

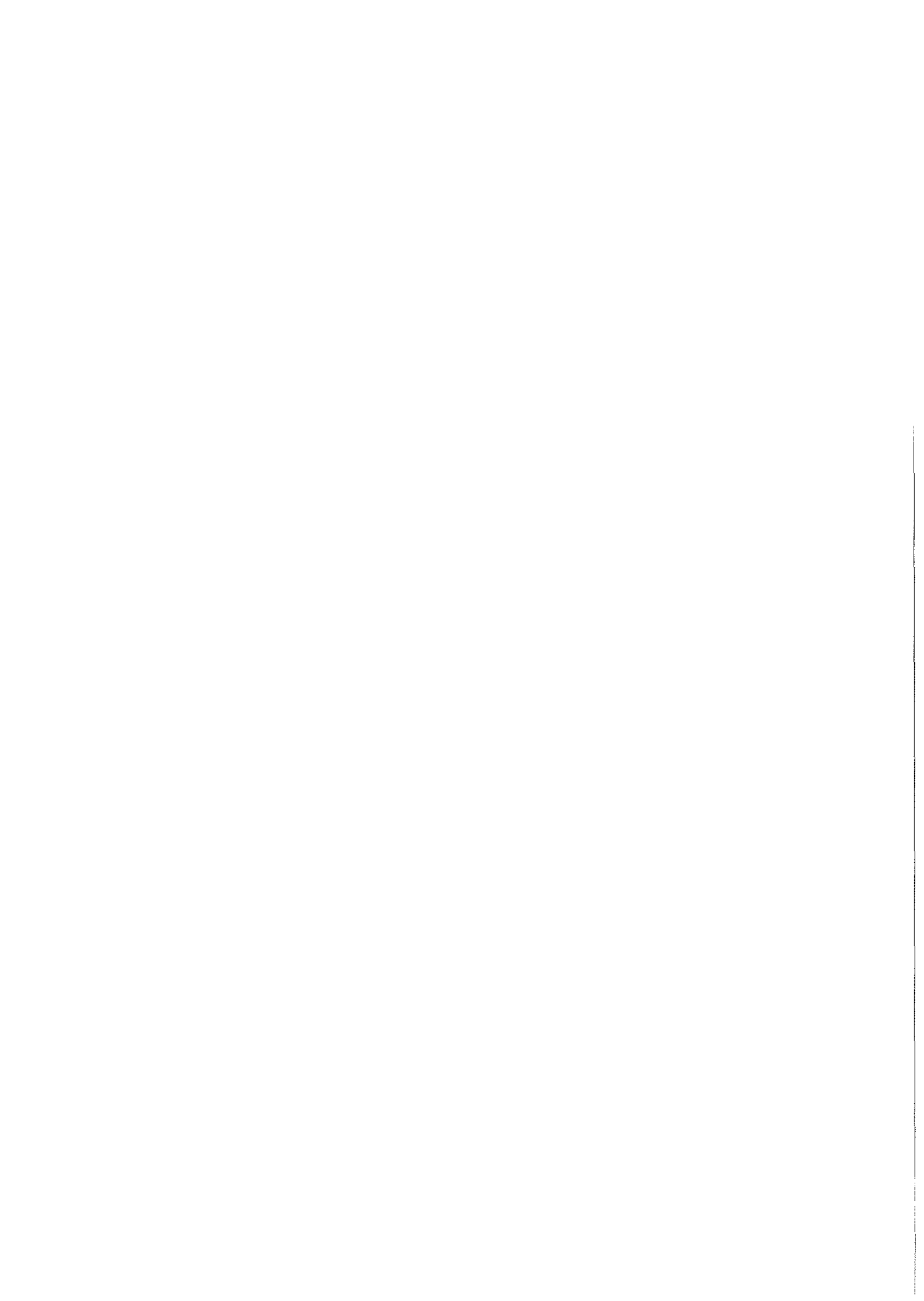
KfK 3374 B
Februar 1983

**Aufbau, Herstellung und
Eigenschaften
hochschmelzender
Verbindungen und Systeme
(Hartstoffe und Hartmetalle)**

**Bericht über Arbeiten
in den Jahren 1980-1982**

herausgegeben von
H. Holleck, F. Thümmler
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3374 B

Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender
Verbindungen und Systeme (Hartstoffe und Hartmetalle)
(Forschungsvorhaben 10.02.02)

Bericht über Arbeiten in den Jahren 1980 - 1982
unter Mitwirkung des Instituts für Werkstoffkunde II
der Universität Karlsruhe (TH)

herausgegeben von
H. Holleck und F. Thümler

mit Beiträgen von:

B. Albert	T. Kosmac	+))
G. Chattopadhyay	D. Lange	
H. Haag	W. Laumer	
H. Holleck	S. Mitra	
H. Kleykamp	S. Novak	+))
M. Komac	L. Prakash	
K. Kos		

+) Institut Jozef Stefan, Universität Ljubljana/Jugoslawien

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe H.Holleck	1
Heat-Treatment of WC-Fe/Co/Ni Cemented Carbides L.Prakash	36
Beeinflussung der Eigenschaften von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen durch Legierungselemente L.Prakash, H.Haag	50
A Note on WC-Hardmetals with Fe-Mn Binders L.Prakash	69
Hard Metals Based on Titanium and Molybdenum Carbides M.Komac, K.Kos, S.Novak	76
Über den Einfluß von NbC-Zusätzen zu TiC-MoC _x -Ni Hartmetallen M.Komac, D.Lange	86
Phasengleichgewichte und thermodynamische Un- tersuchungen in den Systemen Titan-Nickel und Titan-Nickel-Sauerstoff G.Chattopadhyay, H.Kleykamp, W.Laumer	104
A Note on the Preparation of Powders for Cemented Carbides S.Mitra	123
Zur Rißzähigkeitsbestimmung von Wolframcarbid- Hartmetallen L.Prakash, B.Albert	130

Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung
verschleißfester Werkstoffe

1

H.Holleck

Die Kenntnis der Konstitution verschleißfester Werkstoffe ist Grundlage für das Verständnis der Eigenschaften und des Verhaltens im Anwendungsfall. Darüber hinaus bietet die Konstitution ausgezeichnete Möglichkeiten einer gezielten Weiterentwicklung dieser Werkstoffe. Als Teilgebiete verschleißfester Werkstoffe werden die superharten Stoffe, die Hartstoffe, die Keramik und die Hartmetalle in ihrem Aufbau charakterisiert und bezüglich grundlegender Eigenschaften beschrieben. Entwicklungen der letzten zwei Jahrzehnte werden angesprochen und zukünftige Entwicklungsrichtungen skizziert.

The significance of phase equilibria for the development of
wear resistant materials

The knowledge of the constitution is the base for the understanding the wear resistant material properties, the performance at application conditions and offers opportunities for further developments. Superhard materials, hard compounds, ceramics, and hard metals are characterized concerning constitution and properties. Recent and future developments are outlined.

=====

Wärmebehandlung von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen

36

L. Prakash

Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften verschiedener WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurde ermittelt. Die Wärmebehandlung verändert zwar die Eigenschaften der Hartmetalle aber dieses führt nicht zu Legierungen die den optimalen Hartmetallen im gesinterten Zustand überlegen sind.

Heat-treatment of WC-Fe/Co/Ni cemented carbides

The influence of heat-treatment on the properties of various WC-Fe/Co/Ni cemented carbides was studied. Though heat-treatment modifies the properties of the cemented carbides, it does not however lead to alloys superior those that show optimal properties in the as-sintered state.

=====

Beeinflussung der Eigenschaften von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen durch Legierungselemente

L.Prakash, H.Haag

50

WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle wurden mit kleinen Mengen der Übergangsmetalle Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr und Mo legiert. Das Legieren führt zu einer Verbesserung in den Eigenschaften der Hartmetalle, wobei sowohl die Carbid- als auch die Bindephase beeinflusst wird.

The influence of alloying additions on the properties of WC-Fe/Co/Ni cemented carbides

WC-Fe/Co/Ni cemented carbides were alloyed with small amounts of the transition elements Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, and Mo. Alloying leads to improvements in the properties of the hardmetal by modifying the carbide as well as the binder phase.

=====

WC-Hartmetalle mit Fe-Mn Binder

69

L.Prakash

WC-Hartmetalle mit verschiedenen Fe-Mn Bindern wurden hergestellt und deren Eigenschaften ermittelt. Die Zähigkeit (Biegebruchfestigkeit) der WC-Fe/Mn Legierungen ist begrenzt, aber sie besitzen vielversprechende Härte und Verschleißigenschaften.

A note on WC-hardmetals with Fe-Mn binders

Various Fe-Mn bonded WC-cemented carbides were prepared and their properties evaluated. The ductility (bending strength) is limited but they show interesting hardness and wear-resistance characteristics.

=====

TiC- and MoC-Basis Hartmetalle

76

M.Komac, K.Kos, S.Novak

$(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni und $(\text{Mo},\text{W})\text{C}$ -Co Hartmetalle wurden hergestellt und die Eigenschaften gemessen. Die TiC-Basis Hartmetalle zeigten auch bei hohen MoC_{1-x} Gehalten eine geringere Zähigkeit als WC-Co Hartmetalle. Die Substitution von W durch Mo in WC-Co Hartmetallen ergab bis zu einem Ersatz von 50% der W-Atome vielversprechende Ergebnisse.

Hard metals based on Titanium and Molybdenum carbides

The paper summarizes the results of the recent research work

on hard metals based on Ti and Mo carbides. Compared to WC-Co materials TiC based cermets exhibit lower toughness at comparable hardness. Regarding the development of (Mo,W)C-Co hard metals the substitution of W by Mo generally results in the drop of hardness and strength. However, partial replacement (up to approximately 50%) of W by Mo still seems to be reasonable.

=====

Ober den Einfluß von NbC-Zusätzen zu TiC-MoC_x-Ni Hartmetallen
M.Komac, D. Lange

86

Die mechanischen Eigenschaften von Proben mit 70 Mol % TiC, 15 Mol % NbC und 15 Mol % MoC_x wurden untersucht. Die Eigenschaften weichen nur unwesentlich von denen niobfreier (Ti,Mo)C-Ni-Hartmetalle ab. Erst bei noch höheren NbC-Zusätzen (50 Mol %) sinkt die Härte deutlich ab, während der Rißausbreitungswiderstand steigt.

The influence of NbC-additions to TiC-MoC_x-Ni-hard metals

The mechanical properties of samples with 70 mol % TiC, 15 mol % NbC and 15 mol % MoC_x were investigated. There is no significant difference between the specimens and (Ti,Mo)C-Ni-hard metals without niobium. If more NbC (about 50 mol %) is added, the hardness decreases and the crack propagation resistance increases.

=====

Phasengleichgewichte und thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Titan-Nickel und Titan-Nickel Sauerstoff

104

G.Chattopadhyay, K.Kleykamp, W.Laumer

Der isotherme Schnitt des Systems Ti-Ni-O wurde bei 1200 K im Bereich zwischen dem Ni(Ti)-Mischkristall und den binären Titan-Oxiden untersucht. Die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs über Ti₂O₃-Ti₃O₅ und des Titans im Ni(Ti)-Mischkristall sowie die freie Bildungsenthalpie von NiTiO₃, Ti₃O₅ und TiNi₃ wurde zwischen 1100 und 1300 K mit Hilfe galvanischer Festkörperketten bestimmt.

Phase equilibria and thermodynamic studies in the titanium-nickel and titanium-nickel-oxygen systems

The isothermal section of the Ti-Ni-O system was examined at 1200 K in the regions between the Ni(Ti) solid solution and the binary oxides of titanium. The relative partial Gibbs energies

of oxygen over the Ti_2O_3 - Ti_3O_5 region and of titanium in the Ni(Ti) solid solution as well as the Gibbs energies of formation of $NiTiO_3$, Ti_3O_5 and $TiNi_3$ were determined between 1100 and 1300 K by use of solid electrolyte galvanic cells.

=====

Untersuchungen zur Pulverherstellung für Hartmetalle

123

S.Mitra

Verfahren zur Herstellung von WC-Co,Ni und MoC_{1-x} -Co,Ni Pulvern aus den Komplexoxiden $CoWO_4$, $NiWO_4$, $CoMoO_4$ und $NiMoO_4$ wurden geprüft. Orientierende Untersuchungen zur Herstellung aus metallorganischen- und Metallcarbonyl-Verbindungen wurden durchgeführt.

A note on the preparation of powders for cemented carbides

A preparation method of WC and Mo_2C with Co/Ni as binder from mixed powders of $CoWO_4$, $NiWO_4$ or $NiMoO_4$ and carbon by sintering in vacuum, argon and in some cases in hydrogen was investigated by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction data and chemical analysis. Attempts were made to prepare the carbides also by thermal decomposition of organometallic and metal carbonyl compounds.

=====

Zur Rißzähigkeitsbestimmung von Wolframcarbid-Hartmetallen

130

L.Prakash, B.Albert

Die Rißzähigkeit von Wolframcarbid Hartmetallen wurde mit Hilfe von verschiedenen Prüfmethode bzw. Kerbgeometrien an Biegebruchproben und Kurzstabprüflingen bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die gemessenen Werte von dem jeweiligen Prüfverfahren abhängig sind. Ein quantitativer Vergleich der Rißzähigkeit der Hartmetalle untereinander ist mit allen angewandten Verfahren möglich.

Fracture toughness measurements of WC-based hard metals

The fracture toughness of WC-based cemented carbides was determined by different methods. The values obtained are dependent on the procedure of measurement. Each method toughness of hard metals mutually.

=====

Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung
verschleißfester Werkstoffe *)

H. Holleck

Einführung

Das Wechselspiel zwischen den Elementen, aus denen bestimmte Werkstoffe aufgebaut sind, und den Reaktionen dieser Elemente, die aufgrund der Phasengleichgewichte in den betreffenden Systemen bei der Herstellung des Werkstoffes ablaufen - veranschaulicht durch Phasendiagramme -, prägen die Eigenschaften eines bestimmten Materials. Die sich ergebenden Zusammenhänge lassen sich gezielt für eine Weiterentwicklung verschleißfester Werkstoffe heranziehen.

Jeder Werkstoff hat eine ihm charakteristische chemische Zusammensetzung, d.h. enthält Elemente in bestimmten Verhältnissen. Dies reicht jedoch zu einer Charakterisierung nicht aus, denn es können bei der gleichen chemischen Zusammensetzung extrem unterschiedliche Eigenschaften des Werkstoffes erhalten werden können, je nachdem wie die Bindungen zwischen diesen Elementen beschaffen sind, d.h. je nachdem welche Verbindungen vorliegen. Diese Verbindungen sind bei der Betrachtung heterogener Gleichgewichte Phasen und die sich für bestimmte äussere Parameter wie Zusammensetzung, Temperatur und Druck einstellenden - in der Gesamtenergiebilanz günstigsten - Verhältnisse hinsichtlich Art, Struktur, Zusammensetzung und Mengenanteilen der Phasen werden durch die Phasengleichgewichte bestimmt. Die Morphologie der Phasen und das Gefüge des Werkstoffes werden entscheidend durch diese Gleichgewichte mit beeinflusst. Die sogenannten Phasendiagramme sind die

*) Erweiterte Fassung des "Vortrages des Tammann-Preisträgers 1981" anlässlich der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Baden-Baden, 10. Juni 1981

geometrischen Schaubilder dieser Gleichgewichte und über diese Art der Darstellung hat Gustav Tammann 1924 in seinen "Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte" /1/ geschrieben: "Sie hat außerordentliche Vorteile, weil sie eine große Menge von Tatsachen zu einem leicht zu überschauenden Bilde zusammenfaßt und daher an Worten spart. Allerdings muß man die geometrischen Abbildungen chemischer Vorgänge zu lesen verstehen". Im weiteren schreibt er: "Allerdings mag manche vor allem das Ungewohnte der geometrischen Darstellung des Resultats abgeschreckt haben, dann aber auch die Art in der die Gleichgewichtslehre vorgetragen wurde, die in umständlicher Weise theoretische Gesichtspunkte in den Vordergrund rückt und Anwendungen den Weg nicht genügend ebnet."

Im folgenden wird nun speziell den Anwendungen der Phasengleichgewichte besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und zwar deren Rolle bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe.

Der Begriff "verschleißfester Werkstoffe" ist ein Schlagwort, da Verschleißfestigkeit keine Werkstoffeigenschaft ist. Als Kurzcharakterisierung für die teilweise sehr verschiedenartig aufgebauten Werkstoffgruppen die beleuchtet werden, bietet er sich jedoch an, und wird hier auch weiterverwendet. Verschleiß hat vielseitige Ursachen (vgl. /2/) und tritt als fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche der Werkstoffe auf, z.B. bei Lagern, Gelenken, Getrieben, Kupplungen, Kontakten, ganz besonders aber bei der spanenden Materialbearbeitung (Dreh-, Fräs-, Schleif- oder Bohrwerkzeuge) und bei der Materialumformung (Walzen, Düsen, Ziehwerkzeuge und Matrizen). Die Werkstoffe, die hier betrachtet werden gehören im wesentlichen zu diesen beiden letzteren Anwendungsgebieten. Wenn von der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe gesprochen wird, so trägt dies einem weltweiten Bestreben Rechnung, einerseits die Materialverluste durch Verschleiß herabzusetzen, z.B. durch Entwicklung neuer, leistungsfähigerer Werkstoffe, die auf Grund der Erforschung bestimmter Verschleißmechanismen optimiert wurden, dem Bestreben andererseits der absehbaren Erschöpfung bestimmter Rohstoffe zu begegnen sowie kostengünstigere und von bestimmten politischen Konstellationen (bedingt durch die Konzentration vieler Rohstoffe in ganz wenigen Ländern) unabhängige Werkstoffe zu erhalten (vgl. Abb. 1).

- Erweiterung der Basis der Ausgangsmaterialien
- Alternativen für knapper werdende Elemente
- Optimales Anpassen des Werkstoffes an den Verschleiß-Mechanismus und das Werkzeug
- Neue Technologien zur Nutzung kostengünstiger und langfristig verfügbarer Materialien
- Neue Technologien zur Herstellung von Werkstoffen mit extremem Verschleißwiderstand
- Neue Technologien zur Wiederverwendung gebrauchter Materialien

Abb. 1: Gesichtspunkte zukünftiger Entwicklungen auf dem Gebiet verschleißfester Werkstoffe

Werkstoffe, die einer starken Beanspruchung ausgesetzt sind bzw. ihr entgegenwirken müssen, zeichnen sich aus: einerseits (um bei der eingangs formulierten Modellvorstellung zu bleiben) durch Phasen mit starken gerichteten Bindungen zwischen den Atomen, was sich durch eine hohe Härte dokumentiert, die möglichst auch bei hoher Temperatur, wie sie bei starker Beanspruchung auftreten kann, erhalten bleiben soll; andererseits aber auch durch Phasen, die in der Lage sind, Kräften von außen in der Weise zu begegnen, daß ein erhebliches Maß an Verformungsenergie aufgenommen werden kann bevor Bruch eintritt, was sich durch eine bestimmte Zähigkeit dokumentiert. Neben den Eigenschaften der Phasen spielen natürlich in den meisten Fällen auch die der Phasengrenzen bzw. Korngrenzen und die Anordnung der Phasen eine wichtige Rolle. Vom Hersteller und Anwender werden die hier betrachteten Werkstoffe meist primär durch Härte und Biegebruchfestigkeit charakterisiert (es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Biegebruchfestigkeit kein eindeutiges Maß für die Zähigkeit des Werkstoffes an der Stelle der Beanspruchung ist). In dem Übersichtsbild der Abb.2 sind die verschiedenen Werkstoffgruppen, die betrachtet werden, in einem Härte(logarithmisch)-Biegebruchfestigkeits-Koordinatensystem angeordnet. Es handelt sich um Werkstoffe aus dem Gebiet der superharten Stoffe, der Hart-

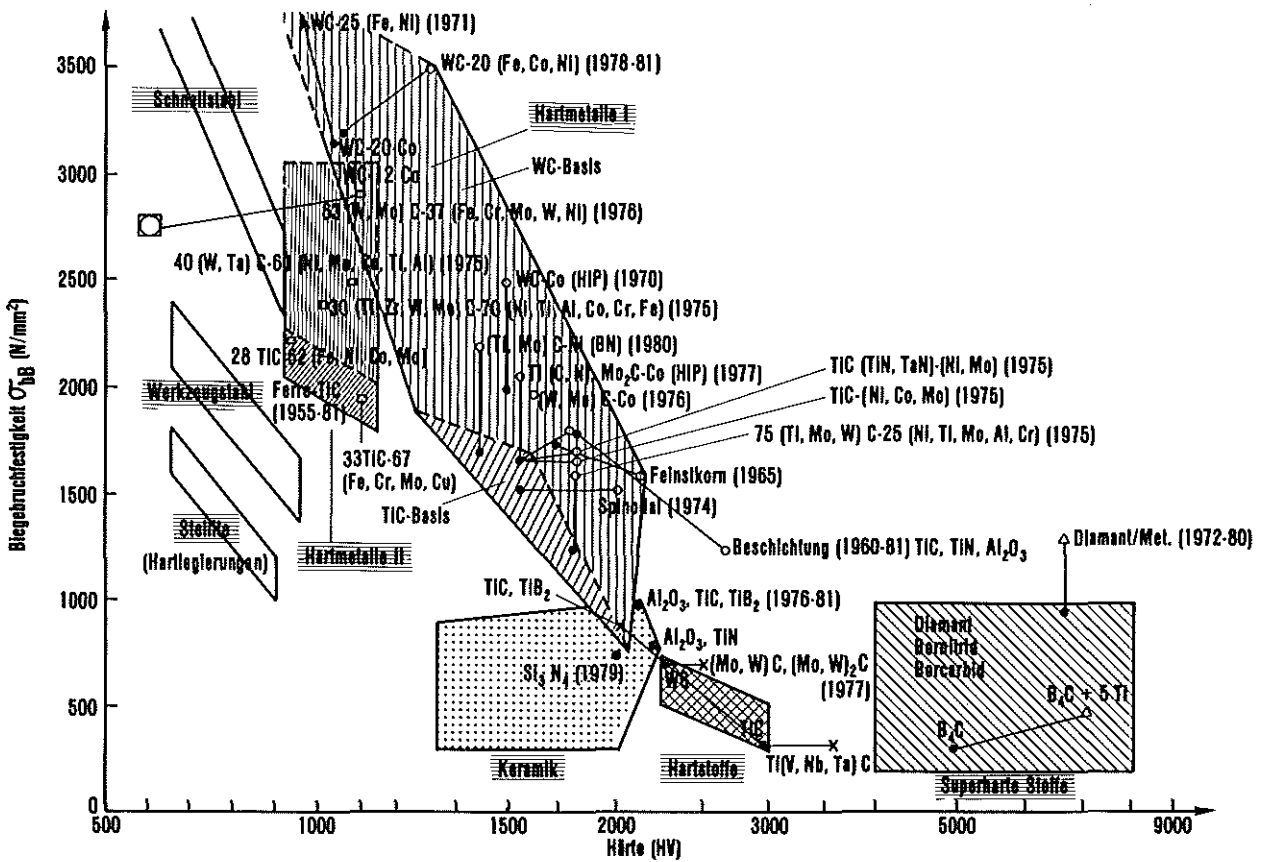


Abb.2: Entwicklungen auf dem Gebiet verschleißfester Werkstoffe

stoffe (hierher gehören neben den Übergangsmetallcarbiden auch die Nitride, Boride und Silicide), die sogenannte Schneidkeramik und schließlich das weite Gebiet der Hartmetalle, welches in Hartmetalle I (carbidgehaltig) - unterteilt in WC-Basis Hartmetalle und TiC-Basis Hartmetalle - und Hartmetalle II (metallreich) - unterteilt wiederum in TiC-Werkstoffe und Materialien mit anderen Carbiden - aufgeteilt wurde. In die Betrachtung nicht mit einbezogen werden die Schnellstähle, Werkzeugstähle und Stellite. Auf die durch Elemente oder Worte angedeuteten neueren Entwicklungen wird im einzelnen eingegangen. Die Jahreszahlen geben einen Hinweis auf den Zeitraum oder auf ein charakteristisches Datum einer bestimmten Entwicklung. Es liegt auf der Hand, daß im oberen Bereich der Abb.2 vor allem zähe, bruchfeste Werkstoffe zu finden sind, während im unteren rechten Bereich die harten, abrasions- und wärmefesten Werkstoffe liegen.

Superharte Stoffe

Die Betrachtung der superharten Stoffe macht die Bedeutung der Phasengleichgewichte offenkundig. Die Einstoffsysteme des Kohlenstoffs und des Bornitrids (vgl. Abb. 3) zeigen verschiedene Phasenfelder in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Nur die Diamantmodifikationen besitzen die hohe Härte. In dieser Abbildung wird aber auch deutlich, daß die Kenntnis der Gleichgewichte alleine für die Realisierung eines bestimmten Werkstoffes nicht ausreicht. Die Kinetik der durch die Gleichgewichte bestimmten Reaktionen oder Phasenumwandlungen ist ein anderer bedeutender Faktor. In diesem Falle ist die Umwandlung in die Diamantstruktur an der unteren Phasengrenze nur mit Hilfe von Katalysatoren (z.B. Metalle der Eisengruppe) möglich. Im reinen Stoff geht die Umwandlung erst bei höheren Drücken und Temperaturen in merklichem Umfang vorstatten. Der Aufwand bei der Herstellung dieser Werkstoffe durch Hochdrucksynthese ist noch relativ groß, so daß diese Materialien bisher nur für Sonderanwendungen, wo höchste Beanspruchungen auftreten, herangezogen werden, und zwar in kompakter Form wie auch als Überzüge. Interessant ist - diese Entwicklungen werden vor allem in den USA, Japan und in der Sowjetunion vorangetrieben -, daß man z.B. Diamant/Metall-Verbund-

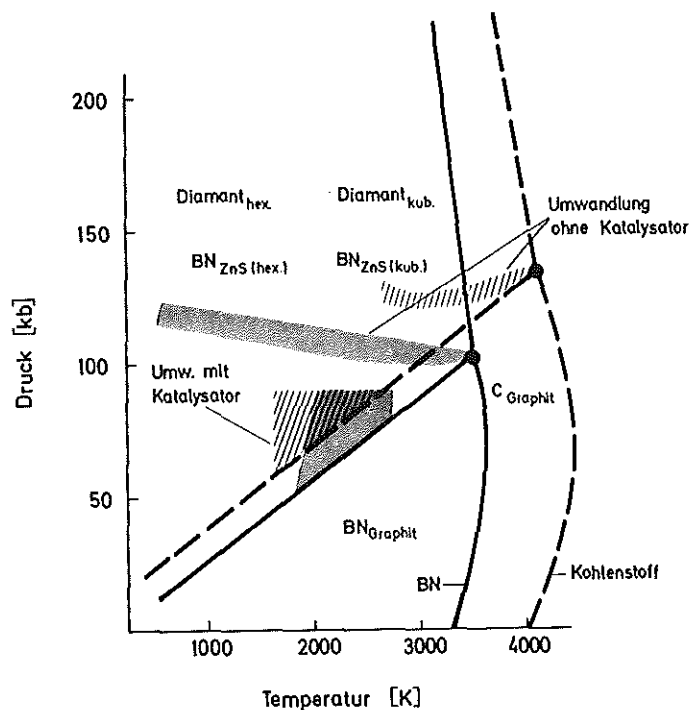


Abb.3: Zustandsdiagramme von C und BN

werkstoffe erhält, die in der Biegebruchfestigkeit weit in den Bereich der Hartmetalle hineinreichen (neueste Daten, veröffentlicht am Plansee-Seminar, Reutte/Tirol, Juni 1981: $HV = 11000$, $\sigma_{bB} = 2100 \text{ N/mm}^2$ /3/) und deren Verschleißwiderstand für bestimmte Bearbeitungsvorgänge mehr als zwei Größenordnungen über jenen von verschleißfesten Hartmetallen liegen /4/. Beachtlich ist die relativ hohe Bruchzähigkeit - besonders bei BN (Abb. 4). Man kann mit einiger Sicherheit voraussagen, daß diese Materialien zunehmend an Bedeutung gewinnen werden.

Material	Härte [HV]	Bruchzähigkeit K_C [MN/m ^{3/2}]
BN	4400	14,8 - 17,3
C (Diamant, Einkristall)	8800	9,7
Si ₃ N ₄	1410	5,0
Si ₃ N ₄ + TiC	1550	8,6
SiC (Einkristall)	1400	2,8
Al ₂ O ₃	2200	1,9 - 3,6
WC - Co	1400	16,7

Abb.4: Härte und Bruchzähigkeit einiger superharter und keramischer Werkstoffe im Vergleich zu WC-Co Hartmetallen (vgl. /5/)

Während bei Bornitrid und Kohlenstoff nur die Hochdruckmodifikationen als verschleißfeste Materialien nutzbar sind, zeigt das Borcarbid (B₄C) keine Umwandlung. Noch mehr als bei den anderen beiden Stoffen fällt die nur geringfügige Abnahme der Härte mit der Temperatur auf (Abb.5), was für besonders hohe Beanspruchungen (z.B. Schneidwerkzeugen für hohe Schnittgeschwindigkeiten) von Bedeutung ist. B₄C hat seine Anwendungsgebiete als hitzebeständiger, abrasionsbeständiger und reaktionsbeständiger harter Werkstoff, aber der große Durchbruch dieses billigen Materials als Werkstoff oder Werkstoffbestandteil in der Materialbearbeitung steht noch aus, hauptsächlich wohl wegen der geringen Temperaturwechselbeständigkeit und der Oxidationsanfälligkeit. Trotzdem gibt es eine Menge neuer Untersuchungen, in denen bemerkenswerte Eigenschaftsänderungen nachge-

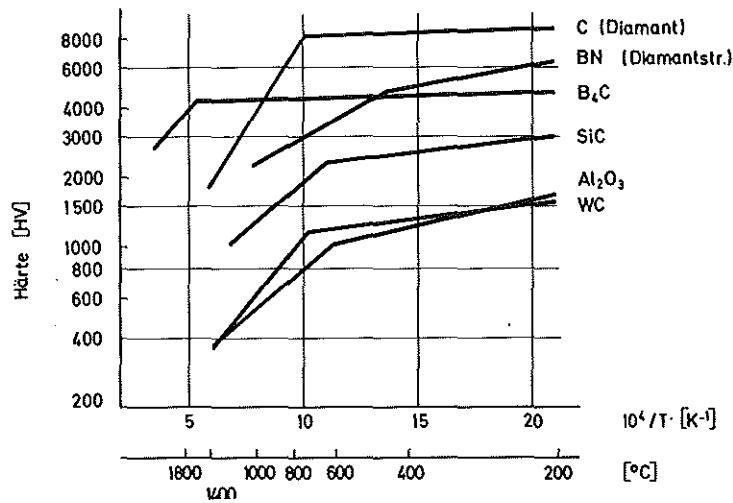


Abb.5: Warmhärte nichtmetallischer Hartstoffe im Vergleich zu WC

wiesen werden konnten. Stellvertretend soll der Einfluß von Zusatzmetallen auf die Härte von B_4C in Abb.6 wiedergegeben werden /6/. Die Ursachen für den teilweise beträchtlichen Härteanstieg sind noch unzureichend verstanden. Auch die Phasengleichgewichte, die im Falle des Schnittes B_4C -Ti neben Spuren von in B_4C gelöstem Titan auch TiB_2 -Ausscheidungen schließen lassen (vgl. Abb.7), können hier nur vage Hinweise geben.

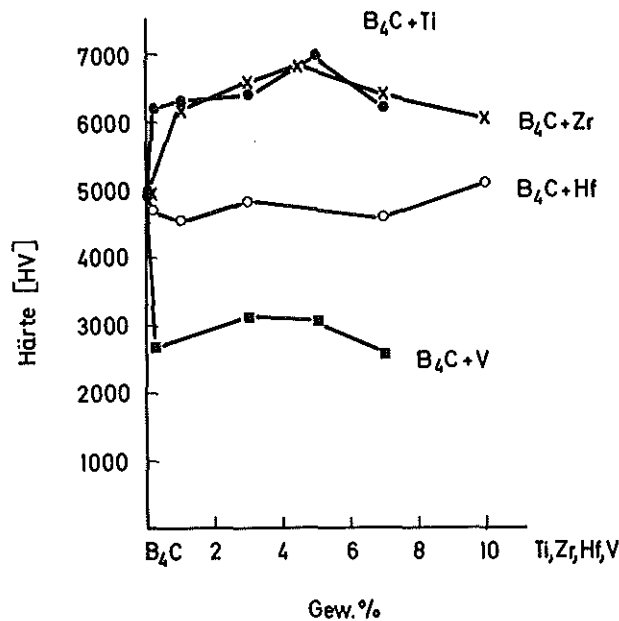


Abb.6: Einfluß von Metallzusätzen auf die Härte von B_4C (vgl. /6/)

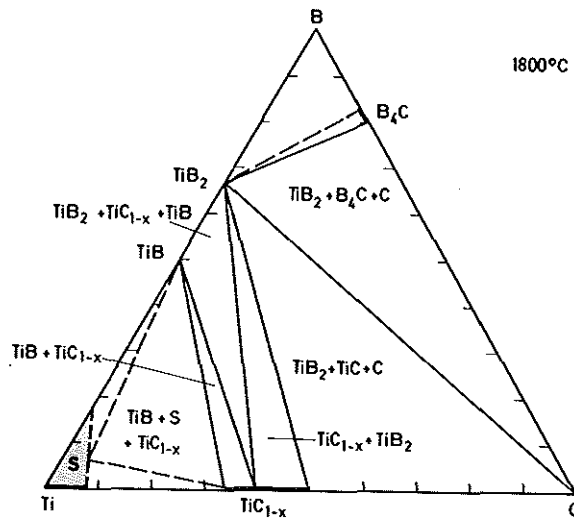


Abb.7: Isothermer Schnitt bei 1800°C im System Ti-B-C (vgl. /7/)

Hartstoffe

Den Hartstoffen, einer Gruppe die sich in der Darstellung der Abb.2 recht klein ausnimmt, kommt zentrale Bedeutung für das Gesamtgebiet der verschleißfesten Werkstoffe zu. Sie sind Härte-träger in den Stelit-ten, den Stählen, den Hartmetallen und bringen als Zusätze bei der Schneid-keramik ganz wesentliche Verbesserungen im Sinterverhalten und in der Festigkeit. Wenn man von der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe spricht, ist es unerlässlich, sich über das Phasenverhalten und einige grundlegende Eigenschaften gerade dieser Stoffgruppe Klarheit zu ver-schaffen. Den Carbiden kommt die weitaus größte Bedeutung zu. Nur diese sollen hier behandelt werden. In der Reihe der Übergangsmetallcarbide sind es das TiC und das WC welche am meisten Eingang in die Technolo-gie der verschleißfesten Werkstoffe gefunden haben. (Das später zu be-handelnde Gebiet der Hartmetalle baut sich aus WC-Basis Hartmetallen und TiC-Basis Hartmetallen auf.) Diese beiden Carbide liegen nicht nur im Periodensystem der Elemente (was die carbidbildenden, technolo-gisch bedeutenden hochschmelzenden Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe be-trifft) am weitesten auseinander, sondern auch in bezug auf wichtige Ei-genschaften. Sie begrenzen das Hartstoffgebiet auch was die chemische Bindung anbelangt. Diese hat bei TiC stark kovalenten Charakter bei WC hingegen stärker metallischen. Das spiegelt sich in den Eigenschaften

wie in Abb.8 gezeigt wieder. TiC hat im Vergleich zu WC einen höheren Schmelzpunkt, einen höheren spezifischen elektrischen Widerstand, eine höhere Raumtemperaturhärte, jedoch niedrigere Warmhärte und, wenn man die letzten Spalten (Rißerweiterungskraft, Bruchzähigkeit) zusammenfassend betrachtet, eine wesentlich niedrigere Zähigkeit. Der Bruch erfolgt meist intrakristallin im Gegensatz zu WC. Hier deutet sich schon an, warum TiC-Basis Hartmetalle, die u. a. wegen der geringen Dichte, wirtschaftlich sehr interessant sind, in bezug auf die Festigkeit nur einen begrenzten Bereich des Hartmetallgebietes abdecken (vgl. Abb. 2). Ganz entscheidend tragen aber hierzu auch die Phasengleichgewichte mit den Bindemetallen bei, auf die später bei den Hartmetallen eingegangen wird.

<u>IVA</u>	<u>VA</u>	<u>VIA</u>
TiC	VC	CrC _x
ZrC	NbC	MoC _x
HfC	TaC	WC

	TiC	WC
Dichte [gcm ⁻³]	4.93	15.72
Schmelzpunkt [°C]	3067	2776
Spez. el. Widerstand [10 ⁻⁶ Ωcm]	52	17
Härte [HV]		
25 °C	2900	2300
800 °C	400	800
E-Modul [MNm ⁻²]	400000	700000
Bruchsp. (Druck) [MNm ⁻²]	2070	3240
(Biegung) [MNm ⁻²]	415	770
G _{IC} [J/m ²]	45	80
K _{IC} [MPa √m]	3.8	7.5
Bruch bevorzugt	intrakristallin	interkristallin

Abb. 8: Physikalische Eigenschaften von TiC und WC (vgl. /8/).

Es soll nun kurz gezeigt werden, daß und wie man die Eigenschaften der Hartstoffe maßschneidern kann durch Änderungen in der Konstitution, z.B. durch Mischkristallbildung. Die Phasengleichgewichte der Hartstoffsysteme sind gekennzeichnet durch vollkommene Mischbarkeit der isotypen Hartstoffphasen im festen Zustand (vgl. /7/), d.h. die Metalle können in allen Verhältnissen ausgetauscht werden. Dies ist am Beispiel des Systems Ti-Nb-C für die Hartstoffphase TiC_{1-x} und NbC_{1-x} in Abb.9 verdeutlicht. Zusätzlich können eine teilweise beträchtliche Zahl der Kohlen-

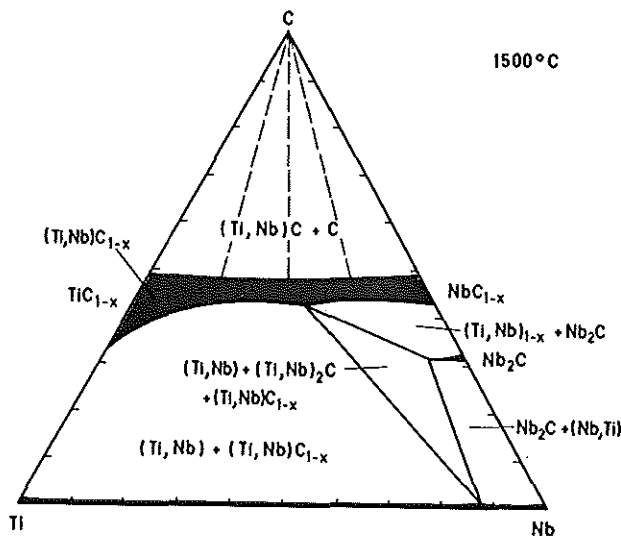


Abb.9: Isothermer Schnitt bei 1500°C im System Ti-Nb-C (vgl. /7/)

stoffplätze im Kristallgitter der Mischphasen unbesetzt bleiben - man spricht von Unterstöchiometrie. Beides - der Metallaustausch wie die Stöchiometrieänderung - sind häufig von starken Eigenschaftsänderungen begleitet. Hierfür sind sowohl die Änderungen im Bindungscharakter, als auch eine Mischkristallverfestigung verantwortlich. Als Beispiel zeigt Abb.10 den Verlauf der Härte in Mischkristallsystemen mit Carbiden von Übergangsmetallen aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems. Hier ist ein Härtemaximum bei einer Valenzelektronenkonzentration von etwa 8,4 zu beobachten. In diesem Falle ist vor allem die Änderung der chemischen Bindung für Extremwerte in den Eigenschaften verantwortlich. Abb.11 zeigt dagegen den Härteverlauf in Carbidsystemen von Übergangsmetallen aus der gleichen Gruppe des Periodensystems, wo eine reine

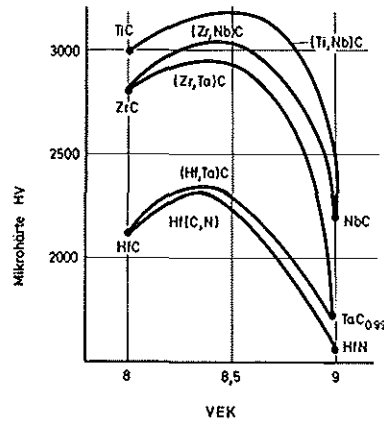


Abb.10: Härteverlauf bei Mischcarbiden von Übergangsmetallen der 4. und 5. Gruppe

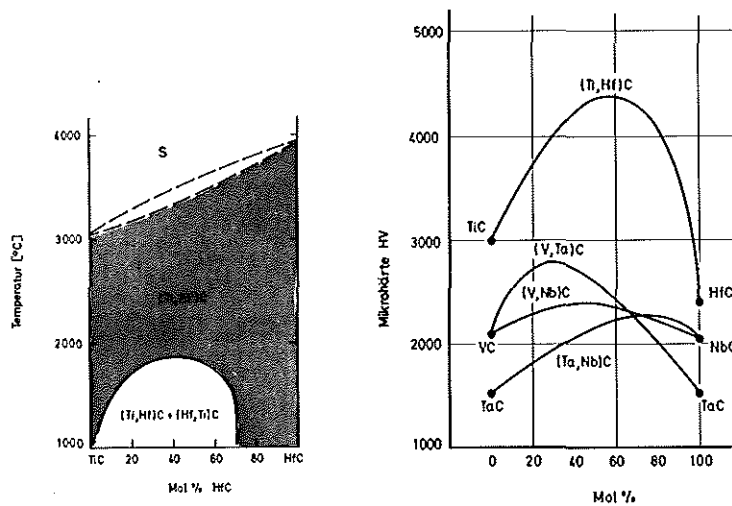


Abb.11: Härteverlauf und Phasenbeziehungen bei Mischcarbiden von Übergangsmetallen der gleichen Gruppe des Periodensystems

Mischkristallverfestigung zu höheren Härten führt. In Abb.11 ist gleichzeitig ein typischer Konzentrationsschnitt für Carbidgepaare wiedergegeben - hier im speziellen für das quasibinäre System TiC-HfC -, wo Mischungslücken bei tiefen Temperaturen - auftreten, die zu Ungleichgewichtszuständen, beginnendem Mischphasenzerfall oder Ausscheidungen im Anfangsstadium führen und dadurch eine zusätzliche Härtesteigerung bedingen können.

nen. Das hohe Härtemaximum im System TiC-HfC (vgl. Abb.11) ist sicherlich durch ähnliche Umwandlungen mitbedingt und nicht nur auf eine reine Mischkristallhärtung zurückzuführen. Weitere Möglichkeiten einer Einstellung bestimmter Eigenschaften bieten sich in Hartstoffsystemen auch durch andere Phasengleichgewichte, wie z.B. Ordnungserscheinungen bei tiefen Temperaturen, Ausscheidungen an temperaturabhängigen Phasengrenzen oder eutektische und eutektoide Punkte. Als Beispiel für Ordnungsphasen zeigt Abb.12 das binäre System Vanadin-Kohlenstoff. Ein Gefügebild einer Hartstoffprobe, die im Bereich der Ordnungsphasen ausgelagert wurde und diese feinkörnig ausgeschieden zeigt, ist in Abb.13 zu sehen. Gefüge dieser

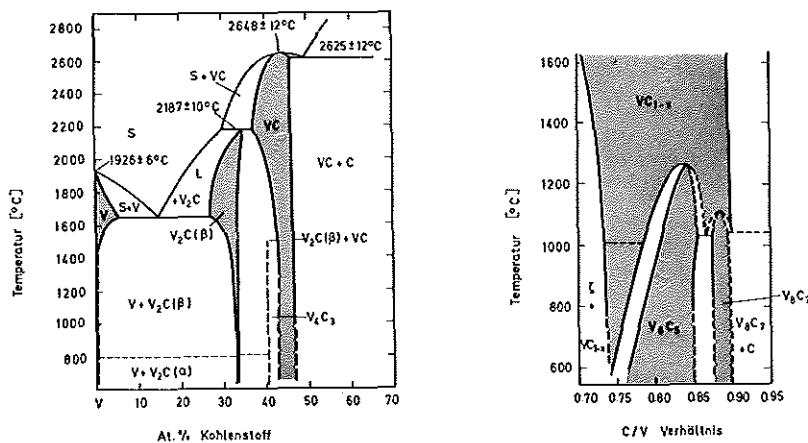


Abb.12: Ordnungsumwandlungen in Hartstoffsystemen am Beispiel des binären Systems Vanadin-Kohlenstoff (vgl. /7/)

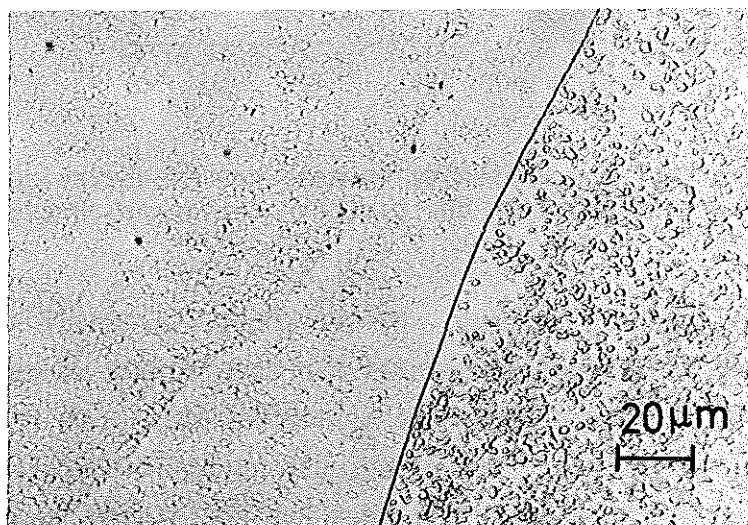


Abb.13: Gefügebild einer im Bereich der Ordnungsumwandlung ausgelagerten Hartstoffprobe

Art sind von Härtesteigerungen bis zu 30% der ohnehin hohen Härte der Hartstoffe begleitet. Die Phasengrenzen der Vanadincarbide in Abb.12, die sich mit sinkender Temperatur einengen, sind Ausgangspunkt einer weiteren Möglichkeit der Eigenschaftsveränderung, nämlich durch Ausscheidungen an temperaturabhängigen Phasengrenzen. Abb.14 zeigt ein typisches Ausscheidungsgefüge. Hier hängt die Richtung der Eigenschaftsänderungen (Härteanstieg oder Abfall) empfindlich von der Morphologie der Ausscheidungen ab. Neben den binären Carbiden oder deren Mischkristallen fehlt es auch nicht an Versuchen, komplexer aufgebaute ternäre Carbide als Härte-träger verschleißfester Werkstoffe zu nutzen. Beispiele hierfür sind Mo_2BC /9,10/ und Ti_3AlC /11,12/.

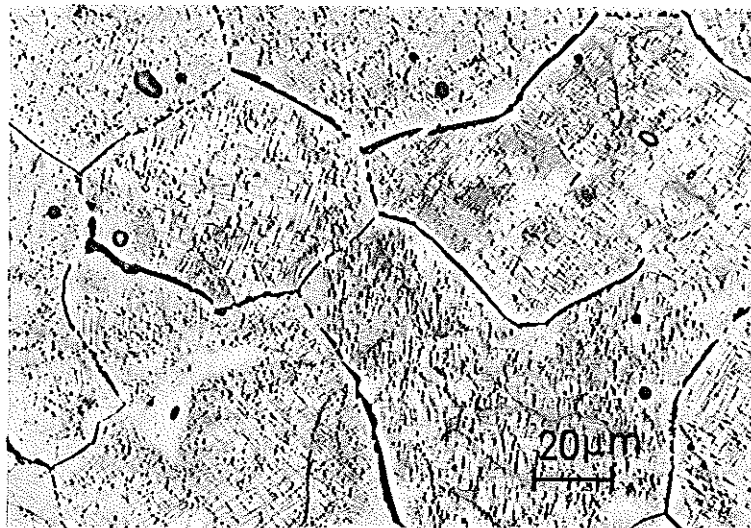


Abb.14: Gefügebild einer Hartstoffprobe mit Ausscheidungen als Folge der Überschreitung temperaturabhängiger Phasengrenzen bei Abkühlung

Die Hartstoffe sind als einphasige Werkstoffe für die meisten Anwendungen auf dem Materialbearbeitungsgebiet zu spröde. Es gibt jedoch Möglichkeiten sie trotzdem zu nutzen, dies deutet die Linie in Abb.2 ausgehend von TiC zu TiC/TiB_2 an. Grundlage für Werkstoffe dieser Art sind Phasengleichgewichte, wie sie in Abb.15 für einen Schnitt TiC-TiB_2 dargestellt sind. TiC und TiB_2 reagieren nicht miteinander. Aus der Schmelze erhält man bei der eutektischen Zusammensetzung ein feinstkörniges Gefüge aus TiC und TiB_2 , welches Werkstoffe ergibt, die bei abnehmender Gesamthärte

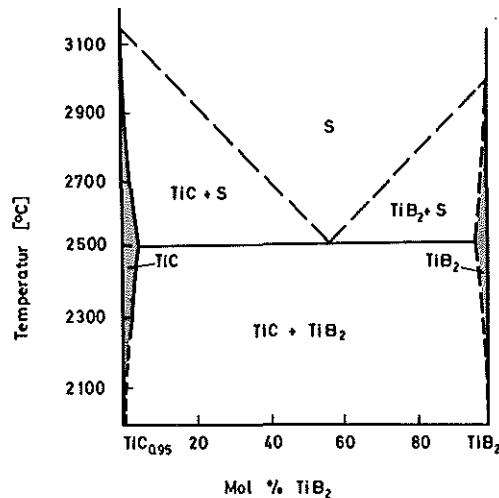


Abb.15: Schnitt im ternären System Ti-B-C (vgl. /7/)

erheblich an Bruchfestigkeit zunehmen /13/. Dies ist ein allgemeiner Befund für spröde Phasen, daß durch ähnliche Feinstkorngefüge die Bruchfestigkeit des Werkstoffes wesentlich durch die Phasengrenzen (bzw. Korngrenzen) bestimmt wird. Damit wird der Übergang zur nächsten Werkstoffgruppe der Keramik hinsichtlich mehrerer Punkte vollzogen. Einmal kann man mit ähnlichen Hartstoffzusammensetzungen hinsichtlich der hier aufgetragenen Eigenschaftswerte in den Bereich der Schneidkeramik gelangen, zum anderen sind die für die Eigenschaften verantwortlichen Phasengleichgewichte bei der Schneidkeramik ähnlich wie in diesem letzteren Beispiel, nämlich: keine Reaktionen der Verbindungen des mehrphasigen Werkstoffes, und schließlich zeigt der zusammengesetzte Werkstoff eine wesentlich höhere Bruchfestigkeit als die einzelnen relativ spröden Phasen.

Keramik

Die heute genutzte Schneidkeramik besteht meist aus einem mehrphasigen Werkstoff. Den Zusatzphasen kommt insbesondere die Rolle als Sinterhilfe, Kornverfeinerung, Wärmeleitfähigkeitsverbesserung und eines Gefügestabilisators zu. Als Beispiel für den Aufbau einer solchen mehrphasigen Schneid-

keramik aus Al_2O_3 , ZrO_2 und TiC ist ein Anschlag in Abb.16 zu sehen.*). Während bei dieser Schneidkeramik die Phasengleichgewichte keine Reaktionen zwischen den Gefügebestandteilen ergeben (was meist auch nicht erwünscht ist) beruht eine andere, sehr interessante Entwicklung auf der Bildung einer quaternären Mischkristallphase, ausgehend von Si_3N_4 (welches im übrigen auch schon als Schneidkeramik erprobt wurde /14/). Durch

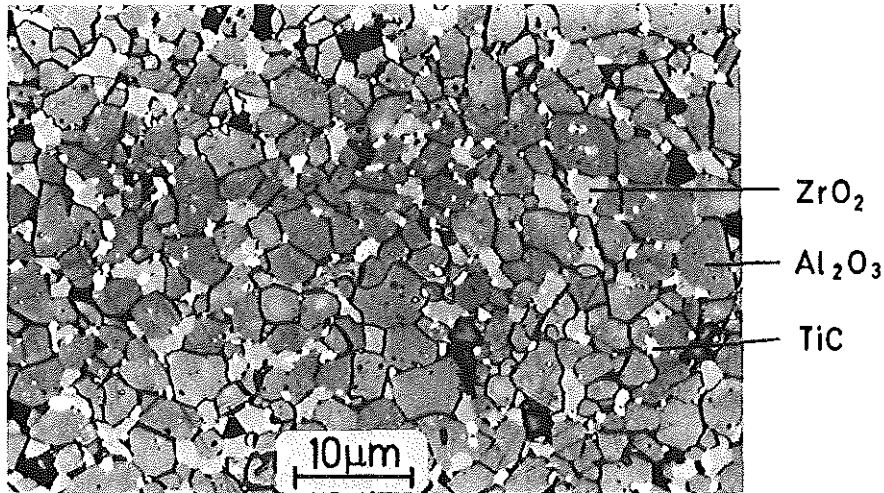


Abb.16: Gefügebild einer Schneidkeramik *)

gleichzeitigen teilweisen Austausch von Si durch Al und N durch O im Kristallgitter des Si_3N_4 (vgl. Abb.17) erhält man eine quaternäre keramische

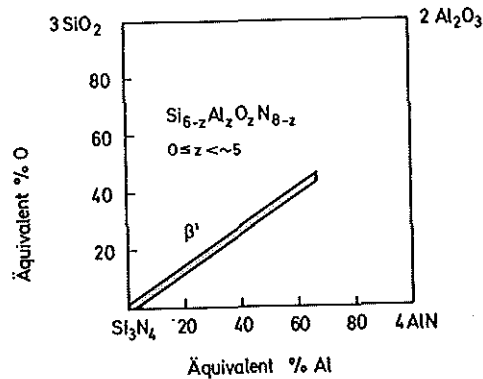


Abb.17: Bereich der $(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})$ Mischphase (vgl. /15/)

*) Für die Überlassung des Gefügebildes sei dem Krupp Forschungsinstitut gedankt.

Phase (Sialon). Werkstoffe auf Basis dieser Keramik lassen sich im Gegensatz zu Si_3N_4 normal dicht sintern und sollen die höchsten bisher für Keramik gemessenen Biegebruchfestigkeiten erreichen, vor allem bei Y_2O_3 -Zusätzen (Syalone) /16/.

Der große Vorteil dieser Materialien gegenüber anderen Werkstoffen liegt einmal im Preis, zum anderen in den hohen möglichen Schnittgeschwindigkeiten. Die Begrenzung liegt natürlich in der geringen Bruchfestigkeit bei schlagender und stoßender Beanspruchung. Hierfür bietet sich dann das weite Feld der Hartmetalle an, welches "bildlich" gesprochen (siehe Abb. 2) aus diesem Bereich bis zu sehr hohen Bruchfestigkeiten heraussteigt.

Hartmetalle

a) Allgemeiner Aufbau

Im Gegensatz zu dem Gefüge der Keramik, wo eine optimale Gefügeanordnung spröder Phasen zu dem Werkstoff führte, ist es bei den Hartmetallen ein Verbund aus Hartstoffphase, dem Träger der Härte, und einer Bindemetallphase, die dem Werkstoff Zähigkeit verleihen soll. Abb.18 zeigt das Gefüge eines typischen WC-Co-Hartmetalles, eines Werkstoffes, dessen Eigenschaften so gut und bei Parameteränderung so vielseitig sind, daß seit den Anfängen der Hartmetallentwicklung in den Jahren 1920 bis 1925 bis heute keine wirklichen Alternativen zu den nun schon über 50 Jahren auf dem Markt befindlichen WC (teilweise mit Zusätzen von TiC, NbC oder TaC)-Co Hartmetallen gefunden wurden.

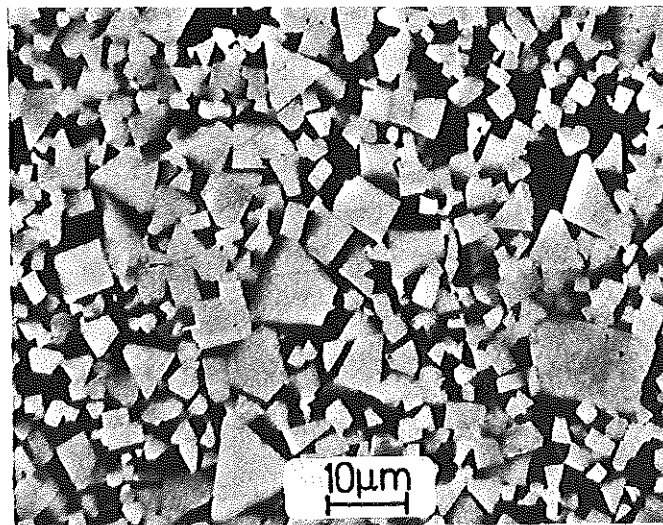


Abb. 18: Gefügebild eines WC-Co-Hartmetalles

Das WC nimmt auch heute noch bei der Hartmetallproduktion eine herausragende Stellung ein, denn mindestens 98% aller handelsüblichen Hartmetalle enthalten Wolframcarbid als Hauptbestandteil und etwa die Hälfte davon sind reine WC-Co Hartmetalle /17/. Für diese bevorzugte Stellung des WC sind neben den mechanischen Eigenschaften des Hartstoffes (hohe Härte, sehr hoher Elastizitätsmodul, hohe Druckfestigkeit) besonders die ausgezeichnete Benetzbarkeit und die hohe temperaturabhängige Löslichkeit von WC in flüssigem Kobaltbinder maßgebend. Im Laufe der Jahre hat sich eine Technologie etabliert, die es gestattet, durch Änderung der Menge und des Zustandes der Ausgangsmaterialien, der Herstellungsparameter und durch Zusätze, Hartmetalle mit bestimmten, jedoch wie Abb. 2 verdeutlicht, in weiten Grenzen variierenden Eigenschaften reproduzierbar herzustellen. Es war und ist auch heute noch schwer, in diese etablierte Technologie neue Materialien einzubringen. Neben diesen WC-Basis Hartmetallen haben bisher nur TiC-Basis Hartmetalle technologisch wirklich Bedeutung erlangt.

Betrachtet man die Phasengleichgewichte in den für Hartmetalle in Frage kommenden Systemen (vgl. Abb.19) so beobachtet man immer Zweiphasengebiete Carbid-Metall, begrenzt von Gebieten mit Kohlenstoffausscheidungen und Metallphasen- oder Komplexcarbidausscheidungen. Man kann leicht nachweisen,

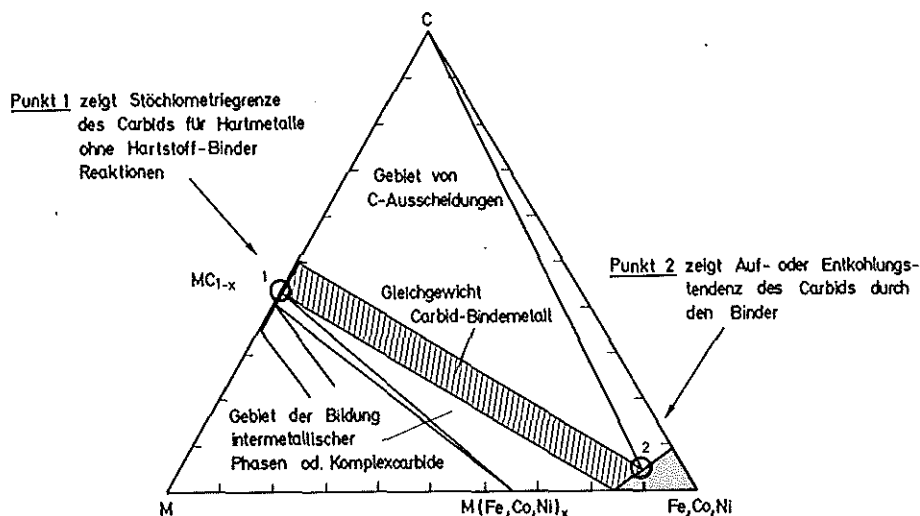
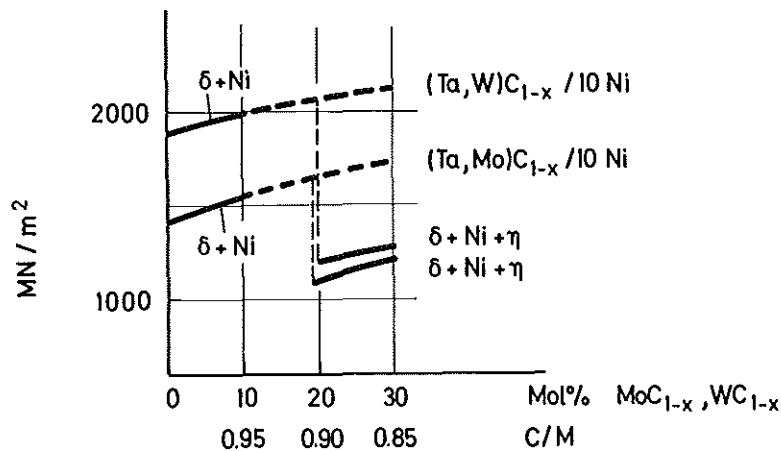


Abb.19: Schematische Darstellung der Hartstoff-Bindemetal Phasengleichgewichte in Hartmetallen

daß optimale Eigenschaften nur innerhalb dieses Zweiphasengebietes erreicht werden. Abb.20 zeigt beispielhaft den Abfall der Biegebruchfestigkeit bei Überschreiten der Gleichgewichtslinie zwischen Zweiphasengebiet und Dreiphasenfeld in den Systemen $(Ta,Mo)C_{1-x}-Ni$ und $(Ta,W)C_{1-x}-Ni$. Die besondere Rolle des Schnittes WC-Co gegenüber anderen Kombinationen, was die Phasengleichgewichte anbelangt, wird in Abb.21 deutlich. Die Schnitte Hartstoff-Bindemetal sind eutektische Systeme



$\delta = (Ta, Mo)C_{1-x}$ bzw. $(Ta, W)C_{1-x}$
 $\eta = (Ta, W)_4 Ni_2 C$ bzw.
 $(Ta, Mo)_4 Ni_2 C$

Abb.20: Biegebruchfestigkeit von TaC-Basis Hartmetallen (vgl. /18/)

und man beobachtet - wir haben das für die meisten potentiellen Hartmetallsysteme nachgewiesen /19/ - eine systematische Verschiebung des eutektischen Punktes, z.B. mit dem Schmelzpunkt des Carbids. Die Systeme von WC mit Fe, Co und Ni zeigen dabei ein Eutektikum, welches im Vergleich zu fast allen anderen Systemen (in Abb.21 z.B. gegenüber TiC-Fe, Co, Ni) weiter auf der Carbidgeite liegt. Da die Sintertemperatur der Hartmetallansätze geringfügig oberhalb der eutektischen Temperatur liegt - d.h. man sintert mit flüssiger Phase - führt der hohe Carbidgehalt in Lösung zu schneller Verdichtung und trägt durch Umlösevorgänge zu einer optimalen Gefügeausbildung bei. Außerdem ist bei den Carbiden der 6. Gruppe auch die maximale Löslichkeit des Carbids und der festen Metallphase festzustellen. Diese temperaturabhängige Löslichkeit des Carbids im Binder führt beim Abkühlen zu einer steuerbaren Verfestigung. Nimmt man das aus-

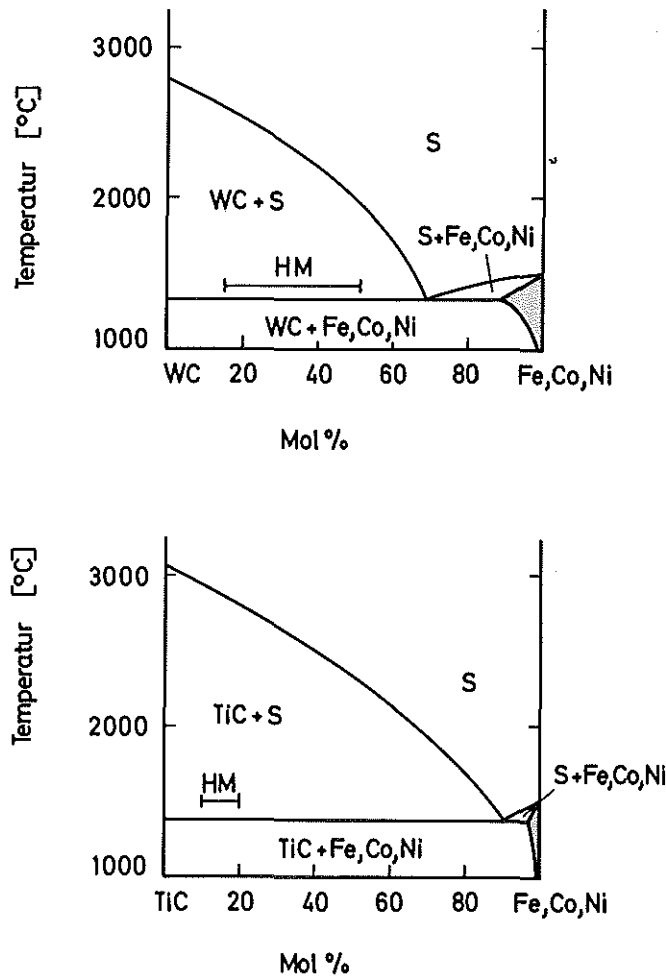


Abb.21: Phasenbeziehungen (schematisch) auf den Schnitten WC-Fe,Co,Ni und TiC-Fe,Co,Ni. (Die Balken verdeutlichen den Konzentrationsbereich von WC-Basis- und TiC-Basis Hartmetallen.)

gezeichnete Benetzungsverhalten des WC gegenüber den Metallen der Eisengruppe hinzu, so hat man damit drei ganz wesentliche Merkmale, die die Kombination Wolframcarbidge-Cobalt auszeichnen.

b) Neue Entwicklungen

HIP-Verfahren, Feinstkorn-Hartmetalle, Beschichtung

Als beachtliche Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der WC-Basis Hartmetalle sind das heißisostatische Pressen (HIP-Verfahren) zu nennen, welches, wie in Abb. 2 angedeutet, zu einer Erhöhung der Biegebruchfestigkeit führt; dann die Feinstkorn-Hartmetalle, die zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit führen sowie die Beschichtung von Hartmetallen. Meist verwendet man heute

Mehrlagenbeschichtungen. Hier handelt man sich auf Kosten einer je nach Charakteristik der Beschichtung mehr oder weniger großen Verminderung der Biegebruchfestigkeit (vgl. Abb.22) eine erhebliche Steigerung des Verschleißwiderstandes ein. Phasengleichgewichte sind bei dieser Entwicklung natürlich ganz besonders wichtig, allerdings unter Einschluß der Gasphase (CVD-Verfahren). Hier sollen nur feste und flüssige Phasen betrachtet werden. Was diese anbelangt, muß verhindert werden, daß sich an der Grenzfläche Substrat/Beschichtung durch Entkohlung ein Komplexcarbidgebiet bildet, die sogenannte η -Phase bildet.

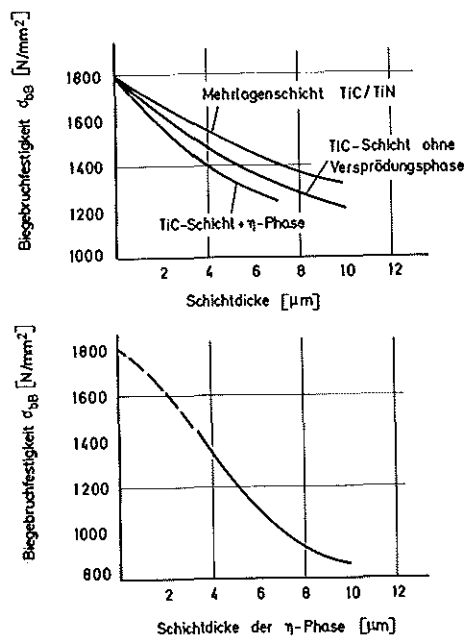


Abb.22: Einfluß der Beschichtung auf die Biegebruchfestigkeit von Hartmetallen (vgl. z.B. /20/)

Bei fast allen weiteren neueren Entwicklungen bilden die Phasengleichgewichte den zentralen Ansatzpunkt für die neuen Werkstoffe. Hier sind vier Gebiete schwerpunktmäßig zu nennen:

Mo-Basis-Hartmetalle

Der vollkommene oder teilweise Ersatz des Wolframs durch Molybdän ohne dabei die Charakteristik der Hartmetalle grundlegend zu verändern.

Es liegt eigentlich nahe, das zu Wolfram homologe Element Molybdän als Ersatzmöglichkeit in WC-Basis Hartmetallen zu prüfen. Es ist spezifisch

halb so schwer wie Wolfram und liegt als Rohstoff vorwiegend in der westlichen Hemisphäre im Gegensatz zu Wolfram, welches zum größten Teil in östlichen Ländern zu finden ist. Man beobachtet zwei Richtungen. Einmal den teilweisen Ersatz durch Mischkristallbildung der hexagonalen Phase (vgl. Abb. 23) und zum anderen den vollkommenen Ersatz durch Heranziehung einer kubischen Hochtemperatur-Carbidphase (vgl. Abb.24), die durch Zusatzmetalle und geringe Borgehalte zu tieferen Temperaturen hin stabili-

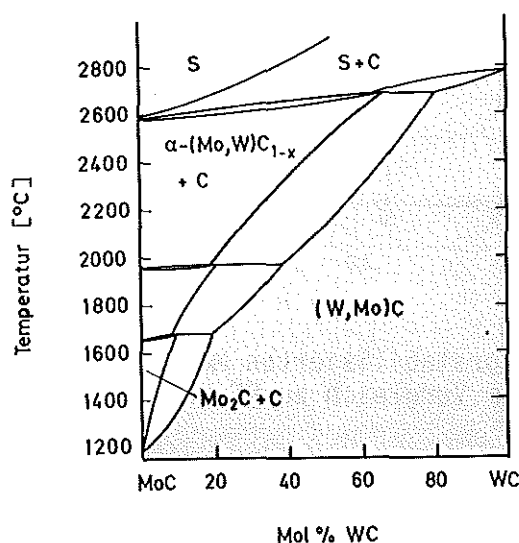


Abb.23: Mischkristallbereich der hexagonalen (Mo,W)C-Phase (vgl. /21/)

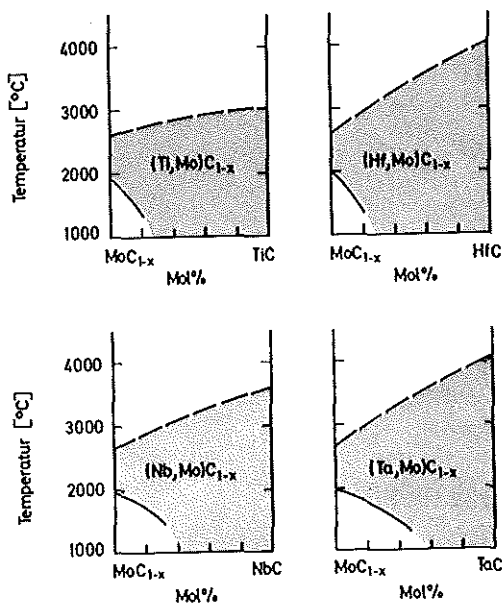


Abb.24: Mischkristallbereiche kubischer (Mo,M)C_{1-x}-Phasen
M = Ti,Hf,Nb,Ta (vgl. /7/)

siert ist. Man erhält Hartstoffe, die teilweise typische Ausscheidungsstrukturen aufweisen, was sich in besonders hohen Warmhärten (vgl. Abb.25) ausdrückt und Hartmetalle, mit der den WC-Basis-Hartmetallen charakteristischen Gefügeausbildung (Abb.26) (vgl. auch 22).

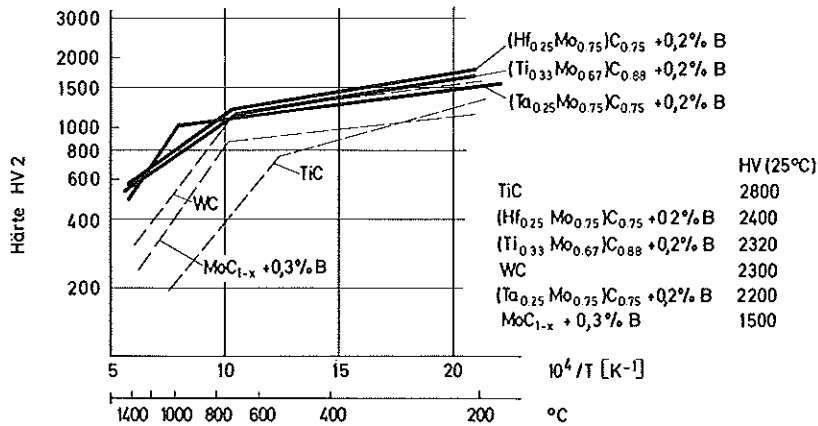


Abb.25: Warmhärte von borstabilisierten Molybdänbasis-Mischcarbiden im Vergleich zu WC und TiC /22/

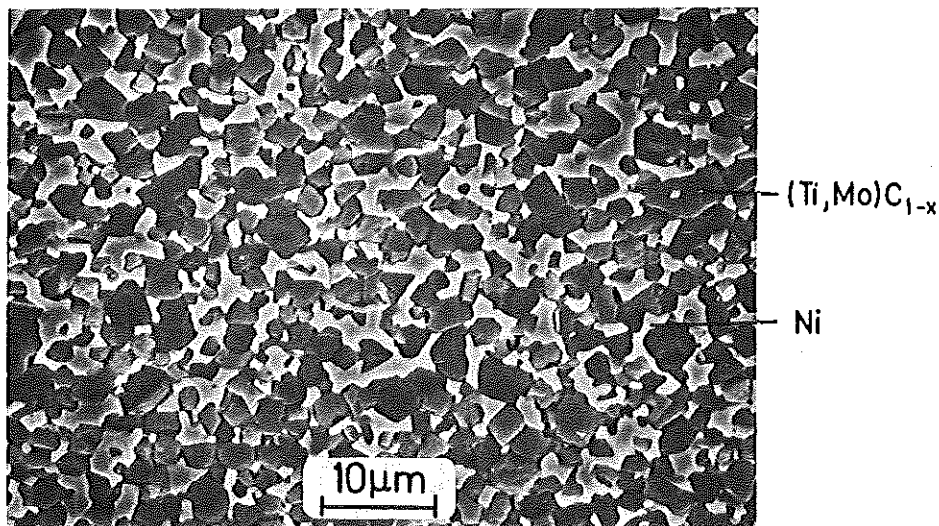


Abb.26: Gefügebild eines (Ti₂Mo)C-Ni Hartmetalles

Hartmetalle mit Eisenbasis-Binder

Man erreicht hier zwei Ziele gleichzeitig, einmal Unabhängigkeit von dem teuren und bezüglich Verfügbarkeit kritischen Kobalt, zum anderen eine merkliche Verbesserung in den Eigenschaften, wie im oberen

Teil der Abb. 2 angedeutet. Dies beruht auf den temperaturabhängigen Phasengleichgewichten des Bindemetalldsystems Fe-Co-Ni-C (Abb.27 zeigt untersuchte Zusammensetzungen im Schnitt Fe-Co-Ni) als deren Folge man eine typisch martensitische Bindemetalstruktur (Abb.28) mit im Vergleich zu WC-Co verbesserten Eigenschaften und Verschleißwiderstand erhält (vgl. /23/).

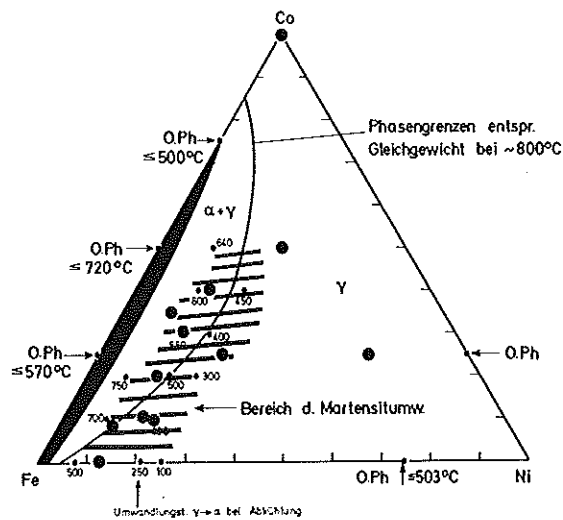


Abb.27: Zusammensetzung von Fe/Co/Ni-Bindemetallegierungen im Bereich der γ/α -Umwandlung

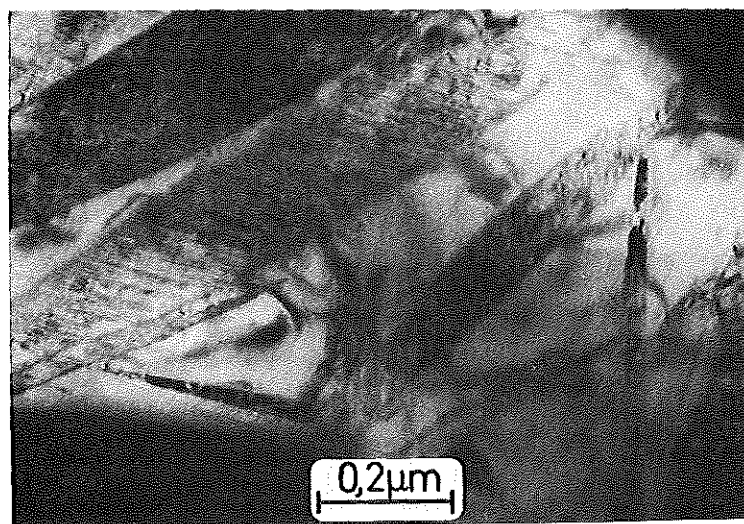


Abb.28: Martensitplatten in der Bindemetalphase eines WC-Fe/Co/Ni Hartmetalles /23/

TiC-Basis Hartmetalle

Versuche, den vom Preis des Ausgangsmaterials her attraktiven TiC-Basis Hartmetallen - die Dichte dieser Hartmetalle liegt z.B. bei der Hälfte bis zu einem Drittel derjenigen der WC-Basis Hartmetalle -, ein weiteres Anwendungsfeld zu eröffnen.

Auch hier bieten die Phasengleichgewichte, wie Abb. 2 zeigt, viele Möglichkeiten, z.B. durch Mischkristallbildung in der Carbidgephase, in der Bindemetallphase oder durch Mischphasenbildung in beiden Bestandteilen des Hartmetalles, verbunden mit Umwandlungen im Binder (als Beispiel in Abb.2 eine Nickelbasis-Superlegierung). In allen Fällen wird Molybdän entweder als Carbidge dem Hartstoff oder als Metall dem Binder zugegeben. Grund hierfür ist das dadurch erreichbare, günstigere Benetzungsverhalten zwischen Hartstoff und Binder sowie eine Verfestigung durch Lösung von Molybdän im Bindemetall. Die Phasengleichgewichte in dem Mehrstoffsystem gemeinsam mit den unterschiedlichen Oberflächenenergien der Verbindungen bedingen eine für TiC-Basis Hartmetalle typische Gefügeausbildung mit TiC-Kernen, umgeben von molybdänreichen Zonen, die Phasengrenzen mit dem Bindemetall bilden (vgl. Abb.29)*. Eine interessante Variante dieser TiC-Basis Hartmetalle sind (Ti,Mo)C,N-Ni Werkstoffe, die auf dem spinodalen Zerfall eines vierkomponentigen Carbonitridmischkristalls beruhen und die äußerst resistent gegen Kornwachstum sein

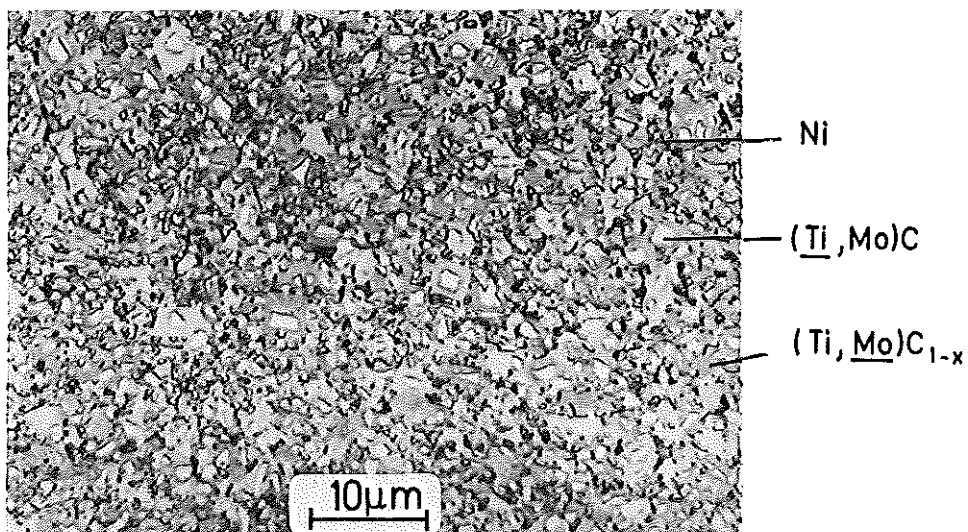


Abb. 29: Gefügebild eines TiC-Basis Hartmetalles

* Für die Überlassung der Hartmetallprobe sei dem Krupp-Forschungsinstitut gedankt

sollen /24/. Abb. 30 zeigt das Gefügebild eines solchen Hartmetalles, welches allerdings große Ähnlichkeit mit jenem des konventionellen TiC-Basis Hartmetalls aufweist *).

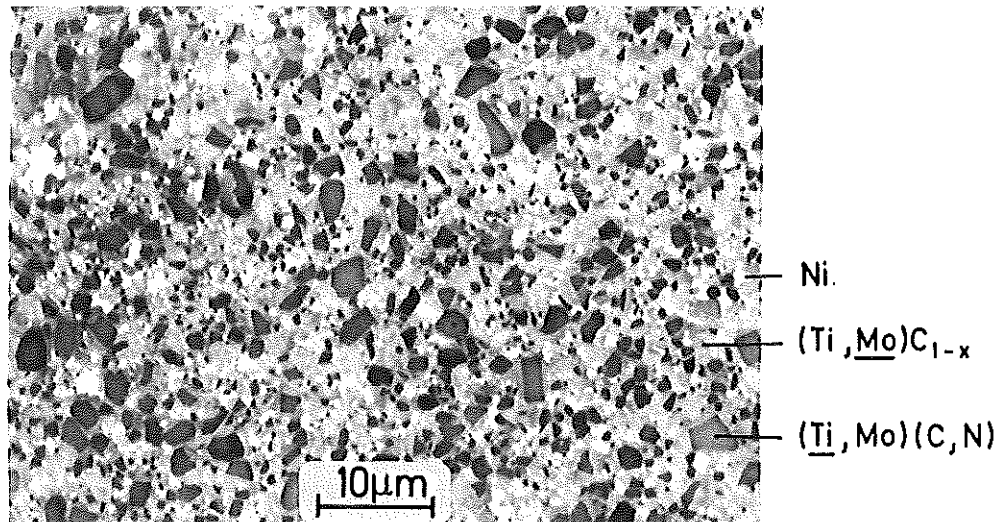


Abb.30: Gefügebild eines spinodalen (Ti,Mo)C,N-Ni Hartmetalles

Metallreiche Hartmetalle

Betrachtet man wieder die Einteilung verschleißfester Werkstoffe in Abb.2, so bildet ein Bereich der mit Hartmetalle II bezeichnet wurde, den Übergang von den carbidreichen Hartmetallen I zu den Schnellstählen. Diese Hartmetalle II enthalten höhere Metallgehalte - mehr als 50 Vol.% -, wobei dieser metallische Binder aushärtbar ist, d.h. ein Teil der Verschleißfestigkeit der Carbide der höhercarbidgehaltigen Hartmetalle wird auf den Binder übertragen. Vom Gesichtspunkt der Rohstoffeinsparung ist diese Entwicklungsrichtung attraktiv, wenn man Werkstoffe ähnlicher Leistungsfähigkeit erhält wie die Hartmetalle I, denn man tauscht teure, teilweise spezifisch schwere Übergangsmetalle durch spezifisch leichte und billigere Eisen oder Nickel-Basis Legierungen aus. Als Beispiel möge der Punkt in Abb.2 gelten, der einerseits einem WC-12 Co Hartmetall zuzuordnen wäre, andererseits auch von einem

*) Für die Überlassung dieses Hartmetalles sei der Firma Teledyne Firth Sterling gedankt.

63 (Mo,W)C-37 (Fe,Cr,Mo,W,Ni)^{*} Hartmetall der zweiten Kategorie erreicht wird. Bei aller Vorsicht, die bei solchen Vergleichen unter Heranziehung nur dieser beiden Eigenschaften (Härte und Biegebruchfestigkeit) angebracht ist - für den Verschleiß in einem bestimmten Anwendungsfall spielen noch eine ganze Reihe anderer Parameter eine Rolle -, bleibt die grundsätzliche und wichtige Feststellung, daß es möglich sein sollte, durch Nutzung bestimmter Phasengleichgewichte carbidreiche Hartmetalle durch metallreichere Werkstoffe für bestimmte Anwendungsfälle zu ersetzen.

Als Ausgangspunkt der Entwicklung dieser Hartmetalle II genannten Werkstoffgruppe kann das Ferro-Titanit angesehen werden, welches bis heute weiterentwickelt wurde und hier durch zwei charakteristische Beispiele präsentiert ist. Einmal eine Fe,Cr-Basis Metall-Legierung mit höherer Härte und geringerer Biegebruchfestigkeit und zum anderen eine Fe,Ni-Basis Metall-Legierung mit geringerer Härte und höherer Bruchfestigkeit. Für die Weiterentwicklung dieser Hartmetalle II ist nun interessant, festzustellen, wie der Übergang von TiC zu WC bei den reinen Hartstoffen, bei den carbidreichen Hartmetallen und auch hier zu Werkstoffen höherer Bruchfestigkeit führt. Das Gebiet ist noch relativ neu und es bedarf sicherlich einiger Anstrengungen die Werkstoffe (abgesehen von Ferro-TiC) zu optimieren und ihnen den "Markt zu bereiten". Hier liegt eine Entwicklungsrichtung, die im Hinblick auf die zukünftige Rohstoffsituation Bedeutung erlangen kann, da man, wie erwähnt, hauptsächlich aushärtbare Eisen- und Nickel-Legierungen verwendet.

Im folgenden sollen die Phasengleichgewichte in der Metalllegierung dieser Hartmetalle II kurz erläutert werden, weil diesen eine besondere Rolle zukommt. Die für die Eigenschaften im wesentlichen verantwortlichen Gleichgewichte der Eisen-Basis Legierung sollen am Beispiel des Systems Fe-W-C verdeutlicht werden. In Abb. 31 ist die Eisenecke des Systems Fe-W-C für verschiedene Temperaturen wiedergegeben, und zwar berechnete Phasengrenzen (nach /25/). Bei Abkühlung des Werkstoffes durchläuft die Metallphase des Hartmetalles verschiedene Phasenfelder (vgl. Hilfspunkt in Abb.31). Dem einphasigen γ -Gebiet folgt ein Zweiphasengebiet γ +WC, dann ein Dreiphasengebiet γ + α +WC und schließlich wieder ein Zweiphasengebiet α +WC. Im Gefüge finden sich diese sich ändernden Phasengleichgewichte sichtbar

^{*} Mengenangaben in Gew.%

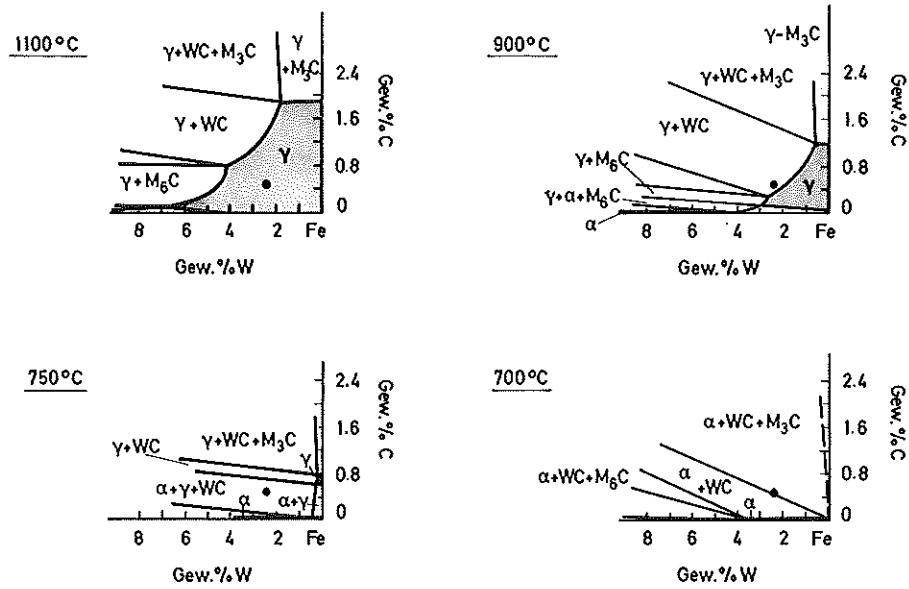


Abb. 31: Errechnete Phasengleichgewichte in der Fe-Ecke des Systems Fe-W-C (vgl. /25/)

wieder. So zeigt Abb.32 neben den großflächigen Carbiden im metallischen Bestandteil des zusammengesetzten Werkstoffes kleine Carbidausscheidungen in einer Grundmatrix mit typischen Merkmalen der martensitischen γ/α -Umwandlung.

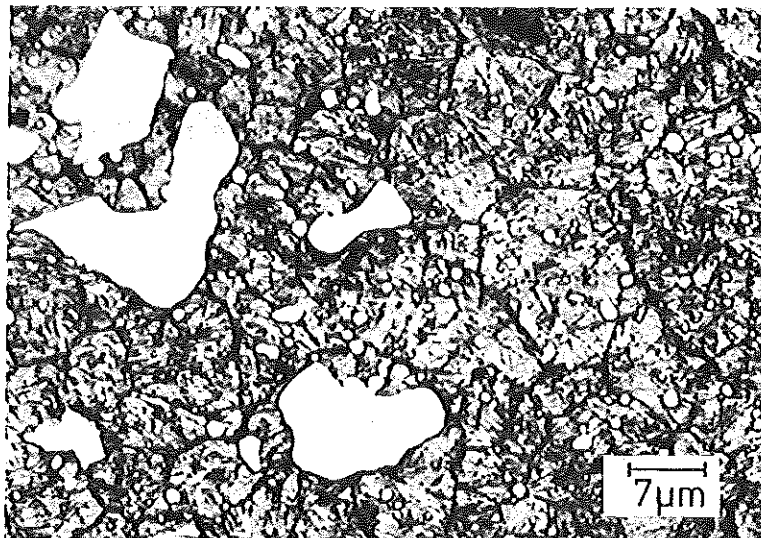


Abb.32: Gefügebild eines Schnellstahles (Carbidausscheidungen und Martensitumwandlung)

Bei den Nickelbasislegierungen ist es vor allem die Ausscheidung der γ' -Phase (AlNi_3 , TiNi_3 und MoNi_3) oder deren Mischungen je nach vorliegendem System, die den gewünschten Härtungseffekt zur Folge hat. Abb.33 zeigt die hierfür verantwortlichen Phasenbeziehungen in den Systemen Ti-Mo-Ni und Ti-Al-Ni. Wenn es gelingt, genügende Mengen von Titan, Aluminium oder Molybdän in Nickel in Lösung zu bringen, so gelangt man in einen Bereich wo man bei Abkühlung aus dem einphasigen γ -Gebiet in das Zweiphasenfeld $\gamma+\gamma'$ gelangt, mit koheränter Ausscheidung der Ordnungsphase.

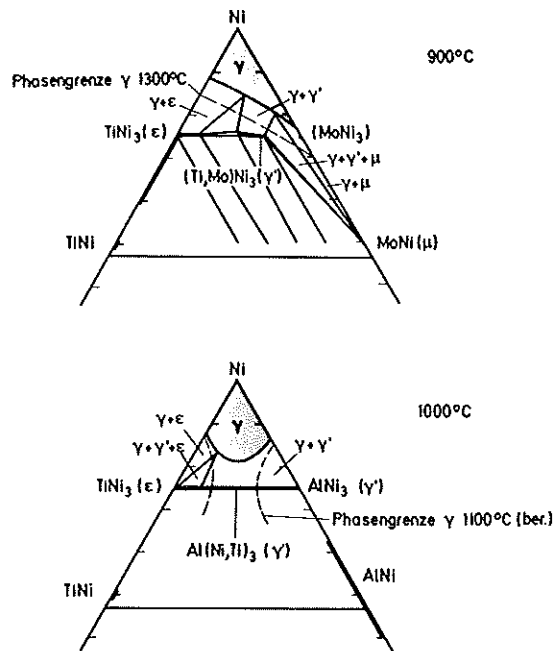


Abb. 33: Phasenbeziehungen (schematisch) in der Ni-Ecke der Systeme Ti-Mo-Ni und Ti-Al-Ni

Hartmetalle auf der Grundlage ganz spezieller Gleichgewichte

Zwei Entwicklungen, die diesem letzteren Bereich der Hartmetalle II zuzuordnen sind und wo charakteristische Phasengleichgewichte zu dem gewünschten speziellen Gefüge führen, sollen noch erwähnt werden. Das ist einmal die Nutzung der eutektischen Schnitte der Übergangsmetall-Carbide mit warmfesten, hochschmelzenden Metallen und zum anderen der Zerfall eines Komplexcarbides in eine Carbidphase und eine korrosionsbeständige feste Metallphase.

Der Konzentrationsschnitt TiC-W (Abb.34) zeigt ein Beispiel, welches zu Werkstoffen mit einem Gefüge wie in Abb. 35 dargestellt führt. Primär aus der Schmelze ausgeschiedenes Carbid $(Ti,W)C_{1-x}$ ist umgeben von einem Carbid/Metall Eutektikum. Dieser Werkstoff* erhält seinen hohen Verschleißwiderstand einerseits durch den refraktären Charakter der Hartstoffphase und der Metallphase, andererseits durch die gleichmäßige feine Verteilung Carbid/Metall des eutektischen Gefüges. Während bei dem soeben geschilderten Werkstoff das gewünschte Gefüge durch eine invariante Reaktion einer flüssigen Phase in zwei festen Phasen erhalten wurde, ist im folgenden Beispiel die Zerfallsreaktion einer festen dreikomponentigen Phase in zwei binäre Verbindungen Grundlage für das feinkörnige Gefüge

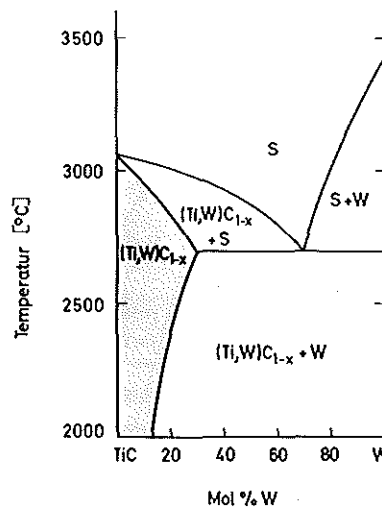


Abb.34: Konzentrationsschnitt TiC-W im ternären System Ti-W-C

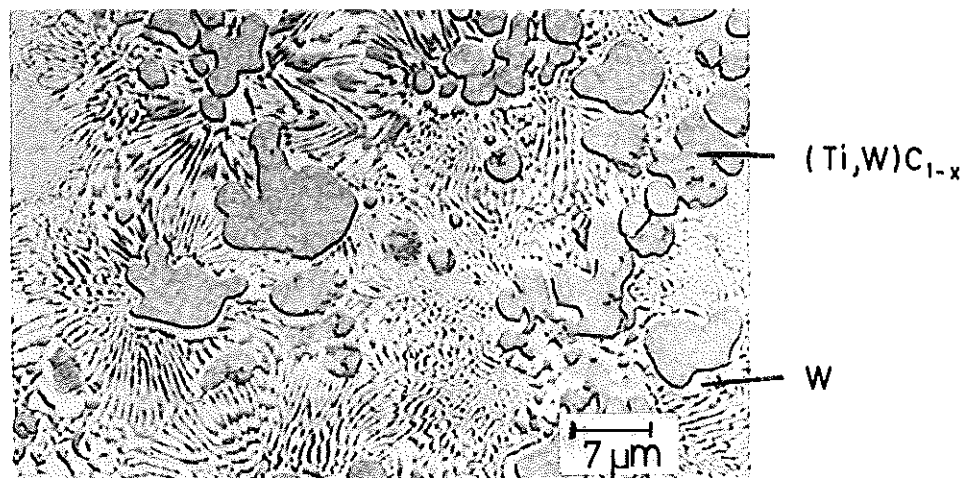


Abb.35: Gefügebild eines $(Ti,W)C$ -W Hartmetalles

* Für die Überlassung der Probe sei der Fa. Teledyne Firth Sterling gedankt

einer gleichmäßig verteilten Carbidgephase in einer Metalllegierung. Die Carbidssysteme von Molybdän und Wolfram mit Platinmetallen sind gekennzeichnet durch ternäre Carbidgephasen, die nur bei höherer Temperatur stabil sind und bei tieferen Temperaturen (Molybdänphasen zwischen 1100 und 1400°C, Wolframphasen zwischen 1500 und 1900°C) in binäre Verbindungen zerfallen /26/. Abb.36 zeigt dies am Beispiel des Systems Mo-Pt-C und Abb.37 verdeutlicht das Gefüge eines Werkstoffes der durch Zerfall der ternären $(\text{Mo,Pt})\text{C}_{1-x}$ -Phase erhalten wurde. Man erkennt eine gleichmäßig verteilte

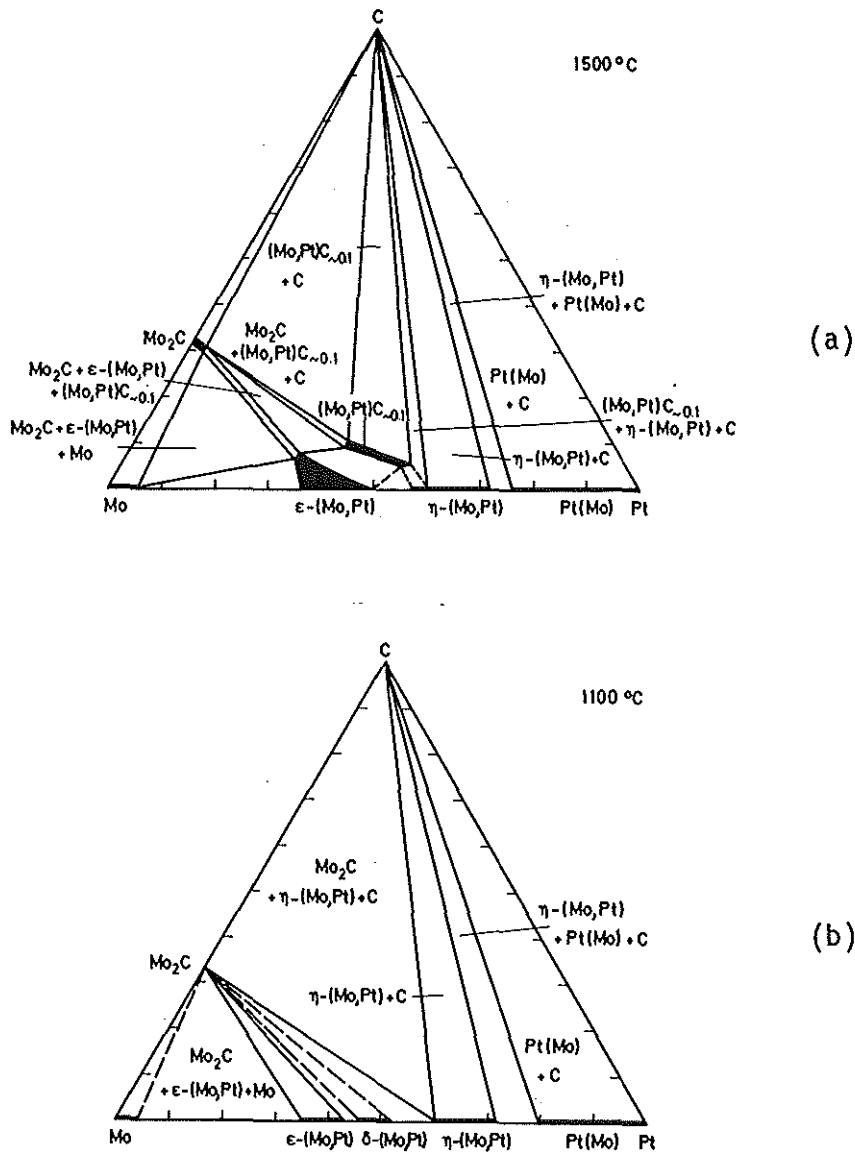


Abb.36: Isotherme Schnitte bei 1500°C (a) und 1100°C (b) im System Mo-Pt-C (vgl. /7/)

Mo_2C -Phase in einer metallischen (Mo,Pt)-Matrix. Dieser Werkstoff zeichnet sich bei einem Metallgehalt von über 60 Vol.% durch eine Härte von 1260 HV und eine beachtliche Zähigkeit aus.

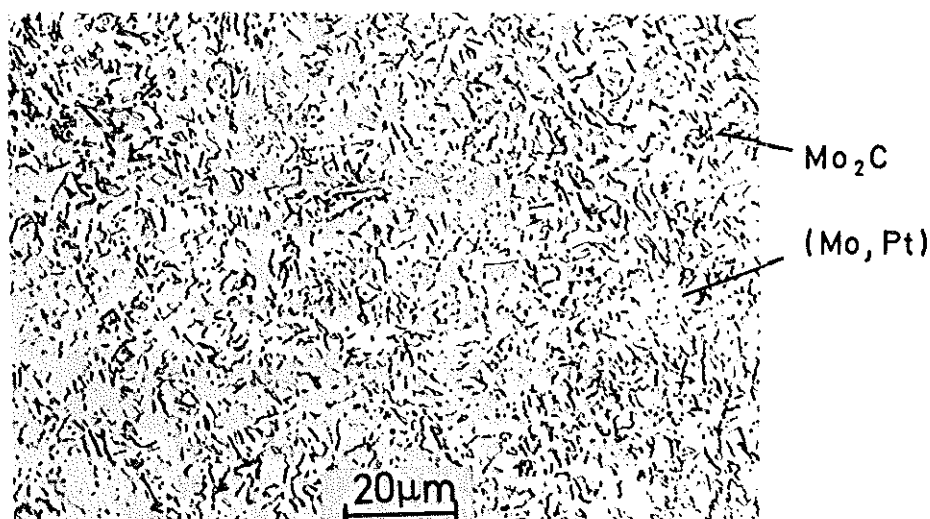


Abb.37: Gefügebild eines in Mo_2C und eine (Mo,Pt)-Legierung zerfallenen $(\text{Mo}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})\text{C}_{0.1}$ -Carbids

Schlußbemerkungen

Der phasenanalytische Streifzug soll nun beschlossen werden mit einigen zusammenfassenden Gedanken über die Rolle der Phasengleichgewichte bei heutigen und zukünftigen Entwicklungen auf dem betrachteten Werkstoffgebiet.

Ein Umdenken hat unser Leben in vielen Bereichen erfaßt. Wie auf dem Energiesektor, so werden auch bei Werkstoffen Fragen der Rohstoffe, wie auch des Verbrauchs - z.B. durch Verschleiß - zunehmende Bedeutung erlangen und zukünftige Entwicklungen beeinflussen. Abb. 38 faßt einige Gesichtspunkte, die besonders das Gebiet der Phasengleichgewichte betreffen, zusammen. Es ist sicherlich erstrebenswert, die Basis der potentiellen Ausgangsmaterialien zu erweitern, um Alternativen für knapper werdende Elemente bereit zu haben. Hier ist die stärkere Nutzung von Titan, Eisen, Chrom und Vanadin anstatt von Tantal, Wolfram und Kobalt aufgrund der Studien über Rohstoffvorräte (vgl. Abb.39) naheliegend. Die neueren Entwicklungen die diesem Bestreben Rechnung tragen, mögen durch die in Abb.38 genannten Stichworte

— Einführung neuer, langfristig günstigerer Elemente und Werkstoffkonzeptionen

(Preis, Vorräte, Abhängigkeiten)

Stichworte: Co-Ersatz, W-Ersatz, TiC-Basis Werkst., metallreiche Werkst., superharte Mat., Sialone

— Gezielte Optimierung bestimmter Eigenschaften

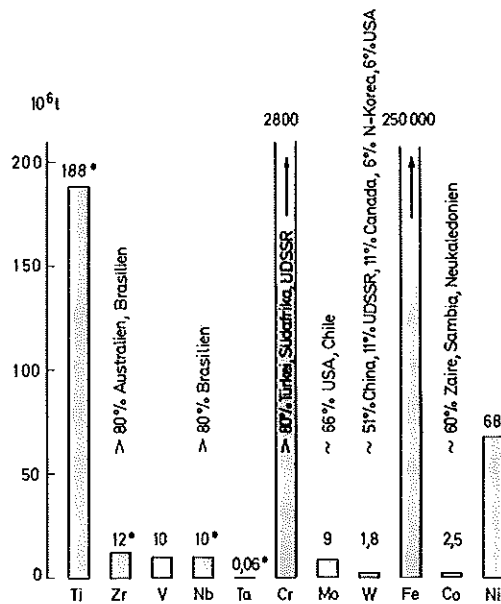
(stoffliche Parameter, Gefügeparameter)

Stichworte: Chem. Bindung, Mischphasen, Umwandlungen, Wärmebehandlung

— Nutzung der Gleichgewichte zur Gewinnung bestimmter Gefüge

Stichworte: Temperaturabhängige Löslichkeiten, eutektische Syst., spinodaler Zerfall, Phasenzерfall, keramische Verbundwerkst.

Abb.38: Zum Beitrag der Phasengleichgewichte bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe



* nur westliche Welt

Abb.39: Sichere und wahrscheinliche Vorräte bestimmter Rohstoffe (vgl. z.B. /27/)

angedeutet werden. Die Stichworte TiC-Basis Werkstoffe, metallreiche Werkstoffe, superharte Materialien und Sialone stehen hierbei stellvertretend für in bezug auf die Rohstoffsituation günstigere Werkstoffkonzeptionen. Da es vom Wissen um eine Möglichkeit bis zu deren technischer Nutzung meist ein weiter Weg ist, bleibt als zentrales Problem hier vor allem neue Technologien zu entwickeln, um häufige und billige Rohstoffe wie z.B. C, BN, Al_2O_3 oder Si_3N_4 optimal zu nutzen.

Der zweite Punkt in Abb.38 betrifft die gezielte Optimierung ganz bestimmter Eigenschaften um den Verschleiß zu mindern. Hier können Änderungen die Zusammensetzung und Konstitution entscheidende Hilfestellung leisten, allerdings müßten diese "bestimmten Eigenschaften" in vielen Fällen durch genaue Analyse der Verschleißursache erst eindeutig spezifiziert werden. Schließlich (3. Punkt in Abb.38) bieten sich viele Gleichgewichte an, um bestimmte Gefüge zu erhalten, die nach heutiger Kenntnis zur Verschleißfestigkeit von Werkstoffen beitragen. Einige Beispiele wurden beschrieben und sind als Stichworte aufgeführt. Hier berühren wir das Gebiet der Werkstoffherstellung, wo die gezielte Nutzung der Gleichgewichte ebenfalls Beiträge liefern kann.

Der letzte Gedanke dieser Beschreibung der Phasengleichgewichte als Grundlage für das Verständnis des Aufbaus einer Werkstoffgruppe und für deren Weiterentwicklung soll nochmals dem "Umdenken in unserer heutigen Zeit" gewidmet sein. Man kann mit einiger Sicherheit feststellen, daß ein Umdenken auf dem hier betrachteten Werkstoffgebiet zwar zunehmend von uns gefordert werden wird, daß dies aber problemloser vor sich gehen kann als in anderen Bereichen, weil der einzuschlagende Weg teilweise schon betreten, zumindest aber überschaubar ist und dazu trägt in nicht unerheblichem Maße die Kenntnis der Phasengleichgewichte bei.

Literatur

- /1/ G.Tammann
"Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte", Vieweg, Braunschweig, 1924
- /2/ K.H.Habig
"Verschleiß und Härte von Werkstoffen" Carl Hanser Verlag, München, 1980
- /3/ A.Hara, S.Yazu
Proc. 10th Plansee Seminar, Reutte, 1981, Band 1, S. 581
- /4/ R.H.Wentorf, R.C.De Vries, F.P.Bundy
Science 208 (1980) 873
- /5/ A.V.Bochko et al.
Porosh. Met. 10 (1979) 61
- /6/ T.Ya. Kosolapova
Porosh. Met. 9 (1979) 11
- /7/ H.Holleck
KfK 3087 B (1981)
- /8/ J.L.Chermant, A.Deschanvres, F.Osterstock
in R.C.Braddt, D.P.H.Hasselman, F.F. Lange (Hrsg.) "Fracture Me-
chanics of Ceramics", Vol.4, S.891. Plenum Press, New York, 1978
- /9/ H.Holleck, F.Thümmler
KfK 2826 B, S. 51 (1979)
- /10/ S.E.Salibekov, Yu.V.Levinskii, V.V.Lobankov
Neorg. Mat. 6 (1970) 1622
- /11/ V.I.Ivchenko, M.I.Lesnaya, V.F.Nemchenko, T.Ya. Kosolapova
Porosh. Met. 5 (1976) 45
- /12/ V.I.Ivchenko, T.Ya.Kosolapova
Porosh. Met. 8 (1976) 56
- /13/ Yu.G.Tkachenko et al.
Neorg.Mat.15 (1979) 704
- /14/ M.Ho-cho, Ch.Chia-Bao, L.Yuan-ho, Ch. Tso-chao, L.Kuo-Liang, T.Chen-Huei,
Ceramurgia Int. 6 (1980) 36
- /15/ K.H.Jack
in A.M.Apler (Hrsg.) Phase diagrams, Vol V of Refract. Mat.Ser.; S.241
Academic Press, New York, 1978
- /16/ K.H.Jack
Conf. NPL Teddington/Engl. "Towards Improved Performance of Tool
Materials" Metal Society, 28-29 April 1981

- /17/ F.Kölbl
Planseeber. Pulvermet. 19 (1971) 18
- /18/ M.Komac, T.Kosmac, M.Drofenik, H.Holleck, F.Thümmler
5th European Symp. on Powder Met., Stockholm, Juni 1978,
Vol. 2, S.87
- /19/ H.Frey, H.Holleck
in I.Buzas (Hrsg.) Thermal Analysis, Vol. I, S.339, Akademiai
Kiado, Budapest 1975
- /20/ V.K.Sarin, J.N.Lindstrom
J.Electrochem. Soc. 126 (1979) 1281
- /21/ E.Rudy, B.Kieffer, E.Baroch
Planseeber. Pulvermet. 26 (1978) 105
- /22/ H.Holleck
Metall 33 (1979) 1064
- /23/ F.Thümmler, H.Holleck, L.Prakash
Proc. 10th Plansee Seminar, Reutte, 1981, Band 1, S. 459
- /24/ E.Rudy
J.Less Common Met. 33 (1973) 43
- /25/ B.Uhrenius
CALPHAD 4 (1980) 173
- /26/ H.Holleck
Z.Naturforsch. 34 b (1979) 647
- /27/ N.N.
Metall 32 (1978) 388

Heat-Treatment of WC-Fe/Co/Ni Cemented Carbides

L.Prakash

Cemented carbides are powder metallurgical composite materials consisting of refractory compounds and a binder metal alloy. In any composite material, the net properties are determined by the properties of the components, their material interaction with one another, the microstructure and the composition. In cemented carbides the binder alloy plays an important role in determining the properties of these materials. The binder is responsible not only for the good toughness/hardness characteristics of the cemented carbides, but also facilitates their manufacture at sintering temperatures well below the melting point of the refractory compounds. In the majority of conventional cemented carbides the main components are tungsten carbide (WC) as the refractory phase and cobalt as the binder alloy. In earlier work /1/ it has been shown that the replacement of the conventional cobalt binder alloy through iron-nickel-cobalt alloys in cemented carbides could lead to a wide variation in the properties of these materials. The variation in the properties are due to the variation in the strength characteristics of the Fe-Co-Ni alloys with their phase composition. In the case of Fe-Co-Ni maraging steels it is well known that phase transformations, order-disorder reactions and precipitation hardening mechanisms /2-5/ can be used to obtain optimal strength characteristics of the alloys. In this part of the work on WC-Fe/Co/Ni cemented carbides we shall report on the effect of heat treatment on the properties of various WC-Fe/Co/Ni alloys.

Experimental Work

All investigations were carried out on WC-Fe/Co/Ni cemented carbides with 20 wt.% binder. This high binder content facilitates the metallurgical study of the changes that take place in binder phase on heat treatment. The cemented carbides were manufactured using conventional hard-metal technology, details of which have been published in /6/. The

Table 1: Composition of the WC-Fe/Co/Ni hardmetals studied

Specimens Series	Binder Composition Fe - Co - Ni (wt.%)	Carbon Content (wt.%)
AA 1,4	100 - 0 - 0	5,13
AC 1,2	90 - 0 - 10	5,10
AD 1,4	88 - 0 - 12	5,05
AG 1,0	80 - 0 - 20	5,11
BB 1,4	90 - 5 - 5	5,16
CC 0,8	81,4 - 8,3 - 10,3	4,97
DF 0,8	72,1 - 10,7 - 17,2	5,04
DG 0,8	71,0 - 9,5 - 19,5	5,06
EF 0,8	70 - 12 - 18	5,08
GE 0,4	65 - 20 - 15	4,99
GE 0,8	65 - 20 - 15	5,03
GE 1,4	65 - 20 - 15	5,08
HE 0,8	60 - 25 - 15	5,06
IE 0,4	55 - 30 - 15	4,99
IE 0,8	55 - 30 - 15	5,02
FG 0,8	65 - 15 - 20	5,03
GG 0,8	60 - 20 - 20	5,10
HH 0,6	50 - 25 - 25	5,06
MH 0,6	25 - 50 - 25	4,98

average carbide intercept size of the alloys was about 1,1 μm . Heat treatment was carried out in individual evacuated and argon filled quartz capsules in order to prevent decarburisation. No measurable changes in carbide grain size was found after heat treatment. The nominal binder compositions and the measured carbon contents of the cemented carbides studied is given in Tab. 1. The heat treatment parameters studied were austenitizing time, cooling rate, cryogenic treatment and ageing at different temperatures for varying periods of time.

Results

A WC-20% (70Fe - 18Ni - 12Co) alloy with good mechanical properties in the as-sintered state (Tab. 2) was subjected to a variety of heat treatments. The austenitizing times at a temperature of 1000°C was varied between 1/2 and 1 hour, the quenching mediums used were water, oil and air and the specimens were aged between 200 - 500°C for times between 1 and 3 h. No appreciable effect of the austenitizing times, quenching media or ageing times were to be discerned as regards hardness of the samples. The wear resistance was not improved either. The influence of the ageing temperature on hardness and wear is shown in fig. 1. The decrease in the coercitivity and the half-line width of the x-ray diffraction pattern in fig. 2 goes to show that the heat treatment does affect the binder phase of the hard-metal. An example for the changes in the binder phase structure with heat treatment can be seen in fig. 3 which is a x-ray diffractogram. The heat treatments used did not lead to an improvement in any of the measured mechanical properties of this alloy.

In the next stage of the work WC-Fe/Co/Ni alloys with varying binder contents, i.e. alloys with varying binder phase structures (ferritic, martensitic, austenitic or mixtures of the latter two) were subjected to heat treatment. Fig. 4 shows the influence of water

Table 2: Mechanical properties of an optimal WC-Fe/Co/Ni hard-metal in comparison to WC-Co

Specimen	Hardness HV 10	TRS σ_{bB} (daN/mm ²)	Wear V cm ³ /m·10 ⁻⁵
WC-20% (70Fe-18Ni-12Co)	1270	352 ± 20	19,6
WC-20% Co	1000	338 ± 16	37,6

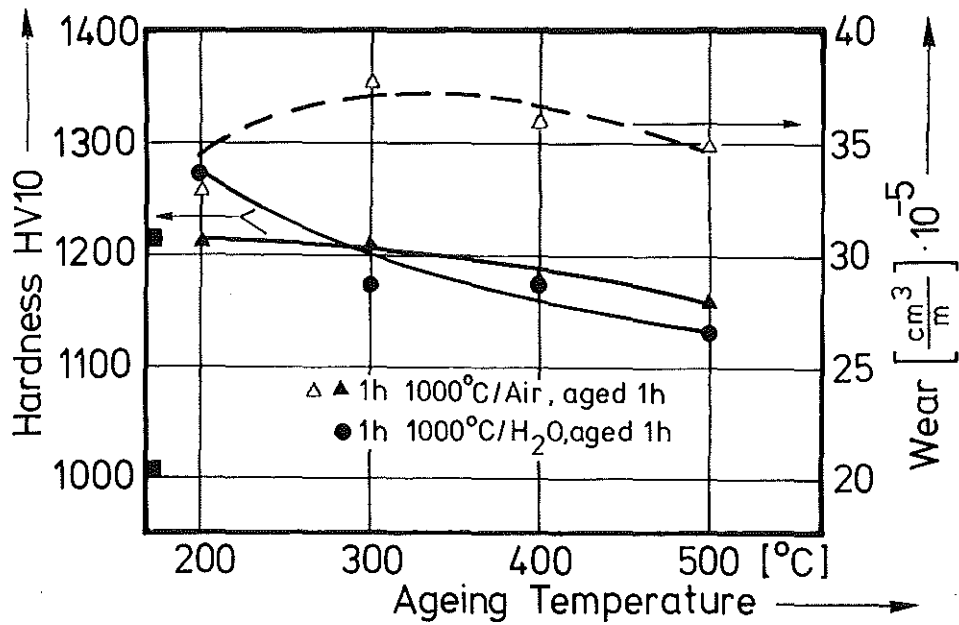


Fig. 1: Hardness and wear of a WC-(70Fe/12Co/18Ni) cemented carbide on ageing

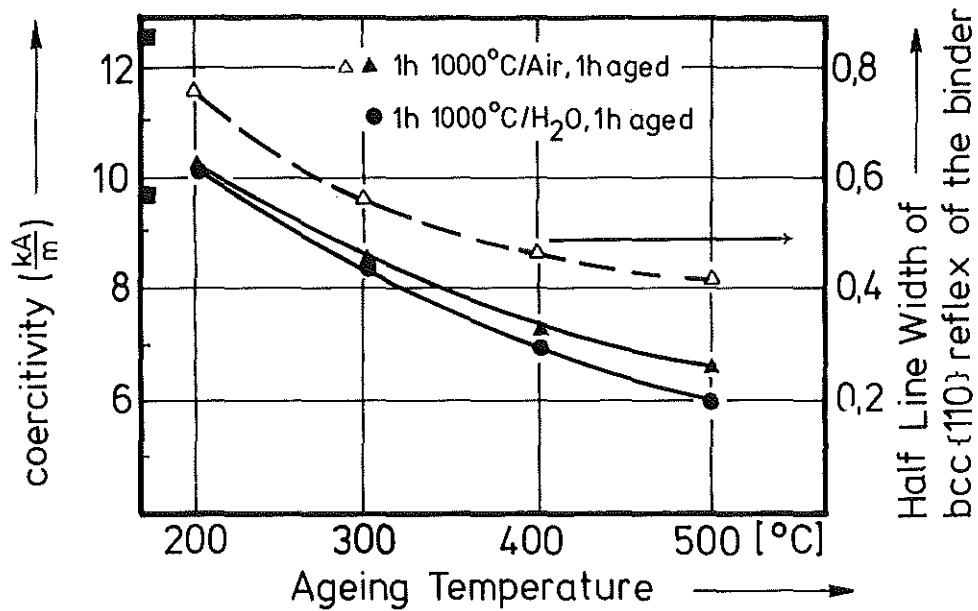


Fig. 2: Coercivity and binder half line width (bcc {110} reflex) of the WC-(70Fe/12Co/18Ni) cemented carbide on ageing

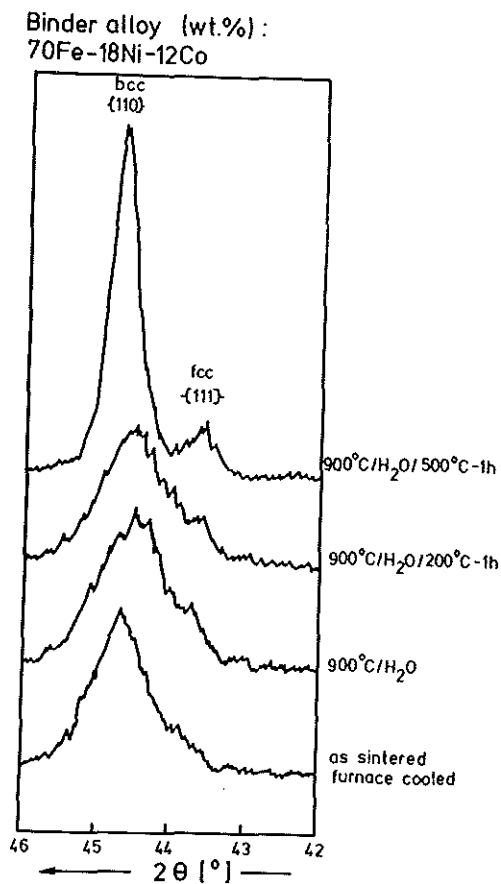


Abb. 3: Changes in the binder phase structure of a WC-20% (70Fe/12Co/18Ni) hardmetal on heat treatment

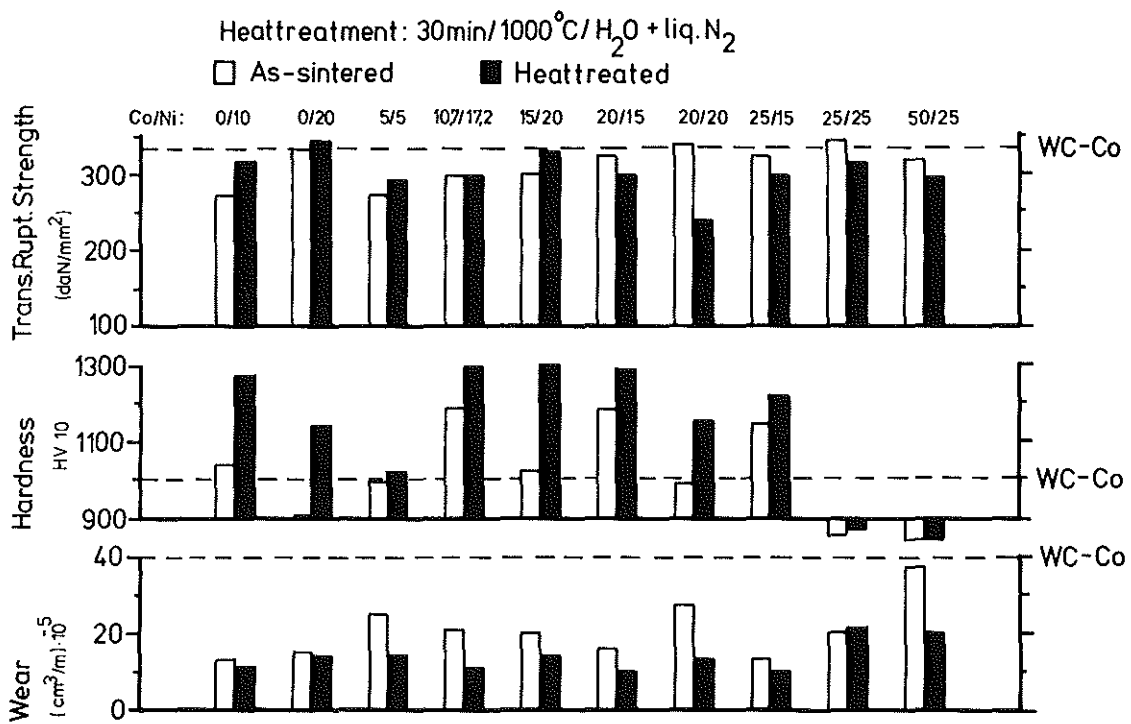


Abb. 4: Influence of heat treatment (1000°C/H₂O+liquid N₂) on the properties of WC-20% (Fe-Co-Ni) hardmetals

quenching followed by a cryogenic treatment in liquid nitrogen on the mechanical properties - transverse rupture strength, hardness and wear - of a number of WC-Fe/Co/Ni hardmetals. Tab. 3 gives all the measured data as well as the heat treatments used for the alloys studied here. As can be seen, the binder composition as well as the heat treatment used has an influence on the properties achieved. In general, the heat treatment does not lead to any major improvements in the transverse rupture strength of the specimens. However there are marked changes in the hardness as well as wear characteristics of the materials. The magnetic, x-ray and electron microscopy data show that the changes in the mechanical properties of the hardmetals maybe attributed to changes in the binder phase on heat treatment.

Discussion

The properties of the Fe-Ni based alloys can be influenced by the well known metallurgical strengthening mechanisms such as solid solution hardening (interstitiell as well as substitutional), dispersion hardening and ordering reactions. The carbon free high strength maraging Fe-Co-Ni steels have been developed on this basis /3,7 - 10/ and therefore let us first consider the basic Fe-Ni system.

According to the basic Fe-Ni equilibrium phase diagram /11/ the equilibrium phases at room temperature are ferrite and austenite for nickel contents between 3 and 30%. However it is not the equilibrium phase diagram but the metastabile one which is of practical importance. The structure of the metastable Fe-Ni alloys is dependent on the nickel content /12,13/. Ferrite is present at nickel contents upto 6%, between 10 and 25% Ni, lath martensite with a high dislocation density is formed. Above 26% Ni one observes twinned plate martensite, together with residual austenite. The martensite transformation temperature (M_s) is lowered with increasing nickel content. Cobalt additions improve the strength of

Tab. 3 Properties of heat-treated WC-Fe/Co/Ni hardmetals

Specimen Series Heat-treatment	C-Content (wt.%)	Hardness HV 10	TRS σ_{bB} (daN/mm ²)	Wear V (cm ³ /m) · 10 ⁻⁵	Coercivity H _C (kA/m)	Mag. saturation σ_s (T cm ³ /g 10 ⁻⁵)	BCC-Binderphase (X-ray diff.)		
							Percentage (%)	Lattice Parameter (nm)	Half- width (°)
AA 1,4 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 850 °C/H ₂ O+liq. N ₂	5,13	910 970 970	260±21 - -	27,7 29,3 33,2	3,76 4,32 4,48	42,2 39,7 40,1	100 >98 100	0,2859 0,2862 0,2857	0,24 0,28 0,28
AC 1,2 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C/Air	5,10	1040 1270 1075	271±23 316±35 -	13,0 11,2 24,4	8,8 10,0 11,7	16,6 27,4 11,3	40 60 20	0,2877 - 0,2869	0,43 - 0,48
AD 1,4 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ +500°C/3h	5,05	980 1090 1040	263± 6 316±26 328±17	27,3 10,3 22,6	8,96 6,32 3,68	6,8 29,0 40,0	10 95 >95	~0,29 0,2869 0,2870	~0,6 0,33 0,28
AG 1,0 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C/Air+liq. N ₂ 1000°C/Air	5,11	880 1140 1140 890	331± 4 320±19 308±14 -	15,2 14,5 - 35,8	7,36 10,2 9,8 9,3	2,6 20,6 20,4 1,5	0 60 60 0	- - - -	- ~1 ~1 -
BB 1,4 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C/Air+liq. N ₂	5,16	990 1020 1010	278±43 293±25 263±31	24,8 13,8 -	3,76 4,54 4,30	42,0 40,3 40,6	100 100 100	0,2862 0,2869 0,2869	0,11 0,31 0,31
CC 0,8 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ +500°C/3h 1000°C/Air	4,97	1000 1120 1040 1180	339±27 311±23 333±34 -	23,0 25,0 39,5 23,0	4,64 4,64 3,68 11,54	39,8 43,0 43,0 30,7	100 ~95 >95 65	0,2867 0,2867 0,2866 0,2871	0,18 0,35 0,28 0,33
DF 0,8 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C+500°C/3h 1000°C/H ₂ O+300°C/3h	5,04	1180 1150 1090 1150	297±46 308±17 332±24 336±31	20,5 25,5 - 32,4	10,00 5,6 4,3 8,16	29,1 40,0 40,0 31,7	90 >95 - 90	0,2859 0,2867 - 0,2868	0,45 0,88 - 0,55
DG 0,8 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ +500°C/3h	5,06	1060 1170 1060	322±20 297±62 345±15	13,5 30,6 -	9,36 6,24 5,60	27,0 38,0 37,0	>70 >70 ~90	0,2877 0,2870 0,2865	0,86 0,35 0,33
GE 0,4 As-sintered 1000°C/H ₂ O+liq. N ₂ 1000°C+500°C/3h	4,99	1110 1290 1190	331±40 305±43 303±40	24,5 18,9 24,1	8,32 9,44 4,24	39,5 39,8 40,4	100 100 ~95	0,2859 0,2865 0,2863	0,48 0,83 0,33

Tab. 3: Continuation

Specimen Series Heat-treatment	C-Content (wt.%)	Hardness HV 10	TRS σ_{BB} (daN/mm ²)	Wear V (cm ³ /m) $\cdot 10^{-5}$	Coercivity H _C (kA/m)	Mag. saturation σ_S (T cm ³ /g 10 ⁻⁵)	BCC-Binderphase (X-ray diff.)		
							Percentage (%)	Lattice Parameter (nm)	Half- width ($^{\circ}$)
GE 0,8 As-sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C+500 ^o C/3h 1000 ^o C/H ₂ O+300 ^o C/3h	5,03	1160 1270 1160 1270	351±33 300±26 301±23 324±30	22,3 27,3 34,3 28,2	10,00 5,60 4,56 6,40	37,9 40,0 40,1 39,8	100 100 >95 100	0,2861 0,2865 0,2878 0,2861	0,38 0,52 0,33 0,62
GE 1,4 As-sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air+liq.N ₂	5,08	1180 1280 1230	321±26 295±18 314±24	16,4 10,2 -	8,64 9,71 9,87	39,0 38,8 38,4	100 100 100	0,2858 0,2875 0,2872	0,57 0,76 0,71
HE 0,8 As-sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air+liq.N ₂	5,06	1140 1210 1160	321±18 296±57 318±23	12,9 10,2 9,1	8,0 9,39 9,55	40,0 38,2 38,4	100 100 100	0,2852 0,2865 0,2865	0,50 0,57 0,52
IE 0,4 As-sintered 1000 ^o C/Air 1000 ^o C/Air+500 ^o C/3h	4,99	1110 1190 1230	345±27 351±20 231±44	23,9 17,1 14,4	8,64 9,92 6,40	39,0 38,4 39,4	>95 ~95 ~95	0,2852 0,2859 0,2859	0,50 0,57 0,35
IE 0,8 As-sintered 1000 ^o C/Air 1000 ^o C/Air+500 ^o C/3h 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C+500 ^o C/3h	5,02	1100 1180 1190 1190 1160	325±55 293±20 314±15 270±34 240±18	16,7 15,6 - 15,7 19,5	8,80 9,84 6,32 7,36 6,24	38,3 37,9 39,0 38,5 40,2	95 ~95 - 100 >95	0,2858 0,2859 - 0,2857 0,2858	0,48 0,57 - 0,43 0,31
FG 0,8 As-sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air	5,03	1020 1295 1230 1210	300±21 327±17 278± 7 -	19,7 13,8 - 24,8	7,04 8,20 8,52 7,88	35,1 37,8 38,1 36,9	>90 100 95 95	0,2857 - 0,2878 -	0,41 - 0,86 -
GG 0,8 As-sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air	5,10	990 1150 1180	335±9 238±94 -	27,0 13,0 20,3	3,12 4,46 3,90	35,0 34,6 34,1	<10 70 80	- 0,2875 0,2875	~1 >1 >1
HH 0,6 As-sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air+liq.N ₂	5,06	850 870 920	342± 7 314±23 295±35	20,0 21,2 20,8	3,68 3,74 3,82	33,6 33,4 33,3	FCC Binderphase		
							100 100 100	0,3597 0,3609 0,3609	0,24 0,36 0,33
MH 0,6 As sintered 1000 ^o C/H ₂ O+liq.N ₂ 1000 ^o C/Air+liq.N ₂	4,98	840 840 870	318±15 292±20 318±20	37,4 20,1 -	1,76 1,50 1,59	30,5 30,5 30,4	FCC Binderphase		
							100 100 100	0,3573 0,3578 0,3578	0,25 0,33 0,33

the Fe-Ni steels through phase transformations and ordering reactions /2,4,7 - 10,14 - 17/. They also increase the Ms temperatures and the amount of martensite formed upto cobalt contents of about 15% /14/. Ageing of the pure Fe-Co-Ni steels leads to hardness increments in two temperature ranges. The rather limited hardness increase in the temperature range 400 - 500°C is due to the formation of the ordered FeCo phase. The higher hardness increase by ageing at 500 - 550°C is due to the start of the formation of austenite, which on cooling transforms to martensite and leads to structural deformations. The highest hardness increments on ageing were measured on Fe-Co-Ni alloys whose compositions lay close to the austenite phase boundary /4,14,17/. Fig. 5 is a simplified diagram of the Fe-Co-Ni system, wherein the equilibrium phase boundaries at 800°C according to Köster et al./4/ are shown. The composition range as well as the

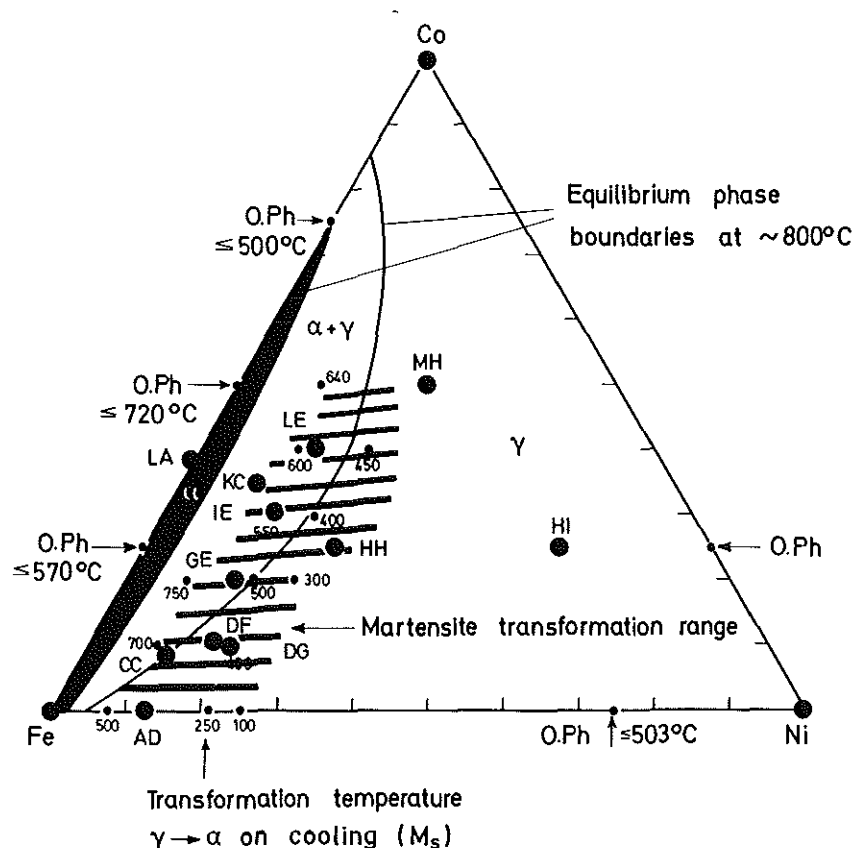


Fig. 5: Fe-Co-Ni system showing composition range and temperature of martensite transformation

martensite transformation temperatures for the pure Fe-Co-Ni alloys is also indicated. On using the Fe-Co-Ni alloys as a binder for WC hardmetals, a certain amount of W and C is dissolved in the binder which not only strengthens the alloy but also influences the phase boundaries in the Fe-Co-Ni system.

All alloying elements that tend to contract the γ -field of iron (eg. W, Mo, Cr, N, Sn) and others that stabilize γ -iron (eg. C, N, Ni, Mn, Pt, Ru) lower the Ms-temperature of the alloys. Increasing alloying additions tend to promote the formation of plate martensite /2/.

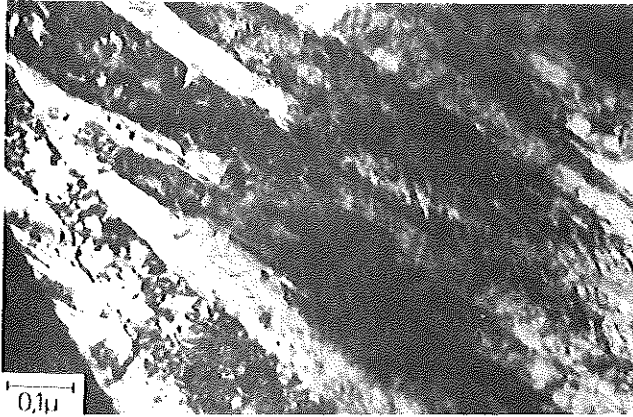
On austenitizing the WC-Fe/Co/Ni alloys the solubility of W and C in the binder phase increases. Depending on the quenching rate from the austenitizing temperature, the amount of W and C in solid solution can be varied. Not only will the alloyed binder be solid-solution strengthened but also the binder phase morphology will be affected. A cryogenic treatment with liquid nitrogen serves to reduce the amount of residual austenite present at room temperature and thus further strengthens the binder alloy. Ageing should serve to strengthen the binder by precipitation hardening, phase transformation and ordering.

Reviewing the results of the different heat treatments on the WC-Fe/Co/Ni alloys, one notices that the effect of heat treatment varies markedly with binder compositions. The WC-Fe/Ni alloys AC 1,2, AD 1,4 and AG 1,0 in Table 3 all show major improvements in the mechanical properties on being quenched. The improvement in properties is due to the increase in the martensitic binder phase structure. The formation of martensite has not been influenced by the quenching rate but by the cooling of the specimens to liquid nitrogen temperature. Ageing has not led to any further improvements. Heat treatment of the WC-Fe/Co/Ni alloy BB 1,4 with 5% Co and 5% Ni in the binder has not led to any an extraordinary alloy as the amount of nickel present is too low for the formation of nickel martensite. The alloy series CC, DF and DG contain approximately about 10 wt % cobalt in the binder, the nickel content being

varied from about 10 to 20%. The heat treatment used has not led to any major improvements in the properties, even though changes in the magnetic properties do point out that changes in the binder phase have taken place. In the case of the alloy series GE with a 65Fe - 20Co - 15Ni binder composition, the effect of carbon content was also studied. Higher carbon contents were conducive to a higher wear resistance, the effect on hardness or transverse rupture strength was not pronounced. Ageing of this alloy at 500°C/3 h led to a degradation of the hardness and wear resistance values. X-ray data have shown that the ageing treatment has led to the formation of residual austenite. The changes in the binder morphology of this hardmetal on heat treatment was studied with the help of transmission electron microscopy. Fig.6 shows the binder structure as a function of heat treatment. In the as-sintered state, the binder consists of lath martensite with a high dislocation density. Quenching leads to a change in the shape and size of the martensite laths whereas ageing at 500°C leads to plate martensite with microtwins. Increasing the amount of cobalt in the binder phase to 25 or 30% at a constant level of 15% Ni as in the case of the alloys HE and IE does not lead to any improvements under all heat treatment conditions studied. In the case of the hardmetals with a Fe-Co-Ni binder composition of 20% Ni and 15-20% Co, even air cooling after austenization increases the amount of martensite in the binder and thus enhances the strength characteristics. In comparison to the alloy AG 1.0 with a 80Fe - 20Ni binder composition, it is evident that cobalt has a positive influence on the critical cooling rate for the formation of martensite.

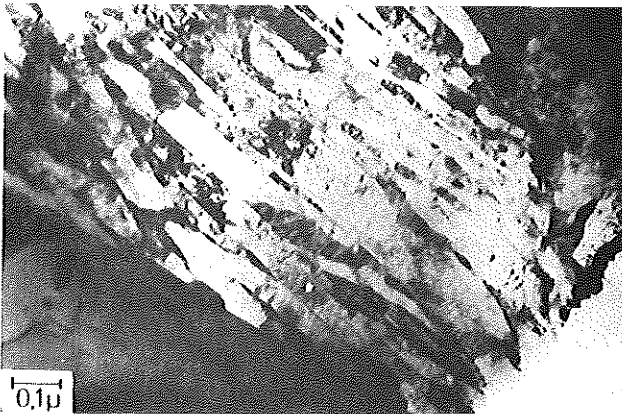
Heat treatment of the alloys MH 0.6 and HH 0.6 with an austenitic binder phase structure in the as-sintered and heat treated states only led to minor changes in the mechanical properties. It can be assumed that solid solution strengthening of the austenitic binder phase is responsible for these changes.

The results of these investigations show that an ageing treatment which in the case of Fe/Co/Ni steels leads to an improvement in the properties of the alloys does not improve the properties of WC-Fe/Co/Ni hardmetals.



As Sintered
HV 1160
100% Martensite

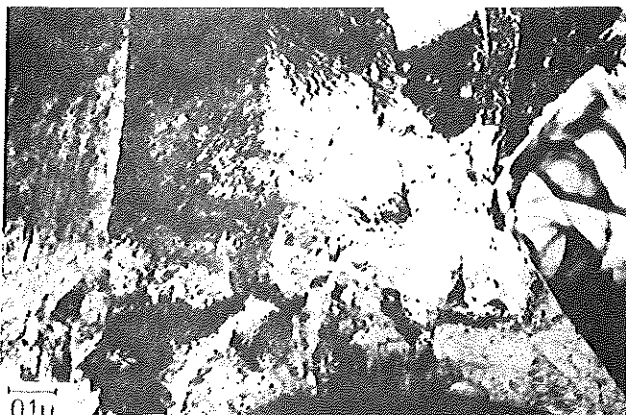
heattreated



1000°C/H₂O+liq.N₂
HV 1270
100% Martensite



1000°C/H₂O+Aged 300°C/3h
HV 1270
100% Martensite



1000°C/H₂O+liq.N₂+Aged 500°C/3h
HV 1160
95% Martensite

Fig. 6: Influence of heat treatment on the binder phase morphology of a WC-20% (65Fe-20Co-15Ni) cemented carbide

The presence of carbon in solid solution, the larger surface area of interfaces (carbide-binder grain boundaries), the limited thickness of the binder areas ($< 1\mu$) as well as the residual thermal stresses are responsible for this behaviour. Heat treatment conditions that lead to optimal properties in the case of bulk Fe-Co-Ni steels have to be modified for application to WC-Fe/Co/Ni alloys. A heat treatment that leads to a phase transformation of the Fe-Co-Ni binder phase - e.g. through quenching from the austenization temperature followed by cryogenic treatment - however leads to hardmetals with good mechanical properties. The binder composition of such heat treatable WC-Fe/Co/Ni alloys lies near the $\alpha+\gamma/\gamma$ phase boundary of the Fe-Co-Ni-W-C system. Heat treatment however does not lead to alloys that are superior to the optimal WC-Fe/Co/Ni hardmetals in the as-sintered state.

One can obtain optimal WC-Fe/Co/Ni alloys in the as-sintered state by the proper choice of the binder composition, without having to go in for an additional heat treatment. Heat treatment is necessary only when the raw materials situation does not allow the use of the optimal binder compositions or when a variety of properties are to be achieved using the same binder composition of the alloys.

Conclusions

The properties of WC-Fe/Co/Ni hardmetals could be modified by heat treatment. Heat treatment however does not produce alloys superior to the optimal WC-Fe/Co/Ni alloys in the as-sintered state. The binder phase does have a remarkable influence on the properties of a hardmetal. WC-Fe/Co/Ni hardmetals whose binder phase structure is martensite (wholly or partly) are equivalent if not superior to the conventional WC-Co hardmetals as regards all the mechanical properties studied.

Acknowledgement

The author wishes to thank Mr. G. Bossmann for his valuable contribution to the experimental work.

References

- /1/ L. Prakash
in H. Holleck, F. Thümmel (Eds.), KfK-Ext. 6/78-1, p. 87-94
- /2/ G. Rassman, P. Müller
in Phasenumwandlung im festen Zustand
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, p. 85-104
- /3/ S. Floreen
Metallurgical Reviews 13 (1968), 115-28
- /4/ W. Köster, W.D. Haehl
Archiv Eisenhüttenwesen 40 (1969), 575-83
- /5/ J.R. Mihalisin
Trans. ASM 59 (1966), 60-70
- /6/ L. Prakash
in H. Holleck, F. Thümmel (Eds.), KfK-Ext. 6/77-1, p. 52-74
- /7/ R.F. Decker, J.T. Eash, A.J. Goldman
Trans. ASM 55 (1962), p. 58-76
- /8/ H. Scheidl
Beitr. elektronenmikrosp. Direktabb. Oberfl. 7 (1974), p. 283-304
- /9/ G. Mayer
Metallurgist and Matls. Technologist (1977), p. 185-90
- /10/ W. Hornbogen, W.A. Meyer
Metal 22 (1968), p. 891-900
- /11/ E.A. Owen, Y.H. Liu
J. Iron Steel Inst. 163 (1949), p. 132-37
- /12/ F.W. Jones, W.I. Pumphrey
J. Iron Steel Inst. 163 (1949), p. 121-31
- /13/ R.G.B. Yeo
Trans. ASM 57 (1964), p. 48-61
- /14/ M. Tanaka, T. Suzuki, J. Komura
Bull. Tokyo Inst. Technology 79 (1967), p. 65-77
- /15/ D.T. Peters, C.R. Cupp
Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966), p. 1420-29
- /16/ M. Tanaka, T. Suzuki
Bull. Tokyo Inst. Technology 112 (1972), p. 49-60
- /17/ A.F. Yedneral, O.P. Zhukov, M.D. Perkas
Physics Metals Metallography 36 (1973), p. 107-11

Beeinflussung der Eigenschaften von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen durch Legierungselemente

L.Prakash, H.Haag

Einleitung

Das Bindemetal spielt bezüglich der Eigenschaften der Hartmetalle eine wichtige Rolle. Daher ist es möglich, durch Verbesserungen der Eigenschaften in der Bindephase leistungsfähigere Hartmetalle zu entwickeln. Ziel dieser Arbeit ist es, die Bindephase von WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen durch das Zulegieren von Übergangsmetallen der IVa, Va und VIa Gruppe unter Zuhilfenahme der bekannten festigkeitssteigernden Maßnahmen, wie Mischkristall-, Dispersionshärtung und Phasenumwandlung zu modifizieren und auf diese Weise die Eigenschaften der Hartmetalle zu optimieren.

Experimentelles

Die Herstellung der Hartmetalle erfolgte unter Verwendung von handelsüblichen WC, Fe, Co und Ni Pulvern. Die Legierungselemente Ti, Hf, V, Nb Ta, Cr bzw. Mo wurden als Carbide eingesetzt. Die Fe-Co-Ni Bindezusammensetzungen wurden so gewählt, daß sowohl Legierungen mit einer vollständig kubisch raumzentrierten (krz), hauptsächlich krz bzw. vollständig kubisch flächenzentrierten (kfz) Bindephasenstruktur untersucht werden konnten. Die Bindezusammensetzung und die Art und Menge des Legierungszusatzes der hier vorgestellten Versuchsserien ist aus Tab.1 zu ersehen. Die Bezeichnung der Proben wurde so gewählt, daß aus ihr die Zusammensetzung hervorgeht. So bezeichnen die Kennbuchstaben CC, DF, DG, EF und AG die Bindezusammensetzung, die folgenden Buchstaben den Legierungszusatz und die Zahl dahinter die Zusatzmenge. Die Zahlen vor der Buchstabenreihenfolge geben die zugesetzte Kohlenstoffmenge an. Die Carbidzusätze wurden auf den Binder bezogen, der Bindergehalt betrug bei allen Probenserien nominall 20 Gew.% (d.h. Binder und Zusatzcarbide ergeben zusammen 20 Gew.%).

Tab. 1: Binderzusammensetzung der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle

Probenbezeichnung	Bindephasenstruktur ohne Leg. Elemente	Binderzusammensetzung Fe - Co - Ni (Gew.%)	Karbidzusatz (binderbezogen) (Gew.%)
0,8 CC 0,8 CC Mo1,0 Cr2	krz	81,4 - 8,3 - 10,3 81,4 - 8,3 - 10,3	1 Mo ₂ C, 2 Cr ₃ C ₂
0,8 DF 0,8 DF Mo4,8 Cr2 0,8 DF Cr2	krz+kfz	72,1 - 10,7 - 17,2 72,1 - 10,7 - 17,2 72,1 - 10,7 - 17,2	- 4,8 Mo ₂ C, 2 Cr ₃ C ₂ 2 Cr ₃ C ₂
0,8 DG 0,8 DG Mo5	krz+kfz	71,0 - 9,5 - 19,5 71,0 - 9,5 - 19,5	- 5 Mo ₂ C
0,8 EF 0,8 EF Ta2,13 0,8 EF Hf2,13 0,8 EF Nb2,26 1,2 EF Ti5,0 1,2 EF V5,0 0,8 EF Mo5,3 1,2 EF Mo5,0 1,2 EF Cr5,0	krz+kfz	70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18 70 - 12 - 18	- 2,13 TaC 2,13 HfC 4,26 NbC 5,0 TiC 5,0 VC 5,3 Mo ₂ C 5,0 Mo ₂ C 5,0 Cr ₃ C ₂
1,0 AG 1,2 AG V2,0 1,4 AG V5,0 1,2 AG Mo5,0 1,2 AG Cr5,0	kfz	80 - 0 - 20 80 - 0 - 20 80 - 0 - 20 80 - 0 - 20 80 - 0 - 20	- 2,0 VC 5,0 VC 5,0 Mo ₂ C 5,0 Cr ₃ C ₂

Ergebnisse

Kohlenstoffgehalt

Der nominelle C-Gehalt (C-Soll) und der nach dem Sintern im Hartmetall vorhandene Kohlenstoffgehalt (C-Ist) ist in Tab.2 angegeben. Wie daraus ersichtlich ist, bleibt der Kohlenstoffgehalt auch bei Proben mit nomineller gleicher Zusammensetzung nicht gleich. Dies wurde u.a. stark beeinflusst durch das unterschiedliche Sinterverhalten und durch die Variation der Carbidsmengen (WC und Zusatzcarbide, an die verschieden große Mengen von Kohlenstoff gebunden sind (s. Tab. 3)). Der C-Ist Gehalt einer Probe wird in seiner Aussagefähigkeit erheblich beeinflusst, wenn sich die Anteile von WC und Zusatzcarbid ändern. Aus diesem Grunde wurde in Tab.2 in der Spalte C-Binder außerdem die Menge Kohlenstoff angegeben, die dem Binder unter Voraussetzung stöchiometrischer Carbide zur Verfügung stand, so daß der Einfluß des Kohlenstoffes deutlicher wird.

Gefügebraufbau

Der Gefügebraufbau der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Carbidszusätzen war gleichmäßig. Diskontinuierliches Carbidskornwachstum wurde nur bei Proben mit hohen C-Gehalten festgestellt. Bei niedrigem C-Gehalt kam es z.T. zur Ausbildung der η -Phase. Alle Proben hatten nach der ISO Norm eine Porosität von A02 und teilweise B02. Die zur quantitativen Kennzeichnung der Hartmetallgefüge verwendeten Kennwerte wie Korngröße, Skelettbildungsgrad und mittlere freie Binderweglänge konnten im Rahmen dieser Arbeit nur z.T. bestimmt werden und sind in Tab.4 angegeben. Die mittlere WC-Carbidkorngröße der Hartmetalle mit Carbidszusätzen ist im allgemeinen etwa um 10% kleiner als bei den Hartmetallen ohne Zusätze. Natürlich ist die Wolframcarbidskorngröße sowohl vom Kohlenstoff als auch vom Legierungselement abhängig. VC Zusätze haben sich als besonders wirkungsvolle Carbidskornwachstumshemmer bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen ausgewiesen. Die Legierungselemente Ti, Hf, Nb und Ta führten bei den WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen zu der Bildung einer zweiten Carbidsphase - einer Mischcarbidsphase, deren Korngröße teilweise über der von Wolframcarbid lag.

Tab. 2: Kohlenstoffgehalt der untersuchten Hartmetalle

Probe	C-So11 ⁺ (Gew.%)	C-Ist (Gew.%)	C-Binder ⁺⁺ (Gew.%)
0,8 CC	5,06	4,97	0,35
0,4 CC Mo1,0 Cr2	5,05	4,98	0,05
0,8 CC Mo1,0 Cr2	5,13	5,02	0,25
1,4 CC Mo1,0 Cr 2	5,25	5,09	0,60
0,8 DF	5,06	5,04	0,70
0,4 DF Mo4,8 Cr2	5,09	5,05	0,20
0,8 DF Mo4,8 Cr2	5,17	5,16	0,75
1,4 DF Mo4,8 Cr2	5,29	5,19	0,90
0,8 DF Cr2	5,11	5,08	0,65
0,8 DG	5,06	5,06	0,80
0,15 DG Mo5,0	5,05	5,01	-0,05
0,8 DG Mo5,0	5,18	5,04	0,10
1,4 DG Mo5,0	5,30	5,15	0,65
0,8 EF	5,06	5,08	0,90
0,8 EF Ta2,13	5,08	4,93	0,00
0,8 EF Hf2,13	5,08	4,91	-0,13
0,8 EF Nb2,26	5,10	4,93	-0,14
1,2 EF Ti5,0	5,29	5,09	0,18
1,2 EF V 5,0	5,28	5,01	-0,17
0,8 EF Mo5,3	5,12	4,91	-0,30
1,2 EF Mo5,0	5,15	5,10	0,44
1,2 EF Cr5	5,22	4,99	0,01
1,0 AG	5,10	5,11	1,05
1,2 AG V2,0	5,20	5,03	0,35
1,4 AG V5,0	5,32	5,01	-0,17
1,2 AG V5,0	5,28	5,06	0,08
0,8 AG Mo5,0	5,07	4,99	0,39
1,2 AG Mo5,0	5,15	5,09	0,89
0,8 AG Cr5,0	5,15	5,03	0,22
1,2 AG Cr5,0	5,23	5,14	0,77

⁺ Mit C-Zugabe

⁺⁺ C-Gehalt, der dem Binder auf der Basis von C-Ist unter Voraussetzung stöchiometrischer Carbide zur Verfügung steht

Tab. 3 Einige Eigenschaften der verwendeten Carbide

Carbid	Kristallstruktur	Gitterkonstante (nm)	Schmelzpunkt (°C)	C-Gehalt (Gew. %)	Mikrohärte HV 0,05	Theoretische Dichte (g cm ⁻³)	Elastizitätsmodul (GN m ⁻²)	Thermischer Ausdehnungskoeffizient 10 ⁻⁶ K ⁻¹
TiC	kfz	0,433	3100	20.05	3000	4.94	451	7.7
HfC	kfz	0.470	3900	11.64	2600	12.76	352	6.6
VC	kfz	0.417	2700	19.08	2900	5.71	422	7.2
NbC	kfz	0.447	3600	11.45	2000	7.80	338	6.7
TaC	kfz	0.445	3800	6.23	1800	14.50	285	6.3
Cr ₃ C ₂	ortho- rhombisch	0.283 (a)	1800	13.33	1400	6.66	373	10.3
		0.554 (b)						
		0.147 (c)						
Mo ₂ C	hexagonal	0.300 (a)	2500	5.89	1500	9.18	533	7.8
		0.473 (c)						
WC	hexagonal	0.291 (a)	2800	6.13	2200 +	15.70	696	5.2
		0.284 (c)			1300 +			7.3

+ Die Härte von WC ist von der Kristallebene abhängig.

Tab. 4: Gefügeparameter der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Zusatzcarbiden

Probenserie	Binderzusammensetzung (Gew.%)	C-Gehalt (Gew.%)	\bar{d}_{WC} (μm)	$d_{50\pm\sigma}$ (μm)	l_B (μm)	k	Bindergehalt (Vol.%)
	Fe - Co - Ni						
0,8 CC	81,4 - 8,3 - 10,3	4,97	1,06±0,55	0,96 ±0,45	0,64	0,22	33,2
0,4 CC Mo1 Cr2)	81,4 + 8,3 - 10,3	4,98	0,94±0,84	0,79 ±0,48	0,69	0,27	32,9
0,8 CC Mo1 Cr2)	+1 Mo ₂ C+2Cr ₃ C ₂	5,02	1,03±1,02	0,89 ±0,47	0,71	0,28	33,0
1,4 CC Mo1 Cr2)		5,09	1,07±0,67	0,94 ±0,46	0,78	0,28	34,5
0,8 DF	72,1 - 10,7 - 17,2	5,04	1,05±0,62	0,93 ±0,46	0,67	0,28	31,4
0,4 DF Mo4,8 Cr2)	72,1 - 10,7 - 17,2	5,05	0,96±0,53	0,85 ±0,46	0,65	0,23	34,1
0,8 DF Mo4,8 Cr2)	+	5,16	0,90±0,49	0,80 ±0,49	0,63	0,28	34,0
1,4 DF Mo4,8 Cr2)	4,8Mo ₂ C+2Cr ₃ C ₂	5,19	0,98±0,63	0,79 ±0,50	0,75	0,25	36,4
0,8 DF Cr2	72,1 - 10,7 - 10,2 + 2Cr ₃ C ₂	5,08	0,99±0,60	0,87 ±0,46	0,83	0,27	37,7
0,8 DG	71,0 - 9,5 - 19,5	5,06	1,08±0,57	0,98 ±0,45	0,71	0,25	36,0
0,15 DG Mo5	71,0 - 9,5 - 19,5	5,01	0,92±0,51	0,81 ±0,46	0,51	0,29	28,2
0,8 DG Mo5	+ 5 Mo ₂ C	5,04	0,98±0,56	0,87 ±0,46	0,64	0,29	31,7

Mechanische und magnetische Eigenschaften

Die Tab. 5a - c stellen die Eigenschaften der Hartmetalle mit Carbidgebietnissen dar. Die Eigenschaften der Hartmetalle ohne Carbidgebietnisse sind als Vergleich mitangegeben. Betrachtet man zunächst den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes (s. Tab.5a und c) so erkennt man, daß die Eigenschaften der Hartmetalle vom C-Gehalt stark abhängig sind. Um optimale Eigenschaften zu erhalten, muß der Kohlenstoffgehalt auch optimiert werden. Dieser optimale Kohlenstoffgehalt ist jedoch abhängig von der Binderzusammensetzung und von der Art des Legierungszusatzes. Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß das Legieren der Fe-Co-Ni Binder mit den Übergangsmetallen der IVa, Va und VIa Gruppen zu keiner Verbesserung der Biegebruchfestigkeitswerte führte. Es sind allerdings ausgeprägte Verbesserungen in der Härte und teilweise in der Verschleißfestigkeit (abrasiver Verschleiß) zu verzeichnen. Die Änderungen in den magnetischen Eigenschaften deuten auch auf Änderungen im Aufbau und in der Struktur der Hartmetalle hin. Die Veränderungen in der Koerzitivfeldstärke ist sowohl auf die Änderungen im Gefgeaufbau als auch in der Bindephasenstruktur zurückzuführen. Die Änderungen bezüglich der magnetischen Sättigung sind nur durch Änderungen in der Bindephasenstruktur bedingt. Die röntgenographischen Bindephasen-Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tab. 6 dargestellt sind, ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Legierungselemente die Bindephasenstruktur beeinflussen.

Der Einfluß der Zusatzcarbide auf die Warmhärte der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle ist in den Abb. 1 - 4 dargestellt. Aus Abb.1 geht hervor, daß der Zusatz von 2% Cr_3C_2 zu der Probenserie DF zu keiner Verbesserung in der Warmhärte führt. Erst das Zulegen von 4,8% Mo_2C (Probenserie 0,8 DF Mo4,8 Cr2) führt zu einer Verbesserung der Warmhärte im Vergleich zu der Bezugslegierung DF. Abb.2 zeigt, daß schon geringe Mengen an Legierungselementen ausreichend sind, um die Warmfestigkeit zu verbessern. In Abb.3 ist der Einfluß von verschiedenen Legierungselementen auf die Warmhärte eines WC - 70Fe - 18Ni - 12Co Hartmetalls dargestellt. Unter der Einschränkung, daß der Kohlenstoffgehalt bei allen Proben weder gleich noch optimal war, wird beobachtet, daß nur das Legieren mit VC zu einer Verbesserung in der Warmhärte geführt hat. Die

Tab. 5a: Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Carbidgefügen

Probenserie	Binderzusammensetzung (Gew.%) Fe - Co - Ni	C-Gehalt (Gew.%)	Härte HV 10	BBF σ_{bB} (daN/mm ²)	Verschleiß V (cm ³ /m)10 ⁻⁵	Koerzitivfeldstärke H _C (kA/m)	Mag.Sättigung σ_s (T·cm ³ /g) .10 ⁻⁴
0,8 CC	81,4 - 8,3 - 10,3	4,97	1000	339±27	23,0	4,64	38,9
0,4 CC Mo1 Cr2	81,4 - 8,3 - 10,3 +1Mo ₂ C+2Cr ₃ C ₂	4,98	1200	138±15	17,6	10,72	29,7
0,8 CC Mo1 Cr2		5,02	1150	305±30	13,2	11,20	26,8
1,4 CC Mo1 Cr2		5,09	1180	268±21	8,1	12,00	22,3
0,8 DF		5,04	1180	297±46	20,5	10,00	29,1
0,4 DF Mo4,8 Cr2	72,1 - 10,7 - 17,2 +4,8Mo ₂ C+2Cr ₃ C ₂	5,05	1290	208±31	22,7	12,60	22,8
0,8 DF Mo4,8 Cr2		5,16	1270	284±25	18,1	14,00	19,8
1,4 DF Mo4,8 Cr2		5,19	1230	247±33	11,0	11,52	22,9
0,8 DF Cr2		5,08	1170	245±23	32,1	12,80	21,1
	72,1 - 10,7 - 17,2 + 2Cr ₃ C ₂						
0,8 DG	71,0 - 9,5 - 19,5	5,06	1060	322±20	13,5	9,36	27,0
0,15 DG Mo5	71,0 - 9,5 - 19,5 + 5 Mo ₂ C	5,01	1070	199±45	27,1	9,36	35,0
0,8 DG Mo5		5,04	1250	208± 6	22,0	10,88	29,8
1,4 DG Mo5		5,15	1170	272±26	23,5	9,04	25,0

Tab. 5b: Eigenschaften von WC-Fe/CO/NI Hartmetallen mit Carbidezusätzen

Probenserie	C-Ist (Gew.%)	Härte HV 10	Biegebruch- festigkeit σ_{BBF} (daN/mm ²)	Verschleiß V (cm ³ /m) 10^{-5}	Koerzitiv- feldstärke H _C (kA/m)	Mag. Sätti- gung σ_S (T·cm ³ /g) 10^{-4}
0,8 EF	5,08	1270	352±20	19,6	10,2	33,0
0,8 EF Ta2,13	4,93	1200	330±16	8,9	8,9	36,1
0,8 EF Hf2,13	4,91	1190	201±26	9,7	7,0	33,4
0,8 EF Nb2,26	4,93	1290	227±54	9,5	9,7	37,5
1,2 EF Ti5	5,09	1333	248±44	14,0	13,5	32,1
1,2 EF V5	5,01	1288	316±55	12,9	12,2	31,2
0,8 EF Mo5,3	4,91	1250	272±42	12,9	9,6	33,7
1,2 EF Mo5	5,10	1288	265±27	21,1	13,5	31,2
1,2 EF Cr5	4,99	1157	270±41	22,9	16,7	168

Tab. 5c: Eigenschaften von WC-Fe/CO/Ni Hartmetallen mit Carbidgefügen
(Fortsetzung)

Probenserie	C-Ist (Gew.%)	Härte HV 10	Biegebruch- festigkeit σ_{BBF} (daN/mm ²)	Verschleiß V (cm ³ /m)10 ⁻⁵	Koerzitiv- feldstärke H _C (kA/m)	Mag. Sätti- gung σ_S (T·cm ³ /g) 10 ⁻⁴
1,0 AG	5,11	880	331±04	15,2	7,4	2,6
1,2 AG V2	5,03	1115	312±30	22,8	30,2	2,2
1,4 AG V5	5,01	960	330±52	15,4	24,2	1,5
1,2 AG V5	5,06	1150	179±23	13,2	29,9	2,4
0,8 AG Mo5	4,99	1080	240±29	15,5	9,2	2,8
1,2 AG Mo5	5,09	960	292±37	21,5	8,1	2,9
0,8 AG Cr5	5,03	950	259±29	29,2	15,9	1,2
1,2 AG Cr5	5,14	965	254±38	19,6	6,4	3,5

Tab. 6a Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Carbidzusätzen

Probenserie	Binderzusammensetzung (Gew. %) Fe - Co - Ni	C-Gehalt (Gew.%)	krz - Phase			kfz - Phase		
			Geschätzter Anteil (%)	Gitterkonstante (nm)	Halbwertsbreite (°)	Geschätzter Anteil (%)	Gitterkonstante (nm)	Halbwertsbreite (°)
0,8 CC	81,4 - 8,3 - 10,3	4,97	100	0,2867	0,18	-	-	-
0,4 CC Mo1 Cr2	81,4 - 8,3 - 10,3 + 1 Mo ₂ C	4,98	>95	0,2878	0,57	<5	*	*
0,8 CC Mo1 Cr2								
1,4 CC Mo1 Cr2	+ 2Cr ₃ C ₂	5,09	10	~0,29	>1	90	~0,36	>0,5
0,8 DF	72,1 - 10,7 - 17,2	5,04	90	0,2859	0,45	10	~0,36	*
0,4 DF Mo4,8 Cr2	72,1 - 10,7 - 17,2 + 4,8Mo ₂ C + 2,0Cr ₃ C ₂	5,05	80	0,2865	0,86	20	0,3571	0,64
0,8 DF Mo4,8 Cr2								
1,4 DF Mo4,8 Cr2		5,19	50	~0,29	~1	50	~0,36	~0,5
0,8 DF Cr2	72,1 - 10,7 - 17,2	5,08	70	0,2864	>0,8	30	~0,36	*
0,8 DG	71,0 - 9,5 - 19,5	5,06	>70	0,2877	0,86	<30	~0,36	~0,5
0,15 DG Mo5	71,0 - 9,5 - 19,5 + 5Mo ₂ C	5,01	100	0,2861	0,46	-	-	-
0,8 DG Mo5								
1,4 DG Mo5		5,15	40	~0,29	~1	60	0,3595	0,4

Tab. 6b: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Carbidgefügen (Fortsetzung)

Probenserie	C-Ist (Gew.%)	krz - Phase			kfz - Phase		
		Geschätzter Anteil (%)	Gitterkonstante (nm)	Halbwertsbreite (°C)	Geschätzter Anteil (%)	Gitterkonstante (nm)	Halbwertsbreite (°)
0,8 EF	5,08	90	0,2860	0,91	10	*	*
0,8 EF Ta _{2,13}	4,93	85	0,2860	0,35	15	0,3588	0,70
0,8 EF Hf _{2,13}	4,91	80	0,2860	0,40	20	0,3588	0,43
0,8 EF Nb _{2,26}	4,93	80	0,2860	0,40	20	0,3596	0,43
1,2 EF Ti ₅	5,09	80	0,2860	0,50	20	0,3596	0,60
1,2 EF V ₅	5,01	70	0,2865	0,47	30	0,3607	0,38
0,8 EF Mo _{5,3}	4,91	95	0,2867	0,26	5	0,3580	0,15
1,2 EF Mo ₅	5,10	70	0,2860	0,38	30	0,3597	0,60
1,2 EF Cr ₅	4,99	35	0,2869	0,60	65	0,3600	0,38

Tab. 6c: Röntgenographisch ermittelte Binderphasenstruktur der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle mit Carbidgefügen (Fortsetzung)

Probenserie	C-Ist (Gew.%)	krz - Phase			kfz - Phase		
		Geschätzter Anteil (%)	Gitterkonstante (nm)	Halbwertsbreite (°C)	Geschätzter Anteil (%)	Gitterkonstante (nm)	Halbwertsbreite (°)
1,0 AG	5,11	-	-	-	100	0,3597	0,31
1,2 AG V2	5,03	-	-	-	100	0,3600	0,23
1,4 AG V5	5,01	-	-	-	100	0,3610	0,33
1,2 AG V5	5,06	-	-	-	100	0,3600	0,38
0,8 AG Mo5	4,99	-	-	-	100	0,3588	0,32
1,2 AG Mo5	5,09	-	-	-	100	0,3600	0,33
0,8 AG Cr5	5,03	-	-	-	100	0,3600	0,28
1,2 AG Cr5	5,14	-	-	-	100	0,3610	0,33

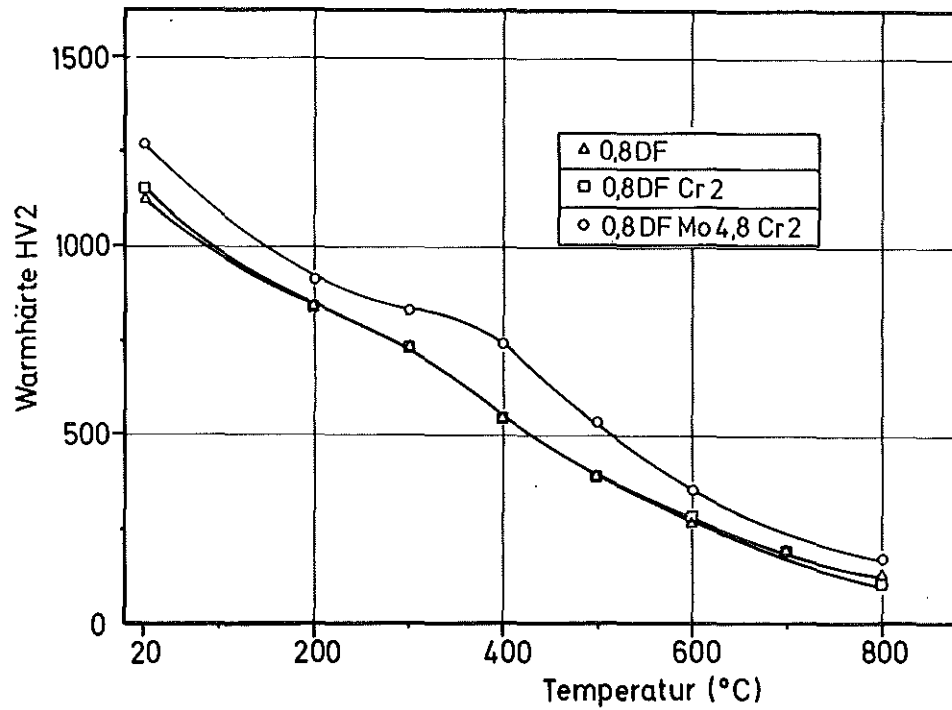


Abb. 1: Einfluß von Chromcarbid bzw. Chrom- und Molybdäncarbid auf die Warmhärte eines WC-20 Gew.% (72,1Fe - 10,7Co - 17,2 Ni) Hartmetalls

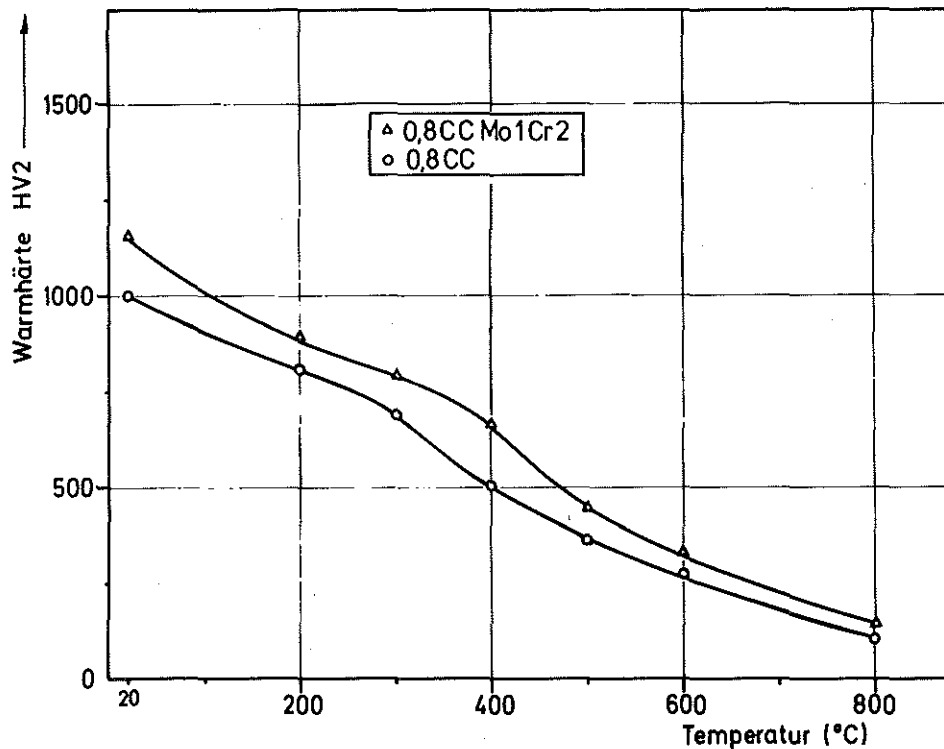


Abb. 2: Steigerung in der Warmhärte des Hartmetalls CC mit einer 20%igen 81,4Fe - 8,3Co - 10,3Ni Bindelegierung durch den Zusatz von 2 Gew.% Cr_3C_2 und 1 Gew.% Mo_2C

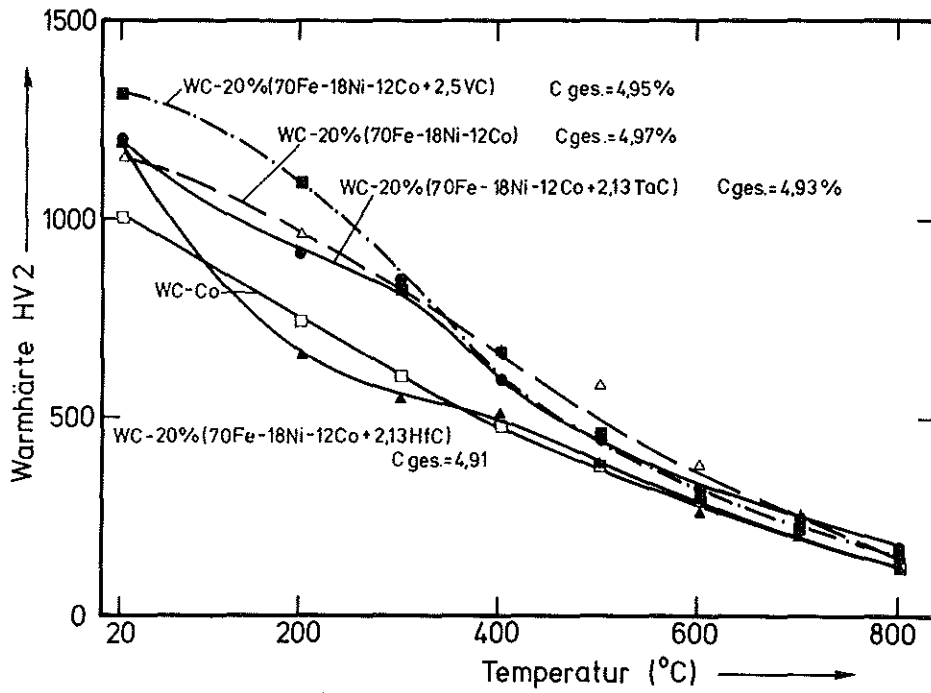


Abb.3: Einfluß von verschiedenen Legierungselementen auf die Warmhärte eines WC-20% (70Fe - 18Ni - 12Co) Hartmetalls

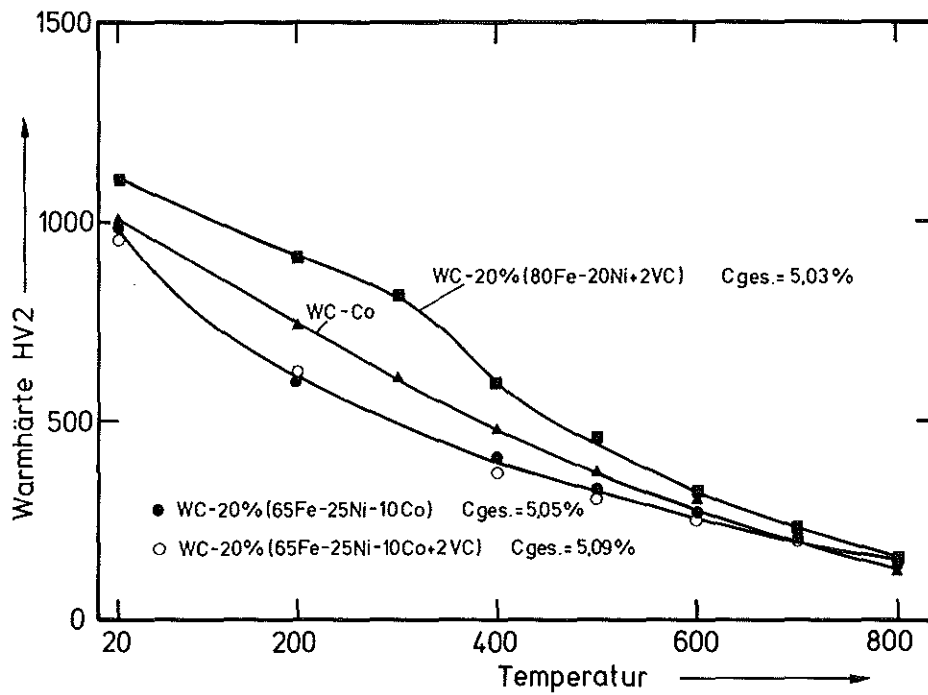


Abb.4: Einfluß der Binderzusammensetzung auf die Warmhärte von VC-legierten WC-Fe/Co/Ni Hartmetallen

Hartmetalle mit einer kfz Fe/Co/Ni Bindephase besitzen nur mäßige Warmhärte werte /1/. Deshalb wäre eine Verbesserung durch das Legieren der Bindephase von Interesse. In Abb.4 ist der Einfluß von VC auf die Warmhärte von zwei Hartmetallen mit einer kfz Bindephase dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei der Legierung mit einer 65Fe - 25Ni - 10Co Bindephase keine Verbesserung zu verzeichnen ist. Die Warmhärte dieser Legierung liegt deutlich niedriger als bei dem konventionellen WC-Co Hartmetall. Die Warmhärte des WC - (80Fe - 20Ni) Hartmetalls, das mit der gleichen Menge an VC legiert wurde, ist sogar vergleichbar mit der Warmhärte eines WC-Fe/Co/Ni Hartmetalls mit einer krz Bindephase. Die Ergebnisse dieser wenigen Beispiele deuten darauf hin, daß die Art des Legierungselementes auf die jeweilige Fe/Co/Ni Bindezusammensetzung angepaßt werden muß, um optimale Warmfestigkeitseigenschaften zu erzielen.

Diskussion

In den konventionellen WC-Co Hartmetallen werden oft Zusatzcarbide, besonders TaC, in kleinen Mengen beigefügt, um eine möglichst feinkörnige Hartstoffphase zu erreichen. In dieser Untersuchung kam es teilweise zur Ausbildung mit von sehr feinkörnigem Gefüge, wenn man dies mit den Proben ohne Carbidgefüge vergleicht. Aufgrund der starken Unterschiede im Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Hartmetalle kann der Einfluß der Carbidgefüge auf die Gefügegrößen nur qualitativ wiedergegeben werden. Besonders durch die Zusätze von VC und in geringerem Maße durch TiC, Cr₃C₂, TaC, Mo₂C und NbC in den Hartmetallen mit Fe/Co/Ni-Binder ergaben sich Gefüge mit kleinen Korngrößen, während durch HfC keine merkliche Veränderung der Korngröße festgestellt werden konnte. Dies deckt sich z.T. mit Ergebnissen aus /2/, der die wirksamste Behinderung des Kornwachstums in WC-Co Hartmetallen durch die Carbide der Übergangsmetalle aus der 5. Gruppe des Periodensystems feststellte. Als Grund hierfür wird die Geschwindigkeit des Übertrittes der Carbide vom gebundenen in den gelösten Zustand angegeben. Die Vermutung, daß die Zusatzcarbide die Löslichkeit der Bindephase für Wolfram erniedrigen und so den Materialtransport der diffundierenden Wolframatome einschränken,

wird nicht bestätigt. Für die Form der WC-Kristalle zeigte sich eine Abhängigkeit vom C-Gehalt und den Carbidgehalten. Während besonders bei den VC-haltigen Proben die WC-Körner abgerundet waren und teilweise noch Ähnlichkeiten mit der Pulverform aufwiesen, waren sie mit TiC gut ausgebildet. Die Wirkung der anderen Zusatzcarbide lag dazwischen.

Die temperaturabhängige Löslichkeit der Carbide ineinander und im Binder beinhaltet die Möglichkeit, daß durch Ausscheidungsvorgänge bei Raumtemperatur eine zweite Carbidgephase vorliegt. Eine fein verteilte zweite Carbidgephase im Binder könnte zu einer Teilchenverfestigung führen. Bei der lichtoptischen Untersuchung erreichte die gefundene zweite Phase bei den TiC, TaC, NbC und HfC legierten Hartmetallen eine ähnliche Korngröße wie das WC. Diese groben Teilchen können wohl kaum zur Verfestigung des Binders einen Beitrag leisten. TEM-Untersuchungen, um die Existenz von feinen Ausscheidungen in der Bindephase nachzuweisen, sind noch nicht durchgeführt, aber die erhöhten Koerzitivfeldstärken der legierten Hartmetalle sind Hinweise in diese Richtung.

Alle untersuchten WC-Hartmetalle mit Ausnahme der WC-Fe/20Ni Hartmetalle besitzen im unlegierten Zustand eine ganz oder teilweise krz Bindestruktur. Durch das Legieren mit den Übergangsmetallcarbiden sind Änderungen in der Bindephasenstruktur zu verzeichnen (vgl. Tab.6). Sowohl Kohlenstoff als auch die zusätzlichen Legierungselemente erhöhen den Anteil an der krz-Phase im Binder. Der Einfluß von Kohlenstoff ist stärker ausgeprägt als der der substitutionsmischkristallbildenden Elemente. Chrom hat die stärkste austenitstabilisierende Wirkung unter allen untersuchten Legierungselementen gezeigt. Außer einer Änderung in der Menge der vorhandenen krz-Phase sind auch Änderungen in der Morphologie dieser Phase durch das Legieren zu erwarten. Die hohen Halbwertsbreiten der Röntgenbeugungsreflexe der legierten krz-Phase weisen auf diesen Sachverhalt hin. Die Röntgenuntersuchungen zeigen weiter, daß auch der Restaustenitanteil der Bindephase stark verspannt ist. Dies trifft auch auf die Hartmetalle mit einer reinen krz Bindestruktur zu. Die Änderungen in den mechanischen Eigenschaften durch das Legieren, sind teilweise auf die Veränderungen

in der Bindephase zurückzuführen.

Das Legieren der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle führt zu starken Änderungen in den mechanischen Eigenschaften. Hierbei hat sowohl die Basisbinderzusammensetzung als auch die Art des Legierungszusatzes einen Einfluß.

Bei den Hartmetallen mit einer hauptsächlich krz Bindephasenstruktur führen zwar die Legierungszusätze zu einer Verringerung des krz Bindephasengehaltes, dies allerdings ist nicht zwangsläufig mit einer Verringerung der Härte oder der Verschleißigenschaften verbunden. Es sind teilweise sogar Verbesserungen zu verzeichnen. Es ist deshalb anzunehmen, daß nicht nur das Verhältnis von krz-zu kfz-Phase, sondern auch die Morphologie und Verteilung dieser Phasen und deren Festigkeitseigenschaften die Eigenschaften der Hartmetalle beeinflussen.

Das Legieren des WC-Fe/20Ni Hartmetalls mit einer austenitischen Bindephasenstruktur ist mit keiner Änderung in der Phasenstruktur verbunden. Wie bei den Hartmetallen mit einer krz Bindephasenstruktur, hat der Kohlenstoffgehalt auch bei diesem Hartmetall (mit einer kfz Bindephase) einen wesentlichen Einfluß auf die Hartmetalleigenschaften. Obwohl ein Teil der Verbesserung in den Härteeigenschaften auf eine verringerte Carbidkorngröße zurückzuführen ist, deuten die sehr starken Änderungen in den Koerzitivfeldstärken darauf hin, daß eine Verfestigung der Bindephase durch die Legierungszusätze stattgefunden hat. Ob nur eine Mischkristallverfestigung oder auch eine Dispersionshärtung für die Härtesteigerung verantwortlich ist, kann anhand der z.Zt. vorhandenen Versuchsergebnisse nicht entschieden werden.

Da der Kohlenstoffgehalt der einzelnen Hartmetallzusammensetzungen weder gleich noch optimal war, ist es nicht möglich, den Einfluß der einzelnen Legierungselemente auf die Eigenschaften der Hartmetalle herauszustellen. Sowohl der Kohlenstoffgehalt als auch die Art und Menge des Legierungselementes beeinflussen die Phasenbeziehungen bzw. die Struktur der Bindephase und letzten Endes die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle. Der Kohlenstoffgehalt beeinflußt weiter die Löslichkeit der Legierungselemente in der Bindephase. Bei niedrigen C-Gehalten ist eine Mischkristallverfestigung, bei höheren C-Gehalten eher eine Dispersionshärtung der Bindephase möglich. Auch

die Affinität des Wolframs für die Legierungselemente beeinflusst die Art und Menge von möglichen Ausscheidungen, die festigkeitssteigernd wirken könnten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in Hartmetallen mit hauptsächlich k_{rz} Bindephasenstruktur die Carbidgezusätze VC und TiC zu höheren Härtesteigerungen und Verbesserung der Verschleißfestigkeit führen. Die Warmfestigkeit wird durch diese Legierungselemente verbessert, wobei VC die Wirkung von TiC übertrifft. Die Zusätze TaC, HfC, NbC, TiC/TaC, TiC/Cr₃C₂ und Mo₂C führen zu mittleren Härtesteigerungen bei generell niedrigerem Verschleiß. Die Duktilität dieser Hartmetallvarianten ist etwa gleich, nur in den Proben mit TaC und Mo₂C liegt sie deutlich höher. In den cobaltfreien k_{rz} Fe/Ni gebundenen Hartmetallen beeinflussen die Carbidgezusätze VC, Cr₃C₂ und Mo₂C ebenfalls die Härte günstig und auch die Warmhärte wurde verbessert. Die Verschleißfestigkeit konnte jedoch nur durch die VC-Zusätze leicht verbessert werden. Die Biegebruchfestigkeit verringerte sich nur geringfügig.

Schlußfolgerung

Es ist eindeutig zu erkennen, daß die Eigenschaften der WC-Fe/Co/Ni Hartmetalle durch Legierungszusätze beeinflusst werden können. Die hier verwendeten Legierungszusätze beeinflussen dabei sowohl die Carbidal- als auch die Bindephase. Wesentliche Verbesserungen bzgl. Härte, Warmhärte und Verschleißfestigkeit konnten je nach Binderzusammensetzung erreicht werden. Anhand der bisher durchgeführten Versuchsauswertung können die festigkeitssteigernden Mechanismen nicht eindeutig spezifiziert werden. Es wurde allerdings gezeigt, daß die festigkeitssteigernden Maßnahmen die bei Massivlegierungen zur Geltung kommen, auch beim Hartmetall angewandt werden können.

Literatur

- /1/ L.Prakash, H.Janzer
KfK 2826 B (1981) 1
- /2/ H.Grewe, H.E.Exner, P.Walter
Z.Metallkunde 2 (1973) 85

A Note on WC-Hardmetals with Fe-Mn Binders

L. Prakash

Conventional tungsten carbide hardmetals are almost exclusively manufactured with cobalt as the binder phase. Work on the substitution of cobalt through an iron-based binder alloy has shown that hardmetals with superior mechanical properties could be obtained. The phase composition of the binder alloys has a strong influence on the properties of the hardmetals. This work was carried out in continuation of the development of WC-hardmetals with Fe-Co-Ni binder alloys. In this case, manganese was chosen as an alloying element for the iron-based binder of the WC-hardmetals. The good strength, ductility and abrasive wear resistance of the manganese steels prompted the choice of these alloys as a binder for the WC-hardmetals.

Experimental Work

Commercial grade tungsten carbide, iron, manganese and carbon powders were used as raw materials for the manufacture of the cemented carbides. Conventional hardmetal technology - wet ball milling, drying, compaction, presintering and final sintering - was used to produce the hardmetal samples. The binder content of all the alloys studied was 20 wt.%.

Earlier work on WC-Fe-based alloys /1/ had shown that the carbon content of the alloys had to be above the stoichiometric carbon content of WC in order to obtain hardmetals free of detrimental complex carbides. In the case of Fe-Co-Ni binders, carbon contents in the range 0.5 - 1 wt.% in the binder alloy were found to yield optimal results. The alloying of manganese to the iron-based binder however showed that carbon additions in excess of 2 wt.% were necessary to prevent the formation of the brittle η -phase (complex carbides).

The microstructure of the WC-Fe/Mn alloys at optimal carbon levels was uniform and free of detrimental third phases. The carbide grain size of the WC-Fe/Mn alloys was about 10% lower than that of a comparable WC-Co alloy. There was no marked influence of the manganese content of

the binder on the microstructure of the alloys studied. Differences in mechanical properties of the hardmetals with different binder compositions can therefore be attributed to the influence of the binder.

The influence of alloying the iron-based binder with manganese on the hardness and abrasive wear (Grinding wheel test CCPA - 112) of the WC-hardmetals is shown in fig. 1. The highest hardness values are reached around 6 - 8 wt.% manganese in the binder. Higher manganese contents lead to a decrease in the hardness values. However the hardness of the WC-Fe/Mn alloys is superior to that of WC-Co at all manganese contents studied. The influence of manganese on the abrasive wear is not as marked as in the case of the hardness. The wear of the WC-Fe/Mn bonded hardmetals is however very favourable as compared to WC-Co, the wear resistance being almost 100% better than that of WC-Co. The major drawback of the WC-Fe/Mn alloys studied is their toughness. The transverse rupture strength of the WC-Fe/Mn alloys was independent of manganese content and lay in the region of 2000 MN/m^2 as compared to about 3000 MN/m^2 for a comparable WC-Co alloy.

The hot hardness values of two WC-20% Fe/Mn hardmetals, a WC-20% Fe and a conventional WC-Co alloy is shown in fig. 2. The iron-bonded hardmetal is slightly inferior to the WC-Co alloy only upto about 200°C , at higher temperatures the alloys have comparable hardness values. Alloying of the iron binder with manganese enhances the hot hardness in the low to medium temperature range. It can be seen that the WC-94Fe/6Mn alloy is superior to the WC-84Fe/16Mn alloy. Therefore moderate amounts of manganese alloying additions to the iron-binder improve the hot hardness characteristic of the hardmetal. The hot hardness of the WC-Fe/Mn hardmetals is in any case at least comparable if not superior to a conventional WC-Co hardmetal.

A study of the phase structure of the binder with the help of X-ray diffraction showed that increasing the amount of manganese in the binder alloy tended to stabilize the amount of austenite present in the binder. At an alloying level of 6% manganese, the binder phase structure was entirely body centered cubic (bcc), at 16% manganese it was almost entirely face centered cubic (fcc).

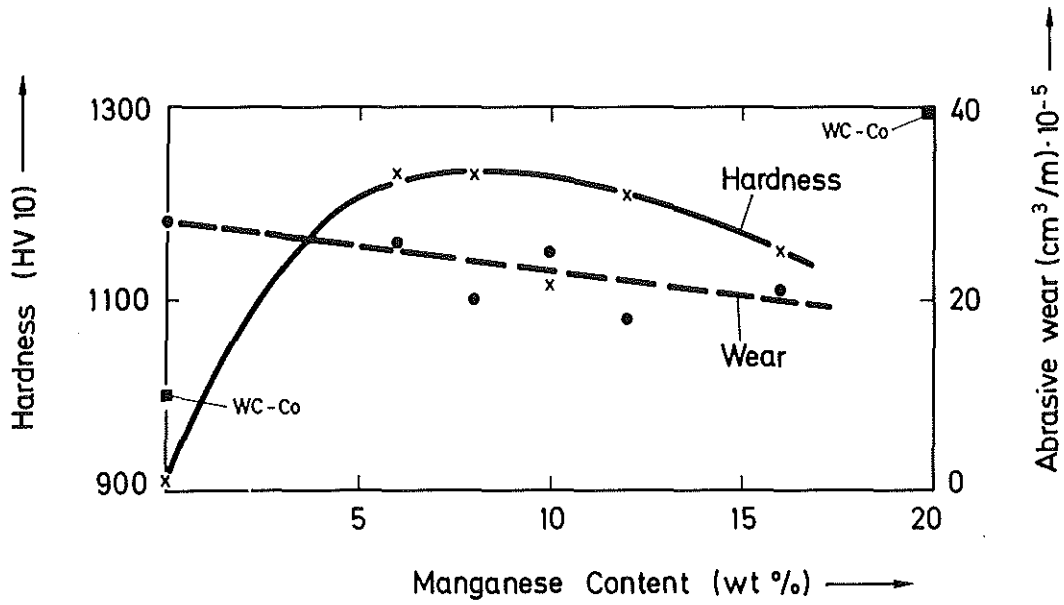


Fig. 1: Hardness and abrasive wear of WC-20 wt % (Fe/Mn) hardmetals

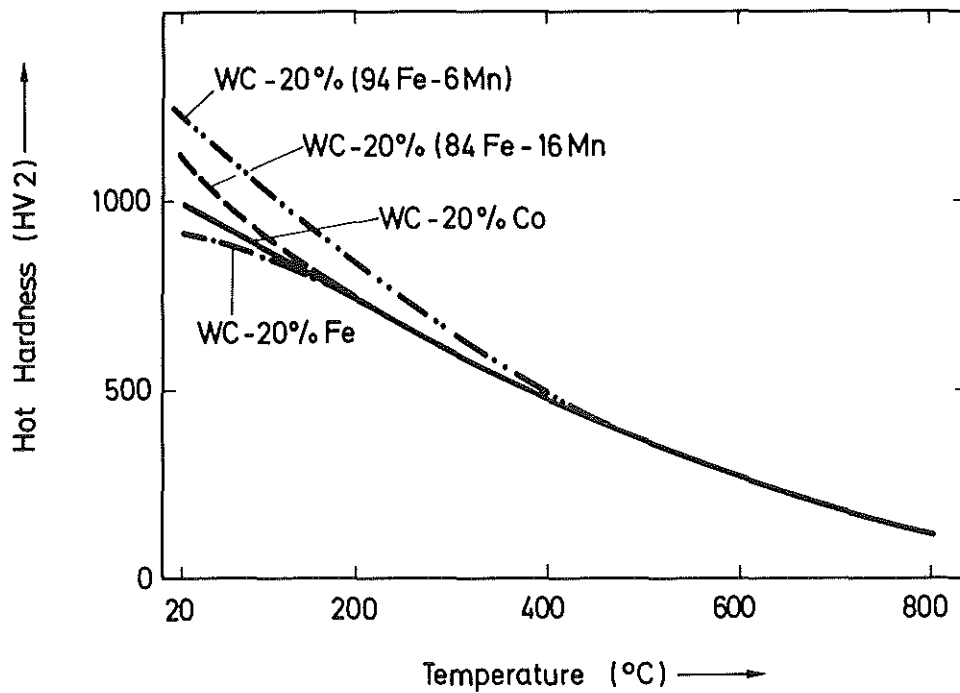


Fig. 2: Hot hardness of two WC-Fe/Mn hardmetals in comparison to WC-Fe and WC-Co cemented carbides

Alloying of the Fe-Mn binder phase with small amounts of cobalt or nickel (upto 4 wt.%) did lead to significant changes in the relative amount of the bcc and fcc phases present in the binder, however no improvement in the mechanical properties of the alloys was discerned as can be seen from Table 1.

Tab. 1: Mechanical properties of some WC-Fe/Mn alloys

Binder Composition	Hardness HV 10	Wear $\text{cm}^3/\text{m} \cdot 10^{-5}$
94Fe-6Mn-2,4C	1230	26,0
92Fe-6Mn-2Co-2,4C	1170	21,0
92Fe-8Mn-2,4C	1230	20,0
88Fe-8Mn-4Co-2,4C	1250	23,0
88Fe-8Mn-2Co-2Ni-2,4C	1150	22,0

Heat treatment of the WC-Fe/Mn alloys which consisted of austenizing and quenching in water also led to changes in the binder phase structure but to no significant improvement in the mechanical properties (Table 2). In fact, some of the specimens were prone to cracking on being quenched. Quenching of the specimens led in all cases to a hardmetal with an austenitic (fcc) binder phase.

Discussion

The original austenitic manganese steels containing 1.2% C and 12% Mn was invented in 1882 by Sir Robert Hadfield. Hadfields steel is unique in that it combines high toughness and ductility with high work hardening capacity and usually good resistance to abrasion. Above an optimal carbon content, the strength and ductility of the

Table 2: Influence of heat-treatment on the hardness and wear of some WC-Fe/Mn hardmetals

Binder composition	Hardness HV 10	Wear $\text{cm}^3/\text{m} \cdot 10^{-5}$
94Fe-6Mn-2,4C		
As sintered	1230	26,0
Quenched	1120	22,0
90Fe-10Mn-2,4C		
As sintered	1120	25,0
Quenched	1080	25,0
84Fe-16Mn-2,4C		
As sintered	1150	21,0
Quenched	1120	20,0

manganese steels are reduced due to the formation of grain boundary carbides. Nevertheless, abrasion resistance tends to increase as carbon content increases. In the WC-Fe/Mn bonded hardmetals, the carbon content of the binder phase is much higher than in normal manganese steels. This high carbon content had to be chosen to prevent the formation of complex carbides of the M_6C type, which is present in hardmetals lead to poor toughness values. However the high carbon content could promote the formation of other types of carbides (eg. M_3C) which also have a deleterious effect on the mechanical properties. Though optical microscopy did not prove the presence of any third carbide phases, the presence of such phases cannot be ruled out. The low toughness values of the WC-Fe/Mn alloys is perhaps due to the embrittling effect of such finely dispersed carbides.

Heat treatment is used to strengthen austenitic manganese steels. Solution annealing and quenching, the standard treatment that produces

normal tensile properties and the desired toughness, involves austenitizing followed by quick water quenching. In the case of the WC-Fe/Mn alloys this treatment did not lead to any marked improvement in the hardness and abrasive wear resistance. The properties of hadfield steels can also be improved either by cold working or by decomposition of the austenite through ageing. Strengthening during ageing is due to the precipitation of carbides as well as partial transformation of the manganese depleted austenite to martensite. However both cold working and the decomposition of the supersaturated austenite cause a sudden lowering of the ductile properties of the steel /2/. Therefore these treatments cannot be expected to enhance the mechanical properties of the WC-Fe/Mn hardmetals.

Comparing the properties of the WC-Fe/Mn alloys with the Fe-Co-Ni bonded alloys /eg. 3/, one can see that the Fe-Mn bonded alloys are inferior to the WC-Fe/Co/Ni hardmetals only as regards toughness. The hardness or wear resistance is not affected by changes in the binder phase modification as opposed to WC-Fe/Co/Ni hardmetals. The WC-Fe/Mn alloys in spite of their low toughness are however superior to the WC-Co alloys as regards hardness and abrasive wear. Manganese as an inexpensive alloying element can therefore be used to alloy WC-Fe based hardmetals in such applications where the most important criterion for the choice of a hardmetal, is wear resistance and not toughness.

Conclusions

WC-hardmetals with 20 wt.% Fe-Mn binders could be manufactured using conventional p.m. techniques. About 2,4 - 3,2 wt.% carbon in the binder is necessary in order to inhibit the formation of complex carbides (η -phase). The variation in the manganese content of the binder alloy between 6 - 16% does not lead to a large variation in the mechanical properties of the hardmetals, in spite of significant

differences in the binder phase structure. Although the ductility fo the WC-Fe/Mn alloys is limited, the WC-Fe/Mn alloys are superior to conventional WC-Co alloys as regards hardness, hot hardness and abrasive wear resistance.

Acknowledgement:

The active support of Ledermann GmbH., Horb, in carrying out this work is gratefully acknowledged.

References

- /1/ R.Oberacker, L.Prakash
KfK-Ext. 6/78-1 (1978) p. 57
- /2/ S.Krol
Prakt. Metallographie 18 (1981) p. 75
- /3/ L.Prakash, H.Haag
This report, p. 50.

Hard Metals Based on Titanium and Molybdenum Carbides

M.Komac, K.Kos, S.Novak ⁺)

Abstract

The paper summarizes the results of the recent research work on hard metals based on Ti and Mo carbides. The toughness of $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni samples is mainly determined by the carbon concentration of the cermet and binder metal content. Compared to WC-Co materials TiC based cermets exhibit lower toughness at comparable hardness.

Regarding the development of $(\text{Mo},\text{W})\text{C}$ -Co hard metals the substitution of W by Mo generally results in the drop of hardness and strength. However, partial replacement (up to approximately 50%) of W by Mo still seems to be reasonable.

Introduction

Continuous interest in the development of tungsten carbide free hard metals has pointed at two promising hard metal systems: cermets based on TiC, which are characterized by rather high hardness but lack the toughness, and recently, cermets based on hexagonal MoC, which are expected to resemble substantially WC-Co materials.

Thus, in the first part the investigations of $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni samples with different compositions (Ti/Mo ratio, carbon content, binder metal content) are described. Hardness and Palmqvist crack resistance were measured and correlated with the composition and microstructural characteristics of hard metals.

The second part deals with the development of $(\text{Mo},\text{W})\text{C}$ -Co hard metals. The main objective was to study the influence of the substitution of W by Mo in the strength and hardness.

⁺) J.Stefan Institute, University E.Kardelj of Ljubljana
(Yugoslavia)

In the first part the investigations of $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni samples with different compositions (Ti/Mo ratio, carbon content, binder metal content) are described. Hardness and Palmqvist crack resistance were measured and correlated with the composition and microstructural characteristics of hard metals.

The second part deals with the development of $(\text{Mo},\text{W})\text{C}$ -Co hard metals. The main objective was to study the influence of the substitution of W by Mo on the strength and hardness.

$(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni hard metals

A considerable amount of the research work was done with the aim to develop WC-free hard metals, which could act as a successful substitute for various WC-Co based grades. It is well known that TiC has attracted most attention due to its high hardness, although the early experiments revealed a rather poor toughness of TiC - based hard metals. Proper alloying of binder and carbide phase, optimization of microstructure and improvements in manufacture process resulted in significant increase of the strength and the tool life of materials (1-5).

Carbon content can be considered to play directly an important role regarding the strength of TiC based materials. Thus Kieffer et.al.(6) established the existence of distinct maxima in bending strength/carbon content relationship of various $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni samples and optimal content was found near 90 - 96 % of the theoretical carbon content of the carbide phase. Later on Snell (7) showed that TiNi_3 was present in the samples with low carbon content, which could detrimentally affect the strength. Recent work by Humenik et.al. (1) on $\text{TiC}-22.5 \text{ Ni}-\text{MoC}_x$ hard metals demonstrates that Ti content of the binder is controlled by the Mo and carbon concentration, the Ti level increasing with decreasing carbon concentration at fixed Mo content. The increase in strength with increasing binder Ti content is due to solid solution strengthening of Ni binder with Ti. At higher binder Ti contents Ni_3Ti appears which in turn diminished the strength.

On the other hand Suzuki et al. (8) reported that bend strength slightly increases with carbon content of the carbide. This strength increase is understood to be due to the increase of intrinsic strength of the carbide with increasing carbon content.

In our study, TiC-Mo-C-Ni hard metals were prepared with 15 and 20 wt.% Ni binder. Powder mixtures of TiC, Mo₂C, Mo and C were added to the binder in proportions which would correspond to the following bulk composition of the carbide phase:

- | | |
|---|--|
| 1. Ti _{0.85} Mo _{0.15} C _{0.85} | 5. Ti _{0.70} Mo _{0.30} C _{0.70} |
| 2. Ti _{0.85} Mo _{0.15} C _{0.92} | 6. Ti _{0.70} Mo _{0.30} C _{0.85} |
| 3. Ti _{0.85} Mo _{0.15} C _{0.95} | 7. Ti _{0.70} Mo _{0.30} C _{0.90} |
| 4. Ti _{0.85} Mo _{0.15} C _{1.00} | 8. Ti _{0.70} Mo _{0.30} C _{0.94} |
| 9. Ti _{0.55} Mo _{0.45} C _{0.75} | |
| 10. Ti _{0.55} Mo _{0.45} C _{0.85} | |
| 11. Ti _{0.55} Mo _{0.45} C _{0.90} | |

The position of the samples in the homogeneity field of cubic (Ti,Mo)C_{1-x} phase is shown in Fig. 1. Sintering was performed in vacuum at 1360-1380°C for 1 hour.

To reveal the influence of various parameters (microstructural characteristics, composition) on the mechanical properties of the samples, Palmqvist crack resistance W was measured. This quantity, which is related to fracture toughness seems to be rather sensitive towards minor differences between various samples. Fig. 2 shows the dependence of Palmqvist parameter on carbon content of the carbide at different Ti/Mo ratios and binder contents. The crack resistance carbon content relationship is reverse at two Ni binder levels.

In the samples with 20 % Ni binder crack resistance increases with decreasing carbon content of the carbide at a constant Ti/Mo ratio. The strengthening of Ni binder caused by the increased dissolution of Ti, as already assumed by

Humenik (1), enhances the crack resistance. As evident from table 1, two microstructural features - volume present and mean free path of the binder phase - slightly increase due to the dissolution of Ti in the binder, which could further enhance the crack resistance, as already shown in the case of WC-Co cemented carbides (9,10).

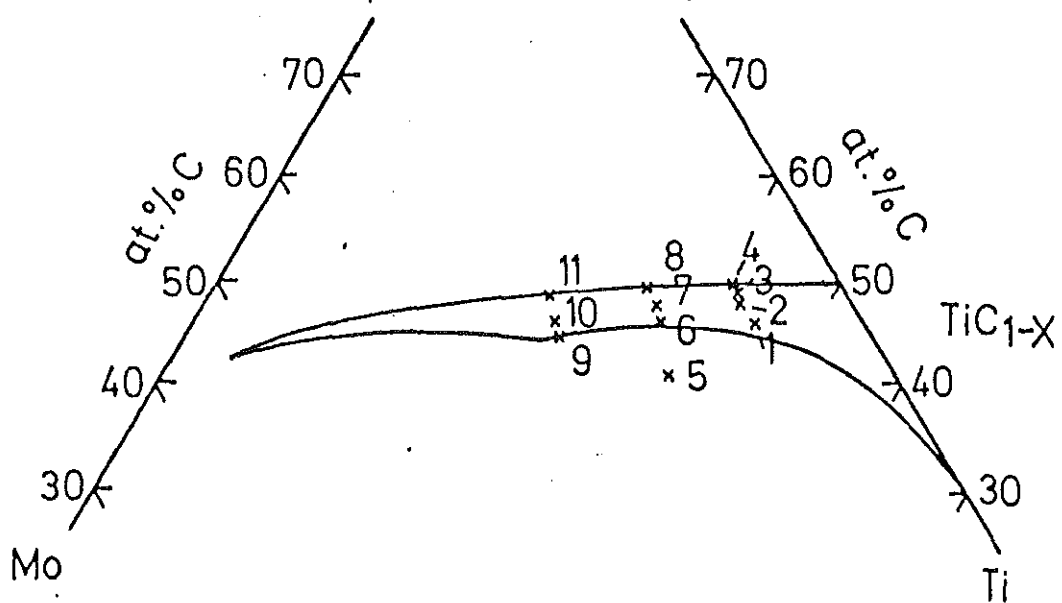


Fig. 1: The homogeneity region of cubic $(Ti,Mo)C_{1-x}$ phase at $1400^{\circ}C$ and the position of the samples

TABLE 1: Microstructural characteristics of TiC-Mo-C-Ni samples with 20 wt.% Ni binder

Sample No	Binder phase after sintering	Binder content (vol %)	Carbide mean grain size \bar{d} (μm)	Binder mean free path (μm)	Contiguity of carbide phase
1	Ni, $TiNi_3$ (traces)	15.1	2.4	0.43	—
2	Ni	14.9	2.3	0.40	—
3	Ni	14.4	2.0	0.34	—
4	Ni	14.2	2.1	0.35	—
6	Ni	16.9	2.6	0.53	0.54
7	Ni	16.8	2.1	0.42	0.55
8	Ni	16.1	2.1	0.40	0.55
9	Ni	18.9	2.5	0.58	0.51
10	Ni	18.7	2.4	0.55	0.51
11	Ni	18.3	2.2	0.49	0.52

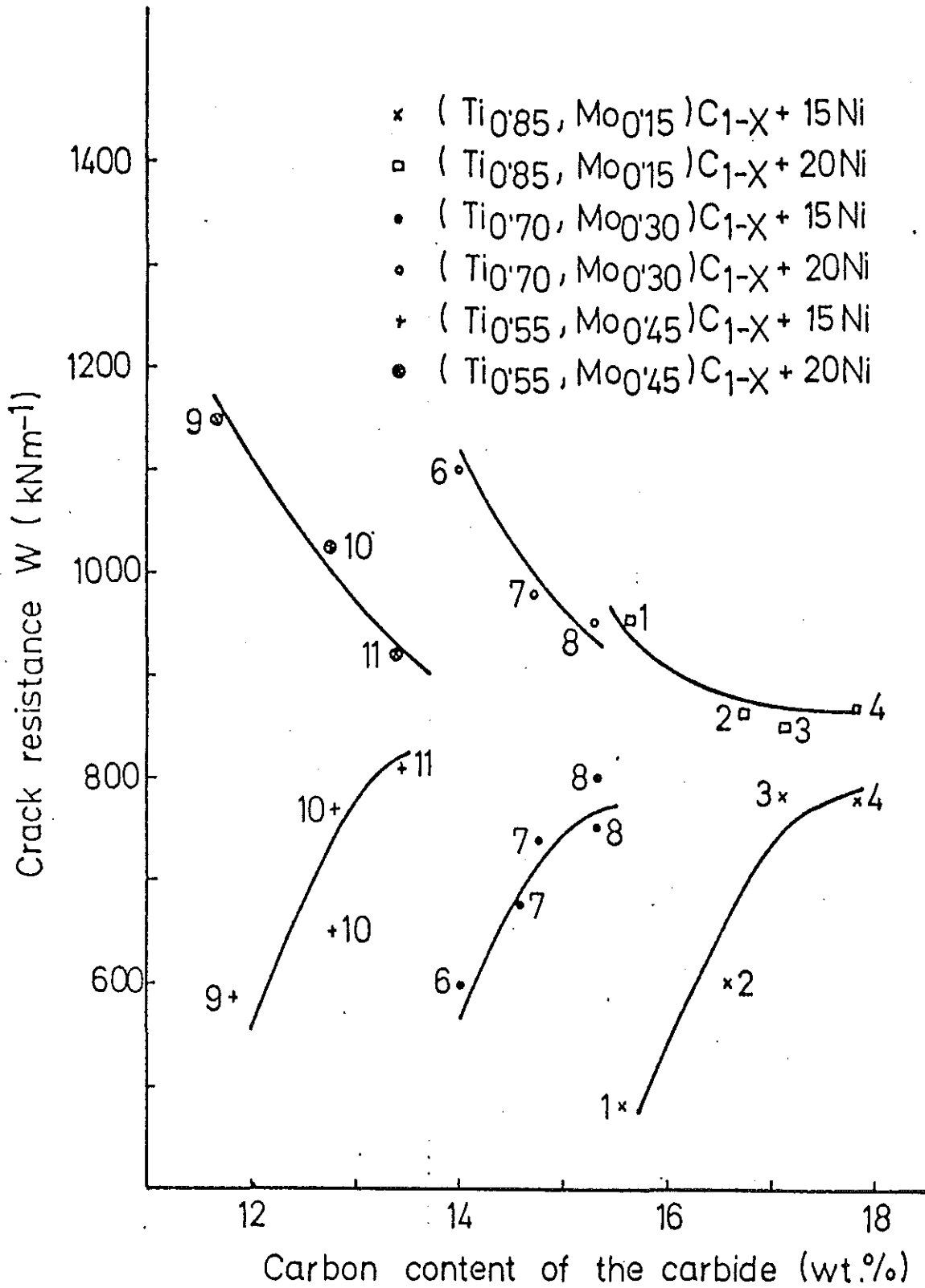


Fig. 2: Crack resistance of (Ti,Mo)C_{1-x}-Ni samples plotted as a function of carbon content of the carbide

Crack resistance of the samples with 15 % binder decreases with decreasing carbon content. The situation can be related to the descending portion of transverse rupture strength / carbon content curve in references 1 and 7, since the presence of $TiNi_3$ could be established in the samples with low carbon content (table 2).

TABLE 2: Microstructural characteristics of TiC-Mo-C-Ni samples with 15 wt.% Ni binder

Sample No	Binder phase after sintering	Binder content (vol %)	Carbide mean grain size \bar{d} (μm)	Binder mean free path (μm)	Contiguity of carbide phase
1	$TiNi_3$	12.6	3.5	0.50	—
2	Ni, $TiNi_3$	12.0	3.1	0.42	—
3	Ni	11.3	2.2	0.28	—
4	Ni	10.8	2.3	0.28	—
6	Ni, $TiNi_3$	14.1	2.8	0.46	—
7	Ni	13.4	2.3	0.36	—
8	Ni	13.2	2.3	0.35	—
9	Ni, $TiNi_3$	15.0	3.1	0.55	0.56
10	Ni, $TiNi_3$ (traces)	12.8	2.6	0.38	0.59
11	Ni	12.1	2.4	0.33	0.60

Crack resistance increases with increasing Mo content in the samples with 20 % Ni. Two factors can be responsible for that behaviour:

- the volume percent of binder phase increases with increasing Mo content at constant binder weight percent, since the density of carbide increases with Mo content.
- contiguity of carbide phase decreases as Mo content increases.

No such crack resistance/Mo content relationship was observed in the samples with 15 % Ni. Evidently the detrimental effect of $TiNi_3$ is dominant.

An explanation is needed for different compositions of the binder phase after sintering of samples with 15 and 20 wt.% Ni binder although the stoichiometry of starting carbide phases was the same. We believe, the smaller the amount of the Ni binder phase less Ti from carbide is needed to reach the saturation. Hence at the point of saturation the activity of Ti in carbide

can be still high enough to promote the formation of $TiNi_3$, which was actually the case of the samples with 15 % Ni but not with 20 % Ni.

(Mo,W)C-Co hard metals

From the preceding chapter the beneficial effect of minor Mo additions to TiC-Ni compositions is obvious. Recent investigations reveal however, that also solid solutions based on molybdenum carbides represent an important potential for the development of hard metals (11). Thus the existence of hexagonal MoC and complete solubility in the system MoC-WC enable the replacement of W by Mo in WC (12,13).

We have already reported, that the method of the fabrication of WC from WO_3 can be used for the preparation of (Mo,W)C solid solutions (14). 10 wt.% cobalt was added as binder metal to carbide powders and sintering was performed in hydrogen-methane mixture, since very close control of carbon in the furnace atmosphere is needed to avoid either carburization or decarburization of the samples.

TABLE 3: Properties of (Mo,W)C-Co samples with 10 wt.% Co binder

Sample	Composition of the carbide	Binder content (vol %)	Carbide mean grain size (μm)	Hardness HV (GPa)	Crack resistance (kNm^{-1})
1	$(W_{0.52}, Mo_{0.48})C$	18	0.99	13.15	4250
2	$(W_{0.37}, Mo_{0.63})C$	15	1.18	12.30	1220
3	$(W_{0.22}, Mo_{0.78})C$	13	1.29	12.70	1090

The plot of crack resistance as a function of binder content (Fig. 3) reveals that at higher Mo concentrations the toughness of cermets is somewhat lower compared to WC-Co. Comparing the hardness of (Mo,W)C-Co and WC-Co samples with approximately the same binder volume present a drop of hardness with increasing Mo content could be established. However, based on the results obtained with carbide composition No 1, one can conclude that with regard to strength and hardness the partial replacement (up to approximately 50 %) of W by Mo seems reasonable.

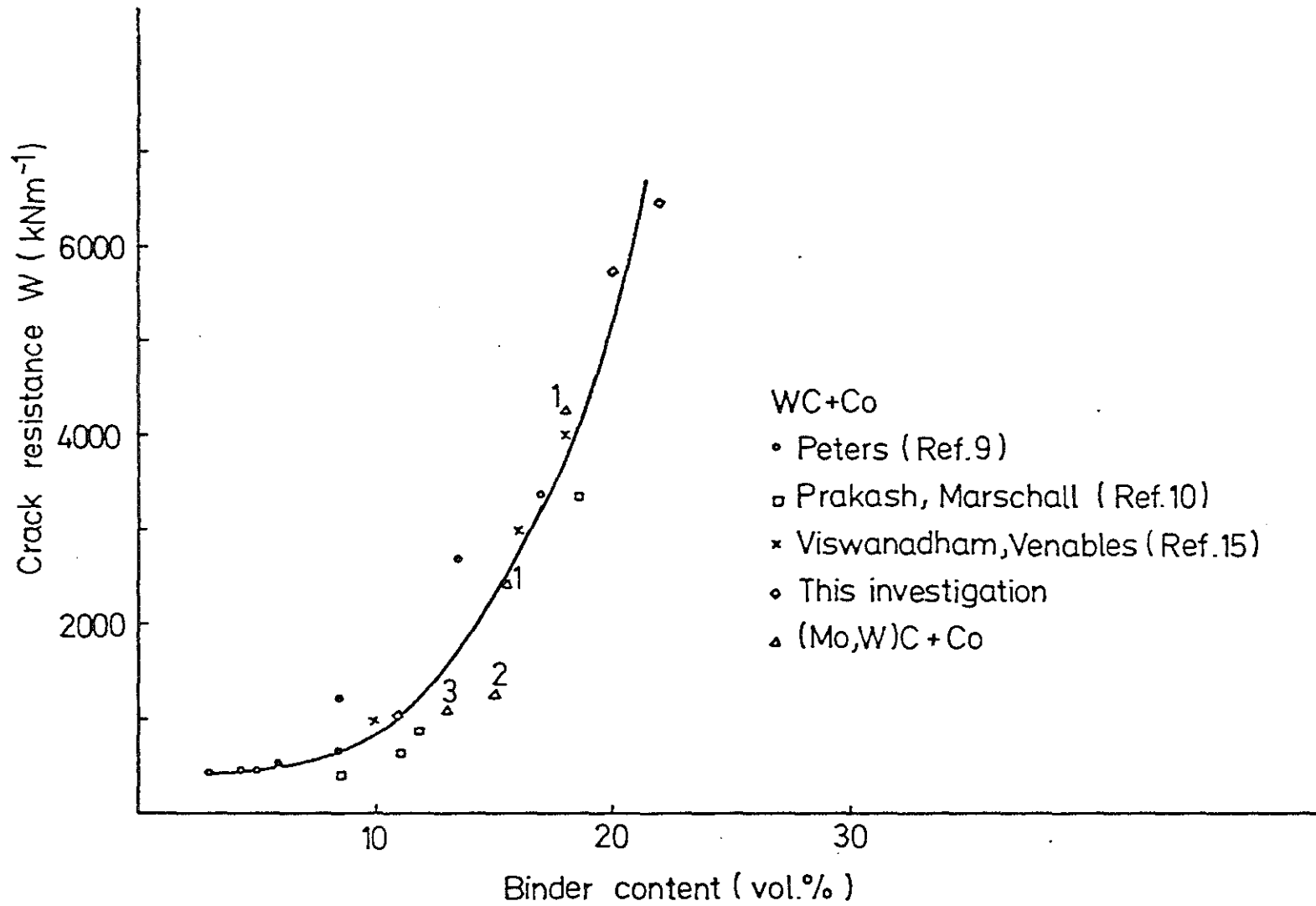


Fig. 3: Crack resistance of WC-Co and (Mo,W)C-Co samples plotted as a function of volume percent of binder

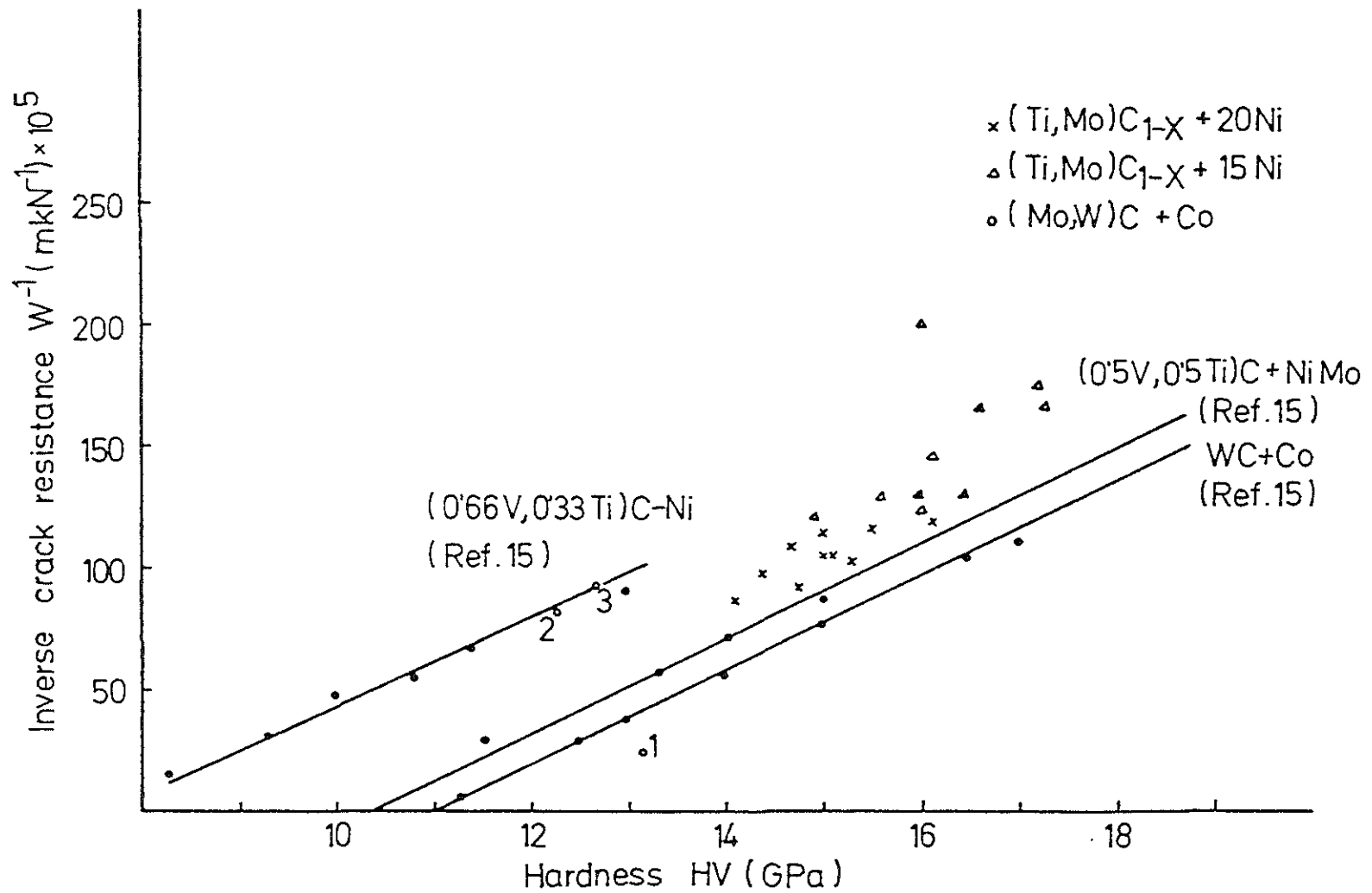


Fig. 4: Inverse crack resistance plotted as a function of hardness for various cermets

Concluding remarks

Fig. 4 shows the position of $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ and $(\text{Mo,W})\text{C-Co}$ samples in $1/W$ vs. H diagram which was used by Viswanadham and Venables (15) in order to classify the cermet systems with regard to their merit and promise for cutting applications. Straight lines represent the position of systems investigated by Viswanadham and Venables. $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ and $(\text{W}_{0.52},\text{Mo}_{0.48})\text{C}$ are quite promising with regard to WC-Co and other potential materials, whereas $(\text{Mo,W})\text{C-Co}$ samples with high Mo content seem to be of less importance for cutting applications.

References

1. D. Moskowitz, H. Humenik, Jr., Int. J. Powd. Met., Powd. Techn. 14 (1978) 39/45
2. R.K. Viswanadham, B. Sprissler, W. Precht, J.D. Venables, Met. Trans., 10A (1969) 599/602
3. D. Moskowitz, U.S. Patent 4.108.649 (1978)
4. G.V. Samsonov, M.A. Voronkin, D.H. Bronstein, Porosh. Met., No. 11 (1976) 30/34
5. G.V. Samsonov, M.A. Voronkin, A.P. Linnikov, V.A. Loktionov, Porosh. Met., No. 12 (1976) 27/41
6. R. Kieffer, D. Fister, Planseeber. Pulvermet., 18 (1970) 246/253
7. P.O. Snell, Planseeber. Pulvermet., 22 (1974) 91/106
8. H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto, Planseeber. Pulvermet., 26 (1978) 42/50
9. C.T. Peters, J. Mat. Sci., 14 (1979) 1619/1623
10. L. Prakash, A. Marshall, KfK-Bericht- 2993B (1980) 63/84
11. H. Holleck, Metall,33 (1979) 1064/1069
12. E. Rudy, B.F. Kieffer, E. Baroch, Planseeber. Pulvermet., 26 (1978) 105
13. S.W.H. Yih, S.A. Worcester, E. Rudy, German Patent 26 23 990 (1976)
14. M. Komac, T. Kosmac, KfK-Bericht-2993 B (1980) 41/53
15. R.K. Viswanadham, J.D. Venables, Met. Trans., 8A (1977) 187/191

Über den Einfluß von NbC-Zusätzen zu TiC-MoC_x-Ni Hartmetallen

M. Komac ⁺⁾ , D. Lange

1. Einleitung

Trotz der Erfolge der WC-Co-Zusammensetzungen werden andere Kombinationen der Übergangsmetallcarbide und -nitride mit den Bindemetallen Fe, Co und Ni gesucht, die als Werkstoff für Werkzeuge ähnlich gute Eigenschaften wie WC-Co zeigen. Hartmetalle auf TiC-Basis wären als Ersatzwerkstoff besonders attraktiv. Der Grund dafür ist nicht nur in der hohen Härte und niedrigen Dichte von TiC zu suchen, sondern auch im vergleichsweise niedrigen Preis. Im Übrigen sind große Vorkommen und Reserven von Titan bekannt oder nachgewiesen.

Den guten Eigenschaften der TiC-Hartmetalle, wie niedriger Kolkverschleiß, geringe Neigung zur Bildung der Aufbauschneide, guter Oxidationswiderstand und chemische Beständigkeit sowie hohe zulässige Schnittgeschwindigkeit muß allerdings eine relativ niedrige Zähigkeit gegenübergestellt werden, die die Zuverlässigkeit dieser Werkstoffe vermindert /1,2/. Deswegen hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Zähigkeit und Festigkeit und damit die Standzeit zu verbessern.

Im folgenden sollen kurz einige neuere Arbeiten, die zu wesentlichen Fortschritten bei TiC-Basis-Hartmetallen geführt haben, erwähnt werden.

Suzuki und Mitarbeiter /3/ berichteten über die Abhängigkeit zwischen Gefüge und mechanischen Eigenschaften von TiC-Mo₂C-Ni-Legierungen. Kieffer und Mitarbeiter /4/ fanden, daß in (Ti,Mo)C_{1-x}-Ni-Proben die Biegebruchfestigkeit stark vom Kohlenstoffgehalt abhängt. Der optimale Kohlungsgrund wird zwischen 90 und 96% vermutet. Snell /5/ und Moskowitz /6/ haben festgestellt, daß die Löslichkeit von Mo und Ti in Ni mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zunimmt, was zur Verfestigung der Bindephase und

⁺⁾ Institut Jozef Stefan, Universität Ljubljana/Jugoslawien

damit zur Erhöhung der Biegebruchfestigkeit führen kann. Moskowitz /7/ erhält auch ein Patent auf TiC-Hartmetalle mit TiN, VC und Al Zusätzen. Während die beiden ersten Zusätze das Kornwachstum hemmen sollen, wirkt sich Al positiv auf die Warmfestigkeit der Bindephase aus.

Auch über die NbC-Zusätze wurde schon mehrmals berichtet. Russische Autoren /8/ sowie Fister /9/ haben deutlich erkannt, daß NbC die Härte erniedrigt und die Biegebruchfestigkeit erhöht. Demgegenüber fanden Ishibashi und Mitarbeiter /10/, daß ein NbC-Zusatz im Bereich von 8 - 20 Gew.% weder die Härte noch die Biegebruchfestigkeit beeinflusst. Eine erhöhte Zähigkeit, die sich durch kürzere Rißlänge (ermittelt durch das Verfahren nach Pamqvist) äußert, wird bei 14 - 17 Gew.% NbC gefunden.

Offensichtlich ergeben sich eine Reihe von Möglichkeiten, die Eigenschaften der TiC-Hartmetalle zu beeinflussen. Zum einen kann die Hartstoffphase, zum anderen die Bindephase und schließlich die Wechselwirkung beider im Gefüge verändert werden. Die dabei wichtigen Einflußgrößen sind u.a. der Kohlenstoffgehalt und das Metallverhältnis der Carbidgephase.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Teilgebiete des Systems TiC-Nb-Mo-C-Ni untersucht. Dabei wurden die beiden Einflußgrößen Kohlenstoffgehalt und Metallverhältnis in der Hartstoffphase systematisch verändert. Ziel der Untersuchung war es, das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung festzustellen und möglicherweise vorhandene Tendenzen zu finden.

2. Experimentelles

In der vorliegenden Arbeit sind zwei auf verschiedenen Wegen hergestellte Gruppen von Proben untersucht worden:

- Die aus nicht vorlegierten Pulvern hergestellten Proben. Dabei lagen Carbidgekomponenten und Nickel als mechanische Mischung vor. Die Carbide wurden als TiC, NbC, Mo₂C oder als Nb+C bzw. Mo+C zugegeben.
- Die aus vorlegierten Pulvern hergestellten Proben. In einem separaten Herstellungsgang wurden zuerst (Ti,Nb,Mo)C_{1-x} Carbidgegemischkristalle hergestellt.

Proben mit gleichen Nummern haben aber unabhängig von der Herstellungsmethode die gleiche Bruttoformel.

Die Zusammensetzungsgruppen lassen sich in einem $\text{TiC}_{1-x}\text{-NbC}_{1-x}\text{-MoC}_{1-x}$ Phasendreieck darstellen (Abb.1). Die sich ändernden Kohlenstoffgehalte sind in Tab. 1 angeführt.

Als Bindemetall wurden 20% Ni zugegeben. Die Proben wurden in Vakuum gesintert und danach auf Phasenzusammensetzung, Gefüge und mechanische Eigenschaften untersucht. Von gesinterten Proben wurden auch der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt bestimmt.

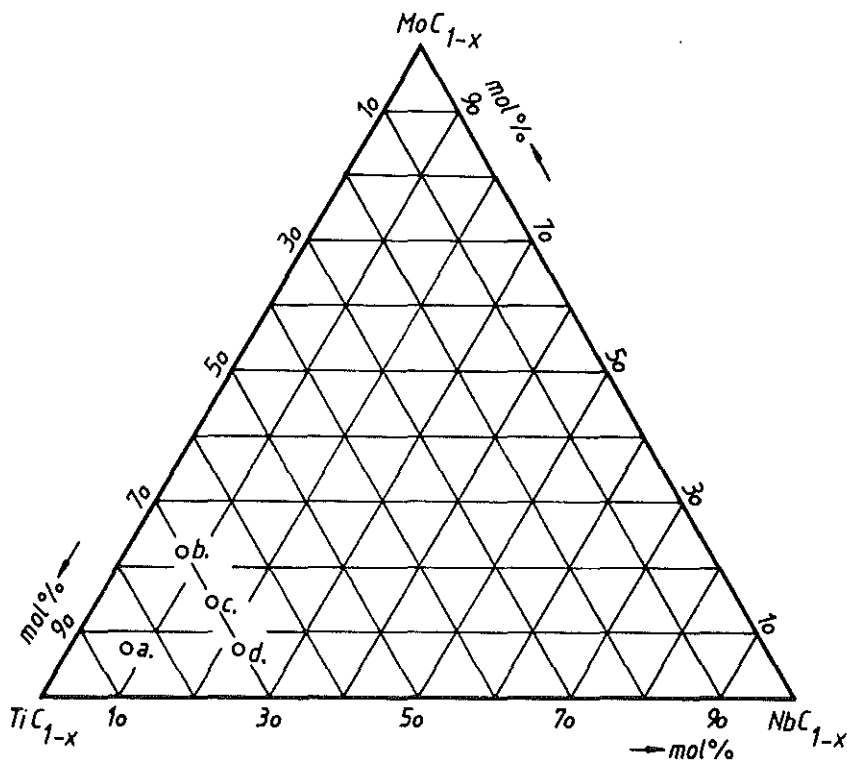


Abb.1: Lage der Proben im quasiternären System $\text{TiC}_{1-x}\text{-NbC}_{1-x}\text{-MoC}_{1-x}$ (s. auch Tab. 1)

Tab. 1: Zusammensetzung der untersuchten Carbidmischkristalle

Probe	Ti	Nb	Mo	C	
L 1	(0.85 [*]	0.075	0.075)	0.85] Gruppe a
L 2	(0.85	0.075	0.075)	0.90	
L 3	(0.85	0.075	0.075)	0.95	
L 4	(0.85	0.075	0.075)	1.00	
L 5	(0.70	0.075	0.225)	0.85] Gruppe b
L 6	(0.70	0.075	0.225)	0.90	
L 7	(0.70	0.075	0.225)	0.95	
L 8	(0.70	0.15	0.15)	0.85] Gruppe c
L 9	(0.70	0.15	0.15)	0.90	
L 10	(0.70	0.15	0.15)	0.95	
L 11	(0.70	0.225	0.075)	0.85] Gruppe d
L 12	(0.70	0.225	0.075)	0,90	
L 13	(0.70	0.225	0.075)	0.95	

* = Atomanteil

3. Ergebnisse

3.1 Vorgänge beim Sintern

Die für die Dichtsinterung geeigneten Temperaturen wurden durch Aufnahme der Sinterkurven mit dem Erhitzungsmikroskop festgestellt. Auffällig ist die zunächst starke Ausdehnung von kohlenstoffarmen Proben (Temperaturbereich um 800 - 1100°C). Die Volumenzunahme läßt sich mit der Diffusion von Ti, Nb, Mo und C in die Bindephase erklären. Zu ähnlicher Feststellung gelangt auch Fukatsu /11/, der den Beginn dieser Reaktion auf 800°C festlegt.

Zwischen den Sinterkurven von vorlegierten und nicht vorlegierten Proben wurde kein wesentlicher Unterschied festgestellt.

Das Auftreten der für den Sintervorgang wichtigen flüssigen Phase wurde mit Hilfe der DTA untersucht. Neben den Ausgangspulvermischungen von vorlegierten und nicht vorlegierten Proben, wurden auch Pulver-

proben von bereits gesinterten und wieder zerkleinerten Proben untersucht, wobei die Ergebnisse gute Übereinstimmung zeigten. Die typischen DTA-Diagramme sind in Abb.2 dargestellt. Die auftretenden Temperaturen werden im folgenden erklärt.

L 1v und L 11v (v = vorlegiert) sind kohlenstoffarm, so daß sich im Bindemetall intermetallische Phase $(Ti,Nb,Mo)Ni_3$ bildet. Die auftretenden Schmelztemperaturen von $1295^{\circ}C$ (L 1v) bzw. $1279^{\circ}C$ (L 11v) lassen sich mit einem ternären $(Ti,Nb,Mo)N_3$ -Carbidmischkristall - Ni Eutektikum erklären. Bei Stover /12/ wird für das ternäre Eutek-

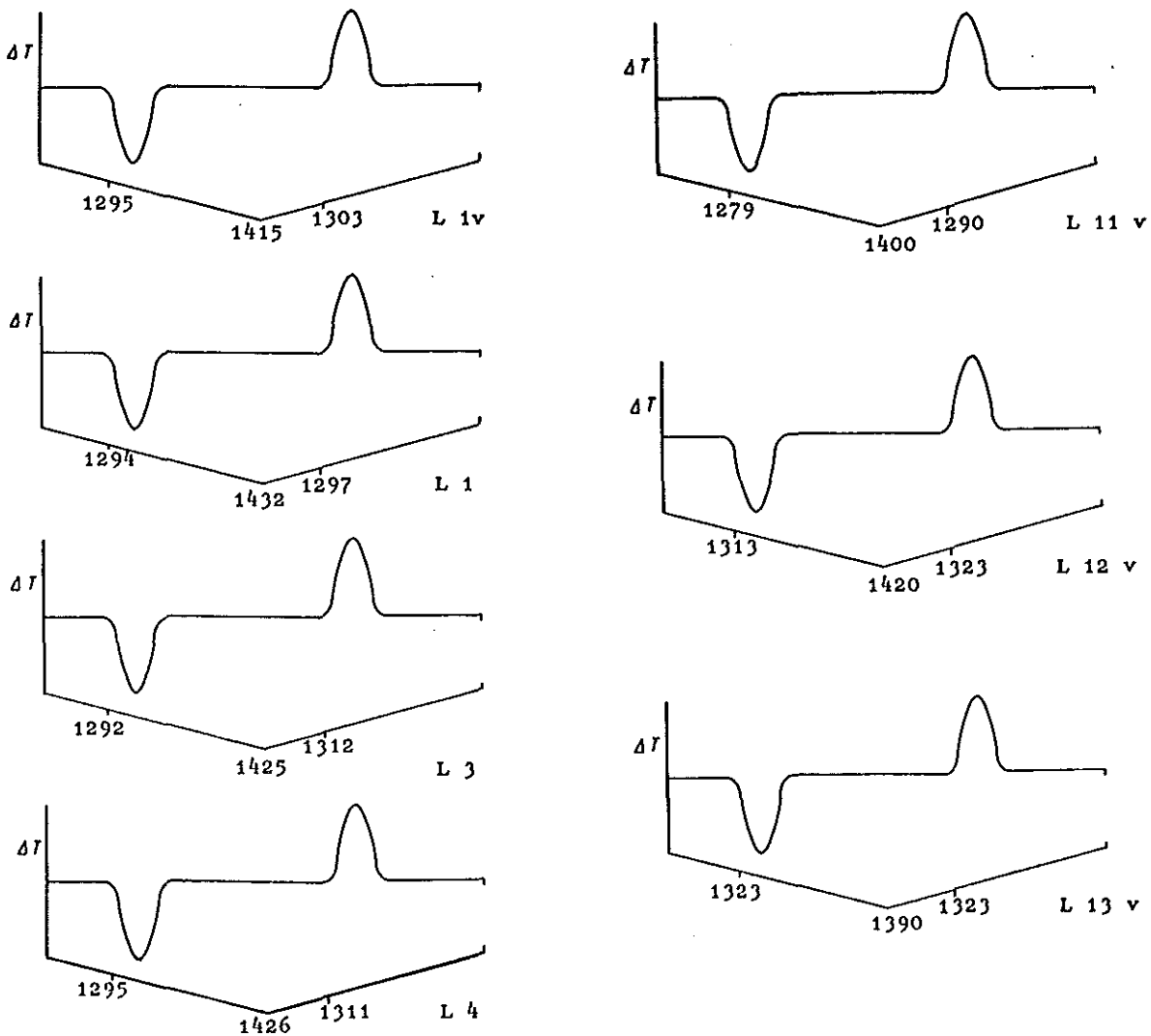


Abb. 2: DTA Diagramme von vorlegierten und nicht vorlegierten Zusammensetzungen

tikum im reinen TiC-TiNi₃-Ni-System eine Schmelztemperatur von 1295⁰ angegeben. Steigender Nb-Zusatz erniedrigt also die Schmelztemperatur von der Bindephase, wenn sie eine intermetallische Phase enthält. Aufgrund des Vergleichs zwischen den Schmelztemperaturen der binären Eutektika TiNi₃-Ni (1304⁰C) und NbNi₃-Ni (1280⁰C) /13/ ist dieses Ergebnis auch zu erwarten.

Der Kohlenstoffgehalt der Proben L 3, L 4 und L 13 liegt so hoch, daß sich keine intermetallische Phase bildet. Ein binäres Eutektikum aus TiC-Ni schmilzt bei 1280⁰C, das aus NbC-Ni bei 1320⁰C /14/. In diesem Fall wirkt sich steigender Niobgehalt schmelztemperaturerhöhend aus, wie auch aus dem Vergleich zwischen L 3 (1292⁰C), L 4 (1295⁰C) und L 13 (1323⁰C) hervorgeht.

Die Schmelztemperaturänderungen bei L 11v, L 12v und L 13v lassen den Einfluß steigender Kohlenstoffgehalte bei konstantem Metallverhältnis erkennen. Die Schmelztemperatur steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt von 1278⁰C (L 11v) auf 1323⁰C (L 13v) an. Die Schmelztemperaturen der niobarmen Zusammensetzungen unterscheiden sich dagegen kaum; L 1: 1294⁰C, L 3: 1292⁰C, L 4: 1295⁰C. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes wächst mit zunehmendem Nb-Gehalt. Ein Vergleich der Schmelztemperaturen der bereits erwähnten binären bzw. ternären Eutektika in den Systemen Ti-Ci-C bzw. Nb-Ti-C untermauert diese Feststellung.

Molybdän hat offensichtlich keinen großen Einfluß auf die Schmelztemperatur der Bindephase. Snell /5/ hat gefunden, daß Molybdän unabhängig vom Kohlenstoffgehalt die Schmelztemperatur geringfügig erniedrigt.

3.2 Zusammensetzung der Proben und Gefügeuntersuchung

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In röntgenographischen Pulveraufnahmen wurden die Linien von Carbidmischkristall, Ni und/oder TiNi₃ beobachtet. Die Bildung der intermetallischen Phase in kohlenstoffarmen Proben ist die Folge einer hohen Metallaktivität, die unterstöchiometrische Carbidphase bewirkt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, finden sich auch in einigen höher kohlenstoffhaltigen nicht vorlegier-

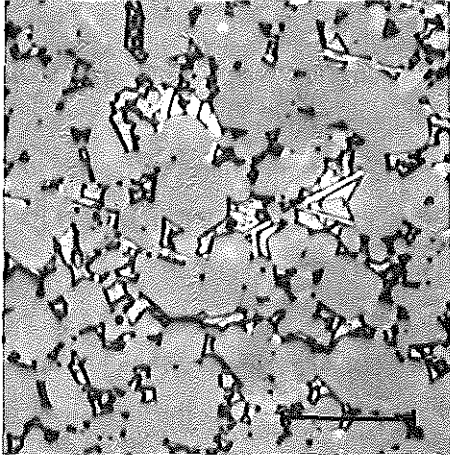
Tab. 2: Zusammensetzungen und Gefügeparameter der gesinterten Proben

Probe	Bindephase-zusammensetzung	Bindemetall-gehalt (vol %)	Mittlere Schichtdicke des Bind.(μm)	Bemerkungen zum Gefügebild
L 2	TiNi ₃ , Ni	18,5	1.40	Aussch.im Bind.
L 3	Ni	18.3	1.35	
L 4	Ni	14.1	1.10	
L 5	TiNi ₃ , Ni	18.8	1.30	Aussch.im Bind.
L 6	Ni	16.4	1.11	" " "
L 7	Ni	15.2	1.13	" " "
L 8	TiNi ₃ , Ni	25.4	1.56	" " "
L 9	Ni	24.6	1.55	
L 10	Ni	23.1	1.32	
L 12	Ni	19.7	1.39	Aussch.im Bind.
L 13	Ni	17.6	1.30	" " "
L 1v	TiNi ₃ , Ni	22.5	1.30	
L 2v	Ni	21.4	1.31	
L 9v	Ni	22.1	1.29	
L 11v	TiNi ₃ , Ni	24.9	1.42	
L 12v	Ni	18.1	1.23	
L 13v	Ni	18.2	1.32	

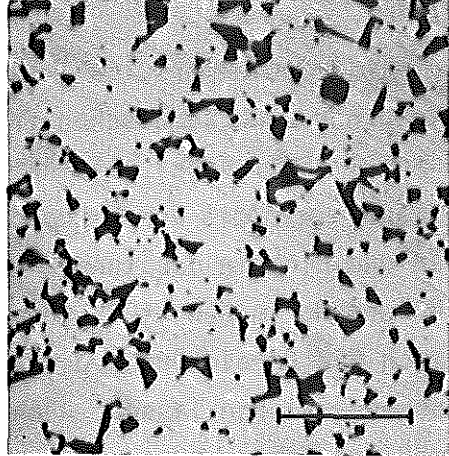
v = vorlegierte Probe

ten Proben nadelförmige Ausscheidungen, obwohl aufgrund des Phasendiagramms und der Kohlenstoffanalyse keine intermetallische Phase zu erwarten ist. Diese Ausscheidungen sind nur metallographisch, nicht aber röntgenographisch nachweisbar und lassen sich daher momentan noch nicht exakt identifizieren. Sie können aber unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Suzuki /15/ als Mo₂C angesehen werden.

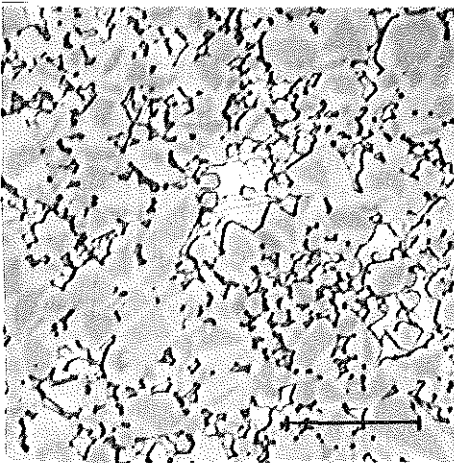
In Abb. 3 sind einige charakteristische Gefügebilder dargestellt. Zunächst fällt bei den aus nicht vorlegierten Pulvern hergestellten Proben die Doppelstruktur des Carbidkorns auf, die besonders nach dem



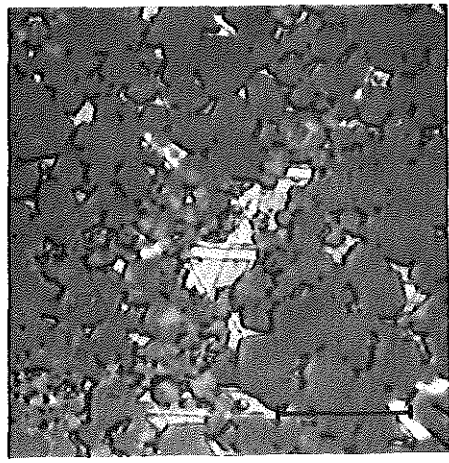
a) L 2 A.P.
(————— = 10 μm)



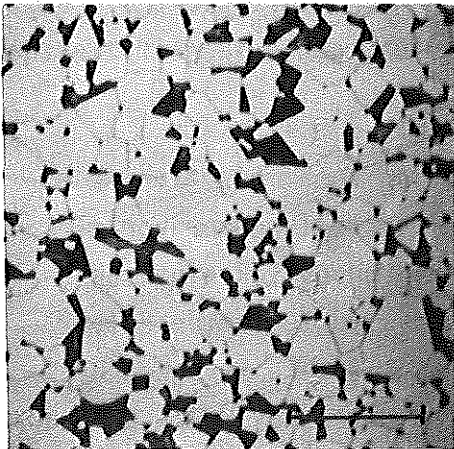
b) L 4 Säureätzung
(————— = 10 μm)



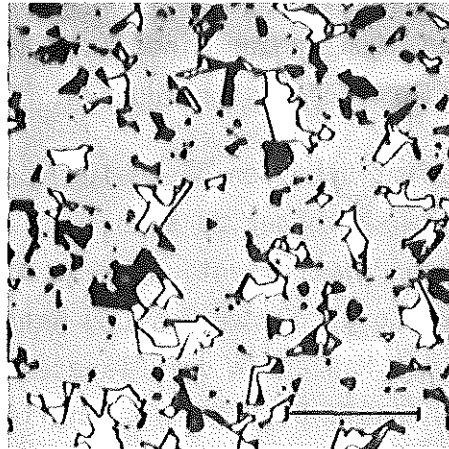
c) L 5 A.P.
(————— = 10 μm)



d) L 13 A.P.
(————— = 10 μm)



e) L 9v A.P.
(————— = 10 μm)



f) L 11v A.P.
(————— = 10 μm)

Abb. 3: Gefügebilder von $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}\text{-Ni}$ -Hartmetallen
A.P. = Ammoniumpersulfatätzung, 1750-fach

Ätzen mit Ammoniumpersulfatlösung deutlich sichtbar ist. Mehrphasige Carbidkörner sind auch schon früher beobachtet worden /5, 16/. Während Snell /5/ festgestellt hat, daß die Kerne aus reinem TiC bestehen, fanden wir mit der Mikrosonde Anzeichen, daß einige Prozent Molybdän und Niob in das Innere des Kerns diffundieren. Für die Annahme, daß Nb und Mo in den TiC-Kern diffundiert, spricht auch die Tatsache, daß sich die Carbidkörner bei höheren Sintertemperaturen vollständig homogenisieren lassen. Auch findet bei geringer Teilchengröße und mäßigen Temperaturen in kurzer Zeit (= 1 Stunde) fast vollständige Homogenisierung statt.

Charakteristisch für die nicht vorlegierten Proben ist das relativ ungleichmäßige Gefüge. Wesentlichen Einfluß hat offensichtlich die Anfangsgröße der TiC-Partikel. Da das Kornwachstum hauptsächlich über Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse abläuft, scheidet sich an großen TiC-Körnern verstärkt Mischkristall ab. Für die Herstellung gleichmäßig feiner Hartmetalle ergibt sich daraus, daß vor allem der Korngrößenverteilung des TiC Aufmerksamkeit geschenkt werden muß. Die Partikelgrößen von Mo₂C und NbC sind unkritisch, da sie sich vollständig auflösen.

TiNi₃ scheidet sich in nicht vorlegierten Proben lamellenartig aus (Abb. 3a), während in vorlegierten Proben (Abb. 3e) Ni und TiNi₃ in getrennten Bereichen auftreten, was z.B. auch im Gefüge von TaC_{1-x}-Ni gefunden wurde /17/. Die intermetallische Phase bleibt weiß, während sich Ni schwarz anätzt. Im Gegensatz zu den nicht vorlegierten Proben zeigen sich in der Bindephase auch keine (nicht genau identifizierten) nadelförmigen Ausscheidungen.

Insgesamt scheinen die Gefüge der vorlegierten Zusammensetzungen etwas gleichmäßiger zu sein, was wohl an der Herstellung der vorlegierten Pulver liegt. Während die reinen Ausgangspulver eine sehr breite Korngrößenverteilung hatten, wiesen die vorlegierten Pulver nach dem Mahlen in der Planetenmühle eine viel engere Korngrößenverteilung auf. Die Korngrenzen ließen sich lediglich bei Probe L 9v anätzen, so daß auch die Kontinuität gemessen werden konnte. Sie betrug

0,53 und unterscheidet sich somit unwesentlich von der bei $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni-Legierungen gemessenen Kontinuität /18/.

3.3 Härte, Reißwiderstand und Biegebruchfestigkeit

Mit der Messung dieser drei Eigenschaften wird versucht, weitere Rückschlüsse über die Tendenzen innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs zu erhalten. Über die Aussagekraft der Palmqvist-Methode besteht noch keine einheitliche Meinung. Es wurde zwar versucht, zwischen dem Reißwiderstand und dem Zähigkeitswert K_{IC} einen Zusammenhang zu finden, doch herrschen darüber geteilte Meinungen /19/. Selbst wenn diese Methode eine Aussage nur über die oberflächennahen Zonen zuläßt, so sind doch Rückschlüsse auf die Zähigkeit der gesamten Probe möglich.

Die Härtewerte sind durchaus im Rahmen der in der Literatur angeführten Werte für TiC-Basis-Hartmetalle mit ähnlichem Bindemetallgehalt (vgl. z.B. Lit. /4, 16/).

Von den bei der Messung des Reißwiderstandes gemachten Beobachtungen sind einige erwähnenswert. Wie aus der Abb.4 hervorgeht, konnte die erwartete lineare Abhängigkeit zwischen Reißlänge und Belastung häufig nicht bestätigt werden. Bis allenfalls 300 N kann eine lineare Abhängigkeit angenommen werden, bei größeren Lasten wird die Abweichung immer ausgeprägter. In der Literatur sind vorwiegend lineare Zusammenhänge erwähnt, lediglich Prakash /20/ stellt einen Doppelknick fest. Schon früher /21/ wurde eine leicht nichtlineare Abhängigkeit beschrieben, die für spröde Proben konvexe und für zähere konkave Kurven feststellt. Perrot /22/ hat versucht, die Zusammenhänge theoretisch zu erklären und hat durch Rechnung die von Snell und Pärnama /21/ gefundenen Abweichungen bestätigt. Allerdings sind diese Abweichungen von der Linearität viel geringer als die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen.

Im Augenblick ist es nicht möglich, eine Erklärung für den experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen Reißlänge und Belastung anzugeben. Bei kurvenförmigem Verlauf des Zusammenhangs könnte der paradoxe

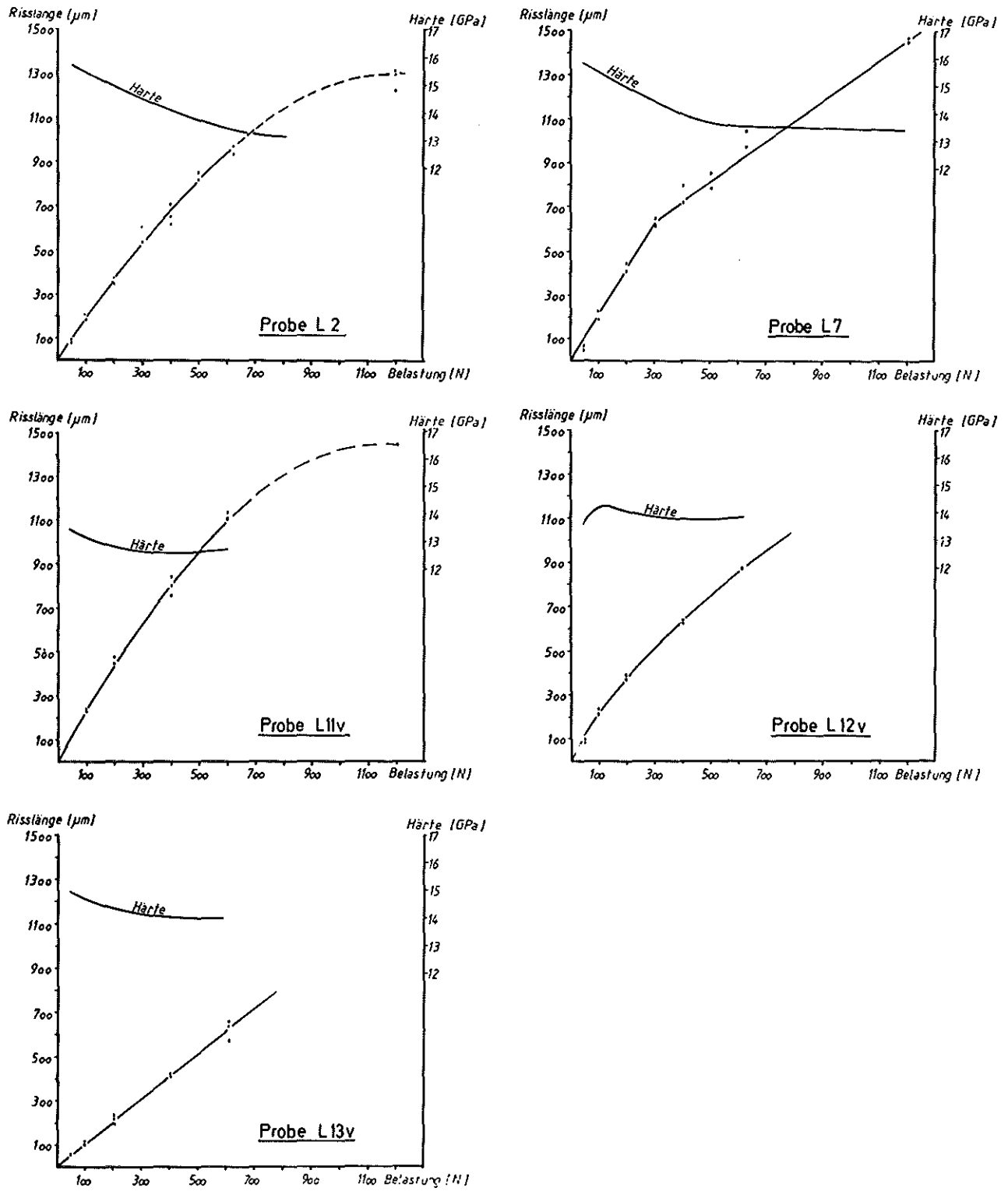


Abb. 4: Belastungsabhängigkeit der Rißlänge und der Vickershärte der $(\text{Ti,Nb,Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni-Hartmetalle

Schluß gezogen werden, daß bei sehr großen Lasten die Länge der Palmqvist-Risse konstant bleibt.

Aufgrund der verschiedenen Last/Rißlänge Abhängigkeiten kann man für die Bestimmung des Rißwiderstandes W keine einheitliche Steigung angeben. Deswegen wurde der in Tab. 3 angegebene Rißwiderstand grundsätzlich aus der Tangentensteigung im Koordinatenursprung berechnet.

Die Biegebruchfestigkeitswerte streuen erheblich. Mehr oder weniger große Poren haben sich als burchauslösende Stellen erwiesen.

Tab. 3: Mechanische Eigenschaften von gesinterten Proben

Probe	Härte HV (GPa)	Rißwider- stand W (N/mm)	Biegebruch- festigkeit (N/mm ²)
L 2	15.3	541	-
L 3	15.1	733	1010
L 4	15.2	783	1110
L 5	15.5	487	630
L 6	15.4	506	980
L 7	15.5	487	1030
L 8	15.3	360	1090
L 9	14.6	613	540
L 10	16.3	459	1150
L 12	15.4	427	302
L 13	15.7	430	470
L 1v	12.8	487	740
L 2v	14.3	567	710
L 9v	14.1	910	990
L 11v	13.2	453	760
L 12v	14.0	457	730
L 13v	14.6	992	1270

4. Diskussion und Schlußfolgerungen

Aus den bisher gewonnenen Meßergebnissen und Beobachtungen läßt sich zwar noch kein vollständiges Bild über $(\text{Ti,Nb,Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni-Hartmetalle entwerfen, aber es lassen sich doch schon gewisse Tendenzen feststellen.

Obwohl die Zusammensetzung in weiten Grenzen verändert wird, ändert sich die Härte kaum. Weder der Kohlenstoffgehalt noch das Metallverhältnis in der Carbidgephase beeinflussen die Härte wesentlich. Größeren Einfluß hat dagegen die Herstellungsmethode und damit die Struktur der Carbidgephase. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, variiert die Härte der nicht vorlegierten Proben zwischen 14.6 und 16.3 GPa, wobei diese Grenzen als Extremwerte anzusehen sind, denn die meisten Zusammensetzungen zeigen Härtewerte um 15.4 GPa. Demgegenüber liegen die aus vorlegierten Carbidgepulvern hergestellten Proben in der Härte niedriger. Die größere Härte der nicht vorlegierten Zusammensetzungen wird auf das Vorhandensein des harten TiC-Kerns zurückgeführt. Bei den vorlegierten Proben besteht die Carbidgephase aus dem $(\text{Ti,Nb,Mo})\text{C}_{1-x}$ -Mischkristall, bei welchem aufgrund der Literaturdaten /23/ eine im Vergleich zu reinem TiC niedrigere Härte zu erwarten ist.

Der Einfluß der Bindephase auf die Härte ist offensichtlich nicht so groß. Sowohl die Menge (in engen Grenzen) als auch die Zusammensetzung der Bindephase beeinflußt die Härte der untersuchten Proben nicht wesentlich, da wohl die Carbidgephase für die Härte des Gefüges entscheidend ist. Auch das Auftreten der intermetallischen Phase scheint in diesem Zusammenhang keine bedeutende Rolle zu spielen.

Die Menge der Bindephase hängt vom Kohlenstoffgehalt ab. Der Volumenanteil der Bindephase nimmt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zu, da die Löslichkeit von Metallatomen im Binder zunimmt. Die bei niedrigen Kohlenstoffgehalten auftretende intermetallische Phase führt zu weiterer Volumenzunahme.

Während die Härte vom Auftreten der intermetallischen Phase offenbar nicht beeinflußt wird, fällt die Reißfähigkeit ab, sobald die Bindephase versprödende Phasen enthält. Aus dem Vergleich der Tab. 2 und 3 ist weiter zu entnehmen, daß die Bindephase nicht nur durch TiNi_3 ,

sondern auch durch nadelförmige Ausscheidungen, die sich röntgenographisch nicht identifizieren ließen, ihre rißausbreitungshemmende Wirkung verliert.

Im folgenden soll etwas näher auf die unidentifizierten Ausscheidungen, die sich im Gefüge einiger nicht vorlegierter Proben befinden, eingegangen werden. Wie schon erwähnt, haben Suzuki und Mitarbeiter /15/ ebenfalls nadelförmige Ausscheidungen in der Bindephase von TiC-Mo₂C-Legierungen gefunden und sie als Mo₂C identifiziert. Die Menge der Ausscheidungen hängt nicht nur von dem Molybdängehalt, sondern auch von der Sinterzeit und der Temperatur ab. Mit steigender Sinterzeit lösen sich nach ihren Beobachtungen die Ausscheidungen wieder auf und bilden mit TiC eine feste Lösung. Wendet man diese Beobachtungen auf das vorliegende Problem an, so läßt sich das Auftreten der Mo₂C-Ausscheidungen in nicht vorlegierten Proben folgendermaßen erklären.

Bei den aus unlegierten Pulvern zusammengesetzten Proben findet schon in festem Zustand Diffusion statt, die zur langsamen Bildung von (Ti,Nb,Mo)C_{1-x}-Mischkristall und Ni(Ti,Nb,Mo,C)-Mischkristall führt. Die weitaus größte Menge des Mo₂C und NbC bleibt jedoch zunächst noch ungebunden, löst sich aber rasch beim Auftreten flüssiger Phase in ihr auf. Durch Auflösung unstabilerer kleiner TiC-Partikel löst sich auch Titan in der flüssigen Phase. Aus dieser Lösung scheidet sich an den verbliebenen TiC-Körnern ein (Ti,Nb,Mo)C_{1-x}-Mischkristall ab. Die Sinterzeit ist so kurz, daß sich nicht die entsprechende Menge gelöster Bestandteile als Mischkristall ausscheiden kann. Da die Löslichkeit von Molybdän in Nickel mit sinkender Temperatur abnimmt, scheidet sich das noch in der Bindephase verbliebene Mo teilweise als Mo₂C aus.

Bei den vorlegierten Zusammensetzungen gehen dagegen nur soviel Metall- und Kohlenstoffatome aus der Carbidgephase in Lösung, wie der Zusammensetzung des Carbides und der Temperatur entspricht; Lösung und Wiederausscheidung stehen im dynamischen Gleichgewicht, so daß offensichtlich keine Übersättigung der Bindephase vorkommt, die bei der Abkühlung zu Ausscheidungen führen könnte.

Vergleicht man die Biegebruchfestigkeit mit dem Rißwiderstand, so laufen beide Eigenschaften, wie zu erwarten, ungefähr parallel. Daß die aus vorlegierten Carbidpulvern hergestellten Proben eine bessere Biegebruchfestigkeit und höheren Rißwiderstand aufweisen, wird auf das gleichmäßigere und feinere Gefüge zurückgeführt, in dem sich auch keine Ausscheidungen befinden. Wie bei den nicht vorlegierten Proben fällt der Rißwiderstand ab, sobald die Bindephase intermetallische Phase enthält.

Um einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften zu geben, sind die vorliegenden Meßergebnisse mit denen anderer Hartmetalle verglichen worden. Dazu wurde ein Diagramm gewählt (Abb.5), welches Viswanadham und Venables vorgeschlagen haben /24/. Die Lage der Gerade für WC-Co gibt die Lage des zu erstrebenden Optimismus wieder. Beim Vergleich des Rißwiderstandes muß berücksichtigt werden,

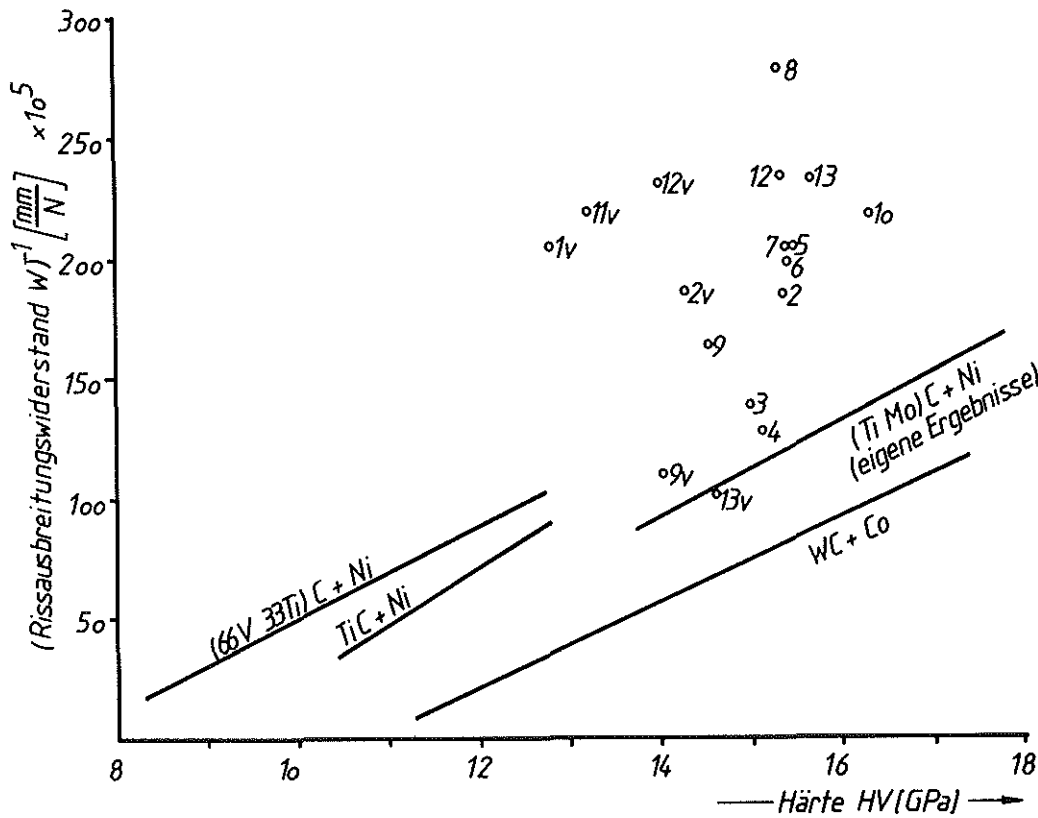


Abb.5: Inverser Rißwiderstand/Härte verschiedener Zusammensetzungen

daß in bisherigen Arbeiten grundsätzlich ein linearer Zusammenhang zwischen Belastung und Rißlängensumme angenommen wurde. Sofern sich aber der in der vorliegenden Arbeit gefundene nichtlineare Zusammenhang bestätigen sollte, würde das bedeuten, daß die bisherigen Messungen zu hohe Rißwiderstände vortäuschen. Demgegenüber führt die Berechnung des Rißwiderstandes aus der Tangentensteigung im Koordinatenursprung zu kleineren Rißwiderständen. Unter diesem Gesichtspunkt könnte die Lage der Punkte in Abb.5 auch etwas näher bei der WC-Co Geraden angenommen werden. Die Tendenzen sind trotzdem sichtbar: Einige Zusammensetzungen erreichen bei guter Härte akzeptablen Rißwiderstand. Aus den Gemeinsamkeiten dieser Proben wird gleichzeitig deutlich, worauf bei der Herstellung geachtet werden muß: Vermeidung intermetallischer Phasen und anderer Ausscheidungen in der Bindephase und gleichmäßiges Gefüge.

Aufgrund der Tatsache, daß Niobzusatz zu $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}$ -Ni im untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluß erkennen läßt, wurden noch zwei hochniobhaltige TiC-Zusammensetzungen untersucht. Dabei wurde für eine $(\text{Ti}_{0,5},\text{Nb}_{0,5})\text{C}_{0,95}+20\% \text{ Ni}$ Zusammensetzung ein Rißwiderstand von 1630 Nmm^{-1} und eine Härte von 13.4 GPa gefunden. Bei der zweiten Probe $(\text{Ti}_{0,66},\text{Nb}_{0,34})\text{C}_{0,95}+20\% \text{ Ni}$ wurden $W = 1540 \text{ Nmm}^{-1}$ und $\text{HV} = 13.9 \text{ GPa}$ gemessen. Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß große Nb-Zusätze die Härte senken und die Zähigkeit (Rißausbreitungswiderstand) erhöhen.

In niobfreien $(\text{Ti,Mo})\text{C}$ -Zusammensetzungen wurde gefunden, daß mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Rißwiderstand abnimmt /18/, wenn die Bindephase nur aus Nickel besteht. Bei den vorliegenden Nb-haltigen Proben konnte diese Tendenz auch beobachtet werden, allerdings nicht so ausgeprägt. Offensichtlich schwächt Niobzusatz die Unterschiede ab.

Diese bisher bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß Niobzusätze bis 30% zu $(\text{Ti,Mo})\text{C}_{1-x}$ Zusammensetzungen keinen eindeutigen Einfluß auf die Eigenschaften haben. Damit werden die Ergebnisse von Ishibashi /10/ bestätigt, die keine Änderung der Härte und Biegebruchfestigkeit durch 8 bis 20 Gew.% NbC-Zusatz gefunden werden. Ein endgültiges Urteil über NbC-Zusätze kann erst abgegeben

werden, wenn auch die Warmhärte und die Verschleißigenschaften dieser Proben gemessen worden sind.

Auf jeden Fall lassen sich aber auch die Eigenschaften der vorliegenden Zusammensetzungen hinsichtlich Härte und Zähigkeit noch verbessern, wenn die Verbesserung des Gefüges durch Modifikation der Herstellungsbedingungen gelingt. Auf eine Teilchengrößenverteilung der Ausgangspulver sowie optimierte Sintertemperaturen und Zeiten muß dabei besonders geachtet werden.

Literatur

- /1/ W.Fairhurst
Metallurgia, 79 (1968) 145
- /2/ E.Lardner
Materials for Metal Cutting, ISI Publ. 126, The Iron and Steel Inst.,
1970, S.122
- /3/ H.Suzuki, K.Hayashi, O.Terada
J.Inst.Jap.Met. 36 (1972) 514
- /4/ R.Kieffer, D.Fister
Planseeber. Pulvermet., 18 (1970) 246
- /5/ P.O.Snell
Planseeber. Pulvermet., 22 (1974) 91
- /6/ D.Moskowitz, M.Humenik
Int.J.Powd.Met., Powd.Techn., 14 (1978) 39
- /7/ D.Moskowitz
US Patent 4.019.874 (1977)
- /8/ G.V.Samsonov, V.K.Vitranjuk, M.A.Voronkin, G.K.Lomakin
Porosch.Met., No. 9 (1973) 83
- /9/ D.Fister, R.Kieffer
Planseeber. Pulvermet., 22 (1974) 175
- /10/ O.Ishibashi, K.Misumi, T.Nishimura, H.Mayashita
Nippon Tungsten Rev., 6 (1973) 74
- /11/ T.Fukatsu
Trans. JIM, 4 (1963) 189
- /12/ E.R.Stover, J.Wulf
Trans. AIME, 215 (1959) 127

- /13/ M.Hansen, K.Anderko
Constitution of binary alloys, McGraw-Hill, 1958
- /14/ H.Holleck
Kfk 3087 B (1981)
- /15/ H.Suzuki, K.Hayashi, O.Terada
J.Jap.Inst.Met., 35 (1971) 936
- /16/ D.Moskowitz, M.Humenik
in Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 3, ed. H.H.Hausner,
Plenum Press 1966, S.83
- /17/ H.Holleck, L.Prakash, F.Thümmeler
in H.Holleck F.Thümmeler (Hrsg.), KfK 2993B (1980), S.1
- /18/ M.Komac , K.Kos, S.Novak
(Beitrag S. 76 in diesem Bericht)
- /19/ E.A.Almond, B.Roebuck
in "Recent Advances in Hardmetal Production" University
of Loughborough, 1979, S.36/1
- /20/ L.Prakash, A.Marschall
in H.Holleck, F.Thümmeler (Hrsg.), KfK 2993 B (1980), S.63
- /21/ P.O.Snell, E.Pärnama
Planseeber. Pulvermet., 21 (1973) 271
- /22/ M.Perrot
Wear, 47 (1978) 81
- /23/ F.Thümmeler, H.Holleck, L.Prakash
in Proc. 10. Plansee Seminar, Vol.1, ed. H.Ortner, Metallwerk
Plansee, Reutte, 1981, S.459
- /24/ R.K.Viswanadham, J.D.Venables
Met. Trans., 8A (1977) 187

Phasengleichgewichte und thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Titan-Nickel und Titan-Nickel-Sauerstoff

G. Chattopadhyay, H. Kleykamp, W. Laumer

Der isotherme Schnitt des Systems Ti-Ni-O wurde im Bereich zwischen dem Ni(Ti)-Mischkristall und den binären Titan-Oxiden bei 1200 K überprüft. Für thermodynamische Berechnungen im Ni(Ti)-Mischkristallbereich treten drei relevante Dreiphasenfelder auf: $Ti_3O_5 - Ti_4O_7 - Ni_{0,99}Ti_{0,01}$, $Ti_{2-y}Ni_yO_3 - Ti_3O_5 - Ni_{0,975}Ti_{0,025}$ und $Ti_{2-y}Ni_yO_3 - TiNi_3 - Ni_{0,89}Ti_{0,11}$. Mit Hilfe galvanischer Ketten wurden die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Bereich $Ti_2O_3 - Ti_3O_5(II)$ und des Titans im Ni(Ti)-Mischkristall sowie die freie Bildungsenthalpie von $NiTiO_3$, $Ti_3O_5(II)$ und $TiNi_3$ zwischen 1100 und 1300 K bestimmt. Es ergibt sich:

$$\Delta \bar{G}_{O_2}^{<Ti_2O_3-Ti_3O_5(II)>} = - 707400 + 128,4 \cdot T \pm 1200 \text{ J/mol } O_2$$

$$\Delta \bar{G}_{Ti}^{<Ni_{0,89}Ti_{0,11}-TiNi_3>} = - 124900 - 109,3 \cdot T + 0,06950 \cdot T^2 \pm 3700 \text{ J/mol Ti}$$

$$f_{\Delta G^0}^{<NiTiO_3>} = - 1183400 + 263,0 \cdot T \pm 1400 \text{ J/mol}$$

$$f_{\Delta G^0}^{<Ti_3O_5(II)>} = 2427200 + 419,3 \cdot T \pm 8400 \text{ J/mol}$$

$$f_{\Delta G^0}^{<TiNi_3>} = - 216000 + 46 \cdot T \pm 5000 \text{ J/mol}$$

Die relative partielle freie Exzeßenthalpie des Titans in Nickel bei unendlicher Verdünnung ${}^{XS} \Delta \bar{G}_{Ti}^{\infty}$ beträgt $-(165 \pm 10) \text{ kJ/mol}$.

1. Einleitung

Aussagen über die thermodynamische Stabilität intermetallischer Verbindungen der Übergangsmetalle besitzen eine hohe Bedeutung für die Entwicklung verschleißfester und warmfester Werkstoffe. So können zwischen den Komponenten eines Hartmetalls, z.B. einem hochschmelzenden Carbid und einem Bindemetal, oder hochlegierter metallischer Werkstoffe Reaktionen auftreten, durch die wichtige mechanische Eigenschaften infolge der

Bildung neuer Phasen zwischen den Komponenten beeinflußt werden. Das Reaktionsverhalten hängt dabei auch vom Kohlenstoff/Metallverhältnis des Werkstoffs und von der thermodynamischen Stabilität der möglicherweise entstehenden Phasen ab.

In Hartmetallen auf TiC-Basis /1/ oder in titanhaltigen Nickelbasislegierungen ist ein spezifisches Reaktionsverhalten im Hinblick auf die Löslichkeit des Titans oder die Bildung einer Phase im Binder oder in der Nickelbasislegierung nicht auszuschließen. Thermodynamische Daten für den Ni(Ti)-Mischkristall und die nickelreichste intermetallische Phase $TiNi_3$ können zur Voraussage über das Reaktionsverhalten beitragen.

Eine Übersicht über die bekannten thermodynamischen Daten der intermetallischen Verbindungen aus den binären Systemen der hochschmelzenden Metalle und den Elementen der Eisengruppe wurde in einer früheren Arbeit /2/ zusammengestellt. In einigen dieser Systeme liegen bisher keine oder nur unsichere Werte vor. Zur Vervollständigung werden die noch unbekanntesten Daten der wichtigsten intermetallischen Phasen in einem längerfristigen Programm bestimmt. In diesem Rahmen sind bisher thermodynamische Untersuchungen in den Systemen Eisen-Wolfram /3/ und Eisen-Molybdän /4/ durchgeführt worden. Ergebnisse aus den Systemen Titan-Nickel und Titan-Nickel-Sauerstoff werden in diesem Beitrag mitgeteilt.

2. Das System Titan-Nickel

Eingehende Untersuchungen zum Aufbau des Systems Titan-Nickel wurden von Poole und Hume-Rothery /5/ durchgeführt. Es treten die drei intermetallischen Phasen Ti_2Ni , $TiNi$ und $TiNi_3$ auf. Die Titan-Löslichkeit im Nickel liegt zwischen 13,8 At.% Ti bei $1304^{\circ}C$ und 10,2 At.% Ti bei $1050^{\circ}C$ /5/. Die Gitterkonstante des Ni(Ti)-Mischkristalls steigt linear mit der Titan-Konzentration an /5,6/. Die Phase $TiNi_3$ existiert in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung und kristallisiert hexagonal im eigenen Gittertyp /5,6,7/. Die Gitterkonstanten von $TiNi_3$ und des Ni(Ti)-Mischkristalls sind in Abb.1 und in Tab. 1 zusammengestellt. Die Auswertung eigener Wärmebehandlungsversuche (1200 K, 200 h) an Tabletten

aus sehr reinem Titan- und Nickel-Pulver führt zu einer Löslichkeitsgrenze von $(11,0 \pm 0,5)$ At.% Ti im Ni(Ti)-Mischkristall und den in Tab.1 angegebenen Gitterkonstanten für TiNi_3 und $\text{Ni}_{0,89}\text{Ti}_{0,11}$.

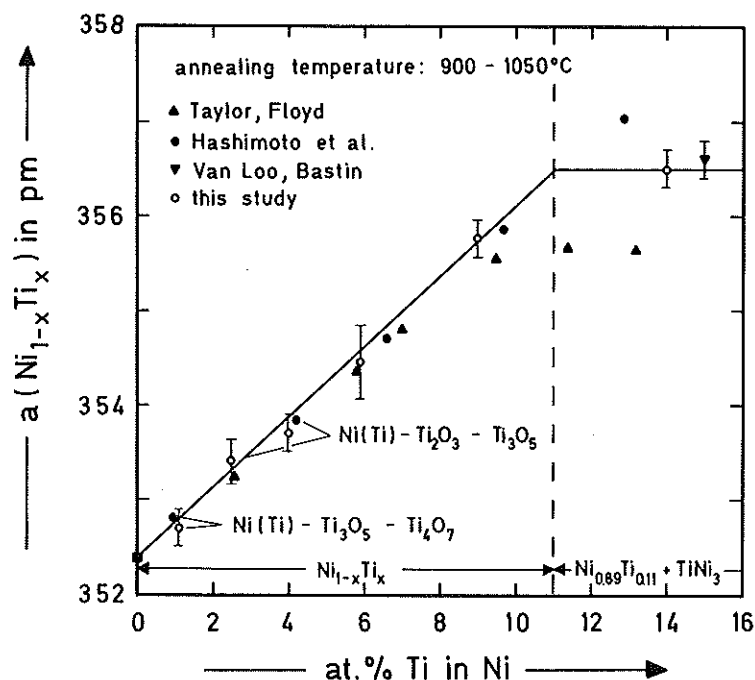


Abb.1. Gitterkonstante des Ni(Ti)-Mischkristalls im binären System Titan-Nickel und im Gleichgewicht mit Titan-Oxiden

Thermodynamische Untersuchungen im System Titan-Nickel sind an Zahl beschränkt. Die Bildungsenthalpie von TiNi_3 wurde durch Reaktionskalorimetrie bestimmt /8,9/. Die relative partielle freie Enthalpie des Titans im TiNi_3 -Ti-Bereich wurde aus dem H_2/TiCl_4 -Gleichgewicht über der Legierung ermittelt /10/. Ferner liegen massenspektrometrische Ergebnisse der Aktivität von Nickel und Titan in der flüssigen Legierung vor /11/. In einer neueren Arbeit wurde die freie Bildungsenthalpie von festem TiNi_3 elektrochemisch mit einer sauerstoffionenleitenden galvanischen Festkörperkette bestimmt /12/. Der Phasenaufbau des relevanten Systems Ti-Ni-O widerspricht jedoch dem Kettenaufbau.

Tab. 1. Gitterkonstanten von Phasen im System Titan-Nickel-Sauerstoff

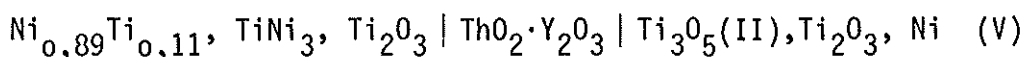
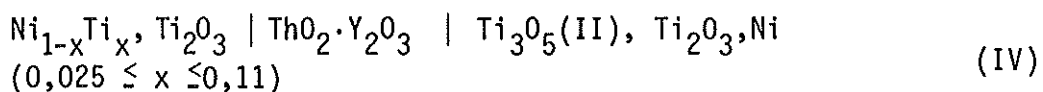
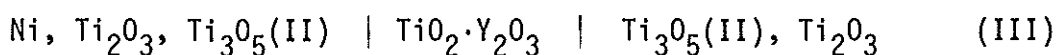
Phase	im Gleichgew. mit	Typ	a(pm)	b(pm)	c(pm)	$\beta(^{\circ})$	Ref.
Ni	-	Cu	352,38				17
Ni(Ti)*	Ti ₄ O ₇ , Ti ₃ O ₅	Cu	352,7±0,2				-
Ni(Ti)*	Ti ₄ O ₇ , Ti ₃ O ₅	Cu	352,8				14
Ni(Ti)*	Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃	Cu	353,4±0,2				-
Ni(Ti)*	Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃	Cu	353,8				14
Ni(Ti)*	Ti ₂ O ₃ , TiNi ₃	Cu	356,5±0,2				-
Ni(Ti)*	Ti ₂ O ₃ , TiNi ₃	Cu	357,0				14
Ni(Ti)*	TiNi ₃	Cu	356,4±0,2				-
Ni(Ti)*	TiNi ₃	Cu	355,6				6
Ni(Ti)*	TiNi ₃	Cu	356,6±0,2				7
TiNi ₃	Ni(Ti)	TiNi ₃	510,8±0,3		832,4±0,3		-
TiNi ₃	Ni(Ti), Ti ₂ O ₃	TiNi ₃	510,5±0,3		832,1±0,4		-
TiNi ₃	Ni(Ti)	TiNi ₃	510,9		831,9		5
TiNi ₃	Ni(Ti)	TiNi ₃	510,3±0,4		831,6±0,8		7
Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅ (II)	α -Al ₂ O ₃	515,6±0,3		1364±1		-
Ti ₂ O ₃	-	α -Al ₂ O ₃	514,8±0,2		1363,6±0,2		16
Ti ₃ O ₅	Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅ (II)	975,7	380,6	945,5	91,57	-
Ti ₃ O ₅	-	Ti ₃ O ₅ (II)	975,2	380,2	944,2	91,55	16

* Zusammensetzung s. Abb. 1.

einzigste beobachtete ternäre Oxid NiTiO_3 steht mit $\text{TiO}_2(\text{III})$ (Rutil), NiO und Ni im Gleichgewicht. Langzeitglühungen in den Bereichen Ti_2O_3 - Ti_3O_5 und Ti_3O_5 - Ti_4O_7 ergaben, daß bei 1200 K von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Ti_3O_5 -Modifikationen nur das in /16/ mit Typ II bezeichnete $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ thermodynamisch stabil ist. Die Gitterkonstanten von Ti_2O_3 und $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ sind in Tab. 1 angegeben. Ti_4O_7 und $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ stehen mit $\text{Ni}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}$, $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ und Ti_2O_3 stehen mit $\text{Ni}_{0,975}\text{Ti}_{0,025}$ im Gleichgewicht. In Ti_2O_3 können bis zu etwa 8% der Titan-Plätze durch Nickel ersetzt werden; dieser durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse gewonnene Wert ist jedoch mit einem hohen Fehler von relativ 30% behaftet. In $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ ist die Titan-Substitution sehr gering. TiNi_3 und $\text{Ni}_{0,89}\text{Ti}_{0,11}$ stehen mit Ti_2O_3 im Gleichgewicht. Die Sauerstoff-Löslichkeit im $\text{Ni}(\text{Ti})$ -Mischkristall liegt unter 0,1 At.% O /14/. Die Gitterkonstante des $\text{Ni}(\text{Ti})$ -Mischkristalls im Gleichgewicht mit binären Titan-Oxiden ist zusammen mit Literaturdaten /14/ in Tab.1 angegeben und in Abb.1 graphisch dargestellt.

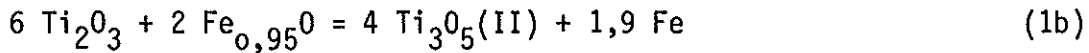
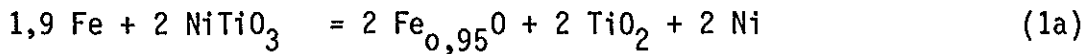
4. Thermodynamische Untersuchungen

Auf der Grundlage des in Abb.2 dargestellten isothermen Schnitts des Systems Titan-Nickel-Sauerstoff wurden die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs in Ti_2O_3 - $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ und des Titans in $\text{Ni}(\text{Ti})$ sowie die freie Bildungsenthalpie von NiTiO_3 , $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$, $\text{Ni}_{0,89}\text{Ti}_{0,11}$ und TiNi_3 durch Messung der elektromotorischen Kraft von geeignet aufgebauten galvanischen Ketten mit sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten bestimmt. Aus der Phasenfeldaufteilung ergibt sich somit für die galvanischen Ketten (I) bis (V) folgender Aufbau:



Der virtuelle Stromdurchgang erfolgt in allen Ketten von der rechten zur linken Seite. Für die Gesamtreaktion ergibt sich dann z.B. in den Ketten

(I) und (II) bei einem Durchgang von 2 Mol O^{--} :



Eine Ti_2O_3 - $\text{Ti}_3O_5(\text{II})$ -Ni-Referenzelektrode wurde zum Aufbau der Ketten (IV) und (V) eingesetzt. Bei Verwendung einer Ti_2O_3 - $\text{Ti}_3O_5(\text{II})$ -Referenzelektrode ergab sich keine Langzeitstabilität der Ketten. Auch eine $\text{Fe}_{0,95}O$ -Fe-Referenzelektrode erwies sich in den Ketten (III) bis (V) als ungeeignet. Die Gründe werden an anderer Stelle diskutiert werden. Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs in der Ti_2O_3 - $\text{Ti}_3O_5(\text{II})$ -Ni-Elektrode der Ketten (IV) und (V) wurde zusätzlich Kette (III) aufgebaut. Für die freie Reaktionsenthalpie $r_{\Delta G}^O$ der Ketten (I) bis (V) ergibt sich dann [$\text{Ti}_2O_3 \equiv \text{Ti}_{2-y}\text{Ni}_yO_3$ im Gleichgewicht mit Ni; $\text{Ti}_3O_5 \equiv \text{Ti}_3O_5(\text{II})$]:

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_I}^O &= -4 FE_I \\ &= 2 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{Fe}_{0,95}O \rangle - \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{NiTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{Ni} \rangle \\ &= 2 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{Fe}_{0,95}O \rangle + 2 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{TiO}_2 \rangle - 2 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{NiTiO}_3 \rangle \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_{II}}^O &= -4 FE_{II} \\ &= \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{Ti}_3O_5 \rangle - 2 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{Fe}_{0,95}O \rangle \\ &= 4 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{Ti}_3O_5 \rangle - 6 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{Ti}_2O_3 \rangle - 2 \cdot f_{\Delta G}^O \langle \text{Fe}_{0,95}O \rangle \end{aligned} \quad (2b)$$

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_{III}}^O &= -4 FE_{III} \\ &= \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{Ti}_3O_5, \text{Ni} \rangle - \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{Ti}_3O_5 \rangle \end{aligned} \quad (2c)$$

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_{IV}}^O &= -4 FE_{IV} \\ &= \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x \rangle - \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{Ti}_3O_5, \text{Ni} \rangle \end{aligned} \quad (2d)$$

$$\begin{aligned} r_{\Delta G_V}^O &= -4 FE_V \\ &= \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{TiNi}_3, \text{Ni}_{0,89}\text{Ti}_{0,11} \rangle - \Delta \bar{G}_{O_2} \langle \text{Ti}_2O_3, \text{Ti}_3O_5, \text{Ni} \rangle \end{aligned} \quad (2e)$$

In Gl. (2a) bis (2e) sind E_I bis E_V die gemessene elektromotorische Kraft der Ketten (I) bis (V), F ist die Faradaysche Konstante, $f \Delta G^0$ die freie Bildungsenthalpie der angegebenen Phasen und $\Delta \bar{G}_{O_2}$ die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im angegebenen Phasenfeld des Systems Titan-Nickel-Sauerstoff.

5. Ergebnisse

a. Das Phasenfeld $NiTiO_3$ - $TiO_2(III)$ -Ni

Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Dreiphasenfeld $NiTiO_3$ - $TiO_2(III)$ -Ni wurde Kette (I) aufgebaut. Die elektromotorische Kraft ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.3 dargestellt. Die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt (E in mV):

$$E_I(\pm 1,1) = (108,9 \pm 2,9) + (0,1064 \pm 0,0025) \cdot T, \quad 1000 - 1280 \text{ K} \quad (3a)$$

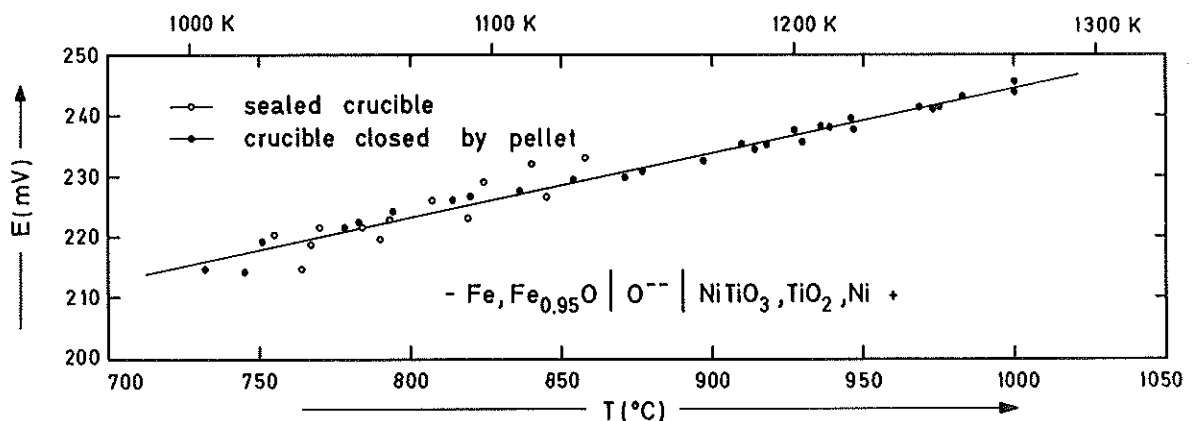


Abb.3. Elektromotorische Kraft der Kette (I) in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus Gl.(2a) und (3a) sowie mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie von $Fe_{0,95}O$ /18/ erhält man für die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs:

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = - 487200 + 171,9 \cdot T \pm 1200 \text{ J/mol } O_2 \quad (4)$$

Aus Gl. (2a) gewinnt man ferner mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie von $TiO_2(III)$ /19/ einen Wert für die freie Bildungsenthalpie von

NiTiO₃:

$$f_{\Delta G^0 < \text{NiTiO}_3} = - 1183400 + 263,0 \cdot T \pm 1400 \text{ J/mol} \quad (5)$$

Für die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{NiO} + \text{TiO}_2 = \text{NiTiO}_3$ folgt aus Gl. (4) mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie von NiO /20/:

$$r_{\Delta G^0} = - 8500 - 0,27 \cdot T \pm 600 \text{ J/mol}$$

Dieser Wert ist in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen mit Ergebnissen von Taylor und Schmalzried /21/, Rezuchina /22/, Navrotsky und Muan /23/ sowie Evans und Muan /24/ in Abb.4 dargestellt. Er liegt im Bereich dieser Ergebnisse; der Wert für die Reaktionsentropie ist jedoch mit + 0,27 J/K·mol höher als der an anderen Phasen mit Ilmenit-Struktur gemessene /21,22/.

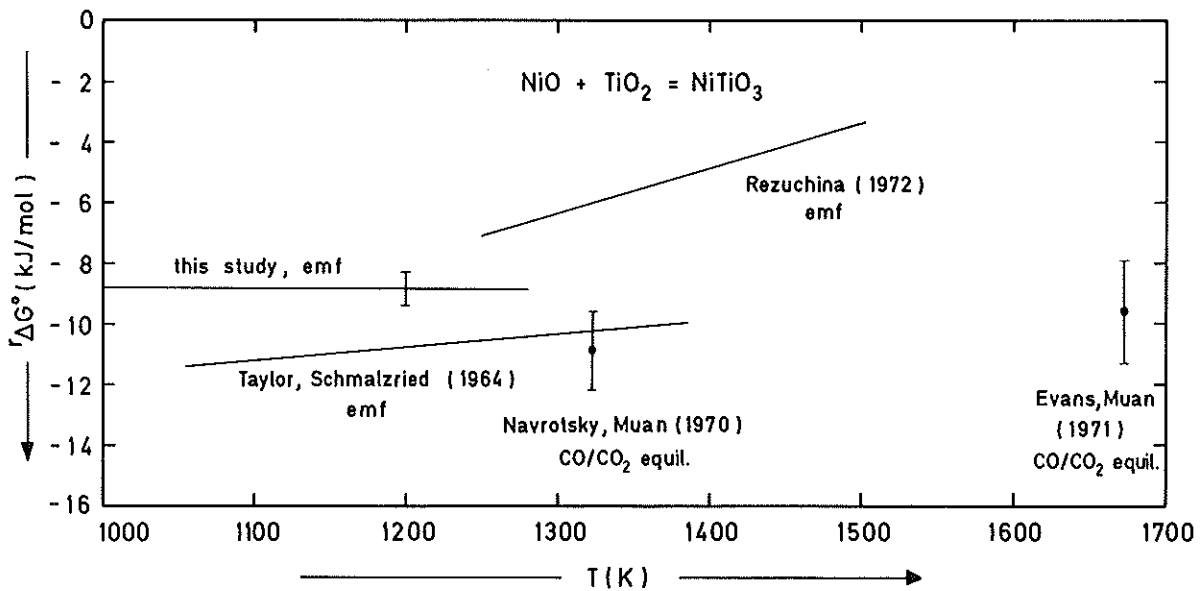


Abb.4. Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{NiO} + \text{TiO}_2 = \text{NiTiO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur

b. Das Phasenfeld $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$

Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Phasenfeld $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{II})$ wurde Kette (II) aufgebaut. Die elektromotorische Kraft ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.5 dargestellt. Die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate er-

gibt (E in mV):

$$E_{II}(\pm 1,5) = (461,8 \pm 7,3) + (0,0061 \pm 0,0061) \cdot T, \quad 1080-1300 \text{ K} \quad (3b)$$

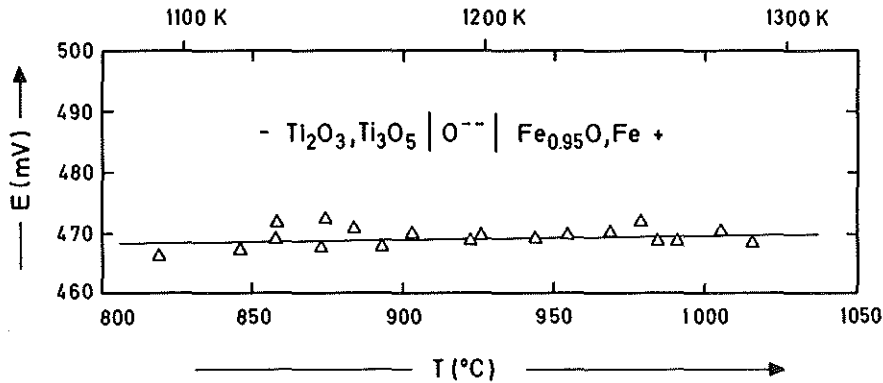


Abb. 5. Elektromotorische Kraft der Kette (II) in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus Gl. (2b) und (3b) sowie mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie von $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ /18/ erhält man für die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Bereich Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II):

$$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} = - 707400 + 128,4 \cdot T \pm 1200 \text{ J/mol O}_2 \quad (7)$$

Dieser Wert ist mehrfach bestimmt worden. Eine Übersicht ergibt sich aus Tab. 2 und aus /28/. Die Ergebnisse streuen stark. Möglicherweise ist die in /25,26/ angegebene elektromotorische Kraft der eingesetzten galvanischen Ketten durch die Verwendung von Platin-Zuleitungen und durch Reaktion mit den Elektroden unter Bildung sehr stabiler Platin-Titan-Legierungen beeinflusst worden. Zur Kritik der in /27/ mitgeteilten Ergebnisse s. /28/. Es geht nicht aus allen Originalarbeiten eindeutig hervor, welche Ti_3O_5 -Modifikation den Experimenten zugrunde lag. Die in /16/ und /19/ mit α und β bezeichneten Modifikationen werden unterschiedlich als Hochtemperatur- und Tieftemperaturphase bewertet. Röntgenographische Untersuchungen in dieser Arbeit haben gezeigt, daß nach genügend langen Wärmebehandlungszeiten bei 1200 K nur die in /16/ mit Typ II bezeichnete Ti_3O_5 -Modifikation (Pseudobrookit) auftritt; die Gitterkonstanten sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 2. Relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Bereich Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II) bei 1200 K

$\Delta\bar{G}_{O_2}$ (kJ/mol O_2)	Ti_3O_5 -Modifik.	Methode	Ref.
- 564,3	-	EMK	/25/
- 566,3	-	EMK	/26/
- 519,8	-	CO/CO ₂ -Gleichgew.	/27/
- 499,2	α	-	/19/
- 569,9	β	-	/19/
- 553,3	Typ II	EMK	dieser Arbeit

Aus Gl. (2b) gewinnt man ferner mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie von Ti_2O_3 /19/ einen Wert für die freie Bildungsenthalpie von Ti_3O_5 (II):

$${}^f\Delta G^0_{<Ti_3O_5(II)>} = - 2427200 + 419,3 \cdot T \pm 8400 \text{ J/mol} \quad (8)$$

Der in Gl. (8) angegebene Fehler beruht im wesentlichen auf dem in /19/ für ${}^f\Delta H^0_{298}<Ti_2O_3>$ angegebenen Fehler. Aus Gl. (7) und (8) ergibt sich für die relative partielle freie Enthalpie des Titans im Bereich Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II):

$$\Delta\bar{G}_{Ti} = - 219500 + 32,7 \cdot T \pm 4300 \text{ J/mol Ti} \quad (9)$$

c. Das Phasenfeld Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II)- $Ni_{0,975}Ti_{0,025}$

Etwa 8% der Kationenplätze im Ti_2O_3 -Gitter können durch Nickel ersetzt werden. Dadurch ändert sich die relative partielle freie Enthalpie der Komponenten im Phasenfeld Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II)- $Ni_{0,975}Ti_{0,025}$ gegenüber dem Phasenfeld Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II). Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Dreiphasenfeld wurde Kette (III) aufgebaut. Die elektromotorische Kraft ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.6 dargestellt. Die Auswertung nach der Methode der

kleinsten Quadrate ergibt (E in mV):

$$E_{III}(\pm 2,1) = -(11,0 \pm 14,0) + (0,0221 \pm 0,0116) \cdot T, \quad 1090 - 1290 \text{ K} \quad (3c)$$

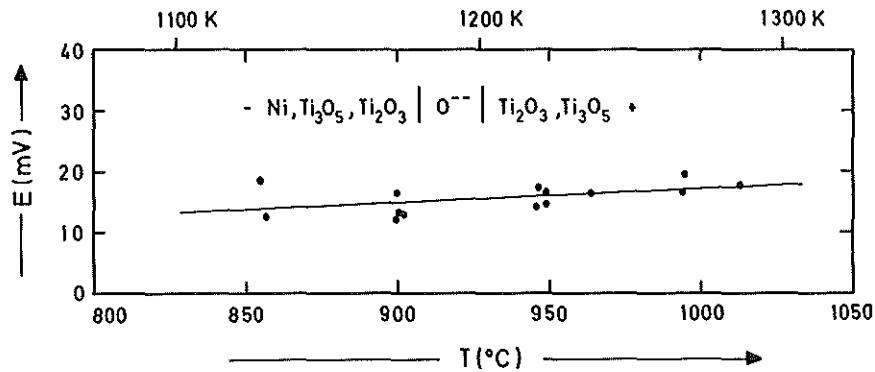


Abb.6. Elektromotorische Kraft der Kette (III) in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus Gl. (2c), (3c) und (7) ergibt sich für die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Dreiphasenfeld Ti_2O_3 - Ti_3O_5 (II)- $Ni_{0,975}Ti_{0,025}$:

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = - 703200 + 119,9 \cdot T \pm 1400 \text{ J/mol } O_2 \quad (10)$$

und für den entsprechenden Wert des Titans:

$$\Delta \bar{G}_{Ti} = - 222700 + 39,1 \cdot T \pm 4400 \text{ J/mol } Ti \quad (11)$$

bei Verwendung der Beziehung $\Delta \bar{G}_{Ti} < Ti_{2-y}Ni_yO_3, Ti_3O_5(II), Ni_{0,925}Ti_{0,025} > = \Delta \bar{G}_{Ti} < Ti_2O_3, Ti_3O_5(II) > + 3 FE_{III}$ und unter der Annahme, daß die Titan- und Nickel-Plätze in $Ti_{2-y}Ni_yO_3$ thermodynamisch äquivalent sind.

d. Das Phasenfeld $Ti_3O_5(II)$ - Ti_4O_7 - $Ni_{0,99}Ti_{0,01}$

Merritt et al. /29/ bestimmten die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Bereich $Ti_3O_5(II)$ - Ti_4O_7 bei 1304 K zu $\Delta \bar{G}_{O_2} = - 509,3 \text{ kJ/mol } O_2$. Unter Verwendung der Bildungsentropie von Ti_4O_7 aus

/19/ und von $Ti_3O_5(II)$ aus dieser Arbeit wurde die relative partielle Entropie des Sauerstoffs zu $\Delta\bar{S}_{O_2} = -241 \text{ J/K}\cdot\text{mol } O_2$ abgeschätzt. Daraus ergibt sich für die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Dreiphasenfeld $Ti_3O_5(II)-Ti_4O_7-Ni_{0,99}Ti_{0,01}$ angenähert:

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = -824000 + 241 \cdot T \text{ J/mol } O_2 \quad (12)$$

und für den entsprechenden Wert des Titans unter Verwendung von Gl. (8) und (12):

$$\Delta\bar{G}_{Ti} = -123000 - 61 \cdot T \text{ J/mol } Ti \quad (13)$$

e. Das Phasenfeld $Ti_2O_3-Ni_{1-x}Ti_x$

Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Phasenfeld $Ti_2O_3-Ni_{1-x}Ti_x$ ($0,025 \leq x \leq 0,11$) wurde Kette (IV) aufgebaut. Die elektromotorische Kraft ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.7 für vier verschiedene Zusammensetzungen des Ni(Ti)-Mischkristalls (Molenbruch x_{Ti}) dargestellt. Die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt (E in mV):

$$x_{Ti} = 0,034: E_{IVa} = 422,1 - 0,6621 \cdot T + 0,0002825 \cdot T^2, \quad 1110-1310 \text{ K} \quad (3d)$$

$$x_{Ti} = 0,040: E_{IVb} = 427,6 - 0,6840 \cdot T + 0,0003004 \cdot T^2, \quad 1090-1300 \text{ K} \quad (3e)$$

$$x_{Ti} = 0,059: E_{IVc} = 383,2 - 0,6235 \cdot T + 0,0002855 \cdot T^2, \quad 1100-1320 \text{ K} \quad (3f)$$

$$x_{Ti} = 0,09: E_{IVd} = -60,1 + 0,0956 \cdot T, \quad 1180-1310 \text{ K} \quad (3g)$$

Aus Gl. (2c), (2d), (3c) bis (3g) und (7) erhält man für die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Zweiphasenfeld

$Ni_{1-x}Ti_x-Ti_2O_3$:

$$x_{Ti} = 0,034: \Delta\bar{G}_{O_2} = -866100 + 375,4 \cdot T - 0,1090 \cdot T^2 \pm 2000 \text{ J/mol } O_2 \quad (14)$$

$$x_{Ti} = 0,040: \Delta\bar{G}_{O_2} = -868200 + 383,9 \cdot T - 0,1159 \cdot T^2 \pm 2000 \text{ J/mol } O_2 \quad (15)$$

$$x_{Ti} = 0,059: \Delta\bar{G}_{O_2} = -851000 + 360,5 \cdot T - 0,1102 \cdot T^2 \pm 2000 \text{ J/mol } O_2 \quad (16)$$

$$x_{Ti} = 0,09: \Delta\bar{G}_{O_2} = -680000 + 83,0 \cdot T \pm 1600 \text{ J/mol } O_2 \quad (17)$$

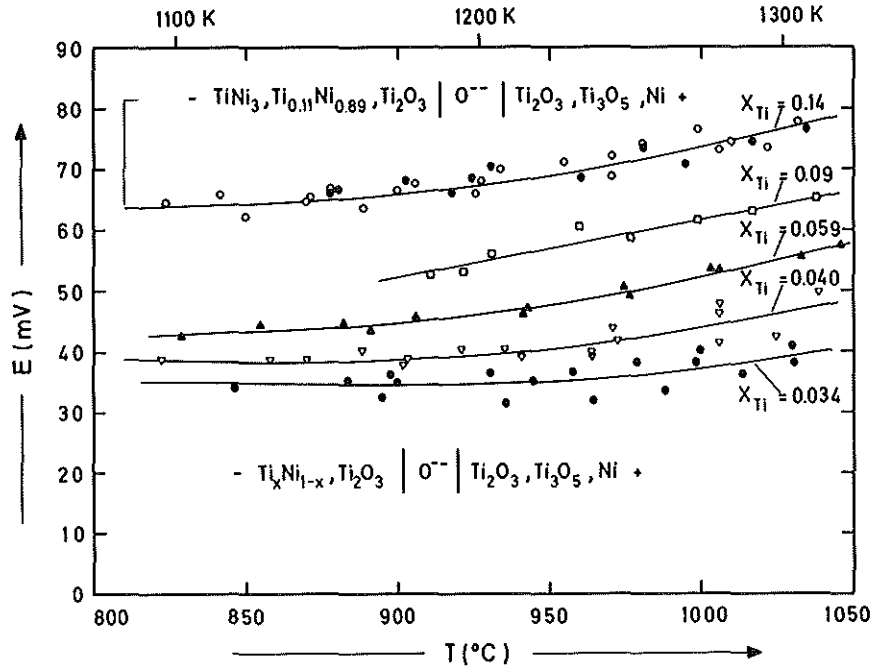


Abb.7. Elektromotorische Kraft der Ketten (IV) und (V) in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit Hilfe der Beziehung $\Delta \bar{G}_{Ti} < Ni_{1-x}Ti_x, Ti_{2-y}Ni_yO_3 > = \Delta \bar{G}_{Ti} < Ti_2O_3, Ti_3O_5(II) > + 3 F(E_{III} + E_{IV})$, $i = a$ bis d , ergibt sich für die relative partielle freie Enthalpie des Titans im Zweiphasenfeld $Ni_{1-x}Ti_x-Ti_{2-y}Ni_yO_3$:

$$x_{Ti} = 0,034: \Delta \bar{G}_{Ti} = - 100500 - 152,5 \cdot T + 0,08177 \cdot T^2 \pm 3700 \text{ J/mol Ti} \quad (18)$$

$$x_{Ti} = 0,040: \Delta \bar{G}_{Ti} = - 98900 - 158,9 \cdot T + 0,08695 \cdot T^2 \pm 3700 \text{ J/mol Ti} \quad (19)$$

$$x_{Ti} = 0,059: \Delta \bar{G}_{Ti} = - 111800 - 141,4 \cdot T + 0,08264 \cdot T^2 \pm 3700 \text{ J/mol Ti} \quad (20)$$

$$x_{Ti} = 0,09: \Delta \bar{G}_{Ti} = - 240100 + 66,80 \cdot T \pm 3500 \text{ J/Mol Ti} \quad (21)$$

f. Das Phasenfeld $Ti_2O_3-TiNi_3-Ni_{0,89}Ti_{0,11}$

Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Sauerstoffs im Dreiphasenfeld $Ti_2O_3-TiNi_3-Ni_{0,89}Ti_{0,11}$ wurde Kette (V) aufgebaut. Die Titan-Konzentration in $TiNi_3-Ni_{0,89}Ti_{0,11}$ betrug 14 und 20 At.% Ti. Die elektromotorische Kraft ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.7 dargestellt. Die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt (E in mV):

$$E_V = 337,8 - 0,5129 \cdot T + 0,0002401 \cdot T^2, \quad 1190 - 1310 \text{ K} \quad (3h)$$

Aus Gl. (2c), (2e), (3c), (3h) und (7) erhält man für die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs im Dreiphasenfeld

$Ti_2O_3-TiNi_3-Ni_{0,89}Ti_{0,11}$:

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = - 833500 + 317,8 \cdot T - 0,09267 \cdot T^2 \pm 1800 \text{ J/mol } O_2 \quad (22)$$

Mit der Beziehung $\Delta \bar{G}_{Ti} < Ti_2O_3, TiNi_3, Ni_{0,89}Ti_{0,11} > = \Delta \bar{G}_{Ti} < Ti_2O_3, Ti_3O_5 > + 3 F(E_{III} + E_V)$ ergibt sich schließlich für die relative partielle freie Enthalpie des Titans im Dreiphasenfeld $Ti_2O_3-TiNi_3-Ni_{0,89}Ti_{0,11}$:

$$\Delta \bar{G}_{Ti} = - 124900 - 109,3 \cdot T + 0,06950 \cdot T^2 \pm 3700 \text{ J/mol } Ti \quad (23)$$

6. Diskussion

Die thermodynamischen Untersuchungen an Oxiden aus dem System Titan-Nickel-Sauerstoff mit Hilfe galvanischer Ketten zwischen 1100 und 1300 K konzentrierten sich auf die freie Bildungsenthalpie von $NiTiO_3$ und $Ti_3O_5(II)$. Sie ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Gl. (5) und (8) angegeben.

Ferner wurde mit Hilfe galvanischer Ketten und durch Analyse der Titan-Konzentration in den metallischen Phasen relevanter Dreiphasenfelder die relative partielle freie Enthalpie des Sauerstoffs und des Titans im Bereich $Ni-TiNi_3$ bestimmt. Die Ergebnisse für Titan sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Gl. (11), (13), (18) bis (21) und (23) zusammengefaßt und in Abhängigkeit vom Titan-Molenbruch bei drei Temperaturen in Abb.8 graphisch dargestellt. Der Schnittpunkt der drei Kurven bei $x_{Ti} = 0,014$ ergibt sich bei Verwendung der thermodynamischen Daten für Ti_4O_7 aus /19/. Die relative partielle freie Exzeßenthalpie des Titans in Nickel bei unendlicher Verdünnung ${}^{XS} \Delta \bar{G}_{Ti}^{\infty}$ beträgt $-(165 \pm 10) \text{ kJ/mol}$. Zur Bestimmung der relativen partiellen freien Enthalpie des Nickels im Bereich $Ni-TiNi_3$ wurde die Gibbs-Duhem-Gleichung in der Form

$$\ln \gamma_{Ni} = - \frac{x_{Ti}}{1-x_{Ti}} \ln \gamma_{Ti} + \int_0^{x_{Ti}} \frac{1}{(1-x_{Ti})^2} \ln \gamma_{Ti} \, dx_{Ti} \quad (24)$$

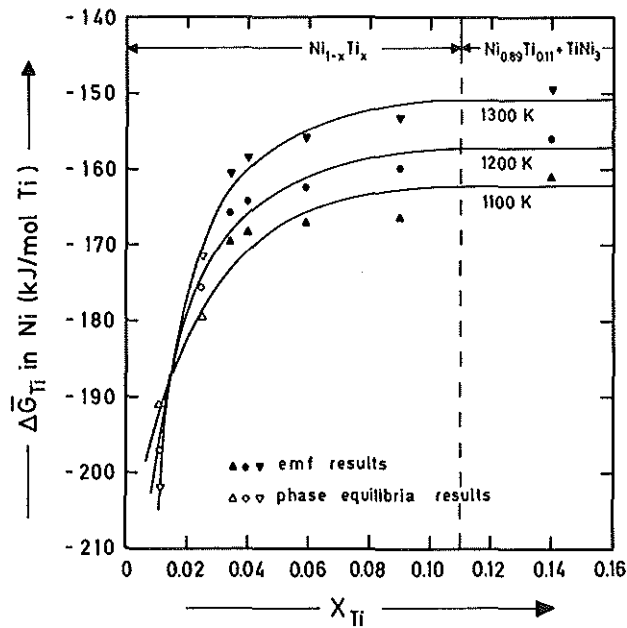


Abb. 8. Relative partielle freie Enthalpie des Titans in Abhängigkeit vom Titan-Molenbruch im Bereich Ni-TiNi₃

graphisch integriert. Werte für die relative partielle freie Enthalpie des Nickels in Ni_{1-x}Ti_x und für die freie Bildungsenthalpie von Ni_{1-x}Ti_x bei maximaler Titan-Konzentration ($x_{Ti} = 0,11$) ergeben sich aus Tab. 3. Die freie Bildungsenthalpie von Ni_{0,89}Ti_{0,11} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 1100 und 1300 K beträgt:

$$f_{\Delta G^0} < Ni_{0,89}Ti_{0,11} > = - 23300 + 4,00 \cdot T \text{ (J/mol } Ni_{0,89}Ti_{0,11} \text{)} \quad (25)$$

Tab. 3: Relative partielle freie Enthalpie des Nickels in Ni_{0,89}Ti_{0,11} und freie Bildungsenthalpie von Ni_{0,89}Ti_{0,11}

T (K)	$\Delta \bar{G}_{Ni}$ (J/mol Ni)	$f_{\Delta G^0}$ (J/mol Ni _{0,89} Ti _{0,11})
1100	- 1150	- 18870
1200	- 1330	- 18480
1300	- 1660	- 18070

Die freie Bildungsenthalpie von TiNi_3 aus den reinen Komponenten läßt sich aus den Werten in Abb.8 und Tab.3 in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Zwischen 1100 und 1300 K ergibt sich:

$${}^f\Delta G^0_{<\text{TiNi}_3>} = - 216000 + 46 \cdot T \pm 5000 \text{ (J/mol TiNi}_3\text{)} \quad (26)$$

Dieser Wert ist zusammen mit Literaturdaten /10,11,12/ in Abb.9 graphisch dargestellt. Die größte Unsicherheit liegt in der Berechnung

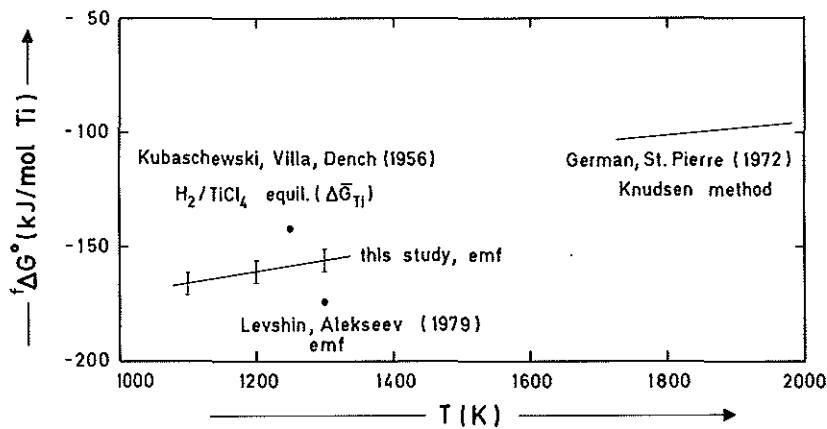


Abb.9. Freie Bildungsenthalpie von TiNi_3 in Abhängigkeit von der Temperatur

der relativen partiellen Entropie des Titans in $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$ und somit in der Bildungsentropie von TiNi_3 . Der Fehler der freien Bildungsenthalpie von TiNi_3 wird mit $\pm 5 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzt.

Eine Berechnung der Bildungsenthalpie von TiNi_3 aus Gl. (26) erscheint nicht sinnvoll, wenn auch ein Vergleich mit kalorimetrischen Ergebnissen (${}^f\Delta H^0_{548} = - 139 \text{ kJ/mol TiNi}_3$ /8/, ${}^f\Delta H^0_{1513} = - 172 \text{ kJ/mol TiNi}_3$ /9/) und mit Berechnungen (${}^f\Delta H^0 = - 167 \text{ kJ/mol TiNi}_3$ /30/) zeigt, daß diese Werte höher als der aus Gl. (26) ableitbare liegen. Eine nicht-lineare Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie über größere Temperaturbereiche ist möglich und müßte durch Wärmekapazitätsmessungen an TiNi_3 überprüft werden.

Literatur

- /1/ F.Thümmler, H.Holleck, L.Prakash
10.Plansee-Seminar, Reutte/Österr., 1981, Tagungsber. Bd. 1, S.459
- /2/ H.Kleykamp
KfK-Ext. 6/75-2 (1975) 38

- /3/ H.Kleykamp
J.Less-Common Metals 71 (1980) 127
- /4/ H.Kleykamp, V.Schauer
J.Less-Common Metals 81 (1981) 229
- /5/ D.M.Poolle, W.Hume-Rothery
J.Inst.Met. 83 (1955) 473
- /6/ A.Taylor, R.W.Floyd
J.Inst.Met. 80 (1952) 577
- /7/ F.J.J.Van Loo, G.F.Bastin
J.Less-Common Met. 81 (1981) 61
- /8/ O.Kubaschewski
Trans.Farad.Soc. 54 (1958) 814
- /9/ J.C.Gachon, M.Notin, J.Hertz
Thermochim.Acta 48 (1981) 155
- /10/ O.Kubaschewski, H.Villa, W.A.Dench
Trans.Farad.Soc. 52 (1956) 214
- /11/ R.M.German, G.R.St.Pierre
Met.Trans. 3 (1972) 2819
- /12/ G.A.Levshin, V.I.Alekseev
Zh.Fizicheskoi Khimii 53 (1979) 769
- /13/ W.Rostoker
Trans. AIME 203 (1955) 113
- /14/ Y.Hashimoto, K.Koyama, S.Omori, Y.Arami
J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Met.27 (1980) 9
- /15/ T.Ambruster
J.Solid State Chem. 36 (1981) 275
- /16/ Landolt-Börnstein, N.S., Gruppe III, Bd. 7,b,1 (1975)
- /17/ Landolt-Börnstein, N.S., Gruppe III, Bd. 6 (1971)
- /18/ C.B.Alcock, S.Zador
Electrochim.Acta 12 (1967) 673
- /19/ JANAF Thermochem.Tables,
Natl.Std.Ref.Data Ser., NBS, Suppl. 1975
- /20/ S.Berglund
Ber. Bunsenges. 80 (1976) 862

- /21/ R.W.Taylor, H.Schmalzried
J.Phys.Chem. 68 (1964) 2444
- /22/ T.N.Rezuchina
in Problems in Physical Chemistry, Vol.4, Editor: M.G.U., Moscow,
1972, p. 212
- /23/ A.Navrotsky, A.Muan
J.Inorg.Nucl.Chem. 32 (1970) 3471
- /24/ L.G.Evans, A.Muan
Thermochim.Acta 2 (1971) 121
- /25/ K.Suzuki, K.Sambongi
Tetsu To Hagane 58 (1972) 1579
- /26/ R.G.Sommer, E.D.Cater
J.Electrochem.Soc. 122 (1975) 1391
- /27/ J.M.Juneja, Y.J.Bhatt, S.P.Garg
J.Less-Common Met. 69 (1980) 313
- /28/ A.Ouensanga
J.Less-Common Met. 77 (1981) 151
- /29/ R.R.Merritt, B.G.Hyde, L.A.Bursill, D.K.Philp
Phil.Trans.Royal Soc. London A 274 (1973) 627
- /30/ F.R. de Boer, R.Boom, A.R.Miedema
Physica 101 B (1980) 294

A Note on the Preparation of Powders for Cemented Carbides

S. Mitra

Abstract

A preparation method of WC and Mo₂C with Co/Ni as binder from mixed powders of CoWO₄, NiWO₄, CoMoO₄ or NiMoO₄ and carbon by sintering in vacuum, argon and in some cases in hydrogen was investigated by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction data and chemical analysis. Attempts were made to prepare the carbides also by thermal decomposition of organometallic and metal carbonyl compounds.

Research work on the preparation of transition metal carbides by powder metallurgical techniques is abundant. Several steps such as carbide and binder metal powder preparation, milling, high temperature sintering etc. are needed to obtain the hard metals as the final product. Inhomogeneity and grain growth at the one side and costly processing on the other are to be taken into account for a lot of hard metal combination.

The aim of the described work was to prepare carbides and binder metals as starting material for cemented carbides together from solutions by precipitation.

Experimental procedure

The starting materials used for the preparation were tungstates and molybdates of the type MWO₄ and MMoO₄ where M is either Co(II) or Ni(II). They were prepared by mixing solutions containing divalent metal chlorides or nitrates with stoichiometric Na₂WO₄ or Na₂MoO₄ solution. The precipitate were then filtered, washed and dried. The anhydrous samples were characterised by elemental analysis (Table I) and X-ray-diffraction. X-ray data showed that the samples were amorphous.

jetzt: Dep. of Inorganic Chemistry, Indian Association for
the Cultivation of Science, Calcutta, West Bengal

Table I: Elemental Analysis of Starting Material

Sample	Values in %
CoWO_4	Co = 17.80 (19.20)
	W = 59.50 (59.92)
	O = 20.80 (20.86)
NiWO_4	Ni = 18.30 (19.15)
	W = 59.10 (59.97)
	O = 20.85 (20.87)
CoMoO_4	Co = 25.50 (26.92)
	Mo = 45.25 (43.83)
	O = 29.20 (29.24)
NiMoO_4	Ni = 26.05 (26.85)
	Mo = 45.20 (43.88)
	O = 29.10 (29.27)

Values in the parenthesis are the calculated values.

Crystallization was achieved by heat treatment at 600 and 400°C under vacuum for four hours for tungstate and molybdate respectively. The anhydrous samples were then mixed intimately with carbon. The DTA measurements of the mixture were carried out to determine the temperature range for the formation of carbides. Metal carbonyls such as $\text{W}(\text{CO})_6$ and $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and organometallic compounds, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ are used for the preparation of carbides by thermal decomposition.

X-ray powder patterns were obtained at room temperature using a Guinier Camera. Radiation was strictly monochromatic $\text{CuK}\alpha_1$ and high purity NaCl was used as the internal standard. DTA apparatus by Netzsch Co. was used to observe the reaction temperature. The sample holder and reference material were alumina.

Result and Discussion

DTA investigations for $\text{CoWO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and a mixture of CoWO_4 and carbon show the following results. For $\text{CoWO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, the endothermic peak appearing at 140°C represents the temperature of dehydration. The exothermic peak at 420°C denotes that some structural changes takes place. In the case of the mixture of CoWO_4 and carbon the reaction occurring at 1137 and 1288°C indicate the temperature of formation of the carbide. This temperature of formation of carbides in other samples is given in column 3 of Table II. The mixture of the tungstates or molybdates with carbon were pressed into pellets and sintered at the desired temperature in argon. The results of the sintering experiments are shown in Table II. Mixtures of CoWO_4 and carbon (23.0%) were sintered at 1300°C for 15 h in argon. The product formed was WC with cobalt as binder. But it contains 3.3% free carbon. With less carbon (19.5%) also WC-Co was formed and the elemental analysis was found to be better with respect to free carbon content. At 1137°C the products formed were $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ and $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. This shows that η -carbides are first formed and then react with carbon to WC-Co at higher temperature ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C} + \text{C} \rightarrow 2\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$; $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C} + 2\text{C} \rightarrow 3\text{WC} + 3\text{Co}$).

In the case of mixture of NiWO_4 and carbon, the reactions occurred at 972 and 1115°C . When the mixture was sintered at 972°C for 15 h in argon, the product was found to be $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$. But at 1115°C WC-Ni was formed. This specimen contained 4.4% free carbon which is higher than in case of cobalt. Also with a lower amount of carbon in the powder mixture free carbon in the final product could not be avoided entirely.

It is noticed that the free carbon content in WC-Ni is higher than the theoretically calculated value. This supports the fact that in the system WC-Ni, the carbon content in the two phase WC-Ni region

Table II: Reaction Condition and Chemical Composition of Materials

Starting Material	Carbon (%)	Temp. °C	Time hr	Atmosphere*	Products formed (confirmed by x-ray)	Results of elemental analysis	Theoretical percentage (observed values)
CoWO ₄	23.0	1300	15	Argon	WC-Co	C _{total} = 7.9 C _{free} = 3.3	oxygen < 0.03 Co = 23.12, C = 4.71
"	"	1150	15	"	Co ₆ W ₆ C and Co ₃ W ₃ C	-	-
"	19.5	1300	15	"	WC-Co	C _{total} = 6.2 C _{free} = 1.5	Oxygen < 0.14 Co = 23.12, C = 4.71 Co = 20.40 (found)
NiWO ₄	23.0	1115	15	"	WC-Ni	C _{total} = 8.8 C _{free} = 4.4	Oxygen < 0.01 Ni = 23.06, C = 4.71
"	23.0	972	15	"	Ni ₂ W ₄ C	-	-
"	19.5	1115	15	"	WC-Ni	C _{total} = 5.6 C _{free} = 2.4	Oxygen < 0.02 Ni = 23.06, C = 4.71
CoMoO ₄	27.4	960	8	"	Mo ₂ C-Co	C _{total} = 8.3 C _{free} = 3.8	Oxygen < 0.01 Co = 22.42, C = 4.57
"	24.7	960	8	"	Mo ₂ C-Co	C _{total} = 5.8 C _{free} = 1.1	Oxygen < 0.01 "
NiMoO ₄	27.4	900	8	"	Mo ₂ C-Ni	C _{total} = 9.6 C _{free} = 5.2	Oxygen < 0.04 Ni = 22.36, C = 4.57
"	24.7	900	8	"	Mo ₂ C-Ni	C _{total} = 7.2 C _{free} = 3.3	Oxygen < 0.06 "

* Some experiments are carried out in vacuum but no remarkable change is observed. Time is adjusted by trial and modification.

is less than stoichiometric value. Similar results are also observed in the case of $\text{Mo}_2\text{C-Ni}$. This result supports the known fact that solubility of tungsten in nickel is higher than in cobalt at the same carbon level.

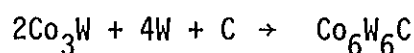
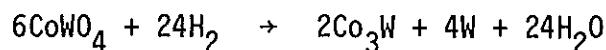
$\text{Mo}_2\text{C-Co}$ and $\text{Mo}_2\text{C-Ni}$ were manufactured by sintering the mixture of CoMoO_4 and C(27.0%) and NiMoO_4 and C(27.0%) at 960 and 900°C for 8 h respectively. Here also the products contain free carbon. Reduction with less percentage of carbon gave better result in both cases. Attempts are also made for the manufacture of MoC by the reduction of CoMoO_4 or NiMoO_4 and C(24.7) in the temperature range 640 to 900°C but the product was found to be Mo_2C .

In most of the cases the products contain less than 0.01-0.03 percent oxygen. So the reduction is more or less complete. The reaction temperature in case of cobalt salt is found higher than nickel salt.

One possible disadvantage of this process is the mixing of carbon with tungstate/molybdate. Care has taken to mix the components thoroughly. Ushijima et al. /1/ has carried out the synthesis of WC-Co by reduction of WO_3 and Co_3O_4 with carbon in presence of hydrogen. Our method differs from them that instead of using Co_3O_4 and WO_3 we use cobalt tungstate (which is precipitated from homogeneous solution) and the mixing of one extra component is avoided. The advantage of this method is that the tungstates and molybdates are precipitated from homogeneous solution as very fine particles. The binder metal is already present in the sample. This binder metal also acts as a catalyst. Generally the carburization of WC is completed at about 1500 - 1600°C. But due to the presence of Co/Ni, the reaction is completed at lower temperature e.g., for WC-Ni the reaction is finished within 1115°C for WC-Co within 1300°C and for $\text{Mo}_2\text{C-Co}$ and $\text{Mo}_2\text{C-Ni}$ the reaction ended at 960 and 900°C respectively.

The effect of the binder metal is very much pronounced when the synthesis is carried out in hydrogen. For the mixture of CoWO_4 and carbon (4.94%), the mixture is reduced in hydrogen at 750°C in one and a half hour and carburized at 900°C in two hour in Argon.

The reactions proceed according to the following mechanism



The products formed in the first experiment are found to be $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ and Co_3W . No WC-Co is formed. This may be due to the remarkable decarburization occurred in the reduction process for the following reasons:

- a) moisture, formed in the reaction, decreases the carbon content of the product by reacting with carbon in the mixture
($\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$)
- b) cobalt, which acts as catalyst for the formation of methane
($\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$).

So the experiments are repeated with certain excess of carbon. In this case the reduction in hydrogen is carried out in one and a half hour at 750°C and carburization at 900°C in five hours. The products formed are WC-Co with $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ as very fine powder.

An extensive literature survey on the thermal decomposition of organo-metallic and metal carbonyl compounds showed that only a few workers were interested in the preparation of carbides by this process. No satisfactory method of preparation is given.

Our own experiments, carried out at normal pressure, were not successful in terms of carbide powder. Fine grained metal powders could be obtained and the subsequent carburization yield fine carbide powder. Experiments under pressure may lead to better results.

Summarizing one can state that:

- a) The preparation of carbides with binder metal is possible from tungstates and molybdates.

- b) Lower carbon content, the carburization temperature and a higher percentage of cobalt cause coarser carbide particles.
- c) The reduction in hydrogen followed by carburization is expected to give better results.

Literature

- /1/ K.Ushijina and K.Fujii,
J.Jpn. Inst. Metals, 42 (1978) 871, 876

Zur Rißzähigkeitsbestimmung von Wolframcarbid-Hartmetallen

L. Prakash, B. Albert

Zusammenfassung

Die Rißzähigkeit von Wolframcarbid-Hartmetallen wurde mit Hilfe von verschiedenen Prüfmethode n bzw. Kerbgeometrien an Biegeproben und Kurzstabprüflingen bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die gemessenen Werte von dem jeweiligen Prüfverfahren abhängig sind. Ein quantitativer Vergleich der Rißzähigkeit der Hartmetalle untereinander ist mit allen angewandten Verfahren möglich.

Einleitung

Die Biegebruchfestigkeit wird häufig als ein Maß für die Zähigkeit eines Hartmetalles angesehen. Da jedoch dieser Festigkeitswert nur zum Teil von den Materialeigenschaften abhängig ist und sehr stark von der vorhandenen Defektstruktur der Proben beeinflußt wird, ist die Biegebruchfestigkeit kein geeignetes Mittel, um die Zähigkeit von Versuchslegierungen zu beurteilen. Die Rißzähigkeit K_{Ic} hat dagegen den Vorteil, das kritische Bruchgeschehen eines definierten Einzelrisses zu beschreiben und dadurch den Einfluß der Defektstruktur auf die Zähigkeit zu eliminieren.

Die Rißzähigkeit (Spannungsintensitätsfaktor) K_{Ic} ist ein Maß für die mechanische Beanspruchung bei der ein im Werkstoff vorhandener Riß (Annahme: EDZ) instabil wird, d.h. unter welchen Umständen der Riß sich verlängert und damit die Eigenschaften des Werkstoffes beeinträchtigt. Ein ebener Dehnungszustand (EDZ) liegt vor, wenn die Dimensionen der Probe groß gegenüber der plastisch verformten Zone an der Rißspitze ist. Zur Bestimmung der Rißzähigkeit K_{Ic} werden mehrere verschiedene Verfahren herangezogen. Die Gleichungen für reales Verhalten der Werkstoffe wurden alle empirisch gefunden.

$$K_{Ic} = \frac{P}{B \sqrt{H}} \quad Y^X$$

Y^X ist eine Funktion der Rißgeometrie.

Die verschiedenen Verfahren unterscheiden sich in der Probenform und im Verfahren der Rißeinbringung.

I. Rißzähigkeitsverfahren

1. Rißzähigkeit mit Kurz-Stabprüflingen (short rod)

L.M.Barker /1/ hat ein Verfahren entwickelt, mit dem man K_{IC} -Werte an Proben ermitteln kann, die kleiner als die ASTM-Norm sind. Die hierzu verwendeten Proben sind kurze stabförmige Rundproben (short rod) mit Spitzkerben. Die Kraft, die notwendig ist, um die gekerbten Proben in zwei Teile zu brechen, wird für die Berechnung der Rißzähigkeit benutzt. Nach Barker /1/ ist die Rißlänge, bei der die maximale Kraft auftritt, materialunabhängig und nur von der Proben- und Rißgeometrie beeinflusst.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden kurze stabförmige Proben zweier verschiedener Größen benutzt. Dabei wurde das Verhältnis B/H konstant gehalten. Die Größenbezeichnungen sind aus Abb. 1 zu entnehmen.

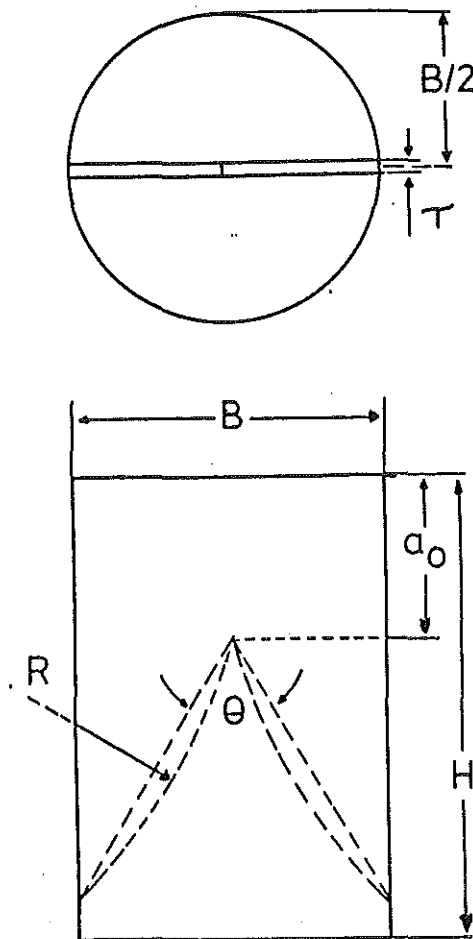


Abb. 1: Kurze stabförmige Probe (short rod) mit Spitzkerbe

Die Abmessungen der untersuchten Proben sind aus /2/ entnommen. Sie sind wie folgt:

	Probengröße I		Probengröße II	
B =	12,70 mm	0,5 inch	9,52 mm	0,375 inch
H =	19,05 mm	0,75 "	14,29 mm	0,563 "
a ₀ =	6,35 mm	0,25 "	4,78 mm	0,188 "
θ =	58 ⁰		58 ⁰	
τ =	0,38 mm	0,015 "	0,36 mm	0,013 "
R =	62,23 mm	2,5 "	49,53 mm	2,0 "

Folgende Kriterien für die Gültigkeit der Rißzähigkeitsmessungen sollen möglichst erfüllt sein /3/.

1. Die Probengeometrie sollte innerhalb der Toleranzgrenzen liegen. Probenabmessungen, die außerhalb der Toleranzen sind, können durch einen Faktor C_C korrigiert werden.
2. Der Riß soll sauber in der durch die Spitzkerbflanken bestimmten Riße-ebene laufen.
3. Die Probe soll keine vorher existierenden makroskopischen Risse, die man nach dem Auseinanderbrechen der Probe sehen kann, aufweisen.
4. Der Betrag des Plastizitätsfaktors p sollte kleiner sein als 0,20 für einen gültigen Versuch.
5. Der Probendurchmesser B soll der Gleichung

$$B > \left(\frac{K_{Ic}}{R_{eS}} \right)^2 \quad (1)$$

genügen.

2. Rißzähigkeit an Biegeproben

Die Rißzähigkeit kann auch an gekerbten Biegeproben in Drei- oder Vierpunktbiegung ermittelt werden.

Biegeproben mit geradem Kerb

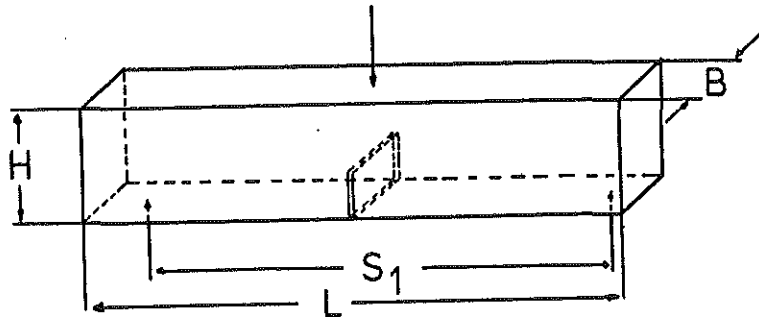


Abb.2: Dreipunkt-Biegeprobe mit geradem Kerb

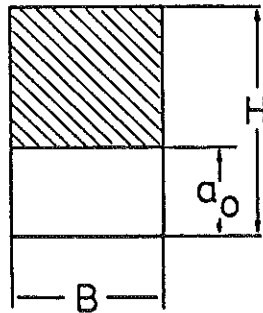


Abb.3: Querschnitt der Dreipunkt-Biegeprobe mit geradem Kerb

Die Kerben wurden mit einer Cu-Folie von 20 μm Dicke in die Versuchsproben erodiert, um einen scharfen Anriß zu erhalten.

Die Definitionsgleichung für die Rißzähigkeit K_{Ic} lautet für Dreipunktbiegung:

$$K_{Ic} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{\max} \cdot S_1}{B \cdot H^2} \cdot \sqrt{a_0} \cdot Y \quad (2)$$

Die Rißzähigkeit berechnet sich aus der maximalen Kraft F_{\max} und der vorgegebenen Proben- und Kerbgeometrie. Y ist eine an experimentelle Ergebnisse angepaßte Korrekturfunktion, die für Dreipunktbiegung und für

das Verhältnis $S_1/H = 4$ in /4/ angegeben wird zu:

$$Y = 1,93 - 3,07 \cdot \left(\frac{a_0}{H}\right) + 14,53 \cdot \left(\frac{a_0}{H}\right)^2 - 25,11 \cdot \left(\frac{a_0}{H}\right)^3 + 25,80 \cdot \left(\frac{a_0}{H}\right)^4 \quad (3)$$

Für die Versuche wurden Proben mit den folgenden Abmessungen verwendet:

$$\begin{aligned} H &= 7,5 \text{ mm} & S_1 &= 30 \text{ mm} \\ B &= 3,75 \text{ mm} \\ L &= 35,0 \text{ mm} \end{aligned}$$

a_0 wurde bei jeder Probe unter einem Mikroskop ausgemessen.
Daraus folgt:

$$\frac{H}{B} = 2$$

und

$$\frac{S_1}{H} = 4$$

Biegeproben mit Spitzkerbe

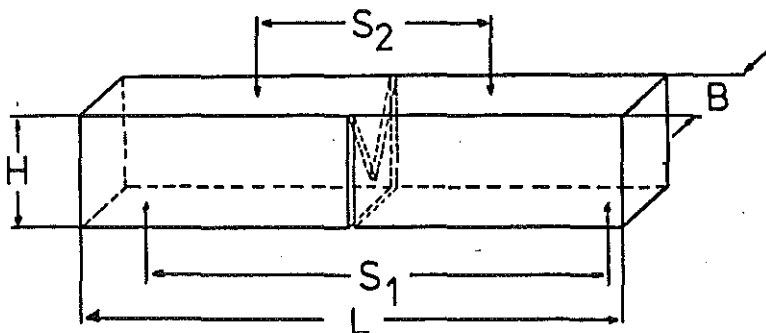


Abb. 4: Vierpunkt-Biegeprobe mit Spitzkerb

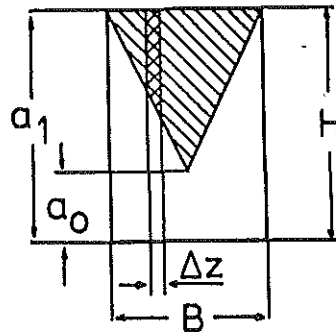


Abb. 5: Querschnitt der Vierpunkt-Biegeprobe mit Spitzkerb

Zur Ermittlung der Rißzähigkeit benötigt man auch die Nachgiebigkeit der Probe. Zur Nachgiebigkeit der Proben mit Spitzkerb kann man über die Nachgiebigkeit der Proben mit geradem Kerb, die von Bluhm /5/ modifiziert wurde, gelangen. Bluhm unterteilt die Rißebeine in n Streifen der konstanten Dicke Δz . Die Rißfront selbst ergibt m Streifen mit konstanter Höhe und $(n - m)$ Streifen, die treppenförmig angeordnet sind. Die Rißzähigkeit K_{IC} kann aus der maximalen Kraft berechnet werden. Die Definitionsgleichung für K_{IC} ist für Vierpunktbiegung in /6/ hergeleitet zu:

$$K_{IC} = \frac{F_{\max}}{B \cdot \sqrt{H}} \cdot Y_m^x \quad (4)$$

mit

$$Y_m^x = (3,08 + 5,00 \cdot d_0 + 8,33 \cdot d_0^2) \cdot \frac{S_1 - S_2}{H} \cdot \left[1 + 0,007 \cdot \left(\frac{S_1 \cdot S_2}{H^2} \right)^{1/2} \right] \cdot \left[\frac{d_1 - d_0}{1 - d_0} \right] \quad (5)$$

wobei $d_0 = \frac{a_0}{H}$ und $d_1 = \frac{a_1}{H}$ die Rißlängen bezogen auf die Probenhöhe darstellen. Diese Beziehung wurde in /6/ mit $n = 500$ abgeleitet für

$$0,12 \leq d_0 \leq 0,24$$

$$0,9 \leq d_1 \leq 1,00$$

$$\frac{H}{B} = 1 \text{ und } 1,25$$

$$\frac{S_1}{H} : \frac{S_2}{H} = 4 : 1, \quad 4 : 2, \quad 8 : 2 \quad \text{und} \quad 8 : 4.$$

Für die Versuche wurden Proben mit den Maßen (Bezeichnungen siehe Abb.4 und 5)

$$H = 7,5 \text{ mm} \quad S_1 = 30 \text{ mm}$$

$$B = 3,75 \text{ mm} \quad S_2 = 15 \text{ mm}$$

$$a_0 = 1,5 \text{ mm}$$

$$a_1 = 7,5 \text{ mm}$$

benutzt. Daraus folgt:

$$\frac{H}{B} = 2, \quad \frac{S_1}{H} : \frac{S_2}{H} = 4 : 2$$

$$d_0 = 0,2 \text{ und } d_1 = 1.$$

Das Verhältnis $H/B = 2$ genügt zwar nicht den gestellten Bedingungen (siehe oben) aber Munz /7/ erwähnt, daß nur ein geringer Fehler von $\pm 5\%$ bei Übertragung auf $H/B = 2$ sich ergeben sollte. Mit den verwendeten Maßen vereinfacht sich die Gleichung auf

$$K_{Ic} = \frac{F_{\max}}{B \sqrt{H}} \cdot (3,08 + 5,00 \cdot d_0 + 8,33 \cdot d_0^2) \cdot \frac{S_1 - S_2}{H} \cdot [1 + 0,007 \cdot \left(\frac{S_1 \cdot S_2}{H^2}\right)^{1/2}] \quad (6)$$

Die Kerben wurden mechanisch mit der Säge erzeugt. Die diamantbesetzten Trennscheiben stammen von der Firma Winter, Typ NK 34 D.

3. Rißzähigkeit nach dem Palmqvist-Verfahren

Die Palmqvist-Zähigkeit W ist ein Maß für den Widerstand gegen Rißverlängerung, ausgehend von den Ecken eines Vickers-Diamanten Eindruck auf einer polierten Oberfläche.

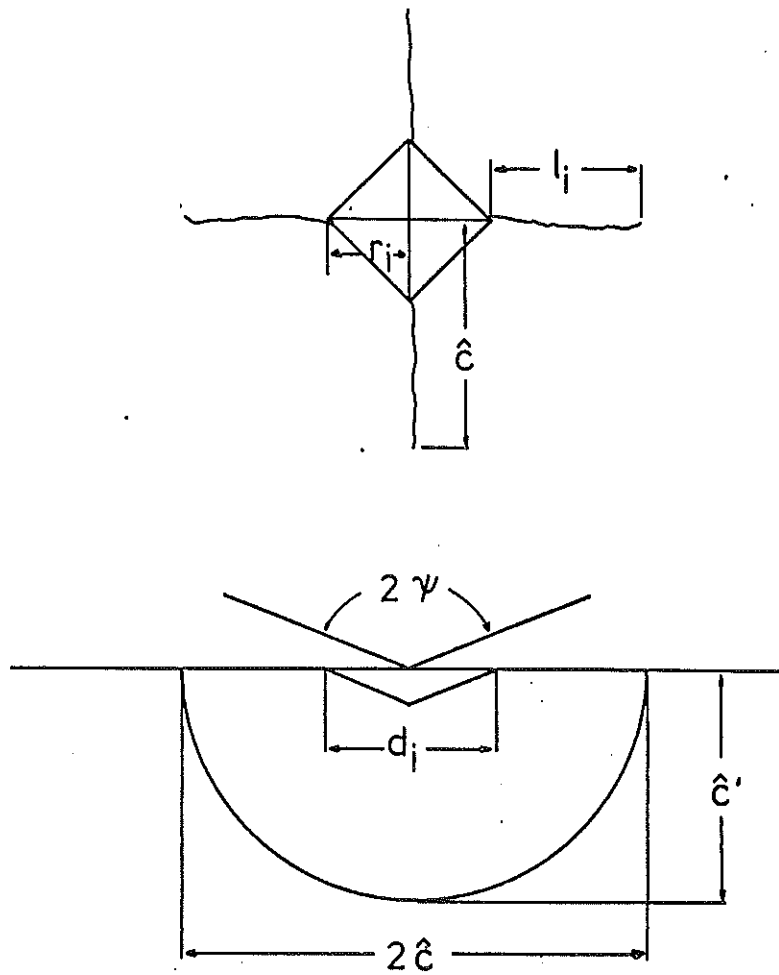


Abb. 6: Schema eines Eindrucks durch einen Vickers-Diamanten und den daraus entstandenen Rissen

Die Palmqvist Zähigkeit wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$W = \frac{F}{\sum_i l_i} \quad (7)$$

F ist die Eindringkraft des Vickers-Diamanten. Der Nenner ist die Summe der einzelnen Rißlängen (s. Abb. 6).

Die Palmqvist-Zähigkeit W wurde an polierten Probenoberflächen bestimmt. Der Vorteil des Palmqvist-Verfahrens ist die Verwendbarkeit jeder Probengeometrie. Der Nachteil ist allerdings die schwierige Erzeugung einer

bearbeitungseigenspannungsfreien Oberfläche. Zuerst wird die Probe auf einer Schleifscheibe vorgeschliffen, um die Sinterhaut zu entfernen. Danach poliert man jeweils 20 bis 25 Minuten mit Diamantpasten von 15, 7, 3 und 1 μm . Anschließend wurden die Proben kurz mit Tonerde poliert. Nach dem Polieren wurden die Proben bei 800°C unter Argon geglüht, um noch evtl. vorhandene Bearbeitungseigenspannungen abzubauen. Danach wurden auf den Proben jeweils 6 Eindrücke mit einem Vickers-Diamanten erzeugt. Es wurden Lasten von 89,1 bis 1226 N benutzt. Die aus den Messungen erhaltenen Rißlängen-Last Daten müssen eine Gerade ergeben, die durch den Ursprung geht, wenn die Forderung nach einer eigenspannungsfreien Oberfläche erfüllt ist. Die Umrechnung der Palmqvist-Zähigkeit W in G_{IC} gibt Peters /8/ an mit:

$$W = 5,74 \cdot 10^3 \cdot G_{IC} - 8,63 \cdot 10^4 \quad (8)$$

Diese Gleichung gilt nur für einen begrenzten Bereich von WC-Co Hartmetallzusammensetzungen, bis zu 10% Co. Der aus dieser Gleichung gewonnene Wert für G_{IC} wird umgeformt, um die Rißzähigkeit K_{IC} zu erhalten.

$$K_{IC} = \left[\frac{E \cdot G_{IC}}{(1-\nu^2)} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Zur Anwendung dieser Gleichung benötigt man die Kenntnis des Elastizitätsmoduls E und der Querkontraktionszahl ν der verwendeten Probenwerkstoffe. Eine andere Möglichkeit K_{IC} aus dem Ausmessen der Eindrücke eines Vickers-Diamanten zu gewinnen, gibt Marion für keramische Werkstoffe in /9/ und Lawn in /10/ an.

$$K_C = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan \psi} \left(\frac{F}{c^{3/2}} \right) \quad (10)$$

Diese Gleichung gilt streng nur für konische Eindringkörper, doch es wurde gezeigt /9/, daß die obige Gleichung eine gute Übereinstimmung mit Daten eines Vickers-Diamanten liefert. Nach Marion /9/ ist für einen Vickers Eindruck $\hat{c}' = \hat{c}$. Es sollen nur Daten von Rissen verwendet werden, bei denen $\hat{c}/r_i = 2$ ist. ψ ist der halbe Spitzenwinkel des Eindringkörpers.

Eine weitere Möglichkeit aus der Rißlängenbestimmung K_{IC} zu bestimmen gibt Evans /11/ an.

$$\frac{K_c}{HV\sqrt{r_i}} \cdot \left(\frac{HV}{E}\right)^{2/5} \approx f_1 \left(\frac{\hat{c}}{r_i}\right) \quad (11)$$

Evans gibt die Rißzähigkeit im Gegensatz zu den vorher genannten Gleichungen zusätzlich in Abhängigkeit des Verhältnisses HV/E an. Die Größe HV ist die Härte, ermittelt nach Vickers. Die übrigen Parameter sind in Abb. 6 dargestellt.

Evans gibt in /6/ eine Abschätzung für $f_1(\hat{c}/r_i)$ an, somit wird Gleichung (11) zu:

$$\begin{aligned} \log[(K_c/HV\sqrt{r_i})(H/E)^{2/5}] = & -1,59 - 0,34 \cdot [\log(\hat{c}/r_i)] - & (12) \\ & - 2,02 \cdot [\log(\hat{c}/r_i)]^2 + 11,23 \cdot [\log(\hat{c}/r_i)]^3 \\ & - 24,97 \cdot [\log(\hat{c}/r_i)]^4 + 16,32 \cdot [\log(\hat{c}/r_i)]^5 \end{aligned}$$

II. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Für die Untersuchungen standen Hartmetallproben auf Wolfram-Carbid Basis mit verschiedenen Binderzusammensetzungen und verschiedenen Bindergehalten zur Verfügung. Die verwendeten Hartmetalle sind in der Tab. 1 aufgeführt. Ein Teil der Proben wurde wärmebehandelt, um Bearbeitungseigen-spannungen abzubauen. Die Eigenschaften der Hartmetalle sind in der Tab. 1 angegeben. Die Rißzähigkeitskennwerte der Hartmetalle wurden mit verschiedenen Methoden ermittelt. Es konnte allerdings nicht jedes Hartmetall mit allen Verfahren charakterisiert werden. Die Rißzähigkeit der kurzen Rundproben (short rod) wurde auf einem Fraktometer der Firma TerraTek und die Rißzähigkeit der Biegeproben auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1484 bestimmt.

1. Rißzähigkeit der Kurzstabprüflinge (short rods)

Die Ergebnisse der Rißzähigkeitsuntersuchungen an den Kurzstabprüflingen sind in Tab.2 zusammengefaßt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Rißzähigkeitswerte der WC-Co Hartmetalle sowohl von den Probenabmessungen als auch von dem Wärmebehandlungszustand der Prüflinge abhängig sind. Typische Kraft-Rißaufweitungskurven sind beispielhaft in Abb. 7 dargestellt. Die Wärmebehandlung bei 800°C, 2 h lang, wurde durchgeführt,

Tab. 1: Untersuchte Werkstoffe und Eigenschaften

Serie	Binder- gehalt [Gew.%]	Binder- zusammensetzung Fe - Ni - Co			Zusätze [Gew.%]	Härte HV 10	Biegebruch- festigkeit [N/mm ²]	Abrasiver Verschleiß [10 ⁻⁵ cm ³ /m]
1) ^{1,4}	4	0	0	100	-	1705	2670±194	3,9
2) ^{1,2,4}	9	0	0	100	-	1450	2880±634	7,0
3) ^{1,4}	17,5	0	0	100	-	1120	3135±265	19,0
10) ¹	20	0	0	100	-	990	3290±100	46,8
11) ¹	10	70	18	12	-	1430	1730±280	7,95
12) ¹	20	70	18	12	-	1165	3090±390	20,6
13) ¹	20	70	18	12	-	1200	3100±420	18,9
20) ^{2,3}	20	70	18	12	5,0 VC	1385	3160±550	12,9
21) ^{2,3}	20	70	18	12	5 Cr ₃ C ₂	1170	2700±420	22,9

)¹ Kurze Rundproben, K_{IC}, Fraktometer

)² Biegeproben, K_{IC}, 4 Pkt.-Biegung

)³ Biegeproben, K_{IC}, 3 Pkt.-Biegung

)⁴ Palmqvist Zähigkeit W

Tab. 2: Rißzähigkeitswerte der WC-Co Hartmetalle, ermittelt mit dem Fraktoneterverfahren

Probennummer	Probenzustand und Durchmesser (mm)	K_Q (MPa \sqrt{m})	Mittelwert \bar{K}_Q (MPa \sqrt{m})	p-Faktor [-]	K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	Mittelwert \bar{K}_{Ic} (MPa \sqrt{m})
1 a b c	gesintert, 12,7	8,84 8,84 8,83	8,84±0	0,03 -0,03 -0,021	9,11 8,62 8,65	8,80±0,27
1 d e f	gesintert und spannungsfrei gegläht, 12,7	8,20 8,15 9,43	8,59±0,73	0,02 0,034 -0,117	8,36 8,43 8,38	8,39±0,03
1 g h i	gesintert, 9,52	8,10 8,10 8,20	8,13±0,06	0,026 -0,0134 0,0	8,30 8,00 8,20	8,17±0,15
1 j k	gesintert und spannungsfrei gegläht, 9,52	7,90 7,55	7,73±0,25	0,016 0,004	8,00 7,60	7,80±0,28
2 a b c	gesintert 12,7	10,21 10,27 10,50	10,33±0,15	0,017 0,018 0,0	10,38 10,46 10,50	10,45±0,06
2 d e f	gesintert und spannungsfrei gegläht, 12,7	8,80 8,95 8,60	8,78±0,17	0,097 0,120 0,130	9,70 10,10 9,80	9,87±0,02
2 g h	gesintert, 9,52	11,00 10,55	10,78±0,32	-0,027 0,027	10,70 10,80	10,75±0,07
2 i j k	gesintert und spannungsfrei gegläht, 9,52	9,95 9,65 9,40	9,67±0,28	-0,009 0,069 0,028	9,90 10,30 9,70	9,97±0,30
3 a b c	gesintert, 12,7	13,18 12,86 13,41	13,15±0,28	0,073 0,09 0,043	14,18 14,06 14,00	14,08±0,09
3 d e f	gesintert und spannungsfrei gegläht, 12,7	12,64 12,43 12,27	12,45±0,19	0,110 0,084 0,071	14,12 13,52 13,17	13,60±0,48
3 g h i	gesintert, 9,52	12,85 11,90 13,40	12,72±0,76	0,027 0,03 0,006	13,20 12,30 13,50	13,00±0,62
3 j k	gesintert und spannungsfrei gegläht, 9,52	12,30 12,17	12,24±0,09	0,03 0,045	12,70 12,70	12,70±0
10 a ^x b ^x c ^x	gesintert, 12,7	14,30 14,31 13,57	14,06±0,42	0,055 0,085 0,093	15,09 15,53 14,83	15,15±0,35
10 d e	gesintert, 12,7	13,50 13,30	13,40±0,14	0,123 0,114	15,30 14,90	15,10±0,28

^x Diese Proben wurden bei der Firma TerraTek geprüft.

um die Bearbeitungseigenstressungen in den Proben abzubauen. Für die RiBzähigkeitsbestimmung geht die linear elastische Bruchmechanik (LEBM) von einer spannungsfreien Probe aus; dies ist jedoch in der Praxis schwer zu erreichen. Der Plastizitätsfaktor 'p' kann als Fingerzeig für die Abweichung der Probe von der LEBM und für das Vorhandensein von Eigenstressungen gedeutet werden /3/. Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben die Abhängigkeit des p-Faktors vom Eigenstressungszustand der Probe nicht bestätigt. Die Mittelwerte der p-Faktoren in jeder Serie zeigen nicht den erwarteten Abfall des p-Wertes bei den spannungsfrei geglähten Proben, im Gegenteil, die p-Werte steigen fast überall dem Betrage nach an. Der p-Faktor kann jedoch nicht allein von der plastischen Verformung in der Probe abhängen, da sie nur an der RiBspitze auftritt und der Effekt dort nicht so ausgeprägt sein kann. Es treten auch negative p-Werte auf (s. Tab. 2). Das bedeutet, daß die freiwerdende Spannung in entgegengesetzter Richtung der plastischen Verformung an der RiBspitze wirkt. Das wiederum heißt, daß der p-Wert nicht allein von der Abweichung von der LEBM abhängig ist. Der p-Faktor korrigiert die RiBzähigkeitswerte K_{IC} der Proben ganz individuell, nur kann die Korrektur nicht in Eigenstressungsanteile und in plastische Verformungsanteile zerlegt werden. Die Standardabweichung von K_{IC} ist in 2/3 der Fälle kleiner oder wenigstens gleich der Standardabweichung von K_Q (s. Tab. 2).

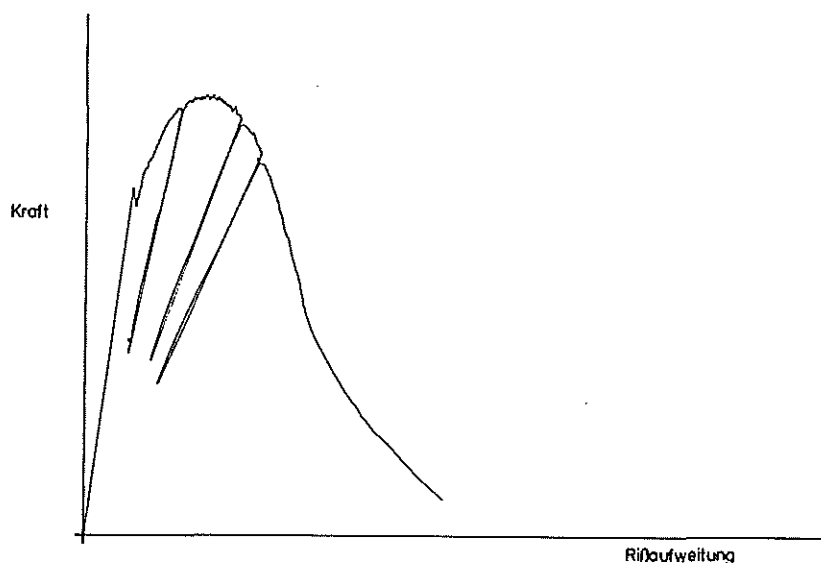


Abb. 7a: Kraft-RiBaufweitungs-Diagramm einer kurzen Rundprobe aus WC-4% Co Hartmetall

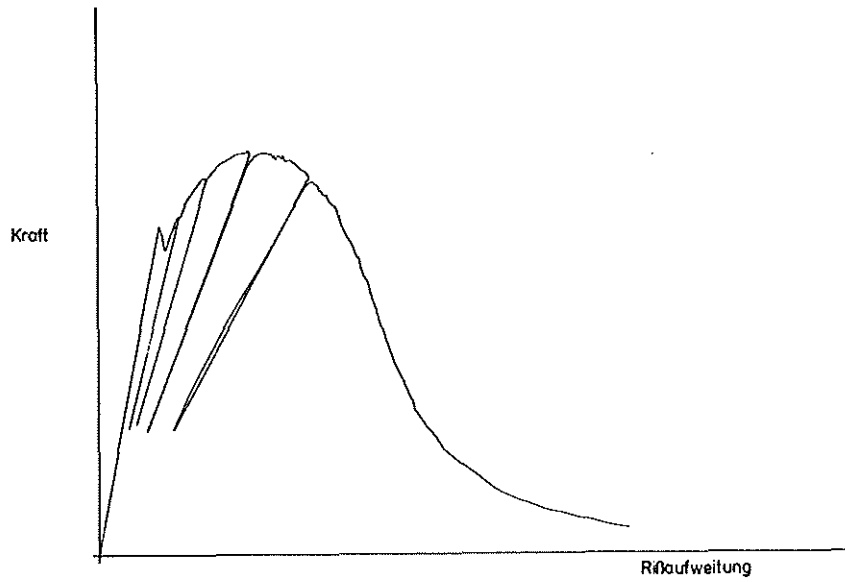


Abb. 7b: Kraft-Rißaufweitungs-Diagramm einer kurzen Rundprobe aus WC-9% Co Hartmetall

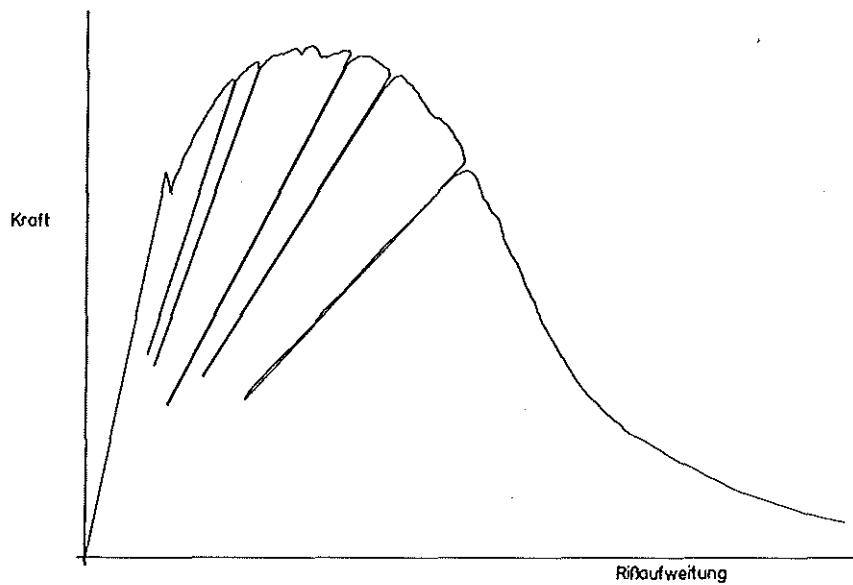


Abb. 7c: Kraft-Rißaufweitungs-Diagramm einer kurzen Rundprobe aus WC-17,5% Co Hartmetall

Tab. 3: Differenz der Rißzähigkeitswerte zwischen den beiden Proben-
größen (PrI $\hat{=}$ 12,7 mm, PrII $\hat{=}$ 9,52 mm) und in Abhängigkeit
vom Probenzustand der kurzen Rundproben

Serie	$\frac{K_{IcPrI} - K_{IcPrII}}{K_{IcPrI}}$ %	$\frac{K_{Icgesint.} - K_{Icges.+geglüht}}{K_{Icgesintert}}$ %
1	7,3 7,0 7,1	4,6 4,3 4,5
2	-2,9 -1,0 -2,0	5,6 7,2 6,4
3	7,7 6,6 7,2	3,4 3,9 3,6

Die Unterschiede der Rißzähigkeitswerte der beiden Probengrößen und der Werte nach der Wärmebehandlung und im gesinterten Zustand sind in der Tab. 3 dargestellt. Die K_{Ic} -Werte der WC-Co Hartmetalle hängen im untersuchten Bereich annähernd linear vom Bindergehalt ab (s. Abb. 8).

Die Rißzähigkeitswerte für die WC-Fe/Ni/Co Hartmetalle sind in der Tab.4 wiedergegeben. Ein Teil der Rißzähigkeitswerte wurden bei der Firma TerraTek ermittelt. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den selbst gemessenen und den auswärts gemessenen Werten. Auch bei den WC-Fe/Ni/Co Hartmetallen treten teilweise hohe negative p-Faktoren auf. Zu diesem Zeitpunkt kann keine Erklärung für dieses Verhalten der Hartmetalle gegeben werden.

Tab. 4: Rißzähigkeitswerte der WC-Hartmetalle mit Fe-Ni-Co Binder (s. Tab. 1), ermittelt mit dem Fraktometer-Verfahren.

Probennummer	Bindergehalt [Gew. %]	$\overline{K_Q}$ [MPa \sqrt{m}]	Mittelwert K_Q [MPa \sqrt{m}]	p-Faktor [-]	K_{Ic} [MPa \sqrt{m}]	Mittelwert $\overline{K_{Ic}}$ [MPa \sqrt{m}]
11 a ^x	10	12,58	12,25±0,52	-0,29	8,93	9,13±0,20
b ^x	10	11,65		-0,20	9,32	
c ^x	10	12,50		-0,27	9,13	
11 d	10	11,00	10,64±0,51	-0,137	9,60	9,40±0,28
e	10	10,28		-0,20	9,20	
12 a ^x	20	11,86	11,40±0,51	-0,04	11,39	11,44±0,20
b ^x	20	11,50		-0,02	11,27	
c ^x	20	10,85		0,075	11,66	
12 d	20	11,00	11,70±0,99	0,052	11,60	11,30±0,42
e	20	12,40		-0,12	11,00	
13 a ^x	20	11,88	10,22±2,3	-0,089	10,82	9,95±0,85
b ^x	20	11,20		-0,115	9,91	
c ^x	20	7,60		0,20	9,12	
13 d	20	10,30	9,68±0,88	-	9,05	9,05
e	20	9,05		0,0		

* Diese Proben wurden bei der Firma TerraTek geprüft.

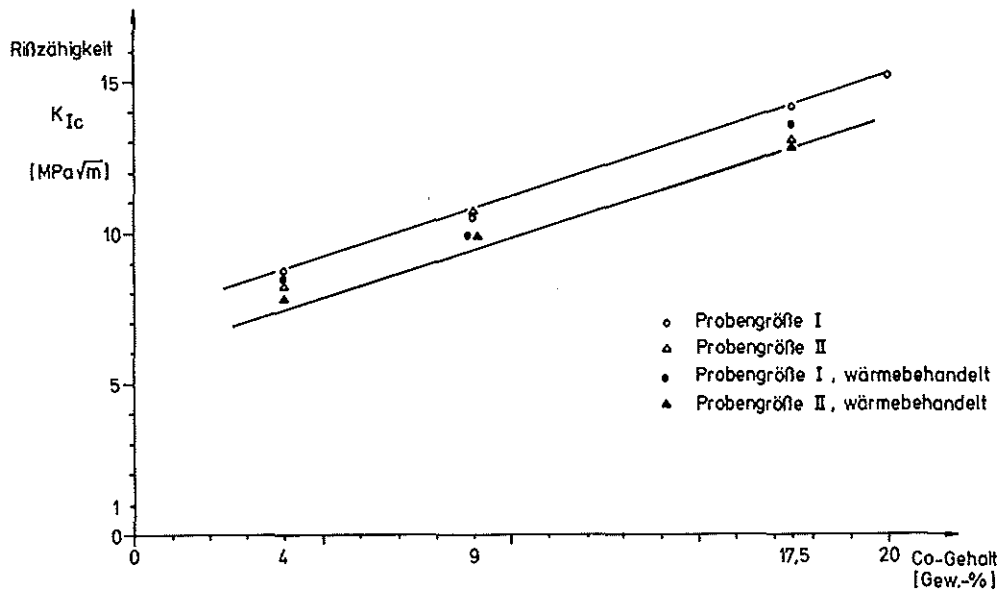


Abb. 8: Rißzähigkeitswerte der WC-Co Hartmetalle, ermittelt mit dem Fraktometer-Verfahren, in Abhängigkeit des Bindergehalts

2. Rißzähigkeit der Biegeproben

Biegeproben mit geradem Kerb

Die Rißzähigkeit wurde in Dreipunkt-Biegung an jeweils drei Proben der in Tab. 1 angegebenen Serien gemessen. Die Versuche wurden kraftgesteuert (400 N/min) durchgeführt. Die Daten wurden als Funktion der Zeit auf einem in der Prüfmaschine eingebauten x, t-Schreiber aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Biegeproben mit Spitzkerbe

Die Rißzähigkeit an Biegeproben mit einer Spitzkerbe wurde in Vierpunkt-Biegung ermittelt. Die gemessenen Werte sind in Tab. 6 dargestellt. Die Versuche wurden weggesteuert durchgeführt (0,05/min).

Tab. 5: Rißzähigkeitswerte der WC-Co (nur Proben 2 l-n) und der WC/Fe/Ni/Co Hartmetalle, ermittelt an Biegeproben mit geradem Kerb unter Drei-Punkt-Biegung

Probennummer	Rißzähigkeit K_{Ic} [MPa \sqrt{m}]	Mittelwert $\overline{K_{Ic}}$ [MPa \sqrt{m}]
2 l m n	14,03 13,47 14,91	14,14 \pm 0,73
20 a b c	13,41 13,95 14,33	13,90 \pm 0,46
21 a b c	13,89 14,80 14,00	14,23 \pm 0,50
30 a b c	13,09 12,98 13,05	13,04 \pm 0,06
31 a b c	14,24 13,96 14,61	14,27 \pm 0,33
32 a b c	11,37 11,79 11,93	11,70 \pm 0,29
33 a b c	10,22 10,14 10,81	10,39 \pm 0,37

Tab. 6: Rißzähigkeitswerte von WC-Co und WC-Fe/Ni/Co Hartmetallen, ermittelt an Biegeproben mit Spitzkerb unter Vierpunkt-Biegung

Probennummer	Rißzähigkeit K_{IC} [MPa \sqrt{m}]	Mittelwert $\overline{K_{IC}}$ [MPa \sqrt{m}]
2 o p	15,09 15,49	15,30 \pm 0,28
20 d e	14,32 13,46	13,90 \pm 0,61
21 d e	14,68 14,29	14,50 \pm 38

3. Palmqvist Verfahren

Die Palmqvist-Zähigkeit W , G_{IC} nach Gleichung (8), K_{IC} nach Gleichung (9) und K_C nach den Gleichungen (10) und (11) sind in der Tab. 7 und in Abb. 9 zusammengestellt. Alle Eigenschaftswerte wurden mit Meßdaten von Vickers-Diamant-Eindrücken, die unter einem Mikroskop ausgemessen wurden, ermittelt.

G_{IC} und K_{IC} -Werte für die Probe 3 1 sind nicht gültig, da der Bindergehalt dieser Probe größer als 10% ist.

Die verwendete Querkontraktionszahl ν und der E-Modul sind:

Für Probe 1: $E = 700000 \text{ N/mm}^2$, $\nu = 0,21$,

für Probe 2: $E = 620000 \text{ N/mm}^2$, $\nu = 0,21$ und

für Probe 3: $E = 550000 \text{ N/mm}^2$, $\nu = 0,23$.

Tab. 7: Palmqvist-Zähigkeitswerte der WC-Co Hartmetalle und Rißzähigkeitswerte, die aus verschiedenen Gleichungen ermittelt wurden

Proben- Nummer	Palmqvist- zähigkeit W [kN/m]	G_{Ic} nach Gl.(8) [N/m]	K_{Ic} nach Gl.(9) [MPa \sqrt{m}]	Mittelwert \bar{K}_C nach Gl.(10) [MPa \sqrt{m}]	Mittelwert \bar{K}_C nach Gl.(11) [MPa \sqrt{m}]
1 l	710	183	10,05	7,30±1,2	12,40±1,0
2 q	1030	195	11,25	9,40±1,2	13,60±1,1
3 l	5400	-	-	17,80±0,9	16,90±1,2

III. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Normalerweise werden die Hartmetalle mit mechanischen Festigkeitskennwerten, wie Härte, Biegebruchfestigkeit und zum Teil Verschleiß charakterisiert. Diese Eigenschaftswerte der untersuchten Hartmetalle sind in Tab. 1 eingetragen. Im folgenden Abschnitt soll die Rißzähigkeit (nach verschiedenen Methoden inclusive der Palmqvist-Zähigkeit), mit den Festigkeitskennwerten aus Tab. 1 verglichen werden.

Die Biegebruchfestigkeit der Werkstoffe hängt von vielen Parametern ab. Ein Parameter sind die Oberflächenfehler. Es geht deshalb die Herstellungsart der Proben stark in die Festigkeitsbestimmung ein. Die Biegebruchfestigkeit kann deshalb nur die Qualität einer bestimmten Charge feststellen. Die Bestimmung der Rißzähigkeit nach den verschiedenen Methoden nimmt den Oberflächen- und Gefügefehlern weitgehend ihren Einfluß aufgrund der definierten Einbringung einer Kerbe. Hiermit wird eine definierte Schwachstelle geschaffen. Die Tab. 8 und Abb.9 zeigen eine Zusammenstellung aller in der vorliegenden Arbeit ermittelten Rißzähigkeitswerte der untersuchten Hartmetallproben. Die Abhängigkeit der Rißzähigkeit K_{IcSR} von der Härte ist in Abb.10 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Rißzähigkeit und Härte ist linear. Der Abfall

Tab. 8: Zusammenstellung der ermittelten Eigenschaftswerte der WC-CO Hartmetalle

Proben- nummer	Rißzähigkeit			Palmqvist- Zähigkeit W [kN/m ^{3/2}]	Rißzähigkeit		
	kurze Rundpr. K _{Icsr} [MPa√m]	Spitzkerb K _{IcSk} [MPa√m]	gerade Kerbe K _{IcgK} [MPa√m]		aus Gl.(8) K _{IcP} [MPa√m]	aus Gl. (10) K _{cM} [MPa√m]	aus Gl. (11) K _{cE} [MPa√m]
1	8,80	-	12,27±0,3	710	10,05	7,30	12,40
2	10,45	15,30	14,14	1030	11,25	9,40	13,60
3	14,08	-	-	5400	-	17,80	16,90
10	15,10	-	16,8±0,3	-	-	-	-
11	9,40	-	13,8±0,5	-	-	-	-
12	11,30	-	15,0±0,3	-	-	-	-
13	9,05	-	14,9±0,3	-	-	-	-
20	-	13,90	13,90	-	-	-	-
21	-	14,50	14,23	-	-	-	-

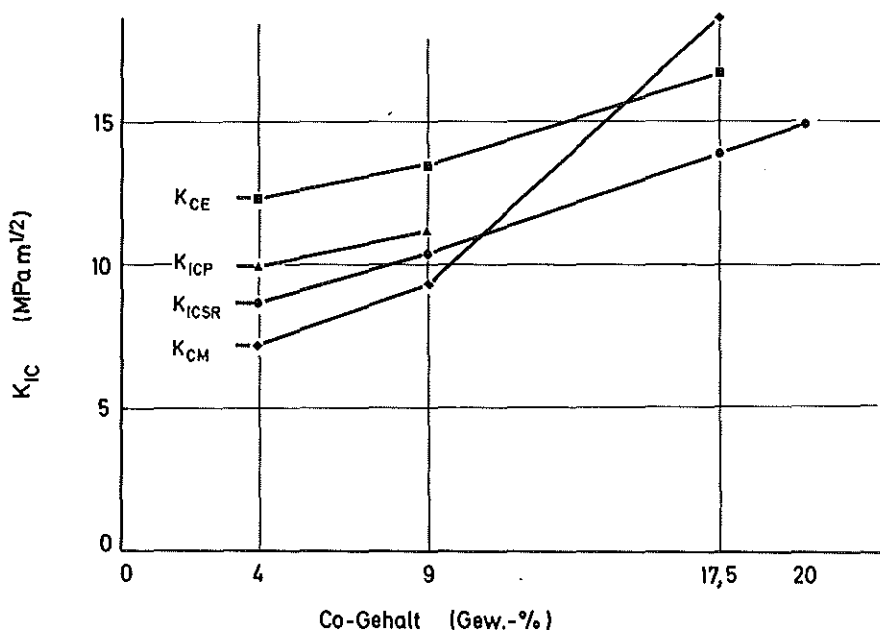


Abb. 9: Abhängigkeit der ermittelten Rißzähigkeitswerte der Hartmetalle vom Bindergehalt

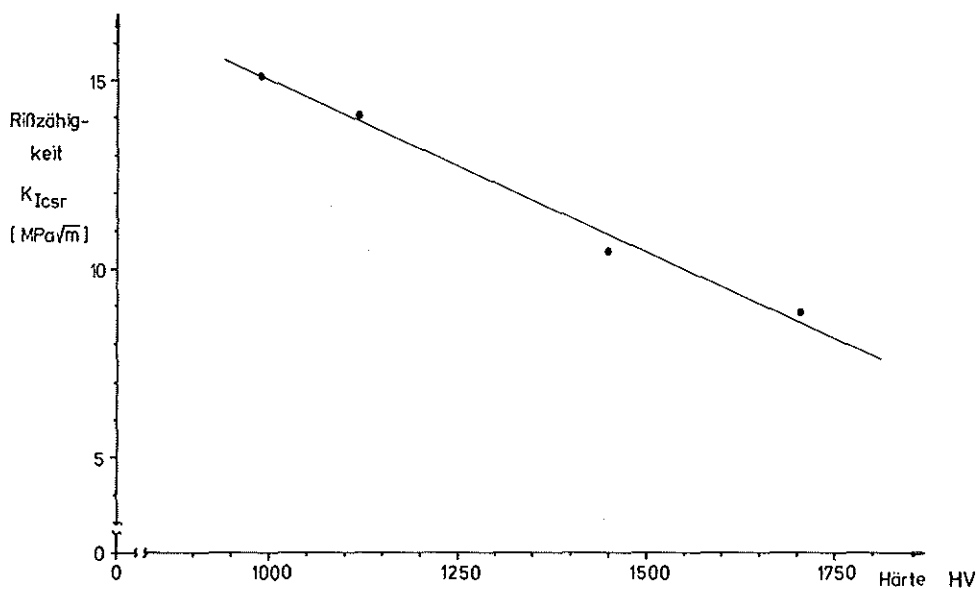


Abb.10: Die Rißzähigkeit der WC-Co Hartmetalle, ermittelt mit kurzen Rundproben (short rod), in Abhängigkeit von der Härte

der Rißzähigkeit mit zunehmender Härte war vorhersehbar. Je härter ein Material ist, umso spröder ist es. Ein linearer Zusammenhang, unabhängig von der Carbid-Korngröße, wird von Ingelstrom und Nordberg in /12/ und von Nakamura und Gurland in /13/ dargestellt. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen geben Chermant und Osterstock in /4/ keinen linearen Zusammenhang an, sondern sie erhalten Wertepaare, die sich nach der Carbid-Korngröße unterscheiden.

McLaren und Lambert haben an kurzen Rundproben (getestet mit einem Fraktometer) gezeigt, daß die Rißzähigkeit im Bereich von 6 - 10% Cobalt stark von der WC-Korngröße, stärker als vom Cobaltgehalt, beeinflusst wird /14/. Sie entwickelten hierfür die folgende Gleichung:

$$K_{I_{CSR}} = 4,65 + 0,35 (\text{Gew.-% Co}) + 2,29 \cdot \bar{d} - 0,15 \cdot \bar{d}^2 \quad (13)$$

In dieser Gleichung ist ' \bar{d} ' die Carbid-Korngröße.

Da die Probengröße die ermittelten $K_{I_{CSR}}$ -Werte beeinflussen, können also nur Rißzähigkeitswerte verglichen werden, die mit derselben Probengröße ermittelt wurden. Rißzähigkeitswerte, die nach der Beziehung nach Peters /8/ aus der Palmquist-Zähigkeit und nach der Gleichung bei Evans /11/ errechnet wurden, liegen zwischen den Werten der Proben mit Spitzkerb bzw. mit gerader Kerbe und der kurzen Rundproben. Dem Vergleich von Rißzähigkeitswerten, die mit ausgemessenen Daten eines Diamant Eindrucks ermittelt wurden, mit Werten aus anderen Methoden sind durch die Schwierigkeiten der Rißerzeugung bei höheren Bindergehalten Grenzen gesetzt.

Schlußbemerkungen

Rißzähigkeitswerte lassen sich nur vergleichen, wenn sie mit der gleichen Methode und der gleichen Kerbherstellungsart (auch gleiche Kerbart) ermittelt wurden. Die Rißzähigkeitsbestimmung aus Daten eines Diamant Eindrucks benutzt die einfachste Probenform der untersuchten Prüfmethode. Die Bestimmung der Palmqvist-Zähigkeit und deren Umrechnung /8/ in K_{IC} ist nur in einem begrenzten Binderbereich möglich (bis 10% Binder). Außerhalb dieses Bereiches wird es auch schwierig, Risse

festzustellen und auszumessen. Zur Bestimmung der Rißzähigkeit an Proben mit Spitzkerb und an Proben mit gerader Kerbe benötigt man nur die maximale Kraft F_{\max} und die Anfangsrißlänge a_0 . Für Routineuntersuchungen sind Proben mit Spitzkerb vorzuziehen, da bei Proben mit gerader Kerbe, die ermittelte Rißzähigkeit stark von der Kerbbreite abhängt. Die Rißzähigkeitswerte mit den geringsten Streuungen wurden an kurzen Rundproben mit einem Fraktometer ermittelt. Der Vergleich der Rißzähigkeitswerte, die mit einem Fraktometer ermittelt wurden, ist sehr gut möglich, da nur eine bzw. zwei Probengrößen mit einem Gerät prüfbar sind. Da die Herstellung der kurzen Rundproben relativ einfach, die Kerbeinbringung relativ schnell (ca. 15 min) und die Differenzierung nach Bindergehalt und Korngröße erfolgt, ist dieses Verfahren mit den kurzen Rundproben geeignet, um speziell WC-Co Hartmetalle nach der Rißzähigkeit zu charakterisieren. Es bedarf allerdings weitere Untersuchungen, um die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für neuartige Hartmetall-Legierungen zu bestätigen.

Literatur

- /1/ L.M.Barker
Engineering Fracture Mechanics 9 (1977) 1619-23
- /2/ L.M.Barker
Terratek Report TR 80-11, März 1980
- /3/ L.M.Barker
Terratek Report TR 80-12, März 1980
- /4/ J.L. Chermant, F.Osterstock
J.Matls. Science 11 (1976) 1939-51
- /5/ J.I.Bluhm
Engineering Fracture Mechanics 7 (1975) 593-604
- /6/ D.G.Munz, J.L.Channon, R.T.Bubsey
Int. J.Fracture 16 (1980) 137-41
- /7/ H.Bretfeld, F.W.Kleinlein, D.Munz, R.F.Pabst, H.Richter
Z.Werkstofftechnik 12 (1981)167-74
- /8/ C.T.Peters
J.Matls. Science 14 (1979) 1619-23

- /9/ R.H.Marion
ASTM STP 678 (1979) 103-111
- /10/ B.R.Lawn, E.R.Füller
J.Matls. Science 10 (1975) 2016
- /11/ A.G.Evans
ASTM STP 678 (1979) 112-34
- /12/ N.Ingelstrom, H.Nordberg
Eng.Fracture Mechanics 6 (1974) 597-607
- /13/ N.Nakamura, J.Gurland
Metallurgical Trans. A. 11 A (1980) 141-46
- /14/ T.McLaren, J.B.Lambert
Vortrag. Int.Conf. Science of Hard Materials
Jackson, Wyoming, USA, 24-28 August 1981