Werkstoffanwendungen im Maschinenbau

Band 19

Wolfgang Andreas Kayser

Einflussfaktoren auf den Eigenspannungszustand in Hartmetall

Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau

RWTH AACHEN UNIVERSITY

Institut für Anwendungstechnik Pulvermetallurgie und Keramik an der RWTH Aachen e.V.

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. C. Broeckmann

Einflussfaktoren auf den Eigenspannungszustand in Hartmetall

Influencing Factors on the
Residual Stress State in Cemented Carbides

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Wolfgang Andreas Kayser

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. C. Broeckmann
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Dr. h. c. Dr. h. c. F. Klocke

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2019

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Werkstoffanwendungen im Maschinenbau
hrsg. von Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann

Band 19

Wolfgang Andreas Kayser

Einflussfaktoren auf den Eigenspannungszustand in Hartmetall

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2019)

Copyright Shaker Verlag 2019
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7017-0
ISSN 2195-2981

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau (IWM) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. C. Broeckmann danke ich für die Unterstützung und Förderung sowie für die intensive Durchsicht dieser Arbeit. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Dr. h. c. Dr. h. c. F. Klocke danke ich für das Interesse an der Arbeit und deren Begutachtung. Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Bei Herrn Dr.-Ing. T. L. M. Janitzky bedanke ich mich für die sorgfältige Korrektur des Manuskripts sowie für die Betreuung bei fachlichen Fragen.

Allen Mitgliedern des Fachverbandes Pulvermetallurgie (FPM), die am Projekt „Optimierung von Abkühlkurven beim Sintern von Hartmetall“ mitgewirkt haben, gebührt mein Dank für die finanzielle Förderung, die fachlichen Diskussionen, die Bereitstellung von Probenmaterial und die Einblicke in die industrielle Fertigung von Hartmetall. Für die finanzielle Unterstützung spreche ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projekts „Mikroeigenspannungen in Hartmetall“ (Nr.: 313772342) meinen Dank aus. Dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie danke ich für die Bereitstellung von Messzeit am Forschungsreaktor BER II. Für die Unterstützung bei den Neutronenbeugungsmessungen möchte ich mich bei den Herren Dr. M. Boin, Dr. R. Wimpory, Dr. D. Wallacher, N. Grimm und meinem Kollegen Herrn S. van Kempen bedanken. Herrn Dr. rer. nat. A. Schwedt vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GfE) der RWTH Aachen danke ich für die Anfertigung der EBSD-Untersuchungen, welche die Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Gefügemodelle bilden.

Ich bedanke mich bei den studentischen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit: Herrn J. C. Merz für den Beitrag zur Skriptentwicklung und die Teilnahme an den Neutronenbeugungsexperimenten, Herrn D. Kempen für die Einführung in die Mikromechanik und Herrn O. Wischnewski für die Mithilfe bei industriellen Auftragsarbeiten. Außerdem möchte ich mich für die Gespräche und die Unterstützung bei technisch-administrativen Aufgaben bei den Damen N. Cevirgen, R. Peters, S. Fröhlich, S. Ganser und J. Ferfer und bei den Herren R. Mager, U. Mohr, P. Simons, R. Ganzek, C. Schlieker und S.-J. Abraham bedanken.

Danken möchte ich meinen Eltern, die meinen Werdegang begleitet und unterstützt haben.

Aachen, Juli 2019 Wolfgang Andreas Kayser

Zusammenfassung

Während des Herstellungsprozesses entstehen in Hartmetallen hohe innere Spannungen. Ursächlich sind Dehnungsinkompatibilitäten, die beim Abkühlen nach dem Flüssigphasensinterprozess aufgrund der unterschiedlichen mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften der Einzelphasen Wolframkarbid und Kobalt auftreten. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungseigenschaften bilden dabei die Hauptursache für thermisch induzierte innere Spannungen. Ein weiterer möglicher Ursprung von Dehnungsinkompatibilitäten kann in der Wiederausscheidung von im Kobalt gelöstem Wolfram und Kohlenstoff an den bestehenden Korngrenzen des Wolframkarbids gesehen werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Finite-Elemente-Modell zu erstellen, welches die Eigenspannungen II. Art in Hartmetallen temperaturabhängig wiedergibt und die oben genannten Ursachen der Eigenspannungen berücksichtigt. Hierzu werden auf Basis von jeweils fünf EBSD-Gefügebildern von WC6Co- bzw. WC20Co-Wolframmonokarbid-Kobalt-Hartmetallen geometrische Modelle erzeugt und durch finite Elemente diskretisiert.

Den erzeugten Finite-Elemente-Modellen liegt zur mechanischen Beschreibung ein konstitutives Materialgesetz zu Grunde, welches die Kobaltphase kontinuumsmechanisch elastisch-viskoplastisch beschreibt. Hingegen wird die Materialverformung des Wolframkarbids rein elastisch-orthotrop angenähert. Die Änderung der Materialeigenschaften über der Temperatur wird durch die konstitutive Materialbeschreibung berücksichtigt. Unter der Annahme, dass allein die Kobaltphase plastisch verformbar ist, werden für unterschiedliche Abkühlbedingungen die inneren Spannungen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt, die bei Erreichen von Raumtemperatur charakteristisch für den Eigenspannungszustand sind. Entsprechend können Dehnungsinkompatibilitäten nur durch das Kobalt ausgeglichen werden.

Innerhalb einer ersten numerischen Studie wird der Einfluss der Abkühlbedingungen auf den Eigenspannungszustand, unter Vernachlässigung des Wiederausscheidungseffektes, für sämtliche erstellten Modelle bestimmt. Im Anschluss wird für jeweils eines der WC6Co- bzw. WC20Co-Modelle der Wiederausscheidungseffekt in qualitativer Form berücksichtigt. Dazu werden Ergebnisse von CALPHAD-Simulationen zur Wiederausscheidungskinetik von im Kobalt gelöstem Wolfram und Kohlenstoff in die konstitutive Materialbeschreibung der Finite-Elemente-Modelle aufgenommen. Anhand eines Vergleichs der Modelle mit und ohne Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes wird die Größenordnung des Einflusses der Wiederausscheidung festgelegt. Abschließend werden sämtliche numerischen Ergebnisse mit den Resultaten aus Neutronenbeugungsexperimenten verglichen, um die durch die Modelle gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf den Eigenspannungszustand von Hartmetallen zu ergänzen.

Abstract

During the manufacturing process of cemented carbides, severe internal stresses form between the cobalt binder and tungsten carbide phase of cemented carbides. The cause for internal stresses is found in strain incompatibilities between the constituent phases caused by the different mechanical and thermophysical properties of the constituents. The main cause for strain incompatibilities is the difference in coefficient of thermal expansion of cobalt and carbide. Further incompatibilities could be caused by the re-precipitation of elemental tungsten and carbon solved in the binder at existing grain boundaries of the carbide.

The objective of this thesis is to generate a finite element model, which is capable to reflect the temperature-dependent type II residual stresses in cemented carbides and to account for the causes mentioned above. Therefore geometric models are derived from EBSD data of WC6Co and WC20Co cemented carbides, which are discretised by finite elements in a subsequent step. For each cemented carbide grade five models are generated.

The material description of the finite element models is based on a constitutive law, which describes the cobalt as elastic-viscoplastic material. In contrast to cobalt the tungsten carbide phase is modelled as purely orthotropic-elastic material. Within the constitutive law the temperature dependence of the model parameters is accounted for. Based on the assumption that solely cobalt underlies plasticity, the temperature-dependent internal stresses are determined for different cooling conditions, leading to the characteristic residual stress state at room temperature. Therefore only the cobalt binder is responsible for the compensation of strain incompatibilities.

Within a first numerical study, the influence of the cooling conditions on the residual stress state is investigated for all available models. The re-precipitation effect is neglected at first. In a subsequent study the qualitative effect re-precipitation is incorporated in one model of each of the cemented carbide grades under investigation. For the implementation of the re-precipitation effect the results of CALPHAD simulations, describing the solution and re-precipitaiton kinetics of tungsten and carbon in cobalt, are integrated into the constitutive description. By means of comparing the numerical results achieved with and without considering the re-precipitation effect, the order of magnitude of the influence of re-precipitation on the residual stress state is determined. The study is closed with the comparison of numerical and experimental neutron diffraction data, to add information to the numerical results regarding the residual stress state in cemented carbides.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Symbole V
Abkürzungen XI

1 Einleitung **1**

I Stand der Technik und Forschungspotential **3**

2 Hartmetalle **5**
2.1 WC-Co-Hartmetalle 6
2.1.1 Wolframkarbid 9
2.1.2 Binder auf Kobaltbasis 10
2.2 Flüssigphasensintern von Hartmetallen 11
2.2.1 Theorie zum Flüssigphasensintern 12
2.2.2 Phasengleichgewicht 15
2.3 Plastische Deformation von Wolframkarbidhartmetallen 17

3 Eigenspannungen **21**
3.1 Grundlagen 21
3.2 Eigenspannungen in Hartmetallen und Metallmatrix-, Keramikmatrix-verbunden 25
3.2.1 Experimentelle Ermittlung 26
3.2.2 Vorhersage von Eigenspannungen II. Art durch numerische Simulationen und analytische Modelle 35

4 Forschungspotential für die numerische Simulation von Eigenspannungen in Hartmetallen **43**

II Numerische Analyse von Eigenspannungen in Hartmetallen **45**

5 Zielstellung und Forschungshypothese **47**
5.1 Zielsetzung 47
5.2 Hypothesen 47
5.3 Lösungsweg 49

6 Numerisches Modell zur Vorhersage der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen auf Basis der FEA 51
6.1 Einführung in die FEM für statische Probleme 51
6.2 Konstitutive Beschreibung der Phasen der Hartmetalle 54
6.3 Modellierung der Mikrostruktur der Hartmetalle 61

7 Experimentelle Ermittlung der Werkstoffparameter 67
7.1 Charakterisierung des Modellbinderwerkstoffs 67
7.1.1 Herstellung des Modellbinderwerkstoffs 68
7.1.2 Fließverhalten des Modellbinders 69
7.1.3 Zeitstandverhalten des Modellbinders 72
7.1.4 Wärmeausdehnung des Modellbinders 73
7.1.5 Elastische Verformung des Modellbinders 75
7.2 Werkstoffeigenschaften des Wolframkarbids 75
7.3 Ermittlung der Modellparameter für den Modellbinder 76
7.3.1 Berechnung der Parametersätze bei konstanter Temperatur . . 76
7.3.2 Temperaturabhängige Beschreibung der Modellparameter mit Hilfe von Hermite-Polynomen 77

8 Modelltest und Konvergenzstudien 79
8.1 Abgleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten 80
8.2 Einfluss des FE-Netzes auf die Bestimmung der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen 83
8.3 Einfluss der Randbedingungen auf die Vorhersage der Mikroeigenspannungen 86

9 Einfluss der Abkühlung auf die Eigenspannungen von Hartmetallen ohne Berücksichtigung der Wiederausscheidung von WC aus dem Binder 89
9.1 Eigenspannungsverlauf über der Temperatur 90
9.2 Visualisierung der Spannungsverteilung 94
9.3 Zwischenfazit 98

10 Einfluss der Wiederausscheidung von W und C auf den Eigenspannungszustand 101
10.1 Modifikation der DICTRA-Mobilitätsdatenbank 102
10.2 Randbedingungen und Aufbau des Modells 102
10.3 Einfluss der Temperaturführung auf die Ausscheidung von WC aus dem Binder 104
10.4 Auswirkung der DICTRA-Ergebnisse auf das mechanische Modell . . 109

11 Neutronenbeugung und Diskussion 113
11.1 Versuchsaufbau 113
11.1.1 Probenmaterial 116
11.1.2 Durchführung der Raumtemperaturexperimente 116

11.1.3 Durchführung der Hochtemperaturexperimente 117
11.2 Auswertungsmethodik 117
11.3 Ergebnisse der experimentellen Studien 121
11.3.1 Raumtemperaturversuche 121
11.3.2 Hochtemperaturversuche 123

12 Datenvergleich und Diskussion 127
12.1 Datenvergleich zwischen Experiment und Simulation für WC20Co . . 127
12.2 Datenvergleich zwischen Experiment und Simulation für WC6Co und WC7Co 130
12.3 Diskussion 131

13 Zusammenfassung und Ausblick 135

Literatur 137

A Experimentelle Ergebnisse zum Fließ- und Zeitstandverhalten des Modellbinders 155

B Modellparameter 163
B.1 Ergänzende Daten zum Modellbinder 163
B.2 Ergänzende Daten zum Wolframkarbid 169

C Ergebnisse des Datenvergleichs zwischen Simulation und Experiment 173

D Äquivalentes Ausdehnungsverhalten von WC6Co 181

E Ergänzungen zu den Neutronenbeugungsexperimenten 185

Formelzeichen und Symbole

Tensoren

b_i	Externe Last
C_{ijkl}	Steifigkeitstensor
C^X_{ijkl}	Steifigkeitstensor der Phase X
S_{ijkl}	Elastizitätstensor
S^X_{ijkl}	Elastizitätstensor der Phase X
S_{ij}	Elastizitätstensor in Voigt-Notation
t_i	Anteil der äußeren Lasten, die auf den Rand einwirken
$\ddot{u}_i$	Beschleunigungen in Tensornotation
$\dot{u}_i$	Geschwindigkeiten in Tensornotation
u_i	Verschiebungen in Tensornotation
x_j	Tensor der Koordinatenrichtungen
$\alpha^{X,\,\mathrm{eq}}_{ij}$	Äquivalenter Wärmeausdehnungstensor der Phase X
δ_{ij}	Kroneckersymbol
ε^*_{ii}	Hauptdehnungskomponenten des Dehnungstensors
ε_{ij}	Dehnungstensor
$\dot{\varepsilon}^{X,\,\mathrm{vp}}_{ij}$	Dehnratentensor der viskoplastischen Dehnrate der Phase X
$\varepsilon^{\Gamma}_{ij}$	Dehnungen am Rand des Modells
ε^{X}_{ij}	Dehnungstensor der Phase X
$\varepsilon^{X,\,\mathrm{el}}_{ij}$	Dehnungstensor der elastischen Dehnungsanteile der Phase X
$\varepsilon^{X,\,\mathrm{th}}_{ij}$	Dehnungstensor der thermischen Dehnungsanteile der Phase X
$\varepsilon^{X,\,\mathrm{eq\text{-}th}}_{ij}$	Dehnungstensor der äquivalenten thermischen Dehnungsanteile der Phase X
$\varepsilon^{X,\,\mathrm{vp}}_{ij}$	Dehnungstensor der viskoplastischen Dehnungsanteile der Phase X
$\sigma^{\mathrm{ES}}_{ij}$	Eigenspannungstensor
$\sigma^{\mathrm{ES,\,I}}_{ij}$	Tensorkomponenten der Eigenspannungen I. Art
$\sigma^{\mathrm{ES,\,II}}_{ij}$	Tensorkomponenten der Eigenspannungen II. Art
$\sigma^{\mathrm{ES,\,III}}_{ij}$	Tensorkomponenten der Eigenspannungen III. Art
$\sigma^{\mathrm{ES,\,II},\,X}_{ij}$	Tensorkomponenten der Eigenspannungen II. Art der Phase X

$\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I},\,V^{\mathrm{M}}}$	Tensorkomponenten der Eigenspannungen I. Art über das Modellvolumen
σ_{ii}^{*}	Hauptdehnungskomponenten des Spannungstensors
σ_{ij}	Spannungstensor
σ_{ij}'	Deviatorischer Anteil des Spannungstensors
σ_{ij}^{X}	Spannungstensor der Phase X in Voigt-Notation
$\partial\sigma_{ij}/\partial x_j$	Kräfte in Tensornotation

Matrizen und Vektoren

$\mathbb{B}$	B-Matrix (nur Differenzialoperatoren)
$\mathbf{B}$	B-Matrix angewendet auf Ansatzfunktionen
$\mathbf{b}$	Vektor der äußeren Lasten
$\mathbf{D}$	Jacobimatrix (tangentiale Steifigkeitsmatrix)
$\mathbf{E}$	Matrix der makroskopischen Dehnungen
$\mathbf{f}^{\mathrm{g}}$	Vektor der globalen äußeren Lasten
$\mathbf{K}^{\mathrm{g}}$	Globale Steifigkeitsmatrix
$\mathbf{n}$	Normalenvektor
$\mathbf{O}$	Matrix, die für jeden Eintrag den Wert eins annimmt
$\mathbf{P}$	Matrix der viskoplastischen Dehnung als Eingangsgröße zur Ermittlung der Modellparameter
$\dot{\mathbf{P}}$	Matrix der viskoplastischen Dehnrate als Eingangsgröße zur Ermittlung der Modellparameter
$\mathbf{r}$	Residuumsvektor
$\mathbf{r}^{*,\,hkl}$	Netzebenennormalenvektor der Ebenenschar hkl im reziproken Kristallgitter
$\mathbf{r}^{\mathrm{q}}$	Fehlervektor zur Ermittlung der Modellparameter
$\mathbf{s}^{0}$	Richtungsvektor der einfallenden Neutronenwelle
$\mathbf{s}$	Richtungsvektor der gebeugten Neutronenwelle
$\mathbf{S}$	Matrix der makroskopischen Spannungen
$\mathbf{S}^{\mathrm{exp}}$	Matrix der experimentell ermittelten Spannungen als Eingangsgröße zur Ermittlung der Modellparameter
$\mathbf{S}^{\mathrm{num}}$	Matrix numerisch berechneter Spannungen zur Ermittlung der Modellparameter
$\mathbf{t}$	Vektor der äußeren Lasten, die auf den Rand einwirken
$\tilde{\mathbf{u}}$	Verschiebungsvektor eines Knotens

$\tilde{\mathbf{u}}^{\mathrm{g}}$	Globaler Dehnungsvektor
$\mathbf{u}$	Verschiebungsvektor
$\mathbf{x}$	Parametervektor zur Ermittlung der Modellparameter
$\mathbf{x}^{\mathrm{OG}}$	Vektor für die obere Grenze der Modellparameter
$\mathbf{x}^{\mathrm{UG}}$	Vektor für die untere Grenze der Modellparameter
$\mathbf{y}$	Richtungsvektor
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Vektor der Dehnungen
$\boldsymbol{\sigma}$	Vektor der Spannungen

Skalare

a	Gitterparameter für kubische und die $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung im hex Kristallgitter
a_0	Referenzgitterparameter für krz und hex Kristallgitter. Bei hex Referenz in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung
$a^{\mathrm{Co,\,kfz}}$	Gitterparameter für kfz Kobalt
$a^{\mathrm{Co,\,kfz},\,T}$	Gitterparameter für kfz Kobalt bei der Temperatur T
a^{k}	Länge der kurzen Prismenkante des Wolframkarbids
a^{l}	Länge der langen Prismenkante des Wolframkarbids
$a\%^{X\,\mathrm{in\,Co}}\,(x)$	Atomanteil des Elements X in Kobalt als Funktion des Diffusionswegs x
$a\%^{X\,\mathrm{in\,Co}}$	Phasengemittelter Atomanteil des Elements X in Kobalt
A	Fläche
$A_{\mathrm{WC/Co}}$	Gesamtkorngrenzfläche im WC/Co-Kontakt
$A_{\mathrm{WC/WC}}$	Gesamtkorngrenzfläche im WC/WC-Kontakt
b	Sättigungsparameter für den exponentiellen Anteil des Dehnungsverfestigungsterms
c	Gitterparameter für die $\langle 0001\rangle$-Richtung im hex Kristallgitter
c_0	Referenzgitterparameter für hex Kristallgitter entlang der $\langle 0001\rangle$-Richtung
C_1	Parameter für den linearen Anteil des Dehnungsverfestigungsterms
C_2	Parameter für den exponentiellen Anteil des Dehnungsverfestigungsterms
C	Kontiguität
d^{hkl}	Netzebenenabstand der Netzebenenschar hkl

d_{WC}	Korngröße des Wolframkarbids
e	Verhältnis der Höhe der Prismenebene zu der Höhe der Grundfläche des Wolframkarbidkorns
E^X	Elastizitätsmodul der Phase$X$
$g\,(T)$	Abschnittsweise definiertes Hermite-Polynom in Abhängigkeit von der Temperatur T
G_{eq}	Galerkin-Gleichung
GD	Gauß-Verteilungsfunktion
H	Variable zur Bestimmung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten im hex Kristallgitter
h, k, i, l	Miller-Indizes
hwb	Halbwertsbreite
K_{a}	Ratenparameter
$K^j_{i,\,A},\ K^j_{i,\,B}$	Mobilitätskoeffizienten
L	Messlänge der Probe
L_0	Anfangsmesslänge der Probe
l_{Co}	Freie Binderweglänge
m	Masse
M^j_i	Mobilität der Legierungskomponente i in der Reinstoffkomponente j
$M^{j,\,0}_i$	Frequenzfaktor der Legierungskomponente j in der Reinstoffkomponente i
N_{a}	Nortonexponent
N^{E}	Anzahl der finiten Elemente
N^{K}	Anzahl der Knoten eines Finite-Elemente-Modells
n_0	Häufigkeit an der Basis der nicht normierten Gauß-Verteilung
n^X	Stoffmenge der Phase X
$N_{\mathrm{WC/Co}}$	Anzahl der Linienschnitte im WC/Co-Kontakt
$N_{\mathrm{WC/WC}}$	Anzahl der Linienschnitte im WC/WC-Kontakt
p	Druck
Q^j_i	Aktivierungsenergie für Leerstellendiffusion der Legierungskomponente i in der Reinstoffkomponente j
${}^0Q^{j,\,k}_i$	Interaktionsparameter bei gleichzeitiger Diffusion der Komponenten i und k in der Reinstoffkomponente j

r	Verhältnis von kurzer zu langer Prismenkante des Wolframkarbids
R	Ideale Gaskonstante
R_{p}	Dehngrenze (Modellparameter)
$R_{\mathrm{p}\,0{,}02}$	Dehngrenze bei 0,02 % plastischer Dehnung
$R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right)$	Materialverfestigungsfunktion in Abhängigkeit der äquivalenten viskoplastischen Dehnung und der Temperatur
$S_{1,\,\mathrm{rö}}^{hkl}$	Erste röntgenographische Elastizitätskonstante der Netzebenenschar hkl im hexagonalen Kristallgitter
$\frac{1}{2}S_{2,\,\mathrm{rö}}^{hkl}$	Zweite röntgenographische Elastizitätskonstante der Netzebenenschar hkl im hexagonalen Kristallgitter
t	Zeit
t^{k}	Höhe der Prismenebene des Wolframkarbidkorns
T	Temperatur
ΔT	Temperaturdifferenz
T_k^{min}, T_k^{max}	Grenzen des k-ten Temperaturintervalls zur temperaturabhängigen Beschreibung der Modellparameter durch abschnittsweise Hermite-Polynome
$T_{\mathrm{S,\,Co}}$	Schmelztemperatur des Kobalts
v	Dämpfungskonstante
V	Volumen eines Kontinuums
$V^{\mathrm{m},\,X,\,T}$	Molares Volumen der Phase X bei der Temperatur T
$V^{X,\,\mathrm{eq}}$	Äquivalentes Volumen der Phase X
V^X	Phasenvolumen der Phase X
w	Höhe der dreieckigen Grundfläche des Wolframkarbidkorns
x	Diffusionsstrecke
y_k, b_k, c_k, d_k	Parameter der abschnittsweise definierten Hermite-Polynome zur Beschreibung der Modellparameter über der Temperatur
α^a	Wärmeausdehnungskoeffizient des Gitterparameters a
$\alpha^{a,\,X}$	Wärmeausdehnungskoeffizient des Gitterparameters a für die Phase X
α^c	Wärmeausdehnungskoeffizient des Gitterparameters c
$\alpha^{c,\,X}$	Wärmeausdehnungskoeffizient des Gitterparameters c für die Phase X
$\alpha^{X,\,\mathrm{eq}}$	Äquivalenter Wärmeausdehnungskoeffizient der Phase X
α^X	Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient der Phase X

Γ	Rand eines Gebiets
γ^X	Volumetrischer Wärmeausdehnungskoeffizient der Phase X
$\gamma^{X,\,\mathrm{eq}}$	Äquivalenter volumetrischer Wärmeausdehnungskoeffizient der Phase X
ε^a	Dehnung in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung
ε^c	Dehnung in $\langle 0001\rangle$-Richtung
$\dot{\varepsilon}^{\mathrm{vp}}$	Viskoplastische Dehnrate
$\dot{\varepsilon}^{\mathrm{eq,\,vp}}$	Äquivalente viskoplastische Dehnrate
$\varepsilon^{\mathrm{tech}}$	Technische Dehnung
$\varepsilon^{\mathrm{vp}}$	Viskoplastische Dehnung
$\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}$	Äquivalente viskoplastische Dehnung
θ	Streuwinkel
θ^{hkl}	Streuwinkel der Netzebenenschar hkl
ι	Längenmaß im Kristallgitter
λ	Wellenlänge
ν^X	Querkontraktionszahl der Phase X
$\delta\Pi_{\mathrm{eq}}$	Virtuelle Arbeit
ρ	Dichte
σ^a	Spannung in $\langle 1000\rangle$-Richtung
σ^c	Spannung in $\langle 0001\rangle$-Richtung
σ^{h}	Hydrostatische Spannung
$\sigma^{\mathrm{h,\,X}}$	Hydrostatische Spannung der Phase X
$\sigma^{\mathrm{h},\,X,\,\mathrm{m}}$	Mittelwert des hydrostatischen Anteils der Phasenspannung der Phase X zur Berechnung der ungewichteten Gauß-Verteilung
σ^{eq}	Von-Mises-Spannung
υ^X	Volumenanteil der Phase X
ϕ	Umformgrad
χ_1, χ_2	Grenzwerte für den Abbruch der Parameteridentifikation
Ω	Drehwinkel des Probentisches bei der Neutronenbeugung

Abkürzungen

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
2,5D	Zweieinhalbdimensional
3D	Dreidimensional
Al	Aluminium
C	Kohlenstoff
CMC	Keramikmatrixverbund
Co	Kobalt
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EDZ	Ebener Dehnungszustand
ESZ	Ebener Spannungszustand
Fe	Eisen
FE	Finite Elemente
FEA	Finite-Elemente-Analyse
FEM	Finite-Elemente-Methode
hex	Hexagonal dichtest gepacktes Kristallgitter
HIP	Heißisostatisches Pressen
HM	Hartmetall
kfz	Kubisch flächenzentriertes Kristallgitter
KURB	Kinematisch einheitliche Randbedingung
MMC	Metallmatrixverbund
Mo	Molybdän
Ni	Nickel
PCHIP	Abschnittsweise definierte Hermite-Polynome
PRB	Periodische Randbedingung
SURB	Statisch einheitliche Randbedingung
TaC	Tantalkarbid
Ti	Titan
TiC	Titankarbid
TiCN	Titankarbonitrid
TiN	Titannitrid
V	Vanadium

W	Wolfram
WC	Wolframkarbid
WC-Co	Wolframkarbid-Kobalt
XRD	Röntgenbeugung

Abbildungsverzeichnis

2.1 WC-Co-Hartmetall: WC grau, kfz Co schwarz, hex Co hellgrau . . . 6
2.2 Gitterstruktur des WC und typische Kornformen nach Exner [12] . . . 9
2.3 Stadien des Flüssigphasensinterns nach German et al. [3] 13
2.4 Mechanismen des Materialtransports beim Sintern nach [79] 14
2.5 Vertikaler Schnitt durch das W-C-Co Phasendiagramm für WC6Co nach Guillermet [83] 15
2.6 Quasibinäres WC-Co Zustandsdiagramm nach [44] 16

3.1 Eigenspannungsarten nach Wolfstieg [4] 22
3.2 Eigenspannungen in Hartmetallen bei zweimaligem Aufheizen und Abkühlen über der Temperatur nach [82] WC11Co(96-h/k) und [127] WC11Co(09-h/k), h = heizen, k = kühlen 31

6.1 Programmablaufplan zur UEXPAN-Subroutine 59
6.2 Programmablaufplan UMAT-Subroutine 60
6.3 Programmablaufplan zur Modellerzeugung 64
6.4 Vergleich EBSD-Bild mit abgeleitetem geometrischem Modell am Beispiel des Segments WC20Co-M5 65
6.5 Vergleich geometrisches Modell mit Netz am Beispiel des Segments WC20Co-M5 66
6.6 Segmentierung der EBSD-Bilder zur Modellerstellung inkl. Modellnamen 66

7.1 HIP-Zyklus zur Verdichtung der Legierung Co12W0,24C 68
7.2 Probe zur mechanischen Prüfung mit Hauptabmaßen 69
7.3 Probe zur Bestimmung der Wärmeausdehnung mit Hauptabmaßen . . 69
7.4 Dehngrenzen $R_{\mathrm{p}\,0{,}02}$ der Legierung Co12W0,24C über der Temperatur 72
7.5 Wärmeausdehnung der Legierung Co12W0,24C über der Temperatur und Daten für reines kfz-Co nach [127] 74

8.1 Modelle für die Netzsensitivitätsstudie 83
8.2 Einfluss der Netzfeinheit auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC6Co für Elemente mit linearer (LN) und quadratischer (QN) Ansatzfunktion 84
8.3 Einfluss der Netzfeinheit auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC20Co für Elemente mit linearer (LN) und quadratischer (QN) Ansatzfunktion 85
8.4 Schematische Skizze der Randbedingungen 86

8.5 Einfluss der Randbedingungen auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC6Co 88
8.6 Einfluss der Randbedingungen auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC20Co 88

9.1 Abkühlprofile der Simulationen 90
9.2 Mittelwerte der Phaseneigenspannungen der WC6Co-Modelle, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h 92
9.3 Mittelwerte der Phaseneigenspannungen der WC20Co-Modelle, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h 93
9.4 Konturplot des schnell gekühlten (sk) WC6Co-M5-Modells für ausgewählte Temperaturstufen 95
9.5 Spannungsverteilung des WC6Co-M5-Modells bei 1100 °C, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h 96
9.6 Spannungsverteilung des WC6Co-M5-Modells bei 900 °C, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h 97
9.7 Spannungsverteilung des WC6Co-M5-Modells bei 25 °C, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h 97

10.1 Schematischer Aufbau des DICTRA-Modells 103
10.2 Entwicklungen der in Co gelösten Mengen an W und C sowie des äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{\mathrm{Co,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC20Co 105
10.3 Entwicklung der Stoffmenge des WC n^{WC} sowie des äquivalenten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma^{\mathrm{WC,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC20Co 106
10.4 Konzentrationen von W und C im Co in Abhängigkeit der Diffusionsstrecke am Beispiel des schnell gekühlten WC20Co-M2 Ersatzmodells 108
10.5 Datenvergleich zum Wiederausscheidungseffekt WC6Co, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h, (wa) mit Wiederausscheidung 110
10.6 Datenvergleich zum Wiederausscheidungseffekt WC20Co, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h, (wa) mit Wiederausscheidung 111

11.1 Schematischer Aufbau des BERII E3-Diffraktometers 114
11.2 Fotografie des E3-Diffraktometers im Raumtemperaturaufbau mit Blick auf die Primärblende 115
11.3 Schematische Skizze zur Beugung des Neutronenstrahls am Atomgitter nach [116] 118
11.4 Eigenspannungen des WC in WC6Co, WC7Co und WC20Co bei Raumtemperatur 122
11.5 Eigenspannungen des WC in WC7Co über der Temperatur, h1/k1 erste Aufheizung/Abkühlung, h2/k2 zweite Aufheizung/Abkühlung 123
11.6 Eigenspannungen des WC in schnell abgekühltem WC20Co über der Temperatur, h = heizen, k = kühlen 124

11.7 Eigenspannungen des WC in langsam abgekühltem WC20Co über der Temperatur, h = heizen, k = kühlen 124

12.1 Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse über der Temperatur für WC20Co 128
12.2 Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse bei Raumtemperatur für WC20Co 129
12.3 Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse über der Temperatur für WC6Co 130
12.4 Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse bei Raumtemperatur für WC6Co 131

A.1 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 25 °C 156
A.2 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 300 °C 156
A.3 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 500 °C 157
A.4 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 600 °C 157
A.5 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 700 °C 158
A.6 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C 158
A.7 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C 159
A.8 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C 159
A.9 Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C 160
A.10 Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C 161
A.11 Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C 161
A.12 Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C 162
A.13 Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C 162

B.1 Stützstellen des Parameters R_p über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP) 166
B.2 Stützstellen des Parameters C_1 über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP) 166
B.3 Stützstellen des Parameters C_2 über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP) 167
B.4 Stützstellen des Parameters b über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP) 167
B.5 Stützstellen des Parameters K_a über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP) 168
B.6 Stützstellen des Parameters N_a über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP) 168

C.1 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 25 °C 173
C.2 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 300 °C 174
C.3 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 500 °C 174

C.4 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 600 °C . . . 175
C.5 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 700 °C . . . 175
C.6 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C . . . 176
C.7 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C . . . 176
C.8 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C . . . 177
C.9 Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C . . . 177
C.10 Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C . . . 178
C.11 Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C . . . 178
C.12 Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C . . . 179
C.13 Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C . . . 179

D.1 Entwicklungen der in Co gelösten Mengen an W und C sowie des äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{\mathrm{Co,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC6Co . . . 182
D.2 Entwicklung der Stoffmenge des WC n^{WC} sowie des äquivalenten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma^{\mathrm{WC,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC6Co . . . 183

E.1 Abkühlprofil zur Herstellung der Proben zur Neutronenbeugung . . . 185
E.2 Temperaturprofile während Neutronenbeugungsexperiment 1 . . . 187
E.3 Temperaturprofile während Neutronenbeugungsexperiment 2 . . . 188

Tabellenverzeichnis

2.1 Benennung der Hartmetalle anhand der WC-Korngröße nach [34] . . 7
2.2 Physikalische Materialdaten von WC bei Raumtemperatur 10
2.3 Physikalische Materialdaten von reinem Co nach [56] 11

3.1 Einfluss der Korngröße und der freien Binderweglänge auf die Eigenspannungen in Hartmetallen 28

7.1 Versuchsparameter zur Festlegung der Dehngrenzen $R_{\mathrm{p}\,0{,}02}$ der Legierung Co12W0,24C 71
7.2 Versuchsparameter zur Charakterisierung des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C 73
7.3 Versuchsparameter zur Bestimmung der Wärmedehnung der Legierung Co12W0,24C 73

10.1 Mobilitäten zur Ergänzung der DICTRA-Datenbank 102
10.2 Mittlere Diffusionsstrecken der DICTRA-Ersatzmodelle 104

A.1 Gemittelte Dehngrenzen der Legierung Co12W0,24C 160

B.1 Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters R_p . . 163
B.2 Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters C_1 . . 164
B.3 Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters C_2 . . 164
B.4 Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters b . . . 164
B.5 Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters K_a . . 165
B.6 Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters N_a . . 165
B.7 WC-Einkristallsteifigkeiten nach [52] 169
B.8 Elastische Konstanten von WC berechnet mit Daten aus [52] 169
B.9 Temperaturabhängige Einkristallsteifigkeiten des WC berechnet mit Daten aus [52] 170
B.10 Wärmeausdehnungskoeffizienten des WC berechnet mit Daten aus [51] 171

E.1 Daten zu den WC7Co-Proben 185
E.2 Versuchsparameter zur Raumtemperaturmessung der WC7Co-Proben 186
E.3 Daten zu den WC6Co- und WC20Co-Proben 186
E.4 Versuchsparameter zur Raumtemperaturmessung der WC6Co- und WC-20Co-Proben 186
E.5 Randbedingungen zur Hochtemperaturmessung der WC7Co-Proben . 187
E.6 Randbedingungen zur Hochtemperaturmessung der WC20Co-Proben 188

1 Einleitung

Hartmetalle sind verschleißbeständige Verbundwerkstoffe, bestehend aus karbidischen Hartphasen, häufig Wolframkarbid (WC), und einer metallischen Binderphase. Oft wird als Binder Kobalt, manchmal auch eine Mischung aus Eisen, Kobalt und Nickel eingesetzt. Hartmetalle finden Anwendung als Werkzeugwerkstoff in der Zerspanung, als verschleißbeständiger Werkstoff in der Mineralaufbereitung und zunehmend auch als hochfester Konstruktionswerkstoff für mechanisch hoch beanspruchte Bauteile [1, 2]. Die Herstellung der Hartmetalle erfolgt typischerweise pulvermetallurgisch, wobei das Pulvergemisch zumeist durch einen Flüssigphasensinterprozess [3] konsolidiert wird.

Im Zuge des Herstellungsprozesses entstehen beim Abkühlen von Sintertemperatur innere Spannungen. Der Großteil dieser inneren Spannungen verbleibt auch nach dem Ende des Herstellungsprozesses als dann sogenannte Eigenspannungen im Bauteil. Sowohl innere Spannungen als auch Eigenspannungen sind Spannungen, die ohne das Einwirken äußerer mechanischer Lasten in einem Bauteil vorliegen. In Abgrenzung zu den inneren Spannungen kann nur von Eigenspannungen gesprochen werden, wenn sich das Bauteil in einem räumlich und zeitlich konstanten Temperaturfeld befindet [4]. Bedingt durch die stark unterschiedlichen mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften der Einzelphasen des Hartmetalls gehen die inneren Spannungen von den Gefügebestandteilen der Hartmetalle aus. Sofern der mikrostrukturelle Aufbau der Hartmetalle keine Gradienten in der Gefügezusammensetzung aufweist, sind die Eigenspannungen I. Art, die sich über die Bauteilabmessungen ausgleichen [4], vernachlässigbar gering [5]. Für konventionelle Hartmetalle, ohne gradierte Mikrostruktur, sind nur die Eigenspannungen II. Art relevant. Eigenspannungen II. Art sind solche, die über einzelne Körner homogen verteilt sind [4].
Im späteren Betrieb des Bauteils überlagern die Eigenspannungen die Betriebslasten und beeinflussen so die Bauteillebensdauer. Um den Eigenspannungszustand zu identifizieren und ggf. sogar auf den im Einsatz auftretenden Lastfall abstimmen zu können, bietet sich die numerische Simulation an. Die Aktivierung bzw. Deaktivierung einzelner Funktionen der konstitutiven Materialbeschreibung des Simulationsmodells ermöglicht die Trennung ausgewählter Einflüsse auf den Eigenspannungszustand II. Art in Hartmetallen. Die numerisch berechneten Eigenspannungen können nach ihren Ursachen getrennt untersucht werden. Dies ermöglicht, die auslösenden Mechanismen für Eigenspannungen besser zu verstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein konstitutives Modell vorgestellt, welches neben der Dehnungsinkompatibilität der Einzelphasen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungseigenschaften die unterschiedlichen Lösungsgehalte an Wolfram und Kohlenstoff im Binder als auslösenden Effekt für innere Spannungen berücksichtigt. Die Binderphase (Co) wird im Rahmen des konstitutiven Modells durch ein elastisch-

viskoplastisches Materialmodell, welches dem Lemaitre-Chaboche-Formalismus [6] entliehen ist, beschrieben. Die zugehörigen Modellparameter für die Kobaltphase werden auf Basis von experimentellen Daten temperaturabhängig angepasst. Demgegenüber wird das Wolframkarbid als temperaturabhängige elastisch-orthotrope Phase modelliert. Die geometrischen Modelle der Mikrostruktur der Hartmetalle basieren auf EBSD-Daten, die durch finite Elemente diskretisiert werden. Gemeinsam mit der konstitutiven Materialbeschreibung der Einzelphasen bilden die durch finite Elemente approximierten Hartmetallgefüge die numerischen Modelle zur Berechnung des Eigenspannungszustandes in Hartmetallen.

Durch die Modellbildung werden zwei Ziele verfolgt. Einerseits wird die Größenordnung des Einflusses der Abkühlbedingungen auf den Eigenspannungszustand von Hartmetallen identifiziert. Andererseits wird untersucht, inwieweit die Lösungs- und Ausscheidungskinetik von Wolfram und Kohlenstoff aus dem Binder Änderungen im Eigenspannungszustand hervorrufen kann. Die Identifikation des Einflusses der Temperaturführung beruht zunächst auf der elastisch-viskoplastischen konstitutiven Materialbeschreibung des Binders, ohne Wiederausscheidungseffekte zu berücksichtigen. In einem zweiten Schritt werden die Wiederausscheidungseffekte in der konstitutiven Materialbeschreibung aufgenommen. Dazu wird mittels der Calphadmethode [7] die Diffusion von Wolfram und Kohlenstoff im Kobalt simuliert und innerhalb der konstitutiven Materialbeschreibung in Form eines äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten als zusätzliche innere Last aufgeprägt. Abschließend wird die Qualität der numerischen Modelle durch eine Gegenüberstellung von Modellergebnissen und experimentellen Neutronenbeugungsbefunden ermittelt. Zusätzlich bieten die Neutronenbeugungsergebnisse die Möglichkeit, insbesondere die Fragestellung der Abhängigkeit des Eigenspannungszustandes von der Abkühlung auf experimenteller Basis zu behandeln.

Die vorliegende Arbeit entstand begleitend zu den Projekten „Optimierung der Abkühlkurven beim Sintern von Hartmetall“, Fachverband Pulvermetallurgie (FPM), und „Mikroeigenspannungen in Hartmetall“, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Beide Projekte umfassen die numerische Untersuchung des Eigenspannungszustandes in Hartmetallen, der sich während der Abkühlung des Flüssigphasensinterprozesses einstellt.

Teil I

Stand der Technik und Forschungspotential

2 Hartmetalle

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe mit einer oder mehreren harten, aber relativ spröden Komponenten und einem duktilen Bindermetall [8]. Letzteres verleiht dem Werkstoff eine gewisse Zähigkeit bei gleichzeitig hoher Härte [8]. Je nach verwendeter harter Komponente bzw. Phase werden Hartmetalle in zwei Gruppen unterteilt. Die erste Gruppe der klassischen Hartmetalle, im Englischen auch „cemented carbides“ genannt, umfasst die Verbundwerkstoffe mit dem Hartstoff WC [8], die auch Beimengungen von kubischen Karbiden wie Titankarbid (TiC) und Tantalkarbid (TaC) zur Steigerung der Zeitstandfestigkeit und der Warmhärte enthalten können [1]. Die zweite Gruppe wird durch die Cermets gebildet, deren Namensgebung sich aus den englischen Begriffen für die Kombination aus Keramik „ceramics“ und Metall „metal“ ableitet [9].
Typischerweise werden Titannitrid (TiN) und TaC als Grundlage für Cermets eingesetzt. Durch Kombination von TiC und TiN werden während des Sinterns Titankarbonitride (TiCN) gebildet. Im Vergleich zu WC bilden TiC und TaC rundlichere Körner aus, was in der höheren Symmetrie des kubischen Kristallsystems begründet liegt. Werden zu TiCN noch weitere Karbide wie WC, TaC oder Mo_2C zugesetzt, bildet die Hartphase die charakteristische Kern-Randstruktur einer kohärenten Ausscheidung aus. Der Kern besteht aus ungelösten TiCN-Körnern und der Rand aus kohärent ausgeschiedenen (Ti, Mo, W)CN-Karbonitriden. Im Vergleich zu WC-Hartmetallen weisen Cermets eine höhere Warmhärte und -festigkeit bei gleichzeitig geringerer Bruchzähigkeit auf. [10]

Diese beiden Gruppen der Hartmetalle werden konventionell durch Kobalt (Co), Nickel (Ni) oder Legierungen beider Metalle gebunden [1, 11]. Dabei wird Kobalt wegen der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und der sehr guten Benetzungsfähigkeit im Kontakt mit WC bevorzugt [12]. Aufgrund der Hinweise, dass Kobalt zumindest im Tierversuch eine gesundheitsbeeinträchtigende Wirkung zeigt [13–15], werden auch alternative Bindersysteme auf Fe-Basis eingesetzt und erprobt. In Kombination mit WC führt der Einsatz alternativer Binder jedoch zu einer Verringerung der Bruchzähigkeit [16]. Außerdem erweist sich das Einstellen des Kohlenstoffgehaltes beim Sintern und die Nachbearbeitung wegen der möglichen martensitischen Umwandlung des Eisens als anspruchsvoll und fehleranfällig [2, 17]. Durch Auswahl der Legierungselemente und sorgfältige Prozessführung beim Sintern wurden in der Vergangenheit Hartmetalle mit Bindersystemen auf Fe-Basis mit einem immer besseren Eigenschaftsspektrum erzeugt [16]. Nichtsdestotrotz führt die anspruchsvolle Prozessführung, die mit dem Einsatz alternativer Bindersysteme einhergeht [2], dazu, dass Kobalt weiterhin das wichtigste Bindermetall bleibt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden WC-Co-Hartmetalle beschrieben. Der Einfluss von Kornwachstumshemmern und weiteren Karbiden bleibt hierbei unberücksichtigt. Die nachfolgenden Kapitel geben eine kurze Einführung in die Eigenschaften von WC-Co-

Hartmetallen und deren Verhalten während des Flüssigphasensinters, die insbesondere für die Untersuchung des Mikroeigenspannungszustandes relevant sind.

2.1 WC-Co-Hartmetalle

WC-Co-Hartmetalle beinhalten einen hohen Volumenanteil an WC als hochschmelzende Hartphase und sind in einer Matrix von niedrigschmelzendem, duktilem Kobalt eingebettet (Abbildung 2.1). Das Gefüge besteht aus zusammenhängenden Binder- und Karbidskeletten, die sich gegenseitig durchdringen [1, 11, 18]. Einige WC/WC-Grenzflächen werden durch einen Kobaltfilm von wenigen Atomlagen voneinander getrennt [18–21].
Technisch nutzbare Hartmetallsorten enthalten 5 bis 25 Gew.-% an Binder [22]. Die Benennung von Hartmetallen erfolgt üblicherweise durch Nennung des Hartstoffs, gefolgt von einer Zahlenangabe in Gewichtsprozent und der chemischen Bezeichnung für das Bindermetall. Beispielsweise steht die Bezeichnung WC6Co für ein WC-Co-Hartmetall mit 94 Gew.-% an Hartphase und 6 Gew.-% an Binder. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wird diese Nomenklatur im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

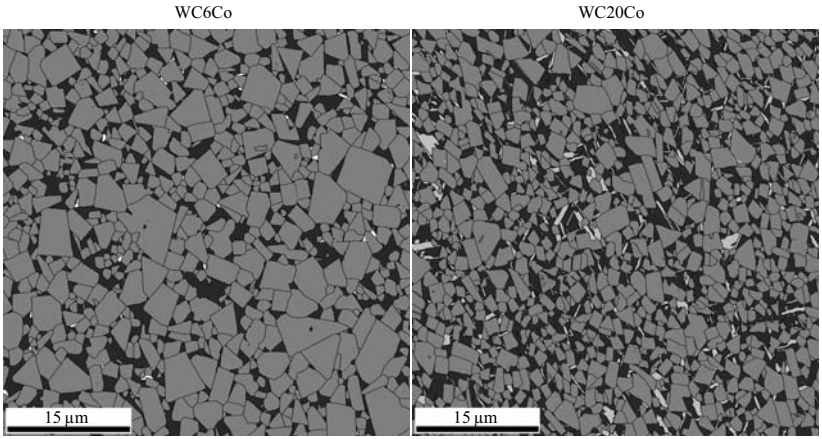

Abbildung 2.1: WC-Co-Hartmetall: WC grau, kfz Co schwarz, hex Co hellgrau

WC-Co-Hartmetalle werden hauptsächlich in der Zerspanung, spanlosen Umformung, dem Berg- und Straßenbau sowie der Dentaltechnik [1, 23] eingesetzt. Diese Anwendungen erfordern einen Werkstoff hoher Härte bei gleichzeitiger Verschleißbeständigkeit, Festigkeit und Zähigkeit. Anders als viele Keramiken werden Hartmetalle mit ihrer höheren Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit diesen gestellten Anforderungen gerecht [24–26]. Im Folgenden werden Möglichkeiten, die Gebrauchseigenschaften einzustellen, beschrieben.

Die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs Hartmetall hängen von dem Bindergehalt, der Korngröße und der durch den Fertigungsprozess eingestellten Mikrostruktur ab. Prinzipiell nimmt mit steigendem Bindergehalt die Härte ab, während gleichzeitig ein Zähigkeitsgewinn zu verzeichnen ist [22]. Außerdem ist festzustellen, dass mit steigendem Bindergehalt die Druckfestigkeit [27], der Elastizitätsmodul und die Wärmeleitfähigkeit [28] abnehmen.
Im Allgemeinen nimmt mit zunehmender Korngröße die Zähigkeit von Hartmetallen zu [29]. Dies betrifft insbesondere die Schlagzähigkeit. Bei gleichbleibendem Kobaltgehalt und Einsatz von feineren Körnern ist bei Hartmetallen eine höhere Härte und Verschleißfestigkeit bei gleichbleibender Zähigkeit zu erzielen [30–32]. Durch den Einsatz feinerer Körner können die Standzeiten der Hartmetallkomponenten – insbesondere unter abrasivem Verschleiß – gesteigert werden [33].
Neben der Beeinflussung der direkt messbaren mechanischen Größen hängt die Verteilung der inneren Spannungen und Eigenspannungen von dem Bindergehalt und der Korngröße sowie der Gefügeausprägung ab. Detaillierte Informationen zum Einfluss der Gefügemorphologie der Hartmetalle auf den Eigenspannungszustand werden in Kapitel 3.2.1 gegeben.

Wegen der hohen Bedeutung der Karbidkorngröße für die mechanischen und Gebrauchseigenschaften von Hartmetallen wird neben dem Bindergehalt auch die Korngröße nach DIN EN ISO 4499-2 [34] zur Differenzierung der Sorten angegeben. Die nach Norm üblichen Bezeichnungen für die unterschiedlichen Karbidkorngrößen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Morphologie der Hartmetalle wird durch die WC-Korngröße und den Bindergehalt im Wesentlichen beschrieben.

Tabelle 2.1: Benennung der Hartmetalle anhand der WC-Korngröße nach [34]

Benennung	**Korngröße**
–	µm
Nano	< 0,2
Ultrafein	0,2–0,5
Feinst	0,5–0,8
Fein	0,8–1,3
Mittel	1,3–2,5
Grob	2,5–6,0
Extragrob	> 6,0

Weitere häufig verwendete, die Mikrostruktur beschreibende Kennwerte wie die freie Binderweglänge und die Kontiguität sind von der Karbidkorngröße und dem Volumenanteil des Binders abhängig. Die Kontiguität und die freie Binderweglänge ermöglichen eine empirische Verknüpfung der mechanischen Eigenschaften mit der morphologischen Ausprägung von Hartmetallen. Zudem wird mit Hilfe dieser Größen der Einfluss der Gefügemorphologie auf den Eigenspannungszustand von Hartmetallen beschrieben. Die freie Binderweglänge charakterisiert den mittleren linearen Abstand

zwischen zwei WC-Körnern [21]. Die freie Binderweglänge l_{Co} ist nach [35] und [36] in erster Näherung eine Funktion des Volumengehalts an v^{Co} Co und der durchschnittlichen Karbidkorngröße. Die Karbidkorngröße d_{WC} ist dabei nach dem Linienschnittverfahren zu ermitteln [35, 36]:

$$l_{\mathrm{Co}} \approx d_{\mathrm{WC}} \cdot \left(5{,}975 \cdot \left(v^{\mathrm{Co}}\right)^2 - 0{,}691 \cdot v^{\mathrm{Co}} + 0{,}214\right) \tag{2.1}$$

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand wird von der freien Binderweglänge angenommen, dass diese mit der Duktilität von Hartmetallen korreliert [21, 37]. Mit zunehmender freien Binderweglänge steigt demnach die Duktilität und Bruchzähigkeit der Hartmetalle [37].

Die Kontiguität C beschreibt das Verhältnis der WC-Korngrenzflächen, die im WC/-WC-Kontakt stehen, zu der insgesamt zur Verfügung stehenden WC-Korngrenzfläche [38]. Diese kann als Maß für die Skelettbildung herangezogen werden [12]. In Abhängigkeit der Größe der WC/WC-Grenzflächen $A_{\mathrm{WC/WC}}$ und der WC/Co-Grenzflächen $A_{\mathrm{WC/Co}}$ ist die Kontiguität für Hartmetalle wie folgt definiert [38]:

$$C = \frac{2 \cdot A_{\mathrm{WC/WC}}}{2 \cdot A_{\mathrm{WC/WC}} + A_{\mathrm{WC/Co}}} \tag{2.2}$$

Korngrenzen von WC/WC-Kontakten gehen mit dem Faktor 2 in die Berechnung ein, da eine Korngrenze von jeweils zwei WC-Körnern geteilt wird. Das Linienschnittverfahren ermöglicht die Bestimmung der Kontiguität im Schliffbild durch das Zählen der Schnittpunkte parallel angeordneter Linien mit den WC/WC- und den WC/Co-Grenzflächen [21]. Gleichung (2.2) kann in Abhängigkeit der Anzahl der Unterbrechungen durch WC/WC-Korngrenzen $N_{\mathrm{WC/WC}}$ und der WC/Co-Korngrenzen $N_{\mathrm{WC/Co}}$ geschrieben werden als [38]:

$$C = \frac{2 \cdot N_{\mathrm{WC/WC}}}{2 \cdot N_{\mathrm{WC/WC}} + N_{\mathrm{WC/Co}}} \tag{2.3}$$

Laut Lee et al. [39] besteht eine Abhängigkeit der Kontiguität von dem Volumengehalt v^{Co} an Co, der durchschnittlichen Karbidkorngröße d_{WC} und der freien Binderweglänge l_{Co}:

$$C = 1 - \frac{v^{\mathrm{Co}}}{\frac{l_{\mathrm{Co}}}{d_{\mathrm{WC}}} \cdot \left(1 - v^{\mathrm{Co}}\right)} \tag{2.4}$$

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben wird, beeinflussen die Partikelabstände der Hartphase die Verteilung der inneren Spannungen im Gefüge. Setzt man ferner Gleichung (2.1) in Gleichung (2.4) ein, kann die Kontiguität allein in Abhängigkeit des Volumengehalts des Binders abgeschätzt werden [35], [36]:

$$C = 1 - \frac{v^{\mathrm{Co}}}{\left(5{,}975 \cdot \left(v^{\mathrm{Co}}\right)^2 - 0{,}691 \cdot v^{\mathrm{Co}} + 0{,}214\right) \cdot \left(1 - v^{\mathrm{Co}}\right)} \tag{2.5}$$

Zudem haben die freie Binderweglänge und die Kontiguität Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Hartmetallen. So sinkt beispielsweise mit zunehmender

Kontiguität der Widerstand gegen Rissausbreitung [40]. In Bezug auf den Eigenspannungszustand hat die Kontiguität Einfluss, insbesondere wenn die WC-Körner eine Orientierung aufweisen [41, 42]. Für eine detaillierte Ausführung der Sachverhalte wird auf Kapitel 3.2.2 verweisen.

2.1.1 Wolframkarbid

Im System Wolfram-Kohlenstoff treten drei Phasen auf: Die kubische $WC_{1\text{-}x}$ sowie die hexagonalen Phasen W_2C und WC [43, 44]. Von diesen drei Phasen ist das Wolframmonokarbid WC das einzige, das bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist [43, 44], weshalb es als einzige dieser drei Phasen für die Hartmetallerzeugung eingesetzt wird. Verkürzend wird im Verlauf des Textes Wolframmonokarbid als Wolframkarbid bezeichnet.

Wolframkarbid kristallisiert im hexagonalen Gitter mit der Raumgruppe $P\bar{6}m2$ [12, 44] bzw. Punktgruppe $\bar{6}m2$ nach [44]. Die dazugehörige Elementarzelle ist in Abbildung 2.2, links wiedergegeben. Wolframkarbid verfügt über die Gitterparameter $a_0 = 0{,}2906$ nm und $c_0 = 0{,}283\,75$ nm [12, 21, 44]. Die Bindung der Atome innerhalb des Moleküls ist eine Mischform aus metallischer und kovalenter Bindung [43, 45, 46].

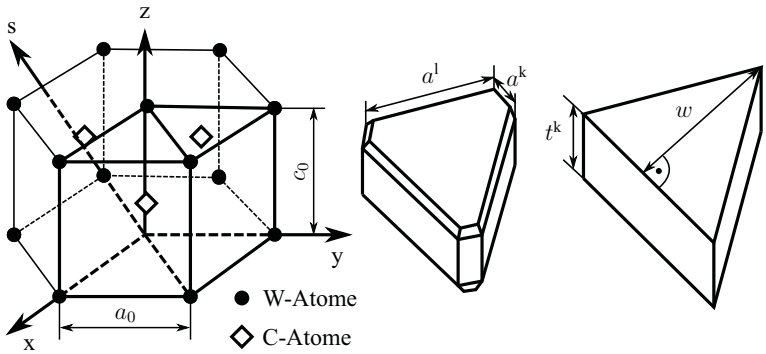

Abbildung 2.2: Gitterstruktur des WC und typische Kornformen nach Exner [12]

Wolframkarbid nimmt in der Kobaltmatrix von Hartmetallen, wie in Abbildung 2.2 in der Mitte und rechts dargestellt, eine ditrigonal-bipyramidale Gleichgewichtsform an [12]. Die genaue Kornform hängt vom im Binder gelösten Kohlenstoffgehalt ab [21, 47–50].

Bei hohem Kohlenstoffgehalt sind die WC-Körner flach und weisen eine dreieckige Kornform mit scharfen Kanten auf [48–50]. Das Verhältnis $e = t^{\mathrm{k}}/w$ von der Höhe der Prismenebene normal zur Basalebene t^{k} und der in der Basalebene gelegenen Höhe w ist für hohe C-Gehalte klein ($e = 0{,}25 \pm 0{,}13$) [50]. Das Verhältnis $r = \sum a^{\mathrm{k}} / \sum a^{\mathrm{l}}$ der Summe der kurzen zu der Summe der langen Prismenkanten a^{k} und a^{l} beträgt im

Mittel $r \approx 0{,}14 \pm 0{,}06$ [48]. Das Verhältnis r ist ein Maß für die geometrische Form der Karbidkörner. Nimmt das Verhältnis der Prismenkanten hinreichend kleine Werte an, so nähern sich die Karbidkörner einer ideal dreieckigen Form an.
Karbidkörner in Kombination mit einer wolframreichen und gleichzeitig kohlenstoffarmen Binderlegierung sind üblicherweise dicker ($e = 0{,}82 \pm 0{,}3$), weisen facettierte, rundliche Kanten auf und haben die Form eines Dreiecks mit abgeschnittenen Spitzen bei entsprechend größerem Verhältnis von $r \approx 0{,}23 \pm 0{,}03$ [48, 50].

Tabelle 2.2: Physikalische Materialdaten von WC bei Raumtemperatur

Eigenschaft	**Wert**	**Quelle**
Dichte	15,7 g cm^{-3}	[43]
Wärmeleitfähigkeit	120 W m^{-1} K^{-1}	[43]
Spezifische Wärmekapazität	35,63 J mol^{-1} K^{-1}	[51]
	178,6 J kg^{-1} K^{-1}	
Einkristallsteifigkeit	$C_{11} = 720$ GPa, $C_{33} = 972$ GPa	[52]
	$C_{12} = 254$ GPa, $C_{13} = 150$ GPa	
	$C_{44} = 328$ GPa	
Elastizitätsmodul	670 – 707 GPa, 717 GPa	[43],[53]
Schubmodul	262 – 298 GPa	[43]
Wärmeausdehnung des Einkristalls	$\alpha^a = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[43]
	$\alpha^c = 7{,}3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	
Wärmeausdehnung des Vielkristalls	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[44]
Zersetzungstemperatur	2600 °C	[46]

Einige physikalische Eigenschaften, die Wolframkarbid auszeichnen und für die Eigenspannungsbetrachtung relevant sind, werden in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die bedeutendste Eigenschaft von WC für den Einsatz in Hartmetallen ist dessen plastisches Deformationsvermögen. Versetzungsbewegungen finden hauptsächlich entlang der Gleitsysteme statt, welche durch die Prismenebenen $\{10\bar{1}0\}$ und Gleitrichtungen $\langle 11\bar{2}0\rangle$, $\langle 11\bar{2}3\rangle$ und $\langle 0001\rangle$ gebildet werden [44, 54]. Zusammen mit $\{1\bar{2}10\}$, $\langle \bar{1}011\rangle$ und $\{0001\}$, $\langle 1\bar{1}00\rangle$ [55] stehen insgesamt fünf Gleitsysteme zur Verfügung, welche die plastische Verformbarkeit von WC begründen.

2.1.2 Binder auf Kobaltbasis

Kobalt gehört zu den Übergangsmetallen und befindet sich im Periodensystem der Elemente zwischen Eisen und Nickel [56]. Reines Kobalt (Tabelle 2.3) tritt in zwei unterschiedlichen Gittermodifikationen auf. Bei Raumtemperatur liegt es im hexagonal dichtest gepackten Kristallgitter (hex) vor [56]. Wird die Umwandlungstemperatur von 417 ± 7 °C [57] erreicht, wandelt es in das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter (kfz) um.
Für den Gebrauch als Binder zur Hartmetallproduktion eignet sich Kobalt wegen der

hohen Löslichkeit von Wolfram und Kohlenstoff und dem damit geringen Kontaktwinkel zu WC von ca. 0° in der Flüssigphase [58]. Durch die Aufnahme von W und C handelt es sich beim Binder um eine Co-W-C-Legierung [54]. Die Löslichkeit für W und C nimmt mit zunehmender Temperatur zu [29]. Des Weiteren hängt das Lösungsvermögen von W in Kobalt vom C-Gehalt ab [8, 54, 59, 60]. Mit steigendem C-Gehalt nimmt die Löslichkeit für W im Kobalt ab [8, 59, 60].
Auch nach der Abkühlung bleiben W- und C-Atome im Gitter des Kobalts gelöst, wodurch die bei höheren Temperaturen vorliegende kfz-Gitterstruktur teilweise stabilisiert wird und bis zu Raumtemperatur erhalten bleibt [12, 61]. Mit hohen Lösungsgehalten an W wird die Umwandlung in das hex-Gitter vollständig unterbunden [18, 61]. Neben der Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation wirkt W ebenfalls verfestigend auf das Kobalt [61], und die Dehngrenze wird erhöht. Durch den Erhalt der kfz-Phase und den damit zur Verfügung stehenden 12 Gleitsystemen ist das plastische Verformungsvermögen hoch.

Im Hartmetallverbund ist auffällig, dass die Kobaltkörner, mit Korngrößen zwischen 100 und 200 µm, bis zu 50-mal größer sind als die Karbidkörner [18]. Die Karbide sind demnach in schwammartigen Kobaltkristallen eingebettet [11].

Tabelle 2.3: Physikalische Materialdaten von reinem Co nach [56]

Eigenschaft	**Wert**
Dichte	$\rho_{\text{hex}} = 8{,}85\,\text{g}\,\text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{kfz}} = 8{,}80\,\text{g}\,\text{cm}^{-3}$
Wärmeleitfähigkeit	$54 - 72\,\text{W}\,\text{m}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität	$424\,\text{J}\,\text{kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$
Elastizitätsmodul	215 GPa
Schubmodul	155 GPa
Wärmeausdehnung	$12{,}5 \cdot 10^{-6}\,\text{K}^{-1}$
Schmelztemperatur	1495 °C

Ein Vergleich der Materialdaten von WC und Co (Tabelle 2.2, Tabelle 2.3) ergibt, dass die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Einzelphasen des Hartmetallverbundes unter Einwirkung von Temperatur zu Dehnungsinkompatibilitäten führen müssen. In Kombination mit den abweichenden elastischen Konstanten sind demnach hohe Eigenspannungen zu erwarten.

2.2 Flüssigphasensintern von Hartmetallen

Im Folgenden wird auf den für die Eigenspannungen wichtigen Prozessschritt Flüssigphasensintern eingegangen. Die vorgelagerten Prozessschritte der Rohstoffgewinnung, Pulverherstellung, Pulvermischung, Pulvertrocknung und die anschließende Formgebung werden nicht behandelt, da diese Schritte nach jetzigem Kenntnisstand nicht unmittelbar mit dem Eigenspannungszustand in Hartmetallen in Verbindung gebracht

werden können. Für eine geschlossene Darstellung des vollständigen pulvermetallurgischen Herstellungsprozesses von Hartmetallen sei auf [24, 29, 30, 62, 63] verwiesen. Die hartmetallspezifischen Formgebungsvarianten sind übersichtlich in [64] aufgelistet. Eine aktuelle und allgemeinere Beschreibung pulvermetallurgischer Fertigungsverfahren ist in [65, 66] vorzufinden.

Indirekt sind die Prozessschritte, welche die Korngröße der Ausgangspulver und Pulververteilung im Pressling beeinflussen, über den Einfluss auf die Morphologie der Phasen mit dem Eigenspannungszustand (vergleiche Kapitel 3.2.1 und 3.2.2) in Hartmetallen verknüpft. Beispielsweise wird über die Pulvergewinnung und die Mahlung die Partikelgröße und Homogenität der Partikelverteilung eingestellt [67]. Durch eine geringere Korngröße wird die Oberflächenenergie und damit die Sinteraktivität erhöht [3, 67]. Werden Ausgangspulver mit breiter Korngrößenverteilung eingesetzt, so ist die Partikelgrößenverteilung in der gesinterten Komponente ebenfalls inhomogen [67]. Da der Betrag der Eigenspannung und deren Verteilung im Gefüge jeweils mit der Korngröße [68–72] und Kornverteilung [41, 73–75] nach dem Sintern korrelieren, ist eine indirekte Verknüpfung mit den vorgelagerten Prozessschritten zu erkennen.

Während des Flüssigphasensinterns wird das Gefüge eingestellt, dessen Morphologie Einfluss auf die Eigenspannungsverteilung hat. Es ist davon auszugehen, dass beim Erreichen der flüssigen Phase keine Eigenspannungen im Gefüge bestehen, da die Verbindungen zwischen den Gefügebestandteilen schwach sind und die Flüssigphase keine Zugspannungen übertragen kann. Die Eigenspannungen werden erst während der Abkühlung aufgebaut. Zum besseren Verständnis der Abläufe im letzten Sinterstadium wird die Theorie zum Flüssigphasensintern im Folgenden kurz geschildert.

2.2.1 Theorie zum Flüssigphasensintern

Eine Form der konventionellen Hartmetallherstellung ist das Flüssigphasensintern unter Vakuum. Zur bestmöglichen Durchführung des Flüssigphasensinterns ist erforderlich, dass eine hohe Löslichkeit für die Festphase in der Flüssigphase vorliegt, ohne Flüssigphase in der Festphase lösen zu können [3, 76]. Diese Voraussetzung wird vom System WC-Co erfüllt. Die Löslichkeit für Kohlenstoff und Wolfram im Binder ist mit zunehmender Temperatur hoch, umgekehrt ist keine Löslichkeit von Kobalt im Wolframkarbid vorhanden [77]. Das Flüssigphasensintern ist in fünf Stadien unterteilt: Vorliegen der Pulvermischung, Festphasensintern, Umlagerung der Partikel, Lösung und Wiederausscheidung und die finale Verdichtung [3, 76] (Abbildung 2.3). Im Stadium der Pulvermischung wird das Bindemittel bei Temperaturen von 150 bis 300 °C unter Vakuum oder Wasserstoffatmosphäre ausgebrannt [63, 78]. Währenddessen verschweißen die Kobaltkörner ab einer Temperatur von 200 °C [78]. Ab einer Temperatur von $0{,}25 \cdot T_{\mathrm{S,Co}} \approx 375\,°\mathrm{C}$ setzt die Oberflächendiffusion ein [24], und es beginnt der Übergang in das zweite Stadium des Festphasensinterns. Während dieses Stadiums überwiegt die Diffusion als verdichtender Mechanismus [3]. Die Quellen des Materialtransports sind: Gitterdiffusion, Korngrenzdiffusion, Oberflächendiffusion, Verdampfung und Kondensation und im Falle des druckunterstützen Sinterns viskoses Fließen bzw. Versetzungsklettern [79]. Nur durch Gitterdiffusion und Korngrenzdiffusion und dem

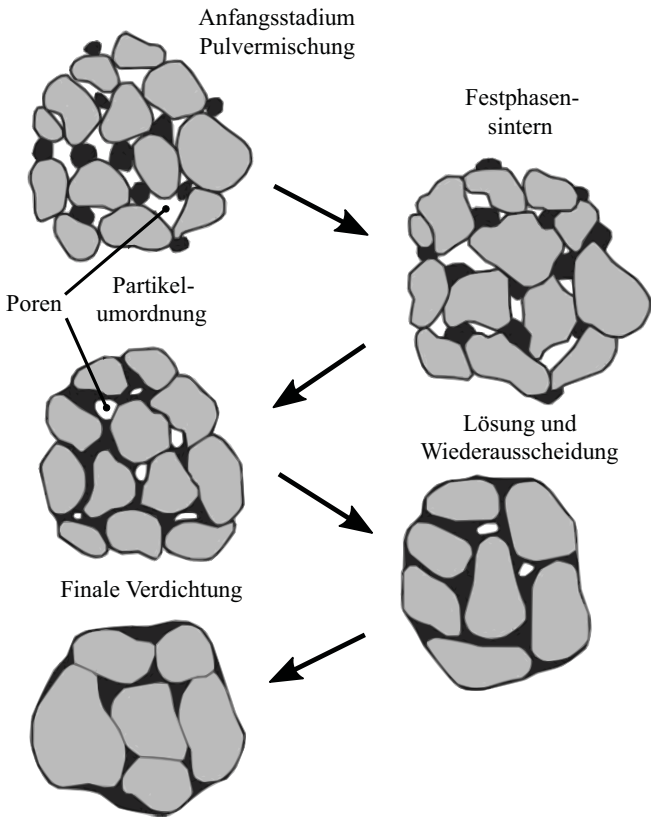

Abbildung 2.3: Stadien des Flüssigphasensinterns nach German et al. [3]

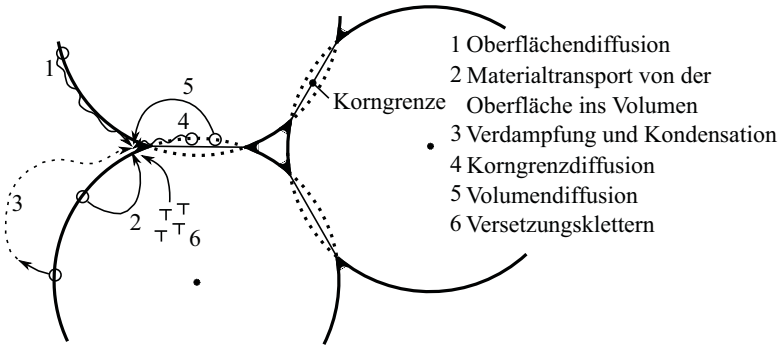

Abbildung 2.4: Mechanismen des Materialtransports beim Sintern nach [79]

damit verbundenen Volumentransport wird beim drucklosen Sintern eine Verkürzung der Partikelabstände und die damit einhergehende Verdichtung erreicht. Die Transportwege des Materials sind in Abbildung 2.4 aufgezeigt. Bei der Kobaltphase der Hartmetalle setzt die Gitterdiffusion ab einer Temperatur von $0{,}5 \cdot T_{\mathrm{S,Co}} \approx 750\,°\mathrm{C}$ ein [24, 29]. Im Temperaturbereich zwischen 750 und 1000 °C werden Verbindungen gebildet, die eine ausreichende Strukturstabilität gewährleisten, um vorgesinterte Bauteile bearbeiten zu können [30, 63]. Während des Festphasensinterns findet ein hoher Anteil der Verdichtung statt [80], der für Hartmetalle mit Korngrößen von einigen Mikrometern mit 50 % [63] beziffert wird. Unter Verwendung nanoskaliger Ausgangspulver kann sogar vollständige Dichte im Festphasen-Sinterstadium erreicht werden [32]. Wird die Temperatur bis zur eutektischen Temperatur von 1280 °C erhöht, wird immer mehr W und C in der Kobaltphase gelöst. Es folgt das Stadium der Partikelumordnung durch beginnende Auflösung der Festphase [3]. Nach dem vollständigen Aufschmelzen des Binders kommt es zur weiteren Auflösung kleiner Körner und dem Materialtransport über die Flüssigphase [3, 76, 81]. Triebkraft der Verdichtung ist hier die Minimierung der Oberflächenenergie der Körner [3]. Material wird zu Lasten kleiner Körner durch Diffusion in der Flüssigphase zu den großen Körnern transportiert und dort ausgeschieden [3]. Im Übergang zum Stadium der finalen Verdichtung werden die verbleibenden Poren durch Kapillarkräfte gefüllt, und benachbarte Körner wachsen durch Koaleszenz zusammen [3]. Bei der Koaleszenz findet Stofftransport durch Festphasendiffusion oder über einen Flüssigkeitsfilm in der Korngrenze statt. Das größere Korn wächst durch diesen Materialfluss in das kleinere Korn hinein. Die Phase der finalen Verdichtung ist mit der Abkühlung und weiteren Ausscheidung von gelösten Festphasenteilchen aus der niedrig schmelzenden Phase abgeschlossen [3]. Diese Ausscheidung aus dem festen Zustand der niedrig schmelzenden Phase ist als mögliche Ursache für die Bildung von Eigenspannungen zu sehen [82]. Nach der Erstarrung des Binders liegt eine ausreichend hohe strukturelle Integrität vor, um die inneren Spannungen über sämtliche Phasen übertragen zu können.

2.2.2 Phasengleichgewicht

Reine WC-Co-Hartmetalle erfordern die Abwesenheit von Fremdphasen, um gute Gebrauchseigenschaften zu bewahren [24]. Es reicht aus, Hartmetalle als heterogenen, zweiphasigen Werkstoff zu modellieren, um auf numerischem Wege die Eigenspannungsverteilung zu berechnen. Zur Bekräftigung dieser Aussage wird kurz auf die Anforderungen zum Erhalt des Zweiphasengleichgewichts WC + kfz Co im Dreistoffsystem W-Co-C eingegangen. Wie im Phasendiagramm für eine WC6Co-Legierung zu erkennen ist (Abbildung 2.5), muss bei der Sinterung ein sehr enges Prozessfenster getroffen werden, um im Zweiphasengebiet zu bleiben. Es ist ein Atomverhältnis W zu C von $\approx$ 1 einzustellen [29], um das Zweiphasengebiet zu treffen.

Wird der benötigte Massenanteil an Kohlenstoff unterschritten, werden η-Phasen aus-

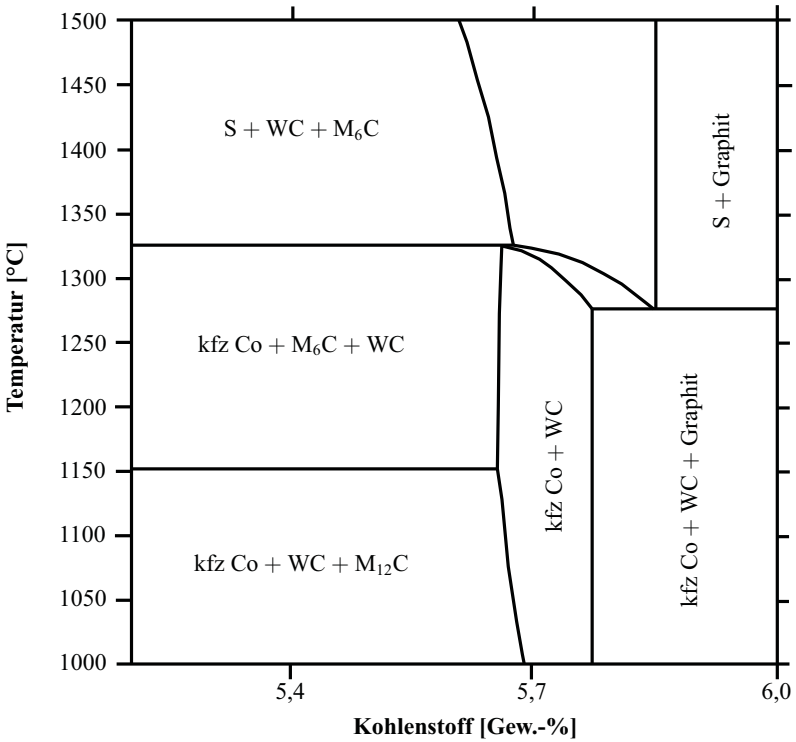

Abbildung 2.5: Vertikaler Schnitt durch das W-C-Co Phasendiagramm für WC6Co nach Guillermet [83]

geschieden. Diese sind entweder vom Typ M_6C (Co_2W_4C, Co_3W_3C, Co_4W_2C) [63] oder $M_{12}C$ (z. B. Co_6W_6C) [44]. Diese Mischkarbide sind spröde und entziehen dem

Hartmetall einen Teil des Binders, weshalb deren Aufkommen unerwünscht ist [29]. Wird die benötigte Menge an Kohlenstoff überschritten, wird Graphit ausgeschieden. Diese Ausscheidungen haben insbesondere unter Zuglast eine geringe Tragfähigkeit und müssen ebenfalls vermieden werden.

Wie in den vorhergehenden Kapiteln zum Binder auf Kobaltbasis und dem Flüssigphasensintern behandelt, ist für die Herstellung von Hartmetallen die Löslichkeit von WC als atomare Bestandteile im Kobalt von essenzieller Bedeutung. Als mögliche Ursache für Eigenspannungen wird das Lösungsgleichgewicht von WC und Co behandelt. Die Gleichgewichtslöslichkeit aus der Schmelze ist am besten anhand eines quasibinären Schnittes des Phasendiagramms des Systems W-Co-C zu erklären (Abbildung 2.6).

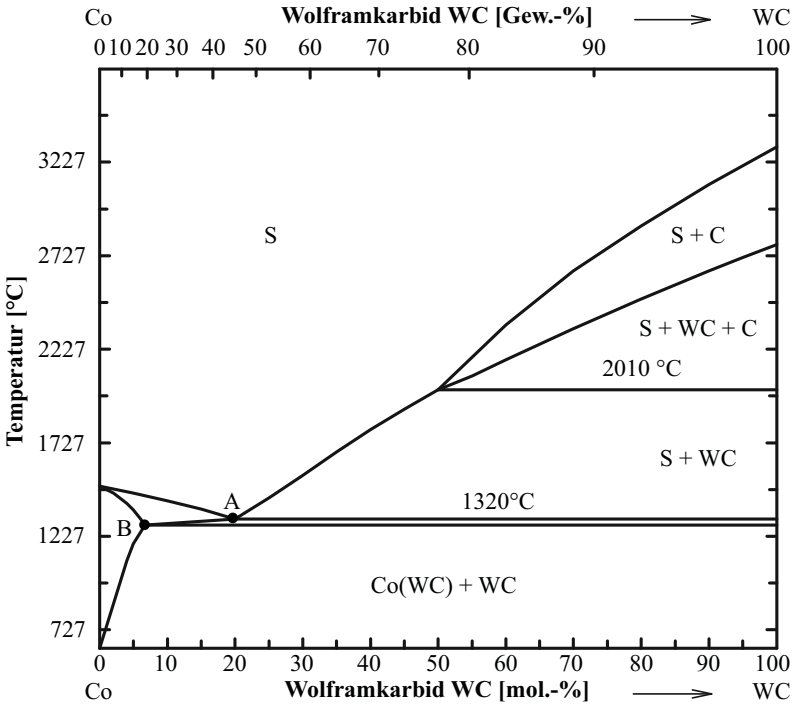

Abbildung 2.6: Quasibinäres WC-Co Zustandsdiagramm nach [44]

Beim Abkühlen von Sintertemperatur auf 1320 °C wird WC aus der Schmelze ausgeschieden, bis die eutektische Zusammensetzung (Punkt A) erreicht ist. Ab hier sollte die Schmelze in der üblichen Lamellenform erstarren. Wolframkarbid neigt allerdings zur Kristallisation, so dass bis zum Erreichen der maximalen Gleichgewichtslöslichkeit W und C aus dem Binder an den vorhandenen Karbiden angelagert werden, bis Co zu

erstarren beginnt. [29]
Nach der Erstarrung besteht die Möglichkeit, dass die Volumenverschiebung durch Ausscheidung von WC aus der festen Co-Phase Dehnungsinkompatibilitäten zwischen den Phasen verursacht und infolge dessen innere Spannungen hervorruft. Unmittelbar unterhalb der eutektischen Temperatur ist noch nicht mit einer hohen elastischen Lastaufnahmefähigkeit zu rechnen, so dass Dehnungsinkompatibilitäten durch plastische Deformation des Kobalts ausgeglichen werden können. Wie im experimentellen Teil der Arbeit aufgezeigt wird, können bereits ab 1100 °C Lasten elastisch übertragen werden (Kapitel 7). Die maximale Löslichkeit von WC im festen Kobalt (Punkt B) beträgt 19,3 Gew.-% [44, 83]. Wird die Temperatur weiter abgesenkt, nimmt die Löslichkeit von WC schnell ab. Bei 997 °C beträgt die Löslichkeit nicht mehr als ca. 9 Gew.-% WC im festen Co [44]. Die Abnahme der Löslichkeit bedingt eine weitere Ausscheidung von W und C an bereits bestehenden Karbidkorngrenzen. Unterhalb von 700 °C setzt Diffusion in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit aus [29]. Wie dem quasibinären Schaubild zu entnehmen ist, besteht im Gleichgewicht unterhalb von 700 °C nur eine marginale Löslichkeit von WC im festen Binder. In Anbetracht der Ausscheidungskinetik können auch höhere Anteile an Wolfram und Kohlenstoff im Binder in Lösung bleiben. Durch Untersuchungen am herausgeätzten Binder konnte ermittelt werden, dass bis zu 5 Gew.-% W nach der Abkühlung im Kobalt in Lösung bleiben [58]. In Modellbinderlegierungen wird der Anteil an Wolfram auf bis zu 16,3 Gew.-% [61] erhöht, um den Modellwerkstoff in der kfz-Phase zu stabilisieren. Durch Einbau der W-Atome im Wirtsgitter wird eine Mischkristallverfestigung des Binders herbeigeführt.

2.3 Plastische Deformation von Wolframkarbidhartmetallen

Im Zusammenhang mit dem Thema Eigenspannungen ist die plastische Deformation von Hartmetallen von Bedeutung, da die Eigenspannungen durch Fließen des Materials abgebaut werden können.
Derzeit ist üblich, die makroskopische Deformation von Hartmetall in Abhängigkeit der Temperatur in drei Stufen zu gliedern [10, 11, 84]:

I. $T \leq 527\,°C$: Spröd-elastische Deformation

II. $527\,°C < T < 827\,°C$: Gebiet der eingeschränkten Plastizität durch Deformation des Binders

III. $827\,°C \leq T$: Zone ausgeprägter Plastizität einschließlich Veränderung der Mikrostruktur.

Hierzu wurden die Abläufe der mikrostrukturellen Deformation, die zur makroskopischen Lastantwort führen, durch Messung interner Reibungsspektren [10, 11] ermittelt. Dazu werden die Proben mit einer in der Frequenz variierenden Torsionsschwingung belastet. Während der Belastung wird das in die Probe eingeleitete mit dem durch die

Probe übertragenen Drehmoment verglichen [10, 11]. Die plastische Deformation der Probe führt zur Dissipation eines Teils der in die Probe eingebrachten Energie. Infolgedessen ist das durch die Probe übertragene Drehmoment kleiner als das in die Probe eingeleitete. Die Beschreibung der makroskopischen Materialverformung aus [85–88] kann schlüssig in die drei Stufen nach [10, 11, 84] eingegliedert werden.
Die Einführung der I. Stufe der spröd-elastischen Deformation ist darauf zurückzuführen, dass die Messung der internen Reibungsspektren nur unter begrenzter Last stattfinden kann. Makroskopisch betrachtet, weisen Hartmetalle ein begrenztes plastisches Deformationsvermögen bis zum Versagen auf. Wird die Mikrostruktur nach Belastung durch uniaxialen Druck untersucht, treten Versetzungen in den Karbiden und hex-Lamellen im Binder in Erscheinung [85]. Die Entstehung letzterer wird durch die Vergrößerung der vorhandenen Stapelfehler, die als sehr feine hex-Schichten im Binder vorliegen, erklärt. Das Zusammenwachsen von Stapelfehlern zu den Lamellen wird laut [85] durch Shockley-Partialversetzungen in jeder zweiten (111)-Ebene hervorgerufen. Nach [89] ist die Shockley-Partialversetzung eine Aufspaltung von Versetzungen mit Burgersvektor $a/2\left[1\bar{1}0\right]$ in zwei Teilversetzungen mit den Burgersvektoren $a/6\left[2\overline{11}\right]$ und $a/6\left[1\bar{2}1\right]$ in der Gleitebene (111) des kfz-Gitters, die zu Stapelfehlern führen und sich gegenseitig beeinflussen. In der Arbeit von Mari et al. [11] wird unter anderem auf das Vorliegen von Stapelfehlern und Auftreten von hex-Phase hingewiesen. Der zuvor unterbreitete Vorschlag einer umwandlungsgesteuerten Plastizität des Binders (kfz $\rightarrow$ hex) [27, 45] kann derzeit nicht bestätigt werden [86, 88]. Es wird argumentiert, dass die Rissbildung und der damit einhergehende Bruch des Karbidskeletts eintritt bevor es zu einer Schädigung des Binders durch plastische Deformation kommt [85].
Die Tatsache, dass die Versetzungen in den Karbiden nicht geradlinig [85] verlaufen, ist mit einem makroskopisch spröden Verhalten vereinbar. Hingegen ist auf mikrostruktureller sowie makroskopischer Ebene die Annahme einer rein elastischen Verformung nicht zutreffend. Mikromechanische Prüfungen am WC-Co-Verbund zeigen ebenfalls plastische Deformation im Binder und den WC-Körnern auf [90].
Für die II. Stufe wurde durch die getrennte Messung der Reibungsspektren für den WC-Co-Materialverbund und das Karbidskelett ermittelt, dass das WC-Skelett bis ca. 727 °C keiner plastischen Deformation unterliegt. Hingegen weist der Materialverbund durch die Plastizität des Binders eine begrenzte plastische Verformbarkeit auf [11]. Als Ursache für die plastische Verformung in der II. Stufe wird die zunehmende Mobilität der Stapelfehler und die Formung perfekter Versetzungen gesehen, deren Gleiten zur plastischen Verformung des Binders führt. Es ist hier nicht auszuschließen, dass es bei genügend hoher externer Load zu plastischer Deformation in den Karbiden kommt.
Im Anfangsstadium ($T > 800\,°C$) von der III. Stufe bzw. dem Übergangsbereich von der II. Stufe zur III. Stufe findet außerdem Versetzungsgleiten in den Karbiden statt [86]. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur sind im Binder Versetzungsklettern und Diffusion für die plastische Deformation verantwortlich [10, 11, 86, 88]. Ab Temperaturen $T > 1000\,°C$ gleiten die Karbidkörner an den Korngrenzen ab [10, 11, 86, 88]. Zudem kommt es bei innerer Zuglast zu einer Dekohäsion der WC-Korngrenzen [10, 11, 86–88]. Die entstehenden Zwischenräume werden durch diffusiven Stofftransport mit Binder aufgefüllt, wodurch die Hartmetalle strukturell verändert werden [86–88].

Die mikrostrukturellen Deformationsmechanismen unter externer Last sind damit dargelegt. Es kann angenommen werden, dass diese Plastizitätsmechanismen unter dem Einwirken interner Lasten ebenfalls wirksam sind. Ob sämtliche die Karbide betreffenden Formen der plastischen Deformation durch innere Spannungen aktiviert werden können, ist jedoch unklar.

3 Eigenspannungen

3.1 Grundlagen

In der Kontinuumsmechanik werden Eigenspannungen als im Gleichgewicht befindliche innere Spannungen ohne das Einwirken von äußeren Lasten definiert [91]. Ursächlich für Eigenspannungen sind Inkompatibilitäten im elastischen Dehnungsfeld des Kontinuums [91].
Die elastischen Dehnungen, die in der kontinuumsmechanischen Definition der Eigenspannungen explizit genannt werden und bei Inkompatibilität für Eigenspannungen ursächlich sind, werden Eigendehnungen genannt [92]. Der Ursprung der Eigendehnungen ist in metallischen und keramischen Werkstoffen auf folgende physikalische Wirkprinzipien zurückzuführen [93, 94]:

- Unterschiede in der thermischen Ausdehnung
- Unterschiede der elastischen bzw. plastischen Werkstoffverformung
- Phasentransformation, wie z. B. diffusionsgesteuerte Ausscheidungen oder Gitterumwandlungen zum Erreichen eines energetisch günstigeren Zustandes

Geordnet nach dem Wirkprinzip können Eigenspannungen in thermische, Verformungs- und Umwandlungseigenspannungen unterteilt werden [93]. In Bezug auf Eigenspannungen in Hartmetallen ist eine derartige Einteilung jedoch nicht sinnvoll, da potentiell jedes oben aufgelistete Wirkprinzip einen Beitrag zum Gesamtbetrag der Eigendehnungen und folglich zur Entstehung von Eigenspannungen leistet. Es ist besser, die von Wolfstieg et al. [4] eingeführte Gliederung nach der örtlichen Verteilung von Eigenspannungen in drei Arten zu verwenden:

- Eigenspannungen der I. Art sind über größere Werkstoffbereiche (mehrere Körner) nahezu homogen und stehen über dem gesamten Körper im Gleichgewicht. Die mit dieser Art der Eigenspannungen verbundenen inneren Kräfte und Momente sind bezüglich eines jeden Schnittes durch den ganzen Körper im Gleichgewicht. Bei Eingriffen in das Gleichgewicht und der dadurch bedingten Änderung des Eigenspannungszustandes treten immer makroskopische Formänderungen auf.
- Eigenspannungen der II. Art sind über kleine Werkstoffbereiche (einige wenige Körner) nahezu homogen und sind über hinreichend viele Körner im Gleichgewicht. Wird dieser Gleichgewichtszustand gestört, können makroskopische Formänderungen der Komponente auftreten.

- Eigenspannungen der III. Art sind über kleinste Werkstoffbereiche (mehrere Atome) inhomogen. Die mit den Eigenspannungen III. Art verbundenen inneren Kräfte und Momente sind über Teile eines Korns im Gleichgewicht. Bei Eingriffen in dieses Gleichgewicht treten keine makroskopischen Maßänderungen auf.

Gemäß dieser Definition der Arten von Eigenspannungen bedeutet die Eigenschaft der Homogenität, dass die Spannungen in Betrag und Richtung als konstant bzw. quasikonstant anzusehen sind [95]. Entsprechend der in [4] gegebenen Unterteilung lassen sich die Eigenspannungen II. Art als Schwankungen um die Eigenspannungen I. Art über die Strecke eines Kornes auffassen. Die Eigenspannungen III. Art können als Fluktuation um die Eigenspannungen II. Art veranschaulicht werden, welche sich innerhalb der Distanz einiger Atome eines Korns verändern (Abbildung 3.1).

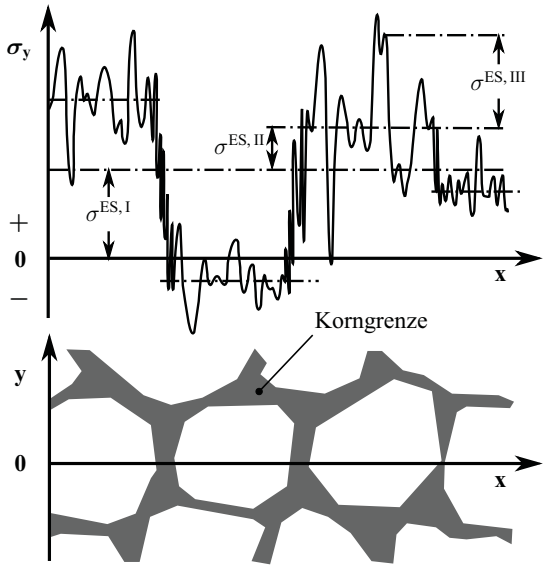

Abbildung 3.1: Eigenspannungsarten nach Wolfstieg [4]

Als Konsequenz dieser gleichwertigen Beschreibung der drei Arten von Eigenspannungen setzt sich der Eigenspannungstensor $\sigma_{ij}^{\mathrm{ES}}$ für einphasige Werkstoffe aus der Überlagerung der drei Komponenten der Eigenspannungen I., II. und III. Art zusammen [4]:

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{ES}} = \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I}} + \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II}} + \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,III}} \tag{3.1}$$

In Gleichung (3.1) bezeichnen die Symbole $\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I}}$, $\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II}}$ und $\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,III}}$ die Tensorkomponenten der Eigenspannungen I., II. und III. Art. Die Darstellung der unterschiedlichen Arten von Eigenspannungen als Schwankungen einer Eigenspannungsart über

den übergeordneten Eigenspannungstyp ermöglicht die mathematische Trennung der Eigenspannungskomponenten durch Berechnung des volumetrischen Mittels der Eigenspannungskomponenten über unterschiedliche Teilgebiete des Werkstoffs [4]:

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I}} = \frac{\int\limits_{\text{mehrere Körner}} \sigma_{ij}^{\mathrm{ES}} \mathrm{d}V}{V_{\text{mehrere Körner}}} \tag{3.2}$$

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II}} = \left(\frac{\int\limits_{\text{ein Korn}} \sigma_{ij}^{\mathrm{ES}} \mathrm{d}V}{V_{\text{ein Korn}}} \right) - \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I}} \tag{3.3}$$

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,III}} = \left(\sigma_{ij}^{\mathrm{ES}} - \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I}} - \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II}} \right)_{\text{an einem Punkt}} \tag{3.4}$$

Es ist üblich, die Arten von Eigenspannungen nochmals in zwei Kategorien zu unterteilen: in Makroeigenspannungen (Eigenspannungen I. Art) und Mikroeigenspannungen (Eigenspannungen II. Art und III. Art) [95–97]. Als Grundlage dieser Kategorisierung wird die Größe desjenigen Volumens (gesamtes Bauteil, wenige Körner oder ein Korn) herangezogen, in dem die Eigenspannungen quasikonstant vorliegen oder variieren [96]. Diese Kategorisierung auf Basis der örtlichen Konstanz der Eigenspannungen wird im Folgenden für die Arbeit übernommen.

In Hartmetallen sind Eigenspannungen II. Art relevant, wie im Folgenden kurz dargestellt wird. Auf makroskopischer Ebene weisen Hartmetalle eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von 50 bis 120 $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ bei gleichzeitig hoher spezifischer Wärmekapazität von 200 bis 250 $\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$ auf [28]. Weiterhin sind temperaturgesteuerte Phasenumwandlungen des Co von der kfz Hochtemperaturstruktur in die hex Gitterstruktur, sofern durch den Lösungszustand an W und C nicht vollständig unterbunden [63], auf einzelne Körner des Gefüges beschränkt und erstrecken sich nicht über makroskopische Bauteilabmessungen. Ausscheidungen von Graphit oder Bildung von η-Karbiden (Karbide des Typs $\mathrm{Co_xW_xC}$ oder $\mathrm{Co_xW_yC}$) treten bei Kohlenstoffüberschuss oder Kohlenstoffmangel [44, 63] (Kapitel 2.2.2) lokal in der Mikrostruktur auf. Da sowohl Ausscheidungen von Graphit als auch von η-Karbiden zu vermeiden sind, um Hartmetalle mit guten Gebrauchseigenschaften zu erhalten [24], besitzen diese Formen der Phasenumwandlung keine Relevanz in Bezug auf den Eigenspannungszustand technisch nutzbarer Hartmetalle.

Hartmetalle werden konventionell durch druckloses oder druckunterstütztes Flüssigphasensintern hergestellt. Im letzten Prozessschritt werden die Komponenten von Sintertemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Abkühlung wird innerhalb von mehreren Stunden bis hin zu etlichen Tagen vollzogen. In Kombination mit den angeführten Eigenschaften bezüglich der makroskopischen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität bilden sich lediglich geringe Temperaturgradienten über die Bauteilabmessungen aus. Entsprechend kann auf makroskopischer Ebene, bedingt durch lokale Unterschiede der Wärmeausdehnung, keine Ursache für die Entstehung betragsmäßig relevanter Eigenspannungen I. Art gefunden werden. Hingegen sind auf der Ebene des Gefüges bzw. der Mikrostruktur, wie bereits angedeutet, sämtliche für Eigenspannungen ursächliche Wirkprinzipien aktiv und führen zu hohen inneren Lasten. Neben der ca.

zweifach höheren Wärmeausdehnung des Binders ($\alpha^{\mathrm{WC}} = 5{,}5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [51] gegenüber $\alpha^{\mathrm{Co}} = 12{,}5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [56]) unterscheiden sich im Vergleich zu den Wolframkarbiden die elastischen ($E^{\mathrm{WC}} = 717\,\mathrm{GPa}$ [53] gegenüber $E^{\mathrm{Co}} = 225\,\mathrm{GPa}$ [98]) sowie plastischen Eigenschaften stark. Die wirkenden Deformationsmechanismen bei plastischer Verformung wurden in [10, 11, 27, 54, 85–88, 99] ausführlich beschrieben und wurden in Kapitel 2.3 zusammengefasst. Diffusionsgesteuerte Wiederausscheidungsprozesse von im Binder gelöstem W und C an bestehenden WC-Korngrenzen [82] können ebenfalls Eigenspannungen II. Art in Hartmetallen auslösen. Weiterhin ist es möglich, dass Ausscheidungen von WC-Verbindungen im Binder Eigenspannungen II. Art verursachen [82]. Demnach haben die Mikroeigenspannungen den größten Anteil am Gesamteigenspannungszustand der Hartmetalle. Eine Ausnahme bilden hierbei gradierte Hartmetalle, in denen durch die Schichtung unterschiedlicher Hartmetallgüten ebenfalls Eigenspannungen I. Art entstehen [5, 100–103]. Es wird sogar explizit betont, dass ohne Gradienten im Co-Gehalt oder in der Korngrößenverteilung der Karbide allenfalls sehr geringe Makroeigenspannungen in Hartmetallen zu erwarten sind [5]. Obgleich vorhanden, sind auch für Metallmatrixverbunde die Eigenspannungen I. Art gering [104]. Eine weitere Quelle von Eigenspannungen der I. Art in Hartmetallen sind stoffschlüssige Fügeverbindungen von diesen mit anderen metallischen Grundkörpern [105].
Weder gradierte Hartmetalle noch Fügeverbindungen von Hartmetallen mit anderen Grundwerkstoffen sind Gegenstand der Untersuchung dieser Arbeit. Entsprechend werden die Besonderheiten der Eigenspannungsverläufe für diese Untergruppen der Hartmetallprodukte nicht weiter behandelt.

Die in den Mikroeigenspannungen enthaltenen Eigenspannungen III. Art werden im Folgenden nicht berücksichtigt, da diese messtechnisch nur mit großer Unsicherheit [94, 97] oder nur mittels atomistischer Simulation erfasst werden können. Im weiteren Textverlauf wird der Begriff der Mikroeigenspannungen als Synonym für die Eigenspannungen der II. Art verwendet. Bevor in den weiteren Kapiteln detaillierter auf die Eigenspannungen in Hartmetallen eingegangen wird, sind noch die Grundlagen der Eigenspannungen in mehrphasigen Werkstoffen zu behandeln.

Die bisherigen Ausführungen zu den Eigenspannungen sind nur für einphasige Werkstoffe gültig. Die Verallgemeinerung auf mehrphasige Werkstoffe unterscheidet sich von der einphasigen Formulierung dadurch, dass phasenspezifische Mikroeigenspannungen II. und III. Art auftreten [73, 106, 107]. Da der Mittelwert der Eigenspannungen I. Art über makroskopische Abmessungen des Bauteils quasikonstant ist, sind die Eigenspannungen der I. Art in mehrphasigen Werkstoffen phasenunabhängig [73]. In Analogie zu den Eigenspannungen in einphasigen Werkstoffen müssen bei mehrphasigen Werkstoffen auch die Eigenspannungen II. Art über sämtliche Kristallite und damit über die Abmessungen des gesamten Körpers im Gleichgewicht stehen [73, 96, 97, 106–108]. Daher gilt für mehrphasige Werkstoffe:

$$\int \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II}} \mathrm{d}V = 0 \tag{3.5}$$

Für den Spezialfall zweiphasiger Werkstoffe mit den Phasen α und β kann nach Noyan

et al. [96] Gleichung (3.5) wie folgt umgeschrieben werden:

$$(V - V^{\alpha}) \cdot \left(\frac{\int \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II,}\,\beta} \mathrm{d}V^{\beta}}{V^{\beta}} \right) + V^{\alpha} \cdot \left(\frac{\int \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II,}\,\alpha} \mathrm{d}V^{\alpha}}{V^{\alpha}} \right) = 0 \tag{3.6}$$

Werden die in Klammern gesetzten Integrale als Mittelwerte über die Phasenvolumina V^{α} und V^{β} aufgefasst, in folgender Gleichung gekennzeichnet durch spitze Klammern, ergibt sich die vereinfachte Schreibweise in Abhängigkeit des Volumenanteils υ^{α} der Phase α zu:

$$(1 - \upsilon^{\alpha}) \cdot \langle \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II,}\,\beta} \rangle + \upsilon^{\alpha} \cdot \langle \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II,}\,\alpha} \rangle = 0 \tag{3.7}$$

Ist der Werkstoff aus mehreren Phasen mit der Anzahl n zusammengesetzt, wird Gleichung (3.7) wie folgt verallgemeinert:

$$\sum_{i=1}^{n} \upsilon^{i} \cdot \langle \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,II,}\,i} \rangle = 0 \tag{3.8}$$

Wie bereits im Verlauf des Textes über die Bedeutung der Eigenspannungen II. Art in Hartmetallen angedeutet, beschreibt Gleichung (3.7) für $n = 2$ den Zusammenhang zwischen Eigenspannungen im Wolframkarbid und dem Bindermetall, sofern der Volumenanteil des Binders für die untersuchte Hartmetallgüte hinreichend genau bekannt ist. Diese durch Volumenmittelung hergestellte Gleichgewichtsbeziehung der phasenbezogenen Eigenspannungen II. Art bildet bei der numerischen Berechnung der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen die Grundlage zum Vergleich mit experimentell ermittelten Spannungswerten.
Obwohl diese Arbeit auf die Vorhersage der Eigenspannungen mittels Finite-Elemente-Analyse (FEA) abzielt, wird in der weiteren Beschreibung der Vorarbeiten nicht nur auf die Vorhersage von Eigenspannungen in Hartmetallen und vergleichbaren Werkstoffgruppen eingegangen. Auch werden die Ergebnisse von experimentellen Arbeiten vorgestellt. Die Angabe experimenteller Befunde dient dazu, die Relevanz der verschiedenen bekannten Einflussfaktoren auf den Eigenspannungszustand in Hartmetallen und artverwandten Werkstoffen zu identifizieren.

3.2 Eigenspannungen in Hartmetallen und Metallmatrix-, Keramikmatrixverbunden

Es existieren bereits experimentelle Ergebnisse und Simulationsmodelle zur Charakterisierung von Eigenspannungen in Hartmetallen. Diese werden getrennt voneinander behandelt. Dabei ist anzumerken, dass sich die Arbeiten häufig nicht eindeutig untergliedern lassen. Experimentelle Arbeiten werden mit Resultaten aus FE-Modellen oder analytischen Modellen ergänzt, um die experimentellen Ergebnisse besser erläutern oder lokale Dehnungs- und Spannungsverteilungen auflösen zu können, die mit experimentellen Methoden nicht zugänglich sind. Arbeiten, die sowohl experimentelle als

auch Simulationsanteile aufweisen, werden größtenteils in dem Unterkapitel 3.2.2 zur Vorhersage von Eigenspannungen mittels Simulation aufgeführt.
Die Vorarbeiten zu Hartmetallen werden sinnvoll durch Untersuchungsbefunde aus dem Bereich der Metallmatrix- und der Keramikmatrixverbunde ergänzt, da diese Werkstoffgruppen eine ähnliche Gefügemorphologie und gleiche Tendenzen in Bezug auf die Ausbildung der Eigenspannungen II. Art aufweisen. Metallmatrixverbunde MMC sind Werkstoffe mit einer zusammenhängenden metallischen Matrix und einer keramischen oder refraktärmetallischen verstärkenden Komponente [109, 110]. Analog zur Definition von Metallmatrixverbundwerkstoffen sind Keramikmatrixwerkstoffe CMC solche, die eine zusammenhängende keramische Phase aufweisen, in welche Verstärkungspartikel eingefasst sind [111]. Wegen ihres Aufbaus aus metallischen Hartstoffen und einem Bindermetall [65] werden Hartmetalle eher den Metallmatrixverbunden als den Keramikmatrixverbunden untergeordnet.

3.2.1 Experimentelle Ermittlung

Erste experimentelle Arbeiten zur Eigenspannungsermittlung in Hartmetallen basieren auf der Methode der Röntgenbeugung (XRD) [112–115]. Es zeichnet sich ab, dass diese Methode wenig geeignet zur Messung von Eigendehnungen und Eigenspannungen in Hartmetallen ist. Begründet wird dies mit der geringen Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in Hartmetallen. Für Cr^{α}-Strahlung liegt die Eindringtiefe beispielsweise bei max. 4 µm [112], für Co-Strahlung bei ca. 1,5 µm und für Mo-Strahlung bei ca. 3 µm [114]. Dies liegt in der hohen Absorption von Röntgenstrahlung in Wolfram begründet [116]. Die geringe Eindringtiefe bedingt, dass Dehnungsinformationen nur über ein Volumen, das nur einen durchschnittlichen Korndurchmesser des WC in Tiefenrichtung umfasst, gemittelt werden können [112]. Entsprechend weist das XRD-Verfahren eine hohe Sensitivität auf den Oberflächenbearbeitungszustand der Hartmetalle auf und kann nur zur Untersuchung des oberflächlichen Eigenspannungszustandes vor und nach der Nachbearbeitung durch Schleifen [115] oder Erodieren [117] eingesetzt werden. Weiterhin wird argumentiert, dass die hohe Oberflächenanisotropie durch Schleifen die Eigenspannungsbestimmung durch das XRD-Verfahren erschwert [114]. Trotz dieser Einschränkungen kann durch das XRD-Verfahren festgestellt werden, dass die WC-Phase unter hydrostatischen Druckeigenspannungen steht [112]. Die Druckspannungen in der Karbidphase steigen mit zunehmendem Bindergehalt vom Betrag an, und es wird eine Veränderung des Spannungszustandes nach dem Schleifen festgestellt [112, 114, 115].

Wegen der o. g. Einschränkungen der XRD-Methode kommt für die belastbare experimentelle Ermittlung von Eigenspannungen in Hartmetallen die Neutronenbeugungsmethode zum Einsatz. Im Vergleich zur Röntgenbeugung bietet die Neutronenbeugung den Vorteil einer höheren Eindringtiefe von bis zu 6 mm bei einer Absorption der Strahlung von 50 % bei einer Wellenlänge von 0,1476 nm [118] und ist damit zur Volumenmittlung von Eigenspannungen geeignet. Gleichzeitig birgt die Methode der Neutronenbeugung den Nachteil, dass durch die Volumenmittelung die Spannungen hydrostatischer Natur (beugungshydrostatisch) sind [119, 120], obwohl lokal im Gefüge auch Schubspannun-

gen auftreten [68, 118, 121, 122]. Zur Auflösung der Orte, an denen Schubspannungen vorliegen, und zu deren betragsmäßiger Quantifizierung bedarf es in Ergänzung der experimentellen Neutronenbeugung der Finite-Elemente-Methode [118, 121, 122].
Eine weitere Einschränkung der Neutronenbeugung ergibt sich in Bezug auf die Bestimmung der Eigenspannungen in der Phase des Bindermetalls. Hier verhindern der variierende Lösungsgehalt von Wolfram und Kohlenstoff und die damit verbundene Gitterdehnung die Ermittlung von Referenzgitterparametern [71, 82], die zur Berechnung der Eigendehnungen und damit der Eigenspannungen benötigt werden. Erschwerend kommt für kobaltreiche Binder hinzu, dass dort Neutronen in relativ kleinen Winkeln beugen. Außerdem kann beim Bindermetall auf Co-Basis lokal eine last- oder temperaturgesteuerte Phasenumwandlung vom kfz Gitter in das hex Gitter erfolgen. Diese Eigenschaften des Kobalts verhindern zusätzlich die Ermittlung valider Referenzgitterparameter. In Summe führt dies dazu, dass die experimentelle Bestimmung der Eigenspannungen II. Art nur für die Hartphase direkt möglich ist. Die zugehörigen Gleichgewichtsspannungen im Binder können nur durch Gleichung (3.7) unter der Annahme bestimmt werden, dass sich die Eigenspannungen II. Art über das gewählte Messvolumen tatsächlich ausgleichen. Für CMC- und MMC-Werkstoffe gilt diese Einschränkung in Bezug auf die Ermittlung einer gültigen Referenz für die Matrixphase hingegen nicht [73, 123, 124].
Trotz dieser Einschränkungen ist die Neutronenbeugung die etablierte experimentelle Methode, um den Eigenspannungszustand II. Art in Hartmetallen mit geringer Messunsicherheit zu charakterisieren. In den nachfolgenden Abschnitten werden die aus den Beugungsexperimenten gewonnenen Erkenntnisse zu den Einflussfaktoren auf die Mikroeigenspannungen von Hartmetallen, MMC und CMC näher erläutert.

Einfluss der Gefügemorphologie auf die Eigenspannungen II. Art in HM

Nachdem in Kapitel 3.1 auf die Ursachen von Eigenspannungen eingegangen wurde, werden hier die Gefügemerkmale erörtert, welche vor allem die Verteilung der Eigenspannungen II. Art auf die Phasen des Werkstoffverbundes beeinflussen. Zu den wesentlichen Gefügemerkmalen, deren Einfluss experimentell nachzuweisen ist, zählen der Binderanteil bzw. der Volumengehalt an Verstärkungspartikeln [68–72, 112, 115, 125], die durchschnittliche Größe der Verstärkungspartikel [68–72] und die Form der Verstärkungspartikel [72, 126]. Da in dieser Arbeit Hartmetalle behandelt werden, ist die Verstärkungsphase synonym für Karbide und die Matrix für den Binder einzusetzen. Die Ergebnisse für Hartmetalle sind auch auf andere partikelverstärkte Matrixwerkstoffe übertragbar.
Beginnend mit den Auswirkungen des Volumengehalts an Matrix bzw. Binderphase kann festgehalten werden, dass mit zunehmendem Volumengehalt an Binder und gleichbleibender Korngröße die hydrostatischen Druckeigenspannungen im Wolframkarbid vom Betrag größer und die Gleichgewicht haltenden hydrostatischen Zugeigenspannungen in der Matrix vom Betrag kleiner werden [68–72, 125]. Der Anstieg des Eigenspannungsbetrages in der Karbidphase ist auf das Aufbrechen des Karbidskeletts und die zunehmende allseitige Einspannung und damit verbundene Dehnungsbehinderung der

WC-Körner durch die schrumpfende Matrix zurückzuführen [69, 118]. Umgekehrt kann gesagt werden, dass die Spannungen in der Matrix sich mit größer werdendem Volumengehalt an Verstärkungsphase erhöhen und die Spannungsbeträge im Karbid sinken [69]. Durch eine geringer werdende freie Binderweglänge, insbesondere bei gleichzeitiger Verringerung der Korngröße der Verstärkungspartikel bzw. Karbide, wird der Binder zunehmend an der Dehnung gehindert [69] und die Verspannung des Binders erhöht. Außerdem stehen die Karbide mit steigender Kontiguität an der Grenzfläche unter Zug, was die Spannungen im Binder erhöht und die Druckeigenspannungen in den Karbiden reduziert [118]. Mit steigendem Binderanteil nimmt der Betrag der Druckspannungen in den Karbiden zu und Zugspannungen treten in der Hartphase seltener auf [118]. Weiterhin werden mit zunehmender freier Binderweglänge die Eigenspannungen im Binder geringer. Das Maximum der Dehnungsinkompatibilität liegt an der Grenzfläche der Hart- zur Binderphase. Nimmt der Abstand in einer Phase ausgehend von einem Maximum der Eigendehnung zu, ohne eine weitere Phasengrenze zu schneiden, wird der Dehnungsunterschied und damit der Betrag der Eigenspannungen geringer.

Tabelle 3.1: Einfluss der Korngröße und der freien Binderweglänge auf die Eigenspannungen in Hartmetallen

Güte	d_{WC}	l_{Co}	C	$\sigma^{\mathrm{h,WC}}$	$\sigma^{\mathrm{h,Co}}$	**Quelle**
–	µm	µm	–	MPa	MPa	–
WC10Co	0,60	0,20	0,41	-514 ± 65	2622	[68]
	1,07	0,30	0,30	-423 ± 65	2158	[68]
	2,60	0,86	0,41	-381 ± 65	1944	[68]
	4,77	1,40	0,33	-290 ± 65	1479	[68]
WC20Co	0,56	0,37	0,33	-755 ± 65	1712	[68]
	0,96	0,60	0,29	-662 ± 66	1501	[68]
	–	–	–	-548 ± 68	1243	[68]
	5,08	2,91	0,23	-383 ± 66	869	[68]
WC40Co	0,61	0,69	0,25	-1137 ± 91	967	[68]
	0,86	1,41	0,28	-862 ± 95	869	[68]
	3,34	5,25	0,25	-593 ± 87	869	[68]
	4,13	6,28	0,22	-440 ± 83	869	[68]
WC6Ni	0,52	0,14	0,61	-313 ± 27	869	[69]
	1,85	0,54	0,58	-323 ± 27	896	[69]
WC20Ni	0,50	0,38	0,46	-796 ± 45	2723	[69]
	1,47	1,20	0,42	-586 ± 41	2803	[69]

Als weiterer gefügemorphologischer Einflussfaktor auf die Eigenspannungen wird die mittlere Karbidkorngröße (Tabelle 3.1) identifiziert [68–72]. Mit abnehmender mittlerer Korngröße der Karbide bzw. der Verstärkungsphase und gleichbleibendem Volumengehalt an Binder bzw. Matrix erhöhen sich die Beträge der Eigenspannungen sowohl für die Karbidphase als auch für den Binder [70–72]. Es wird argumentiert, dass die

geringere WC-Korngröße mit der Abnahme der freien Binderweglänge einhergeht und die Eigenspannungen wegen der Reduktion der Kornabstände steigen [68]. Kürzere Partikelabstände führen außerdem zu einer höheren Dehnungsbehinderung bzw. Verspannung [68, 69] beider Phasen. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der Dehngrenze [68] durch Kornfeinung zu erwarten. Der erstgenannte Effekt erhöht die inneren Spannungen, und die kurze Weglänge lässt einen Ausgleich dieser Spannungen nicht zu. Durch späteres Einsetzen von Plastizität können höhere Spannungen ertragen werden, ohne dass es zu Relaxation von inneren Spannungen kommt. Weiterhin ist zu bemerken, dass mit abnehmender Korngröße der Karbide die Eigendehnungsverteilung breiter bzw. inhomogener wird [68]. Dies ist durch die Analyse der Beugungspeakbreite festzustellen [68, 69], unter der Annahme, dass das beugungsfähige Volumen nicht durch Bindeplastizität reduziert wird. Versetzungen vermindern das Streuvolumen eines Korns und führen ebenfalls zu einer Verbreiterung des Beugungspeaks [94]. Dadurch können sich die Beugungspeaks mit dem Effekt der inhomogeneren Verteilung der elastischen Dehnungen untrennbar überlagern. In [119] und [69] wird dazu angeführt, dass die WC-Peakbreite reversibel ist und damit nicht von Versetzungen verursacht wird. Zusammengenommen verstärken sich die Effekte von abnehmendem Bindergehalt und Karbidkorngröße und führen zu höheren Beträgen der Spannungen in beiden Phasen [69].
Der Einfluss der Form der Verstärkungspartikel wird für Hartmetalle in [126] behandelt. Hierzu werden die Spannungsverteilungen von Niobkarbid-Kobalt- und Niobkarbid-Titankarbid-Kobalt-Verbundwerkstoffen mit WC-Co-Hartmetallen verglichen. Im Gegensatz zu Wolframkarbid weisen die Niobkarbide eine runde Form auf. Der Vergleich beruht auf der Analyse der Beugungspeakbreite für die Karbide und wird zur Abschätzung der Spannungsverteilung verwendet. Der Vergleich der abgeschätzten Spannungsverteilung führt zu dem Ergebnis, dass mit runder Partikelform eine gleichförmigere Verteilung als mit eckigen Partikeln erzielt wird. Folglich beeinflusst die Form der Verstärkungsphase die Verteilung der Eigendehnungen und Spannungen in einem hohen Maße.
Durch Experimente sind nur phasengemittelte Spannungs- und Dehnungsverteilungen innerhalb einer Phase zu erfassen. Es ist jedoch nicht möglich, die lokalen Werte der Dehnungen aufzulösen. Dazu bedarf es Modellierungsmethoden wie der FEM. Die oben geschilderten Einflüsse werden in Kapitel 3.2.2 erneut aufgegriffen und noch eingehender erläutert.

Einfluss der Temperatur auf die inneren Spannungen

Die Herstellung von Hartmetallen erfolgt durch Flüssigphasensintern. Da die inneren Spannungen während der Abkühlung von Sintertemperatur bis Raumtemperatur aufgebaut werden, ist es notwendig, den temperaturabhängigen Verlauf der inneren Spannungen zu untersuchen, um die wichtigsten Einflussfaktoren auf den Eigenspannungszustand in partikelverstärkten Verbundwerkstoffen zu identifizieren. Im Forschungsfeld der Hartmetalle sind drei experimentelle Arbeiten bekannt [82, 119, 127], die auf den Einfluss der Temperatur auf die Entwicklung der inneren Spannungen eingehen.
Die erste Arbeit von Krawitz et al. [119] behandelt die inneren Spannungen und die

anisotrope Dehnungseinschränkung des Wolframkarbids durch den Binder im Temperaturbereich zwischen −253 °C und 427 °C. Für die Dehnungsbehinderung wird herausgestellt, dass diese im Materialverbund in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung des hexagonalen Gitters größer als die in $\langle 0001\rangle$-Richtung ist ($|\varepsilon^a| > |\varepsilon^c|$). Begründend wird angegeben, dass wegen der Morphologie von WC normal zur $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung eine größere Fläche vorliegt und der Binder mehr Angriffsfläche zur Einschränkung der Kontraktion in $\langle 0001\rangle$-Richtung im Vergleich zur $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung hat. Ergänzend zu den Untersuchungen zur Dehnungsbehinderung wird festgestellt, dass mit zunehmender Temperatur die Beträge der inneren Spannungen in der Karbidphase abfallen. Durch Extrapolation des Spannungsverlaufes über der Temperatur wird für die untersuchten Hartmetallgüten WC15Ni und WC6Ni eine Übergangstemperatur von 627 °C abgeschätzt, ab der sich die Eigenspannungen zwischen Binder und Karbiden zu Null ausgleichen. Die Befunde für die inneren Spannungen der Karbidphase lassen für die Spannungen im Binder ebenfalls eine Reduktion des inneren Spannungsbetrages erwarten, da die inneren Spannungen des Binders mit den inneren Spannungen der Karbide im Gleichgewicht stehen müssen.

In einer nachfolgenden Arbeit zum Temperatureinfluss auf die inneren Spannungen von Mari et al. [82] wird ein WC11Co-Hartmetall einer zweimaligen Aufwärmung und Kühlung im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1000 °C unterzogen (Abbildung 3.2). In Abbildung 3.2 wird als Benennung die Hartmetallgüte WC11Co gefolgt von der Jahreszahl der Veröffentlichung der Ergebnisse, z. B. (96), sowie dem Kürzel (h) oder (k) zur Kennzeichnung einer Aufheizung oder Abkühlung eingesetzt. Beispielsweise gibt das Kürzel WC11Co(96-k2) die Ergebnisse aus [82] während der zweiten Abkühlung an. Die angegebenen hydrostatischen Phasenspannungen des WC wurden durch Neutronenbeugung [82] bestimmt. Für eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus sei auf die entsprechende Quelle [82] verwiesen.

Die Ergebnisse bestätigen zunächst die Ergebnisse aus [119], dass der Betrag der inneren Druckspannungen im Karbid mit zunehmender Temperatur abnimmt. Für die Temperaturstufe von 727 °C wird berichtet, dass die Karbide vom hydrostatischen Druckspannungszustand in den hydrostatischen Zugspannungszustand wechseln. Mit weiter zunehmender Temperatur kehren die inneren Lasten wieder in den Druckspannungszustand von −200 MPa zurück. Wäre rein elastische Dehnung bei linearer Expansion beider Phasen zu erwarten, müssten die Zugspannungen im WC mit zunehmender Temperatur weiter ansteigen. Der erneute Abfall der inneren WC-Phasenspannungen in den Druckbereich wird mit der Lösung von Wolfram und Kohlenstoff aus dem Karbid in den Binder erklärt. Dabei wird die Rolle des aufgenommenen Kohlenstoffs für die Gitterdehnung vernachlässigt. Es wird die Annahme getroffen, dass während der Aufheizung die Volumenzunahme des Binders durch Aufnahme von atomarem Wolfram und Kohlenstoff nicht den Volumenschrumpf der Karbidphase ausgleichen kann [82]. Demnach erfährt das Karbid eine Kontraktion durch den Binder, worauf als Reaktion eine innere Druckspannung aufgebaut wird [82]. Viskoplastische Effekte werden als Ursache ausgeschlossen, da die gemessenen Spannungen von hydrostatischer Natur sind. Schubspannungen, die Versetzungsbewegungen in Gang bringen können, treten nicht auf.

Noch bemerkenswerter ist, dass sich eine reproduzierbare Hysterese des inneren Span-

nungsverlaufes zwischen beiden Aufheiz- und Abkühlzyklen einstellt. Die Spannungen während des Kühlens sind im Temperaturintervall, in dem Zugspannungen vermutet werden, dem Betrag nach höher als die während der Aufheizphase. In den restlichen Bereichen, in denen innere Druckspannungen vorliegen, vermindert sich der Betrag beim Abkühlen gegenüber der Aufheizung. Als Erklärungsmodell wird eine potentiell unterschiedliche Lösungs- und Ausscheidungskinetik, vor allem von Wolfram, angeführt. Wird während der Abkühlung weniger Wolfram aus dem Binder ausgeschieden, als während der Aufheizung gelöst wurde, ist die beobachtete Hysterese plausibel. Mögliche Lösung und Wiederausscheidung von im Kobalt ausgeschiedenen WCo_3-Phasen wird als Ursache von Dehnungsinkompatibilitäten verworfen, da diese einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Volumenänderung des Kobalts haben. Diese Überlegungen werden auch durch ein Eshelby-Modell mit Co-Einschluss in einer unendlich ausgedehnten Wolframkarbidmatrix unterstützt. Die Ergebnisse des Modells zeigen, dass nur die Lösung und Wiederausscheidung von Wolfram eine ausreichende Volumenänderung bewirkt. Im Ergebnis wird festgehalten, dass der Einfluss der Lösung und Wiederausscheidung nur als Hypothese anzusehen ist und noch nicht als bewiesen gilt.

Neuere temperaturabhängige Ergebnisse von Mari et al. [127] für ein WC11Co-Hartmetall widerlegen die Hypothese der vorhergehenden Veröffentlichung [82], dass sich beim wiederholten Aufheizen und Abkühlen eine Hysterese im inneren Spannungsverlauf bildet (Abbildung 3.2 WC11Co(09-h1) bzw. WC11Co(09-k1)). Es wird erneut oberhalb von ca. 800 °C ein Anstieg der inneren Spannungen der WC-Phase in den Zugbereich beobachtet. Allerdings ist dieser Anstieg der inneren Spannungen reversibel.

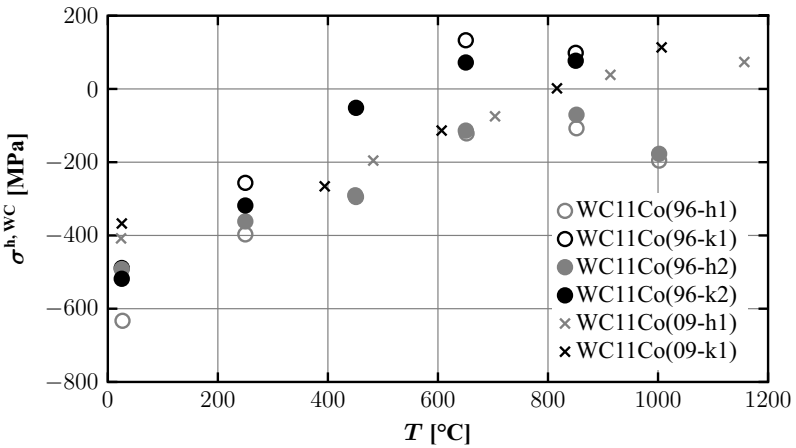

Abbildung 3.2: Eigenspannungen in Hartmetallen bei zweimaligem Aufheizen und Abkühlen über der Temperatur nach [82] WC11Co(96-h/k) und [127] WC11Co(09-h/k), h = heizen, k = kühlen

Die Übergangstemperatur, nach deren Überschreitung die inneren Spannungen relaxieren, wird zu 800 °C bestimmt. Obwohl bemerkt wird, dass die Spannungen im Zugbereich mit Berücksichtigung der Messunsicherheit auch exakt Null sein könnten, werden mögliche Einflüsse diskutiert, die einen Wiederanstieg der Spannungen in den Zugbereich begünstigen. Auf Basis neuerer Daten zur Volumenänderung von Kobalt durch Lösung von Wolfram und Kohlenstoff aus Maritzen et al. [128] wird herausgearbeitet, dass die Volumenänderung nicht ursächlich für das beobachtete Phänomen sein kann. Vielmehr wird als wahrscheinlichster Ursprung der experimentellen Beobachtung eine Pseudoelastizität durch last- bzw. in diesem Falle temperaturgesteuerte Umwandlung von hex Phasen, die im kfz Co-Gitter als Stapelfehler vorliegen, angeführt. Schlussendlich ist der Einfluss der diffusionsgesteuerten Wiederausscheidung von Wolfram und Kohlenstoff auf die Eigenspannungen von Hartmetallen zwar diskutiert [82, 127], aber weder be-, noch widerlegt worden.

Als Ergänzung zu den Ergebnissen zu Hartmetallen werden im Folgenden noch temperaturabhängige Ergebnisse zu MMC-Werkstoffen in Form von AlSiC-Verbunden behandelt. Im Gegensatz zu Hartmetallen ist es möglich, sowohl die Eigendehnungen der Verstärkungsphase als auch die der Matrix zu messen [123, 124, 129, 130]. Dies ermöglicht durch Anwendung von Gleichung (3.1) (Kapitel 3.1), die Eigenspannungen I. Art durch Beugungsmethoden zu erfassen. Wie bei Hartmetallen, steht die Verstärkungsphase mit geringerem Wärmeausdehnungskoeffizienten unter hydrostatischen Druckeigenspannungen und die Matrix unter hydrostatischen Zugeigenspannungen [123, 124, 129]. Hier sind die Temperatureinflüsse durch schnellere Kühlraten der Verbundwerkstoffe durch Abschrecken bei der T4-Wärmebehandlung [123, 124] oder dem Unterkühlen in flüssigem Stickstoff [129] größer. Dies führt durch höhere makroskopische Temperaturgradienten auch zu Eigenspannungen I. Art. Allerdings wird in den experimentellen Veröffentlichungen zum Temperatureinfluss immer herausgestellt, dass die Eigenspannungen I. Art, obgleich messbar, im Vergleich zu denen der II. Art vom Betrag her kaum erwähnenswert sind [123, 124, 129]. Durch diese Aussage werden die bisherigen Befunde in Bezug auf Hartmetalle bestätigt. Einheitlich wird ermittelt, dass sich durch Wärmebehandlung die Eigenspannungen I. Art beeinflussen lassen, die Mikroeigenspannungen aber nicht zu vermeiden sind [123, 124, 129]. Nach der Abschreckung, im Verlaufe der T4-Wärmebehandlung wird beobachtet, dass die Eigenspannungsbeträge II. Art in beiden Phasen im Vergleich zum unbehandelten Zustand steigen [123]. Für die Unterkühlung in flüssigem Stickstoff wird berichtet, dass die gemittelte Spannung für die Matrix zu Null eingestellt werden kann [129]. Diese experimentelle Beobachtung wird aber durch die Erkenntnis relativiert, dass die Spannungen lokal im Gefüge sehr inhomogen verteilt sind und zwischen Zug- und Druckbelastung variieren.

In [130] wird die Porenbildung unter thermischer Wechselbelastung für Al-SiC- und Si-SiC-Verbundwerkstoffe für passive Kühlstrukturen behandelt. Die Aluminiummatrix zeigt nach thermischen Lastwechseln eine Hysterese im Eigendehnungsverlauf, und es wird festgestellt, dass die elastische Dehnungsamplitude im Silizium höher ist als im Aluminium, da dieses sich unter der inneren Last plastisch verformt. Während des Aufwärmens verändert sich der innere Spannungszustand in der Matrix von einem

hydrostatischen Zug- zu einem Druckzustand. Bei anschließender Abkühlung steht die Matrix wieder unter hydrostatischer Zugbeanspruchung. Qualitativ stimmen die Beobachtungen, dass die inneren Spannungen nach Überschreitung der Übergangstemperatur nicht bei 0 MPa verbleiben, mit den Erkenntnissen für Hartmetalle überein [82, 127]. Durch die thermische Wechsellast relaxieren die inneren Spannungen in der Matrix und nehmen einen geringeren Betrag im Vergleich zum Ausgangszustand an. Gleichzeitig werden bei Abkühlung Poren gebildet, die beim Erwärmen wieder durch viskoplastische Effekte verschlossen werden. Nach 25 Zyklen werden die Poren durch LCF-Schäden miteinander verbunden. Unabhängig von dem thermischen Wechselzustand wird erkannt, dass die Matrixeigenspannungen im untersuchten Probenvolumen den Spannungen der Verstärkungsphase nicht das Gleichgewicht halten. Dies deutet auf die Präsenz von Eigenspannungen I. Art hin.

Die experimentellen Ergebnisse zu dem Einfluss der Temperatur auf die inneren Spannungen der MMC lassen vermuten, dass zumindest für MMC-Werkstoffe ein Einfluss der viskosen Materialverformung auf die Höhe und Verteilung der Mikroeigenspannungen vorhanden ist. Plastizität ist sowohl für Hartmetalle als auch für MMC ein Mechanismus, der zur lokalen Relaxation von Eigenspannungen führt.
Der mögliche Einfluss von Plastizität und Viskoplastizität auf den Eigenspannungszustand II. Art wird in Kapitel 3.2.2 dargestellt.

Veränderung des Eigenspannungszustandes durch überlagerte externe mechanische Lasten

Durch externe überlagerte Druck- und Zuglasten relaxieren thermisch induzierte Eigenspannungen durch plastisches Fließen der Binderphase bzw. Matrix [71, 72, 120, 124, 125, 131–133]. Der Betrag der Relaxation ist dabei abhängig von der Lastrichtung, der Höhe der Last und der Anzahl der Lastzyklen [71, 72, 120, 125, 131–133]. Grundsätzlich ist festzustellen, dass unter zyklischer Drucklast die Spannungen senkrecht zur Lastrichtung einer stärkeren Relaxation unterliegen als längs zur Lastrichtung [71, 72, 120, 125, 131, 133]. Durch die Querkontraktion kommt es bei Druckbeanspruchung und gleichzeitiger Dehnungsbehinderung zu Zugbeanspruchung senkrecht zur Lastrichtung und damit zu sofortigem plastischem Fließen, da die bereits akkumulierte Zugdehnung aus den thermischen Zugeigenspannungen durch die äußere Lasten gleichgerichtet überlagert werden [71, 72, 120, 125, 131, 133]. In Lastrichtungen müssen die durch Eigenspannungen ausgelösten Zugdehnungen im Binder erst durch superponierte Druckdehnungen ausgeglichen werden, um plastisches Fließen im Binder auszulösen. Unter äußerer Zugbeanspruchung ist die Relaxation durch plastisches Fließen in axialer Richtung stärker ausgeprägt als senkrecht zur Lastrichtung [71, 72, 132]. Die thermischen Eigenspannungen und die Zuglast wirken dabei gleich gerichtet und erhöhen die resultierende Beanspruchung. Die infolge der Querkontraktion induzierte Spannung wirkt hingegen entgegengesetzt zu den inneren Spannungen [132]. Ergänzend ist für die Werkstoffgruppe der Al-SiC festzustellen, dass eine Lastumkehr des deviatorischen Spannungsanteils erfolgt [124]. Die Verstärkungsphase erfährt nun Zugspannungen und die Matrix Druckspannungen [124]. Die hydrostatischen Anteile der Spannungen

bleiben laut [124] konstant. Bei steigender Temperatur ist die Vorzeichenumkehr des Betrages der deviatorischen Spannungsanteile im Vergleich zum Raumtemperaturzustand weniger stark ausgeprägt [124]. Unter zyklischer Drucklast ist zu bemerken, dass die größte Relaxation der Spannungen während des ersten Zyklus auftritt und die Relaxationsrate bis zum zehnten Zyklus stark abfällt [120]. Anhand der Veränderung der Beugungspeakbreite des Ni-Binders ist zu erkennen, dass die Variation der Dehnungen nach erzwungenem Fließen durch externe zyklische Lasten vermindert wird [120]. Nach 50 Zyklen ist keine weitere Relaxation mehr wahrzunehmen [120]. Wird der Lastzyklus vor Erreichen der Ausgangsposition abgebrochen, wird durch die plastische Deformation des Binders ein neuer Eigenspannungszustand eingestellt, der sich von dem thermisch induzierten Eigenspannungszustand unterscheidet [125]. Nach unterbrochener Belastung werden im WC Zugspannungen in Lastrichtung und erhöhte Druckeigenspannungen quer zur Lastrichtung eingestellt [125]. Im Gegensatz zu WC-Ni-Hartmetallen zeigen WC-Co-Hartmetalle eine weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Spannungsrelaxation, da die Dehngrenze höher ist und die vergleichsweise höhere Anzahl an Stapelfehlern versetzungsbehindernd wirkt [125]. Das plastische Fließen des Binders bei Überlagerung mit äußeren Lasten bewirkt, dass Hartmetalle makroskopisch kaum elastisch auf externe Belastung reagieren und direkt zum plastischen Fließen neigen [71, 72, 120, 125, 131].

Änderung des Eigenspannungszustandes durch Nachbearbeitung

Als Beispiel für den Einfluss von kombinierten thermischen und mechanischen Lasten sei noch auf die Auswirkungen der Nachbearbeitung von Hartmetallen und Metallmatrixverbunden eingegangen. In Hartmetallen werden beim Schleifen durch kombinierte mechanische Druck- und Scherbelastung oberflächliche Druckeigenspannungen induziert [134]. Diese werden mit den bereits vorhandenen Eigenspannungen II. Art überlagert. Bei der funkenerosiven Bearbeitung erfolgt der Abtrag durch Schmelzen der Binderphase [117]. Dabei treten thermisch induzierte Brüche in den Karbiden auf [117, 134]. Der Thermoschock verursacht dabei oberflächliche Zugeigenspannungen in den Karbiden der Hartmetalle [117, 134] und reduziert somit die Festigkeit und Bruchzähigkeit [117]. Hartmetalle mit größerer Karbidkorngröße verfügen über eine höhere Wärmeleitfähigkeit, sind unempfindlicher gegen Thermoschock und weisen nach dem funkenerosiven Trennen eine höhere Festigkeit auf als feinkörnigere Hartmetallvarianten [117].
Für Metallmatrixverbundwerkstoffe wird der Einfluss der funkenerosiven Nachbearbeitung in [135] und [136] erörtert. Es wird bestätigt, dass Thermoschock und Aufschmelzen der Matrix die wesentlichen Abtragsmechanismen sind [135]. Als Folge des funkenerosiven Materialabtrags werden analog zu Hartmetallen Zugeigenspannungen in der Hartphase gemessen.

3.2.2 Vorhersage von Eigenspannungen II. Art durch numerische Simulationen und analytische Modelle

Aus den Ergebnissen der experimentellen Arbeiten ist ersichtlich, dass viele Einflussfaktoren auf den Mikroeigenspannungszustand von Hartmetallen und anderen Verbundwerkstoffen bereits bekannt und identifiziert sind. Zur Trennung der Größenordnung der Einflussfaktoren, der theoretischen Erklärung, der experimentellen Befunde und zur sichtbaren Auflösung der Dehnungs- und Spannungsverteilung zwischen den Phasen bedarf es analytischer Modelle oder der FEA. Nur durch Kombination von Ergebnissen numerischer Modelle und Experimenten können die Zustände der inneren Spannungen und der Eigenspannungen vollständig beschrieben werden. Die weitere Darlegung des Standes der Technik soll zeigen, dass in Bezug auf die Quantifizierung des Eigenspannungszustandes II. Art sowie der geschlossenen konstitutiven Beschreibung des Bindermetalls noch Entwicklungspotential für numerisch unterstützte theoretische Arbeiten besteht.

Analytische Modelle

Auf dem Gebiet der Hartmetalle beschreibt Sayers [137] durch sein analytisches Modell die Orthotropie der Eigenspannungen in der WC-Phase. Das Modell beinhaltet einen in einer unendlichen WC-Co-Matrix eingebetteten WC-Partikel. Innere Lasten werden durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Partikel und Matrix in Kombination mit einer Temperaturdifferenz von 700 K aufgebracht. Als Ergebnis zeigt das Modell, dass WC in allen Richtungen unter Druck steht. Entlang der $\langle 0001 \rangle$-Richtung des hexagonalen WC-Partikels treten geringere Spannungen als in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$-Richtung auf. Diese theoretische Aussage wurde von Krawitz et al. [119] experimentell widerlegt. Dies mag darin begründet sein, dass außer dem Volumengehalt an WC in der umgebenden Matrix und der WC-Orientierung keine weiteren Gefügemerkmale mit einbezogen worden sind.
Golovchan [138] leitet zwei Formelsätze her, durch welche die thermischen Eigenspannungen in Abhängigkeit der Kontiguität und des Volumengehalts an Binder abgeschätzt werden können. Das Modell baut auf einem Gleichungssatz nach [139] zur Vorhersage des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von Hartmetallen auf. Die Trennung der Gleichungssätze erfolgt zur Bestimmung des Oberflächen- und des Volumeneigenspannungszustandes. Unter der Annahme, dass sich sowohl Binder als auch Hartphase isotrop verhalten, findet er heraus, dass mit steigendem Gehalt an Binder die hydrostatischen Druckeigenspannungen in der Hartphase zunehmen und der hydrostatische Zugeigenspannungszustand im Binder abgemildert wird. Bei Zunahme der Kontiguität der Karbide verringern sich die Druckeigenspannungen im WC. Die für die oberflächennahen Bereiche bestimmten Eigenspannungen werden demnach um den Faktor 1,8 geringer als volumetrische Eigenspannungen. Das entwickelte Modell weist gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten aus Neutronenbeugungsexperimenten auf. Es wird herausgearbeitet, dass die Übergangstemperatur, ab der die Mikroeigenspannungen in den Phasen zu Null ausgeglichen werden, vom Co-Gehalt der Hartmetalle abhängt.

Andernfalls wird keine gute Übereinstimmung des Modells mit experimentell ermittelten Werten erzielt. Die Abhängigkeit von der Übergangstemperatur deutet, wie später noch in der Vorstellung der Ergebnisse von [140] herausgestellt wird, auf eine Abhängigkeit der Eigenspannungen von der viskoplastischen Materialdeformation des Binders hin. Das wahrscheinlich am weitesten entwickelte analytische Modell zur Eigenspannungsvorhersage in Hartmetallen stammt von Litoshenko [141]. Ein polykristallines WC-Aggregat wird von einer unendlich ausgedehnten WC-Co-Matrix umgeben. Das Modell berücksichtigt unter anderem die elastische Anisotropie der WC-Phase und die Missorientierung der hexagonalen WC-Körner im polykristallinen Kornaggregat. Grundsätzlich bildet das Modell die in [119] experimentell nachgewiesene Tatsache ab, dass die Druckeigenspannungen im WC in $\langle 0001 \rangle$-Richtung des hex-Gitters größer sind als in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$-Richtung. Ergänzend wird festgestellt, dass mit steigendem Volumengehalt an Binder das Spannungsverhältnis σ^a/σ^c kleiner wird. Außerdem wird herausgearbeitet, dass die über das WC-Aggregat gemittelten Druckeigenspannungen ansteigen, wenn die $\langle 0001 \rangle$-Richtungen der WC-Körner nicht mehr parallel zueinander ausgerichtet sind. Dieses Ergebnis wird von weiteren Arbeiten [41, 42, 142] unterstützt.

Analytische Modelle zu MMC und CMC sind weiter fortgeschritten, da diese auch Plastizität [143] oder sogar Kriechen [144] der Matrix berücksichtigen. Für kurzfaserverstärkte Al-SiC-MMC wird der Einfluss von Eigenspannungen auf die Materialplastizität untersucht. Gemittelt über die einzelnen Phasen steht die Matrix im Modell unter Zug-, die Fasern stehen unter Druckeigenspannungen. Eine zunehmende Faserlänge bei abnehmendem Faserdurchmesser führt zu höheren Druckspannungsbeträgen in der Faser. Nimmt der Fasergehalt zu, wird der Druckeigenspannungsbetrag in der Faser geringer. Die Eigenspannungen bewirken eine Asymmetrie des Fließverhaltens. Bei externer überlagerter Zugbeanspruchung ist die Dehngrenze geringer im Vergleich zu überlagerter Druckbeanspruchung. Die Dehngrenze unter Zugbeanspruchung wird durch die Zugeigenspannungen der Matrix reduziert. Bei Superposition der Eigenspannungen mit äußeren Zuglasten tritt Fließen schon nach geringeren Dehnungen auf, als dies ohne die Präsenz von Eigenspannungen der Fall wäre. Im Vergleich zum Experiment bleibt die Dehngrenze auf einem vergleichbaren Niveau. Als Grund für die Absenkung der Dehngrenze im Zugfall wird die Lastübertragung zwischen Faser und Matrix angeführt. Für Al_2O_3-Al-CMC wird der Einfluss von Plastizität auf die Eigenspannungen von Hoffmann et al. [144] untersucht. Als Ergebnis wird festgehalten, dass am Schmelzpunkt von Aluminium und in Bereichen, in denen das Metall viskos reagiert, keine thermisch induzierten Spannungen vorliegen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfährt die metallische Verstärkung hydrostatische Zugeigenspannungen, welche die theoretische Dehngrenze um den Faktor 10 bis 20 übersteigen. Dies stimmt mit den bisher geschilderten Befunden aus experimentellen Arbeiten zu Hartmetallen qualitativ überein.

Im Vergleich zu experimentellen Arbeiten fällt auf, dass mit analytischen Modellen in Bezug auf die Mikroeigenspannungen in Hartmetallen wenige neue Erkenntnisse gewonnen werden können. Dies liegt darin begründet, dass die analytischen Modelle idealisierende Annahmen zum mikrostrukturellen Aufbau der Verbunde treffen müssen. Es bedarf hier der FEA, um die Spannungsverteilung und die Auswirkungen der

Partikelverteilung und Partikelform auf die Mikroeigenspannungen eingehender zu untersuchen. Das vorgestellte analytische Modell zu den kurzfaserverstärkten MMC kann, im Gegensatz zu den Modellen zu partikelverstärkten Verbunden, erste Hinweise zum Einfluss der Form der Verstärkungsphase liefern, da die Darstellung der Faser im Modell einen geringeren Abstraktionsgrad im Hinblick auf die Form erfordert.

Verteilung der Eigendehnungen und Eigenspannungen unter Berücksichtigung der Gefügemorphologie von Hartmetall, CMC und MMC

Erste FE-Modelle zur Analyse des Mikroeigenspannungszustandes basieren auf 2D-Modellen, die von Rastelektronenmikroskopieaufnahmen des Hartmetallgefüges abgeleitet werden [73, 118, 121, 122, 145–148]. Allen Modellen ist gemein, dass der Binder isotrop-elastisch-plastisch und die Karbide isotrop-elastisch beschrieben werden. Die Komplexität der Beschreibung der plastischen Verfestigung reicht dabei von temperaturabhängigen Modellen [145], über Voce-Ansätze (Kapitel 6.2, Gleichung (6.20)) [118, 122, 146–148] bis hin zur einfachen linearen Annäherung [121] der plastischen Verfestigung. Sowohl mit der Annahme eines ebenen Dehnungszustandes (EDZ) [146–148] als auch mit der vereinfachenden Unterstellung eines ebenen Spannungszustandes (ESZ) [118, 121, 122] werden qualitativ gute Ergebnisse erzielt. Durch Weisbrook [118] wird herausgestellt, dass die Annahme eines EDZ zu unrealistisch hohen Spannungen normal zur Modellebene führt, da die thermische Ausdehnung in dieser Richtung vollständig unterbunden wird. Die Spannungsverteilung zwischen den Phasen kann mit einer Annahme eines ESZ besser wiedergegeben werden [118], obwohl die Ergebnisse bis zu 50 % niedriger liegen als die von 3D-Modellen. Im Vergleich zu experimentellen Werten werden die Spannungen bis zu 45 % unterschätzt [122]. In [110] wird im Kontrast dazu berichtet, dass mit einem 2D-Modell unter Annahme eines EDZ qualitativ stimmige Ergebnisse für einen Metall-Matrix-Verbund erzielt werden können. Das Modell besteht aus einer Co-Matrix und einem eingebetteten Sub-Mikron-WC-Co-Partikelverbund. Als Verschiebungsrandbedingungen werden vor allem „uniform displacement“- [118, 145] und „embedded cell“-Methodiken [146–148] angewendet. Bei der „uniform displacement“-Methode können sich die Ränder des Modells nur linear verschieben und gegenüberliegende Kanten verbleiben parallel. Wird das Modell von einer weiteren Zelle umgeben, welche die konstitutiven Eigenschaften des Materialverbundes aufweist, wird von der „embedded cell“-Methode gesprochen, die speziell für heterogene, nicht periodische Verbundmaterialien entwickelt wurde [149, 150]. Derartige Randbedingungen sind für mikrostrukturelle Modelle nötig, um zu berücksichtigen, dass die Gefügeausschnitte von weiterem gleichartigem Material umgeben und damit in ihrer Ausdehnung eingeschränkt sind [151–153]. Wichtig zu erwähnen ist, dass in keiner der hartmetallbezogenen Arbeiten, mit Ausnahme von [145], eine temperaturabhängige Materialbeschreibung der Einzelphasen erfolgt. Die Spannungen werden immer mit elastischen Konstanten sowie Wärmeausdehnungskoeffizienten für den Raumtemperaturzustand unter Aufprägung eines festgelegten Temperatursprunges berechnet.
Porogda et al. [145] ermitteln mit ihrem Modell für WC20Co, dass Eigenspannungen in Hartmetallen, die während der Abkühlung vom Sintern gebildet werden, bereits vor dem

Erreichen von Raumtemperatur zur Schädigung führen. Die Spannungsbeträge beider Phasen steigen um 100 MPa an, wenn Materialdaten für eine Kobalt-/Wolframlegierung anstelle derer von reinem Kobalt verwendet werden. Die Spannungsverteilung wird vom Gefüge bestimmt. Eine Änderung der Spannungsverteilung durch die Wahl der Materialdaten ist nicht festzustellen. Weiterhin wird erörtert, dass die Dehnungen in schmalen Kobaltbändern zwischen den Karbiden eine inhomogene Dehnungsverteilung aufweisen.
Die Angaben zum Ort der maximalen Dehnungen und Spannungen werden mittels der WC10Co-Modelle von Spiegler et al. [146–148] weiter präzisiert. Die vorgestellten Modelle zeigen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, dass gemittelt über dem Phasenvolumen die Karbide unter hydrostatischen Druckspannungen und der Binder unter hydrostatischer Zuglast stehen. Da das Modell nicht temperaturabhängig ist, wird zur Berechnung der Eigenspannungen eine Temperaturdifferenz von 800 K angenommen. Eine hohe Spannungsmehrachsigkeit und die höchsten von-Mises-Vergleichsspannungen treten immer an den Ecken der Karbide auf. Die Spannungsverteilung ist an diesen Orten in Übereinstimmung mit [145] in besonderem Maße inhomogen. Plastisches Fließen tritt bevorzugt an den Ecken der Karbide auf. Im Gegensatz zur Vergleichsspannung sind die hydrostatischen Spannungsanteile gleichmäßig über die Binderregionen verteilt. Die höchsten hydrostatischen Spannungen im Binder sind an Orten spitzer Dihedralwinkel vorzufinden. Die höchsten hydrostatischen Druckeigenspannungen in der WC-Phase werden in schmalen WC-Bändern zwischen zwei Kobaltnestern beobachtet. Da die Modelle ursprünglich zur Untersuchung der Porenbildung aufgestellt wurden, ist festzustellen, dass die Porenbildung spannungs- und nicht dehnungsgesteuert abläuft und bevorzugt an den Ecken der Karbide beginnt. Die berechnete Spannungsverteilung [147, 148] ist schmaler als die aus experimentellen Befunden abgeschätzte [126], zeigt aber ebenfalls an, dass Karbide lokal auch unter hydrostatischen Zugeigenspannungen stehen.
Die Modelle von Weisbrook [118] und Weisbrook et al. [121, 122] dienen in Kombination mit Neutronenbeugungsexperimenten zur genaueren Ermittlung der Spannungsverteilung in den Karbiden der Hartmetalle und liefern demnach auch Informationen über den Einfluss der Gefügemorphologie auf die Mikroeigenspannungen in Hartmetallen. Um die Wiedergabe der Dehnungsverteilung der Modelle besser an experimentell beobachtete Beugungspeakbreiten anzupassen, wird der Mohrsche Spannungskreis genutzt, um nur die Dehnungsanteile in einer angenommenen Diffraktionsrichtung zu selektieren und in die Verteilung eingehen zu lassen [118]. Da die Dehnungsverteilung mit der des Diffraktogramms qualitativ übereinstimmt, wird der Schluss gezogen, dass die FE-Modelle auch dazu geeignet sind, die Spannungen in Hartmetallen wiederzugeben [118, 121]. Neben mikrostrukturbasierten Modellen werden auch idealisierte Modelle erstellt. Diese können die Dehnungsverteilung nicht ausreichend genau wiedergeben [118, 121]. Für den Einfluss des Bindergehalts wird festgehalten, dass bei geringem Gehalt die Karbide vom Binder allseitig eingespannt unter Druck stehen [118, 122]. Die Grenzflächen der Karbide stehen in Hartmetallen mit höherem Bindegehalt unter Druck [118, 121, 122]. Mit abnehmendem Bindergehalt und Ausbildung eines WC-Skeletts ziehen die verbleibenden Bindernester durch Kontraktion bei Abkühlung am Skelett

und setzen die Grenzflächen unter Zugspannungen [118, 121, 122]. Durch Abnahme des Bindergehaltes steigt der Anteil an Zugspannungen, und die Spannungsverteilung wird breiter [118, 122]. Gleichzeitig werden mit abnehmendem Bindergehalt die Dehnungen und damit auch die Spannungen in der Karbidphase geringer, weil der Binder die Wärmeausdehnung der Karbide nicht mehr so stark behindert [118, 121, 122]. In [147, 148] wird darauf hingewiesen, dass an den Ecken hohe Schubspannungen wirken, die diese auseinanderziehen [118, 122]. Dies führt zu lokalem Fließen des Binders an den Ecken der Karbide [118]. Trotz Überschreitung der Dehngrenze wird nur eine geringe Akkumulation plastischer Dehnung beobachtet. Analog zu den Erkenntnissen aus [147, 148] fällt ebenfalls auf, dass schmale Karbidbänder besonders hohe Druckeigenspannungen aufweisen [118, 122]. Außerdem stehen Karbide an den Orten unter Druck, an denen sich die Karbidkanten treffen [118]. Für den Binder wird ermittelt, dass bei hohem Bindergehalt Druckspannungen an den Grenzflächen zu den Karbiden entstehen. Mit abnehmendem Bindergehalt treten die Druckspannungen allerdings nur noch in begrenzten schmalen langgezogenen Binderbereichen auf, die lange WC-Ketten unterbrechen [118].

In Arbeiten von Kim et al. [41, 42] werden 2D-Modelle unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie der WC-Körner erstellt, um den Einfluss möglicher Karbidtextur auf die Eigenspannungen und die Bruchfestigkeit zu untersuchen. Es werden statistisch idealisierte und von EBSD-Aufnahmen abgeleitete 2D-Gefügemodelle erstellt. In diesen Arbeiten werden die thermischen Eigenspannungen durch Aufbringen einer Temperaturdifferenz von 1400 K qualitativ berechnet. In [41] wird herausgearbeitet, dass die Belastbarkeit der Hartmetalle bei minimaler Kontiguität, gleichzeitig großen Korngrenzwinkeln, geringer Missorientierung der Karbidkörner und enger Korngrößenverteilung am höchsten ist. Als Erklärung für die positiven Auswirkungen einer Textur wird die Vermeidung von Spannungen durch die anisotrope Wärmedehnung der Karbide angegeben [41]. Bei gleicher Orientierung der Karbide entstehen an WC/WC-Grenzflächen keine Spannungen. Theoretisch ist bei einer gleich gerichteten Orientierung der Karbide eine hohe Kontiguität vorzuziehen [42]. Weisen die Karbide keine Textur entlang der $[0001]$-Richtung auf, ist eine hohe Kontiguität der Karbide eher als nachteilig anzusehen, da mit zunehmender Missorientierung der Korngrenzen die Spannungen ansteigen [42]. Das Spannungsverhältnis $|\sigma^{\mathrm{WC}}|/|\sigma^{\mathrm{Co}}|$ steigt, und es wird mehr elastische Energie in den Karbiden gespeichert [41]. Je gleichmäßiger die Korngröße, -form und -verteilung sind, desto homogener ist die Lastverteilung, welche sich festigkeitssteigernd auswirkt [41]. Für MMC und CMC-Werkstoffe wird im Umkehrschluss festgestellt, dass eine Partikelanhäufung zu lokaler Spannungskonzentration führt [73–75, 154], ohne jedoch Auswirkungen auf die phasengemittelten Eigenspannungen zu haben [155]. Die Aussage aus [118, 121, 145–148], dass bei eckigen Partikeln eine Lastkonzentration an den Ecken stattfindet, wird auch in [41] herausgestellt. Allerdings führt dort eine hohe Kontiguität in Kombination mit der eckigen Kornform auch zu lokal positiven Effekten [41]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei Kantenberührungen hohe Druckspannungen in den Karbiden wirken, wie schon durch Weisbrook [118] festgestellt wurde. Die Modelle geben Hinweise zur theoretischen Optimierung des Hartmetallgefüges, können jedoch die Auswirkungen nur qualitativ beschreiben.

Ein Ansatz, die Vorhersagegenauigkeit der Gefügemodelle von WC-Co-Hartmetallen zu verbessern, besteht laut Chen et al. [156] darin, sogenannte 2,5D-Modelle einzuführen. Dazu werden 2D-Gefügeaufnahmen senkrecht zur Bildebene extrudiert. So entsteht ein Modell mit räumlicher Ausdehnung, welches jedoch die tatsächliche Kornmorphologie der Karbide sowie des Kobalts in Extrusionsrichtung nicht korrekt wiedergeben kann. Durch Verwendung von 2,5D-Modellen können im Vergleich zu 2D-Modellen die Wiedergabe der Steifigkeit außerhalb der Bildebene verbessert und gleichzeitig die Sensitivität der Simulationsergebnisse in Bezug auf das gewählte Netz gesenkt werden [156].

Weitere Modelle zur Binderdeformation [157] und zur Analyse der Veränderung des Eigenspannungszustandes unter äußerer Last [125, 133] bilden idealisierte dreidimensionale Gefüge ab. Die Karbide werden dabei entweder als viereckige Platten, die von rechteckigen Bindergerüsten [41] umgeben sind, als WC-Würfel im Binder-Würfel, als Binder-Kreuz im WC-Würfel oder als Mehrzellenmodell modelliert [125, 133]. Als thermische Last dient eine Temperaturdifferenz von 1000 K bei einer elasto-plastischen Beschreibung des Binders und isotrop-elastischer Modellierung der Hartphase. Die Idealisierungen der Struktur in [157] führen zu einer Unterschätzung der thermischen Spannungen und Dehnungen um den Faktor zwei. Die Modelle in [133] sind geeignet, den Verlauf der plastischen Verformung in der Binderphase unter überlagerter äußerer Beanspruchung wiederzugeben. Durch Abgleich der Simulationen mit den Beugungsergebnissen werden die Deformationsmechanismen erläutert, die unter zyklischer Belastung vorherrschen. Diese Modelle können die Eigenspannungen jedoch nicht quantitativ vorhersagen.

Das einzig bekannte 3D-Modell, welches eine realitätsnahe WC30Co-Hartmetall-Mikrostruktur wiedergibt, wurde von Magin et al. [158] erstellt. Im Vergleich mit den bisher beschriebenen Ergebnissen wurden jedoch keine qualitativ neuen Erkenntnisse gewonnen. Die allgemeine Vorhersagegenauigkeit des Modells ist durch die 3D-Beschreibung des Hartmetallgefüges höher als in vorgehenden Arbeiten. Für die untersuchte WC30Co-Hartmetallgüte werden über das WC-Phasenvolumen gemittelte hydrostatische Druckeigenspannungen von -380 MPa für eine Temperaturdifferenz von 1000 K berechnet.

Um die Erkenntnisse zum Einfluss der Gefügemorphologie durch die Auswirkungen der Partikelform und der Partikelinteraktion auf die Eigenspannungen in partikelverstärkten Verbundwerkstoffen zu vervollständigen, werden im Folgenden Arbeiten zu MMC- und CMC-Werkstoffen behandelt.

In MMC-Materialien ist der Anteil an Verstärkungsphase geringer als in Hartmetallen. Deshalb ist der Einfluss der Partikelverteilung besser zu analysieren als bei Hartmetallen. Während bei WC-Co-Hartmetallen nur scharfkantige eckige Partikel vorkommen, sind keramische Verstärkungen in MMC häufig rund oder elliptisch. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass von der ideal runden Form abweichende Verstärkungspartikel zu einer asymmetrischen Spannungsverteilung führen [73]. Weiterhin liegen außerdem unstetige Spannungsverläufe tangential zur Grenzfläche des elliptischen Partikels vor [73]. Mit zunehmender Streckung der Partikel bzw. zunehmendem Aspektverhältnis steigen die Spannungsbeträge [74, 143] an. Zudem weisen dann die homogenisierten Materialeigenschaften eine zunehmende Anisotropie [159] auf. Ferner ist dann unter zyklischer

Last eine kinematische Verfestigung des Gesamtverbundes zu erwarten [159, 160]. Für elliptische Partikel treten die höchsten Spannungskonzentrationen in der Matrix in der direkten Umgebung des kleinsten Krümmungsradius auf [73]. Eckige Partikel führen, wie auch schon für Hartmetalle festgestellt, zu den höchsten Spannungskonzentrationen in der Umgebung des Partikels [75, 154, 161, 162]. Vor allem wird eine hohe Spannungsmehrachsigkeit auch an stumpfwinkeligen Verstärkungspartikelecken lokalisiert [73]. Nimmt die freie Weglänge der Matrix z. B. durch Reduzierung des Partikelabstandes ab, wird die Spannungsmehrachsigkeit in der Matrix erhöht [73, 74], da die durch gegenüberliegende Partikel hervorgerufenen Eigenspannungen in der Matrix superponiert werden [75]. Gleichzeitig nehmen die Spannungen in der Grenzfläche zu, konvergieren aber für idealisierte Zweipartikelmodelle im Fernfeld um die Partikel gegen Null [154]. Hingegen ist für Mehrpartikelmodelle zu erkennen, dass auch durch den gegenseitigen Einfluss der Phasenspannungen erhöhte Mehrachsigkeitsgrade im Fernfeld der Partikel in der Mitte der Matrixbereiche auftreten können. Dies ist vor allem bei Materialverbunden mit einer kurzen freien Matrixweglänge zu beobachten [73]. Im Vergleich zu runden oder elliptischen Partikeln weisen eckige Partikel durch ihre flächigere Struktur ein besseres Lastübertragungsvermögen auf [161] und übertragen selbst nach Delamination noch Kräfte normal zur Oberfläche [155]. Demgegenüber wird die Lastübertragung nach Delamination bei runden oder elliptischen Partikeln in einem geringeren Maße festgestellt [155]. Nach Delamination ist auch eine höhere Spannungsrelaxation im Umfeld der eckigen Partikel zu bemerken [155], die bei rundlichen Partikeln nicht im gleichen Maße vorkommt.

Der Umfang der Arbeiten zum Einfluss der Gefügemorphologie auf die Verteilung der Mikrospannungen unterstreicht die Wichtigkeit, reale Gefüge zur Eigenspannungsermittlung durch numerische Modelle zu betrachten. Idealisierte Modelle eignen sich gut zur Erklärung und Trennung einzelner Phänomene, können jedoch nicht die ganze Komplexität und gegenseitige Dehnungsbehinderung der Partikel in einem zufriedenstellenden Maß abbilden.

Relaxation von Eigenspannungen II. Art durch viskose Materialdeformation der Matrix

Die bisherige Literatur zur Ausprägung des Mikroeigenspannungszustandes von Hartmetallen ist umfangreich und differenziert die verschiedenen Einflussfaktoren auf den Mikroeigenspannungszustand in qualitativer Form durch analytische und numerische Rechnungen sowie quantitativ durch Experimente. Zum Einfluss der Viskoplastizität auf den inneren Spannungszustand sind im Hartmetallsektor bisher noch keine Arbeiten bekannt.

Für MMC ist es üblich, durch einfache konstitutive Gesetze viskoplastische Materialverformung der Matrix in die numerische Untersuchung des Mikroeigenspannungszustandes einfließen zu lassen [73, 140, 163–165]. Die Materialantwort der Verstärkungsphase auf innere und äußere Lasten wird nach wie vor elastisch formuliert. Pyzalla-Schieck [73] stellt bereits für Stähle mit CrB_2- und TiB_2-Hartphasen fest, dass bei hohen Temperaturen, auch bei schneller Abkühlung, bis zum Erreichen einer Über-

gangstemperatur durch viskose Relaxation Eigenspannungen am Aufbau gehindert werden. Für kurzfaserverstärkte Al-SiC-MMC wird unter Anwendung eines Johnson-Cook-Modells mit temperaturabhängigen Materialparametern die Kühlratenabhängigkeit (0,01 bis 100 K s^{-1} bzw. $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ bis 1,67 K s^{-1}) der Eigenspannungen [163] untersucht. Das konstitutive Modell und das zur Lösung verwendete optimierte Integrationsverfahren werden in [164] näher beschrieben. Das Modell offenbart, dass unterhalb von 600 °C nur noch eine geringfügige Abhängigkeit der inneren Spannungen von der Kühlrate vorliegt und nur oberhalb der genannten Übergangstemperatur der Kühlrateneinfluss auf die Spannungen gegeben ist [163]. Es wird gefolgert, dass die Mikroeigenspannungen bei Raumtemperatur nicht signifikant von der viskoplastischen Verformung der Matrix beeinflusst werden. Für faserverstärkte NiAl-Al_2O_3- und Ti6Al4V-SiC-MMC werden in [140] und [165] abweichende Ergebnisse festgestellt. Für die NiAl-Al_2O_3-Verbunde ergibt sich eine signifikante Abhängigkeit des Mikroeigenspannungszustandes von der viskoplastischen Materialbeschreibung, wenn Kühlraten kleiner gleich 10 K min^{-1} auf das Modell aufgeprägt werden [140]. Je geringer die Abkühlrate, desto niedriger werden die Beträge der Eigenspannungen beider Phasen bei Raumtemperatur [140]. Bei einer Gegenüberstellung von elasto-plastischen mit viskoplastischen Modellen wird erkannt, dass elasto-plastische Modelle bei der korrekten Wahl der Übergangstemperatur ebenfalls gute Ergebnisse zeigen. Die viskoplastischen Modelle sind jedoch allgemeingültiger, da hier die Übergangstemperatur in Abhängigkeit von Matrixvolumengehalt, Matrixzusammensetzung und thermischer Historie des Materialverbundes veränderlich ist [140]. Zudem wird erwähnt, dass die Integration von Viskoplastizität durch ein vereinheitlichtes Materialgesetz (unified model) erfolgen muss, da viskose und verfestigende Effekte im Material gleichzeitig ablaufen [140].
Das letztgenannte Ergebnis wird durch [165] bestätigt. Dort wurde mit einem Nortongesetz zur Abbildung der viskosen Deformation der Matrix eines Ti6Al4V-SiC-Verbundes ein Einfluss der viskosen Materialverformung auf den Eigenspannungszustand für Kühlraten kleiner als 10 K s^{-1} gefunden. Bei höheren Kühlraten hat die Viskoplastizität der Matrix eine untergeordnete Bedeutung, und die Spannungen steigen an.

4 Forschungspotential für die numerische Simulation von Eigenspannungen in Hartmetallen

Aus dem Stand der Technik geht hervor, dass die viskose Materialverformung als Einflussfaktor von Eigenspannungen in Hartmetall bislang wenig erforscht ist. Im Folgenden werden mögliche Ansatzpunkte zur deutlich verbesserten und treffsicheren numerischen Vorhersage des Eigenspannungszustandes in Hartmetallen identifiziert:

1. Keines der aufgeführten Modelle für Hartmetalle bezieht die Zeitabhängigkeit der plastischen Verformung durch eine elastisch-viskoplastische Beschreibung des Binders ein. Im Bereich der Hartmetalle ist eine solche Beschreibung des Binders ein Novum. Auf dem Gebiet der MMC gehören elastisch-viskoplastische Beschreibungen der Matrix hingegen zum Standard.

2. Die Modelle, die reale Gefüge darstellen, sind lediglich 2D-Modelle. Die aktuell veröffentlichten 3D-Modelle bilden nur idealisierte Gefügeverhältnisse ab. Als Resultat ergibt sich der eher qualitative Charakter der Ergebnisse. Durch die Annahmen eines ebenen Dehnungs- oder Spannungszustandes (EDZ/ESZ) ergeben sich im Zweidimensionalen normal zur Modellfläche Randbedingungen, die zu einer Unter- oder Überschätzung der Eigenspannungen führen [118, 166]. Weder analytische Modelle noch idealisierte 3D-FE-Modelle sind in der Lage, die Gefügemorphologie korrekt abzubilden. Entsprechend sind 2D-Modelle in der Vorhersagegenauigkeit eingeschränkt. Um reale Gefüge abzubilden, sind zumindest 2,5D-Modelle [156] erforderlich, um Ergebnisse mit quantitativer Aussagekraft erzielen zu können.

3. Die Orthotropie der elastischen Eigenschaften von WC ist nicht zu vernachlässigen und muss in das Vorhersagemodell mit aufgenommen werden.

4. Zur repräsentativen Erfassung des Eigenspannungszustandes müssen mehrere Gefügeausschnitte unter Berücksichtigung der Statistik betrachtet werden, da je nach modelliertem Gefügeausschnitt die berechneten Ergebnisse für die Spannungen erheblich abweichen können [121].

5. Bis auf eine Ausnahme wird in keinem Modell zur Eigenspannungsvorhersage von Hartmetallen eine temperaturabhängige Aktualisierung der Materialparameter vorgenommen. In der Arbeit, in der temperaturabhängiges Materialverhalten implementiert wurde, ist das abgedeckte Temperaturintervall verhältnismäßig klein

[145]. Gleichzeitig ist bekannt, dass temperaturabhängige Änderungen in den Materialeigenschaften – vor allem bei Veränderung der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Einzelphasen über der Temperatur – zu signifikanten Änderungen im Mikroeigenspannungszustand des Verbundwerkstoffes führen [73]. Wird eine Steigerung der Modellgüte im Hinblick auf die Vorhersage des Mikroeigenspannungszustandes angestrebt, müssen die Materialparameter und Kennwerte der einzelnen Phasen temperaturabhängig implementiert werden.

6. In den FE-Modellen werden nur der Unterschied der thermischen Ausdehnung und die plastische Verformung des Binders als Ursache für die Eigenspannungen betrachtet. Volumenänderungen infolge von Ausscheidungsprozessen werden bisher nicht einbezogen, obwohl noch nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob die Wiederausscheidung von Wolframkarbid aus dem Binder zu signifikanten Dehnungsunterschieden und damit zu Mikroeigenspannungen führen kann.

Teil II

Numerische Analyse von Eigenspannungen in Hartmetallen

5 Zielstellung und Forschungshypothese

5.1 Zielsetzung

Aus der Erläuterung des Forschungsstandes in Bezug auf die Mikroeigenspannungen in Hartmetallen wurde herausgearbeitet, dass deren Ursachen vielfältig sind. An erster Stelle sind die stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Einzelphasen in Hartmetallen zu nennen, da die hierdurch induzierten Dehnungsinkompatibilitäten hohe Eigenspannungen hervorrufen. Zudem können diffusionsgesteuerte Ausscheidungen, zum Beispiel Wiederausscheidung von gelöstem W und C aus dem Binder, den inneren Dehnungszustand und damit die inneren Spannungen beeinflussen. Ferner sind unterschiedliche elastische und plastische Eigenschaften der Phasen ursächlich für Inkompatibilitäten im Dehnungsfeld. Hieraus ergibt sich das Hauptziel dieser Arbeit:

> Die numerische Finite-Elemente-Simulation von Hartmetallen zur Analyse von Mikroeigenspannungen auf Grund von Unterschieden in der Wärmeausdehnung der Einzelphasen sowie Wiederausscheidungseffekten.

Dies soll durch die folgenden Teilziele, die auf den in Kapitel 4 herausgearbeiteten Forschungspotentialen beruhen, erreicht werden.

1. Aufbau eines temperaturabhängigen konstitutiven Gesetzes zur elastisch-viskoplastischen Beschreibung der Materialverformung des Hartmetalls auf Gefügeebene mit zugehörigem Gefügemodell auf Basis von EBSD-Daten.

2. Ermittlung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit auf die Mikroeigenspannungen in Hartmetallen.

3. Qualitative Untersuchung der Auswirkung der Wiederausscheidung von gelöstem W und C aus dem Binder auf den Mikroeigenspannungszustand.

4. Bewertung der numerisch bestimmten Mikroeigenspannungen durch den Vergleich mit experimentell ermittelten Werten.

5.2 Hypothesen

Zur Erreichung der oben formulierten Teilziele werden für die vorliegende Arbeit die im Folgenden vorgestellten Annahmen getroffen.

Mit Blick auf die angestrebte temperaturabhängige, elastisch-viskoplastische Beschreibung des Hartmetalls wird angenommen, dass dessen Viskoplastizität allein auf die Kobaltphase zurückzuführen ist. Dabei wird die kfz-Kobaltphase als isotroper Werkstoff kontinuumsmechanisch modelliert. Ein mögliches Auftreten von hex-Binderphase wird in der Modellbildung vernachlässigt. Die Karbide werden temperaturabhängig elastisch-orthotrop beschrieben. Vereinfachend wird angenommen, dass die Karbide untereinander und mit der Kobaltphase perfekt verbunden sind. Hinsichtlich der thermischen Bedingungen wird angenommen, dass die Temperaturverteilung über kurze Distanzen des Gefüges von ca. 100 µm als konstant anzusehen ist, so dass lokale Temperaturgradienten und damit Wärmeleitung nicht berücksichtigt werden. Diese Annahme wird angesichts der Feststellungen aus Kapitel 3.1, nämlich dass die makroskopische Wärmeleitfähigkeit von Hartmetallen hoch ist, getroffen. Wegen des weiten Temperaturbereichs von 25 bis 1300 °C, den das Modell abdecken soll, wird ein phänomenologisches Modell gewählt, welches eine vergleichsweise geringe Anzahl an Modellparametern aufweist. Dies erleichtert das Anpassen des Gesetzes an die experimentellen Daten, und der experimentelle Aufwand bleibt handhabbar. Für die Beschreibung der plastischen Verformung des Kobalts im Bereich geringerer Temperaturen $T \leq 800$ °C wird isotrope Verfestigung zugrunde gelegt. Der Verzicht auf die Berücksichtigung der kinematischen Verfestigung ist dadurch gerechtfertigt, dass der innere Spannungszustand durch Abkühlung von Sintertemperatur untersucht wird. Mit einem oder mehreren Lastwechseln, welche die Berücksichtigung der Verminderung der Dehngrenze nach Lastumkehr erfordern würden, dem sogenannten Bauschinger-Effekt, ist während der Abkühlung nicht zu rechnen.

Die Grundlage zur geometrischen Modellierung der Mikrostruktur der Hartmetalle bilden 2D-EBSD-Aufnahmen. Diese werden in die Tiefenrichtung zu 2,5D-Modellen extrudiert. Die Extrusion zu einem 2,5D-Modell hat den Vorteil, dass zur Berechnung weder ein ESZ noch ein EDZ angenommen werden muss. Infolgedessen steigt die Vorhersagegenauigkeit im Vergleich zu Rechnungen, die unter Verwendung der letztgenannten Annahmen durchgeführt werden, an. Eine genauere Abwägung der Vor- und Nachteile dieses Vorgehens wird in Kapitel 6 gegeben.

Für die qualitative Untersuchung des Wiederausscheidungseffektes wird angenommen, dass die Abbildung der Diffusion über ein eindimensionales Modell hinreichend ist. Dabei wird vernachlässigt, dass die Konzentration an gelösten W- und C-Anteilen für jedes Bindernest auf Grund der variierenden Diffusionsstrecken verschieden ist. Ebenso bleiben Konzentrationsgradienten von W und C innerhalb der Binderbereiche unberücksichtigt, die durch die WC-Phase voneinander getrennt werden. Der Lösungszustand wird für die durchschnittliche Bindernestgröße des betrachteten Gefügeausschnitts mit der Software Thermo-Calc/DICTRA, Thermo-Calc Software AB [7] als integrale Größe bestimmt. Weiterhin bleibt unberücksichtigt, dass neben Co und WC weitere Phasen [82, 167, 168], wie beispielsweise M_6C-Karbide [168], im Co ausgeschieden werden können. Folglich werden im Modell sämtliche ausgeschiedene W- und C-Anteile wieder an den Korngrenzen des WC angelagert.

Die experimentelle Eigenspannungsermittlung fußt auf der Annahme, dass der Eigenspannungszustand in Hartmetallen durch den hydrostatischen Spannungsanteil hin-

reichend beschrieben werden kann. Demnach erfolgt der Vergleich der numerisch ermittelten Spannungen untereinander sowie die Gegenüberstellung der numerischen mit experimentellen Ergebnissen auf Basis des hydrostatischen Spannungsanteils.

5.3 Lösungsweg

Beginnend mit der konstitutiven Beschreibung im Kapitel 6 wird auf Basis eines Lemaitre-Chaboche-Ansatzes [6] ein Materialmodell eingeführt, welches mit geringer Parameterzahl die Viskoplastizität des Binders abbilden kann. Ebenfalls wird der Aufbau der Gefügemodelle beschrieben. Sodann werden in Kapitel 7 die Experimente, welche die Grundlage zur Parameteridentifikation bilden, vorgestellt. Hiernach erfolgt in Kapitel 8 der Vergleich des experimentell ermittelten mechanischen Materialverhaltens mit der simulierten Materialantwort auf externe Lasten. Darüber hinaus werden die für die späteren Rechenstudien vorgeschalteten Konvergenzstudien behandelt. Zudem werden die Randbedingungen ausgewählt, die für die numerische Bestimmung der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen verwendet werden. Aufbauend auf dem experimentellen Teil und den numerischen Voruntersuchungen erfolgt die Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeiten auf den inneren Spannungszustand in Kapitel 9. Außerdem werden zur Untersuchung des Einflusses der Abkühlbedingungen die Modelle zwei unterschiedlichen Abkühlungen unterzogen. Im Anschluss wird in Kapitel 10 durch eine Simulation der Wiederausscheidung qualitativ abgeschätzt, inwieweit die Wiederanlagerung von ausgeschiedenem W und C aus dem Binder an den Karbiden einen Einfluss auf den Eigenspannungszustand haben kann. Die sich ergebenden Volumenänderungen der Phasen werden in der FE-Rechnung über einen äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten temperaturabhängig aufgeprägt.
In Kapitel 11 folgt die Beschreibung der Verifikationsexperimente zur Eigenspannungsmessung an WC-Co-Hartmetallen durch Neutronenbeugung sowie die Vorstellung der gemessenen WC-Phasenspannungswerte für WC6Co-, WC7Co- und WC20Co-Hartmetalle.
Abschließend werden zur Bewertung der numerisch bestimmten Mikroeigenspannungen die Ergebnisse der Rechenstudien den experimentellen Ergebnissen in Kapitel 12 gegenübergestellt, um die Qualität der numerischen Vorhersage zu bestimmen.

6 Numerisches Modell zur Vorhersage der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen auf Basis der FEA

In diesem Kapitel wird das konstitutive Gesetz sowie das Vorgehen zum Aufbau der geometrischen Modelle auf Grundlage von EBSD-Daten beschrieben. Letztere werden durch finite Elemente diskretisiert und für die Rechenstudien in den weiteren Kapiteln verwendet.

Vor der konstitutiven und geometrischen Modellbildung erfolgt zunächst eine kurze Einführung in die Finite-Elemente-Methode für physikalisch nichtlineare Probleme. Dazu wird zunächst die Grundidee der FEM anhand des physikalisch linearen Falles geschildert und im Anschluss auf physikalisch nichtlineare Systeme verallgemeinert, um schließlich die konstitutive Materialbeschreibung vorzunehmen. Das Kapitel schließt mit der Schilderung des Vorgehens zur geometrischen Modellbildung sowie der anschließenden Diskretisierung.

6.1 Einführung in die FEM für statische Probleme

Nach [169] besteht die Idee hinter der Finite-Elemente-Methode darin, ein Kontinuum in eine finite Anzahl von Teilen (Elemente) zu zerlegen, deren Verhalten durch eine finite Anzahl an Parametern beschrieben werden kann. Außerdem wird vorausgesetzt, dass die Lösung des Gesamtsystems aus Elementen durch den Zusammenbau der Einzelelemente erzielt werden kann.
Um die Brücke von dem kontinuumsmechanischen Körper zur Diskretisierung durch finite Elemente und der damit notwendig werdenden konstitutiven Beschreibung schlagen zu können, wird die allgemeine Kräftebilanz für einen Körper aufgestellt [170]:

$$m \cdot \ddot{u}_i + v \cdot \dot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + b_i \tag{6.1}$$

Hierbei werden die Masse des Kontinuums durch m, die Dämpfungskonstante des Systems durch v, die Geschwindigkeit durch $\dot{u}$, die Beschleunigung durch $\ddot{u}_i$, die inneren Kräfte durch $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$ und die externen auf den Körper wirkenden Lasten durch b_i beschrieben. Für den hier betrachteten statischen Fall vereinfacht sich Gleichung (6.1) zu:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + b_i = 0 \tag{6.2}$$

Durch Multiplikation der Gleichgewichtsbedingung (6.2) mit einer virtuellen Verschiebung δu_i und Integration über das Volumen des Kontinuums V lässt sich diese in die integrale Form überführen [171]:

$$\delta\Pi_{\text{eq}} = \int_V \delta u_i \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + b_i \right) \mathrm{d}V = 0 \tag{6.3}$$

Die virtuelle Arbeit $\delta\Pi_{\text{eq}}$ kann nach [169] direkt als Galerkin-Gleichung aufgefasst werden. Nach Zerlegung der Integrale durch partielle Integration ergibt sich der folgende Ausdruck [171]:

$$G_{\text{eq}} = \int_V \delta\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}\mathrm{d}V - \int_V \delta u_i b_i \mathrm{d}V - \int_\Gamma \delta u_i t_i \mathrm{d}\Gamma = 0 \tag{6.4}$$

Durch partielle Integration werden die externen Lasten in zwei Anteile aufgespalten. Der eine wirkt auf das Volumen und der zweite (t_i) auf den Rand des Körpers. Der zweite Anteil t_i enthält sowohl Verschiebungs- als auch Kraftanteile. Der Rand kann in Bereiche zerlegt werden, auf denen nur Verschiebungen Γ_{u} oder Kraftanteile Γ_{t} wirken [171]. Werden im Anschluss die Verschiebungsrandbedingungen punktweise aufgebracht und die Bedingung eingeführt, dass δu_i auf dem Rand Γ_{u} verschwindet, wird die finale Form der Galerkin-Funktion in Tensorschreibweise für das Kontinuum wie folgt geschrieben [171]:

$$G_{\text{eq}} = \int_V \delta\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}\mathrm{d}V - \int_V \delta u_i b_i \mathrm{d}V - \int_{\Gamma_{\text{t}}} \delta u_i \bar{t}_i \mathrm{d}\Gamma_{\text{t}} = 0 \tag{6.5}$$

Der gestrichene Ausdruck $\bar{t}_i$ gibt jetzt nur noch die Lasten infolge der auf den Rand des Kontinuums einwirkenden Kräfte an. Durch Anwendung der Voigt-Notation und unter Ausnutzung, dass $\delta\varepsilon_{ij} = \mathbb{B}\mathbf{u}$ ist, kann Gleichung (6.5) in Matrixform umgeschrieben werden. Dabei ist $\mathbb{B}$ eine Matrix von Differentialoperatoren, welche die Verschiebungen $\mathbf{u}$ nach den globalen Koordinaten partiell ableitet. Die genaue Gestalt von $\mathbb{B}$ ist z. B. in [171, 172] zu finden und wird hier nicht explizit angegeben. Für den weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden Matrizen als fettgedruckte und großgeschriebene Symbole ohne Indizes angegeben. Ähnliches gilt für Vektoren, mit der Ausnahme, dass diese kleingeschrieben werden. Die Matrixschreibweise von Gleichung (6.5) lautet demnach [171]:

$$G_{\text{eq}} = \int_V \delta \left(\mathbb{B}\mathbf{u}\right)^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\sigma} \mathrm{d}V - \int_V \delta \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \mathbf{b} \mathrm{d}V - \int_{\Gamma_{\text{t}}} \delta \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \bar{\mathbf{t}} \mathrm{d}\Gamma_{\text{t}} = 0 \tag{6.6}$$

Wird das Kontinuum jetzt durch N^{E} finite Elemente diskretisiert, ergibt sich eine Approximation des Kontinuumsvolumens nach [171] zu $V \approx \hat{V} = \sum_{e=1}^{N^{\text{E}}} V^e$ und die des Randes zu $\Gamma \approx \hat{\Gamma} = \sum_{e_{\text{t}}=1}^{N^{\text{Et}}} \Gamma^{e_{\text{t}}} + \sum_{e_{\text{u}}=1}^{N^{\text{Eu}}} \Gamma^{e_{\text{u}}}$. Hier sind N^{Et} und N^{Eu} jeweils die Anzahl an Randelementen, auf welche Kräfte $\mathbf{t}$ oder Verschiebungen $\mathbf{u}$ wirken. Durch die Approximation des Kontinuums durch finite Elemente kann die Galerkin-Gleichung (6.6) wie folgt genähert werden:

$$\hat{G}_{\text{eq}} = \sum_{e=1}^{N^{\text{E}}} \left(\int_{V^e} \delta \left(\mathbb{B}\mathbf{u}\right)^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\sigma} \mathrm{d}V^e - \int_{V^e} \delta \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \mathbf{b} \mathrm{d}V^e \right) - \sum_{e_{\text{t}}=1}^{N^{\text{Et}}} \int_{\Gamma_{\text{t}}}^{e_{\text{t}}} \delta \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \bar{\mathbf{t}} \mathrm{d}\Gamma_{\text{t}}^{e_{\text{t}}} = 0 \tag{6.7}$$

Jedes der N^{E} Elemente verfügt über N^{K} Knoten, an denen zeitabhängige Knotenverschiebungen $\tilde{\mathbf{u}}(t)$ wirken. Die Verschiebungen des Elements werden über Ansatzfunktionen N angenähert und mit den Knotenverschiebungen in Verbindung gebracht [171]:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \approx \hat{\mathbf{u}} = \sum_{k=1}^{N^{\mathrm{K}}} N^k(\mathbf{x})\, \tilde{\mathbf{u}}^k(t) = \mathbf{N}(\mathbf{x})\, \tilde{\mathbf{u}}(t) \tag{6.8}$$

Es ergibt sich für die Dehnung eines Elements [171]:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbb{B}\mathbf{u} \approx \sum_{k=1}^{N^{\mathrm{K}}} \left(\mathbb{B}N^k\right) \tilde{\mathbf{u}}^k = \sum_{k=1}^{N^{\mathrm{K}}} \mathbf{B}^k \tilde{\mathbf{u}}^k = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{u}} \tag{6.9}$$

Werden die Gleichungen (6.9) und (6.8) mit Gleichung (6.7) kombiniert, ergibt sich für die gesamte Approximation des Kontinuums in der Galerkin-Form schließlich das folgende Gleichungssystem:

$$\hat{G}_{\mathrm{eq}} = \sum_{e=1}^{N^{\mathrm{E}}} \delta\tilde{\mathbf{u}}^{\mathrm{T}} \left(\int_{V^e} \mathbf{B}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\sigma} \mathrm{d}V^e - \int_{V^e} \mathbf{N}^{\mathrm{T}} \mathbf{b} \mathrm{d}V^e \right) - \sum_{e_{\mathrm{t}}=1}^{N^{\mathrm{Et}}} \left(\int_{\Gamma_{\mathrm{t}}}^{e_{\mathrm{t}}} \mathbf{N}^{\mathrm{T}} \bar{\mathbf{t}} \mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{t}}^{e_{\mathrm{t}}} \right) = 0 \tag{6.10}$$

Für den elastischen Fall stellt Gleichung (6.10) unmittelbar das folgende lineare Gleichungssystem dar:

$$\left(\sum_{e=1}^{N^{\mathrm{E}}} \left(\int_{V^e} \mathbf{B}^{\mathrm{T}} \mathbf{D} \mathbf{B} \mathrm{d}V^e \right) \tilde{\mathbf{u}} \right) - \mathbf{f}^{\mathrm{g}} = \mathbf{K}^{\mathrm{g}} \tilde{\mathbf{u}}^{\mathrm{g}} - \mathbf{f}^{\mathrm{g}} = 0 \tag{6.11}$$

In Gleichung (6.11) bezeichnen $\mathbf{D}$ die tangentiale Modulmatrix des Elements, $\mathbf{f}^{\mathrm{g}}$ den globalen Vektor der äußeren Lasten, $\tilde{\mathbf{u}}^{\mathrm{g}}$ die globalen Verschiebungen und $\mathbf{K}^{\mathrm{g}}$ die globale Steifigkeitsmatrix.

Um das lineare Gleichungssystem nach (6.11) auch für den elastisch-plastischen Fall nutzen zu können, werden zunächst die globale Steifigkeitsmatrix und auch die Modulmatrix des Elements als von den Verschiebungen abhängig formuliert [172]. Für diesen sogenannten verallgemeinerten nichtlinearen Fall kann nun geschrieben werden [172]:

$$\mathbf{r} = \mathbf{K}^{\mathrm{g}}(\mathbf{u})\, \tilde{\mathbf{u}}^{\mathrm{g}} - \mathbf{f}^{\mathrm{g}} = 0 \tag{6.12}$$

Durch die Abhängigkeit der globalen Steifigkeitsmatrix von den Verschiebungen des Gesamtsystems muss die Gleichung iterativ gelöst werden. Hierzu wird die globale Steifigkeitsmatrix nach jedem Schritt neu linearisiert und zusammengesetzt, bis das Residuum $\mathbf{r}$ einen akzeptablen Wert nahe Null erreicht. Eine Übersicht der dazu notwendigen Lösungsstrategien, sowie eine vertiefende und umfassendere Darstellung der FEM kann den Quellen [169, 171–173] entnommen werden.

Die globale Steifigkeitsmatrix bzw. die Elementmodulmatrix bilden das Bindeglied zur konstitutiven Materialbeschreibung. Die konstitutive Materialbeschreibung legt fest, wie die Spannungen im System mit der Historie der aufgebrachten Dehnungen und anderen

Quellen von Verformungen in Verbindung stehen [171]. Aus der numerischen Linearisierung der konstitutiven Gesetze für jedes Element wird die Modulmatrix eines jeden Elements zusammengesetzt. Nach dem Zusammensetzen der Elementmodulmatrizen zur globalen Steifigkeitsmatrix charakterisiert diese die mechanischen Eigenschaften des Gesamtsystems.

6.2 Konstitutive Beschreibung der Phasen der Hartmetalle

Die konstitutive Beschreibung der Einzelphasen der WC-Co-Hartmetalle fußt auf der Annahme kleiner Dehnungen, welche eine additive Komposition der einzelnen Dehnungsanteile erlaubt. Für die Binderphase ergibt sich zur elasto-viskoplastischen Beschreibung folgende Zusammensetzung der Dehnungsanteile in Tensornotation:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{Co}} = \varepsilon_{ij}^{\text{Co, el}} + \varepsilon_{ij}^{\text{Co, th}} + \varepsilon_{ij}^{\text{Co, vp}} + \varepsilon_{ij}^{\text{Co, eq-th}} \tag{6.13}$$

Analog ergibt sich für die Karbidphase:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{WC}} = \varepsilon_{ij}^{\text{WC, el}} + \varepsilon_{ij}^{\text{WC, th}} + \varepsilon_{ij}^{\text{WC, eq-th}} \tag{6.14}$$

In den Gleichungen (6.13) und (6.14) stehen ε_{ij}^{X} für die Gesamtdehnung der Phase X, die Ausdrücke $\varepsilon_{ij}^{X,\text{el}}$ und $\varepsilon_{ij}^{X,\text{th}}$ für die elastischen und thermischen Dehnungsanteile der Phase X sowie $\varepsilon_{ij}^{\text{Co, vp}}$ für die viskoplastische Dehnung der Kobaltphase. Der Dehnungsanteil $\varepsilon_{ij}^{X,\text{eq-th}}$ ist ein künstlich erzeugter thermischer Dehnungsanteil, der qualitativ die Volumenverschiebung zwischen WC und Binder infolge der Ausscheidung von W und C aus dem Co und Anlagerung an bestehende WC-Körner während der Abkühlung beschreibt. Letztgenannte Dehnungsanteile werden gegen Ende dieses Unterkapitels hergeleitet. Zunächst folgt die Beschreibung der elastischen, thermischen und viskoplastischen Dehnungsanteile der Binderphase. Die Kobaltphase wird als elastisch- und thermisch-isotrop modelliert. Entsprechend ergeben sich folgende Dehnungsanteile für elastische und thermische Dehnungen:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{Co, el}} = S_{ijkl}^{\text{Co}}(T) \cdot \sigma_{ij}^{\text{Co}} \tag{6.15}$$

$$\varepsilon_{ij}^{\text{Co, th}} = \alpha^{\text{Co}}(T) \cdot \Delta T \cdot \delta_{ij} \tag{6.16}$$

In den oberen Gleichungen ist $S_{ijkl}^{\text{Co}}(T)$ der temperaturabhängige Elastizitätstensor. Dieser ist als Inverse des Steifigkeitstensors $S_{ijkl}^{\text{Co}}(T) = C_{ijkl}^{-1,\text{Co}}(T)$ definiert. Der Elastizitätstensor ist im Falle des Kobalts, wegen der isotropen Beschreibung, nur von den temperaturabhängigen elastischen Konstanten E-Modul und Querkontraktionszahl bzw. dem Schubmodul abhängig und besitzt zwei unabhängige Komponenten [94]. In Gleichung (6.15) bezeichnet σ_{ij} den Spannungstensor. Die isotrope thermische Dehnung wird für Kobalt durch den skalaren, ebenfalls temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{\text{Co}}(T)$, die Temperaturdifferenz ΔT und das Kroneckersymbol

δ_{ij} zusammengesetzt. Das Kroneckersymbol bewirkt, dass im Tensor der thermischen Dehnung nur auf der Diagonalen Einträge in der Größe $\alpha^{\mathrm{Co}}(T) \cdot \Delta T$ stehen. Alle weiteren Nichtdiagonalelemente des thermischen Dehnungstensors werden durch die Multiplikation mit dem Kroneckersymbol Null.

Zur Formulierung des viskoplastischen Dehnungsanteils wird ein Lemaitre-Chaboche-Ansatz [6] mit isotroper Verfestigung gewählt, welcher im Weiteren beschrieben wird. Die viskoplastische Dehnrate, die durch numerische Integration in die zugehörige Dehnung überführt werden kann, wird wie folgt gebildet:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{\mathrm{Co,\,vp}} = \frac{3}{2} \cdot \dot{\varepsilon}^{\mathrm{eq,\,vp}} \cdot \frac{\sigma'_{ij}}{\sigma^{\mathrm{eq}}} \tag{6.17}$$

Hierbei stehen σ'_{ij} für den Spannungsdeviator, σ^{eq} für die von-Mises-Spannung und $\dot{\varepsilon}^{\mathrm{eq,\,vp}}$ für die skalare äquivalente Dehnrate, die durch ein Lemaitre-Chaboche-Gesetz mit isotroper Verfestigung wie folgt ausgedrückt wird [6]:

$$\dot{\varepsilon}^{\mathrm{eq,\,vp}} = \left[\frac{\sigma^{\mathrm{eq}} - R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right) - R_{\mathrm{p}}(T)}{K_{\mathrm{a}}(T)}\right]^{N_{\mathrm{a}}(T)} \tag{6.18}$$

Die skalaren Parameter $K_{\mathrm{a}}(T)$ und $N_{\mathrm{a}}(T)$ dienen in Gleichung (6.18) zur Beschreibung der Ratenabhängigkeit. Die Dehngrenze des zu beschreibenden Werkstoffs wird durch $R_{\mathrm{p}}(T)$ gekennzeichnet. Die isotrope Verfestigung des Werkstoffs, die von der äquivalenten akkumulierten viskoplastischen Dehnung $\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}$ abhängt, wird durch die Funktion $R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right)$ angenähert. Die eckigen Klammern stellen einen mathematischen Operator

$$[\cdots] = \begin{cases} 0, & \sigma^{\mathrm{eq}} - R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right) - R_{\mathrm{p}} < 0 \\ [\cdots], & \sigma^{\mathrm{eq}} - R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right) - R_{\mathrm{p}} \geq 0 \end{cases} \tag{6.19}$$

dar, der den Wert Null im elastischen Fall bzw. die Identität im viskoplastischen Fall zurückgibt. Ferner wird als Verfestigungsfunkton $R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right)$, wie in [6] vorgeschlagen, ein Voce-Ansatz verwendet:

$$R\left(\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}, T\right) = C_1(T) \cdot \varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}} + C_2(T) \cdot \left(1 - \mathrm{e}^{-b(T) \cdot \varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}}\right) \tag{6.20}$$

Dabei sind $C_1(T)$, $C_2(T)$ und $b(T)$ Parameter der Verfestigungsfunktion, die durch Kurvenanpassung ermittelt werden müssen. Der erste Term $C_1 \cdot \varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}$ steht für den linearen Anteil der Verfestigung, und der Exponentialterm ist charakteristisch für den Rückgang der Verfestigung bei zunehmender plastischer Dehnung. Sofern für den Parameter $C_1 \approx 0$ gilt, beschreibt Gleichung (6.18), neben der plastischen Materialverfestigung, auch primäres und sekundäres Kriechen [6] und damit viskose Materialverformung. Dabei ist zu beachten, dass eine genaue Zuordnung der viskoplastischen Dehnung zu plastischen bzw. viskosen Effekten durch Verwendung von Gleichung (6.18) nicht möglich ist.

Die Implementierung der temperaturabhängigen Beschreibung der viskoplastischen Dehnung wird dadurch erreicht, dass alle Parameter der Gleichungen (6.18) und (6.20) als Funktionen der Temperatur implementiert werden. Auf den genauen funktionalen

Zusammenhang zwischen der Temperatur und den Parametern wird in Kapitel 7.3 näher eingegangen.

Analog zur elastischen und thermischen Beschreibung der Binderphase wird die WC-Phase modelliert. Der Unterschied zur Binderphase besteht in der richtungsabhängigen orthotropen Beschreibung, die auf die Symmetrie des hexagonalen Gitters zurückzuführen ist. Im Ergebnis verfügt der Elastizitätstensor über sechs unabhängige Komponenten [94] und der Tensor der Wärmeausdehnung über zwei [174].

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{WC,\,el}} = S_{ijkl}^{\mathrm{WC}}\left(T\right) \cdot \sigma_{ij}^{\mathrm{WC}} \tag{6.21}$$

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{WC,\,th}} = \alpha_{ij}^{\mathrm{WC}}\left(T\right) \cdot \Delta T \tag{6.22}$$

Die Werte des Wolframkarbids werden ebenfalls temperaturabhängig beschrieben. Da keine temperaturabhängigen Daten zu den Einkristallsteifigkeiten von WC bekannt sind, wird die Entwicklung des Elastizitätstensors über der Temperatur wie folgt extrapoliert und angenähert:

$$S_{ijkl}^{\mathrm{WC}}\left(T\right) \approx \left(C_{ijkl}^{\mathrm{WC}}\left(25\,^{\circ}\mathrm{C}\right) \cdot \frac{E^{\mathrm{WC}}\left(T\right)}{E^{\mathrm{WC}}\left(25\,^{\circ}\mathrm{C}\right)}\right)^{-1} \tag{6.23}$$

Hier sind $C_{ijkl}^{\mathrm{WC}}\left(25\,^{\circ}\mathrm{C}\right)$ der Steifigkeitstensor bei Raumtemperatur und $E\left(T\right)$ bzw. $E\left(25\,^{\circ}\mathrm{C}\right)$ die isotropen Elastizitätsmoduln bei Temperatur T bzw. bei Raumtemperatur. Da das WC rein elastisch beschrieben wird, entfällt die Formulierung des viskoplastischen Dehnungsanteils.

Zur vollständigen Beschreibung der konstitutiven Gesetzmäßigkeiten für den Binder und das WC fehlt die Herleitung der äquivalenten thermischen Dehnungsanteile, die eine Abschätzung des Einflusses des Wiederausscheidungseffektes in qualitativer Weise ermöglichen. Die Herleitung der äquivalenten Ausdehnungskoeffizienten beruht auf der Annahme, dass im Mittel der Lösungszustand von W und C im Binder sowie die ausgeschiedene Menge an WC durch ein eindimensionales (1D) Thermo-Calc/DICTRA-Modell [7] in Abhängigkeit der Temperaturführung wiedergegeben werden kann. Die genauen Modellannahmen zur Diffusionssimulation mit der Thermo-Calc/DICTRA-Umgebung werden in Kapitel 10 geschildert. Für das Verständnis der konstitutiven Beschreibung ist zunächst vorauszusetzen, dass es mit DICTRA möglich ist, die mittleren in der Binderphase gelösten Anteile an W $a\%^{\mathrm{W\,in\,Co}}\left(T\right)$ und C $a\%^{\mathrm{C\,in\,Co}}\left(T\right)$ in Atomprozent sowie den Mengenzuwachs an WC infolge der Ausscheidung durch die Zunahme der Stoffmenge $n^{\mathrm{WC}}\left(T\right)$ als Funktion der Temperatur auszudrücken. Unter der Annahme, dass die Binderphase während der gesamten Abkühlung von Sintertemperatur auf Raumtemperatur im kfz-Gitter verbleibt und keine Phasenumwandlung durchläuft, kann der Gitterparameter $a^{\mathrm{Co,\,kfz}}\left(T\right)$ in Abhängigkeit des Lösungszustandes an W und C nach Maritzen et al. [128] anhand folgender empirischer Beziehung ermittelt werden:

$$\begin{aligned} a^{\mathrm{Co,\,kfz}}\left(T\right) &= 3{,}543 \cdot 10^{-1} + 3{,}96 \cdot 10^{-3} \cdot a\%^{\mathrm{W\,in\,Co}}\left(T\right) \\ &\quad + 7.63 \cdot 10^{-3} a\%^{\mathrm{C\,in\,Co}}\left(T\right) - 1{,}08 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{a\%^{\mathrm{W\,in\,Co}}\left(T\right) \cdot a\%^{\mathrm{C\,in\,Co}(T)}}{a\%^{\mathrm{W\,in\,Co}}\left(T\right) + a\%^{\mathrm{C\,in\,Co}}\left(T\right)} \\ &\qquad [\mathrm{nm}] \end{aligned} \tag{6.24}$$

Mit der eingeführten empirischen Gleichung wird ein äquivalenter thermischer Dehnungsanteil für die Binderphase abgeschätzt:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{Co, eq-th}} \approx \underbrace{\frac{1}{a^{\text{Co, kfz, 25 °C}}} \cdot \left(\frac{\partial a^{\text{Co, kfz}}(T)}{\partial T} \right)}_{\alpha^{\text{Co, eq}}(T)} \cdot \Delta T \cdot \delta_{ij} \tag{6.25}$$

In Gleichung (6.25) können die durch die geschweifte Klammer gekennzeichneten Terme zum äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Kobalts $\alpha^{\text{Co, eq}}(T)$ zusammengefasst werden. Die Zunahme des WC-Volumens $V^{\text{WC, eq}}(T)$ durch Anlagerung der wiederausgeschiedenen W- und C-Anteile wird durch die WC-Stoffmenge $n^{\text{WC}}(T)$ und das molare Volumen $V^{\text{m, WC}, T=T_{\text{ref}}}$ bei Referenztemperatur (hier 25 °C) wie folgt beschrieben:

$$V^{\text{WC, eq}}(T) = n^{\text{WC}}(T) \cdot V^{\text{m, WC}, T=T_{\text{ref}}} \tag{6.26}$$

Die Verwendung des molaren Volumens bei einer festen Referenztemperatur liegt darin begründet, dass bei temperaturabhängiger Beschreibung des molaren Volumens auch der Effekt der Wärmeausdehnung des WC im äquivalenten Volumen enthalten wäre. Letzteres soll vermieden werden, da die Volumenänderung durch thermische Dehnung bereits durch $\varepsilon_{ij}^{\text{WC, th}}$ innerhalb der konstitutiven Beschreibung berücksichtigt wird. Der Volumenzuwachs durch Wiederausscheidung wird mittels nachfolgender Gleichung in einen äquivalenten volumetrischen Ausdehnungskoeffizienten $\gamma^{\text{WC, eq}}(T)$ überführt:

$$\gamma^{\text{WC, eq}}(T) = \frac{1}{V^{\text{WC, eq, 25 °C}}} \cdot \left(\frac{\partial V^{\text{WC, eq}}(T)}{\partial T} \right) \cdot \frac{\upsilon^{\text{Co}}}{\upsilon^{\text{WC}}} \tag{6.27}$$

γ enthält als zusätzlichen Multiplikator das Phasenvolumenverhältnis $\upsilon^{\text{Co}}/\upsilon^{\text{WC}}$, welches die Volumenverteilung von WC und Co im Modell angibt. Durch den Multiplikator wird berücksichtigt, dass sich das aus dem Co ausgeschiedene WC auf ein im Verhältnis zum Co-Phasenvolumen größeres WC-Volumen verteilt. Der volumetrische Wärmeausdehnungskoeffizient setzt sich für hexagonale Kristalle nach [174] aus dem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten in $\langle 0001 \rangle$-Richtung α^c und dem in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$-Richtung α^a zusammen:

$$\gamma^{\text{WC, eq}}(T) = 2 \cdot \alpha^{a, \text{WC}}(T) + \alpha^{c, \text{WC}}(T) \tag{6.28}$$

Das über das Temperaturintervall 25 °C bis 1300 °C gemittelte Verhältnis der linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der WC-Phase wird zu folgendem Wert bestimmt:

$$\frac{\alpha^{a, \text{WC}}}{\alpha^{c, \text{WC}}} \approx 1{,}133 \tag{6.29}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.29) in Gleichung (6.28) ist es möglich, $\gamma^{\text{WC, eq}}(T)$ aus Gleichung (6.27) in die linearen Ausdehnungskoeffizienten zu zerlegen. Erst durch diese Zerlegung wird eine Abschätzung der äquivalenten, anisotropen thermischen Dehnung des WC $\varepsilon_{ij}^{\text{WC, eq-th}}$ ermöglicht:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{WC, eq-th}} \approx \begin{pmatrix} 0{,}347 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}347 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}306 \end{pmatrix} \cdot \gamma^{\text{WC, eq}}(T) \cdot \Delta T \tag{6.30}$$

Mit Gleichung (6.30) ist die konstitutive Beschreibung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird, vollständig dargelegt. Im Anschluss wird aufgezeigt, wie die soeben eingeführte konstitutive Beschreibung in die zur Lösung der Aufgabenstellung benutzte FEA-Software Abaqus (V. 14.1), Dassault Systems Simulia Corp., eingebunden wird.

Abaqus bietet die Möglichkeit, entweder tabellarisch [175] Materialkennwerte zu hinterlegen oder durch Nutzersubroutinen [176] benutzerdefinierte konstitutive Gesetze über die Programmiersprache FORTRAN zu implementieren. Für die elastische Beschreibung des WC ist es ausreichend, die temperaturabhängigen Werte des orthotropen Steifigkeitstensors in tabellarischer Form anzugeben. Demgegenüber wird die thermische Wärmeausdehnung der WC-Phase über eine UEXPAN-Subroutine [176] implementiert. Durch die Implementierung über die Subroutine ist es möglich, die äquivalente Wärmeausdehnung zur Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes bei Bedarf zu- oder abzuschalten. Die aufgabenspezifische Funktionsweise der Subroutine wird durch das Flussdiagramm in Abbildung 6.1 verdeutlicht. Im Flussplan werden nur diejenigen Formalparameter der Subroutine aufgeführt, deren Ein- und Ausgabemöglichkeiten auch tatsächlich verwendet werden.

Im Gegensatz zur Materialbeschreibung des WC wird die Implementierung der konstitutiven Beschreibung des Co-Binders über die Nutzersubroutine UMAT [176] realisiert. Einen Überblick über die Funktionsweise der Subroutine in Bezug auf die oben eingeführten konstitutiven Zusammenhänge zeigt Abbildung 6.2 in der Form eines weiteren Flussplans. Damit die Übersichtlichkeit gewahrt bleibt, werden nur die wichtigsten Grundfunktionalitäten und nur die verwendeten Formalparameter der Subroutine in die grafische Darstellung übernommen.

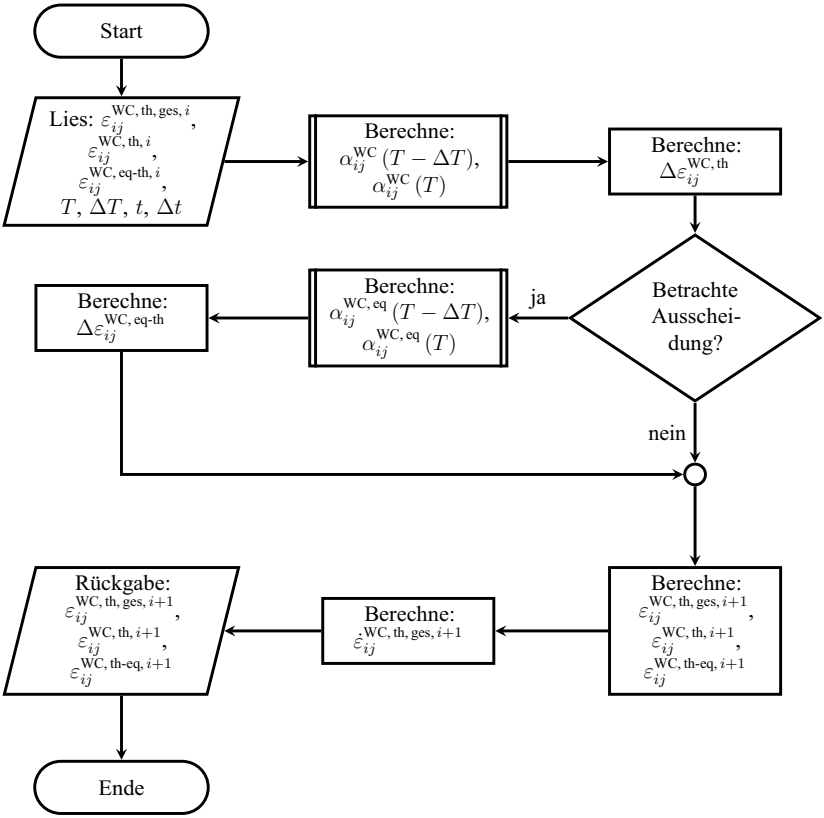

Abbildung 6.1: Programmablaufplan zur UEXPAN-Subroutine

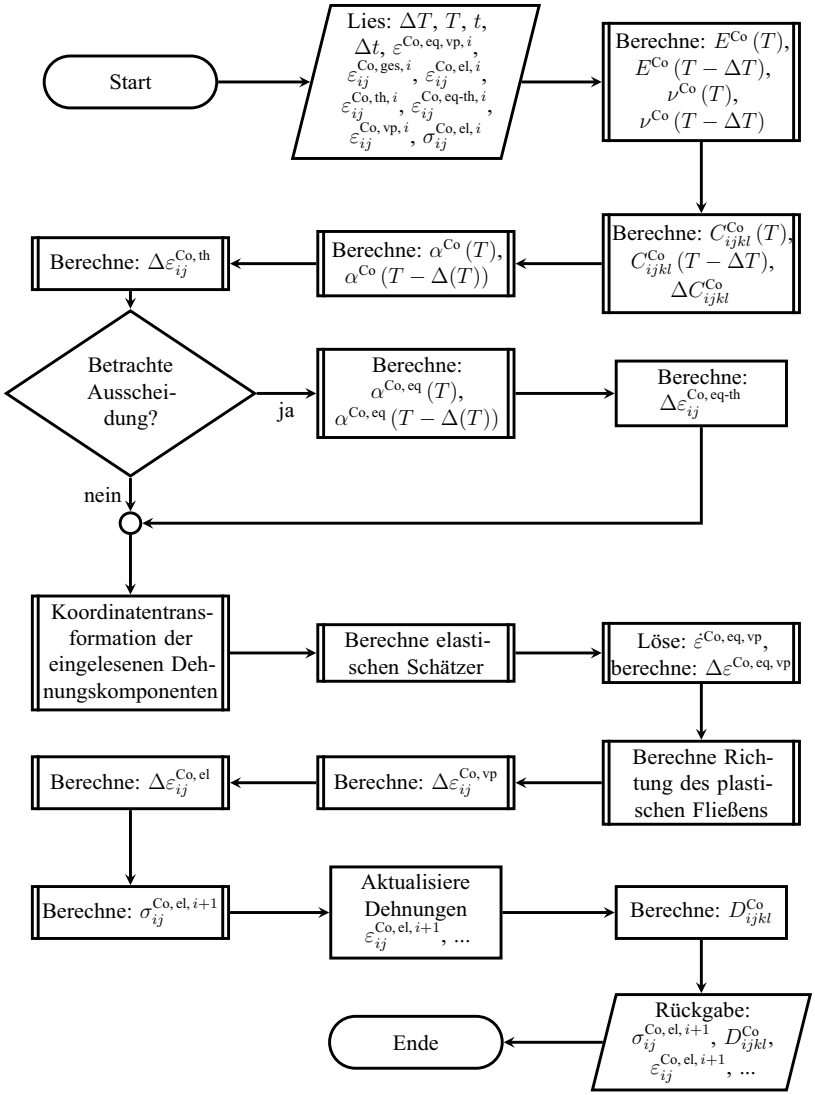

Abbildung 6.2: Programmablaufplan UMAT-Subroutine

6.3 Modellierung der Mikrostruktur der Hartmetalle

Neben der konstitutiven Beschreibung der einzelnen Gefügebestandteile der Hartmetalle gehört zum numerischen Modell auch die geometrische Darstellung der Mikrostruktur der Hartmetalle und deren Diskretisierung durch finite Elemente. Kapitel 3.2.2 ist zu entnehmen, dass für die Gefügebeschreibung der Hartmetalle bislang überwiegend 2D-Modelle eingesetzt werden. Selten werden vollständige 3D-Modelle zur Beschreibung der Gefügestruktur von Hartmetallen verwendet [158, 177].

Ebene Gefügeabbildungen können auf Basis von rasterelektronenmikroskopischen Bildern oder EBSD-Daten erstellt werden. Sie unterliegen aber der Einschränkung, dass die Gefügestruktur nur in zwei Raumrichtungen wiedergegeben werden kann. Die Phasenverteilung im Raum kann nicht erschlossen werden. Annahmen wie der EDZ oder ESZ müssen getroffen werden, um bei der Berechnung die fehlende dritte Raumrichtung zu kompensieren. Wie in [118] dargestellt, führen diese Annahmen im Falle des EDZ zu einer Überschätzung und im Falle des ESZ zu einer Unterschätzung des Betrages der Eigenspannungen. Bei der Annahme des EDZ kommt hinzu, dass die Verteilung der Spannungen schlechter wiedergegeben wird, da Verschiebungen normal zur Modellebene nicht zugelassen werden und infolge entlang dieser Richtung die betragsmäßig höchsten Spannungen vorliegen [118]. Ebene 2D-Modelle sind demnach nicht besonders für die quantitative Eigenspannungsanalyse geeignet.

Zur Erzeugung von 3D-Modellen sind derzeitig folgende Verfahren etabliert:

1. Sektionierung durch Hintereinanderlegen von nachbearbeiteten rasterelektronenmikroskopischen oder lichtmikroskopischen Aufnahmen, die auf konventionellen metallographischen Schliffen beruhen [155, 178, 179].

2. Tomographische Methoden auf Basis von Röntgendurchstrahlung [180, 181]. Bei Kombination mit Röntgenbeugung können außerdem die Orientierungen der Phasen mit in das Modell integriert werden [182].

3. Erzeugung künstlicher Modelle durch das Voronoi-Mosaikverfahren [183–185].

4. Tomographie auf Basis von gestapelten EBSD-Bildern/-Daten, die durch Ionenätzen für die EBSD-Untersuchung vorbereitet wurden [177, 182].

Von den vorgestellten Verfahren sind die ersten beiden bedingt zur Erstellung von 3D-Gefügebildern geeignet. So ist im Falle der Sektionierung die Schliffpräparation aufgrund der hohen Verschleißbeständigkeit von Hartmetallen aufwändig. Zudem reicht die Tiefenauflösung der Schliffe nicht aus, um sehr kleine Strukturen aufzulösen [178, 179]. Da die konventionelle Präparation nur einen Schichtabtrag bis ca. 1 µm erlaubt [179], kann für Hartmetalle, mit Ausnahme von Grobkornsorten, die Form der Karbide nicht hinreichend wiedergegeben werden. Aufgrund der hohen Absorption von Röntgenstrahlung durch die Wolframkarbide [112, 113] ist auch die Röntgentomographie nicht anwendbar. Somit bleiben nur noch künstliche Erzeugungsmethoden oder die Modellerstellung auf Basis von EBSD-Daten als Möglichkeiten für die Erzeugung von

Gefügemodellen des Hartmetalls übrig. Die künstliche Erzeugung ist, sofern ein geeignetes Programm verfügbar ist, die schnellste Methode, um Modelle zu erzeugen. Hier liegt die Einschränkung in der idealisierten geometrischen Darstellung des Gefüges, welche im Vergleich zu Modellen von realistischen Mikrostrukturen abweichende Spannungs- und Dehnungsverteilungen bei gleicher konstitutiver Beschreibung aufweist [155, 178]. Mit dem Ziel, die Eigenspannungen im Hartmetallgefüge möglichst realitätsnah zu bestimmen, bietet derzeitig nur die EBSD-Analyse die nötigen Voraussetzungen. Das Gefüge wird auf Basis realer Proben inklusive Korngrenzen und Orientierungen beschrieben und beinhaltet damit sämtliche notwendigen Gefügeinformationen für die orthotrop-elastische Modellierung der Karbide. Die Erzeugung dreidimensionaler Modelle auf Basis von EBSD-Daten ist jedoch, trotz möglicher Automatisierung, zeitaufwändig [177, 182]. Daher wird in dieser Arbeit ein Kompromiss aus realistischer 2D-Gefügebeschreibung und anschließender Extrusion senkrecht zur Bildebene angewandt, um ein Quasi-3D- bzw. ein 2,5D-Modell [156] der Mikrostruktur zu erhalten. Dieses Vorgehen bedingt, dass das 2,5D-Modell in Tiefenrichtung die Morphologie der Kristallite nicht korrekt wiedergibt, was zu Einbußen in der Vorhersagegenauigkeit im Gegensatz zu vollwertigen 3D-Modellen führt [182]. Im direkten Vergleich zur reinen 2D-Modellierung kann so aber angenommen werden, dass die zu erwartende Spannungsantwort zwischen den beiden Extremfällen des ESZ und EDZ liegt. Dennoch werden durch die geringere gegenseitige Dehnungseinschränkung des Binders und des WC die Eigenspannungen in Tiefenrichtung vom Betrag im Vergleich zu einem vollwertigen 3D-Modell unterschätzt. Das 2,5D-Modell weist dennoch eine bessere Eignung zur quantitativen Bestimmung der Eigenspannungen auf als die in Kapitel 3.2.2 vorgestellten 2D-Modelle für Hartmetalle.

Das hier verwendete geometrische Modell basiert auf EBSD-Aufnahmen von WC6Co- und WC20Co-Hartmetallen. Die zugehörigen Proben wurden durch Ionenpolieren vorbereitet (SM-09010, Jeol AG). Die Ionenenergie betrug 6 keV und die Stromstärke lag im Bereich zwischen 1,5 mA und 0,2 mA. Anschließend wurden die EBSD-Messungen in einem Jeol JSM7000F Rasterelektronenmikroskop, Jeol AG mit EDAX Pegasus EBSD-System, EDAX Inc. vorgenommen. Sämtliche Aufnahmen wurden mit einem Arbeitsabstand von 16 mm und einer Abtastschrittweite von 50 nm aufgenommen. Die so gewonnenen EBSD-Daten werden in der Software TSL OIM Orientation Imaging Microscopy Analysis v.7.3.0 T, EDAX Inc. nachbearbeitet und für den Datenexport vorbereitet.

Da an Korngrenzen mehrdeutige Orientierungsinformationen vorliegen können, muss jeder Rohdatensatz der folgenden Bereinigungs- bzw. Zuordnungsoperation unterzogen werden. Wenn ein Punkt entweder nicht indiziert werden kann oder einer Gruppe an Punkten angehört, deren Anzahl als zu klein gilt, um ein Korn repräsentieren zu können [186], wird der Datenpunkt dem größten Korn in der Umgebung oder einem der bereits identifizierten Nachbarkörner zugeordnet [186]. Zur Steuerung der Bereinigungsoperation werden die minimale Zahl an Punkten, die ein Korn darstellen dürfen, zu 2 gesetzt und der minimale Winkel, der durch zwei Korngrenzen eingeschlossen werden darf, zu 5° gewählt. Nach der Bereinigungsoperation wird eine Datenpartition angelegt, die sämtliche Phasen des Gefüges enthält, um die benötigten Daten im Anschluss exportieren zu können.

Zur Modellgeneration werden das „Grain Boundary File“ und das „Grain File Type 1“ benötigt, welche durch TSL OIM Analysis ausgegeben werden können. In der erstgenannten Datei sind die Endpunkte der Korngrenzen den einzelnen Kornnummern zugeordnet sowie gemittelte Orientierungsinformationen der über die Korngrenzen benachbarten Körner gespeichert. Dem „Grain File Type 1“ werden lediglich die Materialinformationen eines jeden Korns und ein Indikator über die Lage des Korns (Bildrand oder Zentrum) zur Modellgeneration entnommen. Die benötigten Informationen werden durch ein Abaqus-Pythonskript aus den Dateien herausgelesen und in Listen geschrieben, welche zur Modellerzeugung verwendet werden. Aus der Liste der Korngrenzen werden geschlossene Linienzüge für jedes Korn erzeugt, anschließend in Einheitstiefe von 1 µm extrudiert und einer geometrischen Untermenge des Gesamtmodells zugeordnet. Diese aus dem „Grain Boundary File“ hervorgehende Liste zur Kornextrusion wird ebenfalls für die Orientierungszuweisung verwendet. Die Phasenzugehörigkeit wird aus der Datenstruktur abgeleitet, welche aus dem „Grain File Type 1“ extrahiert wurde. Die als Eulerwinkel gespeicherten Daten werden durch das Skript in Orientierungsvektoren umgewandelt und den einzelnen Körnern zugewiesen. Die Umwandlung der Eulerwinkel in Orientierungsvektoren geschieht durch Matrixmultiplikation einer aus den Eulerwinkeln berechneten Transformationsmatrix mit den Einheitsvektoren des Modellkoordinatensystems.

Anzumerken ist, dass die Linienzüge der Korngrenzen in den Rohdaten teilweise unvollständig sind. Liegen unvollständige Korngrenzdaten vor, wird versucht, den durch Punkte vorgegebenen Linienzug zu schließen und das Korn zu reparieren. Die Reparatur beruht dabei auf einer Transformation der Punktdaten der Linien von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten. Ausgehend von dem berechneten Schwerpunkt der Punkte werden die einzelnen Punkte nach größer werdendem Polwinkel sortiert und die Punkte zu Linienzügen verbunden. Die Reparatur hat nur unter den beiden notwendigen Voraussetzungen Erfolg, dass der Linienzug eines Korns ≥ 3 Punkte enthält und dass der berechnete Schwerpunkt im Inneren der Punktwolke liegt. Hat der Linienzug des Korns weniger als zwei Punkte, kann dieser nicht zu einer Fläche geschlossen und die Extrusionsoperation nicht durchgeführt werden. Liegt der Schwerpunkt außerhalb der Punktwolke, die das zu extrudierende Korn beschreibt, kommt es beim Verbinden der Punkte zu Linienüberschneidungen, die das Scheitern der Extrusionsoperation zur Folge haben. Da es durch fehlerhafte Datensätze und dem Fehlschlag der ersten Reparaturfunktion zu Lücken im Modell kommen kann, wird nach der Kornextrusion eine Restextrusion angeschlossen. Hierzu wird über die bestehenden Körner eine Fläche, welche bündig mit den Rändern des Modells abschließt, über die Körner extrudiert. Durch eine boolesche Operation werden nur die Volumina behalten, welche bereits existierende Körner nicht schneiden. Dem so erzeugten Volumen können wahlweise die Materialeigenschaften des Karbids oder des Binders zugewiesen werden. Weil bei fehlenden Körnern die Orientierungsinformationen nicht bekannt sind, wird angenommen, dass diese in Richtung des Modellkoordinatensystems orientiert sind. Mit dem Schritt der Restextrusion ist die geometrische Modellbildung abgeschlossen. Das grundsätzliche Vorgehen wird durch den Flussplan in Abbildung 6.3 zusammengefasst.

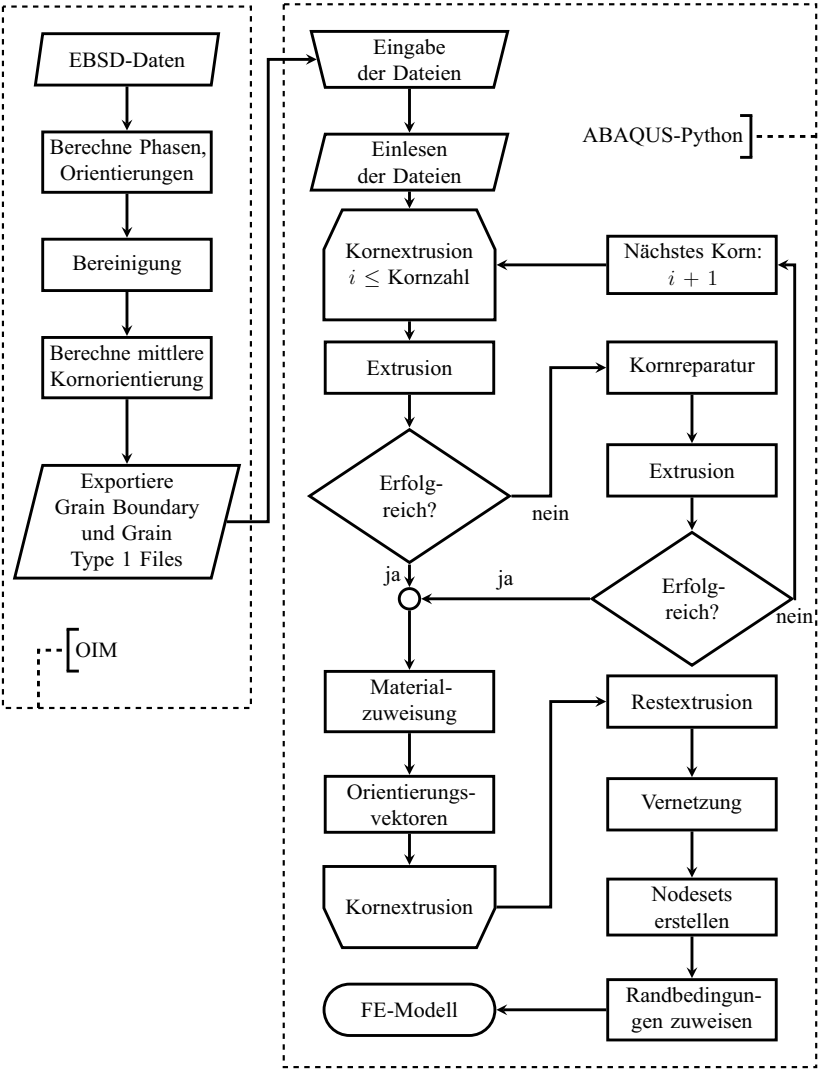

Abbildung 6.3: Programmablaufplan zur Modellerzeugung

Das geschilderte Vorgehen zur Modellgeneration führt dazu, dass sich geringfügige Abweichungen von der realen Mikrostruktur der Probe ergeben. Diese betreffen vor allem die Volumenverteilung der Phasen nach der Restextrusion und die Orientierung

der WC-Körner. Ferner ist bei der Modellgeneration angenommen worden, dass der Binder vollständig in der kfz-Phase vorliegt. Eine exemplarische Gegenüberstellung eines EBSD-Bildes und des daraus abgeleiteten geometrischen Modells ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Der Abbildung kann zum einen die geringe Abweichung der Modelldarstellung von der EBSD-Aufnahme entnommen werden. Zum anderen ist die einheitliche Repräsentation der hex- und kfz- als kfz-Binderphase gut anhand der Farbdarstellung ersichtlich. Außerdem fallen bei genauerer Betrachtung auch WC-Körner auf, die in dem Abbild der EBSD-Daten nicht enthalten sind.

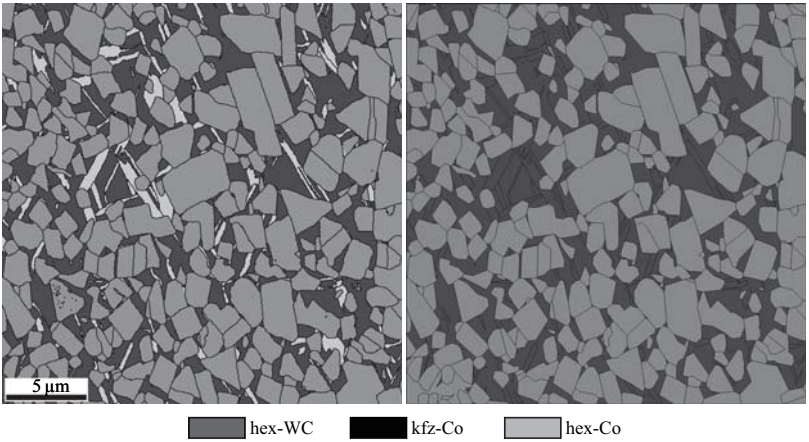

Abbildung 6.4: Vergleich EBSD-Bild mit abgeleitetem geometrischem Modell am Beispiel des Segments WC20Co-M5

Der geometrischen Modellbildung schließt sich die Diskretisierung durch finite Elemente an. Alle Modelle werden ausnahmslos durch Elemente mit 20 Knoten, 3 Integrationspunkten sowie quadratischen Ansatzfunktionen (Abaqus C3D15) vernetzt und dadurch diskretisiert. Die Netzfeinheit wird durch Punkte gesteuert (sog. Keime), die nach Angabe eines charakteristischen Keimabstandes im Modell verteilt werden. Die Entscheidung über die nötige Elementzahl und die zu verwendende Ordnung der Ansatzfunktionen der Elemente für eine ausreichend gute Annäherung der Eigendehnungen und Spannungen wird anhand der in Kapitel 8.2 vorgestellten Konvergenzstudien getroffen. Der Vernetzung folgt die weitere Unterteilung des Modells in geometrische Untermengen und Knotenuntermengen, welche zur Aufprägung verschiedener Randbedingungen benötigt werden. Die Vernetzung sowie die weitere Unterteilung des Modells in Untermengen kann, wie in Abbildung 6.3 gezeigt, automatisch durch das Abaqus-Pythonscript oder durch manuellen Eingriff über die grafische Benutzeroberfläche von Abaqus erfolgen. Ein Vergleich zwischen dem geometrischen Modell und der durch finite Elemente diskretisierten Mikrostruktur eines WC20Co-Hartmetalls wird in Abbildung 6.5 gegeben.

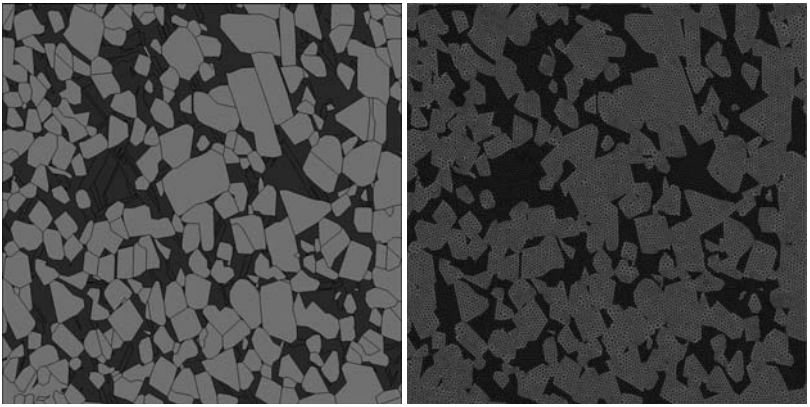

Abbildung 6.5: Vergleich geometrisches Modell mit Netz am Beispiel des Segments WC20Co-M5

Als Grundlage der Rechenstudien in Kapitel 9 werden aus jeweils einem EBSD-Datensatz der Hartmetallgüten WC6Co und WC20Co in den Abmessungen 50 µm × 50 µm fünf kleinere Modelle mit Kantenlängen von 25 µm × 25 µm × 1 µm nach dem oben beschriebenen Verfahren erstellt. Vier dieser kleineren Modelle sind, wie in Abbildung 6.6 gezeigt, in den vier Ecken verortet. Zusätzlich wird ein Datensatz aus der Mitte der EBSD-Aufnahme entnommen. Hierdurch weisen vier der Modelle eine unabhängige Gefügemorphologie auf, wohingegen das fünfte Modell eine Mischung der Gefügecharakteristika der ersten vier Modelle abbildet.

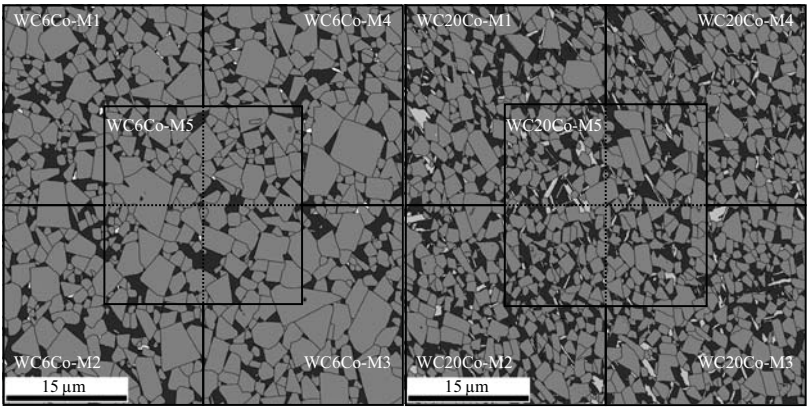

Abbildung 6.6: Segmentierung der EBSD-Bilder zur Modellerstellung inkl. Modellnamen

7 Experimentelle Ermittlung der Werkstoffparameter

Bevor das Modell für die Rechenstudien einsatzfähig ist, müssen die Werkstoffeigenschaften beider Phasen und Modellparameter identifiziert werden. Für die Binderphase wurde dazu ein Modellbinderwerkstoff temperaturabhängig mechanisch geprüft. Die gewonnenen Ergebnisse werden genutzt, um durch Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Modellparameter für das zuvor vorgestellte konstitutive Gesetz ermitteln zu können.
Die richtungsabhängigen elastischen Konstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der WC-Phase wurden hingegen der Literatur entnommen, auf die hier ebenfalls kurz eingegangen wird.

7.1 Charakterisierung des Modellbinderwerkstoffs

Zur Beschreibung der Binderphase der Hartmetalle ist es nicht ausreichend, reines Kobalt thermophysikalischen und mechanischen Prüfprogrammen zu unterziehen, da das Bindermetall im kfz-Gitter stabilisiert vorliegt und eine über der Temperatur veränderliche Zusammensetzung durch gelöste Wolfram- und Kohlenstoffanteile aufweist [61, 187]. Der variable Lösungszustand bewirkt eine nachweisbare Änderung der mechanischen Eigenschaften der Binderphase [54, 61]. Theoretisch ist es erforderlich, zu jeder Temperatur und jedem Lösungszustand einen eigenen angepassten Modellbinder zu untersuchen, der zudem im kfz-Kristallsystem vorliegt. Allerdings liegt die reine Binderphase in kfz-Konfiguration nur knapp unterhalb der Solidustemperatur als homogenes Gefüge vor. Dies ist darin begründet, dass die zur Stabilisierung im kfz-System erforderlichen hohen Anteile an Wolfram (ca. $\geq$ 9,8 Gew.-%) und Kohlenstoff (ca. 0,16 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%) [61, 188] bei niedrigeren Temperaturen Ausscheidungen bilden [188, 189]. Die im Folgenden vorgestellten Materialuntersuchungen beziehen sich auf Bindergefüge, die zu geringen Anteilen Ausscheidungen enthalten. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im Hartmetallverbund die kfz-Binderphase durch die Dehnungseinschränkung aufgrund der dort vorliegenden WC-Phase [12, 54, 190] zusätzlich stabilisiert und am Umwandeln in die hex-Konfiguration behindert wird. Es wird an dieser Stelle also die Annahme getroffen, dass die ermittelten experimentellen Daten der verwendeten Modelllegierung über den gesamten betrachteten Temperaturbereich repräsentativ sind.

7.1.1 Herstellung des Modellbinderwerkstoffs

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Modellbinderproben für die Werkstoffprüfung ist vorlegiertes, gasverdüstes Pulver einer Kobaltlegierung mit 14,18 Gew.-% Wolfram und 0,13 Gew.-% Kohlenstoff (H.C. Starck GmbH, Charge-Nr.: 31926). Von diesem Pulver wurden 8,95 kg in eine Kapsel aus Ni99,2 (Werkstoffnummer: 2.4066) der Abmessungen Ø 114 mm × 142 mm × 1,5 mm eingefüllt, gerüttelt und mit einem Vakuumdruck von $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ mbar durch Verschmieden des Befüllstutzens und Verschweißen der Nahtstelle durch Wolframinertgasschweißen verschlossen. Zuvor wurden die Schweißnähte der Kapsel im Wasserbad durch einen Heliumleckagetest mit 5 bar Überdruck auf Dichtheit geprüft. Hierbei wurde während eines 48 h andauernden Tests keine Leckage festgestellt. Anschließend wurden die Kapseln durch heißisostatisches Pressen in der Anlage SHIRP 20/30-200-1500, ABRA AG verdichtet. Während dieses Prozesses, Abbildung 7.1, wurde die Kapsel mit 10 K min^{-1} auf 1200 °C erwärmt, dort für 2 h gehalten und im Anschluss mit 10 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Druckaufbau fand parallel zur Erwärmung bis zum Erreichen des Maximalwerts von 100 MPa bei Haltezeit statt. Während der Kühlung auf Raumtemperatur wurde der Druck wieder abgebaut. In Abbildung 7.1 sind zusätzlich die tatsächlichen Druck- und Temperaturverläufe angegeben.

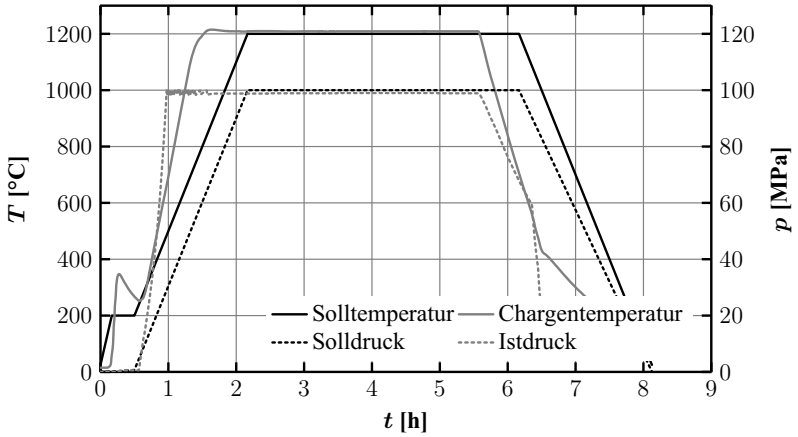

Abbildung 7.1: HIP-Zyklus zur Verdichtung der Legierung Co12W0,24C

Im Anschluss wurde die Kapsel zu einem zylindrischen Halbzeug in den Abmessungen Ø 93 mm × 104 mm gedreht. Dieses Halbzeug wurde zwecks Erlangung einer höchstmöglichen Probenzahl durch Drahterosion in zylindrische Stäbe der Abmessungen Ø 4,2 mm × 104 mm und Ø 6,2 mm × 104 mm zu Halbzeugen für Umformdilatometer- und Horizontaldilatometerproben weiterverarbeitet. Die Endbearbeitung der Proben erfolgte durch Drehen und Schleifen, bis die in Abbildungen 7.2 und 7.3 dargestellten

finalen Probenabmessungen erreicht wurden.

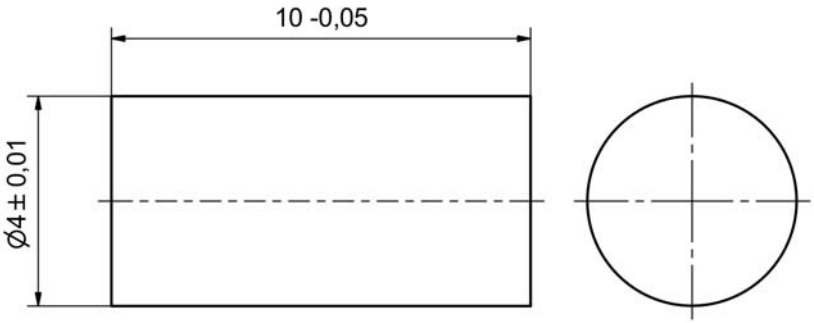

Abbildung 7.2: Probe zur mechanischen Prüfung mit Hauptabmaßen

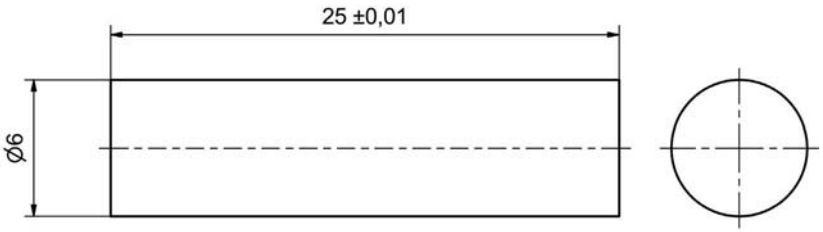

Abbildung 7.3: Probe zur Bestimmung der Wärmeausdehnung mit Hauptabmaßen

Nach der Verdichtung durch heißisostatisches Pressen wurde die Zusammensetzung mittels Funkenspektralanalyse geprüft und eine Zusammensetzung von Co mit 12,03 Gew.-% W und 0,24 Gew.-% C ermittelt. Daher wird im weiteren Verlauf die Modellbinderlegierung nur noch als Co12W0,24C angegeben.
Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden für die mechanische Prüfung im Druckversuch und zur Ermittlung des thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten eingesetzt.

7.1.2 Fließverhalten des Modellbinders

Sämtliche mechanische Versuche wurden auf dem Abschreck- und Umformdilatometer DIL805D/T, TA-Instruments in der Druckkonfiguration durchgeführt.
Das Dilatometer verfügt über eine hydraulische Belastungseinheit, mit der kraft-, weg-

und ratengeregelte Versuchsführungen realisiert werden können. Die Besonderheit des Gerätes liegt in der Möglichkeit, Versuche unter Hochvakuum oder Schutzgasatmosphäre durchzuführen.
Die Proben wurden induktiv beheizt, so dass der Laststrang der Maschine einer geringen thermischen Last unterlag. Nachteilig bei diesem Aufbau war, dass durch den Laststrang Wärmeenergie aus der Probe in die kältere Belastungseinrichtung abgeführt wurde. Um die Temperaturkonstanz zu verbessern, wurden an die Stirnflächen der Proben 0,25 mm dicke Molybdänscheiben untergelegt, die für eine bessere Einkopplung des elektromagnetischen Feldes und damit zu einer besseren Energiewandlung im Stirnflächenbereich der Probe führten, als dies ohne zusätzliche Scheiben der Fall gewesen wäre. Die Temperaturregelung erfolgte über direkt an die Proben geschweißte Thermoelemente des Typs S. Das maximale Lastaufbringungsvermögen im Deformationsmodus betrug bei diesem Versuchsaufbau 20 kN. Die Längenänderung wurde in diskreten Zeitschritten durch zwei lineare Wegaufnehmer gemessen, die über federbelastete Schubstangen aus Aluminiumoxid an den Umformstempeln angelegt wurden. Die Abtastrate wurde durch die Versuchslänge und die maximale Speicherkapazität von 72000 Werten pro Versuch begrenzt, während die minimale Wegauflösung 0,05 µm und die minimale Dehnrate im Druckversuch 0,001 s^{-1} betrug [191]. Die verwendeten Umformstempel für den Lastbereich bis 20 kN bestehen aus einer heißgepressten SiN-Keramik.

Die Charakterisierung des Fließverhaltens des Modellbinderwerkstoffs erfolgte in Anlehnung an DIN 50106 [192] und die amerikanische Norm für Druckversuche bei hohen Temperaturen ASTM E 209-00 [193]. In Abgrenzung zu den Normen wurden Proben verwendet, die ein Verhältnis $\frac{l}{d} = 2{,}5 \geq 2$ aufweisen und damit eine geringere Knicksicherheit zeigen als von der Norm DIN 50106 [192] vorgeschrieben. In der ASTM E 209-00 wird die Wahl der Probenabmessungen freigestellt, mit der Einschränkung, dass auf ausreichende Knickfestigeit zu achten ist [193]. Die in der ASTM E 209-00 vorgeschlagenen Probengeometrien weisen allerdings ein Verhältnis von $\frac{l}{d} = 3 > 2{,}5$ auf. Die gewählten Probenabmessungen erscheinen somit, zumindestens für die Prüfung unter erhöhter Temperatur, tauglich. Aus dem Verhältnis der für den Binderwerkstoff zu erwartenden hohen Dehngrenzen [61] und der Maximallast der Maschine von 20 kN ergab sich die Wahl des vergleichsweise geringen Durchmessers der Proben.

Für die spätere Ermittlung der Modellparameter K_a und N_a aus Gleichung (6.18) mussten Versuche mit verschiedenen Dehnraten durchgeführt werden. Allerdings wurden keine nach den Normen vorgeschriebenen Dehnraten verwendet, da weder die zur Bestimmung der Dehngrenze vorgeschriebene Dehnrate von 0,000 25 s^{-1} nach DIN 50106 [192] noch der Wert nach ASTM E 209-00 [193] von 0,000 83 s^{-1} mit dem DIL805D realisiert werden konnten. Ferner wurden in Abgrenzung zur Norm keine Schmierstoffe eingesetzt, da die Ausbauchung bei kleinen Umformgraden gering war und in erster Näherung noch ein einachsiger Spannungszustand erwartet werden konnte. Eine mögliche Erhöhung der Dehngrenze durch Reibungseinflüsse wurde somit hingenommen.

Die Versuche zur Bestimmung des Fließverhaltens wurden dehnratengeregelt gefahren. Dabei wurde der Versuchsabbruch wegen der Forderung kleiner Dehnungen auf 15 % der Anfangsmesslänge von 10 mm festgelegt. Da die Dehnratenregelung nicht auf der technischen, sondern der wahren Dehnung beruht, wurde das Abbruchkriterium in den

Umformgrad umgerechnet, welcher der wahren Dehnung entspricht. Nach Gleichung (7.1) [194] wurde die technische Dehnung von 0,15 – für den Druckversuch – in einen Umformgrad von 0,163 überführt.

$$\phi = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln\left(1 + \varepsilon^{\text{tech}}\right) \tag{7.1}$$

Die Gesamtheit der verwendeten Versuchsparameter ist in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Versuchsparameter zur Festlegung der Dehngrenzen $R_{\text{p}\,0{,}02}$ der Legierung Co12W0,24C

Versuchsparameter	**Einheit**	**Werte**
Versuchstemperaturen	[°C]	25; 300; 500; 600; 700; 800; 900; 1100; 1300
Dehnraten	[s^{-1}]	0,001; 0,005; 0,01
Heizrate	[K min^{-1}]	40
Haltezeit vor Versuchsbeginn	[min]	5
Kühlrate nach Versuchsende	[K min^{-1}]	120
Umformgrad vor Versuchsabbruch	–	0,163
Datenpunkte im Deformationssegment	–	36000

Insgesamt ergaben sich durch die Variation der Temperaturen und zweifacher Versuchsdurchführung 54 Spannungs-Dehnungs-Kurven, an denen die Dehngrenzen $R_{\text{p}\,0{,}02}$ bei einer plastischen Dehnung von 0,02 % und die Fließkurven ermittelt wurden. Die ermittelten Dehngrenzen sowie die zugrundeliegenden Fließkurven für jeden Temperaturbereich sind der Übersichtlichkeit halber im Anhang A in tabellarischer bzw. grafischer Form dargestellt. Den Daten kann entnommen werden, dass unterhalb 800 °C keine Dehnratenabhängigkeit der Dehngrenze vorliegt. Für die Modellierung bedeutet dies, dass ab diesem Punkt mit dem ausgewählten Materialmodell keine ratenabhängigen Effekte wie Kriechen beschrieben werden können, ohne gleichzeitig die Übereinstimmung mit den Verläufen der Fließkurven zu verschlechtern. Abbildung 7.4 gibt schließlich die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Dehngrenze wieder.

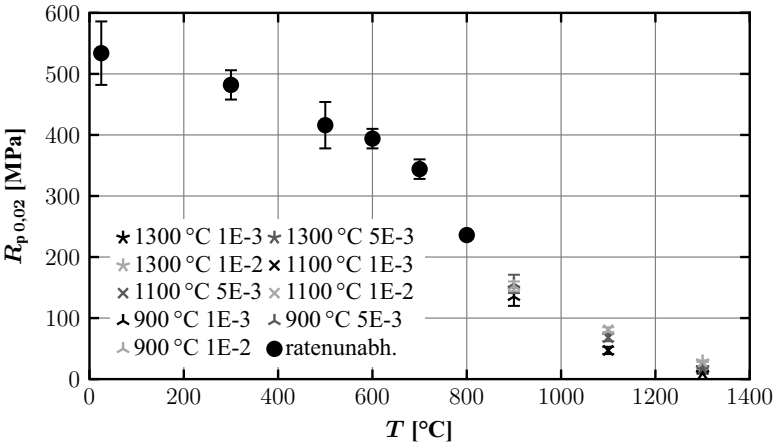

Abbildung 7.4: Dehngrenzen $R_{p\,0,02}$ der Legierung Co12W0,24C über der Temperatur

7.1.3 Zeitstandverhalten des Modellbinders

Das Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C wurde ebenfalls auf dem DIL805-A/D im Druckmodus unter kontrollierter Schutzgasatmosphäre und bei Prüftemperaturen bis 1300 °C untersucht. Die Prüfung musste unter Schutzgas erfolgen, da insbesondere Temperaturen oberhalb von 400 °C die Oxidation von Kobalt unter Luftatmosphäre mit einhergehendem Wachstum der Oxidschichtdicke [195] begünstigen, was die erzielten Versuchsdaten verfälschen könnte. Bedingt durch die hydraulische Belastungseinrichtung des DIL805A/D mussten allerdings Einschränkungen in der Konstanz der Prüfkraft hingenommen werden. Durch den horizontalen Aufbau des Laststrangs war die Probe immer mit einer Vorkraft belastet, welche insbesondere bei hohen Versuchstemperaturen eine anfängliche Kriechverformung während des Aufheizens der Probe verursachen konnte.

Die Zeitspanne der Prüfung wurde auf 50 h begrenzt. Begründet wird die Entscheidung dadurch, dass der längste in den Studien betrachtete Abkühlprozess von Sintertemperatur auf Raumtemperatur 48 h andauerte und längere Prüfzeiten keinen Mehrwert in Bezug auf das Ziel der Eigenspannungssimulation lieferten. Um die Maschine vor Beschädigungen durch Probenversagen zu schützen, wurde neben der Zeitgrenze ein automatischer Versuchsabbruch nach einer Umformung von 60 % bezogen auf die Anfangsmesslänge der Probe angegeben. Unterhalb von 1100 °C wurde die maximal erlaubte Umformung herabgesetzt, da die Proben zunehmend plastisch verfestigen und ein spontanes Versagen schon bei geringen Dehnungen zu erwarten war. Die maximale Dehnung wurde nach den Erfahrungen der vorangegangenen Versuche angepasst und war deshalb innerhalb der Versuchsserie nicht immer identisch. Entsprechend wird zu den im Anhang A grafisch aufbereiteten Versuchsdaten die Versuchslaufzeit in Stunden angegeben. Die für jeden

Versuch geltenden Randbedienungen sind in Tabelle 7.2 einzusehen. Im Gegensatz zu den Fließversuchen wurde auf eine mehrfache Durchführung der Zeitstandversuche verzichtet. Die Ergebnisse der Kriechversuche sind im Anhang A einzusehen.

Tabelle 7.2: Versuchsparameter zur Charakterisierung des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C

Versuchsparameter	Einheit	Werte
Versuchstemperaturen	[°C]	1300; 1100; 900; 800; 700
Heizrate	[K min^{-1}]	40
Haltezeit vor Versuchsbeginn	[min]	5
Kühlrate nach Versuchsende	[K min^{-1}]	120
Max. Versuchsdauer	[h]	50
Max. Deformation relativ zur Anfangsmesslänge	[%]	≤ 60
Datenpunkte im Deformationssegment	–	36000
Art der Lastaufbringung	–	konstante Kraft

7.1.4 Wärmeausdehnung des Modellbinders

Die Wärmeausdehnung der Modellbinderlegierung Co12W0,24C wurde in Anlehnung an DIN51045-1 [196] bestimmt. Zur Prüfung wurde ein Horizontaldilatometer DIL402C der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH verwendet. Als Proben wurden Rundstäbe mit Durchmesser 6 mm und der Länge 25 mm eingesetzt. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 7.3 hinterlegt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 7.5 grafisch wiedergegeben.

Tabelle 7.3: Versuchsparameter zur Bestimmung der Wärmedehnung der Legierung Co12W0,24C

Versuchsparameter	Einheit	Werte
Prüftemperaturintervall	[°C]	25 bis 1305
Bezugstemperatur	[°C]	25
Heizrate	[K min^{-1}]	2
Kühlrate nach Versuchsende	[K min^{-1}]	2
Atmosphäre	–	Argon (80 l min^{-1})
Korrekturstandard	–	Al_2O_3
Messgestänge	–	Al_2O_3
Kontaktkraft	[N]	0,1

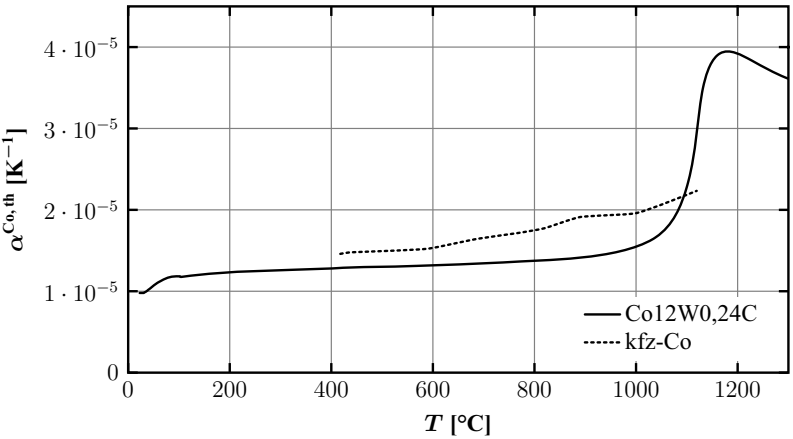

Abbildung 7.5: Wärmeausdehnung der Legierung Co12W0,24C über der Temperatur und Daten für reines kfz-Co nach [127]

Bei Raumtemperatur beträgt der Wärmeausdehnungskoeffizient $10 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} und steigt bis 90 °C auf $12 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} an. Es folgt ein linearer Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten bis $15 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} im Temperaturintervall [90 °C, 950 °C]. Oberhalb von 950 °C bis ca. 1190 °C erfolgt ein rapider Anstieg des technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten bis auf $40 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Von diesem Punkt an fällt der Wärmeausdehnungskoeffizient bis zur maximalen Prüftemperatur von 1305 °C wieder ab. Der Abfall des technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten ist in der plastischen Deformation der Probe durch viskoses Fließen begründet. Zusätzlich ist in Abbildung 7.5 der technische Wärmeausdehnungskoeffizient angegeben, der aus der thermischen Gitterdehnung von reinem im kfz-Gitter stabilisiertem Co nach [127] berechnet wurde. Im Vergleich zu dem Kurvenverlauf der Legierung Co12W0,24C ist zu bemerken, dass dieser im Umfeld von 420 °C mit $14{,}6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist als die gemessenen Werte. Des Weiteren ist im Temperaturintervall [420 °C, 1100 °C] bei den Werten nach [127] eine größere Steigung des Wärmeausdehnungskoeffizienten zu verzeichnen als in den Messwerten der Legierung Co12W0,24C. In den Literaturdaten für reines krz-Co ist kein Hinweis für einen rapiden Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten gegeben, wie er in den Messwerten ab 950 °C zu verzeichnen ist. In Bezug auf die Eigenspannungssimulation ist davon auszugehen, dass die Daten der Legierung Co12W0,24C im Vergleich zu den Daten von reinem kfz-Co für Temperaturen kleiner 1100 °C kleinere Eigendehnungen und damit niedrigere Eigenspannungsbeträge zur Folge haben. Da gegenwärtig keine Wärmeausdehnungskoeffizienten für vergleichbare Legierungen des Systems Co-W-C zur Plausibilitätsüberprüfung der Messwerte bekannt sind, wird für die Rechenstudien dennoch angenommen, dass der aus den Messungen ermittelte Verlauf des technischen Ausdehnungskoeffizienten charakteristisch für die Binderlegierung in Hartmetallen ist.

7.1.5 Elastische Verformung des Modellbinders

Zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten der Modellegierung Co12W0,24C wurden Werte einer Co-Basislegierung (Haynes 25) aus der MPDB Materialdatenbank [197] bis 900 °C entnommen. Die Daten wurden anschließend durch die nachfolgenden Gleichungen (7.2) und (7.3) linear extrapoliert, um den Datensatz auch bei Temperaturen bis 1300 °C einsetzen zu können.

$$E^{\mathrm{Co}}(T) \approx 2{,}30567 \cdot 10^5 - 8{,}43836 \cdot 10^1 \cdot T\,[\mathrm{MPa}] \tag{7.2}$$

$$\nu^{\mathrm{Co}}(T) \approx 3{,}15792 \cdot 10^{-1} + 1{,}43975 \cdot 10^{-5} \cdot T\,[-] \tag{7.3}$$

Zur Verifizierung dieser Gleichungen wurden zudem elastische Konstanten des Modellbinders bei Raumtemperatur mittels des Impulsanregungsverfahrens gemäß ASTM E 1876-09 [198] auf einem IMCE RFDA System 24, Integrated Material Control Engineering Nv (IMCE), ermittelt. Über fünf Proben der nominellen Abmessungen 15 mm × 3 mm × 70 mm wurde im Mittel ein E-Modul von 214,113 ± 0,33 GPa und eine Querkontraktionszahl von 0,313 ± 0,0011 gemessen. Ein Vergleich mit den Werten nach Gleichungen (7.2) $E^{\mathrm{Co}}(25\,°\mathrm{C}) \approx 228{,}45$ GPa und (7.3) $\nu^{\mathrm{Co}}(25\,°\mathrm{C}) \approx 0{,}313$ ergibt eine relative Überschätzung durch die Gleichungen von 6,7 % für den E-Modul bzw. 1,0 % für die Querkontraktionszahl. Für die numerische Bestimmung der Eigenspannungen bedeutet dies, dass die simulierten Spannungswerte für die Kobaltphase zu betragsmäßig höheren Werten verschoben werden.

7.2 Werkstoffeigenschaften des Wolframkarbids

Alle zur Modellierung der WC-Phase herangezogenen Werkstoffeigenschaften wurden der Literatur entnommen bzw. hieraus abgeleitet. Im Einzelnen: Die orthotropen Einkristallsteifigkeiten bei Raumtemperatur wurden [52, 53] entnommen. Die temperaturabhängigen isotropen E-Moduln, die zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Einkristallsteifigkeiten nach Gleichung (6.23) verwendet werden, stammen von Reeber und Wang [51]. Die Anpassung eines Polynoms fünfter Ordnung an die Daten aus [51] ergibt:

$$\begin{aligned}\frac{E^{\mathrm{WC}}(T)}{E^{\mathrm{WC}}(25\,°\mathrm{C})} \approx\ & 1{,}00058 \cdot 10^0 - 2{,}17560 \cdot 10^{-5} \cdot T \\ & - 8{,}82553 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 4{,}94511 \cdot 10^{-11} T^3 \\ & - 1{,}45148 \cdot 10^{-14} \cdot T^4 + 1{,}69359 \cdot 10^{-18} \cdot T^5\end{aligned} \tag{7.4}$$

Auf Basis der temperaturabhängigen Gitterparameter a_0^{WC} und c_0^{WC} des WC, die ebenfalls Reeber und Wang [51] entnommen wurden, werden die orthotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtung $\alpha^{a,\,\mathrm{WC}}(T)$ bzw. in $\langle 0001\rangle$-Richtung $\alpha^{c,\,\mathrm{WC}}(T)$ wie folgt berechnet:

$$\alpha^{a,\,\mathrm{WC}}(T) = \frac{1}{\partial a_0^{WC}(T_{\mathrm{ref}})} \cdot \frac{\partial a_0^{\mathrm{WC}}(T)}{\partial T} \tag{7.5}$$

$$\alpha^{c,\,\mathrm{WC}}\left(T\right) = \frac{1}{\partial c_0^{\mathrm{WC}}\left(T_{\mathrm{ref}}\right)} \cdot \frac{\partial c_0^{\mathrm{WC}}\left(T\right)}{\partial T} \tag{7.6}$$

Hierbei wird eine Referenztemperatur von $T_{\mathrm{ref}} = -223\,°\mathrm{C}$ gewählt.
Die Zusammenfassung des Literaturdatensatzes, der die thermo-elastische Modellierung der WC-Phase ermöglicht, ist im Anhang B.2 einzusehen.

7.3 Ermittlung der Modellparameter für den Modellbinder

Um die in den Kapiteln 7.1.2 und 7.1.3 experimentell bestimmten Daten, die die viskoplastische Materialverformung der Legierung Co12W0,24C wiedergeben, für die Simulation nutzbar zu machen, müssen die Parameter aus Gleichungen (6.18) und (6.20) durch Anpassung an die experimentellen bzw. Literaturdaten ermittelt werden. Hierzu wurde Gleichung (6.20) in Gleichung (6.18) eingesetzt und nach der Vergleichsspannung σ^{eq} aufgelöst. Es ergibt sich folgende Darstellung des konstitutiven Gesetzes zur Annäherung der viskoplastischen Materialverformung der Legierung Co12W0,24C:

$$\sigma^{\mathrm{eq}} = R_{\mathrm{p}} + C_1 \cdot \varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}} + C_2 \cdot \left(1 - e^{-b\cdot\varepsilon^{\mathrm{eq,\,vp}}}\right) + K_{\mathrm{a}} \cdot \left(\left|\dot{\varepsilon}^{\mathrm{eq,\,vp}}\right|\right)^{\frac{1}{N_{\mathrm{a}}}} \tag{7.7}$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter $R_{\mathrm{p}}, K_{\mathrm{a}}, N_{\mathrm{a}}, C_1, C_2$ und b zu berücksichtigen, wurde nun wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde für jede Versuchstemperaturstufe ein eigener Parametersatz ermittelt. Aus diesen Parametersätzen wurden sodann mit Hilfe von Matlab, Mathworks Inc. durch Verwendung von abschnittsweise definierten Hermite-Polynomen [199] Funktionen berechnet, mit denen die Parameter temperaturabhängig beschrieben werden können.

Die Bereitstellung der temperaturabhängigen Modellparameter, elastischen Konstanten und Wärmeausdehnungskoeffizienten bietet die Grundlage für die in den nächsten Kapiteln vorgestellten numerischen Rechenstudien zur Sensitivität des Modells und zum Einfluss der Temperaturführung auf den Mikroeigenspannungszustand in Hartmetallen.

7.3.1 Berechnung der Parametersätze bei konstanter Temperatur

Zur Formulierung des Optimierungsziels wurde Gleichung (7.7) in eine Matrixform gebracht, um die Optimierung gleichzeitig auf alle vorliegenden Versuchsdaten eines Datensatzes anwenden zu können.

$$\mathbf{S}^{\mathrm{num}} = \mathbf{x}\left(3\right) + \mathbf{x}\left(1\right) \cdot \mathbf{P} + \mathbf{x}\left(2\right) \cdot \left(\mathbf{O} - \exp\left(\mathbf{x}\left(4\right) \cdot \mathbf{P}\right)\right) + \mathbf{x}\left(5\right) \cdot \left(\left|\dot{\mathbf{P}}\right|\right)^{\frac{1}{\mathbf{x}(6)}} \tag{7.8}$$

Dabei repräsentiert $\mathbf{S}^{\mathrm{num}}$ als $m\times n$-Matrix die numerisch berechneten Spannungen des Chaboche-Gesetzes (Gleichung (6.18)). Die Anzahl der Spalten n kennzeichnet hierbei die für die Parameteranpassung verwendete Anzahl an Versuchsdatensätzen und m die Anzahl an Versuchswerten pro Datensatz. Alle weiteren Matrizen wie die Matrix der

plastischen Dehnung $\mathbf{P}$ und der plastischen Dehnrate $\dot{\mathbf{P}}$ besitzen die gleiche Gestalt wie $\mathbf{S}^{\text{num}}$. Die letztgenannten Matrizen beinhalten, jeweils spaltenweise, die Versuchsdaten der plastischen Dehnung sowie der Dehnrate. Die Matrix $\mathbf{O}$ nimmt für alle Einträge den Wert eins an. Die Optimierung über die Wertematrizen erforderte eine vorgeschaltete Operation zur Längenanpassung aller Versuchsdaten, um die Konformität aller Matrizen zu erzielen. Der Vektor $\mathbf{x}$ beinhaltet die Modellparameter in der folgenden Reihenfolge:

$$\mathbf{x} = (C_1, C_2, R_\text{p}, b, K_\text{a}, N_\text{a})^\text{T} \tag{7.9}$$

Gleichung (7.8) wird dazu verwendet, das Zielsystem der Optimierung durch Anwendung der kleinsten Fehlerquadrate in Anlehnung an [200, 201] wie folgt zu definieren:

$$\|\mathbf{r}^\text{q}(\mathbf{x})\| = \|\frac{1}{2} \cdot \sum_{k=1}^{n} \left(\mathbf{S}^\text{exp}(\mathbf{x}) - \mathbf{S}_k^\text{num}(\mathbf{x})\right)^2\| \rightarrow \min \tag{7.10}$$

Dabei enthält die Matrix $\mathbf{S}^\text{exp}$ die experimentell ermittelten Spannungen. Weiter ist $\mathbf{r}^\text{q}$ ein Vektor, der zu jedem Versuchsdatensatz die Summe der kleinsten Fehlerquadrate zwischen der Modellbeschreibung und dem Experiment enthält.
Damit der Algorithmus keine Lösungen findet, die zwar mathematisch optimal, aber physikalisch unsinnig sind, werden zudem Startwerte sowie Ober- und Untergrenzen ($\mathbf{x}^\text{OG}$ bzw. $\mathbf{x}^\text{UG}$) für den Vektor $\mathbf{x}$ vorgegeben:

$$\mathbf{x}^\text{UG} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^\text{OG} \tag{7.11}$$

Für die Dehngrenzen wurden Startwerte und Grenzen durch die Auswertung der Fließkurven vorgegeben. Für Temperaturen $T > 800\,°\text{C}$ kommt hinzu, dass C_1 den Wert Null annehmen muss, da andernfalls die viskose Materialverformung nur eingeschränkt wiedergegeben werden kann [6].
Ausgehend von den Startwerten wurden durch den Optimierer die Werte in $\mathbf{x}$ so lange variiert, bis eines der beiden folgenden Abbruchkriterien erfüllt war [200, 201]:

$$\|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k-1}\| \leq \chi_1 \vee \|\mathbf{f}(\mathbf{x}_k) - \mathbf{f}(\mathbf{x}_{k-1})\| \leq \chi_2 \tag{7.12}$$

Die Fallunterscheidung in (7.12) bedeutet, dass Konvergenz erreicht wird, wenn die Quadratnorm der Änderung in den Parametern nach einem Iterationsschritt kleiner als ein definierter Grenzwert χ oder die Quadratnorm des Optimierungsziels kleiner als das Abbruchkriterium ist. In der vorliegenden Arbeit wurden $\chi_1 = \chi_2 = 1 \cdot 10^{-15}$ gewählt.

Mit Hilfe des hier beschriebenen Fits wurden für jede der Versuchstemperaturstufen Parametersätze ermittelt. Die Ergebnisse sind im Anhang B.1 graphisch dargestellt.

7.3.2 Temperaturabhängige Beschreibung der Modellparameter mit Hilfe von Hermite-Polynomen

Die Berechnung des temperaturabhängigen Parametersatzes erfolgte mit abschnittsweise definierten Hermite-Polynomen. Hierzu wurde nach [199] und [202] ein kubisches

Polynom derartig an die Intervalle zwischen den diskreten Stützstellen (Versuchstemperaturstufen) angepasst, dass im Umfeld der Intervallübergänge kein lokales Überschwingen auftritt [202]. Die entsprechende Algorithmik nach [199] zur Anpassung derartiger abschnittsweiser Funktionen wird ebenfalls von Matlab bereitgestellt [202] und resultiert in folgender Polynomdarstellung zur Interpolation der Modellparameter auf einem Temperaturintervall $T_k^{\min} \leq T \leq T_k^{\max}$:

$$g\left(T\right) = y_k + d_k \cdot \left(T - T_k^{\min}\right) + c_k \cdot \left(T - T_k^{\min}\right)^2 + b_k \cdot \left(T - T_k^{min}\right)^3 \tag{7.13}$$

In Gleichung (7.13) sind y_k, d_k, c_k und b_k Parameter, die nur auf einem der Temperaturintervalle gültig sind. Für jedes der k Intervalle müssen sowohl die Parameter als auch die Temperatur $T_k^{\min}$ angepasst werden. Im Anhang B.1 sind die Temperaturintervalle sowie die zugehörigen Polynomparameter zu jedem der Modellparameter tabellarisch aufgelistet.

8 Modelltest und Konvergenzstudien

Die Durchführung der numerischen Studien erfordert zunächst eine einwandfreie Funktion der Nutzersubroutine, in der die konstitutive Beschreibung hinterlegt ist. Hierzu wird ein Abgleich der Simulationsergebnisse eines einfachen FE-Modells mit den experimentellen Daten der Modellbinderlegierung Co12W0,24C durchgeführt, der zeigen soll, dass die Subroutine funktionsfähig ist. Der Vergleich zwischen numerischen und experimentellen Ergebnissen erlaubt dabei festzulegen, wie gut die Materialverformung des Modellbinders durch die gewählte konstitutive Beschreibung wiedergegeben werden kann. Aus dieser Studie kann dann direkt eine Abschätzung erfolgen, welche Möglichkeiten oder Einschränkungen sich für die numerische Berechnung des Mikroeigenspannungszustandes im Gefüge der Hartmetalle ergeben.

Daneben ist die Wahl eines geeigneten Diskretisierungsgrades und die Festlegung zweckmäßiger Randbedingungen notwendig. Hierzu ist der Diskretisierungsgrad so zu wählen, dass die Anzahl der Knoten und damit die Anzahl der Freiheitsgrade des FE-Systems zeitlich effizient lösbar bleiben. Gleichzeitig ist sicherzustellen, dass die erzielten Ergebnisse konvergieren und keine Abhängigkeiten vom Diskretisierungsgrad oder vom gewählten Elementtyp aufweisen.

Zudem ist die Wahl geeigneter Randbedingungen im Zusammenhang mit der numerischen Eigenspannungsberechnung von Bedeutung. Dadurch, dass das Gefügemodell einen kleinen Ausschnitt aus einer größeren Komponente darstellt, müssen Bedingungen gefunden werden, welche die Dehnungseinschränkungen des Modellrandes durch das umgebende Material wiedergeben können. Gleichzeitig dürfen etwaige durch die Randbedingungen induzierte Kräfte nicht jene Lasten überschreiten, die durch die lokalen elastischen Dehnungsinkompatibilitäten hervorgerufen werden. Sollten nämlich die Reaktionen auf die Randbedingungen ihren lokalen Charakter verlieren, würde der Mikroeigenspannungszustand nicht mehr bestimmt werden können. Stattdessen wird ein Spannungszustand ermittelt, der sich infolge äußerer und innerer Lasten einstellt und nicht mehr als Eigenspannungszustand gelten kann.

Zur Lösung der o. g. Aufgaben wird zunächst ein Nachweis geführt, dass die konstitutive Beschreibung des Modellbinders im Rahmen der Grenzen des Modells mittels der UMAT-Subroutine möglich ist. Darauf aufbauend wird die notwendige Elementzahl festgelegt, die zu einem vom Diskretisierungsgrad unabhängigen Ergebnis führt. Die Anzahl der Elemente wird dazu auf die Anzahl der Körner im Modell bezogen. Ferner wird die notwendige Ordnung der Ansatzfunktion ermittelt. Eine Studie zur Auswahl der Randbedingungen und deren Auswirkungen auf die berechneten Eigenspannungen schließt die Voruntersuchungen ab, welche die Grundlage für alle folgenden numerischen Analysen zum Mikroeigenspannungszustand bilden. Auf Grund der geometrischen Unterschiede in der jeweiligen Mikrostruktur eines jeden betrachteten Modells ist es nicht

möglich, jede Modellgeometrie in dieselbe Anzahl an finite Elemente zu zerlegen. Daher ist der in diesem Kapitel bestimmte Diskretisierungsgrad lediglich als Untergrenze zu verstehen.

8.1 Abgleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten

Für den Funktionstest der Subroutine und zur Beurteilung der Güte des konstitutiven Modells werden die Simulationsergebnisse eines würfelförmigen Modells der Kantenlänge 1 mm unter Verwendung eines C3D8-Elements mit den experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse des Modells wurden jeweils als interpolierte Datensätze für den Elementmittelpunkt ausgegeben. Die Diagramme, an denen der Datenvergleich vorgenommen wird, sind im Anhang C einzusehen. Die Daten werden dort jeweils nach aufsteigender Temperatur sortiert wiedergegeben und erläutert. Eingangs sei darauf hingewiesen, dass die Dehnungsverfestigung der Modellbinderlegierung nur im Bereich kleiner plastischer Dehnungen durch das FE-Modell angenähert werden kann.

Bei der Temperaturstufe 25 °C (Abbildung C.1) zeigt die Modellimplementierung bis zu einer plastischen Dehnung von 2 % eine gute Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Dehnungsverfestigung der Legierung Co12W0,24C. Während die anfängliche Verfestigung seitens des Modells unterschätzt wird, ist der weitere Kurvenverlauf der Modellergebnisse für plastische Dehnungen kleiner 2 % nahezu deckungsgleich zu den experimentellen Werten. Für höhere plastische Dehnungen wird die Verfestigung unterschätzt. Weder im Experiment noch in der Simulation sind Anzeichen für Ratenabhängigkeit zu sehen.

Das Bild, welches sich für die Gegenüberstellung der Raumtemperaturergebnisse zeigt, ist in ähnlicher Form für die Resultate bei 300 °C (Abbildung C.2) vorzufinden. Die im Experiment ratenunabhängige Dehnungsverfestigung wird durch das Modell wiedergegeben. Eine Ausnahme zeigt sich bei der Annäherung des Bereiches der beginnenden Verfestigung, die im Modell ab einer plastischen Dehnung größer 2 % langsamer fortschreitet, als von den experimentellen Daten vorgegeben.

In den weiteren Temperaturstufen zwischen 500 °C und 700 °C (Abbildungen C.3 bis C.5) werden die experimentellen Befunde ebenfalls zufriedenstellend wiedergegeben. Im direkten Abgleich der Daten ist zu sehen, dass das Modell länger im linearen Bereich verbleibt als in der experimentellen Vorlage. Dies ist damit zu begründen, dass die von der Optimierungsroutine bevorzugten Werte für die Dehngrenze den Obergrenzen der experimentellen Daten unter Einbeziehung der Fehlerspanne entsprechen. Das Modell zeigt durch die höhere Dehngrenze ein späteres Eintreten plastischer Verformung. Für die drei Temperaturstufen ist im Modell die anfängliche plastische Dehnung zu gering, und das Modell reagiert zu steif. Mit Ausnahme des Übergangs vom elastischen zum plastischen Bereich konvergiert das Modell gegen die experimentellen Vorgaben und zeigt abschnittsweise eine gute Übereinstimmung. Die Verfestigung kann für die Temperaturstufen 500 °C, 600 °C und 700 °C bis zu plastischen Dehnungen von ca. 3,5 %

beschrieben werden, bevor diese unterschätzt wird.

Ab 800 °C (Abbildung C.6) zeigt sich, dass eine ratenabhängige Beschreibung wie folgt notwendig ist: Bei hohen Dehnraten von $1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} bis $1 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} zeigt das experimentell ermittelte Fließverhalten bei konstanter Dehnrate noch kein ratenabhängiges Verhalten. Gleichzeitig tritt unter konstanter Last Kriechen auf (Abbildung C.10). Zudem markiert der Datensatz in der Parametrisierung des Modells einen Wendepunkt bzw. Übergangspunkt in der temperaturabhängigen Beschreibung der Modellparameter. Für den Ratenmultiplikator K_a (Abbildung B.5) kennzeichnet der Stützpunkt bei 800 °C den Wendepunkt zwischen Werten im Bereich 0,1 und höheren Werten, die im Modell die Ratensensitivität bedingen. Bei der Implementierung der Dehngrenze ist dies der letzte Datenpunkt, bei dem die Dehngrenze nicht künstlich zu Null gesetzt wird, um eine bessere Annäherung des Modells an die experimentellen Kriechkurven zu ermöglichen. An dieser Stelle wird ein sprunghafter Anstieg des Dehngrenzenparameters und damit eine Instabilität des Modells verhindert. Die Forderung nach einem Parameterverlauf über der Temperatur, der die Stabilität des Modells nicht gefährdet, hat zur Folge, dass größere Abweichungen zwischen Simulations- und experimentellen Daten hingenommen werden müssen. Das Modell kann jedoch, trotz beginnender Ratenabhängigkeit, das im Experiment ratenunabhängige Fließverhalten annähern. Das Ziel der Reproduktion der viskosen Dehnung (Abbildung C.10) wird jedoch verfehlt. Mit Ausnahme des Datensatzes für eine Last von 250 MPa erfolgt im primären Teil des Kriechens ein zu großer Anstieg der Dehnung über der Zeit, der zu größeren Zeiten deutlich abflacht und die viskose Dehnung infolge konstanter Last unterschätzt.

Beim Parametersatz zum Stützpunkt bei 900 °C (Abbildungen C.7) wurde, wie in [6] empfohlen, der Parameter C_1 zur Beschreibung des linearen Anteils der Verfestigung, zu Null gesetzt, weshalb R_p ebenfalls als Null angenommen wird. Diese Parameter werden auch für höhere Temperaturen unverändert angewendet. Laut [6] wird durch die Vernachlässigung von C_1 eine bessere Beschreibung der viskosen Materialdeformation ermöglicht. Bei der Beschreibung der Fließkurven fällt auf, dass die Dehnungsverfestigung für die Dehnrate $1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} nur grob angenähert werden kann. Unter Einbeziehung der Ratenabhängigkeit kann die Modellantwort als perfekt plastisch beschrieben werden. In den experimentellen Ergebnissen ist mit steigender Dehnung noch eine deutliche Zunahme der Spannung zu verzeichnen. Für höhere Raten beträgt der relative Fehler in Bezug zu den experimentellen Ergebnissen ca. 50 %. Diese Überschätzung der Materialverfestigung liegt darin begründet, dass das Modell eine deutlich höhere Ratenabhängigkeit zeigt, als die experimentellen Ergebnisse vorgeben. Das zeitabhängige (Abbildung C.11) Kriechen infolge konstanter Last kann nur für Beanspruchungen wiedergegeben werden, die in Dehnraten resultieren, welche innerhalb des Intervalls von $1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} bis $1 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} liegen. Hier offenbart sich die bereits in [6] erwähnte Begrenzung des Dehnratenintervalls auf ca. vier Zehnerpotenzen, für welches das Modell die viskoplastische Dehnung mit einem ratenunabhängigen Parametersatz approximieren kann. Für Lasten kleiner gleich 100 MPa wird der Fortschritt der inelastischen Dehnung sehr deutlich unterschätzt. Die Abbildung des tatsächlichen Verhaltens bei höheren Lasten und entsprechend höheren Dehnraten ist hinreichend, obgleich grob. Hier wird die zeitliche Änderung der Dehnung ε^vp unter konstanter Last linear und

folglich mit konstanter Dehnrate angenähert. Die Anteile des primären Kriechens sind in der Modellbeschreibung nicht mehr enthalten.

Bei 1100 °C ist die Modellbeschreibung stimmiger als bei der Stützstelle von 900 °C. Die Materialverfestigung (Abbildung C.8) hat im Experiment einen nahezu perfekt plastischen Charakter und zeigt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Rate. Während bei der mittleren Dehnrate von $5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ die Modellbeschreibung Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, wird für geringere Dehnraten insbesondere die anfängliche Verfestigung um 21 % unterschätzt, während für größere Dehnraten eine Überschätzung um 10 % vorliegt. Für die Approximation des Zeitstandverhaltens (Abbildung C.12) ist die relative Abweichung zwischen Modellbeschreibung und experimentellen Ergebnissen schwieriger zu beurteilen. Für die niedrigste Last von 8 MPa wird der Fortschritt der plastischen Dehnung über der Zeit um 75 % zu gering abgeschätzt. Die Laststufe 15 MPa wird durch das Modell jedoch in akzeptabler Weise wiedergegeben. Zu höheren Lasten zeigt das Modell erneut eine lineare Abschätzung für die viskose Verformung. Während mit zunehmenden Zeiten die Kriechdehnung im Vergleich zum Experiment zu hoch abgeschätzt wird, bietet das Modell im Anfangsstadium eine gute Annäherung der tatsächlichen Materialdeformation von der Legierung Co12W0,24C.

Die Modellbeschreibung für den Modellbinder bei 1300 °C ist für die Materialverfestigung (Abbildung C.9) von ähnlicher Güte wie die Beschreibung auf der Temperaturstufe 1100 °C. Bei einer mittleren Dehnrate von $5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ gibt das Modell eine treffende Beschreibung. Für die niedrigere Versuchsdehnrate von $1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ wird der Spannungs-Dehnungs-Verlauf um 20 % unterschätzt, wenn die experimentellen Ergebnisse als Bezugspunkte herangezogen werden. Die Simulation der höchsten Dehnrate $1 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ ist beim ersten Auftreten plastischer Verformung um 7,5 % größer als die Vorgabe durch die experimentellen Daten. Mit zunehmender Dehnung steigt der relative Fehler allerdings bis auf 17,5 % an. Für die viskose Materialverformung (Abbildung C.13) in Form der Vorhersage des Kriechens zeigt das Modell für alle Lasten eine deutliche Überschätzung der viskoplastischen Dehnung im Vergleich zur experimentellen Vorlage. Eine entsprechende Beschreibung der Spannungs-Dehnungs-Verläufe sowie des Kriechens ist im Übergangsgebiet zwischen 1100 °C und 1300 °C zu erwarten.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Implementierung des konstitutiven Gesetzes im betrachteten Temperaturbereich möglich ist und bis zu Temperaturen von 700 °C zu validen Resultaten führt. Bei größeren Temperaturen ermöglicht die Modellvorhersage zumindest eine qualitative Beurteilung der Spannungsrelaxation infolge viskoser Dehnung. Der Vergleich mit den experimentellen Daten ergibt jedoch, dass eine quantitative Wiedergabe der Materialverformung nur eingeschränkt möglich ist. Es ist ferner anzunehmen, dass sich im Falle der Simulation einer Abkühlung von Temperaturen oberhalb von 700 °C auf etwa Raumtemperatur die quantitativen Fehler aus den oberen Temperaturbereichen auch in den Ergebnissen bei Raumtemperatur niederschlagen. Im Ergebnis wird angenommen, dass das Modell eine in sich geschlossene qualitative Bewertung des Einflusses der Abkühlbedingungen und der Wiederausscheidungeffekte auf den Eigenspannungszustand in Hartmetallen ermöglicht.

8.2 Einfluss des FE-Netzes auf die Bestimmung der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen

Vor Durchführung der numerischen Studien muss gewährleistet werden, dass die Ergebnisse unabhängig von dem gewählten Diskretisierungsgrad bzw. der verwendeten Elementzahl sind. Nur so wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den einzelnen Modellen sichergestellt. Hierzu wurde die minimale Anzahl an Elementen, die für eine Annäherung an einen zuverlässigen Endwert notwendig ist, für jeweils ein WC6Co- und ein WC20Co-Volumenmodell (Abbildung 8.1) bestimmt.

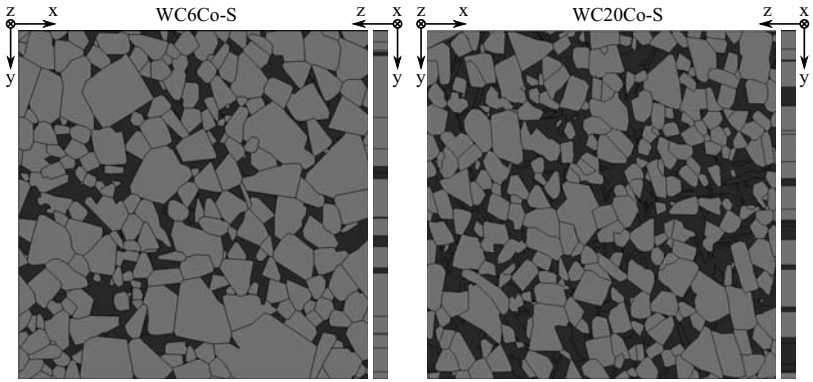

Abbildung 8.1: Modelle für die Netzsensitivitätsstudie

Für die Studien wurden keilförmige Elemente mit linearen (Abaqus Elementtyp C3D6) und quadratischen (Abaqus Elementtyp C3D15) Ansatzfunktionen mit voller Anzahl an Integrationspunkten gegenübergestellt. Diese boten für die 2,5D-Darstellung der Modelle die höchsten Erfolgschancen und Kontrollmöglichkeiten bei der automatischen Vernetzung. Demgegenüber konnte ein Netz aus einer Kombination von hexaedrischen und keilförmigen Elementen etwa bei einer hohen Anzahl an zeilenförmigen Körnern, wie dem vorliegenden WC20Co-Modell (Abbildung 8.1), nicht immer automatisch erzeugt werden. Die Modelle weisen durch die veränderliche Anzahl an Körnern pro Volumen eine unterschiedliche geometrische Komplexität bei gleicher Größe auf. Infolgedessen muss ein Modell mit größerer geometrischer Komplexität mit einer größeren Anzahl an Elementen diskretisiert werden als Modelle geringerer Komplexität. Als Vergleichskriterium für die Netzgüte wird in Analogie zu [203] die auf die Anzahl der im Modell vorhandenen Körner normierte Elementzahl angegeben. Dies ermöglicht, für jedes behandelte Modell einen vergleichbaren Diskretisierungsgrad einzustellen.

Zur Beurteilung des Diskretisierungsgrades wurden für die beiden Modelle die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungswerte bei Raumtemperatur nach einer sechsstündigen Abkühlung über der auf die Anzahl der Körner normierten Elementzahl

für die WC- und die Co-Phase wie folgt berechnet (Abbildungen 8.2 und 8.3):

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^X} = \frac{1}{V^x} \int_{V^X} \sigma_{ij} dV^x \tag{8.1}$$

$$\langle \sigma^{\mathrm{h}} \rangle_{V^X} = \frac{1}{3} \mathrm{Spur} \left(\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^X} \right) \tag{8.2}$$

Dabei steht V^X wahlweise für das Phasenvolumen des WC oder Co. Ferner ist $\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^X}$ der über das Phasenvolumen gemittelte Spannungstensor und $\langle \sigma^{\mathrm{h}} \rangle_{V^X}$ die jeweils phasengemittelte hydrostatische Spannung. Letztere wird als Bemessungswert herangezogen, da sie die einzige Größe darstellt, die mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar ist.

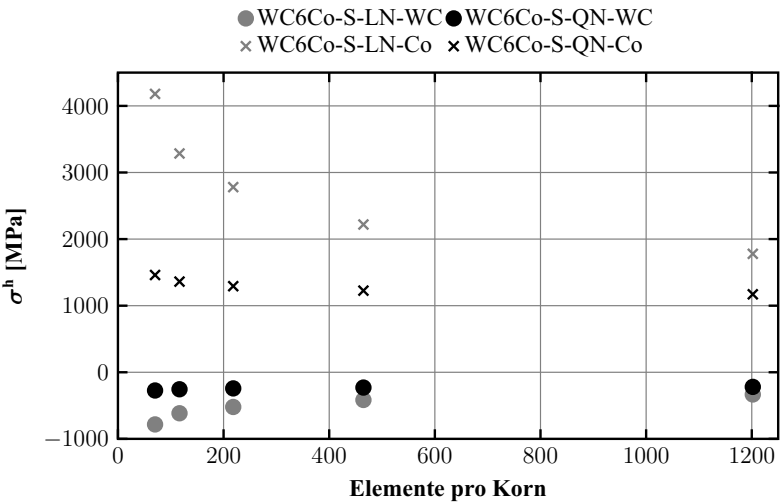

Abbildung 8.2: Einfluss der Netzfeinheit auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC6Co für Elemente mit linearer (LN) und quadratischer (QN) Ansatzfunktion

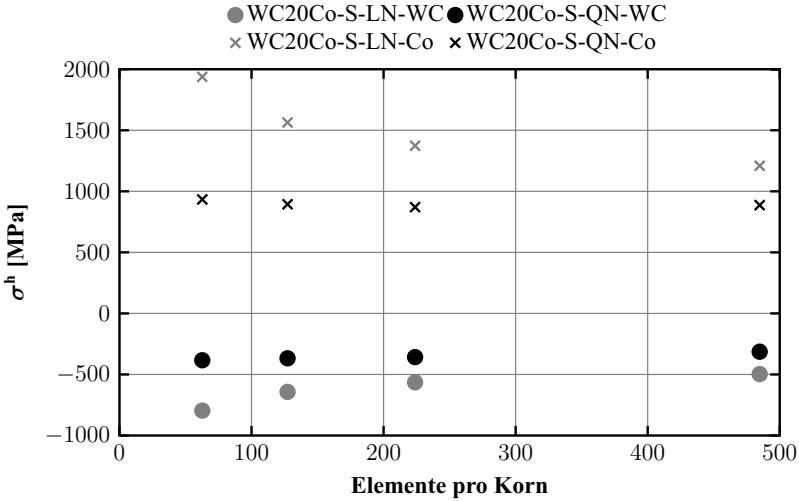

Abbildung 8.3: Einfluss der Netzfeinheit auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC20Co für Elemente mit linearer (LN) und quadratischer (QN) Ansatzfunktion

Zunächst ist festzustellen, dass die Modelle mit der linearen Ansatzfunktion in den Grenzen der betrachteten Diskretisierungsgrade zu höheren Spannungen führen, die außerdem erst bei sehr viel größerem Diskretisierungsgrad gegen einen stabilen Spannungswert konvergieren. Elemente mit linearen Ansatzfunktionen weisen demnach eine sehr viel schlechtere Eignung für die Studien auf. Zudem ist offen, ob die Ergebnisse der linearen Elemente mit noch feinerem Diskretisierungsgrad gegen die Werte streben, die mit dem quadratischen Elementtyp erzielt werden können. Demgegenüber zeigen Elemente mit quadratischen Ansatzfunktionen eine schnellere Konvergenz. Außerdem wurde in Kapitel 3.2.2 herausgearbeitet, dass die eigenspannungsauslösenden Eigendehnungen lokal von den Korngrenzen der Einzelphasen ausgehen und sich zum Inneren des Korns Spannungs- und Dehnungsgradienten aufbauen, die durch Elemente mit quadratischer Ansatzfunktion besser angenähert werden können als durch Elemente mit linearer Ansatzfunktion. Ebenfalls wirken sich geometrisch erzeugte Singularitäten, wie z. B. im Umfeld spitzwinkliger Körner oder in schmalen Binderbereichen, bei quadratischen Elementen weniger stark aus als bei linearen. Daher wurden für die folgenden Berechnungen quadratische Elemente und ein Wert von durchweg 200 Elementen pro Korn als Diskretisierungsgrad gewählt.

8.3 Einfluss der Randbedingungen auf die Vorhersage der Mikroeigenspannungen

In diesem Kapitel werden geeignete Randbedingungen, die mit den Annahmen zur Eigenspannungsverteilung in Hartmetallen vereinbar sind und gleichzeitig die Dehnungseinschränkungen des umgebenden Materials berücksichtigen, ermittelt. Dazu werden den bisher gezeigten Modellen Varianten von statisch einheitlichen, kinematisch einheitlichen [204] und periodischen Randbedingungen [205] nach dem Vorbild von Al Kassem [206] aufgeprägt und die resultierenden Simulationsergebnisse bewertet. Bei statisch einheitlichen Randbedingungen wird jedem Punkt des Randes ein Lastvektor zugewiesen, der der makroskopischen Spannung entspricht. Hingegen wird bei kinematisch einheitlichen Randbedingungen dem Rand des Modells eine global gleichartige Verschiebung aufgeprägt. Periodische Randbedingungen zeichnen sich dadurch aus, dass Knoten, die sich auf den Rändern exakt gegenüberliegen, der gleiche Verschiebungsvektor aufgezwungen wird. Eine schematische Ansicht der unterschiedlichen Randbedingungen ist in Abbildung 8.4 gegeben. Die mathematische Herleitung und Beschreibung der drei unterschiedlichen Randbedingungen ist in den Quellen [204, 205, 207] zu finden.

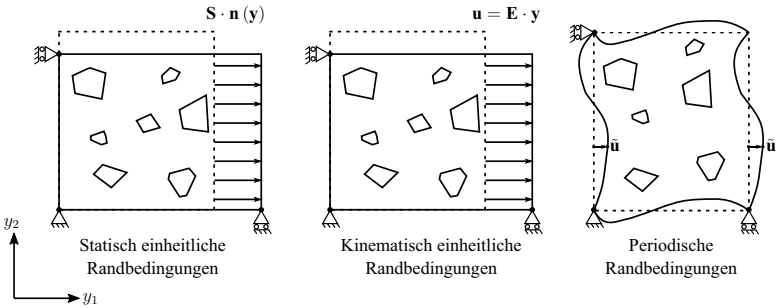

Abbildung 8.4: Schematische Skizze der Randbedingungen mit **S** als makroskopischer Spannungsmatrix, **E** als makroskopischer Dehnungsmatrix, **u** als Verschiebungsvektor, **n** als Normalenvektor und **y** als Richtungsvektor

Wie bereits in Kapitel 3.1 geschildert, wird für den Eigenspannungszustand in Hartmetallen üblicherweise angenommen, dass die Eigenspannungen I. Art $\sigma_{ij}^{ES,I} = 0$ sind. Für den Fall, dass das Modellvolumen V^{M} eine Größe erreicht, die charakteristisch für die Ausbreitung der makroskopischen Eigenspannungen I. Art $\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I},\,V^{\mathrm{M}}}$ und zugleich kleiner als der gesamte Bauteilquerschnitt ist, ergibt sich nach Behnken [108] der Zusammenhang zwischen den Eigenspannungen I. Art des Volumens und den phasengemittelten

Eigenspannungen $\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^X}$:

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I},\,V^{\mathrm{M}}} = \sum_{X=1}^{N^{\mathrm{E}}} \langle \sigma_{ij} \rangle_{V^X} \text{ mit } V^{\mathrm{M}} = \sum_{X=1}^{N^{\mathrm{E}}} V^X \tag{8.3}$$

Wird diese Gleichung auf den Werkstoff Hartmetall übertragen und die Annahme $\sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I}} = 0$ eingebunden, kann folgende Forderung in Bezug auf die volumengemittelten Resultate aufgestellt werden:

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^{\mathrm{M}}} = \langle \sigma_{ij} \rangle_{V^{\mathrm{WC}}} + \langle \sigma_{ij} \rangle_{V^{\mathrm{Co}}} = \sigma_{ij}^{\mathrm{ES,\,I},\,V^{\mathrm{M}}} = 0 \tag{8.4}$$

Wird Gleichung (8.4) mit statisch einheitlichen Randbedingungen kombiniert, die nach [204] als $\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^{\mathrm{M}}} = \sigma_{ij}^{\Gamma}$ geschrieben werden, ergibt sich:

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{V^{\mathrm{M}}} = \sigma_{ij}^{\Gamma} = 0 \tag{8.5}$$

Die Summe der phasengemittelten Spannungen über das Modell muss also ebenso wie die Reaktionskräfte am Rand Null betragen.

Für kinematisch einheitliche Randbedingungen $\langle \varepsilon_{ij} \rangle_{V^{\mathrm{M}}} = \varepsilon_{ij}^{\Gamma}$ [204], bei denen die volumengemittelten Dehnungen den makroskopischen Dehnungen des Randes entsprechen, ist die Forderung nach einem Ausgleich der über das Modellvolumen gemittelten Spannungen ebenfalls erfüllt. Gleiches gilt für periodische Randbedingungen [205], bei denen sich die Verschiebungen an gegenüberliegenden Punkten des Randes zu Null addieren. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass durch die zusätzliche Dehnungseinschränkung der Ränder an eben dieser Stelle weitere „künstliche“ Lasten entstehen, die eine Änderung des Spannungszustandes im Vergleich zu statisch einheitlichen Randbedingungen herbeiführen.

Inwieweit die Randbedingungen Einfluss auf das Modell nehmen und welche zu bevorzugen sind, wird im Weiteren ermittelt. Zuvor muss erwähnt werden, dass sich die Verwendung aller genannten Randbedingungen von derjenigen der klassischen Homogenisierungstheorie unterscheidet, da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere keine äußeren Lasten in Form von Dehnungen oder Spannungen aufgeprägt werden. Darüber hinaus überlagern sich die inneren Lasten aufgrund der intrinsischen thermischen Dehnungsanteile mit einer erzwungenen Dehnung am Rand des Modells infolge der kinematischen Randbedingungen. In Abbildungen 8.5 und 8.6 sind für das WC6Co- und das WC20Co-Modell aus Abbildung 8.1 die phasengemittelten hydrostatischen Spannungen über den verwendeten Randbedingungstyp aufgetragen. Im Diagramm stehen SURB für statisch einheitliche, KURB für kinematisch einheitliche und PRB für periodische Randbedingungen. Der für die Studien verwendete mittlere Vernetzungsgrad lag bei 215 Elementen pro Korn. Ferner ist anzumerken, dass für das WC20Co-Modell keine Berechnungen mit PRB-Randbedingungen vorliegen, da durch den Löser entweder unzulässige Singularitäten erzeugt wurden oder keine Konvergenz des Rechenmodells erzielt werden konnte.

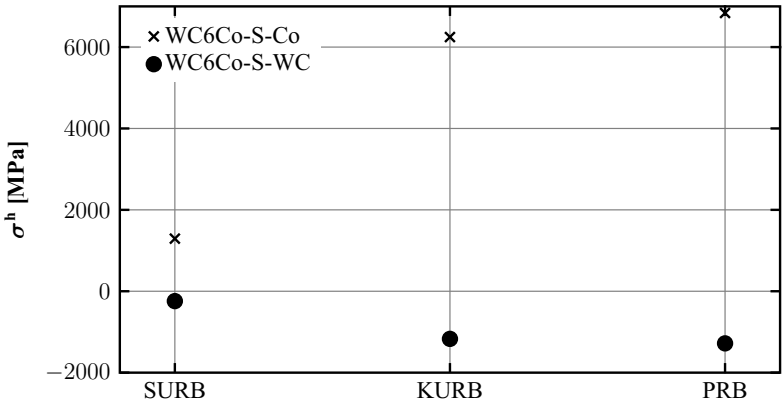

Abbildung 8.5: Einfluss der Randbedingungen auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC6Co

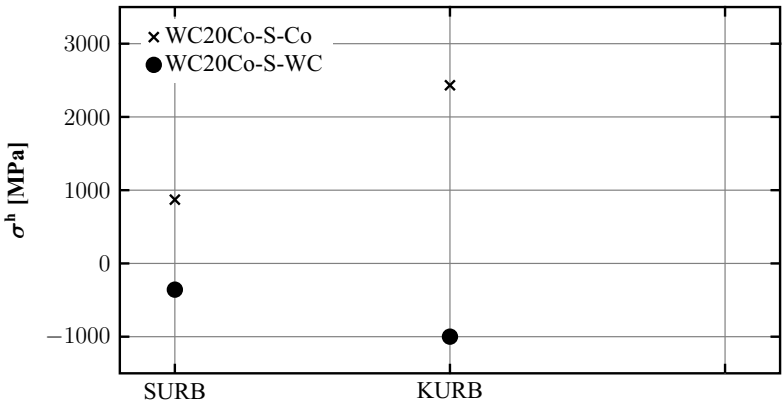

Abbildung 8.6: Einfluss der Randbedingungen auf die phasengemittelten hydrostatischen Eigenspannungen in WC20Co

Laut Tabelle 3.1 betragen gemittelte Eigenspannungen des WC bei vergleichbaren Hartmetallen typischerweise zwischen −800 MPa und −300 MPa. Ein Vergleich dieses Wertebereiches mit den Abbildungen 8.5 und 8.6 ergibt, dass die berechneten Eigenspannungswerte sowohl für die Randbedingungen KURB als auch PRB unrealistisch sind. Hingegen weichen die berechneten Eigenspannungswerte mit den SURB lediglich 20 % von den typischen Eigenspannungswerten ab. Aus diesem Grund werden für die weiteren Studien die SURB als Randbedingungen verwendet.

9 Einfluss der Abkühlung auf die Eigenspannungen von Hartmetallen ohne Berücksichtigung der Wiederausscheidung von WC aus dem Binder

Dieser Abschnitt behandelt die numerische Berechnung der temperaturabhängigen Mikroeigenspannungen in Hartmetallen auf Basis von jeweils fünf WC6Co- und WC20Co-FE-Modellen, die von den in Abbildung 6.6 gezeigten Gefügeausschnitten abgeleitet wurden. Jedes der Modelle wird, analog zu den in Kapitel 11.1.1 gezeigten Experimenten, einer 6-stündigen (Kürzel sk) und einer 48-stündigen (Kürzel lk) Abkühlung unterzogen. Die Ergebnisse werden im Anschluss miteinander verglichen, um eine Aussage über den Einfluss der Abkühlbedingungen auf den Mikroeigenspannungszustand treffen zu können.
In den Ergebnissen dieses Kapitels ist der Einfluss der Wiederausscheidung von W und C aus dem Binder nicht enthalten. Dies bedeutet, dass die in Kapitel 6.2 in den Gleichungen (6.13) und (6.14) eingeführten äquivalenten thermischen Dehnungsterme $\varepsilon_{ij}^{\text{Co, eq-th}}$ und $\varepsilon_{ij}^{\text{WC, eq-th}}$ zur qualitativen Beschreibung der Änderung des Phasenvolumens infolge Wiederausscheidung vernachlässigt werden. Demnach ergibt sich für die entsprechenden Terme $\varepsilon_{ij}^{\text{Co, eq-th}} = \varepsilon_{ij}^{\text{WC, eq-th}} = 0$.
Die Abkühlbedingungen von Simulation und Experiment weichen wie folgt leicht voneinander ab. Zum einen beginnt die simulierte Abkühlung erst bei einer Temperatur von 1300 °C, also nicht bei der Sintertemperatur von 1430 °C. Da aber oberhalb von ca. 1280 °C die Kobaltphase schmelzflüssig vorliegt, ist oberhalb dieser Temperatur nicht mit einem Entstehen von Eigenspannungen zu rechnen. Zum anderen wird die Simulation bis zur Raumtemperatur von 25 °C durchgeführt, während im Experiment die kontrollierte Abkühlung der Proben bereits bei einer Temperatur von 100 °C endet. Daher wird die simulierte Abkühlung um 0,1 h verlängert bzw. um 2 h verkürzt, um die Abkühlraten im Vergleich zum Experiment gleich zu halten. Für den Ergebnisvergleich werden nach Gleichung (8.3) die auf das Integrationspunktvolumen bezogenen, phasengemittelten Eigenspannungen bestimmt und über der Temperatur aufgetragen. Ergänzend werden exemplarisch Konturplots und lokale Ausschnitte der Spannungsverteilungen in den beiden Phasen für ein ausgewähltes Modell auf diskreten Temperaturstufen zur Auswertung hinzugezogen. Die Verteilungen des hydrostatischen Spannungsanteils

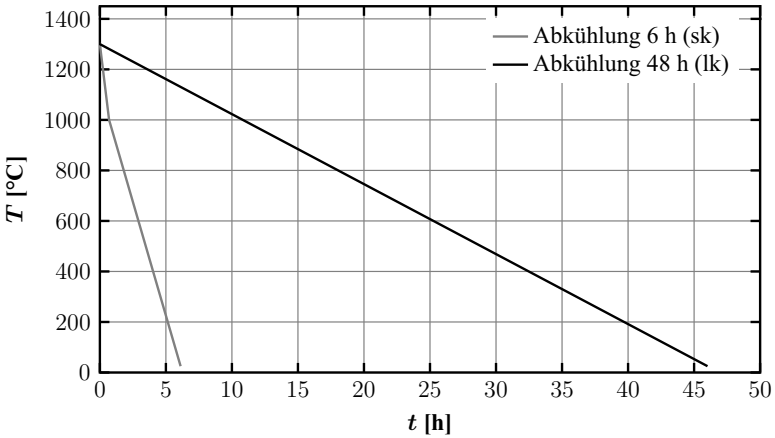

Abbildung 9.1: Abkühlprofile der Simulationen

der Phasen WC und Co werden als nicht normierte Gauß-Verteilungen im Umfeld der größten Häufung der Phasenspannungsbeträge wie folgt lokal angenähert:

$$GD = n_0 + \frac{A}{hwb \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{\left(\sigma^{\mathrm{h},X} - \sigma^{\mathrm{h},X,\mathrm{m}}\right)^2}{hwb^2}\right) \tag{9.1}$$

Dabei bezeichnen GD die Gauß-Verteilung, n_0 die Häufigkeit (hier das Volumen) an der Basis der Verteilung, A die Fläche unterhalb der Verteilung, hwb die Halbwertsbreite, $\sigma^{\mathrm{h},X,\mathrm{m}}$ den Mittelwert der hydrostatischen Spannung der Phase X und $\sigma^{\mathrm{h},X}$ die hydrostatische Spannung der Phase X. Der letztgenannte Wert variiert im Bereich des Intervalls von -5500 MPa bis 5500 MPa, welches für die Erzeugung sämtlicher Spannungsverteilungen zu Grunde gelegt wurde. Die Wahl dieses Spannungsintervalls dient der Vermeidung von Extremwerten, die sich im Modell durch lokale numerisch bedingte Spannungsüberhöhungen ergeben. Außerdem gehen die Spannungen in die Verteilung, mit dem jeweiligen Phasenvolumenanteil, gewichtet ein.

9.1 Eigenspannungsverlauf über der Temperatur

Zunächst wurden die Verläufe der hydrostatischen Eigenspannungen der Einzelphasen für alle Modelle der WC6Co- und der WC20Co-Modellserie sowohl für den schnell (sk) als auch für den langsam gekühlten (lk) Zustand berechnet. Da die Verläufe für jeweils eine Modellserie sehr ähnlich waren, wurde sodann eine Mittelung durchgeführt. Hieraus ergeben sich für die WC6Co- bzw. WC20Co-Serie die in Abbildung 9.2 und Abbildung 9.3 gezeigten Verläufe. Die eingetragene Standardabweichung ergibt sich jeweils aus der Mittelung über die fünf Modelle. In den beiden Abbildungen zeigt das

obere Diagramm die hydrostatischen Spannungen in der Co-Phase und der untere Teil die hydrostatischen Spannungen im WC. Sämtlichen Spannungsverläufen ist gemein, dass diese bei 1300 °C bei einem Betrag von Null ihren Ursprung haben. Dieses Verhalten ist der Modellannahme zuzuschreiben, dass bei Flüssigphasentemperatur in beiden Phasen eine Spannung von Null vorliegt, da die flüssige Phase keine Spannungen übertragen kann und Spannungen in der WC-Phase durch Bewegung der Körner [86–88] ausgeglichen werden können. Mit steigender Temperatur nehmen in beiden Phasen die Spannungsbeträge $|\sigma^{\mathrm{h},X}|$ zu.

Zunächst kann festgestellt werden, dass bis zur Temperaturstufe von 1200 °C die phasengemittelten Eigenspannungen für die WC6Co- sowie WC20Co-Modelle für Co und WC bei ca. 0 MPa liegen. Die sehr geringen und damit irrelevanten Abweichungen von wenigen MPa können mit der Wärmeausdehnung beider Phasen erklärt werden.

Unterhalb von 1200 °C ist auf jeder Temperaturstufe sowohl ein Anstieg der Zugeigenspannungen im Co als auch eine Zunahme der Druckeigenspannungen im WC zu verzeichnen. Infolge der Wärmedehnung kontrahiert das Co jetzt stärker als das WC, sodass das Co im Mittel Zugspannungen erträgt.
Mit sinkender Temperatur nimmt die Viskosität der Co-Phase ab, die über das Modell beschrieben wird. Dies führt dazu, dass die über die Zeit akkumulierte viskoplastische Dehnung zunehmend zur Verfestigung des Materials beiträgt und somit das ertragbare Limit für elastische Spannungen im Co erhöht. Entsprechend steigen auch die Beträge der gleichgewichtshaltenden inneren Spannungen im WC an. Da der E-Modul beider Werkstoffe mit abnehmender Temperatur stetig steigt, nehmen bei gleichbleibendem elastischem Dehnungsanteil die inneren Spannungen zu.

Die Temperatur von 800 °C markiert den Übergangspunkt im Modell, ab dem ratenabhängige Materialdeformation nicht mehr abgebildet wird. Den Eigenspannungsverläufen sämtlicher Modelle ist gemein, dass im Temperaturintervall zwischen 800 °C und 300 °C ein quasilinearer Anstieg der Beträge der inneren hydrostatischen Spannungsanteile zu verzeichnen ist. Unterhalb von 300 °C flachen die Verläufe der Phasenspannungen ab. Dieses Abflachen ist bei den WC20Co-Modellen gegenüber den WC6Co-Modellen stärker ausgeprägt. Im Wechselspiel zwischen der modellhaften Abbildung der Dehnungsverfestigung und dem Abbau von Dehnungsinkompatibilitäten zwischen den Phasen kann diese Beobachtung auf die zunehmende Sättigung des Verfestigungsterms in Gleichung (6.20) zurückgeführt werden. Dies liegt darin begründet, dass nicht mehr so viel elastische Energie im System gespeichert wird, wie dies im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 400 °C der Fall ist.

Der Plausibilität der Ergebnisse wegen ist es bemerkenswert, dass der mit den Phasenanteilen gewichtete Mittelwert der hydrostatischen Spannungen auf jeder Temperatur in etwa Null ergibt, wie es gemäß Gleichung (3.7) verlangt wird.

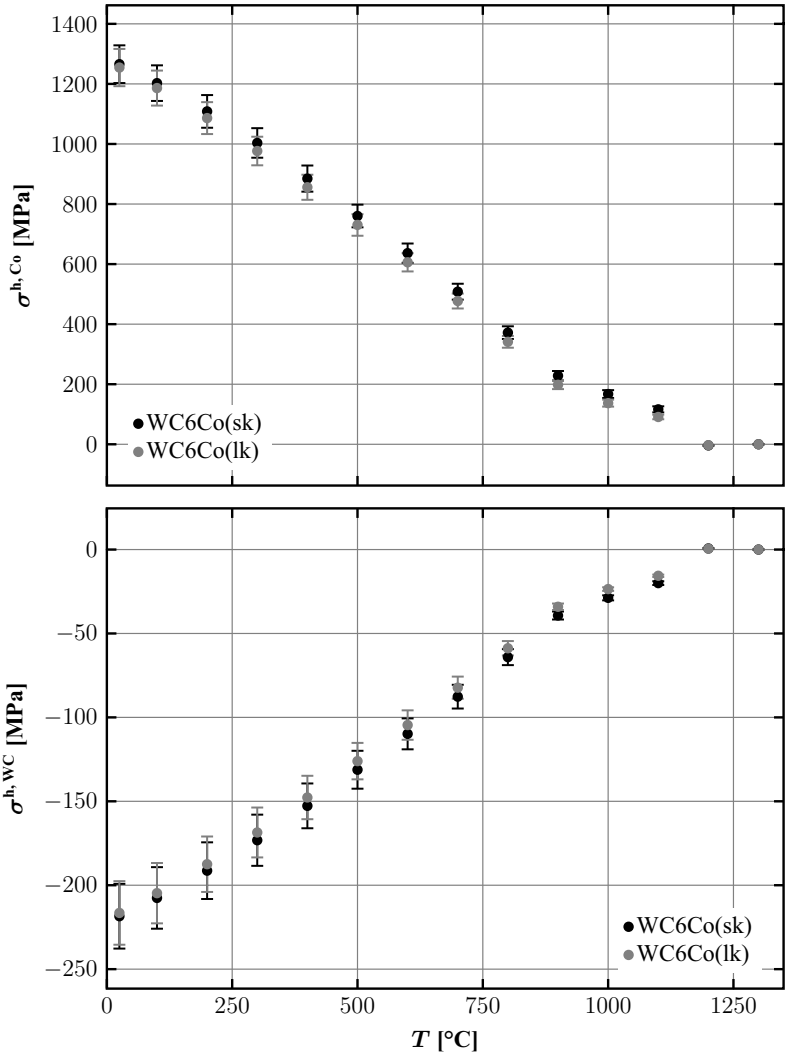

Abbildung 9.2: Mittelwerte der Phaseneigenspannungen der WC6Co-Modelle, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h

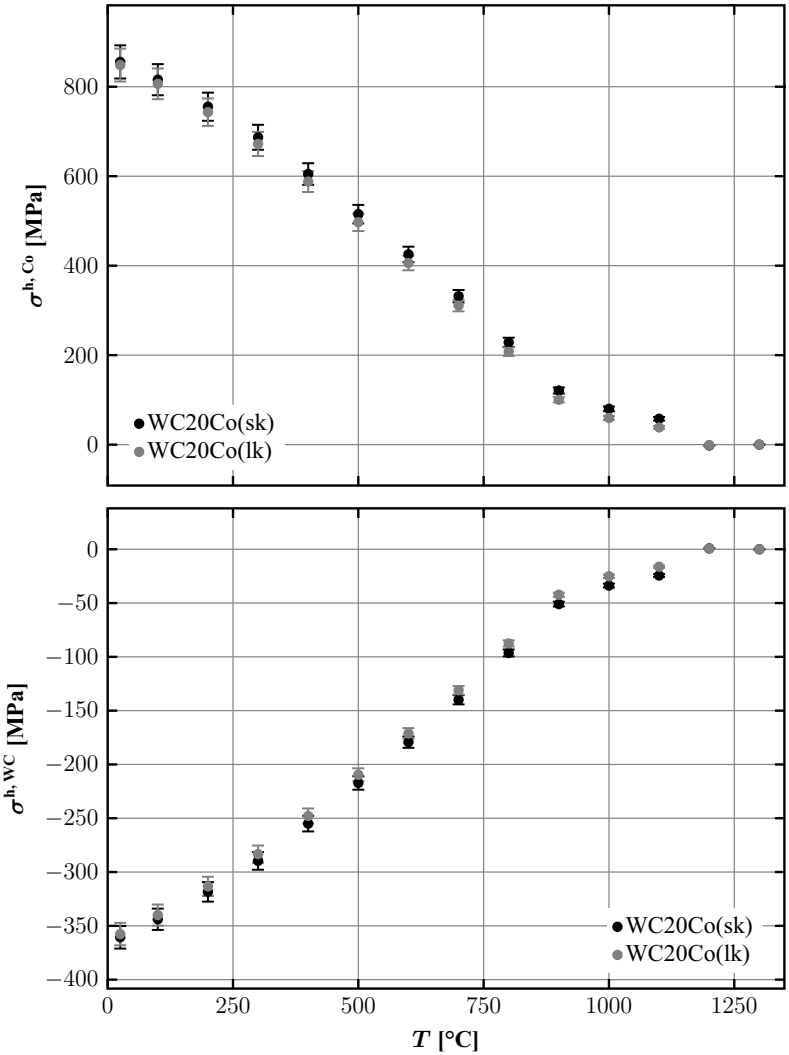

Abbildung 9.3: Mittelwerte der Phaseneigenspannungen der WC20Co-Modelle, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h

9.2 Visualisierung der Spannungsverteilung

Ergänzend zu den phasengemittelten Spannungswerten werden an dieser Stelle die Konturplots der hydrostatischen Phasenspannungen für ein WC6Co-Modell auf zwei ausgesuchten Temperaturstufen gegenübergestellt. Dies erfolgt zunächst durch eine qualitative Beschreibung des grafischen Konturplots für die schnelle Abkühlung in Abbildung 9.4. Für eine detailliertere Beschreibung erfolgt hiernach die Diskussion der als Gauß-Verteilung dargestellten Phasenspannungen nach Gleichung (9.1). Zudem werden anhand der Gauß-Verteilungen der Phasenspannungen Unterschiede zwischen der schnellen und langsamen Abkühlung herausgearbeitet.
Der Konturplot der hydrostatischen Phasenspannungen bei 900 °C (Abbildung 9.4) zeigt bei erster Betrachtung für beide Phasen Spannungen um den Nullpunkt. Eine genauere Betrachtung ergibt jedoch, dass an den Phasengrenzen auch große Spannungsgradienten vorliegen. Im Falle der WC-Phase liegen die Spannungen an den Phasengrenzen sowohl im Druck- als auch im Zugspannungsbereich vor. Bereits bei 900 °C zeichnet sich die örtliche Lage der höchstbelasteten Bereiche ab. Dort bilden aneinanderstoßende Karbidkörner spitze Dihedralwinkel, in denen die Kobaltphase eng umschlossen wird, wodurch an den Eckpunkten sehr hohe Druckbelastungen in der Karbidphase induziert werden. Zum Ausgleich erfährt die Co-Phase an eben diesen Stellen die höchste Zuglast. Im Fernfeld der spitzen Dihedralwinkel stehen die Karbide punktuell unter hoher hydrostatischer Zugbeanspruchung. Ferner liegen im Umfeld von sehr kleinen Co-Phasenbereichen hohe Spannungsgradienten vor.

Demgegenüber zeigt der Konturplot bei Raumtemperatur, dass die WC-Phase am Rande des Modells aufgrund der Randbedingungen unter teils hohen hydrostatischen Zugspannungen steht. Die am Modellrand befindlichen Co-Körner stehen hingegen unter hydrostatischer Druckbeanspruchung. Für sämtliche im Inneren des Modells befindlichen Co-Bereiche zeigen sich hydrostatische Zugspannungen. Dabei treten die höchsten Spannungsbeträge an den Grenzen zur WC-Phase auf. In größeren zusammenhängenden Bereichen fällt der Spannungsbetrag vom Rand zum Kern ab. Besonders kleine oder schmale Co-Nester sind über ihr gesamtes Volumen homogen und hoch beansprucht. In diesen Bereichen zeigt der Konturplot keine Anzeichen für einen Spannungsgradienten in der Co-Phase. Demgegenüber sind die großen zusammenhängenden Bereiche des WC-Skeletts nur an den Korngrenzen zum Co hoch belastet. Mit zunehmender Entfernung zu den WC/Co-Korngrenzen konvergieren die inneren Spannungen gegen Null. WC-Körner, die einen vergleichsweise großen Anteil an WC/Co-Korngrenzfläche teilen, sind höher belastet, weisen stärkere Spannungsgradienten auf und ertragen häufiger Zugeigenspannungen, die sich mit zunehmendem Abstand zur WC/Co-Korngrenze ausbilden.
Eine genauere Betrachtung des WC6Co-Modells bei Raumtemperatur zeigt, dass sich im Umfeld von WC/WC-Korngrenzen der Spannungszustand lokal verändert und Unstetigkeiten im Farbverlauf und damit auch in der Spannungsverteilung sichtbar werden. Dies ist der Orthotropie der elastischen sowie der Wärmeausdehnungseigenschaften der WC-Phase zuzuweisen. Denn auch theoretisch ergeben sich die größten Dehnungsinkompatibilitäten an WC/WC-Korngrenzen, wenn in dieser die $[0001]$-Richtung zu einer

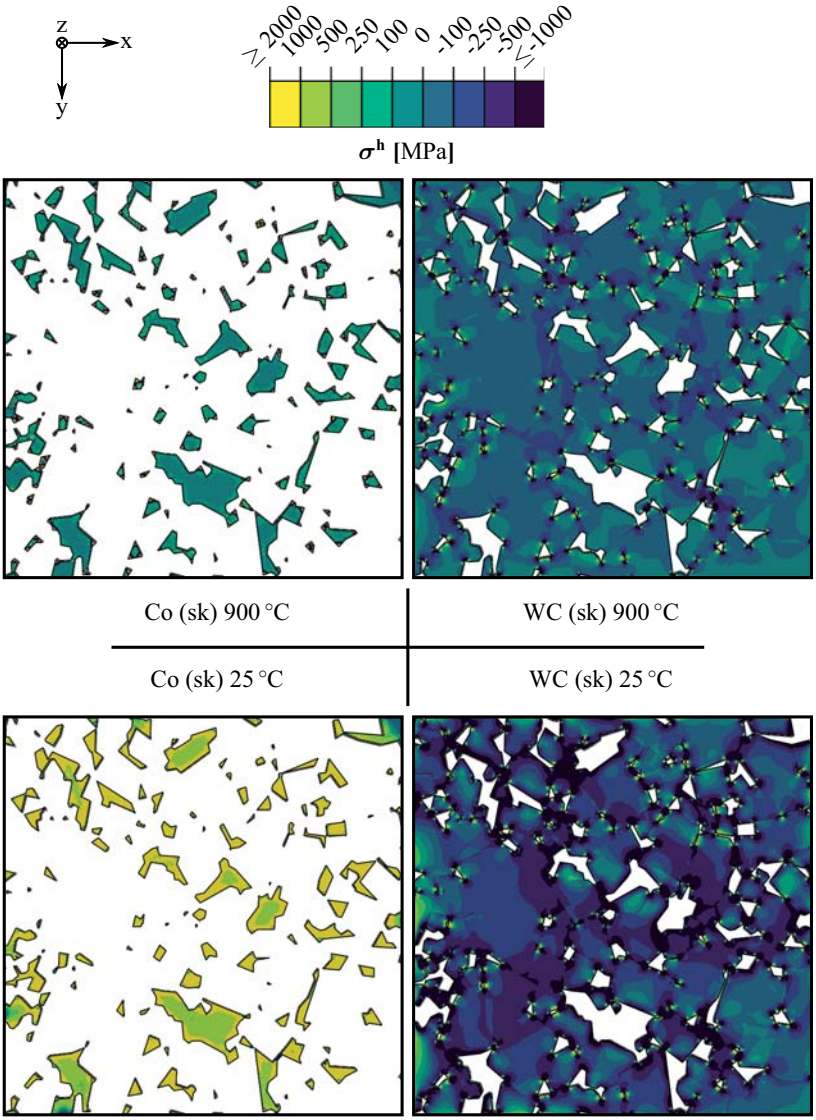

Abbildung 9.4: Konturplot des schnell gekühlten (sk) WC6Co-M5-Modells für ausgewählte Temperaturstufen

der $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtungen parallel ist. Das Korn mit der Ausrichtung in $[0001]$-Richtung wird an der Korngrenze auf Druck, das gegenüberliegende Korn auf Zug belastet, da die Wärmeausdehnung entlang der $[0001]$-Richtung im Vergleich zu den $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$-Richtungen geringer ist.

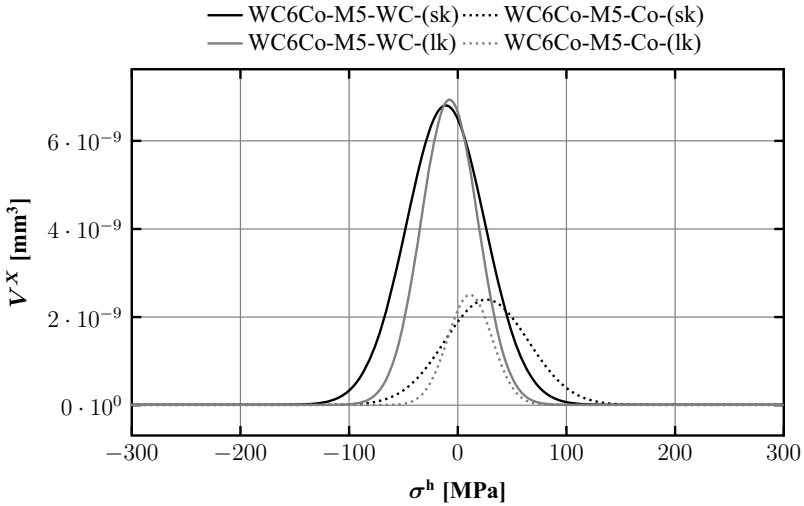

Abbildung 9.5: Spannungsverteilung des WC6Co-M5-Modells bei 1100 °C, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h

Aufgrund der eingeschränkten Auflösungsmöglichkeit einer optischen Auswertung des Konturplots werden die hydrostatischen Phasenspannungen des WC6Co-Modells nun als Gauß-Verteilungen dargestellt. In Abbildungen 9.5, 9.6 und 9.7 sind die Spannungsverteilungen für das WC6Co-M5-Modell für 1100 °C, 900 °C und 25 °C jeweils für die schnelle und die langsame Abkühlung dargestellt.
Bevor die in den Diagrammen dargestellten Ergebnisse eingehender diskutiert werden, ist anzumerken, dass die Spannungsverteilung gut durch die Gauß-Verteilung beschrieben werden kann. Das Bestimmtheitsmaß nimmt für die gezeigten Ergebnisse Werte zwischen 93 % und 98 % an.

Die Diagramme zeigen, dass die Mittelwerte der hydrostatischen Phasenspannungsbeträge mit abnehmender Temperatur zunehmen. Die Phasenmittelwerte der WC- und der Co-Phase liegen bei Betrachtung des schnell gekühlten WC6Co-Modells für 1100 °C bei −11 MPa bzw. 26 MPa. Auf der Temperaturstufe 900 °C nehmen die Phasenspannungen des WC und Co Werte von bereits −22 MPa und 77 MPa an. Nach weiterer Abkühlung bis Raumtemperatur betragen die Eigenspannungen für das schnell gekühlte WC6Co-Modell schließlich −155 MPa in der WC- und 977 MPa in der Co-Phase.
Zudem nimmt die Breite der Phasenspannungen mit abnehmender Temperatur zu. Die Halbwertsbreiten der WC-Phasenspannungen betragen bei 1100 °C, 900 °C und 25 °C

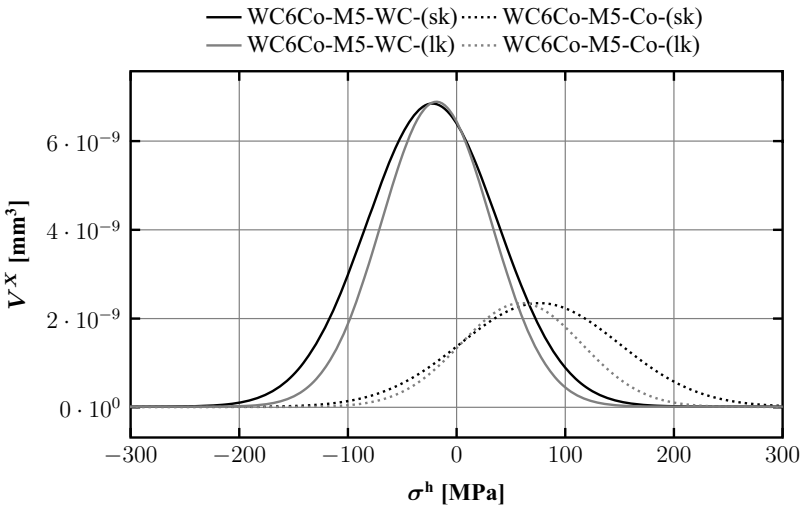

Abbildung 9.6: Spannungsverteilung des WC6Co-M5-Modells bei 900 °C, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h

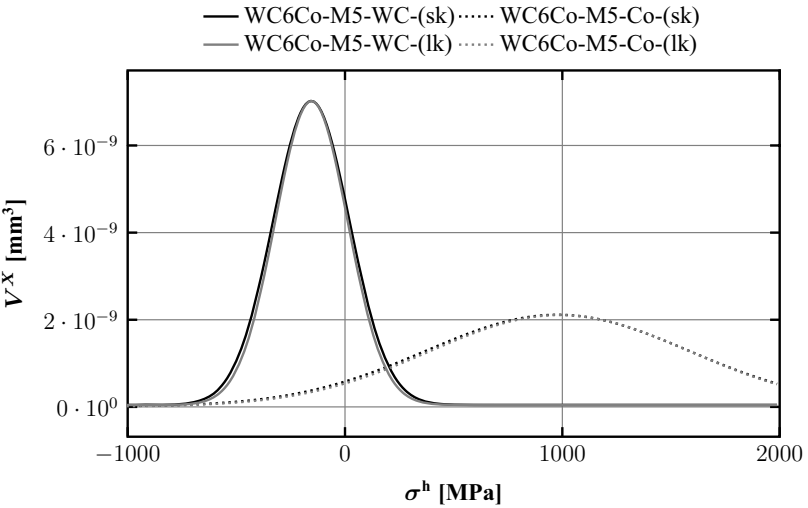

Abbildung 9.7: Spannungsverteilung des WC6Co-M5-Modells bei 25 °C, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h

jeweils 72 MPa, 120 MPa und 351 MPa. Analog weisen die Halbwertsbreiten der Co-Phasenspannungen die Werte 76 MPa, 147 MPa und 1211 MPa auf.
Weiterhin ist bei Durchsicht der Diagramme in Reihenfolge abnehmender Temperatur zu erkennen, dass immer größere Flächenanteile der hydrostatischen WC-Phasenspannungsverteilungen im Druckbereich und die der Co-Phasenspannungen zunehmend im Zugspannungsbereich liegen. Wird erneut der schnell gekühlte Zustand als Beispiel herangezogen, liegen bei 1100 °C, 900 °C und 25 °C jeweils 38 %, 36 % und 19 % der WC-Phasenspannungsverteilung im Zugspannungsbereich. Analog weisen die Co-Phasenspannungsverteilungen mit abnehmender Temperatur jeweils geringere Anteile von 25 % über 15 % auf 5 % im hydrostatischen Druckspannungsbereich auf. Für die langsame Kühlung sind die oben genannten Tendenzen in qualitativer Form ebenfalls gültig.

Werden die Phasenspannungsverteilungen zwischen langsamer und schneller Abkühlung verglichen, fällt zunächst auf, dass bei 1100 °C und 900 °C die Breite der Verteilung für die langsame Abkühlung schmaler ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei langsamer Abkühlung mehr Zeit für die viskoplastische Verformung des Binders zur Verfügung steht und infolgedessen Spannungsspitzen abgebaut werden. Werden die Halbwertsbreiten der WC-Phasenspannungen verglichen, fällt auf, dass die absolute Abweichung auf jeder Temperaturstufe bei ca. 20 MPa liegt. Für die Co-Phasenspannungen beträgt dieser Unterschied für 1100 °C und 900 °C gleichbleibend 35 MPa. Demgegenüber stellt sich bei Raumtemperatur eine geringere Abweichung von rund 20 MPa ein. Bei relativer Betrachtung sind die aufgeführten absoluten Unterschiede in den Verteilungsbreiten nur im Bereich hoher Temperaturen signifikant. Hingegen ist der aufgeführte Unterschied bei Raumtemperatur irrelevant.

Ferner liegen bei 1100 °C und 900 °C geringfügige Unterscheide im Mittelwert der Phasenspannungen von jeweils 4 MPa im WC und 11 MPa bzw. 15 MPa im Co vor, die jedoch bei Raumtemperatur nicht mehr beobachtet werden können.

Obwohl in diesem Kapitel nicht explizit aufgeführt, ist noch zu erwähnen, dass die für WC6Co-Hartmetalle vorgestellten Tendenzen in Bezug auf den inneren bzw. Eigenspannungszustand in analoger Weise auch auf das hier betrachtete WC20Co-Hartmetallmodell übertragbar sind.

9.3 Zwischenfazit

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die exemplarisch vorgestellten Spannungsverteilungen nur eine geringfügige Abhängigkeit von den Abkühlbedingungen aufweisen. Im Temperaturbereich, in dem der Binder durch das Materialgesetz ratenabhängig beschrieben wird (T > 800 °C), führen längere Abkühlzeiten zu einer marginalen Verschiebung der Spannungsmittelwerte. Außerdem sind die Spannungsverteilungen bei langsamerer Abkühlung geringfügig schmaler. Dieser in der Folge homogenere innere Lastzustand kann durch den Abbau der Spannungsspitzen durch viskoplastische Effekte erklärt werden. Allerdings sind die Spannungsverteilungen bei Raumtemperatur für beide Abkühlzustände praktisch deckungsgleich. Demnach haben die untersuchten Abkühlbe-

dingungen auf den Eigenspannungszustand bei Raumtemperatur ohne Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffekts keinen signifikanten Einfluss. Dieses Resultat bestätigt die Ergebnisse der FE-Analyse, in der lediglich die Phasenmittelwerte der Spannungen betrachtet wurden. Für die WC6Co- und WC20Co-Hartmetalle folgt demgemäß, dass die hier betrachteten mittleren Abkühlraten von 0,5 K min^{-1} und 4 K min^{-1} keinen Einfluss auf den Eigenspannungszustand bei Raumtemperatur haben.

10 Einfluss der Wiederausscheidung von W und C auf den Eigenspannungszustand

Aufgrund der Tatsache, dass der Binderwerkstoff in begrenzter Menge relativ hohe Anteile Wolfram und Kohlenstoff lösen kann, ist es möglich, dass sich W und C während des Abkühlvorganges ausscheiden. Der Einfluss dieser Ausscheidungen an bestehendes WC und den damit verbundenen Veränderungen im Eigenspannungszustand wird in diesem Kapitel qualitativ beleuchtet. Ebenfalls wird der Einfluss der entsprechenden Ausscheidungskinetik auf den Eigenspannungszustand untersucht. Hierzu werden exemplarische Rechenstudien an jeweils einem der zuvor verwendeten WC6Co- und WC20Co-Modelle durchgeführt.

Die Diffusionssimulation mit der daraus folgenden Volumenverschiebung zwischen den Phasen wird mit Hilfe von Thermo-Calc/DICTRA 2017b, Thermo-Calc Software AB [7] (nachfolgend nur noch DICTRA genannt) an 1D-Ersatzmodellen berechnet. In diesem Ersatzmodell wird der mittlere Diffusionsweg zwischen Karbidkorngrenze und Kobaltphase betrachtet. Da eine durch die Gefügemorphologie bedingte örtliche Verteilung der Diffusionsstrecken nicht explizit abgebildet wird, sind die erzielten Ergebnisse allerdings nur qualitativen Charakters. Zudem erfordert die Diffusionssimulation mittels DICTRA neben der thermodynamischen Beschreibung des Co-W-C-Systems, die durch die Thermo-Calc TCFE8 Datenbank gegeben ist, auch die Implementierung der Diffusionsgesetze der einzelnen an der Diffusion beteiligten Reinstoffe in Form einer Mobilitätsdatenbank. Diese Anpassung erfolgt manuell durch Ergänzung geeigneter Mobilitätsdaten für Co, W, und C aus entsprechender Fachliteratur, siehe Kapitel 10.1.

Die Randbedingungen der DICTRA-Simulation und die Vorstellung der zugrunde liegenden geometrischen Idealisierung werden in Kapitel 10.2 geschildert. Darauf folgend wird dargelegt, wie das DICTRA-Modell auf die unterschiedlichen Abkühlbedingungen aus Kapitel 9 reagiert und welche Änderungen sich in der numerischen Berechnung der Mikroeigenspannungen in Hartmetallen ergeben.

Die durch die DICTRA-Simulation berechneten phasengemittelten und damit ortsunabhängigen Größen der W- und C-Konzentrationen im Kobalt sowie die Stoffmengenänderung an WC werden über abgeleitete thermische Ausdehnungskoeffizienten innerhalb des mechanischen Modells in eine Volumenänderung überführt. Allerdings werden auf diese Weise Dehnungsgradienten in der Kobaltphase, die durch Konzentrationsgradienten verursacht werden, nicht berücksichtigt. Folglich geht der phasenspezifische lokale Charakter der Diffusionsinformationen verloren.

10.1 Modifikation der DICTRA-Mobilitätsdatenbank

Gemäß [208] und [209] kann die Mobilität in einem Zweistoffsystem wie folgt formuliert werden:

$$M_i^j = M_i^{j,0} \cdot e^{-\frac{Q_i^j}{RT}} \tag{10.1}$$

Dabei ist M_i^j die Mobilität der Legierungskomponente i in einer anderen reinen Komponente j, $M_i^{j,0}$ der Frequenzfaktor und Q_i^j die Aktivierungsenergie für die Leerstellendiffusion. Ferner bezeichnet R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Wird Gleichung (10.1) logarithmiert, ergibt sich:

$$R \cdot T \cdot \ln\left(M_i^j\right) = -Q_i^j + R \cdot T \cdot \ln\left(M_i^{j,0}\right) \tag{10.2}$$

Da in der DICTRA-Mobilitätsdatenbank (MOB2) die Terme $-Q_i^j$ und $R \cdot \ln\left(M_i^{j,0}\right)$ aus Gleichung (10.2) mit Hilfe von $K_{i,A}^j$ und $K_{i,B}^j$ zusammengefasst bzw. ersetzt werden, ergibt sich gemäß [209]:

$$Q_i^j = K_{i,A}^j + K_{i,B}^j \cdot T \tag{10.3}$$

Dabei beschreibt Q_i^j die Diffusion der Komponente i in der reinen Phase des Elements j [209]. Stehen die einzelnen Komponenten des Zweistoffsystems jedoch in Wechselwirkung, so muss in Analogie zur Gleichung (10.3) der Parameter ${}^0Q_i^{j,k}$, durch den die Interaktion der beiden Stoffe berücksichtigt wird, verwendet werden. Die Terme, die schließlich zur Mobilitätsdatenbank hinzugefügt werden, um die Diffusion von W und C im Dreistoffsystem Co-W-C zu simulieren, sind entsprechend Gleichung (10.3) in Tabelle 10.1 unter Angabe der jeweiligen Quelle wiedergegeben. Ferner ist anzumerken, dass die aufgelisteten Terme nur für die kfz-Modifikation des Co und die hex-Modifikation des WC gelten.

Tabelle 10.1: Mobilitäten zur Ergänzung der DICTRA-Datenbank

Mobilität	**Term zur Berechnung**	**Quelle**
–	J mol^{-1}	–
$Q_{\mathrm{C}}^{\mathrm{Co}}$	$-153700 - 86{,}32 \cdot T$	[210]
$Q_{\mathrm{Co}}^{\mathrm{W}}$	$-311423 - 70{,}05 \cdot T$	[211, 212]
$Q_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Co}}$	$-291350{,}98 - 80{,}91 \cdot T$	[211, 212]
$Q_{\mathrm{Co}}^{\mathrm{Co}}$	$-296542{,}9 - 74{,}48 \cdot T$	[212, 213]
$Q_{\mathrm{W}}^{\mathrm{W}}$	$-311423 - 70{,}05 \cdot T$	[212, 214]
${}^0Q_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Co,W}}$	$-180526{,}49$	[211, 212]
${}^0Q_{\mathrm{Co}}^{\mathrm{Co,W}}$	$-50186{,}13$	[211, 212]

10.2 Randbedingungen und Aufbau des Modells

Für das DICTRA-Modell werden nur die kfz-Phase des Kobalts und das Wolframkarbid betrachtet. Dies hat zur Folge, dass ausgeschiedene Anteile an W und C automatisch der

WC-Phase zugeordnet werden und die Co-Phase über den gesamten Temperaturbereich im kfz-Gitter verbleibt. Die Volumenverschiebung zwischen den Phasen wird somit überschätzt, da weitere karbidische Ausscheidungen, die in der Co-Phase entstehen können [167], nicht berücksichtigt werden.

Die Simulationen starten, wie die FE-Modelle, bei einer Temperatur von 1300 °C. An diesem Punkt wird der durch Thermo-Calc bestimmte Gleichgewichtslösungszustand von 0,745 Gew.-% C und 11,4 Gew.-% W im Kobalt angenommen. Diese Werte ergeben sich bei einer quasi-stöchiometrischen Lösung von WC im Co. Ausgehend von diesem Zustand werden die im Co verbleibenden Anteile an W und C über die Temperatur ermittelt und durch Gleichung (6.25) mit dem äquivalenten thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Volumenänderung der Co-Phase verknüpft. Die zur Simulation herangezogenen Abkühlkurven entsprechen denen, die in den bisherigen FE-Modellen (Kapitel 9, Abbildung 9.1) verwendet wurden.

Als geometrisches Ersatzmodell wird ein Platte-Platte-Modell eingesetzt, in dem eine Ausdehnung der WC-Phase von 1 µm angenommen wird. Für die spätere Betrachtung wird dann die auf diesen Anfangszustand bezogene relative Zunahme der Stoffmenge des WC herangezogen. Für die Länge der Co-Phase im Ersatzmodell wird die Hälfte der mittleren freien Binderweglänge $l_{Co}/2$ verwendet, da diese der Hälfte des mittleren Abstands zwischen zwei nächstgelegenen WC-Körnern bzw. WC-Kornagglomeraten entspricht. Abbildung 10.2 verdeutlicht schematisch die geometrischen Verhältnisse des DICTRA-Modells.

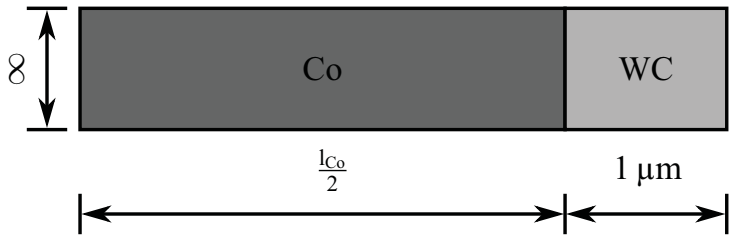

Abbildung 10.1: Schematischer Aufbau des DICTRA-Modells

Die Bestimmung von $l_{Co}/2$ erfolgte durch Anwendung des Programmes IMS-Client, Imagic Bildverarbeitung AG, auf jeweils beide FE-Modelle (WC6Co-M5 bzw. WC20Co-M2). Es ergaben sich die in Tabelle 10.2 aufgeführten mittleren Diffusionsstrecken, die der Länge der Co-Phase im DICTRA-Ersatzmodell entsprechen.

Tabelle 10.2: Mittlere Diffusionsstrecken der DICTRA-Ersatzmodelle

Modell	**Diffusionsstrecke** $\frac{l_{Co}}{2}$
–	µm
WC6Co-M5	0,3035
WC20Co-M2	0,3865

Die Diffusionsstrecke im Co wird durch jeweils 1000 Knoten diskretisiert, an denen die Konzentrationen von W und C bestimmt werden. Die Knoten unterteilen die Diffusionsstrecke im Co in gleichmäßige Streckenabschnitte. Gleichzeitig können die Knoten durch stöchiometrische Wiederanlagerung von W und C an der WC-Phase die Phasenzuordnung von kfz-Co zu hex-WC wechseln, wodurch der Stoffmengenzuwachs an WC-Phase festgelegt wird.

10.3 Einfluss der Temperaturführung auf die Ausscheidung von WC aus dem Binder

In den Abbildungen 10.2 und 10.3 sind die Ergebnisse der DICTRA-Simulation exemplarisch für das WC20Co-M2-FE-Modell dargestellt. In den Abbildungen sind die in DICTRA berechneten phasengemittelten Konzentrationen an W und C in Co ($a\%^{\mathrm{W\,in\,Co}}$, $a\%^{\mathrm{C\,in\,Co}}$) in Atomprozent bzw. die Stoffmengenänderung an WC-Phase (n^{WC}) den jeweilig zugehörigen äquivalenten Ausdehnungskoeffizienten aus Gleichungen (6.25) und (6.27) $\alpha^{Co,\,eq}$ und $\gamma^{\mathrm{WC,\,eq}}$ jeweils für die schnelle und langsame Abkühlung gegenübergestellt. Die Konzentrationen von W und C sind ausgehend von einem quasi-stöchiometrischen Maximallösungszustand mit einem Atomverhältnis von $a\%^{\mathrm{W\,in\,Co}}/a\%^{\mathrm{C\,in\,Co}} \approx 1$ und der Annahme einer rein stöchiometrischen Aussscheidung als WC im betrachteten Temperaturintervall identisch.

Die Ergebnisse zeigen, dass oberhalb von ca. 750 °C relevante Änderungen der ausgeschiedenen Stoffmengenanteile von W und C in Co stattfinden. Es ist anzumerken, dass der Grund für die Auffälligkeit im Kurvenverlauf des äquivalenten Wärmeausdehungskoeffizienten des WC im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1100 °C nicht geklärt werden konnte. Im Vorgriff auf die Ergebnisse der ausscheidungsbedingten Eigenspannungsänderungen ist allerdings festzustellen, dass in diesem Temperaturbereich keine wesentliche Änderung der Eigenspannungen erfolgt, weshalb eine tiefergehende Diskussion dieser Auffälligkeit an dieser Stelle nicht zielführend erscheint. Ferner wird festgestellt, dass unterhalb von Temperaturen von ca. 750 °C die Ausscheidungsaktivitäten zum Erliegen kommen. Der Sättigungswert der im Co in Lösung gehaltenen Stoffmengenanteile von W und C, die unterhalb dieser Temperatur erreicht werden, ist jedoch von der Abkühlbedingung abhängig. Er beträgt für die schnelle Abkühlung jeweils 0,637 At.-% und für die langsame Abkühlung jeweils 0,257 At.-%. Werden die Endwerte in Massenprozent umgerechnet, verbleiben nach der schnellen Kühlung gerundet 0,13 Gew.-% C und 2,0 Gew.-% W und nach der langsamen Kühlung 0,05 Gew.-% C

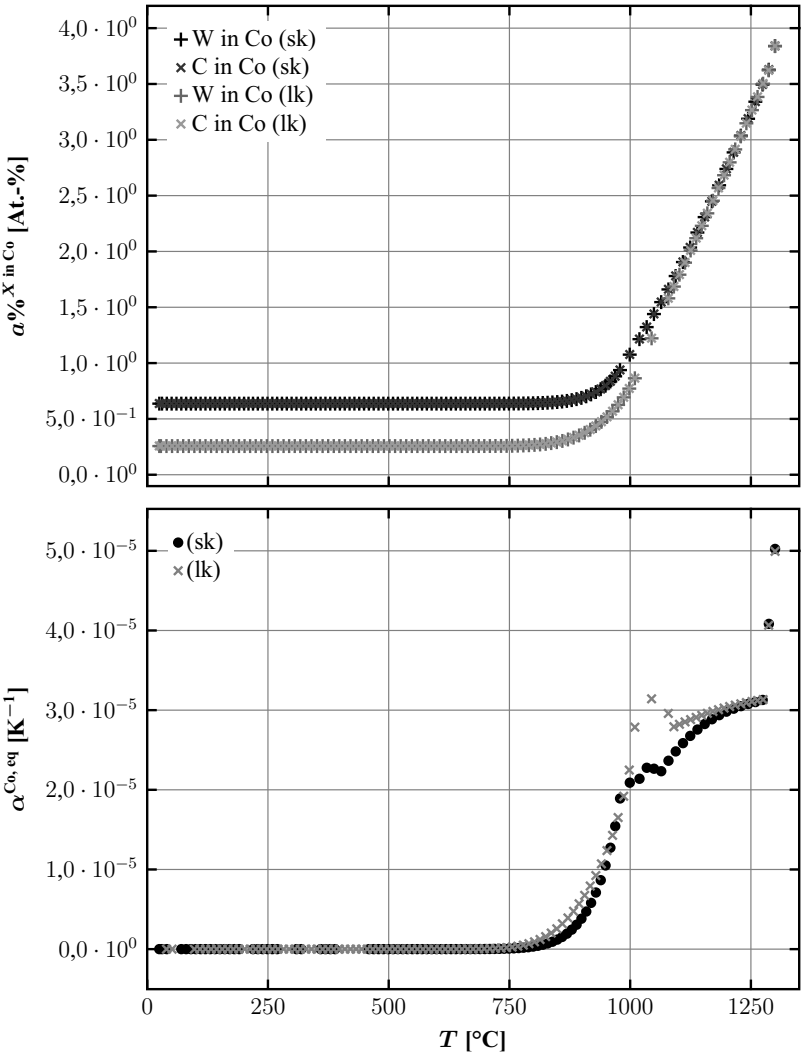

Abbildung 10.2: Entwicklungen der in Co gelösten Mengen an W und C sowie des äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{\text{Co, eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC20Co

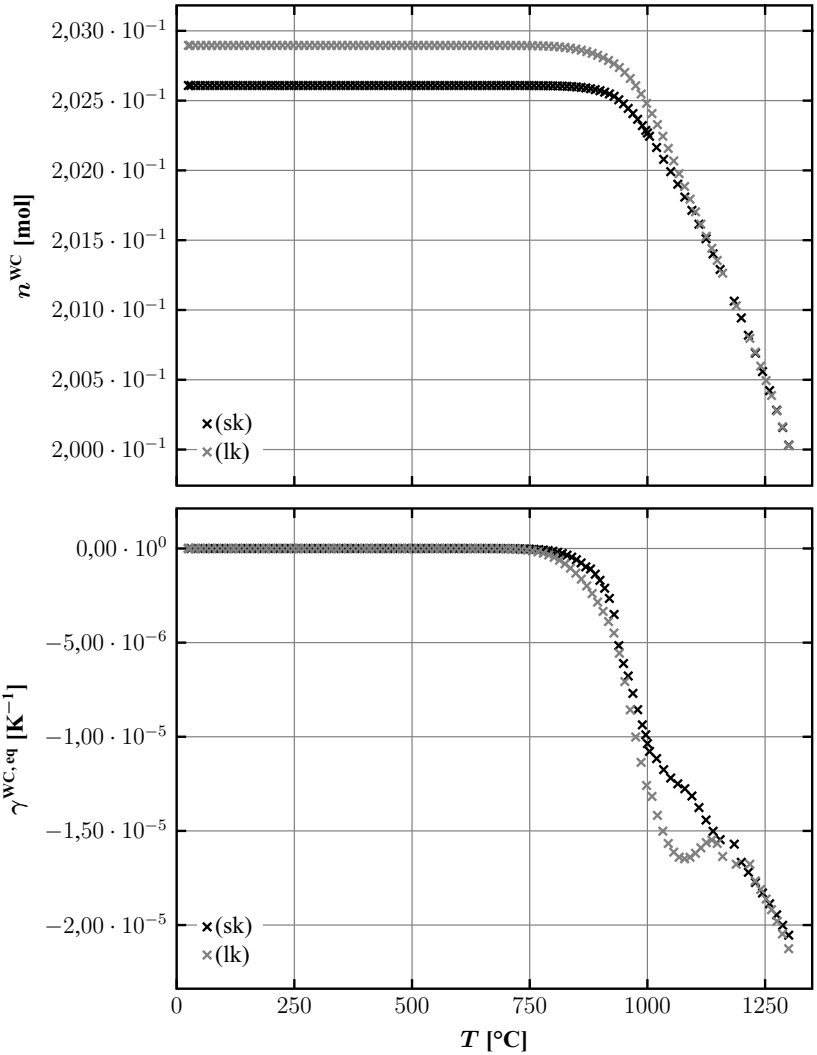

Abbildung 10.3: Entwicklung der Stoffmenge des WC n^{WC} sowie des äquivalenten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma^{\mathrm{WC,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC20Co

und 0,8 Gew.-% W in der Binderphase gelöst. Der Vergleich mit den Angaben von Schedler [29] ergibt, dass die DICTRA-Ergebnisse in einem akzeptablen Wertebereich liegen. Nach [29] schwanken die in Lösung gehaltenen Mengen von W und C im Binder zwischen Werten unter 1 Gew.-% und über 2 Gew.-%. Die Simulationsergebnisse für das WC6Co-M5-FE-Modell sind analog und sind deshalb im Anhang D dargestellt.

Ein Vergleich der berechneten äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Co bzw. äquivalenten volumetrischen Wärmeausdehnungskoeffizienten für die WC-Phase mit den entsprechenden Wärmeausdehnungskoeffizienten, Abbildung 7.5 bzw. Tabelle B.10, ergibt, dass die Werte für Temperaturen oberhalb von 800 °C in vergleichbarer Größenordnung liegen. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass bei diesen Temperaturen aufgrund der sich ergebenden Dehnungsinkompatibilitäten ein Einfluss auf die Eigenspannungen besteht.

In Ergänzung zu den in Abbildungen 10.2 und 10.3 wiedergegebenen mittleren Konzentrationen von W und C im Co sind in Abbildung 10.4 die Konzentrationsverläufe von W und C über der Diffusionsstrecke für das schnell gekühlte WC20Co-M2-Ersatzmodell exemplarisch aufgetragen. In letztgenannter Abbildung ist der Phasenübergang von Co zum WC durch einen sprunghaften Anstieg der Konzentrationen von W und C zu erkennen. Die Konzentrationen von W und C liegen im WC jeweils stöchiometrisch bei 50 At.-% und sind in der Abbildung nicht dargestellt. Anhand der Verschiebung der Phasengrenze mit abnehmender Temperatur von anfänglich 0,3865 µm auf 0,3735 µm ist die Wiederausscheidung von WC aus dem Co zu erkennen. Zwischen den Temperaturstufen 900 °C und 25 °C findet nur noch eine marginale Verschiebung der Phasengrenze statt. Diese Beobachtung ist mit den Ergebnissen von Abbildungen 10.2 und 10.3 vereinbar, dass die Ausscheidungsaktivitäten ab ca. 750 °C zum Erliegen kommen. Ferner verarmt die Kobaltphase an der Co/WC-Grenzfläche mit abnehmender Temperatur zunehmend an W, so dass die W-Konzentration an der Phasengrenze bei 25 °C bis auf 0 At.-% abgefallen ist. Ab der Temperaturstufe von 1100 °C wird ein merkliches Konzentrationsgefälle von W zwischen dem linken Modellrand und der Phasengrenze zum WC gebildet. Hingegen weist die C-Konzentration erst ab der Temperaturstufe von 1000 °C ein leichtes Konzentrationsgefälle zur Phasengrenze auf. Die Ursache hierfür liegt darin, dass C in Co auch noch bei niedrigen Temperaturen eine ausreichende Mobilität (vgl. Tabelle 10.1) aufweist. Bei Raumtemperatur beträgt die C-Konzentration an der Phasengrenze schließlich noch ca. 0,573 At.-%.

Abschließend ist zu erwähnen, dass in die Spannungsberechnung nicht die ortsabhängigen Konzentrationen, sondern die phasengemittelten Werte nach Abbildungen 10.2 und 10.3 eingehen.

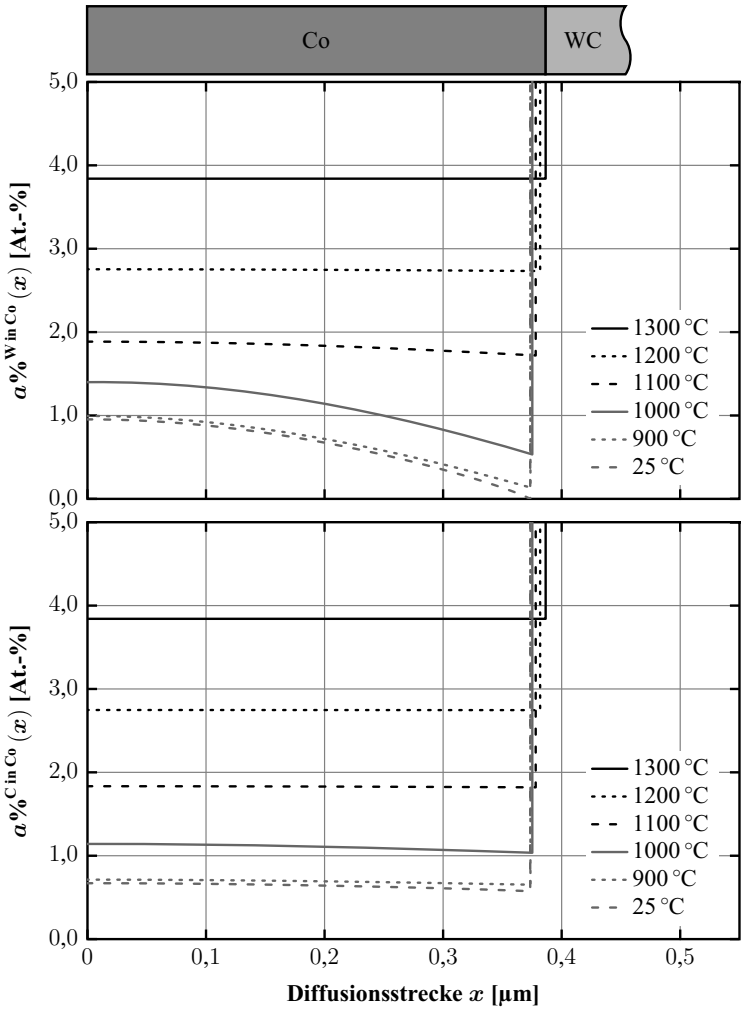

Abbildung 10.4: Konzentrationen von W und C im Co in Abhängigkeit der Diffusionsstrecke am Beispiel des schnell gekühlten WC20Co-M2 Ersatzmodells

10.4 Auswirkung der DICTRA-Ergebnisse auf das mechanische Modell

In Abbildungen 10.5 und 10.6 sind die Ergebnisse der Simulationen der Eigenspannungen mit Wiederausscheidungseffekt der Modelle WC6Co-M5 und WC20Co-M2 den Ergebnissen aus Kapitel 9.1 gegenübergestellt. Für alle Kurven zeigt sich, dass im Temperaturbereich zwischen 800 und 1000 °C eine deutliche Zunahme der Eigenspannungen erfolgt, die auf die Wiederausscheidung von WC zurückgeführt werden kann. Zu tieferen Temperaturen wird der Unterschied in den Eigenspannungen dann stetig größer. Nach der Abkühlung bis auf Raumtemperatur beträgt der Unterschied in den Phasenspannungen des WC für WC20Co ca. 130 MPa und für WC6Co, abhängig von der Abkühlbedingung, 60 MPa bzw. 90 MPa.

Ferner wird vor allem für WC6Co festgestellt, dass die langsame Abkühlung zu einer ausgeprägteren Steigerung der Eigenspannungen aufgrund der Wiederausscheidung führt. Bei WC20Co ist dieser Einfluss lediglich tendenziell vorhanden. Aufgrund der größeren äquivalenten Wärmeausdehnungskoeffizienten des binderreicheren WC20Co im Vergleich zum WC6Co müsste der Wiederausscheidungseffekt bei WC20Co jedoch zu einem stärkeren Unterschied im Eigenspannungszustand führen. Unerwartet ist daher, dass sich für WC6Co die größere Abhängigkeit der Eigenspannungen vom Wiederausscheidungseffekt zeigt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der höhere Binderanteil in WC20Co den Abbau von Dehnungsinkompatibilitäten durch plastische Deformation bewirkt. Des Weiteren kann die größere freie Weglänge des Matrixwerkstoffs nach [73–75] verursachen, dass sich Lastspitzen, die an den Trennstellen zwischen Hartphase und Matrix entstehen, nur lokal superponieren und korngrenzferne Gebiete geringeren Lasten unterliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wiederausscheidung von WC zu einer qualitativ wesentlichen Änderung des Eigenspannungszustandes innerhalb der hier vorgenommenen Modellierung führt.

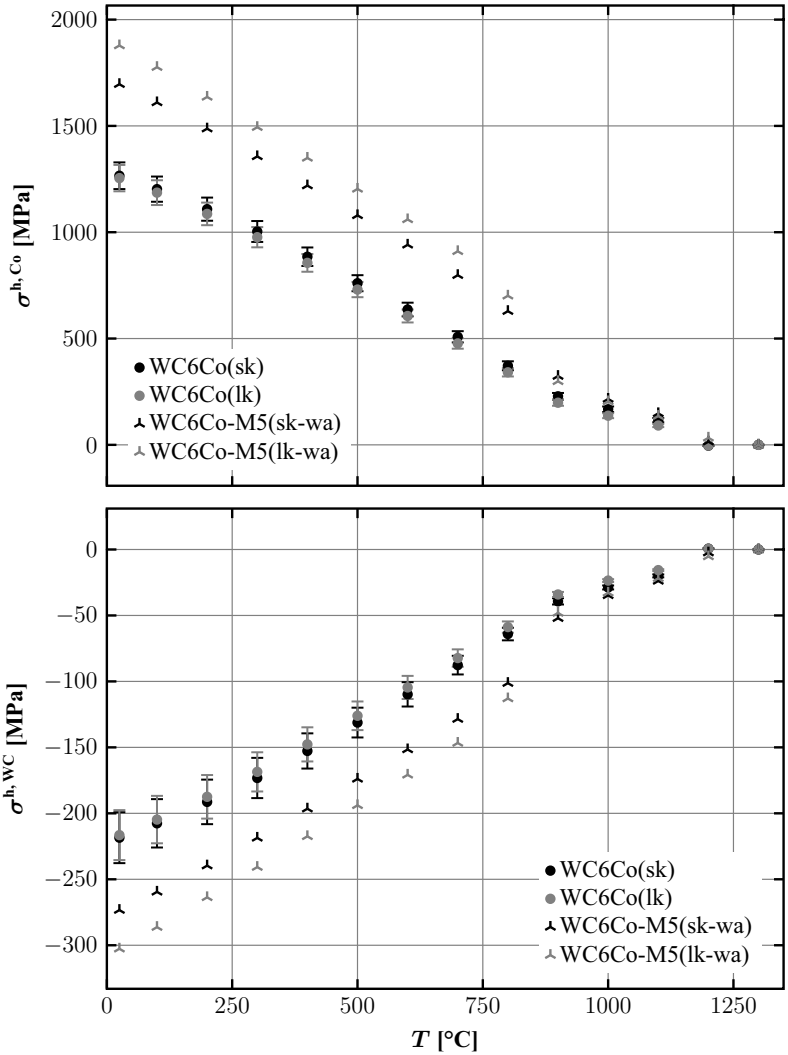

Abbildung 10.5: Datenvergleich zum Wiederausscheidungseffekt WC6Co, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h, (wa) mit Wiederausscheidung

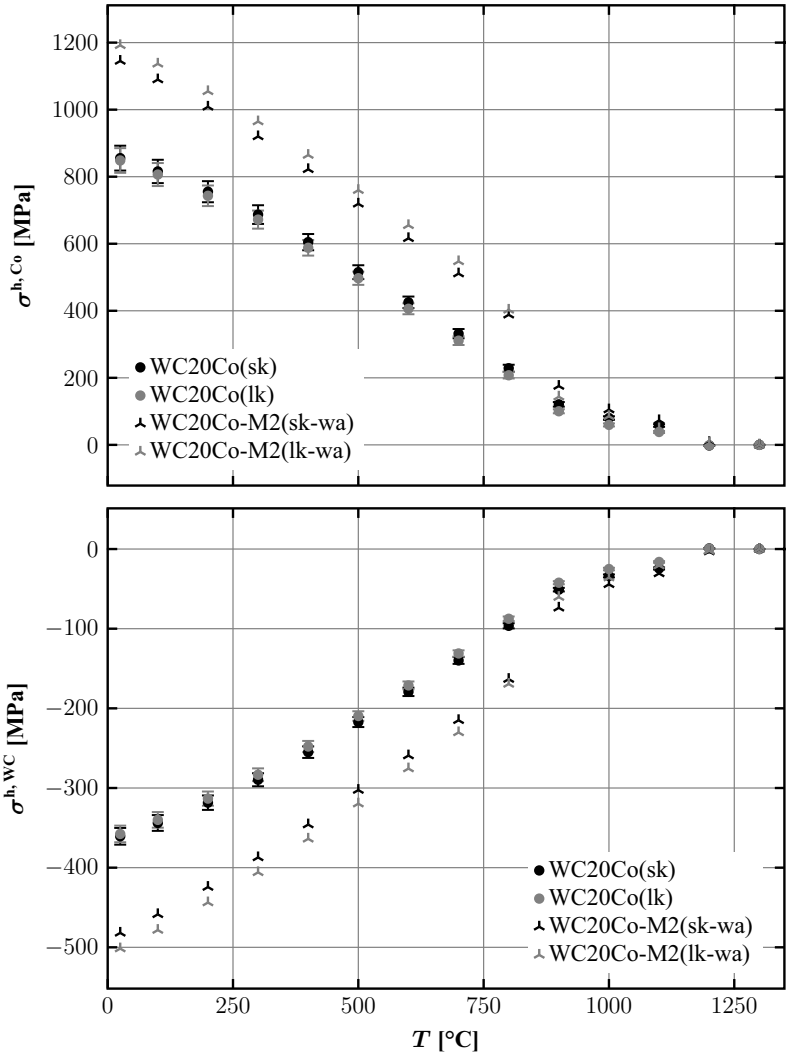

Abbildung 10.6: Datenvergleich zum Wiederausscheidungseffekt WC20Co, (sk) gekühlt in 6 h, (lk) gekühlt in 48 h, (wa) mit Wiederausscheidung

11 Neutronenbeugung und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Studien zur Erfassung des Mikroeigenspannungszustands in WC-Co-Hartmetallen mit niedrigem und hohem Bindergehalt behandelt. Hierzu wurden Neutronenbeugungsmessungen an WC6Co-, WC7Co- und WC20Co-Proben mit einer durchschnittlichen Korngröße zwischen 2 µm und 2,5 µm durchgeführt. Die Messungen erfolgten zum einen bei Raumtemperatur, um den Eigenspannungszustand nach den beiden ausgewählten Abkühlungen zu bestimmen. Zum anderen erfolgte dies anhand von gestuften Versuchen bei verschiedenen Temperaturen, um den temperaturabhängigen Verlauf der Eigenspannungen zu untersuchen.
Neben der Einführung in die experimentelle Vorgehensweise und Auswertungsstrategie werden die aus den experimentellen Befunden abgeleiteten Erkenntnisse erörtert.

11.1 Versuchsaufbau

Sämtliche experimentelle Ergebnisse wurden am BERII E3-Diffraktometer des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB) gemessen. Die Messung der WC7Co-Probenserien fand im August 2015 (Experiment 1) statt, während die Messung der WC20Co- und der WC6Co-Proben im Februar 2017 (Experiment 2) durchgeführt wurde. Hierdurch konnten die Erkenntnisse aus der ersten Versuchszeit genutzt wurden, um die Versuchsdurchführung für das zweite Versuchsintervall zu verbessern. Allerdings hatte dies zur Folge, dass sich die Versuchsdurchführungen zwischen den beiden Messungen voneinander unterscheiden.

Bevor näher auf die Unterschiede zwischen den Versuchsreihen eingegangen wird, erfolgt die schematische Vorstellung des Aufbaus des E3-Diffraktometers und die Darlegung der Gemeinsamkeiten in der Versuchsdurchführung aller Experimente.

In Abbildungen 11.1 und 11.2 sind, in vereinfachter schematischer Darstellung und als Fotografie, der Aufbau des E3-Diffraktometers dargestellt. Der Neutronenstrahl wird aus dem Reaktor über einen Monochromator zur Selektion einer spezifischen Wellenlänge durch die Primärblende zur Probe geleitet. Von der Probe wird der gebeugte Anteil der Strahlung über einen Kollimator in den Flächendetektor geführt. Der Kollimator bewirkt durch seinen fächerförmigen Aufbau, dass nur gebeugte Strahlung aus einem eingegrenzten Streuwinkelbereich den Detektor erreicht.
Die Proben werden in einem Al_2O_3-Rohr gelagert und im Maschinenzentrum positioniert. Das Rohr dient als Probenlager und kann sowohl Pulver als auch feste Proben aufnehmen. Die Stapelung fester Proben im Rohr ermöglicht die automatisierte Messung einer ganzen Probenserie bei Raumtemperatur. Im Hochtemperaturfall wird das Rohr in einen Hochtemperaturofen eingehängt. Bedingt durch das beschränkte Messfenster im

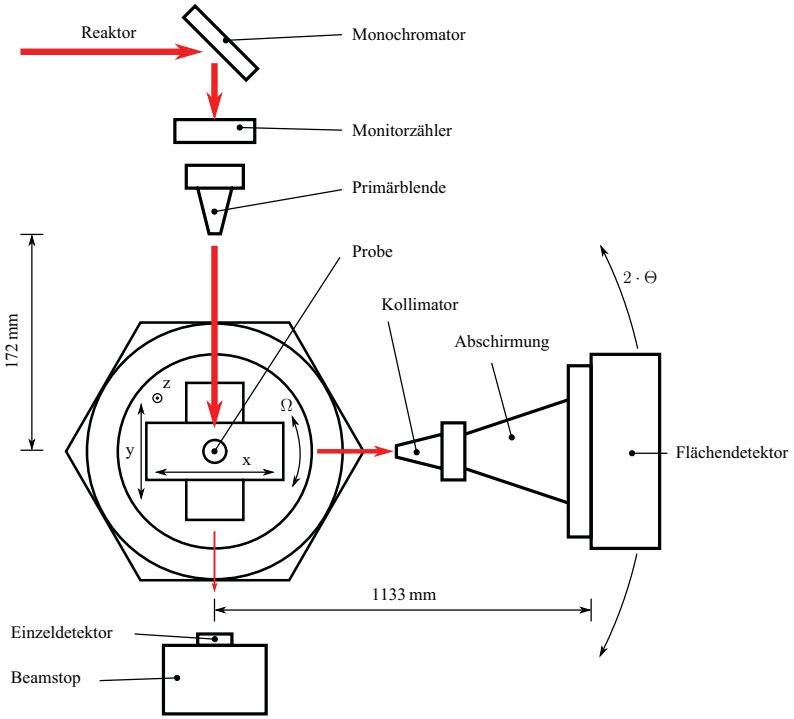

Abbildung 11.1: Schematischer Aufbau des BERII E3-Diffraktometers

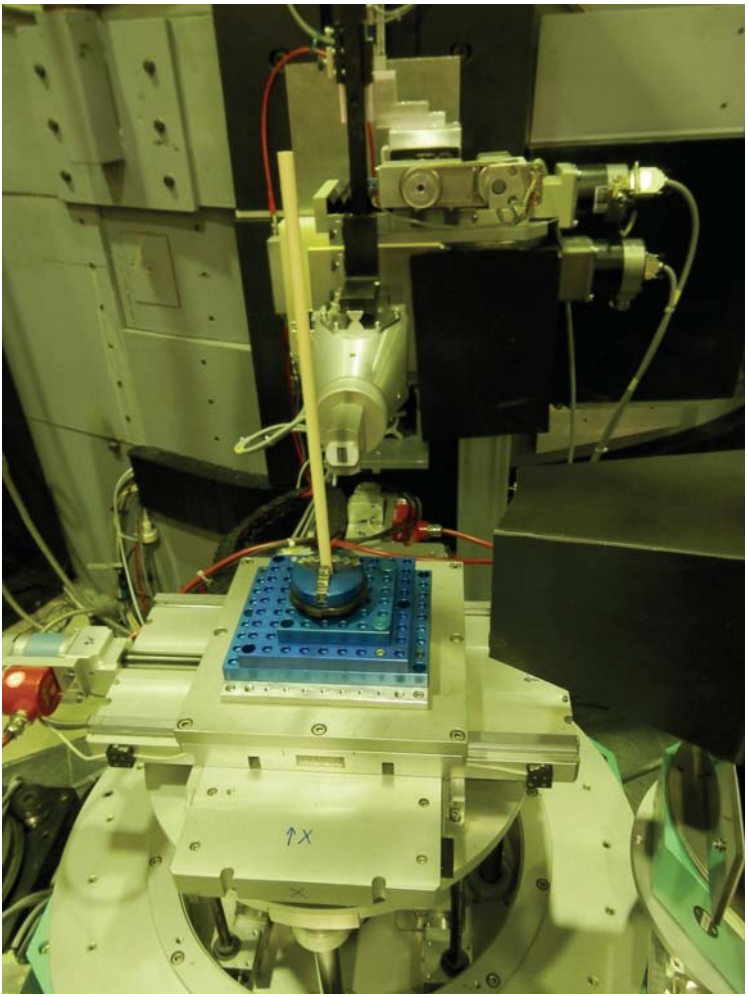

Abbildung 11.2: Fotografie des E3-Diffraktometers im Raumtemperaturaufbau mit Blick auf die Primärblende

Ofen kann jedoch nur eine Probe gemessen werden. Die Positionierung des Rohres im Maschinenzentrum bewirkt, dass nur die Proben, aber nicht das Al_2O_3-Rohr im Messvolumen liegen. Das Messvolumen wird durch die Primärblendenöffnung und den Strahlengang des Kollimators festgelegt. Es gelangen keine fremden Beugungsspektren des Probenrohres oder des Ofens zum Flächendetektor.

11.1.1 Probenmaterial

Als automatisiert zu vermessende Proben kamen fertig gesinterte Hartmetallstäbe in den Güten WC6Co, WC7Co und WC20Co zum Einsatz. Die Proben wurden jeweils nach dem Aufheizen auf 1430 °C zwei unterschiedlichen Abkühlbedingungen unterzogen. Die zugehörigen Abkühlkurven sind in Abbildung E.1 (Anhang E) gezeigt. Die Kühlraten sind identisch mit den Abkühlverläufen der numerischen Studien (Kapitel 9, Abbildung 9.1).
Die kürzere Abkühlung erfolgt von 1430 bis 1000 °C mit einer Kühlrate von 7,5 K min^{-1} und von dort aus mit einer Kühlrate von 3 K min^{-1} auf 100 °C in insgesamt 6 h. Der Rest der Abkühlung erfolgt ungeregelt unter Raumatmosphäre. Ergebnisse von Proben mit kurzer Kühlzeit werden mit dem Kürzel (sk) gekennzeichnet. Die langsame Abkühlung erfolgt von 1430 bis 100 °C mit einer Kühlrate von 0,5 K min^{-1} in insgesamt 48 h. Die restliche Abkühlung findet wiederum unter Raumtemperatur statt. Ergebnisse der langsam gekühlten Proben werden durch das Kürzel (lk) identifiziert.

Außerdem wurden Referenzmessungen an sogenannten „Pulverreferenzen“ durchgeführt, um die Referenzgitterparameter von WC zu bestimmen. Unter der Annahme, dass WC-Pulver spannungsfrei ist, kann mit Hilfe der Referenzmessungen zudem der Anteil der thermischen Gitterdehnung von der elastischen Dehnung durch gegenseitige Verspannung der Einzelphasen herausgerechnet werden.

11.1.2 Durchführung der Raumtemperaturexperimente

In Experiment 1 wurden zunächst ausschließlich WC7Co-Proben (Tabelle E.1, Anhang E) untersucht. Zu erwähnen ist dabei, dass das Referenzpulver nicht dasselbe Pulver war, aus dem die Proben hergestellt wurden.

Für die Messungen (Tabelle E.2, Anhang E) wurden vier Proben an jeweils 10 sowie eine Referenzprobe an jeweils 2 Messstellen entlang des Umfangs in einem Winkelbereich von 90° gemessen. Das Beugungsmuster wurde pro Messstelle so lange kumuliert, bis vom Primärzähler 1 440 000 eingefallene Neutronen detektiert wurden. Die aus den Beugungsspektren ermittelten Eigenspannungen wurden im Anschluss über die Messstellen sowie die Proben gemittelt.

In Experiment 2 wurden WC6Co- und WC20Co-Proben gemessen, die sich in der Geometrie und dem Oberflächenzustand von denen des ersten Experiments unterschieden. Des Weiteren wurden die Raumtemperaturversuche an den WC7Co-Proben des ersten Experiments wiederholt. Außerdem stand bei Experiment 2 als Referenzpulver dasselbe WC-Pulver zur Verfügung, das zur Herstellung der Proben verwendet worden ist. Zur Sicherstellung der Eigenspannungsfreiheit des Referenzpulvers wurde dieses

zuvor einer zusätzlichen Glühbehandlung unter Vakuum bei 800 °C für 3 h [215] unterzogen. Die Probeneigenschaften der weiteren Proben sind in Tabelle E.3 (Anhang E) angegeben. Das Vorgehen zur automatisierten Messung, Tabelle E.4, unterschied sich vom Experiment 1 lediglich darin, dass zu Lasten der Messstellenzahl die Anzahl der gezählten Neutronen erhöht wurde. Hierdurch sollte der Messfehler pro Messstelle reduziert werden. Die Randbedingungen des zweiten Experiments sind in Tabelle E.4 (Anhang E) wiedergegeben.

11.1.3 Durchführung der Hochtemperaturexperimente

Im Experiment 1 wurde eine WC7Co-Probe einem zweifachen Aufheiz- und Abkühlzyklus, Abbildung E.2, unterzogen. Hierdurch sollte geprüft werden, ob sich zwischen der ersten und zweiten Abkühlung eine Hysterese ausbildet. Demgegenüber wurde die Pulverreferenz lediglich einem Temperaturzyklus unterzogen, da aufgrund der angenommenen Spannungsfreiheit kein Hystereseeffekt vorliegen sollte.
Während der Messung (Tabelle E.5, Anhang E) führte der Probentisch eine oszillierende Bewegung um die Ω-Achse um $\pm$ 5° durch, um die Anzahl der für die Beugungsmessung günstig orientierten WC-Körner zu erhöhen. Außerdem wurde zur Vermeidung der Oxidation des Hartmetalls das Al_2O_3-Rohr während der Messung mit einem Argon-Überdruck von 1,2 bar gefüllt.
Anders als bei der Raumtemperaturmessung wurden bei den Hochtemperaturversuchen während der Ofenfahrt kontinuierlich Daten aufgezeichnet. Die Datenaufzeichnung wird nach jeweils einer Minute gespeichert und neu gestartet. Allerdings wurden nur solche Daten ausgewertet, die auf Abschnitten konstanter Temperatur aufgezeichnet wurden. Im Anschluss an die Messung wurden die Beugungsspektren von jeweils drei einminütigen Messungen innerhalb einer Temperaturstufe summiert. Die aus den Beugungsspektren berechneten Eigenspannungen wurden sodann innerhalb jeder Temperaturstufe über 15 Datensätze gemittelt.

Die während Experiment 2 durchgeführte Messung (Tabelle E.6, Anhang E) an WC20Co-Proben (Abbildung E.3, Anhang E) unterschied sich darin, dass nur noch ein Aufheiz- und Abkühlzyklus durchgeführt wurde, da die Ergebnisse von Experiment 1 keine signifikante Hysterese zeigten, Kapitel 11.3.2. Außerdem wurden die Messintervalle von 1 min auf 3 min geändert, um die Zählzeiten pro Beugungsspektrum zu erhöhen. In der folgenden Auswertung wurden dann jeweils vier Beugungsspektren aufsummiert.

11.2 Auswertungsmethodik

Die Auswertung der experimentell ermittelten Daten erfolgte unter der Annahme, dass die Spannungen in beiden Phasen hydrostatischer Natur sind. Diese Annahme deckt sich mit den Erkenntnissen aus [119, 120]. Aufgrund der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Schwierigkeiten wurden lediglich die phasengemittelten Spannungen des WC bestimmt. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, dass für den Binder keine Referenzgitterparameter

bestimmt werden können [71, 82], unter anderem, weil der Lösungszustand an W und C temperaturabhängig ist. Die im Folgenden angegebenen Gitterdehnungen, Spannungen und Netzebenenabstände bzw. Gitterparameter sind daher jeweils als Volumenmittel über die beugungsfähigen Anteile der WC-Phase im Messvolumen $\langle \cdots \rangle_{V^{\mathrm{M,\,WC},\,hkl}}$ zu verstehen.
Die Herleitung der Gleichung, mit der die hydrostatischen Eigenspannungen der WC-Phase bestimmt wurden, basiert auf der Bragg-Gleichung, welche die beugungsfähige Wellenlänge λ einer Strahlung mit dem Netzebenenabstand d^{hkl} einer Netzebenenschar und dem Streuwinkel Θ^{hkl} in Verbindung bringt [216]:

$$\lambda = 2 \cdot d^{hkl} \cdot \sin \Theta^{hkl} \tag{11.1}$$

Der Netzebenenabstand d^{hkl} kann nach [116] in Abhängigkeit des Betrages der Netzebenennormalen $|\mathbf{r}^{*,\,hkl}|$ im reziproken Gitter wie folgt dargestellt und mit Gleichung (11.1) verknüpft werden:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}^{*,\,hkl}|} = d^{hkl} = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot \sin \Theta^{hkl}} \right) \tag{11.2}$$

Abbildung 11.3 verdeutlicht schematisch die Beugungsbedingungen an einer Schar von parallelen Netzebenen. Wird der Richtungsvektor des einfallenden Strahles $\mathbf{s}^0$ von dem des ausfallenden $\mathbf{s}$ subtrahiert, ergibt sich $\mathbf{s} - \mathbf{s}^0 = \lambda \cdot \mathbf{r}^{*,\,hkl}$ [116] als Beziehung zwischen der reziproken Netzebenennormalen und den Richtungsvektoren des Strahlengangs.

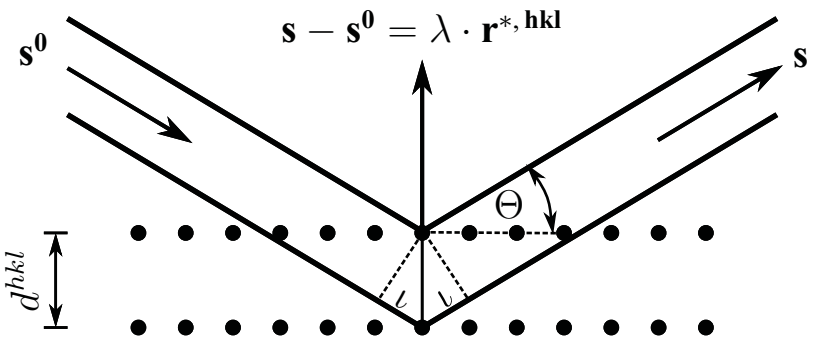

Abbildung 11.3: Schematische Skizze zur Beugung des Neutronenstrahls am Atomgitter nach [116]

Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Wellenlänge λ ein Vielfaches der Länge ι (Abbildung 11.3) ist ($n \cdot \lambda = 2 \cdot \iota = 2 \cdot d^{hkl} \cdot \sin \Theta^{hkl}$) [116].

Gemäß Krawitz [116] kann der Betrag der Netzebenennormalen im hex-Kristallgitter in Abhängigkeit der Gitterparameter a und c sowie der Millerindizes der betreffenden Ebene (hkl) ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}^{*,hkl}|} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + h \cdot k) + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}}} \tag{11.3}$$

Nach dem Einsetzen von Gleichungen (11.1) und (11.3) in Gleichung (11.2) kann für Netzebenen im hex-Gitter die beugungsfähige Wellenlänge λ in Abhängigkeit des Streuwinkels Θ^{hkl}, der Gitterparameter a und c sowie des Millerindex der Netzebene (hkl) beschrieben werden [217]:

$$\lambda = \frac{2 \cdot a \cdot \sin \Theta^{hkl}}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + h \cdot k) + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}}} \tag{11.4}$$

Zur Auswertung wurden die Streuwinkel Θ^{hkl} der $(20\bar{2}1)$- und $(10\bar{1}2)$-Ebenen des WC verwendet, die aus den Detektordaten mit Hilfe der Software StressTexCalculator [218] mittels Kurvenanpassung bestimmt wurden. Ferner ist die Wellenlänge λ vorgegeben. Durch Einsetzen der Werte für Streuwinkel und Wellenlänge in Gleichung (11.4) ergibt sich das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 1 \\ \frac{16}{3} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} \\ \frac{1}{c^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sin^2 \Theta^{102}}{\lambda^2} \\ \frac{\sin^2 \Theta^{201}}{\lambda^2} \end{pmatrix} \tag{11.5}$$

Durch Auflösen nach den Gitterparametern a und c erhält man dann für die Gitterparameter:

$$a = \sqrt{\frac{15}{3} \cdot \frac{\lambda^2}{4 \cdot \sin^2 \Theta^{201} - \sin^2 \theta^{102}}} \tag{11.6}$$

$$c = \sqrt{\frac{15}{16} \cdot \frac{\lambda^2}{\sin^2 \Theta^{102} - \sin^2 \theta^{201} \cdot \frac{1}{4}}} \tag{11.7}$$

Mit Gleichungen (11.6) und (11.7) lassen sich aus den Messdaten somit die Gitterparameter der Pulverreferenz a_0 und c_0 sowie die Gitterparameter der WC-Phase der Hartmetallproben a und c berechnen. Außerdem können die Gitterdehnungen in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$-Richtung ε^a und $\langle 0001 \rangle$-Richtung ε^c aus den Referenzgitterparametern und den Gitterparametern der WC-Phase der Probe wie folgt ermittelt werden:

$$\varepsilon^a = \frac{a}{a_0} - 1 \tag{11.8}$$

$$\varepsilon^c = \frac{c}{c_0} - 1 \tag{11.9}$$

Mit Hilfe von ε^a und ε^c lassen sich wiederum die phasengemittelten Spannungen bestimmen. Dazu werden allerdings die röntgenographischen Elastizitätskonstanten von

WC benötigt. Nach Evenschor et al. [219] und [220] werden die röntgenographischen Elastizitätskonstanten $S^{hkl}_{1,\text{rö}}$ und $\frac{1}{2}S^{hkl}_{2,\text{rö}}$ für hexagonale Kristallite unter Annahme einer homogenen Spannungsverteilung in Abhängigkeit der Einkristallelastizitäten S_{ij} wie folgt abgeschätzt:

$$S^{hkl}_{1,\text{rö}} = \frac{1}{2} \cdot (S_{12} + S_{13}) + \frac{1}{2} \cdot (S_{11} + S_{33} - S_{13} - S_{12} - S_{44}) \cdot H^2 - \frac{1}{2} \cdot (S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2 \cdot S_{13}) \cdot H^4 \quad (11.10)$$

$$\frac{1}{2}S^{hkl}_{2,\text{rö}} = \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot S_{11} - S_{12} - S_{13}) - \frac{1}{2} \cdot (5 \cdot S_{11} + S_{33} - 5 \cdot S_{13} - S_{12} - 3 \cdot S_{44}) \cdot H^2 + \frac{3}{2} \cdot (S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2 \cdot S_{13}) \cdot H^4 \quad (11.11)$$

Zu erwähnen ist, dass die Komponenten der Einkristallelastizitäten in o. g. Gleichungen in der Voigt-Notation angegeben werden. Die Voigt-Notation erlaubt es, auf Grund der Symmetrie des Elastizitätstensors diesen als 6×6-Matrix darzustellen. Dabei kann nach [217] der Faktor H^2 für das hexagonale Kristallsystem wie folgt geschrieben werden:

$$H^2 = \frac{l^2}{\frac{4}{3} \cdot \frac{c^2}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + hk) + l^2} \quad (11.12)$$

Im Weiteren wird gezeigt, wie die röntgenographischen Elastizitätskonstanten mit den Dehnungen des WC in Verbindung gebracht werden können, um die Spannungen des WC zu berechnen. Nach Behnken et al. [221] gilt zwischen der phasengemittelten Hauptdehnung in Messrichtung ε^*_{33} und den phasengemittelten Hauptspannungen σ^*_{ii} einer Phase unter Einbezug der röntgenographischen Elastizitätskonstanten die Beziehung:

$$\varepsilon^*_{33} = S^{hkl}_{1,\text{rö}} \cdot \sigma^*_{11} + S^{hkl}_{1,\text{rö}} \cdot \sigma^*_{22} + \left(S^{hkl}_{2,\text{rö}} + S^{hkl}_{1,\text{rö}}\right) \cdot \sigma^*_{33} \quad (11.13)$$

Ein Koeffizientenvergleich der Variablen der letztgenannten Gleichung mit gesuchten (σ^a, σ^c) bzw. gegebenen Variablen (ε^a, ε^c) führt zu dem Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} 2 \cdot S^{200}_{1,\text{rö}} + \frac{1}{2} \cdot S^{200}_{2,\text{rö}} S & S^{002}_{1,\text{rö}} \\ 2 \cdot S^{200}_{1,\text{rö}} & S^{002}_{1,\text{rö}} + \frac{1}{2} \cdot S^{002}_{2,\text{rö}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma^a \\ \sigma^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon^a \\ \varepsilon^c \end{pmatrix} \quad (11.14)$$

Aufgelöst nach den Spannungen in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$-Richtung σ^a und $\langle 0001 \rangle$-Richtung σ^c und anschließendem Einsetzen der Werte für die Einkristallelastizitäten nach [52] ergibt das Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} 867 & 133 \\ 562 & 1012 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon^a \\ \varepsilon^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma^a \\ \sigma^c \end{pmatrix} \text{ [GPa]} \quad (11.15)$$

Mit dem oben aufgestellten Gleichungssystem sind die phasengemittelten Hauptspannungen in der WC-Phase des Hartmetalls bekannt und werden zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen wie folgt in eine hydrostatische Spannung umgewandelt.

$$\sigma^{\mathrm{h}} = \frac{2 \cdot \sigma^{a} + \sigma^{c}}{3} \tag{11.16}$$

Abschließend wird festgehalten, dass die röntgenographischen Elastizitätskonstanten hier nicht in Abhängigkeit der Temperatur formuliert wurden. Daher ist davon auszugehen, dass die Beträge der ermittelten Phasenspannungen des WC für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur systematisch zu hoch abgeschätzt werden. Der maximale relative Fehler kann mit Hilfe von Gleichung (7.4) aus Kapitel 7.2 mit 12 % überschlägig angegeben werden.

11.3 Ergebnisse der experimentellen Studien

11.3.1 Raumtemperaturversuche

In Abbildung 11.4 werden die Raumtemperaturergebnisse mit Standardabweichung für sämtliche Hartmetallprobenserien zusammengefasst. Dabei steht Kürzel WC7Co(e1-sk) für den schnell gekühlten Zustand und WC7Co(e1-lk) kennzeichnet die Werte der langsam abgekühlten Probencharge aus Experiment 1. Die WC7Co-Proben, die während Experiment 2 nachgemessen wurden, werden durch die Bezeichnung WC7Co(e2-sk) bzw. WC7Co(e2-lk) markiert. Die WC6Co-Proben werden analog zu den WC7Co-Proben mit den Kürzeln (e2-sk) bzw. (e2-lk) für die schnelle bzw. langsame Kühlung gekennzeichnet. Entsprechend gestaltet sich die Benennung der WC20Co-Proben mit WC20Co(e2-sk) bzw. WC20Co(e2-lk).

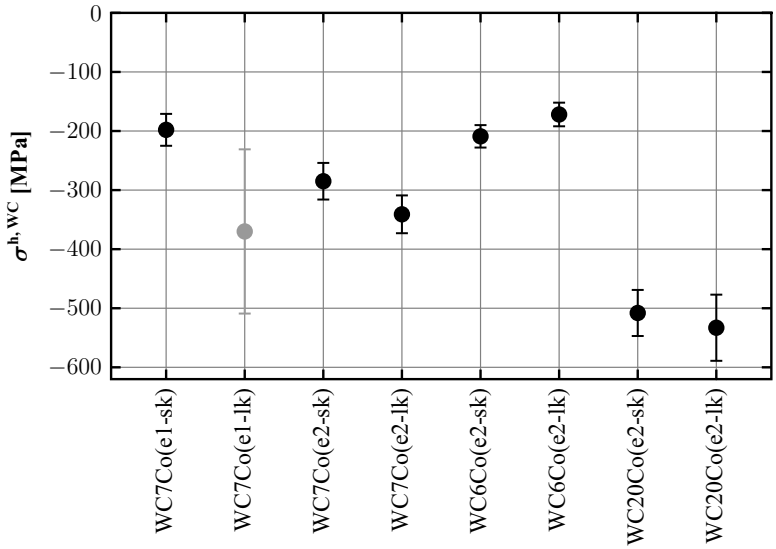

Abbildung 11.4: Eigenspannungen des WC in WC6Co, WC7Co und WC20Co bei Raumtemperatur

Die WC-Phasenspannungen der WC7Co-Proben (Experiment 1) betragen für die schnell und langsam gekühlte Probenserie jeweils -198 ± 27 MPa und -369 ± 139 MPa. Die deutlich höheren Druckspannungen sowie die deutlich größere Standardabweichung der WC7Co(e1-lk)-Probenserie ist auf eine Fehlfunktion des Primärshutters im Strahlengang des E3-Diffraktometers zurückzuführen. Diese Fehlfunktion hat zu einem höheren Anteil gerichteter Hintergrundstrahlung geführt, die wiederum eine Verschiebung des Beugungspeaks zur Folge hatte. Aus diesem Grund wird dieser Datenpunkt für die folgende Diskussion nicht herangezogen.
Die WC-Phasenspannungen der im Experiment 2 nachgemessenen Probenserien WC7-Co(e2-sk) und WC7Co(e1-lk) liegen bei -285 ± 31 MPa und -340 ± 32 MPa. Gegenüber dem Wert von -192 MPa der WC7Co(sk)-Probenserie aus Experiment 1 sind diese Werte zu höheren Druckspannungen verschoben. Es kann der Schluss gezogen werden, dass die Verwendung einer anderen Pulverreferenz, wie in Experiment 2 geschehen, zu einem systematischen Fehler in den berechneten Spannungswerten führen kann. Die Messwerte der WC6Co-Proben, die während Experiment 2 aufgezeichnet wurden und sich auf die gleiche Pulverreferenz beziehen wie die nachgemessenen WC7Co-Proben, weisen für die schnelle und langsame Abkühlung Werte von -209 ± 19 MPa bzw. -172 ± 20 MPa auf. Die Druckeigenspannungen sind im Vergleich zu den WC7Co(e2)-Probenserien geringfügig kleiner. Die WC-Phasenspannungswerte für die WC20Co-Probenserien betragen für die schnelle und langsame Kühlung jeweils -502 ± 40 MPa und -533 ± 56 MPa.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse ergibt, dass die langsame Abkühlung im Falle von WC7Co bzw. WC20Co tendenziell geringfügig höhere und im Falle von WC6Co geringfügig kleinere Druckeigenspannungen erzeugt. Da sich in keinem der Fälle die Eigenspannungen statistisch signifikant unterscheiden und die gemessenen Tendenzen nicht einheitlich sind, wird abschließend festgestellt, dass die Abkühlbedingungen in dem untersuchten Parameterfeld keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenspannungen haben.

11.3.2 Hochtemperaturversuche

Für WC7Co wurden Hochtemperaturversuche an zwei Proben durchgeführt (Abbildung 11.5). Da sich die Ergebnisse beider Proben unter Berücksichtigung der Standardabweichung jedoch nicht signifikant unterscheiden, werden im Folgenden lediglich die Ergebnisse einer der beiden Proben beschrieben und diskutiert.

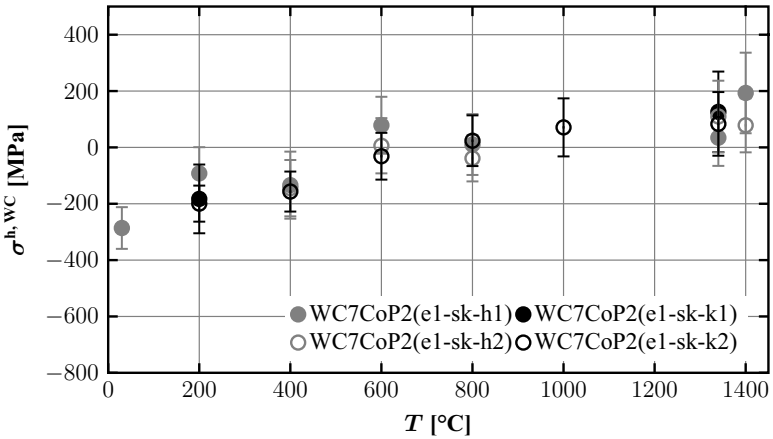

Abbildung 11.5: Eigenspannungen des WC in WC7Co über der Temperatur, h1/k1 erste Aufheizung/Abkühlung, h2/k2 zweite Aufheizung/Abkühlung

Wie auch durch [82, 127] festgestellt, nehmen die Beträge der Druckeigenspannungen im WC mit zunehmender Temperatur ab. Auf den Temperaturstufen 30 °C, 200 °C und 400 °C werden mittlere Spannungen von −300 MPa, −160 MPa und −140 MPa ermittelt. Im Temperaturintervall von 600 bis 800 °C sind im Rahmen des Messfehlers keine Dehnungsinkompatibilitäten mehr vorhanden, die zu Eigenspannungen führen. Bemerkenswert ist, dass die Mittelwerte der inneren Spannungen nach Überschreiten der 800 °C-Grenze in den Zugspannungsbereich wechseln, wie in [127] ebenfalls festgestellt worden ist. Ferner ist augenfällig, dass die inneren Spannungen bei Aufheizung auch noch bei Temperaturen von 1400 °C nahe der Flüssigphasensintertemperatur von 1430 °C bestehen bleiben.

In Abbildung 11.6 und Abbildung 11.7 sind die Messergebnisse für eine schnell bzw. langsam gekühlte WC20Co-Probe dargestellt. Zusätzlich wurden jeweils die bereits vorgestellten Raumtemperaturmesspunkte der Probenserien in die Darstellungen aufgenommen.

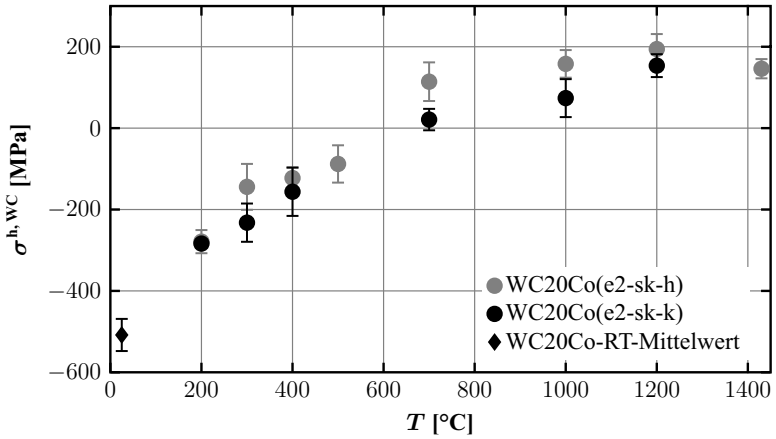

Abbildung 11.6: Eigenspannungen des WC in schnell abgekühltem WC20Co über der Temperatur, h = heizen, k = kühlen

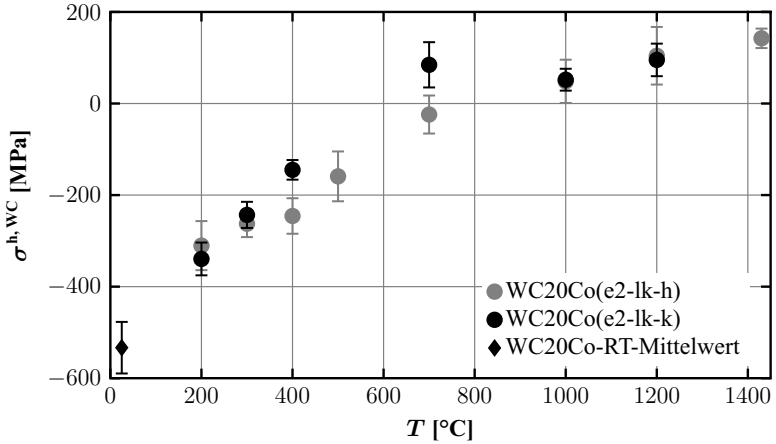

Abbildung 11.7: Eigenspannungen des WC in langsam abgekühltem WC20Co über der Temperatur, h = heizen, k = kühlen

Für beide Abkühlbedingungen wurden innere WC-Phasenspannungen im Temperaturintervall zwischen 200 °C und 500 °C im Druckbereich gemessen. Für größere Temperaturen wechselt die innere Phasenspannung des WC in den Zugbereich und beträgt auf der Flüssigphasensintertemperatur von 1430 °C schlussendlich ca. 150 MPa. Die Temperatur, an der die inneren Spannungen in der WC-Phase Null betragen, wird jeweils zu 650 °C abgeschätzt. Ferner kann gesagt werden, dass keine Abhängigkeit des inneren Spannungszustandes von der Abkühlgeschwindigkeit vorliegt.

Die Hochtemperaturergebnisse zeigen für keine der Proben oder Abkühlbedingungen einen signifikanten Hystereseeffekt. Lediglich die Ergebnisse für die schnelle Abkühlung von WC20Co lassen vermuten, dass ein solcher vorliegt. Jedoch ist dieser im Rahmen der Messunsicherheit nicht sicher nachzuweisen. Damit werden an dieser Stelle die Ergebnisse von Mari et al. [127] bestätigt.

Diskussion der Zugspannungen bei 1430°C

Die gemessenen Zugspannungen im Temperaturbereich ab 1400 °C sind bemerkenswert und werden daher kurz diskutiert. Vollständig gesinterte Hartmetalle verfügen über eine Fertigungshistorie und weisen dementsprechend bereits Eigendehnungen und plastisch verformte Regionen im Binder auf. Werden die bereits gesinterten Hartmetalle erneut erwärmt, ist denkbar, dass sich der thermische mit dem mechanischen Dehnungszustand derartig überlagert, dass bestehende Eigenspannungen vor Erreichen der Sintertemperatur zu Null werden. Wird das Hartmetall weiter erwärmt, führt der Dehnungsunterschied zwischen den Phasen, sofern dieser nicht durch viskoplastisches Fließen ausgeglichen wird, zu einer Umkehr der Spannungsverhältnisse. Das Kobalt steht demnach unter Druckspannungen, und die WC-Phase erfährt Zugspannungen. Schlussendlich müsste der Spannungszustand mit zunehmender Temperatur durch die zunehmende Binderplastizität wieder gegen Null streben. Unerwartet ist daher, dass besonders bei Flüssigphasensintertemperatur von 1430 °C, wenn der Binder in der flüssigen Phase vorliegen sollte, die Zugspannungen in der WC-Phase nicht vollständig relaxieren. Zudem weist der Binder in der Flüssigphase mit Ausnahme von hydrostatischen Druckbelastungen keine Lastaufnahmemöglichkeit mehr auf und sollte infolgedessen die WC-Phase entlasten. Nur wenn ein geschlossenes, durch feste Sinterbrücken verbundenes WC-Skelett existiert, in dem der Binder eingeschlossen ist, können durch den Flüssigkeitsdruck des Binders Zugspannungen in die WC-Phase induziert werden. Der Flüssigkeitsdruck in Kombination mit dem lastaufnahmefähigen Karbidskelett ist jedoch als Ursache unwahrscheinlich, da es sich bei Hartmetallen um Durchdringungsgefüge [1, 11, 18] handelt. Dies bedingt, dass über atomare Kobaltschichten die WC-Phase noch vor Erreichen der Sintertemperatur eine ausreichende Mobilität aufweist, um durch Korngrenzgleiten und Kobaltdiffusion Dehnungsinkompatibilitäten auszugleichen und die inneren Spannungen relaxieren zu lassen. Die Relaxation läuft nach der III. Stufe [10, 11, 84] der in Kapitel 2.3 genannten Deformationsmechanismen ab. Daneben ist auf Flüssigphasensintertemperatur mit der Lösung und Wiederausscheidung noch ein anderer potentieller Mechanismus aktiv, um Dehnungskompatibilität herzustellen und die Entstehung von inneren Spannungen zu verhindern.

Eine weitere potentielle Ursache von Zugspannungen ist die gegenseitige Verspannung der WC-Körner auf Grund deren Anisotropie der Wärmeausdehnung. Die thermischen Dehnungsinkompatibilitäten sind an den WC/WC-Korngrenzen wirksam und die WC-Körner im Hartmetallverbund statistisch verteilt. Unter der Annahme, dass der geschmolzene Binder keine Lasten aufnehmen kann, müssen lokale Spannungen II. Art über alle beugungsfähigen Körner innerhalb des makroskopischen Messvolumens von 60 mm^3 nach Gleichung (3.7) (Kapitel 3.1) zu Null ausgeglichen werden. Dies bedeutet für die Messung, dass die lokalen Eigendehnungen infolge der thermischen Verspannung im gewählten makroskopischen Messvolumen im Mittel nicht aufgelöst werden können. Die Anisotropie der Wärmeausdehnung ist demnach nicht die Ursache für die Zugspannungen, die bei 1430 °C beobachtet werden.
Die verbleibende mögliche Ursache für gemessene Zugspannungen bei Flüssigphasensintertemperatur ist ein systematischer Fehler in der Spannungsberechnung, etwa durch die Verwendung einer eigenspannungsbehafteten Pulverreferenz zur Ermittlung des elastischen Dehnungsanteils. Ist die Annahme der „Spannungsfreiheit“ der Referenzpulver gerechtfertigt, müssen nämlich beide Referenzen des WC zu gleichen Spannungswerten führen. Der Vergleich der Raumtemperaturmesswerte des WC7Co-Hartmetalls (Kapitel 11.3.1, Abbildung 11.4) zeigt jedoch eine eindeutige Abhängigkeit der Messwerte von der verwendeten Pulverreferenz. Dies bedeutet, dass mindestens eine Referenz nicht die spannungsfreien Gitterparameter liefert. Ferner wird in [94] und [127] angemerkt, dass Pulver nicht notwendigerweise spannungsfrei sind und darüber hinaus die Strahlungsabsorption im Pulver zu Messfehlern führen kann.

12 Datenvergleich und Diskussion

Im Folgenden werden die gemittelten hydrostatischen Phasenspannungen der Karbidphase verglichen, da diese die experimentell zugänglichen Daten waren. Darüber hinaus gilt, dass sich die gleichgewichtshaltende Spannung in der Binderphase jeweils durch die Gleichgewichtsbeziehung aus Gleichung (3.7) ergibt. Zeigen Experiment und Simulation für die WC-Phase also eine Übereinstimmung, ist dies auch für die Spannungen im Co zu erwarten.

Vor dem Vergleich wird kurz das Benennungsschema der Datenpunkte erörtert. Der Name der Datenpunkte beginnt mit der Nennung der Hartmetallgüte, z. B. WC20Co. In Klammern folgen Kürzel, die auf Simulations- (sim) oder experimentelle Daten (e1) bzw. (e2) hinweisen oder kennzeichnen, ob es sich um eine schnelle (sk) oder langsame Kühlung (lk) handelt. Im Falle experimenteller Daten wird außerdem unterschieden, ob eine Messung während der Aufheizung (h) oder Abkühlung (k) vorgenommen wurde. Experimentellen Mittelwerten aus Raumtemperaturmessung wird ein (rt) Kürzel nachgestellt. Für Simulationsdaten erfolgt die Unterscheidung zwischen schneller oder langsamer Kühlung und ob der Ausscheidungseffekt (wa) berücksichtigt wurde. Beispielsweise bezeichnet WC6Co(exp-sk-h2) einen experimentellen Datensatz, der an einer schnell gekühlten Probe während der zweiten Aufheizung aufgenommen wurde. Hingegen weist das Kürzel WC20Co(sim-lk-wa) auf einen Simulationsdatensatz eines WC20Co-Modells unter langsamer Kühlung mit Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes hin. Wird bei Kürzeln für Simulationsdaten nicht explizit die Modellnummer verwendet (z. B. WC6Co-M5(sim-lk)), handelt es sich um Mittelwerte einer gesamten Modellserie.

12.1 Datenvergleich zwischen Experiment und Simulation für WC20Co

In Abbildung 12.1 sind sämtliche experimentelle Daten zu den WC20Co-Proben den Mittelwerten der schnell und langsam gekühlten Modellserien sowie den Ergebnissen der Einzelmodelle mit Wiederausscheidungseffekt gegenübergestellt. Beginnend bei hohen Temperaturen ist zu erkennen, dass die Modelle wegen der Annahme der Spannungsfreiheit bei Sintertemperatur nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Letztere liegen bis ca. 650 °C im Zugspannungsbereich. Unter 500 °C nähern sich die Simulationsergebnisse von schneller und langsamer Kühlung WC20Co(sim-lk) und WC20Co(sim-sk) den mittleren experimentellen WC-Druckspannungen, so dass schließlich bei 200 °C die Spannungsmittelwerte der Modelle eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweisen. Allerdings weisen die Modellergebnisse ohne

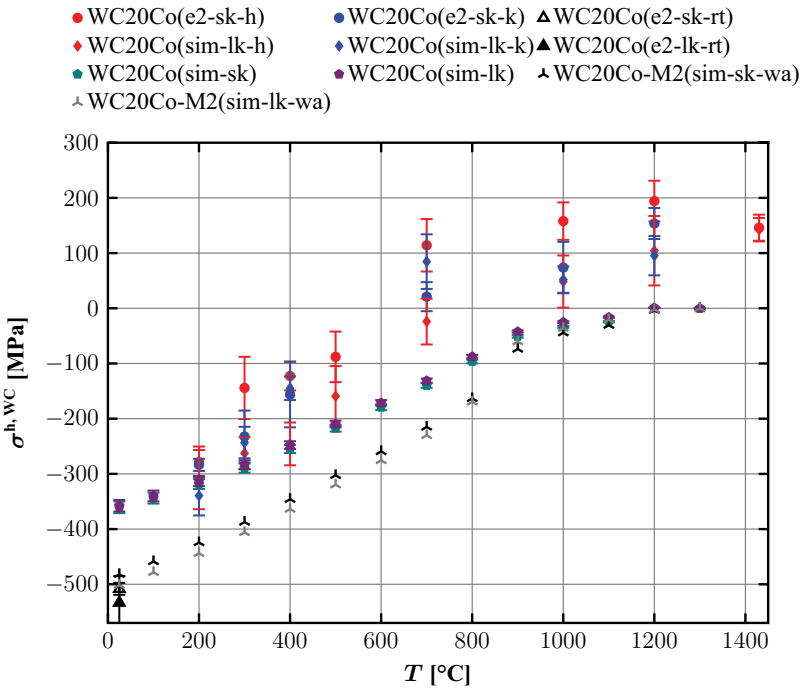

Abbildung 12.1: Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse über der Temperatur für WC20Co

Ausscheidungseffekt bei Raumtemperatur mit Druckeigenspannungen von −360 MPa eine Differenz von 160 MPa unterhalb der gemessenen Werte auf.

Die Ergebnisse des Modells unter Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes ergeben hingegen ein anderes Bild. Keines der Modellergebnisse stimmt für Temperaturen größer 25 °C mit den experimentellen Daten überein. Bis zum Erreichen von Raumtemperatur werden die inneren Druckspannungen im WC auf jeder Temperaturstufe überschätzt.

Beim Erreichen von Raumtemperatur konvergieren die Modellergebnisse gegen die experimentellen Datenpunkte. Dies wird in Abbildung 12.2 herausgestellt. Der schnell gekühlte Zustand des WC20Co-M2(sim-sk-wa)-Modells erreicht eine Spannung von −482 MPa, und die experimentell untersuchte schnell gekühlte Probenserie WC20Co(exp-sk) erreicht einen Mittelwert von −508 MPa. Für den langsam gekühlten Zustand des Modells ergibt sich eine WC-Phasenspannung von −502 MPa, durch die Messung wird ein mittlerer Druckeigenspannungszustand im WC von −533 MPa erreicht.

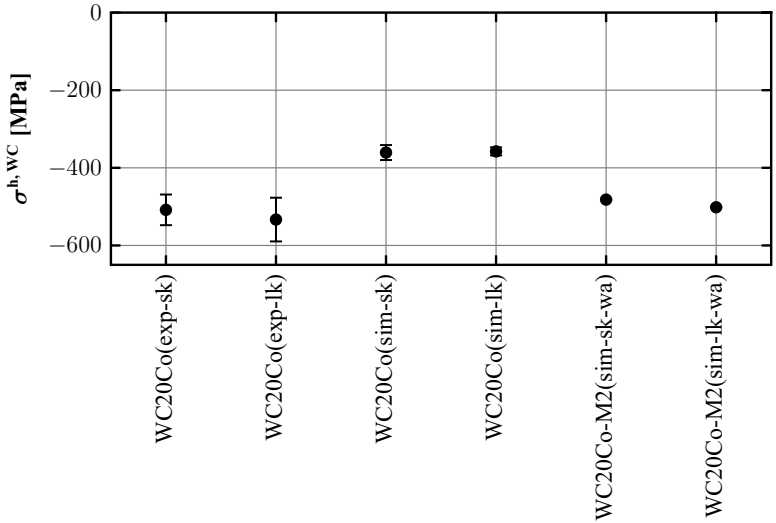

Abbildung 12.2: Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse bei Raumtemperatur für WC20Co

12.2 Datenvergleich zwischen Experiment und Simulation für WC6Co und WC7Co

Die Gegenüberstellung der Modellergebnisse und experimentellen Daten für die Hartmetalle mit niedrigerem Bindergehalt (WC6Co bzw. WC7Co) sind in Abbildung 12.3 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Streubalken der experimentell bestimmten Werte durchweg größer sind als bei WC20Co. Aus diesem Grund fällt hier ein Vergleich, wie er für WC20Co vorgenommen worden ist, schwer. Dennoch kann gesagt werden, dass die experimentellen Werte tendenziell kleinere Druckspannungen ergeben als das Modell. Diese Tendenz ist ausgeprägter, je größer die Temperaturen sind.

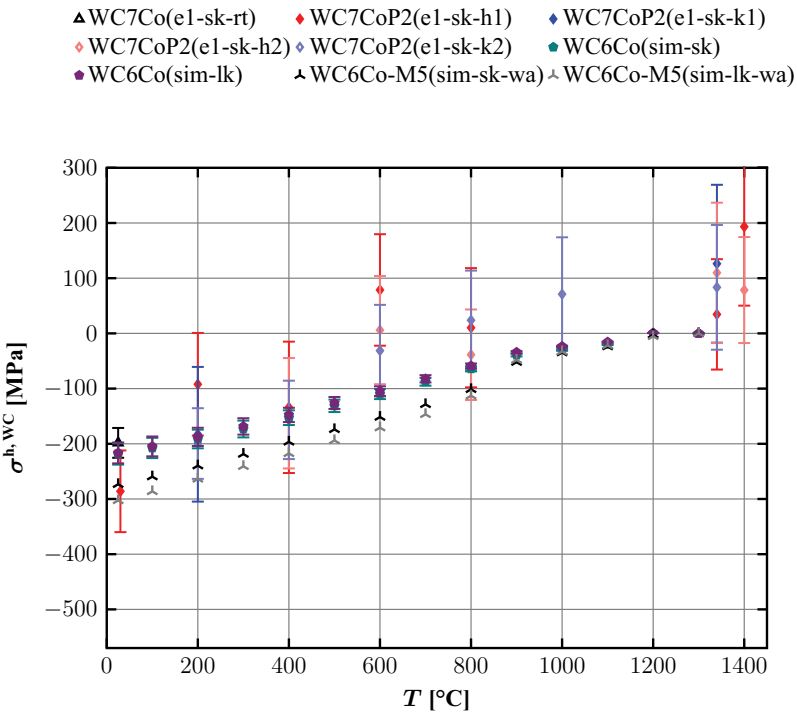

Abbildung 12.3: Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse über der Temperatur für WC6Co

Bei Raumtemperatur (Abbildung 12.4) liegen die simulierten Eigenspannungen sowohl mit also auch ohne Wiederausscheidung jeweils für schnelle und langsame Abkühlung im Streuband der experimentellen Messungen, das von −170 MPa bis −370 MPa reicht.

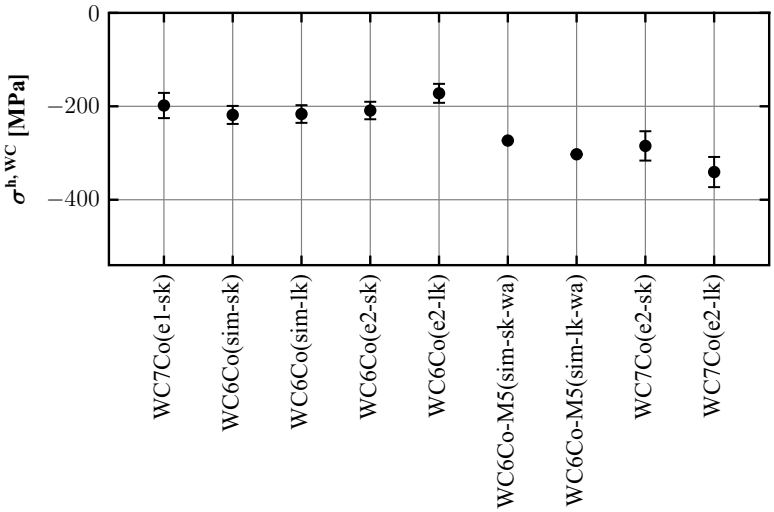

Abbildung 12.4: Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse bei Raumtemperatur für WC6Co

12.3 Diskussion

In Kapitel 8.1 wurde bereits herausgestellt, dass das Modell wegen der groben Wiedergabe der Materialverformung des Kobalts oberhalb von 700 °C lediglich qualitativen Charakter haben wird. Bezüglich der Messergebnisse wurde im vorhergehenden Kapitel 11.3 herausgearbeitet, dass es wahrscheinlich durch die Pulverreferenz zu einem systematischen Fehler gekommen ist. Insgesamt hat dies zur Folge, dass eine quantitative Verifikation der Simulation durch das Experiment schwierig ist. Dennoch weisen Modell und Experiment qualitative Gemeinsamkeiten auf, die Rückschlüsse auf den Einfluss der Temperaturführung bei der Abkühlung von Sintertemperatur zulassen.

Übereinstimmend zeigen die Messergebnisse und die Simulationen ohne Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffekts, dass der Eigenspannungszustand bei Raumtemperatur nicht durch die Temperaturführung der Abkühlung beeinflusst wird. Dies ist ebenfalls in der Literatur [127] bzw. Abbildung 3.2 belegt. Hingegen zeigen die Simulationsergebnisse mit Wiederausscheidungseffekt neben einem signifikanten Anstieg der Eigenspannungsbeträge eine Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Während diese Abhängigkeit für das WC20Co-Modell (Kapitel 10.4, Abbildung 10.6) in einem vergleichsweise geringen Unterschied der Eigenspannungsbeträge resultiert, zeigen die Ergebnisse für WC6Co nach der langsamen Abkühlung einen deutlich erhöhten Eigenspannungsbetrag im Vergleich zur schnellen Abkühlung (Kapitel 10.4, Abbildung 10.5).

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass sich die inneren Spannungsbeträge bei der

Abkühlung unterhalb einer bestimmten Temperatur (Übergangspunkt) maßgeblich erhöht haben. Durch Interpolation der experimentellen Daten liegt der Übergangspunkt je nach Hartmetallsorte zwischen 650 °C und 800 °C, wobei ein höherer Binderanteil den Übergangspunkt, ab dem hohe Druckspannungen im Karbid auftreten, zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Wie bereits in Kapitel 2.3 auf theoretischer Basis dargelegt, bietet das Deformationsverhalten von Hartmetallen einen Erklärungsansatz für die Unabhängigkeit der inneren Spannungen bzw. Eigenspannungen von der Temperaturführung unterhalb des Übergangspunktes. Oberhalb von 827 °C neigen Hartmetalle zur ausgeprägten viskoplastischen Materialverformung [10, 11, 84]. Unterhalb des genannten Übergangspunkts ist selbst das Co in Hartmetallen nur eingeschränkt plastisch verformbar [11]. Somit kann durch Variation der Abkühlbedingungen kein Einfluss auf den Eigenspannungszustand genommen werden. Dies würde bedeuten, dass ab Temperaturen größer als 827 °C Dehnungsinkompatibilitäten zwischen den Einzelphasen durch viskoplastisches Fließen ausgeglichen werden können, so dass allenfalls geringe Eigenspannungen entstehen.
Entsprechend zeigt die numerische Beschreibung für alle Modelle bei 800 °C den Übergangspunkt von viskosem Fließen zur Materialverfestigung. Oberhalb des Übergangspunkts besteht nach Kapitel 9.2 die Möglichkeit, die inneren Spannungen durch eine langsamere Abkühlung in geringfügigem Umfang zu reduzieren. Diese Reduktion wirkt sich jedoch bei den Modellen ohne Wiederausscheidung nicht auf den Eigenspannungszustand bei Raumtemperatur aus. Nach Unterschreiten der Übergangstemperatur weisen die numerischen Ergebnisse eine größere Zunahme der inneren Spannungen auf, als dies noch oberhalb von 800 °C der Fall war. In qualitativer Weise gibt das Modell die experimentellen Ergebnisse wieder. So findet der größte Zuwachs der inneren Spannungsbeträge erst nach Unterschreiten der Übergangstemperatur von viskoplastischer zu ratenunabhängiger Materialdeformation statt. Zudem geht in der Modellvorstellung die akkumulierte viskoplastische Dehnung in die Verfestigung ein, so dass die betragsmäßig größere äquivalente viskoplastische Dehnung der langsameren Abkühlung nach Unterschreiten der Übergangstemperatur eine stärkere Verfestigung nach sich zieht, als dies bei der schnelleren Abkühlung der Fall ist. Folglich gleichen sich die Spannungsbeträge beider behandelter Abkühlzustände mit abnehmender Temperatur aneinander an.
Bei den Simulationsergebnissen mit Wiederausscheidungseffekt führt die Verfestigung aufgrund der viskoplastischen Dehnung unterhalb des Übergangspunktes dazu, dass die Spannungsbeträge unter Einbezug des Wiederausscheidungseffektes um bis zu 50 % ansteigen. Die zusätzlichen Dehnungsinkompatibilitäten infolge Wiederausscheidungseffekt werden überwiegend im Temperaturbereich größer 800 °C aufgebaut. Bei theoretischer Betrachtung können die Dehnungsinkompatibilitäten aufgrund der Wiederausscheidung durch viskoplastisches Fließen nahezu vollständig abgebaut werden. Im Modell führt dieser zusätzliche Beitrag zur äquivalenten viskoplastischen Dehnung zu einer weiteren Verfestigung unterhalb des Übergangspunktes und folglich zu einem größeren Anstieg der Spannungsbeträge im Vergleich zu den numerischen Ergebnissen ohne Wiederausscheidung. Der höhere Spannungsbetrag bei langsamer Kühlung im Vergleich zur schnellen Abkühlung unter Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffekts ist vermutlich darin begründet, dass bei langsamer Kühlung größere Konzentrationen

an W und C ausgeschieden werden. Daher werden für die langsame Abkühlung die betragsmäßig größeren äquivalenten Wärmeausdehnungskoeffizienten berechnet, die zu größeren Dehnungsinkompatibilitäten im Vergleich zur langsamen Abkühlung führen. Die größeren Dehnungsinkompatibilitäten haben wiederum eine größere viskoplastische Dehnung zur Folge und bewirken im numerischen Modell nach Unterschreiten des Übergangspunkts eine stärkere Verfestigung und damit den größeren mittleren Phasenspannungsbetrag.

Wie soeben diskutiert, zeigen die Modellergebnisse, dass das Modell sensibel auf den Wiederausscheidungseffekt reagiert und ein merklicher Anstieg der mittleren Phasenspannungen zu verzeichnen ist. Dies hat zur Folge, dass die experimentell gemessenen Eigenspannungswerte bei Raumtemperatur für den Fall von WC20Co gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, wohingegen die Ergebnisse ohne Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes um ca. 33 % abweichen. Demgegenüber führt die Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes für den Fall von WC6Co zu einer Überschätzung der Eigenspannungen von bis zu 40 %. Aufgrund dieser Diskrepanz sowie den bereits in Kapitel 11.3.2 diskutierten Schwierigkeiten mit der Genauigkeit der Messergebnisse kann keine allgemeine quantitative Aussage über die Modellvorhersage mit Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffekts getroffen werden. Die Betrachtung von Hystereseeffekten in den Hochtemperaturmessergebnissen der WC20Co(sk)-Probe (Abbildung 11.6) hat keine weiteren Erkenntnisse im Hinblick auf den Einfluss des Wiederausscheidungseffektes gebracht. Dies ist mit der schwierigen Trennung der typischen Hystereseursachen wie dem Wiederausscheidungseffekt, der Kornvergröberung durch lange Haltezeiten im Umfeld der Sintertemperatur [21, 63] oder der Binderplastizität bzw. Binderviskosität zu begründen.

Losgelöst von den experimentellen Ergebnissen ist anhand der Untersuchung von Maritzen et al. [128] bekannt, dass der Lösungszustand den Gitterparameter des Co-Binders beeinflusst. Wahrscheinlich ist, dass zumindest die Co-Phase im WC-Co-Materialverbund neben der thermischen Ausdehnung durch die Wiederausscheidung einer zusätzlichen Volumenänderung unterliegt. Inwieweit die gelösten Anteile an W und C innerhalb des Binders oder an den bestehenden WC-Korngrenzen ausgeschieden werden, ist ohne Anpassung des DICTRA-Modells nicht zu ermitteln. Es wird jedoch angenommen, dass die getroffenen Modellannahmen den möglichen Einfluss der Wiederausscheidung nach oben begrenzen. Bei Durchsicht der Literatur [82, 127], die den möglichen Effekt der Wiederausscheidung auf den Eigenspannungszustand in Hartmetallen behandelt, kann schlussendlich keine klare Aussage über diesen Einflussfaktor abgeleitet werden, vgl. Kapitel 3.2.1.

Die Modellergebnisse unter Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffekts können durch die experimentellen Werte weder be- noch widerlegt werden. Dennoch ist der Wiederausscheidungseffekt ein theoretisch möglicher Einflussfaktor auf den inneren Spannungszustand von Hartmetallen, der eingehender untersucht werden sollte.

13 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein konstitutives Modell vorgestellt, welches neben der Dehnungsinkompatibilität der Einzelphasen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungseigenschaften die unterschiedlichen Lösungsgehalte an Wolfram und Kohlenstoff im Binder als auslösenden Effekt für innere Spannungen berücksichtigt. Die Binderphase (Co) wurde im Rahmen des konstitutiven Modells durch ein elastisch-viskoplastisches Materialmodell, welches dem Lemaitre-Chaboche-Formalismus [6] entnommen ist, beschrieben. Die zugehörigen Modellparameter für die Kobaltphase wurden auf Basis von experimentellen Daten temperaturabhängig angepasst. Demgegenüber wurde Wolframkarbid als temperaturabhängige elastisch-orthotrope Phase modelliert. Die geometrischen Modelle der Mikrostruktur der Hartmetalle basieren auf EBSD-Daten, die durch finite Elemente diskretisiert wurden. Durch die Modellbildung wurden zwei Ziele verfolgt. Einerseits wurde die Größenordnung des Einflusses der Abkühlbedingungen auf den Eigenspannungszustand von Hartmetallen abgeschätzt. Andererseits wurde untersucht, inwieweit die Lösungs- und Ausscheidungskinetik von Wolfram und Kohlenstoff aus dem Binder Änderungen im Eigenspannungszustand hervorrufen kann. Abschließend wurde die Qualität der numerischen Modelle durch eine Gegenüberstellung von Modellergebnissen und experimentellen Neutronenbeugungsbefunden betrachtet. Die im Rahmen der Zielstellung gewonnenen Ergebnisse werden nachfolgend zusammenfassend wiedergegeben:

Die Simulationsergebnisse sowie die Messergebnisse ohne Berücksichtigung des Wiederausscheidungseffektes zeigen, dass sich die Eigenspannungen in WC-Co-Hartmetallen für mittlere Kühlraten von 0,5 K min^{-1} und 4 K min^{-1} nicht durch die Wahl der Abkühlbedingungen beeinflussen lassen. Dieses Ergebnis wird auch durch temperaturabhängige Messergebnisse für ein WC11Co-Hartmetall [127] gestützt. Allerdings zeigt das Modell für Temperaturen größer gleich 800 °C, dass die inneren Spannungen von der Abkühlrate abhängig sind. Die Ergebnisse zeigen hier, dass die längere Abkühldauer zu einer homogeneren Verteilung und zu geringeren Beträgen der inneren Spannungen führt. Die im Modell beobachteten lokalen Unstetigkeiten im Spannungsverlauf können durch die Orthotropie der elastischen und thermischen Ausdehnungseigenschaften der Karbide an den WC/WC-Korngrenzen erklärt werden. Diese können den Spannungszustand lokal im Umfeld der Korngrenze in den Zugbereich verschieben. So folgt, dass die Unstetigkeiten der WC-Phasenspannungen für Hartmetalle mit großer Anzahl an WC/WC-Kontakten besonders stark ausgeprägt sind.

Außerdem wurde der Wiederausscheidungseffekt als mögliche Ursache von Eigenspannungen betrachtet. Dabei zeigte sich, dass gegenüber den Modellen, die lediglich den Unterschied der thermischen Dehnung berücksichtigen, in beiden Phasen die Spannungsbeträge in nicht zu vernachlässigendem Umfang ansteigen. Darüber hinaus wurde

bei Einbezug des Wiederausscheidungseffekts, zumindest für das WC6Co-M5-Modell, eine deutliche Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Abkühlgeschwindigkeit festgestellt. So wurden für die langsame Abkühlung mit 0,5 K min^{-1} höhere Eigenspannungsbeträge berechnet als für die schnellere Abkühlung mit 4 K min^{-1}. Allerdings konnte dieser berechnete Einfluss der Abkühlrate durch die experimentellen Ergebnisse weder be- noch widerlegt werden.

Insgesamt ergibt ein Vergleich aller Ergebnisse der numerischen Modelle mit den experimentellen Befunden, dass sich die Modelle für eine qualitative Untersuchung der inneren Spannungen bzw. der Eigenspannungen in Hartmetallen eignen. Hierbei ist zu beachten, dass gerade der Einbezug des Wiederausscheidungseffekts anhand von genaueren Eigenspannungsmessungen in der Zukunft verifiziert werden sollte.

Ausblick

Der qualitative Charakter der Befunde motiviert weitere Arbeiten zur numerischen Vorhersage von Eigenspannungen. Um quantitativ stimmige Ergebnisse erzielen zu können, muss das Modell derartig erweitert werden, dass es die Relaxation des Binders sowohl bei hohen Temperaturen als auch im Übergangsbereich von viskoplastischer zu plastischer Materialverformung treffender wiedergibt. Das hier verwendete phänomenologische Modell könnte beispielsweise nach dem Vorbild von [222] erweitert werden. Eine weitere sinnvolle Verbesserung wäre, das Modell zu befähigen, thermomechanische Lastwechsel abzubilden, um den Einfluss der Eigenspannungen geschlossen in mikromechanischen Lebensdaueranalysen wie z. B. der Rissausbreitungsanalyse nach [223] nutzen zu können. Darüber hinaus sollte die konstitutive Materialbeschreibung für die Binderphase nicht nur in Abhängigkeit der Temperatur, sondern auch in Abhängigkeit des Lösungszustands von W und C formuliert werden.

Eine Alternative zur Simulation von Eigenspannungen durch phänomenologische kontinuumsmechanische Modelle stellen physikalisch motivierte kristallplastische Modelle nach [224] dar, um die in Kapitel 2.3 genannten Deformationsmechanismen von Hartmetallen abbilden zu können. Zur Präzisierung des Ausscheidungseffektes wäre darüber hinaus die Phasenfeldmethode [225] eine Möglichkeit, die zur gekoppelten Diffusions- und Dehnungssimulation genutzt werden kann [226]. Diesbezüglich wäre ein weiterer Weg, die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport zu nutzen, um die gekoppelte Simulation ggf. nach dem Vorbild von [227] direkt in die FE-Simulation zu implementieren. Das in [227] beschriebene Vorgehen müsste dazu allerdings zur simultanen Abbildung mehrerer gleichzeitig an der Diffusion beteiligter Komponenten erweitert werden.

Literatur

[1] L. Prakash. „Fundamentals and General Applications of Hardmetals“. In: *Comprehensive Hard Materials*. Hrsg. von Vinod Sarin. Elsevier, 2014, S. 29–90.

[2] S. Norgren, J. García, A. Blomqvist und L. Yin. „Trends in the P/M hard metal industry“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 48 (2015), S. 31–45.

[3] R. M. German, P. Suri und S. J. Park. „Review: Liquid phase sintering“. In: *Journal of Materials Science* 44.1 (2009), S. 1–39.

[4] U. Wolfstieg und E. Macherauch. „Ursachen und Bewertung von Eigenspannungen“. In: *Chemie-Ing.- Techn.* 45.11 (1973), S. 760–770.

[5] C. Larsson und M. Odén. „X-ray diffraction determination of residual stresses in functionally graded WC–Co composites“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 22.4–5 (2004), S. 177–184.

[6] J. Lemaitre und J.-L. Chaboche. *Mechanics of solid materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.

[7] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi und B. Sundman. „Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science“. In: *Calphad* 26.2 (2002), S. 273–312.

[8] P. Ettmayer. „Hardmetals and Cermets“. In: *Annual Review of Materials Science* 19 (1989), S. 145–164.

[9] P. Ettmayer, H. Kolaska und H. M. Ortner. „History of Hardmetals“. In: *Comprehensive Hard Materials*. Hrsg. von Vinod Sarin. Elsevier, 2014, S. 3–27.

[10] D. Mari, S. Bolognini, T. Viatte und W. Benoit. „Study of the mechanical properties of TiCN-WC-CO hardmetals by the interpretation of internal friction spectra“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 19 (2001), S. 257–265.

[11] D. Mari, S. Bolognini, G. Feusier, T. Viatte und W. Benoit. „Experimental strategy to study the mechanical behaviour of hardmetals for cutting tools“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 17.1–3 (1999), S. 209–225.

[12] H. E. Exner. „Physical and chemical nature of cemented carbides“. In: *International Metals Reviews* 24.4 (1979), S. 149–173.

[13] G. Lasfargues, D. Lison, P. Maldague und R. Lauwerys. „Comparative study of the acute lung toxicity of pure cobalt powder and cobalt-tungsten carbide mixture in rat“. In: *Toxicology and Applied Pharmacology* 112.1 (1992), S. 41–50.

[14] G. Rosems, P. H. M. Hoet, M. Demedts und B. Nemery. „In vitro Toxicity of Cobalt and Hard Metal Dust in Rat and Human Type II Pneumocytes“. In: *Pharmacology & Toxicology* 81.2 (1997), S. 74–80.

[15] D. Lison, M. De Boeck, V. Verougstraete und M. Kirsch-Volders. „Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds“. In: *Occupational and Environmental Medicine* 58.10 (2001), S. 619–625. URL: `http://oem.bmj.com/content/58/10/619.abstract`.

[16] L. Prakash. „Weiterentwicklung von Wolframcarbid Hartmetallen unter Verwendung von Eisen-Basis-Binderlegierungen“. Dissertation. Karlsruhe: Universität Karlsruhe, 1980.

[17] A. Elling, B. Caspers, G. Gille und B. Gries. „Nanoskalige Hartmetalle mit Fe-basierten Bindern in Hartmetallen“. In: *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*. Hrsg. von H. Kolaska. Witten: Heimdall Verlag, 2008.

[18] K. P. Mingard, B. Roebuck, J. Marshall und G. Sweetman. „Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals“. In: *Acta Materialia* 59.6 (2011), S. 2277–2290.

[19] H.-O. Andrén. „Microstructures of cemented carbides“. In: *Materials and Design* 22 (2001), S. 491–498.

[20] W. Weidow und H.-O. Andrén. „APT analysis of WC–Co based cemented carbides“. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 595–599.

[21] S. Lay und J.-M. Missiaen. „Microstructure and Morphology of Hardmetals“. In: *Comprehensive Hard Materials*. Hrsg. von Vinod Sarin. Elsevier, 2014, S. 91–120.

[22] H. E. Exner und J. Gurland. „A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys“. In: *Powder Metallurgy* 13.25 (1970), S. 13–31.

[23] A. Bose. „A perspective on the earliest commercial PM metal-ceramic composite: Cemented tungsten carbide“. In: *International Journal of Powder Metallurgy* 47.2 (2011), S. 31–50.

[24] N. N. *Pulvermetallurgie der Hartmetalle*. Hrsg. von H. Kolaska. Hagen, 1992.

[25] K. Mohan und P. R. Strutt. „Observation of Co nanoparticle dispersions in WC nanograins in WC-Co cermets consolidated from chemically synthesized powders“. In: *Nanostructured Materials* 7.5 (1996), S. 547–555.

[26] F. Klocke und W. König. *Fertigungsverfahren 1: Drehen, Frasen, Bohren*. 8. Aufl. Berlin: Springer, 2007.

[27] R. Arndt. „Plastizität von Hartmetallen auf WC-Co Basis“. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 63.5 (1972), S. 274–280.

[28] K. J. A. Brookes. *World directory and handbook of hardmetals and hard materials 5th Edition*. 5. Aufl. East Barnet UK: Interantional Carbide Data, 1992.

[29] W. Schedler. *Hartmetall für den Praktiker: Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1988.

[30] R. Kieffer und F. Benesovsky. *Hartmetalle*. Wien: Springer, 1965.

[31] H. E. Exner und H. Fischmeister. „Gefügeausbildung von gesinterten Wolframcarbid-Kobalt-Hartlegierungen“. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 37.5 (1966), S. 417–426.

[32] R. Porat, S. Berger und A. Rosen. „Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides“. In: *Nanostructured Materials* 7.4 (1996), S. 429–436.

[33] L. J. Prakash. „Application of fine grained tungsten carbide based cemented carbides“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13.5 (1995), S. 257–264.

[34] N. N. *DIN EN ISO 4499-2 Hartmetalle - Metallographische Bestimmung der Mikrostruktur - Teil 2: Messung der WC Korngröße, DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: Beuth Verlag GmbH*. Berlin, 2010.

[35] S. Luyckx und A. D. Love. „Empirical quantitative relationships among grain size, mean free path, contiguity and cobalt content in WC-Co hardmetal“. In: *Transactions of the Royal Society of South Africa* 58.2 (2003), S. 145–148.

[36] S. Luyckx und A. Love. „The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC–Co alloys“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24 (2006), S. 75–79.

[37] A. V. Shatov, S. S. Ponomarev und A. A. Firstov. „Fracture and Strength of Hardmetals at Room Temperature“. In: *Comprehensive Hard Materials*. Hrsg. von Vinod Sarin. Elsevier, 2014, S. 303–343.

[38] J. Gurland. „The measurement of grain contiguity in two-phase alloys“. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 212 (1958), S. 452–455.

[39] H. C. Lee und J. Gurland. „Hardness and deformation of cemented tungsten carbide“. In: *Materials Science and Engineering* 3.1 (1978), S. 125–133.

[40] C. S. Kim. „Microstructural-Mechanical Property Relationships in WC-Co composites“. Ph. D. Thesis. Pittsburgh, PA 15213, USA: Carnegie Mellon University.

[41] C. S. Kim, T. R. Massa und G. S. Rohrer. „Modeling the relationship between microstructural features and the strength of WC-Co composites“. In: *Interantional Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 24.1-2 (2006), S. 89–100.

[42] C. S. Kim, T. R. Massa und G. S. Rohrer. „Modelling the influence of orientation texture on the strength of WC-Co compo-sites“. In: *Journal of American Ceramic Society* 90.1 (2007), S. 199–204.

[43] E. Lassner und W.-D. Schubert. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*. New York: Springer, 1999.

[44] A. S. Kurlov und A. I. Gusev. *Tungsten Carbides. Structute, Properties and Application in Hardmetals*. Bd. 1. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer International Publishing Switzerland, 2013.

[45] J. Kolaska, W. Schlump und H. Grewe. „Möglichkeiten der plastischen Verformung von Verbundwerkstoffen auf Hartstoffbasis“. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 75.7 (1984), S. 535–545.

[46] H.-J. Bargel und G. (Hrsg.) Schulze. *Werkstoffkunde*. 11., bearb. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.

[47] S. Kim, S.-H. Han, J.-K. Park und H.-E. Kim. „Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering“. In: *Scripta Materialia* 48.5 (2003), S. 635–639.

[48] M. Christensen, G. Wahnström, C. H. Allibert und S. Lay. „Quantitative Analysis of WC Grain Shape in Sintered WC-Co Cemented Carbides“. In: *Physical Review Letters* 94.5 (2005), S. 1–4.

[49] M. Christensen, G. Wahnström, S. Lay und C. H. Allibert. „Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape“. In: *Acta Materialia* 55.5 (2007), S. 1515–1521.

[50] S. Lay, C. H. Allibert, M. Christensen und G. Wahnström. „Morphology of WC grains in WC–Co alloys“. In: *Materials Science and Engineering: A* 486.1–2 (2008), S. 253–261.

[51] R. R. Reeber und K. Wang. „Thermophysical Properties of α-Tungsten Carbide“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82.1 (1999), S. 129–135.

[52] V. T. Golovchan. „On the strength of polycrystalline tungsten monocarbide“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28.2 (2010), S. 250–253.

[53] M. Lee und R. S. Gilmore. „Single crystal elastic constants of tungsten monocarbide“. In: *Journal of Materials Science* 17.9 (1982), S. 2657–2660.

[54] B. Roebuck und E. A. Almond. „Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals“. In: *International Material Reviews* 33.2 (1988), S. 90–112.

[55] R. M. Greenwood, M. H. Loretto und R. E. Smallman. „The defect structure of tungsten carbide in deformed tungsten carbide-cobalt composites“. In: *Acta Metallurgica* 30.6 (1982), S. 1193–1196.

[56] N. N. *Cobalt Monograph*. Bd. 1. Brussels: Centre D Information Du Cobalt, 1960.

[57] H. T. Hesemann. „Die martensitische Phasenumwandlung in dünnen Kobaltschichten“. Dissertation. Stuttgart: Universität Stuttgart, 2002.

[58] J. Hinnüber und O. Rüdiger. *Die Bedeutung des Kobalts für die Hartmetallindustrie: Sonderdruck aus technische Mitteilungen Krupp*. 1962.

[59] H. Grewe und J. Kolaska. „Gezielte Einstellung von Lösungszuständen in der Binderphase technischer Hartmetalle und Folgerungen daraus“. In: *Metall* 35.7 (1981), S. 563–567.

[60] O. Rüdiger. „Das Bindermetall – Ein Problem der Hartmetallforschung“. In: *Powder Metallurgy International* 15.1 (1983), S. 4–6.

[61] B. Roebuck, E. A. Almond und A. M. Cottenden. „The influence of composition, phase transformation and varying the relative F.C.C. and H.C.P. phase contents on the properties of dilute Co-W-C alloys“. In: *Materials Science and Engineering* 66.2 (1984), S. 179–194.

[62] P. Schwarzkopf und R. Kieffer. *Cemented carbides*. California: Collier Macmillan Ltd., 1960.

[63] G. S. Upadhyaya. *Cemented tungsten carbides. Production, properties, and testing*. Westwood, N.J: Noyes Publications, 1998.

[64] P. Beiss, G. Leichtfried und W. Martienssen, Hrsg. *Advanced materials and technologies: Powder metallurgy data, Part 2, Refractory, hard and intermetallic materials*. Bd. v. 8-2A2. Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group VIII. Berlin: Springer, 2002.

[65] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2., bearbeitete und erw. Aufl. VDI-Buch. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.

[66] P. Beiss. *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. 1. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.

[67] W. D. Schubert, A. Bock und B. Lux. „General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13.5 (1995), S. 281–296.

[68] D. L. Coats und A. D. Krawitz. „Effect of particle size on thermal residual stress in WC-Co composites“. In: *Materials and Engineering* 359.1-2 (2003), S. 338–342.

[69] K. Seol, A. D. Krawitz, J. W. Richardson und C. M. Weisbrook. „Effects of WC size and amount on the thermal residual stress in WC Ni composites“. In: *Materials Science and Engineering: A* 398.1-2 (2005), S. 15–21.

[70] J. W. Paggett u. a. „In-Situ Response of WC-Ni Composites under Compressive Load“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 38.7 (2007), S. 1638–1648.

[71] A. D. Krawitz und E. F. Drake. „Residual Stresses“. In: *Comprehensive Hard Materials*. Hrsg. von Vinod Sarin. Elsevier, 2014, S. 385–404.

[72] A. Krawitz und E. Drake. „Residual stresses in cemented carbides — An overview“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 49 (2015), S. 27–35.

[73] A. R. Pyzalla-Schieck. „Thermische Mikroeigenspannungen in Stückverbunden“. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 1995.

[74] N. Chawla u. a. „Microstructure-based simulation of thermomechanical behavior of composite materials by object-oriented finite element analysis“. In: *Materials Characterization* 49.5 (2002), S. 395–407.

[75] S.-N. Chou, H.-H. Lu, D.-F. Lii und J.-L. Huang. „Investigation of residual stress effects in an alloy reinforced ceramic/metal composite“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 470.1-2 (2009), S. 117–122.

[76] R. M. German. *Sintering theory and practice*. New York u. a.: John Wiley & Sons Inc., 1996.

[77] C. M. Fernandes und A.M.R. Senos. „Cemented carbide phase diagrams: A review“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29.4 (2011), S. 405–418.

[78] Spriggs G. E. „The importance of atmosphere control in hard-metal production“. In: *Powder Metallurgy* 11.21 (1970), S. 369–393.

[79] H. R. C. Castro. „Overview of Conventional Sintering“. In: *Sintering: Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processe*. Hrsg. von H. R. C. Castro und K. van Benthem. Heidelberg u. a.: Springer-Verlag, 2013, S. 1–16.

[80] R. F. Snowball und D. R. Millner. „The importance of atmosphere control in hard-metal production“. In: *Powder Metallurgy* 13.26 (1968), S. 23–40.

[81] R. M. German. *Liquid phase sintering*. New York: Plenum Press, 1985.

[82] D. Mari, A. D. Krawitz, J. W. Richardson und W. Benoit. „Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction“. In: *Materials Science and Engineering: A* 209.1-2 (1996), S. 197–205.

[83] Armando Fernández Guillermet. „Thermodynamic properties of the Co-W-C system“. In: *Metallurgical Transactions A* 20.5 (1989), S. 935–956.

[84] D. Mari. „Mechanical Behavior of Hardmetals at High Temperature“. In: *Comprehensive Hard Materials*. Hrsg. von Vinod Sarin. Elsevier, 2014, S. 405–421.

[85] V. K. Sarin und T. Johannesson. „On the Deformation of WC–Co Cemented Carbides“. In: *Metal Science* 9.1 (1975), S. 472–476.

[86] G. Östberg u. a. „Mechanisms of plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24.1–2 (2006). Science of hard materials-8. Part II. Selected papers from the 8th International Conference on the Science of Hard Materials, S. 135–144.

[87] X. Han, N. Sacks, Y.V. Milman und S. Luyckx. „On plastic deformation mechanisms of WC–15 wt% Co alloys at 1000 °C“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27.2 (2009). International Conference on the Science of Hard Materials - 9, S. 274–281.

[88] M. A. Yousfi, J. Weidow, A. Nordgren, L. K. L. Falk und H.-O. Andrén. „Deformation mechanisms in a WC–Co based cemented carbide during creep“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 49 (2015), S. 81–87.

[89] G. Gottstein. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Physikalische Grundlagen*. 4. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2014.

[90] J. M. Tarragó u. a. „Mechanical deformation of WC–Co composite micropillars under uniaxial compression“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 54 (2016), S. 70–74.

[91] T. Mura. *Micromechanics of Defects in Solids*. Bd. 2. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1987.

[92] E. Kröner. „Die inneren Spannungen und der Inkompatibilitätstensor in der Elastizitätstheorie“. In: *Zeitschrift für angewandte Physik* 7 (1955), S. 249–257.

[93] H.-D. Tietz. *Grundlagen der Eigenspannungen*. Bd. 1. Springer Verlag, 1982.

[94] M. T. Hutchings, P. J. Withers, T. M. Holden und T. Lorentzen. *Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction*. Bd. 1. Boca Raton, London, New York, Singapore: Taylor & Francis Group, 2005.

[95] E. Macherauch und K. H. Kloos. „Origin, Measurment and Evaluation of Residual Stresses“. In: *Residual Stresses in Science and Technology*. Hrsg. von E. Macherauch und V. Hauck. 1. Aufl. Bd. 1. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1987.

[96] I. C. Noyan und J. B. Cohen. *Residual Stress. Measurment by Diffraction and Interpretation*. Hrsg. von B. Ilschner und N. J. Grant. Bd. 1. New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag New Yoork Inc., 1987.

[97] V. Hauk. *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*. Bd. 1. Amsterdam, Lusanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier Science B.V., 1997.

[98] J. Gump u. a. „Elastic constants of face-centered-cubic cobalt“. In: *Journal of Applied Physics* 86.11 (1999), S. 6005–6009.

[99] C. H. Vasel, A. D. Krawitz, E. F. Drake und E. A. Kenik. „Binder deformation in WC-(Co, Ni) cemented carbide composites“. In: *Metallurgical Transactions A* 16.12 (1985), S. 2309–2317.

[100] W. Lengauer und K. Dreyer. „Functionally graded hardmetals“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 338.1–2 (2002). Special Issue to Honor Professor H. Fritz Franzen, S. 194–212.

[101] Z. Huang, Y. He, H. Cai, Y. Xiao und B. Huang. „Finite element analysis of thermal residual stresses at cemented carbide rock drill buttons with cobalt-gradient structure“. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18.3 (2008), S. 660–664.

[102] L. Tahvilian und Z. Z. Fang. „An investigation on thermal residual stresses in a cylindrical functionally graded WC–Co component“. In: *Materials Science and Engineering: A* 557 (2012), S. 106–112.

[103] L. Tahvilian. „Determination and modelling of residual stress in functionally graded WC-Co“. Dissertation. Salt Lake City, UT: University of Utah, 2014.

[104] D. Golanski, K. Terada und N. Kikuchi. „Macro and micro scale modeling of thermal residual stresses in metal matrix composite surface layers by the homogenization method“. In: *Computational Mechanics* 19.3 (1997), S. 188–202.

[105] B. Schreieck. „Eigenspannungen und Versagen gelöteter Werkzeug-Modellverbunden aus Hartmetall und Stahl“. Dissertation. Karlsruhe: Universität Karlsruhe, 2014.

[106] P. J. Withers und H. K. D. H. Bhadeshia. „Residual stress. Part 1 – Measurement techniques“. In: *Materials Science and Technology* 17.4 (2001), S. 355–365.

[107] P. J. Withers und H. K. D. H. Bhadeshia. „Residual stress. Part 2 – Nature and origins“. In: *Materials Science and Technology* 17.4 (2001), S. 366–375.

[108] H. Behnken. „Mikrospannungen in vielkristalinen und heterogenen Werkstoffen“. Habilitation. Aachen: RWTH Aachen University, 2003.

[109] T. W. Clyne und P. J. Withers. *An introduction to metal matrix composites*. Cambridge solid state science series. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

[110] N. Chawla und K. K. Chawla. *Metal matrix composites*. New York: Springer Science+Business Media Inc., 2006.

[111] K. K. Chawla. *Ceramic matrix composites*. New York: Springer Science+Business Media Inc., 2003.

[112] D. N. French. „X-ray stress analysis of WC-Co cermets: I, procedures“. In: *Journal of The American Ceramic Society* 52.5 (1969), S. 267–271.

[113] D. N. French. „X-ray stress analysis of WC-Co cermets: II, temperature stresses“. In: *Journal of The American Ceramic Society* 52.5 (1969), S. 271–275.

[114] J. Willbrand. „Röntgenographische Spannungsmessungen an der Carbidphase von Wolframcarbid-Kobalt-Hartmetallen“. In: *Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Fried. Krupp GmbH, Essen* 43.6 (1972), S. 1–6.

[115] A. D. Krawitz. „The use of X-ray stress analysis for WC-base cermets“. In: *Materials Science and Engineering* 75.1-2 (1985), S. 29–36.

[116] A. D. Krawitz. *Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering*. Bd. 1. New York, Chinchester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons Inc., 2001.

[117] D. Jiang u. a. „Residual stresses in hardmetals caused by grinding and EDM machining and their influence on the flexural strength“. In: *16th International Plansee Seminar*. Hrsg. von G. Kneringer, P. Rödhammer und H. Wildner. Bd. 2. Plansee, 2005, S. 1075–1085.

[118] C. M. Weisbrook. „Analysis of thermal residual stress in WC-Ni composites using neutron diffraction and finite element methods“. Dissertation. Columbia: University of Missouri, 1994.

[119] A. D. Krawitz, D. G. Reichel und R. Hittermann. „Thermal expansion of tungsten carbide at low temperature“. In: *Journal of American Ceramic Society* 72.3 (1989).

[120] A. D. Krawitz, A. M. Venter, E. F. Drake, S. B. Luyckx und B. Clausen. „Phase response of WC–Ni to cyclic compressive loading and its relation to toughness“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27.2 (2009), S. 313–316.

[121] C. M. Weisbrook, V. S. Gopalaratnam und A. D. Krawitz. „Use of finite element modelling to interpret diffraction peak broadening from elas-tic strain distributions“. In: *Materials Science and Engineering* 201.1-2 (1995), S. 134–142.

[122] C. M. Weisbrook und A. D. Krawitz. „Thermal residual stress dirstribution in WC-Ni composites“. In: *Materials Science and Engineering* 209.1-2 (1996), S. 318–328.

[123] G. Bruno u. a. „Residual stress analysis in aerospace MMC materials by neutron diffraction“. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74 (2002), S. 1701–1703.

[124] G. Bruno, M. Ceretti, E. Girardin, A. Giuliani und A. Manescu. „Relaxation of residual stress in MMC after combined plastic deformation and heat treatment“. In: *Scripta Materialia* 51.10 (2004), S. 999–1004.

[125] J. W. Paggett. „Neutron Diffraction Study of Load Response and Residual Stresses in WC- (Ni/Co) Composites“. Dissertation. Missouri-Columbia: University of Missouri-Columbia, 2005.

[126] A. D. Krawitz, M. L. Crapenhoft, D. G. Reichel und R. Warren. „Residual stress distribution in cermets“. In: *Materials Science and Engineering: A* 105-106 (1988), S. 275–281.

[127] D. Mari, B. Clausen, M. A. M. Bourke und K. Buss. „Measurement of residual thermal stress in WC–Co by neutron diffraction“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27.2 (2009), S. 282–287.

[128] W. Maritzen, P. Ettmayer und E. Kny. „Lattice parameters and saturation magnetization of Co W C alloys“. In: *Powder Metallurgy International* 17 (1985), S. 68–71.

[129] H. Li, J. B. Li, L. Z. Sun und Z. G. Wang. „Modification of the residual stress state in a SiCp/6061Al composite by low-temperature treatment“. In: *Composites Science and Technology* 57.2 (1997), S. 165–172.

[130] M. Schöbel u. a. „Internal stresses and voids in SiC particle reinforced aluminum composites for heat sink applications“. In: *Composites Science and Technology* 71.5 (2011), S. 724–733.

[131] J. W. Paggett u. a. „In situ loading response of WC–Ni: Origins of toughness“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24.1-2 (2006), S. 122–128.

[132] A. D. Krawitz, E. F. Drake und B. Clausen. „The role of residual stress in the tension and compression response of WC–Ni“. In: *Materials Science and Engineering: A* 527.15 (2010), S. 3595–3601.

[133] D. Mari, E. N. Campitelli, E. F. Drake und A. D. Krawitz. „Finite element modelling of the WC-10wt.% Co thermal stresses: Build-up and phase specific strain response during cyclic loading“. In: *Interantional Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 49.Special Issue: International Conference on the Science of Hard Materials – 10 (2015), S. 256–260.

[134] M. Merkleina und U. Andreasa K .and Engela. „Influence of machining process on residual stresses in the surface of cemented carbides“. In: *Procedia Engineering* 19 (2011), S. 252–257.

[135] S. S. Sidhu, A. Batish und S. Kumar. „Analysis of residual stresses in particulate reinforced aluminium matrix composite after EDM“. In: *Materials Science and Technology* 31.15 (2015), S. 1850–1859.

[136] A. Carradò u. a. „Neutron diffraction measurements of residual stresses in metal matrix composite samples“. In: *Radiation Physics and Chemistry* 61.3-6 (2001), S. 575–577.

[137] C. M. Sayers. „Thermal contraction stresses in cemented tungsten carbide composites“. In: *Materials Science and Engineering* 91 (1987), S. 195–199.

[138] V. T. Golovchan. „On the thermal residual microstresses in WC-Co hard metals“. In: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25.4 (2007), S. 341–344.

[139] V. T. Golovchan. „On the calculation of deformation curves for two-phase cermets“. In: *Strength of Materials* 38.3 (2006), S. 289–298.

[140] H. Choo, M. A.M. Bourke und M. R. Daymond. „A finite-element analysis of the inelastic relaxation of thermal residual stress in continuous-fiber-reinforced composites“. In: *Composites Science and Technology* 61.12 (2001), S. 1757–1772.

[141] N. V. Litoshenko. „Assessment of residual thermal stresses in polycrystalline aggregates of carbide grains of WC-Co hard alloy“. In: *Journal of Superhard Materials* 31.6 (2009), S. 382–386.

[142] D. J. Rowcliffe, V. Jayaram, M. K. Hibbs und R. Sinclair. „Compressive deformation and fracture in WC materials“. In: *Materials Science and Engineering: A* 105.- (1988), S. 299–303.

[143] Z. Jiang, J. Lian, D. Yang und S. Dong. „An analytical study of the influence of thermal residual stresses on the elastic and yield behaviors of short fiber-reinforced metal matrix composites“. In: *Materials Science and Engineering: A* 248.1-2 (1998), S. 256–275.

[144] M. Hoffman, S. Skirl, W. Pompe und J. Rödel. „Thermal residual strains and stresses in Al2O3/Al composites with interpenetrating networks“. In: *Acta Materialia* 47.2 (1999), S. 565–577.

[145] V. A. Podoroga, V. P. Kebko, M. G. Loshak und L. I. Aleksandrova. „Thermal stresses in WC-Co hard alloy after sintering“. In: *Strength of Materials* 22.12 (1990), S. 1825–1834.

[146] R. Spiegler, S. Schmauder und H. F. Fischmeister. „Simulation of discrete void formation in a WC-Co microstructure. Finite Elements in Engineering Applications“. In: Hrsg. von INTES GmbH. Proceedings of the Second Int. Finite Element Conference. Stuttgart, 1990, S. 21–42.

[147] R. Spiegler, S. Schmauder und H. E. Exner. *Modellierung der Verteilung thermischer Eigenspannungen in einer WC-10Gew.%Co-Legierung mit der Methode der Finiten Elemente. Festschrift zur Vollendung des 65. Lebensjahres von Prof. Dr. Dr.-Ing E.h. Eckard Macherauch*. Hrsg. von P. Mayr, O. Vöhringer und H. Wohlfahrt. Oberursel, 1991.

[148] R. Spiegler, S. Schmauder und H. E. Exner. „Finite element modelling of the thermal residula stress distribution in a WC-10wt%Co alloy“. In: *Journal of Hard Materials* 2.3 (1992), S. 143–151.

[149] M. Dong und S. Schmauder. „Modeling of metal matrix composites by a self-consistent embedded cell model“. In: *Acta Materialia* 44.6 (1996), S. 2465–2478.

[150] M. Dong und S. Schmauder. „Transverse mechanical behaviour of fiber reinforced composites — FE modelling with embedded cell models“. In: *Computational Materials Science* 5.1-3 (1996), S. 53–66.

[151] L. E . Persson, L. Persson, N. Svanstedt und J. Wyller. *The Homogenization Method: An introduction*. Lund: Studentlitteratur, 1993.

[152] J.-L. Auriault, C. Boutin und C. Geindreau. *Homogenization of coupled phenomena in heterogenous media*. London, UK und Hoboken, N.J.: ISTE ltd. und J. Wiley, 2009.

[153] T. I. Zhodi und P. Wriggers. *An Introduction to Computational Micromechanics*. 2nd corrected printing. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 2008.

[154] F. Bouafia, B. Serier und B. A. B. Bouiadjra. „Finite element analysis of the thermal residual stresses of SiC particle reinforced aluminum composite“. In: *Computational Materials Science* 54 (2012), S. 195–203.

[155] J. J. Williams, J. Segurado, J. LLorca und N. Chawla. „Three dimensional (3D) microstructure-based modeling of interfacial decohesion in particle reinforced metal matrix composites“. In: *Materials Science and Engineering: A* 557 (2012), S. 113–118.

[156] G. Chen, A. Bezold, C. Broeckmann und D. Weichert. „On the statistical determination of strength of random heterogeneous materials“. In: *Composite Structures* 149 (2016), S. 220–230.

[157] V. Livescu u. a. „Measurment and modelling of room temperature Co-deformation in WC-10wt.% Co“. In: *Materials Science and Engineering* 399.1-2 (2005), S. 134–140.

[158] M. Magin und J.-S. Gerard. „Microstructural modelling of hardmetals using innovative numeric analysis tools“. In: Bd. 3. Proceedings of the 17th international Plansee Siminar. Reutte, Austria, 2009, S. 3/1–3/8.

[159] H. T. Liu und L. Z. Sun. „Effects of thermal residual stresses on effective elastoplastic behavior of metal matrix composites“. In: *International Journal of Solids and Structures* 41.8 (2004), S. 2189–2203.

[160] G. K. Hu und G. J. Weng. „Influence of thermal residual stresses on the composite macroscopic behavior“. In: *Mechanics of Materials* 27.4 (1998), S. 229–240.

[161] G. Meijer, F. Ellyin und Z. Xia. „Aspects of residual thermal stress/strain in particle reinforced metal matrix composites“. In: *Composites Part B: Engineering* 31.1 (2000), S. 29–37.

[162] B. Li u. a. „3D-modelling of the local plastic deformation and residual stresses of PM diamond–metal matrix composites“. In: *Computational Materials Science* 47.4 (2010), S. 1023–1030.

[163] F. Teixeira-Dias und L. F. Menezes. „Numerical determination of the influence of the cooling rate and reinforcement volume fraction on the levels of residual stresses in Al–SiC composites“. In: *Computational Materials Science* 21.1 (2001), S. 26–36.

[164] F. Teixeira-Dias und L. F. Menezes. „A kinematic and incremental integration model for the micromechanical numerical analysis of dual-phase materials“. In: *Computational Materials Science* 25.1-2 (2002), S. 237–245.

[165] M. M. Aghdam und S. R. Morsali. „Effects of manufacturing parameters on residual stresses in SiC/Ti composites by an elastic–viscoplastic micromechanical model“. In: *Computational Materials Science* 91 (2014), S. 62–67.

[166] U. A. Özden, G. Chen, A. Bezold und C. Broeckmann. „Numerical Investigation on the Size Effect of a WC/Co 3D Representative Volume Element Based on the Homogenized Elasto-Plastic Response and Fracture Energy Dissipation“. In: *Key Engineering Materials* 592-593 (2013), S. 153–156.

[167] I. Konyashin u. a. „Strengthening zones in the Co matrix of WC–Co cemented carbides“. In: *Scripta Materialia* 83 (2014), S. 17–20.

[168] I. Konyashin u. a. „Novel ultra-coarse hardmetal grades with reinforced binder for mining and construction“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 23 (4-6 2005), S. 225–32.

[169] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor und J. Z. Zhu. *The finite element method: Its basis and fundamentals*. 7th ed. Oxford und Waltham: Butterworth-Heinemann, 2013.

[170] B. Klein. *FEM: Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau; mit 12 Fallstudien und 20 Übungsaufgaben*. 10., verb. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.

[171] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor und D. D. Fox. *The Finite Element Method for Solid and Structural Mechanics*. 7th Revised edition. Oxford und Waltham: Butterworth-Heinemann, 2013.

[172] G. Dhatt, G. Touzot und Lefrançois, Emmanuel, E. *Finite element method*. Numerical methods series. London und Hoboken, N.J.: ISTE und Wiley, 2012.

[173] K.-J. Bathe. *Finite element procedures*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall Inc., 1996.

[174] C. Y. Ho und R. E. Taylor. *Thermal expansion of solids*. Bd. I-4. CINDAS data series on material properties. Materials Park, OH: ASM International, 1998.

[175] N. N. *Abaqus 6.14 Analysis User's Guide*. Dessault Systèms Simulia Corp. Johnston, RI, 2014.

[176] N. N. *Abaqus 6.14 User Subroutines Reference Guide*. Dessault Systèms Simulia Corp. Johnston, RI, 2014.

[177] E. Jiménez-Piqué u. a. „Focused ion beam tomography of WC-Co cemented carbides“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 67 (2017), S. 9–17.

[178] K. Terada, T. Miura und N. Kikuchi. „Digital image-based modeling applied to the homogenization analysis of composite materials“. In: *Computational Mechanics* 20.4 (1997), S. 331–346.

[179] N. Chawla, V. V. Ganesh und B. Wunsch. „Three-dimensional (3D) microstructure visualization and finite element modeling of the mechanical behavior of SiC particle reinforced aluminum composites“. In: *Scripta Materialia* 51.2 (2004), S. 161–165.

[180] A. Borbély, F.F Csikor, S. Zabler, P. Cloetens und H. Biermann. „Three-dimensional characterization of the microstructure of a metal–matrix composite by holotomography“. In: *Materials Science and Engineering: A* 367.1-2 (2004), S. 40–50.

[181] A. Borbély, P. Kenesei und H. Biermann. „Estimation of the effective properties of particle-reinforced metal–matrix composites from microtomographic reconstructions“. In: *Acta Materialia* 54.10 (2006), S. 2735–2744.

[182] C. Zhang u. a. „Effect of realistic 3D microstructure in crystal plasticity finite element analysis of polycrystalline Ti-5Al-2.5Sn“. In: *International Journal of Plasticity* 69 (2015), S. 21–35.

[183] M. Nygårds und P. Gudmundson. „Three-dimensional periodic Voronoi grain models and micromechanical FE-simulations of a two-phase steel“. In: *Computational Materials Science* 24.4 (2002), S. 513–519.

[184] R. Quey, P. R. Dawson und F. Barbe. „Large-scale 3D random polycrystals for the finite element method: Generation, meshing and remeshing“. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 200.17-20 (2011), S. 1729–1745.

[185] K. Hitti, P. Laure, T. Coupez, L. Silva und M. Bernacki. „Precise generation of complex statistical Representative Volume Elements (RVEs) in a finite element context“. In: *Computational Materials Science* 61 (2012), S. 224–238.

[186] N. N. *OIM Analysis Help*. EDAX Inc. Mahwah, NJ, 2015.

[187] H. Jonsson. „Composition and Microstructure of binder phases of slowly cooled WC-Co cemented carbides“. In: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* 21 (1973), S. 187–208.

[188] H. Jonsson. „Microstructure and hardness of Cobalt-rich Co-W-C alloys with low carbon contents (0.02-0.05 wt%)“. In: *Scandinavian Journal of Metallurgy* 5 (1976), S. 81–91.

[189] H. Jonsson und B. Aronsson. „Microsturcture and hardness of Cobalt-rich Co-W-C alloys after aging in the temperature range 400-1000°C“. In: *Journal of the Institute of Metals* 97 (1969), S. 281–288.

[190] J. M. Marshall und A. Kusoffsky. „Binder phase structure in fine and coarse WC–Co hard metals with Cr and V carbide additions“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 40 (2013), S. 27–35.

[191] N. N. *Manual for dilatometer Type 805 A/D*. Bähr Thermoanalyse GmbH. Hüllhorst, 2010.

[192] N. N. *DIN 50106: Prüfung metallischer Werkstoffe – Druckversuch bei Raumtemperatur*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2016.

[193] N. N. *ASTM E209-00: Standard Practice of Metallic Materials at Elevated Temperatures with Conventional or Rapid Heating Rates and Strain Rates*. ASTM International. West Conshohocken, PA, USA, 2000.

[194] M. Merklein. „2.3 Fließkurven“. In: *Handbuch Umformen*. Hrsg. von H. Hoffmann, R. Neugebauer und G. Spur. Edition Handbuch der Fertigungstechnik. München: Hanser, 2012, S. 66–76.

[195] H. G. Tompkins und J. A. Augis. „The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467°C“. In: *Oxidation of Metals* 16.5-6 (1981), S. 355–369.

[196] N. N. *DIN 51045-1: Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper Teil 1: Grundlagen*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2005.

[197] JAHM Software Inc. *MPDB*. Jan. 2012. URL: `https://www.jahm.com/pages/about_mpdb.html`.

[198] N. N. *ASTM E1876-09: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. ASTM Internationa. West Conshohocken, PA, USA, 2009.

[199] F. N. Fritsch und R. E. Carlson. „Monotone Piecewise Cubic Interpolation“. In: *SIAM Journal on Numerical Analysis* 17.2 (1980), S. 238–246.

[200] Y. P. Gong, C. J. Hyde, W. Sun und T. H. Hyde. „Determination of material properties in the Chaboche unified viscoplasticity model“. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 224.1 (2009), S. 19–29.

[201] W. Bouajila und J. Riccius. „Modelling of the cyclic and viscoplastix behaviour of a copper-base alloy using Chaboche model“. In: *Space Propulsion 2016 Proceedings*. Hrsg. von G. Saccoccia und D. Ribereau. 2016, S. 1–7.

[202] C. B. Moler. *Numerical computing with MATLAB*. Philadelphia, PA: Society for Industrial & Applied Mathematics, 2004.

[203] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury und D. Jeulin. „Determination of the size of the representative volume element for random composites: Statistical and numerical approach“. In: *International Journal of Solids and Structures* 40.13-14 (2003), S. 3647–3679.

[204] C. Huet. „Application of variational concepts to size effects in elastic heterogeneous bodies“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 38.6 (1990), S. 813–841.

[205] J. C. Michel, H. Moulinec und P. Suquet. „Effective properties of composite materials with periodic microstructure: A computational approach“. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 172.1-4 (1999), S. 109–143.

[206] G. Al Kassem. „Micromechanical Material Models for Polymer Composites Through Advanced Numerical Simulation Techniques“. Dissertation. Aachen: RWTH Aachen University, 2009.

[207] O. Pierard. „Micromechanics of inclusion-reinforced composites in elasto-plasticity and elasto-viscoplasticity: modelling and computation“. Dissertation. Louvain: Universite Catholique de Louvain, 2006.

[208] J.-O. Andersson und J. Ågren. „Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases“. In: *Journal of Applied Physics* 72.4 (1992), S. 1350–1355.

[209] R. Rettig. „Mathematische Modellierung der Ausscheidung von Sprödphasen in komplexen rutheniumhaltigen Nickelbasis-Superlegierungen“. Dissertation. Erlangen: Universität Erlangen-Nürnberg, 2010.

[210] A. D. Le Claire. „8.2 Diffusion tables for C, N, and O in metals“. In: *Landold-Börnstein - Group III Condensed Matter: Diffusion in Solid Materials and Alloys*. Hrsg. von H. Mehrer. Springer Materials. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 1990, S. 473–503.

[211] W. Zhang, D. Liu, L. Zhang, Y. Du und B.-y. Huang. „Experimental investigation and computational study of atomic mobility in fcc ternary Co-Cr-W alloys“. In: *Calphad* 45 (2014), S. 118–126.

[212] X. He u. a. „Interdiffusivities and atomic mobilities in FCC Co-Mo-W alloys“. In: *Calphad* 49 (2015), S. 35–40.

[213] L. Zhang u. a. „Atomic mobilities, diffusivities and simulation of diffusion growth in the Co–Si system growth in the Co-Si system“. In: *Acta Materialia* 56.15 (2008), S. 3940–3950.

[214] C.E Campbell, W.J Boettinger und U.R Kattner. „Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys“. In: *Acta Materialia* 50.4 (2002), S. 775–792.

[215] C. Storf. *Presönliche Kommunikation: Frage zu Proben für die Neutronenbeugungsexperimente im Sommer 2016: E-Mail*. Sep. 2017.

[216] W. H. Bragg und W. L. Bragg. „The Reflection of X-rays by Crystals“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88.605 (1913), S. 428–438.

[217] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2., überarb. u. erw. Aufl. Studium. Wiesbaden: Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, 2008.

[218] C. Randau, U. Garbe und H.-G. Brokmeier. „StressTextureCalculator: A software tool to extract texture, strain and microstructure information from area-detector measurements“. In: *Journal of Applied Crystallography* 44.3 (2011), S. 641–646.

[219] P. D. Evenschor, W. Fröhlich und V. Hauk. „Berechnung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten aus den Einkristallkoeffizienten hexagonal kristallisierender Metalle“. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 62.1 (1971), S. 38–42.

[220] H. Wern, R. Johannes und H. Walz. „Dependence of the X-Ray Elastic Constants on the Diffraction Plane“. In: *physica status solidi (b)* 206.2 (1998), S. 545–557.

[221] H. Behnken und V. Hauk. „Berechnung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten (REK) des Vielkristalls aus den Einkristalldaten für beliebige Kristallsymmetrie“. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 77.9 (1986).

[222] J. L. Chaboche und D. D. Nouailhas. „A Unified Constitutive Model for Cyclic Viscoplasticity and Its Applications to Various Stainless Steels“. In: *ASME Journal of Engineering Materials and Technology* 111.4 (1989), S. 424–430.

[223] U. A. Özden. „Finite element simulation of fatigue crack growth in hardmetal“. Dissertation. Aachen: RWTH Aachen University, 2015.

[224] F. Roters, P. Eisenlohr, R. Bieler und D. Raabe. *Crystal Plasticity Finite Element Methods*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

[225] N. Provats und K. Elder. *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

[226] C. V. Di Leo, E. Rejovitzky und L. Anand. „A Cahn–Hilliard-type phase-field theory for species diffusion coupled with large elastic deformations: Application to phase-separating Li-ion electrode materials“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 70 (2014), S. 1–29.

[227] Y. An und H. Jiang. „A finite element simulation on transient large deformation and mass diffusion in electrodes for lithium ion batteries“. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 21.7 (2013), S. 1–30.

[228] M. Boin. *Presönliche Kommunikation: Wellenlänge mit Fehlerabschätzung der Experimente in 2015: E-Mail*. Aug. 2017.

[229] M. Boin. *Presönliche Kommunikation: Wellenlänge am BerII E3 Experiment: E-Mail*. Mai 2017.

A Experimentelle Ergebnisse zum Fließ- und Zeitstandverhalten des Modellbinders

Der erste Teil des Anhangs beinhaltet die grafisch aufbereiteten Ergebnisse des Fließ- und Kriechverhaltens der Legierung Co12W0,24C. Zuerst werden die Fließkurven (Spannungs-Dehnungs-Kurven ohne elastischen Bereich) nach aufsteigender Temperatur sortiert aufgeführt. Die Startpunkte der Kurven kennzeichnen jeweils die individuell ermittelte $R_{p\,0{,}02}$-Dehngrenze der einzelnen Proben. Aus der Benennung ist die jeweilige Versuchsnummer in Form einer dreistelligen fortlaufenden Zahl, gefolgt vom Jahr der Versuchsdurchführung, ersichtlich. Des Weiteren ist der Benennung die für den Versuch verwendete Dehnrate zu entnehmen. Auf den Präfix „DIL805D“ zur Kennzeichnung, dass die Versuche auf dem Abschreckdilatometer durchgeführt wurden, wird verzichtet. Den Abschluss der Darstellung der Versuche unter konstanter Dehnrate bildet die tabellarische Zuordnung der Mittelwerte der Dehngrenzen zu den diskreten Temperaturstufen. In den Temperaturbereichen, in denen keine ausgeprägte Ratenabhängigkeit der Ergebnisse festgestellt werden kann, ist die Dehngrenze als Mittelwert über alle durchgeführten Versuche einer Temperaturstufe zu verstehen. Der den Mittelwerten zugeordnete Fehler ist als Standardabweichung angegeben. Ab einer Temperatur von 900 °C beginnt die ausgeprägte Ratenabhängigkeit des Fließverhaltens. Hier werden die Mittelwerte und die Fehler der Dehngrenzen nach der jeweiligen Dehnrate getrennt angegeben.

Der zusammenfassenden Tabelle folgt die Darstellung des Zeitstandverhaltens in Form von Diagrammen, die den Verlauf der viskoplastischen Dehnung ε^{vp} über der Zeit zeigen. Das Benennungschema entspricht dem der Fließkurven. Der Probennummer wird hier die anfängliche Spannung, die zur Versuchsdurchführung verwendet wurde, angehängt.

Bei der Datenaufbereitung der Zeitstandversuche werden die Kurvenverläufe der Versuche, die unter niedrigen Lasten aufgenommen wurden, bei niedrigeren Zeiten abgeschnitten. Dies ermöglicht eine kompaktere Darstellung der experimentellen Ergebnisse.

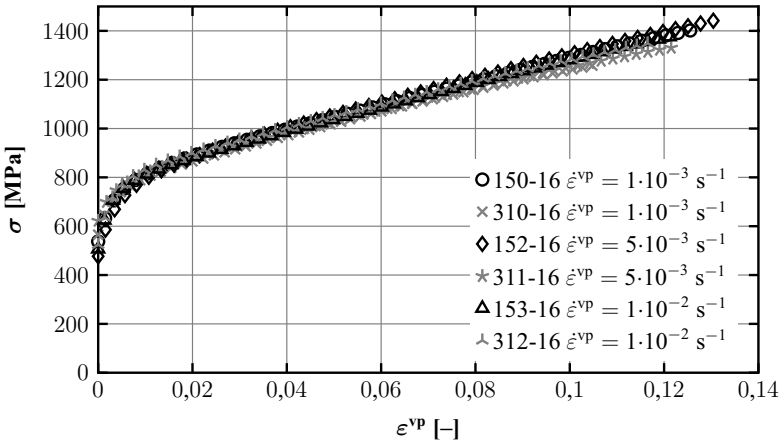

Abbildung A.1: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 25 °C

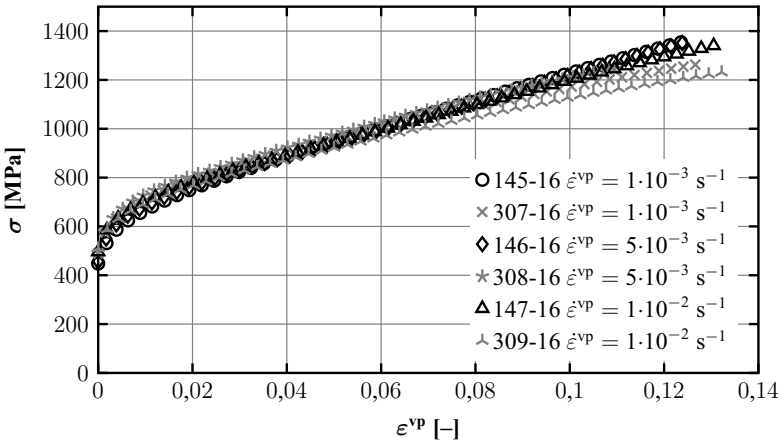

Abbildung A.2: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 300 °C

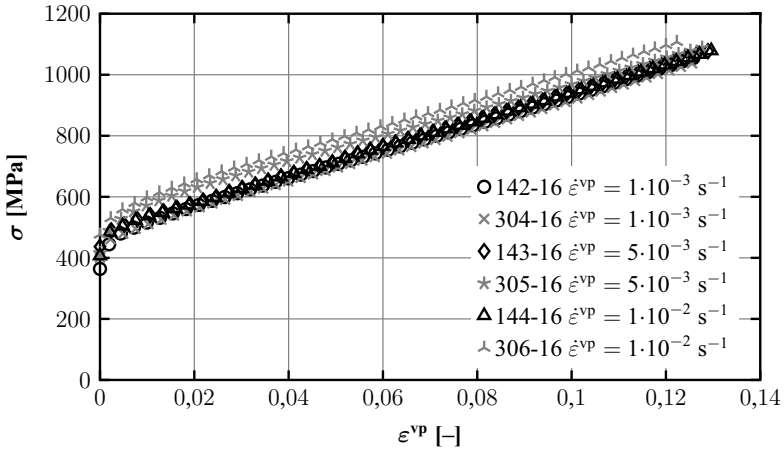

Abbildung A.3: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 500 °C

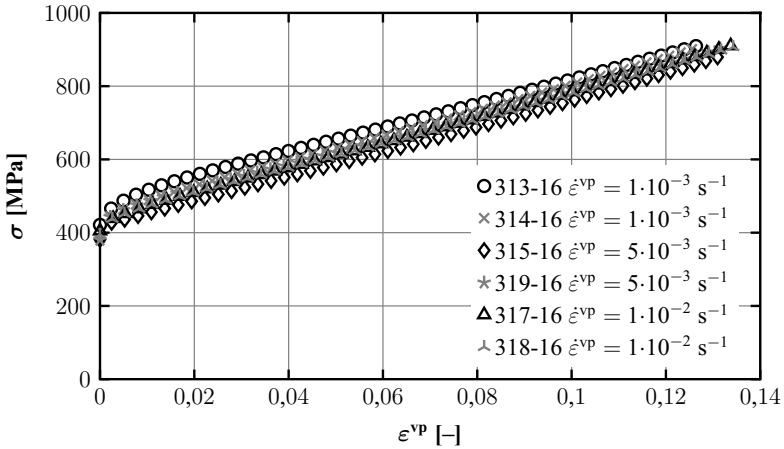

Abbildung A.4: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 600 °C

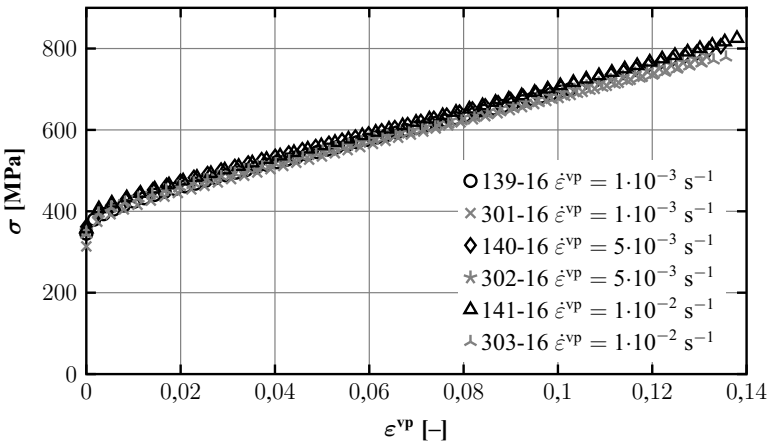

Abbildung A.5: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 700 °C

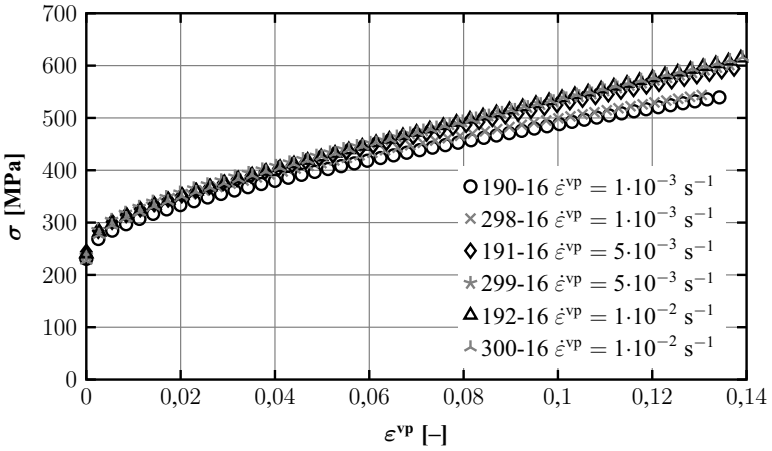

Abbildung A.6: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C

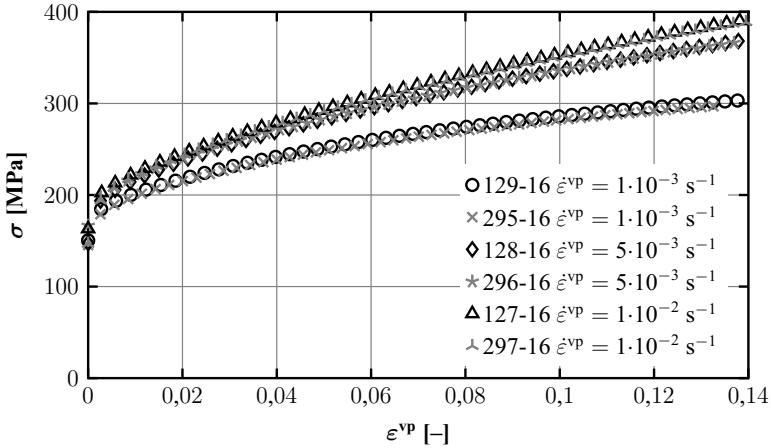

Abbildung A.7: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C

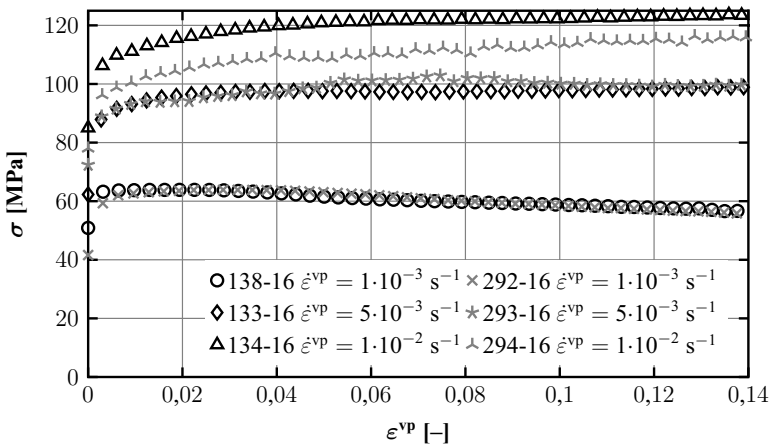

Abbildung A.8: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C

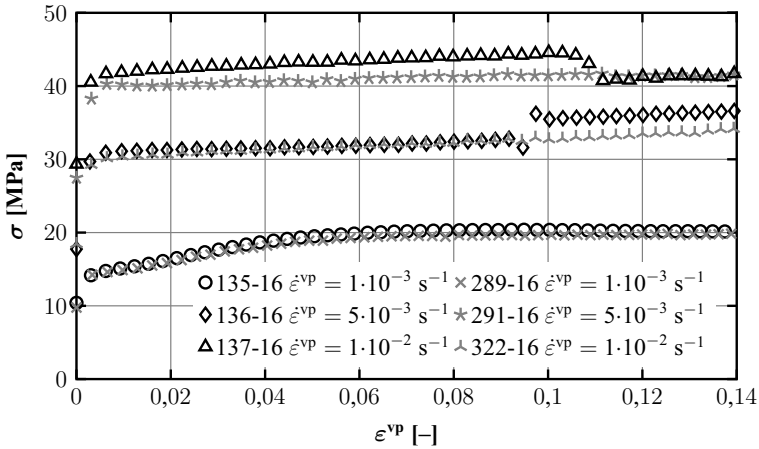

Abbildung A.9: Fließkurven der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C

Tabelle A.1: Gemittelte Dehngrenzen der Legierung Co12W0,24C

Temperatur °C	**Dehnrate** s^{-1}	**Dehngrenze** $R_{p\,0,02}$ MPa	**Fehler** MPa
25	für alle	534	52
300	für alle	482	24
500	für alle	416	38
600	für alle	394	16
700	für alle	344	16
800	für alle	236	6
900	$1 \cdot 10^{-3}$	135	15
	$5 \cdot 10^{-3}$	156	15
	$1 \cdot 10^{-2}$	152	8
1100	$1 \cdot 10^{-3}$	47	6
	$5 \cdot 10^{-3}$	68	6
	$1 \cdot 10^{-2}$	81	4
1300	$1 \cdot 10^{-3}$	10	1
	$5 \cdot 10^{-3}$	18	1
	$1 \cdot 10^{-2}$	29	1

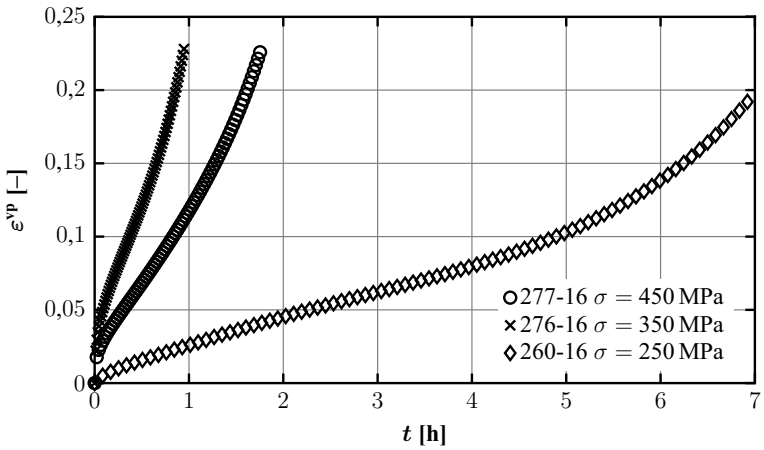

Abbildung A.10: Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C

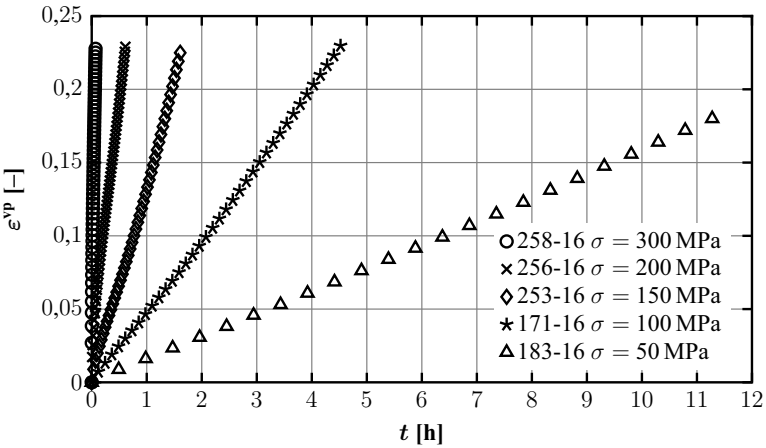

Abbildung A.11: Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C

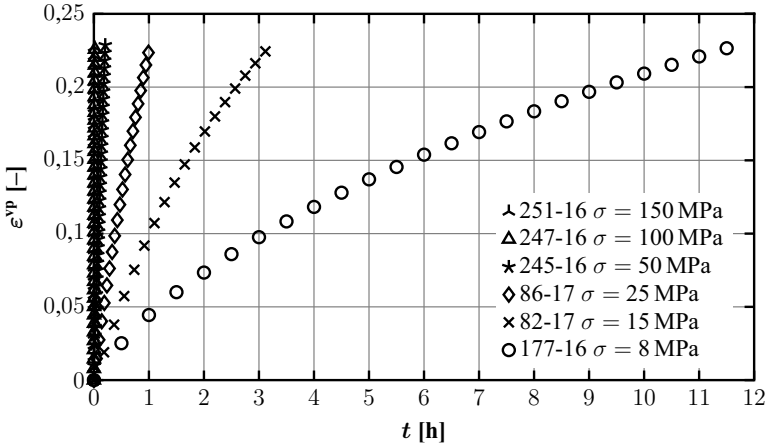

Abbildung A.12: Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C

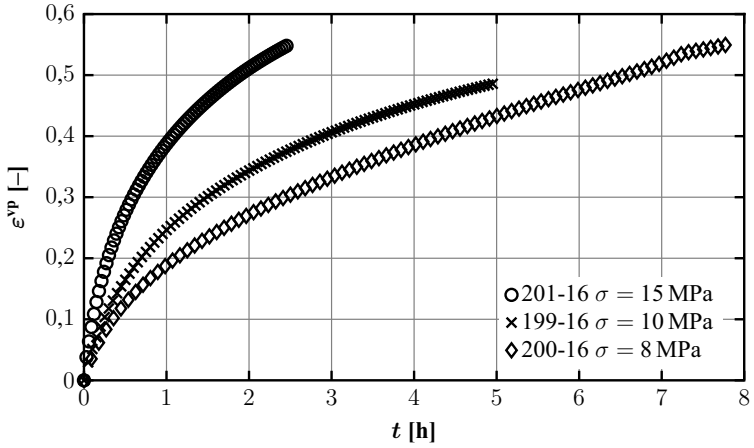

Abbildung A.13: Zeitstandverhalten der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C

B Modellparameter

B.1 Ergänzende Daten zum Modellbinder

Die aufgeführten Tabellen und Grafiken dienen der ergänzenden Wiedergabe der verwendeten Modellparameter für die Modellbinderphase, sofern diese noch nicht in den inhaltlichen Kapiteln in tabellarischer oder grafischer Form gezeigt wurden. Die Namensgebung der temperaturabhängigen Parameter für das Lemaitre-Chaboche-Modell orientiert sich an Gleichungen (6.18), (6.20) und (7.13) aus Kapiteln 6.2 und 7.3. Durch die einheitliche Namensgebung erschließt sich in Zusammenhang mit den Gleichungen aus Kapitel 6.2 der jeweilige Verwendungszweck.

Den Tabellen folgt die grafische Aufbereitung der aufgelisteten Informationen zur besseren Veranschaulichung der Datenlage. Die Symbole kennzeichnen die Parameter, die als Stützstellen fungieren. Die Linie, welche die Stützstellen verbindet, stellt die Interpolation zwischen den diskreten Werten durch abschnittsweise Hermite-Polynome nach Gleichung (7.13) dar. Die Parameter sowie der Kurvenverlauf des Interpolants sind über der Temperatur aufgezeichnet.

Tabelle B.1: Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters R_p

$T_k^{\min}$ °C	$T_k^{\max}$ °C	b_k –	c_k –	d_k –	y_k –
25	300	1,06993E-07	-1,66319E-04	-1,57328E-01	5,59618E+02
300	500	-1,02500E-06	2,76484E-05	-2,24530E-01	5,06000E+02
500	600	7,15097E-06	-1,75039E-03	-3,36471E-01	4,54000E+02
600	700	-3,30876E-05	2,93831E-03	-4,72020E-01	4,10000E+02
700	800	4,69534E-04	-6,98141E-02	-8,76988E-01	3,59094E+02
800	900	1,01967E-05	2,23943E-03	-7,53787E-01	4,27877E+01
900	1100	-2,49884E-17	7,49652E-15	0,00000E+00	2,41827E-14
1100	1300	-3,35081E-21	-2,49683E-15	0,00000E+00	9,99778E-11

Tabelle B.2: Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters C_1

T_k^{min} °C	T_k^{max} °C	b_k –	c_k –	d_k –	y_k –
25	300	2,53798E-06	-3,12435E-03	0,00000E+00	3,70134E+03
300	500	1,67569E-05	-1,35573E-02	-1,14259E+00	3,51784E+03
500	600	4,01545E-04	-6,40888E-02	-4,55467E+00	2,88109E+03
600	700	-2,18255E-04	3,19059E-02	-5,32608E+00	2,18628E+03
700	800	9,96343E-05	-3,04852E-02	-5,49256E+00	1,75447E+03
800	900	1,13994E-03	-1,27989E-01	-8,60057E+00	1,00000E+03
900	1100	-7,55470E-22	9,06564E-19	-2,71969E-16	2,41750E-14
1100	1300	3,49442E-22	2,40741E-35	0,00000E+00	2,07448E-22

Tabelle B.3: Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters C_2

T_k^{min} °C	T_k^{max} °C	b_k –	c_k –	d_k –	y_k –
25	300	2,14609E-07	-3,77997E-04	0,00000E+00	2,28743E+02
300	500	1,45069E-05	-5,09217E-03	-1,59209E-01	2,04620E+02
500	600	7,52535E-06	-2,46250E-05	-4,55253E-01	8,51462E+01
600	700	-2,20676E-06	8,74847E-04	-2,34417E-01	4,69000E+01
700	800	7,68278E-07	1,79678E-04	-1,25650E-01	3,00000E+01
800	900	-1,66667E-06	3,33333E-04	-6,66667E-02	2,00000E+01
900	1100	1,25000E-06	-2,50000E-04	-5,00000E-02	1,50000E+01
1100	1300	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	5,00000E+00

Tabelle B.4: Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters b

T_k^{min} °C	T_k^{max} °C	b_k –	c_k –	d_k –	y_k –
25	300	1,89610E-08	1,73396E-04	-3,93495E-01	1,95207E+02
300	500	3,16448E-06	-4,61455E-04	-2,93825E-01	1,00504E+02
500	600	-2,36283E-06	5,63361E-04	-9,86696E-02	4,85962E+01
600	700	-6,88234E-07	1,37647E-04	-5,68823E-02	4,20000E+01
700	800	-1,07023E-06	1,07023E-04	-5,00000E-02	3,70000E+01
800	900	9,07217E-06	-1,07253E-03	-6,07023E-02	3,20000E+01
900	1100	-6,94086E-09	9,69170E-06	-3,04378E-03	2,42766E+01
1100	1300	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	2,40000E+01

Tabelle B.5: Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters K_a

T_k^{min} °C	T_k^{max} °C	b_k –	c_k –	d_k –	y_k –
25	300	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,00000E-02
300	500	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,00000E-02
500	600	-1,10192E-05	2,74144E-03	0,00000E+00	1,00000E-02
600	700	1,65495E-05	-5,92786E-04	2,17712E-01	1,64052E+01
700	800	-3,66991E-04	6,76932E-02	5,95640E-01	4,87981E+01
800	900	-2,27713E-04	1,85924E-02	3,12454E+00	4,18302E+02
900	1100	3,16163E-08	-3,84936E-05	1,16035E-02	6,88966E+02
1100	1300	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	6,90000E+02

Tabelle B.6: Daten zur temperaturabhängigen Beschreibung des Parameters N_a

T_k^{min} °C	T_k^{max} °C	b_k –	c_k –	d_k –	y_k –
25	300	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,50000E+01
300	500	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,50000E+01
500	600	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,50000E+01
600	700	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,50000E+01
700	800	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	1,50000E+01
800	900	1,51298E-05	-2,421363E-03	0,00000E+00	1,50000E+01
900	1100	-1,14546E-07	9,18879E-05	-3,03775E-02	5,91621E+00
1100	1300	5,26113E-08	2,63632E-06	-7,36788E-03	2,59986E+00

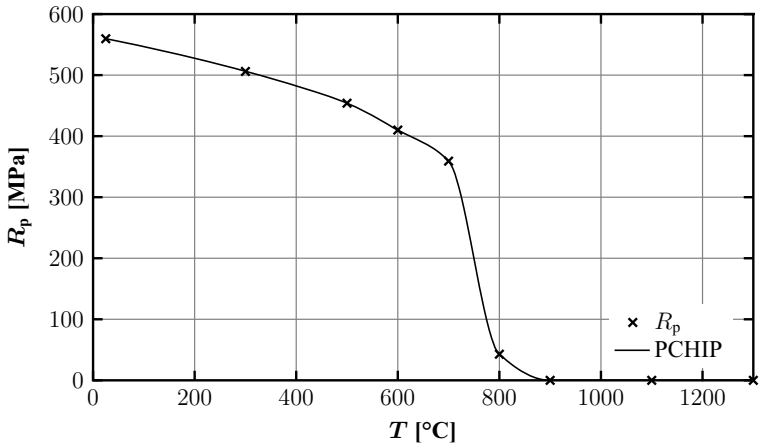

Abbildung B.1: Stützstellen des Parameters R_p über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP)

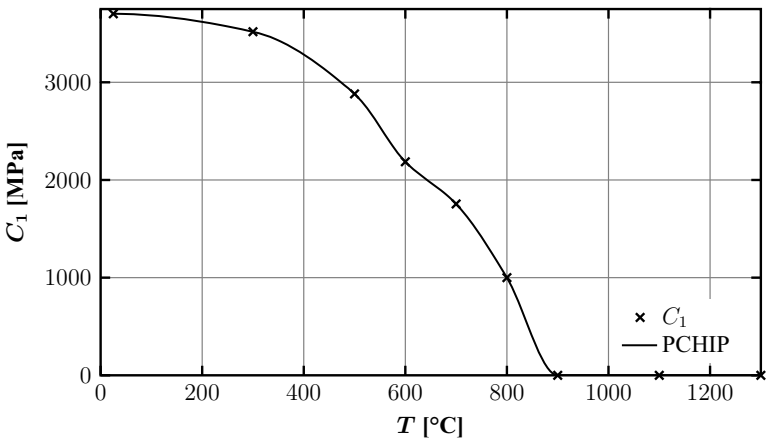

Abbildung B.2: Stützstellen des Parameters C_1 über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP)

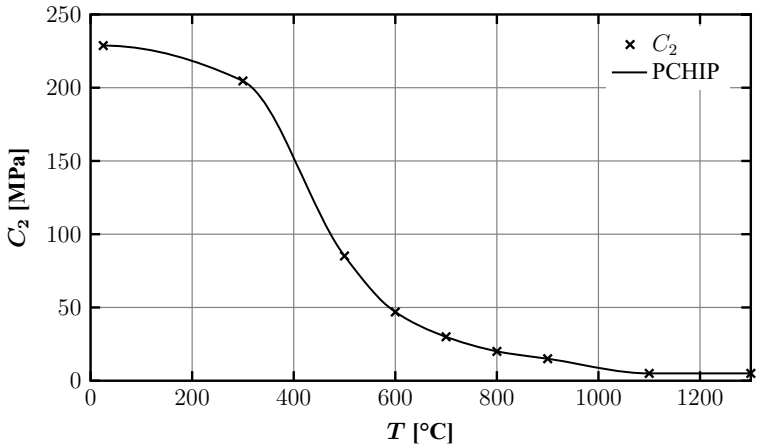

Abbildung B.3: Stützstellen des Parameters C_2 über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP)

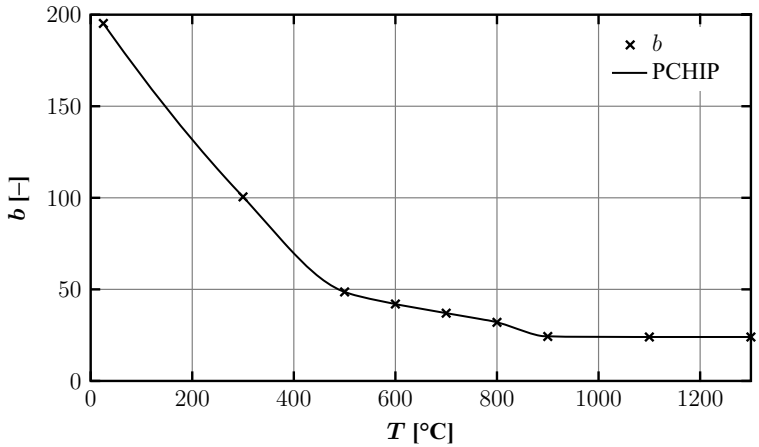

Abbildung B.4: Stützstellen des Parameters b über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP)

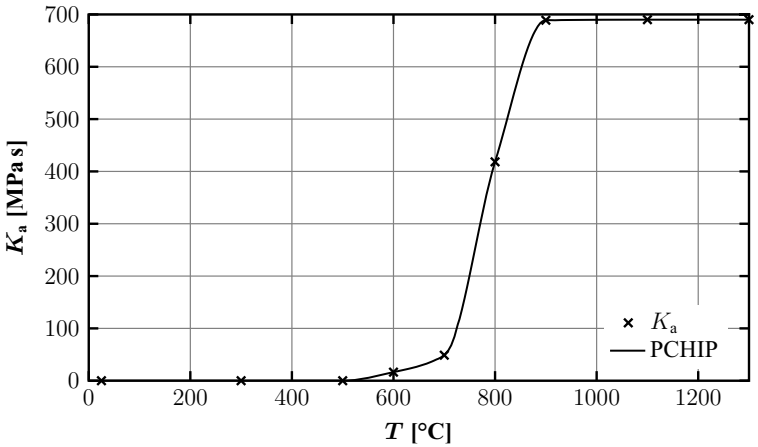

Abbildung B.5: Stützstellen des Parameters K_a über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP)

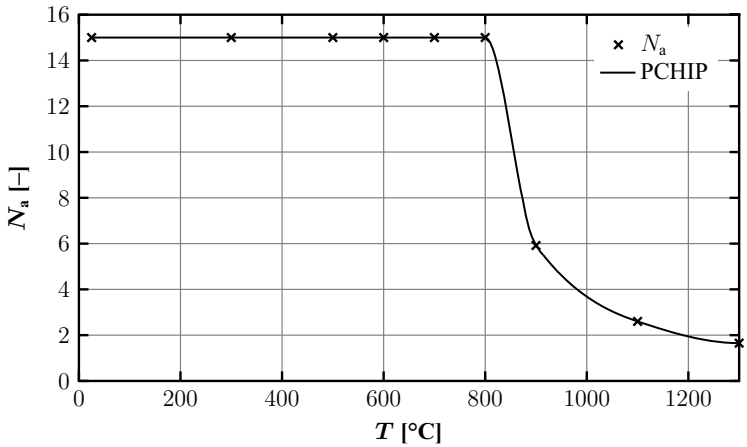

Abbildung B.6: Stützstellen des Parameters N_a über der Temperatur und Anpassung durch abschnittsweise definierte Hermite-Polynome (PCHIP)

B.2 Ergänzende Daten zum Wolframkarbid

Wie für die Modellbinderphase, sind in diesem Abschnitt des Anhangs die Modellparameter für die thermo-elastische Beschreibung der WC-Phase aufgelistet, die noch nicht im Text genannt wurden. Zu den Daten gehören die Einkristallsteifigkeiten nach Quelle [52] und der daraus nach Gleichung (7.4) abgeleitetete Verlauf der Daten über der Temperatur. Weiterhin sind die richtungsabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten angegeben, die aus den Daten von [51] mittels Gleichungen (7.5) und (7.6) berechnet wurden.

Tabelle B.7: WC-Einkristallsteifigkeiten nach [52]

C_{11} GPa	C_{12} GPa	C_{13} GPa	C_{33} GPa	C_{44} GPa	C_{66} GPa
720	254	150	972	328	233

Tabelle B.8: Elastische Konstanten von WC berechnet mit Daten aus [52]

E_{11} GPa	E_{33} GPa	G_{13} GPa	G_{12} GPa	ν_{12} –	ν_{13} –	ν_{31} –
620	925	328	233	0,3313	0,1032	0,1540

Tabelle B.9: Temperaturabhängige Einkristallsteifigkeiten des WC berechnet mit Daten aus [52]

T °C	C_{11} GPa	C_{12} GPa	C_{13} GPa	C_{33} GPa	C_{44} GPa	C_{66} GPa
25	720,0	254,0	150,0	972,0	328,0	233,0
77	718,9	253,6	149,8	970,4	327,5	232,6
127	717,5	253,1	149,5	968,6	326,8	232,2
177	715,8	252,5	149,1	966,4	326,1	231,7
227	714,0	251,9	148,7	963,9	325,3	231,1
277	711,9	251,1	148,3	961,1	324,3	230,4
327	709,6	250,3	147,8	958,0	323,3	229,6
377	707,2	249,5	147,3	954,7	322,2	228,9
427	704,6	248,6	146,8	951,2	321,0	228,0
477	701,8	247,6	146,2	947,5	319,7	227,1
527	699,0	246,6	145,6	943,6	318,4	226,2
577	696,0	245,5	145,0	939,6	317,1	225,2
627	692,9	244,4	144,4	935,4	315,7	224,2
677	689,7	243,3	143,7	931,1	314,2	223,2
727	686,5	242,2	143,0	926,7	312,7	222,1
827	679,7	239,8	141,6	917,6	309,7	220,0
927	672,8	237,3	140,2	908,2	306,5	217,7
1027	665,6	234,8	138,7	898,6	303,2	215,4
1127	658,4	232,3	137,2	888,8	299,9	213,1
1227	651,0	229,7	135,6	878,9	296,6	210,7
1327	643,5	227,0	134,1	868,8	293,2	208,3

Tabelle B.10: Wärmeausdehnungskoeffizienten des WC berechnet mit Daten aus [51]

$\boldsymbol{T}$ °C	$\boldsymbol{\alpha_{11}^{WC}}$ K^{-1}	$\boldsymbol{\alpha_{22}^{WC}}$ K^{-1}	$\boldsymbol{\alpha_{33}^{WC}}$ K^{-1}	$\boldsymbol{\gamma^{WC}}$ K^{-1}
25	3,41E-06	3,41E-06	3,16E-06	9,97E-06
77	3,86E-06	3,86E-06	3,35E-06	1,11E-05
127	4,13E-06	4,13E-06	3,63E-06	1,19E-05
177	4,34E-06	4,34E-06	3,88E-06	1,26E-05
227	4,51E-06	4,51E-06	4,09E-06	1,31E-05
277	4,68E-06	4,68E-06	4,23E-06	1,36E-05
327	4,82E-06	4,82E-06	4,34E-06	1,40E-05
377	4,96E-06	4,96E-06	4,44E-06	1,44E-05
427	5,06E-06	5,06E-06	4,51E-06	1,46E-05
477	5,16E-06	5,16E-06	4,59E-06	1,49E-05
527	5,23E-06	5,23E-06	4,66E-06	1,51E-05
577	5,30E-06	5,30E-06	4,69E-06	1,53E-05
627	5,41E-06	5,41E-06	4,73E-06	1,55E-05
677	5,44E-06	5,44E-06	4,76E-06	1,56E-05
727	5,49E-06	5,49E-06	4,80E-06	1,58E-05
827	5,58E-06	5,58E-06	4,83E-06	1,60E-05
927	5,65E-06	5,65E-06	4,88E-06	1,62E-05
1027	5,72E-06	5,72E-06	4,92E-06	1,64E-05
1127	5,77E-06	5,77E-06	4,96E-06	1,65E-05
1227	5,80E-06	5,80E-06	4,97E-06	1,66E-05
1327	5,82E-06	5,82E-06	4,97E-06	1,66E-05

C Ergebnisse des Datenvergleichs zwischen Simulation und Experiment

Dieser Teil des Anhangs ergänzt Kapitel 8.1 um den grafischen Abgleich von experimentellen und Simulationsdaten zur Bestimmung der Güte des Modells und zum Nachweis der Funktionsfähigkeit der UMAT-Subroutine. Die experimentellen Daten werden weiterhin mit Probennummern gekennzeichnet. Simulationsergebnisse werden durch den Präfix SIM, gefolgt von der Dehnrate oder der anfänglichen Spannung der jeweiligen numerischen Studie, markiert.

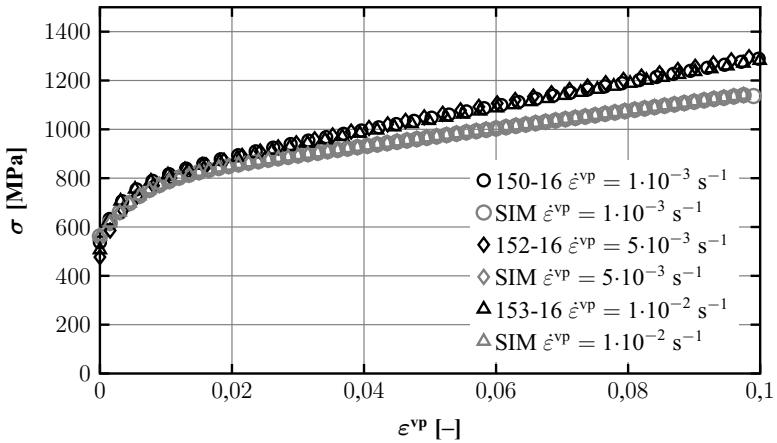

Abbildung C.1: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 25 °C

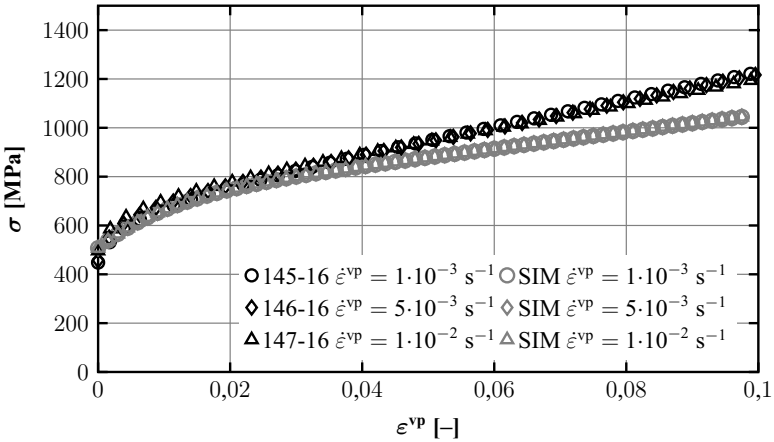

Abbildung C.2: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 300 °C

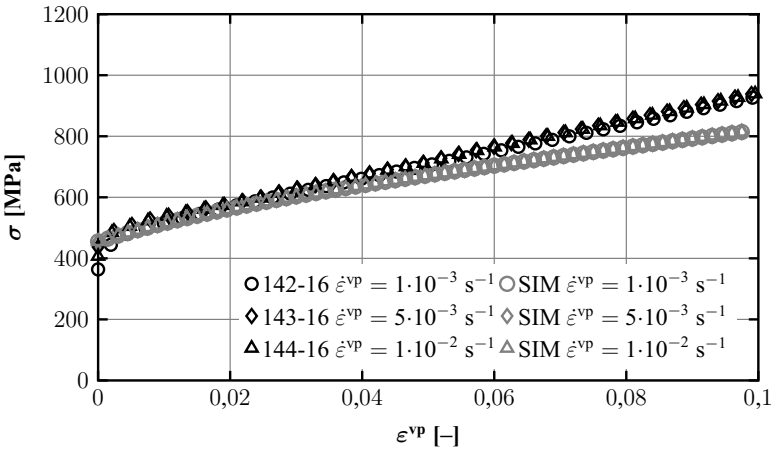

Abbildung C.3: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 500 °C

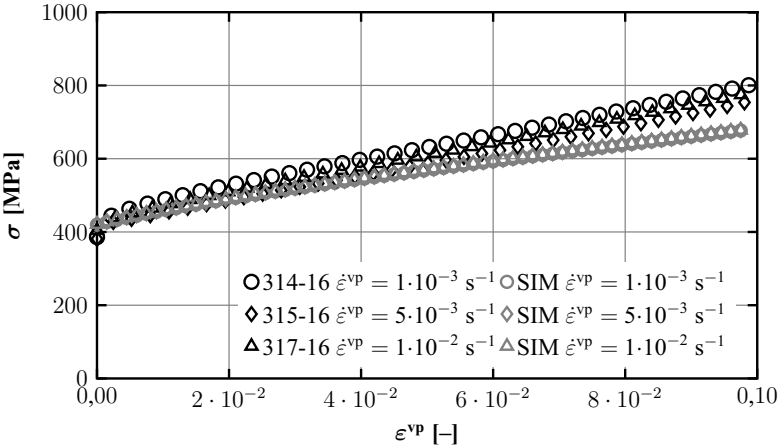

Abbildung C.4: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 600 °C

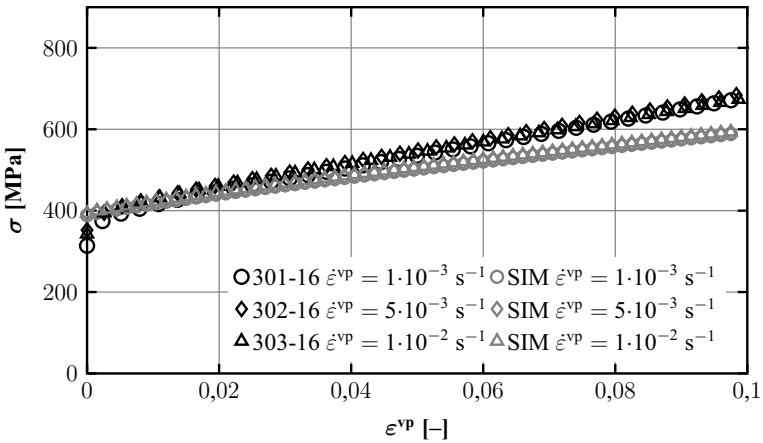

Abbildung C.5: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 700 °C

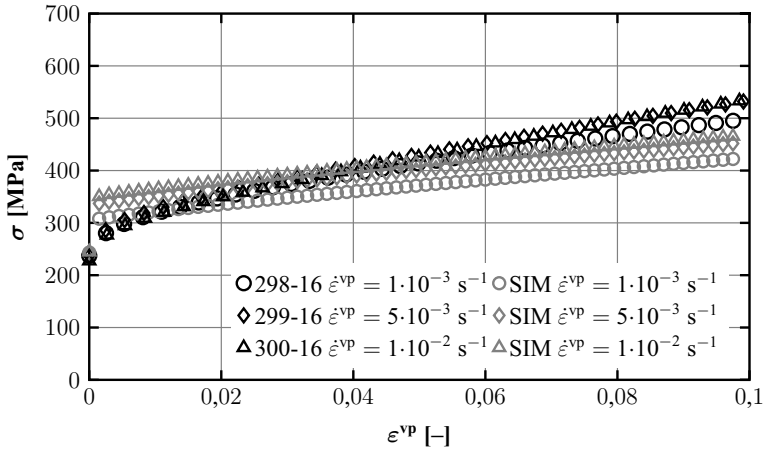

Abbildung C.6: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C

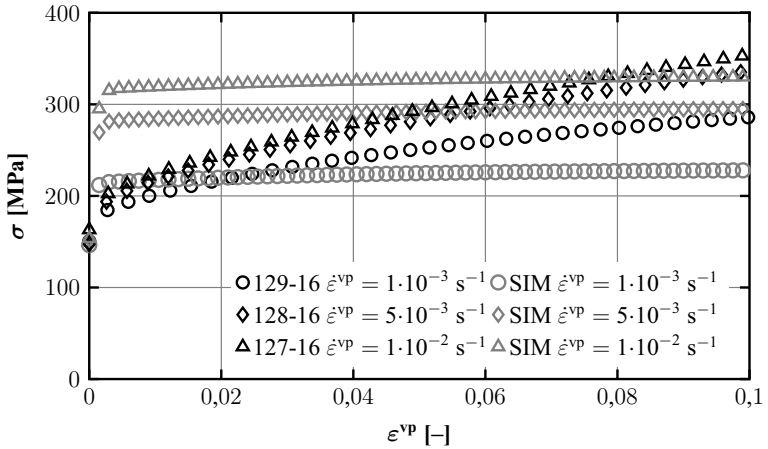

Abbildung C.7: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C

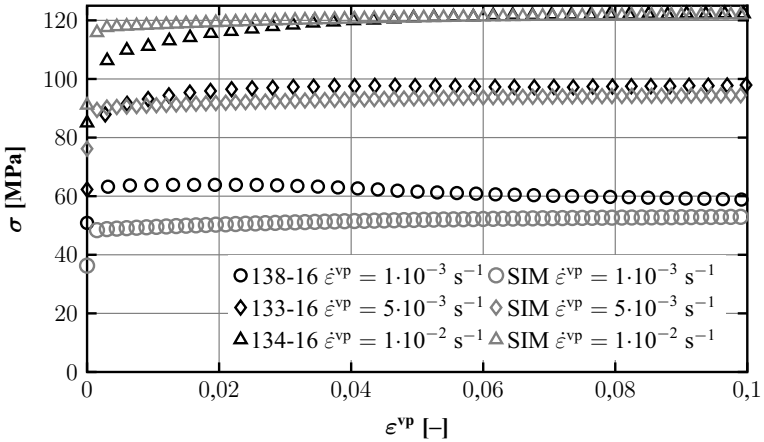

Abbildung C.8: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C

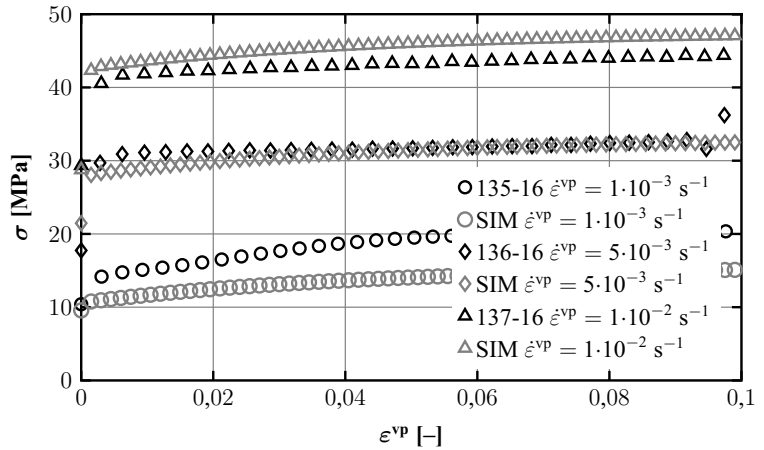

Abbildung C.9: Datenvergleich des Fließverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C

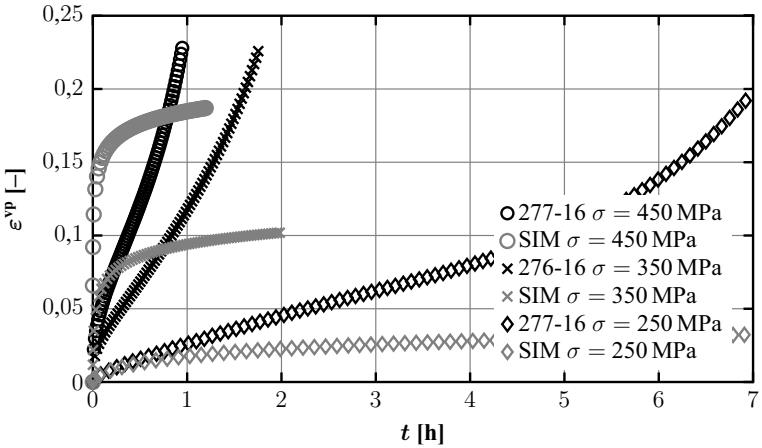

Abbildung C.10: Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 800 °C

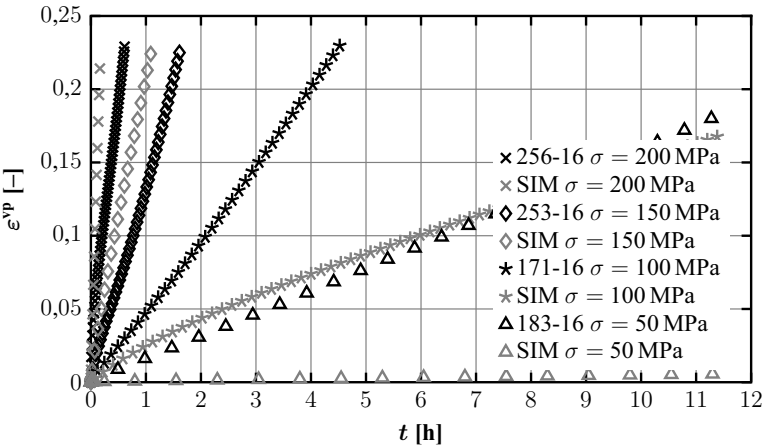

Abbildung C.11: Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 900 °C

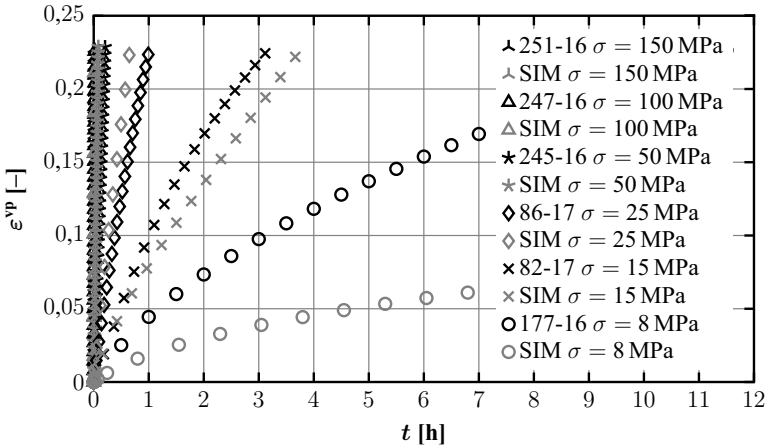

Abbildung C.12: Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1100 °C

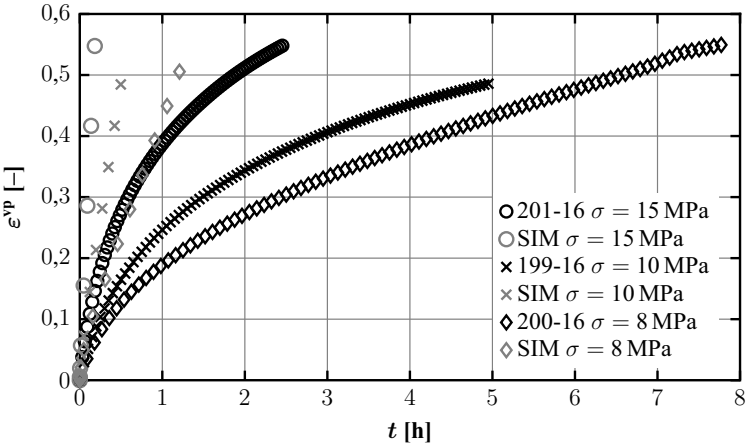

Abbildung C.13: Datenvergleich des Zeitstandverhaltens der Legierung Co12W0,24C bei 1300 °C

D Äquivalentes Ausdehnungsverhalten von WC6Co

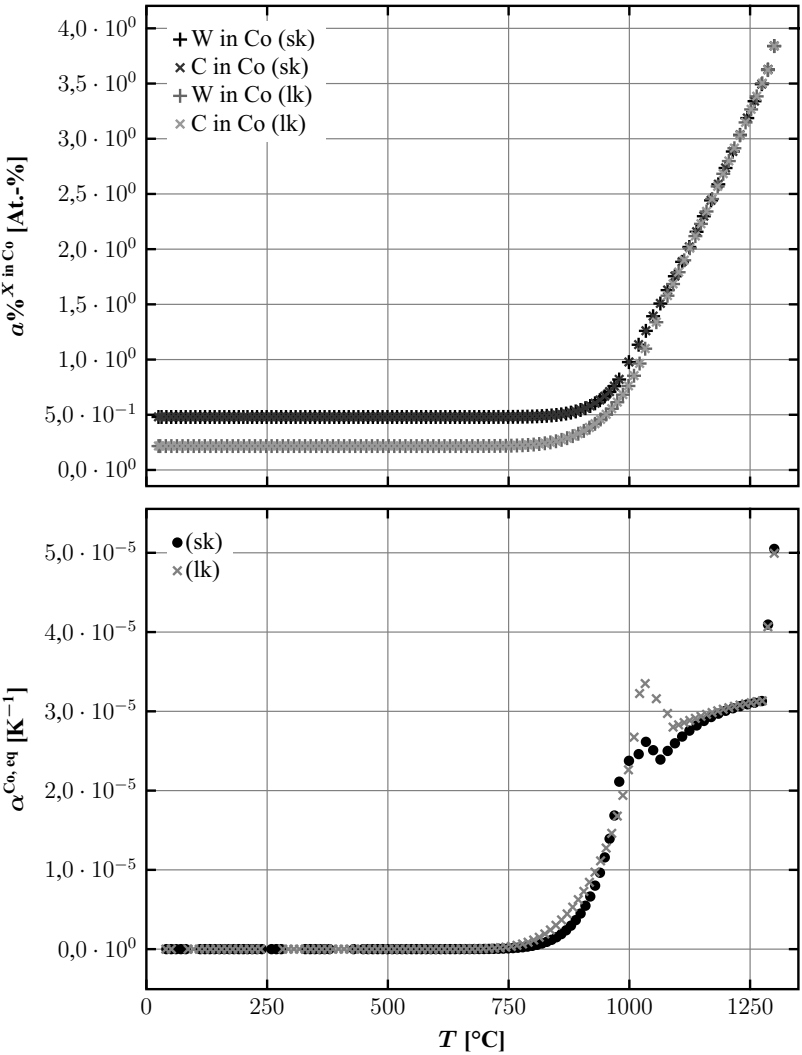

Abbildung D.1: Entwicklungen der in Co gelösten Mengen an W und C sowie des äquivalenten thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{\mathrm{Co,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC6Co

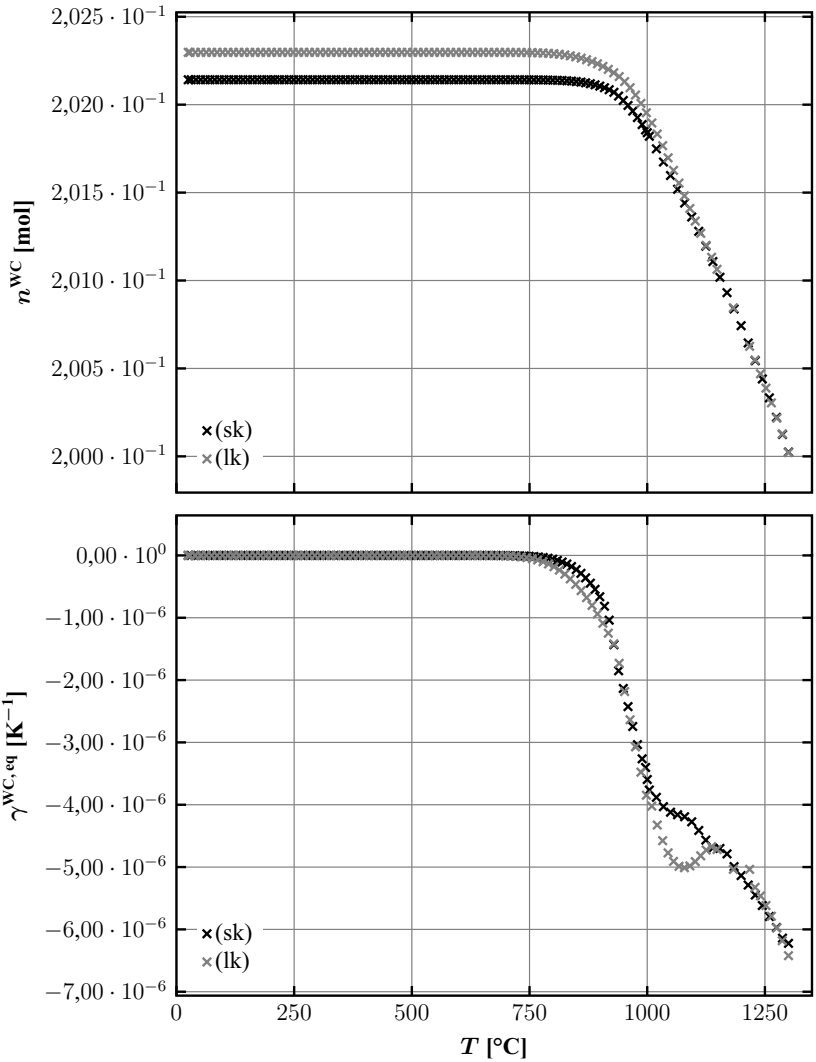

Abbildung D.2: Entwicklung der Stoffmenge des WC n^{WC} sowie des äquivalenten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma^{\mathrm{WC,\,eq}}$ als Funktion der Temperatur am Beispiel von WC6Co

E Ergänzungen zu den Neutronenbeugungsexperimenten

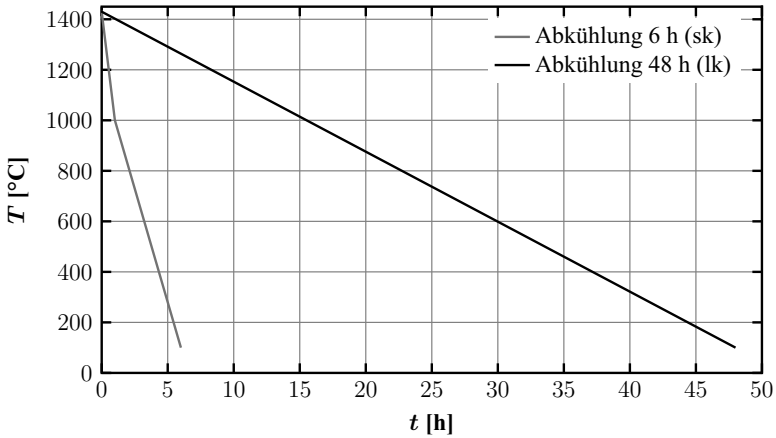

Abbildung E.1: Abkühlprofil zur Herstellung der Proben zur Neutronenbeugung

Tabelle E.1: Daten zu den WC7Co-Proben

Probendaten	**Werte**
Hartmetallgüte	WC7Co
Hersteller	Ceratizit Austria GmbH
Mittlere Korngröße d_{WC} [µm]	2,5
Abmessungen D x h [mm]	Ø 8 x 60
Oberflächenzustand	wie gesintert
Gemessene Probenzahl (sk) und (lk)	4
Pulverreferenz	HC-Starck Charge WC29042
Pulverkorngröße [µm]	2

Tabelle E.2: Versuchsparameter zur Raumtemperaturmessung der WC7Co-Proben

Versuchsparameter	Werte
Gezählte Neutronen	1 440 000
Umfangswinkelbereich in Ω [°]	-60 bis $+30$
Messpunkte über Umfang	10
Primärblendenweite B x H [mm]	2 x 15
Wellenlänge λ [nm]	$0{,}147\,107 \pm 1{,}4{\cdot}10^{-5}$ [228]

Tabelle E.3: Daten zu den WC6Co- und WC20Co-Proben

Probendaten	Werte
Hartmetallgüten	WC6Co und WC20Co
Hersteller	Ceratizit Austria GmbH
Mittlere Korngröße d_{WC} [µm]	2,5
Abmessungen D x h [mm]	Ø 8 x 20
Oberflächenzustand	geschliffen
Gemessene Probenzahl WC20Co (sk) und (lk)	6
Gemessene Probenzahl WC6Co (sk)	3
Gemessene Probenzahl WC6Co (lk)	2
Pulverreferenz	Ceratizit geglüht
Pulverkorngröße [µm]	2,85

Tabelle E.4: Versuchsparameter zur Raumtemperaturmessung der WC6Co- und WC-20Co-Proben

Versuchsparameter	Werte
Gezählte Neutronen	3 000 000
Umfangswinkelbereich Ω [°]	0 bis 90
Messpunkte über Umfang	5
Primärblendenweite B x H [mm]	2 x 10
Wellenlänge λ [nm]	$0{,}147\,21 \pm 4{,}3{\cdot}10^{-5}$ [229]

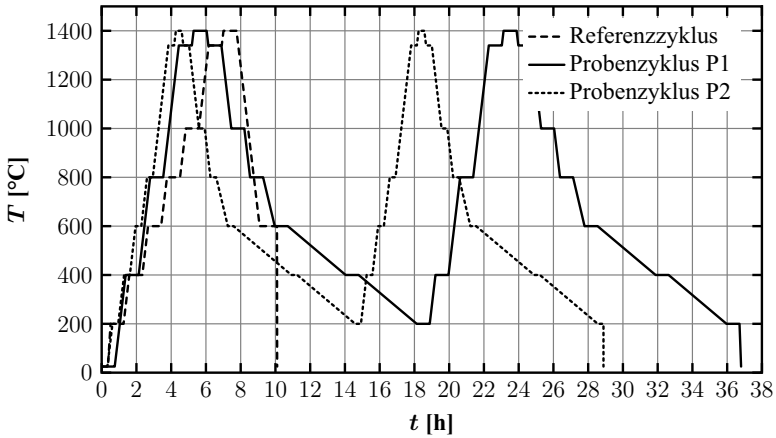

Abbildung E.2: Temperaturprofile während Neutronenbeugungsexperiment 1

Tabelle E.5: Randbedingungen zur Hochtemperaturmessung der WC7Co-Proben

Versuchsparameter	**Werte**
Messintervall [min]	1
Gezählte Neutronen (geschätzt)	160 000
Oszillationsbereich in Ω [°]	± 5
Anzahl der summierten Datensätze	3
In Mittlung berücksichtigte summierte Datensätze	15

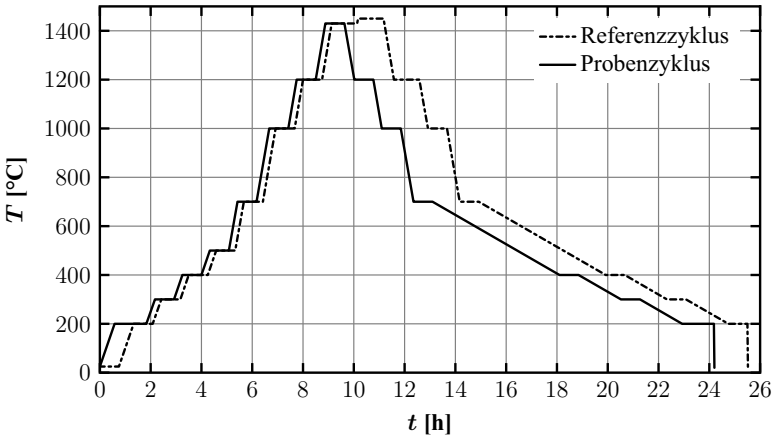

Abbildung E.3: Temperaturprofile während Neutronenbeugungsexperiment 2

Tabelle E.6: Randbedingungen zur Hochtemperaturmessung der WC20Co-Proben

Versuchsparameter	**Werte**
Messintervall [min]	3
Gezählte Neutronen (geschätzt)	480 000
Oszillationsbereich in Ω [°]	± 5
Anzahl der summierten Datensätze	4
In Mittlung berücksichtigte summierte Datensätze	4