



KfK 4909
Oktober 1991

Herstellung und Eigenschaften mechanisch legierter Sinterstähle mit Hartstoffeinlagerungen

Ch. Gutsfeld
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

**Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung**

KfK 4909

**Herstellung und Eigenschaften mechanisch legierter Sinterstähle mit
Hartstoffeinlagerungen**

Ch. Gutfeld

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung mechanisch legierter Sinterstähle mit inerten Hartstoffeinlagerungen und deren Charakterisierung im Hinblick auf mechanische Eigenschaften und das Gleitverschleißverhalten.

Als für dieses Werkstoffsystem nutzbare Hartstoffe wurden NbC, TiC, TiN und Al₂O₃ in Volumengehalten bis 20% ausgewählt. Dabei ist das mechanische Legieren der Ausgangspulver eine unverzichtbare Voraussetzung für eine extrem feinkörnige, homogene Gefügebildung und gute mechanische und tribologische Eigenschaften der Werkstoffe. Eine anschließende Pulverglühung ermöglicht die weitere konventionell pulvermetallurgische Herstellung über Kaltpressen und Sintern.

Zur Verdichtung eignet sich das drucklose Flüssigphasensintern, initiiert durch Phosphorgehalte von 0,6%. Durch eine starke Hemmung des Kornwachstums durch die eingelagerten Hartstoffpartikel lassen sich Sinterdichten bis 99 %TD bei extrem feinkörnigen Gefügen realisieren.

Die mechanischen Eigenschaften lassen sich in dieser Werkstofffamilie in weiten Bereichen variieren: So lassen sich Zugfestigkeiten von 1150 MPa, Bruchdehnungen bis 17%, Härten über 800 HV und Dauerfestigkeiten von 370 N/mm² erreichen. Durch HIP oder Pulverschmieden lassen sich diese Festigkeitswerte noch einmal beträchtlich steigern.

Im Gleitverschleißverhalten können diese Werkstoffe durchaus mit PM-Schnellarbeitsstählen konkurrieren, sie übertreffen diese sogar bei geeigneter Optimierung. Anderen für Gleitverschleißanwendungen eingesetzten Sinterstählen sind sie weit überlegen.

Als mögliche Anwendungsbereiche lassen sich Bauteile mit komplexer Beanspruchung definieren, bei der dem Gleitverschleißverhalten eine wesentliche Rolle zukommt.

Processing and Properties of Mechanically Alloyed Sintered Steels with Hard Inclusions

Abstract

The aim of this work was the development of mechanically alloyed sintered steels with inert hard inclusions and their characterisation concerning the mechanical properties and the sliding wear behaviour.

For this material concept the hard materials NbC, TiC, TiN and Al₂O₃ were chosen with volume contents upto 20%. Mechanical alloying of the raw powders is a necessary prerequisite for an extreme fine and homogeneous microstructure and good mechanical and wear properties. Through a connecting powder annealing a conventional powder metallurgical processing with cold pressing and sintering is possible.

For the consolidation pressureless liquid phase sintering initiated through phosphorus contents of 0,6% is suitable. Because of the strong hampering of grain growth through the included hard particles sintering densities upto 99 %TD are possible with extreme fine microstructures.

The mechanical properties can be varied in wide ranges. So tensile strengths of 1150 MPa, elongations at fracture of 17%, hardness of over 800 HV and fatigue strengths of 370 MPa have been reached. Throughout HIP or sinter forging the mechanical properties can be improved furthermore.

Concerning the sliding wear behaviour these materials are able to compete with PM-high-speed-steels, suitable optimized they are even better. Other sintered steels used for sliding wear applications will be exceeded very much.

As possible applications parts with a complex load spectra can be defined, where the sliding wear behaviour plays an important role.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen zur Werkstoffentwicklung für Gleitverschleißanwendungen	2
2.1. Grundbegriffe des Verschleißes	2
2.2. Gleitverschleiß, Definition und Modellvorstellungen	3
2.2.1. Definition	3
2.2.2. Modellvorstellungen	4
2.3. Gefügebau in Korrelation zum Gleitverschleißverhalten	9
2.3.1. Abrasive Beanspruchung	9
2.3.2. Adhäsiver Verschleiß	11
2.3.3. Oberflächenzerrüttung	12
2.3.4. Tribochemische Reaktion	12
2.4. Resultierendes Modellgefüge- Prinzip und Realisierung	12
2.5. Bisherige Untersuchungen	14
3. Experimentelle Verfahren und Untersuchungsmethoden	15
3.1 Pulvercharakterisierung	15
3.2. Ausgangspulver	16
3.3. Probenherstellung	16
3.3.1. Pulveraufbereitung	16
3.3.2. Formgebung	17
3.3.3. Konsolidierung	18
3.3.4. Thermische Nachbehandlung	18
3.4. Bestimmung stofflicher und mechanischer Eigenschaften	19

3.5. Gefüge- und mikroanalytische Untersuchungen	20
3.6. Verschleißuntersuchungen	20
4. Auswahl geeigneter Hartphasen	22
4.1. Anforderungsprofil	22
4.2. Auswahl einsetzbarer Hartphasen	22
4.3. Untersuchungen zur Grenzfläche Sinterstahl-Hartphasen	25
4.3.1. Benetzungswinkel	25
4.3.2. Mikroanalytische Untersuchung der Grenzfläche	26
5. Optimierung des Herstellungsprozesses	29
5.1. Mechanisches Legieren	29
5.1.1. Verfahren	29
5.1.2. Charakterisierung mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver	31
5.1.2.1. Einfluß der Prozeßdauer und der Ausgangspartikelgröße	31
5.1.2.2. Einfluß des Mahlkörper-Pulververhältnisses auf den Wirkungsgrad des Prozesses	35
5.1.3. Röntgenographische Untersuchung mechanisch legierter Pulver	37
5.2. Weitere Pulververarbeitungsschritte	39
5.2.1. Pulverglühbehandlungen und Preßverhalten mechanisch legierter Pulver	39
5.2.2. Schüttdichten, Fließverhalten und Granulierbarkeit mechanisch legierter Pulver	41
5.3. Sinterverhalten und Gefügeausbildung	44
5.3.1. Flüssigphasensintern im Fe-P-C-System	44
5.3.2. Einfluß des mechanischen Legierens und der weiteren Prozeßschritte auf das Sinterverhalten und die Gefügeausbildung	47
5.3.3. Auswirkungen der Hartphasen auf Sinterverhalten und Gefügeausbildung	51
5.3.4. Einfluß von Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur	57
5.4. Gefügeausbildung bei Einsatz alternativer Konsolidierungsverfahren (Druckloses Sintern, Pulverschmieden, NachHIP)	59

6. Mechanische Eigenschaften von Sinterstahl-Hartphasen-Verbundwerkstoffen	63
6.1. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Pulveraufbereitung und der Sintertemperatur	63
6.1.1. Auswirkungen des mechanischen Legierens	63
6.1.2. Einfluß der Fe-Ausgangspartikelgrößen auf die mechanischen Eigenschaften	64
6.1.3. Abhängigkeit der Werkstoffkennwerte von der Sinterdichte	65
6.2. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Grenzflächenhaftung	67
6.2.1. Vergleich mechanischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Hartstoffauswahl	67
6.2.2. Einfluß des Hartstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes	70
6.2.3. Einfluß der Hartphasenpartikelgrößen auf die mechanischen Eigenschaften	72
6.3. Möglichkeiten zur gezielten Einstellung mechanischer Eigenschaften durch Veränderung der Stahlmatrix	74
6.3.1 Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung	74
6.3.2. Einsatz von SiMn-Vorlegierungen zur Erzielung einer lufthärtenden Matrix	78
6.4. Eigenschaftsvergleich in Abhängigkeit vom Konsolidierungsverfahren	79
7. Verschleißuntersuchungen	82
7.1. Festlegung geeigneter Versuchsparameter	82
7.2. Einfluß der Werkstoffherstellung auf das Verschleißverhalten	85
7.2.1. Mechanisches Legieren	85
7.2.2. Dichte des Verbundwerkstoffes	87
7.2.3. Konsolidierungsverfahren	91
7.3. Einfluß der Hartstoffeinlagerungen auf das Verschleißverhalten	91
7.3.1. Hartphasenauswahl	91
7.3.2. Hartstoffvolumengehalt	92
7.3.3. Korngröße der Hartphase	93

7.4. Einfluß der Stahlmatrix auf das Verschleißverhalten	95
7.4.1. Kohlenstoffgehalt und Stahlmatrixhärte	95
7.5. Vergleich mit Konkurrenzwerkstoffen	96
8. Abschließende Diskussion und Möglichkeiten zur Weiterentwicklung	100
8.1. Herstellung	100
8.2. Mechanische Eigenschaften	102
8.3. Verschleißverhalten	104
8.4. Möglichkeiten zur Weiterentwicklung	105
9. Zusammenfassung	108
Literatur	112

1. Einführung und Aufgabenstellung

Die Sinterstahl-Pulvermetallurgie verfügt heute über eine Vielzahl interessanter und zum Teil ausgereifter Legierungssysteme, von denen nur ein sehr begrenzter Teil großtechnisch genutzt wird. So erreichen vergütete Sinterstähle mühelos Festigkeitsbereiche von 1000N/mm^2 und mehr /1, 2/. Auch für Verschleißanwendungen stehen eine Reihe ausgereifter Werkstoffe bis hin zu den gesinterter, warmumgeformten oder heißisostatisch gepreßten PM-Schnellarbeitsstählen zur Verfügung. Dennoch finden sich immer wieder mögliche Anwendungen für Sinterstahlbauteile, die mit der vorhandenen Werkstoffpalette nicht realisiert werden können.

Ein spektakuläres Beispiel ist die "gebaute Nockenwelle", mit deren Serienfertigung in Japan bereits 1981 begonnen wurde /3/. Dabei ersetzt ein Präzisionsrohr, auf das Nocken und Lagersitze gefügt werden, die als ganzes geschmiedete und dann spanend bearbeitete Nockenwelle. Obwohl seither weltweit große werkstoffliche Anstrengungen unternommen wurden /z.B.:4,5,6/, konnten keine befriedigenden Lösungen zur Herstellung von Nocken aus Sinterstählen gefunden werden. Bis heute gibt es in Europa keine Serienproduktion gesinterter Nocken und auch in Japan konnte sich dieses Bauteil nicht durchsetzen. Bedenkt man die Größe des einzelnen Sinterteils (ca. 80g) und ihre denkbaren Produktionszahlen, so kann man leicht das hier vorliegende Potential abschätzen.

Solche Beispiele zeigen, daß auch nach 50 Jahren Forschung im Bereich Pulvermetallurgie eine grundlegende Werkstoffentwicklung im Bereich der Sinterstahlpulvermetallurgie notwendig und sinnvoll ist. Allerdings kann es nicht das Ziel sein, erwiesenermaßen erfolgreiche Legierungssysteme noch weiter zu optimieren, dies ist eher die Aufgabe industrieller Entwicklung. Notwendiger ist die Erarbeitung neuer werkstoffkundlicher Konzepte, ihre labormäßige Entwicklung zum realen Werkstoff, sowie das Ausloten erreichbarer Eigenschaftspotentiale.

Die vorliegende Arbeit soll dies für ein Sinterstahl-Werkstoffkonzept leisten, das durch das Einbringen inerte Hartstoffpartikel in eine niedriglegierte Sinterstahlmatrix verbesserte Verschleißigenschaften gewährleisten soll. Hinsichtlich der Prozeßfähigkeit bei der Herstellung und bezüglich der Verschleißigenschaften soll dabei die Relevanz für mögliche Anwender gesucht werden.

2. Grundlagen zur Werkstoffentwicklung für Gleitverschleißanwendungen

2.1. Grundbegriffe des Verschleißes

Reibung und Verschleiß treten dann auf, wenn zwei in Kontakt stehende Körper sich relativ zueinander bewegen. Damit sind dies Phänomene, die in nahezu allen Bereichen der Technik auftreten.

Bereits Leonardo da Vinci (1452-1519) beschäftigte sich mit Problemen der Tribologie (Tribologie = Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung /7/). Er fand Zusammenhänge zwischen Normalkraft und Reibkraft, beschäftigte sich auch mit der Wirkung von Schmiermitteln (z.B. Schweinefett) und mit Werkstoffen für Verschleißanwendungen /8/.

Eingang in die DIN-Normen fand der Begriff Verschleiß dagegen erst 1979 /9/: "Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt- und Relativbewegungen eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers." Diese sehr allgemeine Form der Definition zeigt, wie auch an anderen Stellen betont /z.B.: 10/, daß Verschleiß keine eng zu fassende Werkstoffeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft ist. Das den Verschleiß bestimmende tribologische System umfaßt zumindest Grund- und Gegenkörper, Zwischenstoff und Umgebungsmedium. Auf dieses System wirkt ein Belastungskollektiv, das durch die Parameter Normalkraft, Geschwindigkeit, Temperatur und Beanspruchungsdauer bestimmt wird /11/.

So vielfältig wie die Einflußfaktoren sind auch die Verschleißerscheinungsformen. Dennoch können zur Beschreibung tribologischer Vorgänge vier grundlegende Verschleißmechanismen formuliert werden /11/:

Adhäsion: Ausbildung und Trennen von Grenzflächen-Haftverbindungen

Abrasion: Materialabtrag durch ritzende Beanspruchung

Oberflächenzerrüttung: Ermüdung und Rißbildung in Oberflächenbereichen infolge tribologischer Wechselbeanspruchungen, die zu Materialtrennungen führen.

Tribochemische Reaktionen: Entstehung von Reaktionsprodukten durch die Wirkung von tribologischer Beanspruchung bei chemischer Reaktion von Grundkörper, Gegenkörper und angrenzenden Medien.

In praktischen tribologischen Systemen treten jedoch meist nicht einzelne Verschleißmechanismen auf, sondern eine Kombination von mehreren /12/. Neben solchen energetischen, stofflichen Eingruppierungen ist auch die Unterscheidung verschiedener Verschleißarten in Bezug auf Relativbewegungen und Systemstruktur sinnvoll (Beispiele: Gleit-, Roll-, Spülverschleiß).

Die Komplexität des Verschleißvorganges läßt eine einheitliche Meßmethodik nicht zu /12/. Daher definiert DIN 50321 /13/ eine ganze Reihe direkter Verschleißmeßgrößen (Verschleißbeträge als Längen-, Flächen-, Volumen- oder Massenänderungen) und bezogener Verschleißmeßgrößen (Verschleißraten als Verschleißgeschwindigkeiten, Verschleißintensität oder Verschleiß-Durchsatzverhältnis). Darüber hinaus sind auch indirekte Verschleißmeßgrößen wie die Gebrauchsdauer eines Teiles zulässig. Ebenso sind heute eine ganze Reihe von Modell-Verschleißprüfsystemen gebräuchlich /14/, um einer größtmöglichen Relevanz von Modellversuchen für die Praxis Rechnung zu tragen. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß ein Modellversuch stets einer Vereinfachung und damit einer Veränderung des tribologischen Systems entspricht. DIN 50322 /15/ definiert daher sechs Kategorien der Verschleißprüfung vom direkten Betriebsversuch (Kategorie 1) bis zum Modellversuch mit einfachen Probekörpern (Kategorie 6). Die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Kategorie zu Kategorie bedarf dabei jeweils einer sehr sorgfältigen und kritischen Prüfung /12/.

2.2 Gleitverschleiß, Definition und Modellvorstellungen

2.2.1. Definition

Gleitverschleiß tritt überall da auf, wo zwei Festkörperoberflächen unter Last aufeinander abgleiten und die Schädigung nicht aufgrund tiefer Furchung durch die Rauigkeit der einen Oberfläche oder durch harte Fremdpartikel entsteht /8/. Unabhängig von dieser Einschränkung kann aber beim Gleitverschleiß jeder einzelne Verschleißmechanismus oder aber eine Kombination aus mehreren wirksam sein. Der Grund hierfür ist, daß die Abgrenzung des Begriffes "Gleitverschleiß" sich hauptsächlich auf die Art der Relativbewegung beschränkt und Faktoren wie Zwischenmedium, Belastungskollektiv und Werkstoffe der Reibpartner nicht definiert.

So tritt Gleitverschleiß in menschlichen Gelenken ebenso auf wie in ölgeschmierten Maschinenelementen oder beim Abspielen eines Tonbandes. Da die Sinterstahl-Pulvermetallurgie aber ein typisches Großserienverfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von kleineren Präzisionsteilen zum Beispiel für die Automobilindustrie ist, soll im folgenden Gleitverschleiß von trockenen oder ölgeschmierten Metall-Metallkontakten diskutiert werden.

2.2.2. Modellvorstellungen

Die heute gebräuchlichen theoretischen Ansätze zum Gleitverschleiß sind aufgrund der Komplexität und Vielfalt der Tribosysteme nicht hinreichend zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens, sie tragen jedoch zum Verständnis der Vorgänge im Gleitkontakt bei und sollen daher hier kurz erwähnt werden:

Theorie von Archard

Diese relativ frühe Theorie (1953) /16/ geht davon aus, daß massive Verschleißpartikel aus der Oberfläche herausgelöst werden. Der rechnerische Ansatz ergibt sich aus der Gleichung für den volumetrischen Verschleißbetrag W_V :

$$W_V = k \cdot L \cdot A_w$$

- k = Wahrscheinlichkeitsfaktor, daß sich bei einem Oberflächenkontakt ein Verschleißteilchen bildet
- L = Verschleißweg
- A_w = wahre Berührungsfläche

Bezieht man die Definition der Werkstoffhärte als Normalkraft pro Fläche in diese Gleichung ein, so erhält man für die dimensionslose Verschleißrate w_V :

$$w_V = \frac{k \cdot p}{H}$$

- k = Wahrscheinlichkeitsfaktor, daß sich bei einem Oberflächenkontakt ein Verschleißpartikel bildet
- p = scheinbare Flächenpressung
- H = Werkstoffhärte

Die einzige Werkstoffkenngröße in dieser Beziehung ist die Werkstoffhärte. Diese Vorstellung ist zwar sehr verbreitet, aber in zahlreichen Experimenten stark relativiert /z.B.: 17/.

Delaminationstheorie nach Suh

Diese aus den siebziger Jahren stammende Theorie zum Gleitverschleiß /18/ beschreibt die Bildung von Verschleißpartikeln über plastische Verformung und Ribbildung in mehreren Schritten:

- Die Übertragung von Tangential- und Normalkräften zwischen zwei aufeinander abgleitenden Oberflächen erfolgt unter adhäsiver und furchender Wechselwirkung an den Kontaktstellen der sich berührenden Oberflächen.
- Rauigkeiten der weicheren Oberfläche werden plastisch verformt oder abgetragen. Aus dem Rauigkeits-Rauigkeits-Gleitkontakt bildet sich ein Rauigkeits-Ebenen-Kontakt.
- In der weicheren Oberfläche werden plastische Schubverformungen hervorgerufen, die durch wiederholte Belastungen zunehmen.
- Unterhalb der Oberfläche bilden sich mit Zunahme der Verformung Risse aus.
- Der Ribfortschritt verläuft parallel zur Verschleißoberfläche, bis der Rib an einer "weichen Stelle", z.B. einer Korngrenze an die Oberfläche durchstößt. Dadurch entstehen lange, plättchenförmige Verschleißpartikel.

Eine Reihe weiterer Modellvorstellungen beschränkt sich auf die Beschreibung einzelner Verschleißmechanismen. Soweit sie zum Verständnis des Gleitverschleißes wesentlich sind, sollen sie hier noch aufgeführt werden:

Abrasion

Ansatz nach Rabinowicz

Aus geometrischen Überlegungen zur Furchung einer weichen Oberfläche durch einen kegelförmigen Gegenkörper läßt sich nach Rabinowicz /19/ der abrasive Verschleißbetrag angeben:

$$\frac{W_V}{s} = \frac{2 \cdot \tan \Theta}{\pi} \cdot \frac{F_N}{H} = K^* \cdot \frac{F_N}{H}$$

- W_V = volumetrischer Verschleißbetrag
- s = Verschleißweg
- $\tan \Theta$ = Angriffswinkel eines kegelförmigen
Abrasiveilchens
- F_N = Normalkraft
- H = Härte des gefurchten Werkstoffes

Dieser Ansatz berücksichtigt ähnlich wie der von Archard für den Gleitverschleiß als Werkstoffkenngröße lediglich die Härte.

f_{ab} -Theorie nach Zum Gahr

Eine detailliertere Beschreibung des Abrasivverschleißes bietet die f_{ab} -Theorie nach Zum Gahr /20/.

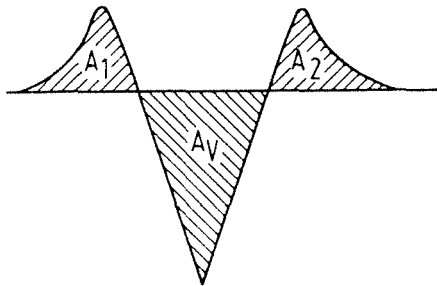
Dieses Modell geht davon aus, daß bei der Furchung eines Werkstoffes durch ein härteres Abrasivkorn verschiedene Versagensmechanismen zum Tragen kommen:

- Mikropflügen
- Mikrospanen
- Mikroermüden
- Mikrobrechen

Je nach Gefüge und Duktilität des gefurchten Werkstoffes wird das aus der Verschleißfurchen entfernte Material entweder an den Furchenrändern aufgeworfen (Mikropflügen), ausgespart (Mikrospanen), oder durch wiederholtes Mikropflügen so stark ermüdet, daß es durch Mikroermüden versagt und abgetragen wird. Sprödere Werkstoffe (z.B. Keramik) neigen auch zum Ausbrechen um die Verschleißfurchen (Mikrobrechen).

Ritzt man nun definiert einen Werkstoff, so läßt sich mittels eines Schrägschliffes die Form der Verschleißfurche bestimmen und man kann einen werkstoffrelevanten Faktor f_{ab} angeben:

$$f_{ab} = \frac{A_V - (A_1 + A_2)}{A_V}$$



$f_{ab} = 0$ ideales Mikrospänen
 $f_{ab} = 1$ ideales Mikrospänen
 $f_{ab} > 1$ Mikrobrechen

Bild 1: Querschnitt durch eine Verschleißfurche

Bei duktilen Metallen liegt meist eine Kombination aus Mikrospänen und Mikrobrechen vor, entsprechend einem f_{ab} -Wert zwischen Null und Eins. Nutzt man diese Werkstoffkenngröße, so erhält man für den linearen Verschleißbetrag:

$$W_{l/s} = \Phi \cdot f_{ab} \cdot \frac{P}{H_{def}}$$

- $W_{l/s}$ = lin. Verschleißbetrag
- Φ = Faktor, abhängig von der Geometrie des Verschleißpartikels
- P = Flächenpressung
- H_{def} = Härte des deformierten Werkstoffes

Dieses Modell für den Abrasivverschleiß berücksichtigt neben der Werkstoffhärte im deformierten Zustand auch das Verformungsverhalten des Werkstoffes über den f_{ab} -Wert. Je höher die Verformungsfähigkeit des Werkstoffes bei gleicher Härte, desto mehr Material aus der Verschleißfurche wird an den Rändern aufgeworfen (A_1 , A_2) und desto kleiner ist auch der f_{ab} -Wert und damit der abrasive Verschleiß.

Adhäsion

Gerade bei nicht oder unzureichend geschmierten Metall-Metallkontakten kommt beim Gleitverschleiß der Adhäsion eine wesentliche Bedeutung zu. Während des Kontaktes bilden sich an der Grenzfläche kleine Materialverbindungen, die beim Lösen des Kontaktes wieder zerreißen. In den meisten Fällen tritt die Trennung wieder in der Grenzfläche auf. Gelegentlich und in Abhängigkeit von der Festigkeit der Materialverbindung erfolgt jedoch die Trennung auch im Volumen eines der Reibpartners, es tritt Materialübertragung auf. Die Bildung von Haftverbindungen in den Kontaktzonen läßt sich durch eine modifizierte Dupré-Gleichung beschreiben /21/:

$$W_{ad} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{a,b}$$

- W_{ad} = Adhäsionsenergie
 γ_a, γ_b = Oberflächenenergien
 $\gamma_{a,b}$ = Energie der entstehenden Grenzfläche in der adhäsiven Bindungszone

Der lineare Verschleißbetrag $W_{l,s}$ ergibt sich dann zu /8/:

$$W_{l,s} = \frac{k \cdot p \cdot W_{ad}}{H \cdot R_t}$$

- k = Konstante
 p = Flächenpressung
 W_{ad} = Adhäsionsenergie
 H = Werkstoffhärte
 R_t = Rauigkeit der Oberflächen

Neben der auch hier berücksichtigten Werkstoffhärte ist nach dieser Betrachtung für den Adhäsionsverschleiß also die Adhäsionsenergie in den Haftverbindungen, die Werkstoffhärte sowie der Oberflächenzustand der Verschleißpartner maßgeblich.

2.3. Gefügeaufbau in Korrelation zum Gleitverschleißverhalten

Prinzipiell läßt sich der Verschleiß in einem Tribosystem durch eine ganze Reihe von sehr unterschiedlichen Maßnahmen reduzieren /22/, wie zum Beispiel:

- Konstruktive Maßnahmen: Geometrie, Passungen, Oberflächengüte etc.
- Betriebliche Maßnahmen: Geeignete Schmierung, Instandhaltung, schnelle Austauschbarkeit etc.
- Werkstoffliche Maßnahmen

Aufgrund der Zielsetzung der Arbeit sollen hier nur werkstoffliche Maßnahmen diskutiert werden. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Verschleißbeständigkeit keine globale Werkstoffeigenschaft ist (siehe Kapitel 2.1.), sondern sich als Systemeigenschaft auf einen bestimmten Typus von Tribosystemen bezieht. Abhängig vom jeweils dominierenden Verschleißmechanismus können sich sehr unterschiedliche Gefügeanforderungen ergeben.

2.3.1. Abrasive Beanspruchung

Bei abrasiver Beanspruchung von Metallen sind die relevanten Gefügeparameter recht gut bekannt /17/:

- Grundmasse des Werkstoffs
- Zweite Phasen
- Einschlüsse
- Innere Kerben
- Kristallbaufehler
- Gefügeanisotropien

Grundmasse des Werkstoffs

Für einphasige Werkstoffe oder aber bei Mehrphasigkeit für die Grundmasse läßt sich in Einklang mit den in Kapitel 2.2. aufgeführten Theorien ein starker Einfluß der Werkstoffhärte feststellen.

Für reine, weichgeglühte Materialien ist dieser Zusammenhang nahezu linear, für Härtesteigerungen bei Stählen durch Wärmebehandlung ergibt sich ein von dieser Geraden abweichender schwächerer Anstieg des Verschleißwiderstandes, bis bei zu großer Sprödigkeit des Werkstoffes die Verschleißfestigkeit wieder abnimmt /23/. So zeigt Martensit und angelassener Martensit eine wesentlich höhere Verschleißbeständigkeit als ferritische und perlitische Gefüge, sehr günstig ist auch ein bainitisches Gefüge mit Restaustenitgehalten, die bei Beanspruchung in Reibmartensit umwandeln /17/.

Korngrößeneinfluß:

Prinzipiell muß hier zwischen sich duktil verhaltenden und spröden Korngrenzen unterschieden werden. Spröde Korngrenzen sind für das abrasive Verschleißverhalten schädlich, hier steigt der Verschleißwiderstand mit dem Korndurchmesser. Bei duktilen Korngrenzen dagegen zeigen feinkörnige Materialien geringere Verschleißraten und höhere Härten /17, 23/.

Verformungsfähigkeit:

Neben der Härte kommt der Verformungsfähigkeit des Werkstoffes eine wesentliche Bedeutung zu. Entsprechend der f_{ab} -Theorie nach Zum Gahr ist die Verschleißbeständigkeit umso höher, je höher die Verformungsfähigkeit des Werkstoffes bei gleicher Härte ist. In erster Näherung kann als Maß hierfür die wahre Bruchdehnung beim Zugversuch herangezogen werden /17/.

Zweitphasen:

Zweitphasen können unter gewissen Umständen das abrasive Verschleißverhalten deutlich verbessern /17/.

Bei Ausscheidungen erhöhen die nicht schneidbaren ("harten") sowohl die Härte als auch den Verschleißwiderstand, während schneidbare ("weiche") kaum einen Einfluß auf das Verschleißverhalten haben.

Betrachtet man die Gruppe der Carbide, so muß zwischen weicher und harter Grundmatrix unterschieden werden.

Von harter Grundmatrix spricht man, wenn Grundmasse und Carbide etwa die gleiche Härte aufweisen, hier sind Carbide für den abrasiven Verschleißwiderstand eher schädlich, da sie als innere Kerben wirken.

Sind die Carbide jedoch wesentlich härter als die Grundmasse ("weiche Grundmasse"), so verbessern sehr kleine, harte Carbide den abrasiven Verschleißwiderstand gegen weiche und harte Abrasivkörner und erhöhen gleichzeitig den Widerstand gegen plastische Verformung.

Große Carbidteilchen (in der Größenordnung der Verschleißspur oder größer) sind sehr wirksam gegen weichere Abrasivkörner.

Wichtig ist aber in beiden Fällen eine gute Einbindung der Carbide in der Grundmatrix, um ein Ausbrechen unter Verschleißbeanspruchung zu vermeiden.

Innere Kerben

Einschlüsse, Poren, Mikrorisse und zum Teil auch Zweitphasen wirken in Werkstoffen als innere Kerben. Sie begünstigen aufgrund lokaler Spannungsüberhöhungen die Ausbreitung von Rissen unterhalb der Verschleißoberfläche und damit die Bildung von Verschleißpartikeln (entsprechend der Delaminationstheorie nach Suh) /24/.

2.3.2. Adhäsiver Verschleiß

Generell zeigen Werkstoffpaarungen aus verschiedenen Hauptgruppen die geringste Neigung zur Adhäsion. Sind solche Werkstoffpaarungen nicht möglich, so nimmt die Adhäsionsneigung über zwei- und mehrphasige Werkstoffe, mischkristallverfestigte Werkstoffe zu reinen, gleichen Werkstoffen stark zu. Gleichzeitig wird sie von dem Umgebungsmedium, der Temperatur, den adsorbierten Atomen, von Oberflächenfilmen und der Oberflächenrauigkeit stark beeinflusst /8/.

Wichtige Werkstoffanforderungen sind ein hohes Härte- zu E-Modul-Verhältnis /25/, eine hohe Bruchzähigkeit, sowie eine Duplexstruktur (harte Carbide in einer weicheren, zähen Matrix) /26/.

Die Größe und Festigkeit von Adhäsionskontakten hängt bei Metall-Metallpaarungen entscheidend von der plastischen Verformbarkeit der Materialien ab. Diese ist abhängig von der Anzahl der Gleitebenen in der Gitterstruktur. Da durch eine höhere Verformungsfähigkeit größere Adhäsionskontakte gebildet werden können, zeigen kubisch flächenzentrierte Metalle (12 Hauptgleitsysteme) höhere Adhäsions- und Reibungskoeffizienten als kubisch raumzentrierte (8 Hauptgleitsysteme) oder hexagonale (3 Hauptgleitsysteme) /27/. Danach sind ferritische Stähle beispielsweise für adhäsive Verschleißbeanspruchung günstiger als austenitische.

Dagegen läßt sich die Hypothese, daß der adhäsive Verschleiß von der gegenseitigen Löslichkeit der eingesetzten Metalle abhängt, nicht als allgemein gültiger Zusammenhang nachweisen und auswerten /28/.

2.3.3. Oberflächenzerrüttung

Da Oberflächenzerrüttung über Ermüdung und Rißbildung in Oberflächenbereichen durch tribologische Wechselbeanspruchung abläuft /9/, müssen als Werkstoffanforderungen hier sicherlich eine gute Dauerfestigkeit und Zähigkeit gefordert werden. Kritisch sind dagegen vor allem besonders spröde, mit inneren Kerben behaftete Werkstoffe.

2.3.4. Tribochemische Reaktionen

Gemäß der Zielsetzung der Arbeit ist die Grundmasse als Sinterstahl vorgegeben. Welche Legierungselemente tribochemische Reaktionen in welchen Tribosystemen begünstigen oder behindern, ist bisher nicht untersucht worden. Auch sind tribochemische Reaktionen nicht in allen Fällen schädlich ("Schutzschichtbildung"). Prinzipiell läßt sich aber sagen, daß chemisch sehr stabile Zweitphasen entsprechend ihrem Volumenanteil die Reaktionsfähigkeit des Gesamtwerkstoffs herabsetzen.

2.4. Resultierendes Modellgefüge- Prinzip und Realisierung

Aus den aufgeführten Korrelationen zwischen Gefügebau von Stählen und dem Verschleißverhalten läßt sich eine Reihe von Anforderungen an die Mikrostruktur der zu entwickelnden Sinterstähle ableiten:

- Mehrphasiger Gefügebau.
- Einsatz von Hartphasen mit deutlich höherer Härte als die Stahlmatrix (Gefügetyp "Carbide in weicherer Grundmatrix").
- Anpaßbarkeit der Hartphase an das tribologische System (Zusammensetzung, Härte, Volumenanteil,

Partikelgröße).

- Härbarkeit und Vergütbarkeit der Stahlmatrix und Bearbeitbarkeit im weichgeglühten Zustand.
- hohe Sinterdichten, geringe Anzahl innerer Kerben.
- feinkörniger Gefügebau mit duktilen Korngrenzen.
- Herstellung nach konventioneller PM-Massenteilfertigung.

Prinzipiell bieten sich zwei Wege zur Realisierung solcher Sinterstahlgefüge: Harte Primär- und Sekundär-Ausscheidungs-carbide können durch stark carbidbildende Legierungselemente erzielt werden, wie das zum Beispiel bei den Schnellarbeitsstählen seit längerem auch pulvermetallurgisch praktiziert wird. Die Verteilung der Carbide, ihre Korngröße und ihr Volumenanteil werden dabei durch die Legierungsauswahl und vor allem durch eine exakte Prozeßsteuerung während der Sinterung und der Wärmebehandlung (auf wenige Kelvin genau) bestimmt /29/. Eine gezielte Veränderung dieser Gefügeparameter zur Anpassung an ein Tribosystem ist nur sehr bedingt möglich. Für pulvermetallurgische Entwicklungen ist es daher naheliegend, solche Zweitphasen einzusetzen, die pulverförmig zugegeben werden und sich bei der Sinterung inert verhalten. Dieses Werkstoffkonzept bietet eine ganze Reihe von Vorteilen:

- leichte Festlegung von Volumenanteil und Partikelgröße der Zweitphase
- Unempfindlichkeit der Hartphase und ihrer Verteilung von der Zusammensetzung der Stahlmatrix und vor allem von der Sinterprozeßführung
- Anwendung unterschiedlicher Hartphasen je nach Einsatzfall.

Andererseits muß die gleichmäßige, feine und reproduzierbare Verteilung solcher Hartphasen bereits im Grünling gewährleistet sein. Hier bietet das mechanische Legieren eine interessante Möglichkeit. Während dieses intensiven Mahlprozesses kann die Hartphase sehr gleichmäßig in die Eisenpulver einlegiert werden. Da bei diesem Konzept die Nutzung ternärer Fe-M-C- Eutektika zur Erzielung hoher Sinterdichten durch druckloses Sintern entfällt, muß die Flüssigphasenbildung durch Zugabe von Sinteradditiven zur Stahlmatrix initiiert werden. Die Härbarkeit und Vergütbarkeit der Stahlmatrix kann durch die Zugabe von Kohlenstoff gewährleistet werden. Daraus ergibt sich ein Werkstoffkonzept der Konfiguration Fe - Hartphase- (zusätzliche Legierungselemente) - Sinteradditiv - Kohlenstoff, mit dem die Entwicklung interessanter Sinterstähle für Verschleißanwendungen möglich sein sollte. Bisherige Ergebnisse hierzu werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.5. Bisherige Untersuchungen

In vorangegangenen Arbeiten /30, 31/ wurden Konzepte zur Entwicklung verschleißbeständiger Stähle untersucht. Dabei wurde sowohl der Weg über carbidbildende Legierungselemente als auch Möglichkeiten von dispers eingebrachten Hartphasen erprobt.

Als Vertreter der ausscheidungs-carbidbildenden Sinterstähle wurde das System Fe-Mo-C unter Verwendung von Ferromolybdän und Graphit herangezogen. Dabei zeigte sich, daß der sich bildende Anteil flüssiger Phase ähnlich wie bei den Schnellarbeitsstählen kritisch von Sintertemperatur und Legierungsgehalt abhängt. Außerdem erstarrt die flüssige Phase als sprödes Korngrenzennetz, so daß das gewünschte feinkörnige Gefüge mit gleichmäßig verteilten Carbiden nicht erreicht wurde.

Als dispers einzubringende Hartphasen wurden Niobcarbid und Titancarbid untersucht. Beide Carbide bilden Eutektika mit Eisen erst deutlich über den angestrebten Sintertemperaturen /32/ und zeigen in diesem Temperaturbereich nur sehr geringe Löslichkeiten. Die für eine gute Verdichtung notwendige flüssige Phase wurde durch Phosphorgehalte von 0,6% gewährleistet. Der als Fe_2P eingebrachte Phosphor ergibt binäre Fe-P oder ternäre Fe-P-C-Eutektika bei Temperaturen über 1050°C. Beim Einsatz von NbC konnte bei Sintertemperaturen von 1300°C Raumerfüllungen von 98% erreicht werden. Gleichzeitig sind Carbidgehalte bis 30 Vol% realisierbar, ohne daß die Verdichtbarkeit oder die Stahlmatrix geändert wurde.

Gefüge mit einer gleichmäßigen, homogenen Carbidverteilung wurden aber nur erreicht, wenn die Ausgangspulver vor dem Verpressen mechanisch legiert wurden. Durch einen variablen C-Gehalt mit angepaßter Wärmebehandlung ließen sich die mechanischen Eigenschaften in einem weiten Feld variieren. So konnten für eine Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Zusammensetzung je nach Wärmebehandlung Zugfestigkeiten von $R_m = 1180$ MPa und Härten von HV40 bis 588 erreicht werden. Ergebnisse aus dem Abrasionsverschleißtest im Vergleich zu Konkurrenzwerkstoffen lassen auch ein gutes Verschleißverhalten in Gleitsystemen erwarten.

Der Einsatz von TiC als Hartphase wurde dagegen nicht weiter untersucht, da hier aufgrund der schlechteren Benetzbarkeit geringere Raumerfüllungen nach dem Sintern erreicht wurden.

3.Experimentelle Verfahren und Untersuchungsmethoden

3.1. Pulvercharakterisierung

Teilchengrößenanalyse

Da die verwendeten Pulver (s. Kapitel 3.2.) zum überwiegenden Teil im Untersiebbereich vorliegen, wurde für die Messung von Teilchengrößenverteilungen das Laser-Beugungsverfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird eine Suspension mit den zu messenden Pulverteilchen durch einen aufgeweiteten Laserstrahl geführt und die dabei auftretende Beugung gemessen. Der Beugungswinkel wird dann als Maß für die Partikelgröße ausgewertet. Bei dem eingesetzten Gerät handelt es sich um ein Cilas 715 Granulometer, nähere Informationen zu diesem Verfahren finden sich in /33,34/.

Fließverhalten und Fülldichte

Die Pulverfülldichte wurde nach Stahl-Eisenprüfblatt 82-69, 83/69 mit Hilfe eines Prüftrichters mit großer Ausflußöffnung, das Fließverhalten nach Eisenprüfblatt 83/89 mit kleiner Ausflußöffnung ermittelt. Bei nicht selbstfließenden Pulvern wurde die Fülldichte ermittelt, indem die Pulver durch Rühren zum Fließen gebracht wurden.

Preßverhalten

Die angegebenen Gründichten beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Messungen an Zugstabgrünlingen, die mit einem Preßdruck von 550 MPa auf einer hydraulischen 30t Presse (Komage) hergestellt wurden.

3.2. Ausgangspulver

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden folgende Ausgangspulver verwendet:

Pulver	Bezeichnung	Hersteller	mittl. Teilchengröße	
Carbonyleisenpulver Wasserverdüstes	TypCS	BASF	5	μm
Eisenpulver	ASC100.29	Höganäs	98	μm
Niobcarbidgepulver		H.C.Starck	0,5-1,5	μm
			1,5-2,5	μm
			2,5-5	μm
Titancarbidpulver	Grade C	H.C.Starck	1-2	μm
			2-4	μm
Titannitridpulver	Grade B	H.C.Starck	1-2	μm
Aluminiumoxidpulver	No. 115	VAW	2,6	μm
Eisenphosphidpulver	Fe_2P	GfE	13,5	μm
Eisenphosphidpulver	Fe_3P	Höganäs	5	μm
Graphit	KS 2.5	Lonza	0,95	μm

Tabelle 2: Eingesetzte Ausgangspulver

3.3. Probenherstellung

3.3.1. Pulveraufbereitung

Mechanisches Legieren

Für diesen Mahlprozeß standen zwei unterschiedlich große Rührwerkskugelmöhlen (Attritoren) der Firma Netzsch zu Verfügung. Die Pulver wurden gemäß der gewünschten Zusammensetzung ohne Kohlenstoff und Preßhilfsmittel

zusammen mit den Mahlkörpern (Kugellagerkugeln $D = 3\text{mm}$) in n-Heptan vermahlen. Der größere Attritor ist gasdicht ausgeführt. Die Mahlkammer wurde hier mit einer strömenden Argonatmosphäre (99,999%) beaufschlagt.

Weitere Pulveraufbereitung

Nach dem Attritieren wurden die Pulver an Luft und dann bei 180 °C in Vakuum getrocknet. Danach wurden die Pulver in einem Laborrohröfen unter strömender Wasserstoffatmosphäre geölt. Um Wechselwirkungen während der Glühung zwischen der reduzierenden Atmosphäre und dem Kohlenstoff zu vermeiden, wurden Graphit und Preßhilfsmittel (0,5% Microwax) erst nach der Glühung zugegeben. Die Mischung erfolgte in einer Labortaumelmischmaschine (Turbula) mit Mischzeiten von einer Stunde. Pulvermischungen, die nicht mechanisch legiert wurden, wurden ebenfalls nach diesem Mischverfahren hergestellt.

3.3.2. Formgebung

Zur Bestimmung mechanischer Kennwerte wurden Flachzugproben mit den in Abbildung 3 gezeigten Abmessungen auf einer hydraulischen 30t Presse der Firma Komage hergestellt.

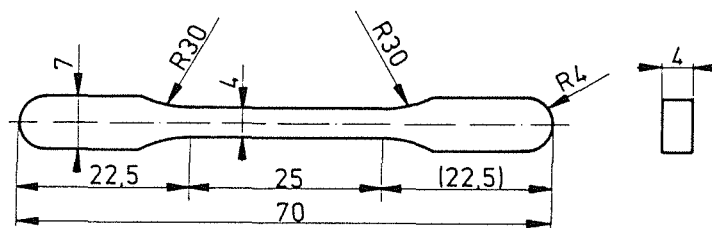


Abb. 3: Abmessungen der Flachzugproben (im Grünzustand)

Die Vergleichbarkeit der mit dieser Geometrie ermittelten Kennwerte mit MPa-Prüfstäben /36/ ist nach /35/ gegeben. Der Preßdruck betrug, wenn nicht anders angegeben, 550 MPa.

Für Dilatometeruntersuchungen kamen Presslinge der Abmessungen $7 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ zur Anwendung, der Preßdruck wurde hier zugunsten jeweils gleicher Grundichten in den Versuchsreihen variiert.

Zur Herstellung der Verschleißproben wurden Ringe mit $D_a = 25 \text{ mm}$, $D_i = 13 \text{ mm}$, $H = 5,5 \text{ mm}$ bei einem Preßdruck von 550 MPa gepreßt.

3.3.3. Konsolidierung

Druckloses Sintern

Zugstäbe und Verschleißprobenringe wurden in einem Rohrofen mit gasdichter Al_2O_3 -Muffel gesintert. Als Sinteratmosphäre diente Wasserstoff (99,999%). Wenn nicht anders angegeben, betrug die Aufheizrate $40^\circ\text{C}/\text{min}$, die Sintertemperatur 1280°C und die Haltezeit 1 h.

Heißisostatisches Pressen

Die heißisostatisch nachzuverdichtenden Proben wurden bei 1220°C und Haltezeiten von 1 h bis zum Porenabschluß drucklos gesintert und dann in einem zweiten Schritt heißisostatisch bei 1150°C und 1000 bar nachverdichtet. Dazu stand eine heißisostatische Presse vom Typ ASEA-OIH6 zur Verfügung, als Gasatmosphäre diente Argon.

Pulverschmieden

Die Herstellung pulvergeschmiedeter Proben erfolgte im Forschungslabor der Höganäs AB, Schweden.

3.3.4. Thermische Nachbehandlung

Die Abschreckbehandlungen wurden in einem Laborrohrrofen mit angeflanschter Abschreckkammer durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in /37/ erläutert. Die Proben wurden von Austenitisierungstemperatur mit einer Schiebevorrichtung in ein Härteölbad befördert. Zum Schutz vor Oxidation wurde diese Wärmebehandlung unter strömender Argonatmosphäre durchgeführt.

3.4. Bestimmung stofflicher und mechanischer Eigenschaften

Dichte

Die Dichte der gesinterten Proben wurde grundsätzlich nach der Wasserauftriebsmethode /38/ bestimmt. Zum Verschließen offener Poren diente flüssiges Paraffin.

Härte

Die Härtemessungen erfolgten nach dem Vickershärteeindruckverfahren /39/. Die Prüflasten betragen 196 N (HV 20) und 392 N (HV 40)

Zug- und Biegeversuch

Für die Festigkeitsmessungen stand eine Universalwerkstoffprüfmaschine des Typs Instron 1362 zur Verfügung. Zugversuche wurden an Proben der in Kap. 3.3.2. beschriebenen Geometrie durchgeführt. Zur Dehnungsmessung wurde ein zuvor kalibrierter Ansetzaufnehmer mit der Meßlänge 12,5 mm verwendet.

Biegeversuche wurden mit 4-Punkt-Auflagern und einem Lagerabstand von 20mm/40mm durchgeführt. Die Belastungsgeschwindigkeit lag in beiden Fällen bei 5 μ m/s.

E-Modulmessungen

Die E-Modulbestimmung erfolgte durch Messung longitudinaler und transversaler Schallgeschwindigkeiten in den Materialien. Zur Messung longitudinaler Schallwellen wurde ein 10 MHz-Prüfkopf, zur Messung der transversalen Schallwellen ein 4 MHz-Prüfkopf eingesetzt /40/.

Schwingfestigkeitsmessung

Schwingfestigkeitsmessungen wurden an einer servohydraulischen Hochfrequenzprüfmaschine, Typ VHF-7 der Firma Schenck als Wechselbiegebeanspruchung mit einer Frequenz von 130Hz durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in /41/ erläutert. Pro Lastniveau wurden 5 Proben gemessen und daraus nach der Maximum-Likelihood-Methode /42,43/ die Überlebenswahrscheinlichkeiten ermittelt.

3.5. Gefüge- und mikroanalytische Untersuchungen

Zur Anschliffpräparation wurde SiC-Papier und Diamantpaste unterschiedlicher Körnungen verwendet, zur besseren Kontrastierung der Hartphasenpartikel wurden die Proben im letzten Präparationsschritt ätzpoliert. Als Ätzmittel diente weiterhin eine 3% Ammoniumpersulfatlösung in destilliertem Wasser /44/.

Die Messung der Benetzungswinkel zwischen einer flüssigen Fe-P-C-Phase und den Hartstoffen erfolgte auf heißgepreßten Hartstoffplättchen in Argonatmosphäre bei Temperaturen von 1280 °C und einstündigen Haltezeiten. Der Aufbau der verwendeten Apparatur ist in /45/ beschrieben.

Zur Untersuchung der Grenzflächen zwischen Stahlmatrix und Hartphasen wurde ein hochauflösendes Augerelektronenspektroskop der Firma Perkin-Elmer Typ PHI600 eingesetzt. Die Mikrosondenuntersuchungen erfolgten an einem Gerät der Firma Cameca (Typ Cambax).

3.6. Verschleißuntersuchungen

Zur Durchführung der Gleitverschleißuntersuchungen wurde im Rahmen der Arbeiten ein Verschleißprüfstand konzipiert und erstellt, der nach dem Prinzip Stift-Ring arbeitet (Abbildung 4 a,b). Mit diesem Prüfstand können sowohl trockene als auch ölgeschmierte Gleitpaarungen realisiert werden. Die zu untersuchenden Werkstoffe wurden als Ring gefertigt, als Gegenkörper kam ein kommerziell erhältlicher PkW-Tassenstößel aus 16 MnCr 5 zum Einsatz. Sowohl Gegenkörper als auch das Schmieröl (Motorenöl der Viskosität 10W30) wurden vor jedem Versuch erneuert. Die Ringproben wurden mechanisch auf einen Außendurchmesser von 22 mm und einer Rauigkeit von $R_T=2 \mu\text{m}$ bearbeitet. Die Ringhöhe betrug 5 mm. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen (z.B. Nocken-Stößel-Systeme) wurde die Normalkraft jeweils aus der vorgegebenen Flächenpressung in der Kontaktzone nach /46/ berechnet. Es sei hier bemerkt, daß es sich bei dieser Größe um eine Anfangsflächenpressung handelt, die sich im Verlauf des Verschleißversuches durch Einlaufeffekte verringert.

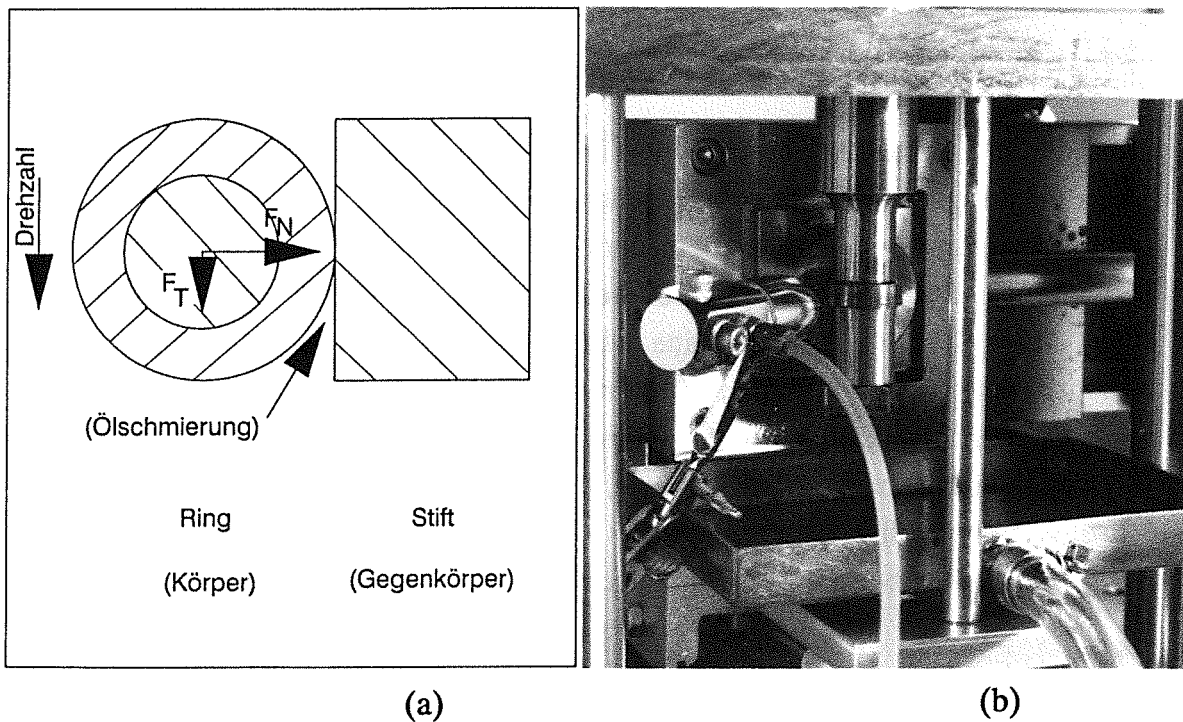


Abb. 4 a,b: Prinzip (a) und Detailaufnahme (b) des für die Verschleißuntersuchungen konzipierten und eingesetzten Verschleißprüfstandes

Der Verschleißbetrag wurde als Massenänderung der Ringe mit Hilfe einer Präzisionswaage (Anzeigegenauigkeit 10^{-5} g) gemessen. Die Ringe wurden vor dem Wiegen jeweils sehr sorgfältig gereinigt. Der massenbezogene Verschleiß des Gegenkörpers wurde aus der Breite der Verschleißmarke berechnet. Pro Meßpunkt wurden mindestens zwei Versuche gefahren. Bei Abweichungen von mehr als 10% wurden weitere Versuche zur besseren statistischen Absicherung des Ergebnisses durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde in Anlehnung an ähnliche Arbeiten /113/ gewählt, um den zeitlichen Aufwand für die zum Teil langwierigen Versuche sinnvoll zu beschränken. Die weiteren Versuchsparameter werden in Kapitel 7.1. angegeben.

4. Auswahl geeigneter Hartphasen

4.1. Anforderungsprofil

Aus der in Kapitel 2.4. aufgezeigten Werkstoffkonzeption ergeben sich für die Auswahl geeigneter Hartphasen folgende Anforderungen:

- Die Härte muß deutlich über der der Stahlmatrix liegen , um den Gefügetyp "Harte Einlagerungen in einer weichen Grundmasse" zu gewährleisten. Aus dieser Überlegung wird eine Mindesthärte von 1700 HV gefordert, was ungefähr dem 1,5- fachen der Härte von Fe_3C entspricht.
- Die Löslichkeit zwischen Hartphase und Stahlmatrix bis zur Sinter-temperatur muß so gering sein, daß die daraus resultierenden Wechselwirkungen ohne Bedeutung sind.
- Die Verfügbarkeit zu einem angemessenen Preis muß gegeben sein.

4.2. Auswahl einsetzbarer Hartphasen

Berücksichtigt man die Forderung nach der Mindesthärte und der Verfügbarkeit, so ergibt sich folgende Eingruppierung in Frage kommender Hartstoffe /47,48/:

Metallische Hartstoffe	Kovalente Hartstoffe	Heteropolare Hartstoffe
TiC (2800 HV)	B_4C (4950HV)	Al_2O_3 (2800HV)
NbC (1800 HV)	kub. BN (5000HV)	
VC (2900HV)	SiC (3500HV)	
Cr_2C_3 (2150HV)	Si_3N_4 (1700HV)	
WC (2350HV)		
Mo_2C (1660HV)		
TiN (2100HV)		
TiB_2 (3000HV)		
ZrB (2300HV)		
VB_2 (2150HV)		
NbB_2 (2600HV)		
CrB_2 (2250HV)		
Mo_2B_5 (2300HV)		
W_2B_5 (2700HV)		

Tab. 5: Eingruppierung von Hartstoffen nach ihrem Bindungszustand mit Vickershärteangaben

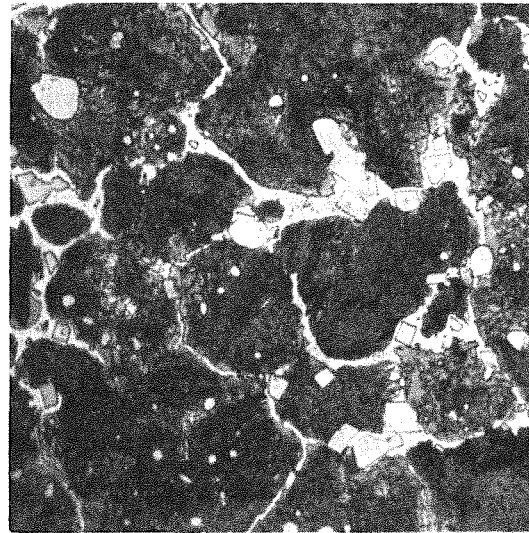
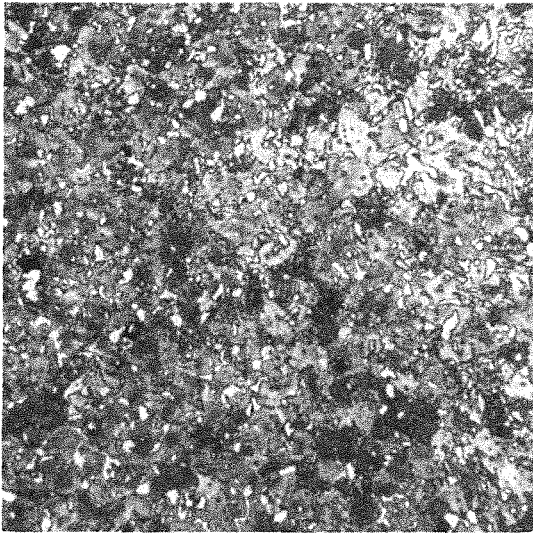
Starke Löslichkeiten zwischen der Stahlmatrix und der Hartphase sind bei den metallischen Hartstoffen zumindest dann gegeben, wenn bei der Sinterung die eutektische Temperatur zwischen Eisen und dem Hartstoff überstritten wird. Nach /32/ scheiden somit bei den Carbiden Mo_2C , WC und Cr_2C_3 aus, hier liegen die eutektischen Temperaturen deutlich unter der angestrebten Sintertemperatur von $1280\text{ }^\circ\text{C}$. VC bildet bei $1290\text{ }^\circ\text{C}$ ein Eutektikum mit Eisen und bietet sich somit als Grenzfall mit einer Sintertemperatur knapp unter dem quasibinären Eutektikum und einer erhöhten Löslichkeit an. Bei einer Sintertemperatur von $1250\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich hier bereits ein Vanadium angereichertes Fe-P-C-Korngrenzenphasennetz und eine Kohlenstoffanreicherung der Stahlmatrix aus (Bild 6b), die zu Spröbruchverhalten führen /39,40/. Die Carbide NbC und TiC bilden Eutektika mit Eisen erst bei Temperaturen von 1380 bzw. $1420\text{ }^\circ\text{C}$ /32/ und verhalten sich im Gefüge stabil (Bild 6a).

Bei der Gruppe der Nitride erweist sich das TiN bei der Sinterung als stabil, während sich das aus der Gruppe der Boride untersuchte TiB_2 beim Sintern völlig auflöst (Bild 6c). Das TiB_2 reagiert mit dem in der Stahlmatrix vorhandenen Kohlenstoff zu Titancarbid, das freiwerdende Bor bildet Eisenboride, die durch tiefschmelzende Eutektika bereits bei geringen Borgehalten große Flüssigphasenanteile initiieren /114/ und bei höheren Gehalten zu Forminstabilitäten der Preßlinge führen.

Die aufgeführten kovalenten Hartstoffe eignen sich dagegen nicht als Hartphase in einer Sinterstahlmatrix, da sie ganz oder teilweise in der Stahlmatrix gelöst werden (Bild 6d).

Al_2O_3 als Vertreter der heteroploaren Hartstoffe verhält sich wiederum stabil und führt damit zum gewünschten Gefügetyp /51/.

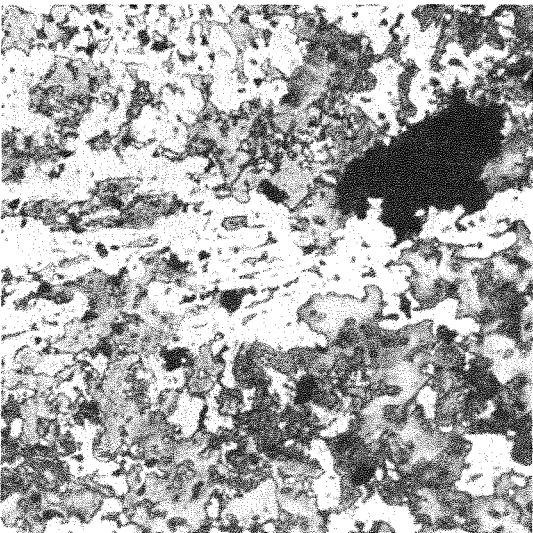
Damit ergeben sich für die weiteren Untersuchungen vier Werkstoffsysteme, die den an die Hartstoffe gestellten Anforderungen entsprechen: Eine Sinterstahlmatrix vom Typ Fe-P-C, in die die Hartstoffe NbC, TiC, TiN oder Al_2O_3 als verschleißmindernde Zweitphase eingelagert sind.



(a): Fe-0,6%P-0,9%C-10Vol%NbC

40 μm

(b): Fe-0,6%P-0,9%C-10Vol%VC

(c): Fe-0,6%P-0,9%C-10Vol%TiB₂

(d): Fe-0,6%P-0,9%C-10Vol%SiC

Abb. 6 a-d: Typische Gefügebildung der Sinterstähle in Abhängigkeit vom eingesetzten Hartstoff

4.3. Untersuchungen zur Grenzfläche Sinterstahl-Hartphase

4.3.1. Benetzungswinkel

Unter der Annahme fehlender Löslichkeit zwischen Hartphase und Stahlmatrix liegen bei Flüssigphasensinterung reine A-B-Kontakte an den Grenzflächen Stahl-Hartphase vor. Das Benetzungsverhalten spielt bei solchen Sinterkontakten eine wichtige Rolle. Wird die Zweitphase von der flüssigen Phase nicht oder nur schlecht benetzt, so kann diese nicht in den A-B-Kontakt eindringen und schwindungsfördernd wirken /48/.

Der Benetzungswinkel wird außer von der Werkstoffpaarung auch von der Temperatur und den Begleitelementen beeinflusst /52/. Das Benetzungsverhalten wurde daher bei der angestrebten Sintertemperatur von 1280 °C untersucht. Für den Benetzungstropfen wurde die Zusammensetzung Fe-8%P-2%C gewählt, die sich aus dem P-Gehalt des ternären Fe-P-C-Eutektikums /53/ und der zur Sintertemperatur gehörigen maximalen Kohlenstofflöslichkeit dieser Zusammensetzung /54/ ergibt.

Tabelle 7 gibt die so ermittelten Benetzungswinkel im Vergleich zu Literaturwerten für die Fe-Hartstoff-Systeme und zu Ergebnissen früherer Untersuchungen /30/ an Fe-P-Hartstoff-Systemen wieder.

1280°C	1450°C	1550°C
Fe-P-C--NbC: 21°	Fe-P--NbC: 28° /30/	Fe--NbC: 25° /55/
Fe-P-C--TiC: 32°	Fe-P--TiC: 45° /30/	Fe--TiC: 39° /55/
Fe-P-C--TiN: 33°	--	--
Fe-P-C--Al ₂ O ₃ : 92°	--	Fe-Al ₂ O ₃ : 135° /56/

Tab. 7: Für die Fe-P-C-Flüssigphase-Hartstoff-Paarungen ermittelte Benetzungswinkel im Vergleich zu Literaturwerten

Daraus ergibt sich für die zu untersuchenden Verbundwerkstoffe ein breites Spektrum von relativ guter Benetzung (Fe-P-C - NbC) bis zu schlechter Benetzbarkeit (Fe-P-C - Al₂O₃). Ein Vergleich mit den Literaturwerten läßt den Schluß zu, daß das Begleitelement Phosphor das Benetzungsverhalten des Eisens

geringfügig verschlechtert, während eine Sättigung der Schmelze mit Kohlenstoff den Benetzungswinkel wieder verbessert.

4.3.2. Mikroanalytische Untersuchung der Grenzfläche

Wie erwähnt, ist eine wichtige Voraussetzung dieses Werkstoffkonzeptes eine weitestgehende Unlöslichkeit der gewählten Hartstoffe in der Sinterstahlmatrix. Diese Voraussetzung muß sich aber nicht auf Wechselwirkungen im Bereich weniger Atomlagen beziehen, wie sie bei gut benetzenden Systemen die Regel sind /57/. Vielmehr sollten Lösungs- und/oder Ausscheidungsvorgänge ausgeschlossen sein, durch die sich Hartstoff- oder Matrixzusammensetzung lokal ändert und damit die Gefügeausbildung beeinflußt wird. Inwieweit diese Prämisse gewährleistet ist, wurde an Schrägschliffen durch die Grenzfläche zwischen dem erstarrten Benetzungstropfen und der Hartstoffunterlagen untersucht.

Im Rahmen der Mikrosondenuntersuchungen wurden Linescans der Elemente Fe, Ti, Nb, P, C über diese Grenzfläche erstellt. Da keinerlei Elementverteilungsgradienten festzustellen waren, müssen mögliche Reaktions- und Diffusionsbereiche unterhalb der lateralen Auflösung dieses Verfahrens (ca. $2\mu\text{m}$) /58/ liegen.

Daher wurde in weiteren Versuchen die hochauflösende Augerelektronenspektroskopie eingesetzt. Die laterale Auflösung dieses Verfahrens liegt bei den verwendeten Versuchsbedingungen bei 100-200 nm /59/. Berücksichtigt man noch die Aufspreizung möglicher Reaktionsbereiche durch den Schrägschliffwinkel von 5° , so kann die Nachweisgrenze für diese Untersuchungen mit ca. 20 nm abgeschätzt werden. Abbildung 8 a-c zeigt ein Sekundärelektronenbild (a) einer Fe-8%P-2%C-NbC Grenzfläche und die dazugehörigen Elementverteilungsbilder für Eisen (b) und Niob (c). Die durch die Probenpräparation eingetragenen Verunreinigungen der Schriffe wurden vor den Analysen durch Argonbeschuß abgetragen. Daraus erklären sich auch die Topographieeffekte im Sekundärelektronenbild, die die Gefügestrukturen erkennen lassen. Die klare Wiedergabe des Grenzflächenverlaufes in den Elementverteilungsbildern läßt auch bei dieser Analysenmethode keinerlei Anzeichen für Löslichkeiten zwischen der Stahlmatrix und dem Hartstoff erkennen. Punktanalysen entlang der Grenzfläche, wie sie in Abbildung 9 exemplarisch aufgeführt sind, bestätigen diese Feststellung. Damit können mögliche chemische Wechselwirkungszonen, sofern überhaupt vorhanden, auf

unter 20 nm abgeschätzt werden. Gleiche Ergebnisse wurden auch im System Fe-8%P-2%C - TiC ermittelt.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Fe-10 Vol%NbC-0,6%P-0,6%C-Werkstoffen lassen in den realen Werkstoffen ebenfalls keinerlei Anzeichen von Löslichkeitsbereichen erkennen /60/. Die Abbildung 10 zeigt eine solche transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Fe-P-C - NbC-Grenzfläche.

Aufgrund dieser Untersuchungen wird in der weiteren Argumentation von einer fehlenden chemischen Wechselwirkung ausgegangen werden.

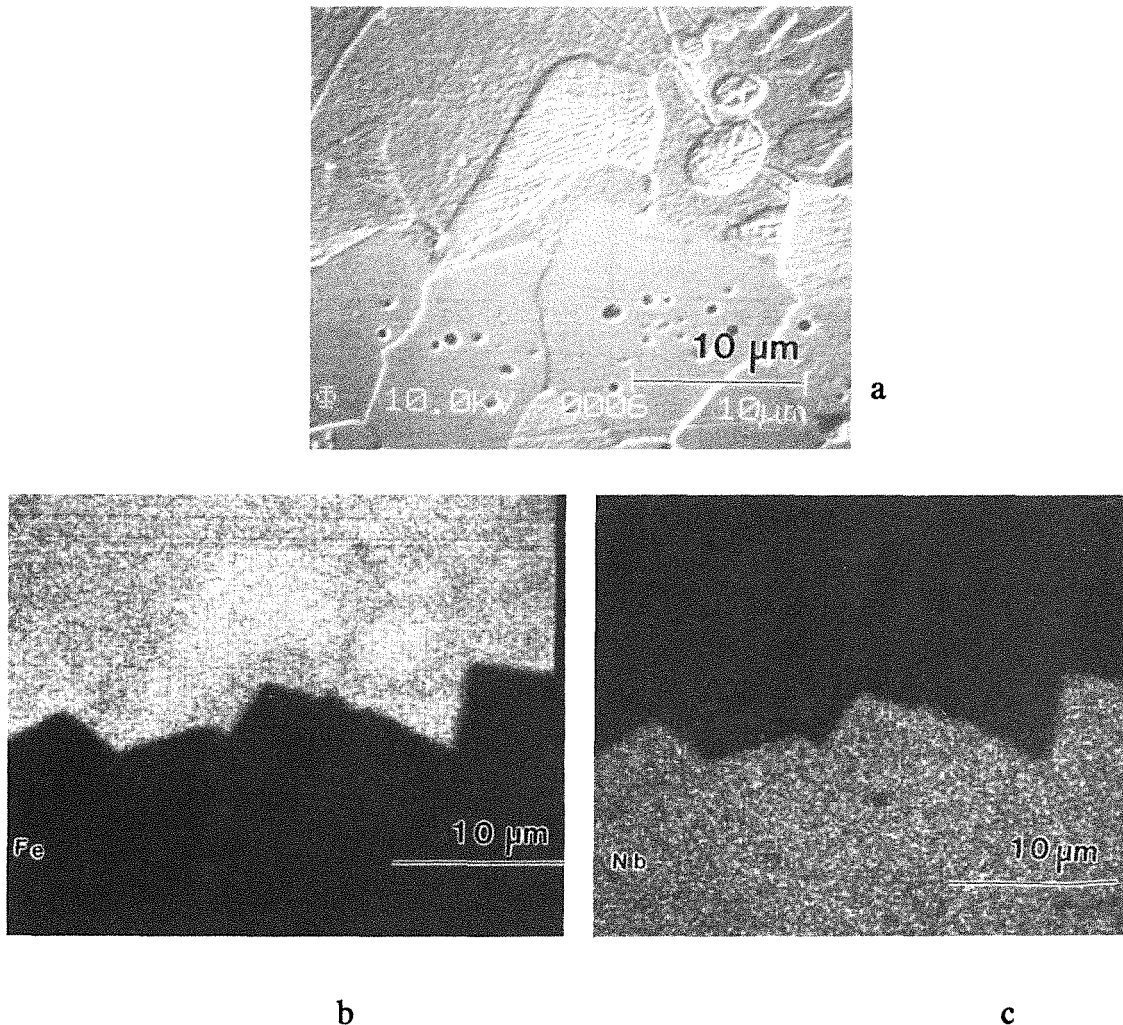


Abb. 8 a-c: Sekundärelektronenbild (a) und Elementverteilungsbilder von Eisen (b) und Niob (c) einer Fe-P-C - NbC-Grenzfläche nach dem Benetzungsversuch. Präparation zur Aufspreizung möglicher Reaktionsbereiche unter einem Winkel von 5° zur Grenzfläche

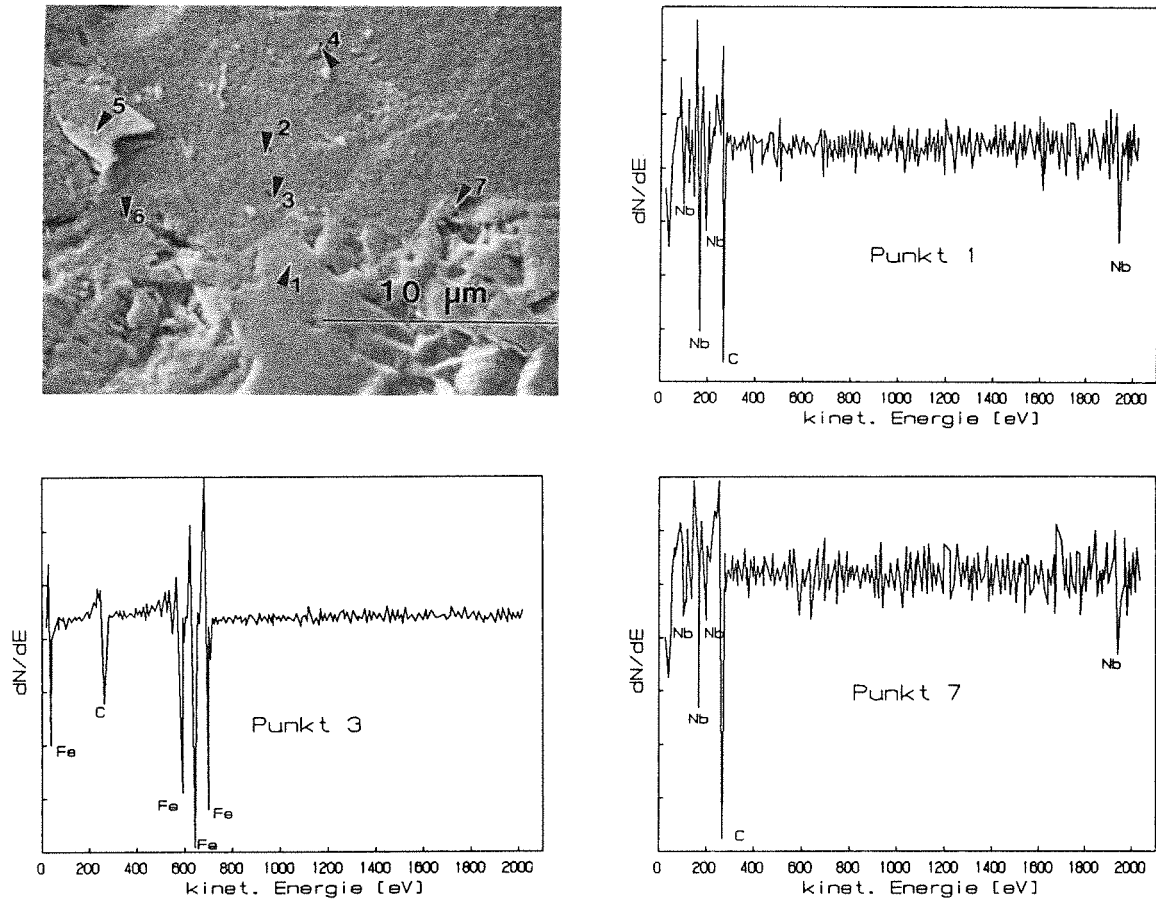


Abb. 9: Sekundärelektronenbild und zugehörige Punktanalysen einer Fe-P-C--NbC-Grenzfläche



Abb.10: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Fe-P-C - NbC - Grenzfläche im einem gesinterten Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,6%C-Werkstoff

5. Optimierung des Herstellungsprozesses

5.1. Mechanisches Legieren

5.1.1. Verfahren

Als mechanisches Legieren bezeichnet man einen Pulveraufbereitungsprozeß, bei dem die Pulver zweier oder mehrerer Werkstoffkomponenten zusammen mit Mahlkörpern in einer Hochenergiemühle vermahlen werden. Im Gegensatz zum bekannten Mahlen spröder Materialien muß die Pulvermischung hier zumindest eine relativ duktile Metallpulverkomponente enthalten /61-64/. Durch wiederholte Kaltverschweißungs- und Wiederaufbruchvorgänge zwischen den Pulverpartikeln können Verbundmetallpulver mit kontrollierter Mikrostruktur hergestellt werden. Abbildung 11 zeigt eine Prinzipskizze zum mechanischen Legieren.

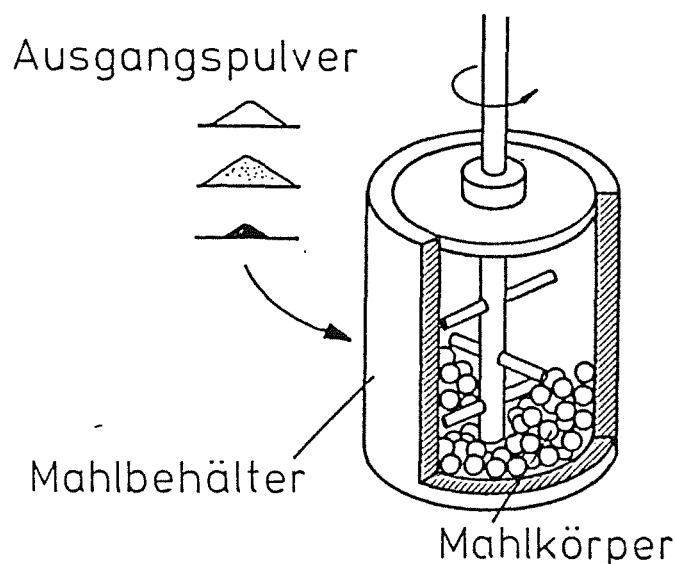


Abb. 11: Prinzipskizze zum mechanischen Legieren

Zur Beschreibung des Prozesses lassen sich in Abhängigkeit von der Prozeßdauer fünf Prozeßstadien definieren:

Anfangsstadium

Erste Mahlkörper-Pulverteilchen-Mahlkörper-Kollisionen führen bei duktilen Pulverpartikeln zu starken Verformungen, sprödere Anteile werden von den duktileren umschlossen oder brechen auf.

Stadium vorherrschender Verschweißneigung

Charakteristisch für dieses Stadium ist ein starker Anstieg der Teilchengröße, vor allem bei den größeren Partikeln. Er beruht auf der Ausbildung plättchenförmiger Teilchenstrukturen, die teilweise durch Verformung, teilweise durch Verschweißvorgänge zwischen einzelnen Pulverteilchen entstehen.

Stadium equiaxialer Partikelausformung

Mit fortschreitender Prozeßdauer sind die Pulverpartikel soweit verformt, daß nahezu alle Teilchen lamellare Strukturen aufweisen. Bei den Verschweißvorgängen läßt sich nun eine eindeutige Vorzugsrichtung entlang der Plattenoberflächen beobachten (größte Kontaktflächen). Dadurch und aufgrund der mit jedem Verschweiß- und Wiederaufbruchvorgang kleiner werdenden Lamellendicke entstehen Pulverteilchen mit equiaxial ausgerichtetem, vielschichtig lamellarem Aufbau. Aufgrund abnehmender Duktilität brechen die Pulverteilchen jetzt unter Beanspruchung öfter auf, so daß insbesondere die Teilchengröße der großen Partikel stark zurückgeht.

Stadium statistisch verteilter Verschweiß- und Aufbruchvorgänge

Im weiteren Prozeßverlauf entstehen durch Verformung, Verschweißung und wiederholtem Aufbrechen der Teilchen immer feinere Lamellenstrukturen in den Pulvern, dabei homogenisiert sich die Pulverzusammensetzung. Durch den hohen Verformungsgrad und der damit verbundenen Verfestigung werden vor allem die großen Pulverteilchen verstärkt aufgebrochen, die Streubreite der Teilchengröße nimmt ab.

Stationärer Bereich

Das Gleichgewicht zwischen Verschleiß- und Wiederaufbrechungsvorgang ist erreicht. Die Teilchengrößen liegen in einem konstanten Bereich mit relativ enger Streubreite.

Dieses Verfahren wurde in den letzten Jahren auf zahlreichen Gebieten erfolgreich eingeführt. Als Beispiele seien hier vier große Einsatzgebiete genannt: ODS-Superlegierungen, Aluminiumlegierungen, amorphe Metalle, ferritische Stähle /65/. Daß dieses Verfahren auch zur homogenen Verteilung von verschleißmindernden Hartphasen in einer Sinterstahlmatrix eingesetzt werden kann, wurde bereits in /30/ nachgewiesen.

Da es aufgrund der bisherigen Erfahrungen für die Optimierung der Eigenschaften ein unverzichtbarer Prozeßschritt ist, wurde das mechanische Legieren für die zu entwickelnden Sinterstähle grundlegend auf Einsatzmöglichkeit und Prozeßführung hin untersucht /60,66/.

5.1.2. Charakterisierung mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver

Die Untersuchungen zum mechanischen Legieren wurden- wie auch weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit- an Werkstoffen einer nominellen Standardzusammensetzung Fe-10 Vol%NbC- 0,6%P -0,9%C durchgeführt. Als Eisenbasispulver diente das Carbonyleisen- (BASF, Typ CS, $D_{50}=5\mu\text{m}$) und das wasserverdünnte Eisenpulver ASC100.29 (Höganäs, $D_{50}=98\mu\text{m}$).

5.1.2.1. Einfluß der Prozeßdauer und der Ausgangspartikelgröße

Abbildung 12 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Pulverschleife mechanisch legierter Fe-NbC-P Pulver (Ausgangspulver ASC100.29) in Abhängigkeit von der Prozeßdauer.

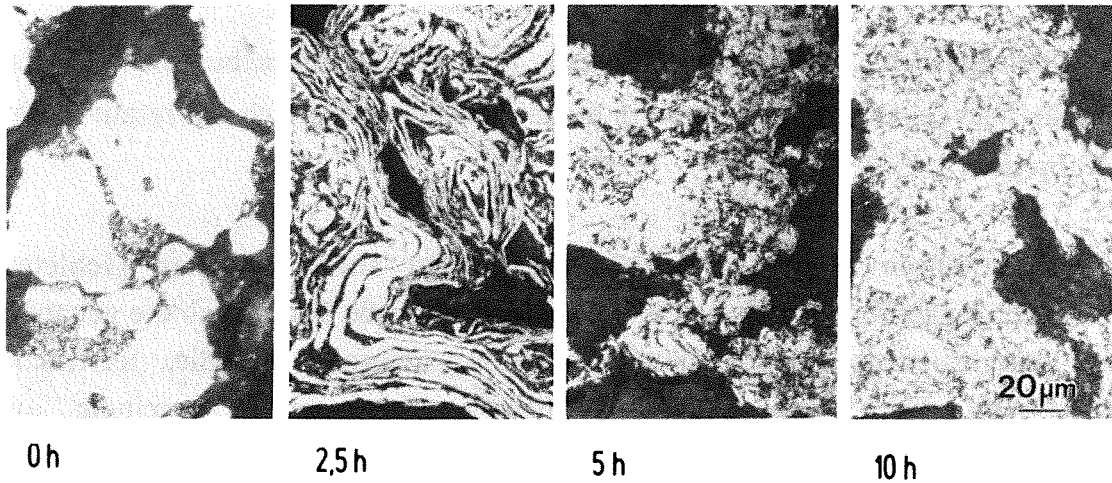
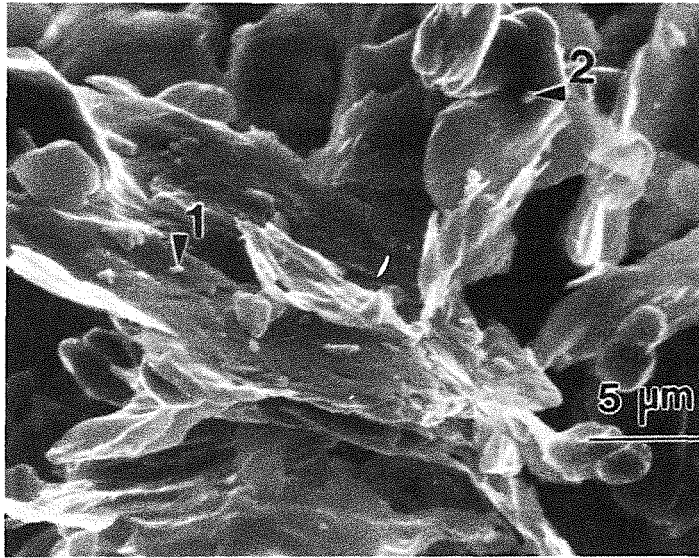
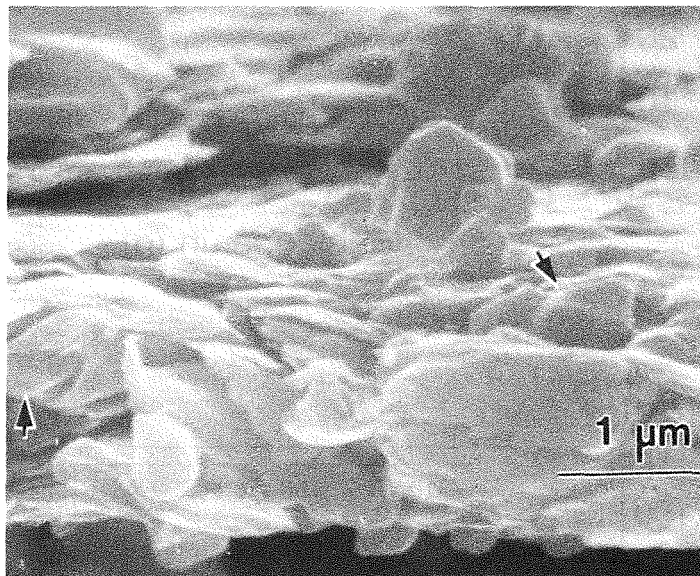


Abb. 12: Pulverschleife mechanisch legierter Fe-NbC-P Pulver in Abhängigkeit von der Mahldauer (lichtmikroskopisch)

Während bei den Ausgangspulvern (0h) eine heterogene Mischung aus Fe- und NbC- Pulver vorliegt, bilden sich mit fortschreitender Prozeßdauer Verbundpulver aus, deren lamellare Struktur immer feiner wird. Dabei werden die Hartstoff-Teilchen sehr fein und gleichmäßig in das Verbundpulver eingebunden. Abbildung 13 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher mechanisch legierten Partikel. Die aufgebrauchten Pfeile kennzeichnen exemplarisch schon teilweise eingebaute NbC-Teilchen (Bild 13a). Durch das mechanische Legieren werden aber auch die recht spröden Fe_2P -Pulver, die als Träger des Sinteradditivs Phosphor dienen, zerkleinert und an die Fe-Partikel anlegiert (Bild 13b).



(a)

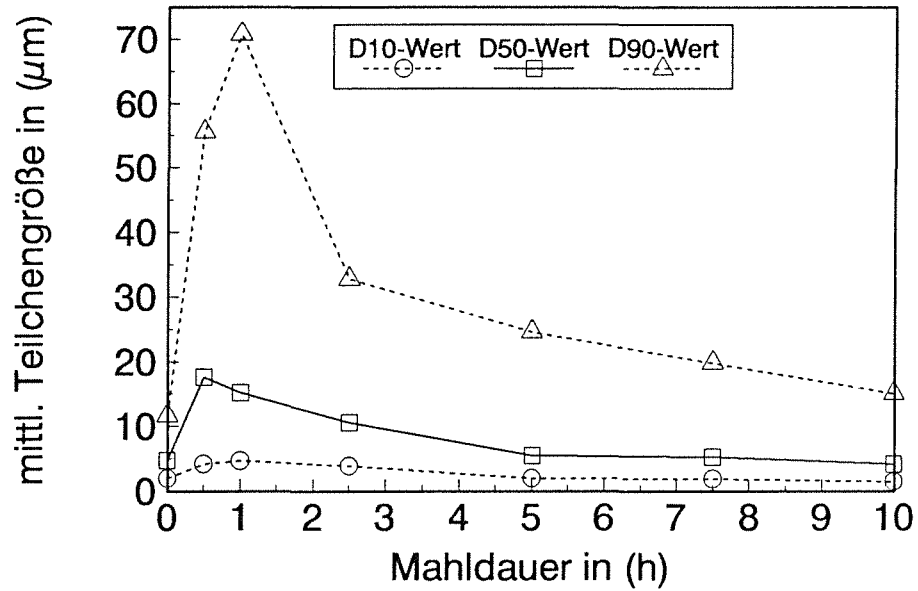


(b)

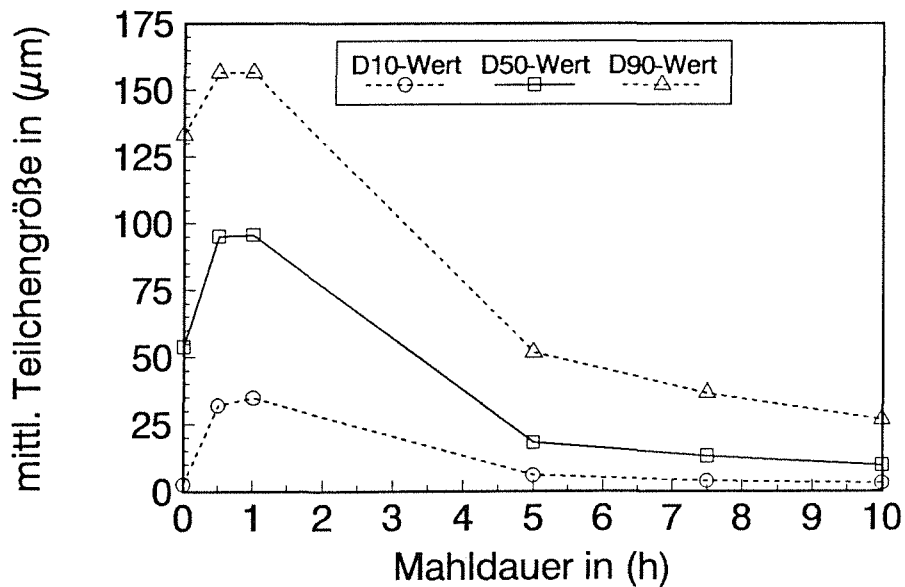
Abb. 13 a,b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mechanisch legierten Pulverteilchen: (a): Einbau von NbC-Partikeln in Eisenpulver; (b): Zerkleinerung und Anlagerung von Fe_2P -Teilchen an Eisenpulver

Partikelgrößenmessungen (Abbildung 14 a,b) weisen für beide Ausgangspulver typische Teilchengrößenverteilungen mit gleichen Abhängigkeiten von den jeweils durchlaufenen Prozeßstadien auf. Die maximale Verschweißneigung liegt in beiden Fällen bei 0,5-1 Stunde. Allerdings ist bei feinen Ausgangspulvern die Partikelgrößenzunahme stärker ausgeprägt. Nach Überschreiten des Verschweißmaximums nehmen die Teilchengrößen wieder ab und ergeben nach Erreichen des stationären Bereiches meßtechnisch nahezu die gleichen Partikelgrößen wie zu Beginn des Prozesses. Bei den gröberen Ausgangspulvern ist

die Teilchengrößenzunahme geringer, dafür werden die Pulver nach einsetzender Kaltverfestigung im Vergleich zu den Ausgangskorngrößen deutlich verfeinert. Die Morphologie der mechanisch legierten Pulverteilchen ist flittrig, wobei sowohl Lamellengröße als auch Dicke mit zunehmender Prozeßdauer abnehmen.



(a)

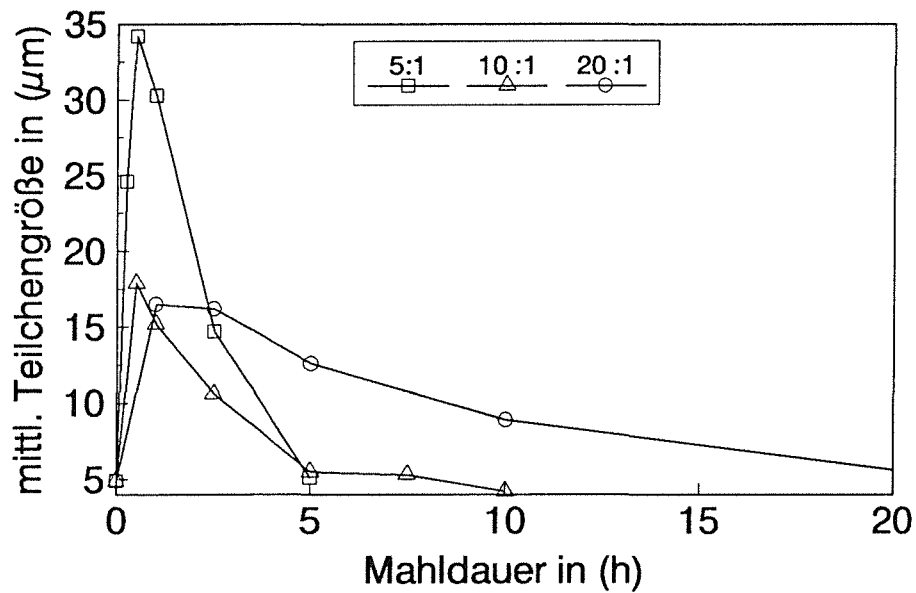


(b)

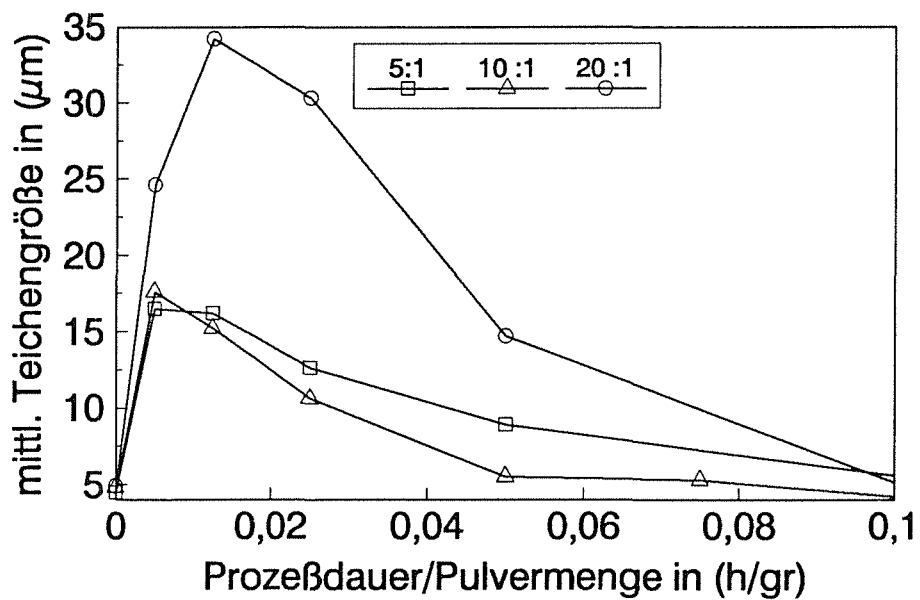
Abb. 14 a,b: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Mahldauer für feine Fe-Ausgangspulver (Carbonyleisen) (a) und grobe Fe-Ausgangspulver (ASC100.29) (b)

5.1.2.2. Einfluß des Mahlkörper-Pulververhältnisses auf den Wirkungsgrad des Prozesses

Neben der Mahldauer und der Teilchengröße der Ausgangspulver gibt es beim mechanischen Legieren noch eine ganze Reihe von Verfahrensparametern, die den Prozeß und vor allem seinen Wirkungsgrad beeinflussen. Insbesondere kann ein starker Einfluß des Mahlkörper- zu Pulververhältnisses nachgewiesen werden. Abbildung 15 a zeigt für Mahlkörper- zu Pulververhältnisse von 20:1, 10:1 und 5:1 mittlere Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Mahldauer. Bezieht man die verwendeten Attritormahldauern auf die eingesetzten Pulvermengen und definiert damit einen spezifischen Wirkungsgrad des Prozesses, so zeigen sich immer noch deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Chargierungen (Abbildung 15 b): Ein Vergleich der 10:1- gegenüber der 5:1-Charge verdeutlicht, daß in beiden Fällen die Pulver den Bereich vorherrschender Verschleißneigung vom Wirkungsgrad her ähnlich durchlaufen. Die anschließende Pulververfeinerung (Wiederaufbrechen) läuft aber für höhere Mahlkörper- zu Pulververhältnisse wesentlich schneller ab, hier ist der Wirkungsgrad für Verhältnisse von 10 :1 besser. Reduziert man den Pulveranteil weiter (Mahlkörper- zu Pulververhältnis von 20:1), so steigt die Verschleißneigung der Pulver deutlich an , was längere Prozeßdauern für das Erreichen des stationären Bereiches erforderlich macht. Trotzdem sind hier die Gesamtprozeßdauern am kürzesten, vom Wirkungsgrad des Prozesses ist jedoch ein mittleres Verhältnis von 10:1 am günstigsten. Dieses Mahlkörper zu Pulververhältnis wurde daher für alle weiteren Untersuchungen verwendet.



(a)



(b)

Abb. 15 a,b: Mittlere Partikelgrößen des Carbonyleisens in attritierten Mischungen für unterschiedliche Mahlkörper- zu Pulver- Gewichtsverhältnisse in Abhängigkeit von der Mahldauer (a) und von dem Mahldauer/Pulvermassen Verhältnis (spezifischer Wirkungsgrad des Attritors) (b)

5.1.3. Röntgenographische Untersuchung mechanisch legierter Pulver

Vor allem im Bereich der Amorphisierung bestimmter Metallpulvermischungen durch mechanisches Legieren wird die Röntgenfeinstrukturanalyse oft neben dem Nachweis von Röntgenamorphität zur Bestimmung der Kristallitgröße der Pulver in Abhängigkeit von der Mahldauer eingesetzt /z.B. 67/. Dabei kann aus der Peakverbreiterung nach der Scherrer-Formel die Kristallitgröße bestimmt werden:

$$d = k \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad /68/$$

d: Kristallitgröße

k: Konstante

λ : Wellenlänge

β : Peakverbreiterung in halber Peakhöhe

Θ : Bragg-Winkel

Diese Methode wurde ebenfalls zur Charakterisierung mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver eingesetzt.

Abbildung 16 zeigt die Verbreiterung der Röntgenpeaks für Fe (110) und NbC (111) in Abhängigkeit von der Mahldauer, Bild 17 die nach der oben beschriebenen Methode berechneten Kristallgrößen.

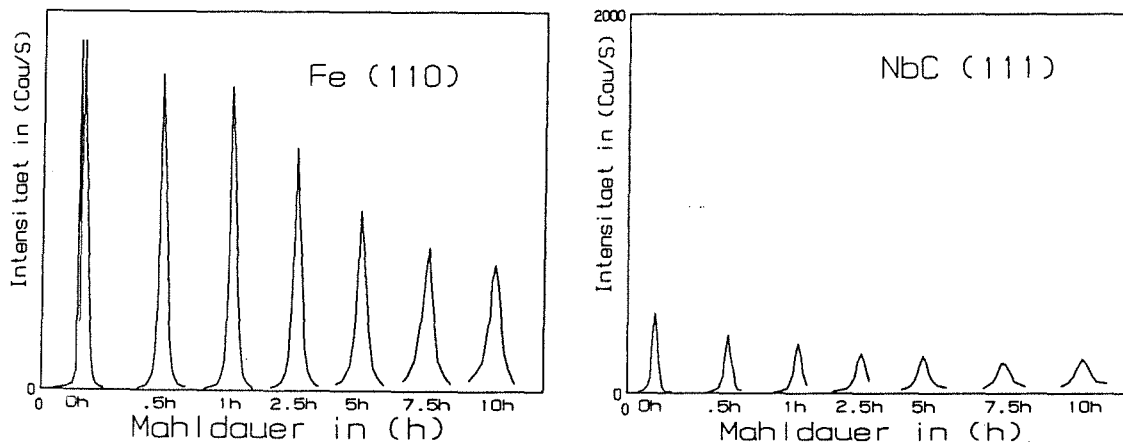


Abb. 16: Röntgenspektren mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver nach unterschiedlichen Mahldauern (Fe (110) und NbC (111) - Peak)

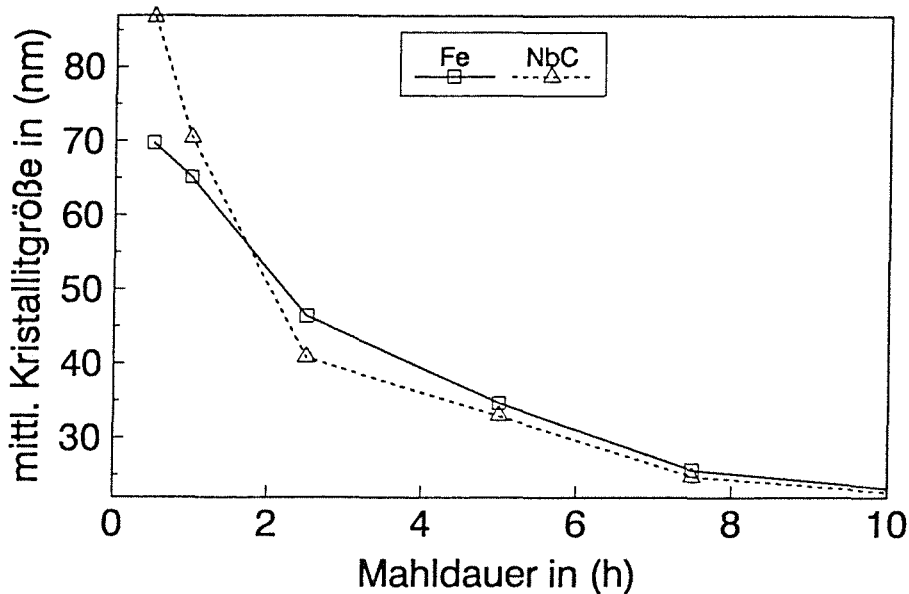


Abb. 17: Berechnete Kristallitgrößen mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver in Abhängigkeit von der Mahldauer

Es wird deutlich, daß die so ermittelten Werte mit fortschreitender Prozeßdauer gegen einen Grenzwert im Bereich von 20nm laufen, der Prozeß ähnlich wie bei der Prozeßbewertung mittels Partikelgrößenmessung (Kapitel 5.1.2.1.) nach ca. 5h weit fortgeschritten ist (stationärer Bereich). Gleichzeitig ist der Kristallitgrößenabfall zu Beginn des Prozesses für die Hartphasenpartikel stärker als für die Fe-Kristallite.

Obwohl diese Methode für mechanisch legierte Pulver öfter eingesetzt wird, muß diese Quantifizierung im Hinblick auf die ermittelten Absolutwerte jedoch kritisch bewertet werden. Nach /69/ können röntgenographische Kristallitgrößenbestimmungen nämlich zu unrichtigen Resultaten führen, wenn stark gestörte Kristallgitter vorliegen. Ein so intensiver Mahlprozeß, der starke Verformung, Kaltverschweißen und Aufbrechen der Teilchen bewirkt, dürfte auch zu einer sehr hohen Defektdichte in den Gittern führen. Diese Defektstrukturen bewirken genau wie Korngrenzen eine Peakverbreiterung, eine anteilige Aufspaltung beider Effekte ist nach dieser Methode nicht möglich.

5.2. Weitere Pulververarbeitungsschritte

5.2.1. Pulverglühbehandlungen und Preßverhalten mechanisch legierter Pulver

Die starke Kaltverfestigung der Eisenpartikel durch das mechanische Legieren steht einer guten Verpreßbarkeit der Pulver entgegen. Abbildung 18 zeigt den Abfall der bei 550MPa Preßdruck erzielten Gründichten mit fortschreitender Mahldauer.

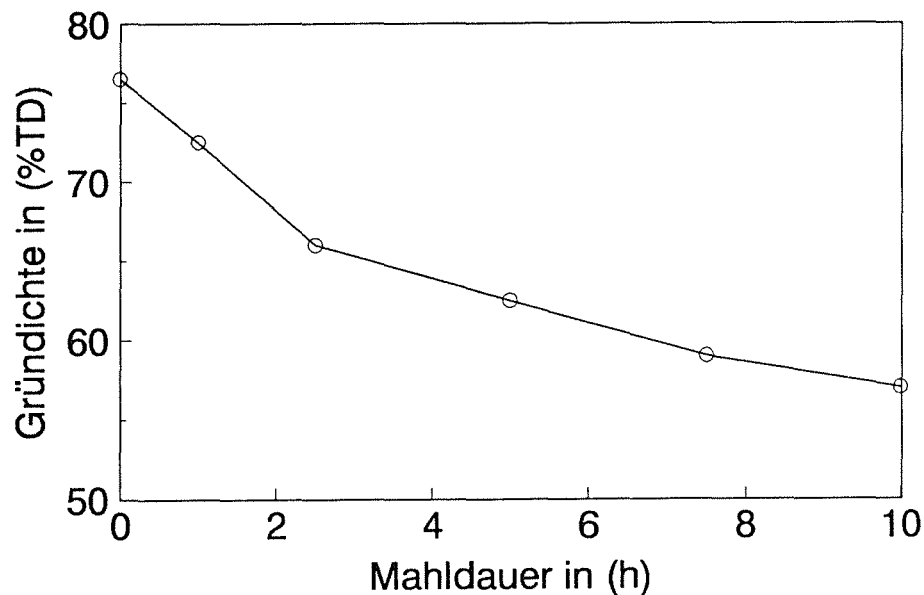


Abb. 18: Gründichten mechanisch legierter Fe-NbC-P Pulver bei einem Preßdruck von 550 MPa in Abhängigkeit von der Mahldauer (Fe-Basispulver: Carbonyleisen, keine Glühbehandlung nach dem Attritieren)

Über einen Weichglühvorgang läßt sich die Kaltverfestigung der Pulver jedoch teilweise wieder rückgängig machen. Die mechanisch legierten Pulver wurden daher nach einem Trocknungsschritt (Vakuum, 180°C) in einem Laborrohrföfen unter Wasserstoff bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Stunde geblüht. Die Glüh­temperatur muß dabei in Abhängigkeit vom Verformungsgrad und den Ausgangspulvern (Pulveraktivität) so gewählt werden, daß die Kaltverfestigung möglichst weitgehend rückgängig gemacht wird, die Pulver aber nicht zu stark zusammensintern, so daß der Sinterkuchen noch zu zerkleinern ist.

In Abbildung 19 ist die bei einem Preßdruck von 550MPa erreichte Gründichte für beide Fe-Ausgangspulver nach unterschiedlichen Mahldauern über der Glüh­temperatur aufgetragen.

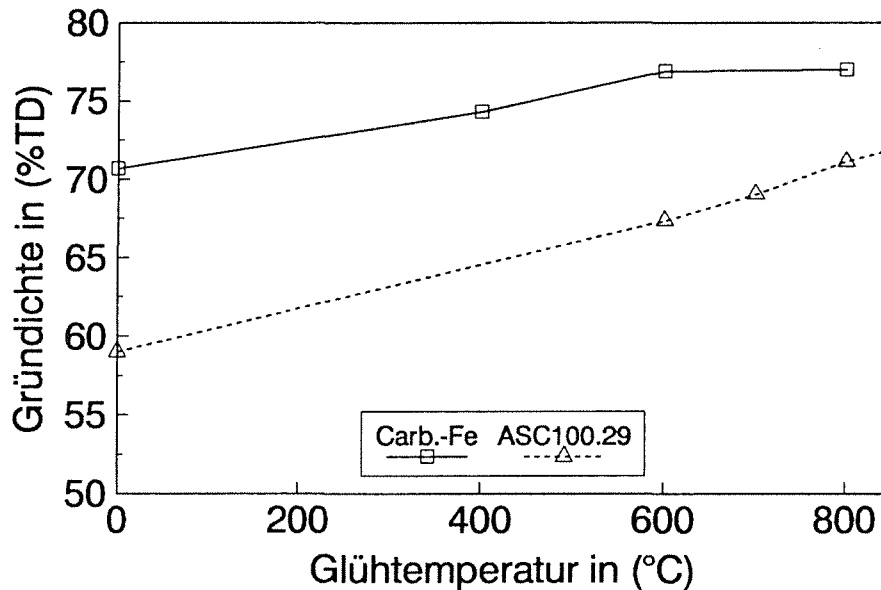


Abb. 19: Verpreßbarkeit mechanisch legierter Fe-NbC-P Pulver in Abhängigkeit von der Glüh­behandlung (Attritierdauer: Carbonyleisen: 1 h, ASC 100.29: 7,5 h)

Die länger attritierten (7,5 h), gröberen Pulver erreichen auch bei sehr hohen Glüh­temperaturen nicht ganz die gleiche Preßdichte der Ausgangspulver. Als Kompromiß zwischen verbesserter Preßdichte und dem Zusammensintern der Pulver empfiehlt sich hier eine Glüh­temperatur von 800°C.

Die kurz attritierten (1 h), aus Carbonyleisen hergestellten Pulver liefern bereits bei Glüh­temperaturen von 600°C Gründichten, die denen der Ausgangspulver entsprechen. Höhere Glüh­temperaturen führen hier zu einer starken Verfestigung des Sinterkuchens, so daß sich für diese Pulver eine Glüh­temperatur von 600°C empfiehlt.

Röntgenfeinstrukturanalysen solchermaßen weichgeglühter Pulver lassen nach der Wärmebehandlung keine Peakverbreiterung mit zunehmender Mahldauer mehr erkennen (Abbildung 20). Das läßt darauf schließen, daß die Defektstrukturen in den Fe-Partikeln weitgehend ausgeheilt sind und auch die Kristallitverfeinerungen über Rekristallisation zurückgebildet wurden.

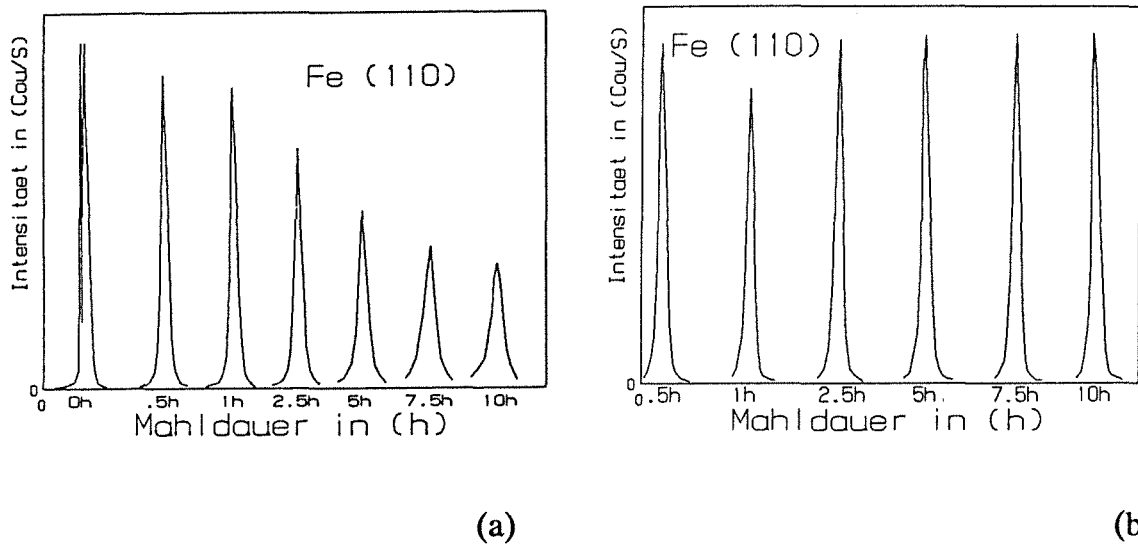
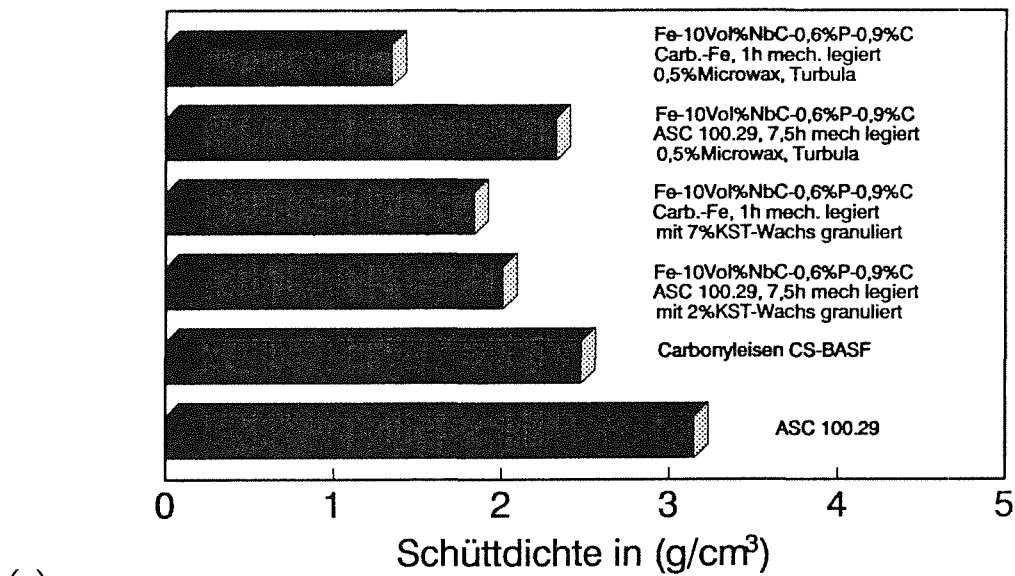


Abb. 20: Röntgenspektren mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver vor (a) und nach (b) einer Glühbehandlung bei 800°C in Abhängigkeit von der Mahldauer (Fe (110)-Peak)

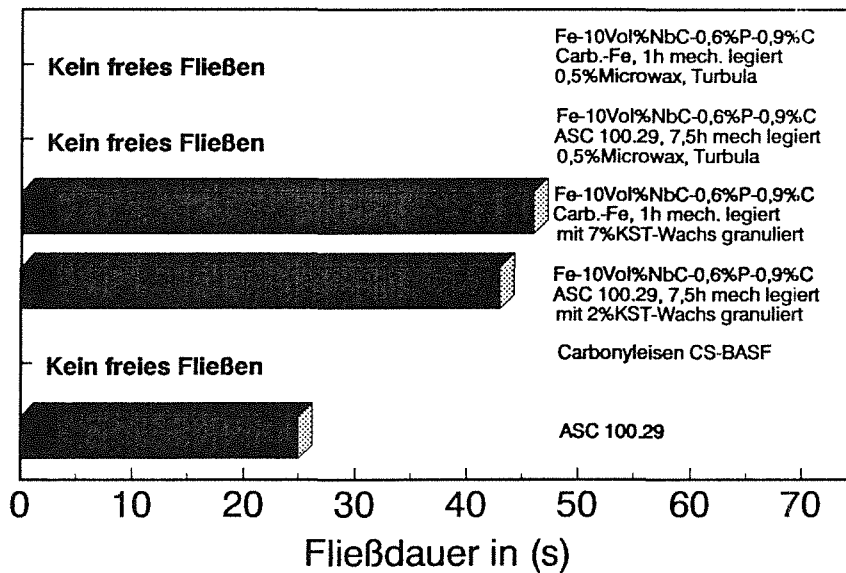
5.2.2. Schüttdichten, Fließverhalten und Granulierbarkeit mechanisch legierter Pulver

Durch die stark flittrige Form der mechanisch legierten Pulver und ihrer geringen Partikelgrößen ist das Fließverhalten und zumindest bei Verwendung von Carbonyl-Fe-Ausgangspulver auch die Schüttdichte für mögliche industrielle Anwendungen zu schlecht. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften bieten sich unterschiedliche Granulationsverfahren an. Möglich ist hier eine thermische, eine mechanische sowie eine Granulation mit Hilfe von Granulierzusätzen /48/. Aufgrund beschränkter experimenteller Möglichkeiten sollen hier nur Untersuchungen zum letzten Weg aufgeführt werden.

Dazu wurden die mechanisch legierten Pulver in eine Wachs-Ethanol-Suspension (KST-Wachs, Fa. Höchst) eingerührt, bis eine pastenförmige Masse entsteht. Diese wird durch ein Sieb mit Maschenweiten von 250 μ m gepreßt und anschließend in Vakuum getrocknet. Nach dem Absieben der Pulverfraktion < 56 μ m erhält man als Siebrückstand ein Pulver-Wachs-Granulat, dessen Schüttdichte und Fließverhalten in Abbildung 21a,b dargestellt sind.



(a)



(b)

Abb. 21: Schüttdichten (a) und Fließdauern (b) der mechanisch legierten Fe-NbC-P-Pulver mit und ohne Granulation im Vergleich zu den beiden Fe-Basispulvern

Man erreicht so freifließende Granulate mit Fließdauern um 45s. Allerdings benötigen aus Carbonyleisen hergestellte mechanisch legierte Pulver sehr hohe Wachsgehalte (7 Gew.%), die das Verpressen und vor allem das Ausbrennen der Preßhilfsmittel sehr erschweren. Die aus ASC100.29 hergestellten Pulver lassen

freies Fließen bereits bei Wachsgehalten von 2% zu, hier ist die weitere Verarbeitung unkritisch.

Bei dem Vergleich der Schüttdichten liefern die aus ASC100.29 hergestellten Pulver die besten Ergebnisse mit Schüttdichten um $2,4 \text{ g/cm}^3$, die aus Carbyloleisen hergestellten Pulver erreichen nur Schüttdichten von $1,35 \text{ g/cm}^3$. Die Granulate liegen mit Schüttdichten um 2 g/cm^3 im mittleren Bereich. Sekundärelektronenbilder (Abbildung 22) lassen ebenfalls auf einen sehr lockeren Aufbau der Granulate schließen.

Sicherlich kann diese Granulationsmethode, die hier nicht mit anderen möglichen Verfahren verglichen wurde, nicht als optimiert angesehen werden. Es wurde aber ein gangbarer Weg aufgezeigt, die Verarbeitbarkeit dieser Pulver zu gewährleisten.

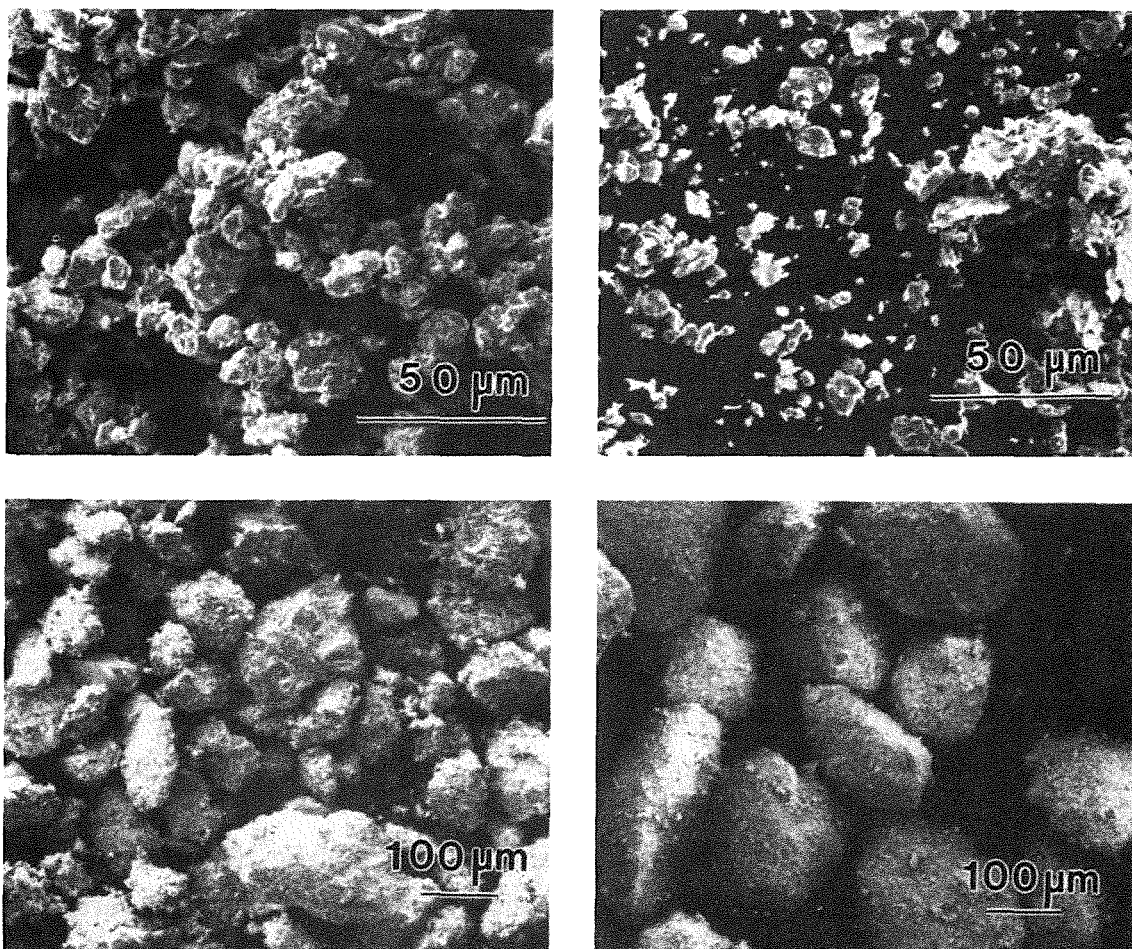


Abb. 22.: Sekundärelektronenbilder nicht granulierter (oben) und granulierter (unten) mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver, Fe-Basispulver links : ASC100.29, rechts: Carbyloleisen

5.3. Sinterverhalten und Gefügeausbildung

5.3.1. Flüssigphasensintern im Fe-P-C-System

Die erforderlichen hohen Sinterdichten machen wegen des Fehlens von Eutektika zwischen der Sinterstahlmatrix und der eingelagerten Hartphase den Einsatz eines sinterfördernden Additivs notwendig. In den vorangegangenen Arbeiten /30/ wurden gute Ergebnisse durch geringe Phosphorzusätze erzielt (siehe Kap. 2.5.). Phosphor bildet mit Eisen ein stabiles binäres Eutektikum bei 1050°C und einem Phosphorgehalt von 10,5% /70/. Daneben wird in /53/ ein instabiles Eutektikum bei 950°C und einem Phosphorgehalt von 11,5% angegeben. Die Art des Kristallisationsverlaufs hängt von der Abkühlgeschwindigkeit und von Begleitelementen ab. Für das ternäre Fe-P-C-System wird als eutektische Temperatur 967°C /53/, die eutektische Zusammensetzung mit Fe-6,9%P-2,4%C angegeben /71/. Damit weisen sowohl das binäre als auch das ternäre System die Voraussetzung zur Flüssigphasenbildung in heute üblichen Sinter-temperaturbereichen auf. Gleichzeitig wirken sich Phosphorzusätze stabilisierend auf das α -Gebiet des Eisens aus, so daß auch im Bereich des Festphasensinterns aufgrund des wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten im α -Gebiet eine sinterfördernde Wirkung vorliegt /72/.

Zu hohe Phosphorgehalte können allerdings zu einer versprödenden Korngrenzenbelegung führen, weshalb der Phosphorgehalt sorgfältig abzustimmen ist. Für binäre Fe-P-Sinterstähle können aus der Summe der Eigenschaften Phosphorgehalte um 0,6%P als optimal angesehen werden /72/. Mit diesem Legierungsanteil wurden auch in /30/ für hartphasenhaltige Sinterstähle gute Ergebnisse erzielt.

Zur Festlegung geeigneter Phosphorgehalte wurden an Fe-10Vol%NbC-x%P-0,9%C- Werkstoffen das Schwindungsverhalten und die Porenverteilung untersucht. Dilatometeruntersuchungen weisen für phosphorfremde Werkstoffe eine sehr geringe Schwindung aus (Abbildung 23). Bereits Phosphorgehalte von 0,3% führen aber nach Überschreiten der ternären eutektischen Temperatur zu einem starken Abknicken der Schwindungskurven, typisch für Flüssigphasensintern.

Dabei spielt es keine Rolle, ob als Phosphorlegierungsträger Fe_3P oder Fe_2P eingesetzt wird /73/. Lediglich in der Aufheizphase setzt bei Fe_3P -haltigen Proben die Schwindung etwas früher ein, die Verdichtungsgeschwindigkeit erreicht dafür nicht so hohe Werte. Dagegen ist die Partikelgröße dieser Legierungsträger im Hinblick auf Sekundärporenbildung und die Werkstoffeigenschaften wesentlich /74/. Bild 25 zeigt einen Anschliff einer bis 1200°C aufgeheizten und dann in Wasser abgeschreckten Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Probe, bei der Fe_2P -Pulver in einer ausgewählten Körnung zwischen 80 und $112\ \mu\text{m}$ eingebracht wurde. Neben den noch verbleibenden Primärporen (1) hat sich an der Stelle des vormaligen Fe_2P -Teilchens eine Pore (2) entsprechend der ausgewählten Körnung gebildet. Zwar werden solche Poren durch erhöhte Sintertemperatur und Haltezeit verkleinert und abgerundet, für eine weitgehende Eliminierung des Porenraums ist aber eine möglichst feine Einbringung des Sinterhilfsmittels wesentlich.

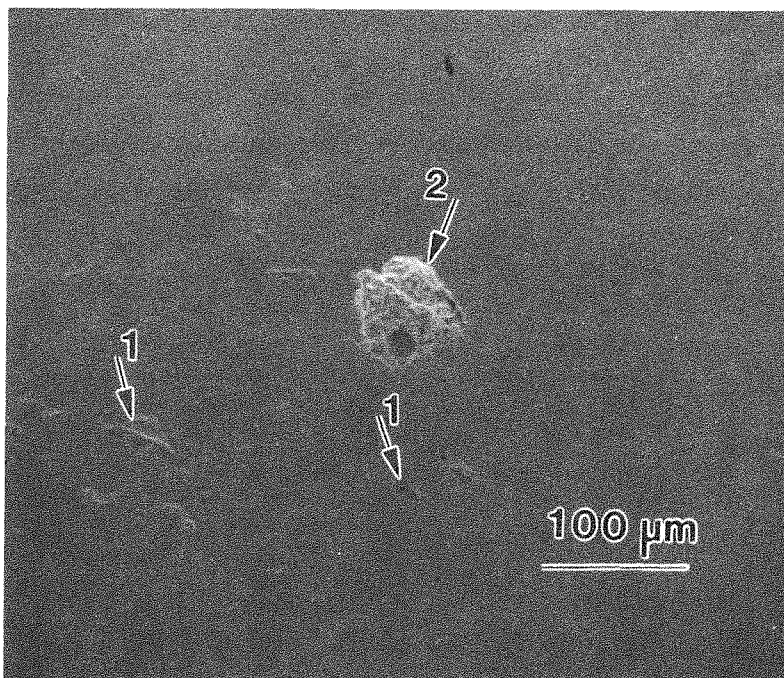


Abb. 25: Primär- (1) und Sekundärporen (2) einer auf 1200°C aufgeheizten und abgeschreckten Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C- Probe, bei der ausschließlich Fe_2P -Pulver der Korngröße $80\text{-}112\ \mu\text{m}$ eingesetzt wurden.

5.3.2. Einfluß des mechanischen Legierens und weiterer Prozeßschritte auf das Sinterverhalten und die Gefügeausbildung

Aufgrund ihrer Sprödigkeit werden die Fe_2P -Phasen beim mechanischen Legieren sehr fein zerkleinert und an die Fe-Partikel angepreßt (siehe Kapitel 5.1.2.). Gleichzeitig werden die spezifische Oberflächen der Eisenpartikel und deren Defektdichte wesentlich vergrößert. Auf der anderen Seite führt eine schlechtere Verpreßbarkeit lange attritierter Pulver und ein trotz Glühung erhöhter Sauerstoffgehalt [60] zu einem schlechteren Sinterverhalten. Diese beiden gegenläufigen Erscheinungen führen bei den bei 1280°C gesinterten Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,6%C-Werkstoffen zu einem starken Anstieg der Sinterdichten nach kurzen Attritierdauern und einem Abfall nach längerer Attritierdauer (Abbildung 26). Einen Vergleich der Dilatometerkurven einer nicht mechanisch legierten und einer für eine Stunde mechanisch legierten Probe zeigt Abbildung 27. Bei der mechanisch legierten Qualität wird die α - γ -Umwandlung der Legierung bereits stärker unterdrückt, der Einsatz der von der Flüssigphase bedingten Schwindung beginnt früher und die Sinterung führt früher zu hoher Schwindung. Bedingt werden diese Effekte durch die drastische Verfeinerung der Fe_2P -Partikel und den damit verkürzten Diffusionswegen zum Erreichen der eutektischen Zusammensetzung (zwischen Fe und Fe_2P). Im Hinblick auf die Gefügeausbildung zeigt sich bei den aus feinen Eisenpulvern (Carbonyleisen) hergestellten Proben ebenfalls nach kurzen Attritierdauern (0,5 h) die beste Carbidgebung, Porenverteilung und eine stark verringerte Matrixkorngröße im Gefüge (Abbildung 28).

Verwendet man die gleiche Attritierdauer für die groben Ausgangspulver, so zeigt die Hartstoffverteilung noch ausgeprägt zeilige Strukturen (Abbildung 29). Erst nach Prozeßdauern von 7,5 h ist hier die gleiche homogene Verteilung im Gefüge erreicht wie bei den feinen, kurz attritierten Pulvern. Zusammen mit einer veränderten Glühbehandlung (Kapitel 5.2.1.) lassen sich durch längere Attritormahldauern also auch mit groben Fe-Ausgangspulvern gleiche Gefügestrukturen erreichen (Vergleich Abbildung 28 und 29) wie mit dem feineren und teureren Carbonyleisenpulver. Die erzielten Sinterdichten liegen fast identisch bei 98,5%TD für Werkstoffe der Zusammensetzung Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C.

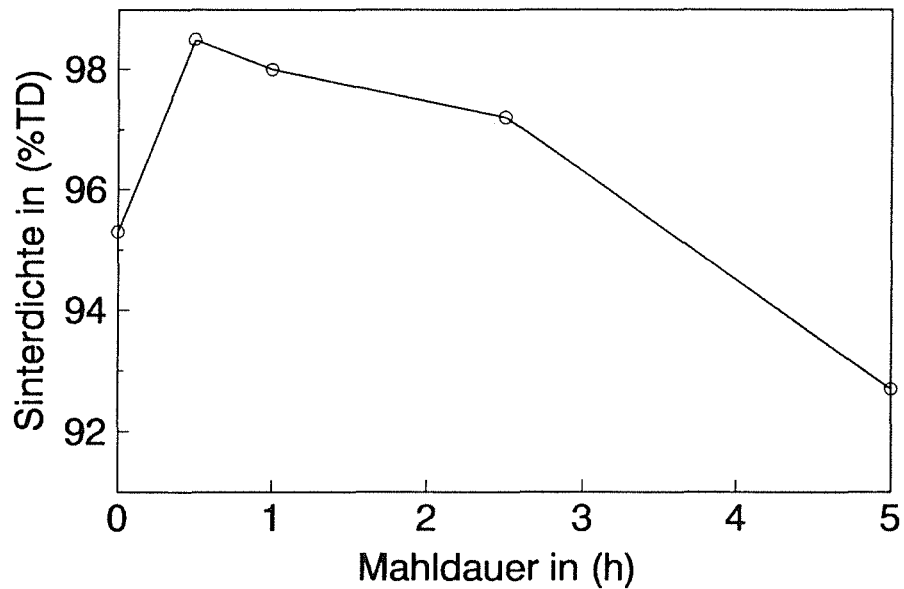


Abb. 26: Dichten der bei 1280°C gesinterten Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Mahldauer

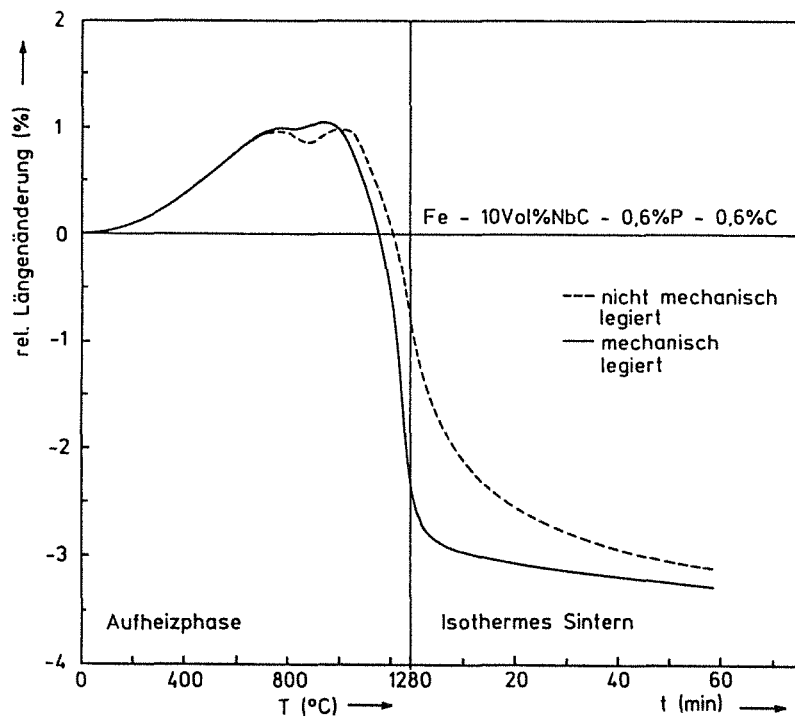


Abb. 27: Dilatometrisch ermittelte Schwindungsverläufe eines nicht mechanisch legierten und eines mechanisch legierten (1h) Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,6%C-Sinterstahls

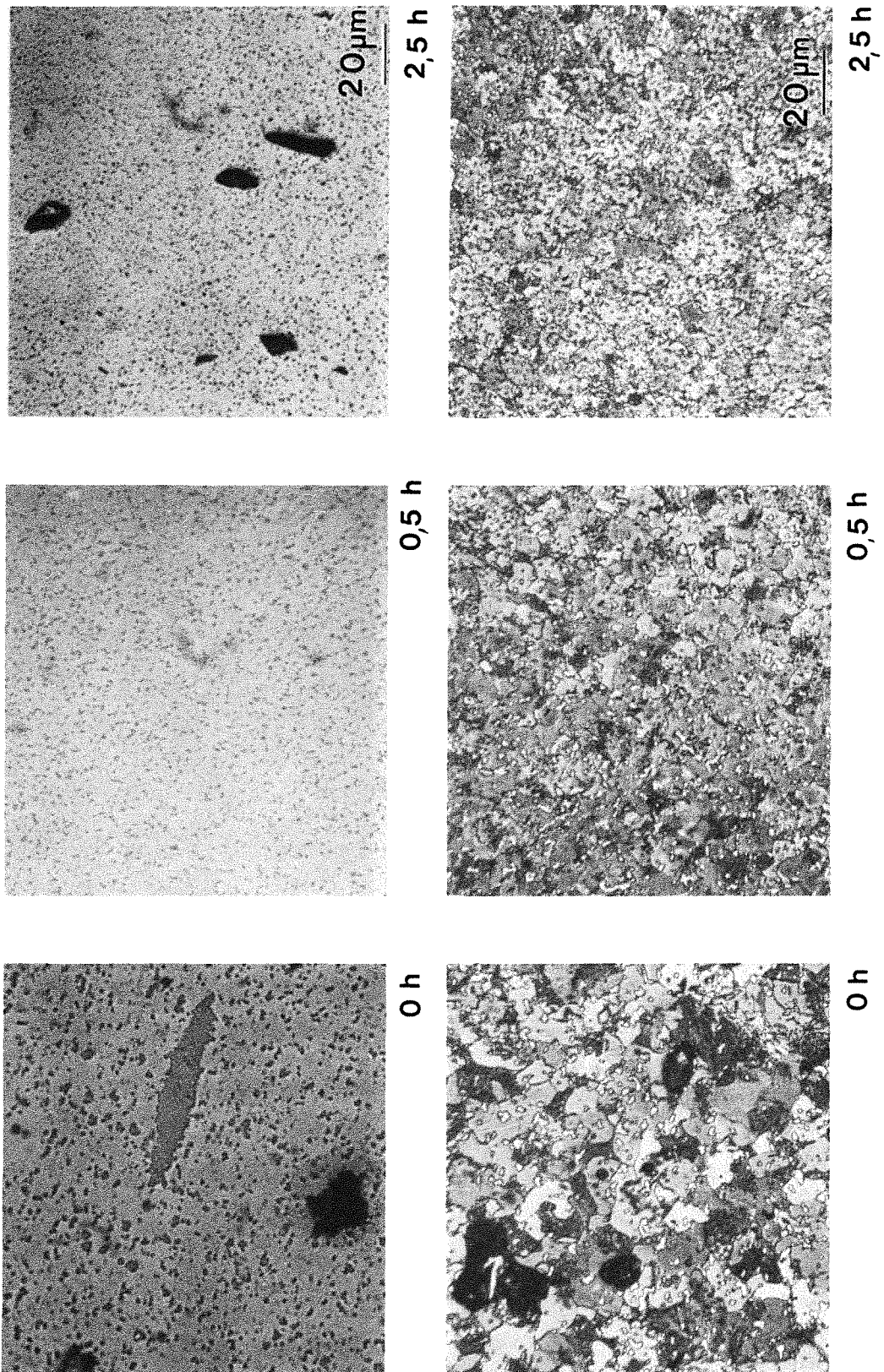
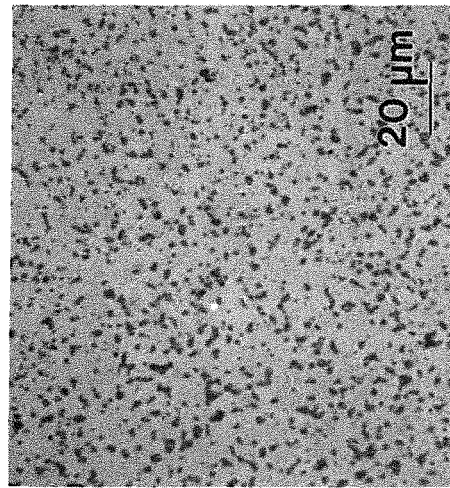
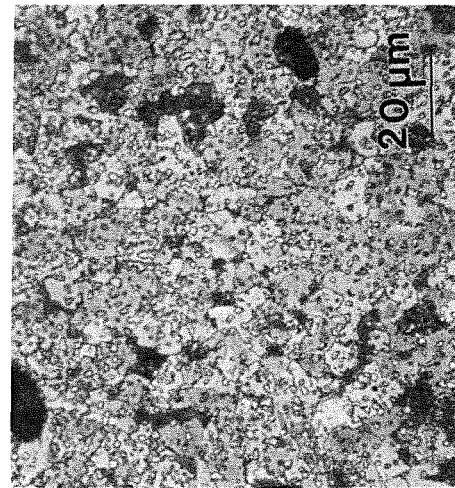


Abb. 28: Carbidverteilung und Gefügeausbildung von Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Mahldauer (Fe-Ausgangspulver Carbonyleisen)

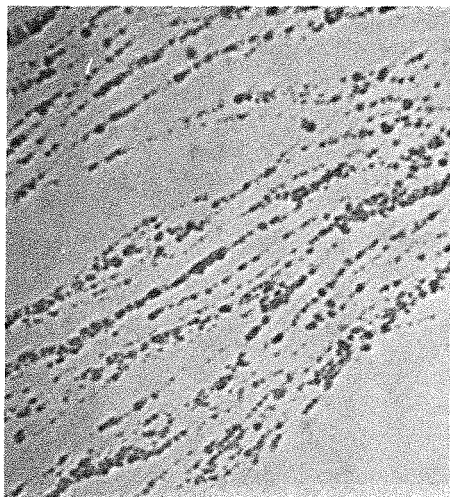


50

7,5 h



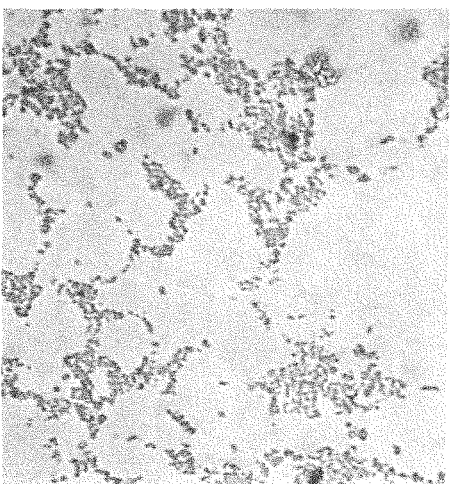
7,5 h



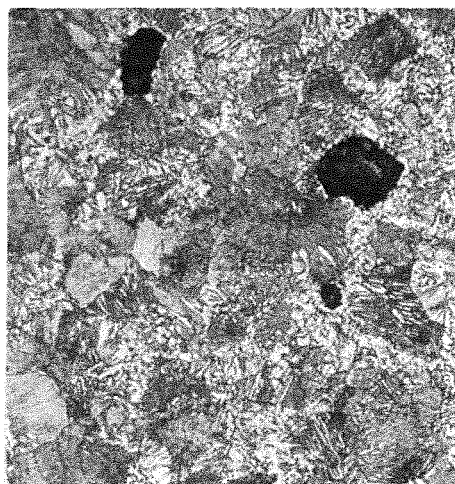
0,5 h



0,5 h



0 h



0 h

Abb. 29: Carbidverteilung und Gefügeausbildung von Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Sinterstählen in Abhängigkeit von der Mahldauer (Fe-Ausgangspulver ASC 100.29)

5.3.3. Auswirkungen der dispersen Hartphasen auf das Sinterverhalten und die Gefügeausbildung

Den Verdichtungsvorgang beim Flüssigphasensintern beschreiben drei Stadien /75/:

- Umordnung der Teilchen und viskoses Fließen
- Lösung und Wiederausscheidung
- Skelettonbildung und Kornwachstum

Dabei ist das Kornwachstum fast immer eine unerwünschte Nebenerscheinung, die die Werkstoffeigenschaften verschlechtert. Triebkraft für das Kornwachstum ist die fortschreitende Homogenisierung zwischen flüssiger und fester Phase, die durch Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse vorangetrieben wird. Nach /48/ läßt sich die Löslichkeit eines Teilchens in der schmelzflüssigen Phase mit folgender Gleichung beschreiben:

$$c_{ai} = c_0 \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \gamma_{sl} \cdot \Omega}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{a_i} \right)$$

c_{ai} = Löslichkeit des Teilchens

c_0 = Löslichkeit der festen Phase für $a_i = \infty$

γ_{sl} = Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase

Ω = Volumen eines Atoms

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

a_i = Krümmungsradius des Teilchens

Da die Löslichkeit der festen Phase in der flüssigen damit umgekehrt proportional vom Krümmungsradius abhängt, wird festes Material an kleinen Teilchen (B) gelöst (erhöhte Löslichkeit in der flüssigen Phase) und an großen (A) abgeschieden (geringere Löslichkeit in der flüssigen Phase) (Abbildung 30). Es kommt zu Kornwachstum. Sind nun inerte Drittphasenpartikel in das Gefüge eingebaut (Teilchen C) und stößt ein wachsendes Teilchen (A) an solche, so kann hier kein weiteres Material abgeschieden werden /76/ .

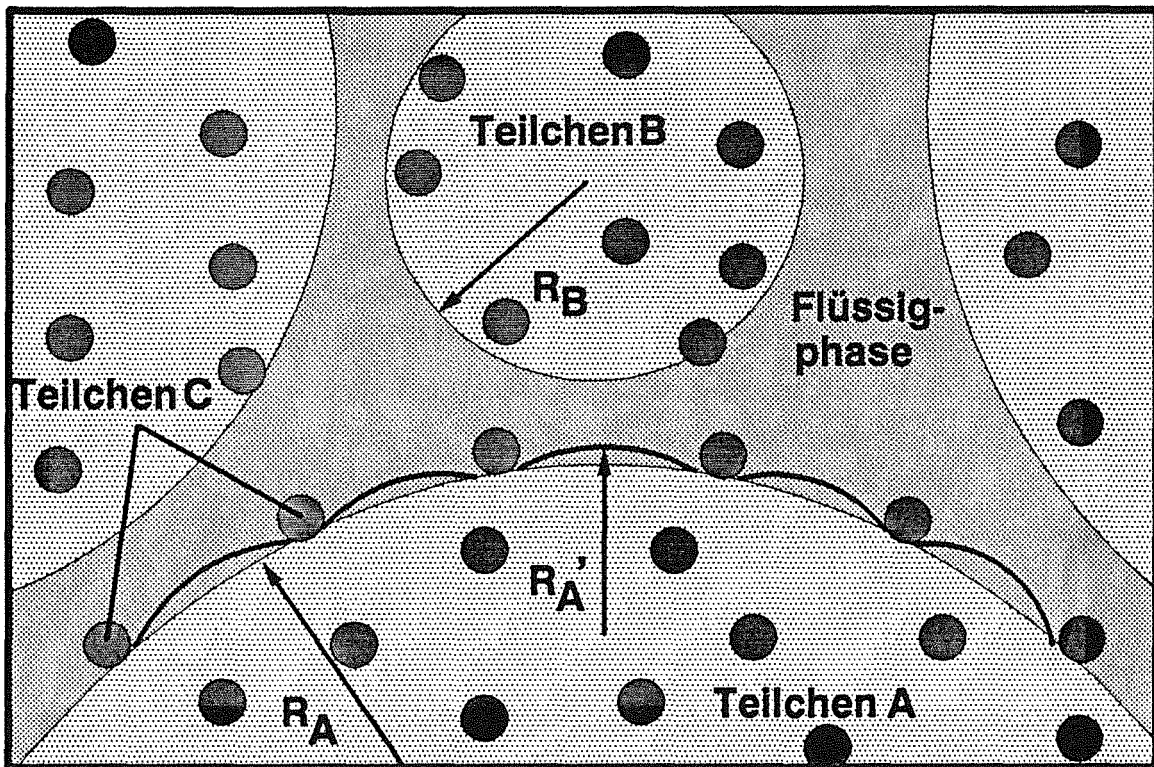


Abb. 30: Kornwachstumshemmung beim Flüssigphasensintern bei Vorliegen einer inerten Drittpphase (schematisch)

Der Wachstumsprozeß schreitet daher nur zwischen den benachbarten Drittphasenpartikeln fort. Dadurch ändert sich der Krümmungsradius des wachsenden Kornes an dieser Stelle. Erreicht dieser nun den Wert des benachbarten kleineren Teilchens ($R_a' = R_b$), so erlischt die Triebkraft des Kornwachstums. Je kleiner der Abstand der Drittphasenpartikel voneinander im Gefüge, desto früher wird somit auch das Kornwachstum gestoppt. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen das Ablaufen solcher Vorgänge (Abbildung 31). Die Korngrenze verläuft zwischen NbC-Körnern und zwar nicht gradlinig, sondern weist einen geänderten Krümmungsradius in diesem Bereich auf.

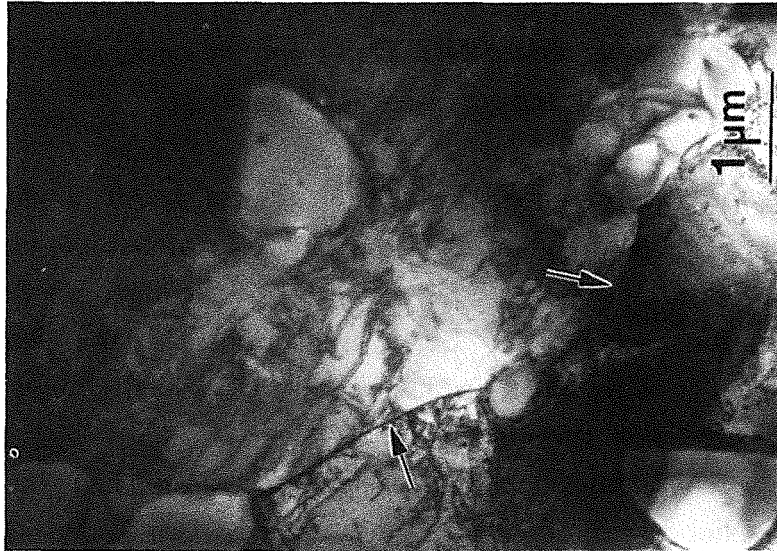


Abb. 31: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Korngrenze in einem Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Stahl

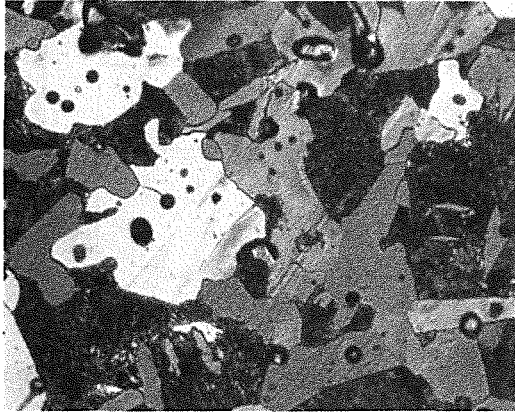
Variiert man nun den Hartphasengehalt bei einer konstanten Matrixzusammensetzung von Fe-0,6%P-0,9%C zwischen 0-20 Vol%, so weisen die Gefüge mit steigendem NbC-Gehalt (kürzerer Abstand zwischen zwei benachbarten Drittphasenteilchen) eine drastische Verfeinerung der Gefüge aus (Abbildung 32) /77/.

Eine derartige Feinkörnigkeit der Gefüge kann sich auf mehrere Arten positiv auf die Verdichtung auswirken. So wirkt in abgeschlossenen Poren verbliebenes oder dort gebildetes Gas ihrer Eliminierung entgegen, bis es aus der Pore ausdiffundiert ist /117/. Solche Diffusionsvorgänge laufen wesentlich schneller über Korngrenzen als durch das Kornvolumen ab. Im Bereich des Festphasensinterns (nach Wegfall der Flüssigphase durch Homogenisierung) wird der Quellen (Poren)-Senken (Korngrenzen)-Mechanismus des Sinterns durch kürzere Diffusionswege der Leerstellen beschleunigt. In diesen Mechanismen ist der Dichteanstieg in den Verbundwerkstoffe mit steigendem Hartphasenanteil, wie ihn Abbildung 33 für NbC und TiC-haltige Sinterstähle zeigt, teilweise begründet.

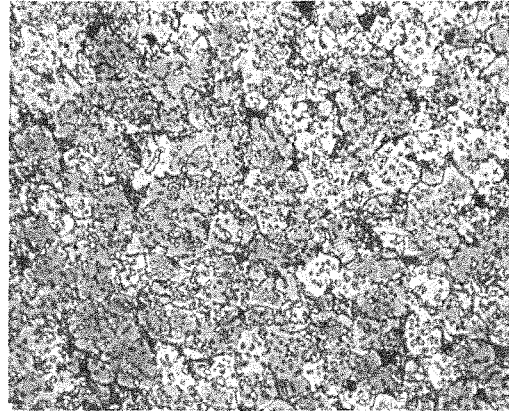
Dilatometerkurven (Abbildung 34) lassen aber noch einen anderen Grund für die erhöhten Enddichten der hartstoffhaltigen Proben erkennen. Durch einen erhöhten Hartstoffgehalt wird der Beginn der Schwindung zu höheren Temperaturen hin verschoben. Während der hartstofffreie Werkstoff bereits ab 750°C schwindet (Festphasensinterung), setzt die Schwindung der Probe mit 10 Vol% NbC erst mit Beginn des Flüssigphasensinterns ein. Dadurch wird die

Skelettonbildung im Bereich des Festphasensinterns verhindert, die Schwindung durch Teilchenumordnung erleichtert. Dafür spricht auch, daß mit steigendem Hartstoffgehalt die Verdichtungsgeschwindigkeit ansteigt.

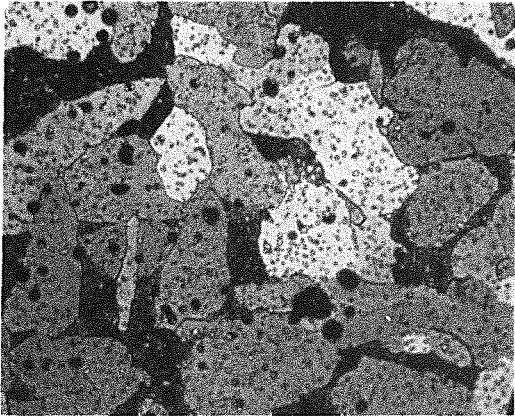
Bei Hartstoffgehalten von 10 Vol% spielt die Benetzbarkeit für die Verdichtung noch eine untergeordnete Rolle. Für alle vier Werkstoffsysteme werden Dichten zwischen 97-98,5%TD erreicht. Bei höheren Hartstoffgehalten (>10 Vol%) beeinträchtigt das schlechtere Benetzungsverhalten des Titancarbid die Verdichtbarkeit der Werkstoffe, so daß bei Hartstoffgehalten von 20 Vol% nur noch Sinterdichten von rund 90 %TD erreicht werden. Analoge Ergebnisse werden auch bei Einsatz des noch schlechter benetzbaren Al_2O_3 beobachtet /51/. Lediglich bei Niobcarbid mit der besten Benetzbarkeit lassen sich sehr hohe Enddichten durch druckloses Sintern auch bei den höheren Hartphasengehalten realisieren.



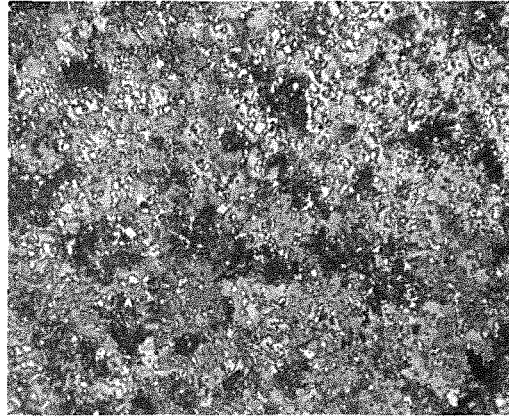
0 Vol% NbC



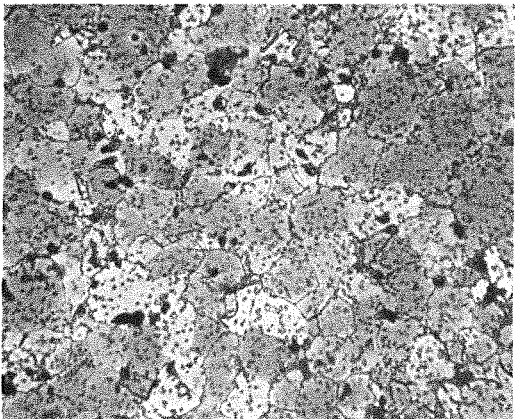
10 Vol% NbC



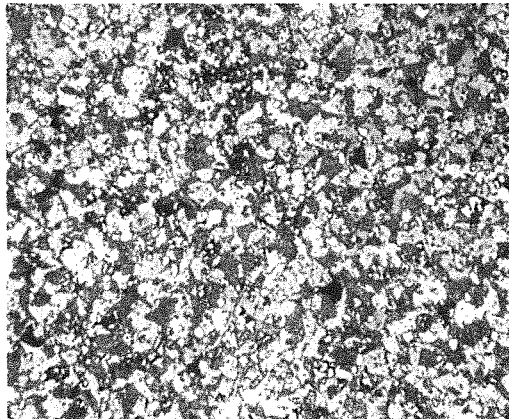
2,5 Vol% NbC



15 Vol% NbC



5 Vol% NbC



20 Vol% NbC

50 μm

Abb. 32: Gefügeausbildung von Fe-XVol%NbC-0,6%P-0,9%C-Stählen in Abhängigkeit vom Hartstoffgehalt

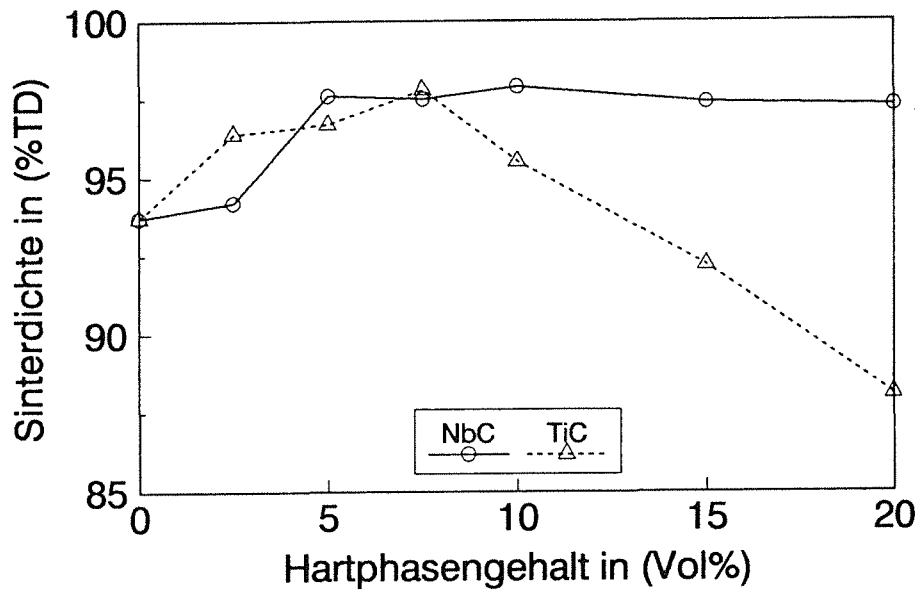


Abb. 33: Sinterdichten von Fe-xVol%(NbC/TiC)-0,6%P-0,9%C- Sinterstählen (Sintertemperatur 1280°C)

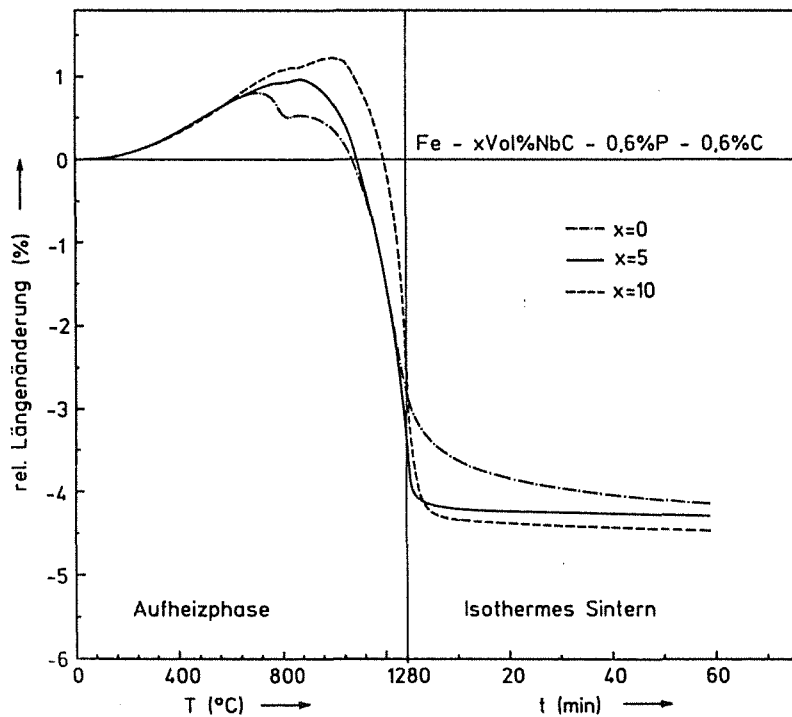


Abb. 34: Dilatometerkurven von Fe- xVol% NbC-0,6%P-0,9%C- Werkstoffen

5.3.4. Einfluß von Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur

Bei höher legierten Sinterstählen, deren Mehrphasigkeit durch Ausscheidungs-carbide erreicht wird, kommt der exakten Sintertemperaturführung große Bedeutung zu. Die entsprechenden Temperaturfenster, bei denen hohe Sinterdichten mit feiner Carbidverteilung realisiert werden können, betragen in vielen Fällen nur wenige Kelvin /78/. Da bei den vorliegenden Werkstoffen die Hartphase und ihre Verteilung unabhängig von der Sinterung sind und das Kornwachstum der Stahlmatrix durch die eingelagerten Zweitphasenpartikel entscheidend gehemmt wird, ist eine weniger kritische Abhängigkeit von der Temperaturführung zu erwarten.

Dies belegen Messungen der Sinterdichte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur an Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 40 K/min (Abbildung 35). Gefügeuntersuchungen lassen im Sintertemperaturbereich oberhalb von 1200°C ein gewisses Kornwachstum erkennen, aber auch bei Sintertemperaturen von 1325°C sind die Gefüge noch sehr feinkörnig.

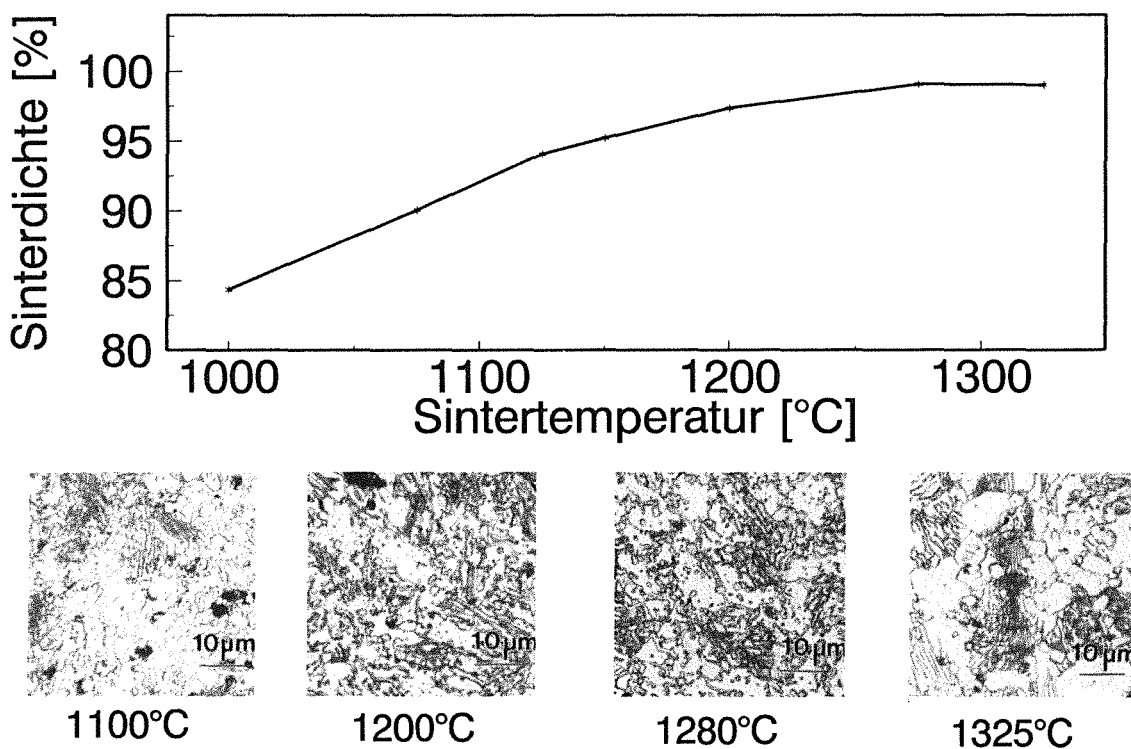


Abb.35: Abhängigkeit der Sinterdichte und der Gefügeausbildung von der Sintertemperatur (Werkstoff: Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C)

Neben der Sintertemperatur kann beim Flüssigphasensintern auch die Aufheizgeschwindigkeit eine wesentliche Bedeutung haben /79/. Bei gleicher Sintertemperatur (1280°C) führen sehr niedrige Aufheizraten (2K/min) zu Dichten von 96%TD (Abbildung 36). Die Porenverteilung weist hier noch eine Reihe von Primärporen auf. Ein Zusammensintern der Pulverpartikel vor Bildung der Flüssigphase (Skelettonbildung) behindert ein erfolgreiches Umordnen der Teilchen, ein Teil der Primärporen wird während der weiteren Sinterung nicht eliminiert. Höhere Aufheizraten (10K/min) führen daher zu höheren Enddichten. Der weitere Anstieg bei Aufheizraten über 10 K/min kann mit einer verringerten Homogenisierung des Phosphors beim Einsetzen der Flüssigphase und einem damit verbundenen größeren Flüssigphasenanteil begründet werden.

Versuche zum schwindungskontrollierten Sintern haben gezeigt, daß nochmals eine leichte Steigerung der Enddichte erreicht werden kann, wenn bis in Temperaturbereiche der Flüssigphasenbildung sehr schnell und dann mit sehr geringen Schwindungsraten weiter aufgeheizt wird. Insgesamt sind die so zu erreichenden Verbesserungen in der Verdichtung jedoch gering, die Forderung nach hohen Aufheizgeschwindigkeiten deckt sich mit kommerziellen Vorteilen bei der Sinterung (kürzere Prozeßzeiten).

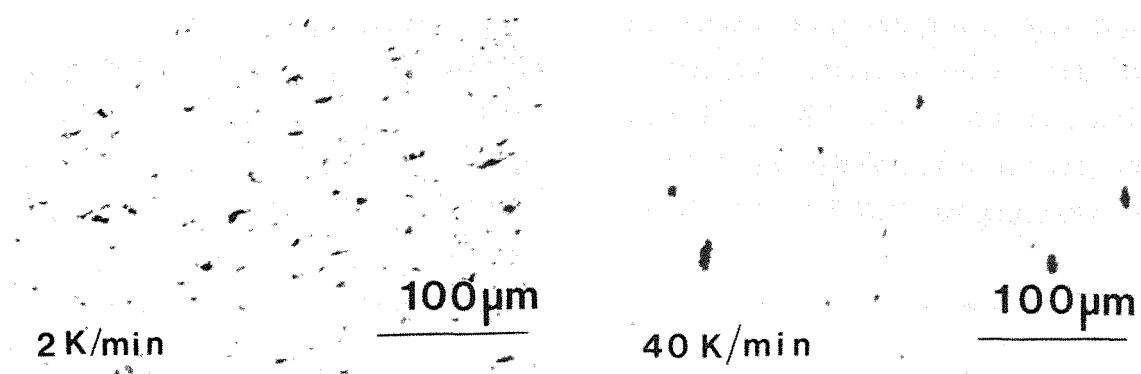
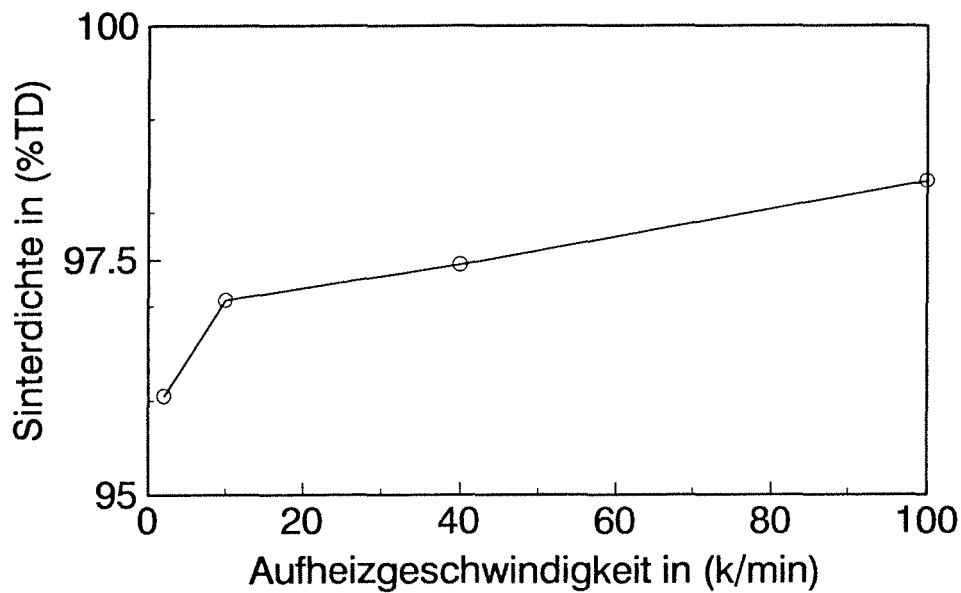


Abb.36: Abhängigkeit der Sinterdichte und der Porenverteilung von der Aufheizgeschwindigkeit bei einer Sintertemperatur von 1280°C (Werkstoff: Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C)

5.4. Gefügeausbildung bei Einsatz alternativer Konsolidierungsverfahren (Pulverschmieden, druckloses Sintern mit heißisostatischem Nachverdichten)

Für besonders hohe Werkstoffanforderungen wird heute in der Pulvermetallurgie auf Alternativen zum herkömmlichen Flüssigphasensintern zurückgegriffen, die druckunterstützt arbeiten. Hier ist vor allem das Pulverschmieden und das heißisostatische Pressen angesprochen /80/. Letzteres wird in einigen Varianten praktiziert, wobei generell zwischen Verdichten von gekapselten und ungekapselten Vorformen unterschieden wird /81/. Will man auf eine Kapselung

verzichten - was unter kommerziellen Gesichtspunkten und zu Gunsten der Formkomplexität wünschenswert ist -, muß vor der Druckaufbringung der Porenabschluß erfolgt sein. Dies wird durch eine Vorsinterung bis zu Dichten von 93-95% realisiert. Geschieht das in einer kombinierten Anlage ohne Zwischenabkühlung vor der Druckaufbringung, spricht man von Sinter-HIP-Zyklen, werden die Proben nach der Sinterung abgekühlt und anschließend heißisostatisch gepreßt, so spricht man von heißisostatischem Nachverdichten /82/.

Für die vorliegenden Werkstoffsysteme wurden vergleichende Untersuchungen zwischen drucklosem Sintern, heißisostatischem Nachverdichten und Pulverschmieden an der Zusammensetzung Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C durchgeführt. Es soll dabei das Eigenschaftspotential abgeschätzt werden, das sich aus dem Einsatz solcher alternativer, aber teurerer Herstellungsverfahren für diese Sinterstahlgruppen mit disperser Hartphase ergibt.

Nach den in Kapitel 5.3.4. diskutierten Ergebnissen erfordert der Porenabschluß vor dem heißisostatischen Verdichten für die gewählte Zusammensetzung eine Sintertemperatur von 1220 °C, die einer Dichte von 95 %TD entspricht, während für das Pulverschmieden kein Porenabschluß erforderlich ist. Hier reicht eine Vorsinterung bei 1120 °C mit Dichten um 90 %TD aus.

Tabelle 37 gibt eine Übersicht über die gewählten Konsolidierungsparameter:

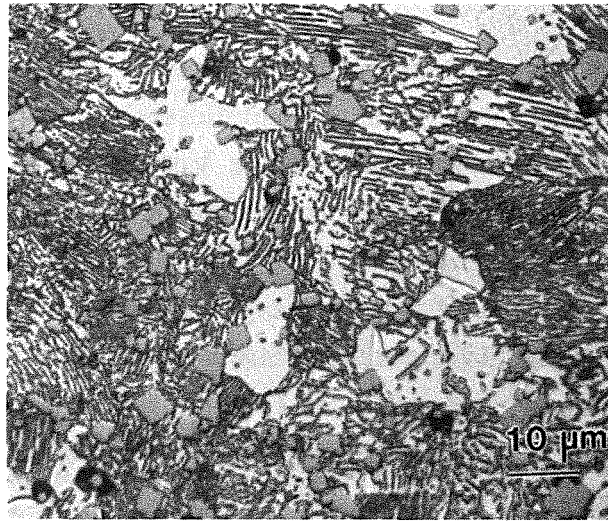
druckloses Sintern	Druckloses Sintern mit heißisostatischem Nachverdichten	Pulverschmieden
<u>Sintern:</u> Sintertemperatur: 1280°C Aufheizrate: 40°C Haltezeit: 1h Atmosphäre: H ₂	<u>Sintern:</u> Sintertemperatur: 1220°C Aufheizrate: 40°C Haltezeit: 1h Atmosphäre: H ₂ <u>HIP:</u> HIP-Temperatur: 1150°C HIP-Druck: 100MPa Atmosphäre: Argon	<u>Vorsinterung:</u> Sintertemperatur: 1120°C Haltezeit: 20min Atmosphäre: H ₂ <u>Schmieden</u>

Tab. 37: Übersicht über die gewählten Konsolidierungsparameter

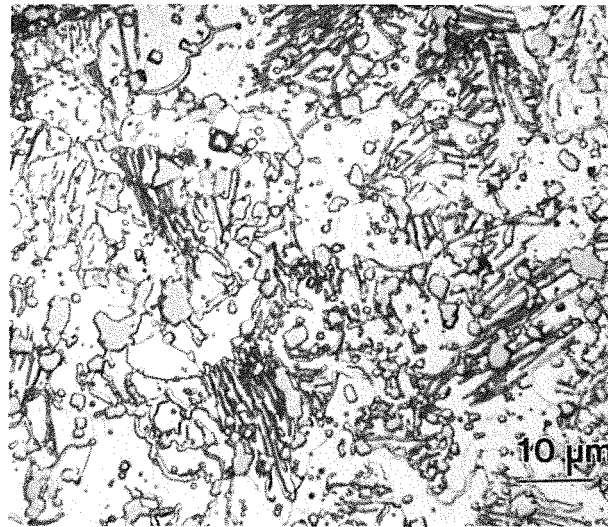
Die unterschiedlichen maximalen Prozeßtemperaturen führen zu unterschiedlichen Korngrößen im Gefüge (Abbildung 38), die denen in

Abhängigkeit von der Sintertemperatur ermittelten entsprechen. Geschliffene Biegestäbe (Entfernung des Randzoneneinflusses) erreichen für alle drei Konsolidierungsverfahren nahezu vollständige Verdichtung, die an zehn Proben ermittelten Durchschnittswerte liegen nach drucklosem Sintern bei $99,6 \pm 0,3\%$, nach heißisostatischem Pressen bei $99,8 \pm 0,2\%$ und für die pulvergeschmiedeten Proben bei $98,9 \pm 0,1\%$. Damit weisen die pulvergeschmiedeten Werkstoffe die niedrigste Dichte, aber auch die geringste Streuung auf, während bei den drucklos gesinterten die Streuung etwas größer ist. In allen drei Varianten weisen die noch vorhandenen Restporen eine abgerundete Form bei maximalen Durchmessern deutlich unter $10\mu\text{m}$ auf.

(a)



(b)



(c)

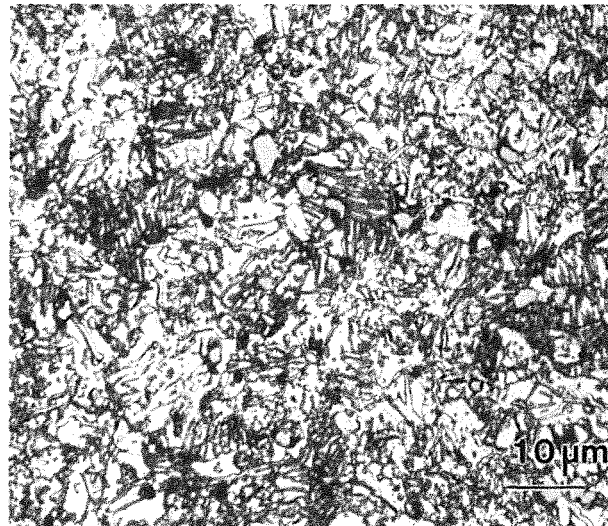


Abb. 38: Gefüge drucklos gesinterter (a), heißisostatisch nachverdichteter (b) und pulvergeschmiedeter (c) Fe-10 Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Sinterstähle

6. Mechanische Eigenschaften von Sinterstahl- Hartphasen-Verbundwerkstoffen

6.1. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Pulveraufbereitung und der Sintertemperatur

Die Untersuchungen zum Einfluß der Pulveraufbereitung auf die mechanischen Eigenschaften wurden an Werkstoffen der Standardzusammensetzung Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C durchgeführt.

6.1.1. Auswirkung des mechanischen Legierens

Der Einfluß des mechanischen Legierens auf die mechanischen Eigenschaften wurde an Hand von Härtemessungen und Zugversuchen bestimmt. Als Eisenbasispulver diente das Carbonyleisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 39 dargestellt.

Attritormahldauer (h)	0	0,5	1	2,5	5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	584	894	870	807	536
Bruchdehnung (%)	1.2	7.7	8.7	10.6	3.4
Härte (HV 20)	214	264	258	236	203

Tab. 39: Mechanische Eigenschaften von Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Sinterstählen in Abhängigkeit von der Attritormahldauer

Analog zu den Resultaten aus Gefüge- und Dichteuntersuchungen (Kap. 5.3.2.) zeigen die Werkstoffe nach kurzen Mahldauern (1/2-1h) die besten Resultate. Gegenüber den nicht attritierten Pulvern ist vor allem der drastische Anstieg der Bruchdehnung auffallend, der auf die Homogenisierung der Hartphasenverteilung, die Kornverfeinerung in der Stahlmatrix und die erhöhte Sinterdichte zurückzuführen ist. Die Zugfestigkeit und die Härte der Werkstoffe steigen ebenfalls um 30 % an.

Längere Mahldauern führen dagegen zu Gefügefehlern, in denen die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften begründet liegt. Damit sind für feine Ausgangspulver kurze Mahldauern als optimal anzusehen.

6.1.2. Einfluß der Fe-Ausgangspartikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften

Durch geeignete Anpassung von Mahldauer und Glühbehandlung lassen sich bei Einsatz grober Fe-Ausgangspulver Werkstoffe mit gleicher Gefügeausbildung und Dichte herstellen wie bei Verwendung von Carbonyleisen (Kap. 5.3.2.).

Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften bei gleicher Werkstoffzusammensetzung belegt auch hier die Übertragbarkeit (Tabelle 40). Die Entscheidung zwischen feinen (teureren) Ausgangspulvern und kurzen Mahldauern oder gröberen (billigeren) Ausgangspulvern und längeren Mahldauern bleibt demnach möglichen Anwendern offen, sowohl von den Gefügen, als auch von den Eigenschaften führen beide Wege zu sehr ähnlichen Werkstoffen.

Fe-Basispulver	ASC100.29	Carbonyleisen CS
Mahldauer (h)	7,5	1
Glühtemperatur (°C)	800	600
Zugfestigkeit (N/mm ²)	1046	1008
Bruchdehnung (%)	2,8	3,7
Härte (HV 20)	333	310

Tab. 40: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffen unterschiedlicher Ausgangseisenpulver mit jeweils optimierter Mahl- und Glühbehandlung

6.1.3. Abhängigkeit der Werkstoffkennwerte von der Sinterdichte

Der gleichmäßige Anstieg der Werkstoffdichte über der gewählten Sintertemperatur ohne ein ausgeprägtes Kornwachstum führt zu einem fast linearen Anstieg von E-Modul, Zugfestigkeit und Härte der Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Sinterstähle (Abbildung 41). Lediglich die Bruchdehnung zeigt ein anderes Verhalten: Sie steigt im Bereich offener Porosität langsam, nach Porenabschluß (>95%TD) jedoch stark an. Nach Überschreiten eines Maximums bei 97%TD (1200°C) fällt sie jedoch wieder stark ab. Zur weiteren Verdichtung sind hier Sintertemperaturen um 1300°C notwendig, das auftretende Kornwachstum wirkt sich negativ auf die Duktilität aus. Mit Maximalwerten von über 8% liegt die Bruchdehnung jedoch für solche Werkstoffe sehr hoch. Eine Wärmebehandlung (920°C, Öl, 350°C) läßt die Härte über den gesamten Variationsbereich ansteigen, bei den Festigkeitswerten kann sie durch die Kerbwirkung vorhandener Poren /83/ jedoch erst bei höheren Dichten festigkeitssteigernd wirken. Die Bruchdehnung weist nach der Wärmebehandlung kein ausgeprägtes Maximum über dem Dichteverlauf auf, sie liegt mit 2% aber in einer für Werkstoffanwender noch akzeptablen Größenordnung.

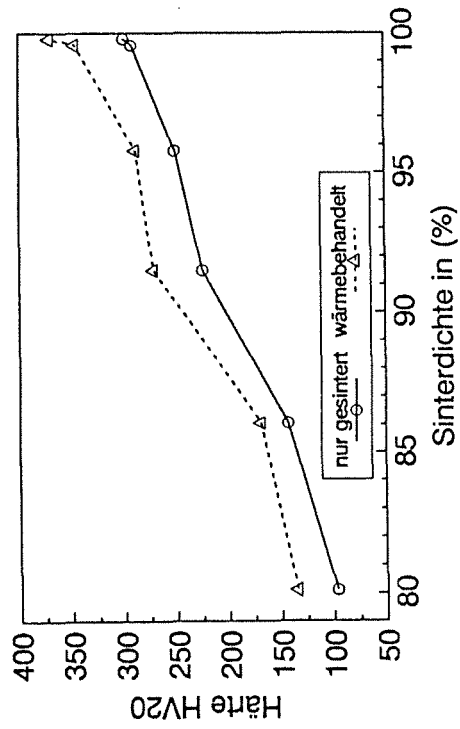
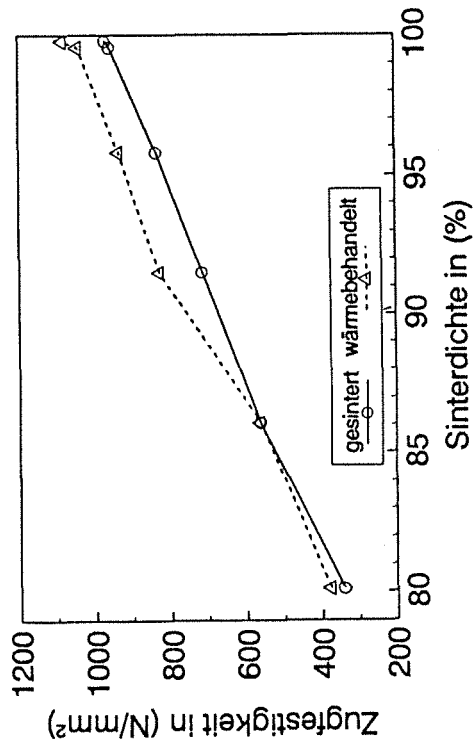
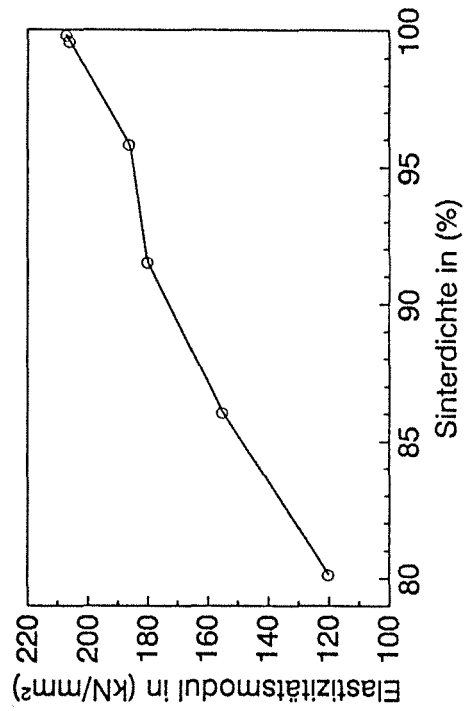
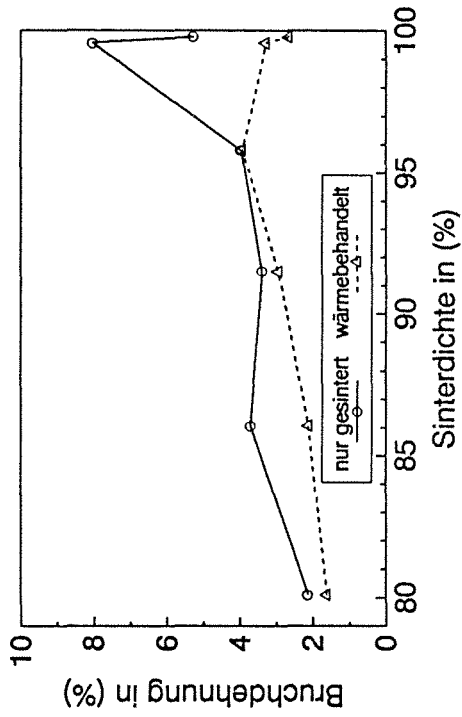


Abb. 41: Mechanische Eigenschaften eines Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffes in Abhängigkeit von der Sinterdichte

6.2. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Grenzflächenhaftung

Prinzipiell hängen die Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe von der Konzentration ihrer Phasen, deren Eigenschaften, deren Geometrie und ihrer Anordnung im Gefüge ab. Mathematische Beschreibungen von Zusammenhängen zwischen Eigenschaften und Gefügestrukturen mehrphasiger Werkstoffe lassen sich für eine Reihe von Eigenschaften aufstellen /84/, so für Feldeigenschaften, optische und thermodynamische Eigenschaften. Für mechanische Eigenschaften sind solche Betrachtungen dagegen nur für den E-Modul gültig, Eigenschaften wie Zugfestigkeit oder Bruchdehnung lassen sich aufgrund komplizierter Spannungszustände an den Grenzflächen mathematisch nicht fassen. Außerdem muß bei den mechanischen Eigenschaften zwischen den Bereichen elastische und plastische Verformung sowie dem Bruchbereich unterschieden werden /84/.

Wichtig im Hinblick auf diese Eigenschaften ist aber in jedem Fall eine gute Grenzflächenhaftung /85/.

Über die theoretischen Betrachtungen hinaus müssen auch maßgeblich gegenseitige Beeinflussungen beider Phasen berücksichtigt werden. In den vorliegenden Werkstoffen sind hier vor allem die drastische Kornverfeinerung der Stahlmatrix und die Erhöhung der Sinterdichte zu nennen.

6.2.1. Vergleich der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Hartstoffauswahl

Bei einem gewählten Hartstoffanteil von 10Vol% erreichen die vier Sinterstahl-Hartstoff-Systeme nahezu gleiche Sinterdichten, die unterschiedliche Benetzbarkeit (Kap. 4.3.1.) führt nur zu geringen Unterschieden (Kap. 5.3.3.). Bei den mechanischen Kennwerten (Tabelle 42) liegen zwischen dem Verbundwerkstoff mit dem besten (NbC) und dem mit dem schlechtesten Benetzungsverhalten (Al_2O_3) Festigkeitsunterschiede von 25% bei gleichzeitiger Halbierung der Bruchdehnung.

Eingesetzte Hartphase	NbC	TiC	TiN	Al ₂ O ₃	VC
Zugfestigkeit (N/mm ²)	1008	995	806	742	908
Bruchdehnung (%)	3.7	3.2	1.8	1.6	0
E-Modul (KN/mm ²)	229	218	225	215	227
E-Modul der Hartphase (KN/mm ²)	580	470	590	410	430

Tab. 42: Mechanische Eigenschaften verschiedener Sinterstahl-Hartphasen-Verbundwerkstoffe (Zusammensetzung: Fe-0,6%P-0,9%C-10Vol% Hartphase, Preßdruck 550 MPa, Sintertemperatur:1280 °C, Haltezeit 1 h, Aufheiz- und Abkühlrate: 40 K/min)

Die Bruchflächen weisen für alle vier Werkstoffkombinationen vorwiegend Bruchverläufe entlang der Grenzfläche Matrix-Hartphase auf (Abbildung 43). Unter Belastung versagen zuerst die Grenzflächen und wirken dann als innere Kerben bruchauslösend.

Dieser Vorgang setzt bei schwächerer Grenzflächenhaftung (ein Maß hierfür ist der Benetzungswinkel) bereits früher ein, dadurch brechen die Verbundwerkstoffe mit schlecht benetzter Hartphase bei geringeren plastischen Dehnungen. Im elastischen Bereich dagegen belegen die E-Modulmessungen mittels Schallgeschwindigkeitsmessung, daß die Steifigkeit des Verbundwerkstoffes abhängig vom E-Modul der Hartphase gesteigert wird. Hier sind die Grenzflächen intakt (Tabelle 42).

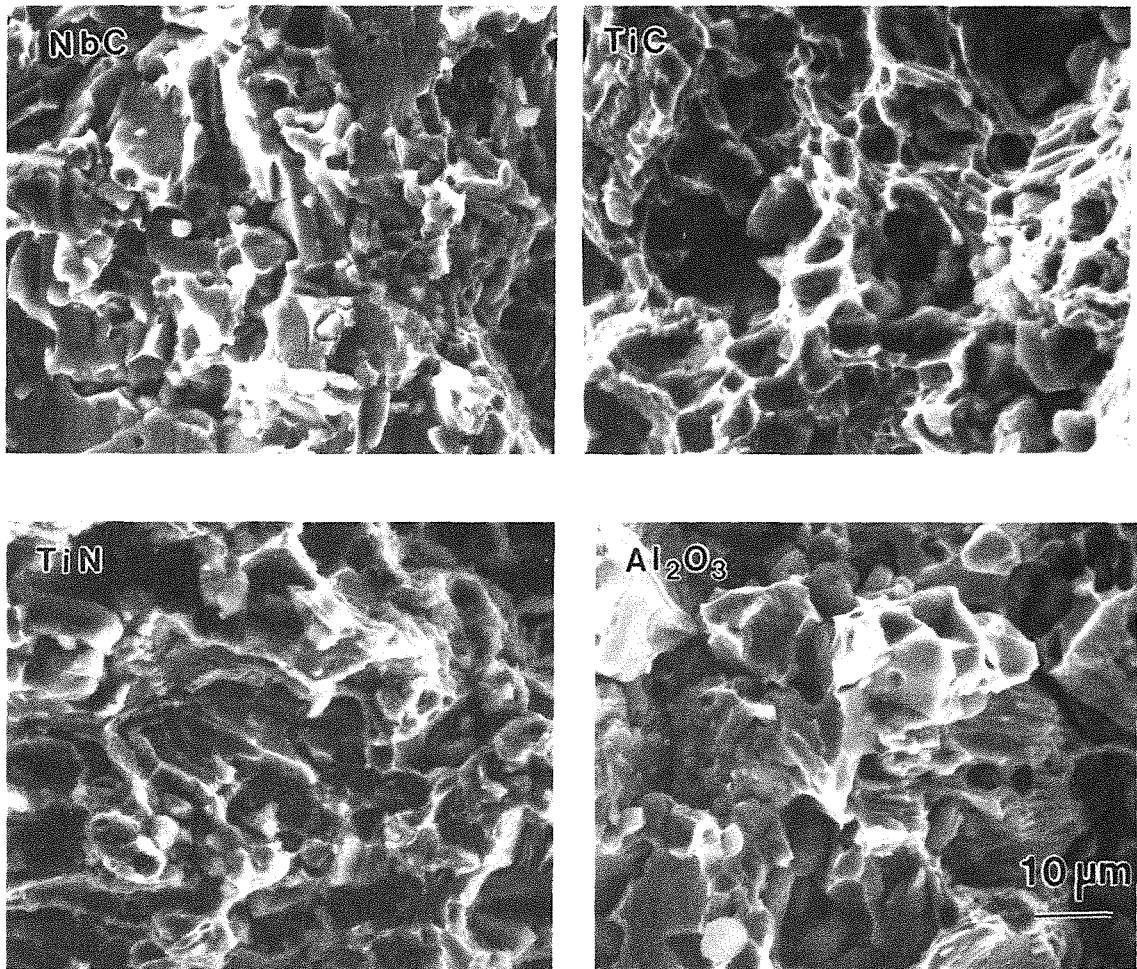


Abb. 43: Sekundärelektronenbilder der Bruchflächen von Fe- 10Vol% Hartphase - 0,6%P-0,9%C - Werkstoffen nach dem Zugversuch in Abhängigkeit von der gewählten Hartphase

6.2.2. Einfluß des Hartstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes

Die Variation der Hartphasen und ihr Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften zeigt, daß der Grenzflächenhaftung bereits bei 10 Vol% Hartphase eine starke Bedeutung zukommt.

Die im Zugversuch ermittelten Festigkeitswerte in Abhängigkeit von dem Hartphasengehalt steigen analog zu den ermittelten Dichteabhängigkeiten bis zu einem Maximum abhängig von der eingesetzten Hartphase an (Abbildung 44). Diese Festigkeitsmaxima fallen für TiC-haltige Werkstoffe mit den maximalen Bruchdehnungen zusammen, für die NbC-haltigen wird das Festigkeitsmaximum zu höheren Hartphasengehalten hin verschoben (Abbildung 44). Diese erhöhten Festigkeiten ohne Bruchdehnungsverlust lassen die Verfeinerung der Matrixkorngröße als entscheidenden festigkeitssteigernden Mechanismus vermuten, der Abfall von Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei höheren Hartstoffgehalten ist in der bruchauslösenden Wirkung von sich unter Last ablösenden Grenzflächen zu sehen.

E-Modulmessungen mittels Schallgeschwindigkeitsbestimmung (Abbildung 44) belegen einen annähernd linearen Anstieg der Steifigkeit der Verbundwerkstoffe, wobei die Verbindungsgerade zwischen dem E-Modulwert der reinen Matrix und dem für NbC (580000 N/mm^2) /47/ entsprechend der Mischungsregel zusätzlich eingetragen wurde (obere Grenzkurve der Phasenkonzentrations-Eigenschaftskorrelation (Kap. 6.2.)). Der Steifigkeitsabfall der TiC-haltigen Proben oberhalb von 10 Vol% ergibt sich aus dem Dichteabfall dieser Werkstoffe bei höheren Hartstoffgehalten.

Die Härte steigt für beide Werkstoffsysteme mit zunehmendem Hartstoffgehalt zunächst an. Durch die höhere Eigenhärte der Verstärkungskomponente TiC (siehe Kapitel 4.2.) ist der Anstieg hier bei niedrigen Hartstoffgehalten steiler als beim Einsatz von NbC. Bei höheren Volumengehalten kompensiert die abnehmende Sinterdichte der Verbundwerkstoffe die härtesteigernde Wirkung der zusätzlichen Hartstoffpartikel, die Härte steigt bei den TiC-haltigen Stählen über 7,5 Vol% nicht mehr an, bei den NbC-haltigen Materialien wird aufgrund der geringeren Sinterbehinderung das Maximum erst bei 15 Vol% überschritten.

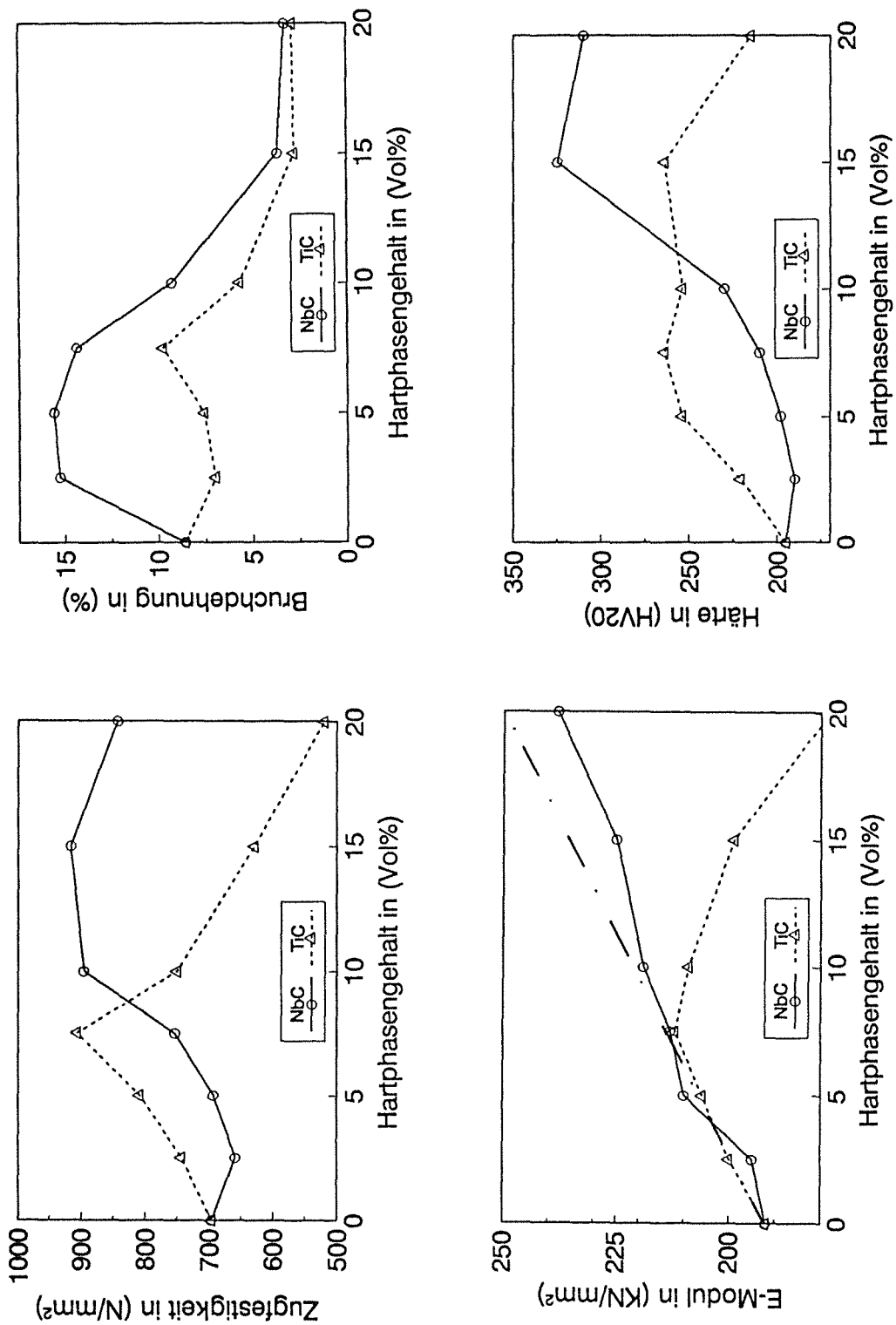


Abb. 44: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, E-Modul und Härte von Fe- x Vol%NbC/TiC-0,6%P-0,9%C-Sinterstählen in Abhängigkeit vom Hartphasenanteil für zwei verschiedene Hartstoffe (Strich-Punkt-Linie: Nach der Mischungsregel für NbC-Verbundstähle berechneter E-Modul-Verlauf)

6.2.3. Einfluß der Hartphasenpartikelgrößen auf die mechanischen Eigenschaften

Das Konzept, in eine Sinterstahlmatrix unlösliche harte Zweitphasen einzulagern, eröffnet die Möglichkeit, den Einfluß der Hartphasenpartikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften bei sonst völlig identischer Matrixzusammensetzung und Herstellung zu untersuchen. Abbildung 45 zeigt Sinterdichte und die mechanischen Eigenschaften von Fe-10Vol% NbC/TiC- 0,6%P-0,9%C für drei NbC-Körnungen (0,5-1,5, 1,5-2,5, 2,5-5 μm) und zwei TiC-Körnungen (1-2 , 2-4 μm). Im Gegensatz zu den bisher aufgezeigten Ergebnissen der mechanischen Prüfung wurden die Proben in dieser Versuchsreihe nach der Sinterung wärmebehandelt. (900°C/Öl/450°C,1h) Vergleicht man die Makrohärten , so lassen sich in Abhängigkeit von der Hartphasenteilchengröße nahezu keine Effekte erkennen, lediglich ein leichter Einfluß der Sinterdichten ist feststellbar. Dies liegt daran, daß ein solcher Härteeindruck in einem sehr feinkörnigen mehrphasigen Gefüge lediglich einen integralen Wert darstellt.

Die gemessenen Zugfestigkeiten (Abbildung 45) weisen für die NbC-haltigen Stähle sehr hohe Werte auf. Es zeigt sich, daß bei den feinsten NbC-Körnungen trotz der geringsten Sinterdichte die höchsten Festigkeiten erreicht werden. Offensichtlich ist ihre Verteilung bereits fein genug, um eine Dispersionsverfestigung zum Tragen zu bringen. Dies erklärt auch den Rückgang der Bruchdehnung bei dieser Qualität. Bei den beiden größeren Körnungen ist die Tendenz abgeschwächt die gleiche, die Festigkeit sinkt nochmals leicht zu der größten Körnung hin ab.

Daß diese Abhängigkeit sich bei Hartphasenpartikelvariation sowohl für TiC als auch für das am schlechtesten benetzbare Al_2O_3 /73/ umkehrt, muß auf ein Versagen der bei feinerer Hartphasenkorngröße zahlreicheren schwachen Grenzflächen zurückgeführt werden, die bruchauslösend wirken, ehe die für eine Dispersionsverfestigung maßgeblichen plastischen Vorgänge wirksam werden.

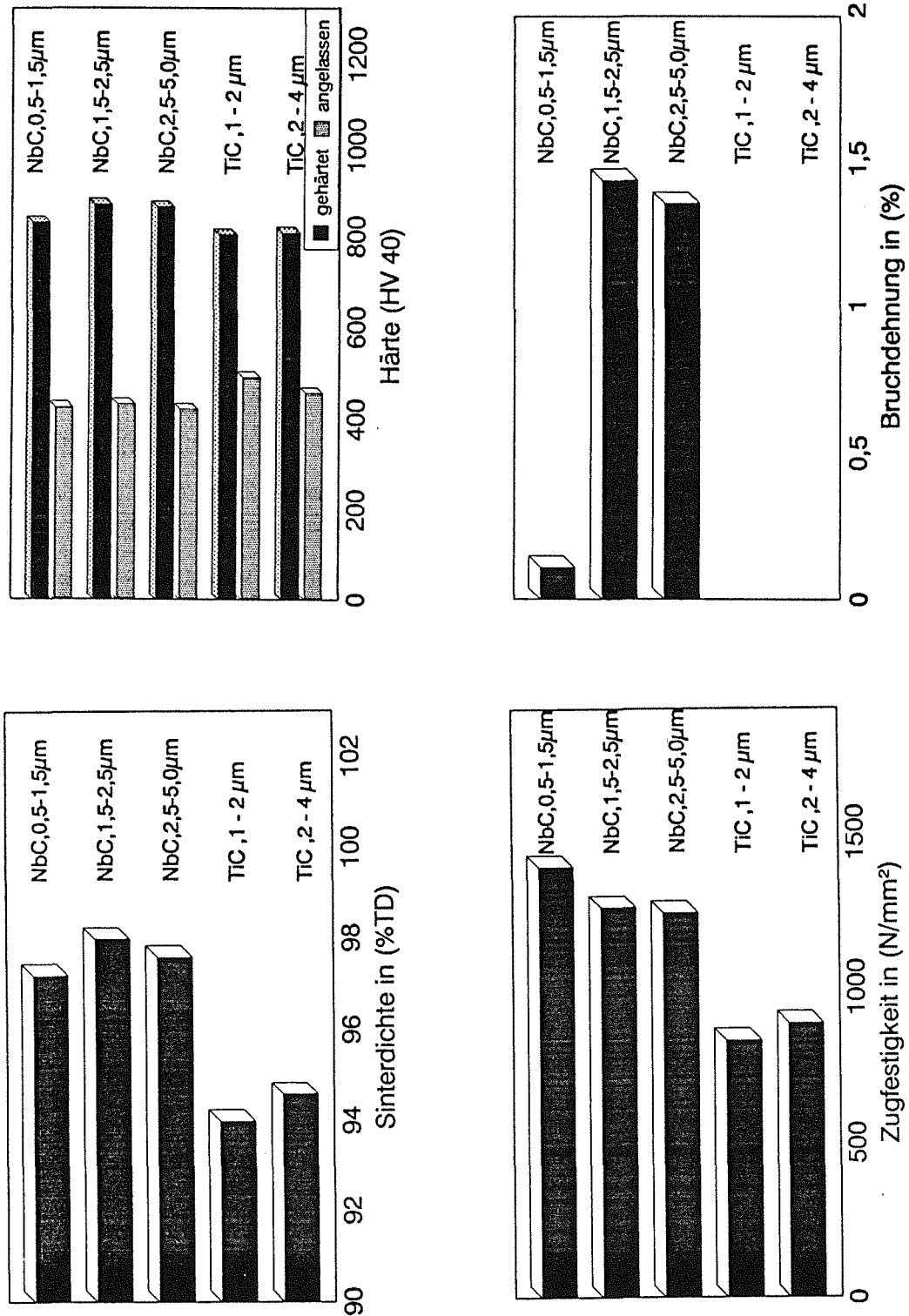


Abb. 45: Dichte, Härte, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Fe-10Vol%(NbC/TiC)-0,6%P-0,9%C-Sinterstählen, wärmebehandelt, in Abhängigkeit von der eingesetzten Hartphasenpartikelgröße

6.3. Möglichkeiten zur gezielten Einstellung mechanischer Eigenschaften durch Veränderung der Stahlmatrix

6.3.1. Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung

Im Hinblick auf Verschleißanwendungen kommt der Werkstoffhärte eine wichtige Rolle zu (Kapitel 2.2.). Bei den vorliegenden Werkstoffsystemen soll das gezielte Einstellen dieser Eigenschaft durch Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung (Kap. 2.4.) möglich sein. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die eingebrachten Phosphorgehalte durch die α -Gebietserweiterung des Eisens die Härte verändern. So können bei Kohlenstoffgehalten unter 0,6% Gefügebereiche nicht vollständig umgewandelt und damit auch nicht durchgehärtet werden /72/. Dieser Vorgang wird vor allem durch lokal höhere Phosphorgehalte gefördert, wie sie von phosphorlegierten Sinterstählen her bekannt sind /86/. Die Abhängigkeit der Start- und Endtemperatur der α - γ -Umwandlung von Fe-10 Vol% NbC-0,6%P-X%C-Stählen wurde daher durch Dilatometerversuche ermittelt (Abbildung 46). Die starke Aufspreizung der α - γ -Umwandlung bei C-Gehalten unterhalb von 0,6% entspricht der Erweiterung des α - γ -Zweiphasengebietes im ternären Phasendiagramm /87/.

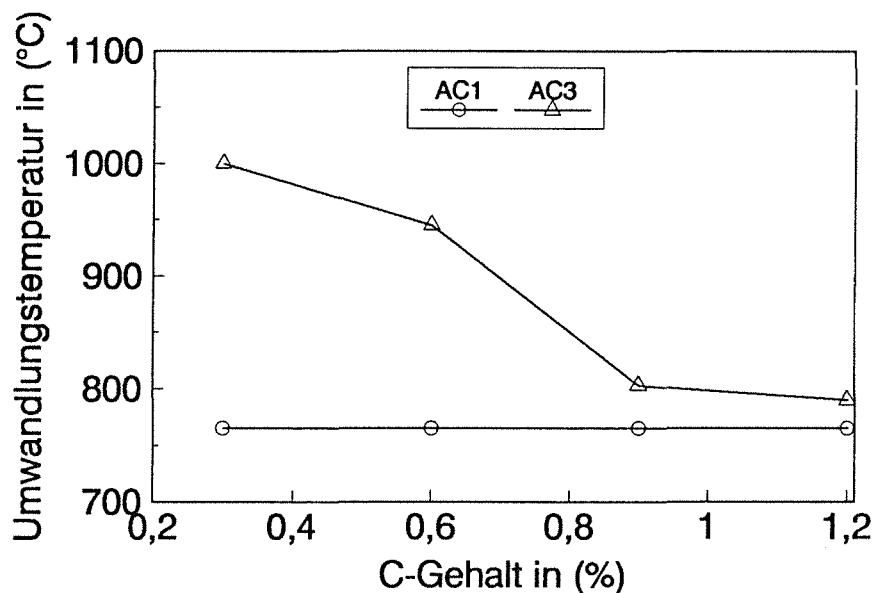


Abb. 46: Dilatometrisch ermittelte Start- und Endtemperatur der α - γ -Umwandlung von Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C in Abhängigkeit vom C-Gehalt (Aufheizzyklus)

Für die Wärmebehandlung wurde die Austenitisierungstemperatur 50°C über der oberen Grenzkurve gewählt und die Proben dann in Öl abgeschreckt. Härtmessungen nach Vickers (Abbildung 47) zeigen mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt und damit Perlitanteil im Gefüge einen Härteanstieg für Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C-Sinterstähle.

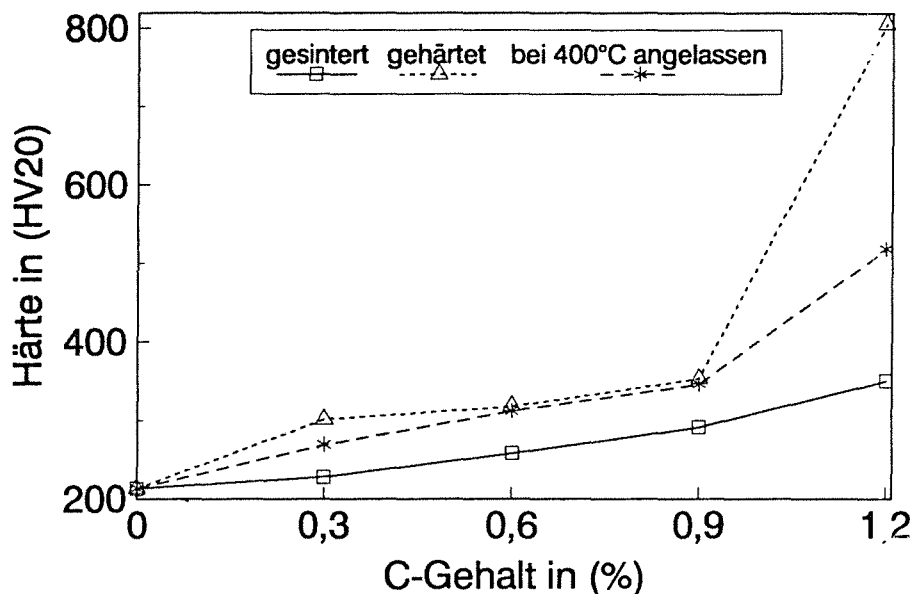


Abb. 47: Härte eines Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C-Sinterstahls, gesintert, gehärtet und bei 400°C angelassen

Diese Härtewerte lassen sich bei mittleren C-Gehalten von 0,3-0,9%C durch eine Abschreckbehandlung bis 350 HV20 steigern. Ein Grund für diesen relativ schwachen Anstieg liegt in dem stark aufgespreizten α - γ -Umwandlungsbereich, der ein Unterschreiten der für niedrige C-Gehalten höheren kritischen Abkühlgeschwindigkeit erschwert. Erst bei Kohlenstoffgehalten von 1,2%C wird das für rein martensitische Stähle erwartete Härteniveau von 800 HV20 erreicht. Hier ist entsprechend auch ein starker Effekt der angeschlossenen Anlaßglühung bei 400°C feststellbar.

Wärmebehandlungsmaßnahmen bewirken bei Stählen neben Härte- vor allem auch Festigkeitssteigerungen. Bei Sinterstählen ist diese Festigkeitssteigerung aber, wie bereits erwähnt, durch die Kerbwirkung der Poren beschränkt /83/. Die hier untersuchten hartphasenhaltige Sinterstähle erreichen bereits im nicht wärmebehandelten Zustand in Abhängigkeit von der gewählten Hartphase und ihrem Volumenanteil Festigkeitswerte bis 1000 MPa (Kap. 6.2.). Durch Variation des C-Gehaltes lassen sich Zugfestigkeit und Bruchdehnung noch einmal in weiten

Bereichen variieren (Abb.48). Legierungen mit C-Gehalten über 1,2% ließen sich wegen zu hoher Flüssigphasengehalte bei Temperaturen von 1280°C nicht sintern.

Wärmebehandlungen, hier für die Anlaßstufe 400°C dargestellt, ermöglichen bei geringeren C-Gehalten nur mäßige Festigkeitssteigerungen, während der größte Festigkeitssprung bei Kohlenstoffgehalten von 0,9% auftritt. Höhere C-Gehalte bewirken dann keine Steigerung der Festigkeit mehr. Die Duktilität der vergüteten Werkstoffe nimmt wie erwartet mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, bei C-Gehalten von 1,2% bricht der wärmebehandelte Werkstoff nahezu völlig spröde. Eine Veränderung der Anlaßtemperatur, wie es in Abbildung 49 für vier C-Gehalte dargestellt ist, läßt nur für sehr hohe Kohlenstoffgehalte einen starken Festigkeitseinfluß erkennen, in den anderen Fällen verschiebt sich das Festigkeitsmaximum mit steigenden C-Gehalte leicht zu höheren Anlaßtemperaturen.

Insgesamt erschließt jedoch die Wärmebehandlung noch einmal ein beträchtliches Härtepotential bis in die Härtebereiche von HSS-Stählen; die Festigkeiten, die in diesen Werkstoffsystemen zu erzielen sind, dürfen sicherlich für die meisten Anwendungen ausreichen.

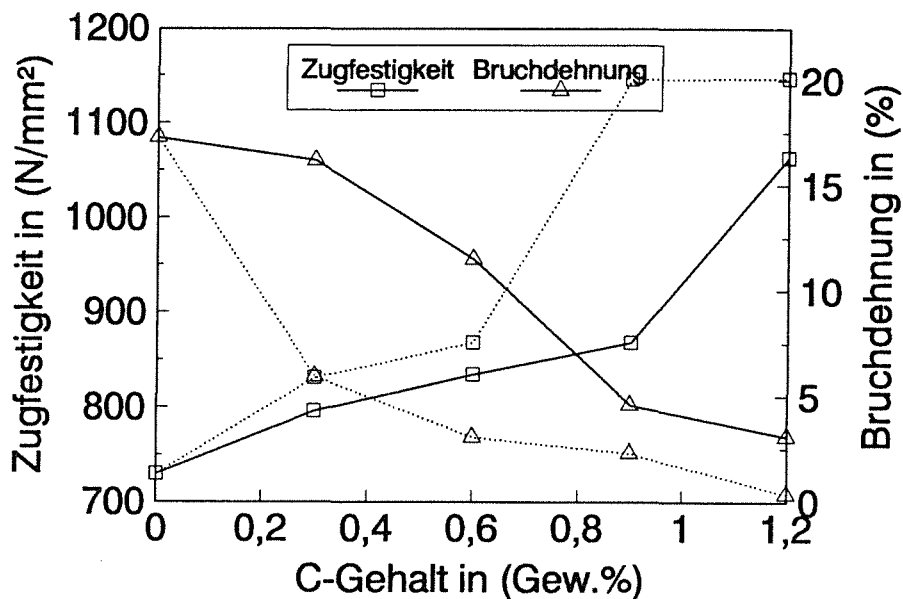


Abb. 48: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C in Abhängigkeit vom C-Gehalt (Durchgezogene Linien:gesintert, gepunktete Linien: wärmebehandelt)

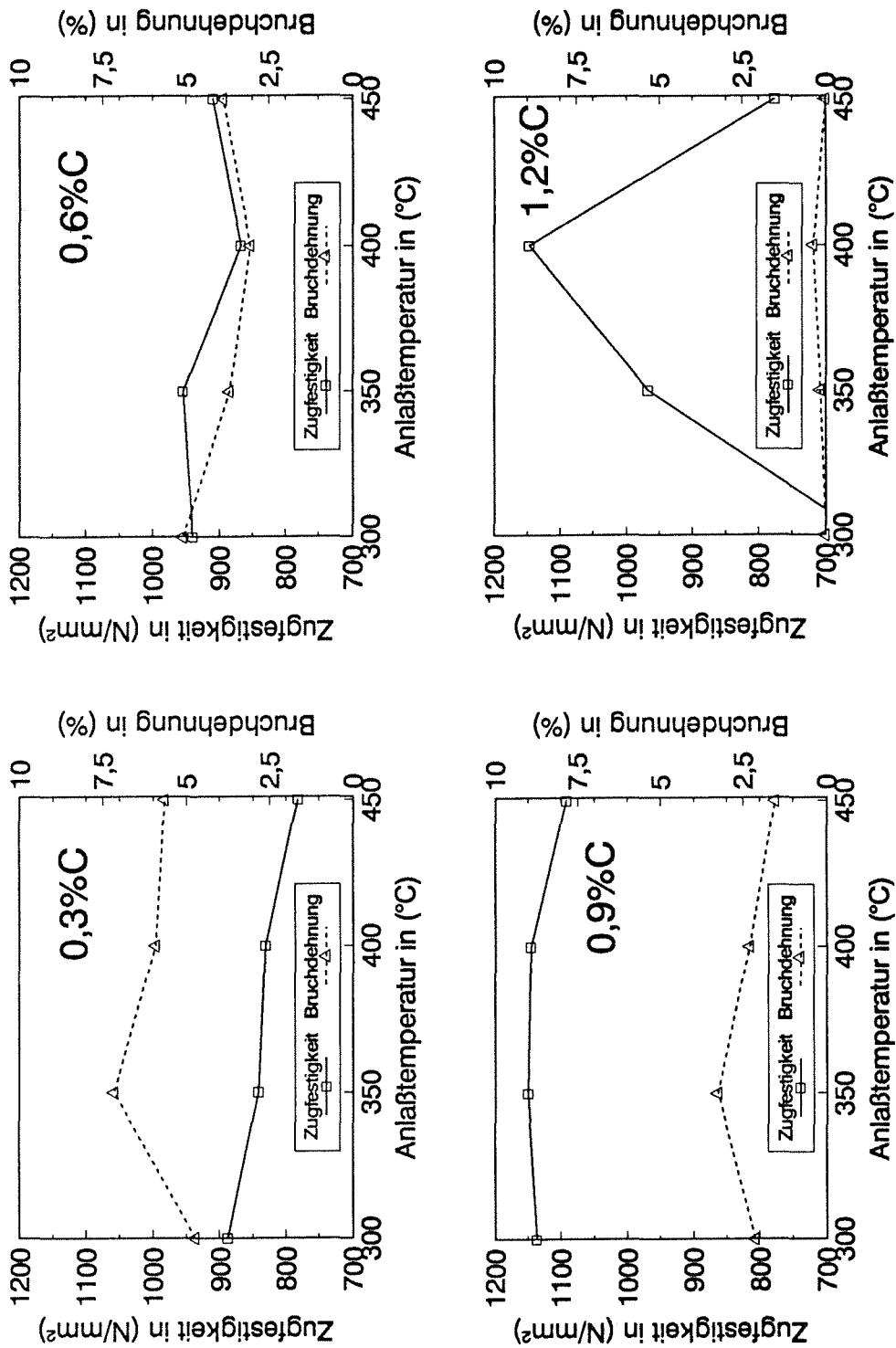


Abb.49: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von wärmebehandelten Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C in Abhängigkeit von C-Gehalt und Anlaßtemperatur (Austenitisierung: 50 °C über der AC3-Temperatur, Haltezeit 0,5h, Abschreckung in Öl, Haltezeit auf Anlaßtemperatur: 1h)

6.3.2. Einsatz von SiMn-Vorlegierungen zur Erzielung einer lufthärtenden Stahlmatrix

Neben der Veränderung des C-Gehaltes können auch Legierungselemente die Matrixeigenschaften beeinflussen. Diese Möglichkeit wurde für eine Fe-Si-Mn-P-C-Matrix untersucht /88/. Im Rahmen früherer Arbeiten am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe wurden durch den Einsatz von silizium- und manganhaltigen Vorlegierungen hochfeste Sinterstähle mit 1,4 %Si, 3,2%Mn und Kohlenstoffgehalten bis 0,4% entwickelt, die bei normaler Ofenabkühlung bereits martensitische Gefüge aufweisen /89/. Eine solche "Lufthärtung" ist auch für verschleißfeste Sinterstähle interessant, da der meist für Verschleißanwendungen erforderliche Härtungsschritt als zusätzlicher Verfahrensschritt entfällt. Sinnvoll ist dies allerdings nur für Teile, deren Nachbearbeitung sich höchstens auf Schleifarbeiten beschränkt, andere spanende Endbearbeitungen sind bei solchen Werkstoffen nicht möglich. Da bei der damaligen Zielsetzung maßstabiles Sintern angestrebt wurde, weisen diese hochfesten Sinterstähle neben Zugfestigkeiten von 1000 MPa und Bruchdehnungen von 2,2 % Dichten von nur 6,9 g/cm³ auf /90/. Um auch beim Einsatz dieser Sinterstähle neben Hartstoffgehalten von 10 Vol%NbC und einer lufthärtenden Matrix hohe Sinterdichten zu realisieren, wurden zusätzlich Phosphorgehalte zwischen 0 und 1% eingebracht. Dabei erweisen sich Phosphorgehalte von 0,8% in der Summe der Eigenschaften am günstigsten. Hier wurden bei einer Dichte von 98,1%TD Biegefestigkeiten von 1680 MPa (Drei-Punkt-Biegung) bei Härten von 725 HV 40 erreicht. Über eine Anlaßbehandlung bei 450°C lassen sich die Festigkeiten noch bis 1750 MPa bei Härten von 640 HV 40 steigern /88/.

Damit erreichen diese Werkstoffen ähnliche Härten wie die gehärteten, nicht angelassenen Sinterstähle mit 1,2 %C bei gleichem Hartstoffgehalt von 10 Vol%, der Härteabfall über der Anlaßtemperatur ist aber geringer als bei der gehärteten Probe. Besonders im Hinblick auf die schlechte Härbarkeit der hartstoffhaltigen Sinterstähle mit niedrigem bis mittleren Kohlenstoffgehalten erscheint eine solche Si-Mn-Zulegierung durchaus als sinnvoll. Die Untersuchungen zeigen aber auch, daß in dem Verbundwerkstoff Sinterstahl-Hartphase bestimmte Eigenschaftskombinationen über Legierungsmaßnahmen eingestellt werden können, ohne die Hartphase und ihre Verteilung zu beeinflussen. Dies ist sicherlich auch zur Erzielung anderer geforderter Eigenschaften (z.B.: Korrosionsbeständigkeit) denkbar .

6.4. Eigenschaftsvergleich in Abhängigkeit vom Konsolidierungsverfahren

Die ermittelten Eigenschafts-Sintertemperatur-Korrelationen haben speziell im Bereich hoher Sinterdichte einen gewissen Kornvergrößerungseffekt aufgedeckt. Durch den Einsatz des Pulverschmiedens oder des heißisostatischen Nachverdichtens können nahezu vollständig dichte Werkstoffe bei deutlich niedrigeren Maximalprozeßtemperaturen hergestellt werden. Neben feinkörnigeren Gefügen lassen sich so auch Größe und/oder Anzahl der Poren reduzieren. Durch Probengeometrievorgaben beim Pulverschmieden konnten keine Zugversuche durchgeführt werden, es mußte auf Vier-Punkt-Biegeversuche ausgewichen werden. Die Proben wurden wärmebehandelt (920°C, Öl, 350°C) und auf die Geometrie 45*4,5*3,5 mm³ geschliffen. Von jeder Spezifikation wurden 16 Proben gebrochen, um Aussagen über die Festigkeitsstreuung in Abhängigkeit von der Konsolidierung zu erhalten. Tabelle 50 gibt eine Aufstellung der Bruchfestigkeits- und Dehnungswerte mit ihren einfachen Standardabweichungen wieder.

	druckloses Sintern	druckloses Sintern	Pulverschmieden und HIP
Bruchfestigkeit (MPa)	1602+- 345	2550+ -427	2518+ -393
Randfaserdehnung (%)	0,5+-0,42	1,62+-1,27	2,18+-0,62

Tab. 50 : Bruchfestigkeit und Randfaserdehnung wärmebehandelter Fe-10Vol% NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffe in Abhängigkeit vom Konsolidierungsverfahren (Vier-Punkt-Biegung)

Die druckunterstützten Konsolidierungsverfahren führen bei gleicher Werkstoffzusammensetzung und Wärmebehandlung zu einer 50% igen Festigkeitssteigerung, unterscheiden sich aber untereinander kaum. Gleichzeitig geht die Streubreite der Festigkeitswerte von 21% (drucklos gesintert) auf 17% (heißisostatisch nachverdichtet) bzw. 16% (pulvergeschmiedet) zurück. Doch auch hier zeigen die Ergebnisse noch erhebliche Streuungen. Dabei führt das Pulverschmieden mit den größeren Umformgraden trotz der geringsten Enddichten zu den kleinsten Streuungen, vor allem, wenn man die

Enddichten zu den kleinsten Streuungen, vor allem, wenn man die Bruchdehnungswerte betrachtet.

Neben Biegeversuchen wurden an diesen festigkeitsoptimierten Werkstoffzusammensetzungen auch Wechselbiegeversuche durchgeführt, um eine Größenordnung für die Dauerfestigkeiten dieser Verbundwerkstoffe zu erhalten. Die Grenzlastspielzahl wurde bei $2 \cdot 10^6$ definiert /91/, pro Lastniveau zur statistischen Absicherung 5 Proben untersucht. Die so ermittelten Wöhlerdiagramme zeigt Abbildung 51 für alle drei Herstellungsvarianten.

Auch hier weisen die druckunterstützt konsolidierten Materialien die höchsten Werte auf, die pulvergeschmiedeten Qualitäten erreichen 455 N/mm^2 als mittlere Dauerfestigkeit. Aber auch eine Dauerfestigkeit von 370 N/mm^2 , wie sie für die drucklos gesinterten Materialien ermittelt wurde, ist für Sinterstähle beachtlich hoch /92/.

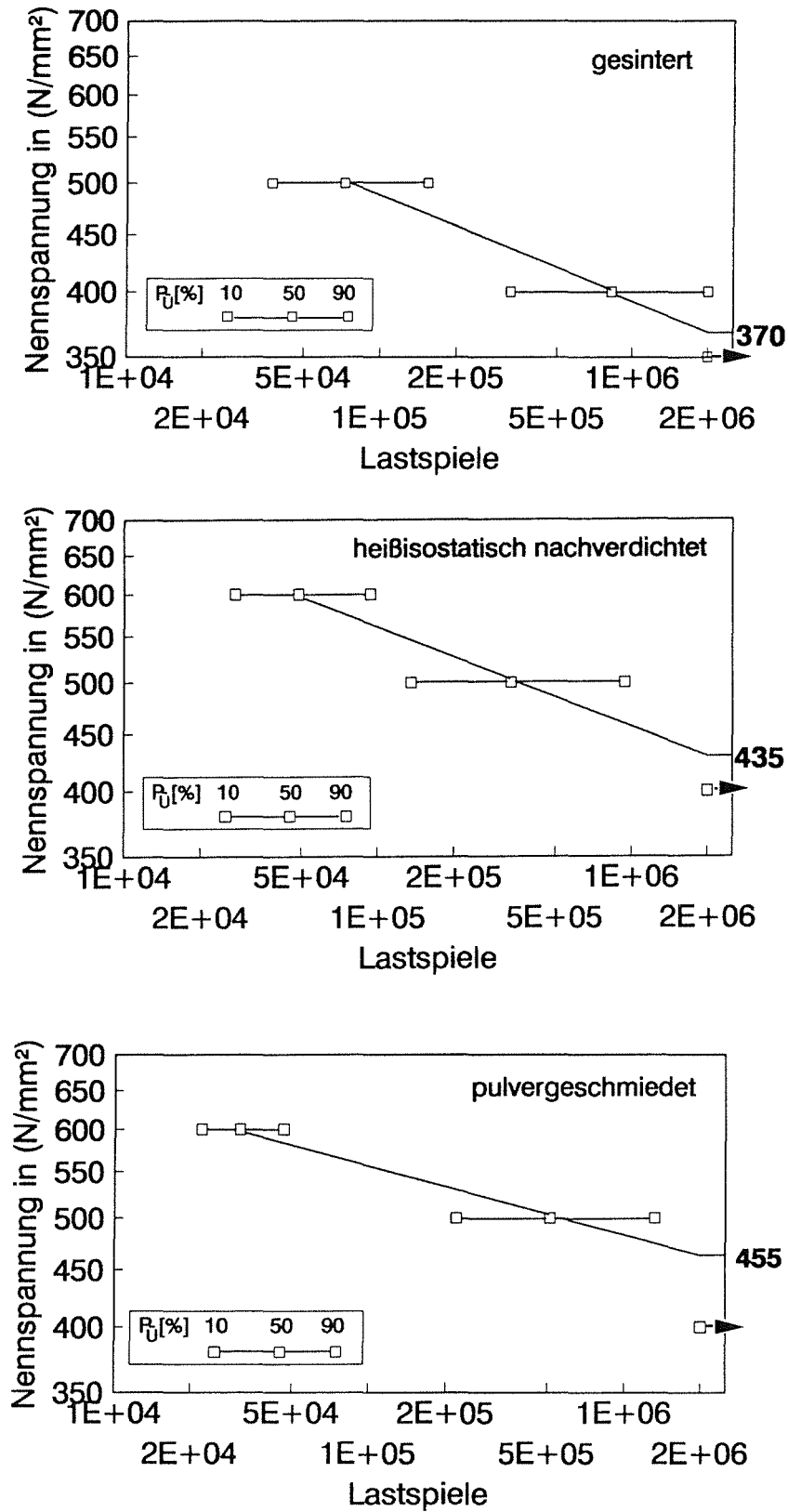


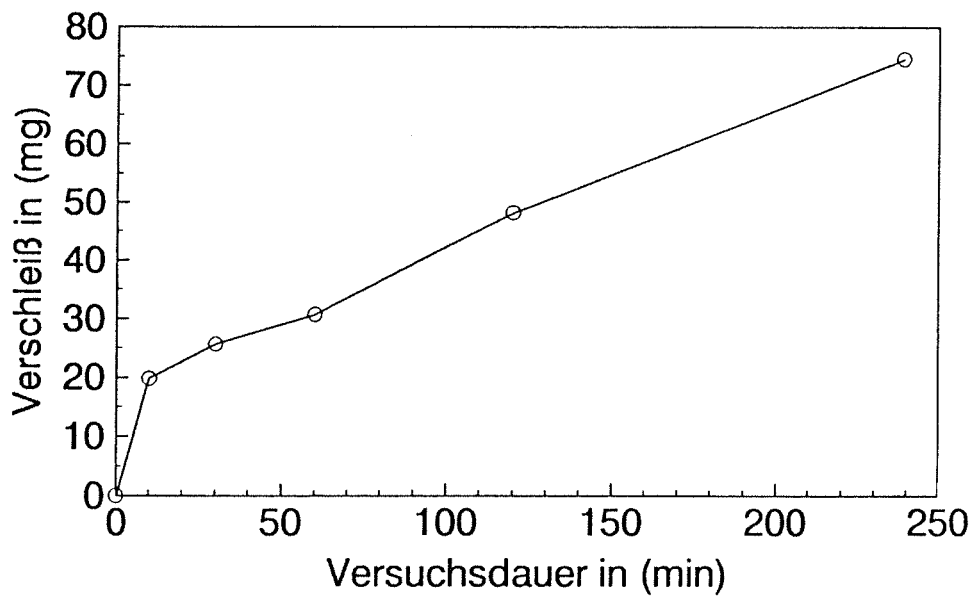
Abb. 51: Wohlerdiagramme für wärmebehandelte Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffe in Abhängigkeit vom gewählten Konsolidierungsverfahren

7. Verschleißuntersuchungen

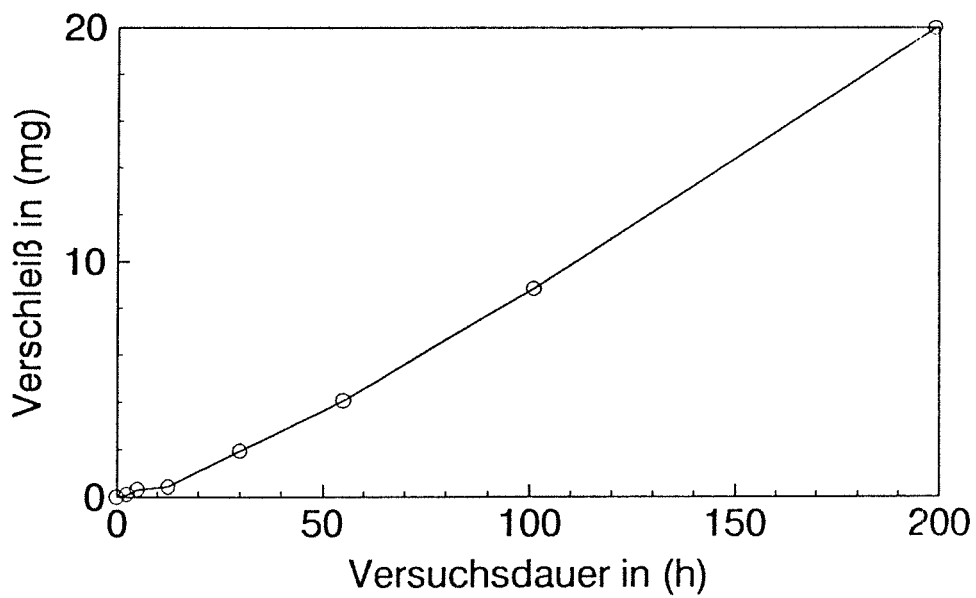
7.1. Festlegung geeigneter Versuchsparameter

Die in diesen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse wurden alle auf dem in Kapitel 3.6. vorgestellten Prüfstand erzielt, der nach dem Prinzip Stift-Ring arbeitet. Um den unterschiedlichen Verschleißmechanismen (Kapitel 2.1.) Rechnung zu tragen, wurden sowohl ölgeschmierte Langzeitversuche unter hoher Flächenpressung als auch kürzere Trockenreibungsversuche unter verringerter Flächenpressung gefahren.

Abbildung 52 zeigt die Abhängigkeit des Verschleißes für zwei gewählte Flächenpressungen (800 N/mm^2 , ölgeschmiert und 400 N/mm^2 , trocken) von der Versuchsdauer. Der leicht progressive Verlauf des ölgeschmierten Versuchs weist nach /8/ auf einen stärkeren Einfluß von Abrasion und Oberflächenzerrüttung hin, während der regressive Verlauf der Trockenreibungsversuche auf Adhäsion und Abrasion hindeutet. Damit stehen zwei Versuchstypen zur Verfügung, die unterschiedlichen Beanspruchungen Rechnung tragen. Für den ölgeschmierten Versuch wurde auch der Einfluß der Flächenpressung untersucht. Es ergibt sich eine ausgeprägte Hoch-Tieflagen-Kurve mit einem Übergang zwischen 600 und 800 N/mm^2 (Abbildung 53). Aufgrund dieser Resultate und des Aufbaus des Verschleißprüfstandes wurden für die weiteren Versuche, soweit nicht anders angegeben, im ölgeschmierten Versuch 800 N/mm^2 und Versuchsdauern von 100 h realisiert. Man liegt damit im Bezug auf die Flächenpressung in der Hochlage, um in versuchstechnisch realisierbaren Zeiten zu meßbarem Verschleiß zu kommen, während ein Großteil möglicher Anwendungen eher in der Tieflage angesiedelt ist /93/.



(a)



(b)

Abb. 52: Abhängigkeit des Verschleißes am Probenring von der Versuchsdauer bei (a) ölgeschmiertem Gleitverschleiß unter einer Flächenpressung von 800 N/mm^2 und (b) trockenem Gleitverschleiß bei einer Flächenpressung von 400 N/mm^2

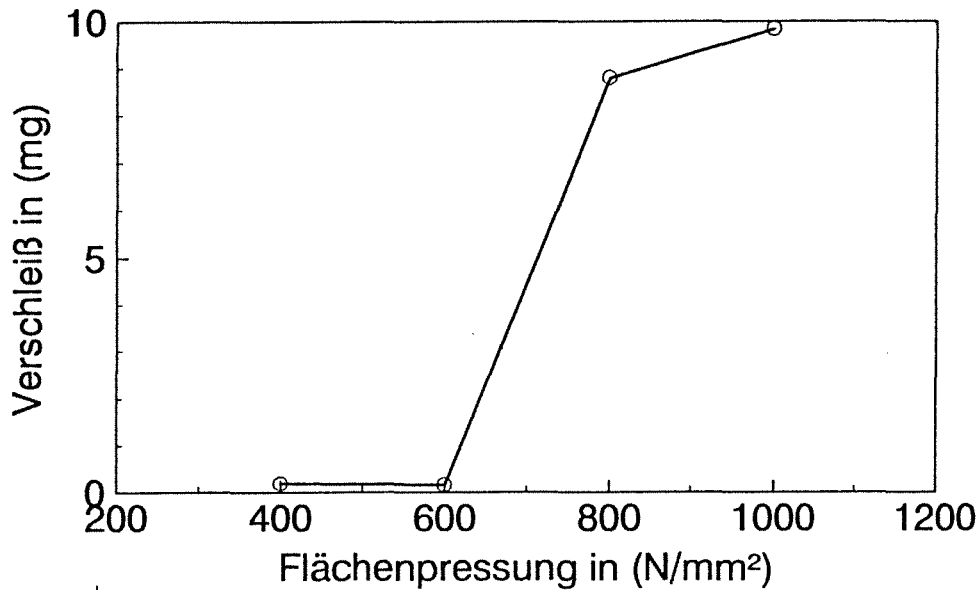


Abb. 53: Abhängigkeit des ölgeschmierten Gleitverschleißes von der Flächenpressung bei einer Versuchsdauer von 100 h

Bei Trockenreibungsversuchen wurde die Flächenpressung (400 N/mm^2) als die für alle getesteten Werkstoffe höchste festgelegt, bei der noch kein katastrophales Fressen auftrat. Die Versuchsdauer von 1 h soll der verstärkten Berücksichtigung der Adhäsion (starker Anstieg zu Beginn des Versuchs) Rechnung tragen. Die Gleitgeschwindigkeit wurde in beiden Versuchstypen mit $0,54 \text{ m/s}$ konstant gehalten.

7.2. Einfluß der Werkstoffherstellung auf das Verschleißverhalten

7.2.1. Mechanisches Legieren

Die Bedeutung des Verfahrensschrittes "mechanisches Legieren" für die homogene Gefügebildung und die mechanischen Eigenschaften wurden in Kapitel 5.3.2. und 6.1.1. aufgezeigt. Um den Einfluß dieses Pulveraufbereitungsschrittes auf das Gleitverschleißverhalten zu untersuchen, wurden Ringproben aus nicht mechanisch legiertem und mechanisch legiertem Sinterstahl gleicher Zusammensetzung ($\text{Fe-10Vol\%NbC-0,6\%P-0,6\%C}$) und gleicher Wärmebehandlung hergestellt. Der nach ölgeschmiertem Versuch (Flächenpressung 800N/mm^2 , Versuchsdauer 100h) ermittelte Verschleiß ist in Bild 54 dargestellt. Der Materialverlust bei der nicht mechanisch legierten Qualität liegt um den Faktor 4 höher als bei der mechanisch legierten. Den Grund hierfür lassen Sekundärelektronenbilder der Lauffläche nach dem Versuch erkennen (Abbildung 55). Da in den nicht mechanisch legierten Werkstoffen noch größere Hartstoffagglomerate (Kapitel 5.3.2.) vorliegen und um diese Bereiche eine gute Einbindung der Carbide fehlt, kommt es hier unter Verschleißbeanspruchung verstärkt zu Materialausbrüchen, "Pitting". Zusätzlich wirken diese Stellen rißinitiiierend auf das Matrixmaterial, dadurch wird die Oberflächenzerrüttung gefördert.

Die ausgebrochenen Hartphasenteilchen des nicht mechanisch legierten Materials wirken gleichzeitig als Abrasiv im Gleitkontakt, der Verschleiß am Gegenkörper nimmt dadurch um 30% zu. Die Verschleißoberfläche des mechanisch legierten Sinterstahls zeigt dagegen keine größeren Ausbrüche, die Lauffläche ist hier intakt.

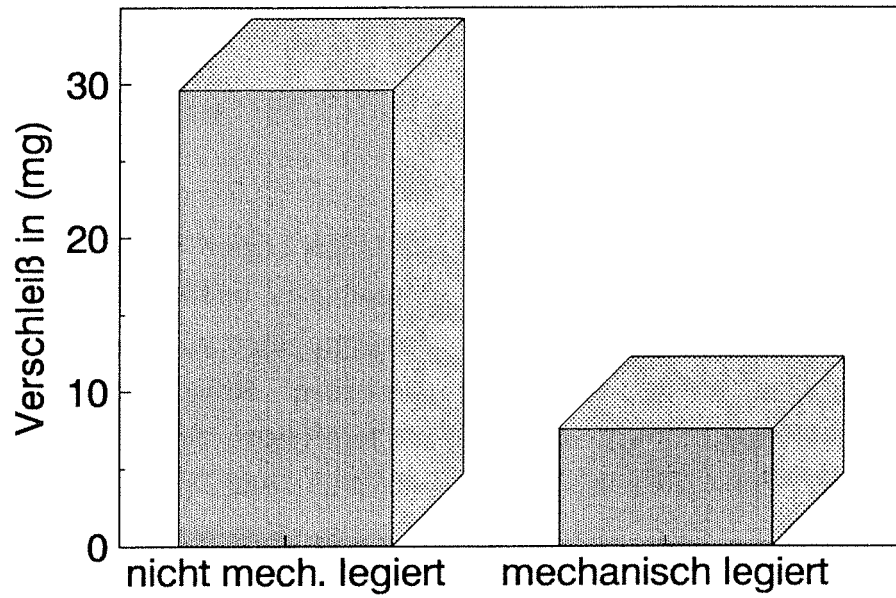


Abb. 54: Verschleiß eines nicht mechanisch legierten und eines mechanisch legierten Fe-10Vol%-NbC-0,6%P0,6%C- Sinterstahls bei ölgeschmiertem Gleitverschleiß

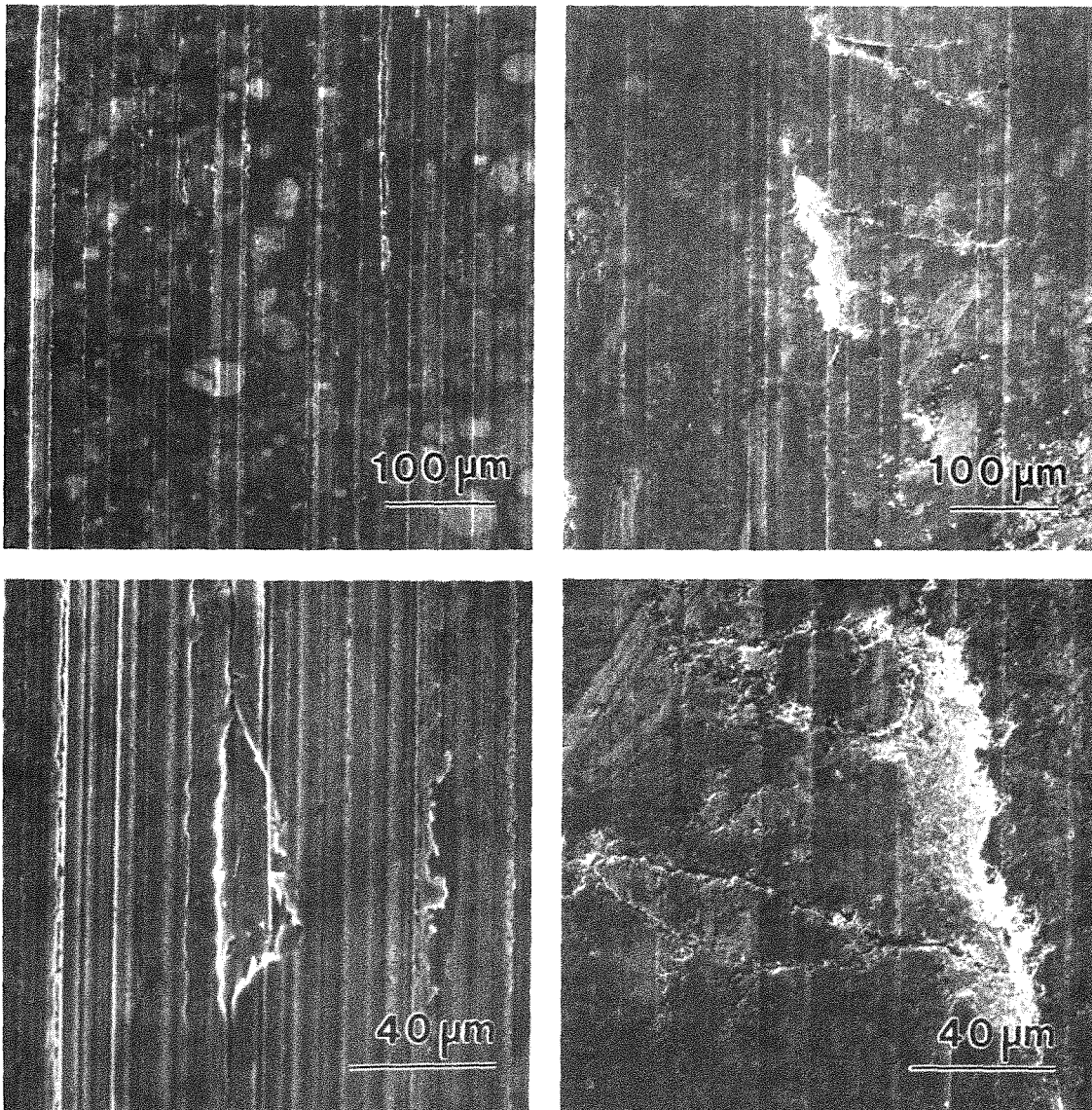


Abb. 55: Sekundärelektronenbilder der Lauffläche eines mechanisch legierten (links) und eines nicht mechanisch legierten (rechts) Sinterstahls nach dem ölgeschmierten Verschleißversuch

7.2.2. Dichte des Verbundwerkstoffes

Vorhandene Restporositäten sind charakteristisch für die meisten Sinterstahlbauteile. Ihr Anteil ergibt sich aus dem Zielkonflikt zwischen geforderten Eigenschaften und dem Herstellungsaufwand einschließlich angestrebter Toleranzen des Sinterteils. Bei der Postulierung des Modellgefüges wurde die Forderung nach möglichst geringer Restporosität formuliert, wie sie sich

aus dem Kenntnisstand in der Literatur ergibt (Kapitel 2.4.). Neben der an Gußeisen und Stahl erarbeiteten Bewertung innerer Kerben nach Zum Gahr /24/ weist die Literatur jedoch nur sehr wenige Arbeiten zur Porositätsabhängigkeit des Gleitverschleisses aus /94,95,115/. Die über einen beträchtlichen Sinter-temperaturbereich monoton steigende Sinterdichte bei gleichzeitig stark behindertem Kornwachstum (Kapitel 5.3.) läßt an diesen Sinterstählen eine nähere Untersuchung dieser Abhängigkeit besonders sinnvoll erscheinen.

Dazu wurde an einer Standardzusammensetzung Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C die Porosität zwischen 22 und 1% durch Veränderung der Sintertemperatur variiert und sowohl trockene wie ölgeschmierte Verschleißversuche durchgeführt. Die für beide Versuchstypen jeweils gewählte Flächenpressung wurde dabei konstant gehalten, wodurch sich durch die E-Modulabhängigkeit der Flächenpressung für poröse Proben erhöhte Normalkräfte ergeben. Abbildung 56 zeigt die Massenänderungen der Proben für den trockenen, Abbildung 57 für den ölgeschmierten Gleitverschleißversuch in Abhängigkeit von der Sinterdichte. Über diesen weit gespreizten Porositätsbereich läßt sich aus diesen Kurven zunächst keine eindeutige Abhängigkeit zwischen Porosität und Massenänderung formulieren.

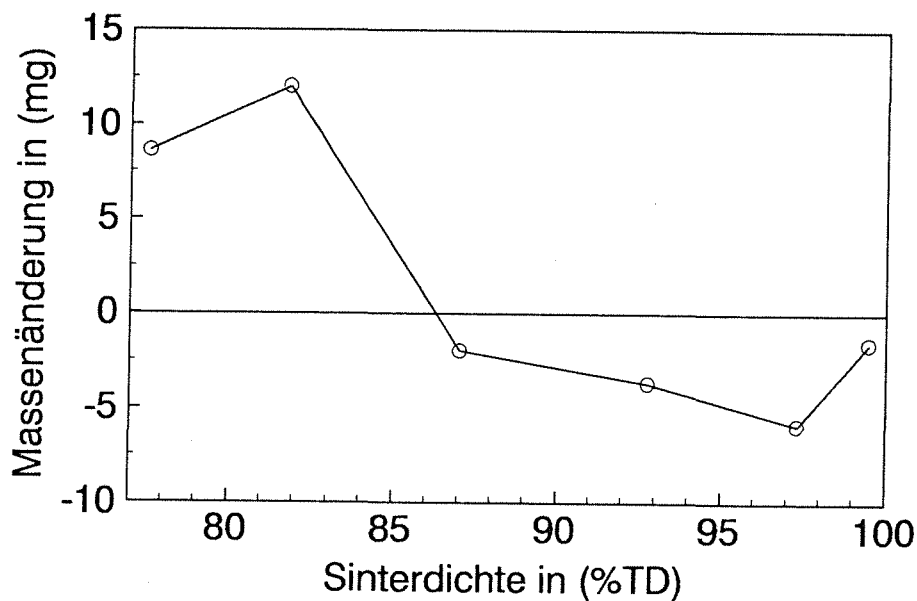


Abb. 56: Massenänderung der Ringproben in Abhängigkeit von der Sinterdichte nach Trockenverschleiß

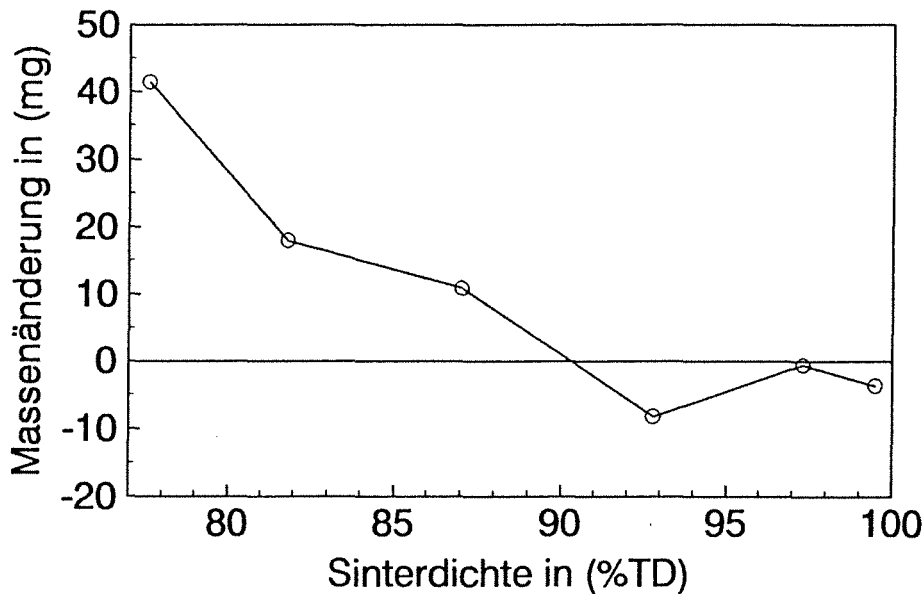


Abb. 57: Massenänderung der Ringprobe in Abhängigkeit von der Sinterdichte nach ölgeschmiertem Verschleiß

Im Bereich offener Porosität (Sinterdichten $< 90\%TD$) kommt es bei beiden Verschleißversuchsarten zur Massenzunahme der Proben, die auf Materialübertragung durch Adhäsion zurückzuführen und mit starker Schuppenbildung verbunden ist. In beiden Fällen geht die Massenzunahme mit steigender Dichte zurück.

Bei höheren Werkstoffdichten, verbunden mit einem höheren E-Modul, wird durch die für gleiche Flächenpressungen erforderlichen geringeren Normalkräfte weniger Reibwärme im Kontakt erzeugt, die Bedeutung der Adhäsion als dominierender Verschleißmechanismus geht zurück. So zeigen die Sinterstähle oberhalb von $90\%TD$ in beiden Versuchstypen Massenverluste, wobei beim trockenen Gleitverschleiß der geringste Massenverlust mit der höchsten Dichte zusammenfällt, während beim ölgeschmierten Versuch über längere Versuchsdauern und höhere Normalkräfte der geringste Verschleiß mit der höchsten Bruchdehnung (bei $97\%TD$) korreliert. Betrachtet man das gesamte Tribosystem, also auch den Gegenkörper, so sind die Gesamtmassenverluste bei beiden Versuchstypen für eine Probenringporosität von 3% am geringsten /96/.

Daß Werkstoffe mit höheren Porositäten ($> 10\%$) für solche hochbelastete Gleitreibungssysteme aber nicht geeignet erscheinen, belegen Schriffe quer zur

Lauffläche. Bis zu beträchtlichen Tiefen weisen diese Gefüge nach dem Verschleißversuch Rißnetzwerke auf (Abbildung 58), ein Versagen durch vollständige Zerrüttung des Gefüges ist hier bei längeren Einsatzdauern vorherzusehen. Die nahezu dichte Probe weist dagegen keine Risse unterhalb der Lauffläche auf, hier ist das Gefüge intakt.

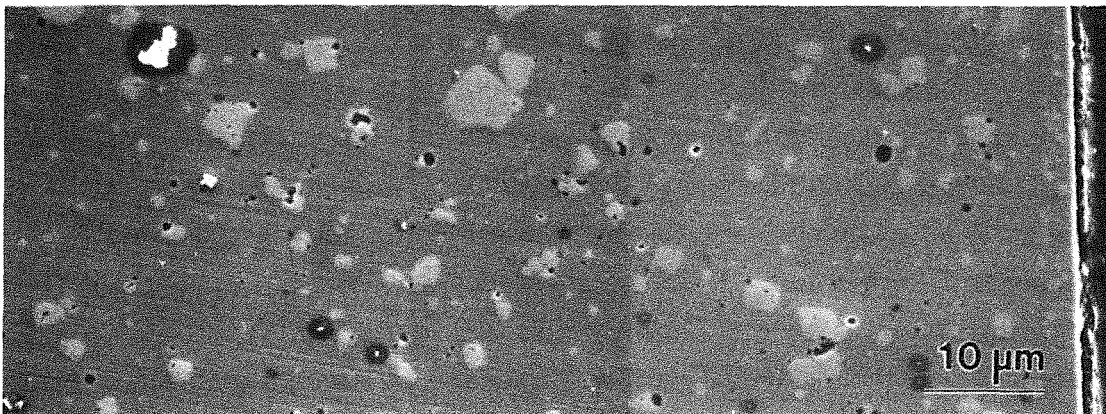
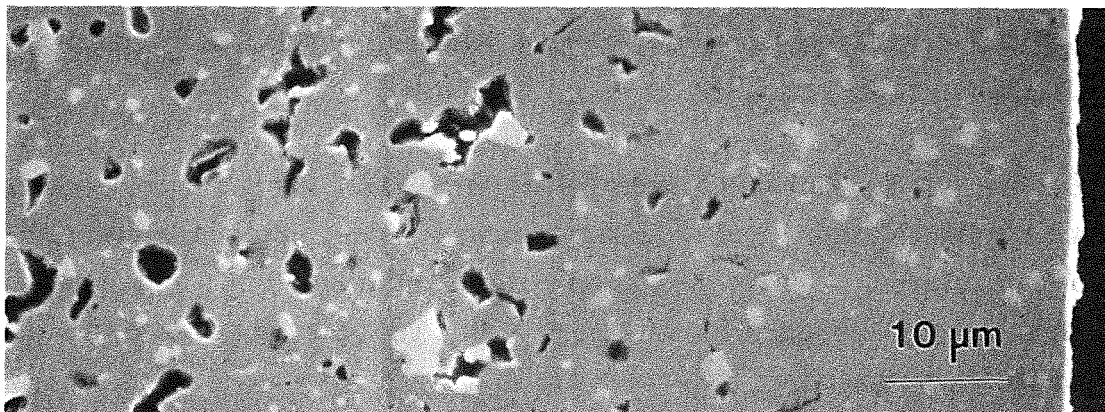
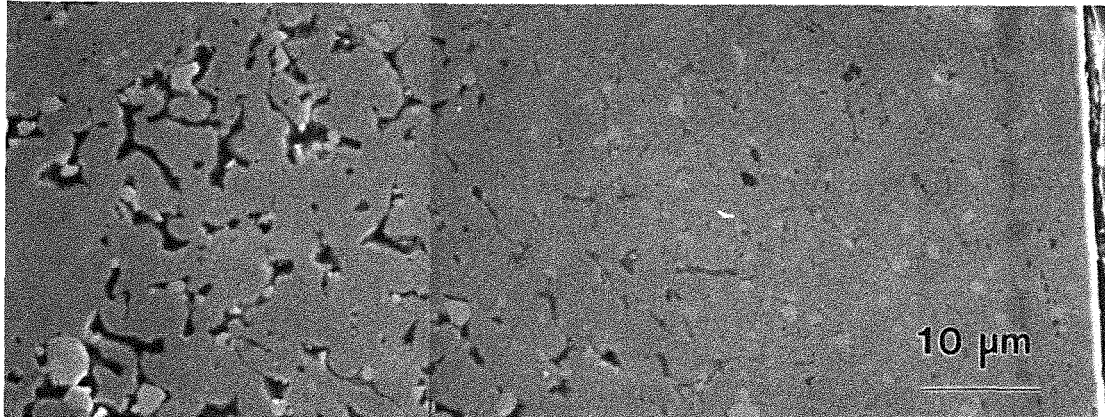


Abb.58: Sekundärelektronenbilder der Verschleißproben quer zur Laufrichtung bei Proben von 78, 87, 99 %TD nach dem Trockenverschleiß

7.2.3. Konsolidierungsverfahren

Ergänzend zu den Verschleißuntersuchungen in Abhängigkeit von der Dichte des Verbundwerkstoffes wurden auch trockene Gleitverschleißuntersuchungen an heißisostatisch nachverdichteten und pulvergeschmiedeten Proben durchgeführt. Im Gegensatz zu der erheblichen Festigkeitssteigerung lassen sich beim Verschleißverhalten nur sehr geringe Eigenschaftsverbesserungen beobachten. Der ermittelte Massenverlust liegt bei den beiden druckunterstützt konsolidierten Werkstoffen gleich mit 2,8 mg nur 0,1 mg unter dem für die drucklos gesinterten Proben .

7.3. Einfluß der Hartphase auf das Verschleißverhalten

7.3.1. Hartphasenauswahl

Die Wahl der Hartphase hat durch die unterschiedliche Grenzflächenhaftung einen erheblichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe (Kap.6.2.3.). Auch auf das Verschleißverhalten wirken sich diese Effekte wesentlich aus. Abbildung 59 gibt die Ergebnisse der Verschleißversuche bei trockenem Gleitverschleiß wieder. Analog zu den mechanischen Eigenschaften liefern die NbC-haltigen Werkstoffe die besten Verschleißigenschaften, beim Einsatz von TiC ergibt sich ein nur unwesentlich schlechteres Verschleißverhalten. Dagegen führen Al₂O₃- und TiN- Hartphasen in den Verbundwerkstoffen zu einem um Faktor 3 höheren Verschleiß. Ein Zusammenhang mit der in diesen beiden Werkstoffsystemen wesentlich reduzierten Bruchdehnung liegt nahe, da die Verformungsfähigkeit eines Werkstoffes das Verschleißverhalten wesentlich beeinflusst (Kap. 2.2.).

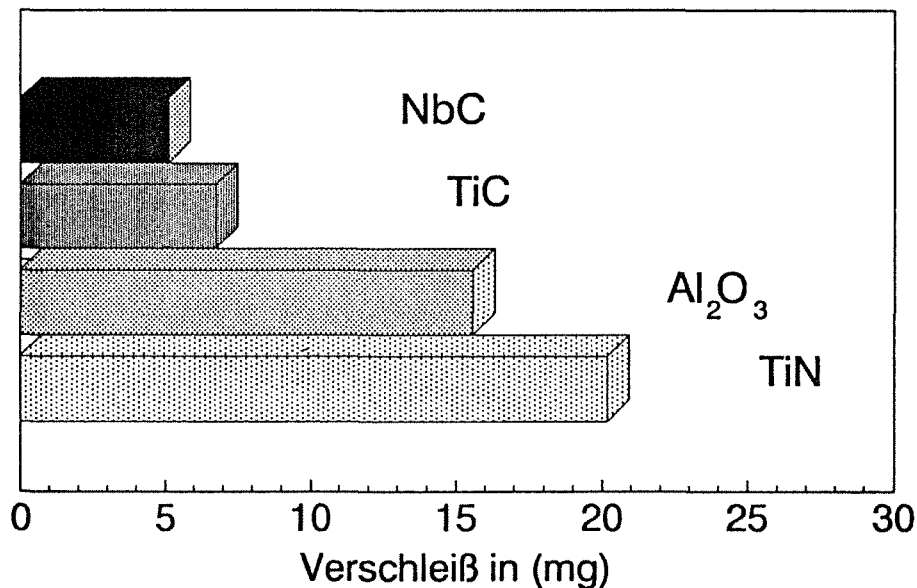


Abb. 59: Massenverlust bei trockenem Gleitverschleiß für Fe - 10Vol% Hartphase-0,6%P-0,9%C-Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit von der Hartphasenauswahl

7.3.2. Hartstoffvolumengehalt

Das Verhalten eines mehrphasigen Werkstoffs unter Gleitverschleiß in Abhängigkeit von der Phasenkonzentration läßt sich für reale Werkstoffe nicht durch Mischungsregeln beschreiben. So wird bei abrasivem Verschleiß ein Hoch-Tieflagenverhalten am Übergang zwischen Dispersions- und Netzgefüge für WC-Co Hartmetalle beobachtet /97/. Im Bereich unter 50 Vol% harter Zweitphase, wie er der Aufgabenstellung entspricht, werden dagegen oft Verschleißminima bei sehr unterschiedlichen Hartstoffgehalten gefunden, so für Carbide in Stählen /11,97/, aber auch in Polymerwerkstoffen /98/.

Bei den hier untersuchten Werkstoffen beeinflusst der eingebrachte Hartstoffanteil sowohl Gefügeausbildung (Kapitel 5.3.3.) als auch die mechanischen Eigenschaften (Kapitel 6.2.2.). Das Verschleißverhalten in Abhängigkeit vom Hartstoffgehalt wurde daher in trockenen Gleitverschleißversuchen an Fe- X Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Sinterstählen untersucht (Abbildung 59).

Es ergibt sich ein Verschleißminimum im Bereich von 10 Vol% NbC, ein Ergebnis, das auch mit den höchsten Festigkeitswerten zusammenfällt (Kapitel 6.2.2.)

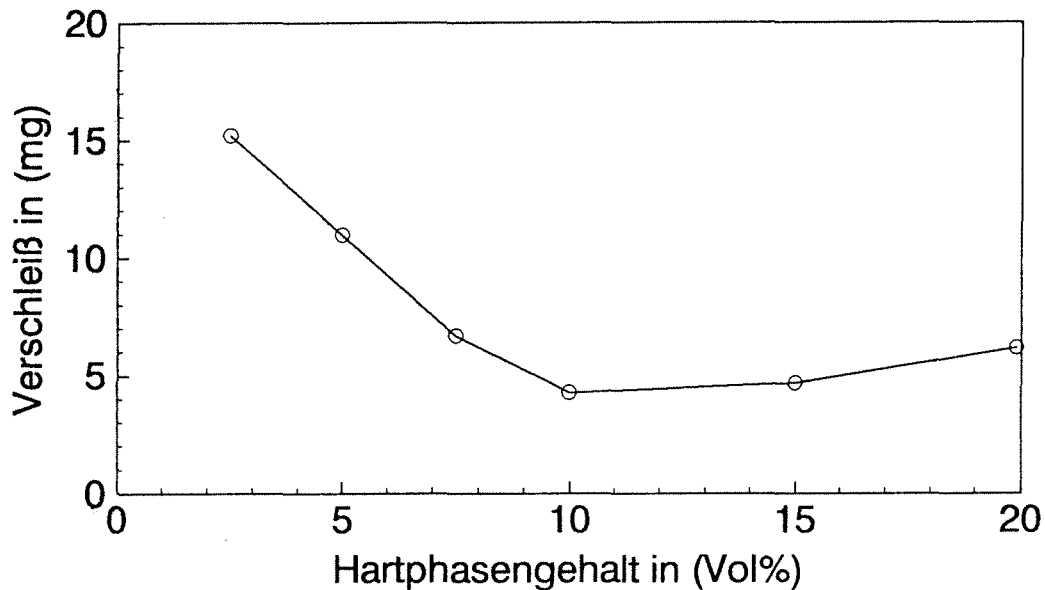
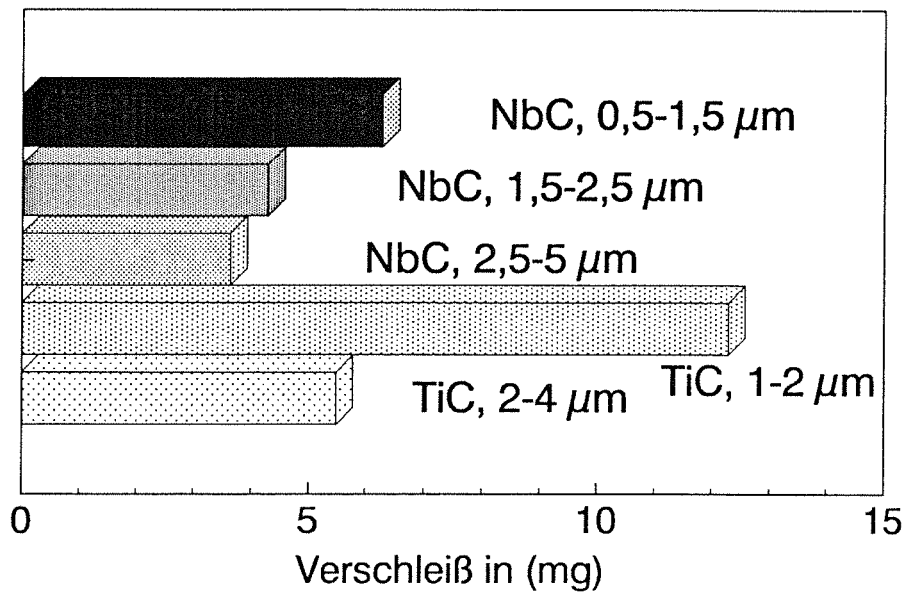


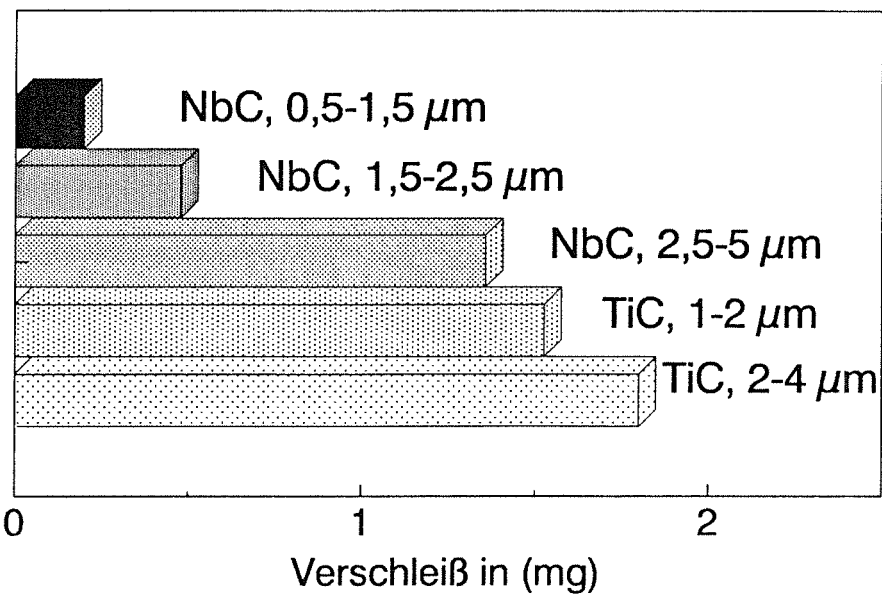
Abb. 60: Massenverlust bei trockenem Gleitverschleiß in Abhängigkeit vom Hartphasengehalt (Werkstoff: Fe- X Vol% NbC-0,6%P-0,9%C)

7.3.3. Korngröße der Hartphase

Die leichte Variierbarkeit dieses Parameters zählt zu den Vorteilen des verwendeten Werkstoffkonzepts. Während bei allen ausscheidungs-carbidbildenden Sinterstählen dieser Parameter nur sehr schwer über die Prozeßführung zu variieren ist und dabei fast immer andere Eigenschaften (z.B. Sinterdichte) verändert werden, lassen sich hier durch die Wahl geeigneter Ausgangspulver Gefüge mit unterschiedlicher Hartphasenkorngröße erzielen. Verschleißversuche, die in diesem Falle sowohl trocken als auch unter Ölschmierung durchgeführt wurden, zeigen für drei NbC-Körnungen und zwei TiC-Körnungen einen starken Einfluß dieses Parameters (Abbildung 61). Beim ölgeschmierten Gleitverschleiß führt eine feinere Hartphasenkörnung zu verringertem, bei trockenem Gleitverschleiß aber zu einem erhöhten Verschleiß. Damit ist die Hartstoffkorngröße ein wichtiger Parameter, dessen Optimierung in Abhängigkeit vom jeweils wirkenden tribologischen System einen großen Einfluß auf das Verschleißverhalten hat.



(a)



(b)

Abb. 61: Einfluß der Hartphasenkorngöße auf das Verschleißverhalten, (a): ungeschmiert, (b): ölgeschmiert

7.4. Einfluß der Stahlmatrix auf das Verschleißverhalten

7.4.1. Kohlenstoff und Stahlmatrixhärte

Die Werkstoffhärte spielt in den Modellvorstellungen zum Verschleißverhalten von Werkstoffen eine zentrale Rolle (Kapitel 2.2.). Bei den vorliegenden Verbundwerkstoffen läßt sich die Härte einerseits durch die Veränderung des Hartstoffgehaltes, andererseits über die Stahlmatrixhärte variieren. Untersuchungen zum Einfluß von Wärmebehandlung und C-Gehalt auf die mechanischen Eigenschaften haben gezeigt, daß sich durch beide Parameter die Makrohärte des Verbundwerkstoffes variieren läßt (Kapitel 6.3.1.). Da die Variation des Kohlenstoffgehaltes mit einer konstanten Wärmebehandlung den größeren Härtevariationsbereich eröffnet, wurden trockene Gleitreibungversuche mit Probenringen der Zusammensetzung Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C bei C-Gehalten zwischen 0-1,2% durchgeführt. Die Proben wurden, mit Ausnahme der kohlenstofffreien Variante, gehärtet und anschließend bei 350°C angelassen. Abbildung 62 gibt die ermittelten Massenverluste bei trockenem Gleitverschleiß wieder.

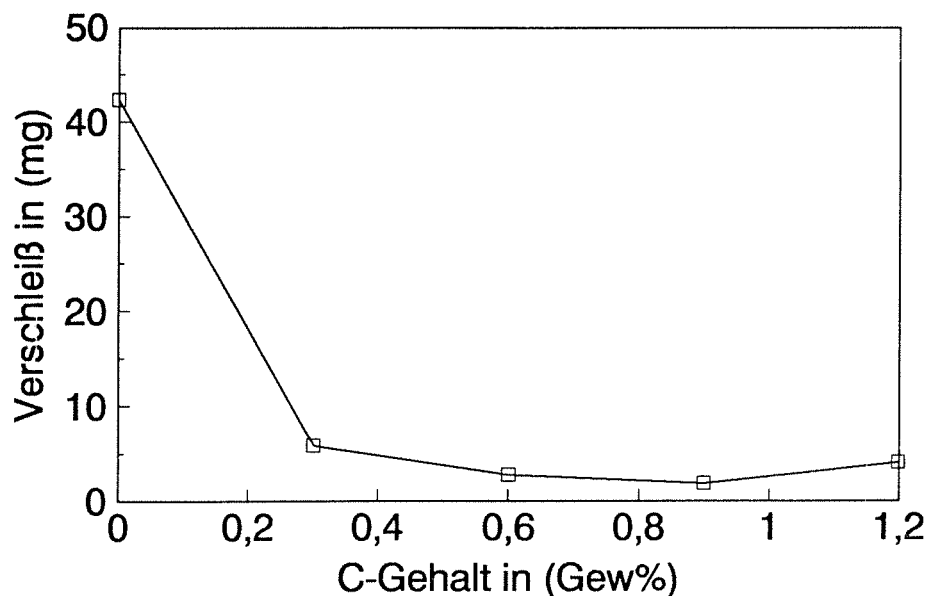


Abb. 62: Massenverluste der Ringproben bei trockenem Gleitverschleiß in Abhängigkeit vom C-Gehalt der Stahlmatrix (Fe-10Vol%NbC-0,6%P-X%C)

Der Kurvenverlauf zeigt eindeutig, daß eine härtbare Stahlmatrix eine notwendige Voraussetzung für ein gutes Verschleißverhalten dieser Werkstoffe ist. Das Verschleißminimum ergibt sich aber nicht für den Werkstoff mit der höchsten Matrixhärte (1,2%C), sondern fällt mit der maximalen Zugfestigkeit bei C-Gehalten von 0,9% zusammen. Dieses Ergebnis, das von der Grundaussage dem für die Variation des Hartstoffgehaltes (Kapitel 7.3.2.) entspricht, belegt, daß die Makrohärte des Werkstoffs zwar einen Einfluß auf das Verschleißverhalten hat, die reziproke Proportionalität, wie sie aus den Modellen von Archard für den Gleitverschleiß /16/, von Rabinowicz für den abrasiven Verschleiß /19/ und auch in den theoretischen Betrachtungen zum adhäsiven Verschleiß /21/ resultiert, ist für diese mehrphasigen Werkstoffe nicht gültig. Neben der Werkstoffhärte scheint für solche Gleitreibungssysteme die Verformbarkeit des Werkstoffs eine entscheidende Rolle zu spielen, wie sie von Zum Gahr bereits für den abrasiven Verschleiß /20/ beschrieben wird.

7.5. Vergleich mit Konkurrenzwerkstoffen

Aus der Vielzahl von pulvermetallurgischen Werkstoffen, die für Verschleißanwendungen in Betracht gezogen werden, wurden 3 Varianten ausgewählt, um eine Einordnung der neuentwickelten Sinterstähle zu ermöglichen. Tabelle 63 gibt eine Aufstellung der Zusammensetzung und einiger Eigenschaften dieser Materialien wieder:

	Zusammensetzung	Dichte (g/cm ³)	E-Modul (KN/mm ²)	Härte (HV20)
ASC100.29+0,8%C gehärtet	Fe, 0,8%C	7,1	157	430
Sistadur 55 vergütet	0,8-1,1%Cr, 0,6-0,9%Mn, 0,15-0,3%Mo 0,4-0,6%C nach /99/	6,95	147	400
PMST15 gesintert warmumgeformt wärmebehandelt	4%Cr, 12%W, 1%Mo, 5%V 5%Co, 1,6%C nach /100/	8,2	250	900

Tab. 63: Zusammensetzung und einige Eigenschaften der ausgewählten Konkurrenzwerkstoffe

Im trockenen Gleitverschleiß ergaben sich für diese Materialien sehr unterschiedliche Massenverluste:

Fe+0,8%C	Sistadur55	PMST15	Fe-10Vol%NbC -0,6%P-0,9%C
509 mg	27mg	0,6 mg	1,9 mg

Tab. 64: Im trockenen Gleitverschleiß ermittelte Massenverluste der Konkurrenzwerkstoffe im Vergleich zu einem Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Sinterstahl

Der eutektoide Stahl zeigt einen sehr starken Verschleiß, er ist für eine solche Beanspruchung als ungeeignet anzusehen. Im Vergleich dazu verhielt sich der Vergütungsstahl Sistadur55 um mehr als eine Größenordnung besser, die relativ geringen Legierungsgehalte verbessern das Verschleißverhalten wirkungsvoll. Ein Fe-10 Vol%NbC-0,6%P-0,9%C-Material verschleißt unter dieser Beanspruchung noch einmal eine Größenordnung weniger, erreicht aber nicht ganz das

ausgezeichnete Verhalten eines warmumgeformten PMST15- Schnellarbeitsstahl. Schiffe quer zur Laufrichtung belegen sowohl für den unlegierten wie auch für den Vergütungsstahl starke Rißbildung im Gefüge (Abbildung 65), wie sie bei den hartphasenhaltigen Sinterstählen geringerer Dichte bereits festgestellt wurden (Kapitel 7.2.2.). Dies führte bei den ölgeschmierten Langzeitversuchen zum Versagen beider Fe-0,8%C-Verschleibringe durch Bruch, bei dem niedrig legierten Sistadur55-Stahl versagte einer der beiden Ringe durch Bruch, der andere zeigte einen Massenverlust von 18,3 mg, was mehr als eine Größenordnung über dem Fe-10Vol%NbC-0,6%P,0,9%C Material liegt. Entscheidender ist aber, daß beide Materialien bei diesem anwendungsnheren Versuch zum mechanischen Versagen durch Rißbildung neigen.

Die PMST15-Ringe wurden in die Untersuchungen zur Hartstoffkorngre (Kapitel 7.3.2.) einbezogen, die unter Flächenpressungen von 1000 N/mm^2 und Versuchsdauern von 50 h durchgeführt wurden. Abbildung 66 zeigt den Verschleiß des Schnellarbeitsstahls im Vergleich zu den verschiedenen Fe-10Vol%NbC-0,6%P-0,9%C- und Fe-10Vol%TiC-0,6%P-0,9%C-Qualitäten.

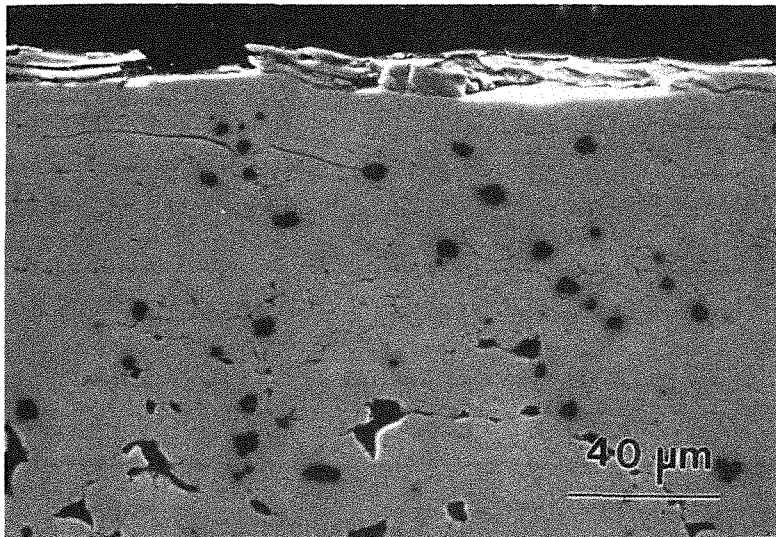


Abb. 65: Risse unterhalb der Verschleißoberfläche in einem Sistadur55-Vergütungsstahl nach dem Trockenverschleiß

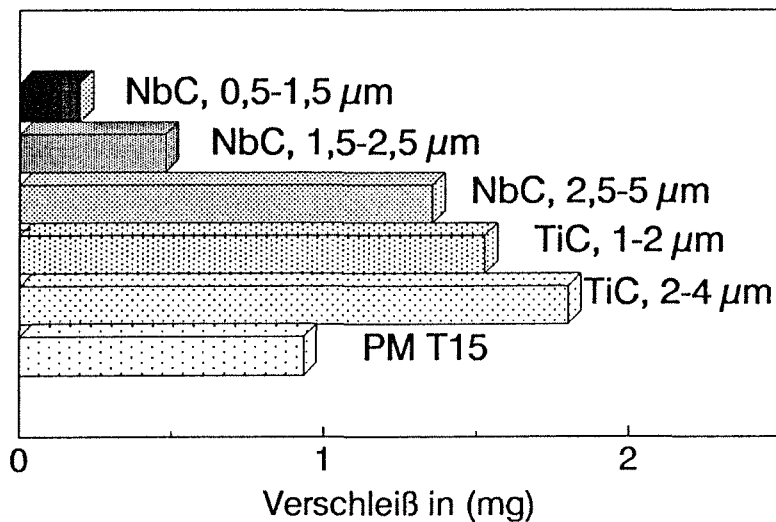


Abb. 66: Verschleiß eines gesinterten und warmumgeformten PMST15-Schnellarbeitsstahls im Vergleich zu Fe-10Vol%NbC/TiC-0,6%P-0,9%C-Werkstoffen mit unterschiedlichen Hartstoffkorngrößen im ölgeschmierten Gleitreibungsversuch

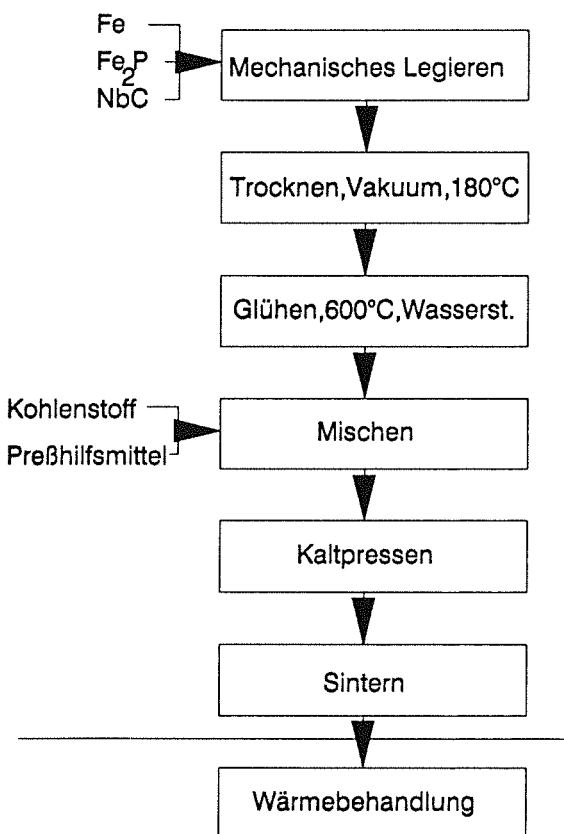
Es zeigt sich, daß bei diesem anwendungsrelevanteren Versuch die hartstoffhaltigen Sinterstähle durchaus mit diesem Schnellarbeitsstahl, der im Vergleich zu anderen kommerziellen Schnellarbeitsstählen bereits ein ausgezeichnetes Verschleißverhalten zeigt /112/, konkurrieren können. Bei geeigneter Optimierung der Hartstoffkörnung (0,5-1,5 μm) erzielen die NbC-haltigen Sinterstähle sogar um Faktor 5 geringere Verschleißwerte.

8. Abschließende Diskussion und Möglichkeiten zur Weiterentwicklung

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß in den Kapiteln 4 bis 7 bereits Deutungen der Ergebnisse eigener Untersuchungen gegeben wurden. In der folgenden abschließenden Diskussion werden daher nur noch einige wichtige Aspekte angesprochen und Möglichkeiten zur Weiterentwicklung vorgeschlagen.

8.1. Herstellung

Herstellungsweg



Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß für Sinterstähle mit inerten Hartstoffeinlagerungen ein besonderes Herstellungsverfahren notwendig ist, dessen wesentliche Schritte in Abbildung 67 schematisch dargestellt sind. Durch das mechanische Legieren lassen sich, ähnlich wie bei den bisherigen Anwendungsgebieten dieses Verfahrens (z.B.: Al-Legierungen, ODS-Superlegierungen), extrem feinkörnige und sehr homogene mehrphasige Gefüge erzielen. Die Weiterverarbeitung mechanisch legierter Pulver durch einen drucklosen Sinterprozeß ist dagegen neu, sie wird über eine Glühbehandlung der Pulver nach dem Attritiervorgang ermöglicht. Durch die erhöhte Aktivität nach dem Mahlvorgang ist dabei die Sinterfähigkeit dieser Pulver wesentlich erhöht. Die stark verbesserten Eigenschaften lassen sich aber nicht nur auf die erhöhte Sinterdichte und die Gefügeverfeinerung zurückführen, es kommt eine starke mechanische Verklammerung zwischen

Abb. 67: Prozeßschritte zur Herstellung mechanisch legierter Sinterstähle

der Stahlmatrix und den eingepreßten Hartstoffpartikeln hinzu, die auch nach dem Sintern im Werkstoff zum Tragen kommt.

Damit ist diese Form der Pulveraufbereitung der wesentliche Schritt zum erfolgreichen Einsatz inerter Hartstoffe in Sinterstählen. Daneben bietet sie eine ganze Reihe sehr interessanter Variationsmöglichkeiten. So sind die Gefüge und die Eigenschaften der Werkstoffe bei geeigneter Wahl der Pulveraufbereitungsparameter unabhängig von der Korngröße der gewählten Fe-Ausgangspulver. Allerdings sind bei gröberen Ausgangspulvern erheblich längere Mahldauern erforderlich. Da die Hartstoffpartikel bei jeder Mahlkörper-Pulver-Kollision nur in die Eisenpulveroberflächen eingepreßt werden können, erfordert ihre homogene Verteilung über den gesamten Pulverquerschnitt bei den gröberen Eisenpulvern wesentlich mehr Verschleiß- und Wiederaufbruchvorgänge, bis hier die Lamellenbildung das gesamte Pulverteilchen durchdrungen hat.

Untersuchungen zu den Prozeßparametern und zur Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen unterschiedlichen Attritormühlen sprechen für die Prozeßfähigkeit dieser Pulveraufbereitung und lassen auch eine Übertragbarkeit der Mahlergebnisse auf Kugelmühlen erwarten. Solche Kugelmühlen arbeiten kontinuierlich mit Pulvermengen von heute bis zu 1 Tonne in einem Mahlvorgang /107/ und damit wesentlich wirtschaftlicher. Bei der weiteren Verarbeitung der Pulver sind die Glühung in Wasserstoff und die Granulation großtechnisch eingesetzte Prozeßschritte, die eine weitere konventionelle pulvermetallurgische Herstellung durch Pressen und Sintern ermöglichen.

Das drucklose Sintern dieser Werkstoffe führt zu sehr guten Verdichtungsergebnissen. Als wesentliche Grundlagen können neben der erhöhten Pulveraktivität das effektive Flüssigphasensintern in System Fe-P-C und die starke Kornwachstumshemmung durch die eingelagerten Hartphasenpartikel angesehen werden. Prinzipiell ist das gute Sinterverhalten von Fe-P und Fe-P-C-Sinterstählen seit langem bekannt, wird jedoch in der Regel durch die versprödende Wirkung phosphorangereicherter Korngrenzen begrenzt. Aus der starken Hemmung des Kornwachstums ergibt sich in den vorliegenden Werkstoffen eine so hohe Dichte von Korngrenzen, daß bei den zum Flüssigphasensintern notwendigen Phosphorgehalten um 0,6%P keine schädlichen Phosphoranreicherungen möglich sind. Gleichzeitig wird durch die wesentlich verkürzten Diffusionswege von den benetzten Korngrenzen in die Fe-Körner die Mischkristallbildung mit ihrer festigkeitssteigernden Wirkung begünstigt. So haben frühere Untersuchungen zu diesen Werkstoffsystemen, bei denen durch den Einsatz des Heißisostatpressens auf Sinteradditive ganz verzichtet wurde, trotz vollständiger Verdichtung zu

schlechteren mechanischen Eigenschaften geführt /116/, als sie für vergleichbar hergestellte Werkstoffe mit Phosphorzugabe in dieser Arbeit erzielt wurden.

Die technologischen Anforderungen an den Prozeßschritt "Sintern" kommen einer Nutzung dieser Werkstoffe entgegen. Schwankungen der Sintertemperatur und der Aufheizgeschwindigkeit haben keinen gravierenden Einfluß auf das Sinterergebnis. Als Sinteratmosphäre eignen sich Gase, die eine ausreichende Reduktionswirkung der durch den Mahlprozeß aktivierten Pulver gewährleisten. So erweisen sich im Labormaßstab reine Wasserstoffatmosphären als praktikabel. Besondere Anforderungen an den Taupunkt, wie sie z.B. nur durch zusätzliche Getterung oder moderne Vakuumanlagen gewährleistet werden können, sind für diese Legierungssysteme nicht erforderlich. Das zur weitgehenden Verdichtung geeignete Sintertemperaturintervall zwischen 1200-1280 °C läßt den Einsatz kommerzieller Hubbalkenöfen zu, woraus sich ein entscheidender Vorteil gegenüber den Schnellarbeitsstählen ergibt. Hier werden gute Sinterergebnisse nur bei in der Temperaturführung sehr genau arbeitenden Vakuumsinteröfen erreicht. Diese diskontinuierlich arbeitenden Anlagen verursachen bei Massenproduktion einen erheblichen Mehraufwand an Energie und Kosten. Die hartstoffhaltigen Sinterstähle können in diesem Bereich einen guten Teil des aufwendigeren Pulverprocessings ausgleichen.

Für Anwendungen im Bereich des PKW-Baus, bei dem mittelgroße Sinterteile in großen Stückzahlen kostengünstig produziert werden sollen (z.B. Nocken, Ventilfehrungen), ist das drucklose Sintern sicherlich der naheliegendste Herstellungsweg, allerdings eignen sich diese hartphasenhaltige Sinterstähle auch problemlos für Pulverschmiedeanwendungen. Hier müßte der möglicherweise erhöhten Verschleiß der Preßwerkzeuge durch die eingelagerten Hartstoffteilchen noch untersucht werden.

8.2. Mechanische Eigenschaften

Vergleicht man die Festigkeitskennwerte der entwickelten Sinterstähle mit ähnlichen Werkstoffkonzeptionen in der Literatur /110, 111/, deren Festigkeitswerte 300 MPa nicht überschreiten, so wurde hier ein entscheidender Fortschritt erzielt. Als Grundlage für dieses hohe Festigkeitswerte können folgende Punkte genannt werden:

- Einsatz feiner Hartphasenpartikel
- Homogene Verteilung und feste Einbindung der Zweitphasenpartikel
- Feinkörnigkeit der Stahlmatrix
- Hohe Sinterdichten
- Mischkristallverfestigung durch Phosphorzulegierung
- Keine versprödenden Korngrenzen
- Zugabe von Kohlenstoff und Möglichkeiten der Wärmebehandlung

Die Wirkungsweisen der hier aufgeführten festigkeitssteigernden Maßnahmen in Bezug auf die Stahlmatrix sind bekannt. Sie können aber nur zum Tragen kommen, wenn die eingelagerten Hartphasenpartikel keine schädliche, d.h. rißinitierende Wirkung haben. So ist die feste Einbindung der Hartphasenpartikel über das mechanische Legieren eine wichtige Voraussetzung für hohe Festigkeiten dieser Werkstoffe. Daneben wirkt sich die im Hinblick auf das Gleitverschleißverhalten getroffene Wahl feiner Hartstoffpartikel ($< 10 \mu\text{m}$) auch für das Bruchverhalten dieser Werkstoffe positiv aus. Bruchflächenaufnahmen haben grundsätzlich einen Bruchverlauf entlang der Hartstoff-Stahlmatrix-Grenzflächen gezeigt. Durch die Wahl feiner Hartstoffpartikel kommt es beim Ablösen einzelner Grenzflächen noch nicht zu einer katastrophalen Kerbwirkung auf den gesamten Probenquerschnitt. Gleichzeitig wird durch die größere Anzahl kleiner Einlagerungsteilchen ein Riß stärker verzweigt, es wird mehr Bruchenergie verbraucht, das Material wird zäher. Die zentrale Bedeutung der Grenzflächenhaftung für das Bruchverhalten zeigt auch der Festigkeitsvergleich in Abhängigkeit von den gewählten, unterschiedlich gut zu benetzenden Hartphasen. Während der Ersatz von Niobcarbids durch das ebenfalls recht gut zu benetzende TiC keine wesentlichen Festigkeitseinbußen zur Folge hat, reduzieren eingelagerte Al_2O_3 -Teilchen bei 10% Volumengehalt die Zugfestigkeit um 25% bei halbiertes Bruchdehnung gegenüber den Sinterstählen mit NbC-Einlagerungen bei gleichen Volumengehalt. Die bei Al_2O_3 unter niedrigeren Spannungen ablösenden Grenzflächen wirken hier früher als Kerben. Aber auch in diesem System lassen sich noch sehr beachtliche Festigkeitswerte erzielen.

Durch die Nutzung von Wärmebehandlungen mit Anpassung des C-Gehaltes bieten sich unabhängig von dieser Problematik noch zahlreiche Variationsmöglichkeiten an, mit denen bei Wahl des Niobcarbids je nach Anwendung Zugfestigkeiten über 1100 MPa oder auch beträchtliche Bruchdehnungen bis 17% ermöglicht werden. Durch den Einsatz des Pulverschmiedens oder der heißisostatischen Nachverdichtung steigen die Festigkeiten noch einmal deutlich. Bei den hier aufgrund der zur Verfügung

stehenden Probengeometrie durchgeführten 4-Punkt-Biegeversuchen erreichten diese Werkstoffe bis zu 2500 MPa und können schon fast mit den Festigkeiten pulvermetallurgisch hergestellter Schnellarbeitsstähle konkurrieren /112/. Im Gegensatz zu diesen weisen sie dabei noch plastische Verformung über 1% auf.

Allerdings sollte nicht übersehen werden, daß bei solchen Werkstoffen in den seltensten Fällen das Festigkeitsniveau konstruktiv ausgenutzt wird, in der Regel sind hier andere Eigenschaften entscheidend bzw. lebensdauerbegrenzend, so z.B.: das Verschleißverhalten. Zu diesen Eigenschaften gehört auch das Ermüdungsverhalten. Bedenkt man, daß heute ein PKW-Motor auf ca. $2 \cdot 10^8$ Verbrennungszyklen ausgelegt wird, so erscheinen Dauerfestigkeitskennwerte anwendungsrelevanter als Kurzzeitfestigkeitswerte. Auch hier können die ermittelten Werte von über 370 N/mm^2 für die gesinterten Proben als ausgesprochen günstig im Vergleich zu anderen Sinterstählen /92/ angesehen werden.

8.3. Verschleißverhalten

Betrachtet man die Gleitverschleißigenschaften, so zeigen sich diese Sinterstähle nach geeigneter Optimierung durchaus den seit 20 Jahren entwickelten PM-Schnellarbeitsstählen gewachsen. Anderen für Verschleißanwendungen eingesetzten PM-Stählen sind sie weit überlegen. Wie weit sich diese Bewertung bei Einsatz in realen Tribosystemen noch verschiebt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, ein ganz entscheidender Vorteil der Werkstoffkonzeption mit dispers eingebrachter Hartphase liegt aber ganz sicherlich in der breiten Variationspalette, über die systematisch und weitgehend unabhängig voneinander bestimmte Gefügestände eingestellt werden können. So können quasi aus dem "Baukasten" beanspruchungsgerechte Werkstoffe angeboten werden. Daß dabei auch Gefügeparameter, die bei anderen Werkstoffkonzepten kaum definiert zu variieren sind, erheblichen Einfluß auf das Verschleißverhalten solcher Werkstoffe in Abhängigkeit vom vorliegenden Tribosystem haben können, wurde durch die Hartstoffteilchengrößenvariation bewiesen.

Bei der Frage der Hartstoffauswahl zeigen sich Parallelen zu den mechanischen Eigenschaften. Besonders bei trockenem Gleitverschleiß, bei dem Adhäsionsvorgänge dominieren, fällt auf, daß die Aluminiumoxidhartphase mit

der geringeren Adhäsionsneigung zum Stahlreibpartner kein günstigeres Verschleißverhalten bewirkt als das Niobcarbid. Unter dieser doch enormen Werkstoffbeanspruchung kommt der inneren Werkstofffestigkeit offensichtlich größere Bedeutung zu als der lokal geringeren Adhäsionsneigung an der Oberfläche. Für diese Annahme spricht auch die zum Teil katastrophale Ribbildung im Gefüge bei Verschleißproben mit niedrigeren Sinterdichten. Diese auch bei Konkurrenzwerkstoffen mittlerer Sinterdichte festgestellte Ribbildung belegt für einen sicheren Dauerbetrieb in Gleitreibungssystemen mit hohen Flächenpressungen die Forderung nach hohen Sinterdichten (>95%TD), wie sie für das Modellgefüge postuliert und in den entwickelten Sinterstählen bei moderaten Sintertemperaturen realisiert wurde.

Die hier angesprochene innere Werkstofffestigkeit sinkt aber auch nach Überschreiten eines Maximums für Hartstoffgehalte um 10 Vol% bei weiterer Erhöhung des Hartphasengehaltes. Daraus erklärt sich, daß auch für diesen Gefügeparameter ein Verschleißminimum bei mittleren Gehalten existiert und nicht etwa sehr hohe Gehalte am günstigsten wären. Anders sieht es bei rein abrasiver Beanspruchung im Schleifpapieretest aus, hier wurde mit erhöhten NbC-Gehalten bis 30 Vol% verringerte Verschleißbeträge ermittelt /30/. Eine solche tribologische Beanspruchung entspricht aber in keiner Weise dem angestrebten Anwendungsbereich dieser Werkstoffe.

Daß aber auch der Werkstoffkomponente "Stahlmatrix" eine erhebliche Bedeutung für das Verschleißverhalten zukommt, lassen die Versuche mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten erkennen. Die Werkstoffhärte-Verschleißkorrelation, wie sie verschiedene Modellansätze ausweisen, läßt sich für solche mehrphasigen Werkstoffe nicht bestätigen. Es ergibt sich vielmehr ein minimierter Verschleiß für mittlere Werkstoffhärten.

8.4. Möglichkeiten zur Weiterentwicklung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, für das zugrundeliegende Werkstoffkonzept alle sinnvoll einsetzbaren Hartstoffe zu erfassen und für die sich ergebenden Werkstoffsysteme zu bewerten. Bei den gegebenen Rahmenbedingungen (z.B. Sintertemperatur) erfüllen ausschließlich die vier Werkstoffsysteme Fe-P-C/NbC/TiC/TiN/Al₂O₃ die durch die Werkstoffkonzeption gestellten Forderungen. Alle anderen in Frage kommenden Hartstoffe sind in der Stahlmatrix nicht stabil oder aber haben eine zu geringe Härte, um eine wirkliche

Verstärkung zu gewährleisten. Mischkonzepte, die bewußt eine Anlösung der Hartphase in der Stahlmatrix anstreben, wurden nicht in die Betrachtungen einbezogen. Solche Konzepte, wie sie z. B. in /101,102/ für Boridhartphasen entwickelt wurden, führen zu sehr groben Hartstoffeinklagerungen (um $100\ \mu\text{m}$) und sind für gewisse abrasive Beanspruchungen interessant, sicherlich aber nicht für die hier angestrebten Gleitreibungssysteme.

Interessanter für solche hartphasenhaltigen Sinterstähle ist aber die Möglichkeit des Coatings der einzelnen Hartstoffpartikel. Dies wird bereits in der Cermetherstellung zur Verbesserung der Grenzflächenhaftung und der Benetzung praktiziert /103,104/. So wäre beispielsweise eine Molybdänbeschichtung von TiC-Partikeln denkbar, die durch Bildung von Molybdäncarbid-Zwischenschichten eine weitere Verbesserung der Benetzbarkeit und damit der Eigenschaften im Fe-P-C-TiC-System bewirken könnte. Eine weitere Entwicklungsrichtung ergäbe sich durch die Verwendung von solchen Coatings als Diffusions- und/oder Löslichkeitsbarrieren zwischen Hartphase und der Stahlmatrix. Solche Coatings werden heute bei faserverstärkten Titanlegierungen /105/ und in faserverstärkten Gläsern und Keramiken /106/ eingesetzt. Für Sinterstahl- Verbundwerkstoffe würde ein solches Konzept bei Nutzung von TiN-beschichteten SiC-Fasern oder Platelets besonders im Hinblick auf das Verschleißverhalten ganz neue Entwicklungsmöglichkeiten eröffnen.

Eine letzte Möglichkeit zur Erweiterung der einsetzbaren Hartstoffpalette ist dann denkbar, wenn auf das drucklose Sintern zur Konsolidierung zugunsten des Pulverschmiedens verzichtet wird. Die dann deutlich niedrigeren Prozeßtemperaturen und Haltezeiten lassen sicherlich den Einsatz des Vanadiumcarbids, vielleicht auch anderer Hartstoffe zu.

Daneben läßt die Stahlmatrix durch legierungstechnische Maßnahmen das Einstellen besonderer Eigenschaften in Abhängigkeit vom angestrebten Anwendungsfall zu. Daß dies ohne Beeinflussung der Hartphase möglich ist, wurde exemplarisch gezeigt.

Neben diesen werkstofflichen Ansatzpunkten sollte auch die weitere Optimierung der bereits entwickelten Werkstoffsysteme Beachtung finden. Gerade bei den wärmebehandelten Materialien weisen die mechanischen Eigenschaften noch erhebliche Streuungen auf. Der Grund hierfür ist in den zahlreichen Prozeßschritten zur Werkstoffherstellung zu suchen, die bei den vorliegenden Herstellungsbedingungen offensichtlich noch keine völlige Reproduzierbarkeit

gewährleisten bzw. noch Fehlerquellen beinhalten. Hier könnte eine sorgsame industrielle Fertigung mit auf die einzelnen Prozeßschritte abzustimmenden Qualitätssicherungsmaßnahmen Abhilfe schaffen.

Zieht man andere gleitverschleißbeanspruchte Anwendungen (z.B.: Führungselemente in Nadeldruckern) in Betracht, so könnte das Pulverspritzgießen eine sehr interessante Herstellungsvariante eröffnen. Die geänderte Formgebung mit anschließendem Ausbrennen der Binder in Temperaturbereichen von 600°C /109/ kann bei dem in Abbildung 67 gezeigten Herstellungsweg die Schritte Pulverglühung und Granulation einschließen, was die Pulveraufbereitung wesentlich vereinfacht. Gleichzeitig werden bei diesem Prozeß sehr feine, aktive Eisenpulver benötigt, wie sie durch das mechanische Legieren auch aus standardmäßig eingesetzten Fe-Pulvern (z.B. ASC100.29) gewonnen werden können. Das Kombinieren des mechanischen Legierens solcher hartstoffhaltigen Sinterstähle mit dem Pulverspritzguß wäre daher eine Untersuchung wert.

Insgesamt ist in dieser Arbeit ein geeignetes Processing für mehrphasige Sinterstähle mit Hartstoffeinklagerungen entwickelt worden, daß zwar von der üblichen Pulveraufbereitung abweicht, aber durchaus prozeßfähig ist. Aufgrund der zahlreichen Gefügevariationsmöglichkeiten ergibt sich eine ganze Werkstoffgruppe, die sowohl im Bereich der mechanischen als auch der Verschleißigenschaften eine große Bandbreite von Anforderungen abdecken kann. Als mögliche Anwendungen kommen vielschichtig beanspruchte Komponenten oder Bauteile in Frage, bei denen dem Gleitverschleißverhalten eine entscheidende Rolle zukommt.

9. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und die Charakterisierung neuartiger Sinterstähle für Gleitverschleißanwendungen. Im Gegensatz zu bekannten konventionellen und pulvermetallurgischen Stählen, bei denen eine für Gleitverschleißanwendungen günstige Mehrphasigkeit durch Ausscheidungs-carbidbildung gewährleistet wird, sollen hier Möglichkeiten der Einbringung inerte Hartstoffpartikel zur Verschleißminderung untersucht und ihr Einfluß auf das Sinterverhalten, die mechanischen und tribologischen Eigenschaften diskutiert werden. Aus einer solchen Konzeption ergeben sich wichtige Vorteile:

- Einfache Festlegung von Volumenanteil und Partikelgrößen der Zweitphasen
- Unempfindlichkeit der Hartphase und ihrer Verteilung von der Zusammensetzung der Stahlmatrix und vor allem von der Sinterprozeßführung
- Anwendung unterschiedlicher Hartphasen je nach Einsatzfall

Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Sinterstähle mit inerten Hartstoffeinlagerungen lassen sich in den Werkstoffsystemen Fe-P-C -- NbC, TiC, TiN und Al_2O_3 realisieren. Für diese Systeme können mögliche Reaktionsbereiche auf unter 20 nm abgeschätzt werden, so daß die aus den gegenseitigen Löslichkeiten resultierenden Wechselwirkungen ohne Bedeutung für den Gesamtwerkstoff sind.
- Durch das mechanische Legieren wird eine extrem feine, gleichmäßige Verteilung der Hartstoffpartikel über das gesamte Gefüge erreicht. Gleichzeitig bewirkt dieser Pulveraufbereitungsprozeß eine starke mechanische Verklammerung zwischen Hartstoffpartikeln und der Fe-Matrix. Die Pulveraktivität wird wesentlich erhöht.
- Die Gefüge sind bei geeigneter Anpassung der Pulveraufbereitungsparameter unabhängig von der Korngröße der Ausgangspulver. Allerdings benötigen gröbere Ausgangspulver längere Attritordauern. Ebenso ist die Übertragbarkeit der Mahlergebnisse zwischen unterschiedlichen Attritoren möglich.
- Durch eine Glühbehandlung, die die Kaltverfestigung und den Sauerstoffgehalt der Pulver reduziert, und eine anschließende Granulierung wird die weitere

konventionell pulvermetallurgische Verarbeitung der Pulver durch Pressen und Sintern ermöglicht.

- Die Zugabe von 0,6% Phosphor in Form von Fe_2P ermöglicht ein Flüssigphasensintern oberhalb der ternären eutektischen Temperatur von $967\text{ }^\circ\text{C}$. Mit Erhöhung der Sintertemperatur steigt die Sinterdichte ab $1000\text{ }^\circ\text{C}$ monoton an und erreicht bei $1280\text{ }^\circ\text{C}$ für Hartphasengehalte von 10 Vol% NbC Werte von 99%TD. Dabei kann das für die erfolgreiche Sinterung anzustrebende Temperaturfenster sowohl im Hinblick auf die resultierende Werkstoffdichte als auch auf die Gefügebildung als ausgesprochen groß angesehen werden.
- Das Benetzungsverhalten der Hartstoffe durch die Fe-P-C-Flüssigphase ist bis zu Volumengehalten von 10Vol% unerheblich für das Verdichtungsverhalten des Verbundwerkstoffes. Höhere Volumengehalte führen bei Einsatz von TiC, TiN und Al_2O_3 zu einem starken Abfall der erzielbaren Dichten. Nur bei Wahl des am besten zu benetzenden NbC ist eine nahezu vollständige Verdichtung durch druckloses Flüssigphasensintern auch bei höheren Hartphasengehalten möglich.
- Mit steigendem Hartstoffgehalt zeigen die Werkstoffe nach dem Sintern eine drastische Gefügeverfeinerung. Dieser Effekt läßt sich über einen besonderen Mechanismus beim Flüssigphasensintern erklären: Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge führen hier in der Regel zum Wachstum der größeren Körner auf Kosten der kleineren. Dabei ist die Löslichkeit der festen Phase in der flüssigen umgekehrt proportional zum Kornradius. Bei den vorliegenden Werkstoffen schnüren die eingelagerten inerten Drittphasenpartikel die Wachstumsfront der größeren Körner wirksam ab, die Triebkraft des Kornwachstums erlischt. Dieses Phänomen einer drastischen Kornverfeinerung ist mit einer Erhöhung der erzielten Werkstoffdichte bei gleicher Sintertemperatur verbunden.
- Die Festigkeiten der entwickelten Sinterstähle sind, abhängig von Herstellungs- und Gefügeparametern hoch. Für einen gewählten Hartphasengehalt von 10 Vol% NbC lassen sich im gesinterten Zustand bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,9% Zugfestigkeiten von 1150 N/mm^2 bei Bruchdehnungen von 2,5% und Dauerfestigkeiten von 370 N/mm^2 realisieren. Durch Einsatz druckunterstützter Konsolidierungsverfahren (Pulverschmieden oder heißisostatisches Nachverdichten) lassen sich die Festigkeiten noch einmal deutlich erhöhen, sie erreichen im Vier-Punkt-Biegeversuch 2500 N/mm^2 bei Bruchdehnungen bis 2% und Dauerfestigkeiten von 455 N/mm^2 .

- Bei Wahl von TiC als Hartphase verschlechtern sich die Festigkeitswerte nur geringfügig, während der Einsatz von TiN und vor allem dem schlecht benetzten Al_2O_3 als Hartstoffeinlagerungen zu stärkeren Festigkeits- und Dehnungseinbußen führt. Die hier vorliegenden schwächeren Grenzflächen lösen sich bereits bei geringeren plastischen Verformungen ab und wirken dann als innere Kerben bruchauslösend. Aber auch bei 10 Vol% Al_2O_3 liegen die Festigkeiten mit 750 N/mm^2 noch recht hoch.
- In Abhängigkeit vom Hartphasengehalt ergeben sich Festigkeitsmaximas, die abhängig von der gewählten Hartphase zwischen 7,5 und 15 Vol% liegen. Der Grund für diesen Effekt sind die entgegengesetzt wirkenden Mechanismen der Kornverfeinerung mit erhöhter Dichte der Stahlmatrix durch die eingelagerte Hartstoffpartikel und die bruchauslösende Wirkung der erhöhten Anzahl von Grenzflächen.
- Durch geeignete Anpassung des Kohlenstoffgehaltes und der Wärmebehandlung läßt sich die Werkstoffhärte in weiten Bereichen variieren. Für Hartstoffgehalte von 10 Vol% NbC ergeben sich nach der Härtung Spitzenwerte von über 800 HV. Bei niedrigen Kohlenstoffgehalten ($\leq 0,6\% \text{C}$) bereitet aber die Durchhärtung aufgrund der α -Gebiet erweiternden Wirkung des Phosphors Schwierigkeiten.
- Das Gleitverschleißverhalten wurde mit Hilfe eines Stift-Ring-Modellverschleißprüfstandes sowohl im ölgeschmierten Langzeit- als auch im ungeschmierten Kurzzeittests untersucht. Es lassen sich dabei viele Parallelen zu den maximierten Festigkeits- und Bruchdehnungswerten aufzeigen:
- Ein günstiges Gleitverschleißverhalten unter hohen Flächenpressungen setzt hohe Werkstoffdichten voraus ($> 95 \% \text{TD}$). Werkstoffe mit höherer Restporosität zeigen nach dem Verschleißversuch starke Zerrüttungserscheinungen bis zu Tiefen von $100 \mu\text{m}$ unterhalb der Lauffläche. Ein Werkstoffversagen durch Ausbrüche ist hier zu erwarten. Betrachtet man das gesamte Tribosystem, also Probe und Gegenkörper, so zeigen Werkstoffe mit 3% Restporosität ein besonders günstiges Verhalten.
- Bei der Auswahl der Hartphasen ergeben sich Parallelen zu den Festigkeitsuntersuchungen: Auch hier zeigt der Werkstoff mit den höchsten Festigkeitswerten (Fe-P-C -- NbC) das beste Verschleißverhalten, die reduzierte

Hartstoff kann sich nicht positiv auf das Ergebnis des Verschleißtests auswirken.

- Bei der Variation des Hartstoffgehaltes ergibt sich ein Verschleißminimum für Hartstoffgehalte von 10 Vol%. Für diesen Hartstoffgehalt wurden ebenfalls die besten Festigkeitskennwerte der Legierungen ermittelt.
- Die Hartphasenkorngröße hat einen von der Wahl des tribologischen Systems abhängigen Einfluß auf das Verschleißverhalten. Während beim trockenen Gleitverschleiß gröbere Hartstoffkörner ($\approx 5 \mu\text{m}$) ein günstigeres Verschleißverhalten zeigen, führen beim ölgeschmierten Langzeitversuch feinere Hartstoffpartikel ($\approx 1 \mu\text{m}$) zu einem günstigeren Verschleißverhalten. Vorstellbar ist hier, daß bei dem stärker adhäsiv bedingten trockenen Gleitverschleiß zu kleine Hartstoffpartikel leichter zugeschmiert werden und so nicht verschleißmindernd wirken können.
- Bei der Variation des C-Gehaltes der Stahlmatrix ergibt sich ein minimierter Verschleiß für einen Kohlenstoffgehalt von 0,9%, der auch zu der besten Kombination aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung führt. Höhere C-Gehalte, die mit einer starken Härtezunahme der Werkstoffe verbunden sind, verschlechtern das Gleitverschleißverhalten dagegen wieder.
- Ein Vergleich zu kommerziellen pulvermetallurgischen Schnellarbeitsstählen zeigt, daß diese neu entwickelten Sinterstählen mit Hartstoffeinlagerungen im Gleitverschleißverhalten durchaus ebenbürtig sind. Bei geeigneter Optimierung der Hartstoffkörnung erzielen die NbC-haltigen Sinterstähle im ölgeschmierten Verschleißversuch sogar einen um Faktor 5 geringeren Verschleiß. Anderen für Verschleißanwendungen eingesetzten Sinterstählen sind sie weit überlegen.

Insgesamt ist in dieser Arbeit ein geeignetes Processing für mehrphasige Sinterstähle mit Hartstoffeinlagerungen entwickelt worden, das zwar von der üblichen Pulveraufbereitung abweicht, aber durchaus prozeßfähig erscheint. Aufgrund der zahlreichen Gefügevariationsmöglichkeiten ergibt sich eine ganze Werkstoffgruppe, die sowohl im Bereich der mechanischen als auch der Verschleißigenschaften eine große Bandbreite von Anforderungen abdecken kann. Als mögliche Anwendungen kommen vielschichtig beanspruchte Komponenten oder Bauteile in Frage, bei denen dem Gleitverschleißverhalten eine entscheidende Rolle zukommt.

Literatur

- /1/ B. Williams: Pulvermetallurgie. Handelsblatt Nr. 212, 4.11.1987, S. B9-B16
- /2/ F. Thümmler: Beiträge zur Entwicklung legierter hochfester Sinterstähle. Skaupy-Vortrag 1987, Powder Metallurgy International 20(1988),2, Mitteilungen aus dem Ausschuß für Pulvermetallurgie, S.39-47
- /3/ C. Thumuki, K. Ueda, H. Nakamura, K. Kondo, T. Suganuma: Development of Sintered Integral Camshafts. Metal Powder Report,38(1983), S.433-435
- /4/ M. Anders, B. Krentscher: Flexible Pulvermetallurgie, Werkstoff und Innovation 1(1988), 2, S.10
- /5/ R. Lugosi, M.Brauer, J. Cook: Assembled Camshaft for I.C. Engines with Forged Powder Metal Cams. Metal Powder Report, 42(1987), 11, S.792-797
- /6/ Europäisches Patent EP 0303809 A1 "Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Nocken".
- /7/ DIN 50323, Teil 1: Tribologie, Begriffe. Beuth Verlag, Berlin, Nov.1988
- /8/ K.H. Zum Gahr: Microstructure and Wear of Materials. Tribology Series 10, Elsevier-Verlag, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1987
- /9/ DIN 50320: Verschleiß, Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißbegriffs. Beuth Verlag, Berlin, 1979
- /10/ K.H. Zum Gahr: Werkstoffgefüge und abrasives Verschleißverhalten metallischer Werkstoffe. Härterei Technische Mitteilungen 35 (1980), 4, S.181-191
- /11/ K.H. Zum Gahr: Grundlagen des Verschleißes.In: VDI-Berichte 600.3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987, S.29
- /12/ H.Czichos: Systematik tribologischer Prüfungen. In: Tribologie, Reibung, Verschleiß, Schmierung. Band 8, Hrsg: BMFT, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984
- /13/ DIN 50321: Verschleißmeßgrößen. Beuth Verlag, Berlin, 1979
- /14/ K.H.Habig: Verschleiß und Härte von Werkstoffen. Carl Hanser Verlag München-Wien, 1980

- /15/ DIN 50322: Kategorien der Verschleißprüfung. Beuth Verlag, Berlin, 1986
- /16/ J.F.Archard: Contact and Rubbing of Flat Surfaces. Journal of Applied Physics 24(1953), 8, S.981-988
- /17/ K.H. Zum Gahr: Abrasiver Verschleiß metallischer Werkstoffe. Fortschrittsberichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 5, Nr. 57, 1981
- /18/ N.P.Suh: An Overview of the Delamination Theory of Wear. Wear, 44 (1977), S.1-16
- /19/ F.Rabinovicz: Friction and Wear of Materials. John Wiley and Sons Inc, New York, London-Sydney, 1965
- /20/ K.H. Zum Gahr: Modelling of Two Body Abrasive Wear. Wear 124 (1988), S.87-103
- /21/ B.Frisch: Adhesive Wear. In Tagung: Metallurgical Aspects of Wear, Bad Pyrmont, 25-26. Oktober 1979
- /22/ Herbert Uetz: Abrasion und Erosion. Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1986
- /23/ E.Hornbogen: Microstructure and Wear. In Tagung: Metallurgical Aspects of Wear, Bad Pyrmont, 25-26.Okt.1979, S. 23
- /24/ K.H.Zum Gahr: Einfluß innerer Kerben auf das abrasive Verschleißverhalten. Zeitschrift Metallkunde, 69 (1978), S.312-319
- /25/ J.L.Ellis: Wear Resistant Alloy Bonded Carbides Produced by PM. Powder Metallurgy International, 16 (1984), 2, S.53-55
- /26/ H.Berns: Fertigung und Verschleiß metallischer Werkstoffe. In: VDI-Berichte 600.3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987, S.121
- /27/ H.Frey, E.Frey, H.G.Feller: Der Einfluß einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften auf das tribologische Verhalten metallischer Werkstoffe. Tribologie metallischer Werkstoffe, 67 (1976), 3, S.177-185
- /28/ K.H.Habig: Der Einfluß der gegenseitigen Löslichkeit von Metallen auf einige ihrer tribologischen Eigenschaften. Metalloberfläche, 24 (1970), 10, S.375-379
- /29/ J.V.Bee, J.V.Wood, P.R.Brewin, P.D.Nurthen: Phase Distribution during the Sintering of High Speed Steel Powders. 1985 Annual Powder Metallurgy Conference, Proceedings Vol. 41, MPIF, Princeton, USA, S.217-233

- /30/ R.Klausmann: Entwicklung von carbidhaltigen Sinterstählen mit hoher Verschleißfestigkeit. Dissertation 1986, Universität Karlsruhe, veröffentlicht als KfK-Bericht 4137
- /31/ F.Thümmeler, R.Oberacker, R.Klausmann: Sintered Steels with High Carbide Content, Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 18-21, Princeton, N.J., 1988
- /32/ H.Holleck: Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbezeichnungen. KfK-Bericht Nr.3087 B und Gebrüder Bornträger Verlag, Berlin, Stuttgart, 1984
- /33/ R.Oberacker: Teilchengrößenanalyse mit Laser-Beugungsverfahren. In: DGM Fortbildungsseminar "Pulvermetallurgie", Karlsruhe, 20.-23.Oktober 1988
- /34/ Particle Size and Size Distribution. In: Metals Handbook, Ninth Edition, Vol.7, American Society for Metals, 1984
- /35/ H.Kissler: Einfluß der Prüftechnik auf Festigkeitskennwerte von Sinterstählen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde II, 1982
- /36/ International Standard ISO 2740, 1973
- 37/ Werner Filep: Untersuchung zur Eignung eines gasverdünnten Nb-mikrolegierten Fe-Pulvers in der Formteilherstellung. Studienarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde II, 1986
- /38/ DIN 30911 (Vornorm), Teil 3: Prüfung der Sinterdichte, der offenen Porosität und des Tränkstoffgehaltes. Beuth Verlag, Berlin, 1986
- /39/ DIN 50133: Prüfung metallischer Werkstoffe: Härteprüfung nach Vickers. Teil I, Beuth Verlag, Berlin, 1972
- /40/ M.Blumenhofer, H.Zimmermann: Unveröffentlichter Bericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörper- und Materialforschung I, S.4, 1986
- /41/ A.Weddigen, G.Grathwohl: Prüfeinrichtungen und erste Erkenntnisse zur Schwingfestigkeit keramischer Werkstoffe. MPI-Festigkeitsseminar, Stuttgart, 28-29.3.90, CFI-Bericht, im Druck
- /42/ J.N.Bronstein, K.A.Semendjaev: Taschenbuch der Mathematik. Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1981
- /43/ D.R.Thoman, L.J.Bain, C.E.Anth: Interferences on the Parameters of the Weibull Distribution. Technometrics, 11 (1969), 3, S.445-466

- /44/ M.Beckert, H.Klemm: Handbuch der metallographischen Ätzverfahren. 3.Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976
- /45/ B.Nikolopoulos, B.Schulz: Density, Thermal Expansion and Interfacial Properties of UO₂-Stainless Steels above 1620 K. Journal of Nuclear Materials, 82 (1979), S.172
- /46/ W.Beitz, K.H.Küttner (Hrsg.): Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau, 14. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, S.214
- /47/ F.Binder: Refraktäre metallische Hartstoffe. Radex-Rundschau (1975), 4, S.531-557
- /48/ W.Schatt: Pulvermetallurgie, Sinter-und Verbundwerkstoffe. 3.Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988
- /49/ C.Gutsfeld, F.Thümmeler: Mechanical Alloyed Sintered Steels with a High Hardphase Content. In: PM 90, International Conference on Powder Metallurgy, London, 2.-6.July 1990, Vol.2, S.25-30
- /50/ C.Gutsfeld, F.Thümmeler: Mechanical Alloyed Sintered Steels with a High Hardphase Content. In: Metal Powder Report 45, (1990), 11, S.769-771
- /51/ E.Köhler, C.Gutsfeld, F.Thümmeler: Sintered Steels with a Dispersed Oxide Phase through Mechanical Alloying. Powder Metallurgy International, 22 (1990), 3, S.11-14
- /52/ K.Meyer: Physikalisch-chemische Kristallographie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2.Auflage, Leipzig, 1977
- /53/ R.Vogel: Über das System Eisen-Phosphor-Kohlenstoff. Archiv für Eisenhüttenwesen, 3, (1929-30), 5, S.369-381
- /54/ E.Schürmann, D.Kramer: Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur und über die äquivalente Wirkung der Legierungselemente auf die Kohlenstofflöslichkeit in eisenreichen kohlenstoffgesättigten Drei- und Mehrstoffschmelzen. Gießereiforschung, 20, (1968), 1, S.29-42
- /55/ Lars Ramqvist: Wetting of Metallic Carbides by Liquid Copper, Nickel, Cobald, Iron. International Journal of Powder Metallurgy, 1(1965), 4
- /56/ J.W.Weeton, D.M.Peters, K.L.Thomas: Engineers' Guide to Composite Materials. American Society for Metals, Metals' Park, Ohio 44073, 1987

- /57/ H.Hausner: Benetzung keramischer Werkstoffe durch Metallschmelzen. Skaupy Vortrag 1990, Vollausschußsitzung Fachverband Pulvermetallurgie, Hagen, 28.11.1990, im Druck
- /58/ J.I.Goldstein, D.E.Newbry, P.Echlin, D.C.Joy, C.Tiori, C.Lifshin: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press, New York, London, 1981
- /59/ B.Meier: Persönliche Mitteilungen
- /60/ A.Fetahagic, C.Gutsfeld, F.Thümmeler: Mechanical Alloying for Development of Sintered Steels with a High Hard Phase Content. In IXth German-Yugoslav Meeting on Materials Science and Development, Hirsau/Stuttgart, 16.-19.April 1989, S.221
- /61/ J.S.Benjamin, T.E.Volin: The Mechanism of Mechanical Alloying. Metallurgical Transactions 5 (1974), 8, S.1929-1934
- /62/ C.Gutsfeld: Mechanisches Legieren. In: DGM-Fortbildungsseminar "Pulvermetallurgie", Karlsruhe, 1.-4.Okt.1990
- /63/ P.S.Gilman: Mechanical Alloying. In: Encyclopedia of Material Science and Engineering, Vol.4, Pergamon Press, Oxford, UK, 1986, S. 2901
- /64/ J.S.Benjamin: Mechanical Alloying-A Perspective. Metal Powder Report (1990), 2, S.122-127
- /65/ E.Arzt, L.Schultz (Hrsg.): New Materials by Mechanical Alloying Technics. DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, 1989
- /66/ C.Gutsfeld, A.Fetahagic, F.Thümmeler: Mechanically Alloyed Sintered Steels with High Carbide Content. In: 1989 Powder Metallurgy Group Meeting, Bowness on Windermere, UK., 9.-11.Okt.1989, S. 2.1.
- /67/ W.Knaus, C.Politis, P.Weimar: Preparation and Compactation of Mechanical Alloyed Amorphous Materials. Metal Powder Report 43, (1988), 4, S.231
- /68/ S.F.Bartram: Crystallite Size Determination From Line Broadening and Spotty Patterns. In: Handbook of X-Rays, by E.E.Kälble, Mc Grow-Hill Book Company, New York, 1967
- /69/ Krischner: Einführung in die Röntgenstrukturanalyse. 2.Auflage, Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden, 1980

- /70/ O.Kubaschewski: Iron Binary Phase Diagrams. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- /71/ T.Ohide, G.Ohira: The Solidification Structures of Iron-Carbon-Phosphorus Ternary Alloys. British Foundryman, London, U.K., 1975
- /72/ P.Lindskog, J.Tenzelius: Phosphorus as an Alloying Element in Ferrous P/M. Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol.10, Ferrous and Non-Ferrous P/M-Materials, 1977, MPIF, Princeton, USA
- /73/ E.Köhler: Entwicklung hochverschleißfester Sinterstähle mit eingelagerter Oxidphase. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde II, Januar 1989
- /74/ H.Miura, Y.Tohunga: The Effekt of Phosphorous Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts. International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 21(1985), 4, S.269-280
- /75/ B.A.James: Liquid Phase Sintering in Ferrous Powder Metallurgy. Powder Metallurgy, 28(1985), 3, 121-130
- /76/ S.J.L.Kang, D.N.Yoon: Effect of Al_2O_3 -Particles on the Growth Kinetics of Molybdenum Grains in Liquid Nickel. Journal of Material Science, 20 (1985), 32, S.13-18
- /77/ C.Gutsfeld, A.Fetahagic, F.Thümmeler: Mechanisch legierte, verschleißfeste Sinterstähle mit disperser Hartphase. In: Hauptversammlung der deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Karlsruhe, 16.-19.Mai 1989
- /78/ D.Duda, B.Krentscher, R.Wähling: Schmiedegesinterter Schnellarbeitsstahl. Powder Metallurgy International, 18 (1986), 1, S.43-45, 2, S.100-101
- /79/ F.Thümmeler: Fehler und Optimierungsmöglichkeiten beim Sintern. In: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 5: Qualität in PM und Keramik, Verlag Schmid GmbH, Freiburg im Br., 1989
- /80/ W.B.James: Overview of High Density P/M Forming Processes. The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 21 (1985), 3, S.163-181
- /81/ R.Oberacker, A.Kühne, F.Thümmeler: Einsatzmöglichkeiten für die Sinter-Hip-Techniken bei der Herstellung keramischer Hochleistungswerkstoffe. Powder Metallurgy International 19 (1987), 6, S.43-50

- /82/ R.Bauer: Verfahren und Anlagen zum Vakuum- und Überdrucksintern (Sinter/HIP) von Metallen und keramischen Werkstoffen. In: DGM-Fortbildungsseminar Pulvermetallurgie, Karlsruhe, 1.-4.Okt. 1990
- /83/ D.Pohl: Untersuchung über zähigkeitssteigernde Wärmebehandlungen an Sinterstählen. In: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 6: Konsolidierung und Wärmebehandlung von Sinterwerkstoffen, Verlag Schmid GmbH, Freiburg im Br., 1990
- /84/ G.Ondracek: Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur. Zeitschrift für Werkstofftechnik, 8 (1977), S.240-248, S.280-287, 9 (1978), S.31-36
- /85/ D.L.Erich: Metal-Matrix Composites, Problems, Application and Potential in the P/M Industrie. In: The Journal of Powder Metallurgy 23 (1987), 1, S.45-54
- /86/ P.Engdahl: Mechanical Properties and Microstructure of Phosphorus Alloyed Sintered Steel. In: Höganäs Iron Powder Information PM 88/4
- /87/ P.Gustafson: A Study of the Thermodynamic Properties of the C-Cu-Fe-P, Fe-Mo-P, and Fe-Ni-P Systems. Forschungsreport des Institutet för Metallforshning, Schweden, Nr. IM-2549, Feb.1990
- /88/ A.Bischoff: Untersuchung zur Herstellung verschleißfester Sinterstähle mit hohem Carbidgehalt und lufthärtender Matrix. Studienarbeit Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde II, 1988
- /89/ A.N.Klein: Untersuchung zu Herstellung und Eigenschaften neuartiger Si-Mn-legierter Sinterstähle. Dissertation Universität Karlsruhe, 1983, veröffentlicht als KfK-Bericht 3605
- /90/ A.N.Klein, R.Oberacker, F.Thümmeler: High Strength Si-Mn-Alloyed Sintered Steels. In: Powder Metallurgy International 17 (1985) 1, S.13-16 und 2, S.71-74
- /91/ L.M.Sonsino: Ermittlung anwendungsrelevanter Werkstoffkenngrößen für schwingbeanspruchte pulvermetallurgische Bauteile. In: Powder Metallurgy International, Mitteilung aus dem Ausschuß für Pulvermetallurgie 14 (1982), 4, S.20-22, 15 (1983), 1, S.1-3 und 2, S.9-12
- /92/ O.Buxbaum, C.M.Sonsino: Betriebsfeste Bemessung von Bauteilen aus Sinterstahl und ihre Sicherheit. In: Powder Metallurgy International, Mitteilungen aus dem Ausschuß für Pulvermetallurgie, 22 (1990), 1, S.49-52, 2, S.59-62

- /93/ H.Buschmann, B.Köbler: Handbuch der Kraftfahrzeugtechnik. Heyne-Verlag München, 1976
- /94/ I.M.Fedochenko et al: Influence of Porosity on the Tribochemical Properties of Iron-Base Powder Metallurgy Materials. In: Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 23 (1984), 5, S.394-396
- /95/ S.C.Lim, J.H.Brundon: The Unlubricated Wear of Sintered Iron. Wear 113 (1986), 3, S.371-382
- /96/ M.Sandhöfner: Einfluß der Porösität auf mechanische Eigenschaften und das Verschleißverhalten neuentwickelter Sinterstähle mit disperser Hartphase. Studienarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde II, 1990
- /97/ E.Hornbogen: Description and Wear of Materials with Heterogeneous and Anisotropic Microstructures. Wear 111 (1986), S.391-402
- /98/ E.Hornbogen, K.Friedrich: Polymerwerkstoffe und deren Verbindungen. In Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, DGM-Informations-Gesellschaft Verlag, Oberursel, 1986
- /99/ Firmenschrift Krebsöge "Sinterformteile"
- /100/ Firmenschrift Krebsöge "PMS T15"
- /101/ A.Fischer, C.van Nguyen: New Boride Containing, Hardenable Tool Materials for Fe-Base PM-Composites with Graded Structures. In: PM 90, International Conference on Powder Metallurgy, 2.-6.July 1990, London, Vol.1, S. 257
- /102/ A.Fischer, C.van Nguyen: Entwicklung von PM-Werkzeugwerkstoffen auf Fe-Basis für gradierte Strukturen. In: IX. Internationale Pulvermetallurgische Tagung in der DDR, 23.-25.Okt. 1990, Dresden, S. 281
- /103/ H.Kolaska, K.Dreyer: Neuerungen auf dem Hartmetallgebiet. In: DGM Fortbildungsseminar Pulvermetallurgie, Karlsruhe, 1.-4.Okt: 1990
- /104/ E.Rudy: Boundary Phase Stability and Critical Phenomina in Higher Order Solid Solution Systems. In: J.Less-Common Met., 33 (1973), 43-70
- /105/ H.J.Dudek, R.Leucht, G.Ziegler: SiC-Fibre Reinforced Titanium Alloys: Processing, Interfaces and Mechanical Properties. In: Fourth European Conference on Composite Materials, 25.-28.Sept. 1990, Stuttgart

- /106/ B.Meier, R.Hamminger, G.Grathwohl: Microanalytical Investigations of Reinforced Components and Composites with Brittle Matrix. In: Proceedings der Konferenz: Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Paris, 4.-8.Sept. 1989, S. C1 885
- /107/ D.Scheeling: Inco Unveils New Production Facility for Mechanically Alloyed Aluminium Products. Metal Powder Report, 43 (1988), 4, S.239-241
- /108/ A.Szegvari, M.Yang: Attritor Grinding and Dispersing Equipment. In: Seminar on Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Medien, Kent state University, Kent, Ohio, 1984, S. 1
- /109/ R.M.German: Powder Injection Moulding. MPIF, Princeton, USA, 1990
- /110/ N.Peterson: Mechanical and Physical Properties of Iron Based Cermets. In: Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol.18-21,1988, Metal Powder Industries Federation, Princeton, USA, S. 377
- /111/ Y.Suzuki, K.Yabe, Y.Niskihawa, K.Nishida: Mechanical Properties of Sintered Iron Sheets Containing Dispersed Oxide Particles. Transactions from the Iron and Steel Institute of Japan, 20(1980), 6, S.422-428
- /112/ V.Arnhold, D.Duda, R.Wähling: Schneidwerkstoffe aus pulvermetallurgischen Schnellarbeitsstählen. In: Powder Metallurgy International 21(1989),2 -Mitteilung aus dem Ausschuß für Pulvermetallurgie, S.67-74
- /113/ K.-H.Zum Gahr, T.Degen: Keramik/Keramik, Keramik/Stahl und Stahl/Stahl-Gleitpaarungen bei Festkörperreibung. Zeitschrift für Metallkunde, 79 (1988), S.796-805
- /114/ R. Oberacker, F. Thümmel: Microalloying: A Suitable Method for the Production of Low Alloyed High Strength P/M Steels. In: Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 18-21, 1988, Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J., USA, S. 85
- /115/ W. Bundschuh, K.-H. Zum Gahr: Reibung und Verschleiß keramischer Gleitpaarungen bei Festkörperreibung. In: Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, DGM-Informationsgesellschaft, Oberursel, 1990, S.155
- /116/ Ch. Gutfeld: Möglichkeiten zur Herstellung hochverschleißfester Sinterstähle durch Heißisostatisches Pressen mechanisch legierter Pulver, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, September 1986

/117/ S.-J. Cho, , S. J. Kang, D. N. Yoon: Effect of Entrapped Inert Gas on Pore Filling during Liquid Phase Sintering. Metallurgical Transactions A, 17A (1986), 2175-2181