

Werkzeugstähle mit höchster Festigkeit und Zähigkeit



Department Metallkunde und Werkstoffprüfung
Montanuniversität Leoben

Leoben, Februar 2010

Die vorliegende Arbeit ist in Kooperation zwischen Materials Center Leoben Forschung GmbH, dem Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben sowie der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG in Kapfenberg entstanden.

Der österreichischen Bundesregierung sowie dem Land Steiermark, vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH und die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH, wird für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Rahmen des von der Materials Center Leoben Forschung GmbH abgewickelten K2 Zentrums für „Materials, Processing und Product Engineering“ im Rahmen des Österreichischen COMET Kompetenzzentren Programms sehr herzlich gedankt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Februar 2010

Danksagung

Nach mehr als 3 Jahren Dissertation in Leoben sage ich danke an alle, die in unterschiedlichster Weise zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben. Dabei sind folgende Personen besonders hervorzuheben:

An erster Stelle geht mein Dank an Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens, Departmentleiter des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, für die Möglichkeit der Durchführung sowie die Betreuung und Begutachtung meiner Dissertation.

Recht herzlich möchte ich mich bei meinem unmittelbaren Betreuer Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner bedanken, dem ich durch Diskussionen neue Sichtweisen zu verdanken habe und der mir in verschiedensten Belangen tatkräftig zur Seite gestanden ist.

Mich erfüllt es mit besonderem Stolz meinen beiden Bürokollegen Dipl.-Ing. Michael Schober und Dipl.-Ing. Dr. mont. Ronald Schnitzer sowie der Dissertantenkollegin Frau Dipl.-Ing. Elisabeth Eidenberger, zu danken. Die gegenseitige Hilfestellung und die zahlreichen Diskussionen, auch abseits der Wissenschaft, waren eine große Bereicherung für mich. Sie stellten eine besondere Unterstützung bei den Höhen und Tiefen meines Projektes dar. Daraus hat sich eine herausragende, vertrauensvolle Freundschaft entwickelt, die mein Leben in besonderer Weise bereichert.

Auch bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Svea Mayer, Dipl.-Ing. Dr. mont. Erich Stergar und Dipl.-Ing. Harald Wurmbauer, die ich über die gemeinsamen Jahre nicht nur als Kollegen, sondern auch als Freunde zu schätzen gelernt habe. Meinen Wegbegleitern der ersten Stunde in Leoben, Dipl.-Ing. Dr. mont. Joachim Haberl und Dipl.-Ing. Dr. mont. Jörg Paulitsch, sei für die stete enge Freundschaft und für die Unterstützung in wissenschaftlicher und mentaler Art gedankt.

Den übrigen Mitarbeitern des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung spreche ich meinen besten Dank aus. Sie waren stets bemüht, mich bei meiner Arbeit zu unterstützen. Insbesondere danke ich Silvia Pölzl, Reinhilde Stopar, Gerhard Hawranek und Ing. Alfons Lontschar. Nicht zu vergessen sind die studentischen Mitarbeiter Eva Eidenberger, Christina Hofer und Christoph Turk, die einen entscheidenden Beitrag bei der Probenvorbereitung geleistet haben.

Ein besonderes Dankeschön geht an Kristopher Cody Mahdak von der University of North Texas, der mich auf dem Gebiet der Atomsondenmessung eingeführt hat.

Des Weiteren bin ich dankbar für die Diplomarbeit von Dipl.-Ing. Harald Winkler, deren Betreuung mir große Freude bereitete und deren Erkenntnisse einen wichtigen Stellenwert für meine Arbeit haben.

Ebenso danke ich der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG für die Bereitstellung des Materials, für die uneingeschränkt mögliche Legierungsentwicklung und für die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Dabei sind besonders mein unmittelbarer Ansprechpartner Ing. Herbert Schweiger sowie Dipl.-Ing. Dr. mont. Devrim Ziya Caliskanoglu und Dipl.-Ing. Jochen Perko hervorzuheben.

Meine Anerkennung gilt auch den Mitarbeitern des Materials Center Leoben Forschung GmbH, allen voran Univ.-Prof. Dr. Reinhold Ebner. Seine Kooperation empfand ich menschlich als überaus lehrreich. Besonders möchte ich mich aber bei Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Marsoner, Mag. Ulrike Egger, Simone Fink, Christian Rinnhofer und Christian Windhaber für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Darüber hinaus geht mein Dank an Dipl.-Ing. Gerhard Wolf von der Firma ATZ Entwicklungszentrum in Sulzbach-Rosenberg, der einen entscheidenden Beitrag bei der Materialproduktion leistete.

Auch sei Frau Dipl.-Ing. Dr. Krystyna Spiradek-Hahn und Ing. Manfred Brabetz vom ARC Seibersdorf Research GmbH in Seibersdorf für die sehr gewissenhaft durchgeführten Transmissionselektronenmikroskopuntersuchungen gedankt.

Ich sage auch danke zu all meinen Freunden, insbesondere zu Karl Rummel, die es verstanden haben, dass ich im letzten Jahr meiner Dissertation für sie nur begrenzt Zeit hatte.

Abschließend gebührt meinen Eltern und meiner Schwester Petra ein besonderer Dank. Sie haben es mir überhaupt ermöglicht, eine akademische Ausbildung zu starten und haben mich bei der Verfolgung meiner Ziele stets unterstützt. Eine Arbeit ist nur dann mit Freude durchführbar, wenn der familiäre Rückhalt gegeben ist.

Inhaltsverzeichnis

- Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Mikrostruktur und Eigenschaften von Werkzeugstählen	3
2.1	Gefügebau	3
2.1.1	Matrix:	6
2.1.2	Primärkarbide.....	7
2.1.3	Sekundärhärtende Phasen.....	9
2.2	Wärmebehandlung.....	11
2.3	Festigkeitsmechanismen.....	13
2.4	Stickstoff in Werkzeugstählen	17
2.4.1	Abläufe bei der Nitrierung.....	21
2.4.2	Pulvernitrieren	30
3	Motivation und Strategie	32
3.1	Untersuchung von Hartmetallen.....	34
4	Experimentelles	38
4.1	Basiswerkstoffe S290 PM und S903	38
4.2	Materialproduktion.....	40
4.3	Thermodynamische Berechnungen.....	41
4.4	Mechanische Untersuchungen	42
4.4.1	Härtemessung.....	42
4.4.2	K_{IC} -Bestimmung	42
4.4.3	Zugversuch	42
4.4.4	Druckversuch	43
4.5	Mikrostruktur- und Phasencharakterisierung.....	44
4.5.1	Rasterelektronenmikroskop (REM)	44
4.5.2	Röntgendiffraktometer (XRD).....	44
4.5.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	44
4.5.4	DSC Messungen	45
4.5.5	Atomsondenmessungen.....	45
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Einfluss der Pulverfraktion auf die Eigenschaften - Ergebnisdiskussion ...	47
5.2	Höherer Primärkarbidgehalt in S290 PM.....	53
5.3	Einbringen von Nitriden	58
5.3.1	Nitrieren von S290 PM	59
5.3.1.1	Hochtemperaturnitrieren	59
5.3.1.2	Niedertemperaturnitrierung (hohe Gasdurchflussrate).....	65
5.3.1.3	Zwischendiskussion – Niedertemperaturnitrieren (hohe Gasdurchflussrate).....	69
5.3.1.4	Niedertemperaturnitrierung (niedrige Gasdurchflussrate).....	71

5.3.1.5	Zwischendiskussion – Niedertemperaturnitrierung (niedrige Gasdurchflussrate).....	85
5.3.1.6	Verifizierung der thermodynamischen Berechnung	86
5.3.2	Ledeburitische Stickstoffvarianten.....	89
5.3.2.1	Legierungsentwicklung	89
5.3.2.2	Mikrostruktur	94
5.3.2.3	Atomsondenuntersuchung Leg 25	101
5.3.2.4	Mechanische Ergebnisse.....	104
5.3.2.5	Diskussion der ledeburitischen Stickstoffvarianten	108
5.3.3	S903 Vanadium-Stickstoff Variationen	110
5.3.3.1	Legierungsentwicklung	110
5.3.3.2	Mikrostrukturergebnisse.....	114
5.3.3.3	Mechanische Untersuchungsergebnisse	121
5.3.3.4	DSC Ergebnisse	123
5.3.3.5	Atomsondenuntersuchung	125
5.3.3.6	Diskussion S903 mit Vanadiumnitriden.....	132
5.3.3.6.1	Auswirkungen des Stickstoffs und des Vanadiums auf die μ -Phase	138
5.3.3.6.2	Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften	140
6	Resümee mit Ausblick	142
7	Zusammenfassung	149
8	Literaturverzeichnis	151

Abkürzungsverzeichnis

ARC	Austrian Research Center Seibersdorf
BCC_A2	Bezeichnung für Ferrit in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
C_{eq}	Kohlenstoffäquivalent [m%]
DAS	Sekundärdendritenarmabstand (Dendritic arm spacing) [μm]
DS	Diffusionszone
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy dispersive X-Ray)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EFTEM	Energy filtered Transmissionselektronenmikroskopie
ε_m	plastische Dehnung der Matrix [%]
f	Volumenfraktion von Phasen
FCC_A1#1	Bezeichnung für Austenit in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
FCC_A1#2	Bezeichnung für MC bzw. M(C,N) in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
FIB	Focus Ion Beam
FEM	Finite Elemente Simulation
FK	Feinstkornhartmetall
HCP_A3#2	Bezeichnung für das M_2C Karbid in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
Hip	Heiß isostatisch Pressen
Homoge.	homogenisiert
HRTEM	Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
HSS	Schnellarbeitsstahl (High-speed Steel)
K	Gleichgewichtskonstante bei Ammoniakzerfall [-]
K	Abkühlgeschwindigkeit [K/s]
K_{IC}	Bruchzähigkeit [$\text{MPam}^{1/2}$]
K_N	Nitrierpotential [-]
λ	Partikelabstand [μm]
LG	Lösungsglühung bzw. lösungsgeglüht
LIMI	Lichtmikroskop
LIQUID	Bezeichnung für die Schmelze in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
M23C6	Bezeichnung für das M_{23}C_6 Glühkarbid in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
M6C	Bezeichnung für das M_6C Karbid in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
MCL	Materials Center Leoben Forschung GmbH
MC_SHP	Bezeichnung für (W,Mo)C Karbid in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]
M_f	Martensitendtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
M_s	Martensitstarttemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
MU_Phase	Bezeichnung für die μ -Phase in Thermo-Calc [®] /MatCalc [®]

MMC	Metal matrix composite
N	Stickstoff bzw. auch Nitrierkenngroße
NME	Nichtmetallischer Einschluss
$\mu_{H_2}^0$	chemisches Potential von Wasserstoff [J/mol]
μ_N	chemisches Potential von Stickstoff in Eisen [J/mol]
$\mu_{NH_3}^0$	chemisches Potential von Ammoniak (NH ₃) [J/mol]
p_{H_2}	Partialdruck von Wasserstoff [Pa]
p_{N_2}	Partialdruck von Stickstoff [Pa]
p_{NH_3}	Partialdruck von Ammoniak [Pa]
PM	pulvermetallurgisch hergestellt
PM-HSS	Pulvermetallurgisch hergestellter Schnellarbeitsstahl
r	Partikelradius [μm]
RA	Restaustenitgehalt [%]
R_b	Biegebruchfestigkeit [MPa]
REM	Rasterelektronenmikroskop
RE	Rückstreuелеktronen im REM
R_{Kerbid}	Kerbidradius [μm]
R_m	Zugbruchfestigkeit [MPa]
r_p	Radius der plastischen Zone [μm]
$R_{p0,1}$	Streck- bzw. Fließgrenze bei 0,1% Dehnung [MPa]
$R_{p0,2}$	Streck- bzw. Fließgrenze bei 0,2% Dehnung [MPa]
SE	Sekundärelektronen im REM
σ_0	Dehngrenze des reinen Eisens (Ferrit) [MPa]
σ_f	Fließspannung [MPa]
σ_{HP}	Normalspannung der Hartphase [MPa]
$\sigma_{\varphi\varphi}$	Umfangsspannung [MPa]
σ_{rr}	Radialspannung [MPa]
σ_{yc}	Druckfließ- bzw. Zugdehngrenze [MPa]
σ_{MK}	Festigkeitssteigerung durch Mischkristallhärtung [MPa]
σ_V	Festigkeitssteigerung durch Versetzungen [MPa]
σ_P	Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungen bzw. Teilchen [MPa]
σ_{KG}	Festigkeitssteigerung durch Korngrenzen [MPa]
$\sigma_{Verbund}$	Festigkeitssteigerung durch Verbundwirkung [MPa]
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UFK	Ultrafeinkornhartmetall

VS	Verbindungsschicht
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (X-Ray diffraction)

1 Einleitung

Werkzeugstähle sind unerlässlich in allen Produktions- und Herstellprozessen. Daher sind sie auch stetig Thema in der Forschung, um die Eigenschaften weiter zu optimieren und die Eigenschaften noch gezielter für den jeweiligen Einsatz einzustellen und den Weg auch für andere Anwendungen zu öffnen. Genauso vielfältig wie die Anwendungsbereiche sind auch die Legierungsvarianten, die sich von einfachen Kohlenstoffstählen bis hin zu sehr hochlegierten Systemen erstrecken. Je nach Einsatz werden unterschiedliche Anforderungen an den Werkstoff gestellt [1]. Wie bekannt, können die Werkzeugstähle grundsätzlich in Kaltarbeits-, Kunststoffformen-, Warmarbeits- und Schnellarbeitsstähle eingeteilt werden. Je nach Hauptgruppe muss der Werkstoff unterschiedliche Eigenschaften erfüllen. So sind bei Kaltarbeitsstählen vorwiegend Verschleißbeständigkeit, Härte in Kombination mit Zähigkeit/Duktilität von Wichtigkeit, wohingegen bei Warmarbeitsanwendungen die Wärmehärte im Vordergrund steht. Schnellarbeitsstähle vereinen beiderlei.

Um die hohen Anforderungen zu erfüllen, sind komplexe Legierungssysteme und exakte Wärmebehandlungen von Nöten [2]. Der Herstellungsprozess beeinflusst massiv die Ausbildung der Mikrostruktur. In konventionell hergestellten, gegossenen Stählen bilden sich häufig Netzwerke von eutektischen Karbiden aus, während die pulvermetallurgische Verfahrensrouten eine sehr feine, homogene Karbidstruktur ergibt. Letzteres führt zu gleichmäßigen, isotropen Eigenschaften. Des Weiteren ist bei der Pulvermetallurgie ein höherer Legierungselementgehalt möglich. PM Stähle eignen sich daher sehr gut für höchstbelastete Werkzeuge.

Im Rahmen dieser Arbeit wird Hauptaugenmerk auf höchstfeste Schnellarbeitsstähle gelegt. Hartmetalle stellen den größten Mitbewerber zu dieser Stahlsorte dar. Deren Härtewerte bis über 2000 HV30 (entspricht etwa 83 HRC - nicht mehr normgerecht) sind für Stähle unerreichbar. Aber Schnellarbeitsstähle zeichnen sich gegenüber Hartmetalle durch gute Zähigkeitseigenschaften, gute Bearbeitbarkeit, der relativ einfachen Darstellbarkeit von komplexen Werkzeuggeometrien und geringerer Werkzeugkosten aus. Somit besitzen sie noch immer ein großes Anwendungspotential. Die höchstfesten Schnellarbeitsstähle, wie z.B. der Böhler S290 Microclean[®], erreichen bereits eine Härte von 70 HRC. Um weiter konkurrenzfähig zu bleiben, ist die Entwicklung von Stählen mit noch höheren Härten erforderlich. Ziel dieser Arbeit ist es daher, Lösungswege zu entwickeln, mit denen Härtewerte über 70 HRC möglich sein könnten, aber unter Beibehaltung entsprechender Zähigkeitseigenschaften. Dem mikrostrukturellen Einfluss (metallische Matrix, Typ der Hartphasen, Größe, Form, Verteilung) wird große Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Arbeit beginnt mit einer Literaturübersicht über Mikrostruktur und Eigenschaften von Werkzeugstählen. Ein großes Unterkapitel dabei beschäftigt sich mit Auswirkungen von Stickstoff auf die Eigenschaften und den Abläufen bei Nitrierungsprozessen. Die Motivation und Darstellung der Strategie ist in Kapitel 3 gezeigt, wobei hier die Ergebnisse des durchgeführten Hartmetallbenchmarks präsentiert werden. In Kapitel 4 werden die beiden Ausgangslegierungen vorgestellt und die in der Arbeit verwendeten Experimente und Einrichtungen kurz erklärt. Darauf folgt der Ergebnisteil, der auf Grund der unterschiedlichen Legierungssysteme und der verschiedenen Prozessabläufe bereits die Diskussionen beinhaltet. In Kapitel 6 wird ein Resümee mit Ausblick über die gewonnenen Erkenntnisse gezogen. Die Zusammenfassung (Kapitel 7) bildet den Abschluss.

2 Mikrostruktur und Eigenschaften von Werkzeugstählen

2.1 Gefügebau

Werkzeugstähle, insbesondere höherlegierte Systeme, können vereinfacht als ein zweiphasiger Werkstoff bestehend aus einer metallischen Matrix auf Fe-Basis mit eingelagerten Hartphasen (z.B. Karbide, Nitride usw.) angesehen werden. Dabei weisen die Gefügebestandteile recht unterschiedliche physikalische und mechanische Eigenschaften auf, die das Materialverhalten erheblich beeinflussen. Die Hartphasen sind sehr hart und spröde, haben einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, einen höheren E-Modul und eine kleinere Bruchzähigkeit im Vergleich zur Matrix. Dadurch kommt es an der Grenzfläche Matrix/Hartphase zu einem Eigenschaftssprung, der unter anderem zu Inhomogenitäten in der Spannungs- und Dehnungsverteilung führt. Auf Grund dessen treten bereits lokale plastische Verformungen der Matrix in der Nähe der harten Partikel auf, selbst wenn makroskopisch noch keine bleibende Verformung messbar ist. Auch dürfen die Mikroeigenspannungen, die beim Abkühlen auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten bzw. bei Phasenumwandlungen entstehen, nicht unterschätzt werden [3]. Berns [3] hat ein schematisches Modell aufgestellt, in dem er die thermisch induzierten Eigenspannungsverhältnisse um eine kugelige Hartphase in einer unendlichen Matrix beschreibt (Abbildung 2.1). Innerhalb der Hartphase herrscht ein Mikrodruckeigenspannungszustand. Von Bedeutung sind die Radial- (σ_{rr}) und die Umfangsspannung ($\sigma_{\varphi\varphi}$). Aufgrund einer notwendigen Stetigkeit der Radialspannung an der Grenzfläche zwischen Matrix und Hartphase herrschen auch in der Metallmatrix Mikrodruckspannungen, die quadratisch mit dem Abstand von der Hartphase abnehmen. Ein anderes Verhalten weisen die Umfangsspannungen auf. Diese zeigen an der Grenzfläche einen sprunghaften Übergang vom Mikrodruckspannungszustand in den Mikrozugspannungsbereich. Bei rein elastischem Verhalten ist das Umfangsspannungsmaximum direkt an der Grenzfläche zu finden. Übersteigt die Eigenspannung jedoch die Fließgrenze (σ_f) der metallischen Matrix, so kommt es zur Ausbildung einer plastisch verformten Zone um die Hartphase. In diesem Fall ist das Maximum der Umfangsspannung am Rand der plastischen Zone zu finden (elastisch-idealplastisch).

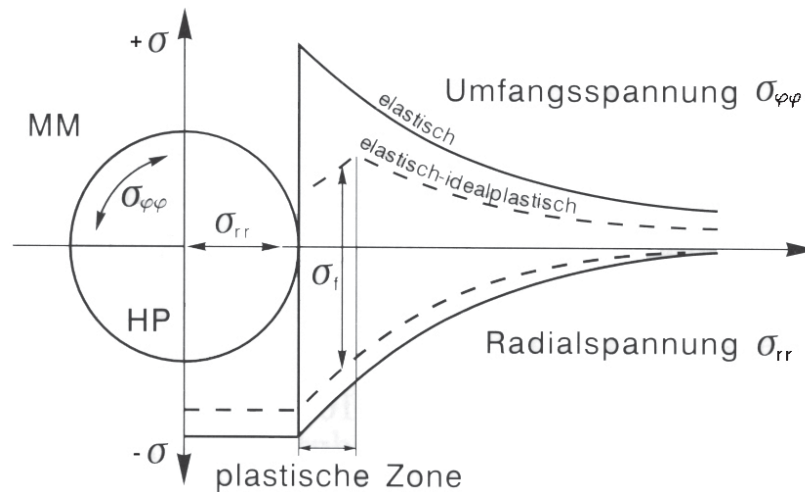


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Mikroeigenstressverlaufs um eine kugelförmige Hartphase bei elastischem bzw. elastisch-plastischem Materialverhalten (σ_f Fließspannung) [3]

Eine grundsätzliche modellhafte Beschreibung einer vergüteten Mikrostruktur zeigt Abbildung 2.2 [1]. Hierbei sind die wichtigsten Gefügebestandteile die metallische Grundmatrix, Karbide in verschiedenen Größenskalen (μm - und nm -Skala), Korngrenzen und Versetzungen. In die metallische Matrix (Martensit/Austenit) sind Karbide in verschiedenen Größenskalen eingebettet. Jene im Mikrometerbereich (primäre, sekundäre und eutektische Karbide) sind besonders für den Verschleißwiderstand, Härte und die Zähigkeitseigenschaften verantwortlich, wohingegen die nanometergroßen Karbide (Sekundärhärtekarbide) die Verfestigung der martensitischen Matrix und die thermische Stabilität bestimmen. In der Literatur werden sehr oft jene Karbide als Primärkarbide bezeichnet, welche sich beim Austenitisieren nicht auflösen. Sie umfassen daher jene, die sich aus der Schmelze ausscheiden, jene die bei der eutektischen Reaktion gebildet werden und zum Teil jene, die sich bei der weiteren Abkühlung aus der festen Phase ausscheiden oder bei Festphasenreaktionen entstehen. Als Sekundärhärtephasen werden jene nanometergroßen Phasen bezeichnet, die sich bei einer Anlassbehandlung nach dem Austenitisieren aus der metallischen Matrix ausscheiden. Neben diesen Elementen sind noch die Beeinflussungen der Korngrenzen und der Versetzungen zu berücksichtigen. In Summe gesehen herrscht ein komplexer Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften.

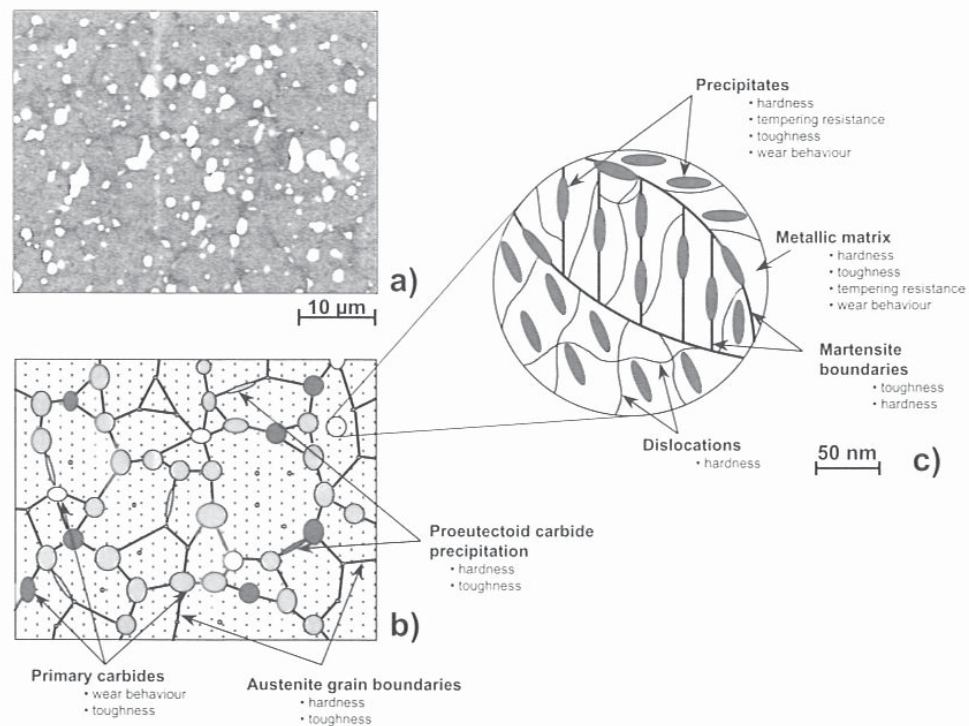


Abbildung 2.2: Typische Mikrostrukturelemente eines endwärmebehandelten Werkzeugstahls. a) REM Aufnahme eines HSS. Schematischer Mikrostrukturaufbau im b) Mikrometermaßstab und c) Nanometermaßstab [1]

Die Menge und Kristalltyp von Gefügebestandteilen in Hartlegierungen wird vorwiegend durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze bestimmt. Größe, Form und Verteilung wird über Konstitution der Legierung und der Wärmeabfuhr (Abkühlgeschwindigkeit) beeinflusst. Trotz der Vielzahl von Schnellarbeitsstahllegierungen sind die grundsätzlichen Phasenumwandlungen und Ausscheidungsreaktionen sehr ähnlich [2]. Bei der eutektischen Erstarrung entstehen je nach Legierungslage M_2C , MC , M_6C und auch $M_{23}C_6$ Karbide. Bei der weiteren thermischen Verarbeitung wandelt sich das metastabile M_2C generell in MC und M_6C Karbide um, während das $M_{23}C_6$ Karbid in der metallischen Matrix gelöst wird. Wießner et al. [4] untersuchte den sehr hoch legierten pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl Böhler S290 Microclean[®], der unter anderem Gegenstand dieser Arbeit ist. Dieser Werkstoff weist nach dem Verdünnungsprozess nur eine MC -Karbidstruktur auf. Die Bildung der M_6C Karbide wird durch die sehr hohe Erstarrungsgeschwindigkeit unterdrückt. Mit in-situ Hochtemperatur XRD Messungen konnte er nachweisen, dass es zu keiner direkten Umwandlung von MC in M_6C kommt, sondern über Ausscheiden aus Austenit, Martensit oder Bainit nach vorhergehendem Auflösen von MC Karbiden bei höheren Temperaturen.

Im Folgenden werden die wichtigsten Gefügebestandteile näher diskutiert.

2.1.1 Matrix:

Die metallische Matrix nimmt den größten Teil des Gefüges ein und bedarf daher besonderer Aufmerksamkeit. Die Eigenschaften der Matrix werden durch die chemische Zusammensetzung und interne Defekte wie z.B. Martensitlattengrenzen, Korngrenzen, Versetzungsdichte und Ausscheidungen bestimmt [1]. Die chemische Zusammensetzung bestimmt unter anderem die Art der Mischkristallhärtung (substitutionelle und interstitielle). Je nach Verarbeitungs- und Wärmebehandlungszustand bilden sich Austenit, Ferrit, Martensit oder Bainit aus, die zu unterschiedlichen Eigenschaften führen. Der für Werkzeugstähle wichtigste Gefügebestandteil stellt der Martensit dar, der durch Abschrecken aus dem Austenitgebiet gebildet wird. Verantwortlich dafür ist der Löslichkeitsunterschied der interstitiellen Legierungselemente Kohlenstoff bzw. Stickstoff in Austenit und Ferrit. Die Bildung des Martensits ist mit einer Martensitstart- (M_S) und Endtemperatur (M_f) verbunden. Um 100% Martensit bilden zu können, muss die M_f erreicht werden. Die M_S wird wesentlich von der Legierungszusammensetzung bzw. vom Lösungszustand des Austenits, insbesondere des Kohlenstoffs- und Chromgehaltes, bestimmt. Je höherlegierter ein System ist, desto niedriger fällt die Temperatur aus. Zugleich wird auch die Endtemperatur M_f zu noch tieferen Temperaturen verschoben, die dann durchaus weit unter Raumtemperatur fallen kann. Somit kann nicht der gesamte Austenit in Martensit umgewandelt werden und bleibt als Restaustenit zurück. Die Austenitisierungstemperatur übt dahingehend einen Einfluss auf die Martensitbildung aus, da sie den Lösungszustand des Austenits bestimmt. Je höher sie gewählt wird, umso höher ist die Sättigung. Die Menge des Restaustenits hängt somit auch wesentlich von der Austenitisierungstemperatur ab. In Abbildung 2.3 wird der Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die Martensitstart- bzw. Endtemperatur und den sich daraus ergebenden Restaustenitgehalten am Beispiel des Schnellarbeitsstahles HS 18-0-1 gezeigt.

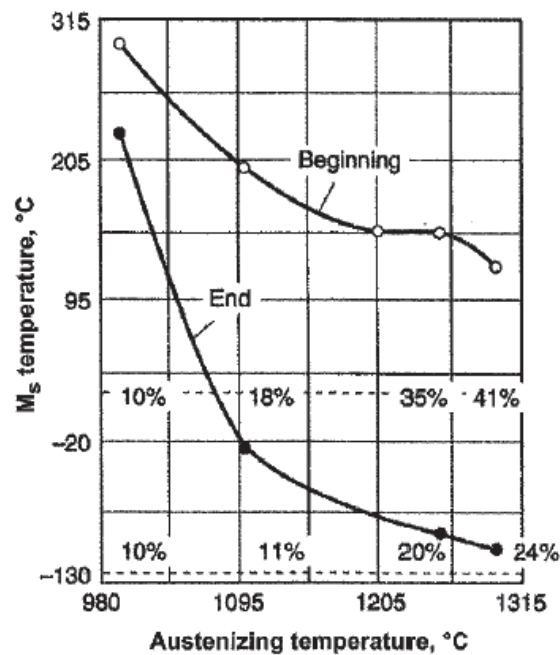


Abbildung 2.3: Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die Martensitstart- (M_s) und die Endtemperatur (M_f) in einem HS 18-0-1. Die Prozentangaben entlang der strichlierten Linie zeigen die Restaustenitgehalte an [5]

2.1.2 Primärkarbide

Die Primärkarbide sind Hartphasen, die im Größenbereich 0,1 bis 100 μm liegen [1]. Sie sind vorwiegend für die Verschleißigenschaften und die Härte verantwortlich, beeinflussen aber auch entscheidend die Zähigkeitseigenschaften. Generell zählen Karbide zu den metallischen Hartphasen, d.h. sie haben einen metallischen Bindungsanteil, der bei kleinen Ausscheidungsgrößen die Ausbildung von teilkohärente bzw. kohärente Grenzflächen mit der Matrix erlaubt und den Karbiden ein kleines Verformungsvermögen verleihen [3]. Als wichtigste Karbidtypen seien MC , M_6C , M_2C , M_7C_3 , M_3C und M_{23}C_6 genannt. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Charakteristika dieser Karbide.

Tabelle 2.1: Charakteristika der wichtigsten Karbide in Werkzeugstählen [3, 6, 7, 8]

Karbidtyp	Gittertyp	Härte [HV]	Charakteristika
MC	kfz (NaCl-Typ)	2800-3100	V reich, Fe arm; hohe thermische Stabilität; MC - Karbidbildner: V, Nb, Ti, (Zr, Hf, Ta)
M₂C	hexagonal	1800	reich an Mo, W, Cr, Fe; metastabil; Mo fördert die Bildung
M₃C	orthorhombisch	900	M kann Fe, Mn, Cr, mit wenig W, Mo, V sein; Zementit (Fe ₃ C) Typ; Fe arm; nicht thermodynamisch stabil (in Werkzeugstählen Ungleichgewichtskarbid)
M₆C	kfz	1500	Fe, W- o. Mo- reiches Karbid; kann geringe Gehalte an Cr, V und Co enthalten; extrem abrasionsbeständig; im Gussgefüge fischgrätenförmig
M₂₃C₆	kubisch (komplex)	1200-1600	reich an Cr, Fe, Mo, W; kommt in allen HS vor, hauptsächlich als Glühkarbide; entsteht auch beim Anlassen (bei hoher Temperatur); metastabil
M₇C₃	hexagonal	1500	Hauptbestandteil Cr, daher bevorzugt in hochchromhaltigen Legierungen; thermisch beständig; sehr abrasionsbeständig; Fe, Mo und V können ebenfalls eingebaut werden

Im Folgenden werden ein paar ergänzende Details zu den Karbiden angeführt:

MC-Karbid:

Das MC-Karbid wird durch die Elemente der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems (V, Ti, Nb, Zr, Hf, Ta) gebildet [9]. In Werkzeugstählen ist besonders die Verwendung Vanadium hervorzuheben. Dabei werden V₄C₃- und V₈C₇-Karbide ebenfalls zu der Gruppe der MC-Karbide zugeordnet [10]. Auf Grund ihrer hohen Härte sind sie bezüglich des Verschleißwiderstandes von großer Bedeutung. Große MC-Gehalte können aber nur über die Pulvermetallurgie dargestellt werden, da mit Erhöhung der MC-bildenden Elemente, bei gleichzeitiger Anpassung des Kohlenstoffgehaltes, auch eine Erhöhung der Ausscheidungstemperatur verbunden ist. Dies würde bei der konventionellen Herstellroute über Blockguss zu sehr großen Karbiden führen [11].

Die Bildung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen [6]:

- Ausscheidung direkt aus der Schmelze, bei Temperaturen bei denen noch keine eisenreichen Dendriten gebildet werden
- Ausscheidung zwischen Liquidustemperatur und eutektischer Temperatur
- Aus der eutektischen Reaktion
- Bildung durch den M_2C -Zerfall
- Ausscheiden aus der festen Phase (z.B. Austenit, Martensit)

MC-Karbide können auch Stickstoff im Gitter lösen, womit sie zu Karbonitriden werden.

M₆C-Karbid:

Das M_6C -Karbid hat eine komplexe kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit 96 Metall- und 16 Kohlenstoffatomen [12]. Es tritt bevorzugt in hochwolframhaltigen Legierungen auf. Die Bildung wird durch eine langsamere Erstarrung und durch die Elemente Si, N und W gefördert [13, 14]. Es kann aber keinen Stickstoff ins Gitter einbauen.

Neben Ausscheiden in Form eines Ledeburiteutektikums kann es auch aus einer übersättigten Matrix ausgeschieden oder durch M_2C -Zerfall gebildet werden.

2.1.3 Sekundärhärtende Phasen

Die metallische Matrix (Martensit) ist durch nanometergroße Ausscheidungen verfestigt, die während des mehrmaligen Anlassvorgangs gebildet werden. Die Größe liegt im Bereich von 1-50 nm [1, 15]. Sie geben dem Werkstoff eine hohe Warmhärte in Kombination mit guter Zähigkeit.

Die grundsätzliche Einteilung erfolgt nach Sekundärhärtekarbiden und sekundärhärtend ausgeschiedenen intermetallischen Phasen. Welche Phase dabei ausgeschieden wird, hängt vom Legierungstyp ab. Prinzipiell bilden alle kohlenstoffbasierte Legierungen Karbide aus, was natürlich den Großteil der Werkzeugstähle darstellt. Die andere Gruppe sind die kohlenstofffreien Stähle zu denen z.B. Maraging Stähle und die Dreistofflegierung Fe-Co-Mo zählen.

Einige Untersuchungen [15, 16] sind an verschiedensten Schnellarbeitsstahllegierungen durchgeführt worden. Auf Grund der sehr geringen Größe können nur mehr sehr hochauflösende Methoden wie z.B. TEM und Atomsonde eingesetzt werden. Dabei wurden M_2C und MC Karbidtypen identifiziert, wobei beide metastabile Phasen sind. MC zählt grundsätzlich zu den thermodynamisch stabilen Phasen, aber als Sekundärhärtekarbid besitzt es eine chemische Zusammensetzung weit abseits des Gleichgewichts [15]. Die Hauptbestandteile in dem MC Typ sind Mo

und V und in den M_2C Karbiden Cr und Mo. Mo spielt dabei eine wesentliche Rolle, da es in allen beiden Karbiden zugleich vorkommt, und die Menge in den Karbidtypen ist direkt proportional zum Gehalt in der Matrix. Wolfram ist nur wenig an der Bildung beteiligt und ist kaum im MC Typ sondern nur im M_2C zu finden. Molybdän und W wird oft gleiche Wirkungsweise als Legierungselement nachgesagt, jedoch ist ihre Funktion als Sekundärhärter nicht vergleichbar. Molybdän ist vermutlich durch seine höhere Diffusivität in der Matrix effektiver als Sekundärhärtekarbidbildner [15, 17]. Daher erreichen Mo-basierte Stähle beim Sekundärhärtemaximum eine höhere Menge an Sekundärhärtekarbiden und deswegen auch eine höhere Härte als W-basierte. Allerdings führt die höhere Diffusivität auch zu einem schnelleren Vergrößerungsprozess der M_2C Karbide und somit zu einem schnelleren Härteabfall.

Durch die Gegenwart von Chrom wird die Aktivierungsenergie für die Keimbildung verringert, was dadurch begründet wird, dass Chrom die Gitterkonstante der Karbidphasen reduziert und daher den Gittermisfit zur Matrix verkleinert [15]. Dies führt zu einer früheren Ausscheidung an Versetzungen und Zwillingsgrenzflächen, bevor noch Erholungsvorgänge einsetzen können, was in einer sehr hohen Ausscheidungsdichte und somit hohen Härte resultiert.

Vanadium ist besonders für die MC Bildung maßgeblich, aber es ist auch im M_2C eingebaut. Je nach der Höhe der gewählten Anlasstemperatur kann etwas V in der Matrix gelöst bleiben, sodass ein weiteres Ausscheidungspotential bestehen kann. Das führt dazu, dass beim Überaltern bzw. beim Einsatz bei höheren Temperaturen weitere MC Ausscheidungen gebildet werden, die die Härte erhalten.

Neben den Gitterfehlstellen können auch an Korngrenzen ausgeschiedene M_3C -Karbide als Keimstellen dienen. Dadurch erhalten die Sekundärhärtekarbide aber eine gröbere und ungleichmäßige Struktur, die die verfestigende Wirkung mindern [2].

2.2 Wärmebehandlung

Werkzeugstähle erhalten ihre hervorragenden Eigenschaften erst nach einer Endwärmebehandlung (Vergütungsprozess). Hierbei können mit ein und demselben Werkstoff nur durch unterschiedliche Wärmebehandlungsparameter die Eigenschaften in gewissen Grenzen variiert werden. Grundsätzlich besteht der Wärmebehandlungsablauf aus einem Härtingsprozess (Austenitisieren mit anschließendem Abschreckvorgang) und einer oft mehrmaligen Anlassbehandlung. Die Höhe der Austenitisierungstemperatur beeinflusst den Lösungszustand der metallischen Matrix und somit die Menge an ausscheidbaren Anlasskarbiden (Sekundärhärtete Karbiden).

In Abbildung 2.4 ist ein typischer Verlauf einer Wärmebehandlung eines Werkzeugstahles gezeigt [18]. Das Härten besteht aus dem Austenitisieren hinauf in das Zweiphasenfeld Austenit + Karbid mit anschließendem Abschrecken. Ziel des Austenitisieren ist es, durch Auflösen von Karbiden einen möglichst übersättigten Austenit zu produzieren und durch den darauffolgenden Abschreckvorgang einen Martensit zu erzeugen. Durch die Übersättigung kann nicht der gesamte Austenit in Martensit umgewandelt werden, sodass Restaustenit übrigbleibt. Die Höhe der Austenitisierungstemperatur bestimmt den Lösungszustand und somit den Restaustenitgehalt. Bei der anschließenden Anlassbehandlung besteht einerseits das Ziel, den Restaustenit in Martensit umzuwandeln, den Martensit zu entspannen und die nanometergroßen Sekundärhärtete Karbide zu bilden. Dazu ist meist ein mehrmaliges Anlassen (bis zu 3x) notwendig. Beim ersten Anlassen wird meist nicht der gesamte Restaustenit in Martensit umgewandelt, sodass eine zweite Anlassbehandlung notwendig ist, auf die dann eine dritte folgen muss, um wiederum den neu entstandenen Martensit anzulassen. Der Restaustenit ist bezüglich der mechanischen Eigenschaften unerwünscht und sollte deshalb beim Anlassen vollständig umgewandelt werden. Typische Anlasstemperaturen liegen zwischen 500°C bis 600°C und richten sich vor allem nach den gewünschten Eigenschaften. Die Anlasszeit wird dabei zwischen 1 oder 2 Stunden gewählt. In Abbildung 2.5 ist eine schematische Härte-Anlasskurve gezeigt, die nach dem Vergüten erhalten wird. Typisch dabei ist die Ausbildung des sogenannten Sekundärhärtete buckels, der die Summenkurve (1) von 3 Einzelbeiträgen darstellt. Zum einen kommt es mit steigender Anlasstemperatur zu einer Erweichung der Martensitmatrix (2). Zum anderen wird ein Beitrag durch Karbidausscheidungen (3) verzeichnet und zu guter letzt entsteht ein großer Beitrag durch die Umwandlung des Restaustenits in Martensit (4). Üblicherweise wird über dem Sekundärhärtete maximum angelassen, um adäquate Zähigkeiten zu erreichen.

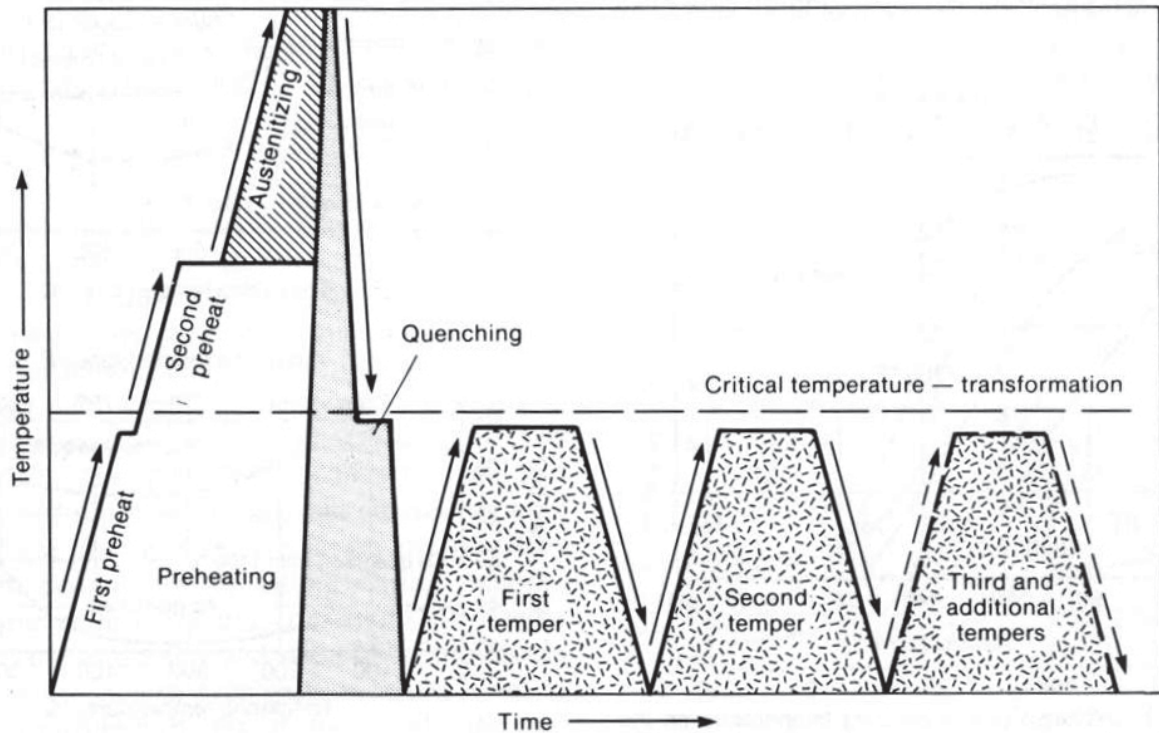


Abbildung 2.4: Typischer Wärmebehandlungsablauf eines HSS [18]

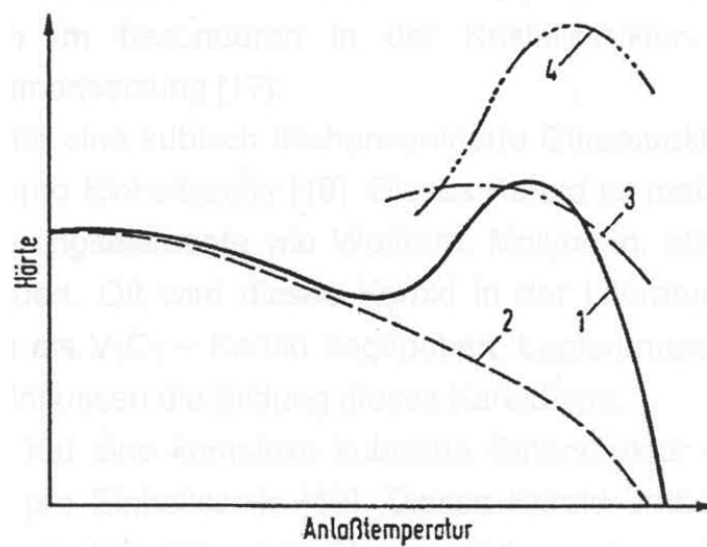


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Auswirkungen der einzelnen Gefügeveränderungen auf die Härte beim Anlassen von HSS nach Kulmberg et al. [19]. 1: Resultierende Anlasshärtekurve aus 2 bis 4; 2: Härteabfall durch Erweichung der Martensitmatrix; 3: Härtesteigerung durch Karbidausscheidung; 4: Härtesteigerung durch Restaustenitumwandlung

2.3 Festigkeitsmechanismen

Die Festigkeit eines Werkzeugstahls setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Nach Berns et al. [3] beruhen diese im Wesentlichen auf Mischkristall-, Ausscheidungs- und martensitischer Härtung. Die Mischkristallhärtung basiert einerseits auf dem substitutionellen Einbau von Elementen wie z.B. Cr, Mo, Mn, Ni und andererseits auf der interstitiellen Einlagerung von C und/oder N. Aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes von C/N zwischen Austenit und Ferrit kann bei entsprechenden Gehalten und rascher Abkühlung eine martensitische Härtung herbeigeführt werden. Bei der Ausscheidungshärtung werden grundsätzlich zwischen mikrometer- (=Primärphasen) und nanometergroßen (=Sekundärhärtephasen) Ausscheidungen unterschieden, wie bereits in Kapitel 2.1 zusammengefasst wurde. Härte, statische Festigkeit und Zähigkeit sind wesentliche mechanische Eigenschaften in Werkzeugstählen. In der Literatur existiert eine Vielzahl von Untersuchungen, die die Abhängigkeit der Härte, der Festigkeit und der Zähigkeit von Wärmebehandlungsparametern, Fertigungsverfahren, Umformgraden etc. beschreiben. Direkte Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen sind jedoch kaum zu finden [20, 21, 22, 23]. Die entscheidenden Erkenntnisse sind folgende: In allen Untersuchungen zeigt sich, dass die Zähigkeit (Rissbruchzähigkeit) mit steigender Härte abnimmt. Hinsichtlich des Einflusses der Mikrostruktur auf die Zähigkeit gab es in der Literatur zunächst Uneinigkeit. Zum einen wurde ein klarer Einfluss der Primärkarbide auf die Zähigkeit beobachtet, zum anderen wurde anhand von Untersuchungen an matrixähnlichen Legierungen der Schluss gezogen, dass die Zähigkeit vorwiegend durch die Matrix bestimmt wird [24]. Fischmeister et al. [23] lieferten zunächst einen Erklärungsansatz sowohl für die klare Abhängigkeit der Zähigkeit von der Härte als auch für den unterschiedlich starken Einfluss der Primärkarbide. Entscheidend für die Energiedissipation beim Risswachstum und somit für die Höhe der Bruchzähigkeit ist die Größe der plastischen Zone vor der Risspitze. Die Fließspannung und somit die Härte beeinflusst die Größe der plastischen Zone wesentlich. Ist die plastische Zone sehr klein gegenüber den Primärkarbidabständen, dann liegen praktisch keine Primärkarbide innerhalb dieser Zone und das Risswachstum ist eine alleinige Eigenschaft der Matrix. Im umgekehrten Fall spielt Porenbildung, -wachstum und -koagulation an Karbiden (durch Karbidbruch oder Ablösen Karbid/Matrix) eine entscheidende Rolle. Dadurch, dass die Größe der plastischen Zone indirekt proportional der Härte ist, kann bei einer gegebenen Legierung die Bruchzähigkeit bei hoher Härte und kleiner plastischer Zone eine Matrixeigenschaft sein. Bei Verringerung der Härte und somit Vergrößerung der plastischen Zone können hingegen die Karbide ausschlaggebend

sein. Bei Legierungen mit sehr großen Primärkarbidabständen kann auch der Fall eintreten, dass die Rissbruchzähigkeit immer eine Matriceigenschaft darstellt.

Dieser Sachverhalt kann auch gut in Berns [3] modellhaften Beschreibung in Abbildung 2.6 nachvollzogen werden. Er beschreibt hier die Biegefestigkeit und die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit zweier unterschiedlich großer Dispersionen harter Teilchen bei gleichem Volumengehalt.

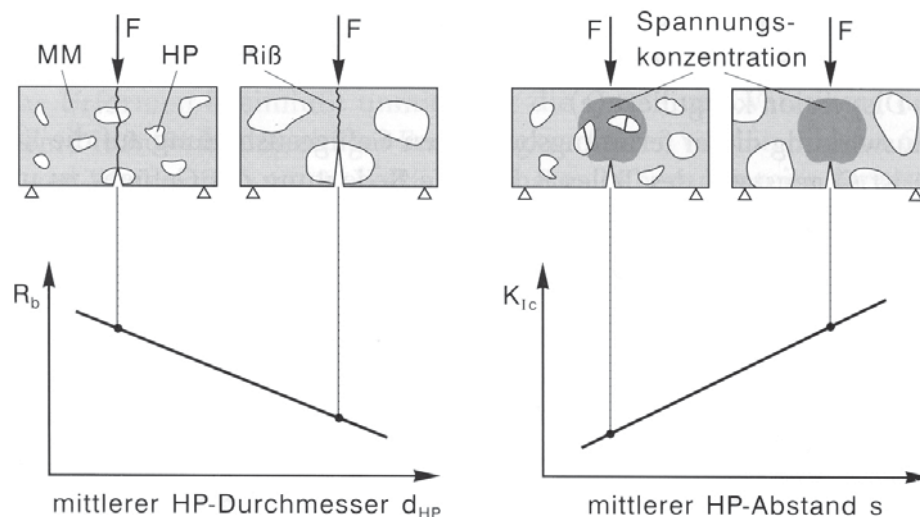


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Bruchfestigkeit R_b und Bruchzähigkeit K_{IC} im Biegeversuch als Funktion von Größe und Abstand der Hartphasen HP bei konstantem HP-Gehalt [3]. MM = metallische Matrix

Er behauptet grundsätzlich, dass durch eine Dispersion grober Hartphasen die Biegefestigkeit erniedrigt, aber die Bruchzähigkeit erhöht wird. Große Karbide versagen (Bruch oder Ablösen) bereits bei geringer Biegebelastung, besonders wenn sie nahe an der Randfaser liegen. Dies bewirkt jedoch eine höhere Bruchzähigkeit als eine Dispersion feiner Teilchen bei gleichem Volumengehalt, weil in der Spannungskonzentration (plastische Zone) vor der Risspitze weniger Teilchen brechen oder sich ablösen und die Rissablenkung zunimmt, wie dies auch Fischmeister et al. [23] angeben. Dieses Verhalten wird jedoch stark von der Matrixfestigkeit beeinflusst. Bei den derzeit am Markt verfügbaren höchstfesten Schnellarbeitsstahllegierungen spielt die Verteilung der Hartphasen in Bezug auf die Bruchzähigkeit eine untergeordnete Rolle. Dies konnte auch Winkler [7] am Beispiel des S290 PM zeigen. Auch Fischmeister et al. [23] kamen zum Schluss, dass ab einem Härtelevel von 64 HRC die Bruchzähigkeit für die meisten Schnellarbeitsstähle vergleichbar ist.

Bei konventionell schmelzmetallurgisch hergestellten Werkzeugstählen wurde mit Hilfe des Biegeversuchs eine starke Anisotropie der Biegebruchfestigkeit längs- und

quer zur Walzrichtung diagnostiziert. Als Ursache dafür wurden die zeilenförmige Anordnung der Primärkarbide und ihre Ausrichtung entlang der Umformrichtung festgestellt. Fischmeister et al. [23] beschreiben in einem Modell dieses Werkstoffverhalten. Sie gehen davon aus, dass sich bereits bei geringen Lasten durch Karbidbruch unterkritische Risse bilden. Diese Risse wachsen anschließend je nach Orientierung der Proben stabil entlang der Karbidzeilen, oder quer dazu. In den Längsproben (quer zur Zeilenrichtung) erreicht der Riss ständig zähe Matrix in der das Wachstum erschwert abläuft. In den Querproben (längs der Karbidzeilen) hingegen wächst der Riss entlang der Karbidzeilen und erreicht meist keine Matrix, die ihn stoppt. Daher weisen die Querproben in schmelzmetallurgisch hergestellten ledeburitischen Werkzeugstählen immer geringere Biegebruch-festigkeiten auf als Längsproben. Bei den pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstählen tritt dieses Problem auf Grund der Gefügehomo­genität nicht auf [3, 25].

Generell wird unter Festigkeitssteigerung die Erhöhung des Widerstandes gegen plastisches Fließen, d.h. eine Erhöhung der Fließspannung verstanden. Dabei ist es das Ziel, die Mobilität und die effektive freie Weglänge der Versetzungen, d.h. die Distanz zwischen den verschiedenen Hindernissen (z.B. Ausscheidungen), zu verringern [26]. Ebner et al. [1] geben eine detaillierte Interpretation der Fließspannungsbeiträge nach der Ashby [27] Gleichung an:

Gleichung 2.1
$$\sigma_{yc} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{MK} + \Delta\sigma_V + \Delta\sigma_P + \Delta\sigma_{KG} + \Delta\sigma_{Verbund}$$

σ_{yc}	Druckfließ- bzw. Zugdehngrenze
σ_0	Dehngrenze des reinen Eisens (Ferrit)
σ_{MK}	Festigkeitssteigerung durch Mischkristallhärtung
σ_V	Festigkeitssteigerung durch Versetzungen
σ_P	Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungen bzw. Teilchen
σ_{KG}	Festigkeitssteigerung durch Korngrenzen
$\sigma_{Verbund}$	Festigkeitssteigerung durch Verbundwirkung (z.B. Primärkarbide)

Aus Gleichung 2.1 ist zu erkennen, dass alle bekannten festigkeitssteigernden Mechanismen zur Erhöhung der Fließspannung beitragen. Nach Ebner et al. [1] sind vor allem die Ausscheidungshärtung durch die Sekundärhärtelkarbide, die Versetzungshärtung, die Mischkristallhärtung durch den interstitiell gelösten Kohlenstoff und die Kornfeinung entscheidend. Die letzten drei genannten Mechanismen können zusammengefasst als Beitrag des Martensits angesehen

werden. Ebner et al. behaupteten, dass der Beitrag der Primärkarbide bis zu einem Karbidgehalt von 15 Vol% nicht signifikant ist, wobei sie keine genaue Größenangabe dazu machten [3]. Jesner [28] stellte fest, dass jedoch auch bei geringeren Mengen an Karbiden eine deutliche Steigerung der Festigkeit zu beobachten ist. Er untersuchte matrixgleiche Legierungen mit unterschiedlichen Primärkarbidgehalten von 0 bis 21 Vol% bei zwei unterschiedlichen Matrixhärten (55 HRC und 58 HRC). Dabei konnte er bereits bei 4 Vol% Primärkarbidanteil eine Steigerung der Zugdehngrenze (0,1% bzw. 0,2%) von bis zu 10% verzeichnen. Bei 21 Vol% Karbiden war eine Zunahme von 15% (55 HRC Matrixhärte) bzw. 20% (58 HRC Matrixhärte) zu beobachten. Die maximale Zugfestigkeit R_m war bei beiden Matrixhärten bei 15 Vol% Karbiden zu finden. Die Abnahme der Zugfestigkeit über diesen Gehalt ist mit der abnehmenden Duktilität bzw. Zähigkeit aufgrund des Karbidgehaltes zu erklären. Auch Marsoner [29] attestierte eine starke Beeinflussung der Festigkeit durch Primärkarbide. Er stellte auch fest, dass mit steigender Matrixfestigkeit die festigkeitssteigernde Wirkung durch die Primärkarbide größer wird. Weiters besteht ein Einfluss des Karbidtyps auf die festigkeitssteigernde Wirkung. Da MC Karbide im Vergleich zu M_6C Karbiden eine höhere Steifigkeit aufweisen, ergibt sich auch eine höhere Steigerung. Jesner [28] gibt auch an, dass die M_6C Karbide nur bei niedrigeren Matrixhärten eine zusätzliche Festigkeitssteigerung bewirken und bei höheren Härten die Beeinflussung nur mehr geringfügig ist.

2.4 Stickstoff in Werkzeugstählen

Dem Legierungselement Stickstoff wird in letzter Zeit steigende Bedeutung zugemessen und ist daher immer häufiger Thema von Forschungsprojekten. Hirano et al. [30] untersuchte einen pulvermetallurgisch hergestellten HS 6-6-3, dem bis zu 1 m% N auflegiert wurde, und stellte dabei folgende Eigenschaftsveränderungen fest:

- Gesteigerte Zähigkeit aufgrund feinerer Karbonitridstruktur
- Gesteigerte Verschleißbeständigkeit
- Gesteigerte Werkzeugleistung

O. Sandberg [31] schreibt den stickstofflegierten Stählen eine einzigartige Kombination von hoher Härte, hohem Verschleißwiderstand und hervorragender Widerstandsfähigkeit gegen Adhäsion (Klebneigung) zu, womit diese Stähle ausgezeichnet für Presswerkzeuge, Kaltarbeitsapplikationen und Spritzgießformen eingesetzt werden können. Das besondere Merkmal ist nach Sandberg [31] ebenfalls die feine Verteilung der Nitride bzw. Karbonitride, das einen geringeren Reibungskoeffizienten ergibt. Letzteres ist auf die kleineren Partikelabstände zurückzuführen, wie dies auch Fontalvo [32] in seiner Dissertation beobachtet hat.

Der Stickstoff zählt wie der Kohlenstoff zu den interstitiellen Legierungselementen in Eisenbasislegierungen und bildet somit Einlagerungsmischkristalle aus. Dabei sind die Stickstoffatome in den Oktaederlücken des Eisengitters eingelagert. Stickstoff ist wie Kohlenstoff ein Austenitstabilisierer, weist jedoch schon eine um 25% geringere stabilisierende Wirkung als der C auf. Aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes zwischen α -Fe und γ -Fe ist auch hier eine martensitische Härtung möglich. Ein großer Unterschied zum Kohlenstoff liegt bei den Löslichkeitsverhältnissen. Die maximale Löslichkeit für Stickstoff ist im Ferrit um den Faktor 5 und im Austenit um den Faktor 1,4 höher als für Kohlenstoff. In Eisenschmelzen hingegen übertrifft Kohlenstoff den Löslichkeitswert von Stickstoff (0,044 m-% bei 1600°C und 1bar) um das Hundertfache. Somit können nur mit Druck- und durch Anwendung der Pulvermetallurgie höhere Gehalte von einigen Prozent eingestellt werden [3, 33, 34, 35]. Die Legierungszusammensetzung hat dabei einen großen Einfluss auf die Stickstoffaktivität und somit auf die Stickstofflöslichkeit. In Abbildung 2.7 sind die Wirkungen verschiedener Elemente auf die Löslichkeit von Stickstoff in Eisenschmelzen dargestellt. Folgende für Werkzeugstähle wichtige Elemente

erhöhen bzw. erniedrigen die Löslichkeit (Wirkung steigt mit der angeführten Reihenfolge) [35, 36, 37,]:

Steigernde Wirkung: W, Mo, Mn, Ta, Cr, Nb, V, Zr, Ti
Senkende Wirkung: Co, Cu, Ni, Si, C

Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Elemente Ti, Zr, V und Nb ausgesprochen starke Nitrid- und Karbidbildner sind. Cr, Mn und Mo haben eine schwächere Tendenz Nitride zu bilden. Wenn es das Ziel ist, möglichst viel Stickstoff in der Matrix in Lösung zu halten, um z.B. die Korrosionseigenschaften hochfester, korrosionsbeständiger Austenite oder Duplexstähle zu verbessern, werden diese Elemente eingesetzt. Sind zusätzlich hohe Härte und Verschleißwiderstand gefordert, muss zusätzlich eine feine Dispersion von Nitriden bzw. Karbonitriden eingestellt werden.

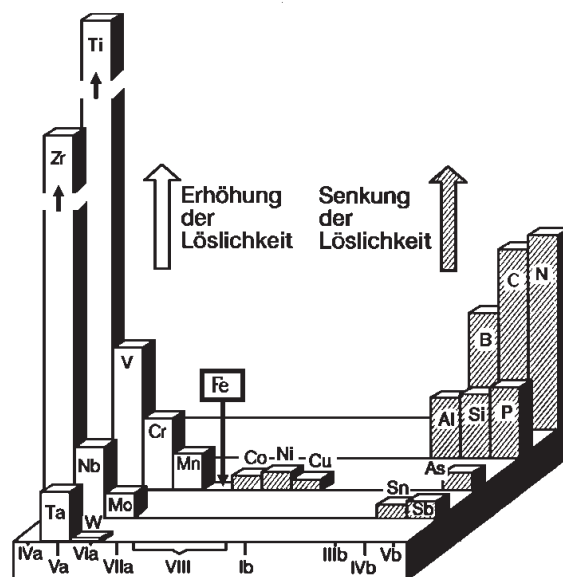


Abbildung 2.7: Wirkung verschiedener Elemente auf die Löslichkeit von Stickstoff in Eisenschmelzen [37]

In Abbildung 2.8 ist das metastabile Zustandsschaubild von Eisen-Stickstoff angeführt. Es stellt aber nicht das Gleichgewicht bei Atmosphärendruck dar, sondern die Phasen, die mit N_2 bei hohen Drücken im Gleichgewicht stehen, entsprechend der Verhältnisse bei der Ammoniakzersetzung. Ähnlich dem Eisen-Kohlenstoffsystem ist bei 590°C und einem Stickstoffgehalt von 2,35 m% ein Eutektoid (sogenannter Braunit) zu verzeichnen. Neben den Mischkristallen Ferrit

und Austenit treten 3 verschiedene Eisennitride auf. Es handelt sich hierbei um das kubisch-flächenzentrierte γ' -Nitrid (Fe_4N), das hexagonale ε -Nitrid ($\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$) und das orthorhombische ζ -Nitrid (Fe_2N). Die Existenzbereiche sind sehr unterschiedlich. Das ζ -Nitrid tritt nur bei sehr hohen Stickstoffgehalten (~ 11 m%) und bei Temperaturen unter 500°C auf, während das γ' -Nitrid bis 680°C und bei einem Stickstoffbereich von 5,7 bis 6,1 m% stabil ist. Neben diesen stabilen Nitriden existiert noch das metastabile tetragonal raumzentrierte α'' -Nitrid (Fe_{16}N_2 bzw. Fe_8N) mit einem stöchiometrischen Stickstoffgehalt von 2,95 m%, das analog zum ε -Karbid des Eisen-Kohlenstoffsystems angesehen werden kann und nur bei Temperaturen unter 200°C beobachtet wird. Die Nitride besitzen ebenfalls eine begrenzte Löslichkeit für Kohlenstoff. Das γ' -Nitrid kann bis zu 0,2 m% Kohlenstoff und das ε -Nitrid sogar bis zu 4 m% C aufnehmen [44]. Durch die Anwesenheit von Kohlenstoff werden auch die Existenzbereiche der Eisennitride verschoben. So können bereits ε -Nitride weit unter dem Gleichgewicht Stickstoffgehalt von 7 m% gebildet werden, wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist [33].

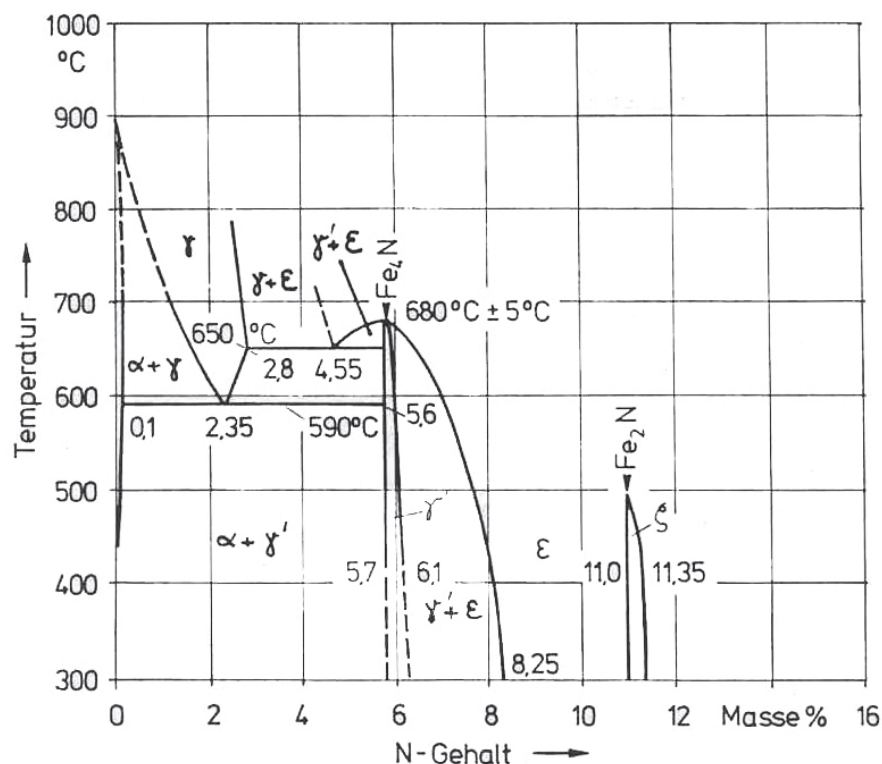


Abbildung 2.8: Fe-N Zustandschaubild [38]

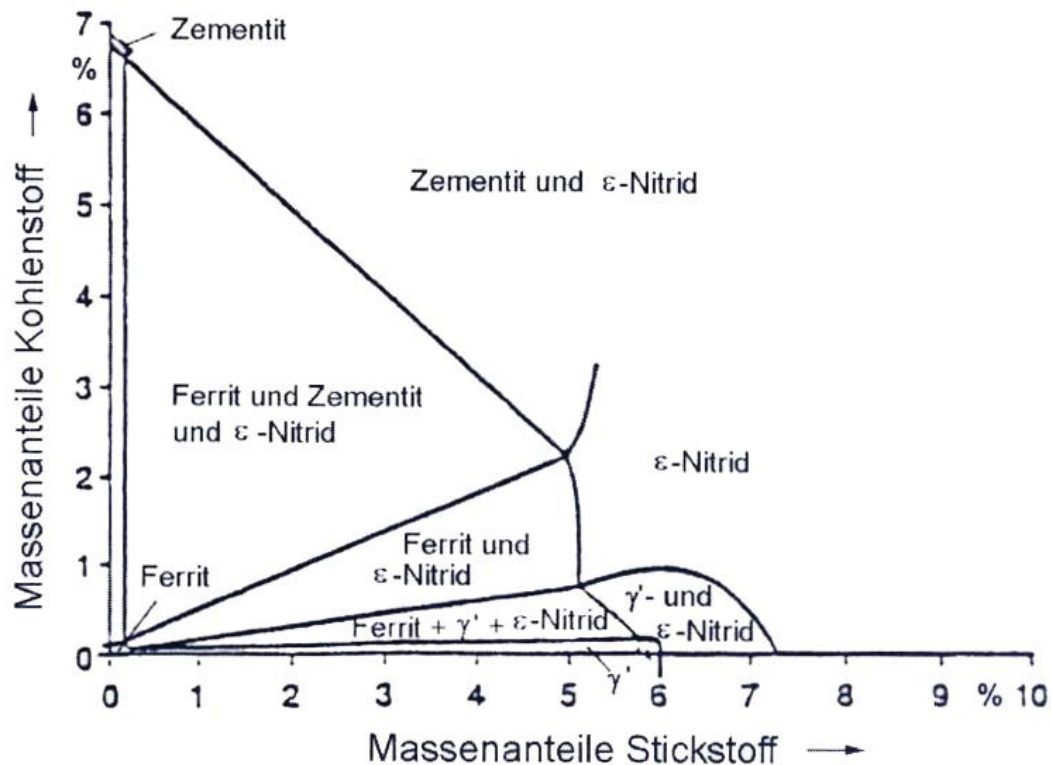


Abbildung 2.9: Schnitt durch das Dreistoffzustandsschaubild Fe-C-N bei 575°C [39]

Da Stickstoff und Kohlenstoff in ihrer Wirkung sehr ähnlich sind, müssen sie aufeinander abgestimmt werden. Kawai und Hirano et al. [30, 40, 41] entwickelten nachfolgendes Konzept für den optimalen Stickstoffgehalt von Schnellarbeitsstahllegierungen. Dabei messen sie einem sogenannten Kohlenstoffäquivalent C_{eq} größte Bedeutung zu:

Gleichung 2.2
$$C_{eq} + 0.15 \leq C + \frac{12}{14}N \leq C_{eq} + 0.35$$

Gleichung 2.3
$$C_{eq} = 0,19 + 0,017 \cdot (W\% + 2 \cdot Mo\%) + 0,22 \cdot V\%$$

Gleichung 2.4
$$N\% = \frac{14}{12} \cdot (\Delta C_{eq} + C_{eq} - C\%)$$

In diesen Gleichungen müssen alle Elemente in m% eingesetzt werden. Aus Gleichung 2.2 ist ersichtlich, dass die Summe von C und N zwischen zwei Grenzwerten, die von C_{eq} bestimmt sind, liegen müssen. Der Faktor vor dem Stickstoff ist der Quotient aus den Atomgewichten von C (12) und N (14). Der Kohlenstoffgehalt muss mit den karbidbildenden Elementen (W, Mo, V) abgestimmt

sein, was durch das C_{eq} ausgedrückt wird. Aus Gleichung 2.4 kann der optimale Stickstoffgehalt ausgerechnet werden, wobei Kawai und Hirano et al. die besten Schnellarbeitsstahleigenschaften bei einem ΔC_{eq} -Wert zwischen 0,2 und 0,3 m% festgestellt haben.

Stickstoff hat Auswirkungen auf die Primärkarbidtypen (z.B. MC oder M_6C). MC-Karbide können N lösen, im Gegensatz dazu können M_6C -Karbide keinen N ins Gitter einbauen, daher wird deren Bildung mit steigendem N-Gehalt erschwert [30, 42]. Hirano et al. [30] beobachteten, dass bis zu einem Stickstoffgehalt von 0,6 m% die Menge von M_6C Karbiden vorerst ansteigt, dann aber ein massiver Abfall zu verzeichnen ist. Der Stickstoffeinbau in MC Karbiden führt zu einer Änderung des Gitterparameters (wird kleiner). Mit Hilfe von Röntgenfeinstrukturuntersuchungen (XRD) kann die Stickstoffaufnahme leicht nachgewiesen werden, da es durch die Gitterparameterverkleinerung zu einer MC Peakverschiebung zu höheren 2θ Werten kommt [30, 42]. Da Nitride im Vergleich zu Karbiden eine höhere thermische Stabilität aufweisen, sind höhere Austenitisierungstemperaturen zum Auflösen derselben notwendig.

Durch die Zugabe von Stickstoff steigt aber die Menge an Restaustenit beim Härten. Dies ist auf die teilweise Substitution des Kohlenstoffes in den MC-Karbiden durch Stickstoff zurückzuführen, sodass die Matrixsättigung an Kohlenstoff steigt. Dies hat aber eine Abnahme der Ansprunghärte bei zu großen Stickstoffgehalten (steigender Gehalt an weichen Restaustenit) zur Folge.

Lichtenegger [42] stellte weiters eine Abnahme des Sekundärhärtekarbidbuckels mit steigendem Stickstoffgehalt fest. Für die Ausbildung von Sekundärhärteausscheidungen ist unter anderem Vanadium verantwortlich, dass aber auf Grund seiner großen Affinität zu Stickstoff leicht Nitride bildet und die Matrix dadurch verarmt.

2.4.1 Abläufe bei der Nitrierung

Es gibt nur sehr wenige Untersuchungen an nitrierten Pulvern. Daher wird im Folgenden die theoretische Abhandlung über Nitriervorgänge vorwiegend anhand des klassischen Festkörperritrierens erfolgen.

Unter „Nitrieren“ oder „Aufsticken“ wird grundsätzlich die thermochemische Randschichtbehandlung eines Bauteils verstanden, um die Eigenschaften am Rand zu verändern (z.B. für besseres Verschleißverhalten, Festigkeit, usw.). Dabei kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Nitrierschicht, bei der zwischen der Verbindungsschicht und der Diffusionszone unterschieden wird, wie schematisch in

Abbildung 2.10 dargestellt ist [43, 44]. Die Verbindungsschicht ist aus Eisennitriden aufgebaut und besonders für die positive Beeinflussung von Verschleiß- und Korrosionseigenschaften verantwortlich. Sie ist ein sehr harter, aber auch spröder Bereich an der Oberfläche. Je nach Behandlungsdauer kann sie eine Dicke bis einigen zehn μm erreichen. In der Diffusionszone ist der Stickstoff entweder in der Matrix gelöst oder in Form sehr feiner Nitride ausgeschieden, was stark durch die Legierungszusammensetzung beeinflusst wird. Sie kann sich über einen Größenbereich von einigen 100 μm erstrecken. Der Stickstoffgehalt in der Diffusionszone und somit das Ausbildungsverhalten von Ausscheidungen nimmt parabolisch bis zum Kern hin ab. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 2.11 für einen nitrierten Stahl gezeigt. Hierbei können drei verschiedene Zonen unterschieden werden. Zone I ist durch eine Vielzahl von Ausscheidungen gekennzeichnet, im speziellen Fall durch eine diskontinuierliche Ausscheidungsreaktion. In Zone II liegen die Ausscheidungen submikroskopisch vor und nehmen stetig bis zur Zone III, die den unnitrierten Kern darstellt, ab [43].

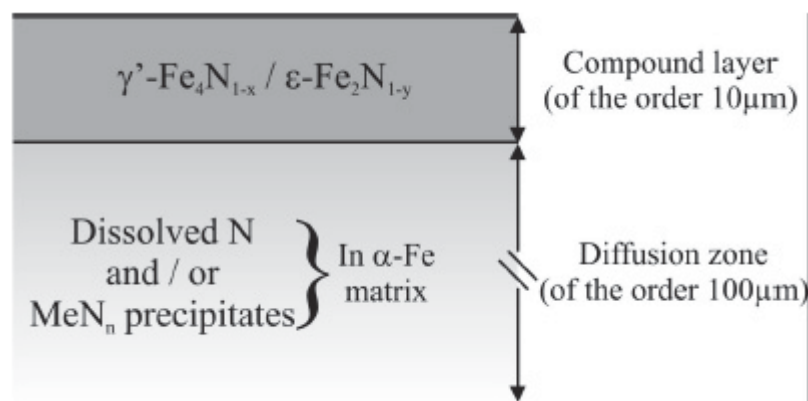


Abbildung 2.10: Schematischer Nitrierschichtaufbau einer Eisenbasislegierung [43]

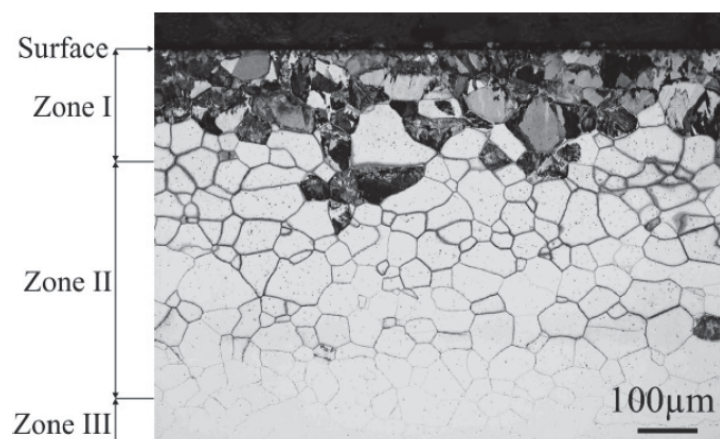


Abbildung 2.11: Morphologie der nitrierten Zone einer Fe-7 wt.% Cr Legierung [43]

Die Werkstoffoberfläche wird nicht sofort homogen von einer Nitridschicht bedeckt, sondern bildet sich erst im Laufe der Nitrierung durchgehend aus. Ausgehend von Keimpunkten (z.B. Korngrenzen oder Knotenpunkte mehrerer Körner) bilden sich beim Überschreiten einer lokalen Stickstoffkonzentration von ca. 6 m% γ' -Nitride aus. Im weiteren Verlauf wachsen die Kristalle in die Tiefe und lateral, bis eine geschlossene Schicht entstanden ist. Wird lokal die Stickstoffkonzentration von ca. 7,7 m% überschritten, werden die Kristalle auch von ϵ -Nitriden bedeckt. Ein Schema dieses Bildungsablaufes zeigt Abbildung 2.12 [33].

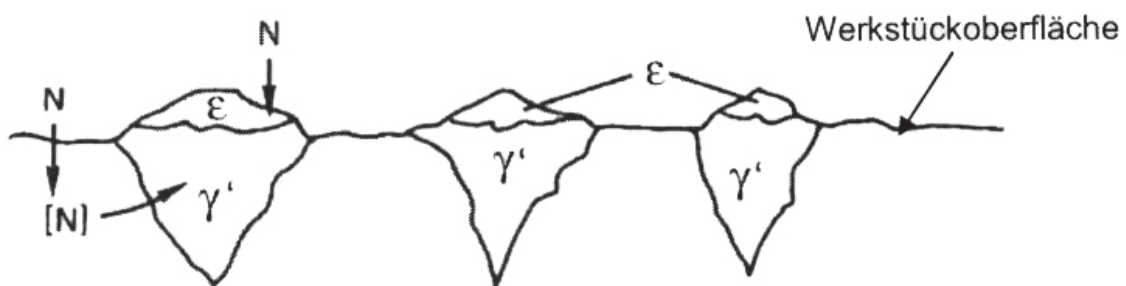


Abbildung 2.12: Bildungsablauf der Nitridschichtbildung. Ausgehend von Keimpunkten bilden sich im Laufe der Nitrierung eine durchgehende Schicht aus [33]

Als Behandlungsmedien kommen entweder gasförmige, flüssige oder feste Nitriermittel zum Einsatz [44], dementsprechend gibt es auch eine Vielzahl verschiedener Nitrierverfahren. Die wichtigsten sind die Gasnitrierung, die Salzbadbehandlung und das Plasmanitrieren. Bei der Pulvernitrierung wird fast ausschließlich unter gasförmigen Medien nitriert, daher wird in weiterer Folge Hauptaugenmerk auf das Gasnitrieren gelegt. Für jede Nitrierung sind folgende Teilvorgänge notwendig [44, 45]:

- I. Transport des Nitriermittels an die Oberfläche
- II. Adsorption an die Oberfläche
- III. Dissoziation des Nitriermittels
- IV. Absorption von Stickstoff (dissoziiert)
- V. Diffusion in das Material
- VI. Reaktion mit Werkstoff

Die ersten drei Teilvorgänge (I bis III) hängen vom Nitriermittel selbst ab. Die letzten drei Vorgänge (IV bis VI) werden durch die (Diffusions-) Eigenschaften des Werkstoffes bestimmt. So ist z.B. die Stickstoffdiffusion in der Verbindungsschicht um einiges langsamer als im Ferrit. Bildet sich daher sehr frühzeitig eine

Verbindungsschicht an der Oberfläche aus, kann umso weniger Stickstoff ins Werkstoffinnere eindringen. Die Dicke der Verbindungsschicht nimmt annähernd mit der Quadratwurzel der Behandlungsdauer entsprechend dem 1. Fick'schen Diffusionsgesetz zu. Durch kontrollierte Nitrierung kann eine duktile Diffusionszone gebildet werden, ohne dass die Verbindungsschicht eine inhibierende Wirkung zeigt. Bei der Gasnitrierung stellt Ammoniak (NH_3) den wichtigsten Stickstofflieferanten dar. In Abbildung 2.13 sind die vorher beschriebenen Teilvorgänge für das Ammoniakgasnitrieren noch einmal graphisch dargestellt.

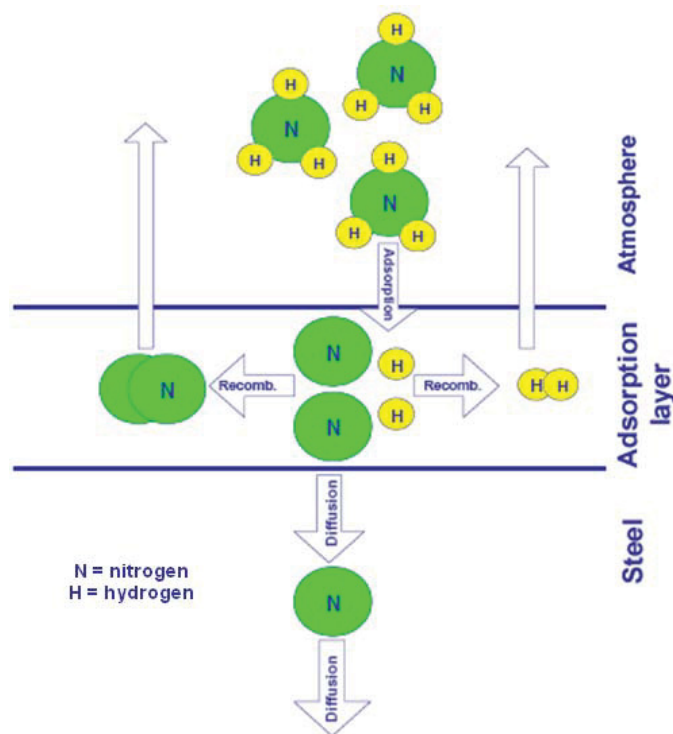


Abbildung 2.13: Schematischer Reaktionsablauf des Ammoniaks an einer Eisenoberfläche [45]

In der Adsorptionsschicht muss der Ammoniak dissoziieren. Diese Reaktion erfolgt thermisch induziert unter der katalytischen Mitwirkung der Eisenoberfläche (Werkstück und Ofenoberfläche). Der thermische Zerfall des Ammoniaks erfolgt gemäß folgender vereinfachter Reaktionsgleichung:



Gemäß der Reaktionsgleichung ergibt sich das chemische Potential μ_{N} für gelösten Stickstoff in Eisen als [46]:

Gleichung 2.6

$$\mu_N = \mu_{NH_3}^0 - \frac{3}{2} \mu_{H_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right)$$

Hierbei stellen $\mu_{NH_3}^0 / \mu_{H_2}^0$ die chemischen Potentiale und p_{NH_3} / p_{H_2} die Partialdrücke des jeweiligen Gases dar. Aus der Gleichung kann unmittelbar abgelesen werden, dass das Verhältnis der Partialdrücke bei gegebener Temperatur der kontrollierende Faktor ist. Das Verhältnis wird daher als Nitrierkenngroße N bezeichnet (Gleichung 2.7), das auch als Nitrierpotential K_N bekannt ist [44].

Gleichung 2.7

$$N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$$

Aus der Ammoniakzerfallsreaktion (Gleichung 2.5) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K als,

Gleichung 2.8

$$K = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

Durch Umformen ergibt sich, dass die Nitrierkenngroße N unmittelbar mit dem Stickstoffpartialdruck p_{N_2} über die Gleichgewichtskonstante K gekoppelt ist.

Gleichung 2.9

$$N = K^{0,5} \cdot p_{N_2}^{0,5}$$

Bei der Ammoniakzersetzung entstehen bei den üblichen Nitrierbedingungen Stickstoffpartialdrücke weit über 1000 bar, womit die hohe aufstickende Wirkung des Ammoniaks erklärt wird [44]. Das Nitrierpotential kontrolliert die Bildung von Verbindungsschicht und Diffusionsschicht.

Beim rein thermischen Zerfall des Ammoniaks rekombiniert der frei werdende Stickstoff sehr rasch zu molekularem Stickstoff, der nicht diffusionsfähig ist. Nur durch einen wie in Abbildung 2.14 dargestellten, stufenweisen Abbau des Ammoniaks kann diffusionsfähiger Stickstoff gebildet werden [33].

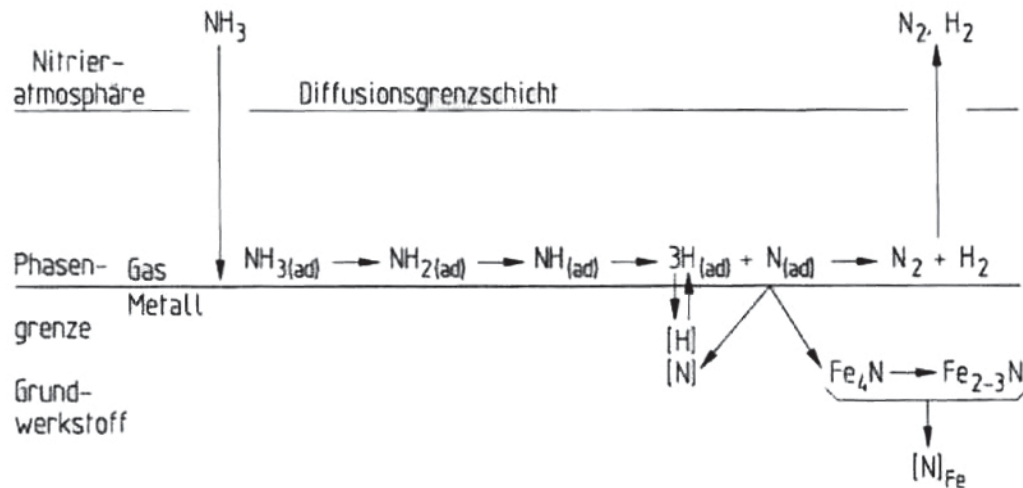


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Ammoniakzerfalls an der Phasengrenze Gas/Metall

Im sogenannten Lehrerdiagramm (Abbildung 2.15) wird die Stabilität der verschiedenen Eisennitridphasen in Abhängigkeit der Nitrierkennzahl und der Temperatur dargestellt. Dem Diagramm lässt sich entnehmen, unter welchen Bedingungen die Nitride gebildet werden, jedoch werden der Einfluss weiterer Elemente (z.B. Kohlenstoff) und die Umwandlungsgeschwindigkeiten nicht berücksichtigt. Mit steigender Nitrierkennzahl werden die γ' - bzw. ϵ -Nitride bevorzugt, was zu erhöhtem Verbindungsschichtwachstum führt [47, 48].

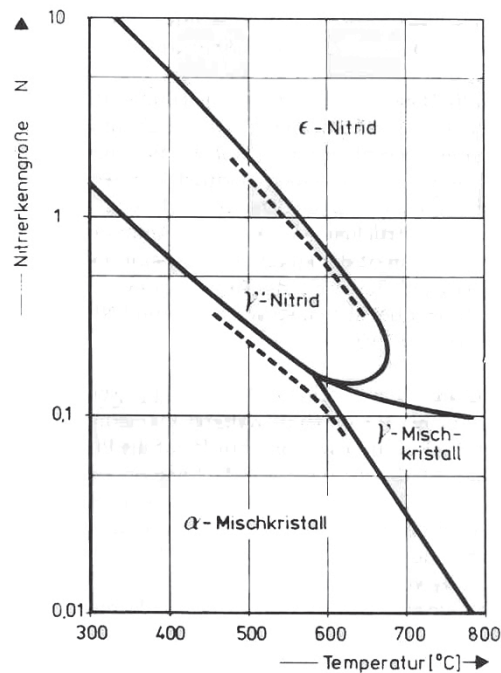


Abbildung 2.15: Lehrerdiagramm. Existenzbereiche der beim Nitrieren gebildeten Phasen in Abhängigkeit der Nitrierkenngröße und der Temperatur [46]

Als Einflussgrößen beim Gasnitrieren fungieren:

- die Behandlungstemperatur
- die Behandlungsdauer
- die Behandlungsatmosphäre
- Vorbehandlung.

Typische Behandlungstemperaturen liegen zwischen 500°C und 590°C, es werden aber auch Temperaturen darunter oder darüber verwendet. Grundsätzlich sollte die Temperatur unter der Ferrit-Austenit-Umwandlung gesetzt werden. Die untere Temperaturgrenze wird durch die abnehmende Menge an diffusionsfähigem Stickstoff aus der Ammoniakzerersetzung und der natürlich abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt und sollte daher 350°C nicht unterschreiten [33, 35, 44]. In Abbildung 2.16 und Tabelle 2.2 sind Diffusionsdaten zusammengefasst [49]. Liedtke [33] hat Gesichtspunkte für die Auswahl der richtigen Nitriertemperatur in einer Tabelle zusammengefasst (Tabelle 2.3):

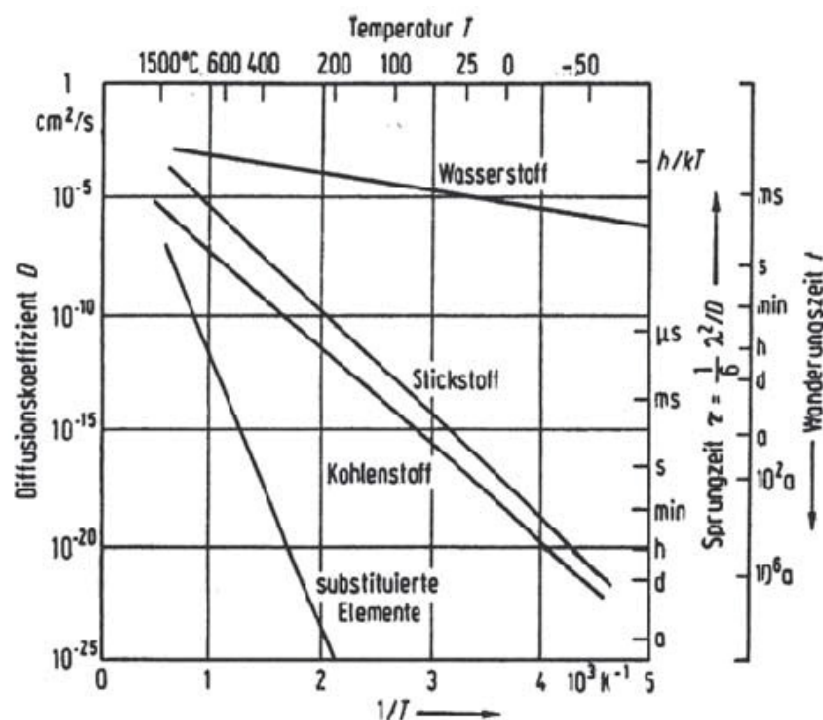
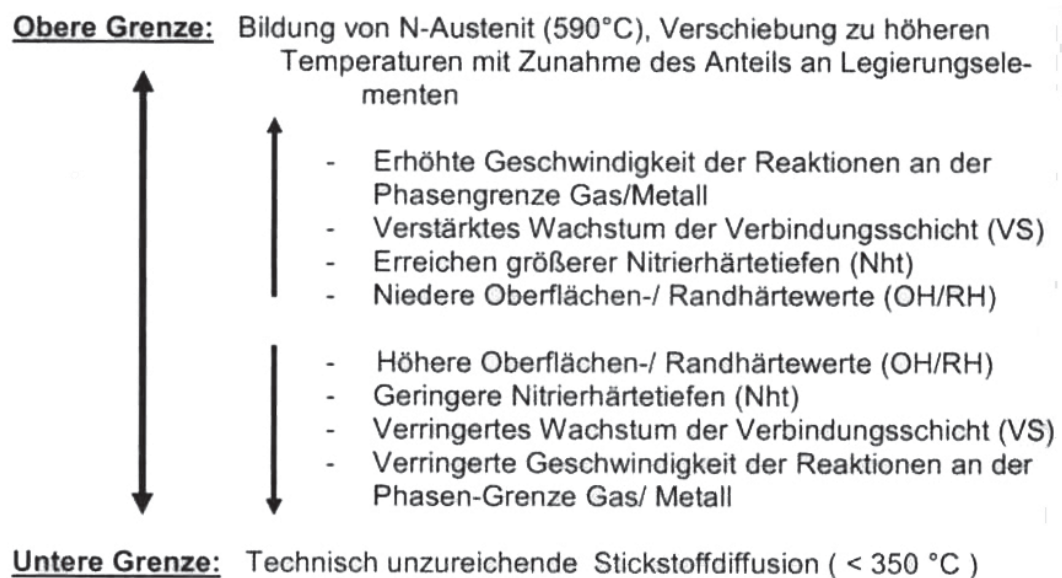


Abbildung 2.16: Diffusionskoeffizient von H, N, C und substituierte Elemente in Abhängigkeit der Temperatur [49]

Tabelle 2.2: Diffusionskoeffizient von Stickstoff in Eisen, Nitriden und rostfreiem Stahl (SS) [49]

Matrix	D_0 [mm^2/s]	Q [kJ/mol]	Temperature [$^\circ\text{C}$]
γ - iron	91	168	910-1319
α - iron	0.78	79	500-910
ϵ - Fe_{2-3}N	0.43	113	-
γ - Fe_4N	0.00026	55.1	-
SS	14.1	121	450-550
SS	5.5	114	450-550

Tabelle 2.3: Grenzen und Gesichtspunkte für die Auswahl der Nitriertemperatur [33]

Die Behandlungsdauer ist sehr unterschiedlich und richtet sich grundsätzlich nach dem Anwendungszweck, der Gaszusammensetzung und natürlich auch nach wirtschaftlichen Aspekten. So sind durchaus Behandlungszeiten bis 100 h möglich. Im Rahmen der Pulvernitrierungen werden die Zeiten wesentlich kürzer gehalten und belaufen sich auf wenige Stunden [33, 44].

Die Behandlungsatmosphäre übt einen entscheidenden Einfluss auf das Nitrierergebnis aus. Je nachdem ob unter reiner Ammoniakatmosphäre oder mit Zusatzgasen (Stickstoff, Wasserstoff, CO, usw.) gearbeitet wird, ergeben sich unterschiedliche Abläufe beim Nitridschichtaufbau (Wachstumsrate und Aufbau der Nitridschicht). Die Zusatzgase verdünnen die effektiven NH_3 - und H_2 -Konzentrationen in der Ofenatmosphäre und beeinflussen somit die Nitrierkenngröße

N (Gleichung 2.7). Durch Zugabe von Wasserstoff wird die Nitrierkennzahl erniedrigt und durch Zudosierung von Stickstoff wird sie erhöht [33].

Auch eine Vorbehandlung kann den Nitrierungsablauf entscheidend beeinflussen. So werden die Pulver mit verschiedenen Gasen (Luft, CO, CO₂, CH₄) im Vorfeld behandelt [50, 51]. Beispielsweise bewirkt der Sauerstoff in der Luft, dass sich Oxide (Impfkristalle) an der Oberfläche ausbilden, die als Keimstellen wirken und eine gleichmäßigere Schicht ergeben. Der Nachteil dabei ist, wie auch mit CO oder CO₂, dass Sauerstoff ins Material induziert wird. Näher wird hier auf die Vorbehandlungsmöglichkeiten nicht eingegangen.

Bei jeder Nitrierung findet eine Randentkohlung statt. Der Grund liegt im Löslichkeitsunterschied von Kohlenstoff im Ferrit und der Verbindungsschicht. Die sich ausbildende γ' - bzw. ϵ -Nitridschicht hat eine wesentlich höhere Löslichkeit für Kohlenstoff als der darunterliegende Ferrit (bei 550°C: 0,2 m% im γ' - bzw. 3,8 m% im ϵ -Nitrid und nur 0,006 m% im Ferrit). Dies führt zur Diffusion von Kohlenstoff zur Oberfläche hin. Da die Diffusionsgeschwindigkeit in der Verbindungsschicht um einiges geringer ist, kommt es zu einer Kohlenstoffanreicherung in der Verbindungsschicht an der Phasengrenze zur Diffusionszone, wie in Abbildung 2.17 schematisch dargestellt ist [47]. Der Stickstoffdiffusion ist somit eine Diffusion des Kohlenstoffs (=Effusion) entgegengerichtet, wobei zu berücksichtigen ist, dass beide die Oktaederlücken des Eisengitters besetzen und eine gegenseitige Behinderung vorherrscht. Die Härteabnahme der Entkohlung wird aber weitgehend durch die Aufnitrierung aufgefangen. Durch Zugabe von kohlenstoffspendenden Medien (z.B. CO, CO₂) zum Nitriergas (Nitrocarburieren) wird der Entkohlungseffekt gemindert.

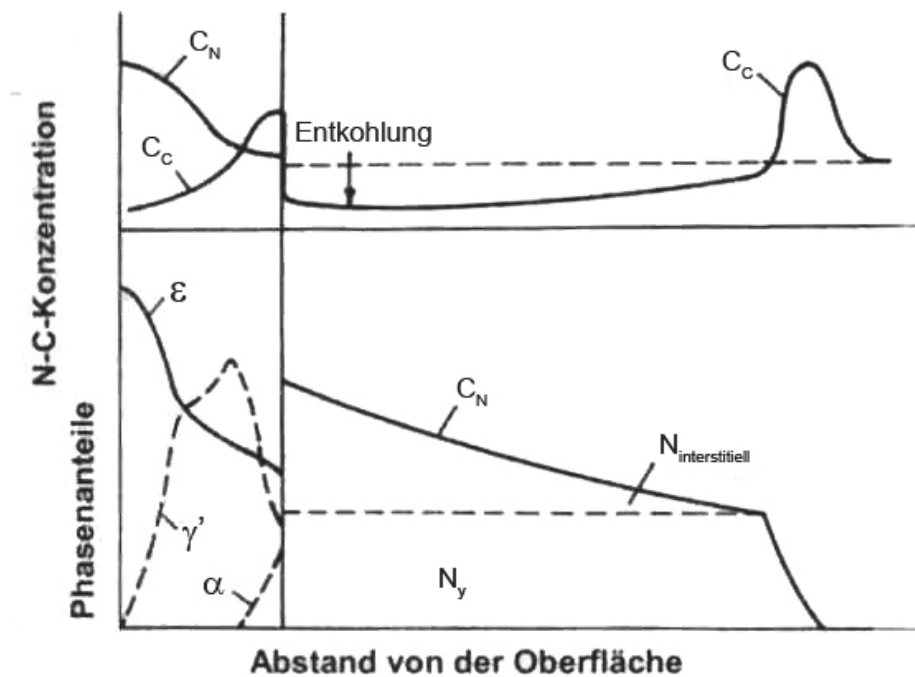


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau der Randschicht nitrierter technischer Eisenwerkstoffe. N_y : stöchiometrisch gebundener und an Grenzflächen der Ausscheidungen angelagerter Stickstoff; C_C : Kohlenstoffkonzentration, C_N : Stickstoffkonzentration [47]

2.4.2 Pulvernitrieren

Die pulvermetallurgische Verfahrensrouten bietet eine nützliche Möglichkeit um Stickstoff hinzuzufügen. Grundsätzlich ist durch die geringen Partikelgrößen das Nitrieren besonders gut geeignet, da alle Partikel nitriert werden können, was im Idealfall zu einer homogenen Stickstoffverteilung im konsolidierten Material führen kann [35]. In der Praxis ist jedoch eine Beeinflussung durch die Pulvergrößenverteilung gegeben. Feinere Pulverpartikel haben eine größere Nitrieraktivität als Größere. Sundström [52] führt das auf die kleineren Korngrößen in kleineren Partikeln zurück. Zu berücksichtigen ist aber auch die größere spezifische Oberfläche von kleinen Partikeln. Somit nehmen die kleinen Partikel viel mehr Stickstoff auf und können auch vollkommen durchnitriert werden, während bei großen Pulverkörnern nur ein Ring von absorbiertem Stickstoff beobachtet werden kann [53]. Zu beachten ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit, so ist das Fortschreiten des aufgestickten Bereichs durch die erreichbare Diffusionslänge während der Behandlungsdauer begrenzt. Daher ist eine vollkommen homogene Stickstoffverteilung nicht einfach zu realisieren.

Ein weiterer Vorteil des Pulvernitrierens ist die Möglichkeit der Einstellung von hohen Stickstoffgehalten, die mit anderen Methoden nur schwer machbar sind.

Grundsätzlich kann zwischen drei Möglichkeiten des Aufstickprozesses von Pulvern unterschieden werden [37]:

- Aufsticken des losen Pulvers
- Aufsticken von gekapselten Pulvern
- Aufsticken während dem heißisostatischen Pressen

Ein großes Problem beim Aufsticken von losem Pulver besteht im Zusammenbacken der Pulverteilchen bei höheren Temperaturen. Um dem entgegenzuwirken, muss entweder die Temperatur gesenkt oder das Pulver ständig in Bewegung gehalten werden. Ersteres erhöht aber die Nitrierzeit und Zweiteres fordert optimierte Gaszusammensetzung, da ansonsten einzelne Partikel mit Stickstoff überversorgt werden und sich damit nur eine Verbindungsschicht ausbilden kann.

Die Einstellung des Stickstoffgehaltes bei gekapselten Pulvern erfolgt entweder über ein bestimmtes in die Kapsel eingelassenes Stickstoffvolumen oder über den Druck, der im Gleichgewicht mit der gewünschten Konzentration bei der gewählten Temperatur steht.

Bei der dritten Variante ist die gefüllte und verschlossene Kapsel mit einer sich außerhalb der Anlage befindlichen Stickstoffquelle verbunden. Der Gehalt an Stickstoff wird über den Stickstoffdruck eingestellt.

3 Motivation und Strategie

Die Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Kapfenberg, hat einen neuen pulvermetallurgischen Schnellarbeitsstahl für Schneid- und Kaltarbeitsapplikationen entwickelt. Dieser neue pulvermetallurgische Schnellarbeitsstahl Böhler S290 Microclean[®] (auch als S290 PM bezeichnet) erreicht im Sekundärhärtemaximum eine Härte von knapp über 70 HRC. Um jedoch eine adäquate Zähigkeit zu erreichen, werden Schnellarbeitsstähle üblicherweise über dem Sekundärhärtemaximum angelassen, sodass das Härtepotential nicht ausgenutzt werden kann, wie bereits im Literaturteil diskutiert. Darüber hinaus wurde von der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG ein Werkstoff entwickelt, der für Schneidapplikationen geeignet ist und kurz vor der Markteinführung steht. Dieser Stahl, welcher auf dem System Fe-Co-Mo basiert und bei der Zusammenschrift dieser Arbeit die Bezeichnung S903 trug, erreicht ebenfalls Härten von knapp über 70 HRC und zeichnet sich durch eine höhere thermische Beständigkeit aus. Aufgrund seines Legierungskonzeptes ist er jedoch frei von harten Primärphasen, weshalb er noch ein deutliches Potential zur Härtesteigerung über Primärphasen haben könnte.

Die immer stärker werdende Konkurrenz der Hartmetalle in diesen Anwendungsbereichen erfordert jedoch die Entwicklung von Stahlgüten mit Härten über 70 HRC.

Beide Werkstoffe stellen die Ausgangsbasis für die Neuentwicklung von Werkzeugstählen mit höchster Härte und Zähigkeit dar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, auszuloten, welche Möglichkeiten es gibt, Werkzeugstähle mit Härten über 70 HRC und entsprechender Zähigkeit herzustellen. Wie bereits ausführlich in Kapitel 2 dargestellt, kann ein hochlegierter Schnellarbeitsstahl als Verbundwerkstoff, bestehend aus metallischer Matrix und primären Hartphasen, angesehen werden. Um die Eigenschaften des Materials zu verändern, müssen die Eigenschaften der Matrix und/oder der Hartphasen verändert werden. In dieser Arbeit wurde der Weg hauptsächlich über Verändern des Hartphasenhaushaltes beschritten. In Abbildung 3.1 ist die Strategie schematisch zusammengestellt.

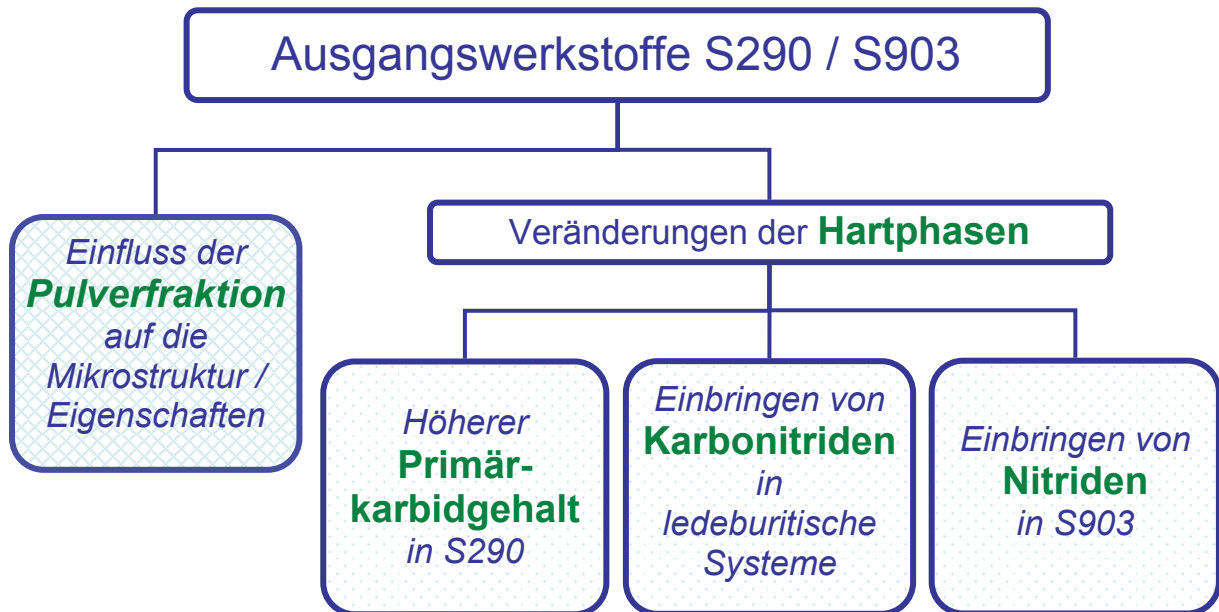


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Entwicklungsstrategie

Beide Ausgangswerkstoffe werden pulvermetallurgisch hergestellt. Somit stellte sich zu Beginn die Frage, ob nur durch Verändern der Pulverkorngrößenverteilung, bei Beibehaltung der Herstellparameter, die Mikrostruktur und in weiterer Folge die Eigenschaften beeinflusst werden können. Im Speziellen stellte sich die Frage, ob nur durch den Einsatz von noch feinerem S290 PM Pulver eine feinere Primärkarbidstruktur erreicht wird, die die Zähigkeitseigenschaften positiv beeinflusst. Ein großer Teil dieser Fragestellung ist in Form einer Diplomarbeit von Herrn Winkler Harald [7] abgehandelt worden. Eine feinere Karbidstruktur mit weniger Karbidcluster würde eine optimale Voraussetzung für die Erhöhung der Hartphasen darstellen.

Bei den drei anderen Pfaden war das Ziel den Hartphasenanteil zu erhöhen. Als ersten Weg sind ausgehend vom System S290 PM zwei Legierungen mit ~22 Vol% (Variante 2) bzw. ~25 Vol% (Variante 4) thermodynamisch entwickelt worden. Die Berechnungen wurden unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die Zusammensetzung der metallischen Matrix der des S290 PM entspricht. Diese Einschränkung ist damit zu begründen, dass die Matriceigenschaften dieses Legierungssystems einerseits den Anwendungen entsprechen und andererseits eine gute Referenz für die Weiterentwicklung darstellen.

Der zweite Weg führte über Züchtung von Karbonitriden in ledeburitischen Systemen. Dazu wurde der Stickstoff durch Pulvernitrierungsprozesse ins Material eingebracht. Wie bekannt, zeichnen sich Nitride im Vergleich zu Karbiden durch eine feinere Größenverteilung aus. Drei Legierungen mit der Bezeichnung Leg 25, Leg 30 und oM6C wurden entwickelt. Bei den Legierungen Leg 25 und Leg 30 war das Ziel einen Gesamthartphasengehalt von 25 bzw. 30 mol% bestehend aus Karbonitriden $M(C,N)$ und M_6C Karbiden einzustellen. Da M_6C Karbide erfahrungsgemäß zu den

größten Karbiden in diesen hochlegierten Systemen zählen und diese zur Clusterbildung neigen, war bei der Modelllegierung oM6C der Zielgedanke, diese Phase komplett zu vermeiden und eine Legierung aus nur M(C,N) mit einem Phasenanteil von 20 mol% zu erzeugen.

Der dritte Entwicklungsweg hatte zum Ziel, in die intermetallisch aushärtende Dreistofflegierung S903 Vanadiumnitride zu induzieren. Dazu wurden drei Legierungen mit den Bezeichnungen S903 V4, S903 V7 und S903 V10 entwickelt, wobei der V-Wert jeweils den Vanadiningehalt angibt. Dabei sollten 8-15-20 mol% Vanadiumnitride zusätzlich zur μ -Phase eingebracht werden.

3.1 Untersuchung von Hartmetallen

Um ein besseres Gefühl für den größten Werkstoffkonkurrenten des Schnellarbeitsstahls zu erlangen, wurde ein Hartmetall Benchmark durchgeführt. Die Entwicklung von Fein-, Feinst- und Nanokornhartmetallen hat in den letzten Jahren rapide zugenommen. Der Grund liegt im Potential auch bei hohen Härten hohe Festigkeiten erzielen zu können (Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3) [54]. Durch eine feinere Mikrostruktur können bessere mechanische Eigenschaften und längere Lebensdauern erreicht werden.

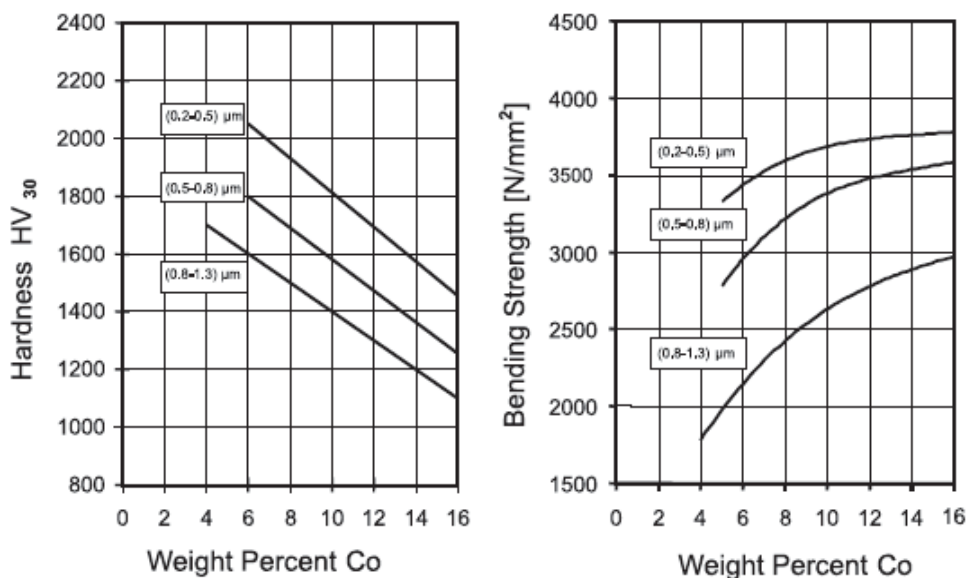


Abbildung 3.2: Härte und Biegefestigkeit von Feinkornhartmetallen in Abhängigkeit der Pulverkorngröße [54]

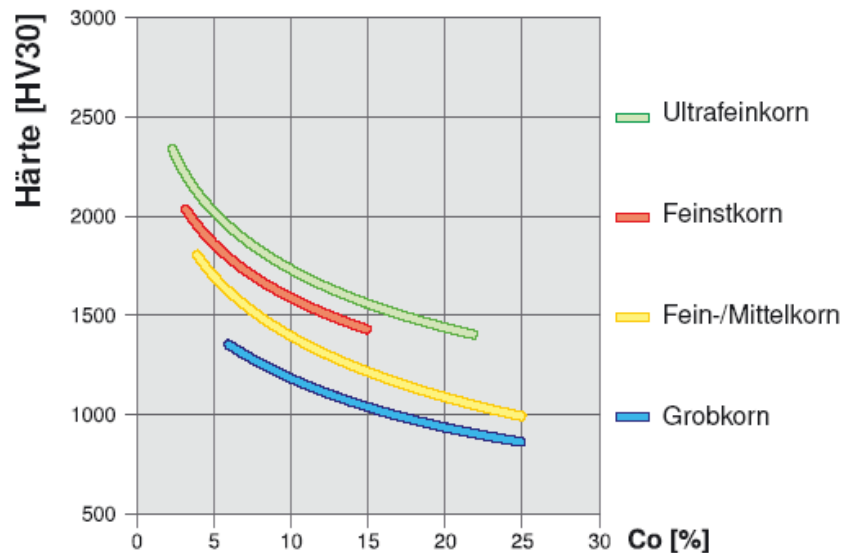


Abbildung 3.3: Härte in Abhängigkeit des Co-Binders und der WC Korngröße [55]

Hartmetalle bestehen grundsätzlich aus Wolframkarbiden, die in einer Kobalt-Matrix eingebettet sind. Die Eigenschaften können wie folgt zusammengefasst werden:

- Körngrößen von 0,1 μm bis ein paar μm
- Härten bis über 2000 HV30
- Bruchzähigkeiten von 4 bis 16 $\text{MPam}^{1/2}$
- Biegefestigkeiten bis 3500 MPa

Nanofeinkornhartmetalle sind derzeit noch relativ junge Entwicklungen, die noch intensiver Forschung bedürfen, um sie zur Serienreife zu bringen. Sie weisen die niedrigsten Bruchzähigkeiten von nur 4 bis 5 $\text{MPam}^{1/2}$ auf, sind also mit den Werten von Keramiken vergleichbar.

Gille et al. [54] stellte fest, dass die Beziehung Härte zu Bruchzähigkeit von Fein- u. Feinstkornhartmetallen von der Gesetzmäßigkeit der konventionellen Hartmetalle (mit steigender Härte sinkt die Zähigkeit) nicht stark abweicht. Richter et al. [56] wiederum belegte mit Untersuchungen, dass die Bruchzähigkeit mit sinkender Korngröße in ein Plateau von 4 -5 $\text{MPam}^{1/2}$ einläuft (Abbildung 3.4).

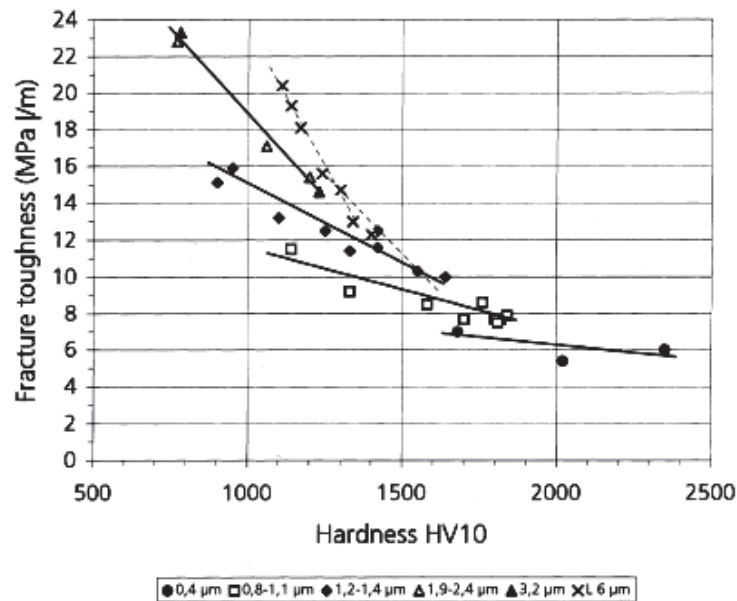


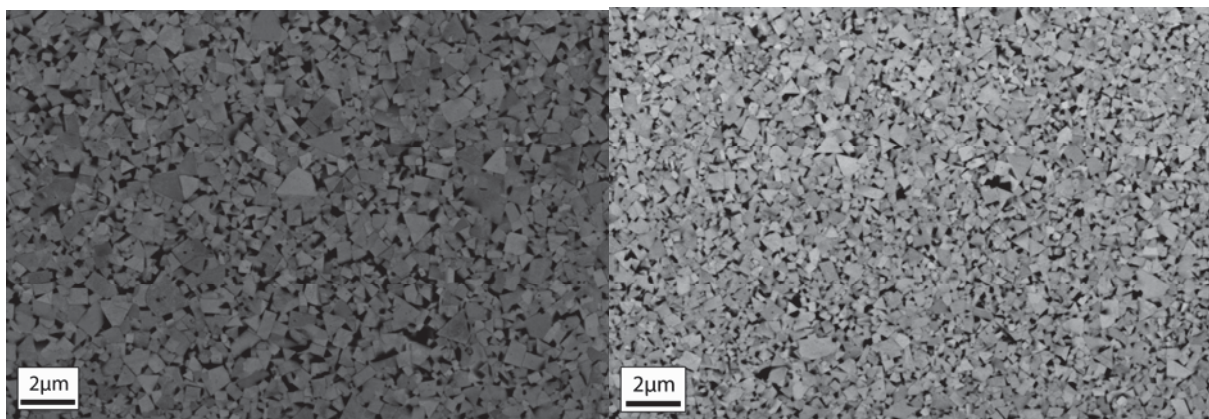
Abbildung 3.4: Effekt der Korngröße auf die Bruchzähigkeit von WC-Co Hartmetallen [56]

Mit sinkender Korngröße müssen auch immer mehr die Grenzflächen berücksichtigt werden, d.h. die Hartmetalleigenschaften werden immer stärker von den Eigenschaften der Korngrenzen bestimmt [56]. Zu berücksichtigen ist dabei, dass Gesetzmäßigkeiten, wie z.B. der Hall-Petch-Beziehung, nicht mehr so einfach benützt werden können und modifiziert werden müssen.

Im Rahmen des Benchmarks wurden ein Feinstkorn- (FK) und ein Ultrafeinkornhartmetall (UFK) der Firma CERATIZIT untersucht. Neben Mikrostrukturuntersuchungen wurden Dichte, Härte, Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit ermittelt. Eine Übersicht der Ergebnisse zeigt Tabelle 3.1. Der UFK erreicht eine Härte von 1905 HV10 und liegt ca. 150 HV10 über dem FK Wert. Bei der Biegefestigkeit liegt der UFK Wert um etwa 1000 MPa unter der Angabe im CERATIZIT Datenblatt (4400 MPa). Nachträglich hat sich herausgestellt, dass diese Abweichung auf die bei der Bearbeitung eingebrachte schlechte Oberflächenqualität der Proben zurückzuführen ist. Die Bruchzähigkeit mit 6,6 bzw. 7,7 MPam^{1/2} liegt schon sehr nahe am S290 PM, der einen Wert von 10 MPam^{1/2} aufweist. Einen Mikrostrukturvergleich der beiden Hartmetalle zeigt Abbildung 3.5.

Tabelle 3.1: Übersicht der Ergebnisse der eigenständigen Hartmetalluntersuchung.
FK = Feinstkorn-, UFK = Ultrafeinkornhartmetall der Firma CERATIZIT

	FK	UFK
Korngröße [µm] (nach Datenblatt)	0,5-0,8	0,2-0,5
Co-Binder [%] (nach Datenblatt)	7,5	8,2
Dichte (20°C) [g/cm³]	14,73	14,55
Härte	1760 HV10	1905 HV10
Biegefestigkeit [MPa]	3425	3350
Bruchzähigkeit [MPam^{1/2}]	7,7	6,6



a)

b)

Abbildung 3.5: Mikrostruktur (geätzt) des a) Feinstkorn- (FK) und b) Ultrafeinkornhartmetall (UFK). WC Karbide als eckige Partikel eingebettet in einer Co-Matrix (schwarz). (REM im RE Mode)

Als Resümee kann gesagt werden, dass die Entwicklungen immer mehr in Richtung Nanofeinkornhartmetall gehen, bei gleichzeitigen Anstrengungen die Bruchzähigkeitseigenschaften zu verbessern. Aktuell laufen Forschungen, die sich mit der Herstellung von Hartmetallen mit „runden“ WC-Körnern beschäftigen, um Spannungskonzentrationen, wie sie an den Ecken bei den üblichen prismatischen Körnern auftreten, zu unterbinden, um dadurch die Bruchzähigkeiten zu verbessern [57].

4 Experimentelles

4.1 Basiswerkstoffe S290 PM und S903

Als Ausgangsbasis für die Legierungsentwicklung dienen die Böhler Werkstoffe S290 Microclean® (Tabelle 4.1) und die Modelllegierung S903 (Tabelle 4.2). Beide werden pulvermetallurgisch nach dem in Abbildung 4.1 dargestellten Schema produziert. Mittels einer Gaszerstäubungsanlage wird die Stahlschmelze zu Pulver verdüst. Das Pulver wird in Stahlrohren, welche als Kapseln bezeichnet werden, gefüllt, gasdicht zugeschweißt und mittels eines Hip-Prozesses (heiß isostatisch Pressen) zu einem soliden und 100% dichten Material kompaktiert. Meist folgt dem Kompaktieren noch ein Umformprozess (Schmieden bzw. Walzen), bevor das Material als Halbzeug zur Verfügung steht.

Tabelle 4.1: Nominelle chemische Zusammensetzung des Böhler S290 Microclean® in [m%]

	W	Mo	V	Co	Cr	C	Fe
S290 PM	14,3	2,5	5,1	11	3,8	2	bal.

Tabelle 4.2: Nominelle chemische Zusammensetzung der Böhler Modelllegierung S903 in [m%]

	Co	Mo	C	Fe
S903	25	15	0,015	bal.

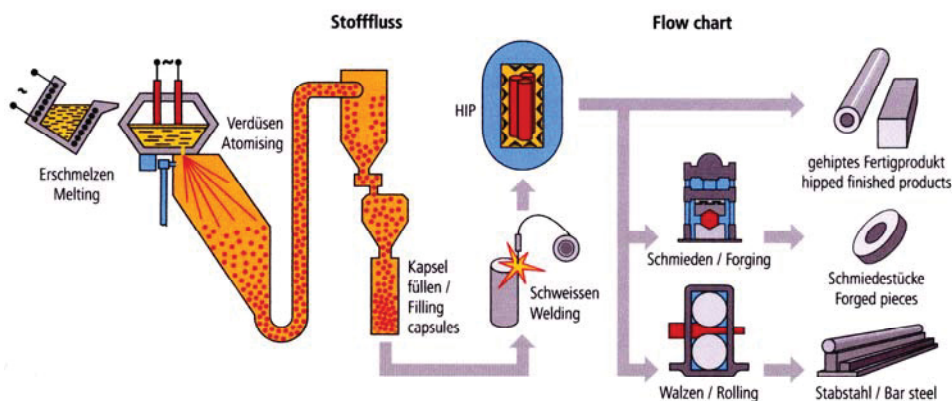


Abbildung 4.1: Pulvermetallurgische Verfahrensrouten bei der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG [58]

In Abbildung 4.2 ist die Mikrostruktur des S290 PM im endwärmebehandelten Zustand dargestellt. Das Gefüge besteht aus einer martensitischen Matrix in der mikrometergroße MC- und M_6C -Karbide eingebettet sind. Die martensitische Matrix ist im vergüteten Zustand zusätzlich durch nanometergroße Sekundärhärtekarbide verfestigt. Im Sekundärhärtemaximum erreicht der Stahl eine Härte von knapp über 70 HRC. Der Gesamtprimärkarbidgehalt liegt im vergüteten Zustand bei 20 Vol% [59, 60].

Die Mikrostruktur der kohlenstofffreien Dreistofflegierung (Fe-Co-Mo) S903 zeigt Abbildung 4.3. Dieser Stahl erhält einen Großteil seiner Festigkeit durch das Ausscheiden der intermetallischen μ -Phase $(Fe,Co)_7Mo_6$ [61, 62, 63, 64] aus einer martensitischen Matrix. In Abbildung 4.3 ist die primäre μ -Phase zu sehen, die beim Lösungsglühen nicht vollständig aufgelöst wird. Hierbei sei erwähnt, dass sich die Bezeichnung „primär“ auf die mikrometergroße μ -Phase bezieht, was nicht ganz richtig ist, da sich aus der Schmelze keine μ -Phase ausscheidet. Bei der Lösungsglüh-temperatur von 1180°C ist ein Volumenanteil von etwa 4 Vol% vorhanden. Die sekundärhärtende μ -Phase wird bei der anschließenden Auslagerung gebildet. Hier wird also ähnlich wie in ledeburitischen Systemen zwischen der mikrometergroßen primären und der nanometergroßen sekundärhärtenden μ -Phase unterschieden. Auch dieser Stahl erreicht eine Härte von knapp über 70 HRC.

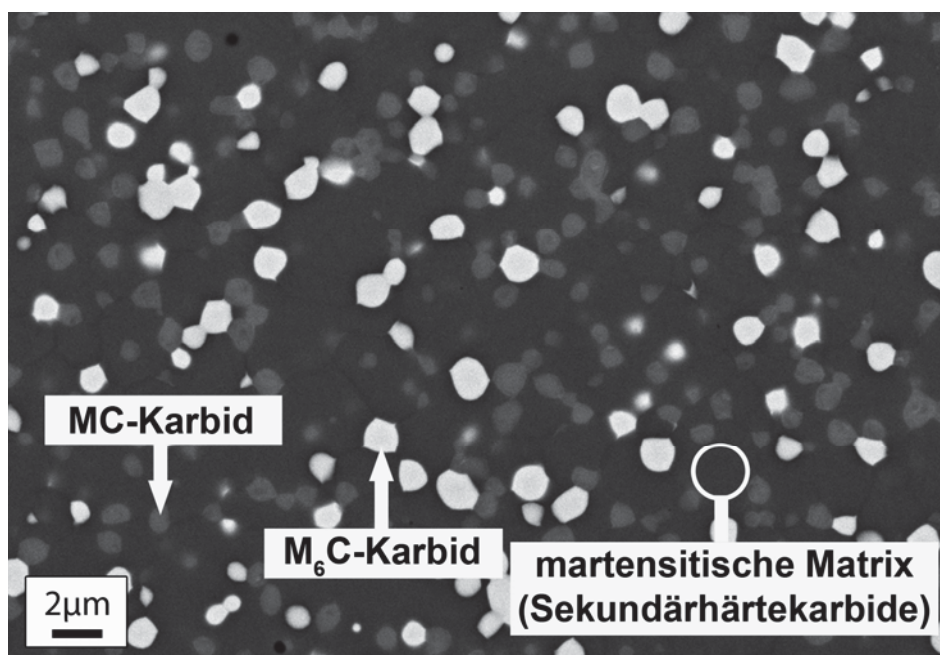


Abbildung 4.2: Vergütete Mikrostruktur des S290 PM (REM im RE Mode)

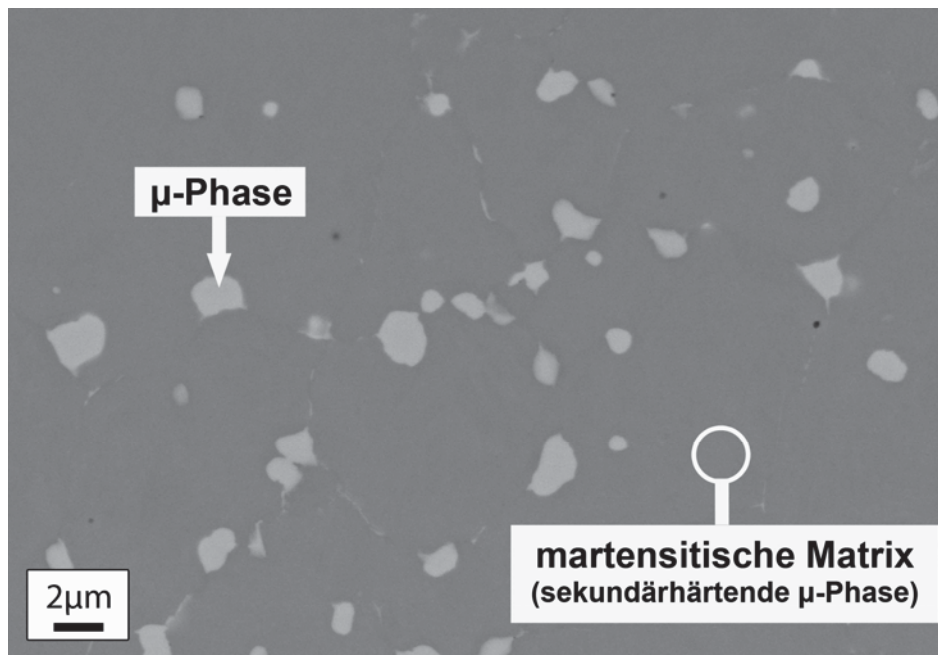


Abbildung 4.3: Mikrostruktur der Modelllegierung S903 – vergüteter Zustand (REM im RE Mode)

4.2 Materialproduktion

Sämtliche Materialproduktionen wurden von Böhler Edelstahl GmbH & Co KG durchgeführt bzw. extern in Auftrag gegeben. Dazu wurden jeweils Pulvermengen von 20 kg bis 90 kg hergestellt und kleintechnisch (Hippen, Walzen/Schmieden, Weichglühen) bis hin zum vergüteten Material verarbeitet. Das Hippen erfolgte bei einer Temperatur von 1150°C und einem Druck von 1000 bar. Bei den nitrierten Materialien folgte keine Umformung. Die Wärmebehandlungen wurden einerseits im Einkammervakuumofen des MCL und in den Laboröfen des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung des Typs Nabertherm und Carbolite durchgeführt. Alle nicht nitrierten Materialien wurden im weichgeglühten Zustand für die Untersuchungen angeliefert. Die nitrierten Varianten wurden im gehipten Zustand geliefert und einer Homogenisierungs- bzw. Entspannungsglühung in den Laboröfen unterzogen. Die verwendeten Wärmebehandlungsparameter werden jeweils gesondert an den entsprechenden Stellen des Ergebnisteiles (Kapitel 5) angeführt.

Die Pulvernitrirungen wurden an einer selbstgebauten Versuchsanlage der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG durchgeführt, die ein Pulverfassungsvermögen von 4 kg hatte. Das Ofenraumvolumen betrug $9,29 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Als Nitriergas wurde eine Mischung aus Ammoniak (NH_3) und Stickstoff (N) verwendet, deren Mischungsverhältnis aus Geheimhaltungsgründen nicht angeführt wird. Die Nitriertemperatur betrug 560°C und die Nitrierzeiten erstreckten sich von 0,5 h bis

20 h Als ersten Schritt wurden umfassende Nitrierstudien am System S290 PM durchgeführt, um einerseits geeignete Nitrierparameter (Gasdurchfluss und Nitrierzeit) zu ermitteln und andererseits Auswirkungen von Stickstoff auf einen ledeburitischen Werkstoff zu studieren. Dies führte zu drei baulichen Optimierungen des Nitrierreaktors. Ebenfalls aus Geheimhaltungsgründen wird der Aufbau der Anlage nicht angeführt.

4.3 Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Berechnungen wurden mithilfe der Softwarepakete Thermo-Calc[®] und MatCalc[®] durchgeführt. Bei den Thermo-Calc Berechnungen wurde die Stahldatenbank TCFE2, bei den MatCalc Simulationen die TCFE3 verwendet. Vergleichende Rechnungen haben bei den hier verwendeten Legierungssystemen keinen Einfluss des Datenbankunterschiedes ergeben. Es wurden vorwiegend Eigenschaftsdiagramme (Phasenentwicklung über der Temperatur; Änderung der chemischen Zusammensetzung einer Phase über der Temperatur bzw. eines Legierungselements (z.B. C, N)) berechnet.

Tabelle 4.3 zeigt die Phasen, die bei den Berechnungen zugelassen wurden.

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der verwendeten Phasen bei den thermodynamischen Berechnungen

Phasenbezeichnung	Bemerkung
<i>FCC_A1#1</i>	Austenit
<i>FCC_A1#2</i>	MC bzw. M(C,N)
<i>BCC_A2</i>	Ferrit
<i>HCP_A3#2</i>	M ₂ C Karbid
<i>M6C</i>	M ₆ C Karbid
<i>LIQUID</i>	Schmelze
<i>MC_SHP</i>	(W,Mo)C-Karbid
<i>M23C6</i>	Glühkarbid
<i>MU_Phase</i>	μ-Phase (Fe,Co) ₇ Mo ₆ (nur bei S903)

4.4 Mechanische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden unterschiedliche Methoden herangezogen.

4.4.1 Härtemessung

Als Härteprüfverfahren kamen die Vickershärteprüfung (DIN 50133) und die Rockwellhärtemessung (DIN 50103, Skala C) zum Einsatz. Die Vickershärtemessung wurde an dem Härteprüfer *emco* Test M4C 025 G3M mit einer Belastung von 10 kg (HV 10) durchgeführt, die Rockwellprüfung am *emco* Test M4R-075. Alle Härtewerte wurden als Mittelwert aus mindestens drei Eindrücken ermittelt.

Für die Bestimmung der Härte-Anlasskurven wurden jeweils kleine Würfeln mit den Abmessungen von ungefähr $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ verwendet. Als Oxidationsschutz wurde bei allen Härteprüfungen eine spezielle Härtefolie verwendet.

4.4.2 K_{IC} -Bestimmung

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{IC} erfolgte in Anlehnung an die Norm ASTM E399-97. Ausnahmen stellten die Ermüdungsrisseinbringung und Probengeometrie dar. Als Proben wurden hierbei einseitig gekerbte 3-Punktbiegeproben mit den Abmessungen $6 \times 12 \times 70 \text{ mm}^3$ verwendet. Nach der Risseinbringung erfolgte das Brechen der Probe unter 3-Punktbiegung mit gleichzeitiger Messung der Kerbaufweitung durch einen speziell entwickelten Metallclip an einer Universalprüfmaschine des Typs *Zwick* UPM 1485 des MCL. Aus der Kraft - Verformungskurve und der Risslänge wurde die Bruchzähigkeit des Werkstoffs als K_{IC} - Wert bestimmt. Für die Bestimmung der mittleren Gesamtrisslänge wurden die Risslängen an 5 Positionen ausgemessen. Die Gültigkeitskriterien für die Probenbreite, Risslänge und das Kriterium $F_{\max} / F_Q < 1.1$ wurden überprüft und von allen Proben erfüllt. Für die Streckgrenze $R_{p0.2}$ wurde dazu ein Wert von 2800 N/mm^2 aus Voruntersuchungen von Böhler Edelstahl GmbH & Co KG angenommen. Die Risseinbringung erfolgte durch Druckanschwingen an einer elektrodynamischen Prüfmaschine am MCL. Dabei wurde eine Spannungsintensitätsschwingbreite von 100 MPa verwendet.

4.4.3 Zugversuch

Für die Zugversuche wurde eine speziell für höchstfeste Werkstoffe entwickelte Kugelkopfzugprobe [65], wie sie in Abbildung 4.4 dargestellt ist, verwendet. Der Durchmesser in der Mitte der Probe betrug 6 mm mit einer Messlänge von 40 mm. Die Zugversuche wurden an einer Universalprüfmaschine des Typs *Zwick* UPM 1485

durchgeführt, wobei die Messung der Dehnung über optische Video-Extensiomter erfolgte.



Abbildung 4.4: Kugelpkopfzugprobe [65]

4.4.4 Druckversuch

Das MCL hat für hochfeste Werkstoffe einen einachsigen Stauchversuch mit einer LCF Probenform, wie sie in Abbildung 4.5 zusehen ist, entwickelt. Der Durchmesser in der Mitte der Probe betrug 8 mm mit einer Messlänge von 15 mm. Die Messung erfolgte an der Universalprüfmaschine Instron[®] Low-Capacity 8800, wobei zur Dehnungsmessung ein Laser-Extensiomter der Firma Fiedler verwendet wurde. Ziel war hier die Bestimmung der Fließgrenzen. Daher wurden die Versuche nicht bis zum Bruch ausgeführt, sondern bei einer Gesamtdehnung von 1,98% abgebrochen.



Abbildung 4.5: LCF Probenform für Druckversuche

4.5 Mikrostruktur- und Phasencharakterisierung

4.5.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Da die Größenordnungen der primären Mikrostrukturelemente im μm -Bereich sind, wurden die meisten Gefügecharakterisierungen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Zeiss EVO 50 am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt. Es wurden Bilder mithilfe von Rückstreuielektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE) aufgenommen. Zur Bestimmung der Mengenanteile und der Größenverteilungen der Primärphasen wurden die Rückstreuielektronenbilder auf der Olympus[®] Bildanalysesoftware AnalySIS 3.0 ausgewertet. Um die Topographie der Pulver darstellen zu können, wurden Sekundärelektronen im REM verwendet. Der Beschleunigungsspannungsbereich erstreckte sich von 10 kV bis 20 kV und wurde je nach Verwendungszweck eingestellt. Mittels EDX-Analysen (energy dispersive X-ray) wurden die auftretenden Phasen identifiziert.

Die zu untersuchenden Proben wurden in eine leitfähige Einbettmasse (POLYFAST von Struers) warm eingebettet und darauffolgend einer metallografischen Standardpräparation (Schleifen / Polieren bis 1 μm) unterzogen.

4.5.2 Röntgendiffraktometer (XRD)

Das Röntgendiffraktometer der Firma *Bruker* Typ „AXS D8 Advance“ (CuK α Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54056 Å) wurde ebenfalls zur Phasencharakterisierung verwendet. Die Messung erfolgte in einem Strahlengang nach Bragg und Brentano (θ -2 θ -Scan). Der Winkelbereich (2θ) erstreckte sich dabei von 30° bis 100° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Schrittzeit von 1,2 s. Bei den S903 Materialien wurde die Schrittzeit auf 4 s erhöht, um eine höhere Intensität zu erreichen. Die Kathodenspannung betrug 40 kV und der Kathodenstrom 40 mA.

4.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Eine genaue Identifizierung der beteiligten Phasen des nitrierten S290 PM Materials wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) am „Austrian Research Centers Seibersdorf Research GmbH“ (ARC Seibersdorf Research GmbH) durchgeführt. Dazu wurden jeweils eine weichgeglühte und gehärtete Probe herangezogen. Die Probenpräparation erfolgte an der ARC Seibersdorf Research GmbH.

Die Untersuchungen wurden an dünnen Folien mit den Durchstrahlungselektronenmikroskopen Philips CM 20STEM und TecnaiF20 (HRTEM) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Das Gefüge (örtliche Verteilung, Größe und Form der größeren Ausscheidungen) wurde mit Hilfe von Sekundärelektronen sichtbar gemacht. EDX (Energie - Dispersive Röntgenanalyse)

und EELS/EFTEM (energy filtered TEM) wurden für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen (punktuell) und Erstellung der Elementverteilungen (Mapping) verwendet. Die EELS Analyse (Electron Energy Loss Spectroscopy) ist besonders sensitiv auf Detektion von leichten Elementen wie z.B. Stickstoff und Kohlenstoff. Sie misst den Energieverlust der inelastisch gestreuten Elektronen, der für jede Atomsorte charakteristisch ist. Detaillierte Abbildungen des Ausscheidungsgefüges (Morphologie, Größe, Verteilung) wurden mittels TEM/hochauflösendes TEM (Hellfeld-, bzw. Dunkelfeldabbildung) gemacht. Die Ausscheidungsidentifikation und Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte durch Elektronenbeugung.

4.5.4 DSC Messungen

Für die Untersuchung der Phasenumwandlungspunkte wurden Differentialthermoanalysen (Differential Scanning Calorimetry, DSC) durchgeführt. Diese Messungen erfolgten nur an den nitrierten S903 V Modelllegierungen. Dazu wurde das Gerät Setaram LabSys EVO verwendet. Gemessen wurden der homogenisierte und der lösungsgeglühte Materialzustand. Die Lösungsglühung erfolgte bei 1180°C für 10 min mit anschließender Wasserabschreckung. Alle Versuche wurden mit einer Heizrate von 15 K/min und einer Abkühlrate von 30 K/min in Argonatmosphäre ausgeführt. Das Gewicht der Proben betrug 48 mg. Der Temperaturbereich für die homogenisierten Materialien erstreckte sich von 40°C bis 1500°C. Die lösungsgeglühten Proben wurden im Bereich von 80°C bis 830°C gemessen. Für die Messungen kamen Al₂O₃ Tiegel zum Einsatz, wobei auf der Referenzseite ein leerer Tiegel verwendet wurde.

4.5.5 Atomsondenmessungen

Atomsondenuntersuchungen wurden an den nitrierten Werkstoffen Leg 25 (Kapitel 5.3.2) und S903 V7 (Kapitel 5.3.3) durchgeführt. Dazu kam das Gerät LEAP 3000XHR der Firma Imago am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung zum Einsatz. Die Messungen wurden im Lasermode mit einer Laserenergie von 0,2 nJ, einer Verdampfungsrate von 0,5 und einer Temperatur von 32 K (Leg 25) bzw. 36 K (S903 V7) ausgeführt.

Aus dem Probenmaterial wurden stäbchenförmige Vorproben mit den Abmessungen 0,3 x 0,3 x 10 mm³ herausgeschnitten. Diese Vorproben wurden durch ein zweistufiges Elektropolieren (als Step 1 und Step 2 bezeichnet) zu einer nadelförmigen Probe weiterverarbeitet. Der Elektrolyt für Step 1 besteht aus 25% Perchlorsäure in reiner Essigsäure (Details sind aus [66] zu entnehmen). Das Ziel

von Step 1 ist die Bildung eines Halses, was durch Auf- und Abbewegen der Probe in der Elektrolytschicht erreicht wird. Im anschließenden Step 2 wurde die Probe in einem zweiten Elektrolyt, bestehend aus 2% Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol, bis zur Durchtrennung des Halses, und somit Bildung einer Spitze, fertig poliert [66]. Da der Materialabtrag beim Ätzen der metallischen Matrix und der Hartphasen unterschiedlich ist, kam es zu Oberflächenartefakten und zu keiner glatten Spitzenoberfläche (Abbildung 4.6a). Außerdem blieben häufig Ätzrückstände zurück, sodass beide Effekte gemeinsam das Messen der Spitzen unmöglich machte. Daher wurde als letzter Schritt mit Hilfe des Focus Ion Beam (FIB), das am Department Materialphysik der Montanuniversität Leoben zur Verfügung stand, die Spitze nachbearbeitet. Die Artefakte wurden entfernt und ein Spitzenradius von ~ 100 nm eingestellt (Abbildung 4.6b).

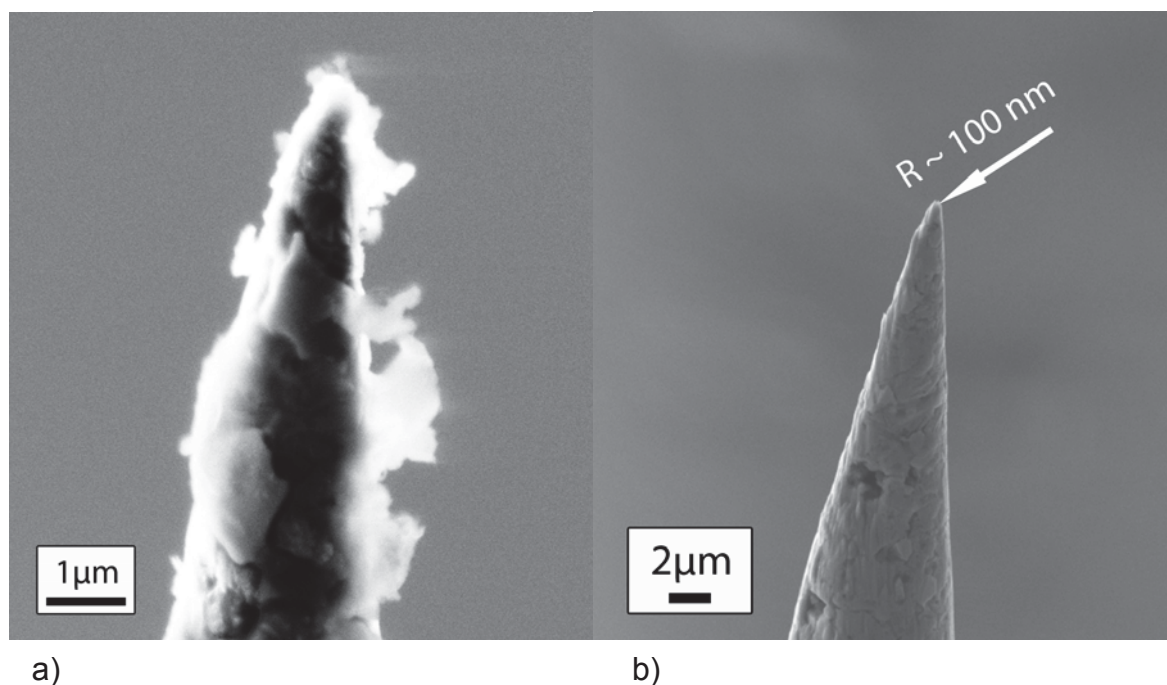


Abbildung 4.6: a) Atomsondespitze mit Oberflächenartefakten, b) nach der FIB Bearbeitung

Für die Darstellung der Daten wurden 3D Rückkonstruktionen auf dem Softwarepaket IVAS 3.4.1 durchgeführt [67]. Dabei wurden die Ergebnisse in Form von Elementverteilungen, Isokonzentrationsflächen (Isosurface) [68] und Proxigrammen [69] abgebildet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einfluss der Pulverfraktion auf die Eigenschaften - Ergebnisdiskussion

Größe, Form und Verteilung der Karbide haben einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Materials. So stellte sich die Frage, ob durch unterschiedliche Pulverfraktionen, in Anlehnung an die großtechnisch üblichen Herstellparameter, die Karbidstrukturen verändert werden können und dadurch noch ein Verbesserungspotential bezüglich der mechanischen Eigenschaften besteht. Ein Großteil dieser Thematik wurde von Harald Winkler [7] im Rahmen seiner Diplomarbeit abgehandelt. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst, wobei exemplarisch nur die größte und die feinste Fraktion im Vergleich zu der Standardfraktion gezeigt wird, da hier die größten Unterschiede zu erwarten sind.

Von einem S290 PM Standardpulver wurden sechs verschiedene Fraktionen ausgesiebt. Abbildung 5.1 zeigt den Größenvergleich der verschiedenen Pulverfraktionen. Das kleinste Pulver (Abbildung 5.1a) hatte eine Teilchengrößenklasse von 0 bis 56 μm , das größte Pulver (Abbildung 5.1f) von 355 bis 500 μm . Die Morphologie der Pulver ist vorwiegend kugelförmig mit an manchen Oberflächen anhaftenden kleinen Teilchen, den sogenannten Satelliten, deren Anzahl mit zunehmender Pulvergröße ansteigt.

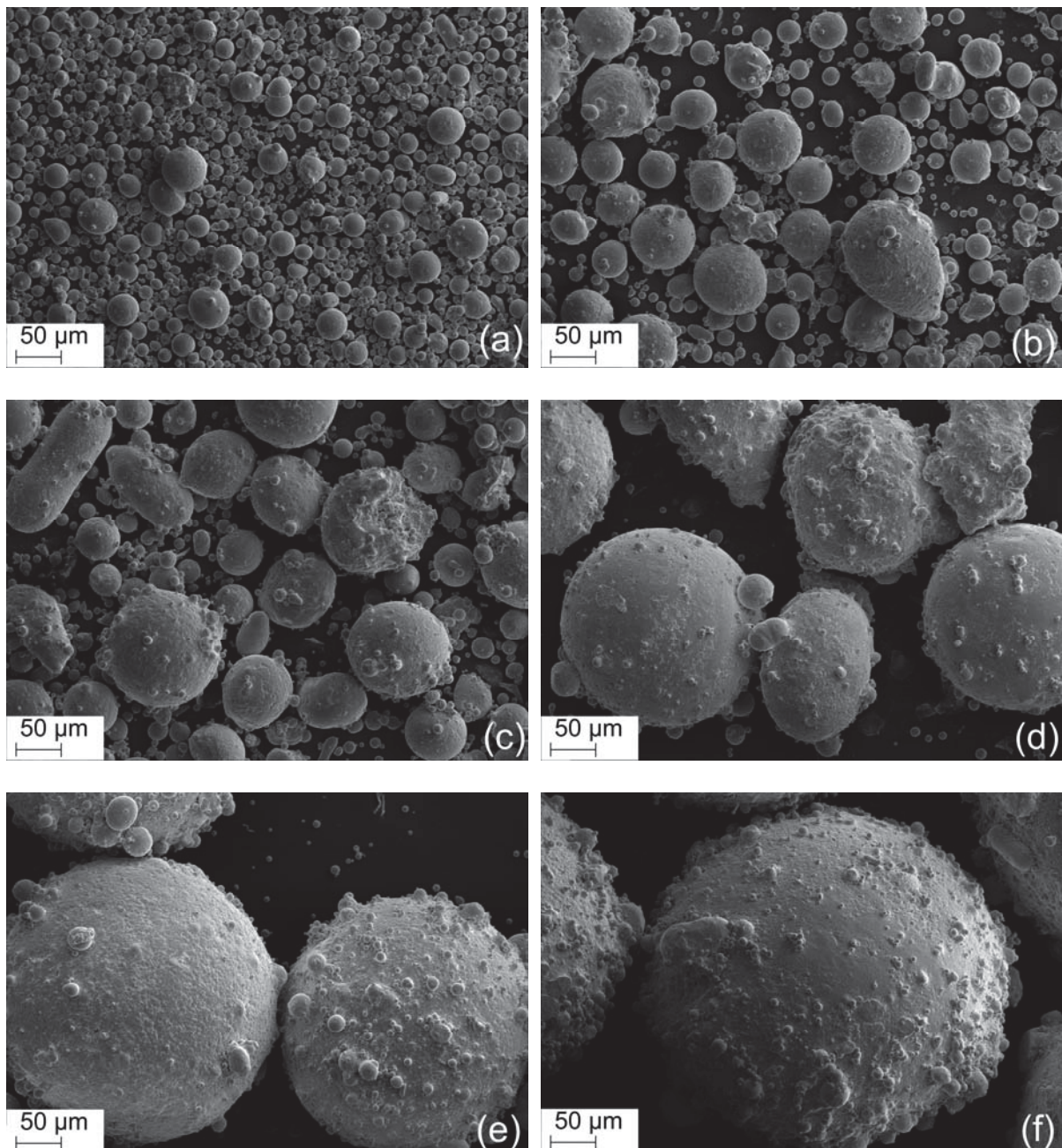


Abbildung 5.1: Pulvergrößenvergleich der sechs ausgesiebten Pulverfraktionen (REM im SE Mode), a) $<56 \mu\text{m}$, b) $>56 \mu\text{m}$, c) $>75 \mu\text{m}$, d) $>125 \mu\text{m}$, e) $>212 \mu\text{m}$, f) $>355 \mu\text{m}$ [7]

Da jedes Pulverteilchen für sich als kleiner Gussblock betrachtet werden kann, ist in Abbildung 5.2 die typische Gussstruktur eines ledeburitischen Stahls zu erkennen. Die metallische Matrix erstarrt in Dendritenform umgeben von einem eutektischen Karbidnetzwerk. Ein Vergleich der feinsten und größten Teilchengrößenklasse zeigt, dass die Pulverfraktion $>355 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.2b) gröbere Strukturen aufweist, was sich in deutlich größeren Lamellenabständen des Karbidnetzwerkes und der Sekundärdendritenarmabstände und bereits blockartig erstarrten Karbiden widerspiegelt. Hingegen ist bei der feinsten Fraktion (Abbildung 5.2a) nur ein sehr fein verästeltes Netzwerk zu beobachten. Die unterschiedlichen Erstarrungs-

strukturen sind auf die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten zurückzuführen. Über den Sekundärdendritenarmabstand (DAS in μm) kann auf die Erstarrungsgeschwindigkeit rückgeschlossen werden [70], wobei folgender Zusammenhang besteht:

Gleichung 5.1
$$\text{DAS} = A * K^{-B}$$

In Gleichung 5.1 stellen K die Kühlrate in $[\text{K/s}]$ und A, B Materialkonstanten dar. Im speziellen Fall wurde das Modell von Morris [71] für Schnellarbeitsstähle (Typ M2) angewendet. Unter Verwendung der Werte für $A=59$ und $B=0,34$ ergibt sich für die feinste Fraktion ($<56 \mu\text{m}$) eine Abkühlrate von 162000 K/s und für die Klasse $>355 \mu\text{m}$ einen Wert von 5300 K/s , was somit die enormen Unterschiede im Gefüge der Pulverteilchen erklärt.

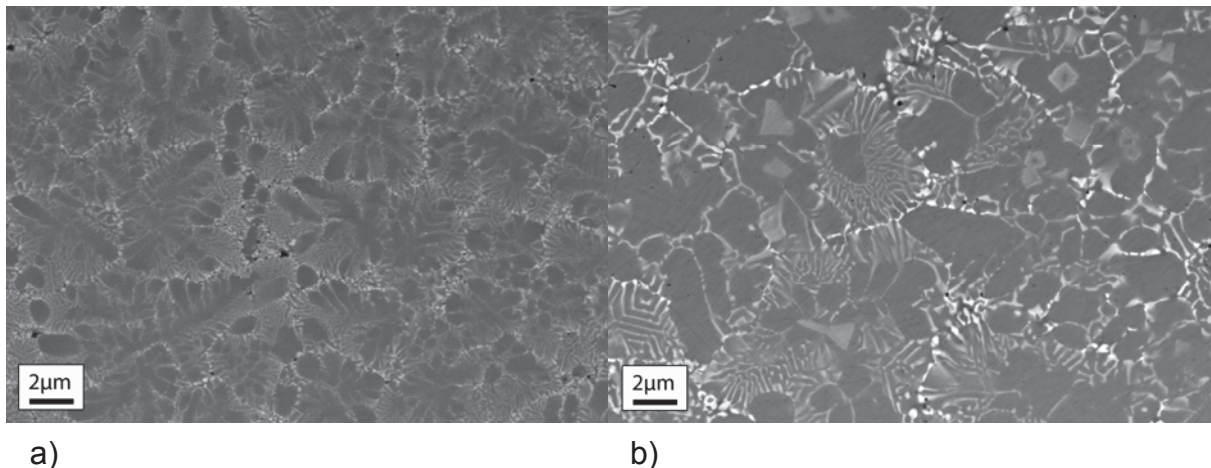


Abbildung 5.2: Mikrostruktur des Pulvers, a) $< 56 \mu\text{m}$ und b) $> 355 \mu\text{m}$ (REM im RE Mode)

Die Mikrostruktur des vergüteten Zustandes (Härtetemperatur 1190°C 3 min, Ölabschreckung, $3 \times 2 \text{ h}$ bei 560°C angelassen) der feinsten, der größten und der Standardpulververteilung zeigt Abbildung 5.3. Wie bereits in Kapitel 4.1 erläutert, besteht die Mikrostruktur des S290 PM aus M_6C (hellgrauer Kontrast) und MC Karbiden (mittelgrauer Kontrast), eingebettet in eine martensitische Matrix (dunkler Phasenkontrast). Die Fraktion $>355 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.3b) weist im Vergleich zu den beiden anderen eine gröbere Struktur auf. Zwischen der Standardverteilung (Abbildung 5.3c) und der feinsten Fraktion (Abbildung 5.3a) sind keine großen Unterschiede feststellbar.

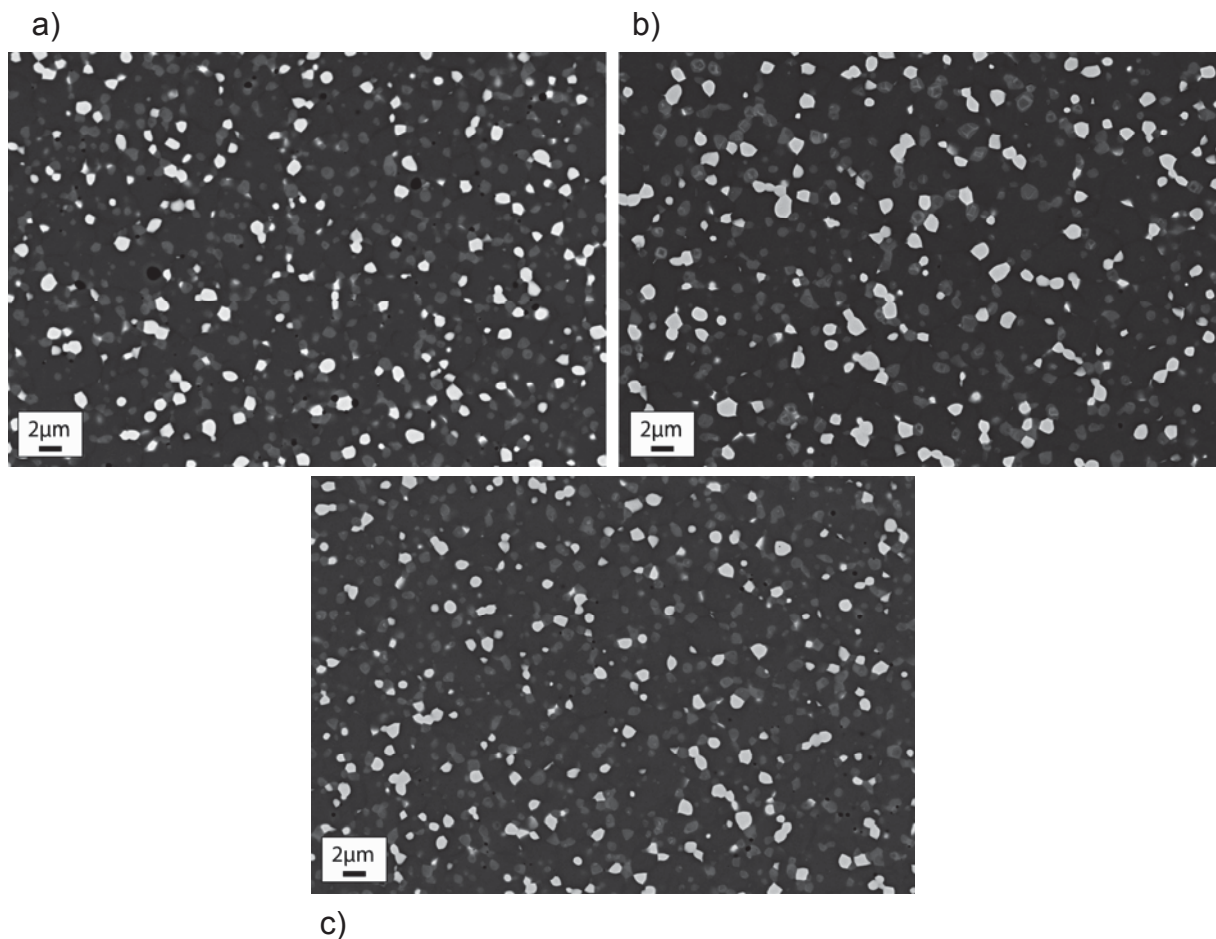


Abbildung 5.3: Vergleich der vergüteten Mikrostruktur: a) $< 56 \mu\text{m}$, b) $> 355 \mu\text{m}$, und c) Standardpulververteilung (REM im RE Mode)

Die Größenunterschiede sind in einer Karbidgrößenverteilung in Abbildung 5.4 verdeutlicht. In Abbildung 5.4 ist der Flächenanteil der jeweiligen Phase über der Klasse aufgetragen, wobei eine Klasse einen Größenbereich von $0,7 \mu\text{m}$ überstreicht. Bei allen drei hier exemplarisch gezeigten Pulverfraktionen sind die meisten Karbide (M_6C und MC) in der Klasse 2, d.h. in einem Größenbereich von $0,7\text{-}1,4 \mu\text{m}$, zu finden, wobei die Fraktion $<56 \mu\text{m}$ im Vergleich zur Fraktion $>355 \mu\text{m}$ stets einen höheren Anteil aufweist. Mit steigender Klasse ist ein rascher Abfall des Flächenanteils zu verzeichnen. Die Fraktion $>355 \mu\text{m}$ weist dabei die breiteste Verteilung auf. Hier sind noch Karbide in der Klasse 7 ($4,2\text{-}4,89 \mu\text{m}$) bzw. 8 ($4,9\text{-}5,59 \mu\text{m}$) zu finden. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass bei allen Stählen die Anteile in den größeren Klassen vorwiegend durch Karbidclusterbildungen entstanden sind, wobei diese bei der Fraktion $>355 \mu\text{m}$ die größten Auswirkungen zeigen. Es kann festgehalten werden, dass die gröberen Strukturen der größeren Pulverteilchen größere Karbide im weiteren Verarbeitungsprozess induzieren. Der Gesamtkarbidgehalt ist bei allen Pulverfraktionen vergleichbar hoch und liegt bei

20 Vol%, wobei ~10 Vol% auf die MC Karbide und ~10 Vol% auf die M₆C Karbide entfallen.

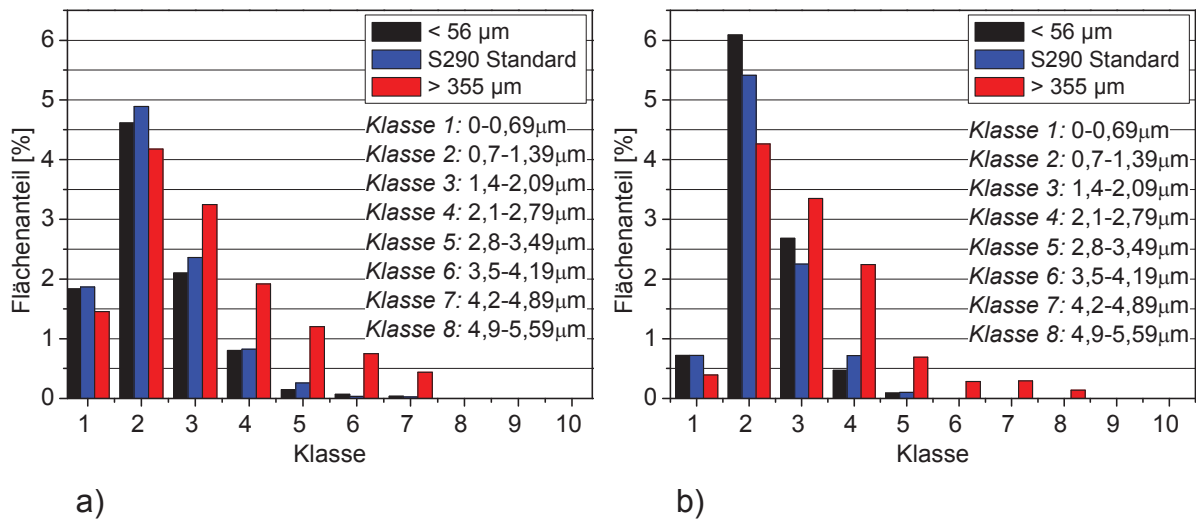


Abbildung 5.4: Karbidgrößenverteilung vergüteter Zustand, a) MC- und b) M₆C- Verteilung; Vergleich feinste, grösste und Standardpulververteilung

In Abbildung 5.5 sind die Härte-Anlasskurven der Pulverfraktion <56 µm, >355 µm und der Standardpulververteilung für die Härtetemperatur von 1190°C dargestellt. Alle Kurven sind nahezu identisch und bewegen sich in einem Streubereich von etwa 0,5 HRC d.h. im Bereich der Messungenauigkeit. Das Sekundärhärtemaximum liegt mit einem Härtewert von knapp über 70 HRC im Bereich von 520°C. Bei höheren Anlasstemperaturen überaltert die größte Fraktion langsamer, was sich in einem nicht so steilen Abfall der Kurve bemerkbar macht.

Neben Mikrostrukturcharakterisierungen wurde auch die Bruchzähigkeit ermittelt. Alle ermittelten Werte liegen im Bereich von 9 MPam^{1/2} (Abbildung 5.6). Den höchsten Wert hat dabei die feinste Fraktion erreicht. Die Streuung der Werte ist gering und liegt bei ca. 0,5 MPam^{1/2}, so dass kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit der Pulverfraktion erkennbar ist. Die Unterschiede in den Karbidstrukturen, insbesondere zwischen den Fraktionen <56 µm und >355 µm (Abbildung 5.3), haben somit keinen nennenswerten Einfluss auf die Bruchzähigkeit.

Um den Einfluss der Karbidabstände einschätzen zu können wurde mit Hilfe der bruchmechanischen Irwin Näherung [72] der Radius der plastischen Zone r_p abgeschätzt.

Gleichung 5.2

$$r_p = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2$$

In Gleichung 5.2 stellt K_{IC} den Bruchzähigkeitswert in $[MPam^{1/2}]$ und σ_y die Fließgrenze in $[MPa]$ dar. Die Berechnung ergab, dass die Größe der plastischen Zone ($\sim 0,6 \mu m$) kleiner ist als die mittleren Karbidabstände. Somit wird die Bruchzähigkeit vorwiegend von der Matrix bestimmt [20, 73, 74], die aber von der Pulverfraktion unabhängig ist und somit das annähernd gleiche Bruchzähigkeitsniveau aller Stähle erklärt. Tendenziell weist die feinste Fraktion den größten Bruchzähigkeitswert auf. Diese Tendenz könnte einerseits auf die kleineren Karbidclustergrößen aber auch auf die geringfügig größeren mittleren Karbidabstände zurückzuführen sein. Letzteres ist erklärbar durch die Wechselwirkung zwischen dem Spannungsfeld um die Karbide und der plastischen Zone vor der Risspitze. Je größer die Karbidabstände sind, desto geringer ist dieses Wechselspiel und desto mehr Matrix muss bei Rissfortschritt bis zum nächsten Karbid verformt werden. Dies erfordert einen höheren Energieumsatz, was eine etwas höhere Bruchzähigkeit ergibt.

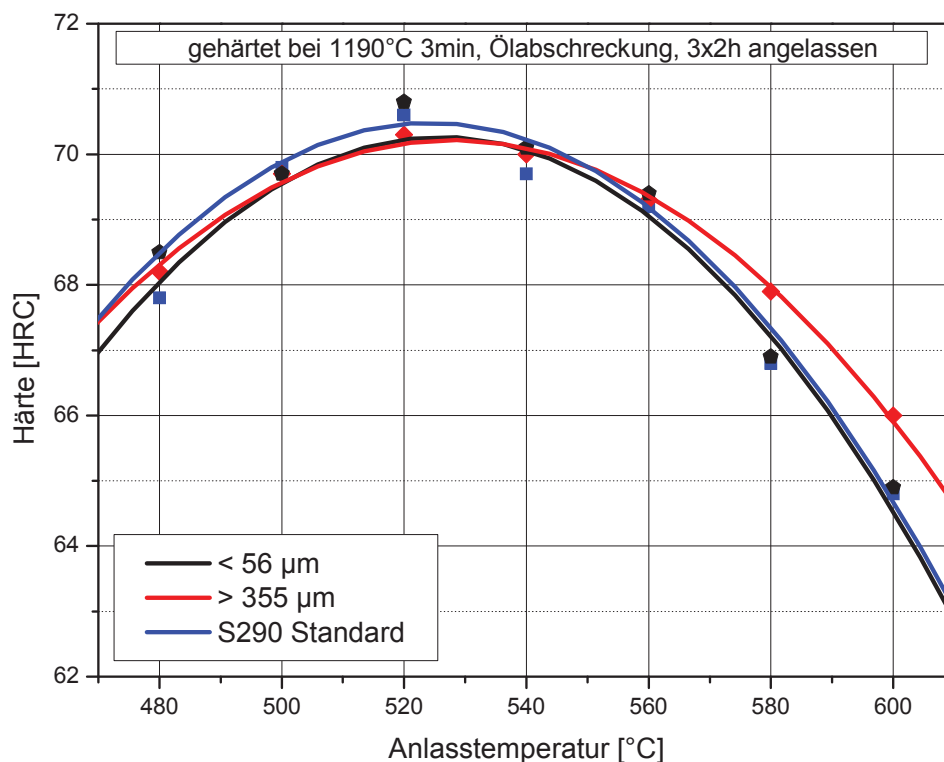


Abbildung 5.5: Vergleich des Härte-Anlassverhaltens des $<56 \mu m$, $>355 \mu m$ und des S290 PM Standardmaterials. Härtetemperatur $1190^\circ C$ 3 min, in Öl abgeschreckt, jeweils 3 x 2 h angelassen

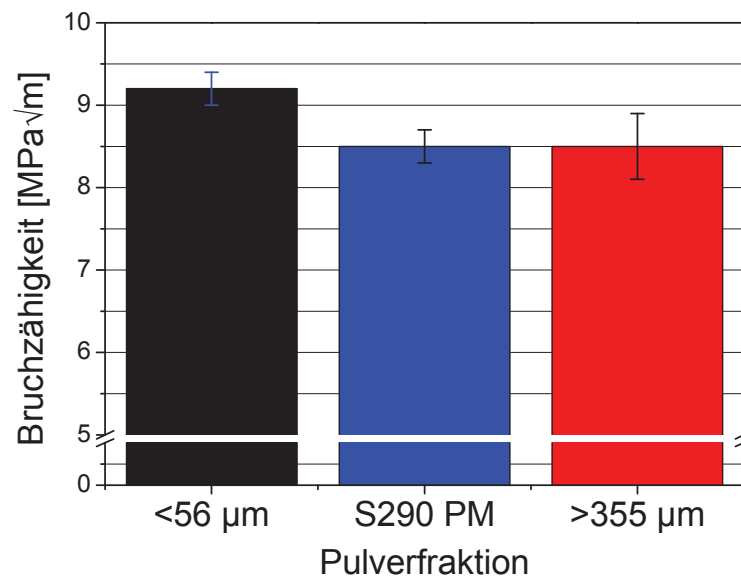


Abbildung 5.6: Bruchzähigkeitsvergleich der vergüteten Proben <56 μm, >355 μm und S290 PM

Zusammenfassend haben die Untersuchungen dargelegt, dass kein signifikantes Verbesserungspotential für die hier untersuchten statisch-mechanisch technologischen Eigenschaften durch eine weitere Verkleinerung des schon sehr feinen Standardpulvers unter Anwendung der derzeitigen Herstellparametern gegeben ist, d.h. zur Zeit besteht ein Optimum zwischen Pulvergrößenverteilung und Herstellung. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die dynamischen Eigenschaften, die hier nicht Gegenstand der Untersuchungen waren, stark durch die Karbidgrößen beeinflusst werden. Dabei führen große Karbide schneller zum Versagen als kleinere. Demzufolge ist auch hinkünftig die Vermeidung von sehr großen Pulverteilchen sehr ratsam, da die Untersuchungen eindeutig gezeigt haben, dass große Pulverteilchen auch große Karbide bzw. Karbidcluster induzieren.

5.2 Höherer Primärkarbidgehalt in S290 PM

Ausgehend vom pulvermetallurgisch hergestellten Böhler S290 Microclean® (siehe Kapitel 4.1) wurden Modelllegierungen mit höherem Primärkarbidgehalt entwickelt. Dabei war Voraussetzung, dass jeweils die gleiche Matrixzusammensetzung, wie sie der S290 PM derzeit aufweist, erhalten wird. Dazu wurden mit Hilfe einer Aufmischungsrechnung, wie sie bei der Entwicklung von Laserlegierungen zur Anwendung kommt, Legierungszusammensetzungen festgelegt, deren Ergebnisse mit Thermo-Calc überprüft wurden. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieselbe Matrixzusammensetzung nur mit einem Mengenverhältnis von MC zu M_6C von ~1,67 realisierbar ist. Insgesamt wurden fünf Variationen mit 20 bis 27 Vol%

Primärkarbiden berechnet, von denen zwei Legierungen (Var2 mit 22 Vol% und Var4 mit 25 Vol%) hergestellt wurden. In Tabelle 5.1 ist die SOLL/IST Zusammensetzung der beiden Modelllegierungen zusammengefasst. Mit steigendem Primärkarbidgehalt verändert sich vor allem der Kohlenstoff-, Vanadium-, Wolfram- und Kobaltgehalt.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der Legierungen Var2 und Var4 – Vergleich Soll/Ist in [m%]

		W	Mo	V	Co	Cr	C	Fe	Karbid-Gehalt [Vol%]
Var2	SOLL	15,71	2,68	5,73	10,5	3,78	2,21	bal.	22
	IST	15,91	2,55	5,85	10,4	3,73	2,19	bal.	23
Var4	SOLL	17,34	2,94	6,56	9,96	3,81	2,45	bal.	25
	IST	17,76	2,81	7	9,96	3,69	2,4	bal.	26

Die vergütete Mikrostruktur der beiden Legierungen ist in Abbildung 5.7 (Var2) und Abbildung 5.8 (Var4) dargestellt. In der martensitischen Matrix sind MC (dunkler Grauwert) und M_6C Karbide (heller Grauwert) eingebettet. Im Vergleich zum S290 PM (Abbildung 4.2) ist besonders bei Var4 (Abbildung 5.8) der deutlich höhere Primärkarbidgehalt zu erkennen. Eine bildanalytische Auswertung hat bei Var2 einen Volumenanteil von 23 Vol% und bei Var4 einen von ~26 Vol% ergeben. Die Werte stimmen sehr gut mit den thermodynamischen Berechnungen überein (siehe Tabelle 5.1). Dabei ist es zu keiner großen Änderung der Karbidgrößenverteilung im Vergleich zum S290 PM gekommen, wie in Abbildung 5.9 für die M_6C und MC Karbide gezeigt wird. Das Maximum der Verteilung ist jeweils unverändert der Klasse 2 (0,7 bis 1,39 μm) zu zuordnen. Zu beachten ist, dass die Größenverteilung karbidtypengetrennt aufgenommen wurde und Clusterbildung untereinander nicht darstellt. Ganz klar ist zu beobachten, dass Var4 eine höhere Anzahl von Clustern aufweist, als es bei der Var2 bzw. beim S290 PM der Fall ist.

Trotz dem höheren Primärphasenanteil ist es jedoch zu keiner Härtesteigerung im vergüteten Zustand gekommen, wie das Härte-Anlassverhalten für verschiedene Austenitisierungstemperaturen in Abbildung 5.10 (Var2) und Abbildung 5.11 (Var4) zeigt. Selbst eine Härtetemperatur von 1220°C führt zu keiner Anhebung des Kurvenmaximums. Die Ansprunghärten variieren sehr stark mit der Härtetemperatur was auf die unterschiedlichen Restaustenitgehalte zurückzuführen ist. Während bei Var2 die Position des Sekundärhärtepeaks identisch mit dem S290 PM ist, sind bei

Var4 die Kurven bei den niedrigen Austenitisierungstemperaturen zu geringeren Temperaturen verschoben.

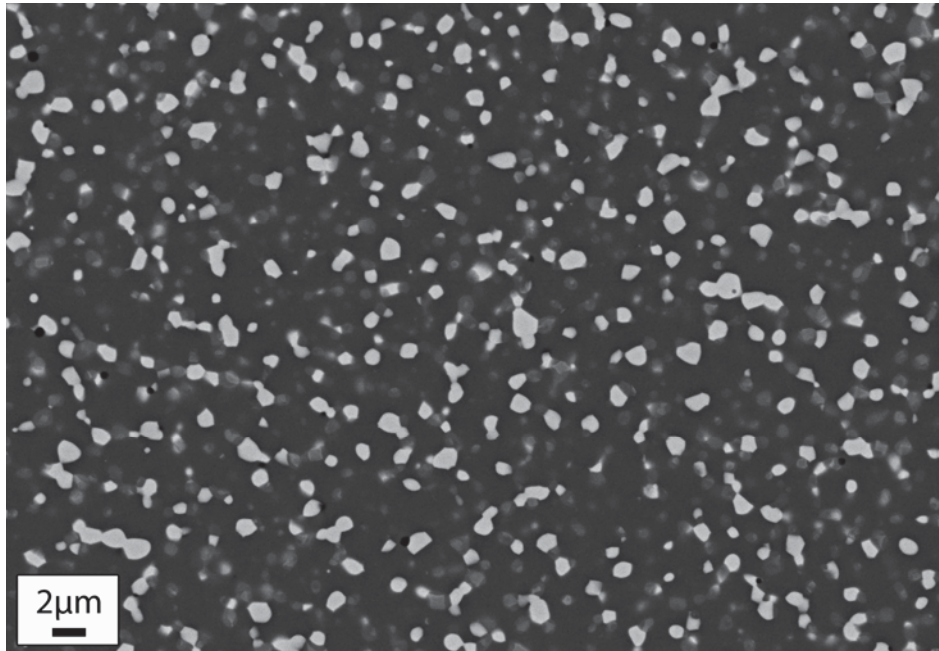


Abbildung 5.7: Mikrostruktur der Legierung Var2 im vergüteten Zustand (1100°C, 3x 2h 520°C)

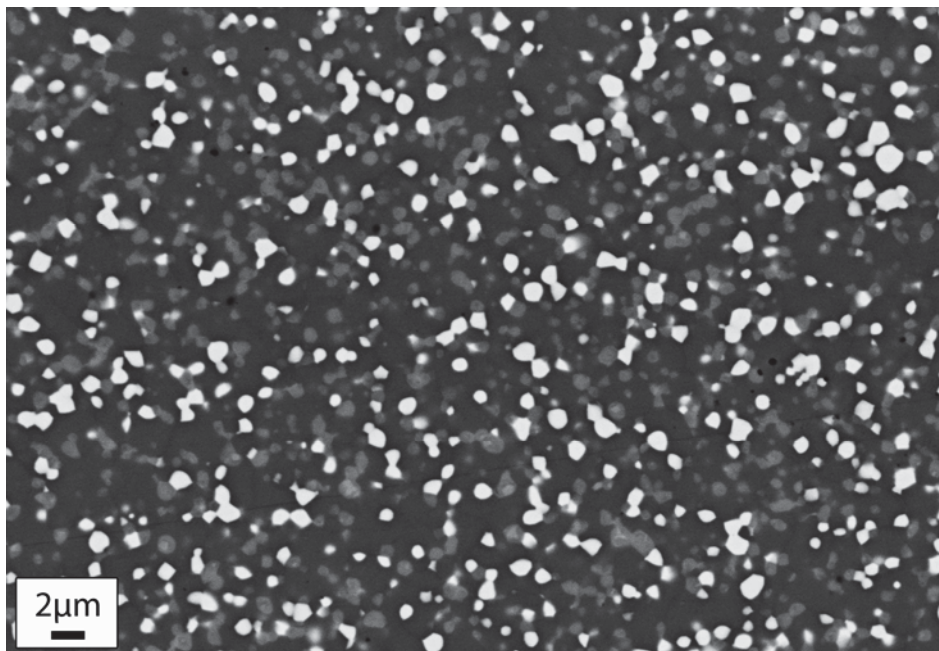
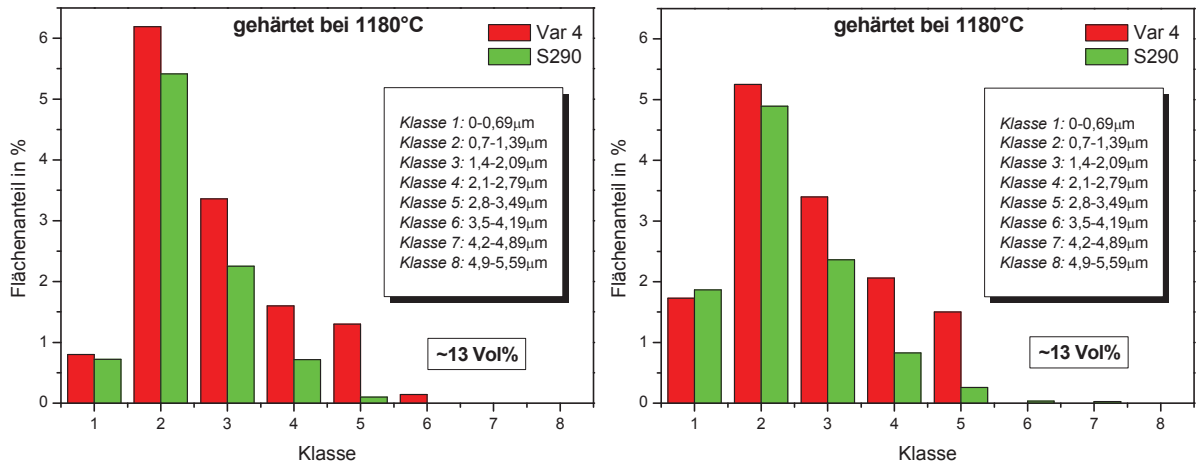


Abbildung 5.8: Mikrostruktur der Legierung Var4 im vergüteten Zustand (1180°C, 3x 2h 520°C)



a)

b)

Abbildung 5.9: Karbidgrößenverteilung der Legierung Var4 (rote Balken) im Vergleich zum S290 PM (grüne Balken); a) M_6C - und b) MC-Karbid

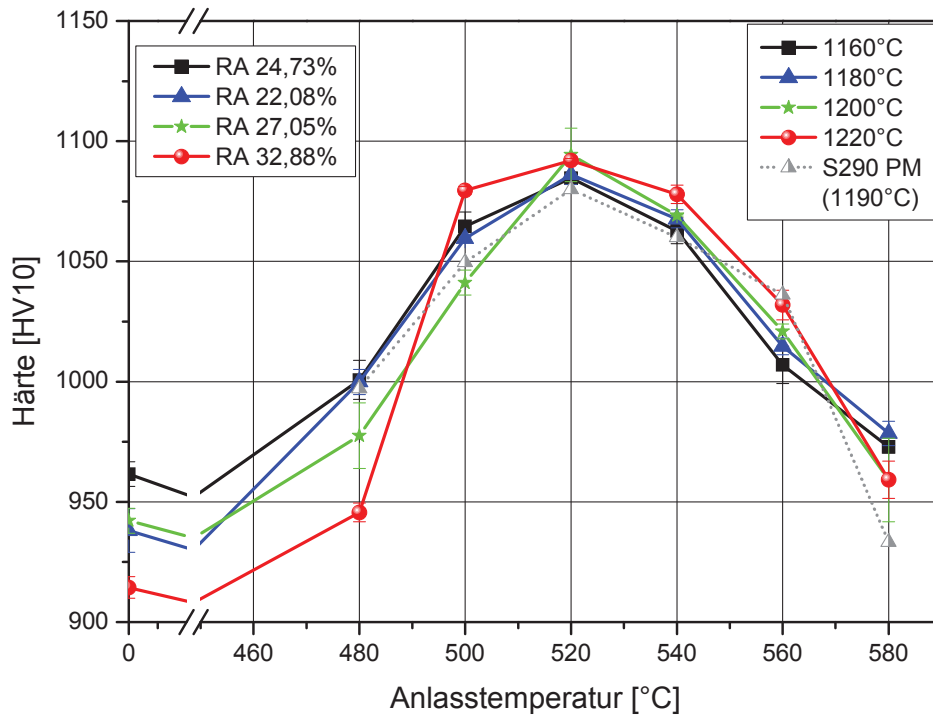


Abbildung 5.10: Härte-Anlass-Verhalten der Legierung Var2 bei verschiedenen Austenitisierungstemperaturen. Als Vergleich ist die Kurve des S290 PM eingezeichnet. Die angegebenen Restaustenitgehalte (RA) sind Messungen im abgeschreckten Zustand

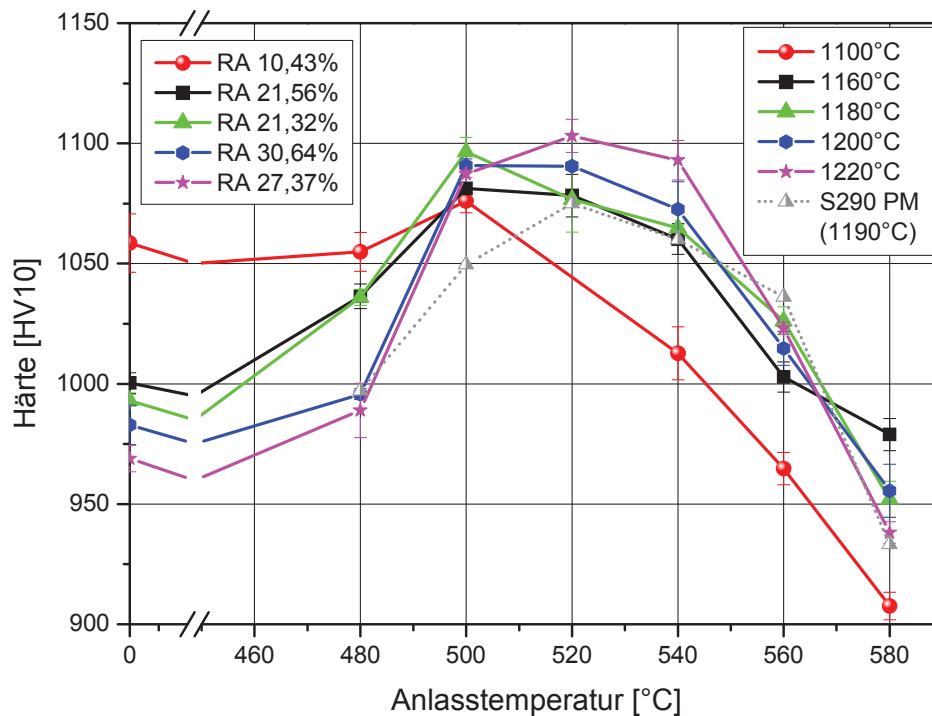


Abbildung 5.11: Härte-Anlass-Verhalten der Legierung Var4 bei verschiedenen Austenitisierungstemperaturen. Als Vergleich ist die Kurve des S290 PM eingezeichnet. Die angegebenen Restaustenitgehalte (RA) sind Messungen im abgeschreckten Zustand

Neben dem Härte-Anlassverhalten wurden auch mechanische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden Bruchzähigkeitsmessungen, Zugversuche und Stauchtests vorgenommen. Aus produktionstechnischen Gründen stand bei Var2 zu wenig Material für die Probenfertigung zur Verfügung, sodass hier keine Werte vorliegen. In Tabelle 5.2 sind somit nur die Ergebnisse der Messungen von Var4 zusammengefasst. Im Vergleich zum S290 PM sind keine großen Veränderungen feststellbar. Einzig die Zugfestigkeit hat einen deutlich geringen Wert ergeben. Die Druckeigenschaften zeigen eine leichte Steigerung wie ein Stauchkurvenvergleich in Abbildung 5.12 zeigt. Daraus ergibt sich eine Erhöhung der Druckfließgrenze $R_{p0,2}$ von knapp 30 MPa und eine E-Modulsteigerung von 8 GPa. Der Bruchzähigkeitswert K_{IC} ist um $0,4 \text{ MPam}^{1/2}$ geringer.

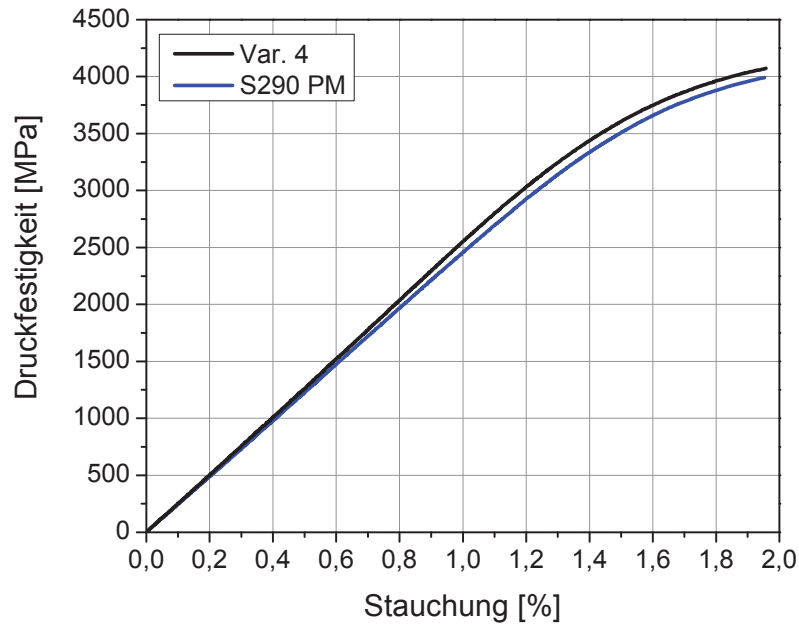


Abbildung 5.12: Stauchkurvenvergleich Var4 mit S290 PM. Versuch wurde nicht bis zum Bruch der Proben gefahren, sondern bei knapp 2% Stauchung abgebrochen

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der mechanischen Untersuchungsergebnisse Var4 / S290 PM

	Bruchfestigkeit R_m [MPa]	Druckfließgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Druck E- Modul [GPa]	Bruchzähigkeit [MPam ^{1/2}]	Karbidgehalt [Vol%]
Var4	1277	3880	254,3	8,6	~26
S290	2063	3854	246,7	9	~20

5.3 Einbringen von Nitriden

Wie bereits im Literaturteil (Kapitel 2.4) erläutert, ist die grundsätzliche Stickstofflöslichkeit in Stählen sehr gering. Nur Legierungstechnisch und durch den Einsatz spezieller Herstellmethoden gelingt es, höhere Gehalte einzustellen. Die Pulvermetallurgie bietet dazu einen sehr nützlichen Weg. Des Weiteren besitzen Nitride auf Grund ihrer höheren thermodynamischen Stabilität die Eigenschaft, feinere und homogenere Strukturen als Karbide auszubilden.

5.3.1 Nitrieren von S290 PM

5.3.1.1 Hochtemperaturnitrieren

Da keine Erfahrungswerte über das Nitrieren von sehr hochlegierten Werkzeugstahllegierungen vorlagen, wurden ausgedehnte Nitrierstudien am System S290 PM durchgeführt. Zu Beginn wurde eine Hochtemperaturnitrierung bei 1100°C unter reiner Stickstoffgasatmosphäre für 1 h an einem Standardpulver durchgeführt. Dabei wurde ein Stickstoffgehalt von 0,88 m% aufgenommen, wie die Analyse am gehipten Material ergab. Eine genaue Darstellung der Ergebnisse ist in [75] zu finden. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse gezeigt.

Die sich eingestellte Mikrostruktur ist in Abbildung 5.13 abgebildet. Durch die Stickstoffaufnahme haben sich die ursprünglichen MC Karbide in eine feinere M(C,N) Karbonitridstruktur umgewandelt, wie dies auch deutlich in der Karbidgrößenverteilung, beispielhaft für den gehärteten Zustand, zu sehen ist (Abbildung 5.14). Die Morphologie der M_6C Karbide hat sich von der anfänglich rundlichen Ausbildung (siehe Abbildung 4.2) zu blockartigen Formen verändert. Ferner ist das Maximum der Größenverteilung von der Größenklasse 2 zur Klasse 3 verschoben (Abbildung 5.14b).

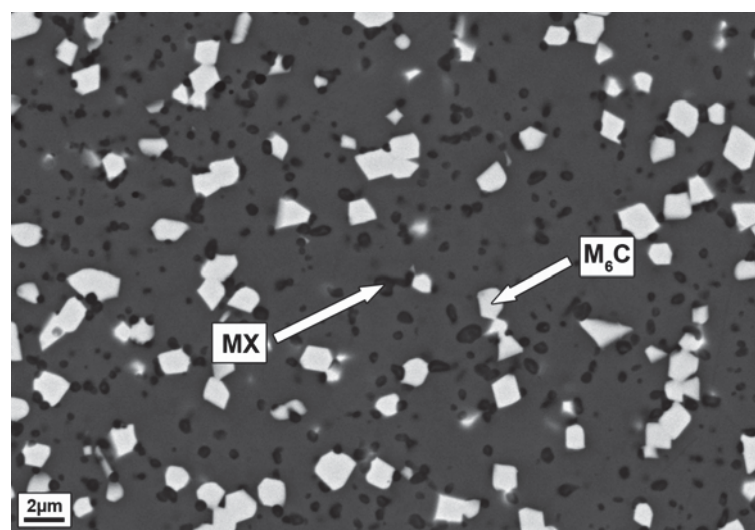


Abbildung 5.13: Mikrostruktur des hochtemperaturnitrierten S290 PM im gehärteten Zustand [75]

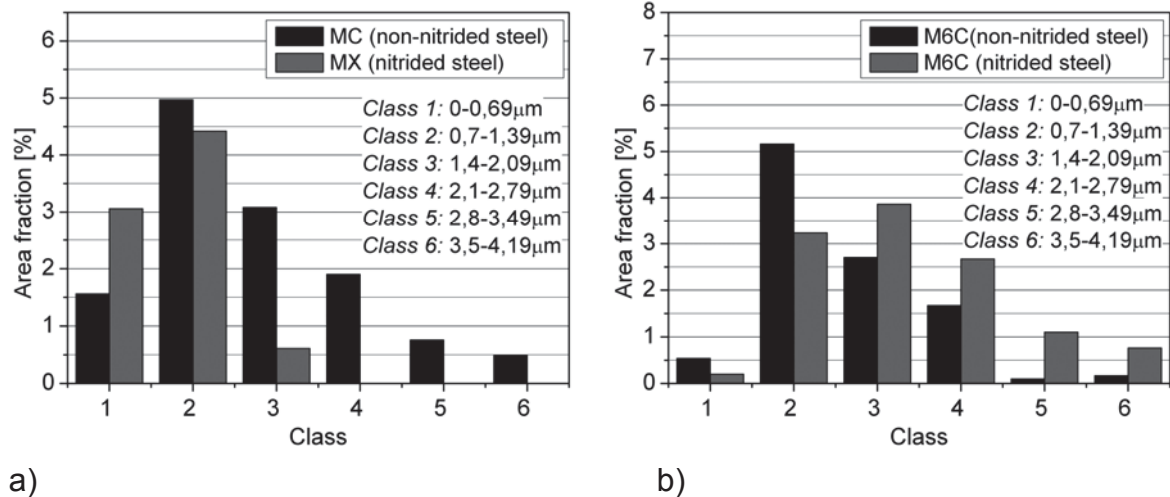


Abbildung 5.14: Karbidgrößenverteilung im gehärteten Zustand a) MC bzw. MX = M(C,N) b) M₆C [75]

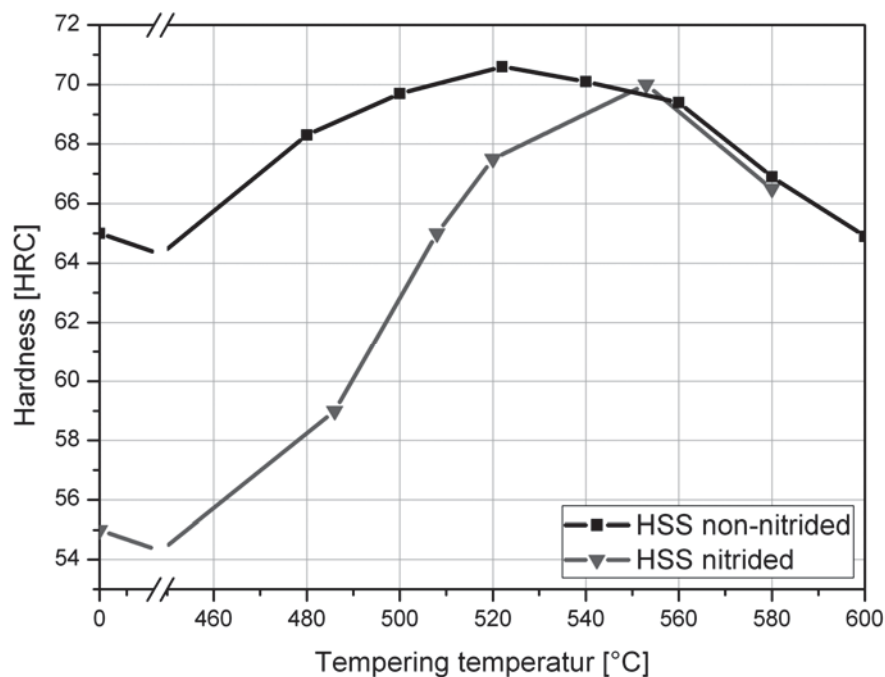


Abbildung 5.15: Härte-Anlassverhalten des Hochtemperaturnitrierten S290 PM im Vergleich zum unnitrierten S290 PM. Härtetemperatur 1180°C für 3 min, jeweils 3x 2 h angelassen [75]

Das Härte-Anlassverhalten (Abbildung 5.15) hat sich dahingehend verändert, dass der Sekundärhärtebuckel zu etwas höheren Temperaturen verschoben ist. Es ist jedoch zu keiner Härtesteigerung gekommen.

Für eine genaue Phasencharakterisierung wurden TEM Untersuchungen am ARC Seibersdorf durchgeführt. Untersucht wurden der weichgeglühte und der gehärtete (Härtetemperatur 1180°C, 3 min, Ölabschreckung) Zustand. Aus umfangreichen EDX

Analysen und Elektronenbeugungsaufnahmen wurden im weichgeglühten Zustand M_6C , $M_{23}C_6$ und Karbonitride $M(C,N)$ (Abbildung 5.16) identifiziert. Im gehärteten Zustand (Abbildung 5.17) wurden nur mehr M_6C und $M(C,N)$ Phasen neben der metallischen Matrix gefunden. Dabei wurde das M_6C im weichgeglühtem Zustand dem kubischen Kristallgittertyp Fe_3W_3C und im gehärteten Zustand vorwiegend dem Gittertyp Fe_6W_6C aber auch dem Fe_3W_3C zugeordnet. Das $M(C,N)$ ist im weichgeglühten Zustand mit dem Gittertyp V_8C_7 vergleichbar und im gehärteten dem V_4C_3 Gittertyp zugeordnet. Eine Zusammenfassung der quantitativen EDX Analysen aller Phasen in den verschiedenen Wärmebehandlungszuständen zeigt Tabelle 5.3. Im weichgeglühten Zustand ist beinahe das gesamte Chrom im $M_{23}C_6$ Karbid gelöst. Durch den Härtingsprozess und somit dem Auflösen des Glühkarbids verteilt sich das Chrom auf die anderen drei Phasen (M_6C , $M(C,N)$ und Matrix). Am wenigsten nimmt dabei das M_6C Karbid mit nur knapp 1% auf. Ein Großteil des freiwerdenden Wolframs wird von der Matrix aufgenommen. Der Rest verteilt sich auf das M_6C und das $M(C,N)$. Das Karbonitrid $M(C,N)$ besitzt einen großen Zusammensetzungsbereich. Neben Vanadium liegt auch eine Anreicherung an Wolfram sowie geringere Anteile an Eisen, Chrom und Molybdän vor. Im weichgeglühten Zustand sind die Anteile von Chrom und Molybdän sehr gering. Durch den Härtingsprozess, und somit dem Auflösen von Karbiden, erfährt die Matrix eine Anreicherung von Legierungselementen, wie der gehärtete Zustand in Tabelle 5.3 zeigt. Kobalt ist nur in der Matrix zu finden und wird nicht von den Karbiden bzw. den Karbonitriden aufgenommen.

Die Elementverteilungen, im Speziellen die des Stickstoffs, wurden mit EFTEM Mapping (Energy filtered TEM) und EELS Analysen festgestellt. In Abbildung 5.18 (weichgeglühter Zustand) und Abbildung 5.19 (gehärteter Zustand) sind Ergebnisse des EFTEM Mapping dargestellt. Das jeweils linke obere Teilbild stellt den Ausschnitt im Hellfeldkontrast dar, in dem die verschiedenen Phasen farbig markiert wurden. Aus den Elementmapping geht eindeutig hervor, dass Stickstoff nur in den $M(C,N)$ Karbonitriden gelöst ist. Der Kontrast auf dem M_6C Karbid ist auf Kontaminationseffekte zurückzuführen. Die EELS Analyse (Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie) misst den Energieverlust der inelastisch gestreuten Elektronen, der für jede Atomsorte charakteristisch ist. Diese Methode ist besonders sensitiv auf die Detektion von leichten Elementen wie z.B. Stickstoff. Die Energieverlustkante des Stickstoffs liegt bei 400 eV. Aus den Analysen wird eindeutig bestätigt, dass Stickstoff nur in den Karbonitriden gelöst ist, wie ein Spektrumvergleich aller Phasen, beispielhaft für den weichgeglühten Zustand, in Abbildung 5.20 zeigt.

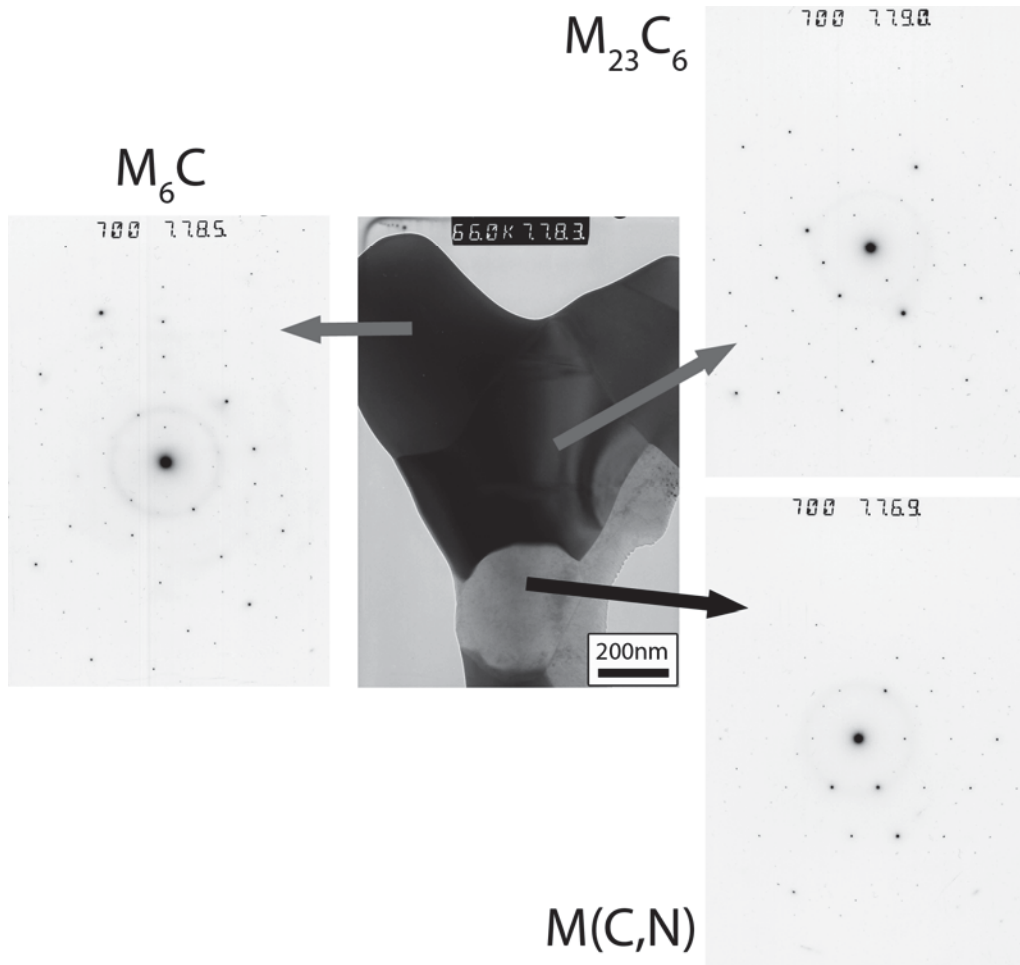


Abbildung 5.16: TEM Hellfeldaufnahme (Bild Mitte) des nitrierten S290 PM (weichgeglüht). Die Ausscheidungen wurden mittels Beugungsbildern identifiziert

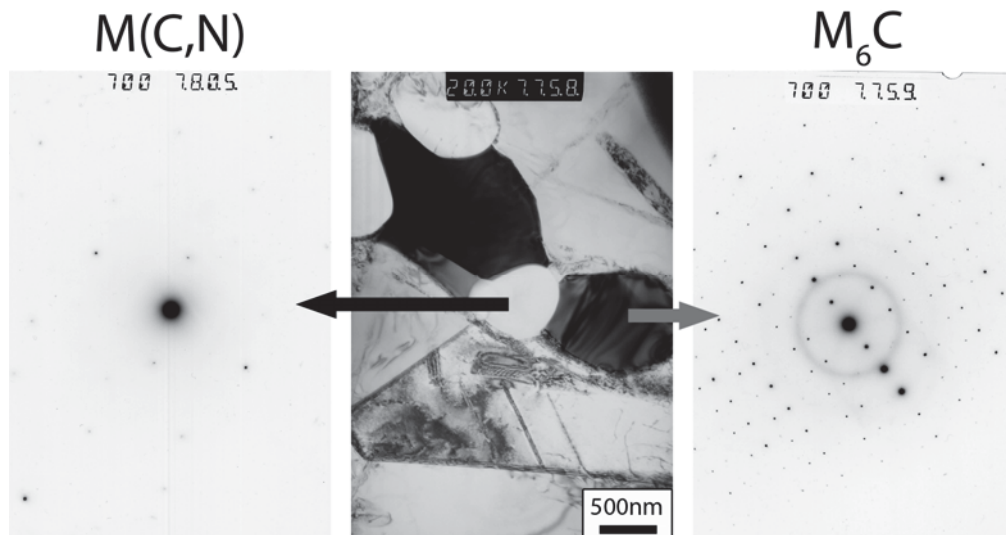


Abbildung 5.17: TEM Hellfeldaufnahme (Bild Mitte) des nitrierten S290 PM (gehärtet). Die Ausscheidungen wurden mittels Beugungsbildern identifiziert

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der quantitativen EDX-Analysen aller Phasen, die im Zuge der TEM Untersuchung aufgenommen wurden. Die EDX Messungen wurden an gedünnten Folien durchgeführt. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die gemessenen Werte auch einige (geringe) Einflüsse der Umgebung (Matrix, andere Ausscheidungen) beinhalten

<u>Weichgeglüht:</u>		<u>Gehärtet:</u>	
-M ₆ C- Typ	ca. 50 - 80% W 12 - 20% Fe 3,5% Mo Spuren v. Cr und V	-M ₆ C- Typ	ca. 78 - 80% W 11 - 13% Fe 2 - 5% Mo ca.1% Cr Spuren v. V
-M ₂₃ C ₆ -Typ	ca. 50 - 65% Fe 10 - 20% W 6 - 15% Cr Spuren v. Mo	-M(C,N)	ca. 37- 40% V 43 - 49% W 5 - 6% Cr 3 - 5% Fe 2 - 4% Mo
-M(C,N)	ca. 34 - 70% V 20 - 50% W 6 - 8% Fe; wenig Cr, Spuren v. Mo	<u>-Matrix</u>	ca. 65 – 70% Fe 15 – 17% W 13 – 14% Co 2 – 3 % Cr V, M < 1%
<u>-Matrix</u>	ca. 60 – 80% Fe 11 – 19% Co		

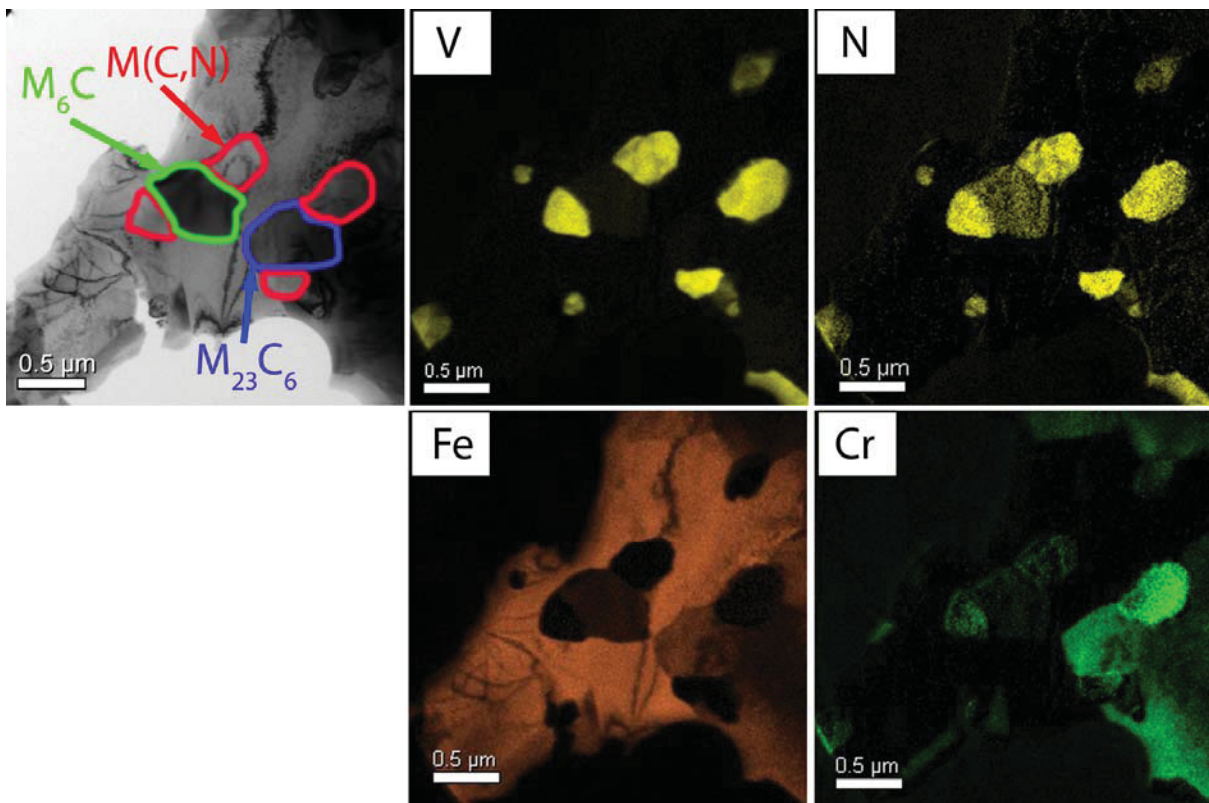


Abbildung 5.18: EFTEM Mapping des hochtemperaturnitrierten S290 PM (weichgeglühter Zustand)

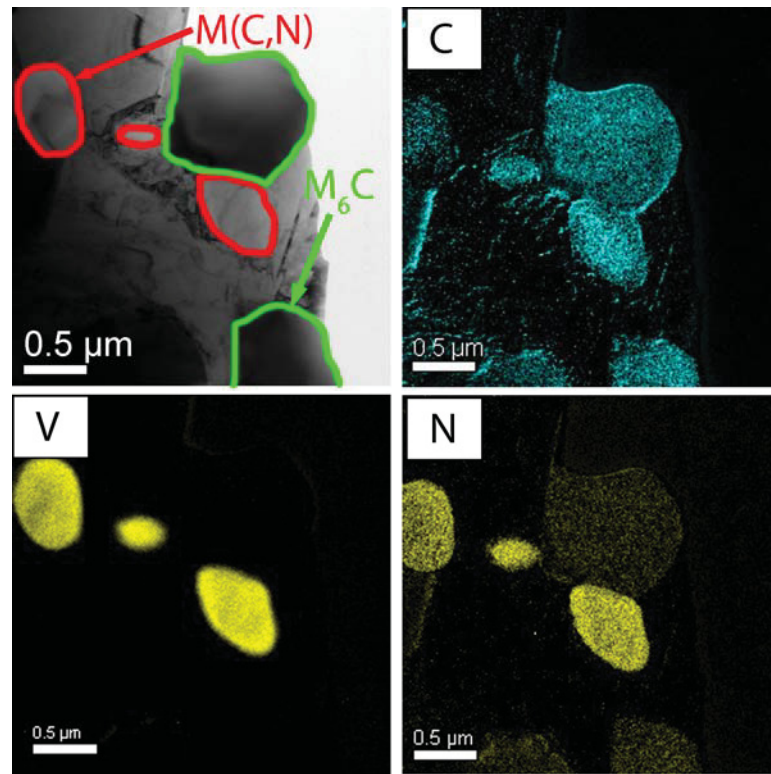


Abbildung 5.19: EFTEM Mapping des hochtemperaturnitrierten S290 PM (gehärteter Zustand)

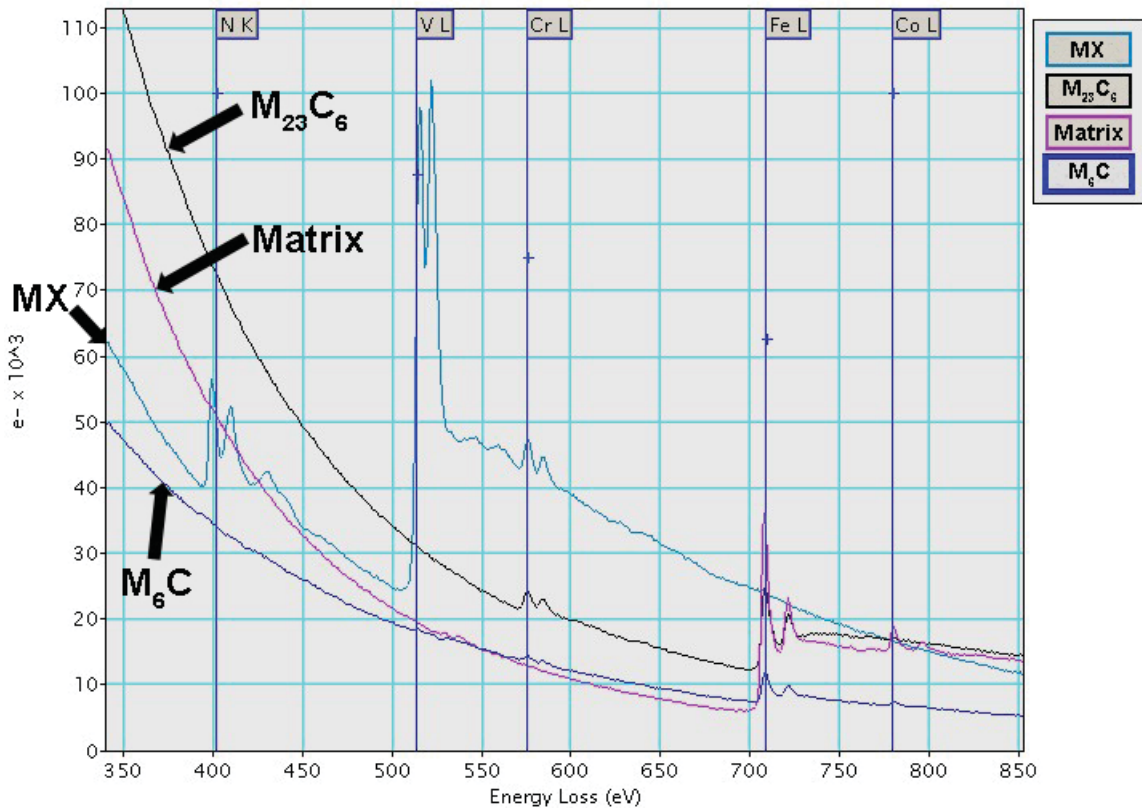


Abbildung 5.20: EELS Spektrenvergleich aller Phasen (weichgeglühter Zustand)

Zusammenfassend hat die Hochtemperaturnitrierung gezeigt, dass es möglich ist, Stickstoff in den ledeburitischen S290 PM einzubringen. Dabei haben sich die MC Karbide in feinere $M(C,N)$ Karbonitride umgewandelt, was einen Gewinn darstellt. Hingegen sind die M_6C Karbide stark vergrößert, was als Verlust gewertet wird. Des Weiteren kam es durch die hohe Temperatureinwirkung und der nicht bewegten Pulverschüttung zu einem Zusammenbacken der Pulverkörner. Daher wurde der Prozess auf eine Niedertemperaturnitrierung umgestellt.

5.3.1.2 Niedertemperaturnitrierung (hohe Gasdurchflussrate)

Die Niedertemperaturnitrierung wurde bei einer Temperatur von 560°C unter einer Ammoniak-Stickstoffgasmischung für Nitrierzeiten bis 20 h durchgeführt.

Da keine Erfahrungswerte für die Niedertemperaturnitrierung von hochlegierten Schnellarbeitsstählen vorlagen, wurde eine Parameterstudie am S290 PM durchgeführt, um ein Gefühl für die Stickstoffaufnahme zu bekommen. Die ersten Nitrierungen wurden mit einem sehr hohen Gasdurchfluss (290 l/h) für Nitrierzeiten von 0,5-2-6 h durchgeführt. Dabei wurden Stickstoffgehalte von 0,44 m% bis 3,45 m% im Pulver festgestellt (siehe Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Pulver Stickstoffanalysen der ersten Niedertemperaturnitriercharge (hohe Gasdurchflussrate) des S290 PM

S290	N [m%]
0,5h Pulver	0,44
2h Pulver	1,95
6h Pulver	3,45

REM Untersuchungen der Pulver haben gezeigt, dass es im Vergleich zum unnitriertem S290 PM (Abbildung 5.21b) zu einer massiven Belegung der Pulveroberfläche gekommen ist, wie dies exemplarisch für den 6 h nitrierten S290 PM in Abbildung 5.21a zu sehen ist. Aus EDX Messungen haben sich stickstoffreiche Phasen ergeben, wie dies das Spektrum in Abbildung 5.22 zeigt. Eine durchgeführte XRD Untersuchung hat neben Martensit, Austenit und MC-Karbiden diese Phase als $\text{Fe}_4\text{N}_{0,94}$ identifiziert (Abbildung 5.23). Die Morphologie der Nitridbelegung entspricht dem in der Literatur beobachteten Wachstumsablauf, nach dem die Schichtausbildung an mehreren Stellen zugleich beginnt und erst im Laufe der Nitrierung zu einer geschlossenen Schicht zusammenwächst (siehe Abbildung 2.12) [33]. In den Pulverkörnern selbst konnte mittels EDX kein Stickstoff nachgewiesen werden (Nachweisgrenze bei ~ 3 m%). Es gibt ab auch keine Anzeichen für bereits

gebildete Nitride (Abbildung 5.24). Es liegt die typische eutektische Erstarrungsstruktur mit einigen blockartigen Karbiden vor. Nach einigen Versuchen stellte sich heraus, dass mittels einer metallografischen Ätzung stickstoffreiche Bereiche im Pulver sehr gut nachgewiesen werden können. Hierbei wurden verschiedene Ätzmittel getestet. Die besten Ergebnisse hat dabei die kaltgesättigte Pikrinsäure+HCL ergeben. In Abbildung 5.25 ist die geätzte Struktur des 6 h nitrierten S290 PM Pulvers zu sehen. Es kann zwischen unterschiedlichen Ätzfarben unterschieden werden. Dabei stellt die ungleichmäßig angeätzte dunkelblaue Färbung die Diffusionszone (DS) und die in der Struktur gleichmäßig ausgebildete braune Färbung die Verbindungsschicht (VS) dar. Die Grenzfläche zwischen Verbindungsschicht und Pulverkorn ist scharf (siehe Pulverkorn mit der Bezeichnung VS), während die Diffusionszone einen stetig abnehmenden Übergang zum unnitrierten Kern ausbildet (vergleiche großes Pulverkorn in der Mitte des Bildes). Die an allen Pulverkörnern im REM beobachtete Nitridbelegung wurde ätztechnisch nicht nachgewiesen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese einerseits sehr klein ist ($<2\ \mu\text{m}$) und andererseits auf Grund ihrer Sprödigkeit bei der Präparation abgelöst werden kann. Vorwiegend an kleinen Pulverteilchen wird teilweise eine geschlossene Nitridschicht beobachtet. Große Pulverkörner zeigen meist eine ringförmige Diffusionszone, wohingegen kleine Körner komplett nitriert sind, entsprechend des möglichen Diffusionsweges.

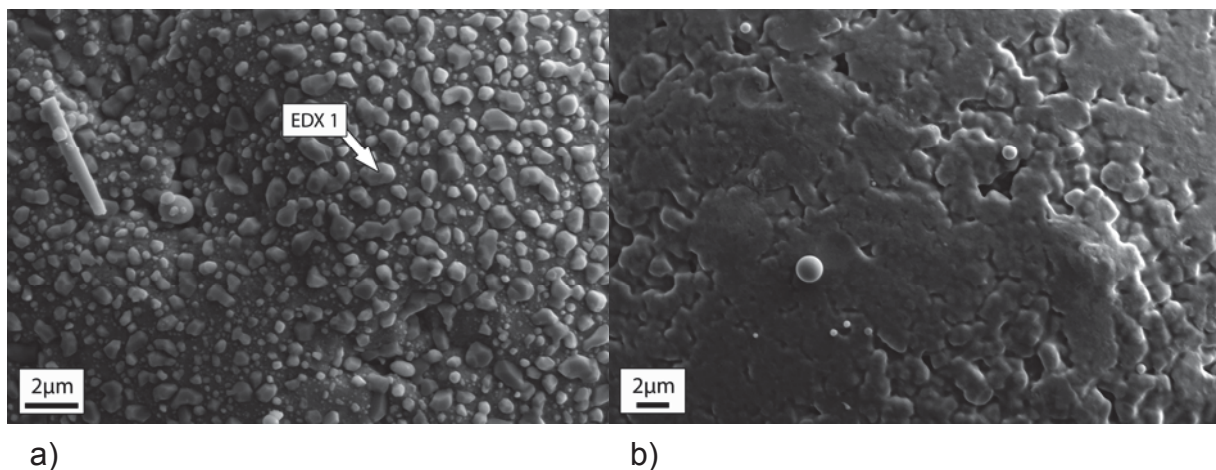


Abbildung 5.21: Pulveroberfläche des für a) 6 h nitrierten (hohe Gasdurchflussrate) und b) unnitrierten S290 PM Pulvers (REM im SE Mode)

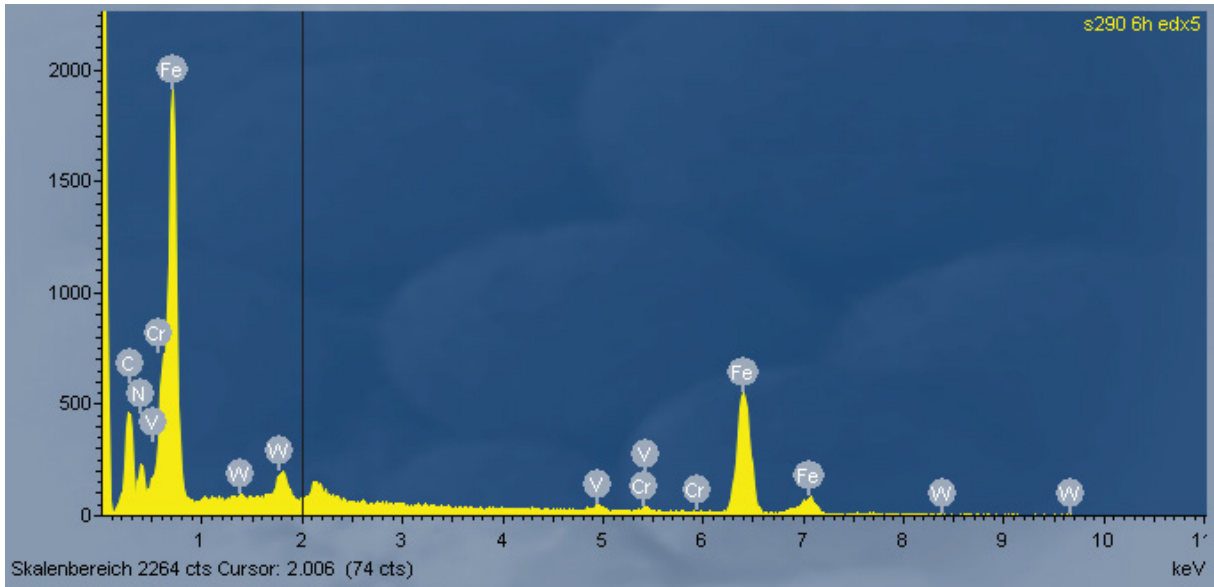


Abbildung 5.22: EDX Spektrum der Phasenbelegungen auf der Pulveroberfläche (EDX 1 in Abbildung 5.21a)

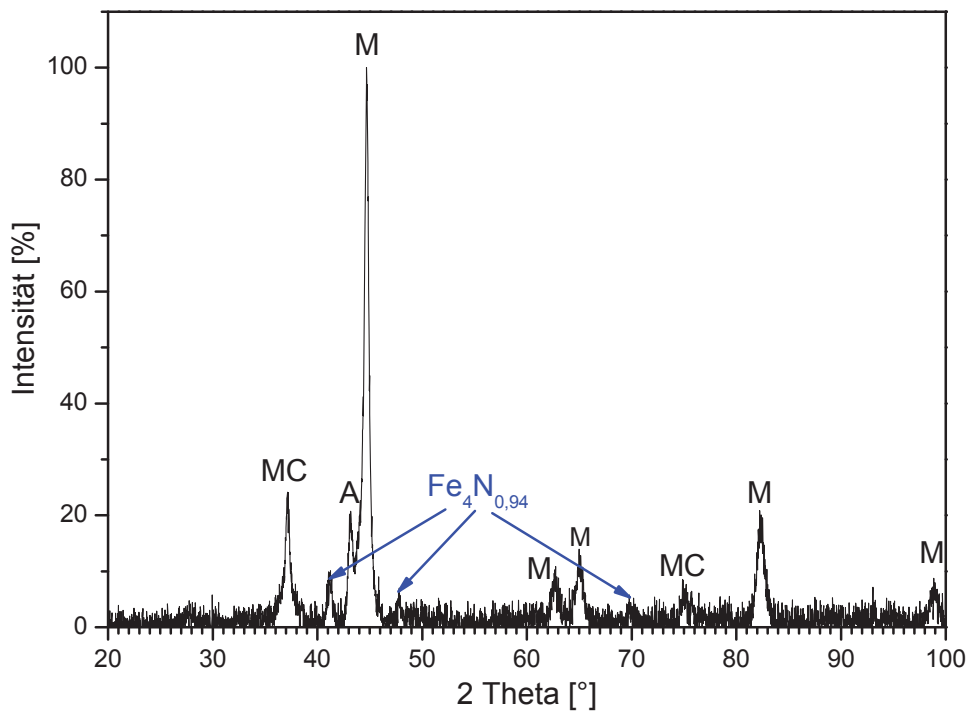


Abbildung 5.23: XRD Scan von 6 h nitriertem S290 PM Pulver. M=Martensit, A=Austenit

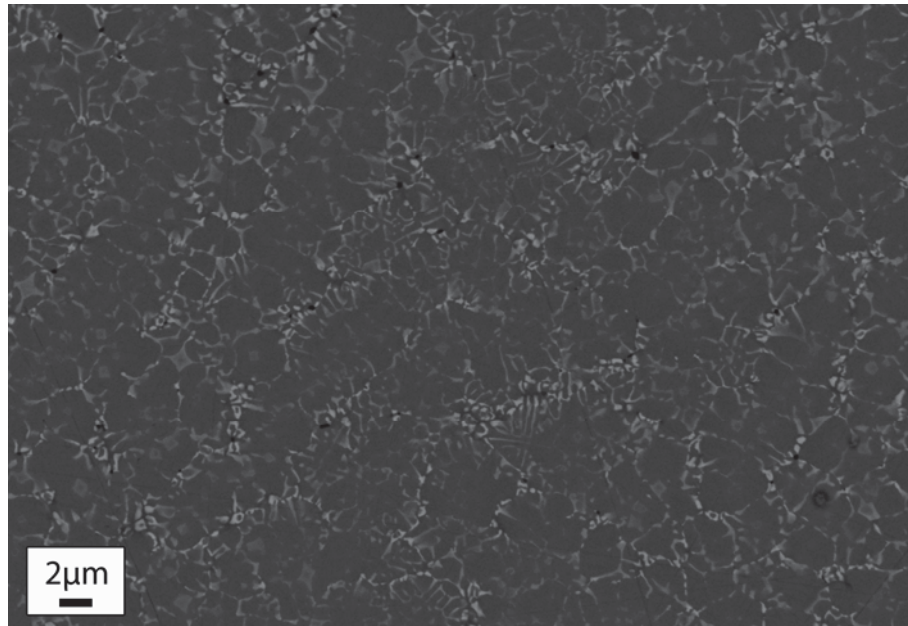


Abbildung 5.24: Mikrostruktur des 6 h nitrierten S290 PM Pulvers (im Randbereich). Es wurden keine Nitride gefunden. Es liegt eine eutektische Erstarrungsstruktur mit netzwerkartig ausgebildeten MC Karbiden (heller Kontrast) vor. (REM im RE Mode)

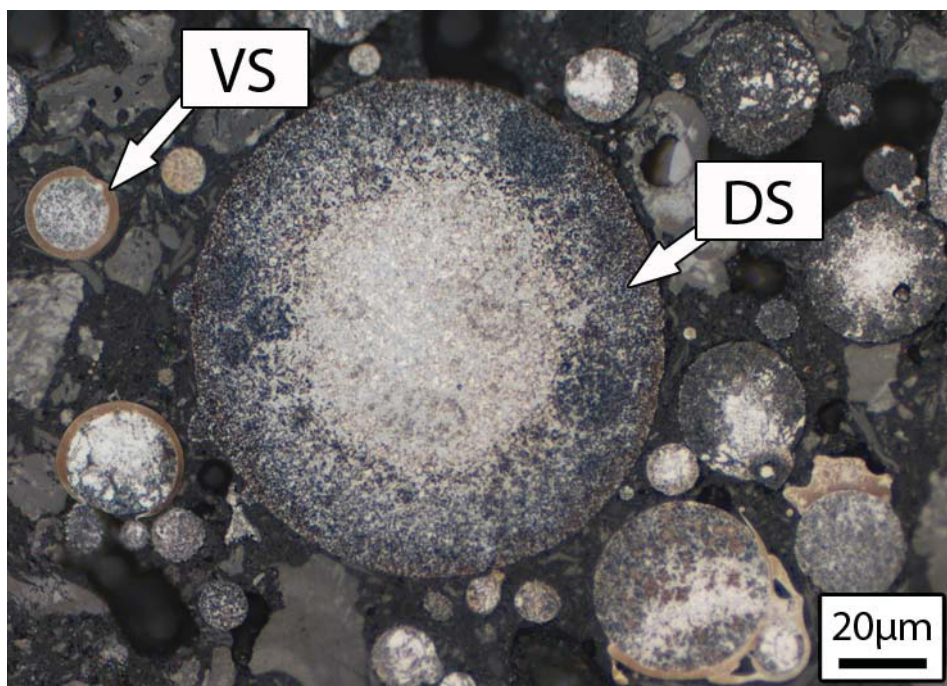


Abbildung 5.25: LIM Aufnahme der Mikrostruktur des für 6 h nitrierten S290 PM Pulvers (hohe Gasrate). Ätzung mit kaltgesättigter Pikrinsäure+HCL. VS = Verbindungsschicht, DS = Diffusionsschicht

Alle nitrierten Pulver wurden in einer sogenannten Fingerkapsel gehipt, wie sie in Abbildung 5.26 zu sehen ist. Nach dem Öffnen der Kapseln wurde festgestellt, dass das Pulver nicht zu einem dichten Material zusammengesintert ist, wie dies ein

Vergleich aller nitrierten S290 PM Materialien in Abbildung 5.27 zeigt. Die Porosität nimmt mit steigender Nitrierdauer (von links nach rechts) zu.



Abbildung 5.26: Fingerkapselvergleich der für 0,5-2-6 h nitrierten S290 PM Pulver nach dem Hippen



Abbildung 5.27: Gegenüberstellung der aufgeschnittenen gehippten Fingerkapseln des für 0,5-2-6 h nitrierten S290 PM bei hoher Gasrate

5.3.1.3 Zwischendiskussion – Niedertemperaturnitrieren (hohe Gasdurchflussrate)

Die massive Nitridbelegung an den Pulveroberflächen hat sich als Eisennitrid herausgestellt, wie die XRD Untersuchung zeigt (Abbildung 5.23). Dies führt zum Schluss, dass das Wachstum einer Verbindungsschicht begünstigt war. Bei der Hip-Temperatur (1150°C) sind die Nitride aber nicht mehr stabil (siehe Abbildung 2.8)

und zersetzen sich. Dabei wird Stickstoff als Gas freigesetzt, das aber durch die gasdichten Kapseln nicht entweichen kann und der auch nicht so schnell vom ausbalancierten S290 PM aufgenommen wird. Noch dazu wird sich vorwiegend molekularer Stickstoff bilden, der aber nicht diffusionsfähig ist. Daher wirkt ein Innendruck dem Hip-Druck entgegen und behindert das Dichtsintern. Dies erklärt auch die nicht stattgefundene Verformung der Fingerkapseln, die normalerweise auf Grund des schwindenden Volumens beim Sintern auftreten muss (Abbildung 5.26). In Abbildung 5.28 ist die Detailaufnahme der aufgeschnittenen Fingerkapsel des für 0,5 h nitrierten S290 PM Materials zu sehen. Daraus ist klar ersichtlich, dass es nur an wenigen Stellen zur Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Pulverteilchen gekommen ist. Die vorher vorhandenen Eisennitride werden nicht mehr detektiert. Daher muss ein Verbindungsschichtwachstum verhindert werden.

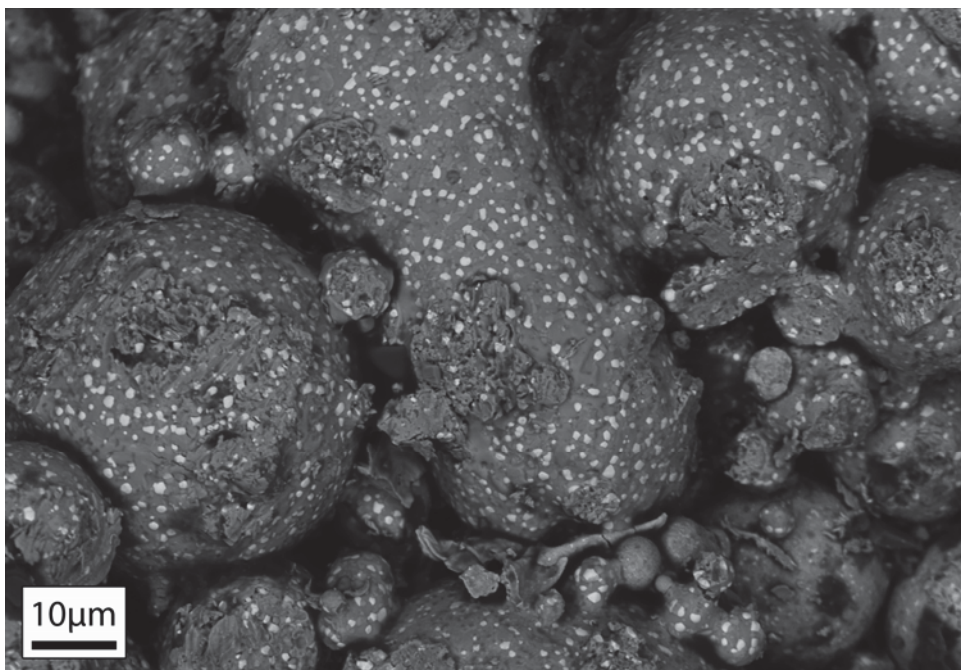


Abbildung 5.28: Detailaufnahme der gehipten Fingerkapsel des für 0,5 h nitrierten S290 PM Pulvers (REM im RE Mode)

Beim $\text{Fe}_4\text{N}_{0,94}$ handelt es sich um das γ' -Nitrid. Nach Abbildung 2.15 muss bei einer Temperatur von 560°C eine Nitrierkenngröße (Gleichung 2.7 bzw. Gleichung 2.9) im Bereich von 0,3 bis 1 für die Bildung gegeben sein. Da es keine Kenntnis über die Partialdrücke während der Nitrierung gibt und diese auch sehr schwer zu messen sind, kann auch die tatsächliche Nitrierkennzahl nicht berechnet werden. Das Verbindungsschichtwachstum kann auch über eine Begasungsrate des Ofens beschrieben werden [44]. Die Begasungsrate ist die Menge Gas pro Ofenraumvolumen und Stunde. Dabei ergibt sich der in Abbildung 5.29 gezeigte Zusammenhang zwischen Verbindungsschichtdicke und Begasungsrate, beispielhaft

für einen C 15 Stahl. Hieraus ist zu sehen, dass bei gegebenen Nitrierbedingungen (hier 570°C, 2 h Nitrierzeit) mit der Begasungsrate die Verbindungsschichtdicke eingestellt werden kann. Dabei ist bei geringen Raten eine starke Abhängigkeit gegeben. Der Knickpunkt bei einer Begasungsrate von fünf deutet auf einen kritischen Schwellwert der Nitrierkenngroße hin. In diesem Beispiel wird eine Begasungsrate von zehn verwendet.

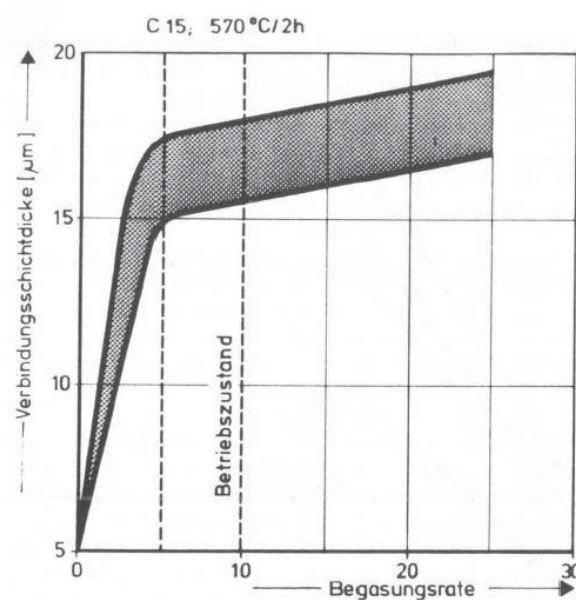


Abbildung 5.29: Zusammenhang Verbindungsschichtwachstum mit Begasungsrate für einen C 15 Stahl [44]

Die Berechnung der Begasungsrate für die hier durchgeführte Nitrierung ergibt einen Wert von 30,75 m³/m³h. Dieser Wert liegt für das gezeigte Beispiel in Abbildung 5.29 am rechten Ende des Diagramms und würde eine sehr dicke Verbindungsschicht bewirken. Es kann somit festgehalten werden, dass auf Grund der hohen Gasdurchflussrate die Verbindungsschichtbildung begünstigt ist. Daher wurde die Begasungsrate auf fünf herabgesetzt und somit die Gasdurchflussmenge auf knapp 50 l/h reduziert. Die Ergebnisse der wiederholten Niedertemperaturnitrierungen am S290 PM sind im nächsten Kapitel präsentiert.

5.3.1.4 Niedertemperaturnitrierung (niedrige Gasdurchflussrate)

Aufgrund der Erkenntnisse der Nitrierungen mit hoher Gasdurchflussrate wurden Versuche mit wesentlich geringerer Gasmenge (50 l/h) bis 20 h Nitrierdauer durchgeführt. Es kam zu keiner Eisennitridbildung an den Pulveroberflächen, wie beispielhaft für die 12 h Nitrierung in Abbildung 5.30 gezeigt wird. Dabei sind MC Karbide zu beobachten, die aus der Pulveroberfläche herausragen. Des Weiteren ist

ein kleines Pulverteilchen (sogenannter Satellit) an der Oberfläche ersichtlich. Auch die Ätzung an den Pulverschleifen bestätigt, dass keine Verbindungsschicht gebildet wurde, wie für den 20 h nitrierten S290 PM in Abbildung 5.31 zu sehen ist. Es werden nur dunkelblau-braune Ätzfärbungen festgestellt, die den Diffusionszonen entsprechen (siehe Abbildung 5.25). Durch Fehlen der Verbindungsschicht hat somit auch das Hippen zu einem 100% dichten Material geführt.

In Tabelle 5.5 sind die gemessenen Stickstoffwerte für die unterschiedlichen Nitrierzeiten zusammengefasst. Analysiert wurden jeweils das Pulver und das gehipte Material und dabei haben sich nur geringfügige Unterschiede ergeben. Für die Pulveranalysen wurden jeweils Proben an vier verschiedenen Stellen des Nitrierreaktors entnommen und daraus der Mittelwert gebildet. Es wurden Stickstoffwerte bis 1,7 m% erreicht.

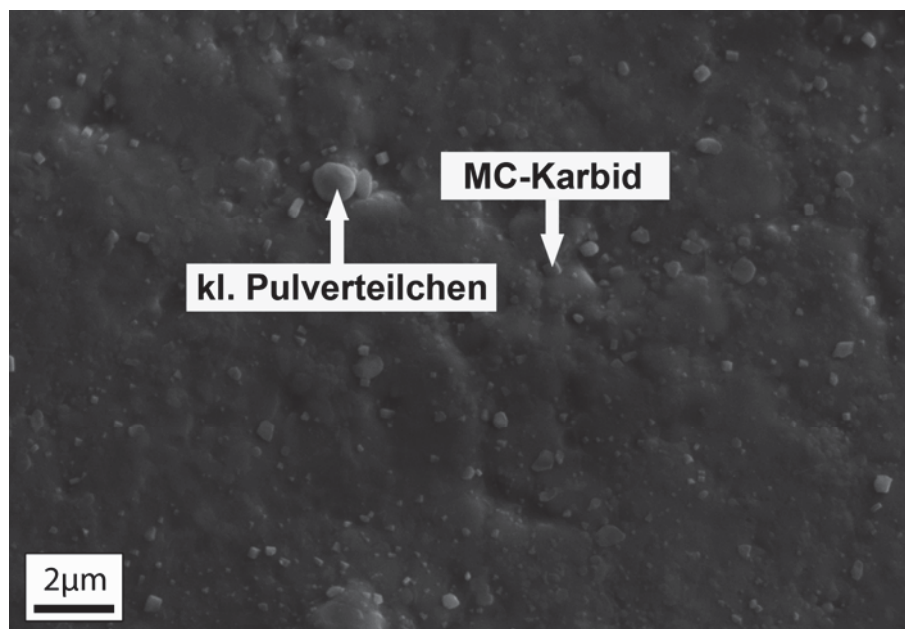


Abbildung 5.30: Pulveroberfläche des für 12 h nitrierten S290 PM bei niedriger Gasdurchflussmenge (REM im SE Mode)

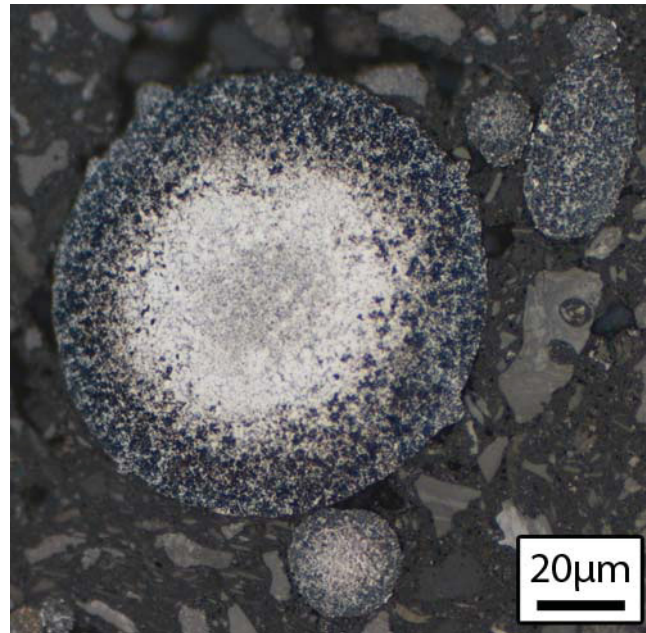


Abbildung 5.31: Mikrostruktur des nitrierten S290 20h Pulvers (Ätzung mit kaltes. Pikrinsäure+HCL). Die Diffusionszone wird angeätzt, erkennbar als dunkelblau-braun bis schwarze Färbung (LIMI Aufnahme). Es ist keine Verbindungsschicht feststellbar.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Stickstoffanalysen von nitriertem S290 PM bei verschiedenen Nitrierzeiten. Zwischen den Pulveranalysen und den Analysen des gehipten Materials sind nur geringfügige Unterschiede aufgetreten.

S290	N [m%]
0,5h Pulver	0,079
0,5h gehipt	0,091
2h Pulver	0,166
2h gehipt	0,168
6h Pulver	0,735
6h gehipt	0,700
12h Pulver	1,02
12h gehipt	1,183
20h Pulver	1,62
20h gehipt	1,707

Die Mikrostruktur des für 0,5 h und 2 h nitrierten S290 PM im gehipten Zustand ist in Abbildung 5.32 zu sehen. Wie die geringen Stickstoffgehalte erahnen lassen, sind keine Veränderungen des Gefüges im Vergleich zum unnitrierten S290 PM festzustellen (Abbildung 4.2). Auffallend ist, dass die M_6C Karbide teilweise sehr fein in Nesterform ausgeschieden sind. Bei den schwarz erscheinenden Phasen handelt

es sich um nichtmetallische Einschlüsse. Es wurde kein Stickstoff mittels REM detektiert.

Abbildung 5.33 zeigt die gehipte Mikrostruktur des 6 h nitrierten Materials. Hierbei sind bei der kleinen Vergrößerung (linkes Teilbild) Inhomogenitäten zu erkennen. Der Form nach zu beurteilen handelt es sich um ehemalige Pulverkörner. In der Detailaufnahme (rechtes Teilbild) sind die M_6C Karbide eindeutig, die MC Karbide aber nur schwer zu erkennen. Die EDX Analysen der beiden Phasen (MC und M_6C) sind in Abbildung 5.34 und Abbildung 5.35 dargestellt. In den MC Karbiden wurde kein Stickstoff detektiert, d.h. es konnten keine Karbonitride nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.34).

Um den Einfluss einer Glühung auf das Gefüge festzustellen, wurde das für 6 h nitrierte Material einer Homogenisierungsglühung bei 1120°C für 30 h mit anschließender Luftabkühlung unterzogen. Die dadurch entstandene Mikrostruktur ist in Abbildung 5.36 präsentiert. Die Inhomogenitäten wurden durch die Glühung beseitigt. Des Weiteren hat sich eine viel klarere Mikrostruktur ausgebildet, die MC Karbide (dunklerer Phasenkontrast) sind gut zu erkennen. Die EDX Spektren der beiden Phasen (MC und M_6C) sind in Abbildung 5.37 und Abbildung 5.38 gezeigt. Dabei werden die ehemaligen MC Karbide eindeutig als Karbonitride $M(C,N)$ (Abbildung 5.38) identifiziert. Dies wird auch von der XRD Untersuchung, die in Abbildung 5.39 dargestellt ist, unterstützt, die neben dem krz Martensit noch M_6C und $M(C,N)$ erkennen lässt.

Die Karbidgrößenverteilungen sind im Vergleich zum unnitrierten S290 PM in Abbildung 5.40 gezeigt. Durch das Nitrieren und Homogenisieren sind die Karbidgrößen etwas gestiegen. Besonders ist dies bei den M_6C Karbiden (Abbildung 5.40b) ausgeprägt, wo das Maximum der Verteilung von der Klasse 2 auf die Größenklasse 3 verschoben ist. Noch dazu werden Karbide bis zur Klasse 9 ($5,6\ \mu\text{m}$ bis $6,29\ \mu\text{m}$) detektiert. Bei den Karbonitriden (Abbildung 5.40a) ist im Vergleich zu den MC Karbiden des unnitrierten Materials der Feinanteil in der Klasse 1 mehr als halbiert. Es liegt kein scharfes Maximum mehr vor, der Anteil zwischen Klasse 2 und 3 ist beinahe gleich hoch. Die größten Karbonitride werden der Klasse 6 zugeordnet, wohingegen der Standard S290 PM noch einen verschwindend kleinen Anteil in Klasse 7 aufweist.

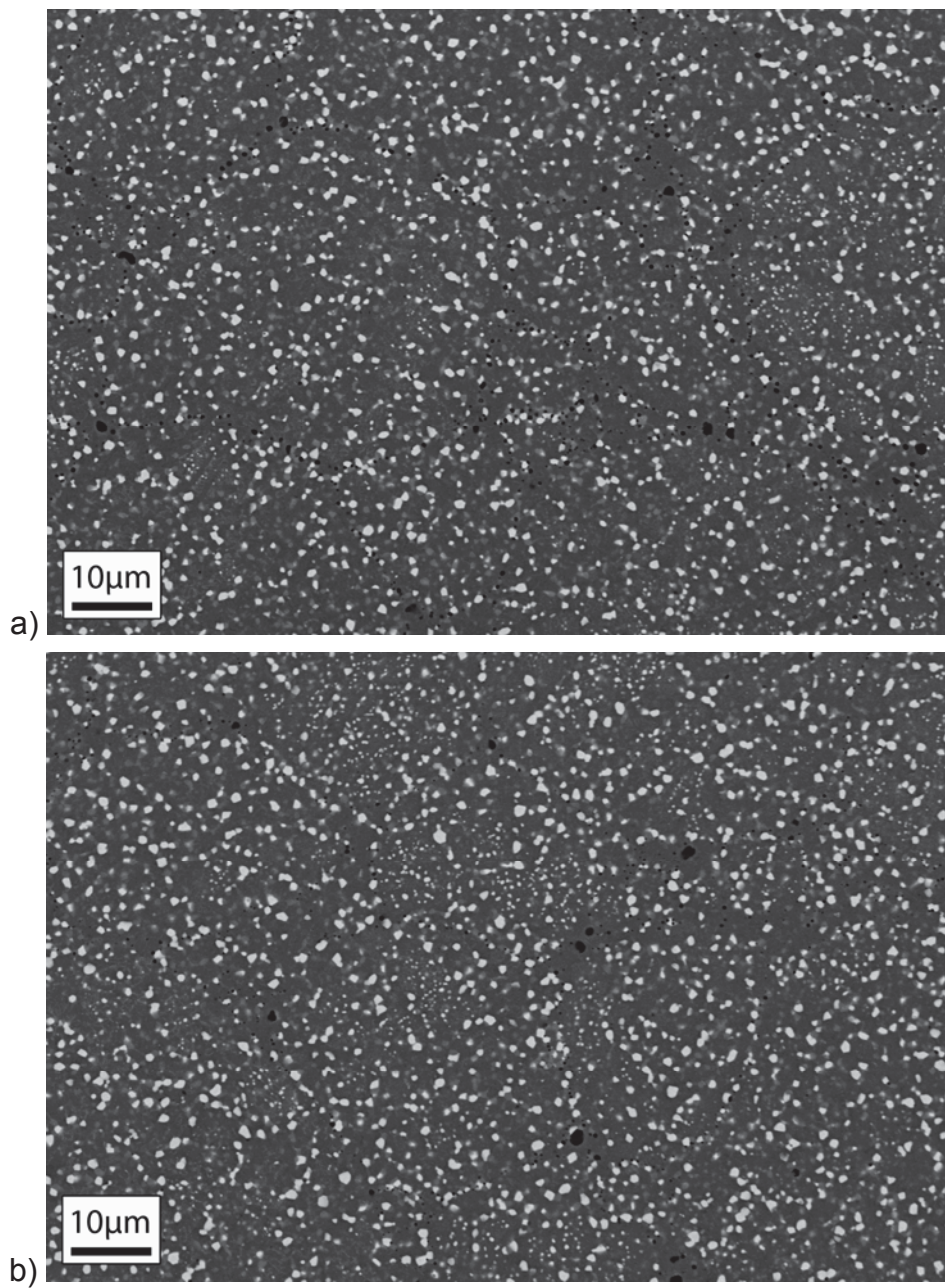


Abbildung 5.32: Mikrostruktur des für a) 0,5 h und b) 2 h nitrierten S290 PM bei niedriger Gasrate (gehippter Zustand) (REM im RE Mode)

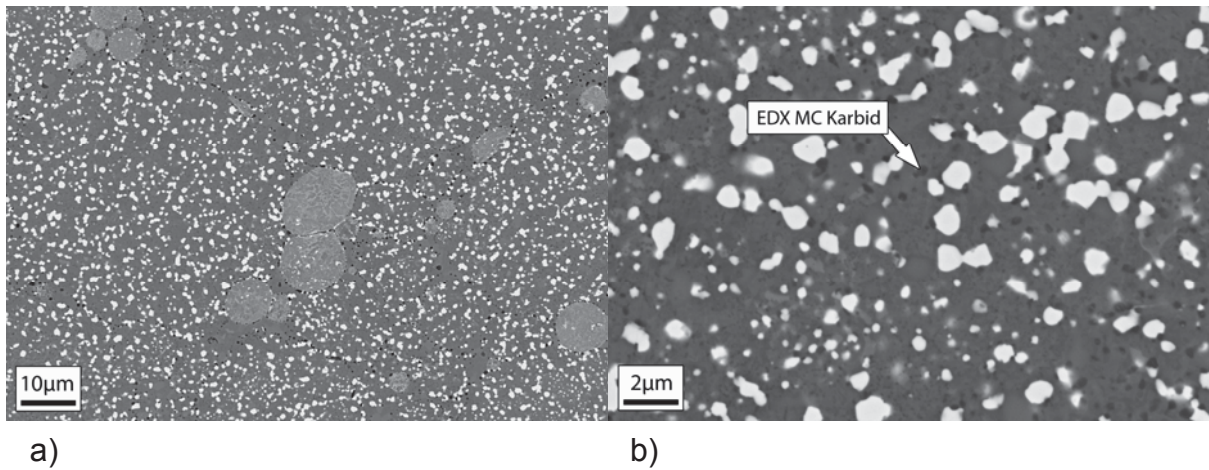


Abbildung 5.33: Mikrostruktur des für 6 h nitrierten S290 PM bei niedriger Gasrate bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (gehipter Zustand) (REM im RE Mode)

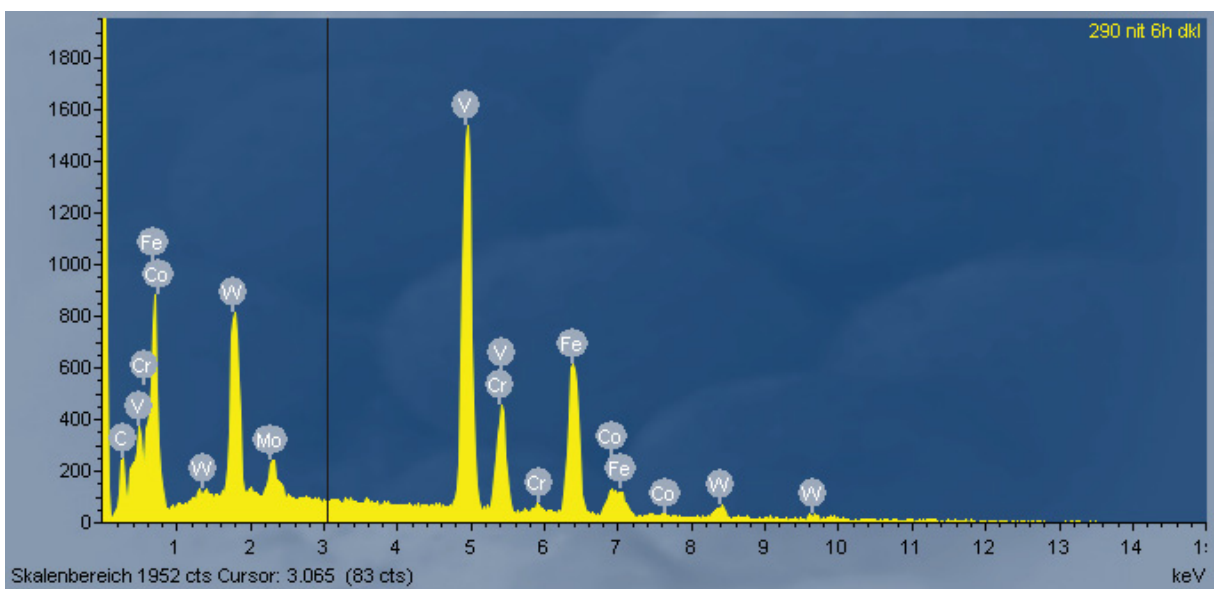


Abbildung 5.34: EDX Analyse der MC Phasen in Abbildung 5.33

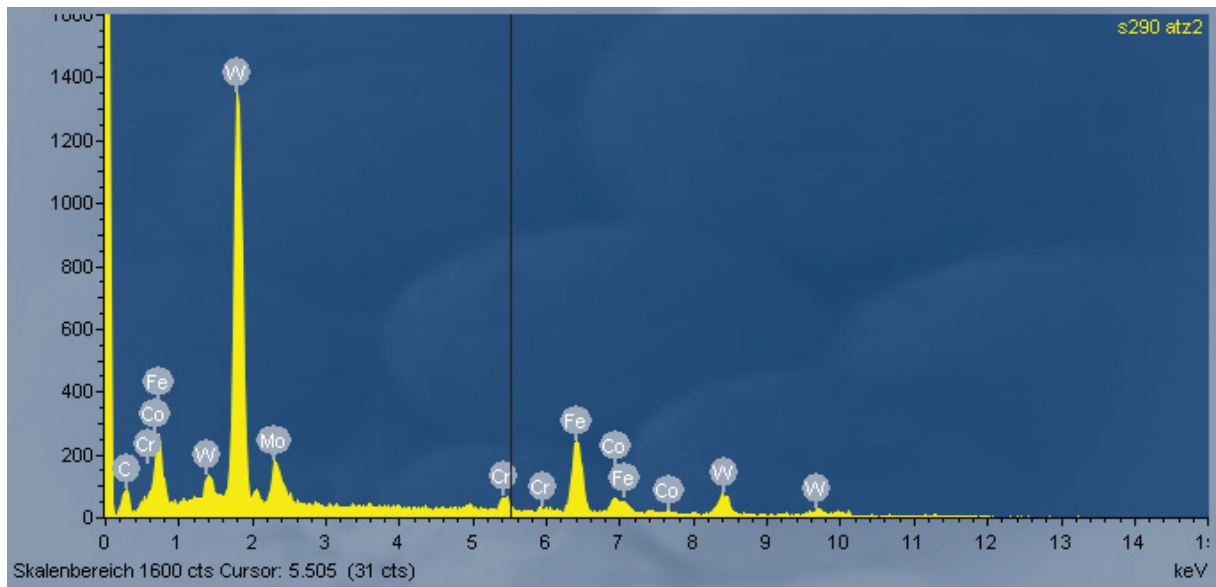


Abbildung 5.35: EDX Analyse der M_6C Phase in Abbildung 5.33

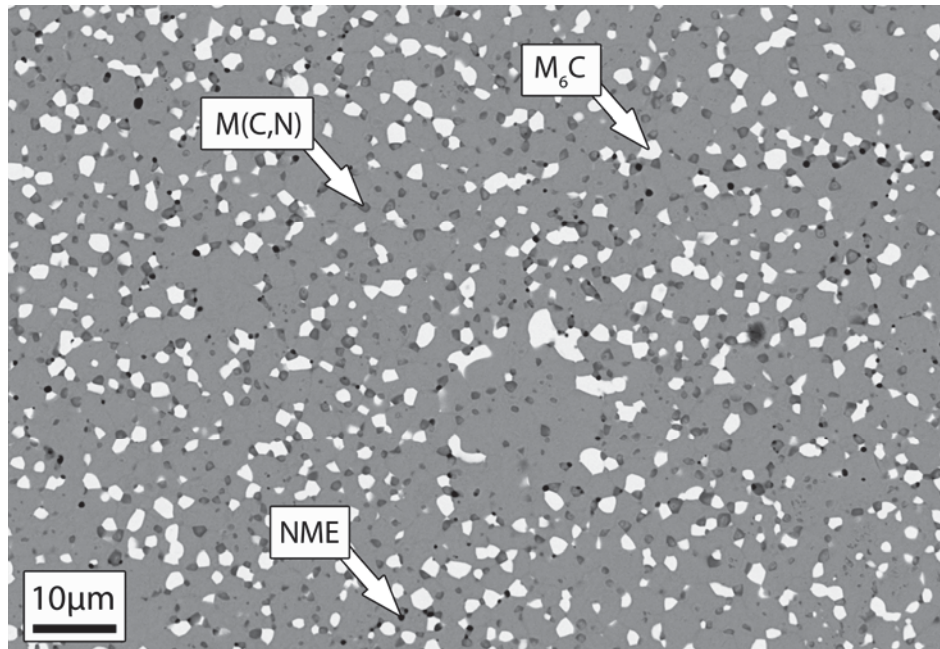


Abbildung 5.36: Mikrostruktur des für 6 h nitrierten S290 PM im geglähten Zustand. M_6C heller, $M(C,N)$ dunkler und nichtmetallische Einschlüsse (NME) schwarzer Kontrast. (REM im RE Mode)

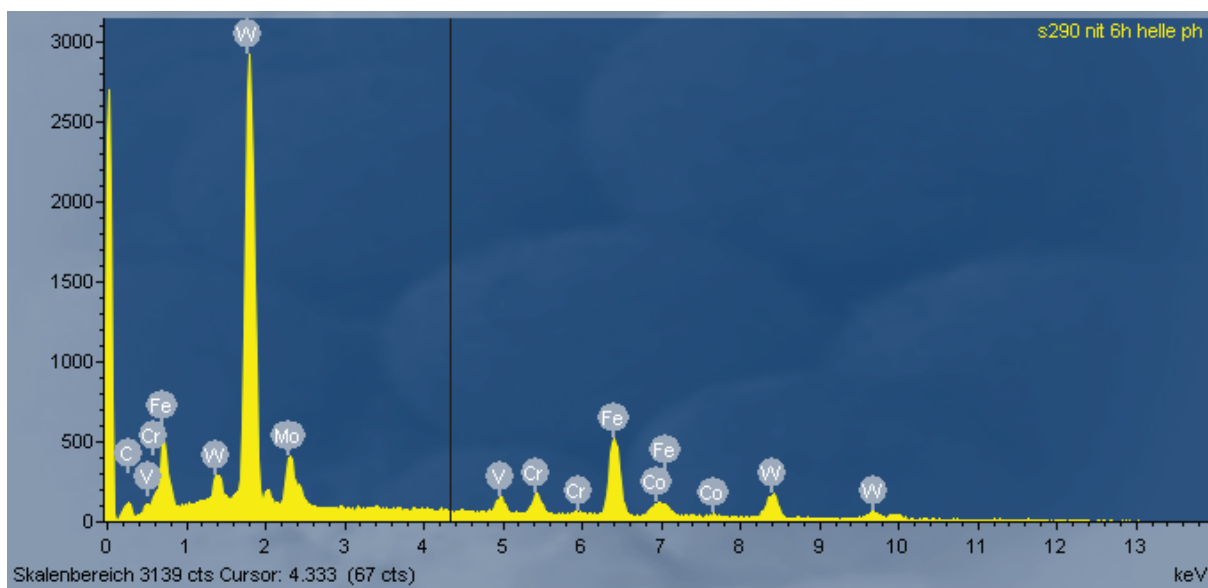


Abbildung 5.37: EDX Analyse des M₆C Karbids (heller Kontrast) in Abbildung 5.36

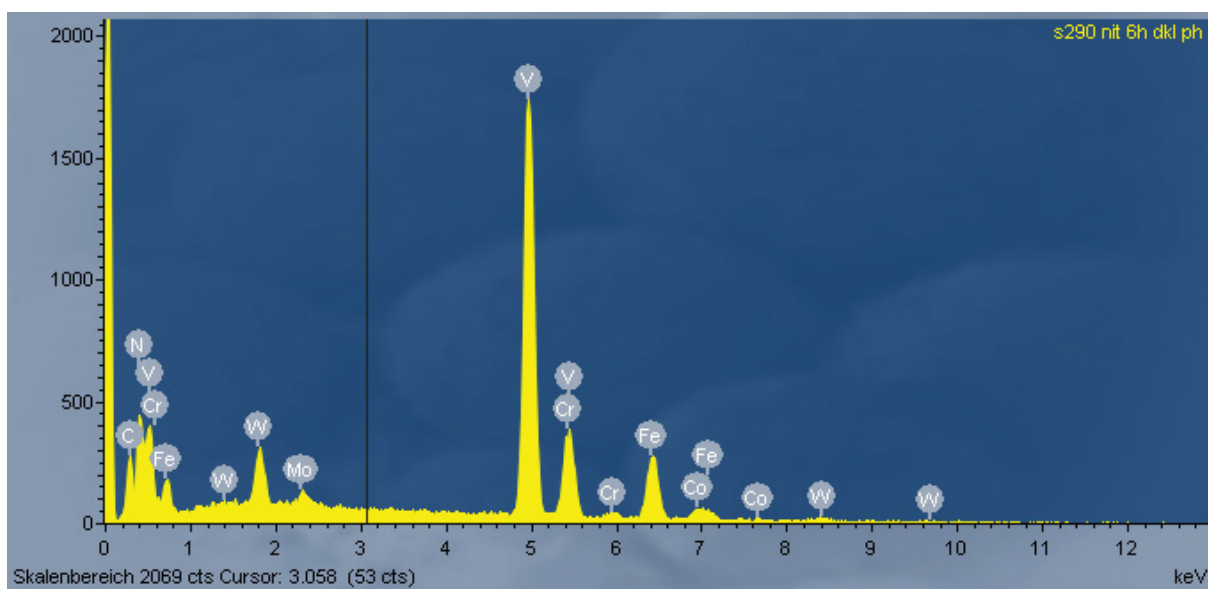


Abbildung 5.38: EDX Analyse des M(C,N) (dunkler Kontrast) in Abbildung 5.36

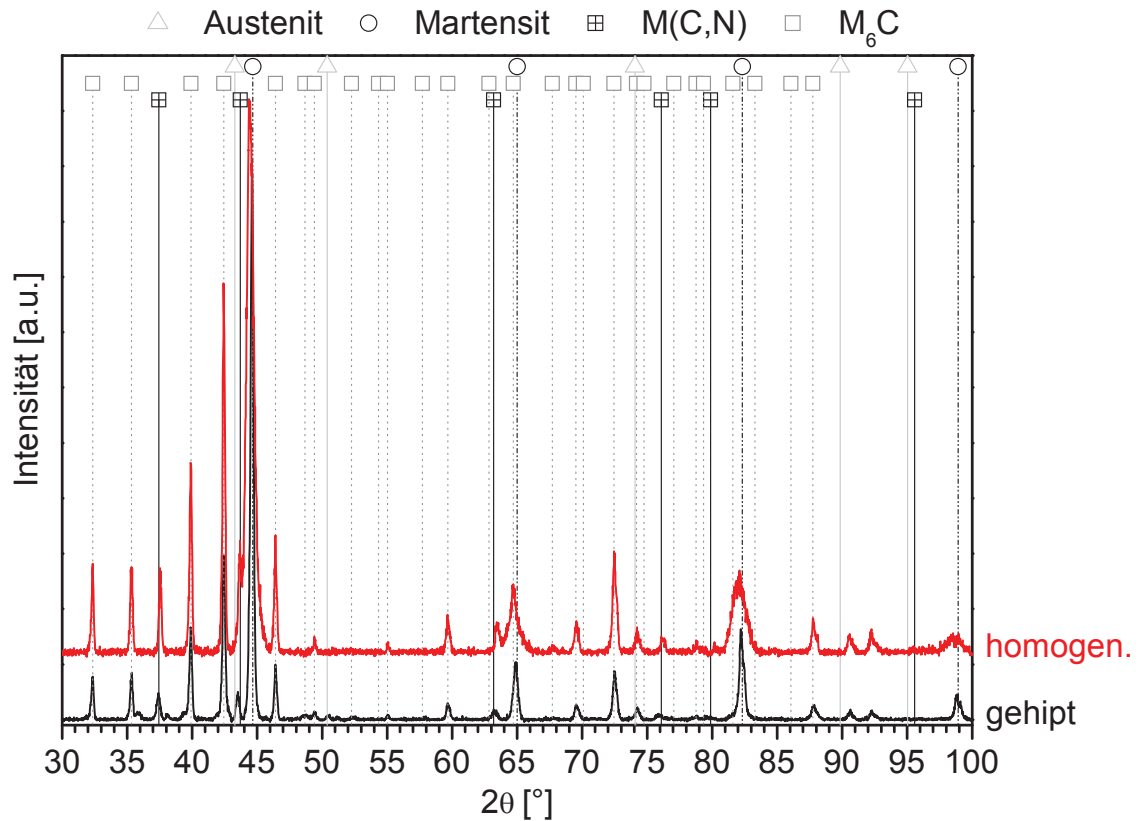


Abbildung 5.39: XRD Scanvergleich S290 mit 6h gehipt (schwarz) und homogenisiert (rot)

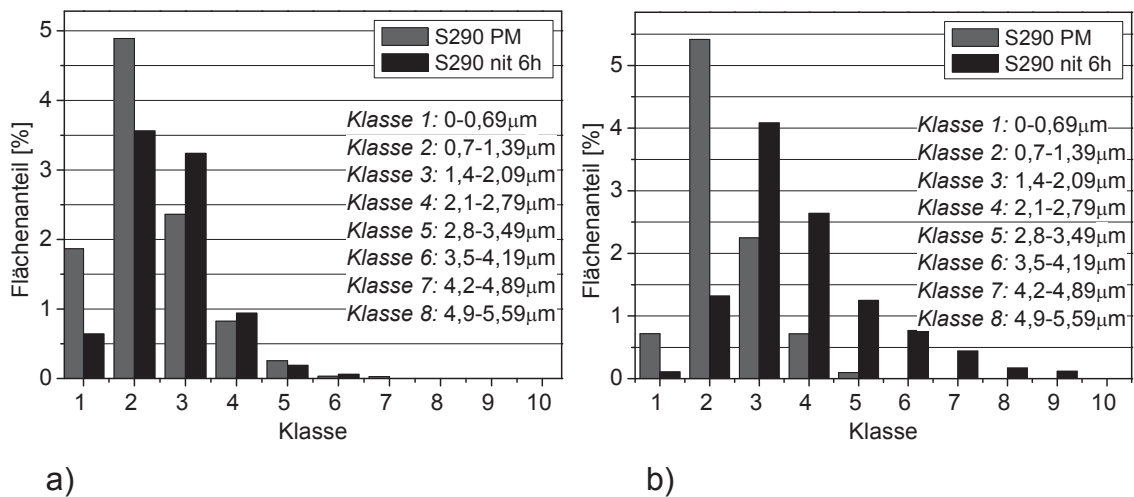


Abbildung 5.40: Karbidgrößenverteilungvergleich des für 6 h nitrierten S290 PM mit dem unnitrierten S290 PM a) MC bzw. $M(C,N)$ und b) M_6C

Bei den nitrierten Materialien mit 12 h und 20 h Nitrierdauer ist es zu einer interessanten Mikrostrukturänderung gekommen, wie die Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42 (gehipter Zustand) zeigen. Mit steigender Nitrierdauer nimmt die Inhomogenität des Gefüges zu. Grundsätzlich sind drei verschiedene Strukturen zu erkennen. Es sind Bereiche vorhanden, wo M_6C und MC bzw. $M(C,N)$ in der für den S290 PM üblichen Form ausgeschieden sind, wobei dieser Anteil bei der 12 h

nitrierten Probe (Abbildung 5.41) wesentlich höher ist. Außerdem sind Regionen ausgebildet, die keine hell erscheinenden Phasen, sondern nur MC bzw. M(C,N) beinhalten. Der dritte Bereich stellt die großflächig mittelgrauen Gebiete dar, in denen keine klare Struktur erkennbar ist. Dieser Anteil überwiegt bei der 20 h nitrierten Probe (Abbildung 5.42). Hier treten die hell erscheinenden Phasen teilweise auch nadelförmig und blockartig auf (Abbildung 5.42b). Diese Phasen sind besonders W-reich mit geringen Anteilen von Molybdän und Kohlenstoff, wie das EDX Spektrum in Abbildung 5.43 zeigt. Bei der dunkel erscheinenden Phase handelt es sich um ein sehr V-reiches Nitrid mit größeren Anteilen von Chrom und Eisen (Abbildung 5.44).

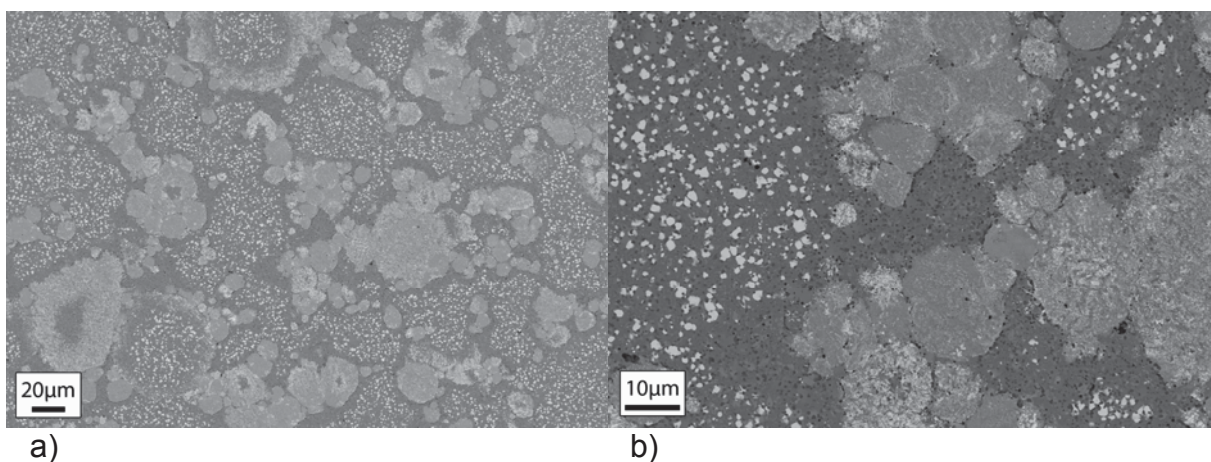


Abbildung 5.41: Mikrostruktur des für 12 h nitrierten S290 PM bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (gehipter Zustand) a) 300-fach, b) 1000-fach (REM im RE Mode)

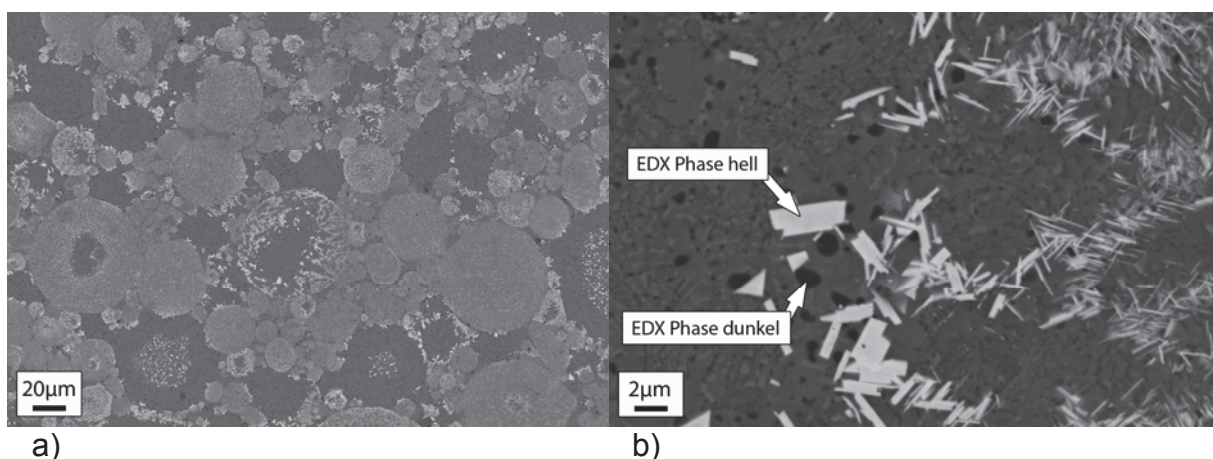


Abbildung 5.42: Mikrostruktur des für 20 h nitrierten S290 PM bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (gehipter Zustand) a) 300-fach, b) 5000-fach (REM im RE Mode)

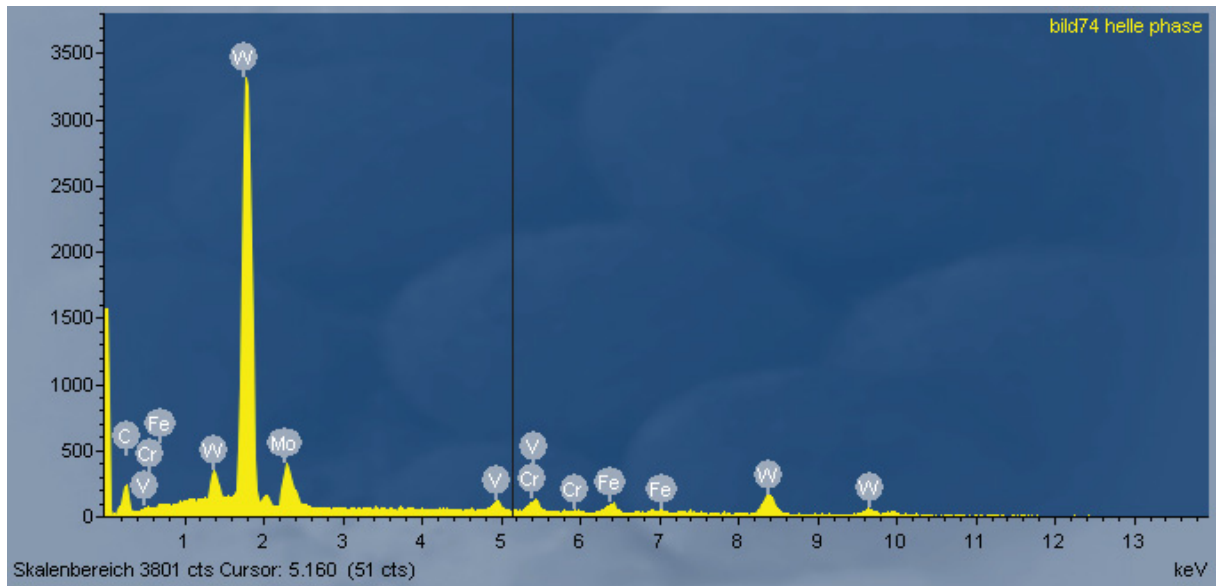


Abbildung 5.43: EDX Analyse der hell erscheinenden Phase in Abbildung 5.42b

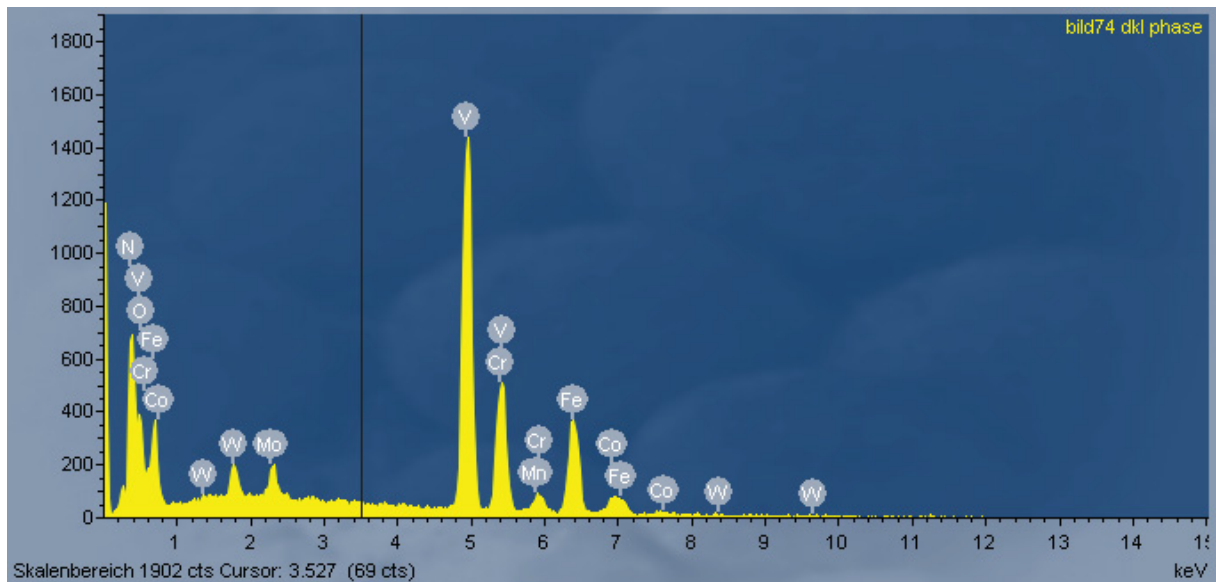


Abbildung 5.44: EDX Analyse der dunkel erscheinenden Phase in Abbildung 5.42b

Beim 20 h nitrierten S290 PM wurde ebenfalls eine Homogenisierungsglühung bei 1110°C für eine Haltezeit von 30 h mit anschließender Luftabkühlung durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die großen Inhomogenitäten, die im gehipten Zustand vorhanden waren, nicht mehr durch eine Glüfung beseitigt werden können, wie Abbildung 5.45 offenbart. In den vormals strukturlosen, großflächig, mittelgrauen Bereichen haben sich hell erscheinende Phasen ausgebildet, die oft zu großen zusammenhängenden Regionen verwachsen sind (Abbildung 5.45b). Innerhalb dieser Bereiche ist eine dunkel erscheinende, eutektische Struktur feststellbar (Abbildung 5.48), die sehr Fe-, V-, N- und C-reich ist, wie die EDX Analyse ergeben hat (Abbildung 5.49). Daneben gibt es Regionen, in denen sich sehr homogen und

fein verteilte Nitride entwickelt haben (siehe Abbildung 5.45b). Im Vergleich zum gehipten Zustand (Abbildung 5.43) weist die hell erscheinende Phase einen höheren Eisenanteil auf, wie das EDX Spektrum in Abbildung 5.46 zeigt. Mittels XRD Untersuchungen werden die hell erscheinenden Phasen im gehipten Fall als Wolframkarbide und im homogenisierten Zustand als M_6C Karbide identifiziert (Abbildung 5.50). Im geglühten Zustand sind aber immer noch geringe Anteile von Wolframkarbiden vorhanden. Die EDX Analysen der dunklen Phasen haben ergeben, dass es sich hier um reine Vanadiumnitride handelt (Abbildung 5.47).

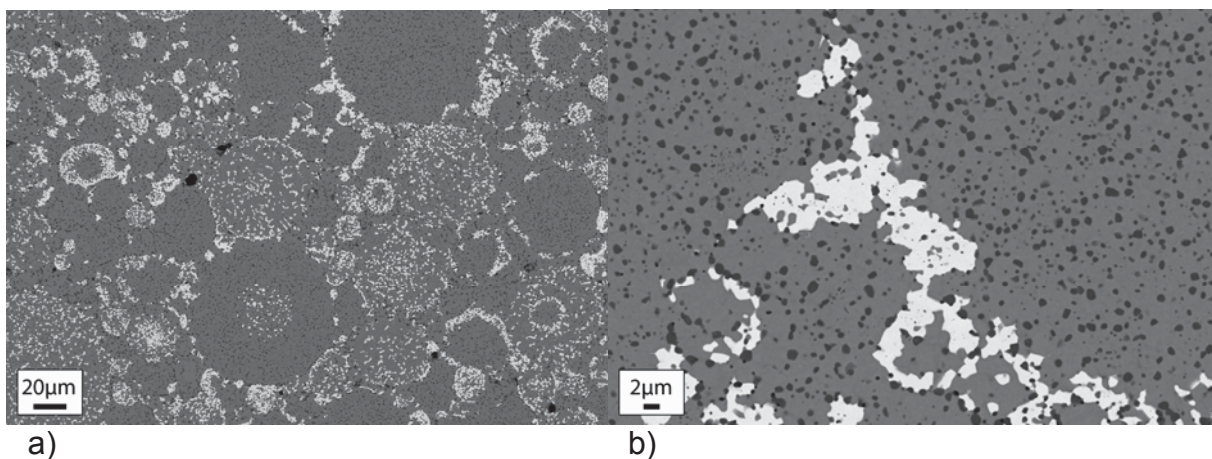


Abbildung 5.45: Mikrostruktur des für 20 h nitrierten S290 PM bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (homogenisierter Zustand) a) 300-fach b) 1500-fach (REM im RE Mode)

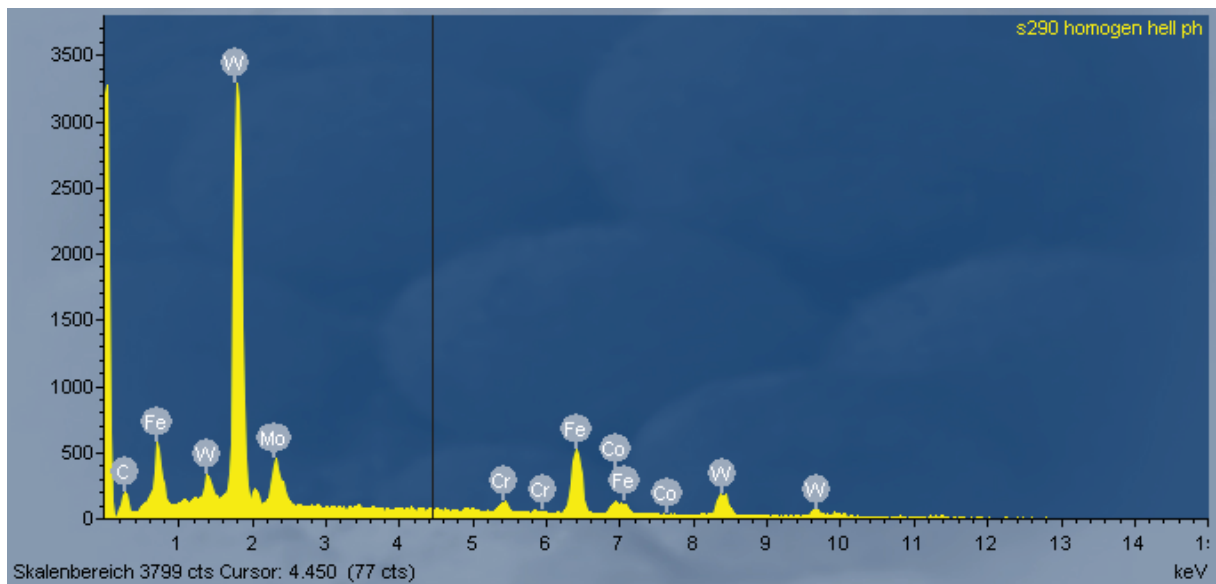


Abbildung 5.46: EDX Analyse der hell erscheinenden Phase in Abbildung 5.45

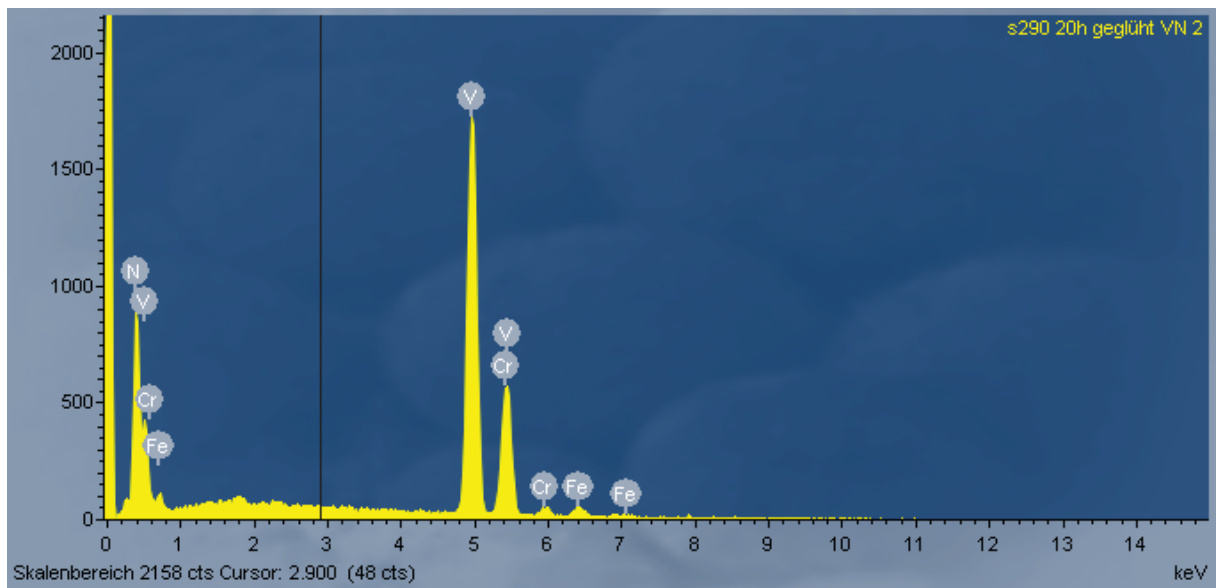


Abbildung 5.47: EDX Analyse des Vanadiumnitrids in Abbildung 5.45b

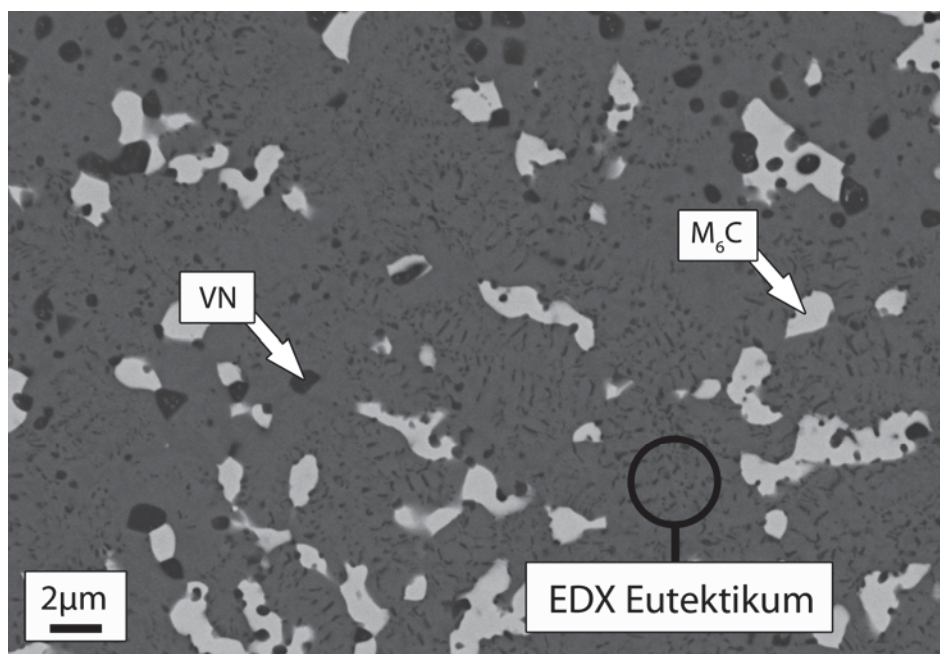


Abbildung 5.48: Detail der Mikrostruktur des für 20 h nitrierten S290 PM (homogenisierter Zustand). Neben M₆C und VN ist eine stickstoffreiche, eutektische Struktur zu beobachten (REM im RE Mode)

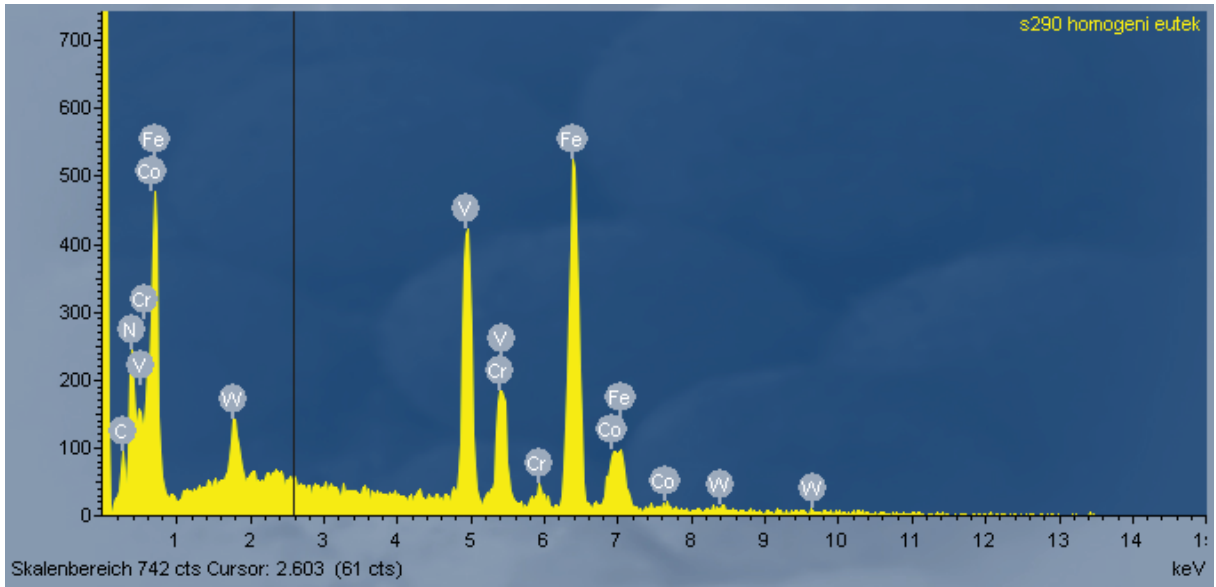


Abbildung 5.49: EDX der eutektischen Struktur in Abbildung 5.48

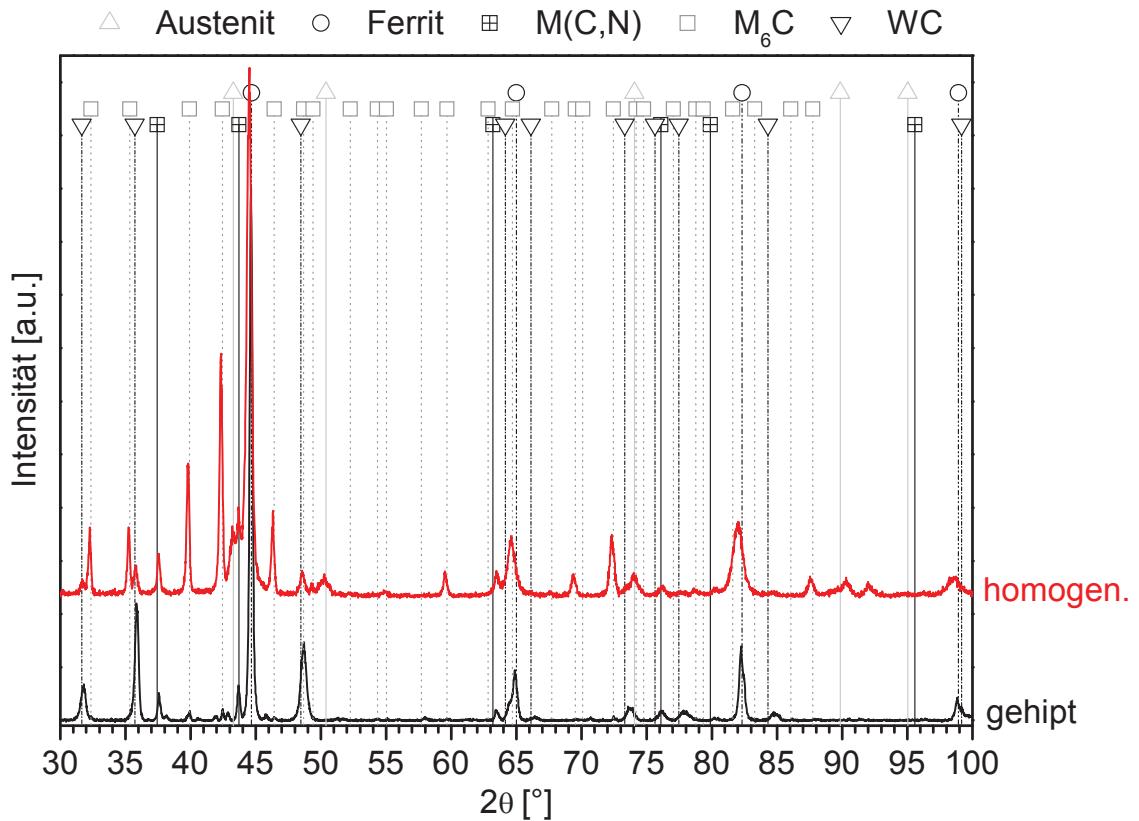


Abbildung 5.50: XRD Scanvergleich S290 mit 20 h gehipt (schwarz) und homogenisiert (rot)

5.3.1.5 Zwischendiskussion – Niedertemperaturnitrierung (niedrige Gasdurchflussrate)

Die Verringerung der Gasdurchflussmenge von 290 l/h auf 50 l/h führte zu keiner Eisennitridbildung an den Pulveroberflächen, wie dies bei der hohen Begasungsrate aufgetreten ist (vergleiche Abbildung 5.21 mit Abbildung 5.30). Die Bildung einer Diffusionszone war begünstigt, wie dies die Pulverätzungen eindeutig belegt haben (Abbildung 5.31). Es konnten keine Verbindungsschichten nachgewiesen werden, d.h. die Nitrierkenngröße N (Gleichung 2.7) hat einen sehr kleinen Wert angenommen. Nach Abbildung 2.15 muss dieser Wert im α -Mischkristallbereich, also unter dem Existenzbereich des γ' -Nitrids ($< 0,3$) gelegen sein.

Natürlich sind durch die Verringerung der Gasrate die erreichten Stickstoffgehalte wesentlich geringer (Vergleiche Tabelle 5.5 und Tabelle 5.4). Das Material hat bei einer Nitrierdauer von 6 h lediglich 0,7 m% Stickstoff (Tabelle 5.5) aufgenommen, dessen Wert um das 5-fache geringer ist, als bei der hohen Gasdurchflussmenge (Tabelle 5.4). Werden die Stickstoffgehalte über der Nitrierdauer für beide Gasdurchflussraten aufgetragen ergeben sich die in Abbildung 5.51 gezeigten Kurvenverläufe. Der graphische Vergleich veranschaulicht deutlich die großen Stickstoffunterschiede. Es ist auch auffallend, dass die Stickstoffaufnahme in Abhängigkeit der Zeit als beinahe linear angesehen werden kann. Die rote Kurve (hohe Gasrate) weicht dabei aber mehr von der Linearität ab als dies bei der niedrigen Gasrate zu beobachten ist.

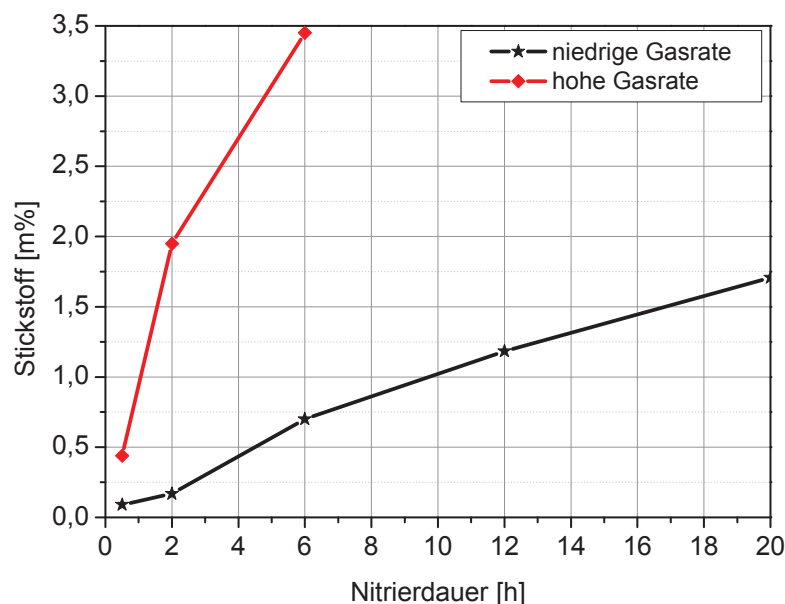


Abbildung 5.51: Stickstoffaufnahme über der Nitrierdauer am gehipten S290 PM Material

In Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes wurden unterschiedliche Phasenentwicklungen beobachtet. Durch die Zugabe von Stickstoff haben sich die

ehemaligen MC Karbide in Karbonitride $M(C,N)$ umgewandelt, wie die EDX Analysen eindeutig belegt haben. Diese Änderung wurde aber erst ab dem für 6 h nitrierten S290 PM detektiert, was vermutlich auf die geringen Stickstoffgehalte des für 0,5 h und 2 h nitrierten S290 PM zurückzuführen ist. Im gehipten Zustand des 6 h nitrierten S290 PM wurde mittels EDX kein Stickstoff in den MC Karbiden detektiert (Abbildung 5.34). Erst nach der Homogenisierungsglühung war ein Nachweis möglich, was darauf schließen lässt, dass die MC Karbide erst bei der Glühung den meisten Stickstoff eingebaut haben (Abbildung 5.38). Durch die gegenseitige Austauschbarkeit von Kohlenstoff und Stickstoff haben die Karbonitride einen sehr breiten Zusammensetzungsbereich bezüglich dieser Elemente und somit kein fixes Mischungsverhältnis. Je nach Angebot substituiert Stickstoff den Kohlenstoff. Dies kann soweit geführt werden, dass das ehemalige MC Karbid komplett in ein MN Nitrid übergeführt wird [33]. Diese Umwandlung erfolgt aber nicht schlagartig, sondern kontinuierlich. Diese Tendenz wird durch die 12 h und 20 h Nitrierung bestätigt. Bereits im gehipten Zustand waren Karbonitride detektierbar, die aber fast keinen Kohlenstoff mehr gelöst hatten (Abbildung 5.44). Im geglühten Zustand traten nur mehr Nitride auf (Abbildung 5.47).

Auch bei den M_6C Karbiden (heller Phasenkontrast) war bei den höheren Stickstoffgehalten (12 h und 20 h) eine Veränderung beobachtbar. Im gehipten Zustand wurden die hell erscheinenden Phasen als reine Wolframkarbide mit geringen Anteilen von Molybdän identifiziert (Abbildung 5.43 und Abbildung 5.50). Durch die Homogenisierungsglühung hat sich ein Großteil des Wolframkarbids wieder in die M_6C Phase umgewandelt.

5.3.1.6 Verifizierung der thermodynamischen Berechnung

In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen an relativ niedriglegierten ledeburitischen Legierungssystemen bekannt, es liegt eine Informationslücke an hochlegierten Systemen vor. Es war daher wichtig, eine Basisstudie am S290 PM durchzuführen, um die Reaktion auf Stickstoff festzustellen und um die thermodynamischen Berechnungen zu verifizieren, die für die weitere Legierungsauslegung notwendig sind.

Die Niedertemperaturnitrierung mit niedriger Gasdurchflussrate (Kapitel 5.3.1.4 und 5.3.1.5) hat unterschiedliche Phasenentwicklungen in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes aber auch des Materialzustandes gezeigt. Dabei wurde bei den höheren Stickstoffgehalten (12 h und 20 h) neben dem M_6C reines Wolframkarbid beobachtet, wobei dieses im gehipten Zustand überwiegt. Die für den sonst S290 PM üblichen thermodynamischen Berechnungen unterstützten zuerst nicht diese Umwandlung, wie in Abbildung 5.52 zu sehen. Hierbei werden nur die Phasen FCC, BCC, M_6C und LIQUID in die Simulation mit einbezogen. Das Diagramm zeigt die

Veränderungen der Phasenmengen in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes bei einer Temperatur von 1110°C (Homogenisierungstemperatur). Es hat sich dabei ergeben, dass ab einem Stickstoffgehalt von 0,8 m% bereits eine schmelzflüssige Phase auftreten sollte, was aber in der Realität nicht bestätigt wurde. Unterhalb dieses Stickstoffwertes treten neben dem Austenit nur M_6C und $M(C,N)$ auf. Die Simulation wurde nun dahingehend abgeändert, dass bei der Berechnung zusätzlich die Phase mit der Bezeichnung MC_SHP, deren Zusammensetzung in Tabelle 5.6 gezeigt ist, berücksichtigt wurde. Diese Phase entspricht genau dem experimentell nachgewiesenen Wolframkarbid. Das neue Simulationsergebnis ist in Abbildung 5.53 dargestellt, nach dem sich bereits ab einem Stickstoffgehalt von 0,1 m% MC_SHP Phase bilden sollte, bis ab ~0,85 m% N kein M_6C mehr vorhanden ist, d.h. das M_6C Karbid wird durch das MC_SHP ersetzt. Für den gehipten Zustand des 12 h (1,18 m% N) und des 20 h (1,7 m% N) nitrierten S290 PM stimmt dieses Ergebnis überein (siehe XRD Scan in Abbildung 5.50), bei denen fast ausschließlich Wolframkarbid detektiert wurde. Beim 6 h nitrierten S290 PM (0,7 m% N) ist das aber nicht der Fall. Hier wurde nur M_6C festgestellt (Abbildung 5.39). Für die homogenisierten Zustände stimmt diese Simulation aber wieder nicht, da ja nach der Glühung auch der 12 h und 20 h nitrierte S290 PM größtenteils wieder M_6C aufgewiesen haben. Die Berechnungen müssen also für den jeweiligen Zustand getrennt durchgeführt werden, d.h. für den gehipten Zustand unter Berücksichtigung der MC_SHP Phase, während das im homogenisierten Fall nicht notwendig ist. Dies bestätigt auch die Hochtemperaturnitrierung (Kapitel 5.3.1.1), bei der neben dem $M(C,N)$ nur M_6C im weichgeglühten und gehärteten Zustand identifiziert wurde. Nur ist hierbei wieder zu berücksichtigen, dass die thermodynamische Berechnung einen zu tiefen Schmelzpunkt vorhersagen. Im Fall der Hochtemperaturnitrierung (0,88 m% N) müsste nach der in Abbildung 5.52 präsentierten Simulation bei der Temperatur von 1110°C gerade keine schmelzflüssige Phase auftreten. Es wurde aber ein Härtingsprozess bei 1180°C durchgeführt, deren Untersuchung kein Indiz auf Anschmelzungen zeigt.

Tabelle 5.6: MC_SHP Phasenzusammensetzung nach ThermoCalc bei 1110°C. Angaben in [at%]

	C	W	Mo	N
MC_SHP	50	41,3	8,7	0,0028

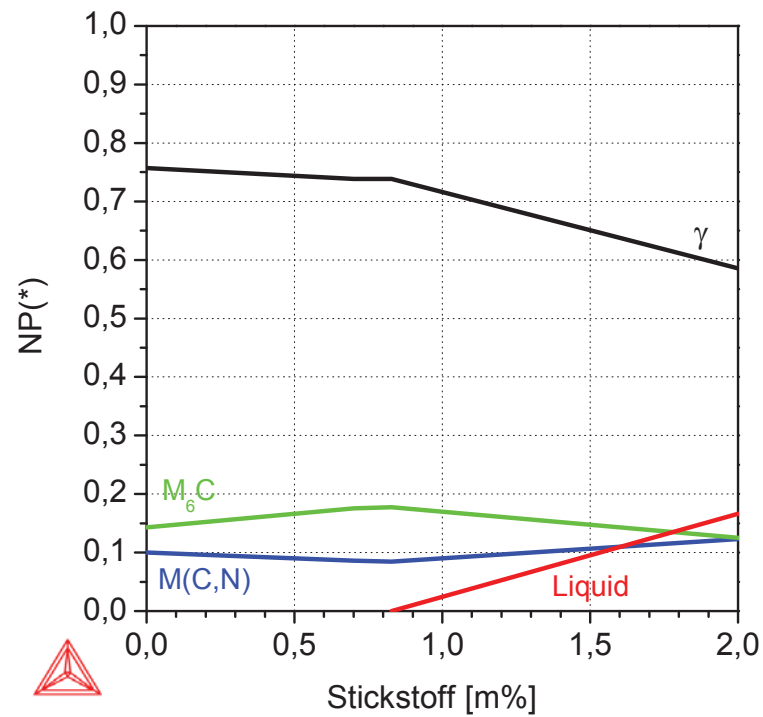


Abbildung 5.52: S290 PM Phasenentwicklung über dem Stickstoffgehalt bei 1110°C. Simulation ohne MC_SHP (=Wolframkarbid)

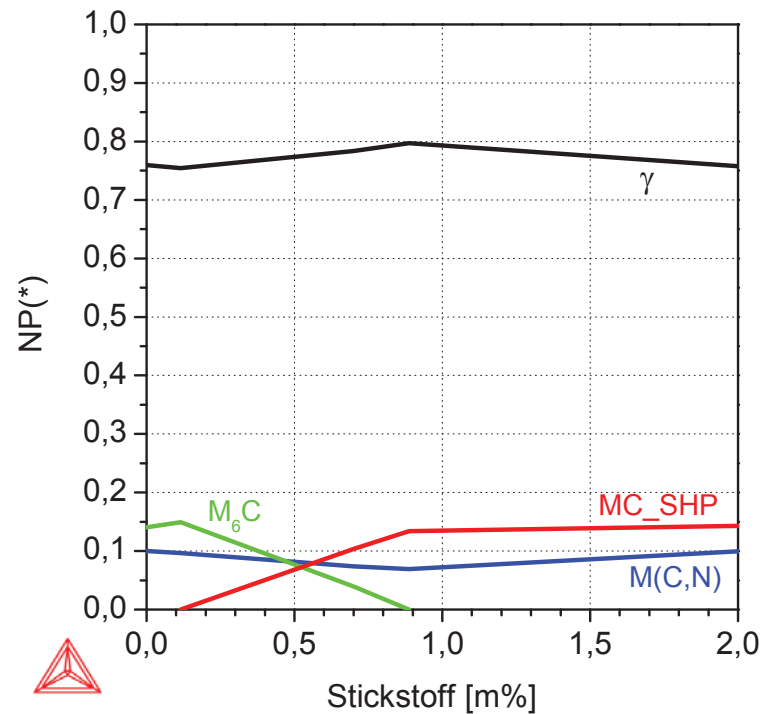


Abbildung 5.53: Phasenentwicklung des S290 PM in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes bei 1110°C (Homogenisierungstemperatur). Bei der Berechnung wurde die Phase mit der Bezeichnung MC_SHP (=WC) berücksichtigt

Abschließend sei bemerkt, dass der S290 PM ein auf Kohlenstoff ausbalanciertes Legierungssystem mit herausragenden Eigenschaften ist. Daher kann nicht beliebig Stickstoff hinzugefügt werden, ohne die anderen Legierungselemente anzugleichen. Jedoch waren die Nitrierkenntnisse für die Verifizierung der thermodynamischen Berechnung von enormer Wichtigkeit.

5.3.2 Ledeburitische Stickstoffvarianten

5.3.2.1 Legierungsentwicklung

Basierend auf den Nitrierkenntnissen des S290 PM wurden drei stickstoffmodifizierte ledeburitische Systeme mit den Bezeichnungen *Leg 25*, *Leg 30* und *oM6C* entwickelt. Dazu wurden ausgedehnte thermodynamische Berechnungen mit den Softwarepaketen Thermo-Calc[®] und MatCalc[®] durchgeführt, die auch die Phase MC_SHP berücksichtigten. Bei den Legierungen Leg 25 und Leg 30 war das Ziel einen Gesamthartphasengehalt von 25 bzw. 30 mol%, bestehend aus Karbonitriden M(C,N) und M₆C Karbiden, einzustellen. Da M₆C Karbide erfahrungsgemäß zu den größten Karbiden in diesen hochlegierten Systemen zählen und diese zur Clusterbildung neigen, war bei der Modelllegierung oM6C der Zielgedanke, diese Phase komplett zu vermeiden und eine Legierung mit nur M(C,N) zu erzeugen. Da die beim nitrierten S290 PM aufgetretenen Wolframkarbide (MC_SHP) nur mit den inhomogenen Strukturen in Verbindung gebracht werden konnten, war es hier das Ziel, diese Phase zu vermeiden. Die Ergebnisse der ThermoCalc Berechnungen sind in Abbildung 5.54 bis Abbildung 5.56 dargestellt. Hierbei sind die Phasenentwicklungen über dem Stickstoffgehalt (bis 1,24 m% bzw. 2 m%) für eine Temperatur von 1150°C (Hip-Temperatur) aufgetragen. Hieraus ist zu sehen, dass mit steigendem Stickstoffgehalt die M(C,N) und M₆C Phasen zunächst leicht ansteigen, bis ab 0,85 m% N für Leg 25 (Abbildung 5.54) bzw. 1,25 m% N für Leg 30 (Abbildung 5.55) das MC_SHP Karbid beginnt das M₆C zu ersetzen. Bei Leg 25 (Abbildung 5.54) ist ab 1,6 m% N das gesamte M₆C ausgetauscht und ab 1,8 m% N ist bereits der schmelzflüssige Bereich erreicht. Bei Leg 30 (Abbildung 5.55) ist bei 2 m% N noch ~2 mol% M₆C vorhanden. Schmelzflüssige Phase ist hier keine zu beobachten. Wie bereits vorhin erklärt, soll die Legierung oM6C nur M(C,N) enthalten. Aus Abbildung 5.56 ist zu sehen, dass erst ab 1,1 m% N M₆C auftritt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Simulation für oM6C nur bis 1,25 m% N fehlerfrei funktionierte. Darüber kam die Software zu keinem Ergebnis.

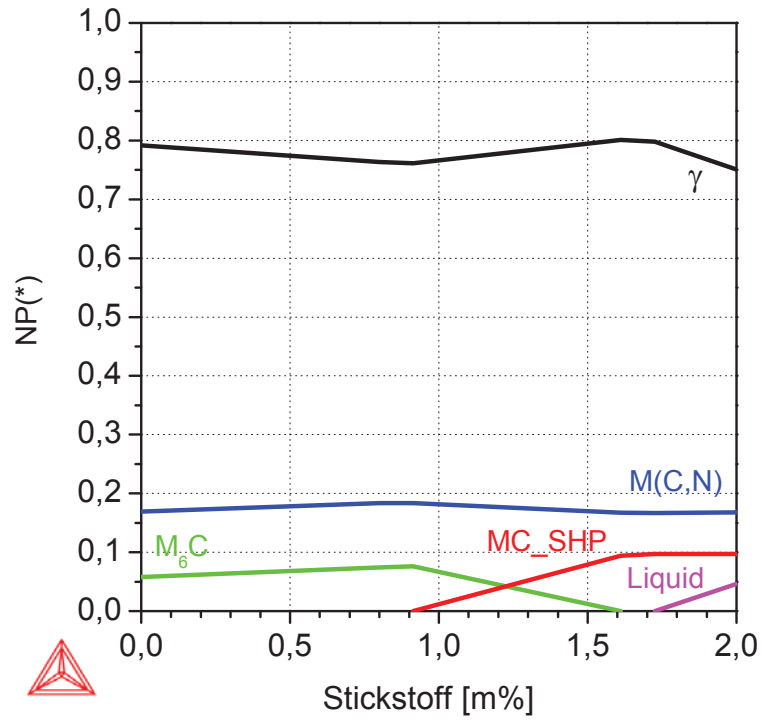


Abbildung 5.54: Leg 25 Phasenentwicklung über dem Stickstoffgehalt bei 1150°C

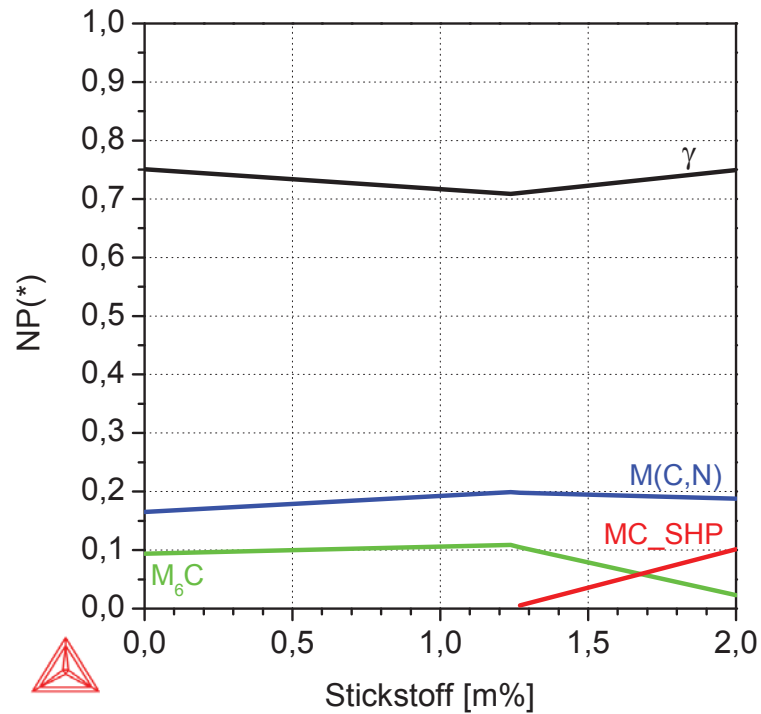


Abbildung 5.55: Leg 30 Phasenentwicklung über dem Stickstoffgehalt bei 1150°C

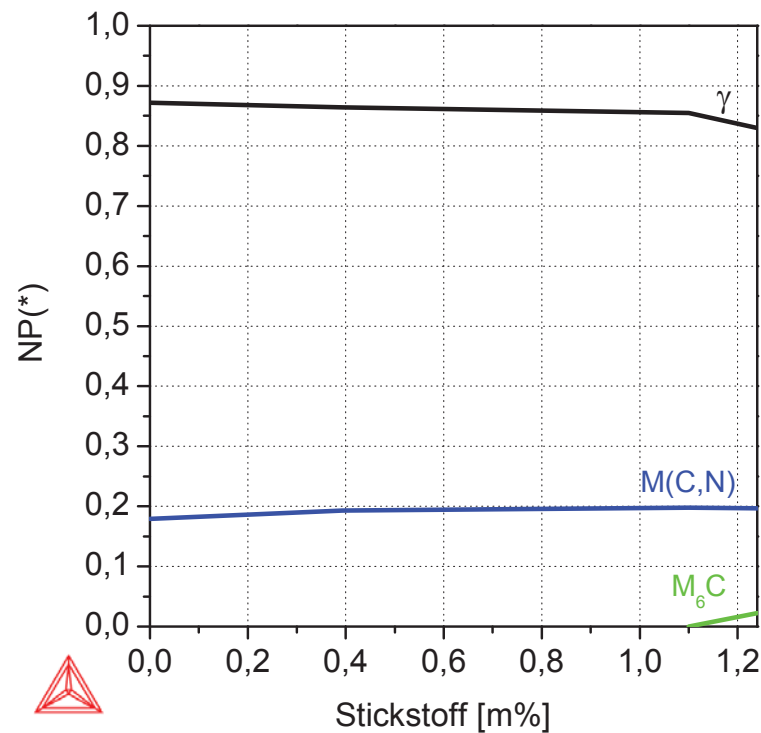


Abbildung 5.56: oM6C Phasenentwicklung über dem Stickstoffgehalt bei 1150°C

In Abbildung 5.57 sind die errechneten Primärphasenmengen der verschiedenen Modelllegierungen gegenübergestellt. Dabei sind auf der y-Achse die M(C,N) und auf der x-Achse die M₆C Karbide aufgetragen. Als Vergleich ist der S290 PM eingezeichnet. Dieses Diagramm stellt die unterschiedlichen Phasenverhältnisse (Anteile M(C,N) und M₆C) aller Legierungen sehr gut dar. Alle drei Modelllegierungen haben im Vergleich zum S290 PM höhere M(C,N) Gehalte. oM6C und Leg 30 weisen dabei mit knapp 21 mol% die höchsten Mengen auf. Leg 25 nimmt mit etwa 18 mol% eine Mittelstellung im Vergleich zum S290 PM ein. Bezüglich der M₆C Karbide liegen Leg 30 mit ~9 mol% und der S290 PM mit ~8,5 mol% am rechten Rand des Diagramms. Leg 25 ist auf 6,5 mol% und oM6C auf 0 mol% M₆C Karbide ausgelegt.

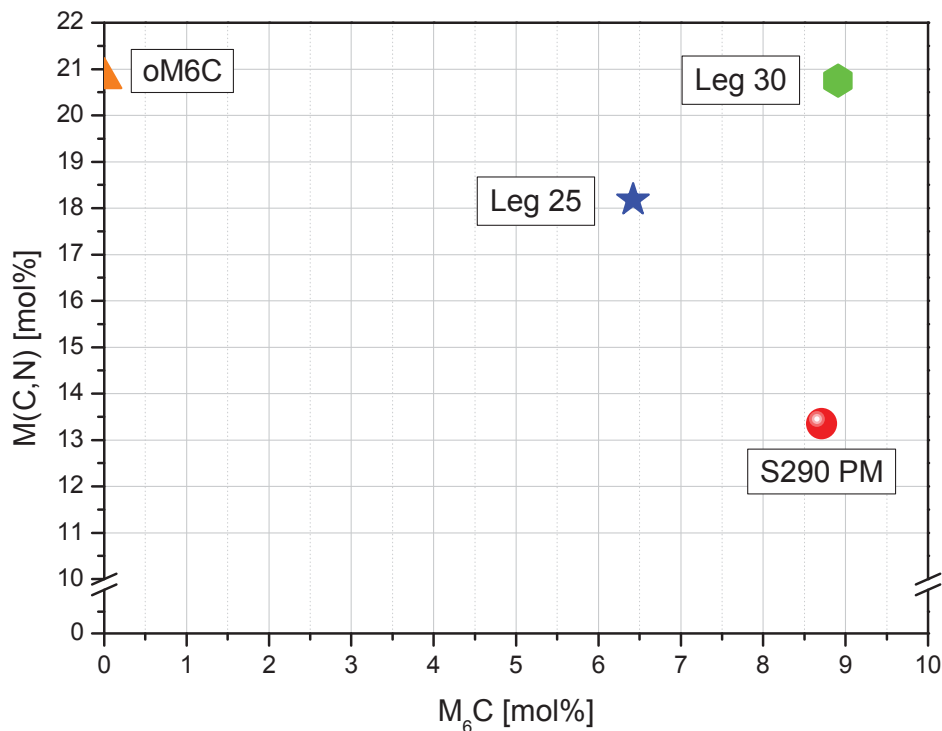


Abbildung 5.57: Primärphasenvergleich der ledeburitischen Stickstoffmodelllegierungen

Wie im Literaturteil bereits erläutert, tragen die Sekundärhärtekarbide einen entscheidenden Beitrag zur Matrixfestigkeit bei. Da der S290 PM bereits gute Matrixeigenschaften aufweist, galt er als Referenzpunkt. Abbildung 5.58 zeigt einen Vergleich der simulierten Sekundärhärtephasenmengen, wobei auf der x-Achse der $M(C,N)$ Anteil und auf der y-Achse die M_2C Menge aufgetragen sind. Alle Modelllegierungen erreichen mindestens die Gesamtmenge des S290 PM. Leg 30 hat mit 0,2 mol% den geringsten $M(C,N)$ Anteil, wohingegen alle anderen Legierungen sich im Bereich von 0,6 bis 0,7 mol% $M(C,N)$ befinden. oM6C hat mit etwa 10 mol% den höchsten M_2C Anteil, gefolgt von Leg 25 und Leg 30 mit ~9,5 mol%. Der S290 PM weist mit ~8,6 mol% M_2C die geringste Menge auf.

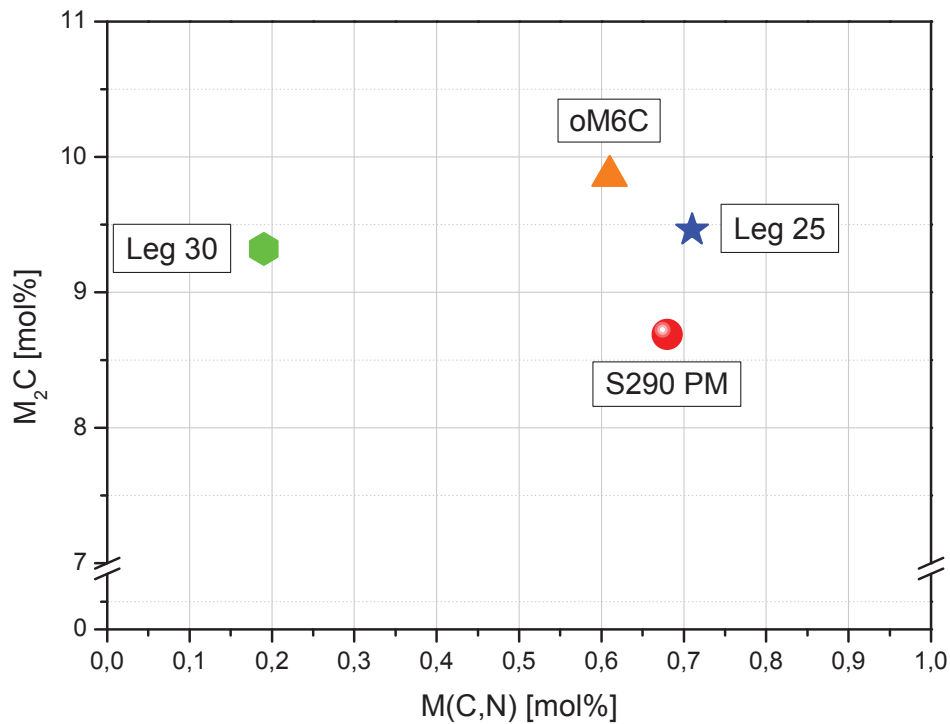


Abbildung 5.58: Sekundärhärtephasenvergleich der ledeburitischen Stickstoffmodelllegierungen

In Tabelle 5.7 sind die errechneten Legierungszusammensetzungen (SOLL) im Vergleich mit den erreichten Zusammensetzungen (IST) zusammengefasst. Hierbei sind besonders Abweichungen vom Wolfram-, Vanadium-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt aufgetreten.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der chemischen Analyse (IST) und der thermodynamischen Berechnung (SOLL) der ledeburitischen Stickstoffvarianten in [m%]

		W	Mo	V	Co	Cr	C	N	Fe
Leg 25	SOLL	9	4	7,5	11	4	2	0,8	bal.
	IST	9,46	3,99	7,05	10,94	4,06	1,92	1,19	bal.
Leg 30	SOLL	10	5	9	11	3,75	2	1,1	bal.
	IST	10,48	5,08	8,46	11,41	3,83	1,93	1,27	bal.
oM6C	SOLL	2	5	9	11	3,75	2	1,1	bal.
	IST	2,24	5,24	8,41	11,59	3,87	1,9	1,24	bal.

zu niedriger Wert
 zu hoher Wert

Da nur begrenzt Material (zwischen 16 und 20 kg Pulver) je Legierung zur Verfügung stand, konnten keine ausgedehnten Parameterstudien für die Einstellung des optimalen Stickstoffgehaltes durchgeführt werden. Nach jeweils einem Vorversuch und in Anlehnung an die Linearität der Stickstoffaufnahme beim S290 PM wurde die Nitrierzeit für Leg 25 auf 5,5 h und für Leg 30 und oM6C auf 7,5 h festgesetzt. Dabei haben sich nachträglich aber zu hohe Stickstoffgehalte herausgestellt. Leg 25 hat mit 1,19 m% N den SOLL Wert um 0,3 m% überschritten. Bei Leg 30 und oM6C sind die Werte um ~0,15 m% N zu hoch. Für Leg 25 und Leg 30 fällt der IST Stickstoffgehalt nach den thermodynamischen Berechnungen bereits in den MC_SHP Bereich (siehe Abbildung 5.54 und Abbildung 5.55). Wie in den folgenden Kapiteln zu sehen ist, wurde aber keine MC_SHP Phase analytisch nachgewiesen (siehe z.B. die XRD Untersuchungen in Abbildung 5.62 bis Abbildung 5.64). Durch den höheren Stickstoffgehalt im oM6C ist nach der Simulation (Abbildung 5.56) mit M_6C Karbiden zu rechnen, was auch durch die Ergebnisse im Weiteren bestätigt wird (siehe z.B. Abbildung 5.64).

Der Vanadinegehalt wird bei allen drei Legierungen um ca. 0,5 m% unterschritten, während die Menge des Wolframs um bis zu 0,5 m% zu hoch ist. Des Weiteren hat sich bei allen drei Legierungen ein Kohlenstoffgehalt von ~1,9 m% ergeben, der um ~0,1 m% geringer ist als der SOLL Wert mit 2 m%. Die Menge des Kobalts ist bei Leg 25 leicht darunter, während er bei Leg 30 und oM6C bis zu 0,6 m% darüber ist. Diese Schwankungen führen aber zu nicht nennenswerten Verschiebungen, wie nachträgliche thermodynamische Berechnungen gezeigt haben, die hier nicht präsentiert werden.

5.3.2.2 Mikrostruktur

Nach dem Hippen wurden alle Legierungen einer Entspannungsglühung bei 700°C für 6 h mit anschließender Ofenabkühlung unterzogen. Dies war Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen. Die vergüteten Mikrostrukturen der Legierungen Leg 25, Leg 30 und oM6C sind in Abbildung 5.59, Abbildung 5.60 und Abbildung 5.61 dargestellt. Hierbei ist ein Vergütungsprozess bei 1100°C für 15 min mit anschließender Ölabschreckung und dreimaligem Anlassen erfolgt. Die jeweilige Anlasstemperatur ist in den Bildunterschriften vermerkt. Diese wurde aus den aufgenommenen Härte-Anlasskurven (Abbildung 5.73 bis Abbildung 5.75), auf die später näher eingegangen wird, gewählt. Aus EDX Analysen und XRD Untersuchungen werden die hell erscheinenden Phasen als M_6C Karbide und die Dunklen als $M(C,N)$ Karbonitride identifiziert. Die vergleichenden XRD Spektren zwischen gehärtetem und angelassenem Zustand sind in Abbildung 5.62 bis

Abbildung 5.64 präsentiert. Daraus ist die Umwandlung des Restaustenits in Martensit im abgeschreckten Zustand (als gehärtet bezeichnet) deutlich zu erkennen. Die M_6C Karbide und $M(C,N)$ Karbonitride verändern sich nach den XRD Untersuchungen nicht. Beispielhaft sind die EDX Analysen für Leg 25 in Abbildung 5.65 und Abbildung 5.66 dargestellt. oM6C sollte nach der thermodynamischen Auslegung kein M_6C enthalten. Aber auf Grund der produktionstechnisch bedingten Abweichung der chemischen Zusammensetzung von den SOLL Werten (Tabelle 5.7), insbesondere des Stickstoffgehaltes, ist auch nach den thermodynamischen Berechnungen das M_6C Karbid stabil. Der Stickstoffwert von 1,24 m% fällt bereits in den Bereich von M_6C wie die Phasenentwicklung in Abbildung 5.56 zeigt.

Beim Vergleich der drei Mikrostrukturen mit dem S290 PM (Abbildung 4.2) fällt sofort auf, dass die Karbonitride feiner sind. Besonders auffällig ist dies bei Leg 25 und oM6C. Die M_6C Karbide erscheinen hingegen unverändert. Auch die Legierung oM6C hat eine geringe Menge an M_6C Karbiden gebildet. In einer Karbidgrößenverteilung werden die Unterschiede am besten sichtbar gemacht. Aus den Klassendiagrammen in Abbildung 5.67 bis Abbildung 5.69 sind deutlich die erhöhten Feinanteile der $M(C,N)$ im Vergleich zum S290 PM zu erkennen. Der Anteil in der Klasse 1 (0-0,69 μm) hat sich vervielfacht. Bei Leg 25 ist sogar das Maximum der $M(C,N)$ Verteilung zur Klasse 1 verschoben, während es bei Leg 30 und oM6C weiter in der Klasse 2 (0,7-1,39 μm) liegt. Die größten Karbonitride können bei allen drei Legierungen der Klasse 4 (2,1-2,79 μm) zugeordnet werden. Ein anderes Bild zeigen die M_6C Karbide (Abbildung 5.67b bis Abbildung 5.69b). Hier sind nur sehr geringe Unterschiede aufgetreten. Abgesehen von der Legierung oM6C ist ein leicht erhöhter Grobanteil feststellbar. Bei Leg 30 werden auch Karbide in der Klasse 6 (3,5-4,19 μm) detektiert.

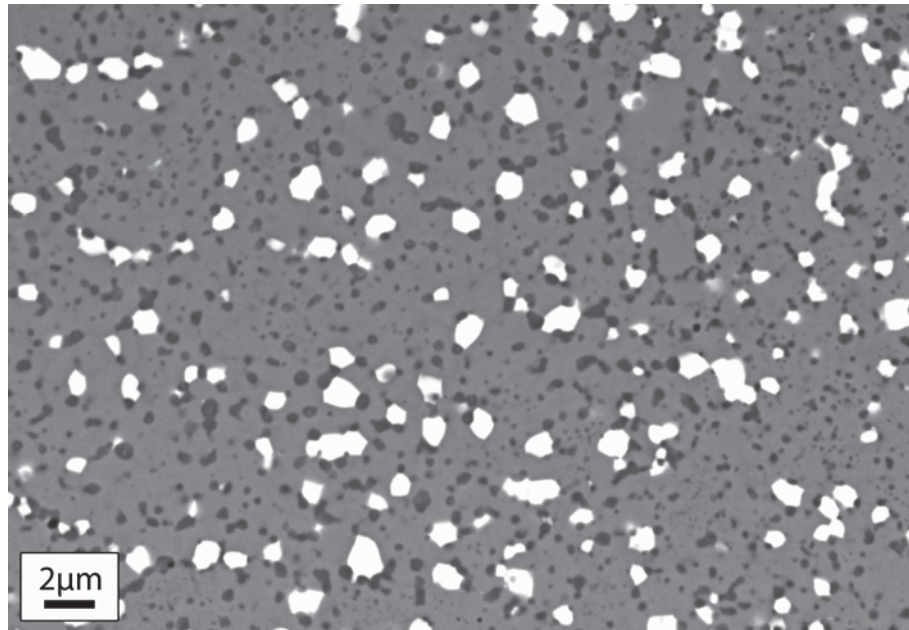


Abbildung 5.59: Mikrostruktur der Legierung Leg 25 – vergüteter Zustand (Härtetemperatur 1100°C 15 min, Ölabschreckung, 3x2 h bei 560°C angelassen); M_6C heller, $M(C,N)$ dunkler Phasenkontrast (REM im RE Mode)

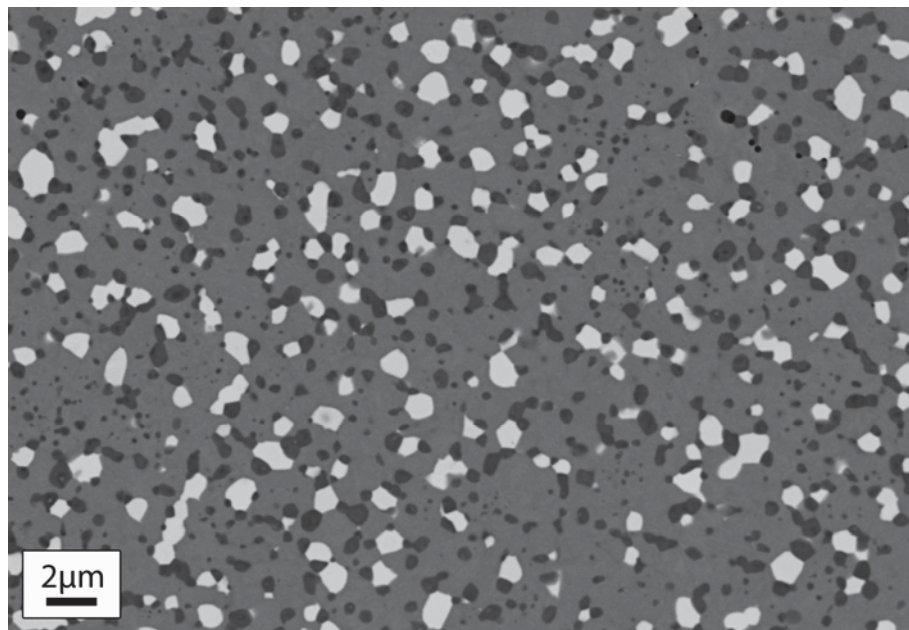


Abbildung 5.60: Mikrostruktur der Legierung Leg 30 – vergüteter Zustand (Härtetemperatur 1100°C 15 min, Ölabschreckung, 3x2 h bei 540°C angelassen); M_6C heller, $M(C,N)$ dunkler Phasenkontrast (REM im RE Mode)

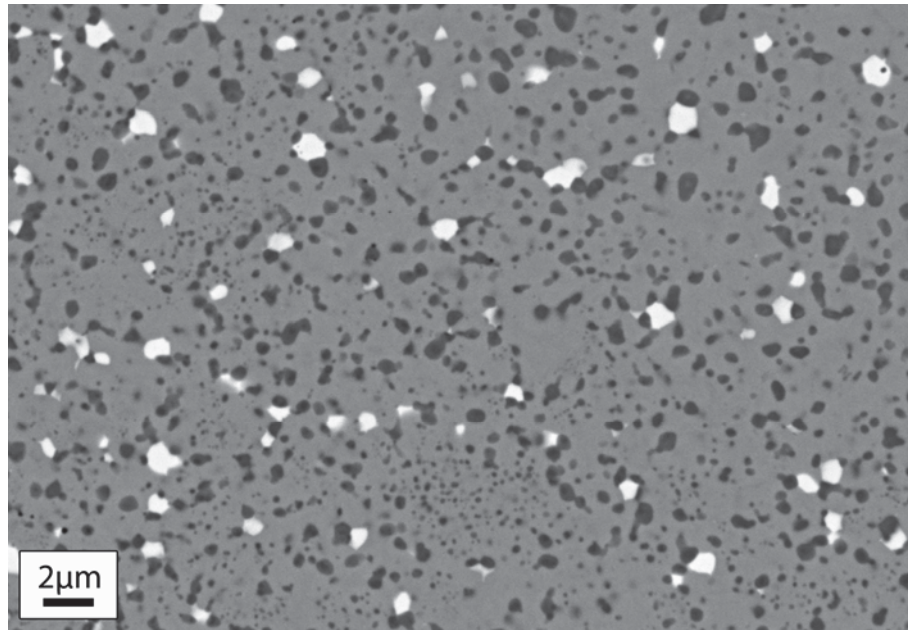


Abbildung 5.61: Mikrostruktur der Legierung oM6C – vergüteter Zustand (Härtetemperatur 1100°C 15 min, Ölabschreckung, 3x2 h bei 520°C angelassen); M_6C heller, $M(C,N)$ dunkler Phasenkontrast (REM im RE Mode)

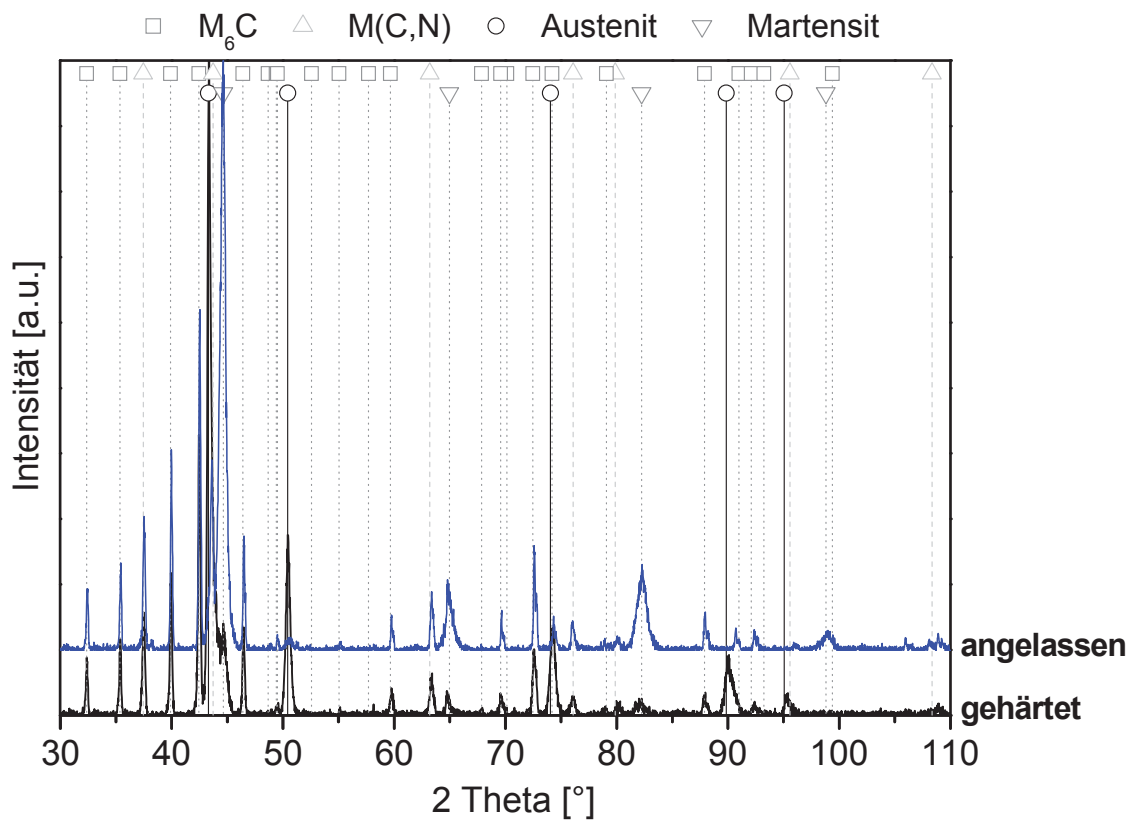


Abbildung 5.62: XRD Scanvergleich Leg 25 angelassen (3x2h bei 560°C) – gehärtet (1100°C)

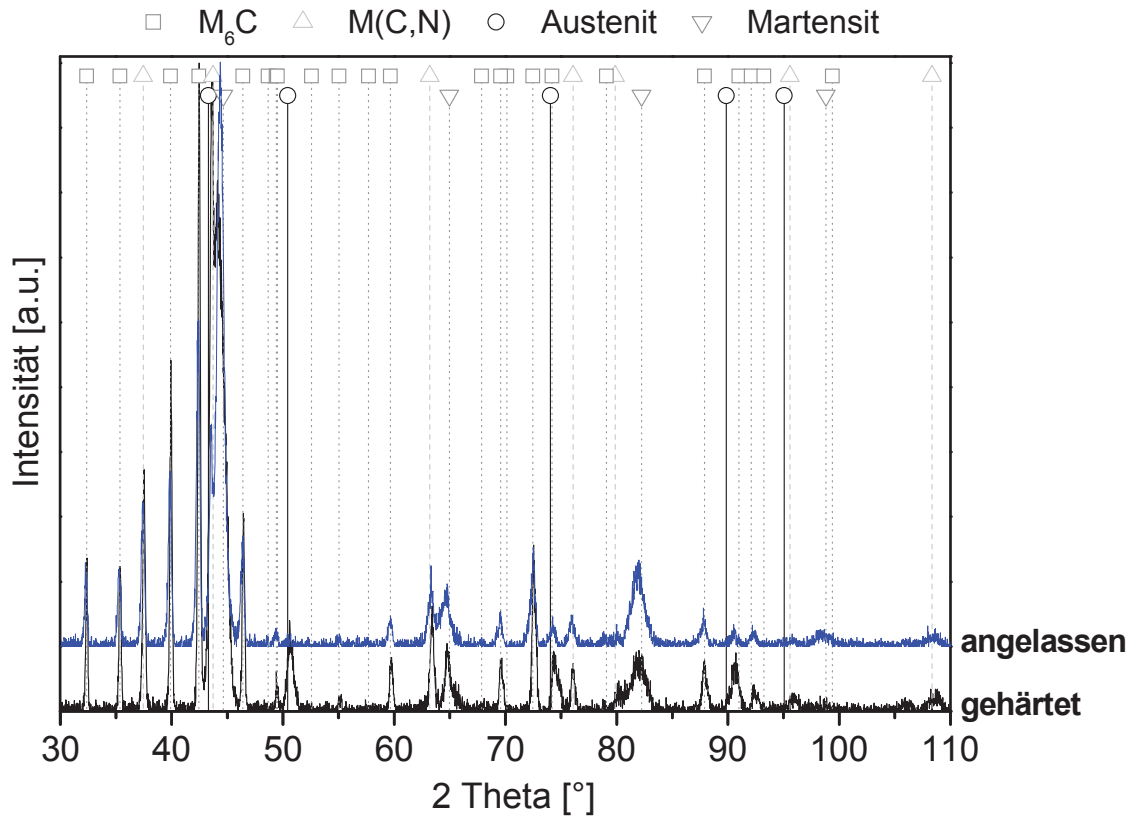


Abbildung 5.63: XRD Scanvergleich Leg 30 angelassen (3x2h bei 540°C) – gehärtet (1100°C)

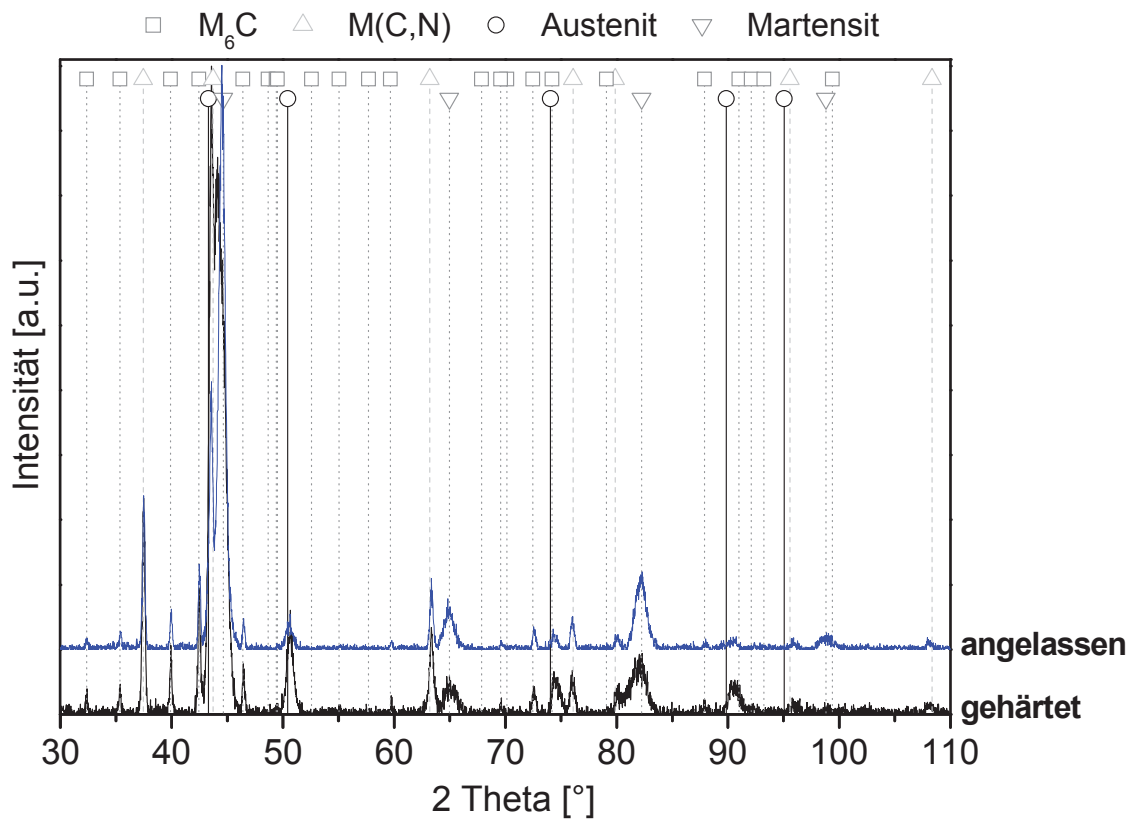


Abbildung 5.64: XRD Scanvergleich oM6C angelassen (3x2h bei 520°C) – gehärtet (1100°C)

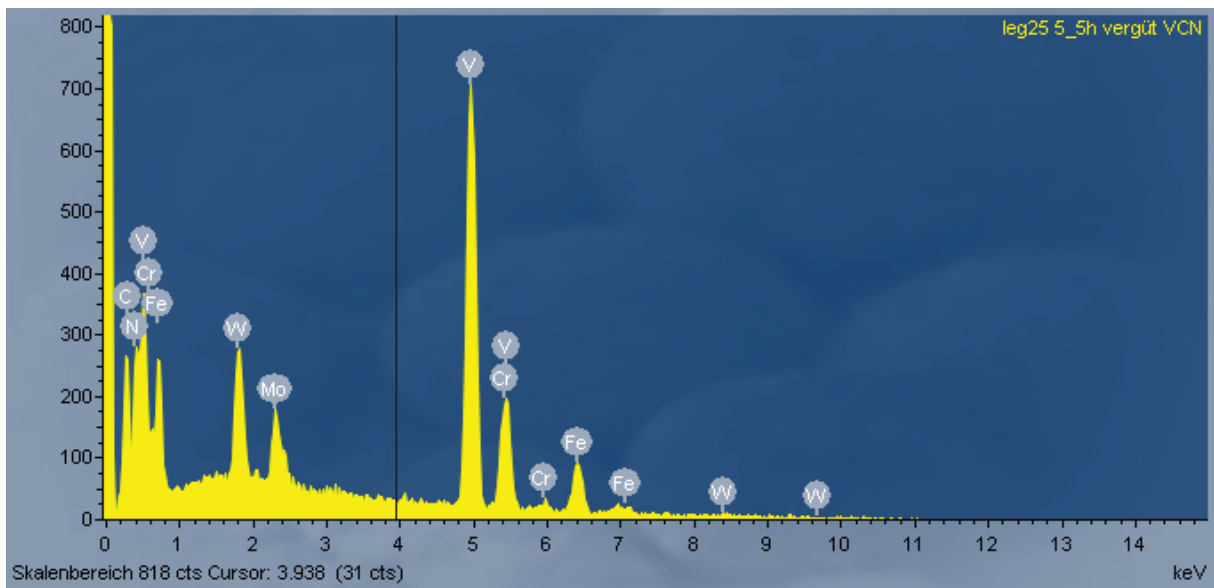


Abbildung 5.65: EDX Analyse des Karbonitrids in Leg 25

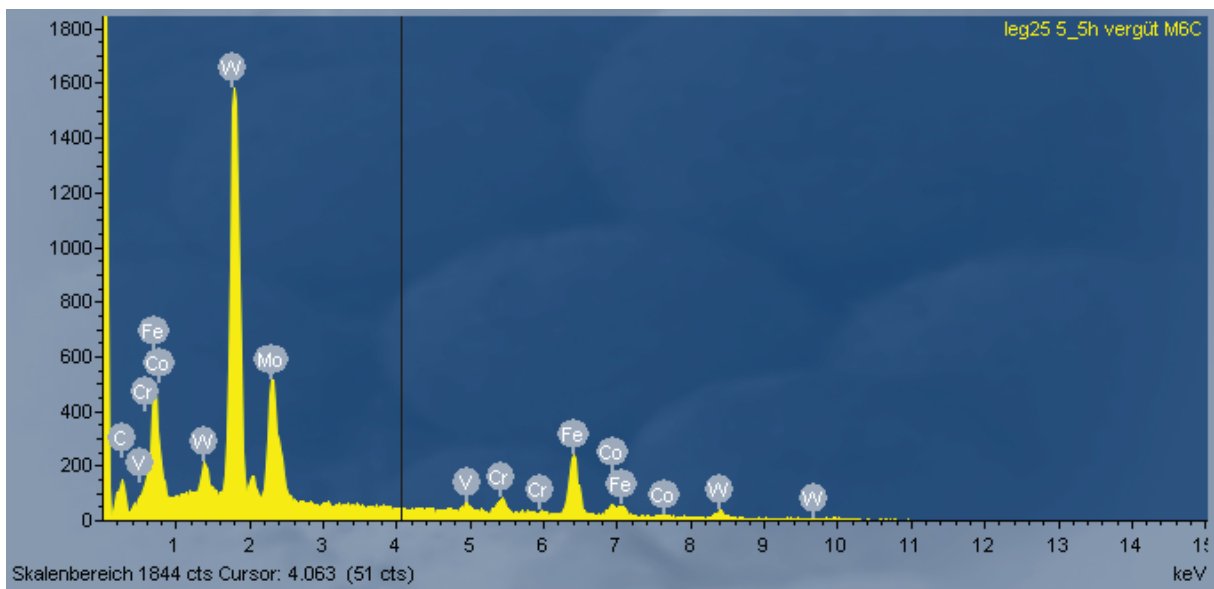


Abbildung 5.66: EDX Analyse des M₆C Karbids in Leg 25

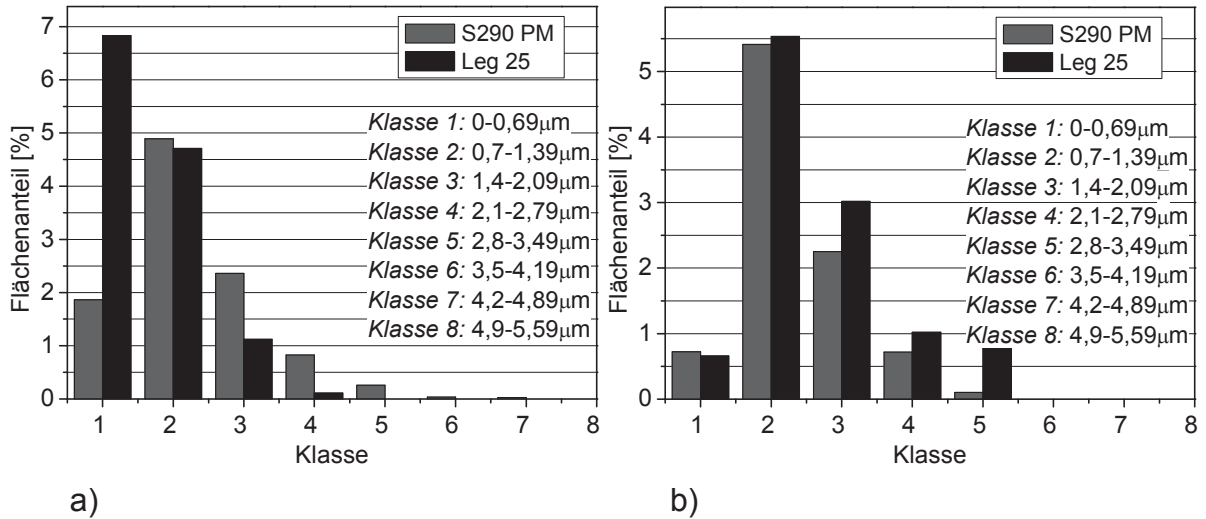


Abbildung 5.67: Karbidgrößenverteilungsvergleich der Leg 25 mit dem S290 PM a) MC bzw. M(C,N) und b) M₆C

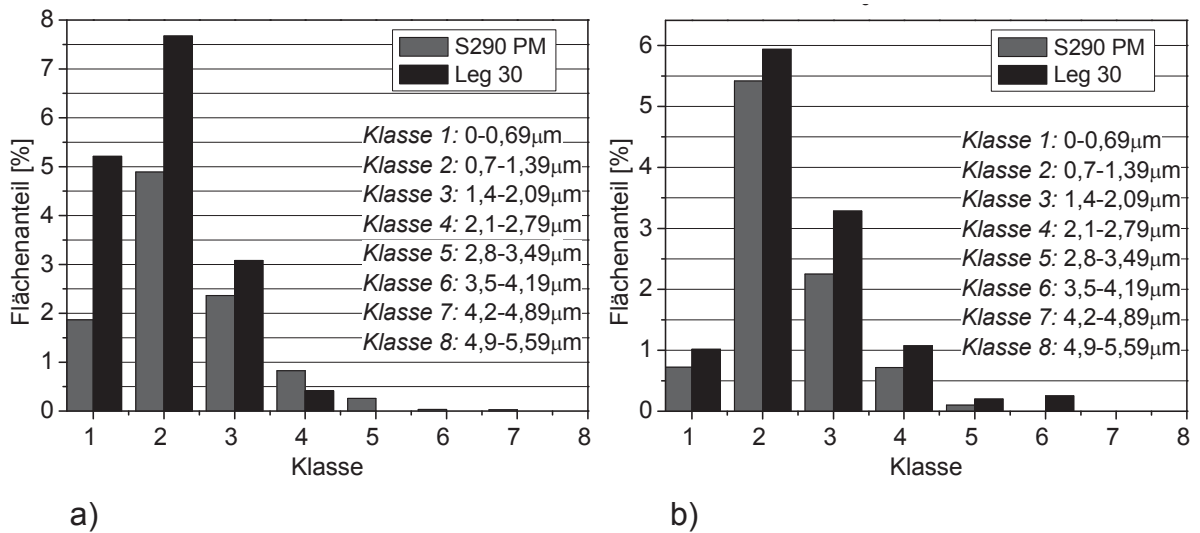


Abbildung 5.68: Karbidgrößenverteilungsvergleich der Leg 30 mit dem S290 PM a) MC bzw. M(C,N) und b) M₆C

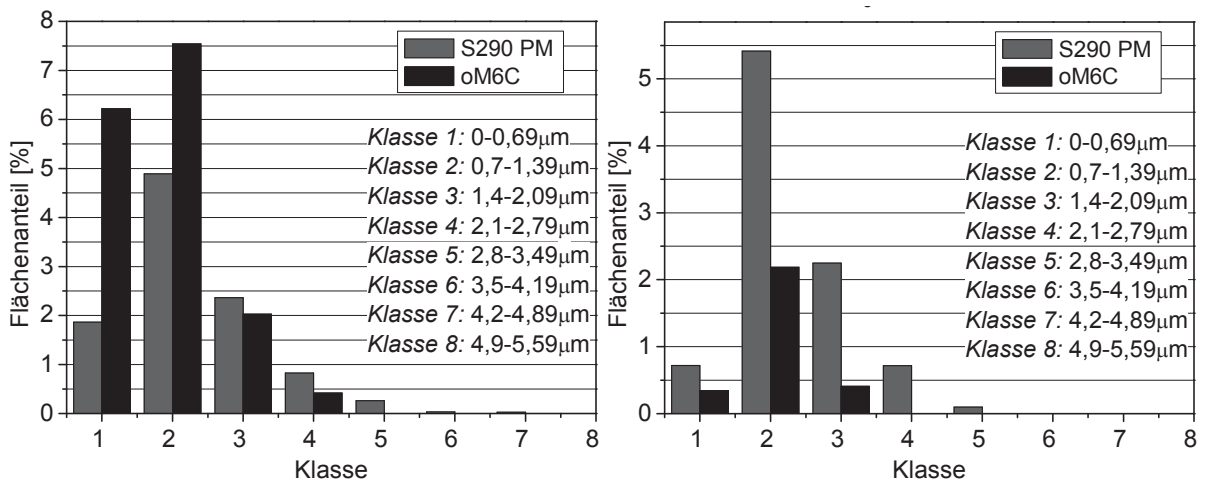


Abbildung 5.69: Karbidgrößenverteilungsvergleich des oM6C mit dem S290 PM a) MC bzw. M(C,N) und b) M₆C

Eine Gegenüberstellung der errechneten und der gemessenen Karbidmengen zeigt Tabelle 5.8. Hierbei sind in der Tabelle bereits die korrigierten Berechnungsergebnisse eingetragen. In den thermodynamischen Berechnungsprogrammen werden die Phasenmengen in mol% ausgegeben, wohingegen sich aus den bildanalytischen Auswertungen direkt Vol% ergeben. Die berechneten Werte wurden daher in Vol% umgerechnet. Die genaue Umrechnung ist in der Diplomarbeit von S. Marsoner [76] beschrieben. Aus Tabelle 5.8 ist ersichtlich, dass die berechneten Werte grundsätzlich sehr gut mit den experimentell bestimmten Daten übereinstimmen. Die Abweichungen betragen bis 2 Vol%.

Tabelle 5.8: Vergleich der Phasenmenge Bildanalyse – thermodynamische Berechnung

Werkstoff	Bildanalyse [Vol%]		MatCalc / ThermoCalc [Vol%]	
	M ₆ C	M(C,N)	M ₆ C	M(C,N)
Leg 25 vergütet	10,51	12,77	9,21	13,63
Leg 30 vergütet	11,56	13,81	11,77	15,88
oM6C vergütet	2,93	16,21	2,58	15,73

5.3.2.3 Atomsondenuntersuchung Leg 25

Um festzustellen, ob Stickstoff an der Sekundärhärtephasenbildung beteiligt ist, wurden Atomsondenmessungen am vergüteten Material durchgeführt. Stickstoff stellt bei der Rückkonstruktion ein Problem dar, da eine Überlagerung mit dem zweifach positiv ionisierten Silizium bei dem Masse zu Ladungsverhältnis von 14 und 15 vorliegt, wie aus dem Ausschnitt des Massenspektrums des gesamten Messvolumens in Abbildung 5.70 zu sehen ist. Somit ist eine Separation nicht einfach möglich. Eine Möglichkeit besteht über Zuhilfenahme der Isotopenwahrscheinlichkeit. Silizium kommt in der Natur in drei verschiedenen Isotopen vor. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 92,23% wird Si mit der Ladungszahl 28 auftreten, gefolgt von Si-29 mit 4,67% und Si-30 mit 3,10%. Beim Si-29 (=14,5 bei Si²⁺ Ionisierung) gibt es keine Überlagerung mit Stickstoff. Daher kann über die dort gezählten Si²⁺-Atome auf die erforderliche Si²⁺-Peakhöhe beim Ladungsverhältnis von 14 zurückgerechnet werden. Über einen Vergleich der tatsächlich gezählten Si²⁺-Atome mit dem berechneten Wert, kann auf einen Stickstoffgehalt rückgeschlossen werden. In Tabelle 5.9 ist das Berechnungsergebnis mit den tatsächlich gezählten Atomen gegenübergestellt. Da der berechnete Wert etwas höher ist (in der dritten Kommastelle abweichend) als die tatsächlichen Atome, ist eindeutig bewiesen, dass

kein Stickstoff in dem gemessenen Volumen vorhanden war. Somit ist nachgewiesen, dass Stickstoff nicht an den Sekundärhärtekarbiden beteiligt ist und auch nicht in der Matrix gelöst ist, sondern vollkommen von den primären Karbonitriden, die nicht mit der Atomsonden erfasst wurden, abgebunden ist.

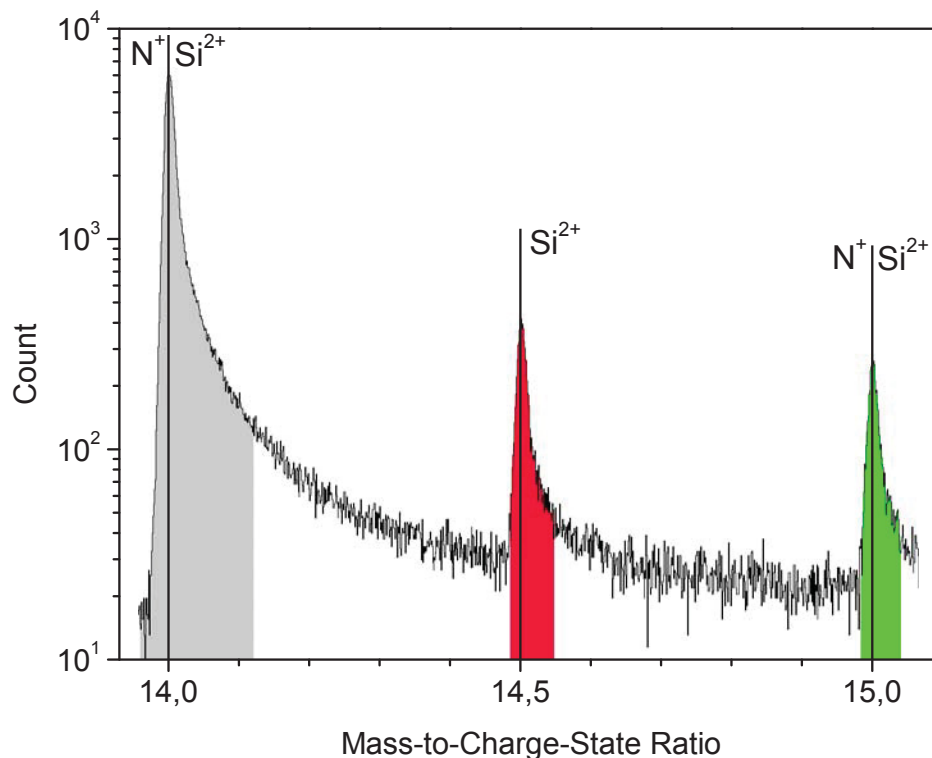


Abbildung 5.70: Ausschnitt des Massenspektrums (gesamte Messvolumen) der Atomsondenmessung an Leg 25 (vergüteter Zustand)

Tabelle 5.9: Vergleich der gemessenen und berechneten Si^{2+} -Menge für Si-28 und Si-29 bei Leg 25

Isotop	Isotopen-Wahrscheinlichkeit	Menge in der Legierung [at%]	
		tatsächlich	berechnet
Si-29 (=14,5 bei Si^{2+})	4,67%	0,0464	-
Si-28 (=14 bei Si^{2+})	92,23%	0,911	0,916

In Abbildung 5.71 sind Elementmaps für C, V, Cr, Mo und W der 3D Rückkonstruktion gezeigt. Dabei sind Martensitlattengrenzen zu erkennen, an denen Elementanreicherungen zu beobachten sind, die auf die erleichterte Ausscheidungsbildung an solchen Grenzflächen zurückzuführen sind. Teilweise sind Clusterbildungen der verschiedenen Elemente zu erkennen, die Sekundärhärte-ausscheidungen anzeigen. Über Isokonzentrationsflächen können Ausscheidungen

gut abgebildet werden. In Abbildung 5.72 sind die M_2C Karbide durch Cr und W und die MC Karbide durch V Isokonzentrationsflächen dargestellt. Die jeweilig gewählten Konzentrationswerte sind in der Bildunterschrift vermerkt. Abbildung 5.72a zeigt die M_2C Karbide und in Abbildung 5.72b sind beide Ausscheidungen zu sehen. Es kann nicht immer eindeutig zwischen den beiden metastabilen Sekundärhärtekarbiden unterschieden werden, da sie häufig direkt nebeneinander liegen und teilweise Mischkarbide ausbilden. Die erhöhte Ausscheidungsichte an den Martensitlattengrenzen ist gut zu erkennen.

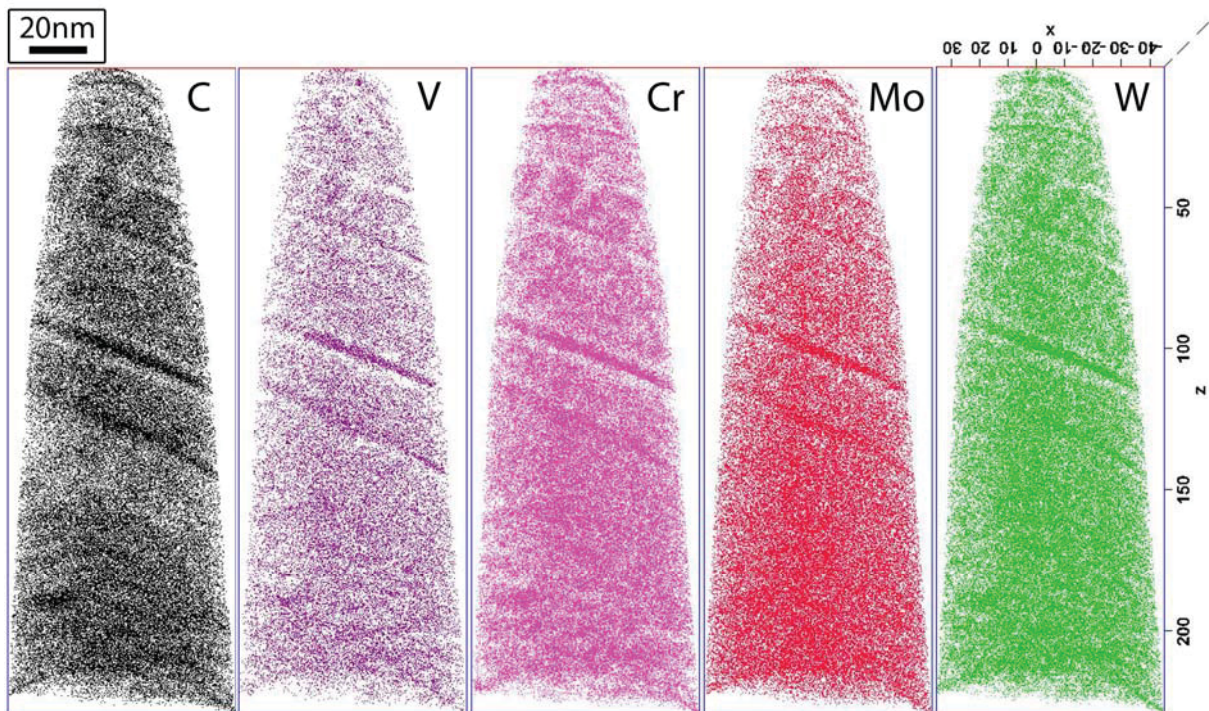


Abbildung 5.71: Elementverteilung der 3D Rückkonstruktion von Leg 25

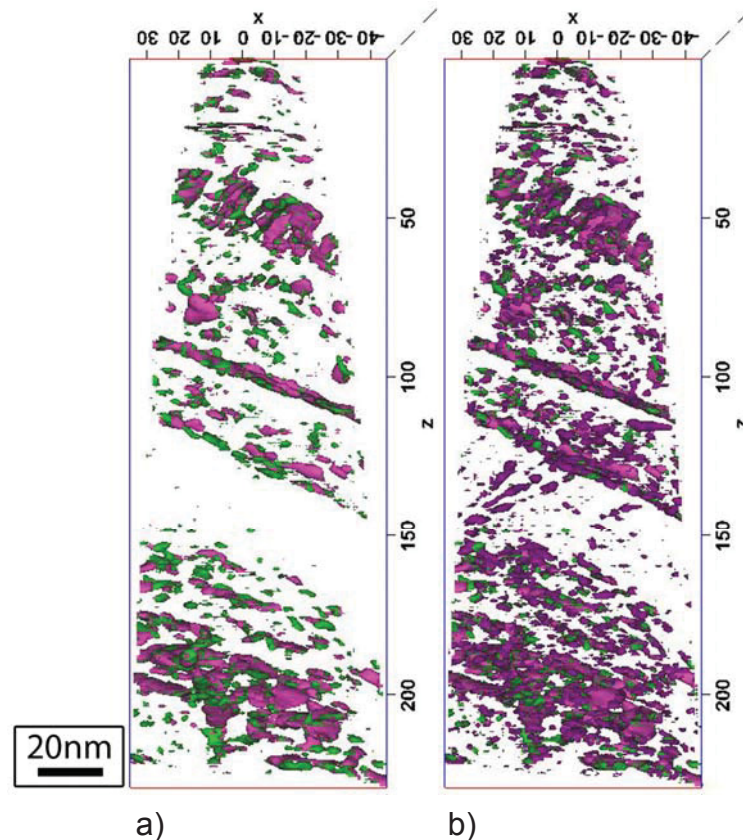


Abbildung 5.72: 3D Rückkonstruktion des Leg 25; vergüteter Zustand; a) rosa=Cr-Isosurface 12 at%, grün=W-Isosurface 2,5 at%, b) wie a) + violett=V-Isosurface 0,75 at%

5.3.2.4 Mechanische Ergebnisse

Das Härte-Anlassverhalten aller ledeburitischen Modelllegierungen ist in Abbildung 5.73 bis Abbildung 5.75 gezeigt. Vergleichend dazu wurde jeweils die Kurve des S290 PM bei einer Härtetemperatur von 1180°C eingezeichnet, der sein Maximum mit ~1030 HV10 bei 520°C hat. Da nicht genügend Material für eine ausgedehnte Austenitisierungsstudie zur Verfügung stand, wurden nur zwei Härtetemperaturen (1100°C für 15 min; 1150°C für 10 min; jeweils Ölabschreckung) gewählt. Zuerst wurde jene bei 1100°C aufgenommen und basierend auf dieser wurden die Punkte für die Kurve bei 1150°C ausgewählt. Die Temperaturen richteten sich nach dem von ThermoCalc errechneten Schmelzpunkt und dem errechneten Kohlenstofflösungsstatus in der Matrix. Alle Legierungen erreichen im Maximum mindestens 1000 HV10. Einzig die Legierung Leg 30 (Abbildung 5.74) übertrifft den S290 PM um ~40 HV10, wobei das Peakmaximum hier bei 500°C liegt. Auch oM6C hat bei 500°C das Peakmaximum. Die Peaktemperatur von Leg 25 ist bei beiden Härtetemperaturen bei 540°C. Bei Leg 30 fällt auf, dass für beide Härtetemperaturen die Ansprunghärten schon bei 1000 HV10 liegen, während Leg 25 nur ~750 HV10 erreicht. oM6C zeigt bei 1100°C eine Ansprunghärte von 960 HV10 und bei 1150°C 890 HV10, wobei die Kurve bei 1100°C einen besonders flachen Verlauf zeigt und

der Sekundärhärtebuckel sehr schwach ausgeprägt ist. Der S290 PM erreicht eine Ansprunghärte von 840 HV10. Die verschiedenen Ansprunghärten sind auf die unterschiedlichen Restaustenitgehalte zurückzuführen. Aus den XRD Untersuchungen (Abbildung 5.62 bis Abbildung 5.64) können die Restaustenitmengen qualitativ über die Peakhöhen des gehärteten Zustandes abgeschätzt werden. Diese Abschätzungen passen sehr gut mit dem Härte-Anlassverhalten zusammen. So zeigt z.B. Leg 25 die höchsten Austenitpeaks und dafür die geringste Ansprunghärte.

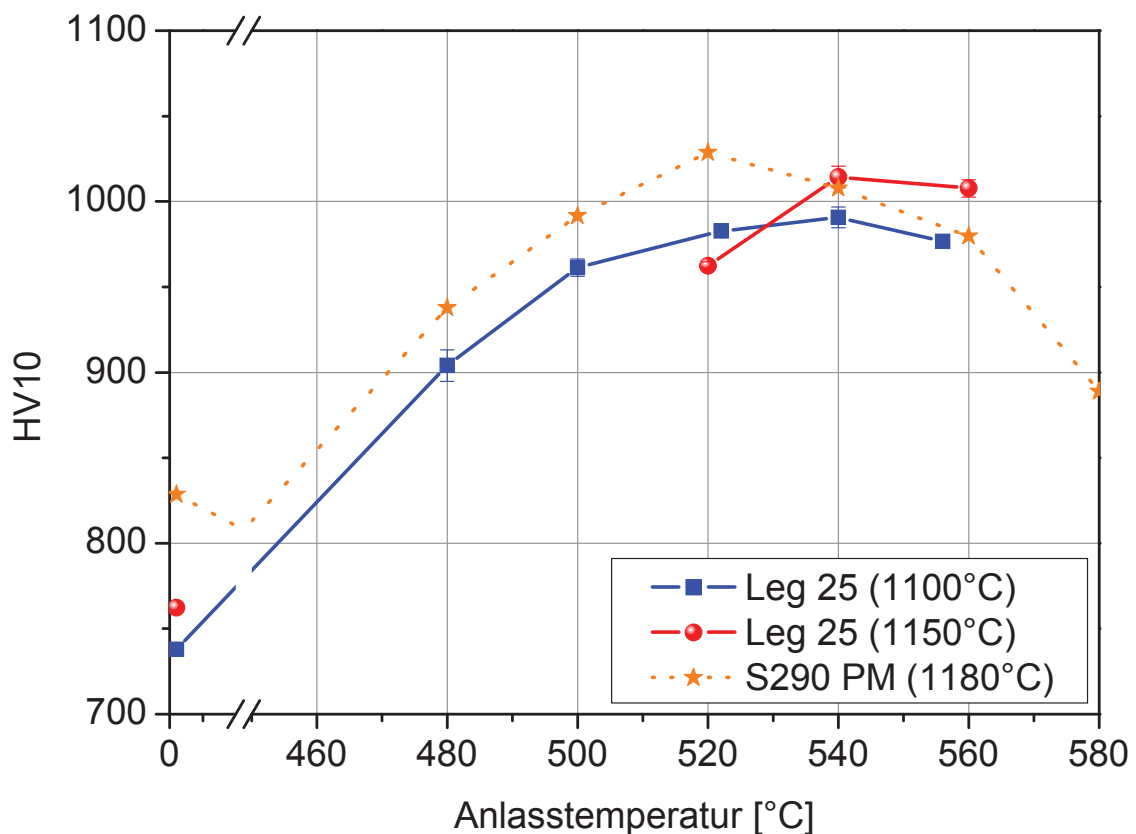


Abbildung 5.73: Härte-Anlassverhalten der Legierung Leg 25 im Vergleich zum S290 PM

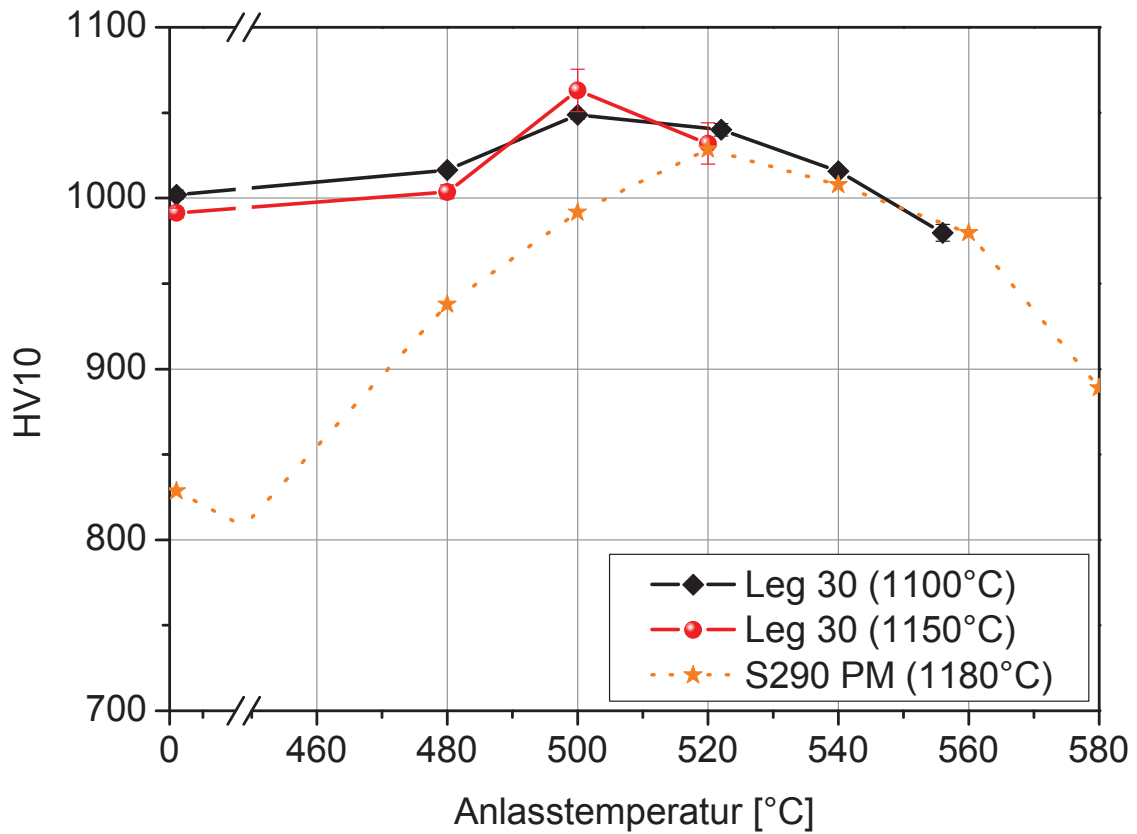


Abbildung 5.74: Härte-Anlassverhalten der Legierung Leg 30 im Vergleich zum S290 PM

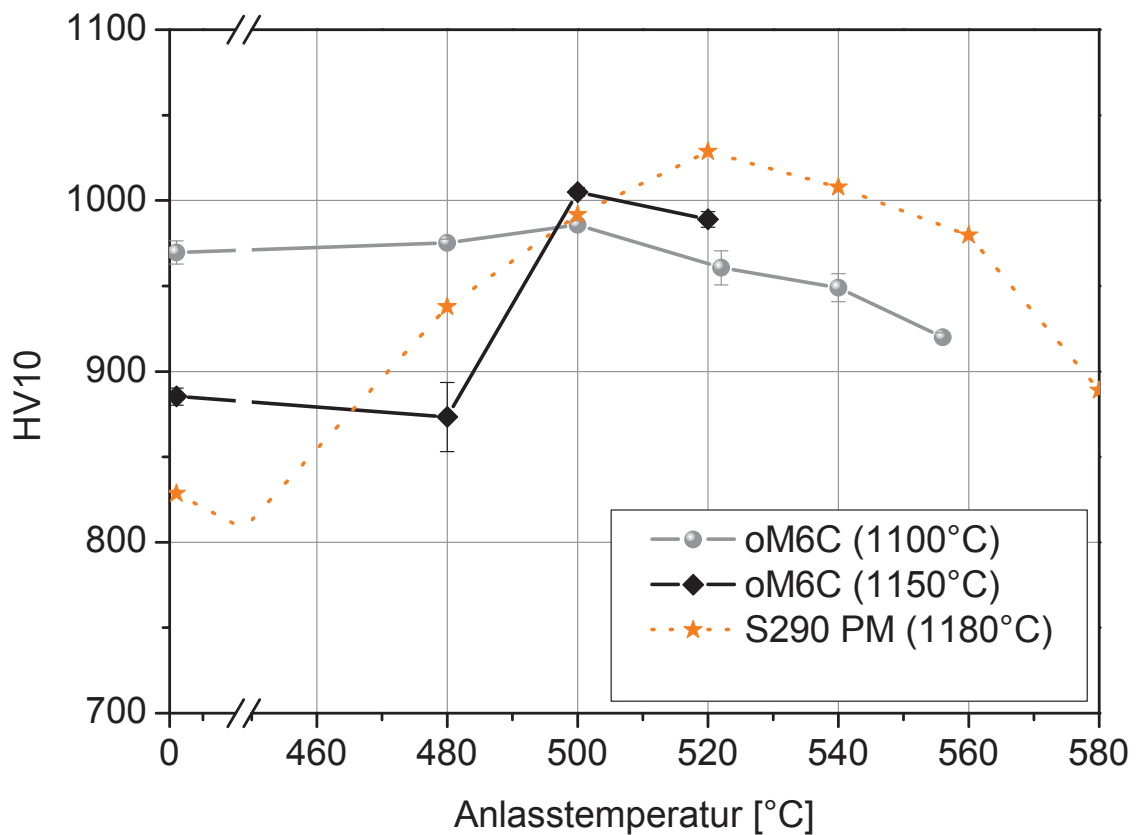


Abbildung 5.75: Härte-Anlassverhalten der Legierung oM6C im Vergleich zum S290 PM.

Die Härteergebnisse spiegeln sich auch im Stauchversuch wider, wie Abbildung 5.76 und Tabelle 5.10 zeigen. Gemessen wurde hierbei der vergütete Zustand. Die Wärmebehandlungsparameter wurden aus den aufgenommenen Härte-Anlasskurven gewählt. So wurden die Legierungen Leg 25 und oM6C bei 1150°C, die Legierung Leg 30 bei 1100°C gehärtet. Angelassen wurde jeweils rund 20°C über dem Sekundärhärtebuckel, d.h. 560°C bei Leg 25 und 520°C bei Leg 30 und oM6C. Es wurde keine gemeinsame Zielhärte eingestellt, sondern es galt das Maximum einer jeden Legierung zu erforschen. Der ebenfalls eingezeichnete S290 PM wurde bei 1180°C gehärtet und bei 560°C angelassen. Die hier durchgeführten Stauchversuche wurden nicht bis zum Bruch der Proben gefahren, sondern bei einer Gesamtdehnung von 1,98% abgebrochen, da es nur die Unterschiede im Fließverhalten zu studieren galt. Auf Grund eines Problems bei der Prüfmaschine wurde der Stauchversuch des oM6C vorzeitig abgebrochen, sodass kein $R_{p0,2}$ Wert vorliegt.

Aus dem Stauchkurvenvergleich (Abbildung 5.76) ist eindeutig zu erkennen, dass Leg 30 die höchsten Werte erreicht. Mit einer $R_{p0,2}$ Fließgrenze von 4205 MPa (Tabelle 5.10) liegt diese Legierung 300 MPa über dem S290 PM, während Leg 25 mit 3605 MPa etwa 250 MPa darunter liegt. Bei der $R_{p0,1}$ Fließgrenze sind die Unterschiede zum S290 PM noch größer. So erreicht Leg 30 3976 MPa und Leg 25 3331 MPa, denen der S290 PM mit 3622 MPa gegenübersteht. Die Legierung oM6C weist mit 3194 MPa den geringsten $R_{p0,1}$ Wert auf. Bei dem für den Druckbereich gültigen E-Modul sind die Unterschiede nicht so groß ausgefallen. Hierbei zeigt Leg 25 mit 255,9 GPa den höchsten Wert, gefolgt von Leg 30 mit 254,3 GPa und S290 PM mit 246,7 GPa. oM6C nimmt mit 242,1 GPa wieder das Schlusslicht ein.

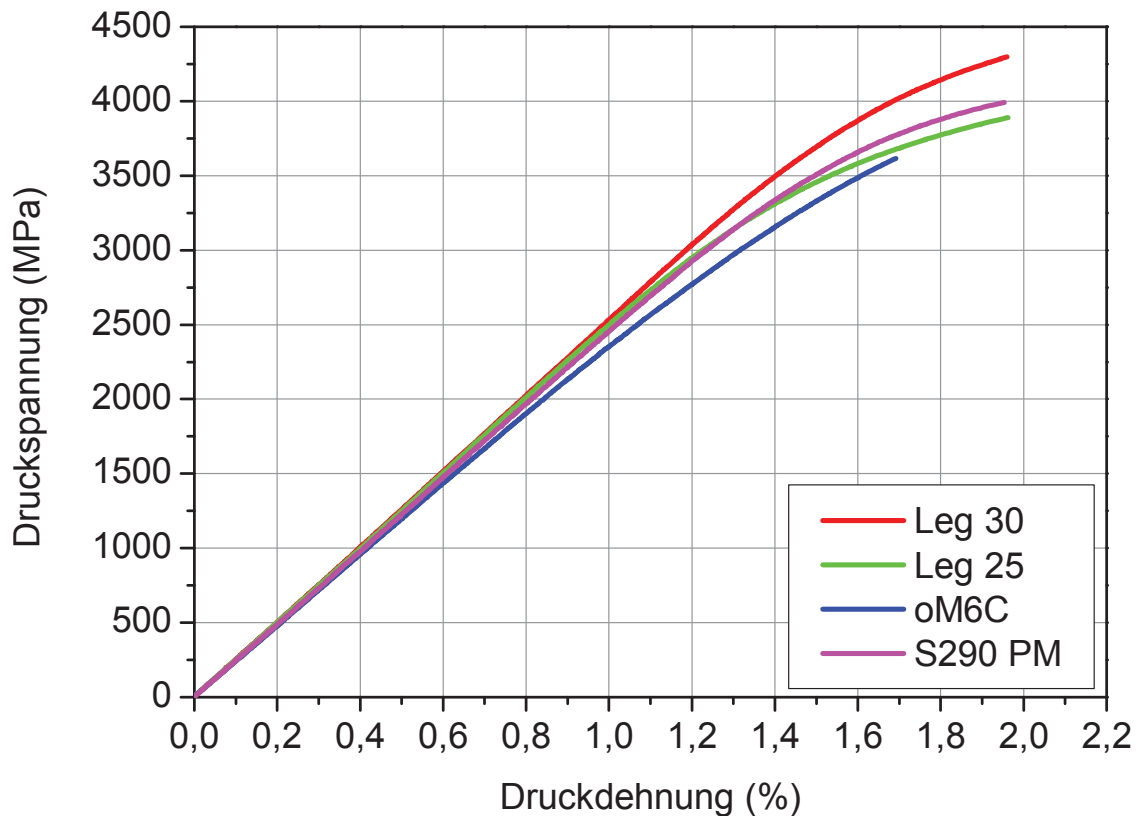


Abbildung 5.76: Stauchkurvenvergleich der stickstoffmodifizierten, ledeburitischen Modelllegierungen mit dem S290 PM

Tabelle 5.10: Zusammenfassung der Stauchversuchsergebnisse der ledeburitischen Modelllegierungen und des S290 PM. Beim oM6C konnte aufgrund eines Prüfmaschinenproblems kein $R_{p0,2}$ Wert gemessen werden. Der Versuch stoppte vorzeitig. ACHTUNG: alle Versuche wurden bis zu einer Gesamtdehnung von 1,98% ausgeführt, d.h. die Endpunkte der Kurven entsprechen nicht dem Bruch des Materials

	E-Modul [GPa]	$R_{p0,1}$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]
Leg 25	255,9	3331	3605
Leg 30	254,3	3976	4205
oM6C	242,1	3194	-
S290 PM	246,7	3622	3854

5.3.2.5 Diskussion der ledeburitischen Stickstoffvarianten

Es hat sich gezeigt, dass die modifizierten thermodynamischen Berechnungen die Experimente sehr gut unterstützen. Die vorhergesagten Phasen treten auch auf und die dazugehörigen Phasenmengen stimmen gut überein (siehe Tabelle 5.8). Bezüglich der Stickstoffaufnahme wurden die Nitrierzeiten überschätzt. Für Leg 25 wurde zuerst ein Vorversuch bei 2 h durchgeführt, bei dem 0,29 m% N

aufgenommen wurde. Durch die beim S290 PM beobachtete Linearität der Stickstoffaufnahme (siehe Abbildung 5.51), wurde dieser Wert linear auf den SOLL Stickstoffgehalt von 0,8 m% hochgerechnet, das eine Nitrierdauer von 5,5 h ergeben hat, wie in Abbildung 5.77 (rote Kurve) zu sehen ist. Tatsächlich hat sich aber ein Wert von 1,19 m% eingestellt, d.h. diese Legierung nimmt pro Zeiteinheit wesentlich mehr Stickstoff auf. Bei Leg 30 und oM6C wurde vom selben Verhalten wie bei Leg 25 ausgegangen, so dass hier eine Nitrierzeit von 7,5 h berechnet wurde, was sich aber nachträglich als zu lange herausstellte. Mit 1,24 m% N bei Leg 30 und 1,27 m% N bei oM6C ist der SOLL Wert um $\sim 0,15$ m% überschritten.

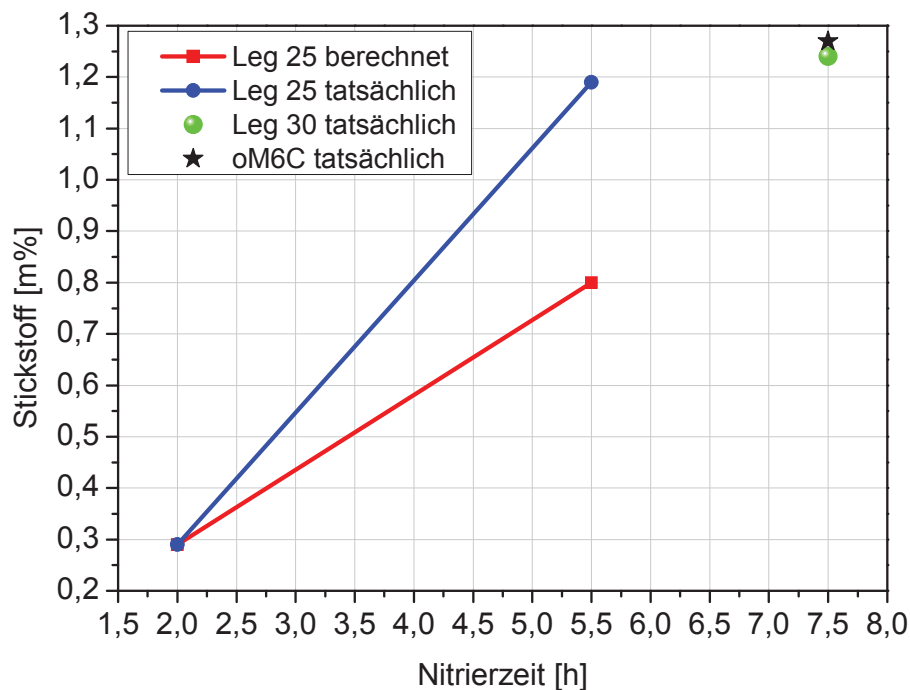


Abbildung 5.77: Stickstoffaufnahme über Nitrierzeit. Vergleich Experiment – Vorhersage

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln festgestellt, hat sich durch das Nitrieren eine feine Karbonitridstruktur eingestellt, wie aus den Gefügeaufnahmen (Abbildung 5.59 bis Abbildung 5.61) und den Karbidgrößenverteilungen (Abbildung 5.67 bis Abbildung 5.69) zu sehen ist. Hierbei weisen besonders Leg 25 und oM6C einen sehr hohen Feinanteil im Vergleich zum S290 PM auf. Die Gesamtphasenmengen haben sich bei Leg 25 auf 23,28 Vol%, bei Leg 30 auf 25,37 Vol% und bei oM6C auf 19,14 Vol% eingestellt (Tabelle 5.8). Der höhere Hartphasengehalt hat aber im Vergleich zum S290 PM keine Härtesteigerung ergeben, wie das Härte-Anlassverhalten (Abbildung 5.73 bis Abbildung 5.75) zeigt. Einzig Leg 30 erreicht eine um 40 HV10 höhere Härte (Abbildung 5.74), die aber nicht in Relation zum eingebrachten Phasenanteil steht. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass hauptsächlich die Matrixfestigkeit die Gesamthärte beeinflusst, über das in Kapitel 6 noch näher diskutiert wird. Nachdem die thermodynamischen Berechnungen

bezüglich der Primärphasen sehr gute Übereinstimmung zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Tendenz für die Sekundärhärtephasenbildung stimmt. Dabei sollte oM6C die höchste Matrixfestigkeit aufweisen (Abbildung 5.58) und daher die höchste Härte zeigen, was aber nicht der Fall ist (Abbildung 5.75). Bei der Härtetemperatur von 1150°C wird im Peakmaximum gerade einmal die Härte von 1000 HV10 erreicht. Da keine ausgedehnte Härtetemperaturstudie aufgrund begrenzter Materialverfügbarkeit möglich war, kann beim oM6C nicht ausgeschlossen werden, dass eine höhere Austenitisierungstemperatur noch zu einem leichten Anstieg geführt hätte. Aber nachdem alle Legierungen ungefähr das Härteniveau des S290 PM erreichen, kann die Matrixfestigkeit nicht weit unterschritten sein.

Bei der Berechnung der Sekundärhärtephasen wird die Bildung von Karbonitriden vorhergesagt. Die Atomsondenuntersuchungen an Leg 25 haben aber keinen Stickstoff in den nanometergroßen Karbiden nachgewiesen. Auch in der Matrix ist kein Stickstoff gelöst, wie aus dem Massenspektrum des gesamten Messvolumens zu sehen ist (Abbildung 5.70). Dieser muss daher komplett von den primären Karbonitriden abgebunden sein, die atomsondentechnisch nicht erfasst wurden.

Da eine Härtemessung prinzipiell mit einem Druckversuch verglichen werden kann, ist auch hier das Fließverhalten des Materials von großer Bedeutung. Um dieses besser einschätzen zu können, wurden auch Stauchversuche durchgeführt. Die beim Härte-Anlassverhalten beobachteten Ergebnisse werden auch von den Stauchversuchen unterstützt, wobei Leg 30 eine ausgeprägtere Steigerung zeigt (Abbildung 5.76 und Tabelle 5.10). Mit einer $R_{p0,2}$ Fließgrenze von 4205 MPa liegt er 300 MPa über dem S290 PM, das nicht in Relation mit der 40 HV10 höheren Härte steht. Leg 25 hat beispielsweise eine um etwa 10 HV10 geringere Härte als der S290 PM und zeigt auch eine um 200 MPa geringere Fließgrenze. Aber es ist davon auszugehen, dass im Druckversuch die Unterschiede besser zur Geltung kommen und besser beurteilt werden können, als bei der Härtemessung.

5.3.3 S903 Vanadium-Stickstoff Variationen

5.3.3.1 Legierungsentwicklung

Die kohlenstofffreie Fe-Co-Mo Dreistofflegierung härtet nur über die intermetallische μ -Phase aus und enthält noch keine Hartphasen wie z.B. Karbide oder Nitride. Um zu klären, ob durch das Einbringen von Hartphasen noch eine Festigkeitssteigerung erzielt werden kann, wurde die Legierung nun dahingehend verändert, dass Vanadium zulegiert wurde. Durch einen anschließenden Nitrierungsprozess des hergestellten Pulvers wurde versucht Vanadiumnitride zu züchten. Mittels ThermoCalc und MatCalc Simulationen wurden drei Legierungen mit 8-15-20 mol%

Vanadiumnitriden berechnet. Dabei wurden die Bezeichnungen auf S903 V4, S903 V7 und S903 V10 festgelegt, die sich auf die Vanadiumgehalte beziehen, auf die später noch näher eingegangen wird. Die Phasenentwicklungen über der Temperatur für den S903 und die drei Modelllegierungen sind in Abbildung 5.78 bis Abbildung 5.81 gezeigt. Die Solidustemperatur beim S903 (Abbildung 5.78) liegt knapp über 1400°C. Durch die Zugabe von VN sinkt diese etwas, wobei der S903 V10 (Abbildung 5.81) mit 1400°C die niedrigste Temperatur aufweist. Nach der Simulation sind die Vanadiumnitride bis zu sehr hohen Temperaturen stabil, wobei der Mengenanteil unterhalb der Solidustemperatur für die jeweilige Modelllegierung nahezu konstant ist. Mit weiter sinkender Temperatur beginnt sich bei 1000°C die μ -Phase auszuscheiden. Gegenüber dem S903 (Abbildung 5.78) ist der Ausscheidungsbeginn um 50°C nach unten verschoben. Nur geringe Unterschiede sind beim Mengenanteil der μ -Phase zu beobachten. Die γ - α -Umwandlungstemperatur (bei 880°C) ist komplett unverändert.

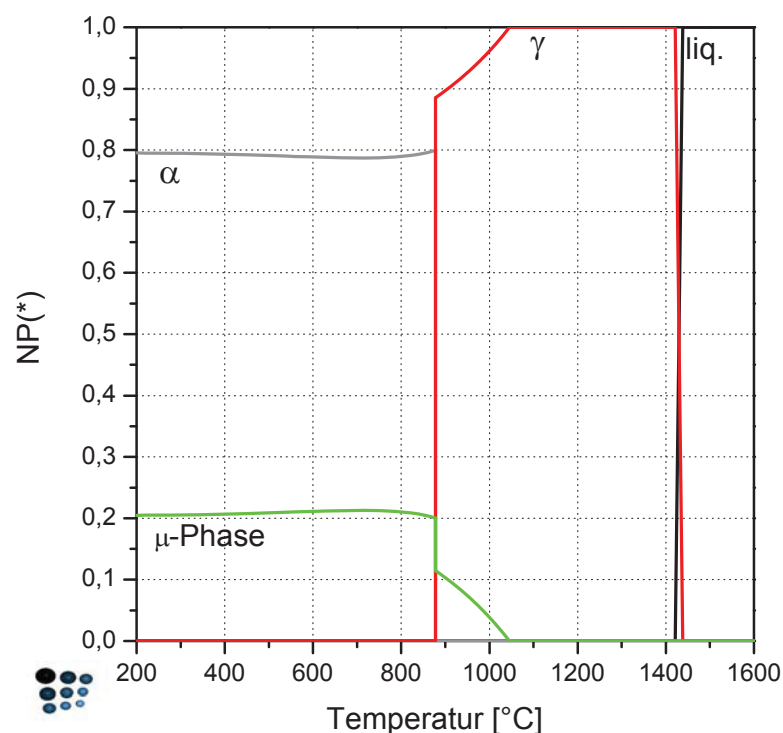


Abbildung 5.78: S903 Phasenentwicklung über Temperatur (MatCalc)

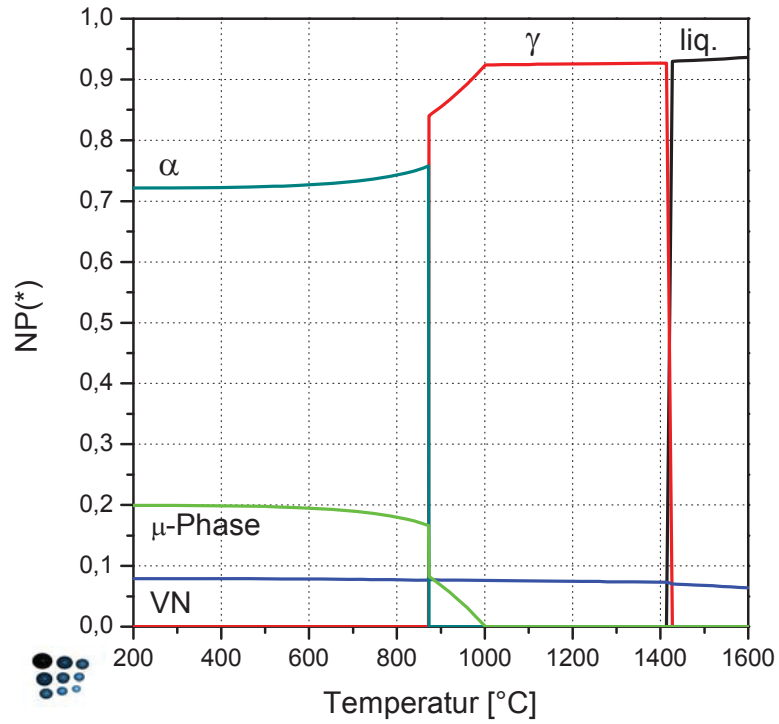


Abbildung 5.79: Phasenentwicklung über der Temperatur S903 V4 mit 0,83 m% N (MatCalc)

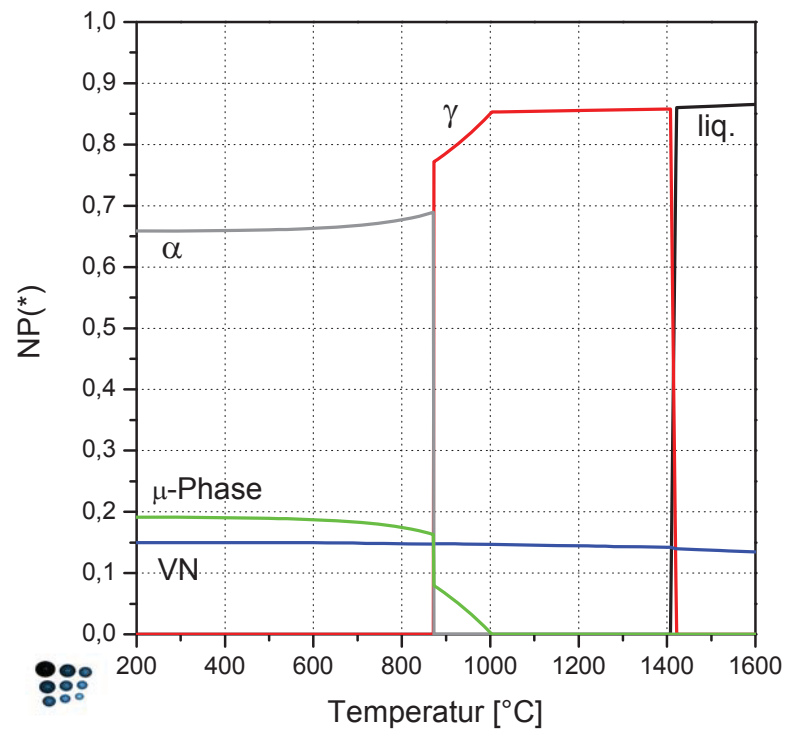


Abbildung 5.80: Phasenentwicklung über der Temperatur S903 V7 mit 1,63 m% N (MatCalc)

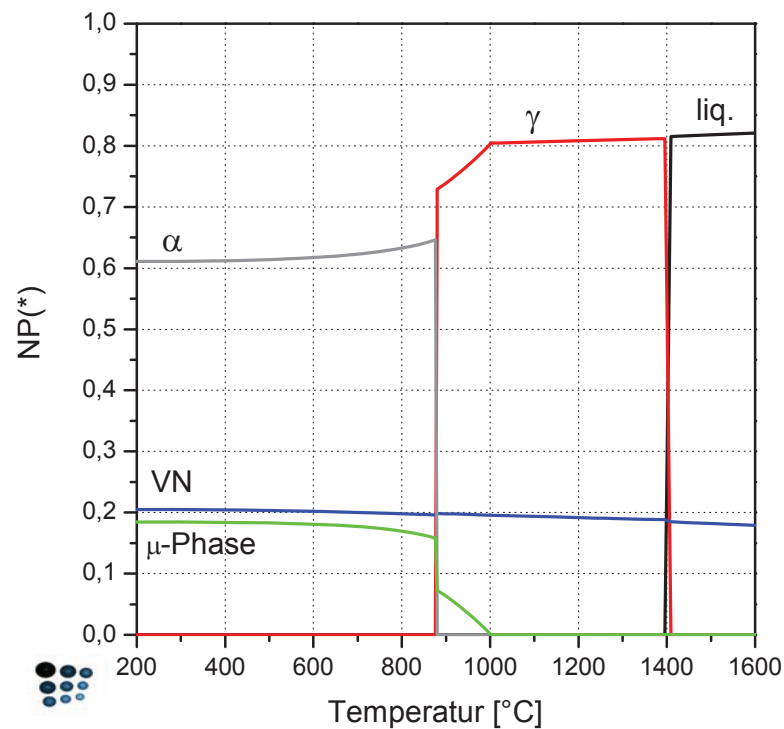


Abbildung 5.81: Phasenentwicklung über der Temperatur S903 V10 mit 2,1 m% N (MatCalc)

In Tabelle 5.11 sind die errechneten SOLL Zusammensetzungen der drei Modelllegierungen zusammengefasst. Der Vanadiumgehalt erstreckt sich von 4 bis 10 m% und wurde für die Namensgebung herangezogen. Dazu sind Stickstoffgehalte von 1 bis 3 m% erforderlich. Die durch die Herstellung erreichten Legierungszusammensetzungen sind in Tabelle 5.12 präsentiert. Der Vanadiumgehalt wurde bei S903 V4 um 0,16 m% unterschritten, während er bei S903 V7 um 0,5 m% und bei S903 V10 um 1 m% überschritten wurde. Die erforderlichen Stickstoffgehalte wurden bei S903 V4-1 um 0,4 m% bzw. S903 V4-2 um 0,17 m%, bei S903 V7 um 0,37 m% und bei S903 V10 um 0,9 m% unterschritten. Da von jeder Legierung nur knapp 20 kg Pulver zur Verfügung standen, konnten keine ausgedehnten Nitrierparameterstudien durchgeführt werden, um den erforderlichen Stickstoff einzustellen. Alle anderen Elemente liegen im Toleranzbereich der geforderten Werte.

Tabelle 5.11: Mit MatCalc berechnete Zielzusammensetzung [m%] und Phasenmengen [mol%]

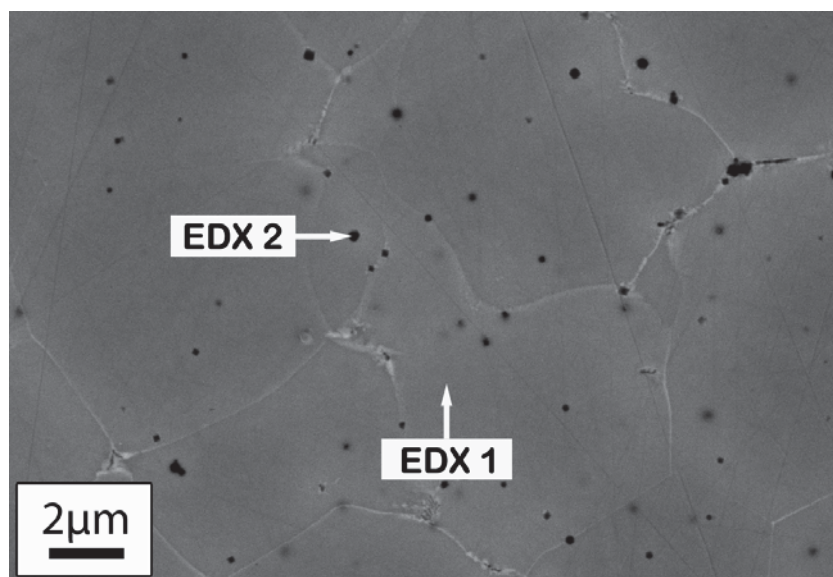
	Co	Mo	V	Fe	N	μ -Phase [mol%]	VN [mol%]
S903 V4	25	15	4	bal.	1	20	8
S903 V7	25	15	7	bal.	2	19,5	15
S903 V10	25	15	10	bal.	3	19	20

Tabelle 5.12: IST-Zusammensetzung der S903 V-Modelllegierungen [m%]

	Co	Mo	V	Fe	N
S903 V4-1	24,59	15,10	3,84	bal.	0,6
S903 V4-2	24,59	15,10	3,84	bal.	0,83
S903 V7	24,94	14,90	7,49	bal.	1,63
S903 V10	24,96	14,64	11,02	bal.	2,1

5.3.3.2 Mikrostrukturegebnisse

Das unnitrierte Gefüge eines Pulverkorns, beispielhaft für den S904 V4, zeigt Abbildung 5.82. Die μ -Phase (hellgrauer Phasenkontrast) ist saumartig entlang der Korngrenzen ausgeschieden. Neben dieser sind auch feine, schwarz erscheinende Phasen zu erkennen. EDX Analysen haben diese Phase als sehr vanadium- und kohlenstoffreich mit Anteilen an Mo und Fe ausgewiesen, wie das EDX Spektrum in Abbildung 5.83 zeigt. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass ein Großteil des detektierten Kohlenstoffs auf Kontaminationseffekte der Probenoberfläche zurückzuführen ist, was durch das kohlenstoffbasierte, leitende Einbettmittel begünstigt wird. Auch in der Matrix wird Kohlenstoff nachgewiesen (rote Kurve in Abbildung 5.83).

**Abbildung 5.82:** Pulvergefüge des unnitrierten S903 V4 Materials (REM im RE Mode)

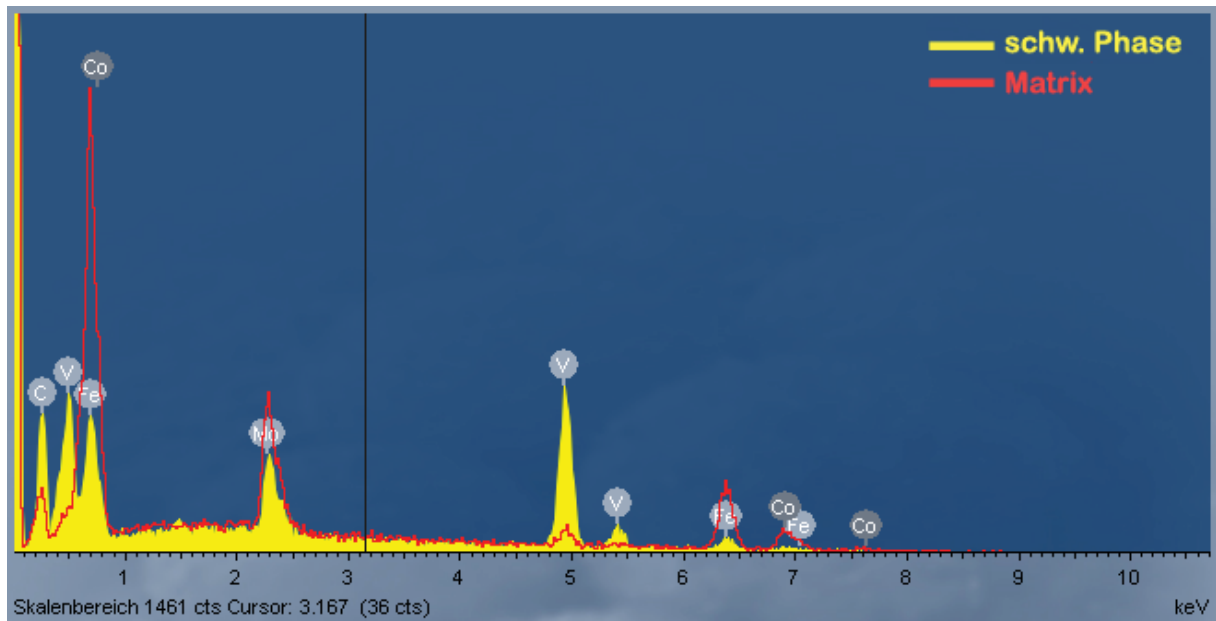


Abbildung 5.83: EDX Analysenvergleich Matrix (EDX 1) – schw. Phase (EDX 2) des unnitrierten S903 V4 Pulverkorns (Abbildung 5.82)

Wie bereits beim nitrierten S290 PM (siehe Kapitel 5.3.1) beobachtet, wurde auch hier keine Mikrostrukturänderung im Pulver festgestellt und außerdem kein Stickstoff mittels REM detektiert. Am einfachsten werden die stickstoffreichen Bereiche auch hier durch eine Ätzung sichtbar gemacht. Bei den S903 V Legierungen hat eine HNO_3 Ätzung die besten Ergebnisse erbracht, wie Abbildung 5.84 zeigt. Hierbei werden die Diffusionszonen mit einer braunen Färbung angezeigt. Das große Pulverteilchen hat den Stickstoff nur ringförmig, entsprechend des erreichbaren Diffusionsweges, aufgenommen, während kleine Teilchen komplett nitriert sind.

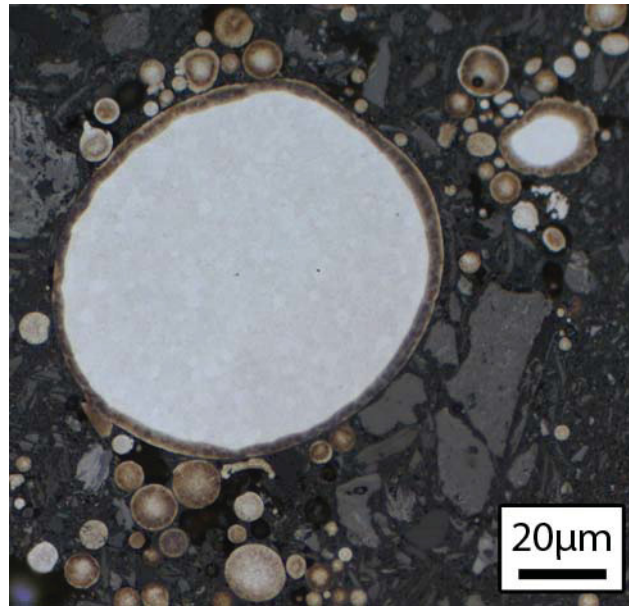


Abbildung 5.84: HNO_3 geätztes Gefüge des nitrierten S903 V7 Pulvers (LIMI Aufnahme). Mit Stickstoff angereicherte Zonen sind als braune Bereiche erkennbar.

Nach dem Hippen der nitrierten Pulver wurde eine Homogenisierungsglühung am Hipling durchgeführt. In Abbildung 5.85 ist die verwendete Glühungsvorschrift dargestellt. Die Mikrostrukturen der gehipten und homogenisierten Legierungen sind in Abbildung 5.86 bis Abbildung 5.88 gezeigt. Die hellgrau erscheinende Phase ist die μ -Phase und die schwarzen Phasen sind die Vanadiumnitride, wie das EDX Spektrum in Abbildung 5.89 zeigt. Es handelt sich dabei nicht um ein reines Vanadiumnitrid sondern um eine Mischphase mit Anteilen von Mo und Fe.

Zwischen den beiden S903 V4 Varianten sind unterschiedliche Morphologien der μ -Phase zu beobachten (Abbildung 5.86). Bei jener Legierung mit geringerem Stickstoffgehalt (Abbildung 5.86a) tritt die μ -Phase auch netzwerkartig, ähnlich einer eutektischen Struktur, auf. Aufgrund des geringeren Stickstoffgehaltes haben sich auch etwas weniger Vanadiumnitride gebildet (siehe Tabelle 5.13), die aber im Vergleich zu Abbildung 5.86b etwas größer und nicht so homogen verteilt sind. Die Mikrostruktur der Legierung S903 V7 ist vergleichbar mit S903 V4-2, nur ist hier der Anteil der Vanadiumnitride höher (siehe Tabelle 5.13). S903 V10 mit 2,1 m% N hat eine sehr inhomogene Struktur ergeben, wie Abbildung 5.88 zeigt. Durchwegs sind ehemalige Pulverkörner zu erkennen, die saumartig von Vanadiumnitriden belegt sind. Solche Strukturen sind für den technischen Einsatz nicht zu verwenden, sodass an dieser Legierung keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden. Es scheint, dass hier die mit Stickstoff mögliche Legierungsgrenze überschritten ist.

Auf den homogenisierten Zustand folgte ein Wärmebehandlungsprozess. Dieser besteht bei diesem Legierungstyp aus einer Lösungsglühung bei 1180°C für 10 min mit anschließendem Abschrecken in Wasser und einer einmaligen Auslagerung bei

560°C für 3 h, bei der nm-große sekundärhärtende μ -Phasen ausgeschieden werden. Die vergütete Mikrostruktur (Abbildung 5.90 und Abbildung 5.91) unterscheidet sich im Vergleich zum homogenisierten Zustand durch die Menge an μ -Phase. Einerseits durch die sekundär ausgeschiedene Phase und andererseits durch den primären Anteil. Im homogenisierten Zustand liegen keine sekundären μ -Phasen vor. Durch die Lösungsglühung wird ein Großteil der primären Phasen in Lösung gebracht und somit deren Anteil von 21 Vol% auf knapp 4 Vol% reduziert, wie es aus den vergüteten Mikrostrukturen des S903 V4-2 (Abbildung 5.90) und S903 V7 (Abbildung 5.91) hervorgeht. Die ThermoCalc bzw. MatCalc Berechnungen geben keine primäre μ -Phase mehr an, da diese im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Lösungsglüh-temperatur nicht stabil sind. Die kurze Zeitspanne auf der Lösungsglüh-temperatur reicht aber nicht aus, um die gesamte μ -Phase aufzulösen, was auch für eine Kornwachstumshemmung erwünscht ist.

Die Ausscheidungsmorphologie der Vanadinitride ist bei allen Legierungen vorwiegend quadratisch, mit ein paar wenigen, kugelförmigen Nitriden. Die Verteilung im Gefüge ist sehr homogen und der durchschnittliche Durchmesser beträgt $\sim 0,4 \mu\text{m}$. In Tabelle 5.13 sind alle gemessenen Phasenmengen (außer für S903 V10) den berechneten Werten für den homogenisierten (Homoge.) und lösungsgeglühten (LG) Zustand gegenübergestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die thermodynamisch berechneten Mengen der μ -Phase mit den experimentell ermittelten Werten sehr gut zusammenpassen und bei beiden $\sim 21 \text{ Vol}\%$ ergeben. Bei den Vanadiumnitriden ist die Übereinstimmung nicht so gut, da dort bis zu 3 Vol% Unterschiede auftreten. Hierbei gibt die thermodynamische Berechnung höhere Werte aus.

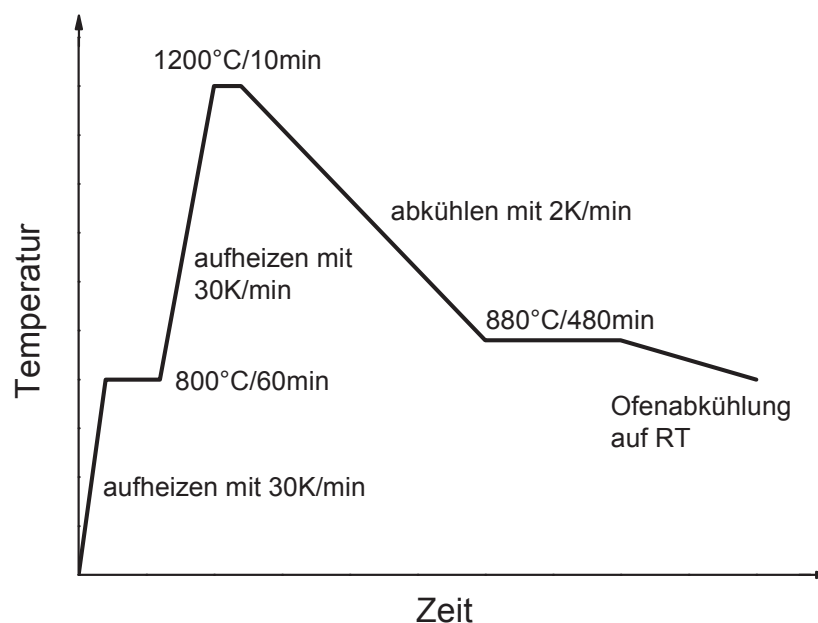


Abbildung 5.85: Homogenisierungsvorschrift für S903 V Stickstoffmodelllegierungen

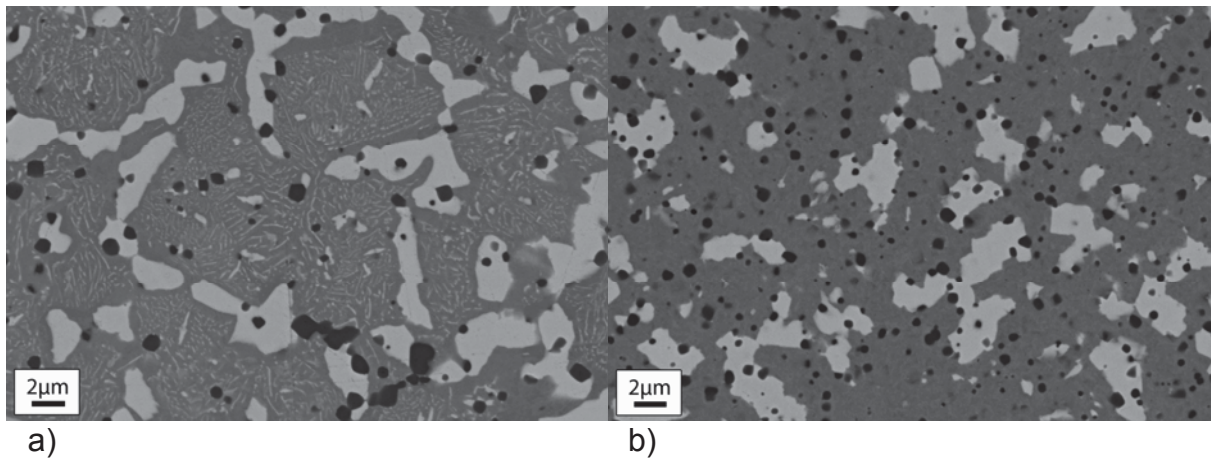


Abbildung 5.86: Mikrostruktur S903 V4 homogenisiert a) S903 V4-1 mit 0,6 m% N, b) S903 V4-2 mit 0,83 m% N. μ -Phase = hellgrau, VN = schwarz (REM im RE Mode)

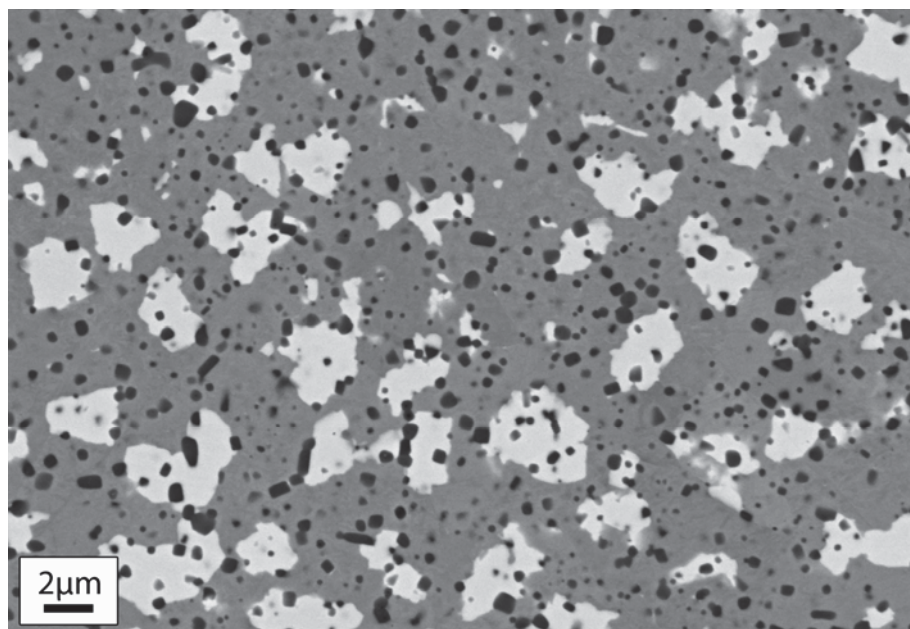


Abbildung 5.87: S903 V7 homogenisiert nach Hippen (1,63 m% N) μ -Phase = hellgrau, VN = schwarz (REM im RE Mode)

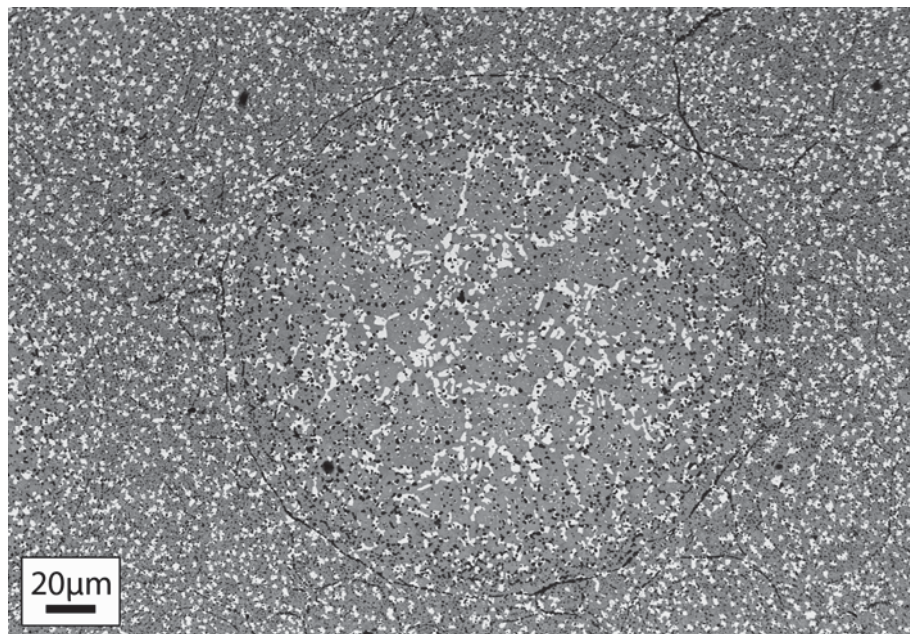


Abbildung 5.88: S903 V10 mit 2,1 m% N – Mikrostruktur homogenisiert nach dem Hippen. Sehr inhomogene Mikrostruktur durch Erkennbarkeit der ehemaligen Pulverkörner (REM im RE Mode)

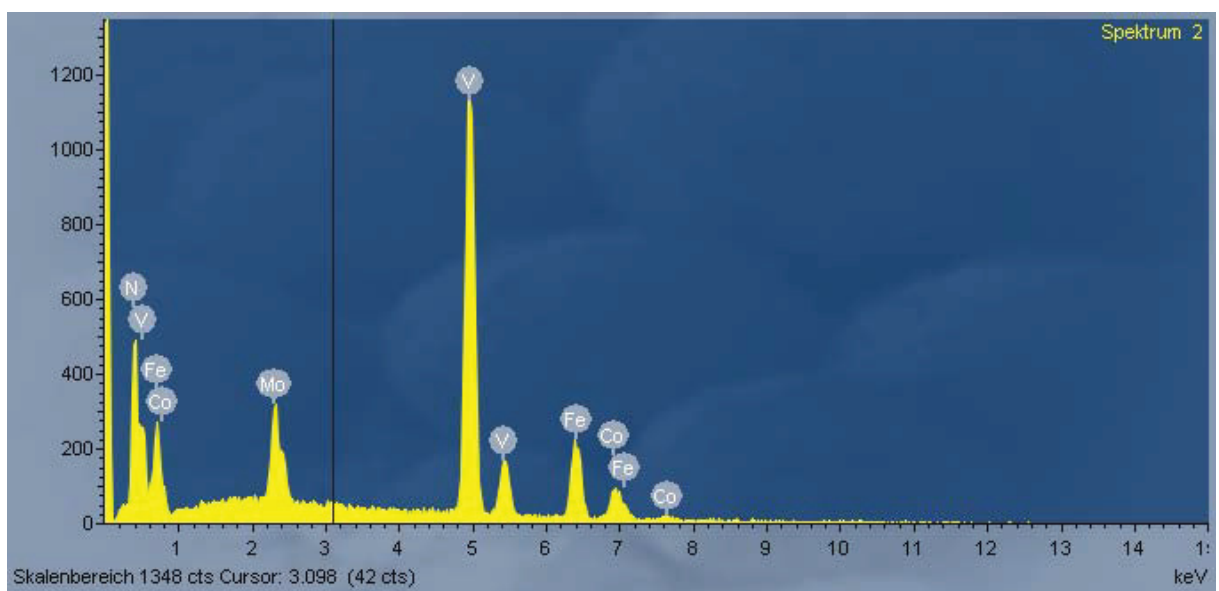


Abbildung 5.89: EDX Analyse des Vanadiumnitrids in S903 V4-2 (Abbildung 5.86b)

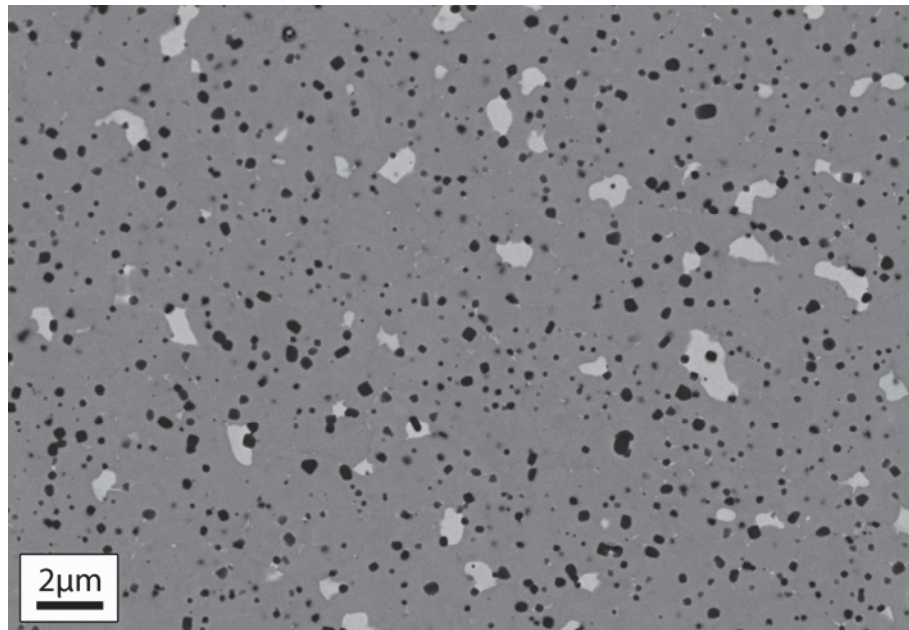


Abbildung 5.90: S903 V4 mit 0,83 m% N – Mikrostruktur vergütet (LG 1180°C, 1x3h 560°C).
 μ -Phase = hellgrau, VN = schwarz (REM im RE Mode)

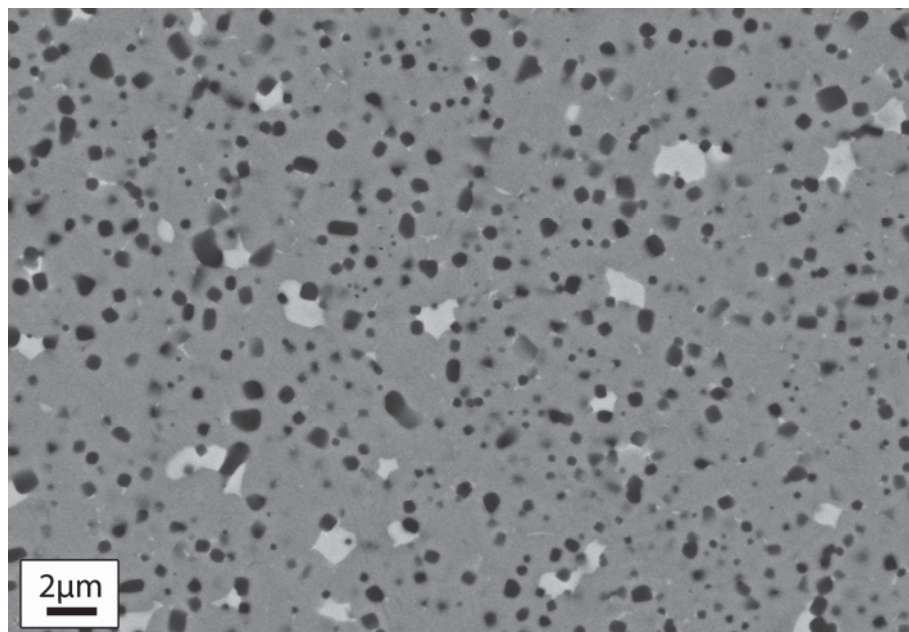


Abbildung 5.91: S903 V7 mit 1,63 m% N – Mikrostruktur vergütet (LG 1180°C, 1x3h 560°C)
 μ -Phase = hellgrau, VN = schwarz (REM im RE Mode)

Tabelle 5.13: Vergleich der Phasenmenge Bildanalyse – korrigierte thermodynamische Berechnung (n.m.= nicht messbar). MatCalc/ThermoCalc Ergebnisse wurden in Vol% umgerechnet

Werkstoff		Bildanalyse [Vol%]		MatCalc / ThermoCalc [Vol%]	
		μ -Phase	VN	μ -Phase	VN
S903 V4-1	Homoge.	n.m.	3,07	21,85	5,22
	LG	4,89	3,41	0	4,32
S903 V4-2	Homoge.	21,05	3,91	21,74	6,01
	LG	3,98	4,89	0	5,77
S903 V7	Homoge.	21,86	9,81	21,22	11,64
	LG	3,89	10,36	0	11,4

5.3.3.3 Mechanische Untersuchungsergebnisse

Das Einbringen der Nitride in das System S903 war erfolgreich. Die erwartete Härtesteigerung ist aber nicht eingetreten, wie das Härte-Anlassverhalten in Abbildung 5.92 zeigt. Einzig die Modellegierung S903 V7 erreicht das Härteniveau der Standardlegierung S903. Die Legierung S903 V4-2 liegt um ca. 50 HV darunter. Die Ansprunghärte nach dem Lösungsglühen (Punkte LG) ist bei S903 V7 bei 500 HV am höchsten, gefolgt von S903 V4-2 und S903 Standard, die beide bei etwa 450 HV liegen. Der weitere Verlauf der Kurve ist für die beiden Modellegierungen nahezu deckungsgleich und nur um ca. 50 HV verschoben. Im Vergleich zum S903 Standard ist ein nicht so steiler Kurvenanstieg bis zum Peakmaximum zu beobachten. Es liegt in Summe ein sehr flacher Verlauf vor.

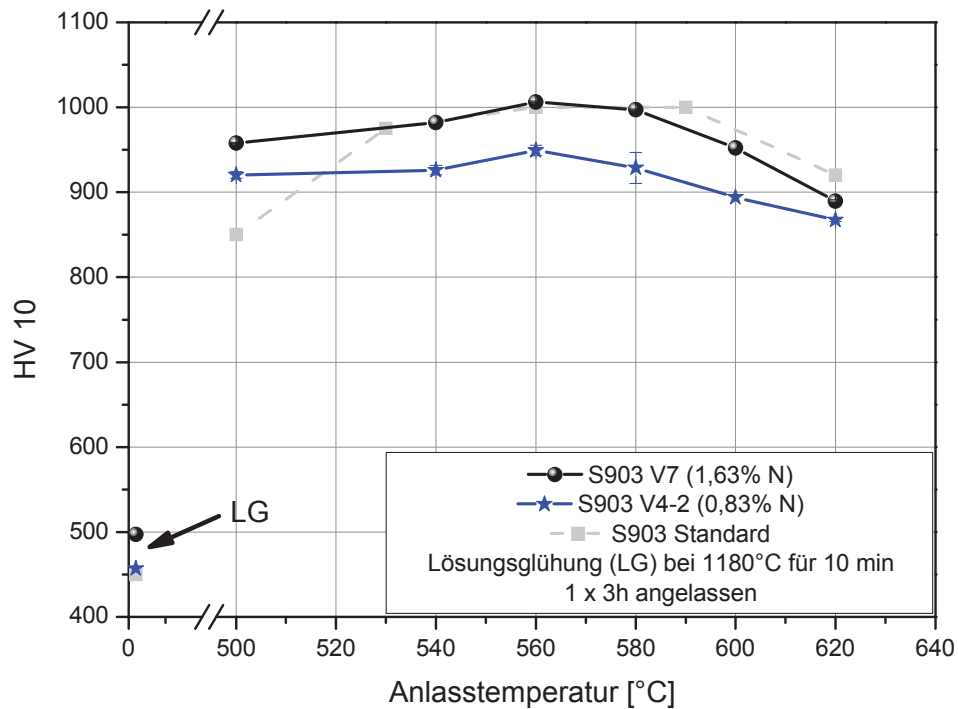


Abbildung 5.92: Vergleich des Härte-Anlassverhaltens der nitrierten S903 V Legierungen

Die beobachteten Unterschiede im Härte-Anlassverhalten spiegeln sich auch im Stauchversuch wider (Abbildung 5.93 und Tabelle 5.14). Leider liegen keine Stauchversuchsergebnisse zum S903 Standard vor. Es ist aber anzunehmen, dass dieser sich ähnlich dem S903 V7 verhält. Legierung S903 V7 erreichte einen E-Modul von 253,5 GPa, der um 10 GPa über dem S903 V4-2 liegt. Die Fließgrenze $R_{p0,2}$ stellt sich mit 4157 MPa ein und ist 100 MPa höher als beim S903 V4-2. Bei $R_{p0,1}$ ist dieselbe Differenz von 100 MPa zu beobachten.

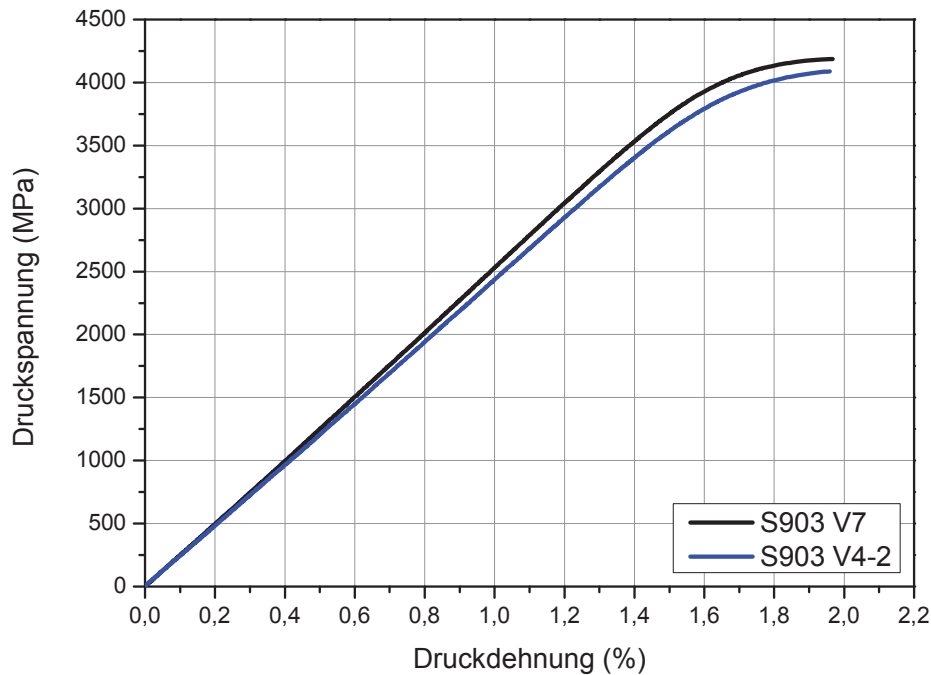


Abbildung 5.93: Stauchkurven der Legierungen S903 V4-2 und S903 V7. Versuch wurde nicht bis zum Bruch gefahren, sondern bei einer Gesamtdehnung von 1,9 % abgebrochen

Tabelle 5.14: Ergebnistabelle des Stauchversuch von S903 V4-2 und S903 V7

	E-Modul [GPa]	R_{p0,1} [MPa]	R_{p0,2} [MPa]
S903 V4-2	243,8	3957	4058
S903 V7	253,5	4067	4157

5.3.3.4 DSC Ergebnisse

Um Beeinflussungen des Stickstoffs auf die verschiedenen Phasenumwandlungspunkte festzustellen, wurden DSC Untersuchungen mit einer Heizrate von 15 K/min durchgeführt. In Abbildung 5.94 sind die Heizkurven der Legierungen S903 V4-1, V4-2 und V7 eingezeichnet. Bei diesen Versuchen wurden keine Basislinien abgezogen. Leitner et al. [63] und Rovere [77] haben die Grundlegierung S903 umfassend charakterisiert. In Anlehnung an diese DSC Ergebnisse können folgende Umwandlungspunkte zugeordnet werden. Im Temperaturbereich von $\sim 400^{\circ}\text{C}$ bis 750°C findet die exotherme Bildungsreaktion der μ -Phase statt (Abbildung 5.94 Punkt A). Bei ca. 850°C beginnt die endotherme magnetische Umwandlung (Punkt B) an der die α - γ -Umwandlung anschließt (Punkt C). Punkt D repräsentiert die Auflösung der μ -Phase und das Aufschmelzen wird durch den Punkt E gekennzeichnet. Die Umwandlungspunkte der verschiedenen Legierungen sind mehr oder weniger untereinander verschoben. So findet z.B. die α - γ -Umwandlung (C) des

S903 V4-1 bei einer etwas tieferen Temperatur statt als bei den beiden anderen Legierungen. Bei S903 V7 ist der Auflösungspunkt der μ -Phase (D) zu einer höheren Temperatur verschoben. Der Schmelzpunkt (E) ist bei allen drei Legierungen beinahe deckungsgleich. Tendenziell zeigen der S903 V4-2 und V7 einen etwas früheren Beginn. Die sekundärhärtende μ -Phasen Bildung (Punkt A) ist in Abbildung 5.95 detaillierter dargestellt. Hierbei wurde ein erneuter DSC Versuch an lösungsgeglühtem Material bis 800°C durchgeführt, bei dem die Basislinie ermittelt und abgezogen wurde. Dazu wurden zwei aufeinanderfolgende Aufheiz- und Abkühlzyklen durchlaufen und der zweite Durchlauf vom Ersten abgezogen. Beim Punkt I finden Entmischungsprozesse statt, bei denen es zu Mo-Clusterbildungen kommt, die der Ausbildung der kohärenten μ -Phase beim Punkt II vorgelagert sind. Punkt III repräsentiert den Vergrößerungsprozess der μ -Phase aber auch eine Rekristallisation des Martensits ist möglich [63]. Dieser Sachverhalt ist in der Literatur noch nicht eindeutig geklärt. Der S903 V4-1 und der S903 V7 zeigen beim Punkt I einen Ansatz von Doppelpreakusbildung. Das Peakmaximum bei Punkt II ist beim S903 V7 zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben als bei den beiden anderen Legierungen. Für genauere kinetische Details sei auf die Arbeit von E. Stergar [78] verwiesen, der unter anderem die Auswirkungen von Vanadium auf das Dreistoffsystem Fe-25Co-15Mo untersucht hat.

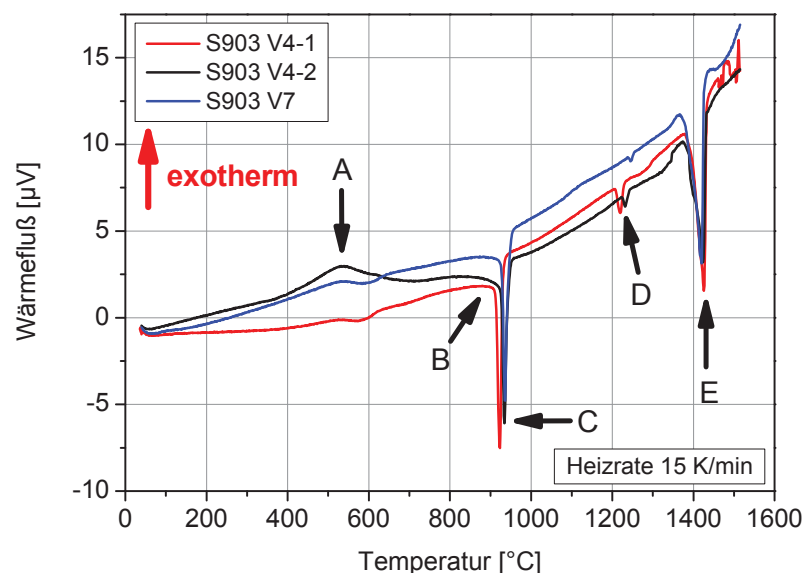


Abbildung 5.94: DSC Heizkurvenvergleich (15 K/min) des homogenisierten S903 V Materials (keine Basislinie abgezogen)

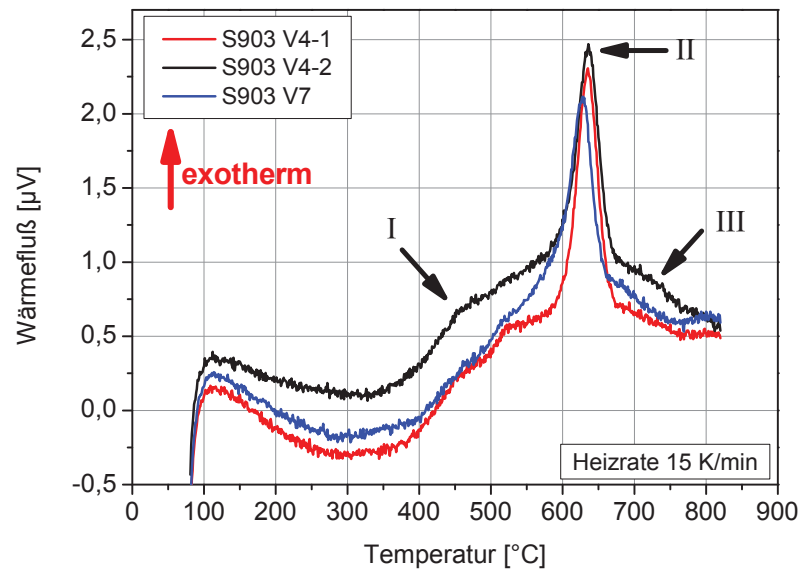


Abbildung 5.95: DSC Heizkurvenvergleich (15 K/min) des lösungsgeglühten Materials. Basislinie abgezogen

5.3.3.5 Atomsondenuntersuchung

Zur Charakterisierung der nanometergroßen Sekundärhärtephasen des ausgelagerten Zustandes wurden Atomsondenuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurde eine Lösungsglühung bei 1180°C für 10 min mit anschließender Wasserabschreckung und einer einmaligen, dreistündigen Auslagerung bei 560°C ausgeführt. Zwei Spitzen wurden gemessen. Bei Spitze 1 wurde nur Matrix detektiert, während bei Spitze 2 eine Phasengrenze zwischen Matrix und Vanadiumnitrid getroffen wurde (siehe später).

Wie bereits in Kapitel 5.3.2 bei Leg 25 demonstriert, wurde auch hier ein Stickstoffvorkommen mit der Isotopenwahrscheinlichkeit von Silizium abgeklärt. Zu erwähnen ist hierbei, dass der geringe Siliziumanteil aus den Rohstoffen stammt. Aus dem Massenspektrum der Messung 1 (Abbildung 5.96) wurde wieder eindeutig kein Stickstoff nachgewiesen, wie Tabelle 5.15 zeigt. Die gemessene Siliziummenge (0,253 at%) liegt knapp unter der Berechneten (0,261 at%). Somit wurden die drei Peaks nur als Si definiert. Der Stickstoff ist also komplett in den mikrometergroßen primären Vanadiumnitriden abgebunden. Beim Auslagern werden somit keine sekundärhärtenden Vanadiumnitride gebildet.

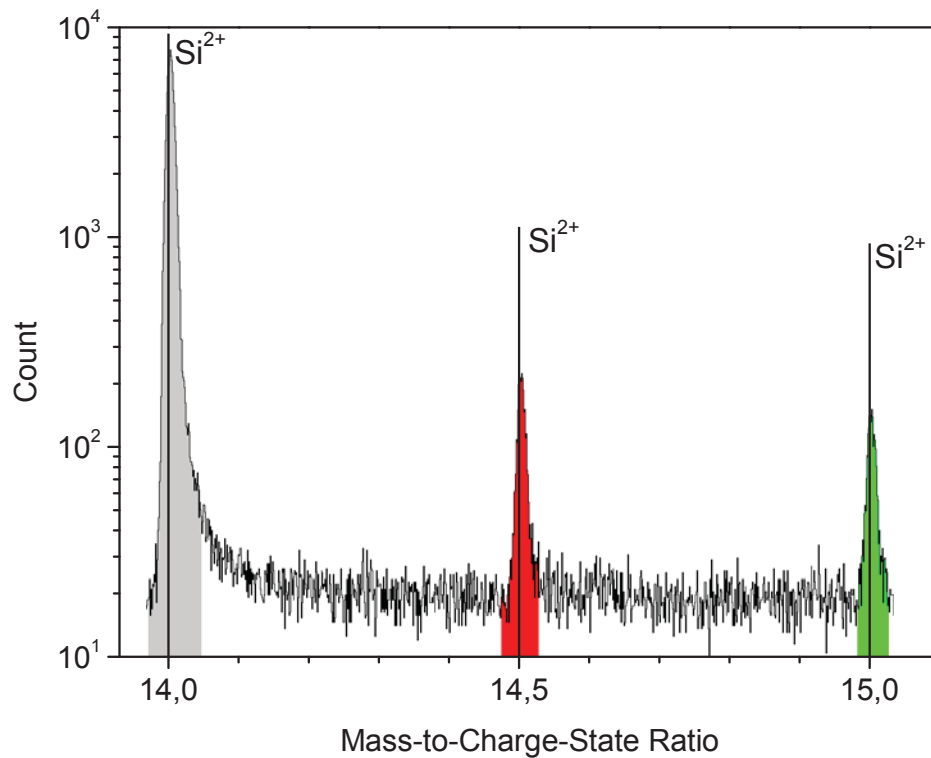


Abbildung 5.96: Ausschnitt des Massenspektrums der Atomsondenmessung am S903 V7-Spitze 1 (LG 1180°C, 1x3h 560°C ausgelagert)

Tabelle 5.15: Vergleich der gemessenen und berechneten Si Menge beim S903 V7-Spitze 1

Isotop	Isotopen-Wahrscheinlichkeit	Menge in der Legierung [at%]	
		tatsächlich	berechnet
Si-29 (=14,5 bei Si ²⁺)	4,67%	0,0132	-
Si-28 (=14 bei Si ²⁺)	92,23%	0,253	0,261

Die 3D Rückkonstruktion des S903 V7 Messung 1 ist in Abbildung 5.97 für Fe, Co, Mo, V und Si dargestellt. Bei Mo sind klar Clusterbildungen zu erkennen, die die μ -Phase anzeigen. Auch bei Si sind Anhäufungen zu identifizieren. Alle anderen Elemente scheinen homogen verteilt. Eidenberger [64] hat den S903 Standard mit der Atomsonde umfassend charakterisiert. In Anlehnung an diese Auswertung wurde für die Darstellung der beim Auslagern ausgeschiedenen μ -Phase eine Molybdän Isokonzentrationsfläche (=Isosurface) mit 18 at% gewählt, was die roten Bereiche in Abbildung 5.98 darstellen. Dazwischen sind Vanadiumatome als rosarote Kugeln eingezeichnet.

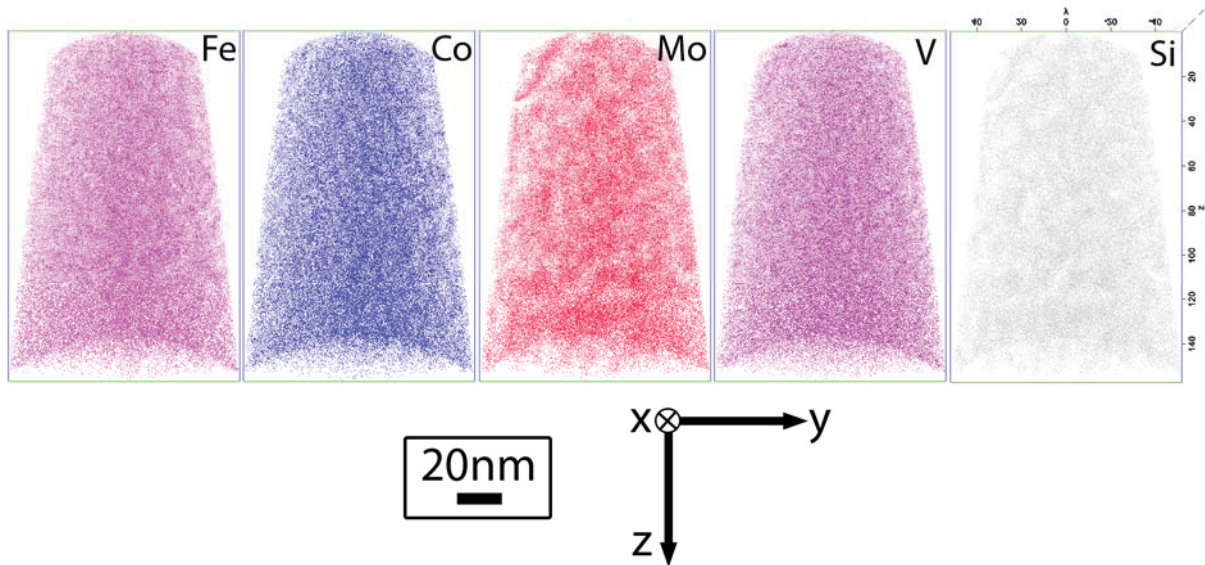


Abbildung 5.97: 3D Rückkonstruktion des S903 V7 Messung 1; Elementverteilung

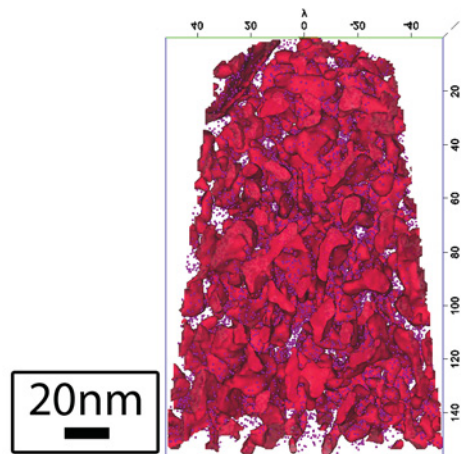


Abbildung 5.98: 3D Rückkonstruktion des S903 V7 Messung 1; rot=Mo-Isosurface 18 at%; rosarot=V-Atome (als Kugeln mit \varnothing 1 nm dargestellt)

Das Proxigramm für die μ -Phase ist in Abbildung 5.99 zu sehen. Dieses Diagramm stellt den Mittelwert über 40 Partikel dar. Der Nullpunkt auf der x-Achse entspricht der für Molybdän definierten Isokonzentrationsfläche von 18 at%. Links davon ist der Matrixbereich rechts davon die μ -Phase. Die Matrix hat einen höheren Eisen- und Kobaltanteil als die Matrix, demgegenüber hat die μ -Phase einen höheren Molybdängehalt. Ein Detail des Proxigramms bei kleinen Konzentrationswerten zeigt Abbildung 5.100, wo die Elemente Si, V, C und Cu besser beurteilt werden können. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich Si in der μ -Phase anreichert, wie dies auch von Eidenberger [64] beobachtet wurde. Auch der Vanadinhalt ist im Vergleich zur Matrix etwas erhöht. Kohlenstoff und Kupfer sind beinahe gleichverteilt, welche ebenfalls durch die Rohstoffe in die Legierung gelangt sind.

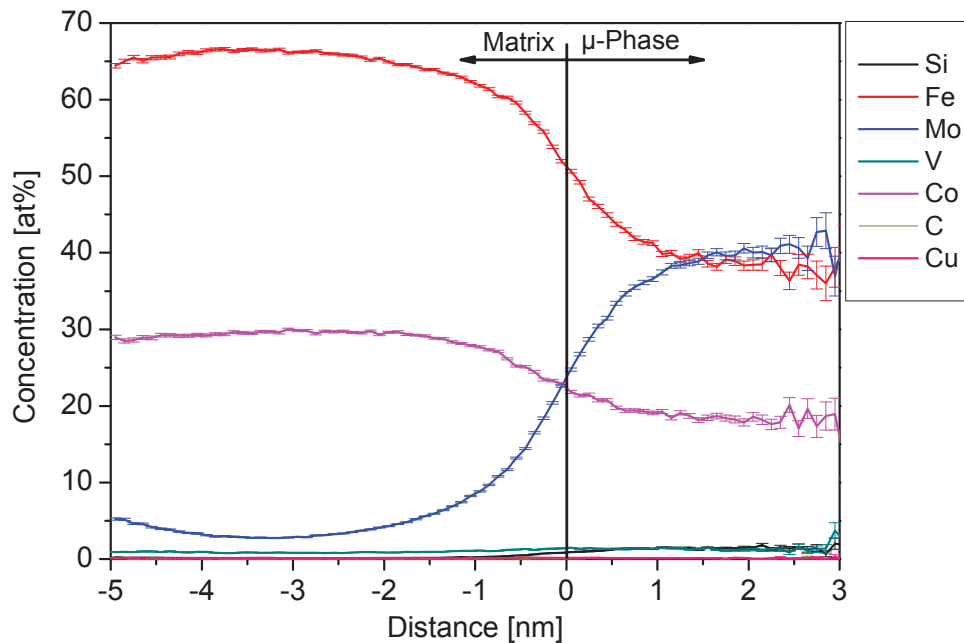


Abbildung 5.99: Gemitteltes Proxigramm über 40 μ -Phasen der Messung 1 des S903 V7 (Isokonzentrationsfläche bei 18 at% Mo = Nullpunkt)

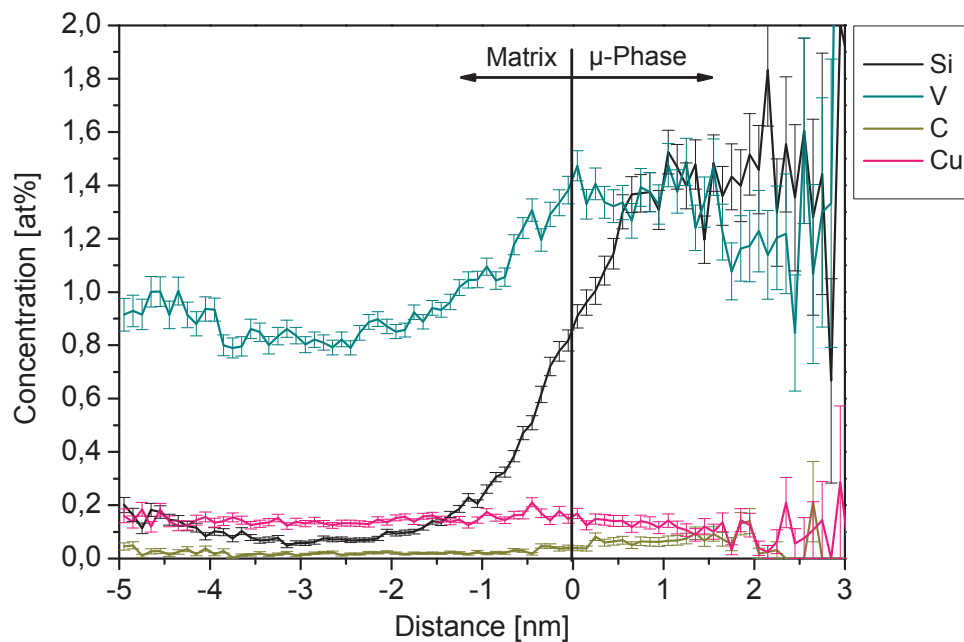


Abbildung 5.100: Detail des Proxigramms in Abbildung 5.99

Bei der Messung 2 wurde eine Grenzfläche zwischen Matrix und primären Vanadiumnitrid gemessen (Abbildung 5.101). In Abbildung 5.101 sind die Elementverteilungen für Fe, Co, Mo, V und Si+N getrennt voneinander dargestellt. Die Blickrichtung ist von oben auf die Spitze (in z-Richtung). Bei Fe, Co und Mo ist die Grenzfläche eindeutig zu erkennen, während bei V und Si+N diese nicht klar zu identifizieren ist. Es ist bei der Messung zu einem Überlappbereich gekommen, der

durch das lineare 1D Konzentrationsprofil in Abbildung 5.102 bestätigt wird. Zur Bestimmung des Konzentrationsprofils wurde eine quadratische Box mit der Abmessung $10 \times 10 \times 110 \text{ nm}^3$ durch die Grenzfläche gelegt, die beispielhaft in der Elementverteilung von V eingezeichnet ist (Abbildung 5.101). Diese Überschneidung ist nicht real und auf die unterschiedlichen Feldverdampfungsraten von Matrix und Nitrid zurückzuführen. Die Elemente des Nitrids wurden scheinbar in die Matrix hinein verschoben. Um diesen Messeffekt für die weitere Auswertung zu eliminieren, wurden die Matrix und das Nitrid getrennt voneinander abseits des Überlappbereichs betrachtet. Dazu wurden über Einführen zweier Boxen die Bereiche voneinander getrennt. Die Rückkonstruktion des Matrixbereiches ist in Abbildung 5.103 für die Elemente Fe, Co, Mo, V und Si dargestellt. Besonders aus der Mo und Si Verteilung kann auf die Positionen der μ -Phasen zurückgeschlossen werden. Das Vanadium zeigt eine nahezu gleichmäßige Verteilung über das Messvolumen. Die Separation des Siliziums und des Stickstoffs ist wieder über die Isotopenwahrscheinlichkeit erfolgt. In der Matrix ist kein Stickstoff enthalten, wie sich aus dem Massenspektrum (Abbildung 5.104) und Tabelle 5.16 ergibt.

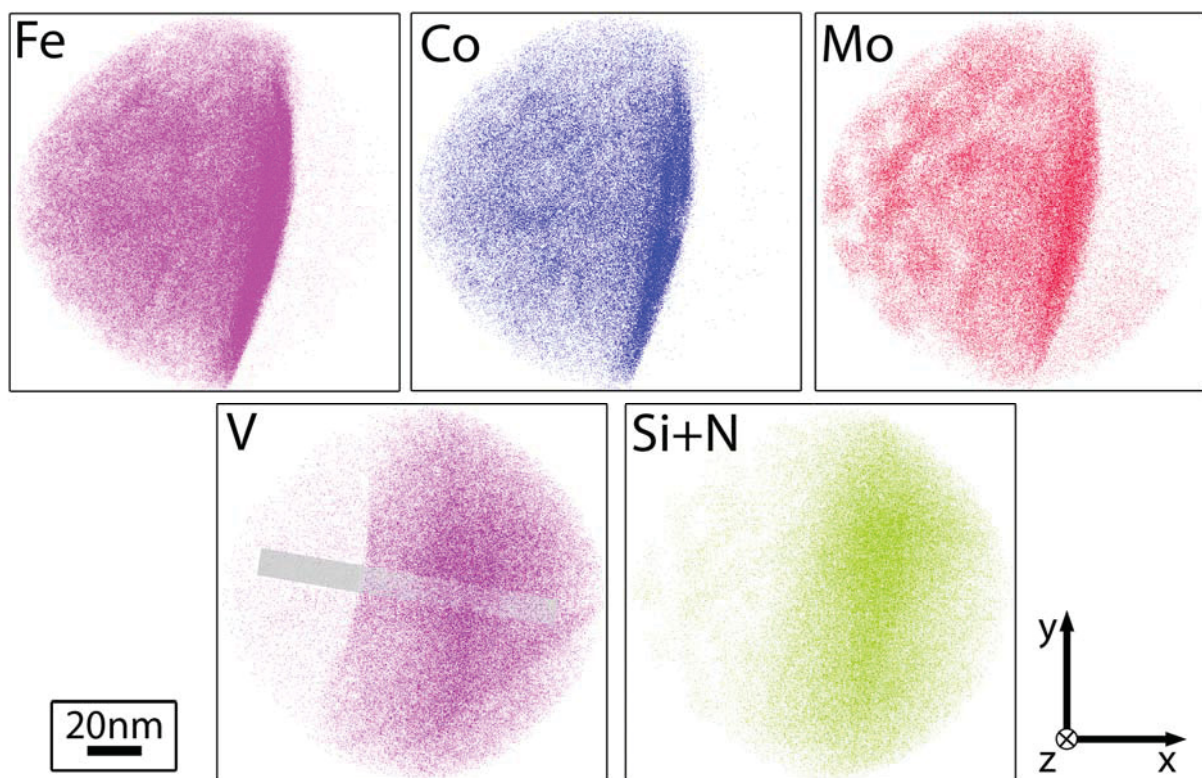


Abbildung 5.101: 3D Rückkonstruktion des S903 V7-Spitze 2 (LG 1180°C , $1 \times 3 \text{ h } 560^\circ\text{C}$ ausgelagert). Blickrichtung ist von oben auf die Spitze (in z-Richtung). Bei V ist die $10 \times 10 \times 110 \text{ nm}^3$ Box für das 1D-Konzentrationsprofil in Abbildung 5.102 eingezeichnet

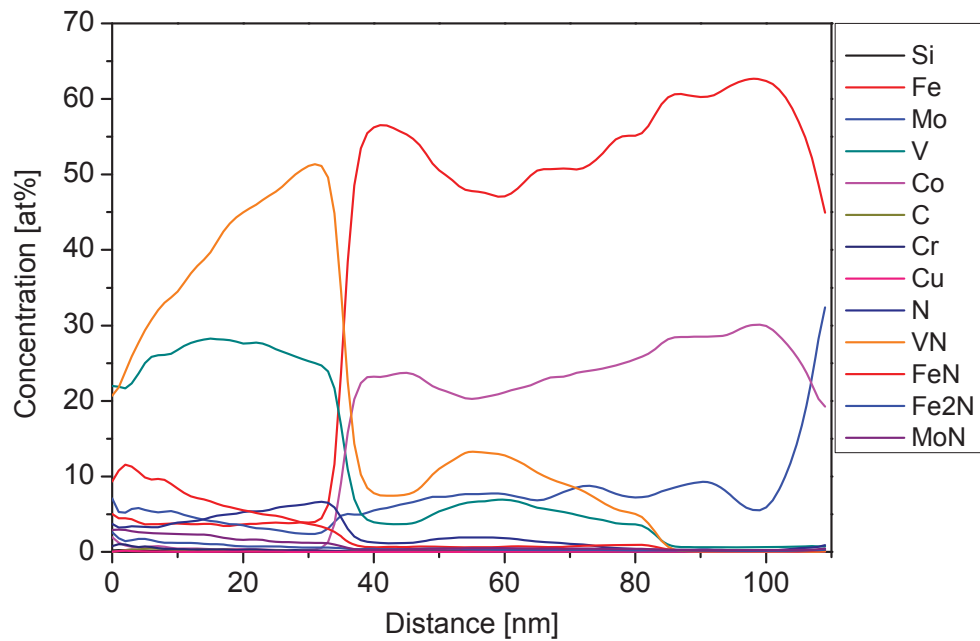


Abbildung 5.102: 1D-Konzentrationsprofil über die Grenzfläche der Rückkonstruktion in Abbildung 5.101 (S903 V7-Spitze 2). Matrix befindet sich rechts von der Grenzfläche und das Mischnitrid links davon. Die Box hatte eine Größe von $10 \times 10 \times 110 \text{ nm}^3$.

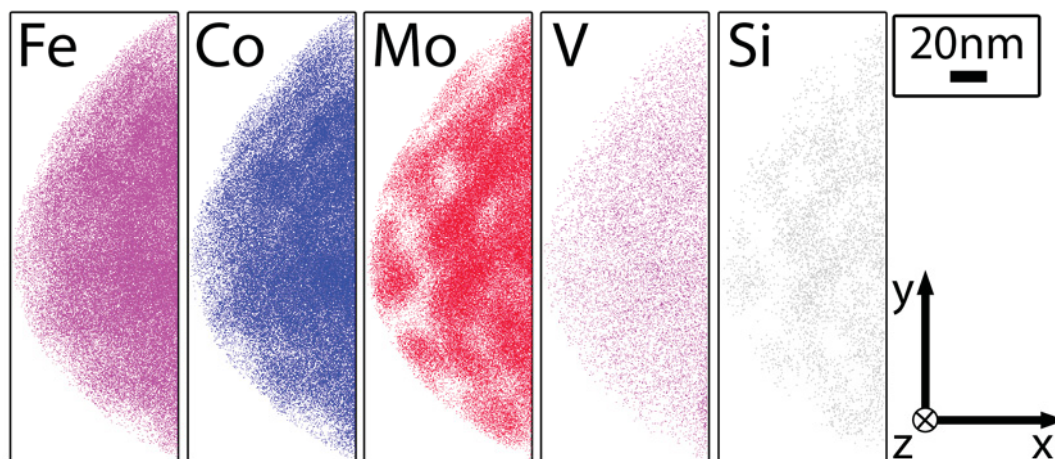


Abbildung 5.103: Matrixausschnitt (linker Teil) der Rückkonstruktion in Abbildung 5.101

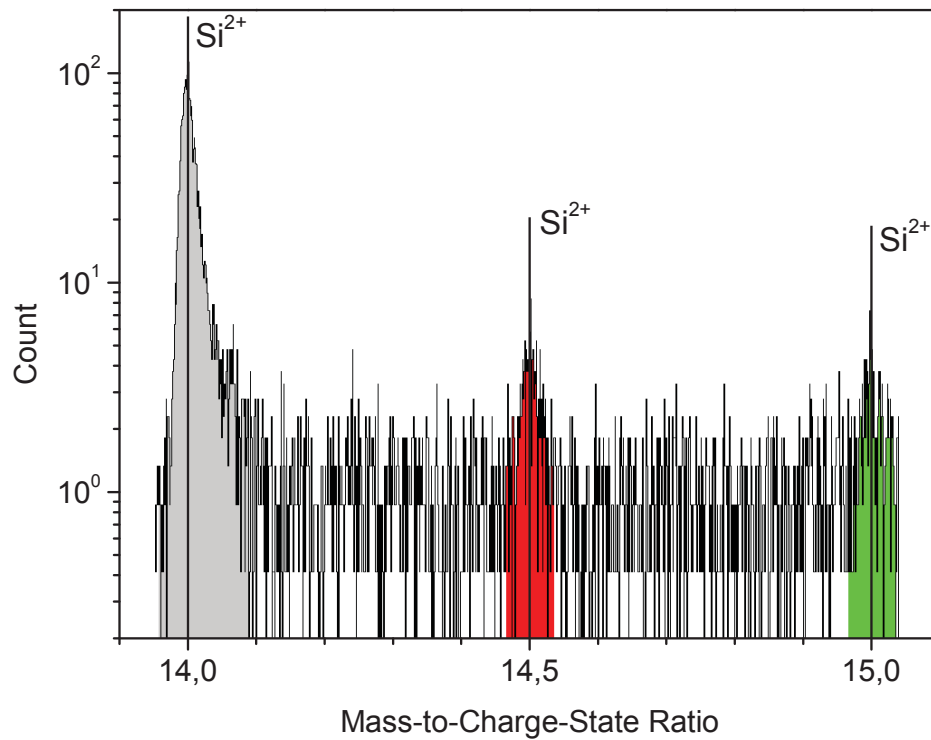


Abbildung 5.104: Massenspektrum des Matrixausschnitts in Abbildung 5.103

Tabelle 5.16: Vergleich der gemessenen und berechneten Si Menge des Matrixausschnittes in Abbildung 5.103 (S903 V7 Messung 2)

Isotop	Isotopen-Wahrscheinlichkeit	Menge in der Legierung [at%]	
		tatsächlich	berechnet
Si-29 (=14,5 bei Si ²⁺)	4,67%	0,0122	-
Si-28 (=14 bei Si ²⁺)	92,23%	0,238	0,241

Der Nitridausschnitt ist in Abbildung 5.105 zu sehen. Alle Elemente sind nahezu homogen über das Volumen verteilt. Aus dem Massenspektrum (Abbildung 5.106) ist sofort zu sehen, dass kein Silizium in dieser Phase enthalten ist, da der zweite Si²⁺ Peak (bei 14,5) nicht vorhanden ist. Somit wurden die Peaks bei 14 und 15 als Stickstoff definiert.

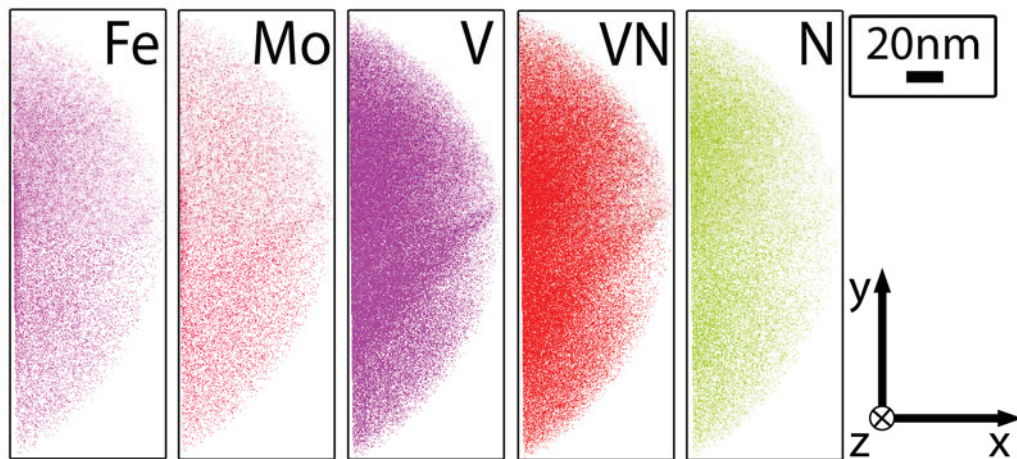


Abbildung 5.105: Nitridausschnitt (rechter Teil) der Rückkonstruktion in Abbildung 5.101

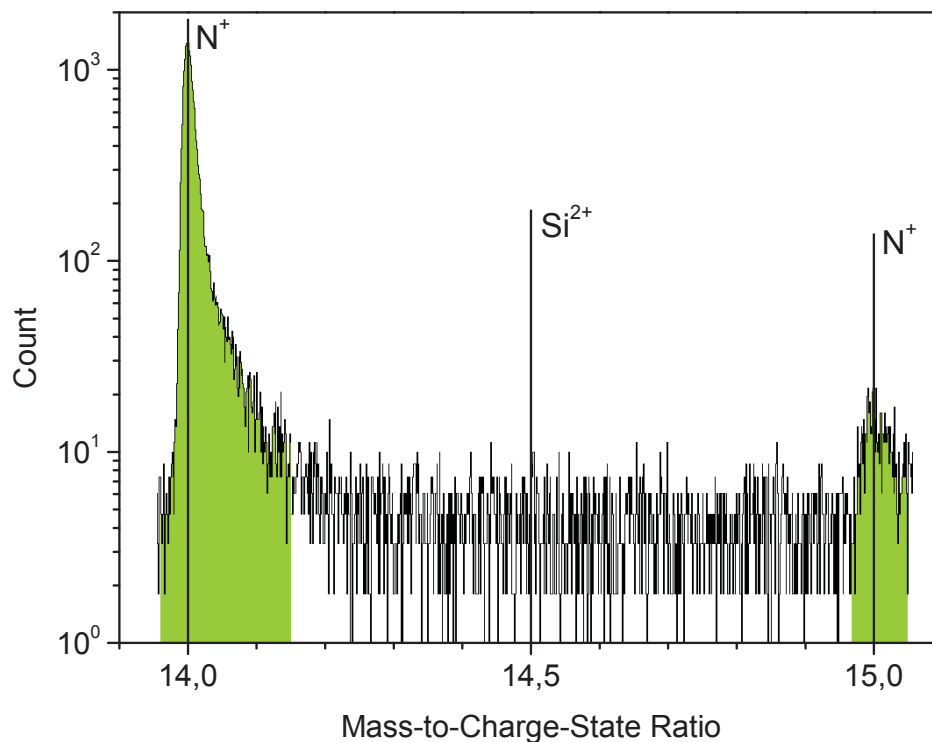


Abbildung 5.106: Massenspektrum des Nitridausschnitts in Abbildung 5.105

5.3.3.6 Diskussion S903 mit Vanadiumnitriden

Wie die Untersuchungen des Stahlpulvers gezeigt haben, treten neben der μ -Phase auch sehr vanadium- und kohlenstoffreiche Phasen auf (Abbildung 5.82 und Abbildung 5.83). Da es sich grundsätzlich um eine kohlenstofffreie Legierung handelt, ist der Großteil des Kohlenstoffs auf Kontaminationseffekte zurückzuführen. Durch Abziehen des ebenfalls in der Matrix detektierten Kohlenstoffanteils, der den Kontaminationsanteil widerspiegeln sollte, kann der tatsächliche Kohlenstoffgehalt in der schwarz erscheinenden Phase abgeschätzt werden. Es ergibt sich, dass die

Peakhöhe um ca. 1/3 überschätzt wird. Somit steht aber fest, dass diese Phase Kohlenstoff enthalten muss. Aus der chemischen Analyse ist bekannt, dass ca. 0,015 m% Kohlenstoff in der Legierung enthalten sind. Dieser wurde aber nicht in die thermodynamische Berechnung miteinbezogen, da er als Begleitelement angesehen wurde. Die somit erhaltenen Berechnungsergebnisse (für den unnitrierten Zustand) sind in Abbildung 5.107 bis Abbildung 5.109 dargestellt. Daraus ist zu sehen, dass neben der Schmelze nur Austenit, Deltaferrit und μ -Phase beteiligt sind. Mit steigendem Vanadiumgehalt wird der Deltaferrit stabilisiert, bis bei 10 m% V kein Austenit mehr gebildet wird. Die Berechnungen wurden nun dahingehend verändert, sodass Kohlenstoff (0,015 m%) und der ebenfalls sehr geringe Stickstoffanteil (0,06 m%) in die Simulationen mit aufgenommen wurden. Das dadurch enthaltene Berechnungsergebnis, beispielhaft für den S903 V4, zeigt Abbildung 5.110. Neben den bereits bekannten Phasen treten jetzt auch eine FCC_A1#01 und eine HCP-Phase auf. Bei näherer Betrachtung (Abbildung 5.111) ist zu sehen, dass die FCC_A1#01 Phase bei einer Temperatur von ca. 820°C in die HCP-Phase übergeht. Die Elemententwicklungen (Abbildung 5.112 und Abbildung 5.113) zeigen, dass diese Phasen aus Vanadium, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut sind. Dies stimmt mit der EDX Analyse (Abbildung 5.83) sehr gut zusammen, die ebenfalls Vanadium und Kohlenstoff detektiert hat. Stickstoff wurde nicht detektiert, dafür aber Eisen und Molybdän, was auf den Ungleichgewichtszustand des Pulvers zurückzuführen sein kann. Es kann nun festgehalten werden, dass es sich hier vermutlich um ein Vanadinkarbid in den Pulverpartikeln handelt. Nach der bildanalytischen Auswertung ergab sich ein Volumenanteil von 0,38 Vol%, wobei die MatCalc Berechnung nur rund 0,02 Vol% ausgibt. Hier liegt ein großer Unterschied vor. Für die Betrachtung des Pulverzustandes ist die Berücksichtigung der Begleitelemente C und N bei der thermodynamischen Berechnung unbedingt erforderlich.

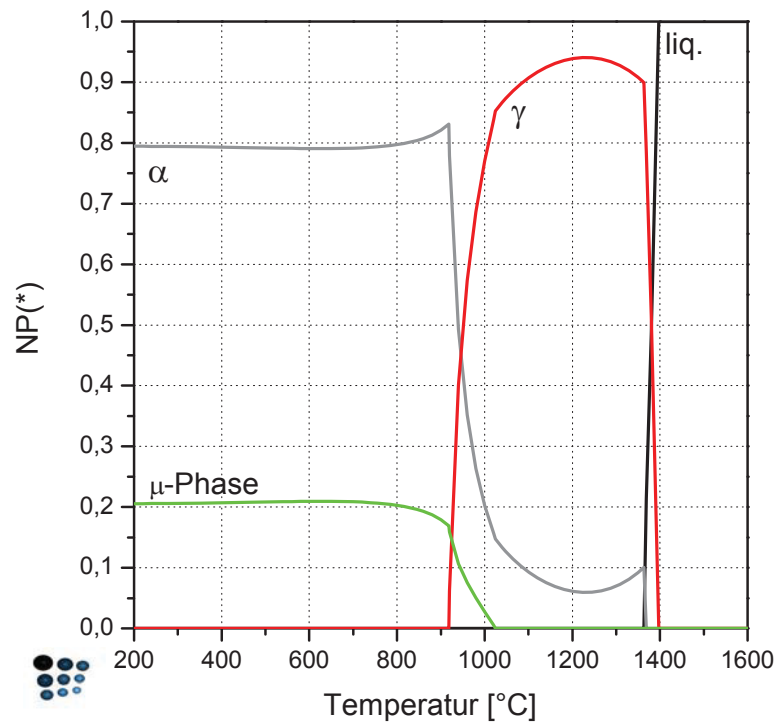


Abbildung 5.107: MatCalc Berechnung S903 V4 ohne Stickstoff. Dies stellt den unnitrierten Pulverzustand dar

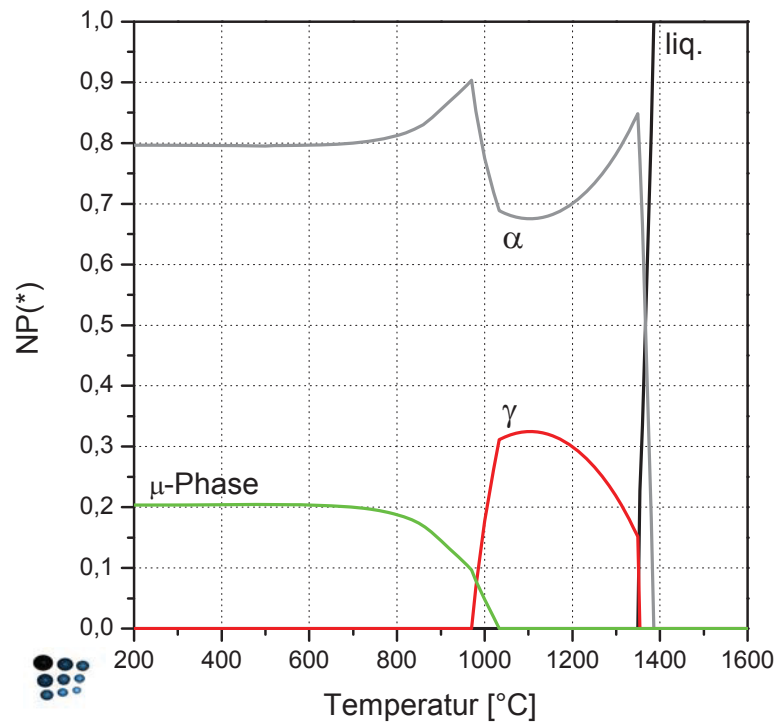


Abbildung 5.108: MatCalc Berechnung S903 V7 ohne Stickstoff

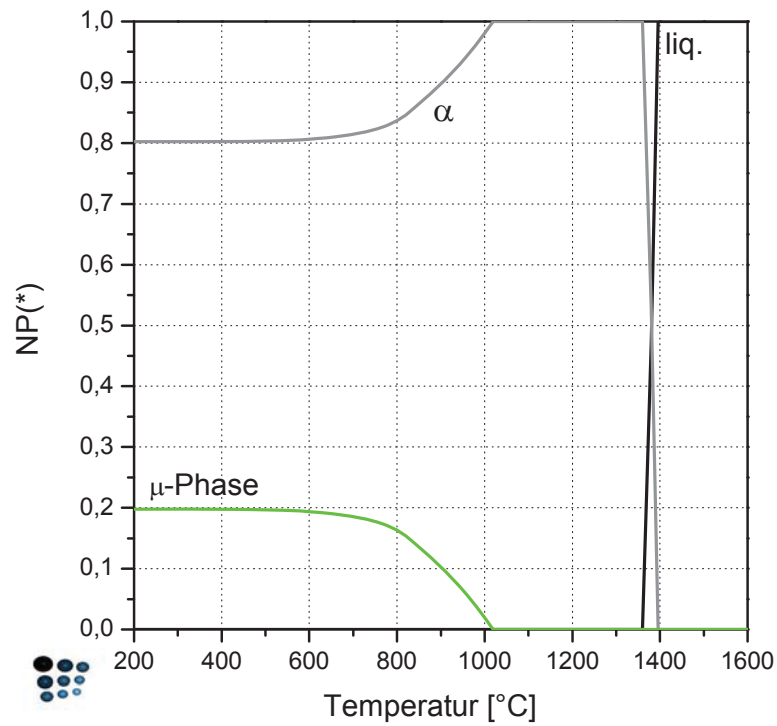


Abbildung 5.109: MatCalc Berechnung S903 V10 ohne Stickstoff

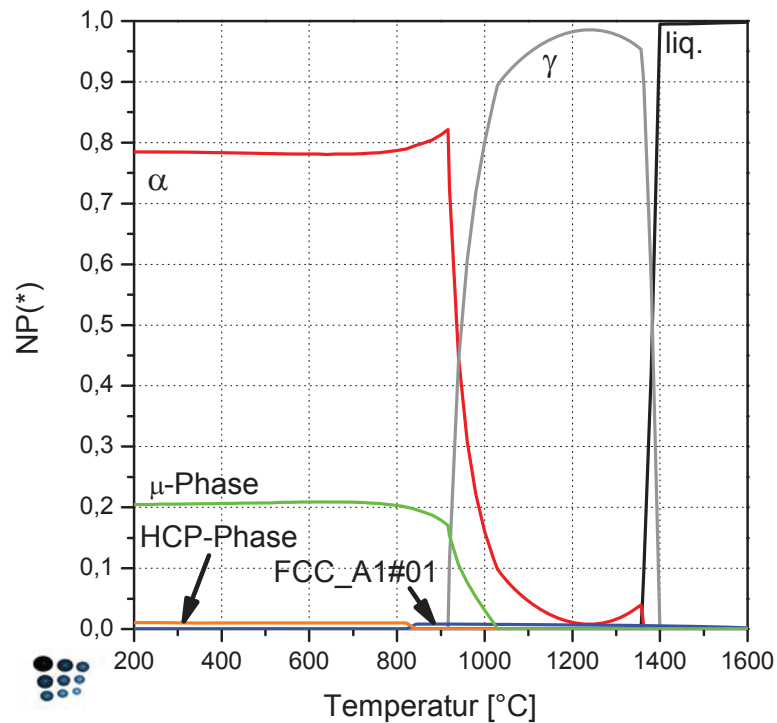


Abbildung 5.110: Phasenentwicklung unter Berücksichtigung von Spuren von C (0,015 m%) und N (0,06 m%) für den S903 V4

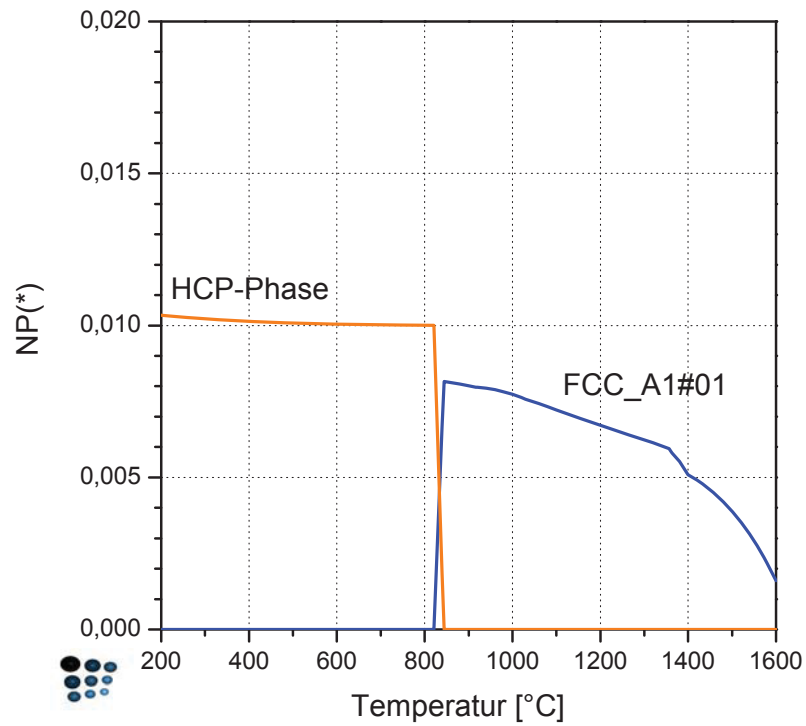


Abbildung 5.111: Detail der Phasenentwicklung aus Abbildung 5.110 mit Spuren von C und N (S903 V4)

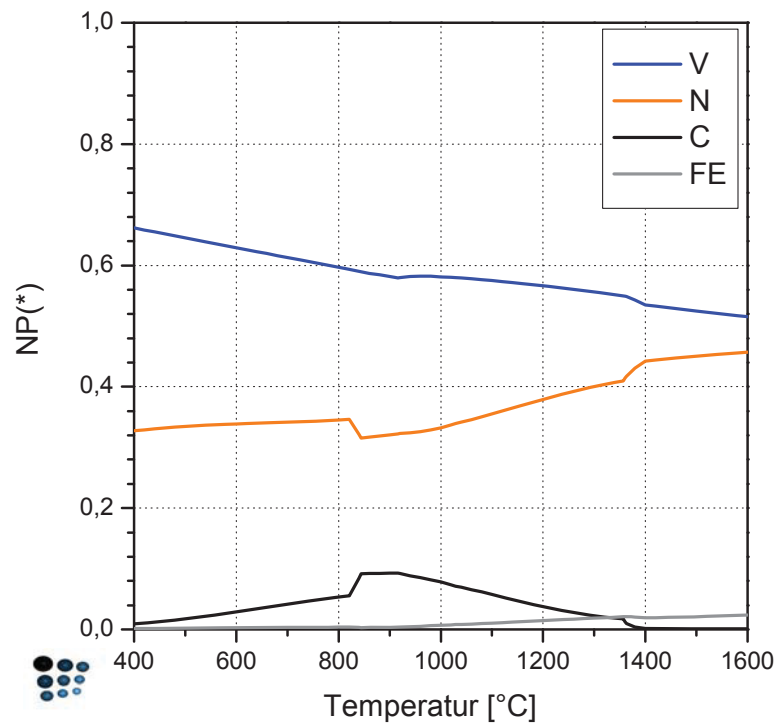


Abbildung 5.112: Elemententwicklung der FCC_A1#01 Phase (S903 V4)

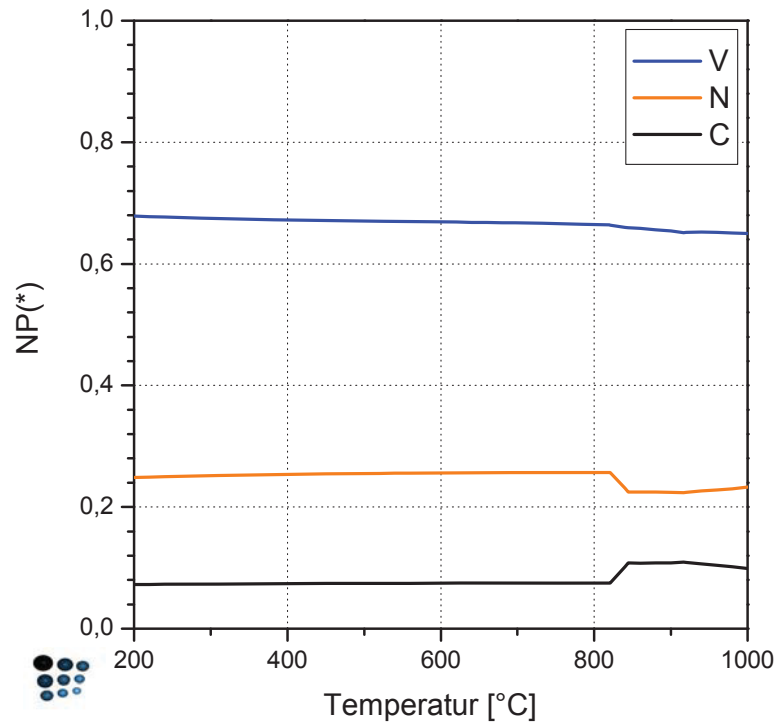


Abbildung 5.113: Elemententwicklung der HCP Phase (S903 V4)

Im gehipten Zustand des nitrierten Pulvers wird das Vanadiumnitrid als Mischphase (V, Mo, Fe, N) ausgegeben (siehe EDX Analyse in Abbildung 5.89). Dies stimmt mit den thermodynamischen Berechnungen überein, wie die Elemententwicklung in Abbildung 5.114 zeigt, nur sind hier die Eisen und Molybdänanteile nicht so hoch, wie sie aus dem EDX erscheinen. Bei der Atomsondenmessung des S903 V7 wurde ein Teil eines Vanadiumnitrids gemessen. Die daraus ermittelte chemische Zusammensetzung (in at%) ist in Tabelle 5.17 mit der MatCalc Berechnung verglichen. Der Vergleich zeigt, dass Experiment und Simulation nicht sehr gut zusammenpassen. Die Hauptelemente V und N werden von MatCalc überschätzt, während Fe und Mo weit unter den gemessenen Werten liegen. Co und Si liegen in sehr geringen Mengen vor, wo MatCalc gar keine Anteile zuschreiben würde. Zu berücksichtigen ist, dass keine chemischen Vollanalysen gemacht wurden, sodass bei den Berechnungen die Begleitelemente (Cu, Cr, Mn, P) nicht berücksichtigt werden konnten. Des Weiteren ist anzunehmen, dass sich die Legierung noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

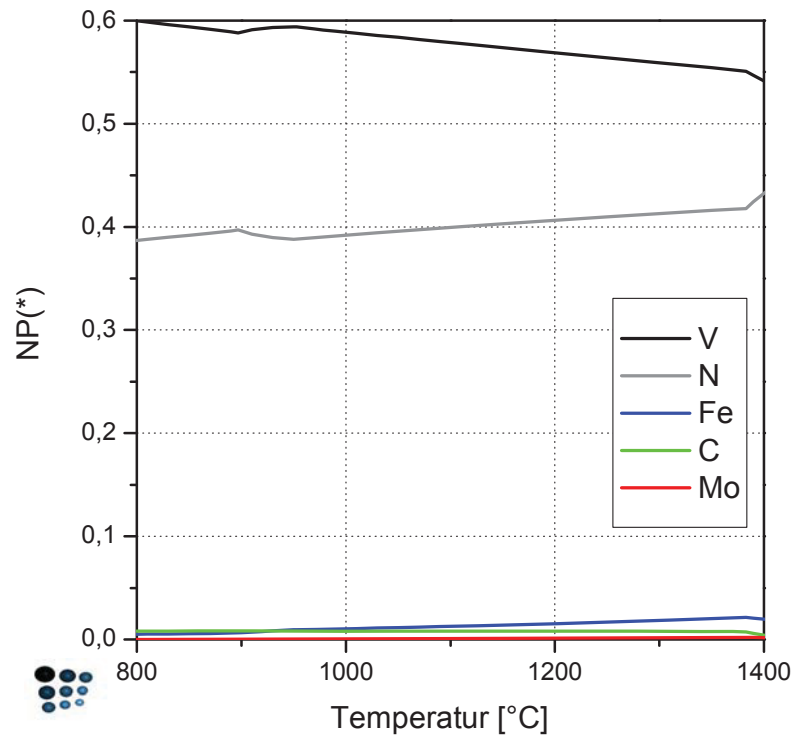


Abbildung 5.114: Elemententwicklung des Vanadiumnitrids in S903 V4

Tabelle 5.17: Chemischen Zusammensetzung des Vanadiumnitrids der S903 V7 Legierung – Vergleich Atomsonde mit MatCalc Berechnung (bei 1180°C). Angaben in [at%]

	Fe	Co	Mo	V	Si	N	C	Begleitelemente (Cu, Cr, Mn, P)
Atomsonde	5,85	0,21	4,07	48,65	0,28	37,80	0,12	3,02
MatCalc	0,04	0	0,002	55,44	0	44,05	0,47	-

5.3.3.6.1 Auswirkungen des Stickstoffs und des Vanadiums auf die μ -Phase

Der Vanadiumgehalt hat einen Einfluss auf die Ausbildung der μ -Phase, wie die Legierungen S903 V4-1 und V4-2 (Abbildung 5.86) gezeigt haben. Diese beiden unterscheiden sich nur im Stickstoffgehalt (siehe Tabelle 5.12), also im ausgeschiedenen Vanadiumnitridgehalt und somit dem in der Matrix gelösten Vanadin. Ein hoher Vanadingehalt ergibt eine netzwerkartige Ausbildung (Abbildung 5.86a). Diesen Einfluss hat auch E. Stergar [78] im Rahmen seiner Dissertation festgestellt, die sich mit den Auswirkungen von Legierungselementen auf das Dreistoffsystem Fe-25Co-15Mo beschäftigt. Er stellte auch fest, dass es durch Zugabe von Vanadium zu einem massiven Härteverlust kommt. Bei den hier entwickelten Modelllegierungen ist das meiste Vanadin in den Nitriden abgebunden.

Nur geringe Mengen sind in der Matrix verblieben, wie die Atomsondenuntersuchung und die EDX Analysen gezeigt haben. Dieser geringe Anteil führte aber zu keinem massiven Härteabfall, wie aus Abbildung 5.92 zu sehen ist. Einzig der S903 V4-2 hatte eine um 50 HV geringere Härte. Nach den thermodynamischen Berechnungen besitzt die μ -Phase eine Gleichgewichtskonzentration von 46 at% Mo, ~34 at% Fe und ~19 at% Co. Die Atomsondenuntersuchungen haben aber gezeigt, dass auch Si und V nennenswert in der μ -Phase gelöst sind (siehe Proxigramm in Abbildung 5.99 und Abbildung 5.100). Dieser Sachverhalt wurde auch von E. Eidenberger [64] und E. Stergar [78] beobachtet. Die thermodynamischen Berechnungen liefern in Bezug auf den μ -Phasenaufbau nicht die richtigen Ergebnisse. Die Mengenverhältnisse werden sehr genau ausgegeben, wie aus Tabelle 5.13 zu sehen ist. Bei den Vanadiumnitriden sind aber wieder große Abweichungen zu beobachten.

Die Auswirkungen auf die Umwandlungspunkte wurden durch DSC Untersuchungen qualitativ studiert. Dabei konnten Verschiebungen beobachtet werden. Aus Abbildung 5.95 ist zu erkennen, dass es bei S903 V4-1 und S903 V7 beim Punkt I (Mo-Clusterbildung) zu einer Doppelpeakausbildung kommt, die der S903 V4-2 nicht zeigt. Der Unterschied ist im Matrixlösungszustand des Vanadiums zu finden. Der S903 V4-1 und V4-2 unterscheiden sich nur im Stickstoffgehalt, wobei der S903 V4-2 den höheren Wert aufweist. Ein höherer Stickstoffgehalt bedeutet auch mehr ausgeschiedene Vanadiumnitride, was durch die bildanalytische Auswertung bestätigt wird (Tabelle 5.13). Somit ist die Doppelpeakausbildung auf den höheren Vanadiningehalt in der Matrix zurückzuführen. Dies bestätigt auch die Untersuchung von E. Stergar [78]. In Abbildung 5.115 ist ein Heizkurvenvergleich der verschiedenen S903 V4 Legierungen, inklusive der Kurve von E. Stergar [78], präsentiert, wo die Änderungen deutlich zu erkennen sind. Mit steigendem Vanadiumgehalt in der Matrix ist kein eindeutiger exothermer Peak beim Punkt A festzustellen. Der S903 V4-1 und der S903 V4 Stergar zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf in diesem Bereich. Da der S903 V7 beinahe deckungsgleich ist (vergleiche Abbildung 5.95), kann darauf rückgeschlossen werden, dass der S903 V7 auch einen höheren Vanadiningehalt in der Matrix aufweist.

Die Verschiebungen in Abbildung 5.94 und Abbildung 5.115 sind auf den Stickstoffeinfluss zurückzuführen. Mit steigendem Stickstoffgehalt wird die α - γ -Umwandlung (Pkt. C) und die Auflösung der μ -Phase (Pkt. D) zu höheren Temperaturen verschoben.

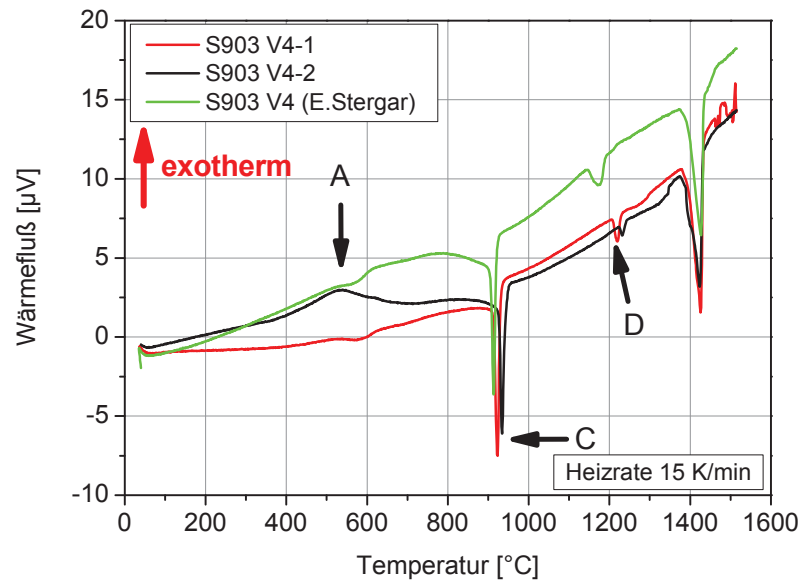


Abbildung 5.115: DSC Heizkurvenvergleich des S903 V4-1, V4-2 und des von E. Stergar [78] untersuchten unnitrierten S903 V4

5.3.3.6.2 Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften

Aus dem Härte-Anlassverhalten (Abbildung 5.92) hat sich gezeigt, dass trotz der eingebrachten Vanadinitride (bis 10 Vol%) keine Härtesteigerung zu beobachten war. S903 V7 ist im Bereich des Peakmaximums (1000 HV10 bei 560°C) fast deckungsgleich mit dem S903. Der S903 V4-2 liegt etwa 50 HV10 darunter. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, aber es liegt aus den schon gewonnenen Erkenntnissen der anderen Legierungen die Vermutung nahe, dass mit den hier eingebrachten Phasenmengen wieder die Matrixfestigkeit hauptsächlich die Gesamthärte bestimmt, wie in Kapitel 6 diskutiert wird. Die Matrixfestigkeit der Ausgangslegierung S903 ist im Vergleich zur Matrix des S290 PM höher. Der Zielgedanke, eine Härtesteigerung durch das Einbringen von Nitriden in eine härtere Matrix zu erreichen, hat sich als nicht richtig herausgestellt. Die Konzepte weichere Matrix viele Hartphasen und härtere Matrix weniger Hartphasen, führten nicht zum gewünschten Erfolg. In der Literatur wird beschrieben, dass mit steigender Matrixfestigkeit auch eine höhere, festigkeitssteigernde Wirkung durch Primärkarbide erzielt wird [29]. Dies kann hier anhand der S903 V Modelllegierungen nicht bestätigt werden.

Warum der S903 V4-2 eine geringere Härte aufgewiesen hat, ist nicht ganz verstanden. Erste Erklärungsversuche gehen in die Richtung, dass nicht durch Stickstoff abgebondenes Vanadium zum Härteverlust geführt hat, wie es E. Stergar [78] beobachtet hat. Aus der chemischen Analyse (Tabelle 5.12) hat sich ergeben, dass der S903 V4 einen geringeren und der S903 V7 aber einen höheren Vanadiumgehalt erreicht haben. Bei beiden Legierungen ist auch der

Zielstickstoffgehalt unterschritten. Somit müsste aus diesem Ergebnis beim S903 V7 mehr Vanadin in der Matrix gelöst sein. Daher müsste hier ein höherer Härteverlust zu beobachten sein. Er hat aber im Vergleich zum S903 keinen Verlust gezeigt.

Bei den Stauchversuchen (Abbildung 5.93 und Tabelle 5.14) sind die Unterschiede nicht so groß ausgefallen. Die $R_{p0,2}$ Fließgrenze des S903 V7 ist mit 4157,6 MPa nur um 100 MPa höher als beim S903 V4. Im Vergleich dazu wurde bei Leg 30 (Kapitel 5.3.2) bei einem Härteunterschied von 40 HV10 (Abbildung 5.74) zum S290 PM eine um 300 MPa höhere $R_{p0,2}$ Fließgrenze (Abbildung 5.76) beobachtet. Daher wäre zwischen S903 V7 und V4-2 ein höherer Unterschied erwartet worden.

6 Resümee mit Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Schnellarbeitsstähle mit Härten über 70 HRC zu entwickeln. Hochlegierte ledeburitische Systeme, wie sie hier untersucht wurden, können grundsätzlich als Verbundwerkstoff, bestehend aus einer metallischen Matrix in der Hartphasen (Karbide) eingebettet sind, angesehen werden. Somit ergeben sich die mechanischen Eigenschaften als Verbundwirkung der beiden Bestandteile. Im speziellen Fall wurde über verschiedene Ansätze der Hartphasengehalt erhöht, mit dem Ergebnis, dass es zu keiner nennenswerten Härtesteigerung kam. Basierend auf dem S290 PM wurde der Primärkarbidgehalt von ~20 Vol% auf 26 Vol% erhöht (Kapitel 5.2). Stickstoffmodifizierte ledeburitische Legierungen mit einem primären Hartphasenanteil (M_6C Karbide und $M(C,N)$ Karbonitride) von bis zu ~26 Vol% (Kapitel 5.3.2) wurden hergestellt und in die über die intermetallische μ -Phase aushärtende Dreistofflegierung S903 wurden bis zu 10 Vol% Vanadiumnitride zusätzlich eingebracht (Kapitel 5.3.3). Die Legierung Leg 30 hat im Vergleich zum S290 PM eine um knapp 40 HV10 höhere Härte (Abbildung 5.74) und eine etwa um 300 MPa höhere $R_{p0,2}$ Stauchfließgrenze (Abbildung 5.76). Auch die Legierung Var4 zeigt eine um maximal 40 HV10 höhere Härte (Abbildung 5.11). Diese Steigerungen sind aber im Verhältnis zum eingebrachten Hartphasengehalt sehr gering. Dies bestätigt die bereits in der Literatur beobachtete abnehmende festigkeitssteigernde Wirkung mit zunehmendem Hartphasengehalt, wobei darin jedoch nur ledeburitische Legierungen mit bis zu 21 Vol% Karbidanteil untersucht wurden [28, 29]. Bei geringen Gehalten herrscht eine starke Abhängigkeit, die aber sehr bald in einen flachen Anstieg übergeht.

Überraschend war das Ergebnis bei den S903 V Modelllegierungen (Kapitel 5.3.3). Abgesehen von der nm-großen sekundärhärtenden μ -Phase, die die Matrixfestigkeit erhöht, sind nur etwa 4 bis 5 Vol% primäre μ -Phase im ausgelagerten Zustand der Ausgangslegierung S903 enthalten (Abbildung 4.3). Das Einbringen von 5 bzw. 10 Vol% Vanadiumnitriden erbrachte keinen Härtezuwachs. Es liegt die Vermutung nahe, dass in dem hier untersuchten Hartphasenbereich (bis zu 26 Vol%) die Härte vorwiegend von der metallischen Matrix bestimmt wird. In der Entwicklung aller Modelllegierungen galt es, mindestens die Matrixzusammensetzung der Ausgangslegierung zu erreichen. Dadurch wird zumindest die gleiche Matrixfestigkeit nach der Sekundärhärtephasenbildung gewährleistet. Nachdem durch Vergleiche bewiesen ist, dass die thermodynamischen Berechnungen hinsichtlich der primären Phasen sehr gut zu den experimentellen Ergebnissen passen, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Tendenz für das Sekundärhärtepotential

stimmt. Somit sollten sich die gleichen Matrixfestigkeiten einstellen. Infolgedessen kann die vorher getätigte Aussage bezüglich des großen Matrixbeitrages zur Gesamthärte als richtig angenommen werden, da alle Legierungen das Härteniveau der Ausgangslegierungen erreicht haben. Die Matrix stellt den größten Anteil im Material dar (25 Vol% Karbide stehen 75 Vol% Matrix gegenüber). Es stellt sich nun die Frage, ab welchem Gehalt der Einfluss der Hartphasen massiv zunimmt. Abbildung 6.1 stellt das beschriebene Werkstoffverhalten noch einmal graphisch dar. In dem Diagramm ist die Härte über dem Hartphasengehalt aufgetragen. Als Untergrenze der Härte bei 0 Vol% Hartphase gilt die reine Matrix, die je nach Legierungssystem 800 bis 1000 HV10 erreicht. Die Obergrenze ist durch 100 Vol% Hartphase mit einer Härte von 2500 bis 3000 HV10 je nach Phasentyp bestimmt. Wie diese Verbindungskurve über den gesamten Bereich aussieht ist derzeit noch ungeklärt. Ein linearer Zusammenhang kann jedoch definitiv ausgeschlossen werden.

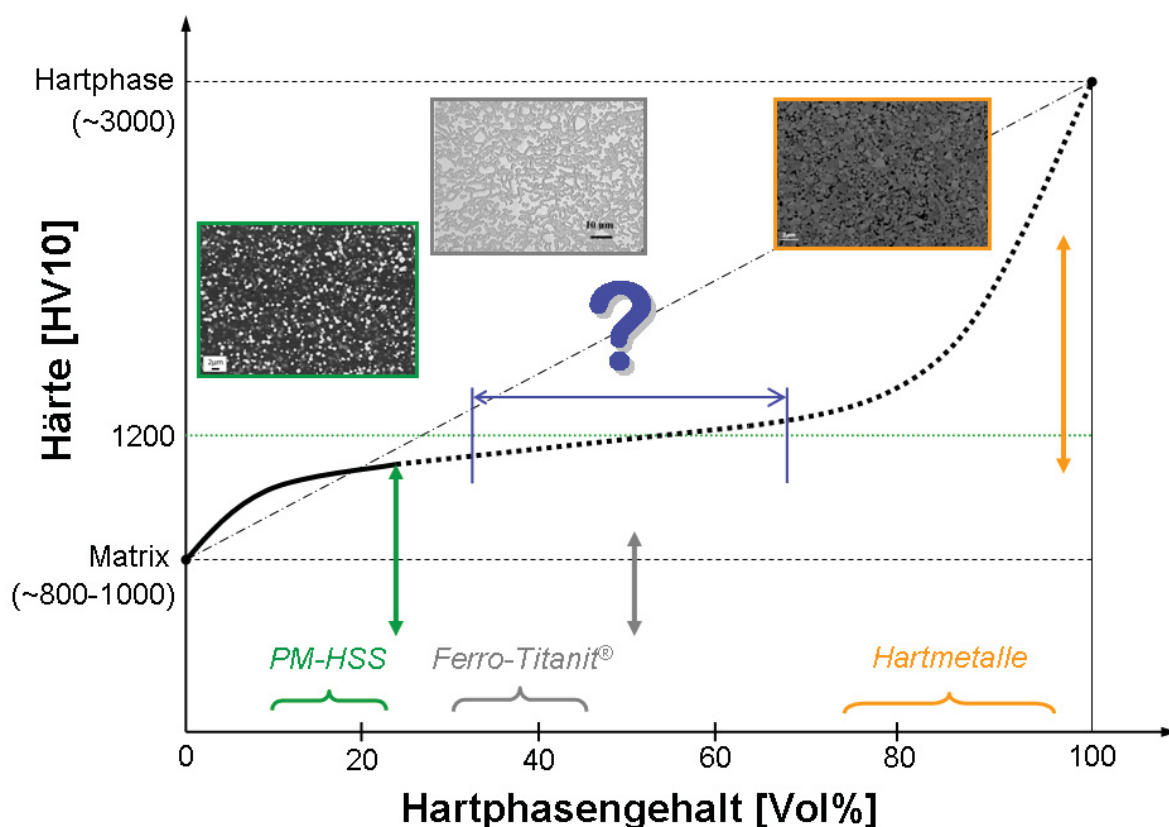


Abbildung 6.1: Hypothetischer Zusammenhang Härte über Hartphasengehalt

Experimentell ist bewiesen, dass ab einem Hartphasengehalt von etwa 15 Vol% die Härtezunahme nachlässt (durchgezogene schwarze Linie). Dabei wurde bei 26 Vol% Hartphasen (Var4 und Leg 30) eine Härte von ~1100 HV10 (~71 HRC) erreicht, der

ein Härtewert von ~ 1060 HV10 ($\sim 70,5$ HRC) des S290 PM bei 20 Vol% gegenübersteht.

Als Zielwert wurde vom Industriepartner eine Härte von 1200 HV10 (~ 75 HRC) vorgegeben. Über den nötigen Hartphasenanteil für eine Härte von 1200 HV10 kann derzeit nur gemutmaßt werden. Es deutet alles darauf hin, dass sich der flache Anstieg über einen noch größeren Bereich erstreckt. Eine mögliche Hilfestellung kann über einen Vergleich mit anderen Legierungssystemen gefunden werden. Ferro-Titanit[®] von der Edelstahl Witten-Krefeld GmbH ist ein pulvermetallurgisch hergestellter Stahl, der einen Titankarbidanteil von ~ 30 bis 45 Vol% aufweist. Als Bindephase kommen verschiedene Materialien zum Einsatz, beginnend bei Austenit, über einen einfachen Kaltarbeitsstahl bis hin zum Nickelmartensit. Dabei werden aber nur Härten bis 69 HRC und Druckfestigkeiten bis 3800 MPa erreicht. D.h. trotz des wesentlich höheren Hartphasenanteils werden 1200 HV10 nicht überschritten. Zu berücksichtigen ist dabei aber, dass im Vergleich zu einem hochlegierten PM-HSS die Matrixfestigkeiten hier wesentlich geringer sind. Dies führt zum Schluss, dass auch bei einem Hartphasengehalt bis zu 45 Vol% die Gesamthärte noch immer stark von der Matrixfestigkeit bestimmt wird. Die Festigkeit der Matrix kann aber nicht beliebig in die Höhe getrieben werden, da mit steigender Härte auch die plastische Verformbarkeit (Zähigkeitsreserve) stark abnimmt und das Material nur mehr spröd versagt. Somit wäre der große Vorteil der PM-HSS im Vergleich zu einem Hartmetall nicht mehr gegeben. Hartmetalle stellen genau den umgekehrten Fall bezüglich der Phasenaufteilung dar. Hier weist das Wolframkarbid mit bis zu 95 Vol% den größten Materialanteil auf. Um adäquate Zähigkeiten zu erreichen, ist hier eine weiche Bindephase (Kobalt) erforderlich. Dabei werden Härten bis zu 2000 HV30 erreicht. In Kapitel 3 wurde bereits näher auf das Eigenschaftsprofil von Hartmetallen eingegangen. Die Härte von reinem Wolframkarbid beträgt ca. 2200 bis 2500 HV [3]. Mit steigendem Co-Binderanteil ist ein analoges Verhalten zu jenem der PM-HSS zu beobachten. Zuerst ist eine starke Härteabnahme festzustellen, die sehr bald zu einer Abflachung führt. Bei einem Binderanteil von 25 Vol% kann die Härte bereits auf 1000 HV30 gesunken sein. Dabei besteht ein großer Einfluss der Korngröße, wie bereits in Kapitel 3 erläutert. Daraus kann geschlossen werden, dass bereits bei 80 Vol% WC bereits dasselbe Härteniveau wie bei den PM-HSS erreicht ist. Zu berücksichtigen ist dabei, dass ein Hartmetall aber über andere Mechanismen seine Härte erhält. Dies könnte bedeuten, dass erst bei wesentlich höheren Hartphasenanteilen in PM-HSS die 1200 HV10 überschritten werden und sich der flache Verlauf über einen sehr weiten Bereich erstreckt (siehe Abbildung 6.1).

Der große Vorteil der PM-HSS im Vergleich zu den Hartmetallen ist das höhere Verformungsvermögen. Alle hier untersuchten Legierungen haben beim Stauchversuch bewiesen, dass sie eine Gesamtdehnung von 1,98% aufnehmen

können, wobei dies nicht die maximal mögliche Dehnung darstellt, da der Versuch zuvor gestoppt wurde, d.h. es ist noch eine Verformungsreserve enthalten. Eine Härtemessung kann im weiteren Sinn als Druckversuch angesehen werden. Dabei spielt das Fließverhalten der Matrix eine große Rolle. Die Gesamtverformung der Matrix wird unter anderem durch die Karbidabstände beeinflusst. Sind die Abstände groß, so liegt viel metallische Matrix zwischen den Hartphasen vor, die in Summe große Verformungen aufnehmen kann. Bei kleineren Abständen ist dies nicht mehr möglich. Die Matrix wird stark verfestigt, bis die kritische plastische Dehnung erreicht ist, bei der das Versagen eintritt. In Abbildung 6.2 ist der Partikelabstand in Abhängigkeit der Volumenfraktion gezeigt. Die Kurven wurden nach der Gleichung von J. W. Martin [79] (Gleichung 6.1) berechnet, wobei λ den Partikelabstand in μm , f die Volumenfraktion und r den Partikelradius in μm angibt. Dabei wird von einer gleichmäßigen Verteilung von gleich großen, kugelförmigen Partikeln ausgegangen. Für PM-Werkzeugstähle stimmt die Annahme von sphärischen Karbiden sehr gut. Der Partikelradius beeinflusst den Abstand zum nächsten Nachbarn stark und der Verlauf entspricht dem aus der Literatur bekannten $1/\sqrt{f}$ -Abhängigkeit.

Gleichung 6.1:

$$\lambda = 1,23 \cdot r \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi}{3 \cdot f}} - 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot r$$

In Abbildung 6.2 sind die Kurven für zwei unterschiedliche Partikelgrößen eingezeichnet. Die obere Grenzkurve (schwarz) stellt den Verlauf für einen Radius von $0,5 \mu\text{m}$ und die untere Kurve (rot) für einen Radius von $0,2 \mu\text{m}$ dar. Diese beiden Radien wurden auf Grund der in dieser Arbeit beobachteten Hartphasenradien gewählt, wobei die MC bzw. M(C,N) einen durchschnittlichen Radius von $0,2 \mu\text{m}$ und die M_6C Karbide einen durchschnittlichen Radius von $0,5 \mu\text{m}$ aufweisen. Aus den Kurvenverläufen ist zu sehen, dass die Partikelabstände mit steigendem Volumenanteil zuerst stark abnehmen und dann in eine flachere Abhängigkeit übergehen. Dies passt sehr gut in das in der Literatur beobachtete Verhalten, dass mit zunehmendem Hartphasengehalt eine abnehmende festigkeitssteigernde Wirkung vorliegt (siehe Abbildung 6.1). Werden die tatsächlich gemessenen Karbidabstände, beispielhaft für S290 PM, Leg 30 und S903 V7, in das Diagramm eingezeichnet, so ist eine sehr gute Übereinstimmung feststellbar. Zu beachten ist dabei, dass die Bestimmung karbidtypengetrennt erfolgte.

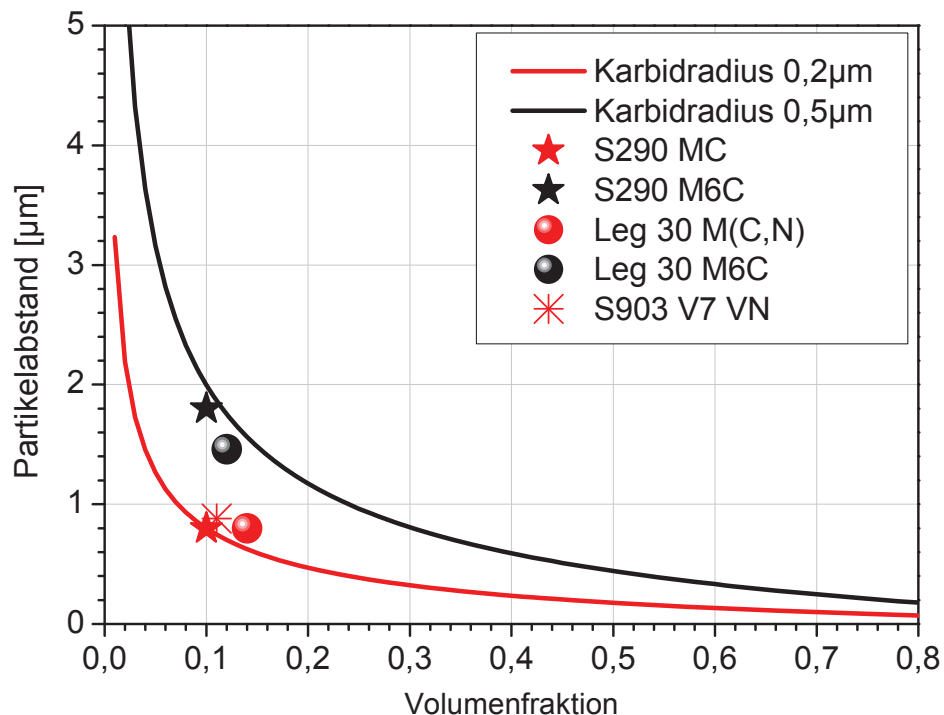


Abbildung 6.2: Der nach J. W. Martin [79] berechenbare Partikelabstand in Abhängigkeit der Volumenfraktion, bei gleichmäßiger Verteilung von gleich großen, kugelförmigen Partikeln. Die schwarze Kurve (obere Grenzkurve) stellt den Verlauf für einen Partikelradius von $0,5\ \mu\text{m}$ und die rote Kurve (untere Grenzkurve) für einen Radius von $0,2\ \mu\text{m}$ dar. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den tatsächlich gemessenen Hartphasenabständen

Aus der Position der eingezeichneten Punkte ist zu sehen, dass diese sich bereits im Übergang zum flachen Kurvenverlauf befinden, wobei hierbei die MC bzw. M(C,N) (rote Punkte) maßgebend sind, da sie die geringsten Abstände aufweisen. Daraus ist sofort ersichtlich, dass z.B. der im Vergleich zum S290 PM 4 Vol% höhere M(C,N) Anteil bei Leg 30 zu keiner nennenswerten Verkleinerung des Karbidabstandes führte. Einzig die M_6C Karbide zeigen einen um $0,3\ \mu\text{m}$ kleineren Abstand. Somit wird vereinfacht betrachtet das Verformungsverhalten der metallischen Matrix nicht signifikant verändert, was durch die Stauchversuchsergebnisse (Abbildung 5.76) bestätigt wird. Daher ist auch keine große Härtesteigerung zu erwarten. Aus dieser Überlegung heraus, erhärten sich die Mutmaßungen, dass erst mit wesentlich höheren Hartphasenanteilen eine Härte von 1200 HV10 erreichbar sein wird.

Gleichung 6.1 ist nicht bis 100 Vol% gültig, da sie durch die Packungsdichte der kugelförmigen Partikel, bei gegebenem Radius, begrenzt wird. Hartmetalle erreichen aber Wolframkarbidanteile von bis zu 95 Vol%. Realisierbar ist dies durch die meist eckigen Partikelformen, mit denen höhere Packungsdichten erreicht werden können (siehe Abbildung 3.5). Dadurch ergeben sich sehr kleine WC-Abstände. Die Wolframkarbide werden saumartig vom Kobaltbinder umgeben. Daher können Hartmetalle keine großen Verformungen aufnehmen.

Mit abnehmendem Partikelabstand sind auch die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den Hartphasen zu berücksichtigen. Die Spannungsfelder überlagern sich und führen zu noch komplexeren Zusammenhängen. Für eine bessere Einschätzung der Spannungsverhältnisse zwischen zwei Karbiden wurden die thermisch induzierten Eigenspannungen berechnet, das Ergebnis ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Hierbei wurden nur die Radialspannungen berechnet, die Druckeigenspannungen darstellen. Dabei kam das vereinfachte Berechnungsmodell von Brooksbank und Andrews [80] zum Einsatz, das den Spannungsverlauf um ein einzelnes Partikel in einer endlichen Matrix beschreibt. Die elastischen Konstanten (E-Modul, Querkontraktionszahl, Ausdehnungskoeffizient) für das Primärkarbid und die Matrix wurden von Böhm et al. [81] übernommen. Als Karbidradius wurde $0,2\ \mu\text{m}$ angenommen, was dem durchschnittlichen Radius der MC Karbide in den hier untersuchten Materialien entspricht. Simuliert wurde ein Härtingsprozess mit einer Temperaturdifferenz von 1000°C . Im Diagramm wurde ein Karbidabstand von $0,8\ \mu\text{m}$ berücksichtigt, der den realen Verhältnissen entspricht.

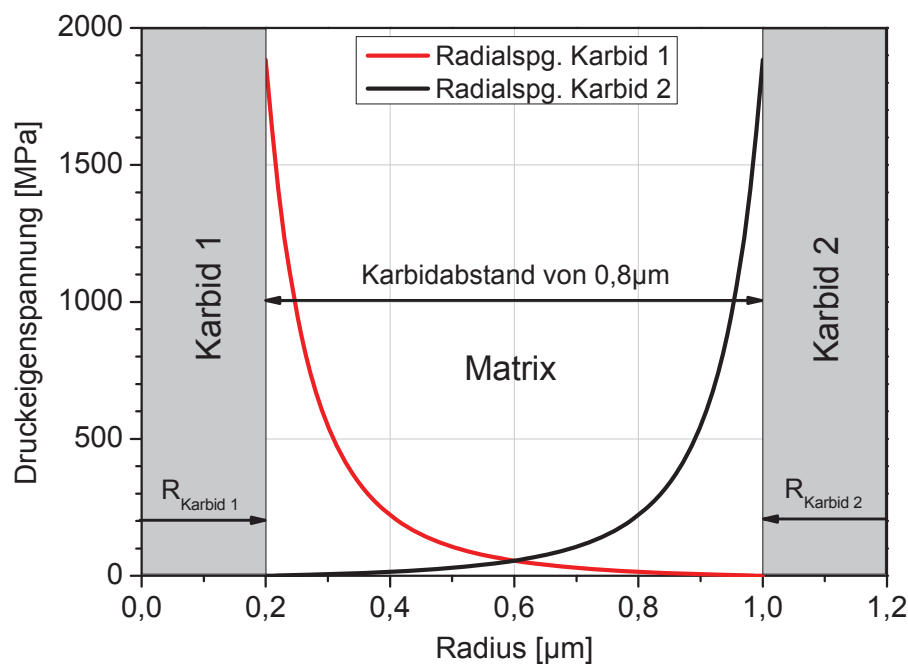


Abbildung 6.3: Thermisch induzierter Radial-Eigenspannungsverlauf um zwei Karbide, berechnet nach dem vereinfachten Modell von Brooksbank and Andrews [80]. Dabei wurde ein Härtingsprozess mit einer Temperaturdifferenz von 1000°C simuliert

An der Grenzfläche Karbid/Matrix liegt die höchste Druckeigenspannung mit $1900\ \text{MPa}$ vor, die quadratisch mit dem Abstand vom Karbid abnimmt. Bei einem Radius von $0,9\ \mu\text{m}$ bzw. einem Abstand von $0,7\ \mu\text{m}$ vom Karbid ist sie auf Null abgefallen. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass sich die thermisch induzierten Eigenspannungsfelder der beiden Karbide bereits überlagern. Der Schnittpunkt liegt

bei einer sehr geringen Spannung von ~ 50 MPa und noch im sehr flachen Bereich der Kurven. Es kann somit festgehalten werden, dass mit den Karbidabständen die in dieser Arbeit beobachtet wurden nur eine minimale Überlagerung und daher noch keine große zusätzliche Belastung über große Matrixbereiche vorliegt. Die Matrix bestimmt also weiterhin das Härtepotential. Um den Karbideinfluss stark zu erhöhen, müssen die Karbidabstände nennenswert verkleinert werden. Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, ist bei höheren Karbidanteilen keine große Abhängigkeit der Karbidabstände mehr gegeben. Erst durch wesentlich höhere Mengen wird der Abstand merklich verkleinert. Aus dieser Überlegung heraus kann postuliert werden, dass ein Härtewert von 1200 HV10 wahrscheinlich erst mit Karbidanteilen weit über 30 Vol% zu erreichen sein wird.

Neben der Matrixfestigkeit ist auch die Härte der Hartphasen entscheidend. Dabei wurde in der Literatur festgestellt, dass harte Phasen einen stärkeren verfestigenden Effekt erzielen als Weichere [3, 28, 29]. Daher sind für das Erreichen der 1200 HV10 unbedingt harte Phasen, wie z.B. MC Karbide bzw. Karbonitride, erforderlich. Für eine optimale Einbindung in die Matrix, sind metallische Hartphasen (Boride, Karbide, Nitride) die beste Lösung, da sie teilkohärente bis kohärente Grenzflächen ausbilden [3]. Außerdem weisen sie ein kleines Verformungsvermögen auf. TiB_2 erreicht in dieser Gruppe die höchste Härte, die sich von ~ 3200 bis 3800 HV erstreckt, gefolgt von den MC Karbiden auf Basis Nb, V und Ti (2200 bis 3100 HV). Das Bruchverhalten bei diesen hohen Festigkeiten ist vorwiegend defektkontrolliert, d.h. die größte Gefügeinhomogenität kann das spröde Versagen auslösen. Somit ist die Vermeidung von großen Karbidclustern und großen nichtmetallischen Einschlüssen unbedingt erforderlich. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, kann über Nitrieren eine wesentlich feinere Struktur erreicht werden (z.B. Abbildung 5.59 und Abbildung 5.61). Dies stellt eine gute Basis für eine weitere Erhöhung des Hartphasenanteils dar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein komplexes Zusammenspiel von Matrix (Festigkeit, Menge) und Hartphase (Härte, Menge, Form, Verteilung) besteht, sodass keine triviale Lösung für das Erreichen von 1200 HV10 möglich ist. Des Weiteren wird mit steigendem Hartphasenanteil die Herstellung über Schmelzeverdüsen zunehmend problematisch, sodass über alternative Methoden nachzudenken ist.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob bei Schnellarbeitsstählen Härten über 70 HRC möglich sind. Dazu wurden verschiedene Lösungsansätze, basierend auf einer Veränderung des Hartphasengehaltes, verfolgt. Da für die Erreichung dieses Zieles nur pulvermetallurgisch hergestellte Stähle in Frage kommen, stellte sich zu Beginn die Frage, ob unterschiedliche Pulverfraktionen die Eigenschaften beeinflussen. Dazu wurde im Rahmen der Diplomarbeit von H. Winkler [7] der kommerziell erhältliche Böhler S290 Microclean[®], der bereits eine Härte von 70 HRC erreicht, untersucht. Es stellte sich heraus, dass durch eine weitere Verkleinerung des schon sehr feinen Standardpulvers keine signifikante Verbesserung der statisch-mechanisch Eigenschaften erzielt wird. Jedoch konnte er zeigen, dass durch grobe Ausgangspulver auch größere Karbidstrukturen im Vergleich zu feinem Pulver ins Material induziert werden. Auf die dynamischen Eigenschaften, die nicht Gegenstand der Untersuchungen waren, hat dies negative Auswirkungen. Somit ist auch hinkünftig die Vermeidung von großen Pulverpartikeln erstrebenswert.

Basierend auf dem ledeburitischen Böhler S290 Microclean[®] wurden fünf Legierungen mit Primärkarbidgehalten bis 26 Vol% entwickelt, unter der Voraussetzung, die Matrixfestigkeit des S290 PM beizubehalten. Zwei Legierungen wurden hergestellt und umfassend mikrostrukturell und mechanisch charakterisiert. Es stellte sich heraus, dass trotz des höheren Primärkarbidgehalts keine nennenswerte Härtesteigerung gegenüber dem S290 PM eintritt. Auch die mechanischen Untersuchungsergebnisse zeigen keine großen Veränderungen. So ist z.B. eine um 30 MPa höhere Druckfließgrenze $R_{p0,2}$ und ein um 8 GPa höherer E-Modul (im Druckbereich) zu beobachten. Bemerkenswert ist auch der nur unwesentlich geringere Bruchzähigkeitswert K_{IC} von 8,6 MPam^{1/2}, dem der S290 PM mit 9 MPam^{1/2} gegenübersteht.

Ein großer Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Einbringung von Nitriden bzw. Karbonitriden über Pulvernitrierungsprozesse. Nitride weisen aufgrund ihrer höheren thermodynamischen Stabilität die Eigenschaft auf, feinere und homogenere Strukturen als Karbide auszubilden. Eine feinere Struktur ist eine gute Ausgangsbasis, um den Hartphasenanteil weiter zu erhöhen. Da keine Erfahrungswerte über das Nitrieren von hochlegierten Werkzeugstählen vorlagen, wurden umfassende Nitrierstudien am S290 PM durchgeführt. Auf den dabei gewonnenen Erkenntnissen baut die darauffolgende Legierungsentwicklung auf. Die Hochtemperaturnitrierung des S290 PM bei 1100°C zeigte, dass sich die (ehemaligen) MC Karbide in feinere M(C,N) Karbonitride umwandeln, wohingegen

die M_6C Karbide stark vergrößern. Durch die hohe Temperatureinwirkung und die nicht bewegte Pulverschüttung backte das Pulver zusammen und musste darauffolgend gemahlen werden. Daher wurde auf eine Niedertemperaturgasnitrierung bei 560°C umgestellt. Hierbei wurde zuerst eine Nitrierung mit hoher Gasdurchflussrate (290 l/h) durchgeführt, die zu einer beginnenden Verbindungsschichtbildung auf den Pulverkörnern führte und den nachfolgenden Hip-Prozess behinderte. Durch die Reduktion der Gasmenge auf (50 l/h) wurde nur eine Diffusionszone in den Pulverpartikeln ausgebildet, die das Hippen nicht beeinträchtigte. Wie bei der Hochtemperaturnitrierung bereits beobachtet, stellen sich feinere Karbonitride und größere M_6C Karbide ein, wobei längere Nitrierzeiten (12 h und 20 h) zu stark inhomogenen Strukturen führen. Dabei bilden sich sehr große, zusammenhängende Bereiche, die als reines Wolframkarbid identifiziert wurden. Für die thermodynamischen Berechnungen muss diese Phase, die in ThermoCalc[®] und MatCalc[®] als MC_SHP bezeichnet wird, berücksichtigt werden. Basierend auf den Erkenntnissen aus den Nitrierstudien des S290 PM wurden drei stickstoffmodifizierte Modelllegierungen mit einem Primärphasenanteil bis zu 26 Vol% entwickelt. Dabei ergab sich keine nennenswerte Härtesteigerung gegenüber dem S290 PM. Einzig die Legierung mit der Bezeichnung Leg 30 hat eine um 40 HV10 höhere Härte. Diese Tendenz wird auch von den Stauchversuchen unterstützt. Durch Atomsondenmessungen wurde festgestellt, dass Stickstoff nicht an der Sekundärhärtephasenbildung beteiligt ist.

Als zweite Ausgangslegierung in dieser Arbeit wurde die Böhler Dreistoffmodelllegierung S903 verwendet, die auf dem kohlenstofffreien System Fe-Co-Mo basiert. Diese Legierung härtet nur über die intermetallische μ -Phase aus. Durch Zulegieren von Vanadium und einem anschließenden Pulvernitrierungsprozess, wurden bis zu 10 Vol% Vanadinitride zusätzlich induziert. Die mechanischen Untersuchungen ergaben wiederum keine signifikante Härtesteigerung. Mittels DSC und Atomsondenuntersuchungen wurden die Auswirkungen des Stickstoffs und des Vanadins auf die Phasenumwandlung studiert. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass sich beim Auslagern keine sekundärhärtenden Vanadinitride ausscheiden.

Bei der anschließenden Diskussion wurde ausgeführt, dass in diesem Hartphasengehaltsbereich die Gesamthärte hauptsächlich durch die Matrixfestigkeit bestimmt wird, und dass erst bei wesentlich höheren Phasenanteilen eine signifikante Härtesteigerung möglich sein wird.

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. Ebner, H. Leitner, F. Jeglitsch, D. Caliskanoglu, Methods of property oriented tool steel design, in: F. Jeglitsch, R. Ebner, H. Leitner (Eds.), Proceedings of the 5th international conference on tooling, Tool steels in the next century, Leoben, Austria, 1999, p. 3-24
- [2] G. L. Dunlop, Wang Rong, Development of microstructure during heat treatment of high speed steels, in G. Hackl, B. Hribernik (Eds.), Proceedings of the First International High Speed Steel Conference, Leoben, Austria, 1990, p. 33-40
- [3] H. Berns, Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe, Springer-Verlag Berlin, Deutschland, 1998
- [4] M. Wießner, S. Kleber, A. Kulmburg, Phase transformation study of a high speed steel powder by high temperature x-ray diffraction, Materials Characterization 59 (7), 2008, p. 937-943
- [5] A. Gulyaev, Kachestvennaya Stal., Vol. 5 (no. 1) (1937) 41
- [6] W. Liebfahrt, Möglichkeiten der Beeinflussung der Gefügestruktur und der mechanischen Eigenschaften von pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstählen, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2003
- [7] H. Winkler, Einfluss der Pulverfraktion auf die mechanischen Eigenschaften von pulvermetallurgisch hergestelltem Schnellarbeitsstahl, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, Leoben, 2007
- [8] A. Kulmburg, Das Gefüge der Werkzeugstähle – Ein Überblick für den Praktiker, Teil 1, Einleitung, Systematik und Wärmebehandlung der Werkzeugstähle, in: Praktische Metallographie, Band 35, Carl Hanser Verlag, München, 1998, p. 180-202
- [9] W. Hume-Rothery, Structures of Alloys of Iron – A Elementary Introduction, Pergamon Press, Oxford, 1966
- [10] A. W. Rainer, Thermodynamische Betrachtungen zum Härtungsmechanismus in Schnellarbeitsstählen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 1997
- [11] G. Lichtenegger, Entstehung und Stabilität des M₂C-Eutektikums in Schnellarbeitsstählen, Dissertation Montanuniversität Leoben, Leoben, 1995
- [12] T. Mukherjee, D.J. Dyson, Effect of silicon additions on the precipitation sequence in tool steels, J. Iron Steel Inst. 210, 1972, pp. 203–205
- [13] H. Fredriksson, M. Nica, The Influence of Vanadium, Silicon and Carbon on the Eutectic Reaction in M2 High-Speed Steel, Scandinavian Journal of Metallurgy. Vol. 8, no. 6, 1979, p. 243-253

- [14] H. Brandis, E. Haberling, R. Ortmann, H. Weigand, Einfluss des Siliziumgehaltes auf Gefügeausbildung und Eigenschaften eines Schnellarbeitsstahles mit 6% W, 5% Mo, 2% V, 4% Cr und 1% bzw. 1.5% C. Thyssen Edelstahl Technische Berichte 3 (1977), pp. 81–99
- [15] S. Karagöz, H.-O. Andrén, Secondary hardening in high speed steels, Z. Metallkd. 83, 1992, 6, p. 386-394
- [16] H.F. Fischmeister, S. Karagöz, H.-O. Andrén, An atom probe study of secondary hardening in high speed steels, Acta Metall., Vol. 36, No. 4, 1988, p. 817-825
- [17] R. W. K. Honeycombe, Steels – Microstructure and Properties, Edward Arnold Ltd, London, 1981
- [18] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy: Tool Steels, 5th Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1998
- [19] A. Kulmberg, E. Kaiser, S. Wilmes, Rationalisierungsmöglichkeiten beim Anlassen von Schnellarbeitsstählen, HTM 42, 1987, p. 133-138
- [20] M. H. Poech, H. F. Fischmeister, K. Hummert, Fracture toughness of PM-HSS - the influence of primary carbide distribution, in: G. Hackl, B. Hribernik (Eds.), Proceedings - First international High Speed Steel Conference, Leoben, Austria, 1990, pp. 73-80
- [21] H. Berns, A. Fischer, W. Hänsch, Einfluß der Carbidorientierung auf Bruchzähigkeit und abrasiven Verschleißwiderstand ledeburitischer Kaltarbeitsstähle, HTM 45, 1990, p. 217-222
- [22] H. Berns, C. Broeckmann, D. Weichert, Fracture of Hot Formed Ledeburitic Chromium Steels, Eng. Fract. Mech., Vol. 58, 1997, p.311-325
- [23] H. F. Fischmeister, L. R. Olsson, Proc. Int. Conf. On cutting tool materials, Kentucky, 1980, p. 111
- [24] B. Lou, B. L. Averbach, Fracture toughness and fatigue behavior of matrix II and M-2 high speed steels, Metall. Trans. A, 14A, 1983, p. 1889-1898
- [25] R. A. Mesquita, C. A. Barbosa, High Speed Steel Produced Through Conventional Casting, Spray Forming And Powder Metallurgy, in: J. Bergström, G. Fredriksson, M. Johansson, O. Kotik, F. Thuvander (Eds.), The use of Tool Steels – Experience and Research, Proc. of the 6th International tooling conference, Vol I, Karlstad, Schweden, 2002, pp. 325-337
- [26] I. Lemay, Principals of mechanical metallurgy, 3.Auflage, Elsevier, London, 1983
- [27] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, Engineering materials 1, Pergamon Press, Oxford, 1989
- [28] G. Jesner, Auswirkungen von MC-Primärkarbiden in PM-Werkzeugstählen auf Fließspannung, Festigkeit und Bruchdehnung, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, Leoben, 2004

- [29] S. Marsoner, Gefügeeinfluss auf statische und zyklische Eigenschaften von PM-Werkzeugstählen, Dissertation Montanuniversität Leoben, Leoben, 2002
- [30] M. Hirano, N. Kawai, Effect of nitrogen on high speed steels, Metal powder report, Vol. 41, no. 7, 1986, pp. 527-531
- [31] O. Sandberg, Advanced nitrogen alloyed steels – Properties and application experiences, in: P. Beiss, C. Broeckmann, S. Franke, B. Keysselitz (Eds.): Tool Steels – Deciding Factor in Worldwide Production, Proceedings of the 8th International Tooling Conference, Aachen, Germany, 2009, p. 357-367
- [32] G. Fontalvo, Adhesive Wear of Tool Steels, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2004
- [33] D. Liedtke, Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II - Nitrieren und Nitrocarburieren, 4.Auflage, Expert Verlag, Renningen, Deutschland, 2007
- [34] M. O. Speidel, Stickstofflegierte Stähle – eine Übersicht, in: M. O. Speidel, P. J. Uggowitzer (Eds), Ergebnisse der Werkstoff-Forschung, Band 4: Stickstofflegierte Stähle, Thubal-Kain, Zürich, 1991, p. 1-17
- [35] O. Grinder, PM Production and Applications of HSS, Euro PM 2004, Vienna, p. 745-752
- [36] G. Stein, J. Menzel, in: M. O. Speidel, P. J. Uggowitzer (Eds), Ergebnisse der Werkstoff-Forschung, Band 4: Stickstofflegierte Stähle, Thubal-Kain, Zürich, 1991, p. 33-45
- [37] H. Feichtinger, X. H. Zheng, in: M. O. Speidel, P. J. Uggowitzer (Eds), Ergebnisse der Werkstoff-Forschung, Band 4: Stickstofflegierte Stähle, Thubal-Kain, Zürich, 1991, p. 19-32
- [38] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys, second edition, McGRAW-HILL book company, Inc., New York/Toronto/London, 1958, p. 670-675
- [39] J. Slycke, Thermodynamics of Carbonitriding and Nitrocarburising Atmospheres and Fe-N-C Phase Diagram, Tagungsband AWT-VWT-Tagung Nitrieren und Nitrocarburieren, Weimar, 1996, p. 19-28
- [40] N. Kawai, M. Hirano, H. Manto, H. Esaka, H. Fujimoto, High hardness and high toughness nitriding powder metallurgical High-speed steel, United States Patent Nr.: 4.599.109, 1986
- [41] N. Kawai, M. Hirano, H. Esaka, H. Fujimoto, High hardness and high toughness nitriding powder metallurgical High-speed steel, United States Patent Nr.: 4.671.930, 1987
- [42] G. Lichtenegger, Aufsticken pulvermetallurgisch hergestellter Schnellarbeitsstähle, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, Leoben, 1992
- [43] R. E. Schacherl, Growth kinetics and microstructure of gaseous nitrided iron chromium alloys, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2004
- [44] R. Chatterjee-Fischer, Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen - Nitrieren und Nitrocarburieren, Expert Verlag, Renningen, Deutschland, 1986

- [45] J. Darbellay, Gas Nitriding: An Industrial Perspective, Seminar, Department of Materials Science and Engineering, 2006
- [46] E. Lehrer, Z. Elektrochem. 36 (1930) 383
- [47] H. Klümper-Westkamp, F. Hoffmann, P. Mayr, Nitrierschichtbildung und Kohlenstoffdiffusion in Abhängigkeit von der Nitrierkennzahl, Härtereitechnische-Mitteilung (HTM) 44, Heft 6, 1989, p. 346-355
- [48] R. Hoffmann, Nitrieren und Nitrocarburieren unterhalb 700°C, Teil 1, Härtereitechnische-Mitteilung (HTM) 49, Heft 5, 1994, p. 319-326
- [49] D. Müller, Oberflächenmodifikation von austenitischem Edelstahl mit gepulsten Ionenstrahlen, Dissertation, Ruprecht – Karls – Universität Heidelberg, 2002
- [50] R. Hoffmann, F. Schmaderer, G. Wahl, Probleme der Kinetik und der Keimbildung beim Gasnitrieren, Haertereitechnische Mitteilungen (HTM) 38, Heft 3, 1983, p. 103-109
- [51] R. Hoffmann, Aspekte des Kurzzeitnitrierens, Haertereitechnische Mitteilungen (HTM) 31, Heft 3, 1976, p. 152-157
- [52] J. Sundström, D. Edmann, Ammonia nitriding of Fe-7 % Cr alloy powder, Research Report IM-2001-036, Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, Schweden, 2001
- [53] J. Virta, S.-P. Hannula, Nitrogen Alloying of Steel Powder Using Ammonia Gas in the Fluidised Bed, Materials Science Forum, Vols. 318-320, 1999, p. 655-662
- [54] G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich, G. Leitner, Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts, Int. Journal of Ref. Metals & Hard Mat., Vo. 20, 2002, p. 3-22
- [55] Produktdatenblatt "Hartmetallwerkstoffe für Präzisionswerkzeuge", Firma CERATIZIT, Reutte, www.ceratizit.com
- [56] V. Richter, On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials, Int. Journal of Ref. Metals & Hard Mat., Vol. 17, 1998, pp. 141-152
- [57] R.-P. Herber, W-D Schubert, B. Lux, Hardmetals with rounded WC grains, Int. Journal of Ref. Metals & Hard Mat., Vo. 24, 2006, p. 360-364
- [58] Böhler Produktprospekt, Böhler S290 Microclean[®], <http://www.boehler-edestahl.com/files/S290DE.ZIP>, April 2007
- [59] H. Makovec, I. Schemmel, E. Putzgruber, New PM Steel Grade S290 Microclean – the Bridge Material between Usual PM Grades and Cemented Carbides, in: H. Danninger (Ed.), Euro PM2004, European Powder Metallurgy Association 2004, p. 753 - 760
- [60] Böhler Produktprospekt: „Böhler S290 Microclean[®]“, <http://www.boehler-edelstahl.com/files/S290DE.ZIP>, Dezember 2009
- [61] J. A. Geller, Instrumentalniye Staly, Metallurgia, Moskau, 1983
- [62] H. Danninger, F. Rouzbahani, C. Harold, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, F. Simancik, K. Izdinsky, Heat treatment and properties of precipitation hardend

- carbon-free PM Tool steels, Powder Metallurgy Progress. Vol. 5, no. 2, 2005, p. 92-103
- [63] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, D. Caliskanoglu, F. Danoix, Precipitation behaviour of an Fe-Co-Mo-alloy during non-isothermal ageing, Int. J. Mat. Res. 99, 4, 2008, p.367-374
- [64] E. Eidenberger, E. Stergar, H. Leitner, P. Staron, J. Spitaler, C. Ambrosch-Draxl, H. Clemens, Combined use of small-angle neutron scattering and atom probe tomography for the analysis of precipitates in a Fe-15 m% Co-25 m% Mo alloy, Applied Physics A, 97, 2009, p. 331-340
- [65] J. M. Lackner, Entwicklung eines Zugversuches für höchstfeste Werkzeugstähle, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, Leoben, 2001
- [66] M. K. Miller, G. D. W. Smith, M. G. Hetherington; Atom probe field ion microscopy, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1996
- [67] Imago Scientific Instruments Corporation, Madison, WI, USA, www.imago.com, Jänner 2010
- [68] O. C. Hellman, J. Blatz du Rivage, D. N. Seidman, Efficient sampling for three-dimensional atom probe microscopy data, Ultramicroscopy 95, 2003, p. 199-205
- [69] O. C. Hellman, J. A. Vandenbroucke, J. Rüsing, D. Isheim, D. N. Seidman, Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram, Microscopy and Microanalysis 6, 2000, p. 437-444
- [70] H. Gahm, K. D. Löcker, H. Fischmeister, S. Karagöz u. A, Morphologie, Sekundärdendritenarmabstand und Kühlrate von gasverdünnten Metallpulvern, in: F. Jeglitsch, G. Petzow, Fortschritte der Metallographie 18, Sonderbände der praktischen Metallographie, Berichte der VII. Internationalen Metallographie-Tagung Leoben, Dr. Riederer-Verlag GmbH, Stuttgart, 1987, S. 479 – 490
- [71] D. G. Morris, Met. Sci. 16, 1982, p. 457
- [72] T. L. Anderson, Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications, Third Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida ,2005
- [73] P. Muro, S. Gimenez, I. Iturriza, Sintering behaviour and fracture toughness characterization of D2 matrix tool steel, comparison with wrought and PM D2, Scripta Materialia 46, 2002, p. 369-373
- [74] J. Blaha, C. Kremaszky, E. A. Werner, Carbide distribution effects in cold work tool steels, in: J. Bergström, G. Fredriksson, M. Johansson, O. Kotik, F. Thuvander (Eds.), The use of Tool Steels – Experience and Research, Proc. of the 6th International tooling conference, Vol I, Karlstad, Schweden, 2002, p. 245-252
- [75] M. J. Zuber, H. Schweiger, H. Leitner, Influence of powder nitriding on the microstructure of a ledeburitic tool steel, in: P. Beiss, C. Broeckmann, S. Franke, B. Keysselitz (Eds.), Tool Steels – Deciding Factor in Worldwide Production, Proceedings of the 8th International Tooling Conference, Aachen, Germany, 2009, p. 345-355

- [76] S. Marsoner, Erstellung eines Entwicklungskonzeptes für Werkzeugstähle, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, Leoben, 1998
- [77] F. Rovere, Einfluss der Ausscheidungsvorgänge auf die Zähigkeit einer Fe-25%Co-15%Mo Legierung, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, Leoben, 2005
- [78] E. Stergar, Influence of alloying elements on the precipitation behaviour of an Fe--25Co--15Mo alloy, Dissertation Montanuniversität Leoben, Leoben, 2010
- [79] J. W. Martin, Precipitation hardening, second edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998
- [80] D. Brooksbank, K. W. Andrews, Stress fields around inclusions and their relation to mechanical properties, JISI, 210, 1972, p. 246-255
- [81] H. J. Böhm, T. Drabek, A. Eckschlager, Continuum mechanical unit cell models for studying the thermomechanical behavior of high speed tool steels, in: J. Bergström, G. Fredriksson, M. Johansson, O. Kotik, F. Thuvander (Eds.), The use of Tool Steels – Experience and Research, Proc. of the 6th International tooling conference, Vol I, Karlstad, Schweden, 2002, p. 245-252