up to 40 vol.% is developed. A hybrid polymerization method is used to cure the photosensitive slurry. Based on thermogravimetric analyses, an optimized temperature-time-profile for debinding the green bodies is developed. The printed green bodies and sintered specimens are evaluated using microscopic methods and X-ray analysis techniques. After liquid phase sintering, a linear shrinkage of 21 – 28% is observed. The average residual porosity content is ~9%. In addition, WC grain growth and the formation of the brittle η -phase are observed. A hardness of 1.157 ± 59 HV10 and a Palmqvist fracture toughness of 12 ± 2 MPa \sqrt{m} are achieved. Using post-sinter-HIP (gas pressure sintering), the residual porosity fraction can be reduced to < 0.5% at the expense of further formation of the η -phase. This results in an increase in hardness to 1.400 ± 22 HV10 and up to 15 ± 1 MPa \sqrt{m} in Palmqvist fracture toughness in η -phase-free areas. Flexural strength is not characterized due to the deformation and strong defects close to the surface in the test specimens. The achieved properties are compared with the values in current literature on conventionally manufactured cemented carbides and those made by other additive manufacturing systems. The study shows that slurry-related and process-related defects are formed during vat photopolymerization. In particular, the low solid fraction and the resulting reduced stability of the green bodies during thermal post-treatment lead to the forming of pores and cracks.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xvii
Abkürzungsverzeichnis	xix
Vorwort	xxi
1 Einleitung und Motivation	1
2 Kenntnisstand	6
2.1 WC-Co-Hartmetalle	7
2.1.1 Mikrostruktureller Aufbau	7
2.1.2 WC-Kornwachstum	13
2.1.3 Mechanische und physikalische Eigenschaften	17
2.2 Verfahren zur Herstellung von Hartmetallbauteilen	24
2.2.1 Konventionelle Formgebungsverfahren	24
2.2.2 Veröffentlichte additive Fertigungssysteme	27
2.2.3 Badbasierte Photopolymerisation als neues additives Fertigungssystem	33
2.3 Photosensitive Schlicker	35
2.3.1 Harzkomponenten	35
2.3.2 Polymerisationsverhalten in Anwesenheit von metallischen und keramischen Partikeln	36
2.3.3 Rheologische Anforderungen an den Schlicker	39
2.4 Thermische Nachbehandlung	41
2.4.1 Entbindern von quervernetzten Acrylatharz-gebundenen WC-Co-Grünkörpern	41
2.4.2 Flüssigphasensintern von WC-Co-Hartmetallen	44

2.4.3	Gasdrucksintern (Sinter-HIP) von WC-Co-Hartmetallen....	46
3	Experimentelles Vorgehen	47
3.1	Verwendete Ausgangsmaterialien	47
3.1.1	WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC)	47
3.1.2	Harzkomponenten	51
3.2	Probenherstellung	55
3.2.1	Schlickeraufbereitung	55
3.2.2	Badbasierte Photopolymerisation	56
3.2.3	Thermische Nachbehandlung	58
3.3	Analytische Methoden	61
3.3.1	Mikroskopische Methoden	61
3.3.2	Thermische Analysen	67
3.3.3	Rheologische Messungen	67
3.3.4	Röntgenanalyse-Methoden	70
3.3.5	Mechanische Werkstoffprüfung	71
4	Experimentelle Ergebnisse.....	72
4.1	Charakterisierung der WC-Co-Schlicker	73
4.1.1	Bewertung der Schlickerhomogenität	73
4.1.2	Deformation der WC-Co-Granulate	75
4.1.3	Untersuchung des thixotropen Fließverhaltens	77
4.1.4	Einfluss der Schlickerformulierung auf die Aushärtetiefe... 80	
4.2	Charakterisierung der WC-Co-Grünkörper	82
4.2.1	Bewertung der Grünkörperhomogenität und der Defekte ... 82	
4.3	Evaluierung der thermischen Analysen	84
4.4	Charakterisierung der gesinterten WC-Co-Modellkörper..... 86	
4.4.1	Schwindung und Maßgenauigkeit	86
4.4.2	Oberflächengüte	88
4.4.3	Porositätsanalyse	88
4.4.4	Phasenanalyse.....	91
4.4.5	WC-Kornwachstum.....	94
4.4.6	Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit.....	95
4.4.7	Biegebruchfestigkeit.....	97
4.5	Charakterisierung der nachverdichteten WC-Co-Modellkörper..... 99	
4.5.1	Porositätsanalyse	99

4.5.2	Phasenanalyse.....	100
4.5.3	WC-Kornwachstum.....	101
4.5.4	Rissausbreitung	102
4.5.5	Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit.....	104
5	Diskussion.....	106
5.1	WC-Co-Schlicker-Entwicklung.....	106
5.1.1	Thixotropiermittel zur Stabilisierung des Schlickers.....	107
5.1.2	Hybride Photopolymerisation zur Aushärtung der WC-Co-Schlicker	108
5.2	Vorgänge beim Entbindern quervernetzter Acrylatharz- gebundener WC-Co-Grünkörper	111
5.3	Ursachen und Lösungsansätze zu Defekten.....	114
5.3.1	Schlicker- und bauprozessbedingte Defekte.....	114
5.3.2	Porenarten in gesinterten Modellkörpern	118
5.3.3	Randentkohlung während des Flüssigphasensinterns.....	124
5.3.4	Weitere η -Phasenbildung während des Nachverdichtens mit Post-Sinter-HIP	125
5.4	Verformung und Defekte in Biegebruchfestigkeits- Prüfgegenständen.....	126
5.5	Einfluss des Post-Sinter-HIP auf die Härte und Palmqvist- Bruchzähigkeit.....	129
5.6	WC-Kornwachstum während der thermischen Nachbehandlung.	132
5.7	Hartmetall-Eigenschaften im Vergleich mit weiteren additiven Fertigungssystemen	135
5.7.1	Oberflächengüte	135
5.7.2	Mikrostrukturdefekte.....	140
5.7.3	Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit.....	144
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	153
6.1	Zusammenfassung	153
6.2	Ausblick.....	156
7	Eigene Veröffentlichungen.....	158
8	Literaturverzeichnis	160

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prototypendesign additiv gefertigter Hartmetallwerkzeuge	3
Abbildung 2:	Zweiphasige WC-Co-Mikrostruktur	8
Abbildung 3:	Isothermer Schnitt des ternären W-C-Co- Phasendiagramms bei 1.350 °C.....	9
Abbildung 4:	WC-10Co-(Gew.-%)-Temperatur- Konzentrationsschnitt.....	10
Abbildung 5:	η -Phasenbildung in Abhängigkeit vom C-Gehalt.....	11
Abbildung 6:	Bildung von freiem Graphit bei C-Überschuss	12
Abbildung 7:	Kontinuierliches WC-Kornwachstum (CGG)	13
Abbildung 8:	Diskontinuierliches WC-Kornwachstum (DGG)	14
Abbildung 9:	WC-Kornwachstum durch Koaleszenz	15
Abbildung 10:	Schichtweises WC-Kornwachstum	16
Abbildung 11:	WC-Co-Hartmetalleigenschaften in Abhängigkeit vom Co-Binderanteil	18
Abbildung 12:	Bewertung der Palmqvist-Bruchzähigkeit an einem Vickers-Härteeindruck	20
Abbildung 13:	Schematischer Bruchverlauf in einem gesinterten WC-Co-Hartmetall.....	22
Abbildung 14:	WC-20Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit PBF (Laser).....	28
Abbildung 15:	WC-13Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit PBF (Elektronenstrahl).....	29
Abbildung 16:	WC-12Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit BJT	30
Abbildung 17:	WC-10Co-1Kornwachstumsinhibitor-Gew.-%- Mikrostruktur, gefertigt mit MJT	30

Abbildung 18:	WC-12Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit MEX und Filament.....	31
Abbildung 19:	WC-20Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit MEX und Suspension.....	32
Abbildung 20:	Schematische Darstellung der badbasierten Photopolymerisation (VPP)	33
Abbildung 21:	Streuung und Absorption an anorganischen Partikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße	37
Abbildung 22:	Deformation eines thixotropen Netzwerks bei Scherbelastung und Wiederaufbau in der Ruhephase	40
Abbildung 23:	Thermisches Entbindern von Acrylatharzgebundenen WC-Co-Grünkörpern	42
Abbildung 24:	Bildung flüchtiger Produkte bei der thermo-oxidativen Zersetzung von Polyacrylaten	43
Abbildung 25:	Verdichtungsstadien während des Flüssigphasensinterns.....	44
Abbildung 26:	Mikroskopische Charakterisierung der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC).....	49
Abbildung 27:	Größenverteilung der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC)	50
Abbildung 28:	Chemische Struktur des Reaktivverdünners 1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA)	51
Abbildung 29:	Chemische Struktur des Crosslinkers Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA)	52
Abbildung 30:	Verwendeter Photoinitiator Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrryl-1-yl)phenyl]titanocen (OMTI014); a) chemische Struktur; b) optische Dichte	53
Abbildung 31:	Chemische Struktur des Co-Initiators [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodoniumhexafluoroantimonat (H-Nu 254).....	54
Abbildung 32:	Chemische Struktur des Stabilisators 2,6-Di-tert-butyl-4-Methylphenol (BHT).....	54

Abbildung 33:	Aufbereitung der photosensitiven WC-Co-Schlicker.....	55
Abbildung 34:	Additives Fertigungssystem Lithoz CeraFab 7500	57
Abbildung 35:	Temperatur-Zeit-Profil des Entbinderns und Flüssigphasensinterns der WC-12Co-(Gew.-%)- Grünkörper	59
Abbildung 36:	Temperatur-Druck-Zeit-Profil des Nachverdichtens mit Post-Sinter-HIP der flüssigphasengesinterten WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper	60
Abbildung 37:	Probenpräparation für die Bewertung der Schlickerhomogenität und der Aushärtetiefe	61
Abbildung 38:	Vorgabeprofil der Scherraten-Zeit-Funktion und Bewertung der Hystereseffläche.....	68
Abbildung 39:	Vorgabeprofil und Bewertung des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase als kombinierter Oszillations-Rotations-Versuch	69
Abbildung 40:	Quantitative Bewertung der Schlicker-Homogenität	73
Abbildung 41:	Poren innerhalb einer polymerisierten WC-Co- Schlickerschicht	74
Abbildung 42:	Flächengewichtete Feret _{max} -Verteilung (kumuliert) der WC-Co-Granulate nach der Schlickeraufbereitung im Vergleich zum Ausgangszustand (WOKA-3110FC).....	75
Abbildung 43:	Flächengewichtete Zirkularitätsverteilung (kumuliert) der WC-Co-Granulate nach der Schlickeraufbereitung im Vergleich zur Ausgangszirkularität (WOKA-3110FC)	76
Abbildung 44:	Schubspannung und Viskosität des photosensitiven Harzes in Abhängigkeit von der Scherrate.....	77
Abbildung 45:	Schubspannung und Viskosität des WC-Co- Schlickers in Abhängigkeit von der Scherrate	78

Abbildung 46:	(Komplexe) Viskosität in Abhängigkeit von der Dauer als Ergebnis des kombinierten Oszillations-Rotations-Versuchs zur Bewertung des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase der WC-Co-Schlicker	79
Abbildung 47:	Aushärtetiefe des WC-Co-Schlickers in Abhängigkeit von der OMTI014-Photoinitiatorkonzentration.....	80
Abbildung 48:	Aushärtetiefe der photosensitiven Schlicker in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt an WC-Co-Granulaten (WOKA-3110FC).....	81
Abbildung 49:	Mikrostruktur eines mit der badbasierten Photopolymerisation hergestellten WC-Co-Grünkörper	82
Abbildung 50:	Quantitative Mikrostrukturanalyse zur Bewertung der WC-Co-Grünkörperhomogenität	83
Abbildung 51:	Thermogravimetrische Analyse eines WC-Co-Grünkörperteilstücks	84
Abbildung 52:	Seitenansicht eines WC-Co-Modellkörpers	86
Abbildung 53:	Konvexe Verformung eines flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpers	87
Abbildung 54:	Übersichtsaufnahme der Mikrostruktur eines bei 1.450 °C für 1 h flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpers	89
Abbildung 55:	Flächengewichtete Feret _{max} -Verteilung (kumuliert) der Poren im flüssigphasengesinterten Zustand der WC-Co-Modellkörper	90
Abbildung 56	Anzahlgewichtete Zirkularitätsverteilung (kumuliert) der Poren im flüssigphasengesinterten Zustand der WC-Co-Modellkörper	91

Abbildung 57:	Röntgenbeugungsspektrum flüssigphasengesinterter WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper bei 1.450 °C für 1 h.....	92
Abbildung 58:	η -Phase im Randbereich (< 500 μm Tiefe) der WC-Co-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern	92
Abbildung 59:	Co-Phase am Randbereich der Poren mit einem Feret _{max} < 25 μm nach dem Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper	93
Abbildung 60:	Repräsentative Aufnahme der Mikrostruktur eines WC-Co-Modellkörpers nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h.....	94
Abbildung 61:	Flächengewichtete Feret _{max} -Verteilung (kumuliert) der WC-Körner im Anschluss an das Flüssigphasensintern im Vergleich zum Ausgangszustand (WOKA-3110FC).....	95
Abbildung 62:	Bewertung der Vickers-Härte in HV10 und der Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Flüssigphasensintern der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper.....	96
Abbildung 63:	Verformung der WC-Co-Prüfgegenstände während der thermischen Nachbehandlung	97
Abbildung 64:	Defekte an der Auflageseite der WC-Co-Prüfgegenstände nach dem Flüssigphasensintern	98
Abbildung 65:	Vergleich des Restporositätsanteils der WC-Co-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern und nach dem Post-Sinter-HIP	99
Abbildung 66:	Weitere η -Phasenbildung während des Post-Sinter-HIP	100
Abbildung 67:	Flächengewichtete Häufigkeit (kumuliert) des Feret _{max} der WC-Körner nach dem Flüssigphasensintern und nach dem Post-Sinter-HIP	101

Abbildung 68:	Rissverlauf nach Post-Sinter-HIP im Zweiphasenbereich WC-Co	102
Abbildung 69:	Rissverlauf nach Post-Sinter-HIP im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase	103
Abbildung 70:	Bewertung der Vickers-Härte in HV10 und der Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Post-Sinter-HIP der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper.....	105
Abbildung 71:	Mögliche Aktivierung des Photoinitiators OMTI014 durch Belichtung im Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 460$ nm	109
Abbildung 72:	Mechanismus der Bildung weiterer Initiator-Spezies durch Elektronentransferreaktionen	109
Abbildung 73:	Zeit-Temperatur-Diagramm der Oxidation von WC- Co-Hartmetallen.....	112
Abbildung 74:	Decarboxylierung von Acrylaten in Abwesenheit von Sauerstoff.....	113
Abbildung 75:	Prototyp eines WC-Co-Modellkörpers mit komplexer innenliegender Struktur	114
Abbildung 76:	Querschnitt eines WC-Co-Grünkörpers mit Poren durch schlicker- und bauprozessbedingte Fehlstellen	115
Abbildung 77:	Elastische PDMS-Verformung am Wannenboden.....	116
Abbildung 78:	Detektierte Porenarten in den flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpern.....	118
Abbildung 79:	Stabile und teilweise mit Co-Flüssigphase gefüllte Poren nach dem Flüssigphasensintern der WC-Co- Modellkörper.....	119
Abbildung 80:	Querschnitt eines WC-Co-Granulats (WOKA- 3110FC) zeigt eine innenliegende Porosität.....	120
Abbildung 81:	Sinterdichten im Verhältnis zu den theoretischen Materialdichten in Abhängigkeit des Feststoffgehalts	122

Abbildung 82:	Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase im Randbereich der bei 1.450 °C für 1 h flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper	124
Abbildung 83:	Weitere η -Phasenbildung während des Post-Sinter-HIP	125
Abbildung 84:	Flächengewichteter Porositätsanteil über die Höhe der Prüfgegenstände zeigt eine inhomogene Porositätsverteilung.....	127
Abbildung 85:	Flächengewichtete Feret _{max} -Verteilung der WC-Körner nach dem Flüssigphasensintern/Post-Sinter-HIP im Vergleich zur WC-Ausgangskorngröße (WOKA-3110FC)	132
Abbildung 86:	Detektierte Arten des WC-Kornwachstums nach der thermischen Nachbehandlung der WC-Co-Modellkörper.....	133
Abbildung 87:	Überstehende Schichten, Ausbrüche und Verformungen an der Oberfläche der WC-Co-Modellkörper führen zu einer hohen maximalen Rauheit (Rz) und maximalen Höhe (Sz)	135
Abbildung 88:	Schematische Darstellung aller detektierten Fehlerarten	140
Abbildung 89:	Härte in Abhängigkeit der Bruchzähigkeit für verschiedene additiv gefertigte WC-Co-Hartmetalle	147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Einteilung der WC-Korngrößenklassen	18
Tabelle 2:	Chemische Analyse der WC-12Co-(Gew.-%)- Granulate (WOKA-3110FC).....	48
Tabelle 3:	Kennwerte der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC).....	48
Tabelle 4:	Eigenschaften von 1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA, Photomer® 4361).....	51
Tabelle 5:	Eigenschaften von Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA)	52
Tabelle 6:	Chemische Zusammensetzung der photosensitiven Harzformulierung	56
Tabelle 7:	Optimierte Prozessparameter für die badbasierte Photopolymerisation der WC-Co-Grünkörper	58
Tabelle 8:	Präparationsrezept zur Herstellung von Mikroskopie-Proben für die Grünkörper.....	62
Tabelle 9:	Präparationsrezept zur Herstellung von Mikroskopie-Proben für die gesinterten Modellkörper	63
Tabelle 10:	Messparameter zur Fließkurvenbestimmung der WC-Co-Schlicker mit Bewertung der Hysteresefläche	68
Tabelle 11:	Messparameter des kombinierten Oszillations- und Rotations-Versuchs zur Bewertung des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase.....	70
Tabelle 12:	Feststoff-Binder-Verhältnis zur Beschreibung der Schlickerhomogenität.....	74
Tabelle 13:	Lineare Schwindung der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper	86

Tabelle 14:	Kennwerte zur Oberflächenrauheit und zur Oberflächenstruktur der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper	88
Tabelle 15:	Kennwerte des Feret _{max} der WC-Körner nach dem Flüssigphasensintern und der WC-Körner im Ausgangszustand (WOKA-3110FC).....	95
Tabelle 16:	Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Flüssigphasensintern der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper bei 1.450 °C für 1 h	96
Tabelle 17:	Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h und nach dem Post-Sinter-HIP	104
Tabelle 18:	Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit im Vergleich mit der Literatur	130
Tabelle 19:	Arithmetische mittlere Rauheitswerte (Ra) von mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen hergestellten WC-Co-Hartmetallen.....	138
Tabelle 20:	Bekannte Defektarten bei der Verarbeitung von WC-Co-Hartmetallen mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen.....	141
Tabelle 21:	Bekannte Härten für PBF, BJT, MEX, MJT und VPP hergestellte WC-Co-Hartmetalle.....	144
Tabelle 22:	Bekannte Bruchzähigkeiten für PBF, BJT, MEX, MJT und VPP hergestellte WC-Co-Hartmetalle	146

Abkürzungsverzeichnis

AM	Additive Fertigung (Additive Manufacturing)
AsB	Rückstreuелектроненконтраст
BF	Hellfeld
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-Methylphenol
BJT	Freistrahl-Bindemittelauftrag
C	Zirkularität (Beschreibung der Rundheit eines Partikels)
C_d	Aushärtetiefe
CGG	Kontinuierliches Kornwachstum
d_{10-99}	Beschreibung der Partikel-/Granulat-Größenverteilung
DGG	Diskontinuierliches Kornwachstum
DiTMPTA	Di(trimethylolpropan)tetraacrylat
DLP	Digital Light Processing
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$Feret_{max}$	Maximaler Feret-Durchmesser
Gew.-%	Gewichtsprozent
hdp	Hexagonal dichtest gepacktes Gitter
HDEODA	1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat
HIP	Heißisostatisches Pressen
H-Nu 254	[4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium hexafluoroantimonat
HV	Härte nach Vickers
ICP-OES	Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
K_{1C}	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor
kfz	Kubisch flächenzentriertes Gitter
LM	Lichtmikroskop
LVE	Linear viskoelastischer Bereich
MEHQ	Methoxyphenol
MEX	Materialextrusion
MIM	Metallpulverspritzguss (Metal Injection Molding)
MJT	Freistrahl-Materialauftrag

OMTI014	Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrryl-1-yl)phenyl]titanocen
P%	Porositätsanteil
PBF	Pulverbettbasiertes Schmelzen
PDMS	Polydimethylsiloxan
PI	Photoinitiator
Ra	Arithmetische mittlere Rauheit
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rz	Maximale Rauheit
Sa	Arithmetische mittlere Höhe
SDTA	Single Differential Thermal Analysis
SE	Sekundärelektronenkontrast
Sinter-HIP	Gasdrucksintern
Sz	Maximale Höhe
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VPP	Badbasierte Photopolymerisation
Vol.-%	Volumenprozent
W_K	Palmqvist-Bruchzähigkeit
XRD	Röntgendiffraktometrie
2Θ	Streuwinkel
α	Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient
γ	Scherdeformation
$\dot{\gamma}$	Scherrate
η	Viskosität
η^*	Komplexe Viskosität
η_{rel}	Relative Viskosität
λ	Wellenlänge
τ	Schubspannung
ϕ	Feststoffgehalt
ω	Frequenz

Vorwort

Diese Dissertation ist in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie, Fakultät für Maschinenbau (MACH), und dem Institut für Materialforschung (IMFAA) der Hochschule Aalen entstanden. Allen Personen, welche am Gelingen dieser Arbeit mitgewirkt haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Schneider, welcher es mir ermöglichte, diese Arbeit umzusetzen. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Fidlín danke ich für den Vorsitz bei der mündlichen Doktorprüfung.

Weiter danke ich Herrn Dr. Timo Bernthaler für das entgegengebrachte Vertrauen, die fruchtbaren Diskussionen und wertvollen Anregungen. Den Herren M.Sc. Tim Schubert, M.Sc. Julian Schurr und M.Sc. Andreas Kopp, M.Sc. Michael Schwenkel, M.Sc. Marcel Butschle sowie allen weiteren Mitarbeitern des IMFAA danke ich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Zudem möchte ich Herrn Dr. Dirk Sellmer und Herrn Dr. Wolfgang Baumann von der MAPAL Fabrik für Präzisionswerkzeuge Dr. Kress KG sowie Frau Dr. Juliane Meese-Marktscheffel, Herrn Dr. Tino Säuberlich und Herrn Dr. Alexander Wolff von der H.C. Starck Tungsten GmbH für ihr eingebrachtes technisches Wissen danken.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meiner Frau Carolin, und meinen Freunden, die mich während der Erstellung meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Karlsruhe, im Dezember 2023

Thomas Rieger

1 Einleitung und Motivation

Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetalle sind besonders für die Herstellung von Werkzeugen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Kombination aus Härte und Zähigkeit im Vergleich zu anderen Schneidwerkstoffen von hoher Bedeutung [1]. Durch die Wahl einer geeigneten Kombination aus Hartstoffphase, meist Karbide der Metalle der 5. und 6. Nebengruppe, und einer metallischen Binderphase kann eine breite Kombination an Mikrostrukturen mit einer Vielzahl mechanischer Werkstoffeigenschaften ausgebildet werden [2]. Derzeit werden 64 % der weltweiten Wolframproduktion von $1,05 \times 10^8$ kg für die Herstellung von Hartmetallen genutzt [3, 4]. Aufgrund der herausragenden Eigenschaften haben Hartmetalle und Cermets (keramische Hartstoffphase in metallischer Bindermatrix) mit einem Marktanteil von 56 % den Anteil der Schnellarbeitsstähle als Schneidwerkstoff weit übertroffen. Keramiken, Diamant und kubisches Bornitrid (cBN) sind bei der Bearbeitung von Werkstoffen gleichermaßen von hoher Bedeutung, nehmen allerdings nur 25 % des Marktvolumens ein [4, 5]. Nach einer Studie der Dedalus-Consulting Inc. beträgt der Umsatz an Hartmetallschneidwerkstoffen im Jahr 2005 weltweit 5,5 Mrd. Euro, hinzu kommen 5,5 – 7 Mrd. Euro für die Materialgruppe der Cermets [6].

Für die Bearbeitung moderner Werkstoffe, wie bspw. Aluminium-, Magnesium- und Titanlegierungen sowie hochfeste Stähle, finden Hartmetallwerkzeuge ebenso ihre Anwendung wie für die Bearbeitung komplexer Leichtbaumaterialstrukturen, bei welchen faserverstärkte Kunststoffe in Verbindung mit Metallen bearbeitet werden sollen. Aufgrund des energetisch günstigen Verhältnisses von Masse und Festigkeit werden Leichtbaumaterialien bevorzugt im Bereich der nachhaltigen Mobilität, einer der Schlüsseltechnologien der Zukunft, eingesetzt. Besonders die in der Kunststoffmatrix vorliegenden abrasiven Fasern und die unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften von faserverstärkten Kunststoffen und der Metalle führen bei der Zerspanung von Verbundmaterialien zu starkem Werkzeugverschleiß [7]. Hohe mechanische und thermische Belastungen während der Zerspanung können zum Erreichen

der Grenze der Belastbarkeit der Werkzeugschneide, zur Abstumpfung und schlussendlich zum Versagen führen. Die Verschleißursachen können auf Adhäsions-, Oxidations-, Diffusions- und Abrasions-Effekte (in Form von mechanischem Abrieb) zurückgeführt werden [8]. Neben Reibungverschleiß, der Aufbauschneidenbildung durch Ablagerung von Werkstoffteilchen auf der Spanfläche und der Verformung der Schneidkante aufgrund hoher mechanischer Beanspruchung des Werkstoffs unter Druck ist der Diffusionsverschleiß zu nennen. Bei hohen Temperaturen können Atome ihre Gitterplätze verlassen und zu wandern (diffundieren) beginnen. Bei Schnellarbeitsstählen ist die Diffusion von untergeordneter Bedeutung, da die Erweichung des Werkstoffs bereits deutlich vor den Diffusionsprozessen einsetzt. Bei Hartmetallen hingegen führt der Diffusionsverschleiß zum Freilegen oder Auflösen von Karbiden, was zur Schädigung des Werkzeugs führt. Ein typischer Diffusionsverschleiß an Hartmetallen ist die Auskolkung auf der Spanfläche, auf welche die höchsten Temperaturen einwirken. Besonders die gewählte Schnittgeschwindigkeit bestimmt das Temperaturbild an der Schneide und zeigt einen starken Einfluss auf den Verschleiß. Mit zunehmender Schnittgeschwindigkeit nimmt der Gesamtverschleiß aufgrund einer höheren vorliegenden Temperatur zu [9].

Daher werden zur Bearbeitung moderner Werkstoffe und komplexer Strukturen spezifische und an die Anwendung angepasste Werkzeuge benötigt, welche eine nachhaltige Zerspanung und Ressourceneffizienz ermöglichen. Hierbei ist eine Reduzierung der Bearbeitungszeit durch eine Erhöhung der Schnitt- und Vorschubgeschwindigkeit anzustreben. Grundlage hierfür sind neue Maschinenkonzepte, leistungsstarke, aber energieeffiziente Komponenten und Schneidstoffe mit hoher Standzeit [10]. Nach aktuellem Stand der Technik sind die Materialsysteme WC-Co und WC-TiC-TaC/NbC-Co sehr gut erforscht und scheinen bezüglich der erreichbaren Materialeigenschaften weitgehend ausgeschöpft zu sein [6]. Um bei Zerspanungsprozessen weitere signifikante Fortschritte erzielen zu können, werden neuartige und effizientere Werkzeugdesigns benötigt. Hier sei bspw. eine aktuelle wissenschaftlich-systematische Entwicklung einer effizienten und energieverbrauchs-optimierten Vollhartmetall-Schafffräser-Geometrie genannt, welche eine um 20 % höhere Schnittgeschwindigkeit bei gleichzeitig 60 % höherer Standzeit

erlaubt [11]. Aktuelle Herstellungsverfahren, wie das Pressen und Sintern, das Extrudieren oder der Metallpulverspritzguss (MIM) weisen geometrische Limitierungen bei der Herstellung komplexer Werkzeuggeometrien auf.

Additive Fertigungssysteme versprechen aufgrund des schichtweisen Freiform-Bauteilaufbaus neue Designfreiheitsgrade. Je nach Anwendungsfall sind diese Verfahren als schnell, kostengünstig und ressourcenschonend bekannt, um Komponenten nach den gewünschten Eigenschaften und aus Materialien mit besonderen Eigenschaften maßgeschneidert herzustellen [12]. Abbildung 1 (a) stellt Designs additiv gefertigter Hartmetall-Werkzeugprototypen dar [13]. Innenliegende Kühlstrukturen können in Verlauf, Form und Durchmesser optimiert in Werkzeugsysteme eingebracht werden, wodurch die Leistungsfähigkeit erhöht wird. Diese können zu einer Erhöhung der Standzeit des Werkzeugs beitragen und das Arbeiten bei höherer Schnitt- und Vorschubgeschwindigkeit aufgrund einer effektiveren Kühlung ermöglichen [13].

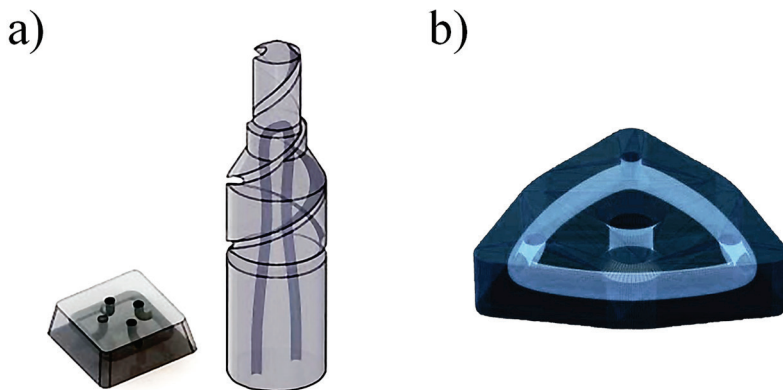


Abbildung 1: Prototypendesign additiv gefertigter Hartmetallwerkzeuge; a) neuartige Kühlstrukturen in Sonderwerkzeugen, Darstellung von [13] (Creative Commons [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)); b) Wendschneidplatte mit geschlungenem Kühlkanal, Darstellung von [14] mit Genehmigung durch Elsevier.

Abbildung 1 (b) zeigt zudem das Prototypendesign einer additiv gefertigten Wendschneidplatte mit innerer Kühlstruktur, welche parallel zum Umfang des Körpers geschwungen ist und mit der Oberflächenebene durch drei Kanäle

in der Nähe der Ecken verbunden ist [14]. Eine Öffnung kann dazu genutzt werden, eine Kühlflüssigkeit in den Kanal einzubringen, welche durch weitere Kanäle entweichen kann. So können thermische Lasten gleichmäßig verteilt und der Verbrauch an teuren Kühlschmiermitteln reduziert werden. Die Kanäle können zudem mit Werkzeughaltersystemen verbunden werden, welche ebenfalls mit Hilfe additiver Fertigungssysteme hergestellt werden können [14]. Neuartige Kühlstrukturen sollen auch dazu beitragen eine Trockenbearbeitung, ohne Kühlschmiermittel, zu ermöglichen [13].

Nach aktuellem Stand der Technik können mit dem pulverbettbasierten Schmelzen und dem Materialsystem WC-Co keine schneidfähigen Hartmetalleigenschaften hergestellt werden [13, 15–24]. Auch durch die chemische Anpassung der Pulversorten mit Kornwachstumsinhibitoren und Carbon Black werden mit dem pulverbettbasierten Schmelzen keine verbesserten Werkstoffeigenschaften für schneidfähige Hartmetalle erreicht [22, 25]. Mit weiteren additiven Fertigungssystemen, bei welchen ein Grünkörper aufgebaut wird und die thermische Nachbehandlung in Industrieöfen stattfindet, werden bereits vielversprechende WC-Co-Hartmetalleigenschaften erzielt [14, 15, 26–28]. Hierzu zählt auch die im Moment überwiegend für Kunststoff- und Keramikbauteile [29] eingesetzte badbasierte Photopolymerisation. Ausgangsmaterial ist ein photosensitives Harz, in welchem die Feststoffpartikel homogen dispergiert vorliegen. Schicht für Schicht wird der photosensitive Schlicker ausgehärtet und ein Grünkörper aufgebaut [30, 31]. Durch eine thermische Nachbehandlung werden die Grünkörper zunächst entbindert und anschließend gesintert [32]. Aufgrund der starken Absorption von Wolframkarbid [33] und Kobalt [34, 35] in dem zur badbasierten Photopolymerisation verwendeten Wellenlängenbereich von 400–500 nm und der dadurch erschwerten Polymerisation der WC-Co-Schlicker wurde das Verfahren für Hartmetalle bisher nur limitiert untersucht [22, 36–41].

Ziel dieser Arbeit ist das Beantworten der Forschungsfragestellung, ob trotz der starken Absorption durch Wolframkarbid- und Kobalt-Pulver im Wellenlängenbereich von 400–500 nm WC-12Co-(Gew.-%)-Bauteile mit der badbasierten Photopolymerisation und einer anschließenden thermischen Nachbehandlung hergestellt werden können. Auftretende Defekte und die erreichbare Härte, Bruchzähigkeit und Biegebruchfestigkeit sollen bewertet

werden, sodass das Verfahren im Vergleich zu weiteren additiven und konventionellen Fertigungssystemen eingestuft werden kann.

Hierfür werden photosensitive WC-12Co-(Gew.-%)-Schlicker mit möglichst hohem Volumenanteil an Feststoffpartikeln bei verarbeitbaren rheologischen Eigenschaften entwickelt. Zur Stabilisation der Schlicker gegenüber Entmischung werden diese mit einem Thixotropiermittel angepasst. Rheologische Untersuchungen tragen zur Charakterisierung bei. Aufgrund der starken Absorption durch Wolframkarbid- und Kobalt-Pulver im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm muss ein geeignetes Photopolymerisationssystem erarbeitet und die erreichbare Aushärtetiefe untersucht werden. Die Homogenität der Schlicker und der Grünkörper wird qualitativ und quantitativ mit mikroskopischen Methoden charakterisiert. Thermische Analysen werden zur Optimierung eines Temperatur-Zeit-Profiles zum Entbindern der WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper genutzt. Flüssigphasengesinterte WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper werden mit mikroskopischen Methoden, Röntgenanalyseverfahren und mechanischen Werkstoffprüfverfahren bewertet. Abschließend wird ein Nachverdichten der Modellkörper mit Sinter-HIP (Gasdrucksintern) zur Reduktion der inneren Restporosität und zum Verbessern der mechanischen Eigenschaften untersucht.

2 Kenntnisstand

In diesem Kapitel wird der für diese Arbeit relevante Stand der Technik dargestellt. Zunächst wird der mikrostrukturelle Aufbau von flüssigphasengesinterten WC-Co-Hartmetallen und die Bildung von Fremdphasen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt beschrieben (2.1.1). Anschließend werden die Mechanismen des WC-Kornwachstums während des Flüssigphasensinterns vorgestellt (2.1.2). Danach sind die zu erwartenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der WC-Korngröße und dem Co-Binderanteil aufgeführt. Hierzu zählt neben der Härte die Bewertung der Bruchzähigkeit mit der Palmqvist-Methode. Ebenfalls wird die Rissausbreitung in WC-Co-Hartmetallen bei Raumtemperatur behandelt (2.1.3). Anschließend folgt ein Überblick über die konventionellen Formgebungsverfahren (2.2.1) und die bereits veröffentlichten additiven Fertigungssysteme (2.2.2) zur Herstellung von WC-Co-Hartmetallbauteilen. Als neues additives Fertigungssystem für WC-Co-Hartmetalle wird die badbasierte Photopolymerisation (2.2.3) vorgestellt. Des Weiteren folgen wichtige Eigenschaften der für die badbasierte Photopolymerisation benötigten photosensitiven Schlicker. Hierbei werden Kenntnisse zu den Harzkomponenten (2.3.1) und dem veränderten Polymerisationsverhalten in Anwesenheit von metallischen und keramischen Partikeln im photosensitiven Harz (2.3.2) behandelt. Folgend werden die rheologischen Anforderungen (2.3.3) an die Verarbeitbarkeit der photosensitiven Schlicker und das Stabilisieren gegenüber einer Entmischung mittels Rheologieadditiven beschrieben. Abschließend wird der Kenntnisstand zur thermischen Nachbehandlung von quervernetzten Acrylatharz-gebundenen Grünkörpern aufgeführt. Hierzu zählt das thermische Entbindern (2.4.1), das Flüssigphasensintern (2.4.2) und das Nachverdichten durch Gasdrucksintern (Sinter-HIP) (2.4.3) von WC-Co-Hartmetallen.

2.1 WC-Co-Hartmetalle

Hartmetalle und Cermets gehören zu den am weitesten verbreiteten Produkten der Pulvermetallurgie weltweit. Nach aktuellem Stand der Technik enthalten > 80 % aller Hartmetallsorten aufgrund seiner herausragenden Werkstoffeigenschaften hexagonal dichtest gepacktes (hdp) Wolframkarbid (WC) als Hartstoffphase [42]. In > 90 % aller Hartmetalle, in welchen WC als Hartstoffphase eingesetzt wird, wird Kobalt (Co) im Mengenbereich von 3 – 30 Gew.-% als Bindermetall verwendet [43]. Kobalt wird aufgrund der sehr guten Benetzung der WC-Körner durch den geringen Kontaktwinkel von nahezu 0° [44, 45] und der hohen Löslichkeit von etwa 22 % Wolfram und Kohlenstoff in Kobalt bei typischer Sintertertemperatur verwendet [46]. Dies begünstigt die Auflösungs- und Ausscheidungskinetik, welche für die vollständige Verdichtung während des Flüssigphasensinterns erforderlich ist [47]. Reines Kobalt liegt bis zum Erreichen von 417°C im hexagonal dichtest gepackten (hdp) Kristallgitter vor und wandelt anschließend in das kubisch flächenzentrierte (kfz) Kristallgitter um [42, 48]. Bei WC-Co-Hartmetallen bleibt das kfz-Kristallgitter der Co-Binderphase auch bei Raumtemperatur erhalten. Gründe hierfür sind das stabilisierend wirkende gelöste Wolfram in der Co-Binderphase [48–51] sowie Eigenspannungen aufgrund der hohen Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten der WC- und der Co-Phase [42, 46, 47, 51, 52]. Die Co-Binderphase im kfz-Kristallgitter mit zwölf unabhängigen Gleitsystemen verleiht dem Hartmetall ein hohes plastisches Verformungsvermögen [47].

2.1.1 Mikrostruktureller Aufbau

Die Mikrostruktur gesinterter WC-Co-Hartmetalle wird durch den Volumenanteil der Karbidphase V_V , die Kontiguität der Karbidkristalle G (Flächenanteil der Karbid-Karbid-Kontakte an der Gesamtoberfläche der Karbidkristalle), den mittleren linearen Abstand der Karbidkristalle d_a und den mittleren linearen Abstand der Bindephase λ sowie durch die Form der Karbidkristalle beschrieben [48, 53–61]. V_V , G , d_a , λ sind nach Gleichung 2-1 miteinander verknüpft und können nicht unabhängig voneinander variiert werden [61].

$$\frac{\lambda}{d_a} = \frac{1 - V_V}{V_V \cdot (1 - G)} \quad 2-1$$

Die Kontiguität G der Karbidkristalle wird vorrangig vom Volumenanteil der Karbidphase V_V bestimmt [48, 62–66]. In der Mikrostruktur tritt WC in Form von facettierten prismatischen Körnern auf, welche homogen in der metallischen Co-Binderphase eingebettet vorliegen. Abbildung 2 stellt die Mikrostruktur eines gepressten und bei 1.450 °C für 1 h gesinterten Hartmetallbauteils dar [44]. Deutlich zu erkennen sind die prismatischen WC-Körner, welche homogen in der Co-Binderphase vorliegen.

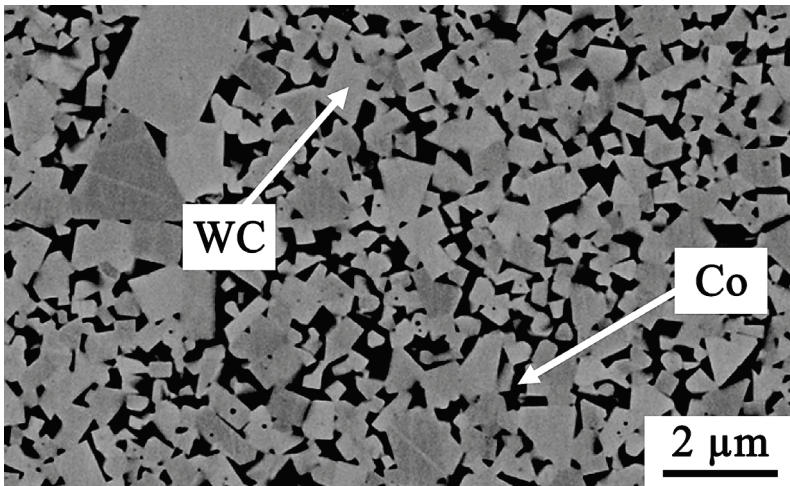


Abbildung 2: Zweiphasige WC-Co-Mikrostruktur, flüssigphasengesintert bei 1.450 °C für 1 h (WC: hell, Co: dunkel); Darstellung von [44] mit Genehmigung durch Elsevier; Markierungen der WC- und Co-Phase ergänzt.

Bei einem Defizit oder einem Überschuss an Kohlenstoff wird der Verbundwerkstoff dreiphasig [67]. Das berechnete ternäre Phasendiagramm des W-Co-C-Systems bei 1.350 °C ist in Abbildung 3 dargestellt und zeigt den nur eng vorliegenden Zweiphasenbereich von WC und Co, welcher von Dreiphasenbereichen umgeben ist [68, 69]. Die Kohlenstoffbilanz während des Sinterprozesses bestimmt die Ausbildung der Mikrostruktur. Tritt während des

Flüssigphasensinterns eine Entkohlung auf, so wird eine unterstöchiometrische W-Co-Karbidphase, die sogenannte η -Phase, ausgebildet [70]. Die am häufigsten auftretende η -Phase in der M_6C -Karbidform kann im Bereich von $Co_{3,2}W_{2,8}C$ bis Co_2W_4C variieren [71]. Die η -Phase ist sehr spröde und daher für die Herstellung von Werkzeugen nachteilig [72, 73].

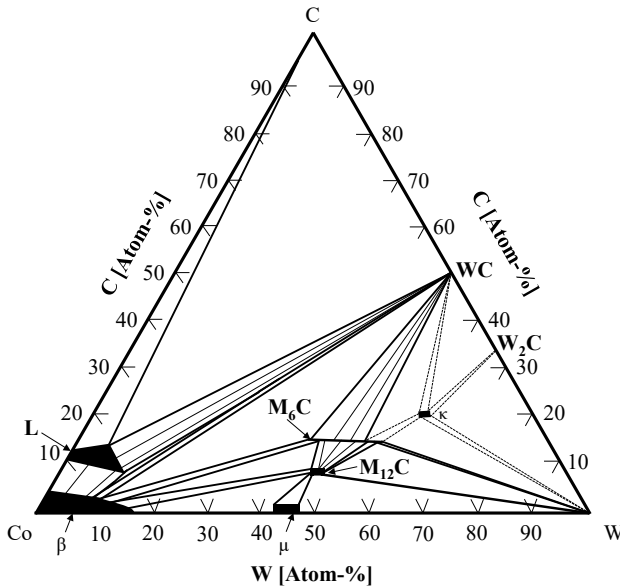


Abbildung 3: Isothermer Schnitt des ternären W-C-Co-Phasendiagramms bei 1.350 °C; Darstellung nach [69].

Ist demgegenüber der C-Gehalt zu hoch, liegt in der Mikrostruktur freier Graphit vor, welcher ebenfalls die erreichbaren mechanischen Werkstoffeigenschaften reduziert. Abbildung 4 stellt den engen Kohlenstoffbereich für das Hartmetallsystem WC-10Co (Gew.-%) in Abhängigkeit von der Temperatur dar [42]. Der stöchiometrische Kohlenstoffgehalt des Materialsystems entspricht 5,52 Gew.-%. Der WC-Co-Zweiphasenbereich ist von 5,40 Gew.-% bis 5,54 Gew.-% Kohlenstoff eng begrenzt. Auch innerhalb des Zweiphasenbereichs ist die Menge an gelöstem Wolfram in der Binderphase nach der Wärmebehandlung vor allem vom Kohlenstoffgehalt abhängig.

Höhere Wolframgehalte werden bei niedrigen Kohlenstoffgehalten in der Binderphase beobachtet [42]. Die Kohlenstoffbilanz wird durch die Menge an zugesetztem Kohlenstoff im System, den im WC-Pulver vorliegenden Sauerstoffgehalt sowie die Wärmebehandlungsparameter (Temperatur, Atmosphäre, Haltezeiten) bestimmt [70].

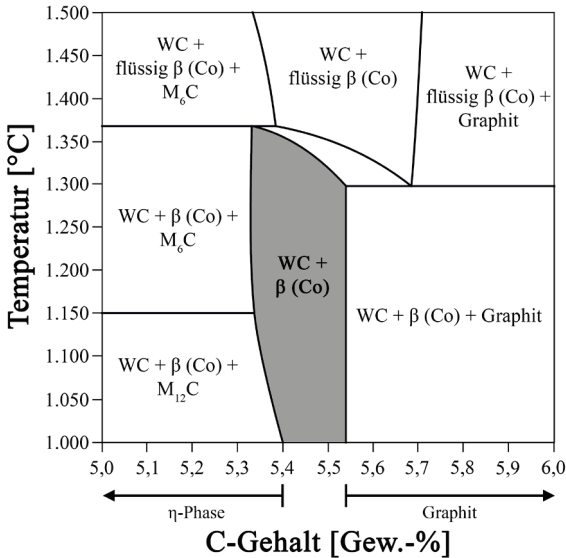


Abbildung 4: WC-10Co-(Gew.-%)-Temperatur-Konzentrationschnitt mit eng vorliegendem WC-Co-Zweiphasenbereich; berechnet mit Thermo-Calc (Thermo-Calc Software AB, Schweden); Darstellung nach [42]; mit Phasenbezeichnungen nach [70] ergänzt.

Das Ausmaß des Kohlenstoffmangels im System zeigt während des Flüssigphasensinterns einen Einfluss auf die Menge und Form der ausgebildeten η -Phase. Abbildung 5 stellt die Ausbildung der η -Phase (dunkel) in Abhängigkeit vom C-Gehalt dar [74]. Bei sehr geringem Kohlenstoffmangel wird die η -Phase während des Abkühlens vollständig aufgelöst. Liegt ein geringer Kohlenstoffmangel vor, wird die η -Phase beim Abkühlen ausgebildet ($WC + \text{flüssig } \beta \text{ (Co)} \rightarrow WC + \eta\text{-Phase} + \text{flüssig } \beta \text{ (Co)}$) und kann bei weiterer Abkühlung in den Solidusbereich durch eine peritektische Reaktion

(flüssig β (Co) + η -Phase + WC \rightarrow WC + β (Co)) aufgelöst werden [70, 75]. Auch wenn die Auflösung der η -Phase thermodynamisch möglich ist, findet diese nur sehr langsam statt. So kann die η -Phase auch bei geringem Kohlenstoffmangel nach dem Abkühlen in der Mikrostruktur vorliegen. Bei höheren Kohlenstoffdefiziten wird die η -Phase bereits während des Flüssigphasensinterns ausgebildet und bleibt auch nach dem Abkühlen erhalten. Mit zunehmendem Kohlenstoffmangel nimmt der Volumenanteil an η -Phase bei kleiner werdender Korngröße zu [70, 76].

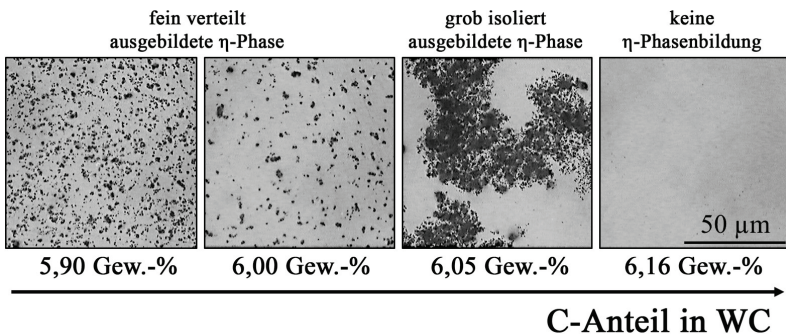


Abbildung 5: η -Phasenbildung in Abhängigkeit vom C-Gehalt, dargestellt an einer WC-4,5Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur; modifizierte Darstellung nach [74] (Creative Commons [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Besonders die Ausbildung der grob isoliert vorliegenden η -Phase führt zu einer starken Reduktion der Bruchzähigkeit [70]. Der bei zu hohen C-Gehalten auftretende freie Graphit in der Mikrostruktur, welcher ebenfalls die mechanischen Werkstoffeigenschaften limitiert, ist in Abbildung 6 gezeigt [42].



Abbildung 6: Bildung von freiem Graphit bei C-Überschuss, dargestellt an einer WC-10Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur; zugeschnittene Darstellung von [42]; Markierung des freien Graphits ergänzt.

Der Kohlenstoffgehalt muss während der Wärmebehandlung in engen Grenzen gehalten werden, in welchen weder die η -Phase noch freier Graphit ausgebildet wird, um die maximal möglichen mechanischen Werkstoffeigenschaften des jeweiligen WC-Co-Systems zu erreichen [42].

2.1.2 WC-Kornwachstum

Die treibende Kraft für das Kornwachstum während des Sinterns ist die Minimierung der Grenzflächenenergie. Diese ist proportional zur spezifischen Korngrenzfläche [77]. Bei der Vergrößerung der WC-Körner wird zwischen den vier Wachstumsmodi kontinuierliches Kornwachstum (CGG), diskontinuierliches Kornwachstum (DGG), Koaleszenz und dem schichtweisen Kornwachstum unterschieden [78–81].

2.1.2.1 Kontinuierliches Kornwachstum (CGG)

Das kontinuierliche Kornwachstum (CGG) wird als Ostwald-Reifung bezeichnet und ist durch die Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie) beschrieben [82, 83]. Körner, die kleiner als die durchschnittliche Korngröße sind, lösen sich aufgrund ihres höheren Auflösungspotenzials gemäß der Gibbs-Thompson-Beziehung auf, und diffundieren in Form von W-Atomen und C-Atomen durch die Co-Binderphase und lagern sich auf energetisch stabilere, größere WC-Körner um [79–81, 83, 84]. Abbildung 7 stellt das WC-Kornwachstum eines WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetalls nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 600 s (a), für 1 h (b) und für 8 h (c) im Vergleich dar [85]. Deutlich zu erkennen ist die Vergrößerung der WC-Körner mit zunehmender Dauer des Flüssigphasensinterns.

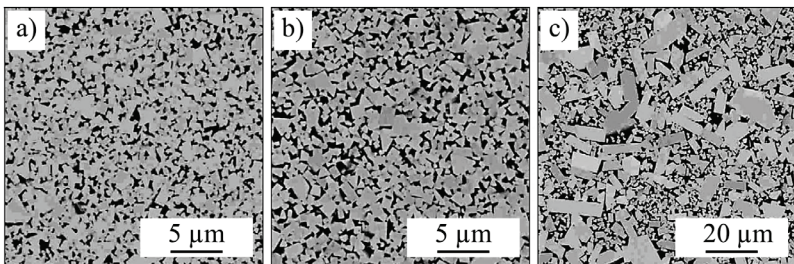


Abbildung 7: Kontinuierliches WC-Kornwachstum (CGG) eines bei 1.450 °C gesinterten WC-12Co-(Gew.-%)-Verbundwerkstoffs; Mikrostruktur nach einer Sinterdauer von 600 s (a), von 1 h (b) und von 8 h (c); Darstellung von [85] mit Genehmigung durch Elsevier.

2.1.2.2 Diskontinuierliches Kornwachstum

Das diskontinuierliche Kornwachstum (DGG), auch als abnormales oder übertriebenes Kornwachstum bezeichnet, beschreibt einzelne oder nestartige Ansammlungen von Körnern, die deutlich größer als die durchschnittliche Korngröße sind [81, 86–89]. Es wird zwischen isotrop und anisotrop gewachsenen Körnern unterschieden (Abbildung 8). In beiden Fällen treten lokal große WC-Körner in der Mikrostruktur auf und führen zu einer bimodalen Korngrößenverteilung. Abnormal große isotrop gewachsene WC-Körner (a) werden auf bereits vorhandene grobe WC-Körner im Ausgangspulver zurückgeführt [90]. Anisotrop gewachsene Körner (b) sind eine Folge von defektunterstütztem Kornwachstum (Schraubenversetzungen, Kantenversetzungen und Zwillingsgrenzen) und haben plattenartige Formen mit hohem Aspektverhältnis [81].

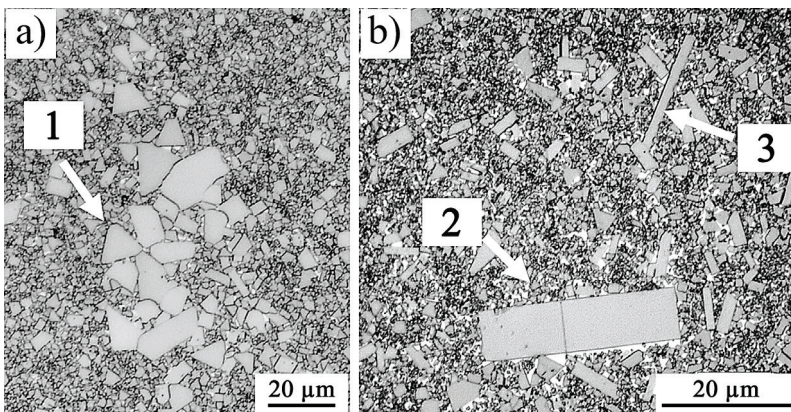


Abbildung 8: Diskontinuierliches WC-Kornwachstum (DGG), dargestellt an einer WC-6Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur; a) Isotropes DGG durch eine grobkörnige Verunreinigung (1); b) Anisotropes DGG mit einem Aspektverhältnis von 4 (2) bzw. 10 (3); Darstellung von [81] mit Genehmigung durch Elsevier.

Sommer et al. haben die Bildung sehr großer Körner während des Sinterns untersucht, dabei plattenförmige WC-Körner mit bis zu 7 µm Länge bereits vor der Bildung einer flüssigen Phase beobachtet und ein defektunterstütztes Wachstum angenommen [91]. DGG kann auch durch physikalische oder

chemische Unregelmäßigkeiten im Grünkörper ausgelöst werden. Zu den physikalischen Unregelmäßigkeiten zählen Agglomerate von WC-Körnern und Verunreinigungen, die von der Pulverherstellung stammen können [92]. Ein lokaler Überschuss an Kohlenstoff beschleunigt das Kornwachstum der umliegenden Körner und führt zur Bildung isotrop gewachsener WC-Körner [93].

2.1.2.3 Koaleszenz von Körnern

Der Begriff Koaleszenz beschreibt das Zusammenwachsen von Körnern durch Wanderung oder durch sofortige Auflösung gemeinsamer Korngrenzen [81]. Abbildung 9 zeigt das Zusammenwachsen von WC-Körnern an der Mikrostruktur einer bei 1.400 °C gesinterten WC-10Co-(Gew.-%)-Probe [81, 92].

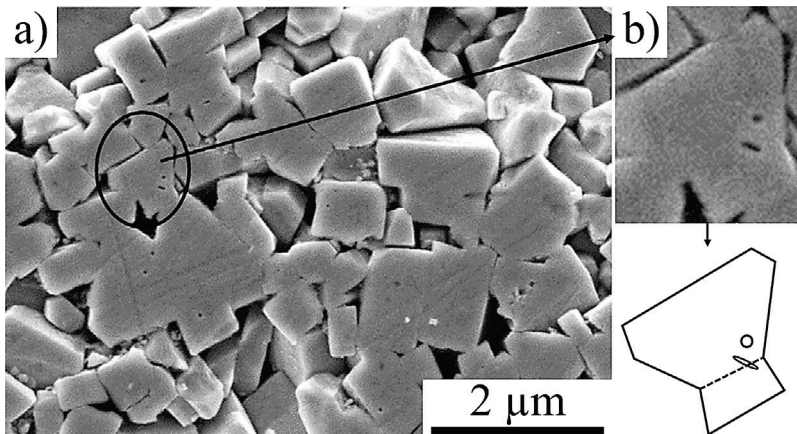


Abbildung 9: WC-Kornwachstum durch Koaleszenz, dargestellt an einer WC-10Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gesintert bei 1.400 °C; a) REM-Übersichtsaufnahme; b) REM-Detailaufnahme der Auflösung einer Korngrenze; Darstellung von [81, 92] mit Genehmigung durch Elsevier.

Damit die Körner zusammenwachsen können, müssen die Kristallgitter benachbarter Körner zusammenfallen. Dies kann durch leichte Drehungen der Körner [94] oder durch Verschiebung der Korngrenze der benachbarten Körner erreicht werden. Da für die Koaleszenz keine langen Diffusionsdistanzen erforderlich sind, wird dieser Mechanismus in zahlreichen Veröffentlichungen zur Erklärung des Phänomens des schnellen

Kornwachstums von ultrafeinen und nanokristallinen WC-Körnern herangezogen [78, 80, 92, 95–98].

2.1.2.4 Schichtweises Kornwachstum

Zhong und Shaw zeigen, dass WC-Körner bei Sintertemperaturen ab 1.300 °C eine stufenförmige Morphologie entwickeln können, und bringen diese Beobachtung mit einem zweidimensionalen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus in Verbindung. Abbildung 10 stellt das schichtweise Kornwachstum von WC-5,75Co-(Gew.-%)-Partikeln nach Erhitzen auf 1.400 °C für 2 h dar [78, 81].

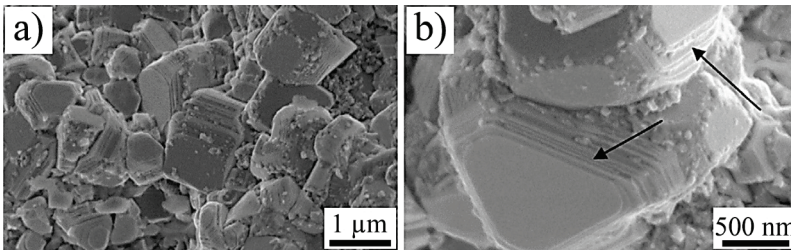


Abbildung 10: Schichtweises WC-Kornwachstum, dargestellt an einem WC-5,75Co-(Gew.-%)-Pulver nach Erhitzen auf 1.400 °C für 2 h; a) REM-Übersichtsaufnahme; b) REM-Detailaufnahme; Darstellung von [78, 81] mit Genehmigung durch Elsevier.

Ähnliche Vorgänge werden von Froschauer et al. beobachtet, allerdings wird kein direkter Zusammenhang mit einem neuen Wachstumsmechanismus hergestellt [99]. Die 2D-Keimbildung auf einer atomar flachen Oberfläche erfordert das Überwinden einer erhebliche Energiebarriere. Bei unter-eutektischen Temperaturen kann nur eine geringe Anzahl von Körnern die kritischen Bedingungen zur Bildung von Keimen erfüllen, die das DGG auslösen können. Je nach Temperatur und Übersättigung der flüssigen Co-Phase durch Wolfram und Kohlenstoff wird entweder ein schichtweises oder mehrschichtiges Wachstum beobachtet [100].

2.1.3 Mechanische und physikalische Eigenschaften

Wolframkarbid (WC) weist neben einem hohen Elastizitätsmodul von ~ 700 GPa [101] eine Bruchzähigkeit von $6 - 7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [102] sowie eine hohe Härte von $2.400 - 2.800$ HV [102] auf. Es übertrifft den Härtebereich vieler gängiger keramischer Werkstoffe, wie Siliziumkarbid (SiC), Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Während eine Vielzahl an Keramiken Wärmeisolatoren sind, weist WC eine hohe Wärmeleitfähigkeit von $1,2 \text{ Jcm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ [102] auf. Zudem ist der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient von WC mit $\sim 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nur halb so groß wie der von anderen Übergangsmetall-Karbidern [101]. Der sehr hohe Elastizitätsmodul von WC, der nur von Diamant und W_2B_5 übertroffen wird, und die überlegenen thermischen Eigenschaften grenzen WC von vielen technischen Keramiken ab. So kann WC in Anwendungsfeldern eingesetzt werden, bei denen neben einer hohen Härte und einem hohen Elastizitätsmodul auch ein guter Wärmefluss und eine geringe Wärmeausdehnung erforderlich ist [102, 103].

Durch die Kombination mit einem metallischen Bindersystem, vorzugsweise Kobalt, wird dem Materialsystem eine verbesserte Bruchzähigkeit verliehen. Durch verschiedene Mengenverhältnisse kann das Materialsystem innerhalb einer außergewöhnlichen Bandbreite an mechanischen Eigenschaften eingestellt werden [104]. Der Anteil an Co-Binderphase bestimmt neben der WC-Korngröße die freie Weglänge im Binder und somit die ausgebildeten mechanischen Werkstoffeigenschaften. Härte und Verschleißbeständigkeit nehmen bei konstanter WC-Korngröße mit zunehmender freier Weglänge im Binder ab, während die Biegebruchfestigkeit ein Maximum bei einer bestimmten Weglänge des Binders erreicht [105].

Bei Hartmetallen wird die WC-Korngröße in Klassen von Nano bis Extra Grob eingeteilt (Tabelle 1) [106]. Je geringer die WC-Korngröße gewählt wird, desto höher ist die erreichbare Härte des WC-Co-Verbundwerkstoffs [104]. Das Einstellen der mechanischen Werkstoffeigenschaften durch die gewählte WC-Korngröße und den Co-Binderanteil ermöglicht das Verwenden von Hartmetallen in vielen Anwendungsfeldern [70].

Tabelle 1: Einteilung der WC-Korngrößenklassen nach [106].

WC-Korngröße [μm]	Bezeichnung
< 0,2	Nano
0,2 – 0,5	Ultrafein
0,5 – 0,8	Feinst (Submikron)
0,8 – 1,3	Fein
1,3 – 2,5	Medium
2,5 – 6,0	Grob
> 6,0	Extra Grob

Die Härte und Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Co-Binderanteil sind für die verschiedenen WC-Korngrößenklassen in Abbildung 11 dargestellt.

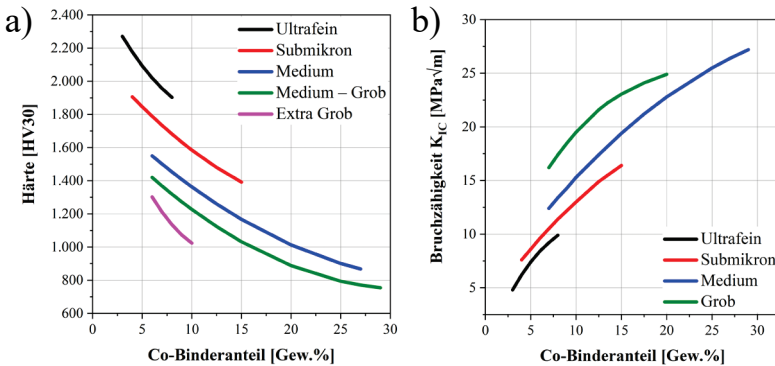


Abbildung 11: WC-Co-Hartmetalleigenschaften in Abhängigkeit vom Co-Binderanteil für verschiedene WC-Korngrößenklassen; a) Härte; b) Bruchzähigkeit; Darstellung nach [107].

Für die Zerspanung von Metallen wird für WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallwerkzeuge eine WC-Korngröße von $\leq 2,2 \mu\text{m}$ vorgeschlagen [70].

Lee und Gurland haben ein Modell (2-2) zur Beschreibung der Härte für verschiedenste WC-Co-Hartmetallsysteme auf Basis der Berechnung der Fließspannungen von Hartstoffphase und Binderphase entwickelt [61, 64, 108]. Zur Berechnung der Härte erweitert das Modell die Hall-Petch-Beziehung für einphasige polykristalline Werkstoffe [109, 110] auf zweiphasige Hartmetalle. Das LG-Modell bewertet die Härte von WC und Co unabhängig voneinander mit Beitragsfaktoren des Volumenanteils für die Karbidphase ($V_V \cdot G$) und des Volumenanteils ($1 - V_V \cdot G$) für die Binderphase. G beschreibt die Kontiguität der Karbidkristalle [61, 64, 108].

$$H^{LG} = \left(H_{WC}^0 + \frac{H_{WC}^{HP}}{\sqrt{d_{WC}}} \right) \cdot V_V \cdot G + \left(H_{Binder}^0 + \frac{H_{Binder}^{HP}}{\sqrt{\lambda}} \right) \cdot (1 - V_V \cdot G) \quad 2-2$$

H_{WC}^0 und H_{Binder}^0 beschreiben die Einzelhärten, während H_{WC}^{HP} und H_{Binder}^{HP} experimentell bestimmte Hall-Petch-Faktoren für die WC-Hartstoffphase und die Co-Binderphase darstellen [61, 64, 108]. Eine Vielzahl an literaturbekannten Härtemodellen basiert auf dem LG-Modell. Kresse et al. entwickelten ein Härtemodell (2-3), welches im industriell relevanten Härtebereich (700 – 2.300 HV10) gut mit den experimentellen Messwerten übereinstimmt [111].

$$H^{Kresse \text{ et al.}} = \frac{0,5}{\varphi_{Co} + 0,331} \left(729 + \frac{718}{\sqrt{\bar{x}_{Feret_{max}} + 0,13}} \right) \quad 2-3$$

Es wird davon ausgegangen, dass die Härte der WC-Co-Hartmetalle hauptsächlich durch die Karbidphase bestimmt wird. Der Beitrag der Karbidphase zur Gesamthärte des Hartmetalls wird durch den Einfluss der weichen Co-Phase verringert, welcher durch den Co-Volumenanteil φ_{Co} im Modell repräsentiert wird. Für die Karbid-Korngröße wird dem Modell der arithmetische Mittelwert \bar{x} des maximalen Feret-Durchmessers ($Feret_{max}$) vorgegeben [111].

Die Bruchzähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Werkstoffs, einer Rissausbreitung zu widerstehen [112], und kann für WC-Co-Hartmetalle mit dem Exner-Risswiderstand nach der Palmqvist-Methode [113–115] bestimmt werden. Der Exner-Risswiderstand beschreibt die erforderliche Spannungsbedingung für das Stoppen des Wachstums eines unterkritischen Risses an der Oberfläche einer Probe [112]. Hierzu wird die Gesamtlänge $\sum L$ der Diagonalrisse, welche von den Ecken eines Vickers-Eindrucks auf der Oberfläche der Probe ausgehen, verwendet (Abbildung 12) [112, 116].

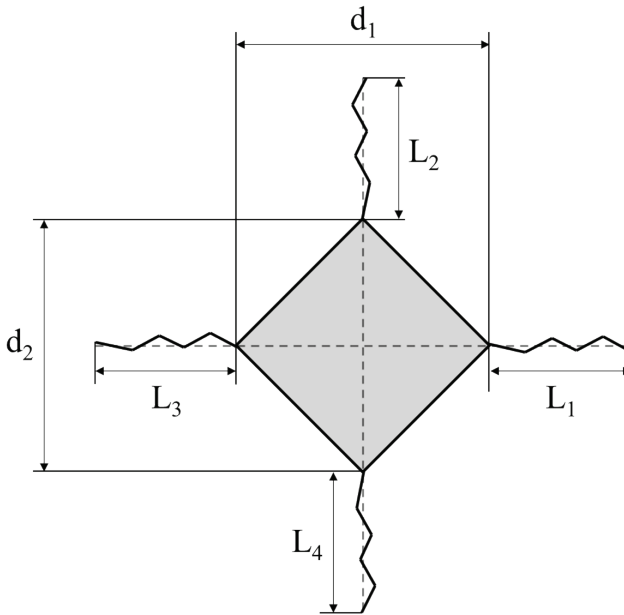


Abbildung 12: Bewertung der Palmqvist-Bruchzähigkeit an einem Vickers-Härteeindruck, d_1 und d_2 : Diagonalen des Vickers-Härteeindrucks; $\sum L = L_1 + L_2 + L_3 + L_4$: Summe der ausgebildeten Risslängen auf der Oberfläche des Prüfkörpers; Darstellung nach [112, 116].

Damit ein Riss auf der Oberfläche einer Probe entsteht, muss die Last auf den Eindringkörper einen kritischen Wert überschreiten. Daher beginnen die Lasten für den Palmqvist-Test an WC-Co-Hartmetallen bei 5 kg, wobei höhere Werte besser sind [117–122]. Da die Gesamtlänge der Risse $\sum L$ im Palmqvist-

Test linear mit der Last P ansteigt und der lineare Zusammenhang für einen weiten Bereich von Lasten konstant ist, kann der Risswiderstand W (Formel 2-4 [116]) als spezifische Materialeigenschaft zur Charakterisierung der Bruchzähigkeit verwendet werden [56, 112, 113, 122, 123].

$$W = \frac{P}{\sum L} \quad 2-4$$

Während des Palmqvist-Tests wird kein kritischer Spannungszustand und somit keine Rissausbreitung durch die gesamte Probe beobachtet. Da der kritische Spannungszustand den Widerstand gegen eine Rissausbreitung beschreibt, kann die Palmqvist-Bruchzähigkeit W_K in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ mit mathematischen Modellen ermittelt werden [112]. Für WC-Co-Hartmetalle kann zur Berechnung der Palmqvist-Bruchzähigkeit das Modell von Shetty et al. (Formel 2-5) verwendet werden [120].

$$K_{IC} \approx W_K = A \sqrt{H} \sqrt{\frac{P}{\sum L}} \quad 2-5$$

H beschreibt die Härte in N/mm^2 , P die aufgebrachte Kraft in N und $\sum L$ die Summe der Längen der ausgebildeten Risse in mm . A ist eine Konstante ($A = 0,0028$) [116]. Für WC-Co-Hartmetalle besteht eine gute Korrelation zwischen K_{IC} und W_K [120].

Bei WC-Co-Hartmetallen wird bei Raumtemperatur auf der Mikroebene ein spröder Spaltbruch der WC-Hartstoffphase und ein duktiler Bruch der Co-Binderphase beobachtet [56, 112, 124–127]. Als Mechanismen für die plastische Verformung von WC-Co-Hartmetallen zählen die Bildung von Gleitbändern über Versetzungsbewegungen und Stapelfehlervereinigungen im WC, WC/WC-Korngrenzgleiten, die plastische Deformation der Co-Binderphase sowie die Mikrorissbildung [128, 129]. Das duktile Verhalten der Co-Binderphase kann auf die zwölf unabhängigen Gleitsysteme der Co-Phase in der kubisch flächenzentrierten (kfz) Gitterstruktur zurückgeführt werden [47].

Rissstartpunkte können neben Oberflächenfehlern auch Defekte und Inhomogenitäten sein [130]. Bei WC-Co-Hartmetallen sind das vorzugsweise Poren,

Mikrorisse, Co-Agglomerate, binderlose WC-Agglomerate oder größere WC-Körner [51, 112]. An solchen Defekten liegen Spannungskonzentrationen vor, die beim Überschreiten eines kritischen Wertes einen Riss initiieren können [51]. Zudem kann die Verformung der Co-Phase zur lokalen Umwandlung in die hexagonal dichtest gepackte (hdp) Gitterstruktur führen. Die dabei auftretende Volumenänderung führt zu Zugspannungen, welche auch zur Rissbildung führen kann [51].

Abbildung 13 zeigt die vier möglichen Rissverläufe für WC-Co-Hartmetalle. Diese umfassen den transkristallinen Bruch durch die Karbidkristalle (C), den interkristallinen Bruch der Karbidphase entlang der Karbid-Karbid-Grenzen (C/C), den Bruch entlang oder in der Nähe der Binder-Karbid-Grenzflächen (B/C) sowie den duktilen Bruch durch die Binderphase (B) [117, 131–134].

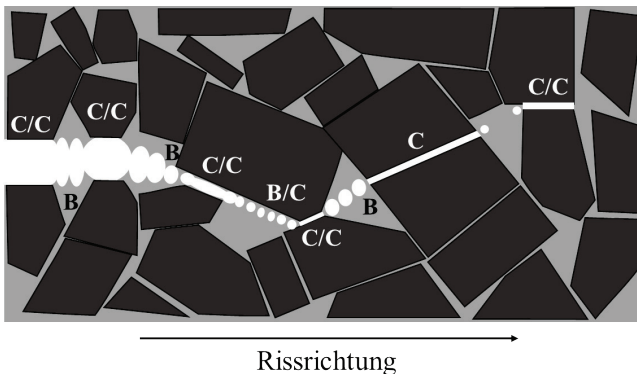


Abbildung 13: Schematischer Bruchverlauf in einem gesinterten WC-Co-Hartmetall; Darstellung nach [112].

Die Rissausbreitung in Hartmetallen erfolgt in zwei aufeinanderfolgenden Schritten, welche mehrfach wiederholt werden. Während der ersten Stufe der Rissausbreitung erfährt die spröde Karbidphase eine interkristalline C/C- und eine transkristalline C-Vorrissbildung vor der Hauptrisspitze ohne nennenswerte Verformung der Binderphase [56, 112, 124, 127, 135–139]. Der erste Schritt besteht aus Teilschritten, bei welchen die schwächsten Karbidbereiche brechen, gefolgt von einer Umverteilung der Spannung auf weitere Karbidbereiche, welche die schwächsten Bereiche umgeben. Die Rissausbreitung

führt zu einem dynamischen Spannungsfeld, das vor der Rissspitze konzentriert vorliegt. Im zweiten Schritt verbindet der Bruch durch die duktile Binderphase B oder entlang der Binder-Karbid-Grenzflächen B/C die gebrochenen Karbidbereiche durch Bildung, Wachstum und Zusammenwachsen von Poren im Co-Binder, die zu vor ihrem Versagen stark gedehnten Binderbändern führen und den Riss öffnen [56, 112, 124, 127, 135–139]. Die Rissöffnung durch die duktile Binderphase verlagert die Spannungskonzentration weiter in das Material hinein, was zur Wiederholung der spröden Vorrissbildung der Karbidphase vor der Rissspitze und zur Fortsetzung des Rissausbreitung bis zum vollständigen Versagen der Probe führt [112].

Besonders die Bruchfestigkeit reagiert sehr empfindlich auf vorhandene Defekte, wie Poren, Einschlüsse, freier Kohlenstoff, η -Phase, Karbid-Agglomerate, Co-Binderseen und starkem WC-Kornwachstum, welche nahe der Probenoberfläche vorliegen [56, 112, 117, 119, 140–149]. Besonders Poren führen immer zu einer Verringerung der Festigkeits- und Bruchzähigkeitseigenschaften, da an ihnen Risse initiiert werden können, eine Abstumpfung der Rissspitze jedoch nicht möglich ist [51, 150].

2.2 Verfahren zur Herstellung von Hartmetallbauteilen

2.2.1 Konventionelle Formgebungsverfahren

2.2.1.1 Pressen und Sintern

Zum Pressen von Hartmetall-Grünkörpern werden hydraulische und mechanische Pressen eingesetzt, mit welchen eine Pressdichte von bis zu 60 % der theoretischen Materialdichte erreicht werden kann. Dies wird durch ein konstantes Füllgewicht an WC-Co-Pulver in der Matrize und das Pressen auf ein konstantes Volumen sichergestellt [105]. Bei Hartmetall-Presskörpern mit einer Pressdichte $< 60\%$ ist von einer starken Schwindung während der thermischen Nachbehandlung auszugehen, sodass eine Maßgenauigkeit der Bauteile nicht gewährleistet werden kann und ein hoher Nacharbeitsaufwand nötig wird [151]. Für das Kompaktieren können eine einfach- oder eine doppeltwirkende Presse verwendet werden. Doppeltwirkende Pressen haben gegenüber einfachwirkenden Pressen den Vorteil, dass eine gleichmäßigere Dichteverteilung und damit eine homogenere Schwindung während der thermischen Nachbehandlung sichergestellt werden kann [105]. Wendschneidplatten werden unter Berücksichtigung einer linearen Schwindung von 15 – 20 % während der weiteren Verarbeitung mit einem Druck von 100 – 300 MPa und einem Hub von 20 – 60 Teile/Minute hergestellt [152]. Bei zu hohem Verdichtungsdruck kommt es zu einer ungleichmäßigen Dichteverteilung im Grünkörper, welche nach der Druckentlastung zu Rissen führen kann. Des Weiteren kann zur Fertigung von Hartmetallbauteilen auch das kaltisostatische Pressen (CIP) angewendet werden. Da hier der Druck gleichmäßig aus allen Raumrichtungen aufgebracht wird, sind die Dichteverteilung und somit auch die Werkstoffeigenschaften im gesamten Presskörper gleichmäßiger als bei in starren Formen gepressten Bauteilen. Die Presskörper erreichen beim Flüssigphasensintern nahezu ihre vollständige Verdichtung [105]. Die Mikrostruktur weist im Anschluss an das Flüssigphasensintern eine homogene Verteilung der WC-Körner in der Co-Bindermatrix auf (Abbildung 2). Bauteile, welche mit Pressen und Sintern hergestellt werden,

erreichen die dem Stand der Technik entsprechenden maximal erreichbaren mechanischen Werkstoffeigenschaften und dienen in dieser Arbeit als Referenz.

2.2.1.2 Metallpulverspritzguss (Metal Injection Molding)

Beim Metallpulverspritzguss (Metal Injection Molding, MIM) wird zunächst mithilfe von Knetern ein homogener Feedstock aus einem thermoplastischen Bindersystem und metallischen oder keramischen Partikeln hergestellt. Das Bindersystem ist die Schlüsselkomponente beim MIM, da dieses das Metallpulver in Form hält und dem Feedstock die für die Formgebung notwendige Fließfähigkeit und Verformbarkeit verleiht [153–155]. Der Feedstock wird anschließend in einer vorgeheizten Spritzgussmaschine von einer rotierenden Schnecke befördert und in das Werkzeug gespritzt. Die Werkzeuge werden so gestaltet, dass nach schnellem Abkühlen des Feedstocks auch komplexe Geometrien entformt werden können. Vor dem Flüssigphasensintern der Formkörper muss der organische Binderanteil von 40 – 60 Vol.-% zur Herstellung von defektfreien Bauteilen vorsichtig ausgetrieben werden. Durch den hohen Volumenanteil des Binders tritt während des Entbinderns eine starke Schwindung der Bauteile ein. MIM ist im Vergleich zum Pressen und Sintern deutlich teurer und eignet sich wirtschaftlich somit nur zur Großserienherstellung komplexer Formteile und zur Verarbeitung schwer pressbarer Pulversorten [152]. Das Verfahren wird meist für Kleinteile mit geringer Wanddicke verwendet [156]. Auch hier liegen die WC-Partikel homogen in der Co-Bindermatrix vor. Es werden mechanische Werkstoffeigenschaften erreicht, die mit denen gepresster und gesinterter Hartmetalle vergleichbar sind [157].

2.2.1.3 Weitere Formgebungsverfahren

Als weitere Formgebungsverfahren für Hartmetalle und Cermets sind das Warmstrangpressen, das Walz-Kompaktieren sowie das Schlickergießen bekannt [158]. Thermische Spritzverfahren werden zum Aufbringen von Hartmetallschutzschichten verwendet [159].

Das Warmstrangpressen wird für die Herstellung einfacher zylindrischer, prismatischer oder rohrförmiger Geometrien mit hohem Verhältnis von Länge zu Querschnitt eingesetzt [160]. Je nach chemischer Zusammensetzung des zugesetzten Weichmachers ist für die Extrusion eine Temperatur von 160 – 175 °C erforderlich [158].

Beim Schlickergießen wird ein wässriger Hartmetall-Schlicker in eine poröse Kunststoffform gegossen. Die Flüssigkeit wird von der Form aufgesaugt und das Pulver lagert sich an der Formwand ab. Bei Hohlkörpern muss überschüssiger Schlicker nach der Ablagerung der erforderlichen Wandstärke abgelassen werden. Für das Gießen muss der Schlicker eine geringe Viskosität aufweisen und während des Trocknens stabil bleiben, um Entmischungen zu vermeiden. Inhomogenitäten können beim Trocknen oder anschließenden Sintern zur Defekt- und Rissausbildung führen [158].

Beide Verfahren erfordern vor dem Flüssigphasensintern ein langsames thermisches Entbindern unter Vakuum, um Verformungen, Risse und Mikroporen zu vermeiden [158].

Beim Walz-Kompaktieren wird das Hartmetallpulver durch einen Trichter in einen Walzspalt gefüllt und tritt als kontinuierliches Bandmaterial oder Blech aus. Das hierfür verwendete lose Pulver muss frei fließen oder in den Spalt gedrückt werden können und über die gesamte Walzenbreite einen gleichmäßigen Pulverfluss für die Erzielung einer gleichmäßigen Dichte des walzgeformten Bandes ermöglichen. Eine Pulverwalzanlage für den kontinuierlichen Betrieb umfasst zudem Entbinder- und Sinteröfen, Nachwalzgerüste und ggf. weitere Wärmebehandlungsöfen sowie eine Aufwickelvorrichtung [158].

2.2.2 Veröffentlichte additive Fertigungssysteme

Additive Fertigungssysteme bieten aufgrund des schichtweisen Bauteilaufbaus die Möglichkeit, Hartmetallbauteile mit hoher geometrischer Komplexität endkonturnah zu fertigen. So können komplexe innenliegende Kühlstrukturen, welche besonders bei Schneidwerkzeugen von hoher Bedeutung sind, hergestellt werden. In einigen Publikationen wird bereits gezeigt, dass WC-Co-Bauteile mit additiven Fertigungssystemen porenfrei und mit akzeptablen mechanischen Eigenschaften hergestellt werden können. Für WC-Co-Hartmetallbauteile liegen für das pulverbettbasierte Schmelzen mit Laser [13, 15, 16, 18–23, 161–167] oder Elektronenstrahl [15, 26] den Freistrah-Bindemittelauftrag [15, 161, 168–176], den Freistrah-Materialauftrag [27, 28, 177] sowie die Materialextrusion [14, 15, 27, 161, 178–182] Untersuchungen vor. Das Freistrah-Bindemittelauftragsverfahren wird bereits für die industrielle Herstellung von WC-Co-Hartmetallkomponenten eingesetzt [183, 184]. Folgend wird der Stand der Technik zur additiven Fertigung von WC-Co-Hartmetallen behandelt.

2.2.2.1 Pulverbettbasiertes Schmelzen (Powder Bed Fusion)

Beim pulverbettbasierten Schmelzen (PBF) mit Laser wird das verwendete Pulver mit einem Raket Schicht für Schicht auf eine Bauplattform aufgetragen und lokal aufgeschmolzen [185]. Starke Absorptionseffekte im Zentrum des Laserstrahls führen bei WC-Co-Hartmetallen zur Überschreitung des Siedepunkts des Kobalts und somit zur Verdampfung [13, 15]. Ein reduziert vorliegender Co-Gehalt führt zur Abnahme der Zähigkeit und fördert die Bildung spröder ternärer Phasen, welche die Tendenz zur Rissbildung steigern [15, 17, 186, 187]. Aufgrund eines unterstöchiometrischen Kohlenstoffgehalts wird in einer Vielzahl an Publikationen vom Auftreten der spröden η -Phase berichtet [15, 18, 21]. Abbildung 14 zeigt eine mit PBF und Laser hergestellte WC-20Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur [16]. Der lokale Energieeintrag führt zur Bildung einer inhomogenen Mikrostruktur. Große WC-Körner entstehen entlang der Grenze des Schmelzbades [15, 188]. Aufgrund der Schicht-für-Schicht-Fertigung wird der obere Bereich jeder Schicht während der folgenden Belichtung erneut erwärmt. Dabei entsteht ein schichtweiser Aufbau, bei

welchem sich feinkörnige und grobkörnige Bereiche abwechseln [15, 16]. Aufgrund der lokalen Erwärmung entstehen zudem hohe Temperaturgradienten zwischen dem Schmelzbad und den bereits abgekühlten Bereichen des Bauteils. Dies führt nach der Erstarrung zu starken Längs- und Quer-Zug-Eigenstressungen [15, 189]. Die Eigenstressungen und die stark unterschiedlichen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von WC und Co führen zur Bildung von Rissen [13, 15, 186]. Ein Vorwärmen der Bauplattform reduziert den thermischen Gradienten und verringert die Neigung zur Rissbildung [15, 20, 190].

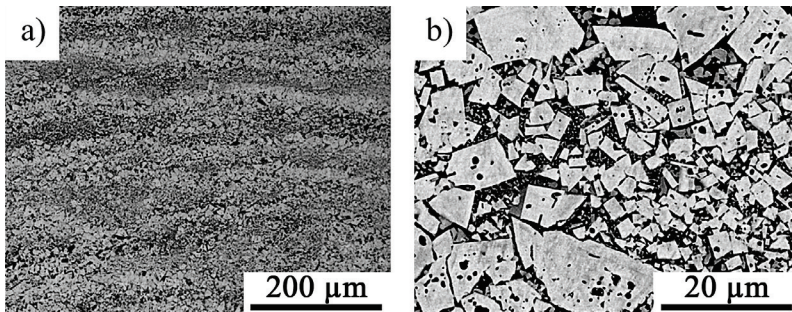


Abbildung 14: WC-20Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit PBF (Laser); a) REM-Übersichtsaufnahme; b) REM-Detailaufnahme; Darstellung von [16] mit Genehmigung durch Elsevier.

Anstelle des Lasers kann beim pulverbettbasierten Schmelzen ein Elektronenstrahl als Wärmequelle eingesetzt werden [185]. Während der Laser nur wenige Nanometer in die Materialoberfläche eindringen kann, wirkt der Elektronenstrahl bis in eine Tiefe von mehreren Mikrometern ein. Bei Verwendung eines Elektronenstrahls zur Herstellung von WC-Co-Hartmetallen mit PBF wird von makroskopisch sichtbaren Poren als Hauptdefekt berichtet, welche mit einem anschließenden Sinter-HIP reduziert werden können. Die Mikrostruktur zeichnet sich durch Schichten von feinen und groben WC-Körnern aus (Abbildung 15). Das starke Kornwachstum wird auf den hohen lokalen Energieeintrag des Elektronenstrahls zurückgeführt und verringert die erreichbare Härte. Beim pulverbettbasierten Schmelzen mit Elektronenstrahl treten keine Drittphasen in der Mikrostruktur auf [26].

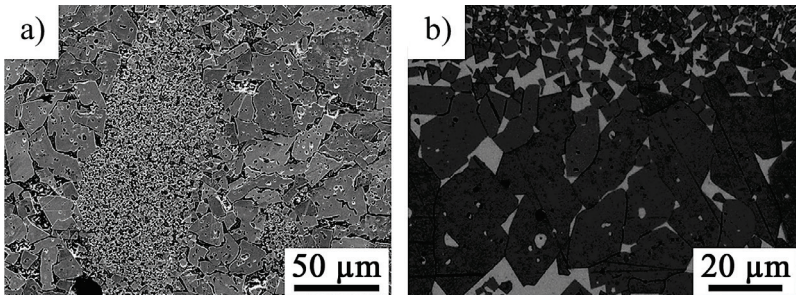


Abbildung 15: WC-13Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit PBF (Elektronenstrahl); a) REM-Aufnahme (Stromstärke: 10 mA; Scanrate: 800 mm/s); b) LM-Aufnahme, geätzt mit Murakami-Lösung (Stromstärke: 15 mA; Scanrate: 900 mm/s); Darstellung von [26] mit Genehmigung durch Elsevier.

2.2.2.2 Freistrah-Bindemittelauftrag (Binder Jetting)

Beim Freistrah-Bindemittelauftrag (BJT) wird eine Pulverschicht auf eine Bauplattform aufgetragen und anschließend selektiv mit einem organischen Binder gebunden. So wird Schicht für Schicht ein Grünkörper aufgebaut. Während der thermischen Nachbehandlung wird dem WC-Co-Grünkörper zunächst der organische Binder ausgetrieben und anschließend das Flüssigphasensintern durchgeführt. Während der Wärmebehandlung kommt es durch die Entfernung des Binders und die Verdichtung während des Flüssigphasensinterns zu einer Schwindung des Bauteils [191]. Mit BJT hergestellte WC-Co-Modellkörper weisen einen Restporositätsanteil auf, welcher mit einem Sinter-HIP (Gasdrucksintern) verringert werden kann [15, 168, 172, 173, 175, 176]. Abbildung 16 (a) und (b) zeigen die mögliche Verringerung des Restporositätsanteils mit Sinter-HIP [161, 168, 169]. Es wird von einer inhomogenen WC-Korngröße durch grobe gebildete WC-Korncluster ($\sim 20 \mu\text{m}$) berichtet (c) [15, 168, 169]. Ebenfalls wird von BJT hergestellten Hartmetallkomponenten mit einer homogenen WC-Co-Mikrostruktur berichtet, deren Härte und Bruchzähigkeit mit denen konventionell hergestellter Hartmetalle vergleichbar sind [27, 172]. Der Freistrah-Bindemittelauftrag wird bereits heute zur industriellen Herstellung von Hartmetallkomponenten eingesetzt [183, 184, 192–194]. Auch zum Infiltrieren eines aufgebauten WC-Skeletts mit Kobalt liegt eine Untersuchung vor [170].

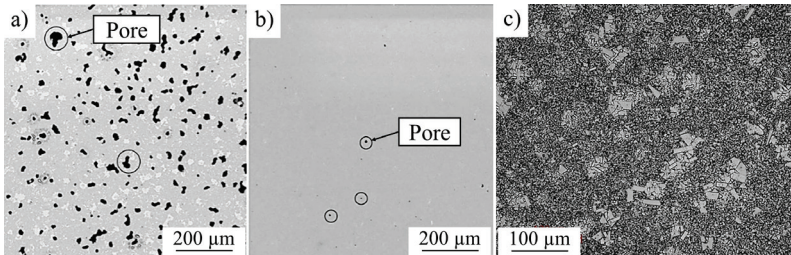


Abbildung 16: WC-12Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit BJT; Vakuum gesintert für 0,75 h (a) und druckgesintert für 300 s (b) bei 1.485 °C, Darstellungen von [161] (Creative Commons [CC BY-NC 4.0](#)) entnommen, zugeschnitten und Markierungen der Poren ergänzt, ursprüngliche Darstellung von [168]; mit Murakami-Ätzlösung behandelte Mikrostruktur (c), druckgesintert bei 1.485 °C für 0,5 h, Darstellung von [169] mit Genehmigung durch Elsevier.

2.2.2.3 Freistrahlmaterialeauftrag (Material Jetting)

Beim Freistrahlmaterialeauftrag (MJT) wird eine thermoplastische Binderkomponente, bestehend aus Wachsen und Additiven, zusammen mit einer WC-Co-Pulversorte verwendet. Selektiv geschmolzene thermoplastische Schlickertropfen werden gezielt auf die Bauplattform aufgetragen. Während der Abkühlung der Schlickertropfen findet die Aushärtung statt [195]. Abbildung 17 zeigt eine Übersichtsaufnahme (a) und Detailaufnahme (b) der Mikrostruktur einer mit MJT hergestellten Hartmetall-Probe [28, 177].

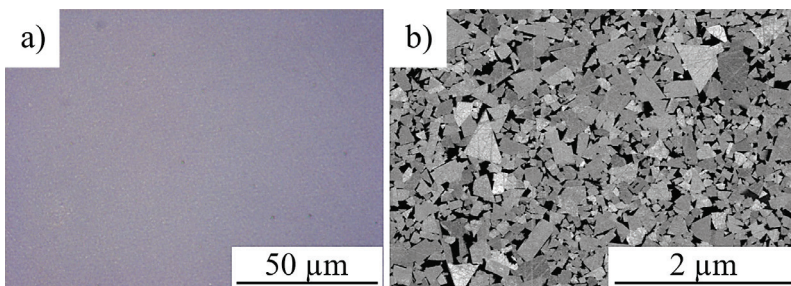


Abbildung 17: WC-10Co-1Kornwachstumshemmer-Gew.-%-Mikrostruktur, gefertigt mit MJT; a) LM-Übersichtsaufnahme; b) REM-Detailaufnahme; Darstellung von [28] (Creative Commons [CC BY 4.0](#)).

Unter Verwendung eines WC-Co-Schlickers mit einem hohen Feststoffgehalt von 67 Vol.-% und einem anschließenden Sinter-HIP können porenfreie Hartmetallkomponenten hergestellt werden. Die WC-Partikel liegen homogen in der Co-Binderphase verteilt vor. Ein Kornwachstum der WC-Körner wird durch die Zugabe von Kornwachstumsinhibitoren gehemmt [28, 177]. Mit MJT gefertigten WC-Co-Hartmetallen wird die von konventioneller Herstellung bekannte Härte und Bruchzähigkeit erreicht [27, 177].

2.2.2.4 Materialextrusion (Material Extrusion)

Bei der Materialextrusion (MEX) wird ein mit Pulver gefülltes Filament (Thermoplast) einer beheizten Düse mithilfe eines Schneckenextruders zugeführt. Während der Fertigung wird das Filament bzw. der Feedstock aus der erwärmten Düse selektiv auf die Bauplattform aufgetragen [196]. Der hergestellte Grünkörper wird anschließend thermisch entbindert und gesintert. Eine Übersichts- (a) und eine Detailaufnahme (b) einer mit MEX und Filament hergestellten WC-10Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur ist in Abbildung 18 dargestellt.

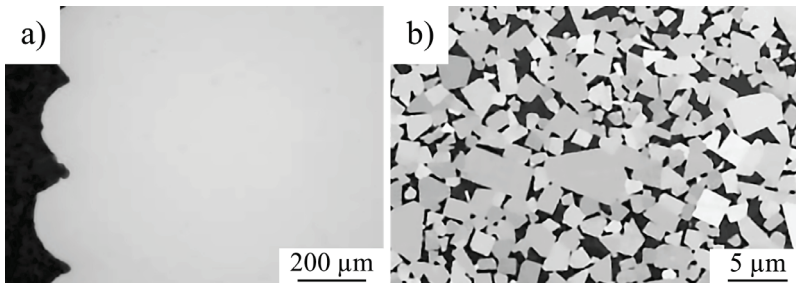


Abbildung 18: WC-12Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit MEX und Filament, gesintert bei 1.450 °C; a) LM-Übersichtsaufnahme; b) REM-Detailaufnahme; Darstellung von [180].

Aufgrund eines hohen möglichen Feststoffgehalts im Filament (≥ 51 Vol.-%) wird für WC-Co-Hartmetalle kein Nachverdichtungsschritt zum Erreichen einer Sinterdichte ≥ 99 % im Vergleich zur theoretischen Materialdichte benötigt [178, 181, 182]. Auch mit MEX und Filament wird von einer erreichbaren Härte und Bruchzähigkeit berichtet, die im Größenbereich konventionell hergestellter Hartmetalle liegen [180, 182].

Des Weiteren können bei der Materialextrusion auch die in einem Lösungsmittel vorliegenden WC- und Co-Pulver mit einem Initiator und einem Katalysator in einem Schneckenextruder gemischt und mithilfe der Düse selektiv auf der Bauplattform abgelegt werden. Der Querschnitt eines getrockneten WC-20Co-(Gew.-%)-Grünkörpers (a) sowie die gesinterte Mikrostruktur mit einem Feststoffgehalt von 56 Vol.-% (b) und < 50 Vol.-% (c) sind in Abbildung 19 dargestellt [161, 179].

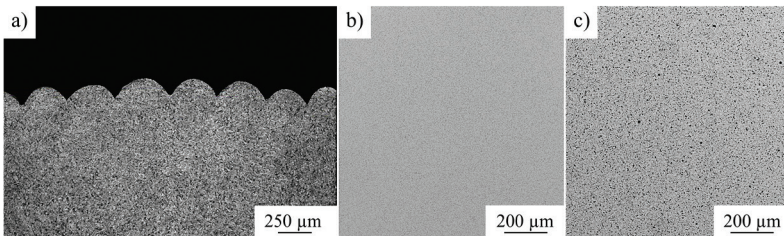


Abbildung 19: WC-20Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur, gefertigt mit MEX und Suspension; REM-Aufnahme des Querschnitts eines Grünkörpers (a), Darstellung von [179] mit Genehmigung durch Elsevier; REM-Aufnahmen der Mikrostruktur, gesintert bei 1.360 °C für 1 h, Feststoffanteil im Schlicker, 56 Vol.-% (b) / < 50 Vol.-% (c), Darstellungen von [161] entnommen und modifiziert (Creative Commons [CC BY-NC 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)), ursprüngliche Darstellung von [179].

Durch das schichtweise Auftragen und Polymerisieren des organischen Bindersystems wird der Grünkörper aufgebaut. Anschließend wird ein thermischer Entbinder- und Sinterschritt durchgeführt. Ein hoher Feststoffgehalt in der Suspension führt zu nahezu porenfreien Bauteilen mit hoher Dichte und mechanischen Werkstoffeigenschaften, ähnlich denen konventionell gefertigter Hartmetalle. Der Düsendurchmesser bestimmt die Dicke der Druckschicht und beeinflusst damit die Oberflächengüte und die Maßgenauigkeit. Aufgrund des großen Düsendurchmessers von 0,5 mm sind deutliche Wellen an der Oberfläche der Probe zu sehen (Abbildung 19a) [179]. Zhao et al. zeigen, dass für das Herstellen von WC-Co-Bauteilen mit MEX ein Feedstock analog zum Metallpulverspritzguss (MIM) verwendet werden kann. Die Untersuchungen zeigen, dass ein WC-9Co-(Gew.-%)-Feedstock mit einem Feststoffgehalt von bis zu 57 Vol.-% gleichmäßig abgelegt und leicht verarbeitet werden kann [178].

2.2.3 Badbasierte Photopolymerisation als neues additives Fertigungssystem

Bei der badbasierten Photopolymerisation (Vat Photopolymerization, VPP) von Kunststoffen wird als Ausgangsmaterial ein photosensitives Harz verwendet [197]. Zur Herstellung von keramischen und metallischen Grünkörpern werden dem photosensitiven Harz Feststoffpartikel zugegeben. Abbildung 20 zeigt schematisch die badbasierte Photopolymerisation [36].

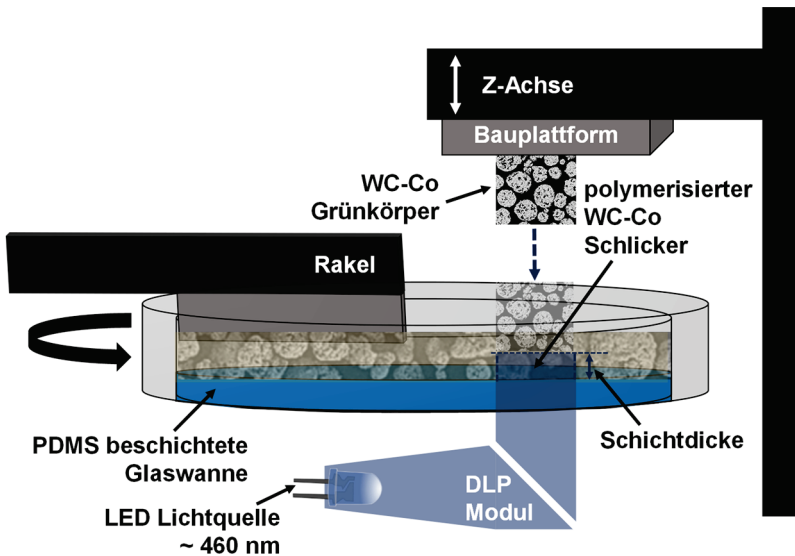


Abbildung 20: Schematische Darstellung der badbasierten Photopolymerisation (VPP); siehe auch [36].

Der Grünkörper wird durch schichtweise Polymerisation des Schlickers aufgebaut. Für den Bauprozess wird der Schlicker in eine mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtete Glas-Vorratswanne dosiert zugegeben und mit einem Rakel homogen aufgetragen [31]. Die PDMS-Beschichtung ist sauerstoffdurchlässig, hemmt die radikalische Photopolymerisation an der Grenzfläche [198] und verhindert das Anhaften ausgehärteter Schichten am Wannengrund. Beim Auftragen des Schlickers mit einem stehenden Rakel

durch eine rotierende Vorratswanne sind Scherraten zwischen 25 s^{-1} und 200 s^{-1} bekannt; Scherraten zwischen 25 s^{-1} und 100 s^{-1} sind typisch [199, 200]. Der Schlicker wird vor dem Rakel angestaut und der Rakelspalt bestimmt die ausgebildete Schlickerhöhe in der Vorratswanne. Im Anschluss an das Aufrakeln taucht die Bauplattform bis zur eingestellten Schichtdicke in den Schlicker ein. Da die Verdrängung des Schlickers je nach dessen rheologischen Eigenschaften unterschiedlich lange dauert, wird nach der Positionierung durch Rückkippen der Vorratswanne eine Wartezeit eingehalten. Mit einem DLP-Modul wird der Schlicker lokal belichtet und polymerisiert [31]. DLP-Module ermöglichen die Belichtung der gesamten Bauplattform in einem Arbeitsgang. Dies hebt die badbasierte Photopolymerisation von allen bisher beschriebenen additiven Fertigungssystemen ab. Der zu belichtende Querschnitt wird bei DLP-Modulen in Form von binären Schwarz-Weiß-Bildern über ein digitales Mikrospiegelgerät (DMD) bereitgestellt [30]. Die Belichtungsenergie E , die auf die Oberfläche des photosensitiven Harzes trifft, ist von der Belichtungsintensität I und der Belichtungszeit t abhängig und kann mithilfe der Formel 2-6 bestimmt werden [29, 201].

$$E = I \cdot t \quad 2-6$$

Nach der selektiven Belichtung wird zur Trennung der polymerisierten Schicht vom mit PDMS beschichteten Wannenboden dieser langsam gekippt und die Bauplattform angehoben. Für jede weitere Schicht wird der Schlicker erneut homogen aufgerakelt und die Prozessfolge wiederholt [31]. Am Ende kann das Bauteil mit einer Rasierklinge schonend von der Bauplattform abgelöst und mit Druckluft, optional mit zusätzlichem Lösungsmittel, von nicht ausgehärtetem Harz gereinigt werden [202]. Mit einer thermischen Nachbehandlung wird dem Grünkörper bei Temperaturen $< 800 \text{ }^\circ\text{C}$ der organische Binder ausgetrieben und anschließend zur Ausbildung der mechanischen Materialeigenschaften bei Temperaturen $> 1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ gesintert [203].

Die badbasierte Photopolymerisation wird bereits industriell zur Herstellung von technischen Keramikbauteilen eingesetzt [204–206]. Wolframkarbid-, Kupfer-, Aluminium-, Kobalt-, Nickel- und Silber-Partikel können bereits erfolgreich in photosensitive Harze eingearbeitet werden [39, 41, 207, 208]. Die Zugabe von Partikeln erhöht die Viskosität des photosensitiven Harzes und

kann zu einer erschwerten Verarbeitbarkeit führen. Hinzu kommen eine mögliche Entmischung durch Sedimentation der Partikel, Lufteinschlüsse und Blasenbildung sowie eine reduzierte Aushärtetiefe [30].

2.3 Photosensitive Schlicker

2.3.1 Harzkomponenten

Die für die badbasierte Photopolymerisation (VPP) verwendeten photosensitiven Harze basieren meist auf Acrylaten. Neben einer hohen Reaktivität sind diese in ihrer Ester-Funktionalität modifizierbar und ermöglichen die individuelle Einstellung spezifischer Eigenschaften [29, 209, 210]. Eine Harzformulierung besteht aus mindestens einem Photoinitiator, welcher die Polymerisation einleitet, funktionalisierten Oligomeren oder Präpolymeren, welche das Rückgrat des Polymernetzwerks bilden, und Monomeren, die als Reaktivverdünner zum Einstellen der Viskosität dienen [29]. Das Monomer wird entsprechend der spezifischen Anwendung auf Grundlage der Viskosität, Aushärtegeschwindigkeit, Schwindung während der Polymerisation, Kosten, Lagerfähigkeit, Flüchtigkeit und Toxizität gewählt [211]. Zu weiteren Komponenten der Harzformulierung zählen Additive wie Lichtabsorber, Stabilisatoren, Inhibitoren, Verdünner, Tenside, Dispergiermittel und weitere rheologische Additive [29, 30, 212]. Bei den Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation wird zwischen Typ I – unimolekulare Photoinitiatoren – und Typ II – bimolekulare Photoinitiatoren – unterschieden [209]. Typ-I-Photoinitiatoren sind organische Moleküle, welche nach der Absorption eines Photons eine schnelle Bindungsspaltung erfahren, wodurch zwei freie Radikale gebildet werden, die die Polymerisationsreaktion einleiten. Typ-II-Photoinitiatoren bilden langlebige Triplett-Zustände, die in der Lage sind, eine Wasserstoff-Absorption oder eine Elektronen-Transfer-Reaktion mit einem Co-Initiatormolekül einzugehen [209, 213]. Die radikalische Photopolymerisation weist neben einer schnellen Aushärtegeschwindigkeit eine Inhibierung durch Sauerstoff, eine niedrige Endumwandlungsrate, eine starke Volumenschwindung und eine nur mäßig gute Haftung an Substraten auf [209, 214].

Im Gegensatz zur radikalischen Photopolymerisation zeigt die kationische Photopolymerisation keine Sauerstoffinhibition, eine geringere Schwindung während der Aushärtung sowie ein ebenfalls in dunkler Umgebung mögliches Aushärten, welches auch im Nachgang der Belichtung fortgeführt wird, bis die reaktiven Kationen immobilisiert werden [214–217]. Hierfür werden Photoinitiatoren verwendet, welche bei der Absorption von Licht im gewünschten Wellenlängenbereich reaktive Kationen bilden und anschließend die Polymerisationsreaktion einleiten [209].

Durch Kombination der radikalischen und der kationischen Photopolymerisation findet die Aushärtung zeitgleich sowohl durch freie Radikale als auch durch reaktive Kationen statt. Hierbei wird die Effizienz durch eine reduzierte Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und eine erhöhte Polymerisationsrate gesteigert und die Volumenschwindung reduziert. Mit der beschriebenen hybriden Polymerisationstechnik können die Nachteile der radikalischen Photopolymerisation durch die Vorteile der kationischen Photopolymerisation kompensiert werden. Dies führt nicht nur zur Steigerung der Gesamtleistung des Systems, sondern auch zur Verbesserung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers [214].

2.3.2 Polymerisationsverhalten in Anwesenheit von metallischen und keramischen Partikeln

Bei metallischen und keramischen photosensitiven Schlickern kommt es zu Absorptionseffekten, bei welchen das Licht durch den Schlicker an Intensität verliert, und Streueffekten, welche zu einer diffusen Ablenkung des Lichtes führen. Die optische Wirkung der Partikel wird durch den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Der Zusammenhang zwischen optischer Wirkung und Partikelgröße ist in Abbildung 21 dargestellt. Unterhalb einer bestimmten Teilchengröße D , die von der Wellenlänge λ abhängt, sind kleine Partikel ($D \ll \lambda/2$) in ihrem gesamten Volumen optisch wirksam (I). Oberhalb der Grenzteilchengröße ($D \approx \lambda/2$) sind nur die äußeren Bereiche eines Partikels absorbierend (II). Mit weiter zunehmender Teilchengröße ($D \gg \lambda/2$) nimmt dieser relative Anteil des äußeren Bereichs im Verhältnis zum gesamten Volumen des Partikels ab. Bei gleichbleibendem Feststoff-

gehalt nimmt somit die Absorption eines Partikels mit zunehmender Partikelgröße ab (III). Die Streuung nimmt mit abnehmender Partikelgröße umgekehrt proportional zu dieser zu, durchläuft ein Maximum und nimmt unterhalb dieses Maximalwerts mit dem Kehrwert der 3. Potenz der Partikelgröße wieder ab. Das Maximum wird von der Wellenlänge des gestreuten Lichtes und dem Brechzahlunterschied zwischen den Partikeln und dem photosensitiven Harz bestimmt [218].

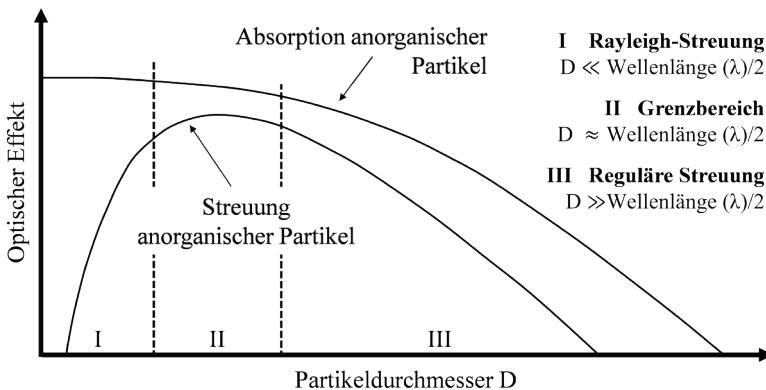


Abbildung 21: Streuung und Absorption an anorganischen Partikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße; Darstellung nach [218].

Die zur Gelierung des Harzes benötigte kritische Energie E_C wird bei photosensitiven Harzen mithilfe von Formel 2-7 beschrieben [30]. Wird E_C erreicht, tritt die Gelierung und damit eine rasche Erhöhung der Viskosität auf Werte, bei welchen das photosensitive Harz nicht mehr frei fließen kann, ein.

$$E_C = E_0 \exp\left(-\frac{C_d}{D_p}\right) \quad 2-7$$

E_0 beschreibt die Energiedosis an der Oberfläche, C_d die Aushärtetiefe und D_p die Eindringtiefe. D_p ist bei ungefüllten photosensitiven Harzen von der Konzentration $[PI]$ und dem molaren Extinktionskoeffizienten des Photoinitiators ε_{PI} bei der zur Aushärtung verwendeten Wellenlänge des Lichtes abhängig (Formel 2-8) [30, 219].

$$D_p = \frac{1}{2,3(\varepsilon_{PI}[PI])} \quad 2-8$$

Liegen im photosensitiven Harz Füllstoffe vor, welche das Licht absorbieren können, muss die Formel 2-8 um die Absorberkonzentration $[A]$ und den molaren Extinktionskoeffizienten ε_A des Absorbers bei der zur Aushärtung verwendeten Wellenlänge der Lichtquelle ergänzt werden (Formel 2-9) [29, 30].

$$D_p = \frac{1}{2,3(\varepsilon_{PI}[PI] + \varepsilon_A[A])} \quad 2-9$$

Formel 2-9 zeigt, dass absorbierende Partikel im photosensitiven Schlicker zur Reduktion der Eindringtiefe D_p führen. Dies limitiert die mögliche Schichtdicke bei der Herstellung von Grünkörpern mit der badbasierten Photopolymerisation [29, 40]. Im Vergleich zu Oxidkeramiken, wie bspw. Al_2O_3 und ZrO_2 , haben WC und Co eine deutlich höhere Extinktion im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm [34, 220]. Da der molare Extinktionskoeffizient ε nach Formel 2-10 den Absorptionskoeffizienten α mitbestimmt, führt das hohe ε von WC und Co zu starken Absorptionseffekten an den WC-Co-Granulaten im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm [33–35]. λ_0 bezeichnet die Wellenlänge der Lichtquelle im Vakuum [34].

$$\alpha = \frac{4\pi\varepsilon}{\lambda_0} \quad 2-10$$

Die starke Absorption von WC im sichtbaren Lichtbereich wird mit dem hauptsächlich aus dem W 5d Orbital gebildeten Leitungsband begründet, das mit dem Valenzband verbunden ist [33]. Die Absorptionseffekte nehmen mit zunehmendem WC-Co-Feststoffgehalt zu [221]. Auch die Morphologie der Feststoffpartikel zeigt einen Einfluss auf die photosensitive Polymerisation. Nicht sphärischen Partikel können je nach Orientierung das zur Photopolymerisation benötigte Licht blockieren und die Polymerisation hemmen oder die Gelierzeit verlängern [29, 222].

2.3.3 Rheologische Anforderungen an den Schlicker

Ein hoher Feststoffgehalt im Schlicker ist erstrebenswert, um dem entbinderten Bauteil eine ausreichende mechanische Festigkeit zu verleihen und einer Defektausbildung während der thermischen Nachbehandlung zu widerstehen [41, 207]. Krieger und Dougherty [223] haben ein halbempirisches Modell (2-11) der relativen Viskosität η_{rel} zur Bestimmung des Einflusses des Volumenanteils der Partikel auf die Viskosität entwickelt.

$$\eta_{\text{rel}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-B\phi_m} \quad 2-11$$

ϕ beschreibt den Volumenanteil und ϕ_m den maximal möglichen Volumenanteil, der mit Hilfe der Packungsgeometrie bestimmt wird, welche indirekt die Partikelform und die Partikelgrößenverteilung einschließt. B ist der Einstein-Koeffizient [224]. Mit zunehmendem Feststoffgehalt steigt die Viskosität des Schlickers stark an [225], sodass dass photosensitive Harz nur bis zu einem limitierten Feststoffgehalt verarbeitet werden kann. Um ein homogenes Auftragen des Schlickers in der Vorratswanne mit dem Rakel zu ermöglichen, muss die Viskosität bei 2 – 5 Pas liegen [207, 226–228].

Zur Herstellung eines homogenen Schlickers mit dem maximal möglichen Feststoffgehalt mit verarbeitbarer Viskosität müssen unerwünschte Agglomerate voneinander getrennt vorliegen. Bei WC-Co-Granulaten ist es hauptsächlich die Van-der-Waals-Wechselwirkung, welche die Feststoffpartikel bereits im trockenen Zustand zusammenhält. Für einen stabilen Schlicker müssen die Partikel vollständig dispergiert, durch das Trägerharz benetzt und anschließend dauerhaft voneinander isoliert vorliegen [229]. Um die Wechselwirkung der Partikel zu kontrollieren, werden Dispergiermittel verwendet. Nähern sich zwei Partikel mit einer adsorbierten Polymerschicht des Dispergiermittels an, können die Polymerschichten miteinander durch Überlappen oder Kompression in Wechselwirkung treten. In beiden Fällen wird die lokale Segmentdichte der Polymerketten in der Wechselwirkungsregion erhöht. Das erhöhte chemische Potenzial der Polymerketten im Überlappungsbereich erhöht den osmotischen Druck, bei welchem das Medium aus

der Überlappungszone fließt. Als Folge werden die Partikel durch eine abstoßende Energie voneinander getrennt (freie Wechselwirkungsenergie G_{mix}). Weiterhin tritt eine elastische Wechselwirkungsenergie G_{el} durch den Verlust an Konfigurationsentropie der Ketten bei der Annäherung eines Partikels auf [230]. Während zum homogenen Auftragen des Schlickers eine Viskosität von 2 – 5 Pas [207, 226–228] vorteilhaft ist, muss die Viskosität in der Ruhephase des Harzes möglichst hoch sein, um eine Entmischung durch Sedimentation weitestgehend zu vermeiden. Ab einem Feststoffgehalt von ~ 40 Vol.-% tritt die Sedimentation aller Partikel unabhängig von ihrer Größe zur selben Zeit auf. Die hohe Packungsdichte schränkt die freie Bewegung der Partikel durch den Schlicker ein. Hier sedimentiert der Feststoff langsam als größere Volumenfraktion und hinterlässt einen klaren Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche, welcher durch eine scharfe Grenzfläche vom festen Sediment getrennt vorliegt [230]. Die Zugabe eines Thixotropiermittels erlaubt das Einstellen einer reversiblen zeitabhängigen Viskosität des Schlickers zur Stabilisierung vor Sedimentationseffekten. Thixotropiermittel weisen eine dreidimensionale Netzwerkstruktur auf, welche durch das Aufbringen von Scherkräften reversibel zerstört und in Ruhe wiederaufgebaut werden kann, sodass eine signifikante Viskositätsänderung hervorgerufen wird [231]. Abbildung 22 stellt die Deformation des thixotropen Netzwerks beim Aufbringen einer Scherkraft sowie das Wiederaufbauen des Netzwerks in der Ruhephase dar [232].

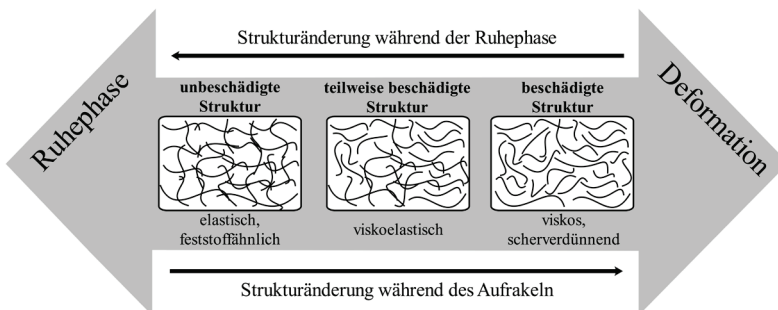


Abbildung 22: Deformation eines thixotropen Netzwerks bei Scherbelastung und Wiederaufbau in der Ruhephase; Darstellung nach [232].

2.4 Thermische Nachbehandlung

2.4.1 Entbindern von quervernetzten Acrylatharzgebundenen WC-Co-Grünkörpern

Der zur Formgebung benötigte organische Binder wird dem Grünkörper während des Entbinderns durch langsames Erhitzen ausgetrieben [233]. Der hohe Volumenanteil an organischem Binder und das Fehlen eines offenen Porennetzwerks können beim thermischen Entbindern zur Ausbildung von Defekten führen. Die Festigkeit des Grünkörpers nimmt durch den Abbau des Polymers ab. Gleichzeitig wirken thermisch induzierte, gravitative und Eigenspannungen auf den Grünkörper, welche zu Rissen oder Verformungen während des Entbinderns führen können. Zur Vermeidung von Defekten werden sehr geringe Heizraten und lange Entbinderzeiten, oftmals mehrere Tage, angewendet. Ein hoher Gasdurchsatz und kurze Strömungswege werden empfohlen, um den Abtransport der Zersetzungsgase zu ermöglichen [234]. Die kritischen Temperaturbereiche, in welchen die organischen Binderkomponenten zersetzt werden, können mithilfe einer thermogravimetrischen Analyse identifiziert werden [235].

Organische Bindersysteme bestehen aus mehreren Komponenten, welche bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzt werden. Während eine erste, leichtflüchtige Binderkomponente ein niedriges Molekulargewicht aufweist, ist die zweite Binderkomponente hochmolekular und verleiht den Bauteilen die nötige Festigkeit und Stabilität während der weiteren Erwärmung. Durch das Entfernen der niedermolekularen Binderkomponente wird ein offenes Porennetzwerk für das Ausbrennen der zweiten Binderkomponente geschaffen. Das Entbindern beginnt an der Oberfläche des Grünkörpers. Der zersetzte Binder kann durch das ausgebildete Porennetzwerk an die Oberfläche entweichen (Abbildung 23) [235]. Mit der Entfernung des Binders an der Oberfläche bewegen sich gasförmige Binderanteile und Zersetzungsprodukte unter der Wirkung des Drucks durch die thermische Ausdehnung und der Kapillarkräfte zwischen den Partikeln vom Inneren des Grünkörpers zur Oberfläche. Dies bewirkt, dass der Binder weiterhin verdampft und die gasförmigen

Zersetzungsprodukte zur Oberfläche wandern, wodurch die weitere Entfernung des Binders ermöglicht wird. Zeitgleich werden entlang der Transportwege weitere miteinander verbundene Porenkanäle ausgebildet. Während des weiteren Entbinderns werden verbliebene Kohlenstoffverbindungen mit Sauerstoff zu CO_2 oxidiert [235].

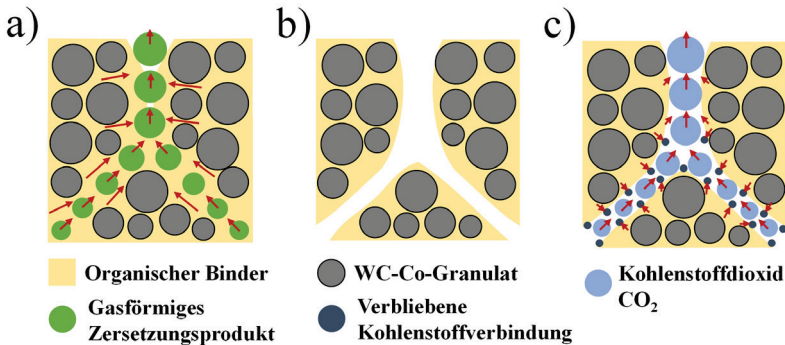


Abbildung 23: Thermisches Entbindern von Acrylatharz-gebundenen WC-Co-Grünkörpern; a) gasförmige Zersetzungsprodukte des Binders bewegen sich vom Inneren des Grünkörpers zur Oberfläche; b) ausgebildete Kanäle im Grünkörper; c) verbliebene Kohlenstoffverbindungen werden zu CO_2 -Gas oxidiert und können durch die verbundenen Kanäle entweichen; Darstellung in Anlehnung nach [235].

Die Reaktionswege zur Bildung flüchtiger Produkte bei der thermo-oxidativen Zersetzung von Polyacrylaten sind in Abbildung 24 dargestellt [236–241].

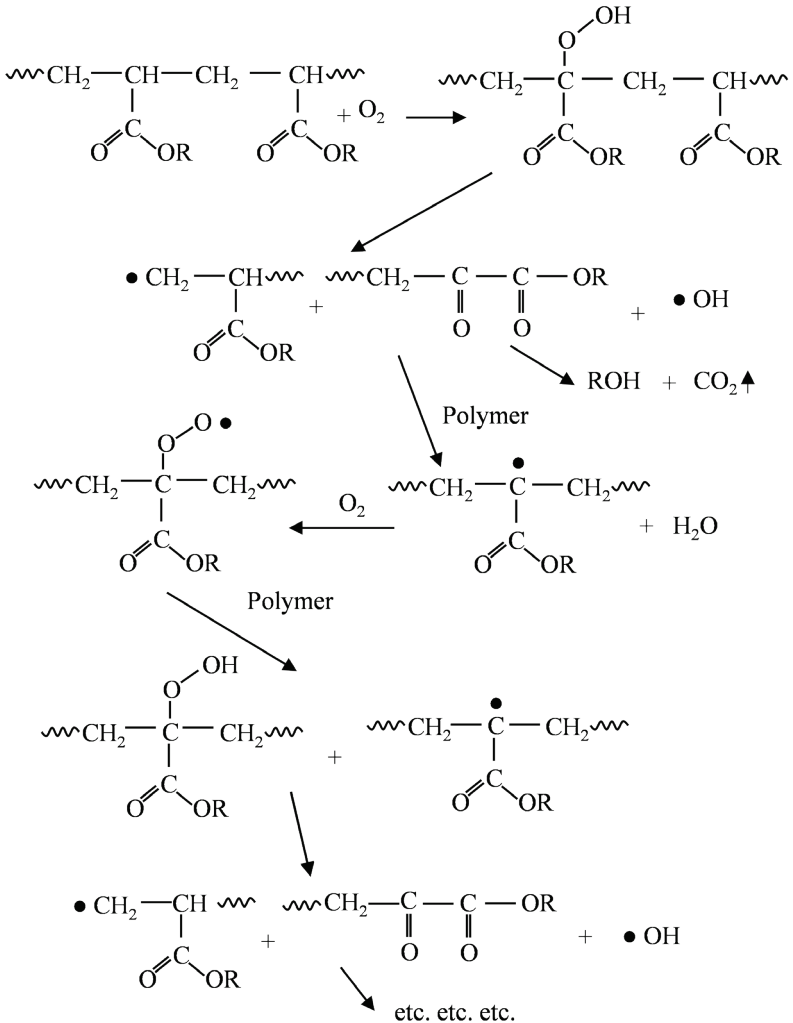


Abbildung 24: Bildung flüchtiger Produkte bei der thermo-oxidativen Zersetzung von Polyacrylaten; Darstellung von [241] mit Genehmigung durch Springer Nature.

2.4.2 Flüssigphasensintern von WC-Co-Hartmetallen

Nach dem Entbindern werden die mechanischen Werkstoffeigenschaften der WC-Co-Hartmetalle durch Flüssigphasensintern (LPS) ausgebildet [105]. Die Änderung der Mikrostruktur während der fünf Sinterstufen des Flüssigphasensinterns sind in Abbildung 25 dargestellt. Diese sind das Vorliegen der WC-Co-Pulvermischung, das Festphasensintern, die Umordnung der WC-Körner in der Co-Flüssigphase, Lösungs- und Wiederausscheidungs-vorgänge der WC-Körner in der Co-Binderphase sowie die vollständige Verdichtung durch Kornwachstum [242–244].

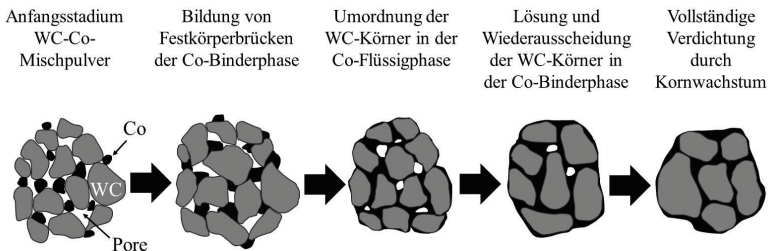


Abbildung 25: Verdichtungsstadien während des Flüssigphasensinterns (LPS), ausgehend von gemischtem WC-Co-Pulver und Poren zwischen den Partikeln; Darstellung nach [242–244].

Im Anfangsstadium werden der WC-Co-Pulvermischung organische Bindemittel ausgebrannt [47, 105, 245]. Mit steigender Temperatur beginnt die Festkörpersinterung. Die Auflösung und der Transport des Materials erfolgen durch Festkörperdiffusion und Bulk-Transport [70]. Bei der Kobaltphase der WC-Co-Hartmetalle beginnt die Gitterdiffusion ab einer Temperatur von $0,5 \cdot T_{S,Co} \approx 750 \text{ °C}$ [47, 246, 247]. González et al. und Gracie et al. beschreiben bei WC-Co-Hartmetallen eine Verdichtung durch Kornwachstum im Temperaturbereich von $\sim 800 - 1.190 \text{ °C}$ [70, 248]. Nach weiterer Erwärmung findet das Flüssigphasensintern ab einer Temperatur von $\sim 1.260 \text{ °C}$ statt [70, 248]. Die flüssige Co-Phase wird zwischen den festen WC-Körnern ausgebildet und bricht die Sinterbindungen auf. Anschließend folgt die Umordnung der WC-Körner in der flüssigen Co-Phase ab einer

Temperatur von ~ 1.320 °C [70, 248] und führt zu einer weiteren Verdichtung [249]. Da Wolframkarbid in der Kobalt-Flüssigphase löslich ist, erfolgt die weitere Verdichtung durch mehrstufige Lösungs- und Wiederausscheidungs-vorgänge [242, 244, 250, 251]. WC-Körner, die kleiner als die durchschnittliche Korngröße sind, lösen sich auf, diffundieren als W-Atome und C-Atome [70] durch die Flüssigphase und lagern sich an größeren WC-Körnern ab [252]. Diese Ostwald-Reifung [253] führt durch die Vergrößerung der WC-Körner zu einer weiteren Verdichtung des Bauteils. Während des Übergangs zur vollständigen Verdichtung durch Kornwachstum werden die verbleibenden Poren durch Kapillarkräfte gefüllt. Benachbarte Körner können durch Koaleszenz, bei welcher der Stofftransport durch Festphasendiffusion oder einen Flüssigkeitsfilm in der Korngrenze stattfindet, zusammenwachsen [47, 242]. Auch nach Erreichen der endgültigen Materialdichte findet weiteres Kornwachstum statt [243].

Das Flüssigphasensintern wird in Sinteröfen unter Kontrolle von Temperatur, Druck, Atmosphäre, Heiz-/Kühlraten und Sinterzeiten durchgeführt. Die Sinteratmosphäre ist während des gesamten Sinterzyklus von großer Bedeutung, um die Bildung von Oxidschuppen des Metallbinders sowie die Entstehung der spröden η -Phase bei Kohlenstoffmangel oder von freiem Graphit bei Kohlenstoffüberschuss zu verhindern. In modernen Fertigungslinien wird der C-Gehalt in einem Bereich von $\pm 0,05$ Gew.-% gesteuert [1, 42, 70]. Der Kohlenstoffhaushalt wird über die Sinteratmosphäre oder die gezielte Zugabe von Carbon Black (Ruß) gesteuert [51, 105]. Bekannte Sinteratmosphären für WC-Co-Hartmetalle sind Wasserstoff (reduzierend), Argon (inert) oder Vakuum [254]. Das Vakuumsintern ist das vorherrschende industrielle Verfahren zum Flüssigphasensintern von WC-Co-Hartmetallen [1, 103]. Bei einem Druck von $1,3 - 133$ Pa sind die Raten des Kohlenstoff- und Sauerstoffaustauschs zwischen der Atmosphäre und den WC-Co-Hartmetallen ausreichend gering [1]. Der Kohlenstoffgehalt wird primär durch den anfänglichen Kohlenstoffgehalt des Pulvers und die Menge an Kohlenstoff bestimmt, welche während des Erhitzens aufgrund von Reaktionen mit dem chemisorbiertem Sauerstoff im Pulver verloren geht. Ein Großteil des Sauerstoffs, der in Form von Wolframoxid und Kobaltoxid vorliegt, reagiert während des Vakuumsintern mit dem Kohlenstoff im Pulver und bildet

Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgase [1]. Um diesen Kohlenstoffverlust auszugleichen, enthält das Ausgangspulver in der Regel einen um etwa 0,1 – 0,3 Gew.-% erhöhten Kohlenstoffanteil [1]. Langsame Heizraten lassen den Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktionen genügend Zeit, sodass ein ausreichend offenes Porennetz gebildet wird, damit das entstehende Gas entweichen kann. Wird die Temperatur zu schnell erhöht, wird das Gas im Sinterkörper eingeschlossen und Poren ausgebildet [1]. Eine vorhandene Restporosität kann bei Hartmetallen durch heißisostatisches Pressen (HIP) oder durch Sintern unter Gasdruck (Sinter-HIP) reduziert werden [1, 105, 158, 171, 249, 255–260].

2.4.3 Gasdrucksintern (Sinter-HIP) von WC-Co-Hartmetallen

Sinter-HIP (Sintern unter Gasdruck) findet bei Inertgasdrücken von bis zu 10 MPa und bei einer Temperatur nahe der Flüssigphasenbildung der Binderphase statt. Das Verfahren trägt zur Reduktion einer vorhandenen Restporosität bei. Hierfür ist entscheidend, dass die Poren frei von Restbinder sind. Ebenfalls darf vor dem Beaufschlagen mit Druck keine nach außen geöffnete Porosität vorliegen. Hierzu wird im ersten Schritt das Bauteil unter Vakuum oder bei relativ niedrigem Druck bis zum Erreichen einer geschlossenen Oberfläche gesintert. Im zweiten Schritt wird ein auf die geschlossene Oberfläche wirkender Gasdruck aufgebaut, um die Verdichtung zu fördern [158, 261]. Erfahrungen mit WC-Co-Presskörpern haben gezeigt, dass bereits unter einem äußeren isostatischen Argon-Inertgasdruck von 2,7 MPa WC-Co-Bauteile hergestellt werden können, deren Eigenschaften denen von im Hochdruck-HIP-Verfahren nachverdichteten Bauteilen ähnlich sind [158].

3 Experimentelles Vorgehen

In diesem Kapitel wird das experimentelle Vorgehen dieser Arbeit beschrieben. Zunächst werden die verwendeten Ausgangsmaterialien vorgestellt. Hierzu zählen die WC-Co-Granulate (3.1.1) sowie die Komponenten des photosensitiven Harzes (3.1.2). Anschließend folgt die Beschreibung der Probenherstellung, beginnend mit der Aufbereitung der photosensitiven Schlicker (3.2.1). Hierzu zählt das Mischen des photosensitiven Harzes, das homogene Dispergieren der WC-Co-Granulate und das anschließende Entgasen von im Schlicker gefangenen Restgas. Danach wird die Herstellung der Hartmetall-Grünkörper mit der badbasierten Photopolymerisation behandelt (3.2.2). Dazu wird das additive Fertigungssystem Lithoz CeraFab 7500, die Modellkörpergeometrie, das Einrichten der Anlage und die genutzten Fertigungsparameter beschrieben. Folgend wird das experimentelle Vorgehen der thermischen Nachbehandlung, welche das Entbindern (3.2.3.1), das Flüssigphasensintern (3.2.3.2) und das Nachverdichten mit Post-Sinter-HIP (Gasdrucksintern) (3.2.3.3) umfasst, erläutert. Das Kapitel enthält die Beschreibung der Öfen, die Temperatur-(Druck)-Zeit-Kurven sowie die Sinteratmosphären. Abschließend folgt die Erläuterung der verwendeten analytischen Methoden. Zunächst werden die Probenpräparation und die genutzten mikroskopischen Methoden beschrieben (3.3.1). Anschließend folgt die Beschreibung der thermischen Analysen (3.3.2), der rheologischen Messungen (3.3.3), der Röntgenanalyse-Methoden (3.3.4) und der Ermittlung der Härte, Palmqvist-Bruchzähigkeit und Biegebruchfestigkeit (3.3.5).

3.1 Verwendete Ausgangsmaterialien

3.1.1 WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC)

Als Ausgangspulversorte werden Wolframkarbid-Kobalt-Granulate mit einer chemischen Zusammensetzung von 88 Gew.-% Wolframkarbid und

12 Gew.-% Kobalt (WOKA-3110FC, Oerlikon Metco WOKA GmbH, Deutschland) verwendet. Tabelle 2 zeigt die mit optischer Emissionsspektrometrie und induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durch den Hersteller bestimmte chemische Zusammensetzung.

Tabelle 2: Chemische Analyse der WC-12Co-(Gew.-%)-Granulate (WOKA-3110FC).

Element	Anteil [Gew.-%]
Kohlenstoff [C]	5,50
Kobalt [Co]	11,98
Eisen [Fe]	0,01
Wolfram [W]	Balance

Die nach [262] gemessene Füllichte der Pulvercharge beträgt $4,93 \text{ g/cm}^3$. Abbildung 26 stellt eine Übersichtsaufnahme (a) sowie eine Detailaufnahme (b) der Granulate dar. Die Granulate weisen eine sphärische Morphologie mit einer geschlossenen und teilweise nach außen geöffneten Porosität auf. Der Detailaufnahme (b) kann die prismatische Form der WC-Körner entnommen werden. Abbildung 26 zeigt zudem die innere Struktur (c) und die mit quantitativer Mikrostrukturanalyse segmentierte Aufnahme (d) der WC-Co-Granulate. Neben WC (hell) und Co (grau) liegt eine innere Porosität (schwarz) vor. Der Porositätsanteil und das WC : Co -Verhältnis sowie die gemessene spezifische BET-Oberfläche der Granulate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Kennwerte der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC): Spezifische BET-Oberfläche, WC-, Co- und Porositätsanteil sowie berechnetes WC : Co -Verhältnis.

BET	Porositäts- anteil	WC- Anteil	Co- Anteil	WC : Co- Verhältnis (berechnet)
[m ² /g]	[%]	[%]	[%]	
0,13	$9,1 \pm 3,5$	$88,8 \pm 2,7$	$11,2 \pm 2,7$	$7,9 \pm 2,2$

Das berechnete WC : Co -Verhältnis von $7,9 \pm 2,2$ weicht um $\sim 8 \%$ vom Soll (7,3) ab, liegt allerdings innerhalb der Standardabweichung, sodass hier von einer lokalen Schwankung innerhalb der Granulate ausgegangen werden kann.

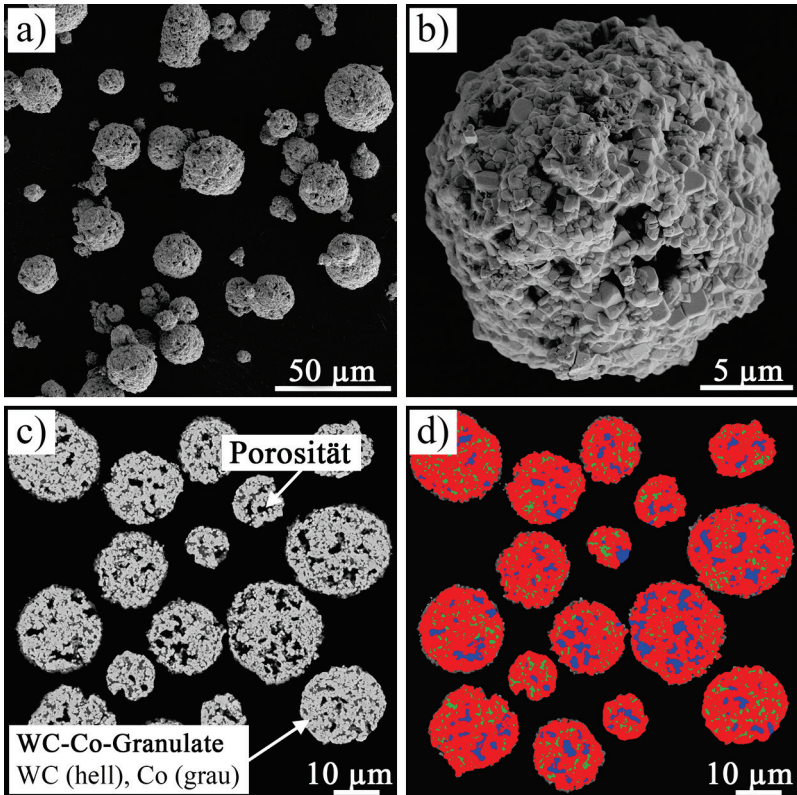


Abbildung 26: Mikroskopische Charakterisierung der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC); a) Übersichtsaufnahme, REM, SE, 500×; b) Detailaufnahme, REM, SE, 4.000×; c) Querschnitt, REM, AsB, 1.000×; d) quantitative Bewertung WC (rot), Co (grün), Porosität (blau); siehe auch [36].

Die kumulierte flächengewichtete Feret_{max}-Verteilung der WC-Partikel innerhalb der Granulate zeigt einen d_{25} -Wert von $0,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$, einen d_{50} -Wert von $1,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$, einen d_{90} -Wert von $1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ und einen d_{99} -Wert von $2,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Vor der Verwendung der WC-Co-Granulate werden mit einer Trockensiebung (HAVER EML 200 Premium, Haver & Boecker oHG, Deutschland) Granulate $> 30 \mu\text{m}$ aussortiert. Die Verteilungssumme Q_3 sowie die Verteilungsdichte q_3 der Granulatgröße ist in Abbildung 27 dargestellt. Der

Graph zeigt eine monomodale Größenverteilung sowie einen Span-Wert $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ von 1,0. Der geringe Span-Wert deutet auf eine enge Granulatgrößenverteilung um den Mittelwert hin.

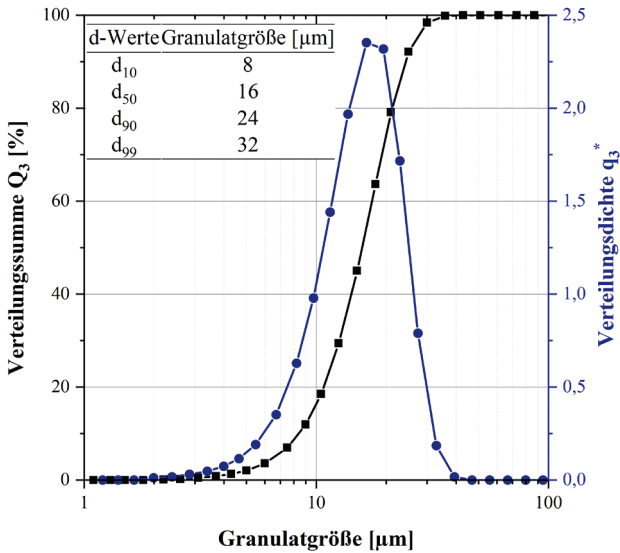


Abbildung 27: Größenverteilung der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC), Verteilungssumme Q_3 und Verteilungsdichte q_3 in Abhängigkeit von der Granulatgröße, bestimmt mit Laserdiffraktometrie (HELOS H4299, Sympatec GmbH, Deutschland).

3.1.2 Harzkomponenten

3.1.2.1 Reaktivverdünner (HDEODA)

Als Reaktivverdünner wird 1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA, Photomer[®] 4361, IGM Resins B.V., Niederlande) verwendet. Die chemische Struktur von HDEODA ist in Abbildung 28 dargestellt.

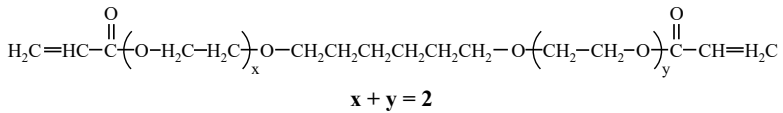


Abbildung 28: Chemische Struktur des Reaktivverdünners 1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA).

Tabelle 4 stellt die wichtigsten Eigenschaften von Photomer[®] 4361 dar.

Tabelle 4: Eigenschaften von 1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA, Photomer[®] 4361).

	HDEODA
Molekulargewicht [g/mol]	314
Viskosität (25 °C) [mPas]	16
Feuchtigkeitsgehalt [%]	0,2
Lösungsmittelgehalt [%]	0,0332
Anteil Stabilisator (MEHQ) [ppm]	300

3.1.2.2 Crosslinker (DiTMPTA)

Als Crosslinker wird das tetrafunktionelle Monomer Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA, Sigma Aldrich, Deutschland) verwendet. Die chemische Struktur des Crosslinkers ist in Abbildung 29 dargestellt. Wichtige Eigenschaften des verwendeten Crosslinkers sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

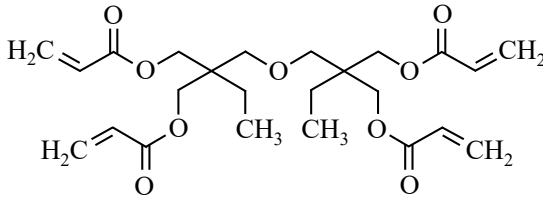


Abbildung 29: Chemische Struktur des Crosslinkers Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA).

Tabelle 5: Eigenschaften von Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA).

	DiTMPTA
Molekulargewicht [g/mol]	466,52
Viskosität (25 °C) [mPas]	692
Feuchtigkeitsgehalt [%]	≤ 0,1
Lösungsmittelgehalt [%]	≤ 0,1
Anteil Stabilisator (MEHQ) [ppm]	905

3.1.2.3 Thixotropiermittel (RHEOBYK-410)

RHEOBYK-410 (BYK-Chemie GmbH, Deutschland) wird als Thixotropiermittel eingesetzt. Es verleiht Acrylatharzen durch den Aufbau einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur ein thixotropes Fließverhalten. Das flüssige Rheologieadditiv ist eine 52 %ige Lösung eines modifizierten Harnstoffes. Als Lösungsmittel liegt N-Methylpyrrolidon vor. Die Dichte beträgt bei 20 °C 1,13 g/cm³. Durch Variation der Konzentration von RHEOBYK-410 kann der Grad der Thixotropie individuell eingestellt werden.

3.1.2.4 Dispergiermittel (Hypermer KD2)

Die Dispergiermittel Tego Dispers 655 (Evonik Resource Efficiency GmbH, Deutschland), Solperse 85000 (Lubrizol Ltd., USA) und Hypermer KD2 (Croda GmbH, Deutschland) werden auf ihre Eignung zur Reduktion der Viskosität bei Acrylatharz-basierten WC-Co-Schlickern untersucht. Mit dem kationischen, polymeren Dispergiermittel Hypermer KD2 wird die höchste

Viskositätsreduktion (Faktor ~ 4) gegenüber der Ausgangsviskosität (ohne Zugabe eines Dispergiemittels) erreicht [37]. Das verwendete Hypermer KD2 weist bei Raumtemperatur eine Viskosität von 205 mPas und einen Wasseranteil von 0,1 Gew.-% auf.

3.1.2.5 Photoinitiatoren (OMTI014 und H-Nu 254)

Als Photoinitiator wird Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrryl-1-yl)phenyl]titanocen (OMTI014, Gelest Inc., USA) eingesetzt. Abbildung 30 stellt die chemische Struktur des Photoinitiators (a) sowie sein Absorptionsverhalten im Wellenlängenbereich von 350 – 600 nm (b) dar. OMTI014 weist eine starke Absorption bei der zur badbasierten Photopolymerisation verwendeten Wellenlänge von ~ 460 nm auf. Während der Belichtung bildet es durch das Abspalten eines fluorierten Arylradikal Ar^\bullet und ein Cyclopentadienylradikal Cp^\bullet eine ungesättigte Titanspezies und ein aryliertes Cyclopentadien aus. Das Anfügen der ungesättigte Titanspezies an der CO-Gruppe einer Acrylateinheit erzeugt die initiiierenden Radikale zur Photopolymerisation [263].

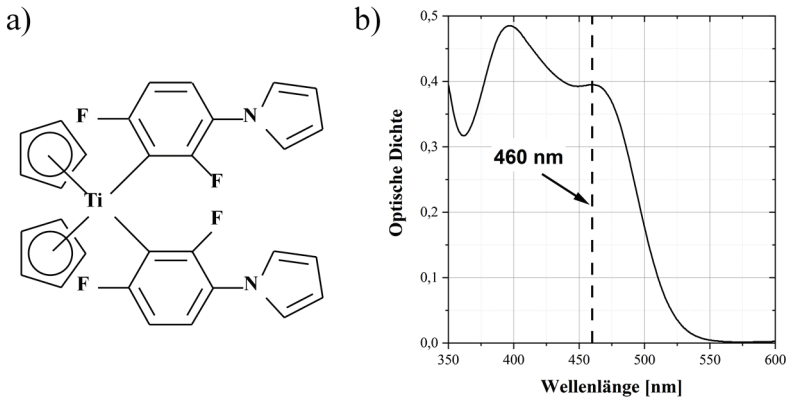


Abbildung 30: Verwendeter Photoinitiator Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrryl-1-yl)phenyl]titanocen (OMTI014); a) chemische Struktur; b) optische Dichte im Wellenlängenbereich von 350 – 600 nm; Darstellung nach [264, 265].

Als Co-Initiator wird [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-hexafluoroantimonat (H-Nu 254, Spectra Photopolymers, USA) mit einem Antimon-Anteil

von 18,86 ppm verwendet. Die chemische Struktur des Co-Initiators ist in Abbildung 31 dargestellt.

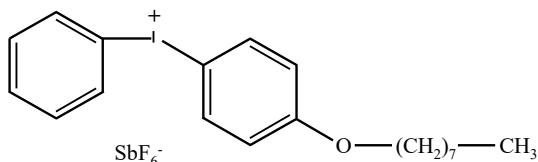


Abbildung 31: Chemische Struktur des Co-Initiators [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-hexafluoroantimonat (H-Nu 254).

3.1.2.6 Stabilisator (BHT)

2,6-Di-tert-butyl-4-Methylphenol (BHT, Sigma Aldrich, Deutschland) mit einer Reinheit von $\geq 99\%$ wird als Stabilisator verwendet, um eine vorzeitige Reaktion und Gelierung von Acrylaten zu verhindern [266]. Die chemische Struktur des Inhibitors zeigt Abbildung 32.

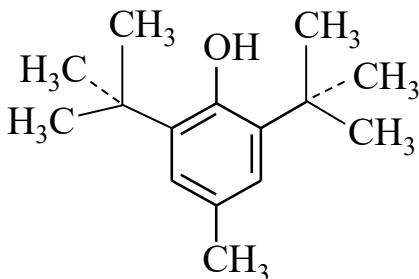


Abbildung 32: Chemische Struktur des Stabilisators 2,6-Di-tert-butyl-4-Methylphenol (BHT).

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Schlickeraufbereitung

Die Aufbereitung des Schlickers ist schematisch in Abbildung 33 gezeigt. Die Aufbereitung kann in das Mischen der Harz-Grundkomponenten (Schritt 1) sowie das Dispergieren der WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC) und die Zugabe der reaktiven Harzkomponenten (Schritt 2) gegliedert werden.

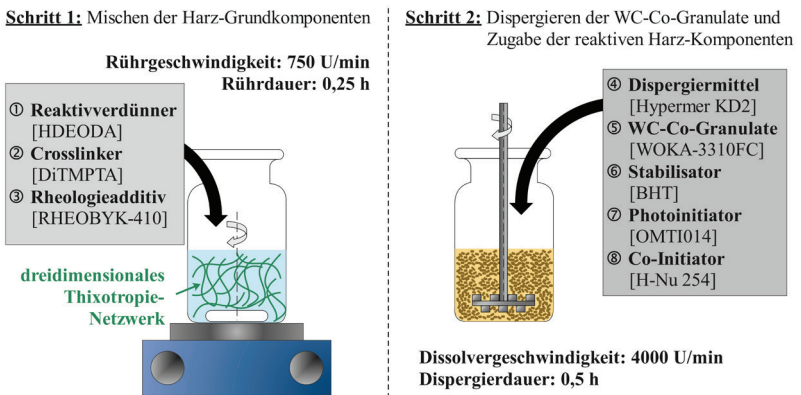


Abbildung 33: Aufbereitung der photosensitiven WC-Co-Schlicker.

Das Photomer[®] 4361 [1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA)] und der Crosslinker Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA) werden im Gew.-%-Verhältnis von 6:1 mit einem 25 mm langen Magnetrührer für 0,25 h homogen gemischt. Während des Mischens der Harzkomponenten werden 7,7 Gew.-% des flüssigen Rheologieadditivs RHEOBYK-410 zugegeben. Zur Erstausbildung des thixotropen Netzwerks wird das Harz für 4 h in Ruhe stehen gelassen. Mithilfe des Labor-Mixers BEVS 2501/1 (BEVS Industrial Co. Ltd., China) und einer Dissolverscheibe werden bei 2.000 U/min nach [37] 0,01 g/m² (bezogen auf die Oberfläche der im Anschluss zugegebenen Pulvermenge) des Dispergiermittels Hypermer KD2 hinzugegeben. Daraufhin werden dem Harz langsam 40 Vol.-% (bezogen auf die Summe der Anteile der Grundharzkomponenten Photomer[®] 4361 und DiTMPTA) an WC-Co-

Granulaten (WOKA-3110FC) zugegeben. Vor der Zugabe der Photoinitiatoren wird dem photosensitiven Harz zur Stabilisation gegenüber einer spontanen Bildung freier Radikale 0,1 Gew.-% BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-Methylphenol) zugegeben. Anschließend werden der Photoinitiator OMTI014 (Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrryl-1-yl)phenyl]titanocen) und der Co-Initiator H-Nu 254 ([4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-hexafluoroantimonat) im Gew.-%-Verhältnis von 1,5:1 zugegeben. Tabelle 6 zeigt die chemische Zusammensetzung des photosensitiven Harzes.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der photosensitiven Harzformulierung.

Komponente	Anteil [Gew.-%]
Photomer [®] 4361 (HDEODA)	72,9
DiTMPA	12,2
RHEOBYK-410	7,7
OMTI014	3,6
H-Nu 254	2,4
Hypermer KD2	1,0 ^a
BHT	0,1

^a Abhängig von der BET-Oberfläche der Pulversorte (0,01 g/m²); siehe auch [39].

Zur homogenen Verteilung der WC-Co-Granulate und zum Lösen von ungewollten Agglomeraten wird die Geschwindigkeit der Dissolverscheibe für 0,5 h auf 4.000 U/min erhöht. Abschließend findet ein Entgasen des Schlickers bei 60 mbar für eine Dauer von 300 s statt.

3.2.2 Badbasierte Photopolymerisation

Zur Herstellung additiv gefertigter WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper wird die Fertigungsanlage Lithoz CeraFab 7500 (Lithoz GmbH, Österreich) verwendet. Die Anlage weist einen Bauraum von 76,8 × 43,2 × 170 mm³ (X, Y, Z), eine laterale Auflösung von 40 × 40 μm² (635 dpi) sowie eine Auflösung von 1920 × 1080 Pixel² auf. Die Schichtdicke kann von 10 – 100 μm variiert werden. Als Belichtungseinheit dient ein DLP-Modul mit einer Wellenlänge der Lichtquelle von ~ 460 nm und einer maximal möglichen Belichtungs-

intensität von $97,76 \text{ mW/cm}^2$ [200, 267]. Die Abmaße der Modellkörpergeometrie betragen $6,5 \times 6,5 \times 5,0 \text{ mm}^3$ (X, Y, Z) mit einem Kantenradius von $1,5 \text{ mm}$. Es werden jeweils vier identische Modellkörper gefertigt. Abbildung 34 stellt den Innenraum der Lithoz CeraFab 7500 (a) und die CAD-Darstellung der Bauplattform mit den zu druckenden Modellkörpern (b) dar.

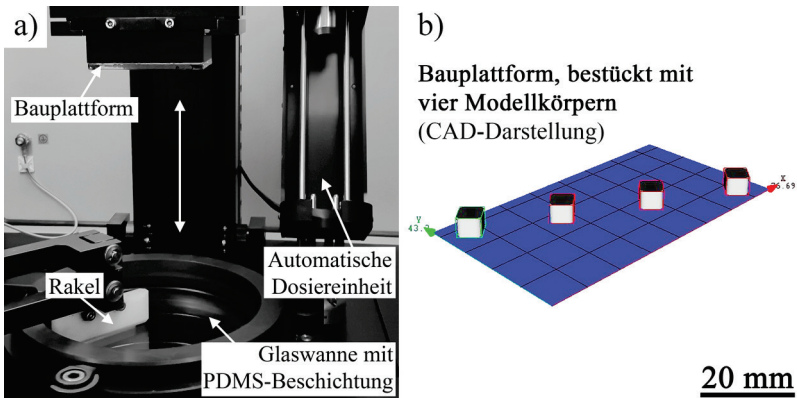


Abbildung 34: Additives Fertigungssystem Lithoz CeraFab 7500; a) Innenraum des bad-basierten Photopolymerisationssystems; b) CAD-Darstellung der Bauplattform mit vier identischen Modellkörpern.

Für eine ausreichend starke Anbindung der ersten polymerisierten Schlickerschicht an die Bauplattform wird der Haftvermittler (IRIS Glasprimer, Stefan Fiedler Imaging GmbH, Österreich) zur Ausbildung einer Haftvermittlerschicht zwischen der Bauplattform und der ersten polymerisierten Schlickerschicht aufgetragen [268]. Der Schlicker wird anschließend mit einem Spatel während der Rotationsbewegung der Wanne bei 200 Steps/s vor der Raket in die Vorratswanne gefüllt. Anschließend wird die Rakethöhe auf eine Schlickerhöhe von $25 \mu\text{m}$ eingestellt und die Bauplattform in den Schlicker eingetaucht und wieder angehoben. Der Abdruck der Bauplattform am Wannensboden wird zur planen Ausrichtung der Bauplattform zum Wannensboden genutzt. Nach erfolgreicher Ausrichtung wird die Bauplattform wieder in die Ausgangsposition gefahren und die Rakethöhe für die Fertigung auf eine Schlickerhöhe von $100 \mu\text{m}$ eingestellt. Weitere für die Fertigung optimierten Prozessparameter können Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7: Optimierte Prozessparameter für die badbasierte Photopolymerisation der WC-Co-Grünkörper.

Prozessparameter	Wert
Schichtdicke [μm]	45
Belichtungsintensität [mW/cm^2]	97,76
Belichtungsdauer [s]	30
Wartezeit vor Belichtung [s]	60
Drehgeschwindigkeit (Aufrakeln des Schlickers) [Steps/s]	200
Drehwinkel [deg]	730
Geschwindigkeit Abkippen [Steps/s]	5
Geschwindigkeit Rückkippen [Steps/s]	25

3.2.3 Thermische Nachbehandlung

3.2.3.1 Entbindern

Das Entbindern der WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper erfolgt im Rohofen HTRH 70-300, 1.600 °C (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Deutschland) mit einseitig geschlossenem, gasdichtem Al_2O_3 -Rohr. Das Ofenrohr weist einen Innendurchmesser von 60 mm und eine Länge von 1.000 mm auf. Die Grünkörper werden auf einer Graphitplatte platziert und in Carbon Black eingebettet. Für eine homogene Temperaturverteilung im Rohofen wird dieser zu Beginn mit einer niedrigen Heizrate von 5 K/h bis auf 100 °C erhitzt und anschließend für 2 h gehalten. Anschließend findet das weitere Entbindern mit einer konstanten Heizrate von 10 K/h bis zum Erreichen von 395 °C statt. Während des Entbinderns wird der Ofen mit 20 L/h Argon-Sauerstoff (8 %) gespült, sodass gasförmige Zersetzungsprodukte des organischen Binders kontinuierlich abtransportiert werden können. Vor dem Sintern wird die

Temperatur von 395 °C für 1 h gehalten und das Ofenrohr mit reinem Argon (20 L/h) gespült.

3.2.3.2 Flüssigphasensintern

Das Flüssigphasensintern findet im Anschluss an das Entbindern in dem in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Rohrofen HTRH 70-300, 1.600 °C (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Deutschland) statt. Für das Temperatur-Zeit-Profil zum Flüssigphasensinterns wird auf literaturbekannte Daten zurückgegriffen [32]. Das zum Entbindern und Sintern der WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper genutzte Temperatur-Zeit-Profil ist in Abbildung 35 dargestellt.

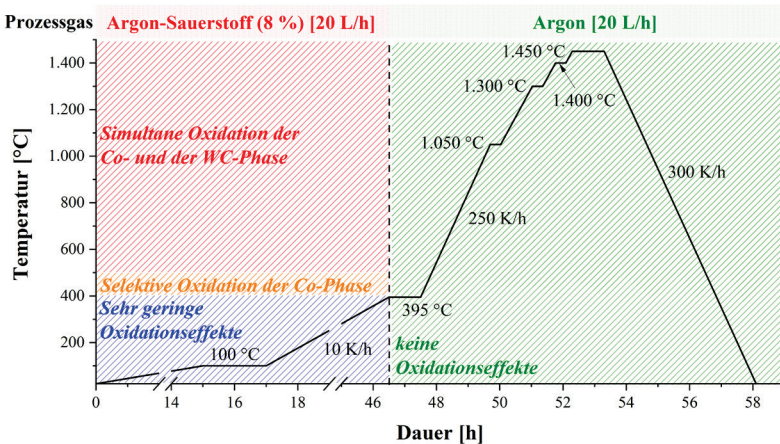


Abbildung 35: Temperatur-Zeit-Profil des Entbinderns und Flüssigphasensinterns der WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper (siehe auch [36]) sowie Oxidationsstadien nach [269].

Während des Aufheizens mit einer Heizrate von 250 K/h finden Halteschritte bei 1.050 °C, 1.300 °C und 1.400 °C für jeweils 0,33 h statt. Das Flüssigphasensintern findet bei einer Temperatur von 1.450 °C für 1 h statt. Anschließend wird die Probe mit einer Abkühlrate von 300 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.3.3 Post-Sinter-HIP (Gasdrucksintern)

Zum Verringern des Anteils der Restporosität werden die flüssigphasengesinterten WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper einem Post-Sinter-HIP-Prozess (Gasdruckinfiltrationssystem S8222, FCT GmbH, Deutschland) für 0,5 h bei 1.400 °C und 6 MPa ausgesetzt. Hierzu werden die Modellkörper bei 0,1 MPa auf 1.400 °C erhitzt. Nach 0,5 h Haltedauer bei 1.400 °C wird für weitere 0,5 h ein Argon-Inertgasdruck von 6 MPa aufgebracht, welcher bis zum Abkühlen auf 850 °C mit einer Abkühlrate von 275 K/h abgebaut wird. Das Temperatur-Druck-Zeit-Profil ist in Abbildung 36 dargestellt.

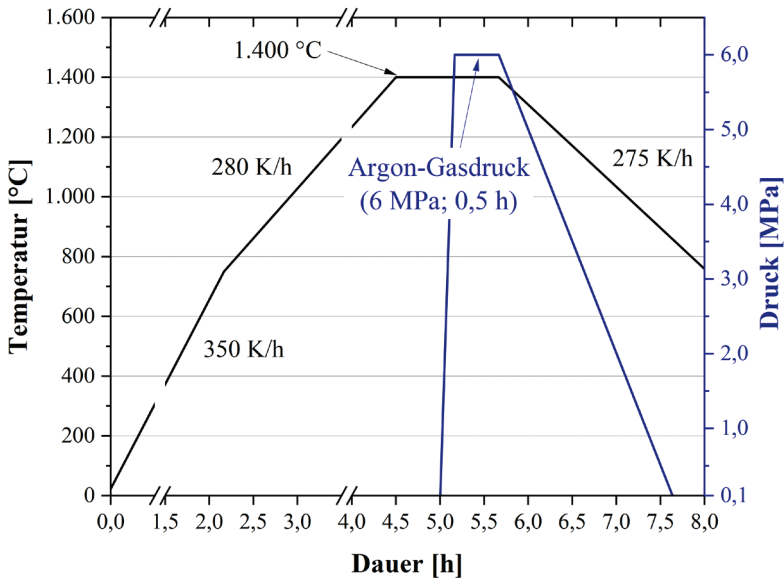


Abbildung 36: Temperatur-Druck-Zeit-Profil des Nachverdichtens mit Post-Sinter-HIP der flüssigphasengesinterten WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Mikroskopische Methoden

3.3.1.1 Probenpräparation

Zur Bewertung der Homogenität des Schlickers und des Einflusses der Schlickerformulierung auf die Aushärtetiefe werden dem Schlicker Proben für die Rasterelektronenmikroskopie und Konfokalmikroskopie entnommen. Hierzu werden den hergestellten WC-Co-Schlickern jeweils mit einem Spatel eine 2 mL Probe entnommen und auf einen Objektträger gegeben. Eine Fläche von $7 \times 7 \text{ mm}^2$ wird für 60 s mit einer konstanten Belichtungsintensität von $97,76 \text{ mW/cm}^2$ polymerisiert. Anschließend wird der polymerisierte Bereich schonend mit ölfreier Druckluft von überschüssigem, nicht polymerisiertem Schlicker gereinigt. Die Dicke der polymerisierten Fläche wird als Aushärtetiefe definiert. Abbildung 37 stellt schematisch eine präparierte Probe für die Konfokalmikroskopie dar.

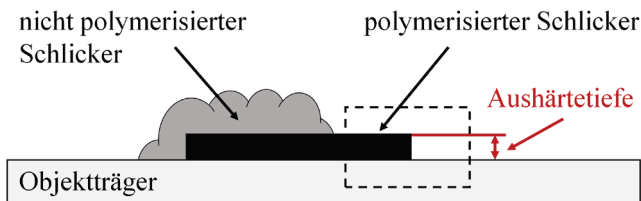


Abbildung 37: Probenpräparation für die Bewertung der Schlickerhomogenität und der Aushärtetiefe am Rasterelektronenmikroskop und Konfokalmikroskop.

Für die Bewertung der Mikrostruktur der Grünkörper und der gesinterten Modellkörper werden Proben für die Licht- und Rasterelektronenmikroskopie hergestellt. Bei der mechanischen Probepreparation der WC-Co-Grünkörper besteht die Gefahr des Herausbrechens von Pulverteilchen aufgrund des geringen Zusammenhalts des Pulver-Polymer-Verbundes in besonderem Maße. Daher muss die mechanische Probenpräparation der Grünkörper schonend durchgeführt werden [270, 271]. Die Grünkörper werden quer zur Baurichtung in Epoxidharz (EpoFix, Struers GmbH, Deutschland) eingebettet

und mit dem Präparationssystem Tegramin-30 (Struers GmbH, Deutschland) präpariert. Das Präparationsrezept ist in Tabelle 8 dargestellt und zeichnet sich durch eine Vakuumimprägnierung und lange Polierzeiten bei geringem Druck aus.

Tabelle 8: Präparationsrezept zur Herstellung von Mikroskopie-Proben für die Grünkörper.

	Schleifen		Imprägnieren		Polieren	
Unterlage	SiC-Papier			Satin-gewebtes Azetatgewebe		
Lubrikant	Wasser			Diamantsuspension		
Korngröße [µm]	15	8	6		3	1
Rotation [U/min]	150	150	150		150	
Rotations- richtung	gegenläufig	gleichläufig			gleichläufig	
Druck [N]	35	35	25		15 – 25	
Dauer [s]	bis Zielebene	60	300	300	bis Oberfläche freigelegt	1800 – 7200

Zunächst werden die Grünkörper bis zur Probenmitte geschliffen. Um das Herausbrechen von WC-Co-Granulaten zu verhindern, wird die Probe imprägniert. Um eine vollständige Imprägnierung der oberflächennahen Hohlräume zu erreichen, wird das Epoxidharz CaldoFix-2 (Struers GmbH, Deutschland) zur Verringerung der Viskosität auf 50 °C erhitzt. Nach 600 s bei 60 mbar im Vakuumimprägniergerät (CITOVAC, Struers GmbH, Deutschland) wird das erhitzte CaldoFix-2 auf die vorgeschliffene Probe gegeben. Anschließend wird das Grobvakuum für weitere 300 s aufrechterhalten, sodass das Epoxidharz vollständig in die oberflächennahen Bereiche eindringen kann. Danach erfolgt das Polieren der Grünkörper nach dem in Tabelle 8 dargestellten Rezept. Zwischen den Schritten wird die Probe mit deionisiertem Wasser gereinigt. Auf Lösungsmittel wird zur Reinigung verzichtet, da diese die organischen Binderkomponenten der Grünkörper schädigen können.

Gesinterte WC-Co-Modellkörper werden ebenfalls quer zur Baurichtung in das Epoxidharz EpoFix (Struers GmbH, Deutschland) eingebettet und mit dem

Präparationssystem Tegramin-30 (Struers GmbH, Deutschland) präpariert. Die Probenpräparation findet an Anlehnung an literaturbekannte Präparationstechniken für Hartmetalle [272, 273] statt und ist in Tabelle 9 dargestellt. Mit einem groben Schleifpapier werden die gesinterten Modellkörper zunächst bis zur Bauteilmitte abgetragen. Nach einem feinkörnigeren Schleifschritt mit einer kunstharzgebundenen Diamantscheibe mit einer Körnung von 68 μm sowie einem Polierschritt mit einer Körnung von 9 μm wird die Probe imprägniert. Nach 600 s bei 60 mbar im Vakuumimprägniergerät (CITOVAC, Struers GmbH, Deutschland) wird das auf 50 °C erhitzte CaldoFix-2 auf die vorgeschliffene Probe gegeben. Anschließend werden die Proben nach dem in Tabelle 9 gezeigten Rezept mit einer 3 μm - und 1 μm -Diamantsuspension poliert.

Tabelle 9: Präparationsrezept zur Herstellung von Mikroskopie-Proben für die gesinterten Modellkörper.

	Schleifen		Polieren	Imprägnieren		Polieren	
Unterlage	Kunstharzgebundene Diamantschleifscheibe		Satin- gewebtes Azetatgewebe			Satin-gewebtes Azetatgewebe	
Lubrikant	Wasser		Diamant- suspension			Diamantsuspension	
Korngröße [μm]	125	68	9			3	1
Rotation [U/min]	150		150			150	
Rotations- richtung	gegenläufig		gegenläufig / gleichläufig			gegenläufig / gleichläufig	
Druck [N]	35	30	25 / 25			25 / 25	
Dauer [s]	bis Zielebene	120		180	bis Oberfläche freigelegt	300 / 300	

Zwischen jedem Schleif- und Polierschritt werden die Proben mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Der Imprägnierschritt verhindert das Austreten von Resten des Poliermittels und Ethanols aus Poren während der anschließenden mikroskopischen Untersuchung. Zur Detektion der η -Phase werden die präparierten Proben mit einer Murakami-Ätzlösung angeätzt. Eine ausgebildete η -Phase wird aufgrund des starken Ätzangriffs dunkel erscheinen [274].

3.3.1.2 Lichtmikroskopie (LM)

Die Untersuchungen am Lichtmikroskop werden mit dem ZEISS Axio Imager.Z2 Vario (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) im Hellfeld durchgeführt. Zu Beginn werden die präparierten WC-Co-Grünkörperproben mit einem motorisierten Tisch als Kachelbildaufnahme bei einer 500fachen Vergrößerung aufgenommen. Von detektierten Auffälligkeiten werden anschließend Detailaufnahmen erstellt. Durch Grauwertschwelensegmentation mit der Software ZEISS ZEN core 3.2 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) wird der flächengewichtete Anteil an WC-Co-Granulaten und die Homogenität seiner Verteilung im Grünkörper bewertet. Aufgrund der Unförmigkeit der Poren wird deren maximale Länge durch den Strukturparameter $Feret_{max}$ charakterisiert. Der Feret-Durchmesser ist der Abstand zwischen zwei Tangenten an der Kontur eines Partikels in einer festgelegten Messrichtung. Der maximale Feret-Durchmesser ($Feret_{max}$) beschreibt den maximalen Abstand der Tangenten über alle möglichen Messrichtungen [275].

Die präparierten Proben der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper werden über den gesamten Querschnitt mit einem motorisierten Tisch bei 500facher Vergrößerung im Hellfeld als Kachelbild aufgenommen. Anschließend wird mit der Grauwertschwelensegmentation (ZEISS ZEN core 3.2, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) der Porositätsanteil quantitativ erfasst. Die Messfläche erstreckt sich über den gesamten Querschnitt der Modellkörper. Anhand des Anteils an Restporosität wird die Sinterdichte berechnet. Die Porengröße und Porenform sowie Risslängen werden anhand der Strukturparameter Zirkularität C (Formel 3-1) [276] und $Feret_{max}$ [275] bestimmt.

$$C = \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2}} \quad 3-1$$

A beschreibt die Fläche und P den Umfang der Poren. Eine Zirkularität von 1,0 entspricht einer perfekten Kugel. Die Darstellung der kumulierten Größenverteilungen erfolgt unter flächengewichteter und anzahlgewichteter Bewertung.

3.3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen werden mit dem ZEISS Sigma 300 VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) durchgeführt. Vor der Untersuchung werden die Proben zur Sicherstellung einer ausreichenden Leitfähigkeit mit Gold-Palladium (Au-Pd) an der Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage MED 020 (BAL-TEC EM-Technology and Application AG, Liechtenstein) beschichtet. Zur Aufnahme der Bilder wird der Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronendetektor verwendet. Die Aperturgröße wird zwischen 30 μm und 60 μm gewählt. Für die Elementanalyse werden die energiedispersiven Röntgenspektren (EDX) mit dem EDAX Octane Elite EDS-System (AMETEK Inc., USA) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 – 20 kV erfasst und mit der dazugehörigen Software APEX™ quantitativ bewertet.

Die Bewertung der Homogenität und des Verhältnisses von Feststoff zu organischem Binder der Schlicker findet bei 100facher Vergrößerung mit dem Rückstreudetektor statt. Aufgrund des hohen Kontrastunterschieds zwischen den WC-Co-Granulaten und dem organischen Binder ist eine quantitative Mikrostrukturanalyse durch Grauwertschwelensegmentation mit der Software ZEISS ZEN core 3.2 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) möglich. Die Homogenität der Schlicker wird an REM-Aufnahmen mit einer Fläche von 1 mm^2 bestimmt. Die Aufnahmen werden in sechs gleich große Segmente unterteilt und die Standardabweichung des Verhältnisses von Feststoff zu organischem Binder bestimmt.

Das WC-Kornwachstum der thermisch nachbehandelten WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper im Vergleich zur WC-Ausgangspartikelgröße wird ebenfalls an REM-Aufnahmen bewertet. Hierzu werden die Machine Learning Tools zur Segmentierung der Software ZEISS ZEN core 3.2 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) verwendet. Aufgrund der unregelmäßigen und plattenförmigen WC-Körner wird zur Bewertung des WC-Kornwachstums der Strukturparameter $Feret_{\text{max}}$ verwendet. Die Darstellung der $Feret_{\text{max}}$ -Größenverteilung erfolgt unter flächengewichteter Betrachtung. Die Messflächen werden so groß gewählt, dass jeweils > 1.000 WC-Körner bewertet

werden können. Zur Detektion während der thermischen Nachbehandlung ausgebildeter Drittphasen, wie der η -Phase oder freiem Graphit, wird die Probe mit dem Rückstreuelektronendetektor gerastert.

3.3.1.4 Konfokalmikroskopie (KM)

Die Konfokalmikroskop-Untersuchungen werden mit dem ZEISS Smartproof 5 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) bei 100facher Vergrößerung durchgeführt. Zur Untersuchung der Aushärtetiefe in Abhängigkeit vom Feststoffanteil an WC-Co-Granulaten werden Proben mit einem Feststoffgehalt von 30 – 40 Vol.-% bewertet. Zur Untersuchung des Einflusses der OMTI014-Photoinitiatorkonzentration auf die Aushärtetiefe werden Proben mit einer OMTI014-Konzentration von 0,3 – 0,8 Gew.-% im Schlicker bewertet. Die Co-Initiatorkonzentration (H-Nu 254) wird konstant gehalten. Hierzu werden großflächige Kachelbildaufnahmen von $4 \times 2 \text{ mm}^2$ mithilfe des motorisierten Tisches des Mikroskops aufgenommen. Die erreichbare Aushärtetiefe wird mit der Software ZEISS ConfoMap 7.4 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) bewertet. Zur Entfernung der allgemeinen Neigung der Oberfläche wird die Methode der kleinsten Quadrate angewendet. Anschließend werden nicht gemessene Punkte durch eine Interpolation der benachbarten gültigen Punkte ersetzt. Zum Trennen von Rauheits- und Welligkeitsphänomenen wird ein Gauß-Filter (FALG) [277] mit einem Cut-Off von $25 \mu\text{m}$ verwendet.

Die Messung der Schwindung der WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper erfolgt im Anschluss an die thermische Nachbehandlung in X-, Y- und Z-Richtung an Übersichtsaufnahmen bei 100facher Vergrößerung. Die lineare Schwindung wird zur Berechnung der Volumenschwindung verwendet. Die Oberflächen-güte flüssigphasengesinterter WC-Co-Modellkörper wird quer zur Baurichtung an 20 mm^2 sowie an 4 mm^2 in Baurichtung bewertet. Die Weiterverarbeitung der Rohdaten findet mit der Software ZEISS ConfoMap 7.4 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) statt. Die Methode der kleinsten Quadrate wird zur Entfernung der allgemeinen Neigung der Oberfläche angewendet. Anschließend werden nicht gemessene Punkte durch eine Interpolation der benachbarten gültigen Punkte ersetzt. Zum Trennen von Rauheits- und Welligkeitsphänomenen wird ein Gauß-Filter (FALG) [277] mit

einem Cut-Off von 8 μm eingesetzt. Zur Beschreibung der Oberflächenstruktur werden die mittlere arithmetische Höhe (S_a) und die maximale Höhe (S_z) aufgenommen. Zur Bestimmung der arithmetischen mittleren Rauheit (R_a) und der maximalen Rauheit (R_z) wird die Oberfläche in eine Profilsérie umgewandelt. Für die Oberseite der Modellkörper wird die Oberfläche in ~ 9.500 Linienprofile und die Seitenfläche in ~ 4.000 Linienprofile aufgeteilt. Anschließend kann für jede Probe der R_a - und R_z -Mittelwert der Profilserien bestimmt werden.

3.3.2 Thermische Analysen

Für die Entwicklung eines Temperatur-Zeit-Profiles zum Entbindern der WC-Co-Grünkörper wird eine thermogravimetrische Analyse an einem Teilstück eines Grünkörpers durchgeführt. Hierzu werden etwa 24 mg eines Grünkörpers schonend mit einer scharfen Rasierklinge abgetrennt und mit dem Thermoanalysator TGA/DSC 3+ HT (Mettler-Toledo GmbH, Deutschland) mit einer Heizrate von 10 K/h kontinuierlich von 30 °C auf 500 °C erhitzt. Als Atmosphärgas wird Argon mit einem Sauerstoffanteil von 8 % und einem konstanten Gasfluss von 3 L/h gewählt. Der Thermoanalysator verfügt über einen integrierten SDTA-(Single Differential Thermal Analysis)-Sensor zur simultanen Aufnahme von thermischen Effekten.

3.3.3 Rheologische Messungen

Die Bewertung der rheologischen Schlickereigenschaften erfolgt mit dem HAAKE™ RheoStress™ 1 Rotationsrheometer (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Das Messgerät verfügt über ein Peltier-temperiertes Platte-Kegel-System. Als Messgeometrie wird ein Titankegel mit einem Durchmesser von 35 mm und einem Spitzenwinkel von 2° gewählt. Der Messspalt beträgt während der Messung 105 μm . Für eine reproduzierbare Messung wird der Kegel zunächst auf eine Trimmposition von 110 μm gefahren und die Platte von überschüssigem Schlicker befreit. Anschließend wird die Messposition angefahren. Vor jeder Messung wird eine Temperatur von 23 °C mit der Peltier-Temperaturregelung sichergestellt und eine Vorscherphase von 50 s^{-1}

für 60 s, gefolgt von einer Wartezeit von 500 s, durchgeführt. Zu Beginn wird der Einfluss des Thixotropiermittels RHEOBYK-410 im photosensitiven WC-12Co-(Gew.-%)-Schlicker untersucht. Hierzu wird eine Scherraten-Zeit-Funktion mit den drei Messabschnitten kontinuierliche Aufwärtsrampe, Haltezeit und kontinuierliche Abwärtsrampe erstellt. Abbildung 38 stellt schematisch das Vorgabeprofil (a) sowie die bei thixotropem Verhalten ausgebildete Hystereseffläche (b) für die Bewertung der Strukturänderung dar.

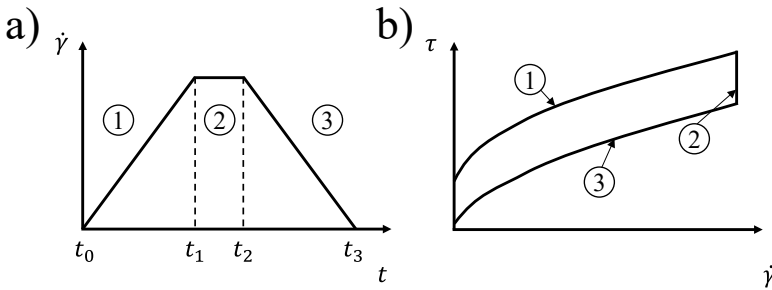


Abbildung 38: Vorgabeprofil der Scherraten-Zeit-Funktion und Bewertung der Hystereseffläche; a) Vorgabeprofil: Scherraten-Zeit-Funktion mit den Messsegmenten kontinuierliche Aufwärtsrampe (1), Haltezeit (2) und kontinuierliche Abwärtsrampe (3); b) Messergebnis: Schubspannung-Scherraten-Funktion; die Auswertung der Thixotropie erfolgt über die Berechnung der Hystereseffläche in der Einheit Pa/s; Darstellung nach [278].

Weist die Probe ein scherbelastungs- und zeitabhängiges Verhalten auf, so wird zwischen den beiden Fließkurven, aufwärts und abwärts, eine Hystereseffläche gebildet [279]. Tabelle 10 enthält die Messparameter der rheologischen Messung für die Aufnahme der Fließkurven.

Tabelle 10: Messparameter zur Fließkurvenbestimmung der WC-Co-Schlicker mit Bewertung der Hystereseffläche.

	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	Dauer [s]
Aufwärtsrampe (1)	0,1 – 200	180
Haltezeit (2)	200	60
Abwärtsrampe (3)	200 – 0,1	180

Der Strukturaufbau im Ruhezustand wird mit einem Schersprung mit Erholung als kombinierter Oszillations-Rotations-Versuch mit Vorgabe von Scherdeformation und Scherrate untersucht. Abbildung 39 stellt das Messprofil für die Bewertung des Wiederaufbaus der thixotropen Struktur (a) und die Bewertung (b) dar.

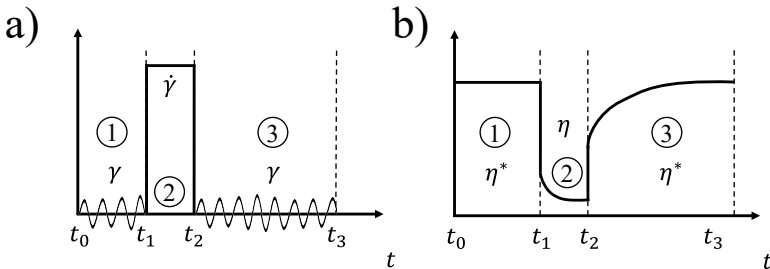


Abbildung 39: Vorgabeprofil und Bewertung des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase als kombinierter Oszillations-Rotations-Versuch; a) Sprungfunktion mit den Messabschnitten Deformation im LVE-Bereich (Oszillation) (1), hohe Scherrate (Rotation) (2) und Deformation im LVE-Bereich (Oszillation) (3); b) Messergebnis: Zeitabhängige Funktion des Strukturaufbaus, komplexe Viskosität bei niedriger Scherbelastung (1), Scherviskosität bei starker Scherbelastung mit Strukturabbau (2), komplexe Viskosität bei niedriger Scherbelastung mit Strukturwiederaufbau (3); Darstellung nach [278].

Sowohl die Frequenz als auch die Scherdeformation beider Oszillations-Messabschnitte sind im linear viskoelastischen (LVE) Bereich identisch gewählt. Für den Schersprung wird eine Scherrate von 200 s^{-1} für 10 s gewählt. Diese entspricht der beim Aufrakeln geringst wirkenden Scherrate im genutzten Wannbereich unter Berücksichtigung der verwendeten Prozessparameter. Die LVE-Bedingungen werden im Vorversuch mit einem Amplitudentest überprüft [280]. Die für den Schersprung mit Erholung als kombiniertem Oszillations-Rotations-Versuch verwendeten Parameter sind in Tabelle 11 dargestellt. Der Strukturaufbau wird anhand des prozentualen Strukturaufbaus im 3. Messabschnitt im Vergleich zum Bezugswert vom Ende des 1. Messabschnitts bestimmt. Bewertet werden die Zeitpunkte für den Strukturwiederaufbau nach 75 %, 90 %, 99 % und dem 100 % Wiederaufbau.

Tabelle 11: Messparameter des kombinierten Oszillations- und Rotations-Versuchs zur Bewertung des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase.

	Deforma- tion γ [%]	Frequenz ω [rad/s]	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	Dauer [s]
Scherdeformation (1) (Oszillation)	0,02	10	-	120
Scherrate (2) (Rotation)	-	-	200	10
Scherdeformation (3) (Oszillation)	0,02	10	-	800

3.3.4 Röntgenanalyse-Methoden

3.3.4.1 Röntgen-Diffraktometrie (XRD)

Für die Phasenanalyse der flüssigphasengesinterten WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper wird das Röntgenbeugungsmuster mit dem SEIFERT Analytical XRD sun Diffraktometer (XRD Eigenmann GmbH, Deutschland, Co-Strahlung, 50 kV, 35 mA) mit drei Meteor 1D-Lineardetektoren aufgenommen. Die Phasenanalyse erfolgt mit der Bragg-Brentano-Geometrie in einem Bereich von 30 – 130° in 2 θ mit einer Schrittweite von 0,013° und einer Messdauer von 600 s.

3.3.4.2 Computertomographie (CT)

Zur Detektion von Defekten wird der Computertomograph Phoenix X-Ray V|tome|x S240 (GE Inspection Technologies, USA) auf seine Eignung untersucht. Das Gerät verfügt über eine Nanofokusröntgenröhre (180 kV) und eine Mikrofokusröntgenröhre (240 kV). Der Digitaldetektor hat eine Größe von 2000 × 1500 Pixel² und eine Pixelgröße von ~124 μm . Zur Auswertung wird die Software Volume Graphics VGSTUDIO MAX 3.0 (Volume Graphics GmbH, Deutschland) verwendet. Die Untersuchungen zeigen, dass die Computertomographie aufgrund der hohen Materialdichte von Wolframkarbid

(15,63 g/cm³) und einer daraus resultierenden unzureichenden Auflösung nicht zur Bewertung von Defekten genutzt werden kann.

3.3.5 Mechanische Werkstoffprüfung

3.3.5.1 Härte nach Vickers und Palmqvist-Bruchzähigkeit

Die Härte wird nach Vickers in HV10 mit einem DuraScan 70 G5 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Deutschland) und die Bruchzähigkeit nach der Palmqvist-Methode [114–116] ermittelt. Die Kennwerte werden an den flüssigphasengesinterten und den mit Post-Sinter-HIP nachverdichteten Modellkörpern bestimmt. Die Risslängen an den resultierenden Vickers-Härtemesspunkten werden mit dem Lichtmikroskop (ZEISS Axio Imager.Z2 Vario, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) bei 500facher Vergrößerung gemessen und die Bruchzähigkeit anschließend nach dem in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Modell von Shetty et al. [120] für Hartmetalle berechnet. Bei Vickers-Härtemesspunkten mit nur drei ausgebildeten Palmqvist-Rissen oder einem Riss, welcher in einer Pore endet, wird für den nicht auswertbaren Riss der Durchschnittswert der ausgebildeten Risse angenommen. Sind zwei oder mehr ausgebildete Risse nicht auswertbar, wird der Härtemesspunkt nicht bewertet und ein neuer Messpunkt zur Bewertung verwendet.

3.3.5.2 Biegebruchfestigkeit

Zur Bestimmung der Biegebruchfestigkeit werden Prüfgegenstände mit rechtwinkligem Querschnitt im Seitenverhältnis von 1,25 (5 × 4 mm²) in Anlehnung an [281] mit einer Probenlänge von 20 mm und einer Fase von 45° an den Längskanten hergestellt. Die Grünkörper werden mit Aufmaß gefertigt, sodass diese im Anschluss an die thermische Nachbehandlung nach Kapitel 3.2.3 auf Maß nachbearbeitet werden können. Aufgrund der starken Verformung der Prüfgegenstände beim Flüssigphasensintern und des Vorliegens von oberflächennahen Rissen wird auf die Bewertung der Biegebruchfestigkeit verzichtet.

4 Experimentelle Ergebnisse

Dieses Kapitel stellt die experimentell ermittelten Ergebnisse dieser Arbeit vor. Die Ergebnisse sind entsprechend den einzelnen Prozessschritten gegliedert. Zunächst werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der WC-Co-Schlicker dargestellt. Diese beinhalten die Bewertung der Schlickerhomogenität (4.1.1) sowie die Bewertung der Deformation der porösen WC-Co-Granulate während der Schlickeraufbereitung (4.1.2). Darauf folgend sind die Ergebnisse der rheologischen Schlicker-Untersuchungen gezeigt. Hierbei werden die Fließfähigkeit des Schlickers und die Charakterisierung des thixotropen Fließverhalten (4.1.3) behandelt. Weiterhin folgen die erreichbaren Aushärtetiefen des WC-Co-Schlickers in Abhängigkeit vom Photoinitiatorgehalt OMTI014 und vom Feststoffgehalt (4.1.4). Anschließend werden die Ergebnisse der Charakterisierung der WC-Co-Grünkörper gezeigt, zu welcher die Bewertung der Grünkörperhomogenität und die Erfassung der gebildeten schlicker- und bauprozessbedingten Defekten zählen (4.2.1). Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse und der Wärmestrommessung (4.3) sind ebenfalls dargestellt und werden zur Optimierung des Temperatur-Zeit-Programms zum Entbindern der Grünkörper verwendet. Danach folgen die Ergebnisse der Charakterisierung der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper. Diese beinhalten die Ergebnisse zur Schwindung während der thermischen Nachbehandlung (4.4.1), die Kennwerte zur erreichbaren Oberflächengüte (4.4.2), eine Porositätsanalyse (4.4.3) und eine Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung (XRD) (4.4.4), die Bewertung des WC-Kornwachstums (4.4.5) und die erreichbare Härte und der Palmqvist-Bruchzähigkeit (4.4.6). Aufgrund von Defekten und einer Verformung der Prüfgegenstände zur Bewertung der Biegebruchfestigkeit während des Flüssigphasensinterns wird auf die Bewertung verzichtet (4.4.7). Abschließend sind die Ergebnisse der Charakterisierung der mit Post-Sinter-HIP nachverdichteten WC-Co-Modellkörper dargestellt. Diese beinhalten ebenfalls eine Porositätsanalyse

(4.5.1) und eine Phasenanalyse (4.5.2), die Bewertung des WC-Kornwachstums (4.5.3), die Bewertung des Rissverlaufs (4.5.4) und die Ermittlung der Härte und der Palmqvist-Bruchzähigkeit (4.5.5).

4.1 Charakterisierung der WC-Co-Schlicker

4.1.1 Bewertung der Schlickerhomogenität

Die quantitative Mikrostrukturanalyse an REM-Aufnahmen ermöglicht die Homogenitätsbewertung der WC-12Co-(Gew.-%)-Schlicker. Eine zur Homogenitätsbewertung verwendete REM-Aufnahme (a) und das durch Grauwertschwelensegmentation erhaltene Falschfarbenbild (b) ist in Abbildung 40 dargestellt. Die WC-Co-Granulate sind in roter Farbe, der organische Binder in blauer Farbe dargestellt.

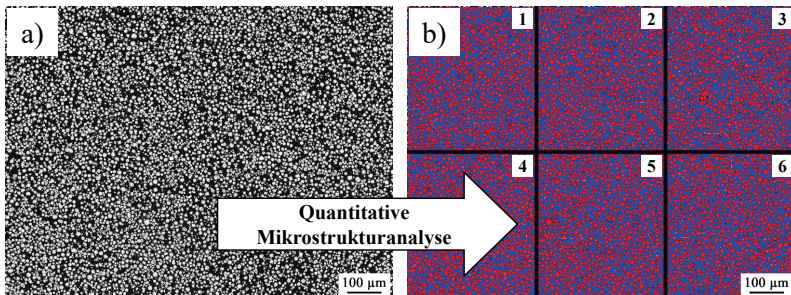


Abbildung 40: Quantitative Bewertung der Schlicker-Homogenität; a) REM-Aufnahme, AsB, 100×; b) Falschfarbenbild (rot: WC-Co-Granulate, blau: organischer Binder).

Die durch Segmentierung ermittelten flächengewichteten WC-Co-Granulat- und organischen Binderanteile sind in Tabelle 12 aufgeführt. Das berechnete Verhältnis von Granulat zu organischem Binder beträgt $0,64 \pm 0,03$. Das geringere Feststoff-zu-Binder-Verhältnis im Vergleich zum theoretischen Feststoff-zu-Binder-Verhältnis von 0,67 kann auf lokal vorliegende Poren zurückgeführt werden.

Tabelle 12: Feststoff-Binder-Verhältnis zur Beschreibung der Schlickerhomogenität.

WC-12Co-(Gew.-%) Granulatanteil [%]	Organischer Binderanteil [%]	Feststoff : Binder- Verhältnis (berechnet)
39 ± 1	61 ± 1	$0,64 \pm 0,03$

Innerhalb der polymerisierten Schlickerschichten werden sphärischen Poren im Größenbereich von 25 – 200 μm detektiert. Abbildung 41 zeigt Poren innerhalb einer polymerisierten Schlickerschicht.

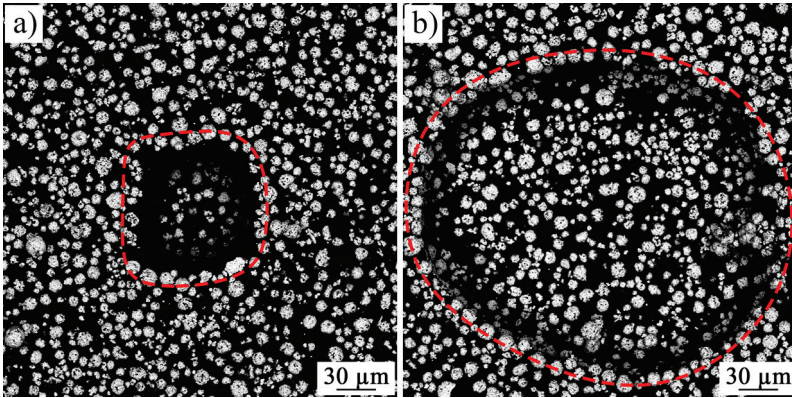


Abbildung 41: Poren innerhalb einer polymerisierten WC-Co-Schlickerschicht, zur Polymerisation genutzte Belichtungsintensität: $97,76 \text{ mW/cm}^2$ für 30 s; REM, AsB, $250\times$.

4.1.2 Deformation der WC-Co-Granulate

Während des Dispergierens des Schlickers mit der Dissolverscheibe bei 4000 U/min werden WC-Co-Granulate mit hohem Porositätsanteil deformiert. Abbildung 42 zeigt die kumulierte flächengewichtete Häufigkeit des $Feret_{max}$ der WC-Co-Granulate im Schlicker im Vergleich zur Ausgangspulversorte (WOKA-3110FC).

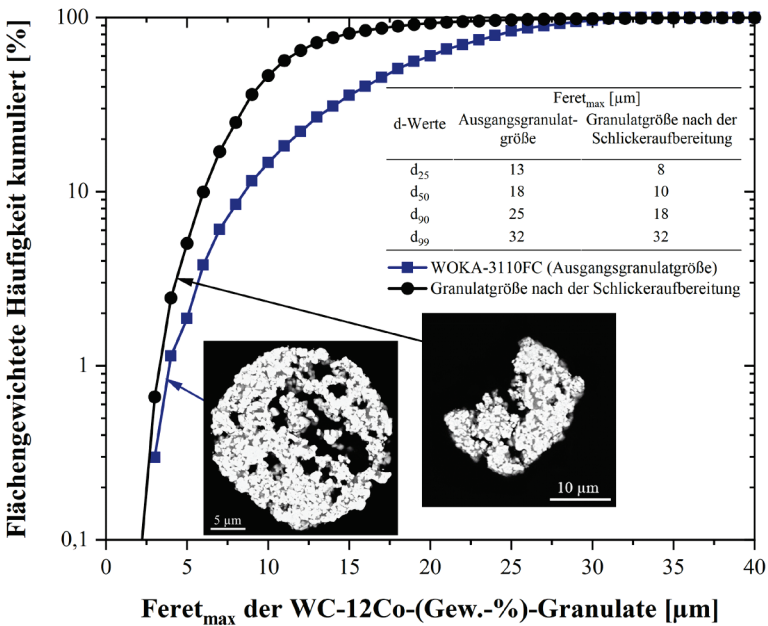


Abbildung 42: Flächengewichtete $Feret_{max}$ -Verteilung (kumuliert) der WC-Co-Granulate nach der Schlickeraufbereitung im Vergleich zum Ausgangszustand (WOKA-3110FC).

Im Vergleich zur flächengewichteten $Feret_{max}$ -Verteilung der Granulate im Ausgangszustand (WOKA-3110FC) mit einem d_{50} -Wert von 18 μm liegt dieser nach der Schlickeraufbereitung bei 10 μm . Die Deformation der Granulate wird durch die flächengewichtete Zirkularitätsverteilung der

WC-Co-Granulate nach der Schlickeraufbereitung im Vergleich zum Ausgangszustand der Granulate (WOKA-3110FC) bestätigt. Abbildung 43 zeigt die flächengewichtete Zirkularitätsverteilung (kumuliert) der WC-Co-Granulate im Ausgangszustand und im Anschluss an die Schlickeraufbereitung.

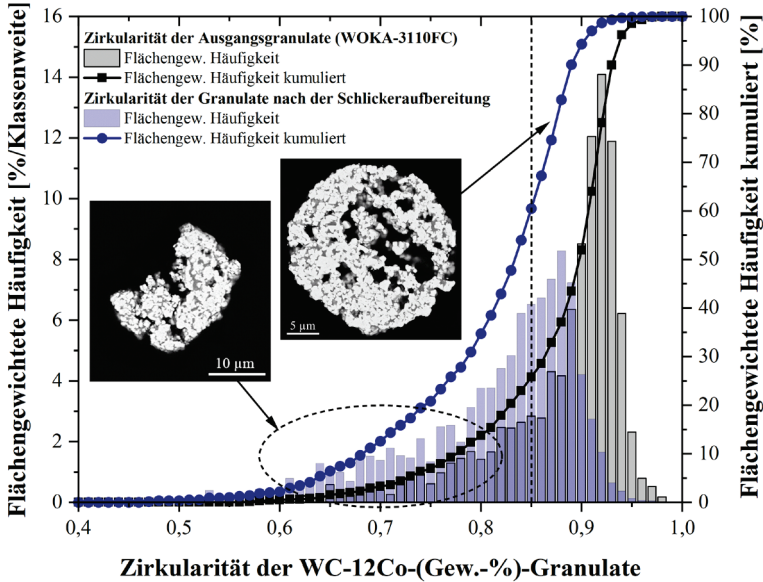


Abbildung 43: Flächengewichtete Zirkularitätsverteilung (kumuliert) der WC-Co-Granulate nach der Schlickeraufbereitung im Vergleich zur Ausgangszirkularität (WOKA-3110FC).

Im Ausgangszustand liegt ein flächengewichteter Anteil von ~ 74 % der WC-Co-Granulate mit einer Zirkularität > 0,85 vor. Nach der Schlickeraufbereitung liegt eine breitere Zirkularitätsverteilung vor. Der flächengewichtete Anteil der WC-Co-Granulate mit einer Zirkularität > 0,85 liegt bei ~ 40 %.

4.1.3 Untersuchung des thixotropen Fließverhaltens

1,6-Hexandiol(2EO)diacrylat (HDEODA) und Di(trimethylolpropan)tetraacrylat (DiTMPTA) zeigen im Gew.-%-Verhältnis 6:1 ein Newton'sches Fließverhalten. Es liegt eine Proportionalität zwischen der Scherrate und der Schubspannung vor [282]. Abbildung 44 stellt die Viskosität und die Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate bei Raumtemperatur dar.

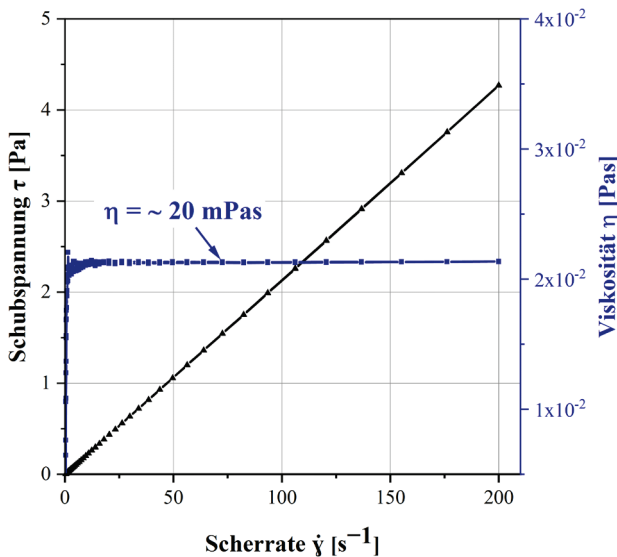


Abbildung 44: Schubspannung und Viskosität des photosensitiven Harzes in Abhängigkeit von der Scherrate, ohne Zugabe von rheologischen Additiven und WC-Co-Granulaten (WOKA-3110FC); siehe auch [39].

HDEODA und DiTMPTA zeigen keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate. Die Viskosität bei Raumtemperatur beträgt ~ 20 mPas.

Abbildung 45 zeigt die Schubspannung und die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate des WC-Co-Schlickers nach Zugabe von 0,9 Gew.-% (7,7 Gew.-% bezogen auf die Harzformulierung) des Thixotropiermittels RHEOBYK-410. Der Schlicker zeigt ein scherverdünnendes Verhalten. Beim

Aufbringen einer Scherrate von 50 s^{-1} wird die Viskosität von $> 500 \text{ Pas}$ auf 10 Pas reduziert und verleiht dem Schlicker seine Fließfähigkeit. Beim Aufbringen einer Scherrate von 200 s^{-1} für 10 s wird die Schlickerviskosität auf bis zu $2 - 3 \text{ Pas}$ verringert.

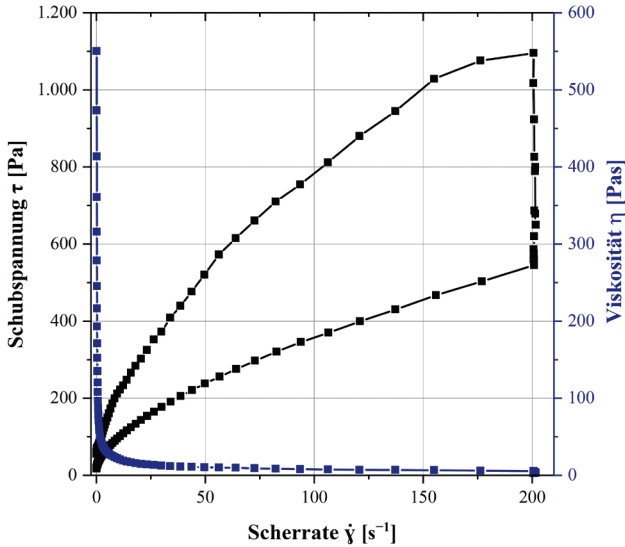


Abbildung 45: Schubschpannung und Viskosität des WC-Co-Schlickers in Abhängigkeit von der Scherrate.

Die mittlere Hysteresefläche der Schubspannungs-Scherraten-Funktion von $10 - 200 \text{ s}^{-1}$ beträgt $82.637 \pm 8.859 \text{ Pa/s}$.

Abbildung 46 stellt das Ergebnis des Stufentests mit Rückerholung als kombinierten Oszillations-Rotations-Versuch mit vorgegebener Deformation dar. Nach 157 s sind 75% der komplexen Ausgangsviskosität wiederhergestellt. Der vollständige Aufbau des thixotropen Netzwerks, welcher der komplexen Viskosität am Ende des 1. Messabschnitts im linear viskoelastischen (LVE) Bereich entspricht, ist nach 405 s erreicht.

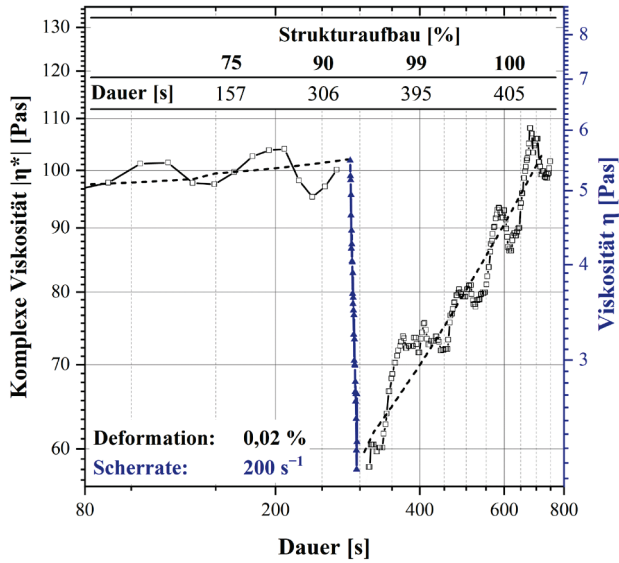


Abbildung 46: (Komplexe) Viskosität in Abhängigkeit von der Dauer als Ergebnis des kombinierten Oszillations-Rotations-Versuchs zur Bewertung des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase der WC-Co-Schlicker; siehe auch [36].

4.1.4 Einfluss der Schlickerformulierung auf die Aushärtetiefe

Die Konzentration an Photoinitiator Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrryl-1-yl)phenyl]titanocen (OMTI014) zeigt einen Einfluss auf die erreichbare Aushärtetiefe des WC-Co-Schlickers. Abbildung 47 zeigt die Aushärtetiefe in Abhängigkeit von der OMTI014-Photoinitiatorkonzentration.

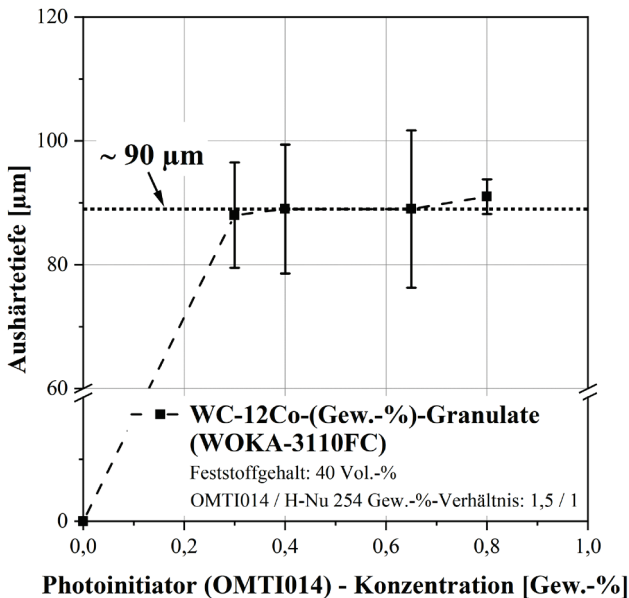


Abbildung 47: Aushärtetiefe des WC-Co-Schlickers in Abhängigkeit von der OMTI014-Photoinitiatorkonzentration (Feststoffgehalt: 40 Vol.-%).

Die Aushärtetiefe nimmt zunächst mit zunehmender OMTI014-Konzentration zu und erreicht ab 0,4 Gew.-% (3,6 Gew.-% bezogen auf die Harzformulierung) eine Aushärtetiefe von $\sim 90 \mu\text{m}$. Eine weitere Erhöhung der OMTI014-Konzentration führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Aushärtetiefe.

Mit zunehmendem Feststoffanteil wird eine lineare Abnahme der Aushärtetiefe beobachtet. Abbildung 48 stellt die Aushärtetiefe in Abhängigkeit vom

Feststoffgehalt von 30 – 40 Vol.-% dar. Der WC-12Co-(Gew.-%)-Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% zeigt eine um $41 \pm 15 \mu\text{m}$ geringere Aushärtetiefe im Vergleich zu einem WC-12Co-(Gew.-%)-Schlicker mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.-%. Bei Erhöhung des Feststoffgehalts um 1 Vol.-% nimmt die Aushärtetiefe im Bereich von 30 – 40 Vol.-% an WC-12Co-(Gew.-%)-Granulaten (WOKA-3110FC) um $\sim 4 \mu\text{m}$ ab.

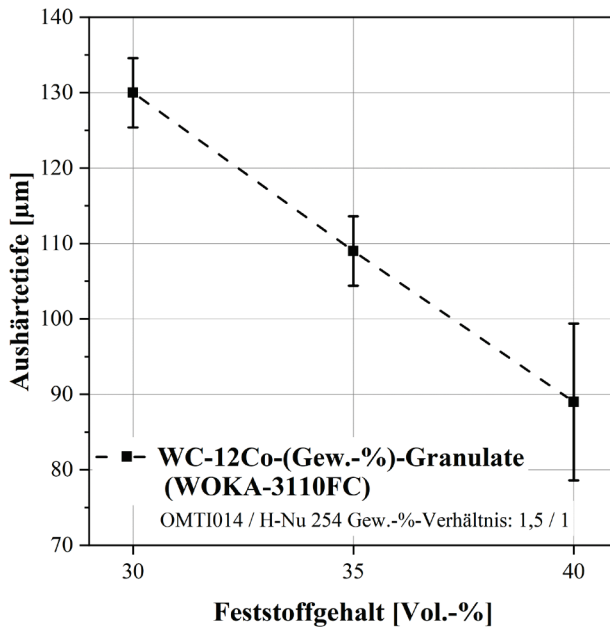


Abbildung 48: Aushärtetiefe der photosensitiven Schlicker in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt an WC-Co-Granulaten (WOKA-3110FC).

4.2 Charakterisierung der WC-Co-Grünkörper

4.2.1 Bewertung der Grünkörperhomogenität und der Defekte

Die Mikrostruktur der WC-Co-Grünkörper zeigt lokal vorliegende schlicker- und bauprozessbedingte Defekte. Abbildung 49 zeigt den Querschnitt eines Grünkörpers quer zur Baurichtung auf Höhe der Bauteilmitte.

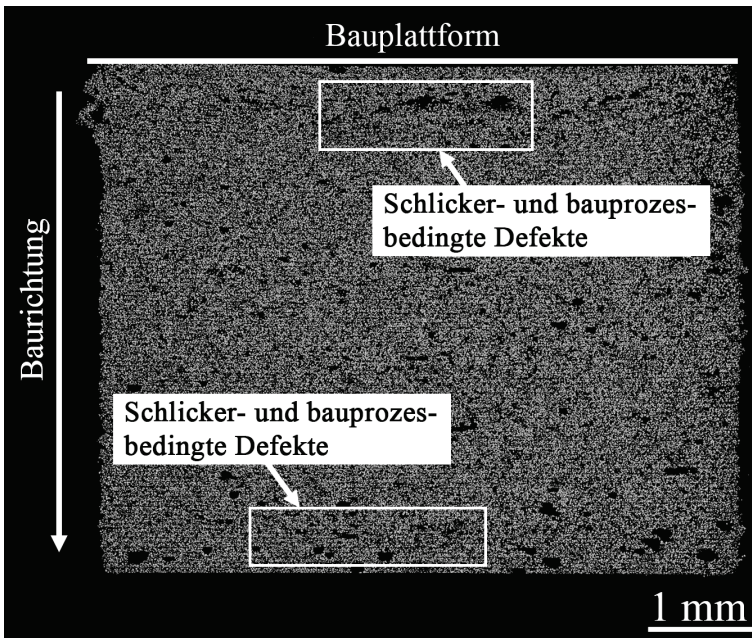


Abbildung 49: Mikrostruktur eines mit der badbasierten Photopolymerisation hergestellten WC-Co-Grünkörper quer zur Baurichtung in Grünkörpermitte; LM, BF, 500 \times ; siehe auch [36].

Die Aufnahme zeigt lokal vorliegende Poren mit einem $Feret_{max}$ von bis zu 200 μm . Weitere bauprozessbedingte Defekte liegen bis zu einem $Feret_{max}$ von 500 μm vor. Die Defekte führen zu einem inhomogenen Feststoffanteil im

Grünkörper. Abbildung 50 stellt einen Ausschnitt einer quantitativen Mikrostrukturanalyse zur Homogenitätsbewertung eines WC-Co-Grünkörpers in einem defektfreien Bereich dar.

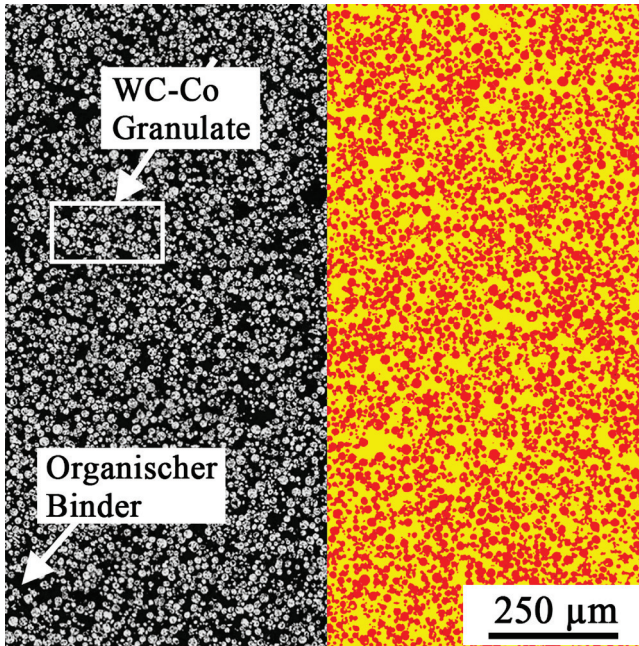


Abbildung 50: Quantitative Mikrostrukturanalyse zur Bewertung der WC-Co-Grünkörperhomogenität [rot: WC-Co-Granulate, gelb: organischer Binder]; LM, BF, 500 \times ; siehe auch [36].

Es liegt ein flächengewichteter Feststoffgehalt von $42,5 \pm 1,2 \%$ vor. Der um die innere Granulatporosität ($9,1 \pm 3,5 \%$, siehe Tabelle 3) korrigierte flächengewichtete WC-Co-Granulatanteil im Grünkörper beträgt $38,6 \pm 4,7 \%$. Der flächengewichtete organische Binderanteil beträgt $57,5 \pm 1,2 \%$. Das berechnete Verhältnis von Feststoff zu organischem Binder von $0,67 \pm 0,1$ entspricht dem eingewogenen Verhältnis von 40 Vol.-% an WC-12Co-(Gew.-%)-Granulaten und 60 Vol.-% organischem Binder. Die lokal ausgebildeten Poren und Defekte sowie die stark schwankende Porosität

innerhalb der WC-Co-Granulate (Tabelle 3) führen zu der hohen Standardabweichung des Verhältnisses von Feststoff zu organischem Binder von $\pm 0,1$.

4.3 Evaluierung der thermischen Analysen

Die thermische Analyse erlaubt das Erkennen der kritischen Temperaturbereiche mit hoher Entbinderungsrate während der kontinuierlichen Temperaturerhöhung von 10 K/h. Abbildung 51 zeigt das Ergebnis der thermogravimetrische Analyse und der Wärmestrommessung eines Teilstücks eines WC-Co-Grünkörpers im Bereich von 30 – 500 °C.

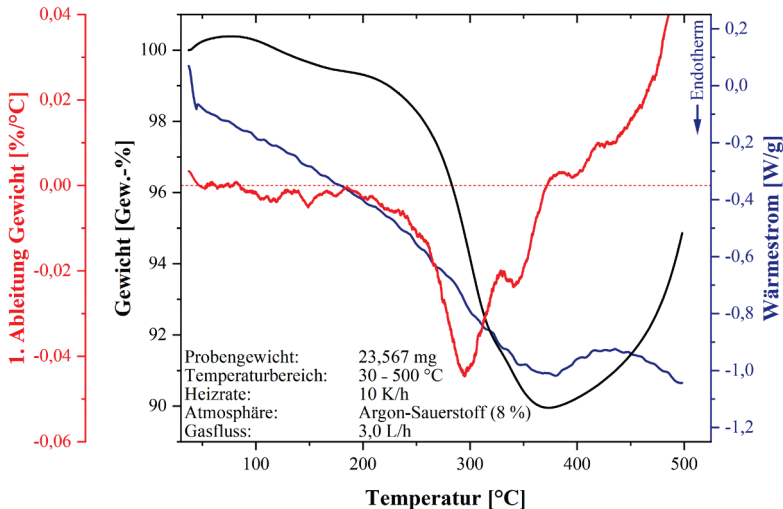


Abbildung 51: Thermogravimetrische Analyse eines WC-Co-Grünkörperteilstücks (Feststoffgehalt: 40 Vol-%), (schwarz: Gewicht; rot: 1. Ableitung des Gewichts; blau: Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur); Savitzky-Golay-gefiltert; siehe auch [36, 38].

Die schwarze Kurve beschreibt den Gewichtsverlust des Grünkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur, während die rote Kurve die 1. Ableitung des Gewichtsverlustes darstellt. Die blaue Kurve zeigt den ermittelten Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Massenverlust des

Grünkörpers beginnt bei 121 °C. Bis zum Erreichen von 224 °C findet eine Gewichtsabnahme von 1 Gew.-% statt. Ein Massenverlust von 5 Gew.-% wird bei einer Temperatur von 294 °C erreicht. Bei einer Temperatur von 372 °C wird mit 89,95 Gew.-% die geringste Masse beobachtet, welche anschließend bis zum Ende der Analyse bei 500 °C wieder zunimmt. Die 1. Ableitung des Gewichts zeigt, dass die höchsten Entbinderungsraten im Temperaturbereich zwischen 270 °C und 325 °C vorliegen. Der Graph des Wärmestroms (blau) zeigt, dass ab einer Temperatur von 40 °C eine endotherme Reaktion stattfindet. Bei 435 °C tritt ein exothermer Wärmestrompeak auf. Während der gesamten Analyse dominiert der endotherme Reaktionsanteil.

4.4 Charakterisierung der gesinterten WC-Co-Modellkörper

4.4.1 Schwindung und Maßgenauigkeit

Während der thermischen Nachbehandlung der WC-Co-Grünkörper wird eine Schwindung in allen Raumrichtungen (X, Y, Z) beobachtet. Abbildung 52 zeigt den geometrischen Vergleich zwischen Grünkörper (a) und flüssigphasengesintertem Modellkörper (b).

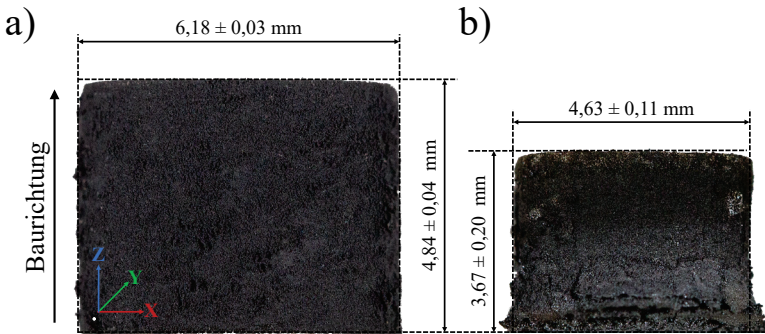


Abbildung 52: Seitenansicht eines WC-Co-Modellkörpers; a) Grünkörper; b) flüssigphasengesintertem Zustand (1.450 °C, 1 h); siehe auch [36].

Tabelle 13: Lineare Schwindung der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper im Vergleich zum Ausgangszustand (Grünkörper).

Schwindung in Raumrichtung	Lineare Schwindung [%]
x-Richtung	25,2 ± 1,9
y-Richtung	25,6 ± 1,5
z-Richtung	24,2 ± 3,4

Die lineare prozentuale Schwindung in den Dimensionen X, Y und Z kann Tabelle 13 entnommen werden. Diese entspricht einer Volumenschwindung von $57,8 \pm 3,8 \%$.

Die Oberseite der Modellkörper zeigt eine konvexe Verformung. Abbildung 53 stellt die Oberflächenbewertung mittels Konfokalmikroskopie dar. Die Aufnahme der Oberseite (a) sowie das dazugehörige Falschfarbendiagramm (b) sind dargestellt. Die Messung der Verformung der Oberseite der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper (c) zeigt eine konvexe Verformung von bis zu $108 \mu\text{m}$ Höhe.

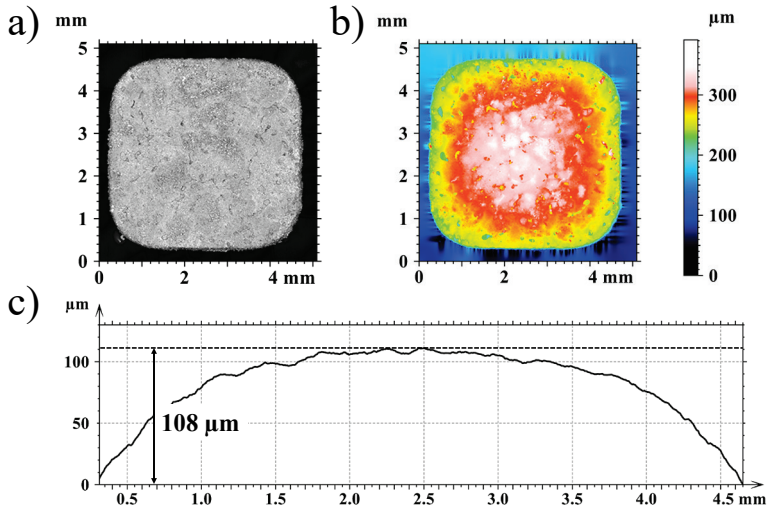


Abbildung 53: Konvexe Verformung eines flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpers; a) Aufnahme der Oberseite mit einem Konfokalmikroskop, $100\times$; b) 2D-Falschfarben-Ansicht, c) Ansicht des Höhenprofils von links nach rechts über die Oberseite eines Modellkörpers.

4.4.2 Oberflächengüte

Die Oberflächengüte wird in Baurichtung und quer zur Baurichtung der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper bewertet. Tabelle 14 stellt die arithmetische mittlere Rauheit (Ra), die maximale Rauheit (Rz), die arithmetische mittlere Höhe (Sa) und die maximale Höhe (Sz) in Baurichtung und quer zur Baurichtung dar. Bis auf die mittlere arithmetische Höhe (Sa) liegen die Abweichungen der Kennwerte in Baurichtung im Vergleich zu den Kennwerten quer zur Baurichtung innerhalb der Standardabweichungen der Messergebnisse. So kann bei den Kennwerten Ra, Rz und Sz von keiner signifikanten Änderung der Oberflächengüte in Baurichtung und quer zur Baurichtung ausgegangen werden. Der Sa-Wert liegt in Baurichtung bei $19 \pm 1 \mu\text{m}$ und quer zur Baurichtung bei $26 \pm 4 \mu\text{m}$.

Tabelle 14: Kennwerte zur Oberflächenrauheit und zur Oberflächenstruktur der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper.

	Ra [μm]	Rz [μm]	Sa [μm]	Sz [μm]
Oberflächengüte in Baurichtung	4 ± 1	35 ± 10	19 ± 1	220 ± 11
Oberflächengüte quer zur Baurichtung	6 ± 1	42 ± 1	26 ± 4	172 ± 38

4.4.3 Porositätsanalyse

Die flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper weisen einen mittleren Restporositätsanteil von $\sim 9\%$ auf. Daraus resultiert eine berechnete Sinterdichte von $13,0 \text{ g/cm}^3$ (theoretische Materialdichte: $14,3 \text{ g/cm}^3$). Abbildung 54 stellt eine Übersichtsaufnahme der Mikrostruktur eines flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpers dar. Der Anteil an Poren wird an den Randbereichen sowie im Kern der Modellkörper bewertet. Im Vergleich zum

inneren Bereich der flüssigphasengesinterten Modellkörper liegt in den oberflächennahen Bereichen ein höherer Defektanteil vor. Detektierte Risse haben eine Länge zwischen 63 μm und 449 μm .

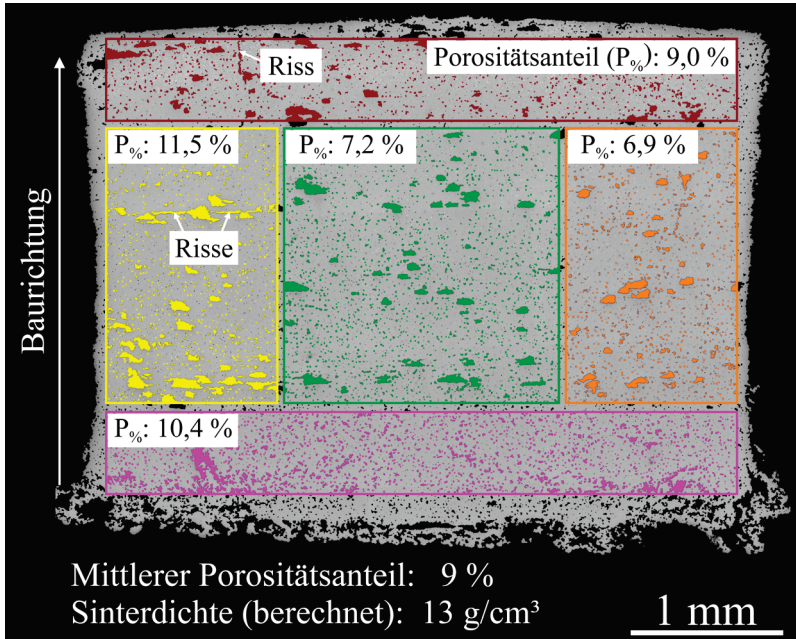


Abbildung 54: Übersichtsaufnahme der Mikrostruktur eines bei 1.450 °C für 1 h flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpers, Falschfarben zur Bewertung des Porositätsanteils; LM, BF, 100 \times ; siehe auch [36].

Der kleinste gemessene $\text{Feret}_{\text{max}}$ der Poren beträgt 1 μm , der größte gemessene $\text{Feret}_{\text{max}}$ der Poren liegt bei 196 μm . Ab einer Bauhöhe von 800 μm tritt neben der fein vorliegenden Porosität ($\text{Feret}_{\text{max}} < 25 \mu\text{m}$) ein weiterer, größerer Porentyp ($\text{Feret}_{\text{max}} > 25 \mu\text{m}$) auf. Die Übersichtsaufnahme der Mikrostruktur in Abbildung 54 bestätigt, dass zwischen feinen und groben Poren unterschieden werden kann. Abbildung 55 zeigt die flächengewichtete Häufigkeit (kumuliert) der $\text{Feret}_{\text{max}}$ -Werte der Poren. Die kumulierte flächengewichtete Häufigkeit zeigt bis zu einem $\text{Feret}_{\text{max}}$ von 25 μm einen steilen Anstieg,

welcher anschließend abflacht. Dies weist auf einen hohen Anteil an feinen Poren mit einem $Feret_{max} < 25 \mu\text{m}$ hin.

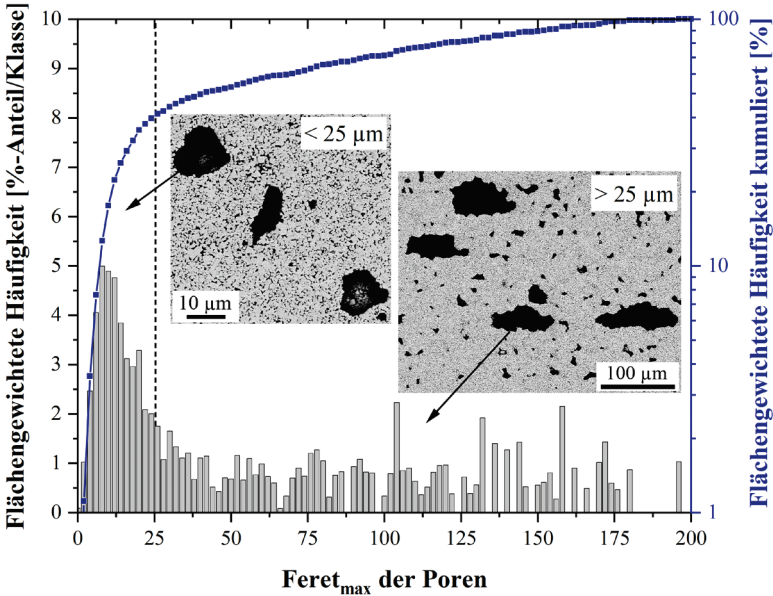


Abbildung 55: Flächengewichtete $Feret_{max}$ -Verteilung (kumuliert) der Poren im flüssigphasengesinterten Zustand der WC-Co-Modellkörper.

Die Poren können auch durch ihre ausgebildete Morphologie unterschieden werden. Abbildung 56 zeigt die (kumulierte) anzahlgewichtete Häufigkeit der Zirkularität der Poren. Es kann zwischen nicht sphärischen Poren (Zirkularität $< 0,85$) und sphärischen Poren (Zirkularität $> 0,85$) unterschieden werden. 75 % der Poren haben eine sphärische Form (Zirkularität $> 0,85$).

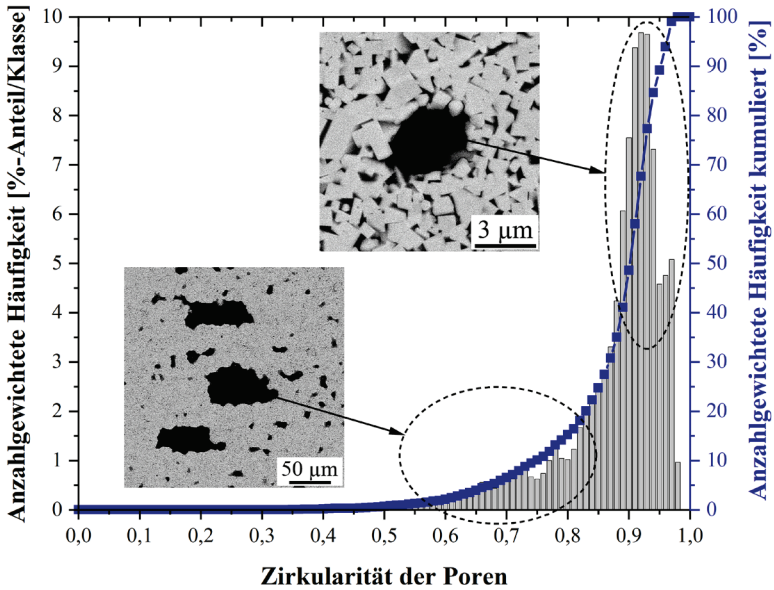


Abbildung 56 Anzahlgewichtete Zirkularitätsverteilung (kumuliert) der Poren im flüssigphasengesinterten Zustand der WC-Co-Modellkörper.

Weiterhin zeigen die Untersuchungen, dass die Computertomographie aufgrund der hohen Materialdichte von Wolframkarbid ($15,63 \text{ g/cm}^3$) und einer daraus resultierenden unzureichenden Auflösung nicht zur Identifikation von Poren und Defekten genutzt werden kann.

4.4.4 Phasenanalyse

Eine XRD-Analyse (Abbildung 57) bestätigt den Zweiphasenbereich von Wolframkarbid und metallischer Kobaltbinderphase im Inneren der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper. Dies zeigt, dass während des Flüssigphasensinterns bei 1.450 °C für 1 h keine signifikante Entkohlung stattfindet und der maximale Anteil der η -Phase unterhalb der Auflösungsgrenze der XRD-Messung liegt.

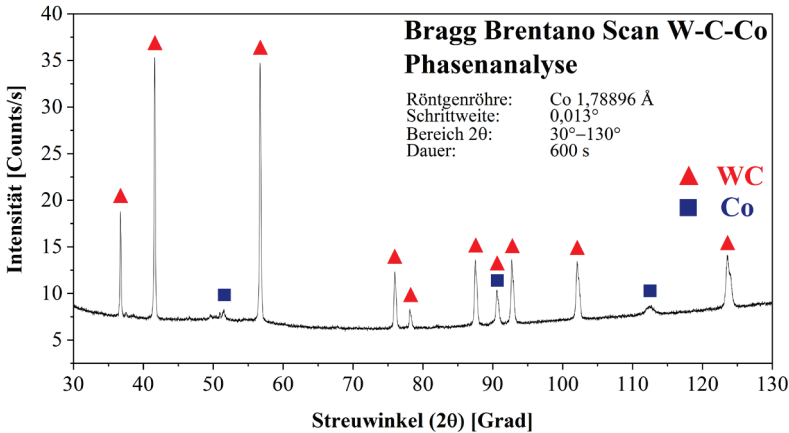


Abbildung 57: Röntgenbeugungsspektrum flüssigphasengesinterter WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper bei 1.450 °C für 1 h ; siehe auch [36].

Eine η -Phase wird nur in oberflächennahen Bereichen bis zu einer Tiefe von < 500 μm detektiert. Abbildung 58 zeigt eine REM-Aufnahme eines solchen Bereichs. Deutlich zu erkennen ist neben den Wolframkarbid-Körnern und der Kobaltbinderphase die η -Phase. Bestätigt wird das ausschließliche Vorliegen der η -Phase in oberflächennahen Bereichen durch eine Murakami-Ätzung [274] an einem quer zur Baurichtung präparierten flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper.

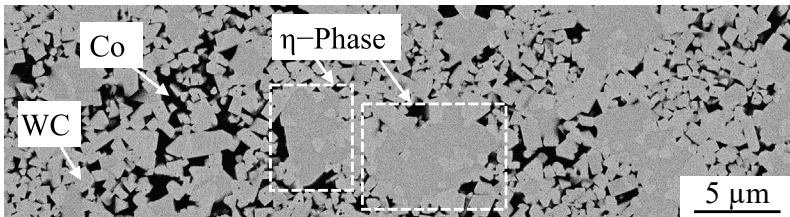


Abbildung 58: η -Phase im Randbereich (< 500 μm Tiefe) der WC-Co-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h.

Poren mit einem $Feret_{max} < 25 \mu\text{m}$ sind von Co-Binderphase umgeben. Eine EDX-Messung bestätigt das Vorliegen der Co-Binderphase an den Randbereichen der Poren. Abbildung 59 zeigt die im Randbereich der Poren vorliegende Co-Phase (a) und die dazugehörige Karte des Co-Elementsignals der EDX-Messung (b).

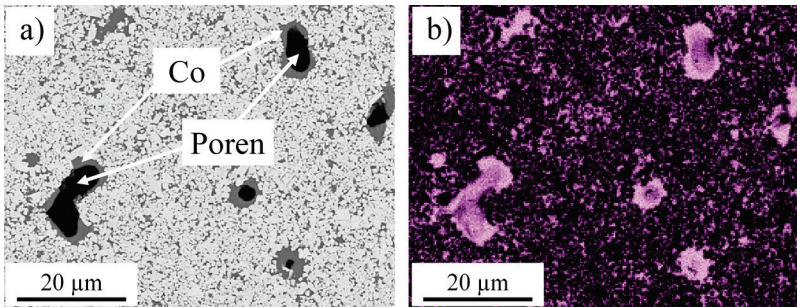


Abbildung 59: Co-Phase am Randbereich der Poren mit einem $Feret_{max} < 25 \mu\text{m}$ nach dem Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper; a) REM-Aufnahme, AsB, 2.000×; b) Co-Elementsignal der dazugehörigen EDX-Karte.

Poren mit einem $Feret_{max} > 25 \mu\text{m}$ zeigen keine umgebende Co-Phase am Randbereich.

4.4.5 WC-Kornwachstum

Während des Flüssigphasensinterns bei einer Temperatur von 1.450 °C für 1 h findet ein WC-Kornwachstum statt. Abbildung 60 zeigt die Mikrostruktur eines WC-Co-Modellkörpers nach dem Flüssigphasensintern sowie das zur Bewertung der WC-Korngröße segmentierte Falschfarbenbild (b). Neben den WC-Körnern in roter Farbe ist die metallische Kobaltbinderphase in blauer Farbe dargestellt.

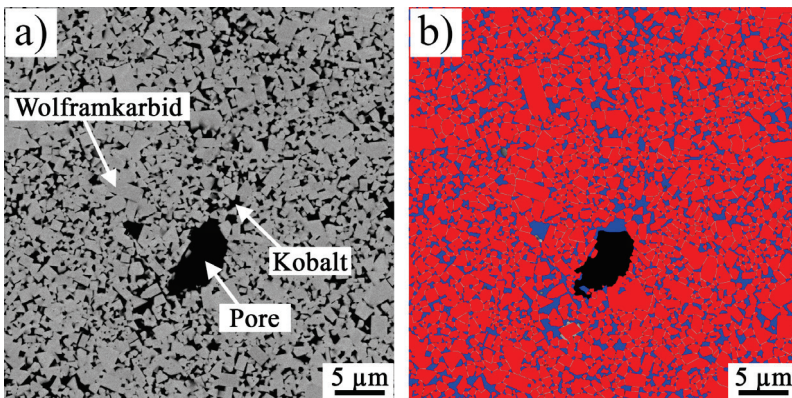


Abbildung 60: Repräsentative Aufnahme der Mikrostruktur eines WC-Co-Modellkörpers nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h; a) REM, AsB, 2.000×; b) Falschfarbenbild zur Bewertung des $Feret_{max}$ der WC-Körner (rot: WC, blau: Co); siehe auch [36].

Abbildung 61 stellt die durch Segmentierung ermittelte flächengewichtete $Feret_{max}$ -Verteilung (kumuliert) der WC-Körner im Anschluss an das Flüssigphasensintern im Vergleich zum Ausgangszustand (WOKA-3110FC) dar. Der d_{90} -Wert steigt während des Flüssigphasensinterns auf $2,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ und der d_{99} -Wert auf $3,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ an. Tabelle 15 zeigt weitere Details zum WC-Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns im Vergleich zum Ausgangszustand.

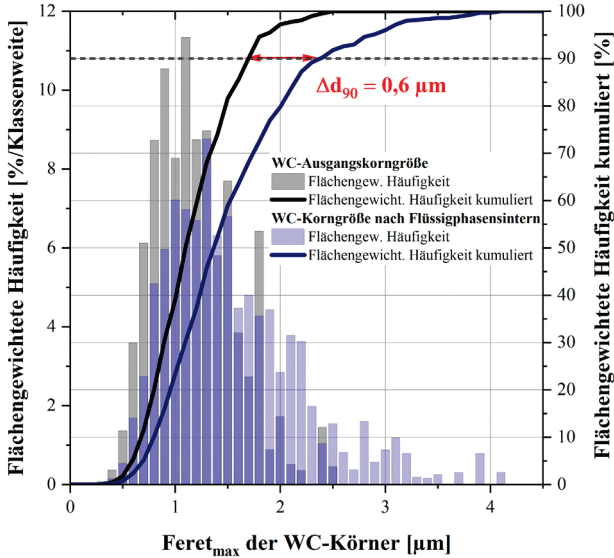


Abbildung 61: Flächengewichtete Feret_{max}-Verteilung (kumuliert) der WC-Körner im Anschluss an das Flüssigphasensintern im Vergleich zum Ausgangszustand (WOKA-3110FC).

Tabelle 15: Kennwerte des Feret_{max} der WC-Körner nach dem Flüssigphasensintern und der WC-Körner im Ausgangszustand (WOKA-3110FC).

WC-12Co [Gew.-%]	d ₂₅ [µm]	d ₅₀ [µm]	d ₉₀ [µm]	d ₉₉ [µm]
WC-Ausgangs- korngröße	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,2 ± 0,4
nach Flüssigphasen- sintern	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,3 ± 0,2	3,6 ± 0,4

4.4.6 Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit

An den flüssigphasengesinterten WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörpern werden die Härte in HV10 und die Palmqvist-Bruchzähigkeit [114–116] mit dem

Modell nach Shetty [120] bestimmt. Tabelle 16 zeigt die gemessenen Kennwerte. Die Palmqvist-Bruchzähigkeit von $12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ zeigt mit $\pm 2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ eine große Streuung um den Mittelwert (siehe auch [36, 38]).

Tabelle 16: Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Flüssigphasensintern der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper bei $1.450 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h (siehe auch [36, 38]).

WC-12Co [Gew.-%]	Härte [HV10]	Bruchzähigkeit W_K [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]
nach Flüssigphasensintern	1.157 ± 59^a	$12 \pm 2^{a,b}$

^a Mittelwert aus mindestens 15 Messpunkten.

^b Gemessen im Zweiphasenbereich WC-Co.

Abbildung 62 zeigt exemplarisch einen Vickers-Härteeindruck zur Bewertung der Härte und der Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Flüssigphasensintern.

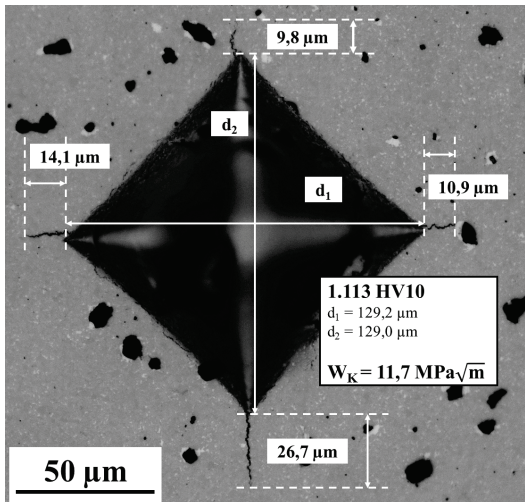


Abbildung 62: Bewertung der Vickers-Härte in HV10 und der Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Flüssigphasensintern der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper; LM, BF, 500 \times ; siehe auch [36].

4.4.7 Biegebruchfestigkeit

Beim Flüssigphasensintern der Prüfgegenstände zur Bewertung der Biegebruchfestigkeit tritt eine Verformung über die Längsachse auf. Abbildung 63 zeigt einen Grünkörper (a) sowie ein Beispiel für die Verformung der Prüfgegenstände nach dem Flüssigphasensintern bei einer Temperatur von 1.450 °C für 1 h (b). Zudem zeigt die Aufnahme Risse und Ausbrüche an der Oberfläche der Prüfgegenstände nach dem Flüssigphasensintern.

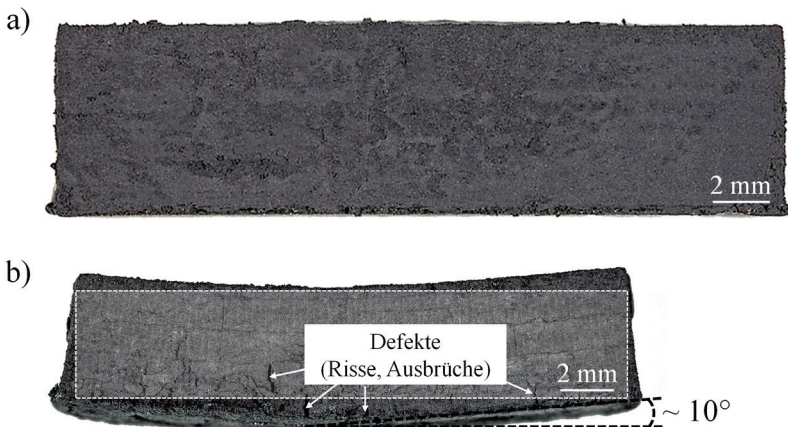
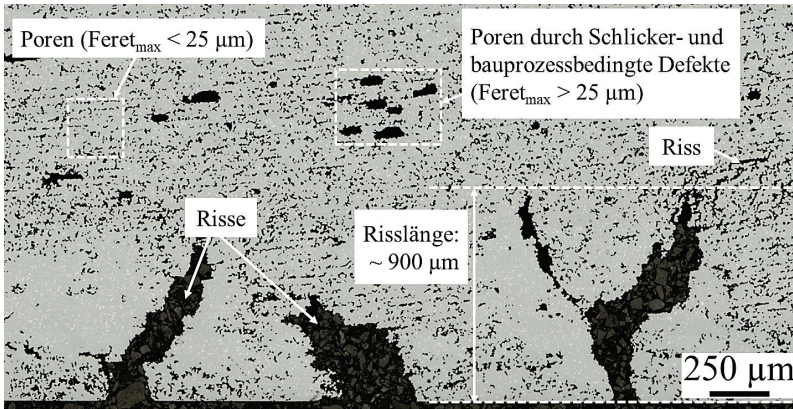


Abbildung 63: Verformung der WC-Co-Prüfgegenstände während der thermischen Nachbehandlung; a) Grünkörper; b) nach Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h.

Auch im mechanisch nachbearbeiteten Zustand weisen die Prüfgegenstände Defekte an der Oberfläche auf. Eine besonders starke Defektausbildung liegt an der Auflageseite der Prüfgegenstände quer zur Längsachse mit einer Tiefe von bis zu ~ 900 µm vor. Abbildung 64 zeigt ein Beispiel für die besonders stark ausgebildeten Defekte an der Auflageseite der WC-12Co-(Gew.-%)-Prüfgegenstände quer zur Längsrichtung. Im Inneren der Prüfgegenstände liegen neben Poren auch Risse vor.



Auflageseite auf Graphit-Sinterunterlage

Abbildung 64: Defekte an der Auflageseite der WC-Co-Prüfgegenstände nach dem Flüssigphasensintern, mechanisch nachbearbeiteter Zustand, quer zur Baurichtung in Prüfgegenstandsmitte; LM, BF, 200×.

Da die nach außen geöffneten Defekte an der Auflageseite der Prüfgegenstände während der thermischen Nachbehandlung auf der Graphit-Sinterunterlage nicht mit einem Post-Sinter-HIP geheilt werden können [283] und bereits oberflächennahe Defekte im Größenbereich $> 10 \mu\text{m}$ eine signifikante Reduktion der Biegebruchfestigkeit bewirken [284], wird auf die Bewertung der Biegebruchfestigkeit verzichtet.

4.5 Charakterisierung der nachverdichteten WC-Co-Modellkörper

4.5.1 Porositätsanalyse

Der Restporositätsanteil der WC-Co-Modellkörper kann durch ein Nachverdichten mit Post-Sinter-HIP verringert werden. Der nach dem Flüssigphasensintern vorliegende mittlere Porositätsanteil von $\sim 9\%$ wird mit einem Post-Sinter-HIP auf $< 0,5\%$ reduziert. Abbildung 65 zeigt einen Porositätsvergleich nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h und nach einem anschließenden Nachverdichten mit Post-Sinter-HIP bei 1.400 °C für 0,5 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa. Lokale Porennester und Risse liegen auch im Anschluss an das Post-Sinter-HIP vor.

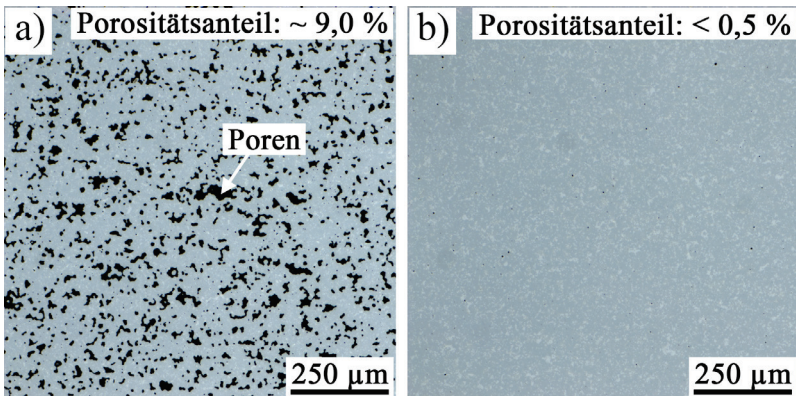


Abbildung 65: Vergleich des Restporositätsanteils der WC-Co-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern und nach dem Post-Sinter-HIP; a) flüssigphasengesintert bei 1.450 °C für 1 h; b) Post-Sinter-HIP bei 1.400 °C für 0,5 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa; LM, BF, $100\times$.

4.5.2 Phasenanalyse

Nach dem Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper liegt die η -Phase nur in oberflächennahen Bereichen bis zu einer Tiefe von $< 500 \mu\text{m}$ vor. Während des Post-Sinter-HIP tritt eine fortschreitende Entkohlung auf. Während lokal der Zweiphasenbereich WC-Co vorliegt, tritt vom oberen Randbereich bis in eine Tiefe von $2,5 \text{ mm}$ die η -Phase auf. Im mittleren und unteren Bereich der Modellkörper, welche während des Post-Sinter-HIP auf einer Graphit-Unterlage liegen, wird die grobe, isoliert vorliegende η -Phase detektiert. Abbildung 66 zeigt die im Anschluss des Post-Sinter-HIP detektierten Phasen.

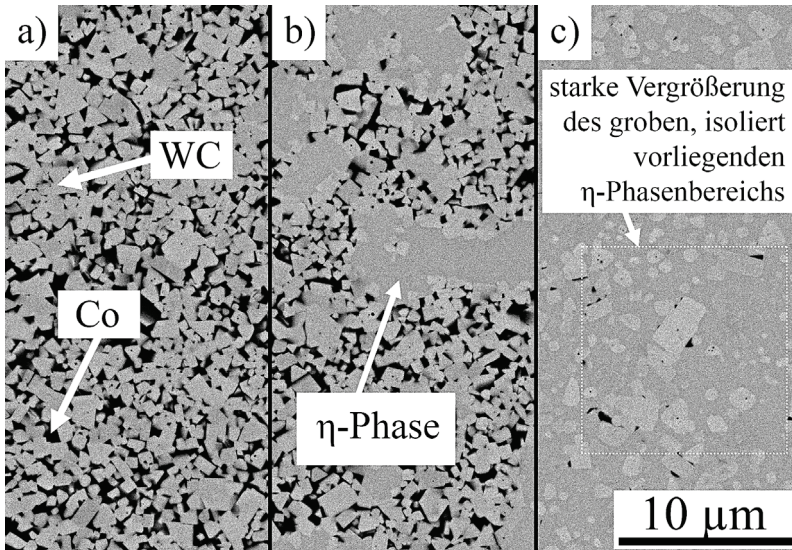


Abbildung 66: Weitere η -Phasenbildung während des Post-Sinter-HIP bei $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$ für $0,5 \text{ h}$ unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa ; a) zweiphasiger WC-Co-Bereich; b) dreiphasiger WC-Co- η -Phasen-Bereich; c) grobe, isoliert vorliegende η -Phase; REM, AsB, $2.500\times$; siehe auch [38].

Die abgerundeten WC-Körner und die vorliegende Dreiecksform mit angeschnittenen Spitzen im Bereich der grob, isolierten η -Phase weisen auf eine Verarmung an Kohlenstoff hin [47, 285, 286].

4.5.3 WC-Kornwachstum

Während des Post-Sinter-HIP tritt kein weiteres signifikantes WC-Kornwachstum auf. Abbildung 67 zeigt die flächengewichtete Feret_{max}-Verteilung (kumuliert) der WC-Körner im Anschluss an das Post-Sinter-HIP verglichen mit dem Graph im Anschluss an das Flüssigphasensintern der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper. Die Graphen liegen nahezu identisch übereinander.

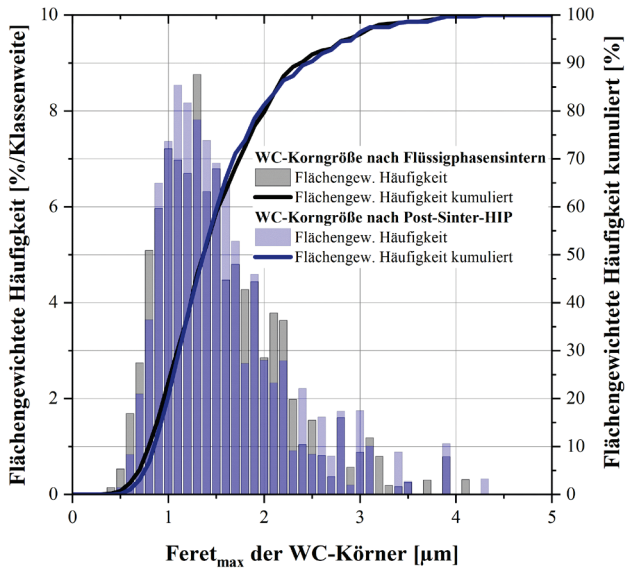


Abbildung 67: Flächengewichtete Häufigkeit (kumuliert) des Feret_{max} der WC-Körner nach dem Flüssigphasensintern und nach dem Post-Sinter-HIP; a) flüssigphasengesintert bei 1.450 °C für 1 h; b) Post-Sinter-HIP bei 1.400 °C für 0,5 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa.

Der flächengewichtete d_{25} -Wert beträgt nach dem Post-Sinter-HIP $1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, der d_{50} -Wert $1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, der d_{90} -Wert $2,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ und der d_{99} -Wert $3,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

4.5.4 Rissausbreitung

Die Rissausbreitung wird an einem Palmqvist-Riss der mit Post-Sinter-HIP nachverdichteten WC-Co-Modellkörper bewertet. Abbildung 70 stellt einen Palmqvist-Riss durch den Zweiphasenbereich WC-Co dar.

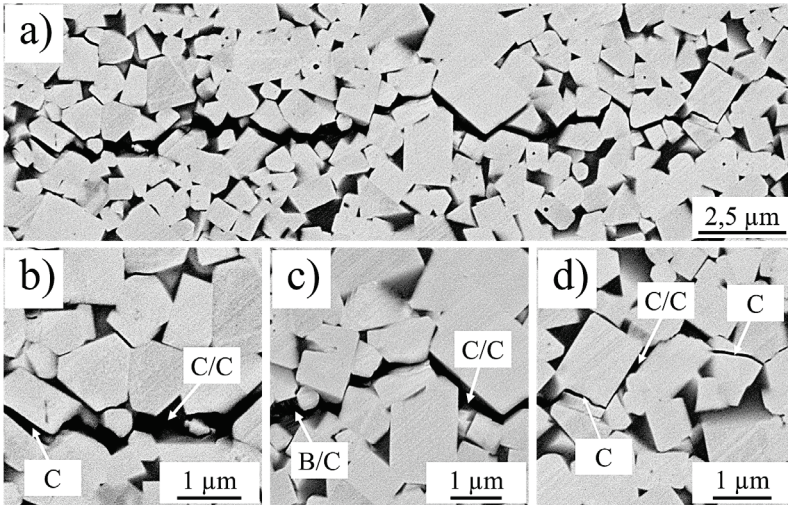


Abbildung 68: Rissverlauf nach Post-Sinter-HIP im Zweiphasenbereich WC-Co mit transkristallinen Brüchen durch die Karbidkristalle (C), interkristallinen Brüchen der Karbidphase entlang der Karbid-Karbid-Grenzen (C/C) sowie einen Bruch entlang der Binder-Karbid-Grenzfläche (B/C); REM, AsB, 5.000 \times , 15.000 \times .

Beobachtet wird der transkristalline Bruch durch die Karbidkristalle (C), der interkristalline Bruch der Karbidphase entlang der Karbid-Karbid-Grenzen (C/C) sowie der Bruch entlang der Binder-Karbid-Grenzflächen (B/C). Ein Riss durch den Binderbereich (B) wird nur selten beobachtet.

Im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase verläuft der Riss vorzugsweise durch die spröde η -Phase. Abbildung 69 zeigt einen Palmqvist-Riss im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase.

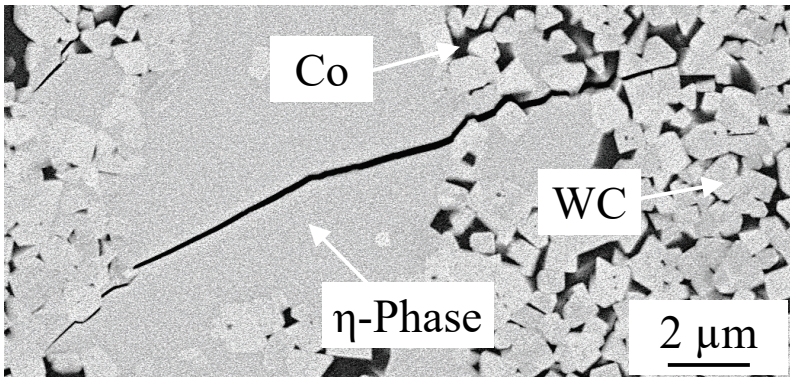


Abbildung 69: Rissverlauf nach Post-Sinter-HIP im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase, bevorzugter transkristalliner Bruch durch die η -Phase; REM, AsB, 3.000 \times .

4.5.5 Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit

Das Erhöhen der Sinterdichte mit Post-Sinter-HIP führt zur Verbesserung der Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit im Zweiphasenbereich WC-Co. Tabelle 17 zeigt die ermittelte Härte nach Vickers sowie die nach der Palmqvist-Methode [114–116] und dem Modell nach Shetty [120] ermittelte Bruchzähigkeit nach dem Flüssigphasensintern sowie nach dem Post-Sinter-HIP.

Tabelle 17: Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h und nach dem Post-Sinter-HIP bei 1.400 °C für 0,5 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa (siehe auch [36, 38]).

WC-12Co [Gew.-%]	Härte [HV10]	Bruchzähigkeit W_K [MPa \sqrt{m}]
nach Sintern	1.157 ± 59^a	$12 \pm 2^{a,b}$
nach Post-Sinter-HIP	$1.400 \pm 22^{a,b}$	$15 \pm 1^{a,b}$
	$1.393 \pm 24^{a,c}$	$11 \pm 1^{a,c}$

^a Mittelwert aus mindestens 5 Messpunkten.

^b Gemessen im Zweiphasenbereich WC-Co.

^c Gemessen im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase.

Mit dem Post-Sinter-HIP bei einer Temperatur von 1.400 °C für 0,5 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa wird die Härte im Zweiphasenbereich WC-Co von 1.157 ± 59 HV10 auf 1.400 ± 22 HV10 erhöht. Im Dreiphasenbereich WC-Co- η wird eine Härte von 1.393 ± 24 HV10 erreicht. Auch die Palmqvist-Bruchzähigkeit wird mit Post-Sinter-HIP im Zweiphasenbereich WC-Co von 12 ± 2 MPa \sqrt{m} auf 15 ± 1 MPa \sqrt{m} erhöht. Im Dreiphasenbereich, in welchem nach dem Post-Sinter-HIP neben WC und Co auch die spröde η -Phase vorliegt, liegt eine geringere Palmqvist-Bruchzähigkeit von 11 ± 1 MPa \sqrt{m} vor. Abbildung 70 zeigt exemplarisch einen Vickers-Härteindruck im Zweiphasenbereich WC-Co, welcher zur Bewertung der Härte und der Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Post-Sinter-HIP verwendet wird.

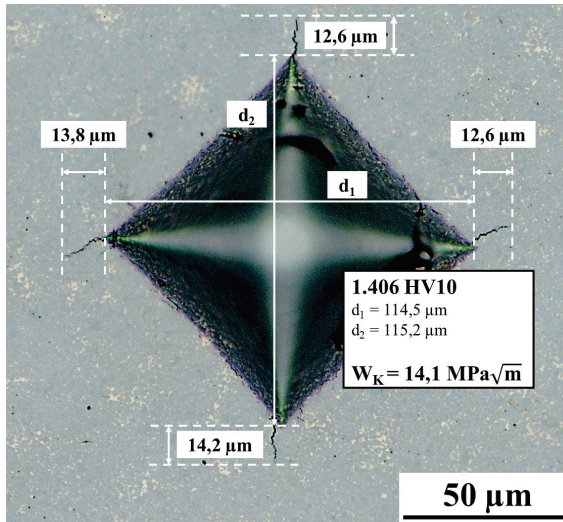


Abbildung 70: Bewertung der Vickers-Härte in HV10 und der Palmqvist-Bruchzähigkeit nach dem Post-Sinter-HIP der WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper; LM, BF, 500 \times .

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentell ermittelten Ergebnisse zunächst aufgegriffen, diskutiert und mit der aktuellen Literatur verglichen. Ebenfalls werden Lösungsvorschläge zur Vermeidung der aufgetretenen Defekte gegeben. Zu Beginn wird der photosensitive WC-Co-Schlicker betrachtet. Hierzu werden die Stabilisierung der Schlicker gegenüber Sedimentationseffekten (5.1.1), die hybride Photopolymerisation zur Aushärtung der im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm stark absorbierenden WC-Co-Schlicker (5.1.2) sowie die Limitierung der Aushärtetiefe mit zunehmendem Photoinitiator- und Feststoffanteil behandelt. Anschließend werden die Vorgänge während des Entbinderns der quervernetzten Acrylatharz-gebundenen WC-Co-Grünkörper betrachtet (5.2). Es folgt ein Fehlerkatalog mit Ursachen und Lösungsansätzen, welcher alle schlicker- und bauprozessbedingten Defekte (5.3.1), aufgetretene Porenarten (5.3.2) und die Fremdphasenbildung (5.3.3) während des Flüssigphasensinterns enthält. Auch auf die Verformung und Defekte in den Biegebruchfestigkeits-Prüfgegenständen wird eingegangen (5.4). Danach wird der Effekt des Nachverdichtens mit Post-Sinter-HIP unter weiterer Fremdphasenbildung (5.3.4) auf die Härte und die Palmqvist-Bruchzähigkeit (5.5) bewertet. Die Gründe für das aufgetretene WC-Kornwachstum werden in die für WC-Co-Hartmetalle bekannten Kornwachstumsmodi eingeteilt (5.6). Abschließend werden die Oberflächengüte (5.7.1), die Mikrostruktur sowie die gemessene Härte und die Palmqvist-Bruchzähigkeit mit weiteren additiv gefertigten und konventionell hergestellten WC-Co-Hartmetallen verglichen (5.7.2).

5.1 WC-Co-Schlicker-Entwicklung

Um fehlerfreie WC-Co-Hartmetall-Grünkörper mit möglichst geringer Schwindung während der thermischen Nachbehandlung mit der badbasierten Photopolymerisation herstellen zu können, wird ein Schlicker mit möglichst

hohem Feststoffgehalt und mit zur Verarbeitung geeigneten rheologischen Eigenschaften benötigt. Hierfür müssen ein Dispergiermittel sowie WC-Co-Granulate mit geringer innerer Porosität eingesetzt werden. Eine geringe innere Granulatporosität erhöht auch die Festigkeit der Granulate, sodass diese während der Schlickeraufbereitung nicht zerbrechen. Zudem muss für die Prozesszeit ≤ 24 h eine Entmischung des Schlickers durch Sedimentation der Feststoffphase ausgeschlossen und eine ausreichende Aushärtetiefe zur Anbindung neuer Schichten an den bereits aufgebauten Grünkörper sichergestellt werden. Das Newton'sche Fließverhalten der Grundharzkomponenten HDEODA und DiTMPTA im Gew.-%-Verhältnis von 6:1 führt mit der geringen Viskosität von ~ 20 mPas bei Raumtemperatur ohne die Zugabe eines Thixotropiermittels zur Sedimentation der Feststoffphase und somit zur Trennung des Harzes von den WC-Co-Granulaten. Der Feststoff sedimentiert als größere Volumenfraktion und hinterlässt einen klaren Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche, welcher durch eine scharfe Grenzfläche getrennt vorliegt. Das zugegebene Thixotropiermittel RHEOBYK-410 ist ein Schlüsselfaktor, welches dem Hartmetall-Schlicker die nötige Stabilität verleiht.

5.1.1 Thixotropiermittel zur Stabilisierung des Schlickers

Mit einer Versuchsreihe an zugegebener Menge des Thixotropiermittels RHEOBYK-410 wird gezeigt, dass mit einer Zugabe von 0,9 Gew.-% (7,7 Gew.-% bezogen auf die Harzformulierung) und einer daraus resultierenden Viskosität in Ruhe von > 500 Pas (Abbildung 45) dem photosensitiven WC-Co-Schlicker die nötige Stabilität zum Schutz vor Entmischung durch Sedimentation der Feststoffphase verliehen wird. RHEOBYK-410 ist eine Lösung eines modifizierten Harnstoffs, welche in Ruhe eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aufbaut und durch das Aufbringen von Scherkräften reversibel deformiert werden kann. Für eine Prozessdauer von bis zu 24 h treten keine signifikanten Sedimentationseffekte auf, welche zum Abbruch der badbasierten Photopolymerisation führen würden. Bereits durch das Aufbringen einer Scherrate von 50 s^{-1} wird die Viskosität von > 500 Pas auf ~ 10 Pas reduziert. Beim Aufbringen einer Scherrate von 200 s^{-1} kann die Viskosität weiter auf

2 – 3 Pas verringert werden. Ein homogenes Auftragen des Schlickers während der badbasierten Photopolymerisation mit der Rakel wird dann möglich. Die bei einer Scherrate von 200 s^{-1} gemessene Viskosität von 2 – 3 Pas entspricht der literaturbekannten Empfehlung für die Schlicker-viskosität von 2 – 5 Pas [29, 40, 226–228].

5.1.2 Hybride Photopolymerisation zur Aushärtung der WC-Co-Schlicker

Das entwickelte hybride Photopolymerisationssystem bestehend aus dem Photoinitiator OMTI014 und dem Co-Initiator H-Nu 254 im Gew.-%-Verhältnis von 1,5:1 ermöglicht das Aushärten der Schlickerschichten trotz der starken Absorption an den WC-Co-Granulaten im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm. Bei einer Versuchsreihe zur optimalen Konzentration des Photoinitiators OMTI014 wird eine Konzentration von 0,4 Gew.-% (3,6 Gew.-% bezogen auf die Harzformulierung) identifiziert. Mit der optimalen zugegebenen Menge an OMTI014 in Kombination mit dem Co-Initiator H-Nu 254 im Gew.-%-Verhältnis von 1,5:1 zum WC-Co-Schlicker wird eine Aushärtetiefe von $\sim 90 \mu\text{m}$ erreicht. Eine weitere Erhöhung der OMTI014-Konzentration zeigt keine Verbesserung der Aushärtetiefe (Abbildung 47). Anhand der Variation des Feststoffgehalts von 30 – 40 Vol.-% an WC-Co-Granulaten im Schlicker wird gezeigt, dass eine Erhöhung des Feststoffgehalts zu einer linearen Abnahme der Aushärtetiefe führt (Abbildung 48).

Bis zur identifizierten optimalen Photoinitiator-Konzentration an OMTI014 von 0,4 Gew.-% im WC-Co-Schlicker steigt die Anzahl freier Radikale mit zunehmender Konzentration an. Daraus resultiert eine zunehmende Aushärtetiefe mit steigender OMTI014-Konzentration. Im Bereich der optimalen Photoinitiator-Konzentration bildet sich ein dichtes und stark vernetztes Polymernetzwerk aus, welches dem WC-Co-Grünkörper seine Stabilität verleiht. Eine Überdosierung des Photoinitiators OMTI014 führt zu überschüssigen freien Radikalen, welche beim Aufeinandertreffen nicht länger am Polymerisierungsprozess teilnehmen können. Weng et al. haben den Einfluss einer Überdosierung des Photoinitiators für photosensitive Harze untersucht

und gezeigt, dass die verringerte Anzahl freier Radikale aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens freier Radikale zu einem verringerten Elastizitätsmodul und einer geringeren Härte führt [222]. Somit ist für eine ausreichend hohe Stabilität der polymerisierten WC-Co-Schichten das Einhalten der OMTI014-Konzentration von 0,4 Gew.-% (3,6 Gew.-% bezogen auf die Harzformulierung) von hoher Bedeutung.

Abbildung 71 zeigt eine mögliche Aktivierung des Photoinitiators OMTI014 während der Belichtung im Wellenlängenbereich von ~ 460 nm [264, 287].

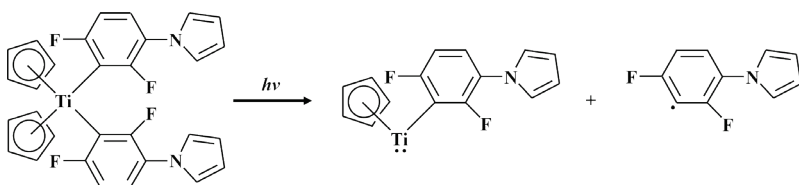


Abbildung 71: Mögliche Aktivierung des Photoinitiators OMTI014 durch Belichtung im Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 460$ nm; Darstellung nach [264, 287].

Im Wellenlängenbereich von ~ 460 nm, der zur Photopolymerisation genutzt wird [200, 267], ist der Co-Initiator H-Nu 254 transparent und das emittierte Licht wird ausschließlich zur Aktivierung des Titanocens verwendet. Mit Zugabe des Oniumsalzes H-Nu 254 können die nach Aktivierung des Titanocens gebildeten Biradikale eine Elektronentransferreaktion nach Abbildung 72 eingehen und radikalische Kationen sowie weitere freie Radikale bilden [287].

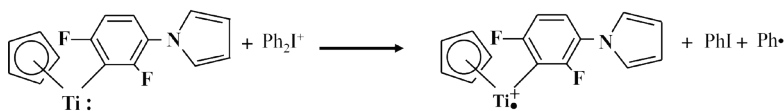


Abbildung 72: Mechanismus der Bildung weiterer Initiator-Spezies durch Elektronentransferreaktionen zwischen den gebildeten Biradikalen des Photoinitiators OMTI014 und einem Oniumsalz; Darstellung nach [287].

Die Bildung einer Initiator-Spezies durch Elektronentransferreaktion ist bereits vom kationischen Polymerisationsmechanismus bekannt und kann eine

Nachhärtung in dunkler Umgebung ermöglichen [214, 266]. Die Polymerisation basiert somit auf der Bildung freier Radikale und radikalischer Kationen, die ebenfalls mit den Monomeren interagieren können [287].

In vielen Publikationen wird bereits gezeigt, dass die badbasierte Photopolymerisation für die Herstellung heller Keramikbauteile eingesetzt werden kann [200, 204, 267, 288–291]. Für dunkle Keramiken, wie Wolframkarbid, und Metalle, wie Kobalt, wird das Verfahren bisher nur eingeschränkt eingesetzt [41, 226], da die Materialien eine starke Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 400 – 500 nm [33–35] aufweisen. Die starken Absorptionseffekte an diesen Partikeln führen zu einem verringerten Polymerisationsgrad [221] und einer zum Aufbau von stabilen Grünkörpern nicht ausreichenden Aushärtetiefe. Ding et al. bestätigen eine reduzierte Aushärtetiefe aufgrund von Absorptionseffekten am Beispiel von SiC-Schlickern im Vergleich zu Al₂O₃- und ZrO₂-Schlickern, die eine geringere Extinktion im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm aufweisen [221].

Das in dieser Arbeit entwickelte hybride Photoinitatorsystem für die badbasierte Photopolymerisation, bestehend aus dem Titanocen OMTI014 und dem Oniumsalz H-Nu 254 als Co-Initiator im Gew.-%-Verhältnis von 1,5:1, ermöglicht das Aushärten der stark absorbierenden WC-Co-Schlicker und kann auf weitere keramische und metallische Schlicker übertragen werden. Erste Vorversuche zeigen, dass die entwickelte Harzformulierung auch für weitere Cermet-Systeme verwendet werden kann.

5.2 Vorgänge beim Entbindern quervernetzter Acrylatharz-gebundener WC-Co-Grünkörper

Mit einer thermogravimetrischen Analyse von 30 – 500 °C an Argon-Sauerstoff (8 %)-Atmosphäre und einer Heizrate von 10 K/h wird gezeigt, dass bis 374 °C eine Gewichtsabnahme von 10,05 Gew.-% stattfindet. Anschließend zeigt die Analyse eine Gewichtszunahme. Der aufgenommene Wärmestrom zeigt für den gesamten Temperaturbereich von 30 – 500 °C einen endothermen Wärmestromverlauf. Bei 435 °C wird der endotherme Wärmestromverlauf von einem exothermen Wärmestrompeak überlagert, bei welchem weiterhin der endotherme Wärmestromanteil überwiegt.

Beim entwickelten photosensitiven WC-Co-Schlicker ist bei einer vollständigen Entbinderung von einer theoretischen Gewichtsabnahme von 11,17 Gew.-% auszugehen. Da bei der Bewertung der Mikrostruktur nach dem Flüssigphasensintern kein Restbinder detektiert wird, ist davon auszugehen, dass die Entbinderung ab einer Temperatur von 370 °C durch die Gewichtszunahme der Oxidation der Co-Phase überlagert wird. Titan-Reste des Photoinitiators OMTI014 sowie Antimon-Reste des Oniums Salzes H-Nu 254 können weiterhin im gesinterten Modellkörper vorliegen.

Der endotherme Reaktionsverlauf ist auf die Zersetzung und Verdampfung des quervernetzten Acrylatharz-basierten organischen Binders zurückzuführen. Sauerstoff beschleunigt den Abbau des Polymers durch parallel stattfindende Oxidationsprozesse [241]. Mit zunehmender Temperatur wird das Binderpolymer stufenweise durch Zersetzungs-Reaktionen eliminiert und während des Entbinderns entstandener Kohlenstoff wird durch den in der Atmosphäre vorhandenen Sauerstoff zu CO₂ oxidiert. Die hohe Entbinderungsrate von 0,13 Gew.-%/K im Temperaturbereich von 290 – 310 °C und die daraus resultierende starke Volumenausdehnung des gebildeten CO₂-Gases führen zur Bildung von Rissen (Abbildung 54) [235]. Das entstehende Gas kann nicht rechtzeitig aus dem Grünkörper entweichen und der dabei erzeugte innere Partialdruck führt zur Bildung von Defekten. Der bei 435 °C auftretende

exotherme Wärmestrompeak wird auf die selektive Oxidation der Co-Phase zurückgeführt. Abbildung 73 zeigt die literaturbekannten Oxidationsbereiche der WC- und Co-Phasen von Hartmetallen und bestätigt den Temperaturbereich des exothermen Wärmestrompeaks und der Gewichtszunahme durch die beginnende selektive Oxidation der Co-Phase [269].

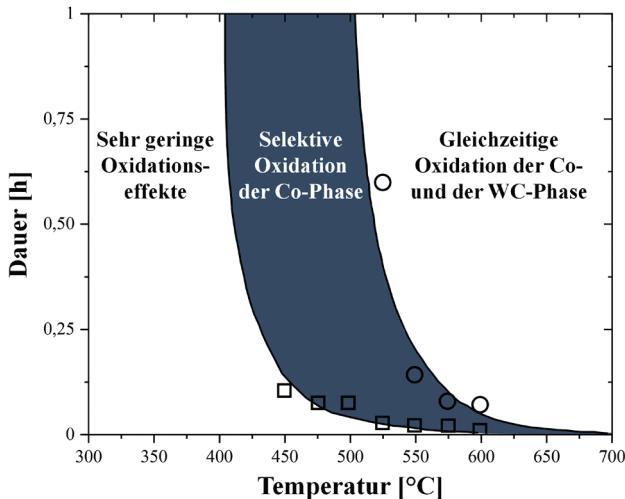


Abbildung 73: Zeit-Temperatur-Diagramm der Oxidation von WC-Co-Hartmetallen; Darstellung nach [269].

Durch einen zweistufigen Entbinderungsprozess zu Beginn unter Vakuum und anschließend an sauerstoffhaltiger Atmosphäre kann der Bildung von Defekten entgegengewirkt werden. Eine geringere Entbinderungsrate im Vakuum ermöglicht dem entstehenden Gas schonender aus den gebildeten Porenkanälen zwischen den WC-Co-Granulaten zu entweichen [292]. Der Abbau des Polymers findet ohne Sauerstoff durch Umordnung statt. Diese Umordnung führt zur Decarboxylierung und Bildung von Kohlenstoffdioxid, Monomeren und Alkoholen (Abbildung 74) [236, 241]. Die an sauerstoffhaltiger Atmosphäre möglichen beschleunigten Abbaureaktionen (Abbildung 24) stehen nicht zur Verfügung und ermöglichen eine schonendere Entbinderung

[241]. In einem zweiten Schritt kann durch das Entbindern an sauerstoffhaltiger Atmosphäre Restkohlenstoff durch Oxidation beseitigt werden [292].

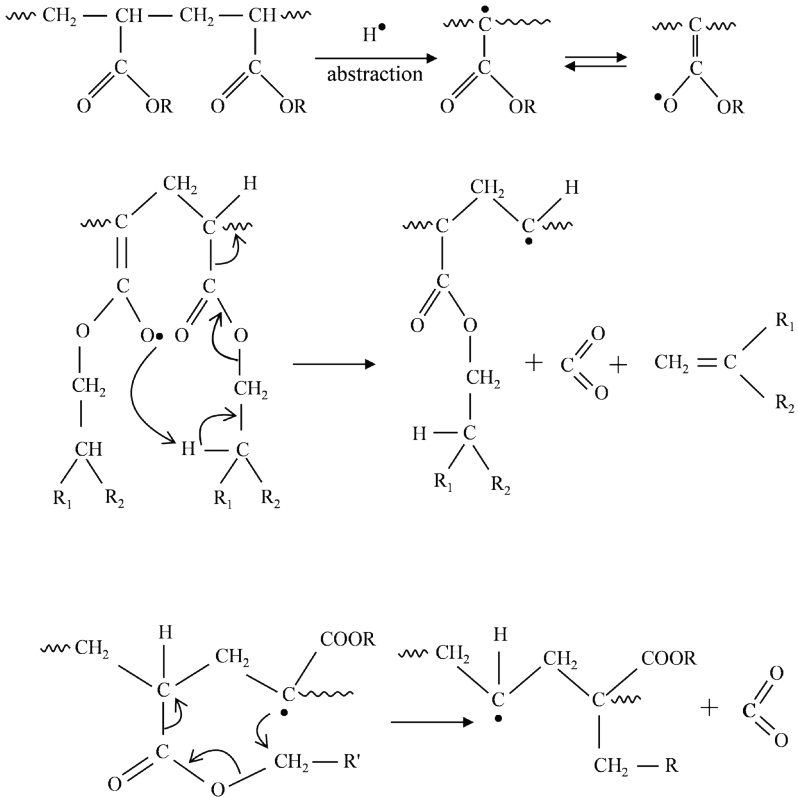


Abbildung 74: Decarboxylierung von Acrylaten in Abwesenheit von Sauerstoff; Darstellung von [241] mit Genehmigung durch Springer Nature.

5.3 Ursachen und Lösungsansätze zu Defekten

5.3.1 Schlicker- und bauprozessbedingte Defekte

Der entwickelte WC-Co-Schlicker ermöglicht die endkonturnahe Herstellung von Hartmetall-Grünkörpern mit komplexen innenliegenden Strukturen. Abbildung 75 zeigt einen hergestellten Prototypen im Grünkörperzustand (a) mit komplexer innenliegender Struktur (b). Zur Darstellung der innenliegenden Struktur wurden die Prototypen teilweise geöffnet gedruckt. Das kleinste gedruckte Objekt ist eine Bohrung mit einem Durchmesser von etwa 900 μm . Die Limitierung der kleinsten gedruckten Objekte besteht in der Entfernung des nicht ausgehärteten Schlickers aus Kavitäten.

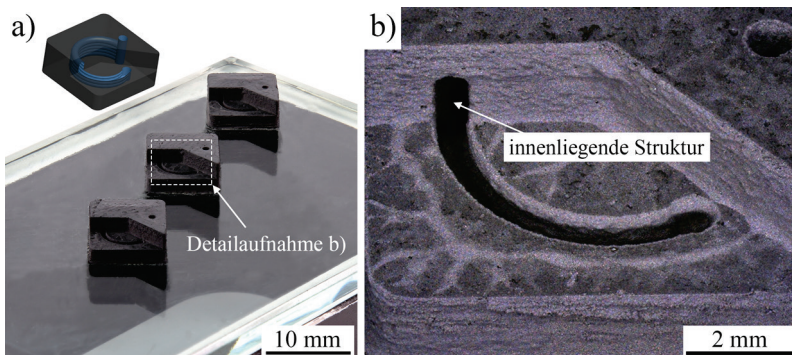


Abbildung 75: Prototyp eines WC-Co-Modellkörpers mit komplexer innenliegender Struktur. Zur Darstellung der inneren Strukturen wurde der Prototyp teilweise geöffnet gedruckt; siehe auch [36].

An der Oberseite zeigen die gefertigten WC-Co-Grünkörper eine konvexe Verformung (Abbildung 53). Innerhalb der polymerisierten Schlickerschichten liegen Poren im Größenbereich von 25 – 200 μm vor (Abbildung 41). Beim Polymerisieren einer neuen Schlickerschicht auf einer porenhaltigen Schicht kommt es zu Anbindungsfehlern. Abbildung 76 stellt eine repräsentative Aufnahme eines Querschnitts durch die Bauteilmitte eines hergestellten

WC-Co-Grünkörper quer zur Baurichtung dar. Die Höhe der Fehlstellen beträgt 45 – 90 μm und erstreckt sich über maximal zwei gedruckte Schichten.

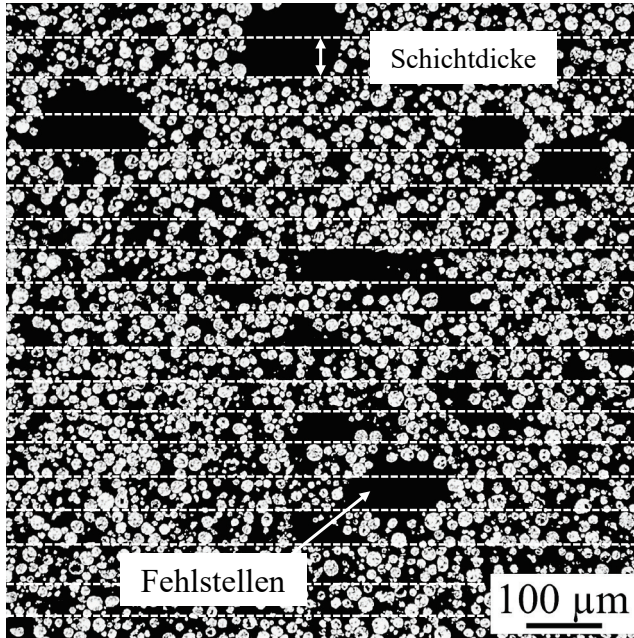


Abbildung 76: Querschnitt eines WC-Co-Grünkörpers mit Poren durch schlicker- und bauprozessbedingte Fehlstellen, welche eine Höhe von bis zu zwei gedruckten Schichten aufweisen; LM, BF, 100 \times .

Die Fehlstellen können auf Luftblasen im Schlicker zurückgeführt werden, welche bei der Schlickeraufbereitung eingebracht werden. Die im Schlicker gefangene Luft kann während des Entgasens im Vakuum nicht vollständig entweichen. Dieser Effekt ist bereits bekannt. Zimbeck et al. [293], Taormina et al. [294] und Bud et al. [295] berichten über Luftblasen in Schlickern bei der badbasierten Photopolymerisation, welche zu Fehlstellen im Grünkörper und somit zur Verschlechterung der mechanischen Werkstoffeigenschaften führen. Der Aufbau des thixotropen Netzwerks in Ruhe und die dadurch steigende Viskosität während des Entgasens erschweren das Austreten von Restgas aus dem Schlicker. Zudem wird aufgrund der starken Absorption

der WC-Co-Granulate im Wellenlängenbereich von ~ 460 nm eine hohe Belichtungsintensität von $97,76 \text{ mW/cm}^2$ zur erfolgreichen Polymerisation benötigt. Die hohe Belichtungsintensität für eine Dauer von 30 s kann auch zu Defekten durch starke Adhäsionskräfte zwischen der polymerisierten Schlickerschicht und dem mit PDMS-beschichteten Glaswannenboden führen. Zhakeyev et al. bestätigen das Auftreten von Fehlstellen in mit der badbasierten Photopolymerisation hergestellten Grünkörpern aufgrund starker Adhäsionskräfte zum mit PDMS-beschichteten Wannensboden [29].

Im Idealfall kann überschüssiger Schlicker im Spalt zwischen der Bauplattform und der mit PDMS-beschichteten Glaswanne unter dem Anpressdruck der Bauplattform vollständig austreten. Da der thixotrope Strukturaufbau in der Ruhephase sehr schnell stattfindet und bereits 75 % der stabilisierend wirkenden Ausgangsviskosität in Ruhe nach 157 s erreicht wird, wird der Schlicker erschwert verdrängt (Abbildung 46). Kann überschüssiger Schlicker nicht vollständig austreten, wird die PDMS-Beschichtung am Wannensboden elastisch verformt und führt zu einer inhomogenen Schichtdicke. Abbildung 77 stellt eine Verformung der PDMS-Beschichtung während des Grünkörperaufbaus schematisch dar [296].

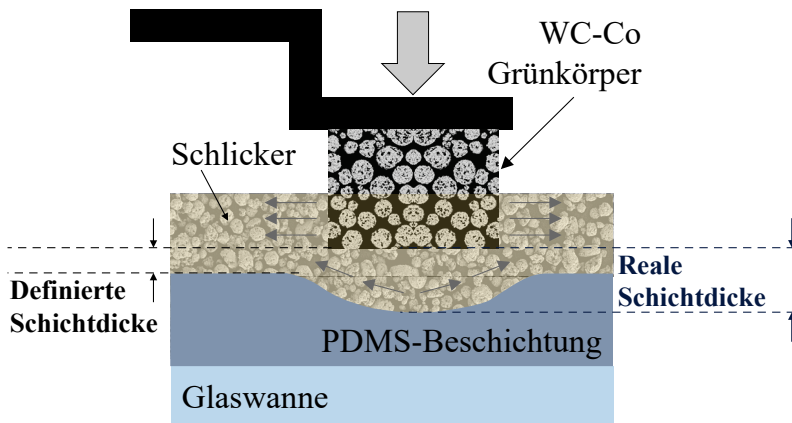


Abbildung 77: Elastische PDMS-Verformung am Wannensboden; Darstellung nach [296].

Dieser Effekt führt zur konvexen Verformung der Grünkörper (Abbildung 53). Ein durch Rühren oder Vibrieren unterstütztes Entgasen [297] des Schlickers im Vakuum kann helfen, die im Schlicker gefangene Luft auszutreiben und der Bildung von Fehlstellen dieser Art vorzubeugen. Um der konvexen Verformung der Grünkörper entgegenzuwirken, muss überflüssiger Schlicker beim Eintauchen der Bauplattform bis auf die gewünschte Schichtdicke vollständig verdrängt werden können [296]. Um eine vollständige Verdrängung von überschüssigem Schlicker zu ermöglichen, muss die Dauer des thixotropen Strukturaufbaus in der Ruhephase verlängert werden. Die Anpassung der Eigenschaften des thixotropen Strukturaufbaus kann durch eine verringerte Konzentration an RHEOBYK-410 im WC-Co-Schlicker erreicht werden.

5.3.2 Porenarten in gesinterten Modellkörpern

In den flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpern liegt ein mittlerer Restporositätsanteil von $\sim 9\%$ vor (Abbildung 54). Es kann zwischen feinen Poren (Feret_{max} < 25 μm) und groben Poren (Feret_{max} > 25 μm) unterschieden werden. Abbildung 78 stellt die verschiedenen detektierten Porenarten dar.

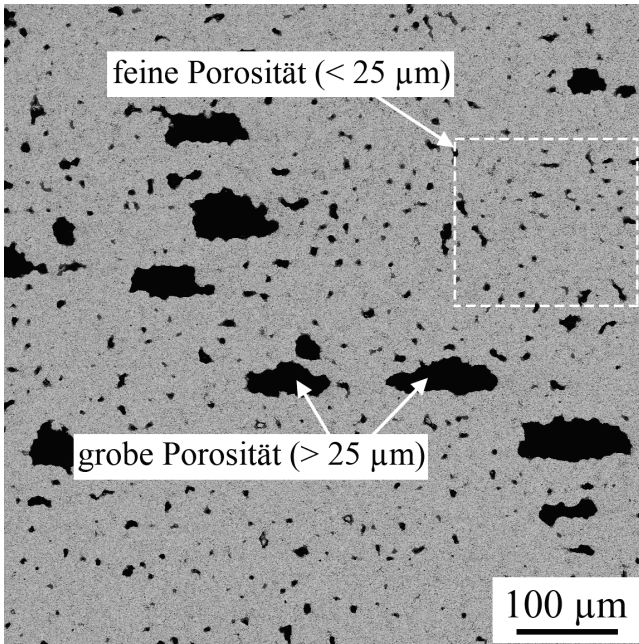


Abbildung 78: Detektierte Porenarten in den flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörpern; REM, AsB, 50 \times .

Während die groben Poren mit einem Feret_{max} > 25 μm während des Flüssigphasensinterns stabil bleiben, haben die Poren mit einem Feret_{max} < 25 μm den kritischen Punkt zur Porenfüllung erreicht und sind von Co-Flüssigphase umgeben. Abbildung 79 zeigt eine große stabile Pore (a) und Poren, die den kritischen Zustand zur Porenfüllung erreicht haben (b).

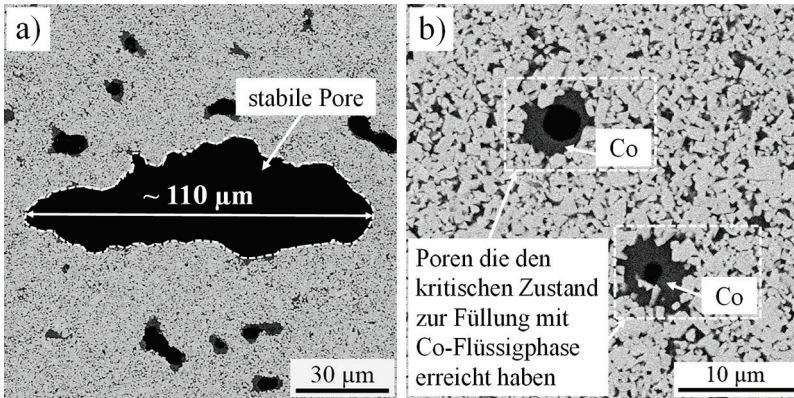


Abbildung 79: Stabile und teilweise mit Co-Flüssigphase gefüllte Poren nach dem Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper; a) stabile Pore ($Feret_{max}$: $\sim 110 \mu\text{m}$) durch schlicker- und bauprozessbedingte Defekte; b) Poren, die den kritischen Zustand zur Porenfüllung erreicht haben und von Co-Phase umgeben sind; REM, AsB; $1.000\times$.

Die feine Porosität tritt aufgrund des geringen Feststoffanteil von 40 Vol.-% im Schlicker und dem daraus resultierenden großen Abstand zwischen den WC-Co-Granulaten auf. Infolgedessen ist keine vollständige Verdichtung durch Flüssigphasensintern möglich. Auch die in den WC-Co-Granulaten vorliegende Porosität (Abbildung 26) trägt zum Restporositätsanteil bei. Abbildung 80 zeigt einen Querschnitt durch die Mitte eines WC-Co-Granulats mit einer Pore. Der $Feret_{max}$ der Probe von $\sim 20 \mu\text{m}$ entspricht dem Größenbereich der feinen Porosität ($Feret_{max} < 25 \mu\text{m}$).

Poren mit einem $Feret_{max} > 25 \mu\text{m}$ können auf bereits im WC-Co-Grünkörper vorliegende schlicker- und bauprozessbedingte Defekte zurückgeführt werden. Ein Grund sind Luftblasen, die während der Schlickeraufbereitung eingebracht werden und zu Poren innerhalb einer Bauteilschicht führen. Anschließend folgen Anbindungsfehler beim Polymerisieren einer neuen Schlickerschicht auf einer porenhaltigen Schicht, welche die Poren vergrößern. Harrer et al. bestätigen, dass die während der Schlickeraufbereitung eingebrachte Luft zu Fehlstellen während des Grünkörperaufbaus bei der badbasierten Photo-

polymerisation führt. Diese Fehlstellen können während der thermischen Nachbehandlung nicht geheilt werden [298].

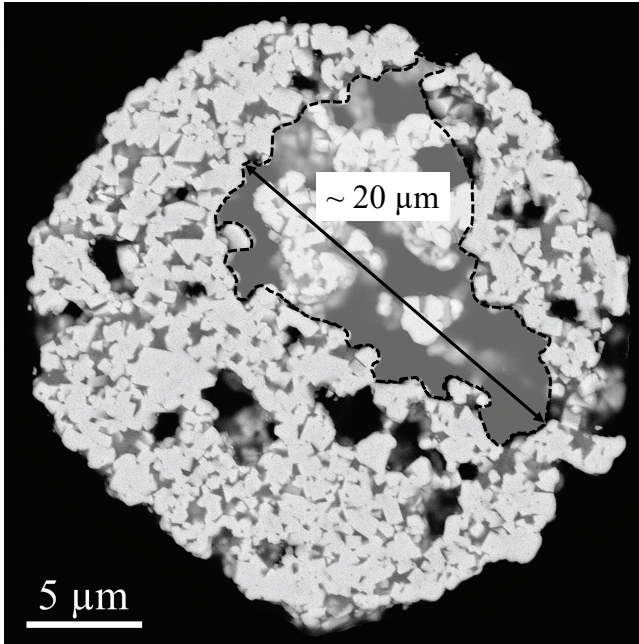


Abbildung 80: Querschnitt eines WC-Co-Granulats (WOKA-3110FC) zeigt eine innenliegende Porosität mit einem $Feret_{max}$ von $\sim 20 \mu\text{m}$; REM, AsB, $3.000\times$.

Durch das auftretende WC-Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns erreichen die feinen Poren bis zu einem $Feret_{max}$ von $25 \mu\text{m}$ den kritischen Zustand zur Porenfüllung. Hierbei erreichen die Meniskusradien der Co-Flüssigphase zwischen den WC-Körnern den Porenradius und benetzen die Pore vollständig mit Co-Flüssigphase. Park et al. beschreiben, dass der Abfall des Flüssigkeitsdrucks um die Poren beim Erreichen des kritischen Zustands zu einer schnellen Porenfüllung führt. Dabei fließt die Flüssigphase aus den zahlreichen Menisken an der Porenoberfläche in die Poren bis diese vollständig geschlossen sind [299]. Abbildung 79 zeigt, dass die in Poren eindringende Menge an Co-Flüssigphase nicht ausreichend ist, um alle Poren, die den kritischen Zustand zur Porenfüllung erreicht haben, vollständig zu

schließen. Auch das Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper unter Argon-Inertgas kann die vollständige Porenfüllung durch eingeschlossenes Gas in den mit Co-Phase isolierten Poren hemmen [242, 300, 301]. Eine von Zhang et al. berichtete Co-Agglomeration, bei welcher während des Flüssigphasensinterns ein Teil der Co-Binderphase durch Kapillarkräfte in die Zwischenräume der umliegenden WC-Körner fließen kann und sich der zurückbleibende Anteil während des Abkühlens an den Porenrändern ablegt, wird ausgeschlossen [302]. Es wurde keine Co-Agglomeration im Größenbereich der Poren im Ausgangsmaterial detektiert. Poren mit einem $Feret_{max} > 25 \mu\text{m}$, die deutlich größer als die WC-Korngröße sind, erreichen nicht den kritischen Zustand zur Porenfüllung und sind stabil, da die Kapillarkräfte die flüssige Co-Binderphase in den Zwischenräumen zwischen den WC-Körnern zurückhält [244]. Somit sind Poren mit einem $Feret_{max} > 25 \mu\text{m}$ bis zum Erreichen ihres kritischen Zustands durch das WC-Kornwachstum stabil [242, 303–305].

Eine Möglichkeit zur Verringerung der feinen Restporosität ($Feret_{max} < 25 \mu\text{m}$) ist die Erhöhung des Feststoffgehalts im WC-Co-Schlicker. Zhang et al. zeigen bei der Materialextrusion (MEX) von WC-20Co-(Gew.-%)-Hartmetallen, dass mit einem erhöhten Feststoffgehalt der Restporositätsanteil verringert werden kann. Während mit einem Feststoffgehalt von 47 Vol.-% von einer ähnlich geringen erreichbaren Sinterdichte von 89 % der theoretischen Materialdichte berichtet wird, konnte mit einem Feststoffgehalt von 56 Vol.-% eine Sinterdichte $> 99 \%$ der theoretischen Materialdichte erreicht werden [179].

Abbildung 81 zeigt literaturbekannte Daten zur erreichbaren Sinterdichte im Verhältnis zur theoretischen Materialdichte über dem Feststoffgehalt für additive Fertigungssysteme zur Herstellung von WC-Co-Hartmetallen. Zhao et al., Kim et al. und Lu et al. zeigen, dass mit einem Feststoffgehalt $\geq 51 \text{ Vol.-%}$ durch Flüssigphasensintern bei $1.400 - 1.450 \text{ }^\circ\text{C}$ für $0,75 - 1 \text{ h}$ unter Vakuum- oder H_2 -Atmosphäre eine Sinterdichte $\geq 99 \%$ im Vergleich zur theoretischen möglichen Materialdichte erreicht werden kann [178, 181, 182]. Berger et al. haben gezeigt, dass mit einem Sinter-HIP im Temperaturbereich von $1.350 - 1.450 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Argon-Gasdruck von 10 MPa bereits

ein Feststoffgehalt von 45 Vol.-% ausreichend ist, die theoretische Materialdichte von WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallen zu erreichen [180]. Auch Pötschke et al. und Scheithauer et al. zeigen, dass mit einem Nachverdichten durch Sinter-HIP für WC-Co-Hartmetalle eine Sinterdichte $\geq 99,8$ % der theoretisch möglichen Materialdichte erreicht werden kann [28, 177].

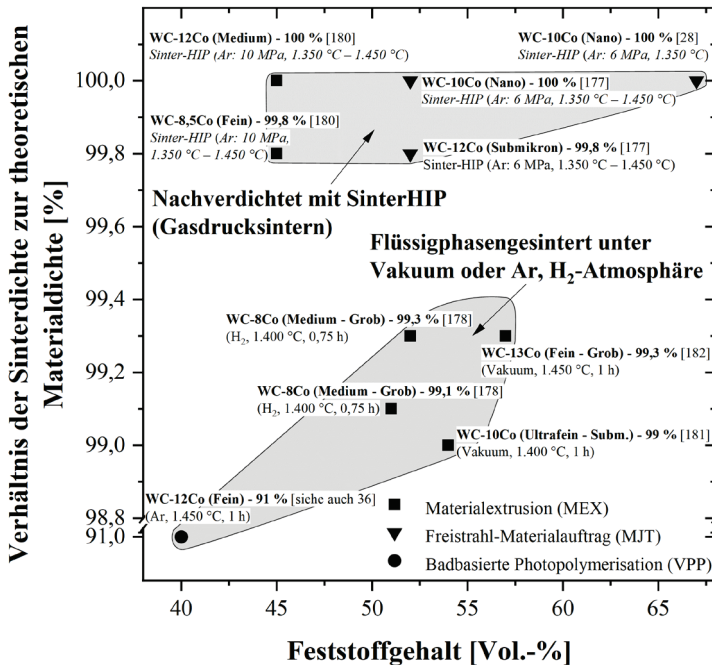


Abbildung 81: Sinterdichten im Verhältnis zu den theoretischen Materialdichten in Abhängigkeit des Feststoffgehalts für additiv gefertigte WC-Co-Hartmetalle. Angabe des Co-Binderanteils in Gew.-%.

Auch die Verwendung einer bimodalen Partikelgrößenverteilung ist in der Pulvermetallurgie eine bekannte Methode, um hohe Grünkörperdichten zu erzielen und die Herstellung porenfreier Bauteile zu erleichtern [81, 306]. Feine Partikel können das freie Volumen zwischen den größeren Partikeln füllen und so den maximal möglichen Feststoffgehalt im Schlicker erhöhen [307]. Eine bimodale Größenverteilung zeigt im Vergleich zu einer mono-

modalen Größenverteilung der Feststoffpartikel eine geringere Viskosität [308–311]. So kann ein höherer Feststoffgehalt mit weiterhin verarbeitbaren rheologischen Eigenschaften hergestellt werden. Bay et al. haben bereits erfolgreich beim Freistrah-Bindemittelauftrag (BJT) von Cu-Modellkörpern gezeigt, dass mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung die Sinterdichte im Vergleich zu einer monomodalen Partikelgrößenverteilung um bis zu $\sim 12\%$ erhöht werden kann [312].

Ein längeres Flüssigphasensintern kann ebenfalls helfen, die Meniskenradien der Co-Flüssigphase durch WC-Kornwachstum weiter zu erhöhen, sodass die Co-Flüssigphase auch in Poren fließen kann, die deutlich größer als die WC-Ausgangskorngröße sind [299, 313]. Da bei WC-Co-Hartmetallen das WC-Kornwachstum einen negativen Einfluss auf die Härte zeigt [70], müssen besonders die durch schlicker- und bauprozessbedingten Defekten entstandenen großen Poren ($\text{Feret}_{\max} > 25\ \mu\text{m}$) zwingend reduziert werden. Um die Restporosität mit Co-Flüssigphase vollständig zu schließen, sollten die Poren im Größenbereich der WC-Körner liegen [242, 303–305]. Eine gehemmte Verdichtung durch eingeschlossenes Argon-Inertgas kann durch das Flüssigphasensintern unter Vakuum vermieden werden [243, 300]. Die Arbeit zeigt auch, dass mit einem Post-Sinter-HIP der Restporositätsanteil verringert werden kann (4.5.1).

5.3.3 Randentkohlung während des Flüssigphasensinterns

Die im Randbereich vorliegende η -Phase der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper deutet auf eine Randentkohlung hin [70]. Abbildung 82 zeigt die η -Phase im Randbereich der bei einer Temperatur von 1.450 °C für 1 h flüssigphasengesinterten Modellkörper. Die η -Phase liegt bis zu einer Tiefe von 500 μm vor. Während der thermischen Nachbehandlung waren die Modellkörper in Carbon Black (Ruß) eingebettet. Das exakte Einstellen des C-Gehalts war dabei nicht möglich.

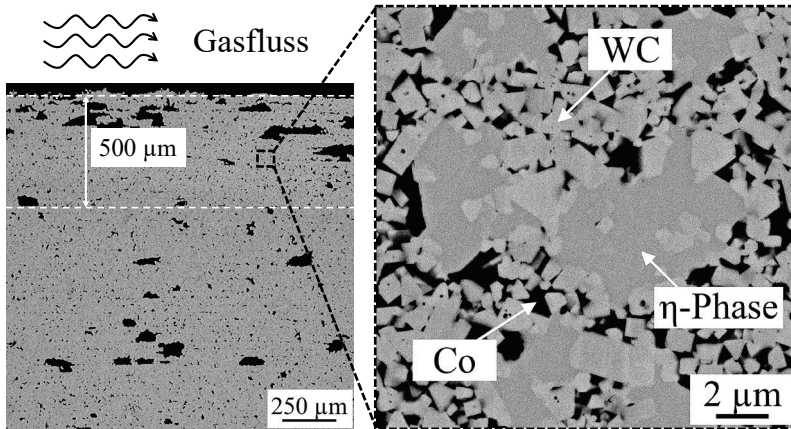


Abbildung 82: Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase im Randbereich der bei 1.450 °C für 1 h flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper; REM, AsB, 50 \times , 5.000 \times .

Zur Vermeidung einer unerwünschten Drittphasenbildung ist es wichtig, dass der stöchiometrische C-Gehalt von 6,13 Gew.-% im Monowolframkarbid (WC) eingehalten wird [21, 67, 72, 105]. Bereits ein leicht verringerter C-Gehalt verschiebt den Zweiphasenbereich WC-Co hin zum Dreiphasenbereich WC, Co und der η -Phase (Abbildung 4) [42, 70, 314]. Bei einem WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetall liegt ein enger WC-Co-Zweiphasenbereich bei einem C-Gehalt von 5,2 – 5,4 Gew.-% vor [314]. Somit muss der C-Gehalt während des Flüssigphasensinterns in einem engen Bereich von 0,2 Gew.-% gehalten werden. Das Defizit an Kohlenstoff kann durch Zugabe von Carbon

Black reduziert werden, sodass einer Bildung der η -Phase entgegengewirkt wird [315]. García et al. berichten auch von modernen Fertigungslinien, in welchen der C-Gehalt im Bereich von $\pm 0,05$ Gew.-% gesteuert werden kann. Somit kann einer η -Phasenbildung (Entkohlung) und der Bildung von freiem Kohlenstoff (Aufkohlung) entgegengewirkt werden [70].

5.3.4 Weitere η -Phasenbildung während des Nachverdichtens mit Post-Sinter-HIP

Durch das Post-Sinter-HIP (4.5.1) wird der Restporositätsanteil in den WC-Co-Modellkörpern auf $< 0,5$ % verringert. Das Post-Sinter-HIP führt neben der zuvor nur im Randbereich vorliegenden η -Phase zur weiteren η -Phasen-Bildung bis in den Kernbereich der Modellkörper hinein. Im Inneren der Modellkörper liegt die η -Phase grob isoliert vor. Abbildung 83 zeigt die η -Phase im Randbereich (a) und die grob isoliert vorliegende η -Phase im Inneren der Modellkörper nach dem Post-Sinter-HIP (b).

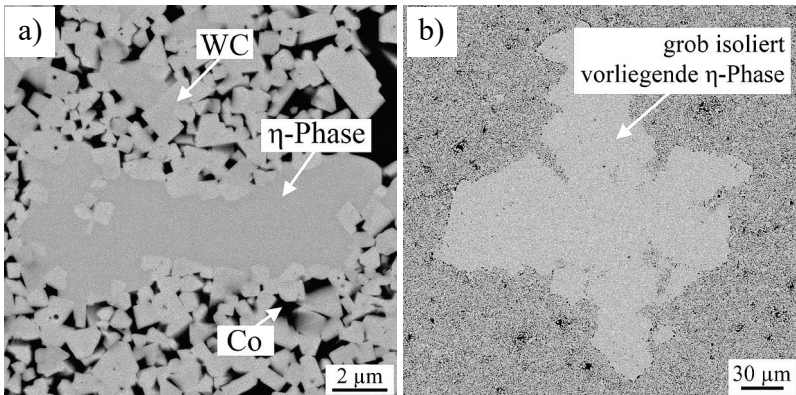


Abbildung 83: Weitere η -Phasenbildung während des Post-Sinter-HIP; a) η -Phase im Randbereich, b) grob isoliert vorliegende η -Phase im Inneren der WC-Co-Modellkörper; REM, AsB, 5.000 \times , 250 \times .

In Bereichen mit vorliegender η -Phase liegt ein unterstöchiometrischer C-Gehalt ($\leq 6,0$ Gew.-% in WC) vor. Die grob isoliert vorliegende η -Phase

deutet auf einen nur geringfügig unterstöchiometrischen C-Gehalt von $\sim 6,05$ Gew.-% in WC hin [70]. Somit findet eine weitere Entkohlung während des Post-Sinter-HIP vom Randbereich bis in den inneren Bereich der Modellkörper statt.

Nach Bildung einer geschlossenen Porosität an der Oberfläche der WC-Co-Modellkörper durch Flüssigphasensintern findet durch das Aufbringen des Argon-Inertgasdrucks von 6 MPa eine weitere Verdichtung statt. Alle Defekte können nicht weiter verdichtet werden, die zum Zeitpunkt des Druckaufbringens noch zur Oberfläche hin geöffnet vorliegen und in welche Argon-Inertgas eindringen kann [158]. Somit sind eine fehlerfreie Grünkörperherstellung und das schonende Entbindern zur Vermeidung von Defekten für das Nachverdichten mit Post-Sinter-HIP wichtig. Auftretende Oxidationseffekte vor dem Anlegen des Argon-Inertgasdrucks können zur weiteren Entkohlung und damit zur Bildung der groben η -Phase geführt haben [72]. Zur Vermeidung der η -Phasenbildung kann der Kohlenstoffgehalt im Schlicker mit Carbon Black angepasst werden [51, 105]. Auch das Flüssigphasensintern unter Vakuum wirkt einer Entkohlung entgegen, da die Raten für den Kohlenstoff- und Sauerstoffaustausch zwischen der Atmosphäre und dem WC-Co-Hartmetall im Druckbereich von 1,3 – 133 Pa ausreichend gering sind [1].

5.4 Verformung und Defekte in Biegebruchfestigkeits-Prüfgegenständen

Aufgrund der starken Verformung über die Längsachse der Prüfgegenstände und der gebildeten Risse an der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 900 μm (Abbildung 64) während des Flüssigphasensinterns wird auf die Bewertung der Biegebruchfestigkeit verzichtet. Besonders stark ausgeprägt liegen die Risse an der Unterseite der Prüfgegenstände vor. Zudem wird eine inhomogene Verdichtung über die Höhe der Prüfgegenstände nachgewiesen. Abbildung 84 stellt den flächengewichteten Porositätsanteil nach dem Flüssigphasensintern über die Höhe der Prüfgegenstände dar.

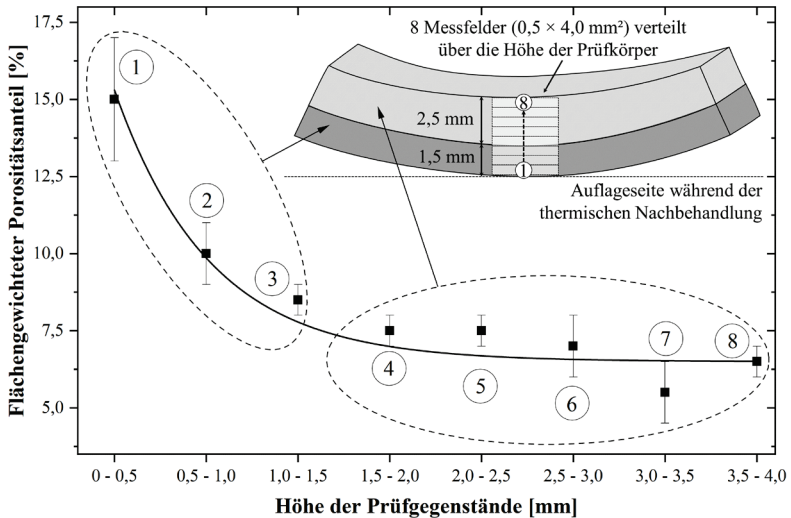


Abbildung 84: Flächengewichteter Porositätsanteil über die Höhe der Prüfgegenstände zeigt eine inhomogene Porositätsverteilung.

Die Unterseite ist während der badbasierten Photopolymerisation zur Herstellung der Grünkörper mit einem Haftvermittler an der Bauplattform fixiert und wird während der thermischen Nachbehandlung als Auflageseite verwendet. Die gemessenen Porositätsanteile in Prüfgegenständen nach dem Flüssigphasensintern nehmen von $15 \pm 2 \%$ im Bereich von 0 – 0,5 mm an der Auflageseite bis zu einer Höhe von 1,5 mm ab und erreichen anschließend einen mittleren flächengewichteten Porositätsanteil von $6,5 \pm 1 \%$.

Die Verformung der Prüfgegenstände tritt aufgrund der inhomogenen Verdichtung über die Höhe auf. Ein Anbacken der Prüfgegenstände an die Graphit-Sinterunterlage während des Flüssigphasensinterns hemmt am Auflagebereich die Verdichtung [316] und führt bis zu einer Höhe von 1,5 mm zu einer gehemmten Verdichtung. Die stärkere Verdichtung im oberen Prüfgegenstandsbereich (Höhe: 1,5 – 4 mm) im Vergleich zur gehemmten Verdichtung an der Auflageseite resultiert in weitreichenden Eigenspannungen. Dadurch kommt es zu einer Verformung über die Längsachse [317, 318].

Ebenfalls tragen die inhomogene Grünkörperdichte durch schlicker- und bau-prozessbedingte Defekte sowie der geringe Feststoffgehalt von 40 Vol.-% und der daraus resultierende ungleichmäßig große Partikelabstand zu einer inhomogenen Verdichtung im Prüfgegenstand bei. Selvadurai-Laßl et al. zeigen, dass eine inhomogene Grünkörperdichte zu einer inhomogenen Verdichtung während des Flüssigphasensinterns führt und dabei globale Eigenspannungen mit weitreichenden Spannungsfeldern gebildet werden [319]. Risse quer zur Verformung der Prüfgegenstände über die Längsachse an der Auflageseite (Abbildung 64) sind ein Resultat der Verformung. Bereits die beim Ablösen der Prüfgegenstände von der Bauplattform eingebrachten Beschädigungen mit der scharfen Rasierklinge können als Startpunkte für Risse während des Flüssigphasensinterns dienen [298, 320].

Mit einer angepassten Lage der Modellkörper beim Flüssigphasensintern oder einer besser geeigneten Sinterunterlage kann einem inhomogenen Schwindungsverhalten vorgebeugt werden [152]. Zur Minimierung des Sinterverzugs ist eine Sinterunterlage zu bevorzugen, bei welcher der Reibungskoeffizient zwischen Bauteil und Sinterunterlage so ausgewählt wird, dass die Reibung im erwarteten Temperaturbereich der größten Sinteraktivität möglichst gering ist. Carreño-Morelli et al. haben gezeigt, dass zum Sintern von mit Freistrahls-Bindemittelauftrag (BJT) hergestellten WC-Co-Hartmetallen eine mit Bornitrid beschichtete Aluminiumoxidplatte als Sinterunterlage geeignet ist und kein Anbacken der Modellkörper auftritt [171]. Schlicker- und bau-prozessbedingte Defekte müssen vermieden werden, um auch im Grünkörper eine homogene Verdichtung zu ermöglichen. Zhang et al. zeigen, dass auch die Erhöhung des Feststoffgehalts im Ausgangsmaterial zu einer besseren Stabilität der Grünkörper aufgrund des engeren Partikelkontakts führt [179].

Eine Stützstruktur kann helfen, die hergestellten WC-Co-Grünkörper mit der Rasierklinge schonender von der Bauplattform abzulösen und Defekte zu reduzieren. Möglichen weiteren Verformungen durch thermisch induzierte Eigenspannungen während des Abkühlens aufgrund des etwa doppelt so großen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Co-Binderphase von $\alpha_{\text{Co}} = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [35] im Vergleich zu der Hartstoffphase WC von $\alpha_{\text{WC}} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [101, 321] kann durch eine langsamere Abkühlrate nach

dem Flüssigphasensintern der WC-Co-Prüfgegenstände entgegengewirkt werden. Literaturbekannt sind Abkühlauern auf Raumtemperatur von wenigen Stunden bis zu Tagen nach dem Flüssigphasensintern von WC-Co-Hartmetallbauteilen [1].

5.5 Einfluss des Post-Sinter-HIP auf die Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit

Die geringe Sinterdichte der WC-Co-Modellkörper von 13 g/cm^3 (theoretische Materialdichte: $14,3 \text{ g/cm}^3$) nach dem Flüssigphasensintern limitiert die erreichbare Härte und die Palmqvist-Bruchzähigkeit. Mit dem Flüssigphasensintern der Modellkörper bei einer Temperatur von $1.450 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h wird eine Härte von $1.157 \pm 59 \text{ HV}_{10}$ und eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von $12 \pm 2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht (siehe auch [36, 38]). Mit einem anschließenden Post-Sinter-HIP bei einer Temperatur von $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h und einem Ar-Inertgasdruck von 6 MPa kann die Härte im Zweiphasenbereich WC-Co auf $1.400 \pm 22 \text{ HV}_{10}$ erhöht werden. Die gemessene Härte im Dreiphasenbereich WC-Co- η beträgt $1.393 \pm 24 \text{ HV}_{10}$. Im Zweiphasenbereich WC-Co werden nach dem Post-Sinter-HIP eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von $15 \pm 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und im WC-Co- η -Dreiphasenbereich $11 \pm 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (siehe auch [38]) gemessen.

Die detektierten Palmqvist-Risse (Abbildung 68, Abbildung 69) verlaufen entsprechend der Literaturangaben zu konventionell hergestellten WC-Co-Hartmetallen [117, 131–134]. Im Zweiphasenbereich WC-Co kommt es zunächst zu einer interkristallinen Karbid/Karbid- und transkristallinen Karbid-Vorrissbildung der WC-Karbidphase vor der Hauptrisspitze ohne nennenswerte Verformung der Binderphase [56, 112, 124, 127, 135–139]. Im zweiten Schritt verbindet der Bruch entlang der Karbid-Binder-Grenzflächen die gebrochenen Karbidbereiche [56, 112, 124, 127, 135–139]. Im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase verläuft der Riss bevorzugt durch die spröde η -Phase [322]. Die gemessene Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit wird im Vergleich zu den Daten für konventionell hergestellte WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetalle

derselben WC-Korngrößenklasse [104, 107] sowie der nach Kresse et al. [111] berechneten Härte in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit im Vergleich mit der Literatur.

WC-12Co [Gew.-%]	Härte [HV10]	Bruchzähigkeit [MPa√m]
VPP nach Flüssigphasensintern (siehe auch [36, 38])	1.157 ± 59 ^c	12 ± 2 ^{c,d}
VPP nach Post-Sinter-HIP (siehe auch [38])	1.400 ± 22 ^{c,e} 1.393 ± 24 ^{c,f}	15 ± 1 ^{c,d,e} 11 ± 1 ^{c,d,f}
berechnet nach Kresse et al. [111]	1.250 ^a	
gepresst und gesintert, WC-Korn- größenklasse Fein (0,8 – 1,3 μm) [104, 107]	~ 1.390 ^b	~ 16

^a $\varphi_{\text{Co}}=0,193$; $\bar{x}_{\text{Ferret,max}} = 1,4 \mu\text{m}$.

^b Literaturwert gemessen in HV30.

^c Mittelwert von mindestens 5 Härtemesspunkten in HV10.

^d Bruchzähigkeit mit der Palmqvist-Methode für Hartmetalle bestimmt [114, 115, 120].

^e Gemessen im Zweiphasenbereich WC-Co.

^f Gemessen im Dreiphasenbereich WC-Co-η-Phase.

Mit einem Post-Sinter-HIP der hergestellten WC-Co-Modellkörper wird gezeigt, dass die Härte konventionell hergestellter WC-Co-Hartmetalle derselben chemischen Zusammensetzung der WC-Korngrößenklasse Fein (0,8 – 1,3 μm) erreicht wird. Die gemessene Härte übertrifft die nach Kresse et al. berechnete theoretische Härte [111]. Im Zweiphasenbereich WC-Co ist die gemessene Palmqvist-Bruchzähigkeit von $15 \pm 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ etwas geringer als bei konventionell hergestellten WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallen derselben WC-Korngrößenklasse von $\sim 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [104, 107]. Ein Grund hierfür sind vereinzelt vorliegende Poren (4.4.5). Aufgrund der spröden η-Phase liegt die Palmqvist-Bruchzähigkeit im Dreiphasenbereich WC-Co-η mit $11 \pm 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ deutlich unterhalb der für konventionell hergestellte

Hartmetalle derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse bekannten Bruchzähigkeit [104, 107].

Damit eine homogene Bruchzähigkeit erreicht wird, die ähnlich zu den konventionell hergestellten WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallen der WC-Korngrößenklasse Fein ($0,8 - 1,3 \mu\text{m}$) von $\sim 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [104, 107] ist, muss die Bildung der η -Phase zwingend verhindert werden. Für eine zweiphasige WC-12Co-(Gew.-%)-Mikrostruktur ist es entscheidend, dass der Kohlenstoffgehalt von $5,2 - 5,4 \text{ Gew.-%}$ [314] während des Flüssigphasensinterns und Post-Sinter-HIP eingehalten wird.

5.6 WC-Kornwachstum während der thermischen Nachbehandlung

Während des einstündigen Flüssigphasensinterns der WC-Co-Modellkörper bei einer Temperatur von 1.450 °C tritt ein WC-Kornwachstum auf. Im Vergleich zum $Feret_{max}$ der WC-Ausgangskorngröße (WOKA-3110FC) steigen der flächengewichtete d_{90} -Wert von $1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ auf $2,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ und der d_{99} -Wert von $2,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$ auf $3,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ an. Während des Post-Sinter-HIP tritt kein weiteres signifikantes WC-Kornwachstum auf. Abbildung 85 zeigt die flächengewichtete $Feret_{max}$ -Verteilung der WC-Körner im Ausgangszustand sowie im Anschluss an das Flüssigphasensintern und das Post-Sinter-HIP.

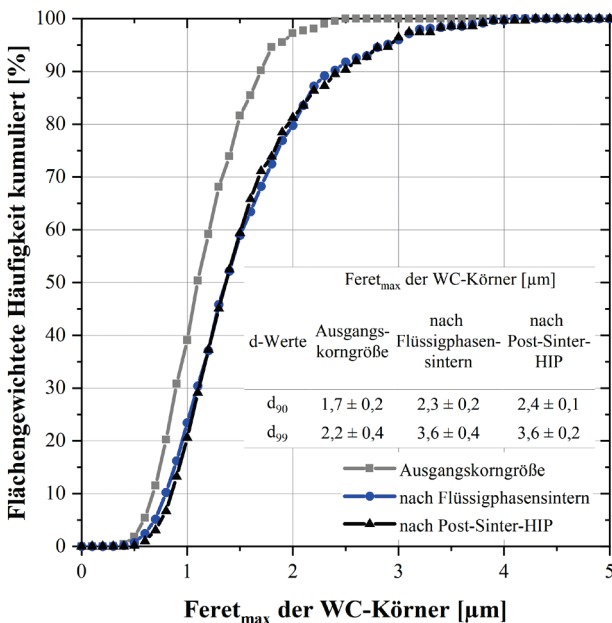


Abbildung 85: Flächengewichtete $Feret_{max}$ -Verteilung der WC-Körner nach dem Flüssigphasensintern/Post-Sinter-HIP im Vergleich zur WC-Ausgangskorngröße (WOKA-3110FC).

Neben dem kontinuierlichen WC-Kornwachstum durch die Ostwald-Reifung kann das weitere Kornwachstum auf die Wachstumsmodi des diskontinuierlichen Kornwachstums und der Koaleszenz zurückgeführt werden. Abbildung 86 zeigt die beobachteten Kornwachstumsmodi beim Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper.

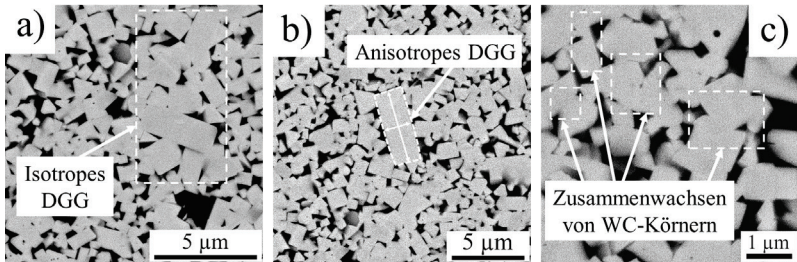


Abbildung 86: Detektierte Arten des WC-Kornwachstums nach der thermischen Nachbehandlung der WC-Co-Modellkörper; a) Isotropes diskontinuierliches Kornwachstum (DGG); b) Anisotropes DGG mit einem Aspektverhältnis von ~ 3 ; c) WC-Kornwachstum durch Koaleszenz; REM, AsB, 5.000 \times , 2.000 \times bzw. 10.000 \times .

Ein schichtweises WC-Kornwachstum wird nicht beobachtet. Allerdings kann es nicht sicher ausgeschlossen werden, da keine dreidimensionale Mikrostrukturanalyse vorliegt. Für das Ausmaß an anisotropem diskontinuierlichem WC-Kornwachstum sind bereits die Prozessparameter der Pulveraufbereitung entscheidend. Eine hohe eingebrachte Energie bei der Feinmahlung der WC-Körner führt zu einer hohen Kristalldefektdichte. Das defektunterstützte Kornwachstum führt zu einer plattenartigen Form der WC-Körner mit hohem Aspektverhältnis. WC-Pulversorten mit niedrigen Versetzungsdichten weisen dagegen geringere kontinuierliche und diskontinuierliche Kornwachstumsraten auf [81, 323, 324]. Zum Herstellungsprozess der verwendeten WC-Co-Granulate (WOKA-3110FC) liegen keine Daten vor. Große, diskontinuierlich isotrop gewachsene Körner können auch auf lokal vorliegende grobe WC-Körner im WC-Co-Ausgangspulver zurückgeführt werden [90]. Die Untersuchung der $Feret_{max}$ -Verteilung der WC-Körner in den WC-Co-Granulaten zeigt lokal vorliegende WC-Partikel $> 1,3 \mu\text{m}$, die nicht der WC-Korngrößenklasse Fein ($0,8 - 1,3 \mu\text{m}$) entsprechen. Enneti et al.

haben ebenfalls das diskontinuierliche WC-Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns durch lokal vorliegende WC-Partikel der Korngrößenklasse Extra Grob ($> 6 \mu\text{m}$) im Ausgangspulver mit der WC-Korngrößenklasse Fein ($0,8 - 1,3 \mu\text{m}$) beobachtet [168]. Auch lokale chemische Inhomogenitäten, bspw. durch einen Überschuss an Kohlenstoff durch einen Binderrest, können zu einem beschleunigten Kornwachstum der umliegenden WC-Körner und somit zum diskontinuierlichem WC-Kornwachstum geführt haben [233].

Die Zugabe von Kornwachstumsinhibitoren kann das WC-Kornwachstum bei gesinterten WC-Co-Hartmetallen unterdrücken. Nach Hayashi et al. [325] und Grewe et al. [326] können zur Inhibierung des WC-Kornwachstums dotierte Übergangsmetallkarbide, vorzugsweise VC und Cr_3C_2 , angewendet werden. Bei Zugabe von Cr_3C_2 und VC segregieren Cr und V an den WC/Co-Korn Grenzen als $(\text{Cr},\text{W})\text{C}_x$ - und $(\text{V},\text{W})\text{C}_x$ -Segregationsschichten [327–332]. Bereits die Zugabe $< 1,0$ Gew.-% einer der beschriebenen Kornwachstumsinhibitoren zeigt eine ausreichende Wirkung [332]. Pötschke et al. und Scheithauer et al. zeigen für Freistrahlmaterialauftrag (MJT) hergestellte WC-Co-Hartmetalle, dass durch die Zugabe von VC und Cr_3C_2 ein WC-Kornwachstum während des Gasdrucksinterns vermieden werden kann [28, 177].

5.7 Hartmetall-Eigenschaften im Vergleich mit weiteren additiven Fertigungssystemen

5.7.1 Oberflächengüte

Die WC-Co-Modellkörper zeigen nach dem Flüssigphasensintern in Baurichtung eine maximale Rauheit (R_z) von $35 \pm 10 \mu\text{m}$ sowie eine maximale Höhe (S_z) von $220 \pm 11 \mu\text{m}$. Quer zur Baurichtung liegt eine R_z von $42 \pm 1 \mu\text{m}$ und eine S_z von $172 \pm 38 \mu\text{m}$ vor. Abbildung 87 zeigt den Randbereich eines Modellkörpers im Grünkörperzustand (a) sowie nach dem Flüssigphasensintern (b) quer zur Baurichtung in Modellkörpermitte.

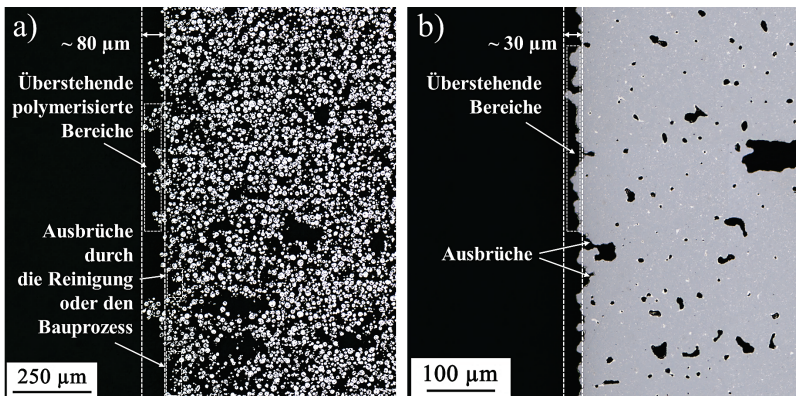


Abbildung 87: Überstehende Schichten, Ausbrüche und Verformungen an der Oberfläche der WC-Co-Modellkörper führen zu einer hohen maximalen Rauheit (R_z) und maximalen Höhe (S_z); a) Grünkörper; b) flüssigphasengesintert bei $1.450 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h; Aufnahmen quer zur Baurichtung in Modellkörpermitte; LM, BF, $200\times$.

Die hohe maximale Rauheit (R_z) und maximale Höhe (S_z) in Baurichtung können auf einen bereits im Grünkörperzustand unebenen Randbereich zurückgeführt werden. Detektiert werden überstehende polymerisierte

Bereiche und Ausbrüche, welche durch den Bauprozess oder die Reinigung mit Druckluft von nicht ausgehärtetem Schlicker entstanden sein können.

Da bei der badbasierten Photopolymerisation mit DLP-Technologie ein digitaler Lichtprojektor verwendet wird, erscheint jede Schicht in Pixeln. Das optische System der Lithoz CeraFab 7500 hat eine laterale Auflösung von $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ [200, 267]. Da die überpolymerisierten Bereiche eine Länge von bis zu $\sim 80 \mu\text{m}$ (Faktor ~ 2) aufweisen und es sich um keinen systematisch vorliegenden Fehler handelt, kann die Genauigkeit des optischen Systems als Fehlerquelle für die hohe maximale Rauheit (Rz) und maximale Höhe (Sz) ausgeschlossen werden. Auch ein Versatz der Schichtaufbringung durch ein nicht exaktes Positionieren der Bauplattform während der badbasierten Photopolymerisation kann ausgeschlossen werden, da die Einzelschichten nicht versetzt vorliegen. Das entwickelte Photoinitatorsystem nutzt neben der radikalischen Photopolymerisation auch den Mechanismus der kationischen Photopolymerisation zur Bildung einer reaktiven Spezies. Die reaktive Spezies der kationischen Photopolymerisation mit einer Lebensdauer von Stunden bis Tagen ermöglicht eine Nachhärtung in dunkler Umgebung [214, 266] und kann zur Polymerisation von nicht ausgehärtetem Schlicker an der Oberfläche führen. Auch die Reinigung der WC-Co-Grünkörper von nicht ausgehärtetem Schlicker zeigt einen Einfluss auf die erreichbare Oberflächengüte [320]. Der thixotrope Viskositätsanstieg des Schlickers in Ruhe erschwert das Reinigen von nicht ausgehärtetem Schlicker an der Oberfläche der Grünkörper. Die zur Reinigung genutzte Druckluft führt zu Ausbrüchen an der Oberfläche der Grünkörper und erhöht die maximale Rauheit (Rz) und maximale Höhe (Sz). Auch bauprozessbedingte Defekte können während des Grünkörperaufbaus zu einer erhöhten Oberflächenrauheit geführt haben.

Um Defekte bei der Reinigung der Grünkörper von nicht ausgehärtetem Schlicker zu reduzieren, kann ein Airbrush-System mit einem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden [333]. Xing et al. haben zur schonenden Reinigung von mit badbasierter Photopolymerisation hergestellten Modellkörpern ein Reinigungsmittel entwickelt, welches das Dispergiermittel BYK-111 (BYK-Chemie GmbH, Deutschland) enthält. Beim Aufsprühen wird die Viskosität des nicht ausgehärteten Schlickers reduziert und eine schonendere Reinigung ermöglicht [334]. Eine Verringerung der Belichtungsenergie

oder die Anpassung des Photoinitiatorsystems kann helfen, eine nicht gewollte Polymerisation in dunklen Bereichen zu reduzieren. Allerdings können die Belichtungsenergie und der Anteil des Photoinitiators nicht beliebig stark reduziert werden. Es muss sichergestellt werden, dass die einzelnen polymerisierten WC-Co-Schichten eine ausreichende Stabilität für den fehlerfreien Grünkörperaufbau aufweisen. Auch feinere WC-Co-Granulate können dazu beitragen, die Oberflächengüte zu verbessern. Die Lithoz GmbH zeigt für die Herstellung von Al_2O_3 -Bauteilen, dass mit der badbasierten Photopolymerisation und einem Schlicker mit feinen Partikeln im Größenbereich von 100 – 250 nm Bauteile mit einer arithmetischen mittleren Rauheit (Ra) von 0,4 – 1,1 μm hergestellt werden können [333, 335].

Tabelle 19 zeigt die arithmetischen mittleren Rauheitswerte (Ra), die mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen für WC-Co-Hartmetalle erreicht wurden. Die erreichbare Oberflächengüte ist stark von der verwendeten Pulversorte und den Fertigungsparametern abhängig und kann für die verschiedenen additiven Fertigungssysteme kaum miteinander verglichen werden [336–338]. Obwohl in allen Veröffentlichungen versucht wird, die Methodik und das experimentelle Verfahren so genau wie möglich zu beschreiben, liegen wichtige Details zum Ausgangspulver oder der Prozess- und Messparameter oft nicht vollständig vor.

Die Oberflächengüte ist beim Pulverbettbasierten Schmelzen (PBF) von WC-Co-Hartmetallen besonders von der Belichtungsstrategie und den Prozessparametern und der daraus resultierenden Schmelzbadbildung abhängig. Liu et al. zeigen für ein WC-17Co-(Gew.-%)-Hartmetall, dass mit PBF und einer Doppelbelichtungsstrategie durch wiederholtes Aufschmelzen der einzelnen Schichten die arithmetische mittlere Rauheit (Ra) verbessert werden kann. Während durch Einzelbelichtung der abgelegten Pulverschichten eine Ra von bis zu 34,6 μm auftritt, zeigen die mit Doppelbelichtung hergestellten Proben eine geringere Ra von 14,1 μm [165]. Konyashin et al. haben beim PBF mit dem Elektronenstrahl eines WC-13Co-(Gew.-%)-Hartmetalls eine mittlere arithmetische Rauheit in Baurichtung von 24,5 μm erreicht [26]. Zudem wirkt sich die Partikelgrößenverteilung bei PBF auf die erreichbare

Oberflächengüte aus. Snyder et al. berichten, dass an das Bauteil angeschmolzene Partikel im Pulverbett die Oberflächengüte negativ beeinflussen [339].

Tabelle 19: Arithmetische mittlere Rauheitswerte (Ra) von mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen hergestellten WC-Co-Hartmetallen.

Additives Fertigungssystem	Materialsystem	Ra [μm]
Badbasierte Photopolymerisation (VPP)	WC-12Co (Gew.-%) (siehe auch [36])	$4 - 6 \pm 1^b$
	Al ₂ O ₃ (LithaLox HP500) [200]	$0,4 - 1,1^b$
	Si ₃ N ₄ (LithaNit 720) [290]	$0,5 - 2,1^b$
Pulverbettbasiertes Schmelzen (PBF)	WC-13Co (Gew.-%) [26]	$24,5^b$
	WC-17Co (Gew.-%) [165]	$14,1^b$
Freistrah-Bindemit- telaufrag (BJT)	WC-10,12,13Co (Gew.-%) [184]	$3,2^b$
Freistrah-Material- auftrag (MJT)	WC-10,12Co (Gew.-%) [177]	$\sim 10^b$
Materialextrusion (MEX)	WC-20Co (Gew.-%) [179]	$8,1 \pm 0,1^a$
	WC-9Co (Gew.-%) [178]	$8,2 \pm 0,1^c$

^a Arithmetische mittlere Rauheit (Ra) nach der additiven Fertigung (Grünkörper).

^b Arithmetische mittlere Rauheit (Ra) nach der thermischen Nachbehandlung (gesintert).

^c Maximale Rauheit (Rz) nach der thermischen Nachbehandlung (gesintert).

Im Vergleich zum PBF wird mit zweistufigen additiven Fertigungssystemen (BJT, MJT MEX, VPP) von einer besseren erzielbaren Oberflächengüte berichtet. Die Sandvic AB berichtet für Freistrah-Materialauftrag (BJT) hergestellte WC-Co-Hartmetalle von einer erreichbaren arithmetischen mittleren Rauheit von $3,2 \mu\text{m}$ [184]. Die von Zhang et al. höhere arithmetische mittlere Rauheit für WC-Co-Hartmetalle bei der Materialextrusion (MEX) von $8,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ wird mit einem grob gewählten Düsendurchmesser von $0,5 \text{ mm}$ begründet [179]. Die Autoren zeigen eine zunehmende arithmetische mittlere Rauheit (Ra) bei größeren Düsendurchmessern. Zhao et al. zeigen bei mit MEX hergestellten WC-Co-Hartmetallen, dass besonders eine ungleichmäßige

Extrusion zu einer ungleichmäßigen Höhe der abgelegten Schicht und zu einer erhöhten maximalen Rauheit (Rz) führt. Für ein WC-Co-Filament mit einem Feststoffgehalt von 51 Vol.-% wird von einer maximal gemessenen Höhendifferenz innerhalb einer Schicht von $41,5 \mu\text{m}$ und einer daraus resultierenden maximalen Rauheit (Rz) von $8,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ berichtet [178]. Beim Freistrahlmaterialeuftrag (MJT) wird die Oberflächengüte maßgeblich durch den Tropfendurchmesser und die Tropfenhöhe bestimmt. Für WC-Co-Hartmetalle bekannte Tropfendurchmesser liegen bei $400 - 800 \mu\text{m}$. Die resultierende Tropfenhöhe liegt bei $100 - 220 \mu\text{m}$. Pötschke et al. berichten für ein mit der Tropfenhöhe von $\sim 100 \mu\text{m}$ hergestelltes WC-Co-Hartmetall von einer erreichbaren arithmetischen mittleren Rauheit (Ra) von etwa $10 \mu\text{m}$ [177]. Zu den Oberflächenstrukturparametern mittlere arithmetische Höhe (Sa) und maximale Höhe (Sz) liegen keine vergleichbaren Daten vor.

5.7.2 Mikrostrukturdefekte

Poren und Risse werden in der Mikrostruktur der hergestellten WC-Co-Modellkörper nach dem Flüssigphasensintern festgestellt. Zudem kommt es während des Flüssigphasensinterns zu einer Verformung der Prüfgegenstände über die Längsachse, die folgend zu Verformungsrisse führt.

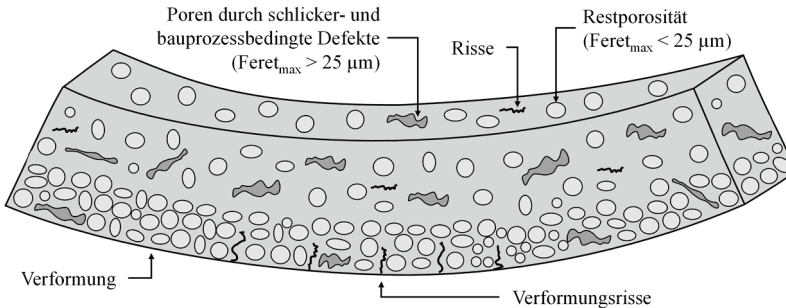


Abbildung 88: Schematische Darstellung aller detektierten Fehlerarten bei der badbasierten Photopolymerisation und thermischen Nachbehandlung von WC-Co-Hartmetallen.

Poren werden auf schlicker- und bauprozessbedingte Defekte und den großen Partikelabstand aufgrund des geringen Feststoffgehalts von 40 Vol.-% an WC-Co-Granulaten im Schlicker zurückgeführt. Diese können durch Flüssigphasensintern bei einer Temperatur von 1.450 °C für eine Stunde nicht vollständig geschlossen werden. Mit einem anschließenden Post-Sinter-HIP (Gasdrucksintern) wird der mittlere Restporositätsanteil von ~ 9 % auf < 0,5 % reduziert. Das Anbacken der Prüfgegenstände an die Graphit-Unterlage während des Flüssigphasensinterns und die dadurch lokal gehemmte Verdichtung ist ein Grund für die Verformung über die Längsachse und die Bildung von Verformungsrisse [317, 318]. Innenliegende Risse können schon während des Entbinderns durch die hohe Entbinderungsrate von bis zu 0,13 Gew.-%/K im Temperaturbereich von 290 – 310 °C und die damit einhergehende schnelle Zersetzung der Binderkomponenten entstanden sein [233]. Können die zersetzten Gasmoleküle nicht schnell genug durch die gebildeten Porenkanäle entweichen, werden Risse im Grünkörper gebildet [235].

Tabelle 20 stellt literaturbekannte Defektarten zusammen, die bei der Herstellung von WC-Co-Hartmetallen mit additiven Fertigungssystemen entstehen können.

Tabelle 20: Bekannte Defektarten bei der Verarbeitung von WC-Co-Hartmetallen mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen.

Additives Fertigungssystem	Defektarten
Badbasierte Photopolymerisation (VPP) siehe auch [36]	Risse, Poren
Pulverbettbasiertes Schmelzen (PBF) Risse [13, 16, 18, 162, 166, 167, 189, 340, 341] Poren [13, 16, 18, 26, 162, 163, 167, 342]	Risse, Poren
Freistrah-Bindemittelauftrag (BJT) [168, 171, 173, 174]	Poren
Materialextrusion (MEX) [14, 179]	Poren

Lengauer et al. zeigen, dass bei der Materialextrusion (MEX) von WC-10Co-(Gew.-%)-Modellkörpern Poren durch eine unzureichende Benetzung des organischen Binders (Thermoplast) und nicht passend gewählten Fertigungsparametern entstehen können [14]. Zhang et al. haben an mit MEX hergestelltem WC-20Co-(Gew.-%)-Hartmetall gezeigt, dass der Anteil an Restporosität besonders vom Feststoffgehalt im Filament abhängig ist. Es wird gezeigt, dass mit einem Feststoffgehalt im Filament von 47 Vol.-% eine Sinterdichte von 89 % der theoretischen Materialdichte erreicht werden kann. Mit einem erhöhten Feststoffgehalt im Filament von 56 Vol.-% wird eine Sinterdichte von > 99 % im Vergleich zur theoretischen Materialdichte erreicht [179]. Zhao et al. und Kim et al. nutzen ebenfalls zur Herstellung von WC-Co-Hartmetallen mit MEX einen Feststoffgehalt ≥ 51 Vol.-% im Filament, um ein Verhältnis der Sinterdichte zur theoretischen Materialdichte ≥ 99 % zu erreichen [178, 181].

Von Poren in der Mikrostruktur wird auch beim Freistrah-Bindemittelauftrag (BJT) von WC-Co-Hartmetallen berichtet. Enneti et al. zeigen, dass zum Herstellen von WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallen mit einer Sinterdichte nahe der theoretischen Materialdichte mit BJT ein Sinter-HIP nötig ist [168, 169]. Mit einem für WC-Co-Hartmetalle typischen Vakuumsinterprozess erreichen die Autoren eine Sinterdichte von nur $\sim 95\%$ der theoretischen Materialdichte. Durch ein anschließendes Gasdrucksintern bei 1.485 °C unter einem Argon-Inertgasdruck von $1,83\text{ MPa}$ für $0,5\text{ h}$ wird eine Sinterdichte $> 99\%$ im Vergleich zur theoretischen Materialdichte erreicht [168]. Mariani et al. nutzen zum Erreichen einer Sinterdichte von $> 99\%$ der theoretischen Materialdichte für BJT gefertigte WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper ein Sinter-HIP bei einer Temperatur von 1.400 °C für $0,33\text{ h}$ unter einem Ar-Inertgasdruck von $3,5\text{ MPa}$ [173]. Wolfe et al. haben für BJT hergestellte WC-10/12Co-(Gew.-%)-Bauteile ein Sinter-HIP bei 1.460 °C unter einem Ar-Inertgasdruck von 5 MPa genutzt [172]. Carreño-Morelli et al. nutzen zur Verringerung des Restporositätsanteils von mit BJT hergestellten WC-Co-Modellkörpern ein Heiß isostatisches Pressen bei 1.360 °C für 1 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 100 MPa [171].

Schwanekamp et al., Schubert et al. und Uhlmann et al. berichten beim PBF mit Laser von WC-Co-Hartmetallen von einem Restporositätsanteil in Abhängigkeit der genutzten Laserenergie und thermisch induzierten Rissen [13, 20, 190, 343]. Eine Verringerung der Restporosität kann durch Einbringung einer hohen Laserenergie erfolgen. Gleichzeitig erhöht ein hoher Energieeintrag das Risiko der Bildung von thermisch induzierte Rissen durch hohe Temperaturgradienten [190]. Schubert et al. haben anhand einer Versuchsreihe eine Volumenenergiedichte von 267 J/cm^3 für die Herstellung von WC-17Co-(Gew.-%)-Hartmetalle als geeignet identifiziert. Bei dieser Volumenenergiedichte kann der Restporositätsanteil auf $< 0,5\%$ reduziert werden. Eine Bauplattformheizung bei 650 °C trägt dazu bei, dass keine thermisch induzierte Risse während des Bauprozesses auftreten [20]. Schwanekamp et al. nutzen zur Verringerung von thermischen Gradienten bei WC-Co-Hartmetallen eine Bauplattformheizung von bis zu 800 °C [190]. Beim PBF mit Elektronenstrahl berichten Konyashin et al. von einem Restporositätsanteil in Abhängigkeit der Scan-Rate und des eingestellten

Stroms [26]. Es wird berichtet, dass keine Risse während des Bauprozesses aufgetreten sind. Mit einer Scan-Rate von 2.250 mm/s und einem Strom von 15 mA wird für ein WC-13Co-(Gew.-%)-Hartmetall von einem Restporositätsanteil von 2 % berichtet. Die Autoren zeigen, dass die Restporosität mit einem Sinter-HIP bei einer Temperatur von 1.420 °C für 0,5 h und einem Ar-Inertgasdruck von 4 MPa eliminiert werden kann. Mit einer verringerten Scan-Rate von 800 mm/s und einem Strom von 10 mA können WC-13Co(Gew.-%)-Hartmetalle mit einem Restporositätsanteil < 0,1 % ohne einen Nachverdichtungsschritt auf Kosten eines starken WC-Kornwachstums hergestellt werden [26].

Pötschke et al. und Scheithauer et al. berichten von defektfreien WC-Co-Hartmetallen, die mit MJT hergestellt wurden. Gründe hierfür können ein hoher Feststoffgehalt im Ausgangsmaterial von bis zu 67 Vol.-% und ein Nachverdichtungsschritt mit Sinter-HIP im Temperaturbereich von 1.350 – 1.450 °C bei einem Ar-Inertgasdruck von 6 MPa sein [28, 177].

5.7.3 Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit

Mit einem Post-Sinter-HIP (4.5.1) wird im Zweiphasenbereich WC-Co eine Härte von 1.400 ± 22 HV10 erreicht (siehe auch [36, 38]). Im Dreiphasenbereich WC-Co- η liegt die gemessene Härte bei 1.393 ± 24 HV10. Die gemessenen Härten entsprechen bekannten Literaturdaten zu konventionell hergestellten WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallen der WC-Korngrößenklasse Fein (Tabelle 21) [104, 107]. Die im Zweiphasenbereich WC-Co gemessene Palmqvist-Bruchzähigkeit beträgt 15 ± 1 MPa $\sqrt{\text{m}}$. Die im Vergleich zu konventionell hergestellten Hartmetallen derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse leicht geringere Bruchzähigkeit wird auf vereinzelt vorliegende Poren zurückgeführt (siehe auch [38]). Aufgrund der spröden η -Phase liegt im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase eine geringere Palmqvist-Bruchzähigkeit von 11 ± 1 MPa $\sqrt{\text{m}}$ vor.

Die mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen erzielten Härten für WC-Co-Hartmetalle sind in Tabelle 21 dargestellt. Eine Referenzhärte, welche mit konventionellen Herstellungsverfahren erreicht wird (Sandvik Hard Materials AB, Schweden), ist den Werten in den Klammern hinter den Messdaten zu entnehmen [104, 107].

Tabelle 21: Bekannte Härten für PBF, BJT, MEX, MJT und VPP hergestellte WC-Co-Hartmetalle, Angabe des Co-Binderanteils in Gew.-% (Referenzwerte in Klammern [104, 107]).

Additives Fertigungssystem	Härte [HV]
Badbasierte Photopolymerisation (VPP)	
WC-12Co – Fein, siehe auch [38]	
Zweiphasenbereich WC-Co	1.400 ± 22^b ($\sim 1.390^a$)
Dreiphasenbereich WC-Co- η	1.393 ± 24^b
Pulverbettbasiertes Schmelzen (PBF)	
WC-13Co – Medium [26]	944 ± 36^b ($\sim 1.240^a$)
WC-17Co – Medium [20]	1.006 ± 33^b ($\sim 1.100^a$)
WC-17Co – Grob [166]	$600 - 811^d$ ($\sim 970^a$)

Freistrahл-Bindemittelauftrag (BJT)	
WC-10Co – Grob [172]	1.119 ^a (~ 1.130 ^a)
WC-12Co – Fein [171]	1.308 ± 10 ^a (~ 1.390 ^a)
WC-12Co – Fein [168, 169]	1.256 ^a (~ 1.390 ^a)
WC-12Co – Fein [27]	1.330 (~ 1.390 ^a)
WC-12Co – Grob [172]	1.050 ^a (~ 1.060 ^a)
WC-12Co – Medium – E. Grob [173]	1.205 ± 12 ^b (~ 970 – 1.280 ^a)
Freistrahл-Materialauftrag (MJT)	
WC-10Co – Nano [27, 177]	2.030 ± 10 ^b (2.025 ± 10 ^b)
WC-12Co – Subm. [27, 177]	1.470 ± 10 ^b (~ 1.500 ^a)
WC-12Co – Grob [27]	1.300 (~ 1.140 ^a)
Materialextrusion (MEX)	
WC-8Co – Fein [27]	1.700 (~ 1.570 ^a)
WC-8Co – Medium – Grob [178]	1.350 ^a ± 20 (~ 1.320 ^a)
WC-8,5Co – Fein [180]	1.400 ^b (~ 1.540 ^a)
WC-10Co – Ultraf. – Subm. [181]	1.631 ^a (~ 1.590 – 1.830 ^a)
WC-12Co – Medium [180]	1.200 ^b (~ 1.280 ^a)
WC-13Co – Fein – Grob [182]	1.410 ± 57 ^a (~ 1.100 – 1.350 ^a)
WC-20Co – Medium – Grob [179]	1.163 ^c (~ 890 ^a)

^a Härte in HV30.

^b Härte in HV10.

^c Härte in HRA; Härte umgewertet in HV nach [344].

^d Härte in HRC; Härte umgewertet in HV nach [344].

Die mit verschiedenen additiven Fertigungssystemen erzielten Bruchzähigkeiten für WC-Co-Hartmetalle sind in Tabelle 22 dargestellt. Eine Referenzbruchzähigkeit, welche mit konventionellen Herstellungsverfahren erreicht wird (Sandvik Hard Materials AB, Schweden), ist den Werten in den Klammern hinter den Messdaten zu entnehmen [104, 107]. Veröffentlichungen, in welchen die Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit an Vickers-Härtemessungen mit geringer Prüfkraft (HV < 0,5) gemessen wird, werden aufgrund ihrer nur lokalen Bewertung der Mikrostruktur nicht betrachtet [18, 163].

Tabelle 22: Bekannte Bruchzähigkeiten für PBF, BJT, MEX, MJT und VPP hergestellte WC-Co-Hartmetalle, Angabe des Co-Binderanteils in Gew.-% (Referenzwerte in Klammern [104, 107]).

Additives Fertigungssystem	Bruchzähigkeit [MPa \sqrt{m}]
Badbasierte Photopolymerisation (VPP)	
WC-12Co – Fein, siehe auch [38]	
Zweiphasenbereich WC-Co	15 ± 1^a (~ 16)
Dreiphasenbereich WC-Co- η	11 ± 1^a
Pulverbettbasiertes Schmelzen (PBF)	
WC-13Co – Medium [26]	13^b (~ 18)
WC-17Co – Medium [20]	$12 \pm 0,6^c$ (~ 21)
WC-17Co – Grob [166]	$< 10^a$ (~ 24)
Freistrah-Bindemittelauftrag (BJT)	
WC-10Co – Grob [172]	$18,8^a$ (~ 19,5)
WC-12Co – Fein [171]	$12,1 \pm 0,3^b$ (~ 16)
WC-12Co – Fein [168, 169]	17 ± 1^b (~ 16)
WC-12Co – Fein [27]	$13,1$ (~ 16)
WC-12Co – Grob [172]	$19,4^a$ (~ 21)
Freistrah-Materialauftrag (MJT)	
WC-10Co – Nano [27, 177]	$8,2$ (~ 9)
WC-12Co – Sub. [27, 177]	$13,4$ (~ 14)
WC-12Co – Grob [27]	$14,2$ (~ 21)
Materialextrusion (MEX)	
WC-8Co – Fein [27]	$9,5$ (~ 12,5)
WC-8Co – Medium – Grob [178]	$7,1 \pm 0,6^b$ (~ 13 – 17)
WC-8,5Co – Fein [180]	13^a (~ 13)
WC-10Co – Ultrafein – Submikron [181]	$10,1^b$ (~ 12 – 13)

^a Bruchzähigkeit ermittelt mit Palmqvist-Verfahren nach [114–116]; berechnet mit Modell nach Shetty et al. [120].

^b Bruchzähigkeit ermittelt mit Palmqvist-Verfahren nach [345].

^c Bruchzähigkeit ermittelt an Probengeometrie nach [281] – Form A, berechnet in Anlehnung an [346].

Abbildung 89 zeigt zusammenfassend die mit verschiedene additiven Fertigungssystemen erzielte Härte in Abhängigkeit der Bruchzähigkeit. Auch die in dieser Arbeit gemessene Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit für die mit der badbasierten Photopolymerisation hergestellten WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetalle der WC-Korngrößenklasse Fein (0,8 – 1,3 μm) sind in der Grafik in roter Farbe eingetragen.

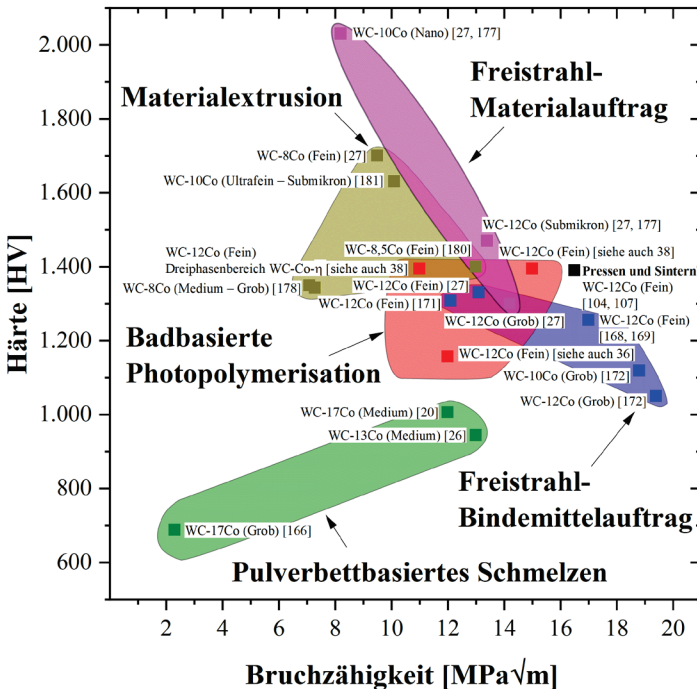


Abbildung 89: Härte in Abhängigkeit der Bruchzähigkeit für verschiedene additiv gefertigte WC-Co-Hartmetalle. Angabe des Co-Binderanteils in Gew.-%.

Die aktuell höchste Härte von 2.030 ± 10 HV wird mit MJT und einem WC-10Co-(Gew.-%)-Hartmetall der WC-Korngrößenklasse Nano ($< 0,2 \mu\text{m}$) erreicht [27, 177]. Die Proben zeigen keinen signifikanten Unterschied zu einer mit Pressen und Sintern hergestellten Referenzprobe [177]. Pötschke et al. und Scheithauer et al. nutzen hierzu einen hohen Feststoffgehalt von bis zu

67 Vol.-% und die Kornwachstumshemmer VC und Cr_3C_2 im Ausgangsmaterial. Auch ein Sinter-HIP im Temperaturbereich zwischen $1.350 - 1.450\text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Ar-Inertgasdruck von 6 MPa werden zur Herstellung porenfreier Bauteile angewendet [28, 177]. Auch die Bruchzähigkeit von $8,2\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ entspricht dem von Ćorić et al. berichteten Wert von $\sim 9\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für ein mit Pressen und Sintern hergestelltes WC-Co-Hartmetall derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse [347]. Pötschke et al. zeigen auch für mit MJT hergestellte WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper der WC-Korngrößenklasse Submikron ($0,5 - 0,8\text{ }\mu\text{m}$) keinen signifikanten Unterschied in der Härte und der Bruchzähigkeit im Vergleich zu konventionell hergestellten Hartmetallen derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse [177]. Für ein mit MJT gefertigtes WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetall der Korngrößenklasse Grob ($2,5 - 6\text{ }\mu\text{m}$) erzielen Pötschke et al. eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von $14,2\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [27]. Diese ist im Vergleich zur bekannten Bruchzähigkeit von $\sim 21\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für konventionell hergestellte Hartmetalle derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse geringer. Da auch von einer höheren Härte berichtet wird, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein feinkörnigeres WC-Co-Hartmetall handelt [27].

Kim et al. zeigen anhand eines WC-10Co-(Gew.-%)-Hartmetalls der WC-Korngrößenklasse Ultrafein – Submikron ($0,2 - 0,8\text{ }\mu\text{m}$), dass auch mit MEX eine zu konventionell hergestellten Hartmetallen vergleichbare Härte und Bruchzähigkeit erreicht wird [181]. Mit einem Feststoffgehalt von 54 Vol.-%, einer mittleren WC-Ausgangskorngröße von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ wird durch ein Flüssigphasensintern bei einer Temperatur von $1.400\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum ($2 - 7\text{ Pa}$) für 1 h eine Härte von 1.631 HV und einer Palmqvist-Bruchzähigkeit von $10,1\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gemessen. Es liegt kein signifikanter Unterschied zur Härte und Bruchzähigkeit einer Referenzprobe vor, welche durch Pressen und Sintern hergestellt wurde [181]. Zur geringeren erzielten Bruchzähigkeit im Vergleich zu konventionell hergestellten WC-10Co-(Gew.-%)-Hartmetallen der WC-Korngrößenklasse Ultrafein – Submikron von $\sim 12 - 13\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [104, 107] wird nicht berichtet [181]. Berger et al. berichten von einem WC-Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns von mit MEX hergestellten WC-8,5Co-(Gew.-%)-Hartmetallen der WC-Korngrößenklasse

Fein (0,8 – 1,3 μm) und WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetallen der WC-Korngrößenklasse Medium (1,3 – 2,5 μm) [180]. Einzelne WC-Körner sind während des Sinter-HIP bei einer Temperatur von 1.350 – 1.450 °C auf eine WC-Korngröße von bis zu 10 μm (WC-Korngrößenklasse Extra Grob) gewachsen [180]. Die bekannte Härte von 1.540 HV eines konventionell hergestellten WC-8,5Co-(Gew.-%)-Hartmetalls der WC-Korngrößenklasse Fein (0,8 – 1,3 μm) wird mit 1.400 HV aufgrund des WC-Kornwachstums nicht erreicht. Bei dem mit MEX hergestellten WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetall der WC-Korngrößenklasse Medium (1,3 – 2,5 μm) wird die Härte konventionell hergestellter Hartmetalle von ~ 1.280 HV mit 1.200 HV nahezu erreicht [180]. Zhao et al. zeigen für ein mit MEX hergestelltes WC-8Co-(Gew.-%)-Hartmetall der WC-Korngrößenklasse Medium – Grob (1,3 – 6 μm) eine zu konventionell hergestellten Hartmetall derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse vergleichbare Härte [178]. Mit Flüssigphasensintern unter H_2 -Atmosphäre bei 1.400 °C für 0,75 h wird eine Härte von 1.350 ± 20 HV und eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von $7,1 \pm 0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht [178]. Bei konventionell hergestellten WC-8Co-(Gew.-%)-Hartmetallen der WC-Korngrößenklasse Medium – Grob (1,3 – 6 μm) ist eine Härte von ~ 1.320 HV und eine Bruchzähigkeit von $\sim 13 - 17 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bekannt. Gründe für die geringe Palmqvist-Bruchzähigkeit von $7,1 \pm 0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ werden nicht genannt [178]. Die von Zhang et al. und Lu et al. gemessenen Härten der mit MEX hergestellten WC-Co-Hartmetalle übertreffen die bekannten Werte für konventionell hergestellte Hartmetalle derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse [179, 182]. Zhang et al. geben für die Herstellung von WC-20Co-(Gew.-%)-Modellkörpern eine mittlere WC-Korngröße im Ausgangspulver von 2,7 μm an, die der WC-Korngrößenklasse Grob (2,5 – 6 μm) entspricht. Die REM-Aufnahme der WC-Ausgangspartikel zeigt eine Vielzahl agglomeriert vorliegender WC-Partikel, die kleiner 1 μm sind und die Herstellung von Bauteilen mit höherer Härte ermöglichen [179]. Lu et al. berichten von einer WC-Ausgangskorngröße zwischen 1 – 5 μm für mit MEX hergestellte WC-13Co-(Gew.-%)-Modellkörper [182]. Da keine mittlere WC-Korngröße angegeben wird, muss von den WC-Korngrößenklassen Fein – Grob (0,8 – 6 μm) ausgegangen werden. Die REM-Aufnahme der verwendeten WC-Ausgangspulversorte

zeigt den größten Anteil an WC-Partikeln im Größenbereich zwischen 1 – 3 μm , sodass die erreichte Härte von 1.410 HV eher der WC-Korngrößenklasse Fein – Medium (0,8 – 2,5 μm) entspricht. Dies bestätigt auch die gezeigte REM-Aufnahme der Mikrostruktur im Anschluss des Flüssigphasensinterns unter Vakuum bei 1.450 °C für 1 h [182]. Zur von Pötschke et al. berichteten sehr hohen Härte von 1.700 HV eines mit MEX hergestellten WC-8Co-(Gew.-%)-Modellkörpers der WC-Korngrößenklasse Fein (0,8 – 1,3) liegen keine Daten vor [27]. Es liegt die Vermutung nahe, dass Kornwachstumsinhibitoren zugegeben wurden, welche ein WC-Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns gehemmt haben.

Mit BJT wird für WC-Co-Hartmetalle nur mit anschließendem Nachverdichten eine Härte und Bruchzähigkeit erreicht, die mit konventionell hergestellten Hartmetallen vergleichbar ist. Wolfe et al. haben mit BJT hergestellte Proben der Materialsysteme WC-10Co-(Gew.-%) und WC-12Co-(Gew.-%) mit der WC-Korngrößenklasse Grob (2,5 – 6 μm) untersucht [172]. Es wird gezeigt, dass die Härten und Palmqvist-Bruchzähigkeiten vergleichbar zu konventionell hergestellten WC-Co-Hartmetallen derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse sind. Hierzu wird ein anschließendes Sinter-HIP bei einer Temperatur von 1.460 °C unter einem Argon-Inertgasdruck von 5 MPa genutzt [172]. Für das WC-10Co-(Gew.-%)-Hartmetall mit der WC-Korngrößenklasse Grob wird eine Härte von 1.119 HV und eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von 18,8 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht. Für das WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetall mit der WC-Korngrößenklasse Grob wird eine Härte von 1.050 HV und eine Bruchzähigkeit von 19,4 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ erzielt [172]. Auch Pötschke et al. haben für ein mit BJT hergestelltes WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetall der WC-Korngrößenklasse Fein (0,8 – 1,3) mit 1.330 HV die Härte konventionell hergestellter Hartmetalle derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse erreicht (1.390 HV) [27]. Die Härtedifferenz wird mit einem aufgetretenen WC-Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns bei einer Temperatur zwischen 1.400 – 1.470 °C begründet [176]. Carreño-Morelli et al. haben für ein mit BJT hergestelltes WC-12Co-(Gew.-%)-Hartmetall und einem anschließenden Sinter-HIP bei 1.360 °C unter einem 10 MPa Argon-Inertgasdruck eine Härte

von 1.308 ± 10 HV und Palmqvist Bruchzähigkeit $12,1 \pm 0,3$ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreichen können. Die geringere Härte und Palmqvist-Bruchzähigkeit im Vergleich zu bekannten Daten konventionell hergestellter Hartmetalle kann mit einer nach [348] beschriebenen B04-Porosität (Porengröße 10 – 25 μm) und einer inhomogenen Co-Binderverteilung begründet werden [171]. Enneti et al. berichten von einer erreichten Härte von 1.256 HV für BJT hergestellte WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörper der WC-Korngrößenklasse Fein (0,8 – 1,3 μm) [168]. Die Härte ist im Vergleich zu konventionell hergestellten Hartmetallen derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse mit einer bekannten Härte von 1.390 HV deutlich geringer. Der Grund sind bereits im Ausgangspulver vorliegende grobe WC-Körner bis zu einer WC-Korngröße von 10 μm , die der WC-Korngrößenklasse Extra Grob (> 6 μm) entsprechen. Auch von Nichtgleichgewichtsphasen im Ausgangspulver wird berichtet, welche während des Flüssigphasensinterns ein lokales Kornwachstum fördern und die erreichbare Härte limitieren [168]. Mariani et al. berichten auch bei der Herstellung von WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörpern mit der WC-Korngrößenklasse Medium (1,3 – 2,5 μm) von WC-Partikeln mit einer WC-Korngröße bis zu 10 μm (Extra Grob) und der W_2C -Phase im Ausgangspulver, welche die erreichbare Härte und Bruchzähigkeit limitieren [173].

Beim PBF mit Laser wird die Härte und Bruchzähigkeit gepresster und gesinterter WC-Co-Hartmetalle nicht erreicht. Schubert et al. zeigen, dass mit einer durch Laser eingebrachten Volumenenergiedichte von 267 J/mm^3 und einer auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Bauplattform Poren und thermisch induzierte Risse im WC-17Co-Gew.-%-Hartmetall weitestgehend vermieden werden können [20]. Auch Schwanekamp et al. bestätigen dies für ein WC-12Co-Gew.-%-Hartmetall mit einer durch Laser eingebrachten Volumenenergiedichte von 333 J/mm^3 und einer auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Bauplattform [190]. Allerdings führt die hohe wirkende Temperatur in der zu belichtenden Schicht zu einem starken WC-Kornwachstum. Zudem bewirkt ein Kohlenstoffverlust die Bildung unerwünschter Drittphasen, welche die erreichbare Härte und Bruchzähigkeit limitieren. Schubert et al. berichten ausgehend von einem WC-17Co-(Gew.-%)-Hartmetallpulver mit einer WC-Korngrößenklasse Medium (1,3 – 2,5 μm) erreichten Härte von 1.006 ± 33 HV und einer Bruchzähigkeit

von $12 \pm 0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Die Abweichung zur bekannten Härte von 1.100 HV für konventionell hergestellte WC-17Co-(Gew.-%)-Hartmetalle derselben WC-Korngrößenklasse wird mit dem starken WC-Kornwachstum begründet. Die gemessene mittlere WC-Korngröße liegt bei $\sim 8 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ und entspricht der WC-Korngrößenklasse Extra Grob ($> 6 \text{ }\mu\text{m}$). Einzelne WC-Körner sind bis zu einer WC-Korngröße von $\sim 35 \text{ }\mu\text{m}$ gewachsen [20]. Die von konventionell hergestellten Hartmetallen bekannte Bruchzähigkeit von $\sim 21 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ wird aufgrund der Bildung spröder Drittphasen, wie der η -Phase, begründet. Uhlmann et al. zeigen, dass es beim PBF mit Laser von WC-Co-Hartmetallen durch die hohe lokale eingebrachte Temperatur in der Wechselwirkungszone zwischen dem Laserstrahl und dem WC-Co-Hartmetall zur partiellen Verdampfung der Co-Phase kommen kann [13]. Eine Verringerung des Anteils an Co-Binderphase führt auch zu einer geringeren erreichbaren Bruchzähigkeit.

Konyashin et al. berichten beim PBF mit Elektronenstrahl von WC-13Co-(Gew.-%)-Hartmetallen von einem starken lokalen Kornwachstum [26]. Die mittlere WC-Korngröße im Ausgangspulver von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ (Fein – Medium) ist in grobkörnigen Bereichen auf $\sim 7 \text{ }\mu\text{m}$ (Extra Grob) angestiegen. REM-Aufnahmen eines mit 15 mA Stromstärke und einer Scan-Rate von 1500 mm/s gefertigten WC-13Co-(Gew.-%)-Modellkörpers zeigen einzelne WC-Körner, welche bis zu einer Korngröße von $\sim 40 \text{ }\mu\text{m}$ gewachsen sind. Das starke WC-Kornwachstum führt zu einer verringerten Härte von $944 \pm 36 \text{ HV}$ im Vergleich zur bekannten Härte von 1.240 HV für ein konventionell hergestelltes Hartmetall derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse. Die geringere Bruchzähigkeit von $13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ im Vergleich zu konventionell hergestellten WC-Co-Hartmetallen derselben chemischen Zusammensetzung und WC-Korngrößenklasse ($\sim 18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) wird auf die Anisotropie der hergestellten Proben zurückgeführt. Die parallel zu den Schichten gebildeten Palmqvist-Risse waren deutlich länger als die senkrecht zu den Schichten gebildeten Palmqvist-Risse. Die Autoren vermuten einen Zusammenhang mit den hohen wirkenden Spannungen zwischen den Schichten. Eine Fremdphasenbildung während des PBF mit Elektronenstrahl tritt nicht auf [26].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Kapitel Zusammenfassung und Ausblick werden die wichtigsten Forschungsergebnisse dieser Arbeit nochmals zusammengefasst (6.1). Anschließend wird ein Ausblick (6.2) für weiterführende Untersuchungen gegeben.

6.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass mit der badbasierten Photopolymerisation Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetall-Grünkörper hergestellt und anschließend thermisch nachbehandelt werden können. Allerdings enthalten die Proben verschiedene herstellungsbedingte Fehler. Das wissenschaftliche Verständnis der Schlickerformulierung für die badbasierte Photopolymerisation von Hartmetallen, hinsichtlich einer geeigneten chemischen Zusammensetzung der photosensitiven Harze und günstiger rheologischer Eigenschaften, wird in dieser Arbeit geschaffen. Die Zusammenhänge zwischen Schlickerformulierung, badbasierter Photopolymerisation und thermischer Nachbehandlung auf die Mikrostruktur, die Härte und die Palmqvist-Bruchzähigkeit liegen vor.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden folgend zusammengefasst:

1. Es konnte ein photosensitiver WC-12Co-(Gew.-%)-Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% entwickelt werden, welcher es ermöglicht, mit der badbasierten Photopolymerisation trotz der starken Absorption der WC-Co-Granulate im Wellenlängenbereich von ~ 460 nm Hartmetall-Grünkörper herzustellen. Durch die Kombination eines Titanocens als Photoinitiator (OMTI014) mit einem Oniumsalz (H-Nu 254) als Co-Initiator im Gew.-%-Verhältnis von 1,5:1 wurde ein hybrides Polymerisationssystem entwickelt, welches das Polymerisieren von

Schlickern mit stark absorbierenden WC-Co-Granulaten ermöglicht. Die entwickelte Harzformulierung, bestehend aus 72,9 Gew.-% Photomer® 4361 (HDEODA); 12,2 Gew.-% DiTMPTA; 7,7 Gew.-% RHEOBYK-410; 3,6 Gew.-% OMTI014; 2,4 Gew.-% H-Nu 254; 1,0 Gew.-% Hypermer KD2 und 0,1 Gew.-% BHT ist auf weitere Materialsysteme übertragbar. Erste Vorversuche zeigten, dass die entwickelte Harzformulierung auch für weitere Cermet-Systeme genutzt werden kann.

2. Durch eine Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen des Thixotropiermittels RHEOBYK-410 wurde gezeigt, dass mit der Zugabe von 0,9 Gew.-% RHEOBYK-410 (7,7 Gew.-% bezogen auf die Harzformulierung) der WC-Co-Schlicker gegenüber einer Entmischung durch Sedimentation stabilisiert werden kann. Ein kombinierter Oszillations-Rotations-Versuch zeigte, dass die in Ruhe stabilisiert vorliegende Viskosität von > 500 Pas (Abbildung 45) während des Auftragens des Schlickers mit einer Scherrate von 200 s^{-1} für eine Dauer von 10 s auf 2 – 3 Pas verringert werden kann. So wird ein homogenes Auftragen des Schlickers in der Vorratswanne während der badbasierten Photopolymerisation ermöglicht. Innerhalb von 405 s wird die Ausgangsviskosität wieder vollständig aufgebaut (Abbildung 46).
3. Für die badbasierte Photopolymerisation wurden Belichtungsparameter und mechanische Prozessparameter optimiert, mit welchen WC-12Co-(Gew.-%)-Grünkörper mit einer Schichtdicke von $45 \mu\text{m}$ reproduzierbar hergestellt werden können. Eine Belichtungsintensität von $97,76 \text{ mW/cm}^2$ und eine Belichtungsdauer von 30 s wurden als geeignet identifiziert. Weitere optimierte Prozessparameter können Tabelle 7 entnommen werden.
4. Mit Hilfe thermogravimetrischer Analysen konnte das Temperatur-Zeit-Profil zum Entbindern der WC-Co-Grünkörper angepasst werden. Der Entbinderungsprozess an Argon-Sauerstoff-(8 %)-Atmosphäre ist bei einer Temperatur $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Somit kann eine starke Oxidation der Kobalt-Binderphase ($> 400 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie eine simultane Oxidation der WC-Phase ($> 500 \text{ }^\circ\text{C}$) vermieden werden [269].

5. Zum Flüssigphasensintern der WC-Co-Modellkörper wurde ein Temperatur-Zeit-Profil mit einer Heizrate von 250 K/h, Haltepunkten bei 1.050 °C, 1.300 °C, 1.400 °C für 0,33 h, einem Flüssigphasensintern bei 1.450 °C für 1 h und einer Abkühlrate von 300 K/h genutzt. Die Modellkörper der Abmessung $6,5 \times 6,5 \times 5,0 \text{ mm}^3$ (X, Y, Z) wurden bis auf den Randbereich ($< 500 \mu\text{m}$ Tiefe) drittphasenfrei mit einem mittleren Restporositätsanteil von $\sim 9 \%$ hergestellt. Mit dem Erreichen einer geschlossenen Oberfläche der Modellkörper beim Flüssigphasensintern konnte mit einem anschließenden Post-Sinter-HIP bei 1.400 °C unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa für 0,5 h der mittlere Restporositätsanteil auf $< 0,5 \%$ verringert werden.
6. Die im Anschluss an das Post-Sinter-HIP erreichte Härte liegt im Zweiphasenbereich WC-Co bei $1.400 \pm 22 \text{ HV}_{10}$ und im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase bei $1.393 \pm 24 \text{ HV}_{10}$. Im Zweiphasenbereich WC-Co wird eine Palmqvist-Bruchzähigkeit von $15 \pm 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erreicht. Im Dreiphasenbereich WC-Co- η -Phase liegt eine geringere Palmqvist-Bruchzähigkeit von $11 \pm 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ vor. Auf die Charakterisierung der Biegebruchfestigkeit wurde aufgrund der starken Verformung der Prüfgegenstände beim Flüssigphasensintern sowie des Vorliegens von oberflächennahen Rissen verzichtet.
7. Die arithmetische mittlere Rauheit (R_a) der flüssigphasengesinterten WC-Co-Modellkörper liegt bei $4 \pm 1 \mu\text{m}$ in Baurichtung und bei $6 \pm 1 \mu\text{m}$ quer zur Baurichtung.
8. Die relevanten und kritischen Prozessparameter zur Schlickeraufbereitung, der badbasierte Photopolymerisation sowie der thermischen Nachbehandlung wurden identifiziert und Ursachen und Lösungsansätze zur Verbesserung erstellt.
9. Während des Flüssigphasensinterns bei 1.450 °C für 1 h tritt ein WC-Kornwachstum auf. Der d_{99} -Wert der flächengewichteten Feret $_{\text{max}}$ -Verteilung der WC-Körner ($2,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$) steigt während des Flüssigphasensinterns auf $3,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ an. Während des Post-Sinter-HIP bei

1.400 °C für 0,5 h unter einem Argon-Inertgasdruck von 6 MPa tritt kein weiteres signifikantes WC-Kornwachstum auf.

10. Die quantitative Mikrostrukturanalyse eignet sich zur Bewertung der WC-12Co-(Gew.-%)-Granulate, der Grünkörper sowie der flüssighasengesinterten und nachverdichteten Modellkörper. Zudem ermöglicht die Konfokalmikroskopie das Bestimmen wichtiger Schlickereigenschaften, wie die Aushärtetiefe in Abhängigkeit von der Schlickerformulierung und den Belichtungsparametern.

6.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Machbarkeit der Herstellung von WC-12Co-(Gew.-%)-Modellkörpern mit der badbasierten Photopolymerisation und einer thermischen Nachbehandlung nachgewiesen. Schwierigkeiten, die beim Verarbeiten des Schlickers, während der badbasierten Photopolymerisation und der thermischen Nachbehandlung auftreten, wurden herausgearbeitet und Lösungsvorschläge genannt. Darauf aufbauend kann in weiterführenden Studien auf die kritischen Prozessparameter geachtet und an der Vermeidung von Defekten gearbeitet werden, um so WC-Co-Hartmetalle mit neuer geometrischer Gestaltungsfreiheit fertigen zu können. Luftblasen im Schlicker, welche zu Defekten während der badbasierten Photopolymerisation führen, müssen durch einen überarbeiteten Schlickerherstellungsprozess vermieden werden. Ein durch Rühren oder Vibrieren unterstütztes Entgasen des Schlickers im Vakuum soll helfen, Restgas aus dem Schlicker zu entfernen [297]. Während der badbasierten Photopolymerisation müssen die Prozessparameter so angepasst werden, dass keine innenliegenden Defekte gebildet werden, und somit fehlerfreie Schichten mit maximaler Gründichte gefertigt werden können. Ein von Xing et al. entwickelter schonenderer Reinigungsprozess für Grünkörper von nicht ausgehärtetem Schlicker kann die erreichbare Oberflächengüte verbessern [334]. Besonders während der ersten Stufe des Entbinderns muss gewährleistet werden, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte des organischen Binders von innen nach außen abgeleitet

werden können und sich im Inneren stabile, miteinander verbundene Porennetzwerke ausbilden. Hierzu können das zweistufige Vakuum- und Sauerstoff-Entbindern oder geringere Heizraten mit Haltepunkten zum Schutz eingesetzt werden, um den organischen Binder schonend auszutreiben [233, 235]. Zudem muss zukünftig das Flüssigphasensintern in einem für Hartmetalle geeigneten Vakuumofen durchgeführt werden, sodass kein Argon-Restgas im Sinterkörper gefangen bleiben kann [32]. Während des Sinterns soll der Ofen das Einstellen eines konstanten C-Gehalts der Atmosphäre ermöglichen. So kann der Bildung von spröden Drittphasen durch Kohlenstoffverlust oder von freiem Graphit bei Kohlenstoffüberschuss entgegengewirkt werden. Moderne Fertigungslinien erlauben das Einstellen des Kohlenstoffgehalts in einem engen Bereich von $\pm 0,05$ Gew.-% [70]. Auch das Angleichen des C-Gehalts durch die Zugabe von Carbon Black im Schlicker ist möglich [315]. Das WC-Kornwachstum kann durch die Zugabe von Kornwachstumsinhibitoren (< 1 Gew.-% Cr_3C_2 oder VC) gehemmt werden [81, 105]. Für weiterführende Versuche zur Vermeidung von Defekten mit Post-Sinter-HIP muss sichergestellt werden, dass vor dem Aufbringen des Argon-Inertgasdrucks eine vollständig geschlossene Oberfläche vorliegt [158].

Anschließend können Funktionsträger hergestellt und für eine Anwendung im Feld nachbearbeitet und getestet werden. Hier gilt es zu untersuchen, wie hoch die Standzeit, die Schnittqualität sowie die Verschleißbeständigkeit im Vergleich zu konventionell hergestellten Hartmetallen sind. Des Weiteren muss zur Herstellung neuer, komplexer Werkzeugdesigns die minimale erreichbare Strukturbreite des Verfahrens für WC-Co-Hartmetalle bestimmt werden, um die minimale Breite der inneren Kühlstrukturen festlegen zu können. In ersten Versuchen wird bereits gezeigt, dass mit der badbasierten Photopolymerisation auch Grünkörper mit feinen WC-Partikeln (d_{90} : $2,3 \mu\text{m}$) und Co-Partikeln (d_{90} : $7,0 \mu\text{m}$) hergestellt werden können [39]. Dies kann das Herstellen noch feinerer Strukturen ermöglichen und dem Verfahren neue Anwendungsfelder eröffnen.

7 Eigene Veröffentlichungen

Die nachfolgenden Publikationen und Tagungsbandbeiträge sind im Rahmen dieser Dissertation unter Beteiligung weiterer Autoren entstanden. Die Veröffentlichungen sind zusätzlich im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Peer-reviewed Journal Publikationen

1. T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; A. Kopp; M. Schwenkel; D. Sellmer; A. Wolff; J. Meese-Marktscheffel; T. Bernthaler; G. Schneider: Vat Photopolymerization of Cemented Carbide Specimen. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 14 (2021) 24, 7631, DOI: 10.3390/ma14247631.
2. T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; M. Butschle; M. Schwenkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Slurry development for lithography-based additive manufacturing of cemented carbide components. *Powder Technology*, Band 383 (2021), S. 498–508, DOI: 10.1016/j.powtec.2021.01.049.

Tagungsbandbeiträge

1. T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; M. Schwenkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Heat Treatment and Characterization of Lithography-Based Additively Manufactured WC-Co Green Bodies. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2021 Congress Proceedings*, 2021, ISBN: 978-1-899072-54-5.
2. T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; M. Schwenkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Slurry Development For Lithography-based Additive Manufacturing Of Tungsten Carbide-Cobalt Components. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2020 Congress Proceedings*, 2020, ISBN: 978-1-899072-53-8.

-
3. T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; D. Kolb; H. Riegel; T. Bernthaler; G. Schneider: Cemented carbide development for Additive Manufacturing. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2019 Congress Proceedings*, 2019, ISBN: 978-1-899072-51-4.
 4. T. Rieger; A. Arnold; A. Breninek; T. Schubert; J. Schurr; H. Riegel; M. Merkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Entwicklung von Pulvern und Prozessparametern für die additive Fertigung von WC-Co-Werkstoffen. In: Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (Hrsg.): *Tagungsband Fachtagung Werkstoffe und Additive Fertigung*, 2018, S. 159–164, ISBN: 978-3-88355-418-1.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J.R. Davis (Hrsg.): *ASM Speciality Handbook Tool Materials*. Materials Park (OH): ASM International, 1998, ISBN: 978-0-87170-545-7.
- [2] E. Uhlmann; I. Dethlefs; F. Faltin; L. Schweitzer: Cutting and Drilling of Metals and Other Materials: A Comparison. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016, ISBN: 978-0-12-803581-8.
- [3] H. Nie; T. Zhang: Development of manufacturing technology on WC–Co hardmetals. *Tungsten*, Band 1 (2019) Heft 3, S. 198–212, DOI: 10.1007/s42864-019-00025-6.
- [4] K. Bobzin: High-performance coatings for cutting tools. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Band 18 (2017) Heft 4, S. 1–9, DOI: 10.1016/j.cirpj.2016.11.004.
- [5] A. Rizzo; S. Goel; M.L. Grilli; R. Iglesias; L. Jaworska; V. Lapkovskis; P. Novak; B.O. Postolnyi; D. Valerini: The Critical Raw Materials in Cutting Tools for Machining Applications: A Review. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 13 (2020) Heft 6, DOI: 10.3390/ma13061377.
- [6] H. Kolaska: Hartmetall – gestern, heute und morgen. *METALL – Fachzeitschrift für Metallurgie*, Band 61 (2007), S. 826–832.
- [7] E. Brinksmeier; F. Krogmeier; A. Walter: Bohrungsbearbeitung von mehrschichtigen Compound-Werkstoffen. In: Weinert, K. (Hrsg.): *Spanende Fertigung. Prozesse, Innovationen, Werkstoffe*. Essen: Vulkan Verl., 2005, S. 43–50, ISBN: 978-3-8027-2935-5.
- [8] J. Dietrich: *Praxis der Zerspantechnik. Verfahren, Werkzeuge, Berechnung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2016, ISBN: 978-3-658-14053-3.
- [9] E. Paucksch; S. Holsten; M. Linß; F. Tikal: *Zerspantechnik. Prozesse, Werkzeuge, Technologien; mit 45 Tabellen*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2008, ISBN: 978-3-8348-0279-8.

-
- [10] U. Heisel; F. Klocke; E. Uhlmann; G. Spur: Einführung in die Zerspan-technik. In: Heisel, U., et al. (Hrsg.): *Handbuch Spanen*. München: Hanser, 2014, S. 1–24, ISBN: 978-3-446-43699-2.
- [11] H.-H. Westermann: *Entwicklung einer energieverbrauchsoptimierten Schneidengeometrie für Vollhartmetall-Schaftfräser*. Aachen: Shaker Verlag, 2016, ISBN: 978-3-8440-4709-7.
- [12] T.S. Srivatsan; K. K. Manigandan; T.S. Sudarshan: Additive Manufacturing of Materials: Viable Techniques, Metals, Advances, Advantages, and Applications. In: Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S. (Hrsg.): *Additive manufacturing. Innovations, advances, and applications*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2016, S. 2–48, ISBN: 978-1-4987-1478-5.
- [13] E. Uhlmann; A. Bergmann; W. Gridin: Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting. *Procedia CIRP*, Band 35 (2015), S. 8–15, DOI: 10.1016/j.procir.2015.08.060.
- [14] W. Lengauer; I. Duretek; M. Fürst; V. Schwarz; J. Gonzalez-Gutierrez; S. Schuschnigg; C. Kukla; M. Kitzmantel; E. Neubauer; C. Lieberwirth; V. Morrison: Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 82 (2019) Heft 3, S. 141–149, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011.
- [15] Y. Yang; C. Zhang; D. Wang; L. Nie; D. Wellmann; Y. Tian: Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Band 108 (2020) 5-6, S. 1653–1673, DOI: 10.1007/s00170-020-05389-5.
- [16] J. Chen; M. Huang; Z.Z. Fang; M. Koopman; W. Liu; X. Deng; Z. Zhao; S. Chen; S. Wu; J. Liu; W. Qi; Z. Wang: Microstructure analysis of high density WC-Co composite prepared by one step selective laser melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 84 (2019) Heft 2, S. 104980, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104980.
- [17] A. Fortunato; G. Valli; E. Liverani; A. Ascari: Additive Manufacturing of WC-Co Cutting Tools for Gear Production. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, Band 6 (2019) Heft 3, S. 247–262, DOI: 10.1007/s40516-019-00092-0.
- [18] A. Domashenkov; A. Borbély; I. Smurov: Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective

- laser melting. *Materials and Manufacturing Processes*, Band 32 (2017) Heft 1, S. 93–100, DOI: 10.1080/10426914.2016.1176195.
- [19] T. Josef; T. Schubert; T. Bernthaler; M. Merkel; G. Schneider; D. Sellmer: Laser sintering of tungsten carbide cutter shafts with integrated cooling channels. In: Nanyang Technological University (Hrsg.): *Proceedings of the 3rd International Conference on Progress in Additive Manufacturing*, 2018, S. 297–302.
- [20] T. Schubert; A. Breninek; T. Bernthaler; D. Sellmer; M. Schneider; G. Schneider: Investigations on Additive Manufacturing of WCCo Hard Metals by Laser Beam Melting. *Practical Metallography*, Band 54 (2017) Heft 9, S. 577–595, DOI: 10.3139/147.110477.
- [21] T. Schubert; G. Schneider; G. Ketzer-Raichle; T. Bernthaler: The Microstructural Development of Laser-Powder-Bed-Fusion Manufactured Tungsten Carbide – Cobalt Hard Metals. *Practical Metallography*, Band 53 (2016) Heft 7, S. 408–421, DOI: 10.3139/147.110410.
- [22] T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; D. Kolb; H. Riegel; T. Bernthaler; G. Schneider: Cemented carbide development for Additive Manufacturing (AM). In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2019 Proceedings*, 2019, ISBN: 978-1-899072-51-4.
- [23] J. Liu; J. Chen; B. Liu; Y. Lu; S. Wu; X. Deng; Z. Lu; Z. Xie; W. Liu; J. Liu; Z. Wang; Z. Qu: Microstructure evolution of WC-20Co cemented carbide during direct selective laser melting. *Powder Metallurgy*, Band 63 (2020) Heft 5, S. 359–366, DOI: 10.1080/00325899.2020.1815996.
- [24] X.C. Wang; T. Laoui; J. Bonse; J.P. Kruth; B. Lauwers; L. Froyen: Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Band 19 (2002) Heft 5, S. 351–357, DOI: 10.1007/s001700200024.
- [25] T. Rieger; A. Arnold; A. Breninek; T. Schubert; J. Schurr; H. Riegel; M. Merkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Entwicklung von Pulvern und Prozessparametern für die additive Fertigung von WC-Co-Werkstoffen. In: Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (Hrsg.): *Tagungsband Fachtagung Werkstoffe und Additive Fertigung*, 2018, S. 159–164, ISBN: 978-3-88355-418-1.

-
- [26] I. Konyashin; H. Hinners; B. Ries; A. Kirchner; B. Klöden; B. Kieback; R.W.N. Nilen; D. Sidorenko: Additive manufacturing of WC-13%Co by selective electron beam melting: Achievements and challenges. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 84 (2019), S. 105028, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105028.
- [27] J. Pötschke: Additive Manufacturing of hardmetals: An evaluation of potential processes for tool production. *Metal Additive Manufacturing*, Band 6 (2020) Heft 3, S. 155–162.
- [28] U. Scheithauer; J. Pötschke; S. Weingarten; E. Schwarzer; A. Vornberger; T. Moritz: Droplet-Based Additive Manufacturing of Hard Metal Components by Thermoplastic 3D Printing (T3DP). *Journal of Ceramic Science and Technology*, Band 8 (2017) Heft 1, S. 155–160, DOI: 10.4416/JCST2016-00104.
- [29] A. Zhakeyev; L. Zhang; J. Xuan: Photoactive resin formulations and composites for optical 3D and 4D printing of functional materials and devices. In: *3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2020, S. 387–425, ISBN: 978-0-12-816805-9.
- [30] S.C. Ligon; R. Liska; J. Stampfl; M. Gurr; R. Mülhaupt: Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical reviews*, Band 117 (2017) Heft 15, S. 10212–10290, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [31] R. Felzmann; S. Gruber; G. Mitteramskogler; P. Tesavibul; A.R. Boccaccini; R. Liska; J. Stampfl: Lithography-Based Additive Manufacturing of Cellular Ceramic Structures. *Advanced Engineering Materials*, Band 14 (2012) Heft 12, S. 1052–1058, DOI: 10.1002/adem.201200010.
- [32] A. Upadhyaya; D. Sarathy; G. Wagner: Advances in sintering of hard metals. *Materials & Design*, Band 22 (2001) Heft 6, S. 499–506, DOI: 10.1016/S0261-3069(01)00005-X.
- [33] Y.-h. Kim; H. Irie; K. Hashimoto: A visible light-sensitive tungsten carbide/tungsten trioxide composite photocatalyst. *Applied Physics Letters*, Band 92 (2008) Heft 18, S. 69, DOI: 10.1063/1.2924276.
- [34] E.F.F. Schubert: *Refractive index and Extinction Coefficient of Materials*. NY, USA, 2004. <https://www.ecse.rpi.edu/~schubert/>

- Educational-resources/Materials-Refractive-index-and-extinction-coefficient.pdf (abgerufen am 09.07.2020).
- [35] W.M. Haynes (Hrsg.): *CRC Handbook of chemistry and physics on DVD*. Boca Raton, FL: CRC, 2012, ISBN: 978-1-4398-7661-9.
- [36] T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; A. Kopp; M. Schwenkel; D. Sellmer; A. Wolff; J. Meese-Marktscheffel; T. Bernthaler; G. Schneider: Vat Photopolymerization of Cemented Carbide Specimen. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 14 (2021) 24, 7631, DOI: 10.3390/ma14247631.
- [37] T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; M. Schwenkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Slurry Development For Lithography-based Additive Manufacturing Of Tungsten Carbide-Cobalt Components. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2020 Congress Proceedings*, 2020, ISBN: 978-1-899072-53-8.
- [38] T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; M. Schwenkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Heat Treatment and Characterization of Lithography-Based Additively Manufactured WC-Co Green Bodies. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2021 Congress Proceedings*, 2021, ISBN: 978-1-899072-54-5.
- [39] T. Rieger; T. Schubert; J. Schurr; M. Butschle; M. Schwenkel; T. Bernthaler; G. Schneider: Slurry development for lithography-based additive manufacturing of cemented carbide components. *Powder Technology*, Band 383 (2021), S. 498–508, DOI: 10.1016/j.powtec.2021.01.049.
- [40] P.J. Bártolo: Chapter 6 – Materials of Stereolithography. In: Bártolo, P.J. (Hrsg.): *Stereolithography. Materials, Processes and Applications*. Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2011, S. 141–160, ISBN: 978-0-387-92904-0.
- [41] P.J. Bártolo; J. Gaspar: Metal filled resin for stereolithography metal part. *CIRP Annals*, Band 57 (2008) Heft 1, S. 235–238, DOI: 10.1016/j.cirp.2008.03.124.
- [42] J. García; W. Strelsky: Process development and scale up of cemented carbide production. In: Lackner, M. (Hrsg.): *Scale-up in metallurgy*, 2010, S. 235–266, ISBN: 978-3-902655-10-3.
- [43] C.M. Fernandes; A.M.R. Senos: Cemented carbide phase diagrams: A review. *International Journal of Refractory Metals and*

-
- Hard Materials*, Band 29 (2011) Heft 4, S. 405–418, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.02.004.
- [44] S. Lay; J.-M. Missiaen: Microstructure and Morphology of Hardmetals. In: Mari, D.; Llanes, L.; Sarin, V.K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials. Volume 1 Hardmetals*. Amsterdam: Elsevier, 2014, S. 91–120, ISBN: 978-0-444-63385-9.
- [45] L. Ramqvist: Wetting of Metallic Carbides by Liquid Copper, Nickel, Cobalt and Iron. *International Journal of Powder Metallurgy*, Band 1 (1965), 2–21.
- [46] T. Soria: *Sintering and mechanical properties of cemented carbides based on tungsten carbide and multicomponent metallic alloys*. Dissertation. University of Navarra, San Sebastián, 2022.
- [47] W.A. Kayser: *Einflussfaktoren auf den Eigenspannungszustand in Hartmetall*. Düren: Shaker Verlag, 2019, ISBN: 978-3-8440-7017-0.
- [48] H.E. Exner: Physical and chemical nature of cemented carbides. *International Metals Reviews*, Band 24 (1979) Heft 1, S. 149–173, DOI: 10.1179/imtr.1979.24.1.149.
- [49] K.P. Mingard; B. Roebuck; J. Marshall; G. Sweetman: Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals. *Acta Materialia*, Band 59 (2011) Heft 6, S. 2277–2290, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.12.004.
- [50] B. Roebuck; E.A. Almond; A.M. Cottenden: The influence of composition, phase transformation and varying the relative F.C.C. and H.C.P. phase contents on the properties of dilute Co-W-C alloys. *Materials Science and Engineering*, Band 66 (1984) Heft 2, S. 179–194, DOI: 10.1016/0025-5416(84)90179-4.
- [51] K. Mandel: *Untersuchungen zum feldaktivierten Sintern und zum geschwindigkeitsabhängigen Festigkeits- und Versagensverhalten von near-nano WC-Co-Hartstoffen unter Druckbeanspruchung*. Dissertation. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2014.
- [52] M. Rettenmayr; H.E. Exner; W. Mader: Electron microscopy of binder phase deformation in WC–Co alloys. *Materials Science and Technology*, Band 4 (1988) Heft 11, S. 984–990, DOI: 10.1179/mst.1988.4.11.984.

- [53] H.E. Exner: Methods and Significance Of Particle And Grain-Size Control In Cemented Carbide Technology. *Powder Metallurgy*, Band 13 (1970) Heft 26, S. 429–448, DOI: 10.1179/pom.1970.13.26.018.
- [54] H.E. Exner; H.F. Fischmeister: Structure of sintered tungsten carbide-cobalt alloys. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Band 37 (1966), S. 417–426.
- [55] H.E. Exner: Qualitative and Quantitative Interpretation of Microstructures in Cemented Carbides. In: Viswanadham, R.K.; Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 233–262, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [56] H.F. Fischmeister: Development and present status of the science and technology of hard materials. In: Viswanadham, R.K.; Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 1–45, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [57] J. Gurland: The measurement of grain contiguity in two-phase alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Band 212 (1958), S. 452–455.
- [58] J. Gurland: Observation of the structure and sintering mechanism of cemented carbides. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Band 215 (1959), S. 601–608.
- [59] J. Gurland: Current views on the structure and properties of cemented carbides. *Jernkontorets Annaler*, Band 147 (1963), S. 1–18.
- [60] J. Gurland: The fracture strength of sintered tungsten carbide – cobalt alloys in relation to composition and particle spacing. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Band 227 (1963), S. 1146–1150.
- [61] A.V. Shatov; S.S. Ponomarev; S.A. Firstov: Hardness and Deformation of Hardmetals at Room Temperature. In: Mari, D.; Llanes, L.; Sarin, V.K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials. Volume 1 Hardmetals*. Amsterdam: Elsevier, 2014, S. 267–299, ISBN: 978-0-444-63385-9.
- [62] R. Deshmukh; J. Gurland: A study of microstructural development during the liquid-phase sintering of WC–Co alloys. In: Almond, E.A.; Brookes, C.A.; Warren, R. (Hrsg.): *Proceedings of 2nd international conference on the science of hard materials*. Bristol and Boston: Adam Hilger, 1986, S. 347–358.

-
- [63] H. Fischmeister; H.E. Exner: Structural dependence of the properties of tungsten carbide–cobalt alloys. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Band 37 (1966).
- [64] H.C. Lee; J. Gurland: Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering*, Band 33 (1978) Heft 1, S. 125–133, DOI: 10.1016/0025-5416(78)90163-5.
- [65] A.V. Shatov; S.S. Ponomarev; S.A. Firstov: Strength of WC-Ni cemented carbides with different shape of WC crystals. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2006 Congress Proceedings*, 2006, S. 77–82.
- [66] R. Warren; M.B. Waldron: Microstructural Development During The Liquid-Phase Sintering Of Cemented Carbides. *Powder Metallurgy*, Band 15 (1972) Heft 30, S. 166–201, DOI: 10.1179/pom.1972.15.30.005.
- [67] A.S. Kurlov; A.I. Gusev: *Tungsten carbides. Structure, properties and application in hardmetals*. Cham: Springer, 2013, ISBN: 978-3-319-00524-9.
- [68] L. Åkesson: *An experimental and thermodynamic study of the Co-W-C system in the temperature range 1473-1698 K*. Dissertation. Royal Institute of Technology, Stockholm, 1982.
- [69] W. Lengauer; V. Schwarz; F. Scagnetto: Interdependency of Hard-Phase and Binder-Phase Composition in Ti(C,N)-based Cermets. In: China Powder Metallurgy Alliance (Hrsg.): *World PM2018 Congress Proceedings*, 2018, S. 817–825.
- [70] J. García; V. Collado Ciprés; A. Blomqvist; B. Kaplan: Cemented carbide microstructures: a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 80 (2019), S. 40–68, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004.
- [71] M. Helsing; A. Henjered; H. Nordén; H.-O. Andrén: Atom-Probe Microanalysis of WC-Co Based Cemented Carbides. In: Viswanadham, R.K.; Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 931–945, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [72] R. Kieffer; F. Benesovsky: *Hartmetalle*. Vienna: Springer Vienna; Imprint; Springer, 1965, ISBN: 978-3-7091-8127-0.

- [73] J. Kim; Y.J. Suh; I. Kang: First-principles calculations of the phase stability and the elastic and mechanical properties of η -phases in the WC–Co system. *Journal of Alloys and Compounds*, Band 656 (2016), S. 213–217, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.214.
- [74] A. Formisano; F. Capece Minutolo; A. Caraviello; L. Carrino; M. Durante; A. Langella: Influence of Eta-Phase on Wear Behavior of WC-Co Carbides. *Advances in Tribology*, Band 2016 (2016), S. 1–6, DOI: 10.1155/2016/5063274.
- [75] J. Freytag; H.E. Exner.: Influence of tungsten and carbon additions on the sintering and the magnetic properties of WC-12Co cemented carbide. *Modern Developments in Powder Metallurgy* (1977) Heft 10, S. 511–523.
- [76] Sandvik Intellectual Property, SE, 2017. *Cutting tool*. Erfinder: K. Finneid; J.L. Garcia; L. Åkesson. Publikationsdatum: 29.06.2017. Anmeldung: 16.12.2016, WO 2017/108610 A1.
- [77] G.S. Upadhyaya: Materials science of cemented carbides — an overview. *Materials & Design*, Band 22 (2001) Heft 6, S. 483–489, DOI: 10.1016/S0261-3069(01)00007-3.
- [78] Y. Zhong; L.L. Shaw: Growth mechanisms of WC in WC–5.75wt% Co. *Ceramics International*, Band 37 (2011) Heft 8, S. 3591–3597, DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.016.
- [79] K. Mannesson; J. Jeppsson; A. Borgenstam; J. Ågren: Carbide grain growth in cemented carbides. *Acta Materialia*, Band 59 (2011) Heft 5, S. 1912–1923, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.056.
- [80] L. Sun; C.-C. Jia; M. Xian: A research on the grain growth of WC–Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 25 (2007) Heft 2, S. 121–124, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2006.03.002.
- [81] S. Farag; I. Konyashin; B. Ries: The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals – A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 77 (2018) Heft 5, S. 12–30, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.07.003.

-
- [82] I.M. Lifshitz; V.V. Slyozov: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Band 19 (1961) 1-2, S. 35–50, DOI: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [83] C. Wagner: Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Band 65 (1961) 7-8, S. 581–591, DOI: 10.1002/bbpc.19610650704.
- [84] A. Baldan: Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories. *Journal of Materials Science*, Band 37 (2002) Heft 11, S. 2171–2202, DOI: 10.1023/A:1015388912729.
- [85] V. Chabretou; J.M. Missiaen: Analysis of the evolution of the grain size distribution in WC–Co sintered materials with random set models. *Materials Science and Engineering: A*, Band 328 (2002) 1-2, S. 291–296, DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01706-3.
- [86] Y.J. Park; N.M. Hwang; D.Y. Yoon: Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. *Metallurgical Transactions A*, Band 27 (1996) Heft 9, S. 2809–2819, DOI: 10.1007/BF02652373.
- [87] K. Mannesson; I. Borgh; A. Borgenstam; J. Ågren: Abnormal grain growth in cemented carbides — Experiments and simulations. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 29 (2011) Heft 4, S. 488–494, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.02.008.
- [88] B.-K. Yoon; B.-A. Lee; S.-J.L. Kang: Growth behavior of rounded (Ti,W)C and faceted WC grains in a Co matrix during liquid phase sintering. *Acta Materialia*, Band 53 (2005) Heft 17, S. 4677–4685, DOI: 10.1016/j.actamat.2005.06.021.
- [89] S.-J.L. Kang: *Sintering. Densification, grain growth, and microstructure*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, ISBN: 978-0-7506-6385-4.
- [90] J. Kishino; H. Nomura; S.-G. Shin; H. Matsubara; T. Tanase: Computational study on grain growth in cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 20 (2002) Heft 1, S. 31–40, DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00068-3.
- [91] M. Sommer; W.-D. Schubert; E. Zobetz; P. Warbichler: On the formation of very large WC crystals during sintering of ultrafine WC–Co alloys.

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 20 (2002) Heft 1, S. 41–50, DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00069-5.
- [92] X. Wang; Z.Z. Fang; H.Y. Sohn: Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 26 (2008) Heft 3, S. 232–241, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2007.04.006.
- [93] W.D. Schubert; A. Bock; B. Lux: General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 13 (1995) Heft 5, S. 281–296, DOI: 10.1016/0263-4368(95)92674-9.
- [94] A.J. Haslam; S.R. Phillpot; D. Wolf; D. Moldovan; H. Gleiter: Mechanisms of grain growth in nanocrystalline fcc metals by molecular-dynamics simulation. *Materials Science and Engineering: A*, Band 318 (2001) 1-2, S. 293–312, DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01266-7.
- [95] Z.Z. Fang; X. Wang; T. Ryu; K.S. Hwang; H.Y. Sohn: Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 27 (2009) Heft 2, S. 288–299, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011.
- [96] Z. Zhang; H. Sun; X. Shao; D. Li; H. Yu; M. Han: Three-Dimensionally Oriented Aggregation of a Few Hundred Nanoparticles into Monocrystalline Architectures. *Advanced Materials*, Band 17 (2005) Heft 1, S. 42–47, DOI: 10.1002/adma.200400401.
- [97] C.W. Morton; D.J. Wills; K. Stjernberg: The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC–Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 23 (2005) 4-6, S. 287–293, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2005.05.011.
- [98] B.K. Kim; G.H. Ha; D.W. Lee: Sintering and microstructure of nanophase WC/Co hardmetals. *Journal of Materials Processing Technology*, Band 63 (1997) 1-3, S. 317–321, DOI: 10.1016/S0924-0136(96)02748-3.
- [99] L. Froschauer; R.M. Fulrath: Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide-cobalt. *Journal of Materials Science*, Band 11 (1976) Heft 1, S. 142–149, DOI: 10.1007/BF00541086.

-
- [100] Tersoff; G.A. van der Denier; Tromp: Critical island size for layer-by-layer growth. *Physical review letters*, Band 72 (1994) Heft 2, S. 266–269, DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.266.
- [101] A.S. Kurlov; A.I. Gusev: Introduction. In: Kurlov, A.S.; Gusev, A.I. (Hrsg.): *Tungsten Carbides*. Cham: Springer International Publishing, 2013, S. 1–3, ISBN: 978-3-319-00523-2.
- [102] E. Lassner; W.-D. Schubert: *Tungsten. Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. New York, London: Kluwer Academic, 1999, ISBN: 978-0-306-45053-2.
- [103] Z.Z. Fang; M.C. Koopman; H. Wang: Cemented Tungsten Carbide Hardmetal-An Introduction. In: Mari, D.; Llanes, L.; Sarin, V.K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials. Volume 1 Hardmetals*. Amsterdam: Elsevier, 2014, S. 123–137, ISBN: 978-0-444-63385-9.
- [104] G.E. Spriggs: 13.4 Properties of hardmetals and cermets. In: Beiss, P.; Ruthardt, R.; Warlimont, H. (Hrsg.): *Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2002, S. 86–117, ISBN: 978-3-540-45660-5.
- [105] G.S. Upadhyaya: *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties and Testing*. New Jersey: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 1998, ISBN: 978-0-8155-1417-6.
- [106] DIN EN ISO 4499-2; 77.040.99; 77.160: *Hartmetalle - Metallographische Bestimmung der Mikrostruktur - Teil 2: Messung der WC-Korngröße (ISO 4499-2:2020); Deutsche Fassung EN ISO 4499-2:2020*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, November 2020.
- [107] L. Prakash: Fundamentals and General Applications of Hardmetals. In: Mari, D.; Llanes, L.; Sarin, V.K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials. Volume 1 Hardmetals*. Amsterdam: Elsevier, 2014, S. 29–90, ISBN: 978-0-444-63385-9.
- [108] J. Gurland: A structural approach to the yield strength of two-phase alloys with coarse microstructures. *Materials Science and Engineering*, Band 40 (1979) Heft 1, S. 59–71, DOI: 10.1016/0025-5416(79)90008-9.
- [109] E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Band 64 (1951) Heft 9, S. 747–753, DOI: 10.1088/0370-1301/64/9/303.

- [110] N.J. Petch: The cleavage strength of polycrystals. *The Journal of the Iron and Steel Institute*, Band 174 (1953), S. 25–28.
- [111] T. Kresse; D. Meinhard; T. Bernthaler; G. Schneider: Hardness of WC-Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 75 (2018), S. 287–293, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.05.003.
- [112] A.V. Shatov; S.S. Ponomarev; S.A. Firstov: Fracture and Strength of Hardmetals at Room Temperature. In: Mari, D.; Llanes, L.; Sarin, V.K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials. Volume 1 Hardmetals*. Amsterdam: Elsevier, 2014, S. 301–343, ISBN: 978-0-444-63385-9.
- [113] H.E. Exner: The influence of sample preparation on Palmqvist's method for toughness testing of cemented carbides. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Band 245 (1969), S. 677–683.
- [114] S. Palmqvist: A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard metals. *Jernkontorets Annaler*, Band 141 (1957), S. 303–307.
- [115] S. Palmqvist: Ribbildungsarbeit bei Vickers-Eindrücken als Maß für die Zähigkeit von Hartmetallen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Band 33 (1962) Heft 9, S. 629–634, DOI: 10.1002/srin.196203379.
- [116] B. Roebuck; E. Bennett; L. Lay; R. Morrell: Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials. *Measurement Good Practice Guide No. 9* (2008).
- [117] E.A. Almond: Deformation Characteristics and Mechanical Properties of Hardmetals. In: Viswanadham, R.K.; Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 517–561, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [118] E.L. Exner; J.R. Pickens; J. Gurland: A comparison of indentation crack resistance and fracture toughness of five WC-Co alloys. *Metallurgical Transactions A*, Band 9 (1978) Heft 5, S. 736–738, DOI: 10.1007/BF02659933.
- [119] D. Han; J.J. Mecholsky: Fracture analysis of cobalt-bonded tungsten carbide composites. *Journal of Materials Science*, Band 25 (1990) Heft 12, S. 4949–4956, DOI: 10.1007/BF00580112.

-
- [120] D.K. Shetty; I.G. Wright; P.N. Mincer; A.H. Clauer: Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science*, Band 20 (1985) Heft 5, S. 1873–1882, DOI: 10.1007/BF00555296.
- [121] R. Spiegler; S. Schmauder; L.S. Sigl: Fracture toughness evaluation of WC-Co alloys by indentation testing. *Journal of Hard Materials*, Band 1 (1990) Heft 3, S. 147–158.
- [122] R. Warren; H. Matzke: Indentation Testing of a Broad Range of Cemented Carbides. In: Viswanadham, R.K.; Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 563–582, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [123] R.K. Viswanadham; J.D. Venables: A simple method for evaluating cemented carbides. *Metallurgical Transactions A*, Band 8 (1977) Heft 1, S. 187–191, DOI: 10.1007/BF02677280.
- [124] J. Gurland: New scientific approaches to development of tool materials. *International Materials Reviews*, Band 33 (1988) Heft 1, S. 151–166, DOI: 10.1179/imr.1988.33.1.151.
- [125] B. Johannesson; R. Warren: Subcritical crack growth and plastic deformation in the fracture of hard metals. *Materials Science and Engineering: A*, Band 105-106 (1988), S. 353–361, DOI: 10.1016/0025-5416(88)90717-3.
- [126] D. Mari; S. Bolognini; G. Feusier; T. Viatte; W. Benoit: Experimental strategy to study the mechanical behaviour of hardmetals for cutting tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 17 (1999) 1-3, S. 209–225, DOI: 10.1016/S0263-4368(98)00078-X.
- [127] L.S. Sigl; H.E. Exner: Experimental study of the mechanics of fracture in WC-Co alloys. *Metallurgical Transactions A*, Band 18 (1987) Heft 7, S. 1299–1308, DOI: 10.1007/BF02647199.
- [128] K.S. Chernyavskii; G.G. Travushkin; Z.N. Saprionova; A.A. Aleksandro- vich: Micromechanisms of deformation and failure at successive stages of compressive loading of hard alloys WC-Co. *Strength of Materials*, Band 25 (1993) Heft 10, S. 746–754, DOI: 10.1007/BF00777122.
- [129] H. Zhang; Q. Lu; L. Zhang; Z.Z. Fang: Dependence of microcrack number density on microstructural parameters during plastic deformation of WC-Co composite. *International Journal of Refractory Metals*

- and Hard Materials*, Band 28 (2010) Heft 3, S. 434–440, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.01.005.
- [130] H. Horii; S. Nemat-Nasser: Brittle failure in compression: splitting faulting and brittle-ductile transition. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, Band 319 (1986) Heft 1549, S. 337–374, DOI: 10.1098/rsta.1986.0101.
- [131] J.L. Chermant; F. Osterstock: Fracture toughness and fracture of WC-Co composites. *Journal of Materials Science*, Band 11 (1976) Heft 10, S. 1939–1951, DOI: 10.1007/BF00708272.
- [132] J. Hong; J. Gurland: A Study of the Fracture Process of WC-Co Alloys. In: Viswanadham, R.K.; Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 649–669, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [133] C. Lea; B. Roebeck: Fracture topography of WC-Co hardmetals. *Metal Science*, Band 15 (1981) Heft 6, S. 262–266, DOI: 10.1179/msc.1981.15.6.262.
- [134] F.R. Nabarro; S.B. Luyckx: The theory of the strength of tungsten carbide-cobalt compacts. *Transactions of the Japan Institute of Metals Supplement*, Band 9 (1968), S. 610–615.
- [135] A.G. Evans; A.H. Heuer; D.L. Porter: The fracture toughness of ceramics. In: Taplin, D.M.R. (Hrsg.): *Proceedings of 4th international conference on fracture*. New York: Plenum Press, 1977, S. 529–556.
- [136] H.F. Fischmeister; S. Schmauder; L.S. Sigl: Finite element modelling of crack propagation in WC-Co hard metals. *Materials Science and Engineering: A*, Band 105-106 (1988), S. 305–311, DOI: 10.1016/0025-5416(88)90711-2.
- [137] H.F. Fischmeister; H. Eckart Exner; M.-H. Poech; S. Kohlhoff; P. Gumbsch; S. Schmauder; L.S. Sigl; R. Spiegler: Modelling Fracture Processes in Metals and Composite Materials / Modellieren von Bruchvorgängen in Metallen und Verbundwerkstoffen. *International Journal of Materials Research*, Band 80 (1989) Heft 12, S. 839–846, DOI: 10.1515/ijmr-1989-801201.
- [138] L.S. Sigl; H.E. Exner; H.F. Fischmeister: Characterization of fracture processes and fracture relevant parameters in WC-Co hard metals. In:

-
- Almond, E.A.; Brookes, C.A.; Warren, R. (Hrsg.): *Proceedings of 2nd international conference on the science of hard materials*. Bristol and Boston: Adam Hilger, 1986, S. 631–644.
- [139] R. Spiegler; H.F. Fischmeister: Prediction of crack paths in WC-Co alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, Band 40 (1992) Heft 7, S. 1653–1661, DOI: 10.1016/0956-7151(92)90108-Q.
- [140] E.A. Almond; B. Roebuck: Defect-initiated fracture and the bend strength of WC-Co hardmetals. *Metal Science*, Band 11 (1977) Heft 10, S. 458–461, DOI: 10.1179/msc.1977.11.10.458.
- [141] J. Dusza; L. Parilak; M. Slesar: Fracture characteristics of ceramic and cermet cutting tools. *Ceramics International*, Band 13 (1987) Heft 3, S. 133–137, DOI: 10.1016/0272-8842(87)90022-8.
- [142] H.E. Exner; J. Gurland: A Review Of Parameters Influencing Some Mechanical Properties Of Tungsten Carbide–Cobalt Alloys. *Powder Metallurgy*, Band 13 (1970) Heft 25, S. 13–31, DOI: 10.1179/pom.1970.13.25.002.
- [143] T. Fukatsu; K. Kobori; M. Ueki: Micro-grained cemented carbide with high strength. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 10 (1991) Heft 2, S. 57–60, DOI: 10.1016/0263-4368(91)90024-I.
- [144] S. Kursawe; P. Pott; H.G. Sockel; W. Heinrich; M. Wolf: On the influence of binder content and binder composition on the mechanical properties of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 19 (2001) 4-6, S. 335–340, DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00026-9.
- [145] A.V. Laptev; S.S. Ponomarev; L.F. Ochkas: Structural features and properties of the alloy 84% WC - 16% Co obtained by solid-phase and liquid phase hot pressing. II. Influence of the temperature at which the specimens are made on their physicomechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Band 40 (2001) 1/2, S. 77–83, DOI: 10.1023/a:1011368124481.
- [146] B. Roebuck: A model for the limiting strength of hardmetals. *Journal of Hard Materials*, Band 6 (1995), S. 1–15.
- [147] B. Roebuck; E.A. Almond: Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC–Co hardmetals. *International*

- Materials Reviews*, Band 33 (1988) Heft 1, S. 90–112, DOI: 10.1179/imr.1988.33.1.90.
- [148] M. Schreiner; T. Schmitt; E. Lassner; B. Lux: On the origins of discontinuous grain growth during liquid phase sintering on WC-Co cemented carbides. *Powder Metallurgy International*, Band 16 (1984), S. 180–183.
- [149] H. Suzuki; K. Hayashi: Strength of WC-Co cemented carbides in relation to their fracture sources. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, Band 23 (1975) Heft 1, S. 24–36.
- [150] V.D. Krstic: Porosity dependence of strength in brittle solids. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Band 10 (1988) Heft 3, S. 241–247, DOI: 10.1016/0167-8442(88)90017-1.
- [151] E. Lardner; G.E. Spriggs; G.A. Wood: Dimensional Control in Hard-Metal Manufacture. *Powder Metallurgy*, Band 15 (1972) Heft 30, S. 267–289, DOI: 10.1179/pom.1972.15.30.010.
- [152] W. Schatt: *Pulvermetallurgie. Technologien und Werkstoffe*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007, ISBN: 978-3-540-23652-8.
- [153] H. Abolhasani; N. Muhamad: A new starch-based binder for metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, Band 210 (2010) 6-7, S. 961–968, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.02.008.
- [154] J. Gonzalez-Gutierrez; G. Beulke; I. Emri: Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. In: Wang, J. (Hrsg.): *Some Critical Issues for Injection Molding*. InTech, 2012, ISBN: 978-953-51-0297-7.
- [155] M. Prathab Rao; S.Y. Amin; M.H. Ibrahim: Review on Sintering Process of WC-Co Cemented Carbide in Metal Injection Molding Technology. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Band 165 (2017), S. 12017, DOI: 10.1088/1757-899X/165/1/012017.
- [156] G.S. Upadhyaya: *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002, ISBN: 1-898326-40-1.
- [157] Z. Baojun; Q. Xuanhui; T. Ying: Powder injection molding of WC–8%Co tungsten cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 20 (2002) 5-6, S. 389–394, DOI: 10.1016/S0263-4368(02)00015-X.
- [158] *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metallurgy*. Materials Park, OH: ASM International, 2015, ISBN: 978-1-62708-175-7.

-
- [159] J.R. Davis: *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004, ISBN: 0-87170-795-0.
- [160] R. Kieffer; P. Schwarzkopf: *Hartstoffe und Hartmetalle*. Vienna: Springer Vienna, 1953, ISBN: 978-3-7091-3901-1.
- [161] C. Chen; B. Huang; Z. Liu; Y. Li; D. Zou; T. Liu; Y. Chang; L. Chen: Additive manufacturing of WC-Co cemented carbides: Process, microstructure, and mechanical properties. *Additive Manufacturing*, Band 63 (2023) 1–3, S. 103410, DOI: 10.1016/j.addma.2023.103410.
- [162] T. Schwanekamp; G. Marginean; M. Reuber; A. Ostendorf: Impact of cobalt content and grain growth inhibitors in laser-based powder bed fusion of WC-Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 105 (2022) Heft 1, S. 105814, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105814.
- [163] L. Zhang; C. Hu; Y. Yang; R.D.K. Misra; K. Kondoh; Y. Lu: Laser powder bed fusion of cemented carbides by developing a new type of Co coated WC composite powder. *Additive Manufacturing*, Band 55 (2022), S. 102820, DOI: 10.1016/j.addma.2022.102820.
- [164] S. Grigoriev; T. Tarasova; A. Gusarov; R. Khmyrov; S. Egorov: Possibilities of Manufacturing Products from Cermet Compositions Using Nanoscale Powders by Additive Manufacturing Methods. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 12 (2019) Heft 20, DOI: 10.3390/ma12203425.
- [165] D. Liu; W. Yue; J. Kang; C. Wang: Effect of Laser Remelting Strategy on the Forming Ability of Cemented Carbide Fabricated by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF). *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 15 (2022) 7, 2380, DOI: 10.3390/ma15072380.
- [166] S. Kumar: Process chain development for additive manufacturing of cemented carbide. *Journal of Manufacturing Processes*, Band 34 (2018) Heft 11, S. 121–130, DOI: 10.1016/j.jmapro.2018.05.036.
- [167] S. Kumar; A. Czepakski: Optimization of parameters for SLS of WC-Co. *Rapid Prototyping Journal*, Band 23 (2017) Heft 6, S. 1202–1211, DOI: 10.1108/rpj-10-2016-0168.
- [168] R.K. Enneti; K.C. Prough; T.A. Wolfe; A. Klein; N. Studley; J.L. Trasorras: Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology. *International Journal of Refractory*

- Metals and Hard Materials*, Band 71 (2018) 5–8, S. 28–35, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.10.023.
- [169] R.K. Enneti; K.C. Prough: Wear properties of sintered WC-12%Co processed via Binder Jet 3D Printing (BJ3DP). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 78 (2019) Heft 3, S. 228–232, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.10.003.
- [170] C.L. Cramer; P. Nandwana; R.A. Lowden; A.M. Elliott: Infiltration studies of additive manufacture of WC with Co using binder jetting and pressureless melt method. *Additive Manufacturing*, Band 28 (2019), S. 333–343, DOI: 10.1016/j.addma.2019.04.009.
- [171] E. Carreño-Morelli; P. Alveen; S. Moseley; M. Rodriguez-Arbaizar; K. Cardoso: A comparative study of cemented carbide parts produced by solvent on granules 3D-printing (SG-3DP) versus press and sinter. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 97 (2021), S. 105515, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105515.
- [172] T. Wolfe; R. Shah; K. Prough; J.L. Trasorras: Coarse cemented carbide produced via binder jetting 3D printing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 110 (2023), S. 106016, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.106016.
- [173] M. Mariani; I. Goncharov; D. Mariani; G.P. de Gaudenzi; A. Popovich; N. Lecis; M. Vedani: Mechanical and microstructural characterization of WC-Co consolidated by binder jetting additive manufacturing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 100 (2021), S. 105639, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105639.
- [174] E. Carreño-Morelli; P. Alveen; S. Moseley; M. Rodriguez-Arbaizar; K. Cardoso: Three-dimensional printing of hard materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 87 (2020), S. 105110, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105110.
- [175] M. Mariani; D. Mariani; G.P. de Gaudenzi; N. Lecis: Effect of printing parameters on sintered WC-Co components by binder jetting. *European Journal of Materials*, Band 2 (2022) Heft 1, S. 365–380, DOI: 10.1080/26889277.2022.2076617.
- [176] J. Pötschke; C. Berger; H.-J. Richter; U. Scheithauer; S. Weingarten: Additive Manufacturing Of Hardmetals. In: *European Powder*

-
- Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2017 Congress Proceedings*, 2017, ISBN: 978-1-899072-49-1.
- [177] J. Pötschke; S. Weingarten; U. Scheithauer; M. Mayer; T. Moritz: Thermoplastic 3D Printing of Hardmetals. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2019 Proceedings*, 2019, ISBN: 978-1-899072-51-4.
- [178] Z. Zhao; R. Liu; J. Chen; X. Xiong: Additive manufacturing of cemented carbide using analogous powder injection molding feedstock. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 111 (2023) Heft 6, S. 106095, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.106095.
- [179] X. Zhang; Z. Guo; C. Chen; W. Yang: Additive manufacturing of WC-20Co components by 3D gel-printing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 70 (2018) Heft 6, S. 215–223, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.10.005.
- [180] C. Berger; J. Abel; J. Pötschke; T. Moritz: Properties of Additive Manufactured Hardmetal Components Produced by Fused Filament Fabrication (FFF). In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2018 Congress Proceedings*, 2018, ISBN: 978-1-899072-50-7.
- [181] H. Kim; J.-I. Kim; Y. Do Kim; H. Jeong; S.-S. Ryu: Material extrusion-based three-dimensional printing of WC–Co alloy with a paste prepared by powder coating. *Additive Manufacturing*, Band 52 (2022), S. 102679, DOI: 10.1016/j.addma.2022.102679.
- [182] T. Lu; X. Meng; S. Li; D. Xin: Additive manufacturing process and microstructure during powder extrusion printing of cemented carbides. *Journal of Materials Engineering*, Band 50 (2022) Heft 5, S. 147–155.
- [183] Sandvik AB; L. Berg: *Materials authority Sandvik introduces 3D printed components in cemented carbide – enabled by patented process*. Press Release. Sandviken, Schweden, 2022. <https://www.additive.sandvik/49601c/siteassets/cemented-carbide/press-release-sandvik-introduces-3d-printed-cemented-carbide.pdf> (abgerufen am 15.01.2023).
- [184] Sandvik AB: *Cemented Carbide For Additive Manufacturing. Data Sheet*, 2022. <https://www.additive.sandvik/498007/siteassets/cemented-carbide/cemented-carbide-for-additive-manufacturing.pdf> (abgerufen am 15.01.2023).

- [185] I. Gibson; D. Rosen; B. Stucker; M. Khorasani: Powder Bed Fusion. In: Gibson, I., et al. (Hrsg.): *Additive Manufacturing Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2021, S. 125–170, ISBN: 978-3-030-56126-0.
- [186] R.S. Khmyrov; V.A. Safronov; A.V. Gusarov: Obtaining Crack-free WC-Co Alloys by Selective Laser Melting. *Physics Procedia*, Band 83 (2016), S. 874–881, DOI: 10.1016/j.phpro.2016.08.091.
- [187] R.S. Khmyrov; A.P. Shevchukov; A.V. Gusarov; T.V. Tarasova: Phase composition and microstructure of WC–Co alloys obtained by selective laser melting. *Mechanics & Industry*, Band 18 (2017) Heft 7, S. 714, DOI: 10.1051/meca/2017059.
- [188] S.L. Campanelli; N. Contuzzi; P. Posa; A. Angelastro: Printability and Microstructure of Selective Laser Melting of WC/Co/Cr Powder. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 12 (2019) 15, 2397, DOI: 10.3390/ma12152397.
- [189] A.V. Gusarov; M. Pavlov; I. Smurov: Residual Stresses at Laser Surface Remelting and Additive Manufacturing. *Physics Procedia*, Band 12 (2011), S. 248–254, DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.032.
- [190] T. Schwanekamp; M. Reuber: *Parameter study on laser beam melting of WC-Co at 800°C pre-heating temperature*. 7th International Conference on Additive Technologies iCAT 2018 Maribor, Slovenia, 19.-22. April 2023.
- [191] I. Gibson; D. Rosen; B. Stucker; M. Khorasani: Binder Jetting. In: Gibson, I., et al. (Hrsg.): *Additive Manufacturing Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2021, S. 237–252, ISBN: 978-3-030-56126-0.
- [192] Sandvik Intellectual Property AB. *A Method of Making Cermet or Cemented Carbide Powder*. Erfinder: M. Ekelmund; C.-J. Maderud; J. Sundström. Publikationsdatum: 29.10.2015. Anmeldung: 23.04.2015. Schweden, WO 2015/162206 A2.
- [193] Sandvik Machining Solutions AB. *Use of a Thermoset Binder for 3D Printing of Cemented Carbide or Cermet Bodies*. Erfinder: M. Boström; T. Gyllenflykt. Publikationsdatum: 24.06.2021. Anmeldung: 09.12.2020. Schweden, WO 2021/122238 A1.

-
- [194] Sandvik Intellectual Property AB. *Cermet or Cemented Carbide Powder and Three Dimensional Printing Thereof*. Erfinder: J. De Flon. Publikationsdatum: 19.05.2021. Anmeldung: 30.11.2016. Schweden, EP 3 442 728 B1.
- [195] I. Gibson; D. Rosen; B. Stucker; M. Khorasani: Material Jetting. In: Gibson, I., et al. (Hrsg.): *Additive Manufacturing Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2021, S. 203–235, ISBN: 978-3-030-56126-0.
- [196] I. Gibson; D. Rosen; B. Stucker; M. Khorasani: Material Extrusion. In: Gibson, I., et al. (Hrsg.): *Additive Manufacturing Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2021, S. 171–201, ISBN: 978-3-030-56126-0.
- [197] N. Harshavardhana: Review on 3D printing of medical parts. In: Manjiaiah, M., et al. (Hrsg.): *Additive Manufacturing. A Tool for Industrial Revolution 4.0*. San Diego: Elsevier Science, 2021, S. 63–84, ISBN: 978-0-12-822057-3.
- [198] S.C. Ligon; B. Husár; H. Wutzel; R. Holman; R. Liska: Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization. *Chemical reviews*, Band 114 (2014) Heft 1, S. 557–589, DOI: 10.1021/cr3005197.
- [199] E. Johansson; O. Lidström; J. Johansson; O. Lyckfeldt; E. Adolfssohn: Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 10 (2017) 2, 138, DOI: 10.3390/ma10020138.
- [200] M. Schwentenwein; J. Homa: Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Band 12 (2015) Heft 1, S. 1–7, DOI: 10.1111/ijac.12319.
- [201] H. Gong; M. Beauchamp; S. Perry; A.T. Woolley; G.P. Nordin: Optical Approach to Resin Formulation for 3D Printed Microfluidics. *RSC advances*, Band 5 (2015) Heft 129, S. 106621–106632, DOI: 10.1039/C5RA23855B.
- [202] I. Gibson; D. Rosen; B. Stucker; M. Khorasani: Post-Processing. In: Gibson, I., et al. (Hrsg.): *Additive Manufacturing Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2021, S. 457–489, ISBN: 978-3-030-56126-0.

- [203] A. Petersson: *Cemented carbide sintering. Constitutive relations and microstructural evolution*. Stockholm, 2004, ISBN: 91-7283-739-x.
- [204] U. Scheithauer; E. Schwarzer; T. Moritz; A. Michaelis: Additive Manufacturing of Ceramic Heat Exchanger: Opportunities and Limits of the Lithography-Based Ceramic Manufacturing (LCM). *Journal of Materials Engineering and Performance*, Band 27 (2018) Heft 1, S. 14–20, DOI: 10.1007/s11665-017-2843-z.
- [205] J.Z. Manapat; Q. Chen; P. Ye; R.C. Advincula: 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography. *Macromolecular Materials and Engineering*, Band 302 (2017) Heft 9, S. 1600553, DOI: 10.1002/mame.201600553.
- [206] N. Travitzky; A. Bonet; B. Dermeik; T. Fey; I. Filbert-Demut; L. Schlier; T. Schlordt; P. Greil: Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Advanced Engineering Materials*, Band 16 (2014) Heft 6, S. 729–754, DOI: 10.1002/adem.201400097.
- [207] P.J. Bártolo (Hrsg.): *Stereolithography. Materials, Processes and Applications*. Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2011, ISBN: 978-0-387-92904-0.
- [208] C. Sciancalepore; F. Moroni; M. Messori; F. Bondioli: Acrylate-based silver nanocomposite by simultaneous polymerization–reduction approach via 3D stereolithography. *Composites Communications*, Band 6 (2017), S. 11–16, DOI: 10.1016/j.coco.2017.07.006.
- [209] C. Mendes-Felipe; J. Oliveira; I. Etxebarria; J.L. Vilas-Vilela; S. Lanceros-Mendez: State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies. *Advanced Materials Technologies*, Band 4 (2019) Heft 3, S. 1800618, DOI: 10.1002/admt.201800618.
- [210] P.J. Bártolo: Stereolithographic Processes. In: Bártolo, P.J. (Hrsg.): *Stereolithography. Materials, Processes and Applications*. Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2011, S. 1–36, ISBN: 978-0-387-92904-0.
- [211] C.E. Hoyle: Photocurable Coatings. In: Hoyle, C.E.; Kinstle, J.F. (Hrsg.): *Radiation Curing of Polymeric Materials*. Washington, DC: American Chemical Society, 1990, S. 1–16, ISBN: 9780841217300.

-
- [212] J. Zhang; P. Xiao: 3D printing of photopolymers. *Polymer Chemistry*, Band 9 (2018) Heft 13, S. 1530–1540, DOI: 10.1039/c8py00157j.
- [213] A. Endruweit; M.S. Johnson; A.C. Long: Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review. *Polymer Composites*, Band 27 (2006) Heft 2, S. 119–128, DOI: 10.1002/pc.20166.
- [214] J. Shao; Y. Huang; Q. Fan: Visible light initiating systems for photopolymerization: status, development and challenges. *Polymer Chemistry*, Band 5 (2014) Heft 14, S. 4195–4210, DOI: 10.1039/C4PY00072B.
- [215] T.-a. Kageyama; Y. Koizumi; T. Igarashi; T. Sakurai: 1-(Arylmethoxy)anthracenes: how substituents affect their photoreactivity and ability to initiate radical and cationic polymerizations. *Polymer Journal*, Band 44 (2012) Heft 10, S. 1022–1029, DOI: 10.1038/pj.2012.57.
- [216] J. Ortyl; R. Popielarz: New photoinitiators for cationic polymerization. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Band 57 (2012) 7/8, S. 510–517, DOI: 10.14314/polimery.2012.510.
- [217] V.K. Varadan; K.J. Vinoy; S. Gopalakrishnan: *Smart material systems and MEMS. Design and development methodologies*. Chichester: Wiley, 2006, ISBN: 978-0-470-09361-0.
- [218] T. Brock; M. Groteklaes; P. Mischke; B. Strehmel: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Hannover: Vincentz, 2017, ISBN: 978-3-86630-619-6.
- [219] X. Zhang; X.N. Jiang; C. Sun: Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sensors and Actuators A: Physical*, Band 77 (1999) Heft 2, S. 149–156, DOI: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2.
- [220] G.A. Brady; T.-M. Chu; J.W. Halloran: *Curing Behavior of Ceramic Resin for Stereolithography*. Proceedings International Solid Freeform Fabrication Symposium. University of Michigan, Michigan, 1996.
- [221] G. Ding; R. He; K. Zhang; C. Xie; M. Wang; Y. Yang; D. Fang: Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 102 (2019) Heft 12, S. 7198–7209, DOI: 10.1111/jace.16648.
- [222] Z. Weng; Y. Zhou; W. Lin; T. Senthil; L. Wu: Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Band 88 (2016) Heft 1, S. 234–242, DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.035.

- [223] I.M. Krieger; T.J. Dougherty: A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, Band 3 (1959) Heft 1, S. 137–152, DOI: 10.1122/1.548848.
- [224] N. Willenbacher; K. Georgieva: Rheology of Disperse Systems. In: Bröckel, U.; Meier, W.; Wagner, G. (Hrsg.): *Product design and engineering. Formulation of gels and pastes*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, S. 7–50, ISBN: 978-3-527-65477-2.
- [225] T.F. Tadros: *Rheology of Dispersions. Principles and Applications*. Somerset: Wiley, 2011, ISBN: 978-3-527-63239-8.
- [226] J. Gaspar; P.J. Bártolo: Metallic Stereolithography. In: *Proceedings of ASME 2008, 9th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, Volume 1: Advanced Energy Systems; Advanced and Digital Manufacturing; Advanced Materials; Aerospace*. ASME Digital Collection, 2008, S. 403–409, ISBN: 978-0-7918-4835-7.
- [227] M. Wozniak; T. Graule; Y. de Hazan; D. Kata; J. Lis: Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications. *Journal of the European Ceramic Society*, Band 29 (2009) Heft 11, S. 2259–2265, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.030.
- [228] Y. de Hazan; J. Heinecke; A. Weber; T. Graule: High solids loading ceramic colloidal dispersions in UV curable media via comb-polyelectrolyte surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 337 (2009) Heft 1, S. 66–74, DOI: 10.1016/j.jcis.2009.05.012.
- [229] F. Müller; W. Peukert; R. Polke; F. Stenger: Dispersing nanoparticles in liquids. *International Journal of Mineral Processing*, Band 74 (2004), S31–S41, DOI: 10.1016/j.minpro.2004.07.023.
- [230] T.F. Tadros: *Dispersion of powders in liquids and stabilization of suspensions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, ISBN: 978-3-527-65662-2.
- [231] J. Mewis; N.J. Wagner: Thixotropy. *Advances in colloid and interface science*, Band 147-148 (2009), S. 214–227, DOI: 10.1016/j.cis.2008.09.005.
- [232] H.A. Barnes: Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Band 70 (1997) 1-2, S. 1–33, DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00004-9.
- [233] R.K. Enneti; S.J. Park; R.M. German; S.V. Atre: Review: Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing. *Materials and*

-
- Manufacturing Processes*, Band 27 (2012) Heft 2, S. 103–118, DOI: 10.1080/10426914.2011.560233.
- [234] R.M. German: *Powder injection molding*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1990, ISBN: 9780918404954.
- [235] K. Wang; M. Qiu; C. Jiao; J. Gu; D. Xie; C. Wang; X. Tang; Z. Wei; L. Shen: Study on defect-free debinding green body of ceramic formed by DLP technology. *Ceramics International*, Band 46 (2020) Heft 2, S. 2438–2446, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.237.
- [236] R.T. Conley: *Thermal stability of polymers. Volume 1*. New York: Marcel Dekker, 1970, ISBN: 9780824711092.
- [237] H. Eyring: Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics*, Band 4 (1936) Heft 4, S. 283–291, DOI: 10.1063/1.1749836.
- [238] R. Steele; H. Jacobs: Thermal-oxidative degradation of poly(ethyl acrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, Band 2 (1959) Heft 4, S. 86–92, DOI: 10.1002/app.1959.070020413.
- [239] R.T. Conley; P.L. Valint: Oxidative degradation of poly(ethyl acrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, Band 9 (1965) Heft 2, S. 785–797, DOI: 10.1002/app.1965.070090235.
- [240] H.C. Beachell; S.P. Nemphos: The oxidative degradation of deuteropolystyrenes. *Journal of Polymer Science*, Band 25 (1957) Heft 109, S. 173–187, DOI: 10.1002/pol.1957.1202510905.
- [241] V.V. Krongauz; M.T. Ling: Photo-crosslinked acrylates degradation kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Band 96 (2009) Heft 3, S. 715–725, DOI: 10.1007/s10973-009-0021-8.
- [242] R.M. German; P. Suri; S.J. Park: Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, Band 44 (2009) Heft 1, S. 1–39, DOI: 10.1007/s10853-008-3008-0.
- [243] R.M. German: Sintering With a Liquid Phase. In: *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. Elsevier, 2014, S. 247–303, ISBN: 978-0-12-401682-8.
- [244] R.M. German: *Liquid Phase Sintering*. Boston, MA: Springer US, 1985, ISBN: 978-1-4899-3599-1.

- [245] G.E. Spriggs: The Importance of Atmosphere Control in Hard-Metal Production. *Powder Metallurgy*, Band 13 (1970) Heft 26, S. 369–393, DOI: 10.1179/pom.1970.13.26.016.
- [246] W. Schedler: *Hartmetall für den Praktiker. Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1988, ISBN: 978-3-18-400803-1.
- [247] H. Kolaska: *Pulvermetallurgie der Hartmetalle*. Hagen: Fachverband Pulvermetallurgie, 1992.
- [248] C.J.R.G. Oliver; E.A. Álvarez; J.L. García: Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 59 (2016) Heft 3, S. 121–131, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.05.016.
- [249] R.M. German: Consolidation Techniques. In: Mari, D.; Llanes, L.; Sarin, V.K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials. Volume 1 Hardmetals*. Amsterdam: Elsevier, 2014, S. 237–263, ISBN: 978-0-444-63385-9.
- [250] H.S. Cannon; F.V. Lenel: Some observations on the mechanism of liquid phase sintering. In: Benesovsky, F. (Hrsg.): *Plansee Proceedings, Metallwerk Plansee*. Reutte (Österreich), 1953, S. 106–121.
- [251] W.D. Kingery: Sintering in the presence of a liquid phase. In: Kingery, W.D. (Hrsg.): *Ceramic Fabrication Processes*. NY, USA: John Wiley, 1958, S. 131–143.
- [252] L.P. Skolnick: Grain growth of titanium carbide in nickel. *JOM (The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society)*, Band 9 (1957) Heft 4, S. 438–442, DOI: 10.1007/BF03397895.
- [253] L. Ratke; P.W. Voorhees: *Growth and Coarsening. Ostwald Ripening in Material Processing*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002, ISBN: 978-3-662-04884-9.
- [254] R.M. German: *Sintering. From empirical observations to scientific principles*. Waltham, MA: Butterworth-Heinemann, 2014, ISBN: 9780124016774.
- [255] I. Azcona; A. Ordóñez; J.M. Sánchez; F. Castro. *Journal of Materials Science*, Band 37 (2002) Heft 19, S. 4189–4195, DOI: 10.1023/A:1020048105585.
- [256] R. Cooper: Some Considerations of the Effect of Hot Isostatic Pressing on Hardmetal Structure and Properties. In: Viswanadham, R.K.;

-
- Rowcliffe, D.J.; Gurland, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA: Springer US, 1983, S. 341–355, ISBN: 978-1-4684-4321-9.
- [257] M. Miodownik; B. Derby: Hot-Isostatic-Press Joining of Cemented Carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 82 (1999) Heft 12, S. 3616–3618, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02288.x.
- [258] A. Ordóñez; R. González; J.M. Sánchez: Sintering + HIP of Ultrafine WC-Co Hardmetals. *Materials Science Forum*, Band 560 (2007), S. 121–126, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.121.
- [259] X.L. Shi; G.Q. Shao; X.L. Duan; R.Z. Yuan; H.H. Lin: Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC–6.29Co nanocrystalline composite powder. *Materials Science and Engineering: A*, Band 392 (2005) 1-2, S. 335–339, DOI: 10.1016/j.msea.2004.09.043.
- [260] M. Szutkowska; M. Boniecki; S. Cygan; A. Kalinka; M.L. Grilli; S. Balos: Fracture behaviour of WC-Co hardmetals with WC partially substituted by titanium carbide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Band 329 (2018), S. 12015, DOI: 10.1088/1757-899X/329/1/012015.
- [261] M.M. Gauthier: *Engineered materials handbook*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1998, ISBN: 978-0-87170-283-8.
- [262] DIN EN ISO 3923-1; 77.160: *Metallpulver – Ermittlung der Fülldichte – Teil 1: Trichterverfahren (ISO 3923-1:2018); Deutsche Fassung EN ISO 3923-1:2018*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Oktober 2018.
- [263] J.P. Fouassier; J. Lalevée: *Photoinitiators for Polymer Synthesis. Scope, Reactivity and Efficiency*. Weinheim: Wiley, 2012, ISBN: 978-3-527-64824-5.
- [264] S.H. Lin; Y.-N. Hsiao; K.Y. Hsu: Preparation and characterization of Irgacure 784 doped photopolymers for holographic data storage at 532 nm. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Band 11 (2009) Heft 2, S. 24012, DOI: 10.1088/1464-4258/11/2/024012.
- [265] J.V. Crivello: Radical-Promoted Visible Light Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxides. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, Band 46 (2009) Heft 5, S. 474–483, DOI: 10.1080/10601320902797707.

- [266] R. Bongiovanni; A. Vitale: Vat Photopolymerization. In: Marasso, S.L.; Cocuzza, M. (Hrsg.): *High Resolution Manufacturing from 2D to 3D/4D Printing*. Cham: Springer International Publishing, 2022, S. 17–46, ISBN: 978-3-031-13778-5.
- [267] M. Schwentenwein; P. Schneider; J. Homa: Lithography-Based Ceramic Manufacturing: A Novel Technique for Additive Manufacturing of High-Performance Ceramics. *Advances in Science and Technology*, Band 88 (2014), S. 60–64, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.88.60.
- [268] Stefan Fiedler Imaging GmbH: *Iris Glasprimer Infoblatt. Spezial-Haftvermittler für die Bedruckung von Glas mit UV-Inkjet Tinten*, August 2016. http://www.glasprimer.at/files/iris_glasprimer_infoblatt.pdf (abgerufen am 06.09.23).
- [269] L. Chen; D. Yi; B. Wang; H. Liu; C. Wu: Mechanism of the early stages of oxidation of WC–Co cemented carbides. *Corrosion Science*, Band 103 (2016), S. 75–87, DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.007.
- [270] J. Maier; V. Knoblauch; T. Bernthaler: Preparation and Microstructural Characterisation of Metal Injection Moulded Powder Metallurgical Components (MIM) in the Green and Sintered Conditions. *Practical Metallography*, Band 50 (2013) Heft 10, S. 677–692, DOI: 10.3139/147.110241.
- [271] S. Schultze: Effect of Preparation on the Correct Interpretation of Thermal Spray Coatings on the Basis of Selected Atmospheric Plasma and Flame Spray Coatings. *Practical Metallography*, Band 53 (2016) Heft 9, S. 545–559, DOI: 10.3139/147.110392.
- [272] T. Sailer: *Ultrafeinkörnige Hartmetalle mit Co-Binder und alternativen Bindersystemen - Korrelation von Mikrostruktur und mechanischem Verhalten unter monoton ansteigender und zyklisch wechselnder Beanspruchung*. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, 2002.
- [273] L. Weissmayer; D. Meinhard; A. Ockert; T. Schubert; T. Bernthaler; V. Knoblauch; G. Schneider: Zusammenhang zwischen Gefügekenntnissen und Eigenschaften von Hartmetallwerkstoffen. In: Mücklich, F.; Günter, P. (Hrsg.): *Berichte der 14. Internationalen Metallographie-Tagung*, 2014, S. 295–300.

-
- [274] G.F. Vander Voort: *Metallography. Principles and practice*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2007, ISBN: 978-0-87170-672-0.
- [275] J.P. Seville; C.-Y. Wu: *Particle Technology and Engineering. An Engineer's Guide to Particles and Powders : Fundamentals and Computational Approaches*. San Diego: Elsevier Science, 2016, ISBN: 9780080983448.
- [276] DIN ISO 9276-6:2012-01; 19.120: *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln (ISO 9276-6:2008)*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Januar 2012.
- [277] DIN EN ISO 16610-61; 17.040.40: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Filterung – Teil 61: Lineare Flächenfilter: Gauß-Filter Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Filterung - Teil 61: Lineare Flächenfilter: Gauß-Filter (ISO 16610-61:2015 + Amd 1:2019)*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Juli 2015.
- [278] DIN SPEC 91143-2:2012-09; 87.040; 17.060: *Moderne rheologische Prüfverfahren – Teil 2: Thixotropie – Bestimmung der zeitabhängigen Strukturänderung – Grundlagen und Ringversuch*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, September 2012.
- [279] L. Gehm; U. Zorll: *Rheologie. Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*. Hannover: Vincentz, 1998, ISBN: 9783878704492.
- [280] T.G. Mezger: *Das Rheologie Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Hannover: Vincentz Network, 2016, ISBN: 978-3-86630-632-5.
- [281] DIN EN ISO 3327; ICS 77.040.10; 77.160: *Hartmetalle – Bestimmung der Biegebruchfestigkeit*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Oktober 2009.
- [282] B. Müller: *Additive kompakt*. Hannover: Vincentz Network, 2009, ISBN: 978-3-86630-915-9.
- [283] M.N. Rahaman: *Ceramic processing and sintering*. New York, US: Taylor & Francis, 2003, ISBN: 978-0-8247-0988-4.
- [284] P. Beiss: *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-642-32032-3.
- [285] M. Christensen; G. Wahnström; C. Allibert; S. Lay: Quantitative analysis of WC grain shape in sintered WC-Co cemented carbides.

- Physical review letters*, Band 94 (2005) Heft 6, S. 66105, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.066105.
- [286] M. Christensen; G. Wahnstrom; S. Lay; C. Allibert: Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *Acta Materialia*, Band 55 (2007) Heft 5, S. 1515–1521, DOI: 10.1016/j.actamat.2006.10.013.
- [287] M. Degirmenci; A. Onen; Y. Yagci; S.P. Pappas: Photoinitiation of cationic polymerization by visible light activated titanocene in the presence of onium salts. *Polymer Bulletin*, Band 46 (2001) Heft 6, S. 443–449, DOI: 10.1007/s002890170030.
- [288] X. Li; Y. Chen: Vat-Photopolymerization-Based Ceramic Manufacturing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Band 30 (2021) Heft 7, S. 4819–4836, DOI: 10.1007/s11665-021-05920-z.
- [289] J. Cao; M. Idrees; G. Tian; J. Liu; S. Xiong; J. Yuan; P. Wang; Z. Liu; C. Liu; Z. Chen: Complex SiC-based structures with high specific strength fabricated by vat photopolymerization and one-step pyrolysis. *Additive Manufacturing*, Band 48 (2021) Heft 8, S. 102430, DOI: 10.1016/j.addma.2021.102430.
- [290] A.A. Altun; T. Prochaska; T. Konegger; M. Schwentenwein: Dense, Strong, and Precise Silicon Nitride-Based Ceramic Parts by Lithography-Based Ceramic Manufacturing. *Applied Sciences*, Band 10 (2020) Heft 3, S. 996, DOI: 10.3390/app10030996.
- [291] E. Schwarzer-Fischer; J. Abel; J. Sieder-Katzmann; M. Propst; C. Bach; U. Scheithauer; A. Michaelis: Study on CerAMufacturing of Novel Alumina Aerospike Nozzles by Lithography-Based Ceramic Vat Photopolymerization (CerAM VPP). *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 15 (2022) Heft 9, S. 3279, DOI: 10.3390/ma15093279.
- [292] M. Zhou; W. Liu; H. Wu; X. Song; Y. Chen; L. Cheng; F. He; S. Chen; S. Wu: Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography – Optimization of the drying and debinding processes. *Ceramics International*, Band 42 (2016) Heft 10, S. 11598–11602, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.050.
- [293] W. Zimbeck; M. Pope; R.W. Rice: Microstructures and Strengths of Metals and Ceramics made by Photopolymerbased Rapid Prototyping.

-
- In: University of Texas Libraries (Hrsg.): *Proceedings of International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 1996, S. 411–418.
- [294] G. Taormina; C. Sciancalepore; M. Messori; F. Bondioli: 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. *Journal of applied biomaterials & functional materials*, Band 16 (2018) Heft 3, S. 151–160, DOI: 10.1177/2280800018764770.
- [295] E.S. Bud; V.I. Bocanet; M.H. Muntean; A. Vlasa; S.M. Bucur; M. Păcurar; B.R. Dragomir; C.D. Olteanu; A. Bud: Accuracy of Three-Dimensional (3D) Printed Dental Digital Models Generated with Three Types of Resin Polymers by Extra-Oral Optical Scanning. *Journal of clinical medicine*, Band 10 (2021) Heft 9, DOI: 10.3390/jcm10091908.
- [296] X. Song: *Slurry based stereolithography: a solid freeform fabrication method of ceramics and composites*. Dissertation. University of Southern California, California, 2016.
- [297] J. Yang; Y. Huang: *Novel Colloidal Forming of Ceramics*. Singapore: Springer Nature, 2020, ISBN: 978-981-15-1872-0.
- [298] W. Harrer; M. Schwentenwein; T. Lube; R. Danzer: Fractography of zirconia-specimens made using additive manufacturing (LCM) technology. *Journal of the European Ceramic Society*, Band 37 (2017) Heft 14, S. 4331–4338, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.018.
- [299] H.-H. Park; S.-J. Cho; D.N. Yoon: Pore filling process in liquid phase sintering. *Metallurgical Transactions A*, Band 15 (1984) Heft 6, S. 1075–1080, DOI: 10.1007/BF02644700.
- [300] M.N. Rahaman: *Sintering of ceramics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007, ISBN: 978-1-4200-0705-3.
- [301] R.M. German; K.S. Churn: Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W- Ni- Fe Heavy Metals. *Metallurgical Transactions A*, Band 15 (1984) Heft 4, S. 747–754, DOI: 10.1007/BF02644206.
- [302] S.-Q. Zhang; D.-F. Cheng; H.-F. Wang; W. Xiao: Evolvement of cobalt agglomerate during cemented carbide sintering process. *Fenmo Yejin Cailiao Kexue yu Gongcheng/Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, Band 15 (2010) Heft 6, S. 661–666.

- [303]S.-J.L. Kang; W.A. Kaysser; G. Petzow; D.N. Yoon: Elimination of Pores During Liquid Phase Sintering of Mo—Ni. *Powder Metallurgy*, Band 27 (1984) Heft 2, S. 97–100, DOI: 10.1179/pom.1984.27.2.97.
- [304]J.T. Smith; J.D. Wood: Elevated temperature compressive creep behavior of tungsten carbide-cobalt alloys. *Acta Metallurgica*, Band 16 (1968) Heft 10, S. 1219–1226, DOI: 10.1016/0001-6160(68)90003-5.
- [305]S.-J.L. Kang; K.-H. Kim; D.N. Yoon: Densification and Shrinkage During Liquid-Phase Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 74 (1991) Heft 2, S. 425–427, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06900.x.
- [306]A.V. Mityukov; V.A. Govorov; A.Y. Malkin; V.G. Kulichikhin: Rheology of Highly Concentrated Suspensions with a Bimodal Size Distribution of Solid Particles for Powder Injection Molding. *Polymers*, Band 13 (2021) 16, 2709, DOI: 10.3390/polym13162709.
- [307]R.M. German: Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures. *Metallurgical Transactions A*, Band 23 (1992) Heft 5, S. 1455–1465, DOI: 10.1007/BF02647329.
- [308]C. Chang; R.L. Powell: Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions. *Journal of Rheology*, Band 38 (1994) Heft 1, S. 85–98, DOI: 10.1122/1.550497.
- [309]R.J. Farris: Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. *Transactions of the Society of Rheology*, Band 12 (1968) Heft 2, S. 281–301, DOI: 10.1122/1.549109.
- [310]P.M. Mwasame; N.J. Wagner; A.N. Beris: Modeling the effects of polydispersity on the viscosity of noncolloidal hard sphere suspensions. *Journal of Rheology*, Band 60 (2016) Heft 2, S. 225–240, DOI: 10.1122/1.4938048.
- [311]A.J. Poslinski; M.E. Ryan; R.K. Gupta; S.G. Seshadri; F.J. Frechette: Rheological Behavior of Filled Polymeric Systems II. The Effect of a Bimodal Size Distribution of Particulates. *Journal of Rheology*, Band 32 (1988) Heft 8, S. 751–771, DOI: 10.1122/1.549991.
- [312]Y. Bai; G. Wagner; C. Williams: Effect of Bimodal Powder Mixture on Powder Packing Density and Sintered Density in Binder Jetting of Metals. In: University of Texas Libraries (Hrsg.): *Proceedings of*

-
- International Solid Freeform Fabrication Symposium*. Austin, Texas, USA, 2015.
- [313] S.-M. Lee; S.-J.L. Kang: Theoretical analysis of liquid-phase sintering: Pore filling theory. *Acta Materialia*, Band 46 (1998) Heft 9, S. 3191–3202, DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00489-8.
- [314] G.E. Spriggs: 13.3 Production methods. In: Beiss, P.; Ruthardt, R.; Warlimont, H. (Hrsg.): *Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2002, S. 49–86, ISBN: 978-3-540-45660-5.
- [315] L. Gu; J. Huang; C. Xie: Effects of carbon content on microstructure and properties of WC–20Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 42 (2014) 1–2, S. 228–232, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.09.010.
- [316] H. Salmang; H. Scholze; R. Telle: *Keramik (German Edition). 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007, ISBN: 978-3-540-63273-3.
- [317] C. Schmutzler; A. Zimmermann; M.F. Zaeh: Compensating Warpage of 3D Printed Parts Using Free-form Deformation. *Procedia CIRP*, Band 41 (2016), S. 1017–1022, DOI: 10.1016/j.procir.2015.12.078.
- [318] C. Schmutzler; F. Bayerlein; S. Janson; C. Seidel; M.F. Zaeh: Pre-compensation of Warpage for Additive Manufacturing. *Journal of Mechanics Engineering and Automation*, Band 6 (2016) Heft 8, S. 392–399, DOI: 10.17265/2159-5275/2016.08.002.
- [319] U. Selvadurai-Laßl; H.-A. Crostack; G. Fischer; J. Nellesen; W. Tillmann; M. Gathen; A. Rothkirch: Effect of Microstructure on Residual Stresses in Sintered Diamond-Metal Composites. *Advanced Engineering Materials*, Band 11 (2009) Heft 6, S. 465–470, DOI: 10.1002/adem.200800393.
- [320] A. Davoudinejad: Vat photopolymerization methods in additive manufacturing. In: Pou, J.; Riveiro, A.; Davim, J.P. (Hrsg.): *Additive Manufacturing. A volume in Handbooks in Advanced Manufacturing*. Amsterdam: Elsevier, 2021, S. 159–181, ISBN: 978-0-12-818411-0.
- [321] R.R. Reeber; K. Wang: Thermophysical Properties of α -Tungsten Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, Band 82 (1999) Heft 1, S. 129–135, DOI: 10.1111/J.1151-2916.1999.TB01732.X.

- [322] L. Zhang; Y.-j. Wang; X.-w. Yu; S. Chen; X.-j. Xiong: Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC–Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 26 (2008) Heft 4, S. 295–300, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2007.07.002.
- [323] J. Weidow; E. Ekström; M. Kritikos; S. Norgren: Impact of crystal defects on the grain growth of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 72 (2018), S. 199–202, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.12.017.
- [324] G. Gille; B. Szesny; K. Dreyer; H. van den Berg; J. Schmidt; T. Gestrich; G. Leitner: Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 20 (2002) Heft 1, S. 3–22, DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00066-X.
- [325] K. Hayashi; Y. Fuke; H. Suzuki: Effects of Addition Carbides on the Grain Size of WC-Co Alloy. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Band 19 (1972) Heft 2, S. 67–71, DOI: 10.2497/jjspm.19.67.
- [326] H. Grewe; H.E. Exner; P. Walter: Behinderung des Kornwachstums in Hartmetall-Legierungen vom ISO-K 10-Typ durch Zusatzkarbide. *International Journal of Materials Research*, Band 64 (1973) Heft 2, S. 85–93, DOI: 10.1515/ijmr-1973-640202.
- [327] S. Lay; M. Loubradou; S.A. Johansson; G. Wahnström: Interface structure in a WC–Co alloy co-doped with VC and Cr₃C₂. *Journal of Materials Science*, Band 47 (2012) Heft 3, S. 1588–1593, DOI: 10.1007/s10853-011-6156-6.
- [328] S. Lay; S. Hamar-Thibault; A. Lackner: Location of VC in VC, Cr₃C₂ codoped WC–Co cermets by HREM and EELS. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Band 20 (2002) Heft 1, S. 61–69, DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00071-3.
- [329] T. Yamamoto; Y. Ikuhara; T. Watanabe; T. Sakuma; Y. Taniuchi; K. Okada; T. Tanase. *Journal of Materials Science*, Band 36 (2001) Heft 16, S. 3885–3890, DOI: 10.1023/A:1017953701641.
- [330] X. Song; Y. Gao; X. Liu; C. Wei; H. Wang; W. Xu: Effect of interfacial characteristics on toughness of nanocrystalline cemented carbides.

-
- Acta Materialia*, Band 61 (2013) Heft 6, S. 2154–2162, DOI: 10.1016/j.actamat.2012.12.036.
- [331] H. Xie; X. Song; F. Yin; Y. Zhang: Effect of WC/Co coherency phase boundaries on Fracture toughness of the nanocrystalline cemented carbides. *Scientific reports*, Band 6 (2016), S. 31047, DOI: 10.1038/srep31047.
- [332] C. Yin; Y. Peng; J. Ruan; L. Zhao; R. Zhang; Y. Du: Influence of Cr₃C₂ and VC Content on WC Grain Size, WC Shape and Mechanical Properties of WC-6.0 wt. % Co Cemented Carbides. *Materials (Basel, Switzerland)*, Band 14 (2021) Heft 6, S. 1551, DOI: 10.3390/ma14061551.
- [333] A. Rafferty; T. Woods; A. Conway; Y. Gun'ko; J. Kennedy; M. Schwen-tenwein; R. Coull: An Investigation of Open, Interconnected Porosity in 3D-printed Alumina. *Ceramics in Modern Technologies*, Band 1 (2019) Heft 2, S. 145–151, DOI: 10.29272/cmt.2019.0004.
- [334] Z. Xing; H. Zhou; W. Liu; J. Nie; Y. Chen; W. Li: Efficient cleaning of ceramic green bodies with complex architectures fabricated by stereo-lithography-based additive manufacturing via high viscoelastic paste. *Additive Manufacturing*, Band 55 (2022) Heft 4, S. 102809, DOI: 10.1016/j.addma.2022.102809.
- [335] Lithoz GmbH: *Materialübersicht LCM-Technologie*, Januar 2021. https://www.lithoz.com/application/files/8416/2265/1203/LITHOZ_Materialfolder_DE.pdf (abgerufen am 22.09.2021).
- [336] R.I. Campbell; M. Martorelli; H.S. Lee: Surface roughness visualisation for rapid prototyping models. *Computer-Aided Design*, Band 34 (2002) Heft 10, S. 717–725, DOI: 10.1016/S0010-4485(01)00201-9.
- [337] N.N. Kumbhar; A.V. Mulay: Post Processing Methods used to Improve Surface Finish of Products which are Manufactured by Additive Manufacturing Technologies: A Review. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series C*, Band 99 (2018) Heft 4, S. 481–487, DOI: 10.1007/s40032-016-0340-z.
- [338] M. Pérez; A. García-Collado; D. Carou; G. Medina-Sánchez; R. Dorado-Vicente: On surface quality of engineered parts manufactured by additive manufacturing and postfinishing by machining. In: Pou, J.; Riveiro, A.; Davim, J.P. (Hrsg.): *Additive Manufacturing. A volume in*

- Handbooks in Advanced Manufacturing*. Amsterdam: Elsevier, 2021, S. 369–394, ISBN: 978-0-12-818411-0.
- [339] J.C. Snyder; K.A. Thole: Understanding Laser Powder Bed Fusion Surface Roughness. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Band 142 (2020) Heft 7, S. 1, DOI: 10.1115/1.4046504.
- [340] E. Uhlmann; A. Bergmann; R. Bolz: Manufacturing of carbide tools by Selective Laser Melting. *Procedia Manufacturing*, Band 21 (2018) Heft 03.2016, S. 765–773, DOI: 10.1016/j.promfg.2018.02.182.
- [341] B. Vrancken; W.E. King; M.J. Matthews: In-situ characterization of tungsten microcracking in Selective Laser Melting. *Procedia CIRP*, Band 74 (2018) Heft 4, S. 107–110, DOI: 10.1016/j.procir.2018.08.050.
- [342] D. Bricin; Z. Špirit; A. Kříž: Metallographic Analysis of the Suitability of a WC-Co Powder Blend for Selective Laser Melting Technology. *Materials Science Forum*, Band 919 (2018), S. 3–9, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.919.3.
- [343] T. Schwanekamp; M. Reuber: Additive Manufacturing of application optimized tungsten carbide precision tools. In: *Proceedings of 6th International Conference on Additive Technologies (iCAT)*, 2016, S. 100–114.
- [344] DIN EN ISO 18265; 77.040.10: *Metallische Werkstoffe – Umwertung von Härtewerten (ISO 18265:2013); Deutsche Fassung EN ISO 18265:2013*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Februar 2004.
- [345] ISO 28079; 77.040.10, 77.160: *Hartmetalle - Palmquist-Härtetest für Hartmetalle*. British Standards Institution, Juli 2009.
- [346] DIN CEN/TS 14425-5; 81.060.30: *Hochleistungskeramik - Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von monolithischer Keramik - Teil 5: Verfahren für Biegeproben mit V-Kerb (SEVNB-Verfahren)*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Oktober 2004.
- [347] D. Ćorić; M. Sakoman; B. Renić: Hardness And Fracture Toughness Of A Cemented Carbide. In: *Proceedings of 17th International Foundrymen Conference*, 2018, S. 125–134.
- [348] DIN EN ISO 4499-4; 77.040.99; 77.160: *Hartmetalle - Metallographische Bestimmung der Mikrostruktur - Teil 4: Charakterisierung von Porosität, Kohlenstofffehlern und Anteil an Eta-Phase*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Oktober 2016.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich gemäß § 13 Absatz 2 Satz 2 Ziffer 3 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die KIT-Fakultät für Maschinenbau, dass es sich bei dieser eingereichten Dissertation zum Thema

Badbasierte Photopolymerisation und thermische Nachbehandlung von WC-Co-Hartmetallwerkstoffen

um meine eigenständig erbrachte Leistung handelt.

Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Karlsruhe, im Dezember 2023

Thomas Rieger