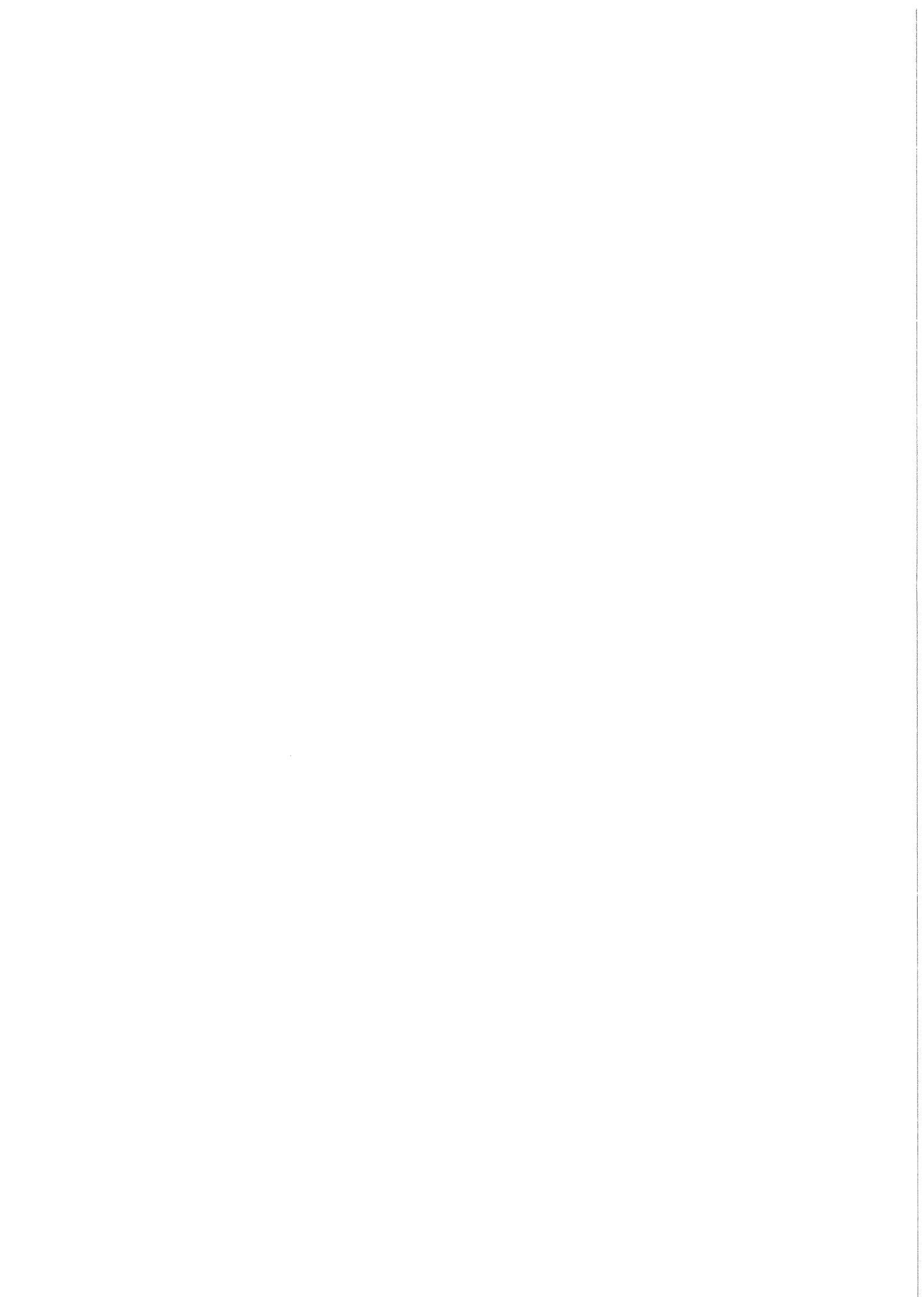


KfK 4137  
Oktober 1986

# **Entwicklung von carbidhaltigen Sinterstählen mit hoher Verschleißfestigkeit**

R. Klausmann  
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4137

ENTWICKLUNG VON CARBIDHALTIGEN SINTERSTÄHLEN  
MIT HOHER VERSCHLEISSFESTIGKEIT\*

R. Klausmann

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Das angestrebte Gefüge für einen gleitverschleißfesten Werkstoff sollte folgende Anforderungen erfüllen: a) geringe Restporosität, b) härtbare Matrix, c) harte, feindisperse Carbideinlagerungen.

Bei Systemen, in denen die carbidhaltigen Elemente gleichzeitig auch die flüssige Phase initiieren, hier untersucht am Beispiel Fe-Mo-C, ist, aufgrund eines notwendigen Carbidgehalts von  $\geq 10$  Vol.%, der Anteil an flüssiger Phase und somit die Verdichtbarkeit nur schwer kontrollierbar. Zusätzlich scheiden sich die Carbide als Korngrenzenphase aus.

Bei Verwendung von NbC oder TiC als harte Phase wurde die flüssige Phase durch das Zulegieren von P bzw. P-C initiiert. Dabei wurde im System Fe-NbC-P bzw. Fe-NbC-P-C eine sehr gute Verdichtung erzielt. Analoge Untersuchungen mit TiC ergaben, aufgrund der schlechten Benetzbarkeit des TiC durch Fe-P, keine ausreichende Sinterdichte.

Eine feindisperse Verteilung der NbC-Phase wurde durch mechanisches Legieren durch Attritieren erreicht. Um eine ausreichende Verpreßbarkeit mit dem attritierten Pulver zu erzielen, mußte dieses gegläht und im Taumelmischer zur Erzielung einer günstigeren Partikelgrößenverteilung nachbehandelt werden.

Vorteilhaft ist, daß der NbC-Gehalt bis auf 30 % gesteigert werden kann, ohne die Sintertemperatur und die Matrixeigenschaften zu beeinflussen, da der Carbidgehalt keine Auswirkungen auf den Anteil der flüssigen Phase hat. Weiterhin kann mit dem C-Gehalt bzw. einer Wärmebehandlung das gewünschte Matrixgefüge eingestellt werden, ohne die Carbidgephase zu beeinflussen.

Die ermittelten mechanischen Kennwerte zeigen, daß der Fe-NbC-P-C-Werkstoff in einem weiten Rahmen den Anforderungen verschleißfester Bauteile angepaßt werden kann. Abrasionsverschleißteste ergaben, daß der hier entwickelte Werkstoff zumindest eine vergleichbare Abrasionsverschleißfestigkeit wie kommerzielle verschleißfeste Werkstoffe aufweist.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß mit der Sintertechnik ein für viele Verschleißfälle maßgeschneiderter Werkstoff herzustellen ist. Die verwendete Verfahrenstechnik dürfte für eine industrielle Fertigung nach weiterer Optimierung geeignet sein.

## Abstract

The aspired microstructure for an adhesive wear resistant material should accomplish the following demands: a) low residual porosity, b) heat treatable matrix, c) hard, finely dispersed second phase carbide.

In systems, in which the carbide forming elements also form the liquid phase, here investigated with Fe-Mo-C, the proportion of the liquid phase and thus the densification is only hard to control, due to a necessary carbide content of  $\geq 10$  vol.%. In addition the carbide precipitates as a grain boundary phase.

When NbC or TiC is used as the hard phase, the liquid phase was initiated by addition of P or P-C. Thereby in the system Fe-NbC-P or Fe-NbC-P-C a good densification was achieved. Analogous experiments with TiC showed insufficient sintered density, since the wettability of Fe-P on TiC was poor.

A finely dispersed distribution of the NbC-phase was reached with the mechanical alloying by attrition. To get a sufficient compactibility for the attrited powder, it had to be annealed and the large flaky particles were mechanically crushed in the mixer.

It is advantageous, that the NbC-content can be increased up to 30 vol.%, without influencing the sintering parameters and the matrix, since the carbide does not have any influence on the liquid phase. Furthermore the desired matrix can be achieved by varying the C-content or heat treatment, without influencing the carbide phase.

The determined mechanical properties show, that the Fe-NbC-P-C material can be manufactured to meet a wide range of demands for wear resistant components. Abrasion wear tests showed, that the here developed material has at least the same abrasion wear resistance as commercial wear resistant materials.

This investigation showed, that it is possible with the sintering technology to produce a tailored material. The applied techniques are showed to be appropriate for the industrial production after further optimization.

Inhaltsverzeichnis	Seite
<u>1. Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>2. Stand der Technik</u>	3
2.1 Herstellungsverfahren von verschleißfesten Stählen	3
2.2 Beispiele von verschleißfesten Sinterstählen	4
2.2.1 Der Sinterschnellstahl T 15	4
2.2.2 Astaloy E	6
<u>3. Grundlagen des Verschleißes</u>	8
3.1 Definition	8
3.2 Korrelation der Hauptverschleißmechanismen mit Werkstoffkenngrößen und Mikrostruktur	10
3.2.1 Adhäsionsverschleiß	10
3.2.2 Abrasionsverschleiß	14
3.2.3 Oberflächenzerrüttung	19
3.2.4 Tribooxidation	20
3.3 Gleitverschleiß	20
3.4 Postulierung eines Modellgefüges	21
<u>4. Probenherstellung und Versuchsdurchführung</u>	23
4.1 Dilatometeruntersuchungen	23
4.2 Herstellung und Sinterung der MPA-Stähle	24
4.3 Sinteratmosphäre	24
4.3.1 Stabilisierung des C-Gehalts durch Gettermaterialien	25
4.3.2 Stabilisierung des C-Gehalts durch einen CH <sub>4</sub> -Partialdruck in der Sinteratmosphäre	26
4.4 Bestimmung der mechanischen Kennwerte	26

<u>5. Verdichtungsuntersuchungen an Fe-M -C Systemen</u>	28
5.1 Ausgangsmaterialien	31
5.2 Verdichtungsverhalten der Fe-MC bzw. Fe-M-C Systeme	33
5.2.1 Fe-Ti-C	33
5.2.2 Fe-V-C	35
5.2.3 Fe-Nb-C	36
5.2.4 Fe-Cr-C	37
5.2.5 Fe-Mo-C	39
5.2.6 Fe-W-C	42
5.3 Auswahl der weiter zu untersuchenden Systeme	43
<u>6. Das System Fe-Mo-C</u>	45
6.1 Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-Mo-C	45
6.1.1 Einfluß des C-Gehalts	45
6.1.2 Einfluß einiger Sinterparameter	53
6.1.3 Gefügeuntersuchungen der Fe-10,8%Mo-2%C	54
6.2 Verfeinerung der Carbidphase durch Wärmebehandlung	54
6.3 Diskussion	55
<u>7. Die Systeme Fe-(Nb,Ti)-C</u>	57
7.1 Einfluß verdichtungsfördernder Zusatzelemente	57
7.1.1 Fe-NbC-B	58
7.1.2 Fe-NbC-P	62
7.1.3 Einfluß der Einbringungsform und des Legierungsgehalts von P	63
7.2 Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-NbC-P-C	66

7.2.1	Das System Fe-P-C	66
7.2.2	Einfluß von C auf das Schwindungsverhalten	70
7.3	Untersuchungen im System Fe-TiC-P	72
7.3.1	Verdichtungsuntersuchungen	73
7.4	Benetzungstests	74
7.5	Beurteilung dieser Systeme	78
<u>8.</u>	<u>Optimierung des Gefüges von Fe-NbC-P</u>	<u>79</u>
8.1	Mechanisches Legieren	80
8.1.1	Prinzip des mechanischen Legierens	80
8.1.2	Parameteroptimierung	81
8.1.3	Einfluß der Pulverglühung auf die Verpreßbarkeit	87
8.1.4	Einfluß des Taumelns auf die Verpreßbarkeit	91
8.2	Verdichtungsverhalten mechanisch legierter Fe-NbC-P Pulver	94
8.2.1	Einfluß der Pulveraufbereitungsschritte	95
8.2.2	Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit	98
8.2.3	Einfluß des P bei mechanisch legiertem Pulver	98
8.2.4	Einfluß des NbC-Gehalts	99
8.3	Wärmebehandlung zur Optimierung der Matrixeigenschaften	101
8.3.1	Bestimmung der A <sub>1</sub> - und A <sub>3</sub> -Temperatur	101
8.3.2	Gefügeausbildung nach unterschiedlicher Anlaßbehandlung und bei variablen C-Gehalten	103

<u>9. Ermittlung mechanischer Eigenschaften der</u>	
<u>Fe-NbC-P-C Legierung</u>	108
9.1 Ergebnisse des Zug- und Biegeversuchs und des Härtetests	108
9.2 Ergebnisse der Wechselbiegefestigkeitstests	115
9.3 Bruchzähigkeitsuntersuchungen	117
9.3.1 Versuchsdurchführung	118
9.3.2 Versuchsauswertung	120
9.4 Abrasionsverschleißtests	123
9.4.1 Versuchsdurchführung	124
9.4.2 Versuchsergebnisse	124
<u>10. Diskussion der Ergebnisse im System Fe-NbC-P-C</u>	131
10.1 Bewertung der Pulveraufbereitung und des Gefüges	131
10.2 Interpretation der ermittelten mechanischen Kennwerte	132
10.2.1 Zug-, Biegeversuch und Härtetests	132
10.2.2 Diskussion der ermittelten Wöhlerkurven	134
10.2.3 Diskussion der ermittelten Bruch- zähigkeitswerte	135
10.2.4 Diskussion der Abrasionsverschleiß- tests	137
10.3 Diskussion und Vergleich der hier entwickel- ten Werkstoffe mit kommerziellen verschleiß- festen Sinterstählen	138
10.3.1 Astaloy E + 2,5% C	139
10.3.2 Schnellstahl T 15	143
10.4 Übertragung der Fertigung auf Industrie- bedingungen	145

10.5 Bewertung des optimierten Fe-NbC-P-C Werkstoffes	147
<u>11. Zusammenfassung</u>	149
<u>12. Literatur</u>	152

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die durch Verschleißschäden auftretende Wertminderung beträgt in den Industrienationen schätzungsweise 1% des Brutto-sozialprodukts [1]. Folglich können durch gezielten Einsatz von verschleißfesten Werkstoffen Milliardenbeträge eingespart werden. Gelingt es, verschleißfeste Formteile pulvermetallurgisch herzustellen, was durch eine hohe Stoffnutzung ausgezeichnet ist, wäre ein weiterer volkswirtschaftlicher Vorteil erreicht.

Ein wesentlicher Beitrag zur Reduzierung von Verschleißschäden wurde durch die Entwicklung von Schnellstählen (HSS), d. h. von Fe-Basislegierungen mit etwa 20% - 30% hauptsächlich carbidbildenden Legierungselementen, geleistet [2].

Einen richtungsweisenden Schritt im Einsatz von verschleißfesten PM-Produkten vollzog die japanische Firma Toyota Motor Corp. bei der Verwendung von gesinterten Nocken [3]. Dabei werden die Einzelteile der Nockenwelle, d. h. die Nocken, die Lagerzapfen und das Zahnrad als Grünlinge auf ein konventionelles profiliertes Rohr geschoben und zusammen in einer reduzierenden Gasatmosphäre gesintert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten zur Herstellung von verschleißfesten PM-Sinterstählen zu untersuchen, wobei die Sinterung in einer Gasatmosphäre möglich sein soll und eine geringe Abweichung von der optimalen Sintertemperatur keine kritische Auswirkung hat. Weiterhin sollen handelsübliche Fe-Pulver als Basismaterial zum Einsatz kommen. Die anzustrebenden mechanischen und gefügemäßigen Kenngrößen des zu entwickelnden Werkstoffes werden nach einer Analyse der verschleißtechnischen Einflußfaktoren postuliert.

Als Anwendungsgebiet solcher verschleißfester Werkstoffe kommen Nocken-Stößel-Systeme, Lagerzapfen und -ringe, Stanzwerkzeuge, Matrizen, Ventilsitze u. a. m. [4] in Frage.

## 2. Stand der Technik

### 2.1 Herstellungsverfahren von verschleißfesten Stählen

Bei konventionell hergestellten, carbidhaltigen Stählen werden in der Regel die Gußblöcke unter Elektroschlacke umgeschmolzen, um ein homogenes Gefüge zu erzielen [5]. Damit eine halbwegs gleichmäßige Carbidgeverteilung erreicht wird, ist bei einer anschließenden Warmumformung eine Querschnitts-abnahme von mehr als 70% erforderlich. Besonders bei hochcarbidgehaltigen Stahltypen können sich dabei aufgrund schlechter Verformbarkeit große Materialverluste ergeben [6]. Ausgehend vom Stabstahl wird üblicherweise etwa die Hälfte des Ausgangsvolumens zerspant, so daß sich ohne Berücksichtigung des Kreislaufschrotts von der Schmelze bis zum Fertigteil eine Stoffnutzung von nur etwa 30% ergibt [7].

Die nachteilige Carbidgeverteilung der konventionellen Produkte hat zur Entwicklung pulvermetallurgischer Verfahren geführt. Das bekannteste Verfahren ist das Heißpressen von stickstoffverdünnten Pulvern zu Vorblöcken und eine anschließende Warmumformung. Diese carbidgehaltigen Sinterstähle zeichnen sich durch 100%-ige Dichte und ein feinkörniges Gefüge aus. Nachteilig ist zu werten, daß der dabei erhaltene Stabstahl zerspant werden muß. Der Gewinn an Stoffnutzung resultiert aus der durch die günstigere Carbidgeverteilung verbesserten Warmverformbarkeit [8].

Eine wesentlich höhere Stoffnutzung wird beim Sintern von Formteilen erreicht, wobei die hohe erforderliche Sinterdichte durch Flüssigphasensinterung (Liquid Phase Sintering, LPS) oder Super-Solidus-Sintering [9] erzielt wird. Hierbei ist das Sintern in einer Vakuumatmosphäre notwendig. Die Einstellung bzw. Einhal-

tung der optimalen Sintertemperatur ist der entscheidende Punkt des gesamten Verfahrens. Einerseits muß die Sintertemperatur hoch genug gewählt werden, um den Körper vollständig zu verdichten, andererseits niedrig genug, um feinkörniges Material zu erhalten. Zwischen der Ausbildung eines optimalen Gefüges und eines ungünstig zusammenhängenden Carbidnetzes liegen kaum 10°C [10].

## 2.2 Beispiele von verschleißfesten Sinterstählen

Anhand zweier Beispiele sollen kommerziell angebotene, verschleißfeste Sinterstähle vorgestellt werden.

### 2.2.1 Der Sinterschnellstahl T 15

Der T 15 ist ein hochlegierter Schnellstahl mit sehr guter Warmfestigkeit und -härte [11]. Die chemische Analyse ist in Tabelle 1 aufgeführt.

	C	Cr	W	Mo	V	Co
T 15	1,6%	4%	12%	1%	5%	5%

Tabelle 1: Chemische Analyse von T 15

(%-Angaben entsprechen, falls nicht anders vermerkt, Massen-%)

Die Sintertemperatur von T 15 beträgt 1266°C. Im weichgeglühten Zustand besteht das Gefüge aus einer, abgesehen von Co und Cr, nur niedrig legierten kohlenstoffarmen Eisenmatrix, in der

verschiedene Carbide fein verteilt sind, welche die Carbidgebildner mit Ausnahme von Cr vollständig abgebunden haben (siehe Bild 1 a). Die unterschiedlichen Carbidtypen ( $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ) [12] sind auf den REM-Rückstreubildern aufgrund der unterschiedlichen Legierungsbestandteile der Carbide durch verschiedene Hellabstufungen zu erkennen.

Bei den hier durchgeführten Wärmebehandlungsuntersuchungen des T 15 wurde eine Austenitisierungstemperatur von  $1230^\circ\text{C}$  gewählt, bei der nach Firmenangabe [11] die Carbide vom Typ  $M_6C$  und  $M_{23}C_6$  gelöst sind. Nach Abschrecken in  $\text{H}_2\text{O}$  ergibt sich der in Bild 1b dargestellte Gefügestand. Der sich gebildete, legierte Martensit ist beim Anlassen wesentlich stabiler als bei reinen Kohlenstoffstählen und der Restaustenit wandelt sich im Temperaturbereich zwischen  $530^\circ\text{C}$  und  $580^\circ\text{C}$  in Bainit um. Bei der hier gewählten Anlaßtemperatur von  $550^\circ\text{C}$  scheiden sich gleichzeitig feine Carbide aus der Matrix aus (Bild 1 c). Durch ein zweimaliges Anlassen konnte die Zähigkeit noch erhöht werden.

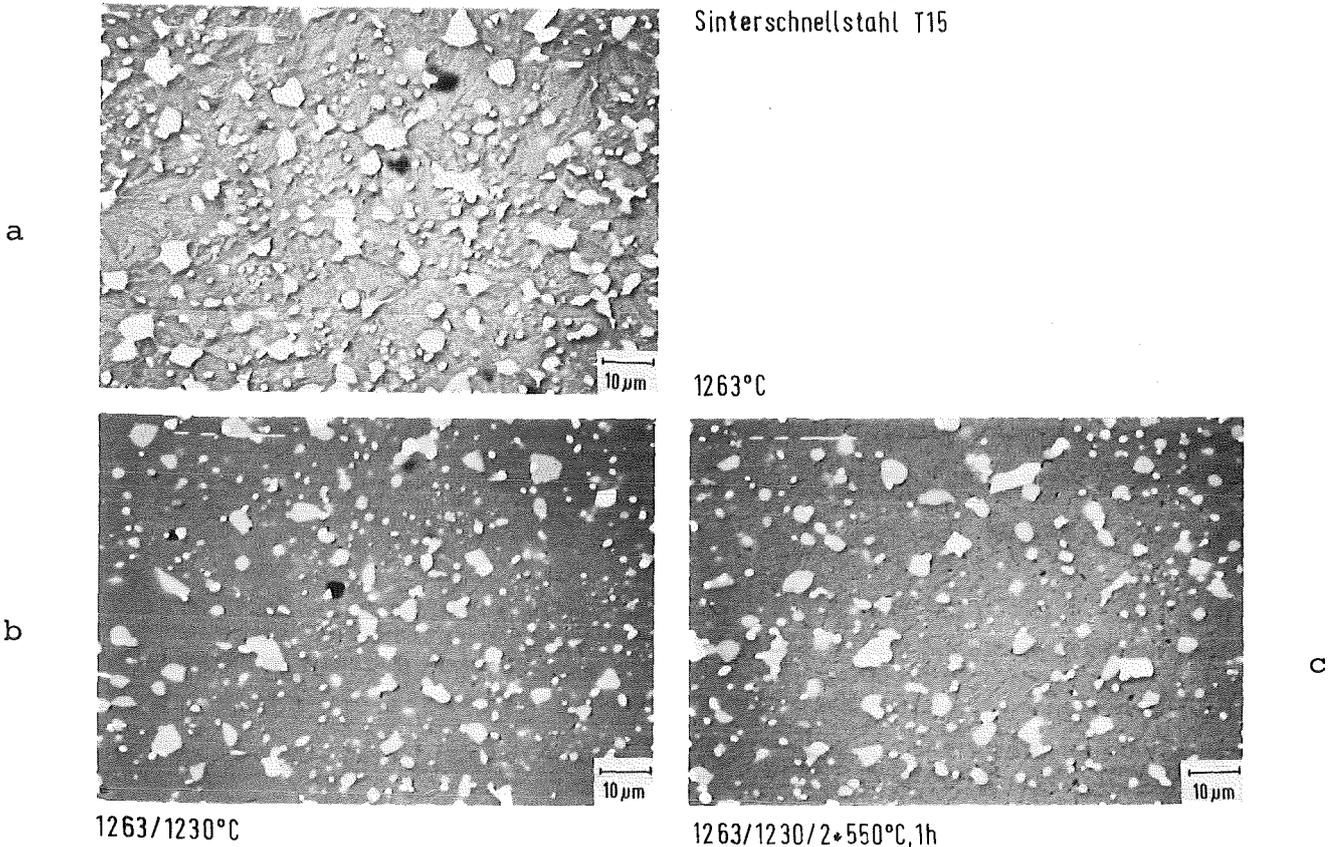


Bild 1: Gefüge des Sinterschnellstahls T 15 nach den Wärmebehandlungsstufen

Neben der Verwendung von T 15 als Schneidwerkstoff ist dieser Werkstoff auch als Gehäusering von Flügelzellenpumpen, bei Kipphebel-Stößel-Systemen, zur Ventilsteuerung in Verbrennungsmotoren sowie für Matrizen, Stanz-, Schnitt- und Prägestempel im Einsatz.

### 2.2.2 Astaloy E

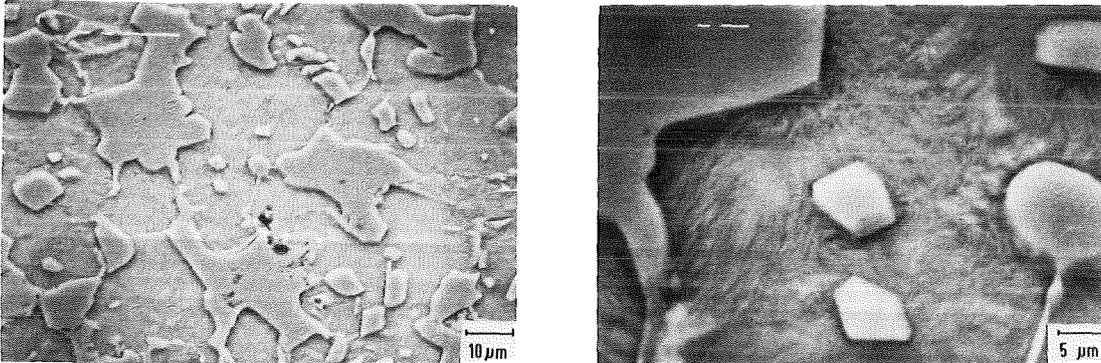
Astaloy E ist ein fertiglegiertes Eisenbasispulver, das speziell für hochverschleißbeanspruchte Werkstücke entwickelt wurde und inzwischen kommerziell angeboten wird [12]. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

	Cr	Cu	Si	Mo	Mn	P	O	C
Astaloy E	5%	2%	1%	1%	< 0,3%	0,5%	< 0,3%	< 0,1%

Tabelle 2: Chemische Analyse von Astaloy E [12]

Eigene Untersuchungen mit Astaloy E, dem 2,5% C zugemischt wurde, ergaben bei einer Sintertemperatur von 1120°C einen nahezu 100%-ig dichten Sinterkörper. Gefügeuntersuchungen (Bild 2) zeigen, daß sich ein hoher Volumenanteil als Carbide ( $M_3C$ ) ausgebildet hat und die Matrix martensitisch ist. Die Carbide sind hier wesentlich gröber als in dem Sinterschnellstahl T 15.

Entwickelt wurde dieses Pulver von der japanischen Firma Nippon Piston Ring Co speziell zur Herstellung von gesinter-ten Nocken [13, 14], die als Teile einer "zusammengesetzten" Nockenwelle bei der Firma Toyota Motor Corp. zum Einsatz kamen.



Astaloy E - 2,5% C

Bild 2: Astaloy E - 2,5% C

Bei den hier erläuterten Beispielen ist zur Dichtsinterung eine sehr genaue Einhaltung der Sintertemperatur unerlässlich. Zusätzlich ist bei den Sinterschnellstählen eine Vakuumsinterung erforderlich. Um den verfahrenstechnischen Aufwand möglichst niedrig zu halten, soll der zu entwickelnde Werkstoff dagegen in einer Gasatmosphäre verdichtbar sein und die tolerierbare Abweichung von der optimalen Sintertemperatur weniger kritische Auswirkungen haben.

Bei den verschleißtechnischen Ausführungen im nächsten Kapitel werden für die hier durchgeführte, nicht auf eine bestimmte Bauteilgruppe abgestimmte, Werkstoffentwicklung anhand einer Literaturrecherche die Zusammenhänge "Hauptverschleißmechanismen - Mikrostruktur - mechanische Kenngrößen" analysiert und dementsprechend ein Modell für den anzustrebenden Werkstoff postuliert.

Dieses Modell zeigt u.a., daß die in Astaloy E - 2,5% C vorliegenden großflächigen Carbide (Bild 2) nicht für die gleitende Verschleißbeanspruchung im System Nocken-Stößel optimal sind, sondern die feindisperse Verteilung der Carbide wie z. B. im Sinterschnellstahl T 15 (Bild 1).

### 3. Grundlagen des Verschleißes

#### 3.1 Definition

Der Verschleiß ist nicht wie die Zugfestigkeit oder Biegefestigkeit eine Werkstoffeigenschaft, sondern vielmehr eine Systemeigenschaft, d. h. daß alle an einem Verschleißprozeß beteiligten Elemente des Tribosystems, wie in Bild 3 aufgeführt, das Ausmaß des Verschleißes beeinflussen.

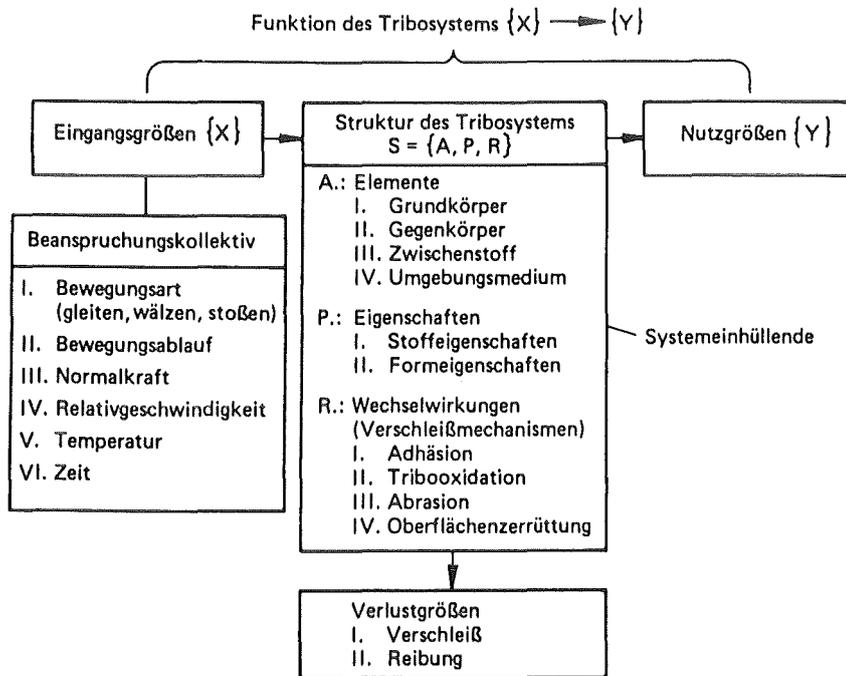


Bild 3: Analyse eines tribologischen Systems [17]

Um den Begriff "Verschleiß" von anderen Schadensfällen abzugrenzen, wird dieser gemäß der Norm DIN 50 320 bestimmt [16].

"Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers."

Um die Wechselwirkungen zwischen den zahlreichen Einflußgrößen analysieren zu können, ist eine strenge Systematisierung notwendig, wie sie Habig [17] vorgenommen hat.

Die Größen des Belastungskollektivs werden durch die Anwendung und die Konstruktion des Tribosystems vorgegeben. Da es nicht das Ziel dieser Arbeit ist, einen Werkstoff für ein spezifisches Bauteil zu entwickeln, wird angestrebt, daß durch geringfügige Änderung der Herstellungsparameter, z. B. beim Härten, der Werkstoff an den jeweiligen Verschleißfall angepaßt werden kann. Somit können einige Einflußfaktoren des Tribosystems, wie der Zwischenstoff, das Umgebungsmedium und die Formeigenschaften, bei der Entwicklung dieses Modells nicht berücksichtigt werden. Die anzustrebenden Stoffeigenschaften, d. h. die mechanischen Kenngrößen und die Mikrostruktur sollen mit Hilfe der Wechselwirkungen zwischen den Elementen des Tribosystems, d. h. den auftretenden Verschleißmechanismen, definiert werden. Diese in Bild 3 aufgeführten Hauptverschleißmechanismen (weitere, hier weniger wichtige Verschleißmechanismen, wie Diffusionsverschleiß und Tribosublimation, sind nicht aufgeführt), sind wie folgt zu beschreiben [18]:

- |                     |  |
|---------------------|--|
| I. Adhäsion:        | Bildung und Trennung von atomaren Bindungen (Mikroverschweißungen zwischen Grund- und Gegenkörper)   |
| II. Tribooxidation: | Chemische Reaktion von Grund- und/oder Gegenkörper mit Bestandteilen des Zwischenstoffes oder Umgebungsmediums infolge einer reibbedingten Aktivierung |
| III. Abrasion:      | Ritzung und Mikrozerspannung des Grundkörpers durch Rauheitshügel des Gegenkörpers oder Partikel des Zwischenstoffes                                   |

IV. Oberflächenzerrüttung: Rißbildung und Rißwachstum  
bis zur Abtrennung von Ver-  
schleißpartikeln infolge wech-  
selnder Beanspruchungen

Je nach Verschleißart, d. h. je nach Art der beteiligten Stoffe bzw. Partner und der Bewegungsform etc. wird in Gleitverschleiß, Wälzverschleiß, Strahlverschleiß u. v. m. unterschieden. Der Anteil der einzelnen Verschleißmechanismen an der Schädigung des Materials ist unter anderem durch die Verschleißart bestimmt.

Zur Charakterisierung von Werkstoffen auf Verschleißbeständigkeit wurden Verschleißtests wie das Verfahren "Stift auf Scheibe" entwickelt, um getrennt nach den Verschleißmechanismen die Verschleißrate zu bestimmen. Dies ist nur in begrenztem Maß gelungen, da kaum ein Belastungsfall vorliegt, bei dem nur ein Verschleißmechanismus auftritt.

Obwohl solche Tests zur Klassifizierung von Werkstoffen hilfreich sind, muß beachtet werden, daß im Anwendungsfall noch zahlreiche Parameter Einfluß auf das Verschleißverhalten haben.

### 3.2 Korrelation der Hauptverschleißmechanismen mit Werkstoffkenngrößen und Mikrostruktur

#### 3.2.1 Adhäsionsverschleiß

Adhäsionsverschleiß kann wirksam werden, wenn sich Grund- und Gegenkörper direkt berühren, d. h. wenn ein trennender Schmierfilm oder eine Reaktionsschicht durchdrungen wird. Die Kontaktfläche zwischen Grund- und Gegenkörper entspricht nicht den geo-

metrischen Abmessungen der Gleitpartner, sondern ist auf die Mikrokontaktbereiche der Rauheitshügel reduziert. Die in diesen Bereichen auftretenden Spannungskonzentrationen führen zu plastischen Verformungen, d. h. zur Vergrößerung der wahren Kontaktfläche, in der infolge der Adhäsionswirkung eine feste Verbindung entsteht. Bei einer Relativbewegung der Gleitpartner wird diese Verbindung nicht entlang der ursprünglichen Kontaktfläche getrennt, sondern in Nachbarbereichen [19].

Eine abgesicherte physikalische Wirkungsweise der Adhäsion konnte noch nicht ermittelt werden, lediglich 3 Hypothesen stehen zur Diskussion [19].

- a) Löslichkeitshypothese: Danach soll der Adhäsionsverschleiß niedrig sein, wenn die Löslichkeit der Materialien der Kontaktpartner gering ist. Dies wurde durch Fallbeispiele in Frage gestellt.
- b) Adhäsionsenergiehypothese: Ist die Differenz zwischen der Grenzflächenenergie und der Summe der Oberflächenenergien der Kontaktpartner klein, ergibt sich ein geringer Adhäsionsverschleiß. Diese Hypothese wurde qualitativ bestätigt.
- c) Elektronenkonfigurationshypothese: Bei gleichartigen Kontaktpartnern soll in der Grenzschicht die Elektronendichte gering sein und bei unterschiedlichen Kontaktpartnern sollen beide Materialien entweder als Elektronendonator oder als Elektronenakzeptor wirken, um den Adhäsionsverschleiß gering zu halten. Mit dieser Vorstellung läßt sich erklären, daß die Adhäsionsneigung von den Metallen über die Edelmetalle zu den Übergangsmetallen abnimmt [20].

Diese Hypothesen sind nur qualitativer Natur. Für eine quantitative Aussage über die adhäsiven Bindungskräfte bedarf es noch weiterer Forschung.

Mit möglichst kleinen und harten Kontaktpunkten, die nur geringfügig durch plastische Verformung vergrößert werden, ergeben sich kleine Verschleißpartikel und somit nur geringe Verschleißbeträge durch Adhäsion.

Qualitative Abschätzungen über den Verschleißbetrag lassen sich nur durchführen, wenn beide Kontaktpartner aus den gleichen, unlegierten Metallen bestehen [21].

Dann gilt: 
$$W_v \sim \frac{F_N}{H}$$

$W_v$  = volumetrischer Verschleißbetrag  
 $F_N$  = Normalbelastung  
 $H$  = Härte

Aufgrund dieser Erkenntnisse sind folgende Ziele für die Mikrostruktur eines adhäsionsverschleißarmen Werkstoffes anzustreben:

- 1) Aus den Adhäsionshypothesen folgt, daß die jeweiligen Kontaktstellen keinen gleichartigen Gefügebau aufweisen sollten. Demzufolge ist bei Eisenbasiswerkstoffen eine Matrix aus Perlit, Bainit oder angelassenem Martensit anzustreben. Auf keinen Fall sollte ein rein austenitisches oder ferritisches Gefüge vorliegen.
- 2) Um die Mikrokontakte möglichst klein zu halten, sollte z. B. durch ein feinkörniges Gefüge die plastische Verformbarkeit minimiert werden. Weiterhin kann dies durch eine zweite, harte und feindisperse Phase, z. B. Carbide, die gut in die Matrix eingebunden ist, erreicht werden.

Optimale Partikelgröße und optimaler Volumenanteil der harten Phase hängen stark vom speziellen Verschleißfall ab. Es besteht jedoch der Trend, daß eine homogen verteilte Carbidphase mit Partikeldurchmessern von wenigen  $\mu\text{m}$  dem Adhäsionsverschleiß am ehesten entgegenwirkt.

### Delaminationstheorie

Die oben angegebene Wirkungsweise des adhäsiven Verschleißes wird von Suh [23] aufgrund der abweichenden experimentellen Befunde angezweifelt. Statt dessen wird die Entstehung von Verschleißteilchen als Folge des Aufeinandergleitens von Festkörperoberflächen wie folgt beschrieben [24]:

- a) Normal- und Tangentialkräfte werden unter adhäsiver und furchender Wirkung von Kontaktstellen der sich berührenden Oberflächen übertragen. Rauheitshügel des weicheren Materials werden verformt und einige werden herausgerissen. Es bildet sich eine glatte Oberfläche, wodurch kein "Rauigkeitshügel - Rauigkeitshügel"-Kontakt mehr besteht, sondern ein "Rauigkeitshügel - Ebene"-Kontakt. Dadurch wird jeder Punkt der weicheren, ebenen Oberfläche durch die Rauigkeitshügel des härteren Materials zyklisch beansprucht.
- b) Die durch den harten Rauigkeitshügel auf der weichen Oberfläche verursachte plastische Verformung akkumuliert mit wiederholter Belastung.
- c) Mit zunehmender Deformation der oberflächennahen Bereiche werden unter der Oberfläche Risse initiiert. Wegen des dreiaxigen Spannungszustandes der hohen Druckspannung direkt an der Oberfläche entstehen die Risse nicht unmittelbar unter der Oberfläche.

- d) Vorhandene Risse wachsen unter der weiteren zyklischen Belastung parallel zur Oberfläche und verbinden sich mit den Nachbarrissen. Die Tiefe, in der die Risse erzeugt werden und wachsen, wird durch Materialkenngrößen und den Reibungskoeffizienten bestimmt.
  
- e) Wenn diese von dem Untergrund gelösten Teilchen "delaminieren", entstehen lange, dünne Verschleißpartikel.

Mit dieser Theorie wird die dominierende Rolle der Härte als verschleißmindernder Faktor in Frage gestellt. N. Saka [25] wies nach, daß duktile Materialien verschleißfester sein können, selbst wenn sie eine geringere Härte aufweisen. Demzufolge muß der Zähigkeit eines Werkstoffes zumindest die gleiche Bedeutung wie der Härte zugewiesen werden. Insbesondere wurde in [25] gezeigt, daß die Anwesenheit einer zweiten, harten, nichtkohärenten Phase den Verschleiß fördert, sogar wenn dadurch die Härte ansteigt. Dies wird damit begründet, daß inkohärente Partikel als Ausgangspunkte für Risse die Delamination beschleunigen. Mit dieser Theorie läßt sich erklären, warum auch der härtere Gleitpartner verschleißt. Erwähnt werden muß, daß diese Theorie wiederholt in Frage gestellt wurde [19].

### 3.2.2 Abrasionsverschleiß

Der Abrasionsverschleiß führt in der Regel zu hohen Verschleißbeträgen. Im allgemeinen wird nach folgenden Abrasionsverschleißarten differenziert:

- I) Furchungsverschleiß
- II) Spülverschleiß
- III) Mahlverschleiß
- IV) Kerbverschleiß
- V) Strahlverschleiß

Da der zu entwickelnde Werkstoff hauptsächlich bei gleitenden Prozessen eingesetzt werden soll, beschränkt sich der potentielle Abrasionsverschleiß auf Furchungsverschleiß, bei dem harte Rauigkeitshügel in die Oberflächenbereiche des beanspruchten Werkstoffes eindringen und durch Translation Riefen erzeugen.

Folgende mikrostrukturelle Parameter beeinflussen den Abrasionsverschleißwiderstand [26]:

- zweite Phasen
- Korngrenzen
- Gefügebau der Matrix
- innere Kerben

zweite Phasen: Untersuchungen von Richardson [27] zeigen, daß beim Anwachsen des Verhältnisses von Härte der Matrix / Härte des Abrasives auf  $> 0,5$  die verschleißhemmende Wirkung einer zweiten, harten Phase an Bedeutung gewinnt. Als harte Phasen kommen Ausscheidungen und Dispersionen von intermetallischen Phasen und Carbiden in Frage. Bei Ausscheidungshärtung ist zwischen kohärenten, teilkohärenten und inkohärenten Teilchen zu unterscheiden. Kohärente Ausscheidungen werden bei plastischer Verformung von den gleitenden Versetzungen geschnitten und ergeben nur einen gering erhöhten Abrasionsverschleißwiderstand, während harte teil- oder inkohärente Ausscheidungen die Abrasionsverschleißbeständigkeit steigern.

Technologisch bedeutend sind Carbide als zweite Phase. Verallgemeinernd gilt, daß der Abrasionsverschleißwiderstand mit dem Volumenanteil, der gleichmäßigen Verteilung und der Härte der Carbide ansteigt [28]. Untersuchungen von Popov und Nagonyi [29] ergaben, daß Carbidvolumenanteile kleiner 5 - 7% nur wenig Einfluß auf die Verschleißrate haben, während ein Volumenanteil größer 30% keine weitere Verbesserung ergibt.

Der Einfluß der Carbidgeöße ist abhängig von der Härte und Größe des Abrasivs. Sind die Carbide wesentlich kleiner als das Abrasiv, müssen diese gleichmäßig in der Matrix verteilt sein, so daß die freie Weglänge zwischen den Carbiden möglichst klein ist [30]. Große, harte Carbide vermindern den abrasiven Verschleiß, indem sie die Furchung unterbrechen. Nachteilig ist, daß die Kanten großer Carbide leicht brechen [30] und die Zähigkeit reduziert wird [31]. Sind die Carbide als Korngrenzennetzwerke angeordnet, erleichtern diese die Rißbildung und führen somit nicht zu einer Erhöhung des Verschleißwiderstandes [28]. Die verschleißmindernde Wirkung der Carbide bleibt nur erhalten, wenn diese gut in die Matrix eingebunden sind, d. h. daß die Grenzflächenenergie zwischen Carbid und Matrix gering sein muß.

Korngrenzen: verspröden häufig durch Segregation, oder wie oben beschrieben durch Ausbildung von carbidischen Korngrenzennetzwerken. Dadurch wird die kritische Spannung zur Korngrenzenrißbildung erniedrigt, was zu erhöhten Verschleißraten führt.

Gefügeaufbau der Matrix: Der Einfluß der Grundmasse auf das Verschleißverhalten eines Werkstoffes ist vom Gefügeaufbau abhängig und nimmt mit abnehmendem Anteil von Carbiden zu [28].

Gemäß der Untersuchungen von M. M. Khrushov [32] nimmt bei technisch reinen Metallen der Abrasionsverschleißwiderstand linear mit zunehmender Härte zu. Für wärmebehandelte, legierte Stähle besteht ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen dem Abrasionsverschleißwiderstand und der Härte. Diese Geraden haben für den jeweiligen Stahl im weichgeglühten Zustand ihren Ursprung auf der obigen Geraden für technisch reine Metalle und steigen mit zunehmender Härte weniger steil als diese an [32].

Für Stähle weisen ferritische / perlitische Grundmassen die niedrigste Härte und auch den geringsten Abrasionsverschleißwiderstand auf, was unabhängig von dem abrasiven Material gilt [26]. Verschleißmessungen ergaben, daß Martensit und angelassener Martensit aufgrund der hohen Härte einen sehr hohen Abrasionsverschleißwiderstand aufbringen. Bei gleicher Härte ist jedoch Bainit dem Martensit überlegen [33]. Gemäß Untersuchungen von K. H. z. Gahr [34] wandelt sich vorhandener Austenit aufgrund der Verschleißbeanspruchung in Bainit um. Die dabei auftretende Volumenzunahme verursacht eine Druckspannung, die das Entstehen von Mikrorissen verzögert und somit die Zähigkeit der Matrix erhöht. Es muß allerdings beachtet werden, daß nicht bei jeder Abrasionsverschleißbeanspruchung der Restaustenit umgewandelt wird.

innere Kerben: Mikrostrukturelle Fehler, die durch lokale Spannungskonzentration die Rißbildung oder -ausbreitung erleichtern, sind als innere Kerben anzusehen [26]. Hierzu zählen Mikrorisse, Poren, große Carbide und lamellare oder sphärische Einschlüsse. Analog zu dem Einfluß der Porenform auf mechanische Kennwerte, wie z. B. Zugfestigkeit und Bruchdehnung, wirken sich nicht abgerundete Poren auf das Verschleißverhalten negativ aus.

Bei abrasivem Verschleiß baut sich unterhalb des eindringenden Abrasivs eine Druckspannung auf, an der im oberflächennahen Bereich Zugspannungen angrenzen. In dieser Zone bilden sich bei spröden Materialien Risse. Durch die gleitende Bewegung des Abrasivs und durch im Gefüge vorhandene Kerben wird die Neigung zur Rißbildung infolge der dadurch erhöhten Spannungsintensität verstärkt, und die Ausbreitung der Risse schon bei geringen äußeren Spannungen ermöglicht [35]. Ein wichtiger Werkstoffkennwert, der den Rißausbreitungswiderstand beschreibt, ist die Bruchzähigkeit.

Untersuchungen an einem Werkzeugstahl zeigten, daß die Bruchzähigkeit im Werkstoffoberflächenbereich, in dem die abrasiven Verschleißvorgänge ablaufen, nicht durch die Werkstoffoberfläche beeinflusst wird [36].

Untersuchungen von E. Hornbogen [37] und K. H. z. Gahr [35] ergaben, daß bei niedrigen und mittleren Beanspruchungen die Verschleißrate unabhängig von der Bruchzähigkeit ist und nur mit steigender Gefügehärtete abnimmt. Erst oberhalb einer kritischen Beanspruchung, die vom Abrasivstoff, von der Probengeometrie und dem Werkstoffgefüge abhängt, wird die Bruchzähigkeit des Werkstoffs

für die Verschleißrate wichtig, da es dann zu zusätzlichen lokalen Rißausbreitungen, die zu Materialausbrechungen führen, kommt.

Häufig wurde der Versuch unternommen, anhand von Modellen, die das Gefüge, die Belastung, die Härte und Geometrie des Abrasivs und anderes berücksichtigen, den Abrasionsverschleiß zu berechnen [37], was aber für die praktische Anwendung nicht relevant ist.

### 3.2.3 Oberflächenzerrüttung

Oberflächenzerrüttung tritt bei wechselnden mechanischen Beanspruchungen in den Oberflächenbereichen auf und führt zu Gefügeänderungen, Rißbildungs- und Rißwachstumsvorgängen bis hin zur Abtrennung von Verschleißpartikeln. Dieser Verschleißmechanismus ist beim Wälzverschleiß, Stoßverschleiß, bei der Kavitation, dem Tropfenschlag und dem Gleitverschleiß wirksam [37]. Wie schon bei den Erläuterungen zum Abrasionsverschleiß soll hier nur der Gleitverschleiß berücksichtigt werden.

Bei der Oberflächenzerrüttung geht einem meßbaren Verschleiß des Materials eine längere Inkubationszeit voraus. In dieser Periode wird die Bildung von Verschleißpartikeln durch Rißbildungs- und Rißwachstumsvorgängen vorbereitet. Es wird angenommen, daß dieser Prozeß analog der Delaminationsschädigung [23] verläuft und demzufolge zu den gleichen Anforderungen an den Werkstoff wie in 3.2.1 diskutiert führt.

#### 3.2.4 Tribooxidation

Die Tribooxidation beschreibt die stofflichen Wechselwirkungen zwischen Grund- und Gegenkörper einerseits und dem Zwischenstoff bzw. Umgebungsmedium andererseits. Da das Basiselement des zu entwickelnden Werkstoffes feststeht und ein Einsatzfall nicht vorgegeben ist, kann der Einfluß der Tribooxidation auf die Postulierung des anzustrebenden Modellgefüges nicht berücksichtigt werden.

#### 3.3 Gleitverschleiß

Da die potentielle Verwendung des zu entwickelnden Werkstoffes sich hauptsächlich auf gleitende Tribosysteme, wie z. B. Gleitlager, Führungen, Dichtungen, Reibungsbremsen und Stößel-Nocken-Systeme beschränkt, kann bei der Postulierung des Modellgefüges der Gleitverschleiß als vorherrschende Verschleißart vorausgesetzt werden. Demzufolge soll hier erörtert werden, welche Hauptverschleißmechanismen beim Gleitverschleiß wirksam sind.

Die oben aufgeführten Gleitpaarungen sind meist geschmiert, so daß es von den Prozeßparametern: Viskosität der Schmierflüssigkeit, Geschwindigkeit und Normalkraft abhängt, ob Festkörper-, Misch- oder Flüssigkeitsreibung vorliegt. Bei Flüssigkeitsreibung besteht kein direkter Kontakt zwischen den Gleitpartnern. Auftretende Wechselbelastungen werden aber über den Schmierfilm übertragen, und somit kann eine Oberflächenzerrüttung bewirkt werden [37]. Bei Misch- und Festkörperreibung liegt vorwiegend Adhäsions- und Abrasionsverschleiß vor. Gemäß Wilson [39] sind im Tribosystem Nocken-Stößel folgende Hauptverschleißmechanismen wirksam:

- 1) Bei kleinen Relativgeschwindigkeiten zwischen Stößel und Nocken liegt ein adhäsiver - abrasiver Verschleiß vor.
- 2) Infolge der bei hohen Relativgeschwindigkeiten durch die Tangentialkraft reduzierten Anpreßkräfte liegt hier ein adhäsiv bedingtes Fressen vor, das durch die relativ hohe Reibungsenergie begünstigt wird.
- 3) Durch die zyklische Belastung liegt zusätzlich eine Beanspruchung auf Oberflächenzerrüttung vor.

#### 3.4 Postulierung eines Modellgefüges

Wie in Abschnitt 3.3 ausgeführt ist es nicht möglich, bei Gleitverschleiß einen dominanten Hauptverschleißmechanismus anzugeben. Das anzustrebende Gefüge ist somit ein Kompromiß aus den den einzelnen Hauptverschleißmechanismen entgegenwirkenden Maßnahmen.

Daraus ergeben sich folgende Forderungen:

- geringe Restporosität
- härtbare Matrix
- harte, feindisperse Einlagerungen

geringe Restporosität: Um die Zähigkeit des Werkstoffes zu steigern, kommt bei der Sintertechnik der Reduzierung der Restporosität eine entscheidende Rolle zu, da die durch Poren induzierte Kerbwirkung die Rißbildung erleichtern und somit insbesondere bei Oberflächenzerrüttung und Adhäsionsverschleiß nach der Delaminationstheorie die Verschleißfestigkeit reduzieren. Untersuchungen von M. Iljama [40] ergaben, daß eine Steigerung des Verschleißwiderstandes beim System Nocken/Stößel unterhalb einer

Restporosität von 5% nicht gegeben ist. Aufgrund dessen wird eine minimale Raumerfüllung von 95% angestrebt.

härtbare Matrix: Damit bei abrasivem Verschleiß das Abrasiv in carbidfreien Bereichen nicht zu tief eindringt und damit die verschleißfesten harten Einlagerungen einen hohen Widerstand gegen das Wegdrängen entgegenbringt, ist es notwendig, daß die Härte der Matrix je nach Verschleißbeanspruchung beeinflußt werden kann. Weiterhin ist der für adhäsiven Verschleiß bevorzugte Gefügebau über eine Wärmebehandlung erreichbar. Dies soll durch das Zulegieren von Kohlenstoff und die entsprechenden Austenitisierungs- und Anlaßtemperaturen ermöglicht werden.

harte, feindisperse Einlagerungen: Die harten Einlagerungen haben bei adhäsivem Verschleiß die Aufgabe, aufgrund einer leicht erhabenen Position als Kontaktpunkte zwischen den Gleitpartnern zu wirken, dabei nicht plastisch verformt zu werden und bei abrasivem Verschleiß dem Abrasiv einen wirksamen, d. h. härteren Widerstand gegen Eindringen entgegenzusetzen. Die meist relativ weichen intermetallischen Phasen bringen dafür keinen ausreichenden Widerstand auf [22]. Deshalb kommen hauptsächlich die technisch gebräuchlichen Carbide der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in Frage, wobei die teureren Carbide HfC, ZrC und TaC nicht berücksichtigt wurden.

Der Volumenanteil der verschleißfesten Phase sollte auf den jeweiligen Verschleißfall abstimmbare sein, wobei Volumenanteile kleiner 5% oder größer 30% in der Regel keine verschleißfestigkeitsändernde Wirkung haben.

#### 4. Probenherstellung und Versuchsdurchführung

Bei der durchzuführenden Werkstoffoptimierung wird als erstes Ziel eine gute Verdichtbarkeit des Grünlings angestrebt. Um umfangreiche Information über das Verdichtungsverhalten zu bekommen, werden diese Versuche in einem Dilatometer durchgeführt. Die zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte notwendigen Proben wurden in einem Rohofen gesintert.

##### 4.1 Dilatometeruntersuchungen

Die Verdichtungsuntersuchungen wurden an einem Dilatometer der Firma Netzsch durchgeführt. Mit diesem ist eine exakte Temperaturführung möglich und ergibt Aufschlüsse über die temperaturabhängige Sinterkinetik. Die dafür verwendeten Rechteckproben (5 x 7 x 12 mm) wurden durch Kaltpressen in einer schwebenden Matrize hergestellt. Das verwendete Dilatometer ist mit einem induktiven Wegaufnehmer und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Übertragungssystem ausgerüstet. Die Längenänderung wurde senkrecht zur Preßrichtung der Probe gemessen.

Die Preßkraft des Meßpins betrug 0,2 N. Trotz der für horizontale Meßsysteme geringen Anpreßkraft ergab sich beim Sintern mit einem hohen Anteil an flüssiger Phase an der Probe ein Eindruck des Meßpins. Dies führte dazu, daß dabei insbesondere während der isothermen Phase auf dem Dilatometerschrieb eine verstärkte Schwindung vorgetäuscht wurde und somit diese Ergebnisse nicht unbedingt mit den Ergebnissen der Sinterdichtbestimmung korrelieren.

#### 4.2 Herstellung und Sinterung der MPA-Stäbe

Zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurden MPA-Zugstäbe, genormt nach ISO 274 - 1973 (E) [41] verwendet. Den Pulvern wurde zur besseren Verpreßbarkeit jeweils 0,6% Zinkstearat zugesetzt. Dieses Gleitmittel wurde in einem gesonderten Ofen bei 500°C 30 min. lang ausgebrannt. Gepreßt wurde mit einem Druck von 500 MPa auf Dichte, bei einer Sollhöhe von 4,4 mm, um nach der Sinterung eine Probenhöhe von 4,0 mm zu erreichen. Die Sinterung erfolgte in einem Labor-Rohrofen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr) unter folgenden Bedingungen:

Aufheiz-, Abkühlgeschwindigkeit: ca. 40 K/min

Atmosphäre : Wasserstoff mit einem Taupunkt von kleiner 40°C und zusätzlicher Getterung (siehe 4.3)

Die Proben mußten in Sinterschiffchen auf einer Unterlage (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Platte) gelegt werden, damit infolge des Auftretens einer flüssigen Phase und der großen erforderlichen Schwindung keine Krümmung der Proben auftrat.

#### 4.3 Sinteratmosphäre

Um, wie in Abschnitt 3.4 gefordert, eine hohe Sinterdichte zu erreichen, ist es notwendig, in einer reduzierenden, hier H<sub>2</sub>-Atmosphäre zu sintern, um gemäß der Reaktion (1) die diffusionshemmenden Oxidhäute an den Partikeloberflächen zu entfernen.



Damit die Reduktion abläuft, muß das Partialdruckverhältnis von  $H_2/H_2O$  bei Sinteremperatur größer  $10^4$  sein [43]. Um diese Bedingung realisieren zu können, wurde zum einen hochreiner Wasserstoff ( $H_25.0$ ) verwendet und zum anderen in einer strömenden  $H_2$ -Atmosphäre gesintert, damit sich während des Reduktionsablaufs möglichst keine lokale  $H_2O$ -Anreicherung ergab.

Bei C-haltigen Proben besteht die Gefahr, daß das sich bei der Reaktion (1) gebildete gasförmige  $H_2O$  gemäß der Reaktion

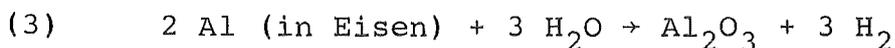


den C-Gehalt der Probe verringert. Als Gegenmaßnahme gegen diese Entkohlung stehen Gettermaterialien und/oder das Einbringen eines C-Partialdrucks in die Sinteratmosphäre zur Verfügung.

#### 4.3.1 Stabilisierung des C-Gehalts durch Gettermaterialien

Ein Gettermaterial muß über den gesamten Temperaturbereich eine höhere Affinität zum Sauerstoff haben als das zu schützende Element, d. h. in diesem Fall der Kohlenstoff. Dies ist bei Titan und Aluminium gegeben.

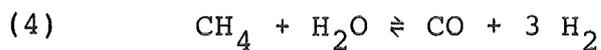
Da das Aluminium einen Schmelzpunkt von  $660^\circ C$  hat, ist es für die pulvermetallurgische Fertigung als Getter nicht geeignet [44]. Statt dessen wird ein Fe-Al-Pulver mit 8% Al und einem Schmelzpunkt von  $1450^\circ C$  eingesetzt. Der in der Sinteratmosphäre enthaltene und im Formteil sich bildende Wasserdampf (Reaktion 1) reagiert mit dem Getterpulver nach folgender Gleichung:



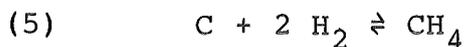
Das Titan ist noch reaktionsfreudiger zum Sauerstoff als Aluminium, wird aber wegen den hohen Gestehungskosten in der Praxis nicht angewandt.

#### 4.3.2 Stabilisierung des C-Gehalts durch einen CH<sub>4</sub>-Partialdruck in der Sinteratmosphäre

Durch Zumischung von geringen Anteilen CH<sub>4</sub> zur Sinteratmosphäre wird zum einen der anwesende Wasserdampf gemäß der Reaktion



vermindert [45] und zum anderen der C-Gehalt in der Probe gemäß der Reaktion



reguliert [43]. Die Höhe des CH<sub>4</sub> Partialdrucks muß dem C-Gehalt der Probe entsprechen, da ansonsten eine Auf- oder Entkohlung abläuft. Der genaue Wert kann mittels des Fe-C-H Gleichgewichtsdiagramms [43] ermittelt werden.

#### 4.4 Bestimmung der mechanischen Kennwerte

Der Zug- und Biegeversuch wurde an einer Universalwerkstoffprüfmaschine der Firma Instrom durchgeführt. Die Dehngeschwindigkeit bei dem Zugversuch betrug 2 mm/min. Zur Dehnungsmessung diente ein zweiseitig, mittels Dehnungsmeßstreifen arbeitender Feindehnungsaufnehmer der Firma Instrom mit einer Meßlänge von 20 mm [42]. Um diesen Aufnehmer beim Bruch nicht

zu beschädigen, wird dieser kurz vor der erwarteten Bruchdehnung abgenommen. Die Bruchdehnung kann durch Extrapolation der Spannungs-Dehnungskurve bis zur Bruchlast ermittelt werden. Parallel dazu wurde die Bruchdehnung anhand von Anrißmarkierungen mit einer Schieblehre ( $l_0 = 25 \text{ mm}$ ) ermittelt, wobei die so bestimmte Bruchdehnung um bis zu 1% höher lag als bei der ersten Methode.

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit wurde ein Dreipunktbiegeversuch mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 4 mm/min und einem Auflagerabstand von 30 mm durchgeführt.

Die Härteprüfung wurde an einem Prüfgerät mit optischer Eindruck-Meßeinrichtung der Firma Wolpert nach DIN 50133 durchgeführt. Die Prüflast betrug 392 N (HV 40).

Für die Mittelwertbildung der Meßwerte wurden mindestens 4 Proben pro Meßpunkt geprüft.

Die Verfahren zur Bestimmung von weiteren Kenngrößen, wie  $K_{IC}$ -Werte und Abrasionsverschleißfestigkeit sind in den entsprechenden Ergebniskapiteln beschrieben.

## 5. Verdichtungsuntersuchungen an Fe-M-C Systemen

Um die grundlegenden Möglichkeiten der Herstellung eines Sinterwerkstoffes mit den in 3.4 geforderten Eigenschaften zu untersuchen, sollten anfangs die gewählten Legierungssysteme möglichst einfach und somit übersichtlich sein. In der ersten Phase wurde untersucht, welche Fe-M-C Systeme (M = carbidbildende Elemente der Übergangsmetalle der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems) sich ohne verdichtungsfördernde Zusatzelemente bei druckloser Sinterung, einer Sintertemperatur kleiner  $1300^{\circ}\text{C}$  in einer Schutzgasatmosphäre ausreichend verdichten lassen. Da die Zugabe der Legierungselemente die Verpreßbarkeit der Pulver verschlechtert und deshalb nur eine geringe Gründichte erreicht wird, ist eine ausreichende Schwindung in der Regel nur mittels Flüssigphasensintern oder durch Zulegierung von verdichtungsfördernden Elementen möglich.

Bei der Flüssigphasensinterung ist zwischen der Sinterung mit permanenter flüssiger Phase oder mit transients flüssiger Phase zu unterscheiden [9]. Bildet sich gemäß dem ternären Phasensystem bei den eingesetzten Legierungsanteilen eine permanente flüssige Phase, ist dies unabhängig von der Einbringungsart der Legierungselemente, d. h. als Carbide oder Ferrolegierung plus Graphit. Störungen, wie z. B. Diffusionsbarrieren (Oxidhäute) können jedoch die Gleichgewichtseinstellung behindern und somit unterschiedliche Effekte bei den verschiedenen Einbringungsarten der Legierungselemente bewirken.

Gemäß den Untersuchungen von H. Holleck [47] an quasibinären Fe-M-C-Systemen bildet sich bei der als maximal angesetzten Sintertemperatur von  $1300^{\circ}\text{C}$  in den Systemen Fe-Cr-C, Fe-Mo-C

und Fe-W-C eine permanente flüssige Phase. Bei Fe-V-C liegt die eutektische Temperatur bei  $1290 \pm 20^\circ\text{C}$ , so daß geringfügige Verunreinigungen ausschlaggebend für die Bildung einer permanenten flüssigen Phase sein können.

Bei der Bildung von transienten flüssigen Phasen ist eine lokale Anreicherung von Legierungselementen erforderlich, die im Phasenbereich mit flüssigem Anteil liegt. Infolge der durch die flüssige Phase beschleunigten Diffusion ergibt sich eine Homogenisierung, was dazu führt, daß die flüssige Phase verschwindet. Dies kann sich insbesondere bei der Einbringung der Legierungselemente in Form von Ferrolegierung plus Graphit ergeben und ist unter anderem von der Partikelgröße der Ferrolegierung und dem M-Anteil der Ferrolegierung abhängig. Aufgrund der vielen Einflußfaktoren bei dem Einsatz von Ferrolegierungen plus Graphit ist eine Abschätzung der Sinterkinetik nahezu unmöglich. Dieser Mechanismus beeinflusst das Verdichtungsverhalten von Fe-Cr-C, Fe-Mo-C und Fe-W-C. Je nach Ti-Legierungsanteil im Ferrotitan kann sich auch im System Fe-Ti-C eine transiente flüssige Phase bilden.

Eine reine Festphasensinterung liegt im System Fe-Nb-C vor.

	Fe-TiC	Fe-Ti-C	Fe-VC	Fe-V-C	Fe-NbC	Fe-Nb-C	Fe-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Fe-Cr-C	Fe-Mo <sub>2</sub> C	Fe-Mo-C	Fe-WC	Fe-W-C
Vol % MC	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ma % MC	6.5	—	7.6	—	10	—	8.6	—	11.5	—	18.2	—
Ma % M in Fe-M	—	40	—	60	—	64	—	73	—	70	—	80
Ma % M	—	5.2	—	6.2	—	8.8	—	6.3	—	10.8	—	16.9
Ma % C	—	1.3	—	1.4	—	1.2	—	2.3	—	0.7	—	1.3
D <sub>50</sub> von MC bzw. Fe-M [ $\mu$ m]	5	54	7	65	4	54	10	90	10	40	5	74
theoretische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7.67	7.62	7.65	7.66	7.86	7.9	7.74	7.69	8.01	8.17	8.65	9.71
Gründichte [g/cm <sup>3</sup> ]	6.61	6.55	6.59	6.51	6.73	6.73	6.52	6.6	6.86	6.95	7.4	8.25
relative Gründichte [%]	86	86	86	85	85	86	84	86	85	85	86	85
Preßdruck [MPa]	5.5	5.2	5	5.2	5	5.4	5	5.4	5.5	5.8	5.3	6
Sintertemperatur [°C]	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Sinterdauer [h]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Aufheizgeschwindigkeit [K/min]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
lin. Schwindung [%]*	0	-0.5	0.4	0.8	0.4	-0.5	-2.8	1.2	-1.9	2.1	-1	-2
vol. Schwindung [%]*	0	-1	1.1	1.8	1.42	-1.2	-10	4	-6.3	6	-3.8	-6.9
Sinterdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	6.6	6.52	6.65	6.6	6.84	6.57	5.86	6.89	6.44	7.34	7.11	6.83
relative Sinterdichte [%]	86	85	87	86	87	84	76	89	80	91	82	79

\* negative Vorzeichen  $\triangleq$  Volumenausdehnung

Tabelle 3: Kenngrößen der Ausgangsmaterialien und Ergebnisse der Verdichtungsuntersuchungen

## 5. Ausgangsmaterialien

Als Fe-Basismaterial wurde das durch Wasserverdüsung hergestellte, superkompressible Eisenpulver ASC 100.29 von der Firma Höganäs/Schweden [47] verwendet.

Die Partikelgrößenverteilung ist in Bild 4 dargestellt. Entgegen den Firmenangaben ist der Sauerstoffgehalt nicht  $< 0,01\%$  sondern  $0,058 \pm 0,007\%$ .

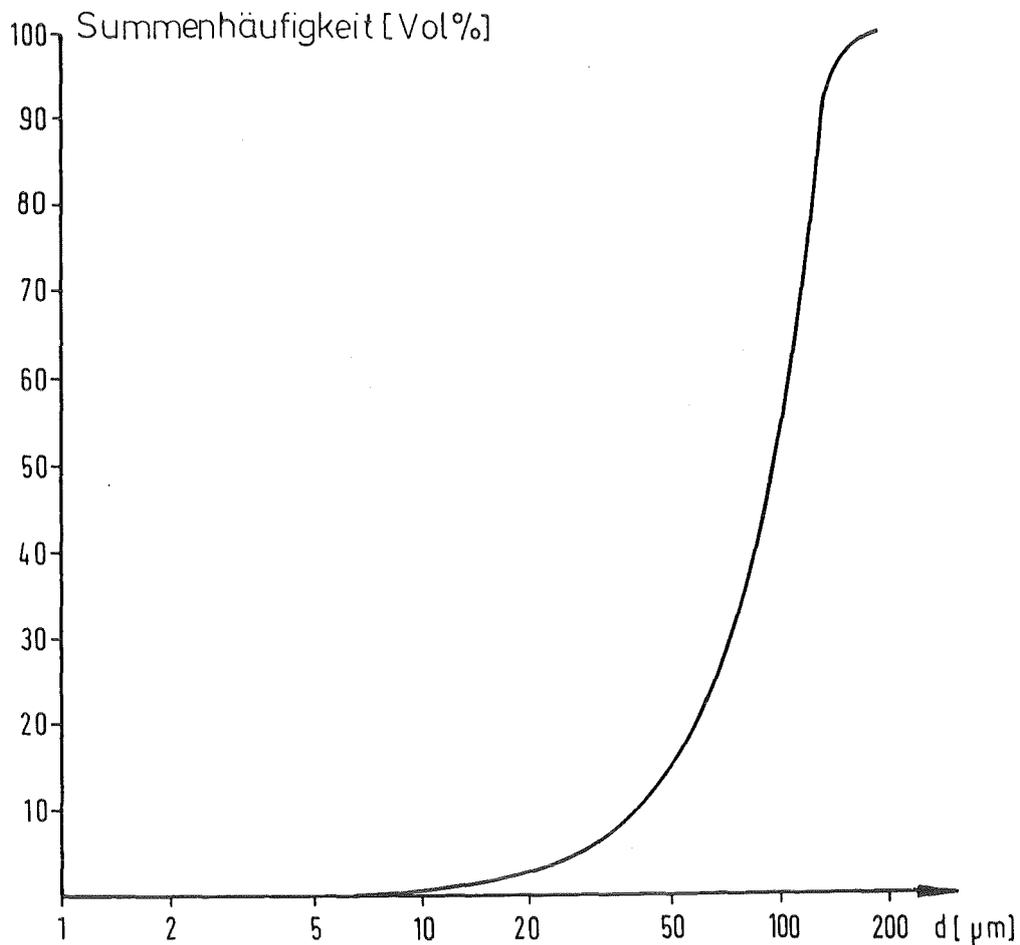


Bild 4: Partikelgrößenverteilung von ASC 100.29

Das Einbringen der Legierungselemente erfolgt zum einen als Carbide und zum anderen als Ferrolegierung plus Graphit. Die Modifikation der verwendeten Carbide und deren durchschnittliche Partikelgröße  $D_{50}$  sind in Tabelle 3 aufgeführt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde für alle Zusammensetzungen ein Carbidgehalt von 10 Vol.% gewählt, wobei die entsprechenden Ma% in Tabelle 3 ersichtlich sind. Bei Verwendung von Ferrolegierungen wurde der Gehalt an carbidbildendem Element M und Graphit so berechnet, daß bei der Annahme einer vollständigen Bindung von M an Graphit dann ebenfalls 10 Vol.% Carbidgehalt entsteht, wobei die Carbidgehaltmodifikation angenommen wurde, die bei Einbringung der Legierungselemente als Carbide vorlag. Als Ferrolegierung wurden handelsübliche Pulver verwendet. Der Massengehalt an carbidbildendem Element M in den Ferrolegierungen und der  $D_{50}$ -Wert ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Verdichtungsuntersuchungen wurden in einem Dilatometer durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min, die isotherme Sinterdauer 60 min und die Abkühlgeschwindigkeit bis ca. 500°C wiederum 10 K/min. Die maximale Sintertemperatur wurde bei 1300°C festgesetzt. Bei graphithaltigen Grünlingen wurde die  $H_2$ -Sinteratmosphäre mit Ti gegettert (siehe Abschnitt 4.3.1). Die lineare und die Volumenschwindung sowie die Sinterdichte wurden durch Bestimmung der Abmessungen mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Zur Absicherung wurde die Sinterdichte nochmals durch die Auftriebsmethode ermittelt.

## 5.2 Verdichtungsverhalten der Fe-MC bzw. Fe-M-C Systeme

### 5.2.1 Fe-Ti-C

Im quasibinären System Fe-TiC ist nach Untersuchungen von H. Holleck [47] aufgrund einer eutektischen Temperatur von  $1380 \pm 20^\circ\text{C}$  bei Einbringung der Legierungselemente als Titancarbid (TiC) die Bildung einer flüssigen Phase nicht zu erwarten, was auch anhand der Dilatometeruntersuchungen (siehe Bild 5) bestätigt wird.

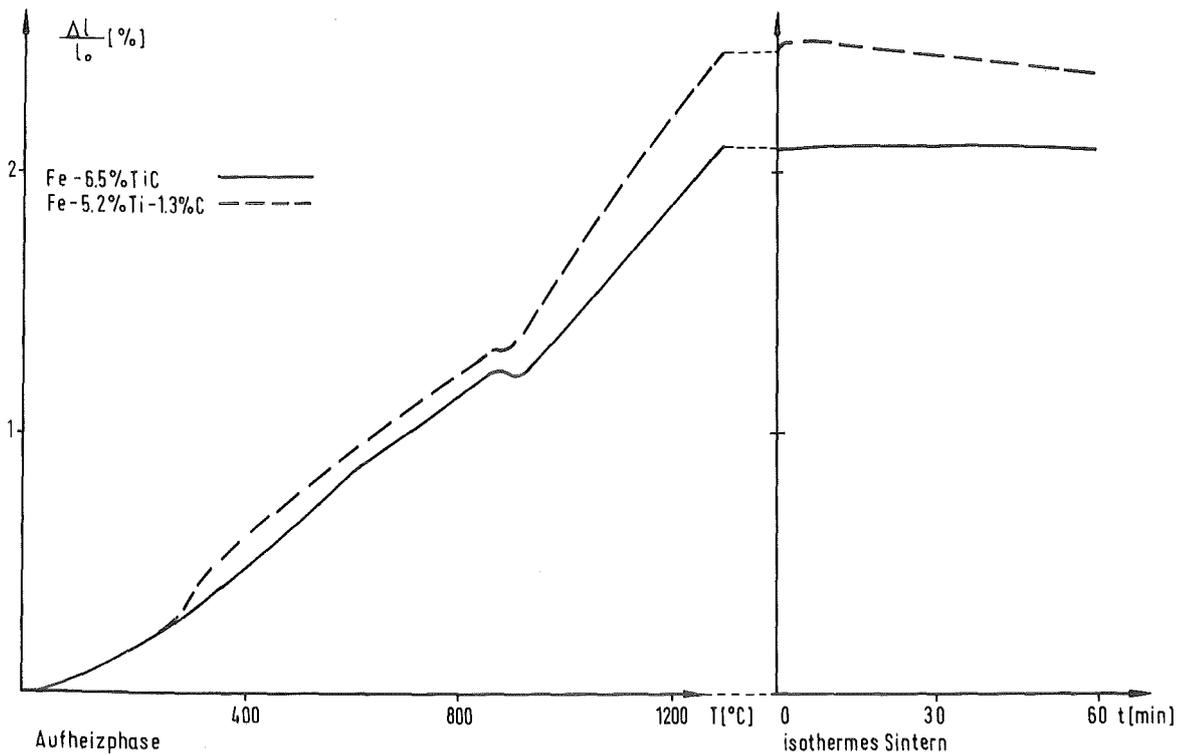


Bild 5: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-Ti-C

TiC hat bei einer Sintertemperatur von 1300°C eine Löslichkeit von 0,6 Mol.%. Da Ti ein sehr stark  $\gamma$ -abschnürendes Element ist, ist dieser geringe Ti-Anteil für eine weitgehende Unterdrückung der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Abweichung ausreichend.

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, entspricht bei Verwendung von TiC als Legierungsträger die Sinterdichte der Gründichte, d. h. eine makroskopische Schwindung findet nicht statt. Offensichtlich wird die Sinterkinetik durch die an den Partikelgrenzen angelagerten Carbide derart beeinflusst, daß keine makroskopische Schwindung auftritt.

Bei Einbringung von Ti als Ferrotitan tritt im Temperaturbereich um 300°C eine Schwellung auf (Bild 5), die auf eine Hydrierung des Titan zurückzuführen ist [48]. Durch die thermische Ausdehnung und eventuell durch Carbidbildungsvorgänge wird die oberhalb 650°C einsetzende Dehydrierung, die in der Dilatometerkurve zu einer Schwindung führen müßte, kompensiert.

Nach Untersuchungen von B. F. Kieback [48] im System Fe-Ti tritt bei 1085°C ein Ti-reiches Eutektikum und bei 1289°C ein Fe-reiches Eutektikum auf, die durch die Bildung von transienten flüssigen Phasen die Verdichtung beschleunigen. Da das hier eingesetzte Ferrotitan einen Titangehalt von 40% aufweist, wird die Zusammensetzung des niedriger schmelzenden Eutektikums nicht durchlaufen.

Aufgrund des linearen Verlaufes dieser Dilatometerkurve im oberen Temperaturbereich kann angenommen werden, daß auch das Fe-reiche Eutektikum nicht durchlaufen wird, sondern daß sich wegen der starken carbidbildenden Wirkung von Titan TiC bildet. Somit bildet sich auch bei der Einbringung der Legierungselemente mittels Ferrotitan plus Graphit keine flüssige Phase und die resultierende Sinterdichte liegt etwas unterhalb der Gründichte.

### 5.2.2 Fe-V-C

Im quasibinären Phasendiagramm Fe-VC [47] liegt das Eutektikum bei 8,2% VC mit einer Schmelztemperatur von  $1290 \pm 20^\circ\text{C}$ . Die hier zu untersuchende Zusammensetzung mit einem Vanadin-carbidanteil von 10 Vol.%, d. h. 7,6% liegt somit nahe an dem eutektischen Punkt, was die Gefahr in sich birgt, daß beim Überschreiten der eutektischen Temperatur ein Großteil der Probe schmilzt.

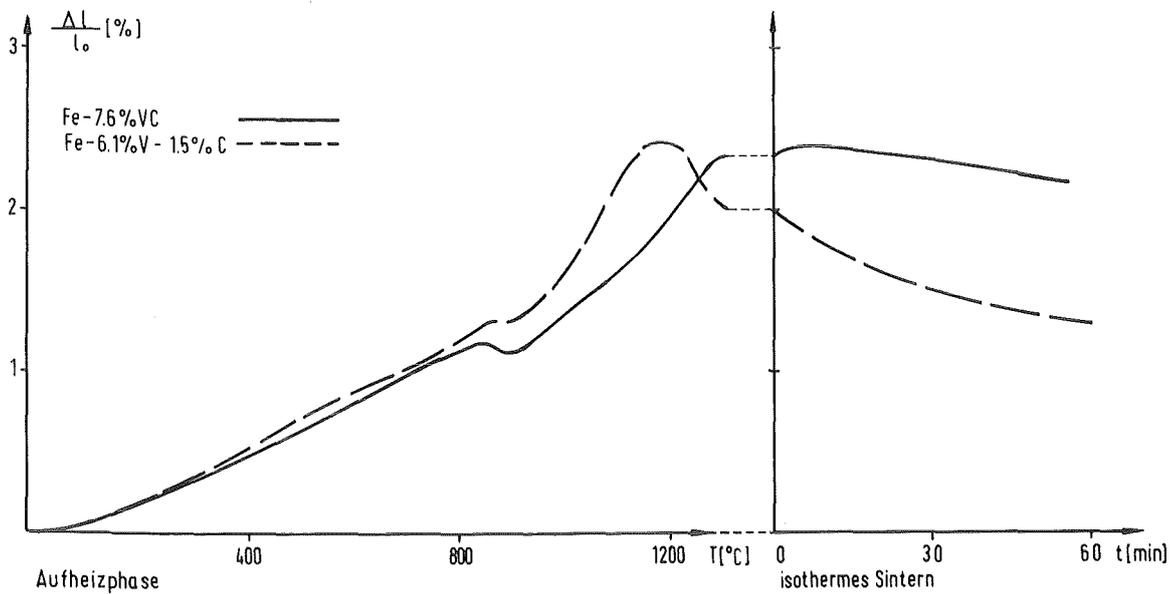


Bild 6: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-V-C

Dilatometrische Untersuchungen (Bild 6) zeigen allerdings, daß sich bei Einbringung der Legierungselemente mittels VC keine flüssige Phase bildet. Die resultierende Schwindung beträgt lediglich 1% (siehe Tabelle 3).

Bei Einbringung der Legierungselemente mittels Ferrovanadin (60% V) plus Graphit tritt bei 1150°C eine deutlich meßbare Schwindung auf, die eventuell auf die Bildung von Vanadin-carbid zurückzuführen ist [49]. Trotz dieses Effektes ist die Sinterdichte nur geringfügig höher als bei der obigen Probe.

Da V wiederum ein starkes  $\gamma$ -abschnürendes Element ist, wird die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung unterdrückt, wobei dies bei der Legierungseinbringung mittels Ferrovanadin stärker ausgeprägt ist.

### 5.2.3 Fe-Nb-C

Ähnlich dem Ti ist Nb ein stark carbidbildendes Element. Aufgrund der hohen eutektischen Temperaturen der Randsysteme des Fe-Nb-C Phasensystems (bei Fe-Nb: 1370°C [50]) und beim quasibinären System Fe-NbC (1420  $\pm$  20°C [46]), tritt bei Sinteremperaturen bis zu 1300°C unabhängig von der Einbringungsart der Legierungselemente bei den hier gewählten Zusammensetzungen (siehe Tabelle 3) keine verdichtungsfördernde flüssige Phase auf.

Bei Einbringung der Legierungselemente mittels NbC wird nach [51] bei 1250°C 2 Mol.% NbC in Fe gelöst. Dies reicht bei der  $\gamma$ -abschnürenden Wirkung von Nb aus, um die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung weitgehend zu unterdrücken.

Bevor bei der mittels Ferroniob plus Graphit legierten Probe die hier nur angedeutete  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung erreicht wird, tritt bei 780°C (Bild 7), abweichend von der rein thermischen Ausdehnung, eine stärkere Schwellung auf, die eventuell auf

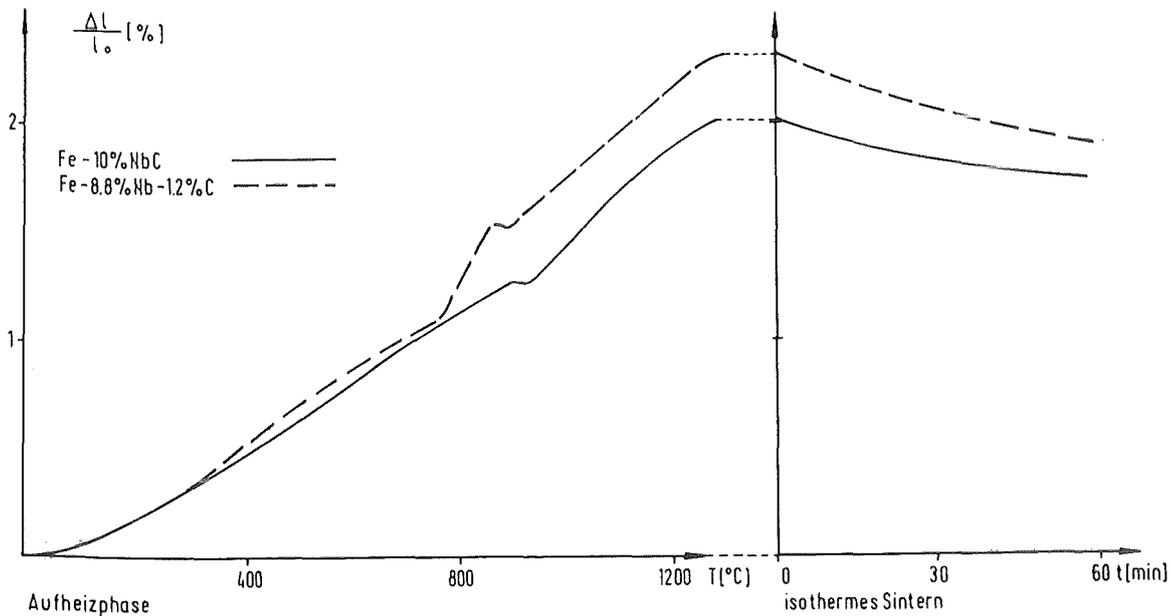


Bild 7: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-Nb-C

die Bildung von NbC in diesem Temperaturbereich hinweist.

Bei keiner Art der Legierungseinbringung wird eine ausreichende Verdichtung erzielt (siehe Tabelle 3).

#### 5.2.4 Fe-Cr-C

Untersuchungen der Sinterkinetik von Fe-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Proben wurden von D. Radomysel'skii, V. A. Dymchenko [52, 53] und L. Albano-Müller [54] durchgeführt. Danach löst sich das Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> schon unterhalb 500°C und diffundiert in die Fe-Matrix. Dies hat zur Folge, daß das Fe-Gitter durch den im Vergleich zu Fe größeren Atomdurchmesser des Chroms aufgeweitet wird, was

wiederum zur Auflockerung, d. h. Schwellung des Pulververbandes führt.

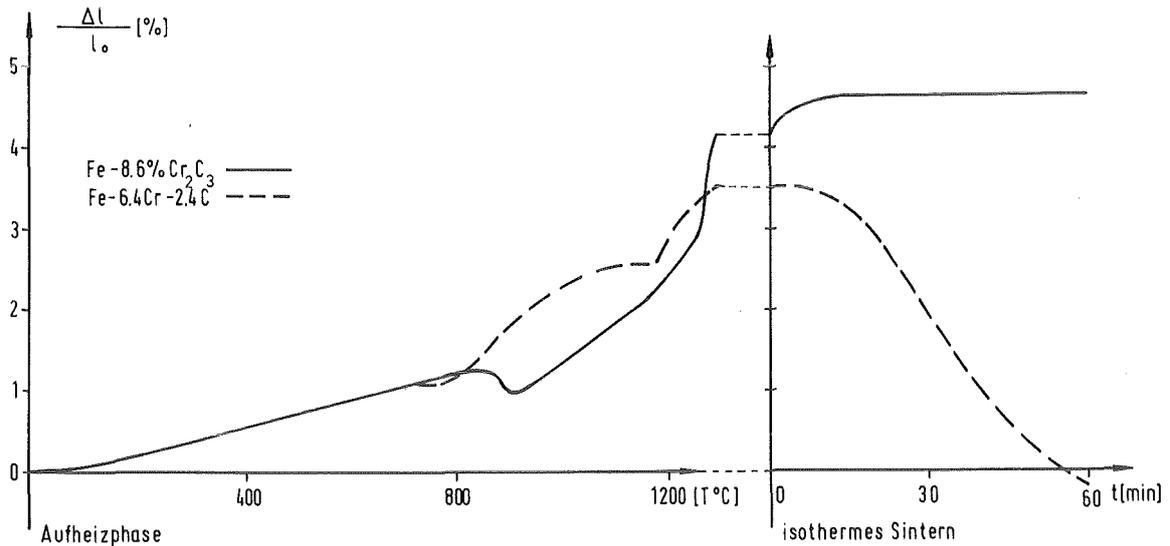


Bild 8: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-Cr-C

In Bild 8 ist zu erkennen, daß bei der Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-haltigen Probe die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung noch deutlich ausgeprägt ist, obwohl Cr wiederum ein  $\gamma$ -abschnürendes Element ist. Offensichtlich wird die oben beschriebene Auflösung des Chromcarbids infolge der Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min zu höheren Temperaturen verzögert.

Bei dieser Legierungsart ist die kurz vor Erreichen der Sintertemperatur sich bildende flüssige Phase - anhand der schlagartig ansteigenden Dilatometerkurve erkennbar (Bild 8) - entweder zu gering, um eine ausreichende Verdichtung zu erzielen oder der Pulververband hat sich soweit gelockert, daß die großen Poren selbst mittels Flüssigphasensinterung nicht mehr zu schließen sind. Bei Untersuchungen mit unterschiedlichen Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Gehalten [54] zeigte sich, daß bei Legierungsgehalten  $> 3\%$  Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> eine Schwellung der Probe vorlag.

Bei Verwendung von Ferrochrom plus Graphit (siehe Tabelle 3) wird die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung nahezu unterdrückt. Weiterhin tritt hier schon bei 1180°C eine flüssige Phase auf - wiederum an dem plötzlichen Anstieg der Dilatometerkurve erkennbar - was den Untersuchungen von K. Bungardt [55] im System Fe-Cr-C entspricht. Bei einer Sintertemperatur von 1300°C ist der Anteil der flüssigen Phase so groß, daß eine Raumerfüllung von 89% erreicht wird. Bei längerem Halten auf Sintertemperatur wird infolge des großen Anteils an flüssiger Phase die Probe instabil.

Die voneinander abweichende Bildungstemperatur der flüssigen Phase für die unterschiedliche Einbringung der Legierungselemente ist damit zu erklären, daß sich bei Verwendung von Ferrochrom plus Graphit Mischcarbide der Modifikation  $M_{23}C_6$  und  $M_7C_3$  bilden [56], während bei Einbringung von Ferrochrom  $Cr_3C_2$  vorliegt, das im Vergleich zu den Mischcarbiden stabiler ist und somit erst bei einer höheren Temperatur zur Bildung einer flüssigen Phase führt.

#### 5.2.5 Fe-Mo-C

In der PM-Technik wird Mo unter anderem als verdichtungsförderndes Element und zur Verbesserung der Warmfestigkeit und Anlaßbeständigkeit verwendet [57]. Hier soll Mo hauptsächlich als carbidbildendes Element wirken, mit dem Vorteil, daß nach Jellinghaus [58], je nach Aufheizgeschwindigkeit, bereits unter 1100°C transiente flüssige Phasen auftreten, die eventuell eine gute Verdichtung ermöglichen.

Bei 10% Mo und Kohlenstoffgehalten höher 1,5% liegt ab 1250°C eine stabile flüssige Phase im Zweiphasengebiet  $\gamma$  + Schmelze vor [59]. Da dieses Phasenfeld schmal und flach ist, ist ein starker Einfluß der Temperatur und der Mengenverhältnisse der beiden Legierungselemente auf den Anteil an flüssiger Phase und somit auf die Sinterkinetik zu erwarten.

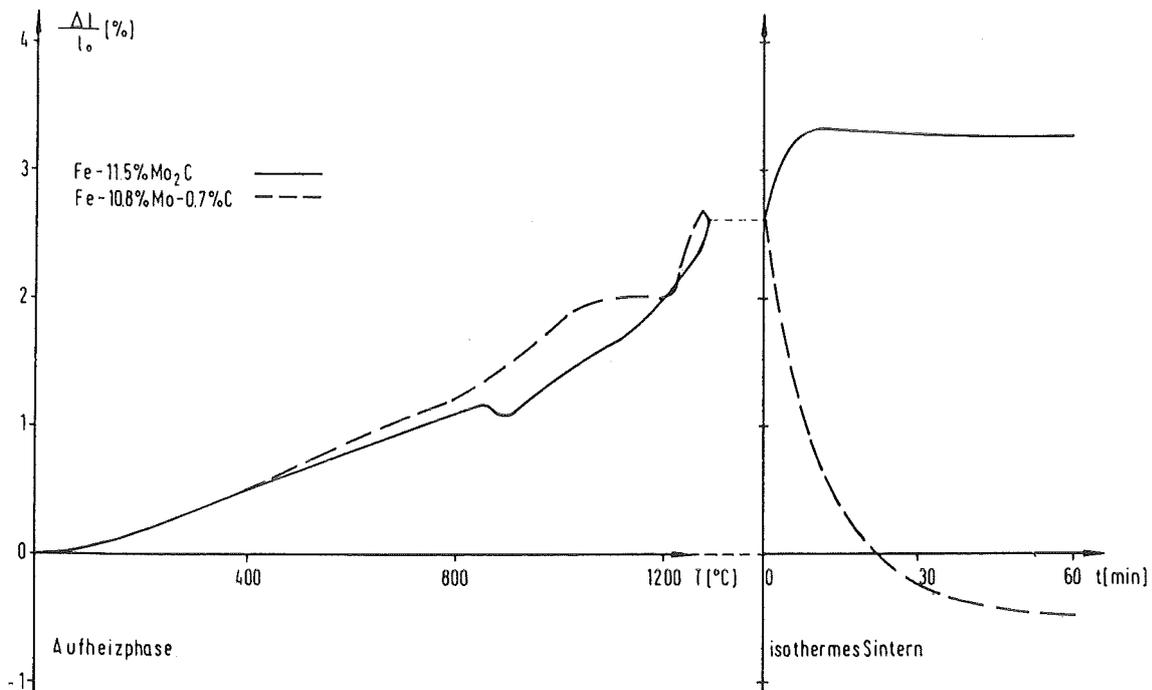


Bild 9: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-Mo-C

Wie in Bild 9 ersichtlich, bildet sich bei Einbringung der Legierungselemente mittels Mo<sub>2</sub>C erst bei 1290°C eine flüssige Phase, die zu einer Schwellung führt. Dieser Schwellungseffekt wird während der isothermen Sinterung und der Abkühl-

phase nicht ausgeglichen, so daß eine Volumenschwellung von 6,3% zurückbleibt (siehe Tabelle 3).

Die Verdichtungskurve bei Verwendung von Ferromolybdän (70% Mo) plus Graphit als Legierungsträger verläuft aufgrund der Bildung von Mischcarbiden der Modifikation  $M_3C$  und  $M_{23}C_6$  [58] und deren, im Vergleich zu  $Mo_2C$  verschiedenen, Stabilität unterschiedlich (analog zu dem System Fe-Cr-C). Da Mo ein, wie oben erwähnt, verdichtungsförderndes Element ist, ist schon ab  $1050^\circ C$  ein Sinterereffekt meßbar, der sich durch das Abknicken der Aufheizkurve bemerkbar macht (Bild 9).

Bei  $1260^\circ C$  bildet sich eine flüssige Phase, die kurz vor Erreichen der Sintertemperatur von  $1300^\circ C$  zu einer starken Schwindung führt. Hier ergibt sich eine relative Sinterdichte von 91% TD.

Da bei der Sintertemperatur eine permanente flüssige Phase vorliegt, sollte dieser Anteil für beide Arten der Legierungseinbringung gleich sein. Aufgrund dieser Dilatometeruntersuchungen wurde gezeigt, daß sich bei Einbringung der Legierungselemente mittels Ferromolybdän plus Graphit der Anteil der flüssigen Phase langsam vergrößert, während bei Verwendung von Molybdän-carbid sich diese während eines kurzen Temperaturintervalls bildet. Dieses nahezu schlagartige Auftreten der flüssigen Phase lockert beim Eindringen in die Partikel- und Korngrenzen den Pulverkörper soweit auf, daß die folgende Schwindung dies nicht mehr ausgleichen kann. Bei der kontinuierlichen Bildung der flüssigen Phase dagegen können sich die Partikel ebenso kontinuierlich umlagern und dies führt somit nicht zu einer "Sprengung" des Pulververbandes.

### 5.2.6 Fe-W-C

Wolframcarbidge wird häufig als Legierungselement in Schnellstählen und anderen auf Verschleiß beanspruchten Werkstoffen eingesetzt. Untersuchungen von S. Takeda [59] ergaben, daß sich in diesem System mehrere Mischcarbide bilden können und daß sich bei 1080°C das niedrigst schmelzende Eutektikum (20% W, 1,5% C) ausbildet.

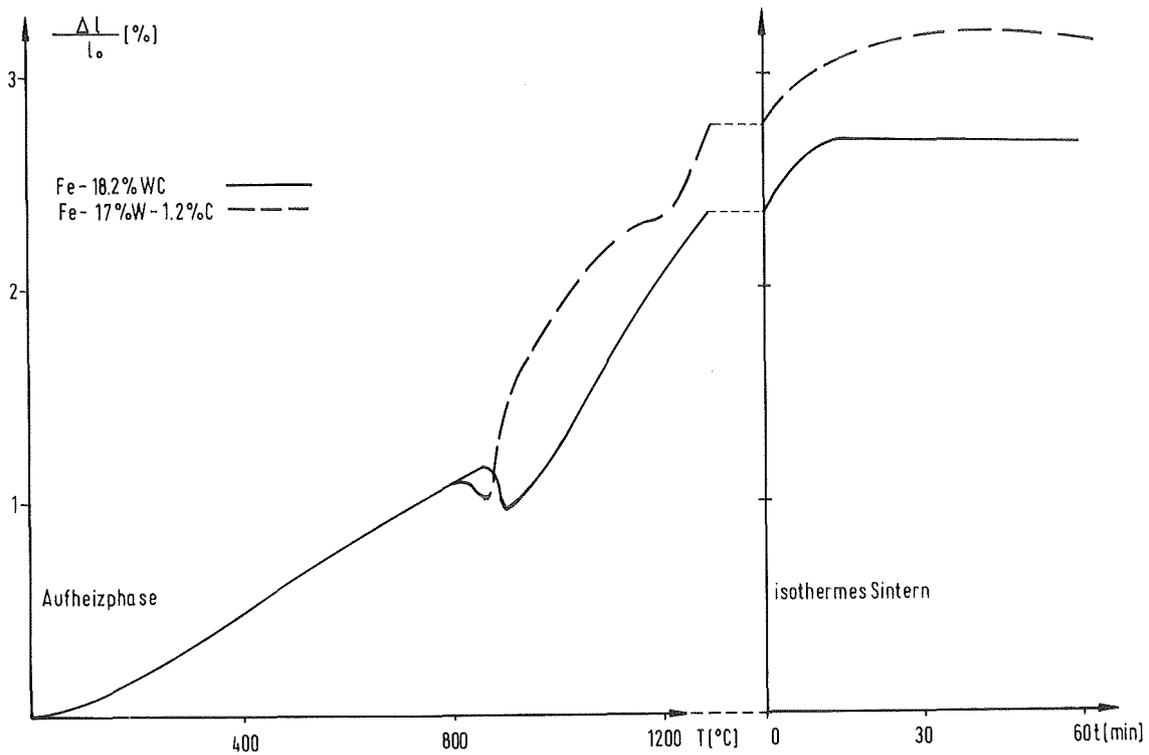


Bild 10: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-W-C

Die Dilatometerkurve für Fe-WC (Bild 10) zeigt, daß bei dem hier verwendeten Wolframcarbidgehalt bis zu Temperaturen von 1300°C keine Schwindung auftritt. Die hier resultierende Schwellung von 4% (siehe Tabelle 3) kann durch Lösungsvorgänge von WC in der Fe-Matrix, mit der damit verbundenen Expansion des Pulververbandes, oder durch die anfängliche Bildung einer flüssigen Phase kurz vor Erreichen der Sintertemperatur, die nicht zur Verdichtung der Probe ausreicht, verursacht werden.

Bei Verwendung von Ferrowolfram plus Graphit (siehe Tabelle 3) zeigt sich nach der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung eine stärkere Schwellung, die auf die Bildung von Mischcarbiden hinweisen könnte. Bei 1080°C tritt eine geringfügige Schwindung, initiiert durch das oben erwähnte Eutektikum, auf. Durch die weitere Erhöhung der Temperatur nimmt der Anteil der flüssigen Phase zu, führt aber nicht zu einer Verdichtung der Probe.

### 5.3 Auswahl der weiter zu untersuchenden Systeme

Ein Kriterium für die Auswahl der umfangreicher zu untersuchenden Systeme ist die Forderung nach einer hohen Sinterdichte. Obwohl die in diesem Kapitel diskutierten Dilatometerversuche im Hinblick auf die Verdichtbarkeit eines Legierungssystems Parameter wie Partikelgrößenvarianten, Legierungsgehaltsänderung u. v. m. unberücksichtigt lassen, geben sie ausreichend Information über das Verdichtungspotential der einzelnen Zusammensetzungen.

Von den Systemen, die eine flüssige Phase bilden - Fe-Cr-C, Fe-Mo-C, Fe-W-C - ist im System Fe-Mo-C bei Einbringung der Legierungselemente als Ferromolybdän plus Graphit eine gute Schwindung zu erreichen. Durch Variation der Sinterparameter und legierungstechnischer Größen soll exemplarisch für die Gruppe, die bei einer Sintertemperatur von 1300°C eine flüssige Phase bildet, untersucht werden, inwiefern das Modellgefüge mit feiner Carbidgebung und hoher Sinterdichte realisiert werden kann.

Für die Gruppe der Legierungszusammensetzungen, die bei 1300°C reines Festphasensintern aufweisen, liegt speziell für TiC und NbC eine sehr geringe Löslichkeit der Carbide in der Fe-Matrix vor [46]. Da in diesen Systemen der Einfluß von verdichtungsfördernden Elementen oder von Änderungen der Verfahrensparameter leicht zu studieren sind, soll insbesondere das System Fe-NbC untersucht werden.

## 6. Das System Fe-Mo-C

Anhand dieses Systems soll untersucht werden, inwiefern durch eine permanent flüssige Phase eine hohe Sinterdichte erreicht werden kann. Dabei wird die flüssige Phase, wie in 5.2.5 untersucht, durch die zur Bildung der Carbide eingesetzten Elemente Mo und C initiiert, wenn als Legierungsträger Ferromolybdän plus Graphit verwendet wird. Weiterhin soll durch die Variation von Sinterparametern die maximal mögliche Sinterdichte ermittelt werden. Um zu der angestrebten dispersen Verteilung der Carbidphase zu gelangen, wird untersucht, inwiefern sich dies durch eine Wärmebehandlung erreichen läßt.

### 6.1 Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-Mo-C

#### 6.1.1 Einfluß des C-Gehaltes

Zu Abschnitt 5.2.5 wurde der C-Gehalt bei Einbringung der Legierungselemente in Form von Ferromolybdän plus Graphit so gewählt, daß bei Annahme einer vollständigen Bindung des C an Mo der gesamte Legierungsgehalt als  $\text{Mo}_2\text{C}$  vorliegt. Um die gewünschten 10 Vol.% Carbidphase zu erreichen, wurden 10,8% Mo und 0,7% C eingebracht.

Da aber sowohl Mo als auch C in der Fe-Matrix löslich sind und bei der Carbidbildung sich nicht das Gleichgewicht einstellt, ist der resultierende Carbidgehalt anhand der eingebrachten Legierungsanteile nicht angebar. Weiterhin bilden sich Mischcarbide [58], die den Volumenanteil der tatsächlich sich bildenden Carbidphase beeinflussen.

Da, wie oben schon ausgeführt, aufgrund der Anordnung des Phasenfeldes  $\gamma$  + Schmelze im ternären System Fe-Mo-C der Anteil der flüssigen Phase stark vom C-Gehalt abhängt, kann durch Variation des C-Gehaltes die Verdichtbarkeit stark beeinflußt werden. Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse ist eine Entkohlung soweit wie möglich zu unterdrücken.

Um zu testen, welches Gettermaterial eine ausreichende Schutzwirkung gegen Entkohlung im System Fe-Mo-C mit 2% C hat, wurde bei konstantem Sintergutvolumen die optimale Sinter-temperatur ermittelt, d. h. die Temperatur, bei der eine gute Verdichtung auftritt und gerade noch keine Forminstabilität eintritt. Da die optimale Sinter-temperatur und damit auch die maximal erreichbare Schwindung, wie in 5.2.5 beschrieben, sehr kritisch vom C-Gehalt abhängt, muß bei gleichbleibender Schwindung für ein verändertes Sintergutvolumen bei sonst konstanten Sinterbedingungen eine Unterdrückung der Entkohlung erfolgreich gewesen sein. Findet aber trotz Get-terung eine signifikante Entkohlung statt, so wird bei sonst gleichen Sinterbedingungen ein gleichbleibender CO-Partialdruck eingestellt.

Zur Einstellung dieses CO-Partialdrucks gemäß der Reaktion (2) (siehe 4.3) ist bei größerem Sintergutvolumen eine geringere Entkohlung pro Probenvolumeneinheit notwendig, d. h. bei größerem Sintergutvolumen bleibt ein höherer C-Anteil in der Probe zurück, was wiederum zu einer niedrigeren optimalen Sinter-temperatur führt.

Die Versuche mit Al- und Ti-Getter ergaben, daß sich bei höherem Sintergutvolumen eine geringere Entkohlung, d. h. ein geringerer C-Verlust ergab, was wiederum zu einem größeren Anteil an flüssiger Phase führte, da die Formstabilität,

bei der für ein kleineres Sintergutvolumen optimierten Sintertertemperatur nicht gewahrt blieb. Das trat sowohl bei der Verwendung des Eisen-Aluminium-Gettermaterials als auch beim Titangetter auf. Demzufolge bieten diese Gettermaterialien bei dem hier untersuchten Legierungssystem keinen reproduzierbaren Schutz gegen Entkohlung.

Sinterungen mit einem  $\text{CH}_4$ -Partialdruck in der Sinteratmosphäre (siehe 4.3.2) ergaben dagegen, daß gemäß dem oben beschriebenen Verfahren nahezu keine Entkohlung auftrat. Chemische Analysen zeigten zusätzlich, daß die Entkohlung kleiner 0,1% war und daß der Unterschied der Entkohlung bei Vervierfachung des Sintergutvolumens kleiner 0,05% war. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde bei den weiteren Untersuchungen im System Fe-Mo-C der Sinteratmosphäre 1000 ppm  $\text{CH}_4$  zugemischt.

Bei den Untersuchungen des Einflusses des C-Gehaltes auf die Verdichtbarkeit wurden, bei konstant gehaltenem Mo-Gehalt von 10,8%, C-Gehalte von 0,7%, 1,3% und 2% gewählt.

In Bild 11 ist ein schematischer Konzentrationsschnitt des Systems Fe-Mo-C bei 10% Mo dargestellt. Damit wird deutlich, daß bei der Annahme eines Gleichgewichtszustandes nach dem Übergang über die Solidusfläche bei den jeweiligen C-Gehalten eine unterschiedliche Phasenzusammensetzung vorliegt und somit die Bildung der flüssigen Phase unterschiedlich ablaufen müßte.

Die mit dem Dilatometer aufgenommenen Verdichtungskurven sind in Bild 12 dargestellt. Als Sintertertemperatur für den jeweiligen C-Gehalt wurde die Temperatur bestimmt, bei der

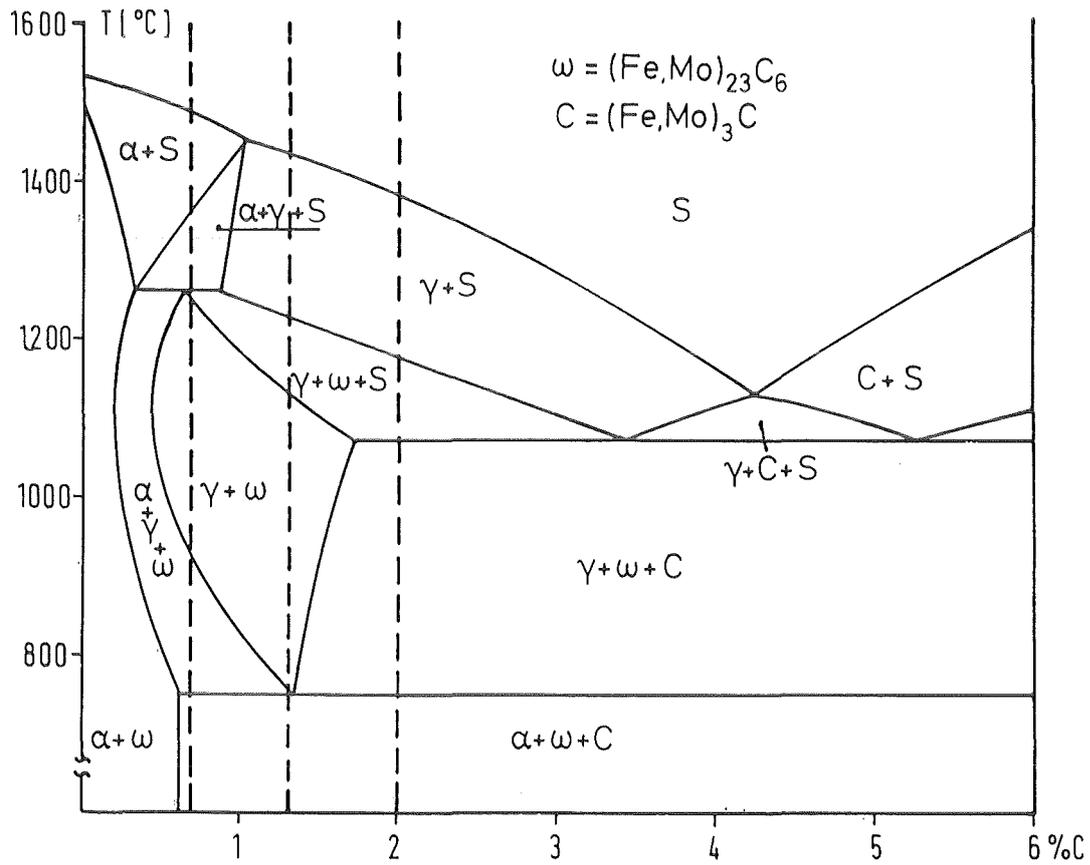


Bild 11: Konzentrationsschnitt im System Fe-Mo-C bei 10% Mo

gerade noch keine Forminstabilität auftrat. In Tabelle 4 sind die Sintertemperaturen  $T_s$  und die dabei erreichte relative Sinterdichte  $\rho$  aufgeführt.

C-Gehalt [%]	$T_s$ [°C]	$\rho$ [% TD]
0,7	1344	90
1,3	1320	95
2,0	1210	93
0,7 (56 $\mu\text{m}$ )	1320	90

Tabelle 4: Ergebnisse der Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-Mo-C

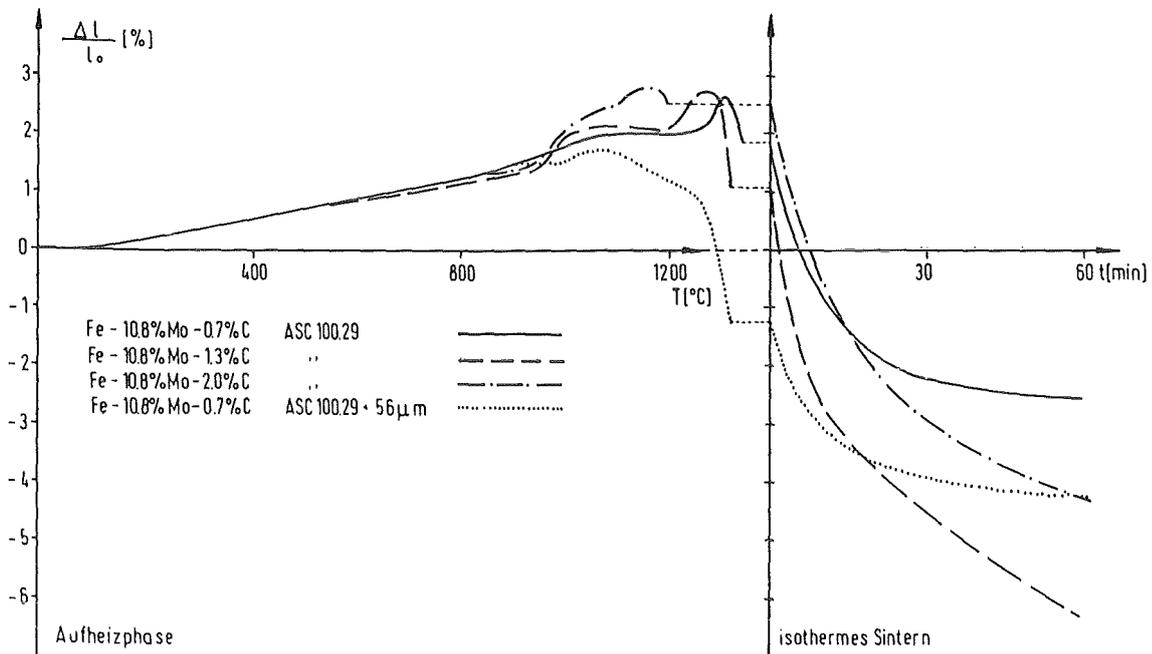


Bild 12: Dilatometeruntersuchungen im System Fe-Mo-C

Die näherungsweise konstante Schwindung bei längeren Zeiten in der isothermen Phase für 1,3% C und 2% C deutet darauf hin, daß der Anpreßdruck des Meßpins des Dilatometers zum Kriechen der Probe führt (vergl. Abschnitt 4.1). Dies weist auf einen großen Anteil flüssiger Phase während der gesamten isothermen Phase hin.

Wie anhand der Dilatometeraufheizkurve feststellbar ist, wird die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung bei allen C-Gehalten unterdrückt. Demzufolge muß das  $\gamma$ -abschnürende Element Mo bei  $< 800^\circ\text{C}$  schon teilweise in die Fe-Matrix diffundiert sein.

Bei  $930^\circ\text{C}$  tritt bei den höheren C-Gehalten eine stärkere Schwellung auf, die wahrscheinlich durch Carbidbildungsvorgänge verursacht wird.

Die Bildung der flüssigen Phase macht sich durch eine weitere starke Schwellung bemerkbar. Hierbei wird der Pulverband aufgrund der in die Partikelgrenzen und eventuell in die Korngrenzen eindringenden flüssigen Phase aufgeweitet. Da die spratzigen ASC 100.29 Partikel stark verhakt sind, kann die durch die flüssige Phase initiierte Partikelumlagerung erst nach Bildung eines größeren Anteils an flüssiger Phase erfolgen.

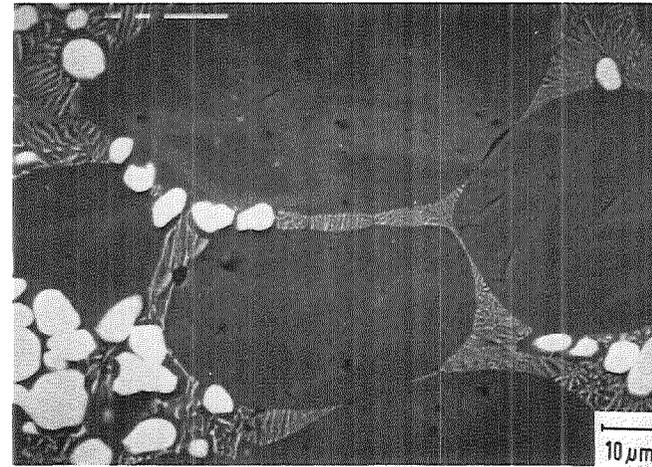
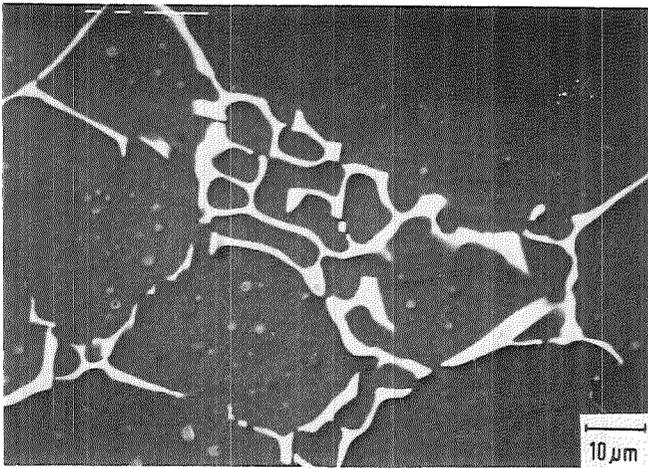
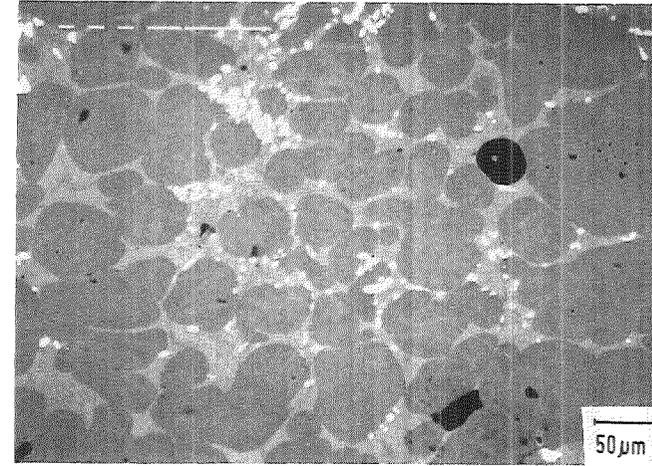
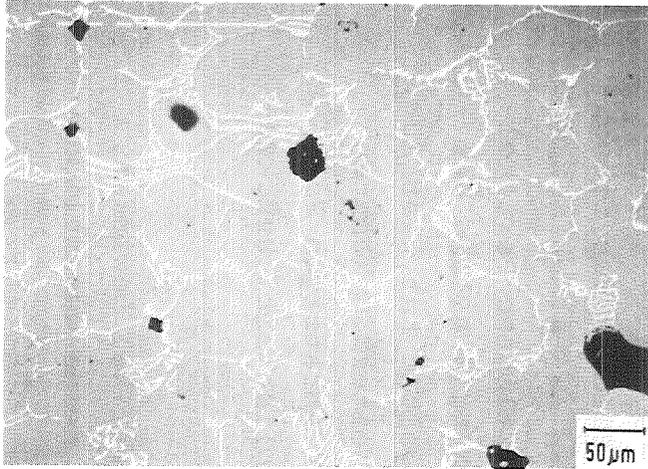
Im Vergleich zu dem Gehaltsschnitt bei 10% Mo. im ternären System Fe-Mo-C (siehe Bild 11) sind die Temperaturen, bei der sich für den jeweiligen C-Gehalt die flüssige Phase bildet, um etwa  $50 - 100^\circ\text{C}$  höher. Dies ist durch die Aufheizgeschwindigkeit zu erklären.

Trotz der extrem hohen Sintertemperatur von  $1344^\circ\text{C}$  wird bei einem C-Gehalt von 0,7% nur eine relative Sinterdichte von 90% erreicht. Der nahezu horizontale Verlauf der Schwindungs-

kurve in der isothermen Phase kann nicht dahingehend interpretiert werden, daß bei dieser Zusammensetzung nur eine transiente flüssige Phase vorliegt, da beim Abkühlen, ähnlich wie bei der Bildung der flüssigen Phase, eine kurzfristige Schwellung der Probe auftritt, was durch die Erstarrung der permanenten flüssigen Phase verursacht wird. Offensichtlich ist der verdichtungsfördernde Effekt der flüssigen Phase zu gering, um eine ausreichende Verdichtung zu initiieren. Durch eine weitere Sintertemperaturerhöhung wäre zwar der Gehalt an flüssiger Phase zu steigern, dies wurde aber nicht durchgeführt, da diese hohen Sintertemperaturen keine technische Relevanz haben.

Im Gegensatz dazu ist bei höheren C-Gehalten der Anteil der flüssigen Phase so hoch, daß leicht die Gefahr der Forminstabilität auftritt. Die trotzdem nur mäßigen relativen Sinterdichten (siehe Tabelle 4) können anhand der Gefügebilder erklärt werden (siehe Bild 13). Bei der Probe Fe-10,8%Mo-2%C bleiben Makroporen mit einer Größe von ca. 50  $\mu\text{m}$  zurück. Vermutlich waren an diesen Stellen im Grünling die Ferromolybdänpartikel angelagert, die sich bei der Bildung der flüssigen Phase unter Zurücklassung großer Poren aufgelöst haben. Da das Ferromolybdän mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40  $\mu\text{m}$  eingesetzt wurde und sich beim Bilden der flüssigen Phase die umgebende Fe-Matrix gelöst hat, ist somit die Porengröße von 50  $\mu\text{m}$  erklärbar. Weiterhin könnten diese Makroporen auch auf die infolge der spratzigen Fe-Matrixpartikel mangelhafte Umlagerungsmöglichkeit zurückzuführen sein.

Die abgerundete Form und die Größe der Partikel bewirken, daß auch bei längerem isothermen Sintern keine wesentliche Erhöhung der Sinterdichte erreicht werden kann.



Sintertemperatur: 1170

Sintertemperatur: 1170  
Glühtemperatur : 1170 abgeschreckt in H<sub>2</sub>O

Bild 13: Gefüge des Fe-10,8% Mo-2%C

### 6.1.2 Einfluß einiger Sinterparameter

Bei Verwendung der Fe-Fraktion mit einem Partikeldurchmesser  $< 56 \mu\text{m}$  von ASC 100.29 tritt, wie anhand der Schwindungskurve (Bild 12) zu sehen ist, schon bei  $1000^\circ\text{C}$  aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche eine starke Schwindung ein. Beim Auftreten der flüssigen Phase, das sich hier nicht durch eine Schwellung bemerkbar macht, da aufgrund der kleineren Matrixpartikel sofort nach der Bildung einer flüssigen Phase eine Umlagerung der Partikel möglich ist, verstärkt sich der Schwindungsgradient noch.

Da sich aufgrund der Pulverfeinheit die Verpreßbarkeit verschlechtert, kann hier durch die Beschränkung des Preßdruckes auf maximal 600 MPa nur eine Raumerfüllung von 80% erreicht werden. Deshalb ist der höhere Schwindungsbetrag in Bild 12 nicht gleichbedeutend mit einer höheren relativen Sinterdichte.

Das Ergebnis (siehe Tabelle 4) zeigt, daß bei Fe-10,8% Mo-0,7%C die relative Sinterdichte bei Verwendung der feinen Pulverfraktion von ASC 100.29 im Vergleich zu dem im Anlieferungszustand verwendeten ASC 100.29 gleich ist.

Die bisherigen Untersuchungen wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt. Durch Erhöhung auf 40 K/min, wie es bei industriellen Sinteröfen üblich ist, ergab sich bei Fe-10,5% Mo-2%C eine geringere Schwindung. Zusätzlich war die Schwindung der Proben unabhängig von der Charge und Position im Sinterschiffchen stark unterschiedlich. Dies ist, wie auch Untersuchungen von D. Danninger et al. [60] zeigten, durch Blasenbildung zu erklären, d. h., daß bei der Bildung der flüssigen Phase trotz einer hohen Restporosität in der Randschicht schon geschlossene Porosität

vorliegt und die sich noch bildenden Gase nicht entweichen können, sondern durch starke Expansion dieser Gase eine unregelmäßige Schwellung der Proben verursachen. Dieser Effekt wirkt sich mit zunehmender Probengröße stärker aus. Demzufolge ist es hier notwendig, die Aufheizgeschwindigkeit kleiner 10 K/min zu halten, so daß genügend Zeit für die Desoxidation der Partikel vor der Bildung der flüssigen Phase bleibt.

### 6.1.3 Gefügeuntersuchungen der Fe-10.8% Mo-2%C

Anhand der Gefügebilder (Bild 13) für den gesinterten Zustand ist zu erkennen, daß sich ein Großteil der Carbide als Korngrenzenphase ausscheidet. Gemäß der energiedispersiven Röntgenmikroanalysen (EDX) handelt es sich bei den Carbiden um Mo-reiche Mischcarbide. Die Anordnung dieser Carbidphase deutet auf eine eutektische Erstarrung hin.

Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, daß auch innerhalb der Matrixpartikel Carbide ausgeschieden sind, die gemäß den EDX-Analysen Fe-reich sind.

### 6.2 Verfeinerung der Carbidphase durch Wärmebehandlung

Da das sich bei Fe-10,8% Mo-2%c ausbildende Korngrenzencarbidnetz verschleißtechnisch sehr ungünstig ist, wurde versucht, durch eine Wärmebehandlung eine günstigere Verteilung der verschleißfesten Phase zu erreichen.

Aufgrund der hohen Legierungsgehalte ist es nicht möglich, den gesamten Mo-Anteil im Fe in Lösung zu bringen. Deshalb wurde untersucht, inwiefern die relativ groben Carbidlamellen

durch Glühung und Abschreckung in  $H_2O$  verfeinert werden können, um diese dann bei einem anschließenden Anlassen durch den Mechanismus der Koagulation einzuformen.

Auf der rechten Seite des Bildes 13 wird aber deutlich, daß selbst bei sehr hohen Glühtemperaturen nur ein Teil des eutektischen Gefüges verfeinert werden konnte; der größere Teil aber als "Primärcarbide" zurückbleibt.

Diese Korngrenzencarbidphase versprödet den Werkstoff sehr, was u. a. zur Folge hatte, daß beim Abschrecken, d. h. bei dem Fall aus 20 cm Höhe in ein Wasserbad 50% der Proben zerbrachen.

Die Biegefestigkeit dieser Fe-10,8% Mo-2%C Proben betrug nach dem Sintern 875 MPa und nach dem Abschrecken 750 MPa.

### 6.3 Diskussion

Betreffs der relativen Sinterdichte wurde das angestrebte Ziel von mindestens 95% TD erreicht. Allerdings ist hierbei ein hoher Aufwand zur Stabilisierung des C-Gehaltes und eine exakte Temperaturführung notwendig. Wie die Gefügaufnahmen verdeutlichen, machen wenige, aber dafür sehr große Poren die Restporosität aus, was im Hinblick auf die Verschleißfestigkeit abträglich ist. Weiterhin ist die geforderte feindisperse Carbidgephase auch nach einer Wärmebehandlung nicht erreichbar.

Die im System Fe-Mo-C auftretenden Schwierigkeiten zur Herstellung eines verschleißfesten Werkstoffes, der die in Abschnitt 3.4 aufgestellten Anforderungen erfüllt, sind in

allen Fe-M-C Systemen zu erwarten, in denen das carbid-  
bildende Element M zur Bildung der verdichtungsfördernden  
flüssigen Phase beiträgt.

## 7. Die Systeme Fe-(Nb,Ti)-C

Wie in 5.3 diskutiert wurde, soll die Möglichkeit untersucht werden, das Modellgefüge mit, auch bei Sinter Temperatur nahezu nicht in der Fe-Matrix löslichen Carbiden, zu realisieren. Das bedeutet, daß die Carbidgebung nicht während der Sinterung eingestellt wird, sondern daß diese schon im Grünling bestimmt ist. Damit eine möglichst homogene und disperse verschleißfeste Phase vorliegt, wird feinstes Carbidgebung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 4  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

Da aufgrund der harten Carbidgebung die Verpreßbarkeit verschlechtert wird, d. h. eine größere Schwindung zur Erreichung der geforderten Sinterdichte notwendig ist und zusätzlich die Carbidgebung die Sinterung hemmt, ist es notwendig, die Verdichtung zu intensivieren.

### 7.1 Einfluß verdichtungsfördernder Zusatzelemente

Die sinteraktivierende Wirkung einiger Legierungselemente kann gemäß [61] in drei Kategorien eingeteilt werden:

- a) Stabilisierung der sinteraktiveren Phase: Bei Fe ist der Selbstdiffusionskoeffizient des  $\alpha$ -Fe bei der hier gewählten Sinter Temperatur um 2 Größenordnungen höher [61] als bei  $\gamma$ -Fe. Durch Zugabe von  $\gamma$ -abschnürenden Elementen wie P, Al, Si u. a. wird somit bei gleicher Sinter Temperatur im Vergleich zum unlegierten Fe eine höhere Sinterdichte erzielt. Nach Untersuchungen von G. Hoffmann [62] ist vor allem Al, aber auch Si unter

Praxisbedingungen als  $\alpha$ -stabilisierendes Element unbrauchbar, da diese leicht Oxide bilden und diese die Verdichtung behindern.

- b) Aktiviertes Sintern: Dabei wirkt eine zumindest monoatomare, auf der gesamten Partikeloberfläche durchgehende Schicht eines Legierungselementes als Diffusionsweg für das Basismaterial, wobei die Sintertemperatur unterhalb der Schmelztemperatur bleibt. Sehr gute Ergebnisse wurden damit bei hochschmelzenden Metallen erreicht, da auf diesem Weg die für die vollständige Verdichtung notwendige Sintertemperatur um einige hundert Grad erniedrigt werden konnte [63]. Die Voraussetzungen für diesen Mechanismus sind im System Fe-B gegeben und werden in 7.1.1 diskutiert.
- c) Das Flüssig-Phasen-Sintern: Hier wird die Aktivierung durch die bekannten Mechanismen: Partikelumlagerung und Lösungs-/Wiederausscheidungs Vorgänge bewirkt [64]. Der Einfluß des Flüssig-Phasen-Sinterns, initiiert durch Zusatzelemente, wird anhand des Systems Fe-B, das oberhalb 1060°C eine permanente flüssige Phase bildet, in 7.1.1 und des Systems Fe-P, das eine transiente flüssige Phase bildet, in 7.1.2 diskutiert.

#### 7.1.1 Fe-NbC-B

Mit dem Legierungselement Bor sollte es möglich sein, eine beschleunigte Sinterung durch "aktiviertes Sintern" und durch "Flüssig-Phasen-Sintern" zu erreichen.

In Arbeiten von R. M. German et al. [z. B. 61, 45] wurden die für eine sinteraktivierende Wirkung eines Legierungs-

elementes notwendigen Voraussetzungen untersucht. Dieses Legierungselement muß unterhalb der eutektischen Temperatur

- a) für das Matrixelement eine hohe Löslichkeit, aber eine geringe Löslichkeit im Matrixmaterial aufweisen, damit die sinteraktivierende Schicht segregiert bleibt. Dies liegt dann vor, wenn in dem Phasensystem "Matrixelement - Aktivierungselement" mit zunehmendem Gehalt an Aktivierungselement die Liquidus- und Solidustemperatur erniedrigt wird.
- b) die Aktivierungsenergie für die Diffusion des Basismaterials, in der die Matrixpartikel umgebenden Legierungsschicht im Vergleich zur Selbstdiffusion im Basismaterial erniedrigen, um einen beschleunigten Materialtransport zu bewirken.

Der für diesen Mechanismus notwendige B-Gehalt richtet sich nach der Oberflächengestalt der Matrixpartikel. Bei sphärischem Carbonyleisen bildet sich schon bei geringem Legierungsanteil eine durchgehende dünne Lage am Aktivierungselement, bei spratzigem ASC 100.29 dagegen ist dazu ein höherer Legierungsgehalt notwendig.

Die oben definierten Bedingungen sind im Legierungssystem Fe-B erfüllt. Dilatometerversuche (Bild 14) mit Fe-10% NbC-1,2%B (Fe = ASC 100.29, B = elementares Bor mit  $D_{50} = 6 \mu\text{m}$ ) ergeben bei einer Sintertemperatur von  $\geq 1165^\circ\text{C}$  in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre eine flüssige Phase, was auch durch Gefügeuntersuchungen bestätigt wurde (Bild 14). Somit müßte bei der Sintertemperatur von  $1045^\circ\text{C}$  die Verdichtung durch "aktiviertes Sintern" beschleunigt werden. Die Dila-

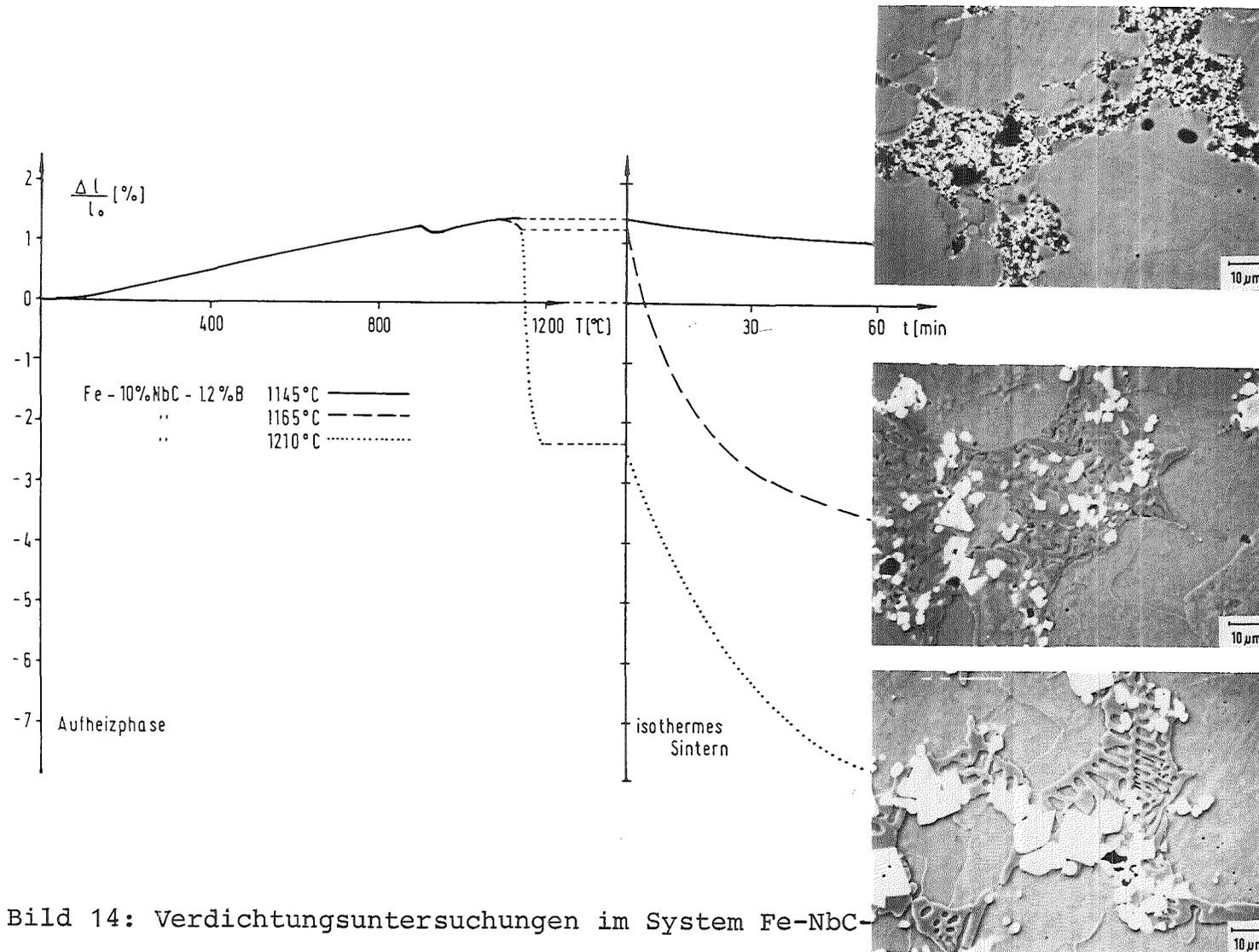


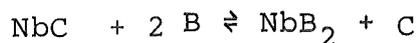
Bild 14: Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-NbC-

tometerkurve (Bild 14) zeigt jedoch, daß bei dieser Sintertemperatur keine nennenswerte Schwindung eintritt. Das entsprechende Gefügebild (Bild 14) macht deutlich, daß aufgrund der Matrixpartikelform der aktivierende Legierungsanteil sich in Zwickeln anhäuft und somit selbst bei dem hohen Legierungsgehalt von 1,2% B kein durchgehendes Diffusionsnetz ausgebildet hat.

Deshalb ist bei Verwendung von spratzigem Fe-Basispulver zur Verdichtung die Bildung einer flüssigen Phase und damit eine Erhöhung der Sintertemperatur über die eutektische Temperatur notwendig. Gemäß den Angaben von O. Kubaschewski [65] liegt die eutektische Temperatur im System Fe-B bei 1077°C. Dilatometeruntersuchungen ergaben aber schon bei 1065°C eine durch starke Schwindung gekennzeichnete, flüssige Phase (Bild 14). Bei dieser Sintertemperatur wurde eine Raumerfüllung von 90% erreicht (relative Gründichte 80%TD). Das Anheben der Sintertemperatur bis auf 1210°C erbrachte eine weitere Verdichtung auf 93%.

Wie auf dem Gefügebild (Bild 14) zu sehen ist, bildet sich ein dickes, eutektisches Korngrenzennetz aus, während dies bei einer Sintertemperatur von 1165°C noch nicht stark ausgeprägt ist.

Weiterhin vergrößert sich bei der hohen Sintertemperatur die verschleißfeste Phase (Bild 14). Da dieser Effekt nur bei der Anwesenheit von B auftritt, ist es wahrscheinlich, daß eine Reaktion zwischen B und NbC gemäß



abläuft. Nach [47] liegt bei der Sintertemperatur von 1210°C

nur eine sehr geringe gegenseitige Löslichkeit zwischen NbC und NbB<sub>2</sub> vor. Da nach [66] NbB<sub>2</sub> stabiler als NbC ist, kann angenommen werden, daß es sich bei der vergrößerten harten Phase um NbB<sub>2</sub> handelt. Zusätzlich ist noch zu bemerken, daß für den Ablauf dieser Reaktion ein relativ großer Anteil borhaltiger flüssiger Phase vorliegen muß, da bei der niedrigeren Sintertemperatur keine Umwandlung der verschleißfesten Phase bemerkbar war.

Sowohl die Ausbildung des Korngrenzennetzwerkes als auch die Vergrößerung der verschleißfesten Phase widersprechen dem Modellgefüge, weshalb Bor als verdichtungsförderndes Element für solche Werkstoffe als ungeeignet erscheint.

#### 7.1.2 Fe-NbC-P

In der Schmelzmetallurgie gilt Phosphor als schädliches Stahlbegleitelement, da durch das weite Auseinanderliegen der Solidus- und Liquiduslinie im System Fe-P leicht Seigerungen auftreten [67]. Eine Homogenisierung des segregierten P durch Wärmebehandlung ist aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten im Fe ( $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s bei 900°C) [68] technisch nicht praktikabel [69].

F. Lenel [70] entdeckte schon 1939, daß Phosphor in der PM-Technik bei Gehalten bis zu 0,8% die Zugfestigkeit im Vergleich zu reinen Fe-Proben um bis zu 70% erhöht, wobei gleichzeitig die Zähigkeit verbessert wird. Dieser, von den Kenntnissen der Schmelzmetallurgie abweichende Effekt wird in [71] durch folgende Unterschiede erklärt:

- a) bei Einbringung des Phosphors mittels feinkörnigem Ferro-  
phosphor sind die Diffusionswege sehr klein. Damit läßt  
sich bei einer Sintertemperatur von  $< 1050^{\circ}\text{C}$  und einer  
isothermen Sinterdauer von 1 h ein homogener Zustand  
erreichen.
  
- b) bei einem lokalen P-Gehalt von größer 2,6% bildet sich  
oberhalb  $1050^{\circ}\text{C}$  eine transiente flüssige Phase, die die  
Abrundung der Poren stark beschleunigt. Dies dürfte der  
primäre Grund für die höhere Duktilität sein.

Weiterhin wird aufgrund der  $\gamma$ -abschnürenden Wirkung des Phosphors der Selbstdiffusionskoeffizient des Eisens durch das Sintern im  $\alpha$ -Bereich bei vergleichbaren Temperaturen um zwei Größenordnungen erhöht [71]. Entgegen diesen älteren Untersuchungen zeigte H. Miura et al. [72], daß trotz der starken Erhöhung des Selbstdiffusionskoeffizienten in Gegenwart von Phosphor beim Festphasensintern der Diffusionskoeffizient zu klein ist, um eine homogene Verteilung des Phosphors zu erreichen und daß der Effekt auf die Porenabrundung in P-haltigen Bereichen gering ist. Deshalb sollte die Sintertemperatur höher als die Bildungstemperatur der flüssigen Phase ( $1050^{\circ}\text{C}$  [65]) liegen, um das gesamte sinterbeschleunigende Potential von Phosphor zu nützen.

### 7.1.3 Einfluß der Einbringungsform und des Legierungsgehalts von P

Üblicherweise wird bei der Formteilherstellung eine möglichst geringe Schwindung angestrebt, um enge Toleranzen einhalten zu können. Der Effekt des Phosphors liegt somit normalerweise bei der Erzielung einer Mischkristallverfestigung und ei-

ner höheren Duktilität [73]. Um das hier gestellte Ziel der hohen Verdichtung zu erreichen, soll Phosphor hauptsächlich eine hohe Schwindung ermöglichen. Das Kriterium zur Auswahl der Einbringungsform und des P-Gehalts ist somit die erreichte Sinterdichte.

Als kommerziell angebotene P-haltige Fe-Pulver standen von Mannesmann WPL-P45 [74] mit 0,45% P und von Höganäs PASC 45 bzw. PASC 60 [75] mit 0,45% bzw. 0,6% P zur Verfügung. Diese Pulver basieren auf den Fe-Pulvern WPL, in das Ferrophosphor eingebracht und anlegiert wurde, und ASC 100.29, dem feinkörniger Ferrophosphor ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ) zugemischt wurde. Die mittleren Partikeldurchmesser für diese Pulver sind in Tabelle 5 aufgeführt.

	$D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]
WPL-P 45	81,5
PASC 45	86,3
PASC 60	100,8

Tabelle 5:  $D_{50}$ -Werte der P-haltigen Pulver

Um den P-Gehalt weiter zu variieren, wurde außerdem reines ASC 100.29 und Ferrophosphor vermischt. Als Ferrophosphor wurde die intermetallische Phase  $\text{Fe}_2\text{P}$  mit einem P-Gehalt von 25% verwendet. Die zweite in dem System existente intermetallische Phase  $\text{Fe}_3\text{P}$  mit 15% P war kommerziell nicht erhältlich. Diese Phase ist weniger spröd, wodurch ein geringerer Werkzeugverschleiß beim Pressen erreichbar wäre [76]. Die Partikelgröße des eingesetzten Ferrophosphors wurde möglichst klein gewählt ( $D_{50} = 13 \mu\text{m}$ ), um eine gleichmäßige Verteilung im Grünling zu erreichen und somit die zur Homogenisierung notwendigen Diffusionswege zu verkleinern.

Die Verdichtungsuntersuchungen wurden am Dilatometer mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min, einer Sinter-temperatur von 1300°C und einer Sinterdauer von 1 h unter einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Als relative Gründichte wurde bei einem Preßdruck von 450 MPa 85% TD erreicht. Die Bestimmung der Sinterdichte wurde mittels der Auftriebsmethode durchgeführt.

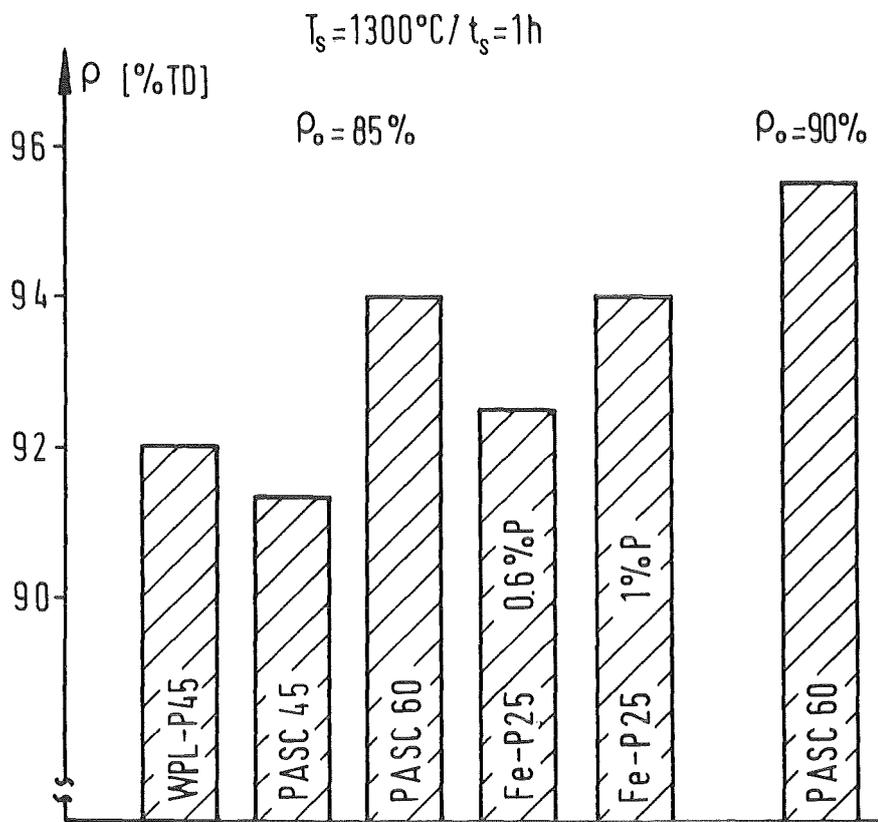


Bild 15: Einfluß der P-Einbringung und des P-Gehalts auf die Verdichtbarkeit

In Bild 15 sind die Ergebnisse der Verdichtungsversuche dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bei einem P-Gehalt von 0,45% der Typ des Eisenbasispulvers nur einen geringen Einfluß auf das Schwindungsverhalten hat. Die erzielte Raum-

erfüllung liegt unterhalb des gesetzten Zieles von 95%. Bei Erhöhung des P-Gehaltes auf 0,6% wird bei PASC 60 im Vergleich zu PASC 45 die Restporosität um ein Viertel reduziert.

Die geringere Sinterdichte bei dem mit Ferrophosphor legierten ASC 100.29 ist eventuell durch den im PASC 60 noch feinkörnigeren P-Legierungsträger und die bessere P-Verteilung zu erklären. Auch eine Erhöhung des P-Gehaltes auf 1% ergibt keine höhere Sinterdichte als die des PASC 60. Durch Erhöhung des Preßdrucks auf 600 MPa wurde für PASC 60 eine relative Gründichte von 90% TD erreicht. Durch diese höhere Ausgangsdichte konnte die Raumerfüllung auf 95,5% gesteigert werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die weiteren Untersuchungen das PASC 60 verwendet.

## 7.2 Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-NbC-P-C

### 7.2.1 Das System Fe-NbC-P

Diese Untersuchungen wurden wiederum am Dilatometer durchgeführt. Die relative Gründichte der Rechteckproben betrug bei einem Preßdruck von 600 MPa 90% TD. Die Aufheizgeschwindigkeit war 10 K/min und die Sintertemperatur 1320°C. Die Dilatometerkurven sind auf Bild 16 dargestellt.

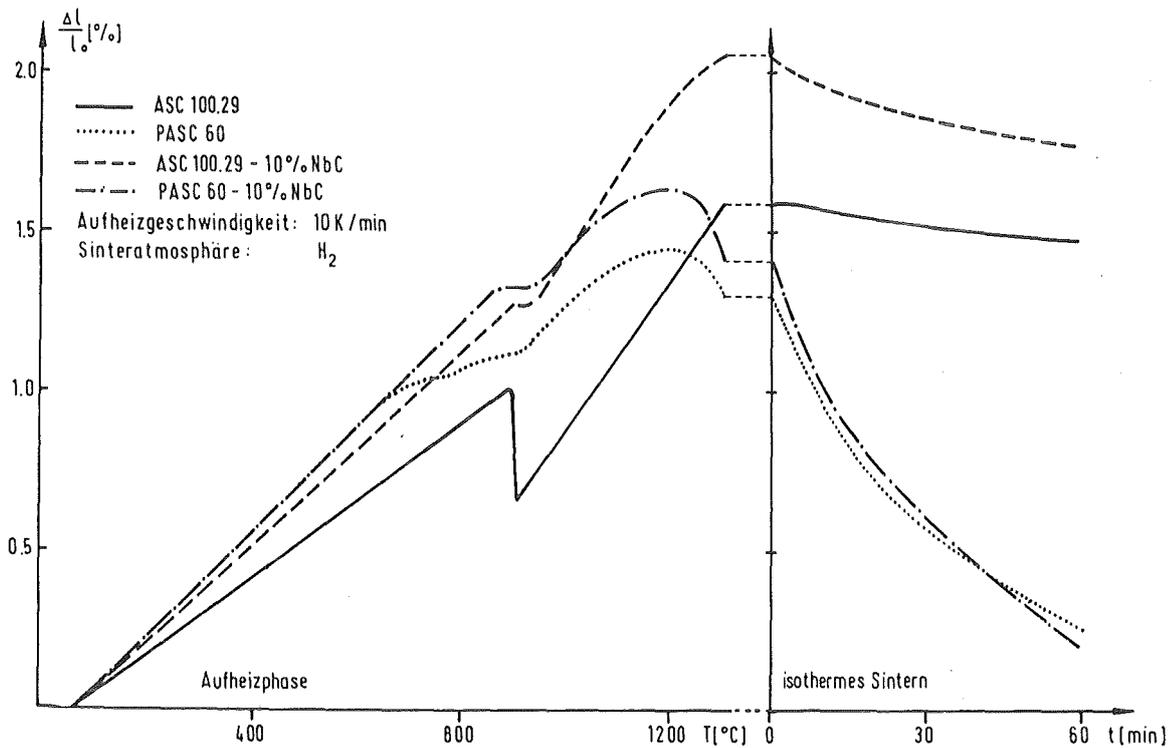


Bild 16: Einfluß des P- und NbC-Gehalts auf die Verdichtungeigenschaften

Das reine Fe-Pulver ASC 100.29 zeigt eine deutliche  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung und ergibt eine Schwindung von 1%. Die thermische Ausdehnung der mit 10% NbC legierten Probe ist im Vergleich mit reinem Fe größer. Zusätzlich ist wie in 5.2.3 schon diskutiert die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung nicht so deutlich ausgeprägt. Die Sinterdichte wird durch das im Fe bei Sinter Temperatur kaum lösliche NbC [47] nicht beeinflusst.

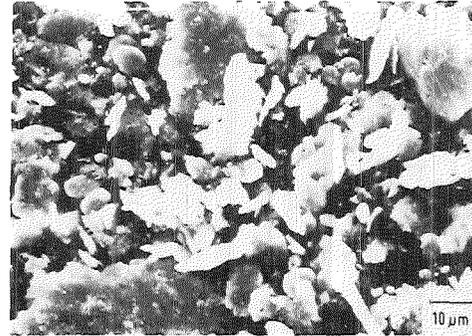
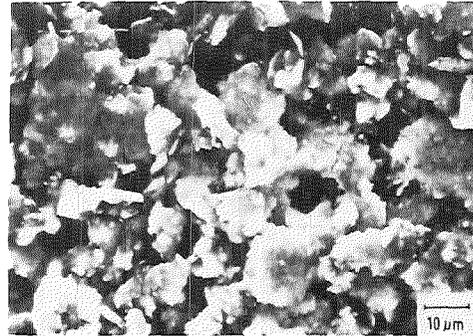
Bei der Dilatometerkurve für das phosphorhaltige PASC 60 wird aufgrund der  $\gamma$ -abschnürenden Wirkung des P die  $\alpha \rightarrow \gamma$

Umwandlung teilweise unterdrückt. Beim Überschreiten der eutektischen Temperatur 1050°C flacht die Verdichtungskurve infolge der Bildung der flüssigen Phase ab. Mit steigender Sintertemperatur nimmt der Anteil an flüssiger Phase zu, bis bei 1200°C eine deutliche Schwindung eintritt. Für diese Probe wurde bei der Sintertemperatur 1320°C eine Raumerfüllung von 94% erreicht.

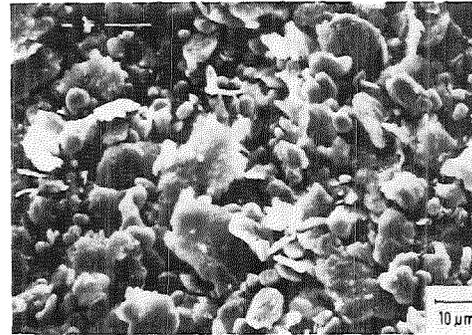
Analog zu dem Unterschied zwischen Fe und Fe-NbC tritt beim Zulegieren von NbC zu PASC 60 auch eine stärkere Schwellung und ab 1200°C eine starke Schwindung auf, die zu einer Raumerfüllung von 93,5% führt, aber zu einer im Vergleich zu PASC 60 etwas geringeren relativen Sinterdichte.

Das Gefüge für diese Zusammensetzung ist auf Bild 17 (links unten) dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Carbide hauptsächlich an den ehemaligen PASC 60-Partikelgrenzen angelagert sind. Zusätzlich liegen an Partikeltripelpunkten Carbidanhäufungen vor. Beim Schleifen und Polieren werden vorwiegend Carbide aus Carbidanhäufungen herausgebrochen, während Carbide, die an die PASC 60 Partikelgrenzen angelagert sind, verhaftet bleiben. Offensichtlich findet während der Sinterung eine gute Benetzung der Carbide durch das P-haltige Fe statt, während zwischen den Carbiden keine Sinterung abläuft.

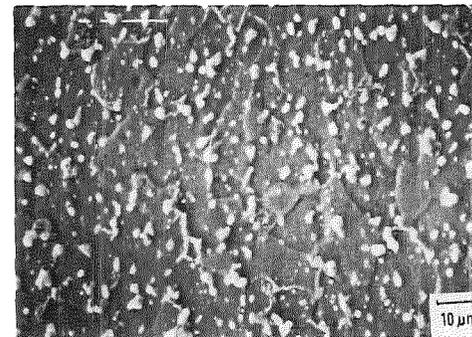
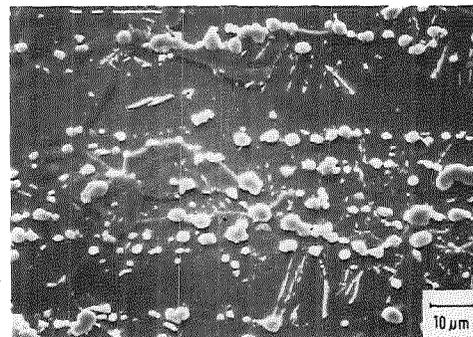
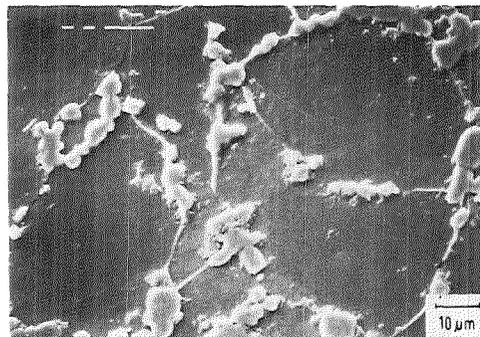
Da sich die Dicke einer Korngrenze nur auf wenige Atomabstände erstreckt [77], kann anhand der durchgeführten Mikrosondenuntersuchungen (Auflösung 2 µm) nicht angegeben werden, ob eine phosphorhaltige Korngrenzensegregation vorliegt. Dafür wären oberflächenanalytische Meßmethoden, wie z. B. Auger-Elektronenspektroskopie notwendig.



Attritor 1h



Mischen 20h



Gesintert 1320°C,1h

PASC 60+10NbC

PASC 60+10NbC  
mechanisch legiert

Carbonyleisen+10NbC+0,6P  
mechanisch legiert

REM-Aufnahmen der mechanisch legierten Pulver und entsprechender Gefüge für unterschiedliche Ausgangspulver

Bild 17: Einfluß der Pulveraufbereitung auf die Gefüge von Fe-NbC-P

### 7.2.2 Einfluß von C auf das Schwindungsverhalten

Um die Zähigkeit und Härte des zu entwickelnden Werkstoffes auf den jeweiligen Verschleißfall abstimmen zu können, soll durch das Zulegieren von Kohlenstoff eine Wärmebehandelbarkeit der Matrix gewährleistet werden. Gemäß den Untersuchungen von Vogel [67] wird durch den C-Gehalt zum einen die  $\alpha$ -stabilisierende Wirkung des P kompensiert und zum anderen die eutektische Temperatur erhöht. Dadurch tritt die stark zur Verdichtung beitragende transiente flüssige Phase nicht mehr auf.

Statt dessen bildet sich im ternären System Fe-P-C ab einem C-Gehalt von 0,3% bei den hier gewählten Sintertemperaturen eine permanente flüssige Phase. In Bild 18 a ist in Abhängigkeit von dem C-Gehalt aufgetragen, ab welcher Sintertemperatur bei den Dilatometerversuchen (siehe Bild 19) eine deutliche Schwindung auftritt. Bei  $\leq 0,15\%$  C wird die starke Verdichtung noch durch das Eutektikum im binären System Fe-P initiiert; bei  $\geq 0,3\%$  C tritt dann eine permanente flüssige Phase auf. Mit zunehmendem C-Gehalt wird die Bildungstemperatur der flüssigen Phase erniedrigt.

Anhand der Verdichtungskurven in Bild 19 ist zu erkennen, daß bei entsprechenden Temperaturen mit zunehmendem C-Gehalt der Anteil der flüssigen Phase zunimmt, was durch die stärkere Schwellung der Proben angezeigt wird. Somit ist bei höheren C-Gehalten eine geringere Sintertemperatur notwendig, um die erforderliche Wirkung zu erzielen. Im Gegensatz zu den Sinterschnellstählen hat bei diesen Legierungen eine Temperaturabweichung um  $10^{\circ}\text{C}$  von der optimalen Sintertemperatur keinen entscheidenden Einfluß auf die Sintertemperatur oder Korngröße.

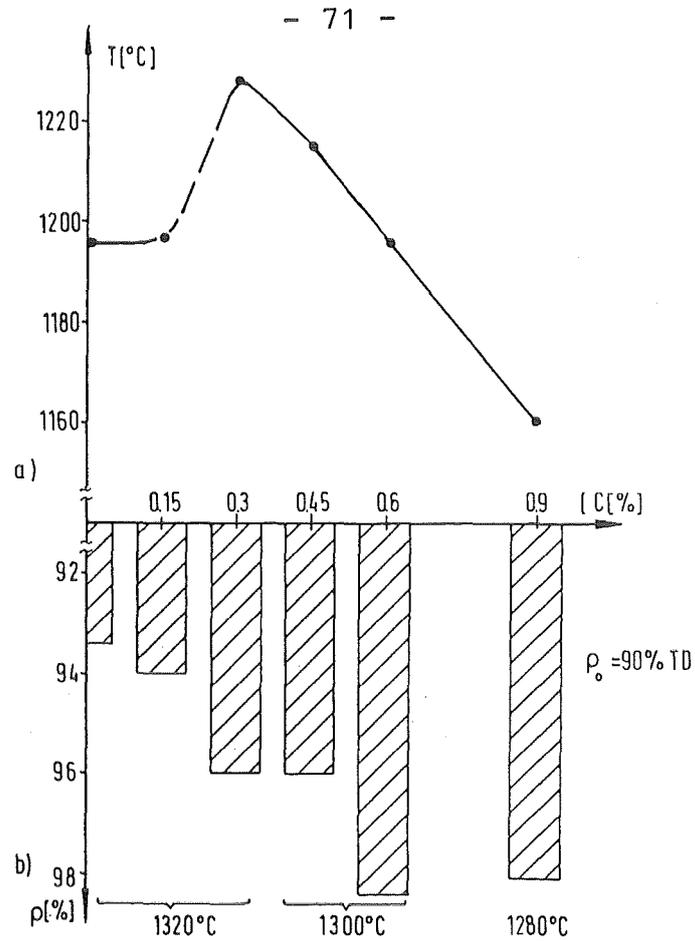


Bild 18: Einfluß des C-Gehalts auf a) den Beginn starker Schwindung  
b) die Sinterdichte

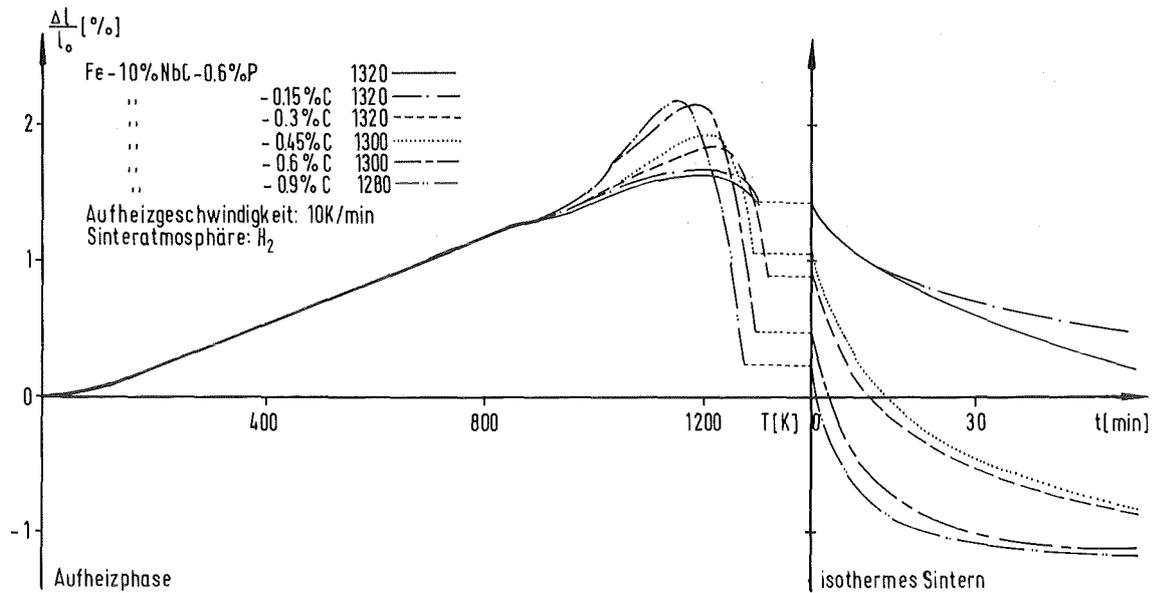


Bild 19: Einfluß des C-Gehaltes auf das Schwindungsverhalten von Fe-10% NbC- 0,6% P- x%C

Der Schwindungsverlauf während des isothermen Sinterns deutet darauf hin, daß bei höheren C-Gehalten die Sinterdichte schon nach 30 min erreicht wird. Daß trotz der Preßkraft des Dilatometermeßpins bei der Anwesenheit einer permanenten flüssigen Phase kein klar erkennbares Kriechen auftritt, macht deutlich, daß der Anteil an flüssiger Phase gering ist.

Auf Bild 18 b ist dargestellt, daß ab 0,3% C eine Raumerfüllung > 95% erreicht wird, was bei der Definition des Modellgefüges gefordert wurde. Die maximal erreichte Raumerfüllung von 98% wurde mit 0,6% C bei einer Sintertemperatur von 1300°C erreicht.

Soweit mir bekannt ist, wurde diese gute verdichtungsfördernde Eigenschaft der flüssigen Phase im System Fe-P-C in der Serienproduktion noch nicht ausgenutzt.

### 7.3 Untersuchungen im System Fe-TiC-P

Ähnlich wie NbC hat TiC bei Temperaturen von 1300°C nur eine geringe Löslichkeit in Fe [47]. Weiterhin ist die Mikrohärtigkeit von TiC um 30% höher als die des NbC [78], was für die Verschleißfestigkeit von Vorteil sein kann. Deshalb wurden analog zu den Verdichtungsuntersuchungen im System Fe-NbC-P mit TiC Dilatometerversuche durchgeführt.

### 7.3.1 Verdichtungsuntersuchungen

Die Proben- und Sinterparameter wurden wie in 7.2 gewählt. Zum Vergleich wurde in Bild 20 neben der Verdichtungskurve für Fe-TiC-P die für Fe-NbC-P aufgetragen.

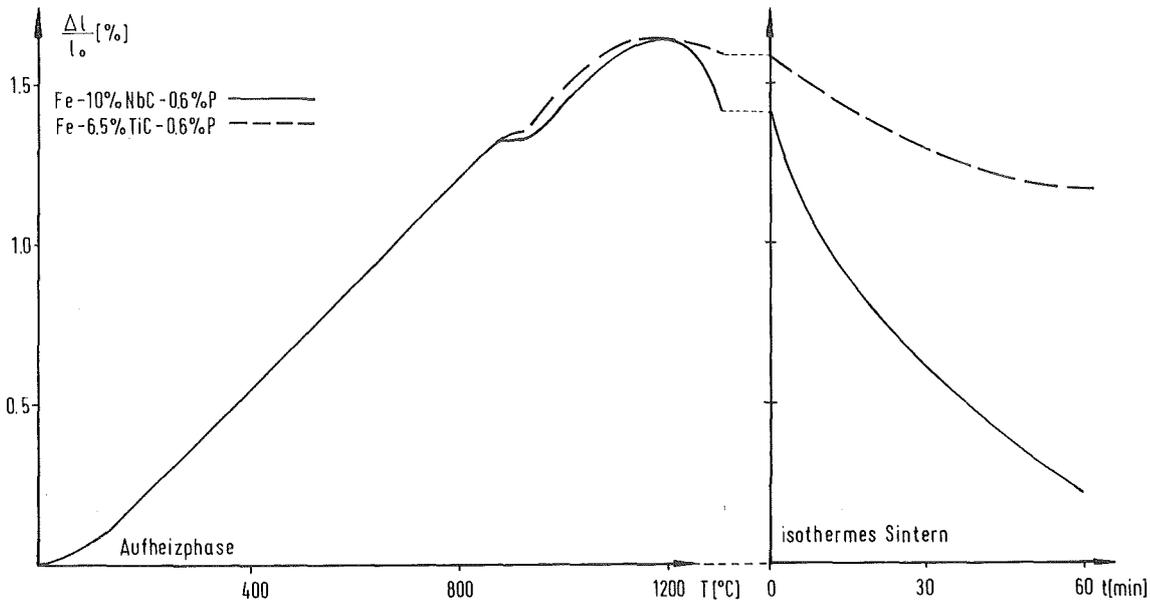


Bild 20: Verdichtungsuntersuchungen in den Systemen Fe-(NbC, TiC)-P

Die Abweichung der Kurven für Temperaturen  $< 1200^\circ\text{C}$  liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Nach der Bildung der flüssigen Phase erfolgt jedoch für die mit TiC legierte Probe keine nennenswerte Schwindung. Die Sinterdichte für Fe-TiC-P entspricht der Gründichte.

Wie schon bei Fe-NbC-P wurden bei der mit TiC legierten Probe beim Schleifen und Polieren auch Carbide herausgebrochen, wobei sich dies aber nicht auf die Carbide an den Tripelpunkten der PASC 60-Partikel beschränkt, sondern auch die Carbide an den PASC 60-Korngrenzen sind betroffen. Offensichtlich liegt bei TiC eine schlechtere Benetzung der Carbidphase durch das Matrixmaterial vor als bei NbC. Um

diese Aussage verifizieren zu können, wurden Benetzungsuntersuchungen durchgeführt.

Bei weiteren Untersuchungen betreffs des P-Anteils und der Sinterparameter konnte keine ausreichende Verdichtung erzielt werden.

#### 7.4 Benetzungstests

Für die verdichtungsbeschleunigende Wirkung einer flüssigen Phase ist die Benetzbarkeit der Festphase durch die Flüssigphase von ausschlaggebender Bedeutung [79]. Überschreitet der Benetzungswinkel  $\theta$  eine gewisse Größe, kann die Schmelze nicht zwischen die Pulverteilchen eindringen, um die sinterbeschleunigenden Mechanismen der Flüssigphasensinterung zu initiieren.

Die flüssige Phase, die sich bei den Sinterversuchen oberhalb 1050°C aufgrund eines Eutektikums im System Fe-P bildet, wird bei den durchgeführten Benetzungstests nicht auftreten, da das den Benetzungstropfen bildende P-haltige Fe-Pulver zu einem festen Körper umgeschmolzen werden mußte, in dem das Phosphor homogener verteilt ist und somit das bei 10,4% P liegende Eutektikum [73] nicht durchlaufen wird. Weiterhin wird sich der Benetzungstropfen durch eine eutektische Reaktion in den quasibinären Systemen Fe-NbC, Fe-TiC bilden und somit in der Schmelze einen Carbidgehalt enthalten, der den Benetzungswinkel ebenfalls beeinflusst. Trotz dieser Abweichungen sollte es tendenzmäßig möglich sein, zu beurteilen, ob das oben beschriebene Verdichtungsverhalten in den Systeme-

men Fe-NbC-P und Fe-TiC-P aufgrund der Benetzungsverhältnisse unterschiedlich ist.

Um den Einfluß des Phosphors bei der Benetzung zu ermitteln, wurde sowohl reines Fe (Ausgangsmaterial ASC 100.29) als auch P-haltiges Fe (PASC 60) verwendet. Diese Pulver wurden unter Lichtbogen umgeschmolzen. Die Carbidplatten wurden durch Heißpressen bis zu einer relativen Dichte von nahezu 100% verdichtet und bis zu 1  $\mu\text{m}$  poliert. Der Benetzungsversuch wurde unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Weitere Details der Versuchsdurchführung sind in [80] beschrieben. Nach Angaben von [47] liegen die eutektischen Temperaturen in den quasibinären Systemen Fe-TiC bei 1380°C und Fe-NbC bei 1420°C. Genaue Angaben der Beeinflussung der eutektischen Temperatur durch Phosphor konnten nicht gefunden werden. Experimentelle Beobachtungen zeigten, daß durch 0,6% P diese Temperatur etwas erniedrigt wurde. Um für die verschiedenen Systeme vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, wurde als Versuchstemperatur 1450°C gewählt.

Wie in Bild 21 zu sehen ist, stellt sich bei der Benetzung von NbC, unabhängig, ob dem Benetzungstropfen P zulegiert ist oder nicht, schon nach wenigen Sekunden nach Verflüssigung der Fe-Probe ein konstant bleibender Benetzungswinkel ein. Allerdings steigt der Benetzungswinkel durch den P-Gehalt auf 28° an, was, im Vergleich zum P-freien Benetzungstropfen, einen Anstieg auf nahezu das Doppelte bedeutet. Der gleiche Effekt des P ist bei der Benetzung des TiC zu beobachten, wobei der jeweilige Benetzungswinkel hier im Vergleich zu NbC um ca. 15° größer, d. h. schlechter ist. Weiterhin ist bei der Benetzung von TiC ein Zeiteinfluß zu bemerken. Erst nach ca. 8 min stellt sich hier ein konstanter Benetzungswinkel ein.

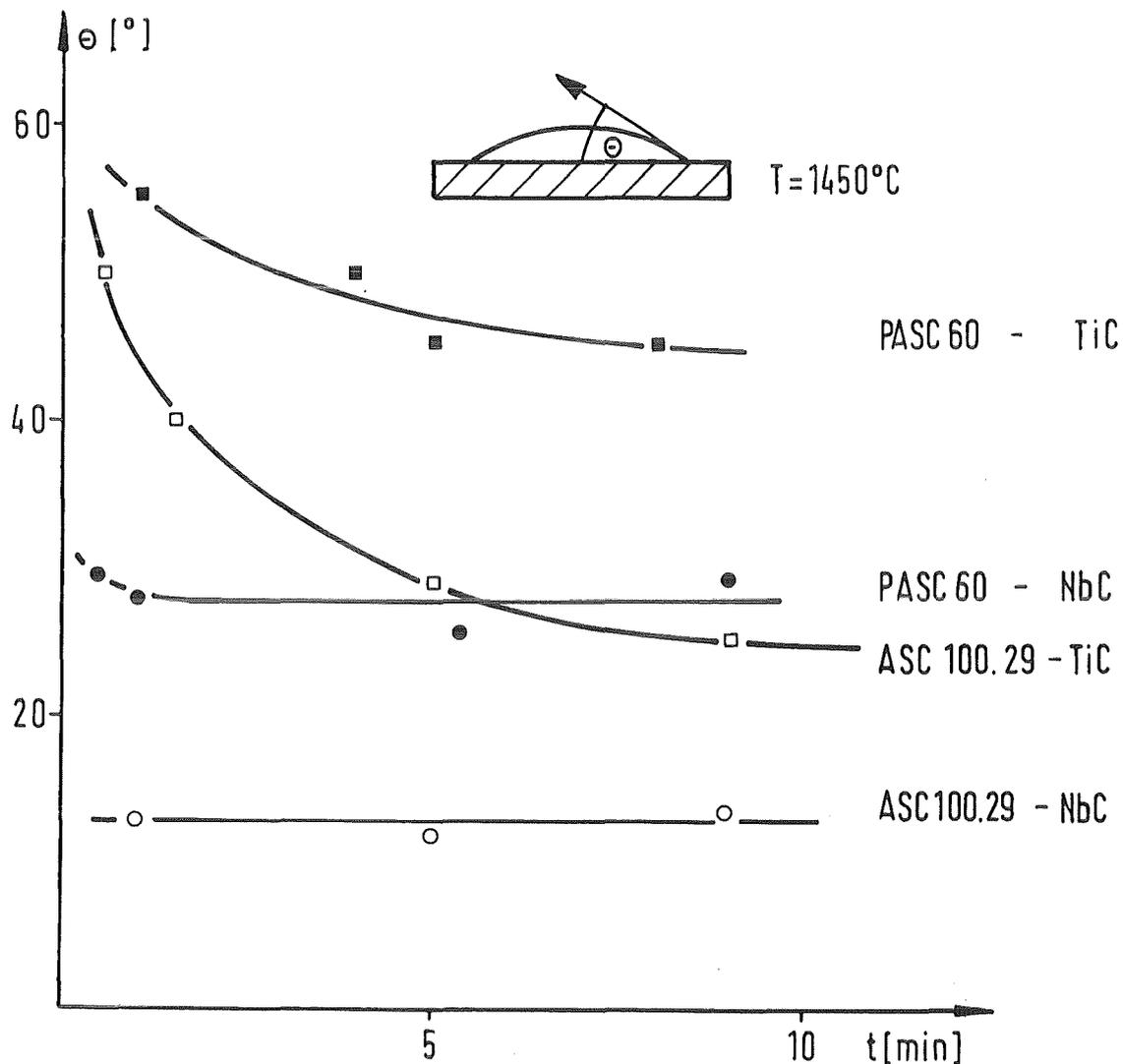


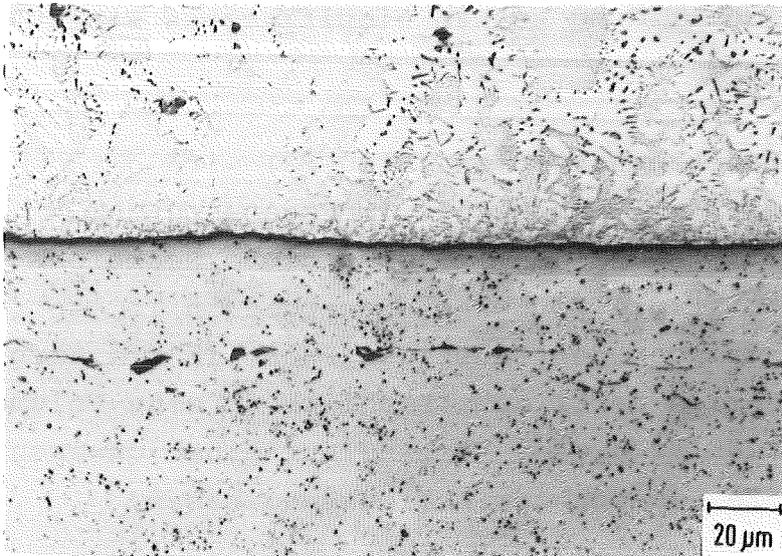
Bild 21: Einfluß des P auf die Benetzbarkeit von NbC und TiC

In Tabelle 6 sind die selbst gemessenen Werte mit Ergebnissen von L. Ramqvist [81] verglichen, wobei die Versuchstemperatur hier 40 K höher, also bei  $1490^\circ\text{C}$  lag.

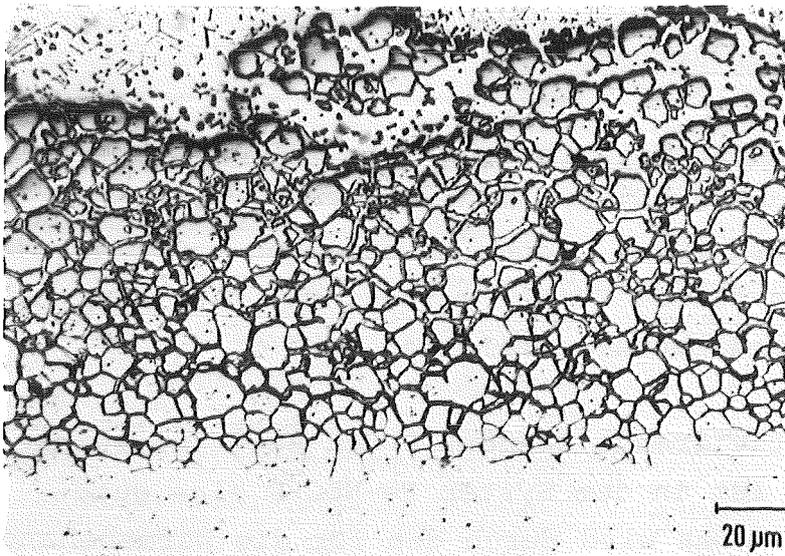
	$\theta$ [°] (eigene Werte)	$\theta$ [°] (Lit. [81])
TiC-Fe	25	28
NbC-Fe	13	25

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen Benetzungswinkel mit Literaturwerten

Metallographische Schlitte senkrecht durch den Benetzungstropfen zeigen (Bild 22), daß bei Fe-TiC eine starke Reaktionszone vorhanden ist, während bei Fe-NbC eine deutliche Grenzlinie den Benetzungstropfen vom Carbidgeundkörper trennt.



(Fe-0.6%P)-NbC



(Fe-0.6%P)-TiC

Bild 22: Reaktionszone zwischen Fe-Benetzungstropfen und NbC- bzw. TiC-Grundkörper

Bei beiden Werkstoffpaarungen hat sich unter dem Benetzungstropfen im Carbid eine Mulde gebildet, aus der der Carbidgehalt für die eutektische Reaktion gewonnen wurde. Bei Fe-TiC ist dies stärker ausgeprägt, da der Carbidgehalt bei der eutektischen Reaktion höher ist (18 Mol.%) als bei Fe-NbC (3 Mol.%) [47]. Untersuchungen [82] im System Fe-TiC zeigten, daß die Muldenbildung keinen signifikanten Einfluß auf den Benetzungswinkel hat.

Die Struktur im Fe-Benetzungstropfen (Bild 22) wird durch die eutektische Erstarrung verursacht. Im Gegensatz zur Paarung Fe-NbC bildet sich bei Fe-TiC eine große Reaktionszone. Offensichtlich ist die Korngrenzenenergie in TiC so groß, daß es zum Eindringen der flüssigen Phase in die Korngrenzen kommt. Da es sich dabei hauptsächlich um eine Volumenumlagerung handelt, dürfte dieser Vorgang nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Benetzungswinkelmessung haben.

### 7.5 Beurteilung dieser Systeme

Aufgrund der Benetzungsuntersuchungen wird verständlich, warum das Verdichtungsverhalten im System Fe-TiC-P nicht zu hohen Sinterdichten führt. Durch Zulegierung von Elementen, die die Benetzung in diesem System verbessern, wäre eventuell eine ausreichende Verdichtung erreichbar.

Obwohl das sinteraktivierende Element P den Benetzungswinkel auf NbC verdoppelt, ist in dem System Fe-NbC-P eine gute Verdichtung möglich. Dies wird durch den für die Wärmebehandlung notwendigen Kohlenstoff und die dadurch initiierte permanente flüssige Phase erreicht.

Aufgrund dieses Vorteils wurden die weiteren Untersuchungen in dem System Fe-NbC-P-C durchgeführt.

## 8. Optimierung des Gefüges von Fe-NbC-P

Nachdem die erste Anforderung des Modellgefüges, d. h. die hohe Sinterdichte, realisiert werden konnte, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, inwiefern im System Fe-NbC-P eine homogene Carbidgeverteilung realisierbar ist.

In Bild 17 ist zu sehen, daß sich die NbC-Partikel entlang der ursprünglichen PASC 60 Pulverpartikelgrenzen angelagert haben. Entsprechend dem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  liegt die mittlere carbidgefreie Weglänge in derselben Größenordnung, was, wie in 3.2.2 ausgeführt, aus verschleißtechnischen Gesichtspunkten nachteilig ist. Weiterhin werden, wie beim Schleifen und Polieren geschehen, bei abrasiver Beanspruchung Partikel aus den Carbidgeanhäufungen herausgerissen. Diese losen Carbidge führen zu einer verstärkten Verschleißwirkung.

Da NbC selbst bei den Austenitisierungstemperaturen für Schnellstähle nahezu nicht in Fe löslich ist, kann eine gleichmäßige Carbidgeverteilung nicht durch eine Wärmebehandlung erreicht werden. Durch Verwendung von feinerem Fe-Basispulver wäre zwar die carbidgefreie Weglänge verkleinert, aber die daraus resultierende schlechtere Verpreßbarkeit und mangelhafte Grünfestigkeit macht diese Lösung nicht gangbar. Eine weitere Möglichkeit, das mechanische Legieren, wurde, wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, genauer untersucht.

## 8.1 Mechanisches Legieren

### 8.1.1 Prinzip des mechanischen Legierens

Das Prinzip des mechanischen Legierens wurde von J. S. Benjamin [83] entwickelt und ist schematisch in Bild 23 dargestellt.

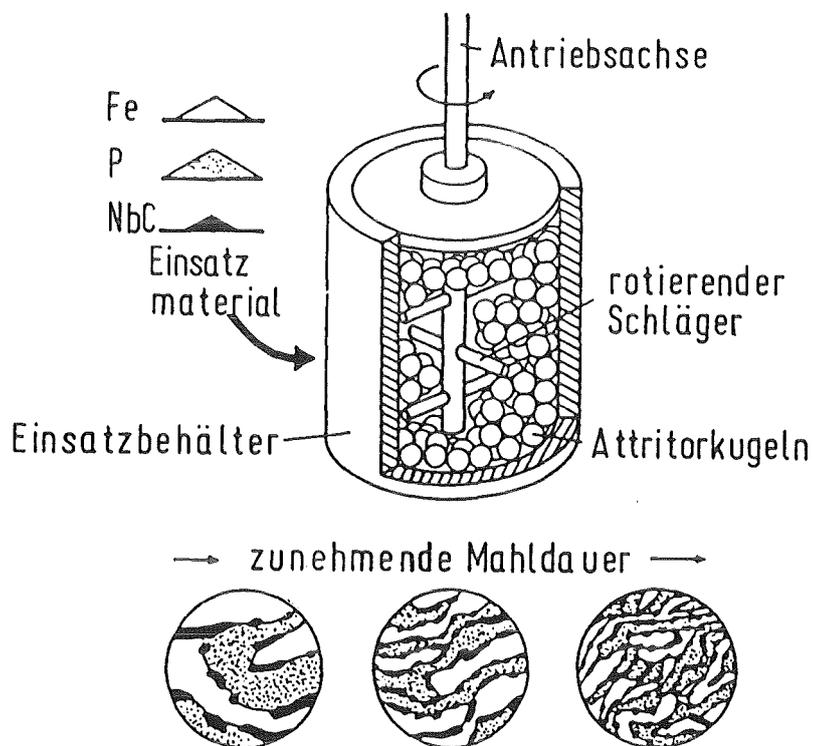


Bild 23: Prinzip des mechanischen Legierens

Benjamin hat verdünte, hochwarmfeste, legierte Pulver mit Metalloxiden und einem Nickel-Matrixpulver im Attritor innig vermischt. Bei den mit hoher Geschwindigkeit bewegten Metallteilchen ergibt sich ein Kaltschweißeffekt zwischen den verschiedenen metallischen Bestandteilen und ein Trennen in neue Teilchen. Um möglichst homogene Werkstoffe zu erhalten, ist es wesentlich, feine Matrixpulver zu verwenden. Die harten Partikel werden in die Kaltschweißstellen der Metallpulver feindispers eingebaut.

Analog zu diesem bisher für ODS-Legierungen angewendeten Verfahren wird hier das Eisenbasispulver verwendet und als Legierungselement NbC zugesetzt. Dabei wird das NbC in die Fe-Matrixpartikel eingepreßt.

Durch diese extreme mechanische Verformung der Pulver wird das Preßverhalten stark verschlechtert. Um diesen Nachteil zu minimieren, wurde die in 8.1.4 erläuterte Pulvernachbehandlung durchgeführt.

Da bei diesem Mahlvorgang an den Attritorkomponenten ein hoher Materialabtrag erfolgt, wurde, um den Verunreinigungseffekt des Pulvers zu reduzieren, unlegierter Stahl für den Attritortopf und den Schläger, für die Prallkörper Kugellagerkugeln (100 Cr6) verwendet.

### 8.1.2 Parameteroptimierung

Bei Verwendung des relativ grobkörnigen PASC 60-Pulvers werden diese ursprünglich spratzigen Partikel beim mechanischen Legieren zu dünnen Platten verformt, wie in Bild 17 dargestellt. An der Oberfläche dieser Platten sind die feinen ( $< 4 \mu\text{m}$ ) NbC-Partikel eingedrückt. Beim Verpressen dieser Pulver richtet sich die Plattenebene der Partikel senkrecht zu der Preßrichtung aus. In Bild 17 (Mitte) ist zu sehen, daß sich hierbei nach dem Sintern ein zeiliges Gefüge ausgebildet hat, da die PASC 60-Platten nach 1-stündiger Attritormahlung noch dicker waren als der Abstand der NbC-Partikel auf der Plattenoberfläche.

Bei Verwendung des sehr reinen und feinkörnigen Carbonyleisenpulvers (Sauerstoffgehalt  $< 0,05\%$ ,  $D_{50} = 6,5 \mu\text{m}$  [84]) wurde, wie in Bild 17 dargestellt, eine außerordentlich feine und

gleichmäßige Verteilung der Carbide erreicht. Beim Attritieren bilden sich ebenfalls Platten, die aber aufgrund der geringen Ausgangsgröße klein und sehr dünn sind (Bild 17). Weiterhin können diese Platten durch ein Taumeln (Abschnitt 8.1.4) noch zerkleinert werden.

Der zur Verdichtung notwendige sinteraktivierende Phosphor wird jetzt notwendigerweise als Ferrophosphor ( $\text{Fe}_2\text{P}$  mit 25% P) eingesetzt. Da dieses Pulver im Vergleich zu dem Carbonyleisenpulver relativ grobkörnig ist ( $D_{50} = 13,5 \mu\text{m}$ ), muß es vor dem Attritieren eingebracht werden.

Als nützlicher Nebeneffekt wird bei dem Mahlprozeß der Phosphor sehr fein und gleichmäßig im Pulvergemisch verteilt, was, wie in 7.1.3 untersucht, für die Verdichtung vorteilhaft ist. Bei gleichen Sinterbedingungen, wie bei Verwendung von PASC 60, wurde eine Verdichtung auf eine Raumerfüllung von 99% erreicht.

Da die Pulvereigenschaften wie die mittlere Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Partikelform und der Verfestigungsgrad während des Mahlprozesses verändert werden, besteht auch eine Beeinflussung z. B. der Verdichtbarkeit und der mechanischen Kennwerte des Grünlings durch das Attritieren. Eventuelle Einflußgrößen wie das Gewichtsverhältnis zwischen Mahlgut und Prallkörper und der Durchmesser der Prallkörper wurden nicht verändert. Bei der Variation der Umdrehungszahl des Schlägers wurde festgestellt, daß sich mit zeitlicher Verschiebung immer die selben Ergebnisse einstellten. Die weiteren Untersuchungen wurden deshalb auf die Variation der Mahldauer bei einer konstanten Drehzahl von 1500 1/min beschränkt.

Zur Partikelgrößenbestimmung stand ein nach dem Prinzip der Lichtbeugung (He-Ne-Laser) arbeitendes Gerät zur Verfügung. Der Meßbereich erstreckt sich von 1 - 192  $\mu\text{m}$ . Die Menge der Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  kann rechnerisch ermittelt werden. Bei der Bewertung der Ergebnisse muß beachtet werden, daß eine Fehlerquelle bei diesem Meßverfahren darin besteht, daß sich große plättchenförmige Partikel in der Meßzelle nicht regellos verteilen, sondern entsprechend der Strömung der Suspensionsflüssigkeit ausgerichtet werden. Zur Vereinfachung werden statt der Partikelgrößenverteilungsdiagramme nur die Durchgangswerte für  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  und  $D_{90}$  ( $D_{50}$  entspricht dem mittleren Partikeldurchmesser) angegeben.

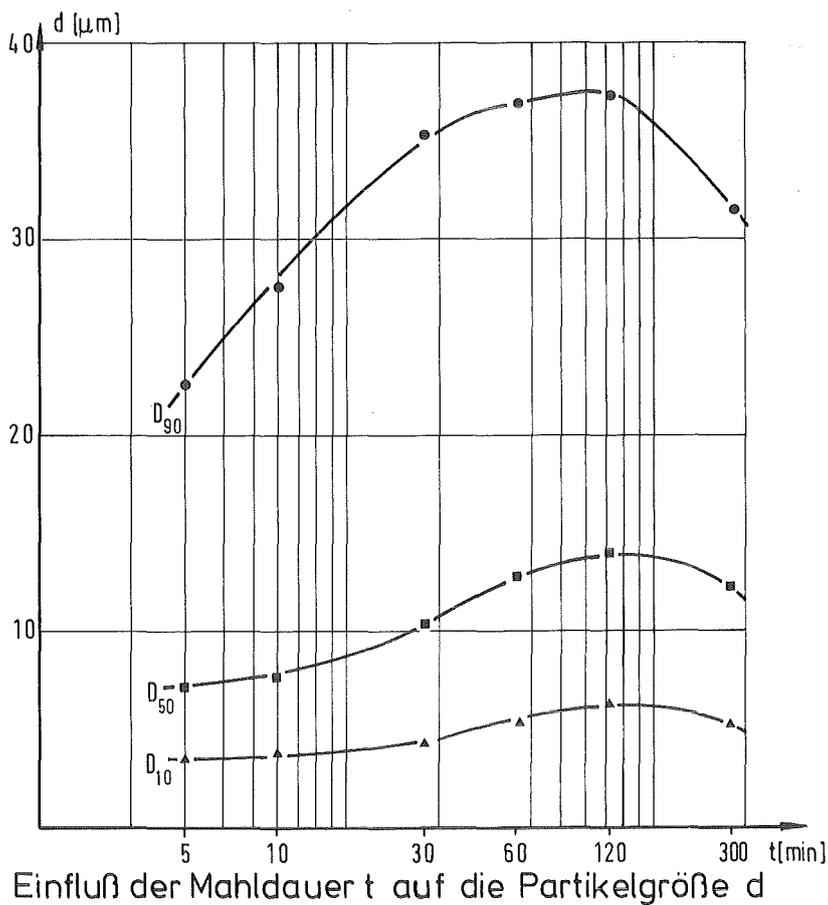
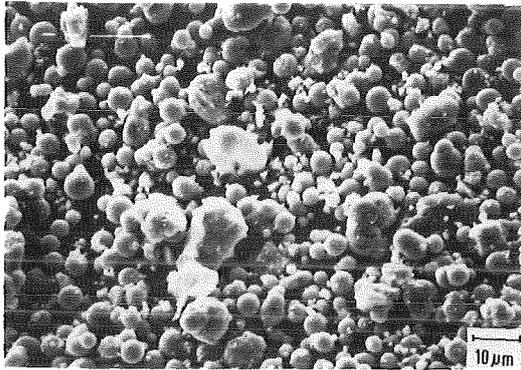


Bild 24: Einfluß der Mahldauer  $t$  auf die Partikelgröße  $d$

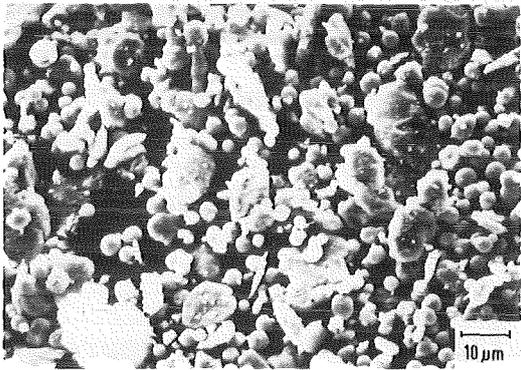
In Bild 24 ist der Einfluß der Attritormahldauer auf die Partikelgrößenverteilung dargestellt. Schon nach einer Mahldauer von wenigen Minuten steigt insbesondere die Partikelgröße der groben Fraktion an. Anhand der REM-Aufnahmen der Pulver (Bild 25) ist zu erkennen, daß nach einer Mahldauer von 10 min hauptsächlich noch die für das Carbonyl-eisen typische sphärische Partikelform vorliegt, was auch die nahezu gleichbleibenden Werte für  $D_{50}$  und  $D_{10}$  erklärt. Mit zunehmender Mahldauer werden die Partikel plastisch verformt und/oder miteinander verschweißt. Dies führt zu einem raschen Anstieg des  $D_{90}$ -Wertes. Dieser Effekt ist nach einer Mahldauer von einer halben Stunde verstärkt. Es liegt jedoch noch immer ein großer Anteil unverformter Partikel vor, was gleichbedeutend mit der Tatsache ist, daß in einem großen Anteil der Pulver noch keine Carbide eingedrückt worden sind.

Nach einer einstündigen Mahldauer sind alle Carbonylpartikel mehr oder weniger verformt. Die Partikelgröße der groben Fraktion ist auf nahezu das Doppelte angestiegen.



Carbonylisen- 10% NbC

Attritormahldauer  
10 min



30min

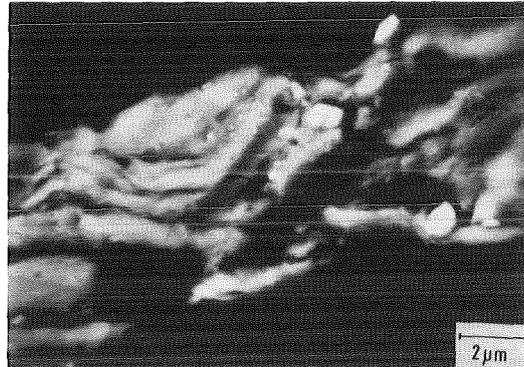
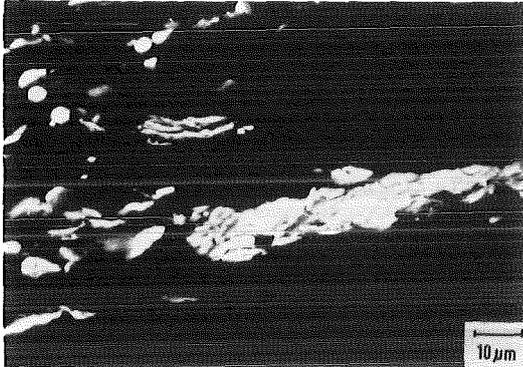


1h



5h

Bild 25: Einfluß der Attritormahldauer auf die Partikelform



Carbonyleisen - 10%NbC      Attritormahldauer: 1h

Bild 26: Pulverschliff eines einstündig attritierten  
Fe-10% NbC-Pulvers

Pulverschleife (Bild 26) verdeutlichen die flach gepreßte, d. h. flittrige Form der Partikel. Bei der hohen Vergrößerung ist zu erkennen, daß mehrere Flitter miteinander verschweißt sind und daß sich zwischen diesen Lagen Carbidpartikel befinden. Da die Dicke der Flitter in der Größenordnung der Carbidpartikeldurchmesser liegt, kann das gesamte Volumen gleichmäßig mit den Carbiden durchsetzt werden.

Bei einer weiteren Verlängerung der Mahldauer wird ein Teil der Flitter zerschmettert, was den Abfall der Partikelgröße erklärt. Da schon nach einstündiger Mahldauer das Ziel des mechanischen Legierens erreicht wurde, nämlich das Eindrücken der harten Partikel in die Fe-Matrixpartikel, ist eine Verlängerung der Mahldauer, zumal damit die Partikelform für das Verpressen verschlechtert wird, nachteilig.

Die Fließdauer, die Fülldichte und das Verdichtungsverhältnis sind für den Preßvorgang, d. h. die Herstellung des Grünlings, wichtige Kenngrößen, die durch die Pulvereigenschaften bestimmt werden.

Die Fließdauer, die die Zeitspanne für das Ausfließen einer definierten Pulvermenge (50 gr) aus einer genormten Öffnung unter festgelegten Bedingungen angibt (Hall-Trichter [85]), konnte nicht gemessen werden, da aufgrund der flittrigen Partikelform Brückenbildung das Ausfließen des Pulvers verhinderte. Das hatte auch zur Folge, daß bei der Ermittlung der Fülldichte, die die Dichte des Pulvers im Füllzustand angibt, abweichend von der Meßvorschrift [85] das Pulver durch Rühren zum Ausfließen aus dem Trichter gebracht werden mußte. In Bild 27 ist die so bestimmte relative Fülldichte und die bei einem Preßdruck von 500 MPa erreichbare relative Gründichte dargestellt.

Beide Werte nehmen mit der zunehmend flittrigen Form der Partikel ab. Der geringfügige Anstieg für die Gründichte ist durch das Zerschmettern der Flitter und der damit für die Verpreßbarkeit günstiger werdenden Partikelgrößenverteilung zu erklären.

Diese beiden Werte gehen direkt in das Verdichtungsverhältnis mit ein, das das Verhältnis von Schüttdichte zu Gründichte angibt. Bei einer Attritormahldauer von 1 h steigt das Verdichtungsverhältnis auf 6, d. h. die Füllhöhe entspricht der 6-fachen Grünlingshöhe. Da die während des Mahlvorgangs stark verformten Partikel eine erhöhte Versetzungsdichte aufweisen, setzen diese der plastischen Verformung und damit der Verdichtung beim Pressen einen höheren Widerstand entgegen.

### 8.1.3 Einfluß der Pulverglühung auf die Verpreßbarkeit

Die infolge der Kaltverfestigung der Pulverpartikel verursachte Versetzungsvervielfachung dürfte ähnlich wie bei kaltverformten Stählen zu einer Versetzungsdichte in der Größenordnung von

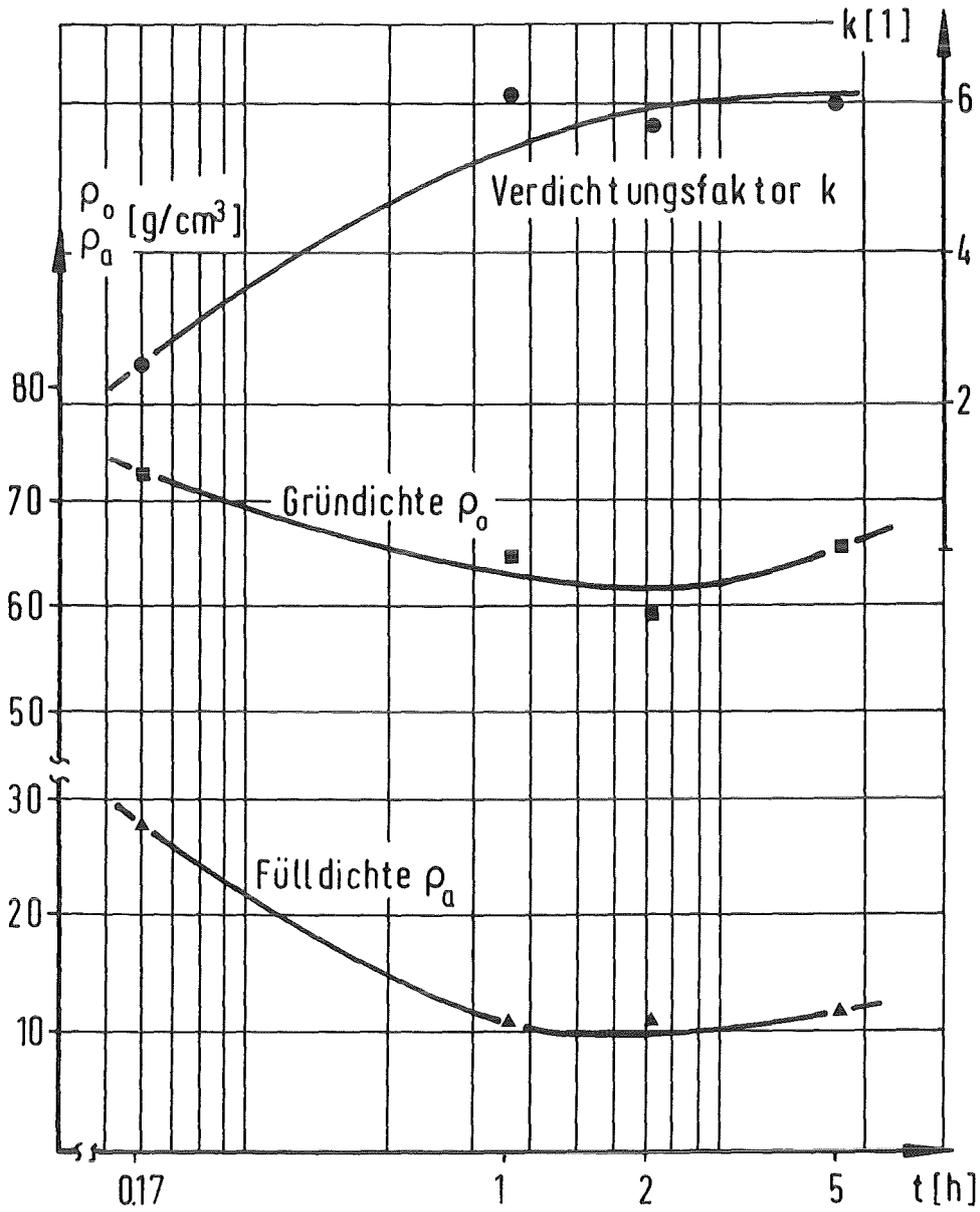


Bild 27: Einfluß der Attritormahldauer auf Pulverkenngrößen

$10^{12}$  cm/cm<sup>3</sup> [86] geführt haben. Um eine ausreichende Verdichtbarkeit der attritierten Pulver zu gewährleisten, wurden diese in einer Wasserstoffatmosphäre bei 600°C bzw. 800°C für eine halbe Stunde geglüht. Da für kaltverfestigtes reines Eisen Rekristallisationstemperaturen je nach Verformungsgrad und anderer Randbedingungen von 500-700°C [87] angegeben werden, ist anzunehmen, daß dabei eine Versetzungsdichteverminderung auf den Zustand vor dem Mahlprozeß abläuft.

Obwohl beim Attritieren das Mahlgut in einer n-Heptan Suspension vor einer Oxidation geschützt sein sollte, steigt der O-Gehalt dabei von 0,05% im Ausgangszustand auf 1,2% an. Beim Glühen in der H<sub>2</sub>-Atmosphäre wird dieser O-Gehalt reduziert. Allerdings reagiert das feinkörnige und aufgrund der Oberflächenmorphologie sehr aktive Pulver sofort nach Zutritt der Umgebungsluft mit dem Luftsauerstoff, was sich durch eine schnelle und starke Erwärmung bemerkbar macht. Der resultierende O-Gehalt von 0,86% ist im Vergleich zum Ausgangszustand hoch. Falls das gesamte Pulver nach der Glühung nicht bis auf Raumtemperatur abgekühlt ist, besteht die Gefahr der Selbstentzündung.

Bei der Glühetemperatur von 600°C entsteht ein Sinterkuchen, der jedoch leicht zerdrückt werden kann. Das bei 800°C geglühte Pulver muß in einem Mörser zerkleinert werden.

Diese Glühbehandlung hat keinen Einfluß auf die Partikelform und somit auch nicht auf die Schüttdichte. In Bild 28 ist der Einfluß der Glühetemperatur und der Mahldauer auf die bei einem Preßdruck von 500 MPa erreichbare relative Gründichte dargestellt. Zum Vergleich wurde nochmals die in 8.1.2 diskutierte Abhängigkeit Mahldauer-Gründichte des nicht geglühten Pulvers aufgetragen.

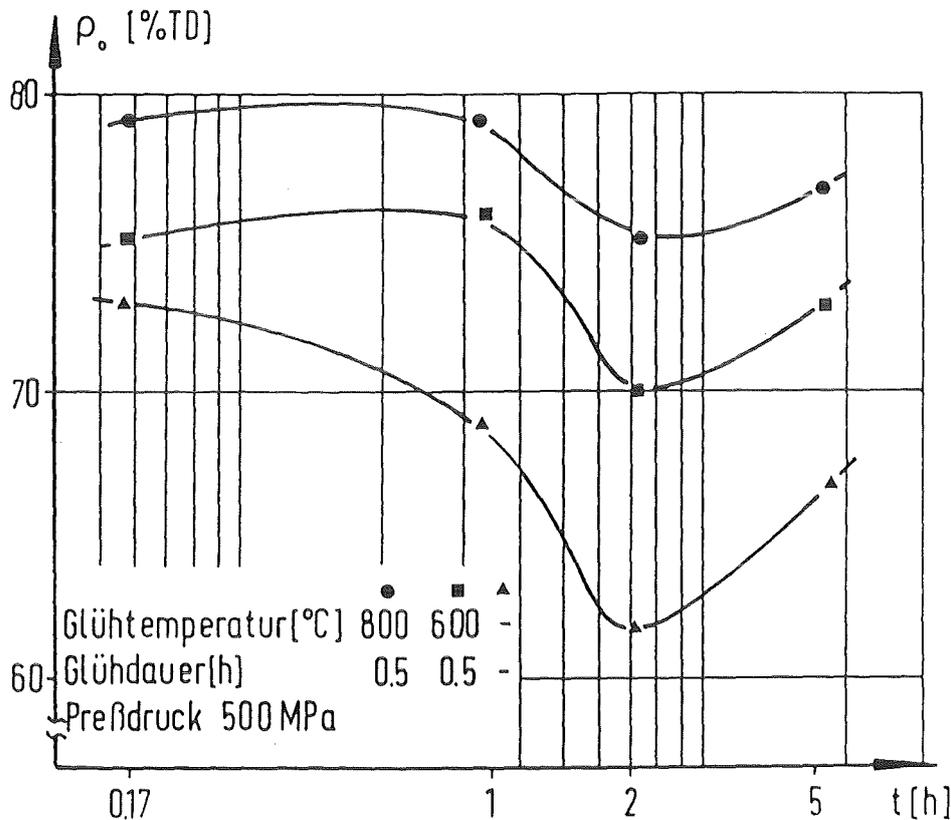


Bild 28: Einfluß der Attritormahldauer und Glühtemperatur auf die erreichbare relative Gründichte

Bei der Glühtemperatur von 600°C wird im Vergleich zum nicht geglähten Pulver ein Anstieg der relativen Dichte um ca. 10% erreicht, was z. B. bei einer Mahldauer von 1 h einer Verringerung der Restporosität im Grünling um ein Viertel entspricht. Durch Erhöhung der Glühtemperatur auf 800°C konnte ein weiterer Gewinn an Verdichtbarkeit erzielt werden. Die bis zu einer Mahldauer von 1 h etwa gleichbleibende erreichbare relative Gründichte deutet darauf hin, daß der Abfall der Verdichtbarkeit bei dem nicht geglähten Pulver hauptsächlich auf die Kaltverfestigung zurückzuführen ist. Die bei einer Mahldauer von länger als einer Stunde verminderte Verdichtbarkeit ist auf

die zunehmend flittrige Partikelform und die etwas verbesserte Verdichtbarkeit bei einer Mahldauer von 5 h auf die dann wieder günstigere Partikelgrößenverteilung zurückzuführen.

Da die Erhöhung der Glühtemperatur von 600°C auf 800°C ein wesentlich stärkeres Zusammensintern des Pulvers verursacht und die relative Gründichte bei einer Mahldauer von einer Stunde nur geringfügig verbessert wird, wurden die Pulver für die weiteren Untersuchungen bei 600°C geätzt.

#### 8.1.4 Einfluß des Taumelns auf die Verpreßbarkeit

Um zu einer für die Schüttdichte günstigeren Partikelgrößenverteilung zu gelangen, wurde das Pulver in einer zu 1/3 gefüllten Plastikflasche ohne Zusatz von Prallkörpern einer Taumelbewegung ausgesetzt. Die großen flittrigen Partikel wurden dabei zerkleinert.

Wie in Bild 29 dargestellt, ist schon nach einer Taumeldauer von 2 h ein deutlicher Effekt meßbar. Nach 20 h hat sich die relative Füllichte nahezu verdoppelt. Die Partikelgrößenkennwerte  $D_{50}$  und  $D_{90}$  verdeutlichen, daß bei diesem Prozeß hauptsächlich die großen Partikel beeinflußt werden, da die mittlere Partikelgröße  $D_{50}$  auch für lange Taumelzeiten nahezu konstant bleibt, während  $D_{90}$  um etwa 1/3 erniedrigt wird.

Diese Veränderung der Partikelgrößenverteilung hat nur bei einem Preßdruck von 300 MPa einen Einfluß auf die resultierende relative Gründichte (Bild 29), da hier größtenteils die Partikelumlagerung und nicht die plastische Verformung der Partikel den Verdichtungs Vorgang bestimmt. Bei den hohen Preßdrücken ist die potentielle plastische Verformung der Partikel für die erreichbare Gründichte ausschlaggebend, worauf das Taumeln nur einen geringen Einfluß hat.

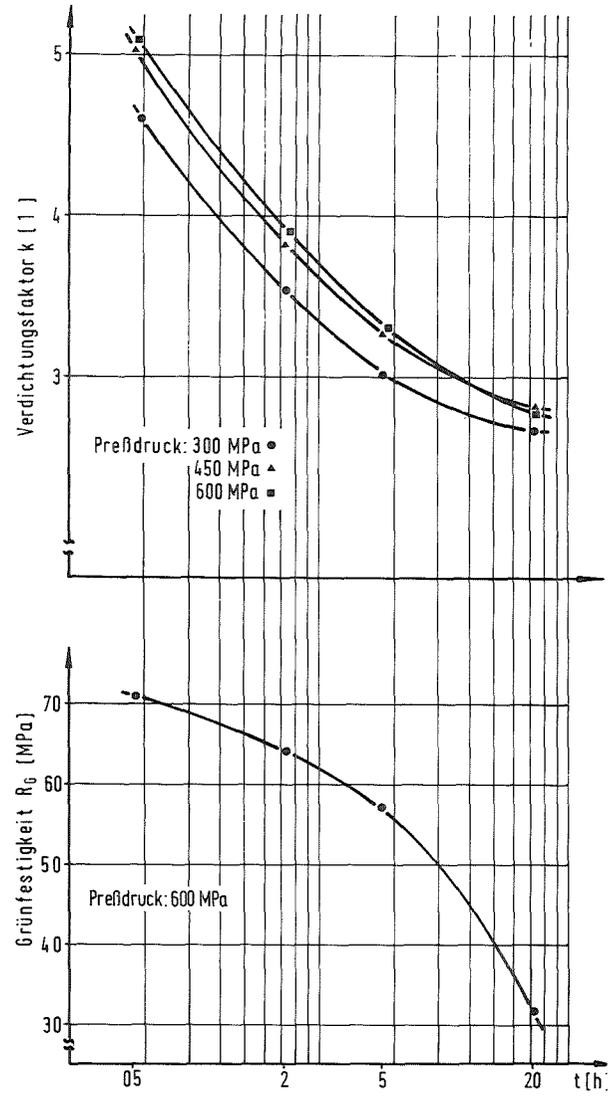
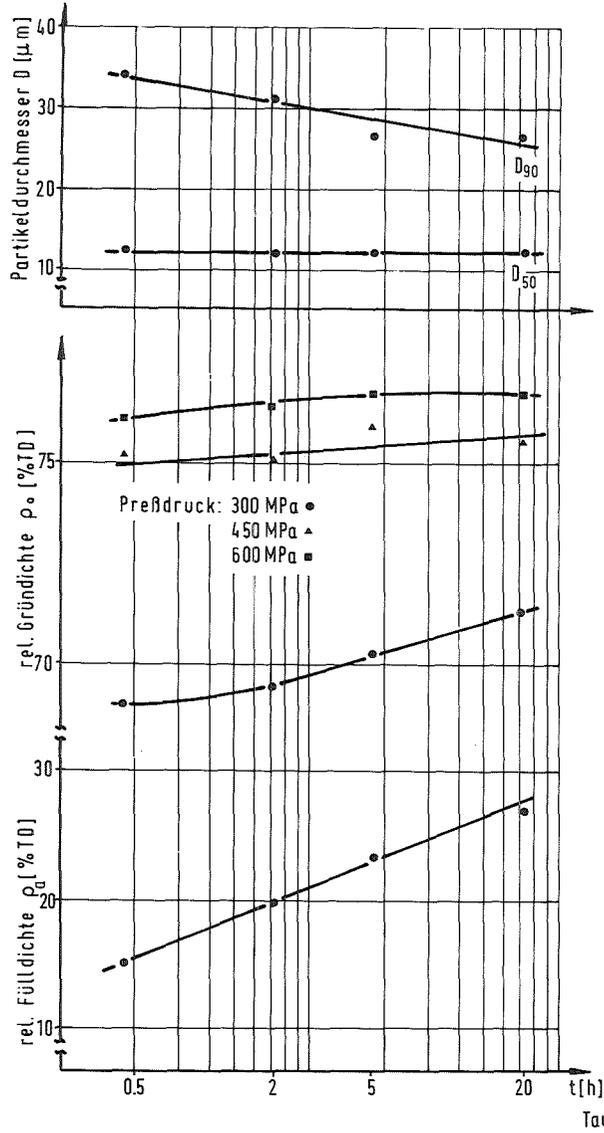


Bild 29: Einfluß des Turbelns auf die Pulvereigenschaften

Weiterhin wird durch eine Erhöhung des Preßdrucks von 450 MPa auf 600 MPa nur eine geringe Gründichtesteigerung erzielt (Bild 29), da die potentielle Kaltverformbarkeit der kleinen Flitter beschränkt ist.

Durch das Taumeln wird bei hohen Preßdrücken ein Verdichtungsverhältnis von kleiner 3 erreicht (Bild 3), was fast den Verdichtungsverhältniswerten von handelsüblichen Pulvern entspricht (für ASC 100.29  $k = 2,4$  [46]).

Die Biegefestigkeit des Grünlings, die mittels eines Biegeversuchs [80] ermittelt wird und für die Handhabbarkeit des Grünlings von Bedeutung ist, fällt von 70 MPa für eine kurze Taumeldauer auf nahezu 30 MPa für eine Taumeldauer von 20 h ab.

Bei dem hier vorliegenden flittrigen Pulver ordnen sich die Platten senkrecht zur Preßrichtung an. Durch eine für hohe Füllichten günstigere Partikelverteilung, d. h. nach langen Taumeldauern, wird die Parallelordnung der Partikel in der Pulverschüttung zueinander perfekter, damit aber die Möglichkeit der Verschweißung und Verhakung geringer. Somit nimmt mit abnehmendem Verdichtungsverhältnis auch die Grünfestigkeit ab. Allerdings liegen die Grünfestigkeiten für kommerzielle verdünte Pulver noch unter 30 MPa [85]. Das deutet darauf hin, daß selbst der hier niedrigste Wert für die industrielle Fertigung ausreicht.

## 8.2 Verdichtungsverhalten mechanisch legierter Fe-NbC-P-Pulver

Infolge der beim Mahlvorgang ablaufenden Kaltverformung verändert sich neben der spezifischen Oberfläche hauptsächlich der Störungsgrad des Kristallgitters, d. h. die Gitteraktivität. Dies dürfte bei den hohen homologen Temperaturen eine Intensivierung des Materialtransports über das Volumen und damit eine beschleunigte Sinterung bewirken.

Inwiefern die Störungen des Kristallgitters durch die Mahldauer und die Glühtemperaturen beeinflusst werden, könnte durch das von W. Schatt et al. [87,88] zur Bestimmung der Versetzungsdichte modifizierte Kossel-Verfahren (röntgenographisches Mikrobeugungsverfahren) ermittelt werden. Der apparative und experimentelle Aufwand macht es aber unmöglich, im Rahmen dieser Arbeit mit diesem Verfahren genauere Informationen über den Aktivierungsgrad des mechanisch legierten Pulvers zu bekommen. Da aufgrund strömungsbedingter Eigenschaftsveränderungen das Verdichtungsverhalten geändert wird, kann so aus den Dilatometeruntersuchungen indirekt auf den Störgrad geschlossen werden.

### 8.2.1 Einfluß der Pulveraufbereitungsschritte

In Bild 30 sind die Ergebnisse der Dilatometeruntersuchungen für Fe-10% NbC-0,6% P (Fe = Carbonyleisenpulver) unbehandelt, mechanisch legiert und bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht, dargestellt. Die relative Gründichte für alle Proben beträgt 75% TD. Als Aufheizgeschwindigkeit wurde 10 K/min gewählt.

Bei dem unbehandelten Pulver tritt, entsprechend den mit ASC 100.29 als Fe-Basispulver durchgeführten Untersuchungen, oberhalb 1050°C eine durch die Bildung einer transienten flüssigen Phase starke Schwindung auf, die zu einer nahezu vollständigen Verdichtung führt. Das mechanisch legierte Pulver weist dagegen ein stark abweichendes Schwindungsverhalten auf. Bei etwa 500°C ergibt sich eine erste starke Schwindung, die zu einer ca. 3%-igen Volumenverdichtung führt. Dieser Schwindungseffekt wird offensichtlich durch die erhöhte Gitteraktivität und die damit verbundene höhere Volumendiffusion initiiert. Das Abflachen des Verdichtungsgradienten weist auf eine Erholung und/oder Rekristallisation hin, wodurch infolge der wesentlich niedrigeren Versetzungsdichte die Sinteraktivität nachläßt. Der größte Verdichtungsanteil wird auch hier durch die transiente flüssige Phase bewirkt.

Das Schwindungsverhalten der geglühten Pulver ist dem der un-  
behandelten Pulver ähnlich, da der Störstellenabbau schon  
während der halbstündigen Glühung erfolgen konnte. Die bei  
dem bei 800°C geglühten Pulver fast völlig unterdrückte  
 $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung ist damit zu erklären, daß bei dieser hohen  
Glühetemperatur die P-Homogenisierung schon weit vorange-  
schritten ist.

Durch das mechanische Legieren wird auch der Verdichtungsab-  
lauf während des isothermen Sinterns beeinflußt. Das unver-  
formte Pulver weist schon nach wenigen Minuten nach Erreichen  
der Sintertemperatur nahezu keine Verdichtung mehr auf. Da-  
gegen laufen bei dem mechanisch legierten Pulver während der  
ersten 10 - 14 min des isothermen Sinterns noch Schwindungs-  
vorgänge ab. Dies wird dadurch bedingt, daß die sphärischen  
Carbonyleisenpartikel beim Auftreten der flüssigen Phase  
eine rasche und effektive Verdichtung erfahren. Die zurück-  
bleibenden, relativ kleinen Poren können rasch eliminiert  
werden. Bei den verformten Partikeln besteht dieser Vorteil  
nicht mehr, so daß die Festphasensinterung eine längere Zeit  
zur vollständigen Verdichtung der Probe benötigt.

Bei dem bei 800°C geglühten Pulver ist der Schwindungsbetrag,  
der durch die Flüssigphasensinterung bewirkt wird, durch die  
Vorhomogenisierung des Phosphors bei der Glühung geringer.

Die erreichte relative Sinterdichte liegt bei allen Proben  
oberhalb von 98% TD.

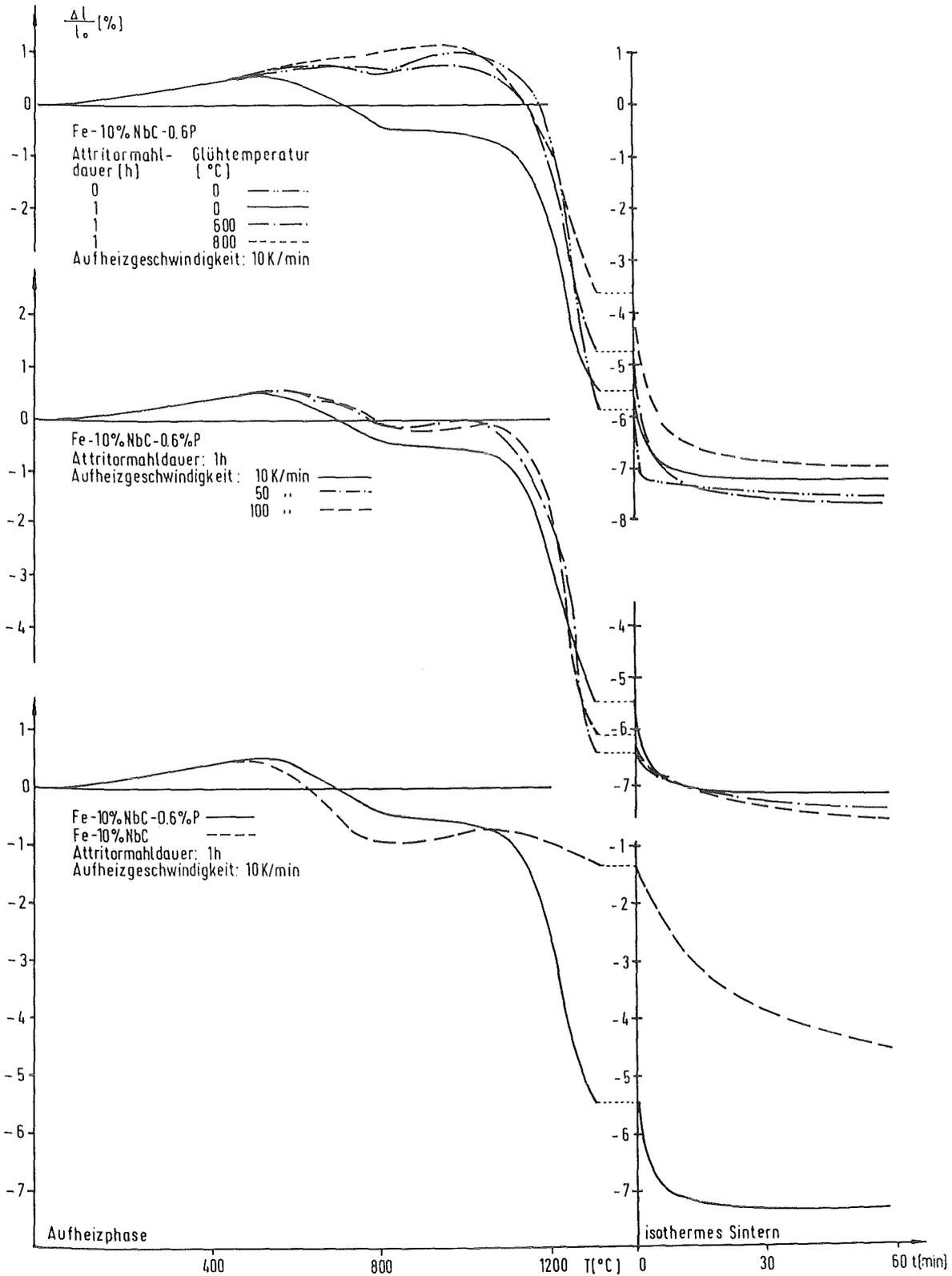


Bild 30: Einfluß der Pulveraufbereitung auf die Verdichtbarkeit

### 8.2.2 Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit

Da bei erhöhter Aufheizgeschwindigkeit die Rekristallisationstemperatur der stark verformten Pulver schneller erreicht wird, bleibt für die infolge des höheren Störgrades der Partikel vor der Rekristallisation verstärkte Volumendiffusion eine kürzere Zeitspanne, so daß, wie im Bild 30 b dargestellt, für mechanisch legierte, aber ungeglühte Pulver, eine geringere anfängliche Schwindung auftritt.

Zusätzlich schreitet aber die Homogenisierung des P nicht soweit voran, so daß im Temperaturbereich der Schwindung ein größerer Anteil an flüssiger Phase auftritt. Dies verstärkt die Schwindung, wie in Bild 30 b dargestellt.

Die resultierende Sinterdichte ist bei allen Aufheizgeschwindigkeiten nahezu gleich.

### 8.2.3 Einfluß des Phosphors bei mechanisch legiertem Pulver

Wie in Bild 30 c dargestellt, ist bei mechanisch legiertem, ungeglühtem Pulver ohne P-Gehalt eine gute Verdichtung möglich. Allerdings bedarf es zur vollständigen Verdichtung der transienten flüssigen Phase, die durch P initiiert wird. Der eventuellen Verschlechterung der mechanischen Kennwerte durch Phosphorseigerungen steht ein nahezu porenfreies Gefüge gegenüber, was für die Verschleißfestigkeit ein wichtiger Faktor ist.

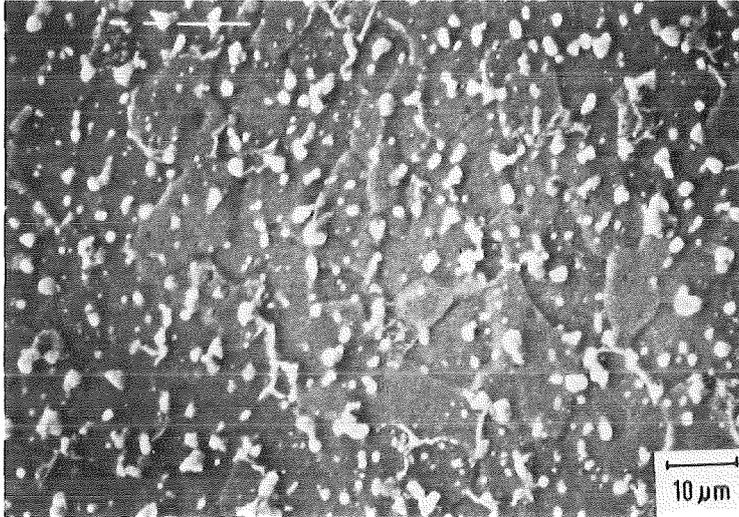
Bei geglühten Pulvern ist eine noch geringere Schwindung der P-freien Probe zu erwarten, da die Schwindung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 800°C ausbleibt (siehe 8.2.1).

#### 8.2.4 Einfluß des NbC-Gehaltes

Wie in 3.2.1 beschrieben, ist je nach Verschleißbeanspruchung ein unterschiedlicher Anteil an Carbidgehalt erforderlich. Bei den Schnellstahltypen und bei Astaloy E ist eine Variation des Carbidgehalts ohne Änderung der Sinter- und Wärmebehandlungsparameter nicht möglich. Da sich NbC im Fe nicht löst und damit nicht die Sintertemperatur mitbestimmt, ist hier ein variabler Carbidgehalt möglich. In diesem Abschnitt wird untersucht, inwiefern sich der Niobcarbidgehalt auf die Verdichtungseigenschaften auswirkt.

Dem Carbonyleisen wurde 20% NbC und 30% NbC zugesetzt und entsprechend den obigen optimierten Parametern mechanisch legiert und geglüht. Durch die erhöhten Carbidgehalte ließ sich das Pulver schlecht verpressen, so daß die bisher eingehaltene relative Gründichte von 75% TD bei 20% NbC nur durch das Erhöhen des Preßdrucks auf 600 MPa erreicht werden konnte und bei 30% NbC aufgrund der Beschränkung des Preßdrucks auf 600 MPa nur eine relative Gründichte von 73% TD erzielt wurde.

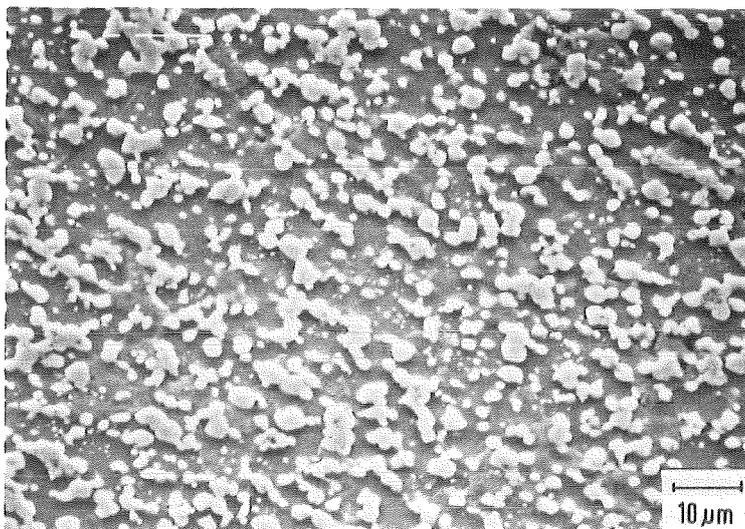
Wie die Gefügebilder veranschaulichen (Bild 31) und Dichtebestimmungen bestätigen, wurde bei allen Zusammensetzungen mit den für Fe-10% NbC - 0,6% P optimierten Sinterparametern eine nahezu vollständige Verdichtung, d. h. eine Raumerfüllung von 98% erreicht.



10%NbC



20%NbC



30%NbC

Fe-x%C-0.6%P

Bild 31: Gefüge der Fe-xNbC-0,6 P-Werkstoffe

Die Schliffe zeigen zusätzlich, daß die Carbide fein und gleichmäßig verteilt sind und daß beim Schleifen und Polieren keine Carbide herausgerissen wurden.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Bedingungen für das Modellgefüge erfüllt sind und somit gute Verschleiß-eigenschaften zu erwarten sind.

### 8.3 Wärmebehandlung zur Optimierung der Matrixeigenschaften

Entsprechend dem postulierten Modellgefüge (Abschnitt 3.4) soll die Matrix wärmebehandelbar sein. Bei Verwendung von Fe als Basismaterial liegt es nahe, dies durch das Zulegieren von Kohlenstoff und die dadurch beeinflussbare  $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung zu erreichen. Ein Vorteil bei dem hier vorliegenden Werkstoff besteht darin, daß bei der Wärmebehandlung die Carbidphase unbeeinflusst bleibt.

#### 8.3.1 Bestimmung der $A_1$ - und $A_3$ -Temperatur

Da zum einen nach einer einstündigen Sinterung noch keine homogene Verteilung der Legierungselemente vorliegt und zum anderen die  $A_1$ - und  $A_3$ -Temperaturen aus Literaturangaben nicht hinreichend genau zu entnehmen sind, wurde der Beginn und das Ende der  $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung an bereits gesinterten Fe-10% NbC -0,6% P-x% C ( $x = 0,15 - 1,2$ ) Proben im Dilatometer bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min ermittelt. Diese Temperaturen wurden an dem relativen Maximum bzw. Minimum der Dilatometerkurve in dem entsprechenden Temperaturbereich ermittelt.

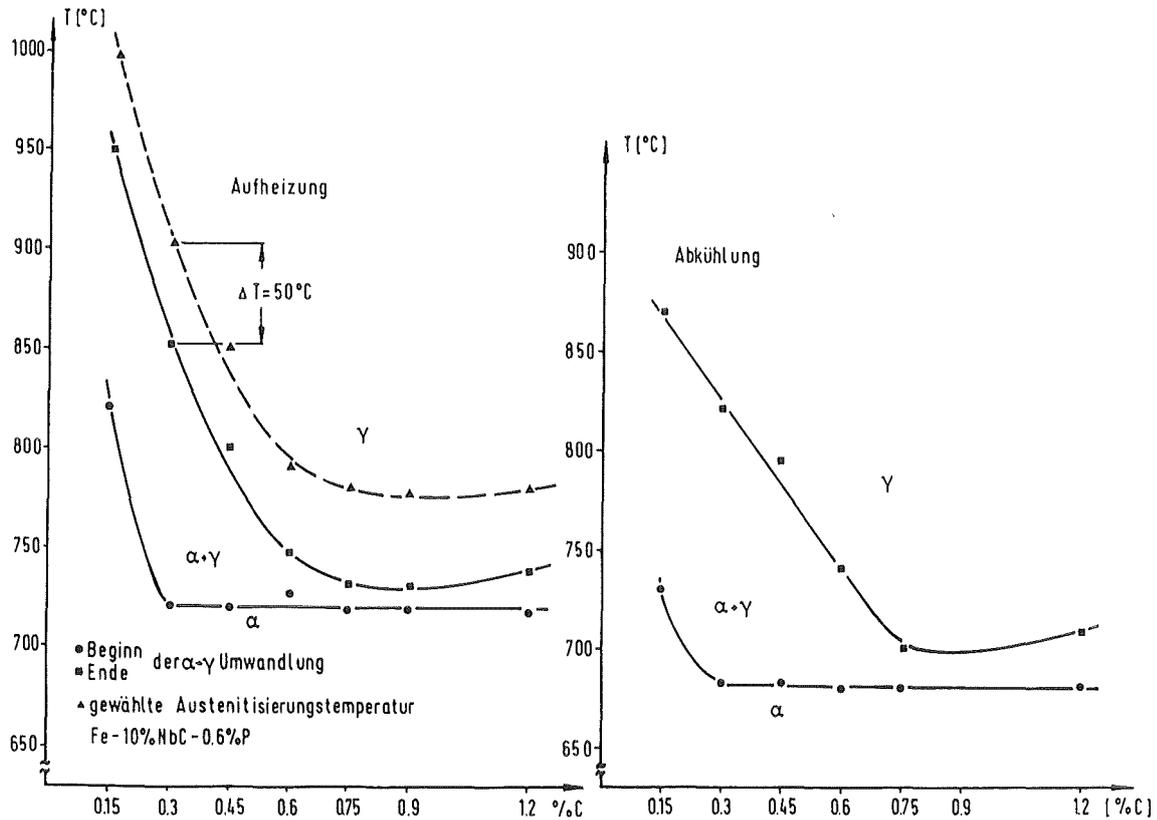


Bild 32: Einfluß des C-Gehaltes auf die  $A_1$ - und  $A_3$ -Temperatur

In Bild 32 sind die ermittelten Umwandlungstemperaturen für die Aufheiz- und Abkühlphase über dem in das Pulver eingebrachten C-Gehalt aufgetragen. Für C-Gehalte  $\geq 0,3\%$  liegt der Beginn der  $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung bei  $720^\circ\text{C}$ . Das Temperaturintervall, während dessen diese Umwandlung abläuft, hängt stark vom C-Gehalt ab. Insbesondere bei niedrigeren C-Gehalten ist die  $A_3$ -Temperatur stark vom Kohlenstoffgehalt abhängig. Da bei Sinterungen auch bei Verwendung eines Getters meist eine geringe Entkohlung eintritt, besteht die Gefahr, daß das Gefüge nicht vollständig austenitisiert wird. Bei der

Abkühlung werden die  $A_1$ - und  $A_3$ -Temperaturen (siehe Bild 32) zu tieferen Temperaturen verschoben.

Für untereutektoide Zusammensetzungen wurde die Austenit-  
tisierungstemperatur 50 K oberhalb  $A_3$  und bei übereutek-  
toiden Stählen oberhalb  $A_1$  festgelegt. Gemäß [89] sollte  
dann bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 40 K/min, einer  
Glühdauer von einer halben Stunde in Ar und bei Verwendung  
von  $H_2O$  als Abschreckmedium ein durchgehendes Härtegefüge  
vorliegen, ohne daß ein starkes Austenitkornwachstum auf-  
tritt.

### 8.3.2 Gefügeausbildung nach unterschiedlicher Anlaßbehand- lung und bei variablen C-Gehalten

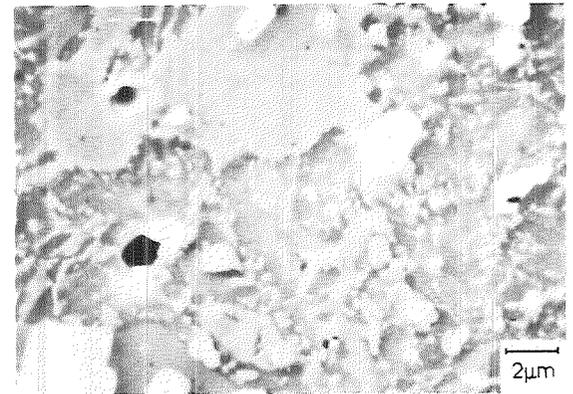
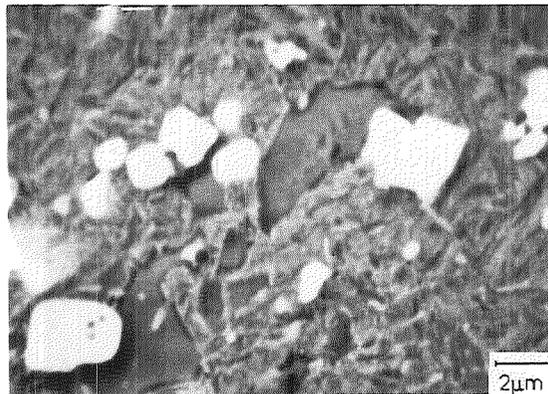
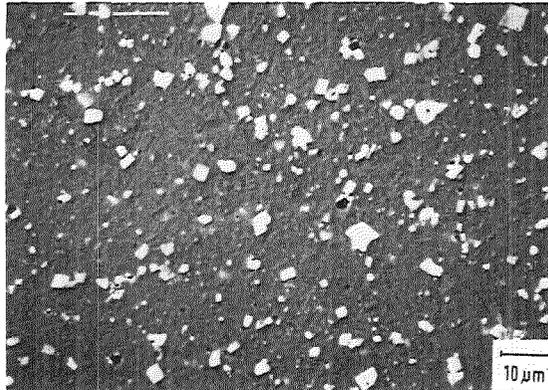
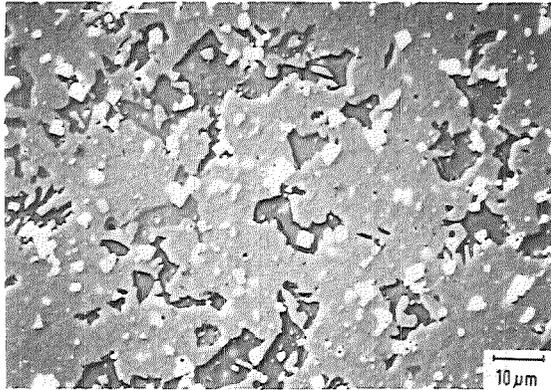
Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, soll das Gefüge je nach  
Verschleißbeanspruchung unterschiedliche Volumengehalte  
an Restaustenit, Martensit und Bainit aufweisen. Um diese  
Variationsmöglichkeit zu zeigen und um eine Korrelation  
zwischen mechanischen Kennwerten und Gefüge zu ermöglichen  
(siehe Kapitel 9), wurden zum einen bei konstantem C-Gehalt  
und unterschiedlichen Anlaßtemperaturen und zum anderen bei  
gleichbleibender Wärmebehandlung, aber unterschiedlichem C-  
Gehalt Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

Auf Bild 33 sind die Gefüge für Fe-10% NbC-0,6% P - 0,9% C  
im abgeschreckten Zustand und nach Anlassen bei 450°C bzw.  
600°C aufgeführt. Die Gefüge wurden, falls nicht anders an-  
gegeben, anhand der Literatur [90], [91] analysiert.

Die nicht angelassene Probe weist gemäß den stereologischen Untersuchungen (Linearanalyse [79]) 22 Vol.% Restaustenit auf. In unlegierten Stählen mit 0,9% C tritt üblicherweise ein Restaustenitanteil von 10% auf [92]. Diese Abweichung läßt sich durch das Legierungselement Phosphor erklären, durch das die Martensitstarttemperatur erniedrigt wird. Der Einfluß der NbC-Partikel auf den Anteil des Restaustenits scheint geringfügig zu sein, da diese Partikel sowohl im Restaustenit als auch im Martensit eingelagert sind.

Aufgrund der zu geringen Auflösung der REM-Aufnahmen ist nicht bestimmbar, ob der Martensit als Mischmartensit, wie bei unlegiertem Stahl und 0,9% C, oder aufgrund des P-Zusatzes als reiner Plattenmartensit vorliegt. Bei einer Anlaßtemperatur von 450°C liegt noch immer ein Restaustenitanteil vor, der infolge des Phosphorgehalts stabiler ist als bei unlegiertem Stahl. Der Kohlenstoff des Martensits hat sich während dieser Wärmebehandlung als  $Fe_3C$  auf den Grenzen der Martensitnadeln abgelagert, somit müßte die Verzerrung der tetragonalen Zelle weitgehend abgebaut sein. Der bereits entsprechend der unteren Bainitstufe umgewandelte Restaustenit ist aufgrund seiner, dem angelassenen Martensit ähnlichen Gefüge, nicht von diesem zu unterscheiden.

Die Erhöhung der Anlaßtemperatur auf 600°C ergibt eine signifikante Gefügeveränderung. Die an den Korngrenzen ausgeschiedenen Carbidteilchen wachsen auf Kosten der im Korn befindlichen Ausscheidungen. Weiterhin wird die Matrixphase durch Abbau innerer Fehler, z. B. Kleinwinkelkorngrenzen und einer Rekristallisation in situ des Ferrits so verändert, daß die ehemalige martensitische Latten- und Plattenstruktur verlorenght [93]. Aufgrund der niedrigeren Versetzungsdichte der ursprünglichen Restaustenitkörner im Vergleich zu dem Martensit läuft bei dieser Glühung ein span-



1280/775°C

1280/775/450°C

1280/775/600°C

Fe-10% NbC-0.6%P-0.9%C (Fe-NbC-P mechanisch legiert)

Bild 33: Einfluß der Anlaßbehandlung auf die Gefügeausbildung

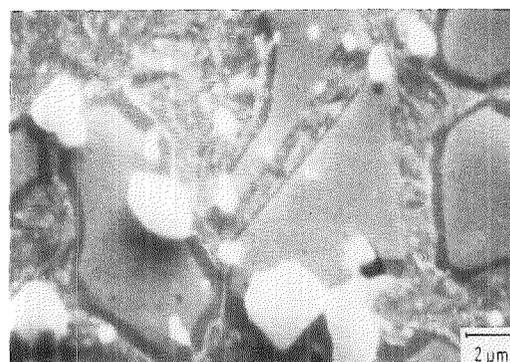
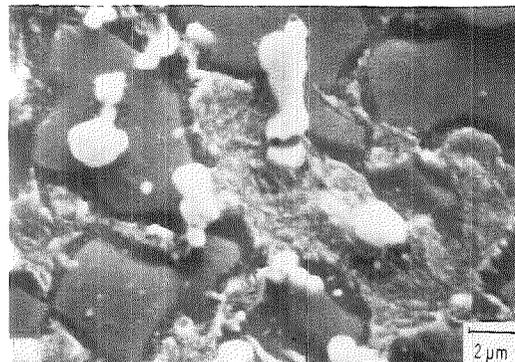
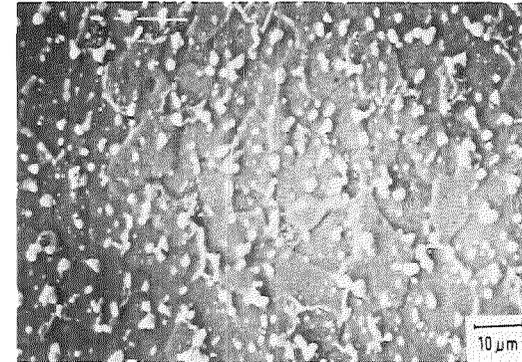
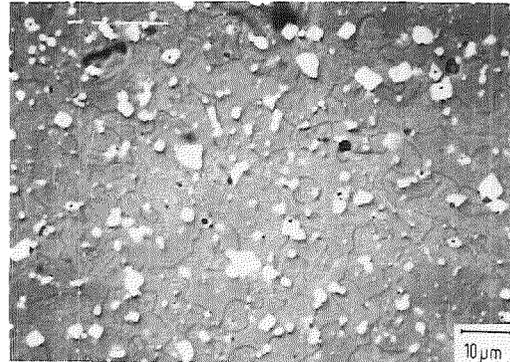
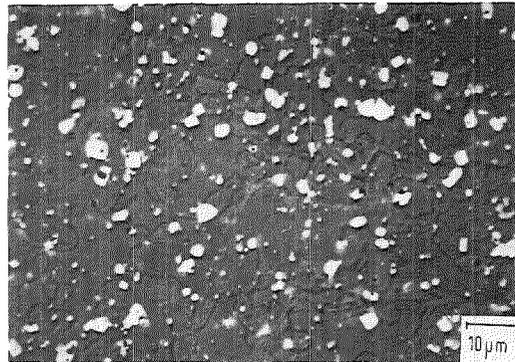
nungsinduziertes Kornwachstum ab, d. h. die ehemaligen austenitischen, jetzt ferritischen Körner vergrößern sich auf Kosten solcher mit hoher Versetzungsdichte. Diese sind in Bild 33 als glatte, nicht mit  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidungen durchsetzte Bereiche erkennbar.

In Bild 34 sind die Gefüge für variablen C-Gehalt (0,45% C, 0,6% C, 0,9% C) und gleichbleibende Anlaßtemperatur von 450°C aufgeführt. Bei der Beurteilung der Gefüge muß berücksichtigt werden, daß der angegebene C-Gehalt dem eingebrachten Graphitanteil entspricht und nicht dem durch die Entkohlung während der Sinterung etwas abgesenkten tatsächlichen C-Gehalt.

Die Gefüge für 0,6% C bzw. 0,45% C zeigen, daß bei den in Abschnitt 8.3.1 ermittelten Austenitisierungstemperaturen keine vollständige Umwandlung ablief, da bei diesen Proben ein hoher Anteil ungelöster Ferrit vorliegt. Offensichtlich wurde der C-Gehalt soweit erniedrigt, daß die Glühungstemperatur nur im Zweiphasengebiet lag (siehe 8.3.1).

Beim Abschrecken kristallisiert sich Ferrit an den unaufgelösten Ferrit an, der sich aufgrund der unterschiedlichen Resistenz beim Ätzen als Ferrithöfe abhebt. Aus dem beim Abschrecken gebildeten Martensit scheidet sich bei der Anlaßtemperatur von 450°C  $\text{Fe}_3\text{C}$  aus.

Da bei den niedrigeren Kohlenstoffgehalten das Gefüge nicht durchgehend austenitisiert war, ist die Kohlenstoffkonzentration über die Probe ungleichmäßig verteilt, d. h. in den martensitischen Bereichen liegt ein erhöhter C-Gehalt vor. Demzufolge muß zumindest bei der mit 0,6% legierten Variante im abgeschreckten Zustand Restaustenit vorliegen, der sich bei der hier diskutierten Anlaßtemperatur schon in Bainit umgewandelt hat und daher auf den Gefügebildern nicht mehr erkennbar ist.



0.45% C

1300/855/450

0.6% C

1300/790/450

0.9% C

1280/775/450

Fe-10%NbC-0.6%P-x%C (Fe-NbC-P mechanisch legiert)

Bild 34: Einfluß des C-Gehalts auf die Gefügebildung

## 9. Ermittlung mechanischer Eigenschaften der Fe-NbC-P-Legierung

Die meisten der hier ermittelten mechanischen Kennwerte ermöglichen keine direkte Aussage über die Verschleißfestigkeit der entwickelten Werkstoffe, sind aber hilfreich, um den entwickelten Werkstoff verschleißmäßig in etwa klassifizieren zu können. Weiterhin werden die auf Verschleiß beanspruchten Bauteile mechanischen Belastungen ausgesetzt, so daß die Kenntnis dieser werkstoffspezifischen Kennwerte notwendig ist.

Bei der Auswahl der zu testenden Proben wurde ein Schwergewicht auf die gefügemäßig optimierten Werkstoffvarianten, d. h., bei denen das Ausgangspulver mechanisch legiert und gegläht wurde und die hier zur Vereinfachung "mechanisch legierte Werkstoffe" genannt werden, gelegt.

### 9.1 Ergebnisse des Zug- und Biegeversuches und des Härtetests

Die mechanischen Kennwerte für die Fe-10% NbC-0,6% P-x%C-Legierungen im abgeschreckten, bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen angelassenen Zustand sind für mechanisch legierte Werkstoffe in Bild 35 und für nicht mechanisch legierte Werkstoffe in Bild 36 dargestellt. Aufgrund der mangelnden Duktilität der nicht mechanisch legierten Werkstoffe konnte für diese keine 0,2% Dehngrenze ermittelt werden.

Die Beschreibung der ermittelten mechanischen Kennwerte wird hier hauptsächlich für den mechanisch legierten Werkstoff durchgeführt und anschließend mit dem nicht mechanisch le-

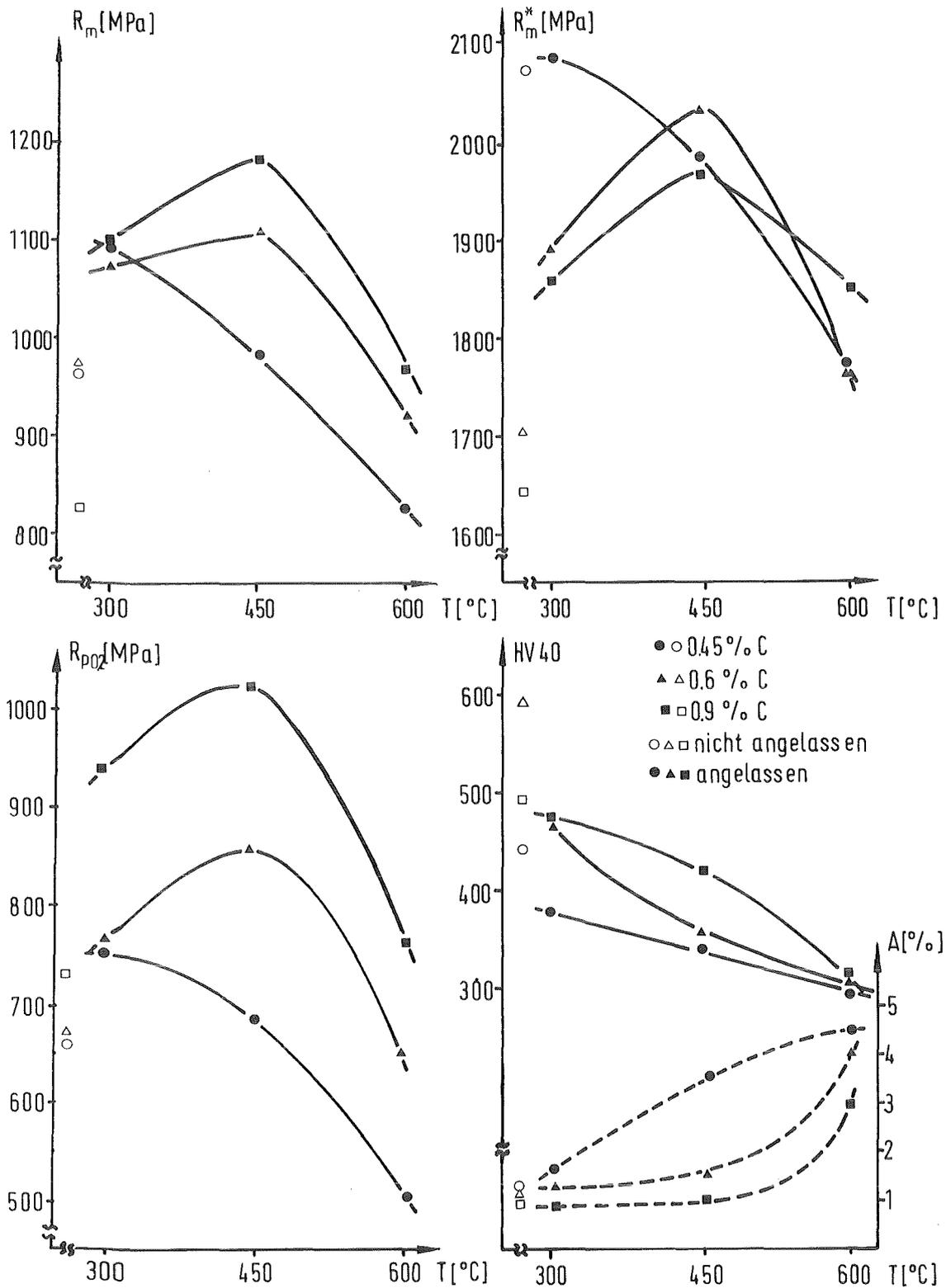


Bild 35: Zugfestigkeit, Dehngrenze, Biegefestigkeit, Bruchdehnung und Härte in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur für Fe-10% NbC-0,6% P-x%C (Fe-NbC-P-C, mechanisch legiert)

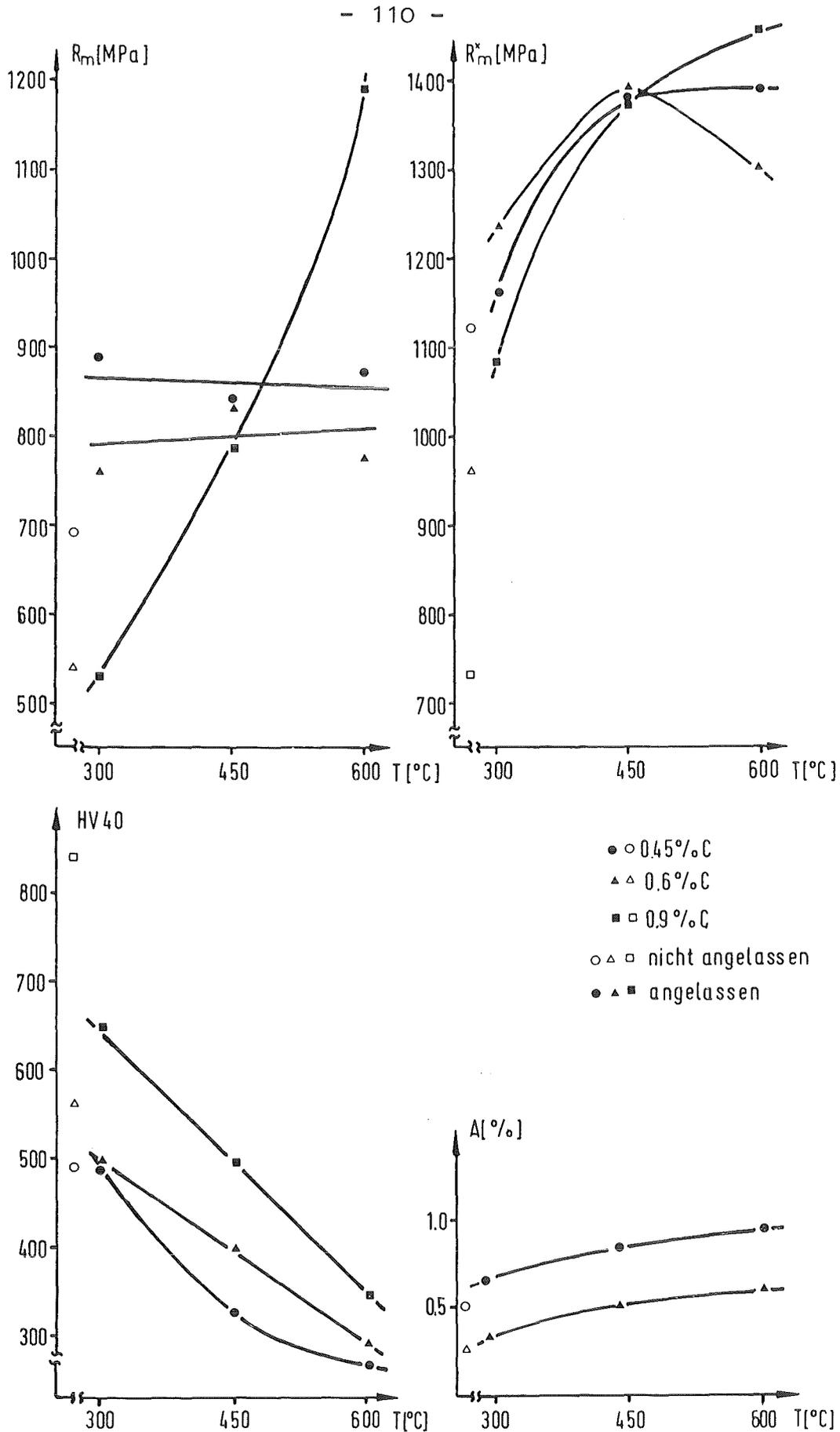


Bild 36: Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Bruchdehnung und Härte in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur für Fe-10% NbC-0,6% P-x% C

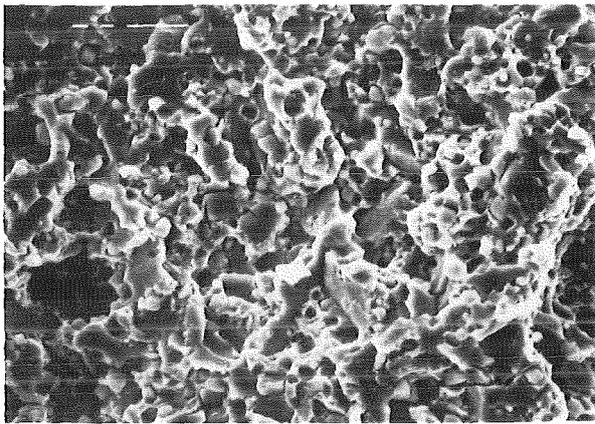
gierten verglichen.

In Bild 35 ist ersichtlich, daß die Festigkeitswerte für die hohen C-Gehalte (0,6% und 0,9%) bis zu einer Anlaßtemperatur von 450°C ansteigen. Bei dem 0,45% C-haltigen Werkstoff ist eine Festigkeitszunahme beim Anlassen auf 300°C im Vergleich zum abgeschreckten Zustand meßbar, aber bei höheren Anlaßtemperaturen verringern sich diese Werte.

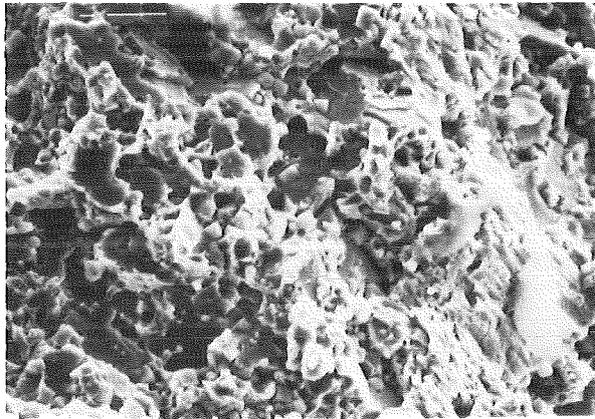
Bei der Bruchdehnung besteht, analog zu den Festigkeitswerten, ebenso ein Unterschied zwischen dem 0,45% C-haltigen Werkstoff, bei dem die Bruchdehnung nahezu linear mit der Anlaßtemperatur ansteigt, und den höher C-haltigen Werkstoffen, bei denen erst oberhalb 450°C ein meßbarer Anstieg der Bruchdehnung erfolgt.

Im abgeschreckten Zustand weist nicht der Werkstoff mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt die höchste Härte auf, sondern der 0,6% C-haltige Werkstoff. Nach dem Anlassen der Werkstoffe nimmt die Härte ab, wobei bei dem 0,45% C-haltigen Werkstoff ein linearer, bei 0,6% C ein degressiver und bei 0,9% C ein progressiver Abfall eintritt.

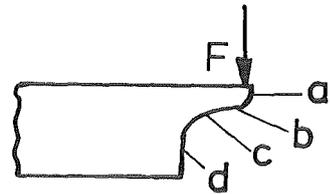
Bei den Biegeversuchen entspricht der Bruchverlauf der Skizze in Bild 37. Auf der der Krafteinleitung entgegengesetzten Seite beginnen die Rißbildungs- und Rißwachstumsvorgänge parallel zur Kraftrichtung. REM-Untersuchungen (Bild 37) zeigen, daß ein großer duktiler Bruchanteil vorliegt. Die Rißwachstumsrichtung ändert sich nach ca. 75% der Probenhöhe um 90°, wobei die fraktographischen Untersuchungen verdeutlichen, daß der Riß entlang den ursprünglichen Pulverpartikeln, d. h. den Plattenoberflächen, die sich beim Pressen des Grünlings senkrecht zur Preßrichtung, das bedeutet auch senkrecht der Krafteinleitung beim Biegeversuch, ausgerichtet haben, verläuft. Der Restbruch, der wieder parallel zur Krafteinleitung



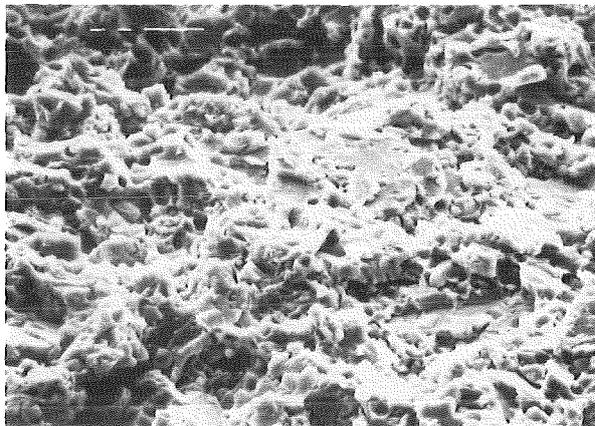
a



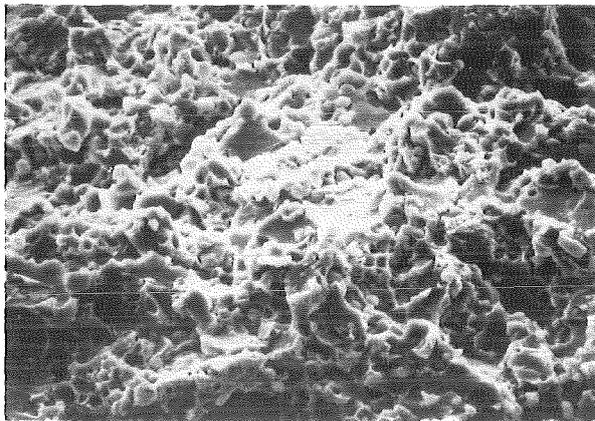
b



Fe-10%NbC-0,6%P-0,9%C  
1280 / 775 / 450  
Fe-NbC-P mechanischlegiert



c



d

10µm

Bild 37: Bruchoberflächenuntersuchungen einer Biegeprobe

stattfindet, weist einen spröden, d. h. transkristallinen Charakter auf, wobei die gebrochenen Partikel die ursprüngliche flitterartige Plattenform verdeutlichen.

Um den Einfluß dieser Anisotropie zu überprüfen, wurden für Fe+10% NbC+0,6% P+0,9% C nochmals in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur Biegeversuche durchgeführt, wobei die Kraft senkrecht zur Preßrichtung (d. h. eine Drehung der Probe um 90° um ihre Längsachse) eingeleitet wurde. Hierbei ergab sich für die angelassenen Varianten eine geringere Biegefestigkeit um maximal 15% und im abgeschreckten Zustand um 30% (Bild 38).

Bei den nicht mechanisch legierten Werkstoffen konnte aufgrund der mangelnden Duktilität keine 0,2% Dehngrenze ermittelt werden; weiterhin sind die Proben mit 0,9% C so spröde, daß keine Bruchdehnung mehr meßbar war. Daher scheint es wahrscheinlich, daß die bei der nicht idealen Einspannung der hoch kohlenstoffhaltigen Proben eingebrachten Biege- und Torsionsspannungen die gemessene Zugfestigkeit stark beeinflussen und somit in Frage stellen.

Die Zug- und Biegefestigkeit liegt hier ca. 30% niedriger als bei den mechanisch legierten Proben. Für 0,45% C und 0,6% C bleibt die Zugfestigkeit nahezu unbeeinflusst von der Höhe der Anlaßtemperatur. Bei niedrigeren Anlaßtemperaturen ist die Härte ca. 20% höher als bei den mechanisch legierten Werkstoffen. Mit ansteigender Anlaßtemperatur wird dieser Unterschied geringer.

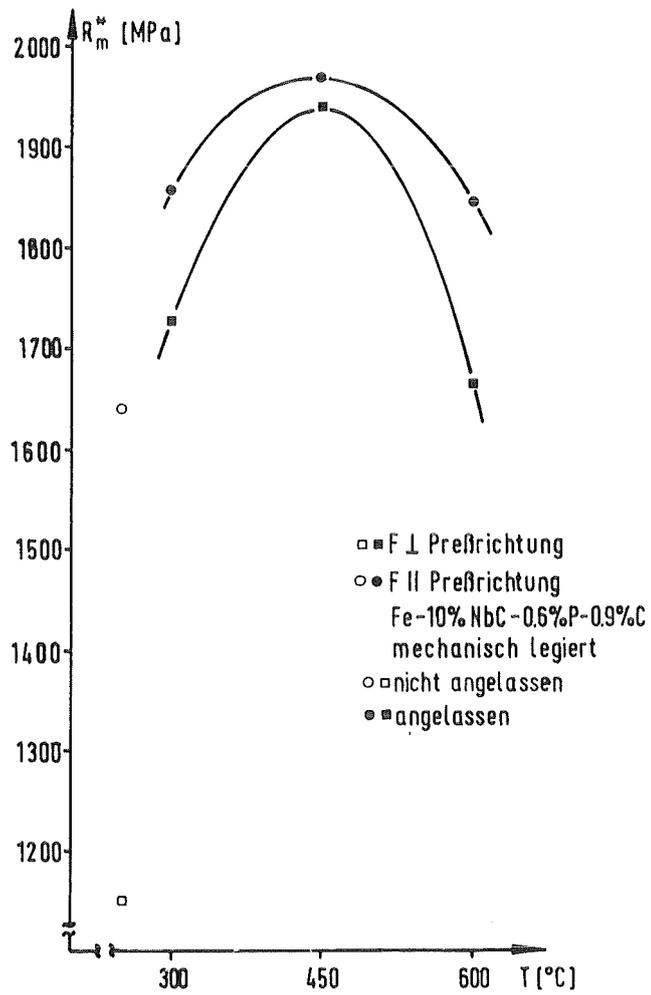


Bild 38: Einfluß der Anisotropie auf die Biegefestigkeit

## 9.2 Ergebnisse der Wechselbiegefestigkeitstests

Die Wechselbiegeversuche wurden auf einer Wechselbiegemaschine der Firma Schenk durchgeführt, wobei während des Versuchs der einstellbare Ausschlag konstant blieb. Die Wechselfrequenz betrug 25 Hz. Weitere Details der Prüfmaschine und der Meßeinrichtung können der Arbeit [94] entnommen werden. Da keine Preßmatrize für Norm-Wechselbiegeproben zur Verfügung stand, wurden Zugstäbe (siehe 4.2) verwendet, wobei der Verjüngungsbereich noch in die Einspannvorrichtung hineinreichte. Um Oberflächeneffekte weitgehend auszuschalten, wurden die Proben parallel zur Längsrichtung der Zugstäbe auf eine maximale Rauhtiefe von 10 µm geschliffen. Bei der Ermittlung der Wöhlerkurven wurden zur statistischen Absicherung die drei Spannungsniveaus mit jeweils 5 Proben belegt. Das Streumaß der Lastspiele für ein konstantes Spannungsniveau wurde im Gaußschen Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Merkmalteilung bestimmt [95]. Die Grenzlastspielzahl für die Wechselfestigkeit wurde bei  $10^7$  Lastzyklen definiert [96]. Aufgrund der langen Versuchsdauer zur Ermittlung einer Wöhlerkurve wurden nur 3 Werkstoffvarianten untersucht. Dabei wurde für die Gruppe der mechanisch legierten Werkstoffe Fe-10% NbC-0,6% P-0,9% C 1280/775/450°C und für die Gruppe der nicht mechanisch legierten Werkstoffe Fe-10% NbC-0,6% P-0,45% C 1300/855/300°C ausgewählt, da diese die optimale Kombination aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung aufwiesen. Um die Vergleichbarkeit zu gewähren, wurde außerdem der mechanisch legierte Werkstoff mit demselben C-Gehalt und gleicher Wärmebehandlung wie der nicht mechanisch legierte Werkstoff als dritte Variante getestet.

Die Wöhlerkurven sind in Bild 39 ersichtlich, die entsprechenden Kennwerte sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

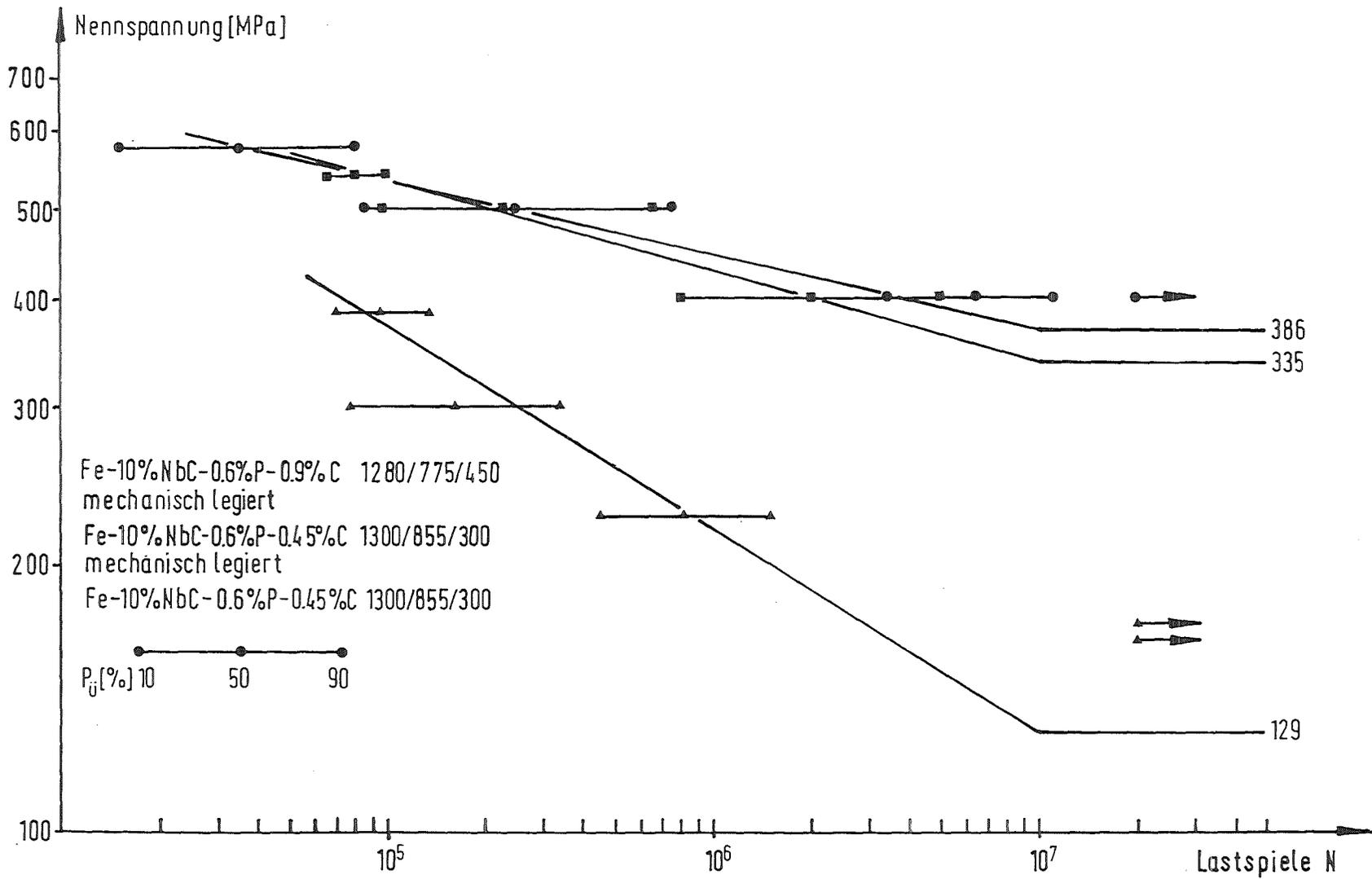


Bild 39: Wöhlerkurven von mechanisch legierten und nicht mechanisch legierten Fe-NbC-C Werkstoffen

	Rwb [MPa]	Rwb/Res	k <sub>50</sub>
Fe-10% NbC-0,6% P-0,45% C 1300/855/300 mechanisch legiert	335	0,45	8,18
Fe-10% NbC-0,6% P-0,9% C 1280/775/450 mechanisch legiert	368	0,36	9,08
Fe-10% NbC-0,6% P-0,45% C 1300/855/300	129	0,27	4,26

Tabelle 8: Ergebnisse der Wechselbiegeuntersuchungen

Die Wöhlerkurven für die mechanisch legierten Werkstoffe sind bei niedrigen Lastspielen nahezu deckungsgleich. Erst bei höheren Lastspielen ist eine Abweichung meßbar. Im Vergleich dazu ist bei dem nicht mechanisch legierten Werkstoff zum einen die Steigung der Wöhlerkurve höher und zum anderen liegen bei den entsprechenden Lastspielen die Spannungsniveaus wesentlich niedriger.

### 9.3 Bruchzähigkeitsuntersuchungen

In Abschnitt 3.2.2 wurde erörtert, daß oberhalb einer gewissen Abrasionsverschleißbelastung die Bruchzähigkeit des Werkstoffs für die Verschleißrate mitbestimmbar ist.

### 9.3.1 Versuchsdurchführung

In der ASTM-Norm [97] wird für die Probengröße das Verhältnis der Kantenlänge mit 1:2:8 angegeben. Da in der Pulvermetallurgie wegen der Einhaltung von gleichmäßigen Gefügeeigenschaften der Herstellung von Großproben mit im Stahlbau üblichen Dimensionen Grenzen gesetzt sind, werden für Bruchzähigkeitsuntersuchungen in der Regel Kleinproben verwendet. Vergleichende Untersuchungen mit Großproben (220 x 50 x 25 mm) und Kleinproben (90 x 15 x 7,5 mm) ergaben nach Einführung einer plastischen Zonenkorrektur gültige Bruchzähigkeitswerte für die Kleinproben [98].

Aufgrund versuchstechnischer Probleme konnten bei der Herstellung der Proben auch die Maße für die Kleinproben nicht eingehalten werden. Da in der ASTM-Norm [97] die Verwendung von noch kleineren Proben bei vergleichenden Untersuchungen ausdrücklich empfohlen wird, wurde mit 31 x 7 x 3,5 mm-Proben (Auflagerabstand 28 mm) der Einfluß der Pulveraufbereitung und des C-Gehaltes auf die Bruchzähigkeit ermittelt. Eine 0,15 mm starke Kerbe wurde 3 mm tief in die Probe erodiert. Der Ermüdungsriß wurde auf einer Resonanzmaschine eingebracht, wobei so weit wie möglich die Bestimmungen der ASTM-Norm eingehalten wurden. Die für das Einbringen des Ermüdungsrissses notwendige Mittellast  $F_a$ , Lastamplituden  $\Delta F_a$  und die aus 5 Proben gemittelte Lastspielzahl sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die an der polierten Probenoberfläche sichtbare Rißtiefe wurde mit einem Okkularmikrometer ausgemessen.

Bei der quasi-statischen Belastung der Probe mit der Belastungsgeschwindigkeit von 70 N/s wurde die Abhängigkeit

		$F_m$ [N]	$F_a$ [N]	$N_a \cdot 10^4$	$F_o$ [N]	$F_{max}$ [N]	$K_o$ [MPa $\sqrt{m}$ ]
nicht mechanisch legiert	Fe-10% NbC-0.6% P-0.45% C 1300/855/300° C	400	200	10	291	300	11.8
	Fe-10% NbC-0.6% P-0.6% C 1300/790/450° C	400	325	5	270	280	11.4
	Fe-10% NbC-0.6% P-0.9% C 1280/775/450° C	325	225	8	255	275	10.6
mechanisch legiert	Fe-10% NbC-0.6% P-0.45% C 1300/855/300° C	500	350	13	261	360	12.2
	Fe-10% NbC-0.6% P-0.6% C 1300/790/450° C	450	325	20	307	267	12.6
	Fe-10% NbC-0.6% P-0.9% C 1280/775/450° C	325	250	30	258	265	10.5

Tabelle 9: Versuchsparameter zur Einbringung des Ermüdungsrisses und  
Ergebnisse des Bruchzähigkeitstests

zwischen der Kraft  $F$  und der Rißaufweitung  $v$  gemäß dem COD-Verfahren (crack opening displacement) an einer Universalwerkstoffprüfmaschine mit einem COD-Aufnehmer ermittelt.

### 9.3.2 Versuchsauswertung

Durch Minderung des anfänglich linearen Anstiegs der aufgenommenen COD-Kurve um 5% wird eine Sekante gezogen und am Schnittpunkt mit der aufgenommenen Kurve der Lastwert  $F_Q$  bestimmt. Mit Hilfe von  $F_Q$ , der Probengeometrie, der nach dem Bruch vorliegenden Ermüdungsrißlänge  $a_c$  und der aus [99] entnommenen Korrekturfunktion für die Probengeometrie

$$f(a_c/b) = 1,93 - 3,07(a_c/b) + 14,53(a_c/b)^2 - 25,11(a_c/b)^3 + 25,8(a_c/b)^4$$

wurde die vorläufige Bruchzähigkeit  $K_Q$  errechnet [99]

$$K_Q = \frac{3 F_Q \cdot s}{2 d b^2} \sqrt{a_c} \cdot f(a_c/b)$$

- $a_c$  = Ermüdungsrißtiefe
- $b$  = Probenhöhe
- $d$  = Probendicke
- $s$  = Auflagerabstand

Die für die Berechnung von  $F_Q$  notwendige Ermüdungsrißtiefe  $a_c$  konnte im Stereomikroskop bei den mechanisch legierten Werkstoffen gut erkannt werden (Bild 40).

Die Rißfront verläuft nahezu parallel zu dem Erodierkerbgrund; lediglich an den Probenrändern ist ein geringfügiges Nacheilen beobachtbar. Die ermittelte Ermüdungsrißtiefe entsprach auf  $\pm 0,1$  mm dem nach dem Anschwingen des Risses auf der polierten Probenseite ermittelten Wert. Bei den nicht mechanisch legierten Werkstoffen konnte an der Bruchoberfläche kein Unterschied zwischen Ermüdungsriß und Restbruch ermittelt werden. Zur Berechnung der Bruchzähigkeit  $F_Q$  wurde hier deshalb die nach dem Anschwingen ermittelte Ermüdungsrißlänge verwendet.

Damit die vorläufige Bruchzähigkeit  $K_Q$  der tatsächlichen Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  entspricht, müssen weitere, im folgenden abgehandelte Bedingungen erfüllt sein.

Die plastische Verformungszone an der Rißspitze muß gegenüber der Differenz Probenhöhe-Probendicke ( $b-d$ ) und Probenhöhe-Ermüdungsrißtiefe ( $b-a_c$ ) klein sein. Daraus ergibt sich gemäß der ASTM-Norm folgende Forderung:

$$2,5K_Q/R_{eS})^2 < (b-a_c) \text{ bzw. } (b-d)$$

Diese Dickenbeziehung ist meist mit der in der Pulvermetallurgie verwendeten Probengeometrie nicht erfüllbar. Untersuchungen weisen nach [100], daß diese Beziehung zu streng ist, und daß bei kleinen Probendicken der Faktor 0,4 ausreicht, um einen gültigen  $K_{IC}$ -Wert ableiten zu können. Für den mechanisch legierten Werkstoff Fe-10% NbC-0,6% P-0,9% C 1280/775/450°C gilt dann:

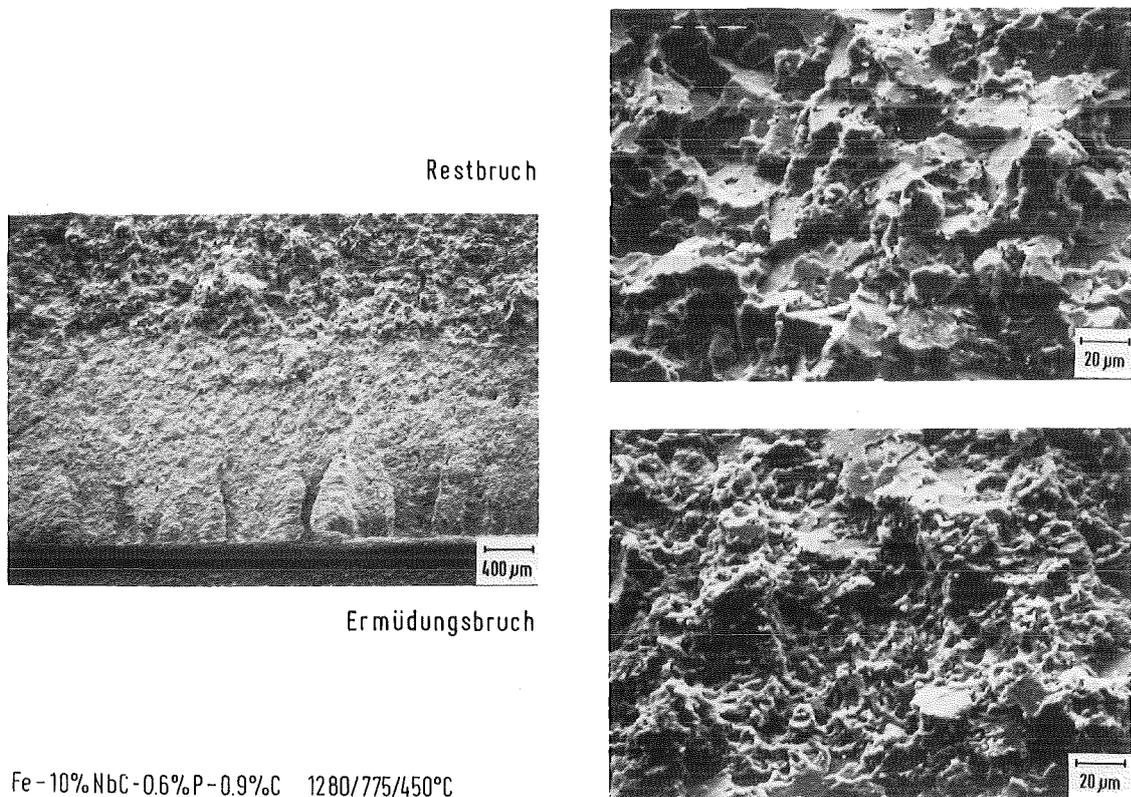


Bild 40: Ermüdungs- und Restbruchfläche einer  $K_{Ic}$ -Probe

$$0,4 \left( \frac{K_Q}{R_{eS}} \right)^2 = 0,05 \text{ mm} < (b-a_c) \text{ bzw. } (b-d)$$

Damit diese Beziehung Gültigkeit hat, muß eine plastische Zonenkorrektur durchgeführt werden, d. h. bei der Berechnung von  $K_Q$  muß zur Ermüdungsrißtiefe  $a_c$  die abgeschätzte plastische Zonenlänge  $r_{pl}$  addiert werden. Für den ebenen Spannungszustand gilt:

$$r_{pl} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_Q}{R_{eS}} \right)^2$$

Aufgrund des sehr kleinen Verhältnisses von  $K_Q/R_{eS}$  ist die plastische Zone  $r_{pl}$  mit  $10 \mu\text{m}$  kleiner als die Bestimmungs-

genauigkeit der Rißtiefe unter dem Stereomikroskop und wurde deshalb bei der Berechnung von  $K_Q$  nicht berücksichtigt. Diese erste Bedingung für die Gültigkeit von  $K_Q$  ist somit erfüllt.

Die fraktographischen REM-Untersuchungen der Restbruchfläche zeigen, daß der überwiegende Anteil spröde gebrochen ist (Bild 40), d. h., daß an der Rißspitze ein ebener Dehnungszustand vorlag. Dies wurde auch dadurch bestätigt, daß an keiner Probe Scherlippen auftraten, was ebenfalls für die Gültigkeit von  $K_Q$  spricht.

Eine weitere Bestimmung der ASTM-Norm besagt, daß der Ermüdungsriß bei einer Lastspielzahl zwischen  $10^3$  und  $10^5$  und einem Verhältnis  $F_Q/F_a > 3,5$  eingebracht werden muß. Wie aus Tabelle 9 zu entnehmen ist, ist hier dieser Quotient  $< 1$ , da bei Einhaltung des Lastspielzahlbereiches  $F_a$  sehr hoch gewählt werden muß, um einen Anriß zu bekommen.

#### 9.4 Abrasionsverschleißtests

Da zum einen die Korrelation zwischen Adhäsionsverschleiß und Mikrostruktur eindeutiger als zwischen Abrasionsverschleiß und Mikrostruktur durchführbar ist und zum anderen der Versuchsaufwand für Adhäsionstests größer ist und damit aufgrund vieler Einflußgrößen die Ergebnisse für die Praxis weniger aussagekräftig, wurde nur ein Abrasionsverschleißtest gemäß dem Modell Stift-Scheibe durchgeführt.

#### 9.4.1 Versuchsdurchführung

Die Probe wurde auf dem Drehmaschinenquersupport auf einem Kreuzrollenschlitten aufgespannt und gegen eine mit SiC Schleifpapier (220 mesh) beklebte, im Backenfutter der Drehmaschine gespannte Scheibe gedrückt. Über eine zwischen Ober- und Unterschlitten des Kreuzrollenschlittens gespannte Spiralfeder wurde die Anpreßkraft aufgebracht. Die Anpreßkraft und die Reibkraft konnten mittels einer zwischen den Kreuzrollenschlitten und Drehmaschinenquersupport angebrachten Piezoplatte während der gesamten Versuchsdauer aufgenommen werden.

Die Probe wurde auf der sich drehenden SiC-Scheibe mit dem Support so zugestellt, daß im ersten Durchgang ein überdeckungsfreier Schliff vorlag. Dies wurde zweimal auf demselben SiC-Papier wiederholt. Der so zurückgelegte Weg betrug 39 m. Die Relativgeschwindigkeit zwischen Probe und SiC-Scheibe betrug am Außendurchmesser 1,8 m/s.

Aufgrund der zum Scheibenmittelpunkt hin abnehmenden Relativgeschwindigkeit sind die ermittelten Verschleißwerte nicht mit in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar. Die Probengröße betrug 7 x 7 x 25 mm, wobei die 7 x 7 mm-Fläche verschliffen wurde. Der Anpreßdruck betrug 0,5 N/mm<sup>2</sup>. Als Verschleißkenngröße wurde die abgetragene Masse W ermittelt.

#### 9.4.2 Versuchsergebnisse

In dem Balkendiagramm (Bild 41) sind die Verschleißbeträge für die einzelnen Werkstoffe aufgeführt und in Bild 42 ist die Abhängigkeit des Verschleißes von der Härte (HV 40) dar-

	Fe-10%NbC-0.6%P				Fe-xNbC-0.6%P-0.9%C				T15	Astaloy E +2.5%C	
	nicht mechanisch legiert			0.45%C	mechanisch legiert			20%NbC			30%NbC
	0.45%C	0.6%C	0.9%C		0.6%C	0.9%C	0.9%C				
Sinteremperatur[°C]	1300	1300	1280	1300	1300	1280	1280	1280	1266	1230	
Glühtemperatur [°C]	855	790	775	855	790	775	775	775	-1230	-	
Anlaßtemperatur[°C]	300 450	300 450	300 450 600	300 450 600	300 450	300 450	300 450	300 450	550/550	-	

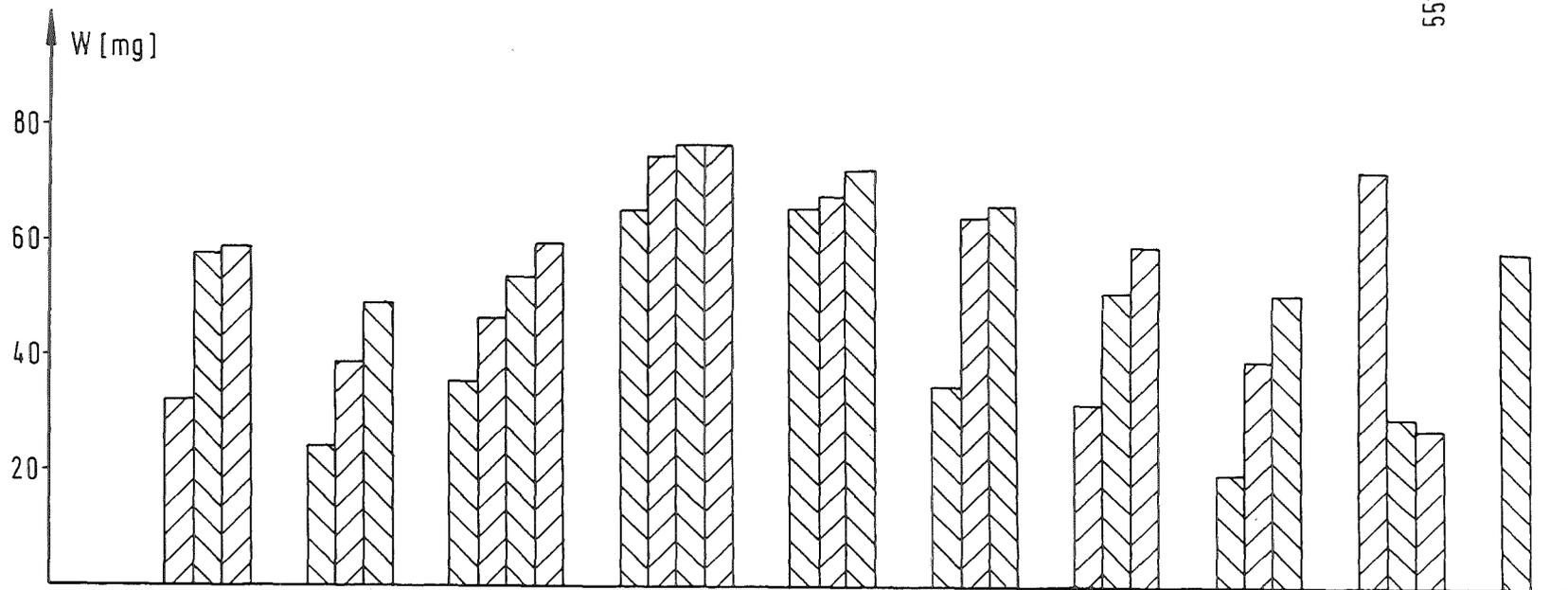


Bild 41: Abrasionsverschleiß W der entwickelten Werkstoffe und ähnlicher, kommerzieller Werkstoffe

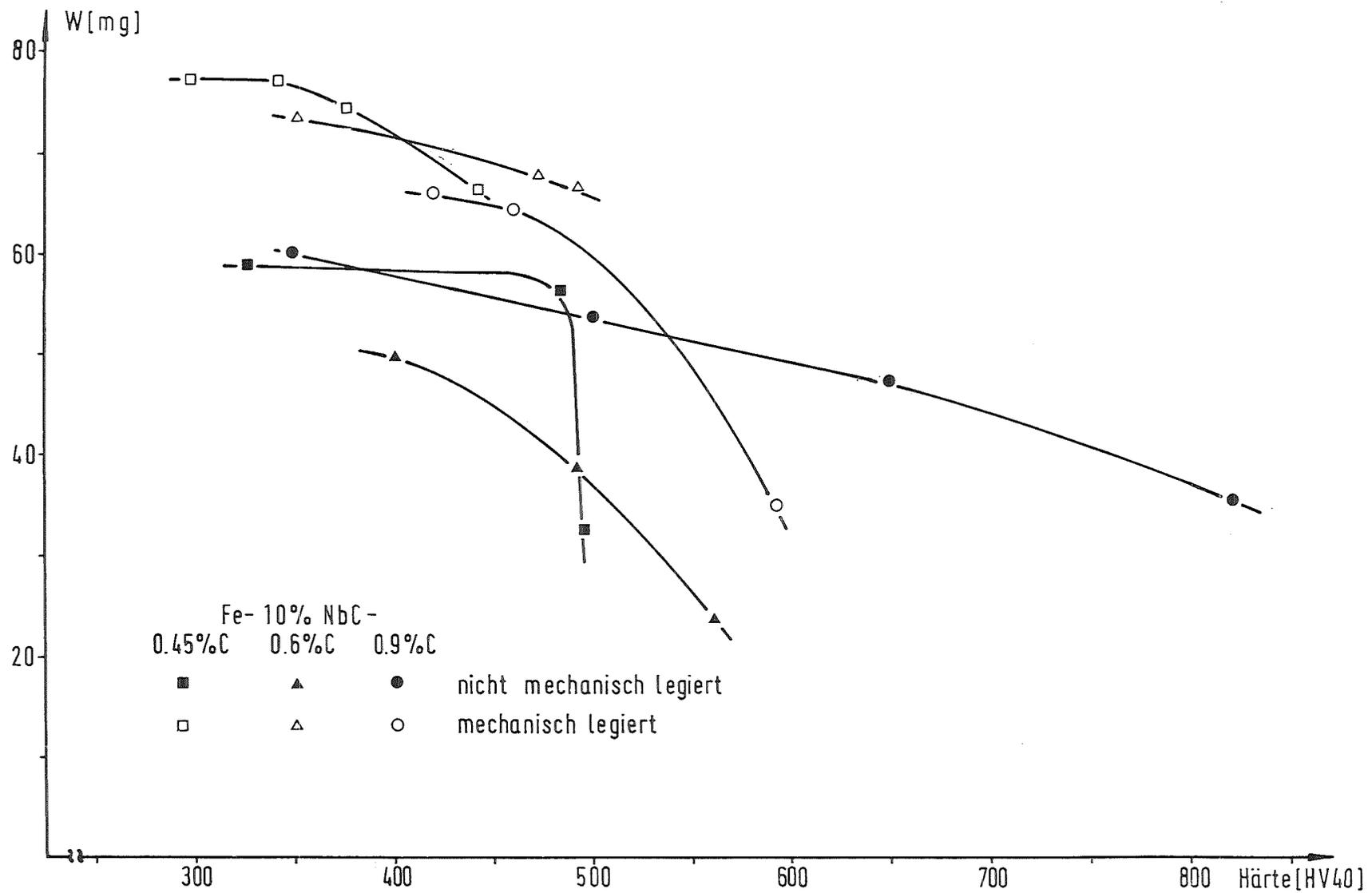


Bild 42: Einfluß der Werkstoffhärte auf den Abrasionsverschleiß W

gestellt. Die unterschiedliche Härte der Werkstoffe wurde durch Abschrecken und unterschiedliche Anlaßtemperaturen eingestellt. Der für die jeweilige Werkstoffvariante rechts liegende Punkt entspricht dem abgeschreckten Zustand und für die weiter links liegenden steigt die Anlaßtemperatur an (300°C, 450°C und bei den Werkstoffvarianten mit 4 Meßwerten noch 600°C).

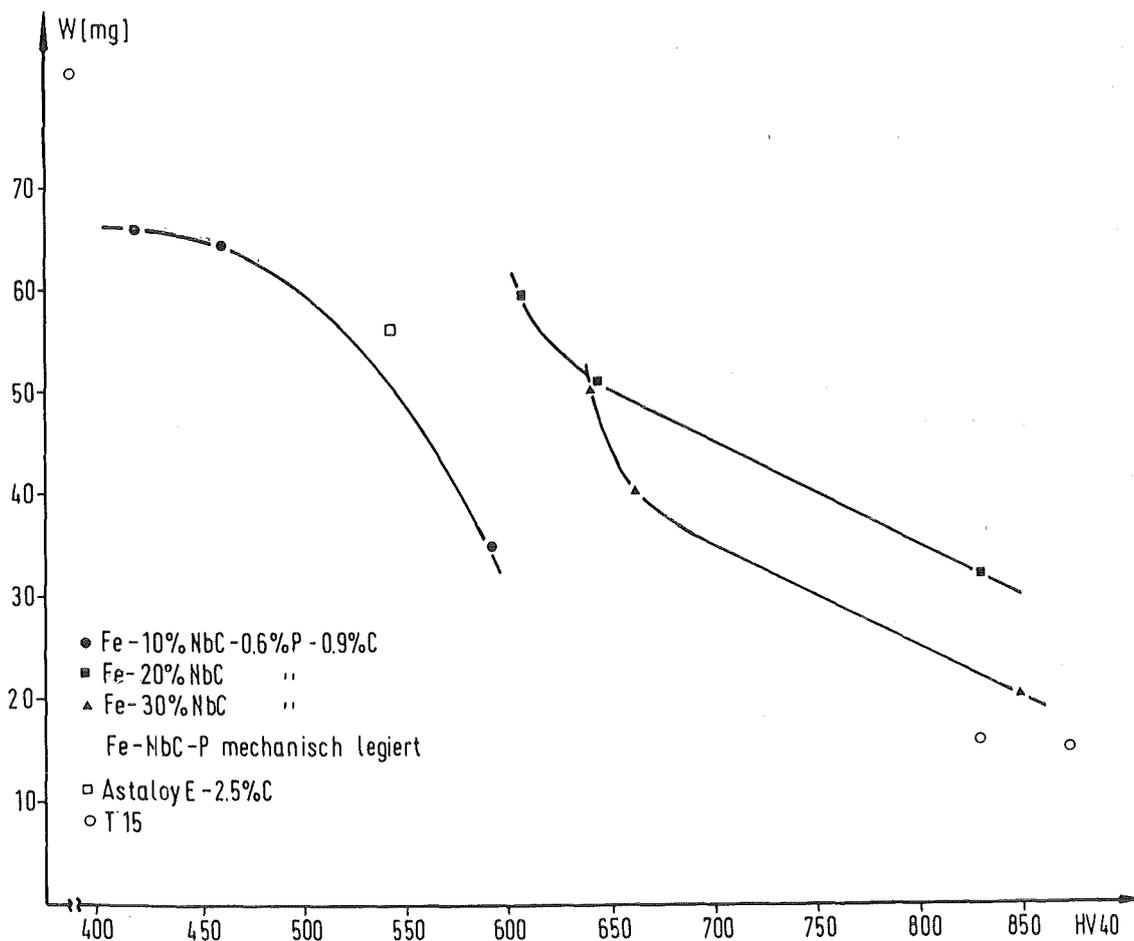


Bild 43: Einfluß des Carbidgehalts und der Härte auf den Abrasionsverschleiß

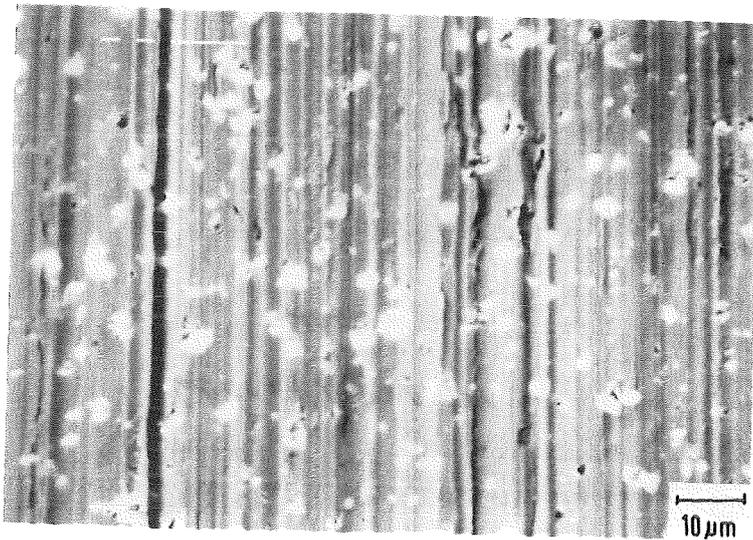
Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, besteht die Tendenz, daß der Adhäsionsverschleiß mit zunehmendem Volumenanteil harter Phase abnimmt. In Bild 43 ist der Abrasionsverschleiß für 10 Vol.%, 20 Vol.% und 30 Vol.% NbC-haltige mechanisch legierte Werkstoffe in Abhängigkeit von der Härte HV40 dargestellt.

Obwohl die Härte der höher carbidhaltigen Werkstoffe stark erhöht wird, ist der Gewinn der Abrasionsverschleißfestigkeit nur gering.

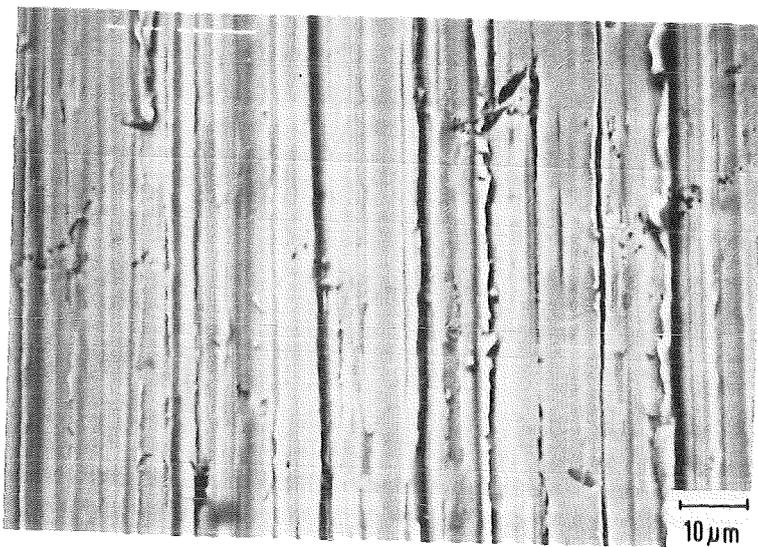
Um Informationen über den Einfluß der Carbidphase und Matrixphase beim Abrasionsverschleiß zu gewinnen, wurden raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen der Verschleißoberfläche durchgeführt (Bild 44). Es ist zu erkennen, daß weder bei dem mechanisch legierten noch bei dem nicht mechanisch legierten Werkstoff Carbide aus der Oberfläche herausgerissen werden. Noch detailliertere Ergebnisse über die Einbindung der Carbide in die Matrix wurden durch das Anritzen einer polierten Oberfläche mit einer Diamantenpyramide gewonnen (Scratch Test [101]). Auf Bild 45 ist zu erkennen, daß bei dem mechanisch legierten Werkstoff Fe-10% NbC-0,6% P-0,9% C 1280/775/450°C bei einer Belastung mit 0,3 N die Diamantenpyramide nach dem Eindringen in das Matrixmaterial an einem 5 µm großen NbC-Partikel herausgehoben wurde. Bei der höheren Belastung von 1 N wurden die Carbidpartikel nach unten und seitlich weggedrängt.



Fe-10%NbC-0.6%P-0.9%C  
nicht mechanisch legiert  
1280/775/450°C

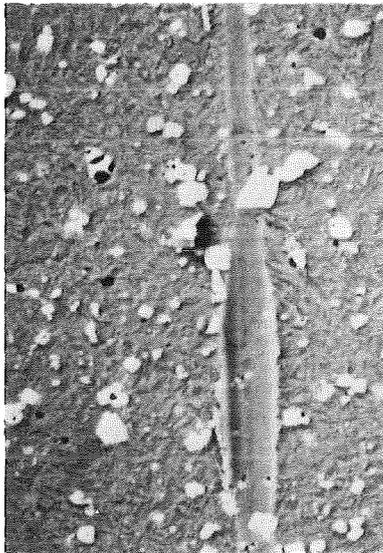


Fe-10%NbC-0.6%P-0.9%C  
mechanisch legiert  
1280/775/450°C



Astaloy E  
1230°C

Bild 44: Verschleißoberflächen



Belastung: 0.3N



1N

10  $\mu$ m

↑  
Belastungsrichtung

Bild 45: Scratch-Test an einem mechanisch legierten  
Werkstoff

## 10. Diskussion der Ergebnisse im System Fe-NbC-P-C

### 10.1 Bewertung der Pulveraufbereitung und des Gefüges

Infolge der durchgeführten Parameteroptimierung für das mechanische Legieren und für die anschließende Pulveraufbereitung liegt ein gut verpreßbares Pulver vor, wobei allerdings aufgrund der schlechten Fließeigenschaften das Einfüllen in die Matrize kritisch bleibt. Die hohe erreichbare Grünfestigkeit ermöglicht eine gute Handhabbarkeit der Grünlinge.

Die hohe Sinterdichte wird hauptsächlich durch die permanente flüssige Phase im System Fe-P-C erzielt, wobei der Anteil an flüssiger Phase relativ unkritisch auf Abweichungen von der optimalen Sintertemperatur reagiert.

Dem zeitintensiven und damit teuren mechanischen Legieren steht ein Sintergefüge gegenüber, das eine feindisperse Verteilung der Carbide und nahezu keine Restporosität aufweist. Weiterhin kann der Anteil der harten Carbidphase variiert werden, ohne die Sintertemperatur und/oder den Anteil der weiteren Legierungselemente darauf abstimmen zu müssen. Analog dazu kann durch Zulegierung von Kohlenstoff und entsprechende Wärmebehandlung die Zähigkeit und Härte der Matrix beeinflußt werden, ohne den Anteil und die Härte der Carbidphase zu ändern.

Die in Abschnitt 3.4 postulierten Anforderungen an das Gefüge des zu entwickelnden Werkstoffes (geringe Restporosität,

zähe Matrix und feindisperse Carbidphase) wurden somit realisiert.

## 10.2 Interpretation der ermittelten mechanischen Kennwerte

### 10.2.1 Zug-, Biegeversuch und Härtetest

Der mit steigender Anlaßtemperatur unterschiedliche Verlauf der Festigkeitswerte der mechanisch legierten Werkstoffe ist damit zu erklären, daß bei den höher C-haltigen Stählen im abgeschreckten Zustand Restaustenit vorliegt, der sich negativ auf die Festigkeitswerte auswirkt und der beim Anlassen entsprechend dem Umwandlungsmechanismus der unteren Bainitstufe in das festigkeitsfördernde Bainitgefüge umgewandelt wird und die entsprechende C-Entmischung kompensiert. Bei einer Anlaßtemperatur von 600°C läuft eine signifikante Gefügeveränderung ab, die zu einem Abfall der Festigkeitswerte führt.

Bei der 0,45% C-haltigen Variante liegt dagegen im abgeschreckten Zustand kein Restaustenit vor. Der Festigkeitsanstieg vom abgeschreckten Zustand zum bei 300°C angelassenen Zustand wird durch Ausscheidungen entsprechend der 2. Anlaßstufe verursacht. Der bei höheren Anlaßtemperaturen vorliegende Festigkeitsabfall wird durch den geringeren Mischkristallverfestigungseffekt, d.h. den Abbau der Tetragonalität des Martensits und durch die Umordnung bzw. Annihilation von Versetzungen bewirkt.

Der bei 0,9% C im Vergleich zu 0,6% C höhere Restaustenitanteil im abgeschreckten Zustand macht sich durch eine geringere Härte der höher kohlenstoffhaltigen Probe bemerkbar. Der unterschiedlich steile Abfall der Härtewerte dieser Werkstoffvarianten mit ansteigender Anlaßtemperatur ist durch die

Umwandlung des Restaustenits zu erklären, wobei bei 0,6% C bei 450°C dieser Prozeß abgeschlossen ist und bei 0,9% C noch bei Anlaßtemperaturen oberhalb 450°C andauert.

Die Ergebnisse des Biegeversuchs zur Bestimmung des Einflusses der Krafteinleitungsrichtung bezogen auf die Preßrichtung und damit auf die Ausrichtung der flittrigen Partikel haben ergeben, daß die Anisotropie eine hohe Festigkeit ergibt, wenn die Krafteinleitung parallel zur Preßrichtung erfolgt.

Bei den nicht mechanisch legierten Werkstoffen tritt bei den jeweiligen C- und Wärmebehandlungsvarianten kein Unterschied der Matrixgefüge auf, aber die Anlagerungen der NbC-Partikel an den Korngrenzen und die Carbidanhäufungen in Partikelzwickeln (siehe Bild 17) verstärken die versprödende Wirkung dieser Einlagerungen. Die Beeinflussung der hier diskutierten Eigenschaften wird auch dadurch deutlich, daß die Zugfestigkeit nahezu unbeeinflusst von der Höhe der Anlaßtemperatur bleibt, da hier offensichtlich die Carbidgebung im Vergleich zu dem Matrixgefüge einen stärkeren Einfluß auf die Festigkeitswerte hat.

Bei den nicht mechanisch legierten Werkstoffen ist eine höhere Eindringkraft erforderlich, um die hier flächenhaft vorliegenden Carbidgeglomerate wegdrängen zu können, solange die Matrixhärte hoch genug ist, um dies zu unterstützen. Bei den mechanisch legierten Werkstoffen dagegen können die diskreten Carbide auch bei hoher Matrixhärte weggedrängt werden. Dieser Unterschied erklärt die bei niedrigen Anlaßtemperaturen erhöhte Härte bei den nicht mechanisch legierten Werkstoffen im Vergleich zu den mechanisch legierten Werkstoffen und daß dies bei höherer Anlaßtemperatur d. h. geringerer Matrixhärte ausgeglichen wird.

### 10.2.2 Diskussion der ermittelten Wöhlerkurven

Die Zeit- und Wechselfestigkeit konventioneller, ungekerbter Sinterstähle ist infolge der Restporosität niedriger als bei vergleichbaren Stählen [102]. In der Praxis hat dies keine große Bedeutung, da reale Bauteile in der Regel Kerben aufweisen, wodurch die Wechselfestigkeit mehr oder weniger reduziert wird. Die Abnahme der Wechselfestigkeit, insbesondere unter Biegebelastung, ist bei Sinterstählen deutlich geringer als bei erschmolzenen Stählen, d. h. die Sinterstähle sind durch die Poren unempfindlicher gegen von äußeren Kerben ausgehendes Rißwachstum.

Die hier ermittelten bei  $10^7$  Lastzyklen ertragbaren Spannungsamplituden (Tabelle 8) ergaben einen starken Unterschied zwischen den mechanisch legierten Werkstoffen und dem nicht mechanisch legierten Werkstoff, der auch in der unterschiedlichen Neigung der Wöhlerkurve  $k_{50}$  verdeutlicht wird. Aufgrund der bei dem nicht mechanisch legierten Werkstoff vorliegenden Carbidanhäufungen ist zu vermuten, daß die hier erhöhte Kerbwirkung zu einer erhöhten Rißausbreitungsgeschwindigkeit führt, was die Unterschiede zwischen diesen Werkstoffvarianten erklärt.

Obwohl von der Norm abweichende Proben verwendet wurden, die eher zu einem niedrigen Wechselbiegefestigkeitswert führen, wird im Vergleich mit konventionellen Kohlenstoffstählen

(C 90,  $R_{wb} = 500$  MPa [95]) deutlich, daß die Wechselbiegefestigkeit für die mechanisch legierten Stähle trotz des hohen Carbidgehalts relativ hoch sind.

Der in Tabelle 8 mitaufgeführte Quotient  $R_{wb}/R_{eS}$  bestätigt, daß ausgehend von der zügigen 0,2% Dehngrenze eine Bewertung der Wechselbiegefestigkeit nicht möglich ist. Hierzu gibt die zyklische 0,2% Dehngrenze eher einen Anhaltspunkt.

### 10.2.3 Diskussion der ermittelten Bruchzähigkeitswerte

Beim Vergleich der ermittelten  $K_Q$ -Werte (siehe Tabelle 9) fällt auf, daß zum einen der Unterschied der  $K_Q$ -Werte mit unterschiedlichem C-Gehalt und zum anderen der Unterschied zwischen mechanisch legiertem und nicht mechanisch legiertem Werkstoff klein ist. Da hier die Rißausbreitungsgeschwindigkeit sehr hoch ist und Spaltbrüche auftreten, haben die unterschiedlichen Gefüge nur einen geringen Einfluß auf den Rißwiderstand, so daß die geringe Variation des  $K_Q$ -wertes verständlich ist.

Da die hier ermittelten Bruchzähigkeitswerte denen von Lamellengußeisen [103] entsprechen und nur halb so groß sind wie bei Fe-Cu-C-Sinterstahl [102], muß diskutiert werden, ob das niedrige Niveau dieser Werte durch andere Faktoren wie durch die Carbidgepartikeleinlagerungen oder Probengröße beeinflußt wird.

- a) Einfluß der Carbideinlagerungen bei dem mechanisch legiertem Werkstoff: Gemäß [103] entstehen im Spannungsfeld

des Risses an harten Teilchen durch Teilchenbruch oder durch Loslösen der Teilchen von der Matrix Poren, die mit zunehmender äußerer Belastung größer werden und schließlich mit der Rißspitze zusammenwachsen. Die Poren bilden auf der Bruchfläche die für den duktilen Bruch typischen Grübchen. Damit ein Teilchen durch Porenbildung zur Rißausbreitung beitragen kann, muß es eine gewisse Mindestgröße überschreiten, die mit zunehmender Streckgrenze kleiner wird.

Als kritische Teilchengröße in einem martensitischen Stahl wurde  $2 \mu\text{m}$  angegeben [103]. Die in dem mechanisch legierten Werkstoff vorliegende Carbidgegröße liegt im Mittel bis  $4 \mu\text{m}$  also an der Grenze, ab der die harten Partikel die Bruchzähigkeit signifikant beeinflussen könnten. Da aber auf der Bruchfläche keine Grübchen zu finden sind (Bild 40), kann angenommen werden, daß die Carbide hier nicht für die niedrige Bruchzähigkeit verantwortlich sind.

- b) Einfluß der Probengeometrie: Eine der wichtigsten Bedingungen der ASTM-Norm ist, daß an der Rißspitze ein ebener Dehnungszustand gewährleistet ist. Dies ist erfahrungsgemäß der Fall, wenn die Scheibendicke groß gegenüber den Abmessungen der plastischen Zone ist. Ist dies nicht gegeben, treten Scherlippen auf und der  $K_Q$ -Wert steigt an [104]. In dem vorliegenden Fall traten bei keiner Probe weder Scherlippen noch Einschnürungen in der Bruchzone auf.

Obwohl zahlenmäßig einige Bestimmungen der ASTM-Norm nicht erfüllt sind, sprechen insbesondere fraktographische Untersuchungen dafür, daß die hier ermittelte Bruchzähigkeit der tatsächlichen Bruchzähigkeit entspricht.

Aus den geringen Unterschieden der Ergebnisse wird die Tendenz deutlich, daß der mechanisch legierte Werkstoff eine höhere Zähigkeit als der nicht mechanisch legierte Werkstoff aufweist. Weiterhin ist der niedrigere Wert für die 0,9% C-haltigen Werkstoffe, die vollständig durchgehärtet wurden, im Vergleich zu den niedriger C-haltigen Werkstoffen, die im abgeschreckten Zustand Ferrit aufwiesen, durch die unterschiedlichen Gefüge begründet.

#### 10.2.4 Diskussion der Abrasionsverschleißtests

Der bei diesen Untersuchungen ermittelte Zusammenhang zwischen Verschleißbetrag und Härte ergibt tendenzmäßig einen linearen Zusammenhang (Bild 42). Dies weist darauf hin, daß bei diesem Versuch der dominierende Hauptverschleißmechanismus die Abrasion war (siehe 3.2.1).

Da, wie die REM-Untersuchungen der Abrasionsverschleißoberflächen zeigen, bei dem mechanisch legierten wie bei dem

nicht mechanisch legierten Werkstoff kaum Carbide aus der Matrix herausgerissen wurden, kommt die abrasionsverschleißfestere Wirkung der NbC-Agglomerate voll zur Wirkung, so daß die nicht mechanisch legierten Werkstoffe einen etwas geringeren Verschleißabtrag als die mechanisch legierten Werkstoffe aufweisen.

Da die hier durchgeführte Werkstoffoptimierung unter dem Gesichtspunkt einer hohen Adhäsionsverschleißfestigkeit abgehandelt wurde, zeigen diese Ergebnisse, daß der optimierte Werkstoff auch in Verschleißsystemen mit einem hohen Anteil an Abrasionsverschleiß eine hohe Verschleißfestigkeit aufweisen muß.

Abrasionsverschleißuntersuchungen mit höher NbC-haltigen mechanisch legierten Werkstoffen zeigten, daß der Abrasionsverschleiß nicht signifikant beeinflusst wird. Verschleißoberflächenuntersuchungen (Bild 32) verdeutlichen, daß auch bei dem teilweise konzentrierten Auftreten der Carbidpartikel ein Herausreißen derselben nicht auftrat.

### 10.3 Diskussion und Vergleich der hier entwickelten Werkstoffe mit kommerziellen verschleißfesten Sinterstählen

Da die Bewertung der Verschleißfestigkeit der entwickelten Sinterstähle nicht anhand eines numerischen Vergleiches, z. B. der Festigkeitswerte oder des spezifischen Verschleißbetrages, der bei einem speziellen Verschleißtest ermittelt wurde, erfolgen kann, sollen im folgenden die Anforderungen des in Abschnitt 3.4 postulierten Modellgefüges als Kriterien für die Bewertung der Verschleißfestigkeit herangezogen

werden. Weiterhin sollen die verschleißtechnisch relevanten Ergebnisse, die anhand der Ermittlung der mechanischen Kennwerte gewonnen werden können, z. B. die Zähigkeit der Materialien, als Vergleichskriterien gelten. Als Vergleichsmaterialien werden die in Kapitel 2 bereits diskutierten Sinterwerkstoffe Astaloy E und der Sinterschnellstahl T 15 herangezogen.

Da die Untersuchungen im System Fe-Mo-C nicht zu einem dem Modellgefüge naheliegenden Gefüge führten, wurden für diese Werkstoffe keine weiteren Arbeiten durchgeführt. Aus diesem Grunde sollen die Fe-Mo-C-Werkstoffe bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt werden.

### 10.3.1 Astaloy E + 2,5% C

geringe Porosität: Ähnlich wie bei den Sinterschnellstählen ist es bei Astaloy E + 2,5% C erforderlich, daß die optimale Sintertemperatur bis auf wenige K eingehalten wird und daß die Legierungsgehalte, insbesondere der C-Gehalt, im Grünling konstant bleiben. Die Abweichung eines dieser Punkte beeinflusst bei der Sinterung den Anteil der flüssigen Phase und somit das Verdichtungsverhalten der Probe signifikant. Bei Einhaltung dieser Bedingungen erhält man einen nahezu porenfreien Sinterkörper.

Der Vorteil des mechanisch legierten Fe-10% NbC-0,6% P-x% C-Werkstoffes dagegen ist, daß trotz einer Abweichung von der als optimal ermittelten Sintertemperatur um  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  eine formstabile bzw. restporositätsarme Probe erzielt wird.

härtbare Matrix: je nach Verschleißbeanspruchung, insbesondere je nach Härte des Gegenkörpers und des Anpreßdrucks, muß die Matrix eine entsprechende Härte aufweisen.

Beim Einsatz des Astaloy E + 2,5% C als Nockenwerkstoff bei der zusammengesetzten Nockenwelle ist eine Beeinflussung des Gefügezustandes durch Wärmebehandlung weitgehend ausgeschlossen. Dadurch ist die Variationsmöglichkeit der Härte eingeschränkt. Dies könnte nur durch eine Änderung der Legierungsgehalte beeinflusst werden, was aber auch eine Veränderung der optimalen Sinteremperatur mit sich brächte.

Bei den hier entwickelten Fe-NbC-P-C-Werkstoffen ist die angestrebte Härte bzw. das angestrebte Gefüge nur durch eine Wärmebehandlung erreichbar. Es ist kein Hinderungsgrund erkennbar, durch eine Weiterentwicklung zu einer lufthärtenden Legierung zu gelangen.

Durch die entsprechende Wärmebehandlung konnte eine umfangreiche Variation der Gefügezusammensetzungen eingestellt und damit, besonders bei den mechanisch legierten Werkstoffen, eine große Bandbreite der mechanischen Eigenschaften erreicht werden.

In Bild 46 sind einige mechanische Kennwerte für Astaloy E + 2,5% C und für den mechanisch legierten Werkstoff Fe-10% NbC-0,6% P-0,9% C 1280/775/300°C, die eine ähnliche Abrasionsverschleißfestigkeit aufweisen, verglichen. Die mehr als doppelt so hohe Biegefestigkeit bei nahezu gleicher Härte läßt darauf schließen, daß die Zähigkeit des hier entwickel-

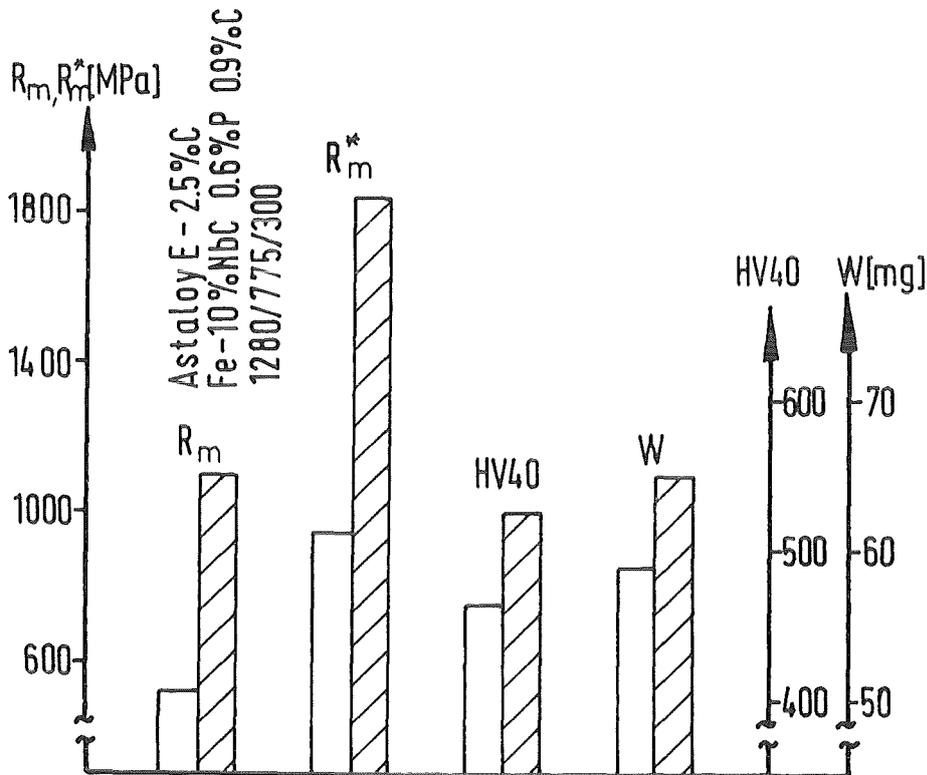


Bild 46: Vergleich der mechanischen Kennwerte für einen kommerziellen und den hier optimierten Werkstoff

ten Materials wesentlich höher ist, was für auf Oberflächenzerrüttung beanspruchte Formteile, z. B. Nocken, ein Vorteil ist.

harte, feindisperse Einlagerungen: Dem bei gleitender Beanspruchung hauptsächlich auftretenden Adhäsionsverschleiß leistet eine homogene und feindisperse Carbidphase den besten Widerstand. Wie in Bild 2 zu sehen ist, entsprechen die  $M_3C$ -Carbidpartikel in Astaloy E + 2.5% C nicht diesem Gefügemodell, da diese bis zu 25  $\mu\text{m}$  groß sind und ebenso große carbidfreie Gefügeanteile vorhanden sind. Diese großflächigen Carbide

bewirken, gemäß den Untersuchungen in [28], eher einen hohen Abrasionsverschleißwiderstand. Allerdings ist die gemessene Abrasionsverschleißfestigkeit (Bild 43) schlechter als bei dem mechanisch legierten Werkstoff, der etwa den gleichen Carbidgehalt in feindisperser Verteilung aufweist (Fe-30% NbC-0,6% P-0,9% C).

Eine Anpassung des Carbidgehalts ist bei Astaloy E + 2,5% C nicht ohne weiteres möglich, da dieser durch die Zusammensetzung festgeschrieben ist und dessen Änderung auch das Schwindungsverhalten beeinflusst. Bei dem mechanisch legierten Werkstoff ist der NbC-Anteil dagegen bis zu 30 Vol.% variierbar, ohne daß die Sinterprozeßparameter für eine gute Verdichtung verändert werden müssen und ohne daß sich die Matrixgefügeeigenschaften ändern.

Da je nach der Härte des Gegenkörpers die Härte der Carbidgephase für die Verschleißfestigkeit entscheidend ist, sind die relativ weichen, in Astaloy E + 2,5% C vorliegenden (Fe, Cr, Mo)<sub>3</sub>C-Mischcarbide im Vergleich zu den sehr harten NbC für den kommerziellen Werkstoff abträglich. Dies wird auch bei der REM-Untersuchung der Abrasionsverschleißoberflächen (Bild 44) infolge der durchgehend, im Vergleich zu dem hier optimierten Werkstoff, tiefen Riefen deutlich.

Aufgrund der M<sub>3</sub>C-Partikelgröße bei Astaloy E + 2,5% C ist die Gefahr des Herausreißen der Carbide nicht gegeben. Dies war bei den feinen Carbidgepartikeln im mechanisch legierten Werkstoff eher möglich. Die Abrasionsverschleißtests zeigten aber, daß diese Gefahr hier ebenso wenig gegeben ist.

Aufgrund des Vergleichs zwischen dem hier optimierten Fe-NbC-P-C-Sinterstahl und Astaloy E + 2,5% C kann unter dem Gesichtspunkt der Verwendung bei gleitender Beanspruchung bei dem hier entwickelten Werkstoff eine hohe Verschleißfestigkeit erwartet werden.

### 10.3.2 Schnellstahl T 15

geringe Porosität: analog zu Astaloy E + 2,5% C sind geringe Änderungen der Legierungsgehalte und geringfügig von der optimalen Sintertemperatur abweichende Temperaturen für die Produktqualität abträglich. Bei Einhaltung der vorgeschriebenen Parameter wird eine vollständige Verdichtung des T 15 erreicht, wobei allerdings die Sinterung in einem Vakuumofen durchgeführt werden muß, was ein sehr kostenintensives Verfahren ist. Abgesehen von der tolerierbaren Sinter-temperaturabweichung um  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  bei dem hier entwickelten Fe-NbC-P-C Werkstoff ist eine Sinterung in einer reduzierenden Atmosphäre ausreichend.

härtbare Matrix: Ein großer Teil der in T 15 vorliegenden Elemente löst sich bei hohen Austenitisierungstemperaturen in der Fe-Matrix. Da je nach Austenitisierungs- und Anlaßtemperaturen ein Teil der in Fe gelösten carbidhaltigen Elemente in der Matrix, d. h. in dem legierten Martensit zurückbleibt [7], kann die erforderliche Härte bzw. Zähigkeit variiert werden. Ausgehend von einer Härte im Sinterzustand von 380 HV liegt das erreichbare Härtespektrum nach einer Wärmebehandlung zwischen 700 und 860 HV.

In Bild 41 ist die Abrasionsverschleißfestigkeit von T 15 in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung und in Bild 43 in Abhängigkeit von der Härte (HV 40) dargestellt. Im abgeschreckten und angelassenen Zustand ist die Abrasionsverschleißbeständigkeit sehr gut, wird aber von Fe-30% NbC-0,6% P-0,9% C (mechanisch legiert) nahezu erreicht.

Zu bemerken ist, daß durch das zweimalige Anlassen von T 15 die Härte noch zunimmt, wobei allerdings der Abrasionsverschleißbetrag nahezu gleich bleibt.

harte, feindisperse Einlagerungen: In diesem Schnellstahl sind die Carbide fein verteilt in der Matrix (Bild 1), wobei der Volumenanteil der Carbidphase von ca. 25 Vol.% etwas in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung infolge der Löslichkeit der carbidbildenden Elemente in der Matrix schwankt. Die Carbidpartikelgröße bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie in dem hier entwickelten mechanisch legierten Werkstoff. Die Cr-, W-, Mo-, V-haltigen Mischcarbide ( $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ) sind weniger hart als NbC, womit u. U. eine geringere Verschleißbeständigkeit verbunden ist.

Bei den jeweiligen Schnellstahltypen ist wiederum im Gegensatz zu dem hier entwickelten Werkstoff nahezu keine Variation des Carbidvolumenanteils möglich.

Im Vergleich zu den konventionellen Sinterschnellstählen, hier exemplarisch für T 15 durchgeführt, liegt der Vorteil der mechanisch legierten Fe-NbC-P-C Sinterstähle in dem kostengünstigeren Sinterverfahren, da anstatt einer Vakuum-

atmosphäre eine reduzierende Gasatmosphäre ausreicht und die Anforderungen an die Temperaturführungsgenauigkeit reduziert sind.

#### 10.4 Übertragung der Fertigung auf Industriebedingungen

Die Optimierung der Pulveraufbereitung - Attritieren, Glühen, Taumeln - konnte hier nur im Labormaßstab durchgeführt werden. Insbesondere bei der Attritormahlung im großtechnischen Maßstab ist zu erwarten, daß mit den hier optimierten Parametern nicht dieselben Ergebnisse zu erzielen sind.

Ein Problem für die Fertigung von Grünlingen stellt die schlechte Fließeigenschaft der aufbereiteten Pulver dar. Speziell bei dünnen Querschnitten ist zu erwarten, daß keine reproduzierbare Fülllichte und somit keine gleichbleibende Probenabmessung erzielbar ist. Demgegenüber ergibt sich eine hohe Grünfestigkeit, die eine Handhabbarkeit der Grünlinge ermöglicht. Somit müßte die bei der "zusammengesetzten" Nockenwelle angewendete Technik, bei der die Grünlinge eine hohe Festigkeit aufweisen müssen, mit diesen Pulvern durchführbar sein. Weiterhin besteht aufgrund der hohen Grünfestigkeit die Möglichkeit einer Bearbeitung der Grünlinge.

Ein kritischer Schritt bei der Übertragung der gewonnenen Kenntnisse auf Industriebedingungen ist das Sintern von Großproben. Bei den Untersuchungen mit den hier verwendeten Proben wurde, unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit, immer eine nahezu vollständige Verdichtung erreicht. Dies wurde auch beim Sintern in einem Industrieofen realisiert. Dagegen ergab sich beim Sintern von Großproben ( $\phi$  80 x 15 mm) unter Industriebedingungen (siehe Bild 47) eine starke Schwellung.

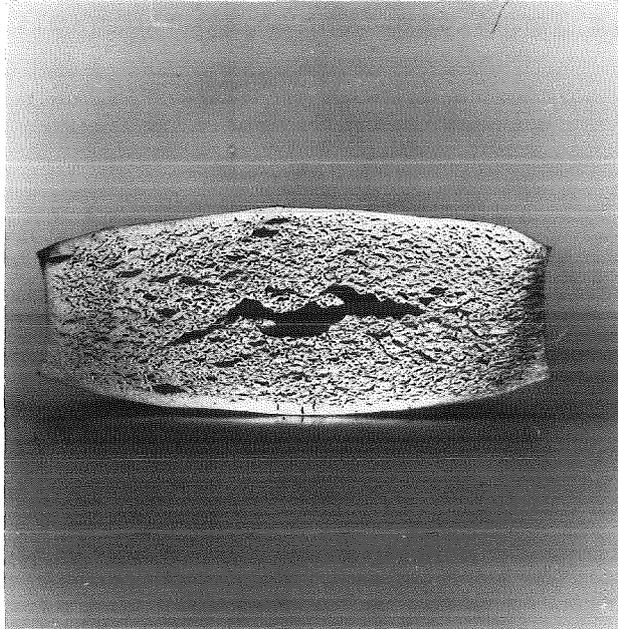


Bild 47: Im Industrieofen gesinterte Großproben

Die Probe ist in der Randschicht vollständig verdichtet, weist aber im Innern große Hohlräume auf. Offensichtlich bildete sich schon in der Ausbrennphase, in der die Proben sehr schnell erwärmt werden, eine dichte Randschicht. Dadurch hatte das sublimierende Gleitmittel nicht mehr die Möglichkeit, nach außen zu entweichen. Diese Gase und die während der weiteren Erwärmung sich bildenden Reduktionsgase führten durch ihre Expansion zu der starken Schwellung der Probe.

Kleine zylindrische Proben ( $\phi$  8 x 25 mm) dagegen, die kaltisostatisch gepreßt wurden und das Pulver deshalb nicht mit Gleitwachs zersetzt war, wurden beim selben Sinterzyklus vollständig verdichtet.

Somit wäre eine Sinterung großer Proben nur bei langsamer Aufheizung möglich.

### 10.5 Bewertung des optimierten Fe-NbC-P-C Werkstoffes

Die bei der Formulierung des Modellgefüges gestellte Forderung nach einer feindispersen Verteilung der Carbidphase wurde durch das mechanische Legieren erreicht. Weiterhin ist der Carbidvolumenanteil auf den jeweiligen Verschleißfall abstimmbare, ohne daß die Sinterparameter neu angepaßt werden müssen und ohne Auswirkungen auf das Matrixgefüge.

Wichtige Gefügeparameter, wie der Martensit-, Bainit- oder Restaustenitanteil und somit auch die Härte, die Zähigkeit und andere mechanische Kennwerte, sind durch die untersuchten und hier diskutierten C-Gehaltsvariationen bzw. durch die entsprechende Wärmebehandlung einstellbar, ohne die NbC-Phase zu beeinflussen.

Durch die im System Fe-P-C bei der hier gewählten Zusammensetzung auftretende permanente flüssige Phase wird eine stark verdichtungsfördernde Wirkung erreicht, so daß der Sinterkörper nahezu vollständig verdichtet wird. Da der Anteil der flüssigen Phase nicht sehr kritisch von der Sinter-temperatur und den Legierungsgehalten abhängt, ist der Aufwand bezüglich der Temperaturführung geringer. Jedoch ist der Pulveraufbereitungsprozeß für den optimierten Werkstoff, d. h. das mechanische Legieren und das Glühen der Pulver arbeitsintensiv. Weiterhin ist es notwendig, sehr feines Eisenbasispulver einzusetzen.

Infolge des feinkörnigen Gefüges und der durch die Verwendung von sehr feinen Carbiden minimierten Kerbwirkung der harten Phase werden hohe Festigkeitswerte erzielt. Anhand der durchgeführten Bruchzähigkeitsbestimmungen konnte aufgrund von der Norm abweichender Einflußgrößen keine allgemeingültige Aussage getroffen werden, aber es wurde deutlich, daß durch mechanisches Legieren tendenziell etwas höhere Zähigkeitswerte erhalten werden. Die für den mechanisch legierten Werkstoff ermittelte Wechselbiegefestigkeit ist bei der Berücksichtigung der als innere Kerben wirkenden Carbide sehr hoch.

Bei der Umsetzung der hier im Labormaßstab durchgeführten Entwicklung der Werkstoffe auf industriellen Maßstab bedarf es insbesondere bei der Pulveraufbereitung einer weiteren Optimierung. Weiterhin sollte die potentielle Verschleißfestigkeit dieses Werkstoffs durch weitere vergleichende Verschleißtests - idealerweise Bauteileuntersuchungen - ermittelt werden.

## 11. Zusammenfassung

Ausgehend von einer Literaturrecherche wurde für den gleitenden Verschleiß ein Modell eines verschleißfesten Werkstoffes postuliert, das folgende Forderungen umfaßt:

- geringe Restporosität
- härtbare Matrix
- harte, feindisperse Einlagerungen

Dilatometrische Verdichtungsuntersuchungen an Fe-M-C Systemen (M = carbidbildendes Element) zeigten, daß die zur Verdichtung notwendige sinterfördernde flüssige Phase auf zwei Wegen erreicht werden kann:

- 1) durch im System Fe-M-C auftretende permanente flüssige Phasen
- 2) durch Zusatzelemente wie P, das im System Fe-P eine transiente flüssige Phase, oder durch P und C, die im System Fe-P-C eine permanente flüssige Phase ermöglichen.

Der erste Lösungsweg wurde im System Fe-Mo-C unter Verwendung von Ferromolybdän plus Graphit als Legierungsträger genauer untersucht. Es zeigte sich, daß der Anteil der flüssigen Phase kritisch von der Temperatur und den Legierungsgehalten abhängt und somit bei der Sinterung ein hoher verfahrenstechnischer Aufwand nötig ist, um eine gute Verdichtung zu erreichen. Außerdem scheidet sich diese flüssige Phase als eutektisches Korngrenzennetzwerk ab, das durch eine Wärmebehandlung nicht einformbar ist und somit keine disperse Carbidgephase erreichbar war.

Diese prinzipiellen Schwierigkeiten sind bei den hier notwendigen Carbidgevolumenanteilen (> 10 Vol.%) bei allen Systemen

zu erwarten, bei denen die notwendige flüssige Phase durch die carbidbildenden Elemente hervorgerufen wird.

Beim zweiten Lösungsweg wurde als Carbidgephase NbC und TiC verwendet, die beide bei einer Sintertemperatur von 1300°C nur eine geringe Löslichkeit aufweisen. Sowohl durch die transiente flüssige Phase im System Fe-P als auch durch die permanente flüssige Phase im System Fe-P-C wurde mit NbC eine Raumerfüllung von 98% erreicht, wobei eine Abweichung der Sintertemperatur um  $\pm 10$  K von der Solltemperatur nur geringen Einfluß auf die Verdichtung hatte. Diese hohe Raumerfüllung konnte bei Verwendung von TiC nicht erreicht werden, da, wie bei Benetzungstests nachgewiesen, die Benetzbarkeit von TiC durch Fe schlechter ist als bei NbC.

Da bei diesem Lösungsweg die NbC-Partikelverteilung bereits im Grünling zu fixieren ist, mußte das Fe-NbC-Gemisch mechanisch legiert werden. Dabei werden die NbC-Partikel in die weichen Fe-Partikel hineingedrückt, wodurch eine sehr feindisperse Carbidgeverteilung erzielt wird. Um die durch das Attritieren verschlechterte Verpreßbarkeit abzubauen, wurde das Pulver gegläht und die großen flittrigen Partikel durch Behandlung im Taumelmischer mechanisch zerkleinert. Mit den Legierungszusätzen P bzw. P und C konnten Proben auf eine Raumerfüllung von 99% gesintert werden.

Ein Vorteil des hier entwickelten Werkstoffes ist es, daß der Carbidgehalt bis zu 30% variierbar ist, ohne die Verdichtbarkeit und die Matrixeigenschaften zu beeinflussen. Zusätzlich kann durch variablen C-Gehalt und entsprechende Wärmebehandlung das gewünschte Matrixgefüge eingestellt werden, ohne die Carbidgephase zu beeinflussen.

Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte für unterschiedliche C-Gehalte und Wärmebehandlungen zeigt, daß diese Werkstoffgruppe in einem weiten Rahmen den Anforderungen der jeweiligen verschleißfesten Bauteile gerecht werden kann. So konnte für Fe-10% NbC-0,6% P-0,9% C je nach Wärmebehandlung eine Zugfestigkeit  $R_m$  bis 1180 MPa oder eine Härte HV 40 bis 588 erreicht werden. Weiterhin ist der mechanisch legierte Werkstoff gemäß den Ergebnissen der Wechselbiegefestigkeitstests und der Bruchzähigkeitsbestimmungen ausreichend duktil, wodurch ein Einsatz für dynamisch beanspruchte Bauteile in Betracht kommt.

Obwohl dieser Werkstoff hauptsächlich für gleitende Systeme, d. h. als adhäsionsverschleißfester Werkstoff, entwickelt wurde, zeigten Abrasionsverschleißtests, daß dieser zumindest eine gleiche, wenn nicht bessere Abrasionsverschleißfestigkeit als kommerzielle verschleißfeste Werkstoffe aufweist.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß mit der Sintertechnik ein für viele Verschleißfälle maßgeschneiderter Werkstoff herzustellen ist. Die verwendete Verfahrenstechnik dürfte für eine industrielle Fertigung nach weiterer Optimierung geeignet sein.

12. Literatur

- [1] ASME Strategy for Energy Conservation through Tribology. ASME Publ. Dep. 1978, New York
- [2] Wähling, R., Sintering Behaviour and Performance  
Beiss, P., Data of HSS-Components. PM-Group-  
Huppmann, W. J.: Meeting, Harrogate, 28.-31.10.1984,  
S. 151
- [3] Suganuma, T.: Development of Sintered and Integrated  
Hollow Camshaft. Firmenschrift der  
Toyota Motor Comp., Japan 84-10-19
- [4] Huppmann, W. J., Sintering of PM-Tool Steels to Full  
Beiss, P.: Density. Krebsöge-Information 1982
- [5] Beiss, P.: PM-Methods for the Production of High  
Speed Steels. MPR 4(1983)185
- [6] Levin, T., PM Alternative in Conventional Processing  
Harvey, R. P.: of High Speed Steels. Metall Progress  
116(1979)31
- [7] Beiss, P., Hochverschleißfeste Formteile.  
Duda, D., Krebsöge Information.  
Wähling, R.:
- [8] Haberling, E.: Praktische Anwendung der Schnellarbeits-  
stahlforschung. Thyssen Edelstahl,  
Technischer Bericht 5(1979)109
- [9] Huppmann, W. J.: Sintering to High Density.  
Intern. Journ. Powder Metallurgy +  
Powder Technology 21(1985)183
- [10] Mäurer, H. J.: Formteile aus hochdichtem Sinterschnell-  
stahl. S+E-Bericht aus Forschung und  
Entwicklung Nr. 31. Schunk + Ebe GmbH,  
Giessen
- [11] Kulkarni, K. M., Role of Additives in Full Dense Sintering  
Ashurst, A., of Tool Steels. Modern Development in  
Svilar, M.: PM 13(1979)93
- [12] Firmenschrift: Höganäs Astaloy E. No. 85/02/04
- [13] Patentschrift Verschleißfeste Ferrosinterlegierung  
DE 30 17 310 C2 16.12.1982

- [14] Suganuma, T.: Development of Sintered and Integrated Hollow Camshaft. Metal Powder Report 38(1983)433
- [15] Thumuki, C. et al.: Development of Sintered Integral Camshaft. SAE Technical Paper Series 830254
- [16] DIN 50 320 Verschleiß-Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Verlag:Beuth, Berlin
- [17] Habig, K. H.: Systematik tribologischer Vorgänge in Reibung und Verschleiß. Herg. K. H. zum Gahr, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V. (1983) 17
- [18] Bruwell, J. T.: Survey of Possible Wear Mechanisms. Wear 1(1957)119
- [19] Habig, K. H.: Gleitverschleiß, in "Reibung und Verschleiß". Herg. K. H. zum Gahr, DGM 1983, S. 119
- [20] Czichos, H.: The Mechanism of the Metallic Adhesion Bond. J. Apl. Phys. 5(1972)1890
- [21] Habig, K.H.: Verschleiß und Härte von Werkstoffen. C. Hanser Verlag, München-Wien 1980
- [22] Mukherjee, T.: Physical Metallurgy of High-Speed Tool Steels. I.S.J. Publ. 126 (1970) 80
- [23] Suk, N. P.: The Delamination Theory of Wear. Wear 25(1973)111
- [24] Suk, N. P.: An Overview of the Delamination Theory of Wear. Wear 44(1977)1
- [25] Saka, N., Suk, N. P.: Delamination Wear of Dispersion-Hardened Alloys. Transactions of the ASME (1979)289
- [26] zum Gahr, K. H.: Furchungverschleiß, in "Reibung und Verschleiß". Herg. K. H. zum Gahr, DGM, S. 135
- [27] Richardson, R.C.D: Wear of Metals by Relative Soft Abrasives. Wear 11(1985)245

- [28] Hurricks, P. L.: Some Metallurgical Factors Controlling the Adhesive and Abrasive Wear Resistance of Steels. A Review. Wear 26(1973)285
- [29] Popov, V. S., Nagoronii, P. L.: Influence of Carbides on the Abrasive Wear Resistance of Alloys. Russ. Cast. Prod. 8(1969)377
- [30] Kosel, T. H., Fiore, N. F.: Abrasive Wear in Multiphase Microstructures. J. Materials for Energy Systems 3(1981)7
- [31] Bhat, M. S., Zackay, V. F., Parker, E. R.: Alloy Design for Abrasive Wear. Wear of Materials (1979)286
- [32] Khrushov, M. M.: Resistance of Metals to Wear by Abrasion, as Related to Hardness. Institution of Mechanical Engineers, London (1957) 655
- [33] zum Gahr, K. H.: Relation Between Abrasive Wear Rate and the Microstructure of Metals. Z. Metallkde. 67(1976)678
- [34] zum Gahr, K. H.: The Influence of Thermal Treatments on Abrasive Wear Resistance of Tool Steels Z. Metallkde. 68(1977)783
- [35] zum Gahr, K. H.: Zusammenhang zwischen abrasivem Verschleiß und der Bruchzähigkeit von metallischen Werkstoffen. Z. Metallkde. 69(1978)643
- [36] zum Gahr, K. H.: Zusammenhang von Rißausbreitungswiderstand beim Härteeindruck und Bruchzähigkeit von Werkzeugstahl 90 MnCrV8 Z. Metallkde. 69(1978)534
- [37] Hornbogen, E.: Der Einfluß der Bruchzähigkeit auf den Verschleiß metallischer Werkstoffe. Z. Metallkde. 66(1975)507
- [38] Suk, N. P., Saka, N., Johanmir, S.: Implication of the Delamination Theory on Wear Minimization. Wear 44(1977)127

- [39] Wilson, R. W.: Design Against Wear - Wear of Cams and Tappets. Tribology Int. 2(1969)166
- [40] Ilyima, M.: Manufacturing Process of High Density Abrasion. Resistance Sintered Alloy Materials for Rocker Arm Tip of Automobile Engine. PM-Group-Meeting, Florenz 1983, S. 651
- [41] Sintered Metal Materials - Tensile Test Pieces. ISO 2740, 1973 E
- [42] Firmenschrift Instron: Dehnungsaufnehmer.
- [43] Durdaller, C.: Furnance Atmospheres. Firmenschrift: Höganäs Cor.
- [44] Dautzenberg, N.: Fe-Al Getter Powder. Firmenschrift: Mannesmann-Pulvermetall 15.10.1969
- [45] German, R. M.: Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federation 1984, Princeton, N.J.
- [46] Firmenschrift: Höganäs Iron Powder ASC 100.29 No. PM 80-5
- [47] Holleck, H.: Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbezeichnungen. KfK-Bericht Nr. 3087 B
- [48] Kieback, B., Schatt, W.: Anwendung eines kurzzeitigen Flüssigphasensinterns für die Herstellung von Fe-Ti Sinterlegierungen. Planseeberichte für Pulvermetallurgie 28(1980)204
- [49] Wever, F., Rose, A., Eggers, H.: Beitrag zur Kenntnis der Eisenecke im Dreistoffsystem Fe-V-C. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung 18(1936)239
- [50] Eggers, H., Peter, W.: Die Fe-Ecke im Zustandsdiagramm Fe-Nb-C unterhalb 1050. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung 20(1937)205
- [51] Edwards, R., Raine, T.: The Solid Solubilities of Some Stable Carbides in Co, Ni and Fe at 1250°C Berichte für Pulvermetallurgie (1952) 232

- [52] Radomysel'skii, J. D., Investigation of the Changes Occurring During the Sintering of Iron Chromium Carbide Composite Materials. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics 79(1969)703  
Dymchenko, V. A.:
- [53] Radomysel'skii, J. D., Mechanism and Kinetics of Dissolution of  $Cr_3C_2$  in Iron. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 97(1971)240  
Dymchenko, V. A.:
- [54] Albano Müller, L.: Carbide der Metalle Cr, V, Mo und W als Mischungskomponenten zur Herstellung von Sinterstählen. Dissertation Universität Karlsruhe 1973
- [55] Bungardt, K., Untersuchungen über den Aufbau des Systems Fe-Cr-C. Archiv für das Eisenhüttenwesen 29(1958)193  
Kunze, E.,  
Horn, E.:
- [56] Jellinghaus, W., Das System Fe-Cr-C und die Verteilung des Cr zwischen Ferrit und Sondercarbiden. Archiv für Eisenhüttenwesen 43(1972)319  
Keller, H.:
- [57] Hamiuddin, Md.: Role of Molybdenum in Sintered Steels. Powder Metallurgy International 15(1983)147
- [58] Jellinghaus, W.: Pulvermetallurgische Beiträge zu den Dreistoffsystemen Fe-W-C und Fe-Mo-C. Archiv für Eisenhüttenwesen 39(1968)705
- [59] Takeda, S.: A Metallography Investigation of the Ternary Alloys of the Fe-W-C Systems. The Technology Reports of the Tokio Imperial University 10(1931)42
- [60] Danninger, H. et al.: Sinterverhalten von hochkohlenstoffhaltigen Fe-Mo-C Werkstoffen. Proceedings der PM-Tagung/Wroclaw 1985 (in Vorbereitung)
- [61] German, R. M., Enhanced Sintering Treatments for Ferrous Powders. Int. Metals Reviews 29(1984)249  
D'Angelo, K. A.:

- [62] Hoffmann, G.: Untersuchungen an binären Fe-Al und Fe-Si Sinterlegierungen. Dissertation 1971 Universität Karlsruhe
- [63] Zovas, P. E. et al.: Activated and Liquid Phase Sintering - Progress and Problems. Journal of Metals 35(1983)28
- [64] Thümmeler, F.,  
Thoma, W.: The Sintering Process. Metallurgical Reviews (1967)69
- [65] Kubaschewski, O.: Iron-Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1982
- [66] Rudy, E.,  
Benesovsky, F.,  
Toth, L.: Untersuchungen der Dreistoffsysteme der V und VI Metalle mit Bor und Kohlenstoff. Zeitschrift für Metallkunde 54(1963)345
- [67] Vogel, R.: Über das System Fe-P-C. Archiv für das Eisenhüttenwesen 3(1929)369
- [68] Askill, J.: Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxids. Plenum, New York 1970
- [69] Houdremont, E.: Handbuch der Sonderstahlkunde. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1956
- [70] Lenel, F.: USA Patent No. 2226520, 1940
- [71] Lindskog, P.: The Effect of Phosphorous Additions on the Tensile, Fatigue and Impact Strength of Sintered Sttels Based on Sponge Iron Powder and High Purity Atomized Iron Powder. Powder Metallurgy 16(1973)374
- [72] Miura, H.,  
Tokunaga, Y.: The Effect of Phosphorous Addition on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts. Int. Journal of Powder Metallurgy + Powder Technology. 21(1985)269
- [73] Lindskog, P. et al.: Phosphorus as an Alloying Element in Ferrous P/M. Modern Development in PM 10(1976)97

- [74] Firmenschrift                    Mannesmann WPL-P
- [75] Firmenschrift                    Höganäs Standard Qualitäten.  
No. PM 75-7
- [76] Esper, F. J.,  
    Lenze, G.:                    Hochfeste Sinterstähle durch Flüssig-  
phasensintern. BMFT Forschungsbericht  
T 83-139
- [77] Erhart, H. et al.:            Untersuchung der Korngrenzensegrega-  
tion in Metallen mit oberflächenana-  
lytischen Methoden. In: Oberflächen-  
analytik in der Metallkunde.  
DGM 1983 Herg.: H. J. Grabke
- [78] Smithells, C.:                Metals Reference Book.  
London, Butterworths (1962)897
- [79] Schatt, W.:                    Pulvermetallurgie: Sinter und Ver-  
bundwerkstoffe. VEB Deutscher Verlag  
für Grundstoffindustrie Leipzig 1979
- [80] Nikoprulos, P.,  
    Schulz, B.:                    Density, Thermal Expansion of Stain-  
less Steel and Interfacial Properties  
of  $UO_2$ -Stainless Steel above 1620 K.  
Journal of Nuclear Materials 82(1979)  
172
- [81] Ramqvist, L.:                Wetting of Metallic Carbides by Liquid  
Copper, Nickel, Cobalt and Iron.  
Int. Journal of Powder Metallurgy  
1(1965)2
- [82] Whalen, D.,  
    Humenik, M.:                Surface Tension and Contact Angles  
of Cu-Ni Alloys on TiC. Trans. Met.  
Soc. AIME 218(1960)952
- [83] Benjamin, J. S.,  
    Volin, T. E.:                The Mechanism of Mechanical Alloying.  
Metallurgical Transactions 5(1974)1929
- [84] Firmenschrift                    BASF: Carbonyleisenpulver M 5686 a  
Mai 1984
- [85]                                    Metals Handbook 9th. Edition, Vol. 7  
American Society for Metals 1984
- [86] Haessner, F.:                Recrystallisation of Metallic Materials.  
Riederer, Stuttgart 1978

- [87] Schatt, W.,  
Friedrich, E.,  
Joensson, D.: Spannungsverteilung und Versetzungs-  
vervielfachung in der Sinterkontakt-  
region. Acta metall. 31(1983)121
- [88] Schatt, W.,  
Friedrich, E.,  
Wieters, K. P.: Versetzungsaktiviertes Festphasen-  
sintern. Freiburger Forschungshefte  
B 253. VEB Deutscher Verlag für  
Grundstoffindustrie 1985
- [89] Hougardy, H.: Die Umwandlung der Stähle, Teil 2  
Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1982
- [90] Eckstein, H. J.: Wärmebehandlung von Stahl.  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-  
industrie, Leipzig 1970
- [91] Schrader, A.,  
Rose, A.: De Ferri Metallographia. Verlag Stahl-  
eisen, Düsseldorf 1966
- [92] Vöhringer, O.: Struktur und mechanische Eigenschaften  
von Martensit. HTM 32(1977)153
- [93] Bergmann, W.: Werkstofftechnik, Teil 1.  
Carl-Hanser-Verlag 1984
- [94] Arnold, J.: Untersuchungen zur Schwingfestigkeit  
von Si-Mn legierten Sinterstählen.  
Studienarbeit, Universität Karlsruhe  
1985
- [95] Macherauch, E.: Praktikum in Werkstoffkunde. Verlag  
Vieweg, 1984
- [96] Munz, D.,  
Schwalbe, K.,  
Mayer, P.: Dauerschwingverhalten metallischer  
Werkstoffe. Verlag Vieweg 1971
- [97] Plain Strain Fracture Toughness of  
Metallic Materials. ASTM Standard  
E 399-74 Part 10/1976/471
- [98] Sonsino, C. M.: Einfluß der Probengröße auf die bruch-  
mechanischen Eigenschaften von Sinter-  
stahl. Z. Werkstofftechn. 15(1984)109
- [99] Sonsino, C. M.: Ermittlung anwendungsrelevanter Werk-  
stoffkenngrößen für schwingbeanspruch-  
te pulvermetallurgische Bauteile.  
Powder Metallurgy Int. 15(1983)1  
Mitteilungen aus dem Ausschuß für  
Pulvermetallurgie

- [100] Berger, C., Keller, H. P., Munz, P.: Determination of Fracture Toughness with Linear Elastic and Elastic Plastic Metals. ASTM STP 668(1979)378
- [101] Hammer, B. et al.: The Scratch Test Adhesion. Thin Solid Films 96(1982)45
- [102] Sonsino, C. M.: Ermittlung anwendungsrelevanter Kenngrößen für Sintermetalle. LBF Darmstadt, Bericht Nr. FB-158, 1981
- [103] Schwalbe, K. H.: Bruchmechanik metallischer Werkstoffe. Verlag Hanser 1980
- [104] Aurich, D.: Bruchvorgänge in metallischen Werkstoffen. Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft Karlsruhe, 1978