

Gefüge und Festigkeit eines laserbasiert additiv hergestellten Hartmetalls

Microstructure and Strength of a Laser-Based Additively Manufactured Hard Metal

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

vorgelegt von

Sofia Fries, geb. Loginkin

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann

apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Nahum Travitzky

Tag der mündlichen Prüfung: 15. März 2024

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau an der RWTH Aachen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Christoph Broeckmann, der als Doktorvater meine Forschung begleitet hat und die Relevanz der Arbeit stetig unterstrichen hat. Herrn Prof. Nahum Travitzky danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Unterstützung im Endspurt vor der Prüfung. Herrn Prof. Bergs danke ich für die Übernahme des Vorsitzes. Frau Anke Kaletsch danke ich für die stetige Betreuung während der Promotion.

Die Forschungsfragen sind aus dem IGF-geförderten Projekt „Additive Herstellung von Zerspanwerkzeugen aus Wolframkarbid-Kobalt“ (20805 N) gewachsen. Die Projektpartner haben wichtige Diskussionen angestoßen und so auch zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Herrn Andreas Vogelpoth danke ich für die Probenherstellung und Herrn Ralph Useldinger für die zügige Nachbehandlung. Ich danke Dinah Zeitter und Stefan Binnewies, die mich über eine lange Zeit als studentische Hilfskräfte begleitet haben, für ihre gewissenhafte Unterstützung bei der Charakterisierung der Proben.

Meinen Kollegen und Kolleginnen am IWM danke ich für das Zuhören, sportliche Unternehmungen und spannende Gespräche. Ich danke Simone Herzog und Ise Scheck für Diskussionen und ihre lösungsorientierte Herangehensweise. Simone hat meine Zeit am IWM als Masterbetreuerin, Büronachbarin und Gruppenleiterkollegin sehr geprägt, dafür danke ich dir.

Meinen Freundinnen Lisa, Larissa und Jenny danke ich für die Unterstützung aus der Ferne, die mir bis zum Schluss geholfen hat. Ich danke Petra Weber für das Lektorat. Meinem Felix danke ich für seinen Glauben an meine Fähigkeiten, seine klugen Ratschläge und die blitzschnellen Korrekturen, die meine Arbeit bereichert haben. Es ist und bleibt mir eine Freude ihn nun auch zu seiner Dissertation und weiter zu begleiten. Meinen Kindern danke ich für geduldiges Warten auf die freien Wochenenden. Meiner Mutter danke ich für ihre optimistische Sicht aufs Leben und Ihre Gabe aus jeder Situation das Beste herauszuholen.

Sofia Fries

Zusammenfassung

Wolframkarbid-Cobalt Hartmetalle mit einem niedrigen Cobaltgehalt sind essentiell für die Herstellung von Zerspanwerkzeugen. Die Entwicklung der laserbasierten additiven Fertigung (Powder Bed Fusion Laser Beam, PBF-LB) dieser Hartmetallsorten reicht nicht über Machbarkeitsstudien hinaus. Die Rissbildung und die ungeklärte Entstehung unerwünschter Cobalt-Wolfram-Mischkarbide verhindern den Einsatz als Werkzeugwerkstoff. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung des PBF-LB-Prozesses mit anschließender Nachbehandlung für Hartmetalle mit 12 Gew.-% Cobalt.

Entlang der Prozesskette, beginnend mit der Pulvermodifikation, konnten signifikante Einflüsse identifiziert werden. Die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes mittels Rußes zeigte, dass die Bildung unerwünschter Cobalt-Wolfram-Mischkarbide reduziert werden kann.

Die entwickelte Vorheizstrategie beinhaltete eine dauerhafte Substratplattentemperatur von 700 °C und das Aufheizen der neu aufgetragenen Schicht mit einem Nahinfrarot-Strahler mit 0,4 W/mm² für vier Sekunden. Es wurde eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die gesamte Bauplatte mit 950 ± 34 °C vor der Laserbelichtung gewährleistet. Mit dieser Vorwärmung konnte eine ausreichende Verdichtung für die anschließende Nachbehandlung verbunden mit einem moderaten Kornwachstum der Karbidphase im PBF-LB-Prozess erreicht werden.

Die druckunterstützte Nachbehandlung der additiv gefertigten Hartmetalle führte zu einer signifikanten Verdichtung. Durch das heißisostatische Pressen (HIP) konnte die Porosität im Probeninneren, jedoch nicht die Risse aus dem PBF-LB-Prozess, verschlossen werden. Alternativ dazu genutztes Flüssigphasensintern in Vakuum mit einem Nachverdichtungsschritt in Argon (Sinter-HIP) schließt die Risse und kleinere Defekte. Die Nachbehandlung führte zudem dazu, dass das Hartmetall die geforderten Eigenschaften erhält. Insbesondere durch die Sinter-HIP Nachbehandlung wird der Cobaltmischkristall stark beeinflusst. Wolfram und Kohlenstoff werden ausgeschieden und die Zusammensetzung der Binderphase wird homogenisiert. Die Härte und der Elastizitätsmodul der Binderphase sinken, wodurch der Cobaltbinder seine wichtige Eigenschaft der Duktilität im Hartmetall wiedererhält.

Die identifizierten Einflüsse entlang der PBF-LB Prozesskette für die Verarbeitung von WC-Co Hartmetallen und die erprobten Verbesserungsmaßnahmen bedeuten einen signifikanten Schritt für die weitere Entwicklung der laserbasierten additiven Fertigung von Hartmetall.

Abstract

Tungsten carbide-cobalt cemented carbides with a low cobalt content are essential for the manufacturing of cutting tools. The development of laser-based additive manufacturing (Powder Bed Fusion Laser Beam, PBF-LB) of these carbide grades does not go beyond feasibility studies. Cracking and the unexplained formation of undesirable cobalt-tungsten carbides prevent their use as tool materials. The aim of this work is the development of the PBF-LB process with subsequent post-treatment for carbides with 12 wt.-% cobalt. Significant influencing factors could be identified along the process chain, starting with powder modification. Increasing the carbon content by means of carbon black showed that the formation of undesirable cobalt-tungsten carbides can be reduced.

The developed preheating strategy included a constant substrate plate temperature of 700 °C and heating the newly deposited layer with a near-infrared emitter at 0.4 W/mm² for four seconds. A uniform temperature distribution over the entire build plate of 950 ± 34 °C prior to laser exposure was ensured. With this preheating, sufficient densification for the subsequent post-treatment combined with moderate grain growth of the carbide phase in the PBF-LB process could be achieved.

Pressure-assisted post-treatment of the additively manufactured cemented carbides resulted in significant densification. Hot isostatic pressing (HIP) was able to seal the porosity inside the sample, but not the cracks from the PBF-LB process. Alternatively, liquid phase sintering in vacuum with a post-compression step in argon (sinter HIP) closed the cracks and minor defects. The post-treatment also resulted in the cemented carbide obtaining the required mechanical properties. In particular, the sinter-HIP post-treatment strongly affects the cobalt binder. Tungsten and carbon are precipitated and the composition of the binder phase is homogenized. The hardness and the elastic modulus of the binder phase decrease, whereby the cobalt binder regains its important property of ductility in the cemented carbide.

The identified influences along the PBF-LB process chain for the processing of WC-Co cemented carbides and the tested improvement measures represent a significant step for the further development of laser-based additive manufacturing of cemented carbides.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XV
Formelzeichen und Abkürzungen	XIX
Vorarbeiten	XXIV
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 WC-Co Hartmetall	3
2.1.1 Das ternäre Phasendiagramm W-C-Co.....	4
2.1.2 Flüssigphasensintern.....	7
2.1.3 Hartmetall-Gefüge	11
2.1.4 Cobaltmischkristall	15
2.1.5 Eigenschaften von WC-Co	17
2.2 Laser-based Powder Bed Fusion (PBF-LB)	21
2.2.1 Verfahren.....	21
2.2.2 Energiebilanz im PBF-LB-Prozess	25
2.2.3 Defekte im PBF-LB Gefüge	29
2.3 Herstellungsrouten	31
2.4 Zusammenfassung aus dem Stand der Forschung	35
3 Motivation und Zielstellung	37
4 Werkstoffe und Methoden	38
4.1 Werkstoffe	38
4.2 PBF-LB Probenherstellung.....	38
4.3 Thermische Nachbehandlung.....	43
4.4 Wärmeleitfähigkeit.....	44
4.4.1 Messung der Wärmeleitfähigkeit	44
4.4.2 Modellierung der Laser-Flash-Analyse	45

4.5	Pulver- und Gefügecharakterisierung	48
4.6	Chemische Zusammensetzung	50
4.7	Mechanische Eigenschaften.....	50
4.7.1	Vickers-Härte.....	50
4.7.2	E-Modul und Härte in Nanoindentation.....	50
4.7.3	Bruchfestigkeit im Vierkugelversuch.....	52
4.7.4	Eigenspannungen	54
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Eigenschaften des Ausgangspulvers	55
5.2	Temperaturverteilung im PBF-LB-Prozess	57
5.2.1	Energieeintrag	57
5.2.2	Wärmeleitfähigkeit.....	60
5.2.3	Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit	62
5.3	Gefüge.....	64
5.3.1	Defekte im PBF-LB Gefüge	64
5.3.2	Kohlenstoff- und Cobaltgehalt	70
5.3.3	Karbidphase	79
5.3.4	Binderphase	88
5.4	Mechanische Eigenschaften.....	95
5.4.1	Härte	95
5.4.2	Eigenspannungen	96
5.4.3	Nanoindentation	97
5.4.4	Bruchfestigkeit im Vierkugelversuch.....	102
6	Zusammenfassung und Ausblick	108
7	Literatur	113
8	Anhang	131
8.1	Fehlerfortpflanzung	131

8.2	Simulationsannahmen	131
8.2.1	Temperaturleitfähigkeit	131
8.2.2	Abkühlung	133
8.2.3	Vierkugelversuch	135
8.3	Position und Breite des WC-(100)-Peaks	136
8.4	Ermittelte Korngrößen	137
8.5	Bruchfestigkeit	138
8.5.1	Bestimmung des effektiven Volumens	138
8.5.2	Rohdaten der Vier-Kugel-Versuche	139
8.5.3	Fitfunktion der bimodalen Festigkeitsverteilungen	141

Abbildungsverzeichnis

Bild 2.1:	Mechanische Eigenschaften der WC-Co Hartmetalle a) Abhängigkeit der Härte vom Co-Gehalt und der WC-Korngröße, b) erzielbare Eigenschaften durch Variation des Gefüges [3].....	3
Bild 2.2:	Zustandsbild des Systems Wolfram-Kohlenstoff nach [8]	5
Bild 2.3:	Isotherme Schnitte des ternären Phasendiagramms W-C-Co bei 1150 °C und 1400 °C. Die eingesetzte Legierung ist mit einem „x“ gekennzeichnet.	6
Bild 2.4:	Phasendiagramm Co-W-C: Vertikaler Schnitt bei 12 Gew.-% Cobalt	7
Bild 2.5:	a) Schematische Darstellung der überlappenden Stadien und der wirkenden Mechanismen beim Flüssigphasensintern [3], b) Beitrag einzelner Verdichtungsmechanismen in Abhängigkeit vom Anteil der Flüssigphase [17].	8
Bild 2.6:	Gleichgewichtsmorphologie der hexagonalen WC-Körner in WC-Co nach [32]	12
Bild 2.7:	Mögliche Wachstumsmechanismen für WC im WC-Co, a) Koaleszenz nach [32], b) 2D Nukleation mit 3D-Wachstum [41], c) Facettierung durch Anisotropie der Grenzflächenenergie, d) 2D-Nukleation mit 2D-Wachstum nach [36].....	14
Bild 2.8:	Kornwachstumsmechanismen in WC-Co für verschiedene Temperaturen nach [36]	14
Bild 2.9:	Wichtigste PBF-LB Eingangs- und Ergebnisgrößen nach [10].....	21
Bild 2.10:	Mögliche Belichtungsstrategien: a) unidirektional, b) bidirektional, „Streifen“, c) Schachbrettmuster, d) fraktal [77], e) Rotation der Belichtung zwischen den Schichten am Beispiel einer 90° Rotation	23
Bild 2.11:	a) isotherme und b) homologe Benetzung [70]	24
Bild 2.12:	Energiebilanz im PBF-LB-Prozess während des Rakel- und der Belichtungsprozesses	26
Bild 2.13:	Eindimensionale Wärmeleitung einer transversal unendlich ausgedehnter Quelle nach [85]	26
Bild 2.14:	Schematischer Verlauf der Isothermen bei bewegter Punktquelle nach [85] ..	26
Bild 2.15:	a) Wiederaufschmelzen der unterliegenden Schicht nach [70] b) Vorgänge im Schmelzbad	28
Bild 2.16:	Entstehung von Eigenspannungen im PBF-LB-Prozess nach [100]	29

Bild 2.17: Prozessrouten für Vollhartmetall und Beschichtungen aus Hartmetall. Die schraffierten Prozessschritte beinhalten schwer kontrollierbare lokale Temperaturüberhöhungen im Hartmetall.	32
Bild 2.18: Parameterfenster für die Verarbeitung von WC-12Co [75].....	33
Bild 2.19: Binderansammlung in WC-17Co hergestellt mit PBF-LB im Rahmen der Vorarbeiten	34
Bild 2.20: Die Ausscheidung der η -Phase im PBF-LB-Prozess mit variierender Schichtdicke: a) bei dünnerer Schicht in polygonaler Form und b) bei dickerer Schicht als eutektische Phase. [108].....	35
Bild 4.1: Skizze der PBF-LB-Anlage mit induktiver Bauplattenheizung.....	39
Bild 4.2: Belichtungsstrategie im PBF-LB-Prozess: a) Streifen mit 5 mm Breite und b) Schachbrett mit 5 x 5 mm ² Bereichen, c) Ausrichtung und Belichtungsreihenfolge der Proben im PBF-LB-Prozess	40
Bild 4.3: Aufnahme der IR-Camera mit den markierten Bereichen für Bauteil und das Pulverbett.....	41
Bild 4.4: Temperaturprofile für die verwendeten Vorheizstrategien: a) $T_{\text{Subs}} = 900\text{ °C}$, b) $T_{\text{Subs}} = 500\text{ °C}$, NIR a und c) $T_{\text{Subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b. Die Punktwolken stellen die Temperaturwerte der einzelnen Proben dar.....	42
Bild 4.5: Temperaturmessung im PBF-LB-Prozess. Die Temperatur der PBF-LB Probe und des Pulverbetts werden nicht durchgehend gemessen. Die Temperatur der Substratplatte wird mit einem Thermoelement kontinuierlich aufgenommen. .	43
Bild 4.6: Temperatur- und Druckprofile für die verwendeten Nachbehandlungsrouten. a) HIP Nachbehandlung bei 1100 °C und 1000 bar für vier Stunden, b) Sinter-HIP Nachbehandlung.	44
Bild 4.7: a) Probengeometrie für die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit, b) Entnahmerichtung und c) Probengeometrie für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität	45
Bild 4.8: Porenmodellierung in Rhinoceros 3D: a) Lichtmikroskopie-Aufnahmen in mehreren yz-Ebenen und Ellipsen für die Annäherung der Porenform, b) Polygonnetze für das Porenmodell	46
Bild 4.9: Porenmodellierung für die LFA-Probe nach Sinter-HIP: a) Submodell mit sphärischen Poren, b) Gefüge der LFA-Probe mit einzelnen Poren	47

Bild 4.10: Optimierungsprozess zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des dichten Matrixmaterials.....	47
Bild 4.11: Versuchsaufbau für die Nanoindentation	51
Bild 4.12: Ermittlung der Steifigkeit im Nanoindentationsversuch a) Lastaufbau im Versuch, b) Lastamplitude im Rahmen der dynamischen Messung und c) schematische Darstellung der Be- und der Entlastungskurve für die Bestimmung der Steifigkeit	52
Bild 4.13: a) Schematischer Aufbau der Versuchsvorrichtung für den Vierkugelversuch, b) Spannungsfeld an der unteren Seite der Probe	52
Bild 5.1: REM-Aufnahmen des XW0738 Pulvers a) Schüttung der sphärischen Agglomerate, b) poröses Agglomerat, c) dichtes Agglomerat	55
Bild 5.2: Verteilungen der WC-Korngrößen und Partikelgrößen der Agglomerate des Pulvers XW 0738.	55
Bild 5.3: XW0738 Pulver mit zusätzlichem Kohlenstoff: a) SE-Aufnahme, gelber Pfeil markiert das Ruß-Partikel, b) RE-Aufnahme an derselben Stelle	56
Bild 5.4: a) Meteor Ruß vor dem Mischen, b) Agglomeration und Entmischung nach dem Transport.....	56
Bild 5.5: Verwendete PBF-LB Parameter für die Verarbeitung von WC-12Co [95, 103, 127, 153, 154]. Der Parametersatz für die vorliegende Arbeit ist eingerahmt. 57	
Bild 5.6: Abgeschätzte Temperatur auf der Oberfläche nach dem NIR-Strahler: a) Temperaturverteilung von der Oberfläche Richtung Bauplatte, b) Entwicklung der Temperatur in der obersten Schicht während der NIR-Bestrahlung.....	58
Bild 5.7: Mit IR ermittelte Temperatur an der Probenoberfläche in einer Bauhöhe von 5 mm.	60
Bild 5.8: a) Gemessene Werte für Temperaturleitfähigkeit WC-12Co, hergestellt durch PBF-LB und nachbehandelt mit Sinter-HIP, b) berechnete Wärmeleitfähigkeit. Die Richtung des Wärmeflusses bezogen auf die Aufbaurichtung während der Messung ist über die Symbole dargestellt.....	61
Bild 5.9: Simulativ ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Matrix λ_{Matrix} . Für die Bestimmung wurden Messsignale der Probe nach PBF-LB und der nachverdichteten Probe genutzt.	63

Bild 5.10: a) Wärmeleitfähigkeit der PBF-LB Proben als Funktion der Dichte und b) Dichteexponent der Balshin-Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit.....	63
Bild 5.11: Entstehung eines Rakeldefektes im PBF-LB-Prozess.....	65
Bild 5.12: a-f) Lichtmikroskopie-Aufnahmen nach PBF-LB und Nachbehandlung, g) schematische Darstellung der Proben nach PBF-LB. Risse sind mit blauen Pfeilen markiert.	66
Bild 5.13: Abgesprungene PBF-LB Proben	68
Bild 5.14: Die maximale Hauptspannung im Zentrum des Würfels und an der Kante nach dem Abkühlen aus dem PBF-LB-Prozess: a) Bauplate einzeln von oben, b) Würfeln einzeln von unten.....	69
Bild 5.15: a) Verteilung der maximalen Zugspannung im abgekühlten 2D-Modell, b) Vergrößerte Ausschnitt um die Pore c) Rissausbreitung zwischen den Defekten in einer PBF-LB Probe entlang der Baurichtung	70
Bild 5.16: Quasibinäarer Schnitt durch das Phasendiagramm W-C-Co bei 10 Gew.-% Co und 12 Gew.-% Co mit eingetragenen Zusammensetzungen auf Basis der Tabelle 5.4	71
Bild 5.17: Volumenanteil der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur und Kohlenstoffgehalt in a) WC-12Co und b) WC-10Co. Die nummerierten Einträge entsprechen den Werkstoffen aus Tabelle 5.5	72
Bild 5.18: Das AB Gefüge a) vor and b) nach dem Ätzen mit Murakami-Reagenz, c) Sinter-HIP und d) HIP	74
Bild 5.19: Phasenanalyse des XW 0738 Pulvers und der PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Laserleistung. Für alle PBF-LB Proben gelten $T_{\text{subs}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, NIR b und $v_s = 1080\text{ mm/s}$	76
Bild 5.20: Phasenanalyse des XW0738 Pulvers und der PBF-LB Proben mit den angewandten Vorheizkonzepten. Die Prozessparameter für die blaue und grüne Kurve sind $v_s = 1080\text{ mm/s}$ und $P_L = 300\text{ W}$. Die rote Kurve entspricht $v_s = 1080\text{ mm/s}$ und $P_L = 320\text{ W}$	76
Bild 5.21: Phasenanalyse des XW0738 Pulvers, AB, nach Sinter-HIP und HIP, b) normierte WC (100) Peaks. Die Prozessparameter für die PBF-LB Proben sind $T_{\text{subs}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, NIR b; $P_L = 240\text{ W}$; $v_s = 1080\text{ mm/s}$	78

- Bild 5.22:** a) Diffraktogramme für PBF-LB Proben aus XW0738, sowie PBF-LB Proben mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt vor und nach Sinter-HIP, b) normierte WC (100) Peaks. Die Proben sind mit den gleichen Prozessparameter $P_L = 240 \text{ W}$ und $v_s = 1080 \text{ mm/s}$ hergestellt.79
- Bild 5.23:** Gefüge nach PBF-LB a) Wärmeeinflusszone, b) eutektische Strukturen (blaue Box) und Diffusionszonen (rote Box) in der Binderphase.....80
- Bild 5.24:** Morphologie der einzelnen Gefügebestandteile in PBF-LB WC-12Co. *Geschliffene und geätzte Probe sind zwei PBF-LB-Proben, die mit gleichen PBF-LB-Parametern hergestellt wurden81
- Bild 5.25:** WC-Kornwachstum für die verwendeten Vorheizstrategien: a) WC-Korngröße in Abhängigkeit von der Bauhöhe für drei Vorheizstrategien in Probe Nr. 9, b) die Kornwachstumsgeschwindigkeit basierend auf der Aufbauzeit.....81
- Bild 5.26:** RE-Aufnahme des Gefüges nach Sinter-HIP a) ausgeprägtes WC-Kornwachstum, b) WC Wiederausscheidung in der Binderphase83
- Bild 5.27:** RE-Aufnahme des Gefüges nach HIP a) ausgeprägtes WC-Kornwachstum, b) WC Wiederausscheidung in der Binderphase.....83
- Bild 5.28:** relevante Korngrößen im XW 0738 Pulver nach PBF-LB, PBF-LB + HIP und PBF-LB + sinter-HIP84
- Bild 5.29:** Inverse Polfiguren der WC-Phase: a) in AB, b) Bildausschnitt mit mehreren Körnern mit Fehlorientierung, c) nach HIP und d) nach Sinter-HIP. Das markierte Korn in d) ist nach dem Mechanismus der Koaleszenz entstanden.....85
- Bild 5.30:** Lokale Missorientierung in der WC Phase der AB-Proben und nach der Nachbehandlung.....86
- Bild 5.31:** Verteilung der WC-Korngrößen dargestellt durch eine logarithmische Normalverteilung für unterschiedliche Laserleistungen in PBF-LB Proben aus zwei Pulvern und die Sinter-HIP-Nachbehandlung, a) 240 W, b) 260 W, c) 280 W und d) 300 W.87
- Bild 5.32:** Wachstumsgeschwindigkeit der Wolframkarbide dD/dt nach der Kohlenstoffzugabe88
- Bild 5.33:** AB Gefüge unterhalb eines Rakelfehlers a) RE-Kontrast b) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für c) WC und d) α -Co, e) die gerichtete Erstarrung ist in einem vergrößerten Ausschnitt dargestellt.89

Bild 5.34: AB Gefüge: a) SE, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β -Co and e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	90
Bild 5.35: AB Gefüge: a) RE, WDX Elementenmapping für b) Cobalt, c) Wolfram und d) Kohlenstoff	91
Bild 5.36: PBF-LB+HIP Gefüge: a) SE, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β -Co and e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	92
Bild 5.37: PBF-LB + HIP Gefüge: a) RE, WDX Elementenmapping für b) Cobalt, c) Wolfram und d) Kohlenstoff	92
Bild 5.38: PBF-LB + Sinter-HIP Gefüge: a) SE, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β -Co and e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	93
Bild 5.39: PBF-LB + Sinter-HIP Gefüge: a) RE, WDX Elementenmapping für b) Cobalt, c) Wolfram und d) Kohlenstoff.....	94
Bild 5.40: Gefüge mit zusätzlichem Kohlenstoff nach Sinter-HIP: a) Sekundärelektronen, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β -Co and e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	95
Bild 5.41: Vergleich der Härtewerte mit Literaturangaben, abhängig von Cobaltgehalt und WC-Korngröße [3].	96
Bild 5.42: Beispielhafte Indentationen in einer PBF-LB + Sinter-HIP Probe	97
Bild 5.43: Beispielhafte Be- und Entlastungskurven für die Karbid- und die Binderphase in a) AB, b) PBF-LB + HIP und c) PBF-LB + Sinter-HIP	97
Bild 5.44: Martenshärte der Karbidphase: a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven in PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der kristallographischen Orientierung	98
Bild 5.45: E-Modul der Karbidphase: a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven in PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der kristallographischen Orientierung	98
Bild 5.46: Martenshärte der Binderphase: a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven in PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der β - und η -Phase	100
Bild 5.47: E-Modul der Binderphase a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven der PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der Belastungskurven aus Bild 5.43 c)	101

Bild 5.48: Weibullverteilung der Bruchfestigkeiten im Vierkugelversuch.....	102
Bild 5.49: Bimodale Verteilung der Bruchfestigkeit der AB- und PBF-LB + HIP Proben	104
Bild 5.50: Weibullverteilung der Biegebruchfestigkeiten der rissfreien Proben.....	105
Bild 5.51: Repräsentativer Rissverlauf nach dem Vierkugelversuch in Proben a) in AB, b) PBF-LB + HIP und c) PBF-LB + Sinter-HIP Zustand.....	106
Bild 8.1: Simulationsmodell für die Temperaturleitfähigkeit	131
Bild 8.2: Temperaturverteilung im LFA-Versuch für verschiedene Zeiten.....	131
Bild 8.3: Simulationsmodell der NIR-Vorheizung	132
Bild 8.4: Simulationsmodell der NIR-Vorheizung	133
Bild 8.5: Simulationsmodell für den Vierkugelversuch	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Anwendungen der WC-Co Hartmetalle nach Klassen [2, 4]	4
Tabelle 2.2:	Einfluss des Kohlenstoff- und Wolframgehalts auf die mechanischen Eigenschaften der Co-C-W-Legierungen [51].....	17
Tabelle 2.3:	Eigenschaften von Wolframkarbid und reinem Cobalt.....	19
Tabelle 4.1:	Chemische Zusammensetzung des verwendeten WC-Co Pulvers [126]38	
Tabelle 4.2:	Verwendete Vorheizstrategien.....	39
Tabelle 4.3:	PBF-LB-Prozessparameter für die Herstellung der WC-12Co Proben ...	41
Tabelle 4.4:	Kristallographische Daten für die XRD und EBSD Auswertung.....	49
Tabelle 4.5:	Probenanzahl, -durchmesser und -dicke für den Vierkugelversuch.....	53
Tabelle 4.6:	Effektives Volumen, bestimmt mithilfe der FE-Simulation und dem Principle of Independent Action.	54
Tabelle 5.1:	Bauzeit und mittlere Temperatur auf der Bauhöhe von 5 mm für die verschiedenen Vorheizkonzepte.....	59
Tabelle 5.2:	Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeit λ_{exp} mit berechneten Werten	62
Tabelle 5.3:	Dichte der Proben vor und nach der Nachbehandlung mit Sinter-HIP und HIP. Angabe von Mittelwert und Standardabweichung aus fünf Einzelmessungen.	67
Tabelle 5.4:	Gemessene Cobalt- und Kohlenstoffgehalte entlang der Prozesskette..	70
Tabelle 5.5:	Volumenanteil der Schmelze bei 1400 °C basierend auf Thermocalc-Berechnungen in Bild 5.17 unter Berücksichtigung des gemessenen Kohlenstoffgehalts.	73
Tabelle 5.6:	Dichte der Proben mit zusätzlichem Kohlenstoff vor und nach der Nachbehandlung mit Sinter-HIP	73
Tabelle 5.7:	Geschwindigkeit für WC-Kornwachstum aus der Literatur.....	82
Tabelle 5.8:	WC-Kornwachstumsgeschwindigkeit dD/dt während der HIP-Nachbehandlung	85
Tabelle 5.9:	Härte HV30 nach PBF-LB und anschließender Nachverdichtung	95
Tabelle 5.10:	Eigenspannungen gemessen am WC (112) Peak mit Co-Strahlung	96

Tabelle 5.11:	Gemittelte Werte für Härte und E-Modul der Karbidphase	99
Tabelle 5.12:	Härte und E-Modul in Wolframkarbid, gemessen durch Nanoindentation.	99
Tabelle 5.13:	Gemittelte Werte für Härte und E-Modul der Binderphase	101
Tabelle 5.14:	Literaturwerte für die mechanischen Eigenschaften der Binderphase im gesinterten Hartmetall.....	102
Tabelle 5.15:	Auswertung der Vierkugelversuche	103
Tabelle 5.16:	Literaturwerte für die Bruchfestigkeit	107
Tabelle 8.1:	Modellparameter der Simulationen für die Temperaturleitfähigkeit.....	131
Tabelle 8.2:	Annahmen für die Temperaturverteilung während der NIR-Vorheizung	133
Tabelle 8.3:	Modellparameter der Simulation für die Abkühlung der Bauplatte mit Proben	133
Tabelle 8.4:	Elastische [180] und plastische Kennwerte des Bauplattenmaterials [181]	134
Tabelle 8.5:	Elastische [150] und plastische Kennwerte des Hartmetalls [46].....	134
Tabelle 8.6:	Modellparameter der Simulation des Vierkugelversuchs. Die Kugeln werden als starr angenommen.	135
Tabelle 8.7:	Position und Breite des WC (100) Peaks in Pulver und PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Laserleistung	136
Tabelle 8.8:	Position und Breite des WC (100) Peaks in Pulver und PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Bauplattenvorheizung	136
Tabelle 8.9:	Position und Breite des WC (100) Peaks in Pulver und PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Nachbehandlung	136
Tabelle 8.10:	Position und Breite des WC (100) Peaks in PBF-LB Proben mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt	136
Tabelle 8.11:	WC-Korngröße in XW 0738 Pulver, nach PBF-LB und in nachbehandelten Proben	137
Tabelle 8.12:	WC-Korngrößen in Proben mit gleichen PBF-LB Parametern vor und nach Zugabe des zusätzlichen Kohlenstoffs	137
Tabelle 8.13:	Proben nach PBF-LB, Rohdaten für die Weibull-Verteilung	139

Tabelle 8.14:	Nach HIP: Rohdaten für die Weibull-Verteilung	140
Tabelle 8.15:	Nach sinter-HIP: Rohdaten für die Weibull-Verteilung	141
Tabelle 8.16:	Fitting Parameter für die bimodale Festigkeitsverteilung	142

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a	[mm ² /s]	Temperaturleitfähigkeit
A	[mm ²]	Oberfläche des Indenters
C_0 - C_6	[-]	Konstanten im Vierkugelversuch
c_p	[J/g K]	spezifische Wärmekapazität
D_0	[μm]	WC-Korngröße zu Beginn des Sinterns
D_{10}	[μm]	WC-Korngröße kleiner 10 % der Gesamtheit
D_{50}	[μm]	WC-Korngröße kleiner 50 % der Gesamtheit
D_{90}	[μm]	WC-Korngröße kleiner 90 % der Gesamtheit
d_B	[μm]	Laserstrahldurchmesser
dD/dt	[μm/h]	Kornwachstumsrate
d_H	[μm]	Scanabstand
d_L	[μm]	Pulverschichtdicke
D_{mean}	[μm]	mittlere WC-Korngröße
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
E_i	[MPa]	Elastizitätsmodul des Indenters
E_r	[MPa]	reduzierter Elastizitätsmodul
E_v	[J/mm ³]	Volumenenergiedichte
f	[-]	Skalierungsfaktor im Vierkugelversuch
f_{Co}	[-]	Volumenanteil der Binderphase
f_{WC}	[-]	Volumenanteil der Karbidphase
F_{max}	[N]	Bruchkraft
ΔG	[kJ/mol]	freie Bildungsenthalpie
h	[μm]	Höhe des WC-Prismas
H	[GPa]	Nanoindentationshärte
k	[-]	Ausdehnungsfaktor der WC-Körner

K	[m ³ /s]	Kinetische Konstante
l _{Co}	[μm]	freie Weglänge in Cobalt
m	[-]	Weibullmodul
n	[-]	Dichteexponent
P	[N]	Last
p _{ext}	[MPa]	Druck, der von außen wirkt
P _L	[W]	Laserstrahlleistung
r	[μm]	Porenradius
R _A	[mm]	Radius des Auflagerings im Vierkugelversuch
r _c	[μm]	Radius des WC-Korns, das weder schrumpft noch wächst
R _P	[mm]	Probenradius im Vierkugelversuch
S	[MPa ⁻¹]	Steifigkeit
T	[°C]	Temperatur
t	[mm]	Probendicke
t _{1/2}	[s]	Zeit, bis die Hälfte der maximalen Intensität im LFA-Versuch erreicht wird
T _f	[°C]	Temperatur an der Fusionsfront
T _M	[°C]	maximale Temperatur im LFA-Versuch
T _S	[°C]	Schmelztemperatur
T _{subs}	[°C]	Temperatur der Substratplatte
V _{eff}	[mm ³]	effektives Volumen
V _{eff,B3B}	[mm ³]	effektives Volumen im Vierkugelversuch
v _S	[mm/s]	Scangeschwindigkeit
X _c	[Mol.-%]	Anteil an Kohlenstoff
X _W	[Mol.-%]	Anteil an Wolfram
WAK	[10 ⁻⁶ 1/K]	linearer Wärmeausdehnungskoeffizient
W _L	[J/mol]	latente Fusionswärme

γ	[J/mm ²]	Grenzflächen- oder Oberflächenspannung
γ_m	[J/mm ²]	mittlere Grenzflächenspannung
λ	[W/m K]	Wärmeleitfähigkeit
λ_{voll}	[W/m K]	Wärmeleitfähigkeit der volldichten Matrix
ν	[-]	Querkontraktionszahl
ν_i	[-]	Querkontraktionszahl des Indenters
ρ	[g/cm ³]	Dichte
ρ_r	[%]	relative Dichte
ρ_{th}	[g/cm ³]	theoretische Dichte
σ	[MPa]	Spannung
σ_{max}	[MPa]	Bruchspannung
σ_0	[MPa]	Bruchspannung bei einer Bruchwahrscheinlichkeit von 63,2 %
$\sigma_{2\%}$	[MPa]	Fließgrenze
$\overline{\sigma_{Co}}$	[MPa]	mittlere Eigenspannung in der Binderphase
$\overline{\sigma_{WC}}$	[MPa]	mittlere Eigenspannung in der Karbidphase

Abkürzungen

AGG	Abnormales Kornwachstum, abnormal grain growth
CI	Konfidenzindex, confidence index
EBSD	Elektronenrückstreubeugung, electron backscatter diffraction
$f_1(\sigma)$, $f_2(\sigma)$	einzelne Dichtefunktionen der Festigkeitsverteilung
FE	Finite Elemente
$f_{\text{total}}(\sigma)$	Summenkurve der Dichtefunktionen der Festigkeitsverteilung
FPS	Flüssigphasensintern
HIP	Heißisostatisches Pressen
IPF	Inverse Polfigur
K	kinetische Konstante fürs Kornwachstum
L	Schmelze
LFA	Laser-Flash-Analyse
LPA	Laser-Pulver-Auftragsschweißen
M_6C , $M_{12}C$	(Co, W)-Mischkarbide
NIR	Nahinfrarotstrahlung
P	Eigenschaft
P_0	Eigenschaft bei voller Dichte
PBF-EB	Elektronenstrahlbasiertes selektives Pulverbettsschmelzen
PBF-LB	Laserstrahlbasiertes selektives Pulverbettsschmelzen
RE	Rückstreuelektronen
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronenkontrast
Sinter-HIP	Vakuumsintern mit anschließendem heißisostatischen Pressen
W_2C	Diwolframkarbid
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
WC-Co	Wolframkarbid-Cobalt-Hartmetall

WEZ	Wärmeinflusszone
β	Cobaltmischkristall
η	(Co, W)Mischkarbid

Vorarbeiten

Betreute studentische Arbeiten, die inhaltlich zur Dissertation beigetragen haben:

Zeitter, D. (2021): Experimentelle und simulative Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit am Beispiel von porösem additiv gefertigtem WC-Co Hartmetall. Bachelorarbeit. RWTH Aachen University, Aachen

Konzept: Sofia Fries, Felix Weber

Auswertung LFA-Versuch: Dinah Zeitter

Simulation: Dinah Zeitter, Felix Weber

Schreiben: Dinah Zeitter

Lee, Y. J. (2022): Einfluss der Karbidkorngröße auf die Temperaturleitfähigkeit in additiv gefertigtem WC-Co Hartmetall. Projektarbeit. RWTH Aachen University, Aachen.

Konzept: Sofia Fries

REM-Aufnahmen: Sofia Fries

Durchführung LFA-Versuch: Yi Jan Lee

Schreiben: Yi Jan Lee

Öner, A. (2023): Effect of thermal post-treatment on mechanical properties of additively manufactured cemented carbides. Masterarbeit. RWTH Aachen University, Aachen.

Konzept: Sofia Fries

Charakterisierung Porosität, NI-Messung: Arda Öner

Schreiben: Arda Öner

Vorveröffentlichungen, die in die Ergebnisse dieser Dissertation eingeflossen sind:

Fries, S.; Vogelpoth, A.; Kaletsch, A.; Broeckmann, C. (2023): Influence of post heat treatment on microstructure and fracture strength of cemented carbides manufactured using laser-based additive manufacturing. In: Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 111, S. 106085. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.106085.

Fries, S.; Burkamp, K.; Broeckmann, C.; Richter, S.; Westermann, H.; Süess, B. (2022): Influence of carbon content on fatigue strength of cemented carbides. In: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., S. 105823. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105823.

Fries, S. et al: Effect of Thermal Post-Treatment on Microstructure of Additively Manufactured Cemented Carbides, 20. Plansee-Seminar, 29.05.-02.06.2022, Reutte, Österreich

1 Einleitung

Hartmetall ist ein essenzieller Werkstoff in der Zerspanungstechnik und dem Bergbau. Das 100-jährige Bestehen des Patents von Karl Schröter wird im Jahr 2023 anerkennend in der Hartmetall-Industrie und Forschung gefeiert [1]. Unter Hartmetall versteht man die Kombination von harten metallischen Hartstoffen mit zähen Bindermetallen. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Wolframkarbid (WC) mit einem Cobaltbinder. Das Hartmetall wird aufgrund seiner hohen Warmhärte in einem großen Temperaturbereich bis zu 800 °C eingesetzt. Einsatzbereiche reichen von Werkzeugen für das spanlose Umformen über die Zerspanung von metallischen und nicht metallischen Werkstoffen bis zur Erdbearbeitung. Hartmetall ist besonders für Hochleistungswerkzeuge geeignet, die beispielsweise für die Titanzerspanung eingesetzt werden. Um die Lebensdauer der Werkzeuge und die Qualität der erzeugten Oberfläche zu verbessern, wird häufig Kühlschmierstoff durch innenliegende Kühlkanäle zur Schneidzone transportiert. Die ideale Position und die Form der Kühlkanäle kann auf Grundlage von Strömungssimulationen festgelegt werden, um die maximale Kühlwirkung mit dem minimalen Druckverlust zu realisieren.

Die additive Fertigung bietet Möglichkeiten einer endkonturnahen Fertigung, mit der der Bearbeitungsaufwand reduziert werden kann. Dabei kann insbesondere die Geometriefreiheit der pulverbettbasierten additiven Fertigung für die Gestaltung innenliegender Kühlkanäle genutzt werden. Die Machbarkeit für die laserbasierte additive Fertigung (Powder Bed Fusion Laser Beam, PBF-LB) für WC-Co Hartmetalle wurde in zahlreichen Studien vorgestellt. Im PBF-LB-Prozess entstehende Defekte, wie Anbindungsfehler, Risse und Poren, verhindern jedoch derzeit den Einsatz in der Werkzeugbranche. Diese Gefügedefekte können durch eine geeignete Nachbehandlung eliminiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der einzelnen Parameter entlang der Prozesskette vom Pulver bis zur Nachbehandlung auf das Gefüge und die Festigkeit des WC-Co Hartmetalls bewertet. Zwei alternative Nachbehandlungsrouten bewirken eine Veränderung im Gefüge und den resultierenden Eigenschaften. Um die Mechanismen im PBF-LB-Prozess der Hartmetalle zu verstehen, kann das Wissen aus dem konventionellem Flüssigphasensintern, dem Laser-Pulver-Auftragsschweißen von Hartmetallbeschichtungen und dem PBF-LB-Prozess für vollständig aufschmelzende metallische Legierungen vereint werden. Hierfür wird die Temperatur im PBF-LB-Prozess in Abhängigkeit der Vorheizstrategie und der Prozessparameter bewertet. Die hohen Temperaturgradienten im PBF-LB-Prozess erfordern die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des additiv hergestellten

Hartmetalls. Gefügedefekte werden nach dem Prozess und einer anschließenden Nachbehandlung bewertet. Die Bruchfestigkeit wird nach PBF-LB sowie nach der anschließenden Nachbehandlung untersucht. Auf der Mikroskala werden das Elastizitätsmodul und die Härte der einzelnen Phasen mit Nanoindentation bestimmt. Die WC-Korngröße entscheidet neben dem Cobaltgehalt maßgeblich über die Eigenschaften und somit das Einsatzgebiet des additiv hergestellten Hartmetalls. In dieser Arbeit wird untersucht, wie sich die PBF-LB Parameter und die Nachbehandlungsrouten auf das WC-Kornwachstum auswirken. Letztlich werden die Eigenschaften mit konventionell gefertigten Hartmetallen anhand der Literatur verglichen und die laserbasierte additive Fertigung bewertet.

2 Stand der Forschung

2.1 WC-Co Hartmetall

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe mit einem Durchdringungsgefüge aus einem zähen metallischen Binder und einer Hartphase, mit einer zähen metallischen Matrix, in die eine Hartphase eingebunden ist. Zu den metallischen Hartstoffen zählen Nitride, Boride und Karbide der Übergangsmetalle W, Ti oder Mo [2]. Das meistverwendete Hartmetall besteht aus Wolframkarbid (WC) in einer Cobaltbindermatrix. Die besondere Stellung der WC-Co Hartmetalle ist durch die hervorragenden Eigenschaften, wie Härte, Verschleißfestigkeit und Bruchzähigkeit begründet, die durch die Wahl der WC-Korngröße und den Volumenanteil des Bindermetalls in einem breiten Spektrum variiert werden können, **Bild 2.1** [2].

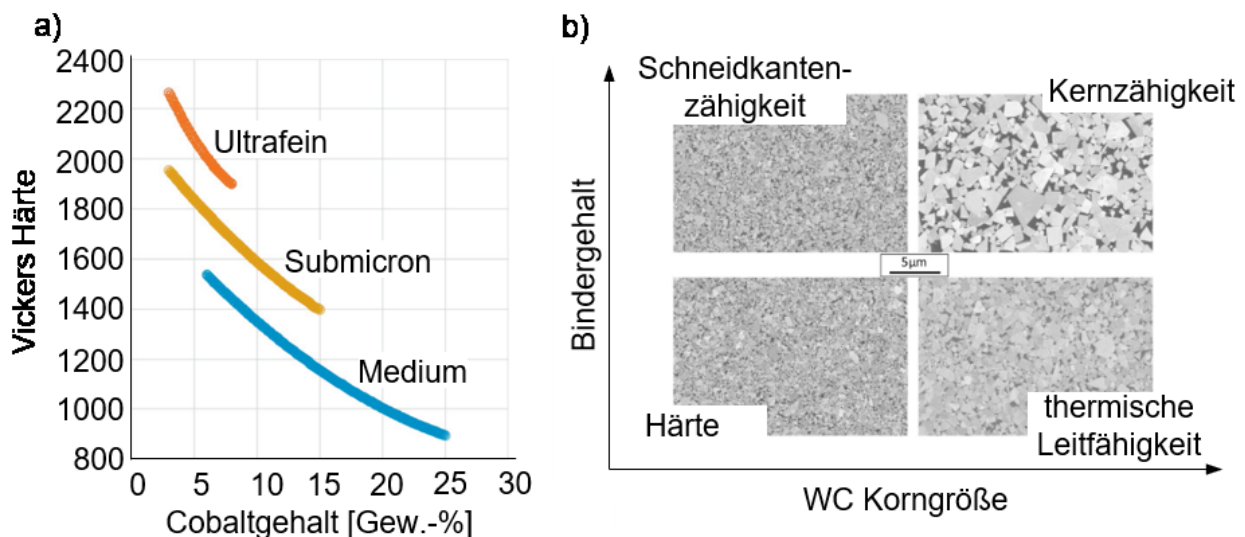


Bild 2.1: Mechanische Eigenschaften der WC-Co Hartmetalle a) Abhängigkeit der Härte vom Co-Gehalt und der WC-Korngröße, b) erzielbare Eigenschaften durch Variation des Gefüges [3]

Hartmetalle werden ausgehend von der WC-Korngröße in Klassen unterteilt und für bestimmte Anwendungsgebiete ausgewählt, Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Anwendungen der WC-Co Hartmetalle nach Klassen [2, 4]

WC-Korngröße	Klasse	Anwendung
< 0,2 μm	Nano	Werkzeuge für medizinischen Bereich und Mikroelektronik
0,2 – 0,5 μm	Ultrafein	Bohrwerkzeuge (u. a. für Mikroelektronik),
0,5 – 0,8 μm	Submikron	Schneidwerkzeuge, spanlose Umformwerkzeuge
0,8 – 1,3 μm	Fein	Metallzerspanung, spanlose Umformwerkzeuge
1,3 – 2,5 μm	Medium	Rollen für die Blechbearbeitung
2,5 – 6,0 μm	Grob	Werkzeuge für den Bergbau
> 6,0 μm	Extra grob	Spanloses Umformen

WC-Co Hartmetalle verbinden die Zähigkeit von Cobalt mit der Härte und Verschleißbeständigkeit von Wolframkarbid. Die Hartmetalle bestehen zu 80 – 95 Gew.-% aus WC, der restliche Teil ist der metallische Binder mit Zusätzen zur Kornfeinung. Die WC-Co Hartmetalle werden mit WC-xCo mit x = Gew.-% Binder bezeichnet.

Neben Vollkomponenten werden Hartmetalle aufgrund ihrer hoher Verschleißbeständigkeit als Beschichtungen eingesetzt [5]. Dafür werden die Hartmetalle mithilfe des thermischen Spritzens als Verschleißschutz auf Bauteile beliebiger Größe aufgetragen [6]. Die Eigenschaften dieser Beschichtungen hängen vom Auftragsverfahren und den verwendeten Parametern ab, wobei die Härte und die Porosität als Qualitätsmerkmale genutzt werden [7].

2.1.1 Das ternäre Phasendiagramm W-C-Co

Im Folgenden werden die Phasen im System W-C erläutert, bevor das Zusammenspiel mit Cobalt im System W-C-Co erklärt wird. Im WC-Co Hartmetall sind nur die Phasen δ -WC und β -Co-Mischkristall (β -MK) erwünscht. δ -WC ist nur in einem engen Stöchiometriebereich bei 50 Mol.-% bzw. 6,13 Gew.-% Kohlenstoff stabil (blau), **Bild 2.2**. Neben hexagonalem δ -WC, findet sich im Phasendiagramm Diwolframkarbid β -W₂C. Es ist polymorph und tritt abhängig von der Temperatur als β'' -W₂C, β' -W₂C bzw. β -W₂C auf. Die Phase β'' -W₂C besitzt bei 2000 °C einen großen Stabilitätsbereich von WC_{0,34} bis WC_{0,48} (grün), was sich in der Gitterkonstante entlang der c-Achse der Einheitszelle widerspiegelt [8]. Oberhalb von 1250 °C, zwischen 33 - 50 Mol.-%, liegt ein heterogenes Phasenfeld [9] bestehend aus β'' -W₂C und WC (rosa) [8]. Unterhalb von 1250 °C zersetzt sich β'' -W₂C zu metallischem Wolfram und δ -WC (gelb) [8]. In Nichtgleichgewichtsprozessen mit hohen Abkühlraten, wie bei flammgespritzten Beschichtungen oder strahlbasierter additiver Fertigung, werden abweichende Phasen gefunden. W₂C und metallisches Wolfram liegen als Nichtgleichgewichtsphasen in WC-Co Beschichtungen vor und wandeln sich nach einer Nachbehandlung bei über 600 °C unter Schutzgas oder

Vakuum in WC um [6]. Gläser [10] fand mithilfe von Elektronenrückstreuung fein in der Bindermatrix verteiltes W_2C , welches sich aufgrund der kurzen PBF-LB-Prozesszeiten und hohen Abkühlraten bildet. Kubisches γ - WC_{1-x} ist eine Hochtemperaturmodifikation mit einem Homogenitätsbereich zwischen $WC_{0.61}$ und $WC_{1.0}$ [8]. Das kubische γ - WC_{1-x} entsteht bei hohen Abkühlraten von 10^8 K/s [9] und ist metastabil bei Raumtemperatur.

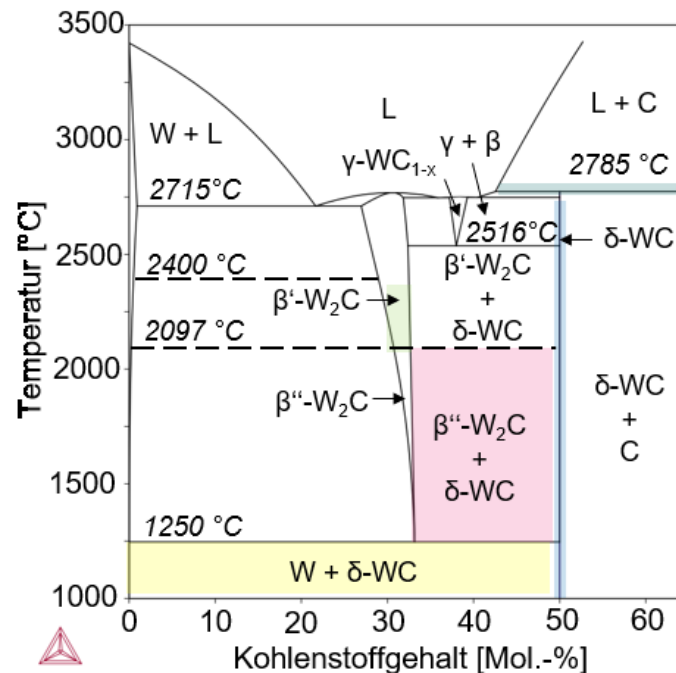


Bild 2.2: Zustandsbild des Systems Wolfram-Kohlenstoff nach [8]

Oberhalb von 2785°C schmilzt δ -WC inkongruent und bildet neben Schmelze Kohlenstoff (petrol) [6]. Die Zersetzung von WC und anschließende Oxidation von W_2C laufen bei sehr hohen Temperaturen in oxidischer Atmosphäre, wie dem atmosphärischen Plasmaspritzen, folgend ab [6]:



Im Laufe der Dekarburierung, Gleichung (2.1)-(2.3), entweicht Kohlenstoff in Form von CO oder CO_2 . Mit steigender Temperatur und in Anwesenheit von Sauerstoff nimmt die Menge an WC ab [7].

In **Bild 2.3** sind isotherme Schnitte des W-C-Co Phasendiagramms bei den Temperaturen von 1150°C und 1400°C dargestellt. Die beiden Temperaturen sind für die Nachbehandlungsprozesse im Rahmen dieser Arbeit relevant. Hier ist nur die Gleichgewichtsmodifikation δ -WC von Bedeutung und wird weiterhin als WC bezeichnet. Der Cobaltmischkristall mit variierenden Anteilen an gelöstem Wolfram und Kohlenstoff wird

als β im Phasendiagramm bezeichnet. Die weiteren relevanten Phasen im W-C-Co System sind die sogenannten η -Phasen. Diese (Co,W)-Mischkarbide treten in Form von M_6C und $M_{12}C$ auf. Zudem tritt noch Graphit auf. Das Zweiphasen-Gebiet WC + β , das für Hartmetallanwendungen relevant ist, Bereich 2 in **Bild 2.3 a)**, wird mit höherem Co-Gehalt breiter. Weicht der Kohlenstoffgehalt nach oben oder unten ab, befindet sich die Zusammensetzung im Dreiphasen-Gebiet, WC + β + Graphit (1) bzw. WC + β + $M_{12}C$ (3). In **Bild 2.3 b)** liegt der Cobaltmischkristall bei 1400 °C als Schmelze vor. In beiden Phasendiagrammen, **Bild 2.3 a)** und b), ist die Zusammensetzung von WC-12Co, das in dieser Arbeit betrachtet wird, mit einem Kreuz markiert. Sie befindet sich im WC + β -Bereich bei 1150 °C und im WC + L-Bereich bei 1400 °C. Die unmittelbare Nähe zum Dreiphasen-Gebiet mit $M_{12}C$ bzw. M_6C wird im Laufe dieser Arbeit noch von Bedeutung sein.

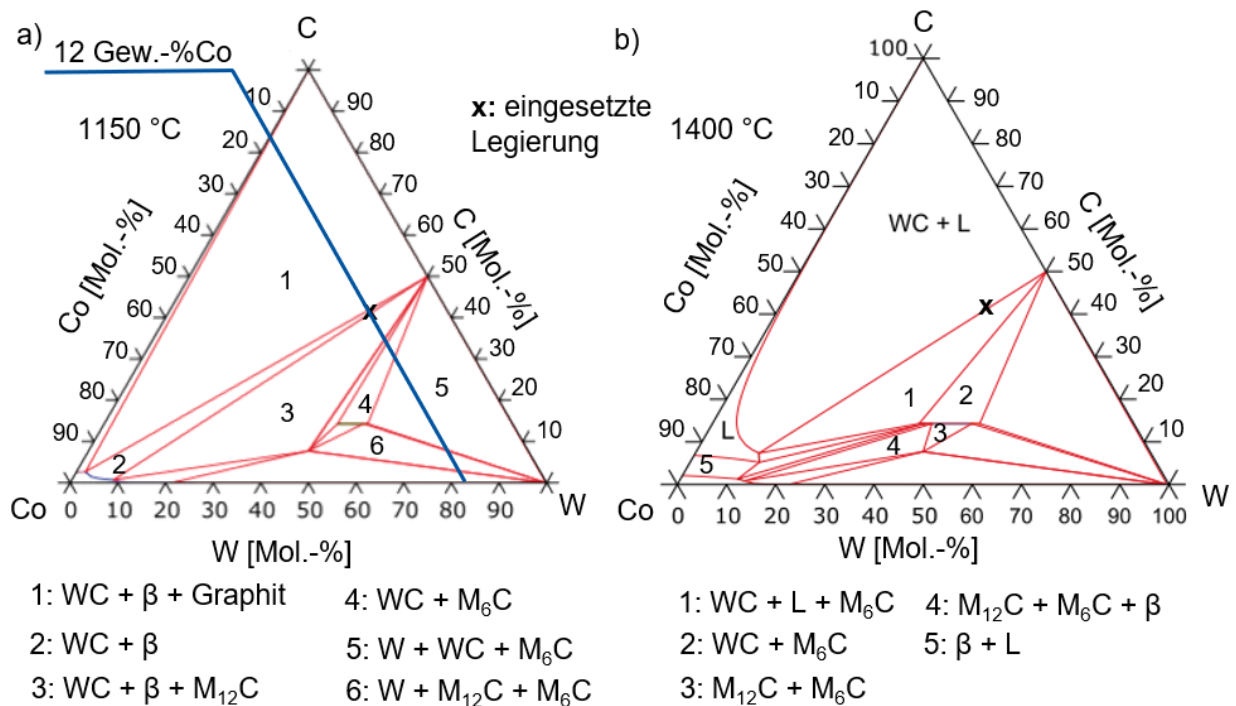


Bild 2.3: Isotherme Schnitte des ternären Phasendiagramms W-C-Co bei 1150 °C und 1400 °C. Die eingesetzte Legierung ist mit einem „x“ gekennzeichnet.

Das ternäre Phasendiagramm W-C-Co kann durch einen vertikalen Schnitt bei konstantem Co-Gehalt von 12 Gew.-% anschaulicher dargestellt werden, **Bild 2.4**. Oberhalb von 2750 °C liegt nur Schmelze vor. Das Zweiphasen-Gebiet aus WC und β -Mischkristall entspricht der technologisch relevanten Zusammensetzung. Außerhalb des Zweiphasen-Gebiets bei geringeren Kohlenstoffgehalt entstehen spröde η -Phasen mit kubischer Kristallstruktur des Typs M_6C oder $M_{12}C$ aus W-Co-C. Das weitere Dreiphasen-

Gebiet befindet sich bei höherem Kohlenstoffgehalt. Hier entsteht neben WC und β unerwünschter Graphit.

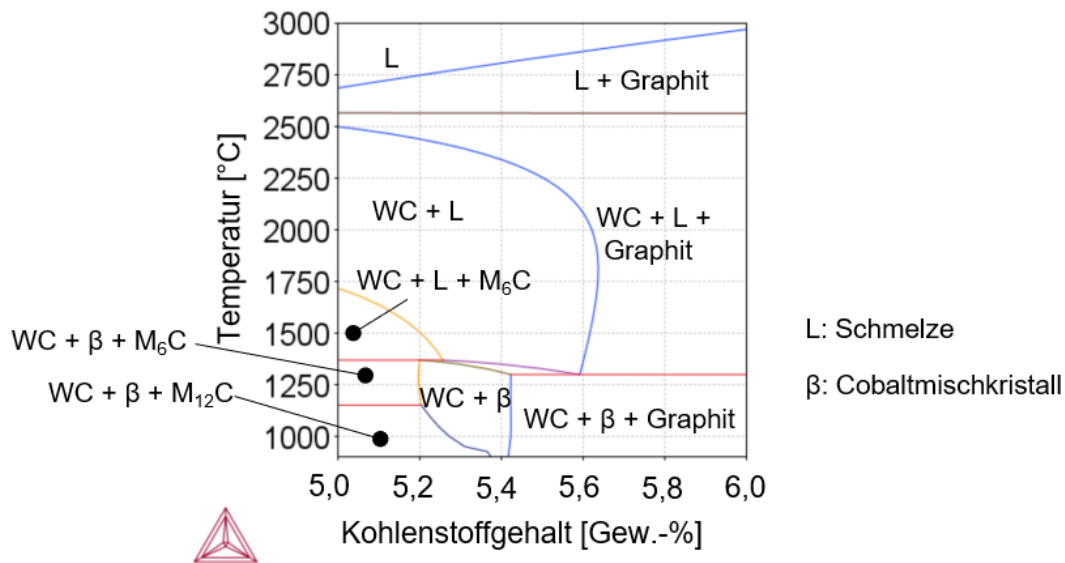


Bild 2.4: Phasendiagramm Co-W-C: Vertikaler Schnitt bei 12 Gew.-% Cobalt

Die freie Gibbs-Energie für die Bildung der η -Phase übersteigt mit $\Delta G(M_6C) = -77,2$ kJ/mol und $\Delta G(M_{12}C) = -130$ kJ/mol deutlich die freie Gibbs-Energie für die Bildung der WC-Phase von $\Delta G(WC) = -37,7$ kJ/mol [11]. Die η -Phasen entstehen an der WC/Co-Grenzfläche und wachsen in die Binderbereiche hinein, wenn der Wolframanteil im Cobalt 11 Gew.-% übersteigt [11]. Während die Stöchiometrie der $M_{12}C$ -Phase eng bei Co_6W_6C liegt, variiert die Stöchiometrie der M_6C -Phase von Co_4W_2C zu Co_2W_4C . Die Gitterkonstante der M_6C -Phase steigt mit dem Wolframgehalt von 1,12 auf 1,14 nm [12].

Der Gesamtkohlenstoffgehalt in Hartmetallen reagiert sensibel auf Änderungen in der Pulveraufbereitung und dem Sinterprozess. Der globale Kohlenstoffgehalt kann während der Pulverherstellung durch Zugabe von Graphit oder Wolframpulver eingestellt werden. Im Sinterprozess kann es beim Entbindern oder bei der Reduktion von Wolframoxiden zum Kohlenstoffüberschuss, bzw. -mangel kommen [5]. Der Kohlenstoffgehalt beeinflusst physikalische und mechanische Eigenschaften der Hartmetalle nach dem Sintern [2], was im folgenden Kapitel näher beschrieben wird.

2.1.2 Flüssigphasensintern

Bei konventioneller Fertigung schließt das Flüssigphasensintern in Vakuum die Herstellung von WC-Co Hartmetall ab. Unter Sintern versteht man die physikalisch-chemischen Vorgänge, die zur Verfestigung des Formkörpers durch Sinterhalsbildung führen [13]. Die treibende Kraft ist die Reduktion der freien Energie des Grünkörpers. Dies geschieht durch

Abnahme der Grenz- bzw. der Oberflächenenergie der Poren, sowie durch Abbau der Strukturdefekte. Die Verdichtung wird begünstigt durch eine hohe Defektdichte, die z. B. im Mahl- bzw. Pressvorgang entsteht [14]. Bei mehrphasigen Systemen mit Löslichkeit der Komponenten überlagert der Abbau von Konzentrationsgradienten zusätzlich die Verdichtungs Vorgänge [14]. Der Kohlenstoffgehalt beeinflusst den Sinterprozess, indem er die Solidustemperatur des Binders und den Volumenanteil der Schmelze bei einer gegebenen Sinter Temperatur bestimmt. Mit sinkendem Kohlenstoffgehalt bei gleicher Temperatur sinkt der Anteil an gelöstem Kohlenstoff in der Schmelze schlagartig beim Übergang zum Dreiphasen-Gebiet [15, 16]. Der Schmelzpunkt steigt mit sinkendem Kohlenstoffgehalt, wodurch der Volumenanteil der Schmelze sinkt [16].

Die Sinterparameter und die erzielbaren Eigenschaften der Hartmetalle lassen sich durch die Zugabe von Zusatzelementen steuern. Hauptsächlich werden kubische Karbide wie VC oder Cr_3C_2 als WC-Kornwachstumshemmer eingesetzt. Karbide der Übergangsmetalle Titan, Tantal, Niob und Chrom werden eingesetzt, um die Sinter Temperatur zu senken. [2]

Das Flüssigphasensintern von WC-Co wird in vier Stadien unterteilt, die vom Grünteil bis zum vollständig dichten Bauteil überlappend auftreten, **Bild 2.5 a)**. Je nach Anteil der Flüssigphase tragen Festphasensintern, Umordnungs- und Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge unterschiedlich zur vollständigen Verdichtung bei, **Bild 2.5 b)**. Die Stadien des Flüssigphasensinterns werden im Folgenden näher beschrieben.

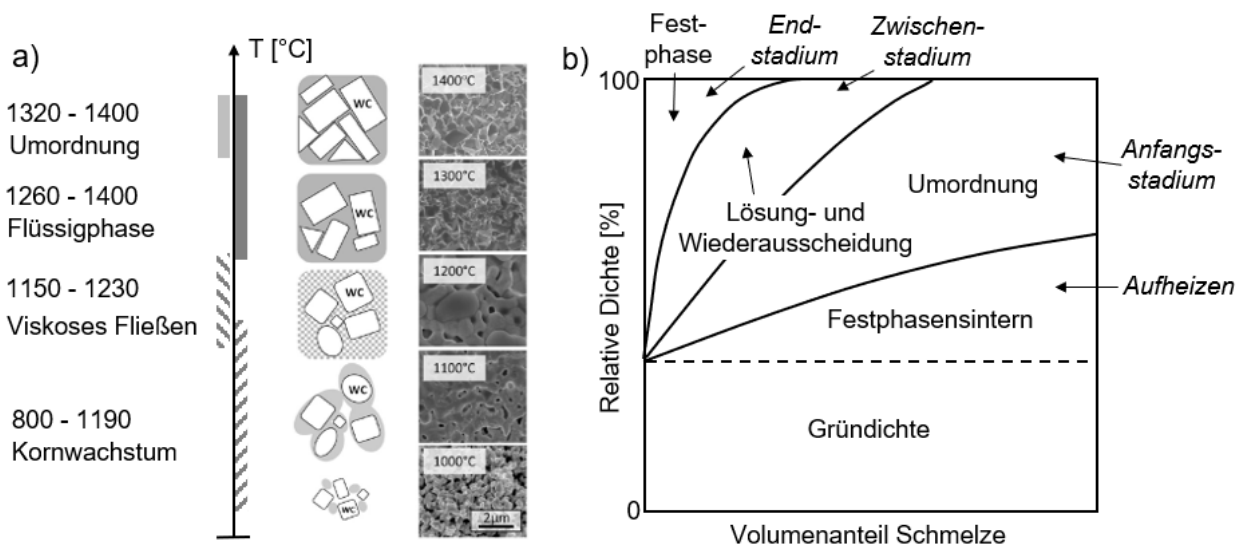


Bild 2.5: a) Schematische Darstellung der überlappenden Stadien und der wirkenden Mechanismen beim Flüssigphasensintern [3], b) Beitrag einzelner Verdichtungsmechanismen in Abhängigkeit vom Anteil der Flüssigphase [17]

Beim Aufheizen des Grünkörpers tritt ab 800 $^{\circ}\text{C}$ Festphasensintern auf. Die Diffusion ist ein entscheidender Mechanismus für das Sintern. Die Diffusionsvorgänge lassen sich in

Feststoffen in Abhängigkeit der Schmelztemperatur T_s des jeweiligen Stoffes beschreiben. Abhängig von der Sintertemperatur ändern sich die Diffusionsmechanismen. Die Aktivierungsenergie steigt von Oberflächen- über Korngrenzen- zu Volumendiffusion. Deswegen dominiert bei geringen Temperaturen ab $0,25 \cdot T_s$ die Oberflächendiffusion, bei höheren die Korngrenzendiffusion. Bei hohen Temperaturen oberhalb $0,5 \cdot T_s$ verläuft der Stofftransport durch das Kristallgitter. [18] Die Diffusionskoeffizienten von Wolfram D_W^β , Kohlenstoff D_C^β , und Selbstdiffusion von β -Cobalt D_{Co}^β im Mischkristall β können folgend beschrieben werden [19]:

$$D_C^\beta = 8,72 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{149300 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

$$D_{Co}^\beta = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{260500 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

$$D_W^\beta = 7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{282100 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Ab 1150°C kommt es zum viskosen Fließen des Cobaltmischkristalls, **Bild 2.5 a**). Größere Bereiche der von Cobaltbinder umhüllten WC-Körner kriechen in Poren. Bei weiterem Aufheizen schmilzt die Binderphase und es kommt zu Teilchenumordnung. Wenn die Feststoffphase von Schmelze umhüllt wird, bilden sich Schmelzbrücken. Diese üben auf die Partikel eine Kraft aus, die durch Benetzung und Kapillarkräfte bestimmt ist [14]. Der Anteil der Schwindung, die durch Teilchenumordnung verursacht wird, steigt bei besserer Benetzbarkeit und dünnerem Schmelzfilm zwischen den Partikeln [14, 15].

Das Auflösen und Wiederausscheiden erfolgt in drei Schritten (i-iii). (i) Bei Erhöhung der Temperatur löst sich die feste Phase teilweise in der Schmelze. Das geschieht bevorzugt an Unebenheiten mit hoher Energie, wie druckbelasteten oder konvexen Stellen, bzw. unter Auflösung der kleinen Körner. Die Auflösung ist limitiert durch die Reaktion an der WC/Co-Grenzfläche mit einer Aktivierungsenergie von $730 \pm 188 \text{ kJ/mol}$ [20]. (ii) Wolfram und Kohlenstoff diffundieren durch die Schmelze mit $D_C^{Co,liq} = 5,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_W^{Co,liq} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für 1450°C [21] und (iii) scheiden sich beim Abkühlen erneut an den WC-Partikeln ab. Beim Aufheizen stellt sich abhängig von der freien Weglänge im Binder l_{Co} im Cobaltmischkristall ein Konzentrationsgleichgewicht bei Temperaturen von $950 - 1200^\circ\text{C}$ ein. Beim Abkühlen friert das Konzentrationsprofil von W und C im Bereich $800 - 900^\circ\text{C}$ ein [19]. Das Auflösen und Wiederausscheiden kann teilweise mit der

Ostwald-Reifung und dem Kingery-Mechanismus beschrieben werden [14, 17]. Anschließend an das Auflösen und Wiederausscheiden tritt bei Abkühlung erneut Festphasensintern auf.

Im Abkühlprozess entstehen im Hartmetall thermisch induzierte Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von WC und Co, sowie der Ausscheidungsvorgänge an den WC/Co-Korngrenzen [22]. Im konventionellen Prozess hängt die Höhe der inneren Spannungen nach dem Abkühlen - Zugspannungen im Binder und Druckspannungen im WC - vom Binderanteil, aber nicht bzw. nur schwach von der Abkühlrate ab [22]. Wenn die thermisch induzierten Spannungen im Abkühlprozess die Fließspannung der Binderphase übersteigen, können sie durch die plastische Verformung der Binderphase abgebaut werden. Es ist noch nicht geklärt, wie die Phasen des Flüssigphasensinterns auf die laserbasierte additive Fertigung übertragen werden können.

Da nach dem Flüssigphasensintern noch eine geringe Restporosität besteht, kann heißisostatisches Pressen (HIP) für die Nachverdichtung genutzt werden. Aus PBF-LB-Prozessen für einphasige Werkstoffe ist es bekannt, dass die thermische Nachbehandlung den Eigenspannungszustand der PBF-LB Proben zu Druckspannungen an der Oberfläche verschiebt [23]. Während der Nachbehandlung sind Temperatur, Druck, Art der Defekte [10] und gegebenenfalls der Volumenanteil der Schmelze [24] für die Entwicklung des Gefüges bedeutend.

Sinter-HIP ist ein zweistufiger Prozess, wobei erst im Vakuum unter Bildung von Flüssigphase bis zur geschlossenen Porosität und anschließend unter Druck bis zur vollständigen Dichte gesintert wird [17]. Der HIP-Prozess findet hingegen ausschließlich in der Festphase statt. Er bewirkt eine Eliminierung der Defekte aus dem PBF-LB-Prozess, wodurch sich die Streuung verschiedener Eigenschaften verringert [25]. Die HIP Nachbehandlung verringert in erster Linie die Porosität, wobei die Korngrößen steigen [18]. Die Triebkraft σ für das Schließen sphärischer Poren ist die Reduktion der Oberflächenenergie. Sie hängt vom Porenradius r , der Oberflächenenergie γ , die mit 1 J/m^2 angenommen wird, und dem externen Druck p_{ext} ab.

$$\sigma = -\frac{2\gamma}{r} - p_{ext} \quad (2.7)$$

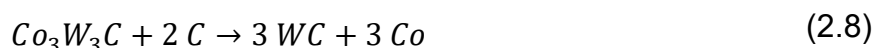
Der typische Prozessdruck beträgt beim HIP-Prozess 100 MPa, beim Sinter-HIP-Prozess 5 MPa [18]. Wenn der externe Druck bei gegebener Temperatur die Fließgrenze des Werkstoffs übersteigt, kommt es zur plastischen Verformung in der mikroskopischen Skala [18]. Mit höheren Temperaturen sinkt die Fließgrenze und es ist ein geringerer externer

Druck nötig [17]. Die Temperatur beeinflusst außerdem die Diffusionsprozesse. Die Diffusion spielt einerseits eine Rolle bei der Porenschließung und andererseits wirkt sie sich aufgrund der temperaturabhängigen Löslichkeit von W und C im Binder auf das Lösen- und Wiederausscheiden und damit auf das WC-Kornwachstum aus. Porosität und Risse, die mit der Oberfläche verbunden sind, können nicht im HIP-Prozess ohne Flüssigphase geschlossen werden [18, 26]. Die HIP Nachbehandlung der gesinterten WC-Co Hartmetalle führt zu einer Erhöhung der Bruchfestigkeiten ohne die Härte und Bruchzähigkeit zu beeinflussen [27]. Während der Nachbehandlung mit Sinter-HIP mit Flüssigphase werden Risse geschlossen und die Porosität reduziert. Poren, die größer als 10 µm sind, können nicht mit Sinter-HIP geschlossen werden. [28] Sinter-HIP hat keinen Einfluss auf den Mittelwert der Härte, verringert jedoch die Streuung [28]. Neben dem Gefüge verändert die Sinter-HIP Nachbehandlung die mechanischen Eigenschaften, indem sie die Beträge der Zug- und Druckeigenspannungen reduziert [28].

Die Nachbehandlung kann einen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung haben. Nach erneutem Aufheizen einer Hartmetall-Beschichtung bildeten sich feine $M_{12}C$ -Körner im Binder [29]. Weder die η -Phasen noch die Graphitausscheidungen können durch die HIP-Nachbehandlung beseitigt werden. [30]

2.1.3 Hartmetall-Gefüge

Die mechanischen Eigenschaften des Hartmetalls werden durch das Gefüge bestimmt. Dieses ist durch die Art, Größe, Form, Verteilung und Orientierung der einzelnen Bestandteile charakterisiert [31]. Das Hartmetallgefüge ist ein Durchdringungsgerüst der WC- und der Binderphase. Die lokale Verteilung der Phasen kann über einen Kohlenstoffgradienten im Sinterprozess eingestellt werden. Cobalt migriert als Flüssigphase von Bereichen mit hohem C-Gehalt in Bereiche niedrigen C-Gehalts. Dieser Effekt wird gezielt in gradierten Hartmetallen (Functional Gradient Hardmetals, FGHM) eingesetzt. Der Cobaltgehalt kann sich im kohlenstoffarmen Bereich verdoppeln [15]. Durch eine nachträgliche Carburierung von unterkohltem Hartmetall wandelt sich außen die η -Phase in WC und Co nach Gleichung (2.8) um.



Mögliche Ursachen für den Cobaltgradienten sind die Verdrängung der Cobaltphase durch die eigene Volumenexpansion oder höhere Kapillarkräfte abhängig von der WC-Korngröße. Dieses Phänomen kann außerdem durch die bessere Benetzung von WC durch den Binder bei niedrigen C-Gehalten erklärt werden. Kohlenstoffreiche Legierungen zeigen einen Benetzungswinkel von 15°, was nicht der vollständigen Benetzung entspricht.

Bessere Benetzung ist erwünscht, weil sie die Verdichtung durch Teilchenumordnung während des Flüssigphasensinterns fördert [15].

Die WC-Phase beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Hartmetalls signifikant. Das WC-Korn in WC-Co nimmt im Gleichgewicht die Form eines Dreieckprismas an, **Bild 2.6**, das durch die Basisebene $\{0001\}$ und die Prismenebenen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{1\bar{1}00\}$ begrenzt wird. Der WC-Kristall besteht aus abwechselnden C- und W-Schichten entlang der $[0001]$ - und $[10\bar{1}0]$ -Richtung. Die Kornform wird durch den Ausdehnungsfaktor k beschrieben, der einen Quotienten aus der Dicke t und der Höhe h des WC-Prismas darstellt [32].

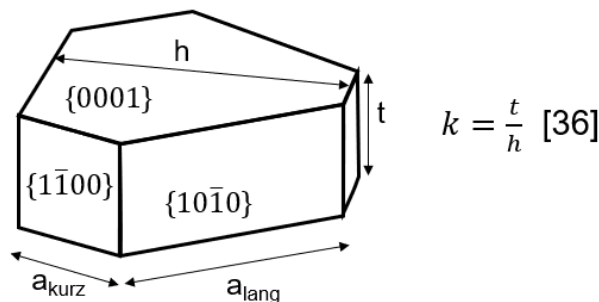


Bild 2.6: Gleichgewichtsmorphologie der hexagonalen WC-Körner in WC-Co nach [32]

Der Mittelwert der WC-Korngröße D_{mean} wird für die Klassifizierung der Hartmetalle verwendet. Um die Gesamtheit der Körner genauer beschreiben zu können, ist außerdem die Verteilung der Korngrößen relevant. Die WC-Korngrößenverteilung entspricht häufig der logarithmisch aufgetragenen Normalverteilung. Die Korngrößenverteilung wird als homogen bezeichnet, wenn keine abnormal großen WC-Körner vorliegen [16]. Das abnormal Kornwachstum (abnormal grain growth, AGG) tritt in WC auf, weil die Grenzflächenenergie im facettierten WC-Korn für einzelne Kristallorientierungen unterschiedlich ist [33]. Die abnormal gewachsenen WC-Körner können siebenmal größer als die mittlere Korngröße sein [34]. Die genauen Ursachen für das AGG sind nicht bekannt, es spielen die Korngrößenverteilung und die minimale WC-Korngröße eine Rolle [33].

Das Kornwachstum wird nach der LSW-Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner durch Langstrecken-Diffusion und Grenzflächenreaktionen begrenzt [35]. Die Grenzflächenreaktionen sind dabei geschwindigkeitsbestimmend [35]. Die treibende Kraft für das Kornwachstum $F(r)$ setzt sich aus den Beträgen der Triebkraft für die Bildung einer neuen Atomlage $F_n(r)$, der Triebkraft für den Massentransfer entlang der Grenzfläche $F_m(r)$ und für die Langstreckendiffusion $F_d(r)$ zusammen [34]. Die treibende Kraft $F(r)$ für Kornwachstum pro Mol kann durch die mittlere Grenzflächenenergie γ_m , das molare

Volumen V_m und den kritischen Radius r_c eines Korns, das weder schrumpft noch wächst, berechnet werden [33].

$$F(r) = 2\gamma_m V_m \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.9)$$

Der kritische Radius r_c hängt im binären System aus WC und Binder β der Gibbs-Thomson-Gleichung zufolge vom W-Gehalt im Binder c^β , mit der Löslichkeit $c^{\beta\infty}$ aus dem Phasendiagramm und dem W-Gehalt im WC c^{WC} [34] ab.

$$c^\beta - c^{\beta\infty} = \frac{c^{\beta\infty}}{RT(c^{WC} - c^\beta)} \cdot \frac{2\gamma_m}{r_c} \quad (2.10)$$

WC-Korngröße und -form sind durch folgende Faktoren bestimmt:

- Defektdichte [33]
- Temperatur [36]
- Kohlenstoffgehalt [16, 32, 37, 38]
- Cobaltgehalt [39, 40]

Ist die Defektdichte hoch, handelt es sich um eine diffuse Oberfläche mit geringer Aktivierungsenergie für die Bildung neuer Atomlagen. Kornwachstum ist hier diffusionskontrolliert [33]. Die Nukleation hängt von chemischen Inhomogenitäten, Temperatur, Defektdichte und der Partikelgrößenverteilung ab [32]. Es ist energetisch günstig, Tripelpunkte für die Nukleation zu nutzen. Die Kombination von Koaleszenz und Kornwachstum geschieht auf Kosten von $\Sigma 2$ Korngrenzen und führt zu einem niedrigeren Ausdehnungsfaktor k der WC-Körner. Das resultierende Korn ist in **Bild 2.7 a)** idealisiert dargestellt [32]. Durch Koaleszenz entstehen unregelmäßige, asymmetrische WC-Körner [36]. Koaleszenz tritt bereits bei niedrigen Temperaturen auf, weil keine Diffusion notwendig ist. Die kinetische Barriere für die Koaleszenz ist gering, wenn die Misorientierung zwischen zwei WC-Körnern gering, bzw. das angrenzende Korn nur klein ist [36]. **Bild 2.7 b)** zeigt das 3D-Wachstum der WC-Körner, das in kohlenstoffarmen WC-Co Hartmetallen vorliegen kann [38, 41]. Das Wachstum entlang der [0001] Richtung erfolgt an Schraubenversetzungen.

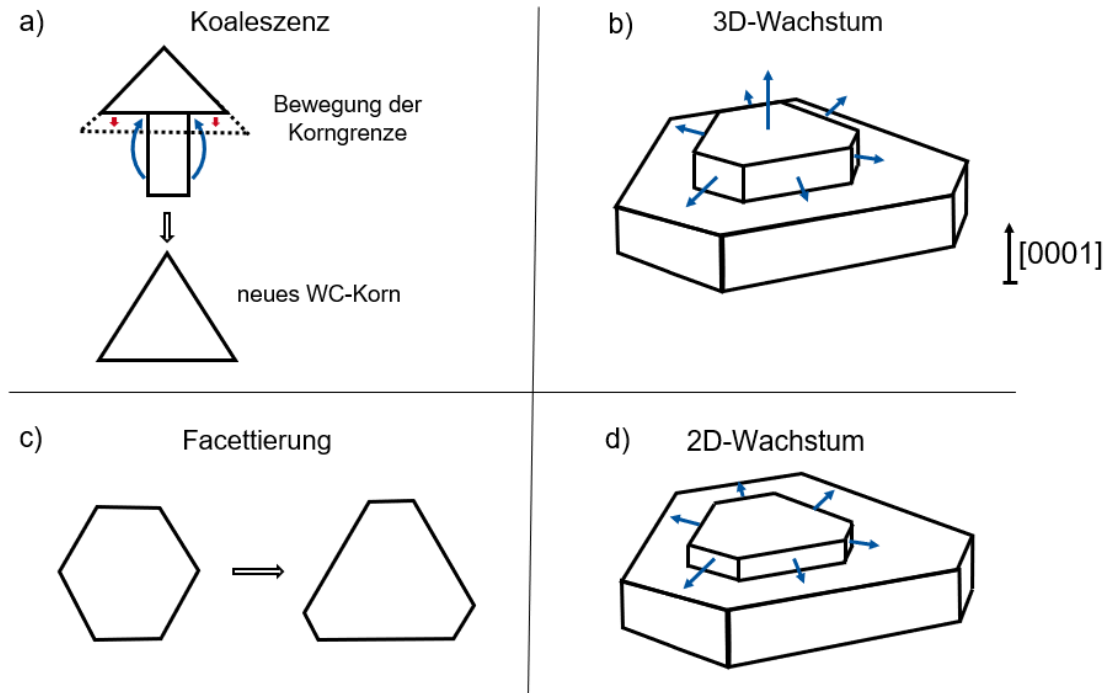


Bild 2.7: Mögliche Wachstumsmechanismen für WC im WC-Co, a) Koaleszenz nach [32], b) 2D Nukleation mit 3D-Wachstum [41], c) Facettierung durch Anisotropie der Grenzflächenenergie, d) 2D-Nukleation mit 2D-Wachstum nach [36]

Das 2D-Wachstum, **Bild 2.7 d)** weist eine hohe Aktivierungsenergie auf und tritt erst bei hohen Temperaturen auf. Bei hohen Temperaturen erfolgt zudem das AGG vermehrt [33, 36]. Die Facettierung zur Gleichgewichtsform, **Bild 2.7 c)**, tritt erst oberhalb von 1300 °C verstärkt auf [36]. **Bild 2.8** fasst die Wachstumsmechanismen in Abhängigkeit der Temperatur nach Zhong and Shaw zusammen.

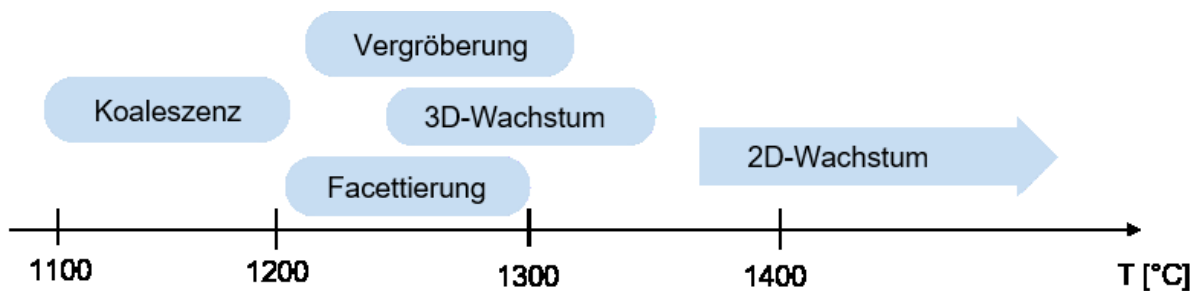


Bild 2.8: Kornwachstumsmechanismen in WC-Co für verschiedene Temperaturen nach [36]

Das diffusionslimitierte Kornwachstum nach der LSW-Theorie wird durch das kubische Gesetz

$$D_{mean}^3 = D_0^3 + Kt \quad (2.11)$$

mit der mittleren Korngröße D_{mean} während des Sinterns und D_0 zu Beginn des Sinterns und der kinetischen Konstante K von 10^{-21} - 10^{-20} m³/s beschrieben [32]. Konyashin et al.

[42] bestimmten die kinetische Konstante für verschiedene D_0 und Kohlenstoffgehalte. Sie ermittelten einen parabolischen Anstieg, der durch die Grenzflächenreaktion limitiert ist.

$$D_{mean}^2 = D_0^2 + Kt \quad (2.12)$$

Die Kornwachstumsrate dD/dt bezogen auf den mittleren Durchmesser ist höher für Hartmetalle mit kleinerer Korngröße D_0 [37].

Für das WC-Kornwachstum spielt neben der Sintertemperatur, auch der Kohlenstoffgehalt eine Rolle [42]. Die kinetische Konstante steigt mit dem Kohlenstoffgehalt, somit ist die Temperaturabhängigkeit stärker bei höherem Kohlenstoffgehalt. Die Aktivierungsenergie für Kornwachstum bei mittlerem oder hohem Kohlenstoffgehalt liegt im Bereich der Aktivierungsenergie für die Lösung von W im flüssigen Binder [42]. Das Kornwachstum bei geringem Kohlenstoffgehalt wird durch die Lösung von Kohlenstoff im Binder kinetisch bestimmt. Die Aktivierungsenergie liegt dann im Bereich der Selbstdiffusion von C in WC [42]. In Wolframcarbid-Zusammensetzungen mit hohem C/W-Verhältnis kommt es zu stärkerem Kornwachstum. Es werden jedoch aufgrund unterschiedlicher Morphologie unterschiedliche Wachstumsmechanismen vermutet [16, 32]. Die Form der WC-Körner ist kinetisch bestimmt und ändert sich mit dem Kohlenstoffgehalt im WC-Co [38, 43]. In kohlenstoffarmen Legierungen sind die Körner überwiegend rund, **Bild 2.7 c)** [16].

Der Cobaltgehalt beeinflusst ebenfalls das Kornwachstum. Das Kornwachstum wird bei geringerem Cobaltgehalt begünstigt, wenn das Verhältnis der freien Weglänge l_{Co} zur mittleren WC-Korngröße D_{mean} sinkt. Außerdem wird die gesamte Grenzflächenenergie verringert, wenn größere Körner wachsen und sich kleinere auflösen und somit die Partikelgrößenverteilung breiter wird [39]. Abnormales Kornwachstum tritt in cobaltarmen Bereichen verstärkt auf [40]. In Beschichtungen hängt das Gefüge vom Auftragsprozess ab [29].

2.1.4 Cobaltmischkristall

Trotz gesundheitlicher Bedenken ist Cobalt das meist erforschte und genutzte Basismetall für die Bindermatrix von Hartmetallen. Cobalt entspricht den Anforderungen an die Binderphase [44]. Während des Sinterns bildet sich Schmelze und benetzt vollständig die WC-Körner. Das Lösen und Wiederausscheiden von Wolfram und Kohlenstoff ist unter anderem die Voraussetzung für die Kantenfestigkeit und Zähigkeit der WC-Co Legierungen [31]. Der Cobaltbinder bildet ebenfalls ein Skelett, welches von dem WC-Skelett durchdrungen wird. Die Korngröße von Cobalt wird kaum von der WC-Korngröße beeinflusst und beträgt bis zu 200 μm [45]. Reines Cobalt liegt unter 417 °C in hexagonal

dichtester (hdp), auch α -Co genannt, darüber in kubisch flächenzentrierter (kfz) Kristallstruktur vor, die auch als β -Co bezeichnet wird. Im WC-Co Hartmetall wird die kubische Kristallstruktur von Cobalt beim Abkühlen aus dem Sinterprozess durch gelöste Atome und Zugspannungen stabilisiert [30, 46]. Die Gitterverzerrung Δa im Cobaltmischkristall wird mit Konzentrationen an Wolfram X_W und Kohlenstoff X_C in Mol.-% mit

$$\Delta a = (0,00036 \cdot X_W + 0,0012 \cdot X_C) \text{ nm} \quad (2.13)$$

angegeben [47]. Der Kohlenstoff bewirkt eine dreifache Verzerrung pro Molprozent.

Die Löslichkeiten von Wolfram und Kohlenstoff im Binder verhalten sich umgekehrt zueinander: mit steigendem Wolframgehalt sinkt der Anteil an gelöstem Kohlenstoff. Der Cobaltbinder löst 3 – 20 Gew.-% WC nach dem Sintern bei 1280 °C bzw. 1600 °C [48]. Durch die Lösung von W und C aus dem WC im Cobaltmischkristall unter der Bedingung der kohärenten Phasengrenzen entstehen Zugspannungen im Cobalt und Druckspannungen im WC [49]. Die Dichte der Binderphase steigt und liegt im Bereich 8,9 - 9,3 g/cm³ je nach gelöstem Wolfram. [50]

Während der Abkühlung stellen sich Konzentrationsprofile für Wolfram und Kohlenstoff in der β -Phase ein, die von der Abkühlrate und der Größe der Binderbereiche abhängen. Dabei variieren die Abkühlraten von sehr gering mit 0,05 K/s bis zum Abschrecken mit 300 K/s [47]. Aufgrund der Gitterverzerrung diffundieren W und C zur WC/Co-Grenzfläche und lagern sich dort im äquivalenten Atomverhältnis an den WC-Körnern ab. Da der Diffusionskoeffizient von Wolfram deutlich geringer ist als der von Kohlenstoff, kommt es zu einer Wolframverarmung an der WC/Co Grenzfläche [47].

Die mechanischen Eigenschaften des Cobaltmischkristalls werden sowohl durch den Wolfram- als auch durch den Kohlenstoffgehalt beeinflusst, **Tabelle 2.2**. Mechanische Untersuchungen an Modell-Legierungen haben gezeigt, dass der zusätzliche Kohlenstoff pro Atomprozent einen höheren Einfluss hat und die Co-W-C Legierung deutlich verfestigt [51]. Neben der chemischen Zusammensetzung spielt die Wärmebehandlung eine Rolle. Werden die Modell-Legierungen bei 600 °C ausgelagert und anschließend rasch abkühlt, reduziert sich der Anteil an β -Co. Die Fließgrenze in wärmebehandelten Legierungen verdoppelt sich durch den erhöhten Anteil an α -Co [51].

Tabelle 2.2: Einfluss des Kohlenstoff- und Wolframgehalts auf die mechanischen Eigenschaften der Co-C-W-Legierungen [51].

Eigenschaft	Veränderung pro Mol.-% C bei konstantem W-Gehalt	Veränderung pro Mol.-% W bei konstantem C-Gehalt
Härte [HV30]	< 80	< 20
Fließgrenze, $\sigma_{2\%}$ [MPa]	<170	< 44
Veränderung der Querschnittsfläche [%]	> – 9	< 0,1
Bruchfestigkeit [MPa]	< 430	< 60

Die Nanoindentation ermöglicht es, lokale Eigenschaften der Binderphase im WC-Co Hartmetall zu messen. Die Indentationshärte des Binders beträgt $8,1 \pm 3,0$ GPa [52].

2.1.5 Eigenschaften von WC-Co

Die mechanischen Eigenschaften der Hartmetalle hängen sowohl vom Cobaltgehalt als auch von der WC-Korngröße ab. Während sich die Karbidphase im Einsatzbereich der Hartmetalle bis zu 800 °C linear-elastisch verhält, verändert sich das Bruchverhalten des Cobaltmischkristalls mit der Temperatur. Mari et al. [46] unterscheiden hier drei Temperaturbereiche. Unterhalb von 527 °C ist der Cobaltmischkristall spröde. Im Bereich 527 - 827 °C ist die Duktilität begrenzt, die Stapelfehler werden mobil und rekombinieren zu Versetzungen. Oberhalb von 827 °C setzt Korngrenzengleiten ein. Die Fließgrenze von WC-Co ist umgekehrt proportional zur WC-Korngröße [46]. Neben dem W- und C-Gehalt des Binders hängt die Härte von WC-Co von der WC-Korngröße ab. Defekte wie Poren oder Graphit reduzieren die Härtewerte [53].

Der Kohlenstoffgehalt beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften. Durch die Bildung der η -Phase wird der Cobaltgehalt reduziert, was zur Verringerung der Zähigkeit und Biegefestigkeit führt [5, 31, 54]. Bei Kohlenstoffüberschuss wird zusätzlich zu WC und β -Mischkristall Graphit ausgeschieden. Graphit verringert ebenfalls die Bruchfestigkeit des Hartmetalls, wirkt jedoch nicht so stark wie die η -Phase [2]. Die höchste Biegebruchfestigkeit und Schwingfestigkeit werden an der Grenze zwischen dem Zweiphasen- und dem Graphitphasengebiet gemessen [55, 56]. Daneben wirken sich geringe Kontiguität, geringe Textur der WC-Kornorientierung und die Ausbildung der Gleichgewichtskornform positiv auf die Biegebruchfestigkeit aus [57]. Die stark streuenden Werte für die Festigkeit werden mithilfe der Weibull-Verteilung bewertet [5].

Die mechanischen Eigenschaften sind von der Herstellungsrouten abhängig. In-situ hergestellte Hartmetalle, die vor dem Sintern neben WC und Co auch Wolfram- und Kohlenstoffpulver enthalten, zeigen aufgrund bimodaler WC-Korngrößenverteilung eine

höhere Risszähigkeit bei gleichbleibender Härte verglichen zu gesinterten WC-Co [58, 59]. Thermisch gespritzte Hartmetallbeschichtungen weisen bedingt durch den Herstellungsprozess andere Zusammenhänge auf. Die thermischen Spritzschichten entstehen durch die mechanische Verklammerung der erhitzten Agglomerate untereinander und mit dem Substrat. Im Prozess kommt es zur Dekarburierung und zur Oxidation des Ausgangswerkstoffs [29]. Die veränderte Phasenzusammensetzung und die verbleibende Porosität werden durch die Prozessparameter beeinflusst. Die Härte solcher Beschichtung kann nicht über den Cobaltgehalt und die WC-Korngröße abgeschätzt werden [6]. Der E-Modul der thermischen Spritzschichten ist nur ein Drittel verglichen mit dem des gesinterten Hartmetalls [6].

Die kubischen Metallkarbide wie TiC, TaC und NbC beeinflussen die Kriech-, Oxidations- und Verschleißbeständigkeit sowie die Warmhärte des Hartmetalls positiv [2]. Cr_3C_2 löst sich im Cobaltbinder und erhöht durch steigenden Chromgehalt die Korrosionsbeständigkeit [43].

Die physikalischen Eigenschaften von Wolframkarbid und reinem Cobalt unterscheiden sich stark, vgl. **Tabelle 2.3**. Zum einen ist der Wärmeausdehnungskoeffizient des Cobalts um den Faktor zwei höher und zum anderen ist der E-Modul von WC um einen Faktor drei höher. Beide Kennwerte sind für die Entstehung der thermisch induzierten Eigen-
spannungen relevant.

Tabelle 2.3: Eigenschaften von Wolframkarbid und reinem Cobalt

Eigenschaft	WC	Co
Schmelztemperatur [°C]	2785 [31] Zersetzung	1495 [60]
Verdampfungstemperatur [°C]	-	2927 [60]
Umwandlungstemperatur [°C]	-	hdp → kfz 417,25 [31]
Curie-Temperatur [°C]	-	α-Co 877; β-Co 1121 [61]
Absorptionskoeffizient Nd:YAG (1,064 μm)	0,55 [62]	0,25 [63]
Dichte [g/cm³]	15,6 [60]	α-Co 8,85; β-Co 8,80 [31]
E-Modul [GPa]	697 [64]	210 [31]
Poisson-Zahl	0,197 [64]	0,32 [31]
Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]	55 – 80 [5]; 155 [65]	43 – 100 [60, 65–67]
Spezifische Wärmekapazität [J/(g·K)]	0,05 [68]	0,421 [60]
Linearer Wärmeausdehnungs- koeffizient [10 ⁻⁶ 1/K]	a-Richtung 5,2; c-Richtung 7,3 [31]	13,0 [60]

Die Wärmeleitfähigkeit der Hartmetalle ist beim Einsatz als Werkzeugwerkstoff wichtig für die Wärmeabfuhr bei der Zerspanung. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist ein Produkt aus der Temperaturleitfähigkeit a , der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ [65].

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho \quad (2.14)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von WC-Co-Hartmetallen liegt zwischen 70 und 120 W/mK. Mit feinerem Korn und steigendem Co-Gehalt nimmt dieser Wert ab [65]. Wang et al. [65] bestimmten experimentell die Wärmeleitfähigkeit λ von gesinterter WC-Co als Funktion des Binderanteils f_{Co} für 6 – 16 Gew.-% Co und der Korngröße D_{mean} von 1,5 – 9 μm nach Gleichung (2.15) und korrelierten sie außerdem mit den magnetischen Eigenschaften des Hartmetalls.

$$\lambda_{WC-Co} = 154,989 - 87,7459 \cdot f_{Co} - 65,8092 \cdot \frac{1}{D_{mean}} \quad (2.15)$$

Vornberger et al. [69] erweiterten die Daten für Hartmetalle mit 5 – 20 Gew.-% Co und Korngröße von 0,1 – 1 μm, wobei verglichen mit Wang et al. [65] der Einfluss des Binderanteils höher und der WC-Korngröße niedriger ausfällt, Gleichung (2.16).

$$\lambda_{WC-Co} = (185 \pm 15) - (150 \pm 18) \cdot f_{Co} - (35 \pm 3) \cdot \frac{1}{D_{mean}} \quad (2.16)$$

Die Wärmeleitfähigkeiten für thermische Spritzschichten liegen viel niedriger als für Bulkwerkstoffe. Thiele et al. [29] untersuchten HVOF (High-Velocity-Oxygen-Fuel)

gespritzte WC-17Co Beschichtungen. Die Beschichtungen zeigen nur eine halb so große Wärmeleitfähigkeit verglichen mit gesintertem Hartmetall [29], was an der verbleibenden Porosität liegt.

2.2 Laser-based Powder Bed Fusion (PBF-LB)

Laserbasiertes Pulverbettsschmelzen (Powder Bed Fusion-Laser Beam, PBF-LB) vereinigt die Formgebung und die Verdichtung in einem Herstellungsschritt. Die Grünkörperherstellung entfällt, da aus Pulver nach dem PBF-LB-Prozess ein verfestigtes Bauteil mit endkonturnaher Geometrie entsteht [10]. In diesem Kapitel wird dieses Verfahren im Allgemeinen dargestellt.

2.2.1 Verfahren

Der Prozess findet in Schutzgasatmosphäre statt. Die Baukammer wird mit einem geringen Überdruck der Gase Stickstoff oder Argon schwach durchströmt. Die dynamische inerte Atmosphäre verhindert die Kondensation der verdampften Elemente an der Laseroptik oder als Spritzer auf noch unbelichtetem Pulverbett [70]. Das Pulver wird schichtweise auf die Bauplatte aufgetragen und entsprechend einem CAD-Modell selektiv mit einem Laserstrahl mit der Leistung P_L und der Scangeschwindigkeit v_s aufgeschmolzen. Die Bauplatte wird anschließend um die vorgegebene Schichtdicke d_L abgesenkt und eine neue Pulverlage wird aufgerakelt. Beim Belichten mit dem Laserstrahl schmilzt die vorhergehende Schicht teilweise wieder, wodurch eine Bindung zwischen den Schichten entsteht.

Die laserbasierte Fertigung ist nicht ohne vorhergehende Untersuchungen auf neue Werkstoffe übertragbar. Für die Prozessentwicklung werden Prozesseingangsgrößen, Stellgrößen und Ergebnisgrößen definiert und bewertet [71].

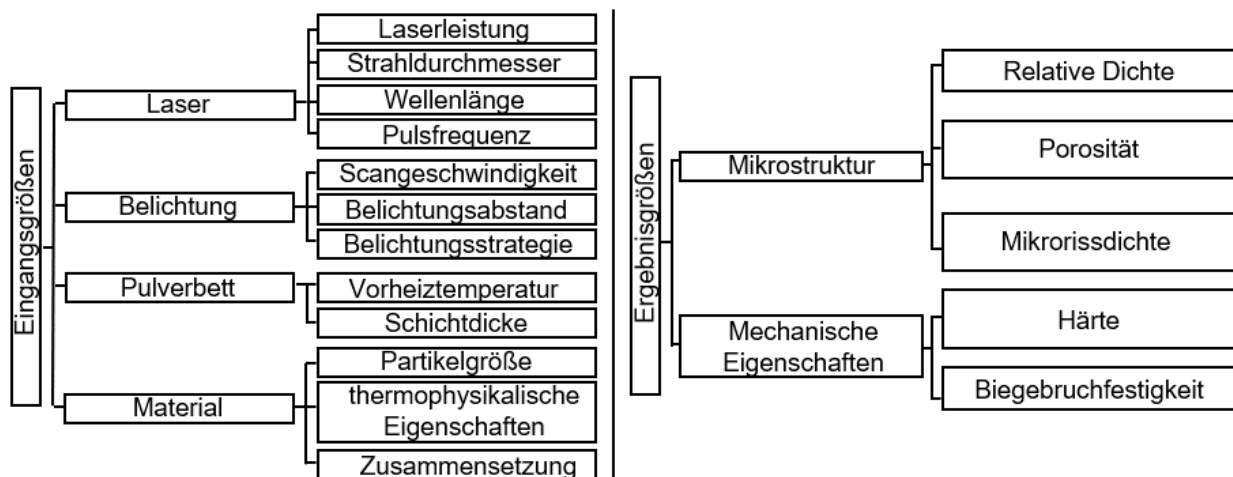


Bild 2.9: Wichtigste PBF-LB Eingangs- und Ergebnisgrößen nach [10].

Die Eingangsgrößen sind anlagen- und werkstoffbezogen, **Bild 2.9**. Die anlagenbezogenen Eingangsgrößen werden als Prozesskenngrößen aus mehreren Stellgrößen zusammengefasst um die Beurteilung zu erleichtern. Häufig wird die pro

Volumen eingekoppelte Energie E_V unter Berücksichtigung des Scanabstandes d_h , der Scangeschwindigkeit v_s und der Pulverschichtdicke d_L nach Gleichung (2.17), berechnet [71].

$$E_V = \frac{P_L}{d_h \cdot v_s \cdot d_L} \quad (2.17)$$

Als weitere Kenngrößen werden mit dem Laserstrahldurchmesser d_B die Einwirkdauer t_L und mit der Scanvektorklänge L die Abkühlzeit t_{ab} definiert.

$$t_L = \frac{d_B}{v_s} \quad (2.18)$$

$$t_{ab} = \frac{2L}{v_s} \quad (2.19)$$

Die Abkühlzeit ist aufgrund der Scanvektorklänge von der Belichtungsstrategie abhängig. Die Belichtungsstrategie wird durch die Vektorklänge, Scanrichtung im Bauteil und Rotation zwischen den Schichten definiert [72]. Im **Bild 2.10** sind Beispiele für Belichtungsstrategien zu sehen. Die Auswahl der Belichtungsstrategie wird bezüglich der entstehenden Eigenspannungen bewertet. Die Höhe der Eigenspannungen in Fall a) und b) ist ähnlich, jedoch sind die Spannungen im Fall b) geringer am Ende des Vektors, am Umkehrpunkt [73]. Im Fall b) startet der zweite Scan im aufgewärmten Bereich, wodurch der Temperaturgradient und die Spannungen geringer sind [73]. Da lange Scanvektoren und hohe Temperaturgradienten die Rissbildung begünstigen [74], erfolgt die Belichtung oft im Schachbrettmuster, **Bild 2.10**, c). Dabei können die Vektorklänge und der Rotationswinkel der Belichtung verschieden kombiniert werden. Die Scanrichtung kann innerhalb einer Schicht und zwischen den Schichten rotiert werden, **Bild 2.10** e). Eine Scanrotation von 67° wird für verschiedene Werkstoffe bevorzugt [75], da hierbei die Überlappungen der einzelnen Spuren willkürlich im Bauteil verteilt sind, was zur geringen Texturierung führt [76]. Um die Vektorklänge und die Anzahl der Überlappungen noch weiter zu reduzieren, können fraktale Funktionen für die Belichtung gewählt werden, **Bild 2.10**, d) [77]. Die Belichtungsstrategie beinhaltet ebenfalls den mehrmaligen Scan, wodurch der gesamte Energieeintrag ohne Rissbildung signifikant gesteigert werden kann [26, 75, 78].

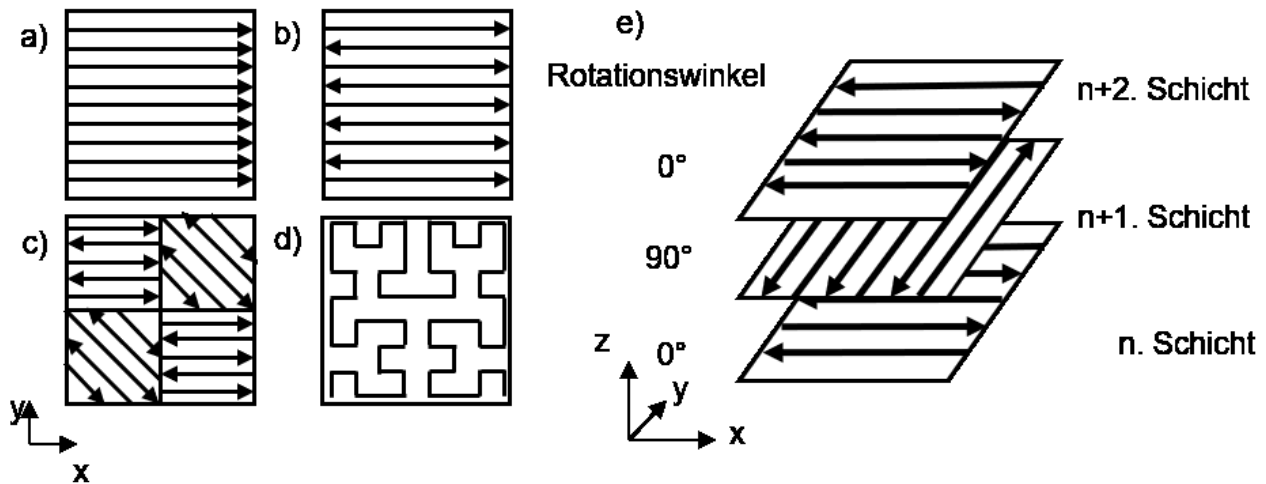


Bild 2.10: Mögliche Belichtungsstrategien: a) unidirektional, b) bidirektional, „Streifen“, c) Schachbrettmuster, d) fraktal [77], e) Rotation der Belichtung zwischen den Schichten am Beispiel einer 90° Rotation

Die werkstoffbezogenen Eingangsgrößen sind die Partikelgrößenverteilung, die thermophysikalischen Eigenschaften, sowie die chemische Zusammensetzung des Pulvers. Die Pulvermorphologie und Partikelgrößenverteilung sollen idealerweise in einer hohen Packungsdichte im Pulverbett resultieren, um dichte Bauteile herzustellen. Neben der Porosität werden die Eigenspannungen und die Rauigkeit der Bauteile durch die Pulverbettdichte bestimmt [79].

Der Prozess kann anhand von Ergebnisgrößen, **Bild 2.9**, technologisch und wirtschaftlich beurteilt werden. Oft werden hierfür die relative Dichte ρ_r , die durch die Archimedes-Methode bestimmt und mit der theoretischen Dichte ρ_{th} normiert wird oder eine bildanalytisch erfasste Porosität herangezogen.

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{th}} \cdot 100\%. \quad (2.20)$$

Die Prozessparameter werden so angepasst, dass die relative Dichte der Bauteile maximiert wird. Außerdem werden mechanische Kennwerte wie die Biegebruchfestigkeit und die Härte als Kriterien herangezogen. [79]

Die Bindungsmechanismen im PBF-LB-Prozess lassen sich je nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung in vier Kategorien [80] einteilen:

- Festphasensintern für Keramiken
- Flüssigphasensintern für Komposite aus Werkstoffen mit unterschiedlicher Schmelztemperatur
- vollständiges Aufschmelzen für metallische Werkstoffe
- eine chemisch induzierte Bindung für die in-situ Herstellung.

Das Flüssigphasensintern ist für die Verdichtung von Hartmetallen relevant. Im PBF-LB-Prozess unterscheidet sich der Benetzungsprozess von konventionellem Sintern. Das flüssige Metall benetzt nicht nur die Karbide, **Bild 2.11 a)**, sondern ebenfalls wieder erstarrtes Metall in den unterliegenden Schichten. Die sogenannte homologe Benetzung ist gleichzeitig durch die Wärmeübertragung, Erstarrung und Schmelzbewegung gekennzeichnet [70]. Im Falle der homologen Benetzung sowie der isothermen Benetzung verteilt sich die Schmelze mit der Geschwindigkeit U und am Tropfen ist ein Benetzungswinkel Θ_a messbar. Die Erstarrungsfront bildet zusätzlich einen dynamischen Benetzungswinkel Θ_s innerhalb des Tropfens, (**Bild 2.11 b)**). Die Benetzung hängt von der Stefanzahl S ab, die durch die Temperatur des Substrates T_{Subs} , die Temperatur an der Fusionsfront T_f , spezifische Wärmekapazität c_p und die latente Schmelzwärme W_L bestimmt wird.

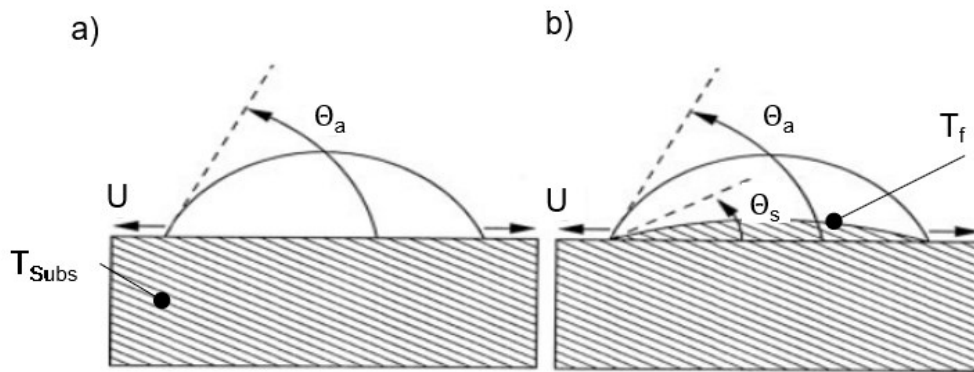


Bild 2.11: a) isotherme und b) homologe Benetzung [70]

$$S = c_p \frac{T_f - T_{Subs}}{W_L} \quad (2.21)$$

Im Falle der homologen Benetzung ist der Benetzungswinkel Θ_a hoch, auch wenn Oxidation ausgeschlossen wird. Das unterliegende Substrat muss aufgeschmolzen werden, um eine Verbindung herzustellen. Das Benetzungsverhalten ändert sich beim Wiederaufschmelzen [70]. Je kälter die unterliegende Schicht ist, desto schlechter ist die Benetzung in eisenbasierten Werkstoffen [78]. Außerdem wirken sich die dafür notwendige überschüssige Energie und Temperatur negativ auf die Oberfläche der Schmelzraupe aus [80]. Pulver, das am Bauteil angrenzt oder in Kühlkanälen eingeschlossen ist, wird angesintert. Die Rauheit der Oberflächen hängt von der eingebrachten Energie und somit der eingestellten Temperatur ab [26].

2.2.2 Energiebilanz im PBF-LB-Prozess

Die Temperaturführung im PBF-LB-Prozess unterscheidet sich von Prozessen in Durchlaufsinteröfen. Die Temperaturmessung und -vorhersage während des PBF-LB-Prozesses wird durch die Vielzahl der dünnen Schichten und den Aufbau des Pulverbetts erschwert [72]. Während des Prozesses ist die Temperatur ungleichmäßig verteilt und es kann zu lokalen Überhitzungen kommen [81].

Im PBF-LB-Prozess beruht der Wärmetransport auf Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Konvektion, vgl. **Bild 2.12**. Die Beiträge durch Konvektion der Schutzgasatmosphäre und der Wärmestrahlung der belichteten Proben sind gering verglichen zur Wärmeleitung und werden in Berechnungen vernachlässigt [63, 82]. Die Bauplatte wird erhitzt um Temperaturgradienten zu reduzieren. Über Wärmeleitung werden das Pulverbett und das Bauteil für die gesamte Prozessdauer erhitzt.

Die zugrunde liegende Gleichung (2.22) für die Wärmeleitung berücksichtigt die Änderung der Wärmestromdichte $\dot{q}$ für Wärmeströme aus dem Element heraus ①, im Volumenelement gespeicherte Wärme in Abhängigkeit der Materialdichte ρ , der spezifischen Wärmekapazität c_p , und der Temperaturänderung über der Zeit ② sowie und die Wärmezufuhr durch Wärmequellen der Dichte $\bar{f}$ ③. [83]

$$\underbrace{\operatorname{div} \dot{q}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\left(\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz}_{\textcircled{2}} = \underbrace{\bar{f} dx dy dz}_{\textcircled{3}}. \quad (2.22)$$

Die Wärmestromdichte werden in der Fourier Gleichung (2.23) mit der Wärmeleitfähigkeit λ beschrieben

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \nabla T. \quad (2.23)$$

Im für diese Arbeit verwendeten PBF-LB-Prozess wird zwischen zwei Schritten unterschieden: Rakeln und Belichten. Im Rakelprozess wird der komplette Arbeitsbereich mit einem Nahinfrarot-(NIR)-Strahler flächig erhitzt, beim Belichten fungiert der Laserstrahl als eine punktförmige Wärmequelle, **Bild 2.12**. Der Mechanismus der Wärmestrahlung ist sowohl für die Beschreibung des Energieeintrags durch den Laserstrahl als auch durch den NIR-Strahler gültig. Der Laserstrahl erwärmt punktuell die Pulverschicht und das darunterliegende Bauteil. Der NIR-Strahler heizt die frisch aufgetragene Schicht vor. Der Unterschied liegt in der Wellenlänge der Strahlung und der Ausdehnung der Wärmequelle relativ zur Fläche im Pulverbett. Während der NIR-Strahler über ein breites Wellenspektrum strahlt und große Flächen aufheizt, ist die Laserstrahlung monochromatisch und erhitzt ein begrenztes Volumen.

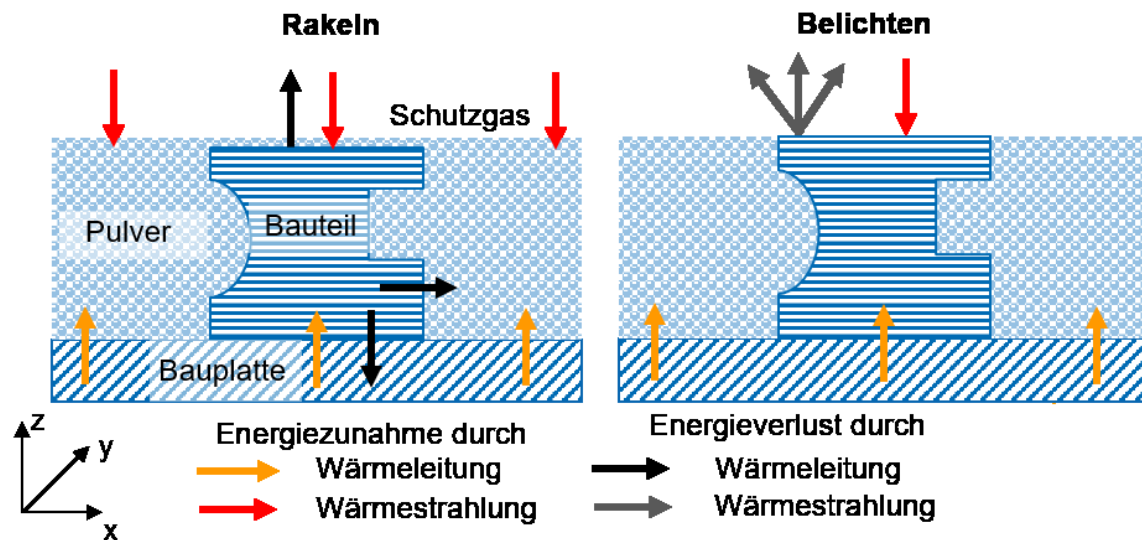


Bild 2.12: Energiebilanz im PBF-LB-Prozess während des Rakel- und des Belichtungsprozesses

Die Wellenlängen der Nahinfrarotstrahlung sind im Bereich von 780 – 1000 nm [84]. Die entstehende Temperaturverteilung kann unter der Annahme einer transversal unendlich ausgedehnten Oberflächenquelle beschrieben werden. Die Energie wird an der Oberfläche absorbiert und über Wärmeleitung aufgrund des Temperaturgradienten abgeführt, **Bild 2.13**.

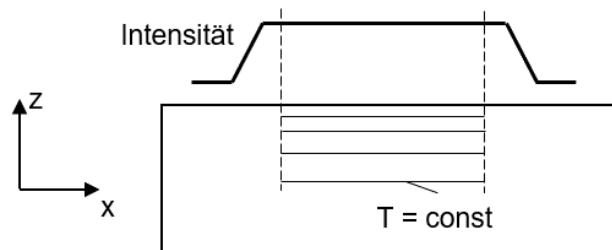


Bild 2.13: Eindimensionale Wärmeleitung einer transversal unendlich ausgedehnten Quelle nach [85]

Der Laserstrahl wird als eine punktförmige bewegte Quelle betrachtet, die mit der Geschwindigkeit v über die Oberfläche bewegt wird, **Bild 2.14**.

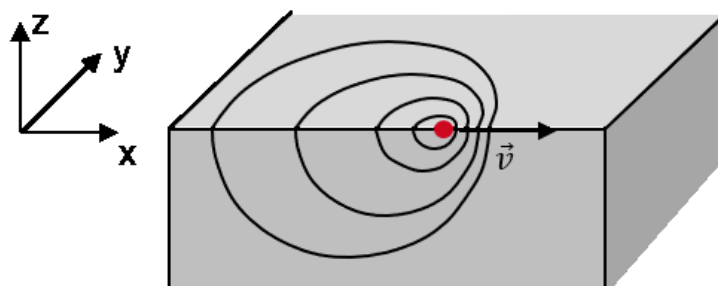


Bild 2.14: Schematischer Verlauf der Isothermen bei bewegter Punktquelle nach [85]

Die Wechselwirkung zwischen dem Laserstrahl und dem Pulverbett bzw. einer Pulverschicht ist Gegenstand vieler Untersuchungen [73, 86–90]. Dabei können die Vorgänge aus dem Laserstrahlschweißen übertragen werden. Rosenthal [91] bestimmte einen Ansatz, um Schmelzvorgänge im Lichtbogenschweißen zu modellieren. Durch diese analytische Methode können Temperaturgradienten, Abkühlgeschwindigkeiten und Erstarrungsraten berechnet werden. Die Annahmen des Rosenthal-Ansatzes sind [92]:

- Werkstoffeigenschaften wie Dichte, spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit sind nicht von der Temperatur abhängig. Die latente Wärme der Phasenumwandlungen wird nicht berücksichtigt.
- Die Wärmeleitung durch das Substrat wird als quasi-stationär angenommen, da die Schweißgeschwindigkeit und die Laserleistung konstant sind.
- Die Wärmequelle ist punktförmig
- Wärmeverluste durch Konvektion und Strahlung werden nicht berücksichtigt.
- Die Schmelzbadgeometrie ist unabhängig von der aufgetragenen Schicht [93].

Dye et al. [94] veränderten den Ansatz, um die Schweißbedingungen unter Berücksichtigung der Defekte vorherzusagen. Die analytischen Lösungen mit den oben erwähnten Annahmen sind für die Bestimmung der Temperatur im Bauteil notwendig. Die Abschätzung des Energieeintrags über die Volumenenergiedichte reicht für die Vorhersage nicht aus. Die Volumenenergiedichte wird durch das Verhältnis P_L/v_S bestimmt. Die experimentellen Untersuchungen zeigen jedoch, dass das Verdampfen von Cobalt bei hohen P_L gekoppelt mit hohen v_S sinkt, was für eine niedrigere Temperatur im Prozess spricht. Der Energieeintrag durch den Laserstrahl kann folglich nicht allein über die Volumenenergiedichte abgeschätzt werden [95], da er durch das Verdampfen einzelner Elemente sinkt [70].

Um die Temperaturverteilung im Baukörper zu bestimmen, ist es notwendig, die Wärmeleitfähigkeit der Werkstoffe zu kennen. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus der Wärmeleitung der Elektronen und den Gitterschwingungen der Phononen zusammen. Die Korngrenzen wirken als Barrieren für die Wärmeleitung, sodass Hartmetalle mit kleineren WC-Körnern eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Da Cobalt verglichen zu WC eine geringere Wärmeleitfähigkeit hat, vgl. Tabelle 2.3, haben Hartmetalle mit einem geringeren Cobaltbinderanteil eine höhere Wärmeleitfähigkeit. [37]

Die thermophysikalischen Eigenschaften der Pulver unterscheiden sich von denen des bereits erstarrten Bauteils. Das poröse Pulverbett bringt zusätzliche Komplexität für die

physikalische Betrachtung [72]. Die Porosität des Pulverbetts beeinflusst maßgeblich die thermische Leitfähigkeit der losen Pulvertelchen [79].

Für den Prozess mit WC-Co wird aufgrund besserer Absorption ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $1,064\ \mu\text{m}$ eingesetzt [10, 96]. Da Cobalt WC vollständig benetzt, ist für WC-Co unabhängig vom Cobaltgehalt die Absorption von Cobalt mit $\varepsilon = 0,25$ maßgeblich [63, 97].

In **Bild 2.15** ist die Wechselwirkung zwischen dem Laserstrahl und dem Pulverbett, bzw. den unterliegenden erstarrten Schichten dargestellt. Die Dimensionen des Schmelzbads sind durch den Energieeintrag und die Materialeigenschaften bestimmt [79]. Im Schmelzbad, räumlich und zeitlich sehr eingeschränkt, laufen die Vorgänge ab, die mit dem Flüssigphasensintern vergleichbar sind. Hier bewegt sich die Schmelze jedoch aufgrund des Gradienten in der Grenzflächenspannung entlang der Pfeile, **Bild 2.15 b)**, und wirbelt dabei kleinere WC-Körner hoch [63]. Untersuchungen zur Verarbeitung der teilweise aufschmelzenden Legierungen sind nicht weit verbreitet. PBF-LB mit teilweise unaufgeschmolzenen Komponenten ist lediglich im Bereich oxidverstärkter Legierungen relevant. Die Erkenntnisse lassen sich schlecht auf das System WC-Co übertragen. In oxidverstärkten Legierungen werden die Oxide schlecht benetzt, haben eine geringere Dichte als die Schmelze und sind nur in geringen Anteilen vorhanden [98].

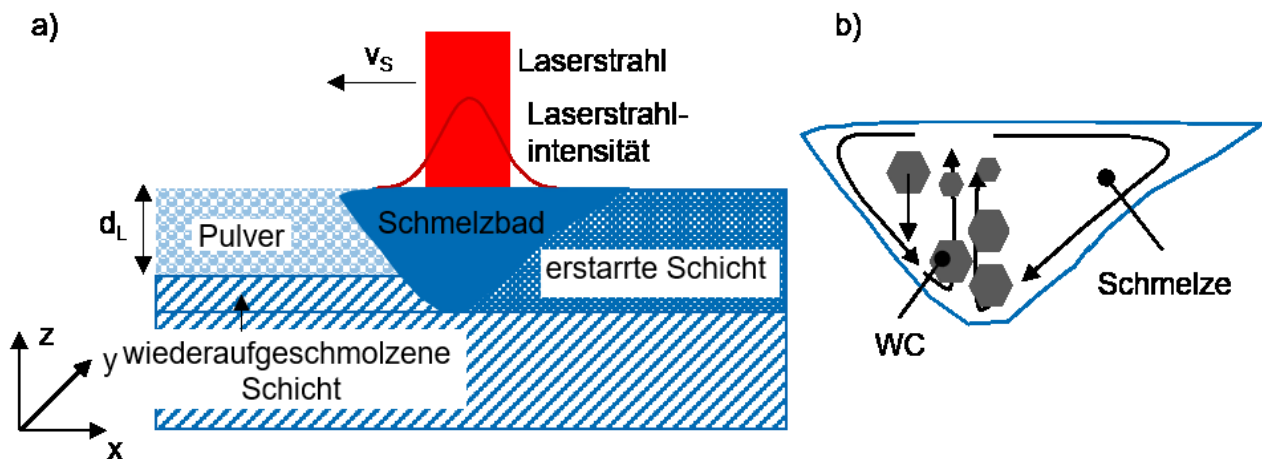


Bild 2.15: a) Wiederaufschmelzen der unterliegenden Schicht nach [70] b) Vorgänge im Schmelzbad

Die Temperatur im Schmelzbad ist für die Auflösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge relevant. Der genaue Wert ist aufgrund der Überlagerung der physikalischen Vorgänge und fehlenden temperaturabhängigen Materialparametern schwierig zu bestimmen [86, 87]. Im PBF-LB-Prozess mit WC-Co erreicht die Temperatur im Schmelzbad $1700\ ^\circ\text{C}$ [63], wobei

Temperaturgradienten von 10^3 K/mm und Abkühlraten von 10^3 K/s nahe der fest-flüssig Grenzfläche gemessen werden [63]. Die PBF-LB-Prozessparameter beeinflussen die Menge an Flüssigphase [78]. Nach der Erstarrung folgen das Festphasensintern und die Wiederausscheidung von W und C.

2.2.3 Defekte im PBF-LB Gefüge

Das Gefüge nach dem PBF-LB-Prozess kann durch eine Textur, eine metastabile Phasenzusammensetzung, Anbindungsdefekte, Porosität sowie durch Risse geprägt werden [79].

Eigenspannungen sind Spannungen in einem abgeschlossenen System, die ohne äußere Kräfte und Momente wirken. In polykristallinen Werkstoffen können Eigenspannungen der I. – III. Art unterschieden werden. Die Eigenspannungen I. Art sind homogen über mehrere Körner verteilt und verursachen beim Eingriff in das Kraft- und Momentengleichgewicht eine makroskopische Maßänderung. Die Eigenspannungen II. Art sind innerhalb eines Korns homogen. Die Inhomogenitäten auf atomarer Skala verursachen Eigenspannungen III. Art [99].

Im PBF-LB-Prozess entstehen die Eigenspannungen durch den Wärmegradientenmechanismus (thermal gradient mechanism, TGM). Wenn die neue Schicht aufgeschmolzen wird, dehnt sich die Schmelze aus (**Bild 2.16 a**). Während der Abkühlung zieht sich die frisch erstarrte Schicht zusammen, wird jedoch durch die darunterliegende Schicht daran gehindert. In der oberen Schicht bilden sich Zugspannungen aus (**Bild 2.16 b**). Die Volumenreduktion beim Übergang in die feste Phase und weiterer Abkühlung trägt ebenfalls zu Eigenspannungen bei.

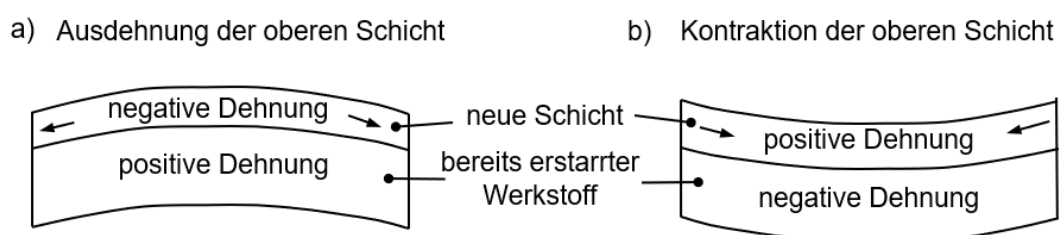


Bild 2.16: Entstehung von Eigenspannungen im PBF-LB-Prozess nach [100]

Die Eigenspannungen sind nicht homogen im Bauteil verteilt, sondern verändern sich beispielsweise in Baurichtung. So werden nahe der Bauplatte und in den oberen Schichten Zug- und im Bauteilvolumen Druckeigenspannungen erwartet [72]. Die Höhe der Spannungen wird durch den Temperaturgradienten bestimmt, der von der Belichtungsstrategie abhängt [72]. Aufgrund der bewegten Strahlquelle bildet sich ein Schmelzbad in typischer Form, siehe **Bild 2.15**, aus. In der xy-Ebene sind die Spannungen, die sich longitudinal zur

Strahlbewegung ausbilden, doppelt so hoch wie die Spannungen in transversaler Richtung [72].

Die Höhe der Eigenspannungen nach PBF-LB ist ebenfalls von den Werkstoffeigenschaften abhängig. Eine geringe Temperaturleitfähigkeit und ein hoher Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) führen aufgrund eines hohen Temperaturgradienten zu höheren Eigenspannungen beim raschen Abkühlen [72]. Die Höhe der Eigenspannungen ist außerdem durch die Streckgrenze und die Zugfestigkeit des Werkstoffs bestimmt [72]. Oberhalb der Streckgrenze kann es zur plastischen Verformung und damit zum Abbau der Eigenspannungen kommen. Wenn die Zugeigenspannungen die Zugfestigkeit des Werkstoffes übersteigen, entstehen Risse [100]. Wenn sich der Bauplattenwerkstoff von dem aufgebauten Werkstoff unterscheidet, kann es in der Anbindungszone zu Eigenspannungen aufgrund der Unterschiede in thermischer Ausdehnung kommen [101].

Die Risse in PBF-LB unterscheiden sich generell in Kalt- und Heißrisse. Für die Definition der Heißrisse ist die Anwesenheit der Schmelzphase relevant. Die Zusammensetzung des Werkstoffes beeinflusst die Rissbildung, da sie einen Einfluss auf das Erstarrungsintervall und die Menge und Verteilung der Risse hat [102]. In WC-Co führt die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von WC und Co zur Bildung von transversalen Rissen in WC-Co Bauteilen [103]. Schwanekamp und Reuber stellten einen Einfluss der WC-Korngröße auf die Rissbildung fest. Die Rissanfälligkeit des groben WC-12Co übersteigt die des feinkörnigen WC-12Co Hartmetalls [75].

Um Risse im PBF-LB-Prozess zu vermeiden, können die Temperaturgradienten kontrolliert und kritische Temperaturfenster berücksichtigt werden. Die Temperaturgradienten werden mithilfe einer geeigneten Belichtungsstrategie und einer Vorheizung reduziert [101]. In PBF-LB von Nickelbasislegierungen wird beispielsweise das Temperaturfenster 600 – 900 °C mit geringer Duktilität und hoher Härte aufgrund von γ' Ausscheidung vermieden [104].

In Nickelbasislegierungen gibt es außerdem die Möglichkeit im begrenzten Maße die Legierung so anzupassen, dass die Rissempfindlichkeit aufgrund von Mischkristallverfestigung verringert wird [105]. Größere gelöste Atome, wie Wolfram, haben dabei einen höheren Einfluss [105]. In WC-Co können die Risse zum einen durch den erhöhten Cobaltbinderanteil, zum anderen durch eine hohe Vorwärmung der Bauplatte oder angepasste Belichtungsstrategie vermieden werden. [10, 24, 106–108].

Poren in PBF-LB unterscheiden sich in Anbindungsdefekte, Gasporosität und Poren, die durch ein instabiles Schmelzbad entstehen [79]. Die Anbindungsdefekte sind länglich und

werden durch einen unzureichenden Energieeintrag verursacht. Die Gasporosität besteht aus Gasblasen, die im Prozess entstehen und durch die Verwirbelung der Schmelze nicht aufsteigen und stattdessen beim Erstarren eingeschlossen bleiben. Das Schmelzbad verliert Kontinuität, wenn die Schmelze überhitzt wird. [109] Dabei kommt es zu Schmelztropfbildung der Flüssigphase, zum sogenannten Balling. Die Schmelze zieht sich zusammen und verursacht damit an einer anderen Stelle Porosität [79]. Überhitzte Schmelze kann zu Spritzern führen, wobei ganze Pulverpartikel weggeschleudert werden können [79]. Je höher die Temperaturleitfähigkeit des Werkstoffs ist, desto schmäler ist das PBF-LB-Prozessfenster [109]. Das trifft für Hartmetalle zu, deren Wärmeleitfähigkeit die der Stähle und Nickelbasislegierung, die erfolgreich mit PBF-LB verarbeitet werden, um den Faktor fünf übersteigt [65, 109]. Der Pulverauftrag im Prozess hängt von der Fließfähigkeit des Pulvers ab und ist Gegenstand simulativer Untersuchungen [110]. Eine ungleichmäßige Pulverschicht hat nach dem Aufschmelzen eine höhere Rauheit, was Probleme bei dem erneuten Pulverauftrag verursacht.

2.3 Herstellungsrouten

Die Anwendungsgebiete der Hartmetalle unterscheiden sich in verschleißfeste Beschichtungen und Vollhartmetall. Die Herstellungsrouten für additiv und konventionell hergestellte Vollhartmetalle lassen sich in drei Gruppen unterteilen, vgl. **Bild 2.17**. Allen Herstellungsrouten geht die Pulveraufbereitung voran. Für die Verarbeitung von WC-Co Hartmetallen, werden WC und Co Pulver mittels Kugelmühle bzw. Attritormühle gemahlen. Flüssige Lösungsmittel, wie Aceton werden für die Lösung von organischem Binder und als Oxidationsschutz verwendet. Nach dem Mahlen wird das Lösungsmittel durch Vakuum- oder Sprühtrocknung entfernt. Sprühgetrocknete Pulver bilden fließfähige Granulate, während vakuumgetrocknetes Pulver für die Weiterverarbeitung im Spritzguss oder durch kaltisostatisches Pressen geeignet ist [111]. Für thermisches Spritzen und die additive Fertigung werden sphärische Agglomerate eingesetzt. Sie weisen eine kontrollierte WC-Korngröße, Gleichgewichtsphasen und ein homogenes Gefüge auf. Die Porosität im Granulat kann im Sprühprozess beeinflusst werden [6]. Die ursprüngliche Porosität im Granulat bleibt trotz des Aufpralls teilweise in der Beschichtung erhalten [43].

Die sinterbasierte additive Fertigung, wie das Binder Jetting oder Filament Fusion Verfahren, unterscheidet sich nur im Punkt der Formgebung von der konventionellen Herstellungsrouten [112–114]. Das Entbindern und Sintern bringt eine lineare Schwindung bis zu 27 % mit sich, die in Aufbaurichtung höher ist als in der xy-Ebene [115]. Das HIP-Cladding beinhaltet das druckunterstützte Festphasensintern [116]. Im Anschluss muss die Kapsel entfernt und das Substrat inklusive der Beschichtung wärmebehandelt

werden [116]. Die laserbasierte Fertigung vereint Formgebung und Flüssigphasensintern (FPS) im PBF-LB-Prozess. Danach folgt die Nachbehandlung für die vollständige Verdichtung. Alle Prozessrouten werden mit der (Schleif-)Nachbearbeitung abgeschlossen. Das Aufmaß hängt dabei von der Konturnähe der vorangegangenen Schritte ab.

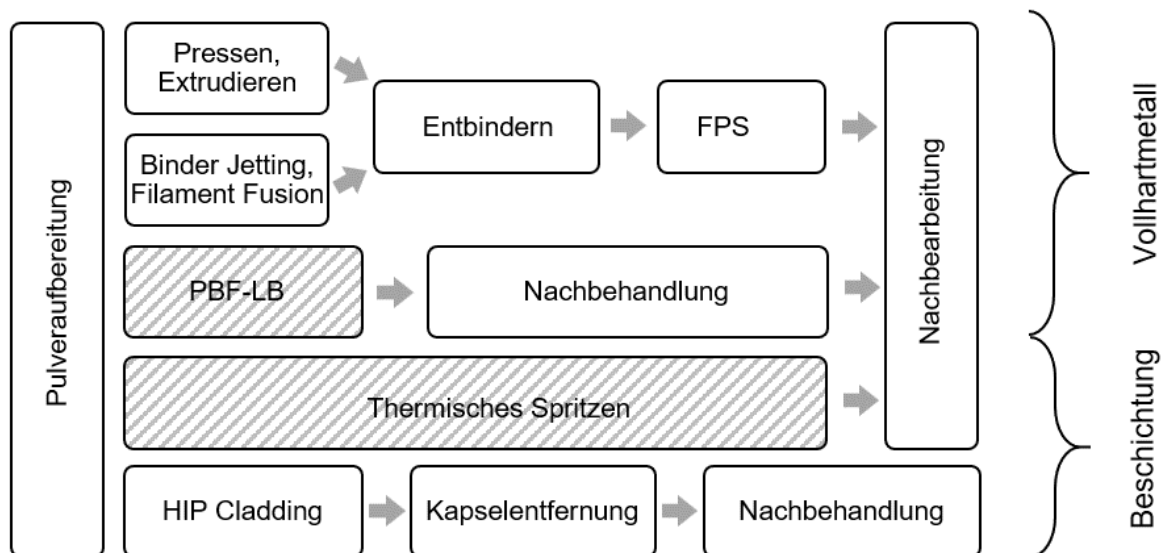


Bild 2.17: Prozessrouten für Vollhartmetall und Beschichtungen aus Hartmetall. Die schraffierten Prozessschritte beinhalten schwer kontrollierbare lokale Temperaturüberhöhungen im Hartmetall.

Die Vorgänge im PBF-LB-Prozess von WC-Co können mit dem Laser-Pulver-Auftragsschweißen (LPA) für Hartmetall-Beschichtungen verglichen werden. LPA ist ein kontinuierliches Verfahren und gehört zur Gruppe Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung (directed energy deposition, DED). Die Schichten sind typischerweise dünner als 1 mm [117]. In Hartmetall-Beschichtungsprozessen finden sich ebenfalls die hohen Aufheiz- und Abkühlraten, sowie Überlagerungen von chemischen und metallurgischen Prozessen wieder. Ähnlich zur kurzen Lebensdauer der Schmelze wechselwirkt das WC-Co weniger als 1 Millisekunde mit der Wärmequelle [7]. Im Auftragsprozess zersetzt sich WC zu W_2C nach Gleichungen (2.1)-(2.3), wenn die Temperatur in Anwesenheit von Sauerstoff 2700 °C übersteigt. Es kommt zur Verdampfung von Cobalt und Kohlenstoffverlust [6, 117]. Die hohe Temperatur begünstigt die Auflösung von WC und die Verrundung der WC-Kornform während des Auftrags [29, 68].

In den 2000er Jahren wurden mit geringen Laserstrahlleistungen von bis zu 80 W poröse WC-9Co und WC-12Co Bauteile mit PBF-LB hergestellt. Für die vollständige Verdichtung

wurden sie mit Bronze infiltriert [118]. Drei Typen von Pulvern lassen sich für die Herstellung von WC-Co-Hartmetallen mittels PBF-LB verarbeiten [80]:

- Mischung von kleineren Bindermetalpartikeln mit größeren Partikeln der Hartstoffphase [10, 119]
- Kompositpulver, die durch mechanisches Legieren oder Granulation hergestellt werden [108, 120]
- Mit Bindermetall beschichtete Pulverpartikel [80]

Die Randbedingungen für die Verdichtung im PBF-LB-Prozess unterscheiden sich vom konventionellen Sintern. Das Pulverbett hat eine höhere Porosität als Grünteile. Die Zeit für das Flüssigphasensintern hängt stark von den Prozessparametern ab und kann nicht exakt kontrolliert werden [75]. Beim Flüssigphasensintern muss der Energieeintrag so begrenzt werden, dass nur die niedrigschmelzende Phase schmilzt und die hochschmelzende Phase nicht angelöst wird [96]. Im PBF-LB-Prozess liegt die Flüssigphase nur wenige Millisekunden vor. Für die vollständige Verdichtung sollte die Temperatur während des Prozesses höher sein als im konventionellen Prozess, damit die Viskosität der Schmelze niedriger ist und die Benetzung in der verkürzten Zeit möglich ist. Außerdem eignen sich bevorzugt voragglomerierte und attritorgemahlene Pulver, da die Fließweglänge für das Cobalt somit verkürzt werden kann [10]. Durch mehrfache Belichtung kann der gesamte Energieeintrag gesteigert und die Porosität gesenkt werden [26]. Die geeigneten Parameter für WC-12Co unterscheiden sich je nach Anlage und eingesetztem Pulver [75], **Bild 2.18**.

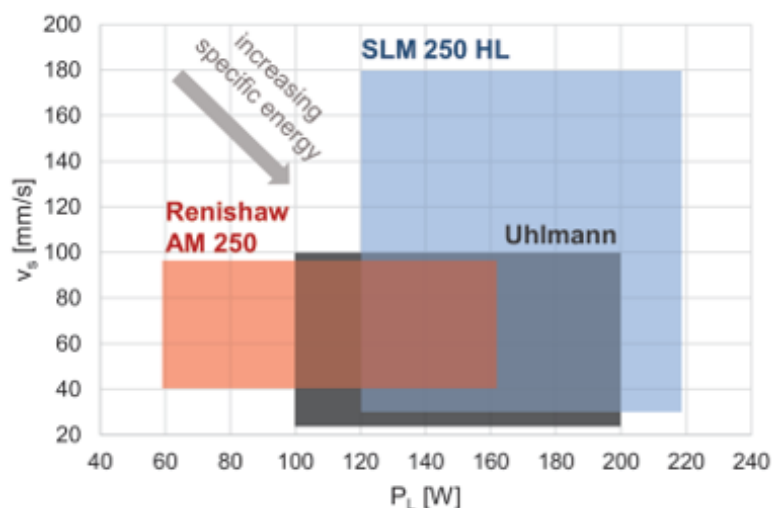


Bild 2.18: Parameterfenster für die Verarbeitung von WC-12Co [75]

Das Gefüge von WC-Co nach PBF-LB unterscheidet sich in vielen Punkten von dem der konventionell hergestellten Hartmetalle. Der schichtweise Aufbau und teilweises Wieder-

aufschmelzen der unterliegenden Schicht führt zu alternierenden Bereichen mit feinen und groben WC-Körnern [63]. Während des PBF-LB-Prozesses kommt es zum unkontrollierten Wachstum der WC-Körner. Die Korngröße vergrößert sich nach PBF-LB um den Faktor 5 verglichen mit dem konventionellen Prozess. Da bei der Belichtung auch die unterliegende Schicht erneut aufgeheizt wird, ist der gesamte Energieeintrag zwischen den Schichten höher und es kommt hier zum verstärkten Kornwachstum. Es entsteht eine bimodale WC-Korngrößenverteilung. Eine höhere Schichtdicke im PBF-LB-Prozess führt zu einem höheren Anteil an feinen WC-Körnern. [108] Ein weiteres Problem ist die Porosität, die teilweise aus dem Prozess stammt und teilweise bereits im Pulver enthalten ist. Die Poren sind rundlich und deuten nicht auf Anbindungsfehler, sondern auf gasgefüllte Poren hin.

Die chemische und die Phasenzusammensetzung der WC-Co Hartmetalle ändert sich während des PBF-LB-Prozesses. Der globale Cobaltgehalt sinkt mit steigendem Energieeintrag [103]. Die möglichen Gründe sind einerseits die Verdampfung von Cobalt, andererseits die Bildung von Co-W-Mischkarbiden, ähnlich zur Unterkühlung [31, 103]. Verglichen zu PBF-LB ist die Verdampfung im PBF-EB-Prozess signifikant höher aufgrund der Vakuumatmosphäre [70].

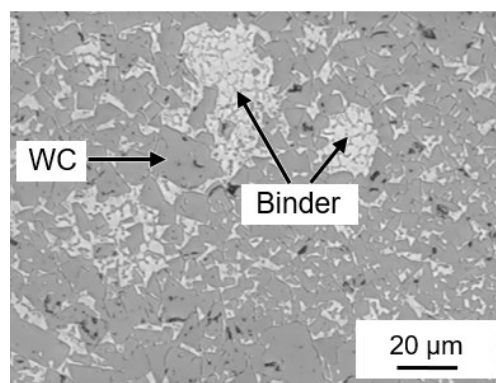


Bild 2.19: Binderansammlung in WC-17Co hergestellt mit PBF-LB im Rahmen der Vorarbeiten

Der geringere Cobaltgehalt reduziert die Zähigkeit des Hartmetalls [121]. Ein weiteres Problem ist die ungleichmäßige Verteilung der Binderphase. Durch höhere Kapillarkräfte in den Bereichen der feinen WCs migriert Cobalt [122] und der lokale Cobaltgehalt zwischen den Schichten sinkt. Außerdem sind in der Mikrostruktur Cobaltansammlungen von einem Durchmesser bis zu 40 µm, **Bild 2.19**, zu beobachten, die durch die Schmelztropfenbildung verursacht sein können [123]. Ähnliche Ansammlungen sind auch im Gefüge nach dem PBF-EB-Prozess vorhanden, obwohl die Verteilung im Ausgangspulver homogen ist [124]. Während des PBF-LB-Prozesses bilden sich spröde η -Phasen. Schubert et al. [108] beobachteten die Ausscheidung der η -Phase in der

Binderphase, die abhängig von den Prozessparametern polygonal oder eutektisch erscheint, **Bild 2.20**. Die genaue Zusammensetzung der η -Phase wird in diesem Zusammenhang nicht erwähnt. Abseits der additiven Fertigung kommt es bei rascher Abkühlung in Zusammensetzungen aus dem Zweiphasen-Gebiet neben Graphit zur Bildung der η -Phase, weil die Schmelze metastabil erstarrt [15].

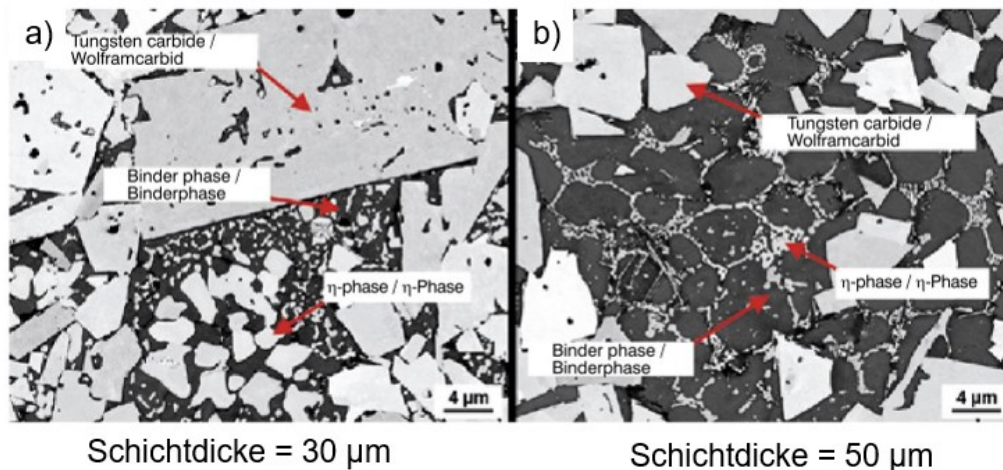


Bild 2.20: Die Ausscheidung der η -Phase im PBF-LB-Prozess mit variierender Schichtdicke: a) bei dünnerer Schicht in polygonaler Form und b) bei dickerer Schicht als eutektische Phase. [108]

Neben der WC-Korngröße werden auch die mechanischen Eigenschaften der additiv gefertigten Hartmetalle durch die aufgetragene Pulverschichtdicke beeinflusst. Proben mit höherer Schichtdicke weisen eine um 30 % erhöhte Biegebruchfestigkeit auf [108].

2.4 Zusammenfassung aus dem Stand der Forschung

Die zusammengetragene Literatur zeigt, dass die laserbasierte additive Fertigung von Hartmetall noch viele unbekannte Faktoren hat. Die Wechselwirkung der einzelnen Prozessparameter und der verwendeten Pulver erschwert die Interpretation der wirkenden Mechanismen, sodass keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden. Die Fragestellungen lassen sich den Bereichen der chemischen und der Phasenzusammensetzung, sowie dem inhomogenen Gefüge, das mit Porosität behaftet ist, zuordnen.

Die Eigenschaften von WC-Co Hartmetall hängen vom Bindergehalt ab. Während dem PBF-LB-Prozess sinkt der globale Cobaltgehalt, sodass es zur Änderung der chemischen Zusammensetzung kommt. Da der Verlust bisher nicht kontrolliert werden kann, können keine Bauteile mit vorgegebenem Bindergehalt hergestellt werden. Des Weiteren wurde der Prozess bis jetzt mit einem hohem Bindergehalt von 12 - 25 Gew.-% untersucht. Die

Herstellung von technisch relevanten Zusammensetzungen mit 6 - 10 Gew.-% ist bisher nicht möglich. Hieraus entstehen folgende Fragen:

- Wie kann der PBF-LB-Prozess gestaltet werden, sodass der Cobaltgehalt reproduzierbar durch den Energieeintrag eingestellt wird?
- Wie können Zusammensetzungen mit einem geringeren Cobaltgehalt verarbeitet werden?

Im PBF-LB-Prozess bilden sich η -Phasen. Diese Phasen entstehen bei der konventionellen Fertigung aufgrund des Kohlenstoffmangels in einer oxidierenden Atmosphäre. Eine oxidierende Atmosphäre liegt im PBF-LB-Prozess durch die Verwendung von Schutzgas nicht vor. Auch konnte beobachtet werden, dass die Morphologie der vorliegenden Phasen von der Volumenenergiedichte, Vorheiztemperatur und der Prozesszeit abhängt.

- Wie wirkt sich der Cobaltverlust auf die Phasenzusammensetzung aus?
- Warum bildet sich η -Phasen trotz der inerten PBF-LB-Atmosphäre?
- Wie verändern sich die Mengenanteile der vorliegenden Phasen mit dem Energieeintrag?
- Kann die Bildung der η -Phase durch eine Veränderung im Pulver bzw. eine anschließende Nachbehandlung beeinflusst werden?

Im Gefüge sind Cobaltansammlungen, teils aufgeschmolzene Agglomerate und Poren zu finden. Durch Bereiche mit größeren und kleineren WC-Körnern entsteht ein schichtweiser Aufbau.

- Wie lassen sich die Mechanismen des Flüssigphasensinterns auf PBF-LB übertragen?
- Wie kann das Gefüge bezüglich WC-Korngröße und Cobaltgehalt homogenisiert werden?

3 Motivation und Zielstellung

WC-Co Hartmetall ist essenziell für die Zerspanungstechnik und kann bisher nicht mit laserbasierter additiver Fertigung hergestellt werden. Für die Werkzeugherstellung liegt das Potential der additiven Fertigung in den folgenden Punkten:

- Strukturen, die bisher nicht oder nur mit großem Aufwand realisiert werden können, wie z. B. konturnahe Kühlkanäle [125].
- Fertigung in kleinsten Chargen, die für die konventionellen Prozesse nicht rentabel sind.
- Hybride Bauweise, die konventionell hergestellte Hartmetalle als Substrat nutzt und somit die Herstellungszeit und -kosten verringert oder zur Reparatur von Werkzeugen verwendet wird.

Neben den genannten Vorteilen für die additive Fertigung im Allgemeinen, heben sich laserbasierte Verfahren signifikant von sinterbasierten Verfahren ab. Durch die laserbasierte direkte Formgebung kann auf den Einsatz von organischem Binder verzichtet werden. Neben einer gesteigerten Konturnähe der Komponenten durch reduzierte Schwindungen erlaubt der geringere Binderanteil alternative Prozessrouten. Diese alternativen Prozessrouten erlauben, sofern sie hinreichend stabil betrieben werden können, eine Reduktion von Einflussfaktoren entlang der Herstellungsrouten und damit eine übergreifende Stabilisierung ebenjener.

Die Effizienz des PBF-LB-Prozesses ist durch die Aufbauraten und die Bauraumgrößen der Anlagen bestimmt. Um die Wettbewerbsfähigkeit zu steigern, können die Parameter so ausgelegt werden, dass die Eigenschaften für die jeweilige Anwendung ausreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die PBF-LB-Fertigung eines Hartmetalls mit niedrigem Cobaltgehalt entwickelt. Um dieses übergeordnete Ziel zu erreichen, wird als erstes der PBF-LB-Prozess mit externer Vorheizung näher beschrieben. Als zweites wird die Rolle der Nachbehandlung für das Gefüge und die Eigenschaften des additiv gefertigten Hartmetalls untersucht. Als drittes Teilziel wird die Pulvermodifikation mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt untersucht. Dabei sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie können die Mechanismen des Flüssigphasensinterns auf den PBF-LB-Prozess übertragen werden?
- Warum bildet sich η -Phase?
- Wodurch ist das verstärkte WC-Kornwachstum begründet?
- Können Hartmetalle mit niedrigem Cobaltgehalt dicht und rissfrei hergestellt werden?
- Kann die Phasenzusammensetzung durch die Nachbehandlung bzw. eine Pulvermodifikation beeinflusst werden?

4 Werkstoffe und Methoden

4.1 Werkstoffe

Für die Probenherstellung wird ein agglomeriertes WC-12Co-Pulver (XW 0738) der Firma Oerlikon Metco GmbH verwendet. Das Agglomerat wurde hergestellt, indem eine Mischung aus WC, Co und organischem Binder im Lösungsmittel nass gemahlen wurde. Nach der Sprühtrocknung entstehen Agglomerate, die bei 1100 – 1350 °C entbindert und gesintert werden. Die chemische Zusammensetzung laut Produktdatenblatt ist in **Tabelle 4.1** zusammengefasst. Das Pulver ist eigentlich für das thermische Spritzen konzipiert.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung des verwendeten WC-Co Pulvers [126]

	Element	Co	C	W	Fe	Cr	O	Ni
XW 0738		11,59	5,42	Rest	0,03	0,04	0,10	0,01

Für die Proben mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt werden auf 5 kg Pulver 10 g Ruß (Meteor Ruß, Treibacher Industrie AG) beigemischt.

4.2 PBF-LB Probenherstellung

Für die Probenherstellung wird die PBF-LB-Anlage "Aconity MIDI" (Aconity3D GmbH, Herzogenrath) mit induktiver Bauplattenheizung verwendet. Die Anlage ist in **Bild 4.1** schematisch dargestellt. Die PBF-LB-Anlage ist mit einem Faser-Lasersystem YLR-1000-WC (IPG Photonics GmbH, Burbach) mit maximaler Laserleistung von 1 kW und einer Wellenlänge von 1070 nm ausgestattet. Der Durchmesser des gaußförmigen Strahls wird durch die Fokussiereinheit "varioSCAN60" und eine galvanometrische Scan-Einheit "intelliSCAN30" (SCANLAB GmbH, Puchheim) eingestellt. Die induktive Bauplattenheizung "TruHeat HF 3005" (Trumpf Hüttinger GmbH & Co.KG, Freiburg) beeinflusst die Temperatur der Substratplatte. Die maximale Bauplattentemperatur beträgt 1200 °C.

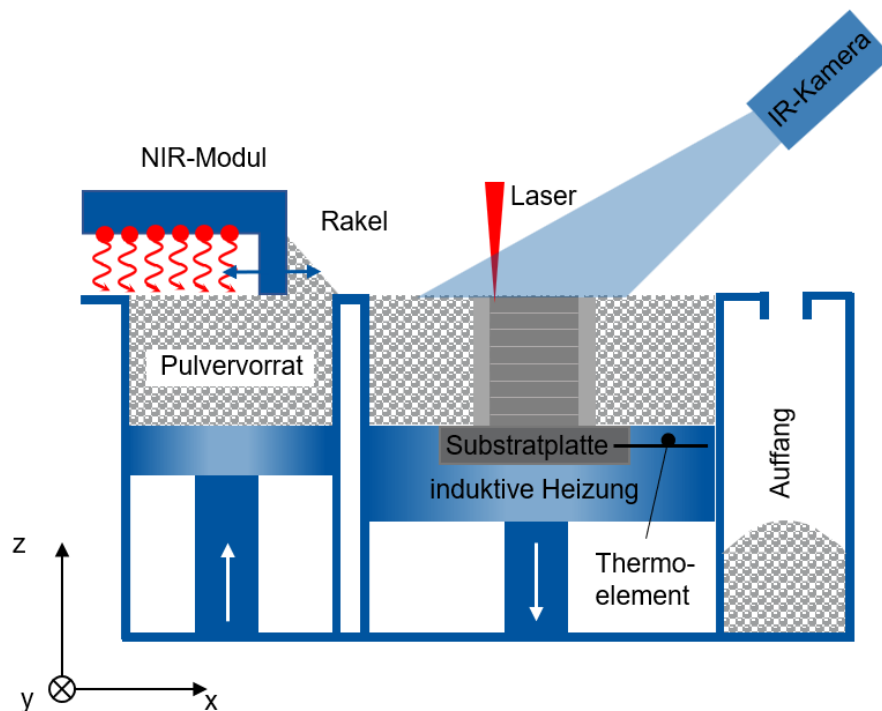


Bild 4.1: Skizze der PBF-LB-Anlage mit induktiver Bauplattenheizung.

Vor dem Belichten mit Laser erhitzt der Nahinfrarot-Strahler („adphosNIR“, adphos Innovative Technologies GmbH, Bruckmühl) das Pulverbett. Das NIR-Modul ist mit vier Emittlern mit jeweiliger Leistung von 2 kW ausgestattet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die geeignete Vorheizstrategie ausgewählt, was eine Abstimmung der Substratplattentemperatur T_{Subs} , der Leistung und der Aufheizdauer des NIR-Strahlers erfordert,

Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Verwendete Vorheizstrategien

Vorheizstrategie	Temperatur Substratplatte	Leistung NIR-Modul	Aufheizdauer
$T_{\text{Subs}} = 900^{\circ}\text{C}$	900 °C	-	-
$T_{\text{Subs}} = 500^{\circ}\text{C}$, NIR a	500 °C	10,8 kW	2 s
$T_{\text{Subs}} = 700^{\circ}\text{C}$, NIR b	700 °C	7,2 kW	4 s

Eine Infrarot (IR)-Kamera (PI640, Optris) erfasst vor dem erneuten Pulverauftrag die emittierte Strahlung. Mit geeigneten Emissionskoeffizienten, die im Laufe der Entwicklung bestimmt werden, wird die Temperatur in der obersten Schicht erfasst.

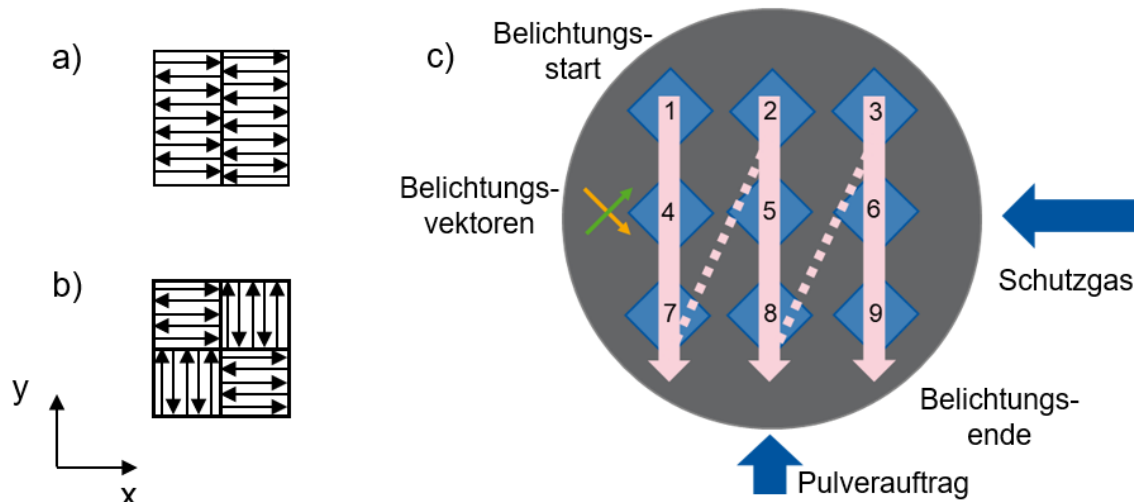


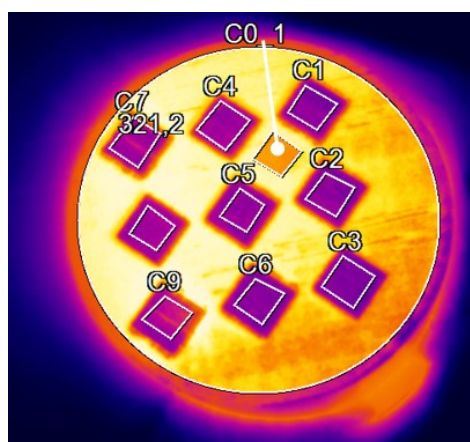
Bild 4.2: Belichtungsstrategie im PBF-LB-Prozess: a) Streifen mit 5 mm Breite und b) Schachbrett mit 5 x 5 mm² Bereichen, c) Ausrichtung und Belichtungsreihenfolge der Proben im PBF-LB-Prozess

Die Proben sind ohne Stützstrukturen auf einer Bauplatte aus austenitischem Stahl X2CrNiMo17-12-2 (1.4404) aufgebaut, **Bild 4.2**. Der austenitische Stahl wird aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit bei 900 °C verwendet. Die Baukammer ist mit Argon bei leichtem Überdruck (80 mbar) geflutet, der Sauerstoffgehalt ist geringer als 100 ppm. In **Tabelle 4.3** sind die PBF-LB-Prozessparameter zusammengefasst, wobei die Schichtdicke d_L , der Scanabstand d_H und der Strahldurchmesser d_B konstant gehalten werden. Die Pulverschicht wird im Schachbrettmuster belichtet, wobei die xy-Ebene in Quadrate mit 5 x 5 mm² unterteilt ist, die in Streifenmuster bidirektional belichtet werden. Die Scanrichtung rotiert zwischen den Schichten um 34°. Ein PID-Regler bestimmt über ein Thermoelement in der Substratplatte die Temperatur und hält sie konstant während des Probenaufbaus. Die Laserstrahlleistung P_L variiert im Bereich 240 – 300 W.

Tabelle 4.3: PBF-LB-Prozessparameter für die Herstellung der WC-12Co Proben

Prozessparameter	Einheit	
Laserstrahlleistung, P_L	W	240 - 300
Scangeschwindigkeit, v_s	mm/s	1080
Scanabstand, d_H	μm	60
Schichtdicke, d_L	μm	30
Strahldurchmesser, d_B	μm	80
Temperatur der Bauplattenheizung, T_{subs}	$^{\circ}\text{C}$	500 - 900
Belichtungsstrategie	-	Schachbrett, Streifen

Mit den vorgegebenen Parametern betragen die Lasereinwirkdauer t_L 0,074 ms und die Abkühlzeit t_{ab} 9,25 ms, s. Gleichungen (2.18) und (2.19). Im Rahmen des Projektes „AM von WC-Co“ (IGF-Nr. 20805 N) [127] wurde die Kalibrierung der IR-Kamera für die Messung der Temperatur in der obersten Schicht vorgenommen. Diese Methode wurde auch für den PBF-LB-Prozess mit Inconel und 316L genutzt [104, 128]. In **Bild 4.3** ist eine Beispielaufnahme der IR-Camera dargestellt. Die belichteten Proben sind mit C1 bis C9, das Pulverbett zwischen den Bauteilen mit C0 bezeichnet. Für die Kalibrierung wird bei einer bekannten Temperatur eine Aufnahme gemacht und damit der Emissionskoeffizient bestimmt. Während der Aufheizphase betragen die Emissionskoeffizienten für die pulverbedeckte Bauplatte $\varepsilon = 0,24$ und für den umgeschmolzenen Bereich $\varepsilon = 0,1$. In der Bauphase wurde für das Pulverbett $\varepsilon = 0,60$ und für den umgeschmolzenen Bereich $\varepsilon = 0,38$ gemessen. In der Literatur beträgt der Emissionskoeffizient für WC-Co $\varepsilon = 0,25$ [63].

**Bild 4.3:** Aufnahme der IR-Camera mit den markierten Bereichen für Bauteil und das Pulverbett

Der ermittelte Temperaturverlauf für den Aufbau von Proben mit 10 mm Bauhöhe ist in **Bild 4.4** dargestellt. Da die Aufnahme zu einem Zeitpunkt vor dem Pulverauftrag stattfindet, glühen die Proben unterschiedlich nach. Somit ergibt sich ein Streuband für

die Temperatur. Neben der Temperatur der Substratplatte T_{Subs} , die kontinuierlich gemessen wird und in blau dargestellt ist, weicht die Temperatur des Pulverbetts (gelb) deutlich von der Probentemperatur ab. Das Streuband der Messwerte in den PBF-LB Proben ist für die Vorheizstrategie „ $T_{\text{Subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b“, **Bild 4.4 c**), deutlich schmaller als für die beiden anderen. Die genauen Temperaturwerte sollen im Kapitel 5.2.1 Energieeintrag nähere Betrachtung finden.

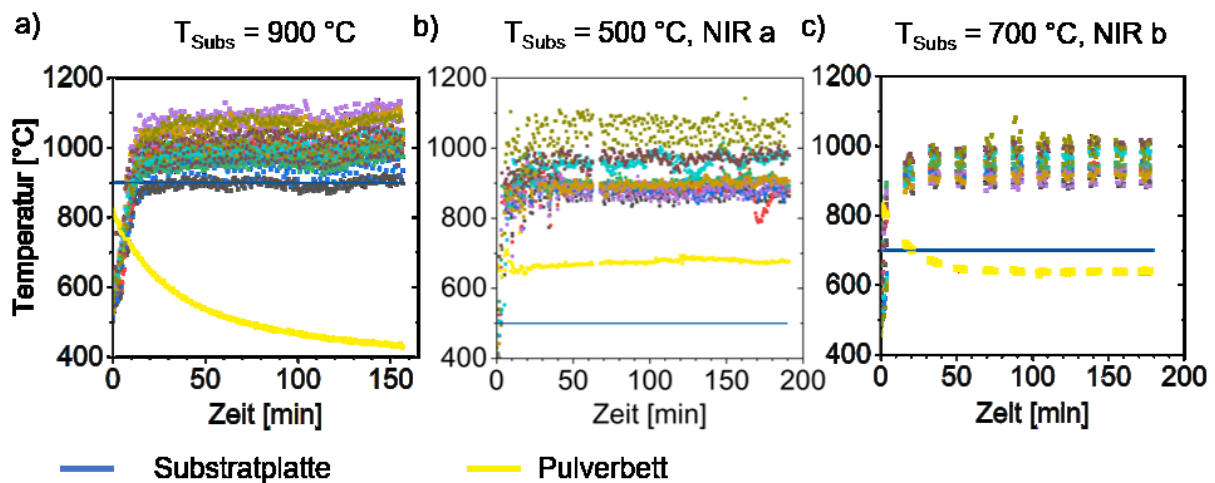


Bild 4.4: Temperaturprofile für die verwendeten Vorheizstrategien: a) $T_{\text{Subs}} = 900\text{ °C}$, b) $T_{\text{Subs}} = 500\text{ °C}$, NIR a und c) $T_{\text{Subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b. Die Punktwolken stellen die Temperaturwerte der einzelnen Proben dar.

In **Bild 4.5** wird eine Temperaturmessung für den PBF-LP-Prozess mit der Vorheizstrategie $T_{\text{Subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b im Detail dargestellt. Die Temperaturdaten für eine PBF-LB Probe, die mit $P_L = 240\text{ W}$ und $v_S = 1080\text{ mm/s}$ aufgebaut wurde, das Pulverbett und die Substratplatte sind aufgetragen. Der steile Anstieg der Probentemperatur in der ersten Minute ist auf die Berechnungsmethode unter Verwendung des Emissionskoeffizienten für WC-Co und nicht des Stahls zurückzuführen. In Wirklichkeit handelt es sich um einen sanften Übergang vom Substratwerkstoff zu WC-12Co während die ersten Pulverschichten aufgetragen werden. Die gestrichelte Linie markiert die Prozesszeit, nach der die Substratplatte vollständig beschichtet ist und eine zuverlässige Temperaturmessung anhand des Emissionskoeffizienten von WC-Co Pulver möglich ist. Danach schwankt die Probentemperatur während des PBF-LB-Prozesses zwischen 875 °C und 1008 °C . Die Temperatur im Pulverbett sinkt zu Beginn und nähert sich den Werten der Substratplatte an.

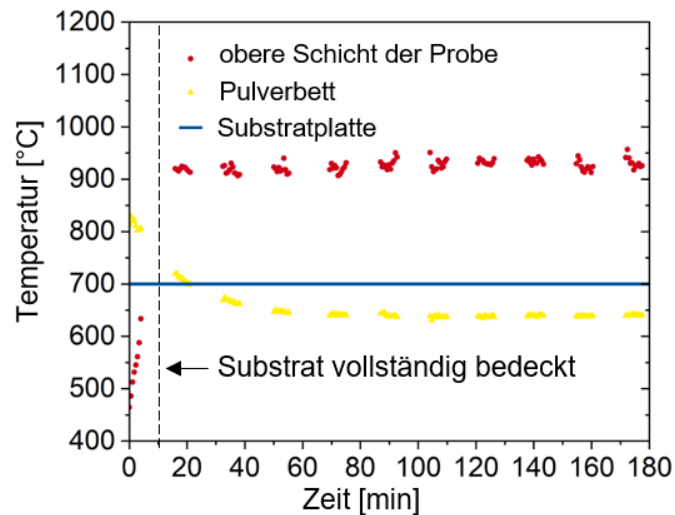


Bild 4.5: Temperaturmessung im PBF-LB-Prozess. Die Temperatur der PBF-LB Probe und des Pulverbetts werden nicht durchgehend gemessen. Die Temperatur der Substratplatte wird mit einem Thermoelement kontinuierlich aufgenommen.

4.3 Thermische Nachbehandlung

Um den Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, wird ein Teil der PBF-LB-Proben thermisch nachbehandelt. Es werden zwei Strategien zur Nachbehandlung eingesetzt: Ein Teil der Proben wird mit HIP bei 1150 °C und 1000 bar in Argonatmosphäre (EPSI NV, Belgien) behandelt, **Bild 4.6 a**). Der Druck und die Temperatur werden gleichzeitig erhöht und für vier Stunden gehalten. Ein anderer Teil der Proben wird mit Sinter-HIP bei 1400 °C unter Bildung der Flüssigphase nachverdichtet (ALD Vacuum technologies GmbH, Germany), **Bild 4.6 b**). Zunächst wird unter Vakuum gesintert. Im Anschluss erfolgt der Nachverdichtungsschritt bei 50 bar Druck in Argonatmosphäre bei 1400 °C. Die Dauer der Sinter-HIP Behandlung gehört zum Firmenwissen und wird nicht bekanntgegeben. Die daraus entstehenden Chargen werden als PBF-LB + HIP und PBF-LB + Sinter-HIP bezeichnet. Als Referenz gelten die Proben nach PBF-LB, die mit AB (as-built) bezeichnet werden.

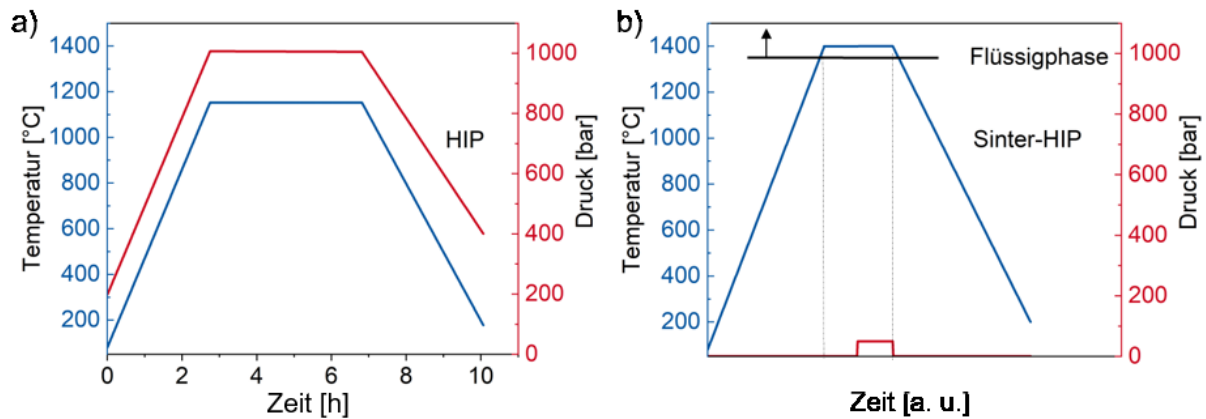


Bild 4.6: Temperatur- und Druckprofile für die verwendeten Nachbehandlungsrouten. a) HIP Nachbehandlung bei 1100 °C und 1000 bar für vier Stunden, b) Sinter-HIP Nachbehandlung.

4.4 Wärmeleitfähigkeit

4.4.1 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit der PBF-LB-Proben wird mit der Laser-Flashanalyse (LFA 427, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) im Bereich RT-1200 °C in Vakuumatmosphäre bestimmt. Die Probe befindet sich in einem adiabatischen System. Durch einen Laserpuls von 25 J mit der Dauer von 0,6 ms auf einer Seite der Probe ergibt sich auf der gegenüberliegenden Seite ein Temperaturverlauf, der über die Zeit mit Infrarotsensoren aufgezeichnet wird. Die Zeit $t_{1/2}$, bei der die Rückseite der Probe die Hälfte der maximalen Temperatur erreicht hat, bestimmt nach Gleichung (4.1) die Temperaturleitfähigkeit a der Probe mit Dicke t .

$$a = \frac{1,388 \cdot t^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (4.1)$$

In **Bild 4.7 a)** ist die verwendete Probengeometrie abgebildet. Die Probe wurde aus einer PBF-LB-Probe getrennt und planparallel angeschliffen. Da der Einfluss der PBF-LB-Aufbaurichtung möglicherweise relevant ist, lagen die Proben bei der Entnahme parallel und senkrecht zur PBF-LB-Aufbaurichtung. Eine Graphitbeschichtung an der Probe sorgt für die bessere Wärmeeinkopplung während der LFA-Messung.

Die spezifische Wärmekapazität c_p wird gemäß DIN 51007 mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) (DSC 404, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) in Argonatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min für den Temperaturbereich RT – 1200 °C bestimmt [129]. Die Probe, **Bild 4.7 b)**, wird mittels Drahterosion aus PBF-LB-

Volumenkörpern entnommen. Die spezifische Wärmekapazität einer Probe der Masse M ist das Verhältnis der zugeführten Wärme Q und daraus resultierenden Temperaturänderung ΔT , Gleichung (4.2).

$$c_p = \frac{Q}{M \cdot \Delta T} \quad (4.2)$$

Vor der Probenmessung wird eine Basislinie mit einer Saphirprobe aufgenommen.

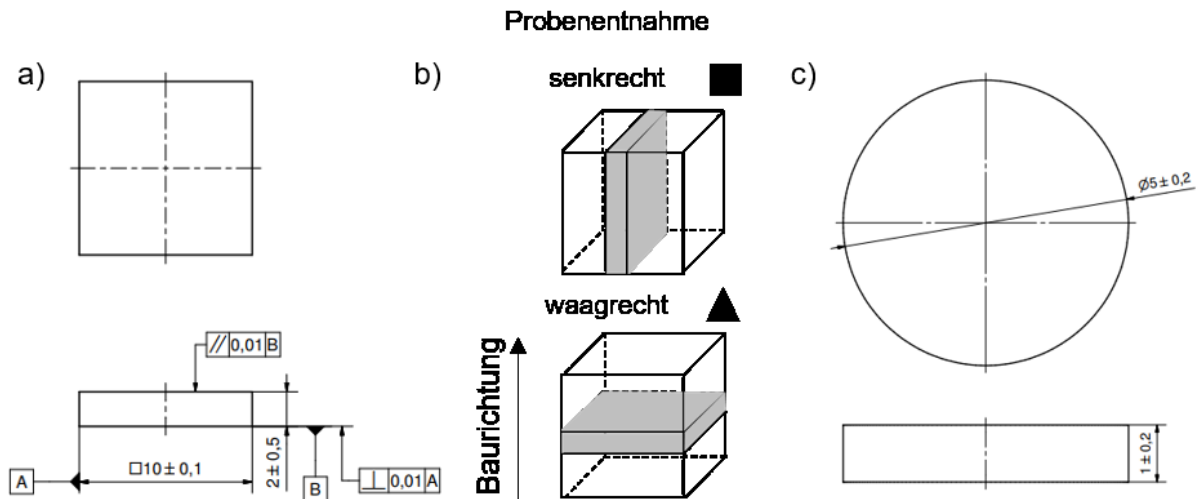


Bild 4.7: a) Probengeometrie für die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit, b) Entnahmerichtung und c) Probengeometrie für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Die Wärmeleitfähigkeit λ wird anhand der temperaturabhängigen Temperaturleitfähigkeit a , der gemittelten spezifischen Wärmekapazität c_p und Dichte der Probe bestimmt.

$$\lambda(T) = a(T) \cdot c_p \cdot \rho \quad (4.3)$$

4.4.2 Modellierung der Laser-Flash-Analyse

Um den Einfluss der Porosität auf die Temperaturleitfähigkeit zu bestimmen, werden Poren mit zwei unterschiedliche Morphologien in WC-12Co Proben mittels Finite Elemente Simulation modelliert. Dabei enthält die PBF-LB Probe ungleichmäßig geformte Poren, die sich durch die ganze Probe ziehen. Um die Porosität dieser Probe abzubilden, werden mehrere Lichtmikroskop-Aufnahmen in der yz-Ebene der Probe angefertigt und mit der Modellierungssoftware Rhinoceros 3D [130] in ein Volumenelement gelegt. Diese Software erzeugt NURBS-Flächen und Volumenkörper. Anschließend werden die durchgängigen Poren durch Ellipsoide angenähert um die Porenmorphologie nachzubilden, die an Schliffen realer Proben

beobachtet wurden, **Bild 4.8 a)**. Die Ellipsoide werden in Polygonnetze umgewandelt, **Bild 4.8 b)**.

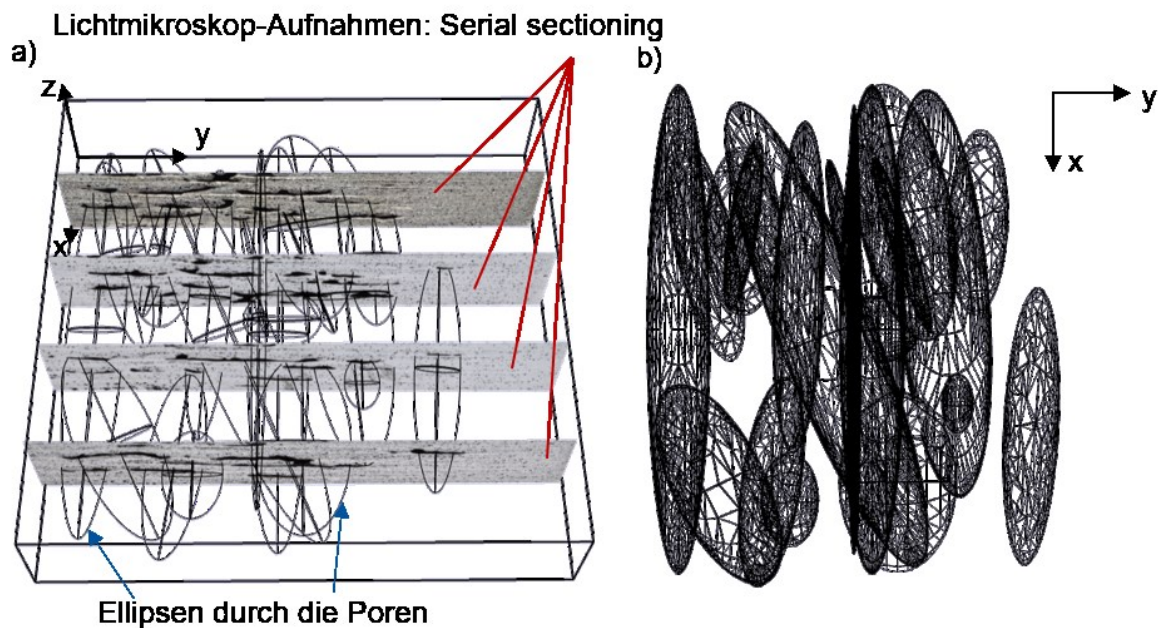


Bild 4.8: Porenmodellierung in Rhinoceros 3D: a) Lichtmikroskopie-Aufnahmen in mehreren yz-Ebenen und Ellipsen für die Annäherung der Porenform, b) Polygonnetze für das Porenmodell

Das Porenmodell wird zur weiteren Vernetzung in die Software Gmsh [131] exportiert, in der erneut die Maße der LFA-Probe um die Poren modelliert werden. Dem Bulk-Modell werden die in der LFA ermittelten Eigenschaften des porösen Werkstoffes zugeschrieben. Auf der anderen Seite wird eine Probe nach der Sinter-HIP Nachbehandlung untersucht, **Bild 4.9**. Die Poren werden hier nicht im vorherigen Modell über Lichtmikroskopie-Aufnahmen aus mehreren Ebenen, sondern als zufällig verteilte Sphären mit 30 μm Durchmesser angenähert, **Bild 4.9 a)**. Die Probe wurde senkrecht entnommen, vgl. **Bild 4.7 b)**, und weist eine relative Dichte von 99,5 % auf, **Bild 4.9 b)**.

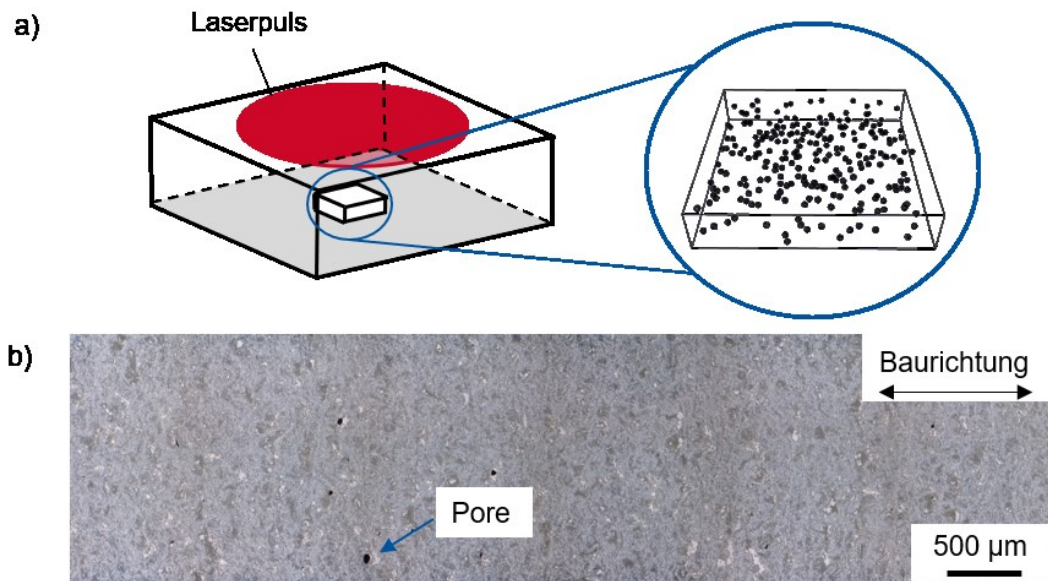


Bild 4.9: Porenmodellierung für die LFA-Probe nach Sinter-HIP: a) Submodell mit sphärischen Poren, b) Gefüge der LFA-Probe mit einzelnen Poren

In **Tabelle 8.1** sind die relevanten Eingangsparameter für die Simulation aufgelistet. Der Eingangswert der spezifischen Wärmekapazität entspricht dem Messwert für die PBF-LB-Probe. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des dichten Matrixmaterials λ_{Matrix} wird ein Optimierungsalgorithmus verwendet. Der Optimierer [132] vergleicht die in der LFA gemessene Signalkurve mit der simulierten Kurve und passt die Eingangswärmeleitfähigkeit für die nächste Simulation an, **Bild 4.10**. Wenn das FE-Modell die Poren realitätsnah abbildet, haben Proben mit unterschiedlicher Porosität den gleichen Wert für λ_{Matrix} . Anschließend wird λ_{Matrix} mit Literaturwerten verglichen, die an vollgedichteten Proben ermittelt wurden.

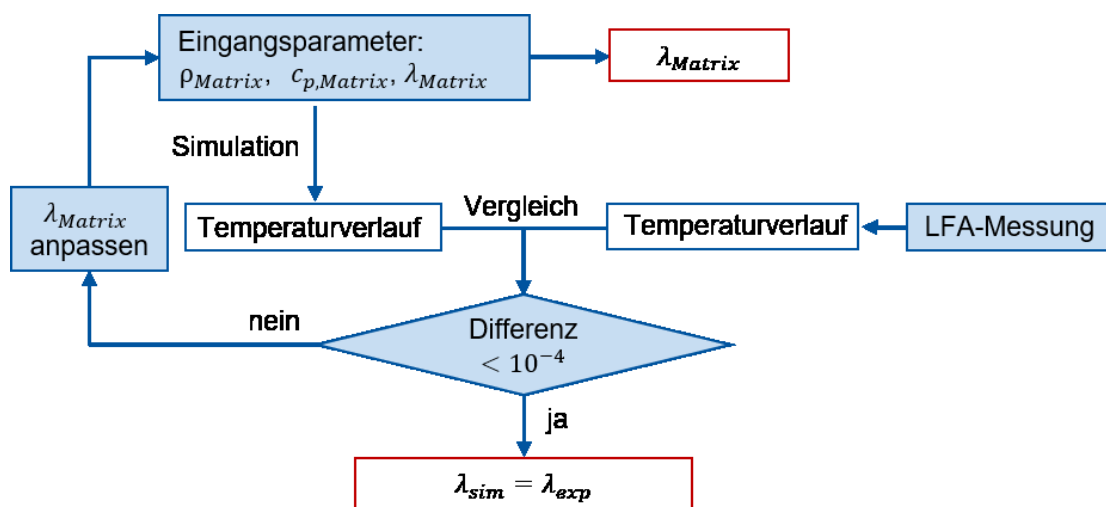


Bild 4.10: Optimierungsprozess zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des dichten Matrixmaterials

4.5 Pulver- und Gefügecharakterisierung

Die Partikelgrößenverteilung wird mittels Laserlichtstreuung (Horiba LA-950, Retsch GmbH) nach ISO 13320 [133] gemessen. Für die Berechnung des Durchmessers werden die Lichtbeugungsmuster der dispergierten Partikel erfasst. Die WC-Korngrößenverteilung wird mittels Linienschnittverfahren mit der Software „Lince242e“ an REM-Aufnahmen bestimmt [134, 135]. Hierfür wird ein Raster aus acht Linien auf jede Aufnahme gelegt und die Schnittpunkte mit den Korngrenzen erfasst. Jede Korngrößenverteilung besteht aus mindestens 1000 Einzelabschnitten. Der Kohlenstoffgehalt wird mittels Heißgasextraktion gemessen (CS 300, LECO Corporation, Saint Joseph, Michigan USA). Dabei wird die Probe induktiv erwärmt und im reinen Sauerstoffstrom verbrannt. Die Menge des dabei entstehenden CO₂ Gases bestimmt den Kohlenstoffgehalt in der Probe.

Für die Gefügecharakterisierung werden die Proben entlang der Aufbaurichtung getrennt und elektrisch leitfähig eingebettet. Die Schlitze werden mit Diamantpaste bis auf 1 µm und abschließend mit ¼ µm Eposal poliert. Die η-Phase erscheint nach wenigen Sekunden in 10% Murakami-Reagenz (10 g K₃[Fe(CN)₆]+10 g NaOH in 100 ml Wasser) dunkel. Die Dichtebestimmung erfolgt mittels Heliumpyknometrie (AccuPyc 1330, Micrometrics GmbH), nach Archimedes-Prinzip und an binarisierten Übersichtsaufnahmen. Die Archimedes-Dichte wird an zuvor mit Wachs versiegelten Proben gemessen. Die nach Archimedes-Prinzip ermittelte Dichte berücksichtigt sowohl die geschlossene als auch die offene Porosität. Die Heliumpyknometrie berücksichtigt nur die geschlossene Porosität, da Helium die nach außen offenen Poren flutet. Die optische Porosität und somit die relative Dichte wird an binarisierten Übersichtsaufnahmen mithilfe der Software ImageJ [136] bestimmt.

Die Phasenzusammensetzung wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) (XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach-Hormersdorf) bestimmt. Der Bereich $30^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ wird mit K α -Cobaltstrahlung der Wellenlänge 0,179 nm mit einem Nickelfilter untersucht. Da WC eine hohe Absorption für Röntgenstrahlung aufweist und einen hohen Volumenanteil hat, muss die Karbidphase durch eine Ätzung abgetragen werden um ein Messsignal für die Binderphase zu erhalten. Mit 10 %-iger Murakami-Reagenz wurde die Probenoberfläche für drei Minuten geätzt. Für den besseren Vergleich der Diffraktogramme wird die Intensität des WC (100)-Peaks, der bei $2\theta = 41,6^\circ$ vorliegt, normiert. In **Tabelle 4.4** sind die kristallographischen Daten aufgeführt, die für die Auswertung der Phasenzusammensetzung genutzt wurden.

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten für die XRD und EBSD Auswertung

Phase		Gitter	a	c	Quelle
			Å	Å	
Wolframkarbid	WC	hexagonal	2,9059	2,83767	[137]
	W ₂ C	hexagonal	2,9971	4,7281	[138]
	WC _{1-x}	kubisch	4,2390	-	[138]
Cobalt	α – Co	hexagonal	2,52	4,07	[139]
	β – Co	kubisch	3,563	-	[140]
η Phasen	Co ₂ W ₄ C	kubisch	11,21	-	[141]
	Co ₃ W ₃ C	kubisch	11,11	-	[142]

Der Hauptpeak der WC-Phase wird näher untersucht, um Hinweise auf Inhomogenitäten in der Kristallstruktur zu erhalten. Hierfür wird die Basislinie der Diffraktogramme angeglichen und die Amplitude des Peaks normiert. Die Beschreibung der Peaklage- und -Form erfolgt in OriginPro2021b [143] mit der Pseudo-Voigt-Funktion [144]. Dabei steht eine Abweichung in der Lage des Maximums für die mittlere Abweichung in der Größe der Gitterkonstanten. Die Breite des Peaks gibt Aussagen über Eigenspannungen und Inhomogenitäten in der Gitterkonstante. Die Verteilung der einzelnen Phasen im Gefüge wird mittels Elektronenrückstreubeugung (engl. electron backscatter diffraction, EBSD) untersucht. Die Elektronen werden an den Kristallebenen gebeugt und erzeugen ein Kikuchi-Muster auf einem fluoreszierenden Schirm. Je nach Kristallstruktur und -orientierung entsprechen die Muster einer Phase und Kornorientierung. Die Untersuchung erfolgt an ebenen Oberflächen ohne plastische Verformung, die die Qualität der Kikuchi-Muster verringert und die automatische Zuordnung erschwert. Für die EBSD Analyse wird der Detektor Hikari XP II (EDAX Inc., Mahwah) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV genutzt. Die Kikuchi-Pattern wurden mit einem 4x4 Binning, 50 Hz und einer Schrittweite von 100 nm aufgenommen (Helios Nanolab G3 CX, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham). Die Auswertung erfolgt mittels TSL OIM Data Collection 7 unter Berücksichtigung der kristallographischen Daten aus **Tabelle 4.4**. Für die quantitative Analyse der Phasenanteile werden die Daten bereinigt. Jedem Korn wird ein Wert für den Konfidenz-Index (confidence index, CI) zugewiesen. Eine Korngrenze liegt vor, wenn die Missorientierung zwischen zwei Messpunkten 5° übersteigt. Ein Korn beinhaltet mindestens zwei Pixel und besteht aus mehreren Zeilen. Für die Phasenanalyse werden nur die Körner mit CI > 0,1 genutzt.

4.6 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung wird mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) nach DIN ISO 4503 ermittelt. Die PBF-LB-Probe bzw. das Pulver werden dafür in einer Säuremischung gelöst und in Sulfate überführt, die mit einer Mischung aus Natriumtetraborat und einer Barium-Verbindung aufgeschmolzen werden. Die erhaltene Glstablette wird mit Röntgenstrahlung untersucht. Die Intensität des charakteristischen Röntgenfluoreszenzspektrums gibt den Massengehalt der Elemente wieder [145]. Die chemische Zusammensetzung der Binderphase wird mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) gemessen (Jeol JXA-8530F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan). Für die Quantifizierung wird die Intensität der charakteristischen Wellenlänge der Elemente gemessen mit $K\alpha_{\text{C}} = 0,28 \text{ keV}$, $K\alpha_{\text{Co}} = 6,92 \text{ keV}$ und die $M\alpha_{\text{W}} = 1,27 \text{ keV}$.

4.7 Mechanische Eigenschaften

4.7.1 Vickers-Härte

Die Vickers-Härte HV30 wird an metallographischen Schliffen entlang der Baurichtung gemessen. Vor der Messung werden die Proben mindestens 10 Minuten poliert um die Bearbeitungsspannungen, die durch das Schleifen eingebracht werden, abzubauen [146]. Die Eindrucksdiagonalen werden unter dem Lichtmikroskop vermessen und in die Gleichung (4.4) mit $F = 294 \text{ N}$ eingesetzt.

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{d_1 \cdot d_2} \quad (4.4)$$

4.7.2 E-Modul und Härte in Nanoindentation

Die Nanoindentation der Karbid- und der Binderphase wird mithilfe eines Berkovich-Indenters (Hysitron PI89 SEM, Bruker) im Rasterelektronenmikroskop (Clara, Tescan) durchgeführt, **Bild 4.11**.

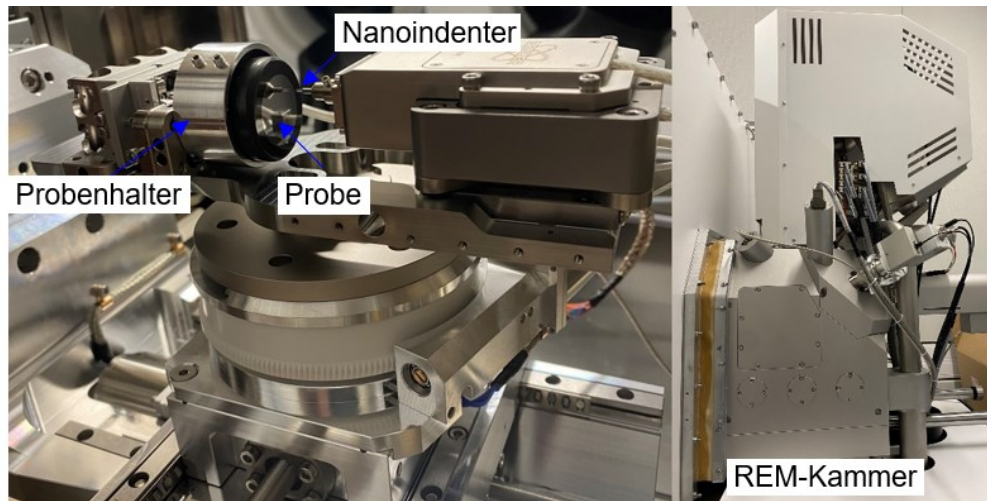


Bild 4.11: Versuchsaufbau für die Nanoindentation

Vor der Messung wird die Funktion der Oberfläche des Indenters auf einer Fused Silica Probe kalibriert. Während der kontinuierlichen Steifigkeitsmessung (continuous stiffness measurement, CSM) wird die Belastungskurve mit einer Sinus-Oszillation von 220 Hz überlagert, **Bild 4.12 b**). Die Martenshärte HM wird kontinuierlich aus der projizierten Kontaktfläche A und der angewandten Last P bis maximal 10 mN bestimmt [147].

$$HM = \frac{P}{A} \quad (4.5)$$

Die aus der Steigung ermittelte Steifigkeit S , **Bild 4.12 c**) hängt mit der Kontaktfläche und dem reduzierten E-Modul E_r über die Beziehung

$$S = 2 \cdot 1,034 \sqrt{\frac{A}{\pi}} E_r \quad (4.6)$$

zusammen. Der reduzierte E-Modul berücksichtigt die Eigenschaften des Diamant-Indenters mit $E_i = 1140$ GPa und $\nu_i = 0,07$. Die Poissonzahlen für die Karbid- und die Binderphase $\nu_{Co} = 0,32$ und $\nu_{WC} = 0,197$ wurden der Literatur entnommen, vgl. Tabelle 2.3.

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (4.7)$$

Der Mittelwert der Härte und des E-Moduls der einzelnen Phasen wird im Sättigungsbereich nach 50 nm Eindringtiefe bestimmt. Damit wird die Wirkung des Größeneffektes bei der Indentation negiert [148].

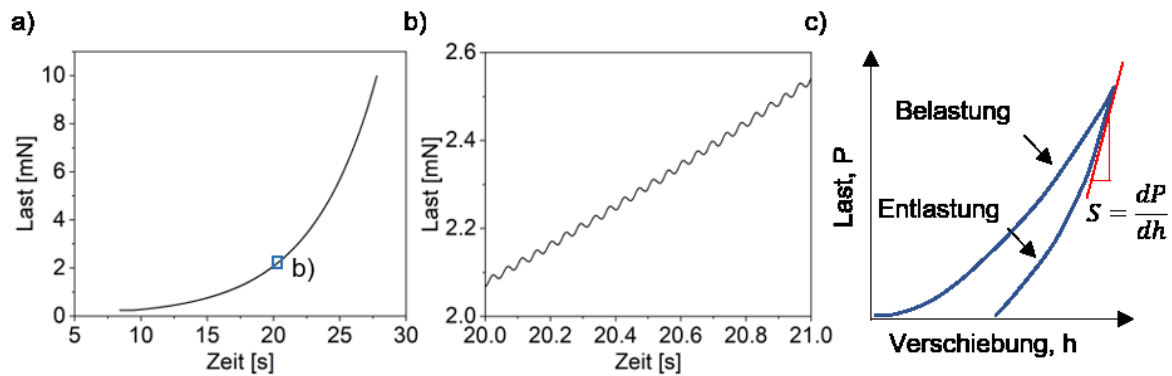


Bild 4.12: Ermittlung der Steifigkeit im Nanoindentationsversuch a) Lastaufbau im Versuch, b) Lastamplitude im Rahmen der dynamischen Messung und c) schematische Darstellung der Be- und der Entlastungskurve für die Bestimmung der Steifigkeit

4.7.3 Bruchfestigkeit im Vierkugelversuch

Die Biegebruchfestigkeit wird mithilfe des Vierkugelversuchs bestimmt. Hierbei wird eine scheibenförmige Probe auf drei Auflagerkugeln aus Si_3N_4 positioniert und mit einer weiteren Kugel monoton steigend bis zum Bruch belastet, **Bild 4.13 a)**. Scheibenförmige Proben werden aus Zylindern mit einem Durchmesser von 20 mm erodiert. Ein metallischer Ring hilft die Position der Probe zwischen den vier Kugeln mit Radius von 12,3 mm zu zentrieren. Die maximale Zugspannung entsteht auf der unteren Seite der Probe zwischen den drei Auflagekugeln, wie in **Bild 4.13 b)** dargestellt. Diese Probenseite wird auf 1 μm poliert. In Tabelle 4.5 sind die Daten für die Versuche zusammengefasst.

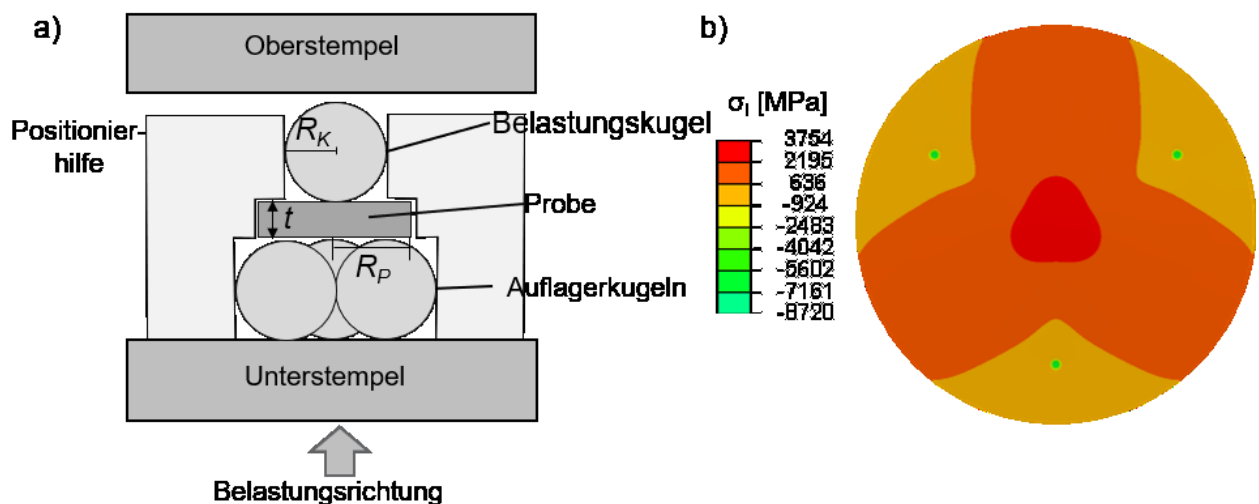


Bild 4.13: a) Schematischer Aufbau der Versuchsvorrichtung für den Vierkugelversuch, b) Spannungsfeld an der unteren Seite der Probe

Die Bruchspannung σ_{max} wird aus der maximalen Kraft F_{max} und der Probendicke t nach

$$\sigma_{max} = f \cdot \frac{F_{max}}{t^2} \quad (4.8)$$

bestimmt. Der Skalierungsfaktor f ergibt sich aus den Amplituden der radialen und tangentialen Spannungskomponenten. Hier fließen die Querkontraktionszahl ν , der Probenradius R_P und der sich daraus ergebende Radius des Auflagerrings R_A nach (4.9) ein.

$$f\left(\frac{R_A}{R_P}, \frac{t}{R_P}, \nu\right) = c_0 + \frac{c_1 + c_2 \cdot \frac{t}{R_P} + c_3 \cdot \left(\frac{t}{R_P}\right)^2 + c_4 \cdot \left(\frac{t}{R_P}\right)^3}{1 + c_5 \cdot \frac{t}{R_P}} \cdot \left(1 + c_6 \cdot \frac{R_A}{R_P}\right) \quad (4.9)$$

Die Konstanten c_0 bis c_6 hängen von der Querkontraktionszahl ν ab. Für WC-12Co werden zwei mögliche Werte für ν ($\nu = 0,22$ [149] and $\nu = 0,29$ [150]) aus der Literatur entnommen. Um den Faktor f für $\nu = 0,22$ bzw. $\nu = 0,29$ zu bestimmen, wird mithilfe der Gleichung (4.10)

$$f\left(\frac{R_A}{R_P}, \frac{t}{R_P}, \nu\right) = \frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2 - \nu_1} f\left(\frac{R_A}{R_P}, \frac{t}{R_P}, \nu_1\right) + \frac{\nu - \nu_1}{\nu_2 - \nu_1} f\left(\frac{R_A}{R_P}, \frac{t}{R_P}, \nu_2\right) \quad (4.10)$$

jeweils zwischen den von Börger et al. angegebenen Faktoren für $\nu_1 = 0,20$ und $\nu_2 = 0,25$ bzw. für $\nu_1 = 0,25$ und $\nu_2 = 0,30$ interpoliert [151].

Tabelle 4.5: Probenanzahl, -durchmesser und -dicke für den Vierkugelversuch

Werkstoff	Probenanzahl N	Probenradius R_P mm	Mittlere Probendicke t mm
AB	28	10,3	1,945 ± 0,018
PBF-LB + HIP	23	10,0	1,935 ± 0,074
PBF-LB + Sinter-HIP	17	10,0	2,061 ± 0,413

Die charakteristische Festigkeit σ_0 und der Weibull-Modul m werden nach DIN EN 843-5 nach der Maximum Likelihood-Methode mit der Software OriginPro 2021b bestimmt. Mithilfe der Finite-Elemente Methode wird für die maximale Spannung σ_{max} beim Bruch die Spannungsverteilung in der Probe unter biaxialer Beanspruchung im Vierkugelversuch bestimmt. Der Modellaufbau und die verwendeten Parameter sind im Anhang in Kapitel 8.2.3 zu finden. Das effektive Volumen V_{eff} wird nach dem Principle of Independent Action bestimmt [152].

$$V_{eff} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NGE} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_I^{(ij)}}{\sigma_{I,max}} \right)^m + \left(\frac{\sigma_{II}^{(ij)}}{\sigma_{I,max}} \right)^m + \left(\frac{\sigma_{III}^{(ij)}}{\sigma_{I,max}} \right)^m \right] \Delta V^{(ij)} \right\} \quad (4.11)$$

Hierfür werden die maximale σ_I , mittlere σ_{II} und niedrigste Hauptspannung σ_{III} am j -ten Gaußpunkt des i -ten finiten Elementes bestimmt. Die ermittelten Hauptspannungen werden mit der maximalen Hauptspannung $\sigma_{I,max}$ in der gesamten Simulation normiert und mit dem zuvor bestimmten Weibull-Modul exponiert. Die Summe wird mit dem Volumen $\Delta V^{(ij)}$ des entsprechenden Integrationspunktes multipliziert. Das effektive Volumen ergibt sich aus der Summe über alle Integrationspunkte pro Element NGE und alle finite Elemente NE . Die effektiven Volumina für die AB, PBF-LB + HIP und PBF-LB + Sinter-HIP Proben betragen 2,0675 mm³, 1,4049 mm³ und 0,9051 mm³,

Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Effektives Volumen, bestimmt mithilfe der FE-Simulation und dem Principle of Independent Action.

	t mm	E-Modul GPa	ν	m	V_{eff} mm ³
AB	1,9	590	0,22	4,2	2,0675
PBF-LB + HIP	1,9	590	0,22	4,9	1,4049
PBF-LB + Sinter-HIP	2,1	590	0,22	6,5	0,9051

Die normierte charakteristische Festigkeit $\sigma_{0,\nu}$ wird für den Vergleich mit Literaturwerten mit dem zuvor bestimmten effektiven Volumen und Weibull-Modul bestimmt.

$$\sigma_{0,\nu} = \sigma_{0,B3B} \cdot \left(\frac{V_{eff,B3B}}{1 \text{ mm}^3} \right)^{\frac{1}{m}}. \quad (4.12)$$

4.7.4 Eigenspannungen

Die Eigenspannungen in der Karbidphase werden nach der $\sin^2 \psi$ -Methode im Bereich 119 – 127° mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,05$ ermittelt (Co-K α , Nickel filter, XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach-Hormersdorf). Die Position der Reflexion der (112)-Ebene wird bei neun Winkeleinstellungen ($\psi = -50,8^\circ; -42,1^\circ; -33,2^\circ; -22,8^\circ; 0^\circ; 22,8^\circ; 33,2^\circ; 42,1^\circ; 50,8^\circ$) untersucht. Für die Auswertung werden die Konstanten $\frac{1}{2}s_2$ von $1,86 \cdot 10^{-6}$ 1/MPa und $-s_1$ von $2,6 \cdot 10^{-7}$ 1/MPa verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Eigenschaften des Ausgangspulvers

Für das Pulverbettverfahren sind die Pulvereigenschaften entscheidend. In **Bild 5.1 a)** ist die Morphologie des Pulvers XW 0738 dargestellt. Die Agglomerate sind sphärisch. Teilweise treten gebrochene oder platte Agglomerate, mit einem Pfeil in **Bild 5.1 a)** markiert, auf. Die Fließfähigkeit der Agglomerate ist durch die Morphologie und die Partikelgrößenverteilung gegeben, **Bild 5.2**. Die Größen D_{10} , D_{50} und D_{90} betragen 21 μm , 40 μm und 63 μm . Die Agglomerate weisen im Schliff eine unterschiedliche Porositätsverteilung auf. Es liegen sowohl Agglomerate mit einer Porosität bis zu 15 %, **Bild 5.1 b)**, als auch nahezu dichte Agglomerate, **Bild 5.1 c)**, vor. Der größere Anteil weist eine signifikante Porosität auf, die sich in der Schüttdichte von 4,07 g/cm^3 widerspiegelt.

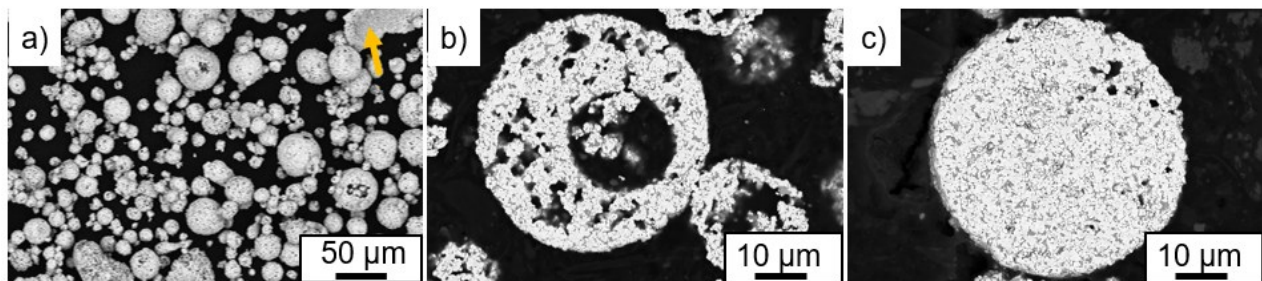
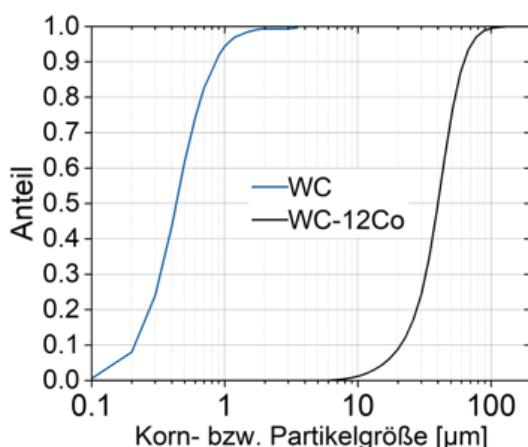


Bild 5.1: REM-Aufnahmen des XW0738 Pulvers a) Schüttung der sphärischen Agglomerate, b) poröses Agglomerat, c) dichtes Agglomerat

Die WC-Korngrößenverteilung innerhalb der Agglomerate wird mit D_{10} , D_{50} und D_{90} von 0,21 μm , 0,43 μm und 0,85 μm beschrieben. Das vorliegende Hartmetall kann als Submikron klassifiziert werden.



	WC	WC-12Co
$D_{10}, \mu\text{m}$	0,21	20,9
$D_{50}, \mu\text{m}$	0,43	39,9
$D_{90}, \mu\text{m}$	0,85	62,8

Bild 5.2: Verteilungen der WC-Korngrößen und Partikelgrößen der Agglomerate des Pulvers XW 0738.

Für die Zusammensetzung mit einem erhöhten Kohlenstoffgehalt werden dem ursprünglichen WC-12Co Pulver 0,21 Gew.-% Kohlenstoff in Form von Ruß, **Bild 5.4 a)**,

(Treibacher Industries AG) im Taumelmischer beigemischt. In **Bild 5.3** ist die Pulverschüttung mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt abgebildet. Das Ruß-Partikel ist in der Sekundärelektronen-(SE)-Aufnahme sichtbar und hat die Größenordnung der Agglomerate. In der Rückstreuelektronen-(RE)-Aufnahme ist Kohlenstoff schwarz und somit nicht von dem Kohlenstoffklebepad zu unterscheiden. Der Kohlenstoffgehalt beträgt im XW 0738-Pulver $5,54 \pm 0,04$ Gew.-% und nach der Kohlenstoffbeigabe im XW 0738 + C-Pulver $5,77 \pm 0,02$ Gew.-%.

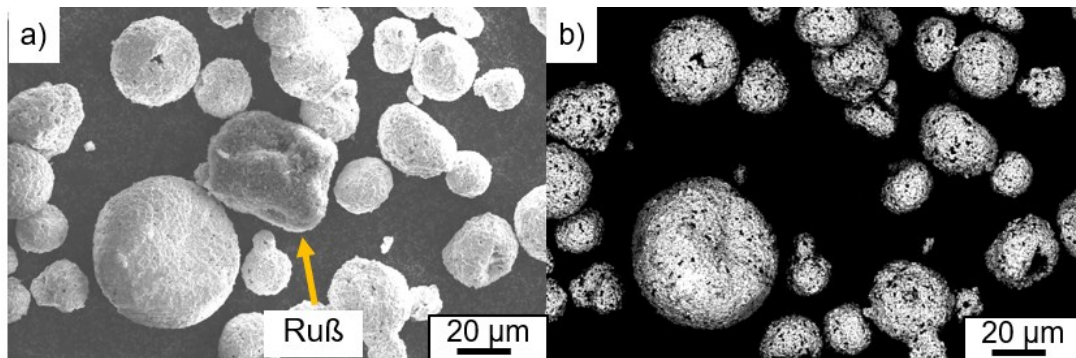


Bild 5.3: XW0738 Pulver mit zusätzlichem Kohlenstoff: a) SE-Aufnahme, gelber Pfeil markiert das Ruß-Partikel, b) RE-Aufnahme an derselben Stelle

Die Mischung des XW 0738 Pulvers mit Ruß hat sich nach dem Transport vor dem PBF-LB-Prozess entmischt und es haben sich Rußagglomerate gebildet, **Bild 5.4 b)**. Das Pulver wurde trotz Agglomerate mit PBF-LB verarbeitet.

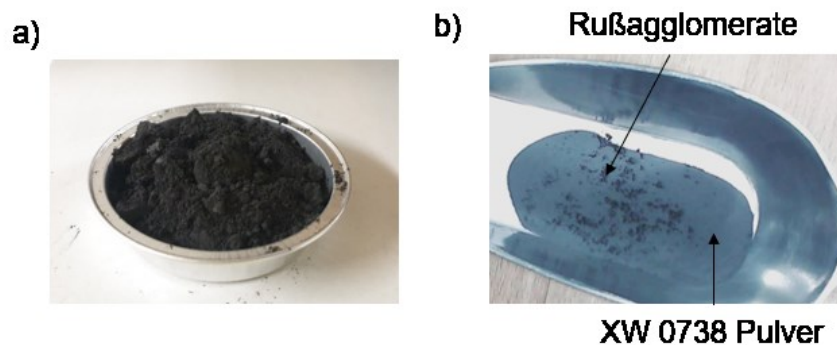


Bild 5.4: a) Meteor Ruß vor dem Mischen, b) Agglomeration und Entmischung nach dem Transport

Die Entmischung in **Bild 5.4 b)** zeigt, dass die Variation der Pulverzusammensetzung nicht ohne weitere Agglomerationstechniken möglich ist. Die Freiheit der Pulvermodifizierung mit Kohlenstoff und WC-Kornwachstumshemmern ist jedoch für den PBF-LB-Prozess, in dem jede Anlage ein eigenes Prozessfenster hat, notwendig.

5.2 Temperaturverteilung im PBF-LB-Prozess

Die Temperaturverteilung im PBF-LB-Prozess ist entscheidend für die Verdichtung, das WC-Kornwachstum und durch mögliche Temperaturgradienten entstehende Eigenspannungen. Im Folgenden werden der Energieeintrag und die daraus resultierende Temperatur im PBF-LB-Prozess mit NIR-Vorheizung näher beschrieben. Für das Abkühlen der Proben zwischen den Belichtungsvorgängen und nach dem PBF-LB-Prozess ist die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Größe. Da die Wärmeleitfähigkeit der gebauten Proben und des umliegenden Pulverbetts nicht aus Literaturwerten bezogen werden können, werden die gemessenen Werte und Simulationsergebnisse zum Einfluss der Porosität diskutiert.

5.2.1 Energieeintrag

Der Energieeintrag im PBF-LB-Prozess ist entscheidend für die Verdichtung und das WC-Kornwachstum. Zunächst werden die verwendeten PBF-LB-Parameter in einen Bezug zur Literatur gesetzt. Dazu wurden die Parameter aus den Arbeiten im Rahmen des AiF-Projektes „AM von WC-Co“ [127] in blau zur Darstellung aus **Bild 2.18** ergänzt und in **Bild 5.5** aufgetragen. Entlang der gestrichelten Linie bleibt das Verhältnis P_L zu v_s konstant und so auch die Volumenenergiedichte unter der Annahme, dass die Schichtdicke und der Scanabstand konstant bleiben. Der Parametersatz, der für die Proben in dieser Arbeit verwendet wurde, ist blau eingerahmt. Der Punkt liegt links von der gestrichelten Linie. Das heißt, dass die Volumenenergiedichte, die durch den Laserstrahl eingebracht wurde, durch die Verwendung der NIR-Vorheizung verglichen zu Literatur reduziert werden konnte.

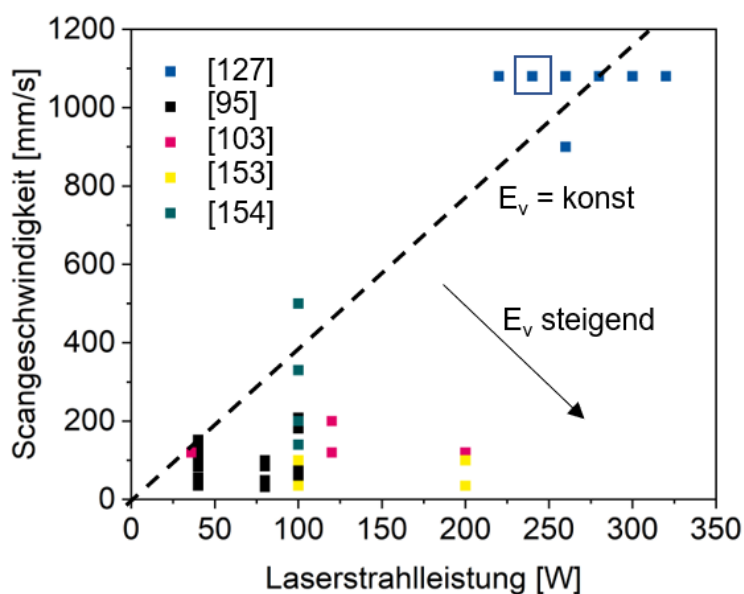


Bild 5.5: Verwendete PBF-LB Parameter für die Verarbeitung von WC-12Co [95, 103, 127, 153, 154]. Der Parametersatz für die vorliegende Arbeit ist eingerahmt.

Der NIR-Strahler ist mit vier Emittlern mit jeweiligen Leistungen von 2 kW ausgestattet, die eine Fläche von 18.000 mm² bestrahlen. Für die Vorheizstrategie „NIR a“ wurde der NIR-Strahler mit einer Leistung von 10,8 kW und somit einer flächenbezogenen Intensität von 0,6 W/mm² mit der Belichtungsdauer von zwei Sekunden verwendet. Für die Vorheizstrategie „NIR b“ wurden die Leistung auf 7,2 kW und die flächenbezogene Intensität auf 0,4 W/mm² eingestellt. Die Belichtungsdauer wurde auf vier Sekunden erhöht.

Die Temperaturerhöhung in der obersten Schicht nach der Vorheizung mit dem NIR-Strahler wurde mit Abaqus abgeschätzt. Die Werkstoffparameter und die Randbedingungen sind im **Kapitel 8.2** im Anhang dargestellt. Die NIR-Strahlung von 0,4 W/mm² wurde für vier Sekunden auf die Oberfläche einer 30 µm dicken Pulverschicht appliziert, **Bild 5.6 a)**. Der Temperaturanstieg ist in **Bild 5.6 b)** dargestellt. Die Pulverschicht hat nach der NIR-Belichtung eine simulierte Temperatur von 906 °C, die der Zieltemperatur für den Prozess entspricht. Die IR-Aufnahmen für die Temperaturbestimmung entstehen einmalig pro Schicht nach dem Belichtungsvorgang. Deswegen kann die simulativ abgeschätzte Temperatur nicht validiert werden. Die Wirkung des Vorheizrhythmus ist jedoch unumstritten. Die Pulverschicht erreicht eine Temperatur von ca. 900 °C. Es bilden sich, ähnlich zu PBF-EB [155] Sinterbrücken zwischen den Partikeln. Diese Brücken verhindern das Herauslösen einzelner Agglomerate, die durch lokale Überhitzungen weggeschleudert werden.

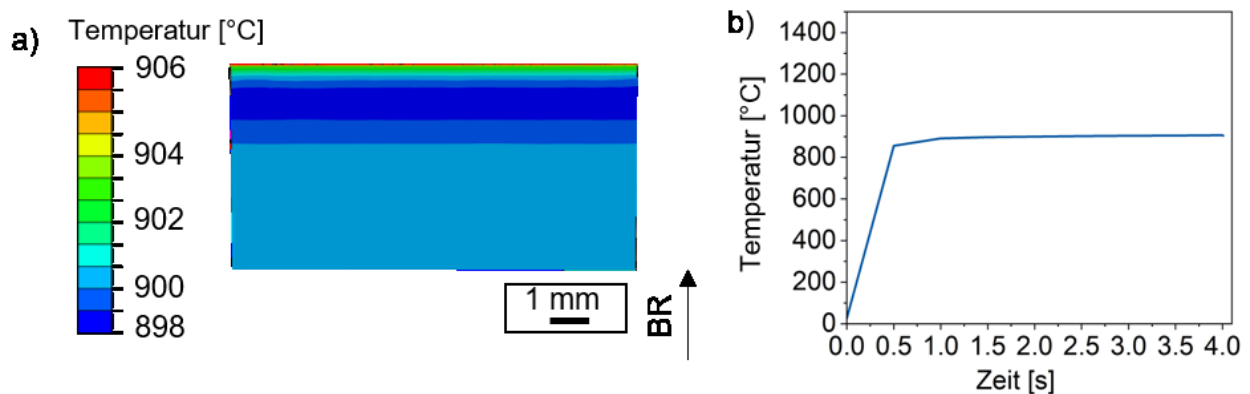


Bild 5.6: Abgeschätzte Temperatur auf der Oberfläche nach dem NIR-Strahler: a) Temperaturverteilung von der Oberfläche Richtung Bauplate, b) Entwicklung der Temperatur in der obersten Schicht während der NIR-Bestrahlung

Die Wahl der Vorheizstrategie entscheidet unter anderem über die Aufbaudauer der Proben, vgl. **Tabelle 5.1**. Die Belichtungszeit für die dargestellten Chargen ist gleich, da jeweils neun Würfel pro Schicht belichtet wurden. Der Unterschied liegt in der Auftragszeit, die sich aus dem Pulverauftrag und der Heizdauer des Strahlers zusammensetzt. Die gemittelte Bauzeit pro Schicht erhöht sich durch den Einsatz des Strahlers um bis zu 30 % von 26,6 s auf 37,1 s [156]. Damit erhöht sich einerseits der Beitrag der Maschinenstunden

bei der wirtschaftlichen Betrachtung des Prozesses, andererseits kann die zusätzliche Zeit bei erhöhter Temperatur zu verstärktem WC-Kornwachstum führen.

Tabelle 5.1: Bauzeit und mittlere Temperatur auf der Bauhöhe von 5 mm für die verschiedenen Vorheizkonzepte

Vorheizstrategie	$T_{\text{subs}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{subs}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, NIR a	$T_{\text{subs}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, NIR b
$T_{\text{subs}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	900	500	700
NIR Intensität (W/mm^2)	-	0,6	0,4
NIR Belichtungsdauer (s)		2	4
Auftragszeit pro Schicht (s)	26,6	34,1	37,1
Bauzeit pro 1 mm Bauhöhe (min)	15,2	19,7	19,0
Temperatur bei $z = 5 \text{ mm}$ ($^{\circ}\text{C}$)	1015 ± 69	935 ± 73	950 ± 34

Nun wird die Temperatur der oberen Schicht für die verwendeten Vorheizstrategien betrachtet. Für die Vergleichbarkeit sind in **Bild 5.7** die gemessenen Temperaturwerte der einzelnen Proben einer Charge bei einer Bauhöhe von 5 mm angegeben. Ebenso ist die mittlere Temperatur über die neun Proben als Linie in der entsprechenden Farbe eingezeichnet. Daneben sind nochmals die Belichtungsreihenfolge und die Richtung der Schutzgasführung dargestellt. Die mittlere Temperatur über die neun Proben verändert sich für die verwendeten Vorheizkonzepte von $1015 \pm 69 \text{ }^{\circ}\text{C}$ über $935 \pm 73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu $950 \pm 34 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Tabelle 5.1. Die veränderte Vorheizung bringt eine gleichmäßigere Temperaturverteilung über die Bauplatte. Das wirkt sich positiv auf die reproduzierbaren Eigenschaften unabhängig von der Position auf der Bauplatte aus. Außerdem beeinflusst die mittlere Temperatur das Kornwachstum der Karbidphase, was in Kapitel 5.3.3 Karbidphase im Detail beschrieben wird.

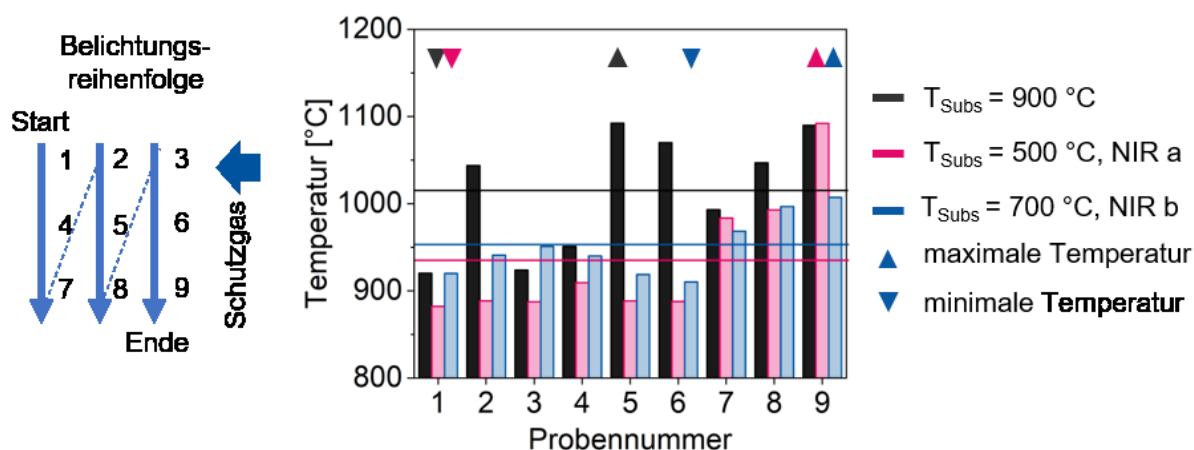


Bild 5.7: Mit IR ermittelte Temperatur an der Probenoberfläche in einer Bauhöhe von 5 mm.

Da die Temperatur vor dem erneuten Pulverauftrag aufgenommen wird, sollte die zuerst belichtete Probe (Nr. 1) die kälteste und die zuletzt belichtete Probe (Nr. 9) die heißeste sein. In **Bild 5.7** sind mit Dreiecken in der jeweiligen Farbe die heißeste und die kälteste Probe dargestellt. Obwohl die Belichtungsreihenfolge gleich ist, erreichen unterschiedliche Proben die Extremwerte. Ohne NIR-Vorheizung ist die Probe Nr. 1 immer noch die kälteste, die Proben Nr. 5 und Nr. 6 haben eine ähnliche Temperatur wie die Probe Nr. 9, die sich in unmittelbarer Nähe befindet. Das spricht für den geringen Wärmeabfluss über das Pulverbett, wodurch die Proben nachglühen. Wenn die Vorheizstrategie „NIR b“ eingesetzt wird, ist die Temperaturdifferenz über die Bauplatte gering. Hier trifft es zu, dass die zuletzt belichtete Probe Nr. 9 die höchste Temperatur aufweist. Die minimale Temperatur liegt in der benachbarten Probe Nr. 6, was auf einen geringen lateralen Wärmeabfluss hinweist. Es ist zu beachten, dass die Temperatur in einer Schicht bei 5 mm Bauhöhe entnommen wurde. Veränderungen im Prozess, wie Rakelfehler, können die Wärmeleitung beeinflussen und damit die vorherrschende Temperatur.

5.2.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit der PBF-LB-Proben nach dem Prozess und der Nachbehandlung wurde mittels LFA gemessen. Hier werden der Einfluss der Nachbehandlung sowie der Richtung der Probenentnahme betrachtet. In **Bild 5.8 a)** sind die gemessenen Werte für die Temperaturleitfähigkeit dargestellt. Die Richtung der Probenentnahme ist durch das Symbol gekennzeichnet. Proben mit dem Wärmeabfluss parallel zur Aufbau-Richtung sind mit Dreiecken dargestellt. Die LFA-Proben, die senkrecht in den aufgebauten PBF-LB-Probe vorlagen, haben ein Quadrat als Symbol, vgl. **Bild 4.7 b)**. Die Farben unterscheiden die Proben nach PBF-LB mit grün und nach der Sinter-HIP Nachbehandlung mit blau. Die bildanalytisch ermittelte relative Dichte ist neben jeder Messkurve angegeben.

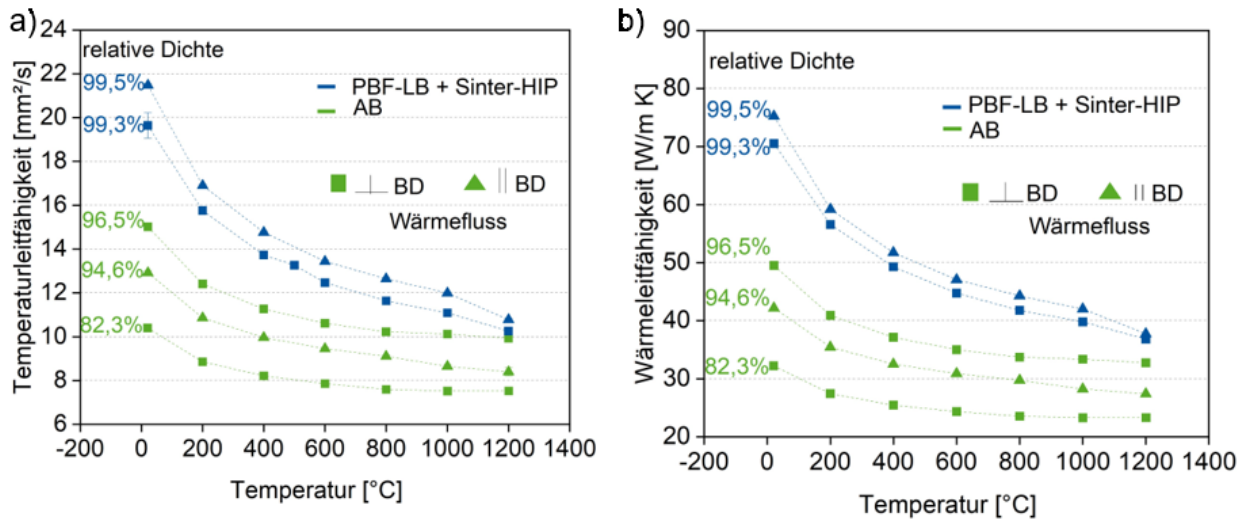


Bild 5.8: a) Gemessene Werte für Temperaturleitfähigkeit WC-12Co, hergestellt durch PBF-LB und nachbehandelt mit Sinter-HIP, b) berechnete Wärmeleitfähigkeit. Die Richtung des Wärmeflusses bezogen auf die Aufbaurichtung während der Messung ist über die Symbole dargestellt.

Die Temperaturleitfähigkeit sinkt wie erwartet mit steigender Temperatur. Für die PBF-LB Proben konnte ein Zusammenhang zwischen der relativen Dichte der Probe und ihrer Temperaturleitfähigkeit hergestellt werden. Mit steigender relativer Dichte wird eine höhere Temperaturleitfähigkeit gemessen. Die Aufbaurichtung hat keinen Einfluss auf die gemessene Temperaturleitfähigkeit. Die Messkurve für die waagrecht entnommene Probe liegt entsprechend der relativen Dichte zwischen den beiden senkrecht entnommenen Proben.

Die Nachbehandlung im Sinter-HIP Prozess erhöht deutlich die Temperaturleitfähigkeit. Hier liegen die Messkurven ebenfalls entsprechend der relativen Dichte. Dabei ist der Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und der Temperaturleitfähigkeit nicht linear. Eine geringe Erhöhung der Dichte bewirkt eine hohe Steigerung der Temperaturleitfähigkeit. Das deckt sich mit Erkenntnissen für poröse Werkstoffe nach Bal'shin [157]. Das Verhältnis der Eigenschaft P des porösen Werkstoffs zu dem Wert P_0 des vollverdichteten kann mit der Gleichung

$$\frac{P}{P_0} = \rho_{rel}^n \quad (5.1)$$

mit der relativen Dichte ρ_{rel} und dem Dichteexponenten n beschrieben werden. Je nach Eigenschaft nimmt der Dichteexponent unterschiedliche Werte an. Für die Wärmeleitfähigkeit beträgt er $1,5 < n < 3,5$ [157].

Die mittlere spezifische Wärmekapazität c_p von WC-12Co nach PBF-LB beträgt $0,246 \pm 0,011$ J/g K im Bereich RT bis 1200 °C. Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

nach Gleichung (4.3) wird die relative Dichte mit dem theoretischen Wert $\rho_{th} = 14,82 \text{ g/cm}^3$ multipliziert. In **Bild 5.8 b)** sind die berechneten Werte dargestellt. Da die spezifische Wärmekapazität und die Dichte als temperaturunabhängig angenommen werden, sind die Verläufe der Temperaturleitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit qualitativ gleich. Die Werte bei Raumtemperatur für die PBF-LB Proben mit parallelem Wärmefluss liegen bei 42 W/m K und nach Sinter-HIP bei 75 W/m K .

Im Folgenden werden die Werte für die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur mit empirischen Zusammenhängen und Messwerten aus der Literatur verglichen. Der Zusammenhang nach Wang et al. [65], Gleichung (2.15), eignet sich, um den Einfluss der WC-Korngröße zu berücksichtigen, **Tabelle 5.2**. Hier sind die Proben in aufsteigender WC-Korngröße sortiert. Der Volumenanteil der Binderphase wird entsprechend WC-12Co mit 0,19 angenommen. So variieren die berechneten Werte im Bereich $106 - 122 \text{ W/mK}$. Experimentell ermittelte Werte in der Literatur liegen im ähnlichen Bereich. Die grobkörnige WC-Co Hartmetalle zeigen eine Wärmeleitfähigkeit mit 132 W/m K für WC-10Co [69] und 105 W/m K für WC-11Co [158]. Die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Werten liegt zwischen 30 % und 72 %. Der Zusammenhang nach Wang kann daher nicht für die untersuchten PBF-LB Proben angewandt werden. Die Abweichung kann mit vorhandenen Gefügedefekten erklärt werden.

Tabelle 5.2: Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeit λ_{exp} mit berechneten Werten

ρ_{rel} %	D_{mean} μm	λ_{exp} W/mK	λ , berechnet nach (2.15) W/mK	Abweichung
99,5	2,1	75 ± 4	106	30 %
99,3	2,1	71 ± 4	106	33 %
96,5	2,7	32 ± 2	114	72 %
94,6	3,2	42 ± 2	117	64 %
82,3	4,2	50 ± 3	122	59 %

5.2.3 Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit

Da die Wärmeleitfähigkeit des Hartmetalls nach PBF-LB deutlich unter den Literaturwerten liegt und Porosität in den Proben vorhanden ist, wird der Einfluss der Porenform mithilfe der FE-Simulation untersucht. Die simulativ ermittelte Wärmeleitfähigkeit des vollgedichteten WC-12Co Hartmetalls λ_{Matrix} ist in **Bild 5.9** dargestellt. Die Werte für λ_{Matrix} wurden anhand der LFA-Messsignale der PBF-LB Probe mit $\rho_{rel} = 88 \text{ %}$ und der nachverdichteten Probe mit $\rho_{rel} = 99,5 \text{ %}$ bestimmt. Die simulativ ermittelte Wärmeleitfähigkeit λ_{Matrix} beträgt bei 200 °C 81 W/m K bzw. 80 W/mK . Die geringe Abweichung für λ_{Matrix} trotz unterschiedlicher

Porosität der Ausgangsproben zeigt, dass die FE-Simulation in der Lage ist, den Einfluss der Porosität abzubilden. Der experimentell ermittelte Wert bei 200 °C beträgt maximal 58 ± 2 W/mK, s. **Bild 5.8 b)**, und liegt deutlich unter dem simulativ ermittelten.

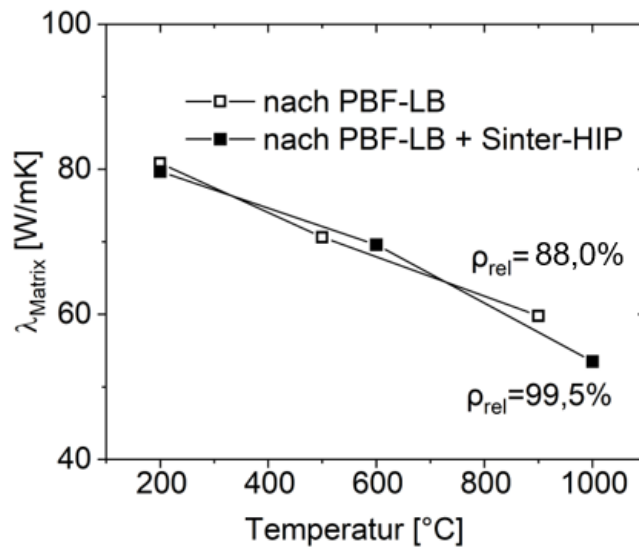


Bild 5.9: Simulativ ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Matrix λ_{Matrix} . Für die Bestimmung wurden Messsignale der Probe nach PBF-LB und der nachverdichteten Probe genutzt.

In **Bild 5.10 a)** sind die experimentell bestimmten Werte für die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der relativen Dichte aufgetragen. Es kann ein exponentieller Verlauf angenommen werden.

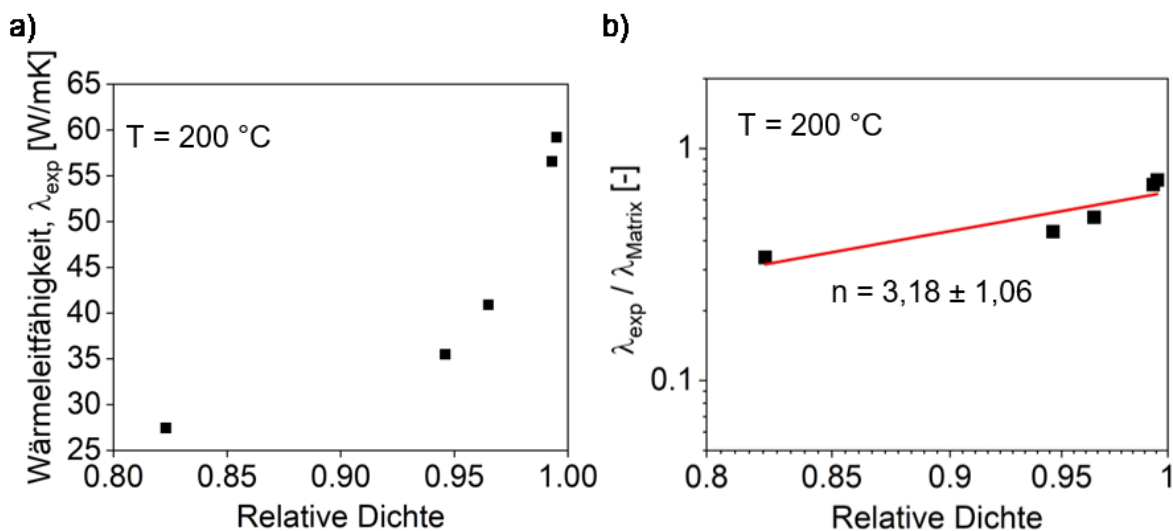


Bild 5.10: a) Wärmeleitfähigkeit der PBF-LB Proben als Funktion der Dichte und b) Dichteexponent der Balshin-Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit

Die simulativ ermittelte Wärmeleitfähigkeit λ_{Matrix} kann ähnlich zur theoretischen Dichte als maximal erreichbare WLF angesehen werden. Deswegen wird das Verhältnis $\lambda_{exp} / \lambda_{Matrix}$ in Abhängigkeit von der relativen Dichte logarithmisch aufgetragen um den

Dichteexponenten n entsprechend der Bal'shin Gleichung (5.1) zu bestimmen, **Bild 5.10 b**). Die Steigung ist der Dichteexponent und wird durch die lineare Fitfunktion zu $3,18 \pm 1,06$ bestimmt. Damit liegt der Dichteexponent im Bereich der Sinterstähle [157].

5.3 Gefüge

In diesem Kapitel wird das Gefüge der additiv gefertigten Proben beschrieben. Dabei werden die Defekte aus dem PBF-LB-Prozess, die chemische und die Phasenzusammensetzung unter Einbezug der thermischen Nachbehandlung betrachtet. Anschließend wird der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Phasenzusammensetzung und die Verdichtung untersucht. Das WC-Kornwachstum reagiert sensitiv auf die Temperatur im PBF-LB-Prozess, sodass der Einfluss der Laserleistung und der Vorheizstrategie näher betrachtet werden soll.

5.3.1 Defekte im PBF-LB Gefüge

Poren

Um die Temperaturgradienten im Prozess zu reduzieren, werden das Pulverbett und die Substratplatte vorgeheizt. Bei 900 °C setzt im Pulver das Festphasensintern ein. Während ein zusammenhaltendes Pulverbett bei der Laserbelichtung positiv wirkt, kann die Sinterhalsbildung bei Rakelproblemen das Pulverbett signifikant stören. Wenn die Rakel einheit während des Pulverauftrags an einer Unebenheit in der gesinterten Schicht hängen bleibt, wird die Schicht aufgerissen und eine größere Scholle bewegt sich im Pulverbett, **Bild 5.11**. Die so entstehenden Rakeldefekte strecken sich in der xy-Ebene über mehrere Millimeter aus und wirken sich negativ auf die Verdichtung im PBF-LB-Prozess aus. In **Bild 5.11** sind unten zwei repräsentative Schliffe parallel zu Baurichtung dargestellt. Je nach Ausrichtung der angeschliffenen Fläche im Bauraum sind längliche Defekte mit hoher Kerbwirkung sichtbar, wie sie bereits durch mehrmaliges Anschleifen in **Bild 4.8 a)** angedeutet wurden. Bedeckt die neue Schicht das Bauteil nur unvollständig, wird die unterliegende Schicht erneut belichtet. Das resultiert in stärker verdichteten, aber auch übermäßig erhitzten Gefügebereichen, die in Kapitel 5.3.4 näher betrachtet werden.

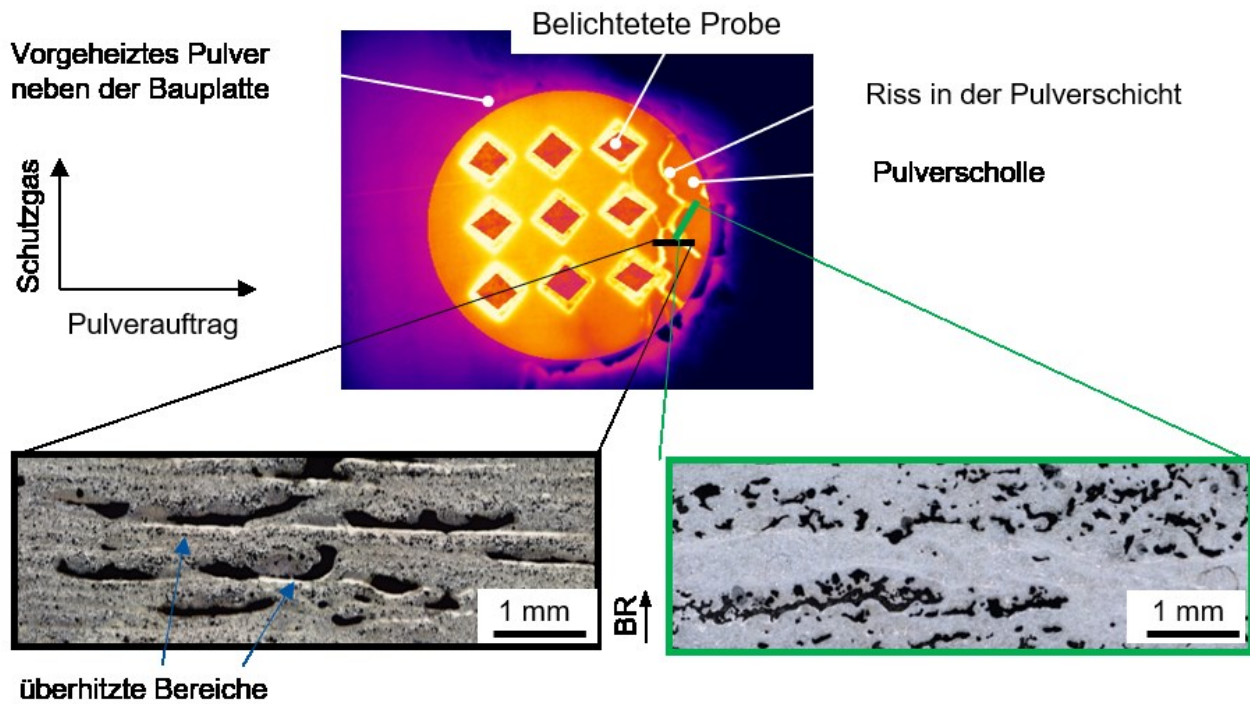


Bild 5.11: Entstehung eines Rakeldefektes im PBF-LB-Prozess

Im Folgenden wird das Gefüge nach PBF-LB und anschließender Nachbehandlung betrachtet. **Bild 5.12** stellt die Längsschnitte der unbehandelten (AB) und der nachbehandelten Proben dar. Während des PBF-LB-Prozesses kommt es bei einigen Proben aufgrund der hohen Pulverbetttemperatur wie oben beschrieben zu Problemen beim Rakeln der neuen Schicht. In **Bild 5.12 g)** sind die Schichten mit Pulverbettdefekten schematisch dargestellt. Die genaue Lage kann mit IR-Aufnahmen ähnlich zu **Bild 5.11** bestimmt werden, was jedoch bei der hohen Anzahl der Schichten eine automatisierte Bildverarbeitung benötigt. In den PBF-LB Proben sind zwei Arten von Gefügen zu finden. In einem PBF-LB-Gefüge ohne Pulverbettdefekte sind die Poren gleichmäßig verteilt, **Bild 5.12 a)**. Das Gegenteil ist in **Bild 5.12 b)** dargestellt, mit größeren sichtbaren Defekten. Unregelmäßig geformte größere Defekte werden als Pulverbettdefekte klassifiziert. Neben den Pulverbettdefekten treten im Gefüge feine Risse entlang der Baurichtung auf, die mit blauen Pfeilen in **Bild 5.12 a)** markiert sind. Die Risse befinden sich vorzugsweise im zentralen Teil des Zylinders und sind auf thermisch induzierte Spannungen zurückzuführen. Diese Spannungen werden auf Seite 69 thematisiert.

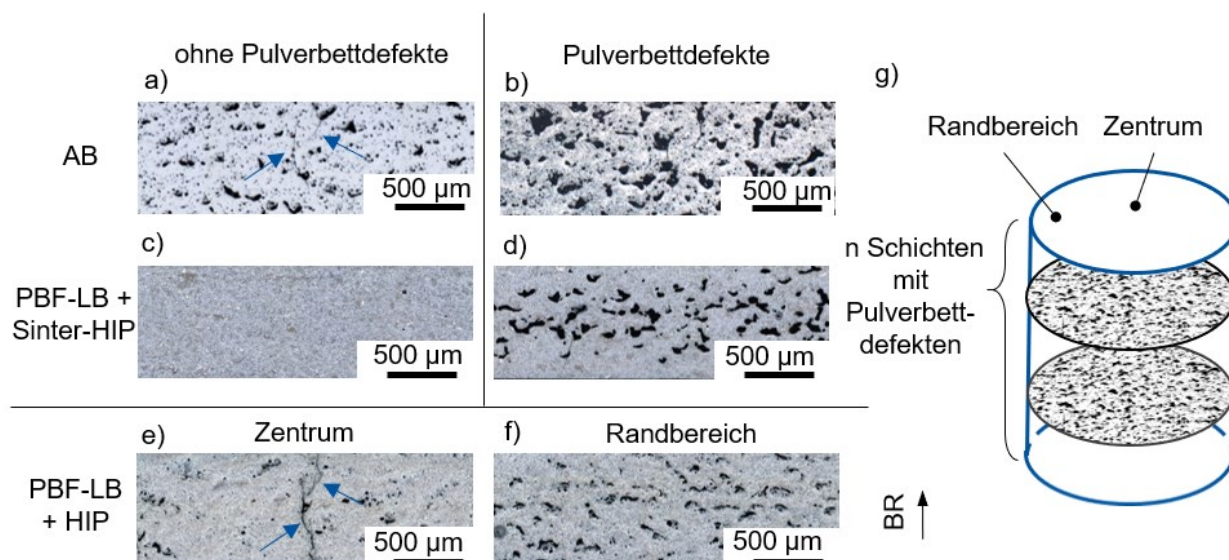


Bild 5.12: a-f) Lichtmikroskopie-Aufnahmen nach PBF-LB und Nachbehandlung, g) schematische Darstellung der Proben nach PBF-LB. Risse sind mit blauen Pfeilen markiert.

Bild 5.12 c-d) zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen von Längsschliffen der Proben nach dem Sinter-HIP. Wenn das Pulverbett keine Defekte aufweist, ist eine erfolgreiche Nachverdichtung zu beobachten, **Bild 5.12** c). Wenn die Verdichtung hingegen im PBF-LB-Prozess durch Pulverbettdefekte begrenzt wurde, ist die Verdichtung nach Sinter-HIP ebenfalls nicht vollständig, **Bild 5.12** d). Hier sind längliche Poren senkrecht zur Baurichtung zu erkennen, vergleichbar mit den Poren, die für die Modellierung des LFA-Versuches in **Bild 4.8** genutzt wurden. Die Mikrorisse, die nach PBF-LB im Zentrum der Proben waren, sind nach Sinter-HIP Nachbehandlung verschlossen. **Bild 5.12** e) und f) zeigen die Verdichtung nach dem HIP-Prozess zentral und in Randbereichen der Proben. Im zentralen Teil der Zylinder sind nach wie vor Risse entlang der Bauchrichtung vorhanden. Im Randbereich verringert die oberflächennahe Porosität die Verdichtung.

Tabelle 5.3 listet die Dichtewerte auf, die mithilfe der Heliumpyknometrie und der Archimedes-Methode bestimmt wurden. Mit der Heliumpyknometrie wurden höhere Werte gemessen. Helium dringt in die Porosität und Risse, die mit der Oberfläche verbunden sind ein, sodass diese Methode nur die geschlossene Porosität berücksichtigt. Vor der Messung der Archimedes-Dichte werden diese Poren mit Paraffin verschlossen, was zu geringeren Dichtewerten und insgesamt zu stark streuenden Dichtewerten führt. Die AB-Proben weisen eine relative Dichte von 91 % bezogen auf die theoretische Dichte von WC-12Co $\rho_{th} = 14,82 \text{ g/cm}^3$ auf. Hier kann teilweise offene Porosität angenommen werden, die bei relativen Dichten zwischen 85 % und 95 % erwartet wird [17], und durch die HIP Nachbehandlung nicht geschlossen wird. Dennoch führen beide Nachbehandlungs-

methoden, Sinter-HIP und HIP, zu einer gesteigerten Dichte, wobei die Verdichtung nach Sinter-HIP höher ist.

Tabelle 5.3: Dichte der Proben vor und nach der Nachbehandlung mit Sinter-HIP und HIP. Angabe von Mittelwert und Standardabweichung aus fünf Einzelmessungen.

	AB	PBF-LB + Sinter-HIP	PBF-LB + HIP
Dichte, Heliumpyknometer [g/cm ³]	13,44 ± 0,01	14,46 ± 0,07	14,28 ± 0,01
Archimedes-Dichte [g/cm ³]	13,45 ± 0,11	13,83 ± 0,57	13,88 ± 0,06
Rel. Dichte, Heliumpyknometer [%]	90,7	97,6	97,4

Die Triebkraft für das Schließen der Defekte hängt von ihrer Größe ab. Da größere Poren durch einen äußeren Druck leichter geschlossen werden, werden nach Gleichung (2.7) größere Pulverbettdefekte eher durch HIP geschlossen als durch Sinter-HIP. Unter der Annahme eines sphärischen Pulverbettdefekts mit einem Radius von 100 µm kann die Sinterspannung für Sinter-HIP und HIP unter der Annahme einer Oberflächenenergie von 1 J/m² berechnet werden.

$$\sigma_{HIP} = -\frac{2 \cdot 1 \frac{J}{m^2}}{100 \mu m} - 100 MPa = -100 MPa \quad (5.2)$$

$$\sigma_{sinter-HIP} = -\frac{2 \cdot 1 \frac{J}{m^2}}{100 \mu m} - 5 MPa = -5 MPa \quad (5.3)$$

Bei derart großen Defekten bestimmt folglich ausschließlich der externe Druck die Sinterspannung. Ein 20-fach höherer Wert für die Sinterspannung im HIP-Prozess zeigt das Potenzial, die Pulverbettdefekte zu verringern. Andererseits benetzt die Flüssigphase im Sinter-HIP Prozess die Rissflanken und führt so zu Rissschließung. Trotz unterschiedlicher Wirkungsmechanismen brachte die Nachbehandlung für beide Prozesse eine Dichtesteigerung von 90 % auf rund 97 %. Im PBF-LB-Prozess mit einem stabilen Pulverauftrag ist die Nachbehandlung mit Sinter-HIP eine sinnvollere Wahl, weil die vertikalen Risse und die Porosität verschlossen werden.

Risse

Im Folgenden werden die horizontalen Risse zwischen Proben und der Bauplatte, die beim Abkühlen nach dem Prozess zum Abspringen der PBF-LB Proben führen, näher betrachtet. Die Proben einer Charge springen teilweise bis vollständig ab, **Bild 5.13**. Das Abspringen ist auf Spannungen zurückzuführen, die durch die Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen den PBF-LB Proben und der Bauplatte verursacht werden.

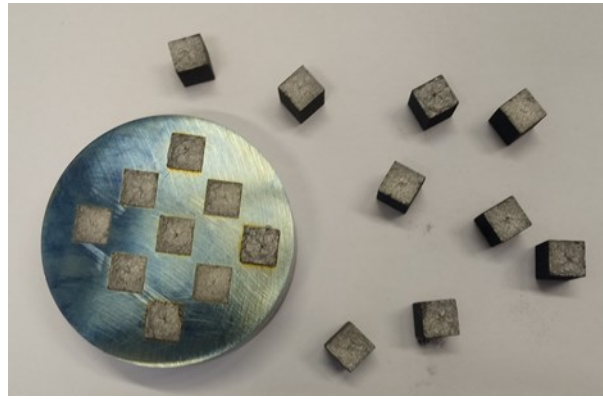


Bild 5.13: Abgesprungene PBF-LB Proben

Die Spannungen nach dem Abkühlen werden mit Abaqus [159] abgeschätzt. Dazu werden von Teppernegg et al. [150] verwendete und im Anhang zusammengetragene Werkstoffkonstanten genutzt. Die Starttemperatur für die Bauplate und die Proben wird auf 900 °C festgelegt und sinkt mit 2 K/min auf Raumtemperatur. Die Wärme wird über die Bauplate nach unten abgeführt. Das Materialverhalten der Bauplate wird als elastisch-plastisch betrachtet.

Die Verteilung der Hauptspannungen in der Bauplate und in den Würfeln ist in **Bild 5.14** dargestellt. Für bessere Übersichtlichkeit sind Bauplate und Würfel einzeln dargestellt, damit die Spannungsverteilung am Übergangsbereich sichtbar ist. In der Bauplate liegen unterhalb der Würfel Zugspannungen vor. Die maximale Hauptspannung liegt zwischen 200 MPa und 220 MPa, **Bild 5.14 a**). Im Hartmetall unterscheiden sich die Spannungen im Würfelzentrum und an den Würfelkanten deutlich. Im Bereich der Würfelkanten bilden sich Zugspannungen und im Würfelzentrum Druckspannungen aus, **Bild 5.14 b**). Die Zugspannung von 90 MPa unterliegt der Festigkeit des Hartmetalls. Da die Anbindung an der Würfelkante jedoch eine hohe Kerbwirkung hat, können hier auch Risse entstehen. Da zu Beginn des Prozesses nicht sofort eine geschlossene Pulverschicht vorliegt, können hier zusätzliche Defekte vorliegen, die die Rissausbreitung begünstigen. Chen und Yan zeigen in ihrer gekoppelten CFD-FEM-Simulation, dass an Defekten, die sich in xy-Richtung ausbreiten, hohe Spannungen in z-Richtung entstehen [160]. Diese Spannungen sorgen für Risswachstum an der Grenzfläche zwischen Würfel und Bauplate.

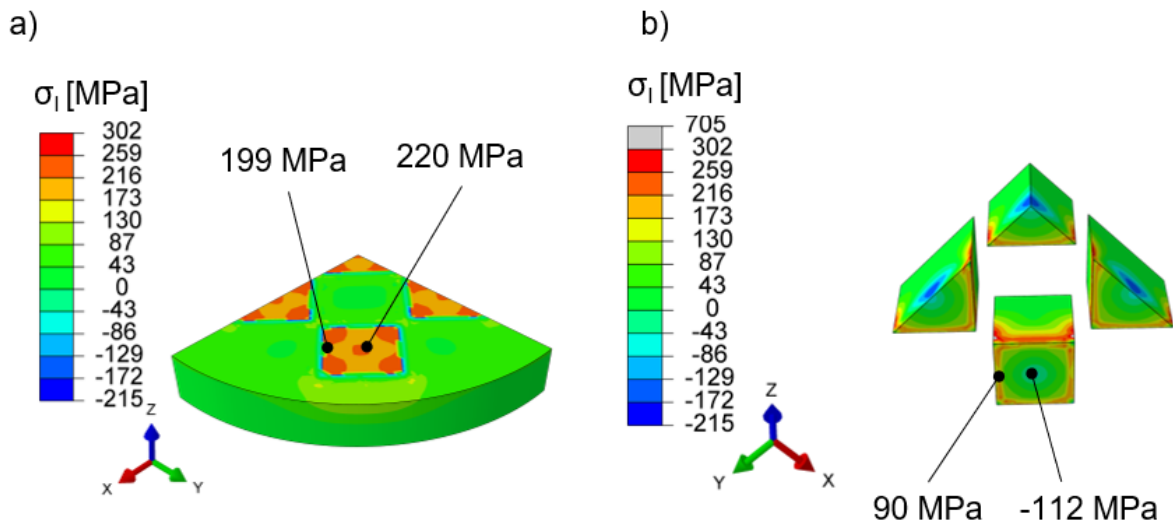


Bild 5.14: Die maximale Hauptspannung im Zentrum des Würfels und an der Kante nach dem Abkühlen aus dem PBF-LB-Prozess: a) Bauplate einzeln von oben, b) Würfeln einzeln von unten

Im Würfelzentrum wirkt eine makroskopische Druckspannung von 112 MPa. Nichtsdestotrotz finden sich in den Proben Risse entlang der Baurichtung. Um die Wirkung der Defekte zu verstehen, wird in Abaqus eine quadratische Pore mit einem Anriss in ein zweidimensionales Modell unter Annahme eines ebenen Spannungszustands mit Hartmetalleigenschaften, siehe **Tabelle 8.3** im Anhang, eingebracht. Die quadratische Pore hat eine hohe Kerbwirkung und repräsentiert die Defekte im PBF-LB Gefüge. In der Simulation wird die Abkühlbedingung aus dem PBF-LB-Prozess mit 2 K/min und die Wärmeabfuhr über die Bauplate verwendet, **Bild 5.15 a**). In **Bild 5.15 b**) ist der Bereich um die Pore vergrößert dargestellt. Die farbigen Vektoren zeigen die Richtung und die Höhe der Hauptspannung. Die Hauptspannung wirkt rissöffnend. Der schematische Riss würde sich in Baurichtung ausbreiten. Das entspricht auch dem gelb markierten Rissverlauf, wie er sich in Schliffen, **Bild 5.15 c**), findet. Die Risse, die vertikal nach oben verlaufen, entstehen vermutlich, wenn sich der Würfel von der Bauplate ablöst und die überlagerte Druckspannung entfällt. Somit liegt der Weg zu einem rissfreien Gefüge in einem gleichmäßig verdichteten, defektfreien Gefüge. Dafür muss das Pulverbett eine hohe Packungsdichte aufweisen, die durch fließfähige Agglomerate mit geringer Porosität bestimmt ist [161]. Um die Rissausbreitung in Baurichtung zu verhindern, sollten die thermisch induzierten Spannungen reduziert werden. Dafür kann eine artgleiche Bauplate aus Hartmetall verwendet werden, damit kein Unterschied in Wärmeausdehnungskoeffizienten vorliegt.

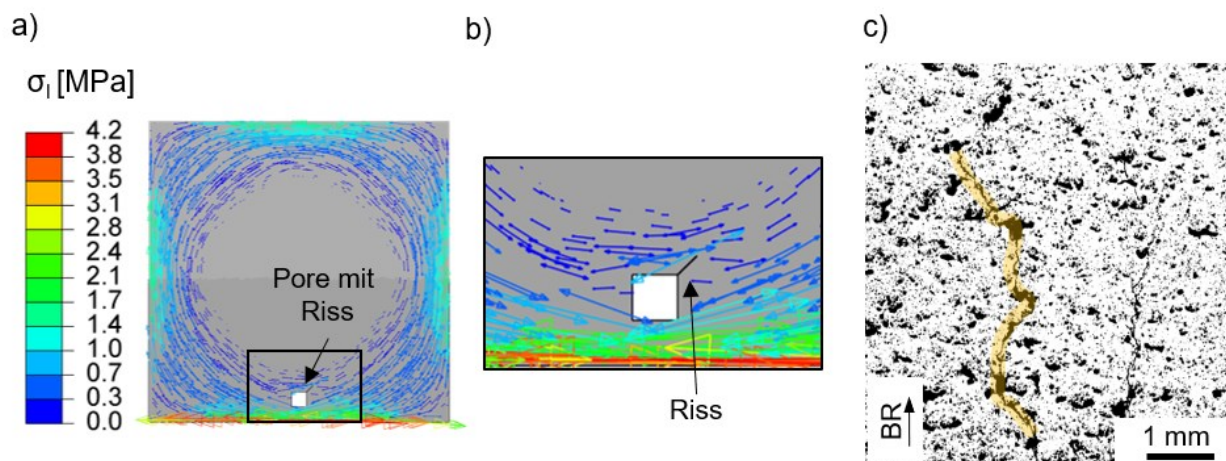


Bild 5.15: a) Verteilung der maximalen Zugspannung im abgekühlten 2D-Modell, b) Vergrößerter Ausschnitt um die Pore c) Rissausbreitung zwischen den Defekten in einer PBF-LB Probe entlang der Baurichtung

5.3.2 Kohlenstoff- und Cobaltgehalt

Der Kohlenstoff- und Cobaltgehalt beeinflussen die Breite und die Lage des Zweiphasengebiets sowie die Phasenzusammensetzung. In **Tabelle 5.4** sind die ermittelten Werte für den Cobalt- und Kohlenstoffgehalt im Pulver sowie in den PBF-LB Proben dargestellt. Für die einfachere Zuordnung im Phasendiagramm, sind die Kohlenstoff-Messwerte mit ① - ④ nummeriert. Der Cobaltgehalt sinkt durch den PBF-LB-Prozess um zwei Prozentpunkte. Da durch Röntgenfluoreszenz auch das in der η -Phase gebundene Cobalt erfasst wird, kann angenommen werden, dass das Verdampfen die Ursache für den reduzierten Gehalt an Cobalt ist. Der Cobaltgehalt verändert sich nicht mehr im Nachbehandlungsprozess.

Tabelle 5.4: Gemessene Cobalt- und Kohlenstoffgehalte entlang der Prozesskette

	Nummer in Bild 5.16	Kohlenstoff Gew.-%	Cobalt Gew.-%
XW 0738	①	$5,54 \pm 0,04$	11,71
AB	②	$5,14 \pm 0,14$	9,88
XW0738 mit C-Zugabe	③	$5,77 \pm 0,02$	
AB mit C-Zugabe	④	$5,24 \pm 0,02$	9,98
PBF-LB + HIP			10,13
PBF-LB + Sinter-HIP			10,44

Um die Auswirkung des Cobaltverdampfens auf die Phasenzusammensetzung zu verstehen, sind in **Bild 5.16** zwei quasibinäre Schnitte des Zustandsdiagramms W-C-Co bei 10 Gew.-% bzw. 12 Gew.-% Co überlagert dargestellt. Beide Diagramme zeigen die stabilen Phasen, die von der Temperatur und dem Kohlenstoffgehalt abhängen. Mit durchgezogener Linie ist das Phasendiagramm für die Zusammensetzung des Pulvers

„WC-12Co“ dargestellt, das bereits in **Bild 2.3** vorgestellt wurde. In gestrichelter Linie ist das Phasendiagramm für die Zusammensetzung „WC-10Co“ eingezeichnet. Dabei ändert sich die gesamte Zusammensetzung unter der Annahme, dass während des PBF-LB-Prozesses nur Cobalt verdampft. Das Zweiphasengebiet WC + β verschiebt sich durch die Cobaltverdampfung zu höheren Kohlenstoffgehalten, lila Pfeil. In **Bild 5.16** sind ebenfalls die Zusammensetzungen ①-④ eingezeichnet, deren gemessener Kohlenstoffgehalt auch in Tabelle 5.4 zu finden ist. Die Pfeile verbinden jeweils das Pulver und die Probe nach dem PBF-LB-Prozess. Das Ausgangspulver XW0738 ① liegt laut Berechnungen im Dreiphasenbereich WC + β + Graphit. Nach dem PBF-LB-Prozess verschiebt sich die Zusammensetzung zum Punkt ② und es gelten die gestrichelten Linien im Diagramm. Nun befindet sich die Zusammensetzung deutlich im Dreiphasengebiet WC + β + η . Die Pulvermodifikation mit zusätzlichem Kohlenstoff bringt die Punkte ③ und ④ in das Diagramm. Das modifizierte Pulver liegt laut Messungen aus Tabelle 5.4 deutlich im Dreiphasenbereich WC + β + Graphit. Der PBF-LB-Prozess verringert auch in diesem Fall den Kohlenstoffgehalt, sodass die Zusammensetzung bei Punkt ④ landet. Die Kohlenstoffveränderung im Pulver (Abstand der Punkte ①-③) kann vorerst nicht mit der Veränderung in den PBF-LB-Proben (Abstand der Punkte ②-④) korreliert werden. Es sind noch weitere Iterationen notwendig, um eine Zusammensetzung im Zweiphasen-Gebiet zu erhalten.

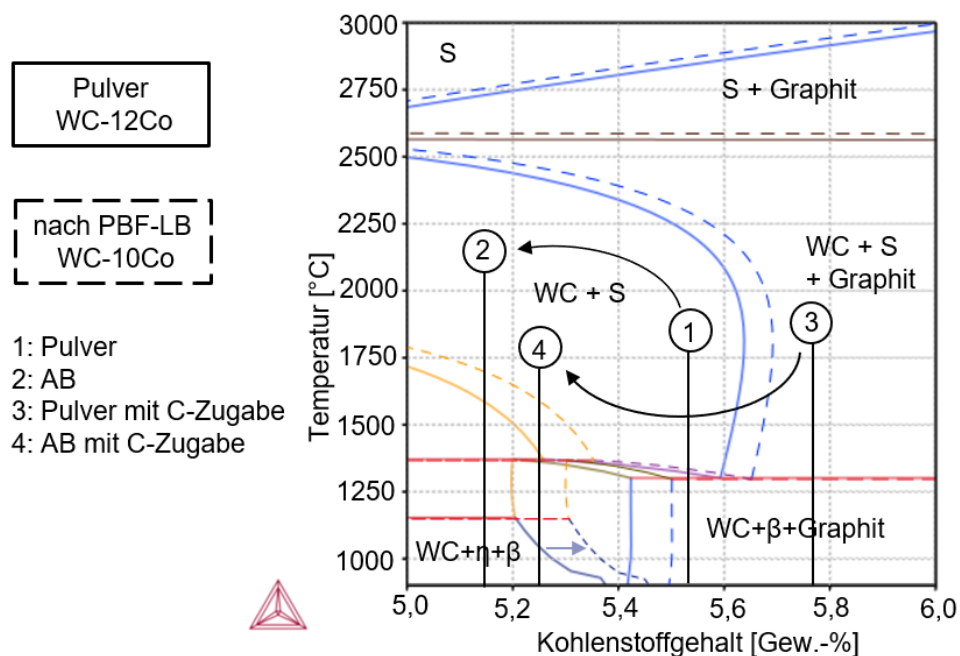


Bild 5.16: Quasibinärer Schnitt durch das Phasendiagramm W-C-Co bei 10 Gew.-% Co und 12 Gew.-% Co mit eingetragenen Zusammensetzungen auf Basis der Tabelle 5.4.

Nach PBF-LB ist die Zusammensetzung trotz Kohlenstoffzugabe im (WC + β + η)-Bereich. Mögliche Ursachen für den reduzierten Kohlenstoffgehalt sind die Verdampfung von Cobalt, in dem zuvor Kohlenstoff gelöst wurde oder das Entweichen als CO₂, wenn Oxide reduziert werden. Neben der Lage und der Breite des Zweiphasengebiets, wirkt sich der Cobaltgehalt auf den Volumenanteil der Schmelze aus. Der Volumenanteil der Schmelze wird in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts und der Temperatur für beide Zusammensetzungen WC-12Co und WC-10Co mithilfe der Software Thermocalc berechnet und in **Bild 5.17** dargestellt. Der Temperaturbereich wird für den PBF-LB-Prozess bzw. die Sinter-HIP Nachbehandlung zwischen 1400 °C und 2800 °C gewählt. Mit steigender Temperatur werden mehr Wolfram und Kohlenstoff im Cobaltmischkristall beziehungsweise der Cobaltschmelze gelöst und der Volumenanteil der Schmelze steigt. Die größte Zunahme ist im Bereich 2400 – 2600 °C. Der Schmelzanteil sinkt laut Berechnungen durch die Cobaltverdampfung, vgl. **Bild 5.17** a) und b).

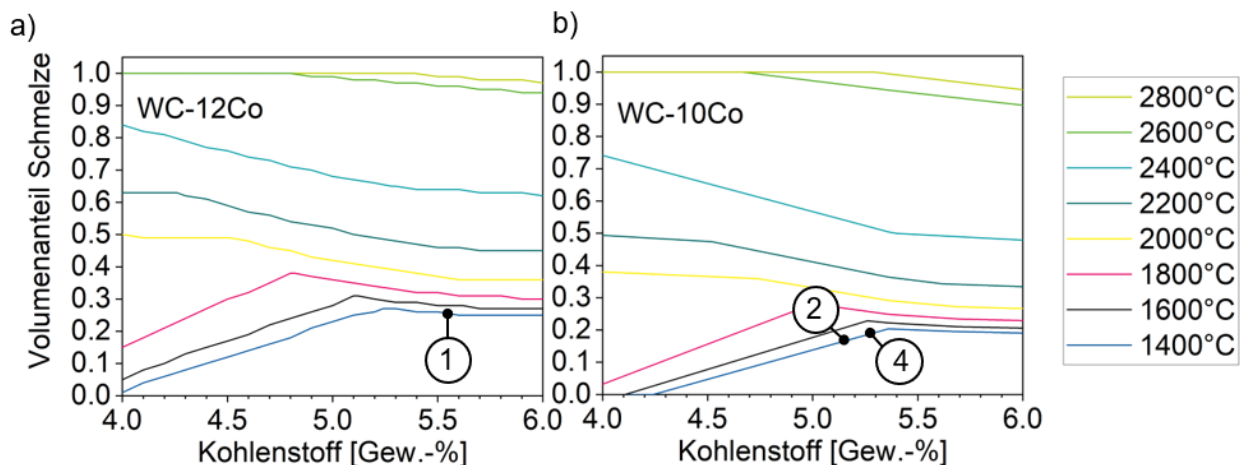


Bild 5.17: Volumenanteil der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur und Kohlenstoffgehalt in a) WC-12Co und b) WC-10Co. Die nummerierten Einträge entsprechen den Werkstoffen aus **Tabelle 5.5**.

Der Übergang zwischen dem WC + β - und WC + β + η -Bereich wird durch den abknickenden Verlauf im Bereich 1400 – 1800 °C sichtbar. Durch die Bildung der η -Phase sinkt der Schmelzanteil zusätzlich, was die Verdichtung mit Flüssigphase behindert. Für die Sinter-HIP Nachbehandlung der AB-Probe aus **Tabelle 5.4** bei 1400 °C bedeutet die Cobalt- und Kohlenstoffverdampfung eine Reduktion der Schmelze von 25 Vol-% auf 16 Vol-% verglichen mit dem Ausgangspulver, **Tabelle 5.5**. Die Zugabe von zusätzlichem Kohlenstoff zum Pulver erhöht den Schmelzanteil im PBF-LB auf mindestens 18 Vol-%. Damit für die Zusammensetzung ② gleich viel Schmelze verglichen zu WC-12Co entsteht, muss die Temperatur auf 1800 °C erhöht werden. Die Temperatursteigerung wird ebenfalls das WC-Kornwachstum beschleunigen, was die Härte des Hartmetalls verringern wird.

Tabelle 5.5: Volumenanteil der Schmelze bei 1400 °C basierend auf Thermocalc-Berechnungen in Bild 5.17 unter Berücksichtigung des gemessenen Kohlenstoffgehalts.

		Kohlenstoff Gew.-%	Phasendiagramm	Schmelzanteil Vol.-%
①	Pulver	5,54	WC-12Co	25
②	AB	5,14	WC-10Co	16
④	AB mit C-Zugabe	5,24	WC-10Co	18

Der erhöhte Schmelzanteil nach Kohlenstoffzugabe kann zur Verdichtung im PBF-LB-Prozess und auch im nachfolgendem Sinter-HIP-Prozess beitragen. In Tabelle 5.6 sind die Dichtewerte für die PBF-LB Proben aus Pulver mit zusätzlichem Kohlenstoff dargestellt. Die relative Dichte nach dem Heliumpyknometer ist in Bezug auf die theoretische Dichte von WC-12Co $\rho_{th} = 14,82 \text{ g/cm}^3$ angegeben. Die erzielten Dichten sind mit den Proben aus Tabelle 5.3 vergleichbar, weil dieselben Parameter für die Herstellung genutzt wurden. Die Kohlenstoffzugabe erhöht die relative Dichte im AB Zustand um 0,5 %, was auf den leichten Anstieg des Schmelzanteils von 16 Vol.-% auf 18 Vol.-% zurückzuführen ist.

Tabelle 5.6: Dichte der Proben mit zusätzlichem Kohlenstoff vor und nach der Nachbehandlung mit Sinter-HIP

	Dichte, Heliumpyknometer [g/cm ³]	Rel. Dichte, Heliumpyknometer [%]
AB mit C-Zugabe	13,51 ± 0,14	91,2
PBF-LB + C + Sinter-HIP	14,40 ± 0,10	97,2

Der Kohlenstoffgehalt nach PBF-LB konnte nicht wie gewünscht erhöht werden. Die Pulvermodifikation durch Kohlenstoffzugabe ist nicht ohne weitere Agglomerations- oder Legierungskonzepte möglich. Die gebildeten Agglomerate, **Bild 5.4 b**), haben sich möglicherweise aufgrund hoher Dichteunterschiede zum WC-12Co Pulver beim Pulverauftrag entmischt [162]. Trifft der Laserstrahl auf die Agglomerate kann es außerdem durch die hohe Absorption innerhalb von Nanosekunden zur Sublimation von Ruß kommen [163]. Damit entweicht der zugegebene Kohlenstoff in die Prozesskammer ohne die Hartmetall-Zusammensetzung zu beeinflussen.

Wie im Phasendiagramm für WC-10Co, **Bild 5.16**, bereits gezeigt, liegt die Zusammensetzung ② im (WC + β + η)-Bereich. Das in **Bild 5.18** dargestellt Gefüge wurde mit Murakami-Lösung geätzt und hinsichtlich des Auftretens der η -Phase untersucht. Die AB-Proben weisen sphärische Defekte auf, **Bild 5.18 a**). In den AB-Proben ist die feine schwarz-braun erscheinende η -Phase nach der Ätzung gleichmäßig im Gefüge verteilt, **Bild 5.18 b**). Domashenkov et al. fanden mithilfe der Rietveld Analyse 3 % $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ in WC-

12Co Proben nach PBF-LB [164]. Die η -Phase kann durch die schnelle Abkühlung stabilisiert werden [11], sodass die Entstehung im PBF-LB-Prozess auch bei geringerer Unterkühlung als im Sinterprozess möglich ist. Nach der Sinter-HIP Nachbehandlung, **Bild 5.18 c)** liegt die η -Phase akkumuliert vor. Es gibt daneben auch Bereiche, die frei von η -Phase sind. Nach HIP ist die Morphologie der η -Phase unverändert, **Bild 5.18 d)**.

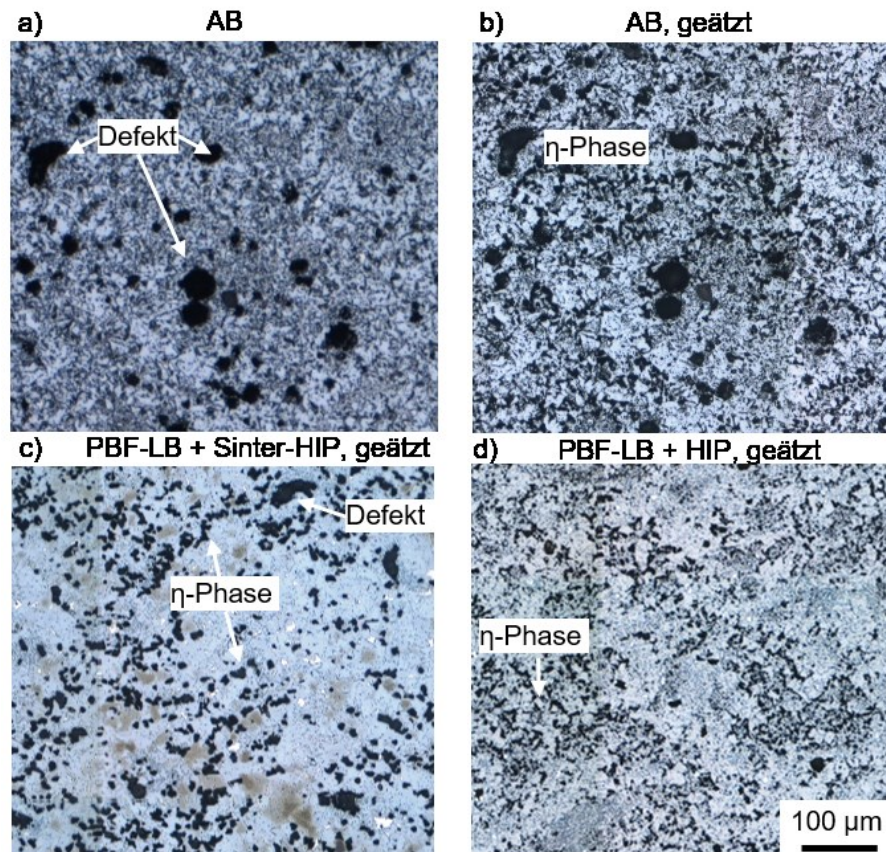


Bild 5.18: Das AB Gefüge a) vor und b) nach dem Ätzen mit Murakami-Reagenz, c) Sinter-HIP und d) HIP

In der Darstellung des geätzten Gefüges können nicht die einzelnen Formen der η -Phase unterschieden werden. Deswegen wird im Folgenden die Röntgenbeugung für die Charakterisierung der Phasen eingesetzt. Der Anteil der Karbidphase an der Oberfläche wurde dafür mit längerer Ätzzeit reduziert, um den Einfluss der Prozessparameter auf die Phasenzusammensetzung zu verstehen. Durch dieses Vorgehen ist eine Quantifizierung der Phase nicht mehr möglich. Die untersuchten Faktoren sind:

A: Laserleistung bei gleichbleibender Vorheizstrategie und Scangeschwindigkeit

$$T_{\text{subs}} = 700 \text{ °C, NIR b und } v_s = 1080 \text{ mm/s}$$

B: Vorheizstrategie bei gleichbleibender Scangeschwindigkeit und einer ähnlichen Laserleistung

$$v_s = 1080 \text{ mm/s und } P_L = 300 - 320 \text{ W}$$

C: Nachbehandlungsrouten mit HIP und Sinter-HIP

$T_{\text{subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b; $P_L = 240\text{ W}$ und $v_S = 1080\text{ mm/s}$

D: Kohlenstoffgehalt im Ausgangspulver

$T_{\text{subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b; $P_L = 240\text{ W}$ und $v_S = 1080\text{ mm/s}$.

In allen Darstellungen dient das verwendete XW0738 Pulver als Referenz.

A: Die Laserleistung bestimmt den Energieeintrag im PBF-LB-Prozess. Die Proben aus einer Charge, mit der NIR b-Vorheizstrategie und konstanter Scangeschwindigkeit von 1080 mm/s hergestellt, werden mit aufsteigender Laserleistung untersucht. Die normierten Diffraktogramme des Pulvers und der Proben mit 220 W, 280 W und 320 W sind in **Bild 5.19 a)** dargestellt. Unabhängig von der Laserleistung zeigen die Diffraktogramme der PBF-LB-Proben Signale für die η -Phasen $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ und $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Mit steigender Laserleistung werden allerdings wie erwartet die β -Co Peaks bei $51,5^\circ$ schwächer. Nach PBF-LB ist in allen Proben ein Peak bei $46,3^\circ$ sichtbar, der (331)- bzw. (422)-Gitterebenen der $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ -Phase zugeordnet werden kann. Alle PBF-LB Proben weisen die $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ -Phase auf, deren (511)-Ebenen bei $49,4^\circ - 49,6^\circ$ identifiziert werden können. In **Bild 5.19 b)** ist der normierte Peak für die (100)-Ebene in WC dargestellt. Der Abstand der (100)-Ebenen gibt die Länge der Gitterkonstante entlang der c-Achse wieder, die auf die Kohlenstoffstöchiometrie schließen lässt. Der Peak wird mithilfe der Pseudo-Voigt-Fitfunktion mit der Software OriginPro [143] angepasst. Damit werden die Lage des Peaks und die Halbwertsbreite bestimmt. Die Peaklage und -form unterscheiden sich kaum für die untersuchten Proben. Damit wird die Stöchiometrie und die Defektdichte in der WC-Phase nicht durch die Laserleistung beeinflusst.

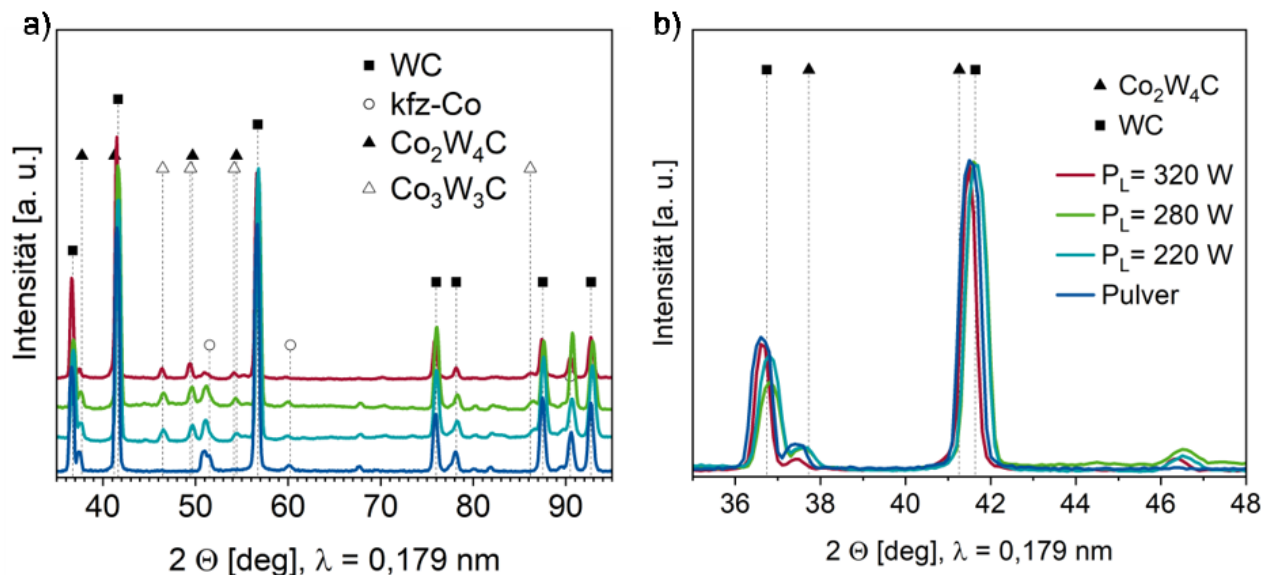


Bild 5.19: Phasenanalyse des XW 0738 Pulvers und der PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Laserleistung. Für alle PBF-LB Proben gelten $T_{\text{subs}} = 700\text{ °C}$, NIR b und $v_s = 1080\text{ mm/s}$.

B: Die Vorheizstrategie beeinflusst die mittlere Temperatur und die Prozessdauer im PBF-LB-Prozess, **Tabelle 5.1**. Damit kann die Phasenentstehung und ihr Wachstum beeinflusst werden. Der Einfluss der Vorheizstrategie auf die Phasenzusammensetzung ist in **Bild 5.20 a)** dargestellt. Unabhängig von der Vorheizstrategie entsteht die η -Phase im PBF-LB-Prozess. Durch die NIR-Vorheizung (grüne und rote Linien) wird der $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ -Peak bei $46,5^\circ$ verstärkt.

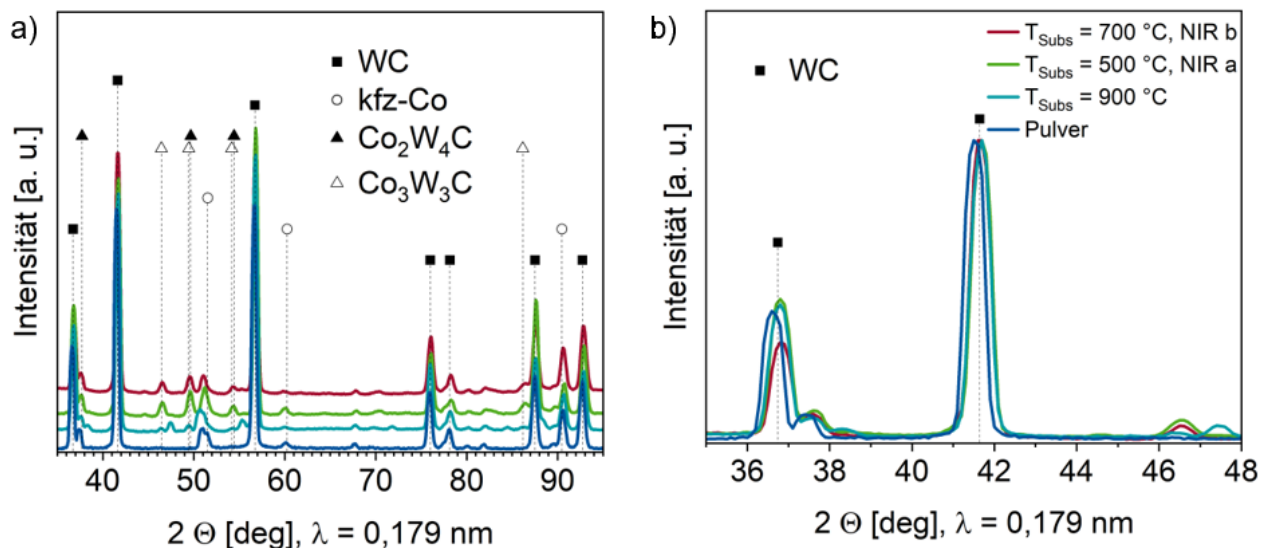


Bild 5.20: Phasenanalyse des XW0738 Pulvers und der PBF-LB Proben mit den angewandten Vorheizkonzepten. Die Prozessparameter für die blaue und grüne Kurve sind $v_s = 1080\text{ mm/s}$ und $P_L = 300\text{ W}$. Die rote Kurve entspricht $v_s = 1080\text{ mm/s}$ und $P_L = 320\text{ W}$.

In **Bild 5.20 b**) ist der (100)-Peak der WC-Phase bei $2\Theta = 41,6^\circ$ überlagert und normiert dargestellt. Es sind keine Unterschiede zwischen den PBF-LB-Proben sichtbar. Die Peaklage verschiebt sich nach dem PBF-LB-Prozess gleichermaßen zum größeren Winkel hin, der für alle Vorheizstrategien gleich ist. Die Peakbreite verändert sich nicht. Damit kann ebenfalls kein Zusammenhang der Vorheizstrategie auf die Phasenzusammensetzung nachgewiesen werden. Für alle drei Vorheizarten bildet sich η -Phase im PBF-LB-Prozess.

C: In **Bild 5.21** sind die identifizierten Phasen entlang der Prozesskette vom Pulver bis zu nachbehandelten Proben dargestellt. Im Pulver können WC und β -Co eindeutig identifiziert werden. Nach PBF-LB sind sowohl die WC- als auch die Cobaltpeaks verbreitert. Die Peakverbreiterung wird vermutlich durch Gitterverzerrung aufgrund beträchtlicher Menge an Wolfram verursacht, die in β -Co gelöst ist. Auf der Grundlage der durchgeführten Analyse kann die Zersetzung von WC zu W_2C und WC_{1-x} in der Karbidphase angenommen werden. Ermrich et al. [138] beobachteten mit einem Mikrodiffraktometer kleine Bereiche von W_2C und WC_{1-x} in laserbehandelten WC-6Co Proben. Allerdings war die Laserenergiedichte in ihrer Studie um zwei Größenordnungen geringer als im eigenen PBF-LB-Prozess. Daher ist in AB-Proben ein erheblicher Anteil an Zersetzungsprodukten W_2C und WC_{1-x} zu erwarten. Obwohl diese einzelnen Phasen nicht bestimmt werden konnten, sind die WC-Peaks breiter und verschieben sich zu höheren 2Θ -Winkeln. Diese Verschiebung bedeutet kleinere Gitterparameter, was durch eine Änderung der Stöchiometrie oder Druckeigenspannungen im WC erklärt werden kann. Nach dem Sinter-HIP werden die Eigenspannungen teilweise beseitigt [28], sodass sich die Peakbreite im XRD-Diagramm verringert, **Bild 5.21 b**). Außerdem wurden neue Peaks bei $40,7^\circ$ und $49,0^\circ$ gefunden, die sich auf die (331)- bzw. (511)-Ebenen in Co_2W_4C beziehen. Weiterhin wird ein signifikanter Peak bei $42,9^\circ$ identifiziert, der sich auf die (111)-Ebene in WC_{1-x} bezog. W_2C wurde anhand der Peaks der (110)- und (112)-Ebenen bei $40,3^\circ$ und $73,3^\circ$ identifiziert. Mit kfz-Co assoziierte Peaks können bei $51,5^\circ$ und $90,5^\circ$ unter Verwendung der (111)- bzw. (220)-Ebenen identifiziert werden.

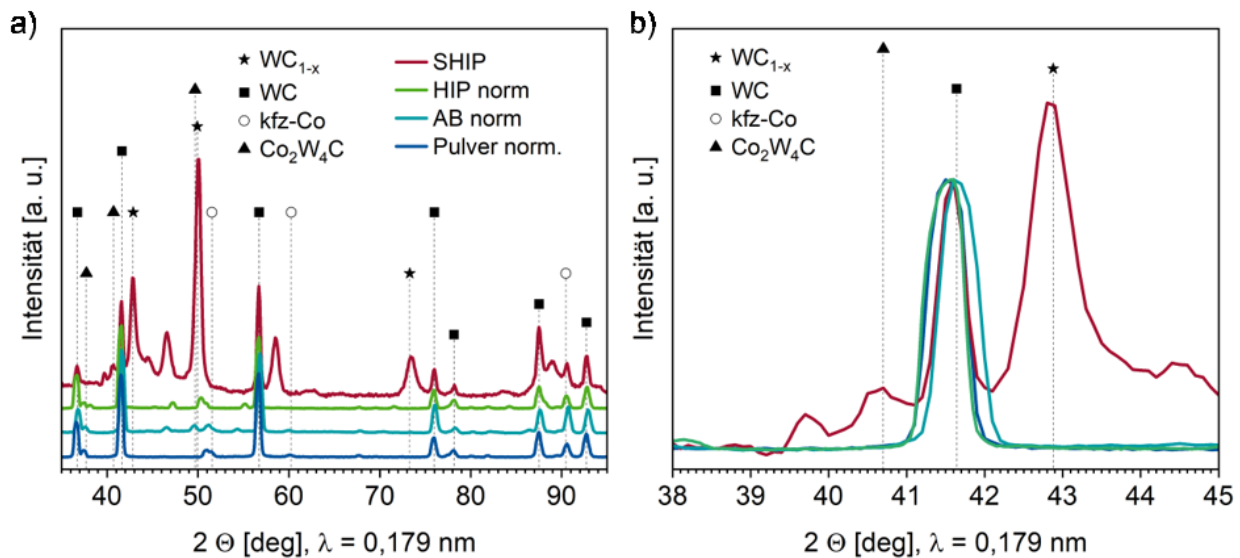


Bild 5.21: Phasenanalyse des XW0738 Pulvers, AB, nach Sinter-HIP und HIP, b) normierte WC (100) Peaks. Die Prozessparameter für die PBF-LB Proben sind $T_{\text{subs}} = 700^\circ\text{C}$, NIR b; $P_L = 240\text{ W}$; $v_s = 1080\text{ mm/s}$.

Die WC-Peaklage, **Bild 5.21 b)** verschiebt sich nach beiden Nachbehandlungsverfahren wieder zu größeren Winkeln hin. Der Peak in der PBF-LB + HIP Probe ist schlechter angepasst als alle anderen, was an dem geringeren R^2 -Wert erkennbar ist, **Tabelle 8.9** im Anhang. Deswegen können die Lage des Maximums und die Peakbreite nur vorbehaltlich verglichen werden. Nach der Sinter-HIP Nachbehandlung ist die Halbwertsbreite deutlich reduziert. Die Halbwertsbreite kann durch das Messinstrument beeinflusst werden. Da jedoch alle Diffraktogramme mit derselben Anlage aufgenommen wurden, werden Eigenspannungen, Stapelfehler und Versetzungen ursächlich für die Peakverbreiterung sein [144]. Somit ist es möglich, dass die WC-Körner während der Sinter-HIP Behandlung ausheilen und einige Korngrenzen abgebaut werden, was in Kapitel 5.3.3 näher beschrieben wird.

Die untersuchten Parameter im PBF-LB-Prozess zeigen keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung. Der PBF-LB-Prozess führt zur Bildung der η -Phase, die auch nach der Nachbehandlung vorliegt. Die einzelnen Phasen sind nach der Sinter-HIP Behandlung stärker ausgeprägt und deutlicher im Diffraktogramm zu erkennen. Nichtsdestotrotz ist das untersuchte Volumen von ca. $0,3\text{ mm}^3$ gering und repräsentiert nicht die Gesamtheit der Phasen.

D: Neben den Prozessparametern entscheidet der Kohlenstoffgehalt des Pulvers über die Phasenzusammensetzung. Deswegen sind in **Bild 5.22** die normierten Diffraktogramme für PBF-LB-Proben mit ursprünglichem Pulver (blau) und mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt (grün) dargestellt. Um die Ausprägung der Phasen zu betonen, wird die Probe mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt zusätzlich mit Sinter-HIP (rot) nachbehandelt. Zusätzlicher

Kohlenstoff bewirkt eine reproduzierbare Änderung in der Phasenzusammensetzung. Die Intensität der $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ -Phase am Beispiel der (400)- und (511)-Peaks verringert sich. Die Lage der β -Co-Phase kann nicht eindeutig den Literaturwerten [140] zugeordnet werden. Weiterhin ist nach Kohlenstoffzugabe hexagonales α -Co messbar, erkennbar am (511)-Peak bei $55,4^\circ$ und (114)-Peak bei $47,5^\circ$. Der Peak bei $2\Theta = 46,6^\circ$ kann $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ zugeordnet werden. Nach Sinter-HIP wird das Signal der (111)-Ebene der β -Co-Phase bei $51,3^\circ$ deutlich ausgeprägter, während die η -Phase nachlässt.

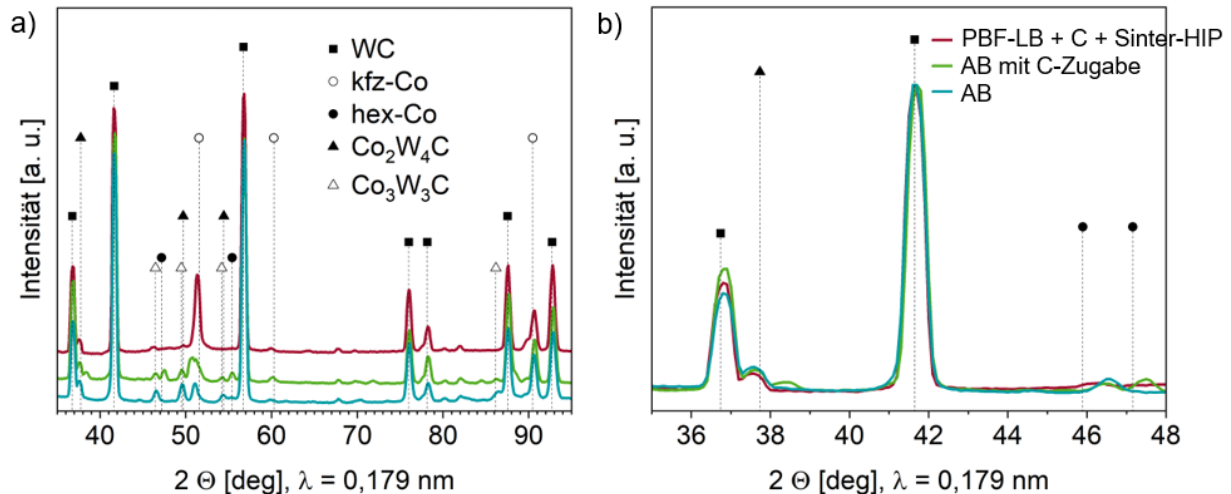


Bild 5.22: a) Diffraktogramme für PBF-LB Proben aus XW0738, sowie PBF-LB Proben mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt vor und nach Sinter-HIP, b) normierte WC (100) Peaks. Die Proben sind mit den gleichen Prozessparametern $P_L = 240$ W und $v_s = 1080$ mm/s hergestellt.

Die Peaklage und -Form des WC (100)-Peaks verändert sich nicht durch die Kohlenstoffzugabe. Somit wirkt der zusätzliche Kohlenstoff der Bildung der η -Phase entgegen, hat aber keine Wirkung auf die WC-Phase. Die Aussagekraft der Diffraktogramme nach Sinter-HIP sinkt, weil die η -Phase agglomeriert vorliegt und es auch Bereiche mit mehr η -Phase gibt.

5.3.3 Karbidphase

Nachdem die Gesamtheit der Phasen im vorigen Kapitel dargestellt wurde, liegt im Folgenden der Fokus auf der Karbidphase. Da Wolfram im Vergleich zu Cobalt und Kohlenstoff ein sehr hohes Atomgewicht hat, wird der Rückstreuелектроненконтраст für die Darstellung des Gefüges und die qualitative Verteilung des Wolframs genutzt. **Bild 5.23** zeigt repräsentative Merkmale des Gefüges nach PBF-LB. In **Bild 5.23 a)** ist eine Wärmeinflusszone (WEZ) zwischen der blauen und schwarzen Linie zu erkennen. Oberhalb der schwarzen Linie ist ein Schmelzbad zu erkennen. In diesem Bereich sind feine sphärische Poren gleichmäßig verteilt. Die helle Farbe des Schmelzbads weist auf eine hohe Konzentration von Wolfram hin, das im Cobaltbinder gelöst ist. Der Wolframgehalt in der

Binderphase ist ähnlich hoch zur Karbidphase [164]. Sowohl in der WEZ als auch innerhalb des blauen Rahmens in **Bild 5.23 b)** sind eutektische Strukturen in der Binderphase vorhanden. Konyashin et al. [15] identifizierten ähnliche Strukturen als η -Phasen bei der Untersuchung der Benetzbarkeit von Wolframkarbid. In ihrer Studie waren η -Phasen in stöchiometrischen und kohlenstoffarmen WC-65Co-Modellbinderlegierungen vorhanden. Gleichzeitig wurden mit Wolfram übersättigte Binderbereiche gefunden, blaue Pfeile in **Bild 5.23 b)**. In der Nähe der WC-Körner sind Diffusionszonen von mehreren hundert nm deutlich als dunkle Ränder sichtbar (Vergrößerung in der roten Box in **Bild 5.23 b)**). Hier ist der Wolframgehalt niedriger, weil dieses sich an WC-Körnern wiederausscheidet.

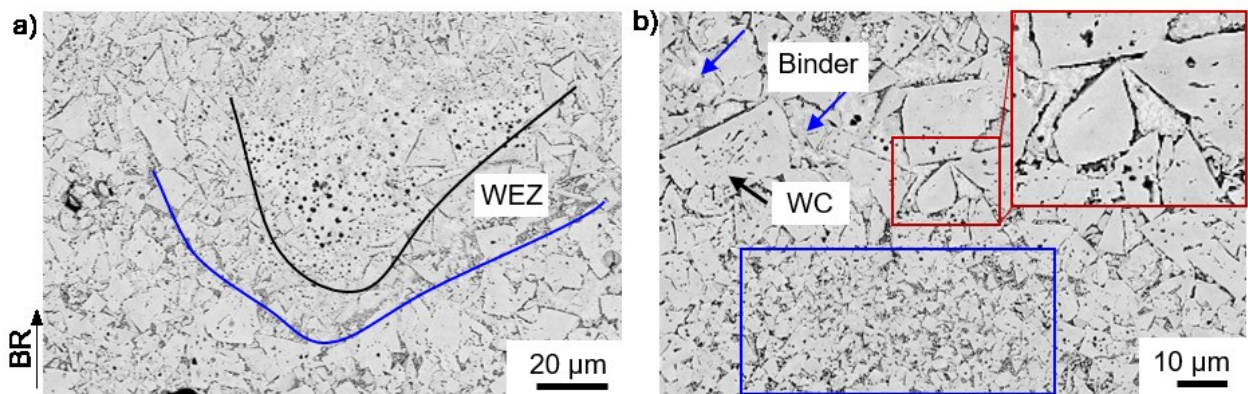


Bild 5.23: Gefüge nach PBF-LB a) Wärmeeinflusszone, b) eutektische Strukturen (blaue Box) und Diffusionszonen (rote Box) in der Binderphase

Im Folgenden wird das Augenmerk auf die Karbidphase gelegt. Das WC-Kornwachstum wird in Abhängigkeit von der Vorheizstrategie, der Kohlenstoffzugabe und der Nachbehandlung untersucht. In **Bild 5.24** ist die durch Ätzung freigelegte Karbidphase neben einem metallographischen Schliff dargestellt. Im Gefüge sind eckige Karbide neben rundlichen Strukturen erkennbar. Die eckigen Karbide weisen zwei verschiedene Aspektverhältnisse auf. Zum einen sind die prismenförmigen Karbide mit einem hohen h/t Verhältnis vorhanden, zum anderen entstehen durch die Zusammenlagerung plattenförmiger Karbide mit einem niedrigen h/t Verhältnis Riesenkcarbide.

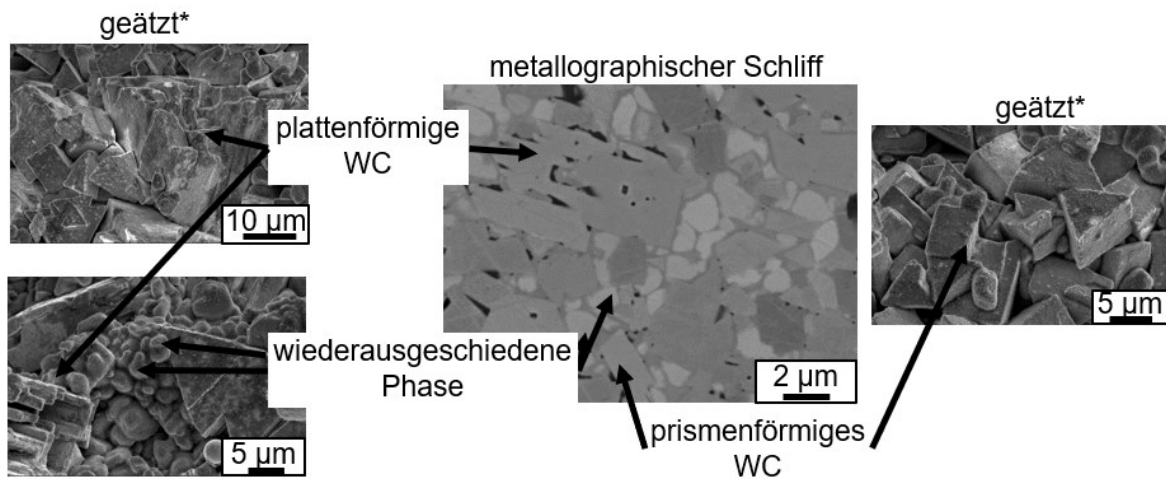


Bild 5.24: Morphologie der einzelnen Gefügebestandteile in PBF-LB WC-12Co.

*Geschliffene und geätzte Probe sind zwei PBF-LB-Proben, die mit gleichen PBF-LB-Parametern hergestellt wurden

Im vorigen Kapitel wurde der Einfluss der Vorheizstrategie auf die Phasenzusammensetzung vorgestellt. Da die Temperatur und die Aufbauzeit durch die Vorheizstrategie beeinflusst werden, wird das WC Kornwachstum für die verwendeten Vorheizstrategien näher beschrieben. In **Bild 5.25 a)** sind die WC-Korngrößen in Probe Nr. 9 in unterschiedlicher Bauhöhe für die drei Vorheizstrategien dargestellt. Da die Laserleistung, Scangeschwindigkeit und die Position auf der Bauplatte gleich sind, kann der Einfluss der Vorheizstrategie deutlich gezeigt werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Bauhöhe im Bereich < 10 mm keinen Einfluss auf die WC-Korngröße hat. Die Vorheizstrategie hat jedoch einen signifikanten Effekt auf das WC-Kornwachstum. Die WC-Korngröße sinkt von $T_{\text{Subs}} = 900$ °C über NIR a zu NIR b. Das trifft sowohl für die feinen (D_{10}) als auch für die groben Körner (D_{90}) zu, wobei für die Korngröße D_{90} der Unterschied deutlicher ist.

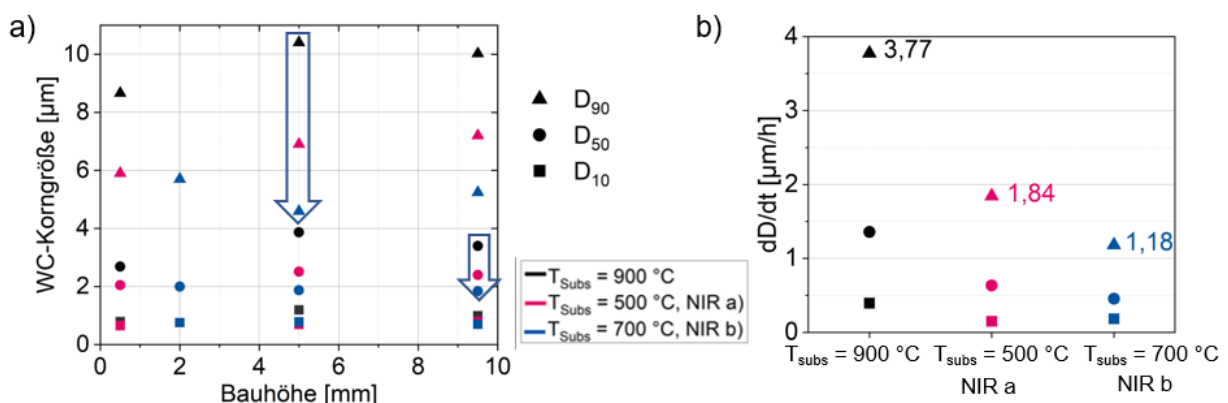


Bild 5.25: WC-Kornwachstum für die verwendeten Vorheizstrategien: a) WC-Korngröße in Abhängigkeit von der Bauhöhe für drei Vorheizstrategien in Probe Nr. 9, b) die Kornwachstumsgeschwindigkeit basierend auf der Aufbauzeit.

Die Aufbaugeschwindigkeit für die verwendeten Vorheizstrategien aus **Tabelle 5.1** wird für die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit der WC-Körner dD/dt herangezogen. Dafür wird die Differenz der Korngröße in der PBF-LB-Probe und der im Pulver durch die Gesamtbauzeit dividiert. Die Prozesszeit inkludiert nicht die Abkühlung auf Raumtemperatur, weil für Temperaturen $<900\text{ °C}$ kein WC-Kornwachstum zu erwarten ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde für die Korngrößen D_{10} , D_{50} und D_{90} bestimmt und ist in **Bild 5.25 b)** dargestellt. Die veränderte Vorheizstrategie wirkt sich vor allem auf das Wachstum der größeren WC-Körner aus. Die Wachstumsgeschwindigkeit halbiert sich für D_{90} mit der entwickelten Vorheizstrategie NIR b.

Einige experimentell ermittelte Kornwachstumsraten, basierend auf Literaturwerten, sind in **Tabelle 5.7** zusammengefasst. Die mittlere Ausgangskorngröße D_0 ist mit der D_{90} WC-Korngröße im Pulver von $0,85\text{ }\mu\text{m}$ vergleichbar. Die Temperatur im PBF-LB-Prozess ist lokal und zeitlich begrenzt deutlich höher als bei den aus der Literatur entnommenen Messungen. Folglich ist die ermittelte Wachstumsgeschwindigkeit von $1,18 - 3,77\text{ }\mu\text{m/h}$ deutlich höher als in der Literatur. Die einzige vergleichbare Wachstumsrate liegt für WC-10Co mit überhöhtem Kohlenstoffgehalt bei 1540 °C (grau unterlegt). Diese Wachstumsrate hat eine ähnliche Größenordnung mit der entwickelten NIR b-Vorheizstrategie. Damit nähert sich die Vorheizstrategie NIR b Mechanismen an, die in konventionellen Prozessen vorliegen.

Tabelle 5.7: Geschwindigkeit für WC-Kornwachstum aus der Literatur

Werkstoff	D_0 μm	T $^{\circ}\text{C}$	dD/dt $[\mu\text{m/h}]$	Quelle
WC-20Co	2	1450	0,1	[35]
WC-10Co, Graphit	1	1380	0,48	[42]
		1460	0,78	
		1540	1,39	
WC-10Co, η -Phase	1	1380	0,05	[42]
		1460	0,24	
		1540	0,25	

In **Bild 5.26** ist das Gefüge nach der Sinter-HIP-Behandlung dargestellt. Hier ist eine inhomogene Verteilung der Binderphase zu erkennen. Einerseits lässt sich in **Bild 5.26 a)** ein Bereich der hohen Kontiguität der Karbidphase erkennen. Andererseits ist in **Bild 5.26 b)** ein Bereich mit geringer Kontiguität und gleichmäßig verteilten feinen WC-Körnern zu sehen. Die Kontrastanalyse der RE-Bilder wird verwendet, um den Wolframgehalt in der Binderphase mit dem Kontrast zwischen WC in hellgrau und der

Binderphase in dunkelgrau zu korrelieren. Der Wolframgehalt in der Binderphase nimmt nach dem Sinter-HIP-Prozess ab. Auffallend ist, dass die ursprünglich im Pulver vorhandenen WC-Körner während PBF-LB und Sinter-HIP gewachsen sind. Darüber hinaus lässt der Vergleich zwischen dem AB- (**Bild 5.23**) und dem Sinter-HIP Gefüge vermuten, dass während der Sinter-HIP Nachbehandlung neue kleinere WC-Körner aus den übersättigten Binderbereichen ausgeschieden werden.

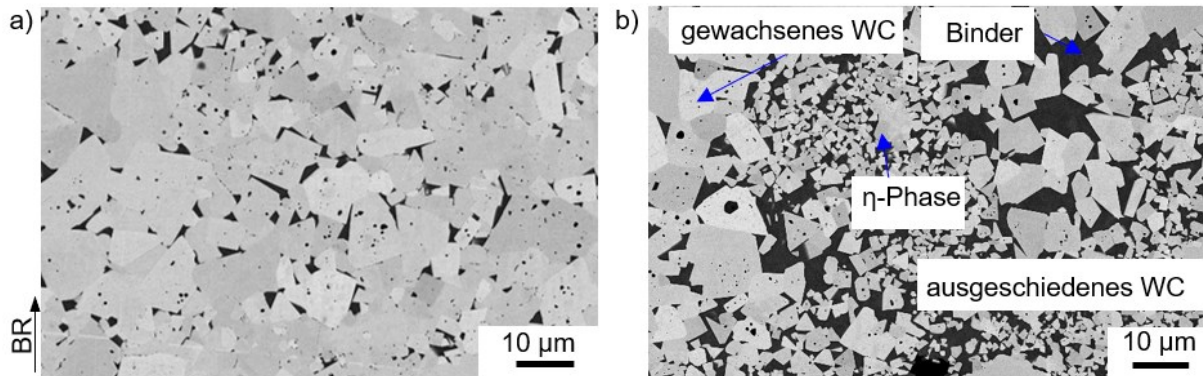


Bild 5.26: RE-Aufnahme des Gefüges nach Sinter-HIP a) ausgeprägtes WC-Kornwachstum, b) WC Wiederausscheidung in der Binderphase

Das Gefüge der HIP-Proben zeigt Ähnlichkeiten sowohl zum Gefüge nach PBF-LB als auch zu dem nach Sinter-HIP, wie in **Bild 5.27** zu sehen ist. Der Binder ist nicht mehr mit Wolfram übersättigt wie in den AB-Proben und somit ähnlich zu den Sinter-HIP-Proben. Auf der anderen Seite ist die Verteilung der η -Phase ähnlich zu den AB-Proben, was im nächsten Kapitel näher beschrieben wird. Aus den Schmelzpools mit Gasporen, wie in **Bild 5.23 a)**, werden in **Bild 5.27 b)** WC-Körner ausgeschieden. Die WC-Körner sind porös und unterscheiden sich in ihrer Form von den der Sinter-HIP-Proben.

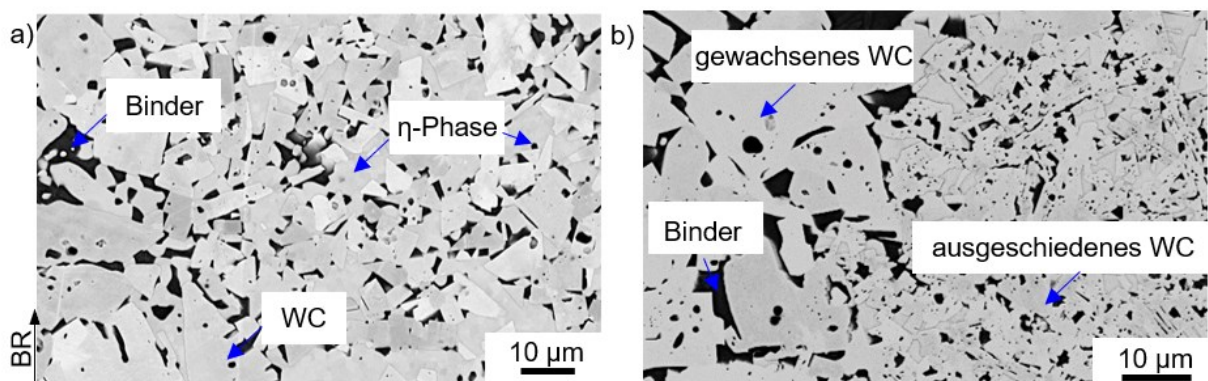


Bild 5.27: RE-Aufnahme des Gefüges nach HIP a) ausgeprägtes WC-Kornwachstum, b) WC Wiederausscheidung in der Binderphase

In **Bild 5.28** sind die WC-Korngrößen D_{10} , D_{50} und D_{90} und die mittlere Korngröße dargestellt, die entlang der Prozesskette mit dem Linienschnittverfahren bestimmt wurden. Die mittlere Korngröße steigt deutlich von $0,51 \mu\text{m}$ im Pulver auf $2,47 \mu\text{m}$ nach dem PBF-LB-

Prozess. Dieser Anstieg setzt sich während der Sinter-HIP Nachbehandlung fort. Hingegen ändert sich während der HIP Nachbehandlung die mittlere WC-Korngröße kaum. Vor allem bei größeren WC-Körnern wird entlang der Prozesskette ein ausgeprägtes Kornwachstum beobachtet, wie aus der Entwicklung von D_{50} und D_{90} vom AB zum Sinter-HIP-Zustand ersichtlich ist. Dies deutet darauf hin, dass aufgrund der Wiederausscheidung von WC aus der übersättigten Binderphase mehr kleinere Körner im Gefüge vorliegen. Folglich wird die WC-Korngrößenverteilung breiter.

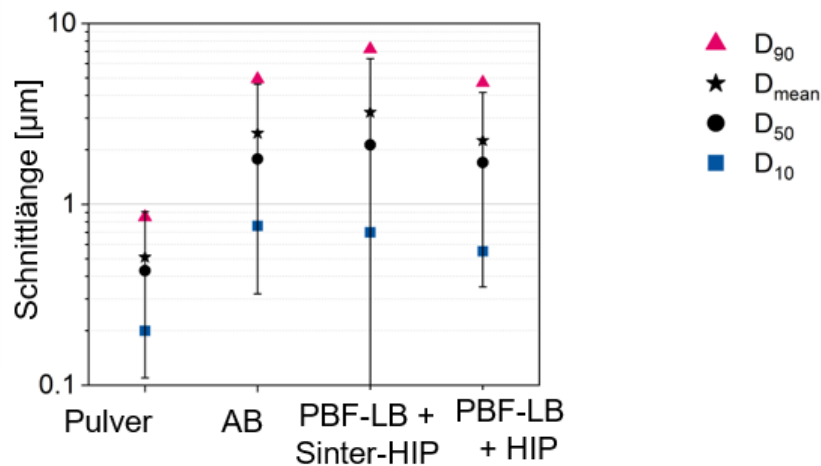


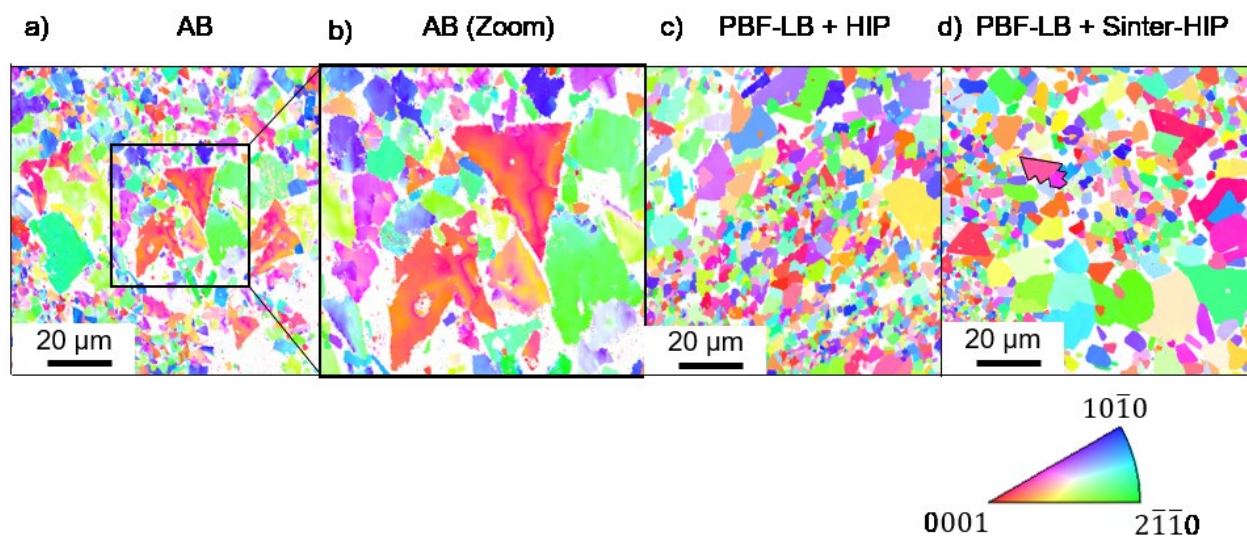
Bild 5.28: relevante Korngrößen im XW 0738 Pulver nach PBF-LB, PBF-LB + HIP und PBF-LB + sinter-HIP

Ergänzend zur Wachstumsrate im PBF-LB-Prozess, vgl. **Bild 5.25 b**), wird der Wert für die HIP-Nachbehandlung ermittelt. Die Dauer der Nachbehandlung von vier Stunden übertrifft deutlich die Aufbaudauer im PBF-LB-Prozess der 10 mm hohen Probe. Gleichzeitig wirkt eine konstante Temperatur von 1150 °C ohne Flüssigphase. Die Korngrößenverteilung verschiebt sich durch die Wiederausscheidung zu kleineren Größen, sodass dD/dt negativ ist, **Tabelle 5.8**. Die Beurteilung von WC-Kornwachstum entlang der Prozesskette zeigt, dass das signifikante WC-Wachstum im PBF-LB-Prozess stattfindet. Die dabei im Cobaltmischkristall gelösten Elemente Wolfram und Kohlenstoff scheiden sich an den vorhandenen WC-Körnern aus aber auch als feine neue Körner. Die Sinter-HIP Nachbehandlung bewirkt durch höhere Temperatur und die Flüssigphase weiteres Kornwachstum der Karbidphase. Im Hinblick auf die mittlere WC-Korngröße zeigt sich die HIP Behandlung bei 1150 °C als bessere Nachbehandlungsmethode.

Tabelle 5.8: WC-Kornwachstumsgeschwindigkeit dD/dt während der HIP-Nachbehandlung

	dD/dt in $\mu\text{m/h}$		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
HIP (1150 °C, 4 h)	-0,05	-0,02	-0,06

Im Weiteren werden die Kristallorientierung und die Defekte in der Karbidphase näher untersucht. In Diffraktogrammen in **Bild 5.21 b)** reduziert sich die WC-Peakbreite sowohl nach HIP als auch Sinter-HIP, **Bild 5.21 b)**. Das deutet auf einen Abbau von Defekten hin. Um die Missorientierungen lokal zu untersuchen, sind in **Bild 5.29** inverse Polfiguren (IPF) der WC-Phase dargestellt. Dabei steht die Farbe für die Kristallorientierung, wie sie in der Legende erscheint. Im AB-Zustand sind Farbgradienten innerhalb eines WC-Korns sichtbar, die für einen stetigen Wechsel der Kristallorientierung sprechen. Diese Fehlorientierung ist nach der Nachbehandlung nicht mehr sichtbar. Sowohl nach HIP als auch nach Sinter-HIP haben die WC-Körner eine durchgängige Kristallorientierung. Besonders nach Sinter-HIP finden sich koalisierte WC-Körner im Gefüge (markiertes Korn in **Bild 5.29 d)**), weil die Bewegung und Ausrichtung der Körner in der Flüssigphase vereinfacht wird. Durch Koaleszenz steigt die WC-Korngröße jedoch sprunghaft an.

**Bild 5.29:** Inverse Polfiguren der WC-Phase: a) in AB, b) Bildausschnitt mit mehreren Körnern mit Fehlorientierung, c) nach HIP und d) nach Sinter-HIP. Das markierte Korn in d) ist nach dem Mechanismus der Koaleszenz entstanden.

Die Fehlorientierung wird in einer local average misorientation (LAM) Darstellung, **Bild 5.30**, als Farbskala von 0° bis 2,5° gezeigt. Oberhalb 5° Missorientierung wird die Korngrenze definiert, sodass die gezeigten Missorientierungen innerhalb des WC-Korns vorliegen. Im AB-Zustand ist die Fehlorientierung bis zu 2° in jedem WC-Korn messbar. Die gleichbleibende Skalierung zeigt den deutlichen Unterschied zwischen den Proben

nach PBF-LB und nach der Nachbehandlung. Nach der Nachbehandlung ändert sich die Verteilung der Fehlorientierungen deutlich. Die größte Missorientierung liegt an den Präparationsschäden, **Bild 5.30** c) und d). Die WC-Körner zeigen nach der Nachbehandlung keine intragranulare Fehlorientierung. Die Fehlorientierungen in der WC-Phase können während der Nachbehandlung abgebaut werden, was sich in schmalere XRD-Peaks widerspiegelt. Da eine höhere Defektdichte das Kornwachstum in Fest- und Flüssigphase begünstigt [4, 33], kann mit den Fehlorientierungen nach PBF-LB das starke Kornwachstum im Prozess erklärt werden. Das Kornwachstum während der Nachbehandlung ist nicht mehr so ausgeprägt, weil die Defekte abgebaut werden.

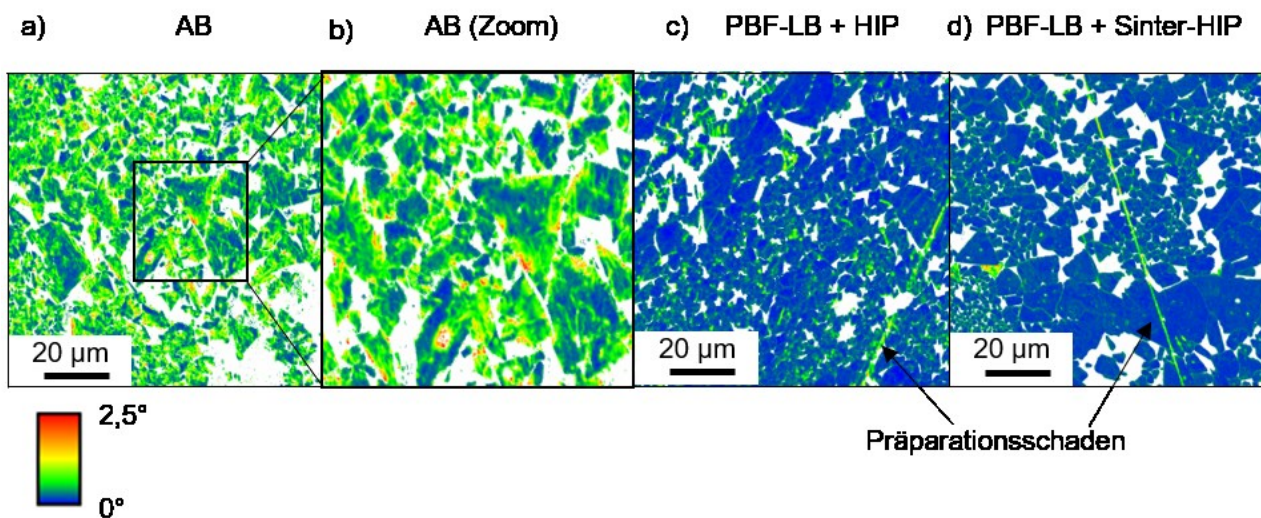


Bild 5.30: Lokale Missorientierung in der WC Phase der AB-Proben und nach der Nachbehandlung

Der Kohlenstoff, der für die richtige Phasenzusammensetzung hinzugegeben wird, um die Zusammensetzung im Zweiphasen-Gebiet zu erhalten, wirkt sich zwangsläufig auch auf das WC-Kornwachstum aus, wie an Literaturwerten in Tabelle 5.7 zu sehen ist. Für Zusammensetzungen im Graphit-Bereich ist die Wachstumsrate um siebenmal höher als im η -Phasenbereich, wo Kohlenstoffmangel herrscht. Im Folgenden werden die Korngrößen in Proben aus Pulver mit und ohne C-Zugabe dargestellt. Die Prozessparameter sind gleich. Die Korngrößenverteilungen, als Histogramme dargestellt, geben einen differenzierteren Überblick über das WC-Kornwachstum als der Mittelwert mit einer Standardabweichung. Es wird erwartet, dass durch die Kohlenstoffzugabe das WC-Kornwachstum verstärkt wird und die Korngrößenverteilung breiter wird, weil die großen Körner stärker wachsen [2, 16].

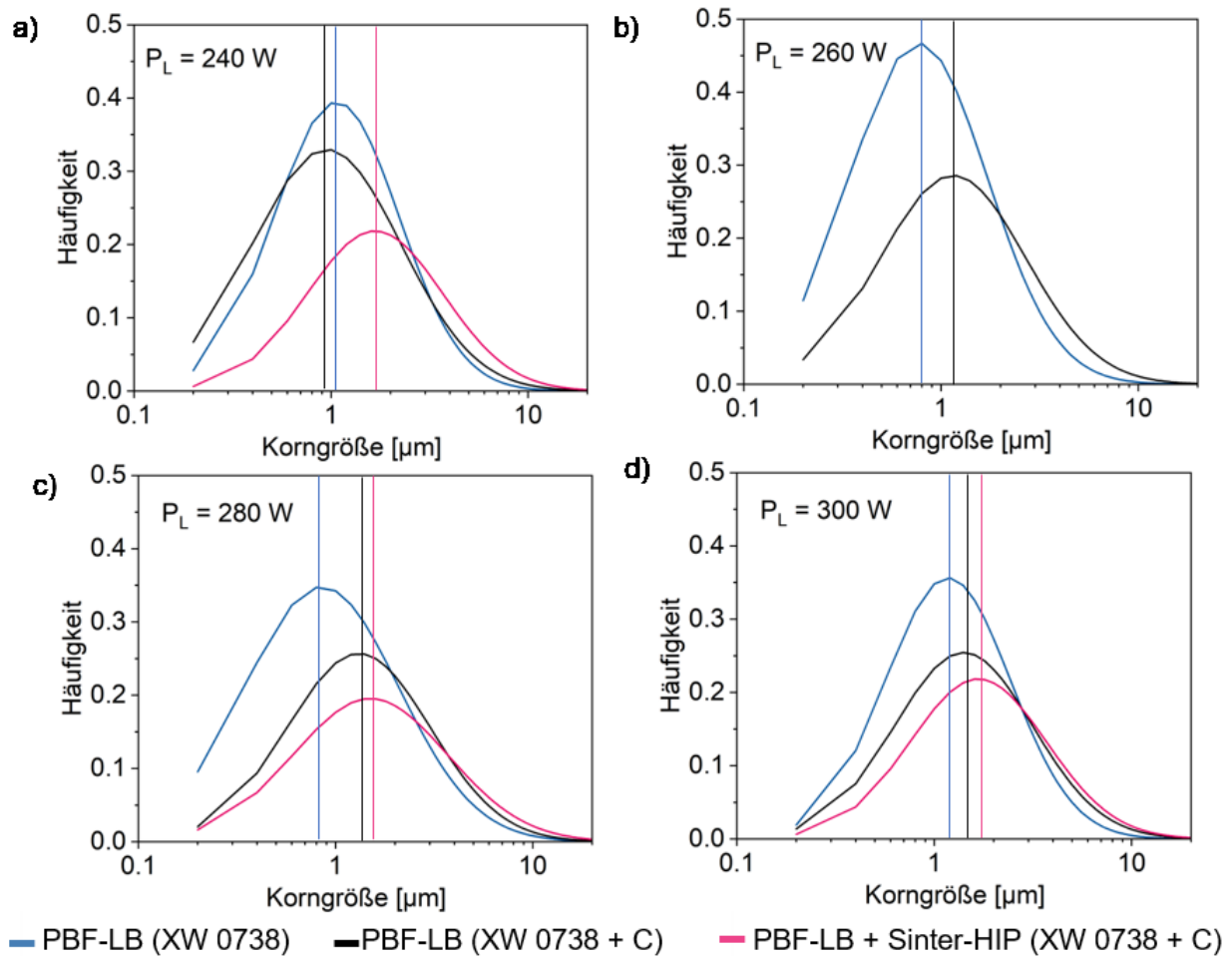


Bild 5.31: Verteilung der WC-Korngrößen dargestellt durch eine logarithmische Normalverteilung für unterschiedliche Laserleistungen in PBF-LB Proben aus zwei Pulvern und die Sinter-HIP-Nachbehandlung, a) 240 W, b) 260 W, c) 280 W und d) 300 W.

In **Bild 5.31** sind die Lognormal-Verteilungen für die WC-Korngröße dargestellt. In Abhängigkeit von der Laserleistung sind die Proben vor (blau) und nach der Zugabe des zusätzlichen Kohlenstoffs (schwarz) dargestellt. Für Laserleistungen von 240 W, 280 W und 300 W sind außerdem die Verteilungen nach dem Sinter-HIP in magenta abgebildet. Für die Laserleistungen 260 – 300 W, **Bild 5.31** b-d), verschiebt sich das Maximum der Verteilung zu höheren Werten für kohlenstofffreie Zusammensetzungen. Die Sinter-HIP Nachbehandlung verstärkt den Effekt nochmals. Für die Probe mit der geringsten Laserleistung, **Bild 5.31** a), konnte das verstärkte Kornwachstum durch die Kohlenstoffzugabe nicht nachgewiesen werden. Konyashin et al. [42] fanden, dass die kinetische Konstante für das Kornwachstum, Gleichung (2.12), mit höherem Kohlenstoffgehalt stärker durch die Temperaturerhöhung beeinflusst wird. Da die Temperatur von der Laserleistung abhängt, reagiert die kohlenstofffreie Zusammensetzung sensibler auf die Änderung der Laserleistung. In Proben aus Pulver ohne C-Zugabe konnte diese Steigerung nicht nachgewiesen werden.

In **Bild 5.32** ist die Wachstumsgeschwindigkeit der WC-Körner für PBF-LB-Proben mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt dargestellt. Es ist ein monotoner Anstieg der Wachstumsrate für die D_{90} -Körner mit steigender Laserstrahlleistung zu beobachten. Die Wachstumsgeschwindigkeit bei $P_L = 240$ W kann mit dem Wert für die NIR b-Vorheizstrategie aus **Bild 5.25 b)** verglichen werden. Wenn das Pulver ohne C-Zugabe verarbeitet wird, beträgt die Wachstumsrate $1,2 \mu\text{m/h}$. Mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt steigt die Wachstumsrate auf $1,6 \mu\text{m/h}$.

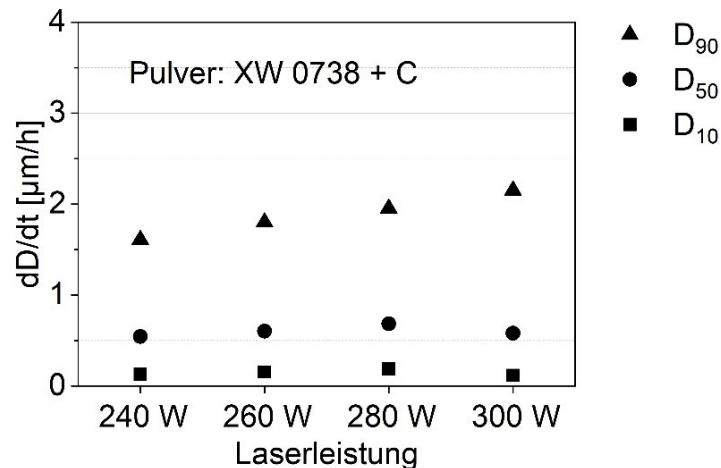


Bild 5.32: Wachstumsgeschwindigkeit der Wolframkarbide dD/dt nach der Kohlenstoffzugabe

Zusammenfassend wirkt sich die Kohlenstoffzugabe deutlich auf das WC-Kornwachstum aus. Die geringe Zunahme von 5,14 Gew.-% auf 5,24 Gew.-% erhöht bereits die Wachstumsrate. Wie im Phasendiagramm in **Bild 5.16** dargestellt ist, ist die Kohlenstoffzugabe noch nicht ausreichend, um die Bildung der η -Phase zu unterbinden. Folglich muss ein noch stärkeres WC-Kornwachstum in Kauf genommen werden, wenn das Hartmetall im Zweiphasen-Gebiet liegen soll.

5.3.4 Binderphase

Im Folgenden wird der Cobaltmischkristall näher untersucht. Die lokale Verteilung der Phasen und die chemische Zusammensetzung nach PBF-LB und der anschließenden Nachbehandlung werden beschrieben. Die Binderphase kommt in zwei Morphologien vor: größere Bereiche ohne Karbide und zwischen den WC-Körnern homogen verteilte Binderphase. Die größeren Cobalt-„Seen“ finden sich oft unterhalb der Rakeldefekte, **Bild 5.33**. Die Prozessinstabilitäten, wie eine inhomogene Pulverschicht, führen zu den lokalen Überhitzungen, wodurch die Schmelze instabil wird und sich zu einem Tropfen zusammenzieht. Die Tropfenbildung der Schmelze tritt beim Überhitzen auf [79] und wurde im Kapitel 2.2.3 beschrieben. In diesem Schmelztropfen lässt sich eine gerichtete Erstarrung senkrecht zur Grenzfläche entlang des Pfeils in **Bild 5.33 e)** beobachten. Feine

neu ausgeschiedene WC-Körner befinden sich im oberen Bereich der Schmelzraupe, **Bild 5.33 c)** und unterbrechen die gerichtet erstarrte Bereiche. Durch den erstarrten Bereich verläuft ein Riss, **Bild 5.33 a)**, parallel zur Aufbaurichtung. Es ist bemerkenswert, dass die Cobaltphase nicht in der stabilisierten kfz-Form vorliegt, wie sie in gesintertem Hartmetall vorliegen würde, sondern laut EBSD in hexagonal dichtest gepackter Form. Neben den Temperaturen, die für das Flüssigphasensintern relevant sind, Tabelle 2.3, vermuten Lad'yanov et al. einen weiteren Phasenübergang in flüssigen Cobalt bei 1590 °C [165]. Bei dieser Temperatur besitzt Cobalt eine kubisch raumzentrierte (krz) Struktur. Die krz-Modifikation von Co ist instabil und kommt nur in epitaktisch gewachsenen Dünnschichten mit einer Gitterkonstante von 2,827 Å [166] oder Nanopartikeln [167] vor. Das energetisch günstigere hdp-Co ist durch eine geringe elastische Verzerrung erreichbar. Die kfz-Struktur zeigt ein globales Minimum, was mit einer höheren elastischen Verzerrung verbunden ist. Es ist durchaus möglich, dass die hdp-Modifikation (α -Co) unterhalb des Rakelfehlers aus der krz-Struktur entsteht, die durch Überhitzen verursacht wird.

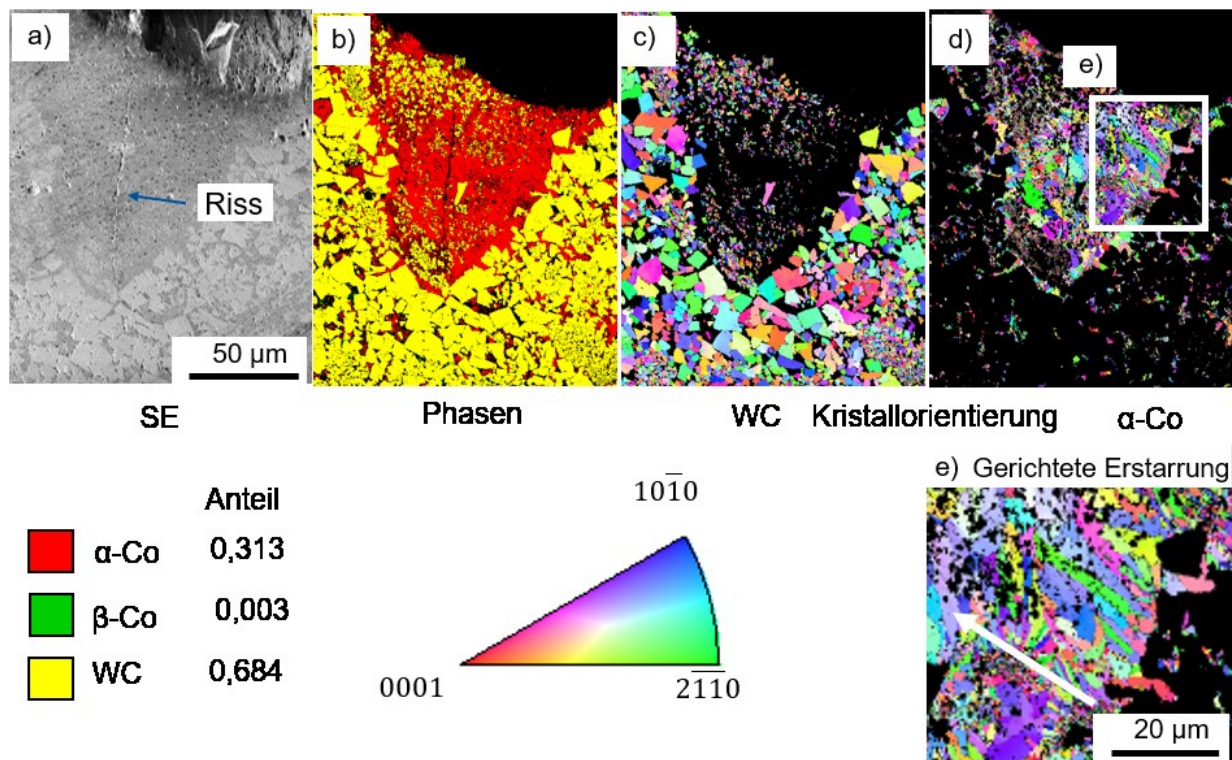


Bild 5.33: AB Gefüge unterhalb eines Rakelfehlers a) RE-Kontrast b) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für c) WC und d) α -Co, e) die gerichtete Erstarrung ist in einem vergrößerten Ausschnitt dargestellt.

Im Weiteren wird die Binderphase, die homogen zwischen den WC-Körnern verteilt ist, untersucht. Hier ist kein gerichtetes Erstarren sichtbar. In **Bild 5.34** ist das Gefüge der Probe nach PBF-LB dargestellt. Das SE-Bild in **Bild 5.34 a)** zeigt zwei unterschiedliche

Phasen: WC und Cobaltmischkristall. Eine eindeutige Zuordnung der Phasen im Cobaltmischkristall mit EBSD ist aufgrund der niedrigen Werten für den Konfidenzindex (confidence index, CI) schwierig, **Bild 5.34 b**). Von allen in Tabelle 4.4 aufgeführten Phasen weisen WC, β -Co und $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ einen signifikanten Konfidenzindex auf. Für die anschließende quantitative Bewertung der Phasenzusammensetzung werden 79 % der Messpunkte mit einem CI > 0,1 berücksichtigt. In diesem Bildausschnitt werden knapp 11 % η -Phase gemessen. Ein Wert, der die Literaturwerte übertrifft. Wie in **Bild 5.34 c**), d) und e) zu sehen ist, sind keine zusammenhängende Bereiche mit der gleichen kristallographischen Orientierung von kfz-Co und $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ zu erkennen.

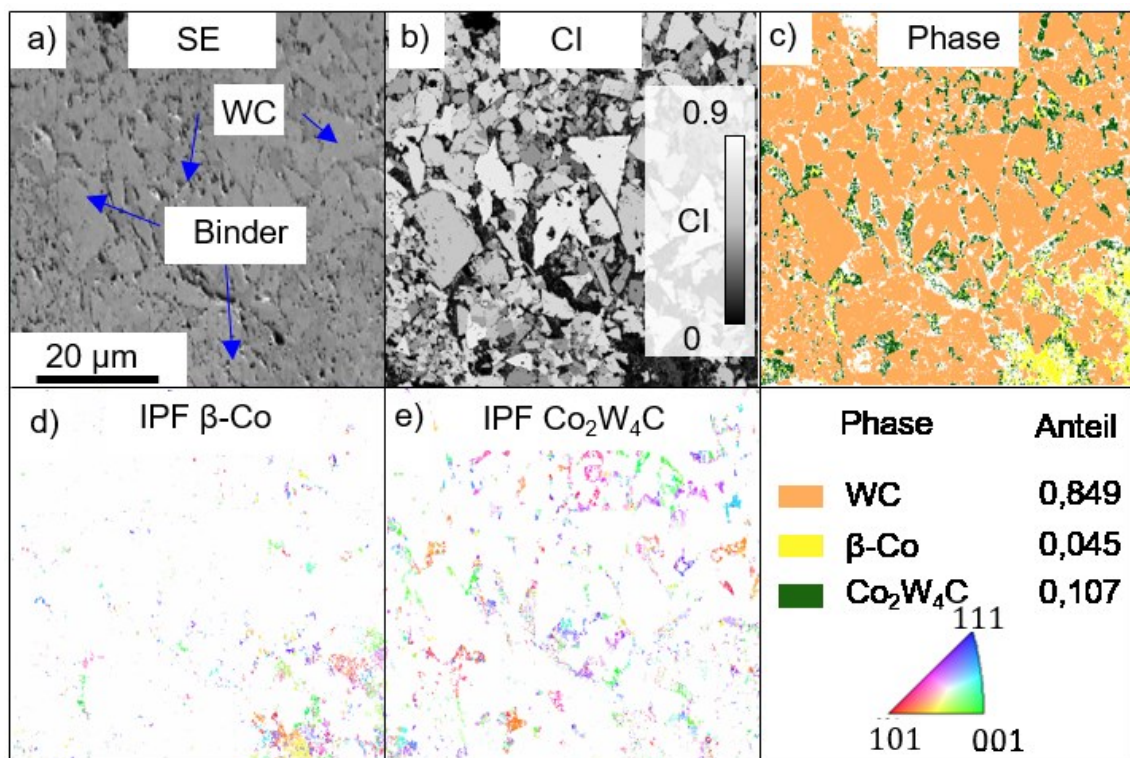


Bild 5.34: AB Gefüge: a) SE, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β -Co und e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$

Die Zuordnung der Phasen wird durch die WDS-Analyse unterstützt. In **Bild 5.35** sind neben einer RE-Aufnahme die Verteilungen der Elemente dargestellt. Das Cobalt ist in der Binderphase nicht homogen verteilt, **Bild 5.35 b**). Die wolframreichen Bereiche im Binder können der η -Phase zugeordnet werden. In den intrakristallinen Poren in der Karbidphase wird ein hoher Anteil an Kohlenstoff detektiert, **Bild 5.35 d**). Es liegt die Vermutung nahe, dass die Kohlenstoff-Ansammlungen durch die Präparation verursacht werden. Außerdem ist die Kohlenstoff-Verteilung innerhalb der WC-Körner nicht homogen. Da der erhöhte Kohlenstoffgehalt in allen Körnern an der gleichen Seite erscheint, handelt es sich um einen Topographieeffekt. Der Detektor ist an dieser Seite der Probe platziert.

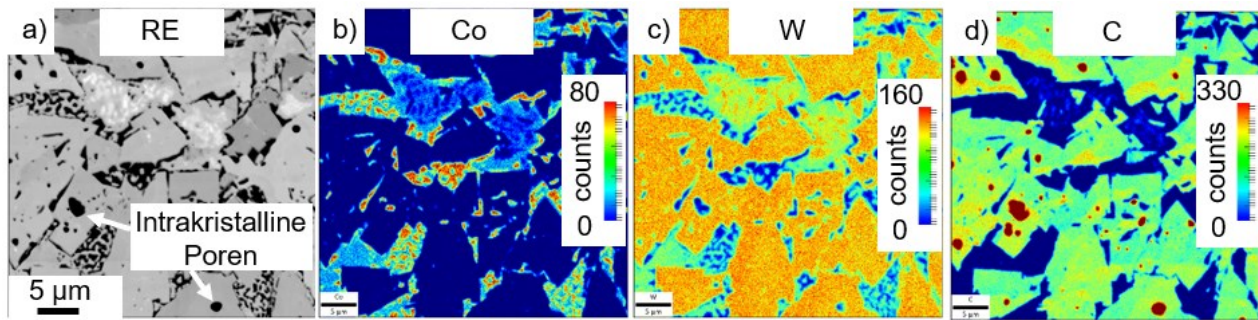


Bild 5.35: AB Gefüge: a) RE, WDX Elementenmapping für b) Cobalt, c) Wolfram und d) Kohlenstoff

In **Bild 5.36** sind die Ergebnisse der EBSD-Analyse der PBF-LB + HIP Proben dargestellt. Im SE-Bild sind schon drei Phasen erkennbar: WC, Binder und die η -Phase, die mit EBSD als $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ identifiziert wird. Der Konfidenzindex ist höher als in der AB-Probe, sodass 94 % der Messpunkte mit $\text{CI} > 0,1$ für die anschließende quantitative Bewertung der Phasenzusammensetzung berücksichtigt werden. Ähnlich wie in den AB-Proben besteht jeder Binderbereich aus β -Co und $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$. Der Phasenanteil der WC-Phase ist in dem vorliegenden Bildausschnitt größer, deswegen können die absoluten Werte für die Phasenanteile nicht verglichen werden. Das Verhältnis der η -Phase zu β -Co sinkt nach HIP, was jedoch nicht auf dem Wachstum der η -Phase beruht, sondern auf besserer Indizierbarkeit der Cobaltphase. Die Temperatur im HIP-Prozess reicht aus, um Kristalldefekte auszuheilen und damit den CI zu erhöhen. Es konnten erneut keine größeren Körner mit einer gemeinsamen Orientierung für die beiden Phasen gefunden werden.

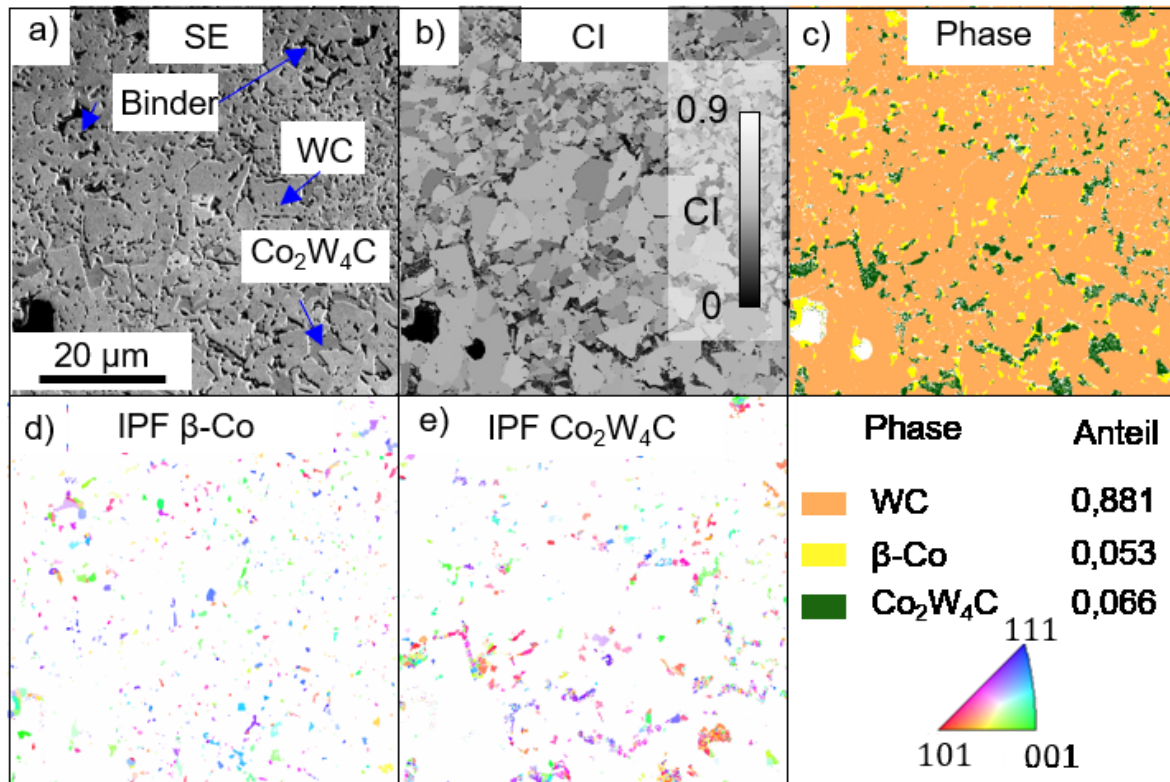


Bild 5.36: PBF-LB+HIP Gefüge: a) SE, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β-Co und e) Co₂W₄C

In **Bild 5.37** sind die Ergebnisse der WDX-Untersuchung nach HIP dargestellt. In der RE-Aufnahme kann die η-Phase nicht von der Karbidphase unterschieden werden, **Bild 5.37 a)**. Im Cobalt- und Wolfram-Elementenmapping können die drei Phasen jedoch deutlich voneinander abgegrenzt werden, **Bild 5.37 b) und c)**. Liegt die η-Phase scheinbar zwischen zwei WC-Körnern, wurde vorher vorliegendes Co komplett zu η-Phase umgewandelt [11]. Innerhalb der Karbidphase sind wie in AB-Proben Kohlenstoffansammlungen und -gradienten zu finden. Die WDX-Analyse belegt die Wiederausscheidung von Wolfram und Kohlenstoff, wobei die Abnahme an Wolframgehalt im Binder deutlicher ist.

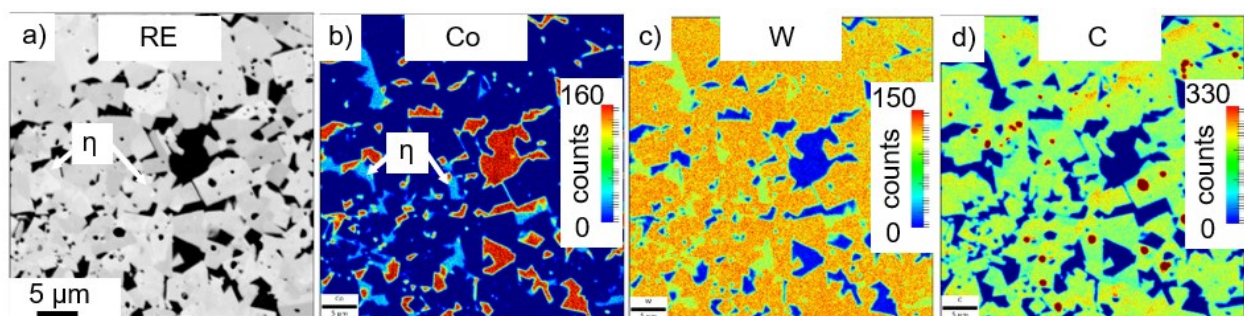


Bild 5.37: PBF-LB + HIP Gefüge: a) RE, WDX Elementenmapping für b) Cobalt, c) Wolfram und d) Kohlenstoff

In **Bild 5.38** sind die Ergebnisse der EBSD-Analyse nach der Sinter-HIP Nachbehandlung dargestellt. Die (Co,W)-Phase bildet deutlich größere Bereiche im Vergleich zur AB-Probe und wird teilweise als $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ indiziert. Das SE-Bild in **Bild 5.38 a)** zeigt deutlich zwei unterschiedliche Zusammensetzungen der Binderphase: hellgrau mit höherer Wolfram- und niedrigerer Cobaltintensität und dunkelgrau mit niedrigerem Wolfram- und höherem Cobaltanteil. Folglich können beide kubische Phasen $\beta\text{-Co}$ und $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, wie in der Phasenverteilung (**Bild 5.38 c)**) dargestellt, identifiziert werden. Der CI ist vergleichbar zu Proben nach HIP, sodass mehr als 92 % der Messpunkte mit $\text{CI} > 0,1$ für die Phasenverteilung indiziert werden. Im Gegensatz zu den AB-Proben kann jedem Binderbereich entweder $\beta\text{-Co}$ oder $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ zugeordnet werden, das sich mit agglomeriertem Erscheinen in **Bild 5.18 c)** deckt. Einerseits sind in **Bild 5.38 d)** kubische Cobaltkörner von etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ mit einer Korngrenze angedeutet, andererseits sind η -Karbide $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ in einem Bereich von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ gewachsen, wie in **Bild 5.38 c)** zu sehen ist. Die größeren Bereiche der η -Phase bestehen aus kleineren Körnern, **Bild 5.38 e)** [11].

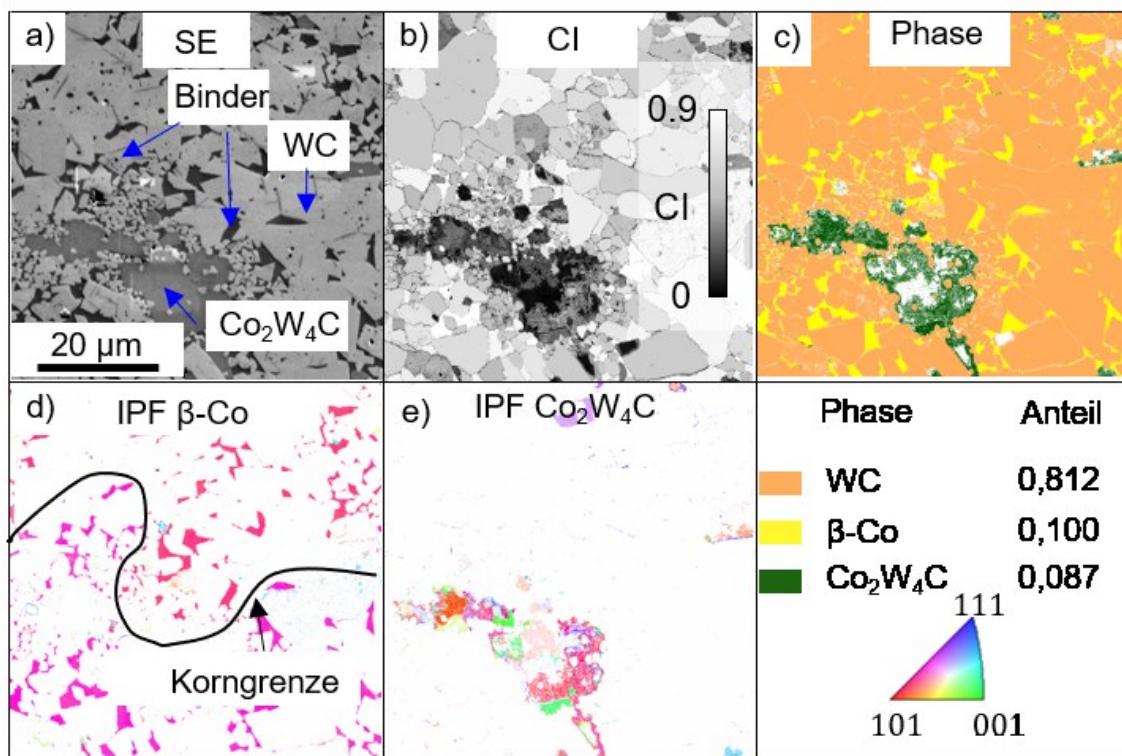


Bild 5.38: PBF-LB + Sinter-HIP Gefüge: a) SE, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) $\beta\text{-Co}$ und e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$

In **Bild 5.39** sind die Verteilungen der Elemente nach Sinter-HIP dargestellt. Die Binderbereiche zeigen eine homogene Zusammensetzung. In diesem Bildausschnitt wurde keine η -Phase erfasst. In der Karbidphase sind erneut ein Gradient an Kohlenstoff und Kohlenstoffansammlungen sichtbar.

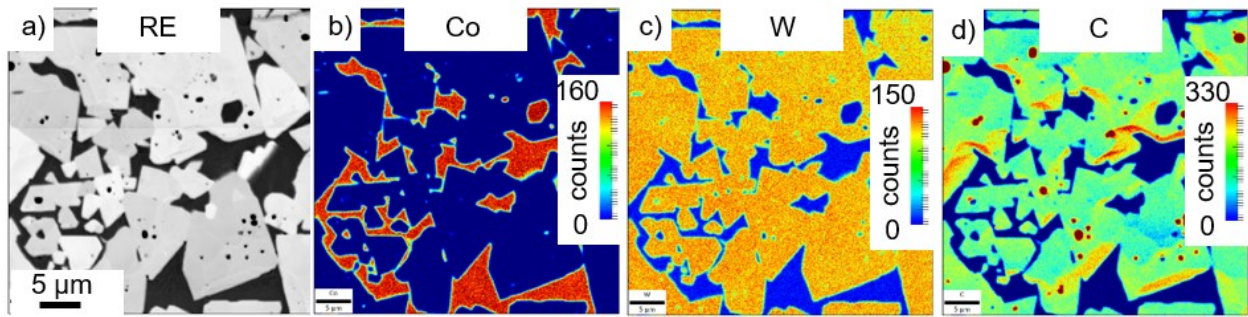


Bild 5.39: PBF-LB + Sinter-HIP Gefüge: a) RE, WDX Elementenmapping für b) Cobalt, c) Wolfram und d) Kohlenstoff

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Sinter-HIP Nachbehandlung die zuvor heterogene chemische Zusammensetzung des Binders über mehrere Binderbereiche hinweg homogenisiert. Damit unterscheidet sich die Binderphase deutlich von der nach der HIP-Nachbehandlung. Die homogene Verteilung der Elemente und die gleiche Kornorientierung über größere Bereiche hinweg deuten auf einen Gleichgewichtszustand im Gefüge hin, der durch die Flüssigphase begünstigt wurde.

Abschließend wird das Gefüge mit zusätzlichem Kohlenstoff in PBF-LB + Sinter-HIP Zustand untersucht. In **Bild 5.40** sind die Ergebnisse der EBSD-Messung dargestellt. Die zugeordneten Phasen entsprechen den Phasen in Proben aus dem ursprünglichen Pulver. Die η -Phase wurde hier ebenfalls der $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ -Phase zugeordnet, **Bild 5.40 c**). Sie liegt großflächig zusammenhängend vor und besteht aus mehreren Körnern von ca. 5 µm, **Bild 5.40 e**). Kubisches Cobalt ist in einem größeren Bereich oben rechts erkennbar. Hier sind die Körner ähnlich zu **Bild 5.38** über 100 µm verteilt. In der IPF-Darstellung sind nur zwei Orientierungen für β -Co im gesamten Bereich erkennbar, die mit der eingezeichneten Korngrenze voneinander getrennt sind. Im Kreis in **Bild 5.40 a**) und b) ist ein größerer Binderbereich, der mittels EBSD nicht indiziert wurde. Hier wurde kein Kikuchi-Pattern aufgenommen, sodass keine Auswertung möglich ist. Eine mögliche Ursache ist die plastische Verformung durch die Präparation.

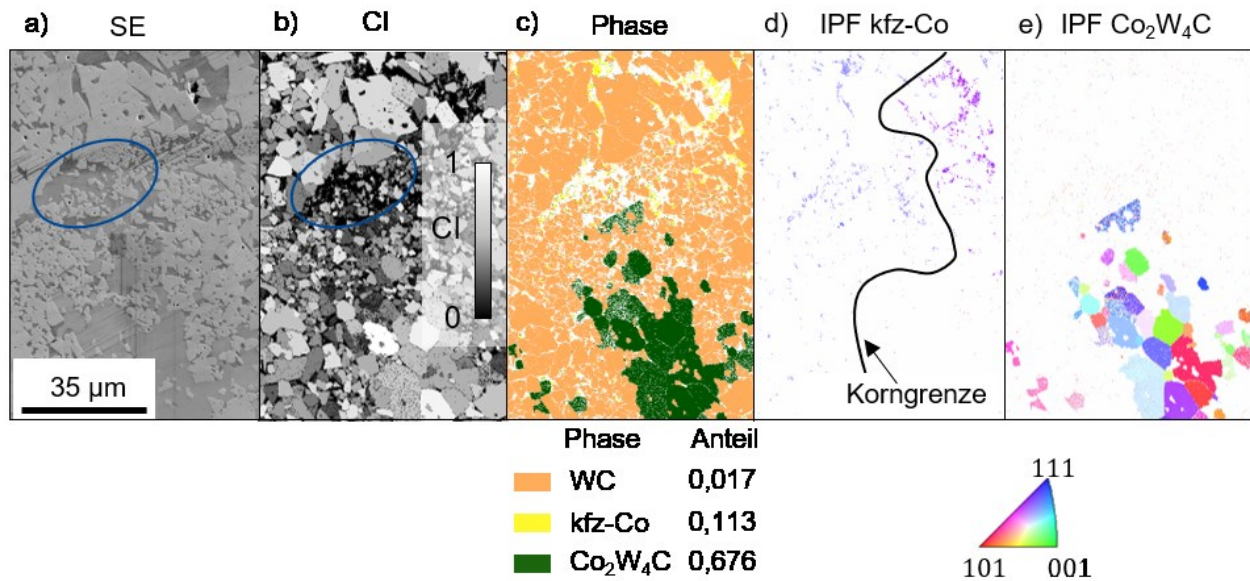


Bild 5.40: Gefüge mit zusätzlichem Kohlenstoff nach Sinter-HIP: a) Sekundärelektronen, b) Konfidenzindex, c) Phasenverteilung, inverse Polfiguren für d) β -Co und e) $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$

5.4 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften des WC-Co Hartmetalls sowie die Eigenschaften der einzelnen Phasen sind Gegenstand des nachfolgenden Kapitels. Makroskopische Untersuchungen der Härte und der Bruchfestigkeit werden durch die Nanoindentation und Eigenspannungsmessungen ergänzt.

5.4.1 Härte

In Tabelle 5.9 sind die Härtewerte vor und nach der Nachbehandlung dargestellt. Die Härte steigt von 863 HV30 nach PBF-LB auf 1106 HV30 durch die Verdichtung mittels HIP. Die Sinter-HIP Nachbehandlung erhöht die Härte vergleichbar auf 1086 HV30.

Tabelle 5.9: Härte HV30 nach PBF-LB und anschließender Nachverdichtung

AB	PBF-LB + HIP	PBF-LB + Sinter-HIP
863 ± 43	1106 ± 45	1086 ± 34

In **Bild 5.41** ist der Vergleich der ermittelten Härtewerte mit Literaturwerten dargestellt. Wenn der Cobaltgehalt von 10 Gew.-% angenommen wird, liegt die Härte der nachbehandelten Proben zwischen den groben und extragroben Hartmetallen. Die hier untersuchten Hartmetalle können anhand der WC-Korngröße als grob klassifiziert werden. Somit liegt die Härte auch in nachbehandelten PBF-LB-Proben unter den Literaturwerten. Die reduzierte Härte kann durch die verbleibende Porosität erklärt werden.

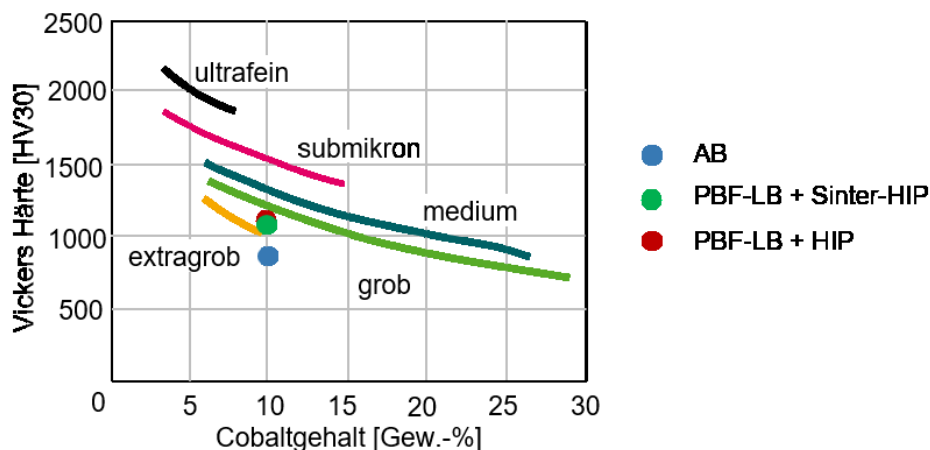


Bild 5.41: Vergleich der Härtewerte mit Literaturangaben, abhängig von Cobaltgehalt und WC-Korngröße [3].

5.4.2 Eigenspannungen

Da der Volumenanteil der WC-Phase deutlich höher als der der Binderphase ist, ist sie geeignet um die Eigenspannungen entlang der Prozesskette zu untersuchen. Im Pulver liegt in der WC-Phase eine geringe Druckspannung von 150 MPa vor, **Tabelle 5.10**. Der PBF-LB-Prozess beeinflusst die Eigenspannungen deutlich, sodass die Druckspannung in der WC-Phase auf 917 MPa ansteigt. Die Nachbehandlung mit HIP führt zu einer deutlichen Reduktion der Druckspannung auf 281 MPa. Die Sinter-HIP Nachbehandlung führt zu einer leichten Reduktion auf 625 MPa.

Tabelle 5.10: Eigenspannungen gemessen am WC (112) Peak mit Co-Strahlung

Pulver	AB	PBF-LB + HIP	PBF-LB + Sinter-HIP
-150 ± 23 MPa	-917 ± 78 MPa	-281 ± 66 MPa	-625 ± 62 MPa

Kayser bestimmte die Spannungen in der WC-Phase abhängig von der Abkühlrate in WC-7Co und WC-20Co mit Neutronenbeugung [22]. Dabei ermittelte er Spannungen von -209 MPa bis -172 MPa für WC-7Co und von -532 MPa bis -502 MPa für WC-20Co. Es ist festzustellen, dass zwischen Pulver und PBF-LB+HIP eine qualitative Übereinstimmung der vorliegenden Eigenspannungen erreicht werden konnte. Dabei ist jedoch der von Kayser gezeigte Pulvereinfluss zu berücksichtigen, sodass quantitative Aussagen nur eingeschränkt möglich sind. Basierend darauf kann qualitativ gefolgert werden, dass die durch den PBF-LB-Prozess eingebrachten Eigenspannungen in der WC-Phase durch die Nachbehandlungsrouten reduziert werden können, wie bereits in lokaler Missorientierung in **Bild 5.30** gezeigt wurde.

5.4.3 Nanoindentation

In **Bild 5.42** sind beispielhaft die Indentationen in der Karbid- und der Binderphase am Beispiel einer Probe nach der Sinter-HIP Behandlung dargestellt.

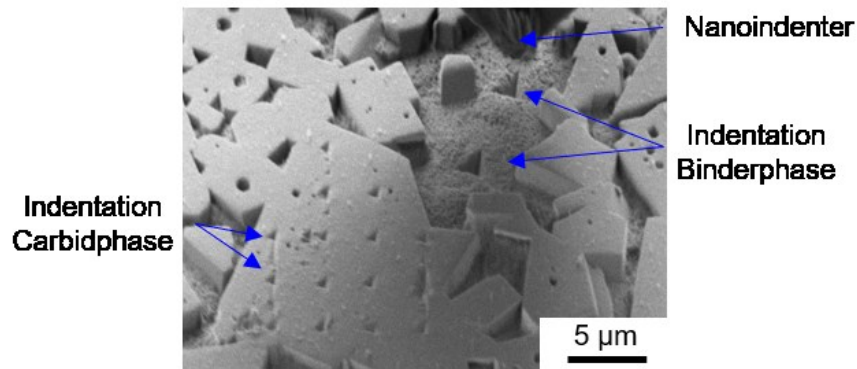


Bild 5.42: Beispielhafte Indentationen in einer PBF-LB + Sinter-HIP Probe

In Bild 5.43 sind die gemittelten Be- und Entlastungskurven für die Karbid- und die Binderphase dargestellt. Die Karbidphase zeichnet sich in allen Zuständen durch die geringere Verschiebung aus. Die Fläche unter der Kurve im HIP-Zustand ist für die Karbid- und die Binderphase ähnlich hoch. In der Binderphase im Sinter-HIP-Zustand liegen drei Typen vor. Die starken Abweichungen deuten auf die unterschiedlichen Bestandteile der Binderphase hin.

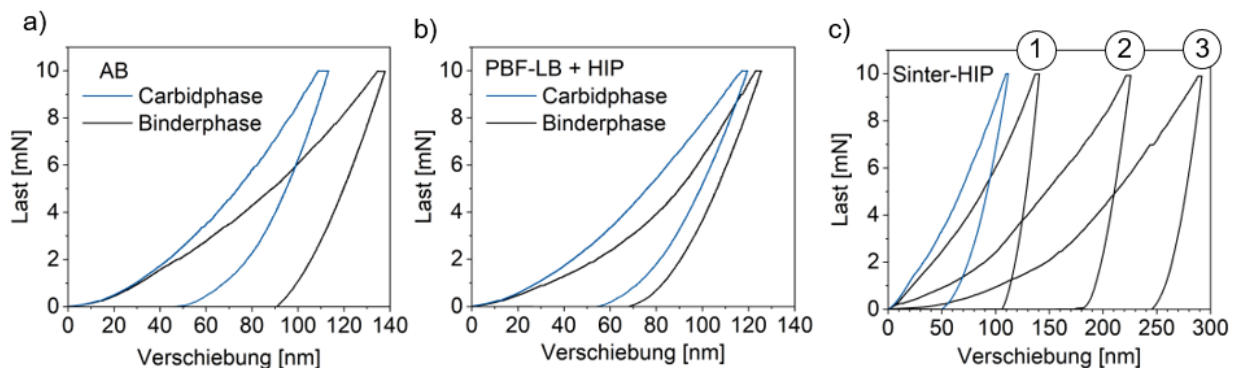


Bild 5.43: Beispielhafte Be- und Entlastungskurven für die Karbid- und die Binderphase in a) AB, b) PBF-LB + HIP und c) PBF-LB + Sinter-HIP

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Karbidphase dargestellt. In **Bild 5.44** ist die Martenshärte der Karbidphase dargestellt. Im AB Zustand streuen die Werte um 23,4 GPa. Die HIP-Nachbehandlung verringert die Härte etwas. Die Sinter-HIP Nachbehandlung wirkt sich signifikant aus. Die mittlere Härte der Karbidphase steigt auf 31,2 GPa, **Bild 5.44 a)**. Nach Sinter-HIP ist eine bimodale Verteilung, **Bild 5.44 b)**, mit Maxima um 37 GPa und um 27 GPa zu erkennen, die der Basis- bzw. der Prismenfläche der WC-Körner zugeordnet werden können. Der Ausreißer bei 53 GPa könnte der η -Phase entsprechen.

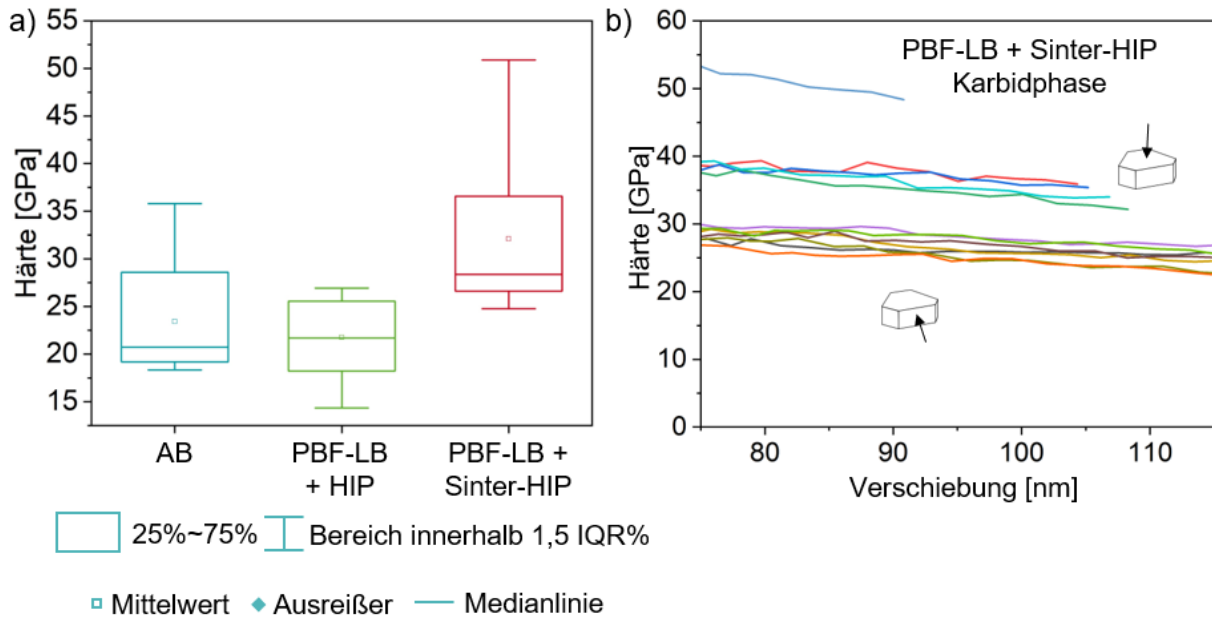


Bild 5.44: Martenshärte der Karbidphase: a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven in PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der kristallographischen Orientierung

Der E-Modul folgt qualitativ den Härtewerten, **Bild 5.45**. Bis auf zwei Ausreißer im Sinter-HIP Zustand liegen die Werte nah beieinander. Die hohe Streuung im AB-Zustand kann auf die schwierige Zuordnung der Phasen während des NI-Versuchs zurückgeführt werden. Der mittlere E-Modul der Karbidphase beträgt im AB-Zustand 585 GPa und sinkt nach HIP auf 509 GPa. Nach Sinter-HIP sind ebenfalls zwei Verteilungen um 760 GPa und um 619 GPa zu erkennen.

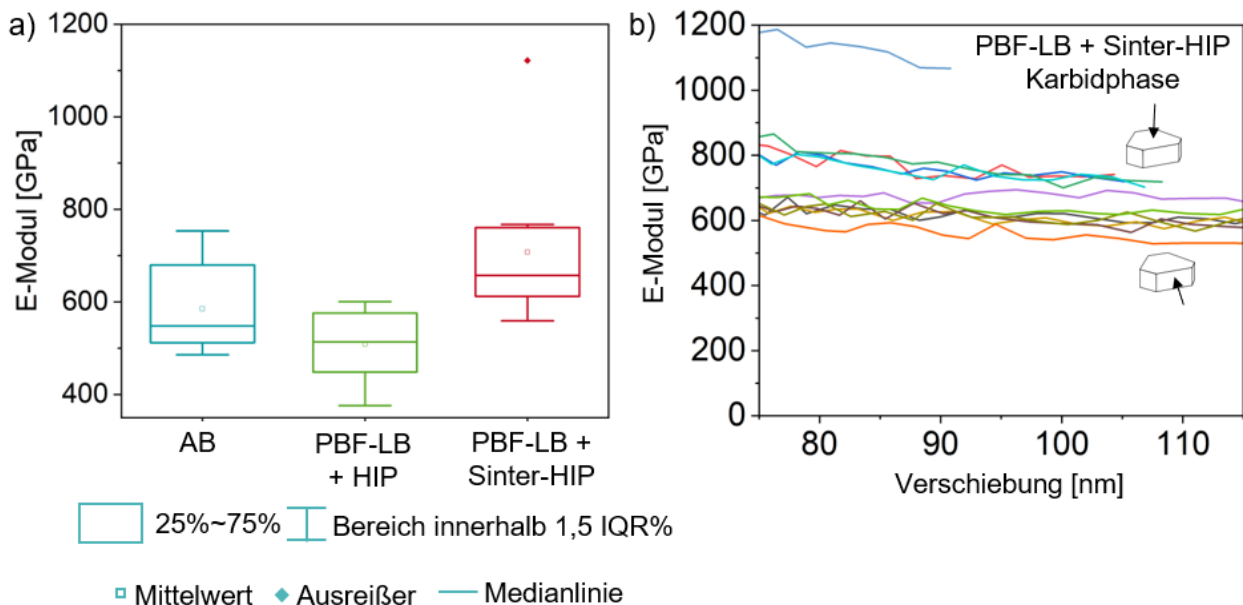


Bild 5.45: E-Modul der Karbidphase: a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven in PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der kristallographischen Orientierung

In **Tabelle 5.11** sind die gemittelte Werte für die Härte und der E-Modul der Karbidphase dargestellt. Die Streuung der Werte liegt unabhängig von der Nachbehandlungsrouten bei 15 – 25 %.

Tabelle 5.11: Gemittelte Werte für Härte und E-Modul der Karbidphase

	AB	PBF-LB + HIP	PBF-LB + Sinter-HIP
Anzahl der Messungen	7	10	12
Härte	23,4 ± 5,9 GPa 23,4 GPa ± 25 %	21,8 ± 4,2 GPa 21,8 GPa ± 19 %	32,1 ± 7,4 GPa 32,1 GPa ± 23 %
E-Modul	585 ± 90 GPa 585 GPa ± 15 %	509 ± 74 GPa 509 GPa ± 14 %	708 ± 143 GPa 708 GPa ± 20 %

Der Vergleich mit Literaturwerten, die ebenfalls mit Nanoindentation ermittelt wurden, **Tabelle 5.12**, zeigt, dass die Härte im Bereich liegt, die im WC-Co gemessen wurde [168]. Die Unterscheidung zwischen der Basis- und Prismenflächen war im Rahmen der Untersuchungen nicht möglich, sodass die extremen Werte nicht erreicht werden.

Tabelle 5.12: Härte und E-Modul in Wolframkarbid, gemessen durch Nanoindentation.

Härte (GPa)		E-Modul (GPa)		Quelle
Basisfläche	Prismenfläche	Basisfläche	Prismenfläche	
30 ± 2	23 ± 2	670 ± 45	578 ± 48	[168]
40 ± 2	33 ± 2	674 ± 14	542 ± 34	[169]
30 ± 5	22 ± 10			[52]
53	29			[170]
32,5 ± 3,5	25,5 ± 5,0	650 ± 60	475 ± 80	[171]

In **Bild 5.46** sind die Härtewerte der Binderphase für die drei Zustände dargestellt. Die Härte streut im AB-Zustand stark um den Mittelwert von 14,2 GPa. Nach HIP ist die Streuung reduziert, der Mittelwert liegt mit 17,2 GPa höher als im AB-Zustand. Im Sinter-HIP-Zustand können anhand der Härte mindestens zwei Phasen, **Bild 5.46 b)** unterschieden werden. Die weichere Phase mit 5,7 GPa entspricht dem Cobaltmischkristall β . Die härtere Phase mit 19,9 GPa grenzt an die Härte der Karbidphase und entspricht der η -Phase.

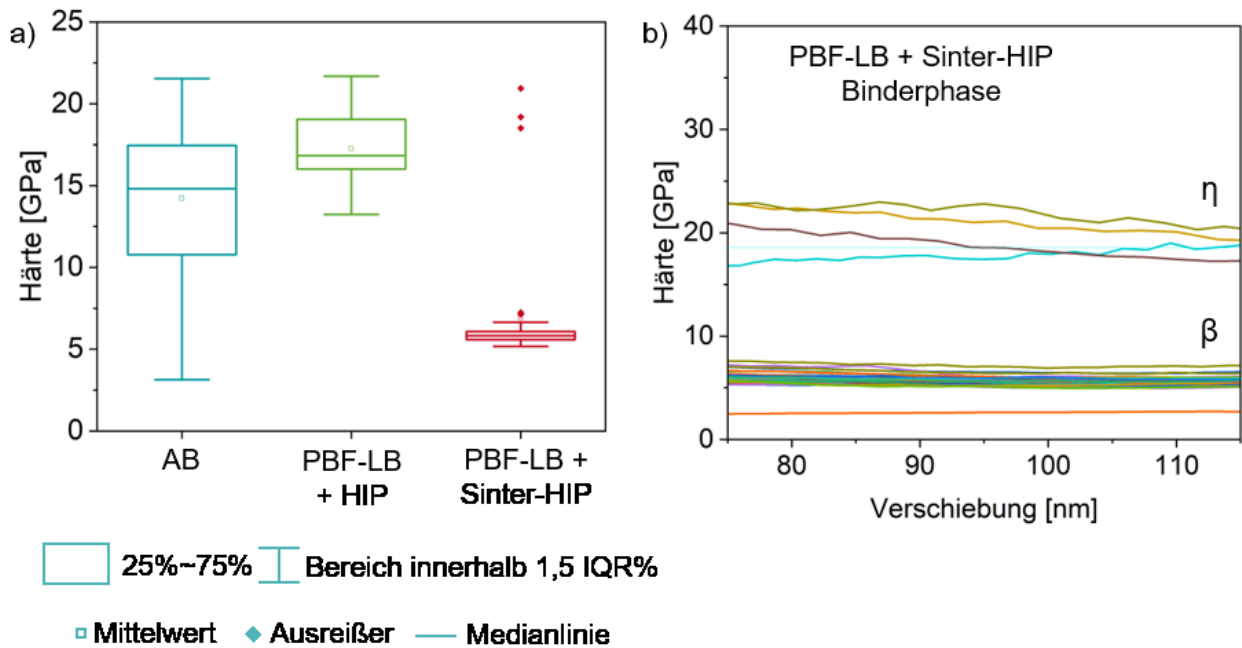


Bild 5.46: Martenshärte der Binderphase: a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven in PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der β - und η -Phase

In **Bild 5.47** ist der E-Modul der Binderphase dargestellt. Im AB-Zustand beträgt der mittlere E-Modul 297 GPa. Die Streuung wird durch die HIP-Nachbehandlung reduziert und der Mittelwert auf 353 GPa erhöht. Nach der Sinter-HIP Nachbehandlung können mindestens zwei Phasen unterschieden werden. Die Phase ② mit dem mittleren E-Modul von 254 GPa entspricht dem Cobaltmischkristall. Die Phase ① mit dem mittleren E-Modul von 927 GPa entspricht der η -Phase, **Bild 5.47 b)**. Die Belastungskurve, die mit der Zahl ③ markiert ist, entspricht vermutlich einem Binderbereich, der an eine Pore angrenzt und deswegen einen sehr niedrigen E-Modul hat.

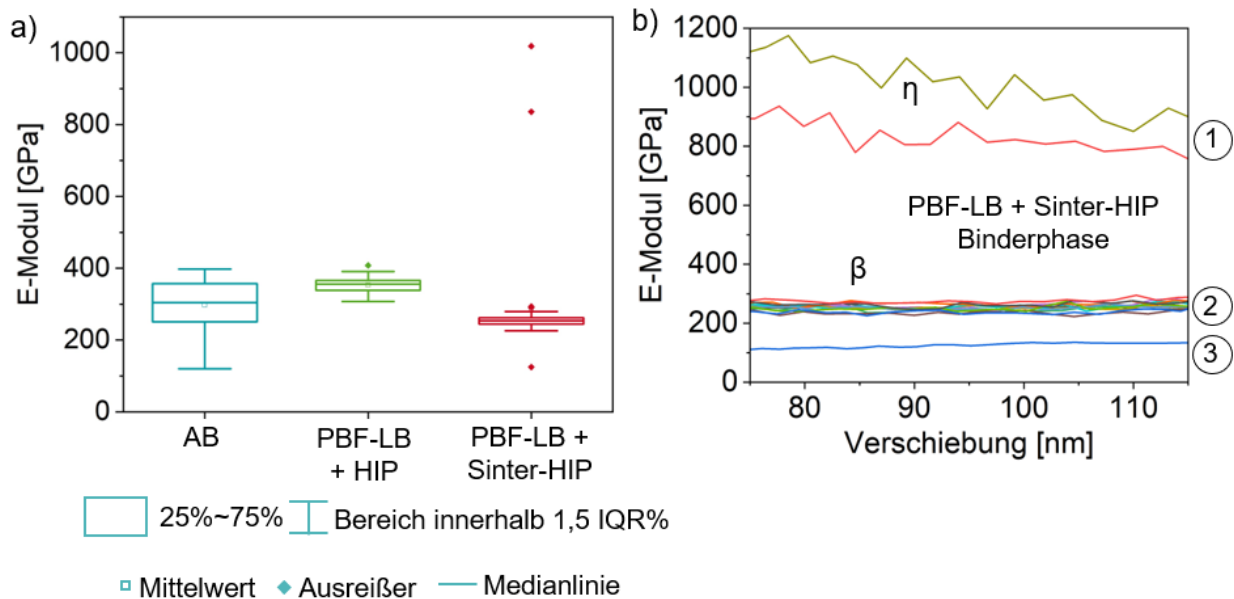


Bild 5.47: E-Modul der Binderphase a) als Boxplot für alle Zustände, b) Messkurven der PBF-LB + Sinter-HIP Proben mit Zuordnung der Belastungskurven aus Bild 5.43 c)

In **Tabelle 5.13** sind die gemittelten Werte für die Härte und der E-Modul der Binderphase für alle Messungen dargestellt. Im Gegensatz zur Karbidphase reduziert die HIP-Nachbehandlung die Streuung, während nach Sinter-HIP eine hohe Streuung vorliegt.

Tabelle 5.13: Gemittelte Werte für Härte und E-Modul der Binderphase

	AB	PBF-LB + HIP	PBF-LB + Sinter-HIP
Anzahl der Messungen	12	13	38
Härte [GPa]	$14,2 \pm 5,0$ $14,2 \pm 35 \%$	$17,2 \pm 2,4$ $17,2 \pm 14 \%$	$6,9 \pm 3,7$ $6,9 \pm 54 \%$
E-Modul [GPa]	297 ± 76 $297 \pm 26 \%$	353 ± 29 $353 \pm 8 \%$	287 ± 157 $287 \pm 55 \%$

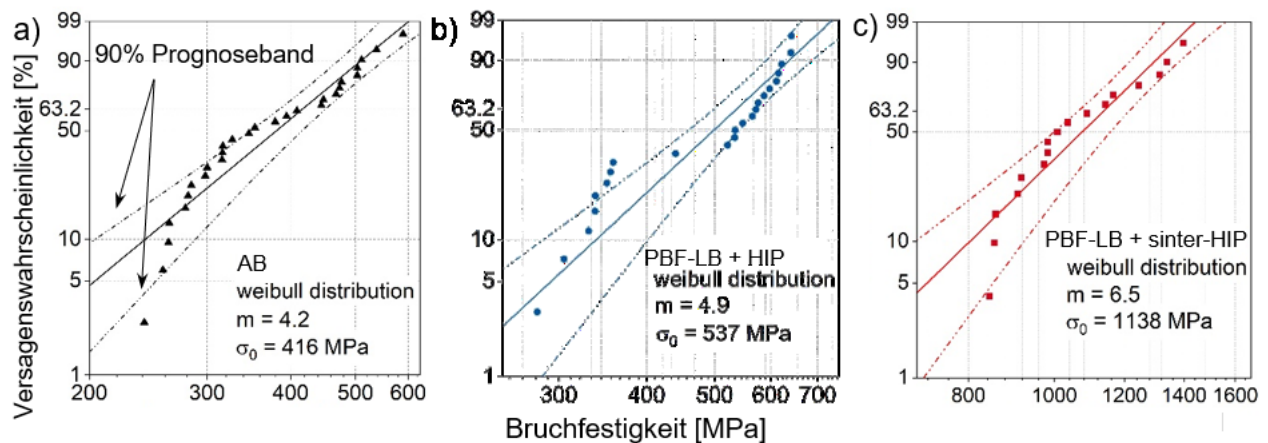
Der E-Modul der β -Phase ② mit 254 GPa nach Sinter-HIP ist mit 230 GPa für eine Modellbinderlegierung vergleichbar [172], **Tabelle 5.14**. Kayser bestimmte den E-Modul eines Modellbinders mit Impulsanregungsverfahren mit 214 GPa in vergleichbarer Größenordnung [22]. Im Cobaltmischkristall in AB und PBF-LB + HIP-Zustand wurde aufgrund des höheren Wolframgehalts ein höherer E-Modul, verglichen zu gesinterten Hartmetallen gemessen.

Tabelle 5.14: Literaturwerte für die mechanischen Eigenschaften der Binderphase im gesinterten Hartmetall

Werkstoff	Härte (GPa)	E-Modul (GPa)	Quelle
Co-Modellbinder	$4,8 \pm 0,2$	230 ± 7	[172]
WC-11Co, fein	$11,6 \pm 5,0$		[52]
WC-6-11Co	11		[170]
WC-11Co, fein	$8,0 \pm 5,5$	200 ± 75	[171]

5.4.4 Bruchfestigkeit im Vierkugelversuch

Das Diagramm in **Bild 5.48** zeigt die Festigkeitsverteilung, die durch den Vierkugelversuch für die drei Werkstoffzustände bestimmt wurde. Zur Beschreibung der Verteilung wurde die Maximum-Likelihood-Methode verwendet. Für alle Verteilungen ist ein Prognoseband von 90 % angegeben. Im Diagramm der AB- und PBF-LB + HIP-Proben liegen drei bzw. sechs Festigkeitswerte außerhalb des Prognosebands. In **Tabelle 5.15** sind die entsprechenden Weibullparameter m und σ_0 zusammengefasst. Hier spielt die unbekannte Querkontraktionszahl des PBF-LB WC-12Co eine Rolle. Während der Weibullmodul m nicht von der Querkontraktionszahl abhängt, hängen die berechnete Bruchfestigkeit und somit auch die charakteristische Festigkeit davon ab. Somit wurde die Verteilung für beide Werte $\nu = 0,22$ und $\nu = 0,29$ beschrieben und die charakteristische Festigkeit bestimmt.

**Bild 5.48:** Weibullverteilung der Bruchfestigkeiten im Vierkugelversuch

Die AB-Proben weisen die niedrigste charakteristische Festigkeit in Verbindung mit dem niedrigsten Weibullmodul von 4,2 auf. Die HIP-Nachbehandlung erhöht leicht die Bruchfestigkeit und reduziert die Streuung. Nach dem Sinter-HIP steigt die Bruchfestigkeit um das Dreifache. Gleichzeitig wird die Streuung mit dem Weibullmodul von 6,5 verringert.

Tabelle 5.15: Auswertung der Vierkugelversuche

	m	$\sigma_0, v=0,22$	$\sigma_0, v=0,29$	$\sigma_{0,v}$
		MPa		MPa
AB	4,2	396	416	471 - 495
PBF-LB + HIP	4,9	511	537	547 - 576
PBF-LB + Sinter-HIP	6,5	1082	1138	1065 - 1121

Die Festigkeit der AB- und PBF-LB + HIP Proben kann nicht vollständig durch eine Weibullverteilungsfunktion beschrieben werden, da mehrere Werte außerhalb des Prognosebands liegen. Die Verteilung der Festigkeit basiert auf der Verteilung der Defektgrößen. Die Messwerte der Festigkeit sind in **Bild 5.49** a) und b) als Histogramm dargestellt und mithilfe von Matlab mit einer Fitfunktion beschrieben. In beiden Fällen beschreibt die Fitfunktion eine bimodale Verteilung, was auf zwei Arten von Defekten hinweist. Aus den Gefügebildern in **Bild 5.12** kommen Mikrorisse und Poren als mögliche Defektarten in Frage. In **Bild 5.49** c) und d) sind die Summenkurven $f_{\text{total}}(\sigma)$ der angenäherten Verteilungen als gestrichelte Linie dargestellt. Die dazugehörigen Verteilungen 1 und 2 werden jeweils mit den Dichtefunktionen $f_1(\sigma)$ und $f_2(\sigma)$ beschrieben. Die Verteilung 1 bei geringen Festigkeitswerten entspricht dem Versagen an Mikrorissen. Da sie parallel zur Aufbaurichtung und oft zentral in der Probe verlaufen, liegen sie in den auf Zug belasteten Bereichen und führen zum Versagen. Die Poren verursachen ebenfalls das Versagen in Abhängigkeit von ihrer Größe und Position.

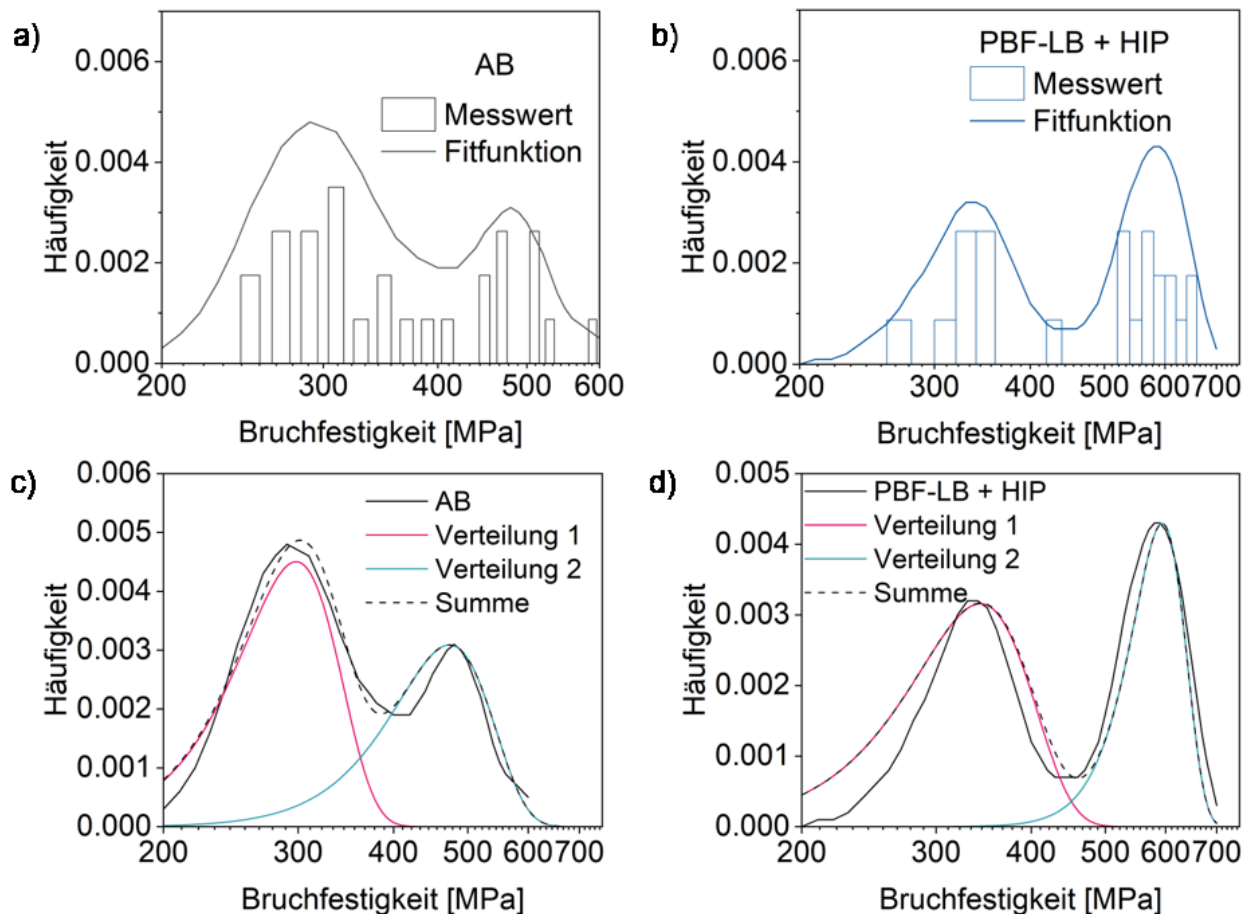


Bild 5.49: Bimodale Verteilung der Bruchfestigkeit der AB- und PBF-LB + HIP Proben

Mikrorisse sind unerwünscht und könnten beispielsweise durch den Einsatz der Stützstrukturen, die als Sollbruchstellen zwischen den Proben und der Bauplatte dienen, eliminiert werden. Damit das Potential der rissfreien Proben sichtbar wird, werden die Messwerte, die der Verteilung 2 zugeordnet werden, erneut im Weibulldiagramm aufgetragen, **Bild 5.50**. Die Festigkeitsverteilungen der rissfreien Proben weisen einen höheren Weibullmodul und eine höhere charakteristische Festigkeit auf. Die charakteristische Festigkeit steigt nach der HIP Nachbehandlung auf 601 MPa, erreicht jedoch nicht den Wert nach der Sinter-HIP-Nachbehandlung von 1138 MPa. Somit liegt die überlegene Rolle der Sinter-HIP-Nachbehandlung nicht nur an der Risschließung. Die oben beschriebenen Nanoindentationsversuche zeigen, dass der E-Modul der Binderphase nach dem Sinter-HIP deutlich sinkt und somit die Duktilität steigt. Das wirkt sich vermutlich stark auf die Bruchfestigkeit aus.

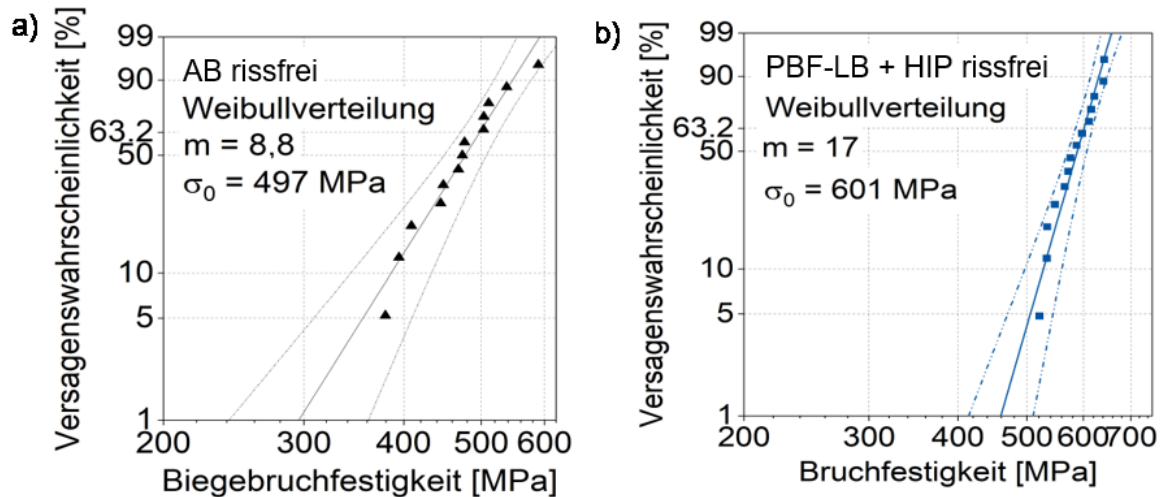


Bild 5.50: Weibullverteilung der Biegebruchfestigkeiten der rissfreien Proben

In **Bild 5.51** sind die repräsentativen Rissverläufe nach dem Vierkugelversuch dargestellt [173]. Unterhalb sind die Bruchspannung im Vierkugelversuch und die Vickers-Härte für die dazugehörige Probe angegeben. Die Rissaufnahmen sind mit der Verteilung der maximalen Hauptspannung aus **Bild 4.13** unterlegt, wobei die Legende nur die versagensrelevanten Zugspannungen abbildet. Die AB Proben versagten bei deutlich geringeren Spannungen, an größeren Defekten nahe des Probenzentrums. Der stark gekrümmte Risspfad deutet darauf, dass der Riss von einem größeren Defekt zum anderen wächst, wie das bereits in **Bild 5.15 b)** an vertikalen Rissen gezeigt wurde. Der Bruchsprung in den PBF-LB + HIP Proben liegt näher am Zentrum. Der Risspfad verläuft weniger gebogen. Der Rissverlauf in PBF-LB + Sinter-HIP Proben entspricht dem simulativ bestimmten maximalen Spannungsverlauf. Der Bruchsprung liegt zentral, wo hohe Zugspannungen zu erwarten sind und der Riss verläuft geradlinig nach außen. Da im Sinter-HIP-Prozess sowohl Poren als auch vertikale Risse eliminiert werden, entsteht hier ein homogener Werkstoff, der auf der Makroskala homogen ist und als ein Kontinuum betrachtet werden kann.

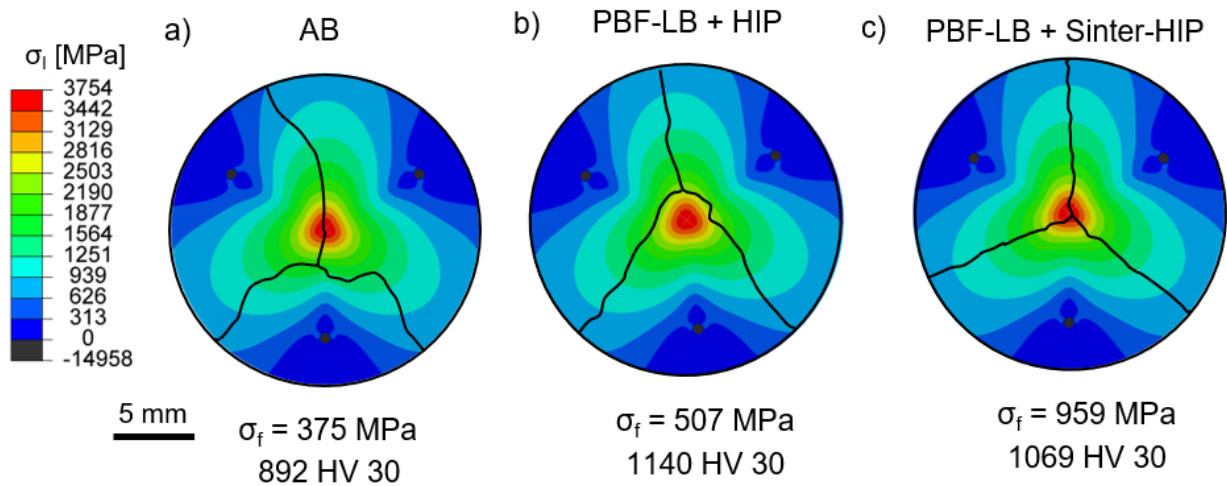


Bild 5.51: Repräsentativer Rissverlauf nach dem Vierkugelversuch in Proben a) in AB, b) PBF-LB + HIP und c) PBF-LB + Sinter-HIP Zustand.

Tabelle 5.16 fasst die Literaturwerte für die Festigkeit von WC-Co Hartmetallen zusammen, die sowohl mit konventionellen Verfahren als auch mit additiver Fertigung hergestellt wurden. Die Werte sind als Mittelwerte angegeben und liegen höher als in dieser Arbeit ermittelte Werte. Da die WC-Korngröße und der Cobaltgehalt die Festigkeit stark beeinflussen, ist ein direkter Vergleich der verfügbaren Daten schwierig. Darüberhinaus hängt das effektive Volumen während des Biegeversuchs erheblich vom Weibullmodul ab. Aus diesem Grund sind die Untersuchungen von Torres et al. [174] für einen Vergleich am besten geeignet. Diese Arbeit liefert das effektive Volumen und die Parameter für die Weibull-Verteilung, was eine Umrechnung ermöglicht. Unter Verwendung der Werte für WC-16Co, mittlerer Korngröße ($\sigma_{WC-16Co} = 3281$ MPa, $m = 7$, $V_{eff,WC-16Co} = 0,05$ mm³) und Gleichung (4.12) kann die charakteristische Festigkeit von 2167 MPa für den in dieser Arbeit verwendeten Vierkugelversuch berechnet werden. Der von Torres et al. verwendete Werkstoff hat einen höheren Cobaltgehalt und eine feinere WC-Korngröße, die zusammen eine höhere Bruchfestigkeit begünstigen. Dennoch ist der Weibull-Modul mit den PBF-LB + Sinter-HIP-Proben vergleichbar. Die Bruchfestigkeit der hier vorliegenden Proben wird durch die Präsenz der η -Phase deutlich reduziert. Das wirkt sich in PBF-LB + Sinter-HIP Proben, die größere Bereiche der η -Phase aufweisen [11], stärker aus. Somit kann das Potential für die Bruchfestigkeit nicht ohne vorhergehende Anpassung der Zusammensetzung für das zweiphasige Hartmetall ermittelt werden.

Tabelle 5.16: Literaturwerte für die Bruchfestigkeit

Werkstoff, Herstellungsroute	Test	σ MPa	m	Quelle
Konventionell hergestellt				
WC-40Co, EDM	3PB	1475	16,5	[175]
WC-12Co, 2,5 μm	berechnet	2021	-	[176]
WC-12Co, 3,2 μm		1840	-	[176]
WC-2TaC-6Co, gesintert	3PB, ISO 3327	1240*	8,4	[27]
WC-2TaC-6Co, HIP bei 1260 °C		2540*	8,8	[27]
WC-2TaC-6Co, HIP bei 1360 °C		2330*	14,8	[27]
WC-16Co, fein	B3B	4208	8	[174]
WC-16Co, medium		3281	7	[174]
WC-27Co, grob		3341	10	[174]
Additiv hergestellt				
WC-12Co, grob, Binder Jetting	3PB, ASTM B406	2684	-	[177]
WC-20Co, Gel-Printing	-	2612	-	[178]
WC-12Co, grob, PBF-LB	3PB	500	-	[179]
WC-12Co, grob, PBF-LB	B3B	350		hier

* Bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von 50 %

In der Literatur finden sich nur wenige Werte für die Bruchfestigkeit von additiv hergestellten Hartmetallen. Der größte Unterschied besteht zwischen sinterbasierten [177, 178] und laserbasierten Verfahren [179]. Die Festigkeitswerte von Proben, die mit sinterbasierten Verfahren wie Binder Jetting und Gel-Printing hergestellt wurden, sind deutlich höher und vergleichbar mit konventionell hergestellten Proben. Hier ist der stärkere Einfluss des Sinterns verglichen zur Formgebung merklich. Die von Zhao et al. [179] hergestellten Proben zeigen vergleichbare Ergebnisse, wie hier vorgestellte.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der PBF-LB-Prozess mit anschließender Nachbehandlung für WC-12Co Hartmetalle untersucht. Der großflächige Energieeintrag des NIR-Strahlers im Rakelprozess erhöht die Temperatur der frisch aufgetragenen Schicht und homogenisiert die Temperaturverteilung über der Bauplatte. Der Effekt der punktuellen Belichtung mit dem Laserstrahl auf die Temperatur ist nur mit vielen Annahmen abzuschätzen. Der Cobalt- und Kohlenstoffgehalt wird im PBF-LB-Prozess reduziert. Die Zusammensetzung ändert sich so, dass das (WC + β)-Gebiet schmaler wird und die korrekte Einstellung des Kohlenstoffgehalts noch eine größere Rolle spielt. Nach PBF-LB bildet sich η -Phase, die fein verteilt im Binder vorliegt. Sie konnte am ehesten der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ zugeordnet werden. Die PBF-LB Parameter haben im untersuchten Prozessfenster keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung. Die Karbidphase weist jedoch viele Defekte innerhalb der WC-Körner auf, die auch für das verstärkte Kornwachstum verantwortlich sind.

Die angepasste Vorheizung mit dem NIR-Strahler bringt eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die gesamte Bauplatte mit $950 \pm 34 \text{ }^\circ\text{C}$ vor der Laserbelichtung. Außerdem gelang es, durch die Reduktion der Substratplattentemperatur und angepasster NIR-Belichtungsdauer die WC-Korngröße nach PBF-LB zu reduzieren. Die Vorheizstrategie hat die Phasenzusammensetzung nicht beeinflusst. Die Wachstumsrate für die WC-Körner ist mit dem konventionellen Flüssigphasensintern vergleichbar, wenn die Temperaturunterschiede in Betracht gezogen werden. Die hohe Temperatur im PBF-LB-Prozess sorgt für die lokale Entstehung des kubisch raumzentrierten Cobalts, das in konventionellen Prozessen nicht vorkommt.

Die Nachbehandlung der additiv gefertigten Hartmetalle bringt eine signifikante Verdichtung. Die HIP-Nachbehandlung verschließt die Porosität im Probeninneren, jedoch nicht die Mikrorisse aus dem PBF-LB-Prozess. Die Sinter-HIP-Nachbehandlung mit Flüssigphase schließt die Mikrorisse und kleinere Defekte. Die Nachbehandlungsroute beeinflusst damit die Art der verbleibenden Defekte. Für das Verschließen größerer Rakelfehler reicht der Druck und die Menge der Schmelze im Sinter-HIP-Prozess nicht aus. Eine höhere Sintertemperatur würde zwar mehr Schmelze, aber auch verstärktes Kornwachstum bewirken. Eine HIP-Nachbehandlung bei höheren Temperaturen, die teilweise mit Flüssigphase verläuft, ist eine vielsprechende Methode um die Rakelfehler und Risse zu eliminieren.

Die Risse entlang der Baurichtung und das Abplatzen der Proben konnten im Rahmen der Arbeit auf die thermisch induzierten Spannungen zurückgeführt werden. Neben der geringen Abkühlrate nach dem Prozess hilft eine Substratplatte mit angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizient.

Die erhöhte Temperatur während der Nachbehandlung bewirkt WC-Kornwachstum. Durch die Wiederausscheidung von W und C aus der Binderphase entstehen jedoch neue kleinere WC-Körner. Die Korngrößenverteilung wird nach der Nachbehandlung breiter, ohne dass der Mittelwert stark variiert. Die Gitterverzerrungen und intragranulare Defekte in der WC-Phase verschwinden nach der Nachbehandlung, wie die EBSD-Untersuchungen gezeigt haben. Die η -Phase liegt nach dem HIP-Prozess immer noch fein verteilt in der Binderphase vor. Während des Sinter-HIP-Prozesses wächst die η -Phase deutlich, sodass sie auch mit XRD besser detektierbar ist. Viele der Binderbereiche liegen ohne η -Phase als kubisches Cobalt vor.

Die Binderphase wird durch die Nachbehandlung stärker beeinflusst. Wolfram und Kohlenstoff werden ausgeschieden. Die Zusammensetzung der Binderphase wird homogenisiert. Die Härte und der Elastizitätsmodul der Binderphase werden reduziert, wodurch der Binder seine wichtige Eigenschaft der Duktilität im Hartmetall wieder erhält. Die Bruchfestigkeit steigt nach HIP durch die reduzierte Porosität. Die noch höhere Bruchfestigkeit nach Sinter-HIP kann durch die duktilere Binderphase und verschlossene Mikrorisse erklärt werden.

Im Vergleich mit konventionell hergestellten Hartmetallen haben die additiv hergestellten eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit. Dies ist auf die Porosität im Gefüge zurückzuführen. Es ist gelungen im Rahmen der Arbeit, den Einfluss der Porenmorphologie auf die Wärmeleitfähigkeit im FE-Modell abzubilden und damit die theoretisch erreichbare Wärmeleitfähigkeit λ_{Matrix} mit 80 W/m K zu bestimmen. Die Härte des untersuchten Werkstoffs ist vergleichbar mit den konventionell gefertigten extra groben Hartmetallen. Die Bruchfestigkeit ist aufgrund vieler Defekte deutlich geringer. Die Rakelfehler aus dem PBF-LB-Prozess, die nach der Sinter-HIP Nachbehandlung vorlagen und Risse entlang der Baurichtung, die nach dem HIP-Prozess vorlagen, sind für die geringe Festigkeit verantwortlich.

Der Kohlenstoffgehalt in PBF-LB-Proben konnte durch zusätzlichen Ruß im Pulver erhöht werden. Die Wirkung auf die Phasenzusammensetzung war erst nach der Sinter-HIP-Behandlung sichtbar. Die Zugabe an Kohlenstoff hat gezeigt, dass die Bildung der η -Phase reduziert werden kann. Die benötigte Kohlenstoffmenge zur vollständigen Unterdrückung

konnte jedoch nicht ermittelt werden, da unbekannt ist, wie viel im Prozess verloren geht. Zusätzlicher Kohlenstoff bewirkte Kornwachstum, wobei die größeren Körner stärker gewachsen sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der PBF-LB-Prozess mit anschließender thermischer Nachbehandlung geeignet ist, um grobkörniges WC-10Co Hartmetall additiv herzustellen. Die entwickelte Vorheizstrategie mit durchgehender Substratplattentemperatur von 700 °C und mit dem Aufheizen der neu aufgetragenen Schicht mit 0,4 W/mm² für vier Sekunden brachte ausreichende Verdichtung mit dem geringsten WC-Kornwachstum. Die hervorragenden Eigenschaften von Hartmetall resultieren aus der Kombination der duktilen Binderphase und der homogen verteilten Hartphase. Da im Gefüge nach PBF-LB neben der Hartphase eine verfestigte Binderphase vorliegt, erweist sich die Nachbehandlung mit Sinter-HIP als sehr hilfreich, um die Duktilität der Binderphase zu erhöhen. Das Schließen der Mikrorisse und der verbleibenden Porosität bewirkt eine Steigerung in der Bruchfestigkeit und verringert die Streuung der Eigenschaften.

Da für vergleichbare mechanische Eigenschaften eine genaue Werkstoffzusammensetzung notwendig ist, müssen in weiteren Untersuchungen die Cobalt- und Kohlenstoffgehalte kontrolliert werden. Die chemische Zusammensetzung für PBF-LB-Pulver wird mit überhöhtem Kohlenstoffgehalt ungeeignet für andere Fertigungsverfahren, sodass gesonderte Pulver hergestellt werden müssen. Es ist nicht ohne weiteres möglich, Kohlenstoff in beliebiger Menge beizumischen, ohne dass es zu Entmischungen im Pulverauftrag kommt. Das Zusammenspiel des zusätzlichen Kohlenstoffs mit WC-Kornwachstumshemmern wird interessant für die Untersuchung der Wachstumsmechanismen im PBF-LB-Prozess.

Das Pulver stellt eine sehr wichtige Eingangsgröße dar und könnte hinsichtlich der Porosität und der WC-Kornwachstumshemmer weiter untersucht und optimiert werden. Es wird aktuell an Verfahren wie Plasmasphärodisierung gearbeitet, um die Porosität durch teilweises Wiederaufschmelzen der Pulveragglomerate zu reduzieren. Sphärische dichte Agglomerate versprechen eine höhere Pulverbettdichte.

Die Prozessführung ist im Punkt des Pulverauftrags noch nicht ausreichend stabil. Die Auftragsvorrichtungen wie Kohlefaserbürsten oder metallische Platten verschleißten beim Auftrag der abrasiven, erhitzten Pulver. Die verschlissene Kante verhindert eine glatte Schicht, wodurch zusätzliche Inhomogenitäten im Prozess zu erwarten sind und die Aufbauhöhe limitiert ist.

Um eine ausreichende Verdichtung zu erreichen, wird aktuell im PBF-LB-Prozess lokal zu viel Energie eingebracht, was die Ausbildung von einem homogenen Gefüge verhindert. Wenn die Pulverbettdichte höher ist, ist weniger Überhitzung für das Wiederaufschmelzen notwendig, was die Schmelze stabiler und die Cobaltverteilung homogener macht. Außerdem kann durch einen verringerten Energieeintrag die Cobaltverdampfung beschränkt werden.

Um die laserbasierte additive Fertigung für Hartmetalle weiterzuentwickeln, besteht entlang der Prozesskette ferner Forschungsbedarf. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers beeinflusst die Phasenzusammensetzung und das WC-Kornwachstum. Der Einfluss der Kornwachstumshemmer wie VC und Cr_2C_3 im PBF-LB-Prozess ist noch nicht hinreichend untersucht. Die lokal erreichten Temperaturwerte übersteigen die Schmelztemperatur von Cr_2C_3 , sodass verglichen zu konventionellem Flüssigphasensintern andere Mechanismen die Kornfeinung beeinflussen. Der Kohlenstoffgehalt nach PBF-LB konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht kontrolliert erhöht werden. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die Änderung des Cobalt- und Kohlenstoffgehalts entlang der Prozesskette zu verstehen.

Im PBF-LB-Prozess sollte ein Substratplatte mit einem angepassten Wärmeausdehnungskoeffizient eingesetzt werden, um die Risse aufgrund thermisch induzierter Spannungen zu eliminieren. Da die Substratplatte durch eine Spule induktiv erwärmt wird und der Wärmeübergang zwischen dem Substrat und dem PBF-LB-Bauteil sich von Stahl unterscheidet, muss die Substratplattenvorheizung neu kalibriert werden. Die Nachbehandlungsrouten im Rahmen dieser Arbeit haben eine Richtung gezeigt, wie alle Defekte aus dem PBF-LB-Prozess beseitigt werden können. Die HIP-Nachbehandlung bei höherer Temperatur, die teilweise mit Flüssigphase verläuft, ist eine vielversprechende Methode um Rakelfehler und Risse zu eliminieren.

7 Literatur

- [1] Schröter, K.: Verfahren zur Herstellung einer harten Schmelzlegierung fuer Arbeitswerkzeuge, insbesondere Ziehsteine. Deutsches Reichspatent (1923) No. 498349A.
- [2] Prakash, L. J.: Fundamentals and General Applications of Hardmetals. In: Sarin, V. K. (Hrsg.): Comprehensive Hard Materials. Oxford 2014.
- [3] García, J.; Ciprés, V. C.; Blomqvist, A.; Kaplan, B.: Cemented carbide microstructures: a review. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 80 (2019), S. 40–68.
- [4] Gille, G.; Szesny, B.; Dreyer, K.; van der Berg, H.; Schmidt, J.; Gestrich, T.; Leitner, G.: Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. In: Kneringer, G.; Röddhammer, P.; Wildner, H. (Hrsg.): 15th International Plansee Seminar. Powder Metallurgical High Performance Materials 2001.
- [5] Fang, Z. Z.; Koopman, M. C.; Wang, H.: Cemented Tungsten Carbide Hardmetal - An Introduction. In: Sarin, V. K. (Hrsg.): Comprehensive Hard Materials. Oxford 2014.
- [6] Berger, L.-M.: Coatings by Thermal Spray. In: Sarin, V. K. (Hrsg.): Comprehensive Hard Materials. Oxford 2014.
- [7] de Villiers Lovelock, H. L.: Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature. In: Journal of Thermal Spray Technology 7 (1998) 3, S. 357–73.
- [8] Kurlov, A. S.; Gusev, A. I.: Tungsten carbides and W-C phase diagram. In: Inorganic Materials 42 (2006) 2, S. 121–27.
- [9] Pak, A.; Sivkov, A.; Shanenkov, I.; Rahmatullin, I.; Shatrova, K.: Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 48 (2015), S. 51–55.
- [10] Gläser, T.: Untersuchungen zum Lasersintern von Wolframkarbid-Kobalt, Dissertation. Aachen 2010.
- [11] Skogsmo, J.; Nordén, H.: The formation of n-phase in cemented carbides during chemical vapour deposition. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 11 (1992) 1, S. 49–61.

-
- [12] Villars, P.; Cenzual, K.: Co₂W₄C (W₃Co₃C) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0540819).
URL: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0540819.
- [13] German, R. M.: Consolidation Techniques. In: Sarin, V. K. (Hrsg.): Comprehensive Hard Materials. Oxford 2014.
- [14] Schatt, W.: Sintervorgänge. Grundlagen. Düsseldorf 1992.
- [15] Konyashin, I.; Zaitsev, A. A.; Sidorenko, D.; Levashov, E. A.; Ries, B.; Konischev, S. N.; Sorokin, M.; Mazilkin, A. A.; Herrmann, M.; Kaiser, A.: Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC–Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 62 (2017), S. 134–48.
- [16] Borgh, I.; Hedström, P.; Persson, T.; Norgren, S.; Borgenstam, A.; Ågren, J.; Odqvist, J.: Microstructure, grain size distribution and grain shape in WC–Co alloys sintered at different carbon activities. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 43 (2014), S. 205–11.
- [17] German, R. M.: Sintering. From empirical observations to scientific principles, First edition. Oxford 2014.
- [18] Atkinson, H. V.; Davies, S.: Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. In: Metallurgical and Materials Transactions A 31 (2000) 12, S. 2981–3000.
- [19] Haglund, S.; Ågren, J.: W content in Co binder during sintering of WC–Co. In: Acta Materialia 46 (1998) 8, S. 2801–07.
- [20] Skolnick, L.: The Kinetics of Solution of Tungsten Carbide in Molten Cobalt. In: Kingery, N. (Hrsg.): Kinetics of high temperature solids.
- [21] Walbrühl, M.; Blomqvist, A.; Korzhavyi, P. A.; Araujo, C. M.: Surface gradients in cemented carbides from first-principles-based multiscale modeling: Atomic diffusion in liquid Co. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 66 (2017), S. 174–79.
- [22] Kayser, W.: Einflussfaktoren auf den Mikroeigenspannungszustand in Hartmetall, Dissertation. Aachen 2019.

-
- [23] Qin, S.; Herzog, S.; Kaletsch, A.; Broeckmann, C.: Effects of Pressure on Microstructure and Residual Stresses during Hot Isostatic Pressing Post Treatment of AISI M50 Produced by Laser Powder-Bed Fusion. In: *Metals* 11 (2021) 4, S. 596.
- [24] Schwanekamp, T.; Reuber, M.: Parameter study on laser beam melting of WC-Co at 800°C pre-heating temperature: Proceedings of 7th International Conference of Additive Technologies 2018.
- [25] Kunz, J.; Boontanom, A.; Herzog, S.; Suwanpinij, P.; Kaletsch, A.; Broeckmann, C.: Influence of hot isostatic pressing post-treatment on the microstructure and mechanical behavior of standard and super duplex stainless steel produced by laser powder bed fusion. In: *Materials Science and Engineering: A* 794 (2020), S. 139806.
- [26] Fortunato, A.; Valli, G.; Liverani, E.; Ascari, A.: Additive Manufacturing of WC-Co Cutting Tools for Gear Production. In: *Lasers in Manufacturing and Materials Processing* 6 (2019) 3, S. 247–62.
- [27] Engel, U.; Hübner, H.: Strength improvement of cemented carbides by hot isostatic pressing (HIP). In: *Journal of Materials Science* 13 (1978) 9, S. 2003–12.
- [28] Schwanekamp, T.; Marginean, G.; Reuber, M.: Thermal Post-Treatment of Additively Manufactured WC-Co Processed by Laser Powder Bed Fusion. In: *European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): Euro PM2019 Proceedings* 2019.
- [29] Thiele, S.; Sempf, K.; Jaenicke-Roessler, K.; Berger, L.-M.; Spatzier, J.: Thermophysical and Microstructural Studies on Thermally Sprayed Tungsten Carbide-Cobalt Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011) 1-2, S. 358–65.
- [30] Schedler, W.: *Hartmetall für den Praktiker. Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe.* Düsseldorf 1988.
- [31] Kolaska, H.: *Pulvermetallurgie der Hartmetalle, herausgegeben als Vorlesungsreihe vom Fachverband Pulvermetallurgie.* Hagen 1992.
- [32] Lay, S.; Missiaen, J.-M.: *Microstructure and Morphology of Hardmetals.* In: Sarin, V. K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials.* Oxford 2014.
- [33] Park, Y. J.; Hwang, N. M.; Yoon, D. Y.: Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996) 9, S. 2809–19.

-
- [34] Mannesson, K.; Jeppsson, J.; Borgenstam, A.; Ågren, J.: Carbide grain growth in cemented carbides. In: *Acta Materialia* 59 (2011) 5, S. 1912–23.
- [35] Roulon, Z.; Missiaen, J. M.; Lay, S.: Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 86 (2020), S. 105088–105.
- [36] Zhong, Y.; Shaw, L. L.: Growth mechanisms of WC in WC–5.75wt% Co. In: *Ceramics International* 37 (2011) 8, S. 3591–97.
- [37] Borgh, I.; Hedström, P.; Borgenstam, A.; Ågren, J.; Odqvist, J.: Effect of carbon activity and powder particle size on WC grain coarsening during sintering of cemented carbides. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 42 (2014), S. 30–35.
- [38] Kim, S.; Han, S.-H.; Park, J.-K.; Kim, H.-E.: Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering. In: *Scripta Materialia* 48 (2003) 5, S. 635–39.
- [39] Shatov, A. V.; Firstov, S. A.; Shatova, I. V.: The shape of WC crystals in cemented carbides. In: *Materials Science and Engineering: A* 242 (1998) 1-2, S. 7–14.
- [40] Li, T.; Li, Q.; Fuh, J.; Yu, P. C.; Wu, C. C.: Effects of lower cobalt binder concentrations in sintering of tungsten carbide. In: *Materials Science and Engineering: A* 430 (2006) 1-2, S. 113–19.
- [41] Kumazawa, M.: Mechanism of Crystal Growth and Coalescence of Tungsten Carbide in the Presence of Cobalt Liquid Phase. In: *Materials Transactions, JIM* 31 (1990) 8, S. 685–88.
- [42] Konyashin, I.; Hlawatschek, S.; Ries, B.; Lachmann, F.; Dorn, F.; Sologubenko, A.; Weirich, T.: On the mechanism of WC coarsening in WC–Co hardmetals with various carbon contents. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009) 2, S. 234–43.
- [43] Sarin, V. K. (Hrsg.): *Comprehensive Hard Materials*. Oxford 2014.
- [44] Kieffer, R.; Benesovsky, F.: *Hartmetalle*. Wien 1965.
- [45] Mingard, K. P.; Roebuck, B.; Marshall, J.; Sweetman, G.: Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals. In: *Acta Materialia* 59 (2011) 6, S. 2277–90.

-
- [46] Mari, D.; Bolognini, S.; Feusier, G.; Viatte, T.; Benoit, W.: Experimental strategy to study the mechanical behaviour of hardmetals for cutting tools. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 17 (1999) 1-3, S. 209–25.
- [47] Ponomarev, S. S.; Shatov, A. V.; Mikhailov, A. A.; Firstov, S. A.: Carbon distribution in WC based cemented carbides. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 49 (2015), S. 42–56.
- [48] Prakash, L. J.: Weiterentwicklung von Wolframcarbid Hartmetallen unter Verwendung von Eisen-Basis-Bindelegierungen, Dissertation. Karlsruhe 1980.
- [49] Mari, D.; Krawitz, A. D.; Richardson, J. W.; Benoit, W.: Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction. In: Materials Science and Engineering: A 209 (1996) 1-2, S. 197–205.
- [50] Roebuck, B.: Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 24 (2006) 1-2, S. 101–08.
- [51] Roebuck, B.; Almond, E. A.; Cottenden, A. M.: 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 (1984) 2, S. 179–94.
- [52] Roa, J. J.; Jimenez-Pique, E.; Verge, C.; Tarragó, J. M.; Mateo, A.; Fair, J.; Llanes, L.: Intrinsic hardness of constitutive phases in WC–Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder. In: Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 13, S. 3419–25.
- [53] Shatov, A. V.; Ponomarev, S. S.; Firstov, S. A.: Hardness and Deformation of Hardmetals at Room Temperature. In: Sarin, V. K. (Hrsg.): Comprehensive Hard Materials. Oxford 2014.
- [54] Ettmayer, P.: Hardmetals and Cermets. In: Annu. Rev. Mater. Sci. 19 (1989), S. 145–64.
- [55] Suzuki, H.; Kubota, H.: The Influence of Binder Phase Composition on the Properties of WC-Co Cemented Carbides. In: Planseeberichte für Pulvermetallurgie 14 (1966), S. 96–109.

-
- [56] Fries, S.; Burkamp, K.; Broeckmann, C.; Richter, S.; Westermann, H.; Süess, B.: Influence of carbon content on fatigue strength of cemented carbides. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2022), S. 105823.
- [57] Kim, C.-S.: Microstructural-mechanical property relationships in WC-Co composites, Ph.D. Thesis. Pittsburgh, USA.
- [58] Ke, Z.; Zheng, Y.; Zhang, G.; Ding, Q.; Zhang, J.; Wu, H.; Xu, X.; Lu, X.; Zhu, X.: Microstructure and mechanical properties of dual-grain structured WC-Co cemented carbides. In: Ceramics International 45 (2019) 17, Part A, S. 21528–33.
- [59] Ding, Q.; Zheng, Y.; Ke, Z.; Zhang, G.; Wu, H.; Xu, X.; Lu, X.; Zhu, X.: Effects of fine WC particle size on the microstructure and mechanical properties of WC-8Co cemented carbides with dual-scale and dual-morphology WC grains. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 87 (2020), S. 105166.
- [60] Lide, D. R. (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version 2005. Boca Raton, FL 2005.
- [61] Centre d'information du cobalt; Battelle Memorial Institute: Cobalt Monograph 1960.
- [62] Wang, X. C.; Laoui, T.; Bonse, J.; Kruth, J.-P.; Lauwers, B.; Froyen, L.: Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders. Experimental Study and Simulation. In: The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 19 (2002) 5, S. 351–57.
- [63] Xiong, Y.; Hofmeister, W. H.; Cheng, Z.; Smugeresky, J. E.; Lavernia, E. J.; Schoenung, J. M.: In situ thermal imaging and three-dimensional finite element modeling of tungsten carbide–cobalt during laser deposition. In: Acta Materialia 57 (2009) 18, S. 5419–29.
- [64] Liu, Y. Z.; Jiang, Y. H.; Zhou, R.; Feng, J.: Mechanical properties and chemical bonding characteristics of WC and W₂C compounds. In: Ceramics International 40 (2014) 2, S. 2891–99.
- [65] Wang, H.; Webb, T.; Bitler, J. W.: Study of thermal expansion and thermal conductivity of cemented WC–Co composite. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 49 (2015), S. 170–77.
- [66] Alcock, C. B.; Itkin, V. P.; Horrigan, M. K.: Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K. In: Canadian Metallurgical Quarterly 23 (1984) 3, S. 309–13.

-
- [67] Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E.: Thermal Conductivity of the Elements. In: Journal of Physical and Chemical Reference Data 1 (1972) 2, S. 279–421.
- [68] Chivavibul, P.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Shinoda, K.: Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–Co coatings. In: Surface and Coatings Technology 202 (2007) 3, S. 509–21.
- [69] Vornberger, A.; Pötschke, J.; Gestrich, T.; Hermann, M.; Michaelis, A.: Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2019), S. 105170.
- [70] Das, S.: Physical Aspects of Process Control in Selective Laser Sintering of Metals. In: Advanced Engineering Materials 5 (2003) 10, S. 701–11.
- [71] Petersen, M.: Lasergenerieren von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen, 1st ed. Göttingen.
- [72] Bartlett, J. L.; Li, X.: An overview of residual stresses in metal powder bed fusion. In: Additive Manufacturing 27 (2019), S. 131–49.
- [73] Parry, L.; Ashcroft, I. A.; Wildman, R. D.: Understanding the effect of laser scan strategy on residual stress in selective laser melting through thermo-mechanical simulation. In: Additive Manufacturing 12 (2016), S. 1–15.
- [74] Song, Y.-A.: Selektives Lasersintern metallischer Prototypen, Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 1995, Als Ms. gedr. Aachen 1996.
- [75] Schwanekamp, T.; Reuber, M.: Additive Manufacturing of Application Optimized Tungsten Carbide Precision Tools. In: Drstvensek, I.; Schmidt, M. (Hrsg.): Proceedings of 6th International Conference on Additive Technologies 2016.
- [76] Qin, H.; Fallah, V.; Dong, Q.; Brochu, M.; Daymond, M. R.; Gallerneault, M.: Solidification pattern, microstructure and texture development in Laser Powder Bed Fusion (LPBF) of Al10SiMg alloy. In: Materials Characterization 145 (2018), S. 29–38.
- [77] Catchpole-Smith, S.; Aboulkhair, N.; Parry, L.; Tuck, C.; Ashcroft, I. A.; Clare, A.: Fractal scan strategies for selective laser melting of ‘unweldable’ nickel superalloys. In: Additive Manufacturing 15 (2017), S. 113–22.
- [78] Olakanmi, E. O.; Cochrane, R. F.; Dalgarno, K. W.: A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing,

- microstructure, and properties. In: Progress in Materials Science 74 (2015), S. 401–77.
- [79] Sun, S.; Brandt, M.; Easton, M.: Powder bed fusion processes. In: Brandt, M. (Hrsg.): Laser Additive Manufacturing. Materials, Design, Technologies, and Applications 2016.
- [80] Kruth, J.-P.; Levy, G.; Klocke, F.; Childs, T.: Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. In: CIRP Annals - Manufacturing Technology 56 (2007) 2, S. 730–59.
- [81] Lengauer, W.; Duretek, I.; Schwarz, V.; Kukla, C.; Kitzmantel, M.; Neubaer, E.; Lieberwirth, C.; Morrison, V.: Preparation and Properties of Extrusion-Based 3D-Printed Hardmetal and Cermet Parts: Euro PM2018 proceedings. 14-18 October 2018, Bilbao Exhibition Centre (BEC), Bilbao, Spain. Shrewsbury, United Kingdom 2018.
- [82] Wang, L.; Felicelli, S.: Analysis of thermal phenomena in LENS™ deposition. In: Materials Science and Engineering: A 435-436 (2006), S. 625–31.
- [83] Baehr, H. D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung, 8. aktualisierte Aufl. Berlin 2013.
- [84] Struve, B.: Einführung in die Lasertechnik. Physikalische und technische Grundlagen für die Praxis. Berlin 2009.
- [85] Poprawe, R.: Lasertechnik für die Fertigung. Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur. Berlin 2005.
- [86] Cook, P. S.; Murphy, A. B.: Simulation of melt pool behaviour during additive manufacturing: Underlying physics and progress. In: Additive Manufacturing 31 (2020), S. 100909.
- [87] Rubenchik, A. M.; King, W. E.; Wu, S. S.: Scaling laws for the additive manufacturing. In: Journal of Materials Processing Technology 257 (2018), S. 234–43.
- [88] Tran, H.-C.; Lo, Y.-L.: Heat transfer simulations of selective laser melting process based on volumetric heat source with powder size consideration. In: Journal of Materials Processing Technology 255 (2018), S. 411–25.
- [89] Zhang, Z.; Huang, Y.; Rani K. A.; Imani S. S.; Ali, U.; Mahmoodkhani, Y.; Toyserkani, E.: 3-Dimensional heat transfer modeling for laser powder-bed fusion

- additive manufacturing with volumetric heat sources based on varied thermal conductivity and absorptivity. In: *Optics & Laser Technology* 109 (2019), S. 297–312.
- [90] Indhu, R.; Vivek, V.; Sarathkumar, L.; Bharatish, A.; Soundarapandian, S.: Overview of Laser Absorptivity Measurement Techniques for Material Processing. In: *Lasers in Manufacturing and Materials Processing* 5 (2018) 4, S. 458–81.
- [91] Rosenthal, D.: Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting. In: *Weld J* 20 (1941) 5, S. 220–34.
- [92] Promoppatum, P.; Yao, S.-C.; Pistorius, P. C.; Rollett, A. D.: A Comprehensive Comparison of the Analytical and Numerical Prediction of the Thermal History and Solidification Microstructure of Inconel 718 Products Made by Laser Powder-Bed Fusion. In: *Engineering* 3 (2017) 5, S. 685–94.
- [93] Montgomery, C.; Beuth, J.; Sheridan, L.; Klingbeil, N.: Process mapping of Inconel 625 in laser powder bed additive manufacturing. In: Bourell, D. L. (Hrsg.): 26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - an Additive Manufacturing Conference 2015.
- [94] Dye, D.; Hunziker, O.; Reed, R. C.: Numerical analysis of the weldability of superalloys. In: *Acta Materialia* 49 (2001) 4, S. 683–97.
- [95] Bricin, D.; Kriz, A.: Comparison of the effect of the applied energy on the properties of prototypes made from different types of powder mixtures. In: *MM Science Journal* 2020 (2020) 1, S. 3800–05.
- [96] Kumar, S.: Selective Laser Sintering/Melting. In: Hashmi, S. (Hrsg.): *Comprehensive materials processing* 2014.
- [97] Schafnitzel, M.; Lütter-Günther, M.; Schlick, G.: Characterization of commercially available WC-Co Powder used for laser-based powder bed fusion. In: European Powder Metallurgy Association (Hrsg.): *Euro PM2019 Proceedings* 2019.
- [98] Bergner, F.; Hilger, I.; Virta, J.; Lagerbom, J.; Gerbeth, G.; Connolly, S.; Hong, Z.; Grant, P. S.; Weissgärber, T.: Alternative Fabrication Routes toward Oxide-Dispersion-Strengthened Steels and Model Alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016) 11, S. 5313–24.
- [99] Wolfstieg, U.; Macherauch, E.: Ursachen und Bewertung von Eigenspannungen. In: *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 45 (1973) 11, S. 760–70.

- [100] Mercelis, P.; Kruth, J.-P.: Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. In: *Rapid Prototyping Journal* 12 (2006) 5, S. 254–65.
- [101] Yadroitsev, I.; Yadroitsava, I.: Evaluation of residual stress in stainless steel 316L and Ti6Al4V samples produced by selective laser melting. In: *Virtual and Physical Prototyping* 10 (2015) 2, S. 67–76.
- [102] Kou, S.: *Welding metallurgy*, 2nd ed. Hoboken, N.J 2003.
- [103] Uhlmann, E.; Bergmann, A.; Gridin, W.: Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting. In: *Procedia CIRP* 35 (2015), S. 8–15.
- [104] Risse, J.: *Additive Manufacturing of Nickel-Base Superalloy IN738LC by Laser Powder Bed Fusion*, Dissertation. Aachen 2019.
- [105] Harrison, N. J.; Todd, I.; Mumtaz, K.: Reduction of micro-cracking in nickel superalloys processed by Selective Laser Melting: A fundamental alloy design approach. In: *Acta Materialia* 94 (2015), S. 59–68.
- [106] Mertens, R.; Vrancken, B.; Holmstock, N.; Kinds, Y.; Kruth, J.-P.; van Humbeeck, J.: Influence of Powder Bed Preheating on Microstructure and Mechanical Properties of H13 Tool Steel SLM Parts. In: *Physics Procedia* 83 (2016), S. 882–90.
- [107] Müller, A. v.; Schlick, G.; Neu, R.; Anstätt, C.; Klimkait, T.; Lee, J.; Pascher, B.; Schmitt, M.; Seidel, C.: Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1000 °C. In: *Nuclear Materials and Energy* 19 (2019), S. 184–88.
- [108] Schubert, T.; Breninek, A.; Bernthaler, T.; Sellmer, D.; Schneider, M.; Schneider, G.: Investigations on Additive Manufacturing of WCCo Hard Metals by Laser Beam Melting. In: *Practical Metallography* 54 (2017) 9, S. 577–95.
- [109] Yadroitsev, I.; Gusarov, A.; Yadroitsava, I.; Smurov, I.: Single track formation in selective laser melting of metal powders. In: *Journal of Materials Processing Technology* 210 (2010) 12, S. 1624–31.
- [110] Meier, C.; Weissbach, R.; Weinberg, J.; Wall, W. A.; Hart, A. J.: Critical influences of particle size and adhesion on the powder layer uniformity in metal additive manufacturing. In: *Journal of Materials Processing Technology* 266 (2019), S. 484–501.

- [111] Mehrotra, P. K.: Powder Processing and Green Shaping. In: Sarin, V. K. (Hrsg.): Comprehensive Hard Materials. Oxford 2014.
- [112] Enneti, R. K.; Prough, K. C.; Wolfe, T. A.; Klein, A.; Studley, N.; Studley, N.: Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 71 (2017), S. 28–35.
- [113] Lengauer, W.; Duretek, I.; Fürst, M.; Schwarz, V.; Gonzalez-Gutierrez, J.; Schuschnigg, S.; Kukla, C.; Kitzmantel, M.; Neubauer, E.; Lieberwirth, C.; Morrison, V.: Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 82 (2019), S. 141–49.
- [114] Scheithauer, U.; Pötschke, J.; Weingarten, S.; Schwarzer, E.; Vornberger, A.; Moritz, T.; Michaelis, A.: Droplet-Based Additive Manufacturing of Hard Metal Components by Thermoplastic 3D Printing (T3DP). In: Journal of Ceramic Science and Technology 8 (2016) 1, S. 155–60.
- [115] Enneti, R. K.; Prough, K. C.: Wear properties of sintered WC-12%Co processed via Binder Jet 3D Printing (BJ3DP). In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 78 (2019), S. 228–32.
- [116] Theisen, W.: Hip cladding of tools: Sixth International Tooling Conference.
- [117] Baum, A.: Untersuchung prozessbedingter Strukturabweichungen laserauftraggeschweißter Hartmetalle vom regulären Gefüge der Sinterhartmetalle, Dissertation. Dresden 2014.
- [118] Kumar, S.: Manufacturing of WC–Co moulds using SLS machine. In: Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 8, S. 3840–48.
- [119] Khmyrov, R. S.; Safronov, V. A.; Gusarov, A. V.: Synthesis of Nanostructured WC-Co Hardmetal by Selective Laser Melting. In: Procedia IUTAM 23 (2017), S. 114–19.
- [120] Institut für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren (ISAF); Bremer Institut für angewandte Strahltechnik (BIAS): Generieren und Fügen von SLM-Bauteilen aus Hartmetall. Schlussbericht zu dem IGF-geförderten Vorhaben 16.492 N 2013.
- [121] Chychko, A.; García, J.; Collado, C. V.; Holmström, E.; Blomqvist, A.: HV-KIC property charts of cemented carbides: A comprehensive data collection. In:

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 103 (2022), S. 105763.
- [122] Konyashin, I.; Lengauer, W.: Sintering Mechanisms of Functionally Graded Cemented Carbides. In: Materials Science Forum 835 (2016), S. 116–98.
- [123] Fries, S.; Genilke, S.; Wilms, M. B.; Seimann, M.; Weisheit, A.; Kaletsch, A.; Bergs, T.; Schleifenbaum, J. H.; Broeckmann, C.: Laser-Based Additive Manufacturing of WC–Co with High-Temperature Powder Bed Preheating. In: steel research international (2020), S. 1900511.
- [124] Konyashin, I.; Hinnert, H.; Ries, B.; Kirchner, A.; Klöden, B.; Kieback, B.; Nilen, R. W. N.; Sidorenko, D.: Additive manufacturing of WC-13%Co by selective electron beam melting: Achievements and challenges. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 84 (2019), S. 105028.
- [125] Lakner, T.; Bergs, T.; Döbbeler, B.: Additively manufactured milling tool with focused cutting fluid supply. In: Procedia CIRP 81 (2019), S. 464–69.
- [126] Oerlikon Metco: XW 0738. Werkszeugnis 2022.
- [127] RWTH Aachen University; Fraunhofer Insitut für Lasertechnik: Additive Fertigung von Zerspanwerkzeugen aus Wolframkarbid-Kobalt. Schlussbericht zum Forschungsprojekt IGF 20805 N, Laufzeit 01.10.2019 - 30.03.2023 2023.
- [128] Williams, R. J.; Piglione, A.; Rønneberg, T.; Jones, C.; Pham, M.-S.; Davies, C. M.; Hooper, P. A.: In situ thermography for laser powder bed fusion: Effects of layer temperature on porosity, microstructure and mechanical properties. In: Additive Manufacturing 30 (2019), S. 100880.
- [129] Deutsches Institut für Normung e. V.: Thermische Analyse (TA) - Differenz-Thermoanalyse(DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Allgemeine Grundlagen (2019) 51007. Berlin.
- [130] McNeel, R.: Rhinoceros 3D. Seattle, WA 2010.
- [131] Geuzaine, C.; Remacle, J.-F.: Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. In: International Journal for Numerical Methods in Engineering 79 (2009) 11, S. 1309–31.
- [132] Rowan, T.: The NLOpt nonlinear-optimization package.
- [133] International Organization for Standardization: Particle size analysis - Laser diffraction methods (2009) 13320.

- [134] Deutsches Institut für Normung e. V.: Hartmetalle - Metallographische Bestimmung der Mikrostruktur. Teil 2: Messung der WC-Korngröße 77.040.99 (2010) 4499-2. Berlin.
- [135] Santos e Lucato, S. L. dos: Lince.
- [136] Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W.: NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. In: Nature methods 9 (2012) 7, S. 671–75.
- [137] Litasov, K. D.; Shatskiy, A.; Fei, Y.; Suzuki, A.; Ohtani, E.; Funakoshi, K.: Pressure-volume-temperature equation of state of tungsten carbide to 32 GPa and 1673 K. In: Journal of Applied Physics 108 (2010) 5.
- [138] Ermrich, M.; Stephan, D.; Schultrich, B.: X-ray diffraction study of small laser-treated spots on WC-Co hardmetal. In: Journal of Materials Science 27 (1992) 10, S. 2743–48.
- [139] Morozkin, A. V.: Gd-Co -Ge system at 870/1070 K. In: Intermetallics 25 (2012), S. 136–38.
- [140] Kulesko, G. I.; Seryugin, A. L.: High temp phase stable over 673K. In: Metallovedenie 26 (1963) 2, S. 140–43.
- [141] Kiessling, R.: Investigations on the double carbides in the cobalt-tungsten-carbon system. In: Ingenjörsvetenskapsakademien (Sweden); Chalmers tekniska högskola (Hrsg.): Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids: Gothenburg 1952 1954.
- [142] Ramnath, V.; Jayaraman, N.: Quantitative phase analysis by X-ray diffraction in the Co-W-C system. In: Journal of Materials Science Letters (1987).
- [143] OriginLab Corporation: OriginLab Pro. Northampton, MA, USA.
- [144] Lutterotti, L.: MAUD tutorial-Instrumental Broadening Determination (2006).
- [145] Deutsches Institut für Normung e. V.: Hartmetall Gehaltsbestimmung metallischer Elemente durch Röntgenfluoreszenz in fester Lösung (1991) 4503. Berlin.
- [146] Böhlke, W.; Voigt, K.: Untersuchungen zum Reißlängenverfahren für die Prüfung von Hartmetallen. In: Neue Hütte 18 (1973), S. 41–44.
- [147] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: Journal of Materials Research 7 (1992) 6, S. 1564–83.

- [148] Pharr, G. M.; Herbert, E. G.; Gao, Y.: The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations. In: Annual Review of Materials Research 40 (2010) 1, S. 271–92.
- [149] Doi, H.; Fujiwara, Y.; Miyake, K.; Oosawa, Y.: A systematic investigation of elastic moduli of Wc-Co alloys. In: Metallurgical and Materials Transactions B 1 (1970) 5, S. 1417–25.
- [150] Tepperneegg, T.; Klünsner, T.; Kremsner, C.; Tritremmel, C.; Czettl, C.; Puchegger, S.; Marsoner, S.; Pippan, R.; Ebner, R.: High temperature mechanical properties of WC–Co hard metals. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 56 (2016), S. 139–44.
- [151] Börger, A.; Supancic, P.; Danzer, R.: The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. In: Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 9-10, S. 1425–36.
- [152] Liu, C.; Herzog, S.; Deng, Y.; Kaletsch, A.; Oster, P.; Broeckmann, C.: Influence of laser surface texturing on the flexural strength of Al₂O₃ and Si₃N₄. In: Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 10, S. 4286–95.
- [153] Schwanekamp, T.; Marginean, G.; Reuber, M.; Ostendorf, A.: Impact of cobalt content and grain growth inhibitors in laser-based powder bed fusion of WC-Co. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 105 (2022), S. 105814.
- [154] Al-Thamir, M.; McCartney, D. G.; Simonelli, M.; Hague, R.; Clare, A.: Processability of Atypical WC-Co Composite Feedstock by Laser Powder-Bed Fusion. In: Materials (Basel, Switzerland) 13 (2020) 1.
- [155] Rizza, G.; Galati, M.; Iuliano, L.: Simulating the sintering of powder particles during the preheating step of Electron Beam Melting process: review, challenges and a proposal. In: Procedia CIRP 112 (2022), S. 388–93.
- [156] Vogelpoth, A.: Belichtungs- und Auftragszeit mit und ohne NIR Strahler, schriftlich (2023).
- [157] Beiss, P.: Pulvermetallurgische Fertigungstechnik. Berlin, Heidelberg 2013.
- [158] Beiss, P.; Ruthardt, R.; Warlimont, H.: Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials. Berlin/Heidelberg 2002.
- [159] Dassault Systèmes: Abaqus/CAE 2020 2019.

- [160] Chen, F.; Yan, W.: High-fidelity modelling of thermal stress for additive manufacturing by linking thermal-fluid and mechanical models. In: *Materials & Design* 196 (2020), S. 109185.
- [161] Chen, J.; Huang, M.; Fang, Z. Z.; Koopman, M.; Liu, W.; Deng, X.; Zhao, Z.; Chen, S.; Wu, S.; Liu, J.; Qi, W.; Wang, Z.: Microstructure analysis of high density WC-Co composite prepared by one step selective laser melting. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 84 (2019), S. 104980.
- [162] Köhler, M. L.; Radtke, F.; Norda, M.; Herzog, S.; Kaletsch, A.; Petzoldt, F.; Broeckmann, C.: Resistance against Abrasive Wear and Corrosion of Laser Powder Bed Alloyed High Chromium Tool Steels. In: *steel research international* (2022), S. 2200455.
- [163] Abrahamson, J. P.; Singh, M.; Mathews, J. P.; Vander, V. R. L.: Pulsed laser annealing of carbon black. In: *Carbon* 124 (2017), S. 380–90.
- [164] Domashenkov, A.; Borbély, A.; Smurov, I.: Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting. In: *Materials and Manufacturing Processes* 32 (2017) 1, S. 93–100.
- [165] Lad'yanov, V. I.; Bel'tyukov, A. L.; Tronin, K. G.; Kamaeva, L. V.: Structural transition in liquid cobalt. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 72 (2000) 6, S. 301–03.
- [166] Liu, A. Y.; Singh, D. J.: Elastic instability of bcc cobalt. In: *Physical review. B, Condensed matter* 47 (1993) 14, S. 8515–19.
- [167] Farkaš, B.; Leeuw, N. H. de: Towards a morphology of cobalt nanoparticles: size and strain effects. In: *Nanotechnology* 31 (2020) 19, S. 195711.
- [168] Pero, R.; Maizza, G.; Montanari, R.; Ohmura, T.: Nano-Indentation Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Composites as a Function of Tungsten Carbide Crystal Orientation. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 13 (2020) 9.
- [169] Duszová, A.; Halgaš, R.; Bľanda, M.; Hvizdoš, P.; Lofaj, F.; Dusza, J.; Morgiel, J.: Nanoindentation of WC–Co hardmetals. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 12, S. 2227–32.
- [170] Luca, F. de; Zhang, H.; Mingard, K.; Stewart, M.; Jablon, B. M.; Trager-Cowan, C.; Gee, M. G.: Nanomechanical Behaviour of Individual Phases in WC-Co Cemented Carbides, from Ambient to High Temperature. In: *Materialia* 12 (2020), S. 100713.

- [171] Roa, J. J.; Sudharshan Phani, P.; Oliver, W. C.; Llanes, L.: Mapping of mechanical properties at microstructural length scale in WC-Co cemented carbides: Assessment of hardness and elastic modulus by means of high speed massive nanoindentation and statistical analysis. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 75 (2018), S. 211–17.
- [172] Roa, J. J.; Jiménez-Piqué, E.; Tarragó, J. M.; Zivcec, M.; Broeckmann, C.; Llanes, L.: Berkovich nanoindentation and deformation mechanisms in a hardmetal binder-like cobalt alloy. In: *Materials Science and Engineering: A* 621 (2015), S. 128–32.
- [173] Öner, A.: Effect of thermal post-treatment on mechanical properties of additively manufactured cemented carbides, Masterarbeit. Aachen 2023.
- [174] Torres, Y.; Bermejo, R.; Gotor, F. J.; Chicardi, E.; Llanes, L.: Analysis on the mechanical strength of WC-Co cemented carbides under uniaxial and biaxial bending. In: *Materials & Design* 55 (2014), S. 851–56.
- [175] Kanagarajan, D.; Sivaraj, P.; Seeman, M.; Seetharaman, R.: Evaluation of the reliability on WC-40%Co composites through Weibull analysis. In: *Materials Today: Proceedings* 22 (2020), S. 519–24.
- [176] Liu, B.; Zhang, Y.; Ouyang, S.: Study on the relation between structural parameters and fracture strength of WC-Co cemented carbides. In: *Materials Chemistry and Physics* 62 (2000) 1, S. 35–43.
- [177] Wolfe, T.; Shah, R.; Prough, K.; Trasorras, J. L.: Coarse cemented carbide produced via binder jetting 3D printing. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 110 (2023), S. 106016.
- [178] Zhang, X.; Guo, Z.; Chen, C.; Yang, W.: Additive manufacturing of WC-20Co components by 3D gel-printing. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 70 (2017), S. 215–23.
- [179] Zhao, Y.; Wang, H.; Zhang, L.; Li, X.; Guo, Z.; Zhang, J.; Yi, D.; Liu, B.; Bai, P.: Study on the microstructure and properties of WC-12Co cemented carbide fabricated by selective laser melting. In: *Journal of Materials Research and Technology* 20 (2022), S. 3512–21.
- [180] Deutsche Edelstahlwerke: Acidur 1.4404.
- [181] Dehlinger Edelstahlhandel GmbH: Werkstoffblatt 1.4404.

-
- [182] Jones, D. R.; Perttunen, C. D.; Stuckman, B. E.: Lipschitzian optimization without the Lipschitz constant. In: *Journal of Optimization Theory and Applications* 79 (1993) 1, S. 157–81.

8 Anhang

8.1 Fehlerfortpflanzung

$$\Delta\lambda = \frac{\partial\lambda}{\partial c_p} \cdot \Delta c_p + \frac{\partial\lambda}{\partial a} \cdot \Delta a + \frac{\partial\lambda}{\partial \rho} \cdot \Delta\rho$$

8.2 Simulationsannahmen

8.2.1 Temperaturleitfähigkeit

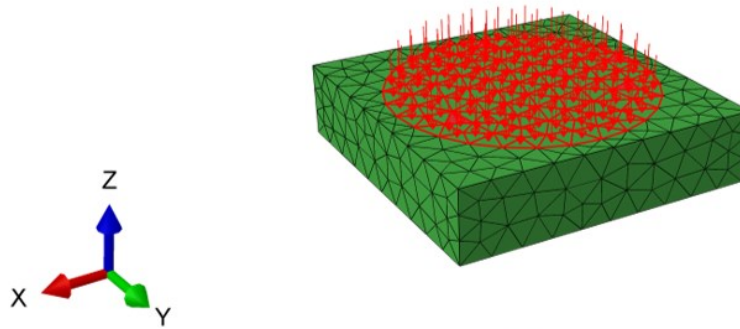


Bild 8.1: Simulationsmodell für die Temperaturleitfähigkeit

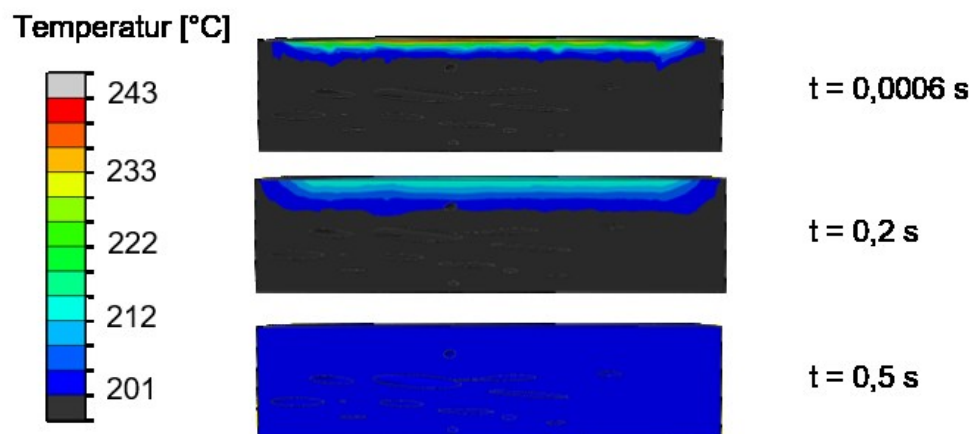


Bild 8.2: Temperaturverteilung im LFA-Versuch für verschiedene Zeiten

Tabelle 8.1: Modellparameter der Simulationen für die Temperaturleitfähigkeit

Simulierte Zeit [s]	0,5
Wärmeleitfähigkeit [mJ/s mm K]	41,27
Wärmekapazität [mJ/t K]	2,46E+08
Wärmefluss an der Oberfläche [mJ]	25 000
Pulszeit [s]	0,0006
Randbedingungen	adiabatisch



Bild 8.3: Simulationsmodell der NIR-Vorheizung

8.2.2 Abkühlung

Tabelle 8.2: Annahmen für die Temperaturverteilung während der NIR-Vorheizung

Wärmefluss an der Oberfläche [mJ]	600
Verteilung	gleichmäßig
Schichtdicke Pulver [μm]	30
λ Pulver [mJ/s mm K]	5

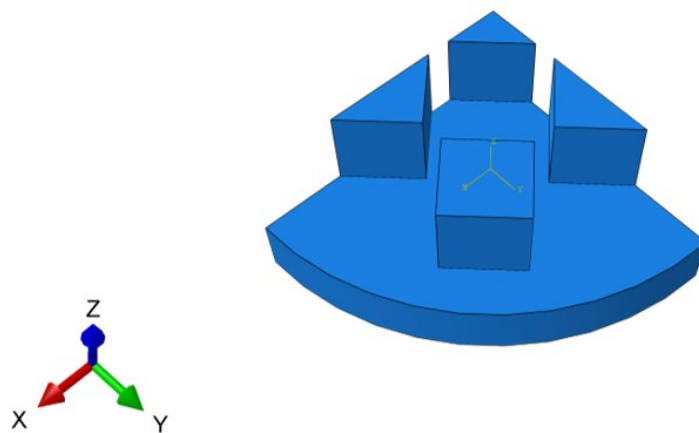


Bild 8.4: Simulationsmodell der NIR-Vorheizung

Tabelle 8.3: Modellparameter der Simulation für die Abkühlung der Bauplatte mit Proben

	WC-12Co	Bauplatte (1.4404) [180]
Dichte [t/mm^3]	$14,8 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
WAK [10^{-6} 1/K]	6,5 [65]	18
c_p [mJ/tonne K]	$0,25 \cdot 10^9$	$0,5 \cdot 10^9$
ν	0,29 [150]	0,25
λ [mJ/s mm K]	120 [65]	15

Tabelle 8.4: Elastische [180] und plastische Kennwerte des Bauplattenmaterials [181]

Temperatur K	Plastische Dehnung %	Fließgrenze MPa	E-Modul GPa
293			200
323	0	212	
	0,01	242	
373	0	186	194
	0,01	216	
473	0	157	186
	0,01	187	
573	0	138	179
	0,01	168	
673	0	128	172
	0,01	158	
773	0	120	165
	0,01	150	

Tabelle 8.5: Elastische [150] und plastische Kennwerte des Hartmetalls [46]

Temperatur K	Plastische Dehnung %	Fließgrenze MPa	E-Modul GPa
293			560
773			540
973	0,01	647	
	0,04	1215	
	0,1	1466	
	0,2	1652	
1073	0,01	297	520
	0,04	446	
	0,1	641	
	0,2	793	
1173			500
1273	0,01	149	480
	0,04	223	
	0,1	305	
	0,2	409	
1373			410

8.2.3 Vierkugelversuch

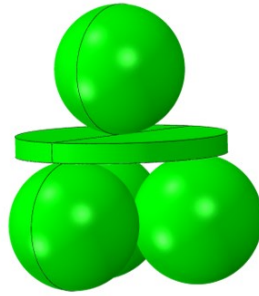


Bild 8.5: Simulationsmodell für den Vierkugelversuch

Tabelle 8.6: Modellparameter der Simulation des Vierkugelversuchs. Die Kugeln werden als starr angenommen.

	WC-12Co
Dichte [t/mm ³]	14,8·10 ⁻⁷
E-Modul [GPa]	560 [150]
ν	0,29 [150]

8.3 Position und Breite des WC-(100)-Peaks

Tabelle 8.7: Position und Breite des WC (100) Peaks in Pulver und PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Laserleistung

	2 Θ , Maximum °	Halbwertsbreite, FWHM °	Anteil Lorentz-Fkt, m_u	R^2
Pulver	$41,52 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$-5,28 \pm 3,99$	0,99234
$P_L = 220$ W	$41,65 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,96 \pm 0,87$	0,99597
$P_L = 280$ W	$41,67 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,93 \pm 0,94$	0,99510
$P_L = 320$ W	$41,48 \pm 0,004$	$0,38 \pm 0,01$	$-0,14 \pm 0,21$	0,99699

Tabelle 8.8: Position und Breite des WC (100) Peaks in Pulver und PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Bauplattenvorheizung

	2 Θ , Maximum °	Halbwertsbreite, FWHM °	Anteil Lorentz-Fkt, m_u	R^2
Pulver	$41,52 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$-5,28 \pm 3,99$	0,99234
$T_{\text{Subs}} = 900$ °C	$41,66 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,55 \pm 0,74$	0,99560
$T_{\text{Subs}} = 500$ °C, NIR a	$41,68 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,96 \pm 1,00$	0,99445
$T_{\text{Subs}} = 700$ °C, NIR b	$41,66 \pm 0,004$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,47 \pm 0,65$	0,99641

Tabelle 8.9: Position und Breite des WC (100) Peaks in Pulver und PBF-LB Proben mit unterschiedlicher Nachbehandlung

	2 Θ , Maximum °	Halbwertsbreite, FWHM °	Anteil Lorentz-Fkt, m_u	R^2
Pulver	$41,52 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$-5,28 \pm 3,99$	0,99234
AB	$41,67 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,93 \pm 0,94$	0,99510
PBF-LB + HIP	$41,49 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$-10,1 \pm 9,36$	0,97473
PBF-LB + sinter-HIP	$41,58 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$	$-0,55 \pm 0,65$	0,99741

Tabelle 8.10: Position und Breite des WC (100) Peaks in PBF-LB Proben mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt

	2 Θ , Maximum °	Halbwertsbreite, FWHM °	Anteil Lorentz-Fkt, m_u -	R^2 -
AB	$41,66 \pm 0,004$	$0,52 \pm 0,01$	$-1,47 \pm 0,65$	0,99320
AB + C	$41,70 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$-1,71 \pm 0,93$	0,99484
PBF-LB + Sinter-HIP	$41,65 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$-3,03 \pm 1,57$	0,99452

8.4 Ermittelte Korngrößen

Tabelle 8.11: WC-Korngröße in XW 0738 Pulver, nach PBF-LB und in nachbehandelten Proben

	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{mean}
	μm			
Pulver	0,21	0,43	0,85	0,51 ± 0,40
AB	0,76	1,78	4,92	2,47 ± 2,15
PBF-LB + HIP	0,55	1,70	4,70	2,25 ± 1,90
PBF-LB + sinter-HIP	0,70	2,13	7,20	3,22 ± 3,16

Tabelle 8.12: WC-Korngrößen in Proben mit gleichen PBF-LB Parametern vor und nach Zugabe des zusätzlichen Kohlenstoffs

		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{mean}
		μm	μm	μm	μm
XW0738	PL = 240 W	0,73	1,69	4,83	2,41 ± 2,26
	PL = 260 W	0,57	1,49	4,74	2,13 ± 2,01
	PL = 280 W	0,47	1,56	6,07	2,62 ± 2,79
	PL = 300 W	0,74	1,91	5,05	2,54 ± 2,16
XW0738 + C	PL = 240 W	0,62	2,15	5,94	2,87 ± 2,56
	PL = 260 W	0,69	2,34	6,55	3,13 ± 2,74
	PL = 280 W	0,8	2,6	7,03	3,74 ± 2,98
	PL = 300 W	0,9	2,7	7,5	3,65 ± 3,03

8.5 Bruchfestigkeit

8.5.1 Bestimmung des effektiven Volumens

Matlab-Code für die Berechnung des effektiven Volumens

```
m = 4.9; %Weibullmodul der Proben

A = importdata(['1_9_590_0_22.rpt']);
%Abaqus-> Report... integration volume, maximal principal stress, mid, min =>
% Die drei Hauptspannungen signal, sigmall, sigmalll
% A = reshape(A.', 1, []);
B = sortrows(A,4,'descend');
%Max. Hauptspannung absteigend sortiert
% load new1.txt
% load element2.inp
% B(B(:,4)<0|B(:,5)<0,:)=[];
B = max(B,0);
%Maximale Hauptspannung bestimmt
% B(B(:,5)<0,:)= B(B(:,5)=0,:);
% [rn,cn]=size(nodes);
[re,ce]=size(B);
% [rs,cs]=size(element2);
for i=1:re
    C(i)=(B(i,4)^m+B(i,5)^m)^(1/m);
    %Berechnung der equivalenten Spannung nach "Principle of independent
    %Action [Barnett, Hermann, Wingfield Fracture of Brittle Materials unde
    %rTransient Mechanical and thermal loading, 1967]
end
sigma_eq = max(C);
sigma_eq2 = max(B(:,4));
sigma_eq1 = max(max(B(:,4)),1);

for j=1:re
%   if B(j,4)>700||B(j,5)>700||B(j,5)>700
    Veff(j) = ((B(j,4)^m+B(j,5)^m+B(j,6)^m)/(sigma_eq1^m))*B(j,3);
    %Bestimmung des effektiven Volumens unter Berücksichtigung der drei
    %Hauptspannungen
    Veff1(j) = ((B(j,4)^m)/(sigma_eq1^m))*B(j,3);

%   else
%       Veff(j) = 0;
%       Veff1(j) = 0;
%   end
end
Veff_total = sum(Veff)*2;
Veff_total1 = sum(Veff1)*2;
```

8.5.2 Rohdaten der Vier-Kugel-Versuche

Tabelle 8.13: Proben nach PBF-LB, Rohdaten für die Weibull-Verteilung

$F_{\max}$	$\sigma_{\max, v = 0.22}$	$\sigma_{\max, v = 0.29}$	P_F
[N]	[MPa]	[MPa]	[%]
473.2	229.65465	241.55841	2.46479
512.7	244.9169	257.5992	5.98592
520.23	249.68977	262.62915	9.50704
539.89	250.30959	263.28786	13.02817
545.26	264.56574	278.27266	16.5493
577.18	267.17695	281.00398	20.07042
583.2	270.07539	284.06664	23.59155
583.4	283.35551	298.05078	27.11268
592.07	285.34121	300.13057	30.6338
614.3	300.19386	315.7495	34.15493
635.2	300.69868	316.28414	37.67606
655.5	301.1959	316.79303	41.19718
659.5	310.99614	327.11937	44.71831
715.18	329.34868	346.41119	48.23944
725.46	336.12019	353.52856	51.76056
780.05	360.51272	379.18954	55.28169
810.8	374.89084	394.31015	58.80282
845.08	388.52776	408.63804	62.32394
912.17	422.75473	444.65568	65.84507
953.69	425.87353	447.93021	69.3662
957.01	444.78634	467.83477	72.88732
963.23	450.08029	473.38574	76.40845
980.01	452.89907	476.36601	79.92958
1014.84	478.44262	503.21965	83.4507
1015.52	478.6513	510.70368	86.97183
1034.66	485.53896	537.85877	90.49296
1098.94	511.36952	589.25949	94.01408

Tabelle 8.14: Nach HIP: Rohdaten für die Weibull-Verteilung

$F_{\max}$	$\sigma_{\max, v = 0.22}$	$\sigma_{\max, v = 0.29}$	P_F
[N]	[MPa]	[MPa]	[%]
577.45	266.02826	279.68642	2.99145
628.19	290.2077	305.10759	7.26496
672.17	314.6254	330.78071	11.53846
679.1	321.21886	337.7112	15.81197
693.94	321.44436	337.95136	20.08547
698.06	333.88361	351.03092	24.35897
724.84	338.06495	355.42331	28.63248
740.64	340.93897	358.44301	32.90598
892.17	417.93477	439.39492	37.17949
1047.86	495.34877	520.7834	41.45299
1060.38	507.2905	533.3462	45.7265
1097.98	507.84242	533.91641	50
1109.17	520.62506	547.35861	54.2735
1136.27	537.41024	565.00746	58.54701
1155.18	543.49902	571.40344	62.82051
1167.99	547.57846	575.69576	67.09402
1176.47	558.56904	587.25823	71.36752
1239.98	568.54692	597.73555	75.64103
1253.21	581.50243	611.35764	79.91453
1260.53	585.57726	615.64345	84.18803
1260.73	591.53373	621.9098	88.46154
1298.26	609.16199	640.43576	92.73504
1328.56	610.59802	641.95212	97.00855

Tabelle 8.15: Nach Sinter-HIP: Rohdaten für die Weibull-Verteilung

$F_{\max}$	$\sigma_{\max, v = 0.22}$	$\sigma_{\max, v = 0.29}$	P_F
[N]	[MPa]	[MPa]	[%]
1570.55	803.62031	844.73278	4.02299
1656.59	814.06262	855.87358	9.77011
1684.19	816.2907	858.21148	15.51724
1687.65	864.10539	908.48769	21.26437
1714.2	872.48503	917.33214	27.01149
1786.34	926.02314	973.5786	32.75862
1947.76	934.47005	982.43036	38.50575
1986.57	935.24951	983.2513	44.25287
2079.03	958.55747	1007.77109	50
2109.78	985.05454	1035.66002	55.74713
2116.25	1034.65748	1087.5837	61.49425
2361.31	1086.12222	1141.8841	67.24138
2542.59	1107.50812	1164.61163	72.98851
2737.46	1184.2925	1245.35303	78.73563
4290.08	1250.87641	1314.91996	84.48276
5638.47	1273.71261	1339.15336	90.22989
5945.28	1328.47863	1396.71403	95.97701

8.5.3 Fitfunktion der bimodalen Festigkeitsverteilungen

Die Fitfunktion beschreibt eine bimodale Verteilung, die im nächsten Schritt als Summe zweier normierter Weibullverteilungen dargestellt wird. Die Verteilungen werden mit dem Formparameter m und Skalenparameter σ_0 beschrieben. Die Lage der Verteilungsfunktion wird mit dem Lageparameter loc angegeben.

$$f_i(\sigma) = m \cdot \left(\frac{\sigma - loc}{\sigma_0} \right)^{m-1} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\sigma - loc}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (8.1)$$

$$f_{total} = (f_1(\sigma) + f_2(\sigma)) / \left(\int_{\sigma'} f_1(\sigma) + f_2(\sigma) d\sigma \right) \quad (8.2)$$

$$r = \sum_i (f_{total}(\sigma_i) - f_{ziel}(\sigma_i))^2 \quad \sigma_i \in \{\sigma_{test}\} \quad (8.3)$$

$$\min_{x_{opt}} r \quad x_{opt} = \{m_1, m_2, loc_1, loc_2, \sigma_{0,1} \sigma_{0,2}\} \quad (8.4)$$

Optimierung über globalen gradientenfreien DIRECT Algorithmus [182]

Tabelle 8.16: Fitting Parameter für die bimodale Festigkeitsverteilung

	m	loc	scale
AB 1 (Riss)	6,0317	51,0564	254,6896
AB 2 (Rissfrei)	6,2123	72,6374	411,9601
PBF-LB + HIP 1 (Riss)	5,9188	8,8484	344,6544
PBF-LB + HIP 2 (Rissfrei)	9,8646	142,6527	459,0365