

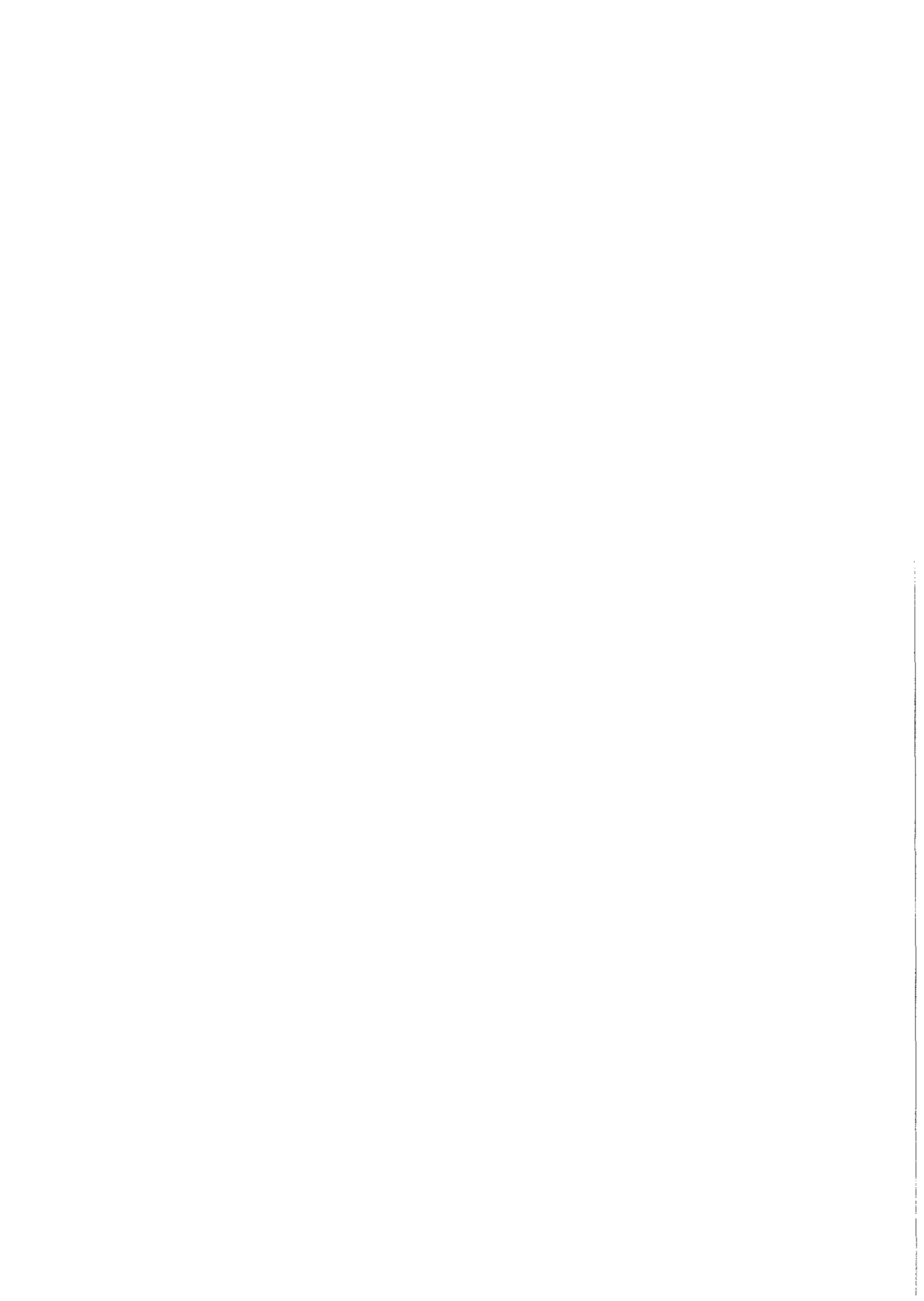


KfK 2984  
November 1980

# **Weiterentwicklung von Wolframcarbid Hartmetallen unter Verwendung von Eisen- Basis-Bindelegierungen**

L. J. Prakash  
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2984

WEITERENTWICKLUNG VON  
WOLFRAMCARBID HARTMETALLEN  
UNTER VERWENDUNG VON  
EISEN - BASIS - BINDELEGIERUNGEN.\*

Leo J. Prakash

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

\* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation



PRAKASH, Leo

WEITERENTWICKLUNG VON WOLFRAMCARBID HARTMETALLEN UNTER  
VERWENDUNG VON EISEN-BASIS-BINDELEGIERUNGEN.

Fe-Co-Ni-Legierungen wurden als die Bindephase für WC-Hartmetalle gewählt, da die hervorragenden Festigkeitseigenschaften dieser Legierungen durch Phasen-Ordnungsumwandlungen und Ausscheidungshärtung in einem breiten Bereich variiert werden können. Die Herstellung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurde unter Verwendung konventioneller pulvermetallurgischer Techniken bei industrieähnlichen Bedingungen durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf Hartmetallen mit 20 Gew. % eisenreichen Bindelegierungen; der Cobalt- bzw. Nickelgehalt der Fe-Co-Ni Legierungen wurde bis zu 50 Gew. % variiert. Zu Vergleichszwecken wurden die Eigenschaften der WC-Fe, WC-Co, WC-Ni Hartmetalle ebenfalls ermittelt. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes, der Wärmebehandlung bzw. der Zusätze von Chrom- und/oder Molybdäncarbid wurden in geringem Umfang untersucht. Bei einer Bindelegierungszusammensetzung wurden sowohl der Einfluß des Bindergehaltes als auch der Carbidkorngröße auf die Hartmetalleigenschaften ermittelt.

Der Gefügebau der WC-Hartmetalle mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen ist dem des WC-Co ähnlich; aber die Carbidkorngröße ist geringer als bei den WC-Co Hartmetallen. Um optimale Hartmetalleigenschaften zu erreichen, muß der Kohlenstoffgehalt der Legierung über dem stöchiometrischen Wert des Wolframcarbids liegen. Die mechanischen Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle sind sehr stark von der Binderzusammensetzung abhängig und können in einem breiten Bereich variiert werden. Die optimalen WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle besitzen bei vergleichbaren Biegebruchfestigkeitswerten höhere Raumtemperatur- und Warmhärtewerte, bessere Bruchzähigkeits- und abrasive Verschleißwiderstandswerte als die WC-Co Hartmetalle. Eine hauptsächlich martensitische Bindephasenstruktur führt zu der besten Kombination von allen gemessenen mechanischen Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle.

Es konnte also gezeigt werden, daß die Herstellung von WC Hartmetallen mit Fe-Co-Ni Bindelegierungen möglich ist. Der teilweise Ersatz des Cobalts ist mit einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften verbunden und führt außerdem zu einer Einsparung des teuren Rohstoffs Cobalt. Cobalt - trotz vieler günstiger Aspekte - ist damit nicht das prinzipiell günstigste Bindemittel für die WC Hartmetalle.

## Abstract

PRAKASH, Leo

### DEVELOPMENT OF TUNGSTEN CARBIDE HARDMETALS USING IRON-BASED BINDER ALLOYS

Iron-cobalt-nickel alloys were chosen as the binder phase for tungsten carbide hardmetals, since the superior mechanical properties of these alloys could be varied in a wide range through phase transformation, order-disorder reaction and dispersion strengthening. The WC-Fe/Co/Ni hardmetals were prepared using conventional powder metallurgical techniques under normal industrial conditions. The main work was carried out on hardmetals with 20 wt.% of iron rich binder alloys; the cobalt and nickel content of the alloys was varied upto 50 wt.%. The properties of the WC-Fe, WC-Co and WC-Ni hardmetals were measured for comparison. The influence of the carbon content, heat treatment and alloying with chromium and/or molybdenum carbide was also evaluated. In addition to this, the effect of changes in the binder content and the carbide grain size on the properties of the hardmetals was determined.

The structure of the WC-hardmetals with Fe-Co-Ni binders is similar to that of WC-Co, but the carbide grain size is somewhat smaller. The carbon content of the hardmetals has to be above the stoichiometric value of the tungsten carbide in order to obtain optimal hardmetal properties. The mechanical properties of the WC-Fe/Co/Ni hardmetals are strongly dependent on the binder composition and can be varied in a wide range. The optimal WC-Fe/Co/Ni hardmetals have at comparable transverse rupture strengths higher room temperature and hot hardness values, better fracture toughness and abrasive strength than the WC-Co hardmetals. Hardmetals whose binder is mainly martensitic have the best combination of all measured mechanical properties.

It could be shown that the preparation of tungsten carbide hardmetals with Fe/Co/Ni binder alloys is possible. The replacement of cobalt leads to an improvement in the mechanical properties of the hardmetals as well as in a saving of the scarce raw material cobalt. In spite of its many positive aspects cobalt is not the principally best binder alloy for tungsten carbide hardmetals.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
0. Einleitung und Zielsetzung	1
1. Bisherige Kenntnisse über Aufbau und Eigenschaften von WC-Co Hartmetallen	3
1.1 Eigenschaften der Komponenten	3
1.1.1 Wolframcarbid	3
1.1.2 Cobalt	4
1.2 Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften	5
1.2.1 Bindergehalt	5
1.2.2 Kohlenstoffgehalt	5
1.3 Einfluß des Gefügebauaufbaues auf die Gefügeeigenschaften	7
1.3.1 Porosität	8
1.3.2 Wolframcarbidkorngröße	8
1.3.3 Cobaltschichtdicke	9
1.3.4 Skelettbildungsgrad	11
1.4 Bedeutung der Eigenspannungen für das Festigkeitsverhalten	12
1.5 Festigkeitsverhalten der Hartmetalle	13
1.5.1 Verformungs- und Bruchmechanismen	14
1.5.2 Rißbildung und Rißausbreitung	17
1.5.3 Modellvorstellungen	18
2. Versuchswerkstoffe und Untersuchungsmethoden	24
2.1 Hartmetallherstellung	24
2.1.1 Zusammensetzung der Bindelegierungen	24
2.1.2 Ausgangspulver	25
2.1.3 Pulvermischungen	30
2.1.4 Formgebung und Sinterung	30
2.2 Chemische Zusammensetzung	31
2.2.1 Bindemetallanalyse	31
2.2.2 Kohlenstoffgehalt	31
2.2.3 Sonstiges	31

	Seite	
2.3	Eigenschaftsbestimmungen	31
2.3.1	Dichte	31
2.3.2	Mechanische Eigenschaften	32
2.3.2.1	Biegebruchfestigkeit	32
2.3.2.2	Verschleißfestigkeit	32
2.3.2.3	Raumtemperaturhärte	33
2.3.2.4	Warmhärte	33
2.3.2.5	Rißzähigkeit	34
2.3.3	Magnetische Eigenschaften	34
2.3.3.1	Koerzitivfeldstärke	34
2.3.3.2	Magnetische Sättigung	35
2.4	Gefügeuntersuchungen	35
2.4.1	Lichtmikroskopie	35
2.4.2	Rasterelektronenmikroskopie	35
2.4.2.1	Schliffflächen	35
2.4.2.2	Quantitative Gefügeauswertung	36
2.4.2.3	Bruchflächen	36
2.4.3	Durchstrahlungselektronenmikroskopie	37
2.4.4	Röntgenographische Untersuchungen	37
3.	Ergebnisse	39
3.1	Chemische Zusammensetzung	39
3.1.1	Zusammensetzung der Pulveransätze	39
3.1.2	Gesinterte Hartmetalle	42
3.1.2.1	Kohlenstoffgehalt	42
3.1.2.2	Sonstige Elemente	42
3.2	Gefügeuntersuchung	47
3.2.1	Gefügekenngößen	48
3.2.2	Bruchflächenuntersuchungen	57
3.2.3	TEM Untersuchungen	58
3.3	Eigenschaftsbestimmungen	58
3.3.1	Dichte	58
3.3.2	Mechanische Eigenschaften	62
3.3.2.1	Biegebruchfestigkeit	62
3.3.2.2	Verschleißfestigkeit	75
3.3.2.3	Rißzähigkeit	78
3.3.2.4	Raumtemperaturhärte	82
3.3.2.5	Warmhärte	83



	Seite	
3.3.3	Magnetische Eigenschaften	92
3.3.3.1	Koerzitivfeldstärke	92
3.3.3.2	Magnetische Sättigung	94
3.3.4	Röntgenographische Untersuchungen	96
3.4	Einfluß des Bindergehaltes	104
3.5	Einfluß der Carbidkorngröße	113
3.6	Einfluß der Carbidzusätze	120
3.7	Einfluß der Wärmebehandlung	130
4.	Diskussion	156
4.1	Einfluß der Herstellungsparameter auf den Gefügebraufbau der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle	156
4.1.1	Einfluß des Mahlens auf den Gefügebraufbau	156
4.1.2	Sintern der WC-Hartmetalle	158
4.1.2.1	Benetzungsverhalten der Fe/Co/Ni Legierungen	158
4.1.2.2	Löslichkeit des WC's in den Fe/Co/Ni Legierungen	159
4.1.2.3	Diffusionsverhalten	163
4.2	Bedeutung des Kohlenstoffgehaltes	164
4.3	Eigenschaften der Carbid- und der Bindephase in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen	165
4.3.1	Carbidphase	166
4.3.2	Bindephase	167
4.3.2.1	Fe-Ni Basislegierungen	167
4.3.2.2	Fe-Ni-Co-W-C Modellegierungen	172
4.3.2.3	Bindephase im Hartmetall	174
4.4	Festigkeitsverhalten der WC Hartmetalle	176
4.5	Einfluß der Bindelegierungszusammensetzung auf die Hartmetalleigenschaften	181
4.5.1	Raumtemperatureigenschaften: Härte, Biegebruchfestigkeit und Reißzähigkeit	181
4.5.1.1	Hartmetalle im Sinterzustand	181
4.5.1.1.1	Einfluß der Fe, Co, Ni Gehalte des Binders	181
4.5.1.1.2	Einfluß des Kohlenstoffgehaltes	186
4.5.1.2	Hartmetalle im wärmebehandelten Zustand	186
4.5.1.3	Hartmetalle mit Zusatzcarbiden	188

	Seite
4.5.2      Abrasive Verschleißfestigkeit	189
4.5.3      Warmhärte der Hartmetalle	191
5.      Zusammenfassung und Schlußfolgerung	199
6.      Literaturverzeichnis	203

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Bezeichnung	Bedeutung	Dimension
a	Gitterkonstante	[nm]
b	Probenbreite	[mm]
c	Gitterkonstante	[nm]
$d_{50}$	Medianwert der Carbidsehnenlänge	[ $\mu\text{m}$ ]
$\bar{d}_{\text{WC}}$	Arithmetischer Mittelwert der Carbidsehnenlänge	[ $\mu\text{m}$ ]
E	Elastizitätsmodul	[daN/mm <sup>2</sup> ]
$G_{\text{IC}}$	kritische Rißausbreitungsenergie	[J/m <sup>2</sup> ]
h	Probenhöhe	[mm]
hdp	hexagonal dichteste Kugelpackung	-
Hc	Koerzitivfeldstärke	[kA/m]
HV	Vickershärte	-
HWB	Halbwertsbreite der Röntgenreflexe	[ $^{\circ}$ ]
k	Skelettbildungsgrad	-
$K_{\text{Ic}}$	Rißzähigkeit	[MN/m <sup>3/2</sup> ]
kfz	kubisch flächenzentriert	-
krz	kubisch raumzentriert	-
l	Probenlänge	[mm]
$\bar{l}_{\text{B}}$	mittlere freie Weglänge des Binders	[ $\mu\text{m}$ ]
$\bar{l}_{\text{Co}}$	mittlere freie Weglänge des Cobaltbinders	[ $\mu\text{m}$ ]
$l_{\text{R}}$	Rißtiefe	[mm]
L	Auflagelänge	[mm]
$L_{\text{WC}}$	Gesamte Sehnenlänge aller "geschnittenen" WC-Körner bei der linearen Gefügeanalyse	[ $\mu\text{m}$ ]
$L_{\text{B}}$	Gesamte Sehnenlänge aller "geschnittenen" Binderbereiche bei der linearen Gefügeanalyse	[ $\mu\text{m}$ ]
$M_{\text{S}}$	Martensit-Starttemperatur	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
$N_{\text{B}}$	Anzahl aller geschnittenen Binderbereiche	-

Bezeichnung	Bedeutung	Dimension
$N_{WC}$	Anzahl aller geschnittenen WC-Körner	--
$P$	Bruchlast	[daN]
$V$	Verschleiß	[cm <sup>3</sup> /m]
$V_B$	Volumenanteil Binder	[%]
$V_{Co}$	Volumenanteil an Cobaltbinder	[%]
$W$	Probenhöhe	[mm]
$\alpha_0$	thermischer Ausdehnungskoeffizient	[°C <sup>-1</sup> ]
$\alpha$	kubisch raumzentrierte Binderphase	-
$\gamma$	kubisch flächenzentrierte Binderphase	-
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Spannung	[daN/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_{WC}$	Spannung in der Carbidphase	[daN/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_{Bi}$	Spannung in der Bindephase	[daN/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_{bB}$	Biegebruchfestigkeit	[daN/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_{VB}$	Verteilungsbreite	[μm]
$\sigma_S$	magnetische Sättigung	[T · cm <sup>3</sup> /g]
$\eta$	komplexe Carbide vom Typ $M_6C$	-

## 0. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe aus Hartstoffen und Bindemetallen, die nach der Methode des Flüssigphasensinterns auf pulvermetallurgischem Weg hergestellt werden. Als Hartstoffe werden für die technische Anwendung meist die Carbide der Übergangsmetalle der IV. bis VI. Gruppe des Periodensystems verwendet. Das Wichtigste unter ihnen ist das Wolframcarbidge ( $WC$ ). Die Metalle der Eisengruppe werden als Bindemetalle verwendet. Für die Herstellung von  $WC$ -Hartmetallen wird fast ausschließlich Cobalt eingesetzt. Das Bindemetall verleiht den spröden und harten Carbiden die notwendige Zähigkeit und ermöglicht die Herstellung der Hartmetallteile durch Sintern bei Temperaturen weit unterhalb der Hartstoffschmelztemperatur. Die wichtigsten Eigenschaften der Hartmetalle sind deren hohe Härte und ihr Verschleißwiderstand bei zugleich hoher Festigkeit und Zähigkeit. Die Eigenschaften der einzelnen Phasen, ihre Wechselwirkung untereinander, der Gefügebau und die Zusammensetzung der Hartmetalle sind die wesentlichen Einflußgrößen, die die Eigenschaften der Hartmetalle bestimmen. Durch die geeignete Wahl von Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen lassen sich die Eigenschaften dieser Hartmetalle gezielt auf die Anforderungen der breiten Anwendungspalette - spangebende und spanlose Formgebung, Bergbaubereich, Verschleißschutzsektor und Konstruktionsteile - abstimmen.

Konventionelle Hartmetalle wurden bisher fast ausschließlich mit Cobalt als Bindemetall hergestellt. Die Bedeutung des Cobalts liegt in der ausgezeichneten Benetzbarkeit der Wolframcarbide durch das flüssige Cobalt bei Sintertemperatur, in der temperaturabhängigen Löslichkeit des Wolframcarbids in Cobalt, in der Unlöslichkeit des Cobalts in Wolframcarbidge und in den mechanischen Eigenschaften des Cobalts (z. B. [1]).

Das Bindemetall spielt bezüglich der Eigenschaften der Hartmetalle eine wichtige Rolle. Daher wäre es möglich, durch Verbesserungen der Eigenschaften in der Bindephase leistungsfähigere Hartmetalle zu entwickeln. Die begrenzten Cobaltvorräte und der zum Teil daraus resultierende hohe Preis lassen es darüberhinaus ratsam erscheinen, wenigstens einen Teil des Co-

balts im Hartmetall durch andere Bindelegierungen zu ersetzen.

Die Frage, ob Cobalt durch eine bessere Bindelegierung ersetzt werden kann, wurde bisher in der Literatur nicht eindeutig beantwortet. Nach Kieffer und Benesovsky [2] besitzen Hartmetalle mit Fe und Ni Binder nicht mehr als 40 - 60 % der Biegebruchfestigkeit von Hartmetallen mit Co Binder. Agte [3, 4] jedoch hat gezeigt, daß Co durch Fe-Ni-Legierungen erfolgreich ersetzt werden kann, wenn an Kohlenstoff überstöchiometrisches WC verwendet wird. Sukuzi et al. [5, 6] haben den Einfluß vom Kohlenstoffgehalt auf die Eigenschaften von WC-Fe und WC-Fe/Ni Hartmetallen untersucht und kamen zu dem Ergebnis, daß WC-Co Hartmetalle den obengenannten überlegen sind. Diese Meinung teilen Moskowitz et al. [7, 8] nicht. Nach den letztgenannten Autoren ist das Fe:Ni - Verhältnis und der Kohlenstoffgehalt maßgebend für die Eigenschaften der WC-Fe/Ni Hartmetalle. Auch Hara [9] konnte zeigen, daß ein WC-Hartmetall mit einem eisenreichen Fe/Co/Ni Binder dem konventionellen WC-Co überlegen war. Mahaffy [10] jedoch findet, daß WC-Hartmetalle mit cobaltreichem Fe/Co/Ni Binder den konventionellen Hartmetallen unterlegen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde durchgeführt, um möglichst Verbesserungen in wichtigen Hartmetalleigenschaften wie Härte, Zähigkeit und Verschleißfestigkeit durch eine Veränderung in der Bindephase herbeizuführen. Zusätzlich sollen die durchgeführten Untersuchungen eine Erweiterung des Kenntnisstandes über die Rolle der Bindephase im Hartmetall liefern.

Für die Herstellung der Hartmetalle wurden Bindelegierungen aus dem System Fe-Co-Ni gewählt. Zu Vergleichszwecken wurden auch Hartmetalle mit reinem Fe- bzw. Co- und Ni-Binder hergestellt. Durch die Wahl des Systems Fe-Co-Ni ist es möglich - über die Legierungszusammensetzung und auch durch Wärmebehandlung - die Bindereigenschaften durch Phasenumwandlungen, Ordnungerscheinungen und Dispersionshärtung zu variieren. Der Bindergehalt der Hartmetalle wurde bei 20 Gew % festgelegt. Dieser hohe Bindergehalt erlaubt es, die metallkundlichen Veränderungen im Bindemetall angemessen zu verfolgen.

# 1. BISHERIGE KENNTNISSE ÜBER AUFBAU UND EIGENSCHAFTEN VON WC-CO HARTMETALLEN

Der wichtigste Hartstoff in Hartmetallen ist das Wolframcarbid. Mehr als 98 % aller Hartmetalle beinhalten WC, und mehr als die Hälfte sind reine WC-Co Legierungen [11], welche vornehmlich für die Bearbeitung kurzspanender Werkstoffe, nichtmetallischer Werkstoffe und für Verschleißteile eingesetzt werden [2]. Die folgende Übersicht über die Grundlagen befaßt sich nur mit reinen WC-Co Hartmetallen. Ausführliche Darstellungen über die Eigenschaften der Hartmetalle und der sie beeinflussenden Parameter sind in [2, 12-14] zu finden.

## 1.1 Eigenschaften der Komponenten

### 1.1.1 Wolframcarbid

Wolframcarbid besitzt eine einfache hexagonale Struktur mit den Gitterkonstanten  $a = 0,2916 \text{ nm}$  und  $c = 0,2837 \text{ nm}$  [15]. Stöchiometrisches Wolframcarbid hat einen Kohlenstoffgehalt von 6,13 Gew %. Der Stabilitätsbereich des WC ist sehr begrenzt und liegt etwa zwischen 50,0 und 50,3 At% bei  $2000^\circ \text{C}$  [16]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von WC betragen  $\alpha_a = 4,9 \cdot 10^{-6}$  und  $\alpha_c = 5,4 \cdot 10^{-6}$  [17, 18]. Wolframcarbid ist stark anisotrop [18]: Die Knoop Härte der WC-Körner kann je nach Kristallebene und Richtung zwischen 2500 und 1000 variieren [19]. Bei einer statistisch regellosen Orientierungsverteilung im Hartmetall wird dieser Effekt makroskopisch aufgehoben. Obwohl das Wolframcarbid bei Raumtemperatur eine niedrigere Härte als manche Übergangsmetallcarbide besitzt, ist WC bei Temperaturen oberhalb  $1000^\circ \text{C}$  den kubischen Carbiden in dieser Beziehung überlegen. Eine befriedigende Erklärung für die starke Abnahme der Härte mit der Temperatur steht noch aus [20, 21]. Nach Dawhl et al. [22] fällt die Druckelastizitätsgrenze von reinem polykristallinen WC von  $260 \text{ daN/mm}^2$  bei Raumtemperatur auf  $40 \text{ daN/mm}^2$  bei  $900^\circ \text{C}$ .

Weitere wichtige Eigenschaften des WC's sind der hohe Elastizitätsmodul von über  $70\,000 \text{ daN/mm}^2$  [23, 24] und die hohe thermische Leitfähigkeit

von  $1,2 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$  [25]. Die Festigkeit einzelner WC Körner nimmt mit zunehmender Korngröße ab und es wird die Hall - Petch - Beziehung für die Abhängigkeit der Härte von der Korngröße als gültig angenommen [26, 27].

Ursprünglich ging man davon aus, daß WC absolut spröde ist. Dies führte zu den noch bestehenden Kontroversen über die Skelettbildung in Hartmetallen. Jedoch sind in den letzten Jahren Beweise für das plastische Verhalten der Wolframcarbidgekristalle erbracht worden. So wurden in der Nähe von Härteeindrücken in WC-Einkristallen Gleitbänder beobachtet [28 - 32].

Gleitbänder und Versetzungsanordnungen in WC Körnern der Hartmetalle zeigen, daß WC eine gewisse Plastizität bei der Verformung besitzt [33 - 37]. Das Gleiten im WC ist auf die Prismenebenen  $\{10\bar{1}0\}$  begrenzt. Als Gleitrichtungen wurden  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  und  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  [19, 30, 33 - 35, 37, 38] festgestellt. Die Tatsache, daß anstatt der dichtestgepackten Basisebene die  $\{10\bar{1}0\}$  Ebene als Gleitebene fungiert, wird auf die Richtungsabhängigkeit der kovalenten Bindung im Wolframcarbidge zurückgeführt, da die Anzahl der Bindungen, die beim Gleiten auf der  $\{10\bar{1}0\}$  Ebene zerstört werden, geringer ist als bei der Basisebene. Diese plastischen Eigenschaften der WC-Kristalle sind zum Teil für die guten mechanischen Eigenschaften der WC Hartmetalle verantwortlich [38].

### 1.1.2 Cobalt

Reines Cobalt existiert bei Raumtemperatur als eine hexagonal dichtestgepackte Modifikation. Bei  $417^\circ \text{C}$  findet eine allotrope Umwandlung in die kubisch-flächenzentrierte Modifikation statt. Die Fließgrenze des reinen Cobalts beträgt bei Raumtemperatur  $22 \text{ daN/mm}^2$  und fällt bei  $500^\circ \text{C}$  auf Werte von  $1 \text{ daN/mm}^2$  [22]. Das Cobalt im Hartmetall liegt nicht rein vor, sondern kann beträchtliche Mengen an W und C aufnehmen, was zu einer Stabilisierung der kfz Phase ( $a = 0,3561 \text{ nm}$  [39]) führt. Die Wolframlöslichkeit bei Raumtemperatur beträgt 7 - 20 % bei niedrigen C - Gehalten und 2 - 3 % bei höheren C-Gehalten. Die Festigkeitseigenschaften des Cobalts sind vom Anteil an gelösten Fremdatomen abhängig.

Rüdiger und Mitarbeiter [40] haben die Eigenschaften carbidgekristallfreier Co-W-C Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ermittelt. Im allgemeinen steigt die Zugfestigkeit und die Dehngrenze mit zunehmenden



dem W - Gehalt im Cobalt bei unterschiedlichen C - Gehalten an. Die Bruchfestigkeiten liegen zwischen 40 und 130 daN/mm<sup>2</sup> und die Bruchdehnung zwischen 10 und 4 %.

Im Hartmetall behält das Bindemetall sein duktilen Verhalten wegen der geringen Schichtdicke des Binders nicht bei. Nach Dawihl und Frisch [102] kann dabei die Härte der Co-Schichten im Hartmetall Werte von HV 875 und mehr annehmen. Da der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient vom Cobalt  $12,3 \times 10^{-6}$  (cm/cm °C) beträgt und somit wesentlich höher liegt als der von WC mit  $\alpha_c = 5,4 \cdot 10^{-6}$  (cm/cm °C), entstehen beim Abkühlen von Sinter-temperatur thermische Eigenspannungen, die die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle wesentlich beeinflussen.

## 1.2 Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften

### 1.2.1 Bindergehalt

Der Bindergehalt bestimmt maßgeblich neben dem Hartstoffanteil die Eigenschaften der Hartmetalle. Handelsübliche Hartmetalle werden mit Cobaltgehalten zwischen 3 und 25 Gew % hergestellt. Die Härte nimmt mit zunehmendem Bindergehalt ab, die Druckfestigkeit besitzt ihr Maximum bei ca. 5 % Binder und fällt danach stark ab. Die Biegebruchfestigkeit nimmt mit zunehmendem Bindergehalt bis zu ca. 20 ± 5 Gew % Co zu. Die maximale Festigkeit ist von mehreren Parametern abhängig, u. a. von der Carbidd Korngröße. Mit zunehmender Feinheit der Carbidd Körner wird das Biegebruchfestigkeitsmaximum zu höheren Bindergehalten hin verschoben, die Bruchfestigkeit nimmt zu [12, 13]. Auch alle physikalischen Eigenschaften der Hartmetalle sind vom Bindergehalt abhängig. Mit zunehmendem Bindergehalt nehmen sowohl die Koerzitivfeldstärke, die thermische Leitfähigkeit als auch die elastischen Konstanten ab.

### 1.2.2 Kohlenstoffgehalt

Das Zweiphasengebiet WC - Co im ternären W-C-Co Phasendiagramm ist bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes sehr begrenzt. Bei Kohlenstoffüberschuß treten Graphitausscheidungen, bei Kohlenstoffdefizit ein sprödes Doppelcarbid  $(WCo)_6C$  - die sogenannte  $\eta$ -Phase - auf. Bei WC-Co Legierungen ist im Cobalt mit einer Kohlenstofflöslichkeit von 0,1 - 0,5 %

zu rechnen [41], dagegen mit 0,1 - 0,18 % C im reinen Cobalt [16, 42]. Die Arbeiten über die Löslichkeit von WC in der Bindephase sind sehr zahlreich [1, 40, 43 - 50]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stimmen qualitativ überein in der Aussage, daß die Löslichkeit des Wolframs im Cobalt umgekehrt proportional zum C-Gehalt ist.

Nach Exner [14] kann die Löslichkeit von W und C in Cobalt durch die Gleichung  $(W) \times (C) = 8 \times 10^{-4}$  für das Zweiphasen - WC - Co - Gebiet angegeben werden, wobei (W) und (C) Atomanteile sind. Da die Löslichkeit temperaturabhängig ist, können durch geeignete Wärmebehandlungen Veränderungen in der Zusammensetzung der Binderphase hervorgerufen werden. Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Zusammensetzung des Bindemetalls ist in mehreren Arbeiten [1, 44, 51] ermittelt worden. Wie aus Bild 1 zu ersehen ist, nimmt die Härte mit zunehmendem C-Gehalt leicht ab. Die Biegebruchfestigkeit reagiert sehr empfindlich auf

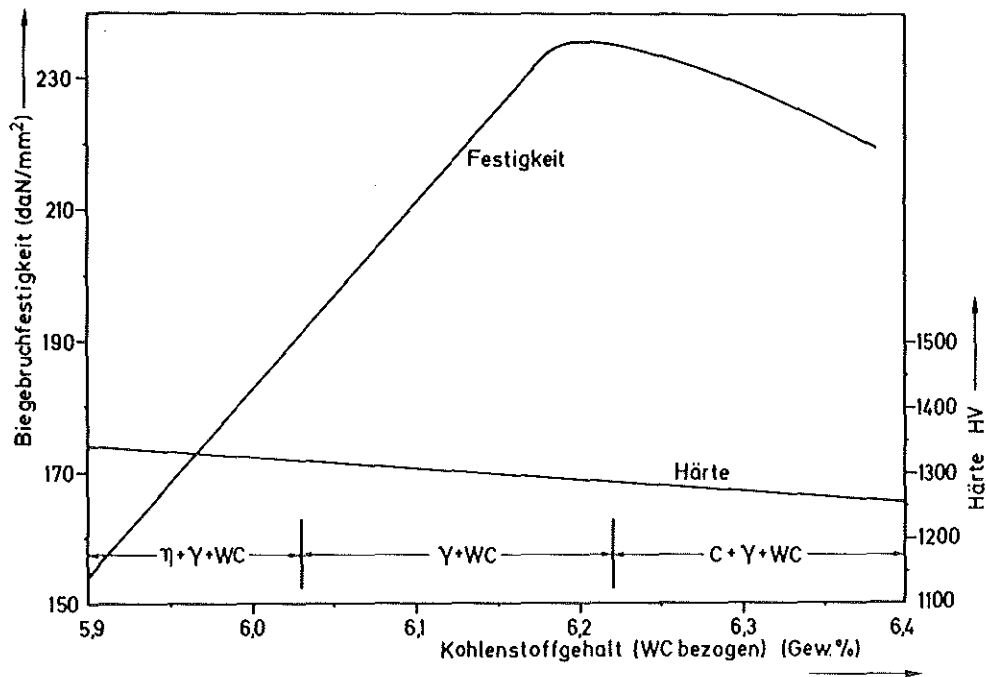


Abb. 1 Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften eines WC - 10% Co Hartmetalls [44]

eine Entkohlung. Der Abfall wird verursacht durch einen hohen Anteil an gelöstem Wolfram im Binder bzw. durch die spröde  $\eta$ -Phase. Durch die

Bildung der Doppelcarbide kommt es zu einer Verarmung der Bindephasenanteile [2, 51, 52]. Bei handelsüblichen Legierungen ist normalerweise ein geringerer Kohlenstoffüberschuß vorhanden, um die  $\eta$ -Phase zu vermeiden. Der Einfluß von überstöchiometrischem Kohlenstoffanteil wird unterschiedlich beurteilt [2, 30, 44, 51, 53]. Einige Autoren zeigen, daß freier Graphit nur einen geringen Einfluß auf die Festigkeit ausübt, andere dagegen betonen einen starken Einfluß. Auch innerhalb des Zweiphasenfeldes WC - Co ist der Einfluß des C-Gehaltes unübersehbar, da die Zusammensetzung der Bindephase stark verändert wird [44, 51, 53]. Die Biegebruchfestigkeit nimmt mit zunehmendem gelösten Kohlenstoffgehalt in feinkörnigen Hartmetallen zu, in grobkörnigen dagegen ab [44, 51]. Nach Suzuki führt die höhere Zähigkeit der Cobaltphase, welche weniger Wolfram in Lösung enthält, bei den feinkörnigen Legierungen zu besseren Zähigkeits- und zu niedrigeren Festigkeitswerten als bei grobkörnigen Legierungen. Auch Rüdiger und Mitarbeiter [40] haben gezeigt, daß die Löslichkeit des Wolframs von der Korngröße des Wolframcarbids abhängig ist. Die maximale Festigkeit des Hartmetalls wird bei einer gegebenen Carbidkorngröße und gegebenem Bindergehalt durch Optimierung des Kohlenstoffgehaltes erreicht [54].

### 1.3 Einfluß des Gefügebau auf die Gefügeeigenschaften

Das Gefüge beeinflusst die Eigenschaften der Hartmetalle sehr stark. Es ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Größe, Form und Verteilung sowie den relativen Mengen von Carbid- und Bindephasen, den Löslichkeitsverhältnissen der Carbide im Binder, der Benetzbarkeit der Carbide durch den Binder und dem Kohlenstoffgehalt.

Herstellungsbedingungen (insbesondere Mahldauer und -intensität, Sinterzeit und Temperatur) und Ausgangsrohstoffe (Carburisierungsmethoden, Carbidkorngröße und Verteilung) sind weitere Einflußgrößen, die über den Gefügebau des Hartmetalls entscheiden. Im folgenden Teil wird der Einfluß der Porosität, der Carbidkorngröße, der mittleren Binderschichtdicke und des

Skelettbildungsgrades auf die Eigenschaften der Hartmetalle kurz geschildert.

### 1.3.1 Porosität

Die Porosität übt einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften aller Sinterwerkstoffe aus. In optimalen Hartmetallen werden über 99,5 % der theoretischen Dichte erreicht, aber es verbleibt ein geringer Anteil an fein verteilter Porosität.

Schlechte Herstellungsbedingungen und Verunreinigungen im Ausgangsrohstoff führen zu großen Poren im Hartmetall. Die häufigsten Ursachen für das Auftreten von Poren sind niedriger C-Gehalt, geringe Mahlintensität, inhomogene Pulvermischungen, eingeschlossene Gase und Verunreinigungen [55]. Die Biegebruchfestigkeit reagiert sehr empfindlich auf den Porositätsgrad; der Einfluß des Porositätsgrades auf die Härte ist jedoch weniger ausgeprägt. Die Dichte der niedrigen binderhaltigen Hartmetalle kann durch heißisostatisches Nachverdichten erhöht werden, was zu Verbesserungen in den Biegebruchfestigkeitswerten führt [56 - 62].

In mehreren Arbeiten wurde ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Lage und Form der bruchauslösenden Fehler und den gemessenen Festigkeiten gefunden [63, 64].

Romanova et al. [65] und Gropyjanov et al. [66] haben festgestellt, daß besonders im Bereich kleiner Poren die Festigkeitsabnahme nach einer Exponentialfunktion verläuft. Amberg und Doxner [55] sind der Ansicht, daß nur der Volumenanteil an Poren die Festigkeit beeinflusst, aber Almond [67] zeigt, daß auch die Porengrößenverteilung von Bedeutung ist.

### 1.3.2 Wolframcarbidkorngröße

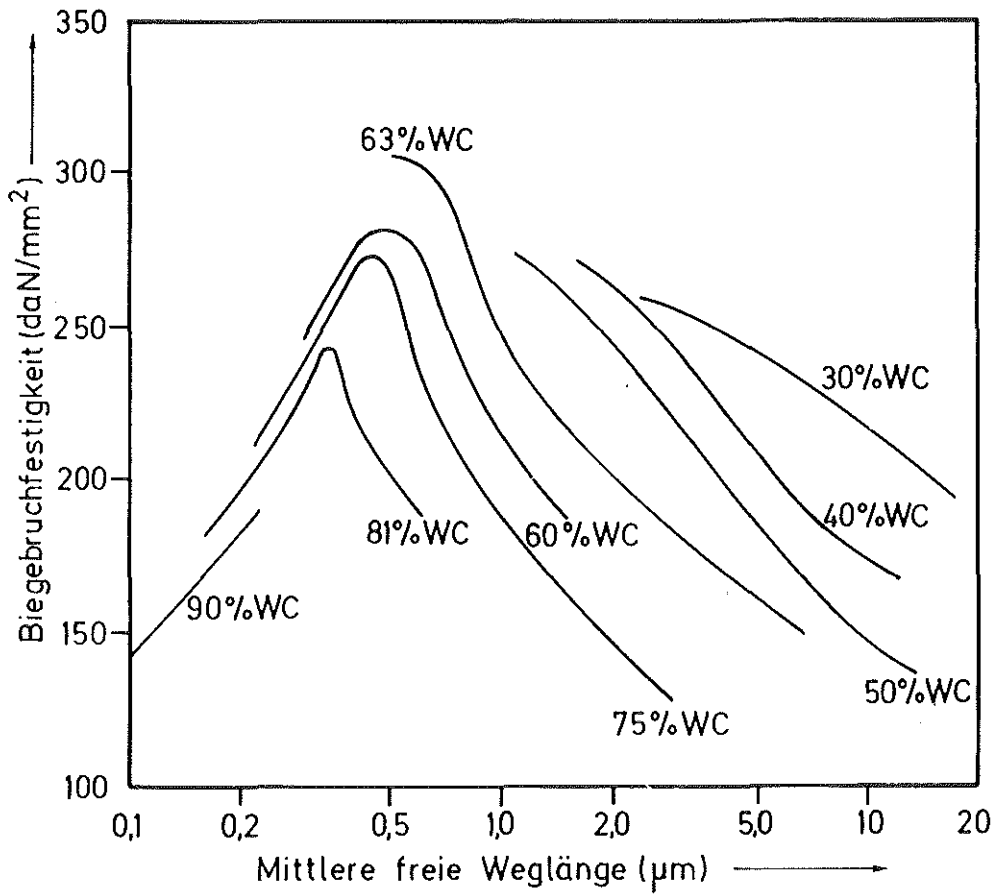
Die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle werden durch die Carbidkorngröße stark geprägt [12 - 14, 44, 54, 58, 68 - 74]. Härte und Druckfestigkeit nehmen mit zunehmender Carbidgröße ab. Die Biegebruchfestigkeit durchläuft ein Maximum bei einer mittleren Carbidkorngröße. Die Lage des Maximums ist vom Bindergehalt abhängig. Kleine Veränderungen in der Carbidkorngröße führen zu großen Änderungen in der spezifischen Oberfläche des

Binders. Dies ist insofern wichtig, als die Zugfestigkeit mit wachsendem Anteil der Binderoberfläche linear zunimmt [75]. In Legierungen mit kleiner Carbidkorngröße verläuft der Bruch hauptsächlich in der Cobaltphase. Bei größeren Carbiden ist der Bruch transkristallin [68, 69, 72, 76]. Die maximale Festigkeit wird erreicht, wenn beide Phasen die gleiche Festigkeit besitzen. Auch die Korngrößenverteilung der Wolframcarbide beeinflusst die Festigkeit [68, 77]. Eine enge Carbidkorngrößenverteilung führt zu einer Erhöhung der Biegebruchfestigkeitswerte. Aufgrund einer zunehmenden Fehlstellendichte bei größer werdenden Volumen besitzen grobe Wolframcarbidkörner niedrige Festigkeiten. Im Hartmetallgefüge werden deshalb bei einer vorliegenden Carbidkorngrößenverteilung Brüche am häufigsten von den großen Carbidkörnern eingeleitet.

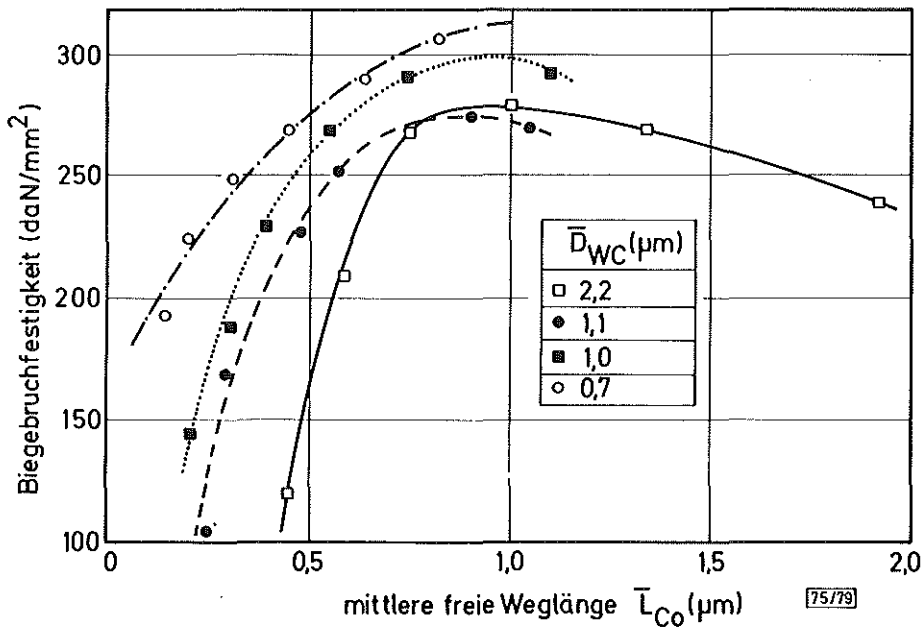
Auch die Form der WC-Körner scheint eine Rolle für die Festigkeitseigenschaften zu spielen. In unzureichend gesinterten WC-Co-Legierungen erreichen die WC-Körner ihre typisch eckige Form nicht. Manche Autoren bewerten diese Tatsache als festigkeitsmindernd [2, 78, 79].

### 1.3.3 Cobaltschichtdicke

Die Cobaltschichtdicke bzw. die mittlere freie Weglänge der Bindephase ist abhängig vom Bindergehalt und von der Carbidkorngröße. Sie wird als eine der wichtigsten Größen für die Charakterisierung des Hartmetallgefüges angesehen. Lindau [80] gibt an, daß die Fließgrenze des Cobalts im Hartmetall eine Hall - Petch - Funktion der mittleren Cobaltschichtdicke ist. Die Härte und auch die Druckfestigkeit nehmen mit zunehmender Binderschichtdicke ab. Allerdings müssen die Zusammensetzung bzw. die Carbidkorngröße berücksichtigt werden, um die Zusammenhänge eindeutig zu charakterisieren. Die Biegebruchfestigkeit aber durchläuft ein Maximum, wie aus Abb. 2a und b hervorgeht. Auch hier muß entweder die Zusammensetzung oder die Carbidkorngröße spezifiziert werden, um eine eindeutige Charakterisierung des Gefüges vornehmen zu können. Nach Exner und Gurland [12] können die Verfestigungs- und Bruchmechanismen in den WC-Co Legierungen folgendermaßen erklärt werden: Die Cobaltschicht kann durch plastische Verformung lokale Spannungskonzentrationen umso leichter abbauen, je dicker sie ist. Daraus resultiert die weitgehende Unterdrückung der Reiß-



(a) [81]



(b) [71]

Abb. 2 Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit von der mittleren freien Weglänge des Binders

bildung und Rißerweiterung. Die in Abb. 2 mit steigendem Cobaltgehalt bzw. zunehmender Cobaltschichtdicke und Carbiddkorngröße nach den Maxima auftretenden abnehmenden Festigkeiten können auf der Basis der Dispersionsverfestigung erklärt werden. Die Kurvenzüge vor den Maxima, die bei cobaltarmen Legierungen auftreten, werden damit begründet, daß der Bruch vorwiegend durch die Carbiddkörner verläuft. Auch andere mechanische Eigenschaften, wie z. B. Verschleiß und Rißzähigkeit, sind von der Binderschichtdicke abhängig [71, 82]. Die Rißzähigkeit nimmt mit zunehmender Binderschichtdicke bzw. Carbiddkorngröße zu.

Wie die Carbiddkorngrößenverteilung so übt auch die Binderschichtdickenverteilung einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften aus. Eine schlechte Binderverteilung ist charakterisiert durch lokalisierte, große Binderansammlungen und die dadurch hervorgerufenen an anderen Stellen liegenden dünnen und spröden Binderschichten. Unzureichende Mahl- und Sinterbehandlungen und auch eine ungeeignete Auswahl der Ausgangsrohstoffe führen zu dem ungleichmäßigen Gefügebau in den Hartmetallen.

#### 1. 3. 4 Skelettbildungsgrad

Der Skelettbildungsgrad ( $k$ ), sprich "Contiguity", der erstmals von Gurland [83] eingeführt wurde, ist ein Maß für die WC/WC Kontakte im Hartmetall und wird definiert als das Verhältnis der Carbidd/Carbidd - Grenzfläche zur gesamten Grenzfläche der Carbiddkörner [79, 83, 84]. Der Skelettbildungsgrad nimmt mit zunehmendem Binderanteil sehr stark ab. Der Zusammenhang zwischen Skelettbildungsgrad und Volumenanteil Binder kann als ein Kreissegment angenähert werden [80]. Gurland [84, 85], Fischmeister und Exner [68] und Exner [77] geben an, daß  $k$  auch von Herstellungsparametern wie Sinterzeit, Temperatur und Mahlbedingungen abhängig ist. Zunehmende Sinterdauer und Temperatur setzen  $k$  herab. Dies bedeutet, daß die Carbidd/Carbidd-Grenzflächen schneller abnehmen als die Cobalt/Carbidd-Grenzflächen [14]. Der Skelettbildungsgrad  $k$  steht mit den übrigen Gefügekenngrößen in folgender Beziehung [68]

$$d_{WC} = l_{Co} (1-k) (1-V_{Co})/V_{Co}$$

wobei  $d_{WC}$  und  $l_{Co}$  die mittlere Sehnenlänge der Carbidd- und Bindephasen

bezeichnen,  $V_{Co}$  den Volumenanteil am Binder. Nur drei der vier Größen  $k$ ,  $d_{WC}$ ,  $l_{Co}$  und  $V_{Co}$  sind voneinander unabhängig, und die drei Parameter sind ausreichend, um das Gefüge zu charakterisieren [68, 86]. Nach [14] genügt sogar nur einer der Parameter  $d_{WC}$  oder  $l_{Co}$ , um das Gefüge der Hartmetalle bei einer gegebenen Zusammensetzung zu charakterisieren. Dies beruht auf der Annahme, daß unter gleichen Sinterbedingungen der Skelettbildungsgrad unabhängig von der Carbidkorngröße ist. Eine Durchsicht der Literaturdaten zeigt allerdings, daß  $k$  von der Carbidkorngröße abhängt. Zum Beispiel bei [26] nimmt  $k$  mit zunehmender Carbidkorngröße zu, bei [87] nimmt er ab.

Der Skelettbildungsgrad  $k$  hat einen wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle. Mit zunehmendem  $k$  nimmt die Härte zu und sowohl die Biegebruchfestigkeit auf dem aufsteigenden Teil der Festigkeit-Cobaltschichtdicke-Kurve (Abb. 2) als auch die Bruchzähigkeit nehmen ab [68, 82, 76]. Chermant et al. [71] haben gezeigt, daß die spröden Carbid/Carbid-Grenzen sehr leicht zur Rißbildung neigen und die Rißfortpflanzung erleichtern. Das steht im Einklang mit einer kontinuums-mechanischen Betrachtung von Butler [88]. Sowohl [89] als auch [26] geben Gleichungen für die Berechnung der Härte an, in denen der Einfluß des Skelettbildungsgrades zum Ausdruck kommt.

#### 1.4 Bedeutung der Eigenspannungen für das Festigkeitsverhalten

Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wolframcarbid und Cobalt sind thermische Eigenspannungen im Hartmetall zu erwarten. Sie treten beim Abkühlen von Temperaturen oberhalb 800 °C auf Raumtemperatur auf [69]. Es gilt als gesichert, daß dabei Druckeigenspannungen in der WC Phase und Zugeigenspannungen in der Bindephase vorliegen [90 - 95]. Die Druckeigenspannungen im WC steigen mit zunehmendem Bindergehalt an. Der Eigenspannungszustand kann durch Wärmebehandlung und mechanische Verformung entscheidend geändert werden. Der Einfluß der Oberflächenbearbeitung auf den Eigenspannungszustand wurde in mehreren Arbeiten [91, 93-96] u. a. auch nach dem Palmqvist Rißlängenverfahren [97] nachgewiesen.



Arndt [35] gibt an, daß die Eigenspannungen eine wichtige Einflußgröße der Festigkeit sind. Späth [98] versuchte, das Festigkeitsverhalten allein auf den Einfluß der vorliegenden Eigenspannungen zurückzuführen. Kreimer [13] behauptet, daß die Eigenspannungen keinen Einfluß auf den Bruchmechanismus der Hartmetalle ausüben. Er gesteht höchstens einen Einfluß auf die Höhe der Bruchfestigkeit zu. Jaensson [94] schreibt den Unterschied in den gemessenen und berechneten Spannungen in der Carbidgephase, der beim Belasten auftritt, den herrschenden Eigenspannungen zu. Die ausführlichen Untersuchungen und die entwickelten Modelle von Bock [90] bestätigen [94] und weisen auf den wichtigen Einfluß der Eigenspannungen bzgl. des Festigkeitsverhaltens der Hartmetalle hin. Bock hat durch röntgenographische Spannungsmessungen bei Zugbelastung gezeigt, daß die makroskopisch unterschiedliche Dehngrenze der Hartmetalle mit verschiedenen Bindergehalten durch die Eigenspannungszustände des Binders mitverursacht werden. Die mikroskopische Dehngrenze der Bindelegierungen war bei allen Bindergehalten gleich. Aber die Überlagerung der unterschiedlichen, vom Bindergehalt abhängigen Wärmeeigenspannungen führt zu unterschiedlichen makroskopischen Dehngrenzen. Durch eine gezielte Beeinflussung des Eigenspannungszustandes ist es möglich, eine Verbesserung in den mechanischen Eigenschaften herbeizuführen. Z. B. Jung et al. [99] haben experimentell nachgewiesen, daß eine superponierte makroskopische Druckspannung zu einer Verschleißminderung im Hartmetall führt.

### 1.5 Festigkeitsverhalten der Hartmetalle

Frühere Überlegungen zum Aufbau der Hartmetalle gingen von der Existenz eines durchgehenden WC-Gerüsts aus [100, 101]. Andere Autoren [24, 102-104] befürworteten die Dispersionshärtungstheorie, wonach jedes Carbidgekorn von einem dünnen Cobaltfilm umhüllt ist. Nachdem das Vorhandensein von WC-WC-Korngrenzen nachgewiesen wurde [37, 105, 106], konnte die tatsächliche Struktur als Kompromiß zwischen beiden Extremen angesehen werden [12, 78]. Bei hohen Bindergehalten sind im allgemeinen die WC-Körner in der cobaltreichen Bindephase eingelagert. Bei abnehmendem Binderanteil nehmen die WC/WC-Kontakte zu.

### 1. 5. 1 Verformungs- und Bruchmechanismen

Burbach [107] weist darauf hin, daß eine deutlich meßbare plastische Verformung, die auf die Binde- und Carbidgephase verteilt ist und mit steigendem Bindergehalt und Carbidgegröße wächst, vor dem Eintreten des Bruchs wahrgenommen wird. Die Ergebnisse von [71] und [72], in Abb. 3 und 4 dargestellt, sind weitere Beweise für die plastische Verformbarkeit der Hartmetalle.

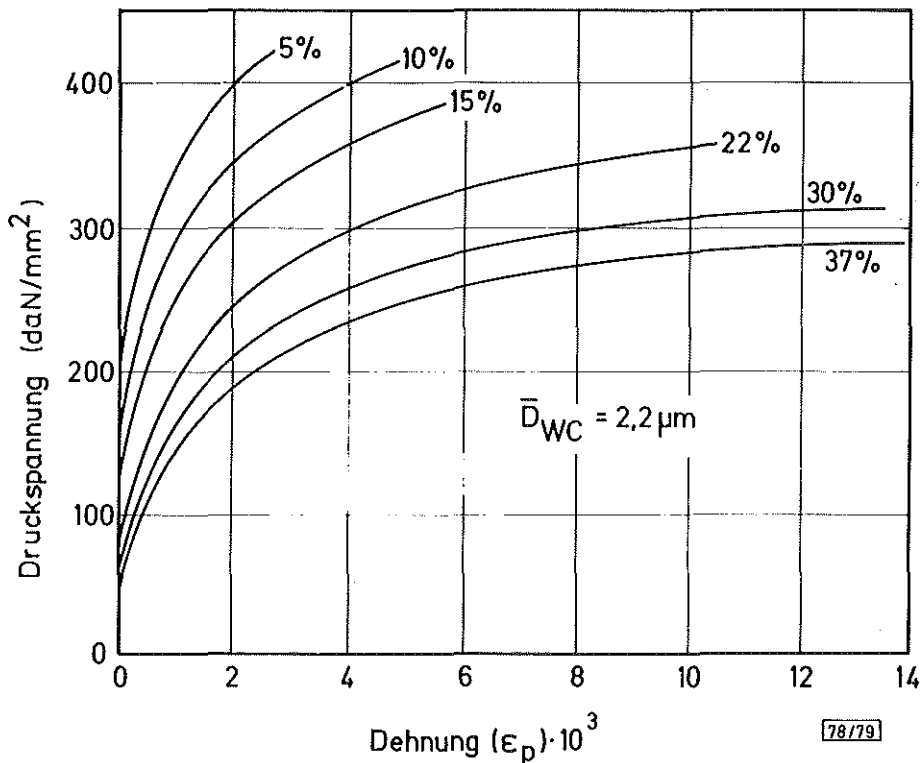


Abb. 3 Spannungs-Dehnungsdiagramm für WC-Co Hartmetalle im Druckversuch mit dem Volumenanteil des Binders als Parameter [71]

Bock [90] hat durch röntgenographische Spannungsmessungen nachgewiesen, daß eine plastische Verformung unter äußerer Belastung sowohl in der Carbidge- als auch in der Bindephase stattfindet. Dabei fungiert die Carbidgephase entsprechend ihres höheren Elastizitätsmoduls als Hauptträger der äußeren Spannung. Nach Erreichen der mikroskopischen Fließgrenze der Bindephase erfolgt die Spannungszunahme in der Carbidgephase steiler. Die Anrißbildung setzt unabhängig vom Bindergehalt in der Carbidgephase ein. Bei geringen Co-

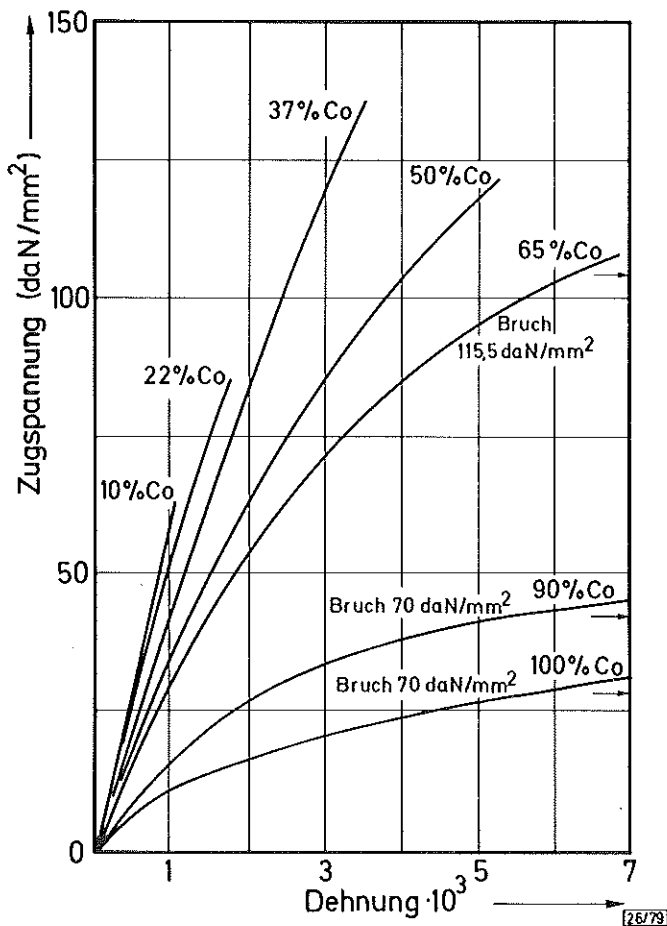


Abb. 4 Spannungs-Dehnungs-Diagramm für WC-Co Hartmetalle im Zugversuch mit dem Volumenanteil des Binders als Parameter [72]

baltgehalten könnte dies zum sofortigen Bruch führen. Bei höheren Cobaltgehalten tritt das Versagen durch Reißen der Cobaltschichten ein. Dies steht im Einklang mit den Dispersionshärtungstheorien, die auch von anderen Autoren - wie Doi [24 , 108-110], Smith-Wood [111], French [112] und Kreymer [13] - für die Erklärung der Festigkeitseigenschaften bevorzugt werden.

Dagegen gehen Ivensen et al. [113, 114], Arndt [35], Sarin und Johansson [115], Travuskin et al. [116] und Lee [117] von Modellvorstellungen eines durchgehenden WC-Skeletts aus. Nach diesen Autoren bedingt das anfängliche Verformen des WC-Skeletts eine Verformung der Bindephase, welche zum Teil durch die allotrope Umwandlung  $kfz$  nach  $hdp$  vor sich geht. Da in der hexagonalen Phase nur Basisgleitung auftritt und damit die

Verformungsfähigkeit begrenzt ist, bilden sich mit zunehmender Verformung Risse, und Probenbruch tritt auf. Arndt [35] versteht unter einem "durchgehenden WC-Skelett", daß durch die Probe mindestens ein Weg existiert, der nur durch WC-Körner geht, ohne daß dabei Cobaltgebiete durchlaufen werden müssen.

Bock [90] hat das Verformungs- und Bruchverhalten der Hartmetalle in drei Bereiche eingeteilt:

1) Quasielastisches Verhalten:

Bei nahezu elastischer Verformung wird das Versagen des Werkstoffes im wesentlichen durch den Bruch des Wolframcarbids bestimmt. Mit zunehmendem Cobaltgehalt steigt die Festigkeit an. Für die makroskopische Beschreibung der Festigkeit kann man die Griffith-Beziehung heranziehen.

2) Elastisch-plastisches Verhalten:

Eine makroskopische Beschreibung erscheint durch eine Griffith-Orowan-Beziehung gegeben. Mit steigendem Cobaltgehalt sinkt die Festigkeit. Der Werkstoff versagt nach vorheriger Anrißbildung im WC.

3) Ausgeprägtes plastisches Verhalten:

Die Legierung läßt sich relativ gut plastisch deformieren. Wolframcarbidgehalt bewirkt dabei eine Dispersionshärtung des Cobalts. Mit steigendem Cobaltgehalt nimmt die Festigkeit ab.

Das Maximum der Festigkeiten liegt jeweils im Übergang von Bereich 1 zu 2 und wird auch wesentlich von den Gefügeparametern geprägt.

Kreimer [13] stellt fest, daß das Festigkeitsverhalten der Hartmetalle folgendermaßen erklärt werden kann:

Auf dem aufsteigenden Teil der Festigkeit-Cobaltgehalt-Kurve (siehe Abb. 2) ist die plastische Verformung des Binders, die den Spröbruch der WC-Körner begleitet, festigkeitsbestimmend. Die Griffith-Orowan-Beziehung beschreibt das Bruchverhalten. Auf dem absteigenden Teil gelten die Dispersionshärtungstheorien [118, 119]. Die plastische Verformung im Binder, die

vor dem Bruch der Carbidekörner stattfindet, ist festigkeitsbestimmend. Eine Zunahme des Cobaltgehaltes und der Carbidekorngröße auf dem linken Teil erhöht die Festigkeit. Auf dem rechten Ast führt dies zu einem Festigkeitsabfall. Exner und Gurland [12] erklären die Festigkeitszunahme mit der erhöhten Plastizität der Cobaltschichten mit zunehmender Dicke; die Festigkeitsabnahme wird - wie bei Kreimer - mit der Abnahme der freien Weglänge begründet. Trotz der herrschenden Meinungsverschiedenheiten kann man als gesichert annehmen, daß eine meßbare plastische Verformung im Hartmetall vor Eintreten des Bruchs stattfindet, welche auf die beiden Phasen verteilt ist und mit steigendem Bindergehalt, zunehmender Carbidekorngröße und Temperatur wächst [13, 35, 69-72, 90, 112].

#### 1. 5. 2 Rißbildung und Rißausbreitung

Sowohl Gurland [78], Nabarro und Luyckx [120] als auch Bock [90], Sundström [121] und Contre et al. [122] gehen davon aus, daß der Bruch in den Hartmetallen durch die plastische Verformung des Cobalts initiiert wird. Die plastische Verformung führt zu Versetzungs erzeugung und -bewegung im Co sowie zu Versetzungsaufstauungen an den Phasengrenzen. Dort auftretende Spannungskonzentrationen führen zur Anrißbildung in vorwiegend großen WC-Körnern. Da ferner Anpassungsverformungen an WC-WC-Korngrenzen nicht ohne weiteres möglich sind, treten dort außerdem bevorzugt Anrisse auf, die die Rißfortpflanzung erleichtern. Die Ergebnisse von Chermant et al. [71] bestätigen diese Befunde (vgl. Abb. 5).

Sowohl Gurland [78] als auch Chermant [71, 123] meinen, daß die Mikrorißbildung festigkeitsbestimmend ist. Auch Gille [124] erklärt die charakteristischen Maxima der Festigkeitskurven (Abb. 2) mit der Art und Häufigkeit lokal gebildeter Mikrorisse. Kreimer [13] dagegen gibt an, daß die Bruchfestigkeit durch die kritische Spannung für Rißausbreitung und nicht durch die Rißbildung bestimmt wird.

Parikh und Gurland [125] treffen eine differenziertere Aussage. Sie gehen davon aus, daß die Festigkeit bei hohen Carbidgehalten von der Rißausbreitung und bei mittleren Carbidgehalten von der Rißbildung bestimmt wird.

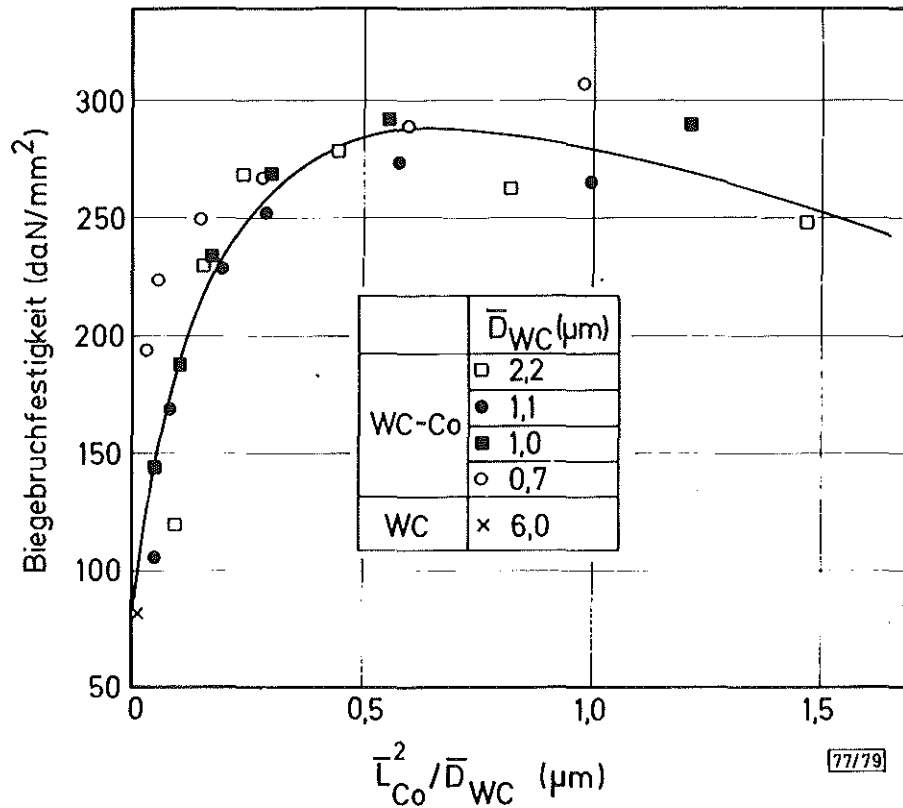


Abb. 5: Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit vom Gefügeparameter  $L_{Co}^2 / \bar{D}_{WC}$  [71]

$\bar{L}_{Co}$  = mittlere freie Weglänge des Binders  
 $\bar{D}_{WC}$  = mittlere Carbidkorngröße

Der Bruchmodus ist abhängig von der relativen Bruchfestigkeit der Carbidphase und der Carbid-Matrix-Grenzfläche, von der Struktur der Matrix (kfz, krz) und von der plastischen Anpassungsverformung, die durch die Carbidphase behindert wird.

### 1.5.3 Modellvorstellungen

Für die beobachteten Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften von der Gefügestruktur bzw. der Zusammensetzung wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt.

Das elastische Verhalten von WC-Co Legierungen wird durch die in [126-136] angege-

benen Modelle beschrieben. Die Ansätze von Oldroyd [134, 135], Hashin [128] und Stroppe [136], die eine zusammengesetzte Kugel annehmen, zeigen die bisher beste Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten für die elastischen Konstanten (siehe Abb. 6a und 6b). Bock [90] verwendet diese Ansätze auch für die Berechnung der Wärmeeigenstressungen im Hartmetall und findet trotz Vereinfachungen einen befriedigenden Zusammenhang zwischen den experimentellen und den theoretisch berechneten Werten, insbesondere für das Modell WC-Einschluß, Co-Matrix (siehe Abb. 7).

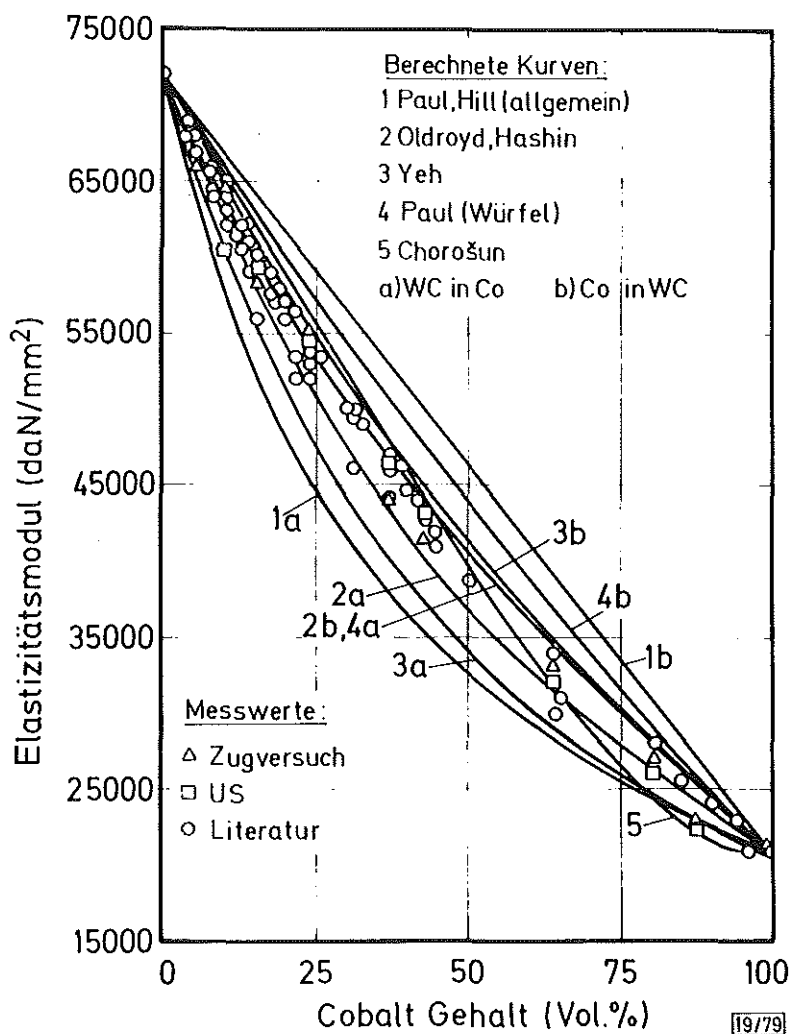


Abb. 6a: Abhängigkeit des Elastizitätsmodul von WC-Co Hartmetallen vom Bindergehalt (aus [90])

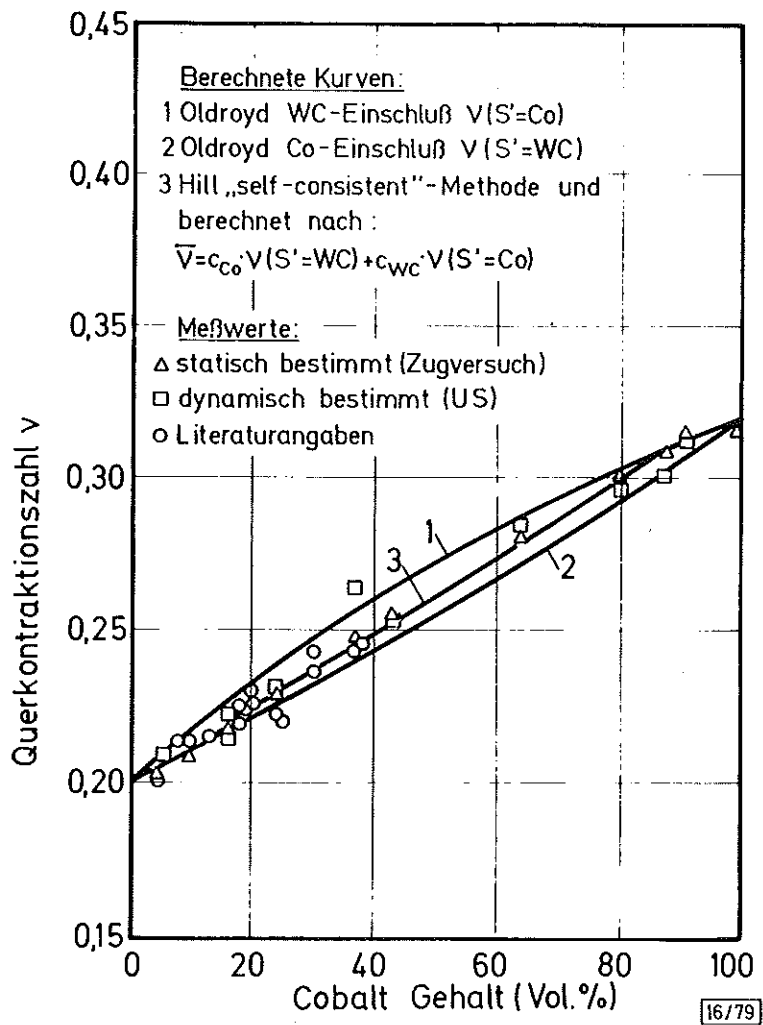


Abb. 6b: Abhängigkeit der Querkontraktionszahl der WC-Co Hartmetalle vom Bindergehalt (aus [90])

Auch für die Abschätzungen der elastischen Spannungen in den verschiedenen Phasen zeigt das Modell von Bock bei makroskopischen Zugbeanspruchungen gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Dabei konnte die Gültigkeit der "Mischungsregel":

$$\sigma_Z = (1 - C_E) \bar{\sigma}_M + C_E \cdot \bar{\sigma}_E$$

$\sigma_Z$  = äußere Zugspannung

$C_E$  = Vol. Konz. der Einschlußphase

$\bar{\sigma}_M$  = mittlere Zugspannung in der Matrix

$\bar{\sigma}_E$  = mittlere Zugspannung im Einschluß

nachgewiesen werden.



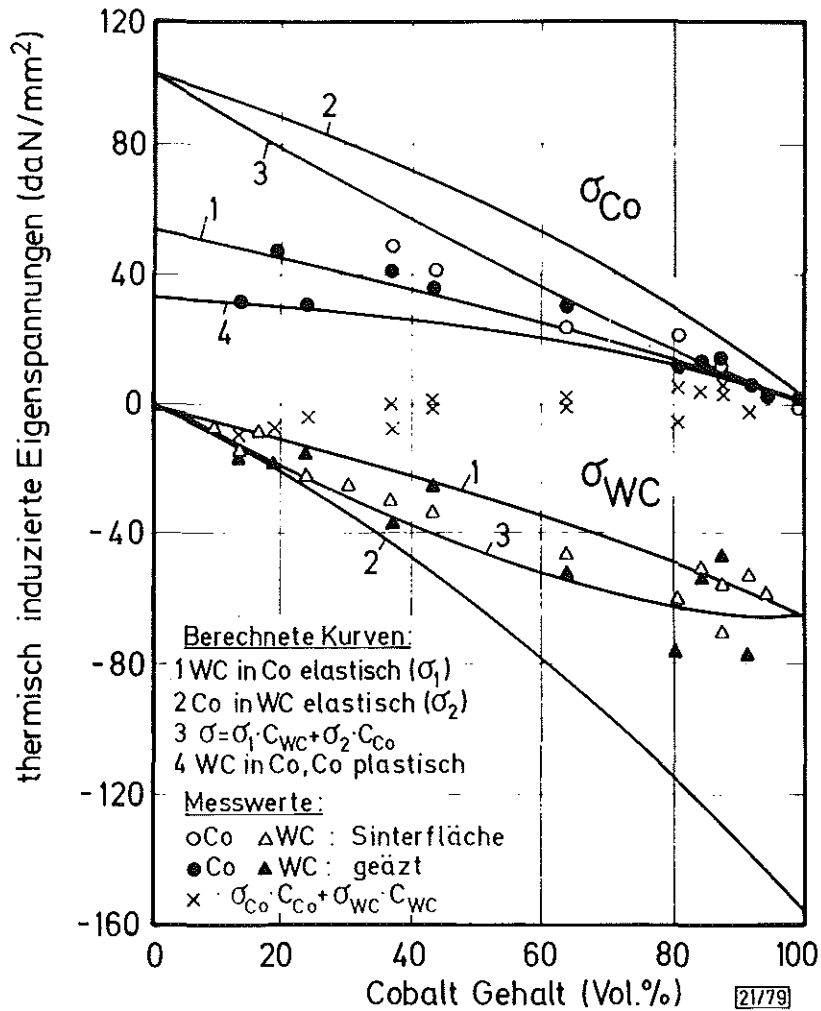


Abb. 7: Abhängigkeit der thermisch induzierten Eingangsspannungen in WC-Co Hartmetallen vom Cobaltgehalt [90]

Stabrey [137] geht davon aus, daß die Festigkeit der Legierung in erster Linie von der Festigkeit der Carbidphase bestimmt wird und entwickelt ein Bruchkriterium für die Druckfestigkeit von Hartmetallen mit 6 - 25 % Co. Die Beziehung für die Druckfestigkeit, die in guter Näherung mit gemessenen Werten steht, wird wie folgt angegeben:

$$\sigma_{dB} = \frac{(1-C)\sigma_{dBWC} + C \cdot \sigma_{dsco} - \frac{C}{e_1} (e_1 - 0,4) (\sigma_{dsco} + e_2)}{1 - C(e_1 - 0,4)}$$

mit  $\sigma_{dBWC}$  = Druckfestigkeit des WC's = 4760 [N/mm<sup>2</sup>]  
 $\sigma_{dsco}$  = Stauchgrenze des Co's = 540 [N/mm<sup>2</sup>]  
 C = Volumenkonzentration des Cobalts

$$e_1 = \frac{1,486}{6,866 - 2,407 C} + \frac{6,055}{21,938 - 12,855 C}$$
$$e_2 = \frac{18940 (1-C)}{28,1 + 6,28 (1-C)} \quad [\text{N/mm}^2]$$

Auch hier ist die Festigkeit vom Volumenanteil des Cobalts abhängig.

Johannesson [138] hat ein theoretisches Modell zur Berechnung der Bruchzähigkeit vorgestellt. Bei der Berechnung geht Johannesson [138] von der notwendigen Bedingung für instabile Rißausbreitung aus, bei der die Energiefreisetzungsrate  $G$  größer oder zumindest gleich der Arbeit zur Rißverlängerung  $R$  sein muß. Er nimmt an, daß die freiwerdende elastische Energie  $G$  im wesentlichen vom Carbidskelett stammt und daß  $R$  insbesondere durch die plastische Verformung in einer Zone vor der Rißspitze bestimmt wird.

Chatfield [139] modifiziert das Modell von [138] durch Berücksichtigung der Mikrostrukturparameter und stellt fest, daß die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Literaturwerten und berechneten Rißzähigkeitswerten existiert, wenn transkristalliner Bruch der Bindephase zugrundegelegt wird. Mit Hilfe dieses Modells können die Variationen der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Carbidkorngröße und des Bindergehalts vorausgesagt werden.

Murray [140] hat experimentell festgestellt, daß die Rißausbreitung in WC-Co tatsächlich in der Cobaltmatrix stattfindet. Er gibt die Bedingung für transkristallinen Bruch des Binders an, daß nämlich die sechsfache theoretische Scherfestigkeit des Binders die Spaltbruchfestigkeit des Carbids nicht übersteigen darf [140].

Lee und Gurland [26] haben mit Hilfe der "plastic limit analysis" und einem vereinfachtem Gefügemodell, das den Skelettbildungsgrad im Hartmetall berücksichtigt, einen Zusammenhang zwischen Härte und den Gefügeparametern der Hartmetalle nachgewiesen:

$$H_{HM} = H_{WC} \cdot V_{WC} \cdot k + H_B (1 - V_{WC} \cdot k)$$

Für die Korngrößenabhängigkeit der Härte sowohl der Carbid- als auch der Bindephase haben [26] nach Auswertung vorhandener Literatur [102] und eigener Ergebnisse eine Hall-Petch-Beziehung als gültig angenommen.

$$H_{WC} = \text{"Insitu" Carbidh\u00e4rte} = 1382 + 23,1 \bar{d}^{-1/2}$$
$$H_M = \text{"Insitu" Binderh\u00e4rte} = 304 + 12,7 l^{-1/2}$$

mit  $V_{WC}$  = Volumenanteil WC  
k = Skelettbildungsgrad  
d = Carbidkorngr\u00f6\u00dfe [mm]  
l = freie Wegl\u00e4nge des Binders [mm]

## 2. VERSUCHSWERKSTOFFE UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Da eine große Anzahl von gleichzeitig variierenden Herstellungsparametern einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Hartmetalle ausüben, wurden alle diejenigen Versuchsparameter, die nicht untersucht wurden, möglichst konstant gehalten. Es wurden Rohstoffe aus einer Charge und gleichen Mahl- und Sinterverfahren für die Herstellung der Hartmetalle unter industrieeüblichen Bedingungen gewählt. Der Bindergehalt aller untersuchten Hartmetalle wurde auf 20 Gew% festgelegt. Dieser hohe Bindergehalt erlaubt eine bessere Verfolgung und Bewertung des Einflusses der Bindereigenschaften auf die Hartmetalleigenschaften.

### 2.1 Hartmetallherstellung

#### 2.1.1 Zusammensetzung der Bindelegierungen

Es wurden 37 Binderlegierungsvarianten im System Fe-Co-Ni für die Hartmetallherstellung verwendet. Die reinen Fe-, Co- und Ni-gebundenen Hartmetalle, drei WC-Fe/Ni Hartmetalle, zwei WC-Fe/Co Hartmetalle und neunundzwanzig WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurden untersucht. Sowohl der Cobalt- als auch der Nickelgehalt der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurden bis zu 50 Gew % variiert, wobei allerdings der Schwerpunkt auf Legierungen mit niedrigen Cobalt- und Nickelanteilen gelegt wurde. Auch der Kohlenstoffgehalt einiger Legierungen wurde variiert, um den Einfluß dieses Parameters herauszustellen.

In einigen Fällen wurde außerdem der Einfluß einerseits von Cr und Mo Carbidzusätzen und andererseits von Wärmebehandlungen auf die Hartmetalleigenschaften ermittelt. Bei einer Bindelegierungszusammensetzung wurden Hartmetalle mit verschiedenen Binderanteilen bzw. Korngrößen hergestellt, um auch deren Einflüsse exemplarisch darstellen zu können.

Die Lage und Bezeichnung der verwendeten Bindelegierungen im System Fe/Co/Ni ist in Abb. 8 dargestellt. Der Cobaltgehalt kommt im ersten Buchstaben der Probenbezeichnung zum Ausdruck, der Cobaltgehalt steigt in der

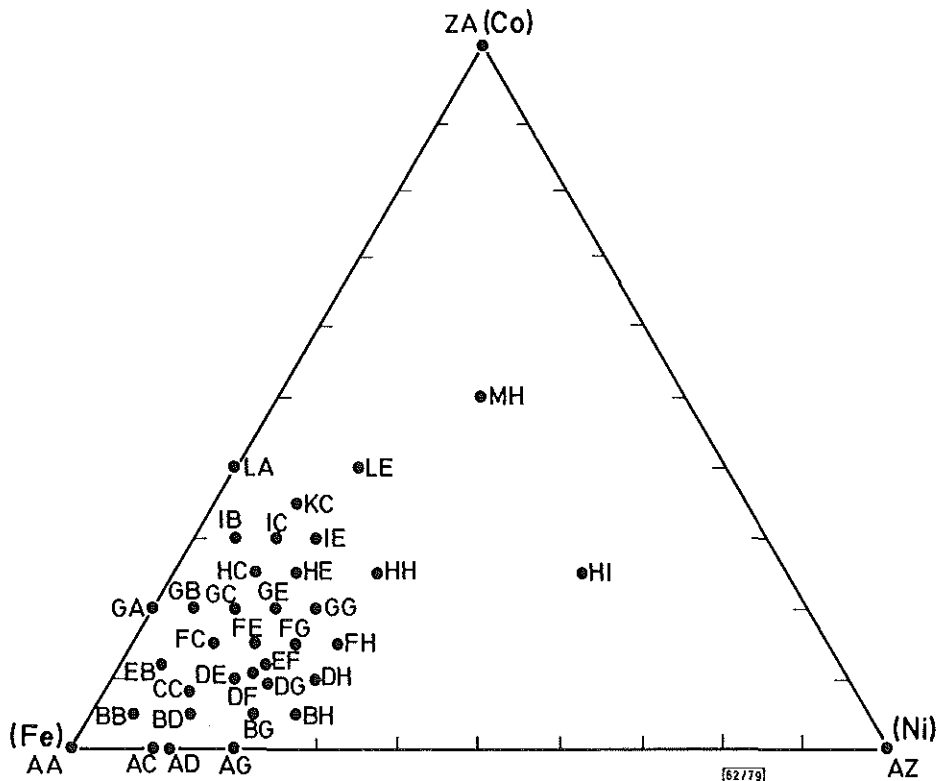


Abb. 8: Lage der verwendeten Binderzusammensetzungen und Bezeichnung der Hartmetalle

Reihenfolge A bis Z. Der zweite Buchstabe ist in ähnlicher Weise ein Maß für den Nickelgehalt. Der dritte Buchstabe F bzw. G gibt an, daß feinkörnigeres bzw. grobkörnigeres WC verwendet wurde, der Buchstabe Z in der dritten Stelle bedeutet, daß dieser Hartmetallansatz Zusatzcarbide enthält. Eine Zahl vor der Buchstabenreihenfolge gibt den Bindergehalt in Gew % an, falls dieser von den festgesetzten 20 Gew % abweicht. Die Zahl hinter der Buchstabensequenz gibt die Höhe der binderbezogenen Kohlenstoffzugabe zum Hartmetallansatz in Gew % an (s. Tab. 4).

Die genauen Zusammensetzungen der Hartmetalle sind in Tab. 1 dargestellt.

### 2. 1. 2 Ausgangspulver

Handelsübliche Wolframcarbid-, Cobalt-, Carbonyleisen- und Carbonylnickelpulver wurden für die Herstellung der Hartmetalle verwendet. Tab. 2 gibt die Fischer Sub-Sieve Sizer (F.S.S.) Teilchengröße und die chemische Analyse der Pulver wieder. Abb. 9a-d zeigt die Morphologie der verwendeten Pulver.

Tabelle 1a: Binderzusammensetzung der WC-20% Fe/Co/Ni Hartmetalle

Probenserie	AA	AC	AD	AG	AZ	BB	BD	BG	BH	CC	DE	DF	
Binderzu- sammenset- zung [Gew. %]	Fe	100	90	88	80	0	90	83	75	70	81,4	75	72,1
	Co	0	0	0	0	0	5	5	5	5	8,3	10	10,7
	Ni	0	10	12	20	100	5	12	20	25	10,3	15	17,2

Probenserie	DG	DH	EB	EF	FC	FE	FG	FH	GA	GB	GC	GE	
Binderzu- sammenset- zung [Gew. %]	Fe	71,0	65	83	70	75	70	65	60	80	75	70	65
	Co	9,5	10	12	12	15	15	15	15	20	20	20	20
	Ni	19,5	25	5	18	10	15	20	25	0	5	10	15

Probenserie	GG	HC	HE	HH	HI	IB	IC	IE	KC	LA	LE	MH	ZA	
Binderzu- sammenset- zung [Gew. %]	Fe	60	65	60	50	25	65	60	55	55	60	45	25	0
	Co	20	25	25	25	25	30	30	30	35	40	40	50	100
	Ni	20	10	15	25	50	5	10	15	10	0	15	25	0

Tabelle 1b: Zusammensetzung der Bindelegierungen der WC-20 % Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Zusatzkarbiden

Probenserie	DFZ	DFZZ	CCZZ	DGZ	AZZ
Fe	72,1	72,1	81,4	71	0
Co	10,7	10,7	8,3	9,3	0
Ni	17,2	17,2	10,3	19,5	100
Mo <sub>2</sub> C	0	4,8	1,0	5,0	0
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,0	2,0	2,0	0	5

Tabelle 1c: Binderzusammensetzung der Hartmetalle mit unterschiedlichen Carbidkorngrößen, bzw. Bindergehalten

Probenserien	GEF	GEG	4GE	6GE	10GE	15GE	30GE
Binderzusammensetzung [Gew. %]	65 Fe - 20 Co - 15 Ni						

Tabelle 2: F.S.S. Korngröße und chem. Zusammensetzung [Gew. %] der verwendeten Pulver

Pulver	F.S.S. Korngröße [ μm]	C ges. [%]	O <sub>2</sub> [%]	Fe [%]	Ni [%]	Co [%]	S [%]	P [%]
WC	2,5	6,15	0,06	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	-
Fe	6,1	0,031	0,17	Rest	<0,1	<0,1	<0,01	<0,01
Ni	5,2	0,09	0,03	<0,1	Rest	0,36	<0,01	<0,01
Co	1,5	0,026	0,67	<0,1	<0,1	Rest	<0,01	<0,01

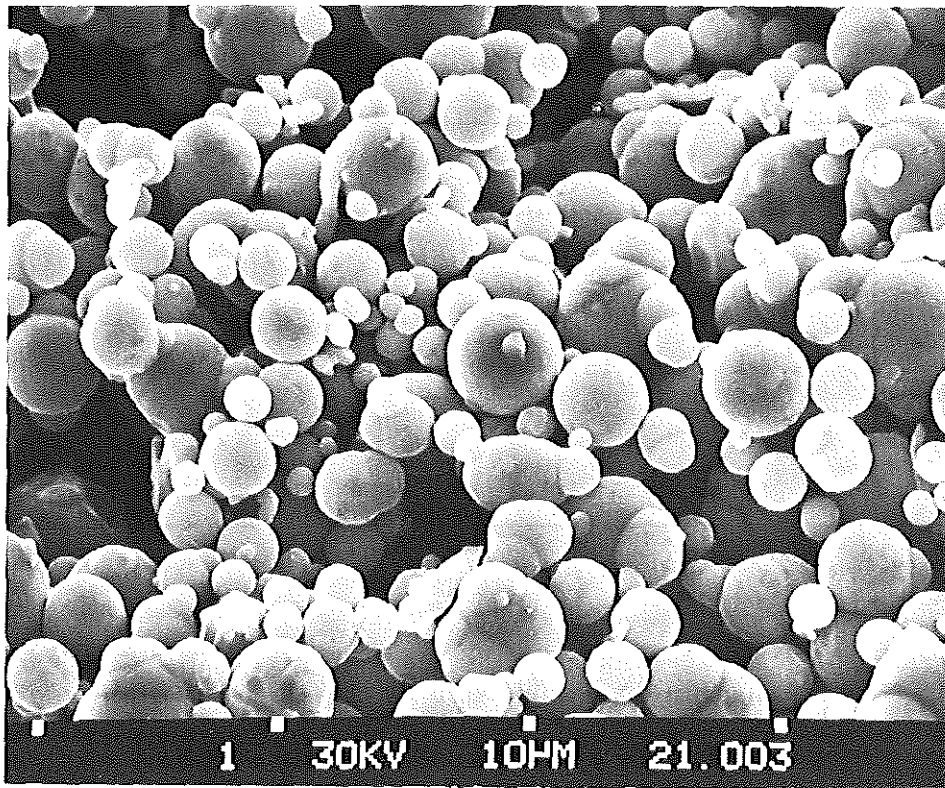


Abb. 9a: Verwendetes Carbonyleisenpulver

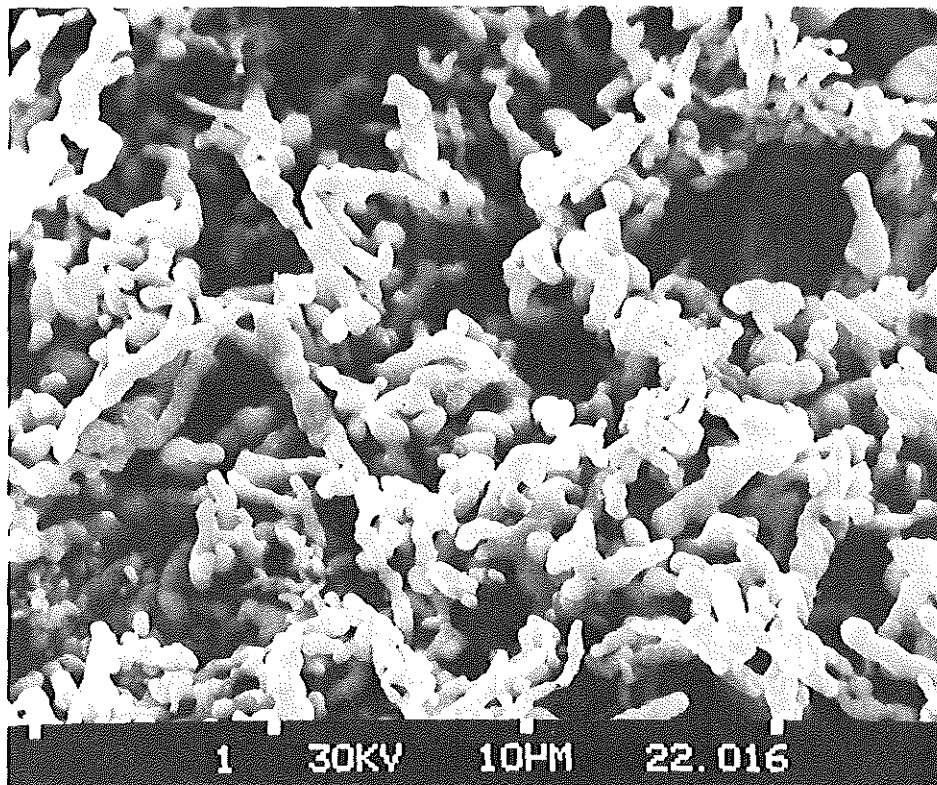


Abb. 9b: Verwendetes Cobaltpulver



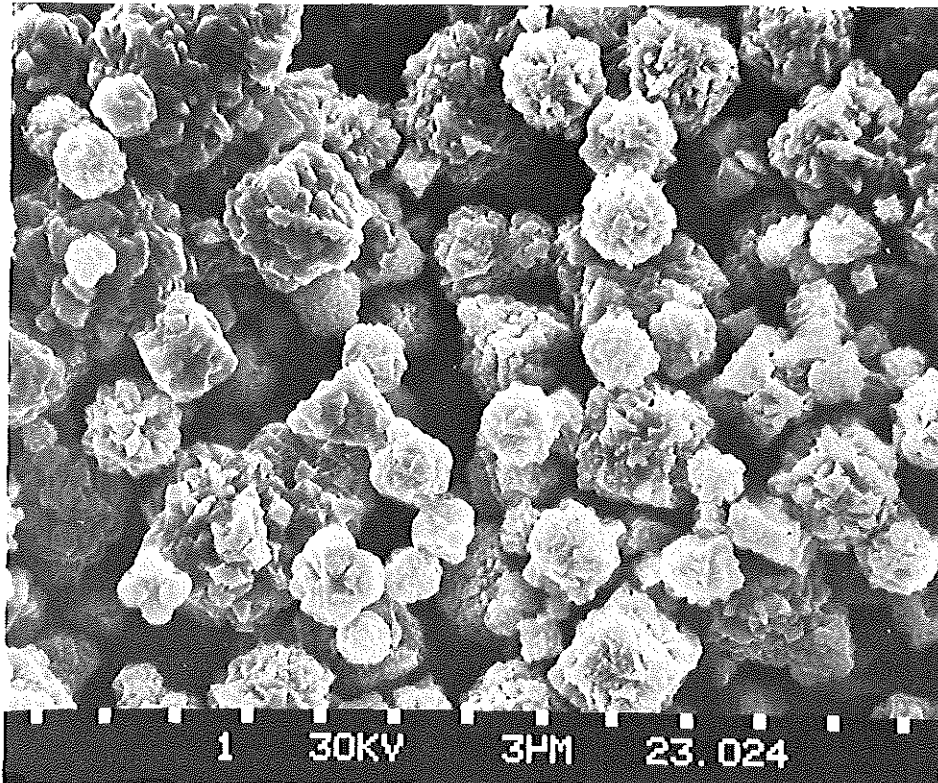


Abb. 9c: Verwendetes Carbonylnickelpulver

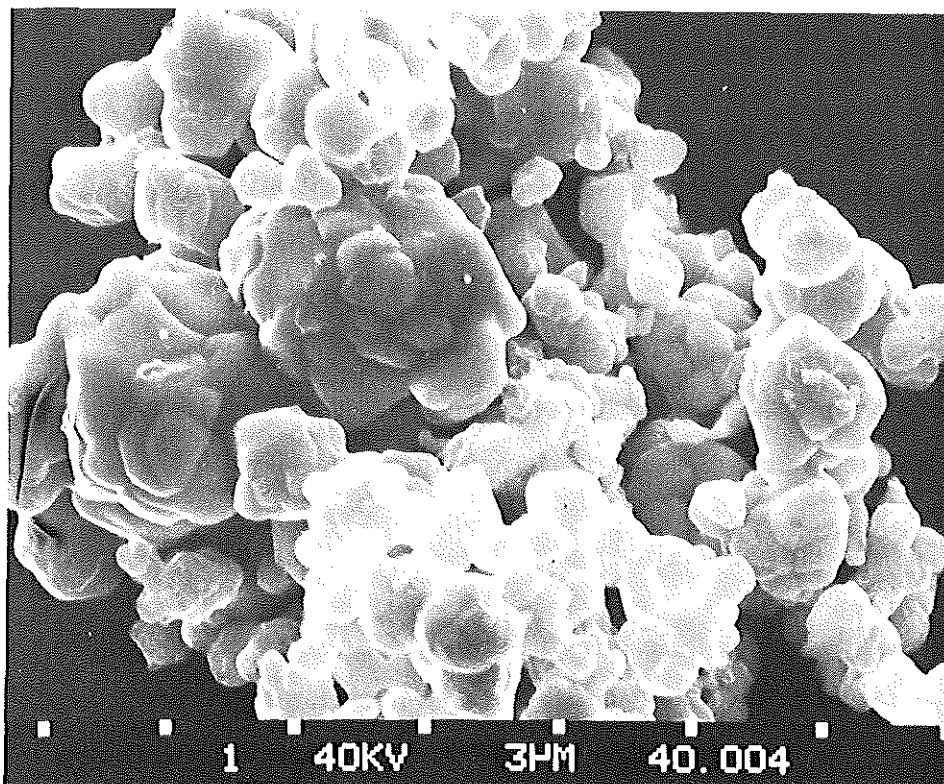


Abb. 9d: Verwendetes Wolframcarbidpulver

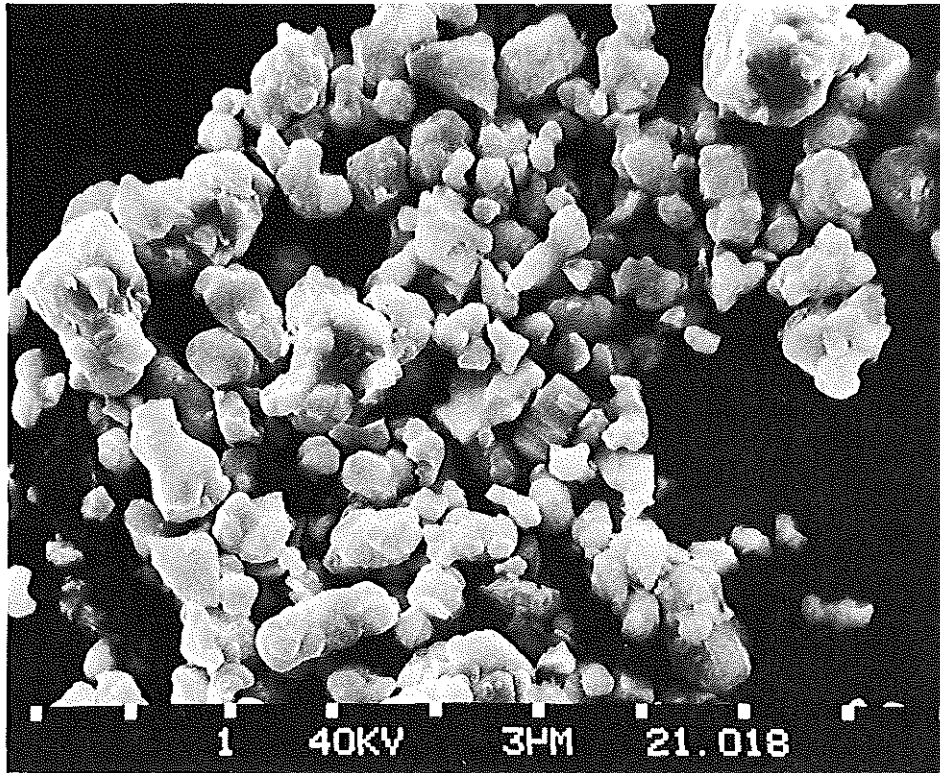


Abb. 10: REM-Aufnahme eines WC-Fe/Co/Ni Hartmetallpulvergemisches nach dem Mahlen

### 2.1.3 Pulvermischungen

Das Wolframcarbidpulver wurde mit 20 Gew % Binder zu 500 g Ansätzen in Rollmühlen gemahlen. Der Kohlenstoffgehalt der Pulvermischungen wurde durch Zugabe von Spektralkohle variiert. Paraffin wurde als Preßhilfe verwendet. Das Gewichtsverhältnis der Hartmetallkugeln zum Pulver betrug 4 : 1. Nach 48stündigem Mahlen wurde der Pulverschlamm im Vakuum getrocknet und anschließend gesiebt. Abb. 10 zeigt eine REM-Aufnahme eines Hartmetallpulvergemisches nach dem Mahlen.

### 2.1.4 Formgebung und Sinterung

Das Hartmetallpulver wurde durch doppelseitiges Pressen zu Blöcken mit den Abmessungen 80 x 60 x 8 (mm<sup>3</sup>) verarbeitet. Die Vorsinterung erfolgte für 30 min bei ca. 750 °C. Die Blöcke wurden zu Stäben mit den benötigten Abmessungen für die Biegebruchfestigkeits- und für die Verschleißuntersuchungen geschnitten und in einem Kohlerohrfen unter Ammoniak-Spaltgas bei

1400 °C für 1 h fertiggesintert. Die Abkühlung erfolgte im Ofen. Der Kohlenstoffgehalt der Hartmetallegerungen reagiert sehr empfindlich auf die Verfahrensweise beim Sintern. Abweichungen bezüglich der Sinteratmosphäre, der Kohlenstoffaktivität, der Länge der Heizzone des Ofens und der Abkühlbedingungen müssen unter anderem zur Herstellung einwandfreier Hartmetalle genau eingehalten werden.

## 2.2 Chemische Zusammensetzung [141]

### 2.2.1 Bindemetallanalyse

Die Bestimmung der Bindemetallgehalte und der Zusammensetzung der Pulvermischungen erfolgte in HF - HNO<sub>3</sub>-saurer Lösung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie. Pulvereinwaagen von 20 - 50 mg wurden verwendet.

### 2.2.2 Kohlenstoffgehalt

Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte durch Verbrennen von Pulvereinwaagen von ca. 100 mg mit 1 g CuO als Zuschlag, im Sauerstoffstrom bei 1300 - 1350 °C und coulometrischer Bestimmung des dabei gebildeten CO<sub>2</sub> mit Hilfe des Titrierautomaten CTA 5C (Fa. Schoeps).

### 2.2.3 Sonstiges

Stickstoff- und Sauerstoffgehalt wurden mit 20 - 70 mg Einwaagen nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahrens bestimmt.

## 2.3 Eigenschaftsbestimmungen

### 2.3.1 Dichte

Die Dichtebestimmung der Hartmetallproben wurde nach der ASTM Norm 13 311-58 (1965) durchgeführt. Das Volumen der Probe wurde mit der Auftriebsmethode bestimmt. Für die Dichtemessungen wurden die Proben allseitig geschliffen, um die Sinterhaut zu entfernen.

## 2.3.2 Mechanische Eigenschaften

### 2.3.2.1 Biegebruchfestigkeit

Die Biegebruchfestigkeit der Hartmetallproben wurde nach ISO Norm 3327 - 1975 (E) bestimmt. Die Probenabmessung betrug  $20,0 \times 6,5 \times 5,25 \text{ mm}^3$ . Um den Einfluß der Probenoberflächenbeschaffenheit bei allen Probenserien konstant zu halten, wurden nur geläppte Proben, deren Kanten leicht gebrochen waren, geprüft. Die geläppte Probenoberfläche besitzt eine Rauhtiefe  $R_t$  von  $2,9 \mu\text{m}$ . Je Probenserie wurden mindestens vier Proben geprüft. Die Belastungsgeschwindigkeit lag mit  $500 \text{ N/sec}$  unter der nach der ISO Norm zulässigen, deren Höchstwert  $800 \text{ N/sec}$  beträgt. Die Festigkeit wurde unter der Annahme ideal elastischen Verhaltens der Proben berechnet:

$$\sigma_{bB} = \frac{3 PL}{2 b W^2} \text{ [daN/mm}^2\text{]}$$

P = Bruchlast [daN]

b = Probenbreite [mm]

L = Auflagelänge [mm]

W = Probenhöhe [mm]

### 2.3.2.2 Verschleißfestigkeit

Der abrasive Verschleißwiderstand wurde mit einem Schleifrad-Test [142, 143] ähnlich dem "Cemented Carbide Producers Association"-Test P-112 durchgeführt. Die Prüfeinrichtung ist schematisch in Abb. 11 dargestellt. Die in einem Wasser-Korund-Gemisch rotierende Stahlscheibe drückt mit einer konstanten Kraft gegen die Hartmetallprobe. Der Wasser-Korund-Film zwischen Scheibe und Probe sorgt für den Abrieb. Der Massenverlust der Probe für einen konstanten Schleifweg wird gemessen. Mit Hilfe der Dichte wird der Massenverlust in einen Volumenverlust umgerechnet. Als Verschleißwiderstand wird der Verschleißweg pro Volumeneinheit Abrieb ( $\text{m/cm}^3$ ) definiert. Die Bedingungen für die Verschleißprüfung sind wie folgt:

Probenabmessungen:  $20 \times 10 \times \sim 6,5 \text{ mm}^3$

Schleifrad:      Werkstoff:      Stahl C 22

Abmessungen:       $\phi 168 - 166 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$

Umlaufgeschwindigkeit:  $108 \text{ min}^{-1} = 57 \text{ m/min}$

Mineral:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund)  
Körnung: 0,2 - 0,5 mm  
Mischungsverhältnis:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$   
Schleifweg: 682,5 m  
Schleifkornwechsel: alle 2730 m  
Anpreßkraft: 100 N

Unter diesen Bedingungen ist eine Streuung der Meßwerte um  $\pm 5\%$  zu erwarten [143].

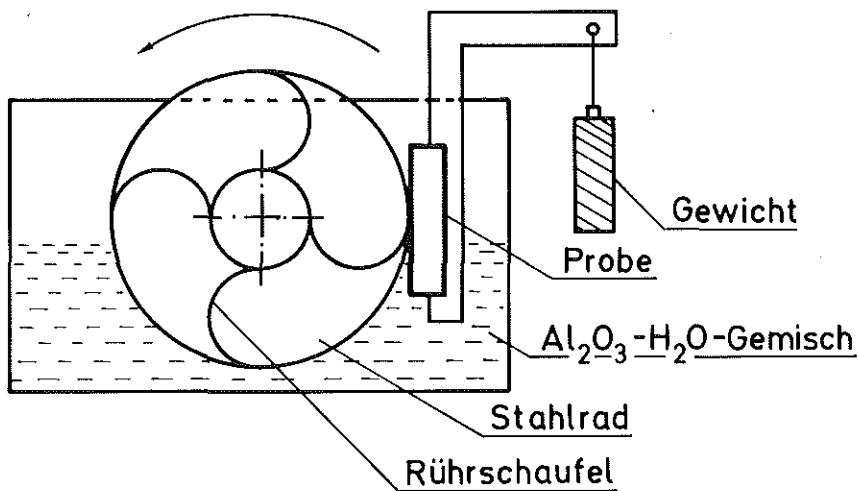


Abb. 11: Schematische Darstellung der Prüfeinrichtung für die Verschleißmessungen [143]

### 2.3.2.3 Raumtemperaturhärte

Die Vickershärte HV 10 der Hartmetalle wurde mit einem Kleinlasthärteprüfgerät der Fa. Wolpert, Ludwigshafen, bestimmt. Die Prüflast beträgt 98,1 N, die Belastungszeit 15 sec. Die angegebenen Härten sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen.

### 2.3.2.4 Warmhärte

Die Warmhärte HV 2 bis Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  wurde mit einer Prüfapparatur der Fa. NRC Europe bestimmt. Die Prüfspitze bestand aus Borcarbid. Die Belastungsdauer betrug 3 sec., wobei die Last in 5 sec. aufgebracht wurde. Alle Versuche wurden in Hochvakuum durchgeführt. Die Här-

teeindrücke wurden bei Raumtemperatur mit einer 200fachen Vergrößerung optisch ausgemessen. Die angegebenen Warmhärten sind die Mittelwerte aus mindestens fünf Einzelmessungen.

### 2.3.2.5 Rißzähigkeit

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor, die sog. Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  der Hartmetalle wurde an elektroerosiv gekerbten Drei-Punkt-Biegeproben ermittelt. Die Probenabmessungen betragen  $35 \times 7,5 \times 3,75 \text{ mm}^3$ , die Auflagelänge 30mm. Die Haarrisse wurden mit einer  $20 \mu\text{m}$  dicken Cu-Folie elektroerosiv erzeugt. Die Kerbeinbringung wurde zum größten Teil an der Universität Caen/Frankreich durchgeführt. Der Kerbgrundradius der Risse lag unter  $25 \mu\text{m}$ , das  $a/w$  Verhältnis der Proben bei ungefähr 0,2.

Nach [77, 144] soll diese Art der Rißeinbringung zu gültigen  $K_{Ic}$  Werten beim Hartmetall führen. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor wurde nach folgenden Gleichungen berechnet [145]:

$$K_{Ic} = \frac{3 \text{ PLY}}{2 b W^2} \cdot \sqrt{l_R} \text{ [MN/m}^{3/2}\text{]}$$

Für  $L/W = 4$  ist nach [145]

$$Y = 1,93 - 3,07 \left(\frac{l_R}{W}\right) + 14,53 \left(\frac{l_R}{W}\right)^2 - 25,11 \left(\frac{l_R}{W}\right)^3 + 25,80 \left(\frac{l_R}{W}\right)^4$$

P = Kraft beim Bruch

L = Auflagelänge

b = Probenbreite

W = Probenhöhe

$l_R$  = Rißlänge

Y = Formfaktor

### 2.3.3 Magnetische Eigenschaften

#### 2.3.3.1 Koerzitivfeldstärke

Die Koerzitivfeldstärke der Hartmetallproben wurde mit einem Koerzimeter der Fa. Förster, Reutlingen, bestimmt. Das Gegenfeld, das in der Meß-

spule aufgebracht werden muß, um das Magnetfeld der magnetisierten Probe zu kompensieren, wird als Koerzitivfeldstärke bezeichnet.

### 2.3.3.2 Magnetische Sättigung

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. Sermag, Frankreich, durchgeführt. Das magnetische Feld im Luftspalt (60 mm  $\phi$  x 25 mm Länge) beträgt 84,40 kA/m. Die ruckartige Bewegung der Probe aus dem Luftspalt und dem dazwischenliegenden Magnetfeld ruft einen Stromstoß hervor, der ein Maß für die Menge an ferromagnetischer Phase in der Probe ist. Die magnetische Sättigung wird berechnet unter Berücksichtigung des Probengewichtes, der gemessenen Ladungsmenge und des gesamten inneren Widerstandes des Schaltkreises.

## 2.4 Gefügeuntersuchungen

### 2.4.1 Lichtmikroskopie

Alle Hartmetallproben serien wurden lichtoptisch auf das Vorhandensein von komplexen Carbiden ( $\eta$ -Phase), freiem Kohlenstoff und Porosität untersucht. Nach Entfernen der Sinterhaut wurden die Proben mit Diamantscheiben geschliffen und mit Diamantpasten abnehmender Körnung poliert. Die Ätzung erfolgte mit einer Murakami-Lösung. Die lichtoptischen Untersuchungen waren nur von qualitativer Natur, da die Größe der Gefügebestandteile im Bereich der maximalen Auflösung der Lichtmikroskopie lagen.

### 2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

#### 2.4.2.1 Schlifflflächen

Um eine quantitative Gefügeauswertung durchführen zu können, wurde das Rasterelektronenmikroskop Cambridge Stereocan S 180 <sup>1)</sup> eingesetzt. Die Gefügaufnahmen der polierten Schlifflflächen wurden bei 5000facher Vergrößerung angefertigt. Das Rasterelektronenmikroskop erlaubt auch den Nachweis von komplexen Carbiden bzw. Abschätzungen des Porositätsgrades.

---

1) Institut für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe

#### 2.4.2.2 Quantitative Gefügeauswertung

Die Methode der linearen Gefügeanalyse [77, 146] wurde für die quantitative Auswertung angewandt. Mindestens sechs bis acht repräsentative REM Bilder bei 5000facher Vergrößerung wurden angefertigt und mit Hilfe eines halbautomatischen Gerätes MOP - AMO3 der Fa. Kontron ausgewertet. Über 500 WC Körner je Legierungsvariante wurden ausgezählt. Die Klassifizierung der Wolframcarbidverteilung erfolgte logarithmisch, die Ermittlung der Gefügekennwerte nach den bekannten stereometrischen Gleichungen [146]:

$$V_B = \frac{L_B}{L_B + L_{WC}} [\%]$$

$$\bar{l}_B = \frac{L_B}{N_B} [\mu\text{m}]$$

$$k = \frac{N_{WC} - N_B}{N_{WC}}$$

$$\bar{d}_{WC} = \frac{L_{WC}}{N_{WC}} [\mu\text{m}]$$

Wobei  $V_B$  = Volumenanteil des Binders  
 $\bar{l}_B$  = mittlere freie Weglänge des Binders  
 $\bar{d}_{WC}$  = arithmetische mittlere WC Sehnenlänge  
 $k$  = Skelettbildungsgrad ("Contiguity")  
 $N_{WC}$  = Anzahl aller geschnittenen WC-Körner  
 $N_B$  = Anzahl aller geschnittenen Binderbereiche

#### 2.4.2.3 Bruchflächen

Die Bruchflächen der Hartmetallprobenserien wurden auch mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes untersucht. Es konnte weitgehend auf eine Untersuchung der Proben mit Hilfe der sehr aufwendigen Replikverfahren verzichtet werden.



### 2.4.3 Durchstrahlungselektronenmikroskopie

Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Bindephase im Hartmetall näher charakterisieren zu können. Aus massiven Hartmetallproben wurden Hartmetallplättchen von ca. 200  $\mu\text{m}$  Dicke mit einer niedertourigen Säge herausgeschnitten. Mit Hilfe eines Ultraschallbohrers wurden 3 mm  $\phi$  Proben herausgetrennt. Diese Plättchen wurden auf Diamantschleifscheiben sorgfältig auf eine Dicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  geschliffen. Die Proben wurden entweder elektrolytisch nach dem Jet-Verfahren oder mit einem Ionendünngerät weiter auf Elektronentransparenz gedünnt. Das Ionendünnen - obwohl zeitaufwendig - führte zu einer optimalen Probenvorbereitung. Die TEM Untersuchungen wurden sowohl mit einem Siemens Elmiskope<sup>1)</sup> als auch mit einem Philips EM 301<sup>2)</sup>, durchgeführt.

### 2.4.4 Röntgenographische Untersuchungen

Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Bindephase der Hartmetalle wurde mit einem Seiffert Diffractometer (PAD 2) mit Nickel-gefilterter  $\text{Cu K}\alpha_1$  Strahlung durchgeführt. Es wurden Proben mit einer mechanisch polierten Oberfläche verwendet. Es ist bekannt, daß die mechanische Bearbeitung der Hartmetalloberfläche zu Veränderungen im Eigenspannungszustand führen kann. Weiterhin kann die mechanische Bearbeitung zu einer spannungsinduzierten Umwandlung des kubischflächenzentrierten Phasenanteils der Fe/Co/Ni-Binder im Martensit führen. Es wäre theoretisch möglich, die Probenoberfläche durch elektrolytisches Polieren schonend zu präparieren. Dieses Verfahren ist allerdings nicht ohne weiteres für Werkstoffe mit zwei grundsätzlich verschiedenen Phasen anwendbar, da der Abtrag der beiden Phasen nicht gleichmäßig stattfindet. Vorversuche haben gezeigt, daß der bevorzugte elektrolytische Abtrag der WC-Phase in einem WC-Fe/Co/Ni Hartmetall mit einem metastabilen kfz Binder zu einer Umwandlung eines Teils des Binders führte. Da die Zusammensetzung des Binders in einem weiten Bereich variiert wurde, wäre es notwendig gewesen, die Zusammensetzung des Elektrolyts und die Polierbedingungen an die jeweiligen Binderzusammensetzungen anzupassen.

---

1) Institut für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe

2) Institut Jozef Stefan, Ljubljana

Um diesen hohen Aufwand zu vermindern, wurde es für vertretbar angesehen, die Probenoberflächen aller Probenserien mechanisch unter ähnlichen Polierbedingungen zu präparieren. Der Vergleich der Mengenanteile der kfz und der krz Bindephasen sind nur qualitativer Natur. Das Verhältnis der Interferenzlinienflächen der krz und der kfz Bindephase wurde als Maß für die Abschätzung der Mengenanteile an krz und kfz Phase herangezogen.

### 3. ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den WC - Hartmetallen mit 20 Gew % Fe/Co/Ni Bindelegierungen werden zunächst vorgestellt. Die einzelnen Eigenschaften und deren Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung werden systematisch untersucht und erörtert. In dem darauf folgenden Teil werden der Einfluß der verschiedenen Parameter wie Bindergehalt, Carbidkorngröße, Carbidezusätze und Wärmebehandlung auf die Eigenschaften dargestellt.

#### 3.1 Chemische Zusammensetzung

##### 3.1.1 Zusammensetzung der Pulveransätze

Der gemessene Bindemetallgehalt und die Zusammensetzung der gemahlene Pulveransätze ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Abweichungen von der Soll-Zusammensetzung bzw. vom Bindergehalt sind minimal. Der arithmetische Mittelwert der gemessenen Bindergehalte aller Ansätze beträgt 19,75 Gew%. Auf den ersten Blick scheint es, daß der Ist-Bindergehalt um ca. 1,3 Prozent kleiner als der Soll-Gehalt ist. Dieser scheinbare Verlust an Bindelegierung ist zum Teil auf den Preßzusatz, der in dieser Höhe im Pulveransatz vorhanden war und der bei der Einwaage der Pulverproben für die chemische Analyse nicht berücksichtigt wurde, zurückzuführen. Durch die Tatsache, daß trotz der Verwendung sehr kleiner Probenmengen für die Analyse die Übereinstimmung zwischen Soll- und Ist-Zusammensetzung der Hartmetalle sehr gut ist, kann man annehmen, daß die Komponenten im Pulveransatz homogen vermischt waren.

Der Sauerstoffgehalt der Hartmetallansätze nach dem Mahlen betrug ca. 0,35 Gew %.

Tab. 3a: Zusammensetzung der Bindelegierungen der Hartmetalle mit 20 Gew. % Binder

Proben- serie	Binderzusammensetzung [Gew. %]						Binderge- halt [Gew. %]	
	Fe		Co		Ni		Soll	Ist
	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist		
AA 1,4	100	100	0	+) )	0	+) )	20	19,7
AC 1,2	90	89,7	0	+) )	10	10,3	20	19,4
AD 0,8	88	87,9	0	+) )	12	12,0	20	19,8
AG 1,0	80	79,9	0	+) )	20	20,1	20	19,7
AZ 0,4	0	+) )	0	+) )	100	100	20	19,75
BB 1,4	90	89,9	5	5,0	5	5,0	20	19,9
BD 1,0	83	83,0	5	5,0	12	12,0	20	20,0
BG 0,8	75	74,4	5	5,1	20	20,3	20	19,5
BH 0,8	70	69,7	5	5,1	25	25	20	19,8
CC 0,8	81,4	81,7	8,3	8,0	10,3	10,3	20	19,9
DE 0,8	75	74,6	10	10,1	15	15,1	20	19,9
DF 0,8	72,1	71,6	10,7	10,9	17,2	17,5	20	19,7
DG 0,8	71,0	71,7	9,5	9,1	19,5	19,2	20	19,8
DH 0,6	65	65,3	10	9,7	25	25,0	20	19,6
EB 1,0	83	82,7	12	12,2	5	5,1	20	19,7
EF 0,8	70	70,2	12	11,4	18	18,4	20	19,3
FC 0,8	75	75,0	15	15,2	10	10,1	20	19,8
FE 0,8	70	70,4	15	14,8	15	14,8	20	19,6
FG 0,6	65	62,0	15	18,9	20	19,1	20	20,9
FH 0,6	60	60,2	15	15	25	24,9	20	19,7
GA 1,4	80	80,2	20	19,6	0	+) )	20	19,4
GB 0,8	75	+) )	20	+) )	5	+) )	20	+) )
GC 0,6	70	70,1	20	19,1	10	10,1	20	19,9
GE 0,8	65	65,5	20	19,5	15	14,7	20	19,7
GG 0,8	60	60,9	20	19,4	20	19,9	20	20,1
HC 0,8	65	65,2	25	24,7	10	9,7	20	20,0
HE 0,8	60	60,1	25	24,5	15	15,4	20	19,8
HH 0,6	50	49,7	25	24,9	25	25,4	20	19,7
HI 0,3	25	24,9	25	25,1	50	50,0	20	19,9
IB 0,6	65	64,4	30	29,9	5	5,3	20	19,9
IC 0,8	60	61,4	30	28,5	10	10,1	20	20,2
IE 0,8	55	56,2	30	28,9	15	14,9	20	20,1
KC 0,8	55	55,5	35	34,2	10	10,0	20	20,0
LA 0,8	60	60,3	40	39,7	0	+) )	20	19,0
LE 0,8	45	45,0	40	39,6	15	15,6	20	19,5
MH 0,6	25	25,3	50	49,2	25	25,3	20	19,8
ZA 0,4	0	+) )	100	100	0	+) )	20	19,7

+) : nicht bestimmt

Tabelle 3b: Bindelegierungszusammensetzung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Zusatzcarbiden

Proben- serie	Binderzusammensetzung [Gew. %]						Carbidzusätze (Binderbe- zogen)		Metallischer Binderge- halt [Gew. %]	
	Fe		Co		Ni					
	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Mo <sub>2</sub> C	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Soll	Ist
DFZZ 0,8	72,1	72,1	10,7	10,9	17,2	16,9	4,8	2,0	18,6	18,3
DFZ 0,8	72,1	71,6	10,7	11,3	17,2	17,0	0	2,0	19,6	19,4
CCZZ 0,8	81,4	81,0	8,3	8,5	10,3	10,6	1,0	2,0	19,4	18,9
DGZ 0,8	71,0	71,8	9,5	9,3	19,5	18,9	5,0	0	19,0	18,8
AZZ 0,4	0	+) )	0	+) )	100	100	0	5,0	19,0	-18,3

Tabelle 3c: Bindelegierungszusammensetzung der Hartmetalle mit verschiedenen Carbiddkorn-  
größen bzw. Bindergehalten

Proben- serie	Binderzusammensetzung [Gew. %]						Bindergehalt [Gew. %]	
	Fe		Co		Ni			
	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
GEF 0,8	65	64,6	20	20,2	15	15,2	20	19,8
GEG 0,8	65	65,4	20	18,9	15	15,4	20	18,8
4 GE 0,8	65	+) )	20	+) )	15	+) )	4	+) )
6 GE 0,8	65	+) )	20	+) )	15	+) )	6	+) )
10 GE 0,8	65	64,4	20	19,8	15	15,4	10	10,1
15 GE 0,8	65	64,4	20	19,8	15	15,4	15	14,9
30 GE 0,8	65	65,3	20	19,6	15	15,2	30	29,0

### 3. 1. 2 Gesinterte Hartmetalle

#### 3. 1. 2. 1 Kohlenstoffgehalt

Der Kohlenstoffgehalt der fertiggesinterten Hartmetalle ist aus Tab. 4 bzw. Abb. 12 zu ersehen. Der theoretische Kohlenstoffgehalt der Pulvermischungen, der durch Zusätze von Graphit variiert wurde, kann auch aus Tab. 4 entnommen werden. Bei mittleren Kohlenstoffgehalten besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Soll- und Ist-Kohlenstoffgehalten. Bei einer gegebenen Zusammensetzung sind Proben mit niedrigen C-Gehalten eher aufgekohlt und Proben mit hohen C-Gehalten eher entkohlt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Freytag [147]. Danach ist der Kohlenstoffgehalt der Hartmetalle abhängig vom dynamischen Gleichgewicht der mittleren Kohlenstoffaktivität im Hartmetall und in der Sinteratmosphäre. Für die vorliegenden Untersuchungen bedeutet dies, daß die gewünschte Kohlenstoffvariation der Hartmetallserien noch enger gestuft ist als theoretisch angenommen. Es ist jedoch möglich, durch Zusätze von Graphit und einer geeigneten Prozeßführung während des Sinterns den gewünschten Kohlenstoffgehalt im Hartmetall einzustellen.

#### 3. 1. 2. 2 Sonstige Elemente

Der Stickstoffgehalt einiger ausgewählter Probenserien wurde ermittelt, da die Hartmetalle in einer Ammoniakspaltgasatmosphäre gesintert wurden. Er variiert zwischen ca. 150 und 500 ppm. Der mittlere Stickstoffgehalt beträgt etwa 300 ppm. Die Meßwerte sind in Tabelle 5 dargestellt.

Eine Augerelektronenspektroskopische Untersuchung hat gezeigt, daß keine nennenswerten Unterschiede in der Stickstoffkonzentration zwischen Probenoberfläche und Probeninnerem vorhanden sind. Weiter konnte die Bildung von Nitriden nicht nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß der Stickstoff im Binder interstitiell gelöst und gleichmäßig über den gesamten Probenquerschnitt verteilt ist.

Der Wasserstoffgehalt der gesinterten Proben lag unter 10 ppm. Der Sauerstoffgehalt betrug ca. 100 ppm. Es ist anzunehmen, daß der Sauerstoff als

Tabelle 4a: Kohlenstoffgehalt der untersuchten Hartmetalle mit 20 Gew. % Binder

Probenserie		AA 0,8	AA 1,4	AC 1,2	AD 0,15	AD 0,8	AD 1,4	AG 1,0	AZ 0,4	BB 1,4
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,06	5,18	5,14	4,93	5,06	5,18	5,10	4,98	5,18
	Ist	4,98	5,13	5,10	4,96	4,99	5,05	5,11	4,92	5,16

Probenserie		BD 1,0	BD 1,4	BG 0,8	BH 0,8	CC 0,8	CC 1,4	DE 0,8	DF 0,8	DF 1,4
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,10	5,18	5,06	5,06	5,06	5,18	5,06	5,06	5,18
	Ist	5,09	5,16	5,09	5,04	4,97	5,13	5,06	5,04	5,13

Probenserie		DG 0,8	DG 1,4	DH 0,6	EB 1,0	EB 1,4	EF 0,8	FC 0,8	FC 1,4	FE 0,8
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,06	5,18	5,02	5,10	5,18	5,06	5,06	5,18	5,06
	Ist	5,06	5,11	5,04	5,08	5,16	5,08	5,00	5,13	5,03

Tabelle 4a: Kohlenstoffgehalt der untersuchten Hartmetalle mit 20 Gew. % Binder  
(Fortsetzung)

Probenserie		FG 0,6	FH 0,6	GA 1,4	GB 0,8	GC 0,6	GC 0,8	GE 0,4	GE 0,6	GE 0,8
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,02	5,02	5,18	5,06	5,02	5,06	4,98	5,02	5,06
	Ist	5,03	5,07	5,15	5,00	5,02	5,02	4,98	5,03	5,03

Probenserie		GE 1,4	GG 0,8	HC 0,8	HE 0,8	HH 0,6	HI 0,3	IB 0,6	IC 0,5	IC 0,8
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,18	5,06	5,06	5,06	5,02	4,96	5,02	5,00	5,06
	Ist	5,08	5,10	5,01	5,06	5,06	4,93	5,03	4,96	5,02

Probenserie		IE 0,4	IE 0,6	IE 0,8	KC 0,8	LA 0,4	LA 0,8	LE 0,8	MH 0,6	ZA 0,4
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	4,98	5,02	5,06	5,06	4,98	5,06	5,06	5,02	4,98
	Ist	4,99	5,01	5,02	4,97	4,98	5,03	5,05	4,98	4,95



Tabelle 4b: Kohlenstoffgehalt der WC-Fe / Co / Ni Hartmetalle mit Zusatzcarbide

Probenserie		DFZZ 0,4	DFZZ 0,8	DFZZ 1,4	DFZ 0,8	CCZZ 0,4	CCZZ 0,8	CCZZ 1,4	DGZ 0,15	DGZ 0,8	DGZ 1,4	AZZ 0,4
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,09	5,17	5,29		5,05	5,13	5,25	5,05	5,18	5,30	
	Ist	5,05	5,16	5,19	5,08	4,98	5,02	5,09	5,01	5,04	5,15	4,94

Tabelle 4c: Kohlenstoffgehalt der WC - 65 Fe / 20 Co / 15 Ni Hartmetalle mit unterschiedlichen Carbidkorngrößen bzw. Bindergehalten

Probenserie		GEF 0,8	GEG 0,8	4GE 0,8	6GE 0,8	10GE 0,8	15GE 0,8	GE 0,8	30GE 0,8
Kohlenstoff [Gew. %]	Soll	5,06	5,06	5,91	5,80	5,59	5,32	5,06	4,52
	Ist	5,05	5,04	5,94	5,80	5,62	5,34	5,03	4,47

Tabelle 5: Stickstoffgehalt einiger WC-Hartmetalle mit 20 Gew % Binder

Proben - serie	Binderzusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	C-Gehalt [Gew %]	N-Gehalt [ppm]
AA 1,4	100-0-0	5,13	465
ZA 0,4	0-100-0	4,95	260
AZ 0,4	0-0-100	4,92	165
GA 1,4	80-20-0	5,15	350
LA 0,4	60-40-0	4,98	350
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	240
EF 0,8	70-18-12	5,08	220
AG 1,0	80-0-20	5,11	345
GE 0,6	65-20-15	5,03	330
IE 0,6	55-30-15	5,01	350
HH 0,6	50-25-25	5,06	280
MH 0,6	25-50-25	4,98	270



bar. Abb. 13 zeigt ein Beispiel für die  $\eta$ -Phase in einem niederkohlenstoffhaltigen Hartmetall. Abb. 14 zeigt Beispiele für die einwandfreien Gefüge der WC-Fe, WC-Co, WC-Ni und WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle.

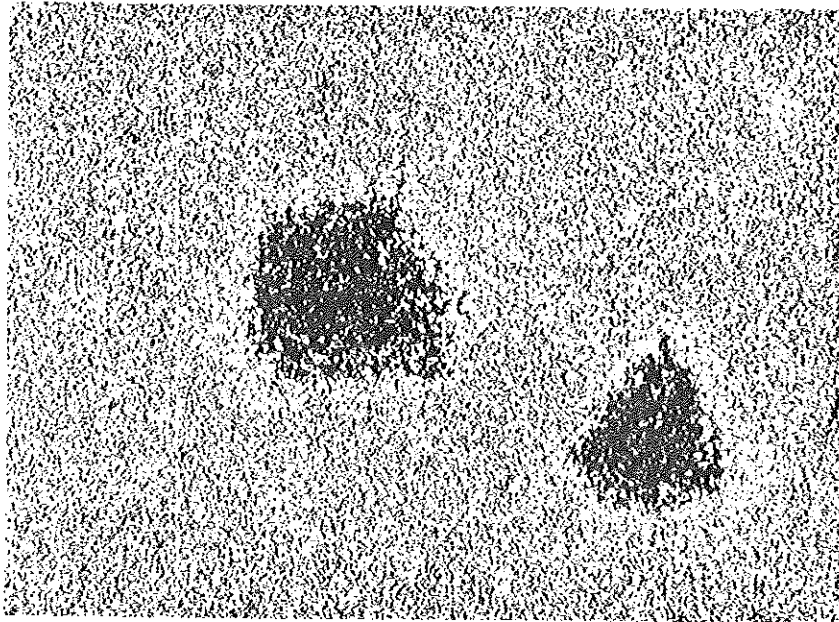


Abb. 13:  $\eta$ -Phase im Gefüge eines WC-20 Gew % Fe Hartmetalls.  
Murakami Ätzung; 200 x

### 3.2.1 Gefügekenngrößen

Tabelle 6 und Abb. 15 stellen die Ergebnisse der linearen Gefügeanalyse an den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen dar. Wie von WC-Co Hartmetallen bekannt ist, nimmt die mittlere Carbidsehnenlänge mit zunehmendem C-Gehalt zu. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die Fe/Co/Ni-gebundenen Hartmetalle feinkörniger als die vergleichbaren WC-Co Legierungen. Das WC-Fe Hartmetall hat die niedrigste Korngröße unter allen untersuchten Legierungen. Dies bestätigt die Ergebnisse von Kohlermann [148], daß nämlich Eisen kornverfeinernd wirkt. Die WC-Körner bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen sind weniger gut ausgebildet als bei den WC-Co Hartmetallen. Bei höheren C-Gehalten jedoch erhalten die WC-Körner ihre typisch eckige Form.

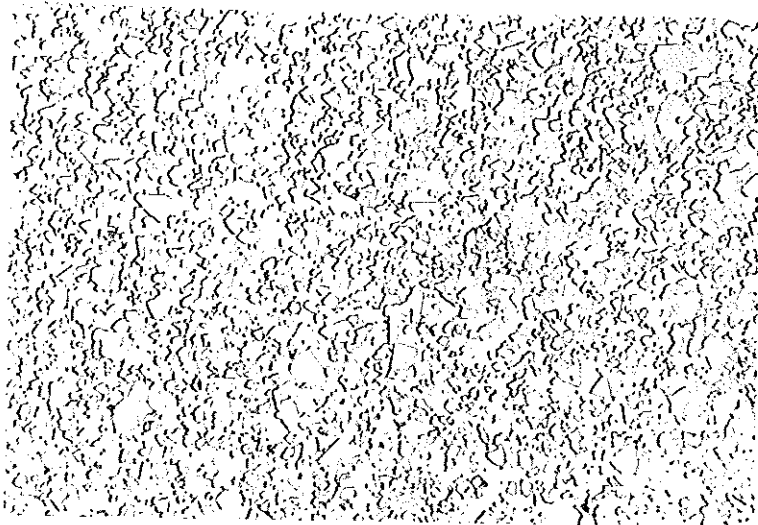


Abb. 14 a:  
WC - 20 % Fe  
Probenserie AA 1, 4

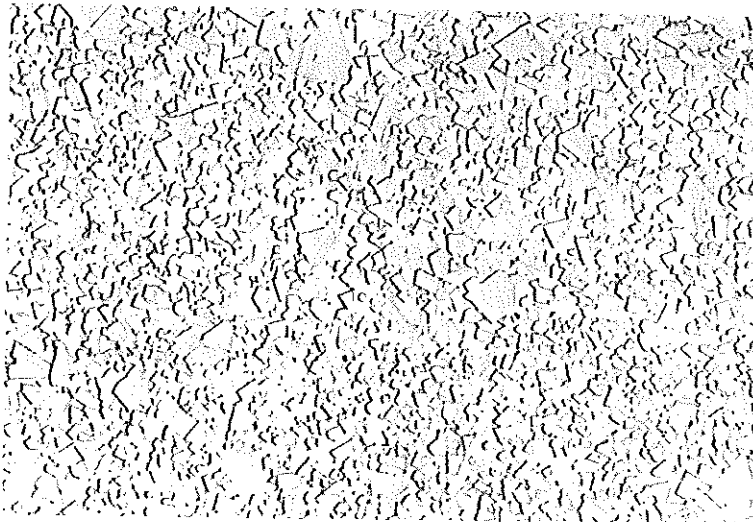


Abb. 14 b:  
WC - 20 % Co  
Probenserie ZA 0, 4

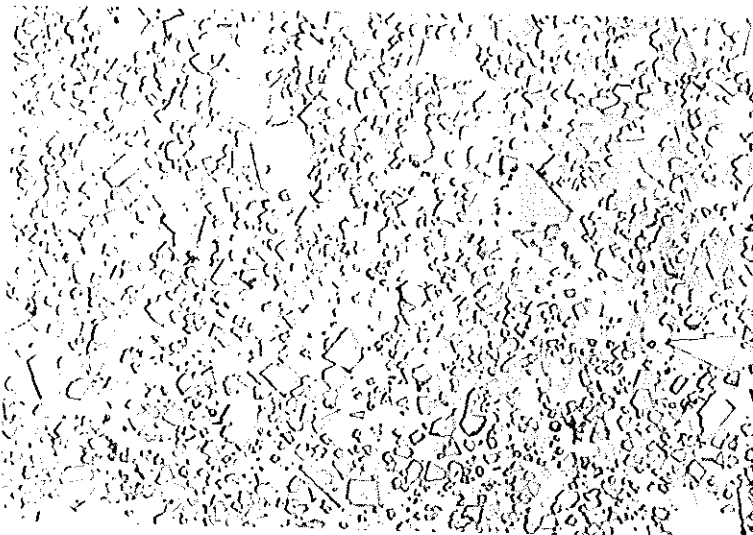


Abb. 14 c:  
WC - 20 % Ni  
Probenserie AZ 0, 4

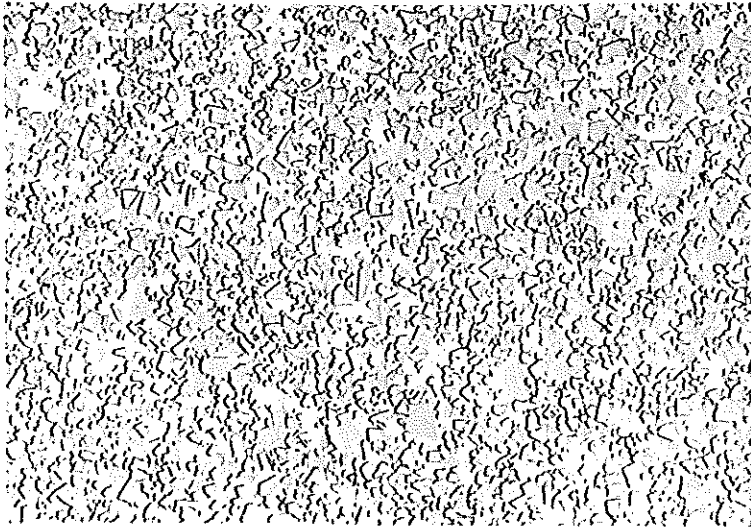


Abb. 14 d:

WC - 20 % (65 Fe-20 Co-  
15 Ni)

Probenserie GE 0,8

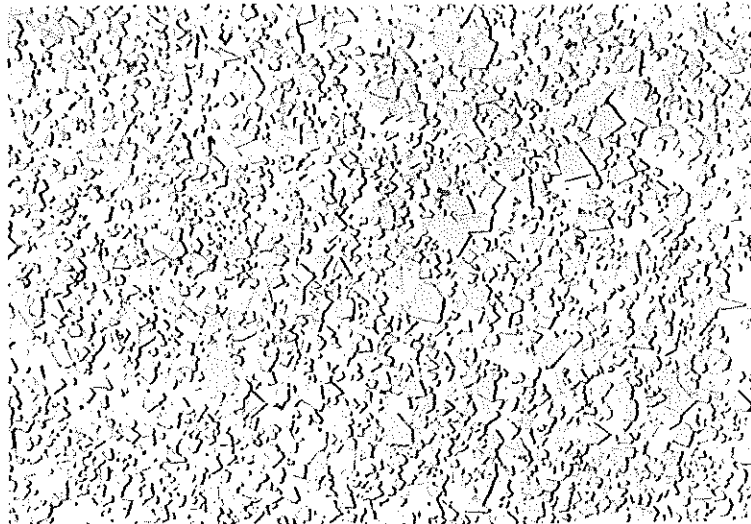


Abb. 14 e:

WC - 20 % (60 Fe - 20 Co -  
20 Ni)

Probenserie GG 0,8

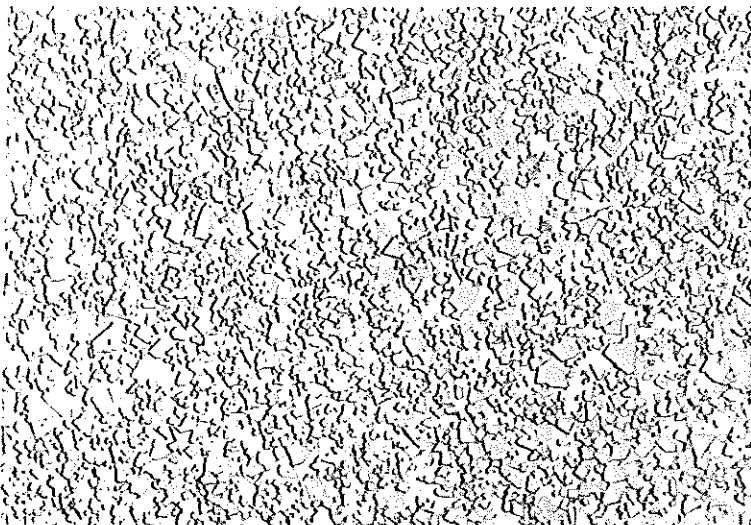


Abb. 14 f:

WC - 20 % (70 Fe - 12 Co -  
18 Ni)

Probenserie EF 0,8

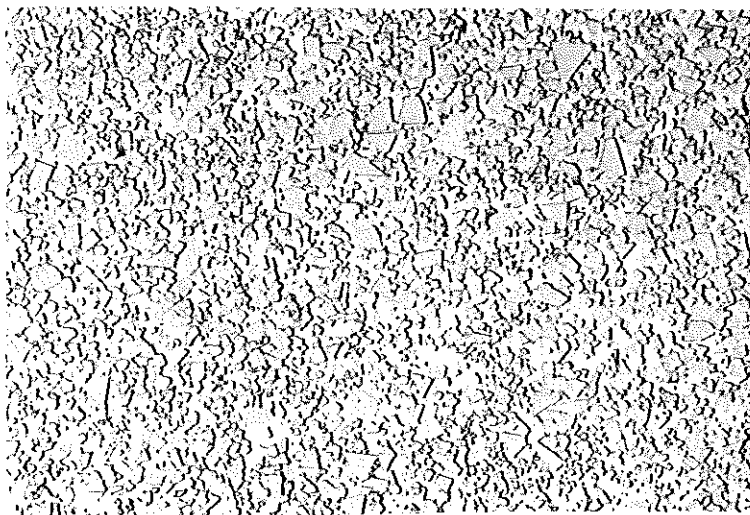


Abb. 14 g:

WC - 20 % (75 Fe- 5 Co -  
20 Ni)

Probenserie BG 0, 8

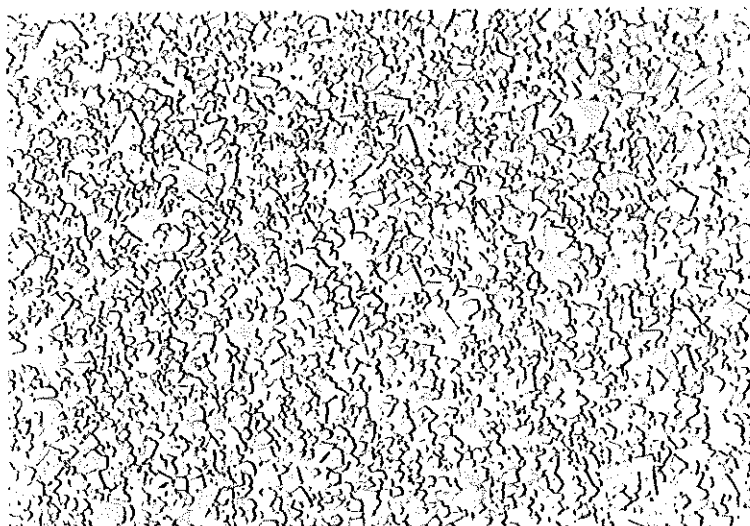


Abb. 14 h:

WC - 20 % (75 Fe- 15 Co -  
10 Ni)

Probenserie FC 0, 8

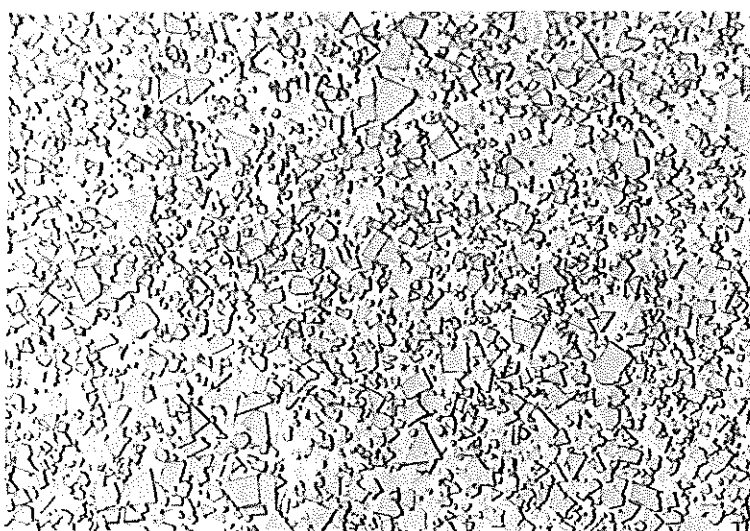


Abb. 14 i:

WC - 20 % (75 Fe - 15 Co -  
10 Ni)

Probenserie FC 1, 4

Tabelle 6: Gefügeparameter der WC - 20 % Fe/Co/Ni Hartmetalle

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C-Gehalt [Gew %]	$\bar{d}_{WC}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50 \pm \sigma}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_B$ [ $\mu\text{m}$ ]		k	Bindergehalt [Vol %]	
					gem.	ger.		gemes- sen	theore- tisch
AA 0,8	100-0-0	4,98	$0,89 \pm 0,52$	$0,77 \pm 0,47$	0,81	0,62	0,28	39,5	33,6
AA 1,4		5,13	$1,00 \pm 0,64$	$0,83 \pm 0,48$	0,82	0,70	0,28	37,0	33,8
AC 1,2	90-0-10	5,10	$1,13 \pm 0,69$	$1,00 \pm 0,46$	0,85	0,78	0,29	34,9	33,4
AD 0,15	88-0-12	4,96	$0,92 \pm 0,50$	$0,83 \pm 0,45$	0,75	0,62	0,30	33,7	33,0
AD 0,8		4,99	$0,95 \pm 0,53$	$0,86 \pm 0,45$	0,75	0,65	0,28	36,2	33,3
AD 1,4		5,05	$1,10 \pm 0,62$	$0,97 \pm 0,46$	0,81	0,76	0,25	35,8	33,5
AG 1,0	80-0-20	5,11	$1,32 \pm 0,81$	$1,17 \pm 0,46$	0,95	0,90	0,25	34,9	33,2
AZ 0,4	0-0-100	4,92	$1,25 \pm 0,78$	$1,08 \pm 0,47$	0,75	0,77	0,27	30,5	30,9
BB 1,4	95-5-5	5,16	$1,21 \pm 0,65$	$1,06 \pm 0,46$	0,99	0,84	0,26	37,7	33,6
BD 1,0	83-5-12	5,09	$1,28 \pm 0,77$	$1,09 \pm 0,47$	0,91	0,88	0,27	34,3	33,3
BD 1,4		5,16	$1,24 \pm 0,72$	$1,08 \pm 0,47$	0,82	0,85	0,28	32,2	33,4
BG 0,8	75-5-20	5,09	$1,46 \pm 0,80$	$1,28 \pm 0,46$	0,93	0,99	0,27	31,6	33,0
BH 0,8	70-5-25	5,04	$1,11 \pm 0,63$	$0,84 \pm 0,52$	0,84	0,75	0,27	35,6	32,9
CC 0,8	81,4-8,3-10,3	4,97	$1,06 \pm 0,55$	$0,96 \pm 0,45$	0,64	0,72	0,22	31,9	33,2
CC 1,4		5,13	$1,22 \pm 0,78$	$1,05 \pm 0,47$	0,74	0,84	0,28	30,3	33,4
DE 0,8	75-10-15	5,06	$1,07 \pm 0,62$	$0,96 \pm 0,45$	0,87	0,72	0,24	38,1	33,0
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	$1,05 \pm 0,62$	$0,93 \pm 0,46$	0,67	0,71	0,28	31,4	32,9
DF 1,4		5,13							33,1
DG 0,8	71,0 - 9,5 - 19,5	5,06	$1,08 \pm 0,57$	$0,98 \pm 0,45$	0,71	0,73	0,25	36,0	32,9
DG 1,4	71,0 - 9,5 - 19,5	5,11	$1,13 \pm 0,63$	$1,00 \pm 0,46$	0,77	0,77	0,31	32,1	33,1



Tabelle 6: Gefügeparameter der WC - 20 % Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C-Gehalt [Gew %]	$\bar{d}_{WC}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50 \pm \sigma}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_B$ [ $\mu\text{m}$ ]		k	Bindergehalt [Vol %]	
					gem.	ger.		gemes- sen	theore- tisch
DH 0,6	65-10-25	5,04	1,11 $\pm$ 0,71	0,95 $\pm$ 0,47	0,83	0,74	0,28	34,4	32,6
EB 1,0	83-12- 5	5,08	1,13 $\pm$ 0,66	1,03 $\pm$ 0,45	0,68	0,77	0,31	32,2	33,3
EB 1,4		5,16	1,13 $\pm$ 0,62	1,02 $\pm$ 0,45	0,81	0,78	0,31	33,0	33,4
EF 0,8	70-12-18	5,08	1,02 $\pm$ 0,62	0,92 $\pm$ 0,45	0,74	0,69	0,23	35,7	32,9
FC 0,8	75-15-10	5,00	1,10 $\pm$ 0,69	0,97 $\pm$ 0,46	0,90	0,74	0,26	37,6	33,0
FC 1,4		5,13	1,18 $\pm$ 0,72	1,03 $\pm$ 0,47	0,85	0,80	0,24	35,2	33,2
FE 0,8	70-15-15	5,03	1,13 $\pm$ 0,75	0,98 $\pm$ 0,47	0,88	0,76	0,24	38,0	32,9
FG 0,6	65-15-20	5,03	1,14 $\pm$ 0,68	1,00 $\pm$ 0,46	0,86	0,76	0,28	35,2	32,6
FH 0,6	60-15-25	5,07	1,21 $\pm$ 0,71	1,05 $\pm$ 0,47	0,87	0,81	0,29	33,7	32,8
GA 1,4	80-20- 0	5,15	1,14 $\pm$ 0,68	1,01 $\pm$ 0,46	0,79	0,78	0,29	32,0	33,4
GB 0,8	75-20- 5	5,00	1,00 $\pm$ 0,55	0,91 $\pm$ 0,45	0,82	0,67	0,27	35,8	33,0
GC 0,6	70-20-10	5,02	1,14 $\pm$ 0,67	1,00 $\pm$ 0,46	0,75	0,76	0,28	32,3	32,8
GC 0,8		5,02	1,09 $\pm$ 0,66	0,94 $\pm$ 0,47	0,83	0,73	0,31	34,4	32,9
GE 0,4	65-20-15	4,99	1,02 $\pm$ 0,60	0,92 $\pm$ 0,45	0,84	0,67	0,28	37,2	32,5
GE 0,6		5,03	1,11 $\pm$ 0,59	0,99 $\pm$ 0,46	0,83	0,77	0,28	37,4	32,6
GE 0,8		5,03	1,12 $\pm$ 0,65	1,00 $\pm$ 0,46	0,82	0,75	0,27	34,7	32,7
GE 1,4		5,08	1,21 $\pm$ 0,73	1,08 $\pm$ 0,46	0,94	0,81	0,29	35,7	32,9
GG 0,8		60-20-20	5,10	1,26 $\pm$ 0,75	1,13 $\pm$ 0,45	0,89	0,85	0,23	35,2

Tabelle 6: Gefügeparameter der WC - 20 % Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	$\bar{d}_{WC}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50 \pm \sigma}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_B$ [ $\mu\text{m}$ ]		k	Bindergehalt [Vol %]	
					gem.	ger.		gemes- sen	theore- tisch
HC 0,8	65-25-10	5,01	1,14 ± 0,71	1,01 ± 0,46	0,81	0,76	0,22	35,4	32,7
HE 0,8	60-25-15	5,06	1,26 ± 0,75	1,13 ± 0,45	0,89	0,85	0,23	35,2	32,9
HH 0,6	50-25-25	5,06	1,45 ± 0,85	1,25 ± 0,47	0,97	0,94	0,27	32,6	32,2
HI 0,3	25-25-50	4,93	1,50 ± 0,81	1,36 ± 0,45	0,93	0,94	0,30	30,1	31,4
IB 0,6	65-30- 5	5,03	1,17 ± 0,70	1,02 ± 0,47	0,79	0,78	0,30	33,7	32,6
IC 0,5	60-30-10	4,96	1,04 ± 0,57	0,92 ± 0,46	0,83	0,69	0,27	36,9	32,7
IC 0,8		5,02	1,31 ± 0,73	1,14 ± 0,47	0,87	0,81	0,28	32,3	32,9
IE 0,4	55-30-15	4,99	1,24 ± 0,69	1,10 ± 0,46	0,79	0,81	0,29	31,2	32,3
IE 0,6		5,01	1,16 ± 0,70	1,05 ± 0,45	0,85	0,76	0,24	35,8	32,4
IE 0,8		5,02	1,16 ± 0,70	0,97 ± 0,47	0,85	0,77	0,24	35,8	32,5
KC 0,8	55-35-10	4,97	1,30 ± 0,84	1,12 ± 0,47	0,89	0,86	0,31	32,2	32,5
LA 0,4	60-40- 0	4,98	1,31 ± 0,84	1,12 ± 0,47	0,96	0,87	0,24	35,6	32,7
LA 0,8		5,03	1,18 ± 0,70	1,05 ± 0,45	0,81	0,79	0,27	33,3	32,9
LE 0,8	45-40-15	5,05	1,29 ± 0,81	1,10 ± 0,47	0,87	0,84	0,20	35,0	32,2
MH 0,6	25-50-25	4,98	1,21 ± 0,72	1,05 ± 0,47	0,88	0,77	0,28	34,2	31,6
ZA 0,4	0-100- 0	4,95	1,39 ± 0,92	1,16 ± 0,48	0,90	0,85	0,27	32,0	30,9

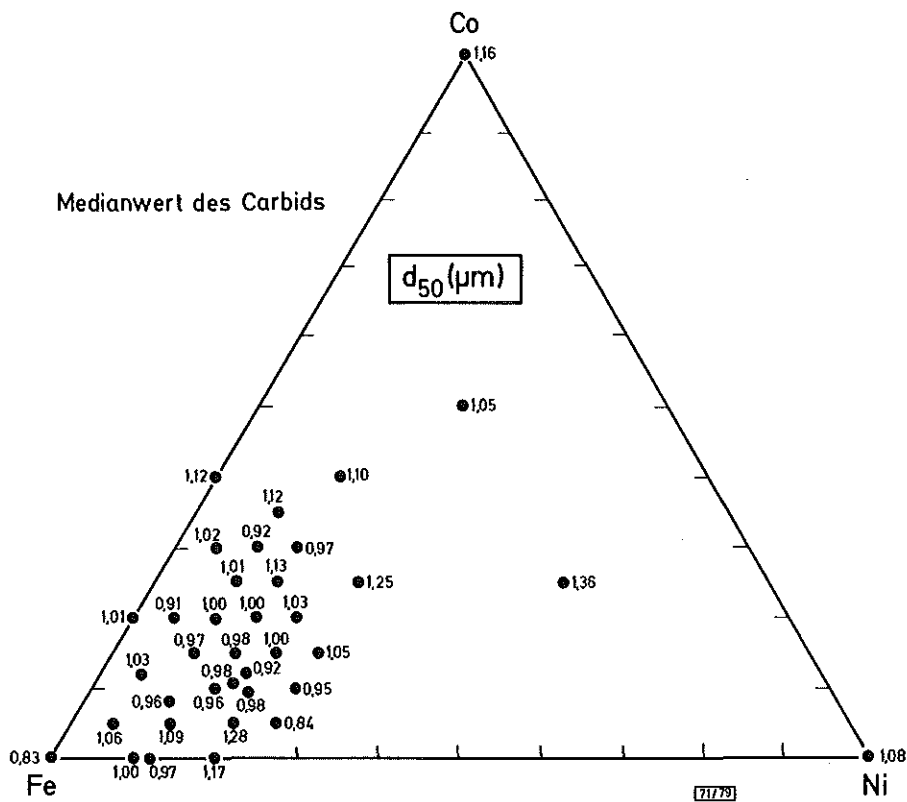


Abb. 15: Medianwert ( $d_{50}$ ) der Carbidsehnenslänge der WC - 20 % (Fe/Co/Ni) Hartmetalle

Ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Bindephase und der Carbidkorngröße ist insofern vorhanden, als mit abnehmendem Eisengehalt die Carbidkorngröße steigt. Dabei spielt es anscheinend keine Rolle, ob Eisen durch Nickel oder Cobalt ersetzt wird. Die Korngrößenverteilungen der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle sind alle sehr ähnlich und wie bei den konventionellen Hartmetallen als logarithmisch normal verteilt anzusehen. Der Skelettbildungsgrad bzw. "Contiguity" der Probenserien liegt in der Größenordnung von  $0,24 \pm 0,04$ , was auf ein zusammenhängendes Carbidgeüst hinweist [89]. Die gemessenen Unterschiede im Skelettbildungsgrad sind zwar relativ groß, aber wenn man bedenkt, daß allein geringe Änderungen der gezählten Carbid- bzw. Binderabschnitte zu großen relativen Änderungen im Skelettbildungsgrad führen, dürfen die Unterschiede nicht zu hoch bewertet werden. Der arithmetische Mittelwert des Skelettbildungsgrades aller untersuchten WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle beträgt  $0,27 \pm 0,02$ . Wegen der mäßigen Meßgenauigkeit der k-Werte

kann zu diesem Zeitpunkt kein eindeutiger Zusammenhang zu den Binderzusammensetzungen hergeleitet werden.

Die mittlere freie Weglänge des Binders in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen ist wegen der kleineren Carbidkorngröße kleiner als in den konventionellen WC-Co Hartmetallen. Durch die niedrigere Dichte der Fe/Co/Ni Bindelegierungen ist bei gleichem Massenanteil ein höherer Volumenanteil an Binder als bei den WC-Co Hartmetallen vorhanden. Die gemessenen Binderanteile liegen in der Mehrzahl der Proben höher als die theoretisch berechneten Werte. Ein Grund für die Erhöhung könnte die Löslichkeit des Carbids im Binder sein. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß ein systematischer Fehler des Meßverfahrens einen weiteren Beitrag liefert.

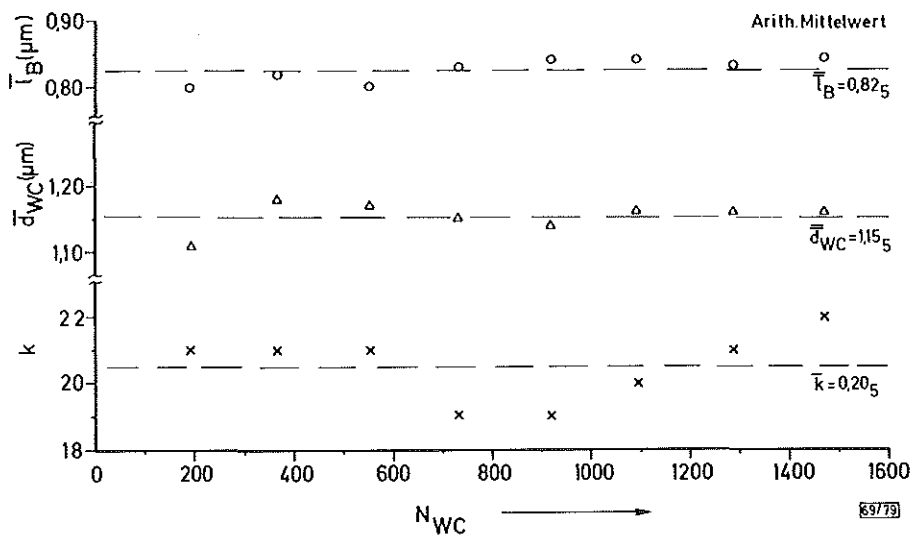


Abb. 16: Einfluß der Anzahl der gemessenen Carbidkörner auf die Gefügekenngößen eines WC-Fe/Co/Ni Hartmetalls

In Tabelle 6 ist die theoretisch berechnete Binderschichtdicke zu Vergleichszwecken eingetragen. Diese Größe wurde unter der Annahme berechnet, daß der Bindergehalt dem theoretischen Wert und der Skelettbildungsgrad dem Wert 0,27 entspricht. Die Gleichung

$$\bar{l}_B = \frac{\bar{d}_{WC} \cdot V_B}{(1-k)(1-V_B)}$$

nach Fischmeister und Exner [68] wurde der Berechnung zugrundegelegt.

Die Genauigkeit der durchgeführten linearen Gefügeanalyse liegt in der Größenordnung von  $\pm 10\%$ . Auch [149] sieht diesen Wert bezüglich der Genauigkeit als realistisch an. Dies ist nicht durch die geringe Anzahl der gemessenen Carbiddkörner bedingt, sondern durch den Gefügebau der Hartmetalle und durch das Meßverfahren. In Abb. 16 ist der Einfluß der Anzahl der gemessenen Carbiddkörner auf die gemessenen Gefügeparameter aufgetragen, und es ist deutlich, daß fünfhundert Carbiddkörner zur Bestimmung als ausreichend zu betrachten sind. Eine Erhöhung der Genauigkeit der linearen Gefügeanalyse wäre nur durch eine Steigerung des schon sehr hohen Aufwandes für die quantitative Gefügeanalyse denkbar.

Die hier durchgeführte Gefügeanalyse der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zeigt, daß Unterschiede gegenüber den konventionellen WC-Co Hartmetallen vorhanden sind. Die unterschiedlichen Carbidsehnenlängen der gesinterten Hartmetalle sind nur auf das verschiedenartige Sinterverhalten der einzelnen Bindelegierungen zurückzuführen, und nicht auf Abweichungen bezüglich der Korngröße des Pulvergemisches vor dem Sintern. Nach [77] wird das Mahlverhalten von Wolframcarbid durch die Zugabe von Binder nicht beeinflusst. Es ist zu erwarten, daß diese Gefügeunterschiede, die jedoch nicht von übergeordneter Bedeutung sind, den Einfluß der Bindelegierung auf die Festigkeitswerte überlagern.

### 3.2.2 Bruchflächenuntersuchungen

Das Vorhandensein von Defekten wie Poren, Einschlüssen oder groben WC-Körnern wirkt sich nachteilig auf die Festigkeit der Hartmetalle aus. Der Bruchausgang bzw. der Fehler, der den Bruch der Biegebruchfestigkeitsproben initiiert hat, konnte mit Hilfe der REM fast immer identifiziert werden. Die Analyse der Poren bzw. Einschlüsse in der Bruchfläche deutet immer auf Verunreinigungen hin. Es wurden hauptsächlich K, Ca, S bzw. Cl Verbindungen in den Poren bzw. Einschlüssen gefunden. Bei den untersuchten Hartmetallen wurden Poren, Einschlüsse, grobe WC-Körner oder bei niedrig C-haltigen Hartmetallen die  $\eta$ -Phase als Bruchausgangsstelle identifiziert (vgl. Abb. 17, 18 und 19). In der näheren Umgebung des Fehlers lag eine relativ glatte Bruchfläche vor (s. Abb. 17a). Die Rißausbreitung verlief über die gesamte Probe hauptsächlich interkristallin. Beim Auftreten von

groben Körnern wurden jedoch auch transkristalline Brüche des WC s gefunden (vgl. Abb. 20). Die Binderbruchmorphologie der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle unterscheidet sich deutlich von den konventionellen WC-Co Hartmetallen. Bei den konventionellen Hartmetallen ist eine eindeutige Einschnürung der Binderregionen zu erkennen (vgl. Abb. 21). Bei den WC-Fe/Co Hartmetallen besitzt der Binder dagegen sehr wenig Anzeichen für einen plastischen Bruch. Der Bruch des Binders ist eher als Quasi-Spaltbruch zu bezeichnen. Abb. 22 und 23 zeigen typische Beispiele für sprödes Verhalten des Fe/Co Binders. Der Bruch des Binders in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen ist von der Binderzusammensetzung abhängig, wie aus Abb. 24- 27 hervorgeht. In allen Fällen ist die Einschnürung der Binderbereiche ein Anzeichen für duktilen Verhalten des Binders.

### 3. 2. 3 TEM Untersuchungen

Das Elektronendurchstrahlungsmikroskop wurde eingesetzt, um den Phasenaufbau der Hartmetalle besser charakterisieren zu können.

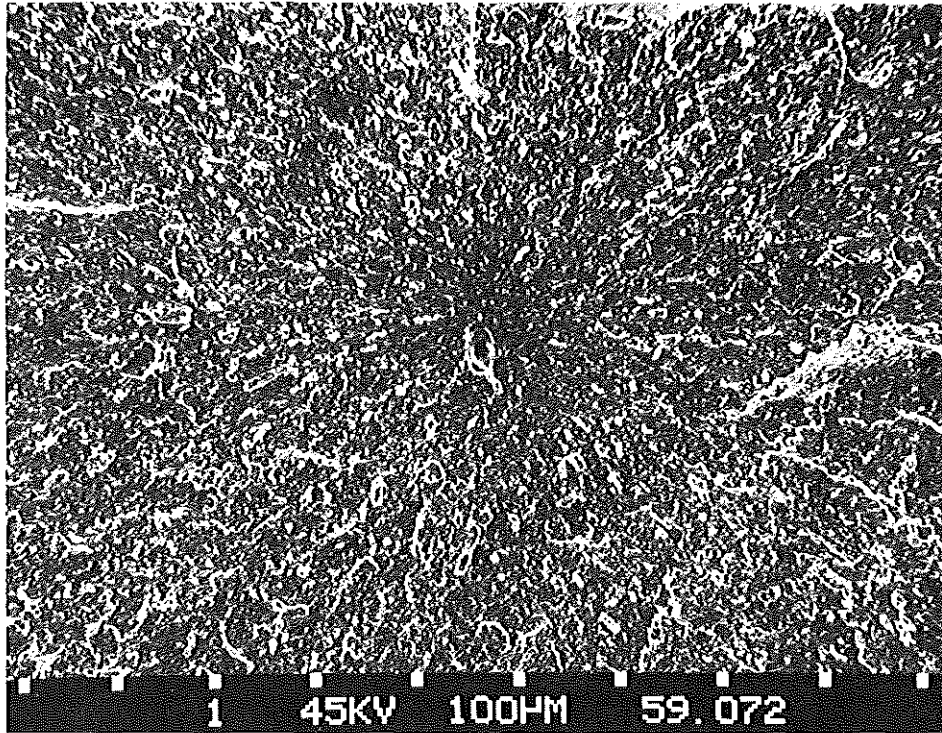
Wie vielfach in der Literatur angegeben [33-38, 106] wurden sowohl Carbid/Carbid-Korngrenzen gefunden (vgl. Abb. 28) als auch vereinzelt Carbid-Carbid-Grenzen, die durch eine sehr dünne Binderschicht getrennt waren (vgl. Abb. 29). In den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen wurde innerhalb der Binderschicht das Vorhandensein von Massiv- und Plattenmartensit eindeutig nachgewiesen (vgl. Abb. 30 und 31). Je nach Zusammensetzung konnte der stark in sich verzwilligte Plattenmartensit oder der mit vielen Versetzungen behaftete, lattenförmig ausgebildete Massivmartensit beobachtet werden. Dabei treten die Martensitplatten vorwiegend in Querrichtung zum Binderbrückenverlauf auf und enden jeweils an Carbidphasengrenzen.

Innerhalb des Bindemetalls war es nicht möglich, evtl. vorhandene Ausscheidungen zu identifizieren.

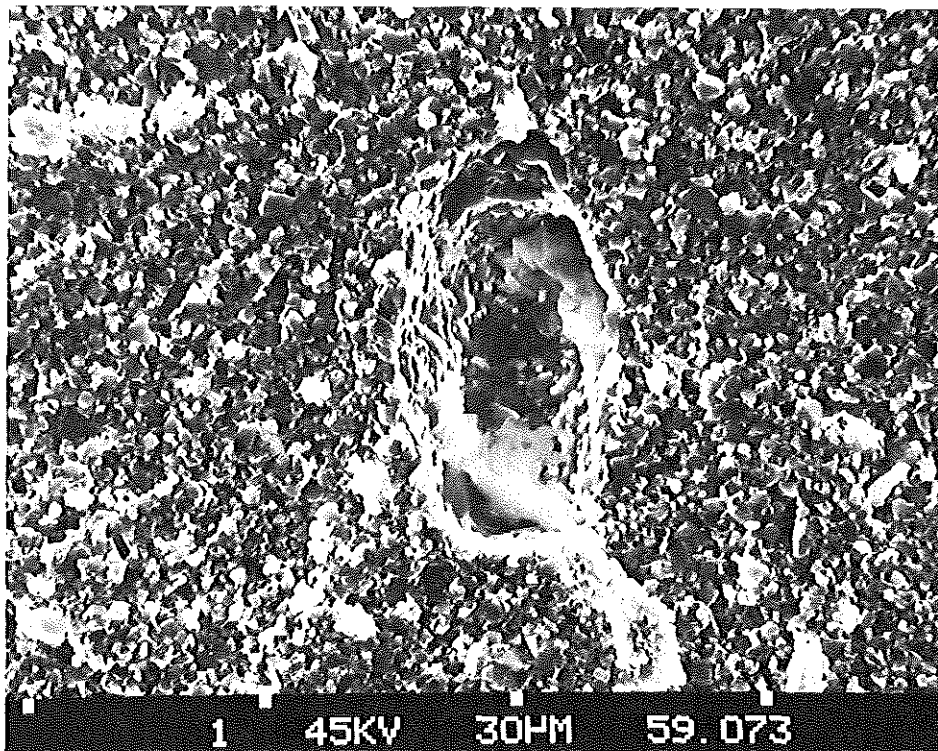
### 3. 3 Eigenschaftsbestimmungen

#### 3. 3. 1 Dichte

Die Dichte der untersuchten Hartmetalle ist in Tab. 7 wiedergegeben. Die absoluten Dichtewerte nehmen mit zunehmendem Eisengehalt des Binders ab. Dies ist durch die - im Vergleich zu Cobalt und Nickel - geringere Dichte



a)



b)

Abb. 17: Pore als bruchauslösender Fehler in der Bruchfläche eines WC-20 Gew % (65 Fe - 30 Co - 5 Ni) Hartmetalls

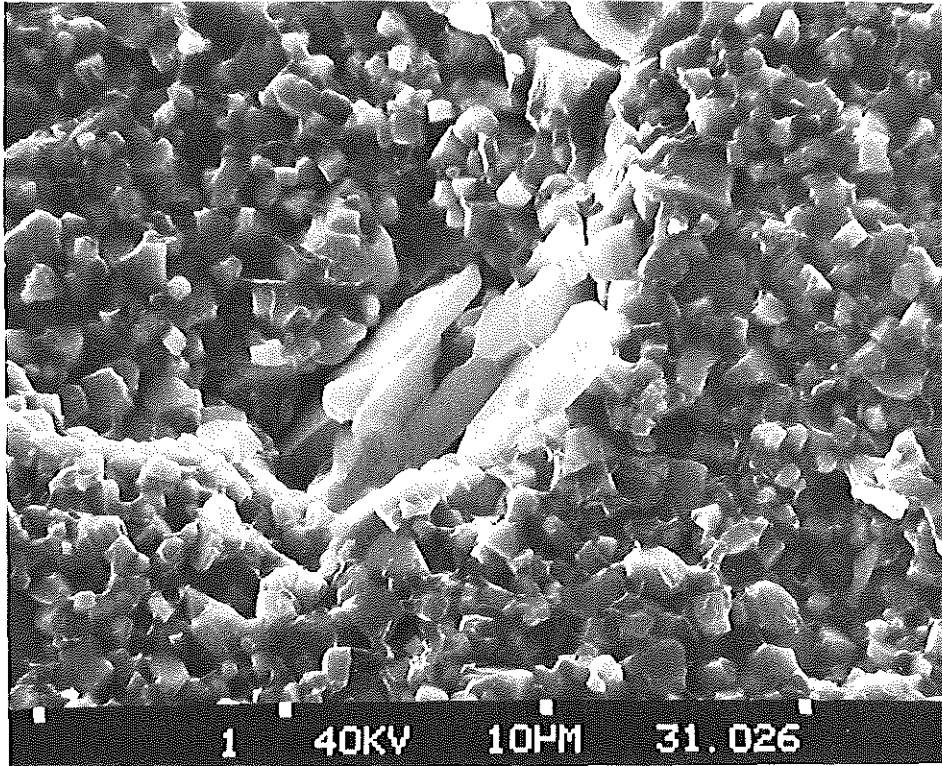


Abb. 18: Grobe WC-Körner als bruchauslösende Fehler in einem WC - 20 % Fe/10 Ni Hartmetall

des Eisens bedingt. Die gemessenen Dichtewerte aller Hartmetalle liegen unabhängig von der Binderzusammensetzung oberhalb 99 % der theoretischen Dichtewerte, die unter Berücksichtigung des Kohlenstoffgehaltes berechnet wurden. Je höher der Kohlenstoffgehalt umso eher erreichen die gemessenen Dichten die berechneten Werte. Dies bedeutet, daß Kohlenstoff eine sinterfördernde Wirkung ausübt. Da Kohlenstoff die Schmelztemperatur der metallischen Phase erniedrigt, ist für eine gegebene Sintertemperatur die Menge an flüssiger Phase bei höheren C-Gehalten höher; ebenso wird die Viskosität der flüssigen Phase geringer sein. Der Einfluß des Kohlenstoffs ist jedoch nicht nur auf den Bereich des Flüssigphasensinterns beschränkt. Es ist mehrfach angegeben worden [39, 17, 147, 150-152], daß der überwiegende Teil des Sintervorgangs im System WC-Co schon in der festen Phase vor sich geht. Die Löslichkeit von Wolfram in der Bindephase des WC-Co bei hohen Kohlenstoffgehalten ist niedrig [40, 44]. Dies begünstigt die Ausbreitung des Cobalts über die Wolframcarbidekristalle [147], das heißt, der Sintervorgang wird beschleunigt.



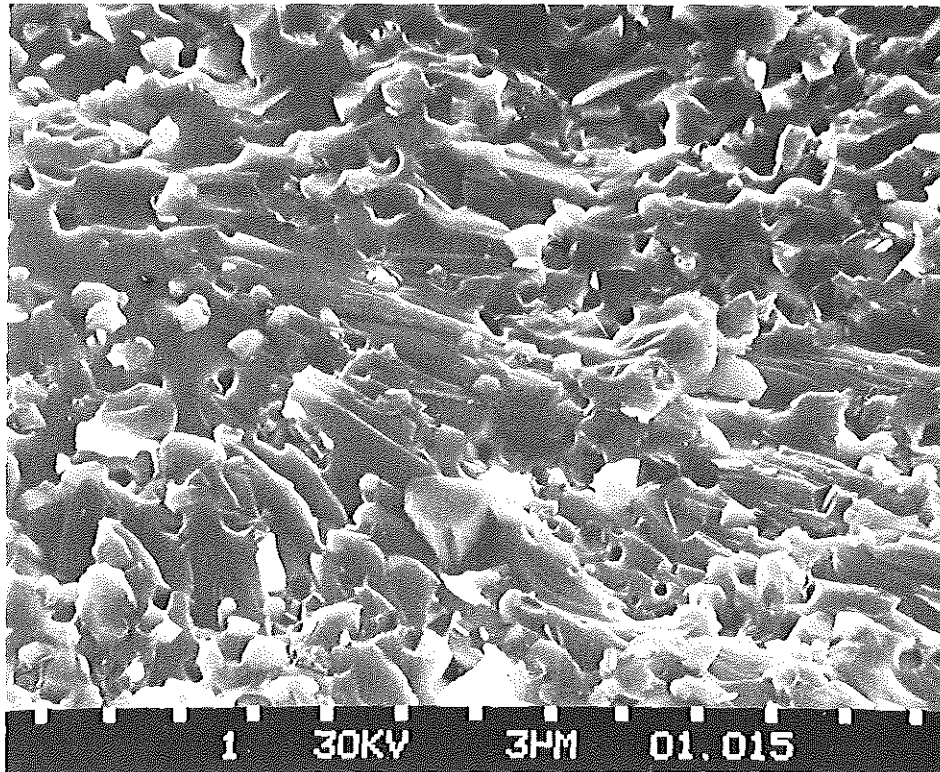


Abb. 19a:  $\eta$ -Phase als bruchauslösender Fehler im Bruchgefüge eines WC-20 Gew % (72,1 Fe-10,7 Co-17,2 Ni - 4,8 Mo<sub>2</sub>C-2,0 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Hartmetalls

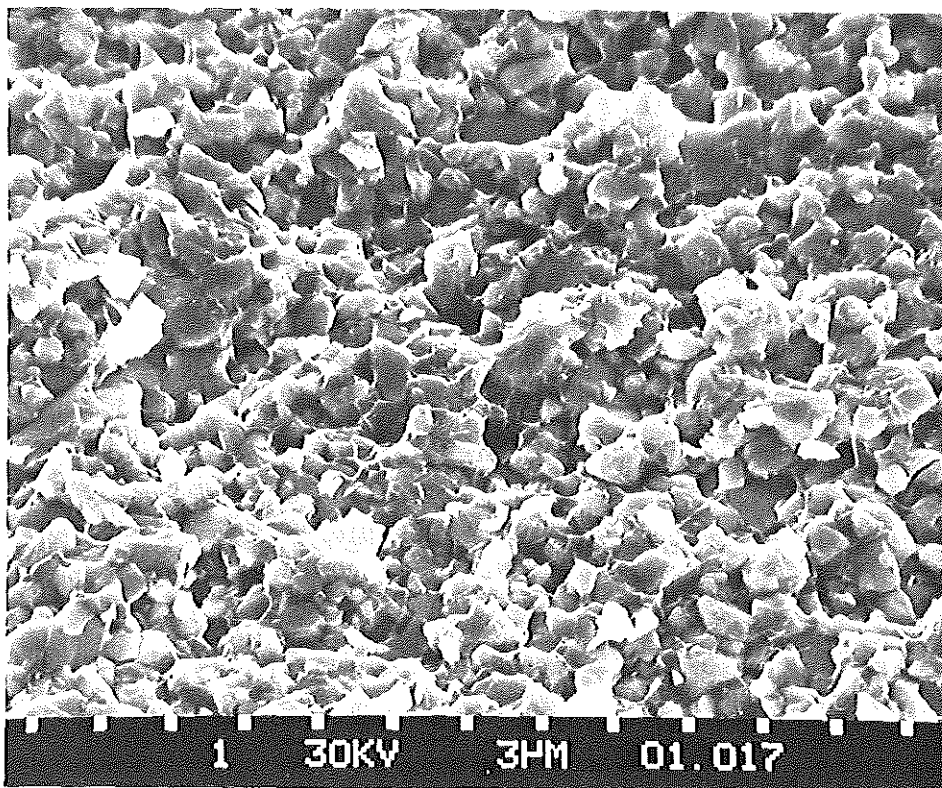


Abb. 19b Normales Bruchaussehen des WC-20 Gew % (72,1 Fe-10,7 Co - 17,2 Ni - 4,8 Mo<sub>2</sub>C - 2,0 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Hartmetalls

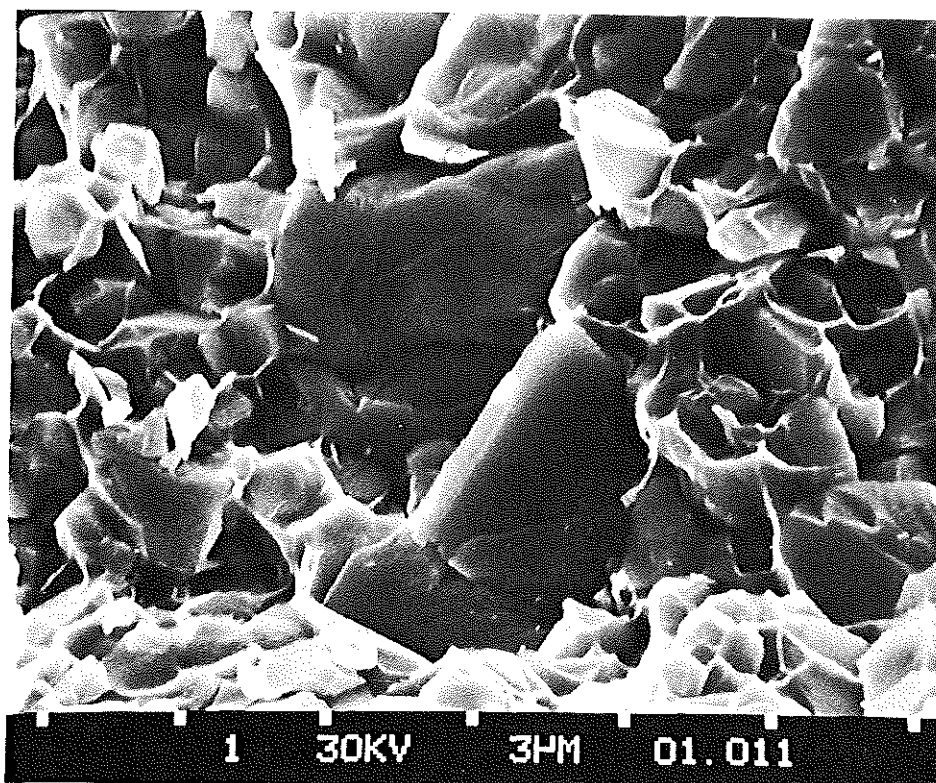


Abb. 20: Transkristalliner Bruch von groben WC-Körnern in einem WC-20 % (25 Fe/50 Co/25 Ni) Hartmetall. REM Aufnahme

### 3.3.2 Mechanische Eigenschaften

#### 3.3.2.1 Biegebruchfestigkeit

Aus Tabelle 7 geht hervor, daß die Biegebruchfestigkeit der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle vom Kohlenstoffgehalt abhängig ist. Bei niedrigen Kohlenstoffgehalten, z. B. bei den Probenserien AA 0,8, AD 0,8 oder bei den Probenserien mit Zusatzcarbiden wie DFZZ 0,4, CCZZ 0,4 und DGZ 0,15 liegen die Festigkeitswerte relativ niedrig. Dies ist auf die Bildung der spröden Doppelcarbide ( $\eta$ -Phase) zurückzuführen, wie Abb. 19a an einem Beispiel zeigt. Abb. 19b dagegen zeigt das normale Bruchgefüge des Hartmetalls. Bei den hier untersuchten Probenserien und Kohlenstoffgehalten traten keine Ausscheidungen von freiem Kohlenstoff im Gefüge der sinterrohen Hartmetalle auf.

Abb. 32 zeigt die mittlere Biegebruchfestigkeit bei optimalem Kohlenstoffgehalt der hier untersuchten Hartmetalle in Abhängigkeit von der

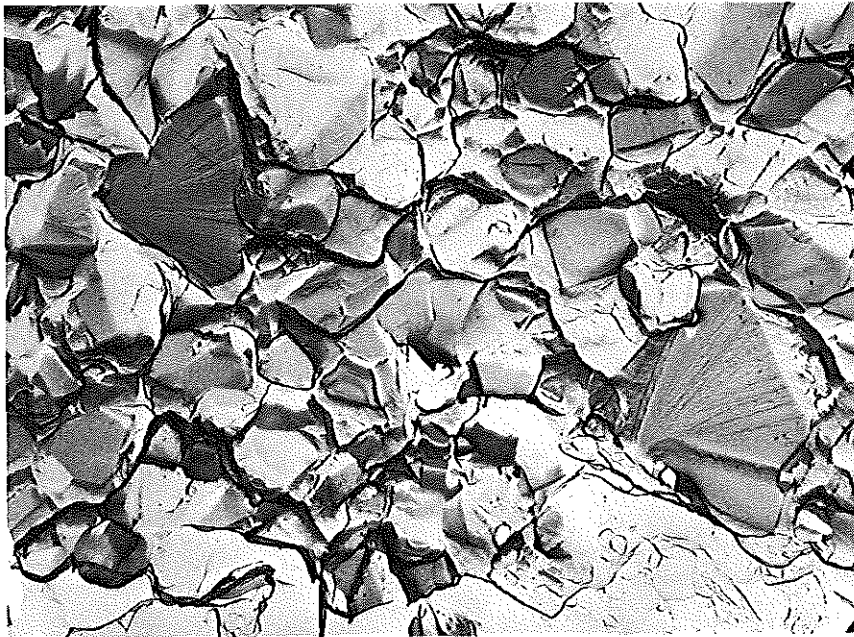


Abb. 21a: Bruchfläche eines WC-20 Gew % Co Hartmetalls. TEM-Aufnahme  
Replika 4000 x 1,5

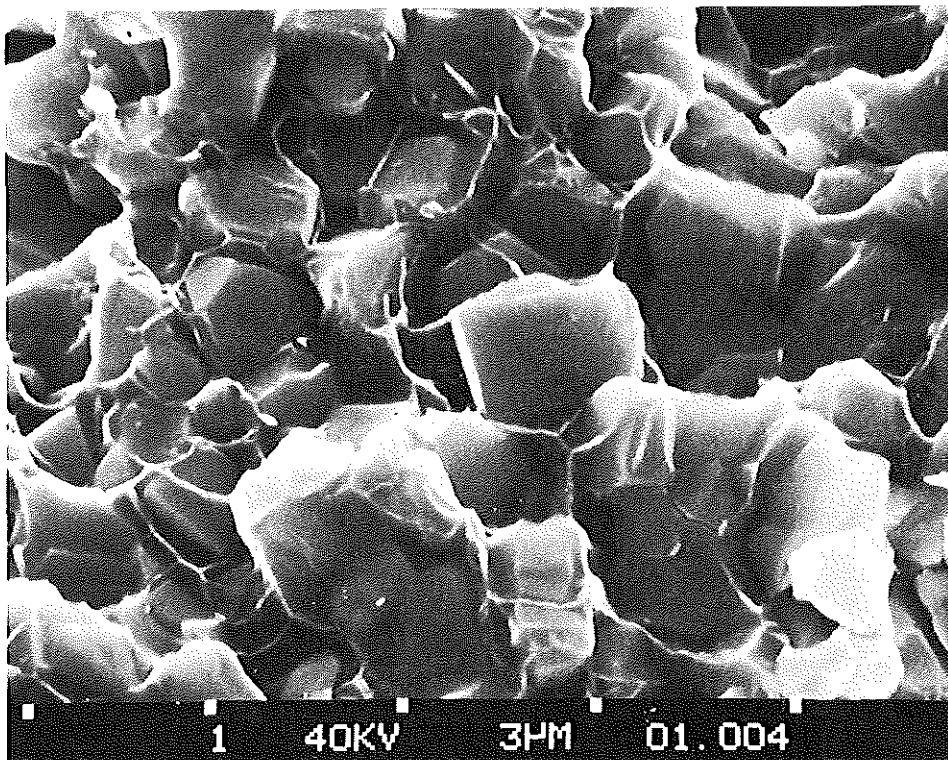


Abb. 21b: Bruchfläche eines WC-20 Gew % Co Hartmetalls.  
REM-Aufnahme

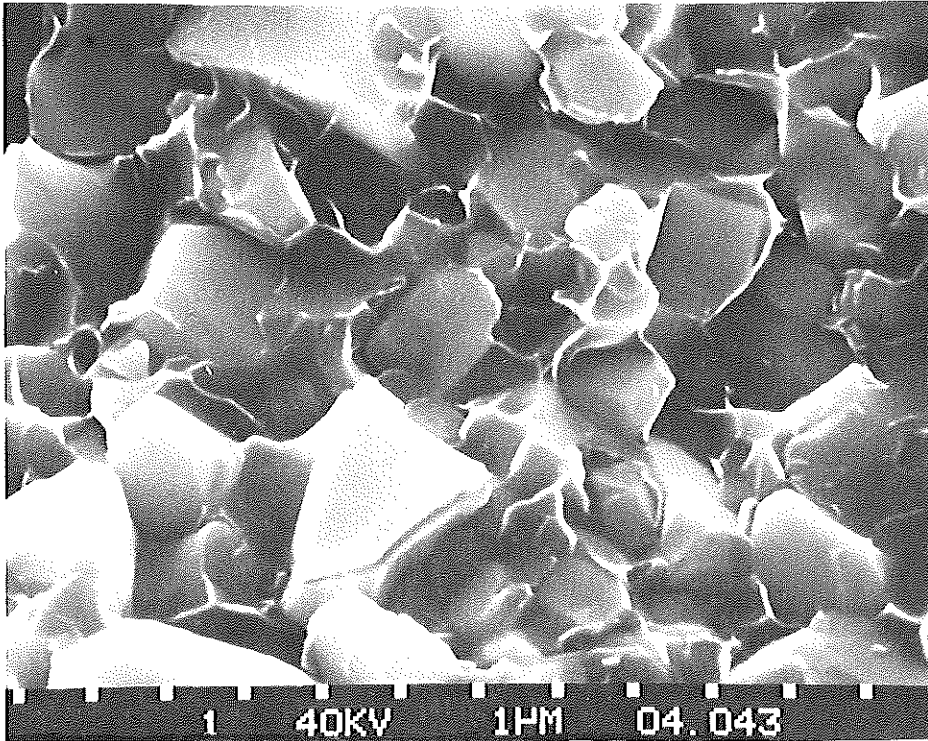


Abb. 22: Bruchfläche eines WC-20 Gew % (80 Fe-20 Co) Hartmetalls:  
REM-Aufnahme

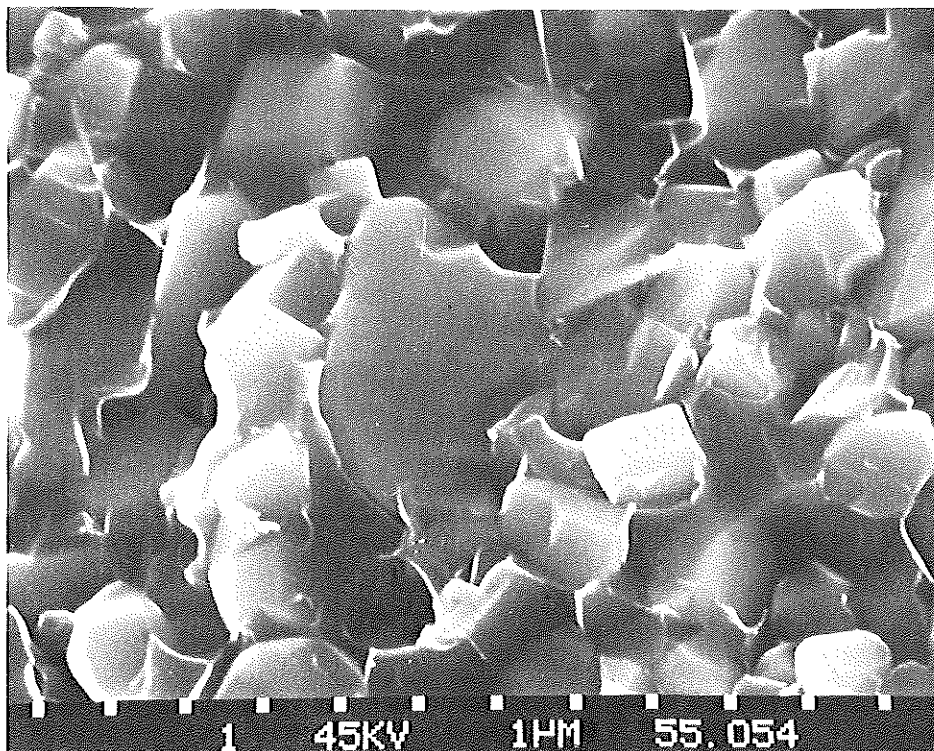


Abb. 23: Bruchfläche eines WC-20 Gew % (60 Fe-40 Co) Hartmetalls  
REM Aufnahme

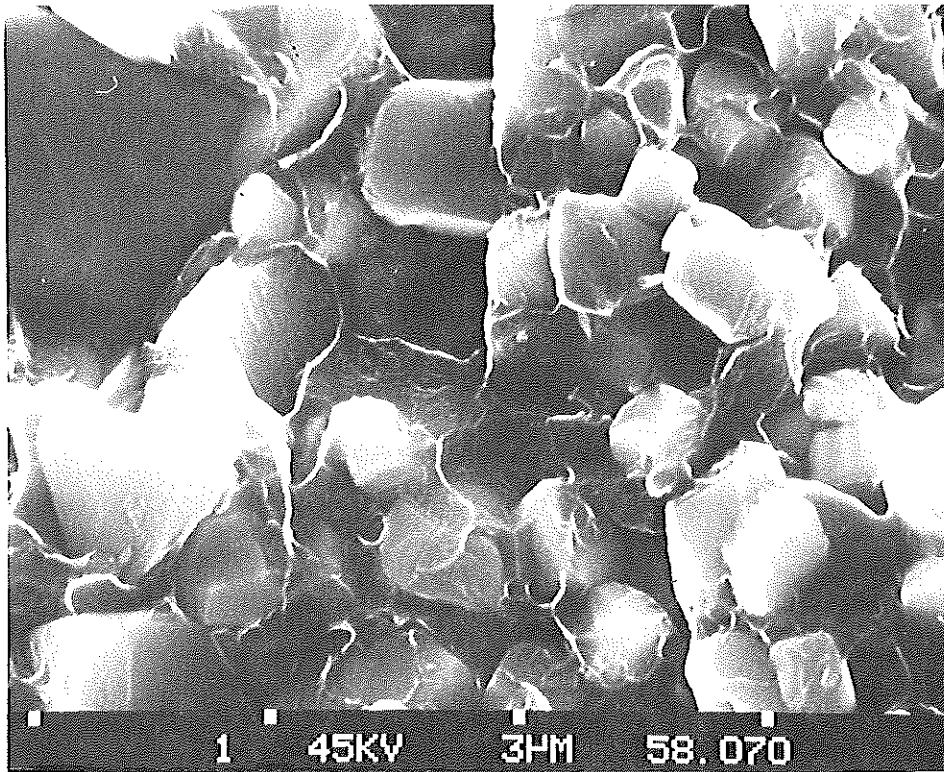


Abb. 24: Bruchfläche eines WC-20 % (70 Fe-15 Co-15 Ni) Hartmetalls

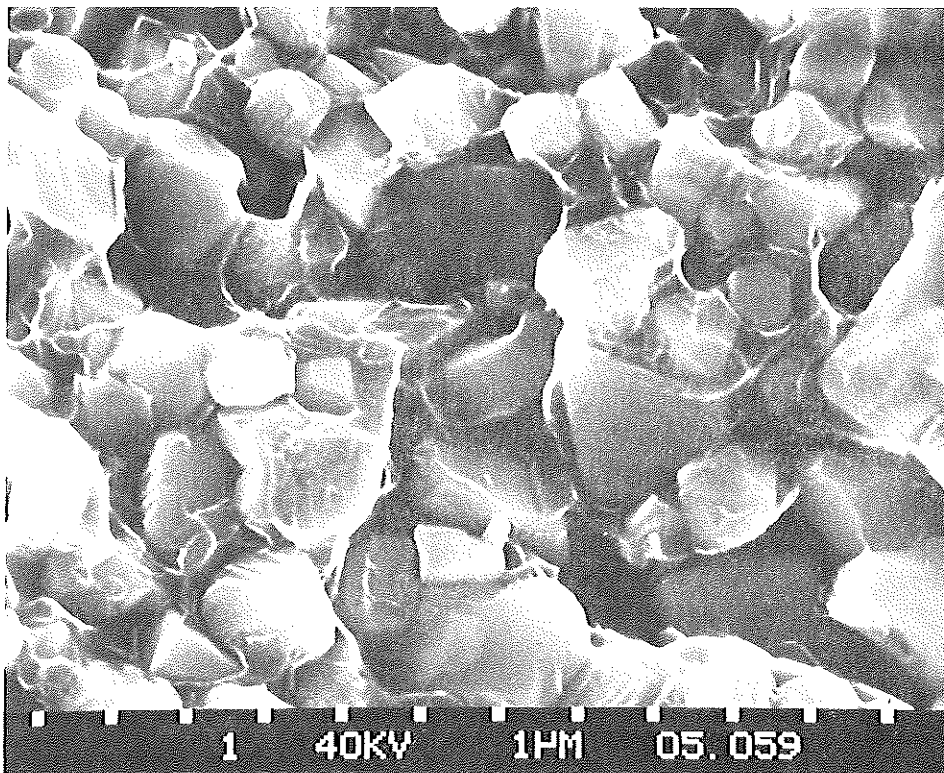


Abb. 25: Bruchfläche eines WC-20 Gew% (70 Fe-12 Co-18 Ni) Hartmetalls

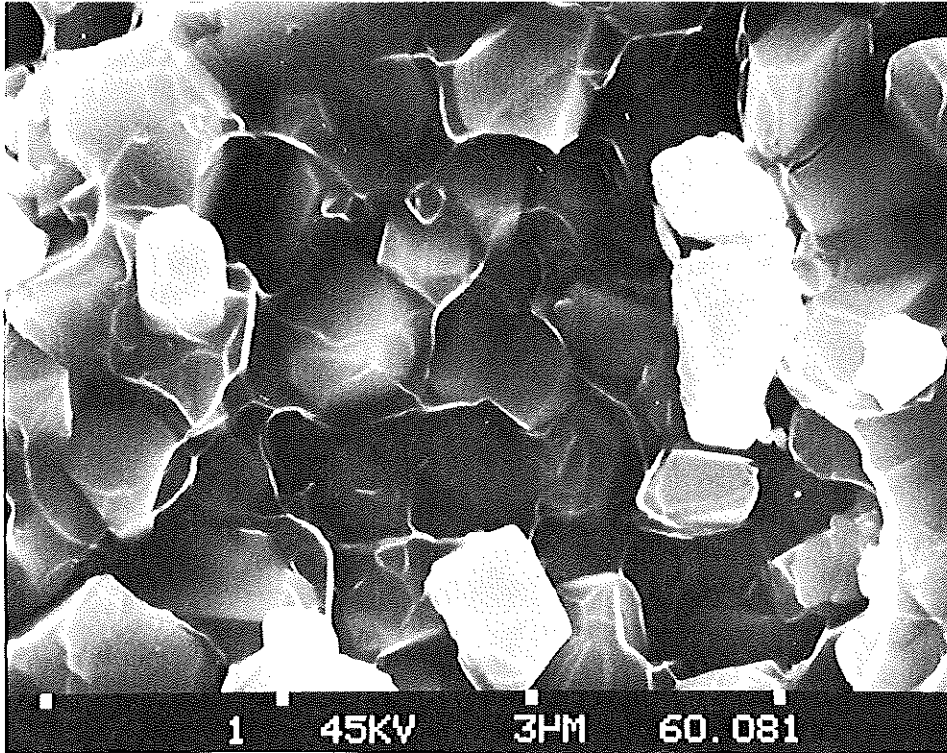


Abb. 26: Bruchfläche eines WC-20 Gew % (45 Fe-40 Co-15 Ni) Hartmetalls

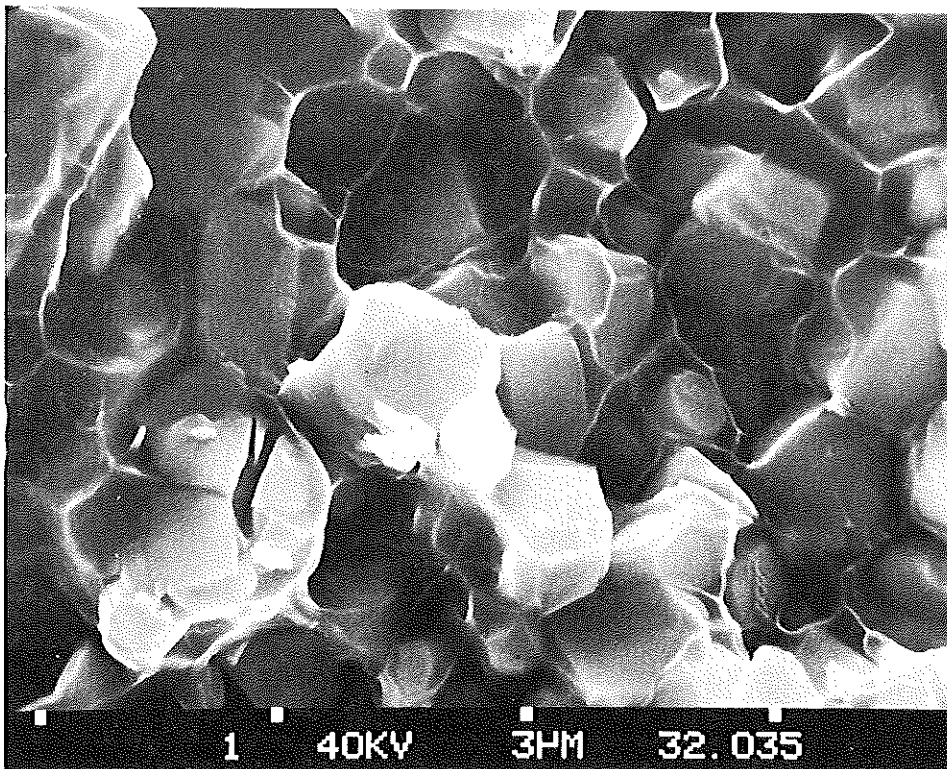


Abb. 27: Bruchfläche eines WC-20 Gew % (50 Fe-25 Co-25 Ni) Hartmetalls

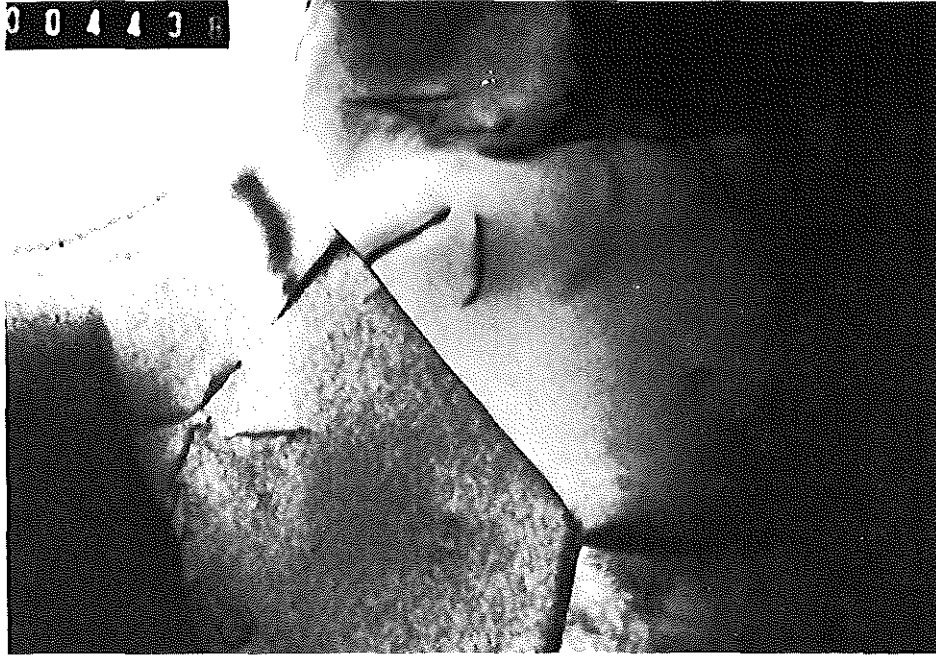


Abb. 28: Carbid-Carbid Korngrenze in einem WC-Hartmetall.  
TEM Aufnahme 59 000 x 1,5

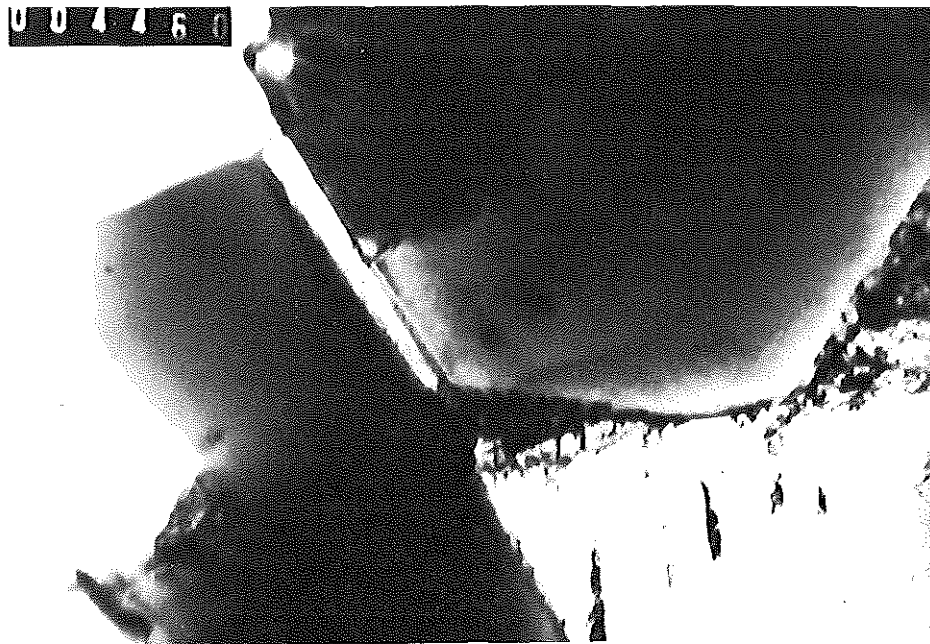


Abb. 29: Dünne Bindschicht ( $\sim 45$  nm) zwischen zwei Carbidkörnern in  
einem WC-Hartmetall. 59 000 x 1,5



Abb. 30: Bindephase eines WC-20 Gew % (72,1 Fe-10,7 Co-17,2 Ni-4,8 Mo<sub>2</sub>C-2 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Hartmetalls. DFZZ 0,8. TEM Aufnahme. 60 000 x 1,5



Abb. 31: Bindephase eines WC-20 Gew % (65 Fe-20 Co-15 Ni) Hartmetalls. GE 0,6. TEM Aufnahme. 80 000 x 1,5



Tabelle 7: Eigenschaften der WC - 20 Gew % Fe/Co/Ni Hartmetalle

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
AA 0,8	100 - 0 - 0	4,98	-	880	128 ± 11	-	3,84	41,6	-
AA 1,4		5,13	12,98	910	260 ± 21	27,7	3,76	42,2	
AC 1,2	90 - 0 - 10	5,10	13,13	1040	271 ± 23	13,0	8,80	16,6	17,8 ± 1,5
AD 0,15	88 - 0 - 12	4,96	13,06	1200	136 ± 18	22,1	7,68	25,0	-
AD 0,8		4,99	13,08	1080	216 ± 45	26,2	6,88	24,5	-
AD 1,4		5,05	13,06	980	263 ± 6	27,3	8,96	6,8	-
AG 1,0	80 - 0 - 20	5,11	13,10	880	331 ± 4	15,2	7,36	2,6	21,6 ± 1,3
AZ 0,4	0 - 0 - 100	4,92	13,52	820	219 ± 34	45,2	3,36	7,0	-
BB 1,4	95 - 5 - 5	5,16	13,01	990	278 ± 43	24,8	3,76	42,0	-
BD 1,0	83 - 5 - 12	5,09	13,10	1080	323 ± 35	15,4	12,16	21,9	15,7 ± 0,7
BD 1,4		5,16	13,18	1140	216 ± 32	10,8	12,08	22,6	-

Tabelle 7: Eigenschaften der WC - 20 Gew % Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
BG 0,8	75 - 5 - 20	5,09	13,11	940	317 ± 26	18,3	9,92	9,2	18,7 ± 1,0
BH 0,8	70 - 5 - 25	5,04	13,12	880	351 ± 20	21,4	2,08	22	19,7 ± 1,7
CC 0,8	81,4-8,3-10,3	4,97	13,06	1000	339 ± 27	23,0	4,64	38,9	-
CC 1,4		5,13	13,04	1010	328 ± 30	22,6	4,40	38,9	-
DE 0,8	75 - 10 - 15	5,06	13,08	1100	307 ± 15	15,2	13,12	28,7	16,1
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	13,07	1180	297 ± 46	20,5	10,00	29,1	18,2 ± 0,3
DF 1,4		5,13	13,04	1210	272 ± 15	16,0	7,52	30,5	-
DG 0,8	71,0-9,5-19,5	5,06	13,09	1060	322 ± 20	13,5	9,36	27,0	-
DG 1,4		5,11	13,07	1030	215 ± 9	12,1	3,84	19,9	-
DH 0,6	65 - 10 - 25	5,04	13,17	860	342 ± 7	18,4	2,56	29,8	23,6 ± 1,2
EB 1,0	83 - 12 - 5	5,08	13,09	960	316 ± 31	22,4	4,40	41,9	14,2
EB 1,4		5,16	13,17	1000	246 ± 24	15,3	4,32	41,0	-

Tabelle 7: Eigenschaften der WC - 20 Gew % Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
EF 0,8	70 - 12 - 18	5,08	13,06	1270	352± 20	19,6	10,24	33,0	-
FC 0,8	75 - 15 - 10	5,00	13,06	1060	314± 35	17,8	51,2	43,6	-
FC 1,4		5,13	13,09	1060	261± 15	9,9	4,96	42,0	-
FE 0,8	70 - 15 - 15	5,03	13,06	1220	282± 52	13,8	11,36	33,6	-
FG 0,6	65 - 15 - 20	5,03	13,14	1020	300± 21	19,7	7,04	35,1	17,2 ± 0,1
FH 0,6	60 - 15 - 25	5,07	13,16	880	342± 15	17,0	2,96	32,9	22,1 ± 0,8
GA 1,4	80 - 20 - 0	5,15	13,05	1010	249± 16	26,6	5,04	42,4	-
GB 0,8	75 - 20 - 5	5,00	13,08	1030	332± 34	25,1	7,60	45,3	-
GC 0,6	70 - 20 - 10	5,02	13,17	1020	308± 33	16,20	6,00	41,1	16,2
GC 0,8		5,02	13,06	1020	308± 5	24,9	5,36	43,0	-

Tabelle 7: Eigenschaften der WC - 20 Gew % Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
GE 0,4	65 - 20 - 15	4,99	13,11	1110	331 ± 39	24,5	8,32	39,5	-
GE 0,6		5,03	13,13	1160	351 ± 33	22,3	10,00	37,9	17,65 ± 2,0
GE 0,8		5,03	13,00	1190	365 ± 20	-	9,76	40,0	-
GE 1,4		5,08	13,08	1180	321 ± 26	16,4	8,64	39,0	-
GG 0,8	60 - 20 - 20	5,10	13,11	990	335 ± 9	27,0	3,12	35,0	-
HC 0,8	65 - 25 - 10	5,01	13,08	1080	281 ± 14	12,1	6,56	43,0	-
HE 0,8	60 - 25 - 15	5,06	13,09	1140	321 ± 18	12,9	8,00	40,0	-
HH 0,6	50 - 25 - 25	5,06	13,28	850	342 ± 7	20,0	3,68	33,6	20,0 ± 1,5
HI 0,3	25 - 25 - 50	4,93	13,41	850	306 ± 11	17,5	2,16	26,3	19,1 ± 0,3
IB 0,6	65 - 30 - 5	5,03	13,20	1020	271 ± 25	12,3	5,52	42,5	11,4 ± 0,1

Tabelle 7: Eigenschaften der WC - 20 Gew % Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
IC 0,5	60 - 30 - 10	4,96	13,17	1100	329 ± 5	17,8	7,84	41,0	16,6 ± 0,5
IC 0,8		5,02	13,17	1100	259 ± 31	14,8	7,36	40,3	-
IE 0,4	55 - 30 - 15	4,99	13,14	1110	345 ± 27	23,9	8,64	39,0	-
IE 0,6		5,01	13,19	1110	346 ± 30	21,2	8,80	38,7	17,8 ± 0,3
IE 0,8		5,02	13,18	1100	351 ± 20	16,7	8,80	38,3	-
KC 0,8	55 - 35 - 10	4,97	13,16	1060	298 ± 46	21,7	8,32	42,1	-
LA 0,4	60 - 40 - 0	4,98	13,16	1020	221 ± 19	19,1	6,24	44,1	9,8 ± 0,3
LA 0,8		5,03	13,13	1070	221 ± 25	22,7	6,24	45,5	-
LE 0,8	45 - 40 - 15	5,05	13,18	960	333 ± 19	21,5	4,32	36,6	-
MH 0,6	25 - 50 - 25	4,98	13,35	840	318 ± 15	37,4	1,76	30,5	15,1 ± 0,3
ZA 0,4	0 - 100 - 0	4,95	13,45	1000	338 ± 16	37,6	5,52	32,6	16,8 ± 0,3
		4,96	13,48	1020	309 ± 14	48,8	5,44	30,6	-

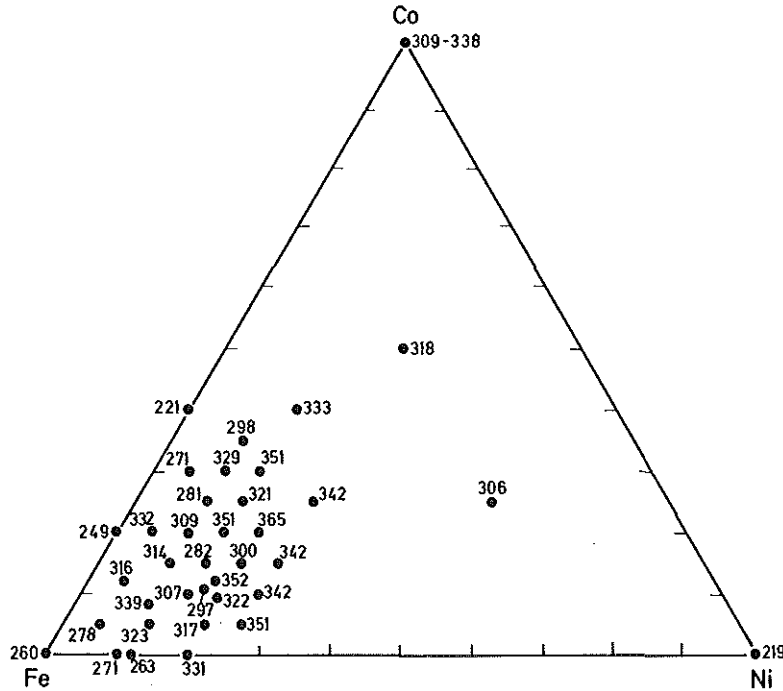


Abb. 32: Mittlere Biegebruchfestigkeit [ $\text{daN/mm}^2$ ] der untersuchten WC-Hartmetalle

Bindelegierungszusammensetzung. Die Biegebruchfestigkeiten der nickelgebundenen und eisengebundenen Hartmetalle sind relativ niedrig. Auch die WC-Fe/Co Hartmetalle besitzen unbefriedigende Festigkeitswerte. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind jedoch die Biegebruchfestigkeitswerte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle vergleichbar mit denen der WC-Co Hartmetalle. In einigen Fällen sind WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle den konventionellen Hartmetallen sogar überlegen. Die lineare Gefügeanalyse hat gezeigt, daß die mittlere Korngröße der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle im allgemeinen unter der der WC-Co Hartmetalle liegt. Dies bedeutet, daß bei gleicher Korngröße wie bei den WC-Co Hartmetallen noch höhere Festigkeitswerte bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen zu erwarten sind. Allerdings muß auch hier berücksichtigt werden, daß der Volumenanteil an Bindephase in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen - wegen der geringeren Dichte des Binders - etwas über dem Wert für das WC-Co Hartmetall liegt. Die Biegebruchfestigkeitswerte der Fe/Ni-gebundenen Hartmetalle sind bei 20 Gew % Nickel im Binder gut, bei niedrigeren Nickelgehalten jedoch unbefriedigend. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Moskowitz et al.[7], wo die maximale Biegebruchfestigkeit bei 25 Gew % Ni im WC-Fe/Ni Hartmetall auftritt.

Die niedrigen Biegebruchfestigkeitswerte der Probenserien HC und FC sind auf Inhomogenitäten bzw. auf diskontinuierliches Carbidskornwachstum zurückzuführen. Dagegen ist die niedrige Festigkeit der Legierung BB und PL inhärent.

Da die Biegebruchfestigkeit von Hartmetallen sehr empfindlich auf Änderungen der Korngröße und des Kohlenstoffgehaltes reagiert, sowie als Merkmal von spröden Werkstoffen eine große Streuung aufweist, ist es nicht möglich, bei den hier untersuchten WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Festigkeit des Hartmetalls und der Binderzusammensetzung nachzuweisen.

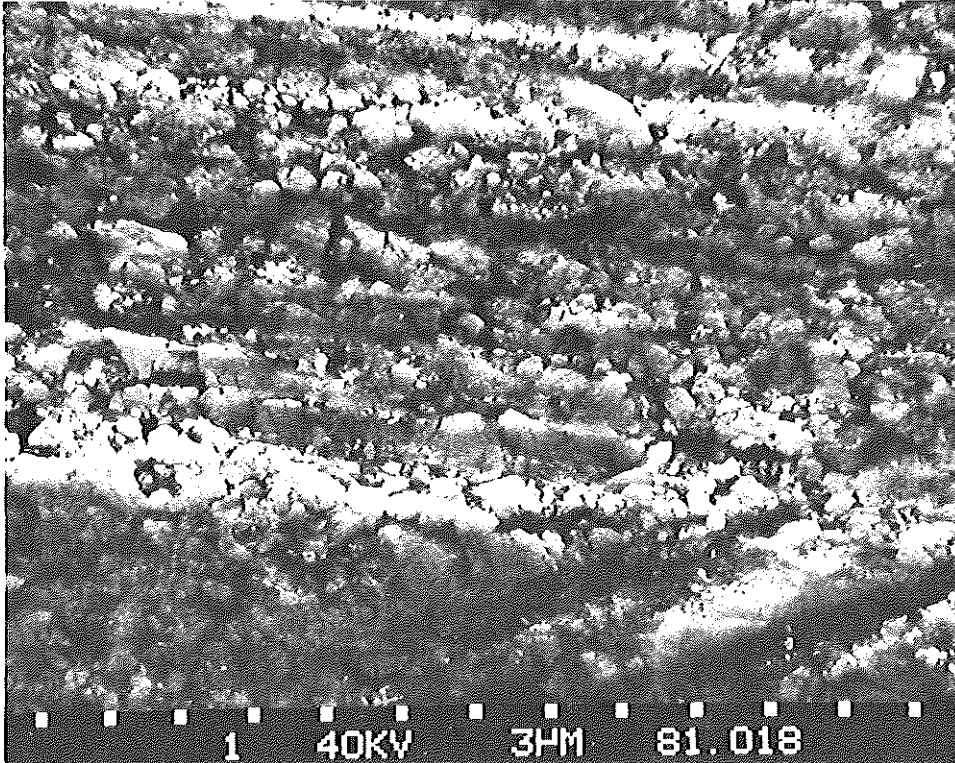
### 3.3.2.2 Verschleißfestigkeit

Der abrasive Verschleiß, der als Volumenverlust/Schleifweg definiert ist, ist sehr stark abhängig vom Kohlenstoffgehalt. Dies geht aus Tab. 7 hervor und steht im Einklang mit den Ergebnissen von Moskowitz [8], daß nämlich höhere Kohlenstoffgehalte zu wesentlich besserem Verschleißverhalten der WC-Fe/Ni Hartmetalle führen. Die Verschleißflächen der niedrig- und hochkohlenstoffhaltigen Proben zeigen jedoch keine grundsätzlichen Unterschiede, es sind sowohl Riefen als auch Grübchenbildung an den verschlissenen Flächen vorhanden. Der Verschleiß findet in der Carbids- und auch in der Bindephase statt.

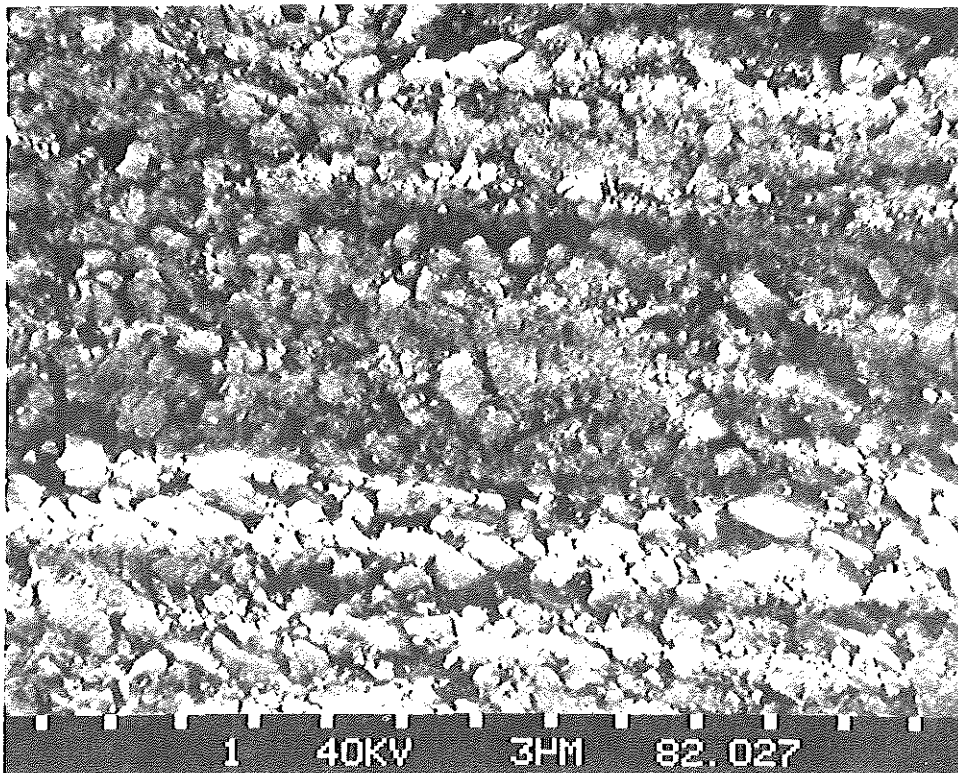
Abb. 33 stellt eine typische Verschleißfläche mit Riefenstruktur dar, wobei die zerstörten Carbidskörner relativ gut zu erkennen sind.

Die Binderzusammensetzung beeinflusst die Verschleißigenschaften wesentlich (vgl. Abb. 34). Auffallend ist, daß das nickelgebundene Hartmetall dem konventionellen WC-Co Hartmetall fast gleichwertig ist. Alle anderen Hartmetalle (WC-Fe, WC-Fe/Ni und WC-Fe/Co/Ni) sind den konventionellen WC-Co Hartmetallen zum Teil sogar mehrfach überlegen. Abb. 35 stellt die Abhängigkeit des Verschleißwiderstandes von der Binderzusammensetzung dar.

WC-Fe/Ni Hartmetalle ohne Cobaltzusatz besitzen gleichwertige Verschleißigenschaften wie die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle. Der Verschleißwiderstand der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle ist abhängig sowohl vom Cobalt- als auch vom



(a)



(b)

Abb. 33: Verschlissene Oberfläche eines WC-20 % (65 Fe-20 Co-15 Ni) Hartmetalls (in Salzsäure geätzt).



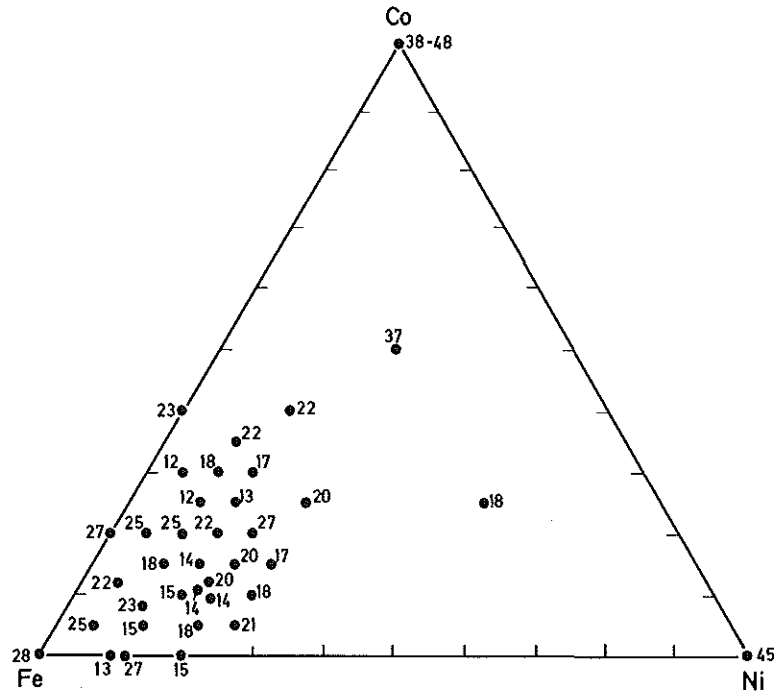


Abb. 34: Abrasiver Verschleiß  $[\text{cm}^3/\text{m}] 10^{-5}$  der untersuchten Hartmetalle in Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung

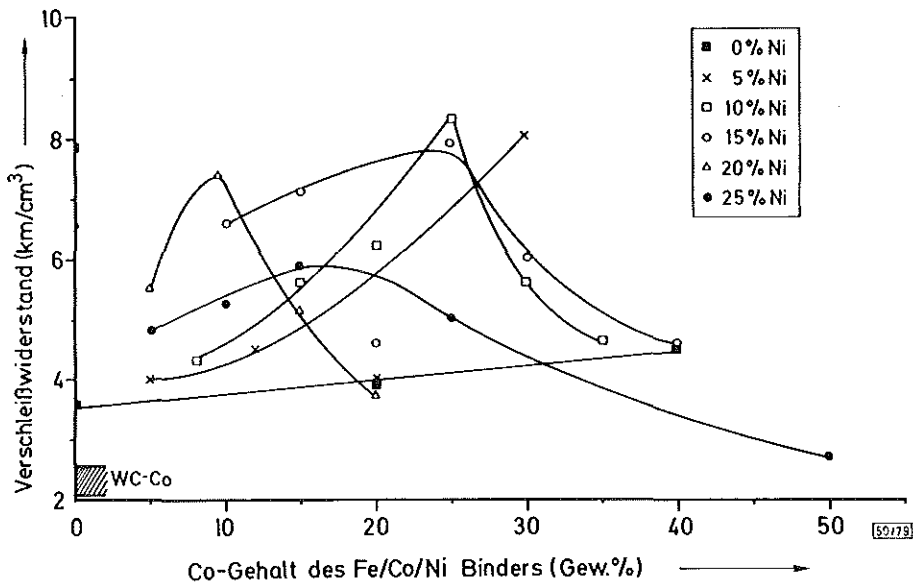


Abb. 35: Abrasiver Verschleißwiderstand  $(\text{km}/\text{cm}^3)$  der untersuchten Hartmetalle in Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung

Nickelgehalt. Der optimale Cobaltgehalt, bei dem der höchste Verschleißwiderstand erreicht wird, nimmt mit zunehmendem Nickelgehalt ab. Nickelzusätze üben einen günstigen Einfluß auf den Verschleißwiderstand der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle aus.

### 3.3.2.3 Rißzähigkeit

Die Rißzähigkeit  $K_{IC}$  wurde nur an einigen ausgewählten Hartmetallserien ermittelt. Tabelle 7 gibt die Ergebnisse der Untersuchungen wieder. Nach Chermant et al. [82] beträgt der  $K_{IC}$  - Wert eines WC-20 % Co Hartmetalls ähnlicher Korngröße etwa  $16 \text{ MN/m}^{3/2}$ , was mit unseren Ergebnissen für die WC-20% Co Hartmetalle gut übereinstimmt. Die WC-Fe/Co Hartmetalle bzw. die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit niedrigem Nickelgehalt besitzen einen niedrigeren Wert. Sonst haben alle anderen untersuchten Hartmetalle vergleichbare bzw. höhere  $K_{IC}$  - Werte als die konventionellen WC-Co Hartmetalle. Hartmetalle, die eine niedrige Härte besitzen und deren Bindephase hauptsächlich kubischflächenzentriert ist, besitzen die höchsten Bruchzähigkeitswerte. Daß Nickel einen günstigen Einfluß auf die Rißzähigkeit der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle ausübt, wird in Abb. 36 angedeutet. Der Einfluß des Cobalts kann wegen der geringen Anzahl der Meßwerte nicht eindeutig ermittelt werden. Es scheint jedoch, sicher zu

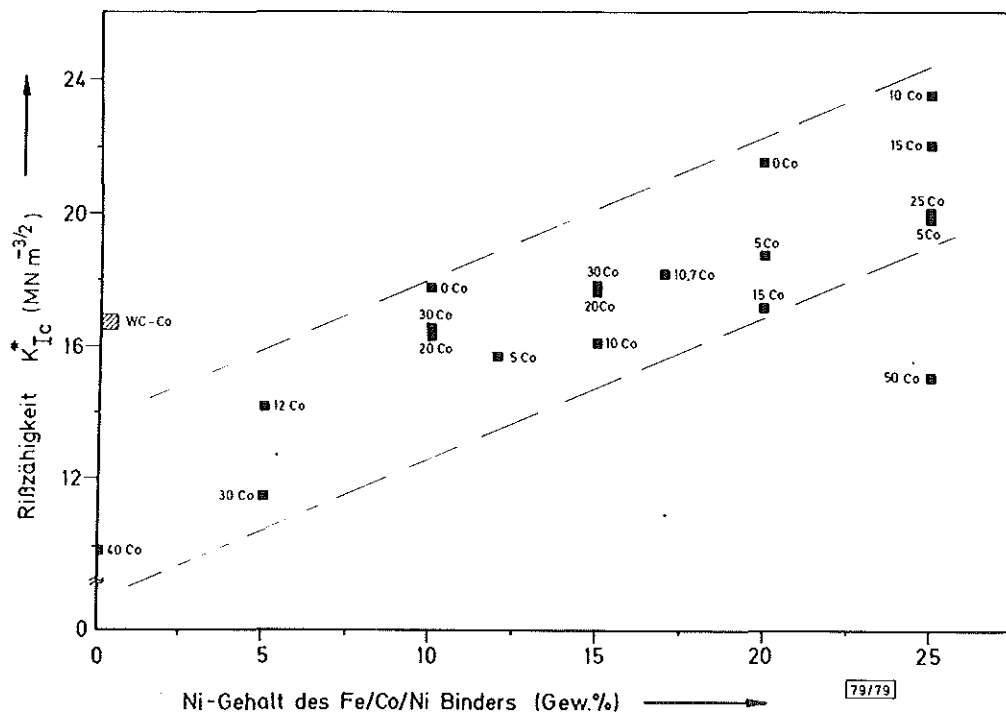


Abb. 36: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  der WC-20% (Fe/Co/Ni) Hartmetalle von der Binderlegierungszusammensetzung.

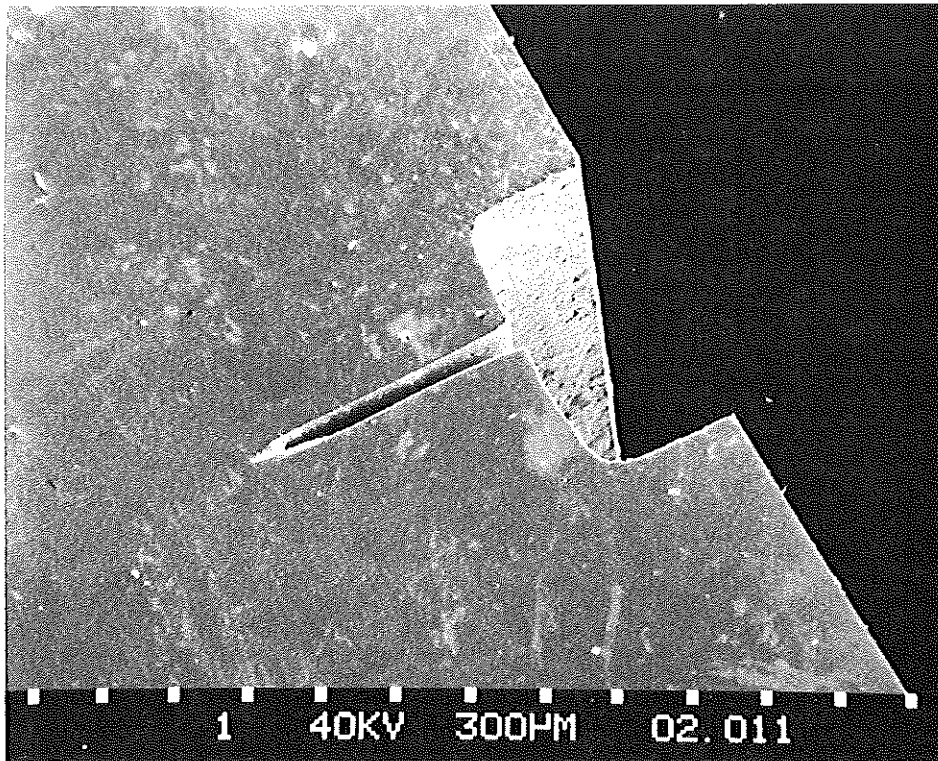


Abb. 37: Übersichtsaufnahme der Kerbgeometrie der Bruchzähigkeitsprobe

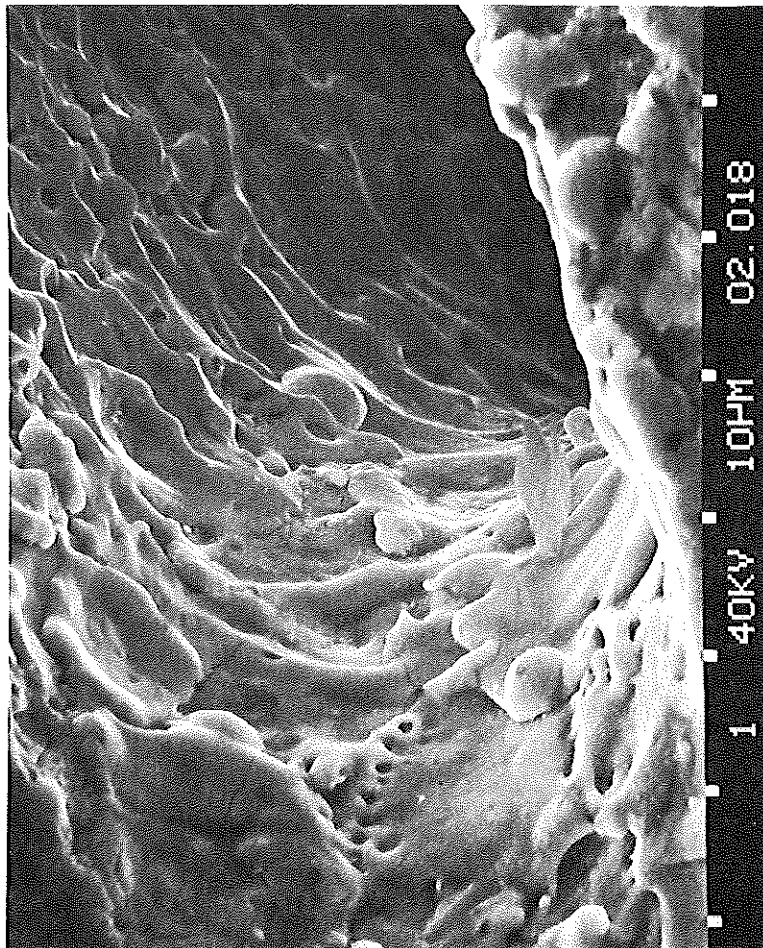


Abb. 38: Erodierter Kerbgrund einer Bruchzähigkeitsprobe

Erodierte Fläche

Bruchfläche

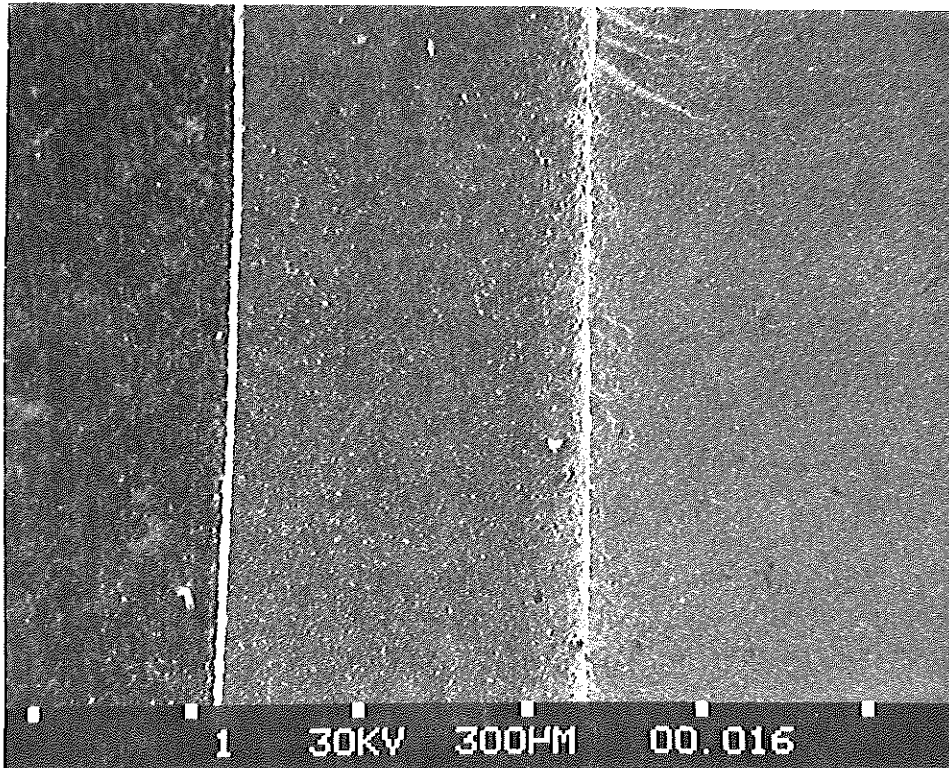


Abb. 39: Bruchgefüge einer Bruchzähigkeitsprobe. Übersichtsaufnahme

Kerbgrund

Bruchfläche

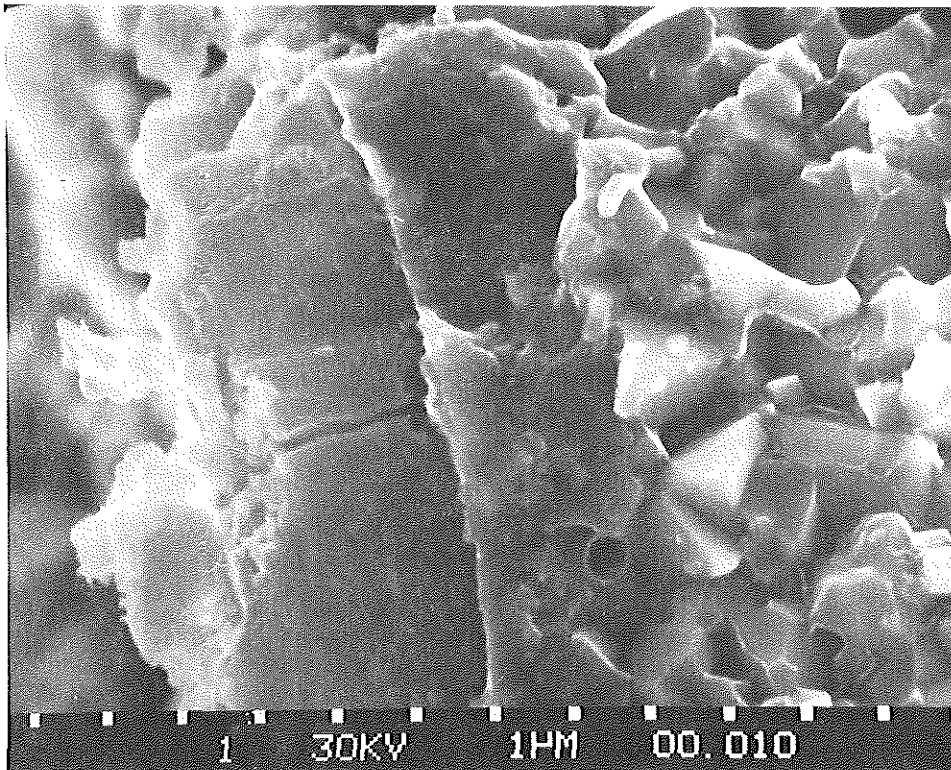


Abb. 40: Bruchgefüge einer Bruchzähigkeitsprobe. Der Kerbgrund besitzt ein verändertes Aussehen.

Kerbgrund

Bruchfläche

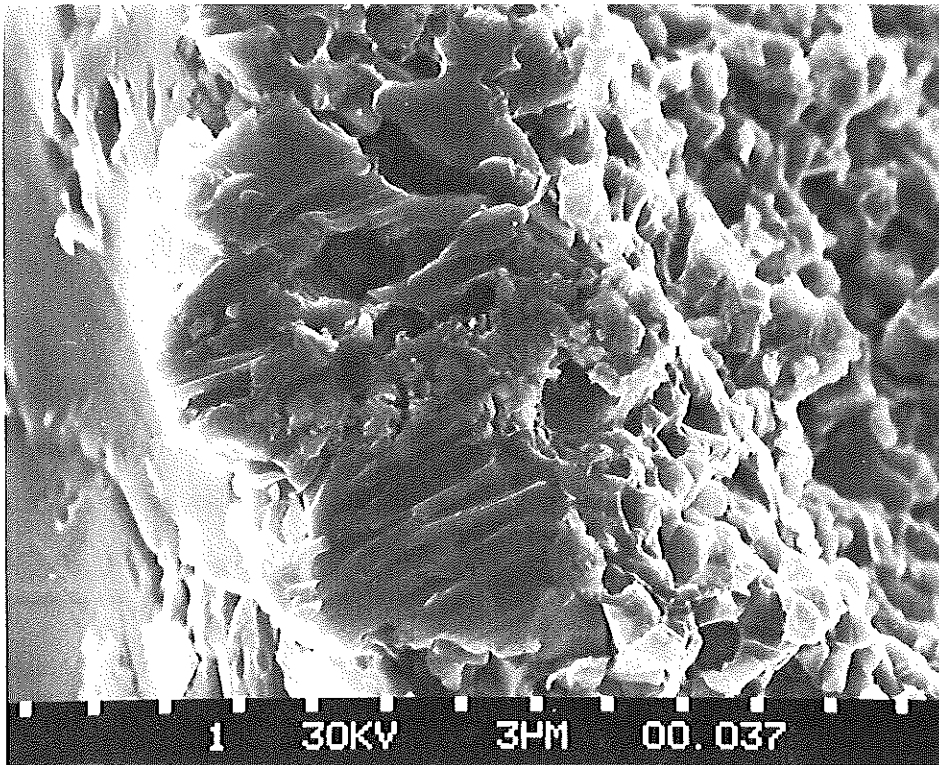


Abb. 41: Bruchgefüge einer Bruchzähigkeitsprobe

Kerbgrund

Bruchfläche

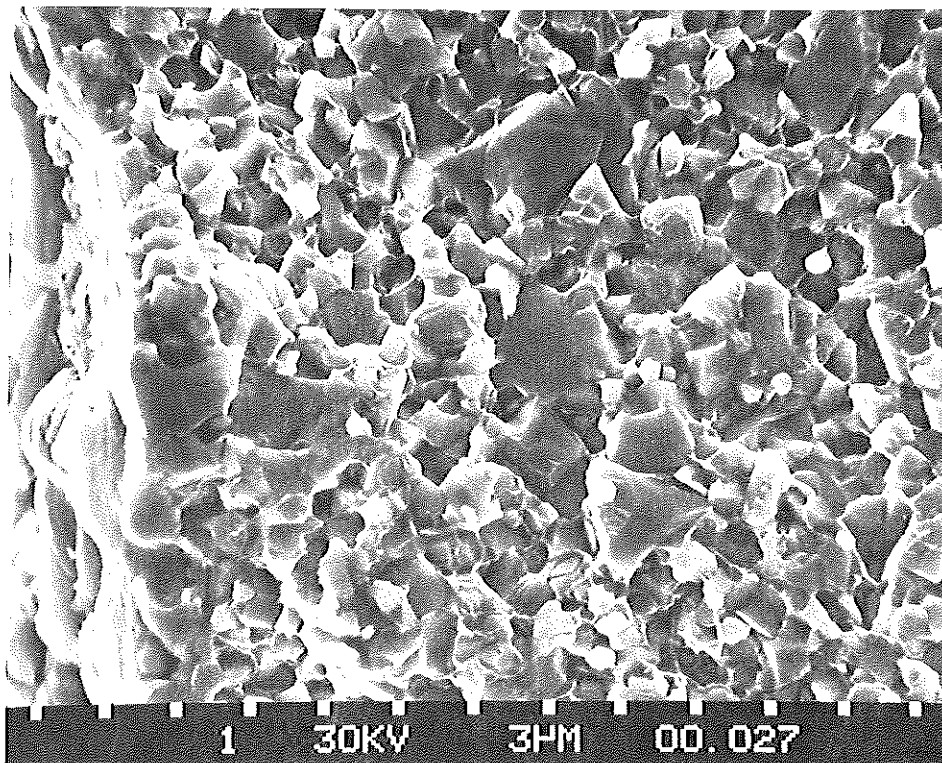


Abb. 42: Bruchfläche einer Bruchzähigkeitsprobe

sein, daß der Cobaltzusatz die Bruchzähigkeit nicht verbessert.

Abb. 37 gibt eine Übersichtaufnahme über die Kerbgeometrie einer Reißzähigkeitsprobe wieder. Den erodierten Kerbgrund verdeutlicht Abb. 38. Abb. 39 zeigt ein Bruchgefüge einer  $K_{Ic}$ -Probe. Am linken Ende ist der mechanisch gefertigte Riß, danach die elektroerosiv eingebrachte Kerbe und anschließend das Bruchgefüge zu erkennen. Der Kerbgrund besitzt, wie aus Abb. 40-42 hervorgeht, ein wesentlich anderes Aussehen als der Rest der Bruchfläche.

Die Untersuchungen von Chermant [82], Gurland und Pickens [153] und Yen [154] an Dreipunktbiegeproben mit einem elektroerosiv eingebrachten Riß zeigen, daß die so ermittelten Bruchzähigkeitswerte mit den Werten vergleichbar sind, die an Proben mit natürlichen Rissen beobachtet wurden. Sollten die gemessenen Werte dennoch nicht den wahren Bruchzähigkeitswerten entsprechen, infolge der hohen, beim Erodieren auftretenden Temperaturen, die zu Veränderungen des Gefüges im Kerbgrund führen können, geben sie doch wenigstens relative Anhaltspunkte zur Beurteilung der Zähigkeit von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen.

#### 3.3.2.4 Raumtemperaturhärte

Die Vickershärte HV 10 der Hartmetalle ist in Tab. 7 und Abb. 43 dargestellt. Die Härte der untersuchten Hartmetalle ist relativ unempfindlich

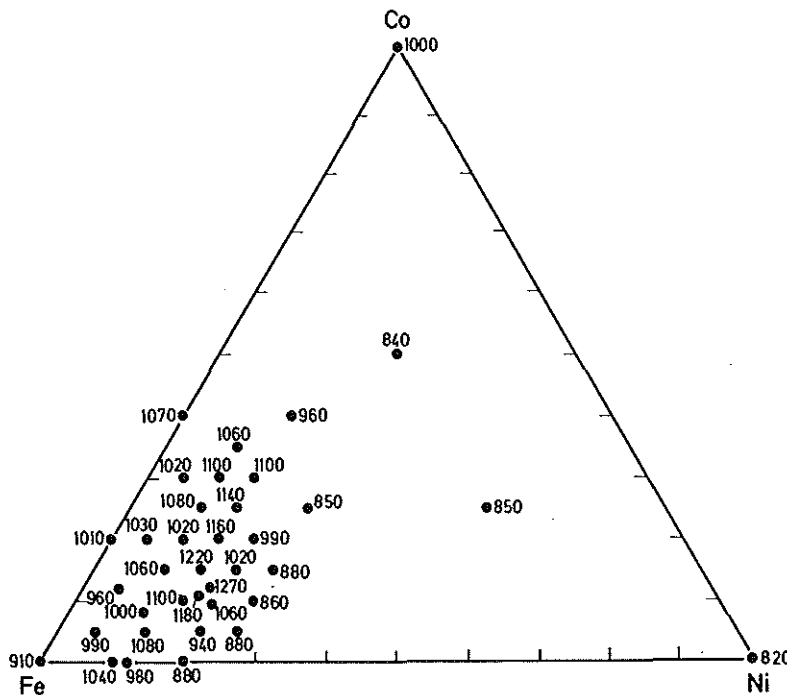


Abb. 43: Härte HV 10 der untersuchten WC-Hartmetalle

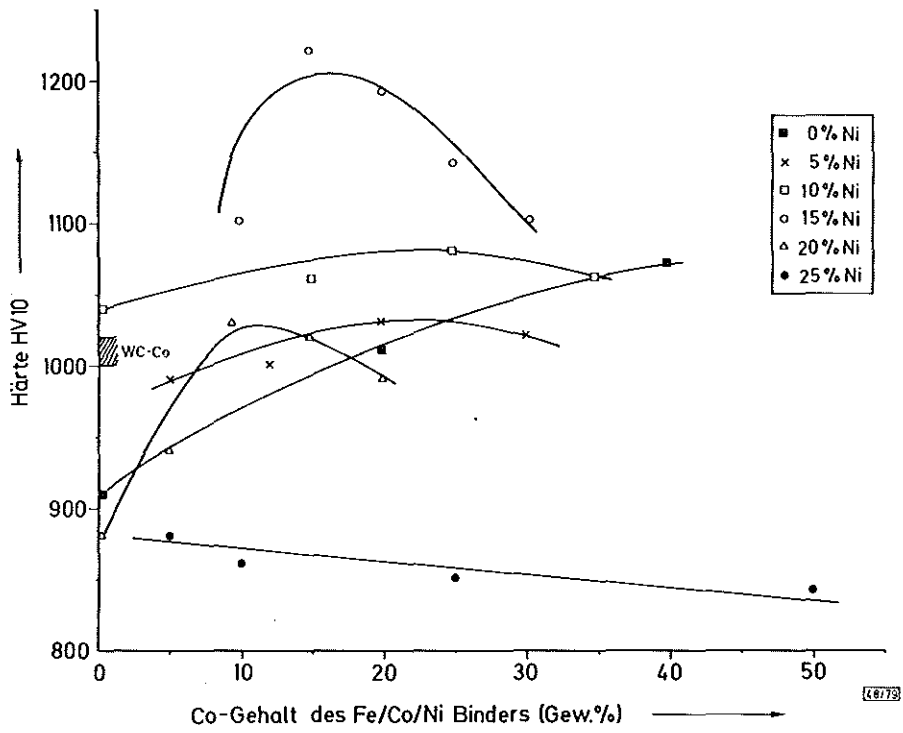
bezgl. Änderungen des Kohlenstoffgehaltes innerhalb des ziemlich engen Kohlenstoffbereiches, der hier betrachtet wurde. Eine Ausnahme bildet das WC-Fe/Ni Hartmetall AD, bei dem die Härte mit zunehmendem C-Gehalt stark abnimmt. Die Härte der konventionellen WC-Co Hartmetalle liegt bei 1000 HV 10, die der Fe- bzw. Ni-gebundenen Hartmetalle weit darunter. Die Härtewerte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle sind sehr von der Zusammensetzung abhängig, wie aus Abb. 44 hervorgeht.

Im Mittel besitzen die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle bei Nickelgehalten bis zu 20 Gew % vergleichbare bzw. bessere Härtewerte als die konventionellen Hartmetalle. Die guten Härtewerte können nur zum Teil durch die niedrige Carbidkorngröße erklärt werden. Der geringfügig höhere Volumenanteil an Binder wirkt allerdings in der entgegengesetzten Richtung wie die feinere Carbidkorngröße. Der Zusatz von Cobalt führt zu einer Härtesteigerung bei den WC-Fe Hartmetallen. Der Einfluß von 5 % Ni auf die Härte ist gering, die Zugabe von 10 % Nickel führt jedoch zu einer wesentlichen Härteerhöhung. Die größten Härtewerte werden allerdings bei 15 % Ni im Binder erreicht. Eine Erhöhung des Nickelgehaltes auf 20 % bzw. mehr setzt die Härte sehr stark herab. Die Hartmetalle, die 25 % Nickel beinhalten, weisen für alle Cobaltgehalte sogar niedrigere Härtewerte als die WC-Fe Hartmetalle auf. In Übereinstimmung mit [155] wird das Härtemaximum mit zunehmendem Nickelgehalt zu kleineren Cobaltgehalten hin verschoben (vgl. Abb. 44a).

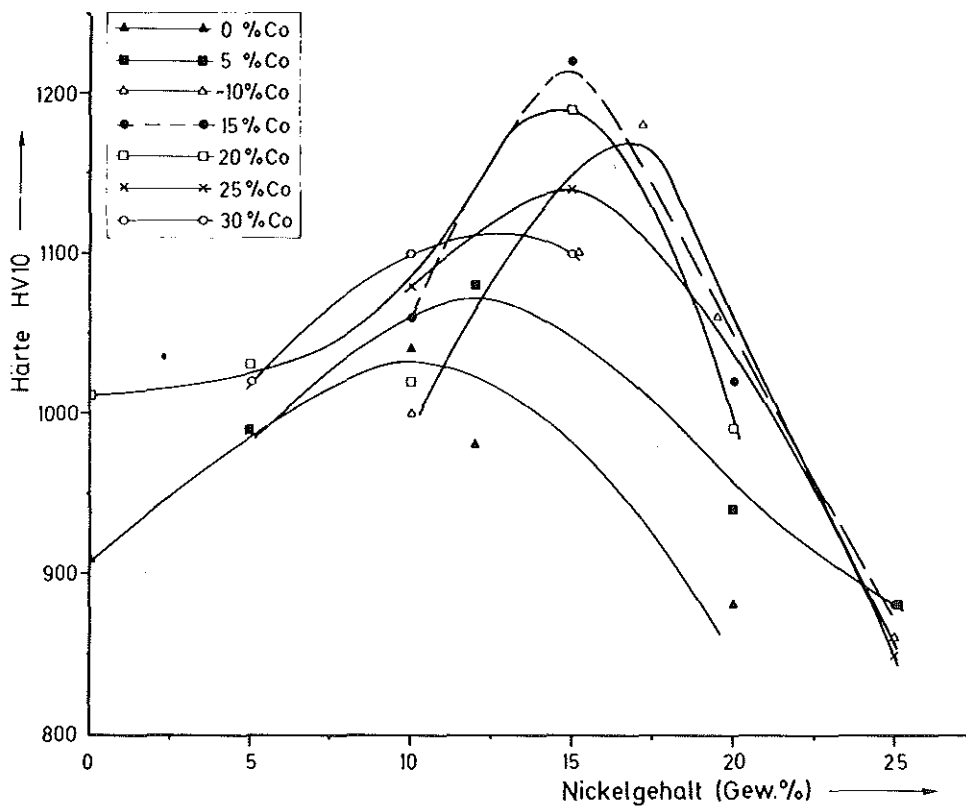
### 3. 3. 2. 5 Warmhärte

Im Temperaturbereich von 20<sup>o</sup>C bis 800<sup>o</sup>C wurde die Warmhärte in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und von der Binderzusammensetzung untersucht. Die an einigen ausgewählten Hartmetallen ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Die Abb. 45-47 geben den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte der WC Hartmetalle für verschiedene Bindelegierungszusammensetzungen wieder. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte ist mit dem Einfluß auf die Raumtemperatureigenschaften vergleichbar. Niedrige und hohe Kohlenstoffgehalte führten zu niedrigeren Warmhärtewerten als mittlere Kohlenstoffgehalte. Allerdings spielt der Kohlenstoffgehalt bei Temperaturen



(a)



(b)

Abb. 44: Einfluß der Binderzusammensetzung auf die Härte HV 10 der untersuchten WC-20 % Fe/Co/Ni Hartmetalle.



Tabelle 8: Warmhärte einiger WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Härte HV 10	Warmhärte HV 2					
				200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	800 °C
AA 0,8	100 - 0 - 0	4,98	880	630	-	415	320	230	110
AA 1,4	100 - 0 - 0	5,13	910	760	-	540	355	250	100
ZA 0,4	0 - 100 - 0	4,95	1000	740	620	480	370	300	120
AZ 0,4	0 - 0 - 100	4,92	820	590	430	380	320	240	90
AC 1,2	90 - 0 - 10	5,10	1040	810	610	460	310	235	100
FC 0,8	75 - 15 - 10	5,00	1060	715	640	400	290	220	80
HC 0,8	65 - 25 - 10	5,01	1080	860	700	520	340	250	110
IC 0,8	60 - 30 - 10	5,02	1110	900	-	570	360	250	90
LA 0,8	60 - 40 - 0	5,03	1070	910	-	660	460	300	90
DE 0,8	75 - 10 - 15	5,06	1100	850	-	450	330	240	-
FE 0,8	70 - 15 - 15	5,03	1220	880	760	530	380	270	110
GE 0,8	65 - 20 - 15	5,03	1160	965	-	540	370	280	130
IE 0,6	55 - 30 - 15	5,02	1065	890	-	550	360	245	120

Tabelle 8: Warmhärte einiger WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle (Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Härte HV 10	Warmhärte HV 2					
				200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	800 °C
HH 0,6	50 - 25 - 25	5,06	850	710	-	530	420	330	160
HI 0,3	25 - 25 - 50	4,93	850	740	-	470	360	290	140
DG 0,8	71,0-9,5-19,5	5,06	1060	770	-	430	340	260	100
DG 1,4		5,11	1030	860	-	430	320	230	100
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	1120	850	-	540	355	260	130
DF 1,4		5,13	1210	870	-	420	360	-	-
GE 0,4	65 - 20 - 15	4,99	1110	850	-	510	360	250	100
GE 0,8		5,03	1160	965	-	540	370	280	130
GE 1,4		5,08	1180	850	-	490	320	220	115

oberhalb etwa  $400^{\circ}\text{C}$  eine untergeordnete Rolle. Die Probenserie DGZ 0,15 enthielt die spröde  $\eta$ -Phase, die jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Warmhärte-Temperaturkurve besitzt.

In Abb. 48 sind die Warmhärtekurven der WC-Hartmetalle mit Eisen-, Cobalt- bzw. Nickel-Bindelegierungen eingetragen. Die gewählte Bindelegierung hat einen ausgeprägten Einfluß auf die Härtewerte nur bei Temperaturen unterhalb  $500^{\circ}\text{C}$ . Nickelgebundenes Hartmetall besaß wie bei Raumtemperatur auch bei höheren Temperaturen die niedrigsten Härtewerte. Obwohl eisengebundenes Hartmetall bei Raumtemperatur eine niedrigere Härte besitzt als das konventionelle WC-Co Hartmetall, ist dieser Unterschied bei mittleren Temperaturen nicht mehr erkennbar. Die Härteabnahme der WC-Fe Hartmetalle zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $400^{\circ}\text{C}$  erfolgte langsamer als bei dem WC-Co Hartmetall.

Die Raumtemperatureigenschaften der Fe-gebundenen Hartmetalle werden durch Zulegieren des Binders mit Nickel erheblich verbessert. Der Einfluß des Nickelzusatzes macht sich auf die Warmhärte nur bei niedrigen Temperaturen positiv bemerkbar. Oberhalb  $300^{\circ}\text{C}$  besitzt ein WC-Fe/10 Ni Hartmetall sogar schlechtere Warmhärtewerte als die reinen Fe-gebundenen Hartmetalle. Der Ersatz eines Teils des Eisens im Binder durch Cobalt wirkt sich jedoch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen positiv aus. Die Legierung LA 0,8, die mit einer 60 Fe/40 Co Bindelegierung hergestellt wurde, hat bei Raumtemperatur eine niedrigere Festigkeit; die Warmhärte jedoch liegt bis zu ca.  $600^{\circ}\text{C}$  sehr günstig. Abb. 49 zeigt den Einfluß des Legierens mit Cobalt, Nickel bzw. mit Cobalt und Nickel auf die Warmhärte der Hartmetalle. Höhere Cobaltgehalte im Binder führen zu höheren Warmhärteeigenschaften.

Bei den Probenserien DE, FE, GE, IE beträgt der Nickelgehalt im Binder 15%, während der Cobaltgehalt in der angegebenen Reihenfolge steigt. Aus Abb. 50 geht hervor, daß die Raumtemperaturhärte mit zunehmendem Cobaltgehalt zuerst zu und dann wieder abnimmt. Ab 15% Cobalt ist jedoch keine Verbesserung in der Warmhärte zu verzeichnen. Der Vergleich von Abb. 49 und 50 zeigt, daß der Einfluß des Cobalts vom Nickelgehalt abhängig ist. Da die Kohlenstoffgehalte der Legierungen nicht identisch waren bzw. anzunehmen ist, daß der optimale C-Gehalt von der Binderzusammen-

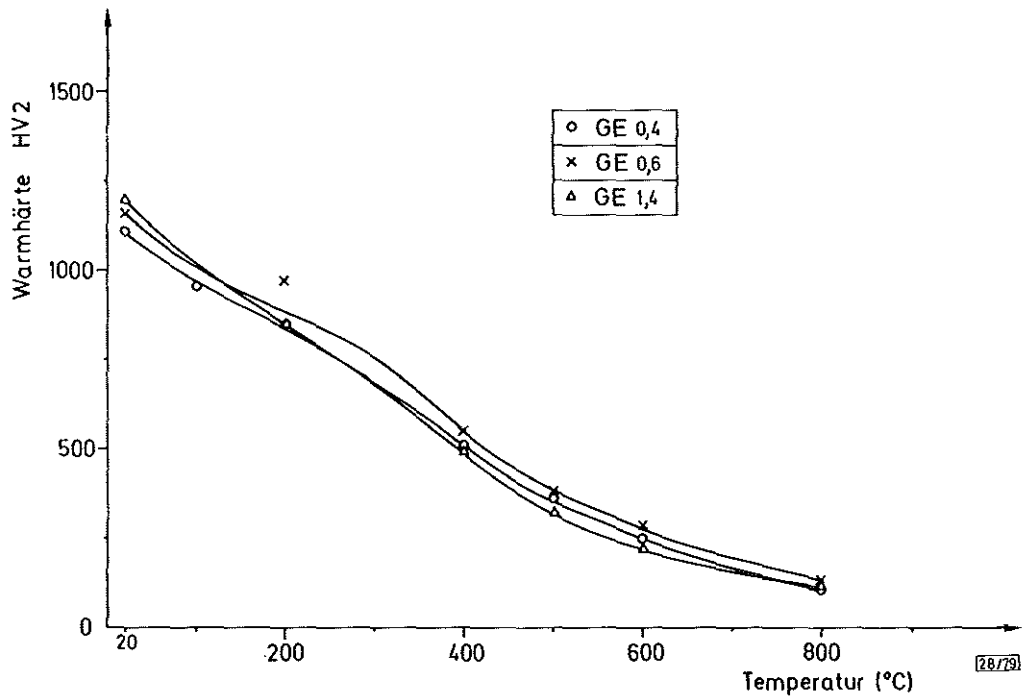


Abb. 45: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte eines WC-20 Gew % (65 Fe-10 Co-15 Ni) Hartmetalls

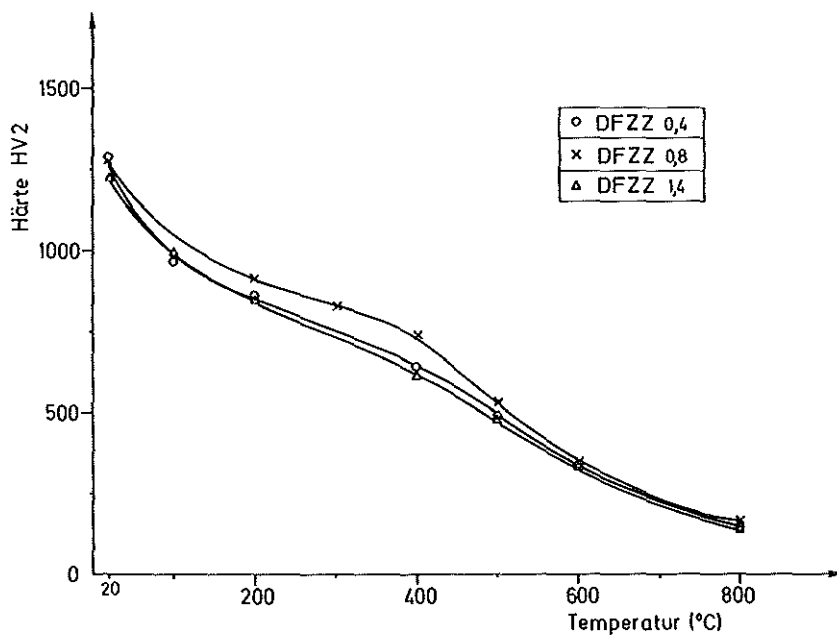


Abb. 46: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte eines WC-20 Gew % (72,1 Fe-10,7 Co-17,2 Ni) Hartmetalls mit Carbidzusätzen

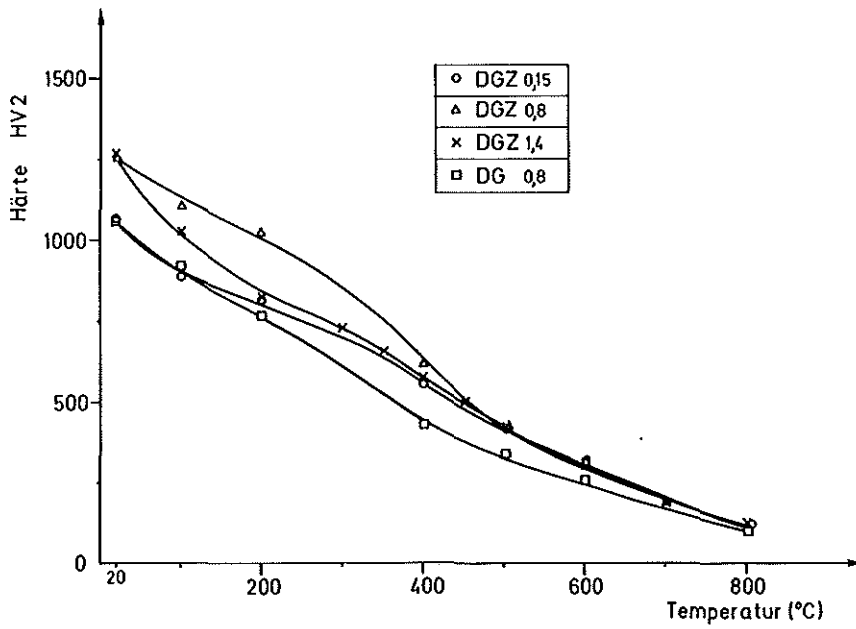


Abb. 47: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes und des Molybdäncarbidzusatzes auf die Warmhärte eines WC-20 Gew % (71 Fe-9,5 Co-19,5 Ni) Hartmetalls

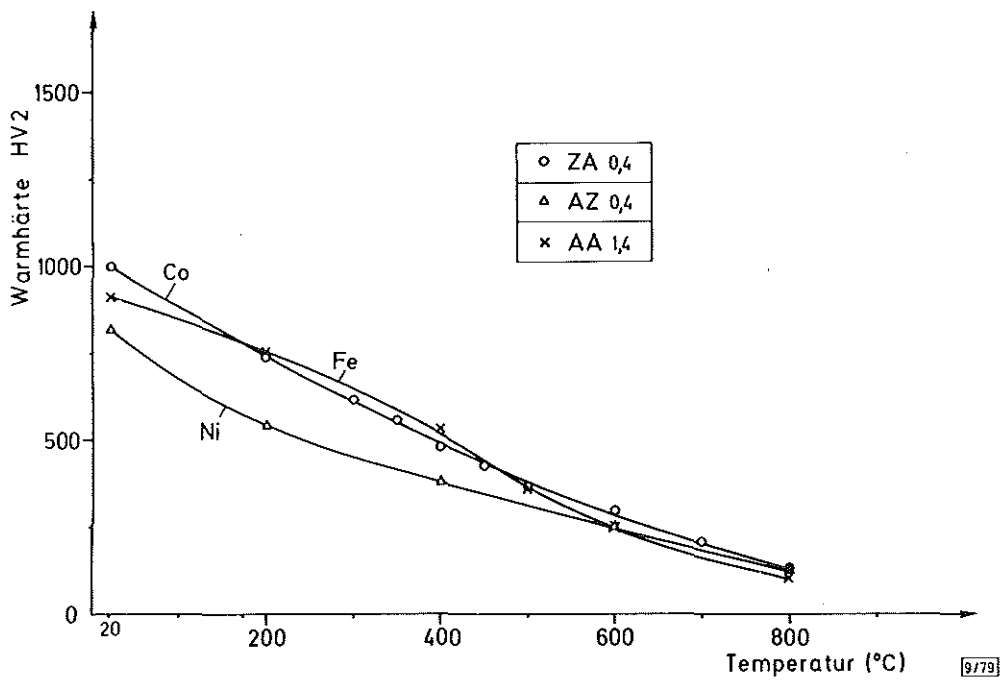


Abb. 48: Warmhärte der Cobalt -(ZA 0,4), Nickel-(AZ 0,4) und Eisen-(AA1,4) gebundenen WC-Hartmetalle

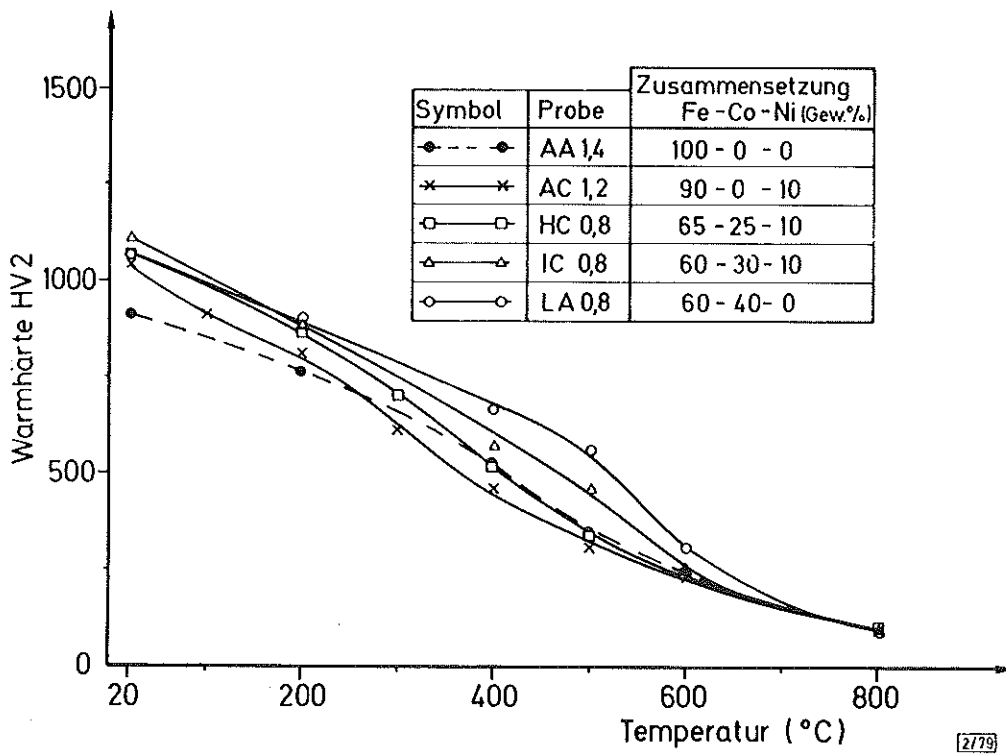


Abb. 49: Einfluß der Bindelegierungszusammensetzung auf die Warmhärte der WC-20 Gew % Fe-Basis Hartmetalle

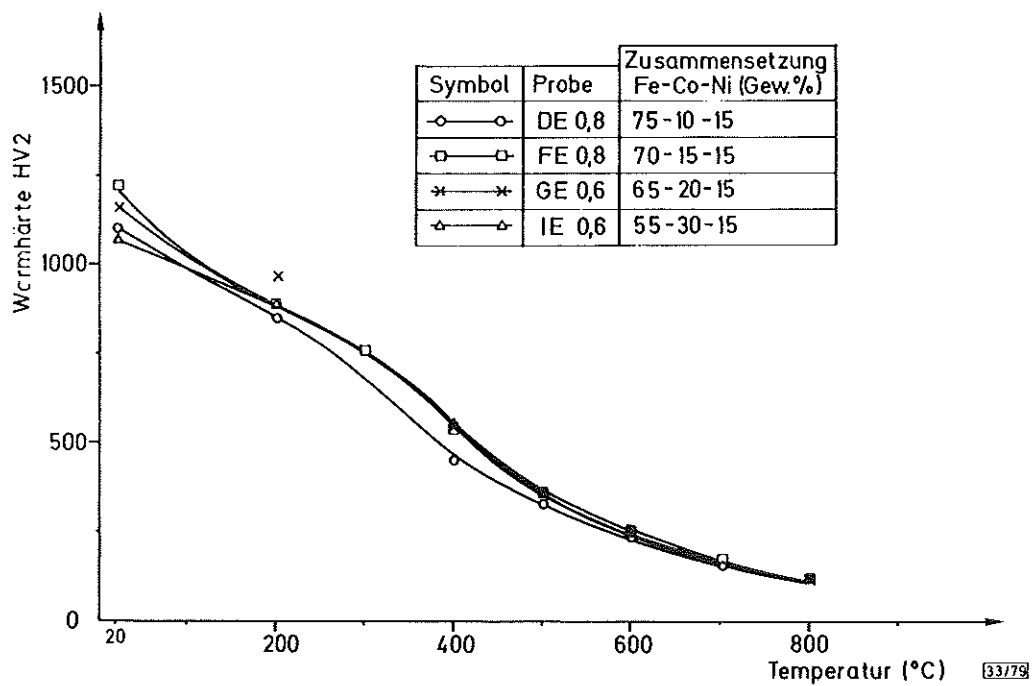


Abb. 50: Einfluß des Cobaltgehaltes auf die Warmhärte der WC-20 Gew % Fe-15 Ni Basis Hartmetalle

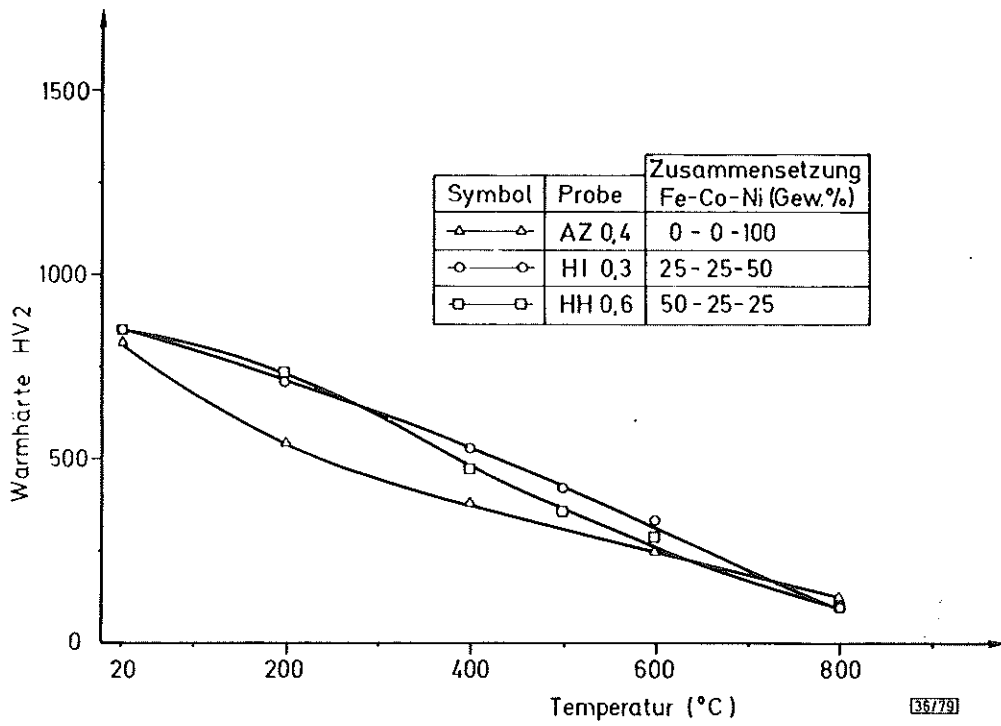


Abb. 51: Einfluß des Nickelgehaltes auf die Warmhärte der WC-Hartmetalle

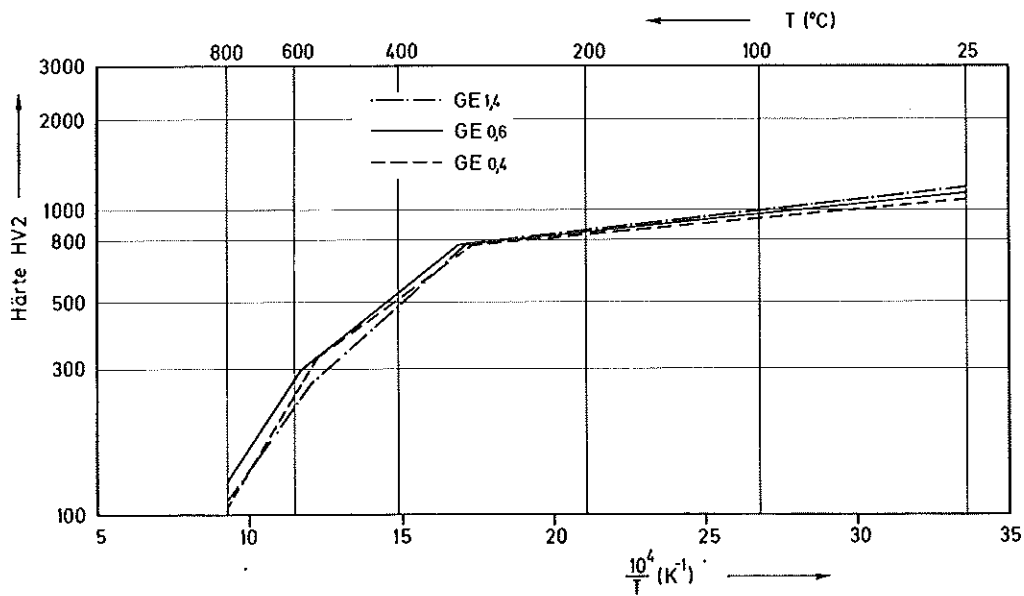


Abb. 52: Warmhärte der WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalle in der Arrhenius Darstellung

setzung abhängig ist, muß ein Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte mitberücksichtigt werden.

Die hochnickelhaltigen WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle besitzen bei Raumtemperatur ähnliche Härtewerte wie das WC-Ni Hartmetall. Bei höheren Temperaturen sind die Warmhärten jedoch besser als bei den reinen WC-Ni Hartstoffen und vergleichbar mit den konventionellen WC-Co Hartmetallen, wie aus Abb. 51 hervorgeht.

In Abb. 52 ist die Abhängigkeit der Warmhärte von der Temperatur in der Arrhenius-Darstellung ( $\log \text{ Härte} - 1/T$ ) wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Temperaturabhängigkeit der Härte in drei Bereiche eingeteilt werden kann.

### 3.3.3 Magnetische Eigenschaften

#### 3.3.3.1 Koerzitivfeldstärke

Die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab, wie aus Tabelle 7 hervorgeht. Die Abnahme ist nicht überwiegend auf Änderungen der Gefügeparameter zurückzuführen, wie das bei den WC-Co Hartmetallen der Fall ist, sondern hier spielen auch Änderungen in der Binderstruktur eine Rolle. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt kann sich sowohl die Morphologie der krz Phase (vom Massiv- zu Platten-Martensit) als auch die Menge an krz Phase verändern. Im allgemeinen nimmt die Koerzitivfeldstärke mit zunehmendem Anteil an kfz Phase ab. Auch die Änderungen des Eigenspannungszustandes, durch eine Veränderung in der Bindephasenstruktur bewirkt, können zu einer Änderung in der Koerzitivfeldstärke führen. Die Koerzitivfeldstärke spricht auch sehr stark auf eine Änderung in der Binderzusammensetzung an, wie aus Abb. 53 hervorgeht (vgl. auch Abb. 55). Die Koerzitivfeldstärke steigt unabhängig vom Cobaltgehalt mit zunehmendem Nickelgehalt zunächst an, um dann wieder abzunehmen. Die höchsten Koerzitivfeldstärken werden bei ca. 15 Gew % Ni erreicht, was mit den Ergebnissen von [156] an reinen Fe/Co/Ni Metallegierungen übereinstimmt.



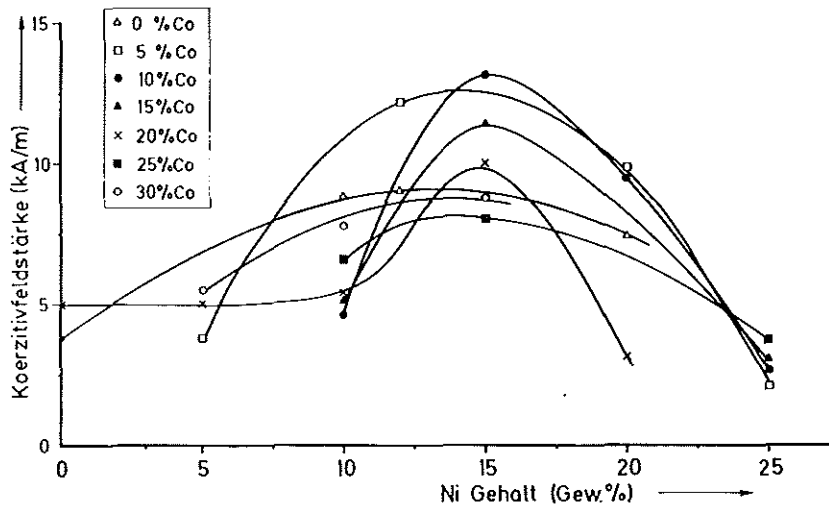


Abb. 53: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke des Hartmetalls von der Bindelegierungszusammensetzung

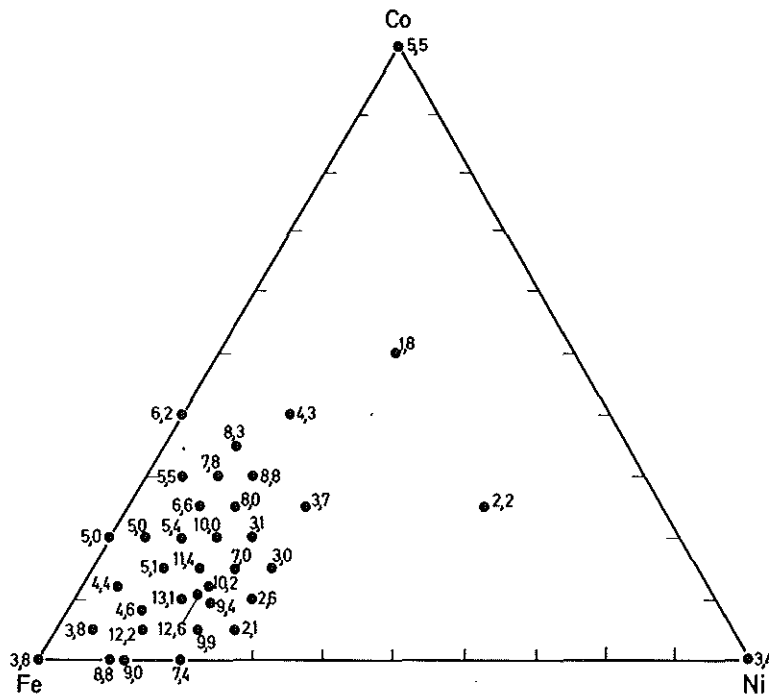


Abb. 54: Koerzitivfeldstärke [kA/m] der optimalen WC-20% (Fe/Co/Ni) Hartmetalle

Allerdings nimmt die Koerzitivfeldstärke mit zunehmendem Cobaltgehalt nicht kontinuierlich zu, wie [156] angegeben hat, sondern sie durchläuft ein Maximum bei 10 Gew % Co und fällt danach wieder ab. Bei den geringen Ni-Gehalten sind die niedrigen Hc-Werte auf eine ferritische Matrix, bei den höheren Ni-Gehalten auf ein austenitisches Gefüge zurückzuführen. Die hohen Hc-Werte bei 15 % Ni können durch die verstärkte Ausbildung eines martensitischen Gefüges erklärt werden.

### 3.3.3.2 Magnetische Sättigung

Die Änderungen in der magnetischen Sättigung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle bei Variation des Kohlenstoffgehaltes (Tabelle 7) sind nicht so stark ausgeprägt wie bei den konventionellen WC-Co Hartmetallen [147, 157]. Die relativ kleinen Änderungen des Kohlenstoffgehaltes der untersuchten Hartmetalle lassen keine Systematik erkennen. Nach Köster und Haehl [156] sind im System Fe/Co/Ni sowohl die kfz Phase als auch die krz Phase ferromagnetisch. Die magnetische Sättigung der kfz Phase ist nur geringfügig kleiner als die der krz Phase. Deswegen sind die Unterschiede, die durch den Kohlenstoffgehalt hervorgerufen werden, nicht hinreichend genau meßbar. Die magnetische Sättigung ist somit als Qualitätskontrollverfahren für den Kohlenstoffgehalt der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle ungeeignet. Allerdings spricht die magnetische Sättigung der WC-Fe/Ni Hartmetalle sehr stark auf den Kohlenstoffgehalt an. Sie nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab, was auf eine Stabilisierung der austenitischen Phase hinweist. Dies konnte röntgenographisch bestätigt werden.

Die Abhängigkeit der magnetischen Sättigung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle vom Cobalt- und Nickelgehalt ist auch sehr ausgeprägt (Abb. 55). Im Bindersystem Fe-Ni nimmt die magnetische Sättigung mit zunehmendem Nickelgehalt sehr stark ab. Auch im System Fe/Co/Ni ist festzustellen, daß die magnetische Sättigung mit zunehmendem Nickelgehalt abnimmt. Bei konstantem Nickelgehalt nimmt die magnetische Sättigung mit zunehmendem Co-Gehalt bis zu einem Höchstwert zu, um danach wieder abzunehmen. Abb. 56 gibt diesen Sachverhalt wieder. Die Ergebnisse stimmen mit den Befunden von [156] qualitativ überein; die quantitativen Änderungen

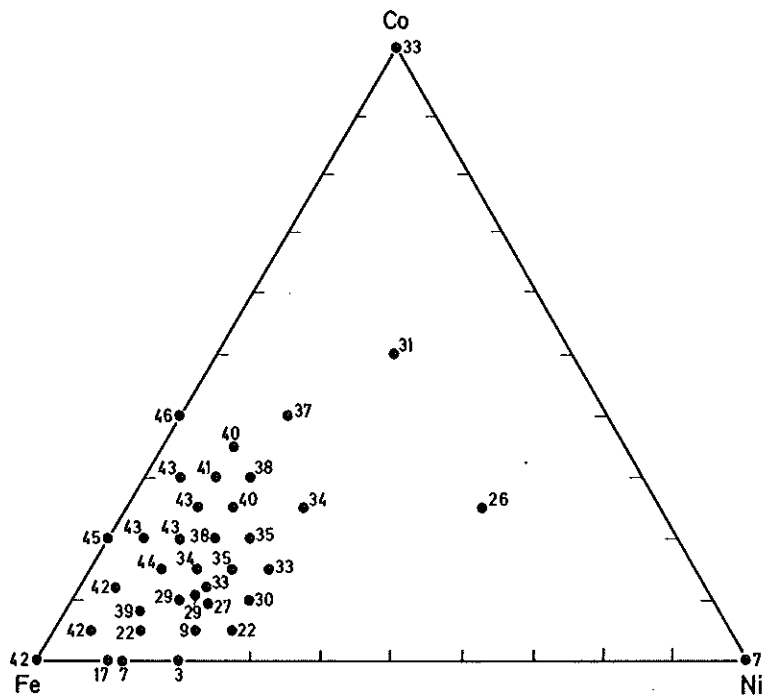


Abb. 55: Magnetische Sättigung  $[T \text{ cm}^3/\text{g}] \cdot 10^{-4}$  der untersuchten WC-20 % (Fe/Co/Ni) Hartmetalle

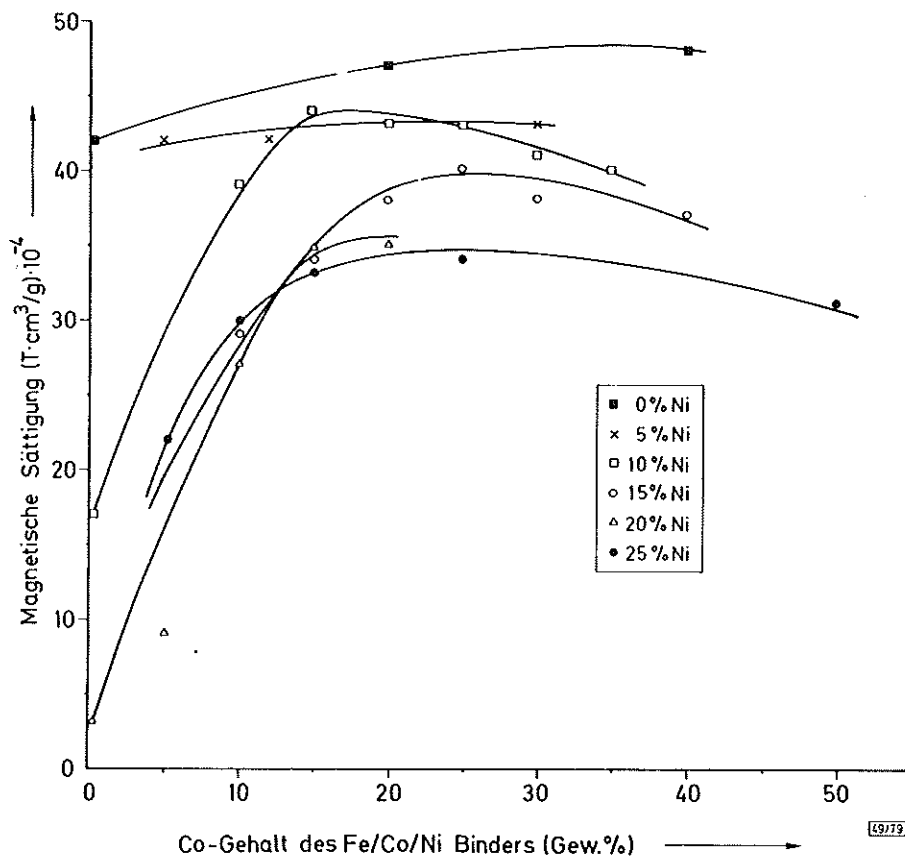


Abb. 56: Abhängigkeit der magnetischen Sättigung der WC-20 % (Fe/Co/Ni) Hartmetalle von der Bindelegierungszusammensetzung

in der magnetischen Sättigung - besonders bei niedrigen Cobaltgehalten und hohen Nickelgehalten - sind jedoch stärker ausgeprägt.

### 3.3.4 Röntgenographische Untersuchungen

Ausgewertet wurde die  $\{111\}$  Interferenzlinie der kfz Phase und die  $\{110\}$  Interferenzlinie der krz Phase. Die Angaben in Tabelle 9 über die Mengenteile der kfz und der krz Phasen sind von qualitativer Natur. Da nicht auszuschließen ist, daß die mechanische Bearbeitung der Probenoberfläche zu einer Veränderung in der Bindephasenstruktur einiger Hartmetalle führt, sind diese Werte nicht ohne weiteres repräsentativ für das ganze Probenvolumen. Abb. 59 stellt beispielhaft die Änderung in der Bindephasenstruktur einer Probenserie dar, die eine umwandlungsfähige kfz Struktur besitzt. Es muß allerdings betont werden, daß die Anzahl der Proben, deren Binder durch die mechanische Probenvorbereitung eine Umwandlung erfahren konnten, ziemlich begrenzt war. Dadurch erlauben die röntgenographischen Untersuchungen wenigstens einen qualitativen Vergleich über die Bindephase der Hartmetalle.

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, daß wesentliche Unterschiede der Binderstruktur der untersuchten Hartmetalle vorhanden sind. Der Binder der konventionellen WC-Co Hartmetalle und der der nickelgebundenen Hartmetalle existiert in der kfz Modifikation. Das eisengebundene Hartmetall besitzt eine krz Binderstruktur, die Binderstruktur der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle ist erwartungsgemäß abhängig sowohl vom Kohlenstoffgehalt als auch von der Binderzusammensetzung. Höhere Kohlenstoffgehalte können bei gegebener Zusammensetzung zu einer Erhöhung des Anteils an kfz Binder führen, wie z. B. aus Abb. 60 ersichtlich ist. Da der Kohlenstoffgehalt aller Hartmetalle nicht identisch ist, muß dieser Faktor bei der Bewertung der Bindephasenstruktur mitberücksichtigt werden. Bei den WC-Fe/Ni Hartmetallen steigt der Anteil an kfz Phase mit dem Nickelgehalt. Durch Cobaltzusätze wird die krz Bindephase stabilisiert, d. h., der Nickelgehalt, bei dem die Bindephase kubischflächenzentriert wird, wird zu höheren Nickelgehalten hin verschoben. Allerdings ist der Einfluß des Cobalts begrenzt. Bei höheren Cobaltgehalten ist die Bindephase kubischflächenzentriert (vgl. Probenserie LE).

Tabelle 9: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
AA 0,8	100 - 0 - 0	4,98	100	0,2859	0,24	-	-	-
AA 1,4	100 - 0 - 0	5,13	100	0,2859	0,24	-	-	-
AC 1,2	90 - 0 - 10	5,10	40	0,2877	0,43	60	0,3615	0,33
AD 0,15	88 - 0 - 12	4,96	60	0,2875	0,60	40	0,3582	0,31
AD 0,8	88 - 0 - 12	4,99	70	0,2864	0,38	30	0,3584	0,36
AD 1,4	88 - 0 - 12	5,05	10	~0,29	~0,6	90	0,3605	0,31
AG 1,0	80 - 0 - 20	5,11	-	-	-	100	0,3597	0,31
AZ 0,4	0 - 0 - 100	4,92	-	-	-	100	0,3535	0,24
BB 1,4	90 - 5 - 5	5,16	100	0,2862	0,11	-	-	-
BD 1,0	83 - 5 - 12	5,09	100	0,2861	0,36	-	-	-
BD 1,4	83 - 5 - 12	5,16	60	~0,29	>1	40	0,36	-

Tabelle 9: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle  
(Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew. %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
BG 0,8	75 - 5 - 20	5,09	< 5	~ 0,29	*	< 95	0,3595	0,30
BH 0,8	70 - 5 - 25	5,04	-	-	-	100	0,3610	0,24
CC 0,8	81,4-8,3-10,3	4,97	100	0,2867	0,18	-	-	-
CC 1,4	81,4-8,3-10,3	5,13	100	0,2864	0,29	-	-	-
DE 0,8	75 - 10 - 15	5,06	100	0,2867	0,45	-	-	-
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	90	0,2859	0,45	10	~ 0,36	*
DF 1,4	72,1-10,7-17,2	5,13	40	~ 0,29	< 1	60	~ 0,36	> 0,5
DG 0,8	71,0-9,5-19,5	5,06		0,28				
DG 1,4	71,0-9,5-19,5	5,11	30	~ 0,29	~ 1	70	0,3595	0,35
DH 0,6	65 - 10 - 25	5,04	-	-	-	100	0,3603	0,19
EB 1,0	83 - 12 - 5	5,08	100	0,2859	0,24	-	-	-
EB 1,4	83 - 12 - 5	5,16	100	0,2861	0,33	-	-	-

Tabelle 9: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle  
(Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
EF 0,8	70 - 12 - 18	5,08	> 90	0,286	0,91	<10	*	*
FC 0,8	75 - 15 - 10	5,00	100	0,2862	0,26			
FC 1,4	75 - 15 - 10	5,13	100	0,2865	0,31	-	-	-
FE 0,8	70 - 15 - 15	5,03	100	0,2877	0,60	-	-	-
FG 0,6	65 - 15 - 20	5,03	>90	0,2857	0,41	<10	~0,36	> 0,5
FH 0,6	60 - 15 - 25	5,07	-	-	-	100	0,3605	0,17
GA 1,4	80 - 20 - 0	5,15	100	0,2861	0,19	-	-	-
GB 0,8	75 - 20 - 5	5,00	100	0,2862	0,26	-	-	-
GC 0,6	70 - 20 - 10	5,02	100	0,2867	0,24	-	-	-
GC 0,8		5,02	100	0,2864	0,31	-	-	-

Tabelle 9: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle  
(Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
GE 0,4	65 - 20 - 15	4,99	100	0,2859	0,48	-	-	-
GE 0,6	65 - 20 - 15	5,03	100	0,2859	0,52	-	-	-
GE 0,8	65 - 20 - 15	5,03	100	0,2861	0,38	-	-	-
GE 1,4	65 - 20 - 15	5,08	100	0,2858	0,57	-	-	-
GG 0,8	60 - 20 - 20	5,10	<10	*	~ 1	>90	0,3607	0,38
HC 0,8	60 - 25 - 10	5,01	100	0,2861	0,26	-	-	-
HE 0,8	60 - 25 - 15	5,06	100	0,2852	0,50	-	-	-
HH 0,6	50 - 25 - 25	5,06	-	-	-	100	0,3597	0,24
HI 0,3	25 - 25 - 50	4,93	-	-	-	100	0,3553	0,29
IB 0,6	60 - 30 - 5	5,03	100	0,2874	0,21	-	-	-



Tabelle 9: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle  
(Fortsetzung)

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
IC 0,5	60 - 30 - 10	4,96	100	0,2857	0,26	-	-	-
IC 0,8	60 - 30 - 10	5,02	100	0,2859	0,33	-	-	-
IE 0,4	55 - 30 - 15	4,99	> 95	0,2854	0,48	<5	0,362	~0,9
IE 0,6	55 - 30 - 15	5,01	> 95	0,2852	0,35	<5	0,361	~0,6
IE 0,8	55 - 30 - 15	5,02	95	0,2858	0,43	5	0,362	~0,6
KC 0,8	50 - 35 - 15	4,97	> 98	0,2854	0,31	~2	-	-
LA 0,4	60 - 40 - 0	4,98	100	+	+	-	-	-
LA 0,8	60 - 40 - 0	5,03	100	0,2857	0,26	-	-	-
LE 0,8	45 - 40 - 15	5,05	-	-	-	100	0,3605	0,18
MH 0,6	25 - 50 - 25	4,98	-	-	-	100	0,3573	0,25
ZA 0,4	0 - 100 - 0	4,95	-	-	-	100	0,3547	0,33

+: nicht bestimmt

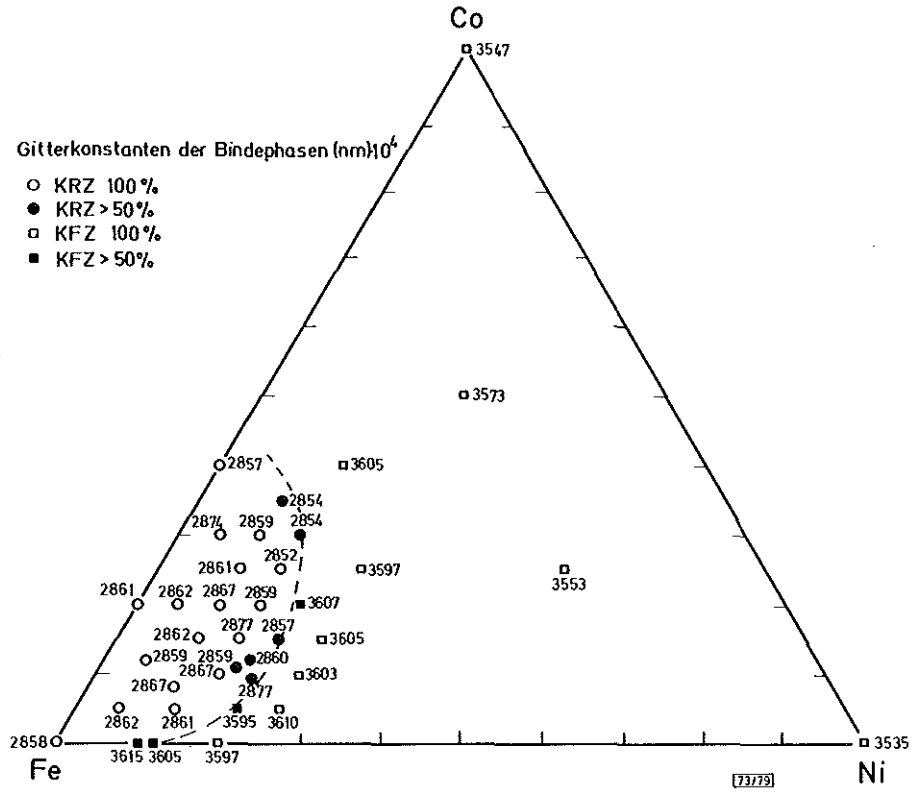


Abb. 57: Gitterkonstanten und Bindephasenstruktur der untersuchten WC-Hartmetalle

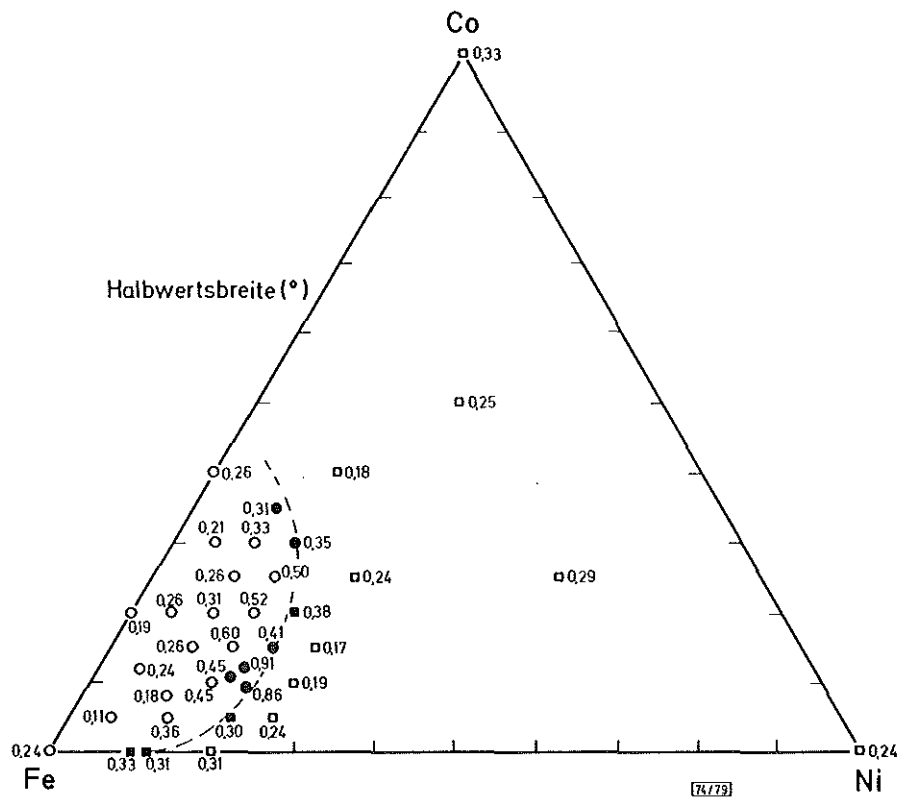


Abb. 58: Halbwertsbreite der Bindephasenröntgenreflexe

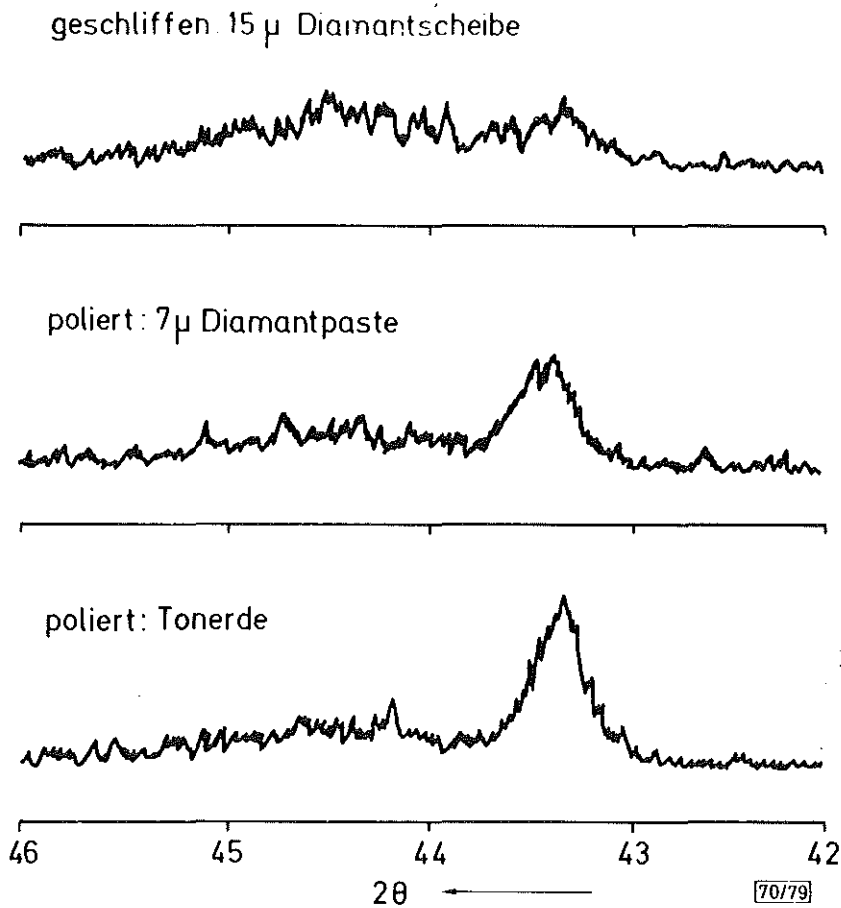


Abb. 59: Veränderung in der Bindephasenstruktur des Hartmetalls GG 0,8 durch die Oberflächenpräparation  
Binderzusammensetzung: 60 Fe - 20 Co - 20 Ni

Um das Vorhandensein von tetragonalem Martensit nachzuweisen, wurden die  $\{110\}$  Interferenzlinien untersucht. Sie müßten bei einer vorhandenen Tetragonalität aufgespalten sein, wobei die Aufspaltungsweite mit steigender Tetragonalität zunehmen sollte. Die beobachteten Linienprofile waren bei extrem hohen Halbwertsbreiten relativ niedrig und breit. Dabei konnte eine Linienaufspaltung nicht nachgewiesen werden. Die hohen Halbwertsbreiten werden durch die beim Auftreten von Martensit vorhandenen hohen Dichten an Gitterstörungen, wie z. B. Versetzungen, Zwillinge, verursacht.

Die Analyse der auftretenden Interferenzlinien der krz Anteile des Bindemetalls wird erschwert durch auftretende Eigenspannungen, die vornehmlich zu Linienverschiebungen führen.

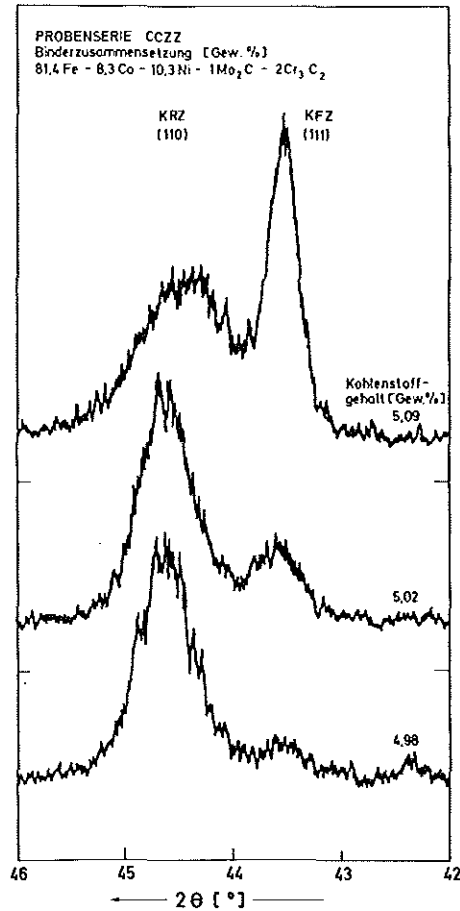


Abb. 60: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Bindephasenstruktur eines WC - 20 % (Fe/Co/Ni) Hartmetalls

### 3.4 Einfluß des Bindergehaltes

Bei einem 65 Fe/20 Co/15 Ni - WC Hartmetall wurde der Einfluß des Bindergehaltes auf die Hartmetalleigenschaften bestimmt. Es wurden Hartmetalle mit 4, 6, 10, 15 und 30 Gew % Binder zusätzlich zu den WC - Hartmetallen mit 20 Gew % Binder hergestellt. Die gemessenen mechanischen und magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 10a zusammengefaßt. Die Härte nimmt mit zunehmendem Bindergehalt ab, die Biegebruchfestigkeit steigt bis ca. 20 Gew % Binder an und fällt danach wieder ab. Der abrasive Verschleiß bleibt zunächst konstant und steigt ab ca. 10 % Binder sehr rasch mit zunehmendem Bindergehalt an, wie aus Abb. 61 zu ersehen ist. Der Verlauf der mechanischen Eigenschaften dieser WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle ist dem Verhalten der konventionellen WC-Co Hartmetalle ähnlich.

Tabelle 10a: Eigenschaften der WC - 65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle mit verschiedenen Bindergehalten

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
4GE0,8	65 - 20 - 15	5,94	15,01	1700	127 ± 31	2,37	22,7	8,1	
6GE0,8		5,80	14,68	1550	157 ± 12	2,42	14,41	11,3	-
10GE0,8		5,62	14,26	1400	210 ± 9	3,9	12,16	18,7	14,5 ± 0,5
15GE0,8		5,34	13,66	1290	295 ± 36	10,5	10,80	28,1	15,4 ± 0,2
GE0,8		5,03	13,13	1160	351 ± 33	22,3	10,00	37,9	17,6 ± 2,0
30GE0,8		4,47	12,16	1060	323 ± 18	39,1	8,96	58,7	-

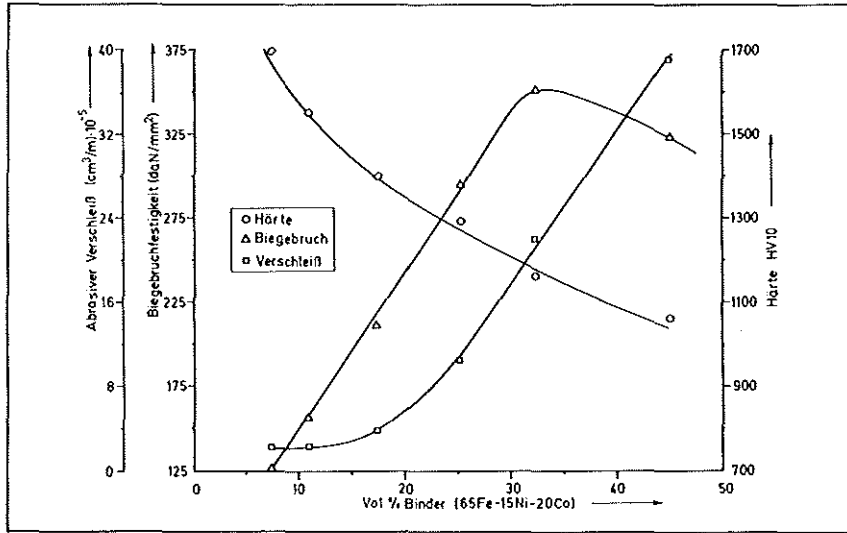


Abb. 61: Einfluß des Binderhaltes (Vol. %) auf die Eigenschaften der WC-(65 Fe / 15 Ni / 20 Co) Hartmetalle

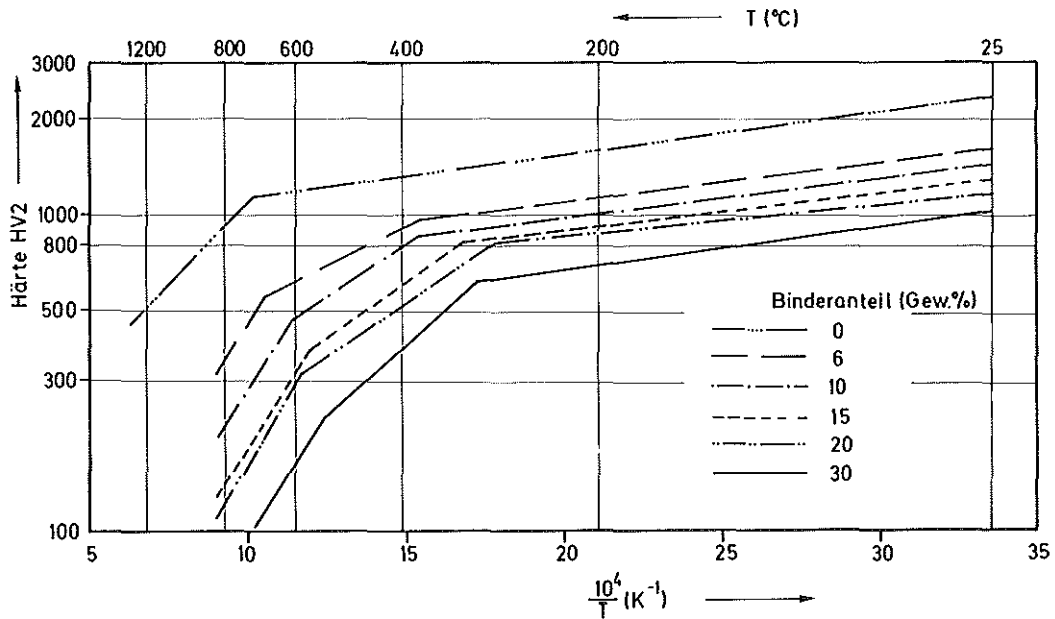


Abb. 62: Einfluß des Bindergehaltes (Gew.%) auf die Warmhärte der WC-(65 Fe / 20 Co / 15 Ni) Hartmetalle

Tabelle 10b: Röntgenographisch ermittelte Bindephasenstruktur der WC- 65 % Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle mit unterschiedlichen Bindergehalten

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
6 GE 0,8	65 - 20 - 15	5,80	-	-	-	-	-	-
10 GE 0,8		5,62	100	0,2858	0,57	-	-	-
15 GE 0,8		5,34	100	0,2855	0,52	-	-	-
GE 0,8		5,03	100	0,2861	0,38	-	-	-
30 GE 0,8		4,47	100	0,2858	0,57	-	-	-

Die maximale Biegebruchfestigkeit der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wird bei gleichem Bindergehalt erreicht wie bei den WC-Co Hartmetallen mit ähnlicher Korngröße. Dies berechtigt zum Vergleich zwischen WC-20 % Co und WC - 20 % (Fe/Co/Ni) Hartmetallen.

Die Härte und der Verschleißwiderstand der untersuchten WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle sind besser als die entsprechenden Werte für die konventionellen WC-Co Hartmetalle im gesamten Konzentrationsbereich. Außer bei den niedrigen Bindergehalten erreichen die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle Biegebruchfestigkeiten, die höher liegen als bei den konventionellen Hartmetallen. Durch eine Optimierung der Herstellungsbedingungen für die niedrigbinderhaltigen Hartmetalle wären weitere Verbesserungen in den Eigenschaften zu erwarten.

Die röntgenographischen Untersuchungen geben keinen Hinweis (s. Tabelle 10b), daß die Morphologie der Bindephase mit dem Bindergehalt sich ändert.

Die Abhängigkeit der Warmhärte vom Bindergehalt geht aus Tabelle 10c und Abb. 62 hervor. Die Warmhärte reiner Wolframcarbide vergleichbarer Korngröße ist zu Vergleichszwecken in Abb. 62 mit eingetragen. Der Einfluß des Bindergehaltes kann nicht übersehen werden. Die Härte des Hartmetalls nimmt bei niedrigen Bindergehalten sehr viel stärker als bei höheren Bindergehalten je Gewichtseinheit Binder ab. Der erste Knickpunkt in der Arrhenius Darstellung der Temperaturabhängigkeit von der Härte ist eindeutig auf die Festigkeitsabnahme der Bindephase zurückzuführen. Dieser Knickpunkt wird mit zunehmendem Bindergehalt zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Ähnliches gilt für den zweiten Knickpunkt, der auf den starken Festigkeitsabfall des Carbids zurückzuführen ist. Die quantitative Gefügeanalyse (Tabelle 10d) zeigt, daß keine Abhängigkeit zwischen mittlerer Carbidsehnenlänge und Bindergehalt vorhanden ist; allerdings wird die Korngrößenverteilung mit zunehmendem Bindergehalt breiter. Der Skelettbildungsgrad nimmt linear mit dem Bindergehalt in dem untersuchten Konzentrationsbereich ab.

Abb. 63 a - d geben Beispiele für das Bruchflächenaussehen der WC-Hartmetalle mit verschiedenen Bindergehalten. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Binderschichtdicken mit zunehmendem Bindergehalt zunehmen. Auch



Tabelle 10c: Warmhärte der WC - 65 % Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle mit unterschiedlichen Bindergehalten

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Härte HV 10	Warmhärte HV 2					
				200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	800 °C
6 GE 0,8	65 - 20 - 15	5,80	1550	1150	1020	900	800	610	350
10 GE 0,8		5,62	1400	1020	900	790	600	470	175
16 GE 0,8		5,34	1290	940	830	610	440	310	140
20 GE 0,8		5,03	1160	965	-	540	370	280	130
30 GE 0,8		4,47	1065	750	-	370	250	150	-

Tabelle 10d: Gefügeparameter der WC - 65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle mit unterschiedlichen Bindergehalten

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [ Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	$\bar{d}_{WC}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50 \pm \sigma}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_B$ [ $\mu\text{m}$ ]	k	Bindergehalt [ Vol % ]	
							gemes- sen	theore- tisch
4 GE 0,8	65 - 20 - 15	5,94	$1,18 \pm 0,45$	$1,07 \pm 0,45$	0,17	0,52	6,3	7,4
6 GE 0,8		5,80	$1,16 \pm 0,61$	$1,08 \pm 0,44$	0,29	0,42	12,7	10,9
10 GE 0,8		5,62	$1,12 \pm 0,62$	$1,00 \pm 0,46$	0,52	0,44	21,0	17,5
15 GE 0,8		5,34	$1,11 \pm 0,62$	$1,00 \pm 0,45$	0,61	0,37	25,0	25,2
GE 0,8		5,03	$1,12 \pm 0,65$	$1,00 \pm 0,45$	0,82	0,27	34,7	32,7
30 GE 0,8		4,47	$1,28 \pm 0,83$	$1,07 \pm 0,48$	1,17	0,23	41,5	45,0

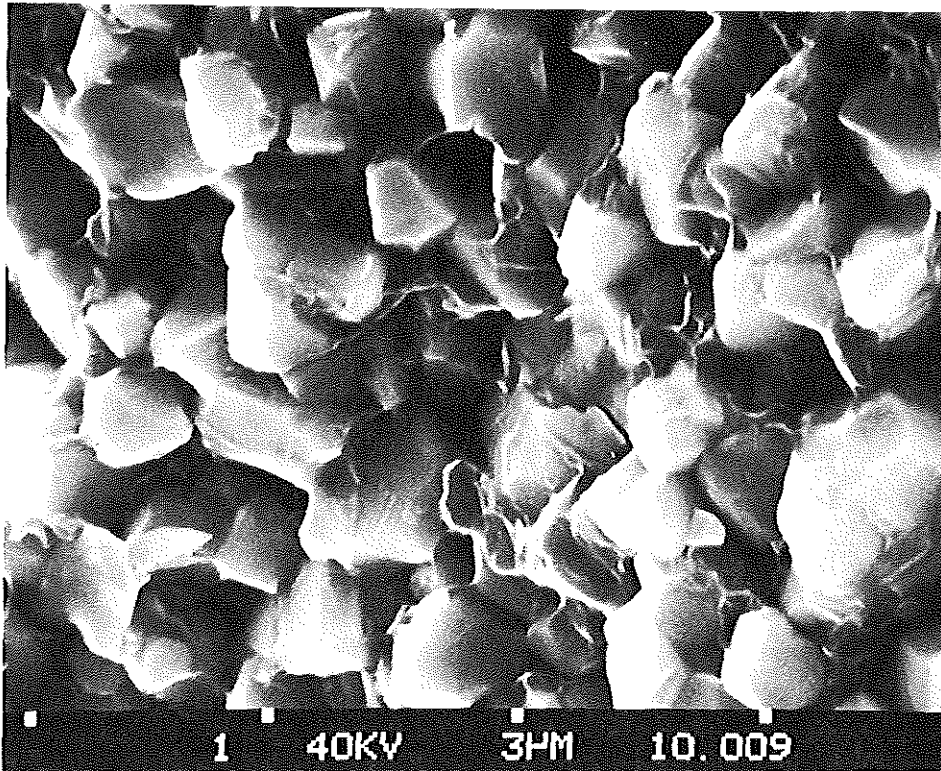


Abb. 63a: Bruchfläche des WC-10% (65 Fe / 20 Co / 15 Ni) Hartmetalls

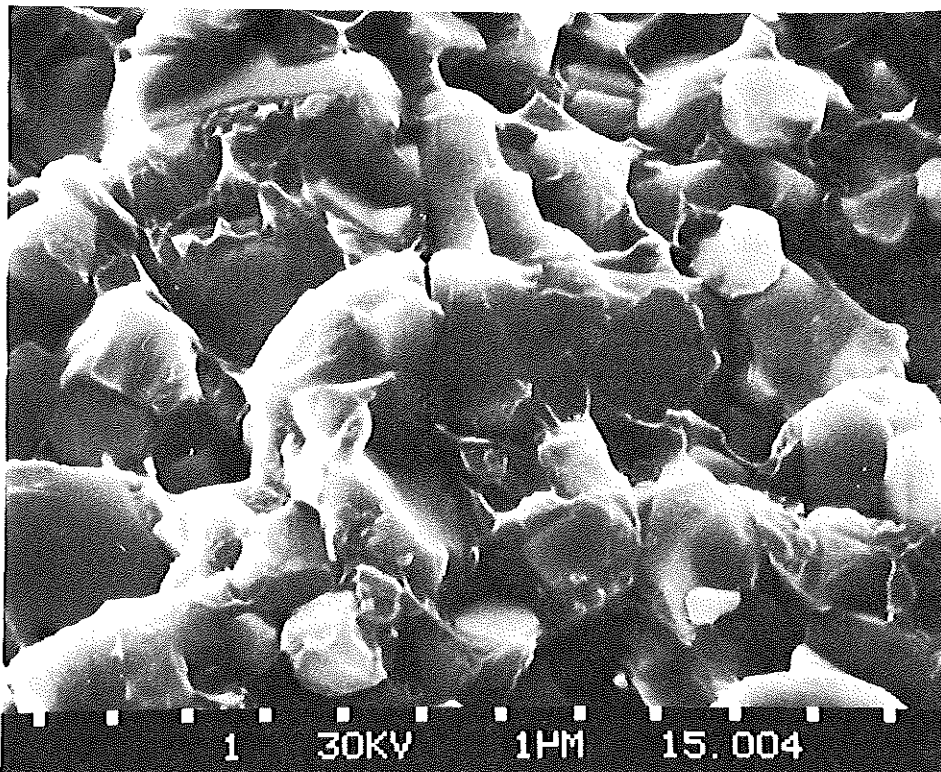


Abb. 63b: Bruchfläche des WC-15% (65 Fe / 20 Co / 15 Ni) Hartmetalls

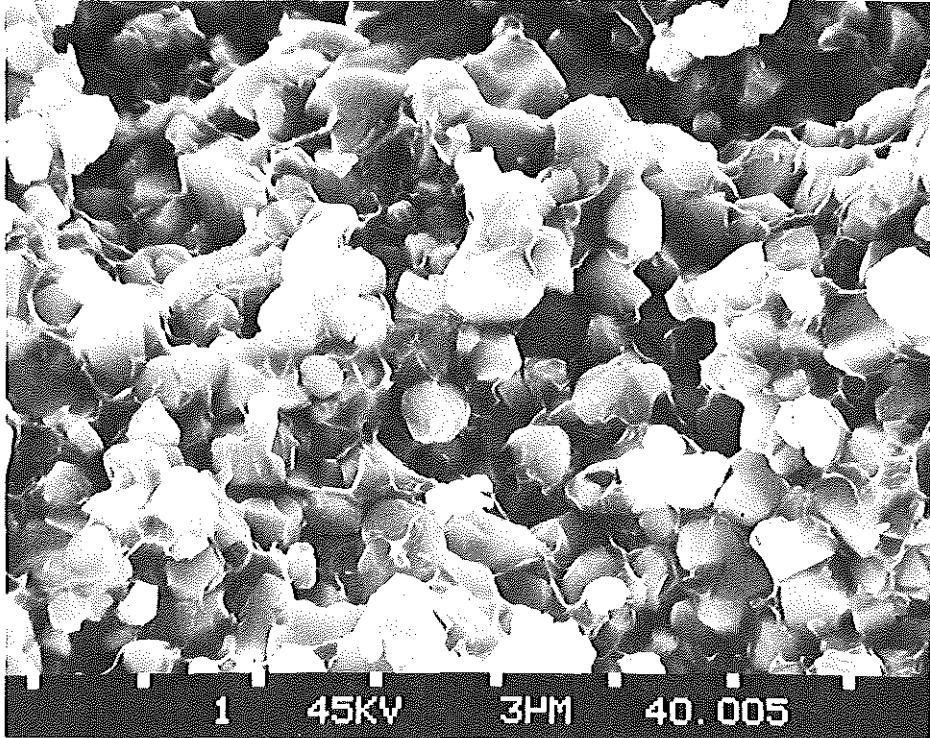


Abb. 63c: Bruchfläche des WC-20 % (65 Fe / 20 Co / 15 Ni) Hartmetalls

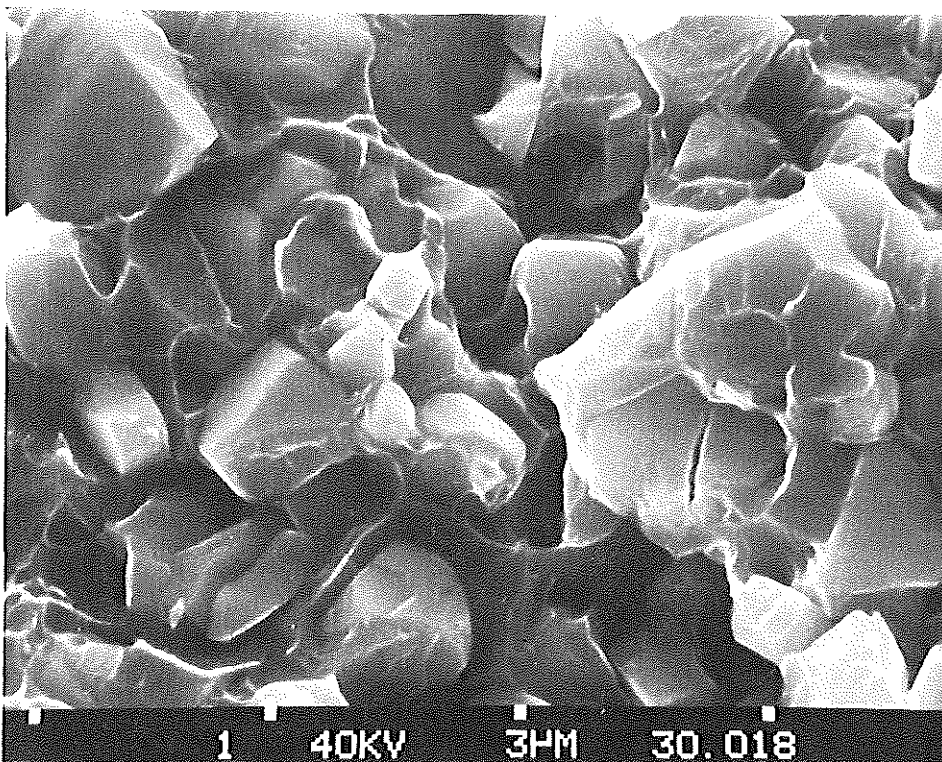


Abb. 63d: Bruchfläche des WC-30 % (65 Fe / 20 Co / 15 Ni) Hartmetalls

die Einschnürung der Binderbereiche ist bei höheren Bindergehalten sehr stark ausgeprägt.

### 3.5 Einfluß der Carbidkorngröße

Der Einfluß der Carbidkorngröße auf die Eigenschaften des WC-Hartmetalls mit einer 65 Fe/20 Co/15 Ni Bindelegierung wurde ebenfalls ermittelt. Es wurde ein feinkörniges WC (Ausgangs-Korngröße  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) und ein grobkörniges WC (Ausgangs-Korngröße  $\sim 40 \mu\text{m}$ ) für diese Zwecke verwendet. Durch das Herstellungsverfahren zerfiel das grobkörnige, polykristalline WC in kleinere Körner, so daß die Variation in der Korngröße viel enger ausfiel als geplant. Die Gefügeparameter der feinkörnigen und grobkörnigen Hartmetalle sind in Tab. 11a einander gegenübergestellt. Die mittlere Sehnenlänge der grobkörnigen Hartmetalle ist etwa zweimal so hoch wie bei den feinkörnigen Hartmetallen. Auch die Verteilungsbreiten der WC-Körner sind sehr unterschiedlich. Aus Abb. 64 und 65 geht hervor, daß auch wesentliche Unterschiede in der Carbidkornform der zwei Hartmetalle vorhanden waren. Die gemessenen Eigenschaften der zwei Hartmetalle sind in Tabelle 11b dargestellt. Es fällt auf, daß beträchtliche Unterschiede der Eigenschaften durch die Gefügeparameter hervorgerufen werden. Das feinkörnige Hartmetall hat eine höhere und das grobkörnige eine niedrigere Härte als das Vergleichshartmetall.

Der Einfluß der Carbidkorngröße auf die Warmhärte geht aus Abb. 66 hervor. Der Einfluß der Carbidkorngröße bzw. der Binderschichtdicke ist nur auf den Bereich konzentriert, in dem der Binder einen wesentlichen Einfluß auf die Warmhärte ausübt. Bei Temperaturen oberhalb von ca.  $400^{\circ}\text{C}$  ist der Einfluß der Carbidkorngröße nicht festzustellen.

Die Biegebruchfestigkeit beider Korngrößenvarianten liegt niedriger als die der Vergleichshartmetalle, wobei die grobkörnigen Hartmetalle schlechter abschneiden. Die Verschleißfestigkeit der grobkörnigen Variante liegt jedoch wesentlich höher. Die Bruchflächen der untersuchten Hartmetalle sind grundsätzlich verschieden. Bei den feinkörnigen Hartmetallen ist der Bruch hauptsächlich interkristallin; der Bruch der grobkörnigen Variante ist grundsätzlich transkristallin. Dies geht aus den Abb. 67 und 68 hervor.

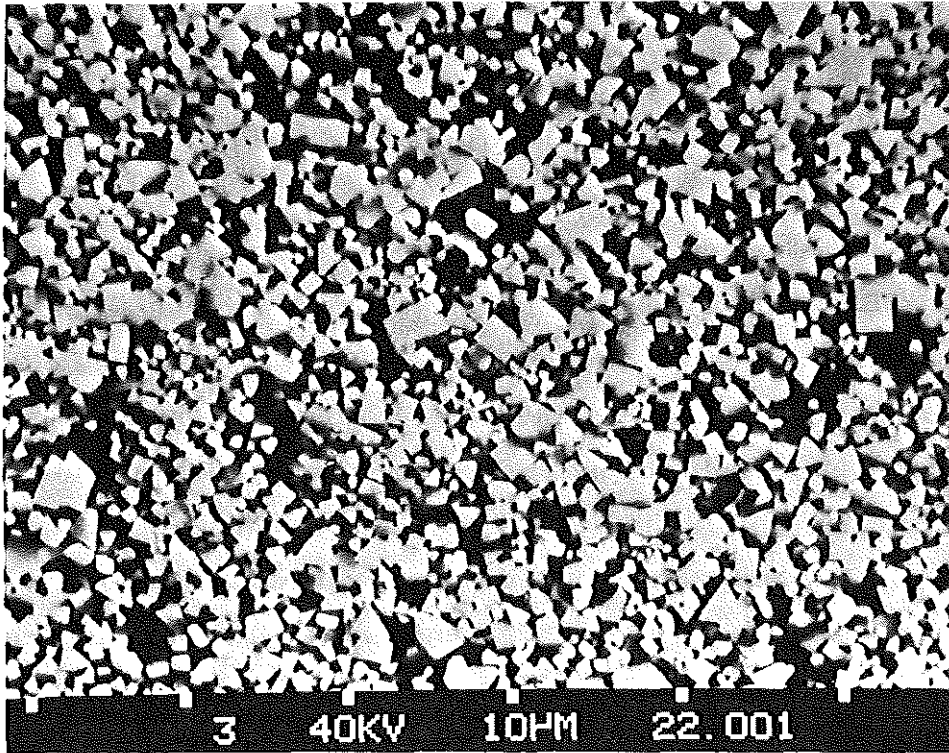


Abb. 64: Gefüge des feinkörnigen WC-Hartmetalls GEF 0,8

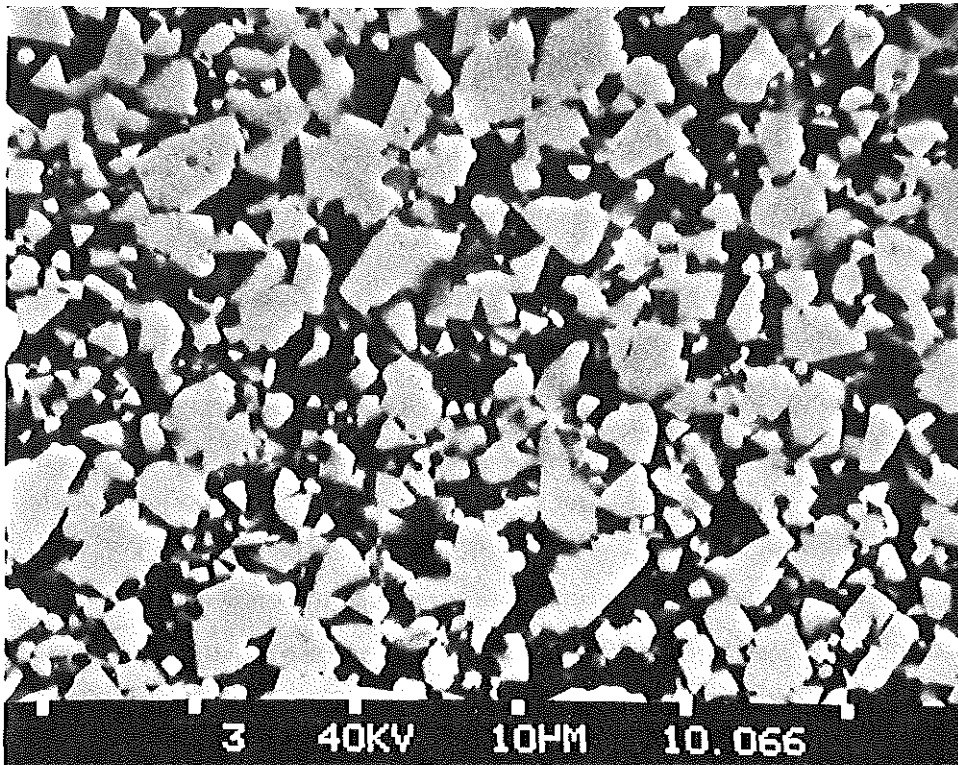


Abb. 65: Gefüge des grobkörnigen WC-Hartmetalls GEG 0,8

Tabelle 11a: Gefügeparameter der WC - 20 % 65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle mit verschiedenen Carbidkorngrößen

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [ Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	$\bar{d}_{WC}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50 \pm \sigma}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_B$ [ $\mu\text{m}$ ]	k	Bindergehalt [ Vol %]	
							gemes- sen	theore- tisch
GEF 0,8	65 - 20 - 15	5,05	$0,87 \pm 0,49$	$0,79 \pm 0,45$	0,68	0,30	35,3	32,7
GE 0,8		5,03	$1,12 \pm 0,65$	$1,00 \pm 0,45$	0,82	0,27	34,7	32,7
GEG 0,8		5,04	$1,55 \pm 1,18$	$1,22 \pm 0,51$	1,24	0,28	36,6	32,7

Tabelle 11b: Eigenschaften der WC - 65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle mit verschiedenen Carbidkorngrößen

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
GEF 0,8		5,05	13,07	1330	331 ± 35	22,1	10,4	47,4	14,9 ± 0,1
GE 0,8	65 - 20 - 15	5,03	13,13	1160	351 ± 33	22,3	10,0	37,9	17,6 ± 2,0
GEG 0,8		5,04	13,24	890	301 ± 16	12,2	6,96	39,0	-



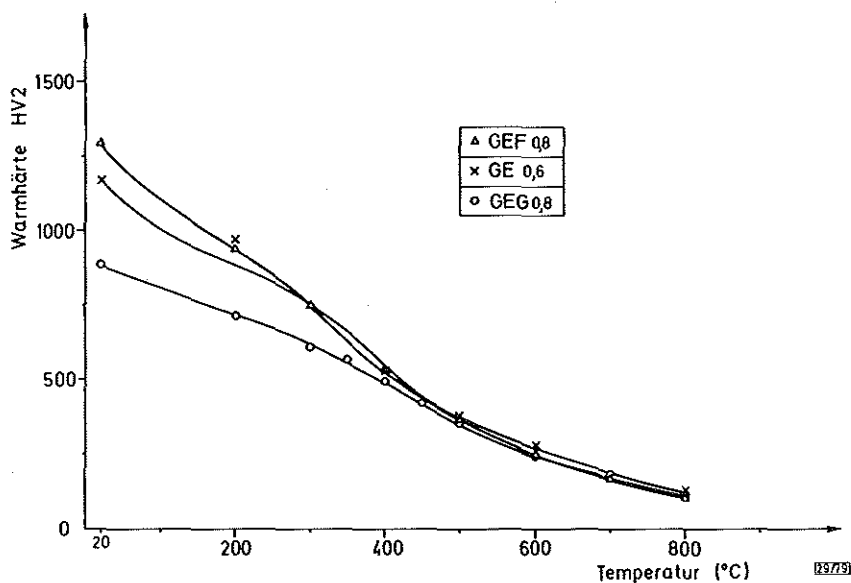


Abb. 66: Einfluß der Carbidkorngröße auf die Warmhärte eines WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen (Tabelle 11c) zeigen, daß die Bindestruktur zu 100 % aus der  $\alpha$ -Phase besteht. Die HWB der Röntgenreflexe sind von der Carbidkorngröße abhängig. Die niedrige freie Binderweglänge des feinkörnigen Hartmetalls führt zu feineren Martensitlatten, was offenbar die HWB erhöht. Durch Abstimmung sowohl der Carbidkorngröße als auch der Binderschichtdicke, das heißt des Bindergehaltes, konnten die gewünschten Eigenschaften erhalten werden. Die Änderungen der Eigenschaften bei der Variation der Carbidkorngröße und auch des Bindergehaltes deuten darauf hin, daß die Festigkeitsmechanismen, die für die Eigenschaften der WC-Co Hartmetalle verantwortlich sind, auch für die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle gelten.

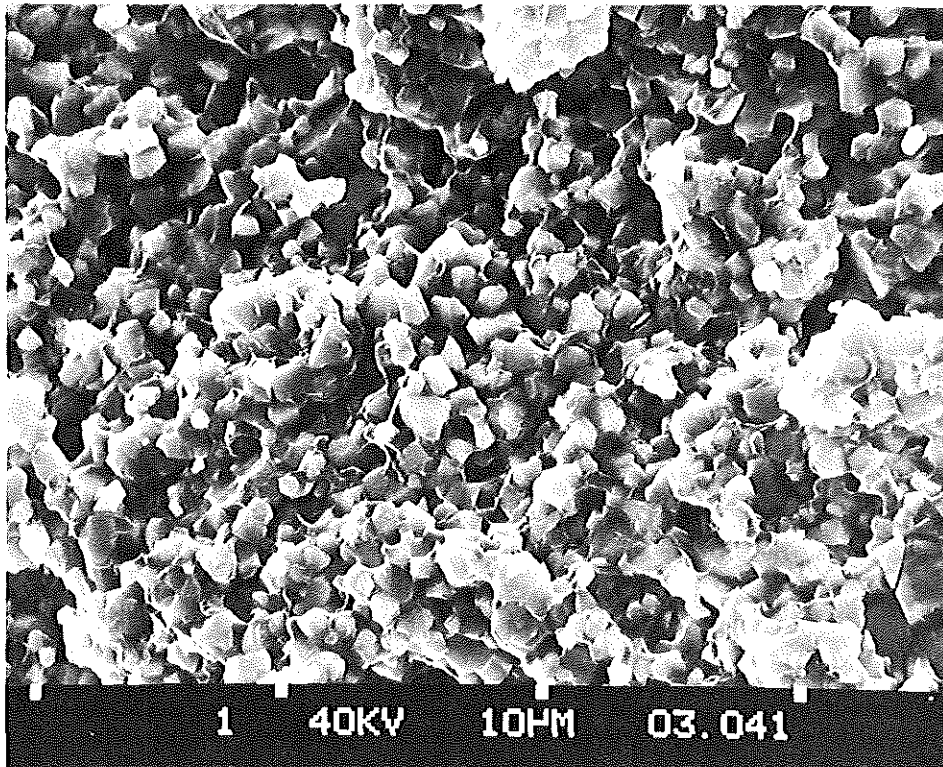


Abb. 67: Bruchfläche des feinkörnigen WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls GEF 0,8

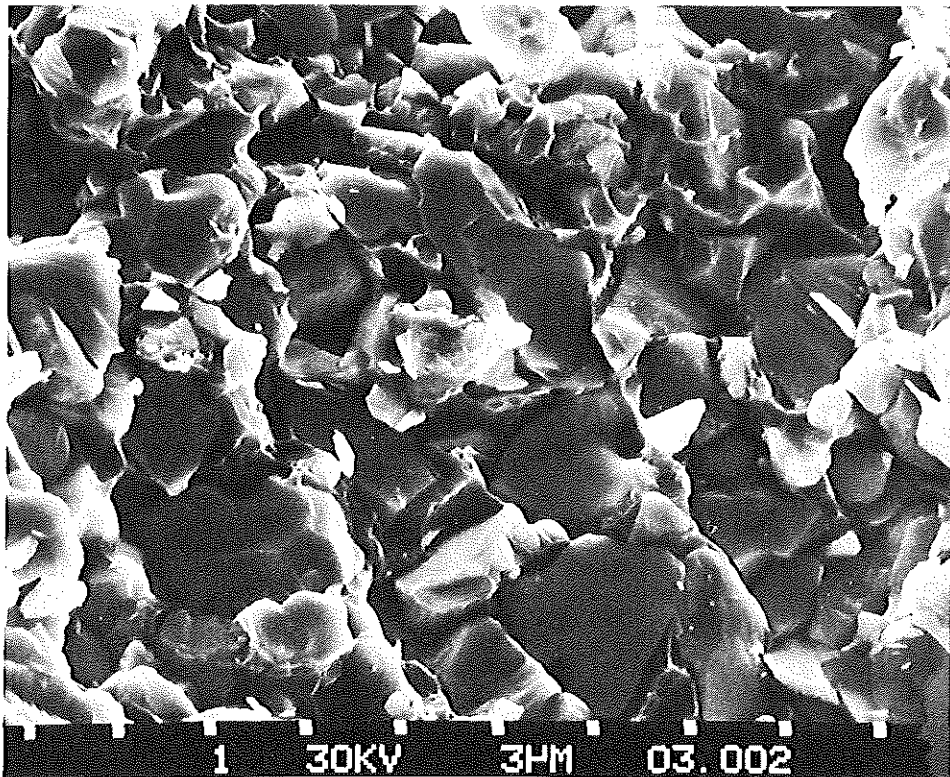


Abb. 68: Bruchfläche des grobkörnigen WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls GEG 0,8

Tabelle 11c: Röntgenographisch ermittelte Bindephasenstruktur der WC - 20 % 65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle bei unterschiedlichen Carbidkorngrößen

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
GEF 0,8	65 - 20 - 15	5,05	100	0,2861	0,67	-	-	-
GE 0,8		5,03	100	0,2861	0,38	-	-	-
GEG 0,8		5,04	100	0,2858	0,41	-	-	-

### 3.6 Einfluß der Carbidgefüge

Es wurde der Einfluß geringer Zusätze von Chromcarbid, Molybdäncarbid bzw. Chrom- und Molybdäncarbid auf die Eigenschaften einiger WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit verschiedenen C-Gehalten untersucht. Die Zusammensetzung der Hartmetalle geht aus Tabelle 3b, ihre Gefügekenngößen gehen aus Tabelle 12a hervor. Weiterhin wurde der Einfluß von 5%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  auf das nickelgebundene Hartmetall untersucht. Die Carbidgefüge wurden als Bestandteil der Bindephase berechnet. Die mittlere Carbidgefügegröße der Hartmetalle mit Carbidgefügen ist etwa um 10 Prozent kleiner als bei den Hartmetallen ohne Zusätze. Kohlenstoffzusätze führen zu Carbidgefügewachstum, wie bei anderen Hartmetallen auch. Es sind keine eindeutig meßbaren Änderungen des Skelettbildungsgrades bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen durch die Carbidgefüge zu verzeichnen. Bei den nickelgebundenen Hartmetallen ist jedoch ein deutlicher Anstieg des Skelettbildungsgrades zu beobachten. Die Carbidgefüge verändern die Form der WC-Körner. In Abb. 69 ist ein Beispiel für die ausgeprägt abgerundete Form der Carbidgefüge, die durch Carbidgefüge hervorgerufen wird, zu erkennen. Es ist zu erwarten, daß die Änderungen in der Gefügeausbildung die Eigenschaften der Hartmetalle beeinflussen.

Tabelle 12b stellt die Eigenschaften der Hartmetalle mit Carbidgefügen dar. Die Eigenschaften der Hartmetalle ohne Carbidgefüge sind zu Vergleichszwecken mitangegeben. Betrachtet man zunächst den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes, erkennt man, daß bei der Probenserie DFZZ die Härte mit zunehmendem C-Gehalt leicht abnimmt, die Biegebruchfestigkeit und die Koerzitivfeldstärke ein Maximum durchlaufen, der Verschleißwiderstand aber stark zunimmt. Ähnliches gilt für die Probenserie CCZZ mit der Ausnahme, daß die Koerzitivfeldstärke bei hohen C-Gehalten nicht wieder abnimmt, die magnetische Sättigung jedoch mit steigendem C-Gehalt stetig abnimmt. Die Probenserie DGZ verhält sich insofern anders, da sowohl die Härte als auch die Koerzitivfeldstärke ein Maximum durchlau-

Tabelle 12a: Gefügeparameter der WC- Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Zusatzcarbide

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [ Gew %] Fe - Co - Ni	C-Gehalt [Gew %]	$\bar{d}_{WC}$ [ $\mu m$ ]	$d_{50 \pm \sigma}$ [ $\mu m$ ]	$\frac{1}{B}$ [ $\mu m$ ]	k	Bindergehalt [ Vol % ]
DFZZ 0,4	72,1-10,7-17,2	5,05	$0,96 \pm 0,53$	$0,85 \pm 0,46$	0,65	0,23	34,1
0,8	+	5,16	$0,90 \pm 0,49$	$0,80 \pm 0,49$	0,63	0,28	34,0
1,4	$4,8 Mo_2C + 2 Cr_3C_2$	5,19	$0,98 \pm 0,63$	$0,79 \pm 0,50$	0,75	0,25	36,4
DFZ 0,8	$72,1-10,7-17,2$ $+ 2 Cr_3C_2$	5,08	$0,99 \pm 0,60$	$0,87 \pm 0,46$	0,83	0,27	37,7
CCZZ 0,4	81,4+8,3-10,3	4,98	$0,94 \pm 0,84$	$0,785 \pm 0,48$	0,69	0,27	33,9
0,8	$+1 Mo_2C + 2 Cr_3C_2$	5,02	$1,03 \pm 1,02$	$0,891 \pm 0,47$	0,71	0,28	33,0
1,4		5,09	$1,07 \pm 0,67$	$0,938 \pm 0,46$	0,78	0,28	34,5
DGZ 0,15	71,0-9,5-19,5	5,01	$0,92 \pm 0,51$	$0,81 \pm 0,46$	0,51	0,29	28,2
0,8	$+ 5 Mo_2C$	5,04	$0,98 \pm 0,56$	$0,87 \pm 0,46$	0,64	0,29	31,7
AZZ 0,4	0 - 0 - 100 $+ 5 Cr_3C_2$	4,94	$1,12 \pm 0,63$	$0,98 \pm 0,46$	0,72	0,33	30,0

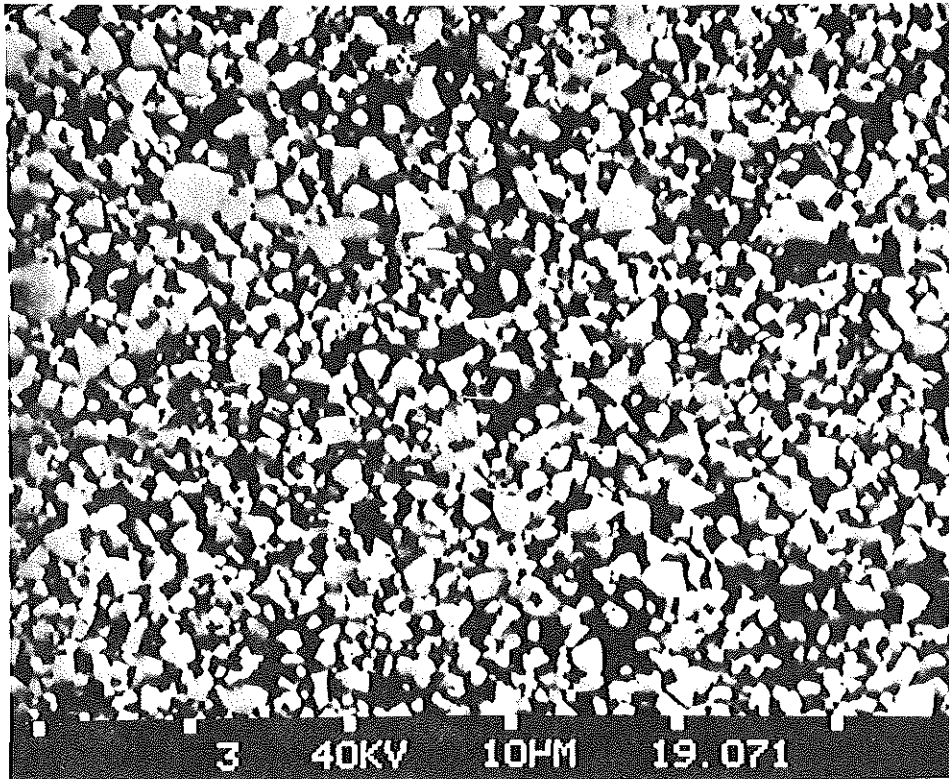


Abb. 69: Gefüge eines WC-20% (81,4 Fe/8,3 Co/10,3 Ni+1,0 Mo<sub>2</sub>C + 2,0 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) Hartmetalls

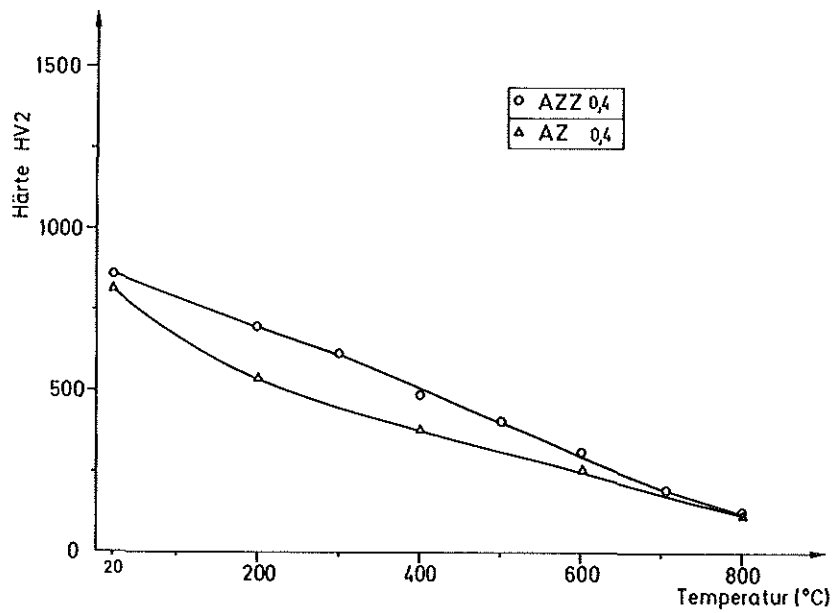


Abb. 70: Einfluß des Zusatzes von 5% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% Ni Hartmetalls

Tabelle 12b: Eigenschaften der WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle, mit Carbidzusätzen

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew %]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag. Sät- tigung $\sigma_s$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-4</sup>	Bruchzä- higkeit $K_{Ic}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	13,07	1180	297 ± 46	20,5	10,00	29,1	18,2 ± 0,2
DFZZ 0,4	72,1-10,7-17,2	5,05	13,12	1290	208 ± 31	22,7	12,60	22,8	-
0,8	+4,8 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,16	13,13	1270	284 ± 25	18,1	14,00	19,8	16,2 ± 0,69
1,4		5,19	13,11	1230	247 ± 33	11,0	11,52	22,9	-
DFZ 0,8	72,1-10,7-17,2 + 2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,08	13,06	1170	245 ± 23	32,1	12,80	21,1	-
CC 0,8	81,4-8,3-10,3	4,97	13,06	1000	339 ± 27	23,0	4,64	38,9	-
CCZZ 0,4	81,4-8,3-10,3	4,98	13,07	1200	138 ± 15	17,6	10,72	29,7	-
0,8	+1 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,02	13,07	1150	305 ± 30	13,2	11,20	26,8	-
1,4		5,09	13,14	1180	268 ± 21	8,1	12,00	22,3	-
DG 0,8	71,0-9,5-19,5	5,06	13,09	1060	322 ± 20	13,5	9,36	27,0	-
DGZ 0,15	71,0-9,5-19,5	5,01	13,14	1070	199 ± 45	27,1	9,36	35,0	-
0,8	+5 Mo <sub>2</sub> C	5,04	13,10	1250	208 ± 6	22,0	10,88	29,8	-
1,4		5,15	13,10	1170	272 ± 26	23,5	9,04	25,0	-
AZ 0,4	0 - 0 - 100	4,92	13,52	820	219 ± 34	45,2	3,36	7,0	-
AZZ 0,4	0 - 0 - 100 + 5 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	4,94	13,46	860	206 ± 4	41,9	0	0	17,7 ± 0,2

fen, die Biegebruchfestigkeit stetig zu, die magnetische Sättigung abnimmt und der Verschleißwiderstand nur geringfügig verbessert wird. Die niedrigen Festigkeitswerte der Hartmetalle bei niedrigen C-Gehalten sind auf die Bildung der spröden  $\eta$ -Phase zurückzuführen.

Der Einfluß der Zusatzcarbide auf die Hartmetalleigenschaften läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Der Chromcarbidzusatz macht sich auf die mechanischen Eigenschaften des nickelgebundenen Hartmetalls bei Raumtemperatur kaum bemerkbar. Allerdings wird die Warmhärte dadurch wesentlich verbessert. Dies geht aus Abb. 70 und Tabelle 12c hervor.

Der Zusatz von 2%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  zu dem WC-20% (72, 1 Fe/10, 3 Co/17, 2 Ni) Hartmetall DF ist mit keiner Verbesserung der Eigenschaften verbunden; die Biegebruchfestigkeit und der Verschleißwiderstand nehmen sogar ab.

Abb. 71 zeigt, daß der Carbidzusatz auch zu keiner wesentlichen Verbesserung in der Warmhärte führt. Es muß allerdings erwähnt werden, daß die relativ schlechten Eigenschaften zum Teil durch einen nichtoptimalen C-Gehalt hervorgerufen werden können. Das Hartmetall DFZZ 0,8, das 4,8 % Molybdän- und 2 % Chromcarbidzusätze enthält, schneidet auf jeden Fall wesentlich besser ab als das Hartmetall DFZ mit nur 2 % Chromcarbidzusatz, siehe Tabelle 12b. Durch diese Zusätze wird bei etwa gleichbleibender Biegebruchfestigkeit die Härte um ca. 100 Vickersseinheiten erhöht, was jedoch nicht mit einer Verbesserung des Verschleißwiderstandes verbunden ist. Bei höheren C-Gehalten jedoch ist das Verschleißverhalten des Hartmetalls DFZZ wesentlich besser; aber dies ist mit einem Verlust an Härte und Zähigkeit verbunden. Ein Vergleich der Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  für die Hartmetalle mit und ohne Carbidzusatz zeigt, daß der Carbidzusatz zu einer etwa 10prozentigen Abnahme in der Bruchzähigkeit führt. Die Änderungen in den magnetischen Eigenschaften zeigen, daß die Änderungen in den mechanischen Eigenschaften nicht nur auf Änderungen des Gefügebau zurückzuführen sind. Die magnetische Sättigung der



Tabelle 12c: Warmhärte einiger WC - Fe/Co/Ni Hartmetalle mit und ohne Carbidgefüge

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C - Gehalt [Gew. %]	Härte HV 10	Warmhärte HV 2					
				200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	800 °C
CC 0,8	81,4-8,3-10,3	4,97	1000	800	685	500	360	270	100
CCZZ 0,8	81,4-8,3-10,3 +1 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,02	1150	890	790	660	440	330	135
DG 0,8	71,0-9,5-19,5	5,06	1060	770	-	430	340	260	100
DGZ 0,15	71,0-9,5-19,5	5,01	1070	820	-	555	420	330	130
DGZ 0,8	+ 5 Mo <sub>2</sub> C	5,04	1250	1020	-	610	420	310	-
DGZ 1,4		5,15	1170	820	-	570	420	300	130
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	1120	850	-	540	355	260	130
DFZ 0,8	72,1-10,7-17,2 + 2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,08		840	730	540	390	280	100
DFZZ 0,4	72,1-10,7-17,2	5,05	1290	860	-	640	490	340	145
DFZZ 0,8	+4,8 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,16	1270	910	830	740	530	350	170
DFZZ 0,4		5,19	1230	850	-	610	480	355	140
AZ 0,4	0 - 0 - 100	4,92	820	590	430	380	320	240	90
AZZ 0,4	0 - 0 - 100 + 5 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	4,94	860	700	620	490	410	310	130

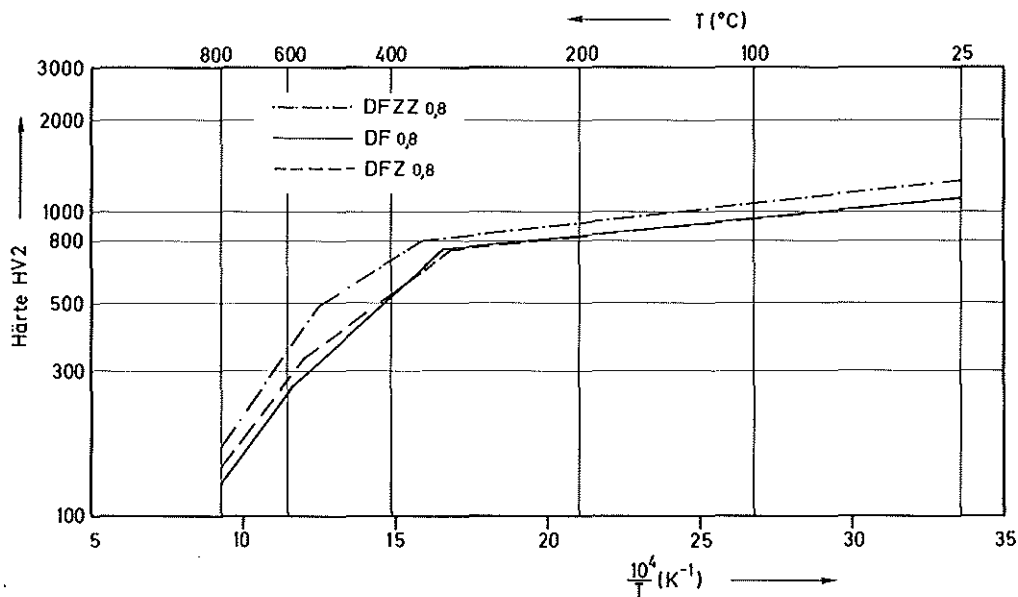


Abb. 71: Einfluß des Zusatzes von 2%  $Cr_3C_2$  bzw. 2%  $Cr_3C_2$  und 4,8 %  $Mo_2C$  auf die Warmhärte eines WC-20% (72,1 Fe/10,7 Co/17,2 Ni) Hartmetalls

Hartmetalle mit nur Chrom- (DFZ) bzw. Chrom- und Molybdäncarbidzusätzen (DFZZ) hat stark abgenommen, was auf eine Änderung der Bindephasenstruktur hinweist. Sowohl die röntgenographischen (Tab. 12d) als auch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der magnetischen Messungen.

In Abb. 30 und 72 sind Beispiele für TEM Aufnahmen der Bindephase der Probenreihen DFZZ 0,8 und DF 0,8 dargestellt, welche die Unterschiede in der Bindephasenstruktur verdeutlichen.

Die Warmhärtewerte der Probenreihe DFZZ, in Abb. 46 und Tabelle 12c dargestellt, zeigen, daß die besten Eigenschaften nur bei optimalen C-Gehalten zu erwarten sind. Chromcarbid alleine führt zu keiner wesentlichen Verbesserung in der Warmhärte; aber durch den Zusatz des Molybdäncarbids wird die Warmhärte im gesamten Temperaturbereich wesentlich erhöht. Dies bedeutet, daß die Carbidgefüge die Warmhärten sowohl der Binde- als auch der Carbidgephase verbessern.

Die Probenreihe CCZZ besitzt zwar - wie die Probenreihe DFZZ - Zusätze von sowohl Chrom- als auch Molybdäncarbid, die Menge an Molybdäncarbid

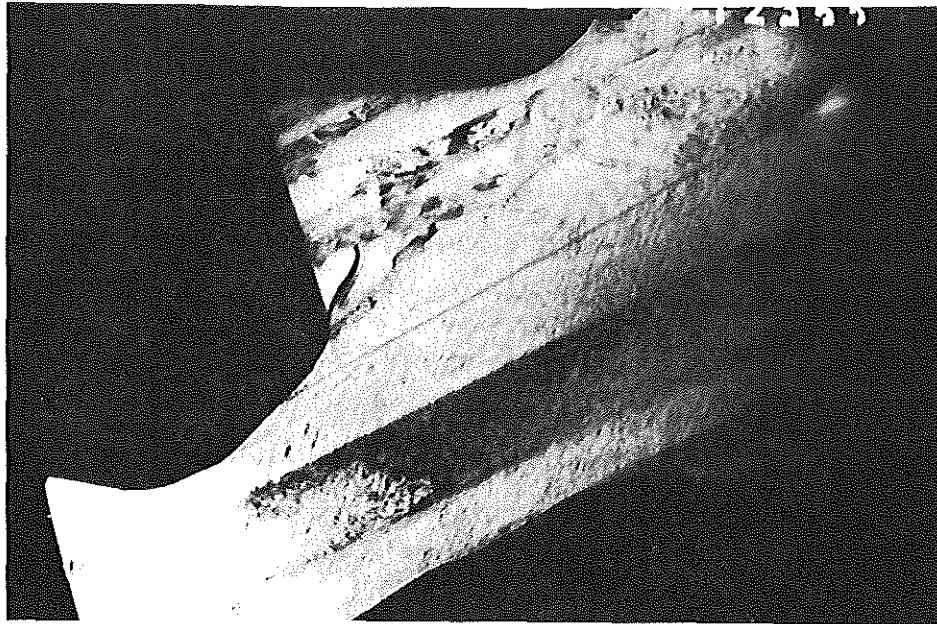


Abb. 72: Bindephase des WC-20 Gew % (72,1 Fe/10,3 Co/17,2 Ni) Hartmetalls DF 0,8. TEM Aufnahme

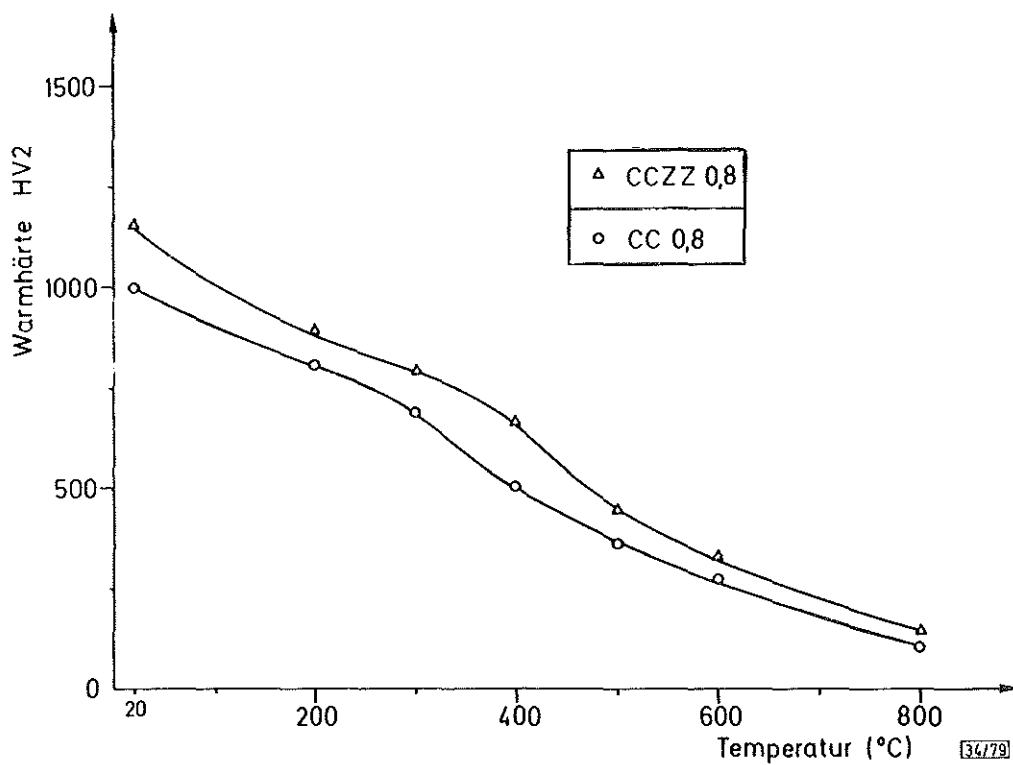


Abb. 73: Steigerung in der Wärmhärte des Hartmetalls CC(WC-20 % 81,4 Fe/8,3 Co/10,3 Ni) - durch den Zusatz von 2 %  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und 1 %  $\text{Mo}_2\text{C}$  (CCZZ)

wurde jedoch auf 1% reduziert. Weiterhin liegt der Nickel- und der Cobaltgehalt im Binder des Vergleichshartmetalls CC niedriger als bei der Probenserie DF. Die Härte- und Biegebruchfestigkeitswerte des Hartmetalls CC sind vergleichbar mit denjenigen konventioneller Hartmetalle, die Verschleißfestigkeit liegt jedoch bedeutend höher. Durch die Carbidzusätze steigt sowohl die Härte als auch der Verschleißwiderstand, die Biegebruchfestigkeit nimmt jedoch geringfügig ab. Wie bei der Probenserie DFZZ 0,8 wird die Warmfestigkeit bei CCZZ durch die Carbidzusätze wesentlich verbessert, s. Abb. 73. Die Änderungen der magnetischen Eigenschaften, die durch die Carbidzusätze hervorgerufen werden, zeigen, daß die Binderstruktur in diesem Fall wesentlich stärker verändert wurde als bei der Probenserie DFZZ 0,8. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen konnten dies qualitativ bestätigen, wie aus Tabelle 12 d zu ersehen ist.

Das Hartmetall DG mit einer Binderzusammensetzung von 71 Fe/9,5 Co/19,5 Ni hat - bei optimalen C-Gehalten - ähnliche mechanische Eigenschaften wie das konventionelle WC-Co Hartmetall. Der Zusatz von 5 %  $\text{Mo}_2\text{C}$  zu diesem Hartmetall führt zu einer Härteerhöhung; jedoch ist sowohl die Biegebruchfestigkeit als auch der Verschleißwiderstand vermindert. Wie bei den Probenserien DFZZ und CCZZ liegt ebenfalls eine wesentliche Verbesserung der Warmhärte vor, siehe Abb. 47.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der Zusatzcarbide machen sehr deutlich, daß der Binder die Hartmetalleigenschaften stark beeinflusst. Durch Abstimmung der Art und Höhe der Carbidzusätze auf die jeweiligen Fe/Co/Ni Bindelegierungszusammensetzung können die Eigenschaften der Hartmetalle für den jeweiligen Anwendungszweck angepaßt werden.

Tabelle 12d: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der Binderphase der Hartmetalle mit Carbidgefügen

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	C-Gehalt [Gew %]	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
			Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
DF 0,8	72,1-10,7-17,2	5,04	90	0,2859	0,45	10	~0,36	
DFZZ 0,4	72,1-10,7-17,2	5,05	80	0,2865	0,86	20	0,3571	0,64
DFZZ 0,8	+4,8 Mo <sub>2</sub> C+2,0 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,16	60	0,2867	0,67	40	0,3567	0,62
DFZZ 1,4		5,19	50	~0,29	~1	50	~0,36	~0,5
DFZ 0,8	72,1-10,7-17,2 + 2,0 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,08	70	0,2864	> 0,8	30	~0,36	*
CC0,8	81,4-8,3-10,3	4,97	100	0,2867	0,18	-	-	-
CCZZ 0,4	81,4-8,3-10,3	4,98	> 95	0,2878	0,57	< 5	*	*
CCZZ 0,8	+ 1 Mo <sub>2</sub> C	5,02	75	0,2867	0,59	25	0,359	0,67
CCZZ 1,4	+ 2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	5,09	10	~0,29	> 1	90	~0,36	> 0,5
DG 0,8	71,0-9,5-19,5	5,06	> 95	0,2859	0,26	< 5	~0,36	*
DGZ 0,15	71,0-9,5-19,5	5,01	100	0,2861	0,46	-	-	-
DGZ 0,8	+5 Mo <sub>2</sub> C	5,04	40	~0,29	~1	60	~0,36	~0,4
DGZ 1,4		5,15	40	~0,29		60	0,3595	0,4
AZ 0,4	0 - 0 - 100	4,92	-	-	-	100	0,3535	0,24
AZZ 0,4	0 - 0 - 100 +5 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	4,94	-	-	-	100	0,3538	0,24

### 3.7 Einfluß der Wärmebehandlung

Es ist hinreichend bekannt, daß die Eigenschaften der Fe/Ni/Co Legierungen vom Wärmebehandlungszustand abhängig sind (z. B. [155, 158-171]). Die Wärmebehandlung stellt also eine weitere Möglichkeit für eine Optimierung der Eigenschaften der Fe/Co/Ni-gebundenen WC-Hartmetalle dar.

Wärmebehandlungsversuche wurden an einigen ausgewählten Hartmetallen durchgeführt. Dabei wurde der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit der Binderzusammensetzung ermittelt.

Für die Wärmebehandlungsversuche wurden die Proben in Quarzkapseln eingeschlossen. Die Wärmebehandlungsbedingungen und die Eigenschaften der wärmebehandelten Probenserien sind in den Tabellen 13 a - g zusammengefaßt. Die Tabellen 14 a - g geben die röntgenographisch ermittelte Änderung in der Bindephasenstruktur infolge der Wärmebehandlung wieder.

Das eisengebundene Hartmetall AA 1,4 wurde bei zwei unterschiedlichen Temperaturen - 850 bzw. 1000 °C - austenitisiert und anschließend abgeschreckt. Die Härte nahm in beiden Fällen zu, die Verschleißfestigkeit jedoch ab. Änderungen in den magnetischen Eigenschaften deuten auf Veränderungen in der Bindephasenzusammensetzung hin.

Die Probenserie LA 0,8 mit einer Binderzusammensetzung von 60% Fe-40% Co wurde bei 1000 °C austenitisiert, in H<sub>2</sub>O abgeschreckt und bei 300 °C für drei Stunden angelassen. Die Härte nimmt nur geringfügig zu, die Verschleißfestigkeit jedoch stark ab. Die Abnahme in der magnetischen Sättigung und die Zunahme in der Koerzitivfeldstärke deuten wieder auf Änderungen in der Bindephasenzusammensetzung, die jedoch zu keiner wesentlichen Verbesserung bzgl. der Hartmetalleigenschaften führt.

Das Abschrecken des Fe-12Ni-gebundenen Hartmetalls führt zu einer wesentlichen Verbesserung in den mechanischen Eigenschaften. Diese sind auf eine Zunahme des Anteils an krz Phase im Binder zurückzuführen.

Tab. 13a: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew%]	Wärmebehandlung	C - Gehalt [Gew%]	Härte HV 10	Biegebruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitivfeldstärke H <sub>C</sub> [kA/m]	Mag.sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-5</sup>
AA 1,4 100 - 0 - 0	Normal gesintert	5,13	910	260 ± 21	27,7	3,76	42,2
	1000 °C/H <sub>2</sub> O + fl. N <sub>2</sub>		970	-	29,3	4,32	39,7
	850 °C/H <sub>2</sub> O + fl. N <sub>2</sub>		970	-	33,2	4,48	40,1
LA 0,8 60 - 40 - 0	Normal gesintert	5,03	1070	221 ± 25	22,7	6,24	45,5
	1000 °C/H <sub>2</sub> O + 300 °C/3h		1100	229 ± 11	39,4	6,88	42,9

Tab. 13b: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew%]	Wärmebehandlung	C-Gehalt [Gew%]	Härte HV 10	Biegebruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitivfeldstärke $H_C$ [kA/m]	Mag.sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-5</sup>
AD 1,4 88 - 0 - 12	Normal gesintert	5,05	980	263 ± 6	27,3	8,96	6,8
	1000 °C/H <sub>2</sub> O + fl. N <sub>2</sub>		1090	316 ± 26	10,3	6,32	29,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O + fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h		1040	328 ± 17	22,6	3,68	40,0
MH 0,6 25 - 50 - 25	Normal gesintert	4,98	840	318 ± 15	37,4	1,76	30,5
	1000 °C/H <sub>2</sub> O + fl. N <sub>2</sub>		1010	249 ± 10	22,5	1,60	30,5
LE 0,8 45 - 40 - 15	Normal gesintert	5,05	960	333 ± 19	21,5	4,32	36,6
	1000 °C/H <sub>2</sub> O + 300 °C/3h		900	323 ± 33	23,3	4,48	34,3



Tab. 13c: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew%]	Wärmebehandlung	C-Gehalt [Gew%]	Härte HV 10	Biegebruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitivfeldstärke H <sub>C</sub> [kA/m]	Mag.sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-5</sup>
IE 0,4 55 - 30 - 15	Normal gesintert	4,99	1110	345 ± 27	23,9	8,64	39,0
	1000 °C / Luft		1190	351 ± 20	17,1	9,92	38,4
	1000 °C / Luft + 500 °C / 3h		1230	231 ± 44	14,4	6,40	39,4
IE 0,8 55 - 30 - 15	Normal gesintert	5,02	1100	325 ± 55	16,7	8,80	38,3
	1000 °C / Luft		1180	293 ± 20	15,6	9,84	37,9
	1000 °C / Luft + 500 °C / 3h		1190	314 ± 15	-	6,32	39,0
	1000 °C / H <sub>2</sub> O + fl. N <sub>2</sub>		1190	270 ± 34	15,7	7,36	38,5
	" + 500 °C / 3h		1160	240 ± 18	19,5	6,24	40,2

Tab. 13 d: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew%]	Wärmebehandlung	C-Gehalt [Gew%]	Härte HV 10	Biegebruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitivfeldstärke H <sub>C</sub> [kA/m]	Mag.sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-5</sup>
GE 0,4 65 - 20 - 15	Normal gesintert	4,99	1110	331 ± 40	24,5	8,32	39,5
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1290	305 ± 43	18,9	9,44	39,8
	" +500 °C/3h		1190	303 ± 40	24,1	4,24	40,4
GE 0,8 65 - 20 - 15	Normal gesintert	5,03	1160	351 ± 33	22,3	10,00	37,9
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1270	300 ± 36	27,3	5,60	40,0
	" +500 °C/3h		1160	301 ± 23	34,3	4,56	40,1
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+300 °C/3h		1270	324 ± 30	28,2	6,40	39,8

Tab. 13e: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew%]	Wärmebehandlung	C - Gehalt [Gew%]	Härte HV 10	Biege- bruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitiv- feldstärke H <sub>C</sub> [kA/m]	Mag. sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-5</sup>
CC 0,8 81,4-8,3-10,3	Normal gesintert	4,97	1000	339 ± 27	23,0	4,64	38,9
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1120	311 ± 23	25,0	4,64	43,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h		1040	333 ± 34	39,5	3,68	43,0
CCZZ 0,8 81,4-8,3-10,3 +1 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Normal gesintert	5,02	1150	305 ± 30	13,2	11,20	26,8
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1190	282 ± 14	20,1	7,84	36,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h		1160	330 ± 31	28,3	6,72	38,0

Tab. 13f: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew%]	Wärmebehandlung	C-Gehalt [Gew%]	Härte HV 10	Biegebruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitivfeldstärke H <sub>C</sub> [kA/m]	Mag.sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] 10 <sup>-5</sup>
DF 0,8 72,1-10,7-17,2	Normal gesintert	5,04	1180	297 ± 46	20,5	10,00	29,1
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1150	308 ± 17	25,5	5,6	40,0
	" +500 °C/3h		1090	332 ± 24	-	4,3	40,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+300 °C/3h		1150	336 ± 31	32,4	8,16	31,7
DFZZ 0,8 72,1-10,7-17,2 +4,8 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Normal gesintert	5,16	1270	284 ± 25	18,1	12,0	19,8
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1230	238 ± 26	29,1	9,6	32,0
	" +500 °C/3h		1250	298 ± 31	28,4	7,6	35,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+300 °C/3h		1130	319 ± 12	32,8	12,64	10,3

Tab. 13 g: Eigenschaften der Hartmetalle in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Proben-Bezeichnung Binder-Zusammensetzung Fe - Co - Ni [Gew %]	Wärmebehandlung	C - Gehalt [Gew %]	Härte HV 10	Biegebruchfestigk. $\sigma_{bB}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	Verschleiß V [cm <sup>3</sup> /m]10 <sup>-5</sup>	Koerzitivfeldstärke H <sub>C</sub> [kA/m]	Mag.sättigung $\sigma_S$ [T cm <sup>3</sup> /g] .10 <sup>-5</sup>
DG 0,8 71,0-9,5-19,5	Normal gesintert	5,06	1060	322 ± 20	13,5	9,36	27,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1170	297 ± 62	30,6	6,24	38,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h		1060	345 ± 15		5,60	37,0
DGZ 1,4 71,0-9,5-19,5 + 5 Mo <sub>2</sub> C	Normal gesintert	5,15	1170	272 ± 26	23,5	9,04	25,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>		1170	258 ± 15	30,9	7,04	36,0
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h		1170	228 ± 48	40,2	6,00	37,0

Tabelle 14a: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
AA 1,4 100 - 0 - 0	normal gesintert	100	0,2859	0,24	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	> 98	0,2862	0,28	< 2	~ 0,36	-
	850 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	100	0,2857	0,28	-	-	-
LA 0,8 60 - 40 - 0	normal gesintert	100	0,2857	0,26	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+ 300 °C/3h	100	0,2859	0,26	-	-	-

Tabelle 14b: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
AD 1,4	normal gesintert	10	~ 0,29	~ 0,6	90	0,3605	0,31
88 - 0 - 12	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	95	0,2869	0,33	5	0,3588	0,62
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 95	0,2870	0,28	5	0,3592	0,45
MH 0,6	normal gesintert	-	-	-	100	0,3573	0,25
25 - 50 - 25	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	-	-	-	100	0,3573	0,24
LE 0,8	normal gesintert	-	-	-	100	0,3605	0,18
45 - 40 - 15	1000 °C/H <sub>2</sub> O + 300 °C/3h	-	-	-	100	0,3609	0,24

Tabelle 14c: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
IE 0,4 55 - 30 - 15	normal gesintert	> 95	0,2852	0,50	< 5	*	*
	1000 °C/Luft	~ 95	0,2859	0,57	~ 5	~ 0,36	~ 0,84
	1000 °C/Luft+500 °C/3h	~ 95	0,2859	0,35	~ 5	~ 0,36	~ 0,84
IE 0,8 55 - 30 - 15	normal gesintert	95	0,2858	0,48	5	0,362	0,62
	1000 °C/Luft	~ 95	0,2859	0,57	~ 5	~ 0,36	~ 0,84
	1000 °C/Luft+500 °C/3h	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	100	0,2857	0,43	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 95 %	0,2858	0,31	< 5%	~ 0,358	0,60



Tabelle 14d: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
GE 0,4 65 - 20 - 15	normal gesintert	100	0,2859	0,48	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	100	0,2865	0,83	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	~ 95	0,2863	0,33	~ 5	0,358	0,48
GE 0,8 65 - 20 - 15	normal gesintert	100	0,2861	0,38	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	1000	0,2865	0,52	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 95	0,2878	0,33	< 5	0,359	0,48
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+300 °C/3h	100	0,2861	0,62	-	-	-

Tabelle 14e: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
CC 0,8 81,4 - 8,3 - 10,3	normal gesintert	100	0,2867	0,18	-	-	-
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	~ 95	0,2867	0,35	~ 5	~0,360	~0,48
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 95	0,2866	0,28	< 5	~0,36	~0,5
CCZZ 0,8 81,4 - 8,3 - 10,3 +1 Mo <sub>2</sub> C+2 CR <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	normal gesintert	75	0,2867	0,59	25	0,359	0,67
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	> 95	0,2870	0,50	< 5	~0,36	*
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 99	0,2867	0,43	*	-	-

Tabelle 14f: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
DF 0,8 72,1 - 10,7 - 17,2	normal gesintert	90	0,2859	0,45	10	0,36	*
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	> 95	0,2867	0,88	< 5	~ 0,36	*
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+300 °C/3h	90	0,2868	0,55	10	0,3599	0,43
DFZZ 0,8 72,1 - 10,7 - 17,2 +4,8 Mo <sub>2</sub> C+2 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	normal gesintert	60	0,2867	0,67	40	0,3567	0,62
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	~ 50 %	0,2871	~ 1	~ 50	0,3597	0,43
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 90 %	0,2867	0,52	< 10	0,3588	0,33
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+300 °C/3h	< 30	0,2876	0,78	> 70	0,3605	0,38

Tabelle 14g: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur der Hartmetalle

Proben - Bezeichnung Binder - Zusammen- setzung [Gew %] Fe - Co - Ni	Wärmebehandlung	KRZ - Phase			KFZ - Phase		
		Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]	Geschätzter Anteil [%]	Gitter- konstante [nm]	Halbwerts- breite [°]
DG 0,8 71,0 - 9,5 - 19,5	normal gesintert	> 70	0,2877	0,86	< 30	~0,359	~0,5
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	> 70	0,2870	0,35	< 30	0,3588	0,60
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	~ 90	0,2865	0,33	~10	0,3592	0,35
DGZ 1,4 71,0 - 9,5 - 19,5 + 5 Mo <sub>2</sub> C	normal gesintert	40	~0,29	> 1	60	0,3595	~ 0,40
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub>	> 90	0,2864	0,55	< 10	0,3595	0,65
	1000 °C/H <sub>2</sub> O+fl. N <sub>2</sub> + 500 °C/3h	> 70	0,2866	0,45	< 30	0,3607	0,57

Die Zunahme an krz Bindephase konnte sowohl röntgenographisch als auch durch die Zunahme der magnetischen Sättigung festgestellt werden. Das Anlassen bei 500 °C setzt die Härte und auch den Verschleißwiderstand herab, obwohl der Anteil an krz Phase weiter zugenommen hat. Die Probenserie MH 0,6 mit einer Binderzusammensetzung von 25 Fe/50 Co/25 Ni hat sowohl im Sinter- als auch im abgeschreckten Zustand eine kubischflächenzentrierte Binderstruktur. Durch das Abschrecken wurde eine Steigerung sowohl in der Härte als auch in der Verschleißfestigkeit erreicht, allerdings auf Kosten der Zähigkeit. Eine Mischkristallverfestigung der Bindephase ist hier für die Änderungen in den mechanischen Eigenschaften verantwortlich. Die Probenserie LE 0,8 mit einer Binderzusammensetzung von 45 Fe/40 Co/15 Ni wurde durch die Abschreck- und Anlaßbehandlung nicht aufgewertet. Die Wärmebehandlung hat zu keiner Änderung in der kubischflächenzentrierten Binderstruktur geführt.

Die Probenserie IE besitzt eine hauptsächlich kubischraumzentrierte Binderstruktur. Im Vergleich zu LE wurde ein Teil des Cobalts im Binder durch Eisen ersetzt, was sich vorteilhaft auf die Eigenschaften im Sinterzustand auswirkt. Bei dieser Probenserie wurden zwei Kohlenstoffgehalte gewählt, um deren Einflüsse herauszustellen. Durch die Austenitisierung und Luftabkühlung nimmt sowohl die Härte als auch die Verschleißfestigkeit unabhängig vom Kohlenstoffgehalt zu. Bei den höheren C-Gehalten nimmt jedoch die Biegebruchfestigkeit ab. Durch Anlassen bei 500 °C nimmt bei der Probenserie mit dem niedrigen C-Gehalt die Härte und die Verschleißfestigkeit weiterhin zu; die Biegebruchfestigkeit jedoch stark ab. Bei dem höheren C-Gehalt ist jedoch keine Abnahme in der Biegebruchfestigkeit feststellbar. Die Änderungen in den magnetischen Eigenschaften zeigen keine Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Bei der Probenserie mit dem höheren C-Gehalt (IE 0,8) wurde eine weitere Wärmebehandlungsvariante angewandt. Die Proben wurden nach der Austenitisierung im Wasser abgeschreckt und in flüssigem Stickstoff (-196 °C) behandelt. Dies führt - verglichen mit der Luftabkühlung - zu keiner Verbesserung in den mechanischen Eigenschaften des Hartmetalls. Das Anlassen dieser Proben bei 500 °C führte zu einer weiteren Verschlechterung in der Biegebruchfestigkeit. Abb. 74 zeigt die Änderungen in der

Bruchmorphologie der Hartmetallserie IE 0,8, die durch die Wärmebehandlung hervorgerufen wurden.

Die Probenserie GE hat eine Bindephasenzusammensetzung von 65Fe/20Co/15Ni, d. h. ein weiterer Teil des Cobalts wurde im Vergleich zu der Probenserie IE durch Eisen ersetzt. Die Wärmebehandlung wurde auch hier an Proben mit zwei unterschiedlichen C-Gehalten durchgeführt. Durch die Abschreck- und Tieftemperaturbehandlung steigt die Härte und die Verschleißfestigkeit auf Kosten der Zähigkeit bei der Probenserie GE 0,4 mit dem niedrigeren C-Gehalt. Bei der Probenserie GE 0,8 mit dem höheren C-Gehalt ist auch ein Abfall in der Verschleißfestigkeit zu verzeichnen. Durch Anlassen bei 500 °C nehmen die Härte und die Verschleißfestigkeit unabhängig vom C-Gehalt ab; die Verschleißfestigkeit der Probenserie liegt jedoch wesentlich niedriger als im Sinterzustand. Eine andere Wärmebehandlungsvariante (Austenitisierung/Luftabkühlung und Anlassen bei 300 °C) bei der Probenserie GE 0,8 führt zu ähnlichen mechanischen Eigenschaften wie bei der Wasserabschreckung und der Tieftemperaturbehandlung. Allerdings deuten die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften auf Unterschiede in der Bindephasenstruktur hin. Abb. 32 bzw. 75 zeigt die Morphologie der

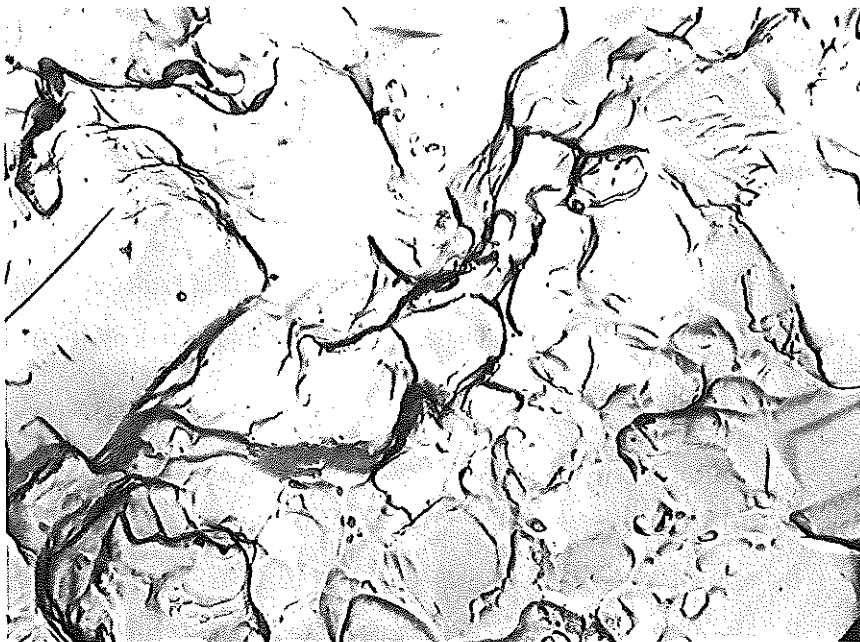


Abb. 74a: Bruchmorphologie des WC-20% (55Fe/30Co/15Ni) Hartmetalls IE 0,8 im gesinterten Zustand. TEM Replika-Aufnahme. 4 000x1,5

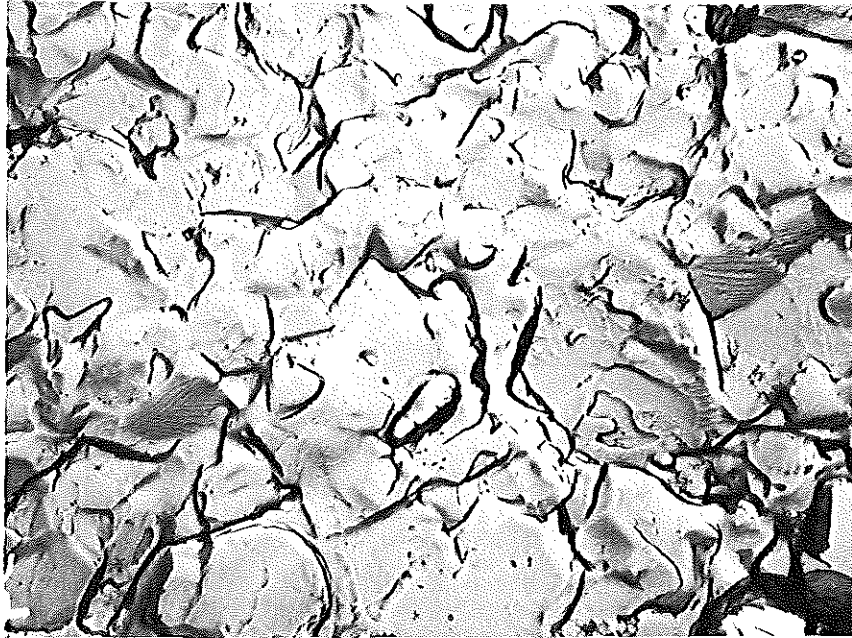


Abb. 74b: Bruchmorphologie des WC-20% (55 Fe/30 Co/15 Ni) Hartmetalls  
IE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
1 000 °C / H<sub>2</sub>O + fl. N<sub>2</sub>      TEM - Replika 4 000 x 1,5

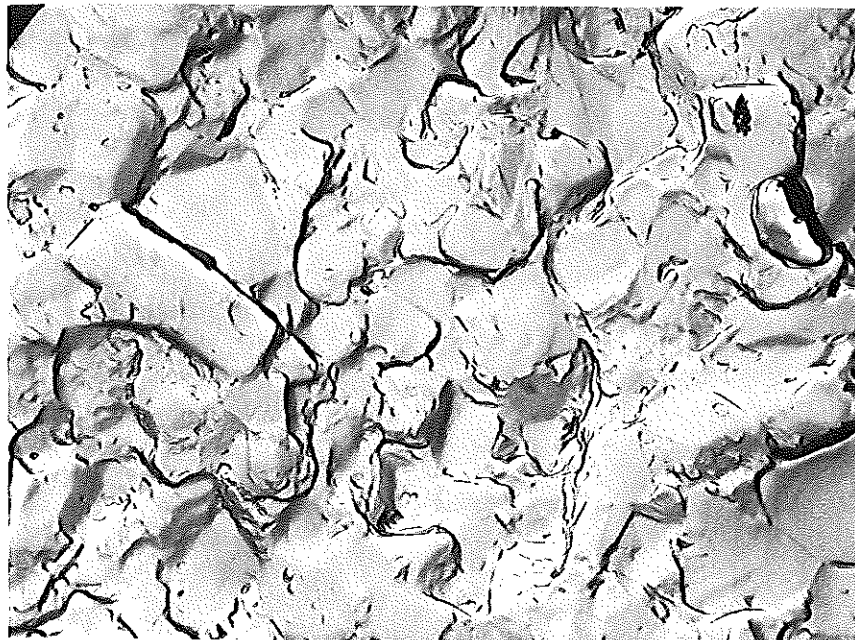


Abb. 74c: Bruchmorphologie des WC-20% (55 Fe/30 Co/15 Ni) Hartmetalls  
IE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
1 000 °C / H<sub>2</sub>O + fl. N<sub>2</sub> + 500 °C/3 h  
TEM-Replika 4 000 x 1,5



Abb. 74d: Bruchmorphologie des WC-20% (55 Fe/30 Co/15 Ni) Hartmetalls  
IE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
1 000 °C/Luft                      TEM-Replika 4 000 x 1,5

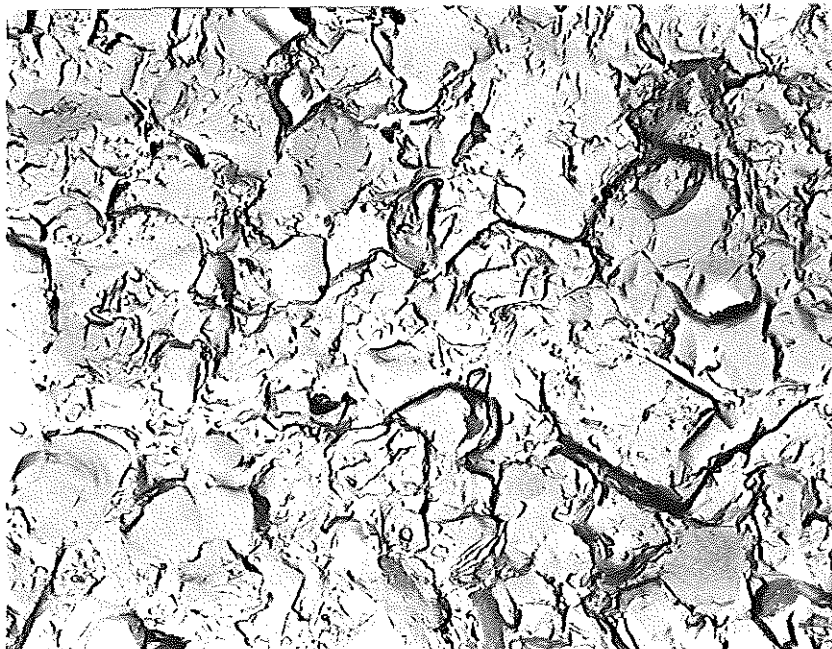


Abb. 74e: Bruchmorphologie des WC-20% (55 Fe/30 Co/15 Ni) Hartmetalls  
IE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
1 000 °C/Luft + 500 °C/3 h                      TEM-Replika 4 000 x 1,5



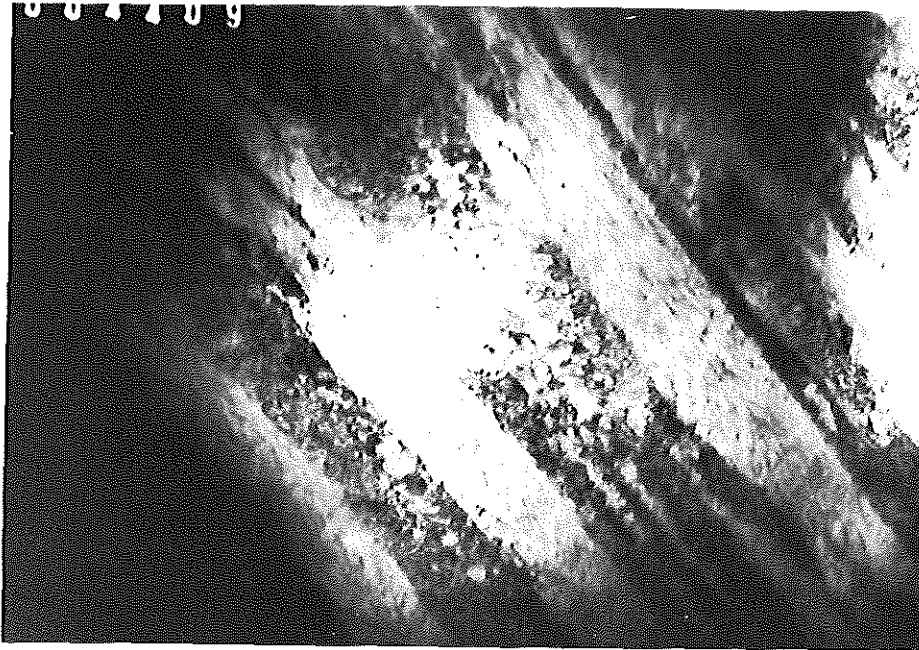


Abb. 75a: Bindermorphologie des WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls GE 0,8 im gesinterten Zustand.  
TEM-Aufnahme 75 000 x 1,5 (siehe auch Abb. 32)

Bindephase der Probenserie GE 0,8 in TEM in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. Im gesinterten Zustand besteht die Bindephase aus versetzungsbehaftetem Lattenmartensit. Durch das Abschrecken ist eine Änderung in der Form und Größe der Martensitnadeln feststellbar. Durch Anlassen bei 500 °C ist der Übergang zu Plattenmartensit mit verzwilligten Mittelrippen angedeutet. Im Gegensatz zu dem Martensit im abgeschreckten Zustand, der als athermischer Martensit bezeichnet werden kann, ist der Martensit im angelassenen Zustand als isothermischer Martensit anzusehen. Abb. 75d zeigt die Morphologie der Bindephase des Hartmetalls, die nach der Wasserabschreckung bei 300 °C angelassen wurde. Die Struktur besteht hauptsächlich aus dünnen Martensitlatten mit einer hohen Versetzungsdichte.

Die Probenserien CC, DF und DG besitzen ca. 10% Cobalt im Binder und unterschiedlichen Nickelgehalt. Durch das Abschrecken ist im allgemeinen eine Härtezunahme zu verzeichnen, die Verschleißfestigkeit nimmt jedoch bei etwa gleichbleibender Biegebruchfestigkeit ab. Durch Anlassen bei 500 °C

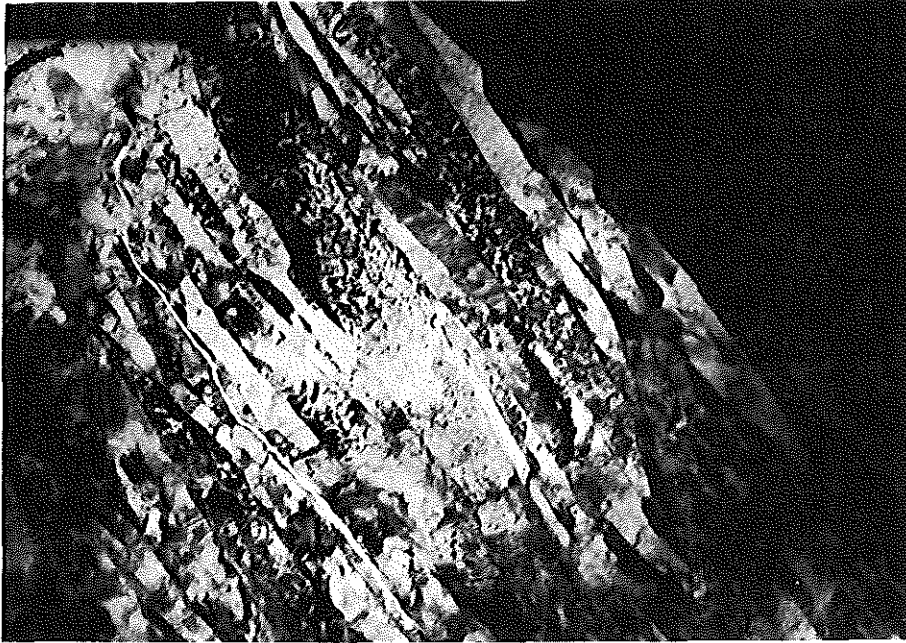
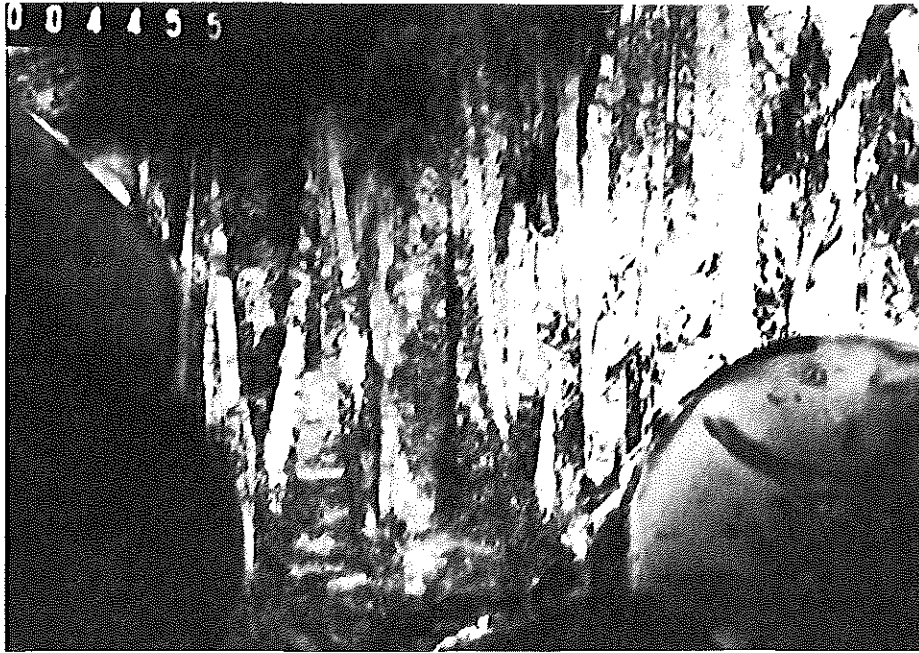


Abb. 75b: Bindermorphologie des WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls  
GE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
1 000 °C/H<sub>2</sub>O + fl. N<sub>2</sub>      TEM Aufnahme 59 000 x 1,5



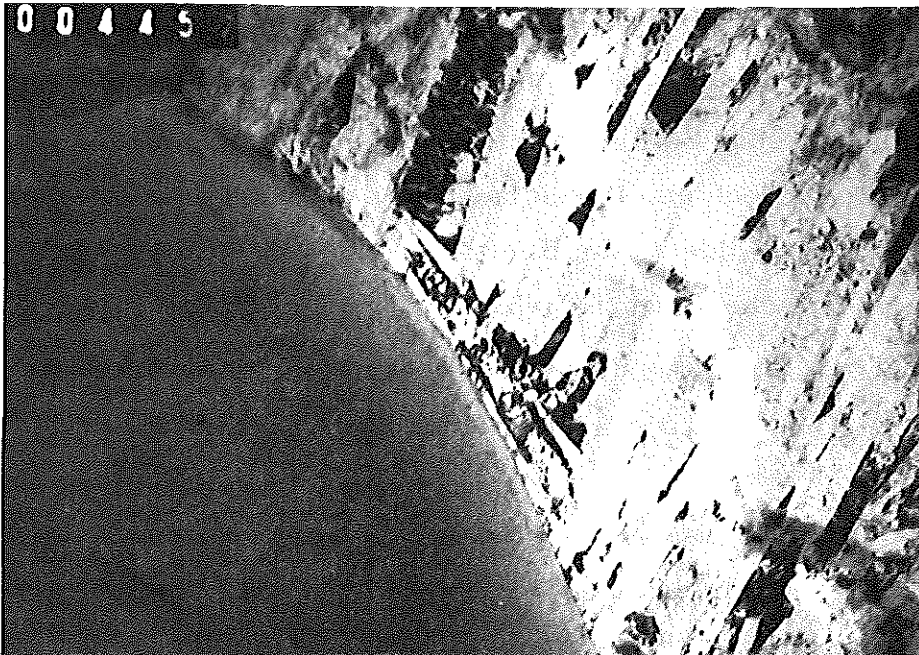
Abb. 75c: Bindermorphologie des WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls  
GE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
1 000 °C/H<sub>2</sub>O + fl. N<sub>2</sub> + 500 °C/3 h  
TEM Aufnahme 59 000 x 1,5



Binder

Carbid

59 000 x 1,5



Carbid

(ii)

Binder

75 000 x 1,5

Abb. 75d: Bindermorphologie des WC-20% (65 Fe/20 Co/15 Ni) Hartmetalls  
GE 0,8 nach der Wärmebehandlung:  
 $1\,000^{\circ}\text{C}/\text{H}_2\text{O} + 300^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$   
TEM Aufnahme

nimmt die Härte und die Verschleißfestigkeit stark ab, ohne jedoch die Zähigkeit zu verschlechtern. Wie bei der Probenreihe GE 0,8 führt die Wasserabschreckung und das Anlassen bei 300 °C bei der Probenreihe DF 0,8 zu etwa gleichen mechanischen Eigenschaften wie nach der Tieftemperaturbehandlung. Auch die Hartmetalle mit Carbidgefügen wurden wärmebehandelt. Weder das Abschrecken in H<sub>2</sub>O / Tieftemperaturbehandlung noch das anschließende Anlassen bei 500 °C führte zu einer Verbesserung in der Härte und Verschleißfestigkeit. Die Biegebruchfestigkeit wurde beim Abschrecken herabgesetzt, beim Anlassen wieder heraufgesetzt. Die Biegebruchfestigkeit der Probenreihe DGZ 1,4 nahm beim Anlassen weiter ab, da freier Kohlenstoff ausgeschieden wurde.

Das Anlassen der Probenreihe DFZZ 0,8 bei 300 °C nach dem Abschrecken im Wasser setzt die Härte und auch die Verschleißfestigkeit stark herab, die Biegebruchfestigkeit wurde etwas verbessert.

Abb. 76 zeigt die röntgenographisch ermittelte Veränderung in der Bindephasenstruktur durch die gewählte Wärmebehandlung bei der Probenreihe CCZZ 0,8. Als Folge der Abschreckbehandlung hat der Anteil an kfz Phase abgenommen. Die magnetische Sättigung hat relativ stark zugenommen, die Koerzitivfeldstärke fällt jedoch ab. Durch das Anlassen wird der Anteil an kfz Phase weiter stark vermindert, die Koerzitivfeldstärke nimmt jedoch weiterhin ab, die magnetische Sättigung leicht zu.

Bei der Probenreihe DFZZ 0,8 führt das Abschrecken zu einer Zunahme an kfz Bindephase (s. Abb. 77). Die magnetische Sättigung nimmt trotzdem zu, die Koerzitivfeldstärke, wie erwartet, ab. Durch das Anlassen bei 500 °C wird der Anteil an kfz Phase vermindert, die magnetische Sättigung nimmt zu, die Koerzitivfeldstärke ab. Die Änderungen in den magnetischen Eigenschaften stehen nicht vollkommen im Einklang mit der röntgenographisch ermittelten Bindephasenstruktur der Hartmetalle. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die magnetischen Eigenschaften auch von der Morphologie der kfz Phase abhängig sind und nicht nur von der Menge der kfz Phasen. Die Tatsache, daß Änderungen in der Morphologie der kfz Phase stattfinden, wurde anhand von TEM-Aufnahmen der Probenreihe GE 0,8 nachgewiesen.

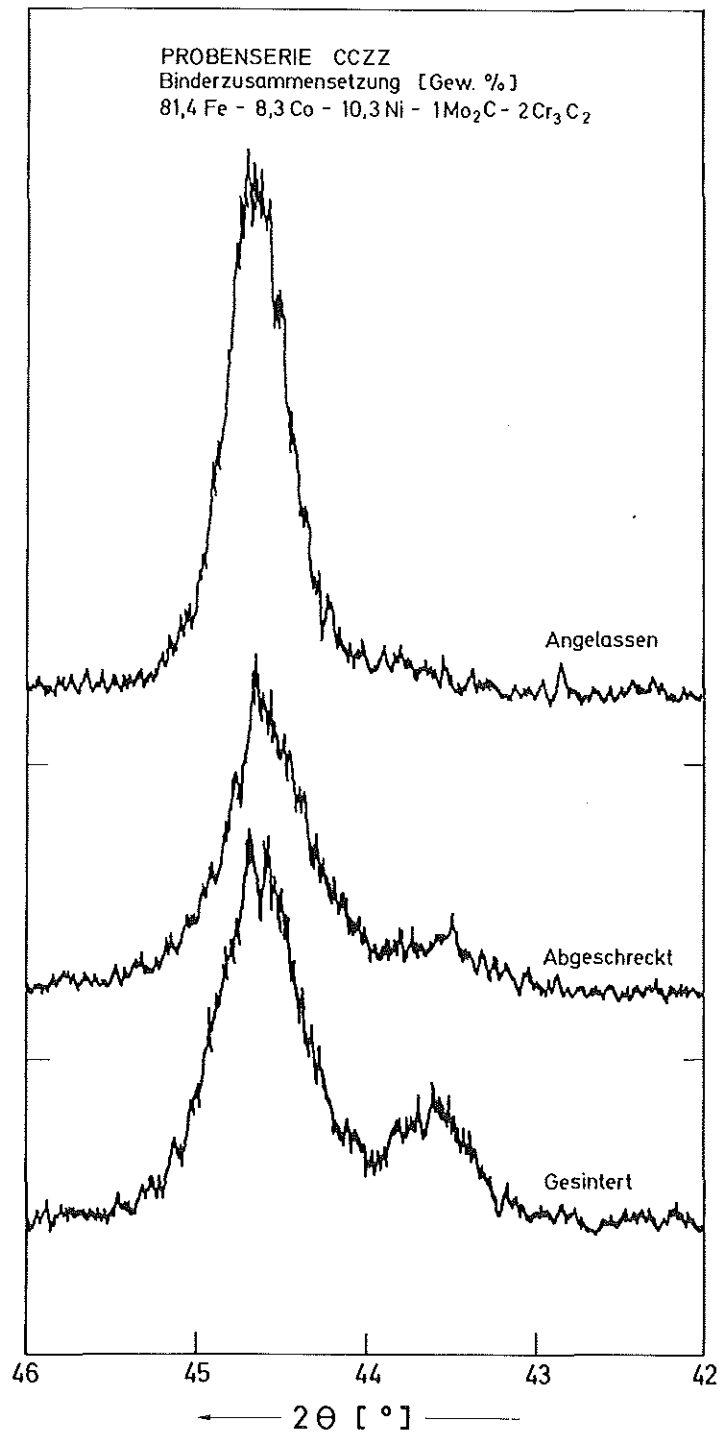


Abb. 76: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur des WC-Fe/Co/Ni Hartmetalls CCZZ 0,8

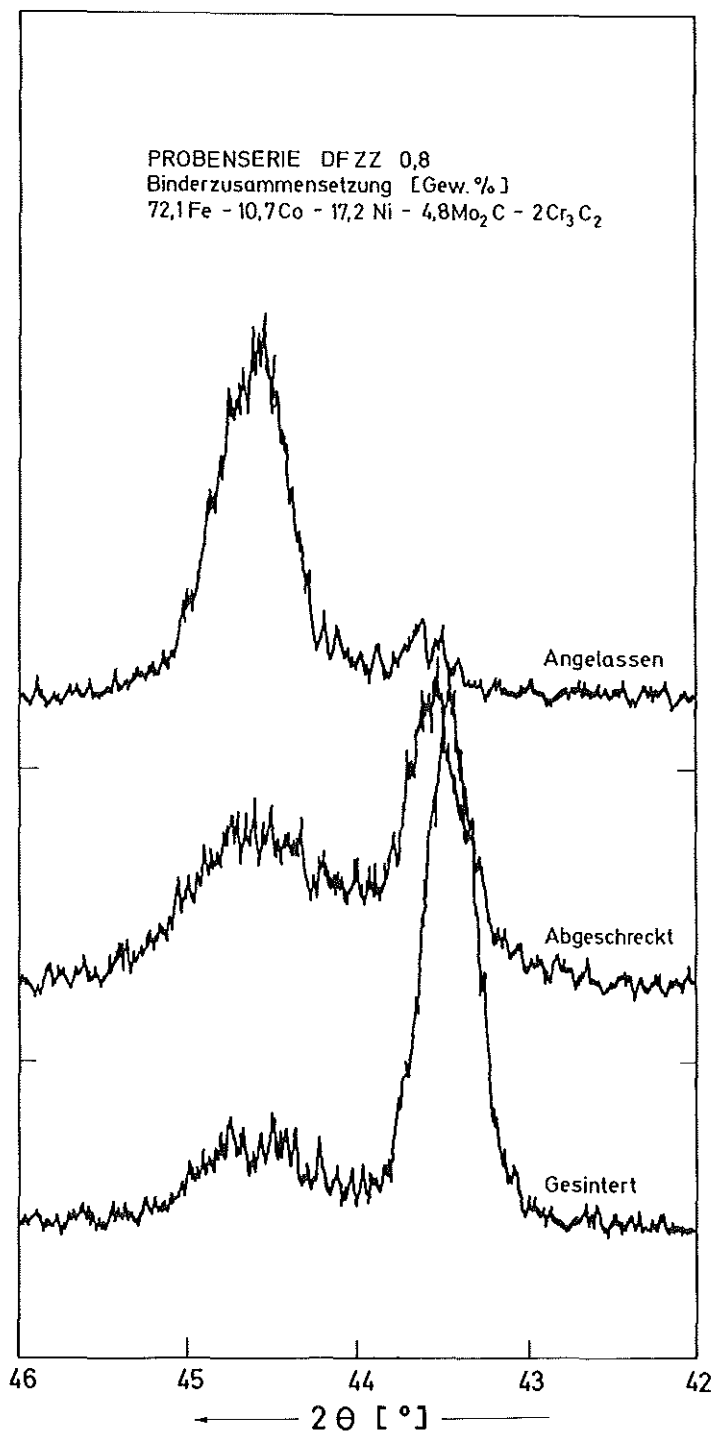


Abb. 77: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Bindephasenstruktur des WC-Fe/Co/Ni Hartmetalls DFZZ 0,8

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß ein Abschrecken der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zu Verbesserungen in der Härte führt, ohne allerdings die Biegebruchfestigkeit und die Verschleißfestigkeit eindeutig zu verbessern. Dies gilt allerdings nicht für das WC-Fe/Ni Hartmetall. Eine Anlaßbehandlung führt höchstens zu einer Verbesserung in der Biegebruchfestigkeit; weder das Verschleißverhalten noch die Härte werden dadurch verbessert. Eine Ausnahme bildet die Legierung des WC-(55 Fe/30 Co/15 Ni) Hartmetalls IE 0,4 mit einem niedrigen C-Gehalt. Das deutet darauf hin, daß die Wärmebehandlung sowohl auf den Kohlenstoffgehalt als auch auf die Binderzusammensetzung des Hartmetalls abgestimmt werden muß. Die Änderungen in den Hartmetalleigenschaften sind auf Änderungen in den Eigenschaften der Bindephase zurückzuführen. Die Gefügeparameter der Hartmetalle werden durch die Wärmebehandlung nicht meßbar verändert. Durch die Wärmebehandlung konnte sowohl der Anteil an kfz und krz Phase als auch deren Festigkeiten verändert werden.

Die begrenzte Anzahl von Wärmebehandlungsversuchen zeigen, daß die Eigenschaften der Hartmetalle durch eine Wärmebehandlung optimiert werden können.

## 4. DISKUSSION

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an Hartmetallen mit Fe/Co/Ni Bindelegierungen zeigen, daß sowohl die mechanischen als auch die magnetischen Eigenschaften der Hartmetalle von der Zusammensetzung des Binders (einschließlich des Kohlenstoffgehaltes) stark abhängig sind. Obwohl die gleichen Herstellungsbedingungen für alle untersuchten Hartmetalle eingehalten wurden, weist die quantitative Gefügeanalyse auf Unterschiede in den Gefügeparametern der Hartmetalle hin. Dadurch wird der Einfluß des Binders auf die Hartmetalleigenschaften zum Teil überdeckt. Obgleich die absoluten Abweichungen in den Gefügeparametern der untersuchten Hartmetalle relativ gering sind, scheint es sinnvoll, die Gründe für den unterschiedlichen Gefügebau der Hartmetalle zu klären, bevor mit der Diskussion über den Einfluß des Binders auf die Hartmetalleigenschaften begonnen wird.

### 4.1 Einfluß der Herstellungsparameter auf den Gefügebau der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle

Der Gefügebau eines WC-Co Hartmetalls ist, wie eingangs erwähnt, von den verwendeten Rohstoffen und den Herstellungs- und Sinterbedingungen abhängig. Für die Herstellung der verschiedenen WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurden Rohstoffe aus den gleichen Chargen verwendet, so daß Streuungen dieser Parameter ausgeschaltet wurden. Die gemessenen Unterschiede der Gefügekenngößen sind deshalb nur auf das unterschiedliche Verhalten der Fe/Co/Ni Bindelegierungen während des Sinterns unter gleichen Herstellungs- und Sinterbedingungen zurückzuführen.

#### 4.1.1 Einfluß des Mahlens auf den Gefügebau

Die Herstellung einwandfreier Hartmetalle erfordert eine homogene Vermischung der Carbide und des Bindemetalls. Dies ist einer der Hauptgründe für das mehrtägige Mahlen von WC-Co Gemischen [172, 173]. Die Carbidpartikelgröße beeinflusst sowohl den Herstellungsprozeß als auch die Gefüge-



struktur des gesinterten Hartmetalls.

Nach [77, 172] wird das Mahlverhalten von Wolframcarbid durch die Zugabe von Binder nicht geändert. Die mittlere Korngröße des Carbids ist zwar abhängig von der Mahldauer aber die Charakteristik der Korngrößenverteilung ändert sich während des Mahlens nicht [77, 172, 174, 175]. Es ist deswegen zu erwarten, daß die Korngrößen und Korngrößenverteilungen der Carbidkörner im Hartmetallgemisch, bei der Verwendung verschiedener Bindelegierungen, sehr ähnlich sind, wenn gleiche Mahlbedingungen eingehalten werden. Änderungen in der Carbidkorngröße im gesinterten Hartmetall sind daher nicht auf Unterschiede in der Carbidkorngröße der Pulvergemische zurückzuführen. Die Partikelgröße und die Form des Metallpulvers sind sowohl für den Homogenisierungsprozeß während des Mahlens als auch für das Preßverhalten des Hartmetallpulvergemisches wesentlich. In homogenen Mischungen ist der Einfluß von Binderpartikelgrößen gering, da das Metall beim Sintern schmilzt, und die Binderkorngröße nach dem Sintern ein Mehrfaches der Größe sowohl des eingesetzten Pulvers als auch der Carbidkörner erreicht. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Vorgänge, die beim Sintern bis zum Auftreten der flüssigen Phase ablaufen, von den Eigenschaften des Bindermetallpulvers abhängig sind. Dies ist besonders wichtig, wenn Bindelegierungen, die aus mehreren Komponenten bestehen, verwendet werden.

Die Aufnahmen der Hartmetallpulveransätze (siehe z. B. Abb. 10) zeigen, daß das Bindemetall teilweise in Form von relativ großen Partikel vorhanden ist. Bei der Verwendung von Cobaltpulver für die Herstellung der konventionellen Hartmetalle führt eine feinere Verteilung der Bindemetallphase zu einem günstigeren Sinterverhalten [176]. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen der Hartmetallpulvergemische an sehr kleinen Probenmengen von 20 - 50 mg ergab keine wesentliche Streuung der Meßwerte. Das bedeutet, daß das Pulvergemisch sehr homogen war. Es ist anzunehmen, daß die - im Vergleich zu WC-Co Hartmetallen - kleinere Carbidkorngröße der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle nicht nur durch eine ungünstige Verteilung der Bindemetallphase im Pulveransatz hervorgerufen wird. Die Hauptursache für das geringere Carbidkornwachstum ist beim Sinterverhalten der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zu suchen.

#### 4.1.2 Sintern der WC-Hartmetalle

Nach Meredith und Milner [152] läuft das Sintern von WC-Co Hartmetallen in drei Stadien ab:

Im ersten Stadium entstehen festgepackte Partikelaggregate in den cobaltreichen Bereichen. Dies ist durch die Cobaltphase bedingt, welche durch Oberflächen- und die Grenzflächendiffusion schon bei niedriger Temperatur sintert.

Das zweite Stadium ist dadurch gekennzeichnet, daß die Poren zusammenfallen und bei der Schmelztemperatur aufgefüllt werden, sobald in der Cobaltphase genügend Carbid gelöst ist und sich dadurch der Schmelzpunkt des Binders auf die Sintertemperatur erniedrigt hat.

Im dritten Stadium, dem langsamsten Sinterstadium, findet das Sintern - ähnlich wie im ersten Stadium - durch die Bildung dichter Bereiche statt, nur jetzt sind die Bereiche wesentlich größer.

Die Benetzbarkeit, die Löslichkeit des Carbids in der Bindephase und die Diffusionsraten entscheiden somit über das Sinterverhalten und den Gefügebau der Hartmetalle. Diese Ansicht wird durch die Untersuchungen verschiedener Autoren [12, 73, 83, 84, 174, 177] belegt. Eine Überprüfung dieser Parameter für die Fe/Co/Ni Bindelegierungen könnte dienlich sein, um den Gefügebau der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zu erklären.

##### 4.1.2.1 Benetzungsverhalten der Fe/Co/Ni Legierungen

Der Gefügebau eines Hartmetalls hängt entscheidend vom Grad der Benetzung der Hartstoffphase durch die bei der Sinterung vorhandene flüssige Bindephase ab [178]. Eigene Untersuchungen [179] haben die Ergebnisse von [31, 180] bestätigt, daß die reinen Metalle Fe, Co und Ni das Wolframcarbid vollständig benetzen. Weiter wurde festgestellt, daß sich auch die Fe/Co/Ni Legierungen, wie erwartet, ähnlich günstig verhalten, und zwar unabhängig vom Kohlenstoffgehalt der Metallphase. Kohlenstoffzusätze führen nur zu einer Herabsetzung der Schmelztemperatur der metallischen Legierungen, aber ändern deren Benetzungsverhalten nicht. Da die Lös-

lichkeit des Wolframs vom Kohlenstoffgehalt der Bindelegierung abhängig ist, führen die oben erwähnten Ergebnisse zu dem Schluß, daß auch die Lösung des Wolframs im Binder das Benetzungsverhalten nicht wesentlich ändert. Freytag [147] jedoch gibt an, daß Kohlenstoffzusätze den Sintervorgang begünstigen, weil dadurch die Löslichkeit des Wolframs vermindert wird, und die Ausbreitung der Cobaltschichten schneller vonstatten geht. Die sinterfördernde Wirkung des Kohlenstoffs kann aber auch durch die Erniedrigung der Schmelztemperatur der Bindephase durch Kohlenstoff bedingt sein. Es ist bekannt, daß Kohlenstoffzusätze das Kornwachstum in konventionellen Hartmetallen verstärken [147], was auch im Falle von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen Gültigkeit besitzt.

Die Tatsache, daß das Benetzungsverhalten der Fe/Co/Ni Bindelegierungen nicht wesentlich vom Verhalten des Cobalts abweicht, und der Einfluß des Kohlenstoffs ähnlich ist, läßt den Schluß zu, daß die unterschiedliche Carbidkorngröße zwischen den WC-Fe/Co/Ni und den konventionellen Hartmetallen nicht auf das Benetzungsverhalten der Fe/Co/Ni Binder zurückzuführen ist.

#### 4. 1. 2. 2 Löslichkeit des WC's in den Fe/Co/Ni Legierungen

Der zweite wichtige Parameter, der das Sinterverhalten und den Gefügebau der Hartmetalle bestimmt, ist die Löslichkeit des Wolframcarbids in der Bindephase. Auch die mechanischen Eigenschaften des Binders sind davon stark abhängig. Edwards und Raine [181] haben die Löslichkeit von WC in Fe, Co und Ni bei 1 250 °C mit 7%, 22% und 12% angegeben. Hayashi et al. [182] berücksichtigen den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes und geben die Löslichkeit bei Raumtemperatur mit 4-19% für Co, 14-30% in Ni und mit 1% in Fe an. Flurschütz [50] hat die Löslichkeiten von WC in Fe, Co, Ni bzw. deren Legierungen bei 1 600 °C und bei Raumtemperatur nach einer Sinterung bei 1 280 °C bestimmt. Die von Flurschütz angegebenen Daten sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15: Löslichkeit von WC in Bindelegierungen [50]

Bindelegierung	WC Löslichkeit [Gew %]	
	1600 °C/30 min und abgeschreckt	1280 °C/60 min und langsam abgekühlt
50Ni : 50Fe	11	9
33Ni : 67Fe	7	6
33Ni : 67Fe mit überstochiometr. WC ( $C_{WC} = 6,5 \%$ )	> 9	< 4
33Fe : 33Ni : 33Co	11	6
Fe	6	4
Co	20	3
Ni	11	9

Die Durchsicht der experimentellen Ergebnisse von Flurschütz zeigt, daß die WC-Löslichkeit in den Fe-Basislegierungen von der Legierungszusammensetzung abhängig ist. Höhere Fe-Gehalte führen zu niedrigeren Löslichkeiten. Die Löslichkeit des WC's in den Fe-Ni Legierungen ist wie im Cobalt vom Kohlenstoffgehalt abhängig. Obwohl die Löslichkeitsangaben in den drei Arbeiten quantitativ schwanken, ist eine qualitative Übereinstimmung evident. Danach hat Ni die höchste Raumtemperaturlöslichkeit für WC, Cobalt die höchste Löslichkeit bei höheren Temperaturen. Die WC-Löslichkeit in Fe ist sowohl bei höheren als auch bei Umgebungstemperaturen am niedrigsten.

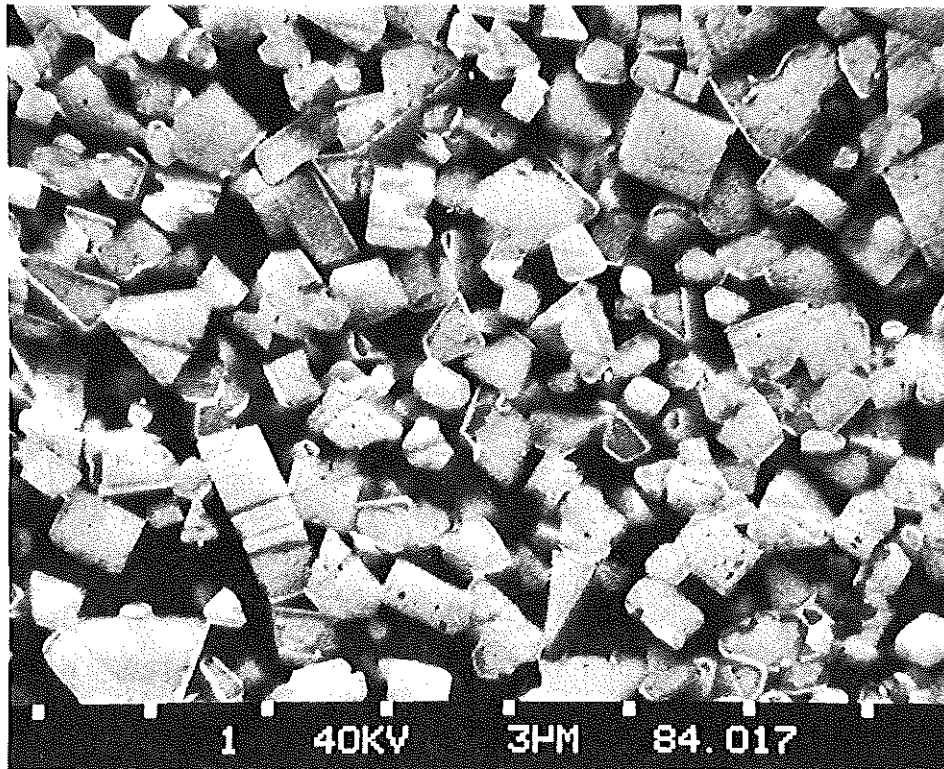
Erste Ergebnisse der Untersuchungen über die WC-Löslichkeit [183] in einigen Fe/Co/Ni Bindelegierungen zeigen, daß die WC-Löslichkeit ungefähr 10 Gew % bei ca. 1250 °C beträgt und mit zunehmendem C-Gehalt abnimmt. Die Versuche über die Raumtemperaturlöslichkeit des WC's in

Fe/Co/Ni Hartmetallbindelegierungen zeigen qualitativ, daß auch bei diesen Legierungen die Löslichkeit - wie bei den Co Legierungen [40, 44] - vom Kohlenstoffgehalt abhängig ist.

Eine höhere Löslichkeit des Carbids im Binder bei der Schmelztemperatur führt zu einer Zunahme der flüssigen Phase. Nach [184] nimmt die Sinter- rate mit zunehmendem Anteil an flüssiger Phase zu. Nelson und Milner [185] finden, daß im System WC-Cu, bei dem keine Löslichkeit des Carbids in der Metallphase vorhanden ist, eine wesentliche Verdichtung nur bei sehr hohen Bindergehalten (>50%) stattfinden kann. Die gleichen Autoren [151] geben in einer Folgearbeit an, daß durch die Festphasendiffusion des Cobalts zwischen den Carbidpartikeln die Lösung des Carbids in der Binde- phase erleichtert wird, insbesondere bei der Schmelztemperatur, wo durch die Lösungsvorgänge die Carbidpartikel näher zusammenrücken können.

Nach [152] führt die Löslichkeit des Carbids in der Bindephase zu einer Sättigung von Wolfram- und Kohlenstoffatomen an der Carbid/Binder Grenz- fläche. Dadurch wird die Oberflächen- und Grenzflächendiffusion erhöht und die Aktivierungsenergie erniedrigt. Nicht die Bruttolöslichkeit, sondern die lokale Löslichkeit, welche z. B. durch die Krümmungsradien der Carbid- körner beeinflusst wird, entscheidet über den Materialtransport beim Sintern [152]. Dies bedeutet, daß die WC Lösungsausscheidungsfähigkeit der Bindelegierung für das Sintern von Bedeutung ist.

Skolnick [186] gibt an, daß die Lösung von WC in der Bindephase durch eine Grenzflächenreaktion stattfindet. Er vermutet, daß diese Reaktion über die Bildung einer Zwischenschicht aus einer Metall-Carbid-Verbindung vor sich geht. Diese Ansicht ist mit den Aussagen von [152] vereinbar. Auch Drott [187] gibt an, daß carbidreiche Metallschichten zwischen den Carbid-Grenzflächen vorhanden sind. Das Aussehen der Carbidkörner im Rasterelektronenmikroskop nach einem Ätzangriff läßt vermuten, daß man- che Grenzflächen (Carbid/Carbid und Carbid/Binder) mit einer dünnen Zwischenschicht überzogen sind, siehe Abb. 78. Ähnliche Details sind auch aus den Gefügaufnahmen anderer Autoren (z. B. [137]) ersichtlich. Der unterschiedliche Ätzangriff kann nicht ausschließlich durch die Aniso- tropie des WC's erklärt werden. Besonders bei kleinen Carbidkörnern und einigen Grenzflächen mit größeren Körnern kann diese Zwischen-



(a)

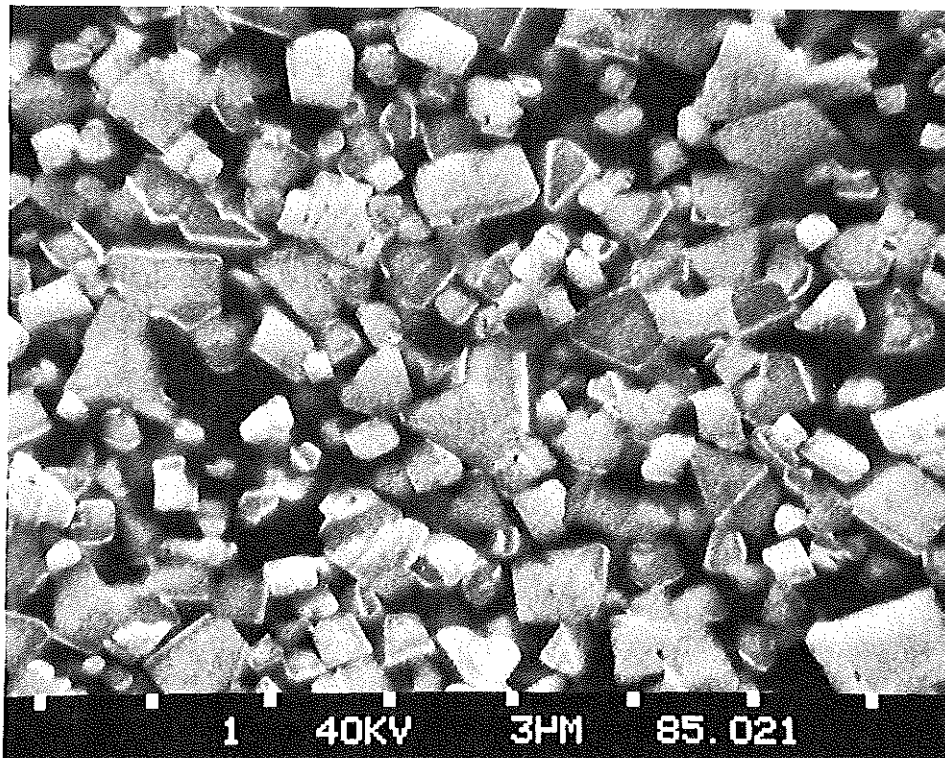


Abb. 78: Gefügaufnahmen zweier WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle  
Elektrolytisch geätzt, REM Aufnahmen

schicht deutlich erkannt werden. Es ist bekannt, daß kleine WC-Körner durch die erhöhte Oberflächenspannung am ehesten in Lösung gehen und auf größere Körner ausgeschieden werden. Rüdiger [18] hat auch gezeigt, daß die Wachstums- bzw. die Lösungskinetik der verschiedenen Kristallflächen des WC's im Hartmetall unterschiedlich sind.

Anhand dieser Überlegungen kann man annehmen, daß die unterschiedlichen Carbidkorngrößen der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zum Teil durch das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten des Carbids in der flüssigen Phase bzw. vom Charakter einer eventuell vorhandenen Zwischenschicht zwischen Carbid und Binder abhängig ist.

#### 4.1.2.3 Diffusionsverhalten

Die möglichen Material-Transportmechanismen während des Sinterns wurden in [188] angegeben. Die wichtigsten Mechanismen für die Hartmetallsinterung sind die Oberflächendiffusion, die Korngrenzendiffusion, die Volumendiffusion und das plastische Fließen der Bindephase. Die Diffusionsfähigkeit substituerter Metallatome wie Co und Ni im Eisen liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Eisenatome selbst [189, 190]. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß die Homogenität bzw. die Verteilung der Bindephase im WC-Fe/Co/Ni Hartmetall schlechter ist als die der Cobalt Bindephase im WC-Co Hartmetall während des Sinterns.

Zwischen 800 - 1100 °C findet eine makroskopische Schrumpfung in WC-Co Hartmetallen statt. Aufgrund der guten Benetzung breitet sich das Cobalt durch Oberflächendiffusion auf die Carbidpartikel aus (vgl. z. B. [147]). Da ähnliches Sinterverhalten der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle festgestellt wurde, ist anzunehmen, daß sich die Fe/Co/Ni Bindelegierung ähnlich wie das Cobalt verhält. Während des Festphasensinterns in WC-Co kommen als wesentliche Transportmechanismen die Volumendiffusion des WC's in der Cobaltphase und die durch das Cobalt aktivierte Grenzflächendiffusion in der Carbidphase zum Tragen [151, 152, 184, 191]. Da die Diffusionskoeffizienten des Wolframs in  $\gamma$ -Fe wesentlich niedriger liegen als in  $\alpha$ -Co [189], ist ein langsames Festphasensintern des WC's mit Eisenbasisbindern zu erwarten.

Die abgerundete Form der WC-Körner und auch deren vergleichsweise niedrigere Carbidkorngröße ist deshalb durch das Diffusions- und Löslichkeitsverhalten des Wolframs im Binder bedingt. Die Tatsache, daß die Carbidkorngröße der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit zunehmendem Eisengehalt im Binder abnimmt (Tab. 6), kann als weiterer Hinweis auf diese Vermutung gewertet werden.

#### 4.2 Bedeutung des Kohlenstoffgehaltes

Die Bedeutung des Kohlenstoffgehaltes für die WC-Co Hartmetalleigenschaften ist vielfach bekannt [1, 2, 12, 30, 40, 44, 51-53]. Zu hohe oder zu niedrige Kohlenstoffgehalte führen zu Verschlechterungen bestimmter Eigenschaften durch die Bildung von dritten Phasen im Gefüge des Hartmetalls. Auch im Zweiphasengebiet des Systems WC-Co sind die Eigenschaften der Hartmetalle vom C-Gehalt abhängig (vgl. Abb. 1). Die Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle werden in ähnlicher Weise vom Kohlenstoff geprägt. Die eigenen Untersuchungen zeigen im Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren [3-8], daß der Kohlenstoffgehalt der eisengebundenen Hartmetalle über dem stöchiometrischen C-Gehalt des Wolframcarbids liegen muß, um optimale Eigenschaften zu erhalten. Überstöchiometrischer Kohlenstoff ist notwendig, um die Bildung der spröden  $\eta$ -Phase zu verhindern. Kleykamp [192] hat anhand von thermodynamischen Untersuchungen gezeigt, daß 0,4 Gew % Kohlenstoff bei 1300 K in dem Binder des WC-Fe Hartmetalls gelöst sein muß, um die Bildung der  $\eta$ -Phase zu unterdrücken. Die eigenen Ergebnisse zeigen (s. Tab. 7), daß etwa 1,2 % Kohlenstoff im Binder des WC-Fe Hartmetalls ausreichend ist, um die spröde  $\eta$ -Phase zu vermeiden. Bei den Fe/Co/Ni-gebundenen Hartmetallen ist der Grad der benötigten Überstöchiometrie von der Binderzusammensetzung abhängig. Bei einem Binderkohlenstoffgehalt zwischen 0,5 und 1 Gew % in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen wurde weder die  $\eta$ -Phase noch freier Kohlenstoff im Gefüge der Hartmetalle entdeckt.

Auch der Gefügebau der Hartmetalle wird vom C-Gehalt geprägt. Be-



reits im Bereich des Festphasensinterns beeinflusst der Kohlenstoff das Sinterverhalten der Hartmetalle. Bei hohen C-Gehalten erfolgt die  $\alpha/\gamma$  Umwandlung der Fe/Co/Ni Legierungen schon bei niedriger Temperatur. Bekanntlich nehmen beim Übergang von  $\alpha$ -Eisen zum  $\gamma$ -Eisen die Diffusionskonstanten für Selbst- und Fremddiffusion um ein Vielfaches ab [189]. Dies bedeutet, daß bei höheren C-Gehalten das Festphasensintern der Bindephase langsamer erfolgen wird. Allerdings muß sowohl der Einfluß der erhöhten Wolfram-Löslichkeit in der  $\gamma$ -Phase [193] als auch die kohlenstoffabhängige Löslichkeit des Wolframs in der Bindephase berücksichtigt werden. Flurschütz [50] hat gezeigt, daß die Wolfram-Löslichkeit auch in den Fe/Ni Basisbindelegierungen vom Kohlenstoffgehalt abhängig ist und zwar in ähnlicher Weise wie die Wolfram-Löslichkeit im Cobaltbindemetall. Nach Freytag [147] haben Kohlenstoffzusätze einen günstigen Einfluß auf das Sinterverhalten der Hartmetalle. Kohlenstoff erniedrigt die Löslichkeit des Wolframs im Binder und dadurch wird die Ausbreitung der Cobaltschichten auf die Wolframcarbidekörner durch Oberflächendiffusion während des Festphasensinterns begünstigt. Es ist zu erwarten, daß die Vorgänge, die während des Festphasensinterns stattfinden, bereits den endgültigen Gefügebau der Hartmetalle prägen, wie von [194] auch angegeben wird. Im Bereich des Flüssigphasensinterns setzt Kohlenstoff die Schmelztemperatur der Bindephase herab [179]. Dies bedeutet, daß bei einer gegebenen Sintertemperatur höhere Kohlenstoffgehalte im Hartmetall den Anteil an flüssiger Phase erhöhen bzw. dessen Viskosität herabsetzen [184], was zu dichteren Sinterkörpern führen kann. Die Umlösungs-Wiederausscheidungs-Vorgänge, die im Hartmetall beim Sintern stattfinden, werden durch erhöhten C-Gehalt gefördert. Dies äußert sich in erhöhtem Carbidekornwachstum mit zunehmendem C-Gehalt.

#### 4.3 Eigenschaften der Carbide- und der Bindephase in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen

Die mechanischen Eigenschaften von Hartmetallen werden sowohl durch die Eigenschaften der Carbide- als auch durch die der Bindephase bestimmt. Im folgenden werden daher die Eigenschaften der Carbide- und der Bindephase der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle gesondert betrachtet.

#### 4.3.1 Carbidphase

Wolframcarbid besitzt einen sehr engen Stöchiometriebereich für Kohlenstoff. Die Löslichkeit der Metalle der Fe-Gruppe in WC ist zudem vernachlässigbar klein [2]. Es sind deshalb keine Änderungen der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Wolframcarbidkörner bei einer Veränderung bezüglich der Binderzusammensetzung (C-, Fe-, Co-, Ni-Gehalt) des Hartmetalls zu erwarten. Die Festigkeitskennwerte des Wolframcarbids werden daher im wesentlichen durch ihre Korngröße bestimmt und gehorchen einer Hall-Petch Korngrößenbeziehung dahingehend, daß bei abnehmender Carbidkorngröße die Härte des Hartmetalls ansteigt. Darüberhinaus führen kleinere Carbidkorngrößen bei gegebenem Bindergehalt im Hartmetall zu geringeren Binderschichtdicken. Bei den gängigen Hartmetallen (Bindergehalt 3-25 %) bedingt daher eine feinere Carbidkorngröße bei konstantem Bindergehalt zwar eine höhere Druckfestigkeit, jedoch erniedrigt sich die Biegebruchfestigkeit.

Da die Carbidkorngrößen der WC-Hartmetalle mit Fe-Basis Bindelegierungen im Mittel etwas kleiner sind als bei den vergleichbaren WC-Co Hartmetallen, kann ein Anteil der beobachteten höheren Härtewerte auf den Einfluß der Carbidkorngröße zurückgeführt werden. Dabei werden die Biegebruchfestigkeitswerte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle jedoch durch die niedrigere Carbidkorngröße nachteilig beeinflusst. Bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen ist bei gleicher Carbidkorngröße, wie bei den WC-Co Hartmetallen, eine Zunahme der Biegebruchfestigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Härte zu erwarten. Da die Unterschiede der Carbidkorngrößen der Hartmetalle untereinander relativ gering sind, kann deren Einfluß auf die Hartmetalleigenschaften in erster Näherung vernachlässigt werden.

Die Hartmetalleigenschaften werden zwar durch den Carbidskelettbildungsgrad beeinflusst (vgl. z. B. [117]), da aber die gemessenen Unterschiede absolut gesehen gering und zum Teil auf die unzureichende Genauigkeit der hier verwendeten linearen Gefügeanalyseverfahren zurückzuführen sind, erscheint es angebracht die Streuung dieses Parameters zu vernachlässigen.

### 4. 3. 2 Bindephase

#### 4. 3. 2. 1 Fe-Ni Basislegierungen

Die Eigenschaften der Fe-Ni Basislegierungen können durch die bekannten festigkeitssteigernden Maßnahmen, wie Mischkristallhärtung (substitutionelle und interstielle), Versetzungs-, Korngrenzen-, Dispersions- und Ordnungshärtung, optimiert werden. Die kohlenstoffarmen hochfesten Fe/Co/Ni martensitaushärtbaren Stähle wurden auf dieser Basis entwickelt [158, 166, 168, 169, 195-197].

Nach dem Zustandsdiagramm für Fe/Ni [198] liegen als Gleichgewichtsphasen bei Raumtemperatur Ferrit und Austenit für Nickelgehalte von 3 bis 30% vor. In der Praxis ist jedoch das metastabile Phasendiagramm [199] maßgebend (vgl. Abb. 81), da auch bei längeren Haltedauern im  $\alpha+\gamma$ -Gebiet der Gleichgewichtszerfall des Fe-Ni Austenits nicht stattfindet. Im Gegensatz zu FeC-Martensit in Eisen-Kohlenstoff-Stählen, welcher nur bei einer Abschreckung aus dem  $\gamma$ -Gebiet mit einer überkritischen Abkühlgeschwindigkeit auf eine Temperatur unterhalb der  $M_s$ -Temperatur gebildet wird, ist die Abkühlgeschwindigkeit für die Bildung des FeNi-Martensits für Nickelgehalte oberhalb 10 Gew% ohne Bedeutung.

Die Gefügestruktur der Fe-Ni Legierungen ändert sich mit zunehmendem Nickelgehalt [199, 200]: Bei Nickelgehalten von 0 - 6 % entsteht Ferrit, zwischen 10 und 26 % Nickel wird fast gänzlich Massivmartensit gebildet. Massivmartensit besteht aus Latten mit einer hohen Versetzungsdichte von ca.  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [201, 164]. Oberhalb 26 % Nickel beobachtet man Plattenmartensit zusammen mit Restaustenit. Der Plattenmartensit ist verzwillingt und besitzt eine charakteristische Mittelrippe [202, 203]. Sowohl der Massiv- als auch der Plattenmartensit der reinen, C-freien, Fe-Ni Legierungen sind kubischraumzentriert, relativ weich und weisen sehr gute Verformungseigenschaften auf. Die Festigkeit der Fe-Ni Legierungen steigt mit zunehmendem Nickelgehalt an [204].

Wie aus Abb. 79 hervorgeht, fällt sowohl die  $M_s$ - als auch die  $A_s$ -Temperatur im System Fe-Ni mit zunehmendem Nickelgehalt ab, die  $M_s$ -,  $A_s$ -Hysterese jedoch nimmt zu. Alle Legierungselemente, die das  $\gamma$ -Gebiet

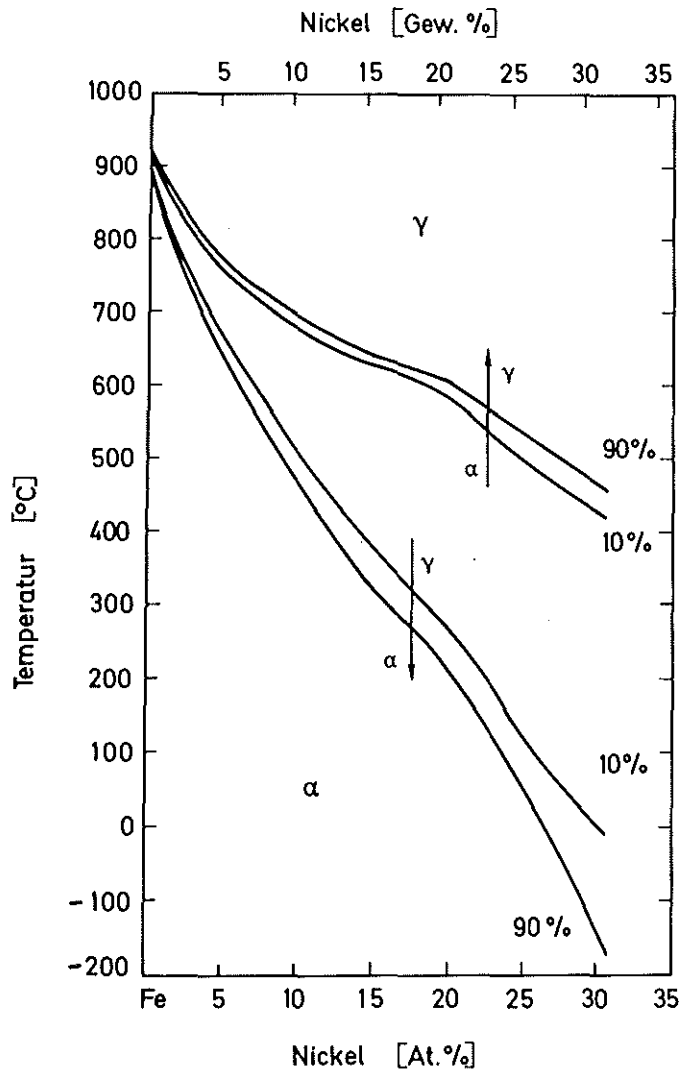


Abb. 79: Realschaubild im System Fe-Ni [16]

des Eisens einschnüren (z. B. W, Mo, Cr, N, Sn) und solche, die das  $\gamma$ -Eisen (C, N, Ni, Mn, Pt, Ru) stabilisieren, setzen die  $M_s$ -Temperatur der Fe-Ni Legierungen herab [164]. Mit zunehmendem Legierungsgehalt wird die Tendenz zur Morphologieänderung von Massiv- zu Plattenmartensit verstärkt. Ferner steigt dabei der Restaustenitanteil an. Cobaltzusätze dagegen erhöhen die  $M_s$ - und die  $A_s$ -Temperaturen, allerdings ist dieser Einfluß nur auf Cobaltgehalte bis ca. 15 % begrenzt [170].

Untersuchungen über den Einfluß des Cobalts auf die Eigenschaften der Fe-Ni Legierungen zeigen, daß Festigkeitssteigerungen durch Phasen- und Ordnungsumwandlungen im System Fe/Co/Ni auftreten [155, 156, 158-171]. Beim Anlassen der reinen Fe/Co/Ni Legierungen wurde festgestellt, daß es zu Härtesteigerungen in zwei Temperaturbereichen kommt. Die bescheidene

Härtesteigerung im Bereich von 400-500°C wurde auf die Bildung der geordneten FeCo-Phase zurückgeführt. Die höhere Härtesteigerung bei 500-550°C ist auf die beginnende Bildung der  $\gamma$ -Phase zurückzuführen, die beim Abkühlen zum Teil erneut martensitisch wird und damit zu größeren Gitterverzerrungen Anlaß gibt. Der höchste Härtezuwachs beim Anlassen wurde bei denjenigen martensitischen Fe/Co/Ni Legierungen erreicht, deren Zusammensetzungen nahe an der  $\gamma$ -Phasengrenze lagen [155, 170, 162]. Ähnliche Befunde wurden auch festgestellt, wenn die Anlaßdauer anstelle der Temperatur variiert wurde. So findet die kohärente Ausscheidung der geordneten FeCo-Phase nach kurzen Zeiten statt, die fein disperse  $\gamma$ -Phasenausscheidung wird erst nach längeren Anlaßdauern beobachtet [156, 163].

Höhere Cobaltgehalte bewirken eine Härtesteigerung beim Anlassen [164, 205]. Die Bildung der Fernordnung ist jedoch mit einer Verringerung der Zähigkeit verbunden [205]. Bei den reinen FeCo Legierungen führt eine Zunahme des Cobaltgehaltes zu keiner wesentlichen Erhöhung der Härte; die geordnete FeCo-Phase wirkt jedoch versprödhend [206, 207].

Zusätze von Molybdän bzw. Ti oder Al zu Fe-Ni Legierungen führen zu einer Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungshärtung [166, 168]. Fe/Co/Ni/Mo Legierungen zeigen im Vergleich zur alleinigen Verwendung von Co oder Mo jedoch überproportionale Festigkeitssteigerungen [166, 171]. Dies wird darauf zurückgeführt, daß Cobalt die Löslichkeit des Molybdäns in der Fe-Ni Grundmatrix herabsetzt und die Dispersität der Ausscheidungen erhöht. Das Anlassen des Martensits in der reinen Fe-Ni Legierung führt zu einer Rückumwandlung in Austenit, wobei Zusätze von Cobalt die Rückumwandlungsrate herabsetzen, Zusätze von Molybdän erhöhen sie jedoch [171]. Yedneral [162] konnte zeigen, daß der Einfluß des Wolframs mit der Wirkung des Molybdäns bezüglich Aushärtbarkeit in Fe/Co/Ni Legierungen gleichgesetzt werden kann. Als typischer Festigkeitswert einer ausgehärteten Fe-15 Ni-20 Co-10 W Legierung kann eine 0,2 Dehngrenze von ca. 270 daN/mm<sup>2</sup> [162] angegeben werden. Die der kommerziellen martensitaushärtbaren Stähle vom Typ Ni Co Mo 18 9 5 liegen zwischen 140-240 daN/mm<sup>2</sup> [169], die der Fe/Co/Ni Modellegierungen zwischen 160-240 daN/mm<sup>2</sup> [208] und für die C-freien Fe/Ni Stähle gelten Werte von weniger als 70 daN/mm<sup>2</sup> [204].

Das Legieren der Fe-Ni Martensite mit Kohlenstoff führt, wie aus Abb. 80 ersichtlich, zu einer starken Anhebung der Festigkeit. Ebenso steigt die Härte, wie aus Daten von Müller, Rassmann [164] und Tanaka, Choi [209] deutlich wird. Müller und Rassmann stellen, wie Abb. 81 belegt, fest, daß die Härte des Massivmartensits im System Fe/Ni/C mit zunehmendem C-Gehalt schneller ansteigt als die des Plattenmartensits. Diese Aussage unterstreicht die Befunde von Magee, Davis [208], daß bei einer Morphologieänderung von Massiv- zu Plattenmartensit die Fließgrenze sich mit zunehmendem C-Gehalt nicht wesentlich ändert (vgl. Abb. 82). Sowohl Kelly [210] als auch Tanaka, Choi [209] geben an, daß die Mischkristallverfestigung durch Ni im Fe/Ni/C Martensit vernachlässigbar ist. Der Kohlenstoffgehalt im Fe/Ni/C Martensit wirkt nicht nur mischkristallverfestigend, sondern ein Teil des Kohlenstoffs bewirkt auch eine Ausscheidungshärtung [209].

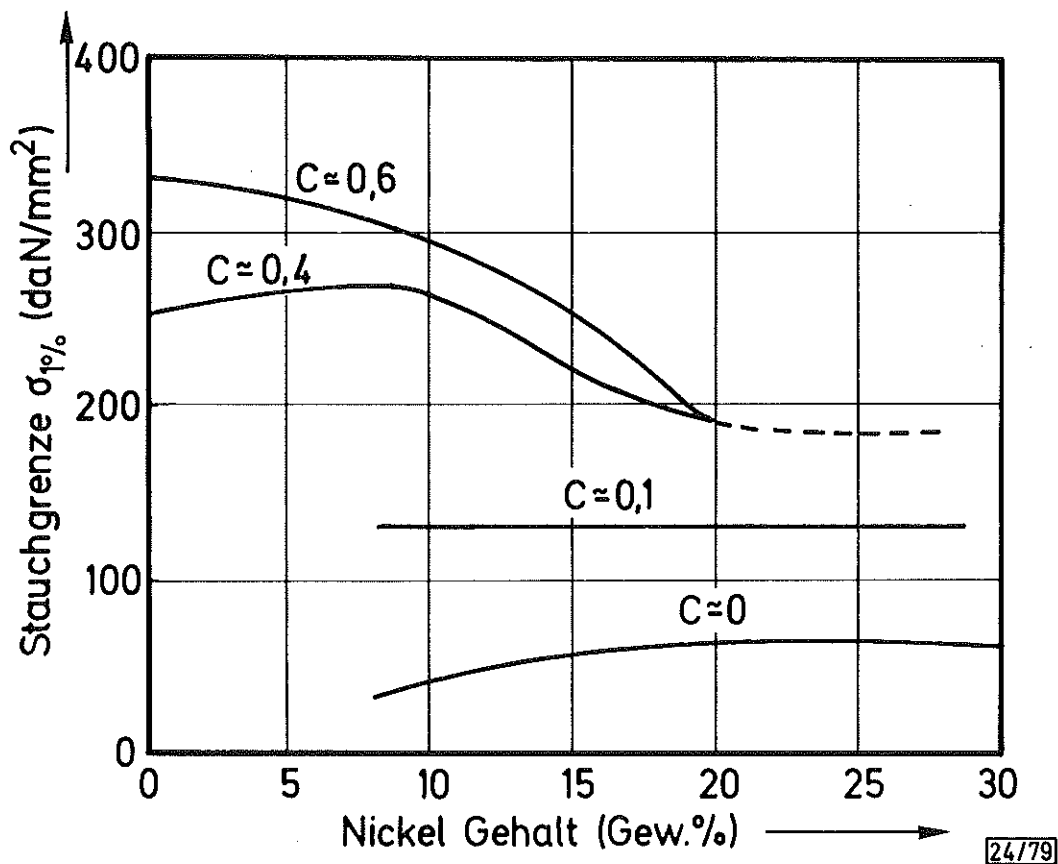


Abb. 80: Einfluß des Kohlenstoff- und Nickelgehaltes auf die Stauchgrenze der Fe/Ni/C Legierungen [208].

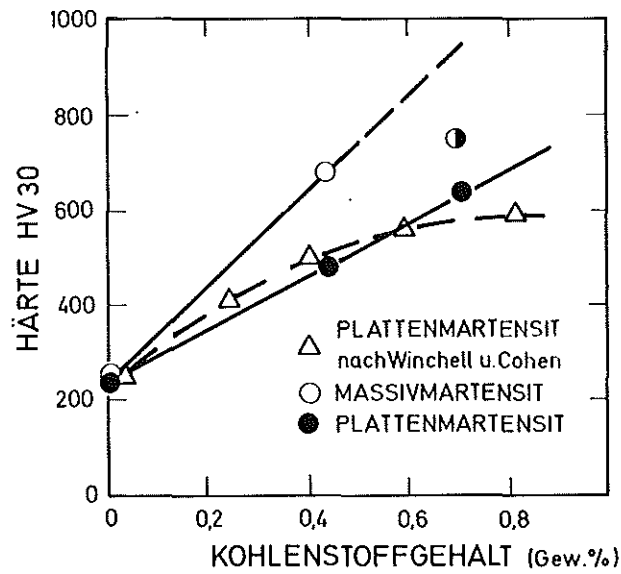


Abb. 81: Abhängigkeit der Härte der Fe/Ni/C Martensite vom C-Gehalt [164].

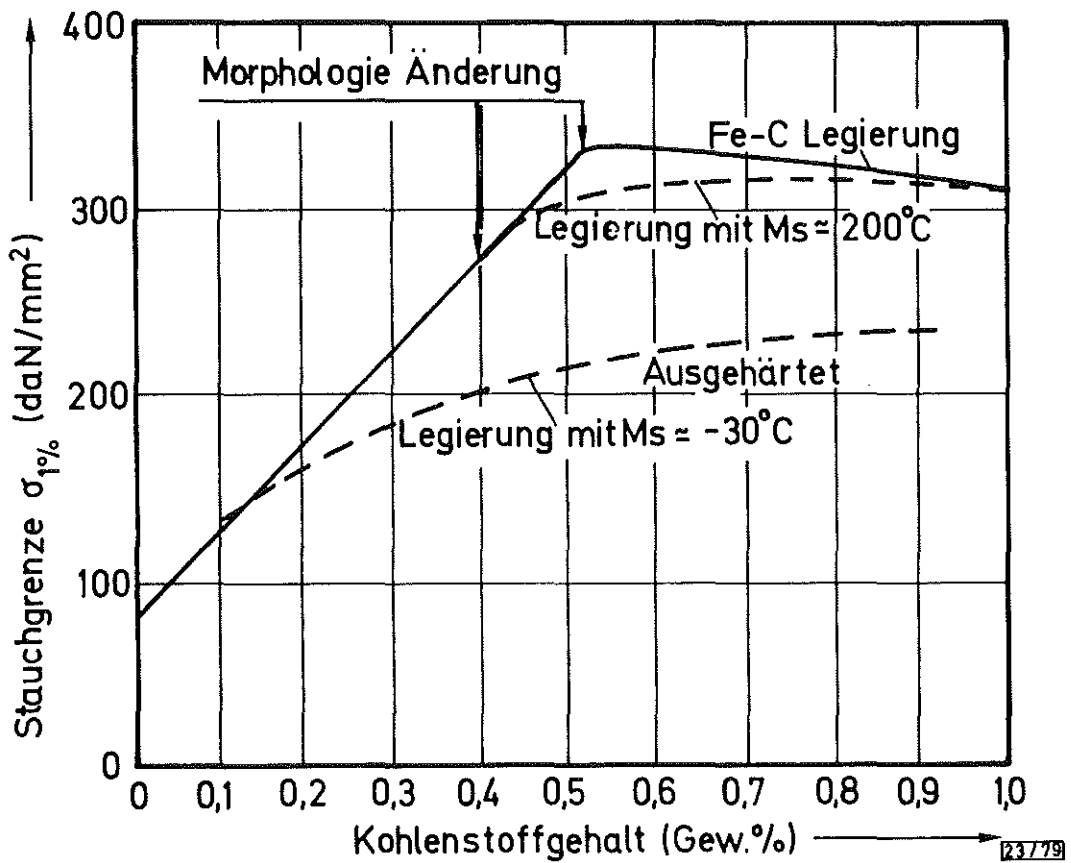


Abb. 82: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Stauchgrenze der Fe/C bzw. Fe/Ni/C Legierungen

#### 4. 3. 2. 2 Fe-Ni-Co-W-C Modellegierungen

Da Literaturwerte über die Eigenschaften von Fe/Co/Ni Legierungen mit Zusätzen von W und C nicht vorhanden waren, wurden einige Versuche zur Ermittlung der Härte und der Gefügestruktur von Fe/Co/Ni/W/C Sinterstählen durchgeführt [183]. Abb. 83 zeigt den Einfluß des WC-Zusatzes auf die Härte der untersuchten Fe/Co/Ni Legierungen im abgeschreckten Zustand. Die Härte der 65 Fe/20 Co/15 Ni Legierung steigt zunächst bis ca. 12 % WC an und fällt danach wieder ab. Im Bereich ansteigender Härte- werte ändert sich die Martensitmorphologie von Massiv- zu Misch- und Plattenmartensit. Bei der maximalen Härte besteht das Gefüge hauptsächlich aus Plattenmartensit und etwas Restaustenit. Bei höheren WC-Gehalten steigt der Restaustenitanteil an. Wenn zusätzlicher Kohlenstoff zu der 65 Fe/20 Co/15 Ni Legierung mit 10 % WC zulegiert wird, durchläuft die Härte ein Maximum; die gelöste Menge an WC in der Matrix verringert sich jedoch. Mit steigendem C-Gehalt nimmt der Restaustenitanteil zu und die Martensitplatten werden schmaler. Mikrohärtmessungen an den Restaustenitanteilen zeigen, daß der Austenit mit zunehmend gelöstem Wolfram und Kohlenstoff stark verfestigt wird.

Eine Erhöhung des WC-Gehaltes von 8 auf 15 Gew % in der Fe-15 Ni Legierung ist mit keiner wesentlichen Härtesteigerung verbunden, obwohl die Martensitmorphologie sich von Massiv- zu Mischmartensit ändert. Die Härte der 45 Fe/40 Co/15 Ni Legierung fällt ab, wenn der WC-Gehalt von 8 auf 15 Gew % erhöht wird. Das Gefüge, das bei 8 und 10 % WC massivmartensitisch war, wird bei 15 % WC austenitisch.

Bei ofenabgekühlten 65 Fe/20 Co/15 Ni-WC Proben wurden keine wesentlichen Härteunterschiede im Vergleich zu den wasserabgeschreckten Proben gefunden. Bei Ofenabkühlung entsteht jedoch Misch- bzw. Plattenmartensit erst bei höheren WC-Gehalten. Es wurde unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit festgestellt, daß der Übergang von Misch- zu Plattenmartensit im Gefüge der 65 Fe/20 Co/15 Ni-WC Legierung mit einer ausgeprägten Härtesteigerung verbunden war. Dies führt zu dem Schluß, daß die Härte des Plattenmartensits in der 65Fe/20Co/15Ni-WC Legierung wesentlich hö-



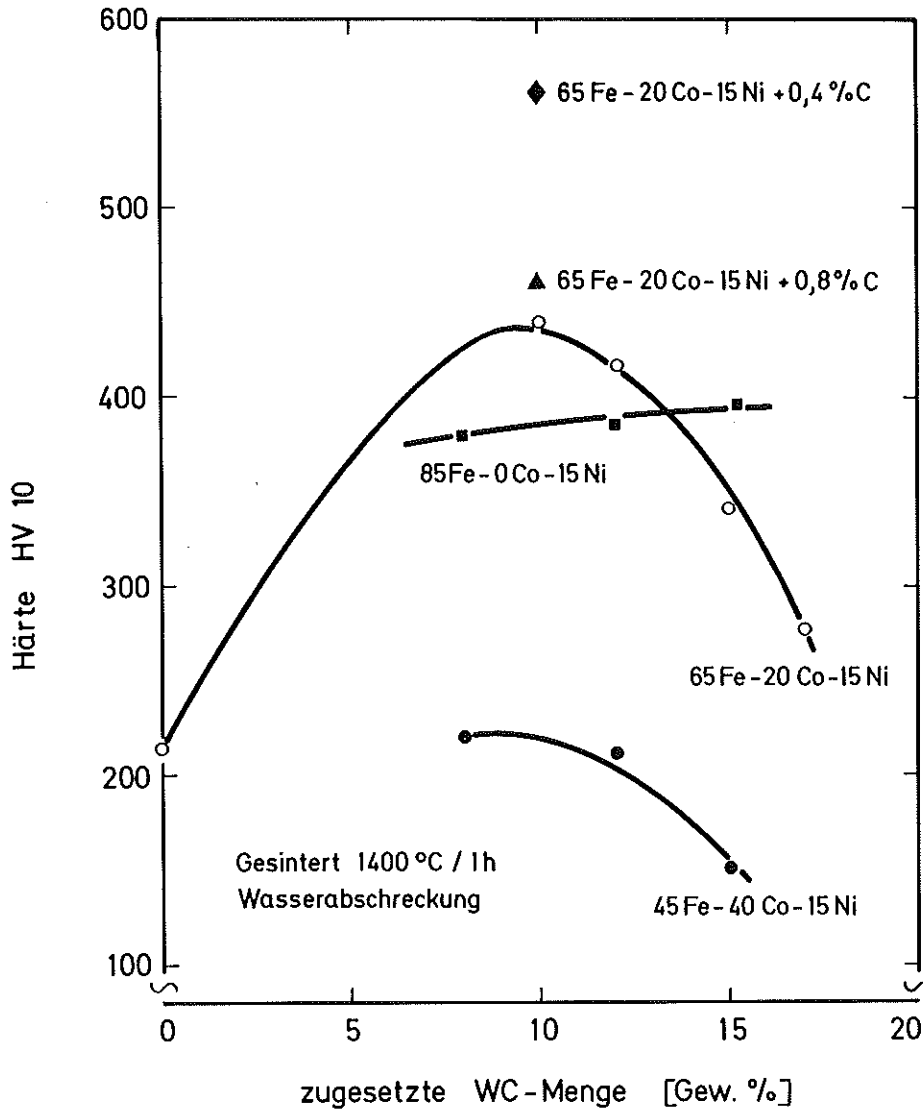


Abb. 83: Einfluß des WC-Zusatzes auf die Härte HV 10 der untersuchten Fe/Co/Ni Legierungen im abgeschreckten Zustand.

her liegt als die des Misch- bzw. Massivmartensits.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben den Einfluß des gelösten Wolframs und Kohlenstoffs auf die Morphologie und Härte der Fe/Co/Ni Legierungen verdeutlicht. Mit zunehmendem W- und C-Gehalt wird die Gefügestruktur von Massiv- zu Misch- bzw. Plattenmartensit und Restaustenit verändert, bis schließlich nur noch Austenit vorliegt. Die Wolfram- und Kohlenstoffgehalte, die zu Morphologieänderungen führten, sind vom Fe-, Co- und Ni-Gehalt der Legierungen abhängig. Es wurde die wesentliche Erkenntnis gewonnen, daß in Fe/Co/Ni-WC Legierungen Massiv- bzw. Mischmartensit durch gelöstes Wolfram weniger stark verfestigt wird als Plattenmartensit. Dabei sind die martensitischen Fe/Co/Ni/W/C Legierungen den Co/W/C Legierungen bezüglich Härte mindestens gleichwertig, teilweise sogar überlegen.

Bock [90] hat festgestellt, daß die "insitu" Fließspannung der Bindephase in WC-Co Legierungen bei etwa  $50 \text{ daN/mm}^2$  liegt, was in guter Übereinstimmung mit den von Rüdiger et al [40] ermittelten Eigenschaften von carbidkristallfreien Cobaltlegierungen steht. Die Härtewerte der Co/W/C Modellegierungen liegen bei etwa HV 360 [183], die der martensitischen Fe/Co/Ni/W/C Legierungen können HV 450 überschreiten. Dies bedeutet, daß die martensitischen Fe/Co/Ni/W/C Bindephasen den Co/W/C Bindephasen bezüglich der "insitu" Fließspannung überlegen sind. Die niedrigeren Härtewerte der ausschließlich austenitischen Fe/Co/Ni/W/C Legierungen von etwa HV 200 zeigen jedoch, daß die "insitu" Fließgrenze dieser Bindephase im Hartmetall niedrig liegt.

#### 4. 3. 2. 3 Bindephase im Hartmetall

Die mittleren Binderschichtdicken im Hartmetall liegen in der Größenordnung von  $0,5 \mu\text{m}$ . Dabei kann weder die "insitu" Härte der Bindephase gemessen, noch die Morphologie der Bindephase lichtmikroskopisch untersucht werden. Mit Hilfe der Röntgenographie können allerdings sowohl die Art der Binderphasenstruktur als auch die relative Menge der Binderphasenanteile bestimmt werden.

Die röntgenographischen Untersuchungen an der Bindephase der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zeigen, daß der Existenzbereich des Austenits

verglichen mit Literaturangaben im System Fe/Co/Ni [156, 160, 170] bei Raumtemperatur in Richtung niedrigerer Nickelgehalte verschoben wird (vgl. Abb. 57 und 58). Diese Stabilisierung des Austenits ist auf die gelöste Menge an Wolfram und Kohlenstoff im Binder zurückzuführen. Weiter wurde festgestellt, daß das Zweiphasengebiet ( $\alpha+\gamma$ ) sehr schmal ist. Die Gitterkonstante der krz-Phase nimmt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tanaka et al. [170] bei Erhöhung des Legierungsgehaltes ab.

Bei niedrigen Nickelgehalten im Fe/Co/Ni Binder ist die Bildung einer ferritischen krz Matrix zu erwarten. Die niedrigen Koerzitivfeldstärken ( $H_c$ ) und Röntgeninterferenzhalbwertsbreiten (HWB) können als Indizien dafür gewertet werden. Mit zunehmendem Nickelgehalt steigt der Anteil an martensitischer Bindephase an,  $H_c$  und HWB nehmen zu, was auf die erhöhte Dichte an Gitterstörungen im Martensit zurückzuführen ist. TEM Untersuchungen an der Bindephase des WC-65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalls GE 0,8 mit einem hohen  $H_c$  und HWB Wert zeigen, daß die Bindestruktur aus Massivmartensit mit einer hohen Versetzungsdichte besteht. Dies ist aus Abb. 31 und 77 ersichtlich. Beim Auftreten von Restaustenit im Binder ist ein Abfall der  $H_c$  Werte des Hartmetalls zu verzeichnen, die HWB nimmt jedoch nicht ab. Der Martensit kann als Plattenmartensit identifiziert werden. Abb. 72 stellt eine TEM Aufnahme der Bindephasenstruktur des WC-72,1 Fe/10,7 Co/17,2 Ni Hartmetalls DF 0,8 dar. Röntgenographisch wurden geringe Anteile an Restaustenit im Binder festgestellt. Die hohen HWB der krz Bindephase der Hartmetalle, deren Binderstruktur aus einem Gemisch von Martensit und Austenit besteht, ist auf die tetragonale Verzerrung des Plattenmartensits zurückzuführen. Bei einer vollständigen kfz Bindestruktur des Hartmetalls treten sehr niedrige  $H_c$  Werte auf.

Das Legieren der Fe/Co/Ni Bindephase der Hartmetalle mit Molybdän und/oder Chromcarbid (siehe Tab. 12) führt zu einer Änderung der Mengenanteile an Martensit und Restaustenit im Binder. Die Halbwertsbreite der krz und kfz Röntgenreflexe sind dabei sehr hoch. Dies deutet darauf hin, daß sowohl martensitische als auch die austenitische Bindephase durch die Legierungszusätze verfestigt werden. Die Zunahme der  $H_c$  Werte ist auf diese Tatsache zurückzuführen.

#### 4.4 Festigkeitsverhalten der WC-Hartmetalle

Die Festigkeitseigenschaften von Hartmetallen werden sowohl von Verformungs- als auch von Ribildungsmechanismen bestimmt. Zur genauen Analyse der maßgebenden Mechanismen muß der Aufbau der Hartmetalle bekannt sein. Verschiedene Autoren [102 - 104, 211] gehen davon aus, daß jedes Carbidskorn im Hartmetall mit einer dünnen ( bis zu 10 nm ) Cobaltschicht umgeben ist. Doi et al. [ 24, 108 -110 ] wenden zur Deutung ihrer Ergebnisse ein solches Modell an. Nachdem das Vorhandensein von echten Carbidskorn/Carbid - Korngrenzen nachgewiesen wurde [ 37, 105, 106 ], wird allgemein das Vorhandensein eines durchgehenden Carbidenskeletts im Hartmetall befwortet [ 35, 113, 114, 115, 117 ]. Die tatsächliche Struktur von WC-Co Hartmetallen kann als einander durchdringende Carbid- und Bindephase angesehen werden. Die effektive Korngröße der Bindephase ist jedoch wesentlich größer als die des Carbids [ 115 ]. Der Skelettbildungsgrad des Carbids ist abhängig vom Bindergehalt, der Carbidskorngre und den Herstellungsparametern der Hartmetalle.

Die experimentellen Ergebnisse von Chermant [71] und Bock [90] deuten darauf hin, daß die gleichen Festigkeitsmechanismen, die das mechanische Verhalten der Hartmetalle bestimmen, bei allen Bindergehalten gültig sind. Die Änderung der Festigkeitswerte infolge der Änderung der Menge bzw. Größe der Carbid- und Bindephase im Gefüge des Hartmetalls kann nach einem Phasengrenzflchenverfestigungsmechanismus erklärt werden. Die Änderung der Härte mit der reziproken Quadratwurzel der mittleren freien Weglänge des Binders [117], (vgl. Abb.84), bzw. die Abhängigkeit der BBF vom Gefügeparameter  $L_{Co}^2/\bar{D}_{WC}$  [71], (vergleiche Abb. 5), kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß die Aufstauung von Versetzungen an den Phasengrenzen die Festigkeit der Hartmetalle bestimmt. Diese Beziehungen, die für WC-Co Hartmetalle gefunden wurden, gelten auch für WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle, wie aus Abb. 85 und 86 hervorgeht. Dies bedeutet, daß die gleichen Festigkeitsmechanismen, die für die WC-Co Hartmetalle gelten, auch für die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zutreffend sind.

Bock [90] hat durch röntgenographische Messungen festgestellt, daß bei einer äußeren Beanspruchung gleichzeitig eine Verformung der Carbid- und der Bindephase stattfindet. Dabei wird die Beanspruchung im wesent-

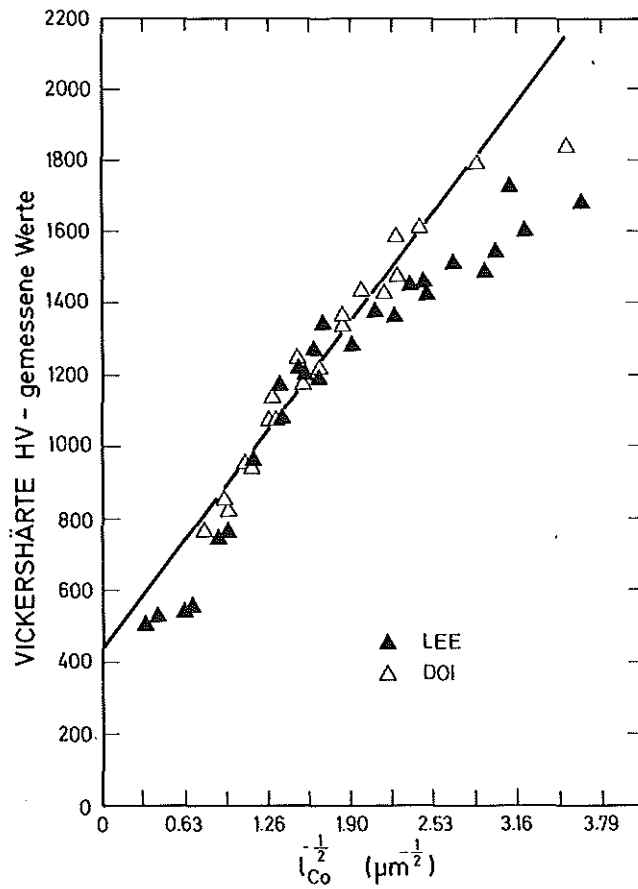


Abb. 84: Abhängigkeit der Härte der WC-Co Hartmetalle von dem reziproken Quadratwurzelwert der nominellen mittleren freien Weglänge des Binders [117]

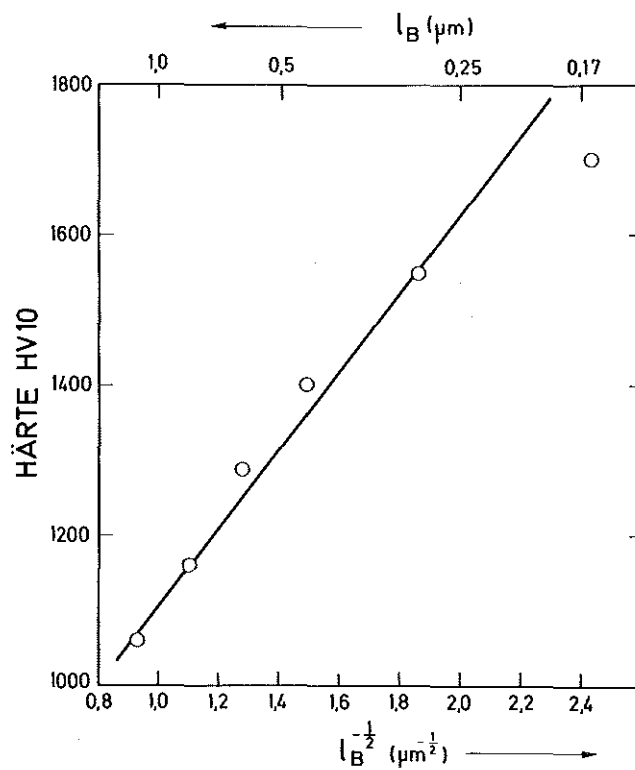


Abb. 85: Abhängigkeit der Härte der WC-65Fe/20Co/15Ni Hartmetalle von dem reziproken Quadratwurzelwert der mittleren freien Weglänge des Binders

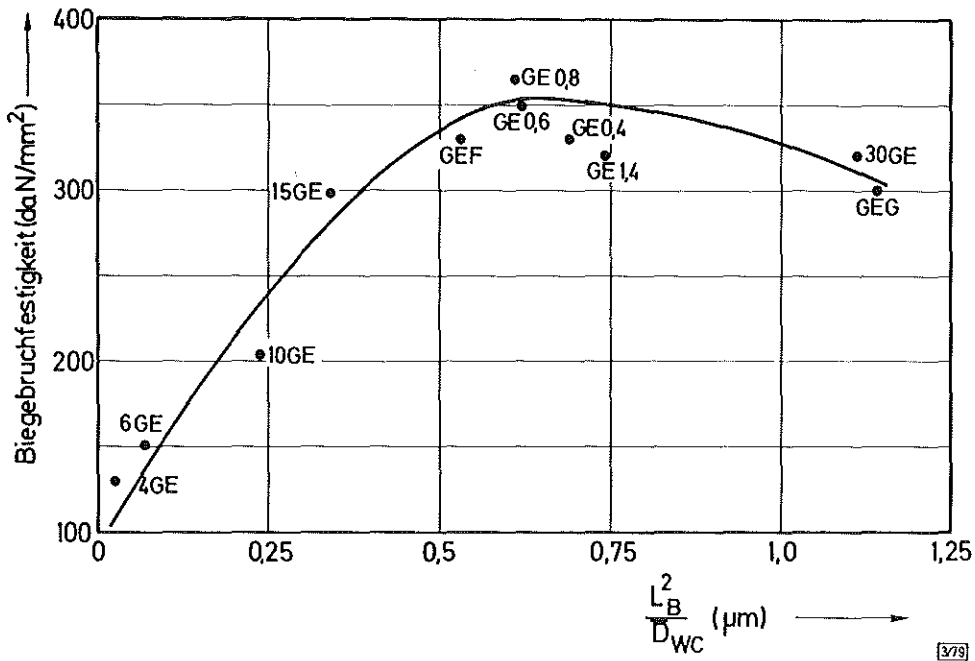


Abb. 86 : Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit der WC-65 Fe/20 Co/15 Ni Hartmetalle vom Gefügeparameter  $\frac{\bar{L}_B^2}{\bar{D}_{WC}}$   
 wobei:  $\bar{L}_B$  = mittlere freie Weglänge des Binders  
 $\bar{D}_{WC}$  = mittlere Carbidkorngröße

lichen von der Carbidphase ertragen, weshalb bei Erhöhung der äußeren Beanspruchung die Spannung in der Carbidphase aufgrund des größeren Elastizitätsmoduls überproportional ansteigt. Die makroskopische Aufteilung der Spannungen in Carbid- und Bindephasenanteile erfolgt bis zur Elastizitätsgrenze nach der Mischungsregel:

$$\sigma_a = (1 - C) \cdot \sigma_{WC} + C \cdot \sigma_{Bi}$$

- wobei
- $\sigma_a$  = äußere Lastspannung
  - $\sigma_{WC}$  = Spannung in der Carbidphase
  - $\sigma_{Bi}$  = Spannung in der Bindephase
  - C = Volumenanteil Binder

Anhand von FEM Berechnungen konnte Sundström [121] zeigen, daß die Spannungsverteilung in den beiden Komponenten innerhalb mikroskopischer Bereiche sehr inhomogen sind und Unterschiede bis zu einer Zehnerpotenz

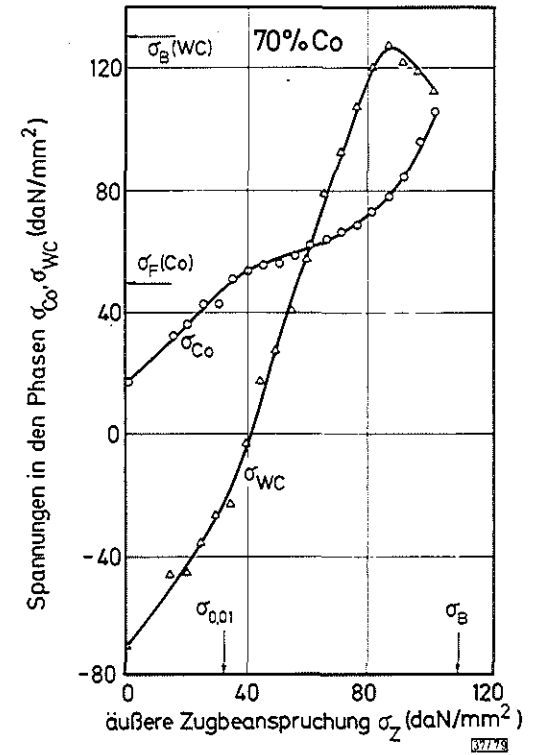
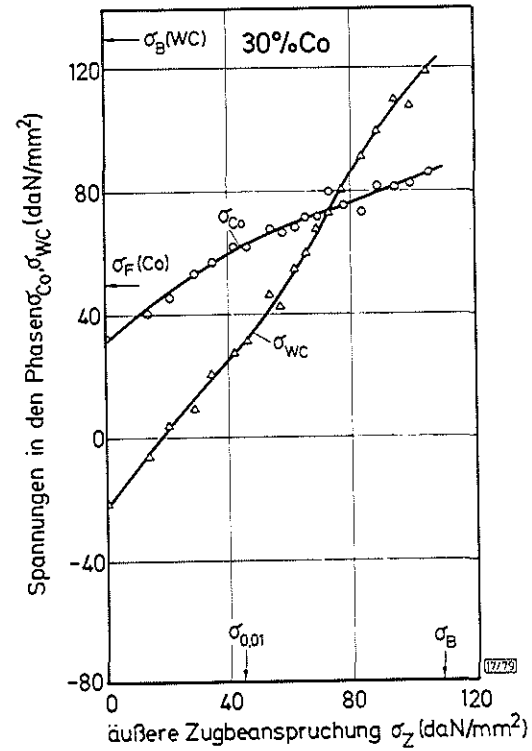
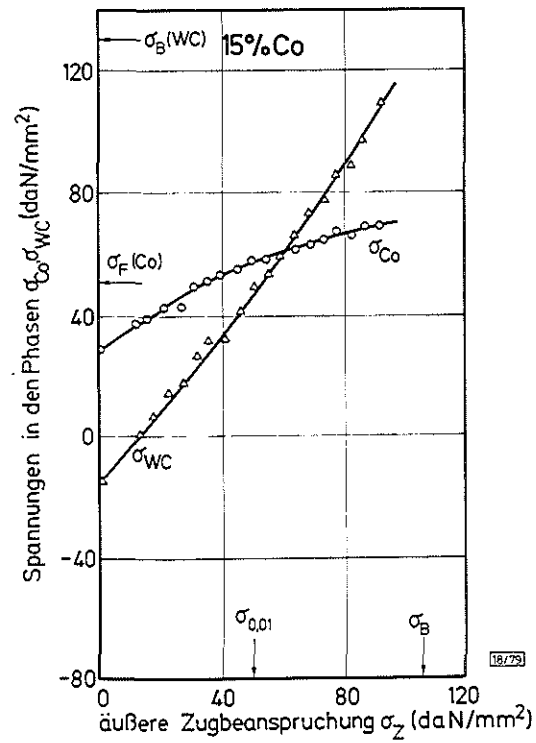


Abb. 87: Röntgenographisch ermittelte innere Spannungsverteilung im Carbid und Bindephase der WC-Co Hartmetalle bei einer äußeren Zugbeanspruchung [90]

auftreten können. Infolgedessen kann lokal eine plastische Verformung im Hartmetall einsetzen, bevor die Elastizitätsgrenze des Gesamtkörpers erreicht wird. Die Untersuchungen an WC-Co Hartmetallen zeigen [35, 71, 113 - 117], daß das Carbidskelett durch Gleitung innerhalb einzelner Körner und auch in den Korngrenzen plastisch verformt wird. Die Verformung der Cobaltbindephase wird dabei durch die allotrope Umwandlung  $kfz$  zu  $hdp$  ermöglicht.

Bock [90] konnte zeigen (vgl. Abb. 87), daß die Spannung der Carbidgephase nach Erreichen der Dehngrenze des Binders stärker zunimmt. Die unterschiedlichen makroskopischen Dehngrenzen der Bindephase bei verschiedenen Bindergehalten wurden auf die konzentrationsabhängigen thermischen Eigenspannungen zurückgeführt. Oberhalb der Dehngrenze ist die lokale innere Spannungsverteilung vom Verfestigungsverhalten der Bindephase abhängig. Wenn ideal-elastisch-plastisches Verhalten der Bindephase vorliegt, kann diese keine höheren Spannungen als die Dehngrenze aufnehmen, so daß oberhalb der Dehngrenze die Carbidgephase die zunehmende äußere Belastung aufnehmen muß. Nach Bock [90] beträgt die Zugfestigkeit der Carbidgekörner etwa  $120 \text{ daN/mm}^2$ . Wenn diese Spannung in den Carbidgekörnern erreicht wird, findet dort überkritisches Rißwachstum statt, die Probe geht zu Bruch. Wenn die Bindephase sich jedoch stark verfestigt, findet der Spannungsanstieg in der Carbidgephase langsamer statt als bei ideal - elastisch - plastischem Verformungsverhalten der Bindephase, das heißt, die Bruchfestigkeit des Carbid wird erst bei einer größeren äußeren Last erreicht, die Festigkeit des Hartmetalls liegt höher. Dies setzt allerdings voraus, daß die Bindephase eine ausreichende Bruchfestigkeit und Duktilität besitzt, da sonst überkritisches Rißwachstum in der Bindephase stattfinden kann, bevor die Festigkeit des Carbid erreicht ist. Bei einer geringeren Verformungsfähigkeit des Binders setzt plastische Verformung im Carbidskelett nicht oder nur in geringem Maße ein. In der Bindephase entstehende Mikrorisse leiten den Bruch der Probe vorzeitig ein. Bei einer Erhöhung der Dehngrenze des Binders wird der steile Spannungsanstieg in der Carbidgephase erst bei einer höheren äußeren Last stattfinden, und bei ausreichender Duktilität und Bruchfestigkeit des Binders wird die Bruchlast der Carbide erst bei höheren äußeren Spannungen erreicht.



Diese Ausführungen machen deutlich, daß die Festigkeit und Reißfähigkeit sowohl der Carbid- als auch der Bindephase die Festigkeitseigenschaften der Hartmetalle bestimmen. Die thermischen Eigenspannungen dürfen in dieser Betrachtung nicht vernachlässigt werden, da sie die äußere Beanspruchung überlagern. Um die maximalen Festigkeiten der Hartmetalle zu erreichen, müssen bei ausreichender Duktilität die Festigkeit und Reißfähigkeit sowohl der Carbid- als auch der Bindephase optimiert werden.

#### 4.5 Einfluß der Bindelegierungszusammensetzung auf die Hartmetalleigenschaften

##### 4.5.1 Raumtemperatureigenschaften: Härte, Biegebruchfestigkeit und Reißfähigkeit

###### 4.5.1.1 Hartmetalle im Sinterzustand

###### 4.5.1.1.1 Einfluß der Fe, Co, Ni Gehalte des Binders

Die Abhängigkeit der Raumtemperaturhärte HV 10 der WC-20 Gew%(Fe/Co/Ni) Hartmetalle von der Binderzusammensetzung kommt in Abb. 43 und 44 zum Ausdruck. Die Härtewerte aller Hartmetalle, die eine krz Binderstruktur besitzen, sind vergleichbar bzw. besser als die des konventionellen WC-Co Hartmetalls. Die Hartmetalle mit einer kfz Binderstruktur dagegen weisen schlechtere Werte auf. Die Härte innerhalb des krz-Gebietes steigt mit zunehmendem Nickelgehalt an. Das Maximum wird bei etwa 15% Nickel im Fe/Co/Ni Binder erreicht; die Höhe ist jedoch auch vom Cobaltgehalt abhängig. Die Hartmetalle, deren Binderzusammensetzung nahe an der ( $\alpha/\alpha+\gamma$ )-Phasengrenze des Systems Fe/Co/Ni/W/C liegt, zeigen die höchsten Härtewerte. Sowohl die Koerzitivfeldstärke (vgl. Abb. 53) als auch die Halbwertsbreite der krz-Binderphasenröntgeninterferenzlinien (vgl. Abb. 58) korrelieren in Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung mit der Härte. Die mäßigen Härtewerte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit niedrigen Nickelgehalten im Binder können auf eine ferritische Matrix zurückgeführt werden. Bei niedrigen Nickelgehalten ist ein schnelles Abkühlen aus dem Austenitgebiet notwendig, um eine Martensitbildung zu begünstigen. Die Zunahme der Härte mit dem Nickelgehalt des Fe/Co/Ni

Binders ist mit der verstärkten Ausbildung einer martensitischen Bindephase zu erklären. Das Auftreten von geringen Mengen Restaustenit bei den Hartmetall-Probenserien DF, EF, IE oder KC führt zu keiner wesentlichen Abnahme der Härte. Ähnliches Verhalten wurde auch bei den Fe-Co-Ni-W-C Modellegierungen festgestellt ( vgl. Kap. 4.3.2.2 ).

Da die Härte ein Maß für die Streckgrenze (Stauch- bzw. Dehngrenze) eines Werkstoffes darstellt, sollte die Streckgrenze der Hartmetalle mit einer ferritischen krz Bindephasenstruktur vergleichbar mit der eines konventionellen WC-Co Hartmetalls sein. Die Hartmetalle mit einer kfz Bindephasenstruktur besitzen dagegen niedrigere, solche mit einer vorwiegend martensitischen Binderstruktur die höchsten Streckgrenzen.

Die Biegebruchfestigkeit der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zeigt keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung. Die eisengebundenen, die nickelgebundenen, die Fe/Co-gebundenen und die Fe/Ni-gebundenen Hartmetalle mit niedrigen Nickelgehalten sind den konventionellen WC-Co Hartmetallen eindeutig unterlegen. Die WC-90 Fe/5 Co/5 Ni und die WC-65 Fe/30 Co/5 Ni Legierungen besitzen die niedrigsten Biegebruchfestigkeitswerte unter den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen. Alle anderen WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle besitzen unabhängig von der Bindephasenstruktur Biegebruchfestigkeitswerte, die vergleichbar bzw. besser sind als diejenigen der konventionellen WC-Co Hartmetalle.

Die Biegebruchfestigkeit kann als ein Maß für die Beanspruchung des Hartmetalls, welche zur kritischen Anrißbildung in der Carbidphase oder auch Bindephase führt, angesehen werden. Da die Festigkeit des Carbids bei den hier untersuchten Hartmetallen als konstant anzunehmen ist, kann die Biegebruchfestigkeit Auskunft über die Festigkeit bzw. die Duktilität der Bindephase geben. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Probenkörper keine Defekte wie Poren, Einschlüsse, grobe Carbidkörner usw. aufweisen, welche als innere Kerbe fungieren und einen frühzeitigen Bruch des Hartmetalls einleiten.

Die Rißzähigkeiten  $K_{Ic}$  der Hartmetalle zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung. Die Rißzähigkeit steigt mit zunehmendem Nickelgehalt; der Cobaltgehalt führt jedoch zu keiner ausgeprägten Ver-

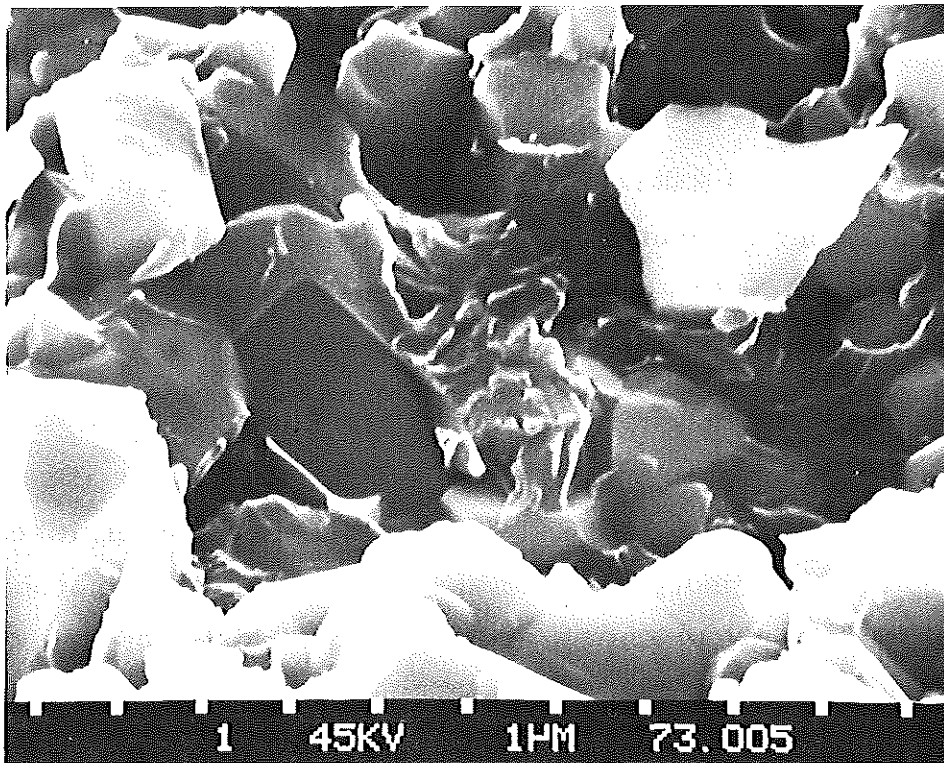
besserung. Die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle sind bezüglich  $K_{Ic}$  - ausgenommen bei niedrigen Nickelgehalten im Binder - den WC-Co Hartmetallen ebenbürtig bzw. überlegen.

Mit Hilfe des in Kap. 4,4 dargestellten Modells nach Bock [90] werden im folgenden die mechanischen Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle erörtert. Dabei werden die Härte, die Biegebruchfestigkeit und die Reißzähigkeit als Kenngrößen herangezogen.

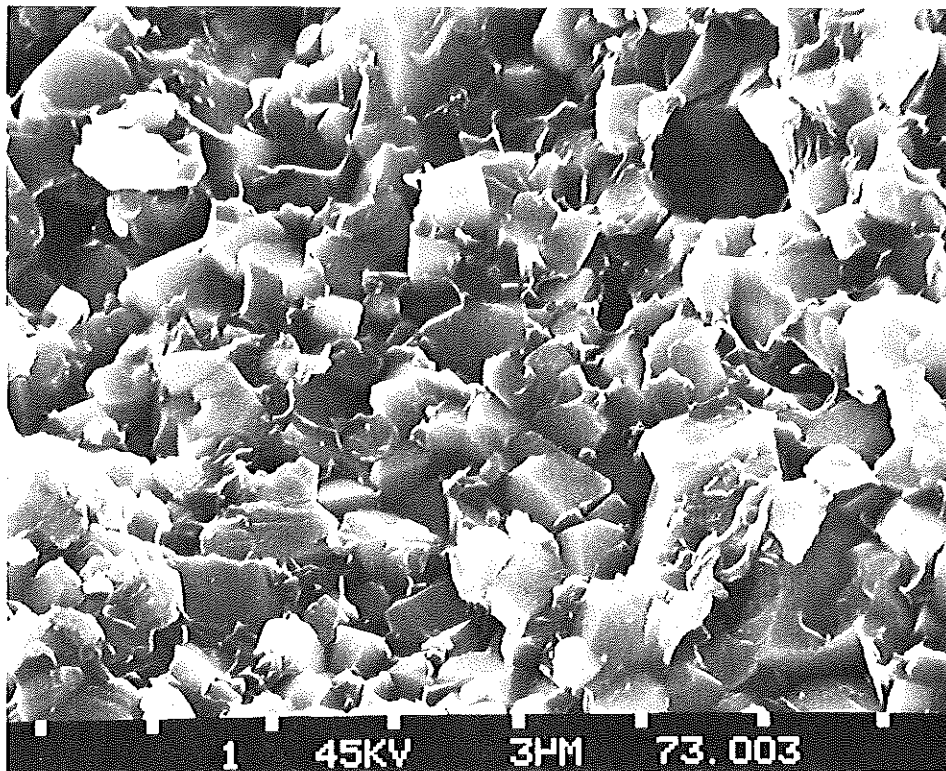
Die gegenüber den WC-Co Hartmetallen relativ niedrigen Festigkeitswerte der eisengebundenen und der nickelgebundenen Hartmetalle sind auf die niedrigen Streckgrenzen und Bruchfestigkeiten der ferritischen bzw. austenitischen Bindephase zurückzuführen. Die Bruchmorphologie der WC-Ni Hartmetalle (vgl. Abb. 82) zeigt einen hohen Anteil an Grenzflächenablösungen, was auf eine niedrige Grenzflächenfestigkeit der WC-Ni Hartmetalle hinweist.

Die WC-Fe/Co Hartmetalle zeigen wegen der fehlenden Duktilität der Fe/Co Bindephase ebenfalls niedrige Biegebruchfestigkeitswerte. Die geringen Reißzähigkeitswerte dieser Hartmetalle belegen das spröde Verhalten der Bindephase. Aus Abb. 88 und 89 ist deutlich zu erkennen, daß das Bruchaussehen der Fe/Co Binder fast keine Anzeichen für ein duktileres Verhalten der Binder aufweist. Die niedrige Biegebruchfestigkeit des 65 Fe/30 Co/5 Ni gebundenen Hartmetalls ist auch auf das spröde Verhalten der Bindephase zurückzuführen.

Die befriedigenden bzw. guten Biegebruchfestigkeitswerte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit einer krz (ferritischen bzw. martensitischen) Bindephasenstruktur sind damit zu erklären, daß sowohl die Streckgrenze, die Bruchfestigkeit als auch die Duktilität ausreichend hoch liegen. Bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen mit einer kfz Bindestruktur, deren Zusammensetzung nahe an der ( $\gamma/\gamma^{\alpha}$ ) - Grenze des Systems Fe/Co/Ni/W/C liegt, sind die Biegebruchfestigkeitswerte keineswegs schlechter als bei den konventionellen WC-Co Hartmetallen. Die niedrige Härte dieser Metalle deutet auf eine niedrige Streckgrenze hin, die hohen Reißzähigkeitswerte weisen jedoch auf die hohe Duktilität der Bindephase hin, was anhand des Bruchbildes in Abb. 26 und 27 bestätigt wird. Die guten Biegebruchfestig-



(a)



(b)

Abb. 88: Bruchfläche eines WC-20% (60 Fe/40 Co) Hartmetalls  
Wärmebehandlung: 1000 °C/H<sub>20</sub>; 300 °C/3 h

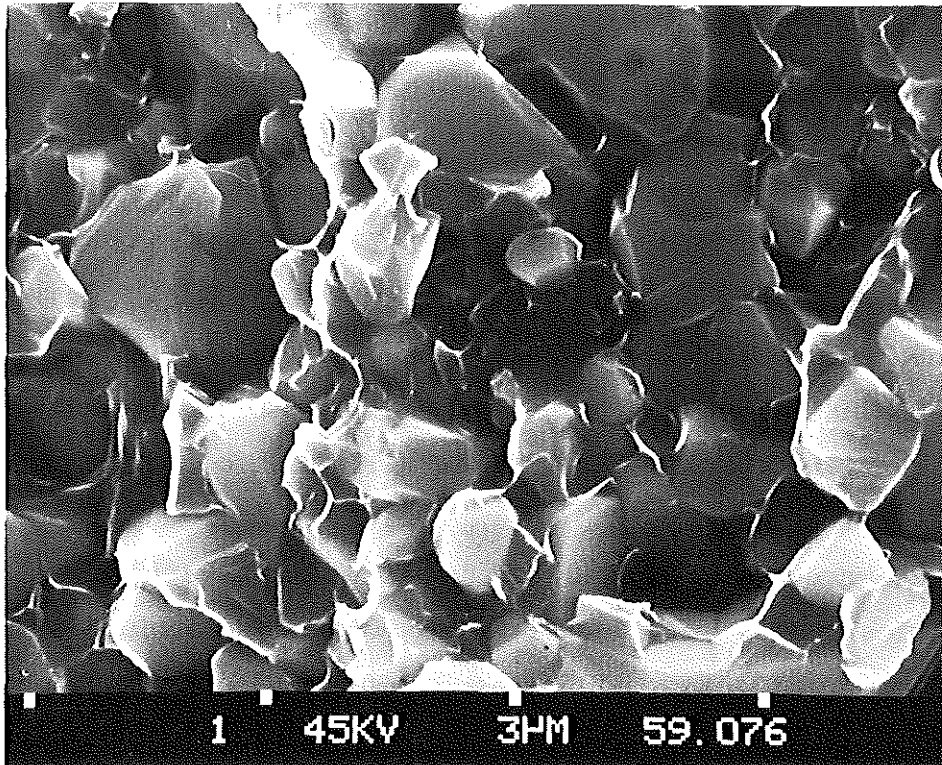


Abb. 89: Bruchfläche eines WC-20%(65 Fe/30 Co/5 Ni) Hartmetalls

keitswerte können auf den "Trip" Effekt im Binder zurückgeführt werden. Bei einer Zugbeanspruchung kann dabei die austenitische Bindephase eine verformungsinduzierte martensitische Umwandlung erfahren, was zu einer starken Verfestigung führt. Auch die hohen Reißzähigkeitswerte können durch den "Trip"Effekt erklärt werden. Eine martensitische Umwandlung an der Reißspitze ist mit einer Volumenzunahme verbunden, welche die Zugspannungen an der Reißfront vermindert. Die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit einer kfz Bindephase, die aufgrund ihrer Zusammensetzung keine verformungsinduzierte Martensitumwandlung erfahren können, wie das Hartmetall MH und HI, besitzen etwas niedrigere Biegebruchfestigkeiten und Reißzähigkeitswerte als diejenigen, bei denen der "Trip" Effekt möglich ist.

#### 4. 5. 1. 1. 2 Einfluß des Kohlenstoffgehaltes

Der Kohlenstoffgehalt der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle beeinflusst die Eigenschaften auch in Abwesenheit von schädlichen komplexen Carbiden ( $\eta$ -Phase) bzw. freiem Graphit durch eine Veränderung der Festigkeit der Bindephase. Tab. 16 gibt qualitativ die Änderungen der Eigenschaften wieder, die durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes hervorgerufen werden. (Die exakten Zahlenwerte sind in Tab. 7 dargestellt.) Die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte der Hartmetalle erschweren den Vergleich über den Einfluß des C-Gehalts bei verschiedenen Bindelegierungszusammensetzungen untereinander; obwohl die Variation im C-Gehalt bei einigen Hartmetallen sehr eng ausgefallen ist, sind aber Grundtendenzen unverkennbar. Es ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Biegebruchfestigkeit ab und der Verschleißwiderstand zunimmt, obwohl sich die Härte nicht wesentlich ändert. Die magnetischen Eigenschaften bleiben bei einigen Legierungen konstant, bei anderen nehmen sie ab. Die Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe der Bindephase nehmen mit dem C-Gehalt zu und sind dann besonders ausgeprägt, wenn eine Änderung von krz in kfz Bindephasenanteile stattgefunden hat. Die röntgenographisch festgestellte Änderung der Bindephasenanteile findet dabei nur bei den Legierungen statt, die nahe bei der ( $\alpha/\alpha+\gamma$ )-Grenze im Fe/Co/Ni/W/C System liegen. Die konstanten Härtewerte bei einer Veränderung im C-Gehalt deuten darauf hin, daß die Streckgrenze der Hartmetalle durch den C-Gehalt nicht wesentlich beeinflusst wird. Der Abfall der Biegebruchfestigkeit kann durch eine niedrigere Duktilität des Binders bei höheren C-Gehalten erklärt werden. Eine Erhöhung des kfz-Anteils der Bindephase führt dabei zu keiner Verbesserung ihrer Duktilität, da der Austenit durch den hohen gelösten C-Gehalt offenbar stark verfestigt wird.

#### 4. 5. 1. 2 Hartmetalle im wärmebehandelten Zustand

Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Hartmetalleigenschaften und die Binderstruktur ist aus Tab. 13 und 14 zu ersehen. Durch Wärmebehandlung lassen sich die Eigenschaften der Bindephase verändern. Damit läßt sich auch eine Optimierung der Hartmetalleigenschaften erzielen.

Tabelle 16: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Eigenschaften einiger WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle

↑ = Erhöhung; ↓ = Erniedrigung; ~ = etwa gleichbleibend

Proben- serie	Binder- zusammenset- zung [Gew %] Fe - Co - Ni	Variation im C-Gehalt (Ist - Werte) von auf [Gew %]	Änderung in						
			Anteil an KRZ-Phase [%]	HWB [°] der KRZ-Phase	Härte HV 10	BBF $\sigma_{bB}$	Ver- schleiß- widerst. 1/V	Koerzitiv- feldstärke $H_C$	Magn. Sättigg. $\sigma_S$
BD	83 - 5 - 12	5,09 - 5,16	100 → 60	0,36 → 1,0	(↑) ~	↓	↑	~	~
CC	81,4-8,3-10,3	4,97 - 5,13	100 → 100	0,18 → 0,29	~	~	~	~	~
DF	72,1-10,7-17,2	5,04 - 5,13	90 → 40	0,45 → 1,0	~	↓	↑	↑	~
DG	71,0-9,5-19,5	5,06 - 5,11	70 → 30	0,86 → 1,0	~	↓	↑	↓	↓
EB	83 - 12 - 5	5,08 - 5,16	100 → 100	0,24 → 0,33	~	↓	↑	~	~
FC	75 - 15 - 10	5,00 - 5,13	100 → 100	0,26 → 0,31	~	↓	↑	~	↓
GE	65 - 20 - 15	5,03 - 5,08	100 → 100	0,52 → 0,57	~	↓	↑	↓	↓
IC	60 - 30 - 10	4,96 - 5,02	100 → 100	0,26 → 0,33	~	↓	↑	↓	↓
IE	55 - 30 - 15	4,99 → 5,02	95 → 95	0,48 → 0,48	~	~	↑	~	↓

Die Hartmetalle wurden bei  $1000^{\circ}\text{C}$  austenitisiert. Das anschließende Wasserabschrecken oder Luftabkühlen bzw. Anlassen sollte zu Änderungen in den Eigenschaften der Bindephase führen. Bei  $1000^{\circ}\text{C}$  ist die gelöste Menge an Wolfram und Kohlenstoff im Binder höher als bei Umgebungstemperatur. Nach dem Abschrecken bleibt, in Abhängigkeit von der Abschreckgeschwindigkeit, ein großer Teil des gelösten Wolframs und Kohlenstoffs in Lösung. Die gelöste Wolfram- und Kohlenstoffmenge kann zu einer Mischkristallverfestigung des Binders führen. Allerdings wird die  $M_s$ -Temperatur des umwandlungsfähigen Binders durch den erhöhten Wolfram- und Kohlenstoffanteil herabgesetzt und der Restaustenitgehalt vergrößert. Letzterer läßt sich jedoch durch eine Tieftemperaturbehandlung verringern. Ferner sollte eine Anlaßbehandlung eine Festigkeitssteigerung durch Phasen- und Ordnungsumwandlung bzw. Dispersionshärtung bewirken.

Die gleichen Festigkeitsmechanismen, die für die Eigenschaften der Hartmetalle im Sinterzustand verantwortlich sind, bestimmen die Eigenschaften der wärmebehandelten Probenserien. Wenn die Wärmebehandlung zu einer Steigerung der Streckgrenze des Binders führt, wird die Biegebruchfestigkeit des Hartmetalls nur bei ausreichender Duktilität des Binders heraufgesetzt. Dies gilt z. B. für das Fe-12 Ni gebundene Hartmetall AD. Eine Abnahme der Duktilität führt trotz einer Steigerung der Streckgrenze zu keiner Erhöhung der BBF-Werte. Dies gilt für die restlichen wärmebehandelten Hartmetalle. Die verwendete Wärmebehandlung hat letztlich zu keiner wesentlichen Verbesserung der Duktilität der Hartmetallbinder geführt. Deshalb konnten keine Verbesserungen der Biegebruchfestigkeitswerte trotz der beobachteten Härtesteigerungen erreicht werden.

#### 4. 5. 1. 3 Hartmetalle mit Zusatzcarbiden

Das Legieren der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Molybdän und/oder Chromcarbid hat zu einer Härtesteigerung der Hartmetalle geführt, ohne jedoch die Biegebruchfestigkeit zu verbessern (vgl. Tab. 12 b). Die Carbidkorngröße dieser Hartmetalle wurde durch die Zusatzcarbide verringert, so daß ein nicht vernachlässigbarer Unterschied zur Carbidkorngröße



des konventionellen WC-Co Hartmetalls besteht. Die hohe Härte und die nur befriedigenden Biegebruchfestigkeitswerte können zum Teil auf die kleinen Carbidkorngrößen zurückgeführt werden. Bei einer dem WC-Co Hartmetall vergleichbaren Carbidkorngröße würde die Härte niedriger und die Biegebruchfestigkeit höher liegen. Da Molybdän und Chrom in Wolframcarbid löslich sind, sind auch Änderungen der Eigenschaften der Carbidphase zu erwarten.

Die röntgenographisch festgestellte Erhöhung des kfz - Anteils der Bindephase beim Legieren mit Molybdän und Chrom ist auf deren  $M_s$  - Temperatursenkende Wirkung zurückzuführen [164, 212]. Dies beweist, daß ein Teil der Zusatzcarbide im Binder gelöst ist und auf diese Weise die Eigenschaften der Hartmetalle beeinflusst. Es ist allerdings nicht möglich, den Anteil der durch die Carbidphase bzw. Bindephase bedingten Änderung der Hartmetalleigenschaften anzugeben.

#### 4.5.2 Abrasive Verschleißfestigkeit

Die Verschleißfestigkeit ist keine werkstoffspezifische Kenngröße, sondern eine Systemeigenschaft. Die Verschleißbeanspruchung entsteht durch das Zusammenwirken der fünf Größen: Grundstoff, Gegenstoff, Zwischenstoff, Belastung und Bewegung. Für die Beurteilung der abrasiven Verschleißfestigkeit der Hartmetalle wurde der Schleifradtest vorgeschlagen [212]. Die Prüfbedingungen haben einen großen Einfluß auf die ermittelten Verschleißwerte [142, 143, 213]. Die Bedingungen für die Verschleißprüfung wurden in Anlehnung an die Ergebnisse von [142, 143] so gewählt, daß eine starke Differenzierung der Hartmetallverschleißigenschaften ermöglicht wurde.

Die Abhängigkeit des Verschleißwiderstandes von der Binderzusammensetzung ist stark ausgeprägt. Das geht aus Abb. 34 und 35 deutlich hervor. Außer dem WC-Ni Hartmetall, welches dem konventionellen WC-Co Hartmetall ebenbürtig ist, sind die WC-Fe, WC-Fe/Ni, WC-Fe/Co und die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle den konventionellen WC-Co Hartmetallen überlegen. Die Hartmetalle mit einer martensitischen Bindephase, die hohe Härtewerte aufweisen, besitzen auch gute Verschleißigenschaften. Allerdings sind die Hartmetalle mit einer ferritischen oder austenitischen Bindephase, trotz niedri-

ger Härtewerte den martensitischen Fe/Co/Ni Hartmetallen zum Teil ebenbürtig und zum Teil sogar überlegen. Dies zeigt, daß die Härte die Verschleiß-eigenschaften des Hartmetalls nicht vollständig beschreibt.

Wie bereits von Moskowitz [8] für WC-Fe/Ni Hartmetalle festgestellt wurde, spielt der Kohlenstoffgehalt eine wesentliche Rolle für die Verschleiß-eigenschaften. Der Verschleißwiderstand steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Der niedrige Verschleiß ist nicht allein durch die höhere Dichte des Hartmetalls bei höheren C-Gehalten zu erklären. Weitere Einflußgrößen können die höheren WC-Druckeigenstressungen, bedingt durch den höheren Ausdehnungskoeffizienten der Bindephase bei höheren C-Gehalten, die Änderung in der Carbid/Binder-Grenzflächenfestigkeit in Abhängigkeit vom C-Gehalt, eine stärker verfestigte Bindephase bei hohen C-Gehalten und eine verformungsinduzierte Umwandlung der kfz Bindephasenanteile der Hartmetalle sein.

Durch das Legieren der Fe/Co/Ni Bindephase mit Chrom- und/oder Molybdän-carbid werden zum Teil Verbesserungen der Verschleiß-eigenschaften erreicht. Diese Verbesserungen sind nur bei hohen C-Gehalten, wo die Biegebruchfestigkeitswerte niedrig liegen, besonders ausgeprägt. Die Verschleiß-widerstände der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurden durch eine Wärmebehandlung jedoch nicht verbessert.

Die Vorgänge, die während der Verschleißprüfung im Hartmetall ablaufen, sind sehr komplex und lassen sich durch einfache Rißentstehungs- bzw. Rißausbreitungsmodellvorstellungen nicht vollständig erklären. Je nach Härte und Teilchengröße der Abrasionsmittel können Änderungen im Mechanismus des Verschleißvorganges eintreten [213]. Nach Larsson-Basse [213] findet der Verschleiß im Hartmetall bei der Verwendung von harten (z. B. SiC), groben Abrasionsmitteln durch Kraterbildung und anschließendem Herausbrechen der gelösten Carbidekörner aus den Kratern statt. Sowohl harte Abrasionsmittel mit einer feinen Teilchengröße als auch weiche Abrasionsmittel (z. B. Quarz) greifen die Bindephase selektiv an und führen zur Rißbildung in der Carbidphase des Hartmetalls. Auch Blomberry und Mitarbeiter [214] haben festgestellt, daß weiche Abrasionsmittel, wie Sandstein, die Bindephase im WC-Co erodieren und dadurch die Oberflächenfestigkeit

des Hartmetalls verringern. Es entstehen Risse in der Carbidphase, welche zum Mikroausbruch der Körner führen. Der Bindephasenabtrag bestimmt die Verschleißfestigkeit.

Der Korund, der als Abrasionsmittel für die eigenen Verschleißuntersuchungen verwendet wurde, liegt in der Härte zwischen Quarz und Siliziumcarbid. Die Verschleißoberfläche der WC-Fe/Co/Ni Proben zeigt sowohl Krater- als auch Riefenbildung, wobei die Riefenbildung überwiegt. Im Bereich der Riefen waren die Carbidekörner gerissen (vgl. Abb. 34). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Hartmetalloberfläche plastisch verformt wurde. Eine Korrelation zwischen Verschleiß und dem Aussehen der Verschleißfläche ließ sich jedoch nicht herstellen. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften -Härte, Biegebruchfestigkeit und Reißfähigkeit- sind offenbar nicht ausreichend, um das Verschleißverhalten der Hartmetalle vollständig zu charakterisieren.

#### 4. 5. 3 Warmhärte der Hartmetalle

Die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle wurden bei höheren Temperaturen mit Hilfe der Warmhärte charakterisiert.

Neuere Arbeiten über die Spannungsverteilung unter einem Härteeindruck [215, 216] zeigen, daß die Spannungsverteilung im plastisch verformten Bereich kompressiv ist. Daraus kann man entnehmen, daß die Warmhärte ein Maß für die Warmdruckfestigkeit der Hartmetalle ist. Die Ähnlichkeit zwischen Warmdruckfestigkeit und Warmhärte, die von Aschan et al. [217] gefunden wurde, belegt diese Tatsache. Allerdings sind bei einer Härteprüfung die Verformungen und Verformungsgeschwindigkeiten inhomogen [22], was zu anderem Materialverhalten als bei der Druckfestigkeitsprüfung führen kann. Es muß betont werden, daß die gemessenen Warmhärtewerte nicht unkritisch übernommen werden dürfen. Nach [218] stellt die Warmhärte lediglich einen Bezugspunkt ohne absoluten Wert dar, weil der ermittelte Härtewert bei höheren Temperaturen durch das Kriechen des Werkstoffes über die Belastung und die Belastungsdauer beeinflusst wird. Trotz dieser Nachteile können die ermittelten Warmhärtewerte als Grundlage für Aussagen über das relative Warmfestigkeitsverhalten der verschiedenen Legierungen dienen.

Ein Vergleich des Warmhärte-Temperatur-Verlaufes der WC-Hartmetalle mit reinem Eisen-, Nickel- bzw. Cobalt-Binder zeigte einen grundlegenden Unterschied (s. Abb. 48). Die Härteabnahme der Fe-gebundenen Hartmetalle im Temperaturbereich zwischen ca. 200 und 400 °C erfolgt langsamer als bei den WC-Co und WC-Ni Hartmetallen, Ab ca. 500 °C ist jedoch kein Unterschied bezüglich der Warmhärte dieser drei Hartmetalle zu verzeichnen. Alle untersuchten WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zeigen dieses verzögerte Härteabnahme-Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Unterschiedliche Kohlenstoffgehalte und Bindelegierungen führen zu Veränderungen im Warmhärteverhalten. Die verminderte Härteabnahme ist bei niedrigeren und höheren Kohlenstoffgehalten weniger ausgeprägt als bei mittleren Kohlenstoffgehalten (s. Abb. 45, 46). Da die Gefügeparameter der Hartmetalle nicht wesentlich voneinander abweichen, ist die verzögerte Härteabnahme nur auf das Verhalten des Binders bzw. der Carbid-Binder-Korngrenzen zurückzuführen.

Schenk et al. haben den Verlauf der Warmhärte für Fe-C [219] und Fe-Ni-C [220] Legierungen bei Temperaturen bis zu 1000 °C bestimmt. Sie finden im Temperaturbereich von ca. 300 °C eine Härtezunahme in den metallischen Legierungen, die umso höher liegt, je größer der Legierungsanteil ist. Abb. 90 und 91 stellen die Befunde von [219 und 220] dar. Die Härterhöhung wurde auf Zerfalls- bzw. Umwandlungserscheinungen zurückgeführt. Dynamische Reckalterungsvorgänge können gleichfalls den beobachteten Härteanstieg bewirken. Dabei sind elastische Wechselwirkungen von diffundierenden Fremdatomen, hier vorwiegend C-Atomen, mit Gleitversetzungen maßgebend. Es ist auch bekannt, daß die Fe/Co/Ni Stähle aushärtbar sind [155, 156, 158 - 171]. So findet z. B. im Temperaturbereich zwischen ca. 300 und 500 °C [160, 170] eine Aushärtung der Fe/Co/Ni Legierungen statt. Die Aushärtung bei der niedrigen Temperatur ist gering und wird auf Ordnungsvorgänge zurückgeführt [170]. Die Härtezunahme beim Aushärten bei ca. 500 °C wird auf Ausscheidungen von fein verteiltem rückgewandelten Austenit und intermetallischen Phasen zurückgeführt [160, 170]. Auch bei den Schnellarbeitsstählen ist ein sekundärer Härteanstieg beim Anlassen bekannt [221].

Dies bedeutet, daß die schwächere Härteabnahme mit steigender Temperatur in den WC-Hartmetallen bei niedrigen Temperaturen nur der Bindephase

zuzuschreiben wäre. Allerdings deckt sich das Verhalten der WC-Hartmetalle nicht in allen Belangen mit den Befunden von Schenk bei metallischen Legierungen. Die Warmhärte der WC-Hartmetalle nimmt ab einem gewissen Kohlenstoffgehalt wieder ab. Dies ist durch eine Veränderung in der Bindephasenstruktur bedingt. Bei hohen C-Gehalten wird die kFz Modifikation des Binders stabilisiert. Beim Erwärmen von Raumtemperatur auf höhere Temperaturen sind dann keine Bindephasenumwandlungen zu erwarten, die zu einer Härtesteigerung führen könnten. Die Ni- bzw. Co-gebundenen Hartmetalle, die eine kFz Bindephase besitzen, zeigen keine verzögerte Härteabnahme, was im Einklang mit dem Obengesagten steht. Bei niedrigen C-Gehalten ist der Anteil an umwandlungsfähigen krz-Phasen hoch. Jedoch ist der Kohlenstoffgehalt unzureichend, um eine ausgeprägte Härtesteigerung hervorzurufen. Sowohl die Festigkeit als auch die Menge an möglichen Ausscheidungen ist vom Kohlenstoffgehalt abhängig, und zwar nehmen beide Größen mit zunehmendem C-Gehalt zu, solange die Ausgangsstruktur der Bindephase kubisch raumzentriert ist. Der optimale Kohlenstoffgehalt ist derjenige, bei dem noch ein relativ großer krz Bindephasenanteil möglich ist.

Die geringe Abnahme der Warmhärte bei Temperaturen bis 600 °C der Probenserie LA 0,8 mit einem 60 Fe/40 Co Binder (vgl. Abb. 49) ist auf Einstellung der Ordnung im Binder zurückzuführen. Bei den Fe/10Ni/Co-gebundenen Hartmetallen ist eine Einstellung der Ordnung und damit der Einfluß auf die Warmhärte umso weniger zu bemerken, je niedriger der Cobaltgehalt des Binders ist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Fe/Ni/Co-Legierungen (z. B. [170]). Bei den WC-Fe/15 Ni Hartmetallen führen Cobaltzusätze oberhalb 15% zu keiner wesentlichen Verbesserung der Warmhärte (vgl. Abb. 50). Dies bedeutet, daß der Einfluß des Cobalts vom Nickelgehalt abhängig ist. Das ist wahrscheinlich auf Änderungen in der Binderstruktur zurückzuführen.

Die Hartmetalle mit Carbidgefügen Cr und Mo besitzen höhere Härte-  
werte als diejenigen ohne Carbidgefüge. Abb. 73 und 92 geben diesen Sachverhalt wieder. Der Einfluß der relativ geringen Mengen des Chromcarbids allein für die Warmhärte bei niedrigen Temperaturen des WC-Fe/Co/Ni Hartmetalls DFZ ist jedoch unwesentlich. Dies stimmt mit den Ergebnissen von [219] überein, in denen festgestellt wurde, daß Chrom die Warmhärte

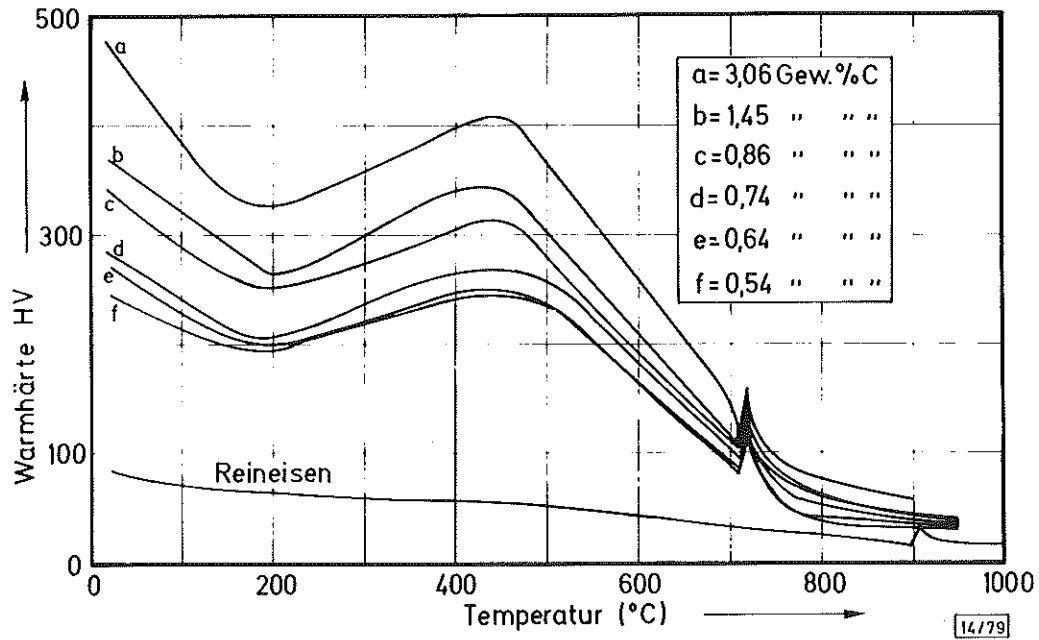


Abb. 90: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmhärte von Eisen [219]

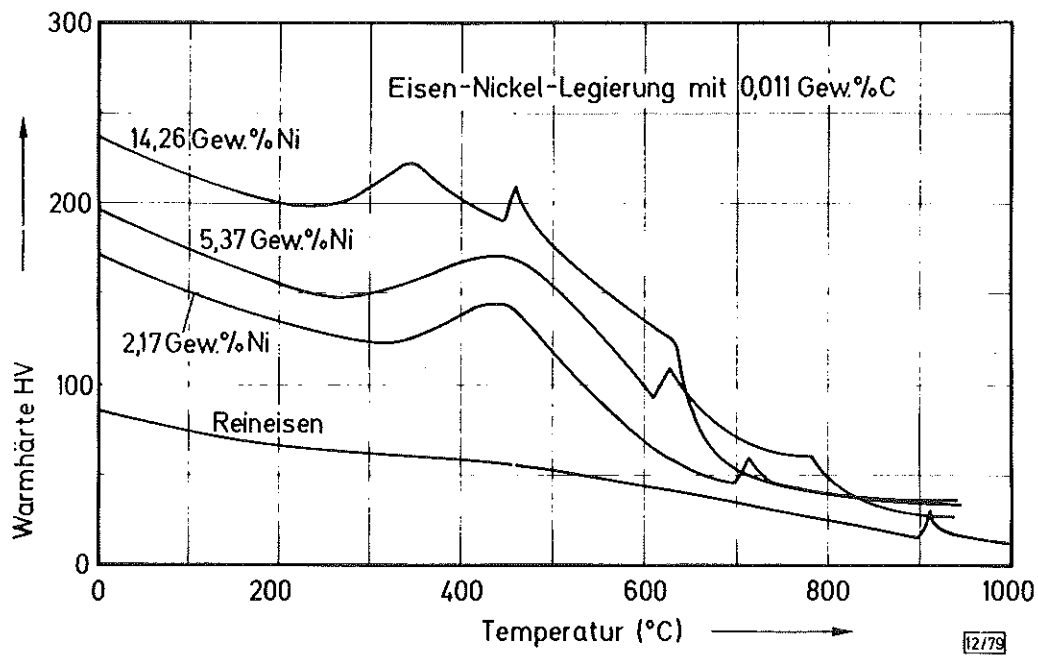


Abb. 91: Einfluß des Nickelgehaltes auf die Warmhärte von Fe/Ni/C-Legierungen [220]

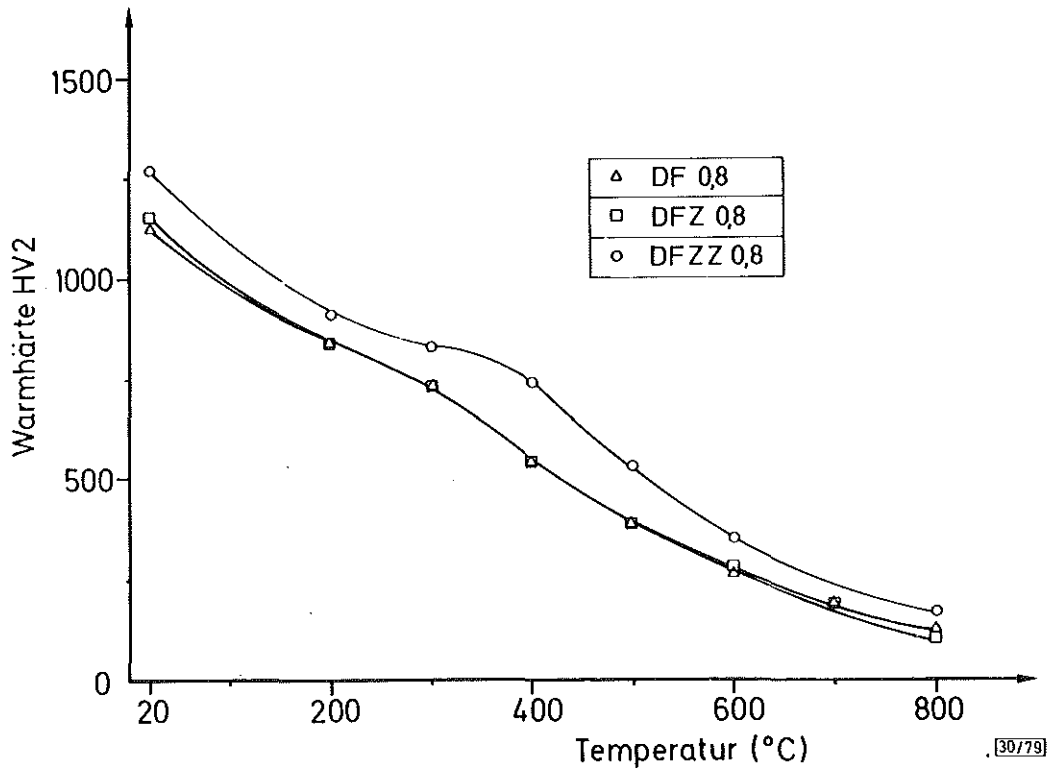


Abb. 92: Einfluß von Chromcarbid (DFZ 0,8) bzw. Chrom- und Molybdäncarbid (DFZZ 0,8) auf die Warmhärte eines WC-20 Gew% (72,1 Fe/10,7 Co/17,2 Ni) Hartmetalls

der Fe-C Legierungen nur schwach verbessert. Allerdings ist es bekannt, daß Chrom einen günstigen Einfluß auf die Warmfestigkeit der Nickellegierungen ausübt, was auch bei dem Hartmetall AZZ 0,4 (vgl. Abb. 70) klar zum Ausdruck kommt. Diesem Hartmetall mit einem Nickelbinder wurden 5%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  zugesetzt. Die Härtesteigerung der Hartmetalle CCZZ (Abb. 73), DFZZ (Abb. 92) und DGZ (Abb. 47) ist auf den Zusatz von Molybdäncarbid bzw.  $\text{Mo}_2\text{C}$  und Chromcarbid zurückzuführen. Sogar kleine Mengen dieses Zusatzes, wie bei der Probenserie CCZZ, wirken sich auf die Warmhärte günstig aus. Nach [222] wird die Warmfestigkeit von Chromstählen schon durch geringe Molybdänzusätze stark erhöht. Da die Zusatzcarbide sowohl in der Bindephase als auch in der Carbidgephase löslich sind, führen sie zu einer Verbesserung der Warmhärte über den gesamten Temperaturbereich, wie aus den Abb. 47, 73 und 92 zu sehen ist. Bei Temperaturen bis ca.  $400^\circ\text{C}$  wird die Warmhärte hauptsächlich durch die Bindephase bestimmt. Oberhalb dieser Temperatur bestimmt die Carbidgephase die Festigkeitseigenschaften.

Die Ergebnisse der Untersuchungen [167] über den Einfluß der Elemente C, Co, Cr und Mo auf die Sekundärhärte von Fe-10 Ni Basislegierungen stehen qualitativ in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Warmhärteuntersuchungen. Nach [167] wirken sich Kohlenstoff, Cobalt, Nickel, Chrom und Molybdän günstig auf das Sekundärhärteverhalten der Fe-Basislegierungen aus. Die hohe Versetzungsdichte der Martensite wird durch die Legierungsbestandteile bis zu höheren Temperaturen stabilisiert, da die Zusätze die Erholung und Rekristallisation des Martensits verzögern und die Versetzungsbewegung durch die Carbidausscheidungen behindert wird. Unsere Untersuchungen zeigen, daß bei hohen Nickel-, Cobalt- oder C-Gehalten der Einfluß der einzelnen Elemente jedoch nicht so vorteilhaft ist wie bei niedrigen Legierungsgehalten. Bei hohem C- oder Ni-Gehalt wird die Morphologie des Martensits vom Massiv- zum Plattenmartensit verändert, der Anteil an Restaustenit nimmt zu. Die Festigkeit wird dabei weniger durch Versetzungsbewegungen als durch mechanische Zwillingsbildung bestimmt. Da sowohl der Plattenmartensit als auch der Austenit keine höheren Festigkeiten als der versetzungsbehaftete Massivmartensit besitzen, tritt keine Festigkeitssteigerung bei hohen Legierungsgehalten mehr auf. Unter diesen Umständen führen auch höhere Cobaltzusätze zu keiner weiteren Härtesteigerung.

#### Arrhenius Darstellung der Warmhärte

Eine logarithmische Auftragung der Härtewerte über der reziproken absoluten Temperatur von Carbiden der Übergangsmetalle [223, 225] führte zu zwei linearen Kurventeilen mit unterschiedlicher Steigung. Das untersuchte reine Wolframcarbidge zeigt ein ähnliches Verhalten, wie aus Abb. 62 hervorgeht. Die starke Härteabnahme des Wolframcarbids tritt bei Temperaturen zwischen 600 und 800<sup>o</sup> C auf.

Bei den hier untersuchten Hartmetallen mit verschiedenen Bindergehalten bzw. Zusammensetzungen führte diese Arrhenius Darstellung der Härte zu drei ausgeprägten Kurvenästen (vgl. Abb. 52, 62 und 71). Eine ähnliche Auftragung der Härtewerte für WC-Co Hartmetalle aus [22] zeigt ebenfalls, daß die Warmhärte in drei Bereiche aufgeteilt werden kann. Warmhärtemes-



sungen an Tantal- bzw. Molybdänbasismischcarbid Hartmetallen [225] führen auch zu einem ähnlichen Kurvenverlauf in der Arrheniusdarstellung. Da die Neigung der Geraden ein Maß für die Aktivierungsenergien der thermischen Verformung ist, kann auf drei unterschiedliche temperaturabhängige Verformungsmechanismen im Hartmetall geschlossen werden. Eine Verformung im Hartmetall kann durch eine Verformung des Binders, des Carbids, der Carbid/Carbid- bzw. Carbid/Binder Korngrenze hervorgerufen werden. Es ist wahrscheinlich, daß die unterschiedlichen Verformungsmechanismen bei allen Temperaturen stattfinden. Allerdings sind deren Anteile temperaturabhängig, weil der relative Verformungswiderstand der einzelnen Mechanismen temperaturabhängig ist. Der erste Kurvenast der Warmhärte von Hartmetallen ist auf das thermische Erweichen sowohl des Carbids als auch der Bindephase zurückzuführen. Der erste Knickpunkt tritt zwischen 300 und 400 °C auf. Dieser Punkt wird mit zunehmendem Bindergehalt zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Carbidzusätze bzw. eine Erhöhung der Warmfestigkeit des Binders (z. B. durch Ordnungsumwandlung, vgl. Probenserie LA 0, 8; Abb. 49) verschiebt den Knickpunkt zu höheren Temperaturen, d. h. der Härteabfall tritt erst bei höheren Temperaturen ein. Die Neigung des zweiten Kurvenastes nimmt mit zunehmendem Bindergehalt zu. Es ist auch eine Abhängigkeit von der Binderzusammensetzung erkennbar. Es ist anzunehmen, daß der zweite Kurvenast hauptsächlich von der Bindephase bzw. den Binder/Carbid Grenzen bestimmt wird. Der zweite Knickpunkt tritt bei ca. 600 °C für ein Hartmetall mit 20 Gew % Binder auf. Dieser Punkt wird durch eine Abnahme des Bindergehaltes zu höheren Temperaturen verschoben. Die Binderzusammensetzung hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Beginn des dritten Kurvenastes. In diesem Bereich spielt die Carbidkorngröße keine Rolle mehr. Nur der Volumenanteil an Bindephase bzw. die Zusatzcarbide sind für die Härte maßgebend. Die begrenzte Anzahl von Meßwerten lassen keine Veränderungen in der Steigung der Geraden bei verschiedenen Bindergehalten erkennen.

Zusammenfassend kann der Einfluß der Bindelegierung auf die Warmhärte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle folgendermaßen dargestellt werden:

Die Hartmetalle, die eine kfz Bindephase besitzen, haben mäßige Warmhärten. Durch eine Mischkristallverfestigung des Binders wird jedoch die Warmhärte verbessert. Diejenigen Hartmetalle, deren Binder wenigstens zum Teil krz ist, zeigen gute Warmhärtewerte. Die Härteabnahme der Hartmetalle bei mittleren Temperaturen wird durch Ordnungs-, Umwandlungs-, dynamische Reckalterungs- bzw. Ausscheidungsvorgänge im krz Binder verzögert. Nur optimale Kohlenstoffgehalte führen zu guten Warmhärten. Optimale Gehalte an Cobalt und Nickel wirken sich günstig auf die Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle aus. Cobalt wirkt sich besonders warmverfestigend bei einer krz Binderstruktur aus. Die optimalen WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle, die gute Raumtemperatureigenschaften besitzen, sind den konventionellen WC-Co Hartmetallen bei höheren Temperaturen wenigstens ebenbürtig, wenn nicht überlegen. Eine Verbesserung in der Warmfestigkeit der Hartmetalle ist über die Bindephase nur bis zu Temperaturen von max. 600 °C möglich. Weitere Verbesserungen können nur über die Carbidphase erreicht werden. Das Legieren der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit  $\text{Mo}_2\text{C}$  bzw.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und  $\text{Mo}_2\text{C}$  führt zu einer Verbesserung der Warmfestigkeit, da sich durch die Zusatzcarbide die Warmfestigkeiten sowohl des Binders als auch der Carbidphase nachhaltig verbessern.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Eisen-Cobalt-Nickel-Legierungen wurden als Bindephase für WC-Hartmetalle gewählt, um eine Verbesserung der Hartmetalleigenschaften (Härte, Zähigkeit und Verschleißfestigkeit) und eine Einsparung des z. Zt. sehr teuren Rohstoffes Cobalt zu erreichen.

Die Herstellung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurde unter Verwendung konventioneller pulvermetallurgischer Techniken - Naßmahlen, Vorsintern und Fertigsintern - unter industrieähnlichen Bedingungen durchgeführt, was die Übertragbarkeit in die Praxis erleichtert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf Hartmetallen mit 20 Gew % eisenreichen Bindelegierungen, der Cobalt- bzw. Nickelgehalt der Fe/Co/Ni Legierungen wurde bis zu 50 Gew % variiert. Insgesamt wurden 34 Fe/Co/Ni Bindemetallzusammensetzungen untersucht, für Vergleichszwecke wurden die Eigenschaften der WC-Fe, WC-Co und WC-Ni Hartmetalle ebenfalls ermittelt. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes, der Wärmebehandlung bzw. der Zusätze von Chrom- und/oder Molybdäncarbid wurde in geringerem Umfang untersucht. Bei einer Bindelegierungszusammensetzung wurde sowohl der Einfluß des Bindergehaltes als auch die Carbidkorngröße auf die Hartmetalleigenschaften ermittelt.

Trotz Einhaltung gleicher Herstellungsbedingungen für alle Hartmetalle mit 20 % Binder, sind Abweichungen des Kohlenstoffgehaltes und der Gefügeparameter der Hartmetalle untereinander vorhanden. Die Porosität, die Binderverteilung und der Gefügebau der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle waren dem konventionellen WC-Co Hartmetall ähnlich. Obwohl die üblichen Methoden für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle nur relativ grobe Anhaltspunkte liefern, konnten wichtige Abhängigkeiten zwischen den Eigenschaften der Bindephase und denen des Hartmetalls festgestellt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung über den Einfluß der Fe/Co/Ni Bindelegierung können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- 1) Der Gefügebau der WC-Hartmetalle mit Fe/Co/Ni Bindelegierungen ist dem des WC-Co ähnlich; durch das unterschiedliche Sinterverhalten der Fe/Co/Ni Bindelegierungen sind dennoch bestimmte Unterschiede der Gefügeparameter erkennbar. Die WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle besitzen besonders bei hohem Eisengehalt im Binder niedrigere Carbidkorngrößen als das vergleichbare WC-Co Hartmetall. Bei hohen Kohlenstoffgehalten nimmt, wie bei den WC-Co Hartmetallen, die mittlere Carbidkorngröße und auch die Carbidkorngrößenverteilung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zu.
- 2) Um optimale Hartmetalleigenschaften zu erreichen, müssen die Kohlenstoffgehalte an die jeweilige Binderzusammensetzung angepaßt werden. Es sind überstöchiometrische Kohlenstoffgehalte notwendig, um die Bildung der  $\eta$ -Phase zu vermeiden. Sogar innerhalb des Bereichs, in dem weder die  $\eta$ -Phase noch freier Kohlenstoff auftritt, führt zu hoher oder zu niedriger C-Gehalt zu Eigenschaftsänderungen. Bei gegebener Binderzusammensetzung kann eine Änderung im Kohlenstoffgehalt zu einer Änderung in der Morphologie der krz Bindephase und auch in der relativen Menge an krz Phase führen.
- 3) Das  $\gamma$ -Feld im System Fe-Co-Ni-W-C ist - verglichen mit dem Fe-Co-Ni Dreistoffsystem - in Richtung auf niedrigere Nickelgehalte erweitert. Unabhängig von der Binderstruktur (kubisch flächenzentriert oder kubisch raumzentriert) erreichen alle WC Hartmetalle mit eisenreichen Fe/Co/Ni Bindern, außer bei niedrigen Nickelgehalten ( $\leq 5\%$ ), Biegebruchfestigkeitswerte, die den konventionellen WC-Co Hartmetallen vergleichbar sind. Der abrasive Verschleißwiderstand ist bei allen WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen besser als bei den WC-Co Hartmetallen. Die Härte derjenigen Hartmetalle mit einer kfz Binderstruktur liegt niedrig. Hartmetalle, deren Binder ganz oder teilweise krz ist, besitzen vergleichbare bzw. bessere Härtewerte als die WC-Co Hartmetalle.

- 4) Die Warmhärte der Hartmetalle nimmt bei höheren Temperaturen sehr stark ab. Der Einfluß des Binders ist nur bis zu Temperaturen von ca.  $400^{\circ}\text{C}$  ausgeprägt. Oberhalb  $600^{\circ}\text{C}$  ist kein Einfluß des Binders auf die Warmhärte feststellbar. Wie bei den Raumtemperatur-eigenschaften führen optimale Kohlenstoffgehalte zu den besten Warmhärtewerten. Die Hartmetalle, die eine krz bzw. eine krz/kfz Binderstruktur besitzen, weisen vergleichbare bzw. bessere Warmhärten als die konventionellen WC-Co Hartmetalle auf. Cobaltzusätze erhöhen die Warmfestigkeit der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle. Die Wirkung ist jedoch sowohl vom Nickel- als auch vom Cobaltgehalt des Binders abhängig.
- 5) Carbidzusätze von Chrom und/oder Molybdän haben einen günstigen Einfluß auf die Raumtemperatur- und Warmhärtewerte, ohne jedoch eine Verbesserung der übrigen mechanischen Eigenschaften zu erzielen. Diese Legierungselemente verändern sowohl die Morphologie der krz-Bindephase als auch die relativen Mengen an kfz- und krz-Bindephasen in den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen.
- 6) Die Wärmebehandlung stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle zu optimieren. Die Wärmebehandlung muß an den Kohlenstoffgehalt und die jeweilige Binderzusammensetzung angepaßt werden und führte bisher nur in einzelnen Fällen zu positiven Ergebnissen.
- 7) Das Verhalten der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle unter äußerer Beanspruchung sowohl bei Raum- als auch bei höheren Temperaturen ähnelt dem des konventionellen WC-Co Hartmetalls. Daraus folgt, daß ähnliche Festigkeitsprinzipien die Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni und die der WC-Co Hartmetalle bestimmen. Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle von der Binderzusammensetzung deutet darauf hin, daß die Festigkeitseigenschaften durch Mechanismen, die die Verfestigung des Binders hervorrufen (z. B. durch Versetzungsaufstau an Phasengrenzflächen), erklärt werden können.

Dabei spielt die Duktilität des Binders eine wichtige Rolle. Es sind allerdings weitere gezielte und empfindliche Untersuchungen notwendig, um die mikroskopischen Vorgänge im Hartmetall zu charakterisieren.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß die Bindemetallphase eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften der Hartmetalle spielt. Es wurde gezeigt, daß die Herstellung von einwandfreien WC-Hartmetallen mit verschiedenen Eisenbasisbindemetalllegierungen möglich ist. Außerdem können beim Ersatz des Cobalt durch die Eisen-Cobalt-Nickel-Bindelegierungen sogar die Eigenschaften der Hartmetalle verbessert werden. Ein weiteres positives Ergebnis dieser Untersuchung ist die Verringerung der Abhängigkeit von dem begrenzt verfügbaren Rohstoff Cobalt. Somit hat sich gezeigt, daß Cobalt, trotz vieler günstiger Aspekte, nicht das prinzipiell günstigste Bindemetall für die WC-Hartmetalle ist.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Voigt, K. und U. Voigt  
Neue Hütte 19 (1974), S. 103 - 107  
Untersuchungen zu Bindemetallzusammensetzungen der  
WC-Co Hartmetalle
- [2] Kieffer, R., F. Benesovsky  
Springer Verlag, Wien 1965  
Hartmetalle
- [3] Agte, C. Neue Hütte 1 (1956), S. 333-338  
Die neue Hochleistungshartmetallsorte S6 HL
- [4] Agte, C. Neue Hütte 2 (1957), S. 537-544  
Entwicklung der Hartmetalltechnik während der letzten  
Jahre in der Deutschen Demokratischen Republik
- [5] Suzuki, H., T. Yamamoto, N. Chujo  
J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 14 (1967), S. 308-313  
Properties of WC-10 % (Fe-Ni) Alloys
- [6] Suzuki, H., T. Yamamoto, I. Kawakatsu  
J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 14 (1967) S. 86- 91  
Relation between Carbon Content and Properties of  
WC-10 % Fe and WC-10 % (Fe-Co) Cemented Alloys
- [7] Moskowitz, D., M. J. Ford, M. Humenik  
Int. J. Powder Met 6 (1970), S. 55-64  
High Strength Tungsten Carbides
- [8] Moskowitz, D.  
Modern Developments Powder Met. 10 (1977), S. 543 ff.  
Abrasion resistant Iron-Nickel Bonded Tungsten Carbide
- [9] Hara, A., S. Yazu  
Mech. Behaviour of Matls. 5 (1972), S. 242-249  
Proc. Int. Conf. Mech. Behaviour Matls., Kyoto (1971)  
On the mechanical behaviour of WC-Steel Alloys
- [10] Mahaffy, J. E., W. O. Woods  
General Thomas J. Rodman Lab., Watertown,  
Arsenal. Report Nr. 43/1 (1959)  
Evaluation of Alloy Binder Systems in Cemented Carbides.
- [11] Kölbl, F. Planseeber. Pulvermet. 19 (1971) S. 18-24  
Die bevorzugte Stellung des Wolframcarbids beim Aufbau  
der Hartmetalle
- [12] Exner, H. E., J. Gurland  
Powder Met. 13 (1970), S. 13 - 31  
A Review of Parameters influencing some Mechanical  
Properties of Tungsten Carbide Cobalt Alloys

- [13] Kreimer, G. S. Strength of Hard Alloys  
Consultants Bureau, New York, 1968
- [14] Exner, H. E. Int. Metals Reviews. (1979) 4, S. 149-173  
The Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides.
- [15] Parthé, E., V. Sadagopan  
Monatsh. Chemie 93 (1962), S. 263-270  
Neutronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen über  
die Struktur des Wolframcarbides WC und Vergleich  
mit älteren Elektronenbeugungsdaten
- [16] Hansen, M., Anderko, K.  
McGraw Hill, London, 1958  
Constitution of Binary Alloys
- [17] Gurland, J. Trans. ASM 50 (1958), S. 1063-1071  
Temperature Stresses in two phase Alloys WC-Co
- [18] Rüdiger, O. II. Konferencija Metallurgi, Proskow, Krakow (1967),  
S. 196-215  
Herstellung und Eigenschaften von WC-Einkristallen.
- [19] French, D. N., D. A. Thomas  
Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965), S. 950-952  
Hardness anisotropy and slip in WC crystals.
- [20] Westbrook, J. H.  
Proc. Am. Soc. Testing Matls. 57 (1957), S. 873-895  
Microhardness Testing at High Temperatures
- [21] Schwab, G. M., A. Krebs  
Planseeber. Pulvermet. 19 (1971), S. 91-110  
Messung und Theorie der Warmhärte von Übergangsmetallcarbiden, insbesondere von Tantalcarbide
- [22] Dawihl, W., M. K. Mal  
Kobalt (1965), 26, S. 22-31  
Zur Kenntnis des Verformungsverhaltens und der Gerüststruktur von Legierungen auf Wolframcarbide-Titancarbide-Tantalcarbide-Kobalt Grundlage
- [23] Kieffer, R., F. Benesovsky  
Hartstoffe  
Springer Verlag, Wien, 1963
- [24] Doi, H., Y. Fujiwara, K. Miyake, Y. Oosawa  
Met. Trans. 1 (1970), S. 1417-1425  
A Systematic Investigation of Elastic Moduli of WC-Co Alloys
- [25] Rüdiger, O., A. Winkelmann  
Techn. Mitt. Krupp 18 (1960), S. 19-24  
Über die Wärmeleitfähigkeit im System WC-Co
- [26] Lee, H. C., J. Gurland  
Matl. Science and Engineering 33 (1978), S. 125-132  
Hardness and Deformation of cemented Tungsten Carbides



- [27] Ivensen, V. A., O. N. Eiduk, V. A. Chistyakova  
Sov. Powder Met. Metal Ceramics, 13 (1974),  
S. 413-415  
Dependence of the yield strength of WC-Co hard alloys  
on their cobalt content and tungsten carbide grain size
- [28] Pfau, H., W. Rix  
Z. Metallkunde 45 (1954) S. 116-118  
Über die Kristallform des Wolframkarbides WC und  
die Verteilung der Kohlenstoffatome in seinem Gitter.
- [29] Takahashi, E. J. Friese  
Phil. Mag. 12 (1965), S. 1-8  
Determination of the slip systems in single crystals  
of Tungsten Monocarbide.
- [30] French, D. N., D. A. Thomas  
Int. J. Powder Met. 3 (1967), S. 7-14  
The Nature and Effects of Excess Carbon Defects in  
Tungsten Carbide-Cobalt Alloys on Mechanical Properties.
- [31] Ramqvist, L. Jernkontorets Annaler, 153 (1969) S. 159-179  
Preparation, properties and electronic structure of  
refractory carbides and related compounds.
- [32] Benesovsky, F., A. Ihrenberger  
Prakt. Metallographie 3 (1966), S. 126-27  
Gleitlinien in Carbidkristallen.
- [33] Bartolucci, S., H. H. Schössin  
Acta Met. 14 (1966), S. 337-339  
Plastic Deformation preceding Fracture in WC-Co  
Alloys.
- [34] Bartolucci -Luyckx, S.  
Acta Met. 18 (1970), S. 223-236  
Slip Systems of WC Crystals at room temperature.
- [35] Arndt, R. Z. Metallkunde 63 (1972), S. 274-279  
Plastizität von Hartmetallen auf WC-Co Basis.
- [36] Almond, E. A., B. Roebuck  
Metals Tech. 5 (1978), S. 92-99  
Precracking of fracture toughness specimens  
of hardmetals by wedge indentation.
- [37] Lehtinen, B. J. Scientific Instruments (J. Physics E.) Ser. 2, 1 (1968)  
S. 673-674  
The thinning of WC-Co Hardmetals to electron  
transparency by electropolishing.
- [38] Johannesson, T., B. Lehtinen  
Phys. Stat. Sol. (A) 16 (1973), S. 615-622  
On the Plasticity of Tungstencarbide.
- [39] Jung, O., Kohlhaas, E., W. Peter, W. Dawihl  
Kobalt (1971) 53, S. 176-184  
Sintervorgänge in Cobalt und Legierungen mit 90%  
Cobalt und 10% Carbiden.

- [40] Rüdiger, O., D. Hirschfeld, A. Hoffmann, J. Kolaska, G. Ostermann, J. Willbrand  
Techn. Mitt. Krupp 29 (1971), S. 1-14  
Zusammensetzung und Eigenschaften des Bindemetalls in WC-Co Legierungen.
- [41] Gurland, J.  
Proc. First. Int. Cemented Carbide Conf., Chicago, Feb. 1. -3., (1971), EM 71-902  
The Strength of Cemented Carbides as related to their Constitution
- [42] Krajewski, W., J. Krüger, H. Winterhager  
Kobalt (1970) 48, S. 108-115  
Allotrope Umwandlung und thermisches Ausdehnungsverhalten binärer Kobaltleg. im Temperaturbereich 100 - 800 °C. Teil II.
- [43] Schenk, H., M. G. Froberg, E. Steinmetz  
Kobalt (1964) 23, S. 74-79  
Die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Cobalt und benachbarten Elementen sowie ihre Beeinflussung durch Zusatzelemente.
- [44] Suzuki, H., H. Kubota  
Planseeber. Pulvermet. 14 (1966), S. 96-109  
The Influence of Binderphase Composition on the Properties of WC-Co Cemented Carbides.
- [45] Vavrda, J.  
Neue Hütte 23 (1978), S. 381-385  
Zusammensetzung des Bindemetalls und strukturphysikalische Eigenschaften eines Hartmetalls.
- [46] Jonsson, H.  
Planseeber. Pulvermet. 21 (1973), S. 187-208  
Composition and microstructure of binder phases of slowly cooled WC-Co cemented carbides.
- [47] Jonsson, H.  
Powder Metallurgy 15 (1972), S. 1-11  
Studies of the Binder Phase in WC-Co Cemented Carbides heat-treated at 650 °C
- [48] Voigt, K.  
5. Int. Pulvermet. Tagung, Dresden, 23. -25. Okt. 1973, Vorabdrücke, Bd. 2, 26.2 - 26.22  
Die Bindemetallphase in WC-Co Hartmetallen und die Wechselwirkung zwischen ihrer Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der Legierungen.
- [49] Kubota, H., R. Ishida, A. Hara  
Sumitomo Electric Technical Review 6 (1965), S. 87-93  
On Influence of carbon content on the cobalt phase contained in WC base cemented carbides.
- [50] Flurschutz, W.  
II. Int. Pulvermet. Tagung, Eisenach 1961  
Akademie Verlag, Berlin (1962), S. 385-389  
Löslichkeit von Carbiden in Legierungen.

- [51] Gurland, J. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 200 (1954), S. 288-290  
Study of Effect of Carbon Content on Structure and  
Properties of sintered WC-Co Alloys.
- [52] Peters, C. T., R. Cooper  
Fifth European Symposium on Powder Met., Stockholm,  
4-8 June 1978. Proc. Vol II (1978), S. 111-117  
Effects of Eta Phase Precipitation on the Structure and  
Mechanical Properties of WC-5% Co Hardmetal
- [53] Bernard, R. Neue Hütte 2 (1957), S. 757-761  
Physikalische Eigenschaften der Hartmetalle in Ab-  
hängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.
- [54] Suzuki, H. Trans. Jap. Inst. Metals 7 (1966), S. 112-117  
Variations in some Properties of sintered WC-Co  
Alloys with particle size and binder composition.
- [55] Amberg, S., H. Doxner  
Powder Met. 20 (1977) 1, S. 1-10  
Porosity in Cemented Carbides.
- [56] Rüdiger, O., H. E. Exner  
Materieaux et Techniques, Sondernummer (1975)  
S. 122-143  
Société Française de Metallurgie, 13. -16. Mai 1975,  
Grenoble/France  
Anwendung grundlegender Untersuchungen auf die Ent-  
wicklung von Hartmetallen.
- [57] Grewe, H. Metall 30 (1976), S. 1127-1133  
Einfluß der Fehlordnung im Kristallgitter der  
Hartstoffphase auf Gefügeausbildung und Leistungs-  
verhalten einer WC-Co Legierung
- [58] Lardner, E. Metals Tech. 3 (1976), S. 237-245  
Alloy Systems and Processes in Cemented Carbide  
Production.
- [59] Hirschfeld, D., G. Ostermann  
Z. Werkstofftechnik 4 (1973), S. 367-374  
Interessante Eigenschaften von Hartmetallen für die  
chemische Industrie.
- [60] Lardner, E., D. J. Bettle  
Metals and Materials 7 (1973), S. 540-545  
Isostatic hot pressing of cemented carbides.
- [61] Amberg, S., E. A. Nylander, B. Uhrenius  
Powder Met. Int. 6 (1974), S. 178-180  
The Influence of hot isostatic pressing on the  
porosity of cemented carbide.
- [62] Anderson, P. B. Planseeber. Pulvermet. 15 (1967), S. 180 ff.  
Hartmetalle erhöhter Zähigkeit.

- [63] Suzuki, H., K. Hayashi  
Planseeber. Pulvermet. 23 (1975), S. 24-36  
Strength of WC-Co Cemented Carbides in Relation to  
their Fracture Sources.
- [64] Suzuki, H., T. Tanase  
Planseeber. Pulvermet. 24 (1976), S. 271-279  
Effects of Carbide Grain Size and Binder Content  
on the Strength of WC-Co Cemented Carbides relating  
to Structural Defects.
- [65] Romanova, N.J., G.S. Kreimer, V.J. Tumanov  
Sov. Powder Met. Metal Ceramics 13 (1974), S. 670-673  
Effects of Residual Porosity on the Properties of  
WC-Co Hard Alloys.
- [66] Gropyanov, V.M., G.V. Drozdetschaya, L.V. Kozlovskii  
Problemy Prochnosti, (1975), 1, S. 94-96  
Effect of Porosity on the Strength Characteristics of  
sintered Corundum.
- [67] Almond, E.A. Metal Science 12 (1978), S. 587-592  
Strength of Hardmetals.
- [68] Fischmeister, H.F., H.E. Exner  
Archiv EHW 37 (1966), S. 499-510  
Gefügeabhängigkeit der Eigenschaften von WC-Co  
Hartlegierungen.
- [69] Gurland, J., P. Bardzil  
Trans. Met. Soc. AIME 203 (1955), S. 311-315  
Relation of strength, composition and grainsize of  
sintered WC-Co alloys.
- [70] Grewe, H., J. Kolaska  
Metall 33 (1979), S. 23 - 27  
Entwicklung und Eigenschaften feinkörniger Hartmetalle
- [71] Chermant, J.L., A. Deschanvres, F. Osterstock  
Powder Met. 20 (1977), 2, S. 63-69  
Factors influencing the rupture stress of hardmetals
- [72] Nishimatsu, C., J. Gurland  
Trans. ASM 52 (1960), S. 469-484  
Experimental survey of the deformation of the hard  
two phase alloy system WC-Co.
- [73] Gurland, J. Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963), S. 1146-1150  
The fracture strength of sintered tungstencarbide-  
cobalt alloys in relation to composition and particle  
spacing.
- [74] Dawihl, W., G. Altmeyer  
Z. Metallkunde 55 (1964), S. 231-237  
Über das Verfahren zur Bestimmung des Formänderungs-  
widerstandes hochwarmfester Werkstoffe, insbesondere  
von Hartmetallen, durch die Rißbildung.

- [75] Shchetilina, E.A. Sov. J. Non-Ferrous Metals 12 (1971), S. 91-94  
An examination of the interphase surface of WC-Co alloys.
- [76] Kreimer, G.S., N.A. Aleksejeva  
Physic. Metals Metallography 13 (1962), S. 117-121  
Mechanism of fracture in sintered WC-Co alloys.
- [77] Exner, H.E. Dr. Mont. Thesis, Montan Hochschule Leoben 1964  
Struktur und Eigenschaften der Hartmetallegerung WC-10% Co.
- [78] Gurland, J. Jernkontorets Annaler 147 (1963), S. 4-21  
Current views on the structure and properties of cemented carbides.
- [79] Gurland, J. Fourth Planseeseminar, Springer, Wien 1962, S. 507-518  
"Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik", 507-518-  
The measurement of distribution, spacing, contact and continuity of particles in a matrix.
- [80] Lindau, L. Scand. J. Metallurgy 6 (1977), S. 90-91  
A note on the relation between flowstress and microstructure of WC-Co cemented carbides.
- [81] Tu, K.N., J. Gurland  
Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Powder Met. Conf. 1966. Academica Publ. Prague, 1967  
A study of the mechanical properties of high cobalt cemented tungsten carbides.
- [82] Chermant, J.L., F. Osterstock  
J. Materials Science 11 (1976), S. 1939-1951  
Fracture toughness and fracture of WC-Co composites.
- [83] Gurland, J. Trans. Met. Soc. AIME 212 (1958), S. 452-455  
The measurement of grain contiguity in two phase alloys.
- [84] Gurland, J. Trans. Met. Soc. AIME 215 (1959), S. 601-608  
Observations on the structure and sintering mechanism of cemented carbides.
- [85] Gurland, J. Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966), S. 642-646  
An estimate of contact and continuity of dispersions in opaque samples.
- [86] Exner, H.E., H.F. Fischmeister  
Archiv Eisenhüttenwesen 37 (1966), S. 417-426  
Gefügeausbildung von gesinterten WC-Co-Hartlegierungen.
- [87] Chermant, J.L., M. Coster, F. Osterstock  
Metallography 9 (1976), S. 503-523  
Einsatz der quantitativen Metallographie und der Stereologie zur Untersuchung von Kompositmaterialien. II. Anwendung auf die Untersuchung des Bruchs von Biegeproben aus WC-Co. Kfk-tr-585

- [88] Butler, T. W. Ph.D. Thesis, Brown University 1969  
A further look at WC-Co from the continuum viewpoint.
- [89] Grathwohl, G., R. Warren  
Materials Science and Engineering 14 (1974), S. 55-65  
The effect of cobalt content on the microstructure  
of liquid phase sintered TaC-Co alloys.
- [90] Bock, H. Dissertation, T. H. Otto v. Guericke, Magdeburg, 1973  
Untersuchungen zum Verformungs- und Bruchverhalten  
von WC-Co Legierungen.
- [91] French, D. N. Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969), S. 2351-2352  
Residual stresses and cracking in WC-Co alloys.
- [92] French, D. N. J. Am. Ceramic Soc. 52 (1969), S. 267-275  
X-ray stress analysis of WC-Co Cermets  
I. Procedures, II. Temperature stresses.
- [93] Öhmann, S., E. Pärnama, S. Palmqvist  
Jernkontorets Annaler 151 (1967), S. 126-159  
Studies on residual stresses in WC-Co systems
- [94] Jaensson, B. O. Matls. Science Engineering 8 (1971), S. 41-53  
Residual stresses and stress-strain behaviour of the  
WC-Co composite material.
- [95] Hoffmann, H., W. Böhlke, G. Hansen  
Wiss. Z. Techn. Hochschule Magdeburg 15 (1971)  
S. 491-496  
Röntgenographische Untersuchungen über die Eigen-  
spannungsbildung in Hartmetallen.
- [96] Hara, A., M. Megata, S. Yazu  
Powder Met. Int. 2 (1970), S. 43-47  
X-ray study of residual stresses in ground cemented  
carbides.
- [97] Exner, H. E., Gurland, J.  
J. Materials 5 (1970), S. 75-85  
The effect of small plastic deformations on the  
strength and hardness of a WC-Co alloy.
- [98] Späth, W. Metall 12 (1958), S. 925-929  
Einige Betrachtungen zum Festigkeitsverhalten der  
Hartmetalle.
- [99] Jung, O., W. Dawihl, G. Altmeyer  
Z. Metallkunde 61 (1970), S. 898-905  
Einfluß von Spannungen auf die Koerzitivfeldstärke,  
die Reißbildungsarbeit nach Palmqvist und das Ver-  
schleißverhalten von Hartmetallen.
- [100] Dawihl, W., J. Hinnüber  
Kolloid Z. 104 (1943), S. 233-236  
Über den Aufbau von Hartmetallegerungen.

- [101] Hinnüber, J., W. Kinna  
Techn. Mitt. Krupp 19 (1961), S. 130 - 153  
Hartmetalltechnik und Forschung.
- [102] Dawihl, W., F. Frisch  
Kobalt (1964) 22, S. 16-23  
Zur Kenntnis der mechanischen Eigenschaften der  
Cobaltphase in WC-Co Hartmetall Legierungen.
- [103] Gurland, J., J. T. Norton  
Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. 194 (1952),  
S. 1051-1056  
Role of the binderphase in cemented tungsten carbide  
cobalt alloys.
- [104] Kreimer, G.S., V. J. Tumanov, D. S. Kamenskaya, Z. H. Pawlowa  
Phys. Metals Metallogr. 17 (1964), S. 85-90  
Rupture mechanism of sintered WC-Co alloys in  
compression.
- [105] Hinnüber, J., O. Rüdiger  
Techn. Mitt. Krupp Forsch. Ber. 20 (1962), S. 162 - 171  
Die Bedeutung des Cobalts für die Hartmetallindustrie.
- [106] Persson, G. Nature 218 (1968), S. 159-160  
Examination of thin foils of WC-Co hardmetals.
- [107] Burbach, J. Techn. Mittl. Krupp Forsch. Ber. 26 (1968), S. 71-80  
Neue Untersuchungen über das plastische Verhalten  
und den Bruchvorgang von Hartmetallen.
- [108] Doi, H., Y. Fujiwara, K. Miyake  
Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969), S. 1457-1470  
Mechanism of plastic deformation and dislocation  
damping of cemented carbides.
- [109] Doi, H., Y. Fujiwara, Y. Oosawa  
Proc. Int. Conf. Mech. Behaviour Matls. Kyoto, 1971.  
Mech. Beh. Matls. 5 (1972), S. 207-219  
Mechanical Behaviour of WC-Co composite alloys.
- [110] Fujiwara, Y., H. Doi  
SME Techn. Paper MR 71-907 (1971)  
A systematic investigation of mechanical properties  
of cemented carbides.
- [111] Smith, J. T., J. D. Wood  
Trans AIME 242 (1968), S. 1181-1182  
Dispersed particle deformation in WC-Co alloys.
- [112] French, D. N. Int. Powder Met. 5 (1969), S. 47-60  
The microstructure and microproperties of  
WC-Co alloys.
- [113] Ivensen, V. A., O. N. Eiduk, L. K. Pivovarov  
Sov. Powder Met. Metal Ceramics 19 (1964) S. 300-310  
Some deformation regularities of sintered WC-Co  
alloys.

- [114] Chaporova, I.N., L.F. Pivovarov, V.A. Ivensen et al.  
Sov. Powder Met. Metal Ceramics 77 (1969), S. 389-393  
Effects of plastic deformation on the structure of  
WC-Co alloys.
- [115] Sarin, V.K., T. Johannesson  
Metal Science 9 (1975), S. 472-476  
On the deformation of WC-Co cemented carbides.
- [116] Travushkin, G.G., K.S. Cherriyavskii, V.A. Fal'kovskii,  
N.F. Koval'skaya  
Strength of Materials 9 (1977), S. 874-877  
Experimental investigation of the structural aspect  
of fracture initiation in specimens of hard alloys of  
WC-20% Co loaded in uniaxial compression.
- [117] Lee, H.C. Ph.D. Dissertation, Brown University (1977) USA  
The hardness and deformation of WC-Co alloys.
- [118] Ansell, G.S., F.V. Lenel  
Acta Met. 8 (1960), S. 612-616  
Criteria for yielding of dispersion strengthened alloys.
- [119] Orowan, W. Dislocations and mechanical properties  
in: Dislocations in Metals, Hrsg. M. Cohen,  
Amer. Inst. Min. Met. Engrs., New York (1954),  
S. 69-195
- [120] Nabarro, F.R.N., S. Bartolucci-Luyckx  
Trans. Jap. Inst. Metals 9 (1968), S. 610-615  
The theory of the strength of WC-Co compacts.
- [121] Sundström, B.O. Matls. Science Eng. 12 (1973), S. 265-276  
Elastic-plastic behaviour of WC-Co analysed  
by continuum mechanics.
- [122] Contre, M., M. Coster, A. Deschanvres, L. Pons  
Powder Met. Int. 3 (1971), S. 33-35  
The behaviour of WC-Co compositions under high  
pressure.
- [123] Chermant, J.L., F. Osterstock  
ICF4, Waterloo, Canada June 19-24, 1977.  
Fracture 77, Vol. 2  
Fracture of WC-Co hardmetals.
- [124] Gille, G. VI. Int. Pulvermet. Tagung DDR, Dresden,  
27. -29. 9. 1977, Vorabdrucke 1 (1977), 9. 2-9. 22  
Die Wirkung energiedissipativer Mechanismen auf  
die Festigkeit, Härte und Bruchzähigkeit von WC-Co  
Hartmetallen.
- [125] Gurland, J., N.M. Parikh  
Fracture 7 (1972), S. 841-877  
Microstructural aspects of the fracture of two phase  
alloys.



- [126] Paul, B. Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960), S. 36-41  
Prediction of elastic constants of multiphase materials.
- [127] Hashin, Z. The Moduli of an elastic solid containing spherical particles of another elastic material, Pergamon Press, New York (1959).
- [128] Yeh, R. H. T. J. Appl. Physics 42 (1971), S. 1101-1103  
Variational bounds of the elastic moduli of two phase materials.
- [129] Hashin, Z. Elasticity of ceramic systems. In: Ceramic Microstructures, their analysis, significance and production. Hrsg.: R. M. Fulrath, J. A. Pask. John Wiley, New York, 1966.
- [130] Eshelby, J. D. Proc. Roy. Soc. London (A) 241 (1957), S. 376  
The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems.
- [131] Hill, R. J. Mech. Phys. Solids. 11 (1963), S. 357-372  
Elastic properties of reinforced solids; some theoretical principles.
- [132] Hill, R. J. Mech. Physics Solids 13 (1965), S. 213-222  
A self consistent mechanics of composite materials.
- [133] Hill, R. J. Mech. Phys. Solids 13 (1965), S. 223-227  
On the elastic moduli of some heterogeneous materials.
- [134] Oldroyd, J. G. The effect of small viscous inclusions on the mechanical properties of an elastic solid, in: Verformung und Fließen des Festkörpers Hrsg.: M. R. Grammel, Springer Verlag, 1956, S. 304
- [135] Oldroyd, J. G. Proc. Roy. Soc. London (A) 218 (1953), S. 122  
The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions.
- [136] Stroppe, H. Wiss. Z. T. H. Magdeburg 10 (1966), S. 159-173  
Untersuchungen zum Elastizitätsverhalten von Grauguß, II. Theoretischer Teil
- [137] Stabrey, H. Dissertation, RWTH Aachen (1977)  
Zum Problem des Festigkeitsverhaltens von WC-Co Legierungen.
- [138] Johannesson, T. 4. European Symposium Powder Met. Grenoble, 1975  
On the fracture toughness of cemented carbides.
- [139] Chatfield, C. 5. European Symposium Powder Met., Stockholm 4, -8. June 1978, Bd. 2, S. 57-62.  
The relationship between the fracture toughness of WC-Co cemented carbides and their microstructural parameters.

- [140] Murray, M. J., C. M. Perrott  
Philosophical Magazine 35 (1977), S. 1675-1679  
Particle-matrix selection rules for hard composite substances.
- [141] Schneider, H., J. Biel, H. Th. Miller, K. Schäfer, E. Nold  
KfK-Ext 6/78-1, 134-140, KfK, Karlsruhe  
Chemisch-analytische Arbeiten an Hartstoffen und Hartmetallen.
- [142] Feld, H., P. Walter  
Z. Werkstoffkunde 7 (1976), S. 300-303  
Beitrag zur Kenntnis des Mineral-Hartmetall-Ver-  
schleißes.
- [143] Walter, P., H. Feld  
Planseeber. Pulvermet. 24 (1976), S. 100-107  
Bestimmung der Abriebfestigkeit von Hartmetall  
mit dem Schleifrad.
- [144] J. L. Chermant, F. Osterstock  
Unveröffentlichte Ergebnisse
- [145] Brown, W. F., J. E. Srawley  
ASTM-STP 410 (1967)  
Plane strain crack toughness testing of high strength  
metallic materials.
- [146] Exner, H. E.  
Powder Met. 13 (1970), S. 429-448  
Methods and significance of particle and grain size  
control in cemented carbide technology.
- [147] Freytag, J.  
Dissertation, Universität Stuttgart 1977  
Auswirkungen von Zusätzen auf die Bindephase einer  
WC-12 Gew% Co Hartlegierung.
- [148] Kohlermann, R., R. Wehner  
Die Technik 12 (1957) 11, S. 736-740  
Austausch von Cobalt in Sinterhartmetallen durch  
einen Eisen-Nickel Binder.
- [149] Osterstock, F.  
Private Mitteilung
- [150] Snowball, R. F., D. R. Milner  
Powder Met. 11 (1968), S. 23-40  
Densification processes in the WC-Co System
- [151] Nelson, R. J., D. R. Milner  
Powder Met. 15 (1972), S. 346-363  
Densification Processes in the WC-Co System.
- [152] Meredith, B., D. R. Milner  
Powder Met. 19 (1976), S. 38-45  
Densification Mechanisms in the WC-Co System.

- [153] Pickens, J.R., J. Gurland  
Mats. Science Engineering 33 (1978), S. 135-142  
The fracture toughness of WC-Co Alloys measured on  
Single-Edge Notched Beam specimens precracked  
by electron discharge Machining.
- [154] Yen, S.S.,  
M.S. Thesis, Lehigh Univ. 1971  
Fracture Toughness of Cemented Carbides.
- [155] Köster, W., W.D. Haehl  
Archiv EHW 40 (1969), S. 575 - 583  
Zustandsänderungen bei der Wärmebehandlung von  
Fe-Co-Ni-Legierungen mit Nickelgehalten bis 40%  
und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Legierungen.
- [156] Köster, W., W.D. Haehl  
Archiv EHW 40 (1969), S. 569-574  
Das Realschaubild und die Gleichgewichtseinstellung  
im Dreistoffsystem Fe-Co-Ni
- [157] Tillwich, D.L., I. Joffe. Scripta Met. 5 (1973), S: 479-484  
Magnetic properties of Co-W Alloys in relation  
to sintered WC-Co compacts.
- [158] Decker, R.F., J.T. Eash, A.J. Goldman  
Trans. ASM 55 (1962), S. 58-76  
18 % Nickel Maraging Steel.
- [159] Floreen, S., R.F. Decker  
Trans. ASM 55 (1962), S. 518-530  
Heat treatment of 18% Nickel Maraging Steel.
- [160] Mihalisin, J.R. Trans ASM 59 (1966), S. 60-70  
Age-Hardening and structure of Iron-Nickel-Cobalt  
alloys.
- [161] Tanaka, M., T. Suzuki  
Bull. Tokyo Inst. Technology 112 (1972), S. 49-60  
On the isothermal agehardening of Fe-Ni-Co  
martensitic alloys.
- [162] Yedneral, A.F., O.P. Zhukov, M.D. Perkas  
Physics Metals Metallography 36 (1973), S. 107-111  
Influence of Cobalt on the martensite strengthening  
of Iron-Nickel-Cobalt-Tungsten Alloys during ageing.
- [163] Peters, D.T. Kobalt 52 (1971), S. 113-119  
Martensitaushärtende 15 Ni-15 Co Stähle mit einer günstige-  
ren Kombination der mechanischen und magnetischen  
Eigenschaften.
- [164] Rassmann, G., P. Müller  
Martensitmorphologie und Festigkeit von Eisenbasis-  
legierungen,  
in: Phasenumwandlung im festen Zustand, S. 85-104,  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig,  
1973

- [165] Suzuki, T. Trans I.S.I.J. 14 (1974), S. 67-81  
Precipitation Hardening in Maraging Steels -  
On the martensitic ternary iron alloys.
- [166] Scheidl, H. Beitr. elektronenmikrosp. Direktabb. Oberfl.  
7 (1974), S. 283-304  
Durchstrahlungs- und rasterelektronenmikroskopische  
Untersuchungen an höchstfesten Maraging Stählen.
- [167] Speich, G.R., D.S. Dabkowski, L.F. Porter  
Met. Trans. 4 (1973), S. 303-315  
Strength and toughness of Fe-10 Ni Alloys, containing  
C, Cr, Mo and Co.
- [168] Floreen, S. Metallurgical Reviews 13 (1968), S. 115-128  
The physical metallurgy of maraging steels.
- [169] Mayer, G. Metallurgist and Matls. Technologist (1977)  
S. 185 - 190  
The engineering properties of 18 percent Nickel  
maraging steels.
- [170] Tanaka, M., T. Suzuki, J. Komura  
Bull. Tokyo Inst. Technology 79 (1967), S. 65-77  
On the age-hardening of Fe-Ni-Co martensitic alloys
- [171] Peters, D.T., C.R. Cupp  
Trans Met. Soc. AIME 236 (1966), S. 1420-1429  
The kinetics of ageing reactions in 18 Pct Nickel  
maraging steels
- [172] Fischmeister, H.F., H.E. Exner  
Planseeber. Pulvermet. 13 (1965), S. 178-198  
Beobachtungen über den Mahlvorgang bei Hartmetall-  
pulvern.
- [173] Hinüber, J., O. Rüdiger, W. Kinna  
Powder Met 4 (1961), S. 1-24  
An electron microscope and x-ray investigation of  
the milling of tungsten carbide cobalt mixtures.
- [174] Mitsche, R., H. Fischmeister, H.E. Exner  
Berg- u. Hüttenmännische Monatshefte 11 (1966),  
S. 138 - 146  
Gefüge und Eigenschaften von Wolframcarbid-Cobalt-  
Hartlegierungen, ihre Wechselwirkung und ihre  
Abhängigkeit von den Ausgangspulvern
- [175] Exner, H.E., H.F. Fischmeister  
Planseeber. Pulvermet. 14 (1966), S. 3-14  
Ein Zeitgesetz für die Zerkleinerung von Wolfram-  
carbid.
- [176] Bengtsson, B., T. Johannesson, L. Lindau  
Planseeber. Pulvermet. 22 (1974), S. 285-291  
The effect of milling on the sintering of a  
WC-6 % Co Powder.

- [177] Exner, H. E., H. F. Fischmeister  
Prakt. Metallographie 3 (1966), S. 18-27  
Die Anwendung der linearen Analyse zur quantitativen Gefügebeschreibung von WC-Co Legierungen.
- [178] Parikh, N. W., M. Humenik  
in "High Temperature Materials" Hrsg.:  
Hehemann R. F., Ault G. M., J. Wiley + Sons,  
New York (1959), S. 155-168.
- [179] Oberacker, R., L. Prakash  
Kfk-Ext. 6/1978 - 1 (1978), S. 78-86  
Benetzbarkeit von WC durch Fe/Co/Ni Bindelegierungen
- [180] Samsonov, G. V., Panasyuk, A. D., Kozina, G. K.  
Sov. J. Powder Met. Metal Ceramics 71 (1968),  
S. 42-48  
Wetting of refractory carbides with liquid metals.
- [181] Edwards, R., T. Raine  
Proc. 1. Plansee Seminar, Reutte/Tirol,  
22. -26. Juni 1952, S. 232-243  
The solid solubilities of some stable carbides in  
Cobalt, Nickel and Iron at 1250 °C.
- [182] Hayashi, K., H. Suzuki, K. Kawakatsu  
J. Jap. Inst. Metals 32 (1968), S. 997 - 1003  
Untersuchungen an Oberflächenrissen und Bruchflächen von WC-Co Legierungen.
- [183] Hug, M. Unveröffentlichte Ergebnisse
- [184] Froschauer, L., R. M. Fulrath  
J. Mat. Science 11 (1976), S. 142-149  
Direct observation of liquid-phase sintering in the  
system tungsten carbide-cobalt.
- [185] Nelson, R. J., D. R. Milner  
Powder Met 14 (1971), S. 39-63  
Liquid flow densification in the WC-Cu System.
- [186] Skolnick, L. in "Kinetics of high Tempr.  
Hrsg.: W. D. Kingery. J. Wiley, New York (1959),  
S. 92-97  
The kinetics of solution of WC in molten cobalt
- [187] Drott, J. in "Electron Microscopy 1964". Hrsg.: M. Tiltbach.  
Proc. Third European Regional Conf., Prague,  
26. Aug. - 3. Sept. 1964. Vol. A., S. 159-160,  
Prague 1965,  
Publ. House Czechoslovak Academy of Sciences.  
The observation of an intermediate layer in  
WC-Co alloys.

- [188] Thümmeler, F., W. Thomma  
Metallurgical Reviews (1967), S. 69-108  
The sintering process
- [189] Eckstein, H. J. Wärmebehandlung von Stahl  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig, 1970
- [190] Vignes, A., J. P. Sabatier  
Trans. Met. Soc. AIME 245 (1967), S. 1795-2034  
Ternary Diffusion in Fe/Co/Ni alloys.
- [191] Bengtsson, B., T. Johannesson, L. Lindau  
Planseeber. Pulvermet. 21 (1973), S. 110-120  
Sintering of milled WC Powder in the presence of  
cobalt.
- [192] Kleykamp, H., W. Laumer  
Kfk 2826 B, Hrsg.: H. Holleck, F. Thümmeler,  
Kernforschungszentrum Karlsruhe 1979, S. 102-112  
Zur Thermodynamik in den Systemen Fe-W,  
Fe-W-O und Fe-W-C.
- [193] Bain, E. C., H. W. Paxton  
Alloying elements in steels  
Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1962
- [194] Chaporova, I. N. Non-Ferrous Metals 16 (1975), S. 67-68  
The role of solid-phase sintering in forming the  
structure of WC-Co alloys.
- [195] Hornbogen, E., W. A. Meyer  
Metall 22 (1968), S. 891-900  
Die Grundmechanismen der Härtung und ihre Kombi-  
nation zur Deutung der mechanischen Eigenschaften  
von hochfesten Legierungen.
- [196] Lin Cheng, I., G. Thomas  
Trans. ASM 61 (1968), S. 14-25  
Structure and properties of Fe-Ni-Co-Ti maraging  
steel.
- [197] Vöhringer, O., E. Macherauch  
Härtereitechn. Mitt. 32 (1977), S. 153-166  
Struktur und mechanische Eigenschaften von Martensit
- [198] Owen, E. A., Y. H. Liu  
J. Iron Steel Inst. 163 (1949), S. 132 - 137  
Further X-ray study of the equilibrium diagram of the  
Fe-Ni system.
- [199] Jones, F. W., W. I. Pumprey  
J. Iron Steel Inst. 163 (1949), S. 121 - 131  
Free energy and metastable states in the Fe-Ni and  
Fe-Mn systems.
- [200] Yeo, R. G. B. Trans. ASM 57, (1964) S. 48-61  
Growth of Martensite in an Iron-28, 8 % Nickel alloy

- [201] Speich, G. R. Trans AIME 245 (1969), S. 2553-2565  
Tempering of low carbon martensite.
- [202] Jana, S., C. M. Wayman  
Trans. AIME 239 (1967), S. 1187-1193  
Martensite to fcc reverse transformation in an Fe-Ni alloy.
- [203] Breedis, J. F., C. M. Wayman  
Trans. AIME 224 (1962), S. 1128-1133  
The martensitic transformation in Fe-31 wt % Ni.
- [204] Speich, G. R., P. R. Swann  
J. Iron Steel Inst. 203 (1965), S. 480-485  
Yield strength and transformation substructure of a quenched iron-nickel alloy .
- [205] Yedneral, A. F., O. P. Zhukov, M. A. Kablukovskaya, B. M. Mogutnov, M. D. Perkas  
Physics Met. Metallogr. 36 (1973), S. 46-53  
The ordering process in martensitic Iron-Nickel-Cobalt alloys.
- [206] Stacey, A. G., E. R. Petty  
Kobalt (1971), 53, S. 170-176  
Gefüge und mechanische Eigenschaften von Legierungen des Systems Eisen-Cobalt.
- [207] Marcinowski, M. J., H. Chessin  
Phil. Mag. 10 (1964), S. 837-859  
Relationship between flow stress and atomic order in Fe-Co alloy.
- [208] Magee, C. L., R. G. Davis  
Acta Met. 19 (1971), S. 345-354  
The structure, deformation and strength of ferrous martensites.
- [209] Tanaka, M., C. S. Choi  
Trans. I. S. I. J. 12 (1972), S. 16-25  
The effects of carbon contents and Ms-Temperatures on the hardness of martensitic Fe-Ni-C alloys.
- [210] Kelly, P. M., J. Nutting  
in: Physical properties of Martensite and Bainite, I. S. I. Special Report 93 (1965), S. 166-170  
Strengthening mechanisms in martensite
- [211] Drucker, D. C. in: High Strength Materials, Hrsg. : V. F. Zackay, J. Wiley, New York, (1965), S. 795-833  
Engineering and continuum aspects of high strength Matls.
- [212] - A procedure for the determination of abrasive wear resistance of cemented carbides, Cemented Carbides Producers Association Test P-112.

- [213] Larssen-Basse, J., P.A. Tanouye  
in: Advances in Hard Material Tool Technology  
Hrsg.: R. Komanduri, Carnegie Press, 1976,  
S. 188-199  
Abrasion of WC-Co alloys through loose hard abrasives.
- [214] Blomberry, R.I., C.M. Perrott, P.M. Robinson  
Mat. Sci. Engineering 13 (1974), S. 93-100  
Abrasive wear of Tungstencarbide-Cobalt composites.  
II. Wear Mechanisms.
- [215] Perrot, C.M. Wear 45 (1977) S. 293-309  
Elastic-plastic indentation hardness and fracture.
- [216] zum Gahr, K.H. Z. Metallkunde 69 (1978), S. 534-539  
Rißausbreitungswiderstand und Bruchzähigkeit von  
Werkzeugstahl.
- [217] Aschan, I.J., I. Johansson, L.E. Gustafsson  
Proc. Fourth Nordic High Temp. Symposium  
Nortemps-75 1 (1975), S. 227-245  
High temperature properties of WC-Co cemented  
carbides.
- [218] Pomey, J., J.P. Georges, A. Royez  
VDI-Berichte Nr. 100 (1976), S. 47-55  
Die Messung der Warmhärte und ihre Anwendungs-  
möglichkeit.
- [219] Schenck, H., E. Schmidtman, H. Brandis, K. Winkler  
Archiv EHW 29 (1958), S. 653-660  
Einfluß der Temperatur bis 1000 °C auf die Mikrohärte  
von Eisen und Eisenlegierungen.
- [220] Schenck, H., E. Schmidtman, K. Maurer, H. Brandis  
Archiv EHW 31 (1960), S. 33-38  
Statische und dynamische Messungen der Warmhärte  
an Eisenlegierungen bei Temperaturen bis 1000 °C.
- [221] Laux, W., M. Thaele  
Die Technik 31 (1976), S. 108-114  
Warmhärtemessungen und metallographische Untersu-  
chung zur Verfolgung der Vorgänge beim Anlassen von  
hochlegierten Werkzeug- und Schnellarbeitsstählen.
- [222] Schuhmann, H. Metallographie,  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,  
Leipzig (1974)
- [223] Kohlstedt, D.L. J. Mat. Science 8 (1973), S. 777-786  
The temperature dependence of microhardness of  
the transition metal carbides.
- [224] William, W.S. J. Appl. Physics 35 (1964), S. 1329-1338  
Influence of temperature, strain rate, surface  
condition and composition on the plasticity of  
transition-metal carbide crystals.



- [225] Holleck, H. Metall 33 (1979), S. 1064-1069  
Molybdän als möglicher Ersatz für Wolfram  
in Hartstoffen und Hartmetallen