

Einfluss der chemischen Zusammensetzung und des pH-Wertes auf das Korrosionsverhalten von WC-Co Hartmetallen



Danksagung

Allen voran gilt mein Dank meinem Betreuer Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori. Gregor stand mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Obwohl er an chronischem Zeitmangel leidet, kam ich mir bei ihm niemals als einer von vielen, sondern als wichtigster von wenigen vor. Weiters danke ich Herrn Hubert Falk für die Einweisung bei der Durchführung der elektrochemischen Versuche.

Der Firma BOEHLERIT GmbH & Co. KG, Kapfenberg danke ich für die vorbildhafte Kooperation bei der Erstellung dieser Arbeit, vor allem bei Herrn Ing. Martin Pichler und Herrn Dipl. Ing. Christian Groger.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben bedanken, die direkt oder indirekt zur Entstehung dieser Diplomarbeit in Form fachlicher oder anderweitiger Unterstützung beigetragen haben.

Da sie nie an mir gezweifelt haben, danke ich meinen Eltern und Geschwistern.

Größter Dank gebührt meiner Freundin Barbara. Ihr ist diese Arbeit gewidmet.

Unterlerchner Markus

Leoben, September 2007

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	1
2. EINFLUSSGRÖßEN BEI HARTMETALLEN	3
2.1 Physikalische Kenngrößen	3
2.1.1 Koerzitivfeldstärke.....	3
2.1.2 Spezifische magnetische Sättigung	4
2.1.3 Gitterparameter bei Hartmetallen.....	6
2.1.4 Härte	7
2.2 Metallurgische Einflussgrößen.....	8
3. KORROSIONSARTEN	10
3.1 Allgemeines	10
3.2 Galvanische Korrosion.....	18
3.3 Lochkorrosion	18
3.4 Selektive Korrosion.....	18
3.5 Erosionskorrosion	19
4. KORROSION VON HARTMETALLEN.....	21
4.1 Hartmetallkorrosion im Überblick.....	21
4.2 Einfluss der Legierungselemente im Binder	26
4.2.1 Wolfram	26
4.2.2 Chrom.....	29
4.2.3 Nickel.....	32

5. EXPERIMENTELLER TEIL	35
5.1 Charakterisierung der untersuchten Werkstoffe	35
5.2 Versuchsaufbau und Durchführung	36
5.2.1 Zusammensetzung der Prüflösungen	36
5.2.2 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften	37
5.2.3 Auslagerungsversuche	40
5.2.4 TEM-Untersuchungen	41
6. ERGEBNISSE	42
6.1 TEM – Untersuchungen	42
6.2 Reproduzierbarkeit elektrochemischer Messungen	51
6.3 Versuche in 1N H ₂ SO ₄ , pH-Wert 0	54
6.4 Versuche in einer Lösung mit dem pH-Wert 3	58
6.5 Versuche in einer Lösung mit dem pH-Wert 4.5	62
6.6 Versuche in 1N Na ₂ SO ₄ , pH-Wert 6	66
6.7 Versuche in einer Lösung mit dem pH-Wert 10	70
6.8 Versuche in 1N NaOH, pH-Wert 14	74
7. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	77
8. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG	84
9. LITERATURVERZEICHNIS	86

1. Einleitung

Unter Hartmetallen, im Englischen Cemented Carbides, versteht man gesinterte Karbidhartmetalle. Kennzeichnend für Hartmetalle sind die sehr hohe Härte, die hohe Warmhärte und ihre Verschleißfestigkeit. Ihr Einsatzbereich liegt in der Bestückung von Werkzeugen und Teilen für die spanende und spanlose Formgebung und bei reibendem Verschleiß. Hartmetalle gehören zur Gruppe der Verbundwerkstoffe.

Hartmetalle bestehen aus einer Hartphase (Hartstoff) und einer Binderphase. Bei handelsüblichen Hartmetallen bestehen die Hartphase üblicherweise aus 90-94% Wolframkarbid und die Binderphase aus 6-10% Kobalt. Binderphase und Hartphase bleiben als zwei durch Korngrenzen getrennte Gefügebestandteile erhalten. Durch die Kombination der beiden Phasen erhält man einen Verbundwerkstoff, der die mechanischen Eigenschaften eines keramischen (hohe Härte und Festigkeit) mit den physikalischen Eigenschaften eines metallischen (hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit) Werkstoffes verknüpft. Dies schlägt sich in der hohen thermischen und mechanischen Stabilität nieder [1].

Auf Grund ihrer enormen mechanischen Fähigkeiten, finden Hartmetalle in der Industrie einen breit gefächerten Einsatz. Es kommt allerdings zu Problemen bei der Anwesenheit von korrosiven Medien wie dies z.B. in der Holz- und Nahrungsmittelindustrie der Fall ist. Hier ist der Werkstoff Elektrolyten ausgesetzt, deren pH-Wert zwischen 2 (Tanninsäuren in der Holzindustrie) bzw. 10 (Reinigungslaugen in der Nahrungsmittelindustrie) liegt.

Auf diese Problematik hin, ist es das Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Binderlegierungselemente Chrom, Nickel und Wolfram bzw. Kohlenstoff auf das Korrosionsverhalten in Medien mit unterschiedlichem pH-Wert zu untersuchen. Für diese Untersuchungen wurde von der Firma BOEHLERIT GmbH & Co. KG eine, die Binderzusammensetzung betreffend, systematisch abgestufte Probenserie zur Verfügung gestellt.

Da die innerbetriebliche Binderanalyse auf den eingewogenen Pulvermengen beruht, wurden bei der vorliegenden Arbeit auch TEM-Untersuchungen durchgeführt, um einen genauen Aufschluss über die tatsächliche Binderzusammensetzung zu erhalten.

Für die Beurteilung des Korrosionsverhaltens wurden elektrochemische Untersuchungen, sogenannte Stromdichte-Potential-Messungen sowie Auslagerungstests durchgeführt. Der pH-Wert der Prüfmedien wurde von 0 bis 14 variiert, um einen Verlauf der Korrosionsneigung in Abhängigkeit des pH-Wertes darstellen zu können.

2. Einflussgrößen bei Hartmetallen

2.1 Physikalische Kenngrößen

2.1.1 Koerzitivfeldstärke

Als Koerzitivfeldstärke (H_c , H für die magnetische Feldstärke und c für coercivity) bezeichnet man jene magnetische Feldstärke, die notwendig ist, um eine ferromagnetische Substanz vollständig zu entmagnetisieren. Der resultierende Gesamtfluss, beziehungsweise die lokale Flussdichte, beträgt bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke gleich Null. Sie ist umso größer je hartmagnetischer ein Material ist. In Abbildung 2.1 sind die wichtigsten Kenngrößen der Magnetisierung an Hand einer Hystereseschleife dargestellt.

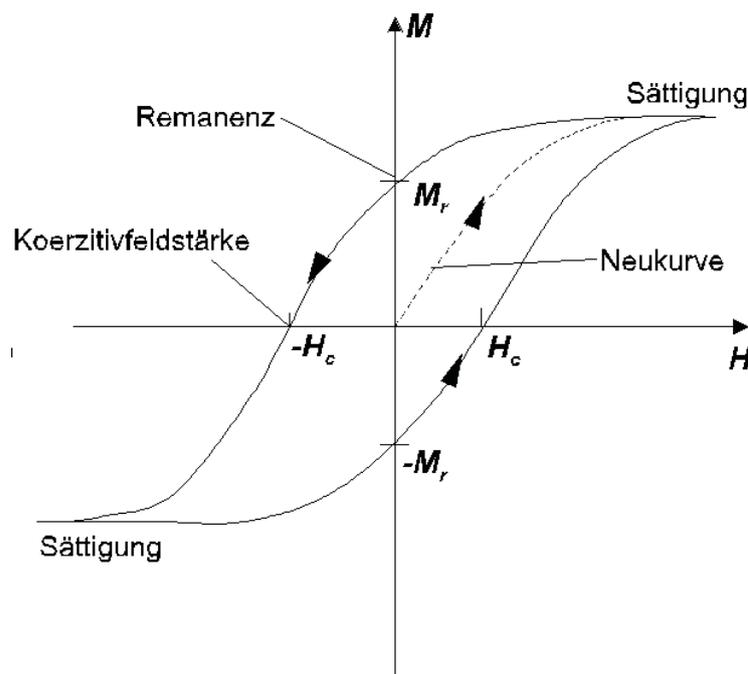


Abbildung 2.1: Hystereseschleife mit Lage der magnetischen Sättigung, Remanenz und Koerzitivfeldstärke

Bei Hartmetallen mit ferromagnetischer Bindermetallphase können über die Koerzitivfeldstärke Rückschlüsse über den Zustand des Binders gezogen werden. Vergleiche der H_c -Werte sind allerdings nur sinnvoll wenn eine gleichartige Bindermetalllegierung vorliegt.

Die Koerzitivfeldstärke reagiert auf alle Einflüsse, die eine Ummagnetisierung des Hartmetalls behindern. Dies sind im Allgemeinen Gitterbaufehler, welche auch zur Härtesteigerung beitragen. Zu diesen zählen auch Fremdatome im Gitter wie Wolfram und Kohlenstoff. Dieser Effekt wird bei der Beurteilung des Wolframgehaltes im Binder ausgenutzt [2]. Die Koerzitivfeldstärke ist daher ein Maß für die Härte von Hartmetallen und wird auch magnetische Härte genannt.

2.1.2 Spezifische magnetische Sättigung

Die magnetische Sättigung bezieht sich auf die magnetischen Momente der Atome pro Volumeneinheit. Die spezifische magnetische Sättigung ($4\pi\sigma$) ist die auf die Gewichtseinheit eines magnetisierbaren Materials bezogene maximale Aufmagnetisierung, entsprechend Gleichung 2.1. In weiterer Folge wird die magnetische Sättigung nur noch mit $4\pi\sigma$ bezeichnet wie es in der Terminologie der Hartmetallhersteller üblich ist.

$$\sigma = \frac{M_s}{\rho} \qquad \text{Gleichung 2.1}$$

mit:

σ	magnetische Sättigung in [$\mu\text{Tm}^3\text{kg}^{-1}$]
M_s	magnetische Sättigung in [μT]
ρ	Dichte des Werkstoffes in [kg m^{-3}]

Der Kohlenstoffgehalt beträgt in der Binderphase von konventionell gesinterten Hartmetallen weniger als 1 at%. Betrachtet man Hartmetalle mit Co-Binder, so ist der Wolframgehalt im Binder ist gemäß Gleichung 2.2 linear mit $4\pi\sigma$ verknüpft[3].

$$\sigma = (\sigma_o - 8 \cdot \text{at.}\%W) \cdot \frac{\text{wt.}\%Co}{100} \quad [\text{Gcm}^3\text{g}^{-1}] \quad \text{Gleichung 2.2}$$

σ_o magnetische Sättigung von reinem Kobalt = 16.05 [$\mu\text{Tm}^3\text{kg}^{-1}$]

Die Kenntnis der magnetischen Sättigung, ist bei der Qualitätsüberwachung der Hartmetallherstellung ein sehr wichtiges Kontrollinstrument. Dies gilt besonders bei Hartmetallen mit ferromagnetischem Binder. Bei WC-Co wird zum Beispiel die gesamte Magnetisierung durch das ferromagnetische Kobalt bestimmt [2].

Da Kobalt beim Sintern jedoch Wolfram und Kohlenstoff löst, das heißt als Binder nicht in reiner Form vorliegt, ist die magnetische Sättigung keine eindeutige Funktion des Kobaltgehaltes. Zunehmend gelöstes Wolfram und gelöster Kohlenstoff verringern die magnetische Sättigung. Bei einem Atomverhältnis von $C / W \approx 1$ werden Kohlenstoff und Wolfram mit der größtmöglichen Konzentration gelöst [4]. Die Löslichkeit von Wolfram und Kohlenstoff in Co sinkt mit abnehmender Temperatur beim Sintern. In weiterer Folge wird WC in fester Form ausgeschieden. Ist jedoch nicht genügend Kohlenstoff vorhanden (C-Unterschuss), verbleibt W, welches keinen Reaktionspartner mehr zur Verfügung hat, im Binder gelöst. Im festen Kobalt gelöstes Wolfram ist für eine Absenkung der magnetischen Sättigung verantwortlich.

Will man den Wolframgehalt quantitativ in der Binderphase bestimmen, so ist eine genaue Kenntnis des Kobaltgehaltes und das Fehlen intermetallischer Verbindungen die Co enthalten Voraussetzung. Die so genannte η -Phase ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) ist paramagnetisch und senkt durch ihren Co-Anteil die Sättigungsmagnetisierung. Ist der Kobaltgehalt und die Sättigungspolarisation jedoch bekannt, ist es möglich auf die Zusammensetzung beziehungsweise auf kobalthältige Verbindungen rückzuschließen [2].

Mit sinkender magnetischer Sättigung steigt die Korrosionsbeständigkeit von Hartmetallen bei geringen pH-Werten [5].

Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Binderphase stehen in folgender Beziehung [6]:

$$4\pi\sigma = 204,2 - 10,63X_W - 4,87X_C \quad \text{Gleichung 2.3}$$

$4\pi\sigma$ magnetische Sättigungspolarisation [$\mu\text{Tm}^3\text{kg}^{-1}$]

X_W	Gewichts- oder Atomprozent von W in Co
X_C	Gewichts- oder Atomprozent von C in Co

Die Standardabweichung σ_S beträgt 2,58

Die Binderphase wird durch eine gemeinsame Messung der Sättigungspolarisation und des Gitterparameters charakterisiert. Elemente, die nicht ferromagnetisch sind und im Gitter interstitiell oder substitutionell gelöst vorliegen, erhöhen die spezifische Sättigungspolarisation jedes ferromagnetischen Materials. Ist der Gehalt an ferromagnetischen Elementen im Binder bekannt, kann mit Hilfe der magnetischen Sättigungspolarisation auf den Legierungszustand geschlossen werden. Es kann jedoch nicht zwischen Verunreinigungen wie Fe, Cr, Ni und substitutionell gelöstem Wolfram und interstitiell gelöstem Kohlenstoff unterschieden werden [7].

Da Nickel mit steigendem Gehalt an gelösten Fremdatomen unmagnetisch wird, sind Hartmetalle mit auf Ni-basierendem Binder schwer zu magnetisieren. Zur Bestimmung des Maximalwertes $4\pi\sigma_{\max}$ bedient man sich einer experimentell ermittelten Gleichung [8]:

$$4\pi\sigma_{\max} = 6,425 + 19,138 \times \text{Co wt\%} + 4,982 \times \text{Ni wt\%} - 21,393 \times \text{Cr}_3\text{C}_2 \text{ wt\%} \pm \text{Toleranz}$$

Gleichung 2.4

2.1.3 Gitterparameter bei Hartmetallen

Willbrand und Wieland [9] konnten feststellen, dass es einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und dem Kobalt-Gehalt in der Binderphase gibt. Da der Kobalt-Gehalt aber auch vom Wolfram- und somit vom Kohlenstoff-Gehalt abhängig ist, müssen diese Elemente auch mit in Betracht gezogen werden.

Unter Berücksichtigung des Wolfram- und des Kobaltgehaltes in der Binderphase, existiert zwischen der Gitterkonstanten a und der chemischen Zusammensetzung folgende Beziehung [7]:

$$a = 0.3543 + 0,000369X_W + 0,000763X_C - 0,000108X_WX_C/(X_W + X_C)$$

Gleichung 2.5

Standardabweichung $\sigma_s = 0,0002$

a	Gitterkonstante von Kobalt fcc [nm]
X_W	Atomprozent von Wolfram
X_C	Atomprozent von Kohlenstoff

Ist also der Wolframgehalt durch eine chemische Analyse bestimmt und der Gitterparameter bekannt, so kann der Kohlenstoffgehalt mit der Gleichung 2.5 berechnet werden.

2.1.4 Härte

Den Widerstand eines Werkstoffes gegen das Eindringen eines anderen, härteren, definiert man als Härte. Die Ermittlung der Härte erfolgt durch statische und dynamische Härteprüfverfahren, wobei allerdings nur die statischen genormt sind. Zu den wichtigsten statischen Verfahren zählen die Prüfmethode nach Vickers, Rockwell und Brinell.

Bei Hartmetallen erreicht die Härte unmittelbar nach dem Dichtsintern ihr Maximum, und nimmt mit steigender Sintertemperatur und -zeit jedoch wieder ab. Grund dafür sind Kornvergrößerungen und Rekristallisationsvorgänge [10].

Neben der chemischen Zusammensetzung des Binders, hat die Korngröße der Hartphase den wichtigsten Einfluss auf die Härte. Betrachtet man WC mit 10% Co als Binder so gibt die folgende Gleichung den Zusammenhang zwischen Härte und Korngröße wieder [11]:

$$HV = 550 + \frac{23500}{\sqrt{d_{WC}}} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

HV Vickershärte [kgmm⁻²]

d_{WC} Korngröße WC [nm]

Durch ein Absenken des Binderanteils oder durch eine Erniedrigung der WC-Korngröße lässt sich die Härte steigern [12]. Dabei ist es zu beachten, dass ein verminderter Binderanteil eine Härtesteigerung auf Kosten der Bruchzähigkeit bewirkt [13].

2.2 Metallurgische Einflussgrößen

Beim Sintern werden lose Pulvermassen zunächst so geformt, dass wenigstens ein minimaler Zusammenhalt der Pulverpartikel gegeben ist. Dieser Grünling wird im Anschluss durch Wärmebehandlung unterhalb seiner Schmelztemperatur verdichtet und ausgehärtet. Bei Hartmetallen auf (WC-Co) Basis, liegt die Sintertemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Systems Co-C (1315°C) beziehungsweise des Eutektikums von WC-Co-C (1280°C) [14].

Das Bindermetall muss gemäß [15] folgende Kriterien erfüllen:

- Die Binderphase muss bei der Sintertemperatur eine flüssige Phase bilden
- Die Binderphase muss die Hartstoffphase benetzen

Die Elemente der so genannten Eisengruppe (Fe, Co, Ni) erfüllen diese Voraussetzungen mehr oder weniger gut.

Der Kohlenstoff-Gehalt ist eine sehr wichtige Einflussgröße beim Sintern. Bei zu niedrigen C-Gehalten kommt es zur Bildung einer spröden, ternären η-Phase, bei zu hohen C-Gehalten tritt eine nestförmige Kohlenstoffausscheidung auf (Kohlenstoff-Porosität). Nur bei einem Atomverhältnis von W / C ≈ 1 sind die

Phasen WC und flüssiger Binder bei der Sintertemperatur in einem stabilen Zustand.

Ist der Gesamtkohlenstoffgehalt im Verhältnis zur Summe der Karbid bildenden Elemente < 1 , so wird das Hartmetall als unterkohlt bezeichnet. Es besitzt eine höhere Härte ist aber im Allgemeinen nicht so zäh wie ein nicht unterkohltes Hartmetall. Bei sehr hohen C-Gehalten tritt die schon oben genannte Kohlenstoff-Porosität auf. Man spricht von dem so genannten Kohlungsgrad.

Der Kohlungsgrad bestimmt somit die chemische Zusammensetzung der Binderphase:

- Ist der Kohlenstoffgehalt hoch, sind beim Sintern W und C in äquimolaren Mengen im Binder gelöst und scheiden sich bei der Abkühlung als WC aus.
- Ist der Kohlenstoffgehalt gering, gehen in der Binderphase W-Atome substitutionel in Lösung.
- Liegt der Kohlenstoffgehalt noch tiefer, so bilden sich unerwünschte, versprödende $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ oder $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ Phasen [7].

3. Korrosionsarten

3.1 Allgemeines

Korrosion (von lat.: corrodere zernagen) bezeichnet allgemein die allmähliche Zerstörung eines Stoffes durch Einwirkungen anderer Stoffe aus seiner Umgebung.

Unter Korrosion versteht man also die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine Veränderung des Werkstoffes in seinen Eigenschaften bewirkt, und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie chemischer oder metallphysikalischer Natur sein.

Üblicherweise findet bei der Korrosion von Metallen in wässrigen Medien eine Redoxreaktion statt, für die zwei simultan ablaufende elektrochemische Reaktionen kennzeichnend sind.

Oxidationsreaktion des Metalls:



Reduktionsreaktion eines Oxidationsmittels, meist O_2 , H^+ oder H_2O



In der Natur fordert dieses System von Oxidation und Reduktion ein elektrochemisches Potential, welches den Summenstrom der Einzelreaktionen Null werden lässt (kein äußerer Polarisationsstrom, aber Elementströme!). Man spricht von einem sogenannten Korrosionspotential. Liegt außerdem keine Elementbildung vor, so wird dieses elektrochemische Potential freies Korrosionspotential genannt [18].

Legt man dem System allerdings den äußeren Zwang eines elektrischen Stromes, oder eines Potentials auf, können über Messungen Rückschlüsse über den Korrosionsprozess gezogen werden [17].

Bei einem System Metall-wässrige Lösung spielt der pH-Wert des Mediums eine tragende Rolle bei der Beurteilung der Korrosionsneigung. Daneben sind auch noch andere Eigenschaften des Systems wie elektrische Leitfähigkeit und Temperatur ausschlaggebend.

Bei Hartmetallen, die einen Verbundwerkstoff darstellen, beobachtet man meist einen gegenläufigen Trend von Hartstoff und Binderphase. Während bei niedrigen pH-Werten vermehrt der Binder angegriffen wird, so wird mit erhöhtem pH-Wert das WC zunehmend unedler und korrodiert [19].

Um die durch Korrosion entstehenden Abtragungsraten zu bestimmen, benutzt man üblicherweise sogenannte Auslagerungstests. Diese beruhen auf der Messung des Massenverlustes und / oder der metallographischen Messung der Korrosionstiefe der zu untersuchenden Materialien im jeweils gewünschten Medium. Nachteil dieser Untersuchungsmethoden ist die relativ lange Messzeit in der Größenordnung von Wochen bis Monaten.

Um annähernd genaue Aussagen über das Korrosionsverhalten eines Werkstoffes in relativ kurzer Zeit zu erhalten, führt man sogenannte Strom-Spannungsmessungen durch. Dabei wird der Probe ein Potential aufgezwungen und der äußere Strom, der dabei fließt, gemessen. Man beginnt bei einem Potential, welches tiefer liegt als das freie Korrosionspotential (kathodischer Bereich), und erhöht es kontinuierlich bis es höher liegt als das Korrosionspotential (anodischer Bereich). Bei gleichzeitiger Messung des Gesamtstromes, und anschließender Auftragung der Stromdichte gegen die Spannung erhält man eine sogenannte Polarisationskurve.

Das Potential eines Korrosionsprozesses ist normalerweise weit entfernt vom Gleichgewichtspotential der anodischen bzw. der kathodischen Einzelreaktionen.

Für die anodische Metalloxydation ergibt sich [20]:

$$i_a = i_0 \exp\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right]$$

Gleichung 3.5

Für die kathodische Reduktion:

$$i_k = i_0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right] \quad \text{Gleichung 3.6}$$

i_0	Austauschstromdichte	
α	Ladungsdurchtrittsfaktor (0,45 – 0,55)
R	allgemeine Gaskonstante 8,314472 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
F	Faradaysche Konstante 96490 Asmol ⁻¹
T	absolute Temperatur [K]

Nahe dem Gleichgewicht überlagern sich die beiden Reaktionen, und können durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right] \right\} \quad \text{Gleichung 3.7}$$

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Kurven der Teilreaktionen und die Kurve der Gesamtreaktion:

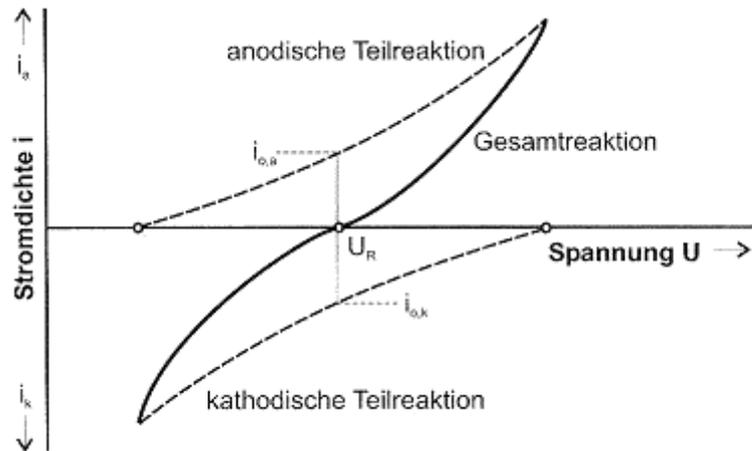


Abbildung 3.1: Schematische Stromdichte-Potentialkurve für eine Gleichgewichtsreaktion. Anodisch gehen Metallkationen in Lösung und kathodisch scheiden sie sich wieder ab. Beim Ruhepotential U_R sind Hin- und Rückreaktion und die Stromdichten gleich groß. Sie kompensieren sich zur Gesamtstromdichte $i=0$ [20].

Für größere ΔU -Werte wird der zweite Exponentialausdruck vernachlässigbar klein und Gleichung 3.7 vereinfacht sich zu [18]:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right) \tag{Gleichung 3.8}$$

durch Logarithmieren von Gleichung 3.8 erhält man:

$$\lg i = \lg i_0 + \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \tag{Gleichung 3.9}$$

oder:

$$\Delta U = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \lg i - \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \lg i_0 \tag{Gleichung 3.10}$$

Gleichung 3.10 wird auch Tafelgleichung genannt und lautet vereinfacht geschrieben:

$$\Delta U = a + b \cdot \lg i \quad \text{Gleichung 3.11}$$

Für die anodische Auflösung von Metallen gilt:

$$a = -2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \lg i_0 \quad \text{und} \quad b = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}$$

wobei b die „Tafelneigung“ der anodischen Reaktion darstellt.

Die Steigungen der anodischen und kathodischen Tafelgeraden sind gegeben durch Gleichung 3.12 bzw. Gleichung 3.13:

$$b_a = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad \text{Gleichung 3.12}$$

$$b_k = -2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F} \quad \text{Gleichung 3.13}$$

Eine Darstellung der Steigung der Tafelgeraden ist in Abbildung 3.2 enthalten:

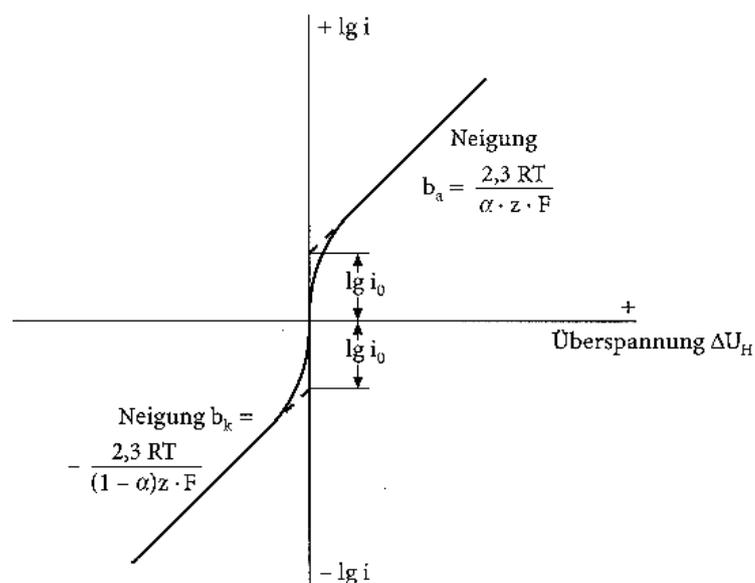


Abbildung 3.2: Tafelgeraden. ($\alpha = 0,5$), $\lg i_0 =$ Austauschstromdichte [18]

Der Korrosionsstrom I_{gi} kann durch Extrapolation der messtechnisch ermittelten Tafelgeraden bestimmt werden. Dies wird durch ein Umklappen des kathodischen Astes möglich (Abbildung 3.3).

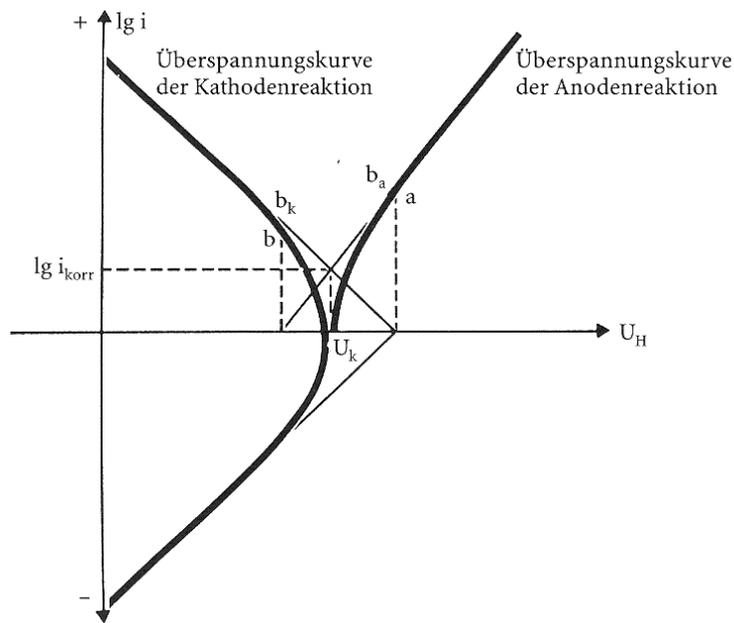


Abbildung 3.3: Ermittlung der Korrosionsstromdichte (schematisch) [18]

Der spezifische Polarisationswiderstand R_p eines Werkstoffes ist ein Maß für seine Korrosionsneigung im Ruhepotential. Er entspricht der Tangente der Stromdichte-Potentialkurve im Korrosionspotential.

$$R_p = \left(\frac{dU}{di} \right) \quad U = U_{korr} \quad \text{Gleichung 3.14}$$

Ein kleiner Korrosionswiderstand (große Korrosionsneigung) ist gleichbedeutend mit einem steilen Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve beim Nulldurchgang.

Beim freien Korrosionspotential besteht ein Zusammenhang zwischen Polarisationspotential und der Korrosionsgeschwindigkeit. Aus der Neigung der Stromdichte-Potentialkurve (Polarisationswiderstand) lässt sich die

Korrosionsgeschwindigkeit gemäß Stern und Geary nach folgender Gleichung berechnen[21]:

$$i_{korr} = \frac{1}{2,3 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right)} \left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0} = B \left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Gleichung 3.15}$$

wobei B die Stern-Geary-Konstante ist:

$$B = \frac{b_a |b_k|}{2.303(b_a + |b_k|)}$$

i_{korr}	Korrosionsstromdichte	[Acm ⁻²]
b_a, b_k	Steigungen der Tafelgeraden	
$\left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0}$	Steigung Stromdichte-Potentialkurve	[AV ⁻¹]

Theoretisch (Gleichung 3.5) müsste bei der aktiven Metallauflösung der fließende Strom exponentiell mit dem Potential ansteigen. Da aber viele der gebräuchlichen Metalle und Legierungen mit ihren entstehenden Korrosionsprodukten eine Deckschicht bilden, bewirkt diese eine Bremsung oder auch Unterbindung der Korrosionsreaktionen. Besonders effektiv sind Passivschichten, das heißt 1–4 nm dünne oxidische Schichten, die sich bei manchen Metallen unter Einwirken oxidierend wirkender Angriffsmittel auf der Oberfläche ausbilden und diese porenfrei und dicht abdecken. Abbildung 3.4 beschreibt den Vorgang der Passivierung an Hand einer Stromdichte-Potentialkurve:

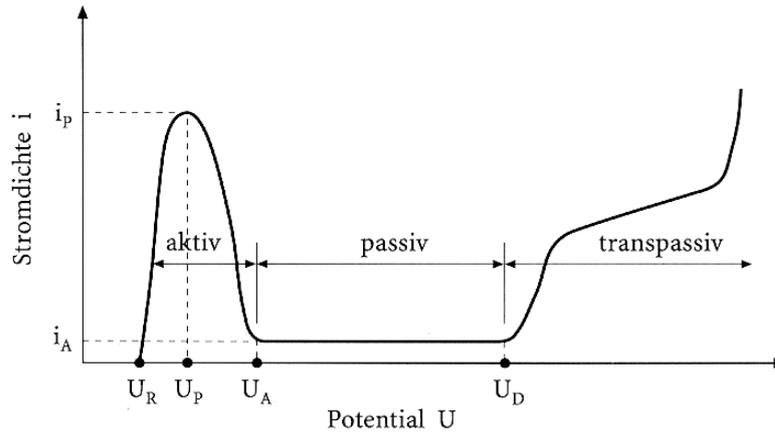


Abbildung 3.4: Passivierung. Anodische Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Chromstahles (schematisch). U_A : Aktivierungspotential; U_P : Passivierungspotential; U_D : transpassives Durchbruchspotential; U_R : Ruhepotential; i_A : passive Auflösungsstromdichte; i_P : Passivierungsstromdichte [18].

Der Korrosionsstrom fällt beim Passivierungspotential U_P , welches positiver sein muss als das Bildungspotential der entstehenden Metallverbindung, plötzlich auf sehr kleine Werte ab und bleibt dann über einen längeren Potentialbereich nahezu konstant. Für die vollständige Ausbildung der Passivschicht muss zudem eine kritische Passivierungsstromdichte i_{pass} überschritten werden. Wird das Potential positiver, geht das Metall in den transpassiven Zustand über und wird unter gleichzeitiger anodischer Sauerstoffentwicklung aufgelöst. Da der Werkstoff im Allgemeinen heterogen ist, kann die Deckschichtbildung an bestimmten Oberflächenbereichen unterbleiben aber auch bestimmte Anionen, insbesondere Chloride, können eine lokale Zerstörung der Passivschicht bewirken. In beiden Fällen entstehen aktive Metallanoden inmitten einer passiven Fläche, was zur Korrosion bestimmter Bereiche oder im Fall von anwesendem Cl^- zur Lochkorrosion führen kann. Wird das Potential von positiven Werten aus erniedrigt, so ist nach Durchwandern des Passivbereiches wieder ein Anstieg des Stroms zu beobachten. Ab diesem Wert beginnt die Depassivierung und man bezeichnet ihn als Flade-Potential (Aktivierungspotential).

3.2 Galvanische Korrosion

Galvanische Korrosion, auch Kontaktkorrosion genannt, ist die beschleunigte Auflösung eines metallischen Bereichs. Zurückzuführen ist dies auf ein Korrosionselement, welches aus einer Paarung Metall/Metall oder Metall/elektrisch leitender Festkörper mit unterschiedlichen freien Korrosionspotentialen zusammengesetzt ist [18].

Bei einer Paarung von kathodisch wirksamen WC und einer anodisch wirksamen Bindermatrix tritt in belüfteten Lösungen Sauerstoffkorrosion auf [33]. Messungen des Kontaktstromes zeigen, dass bei der Paarung (WC-Ni) die Gefahr der galvanischen Korrosion geringer ist als z.B. bei der Paarung (WC-Co).

3.3 Lochkorrosion

Lochkorrosion (auch Lochfraßkorrosion oder Lochfraß) bezeichnet kleinflächige, oft dafür in die Tiefe gehende Korrosion von Metallen. Lochkorrosion tritt bei Metallen auf welche mit einer korrosionshemmenden Deckschicht überzogen sind (Passivschicht) und die zusätzlich einem chlorid-, fluorid- oder bromidhaltigen Elektrolyten ausgesetzt sind. Es handelt sich dabei um eine örtlich begrenzte Beschädigung bzw. Zerstörung der meist oxidischen Schutzschicht durch den Einbau von Halogenid-Ionen in der Oberfläche. Ausgehend von diesen Störstellen ergeben sich in Abhängigkeit der Korrosionsbedingungen Schädigungen welche sich sehr schnell in die Tiefe des Werkstoffes ausbreiten (Anfressungen, kraterförmige Vertiefungen unter der Oberfläche) [18,20].

3.4 Selektive Korrosion

Ein anderer Mechanismus der Elementkorrosion liegt bei den verschiedenen Erscheinungsformen der selektiven Korrosion vor, bei der nur bestimmte Anteile

eines metallischen Werkstoffs angegriffen, also selektiv korrodiert werden. Dabei kann es sich um einzelne Legierungsbestandteile handeln oder auch um Gefügebestandteile, die bevorzugt vom Elektrolyten angegriffen werden. Dieser Mechanismus wirkt nicht nur an der Oberfläche, sondern in der gesamten Matrix [20], wobei eine heterogene Gefügeausbildung Voraussetzung ist. Es bilden sich sogenannte Kontaktelemente aus, wobei die unedlere Phase anodisch und die edlere kathodisch wirkt [18]. Diese Art der Korrosion tritt bei der Spongiose von Grauguss wie auch bei der Entzinkung von Messing auf.

Da Hartmetalle eine heterogene Phasenstruktur aufweisen, wird auch hier bevorzugt eine Phase (meistens der Binder, welcher bei den meisten Bedingungen unedler ist) selektiv korrodiert [17].

Die Struktur und Zusammensetzung von Hartmetallen macht genaue Korrosionsuntersuchungen schwierig, da die heterogenen Strukturen eine selektive Korrosion begünstigt. Da bei einem selektiven Angriff nicht mehr von einem gleichmäßigen Angriff der Oberfläche ausgegangen werden kann, tritt an Stelle einer Abtragungsrate (mm/a) eine Eindringrate. Aus Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop geht hervor, dass die Eindringrate um ein Vielfaches größer sein kann als die Abtragungsrate die sich aus dem Massenverlust ergibt.

3.5 Erosionskorrosion

Unter Erosionskorrosion versteht man einen Materialverlust infolge einer Kombination von mechanischer und chemischer Beanspruchung eines Werkstoffes. Grundsätzlich kann jeder Werkstoff von dieser Art der Korrosion betroffen sein.

Das Zusammenspiel von einer mechanisch erosiven und einer chemisch aggressiven Umgebung verlangt vom Werkstoff eine erhöhte mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit. Grund dafür ist die Tatsache, dass die Abtragungsraten bei der Erosionskorrosion höher sind als die Summe aus Erosion und Korrosion im Einzelnen [22,23].

Die Erfahrung zeigt, dass eine Steigerung des Korrosionswiderstandes nicht notwendigerweise zu einer Verbesserung des Werkstoffes führt, wenn dieser zugleich einer erosiven Beanspruchung ausgesetzt ist. So verfügt ein Hartmetall mit Nickelbinder über ein besseres Korrosionsverhalten als ein kobaltgebundenes Hartmetall, aber sein Erosionswiderstand ist geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Passivschicht ständig mechanisch abgetragen wird und laufend nachgebildet wird. Bringt man aber Chrom in den Binder ein, so werden die Härte und damit auch der Erosionswiderstand gesteigert. Hartmetalle mit einem (Ni, Cr)- oder einem (Ni, Co, Cr)-Binder verfügen über einen höheren Korrosionswiderstand und ein verbessertes Erosionsverhalten als Hartmetalle mit einem reinen Binder [23].

4. Korrosion von Hartmetallen

4.1 Hartmetallkorrosion im Überblick

Will man die Korrosion von Hartmetallen im Allgemeinen und Hartmetallen auf WC-Co-Basis im Besonderen beschreiben, so muss man verschiedenste herstellungstechnischen Einflussparameter berücksichtigen. Dieses Problem ergibt sich aus einer Vielzahl von Variablen, die bei der Herstellung von Hartmetallen eine wichtige Rolle spielen. Diese reichen vom Bindergehalt und der Binderzusammensetzung, über den Unterkohlungsgrad des Binders und somit seiner magnetischen Sättigung, die Korngröße und Korngrößenverteilung der Hartstoffphase, die Sinterbedingungen bis hin zur richtigen Auswahl der in Frage kommenden Angriffsmedien, welche im Endeffekt für die Korrosion verantwortlich sind. Bei der industriellen Anwendung spielt außerdem die mechanische Beanspruchung eine zentrale Rolle.

Im Folgenden wird versucht, einen Überblick zugeben, welche Untersuchungen an Hartmetallen schon durchgeführt wurden und welche der oben genannten Parameter dabei berücksichtigt wurden.

Um pH-Wert abhängige Korrosionsvorgänge an (WC-Co)-Hartmetallen untersuchen zu können, muss man sich vor Augen halten, dass es sich hierbei um Verbundwerkstoffe handelt. Reines Kobalt zeigt im Allgemeinen eine schlechte chemische Beständigkeit in starken Säuren (HCl und H_2SO_4), Wolfram und Wolframkarbid hingegen eine gute Beständigkeit. Dies ist der Grund für die schlechte Korrosionsbeständigkeit von (WC-Co)-Hartmetallen bei niedrigen pH-Werten. Das Kobalt und somit der Binder geht in Lösung während das Wolframkarbid nicht angegriffen wird. Es verbleibt dann nur noch ein Wolframkarbidskelett an der Oberfläche, welches schon geringen mechanischen Beanspruchungen nicht standhalten kann [5].

Da der Binder jedoch nicht nur aus reinem Kobalt besteht, sondern beim Sintern auch gewisse Mengen an Wolfram und Kohlenstoff löst, haben A.M. Human und H.E. Exner diesen Einfluss an Co-(W, C)-Legierungen untersucht [24,25].

Abbildung 4.1 zeigt den Einfluss von Wolfram und Kohlenstoff auf das Korrosionsverhalten des Binders in 1N H₂SO₄.

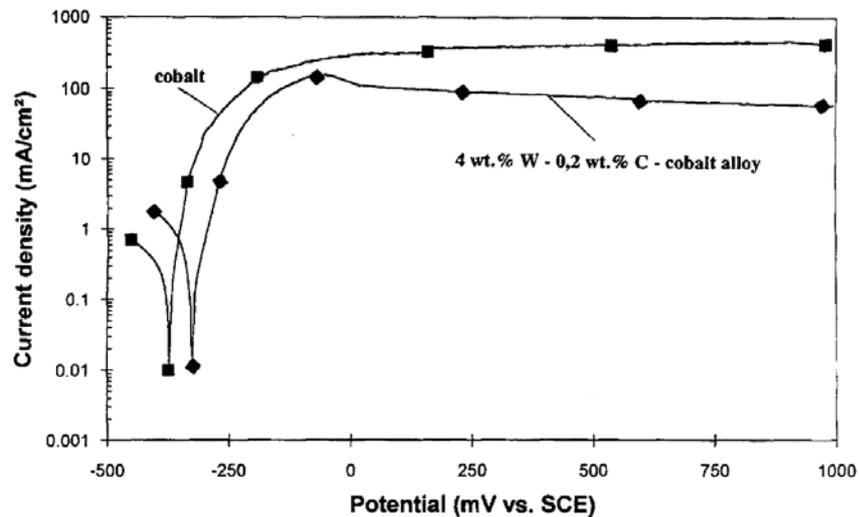


Abbildung 4.1: I-U-Kurve von Kobalt und einer (W, C)-Kobaltlegierung in 1N H₂SO₄ [25].

Wie ersichtlich, beeinflussen Wolfram und Kohlenstoff das elektrochemische Verhalten von Kobalt positiv. Das Korrosionspotential verschiebt sich zu positiveren Werten und die anodische Stromdichte sinkt. Sie ist aber noch zu hoch um hier schon von einer Passivierung sprechen zu können. Man spricht daher von einem pseudopassiven Verhalten.

Abbildung 4.2 zeigt das Polarisationsverhalten von Wolframkarbid, welches im heiß gepressten Zustand untersucht wurde [25]. Die Stromdichte im kathodischen Bereich sinkt exponentiell mit zunehmendem Potential und steigt im anodischen Bereich wieder exponentiell an. Der exponentielle Anstieg im anodischen Bereich wird in zwei Bereichen unterbrochen. Bei 280 mV wird ein leichtes, nicht ausgeprägtes Plateau erreicht, bei 650 mV ein Plateau, welches sich über einen Bereich von ca. 100 mV erstreckt. In beiden Fällen steigt die Stromdichte danach wieder exponentiell an.

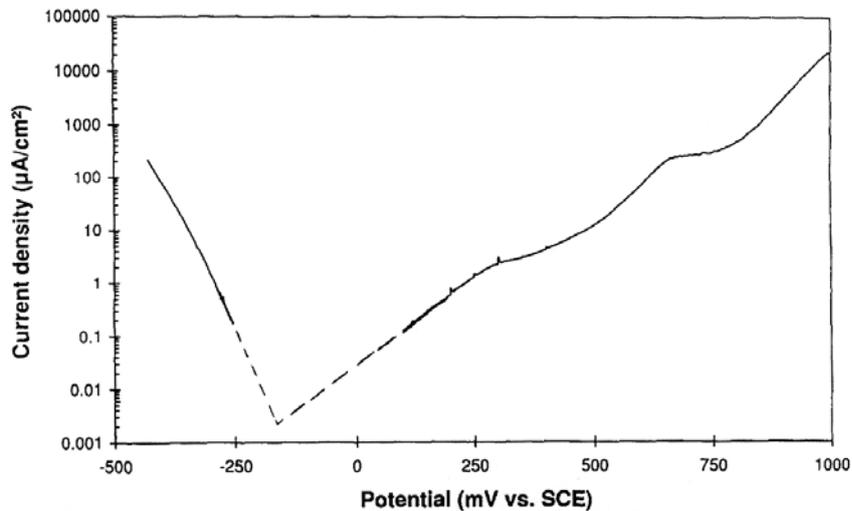


Abbildung 4.2: Stromdichte-Potential Kurven von reinem Wolframkarbid in 1N H₂SO₄ [25].

Wie aus Abbildung 4.1 und 4.2 ersichtlich ist, ist Wolframkarbid in sauren Medien chemisch stabiler als reines Kobalt. Dadurch lässt sich erklären warum bei sehr niedrigen pH-Werten nur der Binder von WC-Co-Hartmetallen oxidiert wird. Es verbleibt ein WC-Skelett welches zwar chemisch stabil ist, jedoch schon durch leichte mechanische Beanspruchung zerstört wird. Um den Einfluss der Legierungselemente des Binders zu ermitteln, muss man beachten, dass der Korrosionsstrom sich direkt proportional mit dem Binderanteil erhöht oder erniedrigt.

Eine von Stern [26] angewandte lineare Mischungsregel besagt, dass sich die Stromdichte-Potential-Kurve aus der Summenkurve der Einzelkurven von WC und einer Kobaltlegierung (4wt%W, 0.02wt%C) zusammensetzt. In Abbildung 4.3 ist es ersichtlich, wie gut die Werte der auf diese Weise simulierten Probe mit den tatsächlichen Werten übereinstimmen.

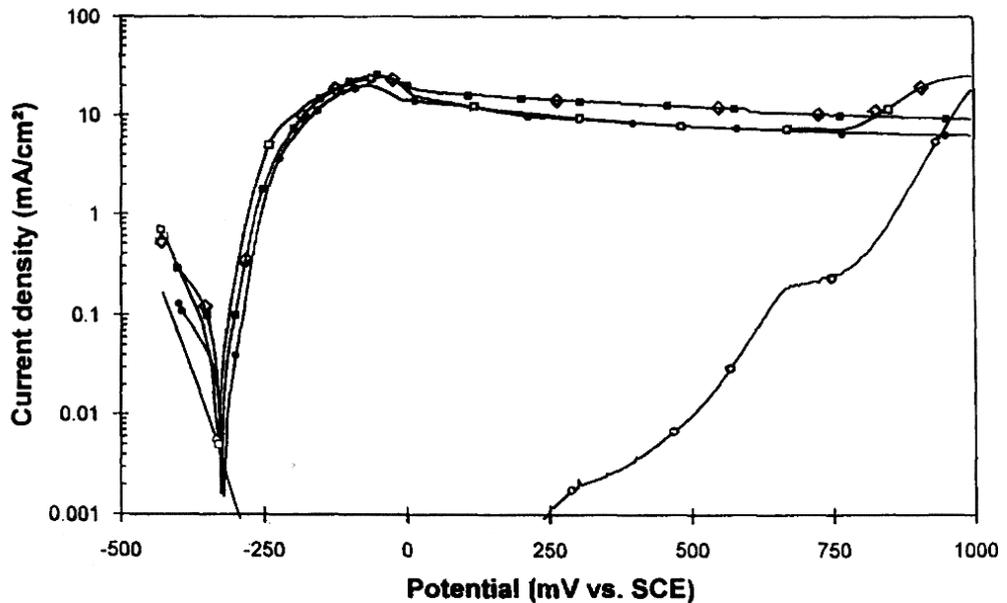


Abbildung 4.3: Polarisationskurven in 1N H_2SO_4 : (o) WC, (■) (4wt.%W,0.02wt.%C)-Kobaltlegierung, (□) (WC-10wt.%Co), (◇) vorhergesagt durch Model [25].

Der Einfluss der Korngröße der Hartstoffphase ist nach wie vor umstritten. So liest man bei Fernandes [27], dass eine kleinere bis mittlere Korngröße zu einer höheren Korrosionsrate führt, während bei Tomlinson und Ayerst [16] hingegen der gegenläufige Trend beobachtet wird.

Neben der chemischen Zusammensetzung der Hartmetalle, spielt auch die Umgebung in der das Hartmetall zur Anwendung kommt eine wichtige Rolle bei der Korrosion der Hartmetalle. Der Einsatzbereich von Hartmetallen ist sehr breit gefächert. Der pH-Wert erstreckt sich vom stark sauren (Gerbsäuren in der Holzindustrie) bis hin zum stark basischen (Lackindustrie, Nahrungsmittelindustrie) Milieu. Wie in der Abbildung 4.4 dargestellt sind Hartmetalle generell in den stark sauren Lösungen wenig beständig. Mit zunehmendem pH-Wert fällt der Wert der Korrosionsrate bei (WC-Ni, Cr, Mo)-Hartmetallen sehr schnell zu sehr kleinen Werten, während (WC-Co)-Hartmetalle diesen Trend erst bei neutralen Umgebungsbedingungen zeigen. Noch besser verhalten sich Hartmetalle auf (TiC-Ni)-Basis [31].

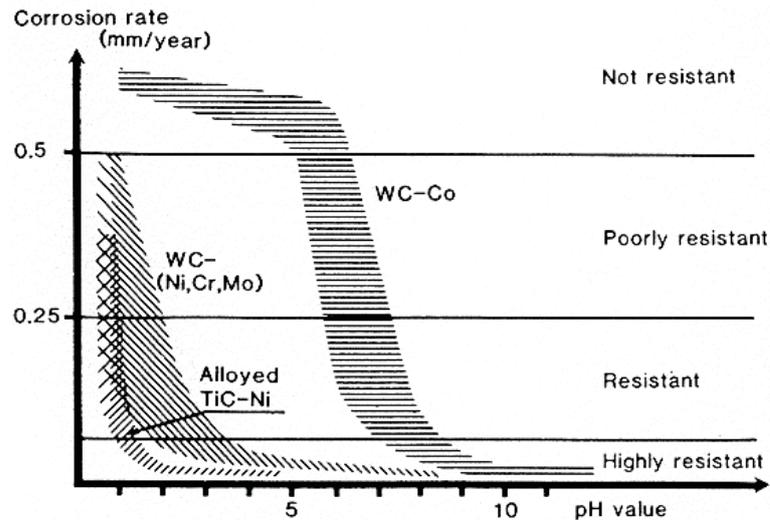


Abbildung 4.4: Korrosionsraten von Hartmetallen in Pufferlösungen in einem pH-Bereich von 1 bis 11 [31].

Motiviert durch steigende Rohstoffpreise in der Zukunft wurden Untersuchungen angestellt, ob Hartmetalle, beziehungsweise ihre Komponenten aus industriellen Abfällen wieder gewonnen werden können. Wegen ihrer enormen Härte können Hartmetalle mechanisch nicht aufbereitet werden und so hat man Versuche mit unterschiedlichen Säuren angestellt, die die einzelnen Bestandteile für eine spätere Rückgewinnung in Lösung bringen sollen [32]. Im Prinzip gilt es den Nachteil, welcher in der Anwendung vorliegt, als Vorteil bei der Wiederverwertung zu nützen. Abbildung 4.5 zeigt Polarisationskurven für ein (WC-14wt.% Co)-Hartmetall in unterschiedlich starken Säuren.

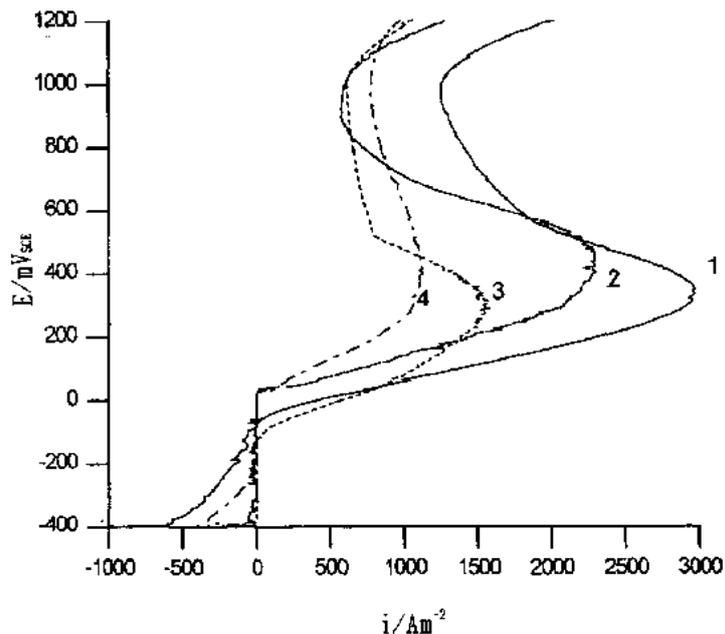


Abbildung 4.5: Stromdichte-Potential Kurven von (WC-14wt%Co) in unterschiedlichen sauren Lösungen bei 25°C; Kurven: 1: 1N HCl, 2: 1N HNO₃, 3: 1N H₂SO₄, 4: 2M H₃PO₄ [32].

Das Verhalten ist wieder typisch aktiv-passiv. Die Kurven sind im anodischen Bereich entsprechend der Stärke der Säure gereiht: HCl > HNO₃ > H₂SO₄ > H₃PO₄.

4.2 Einfluss der Legierungselemente im Binder

4.2.1 Wolfram

Kobalt besitzt eine sehr gute Löslichkeit für Wolfram im festen Zustand. Andere metallische Verbindungen wie sie in der Hartmetallherstellung verwendet werden wie z.B. TiC, TaC oder NbC sind nur zu einem geringen Teil in Kobalt löslich [7], sie dienen vorwiegend als Kornwachstumshemmer in dem sie sich auf den Korngrenzen abscheiden und so das weitere Wachstum hemmen. Darum ist Wolfram qualitativ und quantitativ der wichtigste Legierungspartner für Kobalt im Binder.

Wie schon erwähnt wird der W-Gehalt indirekt über die magnetische Sättigungspolarisation bestimmt. Die Aufnahme von W im Binder bewirkt eine Abnahme der Sättigungspolarisation und kann theoretisch mit folgender, annähernd linearen Beziehung beschrieben werden:

$$\frac{d(4\pi\sigma)}{dc} = -0.7 \mu T m^3 kg^{-1} \quad \text{pro at.\% Wolfram} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$4\pi\sigma$ magnetische Sättigung [μTm³kg⁻¹]
 c Konzentration [Atomprozent]

Bei elektrochemischen Untersuchungen in 1N H₂SO₄ von Hartmetallen mit gleicher WC-Korngröße, gleichem Binderanteil aber unterschiedlicher Sättigung konnte ein Abfall der anodischen Stromdichte festgestellt werden [29]. Dieser trat bei den Proben mit abnehmender magnetischer Sättigung bzw. mit steigendem Wolframgehalt auf.

Bei einer Zunahme des Wolframgehaltes im Binder von 15% auf 35%, sank die Stromdichte im pseudopassiven Bereich um ca. zwei Größenordnungen (Abbildung 4.6).

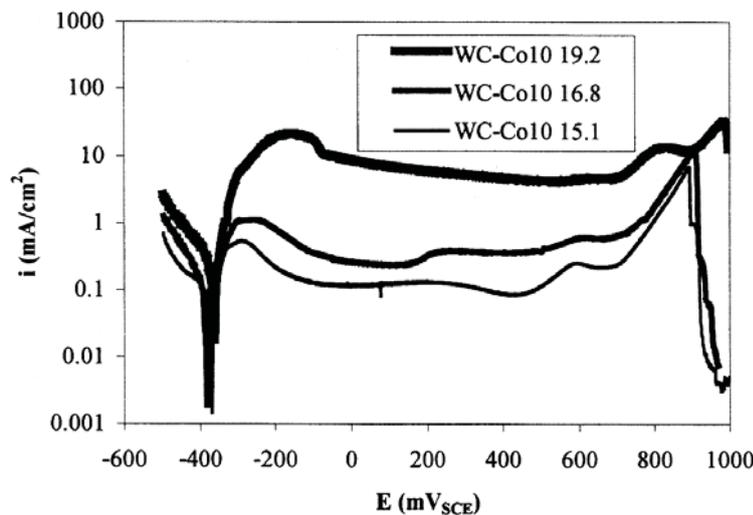


Abbildung 4.6: Stromdichte-Potential Kurven von (WC-Co) mit unterschiedlicher magnetischer Sättigung in 1N H₂SO₄, 600 mV/h, entlüftet [29].

Betrachtet man binäre (Co-W)-Legierungen, wird dieses Verhalten auch beobachtet. Bei einer Erhöhung des Wolframgehaltes von 20% auf 40% kommt es zu einem ausgeprägten Anstieg des Korrosionswiderstandes [29], wie in Abb. 4.7 dargestellt.

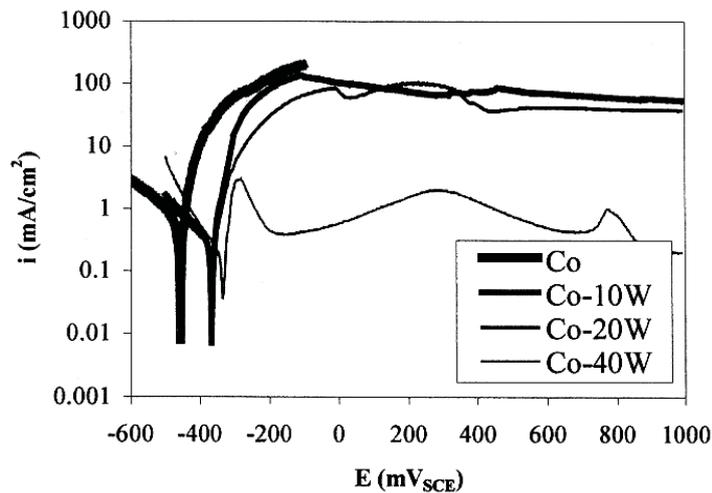


Abbildung 4.7: Stromdichte-Potential Kurven von unterschiedlicher (Co-W)-Legierungen in 1N H₂SO₄, 600 mV/h, entlüftet [29].

Dieser Effekt beruht darauf, dass die Korrosionsbeständigkeit von Hartmetallen in neutralen und sauren Medien von der Korrosionsbeständigkeit des Binders abhängt, da dieser in diesen Medien unedler ist als die Hartstoffphase (WC). Ab einem Wolframgehalt von mehr als 30% im Binder ist die Bildung einer dicken aber schlecht haftenden Wolframoxid- bzw. Wolframhydroxid-Schicht für dieses Passivverhalten verantwortlich. Da diese Schicht aber schon durch Erschütterungen während des Versuches wieder von der Probe abplatzt, spricht man hier von einer so genannten Pseudopassivität [29].

Während WC in neutralen und sauren Medien weitgehend stabil ist, verbleibt der Binder als einzig aktiver Gefügebestandteil. Sein Verhalten wird nun über den sich in Lösung befindlichen Wolframgehalt bestimmt. Während Kobalt als Co^{2+} in Lösung geht, zeigt das im Binder gelöste Wolfram ein abweichendes Verhalten. Es ist im Gegensatz zum WC nicht stabil, geht aber auch nicht in Lösung wie Kobalt, sondern wird gemäß folgender Gleichungen oxidiert [5]:



Im Binder gelöstes Wolfram trägt daher wie Chrom zur Passivierung des Hartmetalls bei, da beide Elemente eine Schutzschicht auf dem Kobalt stabilisieren. Ab einem W-Gehalt im Binder von mehr als 30% bildet sich eine dicke, schlecht haftende Wolframoxid- bzw. Wolframhydroxidschicht aus, welche einer mechanischen Beanspruchung nicht standhält, aber dafür zu einer Verminderung des Auflösungsverhalten führt.

4.2.2 Chrom

Wie für Wolfram besitzt Kobalt auch eine gewisse Löslichkeit für Chrom. Es wird dem Hartmetall-Binder in Form von Cr_3C_2 bei der Herstellung beigemischt. Dabei geht beim Sintern ein gewisser Teil als Cr in Lösung und ein Teil wird als Cr_3C_2 ausgeschieden.

Chrom reduziert die magnetische Sättigung ähnlich wie Wolfram. Um die Auswirkungen des Chroms auf die Korrosionsbeständigkeit untersuchen zu können, wurden an Proben mit gleichem Wolframgehalt aber unterschiedlichem Chromgehalt elektrochemische Versuche in 1N H_2SO_4 durchgeführt [29]. Schon geringe Mengen an Chrom reichen aus um die Korrosionsbeständigkeit signifikant zu erhöhen, wie aus Abbildung 4.8 ersichtlich ist.

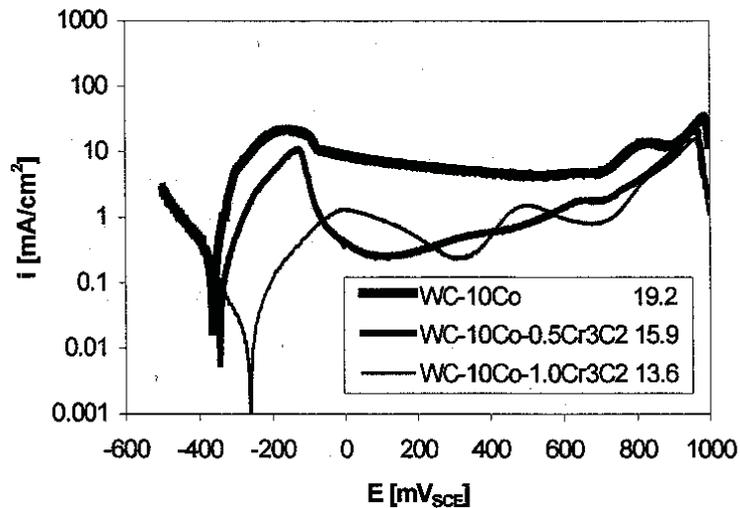


Abbildung 4.8: Stromdichte-Potential Kurven von (WC-10Co-xCr₃C₂)-Hartmetallen mit unterschiedlicher magnetischen Sättigung in 1N H₂SO₄, 600mV/h, entlüftet [29].

Das in Abbildung 4.8 dargestellte Verhalten wurde auch bei binären (Co-Cr)-Legierungen beobachtet. Abbildung 4.9 zeigt, dass sich bei einer Konzentration von 20% Chrom ein ausgeprägtes Passivverhalten einstellt. Bei Konzentrationen die geringer sind bildet sich auch eine Passivschicht aus, welche aber nicht dicht ist. Da Hartmetalle aber zusätzlich Wolfram im Binder gelöst haben, liegt der Schluss nahe, dass durch die zur Ausbildung einer Passivschicht benötigte Menge an Chrom herabgesetzt wird, ähnlich wie dies bei der Wirksumme chemisch beständiger Stähle für die Elemente Chrom und Molybdän bekannt ist.

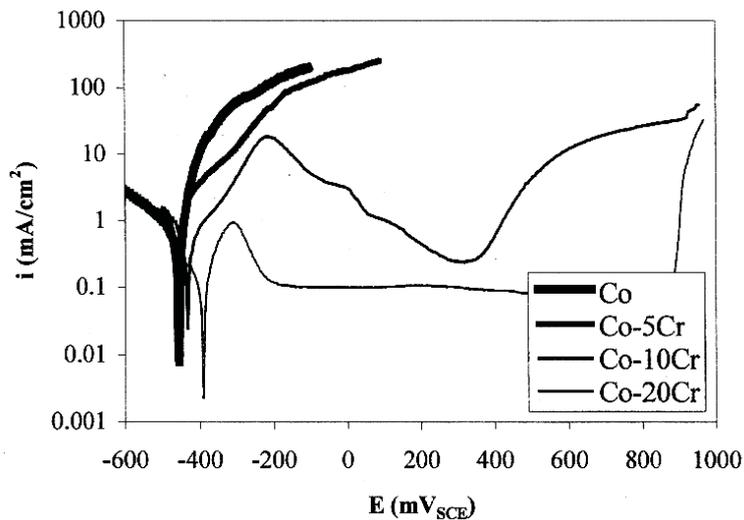


Abbildung 4.9: Stromdichte-Potential Kurven unterschiedlicher (Co-Cr)-Legierungen in 1N H_2SO_4 , 600 mV/h, entlüftet [29].

Bei Untersuchungen in neutralen Medien konnte man beobachten, dass Hartmetalle mit Chrom im Binder ein verbessertes Korrosionsverhalten aufweisen als jene ohne Chrom. Da die Stromdichte um bis zu drei Größenordnungen niedriger liegt (Abb.4.10), kann man sagen, dass Chrom tatsächlich zu einer Passivierung des Binders führt [28].

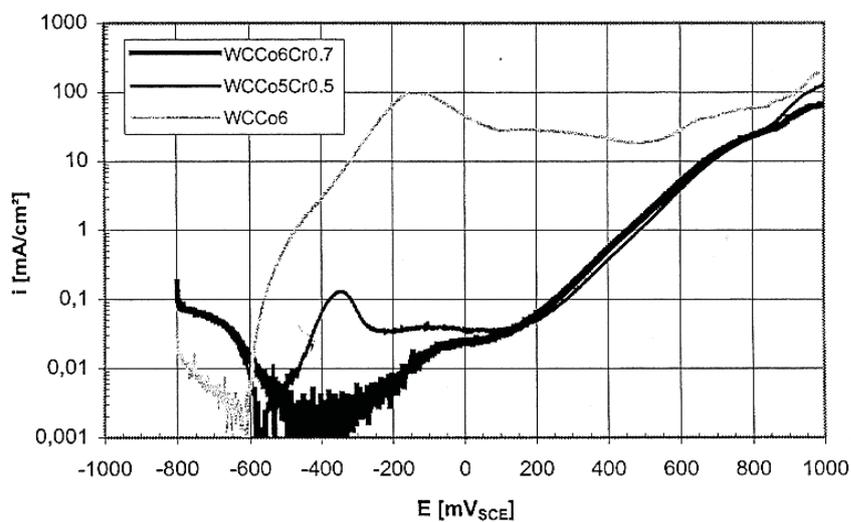


Abbildung 4.10: Einfluss von Chrom auf das Polarisationsverhalten von (WC-Co)-Hartmetallen in 1N Na_2SO_4 [28].

In basischen Medien verschiebt sich das Polarisationspotential wieder zu negativeren Werten, da Wolframkarbid im Gegensatz zu Kobalt in alkalischen Lösungen zunehmend unedler wird. Dieser Effekt wird wiederum durch ein erhöhtes Cr/Co Verhältnis umgekehrt.

Prinzipiell zeigen WC-Co-Hartmetalle in sauren Medien ein pseudopassives und in neutralen und basischen Medien ein passives Verhalten [28].

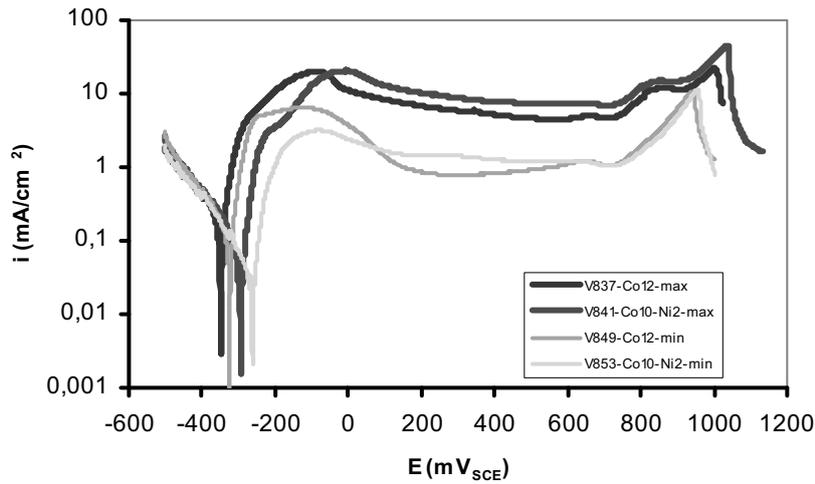
Neben der verbesserten Korrosionsbeständigkeit bewirkt die Zugabe von Cr_3C_2 auch eine Hemmung des Kornwachstums beim Sinterprozess. Nimmt der Cr_3C_2 -Gehalt allerdings auf über 4 wt% zu, so kommt es zur Ausscheidung eines M_7C_3 -Karbids. Dieses Karbid scheidet sich primär aus der flüssigen Binderphase aus, welche bei der Sintertemperatur sämtliches Cr_3C_2 löst. Bei einem Gehalt von über 7 wt% an Cr_3C_2 scheidet sich zusätzlich auch noch eine M_3C_2 -Phase aus. Beide Phasen sind im Hartmetall nicht erwünscht, da sie den Werkstoff unkontrollierbar verspröden [30].

4.2.3 Nickel

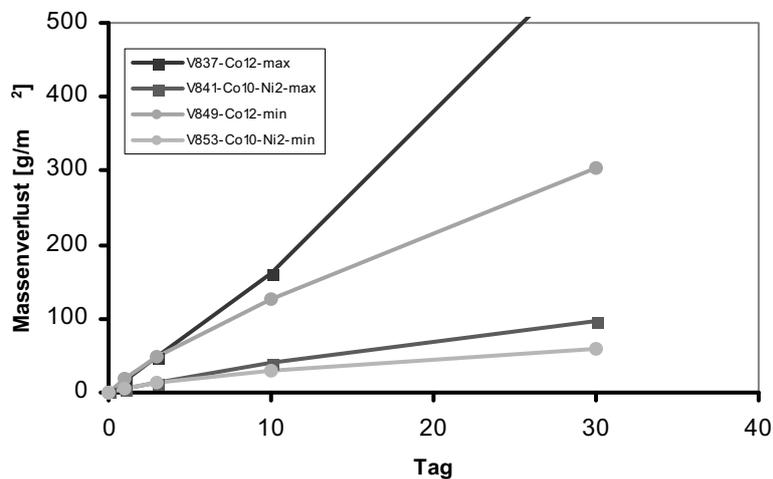
Nickel, bekannt für seine sehr gute Beständigkeit gegenüber Luft und Wasser, ist in verdünnten Säuren gut beständig. In Gegenwart von konzentrierten, oxidierenden Säuren neigt Nickel zur Passivierung. Man muss allerdings neben den guten chemischen Eigenschaften beachten, dass Nickel nicht annähernd so gute mechanische Eigenschaften besitzt wie Kobalt (Zähigkeit).

Um die eventuellen Vorteile eines teilweisen Ersatzes von Kobalt durch Nickel zu untersuchen, wurden von C. Groger [35] Hartmetalle auf WC-Co-Basis in 1N H_2SO_4 und in einem Dielektrikum (1 g l^{-1} KCl) elektrochemisch untersucht und einem Auslagerungstest unterzogen.

In Abbildung 4.11 werden Hartmetalle mit Co- und (Co, Ni)-Binder miteinander in 1N H_2SO_4 verglichen. Nickel verringert den i_{korr} und verschiebt E_{korr} nach rechts, wogegen i_{pass} nicht vermindert wird. Im Auslagerungsversuch zeigt sich eine deutliche Verminderung des Massenverlustes bis Tag 10, wobei der Einfluss von Nickel größer ist als jener der magnetischen Sättigung [35].



a)



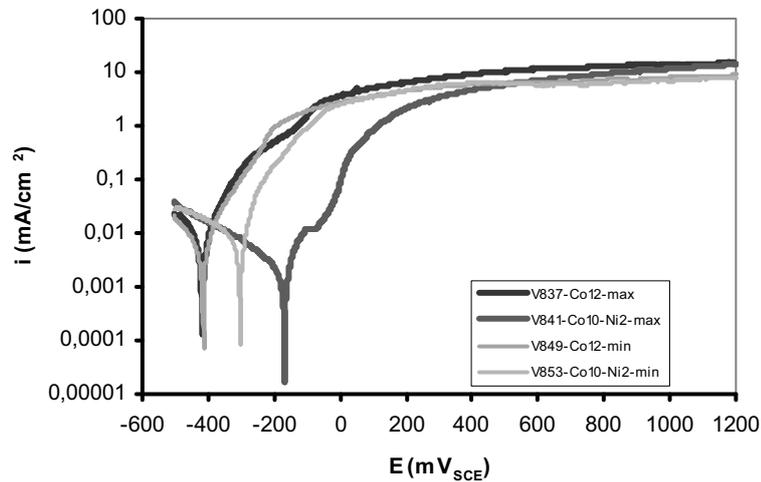
b)

Abbildung 4.11: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Auslagerung (b) der Proben V837–Co12-max; V841–Co10-Ni2-max; V849–Co12-min; V853–Co10-Ni2-min in 1N H₂SO₄ [35].

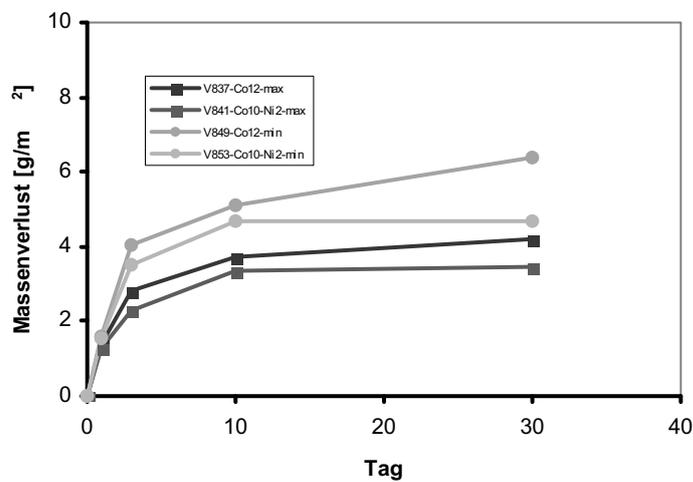
In Abbildung 4.11 b) sieht man deutlich, wie stark verbessernd sich 2wt% Nickel als Ersatz für Kobalt in den Auslagerungstests bemerkbar machen. In Verbindung mit einer geringen magnetischen Sättigung lässt sich der Massenverlust am 10. Messtag von 180 g/m² (hoch gekohlt und 12wt% Kobalt als Binder) auf 30 g/m² (tief gekohlt und 2wt% Nickel im Binder) reduzieren.

In Abbildung 4.12 werden Hartmetalle mit reinem Kobaltbinder und einem (Co, Ni)-Binder in einem künstlichen Dielektrikum (1gl⁻¹ KCl), also im neutralen pH-Bereich,

verglichen. Allgemein ist zu erkennen, dass sich Proben mit Ni im Binder als edler erweisen, wobei jedoch eine Verschiebung des Korrosionspotentials E_{corr} zu negativeren Werten bei einer niedrigen magnetischen Sättigung auftritt. Im Auslagerungsversuch zeigen Proben mit Nickel eine leichte Reduktion des Massenverlustes [35].



a)



b)

Abbildung 4.12: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Auslagerung (b) der Proben V837–Co12-max; V841–Co10-Ni2-max; V849–Co12-min; V853–Co10-Ni2-min in 1 g l^{-1} KCl [35].

5. Experimenteller Teil

5.1 Charakterisierung der untersuchten Werkstoffe

Die Motivation hinter dieser Arbeit ist das Korrosionsverhalten von acht Hartmetallproben in Hinsicht auf ihre systematisch abgestufte Binderzusammensetzung bei unterschiedlichen pH-Werten zu untersuchen. Die Proben können grob in zwei Gruppen unterteilt werden: eine Gruppe mit geringer Unterkohlung (hohes $4\pi\sigma$) und eine Gruppe mit starker Unterkohlung (niedriges $4\pi\sigma$) der Binderphase. Weiters wird die Zusammensetzung des Binders bezüglich ihres Cr- und Ni-Gehaltes variiert.

An Hand einer Probe soll die verwendete Nomenklatur der Proben erläutert werden:

VA843-Co10-Ni2-Cr1-max

VA843	Probennummer
Co10	10 Gewichtsprozent Kobalt
Cr1	1 Gewichtsprozent Cr_3C_2
Ni2	2 Gewichtsprozent Nickel
max	hohe magnetische Sättigung $4\pi\sigma$

Die fehlenden Gewichtsprocente werden nicht eigens angeführt, da sie dem Wolframkarbid (WC) entsprechen.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung, mechanische und physikalische Eigenschaften der Proben

Proben-Nr.	Co [wt%]	Ni [wt%]	Cr ₃ C ₂ [wt%]	WC [wt%]	4πσ [μTm ³ /kg]	Härte [HV10]	Dichte [g/cm ³]	KIC [MNm ^{3/2}]
VA837	12	0	0	88	22,0	1216	14,31	16,0
VA839	12	0	1	87	21,2	1347	14,13	14,4
VA841	10	2	0	88	20,3	1225	14,30	17,1
VA843	10	2	1	87	18,3	1292	14,09	13,7
VA849	12	0	0	88	19,3	1267	14,40	16,7
VA851	12	0	1	87	17,1	1352	14,18	14,4
VA853	10	2	0	88	16,8	1256	14,39	18,8
VA855	10	2	1	87	15,1	1304	14,19	15,4

Tabelle 5.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der untersuchten Pulvermischungen vor dem Sinterprozess. Die tatsächliche Binderzusammensetzung wird erst bei den TEM - Untersuchungen (6.1) ermittelt.

5.2 Versuchsaufbau und Durchführung

5.2.1 Zusammensetzung der Prüflösungen

pH-Wert 0:

Hiefür wurde eine handelsübliche 1M H₂SO₄ (M 98.08 g/mol) mittels destilliertem Wasser zu einer 1N H₂SO₄ verdünnt. Durch ein Mischungsverhältnis von 1:1 erreicht man eine 1M H⁺-Konzentration. Die so hergestellte Lösung besitzt nun einen theoretischen pH-Wert von 0. Der pH-Wert 0 ergibt sich also per Definition aus der Konzentration, und wurde mittels eines pH-Meters und einer Pufferlösung geprüft und bestätigt.

pH-Wert 6:

Um im annähernd neutralem pH Bereich eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit für die elektrochemischen Versuche gewährleisten zu können, wurde

eine Lösung einer 1N Na_2SO_4 hergestellt. Dafür wurde ein halbes Mol festes Natriumsulfat-Dekahydrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ M 322.19 g/mol) in ca. 0.75 l $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ gelöst, und anschließend auf einen Liter mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die anschließende Messung des pH-Wertes ergab den pH-Wert 6.

pH-Wert 14:

Wie schon bei pH 0, wurde auch hier eine handelsübliche, fertige Lösung (1M NaOH M 39.997 g/mol) verwendet. Bei NaOH entspricht die 1M Lösung der 1N Lösung. Der pH-Wert wurde mittels Pufferlösung und pH-Meter überprüft.

pH-Wert 3 und 4.5:

Diese beiden Prüflösungen wurden durch Mischen von 1N Na_2SO_4 mit 1N H_2SO_4 hergestellt. Dazu war es notwendig den pH-Wert ständig zu messen, bis der gewünschte pH-Wert von 3 bzw. 4.5 erreicht wurde.

pH-Wert 10:

Ähnlich wie bei pH 3 bzw. 4.5, wurde die Prüflösung durch ein Mischen von 1N Na_2SO_4 mit 1N NaOH hergestellt. Es wurde der 1N Natriumsulfatlösung so viel 1N Natromlauge zugeführt bis sich ein pH-Wert von 10 einstellte, welcher wieder mittels pH-Meter und Pufferlösung kontrolliert wurde.

5.2.2 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Sämtliche Proben die in Tabelle 5.1 angeführt sind, sind im Rahmen dieser Arbeit in 6 Prüfmedien auf ihr elektrochemisches Verhalten untersucht worden. Diese Prüflösungen unterscheiden auf Grund ihrer unter 5.2.1 erläuterten Zusammensetzung in ihrem pH-Wert. Die verwendeten Prüfmedien waren 1N H_2SO_4 (pH 0), 1N Na_2SO_4 (pH 6), 1N NaOH (pH 14) sowie Mischungen von 1N H_2SO_4 und 1N Na_2SO_4 mit einem pH-Wert von 3 bzw. 4.5 und eine Mischung von 1N Na_2SO_4 mit 1N NaOH mit einem pH-Wert von 10.

Die elektrochemischen Versuche wurden mit einer elektrochemischen Messzelle durchgeführt, welche in Abb. 5.1 dargestellt ist.

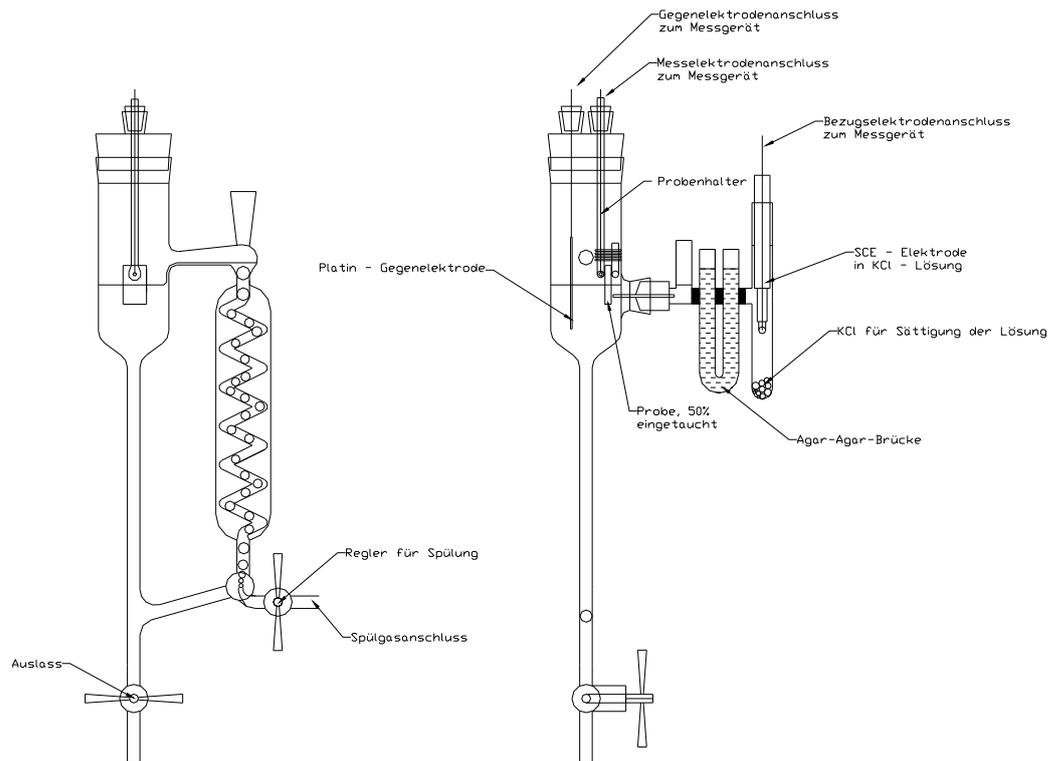


Abb. 5.1: Skizze der verwendeten Messzelle

Die gesamte Versuchsanlage besteht aus drei Einzelteilen:

- Messzelle
- Potentiostat
- PC

Wie aus Abb. 5.1 hervorgeht, bietet die Messzelle Platz für die Probe und Gegenelektrode, verfügt über eine Anschlussmöglichkeit für die mit der Prüflösung in Verbindung stehende Bezugslektrode (über eine Agar-Agar-Brücke) und bietet die Möglichkeit die Prüflösung über einen Spülgasanschluss ständig zu Homogenisieren und im Bedarfsfall zu Temperieren (in unserem Fall wurden die Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt).

Als Bezugslektrode wurde eine Kalomelektrode (SCE ... saturated calomel electrode) verwendet. Ihr Potential liegt bei $-240\text{mV}_{\text{SHE}}$ (standard hydrogen electrode).

Der Probenhalter, die Gegenelektrode sowie die Kalomelelektrode sind mit dem Potentiostaten verbunden. Die Aufgabe des Potentiostaten besteht darin, zwischen Mess- und Bezugselektrode eine vorgegebene Spannung aufzubauen, und den dadurch fließenden Strom zu messen. Weiters verfügt der Potentiostat über eine Schnittstelle, über welche der Datentransfer mit dem Computer stattfindet.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Jaissle Potentiostat/Galvanostat, IMP 83 PC der Fa. Jaissle Elektronik GmbH verwendet.

Für die Steuerung des Potentiostaten durch den PC wurde die EcmWin Software der Fa. Jaissle verwendet. Sie dient zur Festlegung der Ruhepotentialmessung, Potentialvorschubgeschwindigkeit und Dauer der Polarisierung. Die Messwerte wurden mittels der MS Excel Software ausgewertet und in Stromdichte-Potential-Kurven visualisiert.

In Anlehnung an die bereits vorliegenden Ergebnisse [35] wurde eine scan rate von 600mV/h gewählt.

Das Prozedere wurde für alle Proben wie folgt festgelegt:

- Vermessen der Probenoberfläche
- Reinigen der Oberfläche in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ und Ethanol
- Befestigen der Probe im Probenhalter
- Einbringen des Probenhalters mit Probe in das Prüfmedium
- Messen des Ruhepotentials über 30 min
- Durchführung der Polarisierung beginnend bei -600mV bis 1200mV
- Aufnahme der zugehörigen Stromdichte-Potentialkurve

5.2.3 Auslagerungsversuche

Die Proben wurden einzeln in Bechergläser mit 300ml der jeweiligen Prüflösung mittels eines Probenhalters gelegt. Die Auslagerungsversuche wurden wie die elektrochemischen Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt, jedoch wurde die Prüflösung nicht homogenisiert (gerührt). An den Proben wurde über einen Zeitraum von 30 Tagen (am Tag 0, 1, 3, 10 und 30) der Massenverlust gemessen. Die Messung zu Beginn diente zur Gewichtsbestimmung der Proben im Ausgangszustand. Bei der verwendeten Waage handelt es sich um eine Analysenwaage Kern ABJ, der Fa. Kern & Sohn mit einer Messgenauigkeit von 0.1mg.

Der Ablauf aller Messungen wurde wie folgt durchgeführt:

- (1) Vermessung der Probenoberfläche
- (2) Reinigung der Probe in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ und Ethanol
- (3) Messen der Masse am Tag 0 (ohne Korrosion)
- (4) Einlegen der Probe in das Prüfmedium mittels Probenhalter
- (5) Messen des Masseverlustes an den jeweiligen Tagen durch
 - Entnehmen der Probe aus der Lösung mit einer Kunststoffpinzette
 - Reinigen der Probe mit destilliertem Wasser
 - Reinigen der Probe mit Ethanol
 - Trocknen der Probe in einem Trockenschrank bei 100°C für 3 min
 - Abkühlen der Probe
 - Wiegen der Probe
- (6) Wiedereinbringen der Probe in die Prüflösung

Bei allen Wägungen wurde auf eine sorgsame Handhabung der Proben größten Wert gelegt, da eventuelle Beschädigungen der Oberfläche (Kratzer) das Messergebnis stark beeinflusst hätten.

5.2.4 TEM-Untersuchungen

Bei der Herstellung der Proben wurden lediglich die Einwägemengen der Binderbestandteile zur chemischen Beurteilung herangezogen. So unterscheiden sich die Probengruppen 1 und 2 bezüglich ihrer Zusammensetzung laut Laboransatz nur in der magnetischen Sättigung. Für die eindeutige Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde bei allen Proben eine EF-TEM Untersuchung mit EDX-Analyse durchgeführt.

Energiereiche Elektronen ($v \sim 2/3$ Lichtgeschwindigkeit) besitzen das Vermögen Proben bis zu einer Dicke von ca. 100 Atomlagen zu durchdringen und mit den einzelnen Elementen in Wechselwirkung zu treten. Durch die hohe Geschwindigkeit der Elektronen erreicht man sehr kleine Wellenlängen ($\lambda = h / mv$) und damit eine sehr hohe Auflösung. Durch eine angeschlossene EDX-Analyse erhält man zusätzlich zur optischen auch eine chemische Information der Probe.

Die TEM – Untersuchungen (einschließlich Probenpräparation) wurden im „Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz“ durchgeführt und sind detaillierter in [35] beschrieben.

6. Ergebnisse

6.1 TEM – Untersuchungen

Alle Proben wurden bezüglich ihrer Binderzusammensetzung einer TEM – Untersuchung unterzogen.

In Tabelle 6.1 ist die Binderzusammensetzung und die magnetische Sättigung der untersuchten Proben angeführt (Zusammensetzung laut Laboransatz).

Tabelle 6.1: Probenzusammensetzung und Sättigung laut Laboransatz, Angaben in Gewichtsprozent

Proben-Nr.	Kurzbezeichnung	Co [wt%]	Ni [wt%]	Cr ₃ C ₂ [wt%]	WC [wt%]	4πσ [μTm ³ /kg]
VA837	Co12-max.	12,00	0,00	0,00	88,00	22,00
VA849	Co12-min.	12,00	0,00	0,00	88,00	19,30
VA839	Co12-Cr1-max.	12,00	0,00	1,00	87,00	21,20
VA851	Co12-Cr1-min.	12,00	0,00	1,00	87,00	17,10
VA841	Co10-Ni2-max.	10,00	2,00	0,00	88,00	20,30
VA853	Co10-Ni2-min.	10,00	2,00	0,00	88,00	16,80
VA843	Co10-Ni2-Cr1-max.	10,00	2,00	1,00	87,00	18,30
VA855	Co10-Ni2-Cr1-min.	10,00	2,00	1,00	87,00	15,10

In Tabelle 6.2 und 6.3 sind die Elementverteilung und die magnetische Sättigung der untersuchten Proben wiedergegeben (Zusammensetzung in Gewichtsprozent und Atomprozent laut TEM - Analyse).

Tabelle 6.2: Elementverteilung im Binder, Angaben in Gewichtsprozent

Proben-Nr.	Co [wt%]	Ni [wt%]	Cr [wt%]	W [wt%]	(V, Fe) [wt%]	$4\pi\sigma$ [$\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$]
VA837	80,14	0	0	19,86		22,00
VA849	66,88	0	0	33,12		19,30
VA839	87,01	0	4,34	8,65		21,20
VA851	75,46	0	5,17	19,37		17,10
VA841	65,33	13,52	0	20,92	0,24	20,30
VA853	56,63	11,56	0	31,81		16,80
VA843	69,44	14,52	3,80	12,02	0,21	18,30
VA855	61,05	12,69	4,79	21,47		15,10

Tabelle 6.3: Elementverteilung im Binder, Angaben in Atomprozent

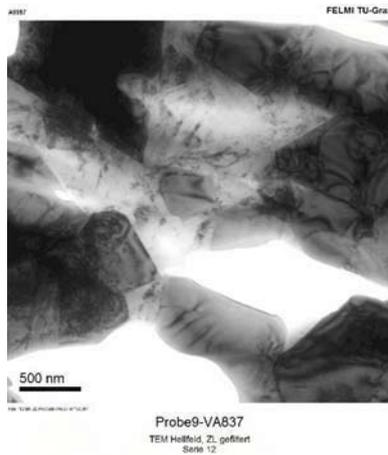
Proben-Nr.	Co [at%]	Ni [at%]	Cr [at%]	W [at%]	(V, Fe) [at%]	$4\pi\sigma$ [$\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$]
VA837	92,64	0	0	7,36		22,00
VA849	86,30	0	0	13,70		19,30
VA839	91,89	0	5,19	2,93		21,20
VA851	86,20	0	6,70	7,10		17,10
VA841	76,10	15,81	0	7,81	0,29	20,30
VA853	72,20	14,80	0	13,00		16,80
VA843	75,16	15,78	4,66	4,17	0,25	18,30
VA855	70,90	14,80	6,30	8,00		15,10

Aus den Tabellen geht deutlich der Einfluss des im Binder gelösten W- und Cr-Gehalt auf die magnetischen Sättigung ($4\pi\sigma$) hervor. Eine Unterkühlung führt zu einer starken Zunahme von $W_{\text{gelöst}}$ im Binder und zu einer gewissen Zunahme von $Cr_{\text{gelöst}}$ im Binder. Dadurch sinkt die Magnetisierbarkeit von Kobalt und damit ($4\pi\sigma$). In Anwesenheit von $Cr_{\text{gelöst}}$ im Binder, sinkt der Gehalt von Wolfram auf ca. 50% des Vergleichswertes.

Das Vorhandensein von V und Fe im Binder ist dadurch erklärt, dass bei der Probenfertigung Kreislaufmaterial zum Einsatz kam.

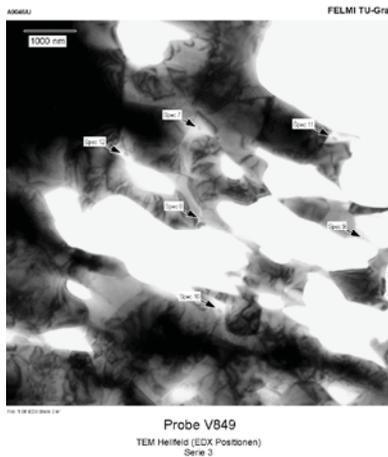
Die Abbildungen 6.1 bis 6.8 der folgenden Seiten zeigen die Hellfeld- und Elementverteilungsbilder der Proben VA837, VA849, VA839, VA851, VA841, VA843 und VA855 im Folgendem nur noch Probenserie VA837 – VA855 genannt. Auf Grund der Beugungskontrastierung ist es möglich in den Hellfeldaufnahmen die WC-Körner vom Binder zu unterscheiden. Die helleren Bereiche kennzeichnen den Binder, die dunkleren Bereiche die WC-Körner. Weiße Bereiche sind Stellen bei denen es durch den Ionendünnungsprozeß zur Bildung von Löchern kommt.

Durch die Kontrastierung der Elementverteilungsbilder lässt sich auf die Häufigkeit und Verteilung des betreffenden Elementes schließen. In Abbildung 6.3.b erkennt man die WC-Körner (dunkel) welche im Binder (hell) eingebettet sind. Abbildung 6.3.c zeigt die Verteilung von Chrom im Binder gelöst und als Ausscheidung an Korngrenzenzwickel (weißer Fleck, rechts unten). Abbildung 6.5.c zeigt die gleichmäßige Verteilung von Nickel im Binder.



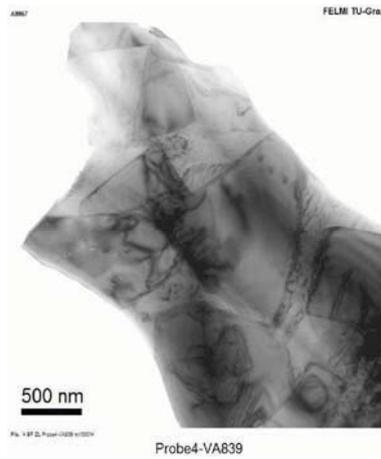
Hellfeld

Abbildung 6.1: Hellfeldaufnahmen der Probe VA837-WC-Co-Co12-max



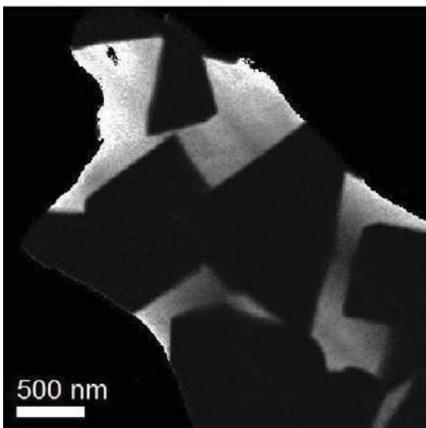
Hellfeld

Abbildung 6.2: Hellfeldaufnahmen der Probe VA849-WC-Co12-min



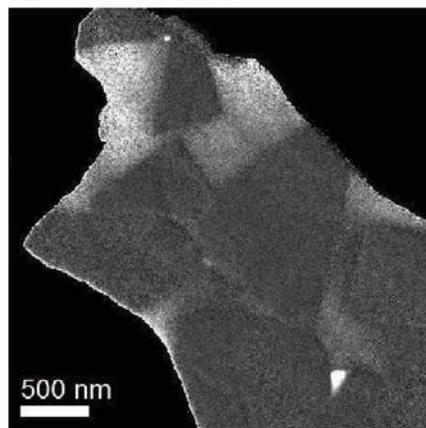
a) Hellfeld

4 Co L ratio Probe4-VA839



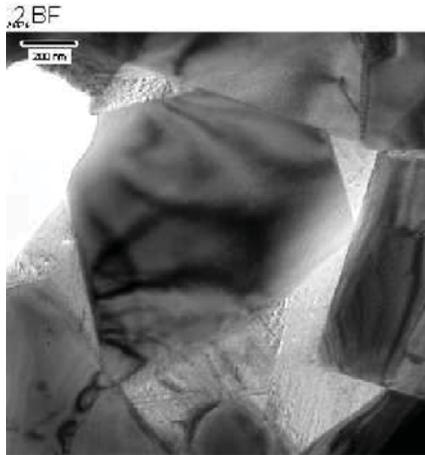
b) Co: 87,01 wt%

4 Cr L ratio Probe4-VA839

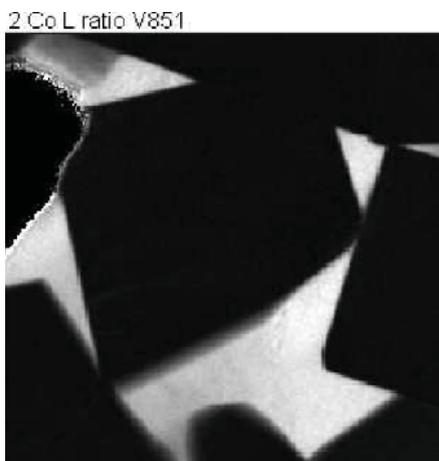


c) Cr: 4,34 wt%

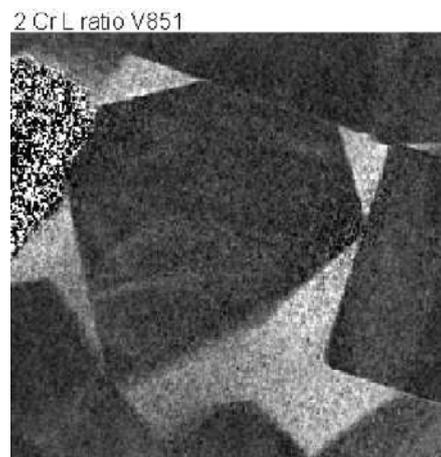
Abbildung 6.3: Hellfeld (a)
Elementverteilungsbilder des Hartmetalls VA839-WC-Co12-Cr1-max (b,c)



a) Hellfeld

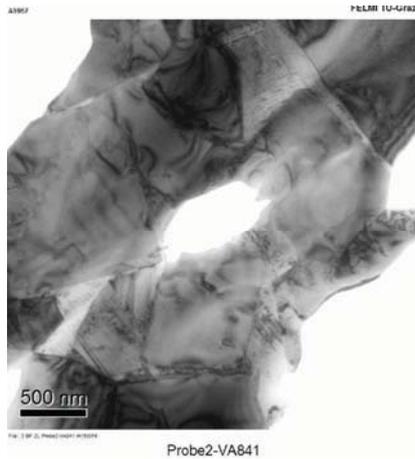


b) Co: 75,46 wt%

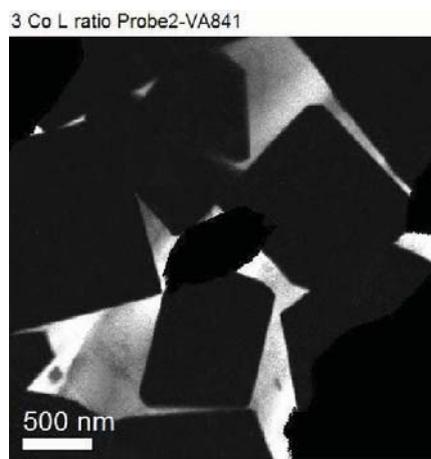


c) Cr: 5,17 wt%

Abbildung 6.4: Hellfeld (a)
Elementverteilungsbilder des Hartmetalls VA851-WC-Co12-Cr1-min (b,c)

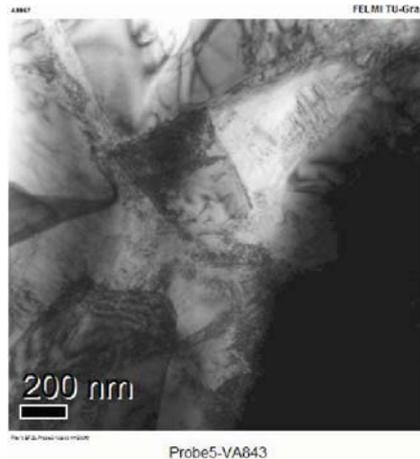


a) Hellfeld

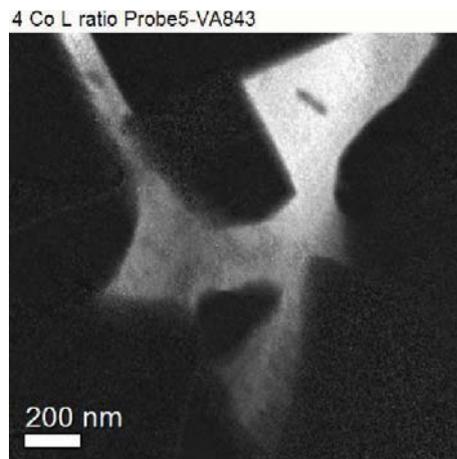


b)

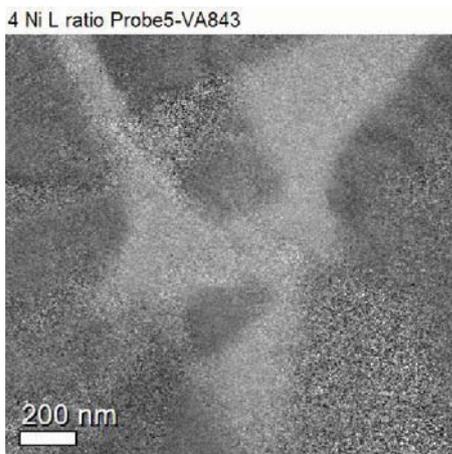
Abbildung 6.6: Hellfeld (a) und Elementverteilungsbild der Probe VA841-WC-Co10-Ni2-max (b)



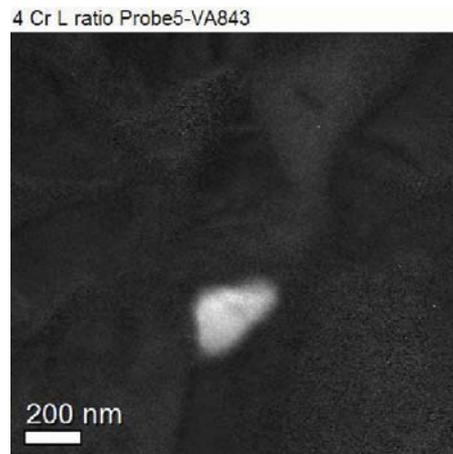
a) Hellfeld



b) Co: 69,44 wt%



c) Ni: 14,52 wt%

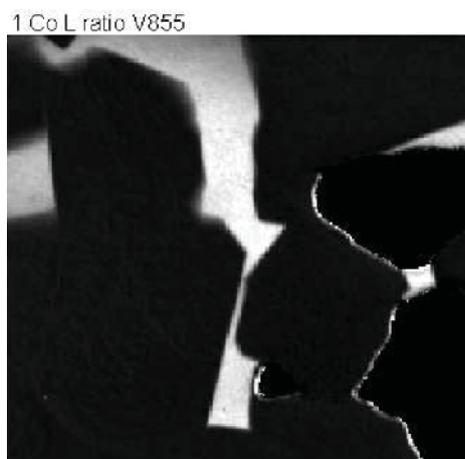


d) Cr: 3,80 wt%

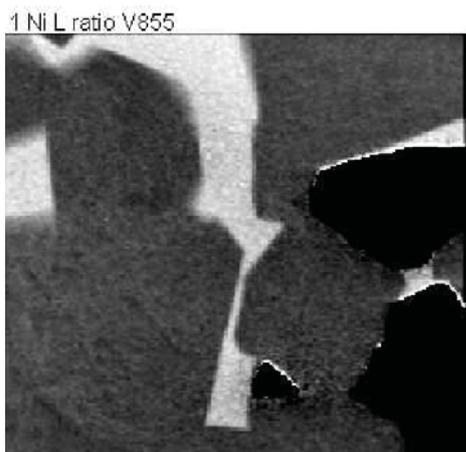
Abbildung 6.7: Hellfeld (a) und Elementverteilungsbilder des Hartmetalls VA843-WC-Co10-Ni2-Cr1- max (b-d)



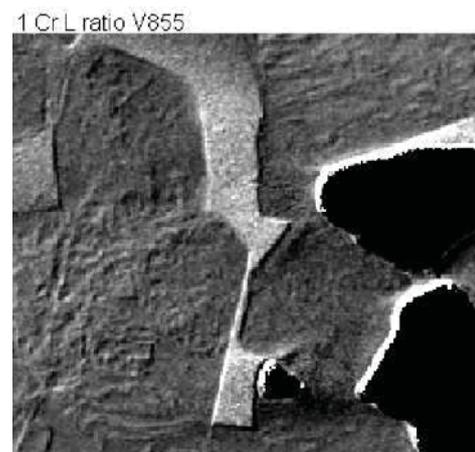
a) Hellfeld



b) Co: 69,44 wt%



c) Ni: 12,69 wt%



d) Cr: 4,79 wt%

Abbildung 6.8: Hellfeld (a) und Elementverteilungsbilder des Hartmetalls VA843 VA855-WC-Co10-Ni2-Cr1- min (b-d)

6.2 Reproduzierbarkeit elektrochemischer Messungen

Um die Streubreite der Stromdichte-Potential Messungen zu bestimmen, wurde bei pH-Werten 0, 6, 10 und 14 die Reproduzierbarkeit dokumentiert. Die Ergebnisse bei pH-0 stammen aus der Arbeit von C. Groger [35].

pH 0, 1N H₂SO₄:

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und fehlerfreien Funktionsweise der elektrochemischen Versuche wurden 3 Proben des Typs VA837-Co12-max in 1N H₂SO₄ geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

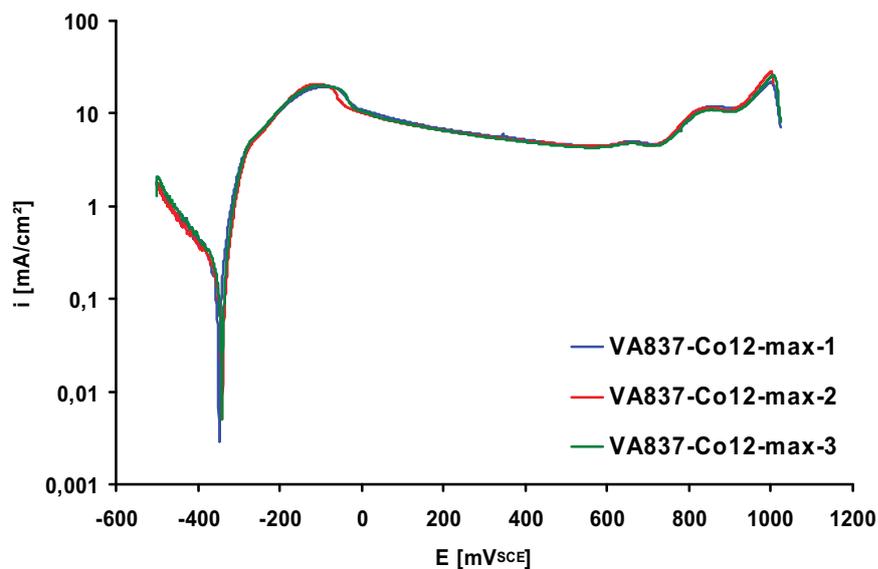


Abbildung 6.9: Reproduzierbarkeit in 1N H₂SO₄ in Übereinstimmung mit [24].

Alle Kurven liegen innerhalb einer Streubreite von ± 10 mV.

Weitere drei Versuche wurden mit der industriellen (WC-Co) – Hartmetallsorte H40F (WC88-Co12-min.) in 1N Na₂SO₄ bei pH6 sowie in der Lösung 1M Na₂SO₄-NaOH bei pH10 durchgeführt. Abbildung 6.10 und 6.11 zeigen die Ergebnisse.

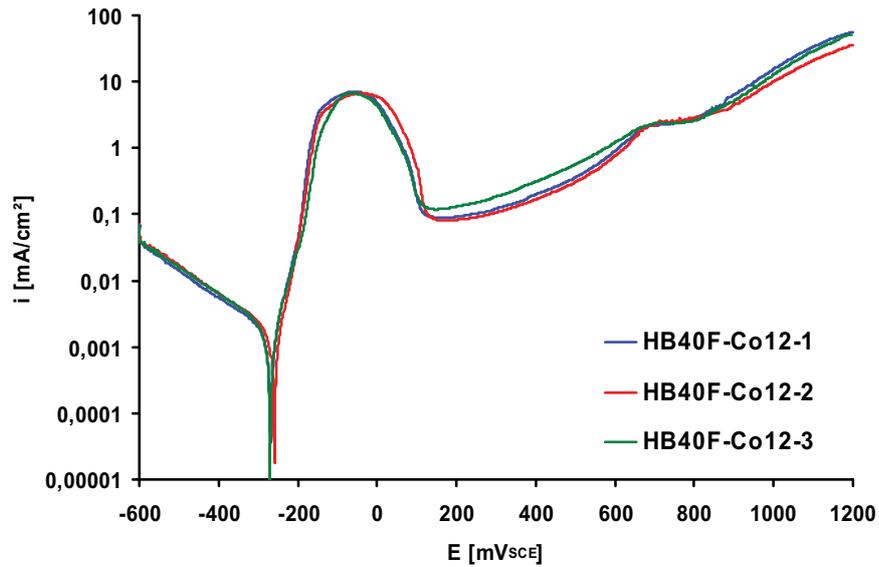


Abbildung 6.10: Darstellung der Reproduzierbarkeit in 1N Na₂SO₄ in Übereinstimmung mit [24].

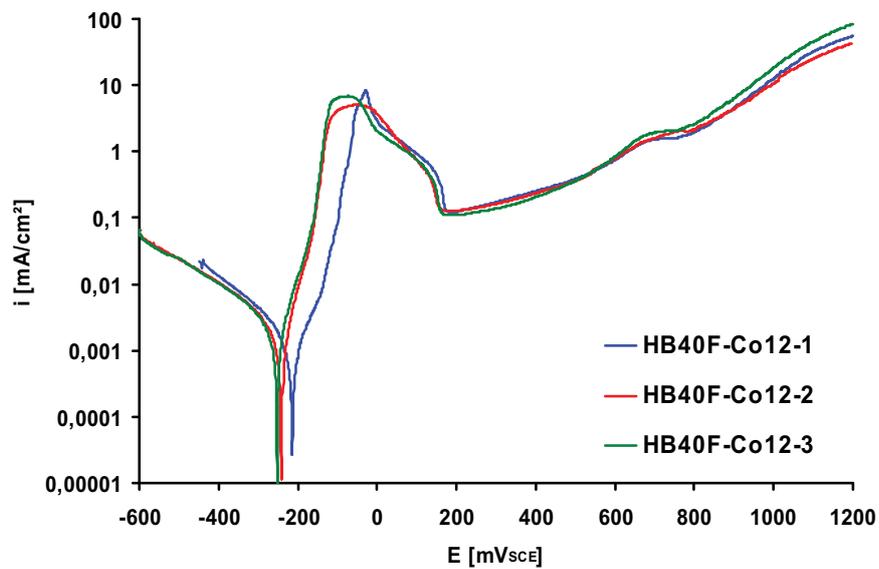


Abbildung 6.11: Darstellung der Reproduzierbarkeit in Na₂SO₄ + NaOH (pH10) in Übereinstimmung mit [24].

Die Streubreite beträgt unter ± 50 mV.

Abschließend wurde die Sorte SB40 (WC77-Co12-TiC+TaNbC12) in 1N NaOH pH14 drei Mal geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

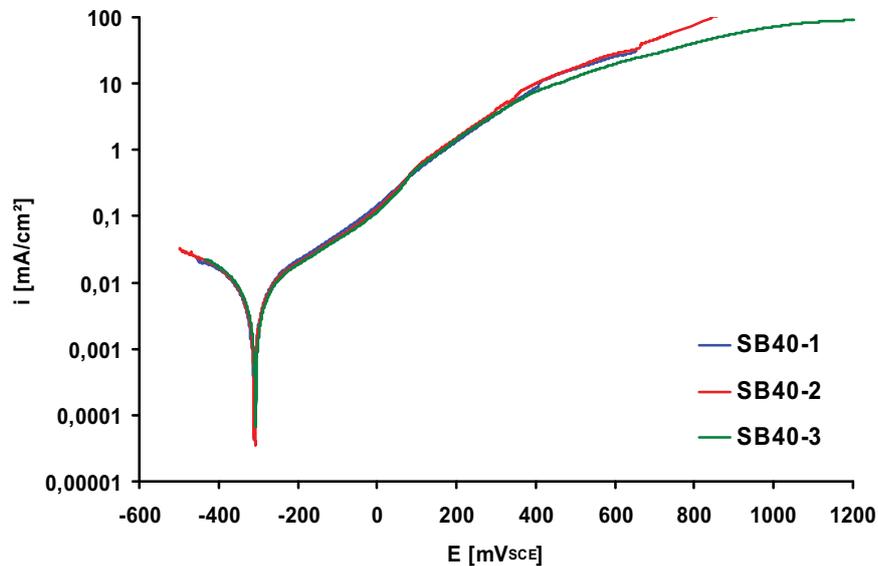


Abbildung 6.12: Darstellung der Reproduzierbarkeit in 1N NaOH (pH14) in Übereinstimmung mit [24].

Die durchgeführten Versuche zeigen in Übereinstimmung mit [24], dass die elektrochemischen Versuche über den gesamten pH-Bereich von 0 bis 14 reproduzierbar und daher aussagekräftig sind.

6.3 Versuche in 1N H₂SO₄, pH-Wert 0

Die Versuchsergebnisse in 1N H₂SO₄ wurden der Diplomarbeit des C. Groger entnommen, und sind der Vollständigkeit halber hier noch einmal angeführt.

Tabelle 6.4 zeigt die Ergebnisse des Auslagerungsversuches mit der Ausgangsmasse, Masse am Tag X und Oberfläche der Probe.

Tabelle 6.4: Massenverluste bei der Auslagerung in 1N H₂SO₄, rote Zahlen sind Werte der Proben mit abgeplatzten Kanten.

Proben-Nr.	Masse [g] nach Auslagerung für ... Tage					Fläche [mm ²]
	0	1	3	10	30	
VA 837	14,5545	14,5409	14,5163	14,4293	14,0874	780,20
VA 839	14,5458	14,5337	14,5135	14,4247	14,3616	786,78
VA 841	14,5906	14,5856	14,5792	14,5596	14,5149	781,44
VA 843	14,5515	14,5451	14,5373	14,5101	14,4305	783,73
VA 849	14,0219	14,0076	13,9854	13,9243	13,7898	765,79
VA 851	14,6707	14,6608	14,6409	14,5649	14,0915	780,44
VA 853	14,1473	14,1435	14,138	14,1254	14,1029	766,74
VA 855	14,7991	14,7946	14,7884	14,7668	14,714	785,70

Die roten Werte kennzeichnen Proben, bei denen ein Abplatzen der Kanten zwischen Tag 10 und Tag 30 beobachtet wurde. Der dadurch erhöhte Massenverlust ist nicht der Korrosionsrate zuzurechnen. Mit fortschreitender Versuchsdauer der Auslagerungstests verfärbte sich die Prüflösung zunehmend rosa. Dieser Effekt ist auch bei den elektrochemischen Versuchen aufgetreten, wurde bereits von anderen Autoren beobachtet [24], und ist auf die Co-Auflösung zurück zu führen.

Die Abbildungen 6.13a) und b) enthalten die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen und der Auslagerungsversuche in 1N H₂SO₄.

Elektrochemische Untersuchungen (Abb. 6.13a)

Eine niedrige Magnetische Sättigung (in Folge nur noch $4\pi\sigma$ genannt) führt bei den Proben (VA849 – VA855) tendenziell zu einer kleineren Passivierungsstromdichte i_{pass} , einer kleineren Korrosionsstromdichte i_{corr} und einer Verschiebung des freien Korrosionspotential E_{corr} zu edleren Potentialen. Die Passivierungsstromdichte sinkt auf ca. 1/10 des Wertes der hoch gekohlten Proben, das freie Korrosionspotential verschiebt sich um bis zu 100 mV nach rechts in den positiveren Bereich.

Wird dem Binder Chrom zugegeben (Probe VA839-Co12-Cr1-max und VA851-Co12-Cr1-min) so bewirkt dies bei einem hohen $4\pi\sigma$ keine wesentlich Verbesserung des Verhaltens (i_{pass} liegt sogar etwas höher), wohl aber bei einem kleinen $4\pi\sigma$ (das freie Korrosionspotential E_{corr} verschiebt sich zu positiveren Werten, i_{pass} und i_{corr} sinken).

Die nickelhaltigen Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) zeigen eine deutliche Verbesserung E_{corr} betreffend. VA841-Co10-Ni2-max weist das positivste freie Korrosionspotential in der hoch gekohlten Gruppe auf, i_{corr} liegt tiefer und i_{pass} zeigt nahezu keine Veränderung. In der tief gekohlten Gruppe verschiebt sich E_{corr} ebenfalls zu höheren Werten, i_{corr} und i_{pass} sinken ebenfalls.

Die Proben VA843-Co10-Ni2-Cr1-max und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min haben sowohl Nickel als auch Chrom im Binder gelöst. Sie zeigen ein verbessertes Verhalten (E_{corr} wird positiver). Bei hohem $4\pi\sigma$ liegt i_{pass} am höchsten bei niedrigem $4\pi\sigma$ am tiefsten. i_{corr} verschiebt sich in beiden Proben annähernd gleich weit nach unter.

Auslagerungstest (Abb. 6.13b)

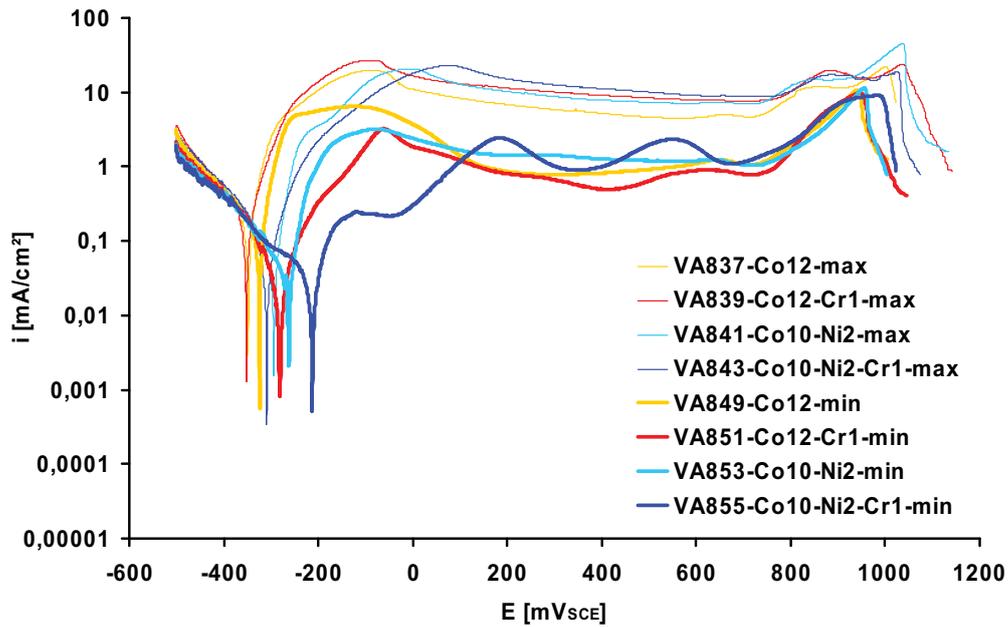
Es werden hier nur die Messergebnisse bis zum 10. Tag berücksichtigt, da es bei einigen Proben (VA837, VA839 und VA851) zum Abplatzen der Kanten zwischen Tag 10 und Tag 30 kam.

Ein niedrige magnetische Sättigung (Proben VA849 – VA855) wirkt sich sehr verbessernd auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Bei der Probe VA853-Co10-Ni2-Cr1-min konnte sogar eine Halbierung des Massenverlustes beobachtet werden.

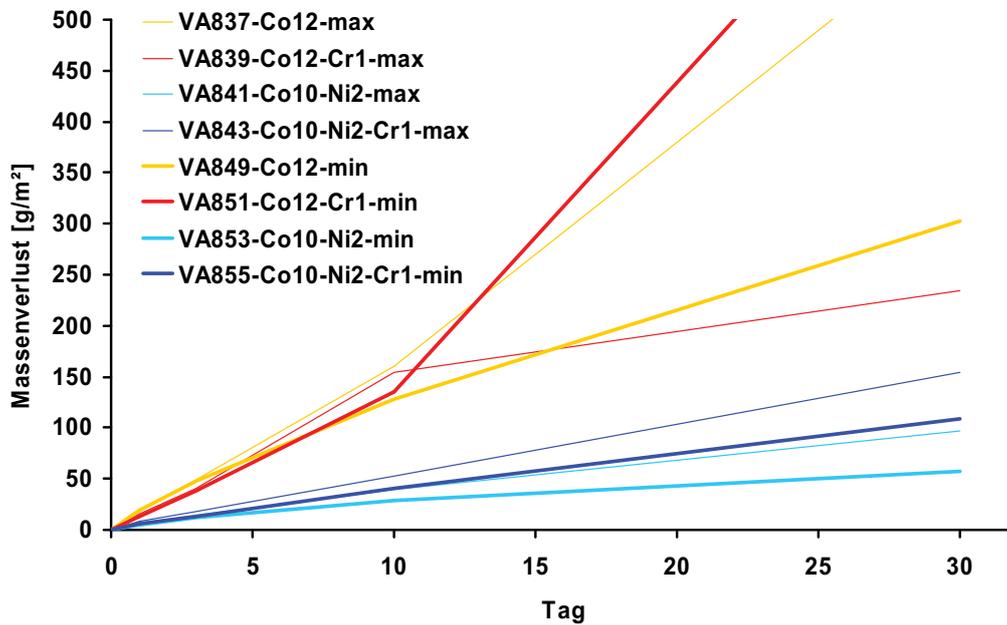
Chrom führt nur zu einer leichten Verringerung der Korrosionsrate bei den hoch gekohlten Proben. Probe VA851-Co12-Cr1-min zeigt sogar eine leichte Verschlechterung des Massenverlustes.

Bei beiden Gruppen (hohes und niedriges $4\pi\sigma$) lässt sich bei den nickelhaltigen Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) die größte Verbesserung feststellen. Der Wert des Massenverlustes beträgt nur noch ca. 25% der Ni-freien Proben .

Eine simultane Zugabe von Ni + Cr (Probe VA843-Co10-Ni2-Cr1-max und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) verbessert zwar die Korrosionsbeständigkeit im Auslagerungstest gegenüber den Ni-freien Sorten, liegen aber im direkten Vergleich hinter den rein nickelhaltigen Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) zurück. Folglich ist kein signifikant positiver Effekt von Cr in den festgestellten Konzentrationen bis 5wt.% im Binder bei pH 0 gegeben.



a)



b)

Abbildung 6.13: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Massenverlust bei der Auslagerung (b) der Probenserie VA837 bis VA855 in 1N H₂SO₄, pH 0 [35]

Aus der Abbildung 6.13 geht deutlich hervor, dass die Korrosionsstromdichte i_{corr} die aussagekräftigste Kenngröße von Stromdichte-Potential Kurven ist. Sie stimmt gut mit den Auslagerungsdaten überein.

6.4 Versuche in einer Lösung mit dem pH-Wert 3

Für diese Versuche wurde aus 1N H₂SO₄ und 1N Na₂SO₄ eine Lösung mit dem pH-Wert 3 hergestellt.

In der Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse der Auslagerungsversuche mit der Ausgangsmasse, Masse am Tag X und Oberfläche der Probe angeführt.

Tabelle 6.5: Massenverluste bei der Auslagerung in einer Lösung mit dem pH-Wert 3

Proben-Nr.	Masse [g] nach Auslagerung für ... Tage					Fläche [mm ²]
	0	1	3	10	30	
VA 837	9,9089	9,8054	9,8011	9,7926	9,7659	626,15
VA 839	9,725	9,7214	9,7174	9,7074	9,6893	626,75
VA 841	9,7946	9,7912	9,7898	9,7831	9,7643	624,84
VA 843	9,6103	9,6047	9,6052	9,5986	9,5839	626,15
VA 849	9,8567	9,8539	9,8502	9,8402	9,808	626,75
VA 851	9,7793	9,7785	9,7763	9,7689	9,7524	628,18
VA 853	9,8795	9,8774	9,8777	9,8708	9,8506	626,75
VA 855	6,757	9,7557	9,754	9,7484	9,7326	627,59

Die Abbildungen 6.14a) und b) beschreiben die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen und der Auslagerungsversuche in der Versuchslösung mit dem pH-Wert 3.

Elektrochemische Untersuchungen (Abb. 6.14a)

Eine niedrige magnetische Sättigung (Probe VA849 – VA855) bewirkt eine Erniedrigung von i_{corr} und i_{pass} . Die Passivierungsstromdichte i_{pass} ist bei den unlegierten und nickelhaltigen Proben (VA849-Co12-min und VA853-Co10-Ni2-min) um eine Größenordnung, bei den chromhaltigen (VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) um ca. 3 Größenordnungen kleiner als bei den Proben mit hoher magnetischer Sättigung (Probe VA837 – VA843). E_{corr} verbessert sich bei den unlegierten und nickelhaltigen Proben (Probe VA849-Co12-min und VA853-Co10-Ni2-min) nicht, wohl aber bei den chromhaltigen (Probe VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min). Eine Verschiebung um ca. 100 mV kann hier beobachtet werden.

Enthalten die Proben Chrom, so kann bei hohem $4\pi\sigma$ (VA839-Co12-Cr1-max) keine Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens beobachtet werden. E_{corr} wird ein wenig negativer, i_{pass} und i_{corr} bleiben nahezu unverändert. Bei niedrigen $4\pi\sigma$ (VA851-Co12-Cr1-min) allerdings verschiebt sich E_{corr} um ca. 100 mV zu edleren Werten, i_{pass} ist um ca. 2 Größenordnungen kleiner und i_{corr} liegt auch bei etwas niedrigeren Werten.

Die nickelhaltigen Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) verhalten sich im hoch und auch im tief gekohlten Zustand nahezu gleich. Bei beiden Proben verbessert sich E_{corr} um ca. 50 mV, i_{corr} bleibt unverändert und i_{pass} liegt bei beiden Proben höher als bei den unlegierten Proben (VA837-Co12-max und VA849-Co12-min).

Das freie Korrosionspotential für beide chrom- und nickelhaltigen Proben (VA843-Co10-Ni2-Cr1-max und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) verschiebt sich in den positiven Bereich, i_{corr} wird kleiner und i_{pass} sinkt bei hohem $4\pi\sigma$ auf 1/10, bei niedrigem $4\pi\sigma$ auf 1/100 des Vergleichswertes der unlegierten Proben (VA837-Co12-max und VA849-Co12-min).

Auslagerungstest (Abb. 6.14b)

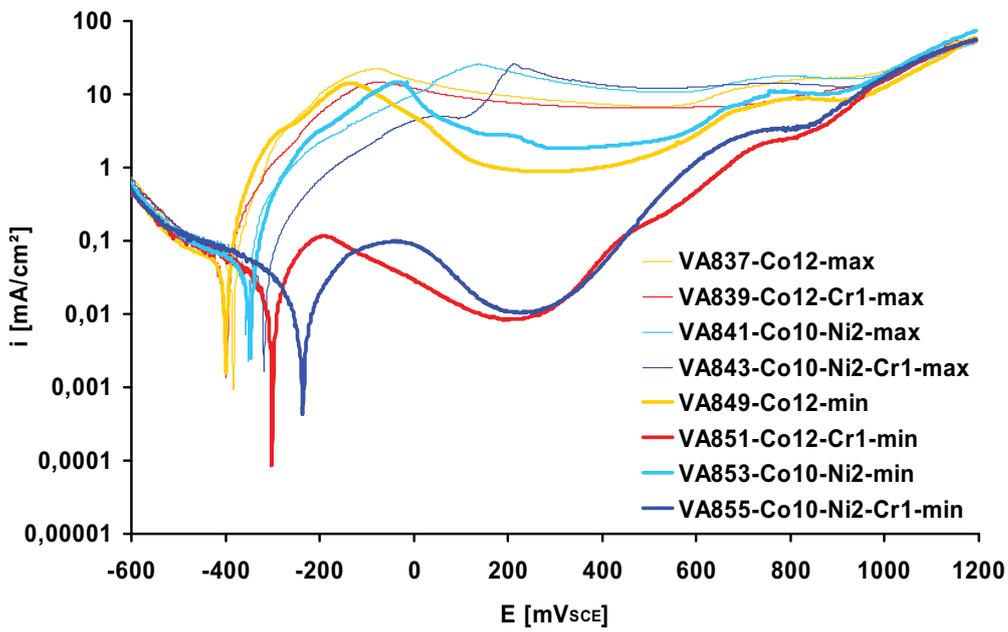
Außer bei den unlegierten Proben verbessert ein niedriges $4\pi\sigma$ das Verhalten bei den Auslagerungstests. Bei der unlegierten niedrig gekohlten Probe (VA849-Co12-min) beobachtet man eine leichte Zunahme des Massenverlustes.

Wird dem Binder Chrom zugegeben so sinkt der Massenverlust. Bei niedrigem $4\pi\sigma$ (VA851-Co12-Cr1-min) stärker als bei einem hohen $4\pi\sigma$ (VA839-Co12-Cr1-max).

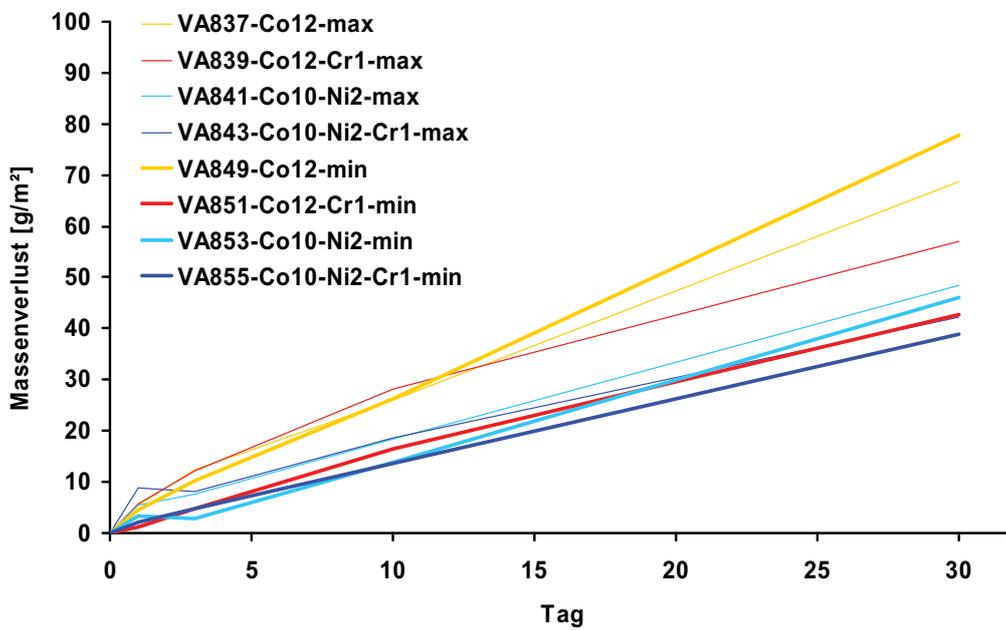
Wie Chrom wirkt sich auch Nickel positiv auf die Korrosionsbeständigkeit aus, da sich bei beiden Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) der Massenverlust deutlich verringert.

Die beiden chrom- und nickelhaltigen Proben (VA843-Co10-Ni2-Cr1-max und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) zeigen die meiste Verbesserung. Bei den tief gekohlten Proben liegt der Massenverlust nach 30 Tagen bei ca. 50% vom Wert der unlegierten Probe (VA849-Co12-min).

Während bei pH 0 die Nickel- und Wolframgehalte (Ni als Co-Ersatz bzw. starke Unterkohlung) verantwortlich für ein gutes Korrosionsverhalten sind, wird bei pH 3 der positive Einfluss von zulegiertem Chrom in Form von Cr_3C_2 nun deutlich sichtbar.



a)



b)

Abbildung 6.14: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Massenverlust bei der Auslagerung (b) der Probenserie VA837 bis VA855 bei pH 3

6.5 Versuche in einer Lösung mit dem pH-Wert 4.5

Für diese Versuche wurde aus 1N H₂SO₄ und 1N Na₂SO₄ eine Lösung mit dem pH-Wert 4.5 hergestellt.

Tabelle 6.6 zeigt die Ergebnisse des Auslagerungsversuches mit der Ausgangsmasse, Masse am Tag X und Oberfläche der Probe.

Tabelle 6.6: Massenverluste bei der Auslagerung in einer Lösung mit dem pH-Wert 4.5

Proben-Nr.	Masse [g] nach Auslagerung für ... Tage					Fläche [mm ²]
	0	1	3	10	30	
VA 837	9,7966	9,796	9,7957	9,7952	9,7947	626,99
VA 839	9,727	9,7266	9,7282	9,7273	9,7265	628,18
VA 841	9,8059	9,8038	9,8033	9,8038	9,8027	625,43
VA 843	9,6544	9,6539	9,6531	9,6533	9,6532	626,15
VA 849	9,8954	9,8934	9,8936	9,8925	9,8913	627,59
VA 851	9,7901	9,7887	9,7901	9,7893	9,7885	628,18
VA 853	9,8768	9,8751	9,8751	9,8743	9,8738	626,75
VA 855	9,7231	9,7226	9,7226	9,7221	9,7213	625,31

Die Abbildungen 6.15a) und b) enthalten die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen und der Auslagerungsversuche in der Versuchslösung mit dem pH-Wert 4.5.

Elektrochemische Untersuchungen (Abb. 6.12a)

Ein niedriges $4\pi\sigma$ wirkt sich bei den unlegierten und nickelhaltigen Proben (VA849-Co12-min und VA853-Co10-Ni2-min) mit einer Verschiebung von E_{corr} zu negativeren Werten und bei den chromhaltigen Proben (VA851-Co12-Cr1-min und

VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) mit einer Verschiebung von E_{corr} zu positiveren Werten aus. Die Korrosionsstromdichte i_{corr} bleibt bei VA849-Co12-min gleich, bei VA853-Co10-Ni2-min steigt i_{corr} leicht an und bei den Proben VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min sinkt sie leicht. Die Passivierungsstromdichte i_{pass} beträgt bei den Proben VA849-Co12-min und VA853-Co10-Ni2-min ca. 1/10, bei der Probe VA851-Co12-Cr1-min ca. 1/100 und bei der Proben VA855-Co10-Ni2-Cr1-min ca. 1/1000 des Vergleichswertes der gekohlten Proben. Damit ist eine wirkliche Passivierung des Hartmetalls erreicht.

Bei einer hohen magnetischen Sättigung verbessert sich das Verhalten durch Zugabe von Chrom leicht (Probe VA839-Co12-Cr1-max), bei niedriger magnetischer Sättigung eklatant (Probe VA851-Co12-Cr1-min). Das freie Korrosionspotential E_{corr} verschiebt sich bei niedrigem $4\pi\sigma$ um ca. 450 mV in Richtung edlerer Potentiale. i_{corr} und i_{pass} verändern sich bei hoher Sättigung nur wenig, bei niedriger Sättigung bleibt i_{corr} ungefähr gleich und i_{pass} sinkt auf ca. 10%.

Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen $4\pi\sigma$ -Werten ist eine Verbesserung im Verhalten zu beobachten wenn der Binder Nickel gelöst hat. Die Stromdichten i_{corr} und i_{pass} verändern sich zwar nur unmerklich, aber E_{corr} wird hin zu positiveren Werten verschoben. Bei der hoch gekohlten Probe (VA841-Co10-Ni2-max) ist eine größere Verschiebung zu beobachten als bei der tief gekohlten Probe (VA853-Co10-Ni2-min).

Die Anwesenheit von Chrom und Nickel im Binder wirkt sich verbessernd auf das Verhalten der Proben aus. Die Probe VA843-Co10-Ni2-Cr1-max wandert zu edleren Potentialen und schneidet in der hoch gekohlten Gruppe am besten ab. Die Probe aus der unterkohlten Gruppe (VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) verbessert sich im Verhalten ebenfalls, liegt aber hinter der rein chromhaltigen Probe (VA851-Co12-Cr1-min) zurück.

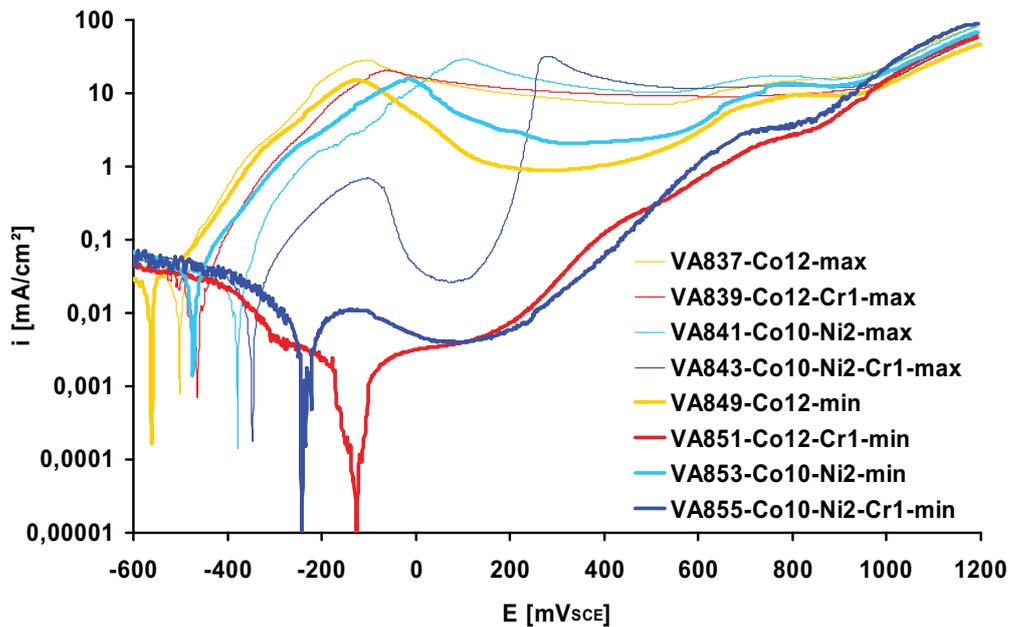
Auslagerungstest (Abb. 6.15b)

Eine niedrige magnetische Sättigung bewirkt nur bei der nickelhaltigen Probe (VA853-Co10-Ni2-min) eine leichte Verbesserung im Massenverlust. Bei den anderen Proben wirkt sich ein kleines $4\pi\sigma$ nachteilig aus. Da es aber zu Ablagerungen auf den Proben gekommen ist (teilweise negativer Massenverlust), ist die Interpretation schwierig und so sind im folgenden nur die allgemeinen Trends der Legierungselemente angegeben.

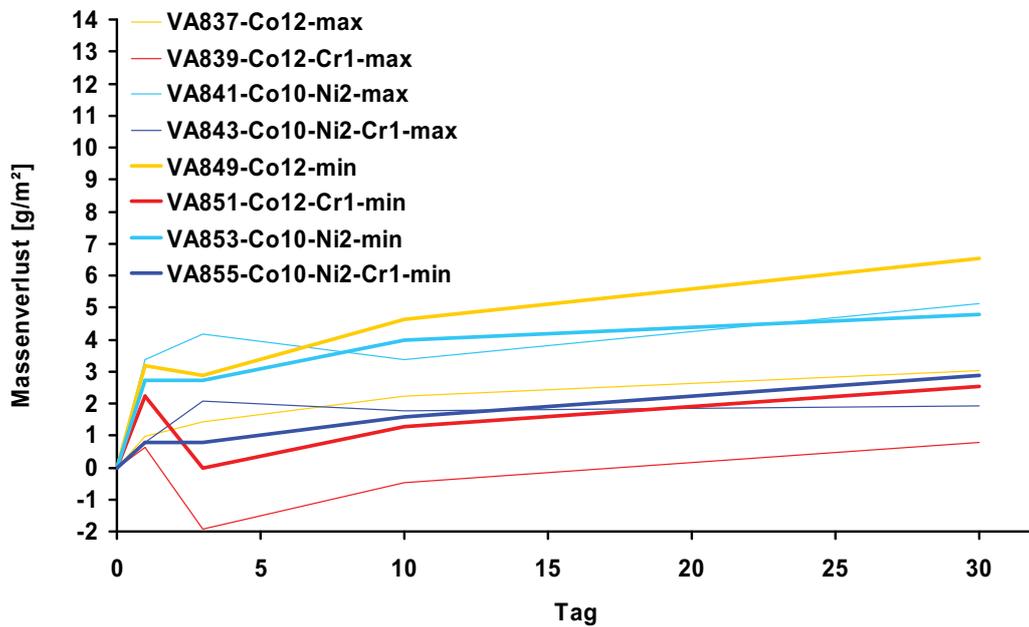
Im Binder gelöstes Chrom wirkt sich stark verbessernd auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Dieser Einfluss kann auch bei den nickelhaltigen Proben beobachtet werden. In Kombination schneiden die Proben aber etwas schlechter ab als die rein chromhaltigen Proben.

Während der Dauer der Auslagerungsversuche von 30 Tagen, hat sich durch eine Alkalisierung der Prüflösung der pH-Wert in Richtung pH 6 hin verschoben. Dies ist bei Interpretation der Ergebnisse zu beachten!

Vergleicht man die Ergebnisse von pH 4.5 mit denen von pH 0 bzw. pH 3, so ist festzustellen, dass der reine Kobaltbinder nun eine bessere Korrosionsbeständigkeit zeigt, während ein erhöhter Anteil von gelöstem Wo (niedriges $4\pi\sigma$) sich nicht mehr so positiv auf die Beständigkeit auswirkt. Es ist auch zu beobachten, dass Chrom nun die Rolle von Nickel als wichtigstes Legierungselement übernimmt.



a)



b)

Abbildung 6.15: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Massenverlust bei der Auslagerung (b) der Probenserie VA837 bis VA855 bei pH 4.5

6.6 Versuche in 1N Na₂SO₄, pH-Wert 6

Tabelle 6.7 zeigt die Ergebnisse des Auslagerungsversuches mit der Ausgangsmasse, Masse am Tag X und Oberfläche der Probe.

Tabelle 6.7: Massenverluste bei der Auslagerung in 1N Na₂SO₄

Proben-Nr.	Masse [g] nach Auslagerung für ... Tage					Fläche [mm ²]
	0	1	3	10	30	
VA 837	10,9097	10,9088	10,9084	10,9075	10,9051	683,55
VA 839	11,3034	11,3027	11,3023	11,3014	11,2994	691,13
VA 841	10,9020	10,9012	10,9009	10,9008	10,8993	661,98
VA 843	10,7524	10,7515	10,7518	10,7513	10,7500	662,72
VA 849	11,4557	11,4544	11,4539	11,4533	11,4507	689,62
VA 851	11,3932	11,3931	11,3932	11,3932	11,3925	691,88
VA 853	10,9464	10,9451	10,9451	10,9441	10,9430	661,61
VA 855	10,8225	10,8225	10,8227	10,8223	10,8220	663,09

Die Abbildungen 6.16a) und b) beschreiben die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen und der Auslagerungsversuche in 1N Na₂SO₄ pH-Wert 6.

Elektrochemische Untersuchungen (Abb. 6.16a))

Magnetische Sättigung:

Eine verringerte magnetische Sättigung bewirkt bei der unlegierten Probe (VA849-Co12-min) lediglich eine leicht verringerte Passivierungsstromdichte i_{pass} . Die Probe die Nickel enthält (VA853-Co10-Ni2-min) liegt mit dem freien Korrosionspotential bei negativeren Werten, die chromhaltigen Proben (VA839-Co12-Cr1-max und VA851-Co12-Cr1-min) hingegen verschieben ihr E_{corr} stark in die positive Richtung.

Eine hohe magnetische Sättigung in Verbindung mit Chrom im Binder (Probe VA839-Co12-Cr1-max) macht sich in einer Verschiebung der Kurve um ca. 50 mV in die positive Richtung bemerkbar, i_{corr} sinkt leicht und i_{pass} verändert sich nicht. Bei niedriger Sättigung (Probe VA851-Co12-Cr1-min) wird E_{corr} 300 mV in die positive Richtung verschoben, i_{corr} sinkt um eine Größenordnung und i_{pass} liegt um mehr als 2 Größenordnungen tiefer.

Die nickelhaltigen Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) weisen ein verbessertes freies Korrosionspotential auf. Bei der hoch gekohlten Probe (VA841-Co10-Ni2-max) ist hier eine größere Verschiebung zu beobachten als bei der tief gekohlten Probe (VA853-Co10-Ni2-min).

Das Zusammenspiel der beiden Legierungselemente Nickel und Chrom wirkt sich in beiden Gruppen sehr gut auf das elektrochemische Verhalten aus. E_{corr} , i_{corr} und i_{pass} liegen bei sehr viel besseren Werten als bei den unlegierten Proben. Bei einem hohen $4\pi\sigma$ (Probe VA843-Co10-Ni2-Cr1-max) liegt E_{corr} um 200 mV weiter rechts, i_{corr} sinkt und i_{pass} fällt auf knapp über 1/10 gegenüber den Ni- und Cr-freien Zustand. Bei niedrigen $4\pi\sigma$ (Probe VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) beträgt die Potentialverschiebung 320 mV, i_{corr} sinkt auf 1/10 und i_{pass} liegt um 3 Größenordnungen tiefer.

Auslagerungstest (Abb. 6.16b)

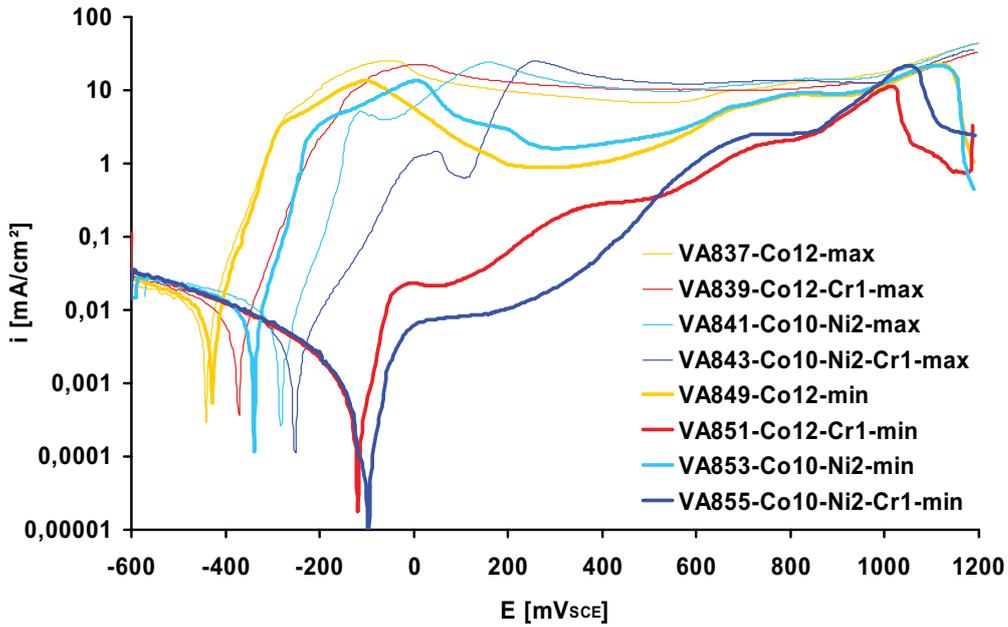
Sind die Proben tief gekohlt und enthalten keine Legierungselemente (VA849-Co12-min) oder nur Nickel als Legierungspartner (VA853-Co10-Ni2-Cr1-min), so verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit. Bei den tief gekohlten Proben, welche Chrom enthalten (VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min), fällt der Massenverlust auf ein 1/10 beziehungsweise auf 1/5 des Wertes der vergleichbaren hoch gekohlten Proben (VA839-Co12-Cr1-max und VA843-Co10-Ni2-Cr1-max).

Die Beimengung von Chrom wirkt sich bei hohem $4\pi\sigma$ (VA839-Co12-Cr1-max) leicht verbessernd aus, bei niedrigem $4\pi\sigma$ (VA851-Co12-Cr1-min) liegt der Massenverlust nur noch bei 1/10 des Vergleichswertes (Probe VA849-Co12-min).

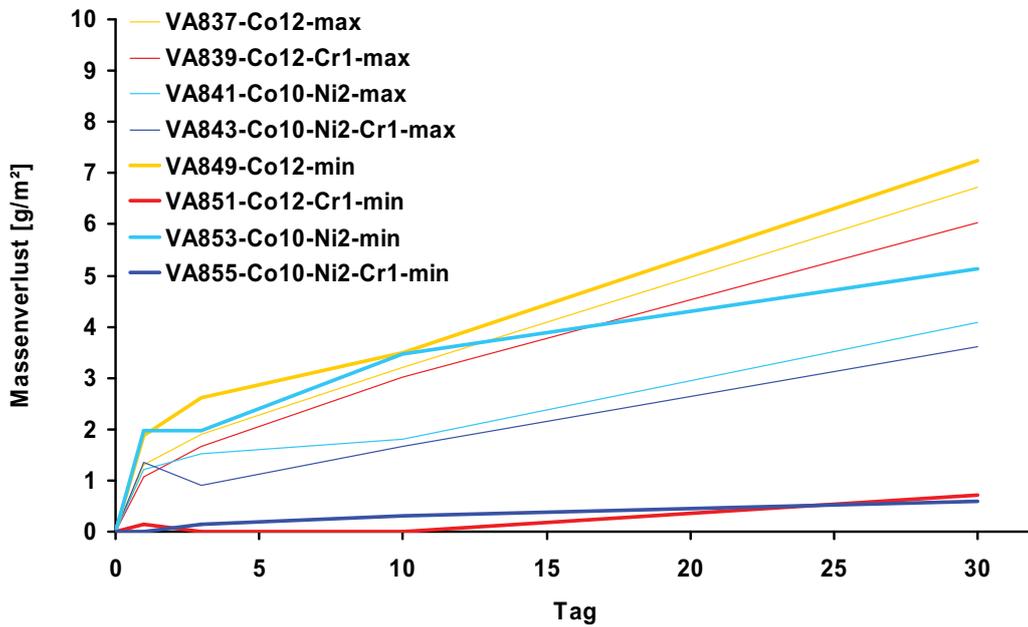
Bei beiden Proben, $4\pi\sigma$ hoch (VA841-Co10-Ni2-Cr1-max) und $4\pi\sigma$ tief (VA853-Co10-Ni2-Cr1-min), wirkt sich das beigemengte Nickel positiv auf den Massenverlust aus. Bei hoher magnetischer Sättigung erreicht man hier die besseren Ergebnisse.

Probe VA843-Co10-Ni2-Cr1-max weist einen nur noch halb so großen Massenverlust auf wie Probe VA837-Co12-max, und der Massenverlust der Probe VA855-Co10-Ni2-Cr1-min liegt bei 1/10 von dem Wert der Probe VA849-Co12-min.

Der Einfluss der Legierungselemente ist nahezu identisch wie bei pH 4.5. Der geringere Massenverlust im Vergleich zu pH 4.5 ist darauf zurückzuführen, dass die Prüflösung nun annähernd neutral ist.



a)



b)

Abbildung 6.16: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Massenverlust bei der Auslagerung (b) der Probenserie VA837 bis VA855 in 1N Na₂SO₄, pH 6

6.7 Versuche in einer Lösung mit dem pH-Wert 10

Für diese Versuche wurde aus Na_2SO_4 und NaOH eine Lösung mit dem pH-Wert 10 hergestellt.

Tabelle 6.8 zeigt die Ergebnisse des Auslagerungsversuches mit der Ausgangsmasse, Masse am Tag X und Oberfläche der Probe.

Tabelle 6.8: Massenverluste bei der Auslagerung in einer Lösung mit dem pH-Wert 10

Proben-Nr.	Masse [g] nach Auslagerung für ... Tage					Fläche [mm ²]
	0	1	3	10	30	
VA 837	10,8971	10,8952	10,8951	10,8945	10,8929	663,33
VA 839	11,3115	11,3100	11,3102	11,3095	11,3074	693,26
VA 841	10,9054	10,9050	10,9043	10,9034	10,9015	662,72
VA 843	10,7505	10,7500	10,7500	10,7493	10,7479	664,07
VA 849	11,4984	11,4974	11,4966	11,4953	11,4930	691,88
VA 851	10,8346	10,8345	10,8344	10,8342	10,8339	661,98
VA 853	10,9522	10,9509	10,9506	10,9500	10,9477	662,72
VA 855	10,8300	10,8294	10,8296	10,8297	10,8296	662,11

Die Abbildungen 6.17a) und b) beschreiben die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen und der Auslagerungsversuche in der Versuchslösung mit dem pH-Wert 10.

Elektrochemische Untersuchungen (Abb. 6.17a))

Eine niedrige magnetische Sättigung verschiebt E_{corr} der unlegierten Probe (VA849-Co12-min) und der nickelhaltigen Probe (VA853-Co10-Ni2-min) in die

negative Richtung. Die Korrosionsstromdichte liegt bei VA849-Co12-min ungefähr beim gleichen Wert wie bei hoher Sättigung, bei VA853-Co10-Ni2-min liegt sie deutlich höher als bei hoher Sättigung (Probe VA841-Co10-Ni2-max). Bei den chrom- bzw. chrom-nickel-hältigen Proben (VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) wirkt sich die geringere magnetische Sättigung positiv auf das freie Korrosionspotential E_{corr} aus. Auch sinkt die Korrosionsstromdichte i_{corr} auf kleinere Werte und die Passivierungsstromdichte i_{pass} beträgt nur noch 1/100 (VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) beziehungsweise 1/1000 (VA851-Co12-Cr1-min) des Wertes der hoch gekohlten Proben (VA843-Co10-Ni2-Cr1-max und VA839-Co12-Cr1-max).

Chrom wirkt leicht verbessernd bei hoher Sättigung (VA839-Co12-Cr1-max), E_{corr} wird positiver, i_{corr} sinkt und i_{pass} liegt beim gleichen Wert. Bei niedriger Sättigung (VA851-Co12-Cr1-min) ist eine starke Verbesserung aller Werte zu beobachten. E_{corr} verlagert sich um ca. 300 mV in die positive Richtung, i_{corr} liegt deutlich niedriger und i_{pass} liegt fast um 3 Größenordnungen tiefer.

Nickel verbessert das Verhalten bei beiden Gruppen (hohes $4\pi\sigma$ und niedriges $4\pi\sigma$). E_{corr} wandert um ca. 100 mV nach rechts, i_{corr} sinkt leicht.

Das Zusammenspiel von Nickel und Chrom wirkt sich in beiden Gruppen ($4\pi\sigma$ max und $4\pi\sigma$ min) am besten auf das elektrochemische Verhalten aus. Alle Kennwerte zeigen eine eindeutige Verbesserung an.

Auslagerungstest (Abb. 6.17b)

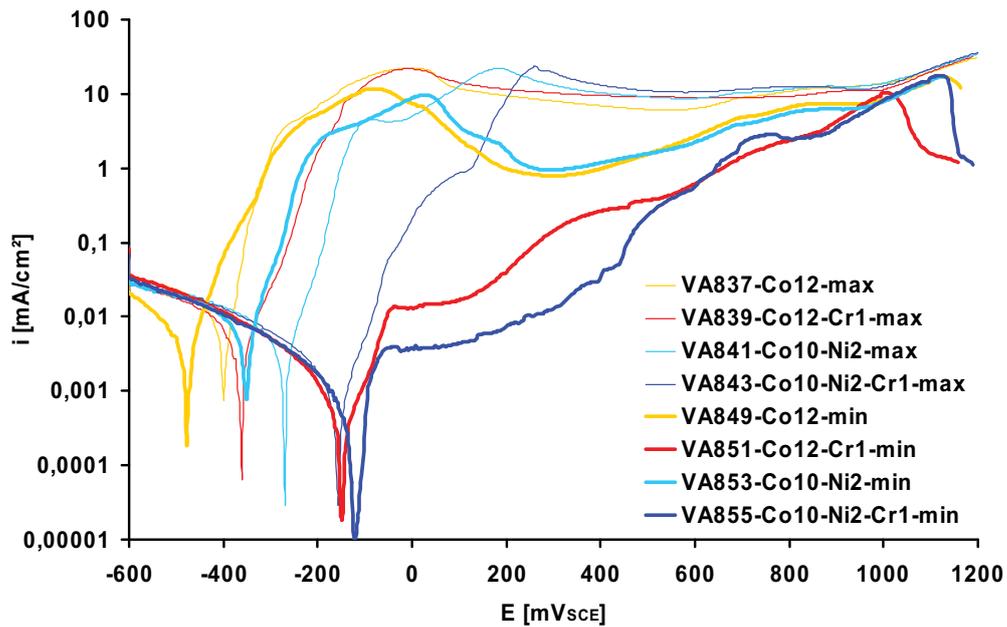
Alle Proben die eine niedrige magnetische Sättigung aufweisen und chromhaltig sind (VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) zeigen eine enorme Verbesserung ihrer Korrosionsneigung. Bei den anderen Proben mit niedrigem $4\pi\sigma$ tritt eine leichte Verschlechterung im Auslagerungsverhalten auf (VA849-Co12-min und VA853-Co10-Ni2-min).

Bei hoher Sättigung bewirkt Chrom nur eine leichte Verbesserung des Massenverlustes (Probe VA839-Co12-Cr1-max), bei kleiner Sättigung (Probe VA851-Co12-Cr1-min) hingegen beträgt der Massenverlust nur noch 1/10 vom Wert der unlegierten tief gekohlten Probe (VA849 Co12-min).

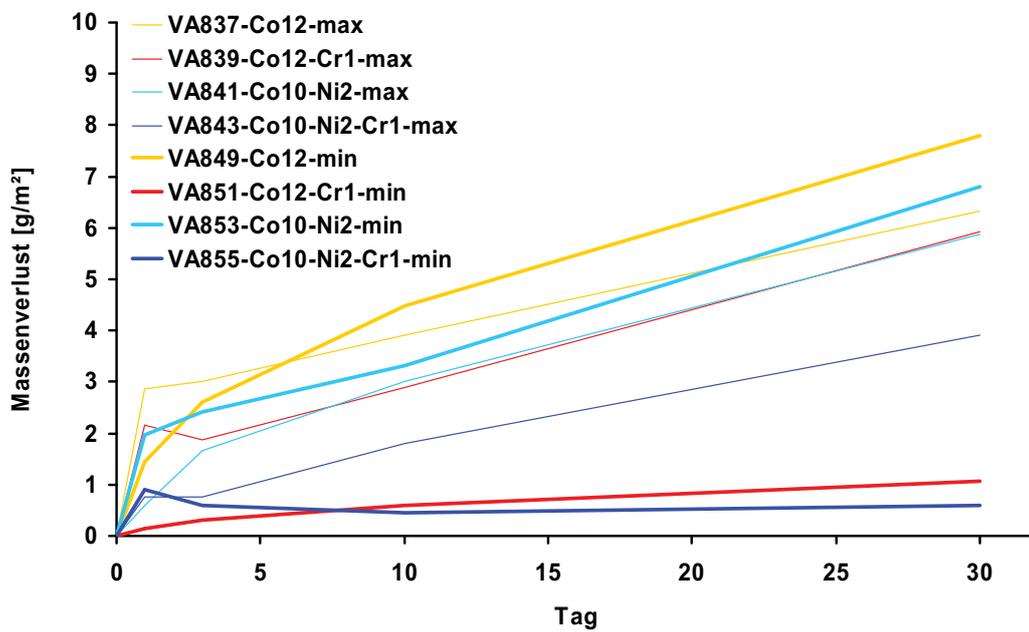
Nickel wirkt sich in beiden Gruppen positiv auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Bei der Gruppe mit hohem $4\pi\sigma$ (Probe VA841-Co10-Ni2-max) jedoch stärker als bei der Gruppe mit niedrigem $4\pi\sigma$ (Probe 853-Co10-Ni2-min).

Wieder wirkt sich das Zusammenspiel von Chrom und Nickel am positivsten für das Verhalten der Proben im Auslagerungstest aus. In der hoch gekohlten Gruppe fällt der Massenverlust auf ca. 60% (Probe VA843-Co10-Ni2-Cr1-max), in der niedrig gekohlten Gruppe auf 10% (Probe VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) des Wertes der Vergleichsproben (Probe VA837-Co12-max und Probe VA849-Co12-min).

Der Unterschied zu den bereits untersuchten pH-Bereichen besteht darin, dass Wolfram zunehmend unedler wird, während Kobalt immer edler wird. Chrom und Nickel verhalten sich immer noch wie im neutralen Bereich.



a)



b)

Abbildung 6.17: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Massenverlust bei der Auslagerung (b) der Probenserie VA837 bis VA855 bei pH 10

6.8 Versuche in 1N NaOH, pH-Wert 14

Tabelle 6.9 zeigt die Ergebnisse des Auslagerungsversuches mit der Ausgangsmasse, Masse am Tag X und Oberfläche der Probe.

Tabelle 6.9: Massenverluste bei der Auslagerung in 1N NaOH mit dem pH-Wert 14

Proben-Nr.	Masse [g] nach Auslagerung für ... Tage					Fläche [mm ²]
	0	1	3	10	30	
VA 837	10,9027	10,9020	10,9017	10,9009	10,8942	662,72
VA 839	11,3056	11,3044	11,3046	11,3043	11,3036	691,13
VA 841	10,9048	10,9039	10,9040	10,9042	10,9036	662,85
VA 843	10,7474	10,7472	10,7473	10,7473	10,7468	663,46
VA 849	11,4637	11,4634	11,4629	11,4617	11,4548	688,99
VA 851	11,3965	11,3959	11,3958	11,3956	11,3932	693,26
VA 853	10,9489	10,9485	10,9484	10,9485	10,9480	661,98
VA 855	10,8223	10,8220	10,8220	10,8220	10,8221	662,35

Die Abbildungen 6.18a) und b) beschreiben die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen und der Auslagerungsversuche in 1N NaOH, pH-Wert 14.

Elektrochemische Untersuchungen (Abb. 6.18a))

Bei den elektrochemischen Untersuchungen lassen sich keine eindeutigen Aussagen über den Einfluss der Legierungselemente mehr machen. Grund dafür ist das bei einem pH-Wert von 14 der Binder weitgehend stabil ist und nur noch die Hartstoffphase WC angegriffen wird. Jede präzise Aussage an Hand der Stromdichte-Spannungs-Kurven ist hier nicht möglich. Was jedoch ersichtlich ist, ist der Unterschied der unlegierten Proben (VA837-Co12-max und VA849-Co12-min) zu den legierten. Die Korrosionsstromdichte sinkt mit zunehmendem

Legierungsgehalt an Chrom und Nickel. Dies tritt bei hoher und niedriger magnetischer Sättigung auf.

Bei Variation der magnetischen Sättigung ist kein eindeutiger Unterschied mehr feststellbar.

Eine Zugabe von Nickel und / oder Chrom bewirkt ein leichtes Absinken der Korrosionsstromdichte i_{corr} .

Auslagerungstest (Abb. 6.18b)

Die unterschiedliche magnetische Sättigung bewirkt bei den unlegierten Proben (VA837-Co12-max und VA849-Co12-min) keinen Unterschied mehr in ihren Verhalten. Die unterkohlte, chromhaltige Probe (VA851-Co12-Cr1-min) weist nach 30 Tagen einen höheren Massenverlust auf als die hoch gekohlte Probe (VA839-Co12-Cr1-min). Bei in Anwesenheit von Nickel im Binder werden Verbesserungen des Auslagerungsverhaltens bei hohem Unterkohlungsgrad (Probe VA853-Co10-Ni2-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min) beobachtet.

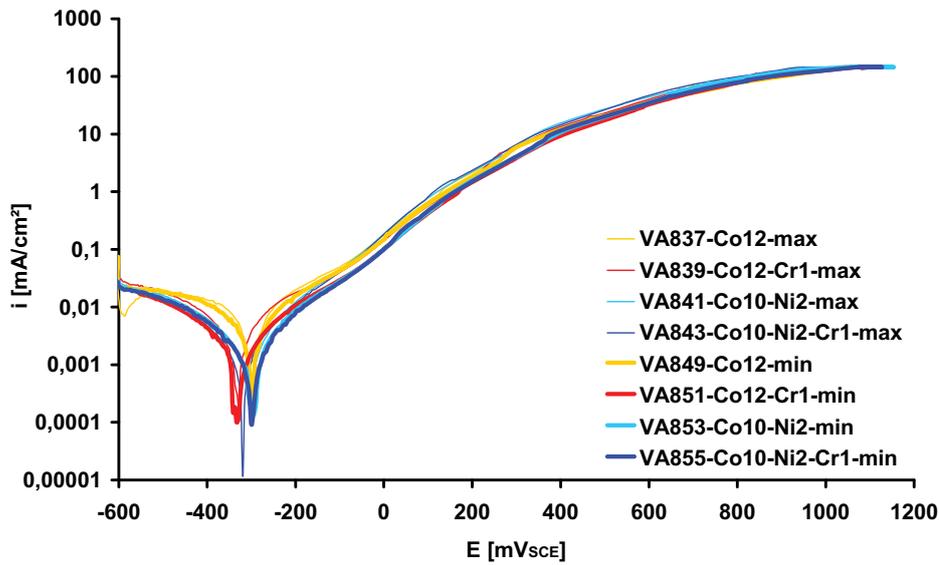
Chrom reduziert bei niedriger Sättigung den Massenverlust auf unter 50% (VA851-Co12-Cr1-min), bei hoher Sättigung auf ca. 25% (VA839-Co12-Cr1-max) gegenüber vergleichbaren Chrom-freien Sorten.

Bei den nickelhaltigen Proben (VA841-Co10-Ni2-max und VA853-Co10-Ni2-min) erhält man eine Reduzierung des Massenverlustes um ca. 90% gegenüber den unlegierten Proben (VA837-Co12-max und VA849-Co12-min). Eine Unterkohlung wirkt hier zusätzlich geringfügig positiv.

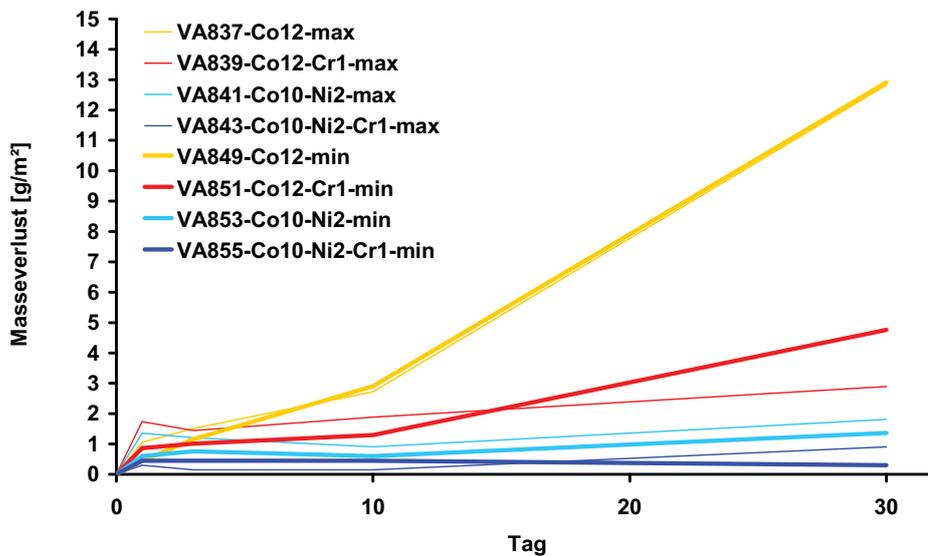
Die Elemente Chrom und Nickel in Kombination senken den Massenverlust in der hoch gekohlten Gruppe auf unter 10% (Probe VA843-Co10-Ni2-Cr1-max), in der tief gekohlten Gruppe auf unter 5% (Probe 855-Co10-Ni2-Cr1-min) der Werte der Vergleichsproben (VA837-Co12-max bzw. VA849-Co12-min).

Man kann erkennen, dass hier Wolfram unedler ist als die übrigen Binderlegierungselemente (Chrom und Nickel) während Kobalt sich weitgehend

stabil verhält. Entscheidend für eine gute Passivierbarkeit ist hier eine Anwesenheit von Nickel im Binder wie schon bei sehr niedrigen pH-Werten (0 bis 4.5) aber im Unterschied zu den eher schwach sauren bis neutralen Bereichen (pH-Wert 4.5 bis 10), wo Chrom für diese Fähigkeit verantwortlich ist.



a)



b)

Abbildung 6.18: Stromdichte-Potential Kurven (a) und Auslagerung (b) der Probenserie VA837 bis VA855 in 1N NaOH, pH 14.

7. Diskussion der Ergebnisse

Um den Einfluss der Legierungselemente Chrom, Nickel und Wolfram auf die Korrosionsneigung von (WC-Co)-Hartmetallen, in Abhängigkeit vom pH-Wert, beschreiben zu können, ist es hilfreich die jeweiligen Massenverluste der einzelnen Proben über den pH-Wert aufzutragen. Dies ist in der Abbildung 7.1 zu sehen.

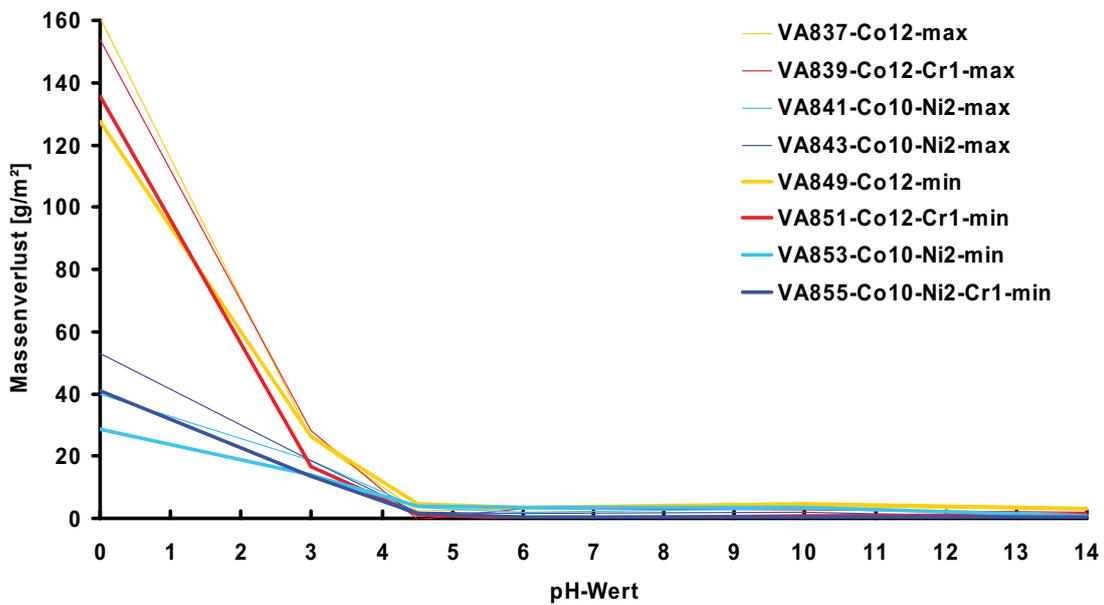
Bei pH-Wert 0 kam es bei den Proben VA837, VA839 und VA851 zum Abplatzen der Probenkanten [35]. Aus diesem Grund werden bei der nachfolgenden Diskussion nur die Werte der Massenverluste bis zum Tag 10 der Auslagerung herangezogen.

Folgende Tendenzen sind aus der Abbildung 7.1 (a, b) abzuleiten:

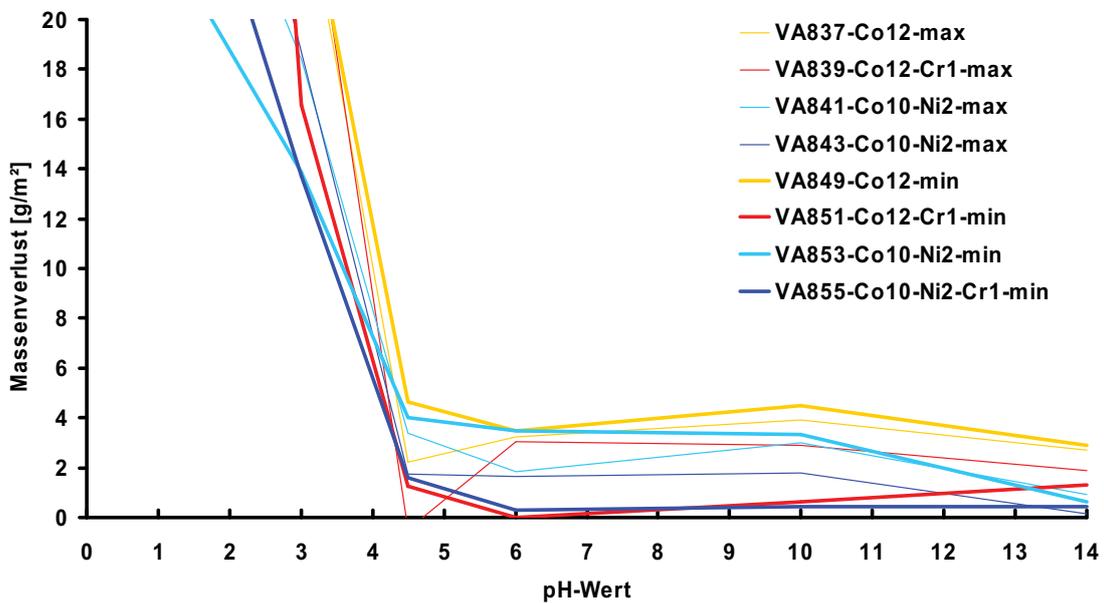
Betrachtet man das Verhalten der Binderlegierungselemente Wolfram, Nickel und Chrom bei den unterschiedlichen pH-Werten, so kann man anhand der entsprechenden Pourbaix-Diagramme [36,37,38,39] folgende Schlussfolgerungen ziehen:

0 < pH < 4.5:

Wolfram, welches sich bei einer starken Unterkohlung vermehrt im Binder löst, verschiebt das freie Korrosionspotential bei niedrigen pH-Werten zu positiveren Werten. Dieser Trend geht aus den Abbildungen 6.13 a) und 6.14 a) deutlich hervor. Bei den vorhandenen Potentialen liegt Wolfram in Form von festem, auf der Oberfläche abgeschiedenem, WO_3 vor, siehe Abbildung 7.4, welches die Diffusion von gelösten Legierungselementen behindert. Aus der Tabelle 6.2 ist deutlich zu entnehmen, dass dem Binder beigemengtes Cr_3C_2 den Gehalt von Wolfram in Kobalt stark beeinträchtigt. Weniger Wolfram im Binder bewirkt, dass sich weniger WO_3 in fester Form auf der Grenzschicht abscheiden kann.



a)



b)

Abbildung 7.1: Verlauf des Massenverlustes nach dem 10. Tag der Auslagerung der Proben über den pH-Wert der Prüflösungen (a), Detailansicht (b).

Die diffusionshemmende Wirkung von WO_3 kommt also nicht mehr so stark zum Tragen. In der Abbildung 6.13 b) ist dies anhand der höheren Masseverluste der Proben, die Chrom enthalten (VA851-Co12-Cr1-min und VA855-Co10-Ni2-Cr1-min), belegt. Chrom liegt in diesem Bereich in Form von gelöstem Cr^{3+} , siehe Abbildung 7.3, und Kobalt in Form von gelöstem Co^{2+} , siehe Abbildung 7.5, vor. Nickel sollte theoretisch bei diesen Bedingungen ebenfalls als Ni^{2+} vorliegen (Abbildung 7.2a). Tatsächlich bildet Nickel eine Passivschicht bestehend aus Nickeloxid/Nickelhydroxid aus, die sich mit steigenden pH-Wert immer besser ausbildet, (Abbildung 7.2 b).

Nimmt der pH-Wert in Richtung 4.5 zu, so verändern sich die korrosionshemmenden Eigenschaften der Elemente Wolfram und Nickel nicht, jedoch wird nun Chrom nicht mehr ausschließlich als Cr^{3+} an die Umgebung abgegeben, sondern vermehrt als Cr_2O_3 fest auf der Probe abgeschieden. Dieses Cr_2O_3 wirkt mit WO_3 und Nickeloxid/Nickelhydroxid als Passivschicht auf der Probe und somit wird der Masseverlust auf sehr kleine Werte gedrückt.

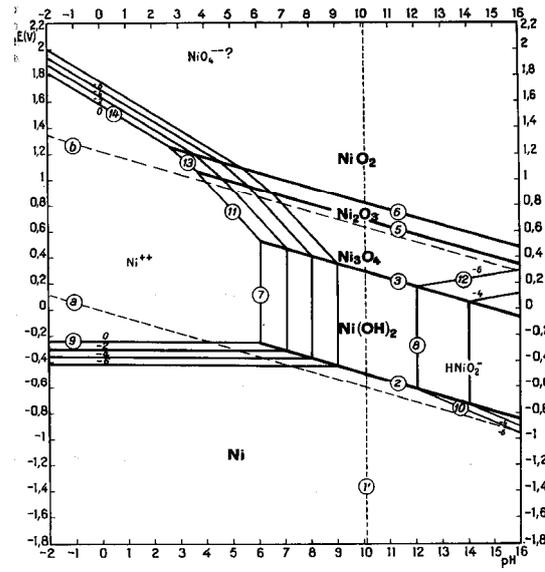
4.5 < pH < 11:

Mit steigenden pH-Wert wird im Binder gelöstes Wolfram zunehmend als WO_4^{2-} an die Umgebung abgegeben, (Abbildung 7.4). Es verhält sich also mit steigendem pH-Wert zunehmend unedler. Als Beweis dafür dienen die Korrosionsraten der tief gekohlten, Cr-freien Proben. Sie liegen höher als die vergleichbaren hoch gekohlten Proben. Eine Steigerung des Wolframgehaltes in Folge der Unterkohlung bewirkt eine Erhöhung des Massenverlustes. Dieser Trend bewirkt, dass sich das Korrosionsverhalten der unlegierten Proben in diesem Bereich nur wenig verändert. Der leichte Anstieg der Kurve ist dadurch begründet, dass WC mit steigendem pH-Wert seine Beständigkeit gegenüber dem Angriffsmedium verliert, und somit auch in Lösung gebracht wird. Nickel bewirkt in diesem pH-Bereich nur noch eine leichte Verbesserung, da es sich in einem Grenzbereich zwischen Passivierung und Korrosion befindet (Abbildung 7.2b)). Es wird in seiner Funktion als dominierendes Legierungselement nun von Chrom abgelöst. Da sich in diesem Bereich das im Binder gelöste Chrom nur noch als Cr_2O_3 auf der Probe abscheidet, und nicht mehr als Cr^{3+} in Lösung geht, unterbindet die nun so

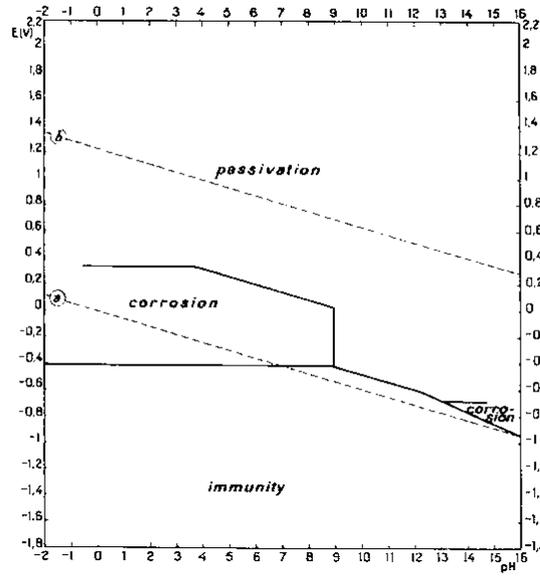
gebildete Passivschicht den korrosiven Angriff des Mediums auf die Probenoberfläche (Abbildung 7.3).

11 < pH < 14:

Der pH-Bereich ab 11 ist dadurch gekennzeichnet, dass Kobalt weitgehend stabil ist und als Co_3O_4 an der Oberfläche abgeschieden wird, (Abbildung 7.5). Chrom bildet nach wie vor eine Passivschicht in Form von Cr_3O_2 aus, welche aber zu einem geringen Teil durch CrO_3^{3-} gefährdet ist (Abbildung 7.3). Dies hat zur Folge, dass die Schicht ihre Schutzwirkung zunehmend verliert. Alle nickelhaltigen Proben zeigen nun wieder ein verbessertes Verhalten. Aus der Abbildung 7.2 b) kann man entnehmen, dass Nickel in diesem Bereich nur die Möglichkeit hat zu Passivieren. Wie schon bei niedrigen pH-Werten bildet sich eine chemische stabile Nickeloxid/Nickelhydroxid-Passivschicht auf der Probe. Das Verhalten, das man bei Nickel beobachten kann, gilt nur in Abwesenheit von reduzierenden Chlorionen. Im Unterschied zu den niedrigen pH-Werten ist also hier der Binder weitgehend stabil und bietet der Probe Schutz vor Korrosion, wenn er Nickel enthält.



a)



b)

Abbildung 7.2: Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm für das System Nickel-Wasser, chloridfreie Lösungen a) und das praktisch beobachtete Verhalten in chloridfreien Lösungen b) [36].

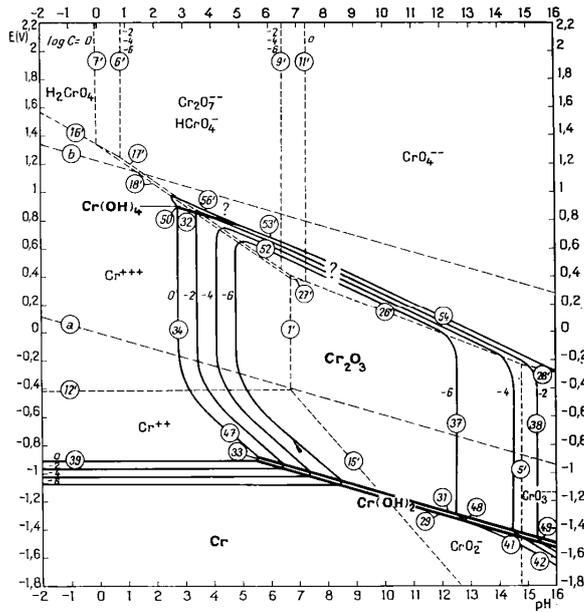


Abbildung 7.3: Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm für das System Chrom-Wasser, chloridfreie Lösungen [37].

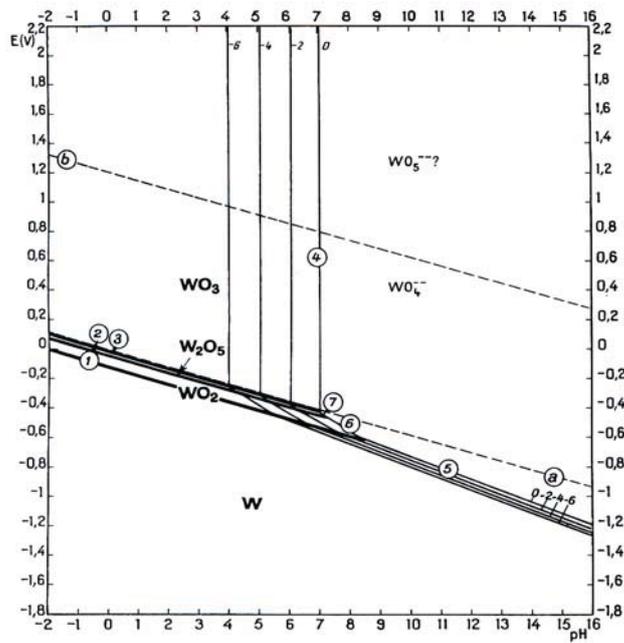


Abbildung 7.4: Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm für das System Wolfram-Wasser, 25 °C [38].

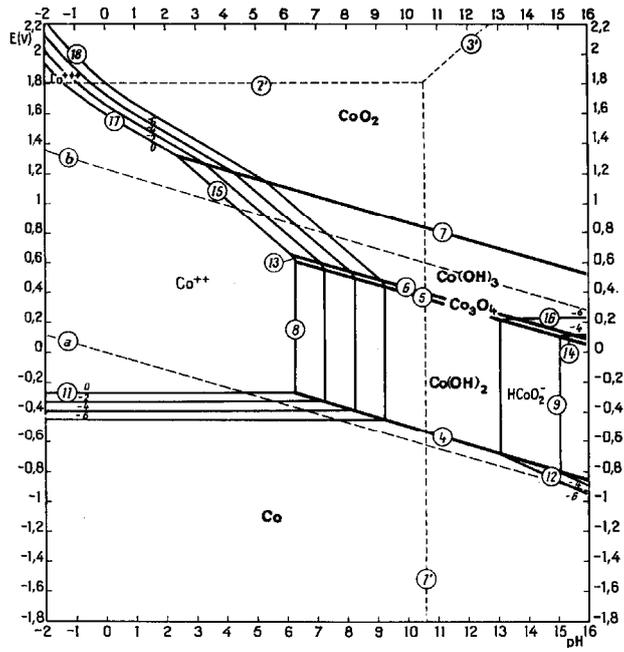


Abbildung 7.5: Potenzial-pH Gleichgewichtsdiagramm für das System Kobalt-Wasser, chloridfreie Lösungen [39].

8. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurde die Korrosionsneigung von (WC-Co)-Hartmetallen in Abhängigkeit der Binderlegierungselemente Chrom, Nickel und Wolfram bei pH-Werten von 0 bis 14 untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse beruhen auf Auslagerungstests, elektrochemischen Untersuchungen und der Binderanalyse mittels eines hochauflösenden TEM mit angeschlossenem EDX System.

Der Theorieteil befasst sich mit den wichtigsten Kenngrößen von Hartmetallen, in einem eigenen Kapitel werden zudem die wichtigsten Korrosionsarten beschrieben, die bei Hartmetallen beobachtet werden. Außerdem wird ein zusammenfassender Überblick gegeben, welche Untersuchungen an Hartmetallen bisher durchgeführt wurden. Zudem wird auf den Einfluss der Elemente Wolfram, Chrom und Nickel bei den bisherigen Untersuchungen eingegangen.

Der experimentelle Teil der Arbeit beinhaltet die Probencharakterisierung und Anordnung der Versuche auf denen die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen.

Die Proben wurden bei fünf verschiedenen pH-Werten untersucht. Der pH-Wert 6 ergibt sich durch eine 1N Na₂SO₄, der pH-Wert 14 durch eine 1N NaOH. Die pH-Werte 3 und 4.5 wurden durch zwei Lösungen bestehend aus einer Mischung von 1N H₂SO₄ mit 1N Na₂SO₄ eingestellt, der pH-Wert 10 durch eine Lösung bestehend aus einer Mischung 1N Na₂SO₄ mit 1N NaOH. Von allen Proben wurden bei den oben genannten pH-Werten Stromdichte-Potential Kurven ermittelt. Die Auslagerung erfolgte bei allen fünf pH-Werten über einen Zeitraum von 30 Tagen, wobei am Tag 1, 3, 10 und 30 die Messungen vorgenommen wurden. Alle Ergebnisse bei dem pH-Wert 0 (1N H₂SO₄) wurden aus der Diplomarbeit von C. Groger übernommen. Für die TEM-Untersuchungen wurden jene Proben an das „Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz“ weitergeleitet, welche in der Arbeit von C. Groger noch nicht berücksichtigt wurden. Dies waren die Proben VA837, VA839, VA841 und VA843.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Die magnetische Sättigung $4\pi\sigma$ ausgedrückt durch den Wolfram- und den Chromgehalt (bei konstantem Bindergehalt) hat einen wesentlichen Einfluss auf des Korrosionsverhalten bei allen pH-Werten.
- Der Einfluss des pH-Wertes macht sich wie folgt bemerkbar:
 - Bei allen Proben wird ab einen pH-Wert zwischen 3 und 4.5 eine eklatante Verbesserung der Korrosionsneigung in Form der nun deutlich niedrigeren Massenverluste beobachtet.
 - Ab einen pH-Wert von 10 kommt es wieder zu einem leichten Anstieg des Massenverlustes bei einigen Proben.
- Der Einfluss der Legierungselemente ist stark pH-Wert abhängig:
 - Nickel verbessert über den gesamten pH-Bereich die Korrosionsbeständigkeit, besonders bei niedrigen pH-Werten (<3) erreicht man mit den nickelhaltigen Proben die besten Ergebnisse.
 - Chrom steigert die Korrosionsbeständigkeit im sauren Bereich nur mäßig, da es die Löslichkeit von Wolfram im Binder herabsetzt, ab einen pH-Wert >3 jedoch bewirkt es eine beträchtliche Verbesserung des Verhaltens und liefert in Kombination mit Nickel ausgezeichnete Resultate.
 - Wolfram bewirkt im sauren bis in den neutralen Bereich eine Steigerung des Korrosionswiderstandes, ab dem pH-Wert 10 verliert es seinen positiven Einfluss zunehmend.

9. Literaturverzeichnis

- [1] **G. S. Upadhyaya**; Materials science of cemented carbides—an overview, *Materials & Design* 22 (2001), 483-489
- [2] **J. Freytag, P. Walter, H.E. Exner**; Characterization of the Binder Phase of WC-Co Hard Metals by Means of Magnetic Properties, *Zeitschrift für Metallkunde* 69 (1978), 546-549
- [3] **M. Hellsing**; High Resolution Microanalysis of Binder Phase in as Sintered WC-Co Cemented Carbides, *Materials Science and Technology* 4 (1988), 824-829
- [4] **W. Yin**; Investigation of the Solubility of WC in Cobalt Phase in Co-WC Alloy, 11th International Plansee Seminar '85, Vol. II; Reutte; Austria; 20-24 May 1985, 989-999
- [5] **S. Sutthiruangwong, G. Mori**; Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 21 (2003), 135-145
- [6] **W. Maritzen, P. Ettmayer, E. Kny**; Lattice Parameters and Saturation Magnetization of Co-W-C Alloys, *Powder Metallurgy International* 17 (1985), 68-71
- [7] **W. Maritzen, P. Ettmayer, E. Kny**; Chemical Analysis of the Submicron Binder Phase in Hard Metals, *Microchimica Acta* 3 (1985), 141-150
- [8] **M. Winkler**; Einfluss von Chrom-, Vanadium und Nickelzusätzen auf die magnetischen Eigenschaften von Feinstkornhartmetallen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2000

- [9] **J. Willbrand, U. Wieland**; X-Ray Diffraction Investigation of the Binder Matrix in WC-Co Alloys, Technische Mitteilungen Krupp Forschungsberichte 33 (1975), 41-44
- [10] **H. Kolaska**; Pulvermetallurgie der Hartmetalle, FPM, Hagen, 1992
- [11] **S.I. Cha, S.H. Hong, G.H. Ha, B.K. Kim**; Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-10Co cemented carbides, Scripta Materialia 44 (2001) 1535-1539
- [12] **E.A. Almond, B. Roebuck**; Very-Fine-Grained Hardmetals, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 6 (1987), 137-145
- [13] **H. Engqvist, G.A. Botton, N. Axen, S. Hogmark**; A study of grain boundaries in a binderless cemented carbide, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 16 (1998), 309-313
- [14] **A. Bock, W.D. Schubert, B. Lux**; Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides, Powder Metallurgy International 24 (1992), 20-26
- [15] **J.T. Norton**; Powder Metallurgy Bulletin 6 (1951), 75-78
- [16] **W.J. Tomlinson, N.J Ayerst**; Anodic Polarization and Corrosion of WC-Co Hardmetals Containing Small Amounts of Cr₃C₂ and/or VC, Journal of Materials Science 24 (1989), 2348-2354
- [17] **H. Fordsmand, E. Galli, K.A. Thorsen**; Measurement of Corrosion Rates on Cemented Carbides With Alloyed Binders via Polarisation Resistance, 12th International Plansee Seminar '89. Vol. 2, Reutte, Austria; 8-12 May 1989, 429-447
- [18] **E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen**; Korrosionsschadenkunde, Springer, VDI, Berlin (u.a.), 1998

- [19] **H.S. Kalish**; Corrosion of cemented carbides, ASM Handbook, Vol. 13. Corrosion. ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA, 1987, 846-858
- [20] **K.H. Tostmann**; Korrosion, Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 2001
- [21] **H.E. Exner, A.M. Human, B. Roebuck**; Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1N sulphuric acid, Materials Science and Engineering A241 (1998), 202-210
- [22] **E.J. Wentzel, C. Allen**; The erosion-corrosion resistance of tungsten-carbide hard metals, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 15 (1997), 81-87
- [23] **E.J. Wentzel, C. Allen**; Erosion-corrosion resistance of tungsten carbide hard metals with different binder compositions, Wear 181-183 (1995), 63-69
- [24] **A.M. Human, H.E. Exner**; The relationship between electrochemical behavior and in-service corrosion of WC based cemented carbides, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 15 (1997), 65-71
- [25] **A.M. Human, H.E. Exner**; Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals, Materials Science and Engineering A209 (1996), 180-191
- [26] **M. Stern**; Surface area relationships in polarisation and corrosion, Corrosion 14 (1958), 329t-332t
- [27] **P.J.L. Fernandes, S.B. Luyckx, A.M. Human, F.P.A. Robinson**; Does the Cobalt Mean Free Path Affect the Corrosion Behaviour of WC-Cobalt?, Journal of Hard Materials 3 (1992), 185-194

- [28] **G. Mori, H. Zitter, S. Mitsche, A. Lackner;** Influence of Cr_3C_2 , TiC and TaC on corrosion behaviour and of cemented carbides at different pH-values, EURO PM2001: 2001 European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy; Nice; France; 22-24 Oct. 2001, 121-127
- [29] **G. Mori, S. Sutthiruangwong, B. Schaffer, W. Grogger, R. Koesters;** The Role of Binder on Corrosion Properties of Cemented Carbides, Powder Metallurgy 2004 EPMA, Wien, 17.-21.Oktober 2004, in press
- [30] **J. Zackrisson, B. Jansson, G.S. Uphadaya, H.O. Andren;** WC-Co based cemented carbides with large Cr sub 3 C sub 2 additions, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 16 (1998), 417-422
- [31] **S. Ekemar, L. Lindholm, T. Hartzell;** Nickel as a Binder in WC-Based Cemented Carbides, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 1 (1982), 37-40
- [32] **J.C. Lin, J.Y. Lin, S.P.Jou;** Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives, Hydrometallurgy 43 (1996), 47-61
- [33] **E. Heitz;** Corrosion Behaviour of Metal Matrix Composites in Chloride Containing Solutions, Werkstoffe und Korrosion 37 (1986), 207-214
- [34] **S. Sutthiruangwong;** Corrosion Resistance of Cemented Carbides, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2004, 109-118
- [35] **Ch. Grogger;** Korrosion von (WC-Co,Ni)-Hartmetallen unter Zugabe von Cr_3C_2 und Molybdän, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2005, 76-99
- [36] **M. Pourbaix;** Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE, Houston: NACE, 1974, 330-341

- [37] **M. Pourbaix**; Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE, Houston: NACE, 1974, 256-271
- [38] **M. Pourbaix**; Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE, Houston: NACE, 1974, 280-285
- [39] **M. Pourbaix**; Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE, Houston: NACE, 1974, 322-329