

DIPLOMARBEIT

**Einfluss der Pulverfraktion auf die
mechanischen Eigenschaften
von pulvermetallurgisch hergestelltem
Schnellarbeitsstahl**

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Projektes des Material Center Leoben Forschung GmbH in Zusammenarbeit mit der Montanuniversität Leoben und der Böhler Edelstahl GmbH in Kapfenberg durchgeführt.

Ich erkläre an Eides statt, dass diese Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur durchgeführt wurde.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens, Vorstand des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben, für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit sowie für die Durchsicht und Korrektur des Manuskripts.

Ganz besonderer Dank gebührt meinem Betreuer am MCL DI Michael Zuber für die unzähligen Diskussionen und Anregungen, die oft in die Diplomarbeit eingeflossen sind. Weiters sei meinem Betreuer an der Montanuniversität Leoben Herrn Dr. Harald Leitner für seine Hilfestellung und Diskussionsbereitschaft herzlich gedankt.

Selbstverständlich bei der BÖHLER Edelstahl GmbH als Auftraggeber dieser Diplomarbeit. Außerdem für die zur Verfügung Stellung des Ausgangsmaterials, der Durchführung der Umformung und der allgemein ausgezeichneten Zusammenarbeit während der gesamten Dauer der Diplomarbeit. Besonders hervorzuheben sind die Böhler Mitarbeiter Dr. Devrim Caliskanoglu, DI Jochen Perko und Ing. Herbert Schweiger.

Bedanken möchte ich mich aber auch bei allen Mitarbeitern des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung für die freundliche Unterstützung, besonders bei Frau Silvia Pölzl in der Metallographie und Herrn Gerhard Hawranek am Rasterelektronenmikroskop, ohne den die beeindruckenden Gefügebilder in dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise	2
2	Herstellungsrouten	3
3	Gefüge und Eigenschaften von Schnellarbeitsstählen	4
3.1	Legierungskonzept der Schnellarbeitsstähle	6
3.2	Gefügeausbildung	7
3.2.1	Hartphasen (Karbide)	7
3.2.2	Nichtmetallische Einschlüsse	11
3.3	Auswirkungen der pulvermetallurgischen Herstellroute auf Gefüge und Eigenschaften	12
3.4	Wärmebehandlung	14
3.4.1	Weichglühen	15
3.4.2	Härten	15
3.4.3	Anlassen	18
3.5	Mechanische Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle	20
3.5.1	Härte	20
3.5.1.1	Härte - Anlassverhalten	21
3.5.1.2	Warmhärte	23
3.5.2	Druckfestigkeit (Druckbelastbarkeit)	26
3.5.3	Zähigkeit	26
3.5.3.1	Rissinitiierung und Rissausbreitung	29
4	Versuchsablauf	35
4.1	Ausgangsmaterial	35
4.2	Pulverpräparation	37
4.3	Gefüge und Phasenanalyse	38
4.4	Mikroskopie	39
4.5	Probenherstellung und Wärmebehandlung	39
4.5.1	Härtedummys	39
4.6	Zugversuche	41
4.6.1	Zugproben	42
4.7	K_{IC} – Prüfung	43
4.7.1	K_{IC} - Proben	44
4.8	Härtemessung	44
4.9	Computertomographie	45
5	Ergebnisse	47
5.1	Verdüstertes Pulver	47
5.1.1	Morphologie	47

5.1.2	Pulveroberfläche	51
5.1.3	Gefüge	53
5.1.3.1	Erstarrungsstruktur der Pulverteilchen.....	56
5.1.3.2	Abschätzung der Erstarrungsgeschwindigkeit	62
5.2	Gehipter Stahl	64
5.2.1	Computertomographie	65
5.2.2	Auswirkungen der Pulverfraktionen auf das Gefüge im gehipten Zustand	68
5.2.3	Auswirkung der Pulverfraktion auf die Härte des gehipten Materials ...	73
5.3	Stabstahl gehärtet.....	75
5.3.1	Mikrostruktur des gehärteten Zustandes.....	75
5.3.2	Korngröße	76
5.4	Härte - Anlassverhalten.....	78
5.4.1	Härte - Anlasskurve des S290PM Standard	78
5.4.2	Vergleich der Pulverfraktionen	80
5.5	Karbidgrößenverteilung des vergüteten Zustandes	81
5.6	Ergebnisse der Zugversuche	83
5.7	Ergebnisse der Bruchzähigkeitsbestimmung	86
6	Diskussion der Ergebnisse	88
6.1	Porosität im Pulver	88
6.2	Mechanische Prüfung	91
6.2.1	Zugversuche	91
6.2.2	Bruchzähigkeit	97
7	Zusammenfassung	103
8	Literaturverzeichnis	105

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Allgemeines

Werkzeuge sind von größter Wichtigkeit in allen industriellen Produktions- und Herstellungsprozessen. Die Leistungsfähigkeit von Werkzeugen wird zu einem großen Teil von dem Werkstoff bestimmt, aus denen sie gefertigt sind. Aufgrund der verschiedenartigen hohen Belastungen, die je nach Anwendung auftreten können, kommen hier fast ausschließlich hochlegierte Stähle unterschiedlichster Legierungsvarianten zum Einsatz.

Die Einteilung der Werkzeugstähle erfolgt meist nach der Anwendung in Warmarbeitsstähle, Kaltarbeitsstähle, Kunststoffformenstähle und Schnellarbeitsstähle.

Die Herstellung der Schnellarbeitsstähle kann sowohl schmelzmetallurgisch durch Blockguss als auch pulvermetallurgisch durch Gasverdüsung erfolgen. Die Vorteile der pulvermetallurgischen Herstellroute sind auf die über diesem Weg realisierbaren höheren Legierungsgehalte und der höheren Abkühlgeschwindigkeit der kleinen Pulverteilchen bei der Erstarrung zurückzuführen.

Die Schnellarbeitsstähle zeichnen sich durch den Karbidgehalt der ledeburitischen Kaltarbeitsstähle und einer Matrixzusammensetzung ähnlich jener der Warmarbeitsstähle aus, und können daher die Vorteile beider Stahlgruppen kombinieren [1]. Dadurch können Schnellarbeitsstähle bei sehr hohen Arbeitstemperaturen bis etwa 600°C (nahe Rotglut) eingesetzt werden. Diese Fähigkeit verdanken die Schnellarbeitsstähle (engl. „high speed steels“ oder kurz HS) unter anderem ihrem hohen Gehalt an karbidbildenden Elementen wie Wolfram, Molybdän und Vanadium. Diese Elemente führen durch die Anwesenheit von Kohlenstoff zur Bildung von hochtemperaturbeständigen Karbiden, welche die exzellente Verschleißbeständigkeit und Warmhärte der Schnellarbeitsstähle überhaupt erst ermöglichen. Zur Verbesserung der Warmhärte enthalten Schnellarbeitsstähle oft auch noch Kobalt.

Anwendung finden Schnellarbeitsstähle vor allem als Zerspanungs- und Umformwerkzeuge sowie Feinschneidwerkzeuge. Die Einsatzmöglichkeiten sind aber dank ihrer in weiten Grenzen durch Legieren und Wärmebehandeln veränderbaren Eigenschaften sehr zahlreich.

Der Begriff Schnellarbeitsstahl bezieht sich auf die hohen Schnittleistungen, welche nur mit dieser Werkzeugstahlgruppe erzielt werden können.

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, durch Aufnahme eines Eigenschaftsprofils festzustellen, ob und wie die mechanischen Eigenschaften des fertigen Stahls durch unterschiedliche Pulverfraktionen beeinflusst werden. Dazu werden 7 verschiedene Pulverfraktionen des Schnellarbeitsstahles BÖHLER S290 MICROCLEAN® (auch S290PM bezeichnet) untersucht. Dabei soll versucht werden, Beziehungen zwischen dem Gefüge und den Eigenschaften herzustellen. Damit soll die Frage beantwortet werden, ob die höhere Erstarrungsgeschwindigkeit feinerer Pulver und ihr möglicher Einfluss auf die Karbidgröße und Verteilung positive Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften bewirken.

Nachfolgend ist die chemische Zusammensetzung des BÖHLER S290PM Schnellarbeitsstahles angegeben:

Tabelle 1.1: Chemische Zusammensetzung des Schnellarbeitsstahles S290PM (Gehalte der Legierungselemente in m.%)

Böhler Bez.	*DIN Norm	C	W	Mo	V	Co	Si	Mn	Cr
S290PM	(PM HS14-2-5-11)	2.0	14.3	2.5	5.1	11.0	0.5	0.3	3.8

*Die DIN Bezeichnung ist in Klammer gesetzt um zu zeigen, dass dieser Werkstoff nicht nach DIN genormt ist. Die Reihenfolge der Legierungselemente in der DIN Norm Bezeichnung ist: W, Mo, V und Co.

Um den Einfluss der Pulvergröße auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, werden Gefügeuntersuchungen in jedem Stadium der Produktion vom Pulver bis zum umgeformten und wärmebehandelten Zustand durchgeführt. Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften der Stähle verschiedener Pulverfraktionen über Zugversuche, Bruchzähigkeitsversuche und Härte-Anlasskurven verglichen.

Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen sollen zeigen, welches Verbesserungspotential hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften in kommerziell verfügbaren Schnellarbeitsstählen, wie dem S290PM, noch vorhanden ist.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich zwar nur auf den Werkstoff S290PM der BÖHLER Edelstahl Gruppe, allerdings sollte es möglich sein, die

Ergebnisse tendenziell auch auf Schnellarbeitsstähle mit ähnlichen Legierungskonzepten zu übertragen.

2 Herstellungsrouten

Bei der Herstellung von Schnellarbeitsstählen unterscheidet man die beiden Prozessrouten:

- schmelzmetallurgische Fertigung
- pulvermetallurgische Fertigung

Bei der konventionellen schmelzmetallurgischen Fertigung wird die Stahlschmelze im Block- oder Stranggussverfahren abgegossen. Die pulvermetallurgische Fertigung verbindet die Schritte Schmelzen, Verdüsen (= Zerteilen der Schmelze in kleine Tropfen) und Erstarrung in einem Verfahren. Jeder Tropfen kann dabei als winziger Gussblock aufgefasst werden, der in der Verdüsungskammer auf dem Weg nach unten, im freien Fall, mit hoher Geschwindigkeit erstarrt.

Höchste Anforderungen an Härte und Zähigkeit erfordern eine feine, homogene Karbidverteilung, welche nur über die pulvermetallurgische Herstellroute erreichbar ist. So sind die derzeit verfügbaren Schnellarbeitsstähle mit höchsten Härten ledeburitische Stähle, die über die pulvermetallurgische Route (abgek. PM - Route) hergestellt werden.

Die immer stärker werdende Konkurrenz der Hartmetalle, insbesondere der Feinkornhartmetalle, und die ständig steigenden Kundenwünsche hinsichtlich Warmhärte, Zähigkeit und Lebensdauer erfordern die ständige Neuentwicklung und Weiterentwicklung von Schnellarbeitsstählen.

Um den Bedarf an derartigen hochleistungs- Schnellarbeitsstählen zu decken, hat das Unternehmen BÖHLER Uddeholm AG am Standort Kapfenberg bereits im Jahr 1999 eine der bis heute weltweit modernsten Gas - Verdüungsanlagen errichtet.

Abb. 2.1 zeigt die prinzipielle Herstellroute vom Erschmelzen des Stahles im Induktionsofen, über das Verdüsen mit Stickstoff, bis hin zum Füllen des Stahlpulvers in Kapseln aus Stahlblech. Pulverteilchen mit einem Durchmesser von über 500 µm werden vor dem Befüllen der Kapseln ausgesiebt. Die evakuierten und verschweißten Kapseln werden dann durch heißisostatisch Pressen zu einem Block

verdichtet und durch Walzen oder Schmieden weiter umgeformt. Schließlich wird das durch Umformen erzeugte Halbzeug zu Werkzeugen weiterverarbeitet. In seltenen Fällen wird das „gehippte“ Material auch direkt, ohne weitere Umformung weiterverkauft.

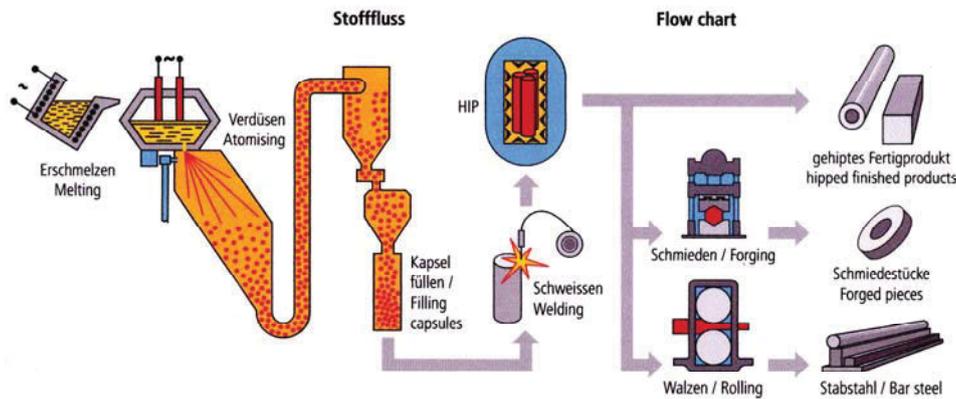


Abb. 2.1: Stofffluss der PM - Stahlproduktion bei BÖHLER Edelstahl in Kapfenberg [2]

3 Gefüge und Eigenschaften von Schnellarbeitsstählen

Wie bereits erwähnt werden Schnellarbeitsstähle hauptsächlich als Zerspanungs-, Umform- und Schneidwerkzeuge eingesetzt. Im Einsatz werden diese Stähle mit sehr großen mechanischen Kräften belastet. Dazu kommt die starke Erwärmung durch Reibung und der hohe Verschleiß bei Schneidapplikationen.

Wegen ihrer besonderen Eigenschaften haben Schnellarbeitsstähle auch in der Kaltumformung Bedeutung erlangt [3].

Aus den im Einsatz möglichen Belastungen folgt direkt das geforderte Eigenschaftsprofil der Schnellarbeitsstähle [2]:

Anforderungen in der Zerspanung: **Anforderungen in der Kaltumformtechnik:**

- | | |
|------------------------|------------------------|
| ● Verschleißwiderstand | ● Verschleißwiderstand |
| ● Druckbelastbarkeit | ● Druckbelastbarkeit |
| ● Härte, Warmhärte | ● Zähigkeit |

In beiden Anwendungsbereichen ist demnach ein harter Werkstoff mit einem hohen Widerstand gegen Bruch gefordert [4].

Die mechanischen Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle werden im Wesentlichen durch die chemische Zusammensetzung und dem damit eng verbundenen Werkstoffgefüge vorgegeben. Wie in den nächsten Abschnitten gezeigt wird, hat aber auch das Herstellverfahren einen großen Einfluss auf die Eigenschaften und Qualität des fertigen Werkzeugs. Darüber hinaus können die Eigenschaften durch die abschließende Wärmebehandlung in weiten Grenzen variiert und so dem jeweiligen Einsatzgebiet optimal angepasst werden. Abb. 3.1 gibt einen Überblick darüber, wie sich die Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle beeinflussen lassen und welche mikrostrukturellen Bestandteile einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausüben.

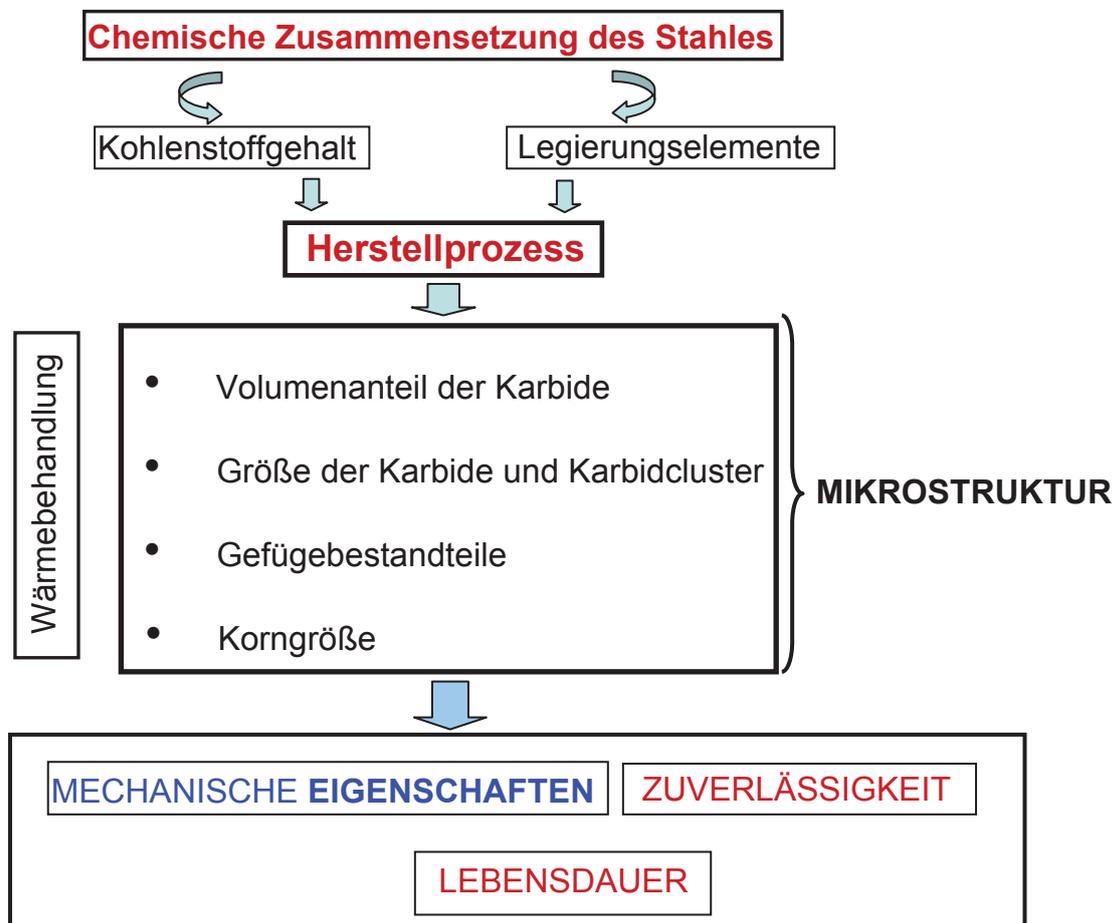


Abb. 3.1: Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle [5]

3.1 Legierungskonzept der Schnellarbeitsstähle

Die Schnellarbeitsstähle gehören zur Gruppe der ledeburitischen Stähle, d.h. die Erstarrung der Schmelze endet mit der Bildung eines niedrigschmelzenden Eutektikums aus Austenit und Karbid [6].

Das Legierungskonzept der Schnellarbeitsstähle basiert auf martensitischer Härtung und der Zugabe von stark karbidbildenden Elementen. Die karbidbildenden Elemente sind neben Kohlenstoff und Eisen die wichtigsten Bestandteile der Schnellarbeitsstähle.

Nach Waschul [7] lassen sich die wichtigsten karbidbildenden Elemente nach ihrer Karbidbildungsfähigkeit wie folgt einteilen:



Der hohe Gehalt an Legierungselementen senkt die Martensitstarttemperatur der Schnellarbeitsstähle. Das bedeutet, dass sich beim Abkühlen aus dem Austenitgebiet auch vermehrt Restaustenit bildet. Als Voraussetzung für eine gute Durchhärbarkeit gilt ein Mindestgehalt von etwa 4% Chrom.

Der Martensit kann beim Erwärmen (genannt Anlassen) den Kohlenstoff unter Bildung von Karbiden freisetzen (siehe Kap. 3.4).

Die Entwicklung des ersten Schnellarbeitsstahles begann vor über 100 Jahren mit dem Ziel, einen Werkstoff herzustellen, der es erlaubt, Metalle bei hohen Arbeitstemperaturen mit minimalem Werkzeugverschleiß spanabhebend zu bearbeiten [8].

Neben dem nach wie vor am häufigsten eingesetzten HS6-5-2, Marktanteil etwa 70%, kann der Kunde heute aus einer breiten Palette verschiedener Schnellarbeitsstahltypen wählen. Trotz der Vielzahl an verfügbaren Stahlsorten unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung lassen sich auch neue Legierungen auf wenige, sich kaum unterscheidende Sorten zurückführen. Die Grundsarten, aus denen viele neuere Legierungen entwickelt wurden, zeigt Tabelle 3.1 [6].

Tabelle 3.1: Legierungskonzept der drei Schnellarbeitsstahl - Grundsorten [6]

Grundsorte	C [m.%]	W [m.%]	Mo [m.%]	V [m.%]	Cr [m.%]
1	0.7	18	-	1	4
2	0.8	-	9	1	4
3	0.8	6	5	1 - 2	4

Die Schwierigkeit in der Entwicklung neuer Schnellarbeitsstähle besteht nun in der richtigen Verteilung der Legierungselemente zwischen Matrix und Karbiden, um nach der Wärmebehandlung die für die Anwendung optimalen Karbidtypen und -mengen zu erzielen [9].

Das **Legierungskonzept des S290PM** (chem. Zusammensetzung siehe Tabelle 1.1) zielt darauf ab, die Lücke zwischen den ebenfalls erhältlichen konventionellen Schnellarbeitsstählen und den wesentlich festeren Hartmetallen zu schließen. Dabei sollen die vorteilhaften Eigenschaften konventioneller Schnellarbeitsstähle, besonders die gegenüber Hartmetallen bessere Zähigkeit und Verarbeitbarkeit, mit Eigenschaften der Hartmetalle, wie die sehr hohe Härte, Warmhärte und überragende Verschleißbeständigkeit kombiniert werden [10].

Beim S290PM soll das durch die Nutzung der PM - Technologie und einem sehr hohen Gehalt an stark karbidbildenden Elementen, die zur Ausbildung thermisch stabiler MC und M₆C Karbide führen, erreicht werden.

3.2 Gefügeausbildung

3.2.1 Hartphasen (Karbide)

Bereits bei der Erstarrung der Schnellarbeitsstähle scheiden sich Karbide direkt aus der Schmelze aus. Sowohl die Karbide aus der Schmelze als auch jene die sich aus dem Feststoff ausscheiden, werden in der Literatur als Primärkarbide bezeichnet. Trotz dieser nicht einheitlichen Verwendung des Begriffs „Primärkarbide“ in der Literatur werden darunter meist Karbide verstanden, die sich beim Austenitisieren nicht auflösen [11].

Die Karbidbildung bei der Erstarrung von ledeburitischen Werkzeugstählen erfolgt meistens durch eine eutektische Reaktion, bei der sich Karbide und Austenit gemeinsam aus der Schmelze ausscheiden [12]. Bei hohen Abkühlraten, wie sie bei der pulvermetallurgischen Herstellung auftreten, kann es zur Unterdrückung der eutektischen Karbidreaktion kommen, was zu der schon erwähnten feinen und gleichmäßigen Karbidverteilung führt. Die Keimbildung der Karbide erfolgt, eine

ausreichende thermodynamische Treibkraft vorausgesetzt, immer heterogen an Defekten der Kristallstruktur [13].

Im Gussgefüge der Schnellarbeitsstähle können drei verschiedene Karbidtypen auftreten, die anhand ihres Materialkontrastes und ihrer Form in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen identifiziert werden können: MC, M_2C und M_6C [11,14,15]. HREM (High-Resolution Electron Microscopy) Untersuchungen von Pippel et al. [16] zeigen, dass die Karbide der Gussstruktur und des umgeformten Zustands eine inkohärente Grenzfläche zur Matrix aufweisen.

Der Volumenanteil und der Typ an Primärkarbiden wird bereits durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze festgelegt [17]. Dabei ist leicht einzusehen, dass ein zunehmender Gehalt an Kohlenstoff und karbidbildender Elemente (W, Mo, V, Nb, Cr) den Gehalt an Primärkarbiden signifikant erhöht [18].

Die exakte Erstarrungsabfolge hingegen ist schwer vorauszusagen, da die Erstarrung meist weit entfernt von den Gleichgewichtsbedingungen verläuft und von den Phasengleichgewichten des Mehrkomponentensystems und der Erstarrungskinetik bestimmt wird [15]. Ob sich im Ledeburiteutektikum neben MC auch M_2C oder M_6C Karbide bilden, ist von der Abkühlrate abhängig (siehe Abb. 3.2). Die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt auch die Größe der Karbide bei der Erstarrung [19].

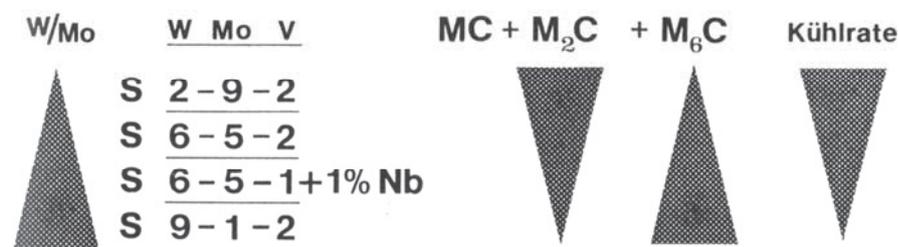


Abb. 3.2: Einfluss von Legierungszusammensetzung und Abkühlgeschwindigkeit auf die Bildung eutektischer Karbide in HS [11]

Abb. 3.2 zeigt schematisch mögliche Einflüsse auf die Ausbildung der ledeburitischen Karbide. Bei schmelzmetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen treten bei sehr schneller Abkühlung nur noch MC und M_2C Karbide auf. Das bedeutet, dass die Ausscheidung von M_6C unterdrückt wird [11]. Nach [20] könnte der Grund dafür in der komplizierten fischgrätenförmigen Struktur des M_6C Karbids im Gussgefüge zu suchen sein, die eine längere Zeit für das Wachstum benötigt.

Mit einer Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit nimmt der Anteil von MC auf Kosten von M_2C zu [15].

Lichtenegger [14] fasst den Einfluss der Legierungselemente auf die Ausbildung des Ledeburiteutektikums wie folgt zusammen (Tabelle 3.2):

Tabelle 3.2: Einfluss der Legierungselemente und der Abkühlrate auf die Ausbildung des Ledeburiteutektikums [14]

[↑]	C	W/Mo	V	Si	N	Nb	Kühlrate
M_2C	+	-	+/-	-	-	-	+
M_6C	-	+	-/+	+	+	+	-

Definition: +... Bildung begünstigt, +/-... unverändert, -... Bildung verringert

Tabelle 3.2 zeigt, dass durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und der Abkühlrate die Bildung von M_2C begünstigt wird. Dagegen ist bei einer Erhöhung des W/Mo Verhältnisses und der Legierungselemente Si, N und Nb vermehrt mit dem Auftreten von M_6C Karbiden zu rechnen.

Außer bei der Erstarrung der Schmelze können Karbide auch noch beim Anlassen von Stählen aus dem schon erwähnten Martensit gebildet werden. Bei ledeburitischen und übereutektoiden Stählen können sich darüber hinaus beim Abkühlen von der Härtetemperatur so genannte voreutektoide Karbide an den Austenitkorngrenzen ausscheiden. Die Ursache dafür ist die beim Abkühlen des Austenits abnehmende Löslichkeit für Kohlenstoff und Legierungselemente, die zur Ausscheidung von Karbiden an den Korngrenzen führt [21]. Voreutektoide Karbide verringern die Übersättigung des Martensits und damit den Härteanstieg beim Anlassen [22].

Wie in Kapitel 3.4 noch detailliert gezeigt wird, scheiden sich beim Anlassen weitere Karbide aus dem Martensit aus. Diese so genannten Sekundärhärtetekarbide haben Abmessungen im Nanometerbereich und gehören zu den wichtigsten mikrostrukturellen Bestandteilen bezüglich der mechanischen Eigenschaften von Schnellarbeitsstählen. Sie bewirken auch die große Härte und Warmhärte der Schnellarbeitsstähle.

Tabelle 3.3 fasst die wichtigsten Eigenschaften der in Schnellarbeitsstählen häufig vorkommenden Karbidtypen zusammen:

Tabelle 3.3: Härte, Struktur und Eigenschaften der wichtigsten Karbide in Werkzeug- und Schnellarbeitsstählen [1,12,15,22,23]

Karbidtyp	Gittertyp	Härte [HV]	Eigenschaften
MC	kfz	2800-3000	V reich, Fe arm; hohe thermische Stabilität; der geringe Anteil, der sich beim Härten auflöst, kann als Sekundärhärtekarbide wieder ausgeschieden werden MC - Karbidbildner: V, Nb, Ti, (Zr, Hf, Ta)
M₂C	hexagonal	1800	reich an Mo, W, Cr, Fe; metastabil; Bildung gefördert durch Mo
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	häufig in Cr legierten Stählen; thermisch beständig; sehr abrasionsbeständig

Im Folgenden soll auf einige Besonderheiten der Karbide im Gussgefüge der Schnellarbeitsstähle eingegangen werden:

M₂C: Tabelle 3.3 gibt an, dass es sich bei M₂C um ein metastabiles Karbid handelt. Das bedeutet, das M₂C Karbid ist im Unterschied zu den temperaturbeständigen MC und M₆C Karbiden nicht thermisch stabil. Karagöz et al. [11] geben für den Zerfall des M₂C Karbids bei erhöhten Temperaturen folgende schematische Reaktionsgleichung (ohne Berücksichtigung der Stöchiometrie) an:



Wie die Reaktionsgleichung zeigt, reagiert das metastabile M₂C Karbid bei erhöhter Temperatur (z.B.: Hip - Prozess oder Warmumformen) mit der austenitischen Matrix in die Gleichgewichtskarbide MC und M₆C. Die Anteile an V, Mo, W und Cr im M₂C Karbid bestimmt dabei das Mengenverhältnis der Zerfallsprodukte M₆C und MC und die Vorfaktoren der Produkte in Glg. 3-1 [15].

Darüber hinaus kann M₂C auch als Sekundärhärtekarbid beim Anlassen ausgeschieden werden (siehe Kap. 3.4.3).

M₆C: M₆C Karbide werden meist während der eutektischen Reaktion ausgeschieden. Wenn M₆C Karbide nicht bereits in Form des Ledeburiteutektikums in der Gussstruktur vorkommen, können sie auch bei Glühbehandlungen aus der übersättigten Matrix, oder wie bereits besprochen durch Zerfall des M₂C Karbids entstehen [14].

MC: Außer der Möglichkeit, dass MC Karbide direkt aus der Schmelze ausgeschieden werden, kann ihre Bildung auch auf folgende Weise erfolgen [24]:

- Ausscheidung zwischen Liquidus- und eutektischer Temperatur
- Ausscheidung während der eutektischen Reaktion
- Ausscheidung während des M₂C - Karbidzerfalls
- Ausscheidung aus der festen Phase (z.B. Martensit) als Sekundärhärtekarbide

3.2.2 Nichtmetallische Einschlüsse

Allgemein können die nichtmetallischen Einschlüsse der Schnellarbeitsstähle in endogene und exogene Einschlüsse unterteilt werden. Unter **endogene Einschlüsse** werden Desoxidationsprodukte aus der Schmelze oder Ausscheidungen, die sich während der Erstarrung bilden, verstanden. Aufgrund der extrem raschen Erstarrungsgeschwindigkeit in der Pulvermetallurgie sind diese Einschlüsse sehr klein und damit weniger gefährlich als exogene Einschlüsse.

Exogene Einschlüsse sind Schlacke oder Oxide, welche in die Schmelze eingeschlossen werden [25]. Ihr Ursprung ist meist der Tundish oder die Schüttdüse, da hier oft keramische Feuerfestauskleidung eingesetzt wird [26].

Die Hauptursache für nichtmetallische Einschlüsse in der Pulvermetallurgie ist die Schlacke, die an der Oberfläche der Schmelze im Tundish (siehe Abb. 2.1) schwimmt, oder Schlacke, die aus dem Induktionsofen mitgerissen wurde [27]. Bei Schnellarbeitsstählen aus verdüsten Pulvern können zusätzlich zu endogenen und exogenen Einschlüssen Oxidschichten an der Pulverteilchenoberfläche zu Oxideinschlüssen im fertigen Stahl führen. Die Oxidschichten der Pulverteilchen wirken so noch im verdichteten Werkstoff als Defekte, welche die mechanischen Eigenschaften ungünstig beeinflussen [28]. Untersuchungen zeigen, dass feine Pulver, bedingt durch ihre sehr große Oberfläche, höhere Sauerstoffgehalte als

größere Pulver aufweisen [29]. Eine Kontamination des Pulvers mit Fremdpartikel in der Verdüsungskammer oder bei der Verarbeitung des Pulvers wird selbstverständlich auch zu nichtmetallischen Einschlüssen im Endprodukt führen.

Da Schnellarbeitsstähle mit hohem Karbidgehalt, wie der S290PM, praktisch ohne sichtbare plastische Verformung brechen, hängt die kritische Spannung die zum Bruch führt, von der Größe und der Position der rissauslösenden Defekte ab [27].

Nichtmetallische Einschlüsse, wie auch Karbide und Karbidcluster (mehrere Karbide dicht aneinander), sind Bereiche erhöhter Spannungskonzentration und stellen daher ideale Ausgangspunkte für Mikrorisse dar [18]. Die Wirkung dieses Effekts nimmt mit der Zunahme der Einschlussgröße zu. Da immer der größte Defekt im betrachteten Volumen bruchauslösend sein wird, ist durch die geringe Größe der Karbide in pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen eine Verringerung und Verkleinerung der nichtmetallischen Einschlüsse von größter Wichtigkeit.

Der Gehalt an Schlackeeinschlüssen im Stahl aus dem Tundish wurde bei BÖHLER Edelstahl durch Einführung eines ESH (Electro Slag Heating) Tundish mit 8 Tonnen Fassungsvermögen, der die Schmelze gegen Oxidation schützt und während des Verdüungsprozesses nicht nachgefüllt werden muss, minimiert [27].

3.3 Auswirkungen der pulvermetallurgischen Herstellroute auf Gefüge und Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt wurde, zeigt die Karbidverteilung jedes Schnellarbeitsstahles bei gleicher chemischer Zusammensetzung große Unterschiede, je nachdem ob die Herstellung schmelzmetallurgisch oder pulvermetallurgisch erfolgt. Die Mikrostruktur der pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstähle zeigt sehr feine Karbide, die sehr homogen verteilt sind. Im Gegensatz dazu führt die herkömmliche Herstellung über Blockguss zu sehr groben und zeilig angeordneten Primärkarbiden. Dieser Unterschied folgt aus der bei der pulvermetallurgischen Verfahrensrouten wesentlich schnelleren Abkühlgeschwindigkeit, die sich aus den geringen Volumina der einzelnen Pulverteilchen ergibt.

Typischerweise sind Metallpulver, die durch Gasverdüsung einer Schmelze hergestellt wurden, überwiegend kugelförmig mit einem mittleren Durchmesser von ca. 100 µm [30]. Die genaue Teilchengrößenverteilung hängt von der Anlage und den Prozessbedingungen ab. Kugelförmige Pulverteilchen sind vorteilhaft für eine hohe und gleichmäßige Füllichte der HIP - Kapsel. Die Pulverteilchenoberflächen

sollten frei von Oxidschichten sein, um eine gute Partikelbindung beim Kompaktierungsprozess zu erreichen.

Bei Gasverdünnungsprozessen werden abhängig von der Teilchengröße und der umgebenden Atmosphäre (z.B. He, Ar, Vakuum) Erstarrungsraten von 10^4 K/s bis 10^6 K/s erreicht [28,31,32].

Die rasche Erstarrung in der pulvermetallurgischen Verfahrensrouten verhindert demnach eine Makrosegregation vollständig [28]. Die mit der PM - Route durch die rasche Abkühlung verbundene Verkürzung der Diffusionswege führt auch zu einer Feinerung des Gefüges (z.B. kleinere Korngröße) [17,33].

Im Gegensatz dazu reicht die Abkühlgeschwindigkeit in der Schmelzmetallurgie (ca. 10^{-3} K/s bis 10 K/s [31]) nicht aus, um die Hartphasen einer Legierung in feiner Verteilung zu halten, die bei langsamer Abkühlung aufgrund der Schwereseigerung grob entmischen oder über Kristallisation und Seigerung zur Vergrößerung neigen (z.B. Karbide in Schnellarbeitsstählen) [28]. Die so entstehenden groben eutektischen Karbidstrukturen lassen sich beim weiteren Umformen kaum beseitigen. Nach Roberts [23] wäre beim Warmwalzen ein Reduktionsverhältnis von 100:1 erforderlich, um eine absolut gleichmäßige Karbidstruktur zu erzielen. Da dieses Reduktionsverhältnis nicht erreicht werden kann, werden die groben eutektischen Karbide beim Umformen (Walzen, Schmieden) zwar zertrümmert, aber gleichzeitig zeitlich in Verformungsrichtung angeordnet [14]. Nach der Umformung zeigen diese Werkstoffe signifikante Anisotropien in ihren mechanischen Eigenschaften.

Der Hauptvorteil der pulvermetallurgischen Schnellarbeitsstähle liegt also in ihrer feinen und homogenen Karbidverteilung, die insbesondere bei hohem Karbidgehalt über Schmelzen und Gießen nicht erreicht werden kann. Eine Anhebung des Kohlenstoffgehalts und der karbidbildenden Elemente würde bei schmelzmetallurgischer Herstellung unweigerlich zur Ausbildung grober Eutektika, oder zur Ausscheidung grober Karbide aus der Schmelze führen [34]. Die daraus resultierenden Makroseigerungen führen zu Problemen beim Warmumformen.

Zusammengefasst ergeben sich folgende Vorteile der höher legierten pulvermetallurgischen Stähle gegenüber schmelzmetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen [35]:

- bessere isotrope Eigenschaften
- keine Makrosegregation
- bessere Bearbeitbarkeit, Schleifbarkeit
- erhöhte Werkzeug - Lebensdauer
- verbesserte Härte und Härtbarkeit
- erhöhte Zähigkeit (bei gleicher Härte)
- geringerer Verzug bei Wärmebehandlungen
- bessere Warmumformbarkeit (ermöglicht hohen Karbidgehalt)
- bessere Verschleißbeständigkeit (ermöglicht durch höheren Karbidgehalt)
- besseres Substrat für Beschichtung [36]

Heute ist bekannt, dass die Qualität des Ausgangsmaterials, sei es ein Gussblock oder das durch Verdüsung gewonnene Pulver, auch entscheidend für die Qualität und Lebensdauer des fertigen Werkzeugs ist. Daher war das größte Anliegen der Stahlhersteller in den letzten Jahren die Größe der Primärkarbide und nichtmetallische Einschlüsse, die als bruchauslösende Defekte wirken können, zu reduzieren. Beides konnte mit der pulvermetallurgischen Herstellroute durch die hohe Erstarrungsgeschwindigkeit, die moderne Tundish Technologie und ESH (Electro Slag Heating) vor der Gasverdüsung erreicht werden [27].

3.4 Wärmebehandlung

Neben der Veränderung der chemischen Zusammensetzung können die endgültigen mechanischen Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle durch die abschließende Wärmebehandlung eingestellt werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Einstellung einer optimalen Kombination aus Härte und Zähigkeit.

Die Wärmebehandlung von Schnellarbeitsstählen ist ein mehrstufiger Prozess und verläuft prinzipiell für alle Schnellarbeitsstähle ähnlich.

Ausgehend von dem Stahl im weichgeglühten Zustand wird wie folgt vorgegangen:

1. **Erwärmen**, um Austenit zu bilden (Austenitisieren)
2. **Abschrecken**, um den Austenit in Martensit umzuwandeln, und
3. **Anlassen**, um den Restaustenit zu eliminieren und Sekundärhärtete Karbide aus dem Martensit auszuscheiden.

Diesen abschließenden Wärmebehandlungsprozess für Schnellarbeitsstähle zeigt schematisch Abb. 3.3:

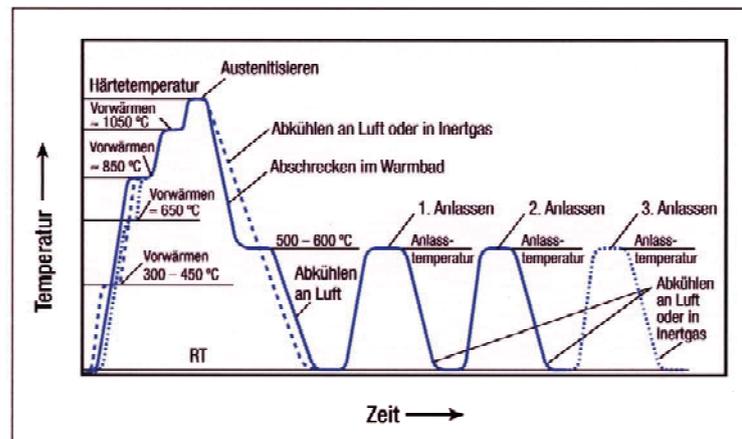


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Zeit-Temperatur-Folge beim Härten und Anlassen von Werkzeugen aus Schnellarbeitsstahl [37]

3.4.1 Weichglühen

Nach dem Umformen des Stahls durch Walzen oder Schmieden wird der Stahl noch beim Stahlhersteller einer Weichglühung unterzogen. Das (Weich-)Glühen verfolgt zwei Hauptziele: Zum einen die Verringerung der Härte des Materials, um den Stahl bearbeiten zu können und zum anderen die Herstellung eines homogenen Gefüges für das nachfolgende Härten. Nach dem Glühen besteht das Gefüge aus einer weichen Grundmasse mit zahlreichen darin eingebetteten sphärischen Karbiden [23]. Die Härte der Werkzeugstähle liegt im weichgeglühten Zustand üblicherweise zwischen 200 – 350 HV [38].

3.4.2 Härten

Wird der weichgeglühte Werkstoff erwärmt, wandelt die ferritische Matrix beim Überschreiten der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Transformations-temperatur vollständig in Austenit um. Der Härtingsprozess der Werkzeugstähle (vgl. Abb. 3.3) basiert dann auf einer Phasentransformation des Austenits zu Martensit beim Abschrecken. Der Austenitisierungstemperatur und der Haltezeit auf dieser Temperatur kommt eine große Bedeutung zu, da nur die beim Austenitisieren aufgelösten Karbide nach dem Härten bei erneuter Erwärmung wieder ausgeschieden werden können und so die Sekundärhärtung bewirken. Eine homogene Verteilung kleiner Primärkarbide ist vorteilhaft, denn feinere Karbide zeigen beim Austenitisieren eine größere Tendenz

zur Auflösung und führen dadurch zwangsläufig zu einer höheren Sekundärhärte [39].

Das **Aufheizen** auf die Austenitisierungstemperatur sollte langsam erfolgen, um Rissbildungen durch inhomogene Wärmeausdehnung zu vermeiden. Ziel ist es, möglichst viele Legierungselemente im Austenit aufzulösen. Um die thermischen Spannungen so gering wie möglich zu halten, werden zwei bis drei Vorwärmstufen empfohlen (vgl. Abb. 3.3) [40].

Die optimale **Härtetemperatur** der Schnellarbeitsstähle für Schneidapplikationen liegt knapp unter der Solidustemperatur und ist von der chemischen Zusammensetzung des Stahls abhängig. Diese hohe Austenitisierungstemperatur ist bei Schnellarbeitsstählen notwendig, um auch die hochlegierten primären Karbide MC und M_6C teilweise in Lösung zu bringen [41]. Je mehr Legierungselemente in Lösung gebracht werden, desto höher fällt der Sekundärhärteeffekt beim nachfolgenden Anlassen aus (siehe 3.4.3 und 3.5.1).

Eine zu hohe Härtetemperatur führt allerdings auch zu unerwünschtem Austenitkornwachstum, auch wenn das Kornwachstum durch unaufgelöste Hartphasen gebremst wird [38]. Ein hoher Gehalt an stabilen Karbiden im Stahl sorgt so für eine kleinere Korngröße.

Untersuchungen von Wilmes [42] zeigen, dass der Gehalt an unaufgelösten Karbiden mit zunehmender Austenitisierungstemperatur abnimmt und die Abnahme etwa linear mit der Härtetemperatur erfolgt (siehe Abb. 3.4).

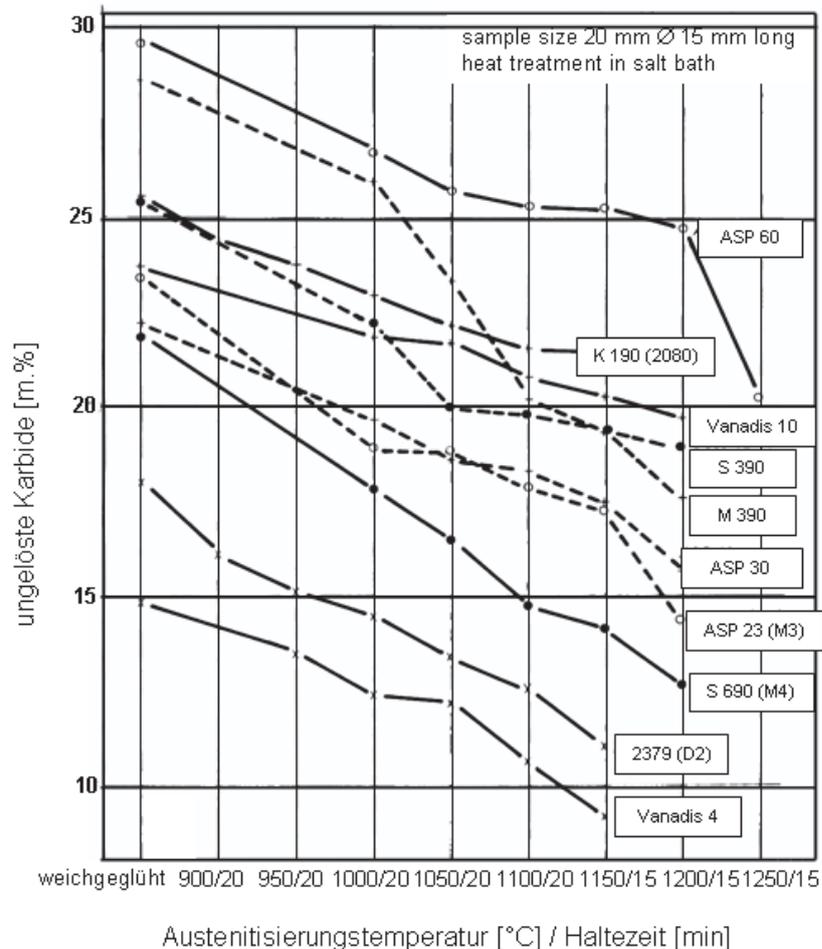


Abb. 3.4: Gehalt an unauflösten Karbiden in verschiedenen Werkzeugstählen im weichgeglühten und austenitisierten Zustand [42]

Die Wahl der optimalen Härtetemperatur stellt demnach einen Kompromiss zwischen der ausreichenden Auflösung von Karbiden und der Vermeidung von übermäßigem Austenitkornwachstum dar [15]. Wurde die Härtetemperatur viel zu hoch gewählt (Überhitzen), können auch Anschmelzungen auftreten, wodurch der Stahl unbrauchbar wird.

Die optimale **Haltezeit** auf Härtetemperatur richtet sich nach der Höhe der Temperatur und der Probengröße. Eine zu lange Haltezeit (Überzeiten) kann ähnliche unerwünschte Erscheinungen (z.B. Kornvergrößerung) hervorrufen wie ein Überhitzen [43].

Bei genügend hoher Abkühlgeschwindigkeit (Abschrecken) nach dem Halten findet eine Phasentransformation des Austenits zu Martensit statt. Da die Martensitbildung, bedingt durch die hohe Abkühlrate, eine „diffusionslose“ Umwandlung darstellt, tritt

bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit keine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung auf. Das bedeutet, dass alle Legierungselemente, welche im Austenit gelöst sind, direkt in den Martensit eingebaut werden.

Nach dem Abschrecken besteht der Stahl nicht vollständig aus Martensit und Karbiden, sondern es wird ein Restgehalt an Austenit (sog. Restaustenit) von 20 - 30 % beobachtet [41].

Je höher der Legierungsgehalt, die Härtetemperatur und die Haltezeit ist, desto höher fällt der Restaustenitgehalt nach dem Abschrecken aus [5]. Der Grund dafür liegt in der bei höherer Härtetemperatur und längerer Anlasszeit größeren Menge an gelösten Karbiden, die zu einer Anreicherung des Austenits mit Kohlenstoff führen. Dies führt zu einer Stabilisierung des Austenits, der beim Abschrecken nicht vollständig in Martensit umgewandelt werden kann. Die Martensitstarttemperatur derart hochlegierter Stähle wird abgesenkt und die Martensitendtemperatur liegt bereits unter der Raumtemperatur. Der nach dem Härten bei höherer Temperatur größere Restaustenitgehalt führt dann zu einer entsprechend geringeren Abschreckhärte [41].

Bei zu langsamer Abkühlung von der Härtetemperatur kann es im Temperaturbereich zwischen 800 - 1000°C zur Ausscheidung von den in Kap. 3.2.1 besprochenen vortektoiden Karbiden kommen, welche sich negativ auf das Sekundärhärtepotenzial und die Zähigkeit auswirken [44].

3.4.3 Anlassen

Beim abschließenden Anlassen finden verschiedene strukturelle Veränderungen im Werkstoff statt. Die erhöhte Temperatur beim Anlassen ermöglicht es dem Kohlenstoff zu diffundieren und so die Kohlenstoff - Übersättigung abzubauen. Die wichtigste Veränderung in Bezug auf die Eigenschaften ist die daraus resultierende Ausscheidung von Karbiden im Nanometermaßstab, die als Sekundärhärtekarbide bezeichnet werden. Es handelt sich dabei um feine, kohärente oder teilkohärente Karbide des Typs MC oder M_2C [13].

Beim Anlassen scheiden sich bei niedrigen Temperaturen zunächst niedrig legierte Karbide des Typs MC und M_2C aus. Höhere Anlasstemperaturen führen zur Ausscheidung von stabileren Karbiden des Typs M_6C oder $M_{23}C_6$. Der Volumenanteil der Sekundärhärtekarbide hängt von den Wärmebehandlungsbedingungen (Austenitisierungszeit und -temperatur) und der Zusammensetzung des Stahles ab. Für Schnellarbeitsstähle ist ein Volumenanteil von 8 bis 12 % typisch [4].

Eine adäquate Duktilität und Zähigkeit der Matrix wird durch mehrfaches Anlassen erreicht. Eine Anlasstemperatur knapp über dem Sekundärhärtemaximum (z.B. 20°C darüber) gilt als optimal hinsichtlich Härte und Zähigkeit der Matrix [6].

Die typische Anlasstemperatur liegt für hochlegierte Werkzeugstähle bei 500 - 570°C und damit weit über der Anlasstemperatur für Kohlenstoffstähle. Die höhere Anlasstemperatur für Schnellarbeitsstähle wird durch die geringe Diffusivität der substitutionellen Sekundärhärtekarbid - bildenden Elemente wie Vanadium, Molybdän, Chrom und Wolfram verursacht [4].

Das Ziel des Anlassvorganges ist es aber auch, den beim Abschrecken von der Härtetemperatur gebildeten Restaustenit in Martensit umzuwandeln. Bei hochlegierten Werkzeugstählen wird oft keine vollständige Umwandlung des Restaustenits zu Martensit beim Abkühlen von der Anlasstemperatur erreicht. Um auch den nach dem ersten Anlassvorgang verbleibenden Restaustenit umzuwandeln, werden Schnellarbeitsstähle üblicherweise dreimal angelassen. Das mehrfache Anlassen bewirkt auch, dass der beim Abkühlen von der Härtetemperatur gebildete tetragonale Martensit (spröde!) beim ersten Anlassvorgang in kubischen Martensit umgewandelt wird. Um auch den Martensit, der sich beim Abkühlen nach dem ersten Anlassvorgang bildet anzulassen, ist mindestens ein zweiter Anlassvorgang erforderlich. Mit drei Anlassvorgängen kann die Wahrscheinlichkeit des unerwünschten Auftretens von Restaustenit im fertig wärmebehandelten Stahl weiter minimiert werden.

Der Sekundärhärteeffekt beruht also sowohl auf der Umwandlung von Restaustenit zu Martensit, als auch auf der Ausscheidung von sehr feinen Sekundärhärtekarbiden beim Anlassen [41].

Zusammengefasst hat das Anlassen von Schnellarbeitsstählen folgende Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften:

- Anpassung von Härte und Zähigkeit entsprechend der Anwendung
- Verbesserung der Zähigkeit und damit der Rissgefahr
- Abnahme der Eigenspannungen, die durch das Abschrecken entstehen

Nach dem Härten und Anlassen besteht das Gefüge eines Schnellarbeitsstahles aus einer zähen (angelassenen) martensitischen Matrix, mit zahlreichen darin eingebetteten, weitgehend homogen verteilten Primärkarbiden im µm- Maßstab und Sekundärhärtekarbiden im nm- Maßstab.

3.5 Mechanische Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle

3.5.1 Härte

Die Härte lässt Rückschlüsse auf die Belastbarkeit und die Formbeständigkeit eines Werkzeuges zu und muss deshalb mindestens so hoch sein, dass die mit ihr in Zusammenhang stehende Fließgrenze über der höchsten Beanspruchungsspannung am Werkzeug liegt [19]. Den für alle Werkzeugstähle gültigen Zusammenhang zwischen Härte und Fließgrenze zeigt Abb. 3.5:

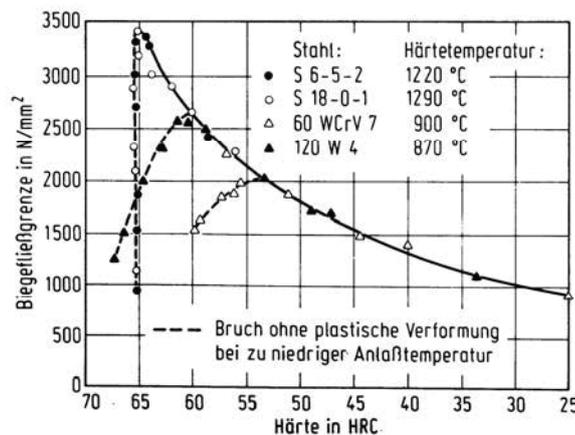


Abb. 3.5: Zusammenhang zwischen Härte und Biegefließgrenze gehärteter Werkzeug- und Schnellarbeitsstähle [6]. Die gestrichelten Linien zeigen ungenügendes Anlassen an, dass zu verformungslosen Brüchen unterhalb der theoretischen Fließgrenze führt.

Durch eine Erhöhung der Härte werden andere Kenngrößen negativ beeinflusst. So wird in der Regel eine Abnahme der Zähigkeit mit zunehmender Härte festgestellt (siehe Kap. 3.5.3). Härte und Zähigkeit sind in diesem Sinne gegenläufige Eigenschaften.

Bei gegebener chemischer Zusammensetzung hängt die Härte vom Gefügebau des eingesetzten Stahls ab. Eisenbasiswerkstoffe wie die Schnellarbeitsstähle zeigen sowohl eine Verfestigung durch **Substitutionsmischkristalle**, die auch bei hoher Temperatur wirksam bleibt, als auch durch **Ausscheidungshärtung** [17].

Die hohe Härte der Schnellarbeitsstähle ist auf die hohe Härte der Karbide (siehe Kap. 3.2.1) und der martensitischen Matrix zurückzuführen. Der Martensit besitzt als Gefügebestandteil eine Härte von ca. 840 - 1100 HV [7].

Diese hohe Härte des Martensits wird durch die dünnen Latten der martensitischen Struktur (unter 0,1 µm) und der hohen Versetzungsdichte, die durch das

Abschrecken erzeugt wurde, hervorgerufen [45]. Zusätzlich wird eine Härtung des Martensits durch das Ausscheiden von Sonderkarbiden beim Anlassen (vgl. Kap. 3.4) hervorgerufen. Die in den Grundwerkstoff feindispers eingelagerten nanometer-großen Teilchen behindern die Bewegung von Versetzungen und bewirken so die erwünschte Festigkeits- und Härtesteigerung. Das Ausmaß der Härtesteigerung durch Sekundärhärteteilchen ist von der Größe, der Form und dem Volumenanteil der Ausscheidungen abhängig [46].

Die Mischkristallverfestigung beruht auf Legierungselementen, die keine Karbide bilden oder in Ausscheidungen abgebunden sind (C, Mn, Si, Co usw.) [13].

Eine in der Literatur oft angegebene Beziehung zwischen der Streckgrenze (σ_y) und der Mikrostruktur, die alle Mechanismen die einen Anteil an der Festigkeit des Schnellarbeitsstahles beinhaltet, lautet [46]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{MK} + \sigma_V + \sigma_P + \sigma_{KG} + \sigma_{Verbund} \quad (\text{Glg. 3-2})$$

σ_0	Fließgrenze des reinen Ferrits
σ_{MK}	Festigkeitssteigerung durch Mischkristallhärtung
σ_V	Festigkeitssteigerung durch Versetzungen
σ_P	Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungen und Teilchen
σ_{KG}	Festigkeitssteigerung durch Korngrenzen
$\sigma_{Verbund}$	Festigkeitssteigerung durch Verbundwirkung

Neben der Ausscheidungshärtung und Mischkristallbildung sind bei Schnellarbeitsstählen noch die Mechanismen der Kaltverfestigung und Kornfeinung zu erwähnen, die zwar eine Festigkeitssteigerung bewirken, aber im vergüteten Zustand verglichen mit der Mischkristallverfestigung von geringerer Bedeutung sind [46].

3.5.1.1 Härte - Anlassverhalten

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Anlassverhalten der Werkzeugstähle, also mit der Thematik, wie sich die Härte ausgehend von einem Stahl im gehärteten Zustand bei Temperaturerhöhung verändert und worauf diese Änderung zurückzuführen ist. Die Abb. 3.6 vergleicht dazu die Härte verschiedener Werkzeugstähle in Abhängigkeit von der Temperatur.

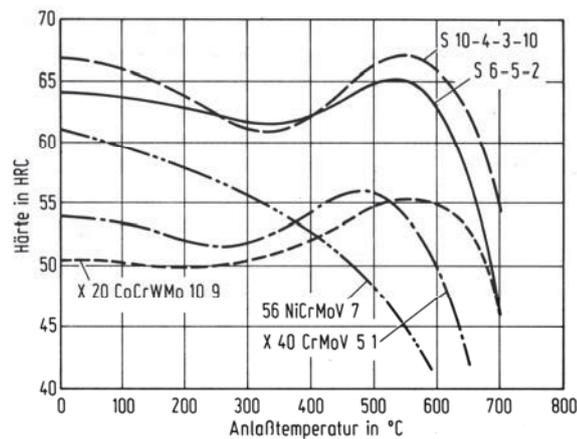


Abb. 3.6: Anlasskurven gebräuchlicher Warmarbeits- und Schnellarbeitsstähle (Warmarbeitsstähle: X 20 CoCrWMo10 9, X 40 CrMoV5 1, 56 NiCrMoV 7 (niedriglegiert), HS: S 6-5-2, S 10-4-3-10) [19]

Die Ansprunghärte der Warmarbeitsstähle in Abb. 3.6 ist aufgrund ihres niedrigeren Kohlenstoffgehaltes geringer als jene der Schnellarbeitsstähle. Wie in der Abbildung weiters ersichtlich ist, besitzen die Schnellarbeitsstähle und Warmarbeitsstähle gegenüber den Kohlenstoffstählen eine Besonderheit: Ihre Härte nimmt zunächst ab, steigt dann aber kurz an, bevor sie bei Temperaturen über 600°C schließlich schnell abfällt.

Der Anstieg der Härte ist auf die Ausscheidung der in Kap. 3.4.3 erläuterten Sekundärhärtekarbide und auf die schon erwähnte Restaustenitumwandlung zu Martensit zurückzuführen. Die Wirkung der Sekundärhärtekarbide zeigt die Untersuchung von Ebner et al. [4] am Werkstoff HS10-2-5-8 durch einen direkten Vergleich einer DSC Kurve mit Härtemessungen (siehe Abb. 3.7). Die DSC Kurve zeigt im Bereich des mit B gekennzeichneten Pfeils (500 – 600°C) einen leichten Abfall, was auf die Ausscheidung von Sekundärhärtekarbiden zurückzuführen ist. Die strichliert gekennzeichnete Härtekurve besitzt in diesem Temperaturbereich ein Maximum.

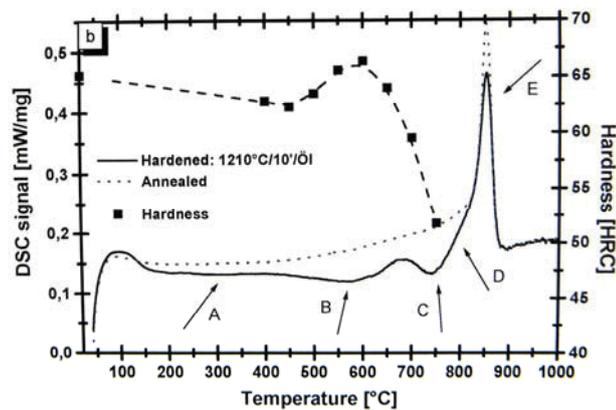


Abb. 3.7: DSC Kurven des Schnellarbeitsstahles HS10-2-5-8 im gehärteten und angelassenen Zustand (Ausscheidung von: A ... Übergangskarbiden und Zementit, B ... Sekundärhärtekarbide, C ... Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge, D-E ... α - γ Umwandlung) [4]

Wie in Abb. 3.6 und Abb. 3.7 ersichtlich ist, kommt es bei Erwärmung des Stahles über das Sekundärhärtemaximum hinaus zu einem Abfall der Härte. Dieser Härteabfall ist auf den fortschreitenden Martensitzerfall, welcher in dem Verlust der Tetragonalität begründet ist, und auf eine Vergrößerung der Sekundärhärtekarbide und dem damit verbundenen Verlust ihrer Kohärenz zurückzuführen [47]. Größere Karbide besitzen zunehmend größere Abstände zum nächsten Nachbarn und können daher der Versetzungsbewegung einen zunehmend kleineren Widerstand entgegensetzen.

Zusätzlich finden bei zunehmender Temperatur Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge statt, die zu einer Abnahme der Versetzungsdichte führen. Die mit zunehmender Temperatur verbesserte Diffusion der Atome und Beweglichkeit der Versetzungen führt zu Erholungsvorgängen, die bereits vor dem Erreichen der Sekundärhärte einen leichten Härteabfall bewirken (vgl. Abb. 3.6). Dazu kommt eine Abnahme der Mischkristallhärtung, die durch eine Verringerung der Fremdatom - Konzentration beim Ausscheiden der Sonderkarbide entsteht [48].

3.5.1.2 Warmhärte

Es ist allgemein bekannt, dass die Härte aller Gefügebestandteile (Matrix und Hartphasen) mit zunehmender Temperatur durch mikrostrukturelle Veränderungen abnimmt [49]. Die mikrostrukturellen Veränderungen führen dazu, dass die Hinderniswirkung der Gefügebestandteile (Korngrenzen, Sekundärhärtekarbide) für bewegliche Versetzungen abnimmt. Gleichzeitig nimmt dabei aber die Verformungsfähigkeit des Werkstoffs zu (vgl. Kap. 3.5.1). Aus metallphysikalischer Sicht liegt der Unterschied zwischen Raumtemperatur und „hoher Temperatur“ in den

thermisch aktivierten Erholungs- und Rekristallisationsprozessen, die bei Metallen bei Temperaturen $T > 0.3 T_m$ (T_m : Schmelzpunkt in Kelvin) einsetzen [50].

Neben der Erweichung der Metallmatrix nimmt auch die Härte der Karbide in Abhängigkeit vom Karbidtyp mit zunehmender Temperatur ab. Dieser Härteabfall ist auf eine Verringerung der Bindungskräfte und einer Änderung der jeweiligen kovalenten und metallischen Bindungsanteile zurückzuführen [17]. Abb. 3.8 zeigt den Abfall der Mikrohärtigkeit (HV0.05) einiger Metallmatrixen und Hartphasen mit zunehmender Temperatur. Aus Abb. 3.8 (b) ist ersichtlich, dass weiche Karbide (M_3C , M_7C_3 und Cr_7C_3) unterhalb von $600^\circ C$ weniger entfestigen als oberhalb dieser Temperatur.

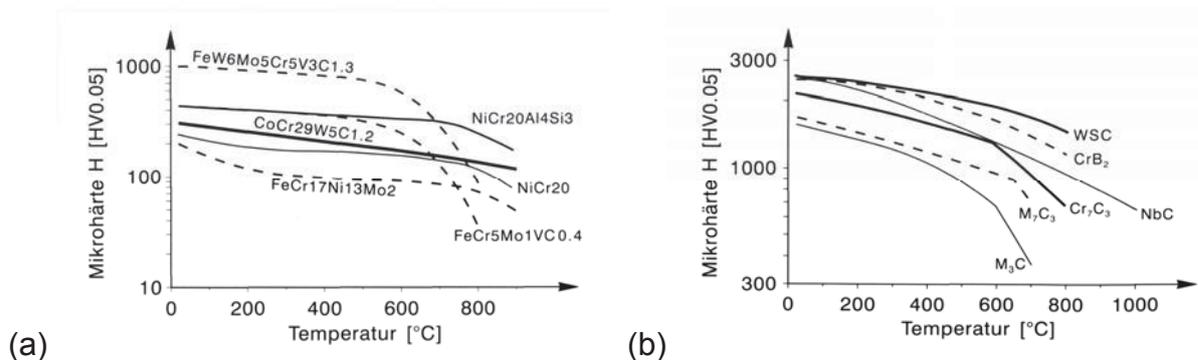


Abb. 3.8: Mikrowarmhärte einiger Metallmatrixen (a) und Hartphasen (b) [17]

Werden Schnellarbeitsstähle bei erhöhter Temperatur (oberhalb des Sekundärhärtemaximums) eingesetzt, führt nicht nur die Abnahme der Härte der Gefügebestandteile sondern auch das bereits in Kap. 3.5.1.1 erwähnte Vergröbern der Sekundärhärtekarbide zu einer Abnahme der Festigkeit und Härte.

Unter der Annahme, dass die Härte (HV) proportional zur Streckgrenze ist, kann die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Härte durch folgende Beziehung ausgedrückt werden [51]:

$$HV(T, t) = HV_0^*(T) + \frac{K_p^*}{\sqrt[3]{r_{p0}^3 + \alpha(T)t}} \quad (\text{Glg. 3-3})$$

$$K_p^* = 2G(T)bf(f_v, shape) \quad (\text{Glg. 3-4})$$

$HV(T, t)$	Härte nach Vickers in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit
$HV_0^*(T)$	Härte nach Vickers in Abhängigkeit von Temperatur zur Zeit Null
r_{p0}^3	durchschnittlicher Teilchenradius vor der Vergrößerung
$\alpha(T)$	Materialkonstante abhängig von der Mikrostruktur
t	Zeit
$G(T)$	Schubmodul in Abhängigkeit von Temperatur
b	Burgersvektor
$f(f_v, shape)$	Faktor abhängig vom Volumenanteil und der Form der Partikel

Den Abfall der Härte mit der Zeit durch isothermes Glühen bei 600°C und 650°C für den Warmarbeitsstahl X 38 CrMoV 5-3 zeigt Abb. 3.9.

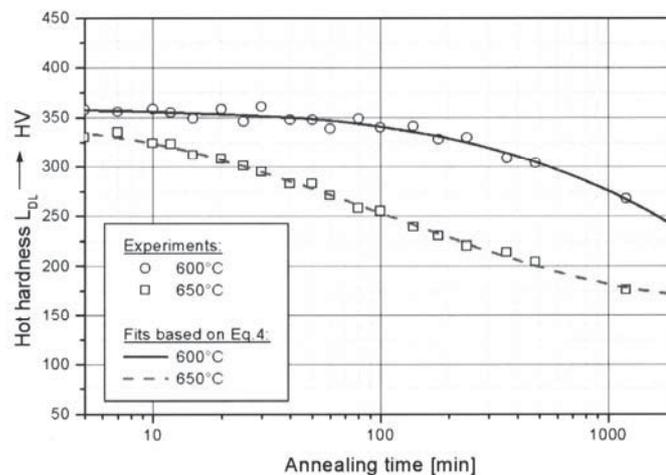


Abb. 3.9: Veränderung der Warmhärte des Warmarbeitsstahles X38 CrMoV 5-3 mit der Zeit bei konstanter Temperatur (600°C und 650°C) [51]. Die Kurven wurden nach Glg. 3-3 berechnet. Die Symbole stellen Messwerte dar.

Aus Abb. 3.9 wird ersichtlich, dass eine verhältnismäßig geringe Temperaturerhöhung von 600°C auf 650°C zu einer wesentlich beschleunigten Härteabnahme führt.

Zusätzlich zur Vergrößerung der Hartphasen können metastabile Sekundärhärtekarbide vom Typ M_2C (vgl. Kap. 3.2.1) bereits bei Einsatztemperaturen, die nur geringfügig über dem Sekundärhärtemaximum liegen, aufgelöst werden. Untersuchungen von Bischof et al. [52] am Warmarbeitsstahl

X38 CrMoV 5-3 belegen, dass bei erhöhten Einsatztemperaturen (650 – 680°C) der Volumenanteil der großen Karbide auf Kosten der kleineren abnimmt. Diese Auflösung erfolgt zugunsten der Bildung thermodynamisch stabilerer Karbide des Typs M_6C und $M_{23}C_6$, deren grobe Morphologie zu einem Abfall der Härte führt [53]. Dabei wurde beobachtet, dass Sekundärhärtekarbide vom Typ M_2C wesentlich schneller vergrößern als die thermisch stabileren MC Karbide.

In der Untersuchung von Bischof zeigte eine Überalterung bei 650°C für 24 Stunden, dass sich die Abmessungen aller Karbide vergrößert und die relativen Volumenanteile der Karbide verändert hatten. Die ursprüngliche martensitische Matrix wurde durch den Mechanismus der Polygonisation vollständig in eine sehr viel weichere, annähernd globulare ferritische Matrix umgewandelt. Für den in [52] untersuchten Werkstoff führten die genannten mikrostrukturellen Veränderungen durch thermisch aktivierte Vorgänge (650°C für 24 h) zu einer Abnahme der Härte um 50%.

3.5.2 Druckfestigkeit (Druckbelastbarkeit)

Die Druckfließgrenze (Quetschgrenze) gibt genauso wie die Härte Auskunft über die Formbeständigkeit eines Werkzeugs und ist damit von größter Wichtigkeit bei allen schneidenden, spanenden und umformenden Werkzeugen. Sie kann im Druckversuch bestimmt oder aus der im statischen Biegeversuch leicht messbaren Biegefließgrenze abgeleitet werden [19].

Die Druckfestigkeit der Werkzeugstähle korreliert mit der Härte. Der Zusammenhang zwischen Härte und Biegefließgrenze für Werkzeugstähle, unter der Voraussetzung eines entsprechenden Anlassens, wurde bereits in Abb. 3.5 gezeigt.

3.5.3 Zähigkeit

Werkzeugstähle werden im Einsatz unterschiedlichsten Beanspruchungen mit unterschiedlicher Beanspruchungsgeschwindigkeit und ungleichmäßigen Spannungsverteilungen mit Spannungsspitzen und mehrachsigen Spannungszuständen ausgesetzt. Derartige Belastungen können schon bei Nennspannungen, die weit unter der Streckgrenze liegen, zu spröden Brüchen führen [19].

Für Schnellarbeitsstähle ist daher eine ausreichende Zähigkeit sehr wichtig, um durch örtliches plastisches Fließen Spannungsspitzen abbauen zu können und damit ein plötzliches Versagen durch Bruch zu vermeiden.

Häufig wird die Zähigkeit von Schnellarbeitsstählen über die Ermittlung der Biegebruchfestigkeit im Biege- oder Schlagbiegeversuch charakterisiert. In seltenen Fällen werden auch Torsionsversuche eingesetzt. Auch wenn die mit diesen Methoden ermittelten Kennwerte nicht exakt mit der Definition der Zähigkeit einhergehen, so sind sie dennoch in der Lage, das Verhalten der Werkstoffe unter den entsprechenden Beanspruchungsbedingungen gut zu beschreiben [38]. Die Zähigkeit darf nicht mit der **Duktilität** des Werkstoffs verwechselt werden, da die Duktilität im Gegensatz zur Zähigkeit an ungekerbten Proben ermittelt wird. Unter Duktilität wird ganz allgemein die Fähigkeit eines Werkstoffs verstanden, sich unter der Einwirkung einer Kraft plastisch zu verformen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird die Zähigkeit des Stahles S290PM über die Bestimmung der Bruchzähigkeit (K_{IC} - Wert) ermittelt. Die Bruchzähigkeit stellt den Widerstand des Materials gegen die Ausbreitung eines bereits vorhandenen Risses dar (instabile Rissausbreitung).

Die Grundsätze der linear-elastischen Bruchmechanik lehren uns, dass immer der größte Defekt im belasteten Volumen eines Werkstoffs bruchauslösend sein wird. Im Falle der Schnellarbeitsstähle kommen dafür Karbide, Karbidcluster, nichtmetallische Einschlüsse oder Hohlräume (Poren) in Frage. Als Karbidcluster wird eine Anhäufung von Karbiden verstanden, welche sich entweder in direkten Kontakt zueinander befinden, oder deren gegenseitiger Abstand so gering ist, dass sich die Spannungsfelder der Teilchen gegenseitig beeinflussen [14]. Die Karbide, aber vor allem die Matrix/Karbid Grenzflächen, stellen häufig Ausgangspunkte für den Rissausgang dar [54]. Verantwortlich dafür sind der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient und E - Modul von Matrix und Karbid, die bei Belastung und/oder Temperaturänderung zu mechanischen und/oder thermischen Spannungen führen.

Bereits in Kap. 3.5.1 wurde erwähnt, dass die Zähigkeit mit der Härte korreliert. Tatsächlich nimmt das Fließvermögen (und damit die Zähigkeit) mit zunehmender Härte überproportional schnell ab [19]. Zusammenhänge zwischen Bruchzähigkeit und Härte aus Literaturangaben zeigt Abb. 3.10:

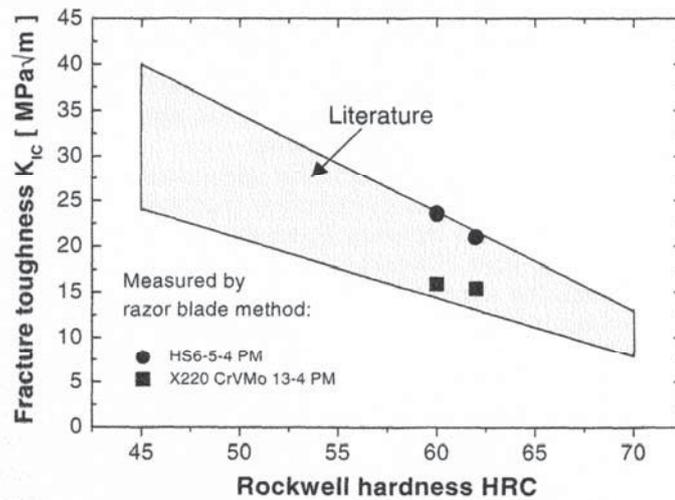


Abb. 3.10: Zusammenhang von Härte und Bruchzähigkeit für Werkzeugstähle (die Punkte stellen gemessene Werte dar) [46]

Das Verhältnis Härte zu Zähigkeit wird signifikant durch den Anteil an Restaustenit und eutektischen Karbiden sowie durch die Anordnung und die Abstände der einzelnen Karbide beeinflusst [55].

Für das Werkstoffdesign der Schnellarbeitstähle folgt daraus, dass zwischen der Forderung nach Formbeständigkeit (erfordert hohe Härte) und der Forderung nach Bruchsicherheit (erfordert hohe Zähigkeit) wegen der Gegenläufigkeit dieser Eigenschaften ein Kompromiss eingegangen werden muss [19].

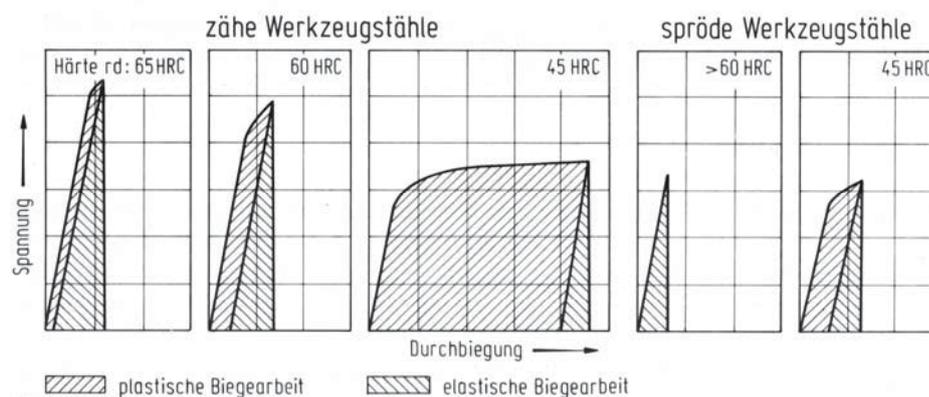


Abb. 3.11: Spannungs-Durchbiegungs-Kurven von spröden und zähen Werkzeugstählen unterschiedlicher Härte [6]

Abb. 3.11 macht deutlich, wie die Zähigkeit über das Verformungsverhalten beurteilt werden kann, und dass eine höhere Härte zwangsläufig zu sprödem Verhalten der

Stähle führt [18]. Spröde Stähle besitzen ein geringes Fließvermögen und können daher Spannungsspitzen kaum abbauen, wodurch sie bei Nennspannungen unterhalb der Fließgrenze brechen.

3.5.3.1 Rissinitiierung und Rissausbreitung

Die Rissausbreitung in Schnellarbeitsstählen wird entscheidend durch den Gehalt, der Größe und der Verteilung der Karbide sowie den Zähigkeitseigenschaften der martensitischen Matrix beeinflusst [56]. Im Folgenden sollen die Hintergründe dieser Feststellung näher erläutert werden:

Wenn Werkzeuge durch äußere Kräfte belastet werden, treten lokale Spannungen an inneren mikrostrukturellen Bestandteilen (z.B. Karbiden) auf. Können diese Spannungen nicht durch Fließen der Matrix abgebaut werden, beschleunigen sie das Versagen des Werkzeugs durch Bruch [57].

Harte und spröde Phasen, wie beispielsweise die Karbide, stellen der Rissausbreitung nur einen kleinen Widerstand entgegen, da in ihnen ein Energieabbau durch plastische Verformung kaum möglich ist [18]. Aus diesem Grund ist mit zunehmendem Gehalt an Hartphasen grundsätzlich eine Abnahme der Bruchzähigkeit zu erwarten (siehe Abb. 3.12). Weiters ist in der Abbildung 3.12 zu erkennen, dass eine gleichmäßige Hartphasendispersion, unabhängig vom Hartphasentyp und der Hartphasenmenge, eine bessere Bruchzähigkeit ergibt als das Hartphasennetz. Im Hartphasennetz kann sich der Riss entlang der spröden Hartphasen ausbreiten und muss dabei keine Bereiche verhältnismäßig zäher Matrix überwinden. Diese Feststellung verliert aber bei einer sehr harten und entsprechend spröden Matrix ihre Gültigkeit. So hat Broeckmann [17] bei Stählen hoher Härte höhere Bruchzähigkeiten an Netzgefügen als an Dispersionen festgestellt. Er führt dieses Verhalten darauf zurück, dass bei geringer Zähigkeit der Metallmatrix, die Bruchzähigkeit durch die Rissablenkung bestimmt wird.

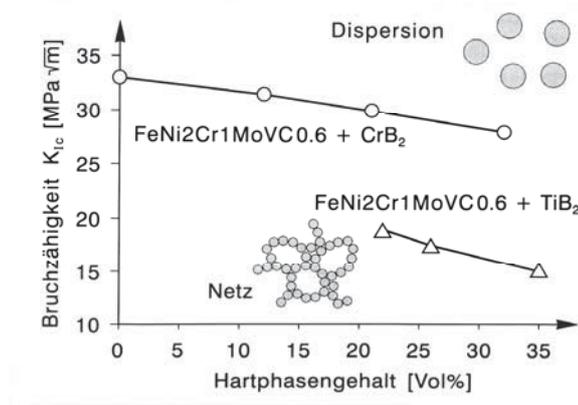


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der Bruchzähigkeit als Funktion des Hartphasengehalts (z. B. Boridgehalt) und ihrer Verteilung [17]

Die Auswirkung der Verteilung und der Größe von Hartphasen auf die Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit zeigt die Abb. 3.13:

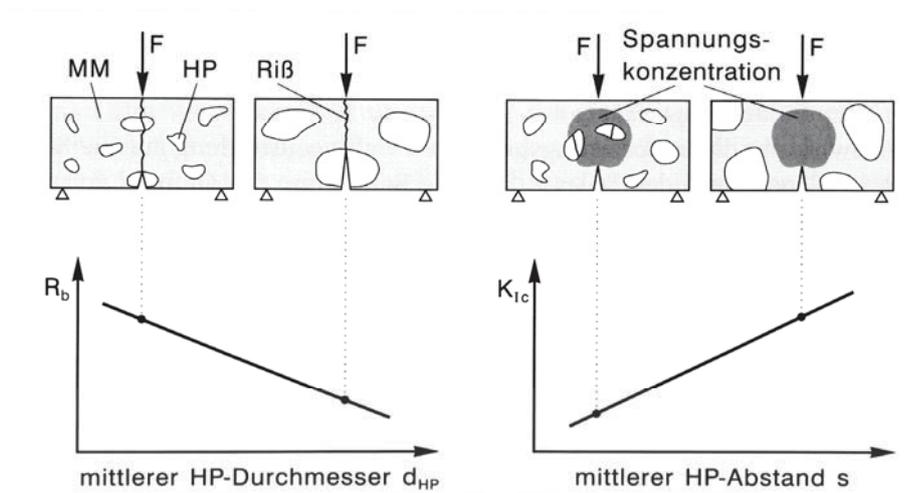


Abb. 3.13: Bruchfestigkeit R_b und Bruchzähigkeit K_{Ic} im Biegeversuch als Funktion von Größe und Abstand von Hartphasen (HP) bei konstantem Volumengehalt [17]

Aus Abb. 3.13 wird ersichtlich, dass grobe Hartphasen bereits bei geringer Belastung brechen und damit die Biegefestigkeit absenken. Im rechten Teilbild zeigt sich, dass durch grobe Hartphasen, im Vergleich zu einer feinen Dispersion mit gleichem Volumengehalt, eine höhere Bruchzähigkeit erzielt werden kann. Das ist darauf zurückzuführen, dass im Fall der großen Hartphasen weniger Teilchen in der

Spannungskonzentration vor der Risspitze brechen oder ablösen und die Rissablenkung zunimmt.

Allgemein können Karbide durch **Spaltung oder Ablösung** der Grenzfläche versagen. In beiden Fällen entsteht ein Mikroriss, der bei weiterer Belastung in die Matrix hinein wächst oder sich als Grenzflächenriss ausbreiten wird [17].

Weitere mögliche **Ausgangspunkte für Mikrorisse** sind:

- die Werkstoffoberfläche (Rauigkeit der Oberfläche bewirkt Kerbwirkung)
- nichtmetallische Einschlüsse (diese haben im Vergleich zu den Karbiden eine schwächere Bindung zur Matrix und lösen sich daher sehr leicht von der Matrix ab)

Fischmeister et al. [58] beschreibt die in Werkzeugstählen bereits bei geringen Lasten auftretende Bildung von unterkritischen Rissen durch **Karbidbruch**. Die schematische Abb. 3.14 zeigt unterkritisches Risswachstum innerhalb von Karbidzeilen, wie sie in schmelzmetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen nach dem Umformen oft auftreten. Ein bereits vorhandener Riss wählt den Weg des geringsten Widerstandes, also den Weg der geringsten Energieumsetzung. Der Riss wird sich daher bevorzugt entlang von Karbidzeilen oder Grenzflächen ausbreiten.

Abb. 3.14 liegt die Vorstellung zugrunde, dass das unterkritische Wachstum des Risses zum Stillstand kommt wenn der Riss in einen Matrixbereich mündet, wo die Ausbildung einer größeren plastischen Zone möglich ist. Diese Vorstellung von der Rissausbildung erklärt die Tatsache, dass die Biegebruchfestigkeiten schmelzmetallurgischer Schnellarbeitsstähle längs und quer zur Walzrichtung unterschiedlich hoch ausfallen [58]. Ergebnisse von Grabner [59], wonach die Biegebruchfestigkeit mit zunehmendem Primärkarbidanteil abnimmt, werden damit ebenfalls verständlich.

Für pulvermetallurgisch hergestellte Schnellarbeitsstähle mit einer homogenen Verteilung kleiner Karbide folgt daraus, dass der Abstand der Karbide zum nächsten Nachbarn, also den Bereich der verhältnismäßig zähen Matrix, den ein Riss bis zum nächsten Karbid bzw. Karbidcluster zurückzulegen hat, einen Einfluss auf die Bruchzähigkeit ausübt. Untersuchungen von Poech et al. [60] belegen, dass im gleichen Werkstoff bei identischem Karbidgehalt kleine Karbide mit entsprechend kleinem mittleren Abstand im Vergleich zu größeren Karbiden und den damit verbundenen großen Karbidabständen zu einer deutlich geringerer Bruchzähigkeit führen (siehe Abb. 3.13). Insbesondere bei geringem Karbidgehalt hat daher die

Zähigkeit der metallischen Matrix zwischen den spröden Hartphasen einen großen Einfluss auf die Bruchzähigkeit des Verbundes.

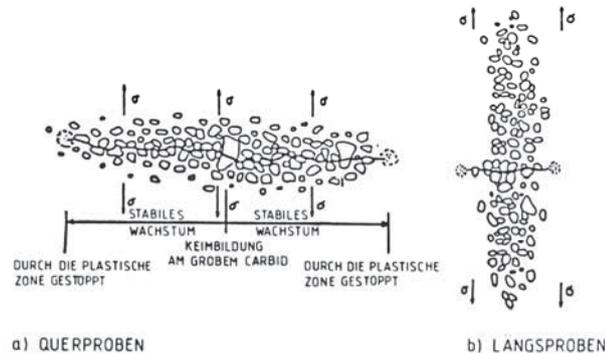


Abb. 3.14: Modell der unterkritischen Rissausbreitung in zeiligen Karbidanordnungen schmelzmetallurgischer Schnellarbeitsstähle [58]

Obwohl die hier gezeigten einfachen Modellvorstellungen von der Rissausbreitung das Prinzip der Zähigkeit der Schnellarbeitsstähle theoretisch gut beschreiben können, gibt es in der Literatur kaum Berechnungsmodelle, die eine Beziehung zwischen mikrostrukturellen Bestandteilen und der Bruchzähigkeit (K_{IC}) des Werkstoffs herstellen. Ein Beispiel aus der Literatur ist die von Hahn und Rosenfield [61] für Aluminiumlegierungen angegebene, halbempirische Beziehung zwischen der Bruchzähigkeit und den Kenngrößen des einachsigen Zugversuchs:

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{0.05 \cdot \varepsilon \cdot n^2 \cdot E \cdot \sigma_{YS}}{3}} \quad (\text{Glg. 3-5})$$

- ε ... Bruchduktilität, bestimmt im Zugversuch aus $\varepsilon = \ln(1/(1-Z))$, wobei Z die Brucheinschnürung im einachsigen Zugversuch darstellt
- n ... Verfestigungsexponent
- E ... Elastizitätsmodul
- σ_{YS} ... Fließspannung

Leskovsěk et al. [57] konnte die Beziehung für die Bruchzähigkeit (Glg. 3-5) unter Berücksichtigung mikrostruktureller Parameter in eine zwar halbempirische, aber seiner Meinung nach für alle Schnellarbeitsstähle näherungsweise gültige Formel für die Bruchzähigkeit verändern:

$$K_{IC} = 1.363 \left(\frac{HRC}{HRC - 53} \right) \left[\sqrt{E \cdot d_p} (f_{carb})^{-(1/6)} (1 + f_{aust}) \right] \quad (\text{Glg. 3-6})$$

HRC ... Härte nach Rockwell C

E ... Elastizitätsmodul [MPa]

d_p ... Abstand zwischen den eutektischen Karbiden (d_p in [m])

f_{carb} ... Volumenanteil unaufgelöster eutektischer Karbide

f_{aust} ... Volumenanteil an Restaustenit

Gleichung 3-6 zeigt sehr gut, dass die Bruchzähigkeit nicht nur von den Werkstoffeigenschaften Härte (in [HRC]) und E-Modul (in [MPa]) beeinflusst wird, sondern auch von verschiedenen mikrostrukturellen Bestandteilen wie:

- dem Abstand zwischen den eutektischen Karbiden (d_p in [m])
- dem Volumenanteil unaufgelöster eutektischer Karbide (f_{carb})
- dem Volumenanteil an Restaustenit (f_{aust})

Die Austenitkorngröße wurde in der Beziehung für die Berechnung der Bruchzähigkeit (Glg. 3-6) nicht berücksichtigt. Eine Erklärung dafür gibt die Abb. 3.15, in der die Bruchzähigkeit gegen das Verhältnis aus Korngröße zu Größe der plastischen Zone dargestellt ist. Die Abbildung zeigt, dass die Bruchzähigkeit mit zunehmender Austenitkorngröße abnimmt. Wird die plastische Zone vor der Risspitze aber kleiner als die Korngröße der ehemaligen Austenitkörner, dann geht der Einfluss der Korngröße auf die gemessene Bruchzähigkeit verloren [57].

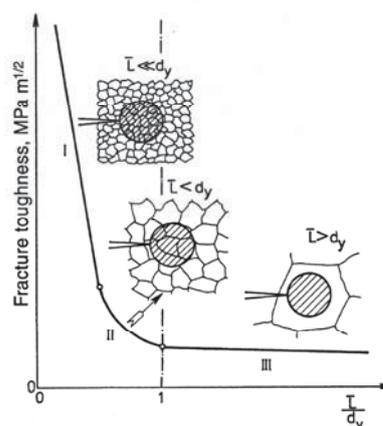


Abb. 3.15: Zusammenhang zwischen der Bruchzähigkeit und dem Verhältnis aus Korndurchmesser (\bar{L}) und Größe der plastischen Zone (d_y) vor der Risspitze [62]

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Ausführungen, dass ein Gefüge frei von Inhomogenitäten (Seigerungen, Einschlüsse usw.) sein soll und dass eine homogene Verteilung großer Karbide mit entsprechend großem Karbidabstand, in Kombination mit einer zähen Matrix, die beste Bruchzähigkeit des Verbundes ergeben sollte. Die höchste Bruchfestigkeit kann bei gleichem Volumengehalt an Hartphasen durch eine feine Dispersion der Karbide erreicht werden. In diesem Fall wird auch das Risiko der direkten instabilen Rissausbreitung, bedingt durch die kleineren Mikrorisse in feinen Hartphasen, verringert.

4 Versuchsablauf

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist das Feststellen, ob die Pulverfraktion einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs S290PM im vergüteten Zustand ausübt. Dabei steht die Untersuchung der Bruchzähigkeit, Zugfestigkeit und das Härte - Anlassverhalten im Mittelpunkt des Interesses. Es wird versucht, eine Beziehung zwischen dem Gefüge und den Eigenschaften herzustellen, um abgeleitet von den mikroskopischen Bestandteilen, Erklärungen für die makroskopischen Ergebnisse der mechanischen Prüfungen geben zu können.

In den folgenden Abschnitten soll, ausgehend vom Ausgangsmaterial, die Probenvorbereitung und -präparation sowie die Durchführung der Experimente näher erklärt werden.

4.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial der Untersuchungen diene das Pulver des Werkstoffs S290PM einer gewöhnlichen Produktionscharge der BÖHLER Edelstahl AG. Dieses durch Verdüsen mit Stickstoff hergestellte Pulver wurde in 6 verschiedene Pulverfraktionen ausgesiebt.

Tabelle 4.1 zeigt die durch Siebanalyse erhaltenen Teilchengrößenklassen und deren Kennzeichnung. Diese Kennzeichnung wird für den gesamten Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit beibehalten.

Tabelle 4.1: Ausgesiebtetes Pulver

Werkstoff	Kennzeichnung	Teilchengrößenklasse
S 290PM	< 56 µm	0 - 56 µm
S 290PM	> 56 µm	56.1 - 75 µm
S 290PM	> 75 µm	75.1 - 125 µm
S 290PM	> 125 µm	125.1 - 212 µm
S 290PM	> 212 µm	212.1 - 355 µm
S 290PM	> 355 µm	355.1 - 500 µm
S 290PM	S290 (Standard)	0 - 500 µm

Um einen Vergleich mit dem Standardwerkstoff herstellen zu können, wurde darüber hinaus das Standardpulver des Werkstoffs S290PM mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 65 μm in die Untersuchung mit einbezogen.

Abb. 4.1 zeigt die Mengenanteile der einzelnen Pulverfraktionen nach dem Aussieben des Standardpulvers (Teilchengrößenklasse 0 – 500 μm):

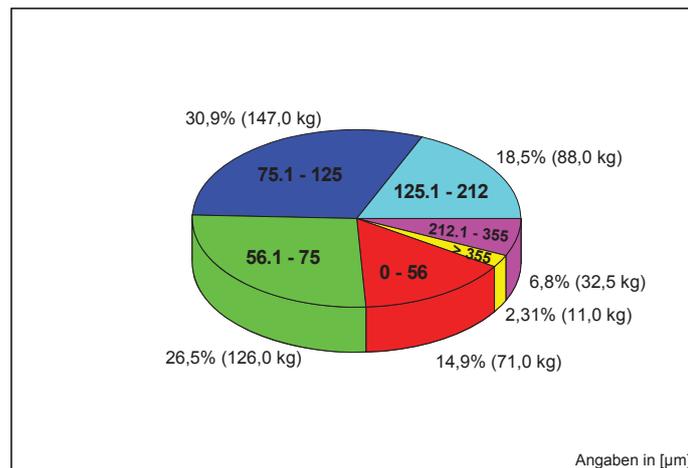


Abb. 4.1: Ergebnisse der Siebanalyse des Standardpulvers (Werkstoff: S290PM, ges. 475.5 kg)

In weiterer Folge wurden die sechs ausgesiebten Pulver sowie das Standardpulver bei einer Temperatur von ca. 1150°C und einem Druck von etwa 1000 bar bei der Firma BÖHLER Edelstahl in Kapfenberg heißisostatisch gepresst. Ein kleiner Teil der durch den HIP - Vorgang kompaktierten Pulver wurde für die Untersuchung des gehipten Zustandes in Form sehr kleiner gehipter Kapseln („Fingerkapseln“, Länge ca. 200 mm) zur Verfügung gestellt (siehe Abb. 4.2).

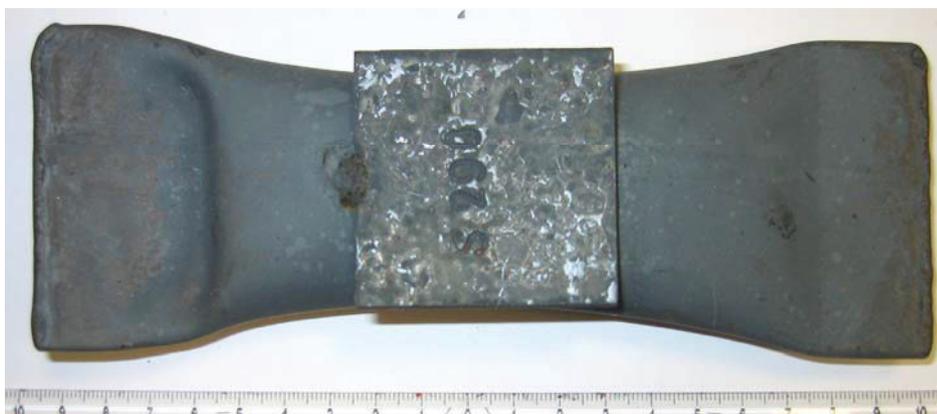


Abb. 4.2: Fingerkapsel (Kleine Kapsel aus Stahlblech, die mit Pulver gefüllt heißisostatisch gepresst wurde)

Der überwiegende Teil der Pulver wurde gemäß Abb. 2.1, wie in der gewöhnlichen Produktion, durch Hipen und Umformen (z.B. Walzen) weiterverarbeitet.

Da vom gehipten Material der Klasse > 355 µm aufgrund der geringen Pulvermenge (siehe Abb. 4.1) für einen Walzvorgang nicht genügend Material zur Verfügung stand, wurde beschlossen einige Teilchengrößenklassen durch Schmieden umzuformen. Damit können zusätzlich verschiedene Umformverfahren hinsichtlich ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften verglichen werden.

Das geschmiedete und das gewalzte Material wurde von BÖHLER in Form von Stäben (Ø 33mm, Länge ca. 2 – 4 m, Härte ~ 38 HRC) im weichgeglühten Zustand zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht des zur Verfügung gestellten Ausgangsmaterials gibt die Tabelle 4.2:

Tabelle 4.2: Stabstähle im weichgeglühten Zustand als Ausgangsmaterial der Probenfertigung (> 355 µm: Ø 22 mm; alle anderen Fraktionen: Ø 33 mm)

Werkstoff/Kennzeichnung	Pulverfraktion	Umformverfahren	Zustand
S290PM / < 56 µm	0 - 56 µm	geschmiedet	weichgeglüht
S290PM / > 56 µm	56.1 - 75 µm	<i>gewalzt</i>	weichgeglüht
S290PM / > 75 µm	75.1 - 125 µm	geschmiedet/ <i>gewalzt</i>	weichgeglüht
S290PM / > 125 µm	125.1 - 212 µm	geschmiedet	weichgeglüht
S290PM / > 212 µm	212.1 - 355 µm	geschmiedet	weichgeglüht
S290PM / > 355 µm	355.1 - 500 µm	geschmiedet	weichgeglüht
S290PM / S290	0 - 500 µm	geschmiedet/ <i>gewalzt</i>	weichgeglüht

4.2 Pulverpräparation

Zur Beurteilung der Pulvermorphologie im **Stereomikroskop** war keine vorangehende Präparation erforderlich. Das Pulver wurde dazu lose auf ein Blatt Papier aufgestreut.

Für die Untersuchung im **Rasterelektronenmikroskop (REM)** musste das Pulver vorher auf Kupferfolie aufgeklebt werden, um eine Kontamination des Detektors zu verhindern. Außerdem wurde die Oberfläche der Pulverteilchen vor der Bildaufnahme mit Gold bedampft.

Die Bestimmung der Teilchendurchmesser aus den so entstandenen Stereomikroskop und REM - Bildern erfolgte mit Hilfe der Bildanalysesoftware AnalySIS 3.0.

Für die Untersuchung der Mikrostruktur des Pulvers war ein vorangehendes Einbetten (siehe Kap. 4.4) erforderlich, um die Pulver anschleifen zu können. Allerdings führte dieses Verfahren zunächst nicht zum Erfolg, da das feine Pulver stark zur Agglomeration neigte. Das Problem konnte bei den Pulverfraktionen $\geq 125 \mu\text{m}$ mit einem vorangehenden Durchmischen des Pulvers mit Einbettmittel und einem Aufstreuen dieses Gemenges auf den Stempel der Einbettpresse behoben werden. Bei den Pulverfraktionen $< 125 \mu\text{m}$ entstanden trotz guter Durchmischung mit Einbettmittel während des Einbettprozesses bei 180°C Pulveragglomerate an der Oberfläche, die eine weitere Präparation der Oberfläche unmöglich machten. Bei diesen Pulvern wurde somit wie folgt verfahren: Aus einem Blatt Papier wurde ein Kreis ausgeschnitten (Durchmesser etwas kleiner als der Schliffdurchmesser) und mittig etwas Klebstoff aufgebracht. Auf diesem wurde eine Schicht Pulver möglichst gleichmäßig verteilt. Dieses Blatt Papier mit dem aufgeklebten Pulver wurde anschließend mit dem Pulver nach oben in die Einbettpresse gelegt und die empfohlene Menge Einbettmittel (30 mL „Polyfast“) nachgeleert.

Bei den Schliffen der Pulverfraktionen $< 125 \mu\text{m}$ wurde danach das Papier, das nach dem Einbetten nach oben zeigte mit SiC -Nassschleifpapier (Körnung 500) abgeschliffen. Das nun zum Vorschein kommende Pulver wurde mit 800-er und 1200-er SiC - Nassschleifpapier leicht angeschliffen und danach mit Diamant - Suspension ($3 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$) poliert. Mit den Pulverfraktionen, die ohne aufkleben auf Papier eingebettet werden konnten, wurde analog verfahren.

4.3 Gefüge und Phasenanalyse

Die unterschiedlichen Karbidtypen unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, sodass bei allen Untersuchungen eine eindeutige Unterscheidung der Karbide im Rasterelektronenmikroskop ohne vorangehende Ätzung möglich war. Der hohe Legierungsgehalt sorgt für ausreichenden Kontrast.

Die Identifikation der Karbide anhand ihres Grauwertes im Rasterelektronenmikroskop (REM) ist aber auch mit einer gewissen Erfahrung nicht ohne weiteres möglich, da die chemische Zusammensetzung identischer Karbidtypen, in Abhängigkeit von der Stahlsorte in gewissen Grenzen schwankt. Die Bestimmung der Karbidtypen wurde daher mit den Methoden der **energiedispersiven Röntgenanalyse** (EDX) im REM und der **Röntgendiffraktometrie** (XRD) abgesichert. Zum Einsatz kam dabei ein Röntgendiffraktometer der Firma *Bruker* Typ „AXS D8 Discover“ (bei Verwendung von $\text{CrK}\alpha$ Strahlung) und „AXS D8 Advance“ (bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ Strahlung).

Die XRD - Analyse hat den Nachteil eines minimal nachweisbaren Phasengehalts von etwa zwei Volumsprozent [63]. Dafür birgt die energiedispersive Röntgenanalyse die Gefahr, bei sehr kleinen Karbiden die umliegende Matrix mit anzuregen und so das Ergebnis zu verfälschen.

4.4 Mikroskopie

Für lichtmikroskopische Untersuchungen stand ein Mikroskop der Marke *Reichert-Jung*, Typ Polyvar MET mit direkter Verbindung zur Auswertesoftware AnalySIS 3.0 zur Verfügung. Die Gefügebilder wurden auf einem Rasterelektronenmikroskop der Marke *Zeiss* Typ EVO 50 aufgenommen.

Alle Proben für die REM Untersuchungen wurden mit einer Warmeinbettpresse der Firma *Struers* (LaboPress-3) in eine elektrisch leitende Einbettmasse (Polyfast) entsprechend der Empfehlung des Herstellers bei 180°C warm eingebettet. Mit Ausnahme der Korngrößenbestimmung wurden alle Gefügebilder an nicht geätzten Schlifflagen aufgenommen.

Es ist zu beachten, dass durch das Anschleifen der Pulverteilchen im Schliffbild nur Anschnittflächen sichtbar sind, die keine Flächen größter Ausdehnung darstellen.

Für die mit der Software AnalySIS 3.0 ermittelte Karbidgröße wird jeweils der mittlere Durchmesser eines Objekts angegeben. Mehrere Karbide des gleichen Typs, die im Gefügebild direkt aneinander liegen, oder nur einige Bildpunkte voneinander getrennt sind, können nur als ein Objekt detektiert werden. Das Objekt stellt dann einen Karbidcluster aus gleichartigen Karbiden dar.

4.5 Probenherstellung und Wärmebehandlung

4.5.1 Härtedummys

Für die Bestimmung der Härte - Anlasskurven wurden vom gewalzten bzw. geschmiedeten Stabstahl mit Durchmesser 33 und 22 mm (Zustand: weichgeglüht), Zylinder der Höhe 12 mm abgeschnitten. Um die Wärmeeinbringung so gering wie möglich zu halten, wurden die Schnitte mit einer wassergekühlten Bandsäge durchgeführt. Die Probennahme erfolgte nicht im Anfangs- oder Endbereich der geschmiedeten Stäbe, um eventuelle Einflüsse des Anstichs und Abstichs zu vermeiden. Danach wurden die Zylinder planparallel geschliffen und geviertelt. Die Kennzeichnung der Proben erfolgte durch Stempeln, wobei folgendes Buchstaben-Zahlen-Schema verwendet wurde: Der 1. Buchstabe kennzeichnet die Pulverfraktion, der 2. die Härtetemperatur und die nachfolgende Ziffer die entsprechende

Anlasstemperatur (siehe Tabelle 4.3). Proben der gewalzten Stäbe enthalten zusätzlich (als 3. Buchstaben) ein W.

Tabelle 4.3: Kennzeichnung der Proben für die Bestimmung der Härte - Anlasskurven
(Anmerkung: B1...Buchstabe 1, B2...Buchstabe 2, B3...Buchstabe 3)

B1	Bedeutung	B2	Bedeutung	B3	Bedeutung	Ziffer	Bedeutung
	Pulverfraktion [µm]		Härtetemperatur [°C]		Umformung		Anlasstemperatur [°C]
A	< 56	A	1130	fehlt	geschmiedet	1	480
B	> 56	B	1190	W	gewalzt	2	500
C	> 75					3	520
D	> 125					4	540
E	> 212					5	560
F	> 355					6	580
G	S290					7	600
H	S290 ung.						

Die Wärmebehandlung der geviertelten Proben (Härtedummys) erfolgte nach dem in Kap. 3.4 gezeigten Prinzip: Die Proben wurden im Vakuumofen des Material Center Leoben Forschung GmbH (MCL) austenitisiert, abgeschreckt und anschließend 3-mal für 2 Stunden bei verschiedenen Temperaturen (unter Luftatmosphäre) angelassen. Das Anlassen wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung in Laboröfen des Typs *Nabertherm* N11/HR durchgeführt.

Die **Austenitisierungstemperatur** betrug für die Hälfte der Proben 1130°C (Haltezeit ca. 8 min) und für die andere Hälfte 1190°C (Haltezeit ca. 3 min). Der gesamte Härteprozess wurde exakt nach den empfohlenen Vorgaben der Firma BÖHLER für den Werkstoff S290PM durchgeführt.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die realen Temperatur - Zeit Verläufe der Proben beim Härtevorgang:

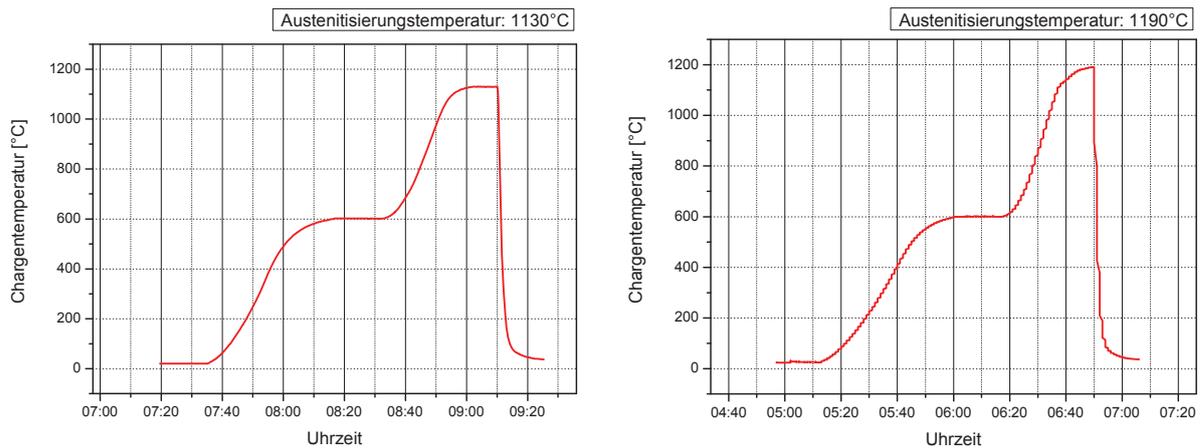


Abb. 4.3: Temperatur Zeit - Verlauf des Härtevorganges am Vakuumofen des MCL

Das **Abschrecken** nach dem Halten auf Härtetemperatur erfolgte mit Stickstoff. Dadurch konnte eine vergleichbare Abkühlgeschwindigkeit wie bei Ölbadabschreckung erreicht werden (Abkühlgeschwindigkeit $\lambda = 0.2 - 0.3$). Beim **Anlassen** wurde die Anlasstemperatur zwischen 480°C und 600°C in 20°C Schritten variiert. Wie für Schnellarbeitsstähle üblich bestand jeder einzelne Anlassvorgang aus 3 mal 2 Stunden Anlassen bei gleicher Temperatur. Zwischen den einzelnen Anlasszyklen wurden die Proben durch Luftabkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abschließend wurde die, trotz der Verwendung von Härtefolie, vorhandene Oxidschicht an der Oberfläche durch Schleifen entfernt, um die Härtemessung nicht durch diese an Kohlenstoff verarmte Zone zu beeinflussen.

Das Ziel der Bestimmung der Härte - Anlasskurven bestand auch darin die Wärmebehandlung der Zug- und K_{IC} - Proben festzulegen.

4.6 Zugversuche

Zugversuche ermöglichen die Prüfung der Schnellarbeitsstähle hinsichtlich ihrer Festigkeit. Gegenüber dem oft zur Prüfung der Festigkeit eingesetzten Biegeversuchs haben sie den Vorteil, dass neben der Spannungs- Dehnungs- Kurve, weitere Eigenschaften wie E-Modul, Fließspannung, Gleichmaßdehnung und Bruchdehnung bestimmt werden können. Diese Kennwerte erlauben auch Aussagen über die Duktilität und das Bruchverhalten der Stähle. Allerdings ist die Anwendung des einachsigen Zugversuchs bei hochfesten Werkstoffen, trotz der Verwendung von Kugelkopfproben, äußerst schwierig. Diese Problematik wird im Anschluss an die Ergebnisse des Zugversuchs im Diskussionsteil (Kap. 6.2.1) behandelt.

Die Zugversuche wurden auf einer Universalzugprüfmaschine des Typs *Zwick UPM 1485* durchgeführt. Die Messung der Dehnung erfolgte über optische Video-Extensiometer. Pro Pulverfraktion wurden je drei Zugproben geprüft und als Zugfestigkeit ein Mittelwert der drei Messungen angegeben.

4.6.1 Zugproben

Die mechanischen Eigenschaften der Schnellarbeitsstähle können aufgrund ihrer hohen Härte und geringen Duktilität im wärmebehandelten Zustand nicht sinnvoll mit Standard - Zugproben geprüft werden. Spröde Materialien sind empfindlich gegen Spannungs- und Dehnungskonzentrationen, da hier lokale Spannungsspitzen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden können. Das führt dazu, dass lokale Spannungen oder Dehnungen eine Erfüllung des Bruchkriteriums bei geringerer Gesamtspannung bewirken und damit zu einem frühzeitigen Bruch führen [4].

Für die Zugprüfungen wurden deshalb so genannte Kugelkopfproben verwendet, deren Form durch Finite-Elemente-Simulationen auf eine Minimierung der Spannungskonzentrationen hin optimiert wurde. Die Form einer derartigen Zugprobe zeigt Abbildung 4.4. Die hier gezeigte Probengeometrie mit elliptischen Übergängen wurde von Lackner [64] entwickelt.



Abb. 4.4: Kugelkopfprobe für die Zugprüfung

Die Kugelkopfproben wurden direkt aus dem Stabstahl im weichgeglühten Zustand herausgedreht. Die verwendeten Proben haben in der Mitte einen Durchmesser von 6 mm und eine Messlänge von 40 mm.

Nach der Fertigung der Proben auf Vormaß und dem Härten (Austenitisierungstemperatur 1190°C) folgte die Fertigung auf Endabmessung und abschließend eine Anlassbehandlung gemäß Kap. 3.4.3.

Das Härten erfolgte im Vakuumofen des MCL mit anschließendem Abschrecken in Stickstoff. Um die Anzahl der Proben überschaubar zu halten wurde auf Probenserien mit unterschiedlicher Härtetemperatur verzichtet. Die Wahl der Härtetemperatur von 1190°C liegt darin begründet, dass diese Wärmebehandlung für den Haupteinsatzbereich des S290PM, den Schneidapplikationen, typisch ist.

Nach dem Härten wurden alle Proben 3 mal 2h bei einer Temperatur von 560°C angelassen. Diese Temperatur wurde erst nach der Bestimmung der Härte - Anlasskurven (Kap. 5.4) zur Erreichung einer Zielhärte von 69 HRC festgelegt. Eine Anlassstemperatur von 560°C gilt bei Schnellarbeitsstählen auch als die minimale Temperatur, die zur Vermeidung von Restaustenit und zur Erreichung ausreichender Zähigkeit empfohlen wird [10].

Bei den Zugproben der Charge > 355 µm traten bereits beim Härteprozess Risse im Kopfbereich auf. Eine Farbeindringprüfung zeigte, dass die Härterisse an Stellen ausgingen, wo die Stahlkapsel durch die Bearbeitung nicht entfernt wurde. Im Fall der Klasse > 355 µm konnte die Stahlkapsel aufgrund des kleineren Durchmessers des Ausgangsmaterials (Ø 22mm) nicht entfernt werden. Der Grund dafür ist, dass für die Zugproben ein Kopfdurchmesser von 22 mm erforderlich ist. Die Zugproben der Pulverklasse > 355 µm wurden daher aufgrund ihrer Härterisse verworfen.

Alle Zugproben welche aus dem Halbzeug mit größerem Durchmesser (Ø 33 mm) gefertigt wurden, waren optisch rissfrei.

4.7 K_{IC} – Prüfung

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit für den ebenen Dehnungszustand (plain-strain fracture toughness), ausgedrückt als K_{IC} - Wert, erfolgte in Anlehnung an die Norm ASTM E399-97. Ausnahmen davon stellen die Ermüdungsrisseinbringung und Probengeometrie dar (siehe dazu Kap. 4.7.1). Nach der Risseinbringung erfolgte das Brechen der Probe unter 3-Punktbiegung mit gleichzeitiger Messung der Kerbaufweitung durch einen Metallclip. Mit dem Metallclip ist nämlich die Messtechnik verbunden, die es erlaubt, die Aufweitung der Kerbe am Computer auszuwerten. 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/mm² aus Voruntersuchungen, die von der Firma BÖHLER durchgeführt wurden, angenommen. Das war notwendig,

da im Zugversuch alle Proben vor dem Erreichen der tatsächlichen Festigkeit gebrochen sind und eine Angabe der Streckgrenze aufgrund der fehlenden Plastifizierung nicht möglich war (siehe Kap. 5.6).

4.7.1 K_{IC} - Proben

Bei den Proben für die Bestimmung der Bruchzähigkeit handelt es sich um einseitig gekerbte 3-Punktbiegeproben mit den Abmessungen $6 \times 12 \times 70 \text{ mm}^3$ (B x W x L). Die Proben wurden aus dem weichgeglühten Halbzeug gefertigt. Pro Pulverfraktion standen jeweils 5 K_{IC} - Proben zur Verfügung.

Die Risseinbringung erfolgte durch:

1. Einbringen der Vorkerbe durch Erodieren
2. Einbringen eines Ermüdungsanrisses durch Druckanschwingen

Das Druckanschwingen erfolgte auf einer elektrodynamischen Prüfmaschine der Firma (RUMUL) am MCL. Beim Anschwingen hat sich eine Spannungsintensitätsschwingbreite von 100 MPa als zielführend für die Rissentstehung erwiesen.

Die Wärmebehandlung der K_{IC} - Proben unterscheidet sich nicht von jener der Zugproben: die Austenitisierungstemperatur beträgt 1190°C (Haltezeit ca. 3 min) mit anschließendem Abschrecken mit Stickstoff ($\lambda = 0.2 - 0.3$). Der abschließende Anlassprozess besteht aus dreimaligem Anlassen bei 560°C , zur Erreichung einer Zielhärte von 69 HRC. Die Zielhärte wurde innerhalb unvermeidbarer Schwankungen durch die Temperaturunterschiede der Öfen von allen Proben erreicht.

Um die Anzahl der Proben überschaubar zu halten wurde genauso wie bei den Zugproben (vgl. 4.6.1) auf eine zweite Härtetemperatur (1130°C) verzichtet.

4.8 Härtemessung

Sämtliche Härtemessungen wurden auf einem Härtemessgerät der Marke *EMCO Test*, Typ M4R-075, mit der Methode nach Rockwell C und einer Prüflast von 150 kg durchgeführt.

Alle Härtewerte wurden als Mittelwert aus mindestens drei Eindrücken bestimmt. Verfahrensbedingt wird die Makrohärte, eine Mischhärte aus Matrix und Hartphasen, gemessen. Für die Bestimmung der Härte - Anlasskurven wurden Mittelwerte aus 4 bis 5 Eindrücken angegeben. Eine wichtige Voraussetzung für eine gültige Härtemessung ist, dass das Gebiet der plastischen Verformung repräsentativ für die

Probe ist. Aufgrund der sehr homogenen Verteilung der Karbide in pulvermetallurgischen Schnellarbeitsstählen kann diese Bedingung als weitgehend erfüllt betrachtet werden.

4.9 Computertomographie

Das Prinzip der Computertomographie basiert auf der Durchstrahlung von Prüfobjekten mit Röntgenstrahlung (= kurzwellige elektromagnetische Strahlung). Die Röntgenstrahlen, die durch das Untersuchungsobjekt gelangen werden von mehreren Detektoren gleichzeitig aufgezeichnet. Durch eine Registrierung der Intensitätsverteilung nach der Durchstrahlung wird eine schattenrissartige Abbildung der Dicken- und Dichteverteilung erreicht. Viele aus verschiedenen Richtungen aufgenommene Röntgenaufnahmen eines Objekts können dann per Computer zu einem dreidimensionalen Objekt zusammengesetzt werden. Dadurch kann die Computertomographie zum Nachweis von Werkstoffinhomogenitäten abweichender Dichte (z.B. Poren oder Lunker) oder abweichender Zusammensetzung (z.B. Fremdeinschlüsse) angewandt werden [65].

Die Computertomographie wurde am österreichischen Gießereinstitut (ÖGI) in Leoben durchgeführt. Die Messung erfolgte auf einem Flächendetektor (siehe Abb. 4.5) der Marke *Phoenix|X-ray*, Typ *v|tome|x c 240D*, mit einer 240 kV Mikrofocus-Röntgenröhre. Im Allgemeinen wird bei diesem Verfahren am ÖGI eine Detailerkennbarkeit von $> 20 \mu\text{m}$ erreicht [66].

Flächendetektor:

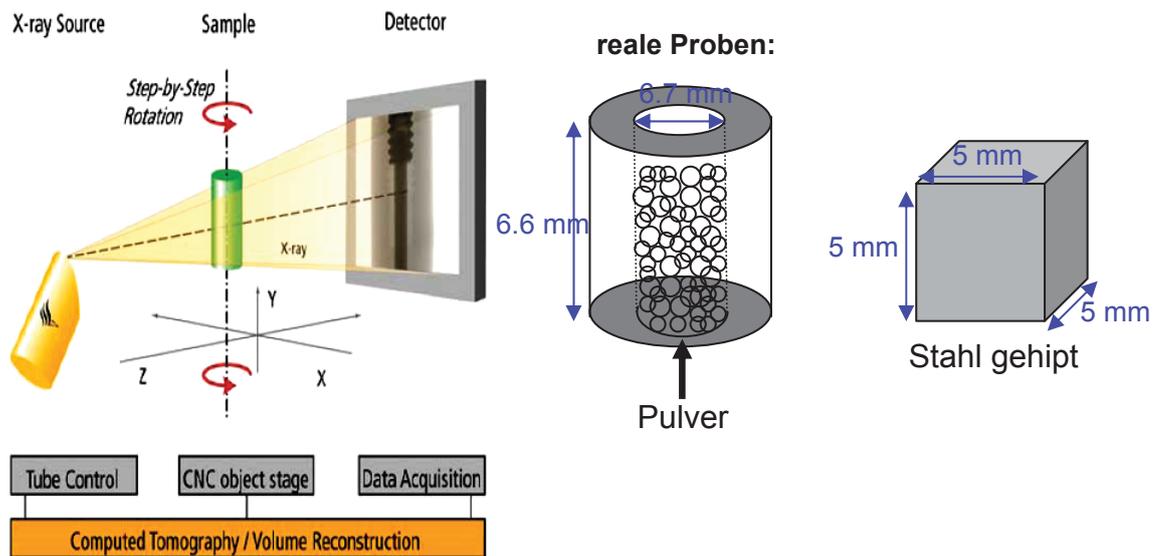


Abb. 4.5: Prinzip der Computertomographie (Flächendetektor) und die verwendeten Proben: S290PM Standardpulver und gehiptes Material [66]

Als Untersuchungsobjekte für die Computertomographie dienen das Pulver des Werkstoffs S290PM (Standardpulver 0 – 500 μm), welches in einen Styroporzylinder gefüllt wurde, und eine gehipte Probe mit einem Volumen von ca. 5 mm^3 (siehe Abb. 4.5). Zusätzlich zu zweidimensionalen Aufnahmen in verschiedenen Ebenen wurden sowohl vom Standardpulver als auch vom gehipten Zustand einige Schichtfilme aufgezeichnet. Im Fall des Standardpulvers wurde dabei eine Pulversäule von 6.6 mm Höhe in verschiedenen Ebenen (Axial, Saggital, Frontal) durchlaufen.

Die Untersuchung wurde mit dem Ziel durchgeführt, quantitative Aussagen über die Porosität im Pulver zu gewinnen und den gehipten Stahl auf Inhomogenitäten (Poren, nichtmetallische Einschlüsse usw.) zu untersuchen.

5 Ergebnisse

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der in Kap. 4 besprochenen Untersuchungsmethoden dargestellt. Die Reihenfolge der Ergebnisse entspricht dem Produktionsablauf vom Pulver bis hin zum vergüteten Stahl (siehe Abb. 2.1). Den Abschluss des 5. Kapitels bilden die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen.

5.1 Verdüstetes Pulver

Das Prinzip der Gas - Verdüsung besteht darin, dass eine Schmelze mit der dem Endprodukt entsprechenden chemischen Zusammensetzung von strömenden komprimierten Gasen in Tröpfchen zerteilt wird, die mit oder ohne zusätzliche Kühlmittel im Zerteilungsmedium rasch erstarren [28].

5.1.1 Morphologie

Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen eine stereomikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des ausgesiebten Pulvers des Werkstoffs S290PM. Details zur Probenvorbereitung und Pulverkennzeichnung finden sich in Kap. 4.1 und 4.2.

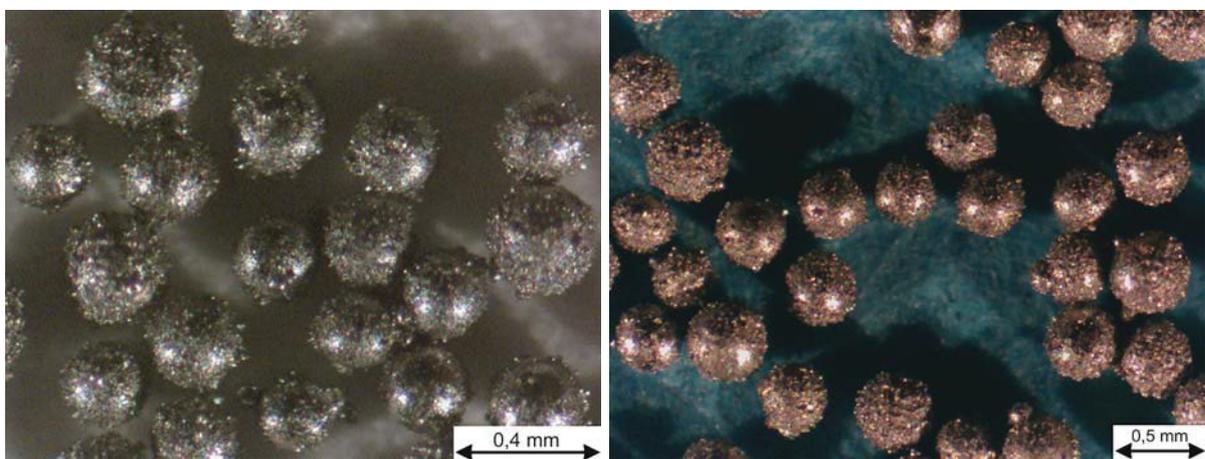


Abb. 5.1: Verdüstetes Pulver, Werkstoff S290PM (links: Pulverfraktion > 212 μm ; rechts: Pulverfraktion > 355 μm)

Aus Abb. 5.1 und 5.2 ist ersichtlich, dass das durch Verdüsen mit Gas (Stickstoff) hergestellte Pulver aus einzelnen überwiegend kugeligen Pulverteilchen besteht. Die Energie für die blitzartige Kugelbildung vor der Erstarrung stammt aus dem Energiegewinn durch Minimierung der Oberflächenenergie.

Es ist in Abb. 5.1 außerdem zu erkennen, dass die Oberfläche der Pulverkugeln nicht glatt ist. Wie aus den REM - Bildern (Abb. 5.2) besser ersichtlich ist, handelt es sich bei der vermeintlich rauen Oberfläche um kleinere Pulverteilchen, die an der Oberfläche größerer Pulverkugeln angehaftet sind. Diese so genannten "Satelliten", die bei Verdünnungsprozessen häufig beobachtet werden, entstehen durch Zusammenstöße zwischen Teilchen während der Flugphase in der Erstarrungszone der Verdünnungskammer [30,33]. Trifft ein bereits erstarrtes Pulverteilchen auf ein teilweise schmelzflüssiges Teilchen, entsteht ein Satellit. Die genauen Ursachen und Prozessbedingungen die zur Satellitenbildung führen sind aber noch weitgehend unklar [67].

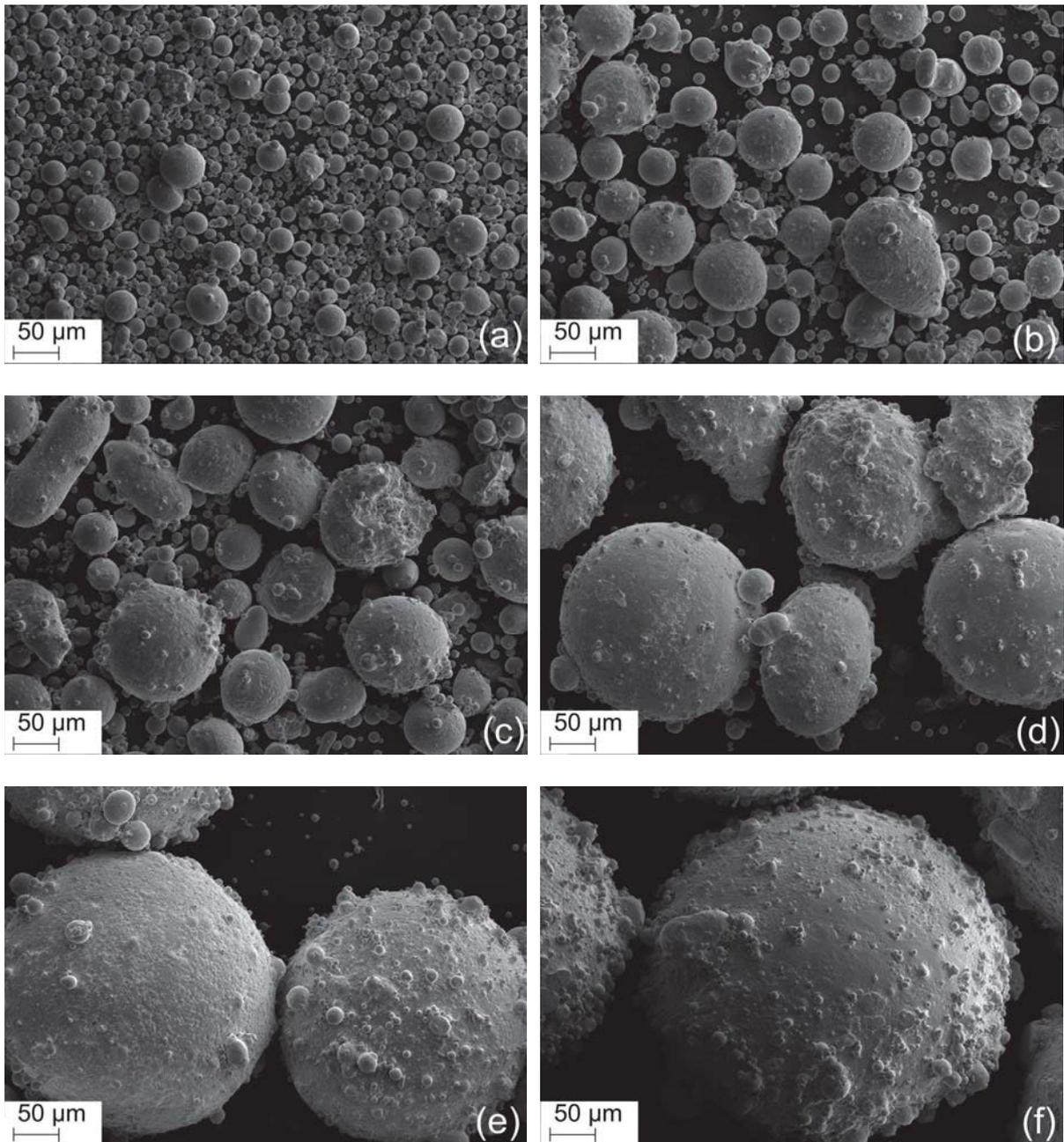


Abb. 5.2: REM - Bilder der ausgesiebten Pulverfraktionen: a) $< 56 \mu\text{m}$, b) $> 56 \mu\text{m}$, c) $> 75 \mu\text{m}$, d) $> 125 \mu\text{m}$, e) $> 212 \mu\text{m}$, f) $> 355 \mu\text{m}$

Die REM - Bilder (Abb. 5.2) bestätigen die überwiegend kugelige Form der Pulverteilchen. Darüber hinaus können folgende Aussagen getroffen werden:

- Das feinste Pulver (< 56 µm) weist kaum Satelliten auf, denn es gibt keine Teilchen die noch schneller erstarren
- Einige Teilchen wurden durch Zusammenstöße stark deformiert
- Im Hintergrund der einzelnen Aufnahmen sind teilweise viele Teilchen sichtbar, deren Abmessungen weit unter dem der angegebenen Teilchengrößenklasse liegen

Um die Größenverhältnisse zu klären, wurden aus Abb. 5.1 und 5.2 sowie weiteren hier nicht gezeigten Aufnahmen die Teilchendurchmesser mit der Software AnalySIS bestimmt. Von jeder Pulverfraktion wurden mindestens 50 Teilchen vermessen und ein Mittelwert gebildet. Die Mittelwerte der Teilchendurchmesser der jeweiligen Pulverfraktion zeigt Tabelle 5.1:

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Teilchendurchmesserbestimmung mit AnalySIS (Die Werte in Klammer sind Messwerte aus stereomikroskopischen Bildern)

Probe	Bez.	Teilchengrößenklasse [µm]	Mittelwert [µm]	Standardabw. [µm]	Teilchen in Fraktion [%]
1	< 56	0 - 56	15 (-)	11 (-)	100 (-)
2	> 56	56.1 - 75	38 (-)	30 (-)	13 (-)
3	> 75	75.1 - 125	52 (-)	43 (-)	20 (-)
4	> 125	125.1 - 212	178 (-)	25 (-)	94 (-)
5	> 212	212.1 - 355	293 (270)	27 (43)	100 (90)
6	> 355	355.1 - 500	409 (426)	40 (40)	93 (91)

Wie Tabelle 5.1 zeigt, liegen die Teilchendurchmesser der Proben 2 und 3 (> 56 µm und > 75 µm) außerhalb der durch die Maschenweite der Siebe vorgegebenen Teilchengrößenklassen. Bei Betrachtung der Mittelwerte der Teilchendurchmesser von Probe 2 und 3 wird klar, dass der überwiegende Teil der Pulverteilchen dieser Teilchengrößenklassen wesentlich kleiner als angegeben sein muss. So lagen bei Probe 3 nur 20 % der vermessenen Teilchen innerhalb der angegebenen Teilchengrößenklasse (75.1 – 125 µm), bei Probe 2 waren es nur 13 %. Bei den anderen Pulverproben (1, 4, 5, 6) lagen die Teilchendurchmesser zu einem überwiegenden Teil innerhalb des angegebenen Bereichs (93 – 100 %).

Sehr kleine Teilchen, bei denen es sich offensichtlich um abgebrochene Satelliten handelt, welche auch bei den größeren Pulverteilchen im Hintergrund sichtbar sind, wurden nicht in die Auswertung miteinbezogen. Überlegungen, wonach es sich auch

bei den Proben 2 und 3 bei den zu kleinen Teilchen um abgebrochene Satelliten handeln könnte, sind nicht haltbar. Dazu ist der Anteil an kleinen Teilchen und ihre Abmessungen im Vergleich zu den Pulverteilchen richtiger Größe zu hoch.

Überraschenderweise wurde der angegebene Teilchengößenbereich bei Probe 2 und 3 nach unten und oben überschritten, was auf einen fehlerhaften Aussiebprozess schließen lässt.

Dieses Ergebnis muss daher in weiterer Folge bei der Interpretation des Einflusses der Pulverfraktionen auf die mechanischen Eigenschaften berücksichtigt werden.

5.1.2 Pulveroberfläche

Wie bereits in Kap. 3.2.2 im Literaturteil dargestellt wurde, führt eine Oxidschichtbelegung der Pulverteilchen unweigerlich zu Fehlstellen im Endprodukt. Es ist daher wichtig die Ursachen für die Entstehung der Oxidschichten zu kennen, um Fehler im Produktionsprozess zu vermeiden.

Mögliche Ursachen für erhöhte Sauerstoffgehalte in gasverdünsten Pulvern, die zur Oxidschichtbildung führen, sind allgemein [26]:

- Sauerstoff in der Schmelze (führt zu endogenen Einschlüssen)
- Sauerstoff in der Verdüskammer vor dem Beginn des Verdüskungsprozesses (führt zu Oxidschichten an der Pulverteilchenoberfläche)
- Sauerstoff im Verdüskungs gas
- Kontamination des Pulvers mit Sauerstoff bei der Weiterverarbeitung des Pulvers nach dem Verdüsen

In der Literatur gibt es nur wenige Studien über den Zeitpunkt der Bildung und der Stabilität von Oxidschichten gasverdünster Pulver. Eine Untersuchung von Oxidschichten [68] zeigte, dass für die in dieser Studie untersuchten Pulver (CA 304SS, FE 40Ni) der Oxidfilm sehr stabil ist und sich bei Kontakt des Pulvers an der Atmosphäre nicht verändert. Daraus folgt, dass der Oxidfilm bereits während der Verdüskung und nicht erst bei der nachfolgenden Handhabung des Pulvers entsteht.

Da im gewöhnlichen Produktionsprozess der Firma BÖHLER nur ein Teil des Stahlpulvers für kurze Zeit mit der Atmosphäre in Berührung kommt (überwiegend abgeschlossener Prozess), kann in der Regel von oxidschichtfreien Teilchen ausgegangen werden. Im Gegensatz zum herkömmlichen Produktionsprozess, wurde das Pulver hier durch das Aussieben, während der Lagerung und der

Präparation für lange Zeit mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Daher kann über den Zustand des Pulvers im regulären Produktionsprozess mit dem hier vorliegenden Pulver keine Aussage gemacht werden.

Eine Untersuchung der Pulverteilchenoberfläche auf Oxidschichtbelegung ist aufgrund der geringen Dicken derartiger Schichten äußerst schwierig. Auch wenn Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschicht mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder Auger - Elektronenspektroskopie (AES) grundsätzlich möglich sind, wurden diese Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Dafür wurde der Versuch unternommen, Sauerstoff an der Oberfläche der ausgesiebten Pulverteilchen mittels einer EDX - Analyse im Rasterelektronenmikroskop zu detektieren, um Aussagen über eine mögliche Oxidschichtbelegung zu gewinnen. Da kein Sauerstoff festgestellt wurde, konnte kein Beweis für eine Oxidschichtbelegung gefunden werden.

Es muss aber trotzdem davon ausgegangen werden, dass die große spezifische Oberfläche der hier untersuchten Pulverteilchen, in Kontakt mit dem Atmosphärensauerstoff reagiert, und dass diese Reaktion zu einer zumindest sehr dünnen Oxidschicht an der Oberfläche führt.

5.1.3 Gefüge

Um die Mikrostruktur der Pulverteilchen charakterisieren zu können wurden die verschiedenen Pulverfraktionen entsprechend Kap. 4.2 eingebettet und angeschliffen. Abb. 5.3 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der auf diese Weise erhaltenen Pulverteilchen.

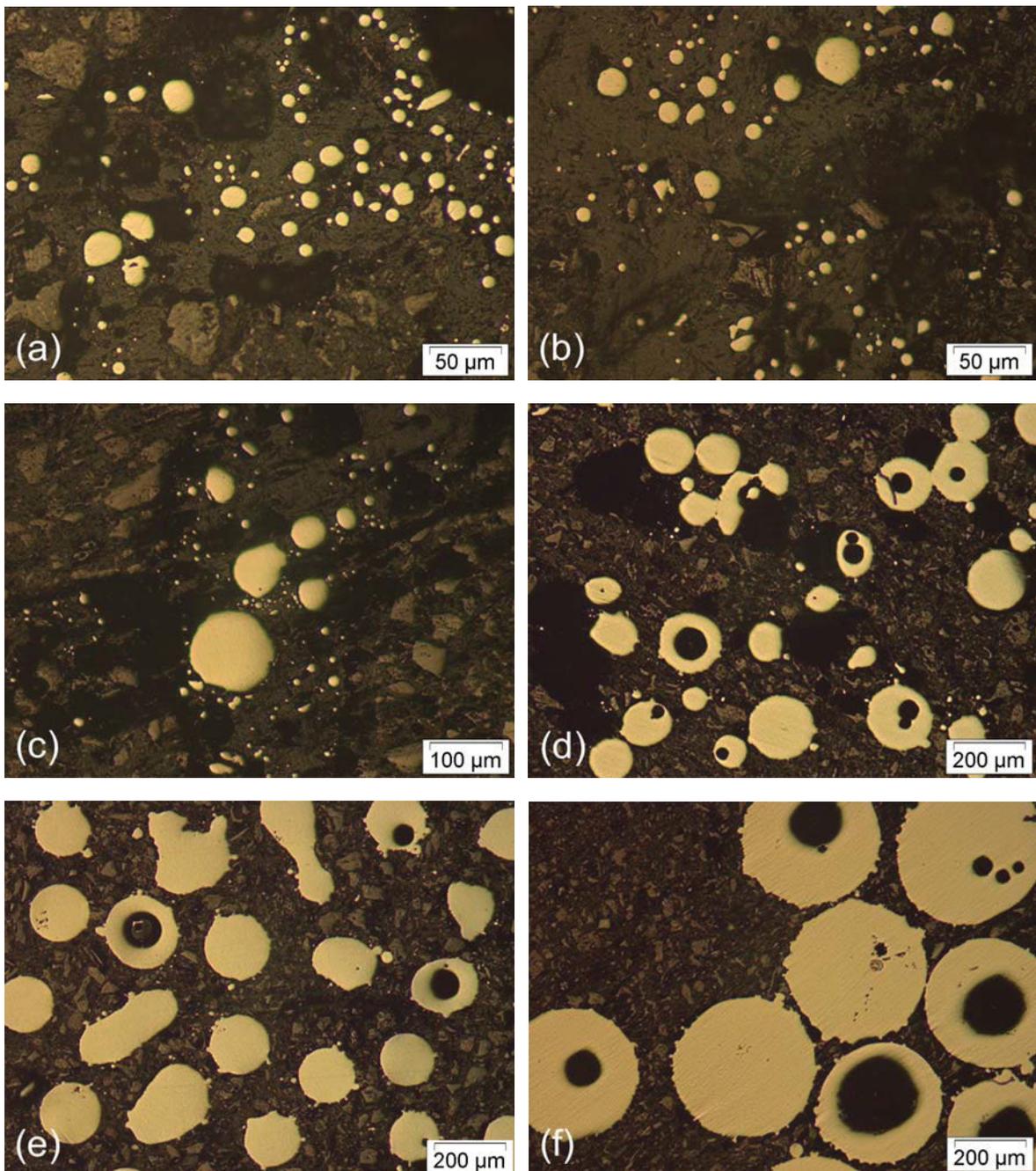


Abb. 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Pulverschleife: a) $< 56 \mu\text{m}$, b) $> 56 \mu\text{m}$, c) $> 75 \mu\text{m}$, d) $> 125 \mu\text{m}$, e) $> 212 \mu\text{m}$, f) $> 355 \mu\text{m}$

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der angeschliffenen Pulverteilchen zeigen anhand der dunklen Kreisquerschnitte, dass viele Pulverkugeln Poren enthalten. Es handelt sich dabei um geschlossene Porosität, da keine Verbindung mit der Oberfläche besteht. Viele andere Pulverteilchen scheinen hingegen frei von Porosität zu sein. Während im feinsten Pulver ($< 56 \mu\text{m}$) praktisch keine Poren gefunden wurden, nimmt die Anzahl der Partikel mit Poren und die Porengröße mit zunehmendem Pulverdurchmesser zu. Diese aus unzähligen Lichtmikroskop Bildern gewonnene qualitative Aussage wurde auch visuell anhand eines Computertomographie - Schichtfilms, welcher mit dem in Kap. 4.9 beschriebenen Versuchsaufbau entstanden ist, bestätigt. Eine genauere Quantifizierung der Porosität war aber aufgrund der für das sehr feine Pulver zu geringe Nachweisgrenze von über $20 \mu\text{m}$ durch dieses Verfahren nicht möglich.

Eine genaue Betrachtung der Poren und ihrer Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt, dass die Poren, wie anhand der kreisrunden dunklen Querschnitte der lichtmikroskopischen Aufnahmen zu vermuten war, fast perfekt kugelförmig sind. Das beweist Abb. 5.4, die eine Pore im Pulver der Fraktion $> 355 \mu\text{m}$ zeigt. Abb. 5.5 ist eine Detailaufnahme der frei erstarrten Oberfläche innerhalb dieser Pore.

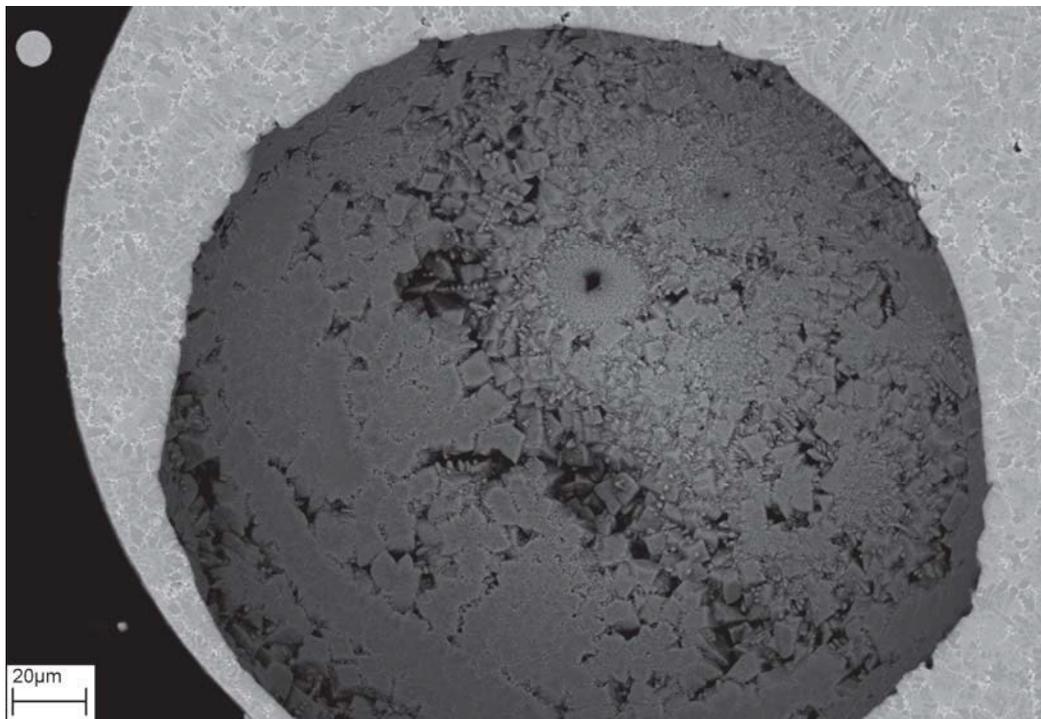


Abb. 5.4: Pore im Pulver des S290PM (Pulverklasse $> 355 \mu\text{m}$). Eutektisches Karbidnetzwerk an der Oberfläche des Schliffs und frei erstarrte Oberfläche im Porengrund (Aufnahmemodus: Rückstreuielektronen)

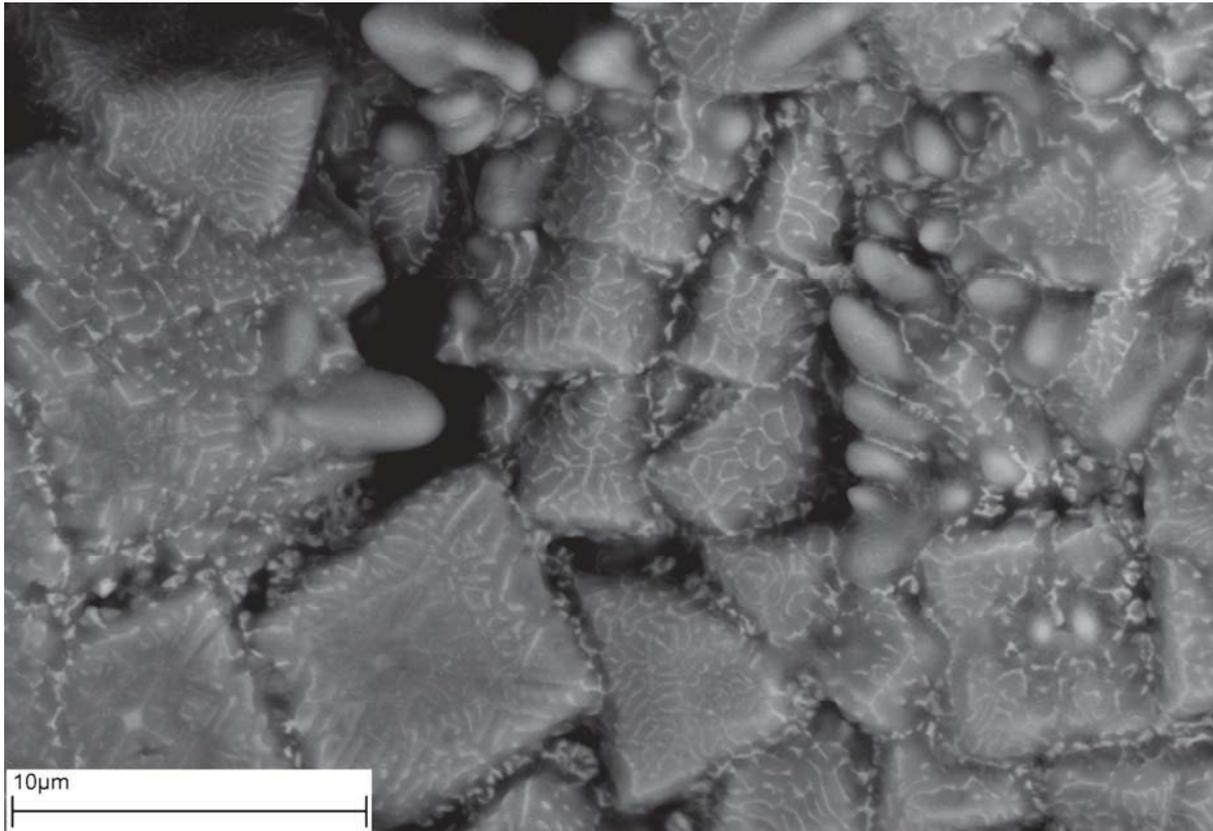


Abb. 5.5: Detailaufnahme der frei erstarrten Oberfläche der Pore aus Abb. 5.4. Die Oberfläche zeigt Dendriten und facettiert erstarrte Bereiche, in denen das Karbidnetzwerk ersichtlich ist (Aufnahmemodus: Rückstreuelektronen)

Bei genauer Betrachtung von Abb. 5.5 fällt auf, dass sich die frei erstarrte Oberfläche aus würfelförmigen und tannenbaumförmigen Kristallen zusammensetzt, was auf eine facettierte und dendritische Erstarrung schließen lässt. Die Dendriten sind von würfelförmigen Kristallen umgeben, in denen ein Netzwerk aus eutektischen Karbiden (MC) sichtbar ist. Mit EDX wurde festgestellt, dass die würfelförmigen Kristalle die Zusammensetzung der Matrix aufweisen.

Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 5.6 eine blockige Morphologie von frei erstarrten MC Karbiden in der Pore eines anderen Pulverteilchens $> 355 \mu\text{m}$. Die vanadiumreichen MC Karbide werden erst am Ende der Erstarrung im Zuge der eutektischen Reaktion gebildet [69].

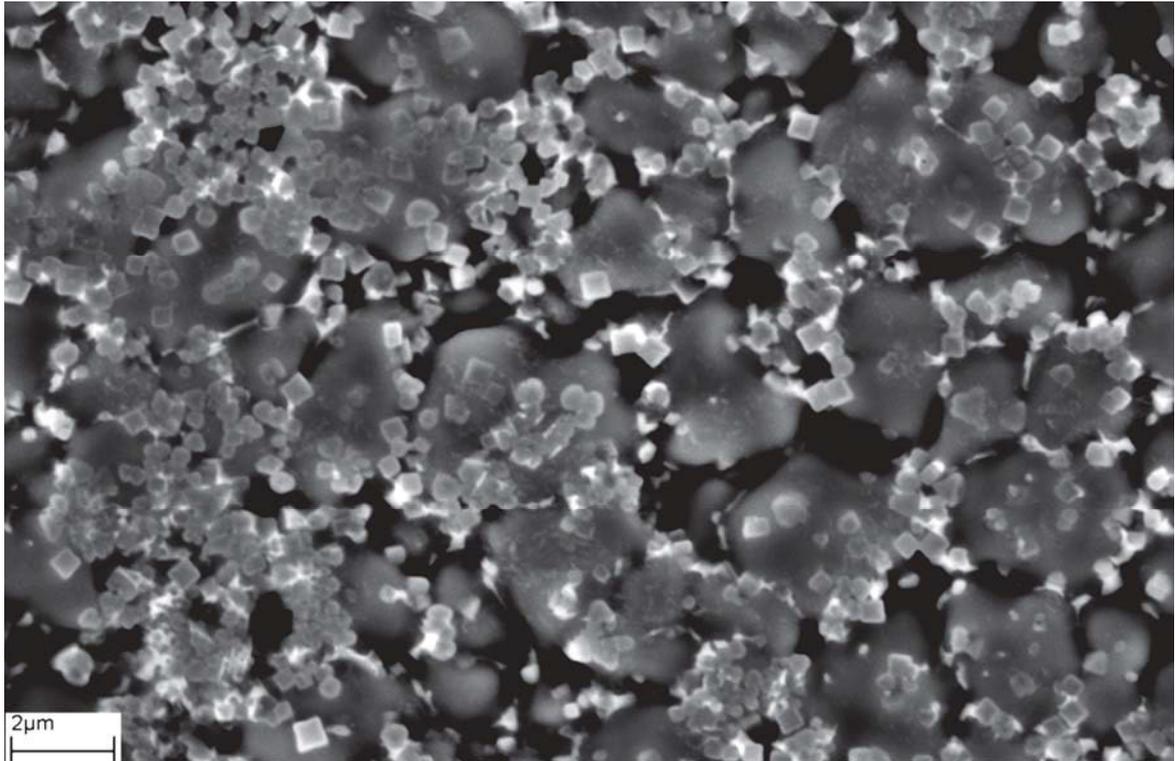


Abb. 5.6: Erstarrungsmorphologie der MC Karbide in der frei erstarrten Oberfläche einer Pulverpore (Aufnahmemodus: Rückstreuelektronen)

Die Diskussion möglicher Ursachen und Auswirkungen der Porosität im Pulver, erfolgt im Diskussionsteil (Kapitel 6).

5.1.3.1 Erstarrungsstruktur der Pulverteilchen

Um die Erstarrungsstruktur der Pulverteilchen beurteilen zu können, wurden REM - Untersuchungen an einigen angeschliffenen und polierten Pulverteilchen unterschiedlicher Größe durchgeführt:

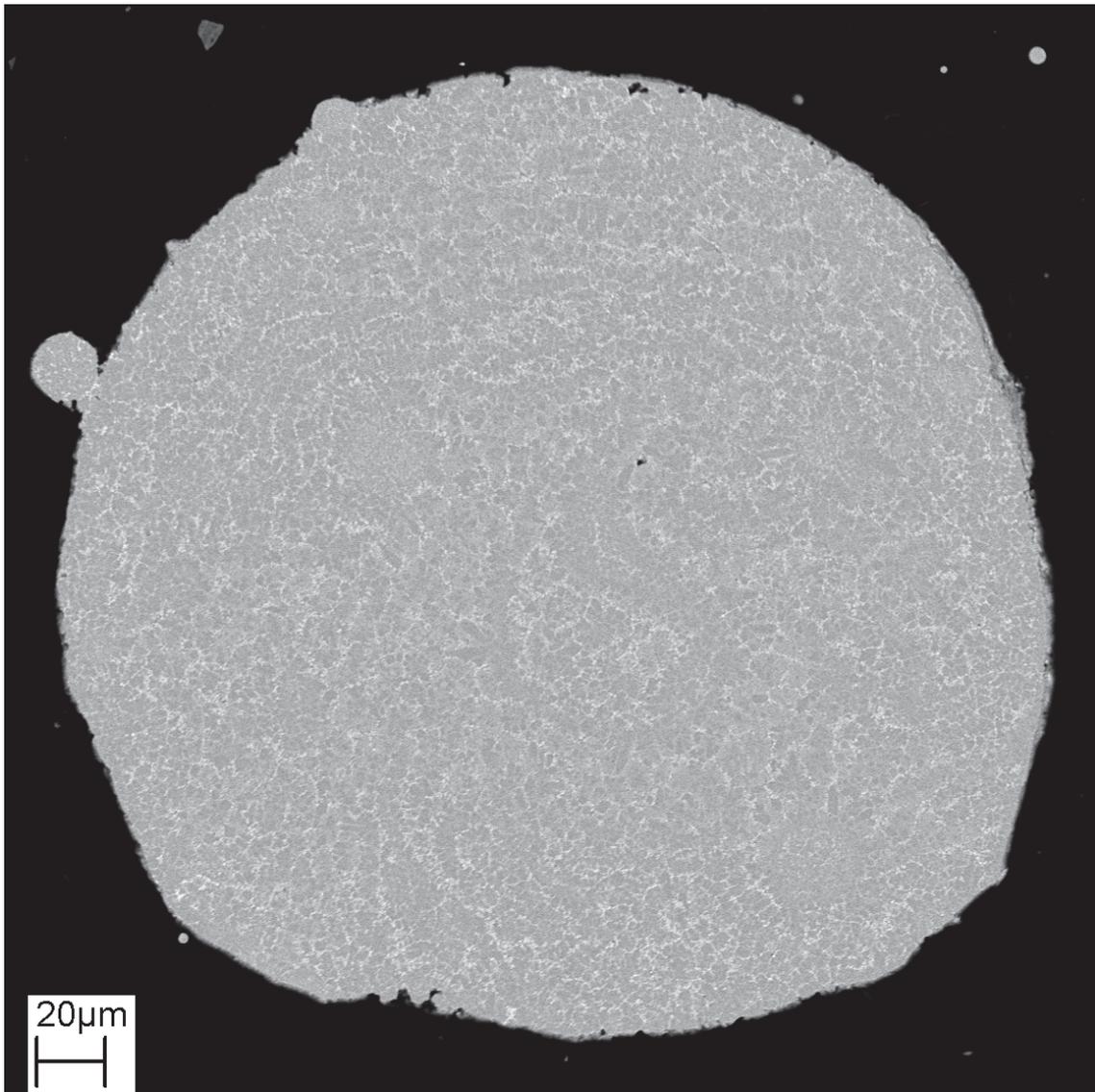


Abb. 5.7: Überblickaufnahme: Das Gefüge zeigt das eutektische Karbidnetzwerk eines gasverdünsten Pulverteilchens des Werkstoffs S290PM (Klasse > 355 µm)

In Abb. 5.7 ist anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme das eutektische Karbidnetzwerk eines Pulverteilchens (Pulverklasse > 355 µm) zu erkennen. Der linke oberen Bereich der Aufnahme zeigt ein Satellitenteilchen, welches vollständig mit der großen Pulverkugel verbunden ist.

Die Mikrostruktur (Karbidnetzwerk) einzelner Pulverteilchen variiert sehr stark in Abhängigkeit der Teilchengröße, wie in Abb. 5.8 zu erkennen ist.

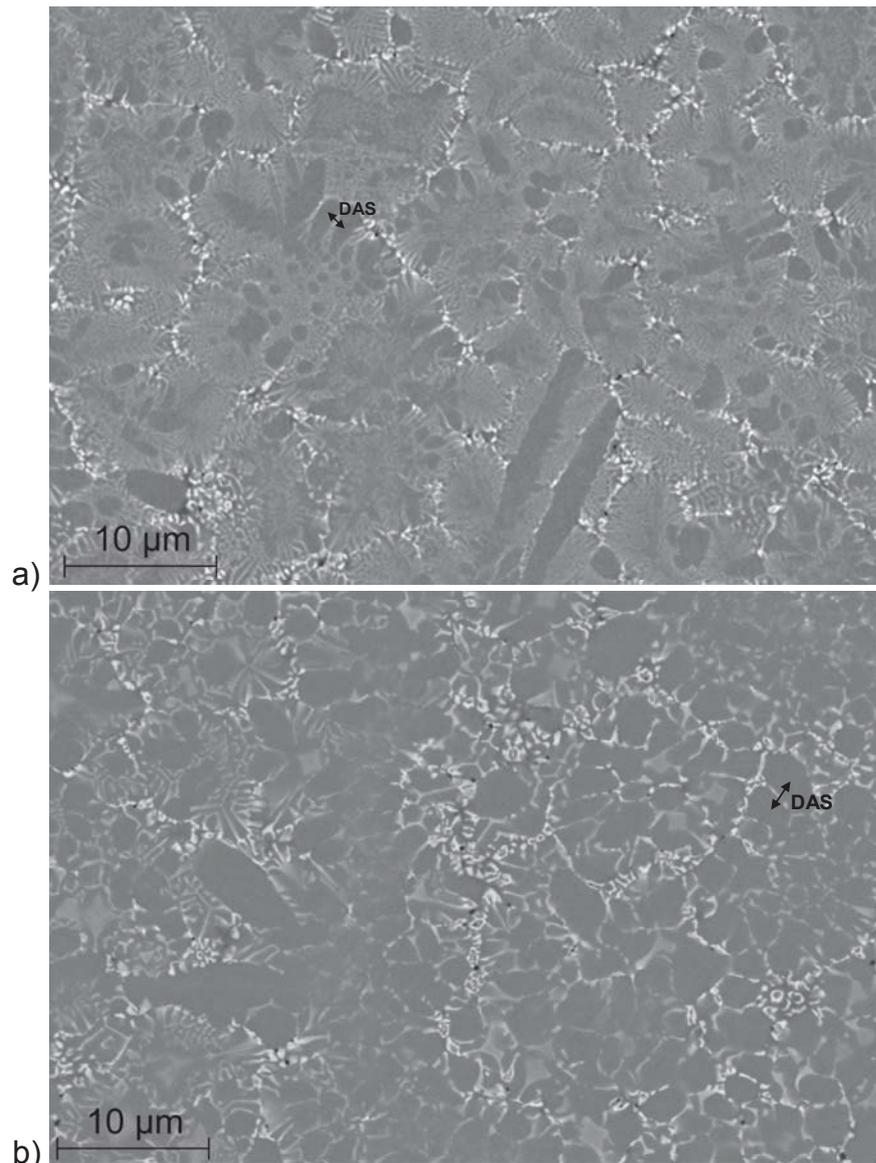


Abb. 5.8: Detailaufnahmen von Pulverteilchen unterschiedlicher Größe (Teilchengrößenklasse: a) $> 125 \mu\text{m}$ b) $> 355 \mu\text{m}$). In den REM Aufnahmen ist die netzartige Anordnung der Karbide in der Erstarrungsstruktur zu erkennen. Exemplarisch wurde je ein Sekundärdendritenarmabstand (DAS) in Aufnahme a) und b) eingezeichnet.

Während im oberen Teilbild (Abb. 5.8 a)) eine sehr feine, gefächerte Mikrostruktur vorliegt, erscheint die Mikrostruktur des größeren Pulverteilchens (Abb. 5.8 b)) deutlich gröber. Zusätzlich treten im Gefüge des größeren Pulverteilchens blockige Strukturen auf. Die Ursache für die genannten Unterschiede in der Mikrostruktur sind auf den Einfluss Abkühlgeschwindigkeit auf das Gefüge der Pulverteilchen zurückzuführen. Aufgrund der höheren Erstarrungsgeschwindigkeit weisen kleinere Pulverpartikel eine wesentlich feinere Erstarrungsstruktur im Vergleich zu den größeren Pulverteilchen auf. Die Feinung des Gefüges ist auf die bei hoher

Erstarrungsgeschwindigkeit auftretende Verkürzung der Diffusionswege zurückzuführen [70]. Die Abstände der Sekundärdendritenarme im Gefüge der kleineren Pulverteilchen sind daher im Vergleich zu den größeren Teilchen geringer. Die Identifikation der Karbide in den Gefügebildern der Pulverteilchen (Abb. 5.7 bis Abb. 5.9) ist aufgrund ihrer Feinheit sehr schwierig.

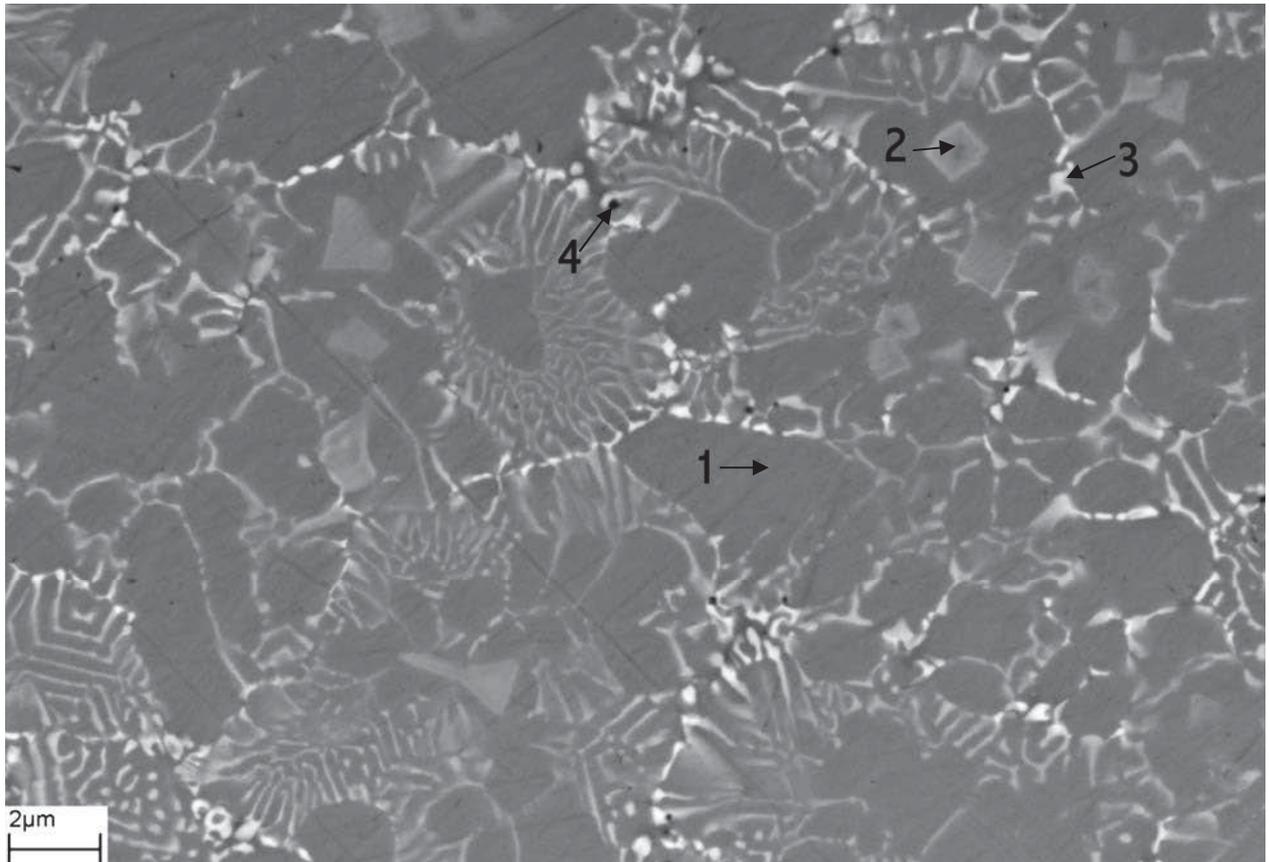


Abb. 5.9: Erstarrungsstruktur eines Pulverteilchens > 355 µm im Rasterelektronenmikroskop [1 = metallische Matrix, 2 – 3 = Karbide unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (siehe Text), 4 = nichtmetallischer Einschluss]

Mit Hilfe einer EDX - Analyse eines angeschliffenen Pulverteilchens (Abb. 5.9) wurde dennoch der Versuch einer Karbidbestimmung unternommen. Die Pfeile kennzeichnen dabei die Stellen, an denen entsprechende EDX - Spektren aufgenommen wurden. Die mit 1 gekennzeichnete Messstelle konnte als metallische Matrix bestimmt werden. Messpunkt 4 stellt einen nichtmetallischen Einschluss dar. Die Spektren der Messpunkte 2 und 3 zeigt die Abb. 5.10:

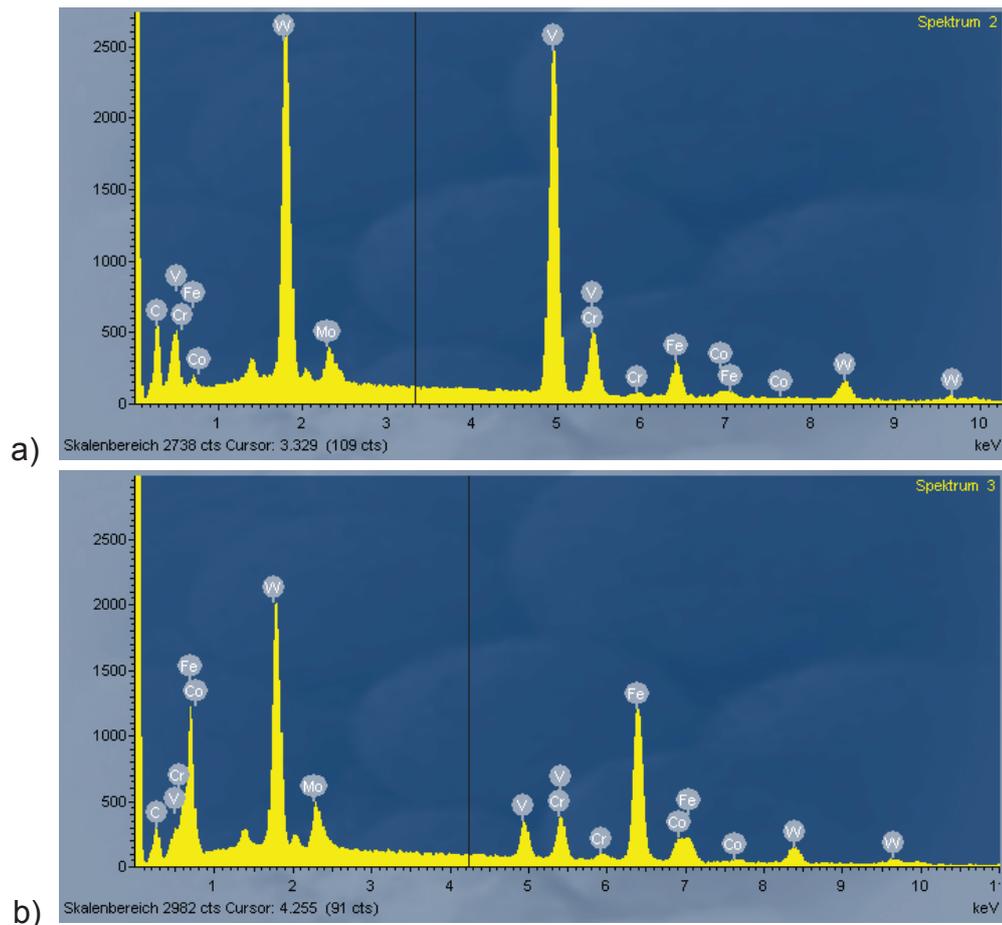


Abb. 5.10: EDX Spektren der Messpunkte 2 (a) und 3 (b) aus Abb. 5.9

Das EDX Spektrum in Abb. 5.10 a) zeigt, dass es sich bei dem blockigen Karbid (Messpunkt 2 der Abb. 5.9), dessen Kontrast sich nur geringfügig von der metallischen Matrix unterscheidet, um ein eisenarmes, hoch Wolfram- und Vanadin-haltiges Karbid handelt. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung kann der Karbidtyp mit hoher Wahrscheinlichkeit als MC - Typ betrachtet werden.

Das EDX Spektrum Abb. 5.10 b) zeigt, dass es sich bei dem in den REM - Bildern (Abb. 5.7 - Abb. 5.9) im Vergleich zur Matrix heller erscheinenden Karbidnetzwerk um ein hoch Wolfram- haltiges Karbid handelt. Der Vanadinegehalt ist aber gegenüber den dunkleren Karbidbereichen deutlich abgesenkt. Der Eisen - Peak ist durch die Mitanregung der Matrix etwas zu hoch. Diese Aussage stützt sich auf mehrere EDX Spektren von Bereichen mit vergleichbarem Phasenkontrast in denen sich die Höhe des Fe - Peaks stark, die W, Mo, und V Peaks jedoch nicht wesentlich verändert haben. Unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung und der hohen Erstarrungsgeschwindigkeit (siehe Kap. 3.2.1) ist anzunehmen, dass es sich um Karbide des Typs M_2C handelt. Für das Fehlen des M_6C Karbids spricht auch der

hohe Kohlenstoffgehalt des S290PM, denn mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt werden M_2C Karbide auf Kosten der M_6C Karbide stabilisiert [14].

Aus Abb. 5.9 könnte der Schluss gezogen werden, dass das Eutektikum in das blockige MC - Karbid umgewandelt wird.

Um weitere mögliche Phasen in der Erstarrungsstruktur festzustellen und die obige Identifikation der Karbide zu bestätigen, wurde ein XRD - Scan des Standardpulvers mit Kupfer- und Chromstrahlung aufgenommen (siehe Abb. 5.11).

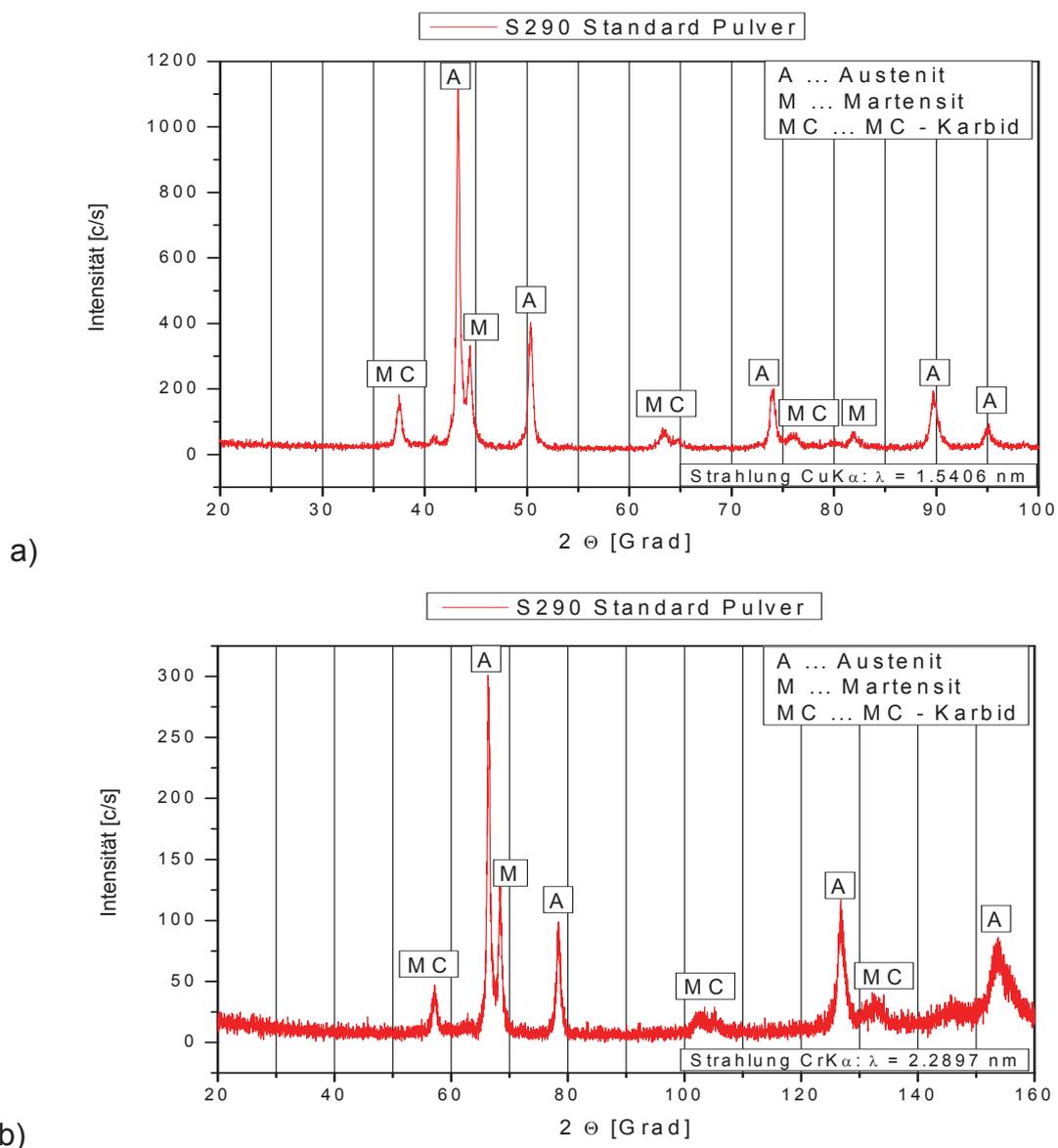


Abb. 5.11: XRD - Scan des Pulvers S290 PM (Standard); Strahlung: (a) $CuK\alpha$; (b) $CrK\alpha$

Zusätzlich wurde auch eine Rietfeldanalyse durchgeführt um die Phasenanteile der Bestandteile abschätzen zu können. Eine exakte Quantifizierung der Phasenmengen ist mit Hilfe der Rietfeldanalyse aufgrund der Peaküberlagerung (im großen Austenitpeak) im Cu- und Cr- XRD - Scan nicht möglich. Eine Abschätzung der Phasenanteile mit der Rietfeldanalyse zeigt aber, dass das Pulver des S290PM zum größten Teil aus Austenit besteht. Den Rest bilden MC Karbide und ein geringer Anteil an Martensit. Anhand der XRD - Scans konnte außer den MC Karbiden kein weiterer Karbidtyp festgestellt werden.

Das gleiche Ergebnis für den Werkstoff S290PM wurde auch schon von Wießner [71] publiziert. Die größere Wellenlänge der Cr - Strahlung im Vergleich zur Cu - Strahlung führt zu einem größeren Winkelbereich 2θ und damit zu einer besseren Aufspaltung der Peaks. Mögliche M_2C oder M_6C Karbide konnten beim XRD Scan mit Cr - Strahlung, trotz der etwas besseren Aufspaltung, nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist das starke Rauschen im Chrom - Scan, das dadurch entstanden ist, dass der Probenhalter in diesem Fall aus anlagentechnischen Gründen nicht rotiert werden konnte. Dadurch war es nicht möglich, den kleinen Peaks einen eindeutigen Winkel zuzuordnen, was die Auswertung zusätzlich erschwert hat.

Aufgrund der Ergebnisse der XRD - Analyse wäre es grundsätzlich auch denkbar, dass es sich bei dem hell erscheinenden Karbidtyp (Messpunkt 3 in Abb. 5.9) ebenfalls um MC, jedoch mit abgewandelter chemischer Zusammensetzung, handelt. Wie der EDX - Scan (Abb. 5.10) zeigt, unterscheiden sich helle und dunkle Karbidbereiche nur im Vanadium-Gehalt. Durch die hohe Abkühlrate und den damit verbundenen Ungleichgewichtsbedingungen könnte es zu einer teilweisen Übersättigung des MC Karbids mit schweren Legierungselementen gekommen sein, was dann zu dem Unterschied im Phasenkontrast in den REM - Aufnahmen geführt hat. Eine abgesicherte Identifikation dieses Karbidtyps kann an dieser Stelle demnach nicht erbracht werden.

5.1.3.2 Abschätzung der Erstarrungsgeschwindigkeit

Eine Möglichkeit die Abkühlrate verdüster Stähle abzuschätzen, liegt in der Vermessung des Sekundärdendritenarmabstands der Erstarrungsstruktur. Zwischen dem sekundären Dendritenarmabstand (DAS) und der Kühlrate besteht folgender Zusammenhang [30]:

$$DAS = A \cdot K^{-B} \quad (\text{Glg. 5-1})$$

DAS... Sekundärdendritenarmabstand [μm]
 K... Kühlrate [K/s]
 A, B... Materialkonstanten

Nach dem Modell von Morris für Schnellarbeitsstähle (Typ M2) folgt durch Einsetzen der Werte für die Konstanten A und B [72]:

$$DAS = 59 \cdot K^{-0.34} \quad (\text{Glg. 5-2})$$

Die Tabelle 5.2 fasst die errechneten Abkühlgeschwindigkeiten, die durch Verwendung der Glg. 5-2 erhalten wurden, zusammen. Die Sekundärdendritenarmabstände wurden aus verschiedenen Gefügebildern (siehe z.B. Abb. 5.8) abgeschätzt.

Tabelle 5.2: Abschätzung der Abkühlraten verschiedener Pulverteilchen (mit Ausnahme von < 56 μm wurde jeweils ein Teilchen mit einem möglichst kleinen Durchmesser innerhalb der angegebenen Teilchengrößenklasse ausgewählt)

<i>Pulverteilchendurchmesser</i>	<i>Sekundärdendritenarmabstand</i>	<i>Abkühlgeschwindigkeit</i>
> 355 μm	3.2 μm	5300 K/s
> 125 μm	1.4 μm	60000 K/s
> 75 μm	1.1 μm	122000 K/s
< 56 μm	1.0 μm	162000 K/s

Die Tabelle 5.2 verdeutlicht die extrem rasche Erstarrungsgeschwindigkeit in der Gasverdüsung. Bemerkenswert ist der große Anstieg der Erstarrungsrate mit abnehmender Teilchengröße.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse darf nicht vergessen werden, dass die Pulverteilchen angeschliffen wurden und daher die Querschnitte der Pulverteilchen keine Flächen größter Ausdehnung darstellen. Aus diesem Grund war eine exakte Angabe des Pulverteilchendurchmessers in der Tabelle 5.2 nicht möglich.

5.2 Gehipter Stahl

Da die gehipten Kapseln auch ohne Warmumformung weiterverarbeitet werden (siehe Kap. 2), wurde das Gefüge aller Pulverfraktionen in diesem Zustand untersucht und die Karbidgrößenverteilung ermittelt.

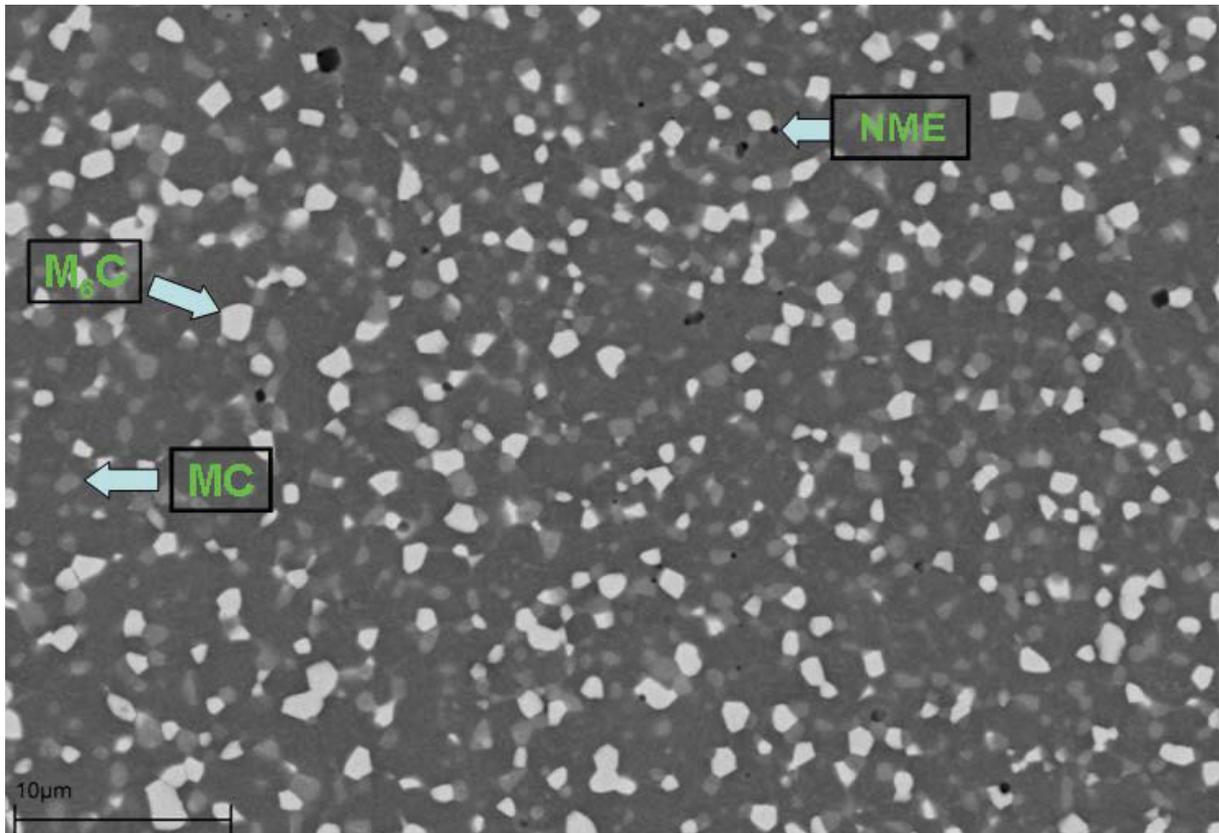


Abb. 5.12: Ungeätzte REM - Aufnahme der Mikrostruktur des gehipten Zustandes (S290PM Standard, Aufnahmemodus: Rückstreuelektronen). Exemplarisch sind ein MC und M_6C Karbid sowie ein nichtmetallischer Einschluss (NME) eingezeichnet.

Abb. 5.12 zeigt das Gefüge des S290PM Standardpulvers im gehipten Zustand anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme. Die Abbildung zeigt einen hohen Anteil kleiner, fein verteilter Karbide, die sich anhand ihres Grauwertes eindeutig unterscheiden lassen. Im Vergleich zum Karbidnetzwerk des verdüsten Pulvers (Abb. 5.7 - Abb. 5.9) ist erkennbar, dass sich die Karbide während des HIP - Prozesses eingeformt haben. Wie der XRD Scan (Abb. 5.13) bestätigt, handelt es sich dabei um Karbide des Typs M_6C (erscheint weiß) und MC (erscheint hellgrau), eingebaut in einer martensitischen Matrix. Im Fall des S290PM Standard beträgt der ungefähre mittlere Durchmesser der M_6C Karbide $0.8 \mu\text{m}$ und der der MC Karbide $0.5 \mu\text{m}$. Neben den Karbiden sind einige nichtmetallische Einschlüsse, die in

den REM - Bildern (Abb. 5.12, Abb. 5.15, Abb. 5.19) als schwarze Punkte erkennbar sind, vorhanden. Diese nichtmetallischen Einschlüsse mit typischen Abmessungen von 1 μm wurden mittels EDX als Mangansulfide identifiziert. Bei einigen nichtmetallischen Einschlüssen handelt es sich auch um Al-, Mg-, Ca- Oxide was auf Schlacke, welche aus dem Tundish mitgerissen wurde, schließen lässt.

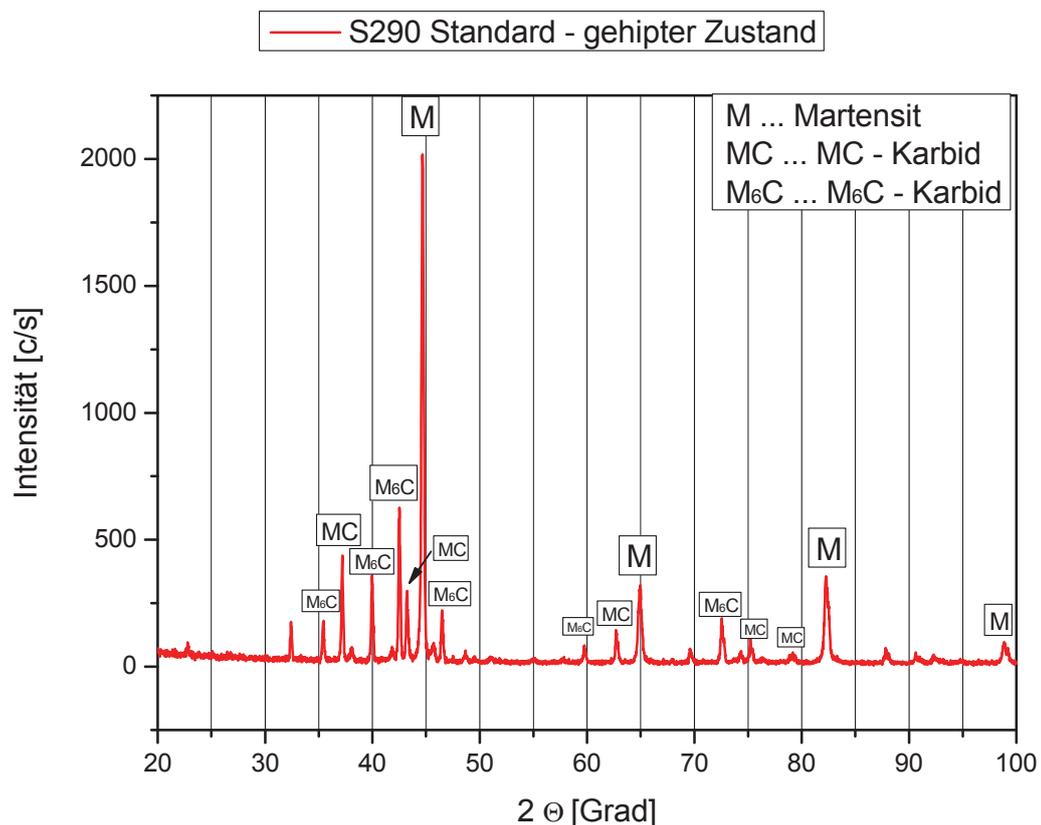


Abb. 5.13: XRD Scan des gehipten Zustandes des S290PM Standard (Strahlung $\text{CuK}\alpha$). Jene Peaks, die eindeutig identifiziert werden konnten sind entsprechend gekennzeichnet.

5.2.1 Computertomographie

Die hohe Porosität des Ausgangspulvers gab den Anstoß dazu, den gehipten Zustand genauer hinsichtlich Poren und anderer Werkstoffinhomogenitäten zu untersuchen. Deshalb wurde eine Computertomographie (siehe Kap. 4.9) am Österreichischen Gießereiiinstitut in Leoben (ÖGI) durchgeführt.

Bei der Verdüsung mit Argon kommt es häufig zu Argonporosität im Pulver, welche nach dem Hipen des Pulvers und einer anschließenden Wärmebehandlung zu dem Phänomen der „thermisch induzierten Porosität“ führen kann. Thermisch induzierte

Porosität entsteht dadurch, dass Argon während des HIP - Prozesses nicht in der Matrix gelöst wird und dieses Gas bei der anschließenden Wärmebehandlung bei Atmosphärendruck Gasblasen im Werkstoff bildet [33].

Da in diesem Fall mit Stickstoff verdüst wurde, und Stickstoff als unschädlich in Werkzeugstählen aufgefasst wird [23], kann eine thermisch induzierte Porosität im Endprodukt ausgeschlossen werden.

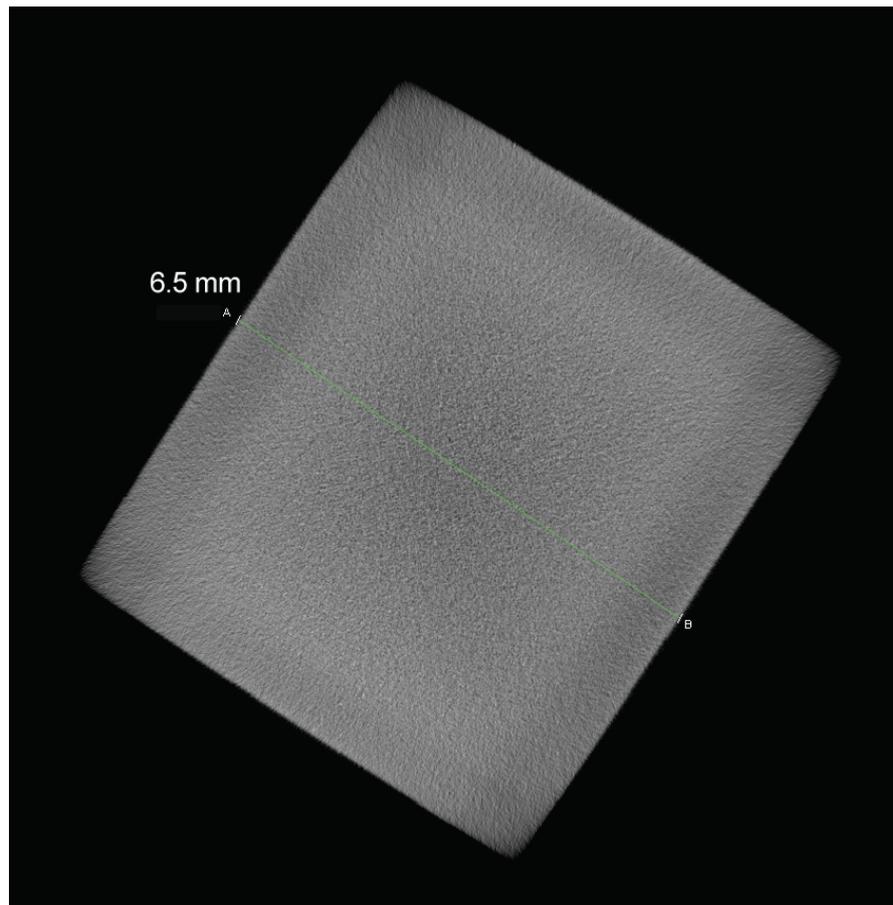


Abb. 5.14: Axialer Schnitt durch den Werkstoff S290PM Standard, erhalten durch Computertomographie

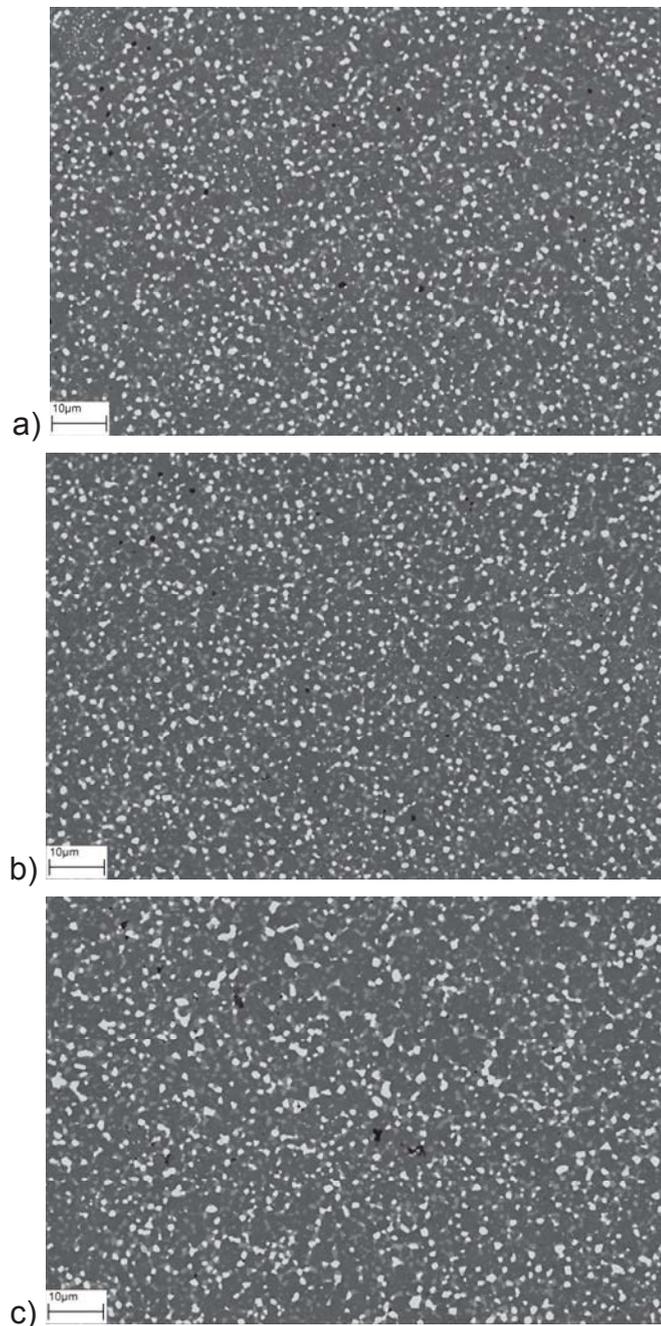
Abb. 5.14 zeigt den axial geschnittenen Werkstoff S290PM Standard im gehipten Zustand. Die Nachweisgrenze des Verfahrens wurde in diesem Fall vom ÖGI mit $> 20 \mu\text{m}$ abgeschätzt.

Da in allen Abbildungen und Schichtfilmen der Computertomographie keine Poren oder Einschlüsse gefunden wurden, kann festgestellt werden, dass im untersuchten Volumen keine Inhomogenitäten größer als $20 \mu\text{m}$ vorhanden sind. Da auch in Rasterelektronenmikroskop- (siehe Abb. 5.15) und - nicht gezeigten - Lichtmikroskop

- Bildern des gehipten Zustands keine Poren sichtbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass ein dichter Werkstoff frei von Restporosität entstanden ist. Das bedeutet, die Pulverporosität hat sich nicht negativ auf den gehipten Zustand ausgewirkt.

5.2.2 Auswirkungen der Pulverfraktionen auf das Gefüge im gehipten Zustand

Abbildungen 5.15 a) - c) stellen die Gefügebilder verschiedener Pulverfraktionen des S290PM im gehipten Zustand gegenüber:



**Abb. 5.15: Vergleich der Mikrostruktur verschiedener Pulverfraktionen im gehipten Zustand:
a) <math>< 56 \mu\text{m}</math>, b) S290PM Standard, c) > 355 $\mu\text{m}</math>$**

Aus Abb. 5.15 ist ersichtlich, dass die höhere Abkühlgeschwindigkeit des feineren Pulvers die Größe und Verteilung der Karbide im gehipten Zustand, aber nicht die

auftretenden Karbidtypen verändert. Bereits bei rein optischer Begutachtung der Bilder zeigt sich, dass die Pulverfraktion einen Einfluss auf die Mikrostruktur des gehipten Stahls ausübt. Während bei den Stählen aus den Pulvern der Klasse $< 56 \mu\text{m}$ und dem Standardpulver ($0 - 500 \mu\text{m}$) optisch bezüglich der Größe der Karbide keine Aussage getroffen werden kann, zeigt der gehipte Stahl des größten Pulvers ($> 355 \mu\text{m}$) deutlich größere M_6C Karbide.

Um genauere Aussagen über den Einfluss der Ausgangspulver auf die gehipten Stähle treffen zu können, wurden die Karbidgehalte und Karbidgrößenverteilungen bestimmt. Dazu dienten REM - Bilder unterschiedlicher Vergrößerung, bei welchen eine automatische Detektion der Karbide mit der Software AnalySIS 3.0 durchgeführt wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass trotz vorangehender Bildbearbeitung keine absolut fehlerfreie Detektion der Karbide möglich ist. Besonders schwierig gestaltet sich die Bestimmung der MC Karbide, weil sich deren Grauwert nur geringfügig von der Matrix unterscheidet. Immer wieder kommt es vor, dass Helligkeitsunterschiede in der Matrix als MC Karbide detektiert werden. Diese Fehler betreffen aber nur wenige Bildpunkte, sodass ihr Einfluss auf den absoluten Flächenanteil gering ist. Diese Art von Messfehler hat allerdings einen großen Einfluss auf die Anzahl der Karbide einer bestimmten Klasse. Alle auf elektronische Weise bestimmten Messergebnisse, die in der Abb. 5.16 und der Tabelle 5.3 dargestellt werden, wurden daher als Mittelwerte mehrerer Messserien bestimmt.

Tabelle 5.3: Flächenanteil (~Volumenanteil) der Karbide im gehipten Zustand des S290PM

Pulverfraktion	Flächenanteil MC [%]	Flächenanteil M_6C [%]	Gesamtkarbidgehalt [%]
$< 56 \mu\text{m}$	10.3	11.4	21.7
$> 56 \mu\text{m}$	9.7	12.1	21.8
$> 75 \mu\text{m}$	9.2	11.2	20.4
$> 125 \mu\text{m}$	11.9	10.2	22.1
$> 212 \mu\text{m}$	13.4	10.7	24.1
$> 355 \mu\text{m}$	12.9	11.7	24.6
S 290 (Standard)	10.2	10.2	20.4

Die Bestimmung des Karbidgehaltes des S290PM Standard im gehipten Zustand, ergab einen sehr hohen Gesamtkarbidgehalt von über 20 % (siehe Tabelle 5.3). Etwa die Hälfte des Karbidgehalts entfällt auf MC Karbide und die andere Hälfte auf

M₆C Karbide. Über die Ursachen der unterschiedlichen Gesamtkarbidgehalte verschiedener Pulverfraktionen (20.4 – 24.6 %) können nur Vermutungen angestellt werden. Als wahrscheinlichste Ursachen können Messfehler und die Auswirkungen der unterschiedlichen Erstarrungsstruktur der Teilchen verschiedener Pulverfraktionen genannt werden.

Durch Detektion der Karbide aufgrund ihres unterschiedlichen Phasenkontrasts in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit der Software AnalySIS konnten die Teilchen nach ihrer Größe in Klassen eingeteilt und der Flächenanteil jeder Klasse ermittelt werden. Die so erhaltenen Karbidgrößenverteilungen aller Pulverfraktionen im gehipten Zustand zeigt Abb. 5.16.

Bei Betrachtung der Karbidgrößenverteilungen fällt auf, dass die im Vergleich zum Standardpulver sehr groben Pulverfraktionen > 212 µm und > 355 µm einen geringeren Flächenanteil an kleinen Karbiden aufweisen. Dafür nimmt der Flächenanteil der großen Karbidklassen zu. Dieser Sachverhalt zeigt sich besonders im Fall der M₆C Karbide, da nur in den Pulverfraktionen > 125 µm Karbide der Klasse 7 (4.2 – 4.9 µm) und Klasse 8 (4.9 – 5.6 µm) auftreten.

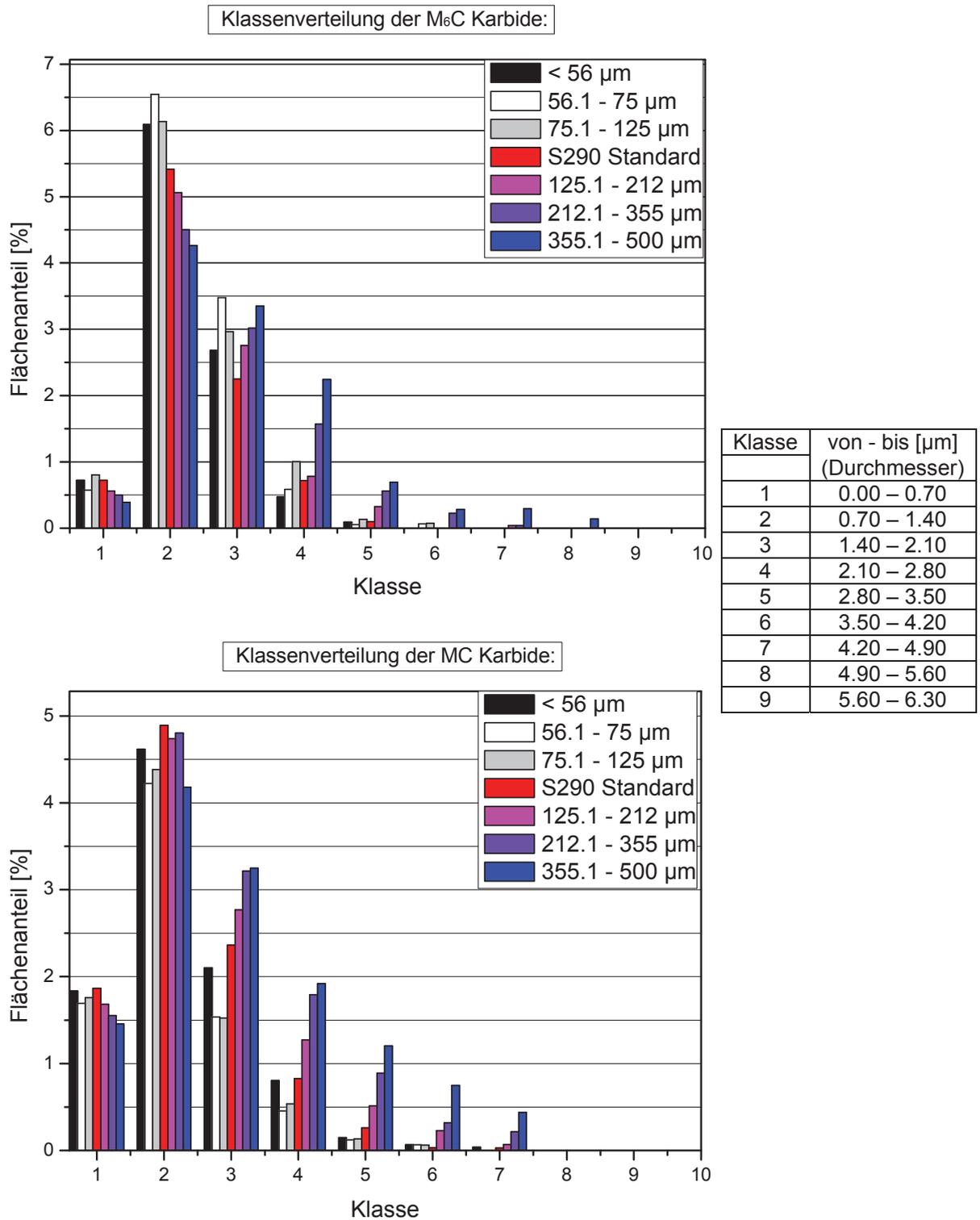


Abb. 5.16: Karbidgrößenverteilung der M₆C und MC Karbide im gehipten Zustand (Vergleich aller Pulverfraktionen). Die Balken der fehlerhaft ausgesiebten Pulverfraktionen 56.1 – 75 µm und 75.1 – 125 µm sind zur besseren Sichtbarkeit weiß und hellgrau dargestellt.

Darüber hinaus können aus den Karbidgrößenverteilungen folgende Aussagen getroffen werden:

- Im Fall der M_6C Karbide treten im gehipten Stahl der groben Pulverfraktionen deutlich größere Karbide auf als im Stahl der feinen Pulverfraktionen. Zum Beispiel waren im S290 Standard die größten detektierten Karbide $< 3.5 \mu\text{m}$, während im Stahl des größten Pulvers ($> 355 \mu\text{m}$) Karbide bis zu ca. $6 \mu\text{m}$ festgestellt wurden.
- Im Fall der MC Karbide treten im gehipten Stahl der groben Pulverfraktionen zwar keine größeren Karbide auf, allerdings nimmt der Flächenanteil der größeren Karbidklassen auf Kosten der kleineren zu. Während beim S290 Standard keine Karbide in der Größenklasse $4.2 - 4.9 \mu\text{m}$ auftreten, sind beim gehipten Stahl der Pulverklasse $> 355 \mu\text{m}$ nahezu 0.5 Flächenprozent innerhalb dieser Klasse.

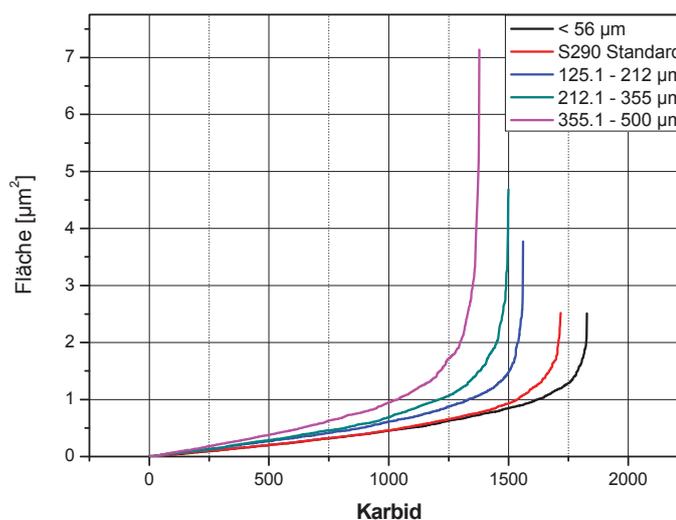


Abb. 5.17: Fläche der M_6C Karbide im gehipten Zustand des S290PM (die Karbide wurden nach ansteigender Größe gereiht und die Fläche der einzelnen Karbide eingetragen)

Um genauere Aussagen über die einzelnen Karbide zu gewinnen, wurden alle detektierten Karbide innerhalb einer definierten Messfläche, ca. $110 \times 75 \mu\text{m}^2$ (je ein REM - Bild), nach ansteigender Fläche geordnet. Das auf diese Weise für die M_6C Karbide erhaltene Diagramm zeigt Abb. 5.17. Auf die Darstellung des gehipten Zustandes der fehlerhaft ausgesiebten Pulverfraktionen wurde verzichtet.

Abb. 5.17 zeigt am Beispiel der M_6C Karbide, dass tendenziell der Flächenanteil der kleinen Karbide bei Stählen aus zunehmender Pulvergröße abnimmt, gleichzeitig treten mit zunehmender Pulvergröße allerdings auch zunehmend größere Karbide auf. Während bei dem gehipten Zustand der Pulverklasse $> 355 \mu\text{m}$ ca. 1000 Karbide mit einer Fläche $< 1 \mu\text{m}^2$ detektiert wurden, sind es bei dem Stahl der Pulverklasse $< 56 \mu\text{m}$ über 1600 Karbide (vgl. Abb. 5.17). Dafür treten bei der Klasse $> 355 \mu\text{m}$ sehr große Karbide in geringer Anzahl auf. Ausgehend von der Annahme, dass in allen Fällen der gleiche Fehler bei der Bestimmung der Karbide gemacht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass selbst bei fehlerhaften Absolutwerten der Karbidanzahl die Verhältnisse zwischen den einzelnen Pulverfraktionen richtig sind. Versuche, die in Abb. 5.17 dargestellte Auswertung auch mit MC Karbiden durchzuführen, scheiterten durch zu große Abweichungen einzelner Messserien bei der Detektion der MC Karbide, da sich deren Kontrast, wie schon erwähnt, nur geringfügig von der Matrix unterscheidet. Außerdem kann im Gegensatz zu der Darstellung der Karbidgrößenverteilung durch die notwendige Ordnung der Karbide nach der Größe kein Mittelwert über mehrere Messserien gebildet werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es einen Einfluss der Pulverfraktion auf die Karbidgröße im gehipten Zustand gibt. Dieser Einfluss wird aber erst bei sehr großen Pulverteilchen gravierend und betrifft vor allem die M_6C Karbide. Der Unterschied der Karbidgröße zwischen dem gehipten Stahl des S290PM Standardpulvers (mittlerer Teilchendurchmesser ca. $65 \mu\text{m}$) und dem Stahl des deutlich feineren Pulvers der Fraktion $< 56 \mu\text{m}$ (mittlerer Teilchendurchmesser ca. $15 \mu\text{m}$) fällt allerdings minimal aus. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Liebfahrt [24] bei der Untersuchung des Werkstoffs S390PM festgestellt. Er vermutet aber, dass durch eine Absenkung der Verarbeitungstemperaturen der Einfluss der Pulverfraktion auf die Karbidgröße zunehmen könnte [24].

Aus den gezeigten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass zumindest für unveränderte Prozessbedingungen durch eine weitere Absenkung der Pulverteilchengröße gegenüber dem Standardpulver keine wesentliche Feinung der Karbide mehr erreicht werden kann.

5.2.3 Auswirkung der Pulverfraktion auf die Härte des gehipten Materials

Um festzustellen, ob sich die Unterschiede in der Mikrostruktur der verschiedenen Pulverfraktionen auf die Härte auswirkt, wurde diese für das gehipte Material jeder Pulverfraktion mit der Methode nach Rockwell C (siehe Kap. 4.8) bestimmt und verglichen.

Abb. 5.18 stellt die Härte des gehipten Materials verschiedener Pulverklassen gegenüber:

Die Härte des S290PM Standard im gehipten Zustand beträgt rund 44 HRC.

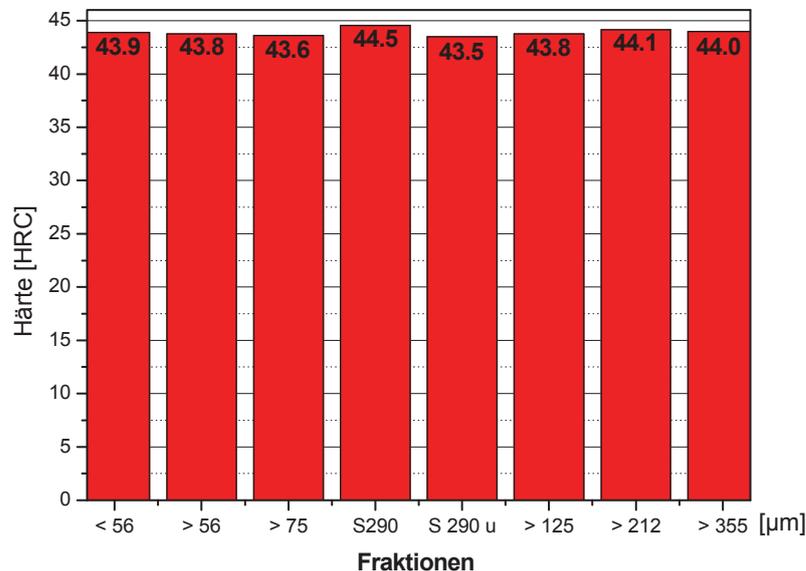


Abb. 5.18: Vergleich der Härte der Stähle verschiedener Pulverfraktionen im gehipten Zustand. S290 und S290 u kennzeichnen beide das gehipte Standardpulver des Werkstoff S290 PM.

Wie Abb. 5.18 zeigt, gibt es keinen messbaren Einfluss der Pulverfraktion auf die Härte des Stahls im gehipten Zustand. Die angegebenen Härtewerte, als Mittelwert von mindestens drei Messungen, liegen innerhalb des üblichen Streubereichs. Der größte Unterschied in der Härte (1 HRC), tritt zwischen den zwei S290PM Standardpulvern (S290 und S290u) auf. S290 kennzeichnet dabei das Pulver einer neueren Produktionscharge, welches aber in identischer Weise hergestellt wurde. Es stand bei den vorangehenden Untersuchungen noch nicht zur Verfügung und wird deshalb an dieser Stelle das erste Mal erwähnt. Da das neue Pulver nicht aus der selben Schmelze wie die anderen Fraktionen hergestellt wurde, sind kleinere Abweichungen von der chemischen Zusammensetzung zwar möglich, jedoch liegen diese im Bereich der üblichen Schwankungen verschiedener Chargen. Die an dieser Stelle durchgeführte Untersuchung eines zweiten Standardpulvers verfolgt daher keinen tieferen Sinn, und es werden im Folgenden keine Vergleiche zwischen dem alten und neuen Standardpulver durchgeführt.

Die geringen Härteunterschiede der Stähle verschiedener Pulverklassen waren auch zu erwarten, da die Stähle aller Pulverfraktionen eine identische chemische Zusammensetzung besitzen und die Pulver unter gleichen Bedingungen

(Temperatur, Druck) kompaktiert wurden. Die geringen Unterschiede im Karbidgehalt der Stähle (siehe Tabelle 5.3 und Abb. 5.15) reichen nicht aus um messbare Härteunterschiede zu verursachen.

Bei der Bestimmung der Härte am Rand, in der Mitte und zwischen Rand und Mitte der Schlieffläche eines Kapselquerschnittes wurde festgestellt, dass es keine messbare Tendenz in der Veränderung der Härte über den Querschnitt gibt. Die gehipten Fingerkapseln (siehe Abb. 4.2) weisen vom Werkstoffinneren bis zum Rand eine innerhalb der Messungenauigkeit identische Härte auf.

5.3 Stabstahl gehärtet

In diesem Abschnitt wird zunächst das Gefüge des S290PM Standard im gehärteten Zustand kurz charakterisiert und ein Vergleich zum gehipten Zustand hergestellt. Im Anschluss daran erfolgt eine Darstellung der gemessenen Korngrößen im S290PM verschiedener Pulverfraktionen und unterschiedlicher Austenitisierungsbedingungen.

5.3.1 Mikrostruktur des gehärteten Zustandes

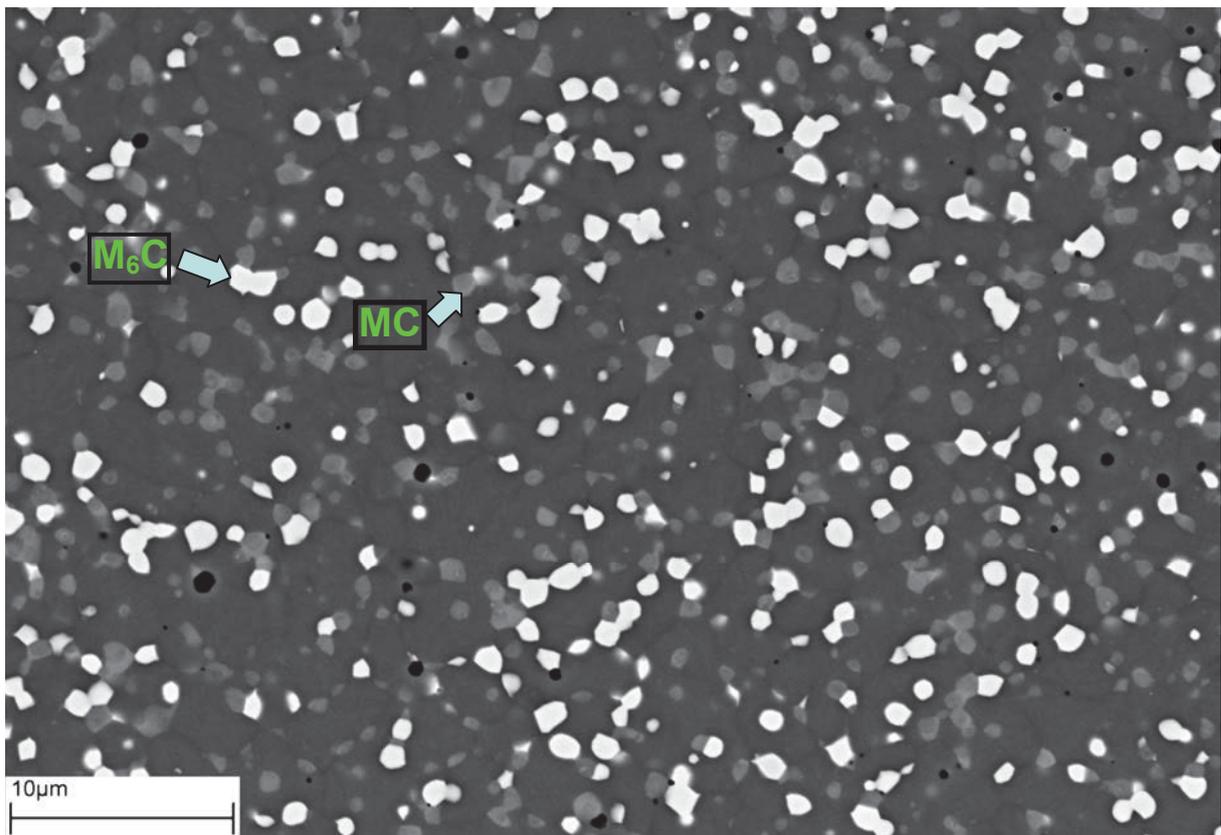


Abb. 5.19: Gefüge des S290PM Standard im gehärteten Zustand (Austenitisierungstemperatur 1190°C, Haltezeit 3 min).

Wie Abb. 5.19 zeigt, hat sich durch den Vorgang des Härtens gegenüber dem gehipten Zustand nichts am Typ der Karbide geändert. Das Härtegefüge besteht aus feinen, globularen Karbiden des Typs MC (weiß) und M_6C (hellgrau), eingebettet in einer metallischen Matrix. Verglichen mit dem gehipten Zustand (Abb. 5.12) fällt allerdings auf, dass sich die Anzahl der Karbide stark verringert hat. Die jetzt fehlenden Karbide sind beim Austenitisierungsprozess in Lösung gegangen. Durch Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit der Software AnalySIS 3.0 konnte festgestellt werden, dass davon vor allem die M_6C Karbide betroffen sind, deren Gehalt von über 10 % im gehipten Stahl nach dem Härteprozess (1190°C, 3 min) auf etwa 8 % gesunken ist. Der Flächenanteil der MC Karbide hat sich hingegen nicht messbar verändert.

Da der relative Anteil an aufgelösten Karbiden für alle gehärteten Zustände verschiedener Pulverfraktion als identisch angenommen wird, wurde auf weitere Vergleiche mit dem gehipten Zustand verzichtet.

5.3.2 Korngröße

Es ist allgemein bekannt, dass sich ein feines Korn vorteilhaft auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. In Bezug auf die Bruchfestigkeit gilt, dass mit zunehmender Kornfeinung die notwendige Spannung für die Bruchinitiierung ansteigt [73].

Die Bestimmung der Austenitkorngröße wurde entsprechend der ASTM Norm über ein Linienschnittverfahren an den gehärteten Proben durchgeführt. Dazu wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Probenschliffe im gehärteten Zustand angefertigt, wobei die Korngrenzen durch Ätzung mit HNO_3 sichtbar gemacht wurden.

Die Abb. 5.20 zeigt repräsentativ für alle Pulverfraktionen eine lichtmikroskopische Aufnahme des Härtegefüges des S290PM (Pulverklasse < 56 μm):

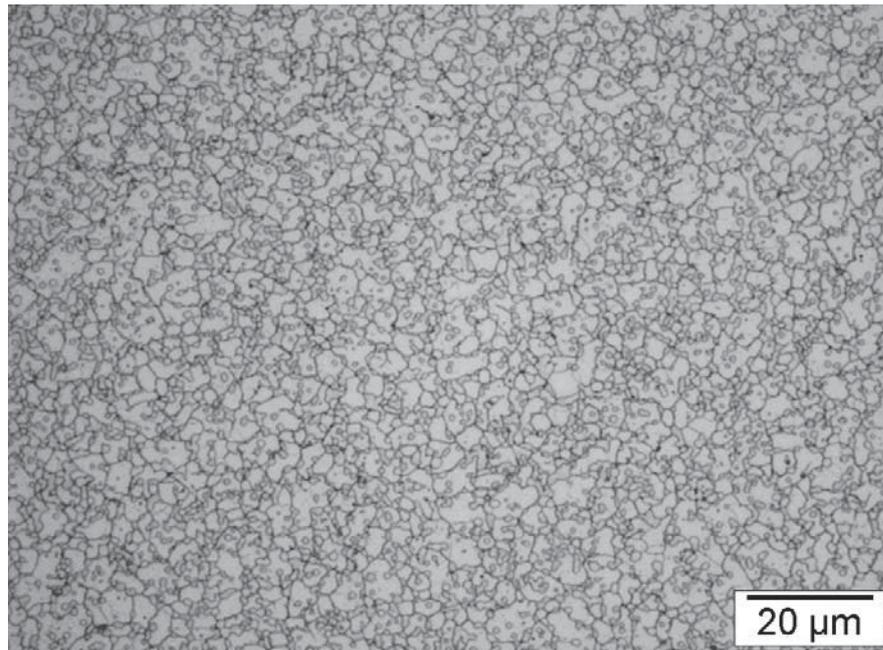


Abb. 5.20: Gefüge des S290PM im Lichtmikroskop (Zustand: gehärtet, Pulverklasse < 56 μm , Austenitisierungstemperatur: 1190°C, Haltezeit: 3 min; Ätzung: HNO_3 - 3%, 10 – 15s)

Im Härtegefüge (Abb. 5.20) sind deutlich die ehemaligen Austenitkorngrenzen ersichtlich, an denen sich zahlreiche Karbide befinden die während des Härteprozesses nicht aufgelöst wurden.

Die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung (Tabelle 5.4) machen klar, dass die Korngröße mit ca. 2.4 – 3.7 μm , im Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen, außerordentlich klein ist [36,73]. Verantwortlich für die kleinere Korngröße ist das wesentlich feinere Ausgangsgefüge, welches durch das feinkörnige Pulver erhalten wird, in Kombination mit einem hohen Anteil an unaufgelösten Karbiden, die das Austenitkornwachstum auch bei hohen Temperaturen wirksam behindern (siehe Kap. 3.4.2). Die Austenitisierungstemperatur von 1130°C mit Haltezeit ~ 8 min und die Austenitisierungstemperatur von 1190°C mit einer Haltezeit von ~ 3 min führen innerhalb üblicher Schwankungen und Messungenauigkeiten zu unveränderten Korngrößen. Die Korngröße des S290 Standard (gewalzt) beträgt in beiden Fällen rund 2.5 μm . Die in der Tabelle 5.4 rot gekennzeichneten Korngrößen stellen den direkten Vergleich zwischen den Korngrößen des gewalzten und geschmiedeten Stahls der Klasse > 75 μm und dem S290 Standard her. Nach Angaben von BÖHLER waren die Umformgrade aller Klassen vergleichbar hoch. Offensichtlich führt die Herstellung über die Walzroute zu einer etwas kleineren Korngröße von ca. 2.5 bzw. 3.1 μm . Zum Vergleich besitzt der

durch Schmieden umgeformte Stahl derselben Fraktion eine Korngröße von ca. 2.9 μm (S290 Standard) bzw. 3.7 μm (> 75 μm).

Tabelle 5.4: Korngröße der gehärteten Stähle aller Pulverfraktionen des Werkstoffs S290PM. Die letzte Zeile vergleicht die Korngröße von Anfang, Mitte und Ende eines Stahlstabes. Haltezeiten: bei Härtetemperatur 1130°C ca. 8 min und 1190°C ca. 3 min

<i>Teilchengrößenklasse / Umformverfahren</i>	<i>Korngröße [μm] (Härtetemperatur 1130°C)</i>	<i>Korngröße [μm] (Härtetemperatur 1190°C)</i>
< 56 / geschmiedet	2.7	3.0
> 56 / gewalzt	2.5	2.7
> 75 / geschmiedet	2.7	3.7
> 75 / gewalzt	2.4	3.1
> 125 / geschmiedet	2.5	2.5
> 212 / geschmiedet	2.8	2.6
> 355 / geschmiedet	-	2.7
S 290 / geschmiedet	2.8	2.9
S 290 / gewalzt	2.5	2.5
< 56 / geschmiedet: Anfang - Mitte - Ende	-	3.5 – 3.7 – 3.6

Die letzte Zeile der Tabelle 5.4 stellt die Korngröße von Anstich, Mitte und Ende eines über 2 m langen Stabstahles, der durch Schmieden in diese Form gebracht wurde, gegenüber. Die Korngröße hat sich vom Anstich über die Länge des Stabstahls nicht merklich verändert.

5.4 Härte - Anlassverhalten

Ausgehend vom gehärteten Zustand wurden die Härtedummys gemäß Kap. 4.5.1 einer Anlassbehandlung, bestehend aus drei Anlasszyklen bei identischer Temperatur, unterzogen.

5.4.1 Härte - Anlasskurve des S290PM Standard

Die Probenvorbereitung und Wärmebehandlung zur Bestimmung der Härte-Anlasskurven erfolgte gemäß Kap. 4.5.1.

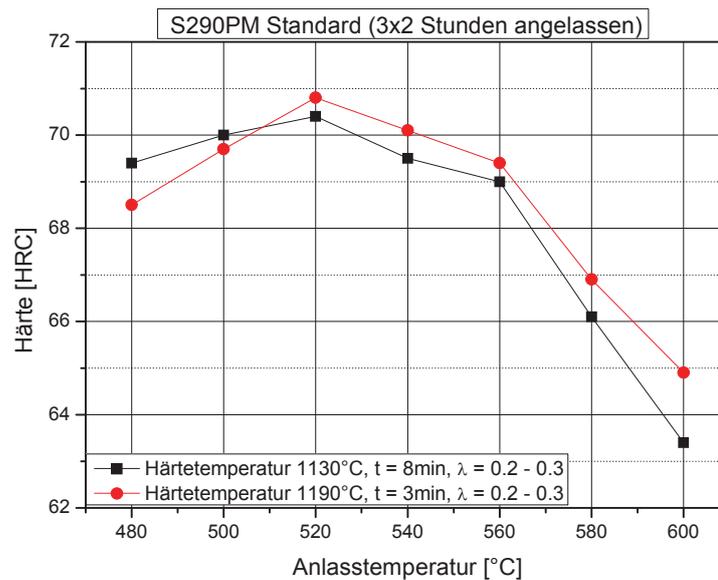


Abb. 5.21: Härte - Anlasskurve des S290PM (Standard), Austenitisierung: 1190°C für 3 min und 1130°C für 8 min, abgeschreckt in Stickstoff ($\lambda = 0.2 - 0.3$); 3x2 Stunden angelassen

Abb. 5.21 zeigt den Effekt der Anlasstemperatur auf die Härte des Werkstoffs S290PM (Standardpulver) für die Austenitisierungstemperaturen 1130°C und 1190°C. Der höhere Restaustenitgehalt nach dem Abschrecken von der höheren Härtetemperatur ist für die geringere Ansprunghärte verantwortlich (rote Kurve) [41]. Die Ursache für den höheren Restaustenitgehalt ist die mit zunehmender Austenitisierungstemperatur herabgesetzte Martensitendtemperatur (vgl. Kap. 3.4.2). Das Sekundärhärtemaximum liegt für beide Austenitisierungsbedingungen bei ca. 520 °C. In beiden Fällen konnte im Bereich des Sekundärhärtemaximums eine Härte über 70 HRC erreicht werden. Die Peakhärte (Sekundärhärtemaximum) liegt bei der höheren Austenitisierungstemperatur knapp über jener Probe, die bei 1130°C gehärtet wurde (70.8 zu 70.4 HRC). Offensichtlich wurden durch die höhere Härtetemperatur, trotz der geringeren Haltezeit von drei Minuten, mehr Karbide aufgelöst als bei der geringeren Härtetemperatur. Der erhöhte Anteil an Legierungselementen im Austenit hat dann zu einer stärkeren Übersättigung der Matrix nach dem Abschrecken geführt. Wie in Kap. 3.4.2 gezeigt wurde, führt ein höherer Gehalt an Legierungselementen dann zu einer vermehrten Ausscheidung von Sekundärhärtekarbiden, was die größere Härtezunahme erklärt.

Bei Anlasstemperaturen über 520°C nimmt die Härte rasch ab, sie liegt aber bei einer Temperatur von 600°C noch bei hohen 63.5 HRC (Härtetemperatur 1130°C) bzw. 65 HRC (Härtetemperatur 1190°C). Wie im Literaturteil (Kap. 3.5.1) dargestellt

wurde, ist der Härteverlust auf ein Vergröbern der Sekundärhärtekarbide, dem fortschreitenden Martensitzerfall und auf Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge zurückzuführen.

5.4.2 Vergleich der Pulverfraktionen

Abb. 5.22 und Abb. 5.23 zeigen vergleichend die Härte - Anlasskurven der Stähle verschiedener Pulverfraktionen:

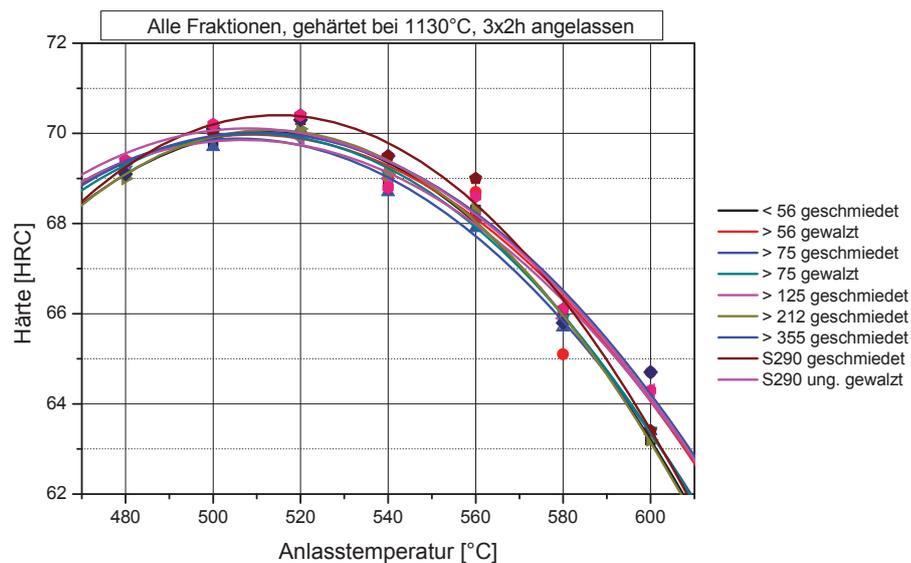


Abb. 5.22: Vergleich der Härte - Anlasskurven der Proben aller Pulverfraktionen. Härtetemperatur: 1130 °C, Haltezeit: 8 min, 3 x 2 h angelassen

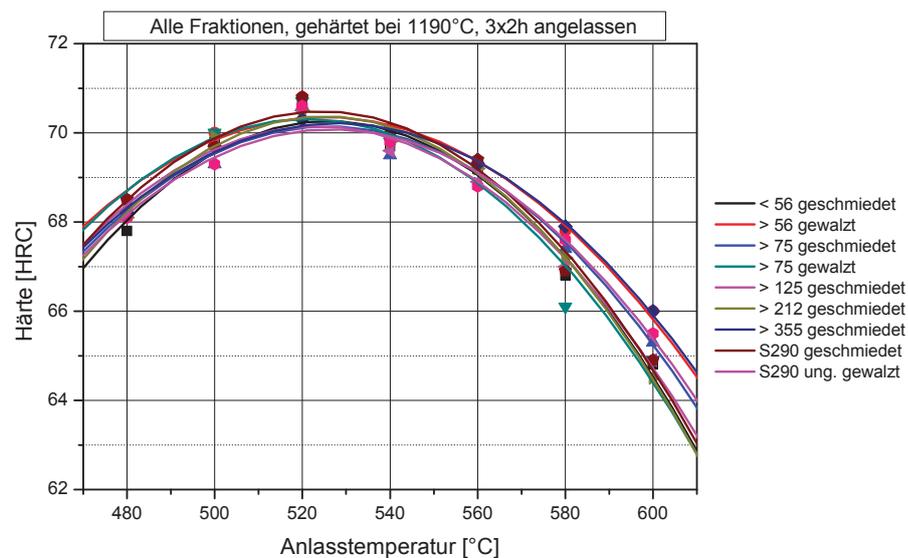


Abb. 5.23: Vergleich der Härte - Anlasskurven der Proben aller Pulverfraktionen. Härtetemperatur: 1190 °C, Haltezeit: 3 min, 3 x 2 h angelassen

Alle Stähle erreichen in einem für Schnellarbeitsstähle relevanten Temperaturbereich eine Härte von bis zu mehr als 70 HRC. Aus den Diagrammen (Abb. 5.22 – 5.23) ist außerdem ersichtlich, dass die Härteverläufe der Proben verschiedener Pulverfraktionen über der Anlasstemperatur innerhalb eines Streubereichs von ca. 1 HRC identisch sind. Bei derart hohen Härtewerten liegt diese Abweichung innerhalb der Toleranz des Härteprüfgeräts. Unter Berücksichtigung von unvermeidbaren Temperaturdifferenzen innerhalb des Anlassofens kann davon ausgegangen werden, dass das Anlassverhalten von der Pulverfraktion unabhängig ist. Dieses Ergebnis ist insofern wenig überraschend, als das der Härteanstieg auf die Ausscheidung von Sekundärhärtekarbiden beruht und dieser von der chemischen Zusammensetzung und der beim Austenitisieren aufgelösten Karbidmenge beeinflusst wird. Da die chemische Zusammensetzung der Stähle aller Pulverfraktionen als identisch betrachtet werden kann und kein großer Unterschied im Karbidgehalt gemessen wurde (siehe Kap. 5.2.2), kann kein wesentlicher Unterschied im Ausscheidungs- und Vergrößerungsverhalten der Sekundärhärtekarbide anhand des Härteverlaufs festgestellt werden.

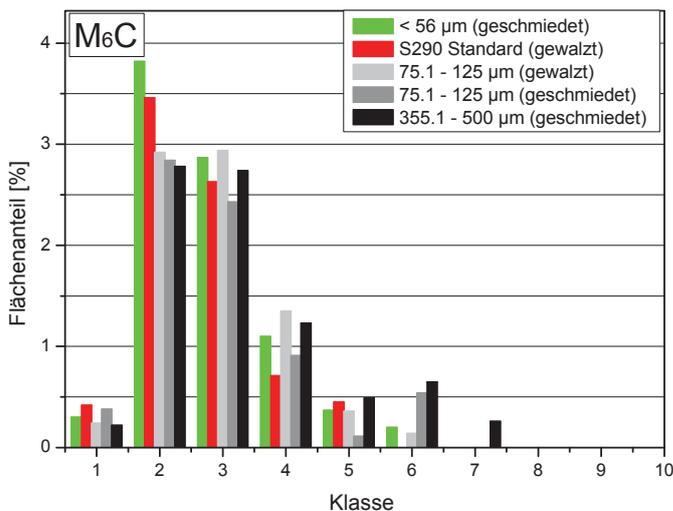
Die Lage des Sekundärhärtemaximums liegt bei beiden Härtetemperaturen bei ca. 520 °C.

5.5 Karbidgrößenverteilung des vergüteten Zustandes

Analog zur Vorgehensweise im gehipten Zustand (siehe Kap. 5.2.2) wurde auch die Karbidgrößenverteilung vom vergüteten Zustand bestimmt. Dabei wurden nur die Extrema der Pulverklassen im Vergleich zum S290 Standard sowie die beiden vergüteten Zustände gleicher Pulverfraktion ($> 75 \mu\text{m}$), die durch Walzen bzw. Schmieden umgeformt wurden, betrachtet.

Wie zu erwarten war hat sich der Gesamtkarbidgehalt im Vergleich zum gehipten Zustand nur geringfügig verändert. So wurde beim S290 Standard im vergüteten Zustand ein Karbidgehalt von 19.6 % gegenüber 20.4 % im gehipten Zustand ermittelt. Die Messungen des Karbidgehaltes zeigen eindeutig, dass keine signifikanten Unterschiede im Karbidgehalt zwischen Stählen verschiedener Pulverfraktionen auftreten. Der durchschnittliche Gesamtkarbidgehalt aller Pulverfraktionen beträgt im vergüteten Zustand ca. 20 %, verglichen mit 22 % im gehipten Stahl. Diese Abnahme des Karbidgehalts ist vor allem auf den Rückgang der thermisch weniger stabilen M_6C Karbide zurückzuführen, die beim Austenitisieren in Lösung gegangen sind. Ihr Gehalt ist von durchschnittlich 11 % im gehipten Zustand auf 8 % im vergüteten Zustand gesunken, was einer Abnahme von 3 %

entspricht. Dafür wurden im Fall der MC Karbide vergleichbar hohe Karbidgehalte wie im gehipten Zustand gemessen. In einigen Fällen wurde im vergüteten Zustand sogar ein etwas höherer Anteil an MC Karbiden festgestellt. Ein Grund dafür könnte sein, dass sich zwar die Anzahl der Karbide im Zuge der Wärmebehandlung verringert, aber gleichzeitig die Größe der Karbide leicht zugenommen hat. Tatsächlich hat sich der mittlere Durchmesser der M_6C Karbide des S290 Standards von 0.8 μm im gehipten Zustand auf 0.9 μm und jener der MC Karbide von 0.5 auf 0.7 μm leicht vergrößert.



Klasse	von - bis [μm] (Durchmesser)
1	0.00 – 0.70
2	0.70 – 1.40
3	1.40 – 2.10
4	2.10 – 2.80
5	2.80 – 3.50
6	3.50 – 4.20
7	4.20 – 4.90
8	4.90 – 5.60
9	5.60 – 6.30
10	6.30 – 7.00
11	7.00 – 7.70

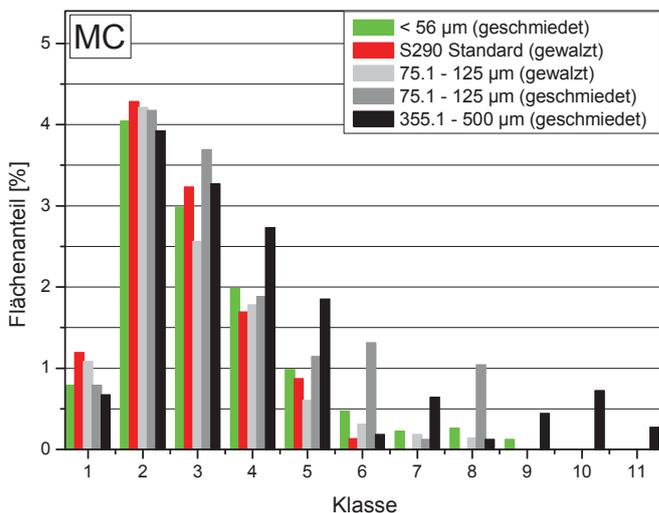


Abb. 5.24: Karbidgrößenverteilung der M_6C Karbide (oben) und MC Karbide (unten) im vergüteten Zustand (Vergleich der Pulverfraktionen < 56 μm , Standard, > 75 μm gewalzt und geschmiedet und > 355 μm).

Die Karbidgrößenverteilung Abb. 5.24 ist qualitativ mit dem aus Kap. 5.2.2 erhaltenen Ergebnis identisch. Es gilt auch für den vergüteten Zustand, zumindest tendenziell, dass kleinere Ausgangspulver zu kleineren Karbiden bzw. Karbidclustern (aus gleichartigen Karbiden) führen. Das gilt besonders für die M_6C Karbide. Bei den Pulvern mit geringem Größenunterschied (z.B. S290 und $< 56 \mu\text{m}$) sind aber die Messungenauigkeiten bereits größer als die Unterschiede in der Karbidgröße. Wie auch schon im gehipten Zustand beobachtet wurde, führen im Vergleich zum Standard nur die sehr groben Pulver ($> 355 \mu\text{m}$) zu einer deutlichen Vergrößerung der Karbide (vgl. Abb. 5.24).

Anhand der Karbidgrößenverteilung (Abb. 5.24) und einem optischen Vergleich der Gefügebilder der gewalzten und geschmiedeten Pulverfraktion $> 75 \mu\text{m}$ kann festgestellt werden, dass das Umformverfahren Walzen / Schmieden in diesem Fall keinen gravierenden Einfluss auf die Verteilung und die Größe der Karbide ausübt.

5.6 Ergebnisse der Zugversuche

Mit den Kugelkopfproben aller Pulverfraktionen wurden Zugversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ausnahme stellt die Fraktion $> 355 \mu\text{m}$ dar, die aufgrund der in Kap. 4.6.1 beschriebenen Härterisse nicht geprüft werden konnte.

Die der Zugprüfung vorangehende Probenherstellung und Wärmebehandlung wurde bereits in Kap. 4.6.1 erläutert.

Abb. 5.25 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer S290PM Standard Zugprobe. Sie steht repräsentativ für alle geprüften Proben, da keine Unterschiede im Bruchverhalten aufgetreten sind. Der Bruch der Probe erfolgte bereits vor dem Erreichen einer plastischen Verformung. Daher ist die Angabe einer 0.2 % Streckgrenze nicht möglich und die Spannungs-Dehnungs-Kurve ist auf die elastische Gerade reduziert.

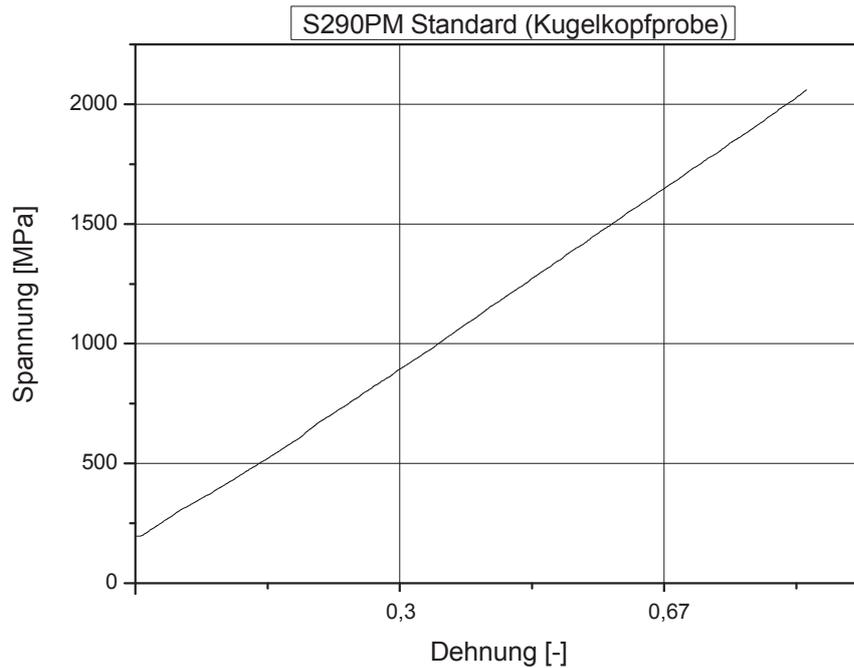


Abb. 5.25: Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Kugelkopfprobe (S290PM Standard, vergütet: Härtetemperatur 1190°C, Haltezeit 3 min, 3x2h angelassen bei 560°C, Härte 69 HRC)

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugproben der anderen Pulverfraktionen unterscheiden sich qualitativ nicht von der Standardkurve. Einzig die Länge und die Steigung der Gerade bis zum Bruch variiert mit der Pulverfraktion und dem vorangegangenen Umformverfahren. Das bedeutet, dass alle Proben ohne plastische Verformung gebrochen sind.

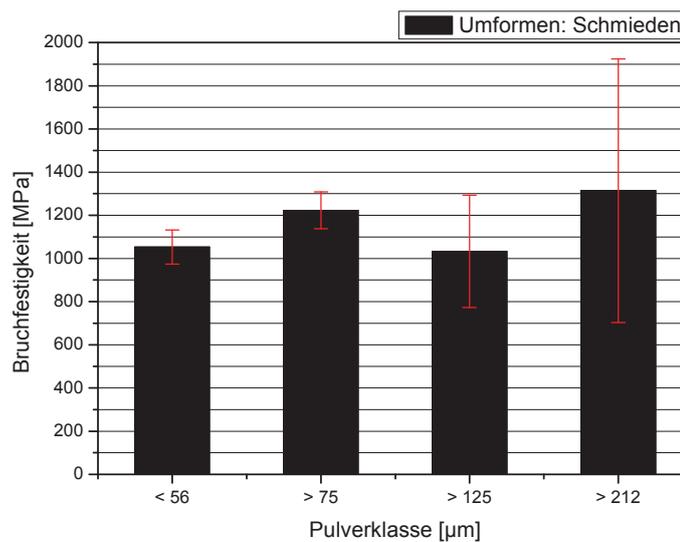


Abb. 5.26: Erreichte Bruchfestigkeiten der vergüteten Zugproben (Kugelkopfproben, Austenitisierungstemperatur: 1190°C, Haltezeit: 3 min, 3x2 h bei 560°C angelassen, Umformverfahren: Schmieden).

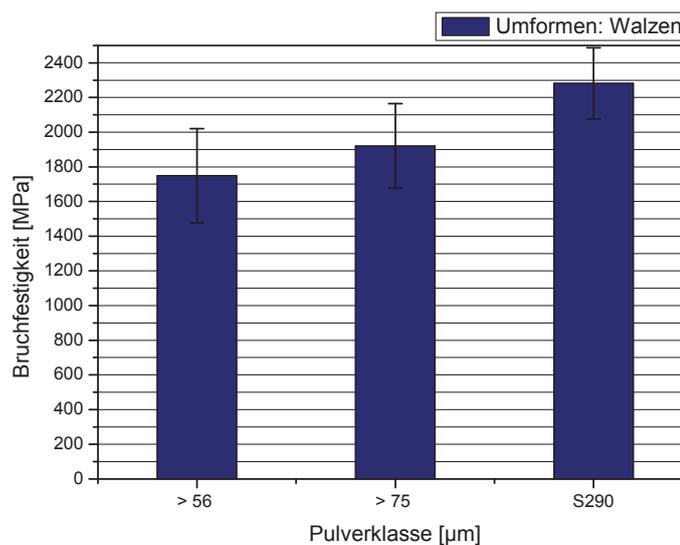


Abb. 5.27: Erreichte Bruchfestigkeiten der vergüteten Zugproben (Kugelkopfproben, Austenitisierungstemperatur: 1190°C, Haltezeit: 3 min, 3x2 h bei 560°C angelassen, Umformverfahren: Walzen).

Da bei allen Stählen der Bruch vor dem Erreichen einer messbaren plastischen Verformung eingetreten ist, kann als Festigkeitskenngröße nur die Bruchfestigkeit und der Elastizitätsmodul angegeben werden. Die Verformungskenngrößen Bruchdehnung, Gleichmaßdehnung und Brucheinschnürung sind aufgrund der fehlenden plastischen Verformung bei allen Proben Null. Die gemessenen

Elastizitätsmoduli streuen stark und liegen zwischen 207 – 248 GPa. Derart hohe Schwankungen des Elastizitätsmoduls werden bei Kugelkopfproben hoher Härte oft beobachtet. Die Streuung des E-Moduls ist darauf zurückzuführen, dass die Proben nach der Wärmebehandlung nicht perfekt axialsymmetrisch sind und sich daher erst kurz nach dem Versuchsstart entlang der Wirkrichtung der Kraft ausrichten. Auf die Angabe der E - Moduli wurde daher verzichtet.

Die höchste Bruchfestigkeit erreichten die Proben des S290 Standard (gewalzt) mit durchschnittlich 2280 MPa. Der S290 Standard hatte im Vergleich zu den Stählen der anderen Pulverfraktionen auch die kleinste Korngröße von ca. 2.5 μm (vgl. Kap. 5.3.2).

Wie Abb. 5.26 und Abb. 5.27 zeigen, streuen die Bruchfestigkeiten der Proben verschiedener Pulverfraktionen sehr stark und es ist keine Tendenz in der Veränderung der Bruchfestigkeit mit der Pulverklasse zu erkennen. Es zeigt sich aber, dass ausnahmslos alle Proben deren Halbzeug durch Walzen hergestellt wurde, eine höhere Bruchfestigkeit erreicht haben, als jene, die durch Schmieden umgeformt wurden. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Bruchfestigkeiten für die Proben des gewalzten und geschmiedeten Halbzeugs in zwei Balkendiagramme (Abb. 5.26 und Abb. 5.27) getrennt dargestellt.

Nach Auskunft der Firma BÖHLER Edelstahl sind die Werte der Bruchfestigkeiten für alle Proben des S290PM viel zu niedrig. Für diesen Werkstoff ist im vergüteten Zustand, natürlich abhängig von der Wärmebehandlung, eine Fließgrenze in der Größenordnung von 2800 MPa typisch (vgl. Kap. 4.7). Da dieser Wert von keiner der 24 Zugproben erreicht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass Werkstoffdefekte zum frühzeitigen Versagen der Proben geführt haben. Tatsächlich ist das schlechtere Abschneiden der vergüteten Kugelkopfproben, bei denen das Ausgangsmaterial durch Schmieden hergestellt wurde auf große Defekte im Werkstoff zurückzuführen.

Eine detaillierte Diskussion dieser unerwarteten Ergebnisse und der Defekte die zum frühzeitigen Versagen aller Proben führten, erfolgt im Diskussionsteil in Kapitel 6.2.1.

5.7 Ergebnisse der Bruchzähigkeitsbestimmung

Eine Übersicht der verwendeten Proben, deren vorangehende Wärmebehandlung sowie die Durchführung der Prüfung finden sich in Kap. 4.7 und 4.7.1. Da alle Proben die Kriterien gemäß ASTM E399-97 erfüllt haben, ist die Angabe eines K_{IC} - Wertes zulässig.

Abb. 5.28 zeigt die K_{IC} - Werte der Stähle verschiedener Pulverfraktionen. Von jeder Pulverklasse wurden 5 Proben geprüft und über die erhaltenen Bruchzähigkeiten gemittelt.

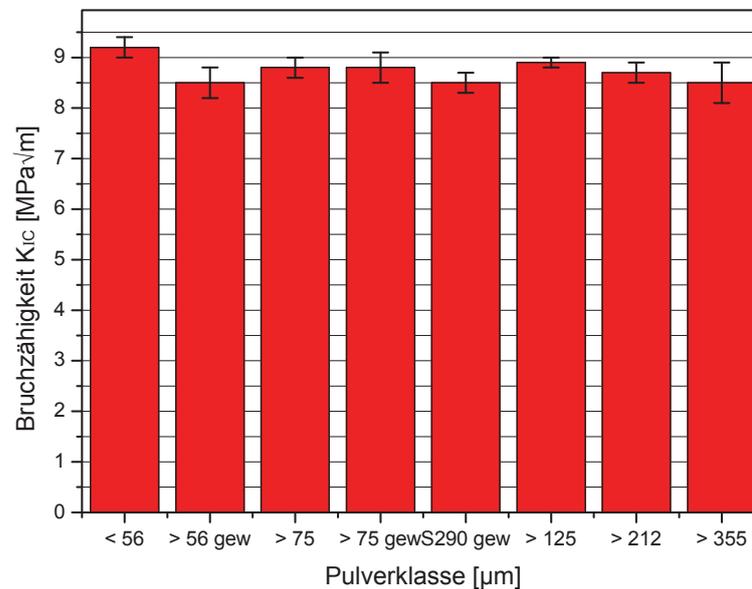


Abb. 5.28: Bruchzähigkeit der vergüteten Proben aller Pulverklassen (Umformverfahren: gew ... gewalzt, alle anderen geschmiedet)

Die Bruchzähigkeiten der Proben liegen zwischen $8.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ (> 56 μm gewalzt, S290 Standard gewalzt, > 355 μm) und $9.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ (< 56 μm). Wie Abb. 5.28 zeigt, erreichte der Stahl der feinsten Pulverfraktion (< 56 μm) die höchste Bruchzähigkeit und der Stahl aus dem größten Pulver (> 355 μm) den geringsten Wert. Die Differenz von $0.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ ist aber zu gering, um von einem Ansteigen der Bruchzähigkeit mit abnehmender Pulvergröße zu sprechen. Diese Feststellung wird durch den folgenden Vergleich bestätigt. Da sowohl der S290 Standard als auch der Stahl des Pulvers > 355 μm , welcher gegenüber dem Standard deutlich größere Karbide und Karbidcluster besitzt (vgl. Kap. 5.2.2), den gleichen Wert der Bruchzähigkeit erreicht haben ($8.5 \text{ MPa m}^{1/2}$), kann davon ausgegangen werden, dass die Karbidgröße hier keinen messbaren Einfluss auf die Bruchzähigkeit besitzt. Tatsächlich liegen die Mittelwerte der Bruchzähigkeiten innerhalb eines messtechnisch bedingten Streubereichs, der mögliche Einflüsse der Pulverfraktion auf den K_{IC} - Wert überdeckt. Da keine großen Unterschiede in den Bruchzähigkeiten auftreten, können demnach auch keine Trends vermutet werden.

Die Proben aus dem Stabstahl der Pulverklasse (75 – 125 μm) zeigen, unabhängig ob sie durch Schmieden und Walzen hergestellt wurden, im vergüteten Zustand eine Bruchzähigkeit von 8.8 MPa $\text{m}^{1/2}$. Das vorangehende Umformverfahren hat sich offensichtlich nicht auf die Höhe der Bruchzähigkeit ausgewirkt.

Eine Diskussion möglicher Ursachen für die Unabhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Pulverfraktion erfolgt in Kap. 6.2.2.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Porosität im Pulver

Es wurde im Ergebnisteil gezeigt, dass das Pulver überwiegend kugelförmig ist, einen hohen Anteil an Poren enthält und dass die Porosität mit der Pulverteilchengröße zunimmt. Sehr viele Pulverteilchen erscheinen zwar bei lichtmikroskopischer Betrachtung porenfrei, dennoch kann die Anwesenheit von Mikroporen nicht ausgeschlossen werden.

Die Aufgabe dieses Abschnittes ist es, mögliche Ursachen und Auswirkungen dieser Porosität aufzuzeigen. Da in dieser Arbeit keine detaillierten Untersuchungen hinsichtlich der Ursache für das Auftreten dieser Poren durchgeführt wurden, wird auf Erkenntnisse aus der Literatur zurückgegriffen.

Aus der wenigen Literatur über Porosität bei Verdüsungsprozessen ist bekannt, dass alle verdüsten Pulver, unabhängig vom Verdüungsverfahren und Verdüsungsgas, mehr oder weniger Poren enthalten [74].

Als mögliche Ursache für Porosität in gasverdüsten Pulvern gilt allgemein [74]:

- Einfangen von Verdüsungsgas während der Teilchenbildung im Verdünungsprozess (besonders beim Verdüsen mit Ar oder He)
- Kollisionen der Teilchen im noch schmelzflüssigen Zustand
- Blasenbildung von gelösten Gasen bei dem Phasenübergang fest \rightarrow flüssig (besonders H_2 und möglicherweise CO)
- Schrumpfung (Hohlraumbildung) bei der Erstarrung

Viel wahrscheinlicher als Teilchenkollisionen, die nur unter bestimmten Bedingungen zu Porosität führen können, sind **Gaseinschlüsse** durch das Verdüsungsgas. Es

wird vermutet, dass der Einschluss des Verdüsungsgases dadurch entsteht, indem der Schmelzstrahl beim Auftreffen auf das Gas in Fäden zerteilt wird, die sich augenblicklich zu Pulverkugeln einformen [74]. Dabei kann es leicht passieren, dass Verdüsungsgas im Pulver eingeschlossen wird. Das ist besonders bei Legierungen mit geringer Oberflächenspannung und bei geringer Erstarrungsrate möglich. Neben den Verdünungsbedingungen hängt es vom eingeschlossenen Verdüsungsgas ab, wie viel Gas im Metall gelöst werden kann bzw. durch Diffusion verschwindet. Der verbleibende Rest an Gas verursacht jedenfalls die zurückbleibende Pore im Pulverteilchen. Damit wird auch verständlich, warum unlösliche und schlecht lösliche Gase wie Argon oder Helium, bzw. Verdüsungsgase die schlecht diffundieren können, beim Auftreten dieses Effekts zwangsläufig zu größerer Porosität führen. Für das Verdüsungsgas Stickstoff (N_2) wurde errechnet, dass eine Konzentration von 1 ppm des eingeschlossenen Gases bei $1000^\circ C$ und einem inneren Gasdruck von 1 bar höchstens 3 % (Flächenprozent) Porosität im Pulver hervorruft [74]. Weitere Beispiele zeigt die Tabelle 6.1, wobei ein möglicher Überdruck in den Poren nicht berücksichtigt wurde. Es ist aber ein Überdruck in den Poren möglich, sodass die Werte der Tabelle 6.1 in diesem Fall deutlich nach unten korrigiert werden müssen.

Tabelle 6.1: Errechnete Porosität in Abhängigkeit vom Verdüsungsgas, nach dem Modell des Gaseinschlusses [74]

Verdüsungsgas	Ar	H₂	N₂	CO
Flächen- % Porosität, hervorgerufen durch 1 ppm Gaseinschluss:	2	40	3	3

Tatsächlich konnte L'Estrade et al. [74] bei keinem der in Tabelle 6.1 angegebenen Verdüsungsgase, mit Ausnahme des in Metallen praktisch vollkommen unlöslichen Argon, Porosität durch Gaseinschluss feststellen. Mehrere Untersuchungen belegen, dass Stickstoff zu keiner bzw. nur bei Pulverteilchen $> 500 \mu m$ zu Poren im verdüsten Pulver führt [74,75]. Aufgrund der guten Löslichkeit des Stickstoffs im Stahl ist die Konzentration von Stickstoff im Pulver verglichen mit Argon aber höher.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Porosität in gasverdüsten Pulvern ist die schon erwähnte **Gasbildung in der Schmelze**. Die zu verdüsende Schmelze enthält Bestandteile wie O, C, H und N, deren Löslichkeit sich mit abnehmender Temperatur stark verringert. Dadurch kann es während der Erstarrung zur Bildung von Gasen und der damit verbundenen Porosität kommen. Nur Gase mit einer hohen Löslichkeit in der Schmelze und einer hohen Diffusionsrate können zur Blasenbildung führen.

Berechnungen von L`Estrade [74] ergaben, dass sich nur das Element Wasserstoff schnell genug bewegen kann, um während der extrem kurzen Erstarrungszeit der < 1 mm großen Pulverteilchen Poren zu verursachen. Diese Poren, welche durch aufgelöste Gasatome hervorgerufen werden, sind üblicherweise glatt und kugelförmig. Es wird angenommen, dass diese Gasblasen nur an Inhomogenitäten im Gefüge keimbilden können, da sonst ein unerreichbar hoher Druck erforderlich wäre. Wie in Kap. 5.1.3.2 gezeigt wurde, erstarren große Pulverteilchen sehr viel langsamer als kleinere, eine Blasenbildung wird daher in größeren Pulverteilchen erleichtert. Dieses Modell kann durch die zur Porenbildung erforderlichen Defekte auch das partielle Auftreten der Poren erklären.

Detaillierte Untersuchungen mit verschiedenen Legierungen und Verdünnungsmedien stimmen mit der in dieser Arbeit nur qualitativ gefundenen Aussage überein, dass die Porosität mit der Pulverteilchengröße zunimmt [68,74,75,76]. Das gilt aber nicht notwendigerweise für die Gaskonzentration, die trotz größerer Porosität im gröberen Pulver auch geringere Werte annehmen kann [76]. Dieser scheinbare Widerspruch wird verständlich, wenn berücksichtigt wird, dass der Druck des eingeschlossenen Gases nicht in jeder Pore gleich hoch ist und allgemein bei größeren Poren abnehmen wird [77]. Srivatsan [68] konnte in einigen Fällen auch eine Sättigung der Gaskonzentration ab einer bestimmten Pulverteilchengröße feststellen.

Mehrere Studien belegen aber zweifelsfrei, dass im Allgemeinen Argon und Helium als Verdünnungsgas zu größerer Porosität führen, als der im Stahl gut lösliche Stickstoff.

Über die **Auswirkungen der Pulverporosität** auf die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts gibt es kaum konkrete Untersuchungen. Am besten untersucht sind Titanaluminid Legierungspulver, die mit Ar - Gas verdüst werden und häufig entsprechende Ar - Porosität zeigen. Hier zeigt sich, dass die Ar - Porosität durch das Schrumpfen der Poren im HIP - Prozess unter die Nachweisgrenze gesenkt wird. Das bedeutet, dass die Poren des gehipten Zustands im Lichtmikroskop unsichtbar werden [32]. Messungen am gehipten Material zeigen aber, dass die Ar - Konzentration durch den Kompaktierungsprozess vergleichbar hoch bleibt. Bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung wachsen die Poren durch die mit der Temperaturerhöhung verbundene Verringerung des inneren Porendrucks und der Festigkeit des Materials und deformieren die umgebende Matrix [76]. Die Folge dieser Gasausdehnung ist die schon in Kap. 5.2.1 erwähnte "thermisch induzierte Porosität".

Im konkreten **Fall des S290PM Pulvers** wurde festgestellt, dass die Poren im Pulver kugelförmig sind (vgl. Kap. 5.1.3). Die kugelförmige Gestalt der Poren im Pulver ist gemäß den obigen Ausführungen charakteristisch für Gasblasen (vgl. Abb. 5.4). Die zunächst nahe liegende Annahme, dass es sich bei den Poren um eingeschlossenes Verdüsungsgas handelt, erscheint unter Berücksichtigung der guten Löslichkeit von Stickstoff im Stahl bei hoher Temperatur (vgl. Tabelle 6.1) unwahrscheinlich.

Ob die Hohlräume im Pulver tatsächlich mit Gas gefüllt sind und welches Gas diese Blasen verursacht hat, konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht verifiziert werden. Die Ursache für das Auftreten der Poren konnte daher bis zu diesem Zeitpunkt nicht geklärt werden.

6.2 Mechanische Prüfung

6.2.1 Zugversuche

Die Ergebnisse in Kap. 5.6 haben gezeigt, dass die Kugelkopfproben verschiedener Pulverfraktionen bei stark unterschiedlicher Spannung gebrochen sind. Allerdings war kein Trend in der Veränderung der Bruchfestigkeit mit ansteigender Pulverklasse feststellbar. Dieser Abschnitt verfolgt das Ziel, die möglichen Ursachen für dieses unerwartete Ergebnis zu diskutieren.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Prüfung hochfester Stähle, wie dem in dieser Arbeit untersuchten S290PM, die Einspannung der Proben als kritisch zu betrachten ist. Der Grund dafür sind die durch die Einspannung hervorgerufenen Biegespannungen, die bei spröden Werkstoffen durch die oberflächennahe Spannungserhöhung bruchauslösend wirken können. Für das Auftreten von Biegespannungen in Zugproben gibt es folgende Ursachen [64]:

- Verzug der Zugproben
- keine ideale Axialsymmetrie der Proben
- nicht exakte Justierung der Proben in der Zugprüfmaschine

Im konkreten Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Prüfung korrekt durchgeführt wurde und bei allen Versuchen, soweit möglich, identische Prüfbedingungen herrschten. Als mögliche Ursache für die große Streuung der Fließkurven bleibt daher nur der Werkstoff selbst übrig. Da anisotrope mechanische Eigenschaften aufgrund der pulvermetallurgischen Herstellroute auszuschließen sind und größere Schwankungen der chemischen Zusammensetzung der Proben durch

die Herstellung aus der selben Schmelze nicht möglich sind, liegt die Annahme nahe, dass Gefügeinhomogenitäten die Streuungen der Bruchfestigkeiten verursacht haben. Als bruchauslösende Defekte kommen daher Karbidcluster, nichtmetallische Einschlüsse oder Poren in Frage, da sie deutlich größer als die größten Einzelkarbide sind (siehe Abb. 6.6).

Um die bruchauslösenden Defekte, die zum frühzeitigen Versagen der Zugproben geführt haben zu identifizieren, wurde eine Untersuchung der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Tatsächlich konnte durch eine Untersuchung der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop die in Tabelle 6.2 zusammengefassten bruchauslösenden Defekte identifiziert werden. Abb. 6.1 - 6.4 zeigt exemplarisch eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Defekts in einer Zugprobe, der bruchauslösend wirkte. Die Reihenfolge der Abbildungen 6.1 - 6.4 stimmt mit der in Tabelle 6.2 überein.

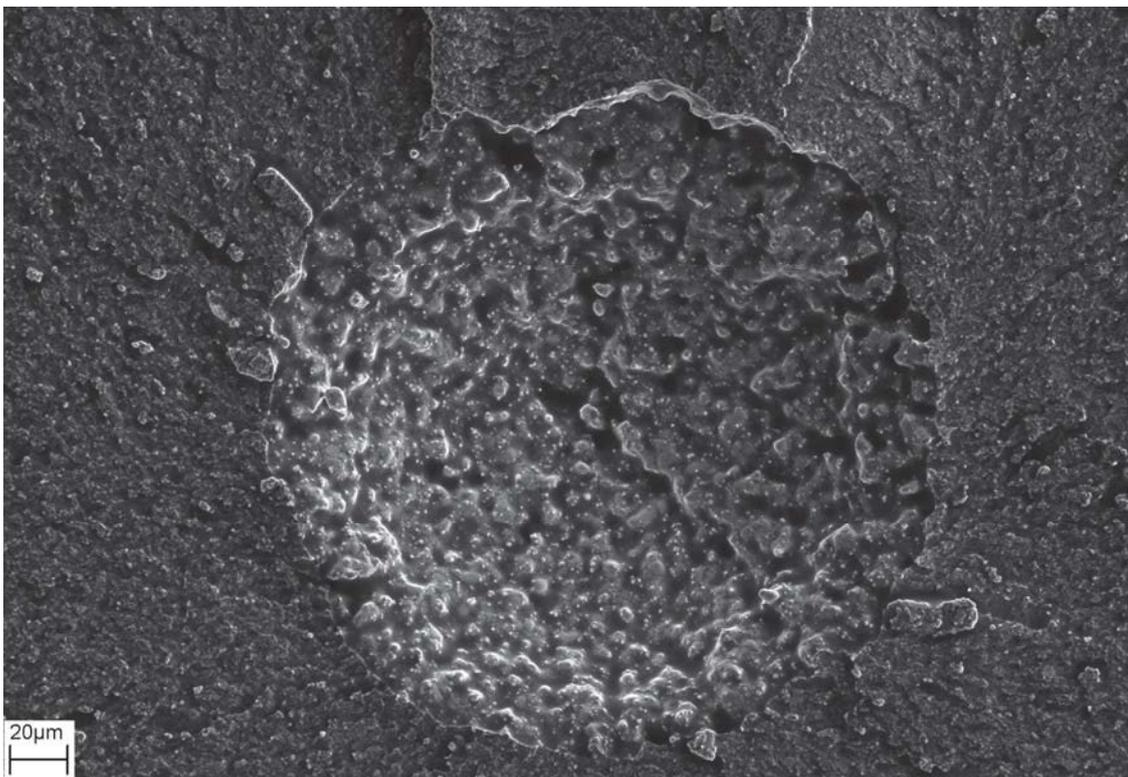


Abb. 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des bruchauslösenden Defekts in einer Zugprobe der Pulverfraktion < 56 µm (geschmiedet): Pore

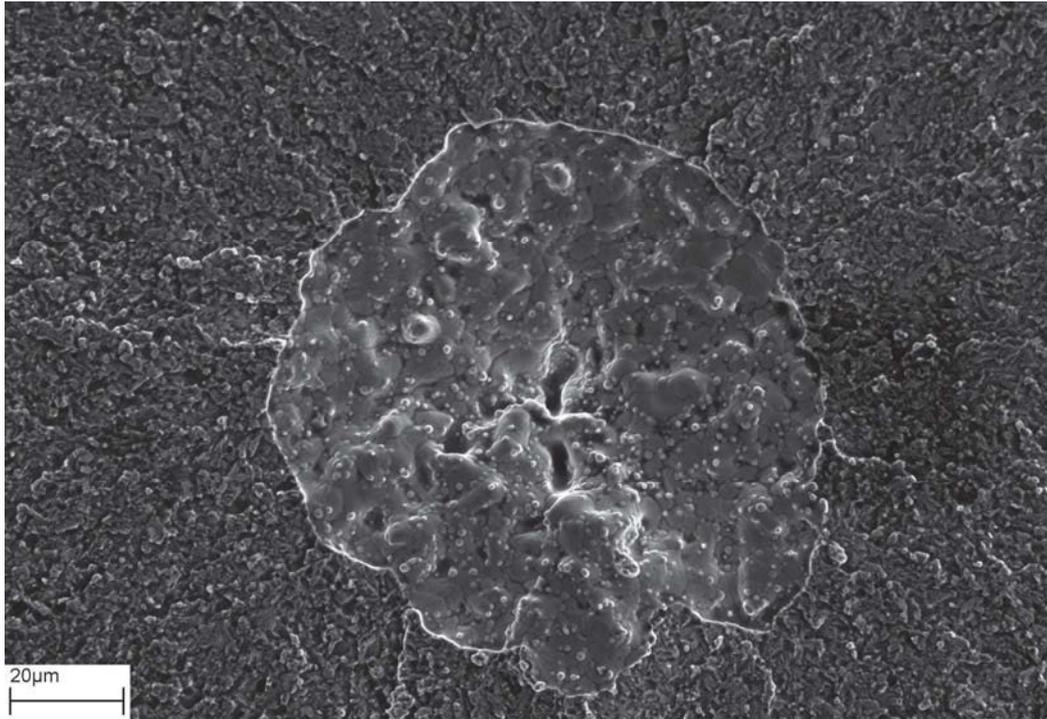


Abb. 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des bruchauslösenden Defekts in einer Zugprobe der Pulverfraktion $> 75 \mu\text{m}$ (geschmiedet): Pore

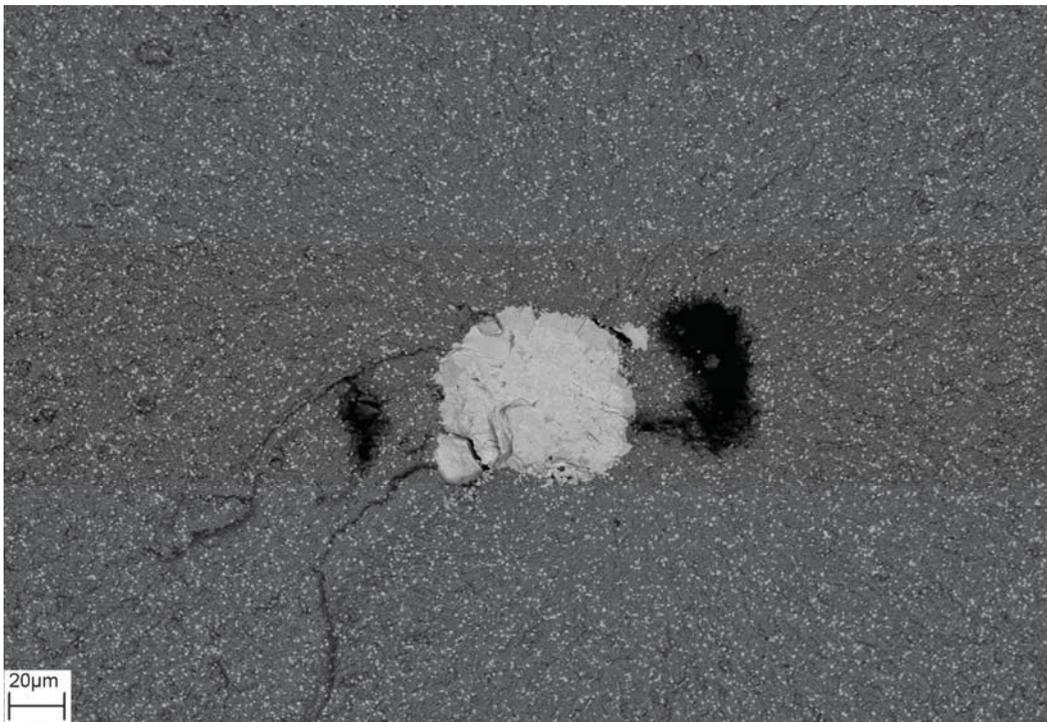


Abb. 6.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des bruchauslösenden Defekts in einer Zugprobe der Pulverfraktion $> 56 \mu\text{m}$ (gewalzt): Einschluss aus Wolfram (Sekundärelektronen - Aufnahme)

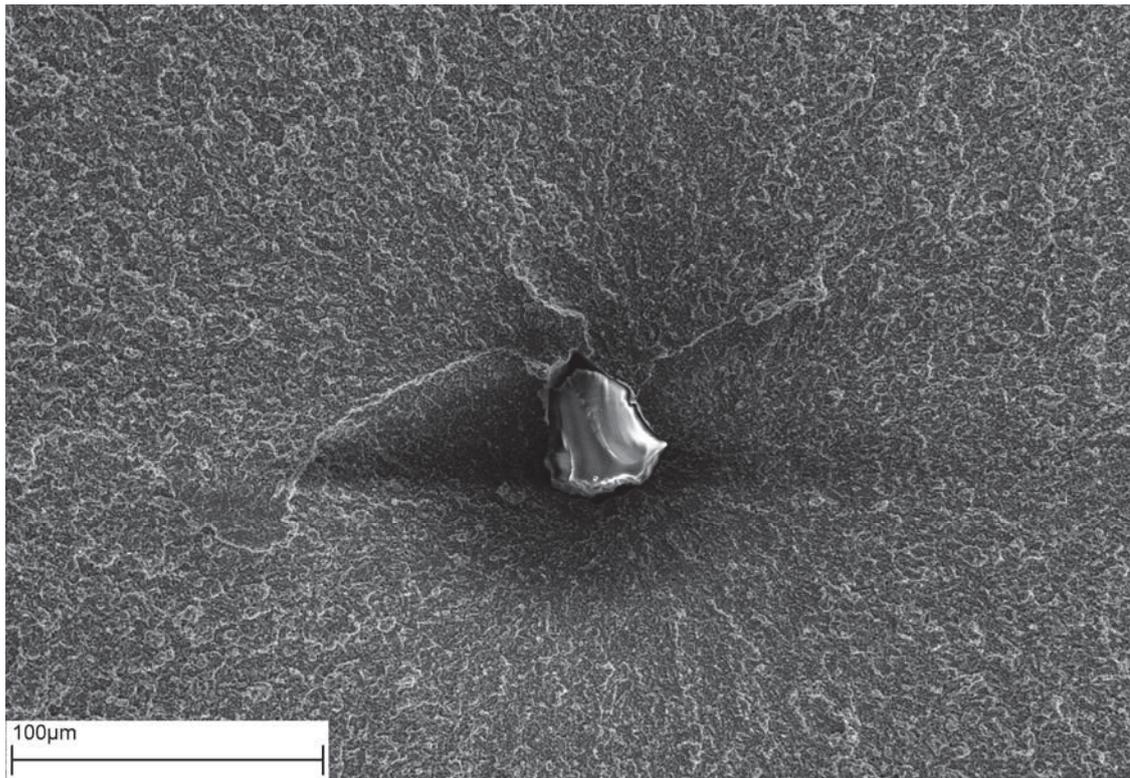


Abb. 6.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des bruchauslösenden Defekts in einer Zugprobe der Pulverfraktion $> 56 \mu\text{m}$ (gewalzt): nichtmetallischer Einschluss (Oxid)

Tabelle 6.2: Zusammenhang zwischen Defektgröße und Bruchfestigkeit im Zugversuch

	Pulverklasse	Umformverfahren	bruchauslösender Defekt	Defektgröße [μm]	Bruchfestigkeit [MPa]
1	< 56	geschmiedet	Pore	228	1000
2	> 75	geschmiedet	Pore	100	1160
3	> 56	gewalzt	Wolfram Einschluss	78	1460
4	> 56	gewalzt	NME	40	1790

Tabelle 6.2 zeigt, dass die Abmessung des Defekts der im konkreten Fall den Bruch ausgelöst hat, einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Bruchfestigkeit ausübt. Große Defekte, wie Poren in Abb. 6.1, können fatale Folgen für das Werkzeug unter statischer Belastung haben, wie die extrem geringen Bruchfestigkeiten zeigen. Diese Defekte wirken sich aber auch katastrophal auf die dynamischen Festigkeitskennwerte aus [78].

Durch eine zusätzliche Untersuchung der Bruchfläche mit dem Stereomikroskop konnte festgestellt werden, dass in allen Zugproben des geschmiedeten Materials Poren als bruchauslösende Defekte wirkten. Als Ursache für die viel zu geringe

Bruchfestigkeit der Kugelkopfproben des geschmiedeten Materials sind also Poren im Werkstoff zu nennen. Diese Poren, von denen die größte gefundene einen Durchmesser von etwa 230 μm aufweist (siehe Abb. 6.1), haben zum frühzeitigen Versagen der Zugproben des geschmiedeten Materials geführt und einen möglichen Einfluss der Pulverfraktion auf die Bruchfestigkeit überdeckt.

In den Zugproben des gewalzten Materials hingegen wurden keine Poren, sondern nichtmetallische Einschlüsse und ein Wolfram - Einschluss als bruchauslösende Defekte gefunden. Der Wolframeinschluss (vgl. Abb. 6.3) stammt wahrscheinlich vom Siebprozess, da die Firma die das Aussieben durchgeführt hat, überwiegend mit Wolfram arbeitet.

Die im Vergleich zu den Poren im geschmiedeten Material kleinere Größe dieser Defekte erklärt die allgemein höhere Bruchfestigkeit der gewalzten Pulverfraktionen (siehe Abb. 5.27). Leider konnten im gewalzten Material des S290PM Standard und der Pulverfraktion $> 75 \mu\text{m}$ keine bruchauslösenden Defekte an der Bruchfläche gefunden werden, da Teile der Bruchfläche abgesplittert sind. Aufgrund der deutlich höheren Bruchfestigkeiten dieser Fraktionen (1650 – 2460 MPa) und der Tatsache, dass im Gegensatz zu den Proben, bei denen die Umformung durch Schmieden erfolgte ein Absplittern der Bruchfläche beobachtet wurde, lässt vermuten, dass in diesen Proben keine oder nur sehr geringe Porosität vorhanden ist.

Unter der Annahme, dass die Poren bereits im HIP - Prozess entstanden sind bzw. während der Warmumformung gebildet wurden, ist denkbar, dass die gleichmäßigere Dickenabnahme beim Walzen gegenüber dem Schmiedeprozess zu einer größeren Durchformung und damit zu einer besseren Verschweißung der Poren geführt hat. Aufgrund der Ergebnisse der Tabelle 6.2 kann weiters angenommen werden, dass nichtmetallische Einschlüsse oder sehr große Karbidcluster bruchauslösend gewesen sein könnten. Allerdings konnte auf keiner der untersuchten Bruchflächen ein Beweis für Karbidcluster als bruchauslösende Defekte gefunden werden.

Wie in Kap. 5.6 gezeigt wurde, sind die Zugfestigkeiten (hier Bruchfestigkeiten) der Stähle verschiedener Pulverfraktionen stark unterschiedlich. Da die Bruchfestigkeit verschiedener Probenserien trotz identischer Wärmebehandlung und chemischer Zusammensetzung um über 100% differiert (1033 MPa – 2282 MPa), kann über den Einfluss der Pulverfraktion auf die Festigkeit anhand dieser Untersuchung keine Aussage getroffen werden. Ein möglicher Einfluss der Pulverfraktion auf die Zugfestigkeit wurde durch die oben genannten negativen Einflüsse der Poren und

Verunreinigungen, die zweifelsfrei einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Bruchfestigkeit ausüben, überdeckt.

Bis jetzt ist die Frage nach dem Ursprung der in Kap. 6.2.1 dargestellten Defekte in den Zugproben (Poren, nichtmetallische Einschlüsse und Wolfram) mit Ausnahme von Wolfram unbeantwortet geblieben. Es sei darauf hingewiesen, dass die im Anschluss dargestellte Ursachenfindung ohne Beweis erfolgen muss und daher lediglich Hinweise auf die wahrscheinlichsten Ursachen gibt.

Zunächst muss festgestellt werden, dass für die Untersuchung des Einflusses der Pulverfraktion auf die mechanischen Eigenschaften ein Aussieben des verdüsten Standardpulvers notwendig war. Das bedeutet aber, dass das Pulver im Gegensatz zu dem überwiegend abgeschlossenen großtechnischen Produktionsprozess in übermäßigen Kontakt mit der Atmosphäre gekommen ist. Die Luft, mit der das unmittelbar nach dem Verdüsungprozess vermutlich noch warme Pulver in Kontakt gekommen ist, enthält unter anderem Sauerstoff, Wasserstoff und Argon. Da Werkstoffdefekte wie Poren und nichtmetallische Einschlüsse (in dieser Größe) im großtechnisch hergestellten S290PM Standard normalerweise nicht vorkommen, kann davon ausgegangen werden, dass die Ursache für die Defekte in der Manipulation des Pulvers bei der Unterbrechung des Produktionsprozesses zu suchen ist. Hier könnte, bedingt durch den Luftsauerstoff, eine verstärkte Oxidschichtbildung an der Pulverteilchenoberfläche aufgetreten sein, die in weiterer Folge zu großen **nichtmetallischen Einschlüssen (Oxide)** im Endprodukt geführt haben.

Es ist wahrscheinlich, dass die **Porosität** im vergüteten Zustand durch gelöstes Gas verursacht wurde, dass sich bei der abschließenden Wärmebehandlung ausgedehnt und zu Gasblasen im Werkstoff geführt hat. Denkbar wäre für diesen Prozess grundsätzlich Argon oder Wasserstoff aus der Atmosphäre bzw. das Verdüsungsgas Stickstoff. In den meisten Fällen ist aber die schon besprochene thermisch induzierte Porosität, hervorgerufen durch Ar - Eintritt in die Kapsel während des HIP - Prozesses für Porosität im Endprodukt verantwortlich.

Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Poren in den Zugproben eine direkte Folge der starken Pulverporosität sind. Es wäre ja möglich, dass das in Kapseln gefüllte Pulver während des HIP - Prozesses nicht über das gesamte Volumen vollständig kompaktiert wurde. So könnten einige Poren im Pulver, z. B. in der Mitte der HIP - Kapsel, durch unzureichenden Druck nicht verschlossen worden sein. Trotz der Untersuchung des gehipten Zustands im Lichtmikroskop,

Rasterelektronenmikroskop und Computertomograph (siehe Abb. 5.12 und Abb. 5.14), konnte kein Hinweis für eine unzureichende Verdichtung beim HIP - Prozess gefunden werden. Allerdings sind dabei nur die kleineren Fingerkapseln (siehe Abb. 4.2) und nicht die deutlich größeren Kapseln, die zum Stabstahl weiterverarbeitet die Grundlage für die Probenfertigung darstellten, untersucht worden.

Aus diesen Ausführungen folgt, dass die Ursachen für das Auftreten von Poren im vergüteten Zustand, wie auch im Pulver, nicht restlos geklärt werden konnte.

6.2.2 Bruchzähigkeit

Das Ziel dieses Abschnittes ist es, die Ursachen für die geringen Unterschiede in den Bruchzähigkeiten der K_{IC} - Proben verschiedener Pulverfraktion aufzuzeigen. Dazu wird ein bruchmechanischer Ansatz verwendet. Für sehr harte Materialien, wie dem S290PM im vergüteten Zustand, bei denen als Versagensmechanismus ein spröder Bruch auftritt, kann die linear elastische Bruchmechanik zur Beschreibung des Bruchverhaltens und der Rissausbreitung verwendet werden.

Nach dem Griffith Modell versagt ein Material durch Bruch, wenn unter einer Spannung σ ein Riss die kritische Länge a_c erreicht. Die Griffith Gleichung lautet [79]:

$$K_{IC} = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{\pi \cdot a_c} \quad (\text{Glg. 6-1})$$

- σ ... Bruchspannung
- K_{IC} ... Rissbruchzähigkeit (Bruchzähigkeit)
- a_c ... kritische Risslänge bzw. Defektgröße
- Y ... Geometriefaktor

Der Radius der plastischen Zone vor der Riss Spitze (r_p), kann mit Hilfe der Irwin Näherung berechnet werden [79]:

$$r_p = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (\text{Glg. 6-2})$$

- K_{IC} ... Bruchzähigkeit (plane-strain fracture toughness)
- σ_y ... Streckgrenze

Da die Streckgrenze im Zugversuch durch frühzeitiges Versagen der Proben nicht erreicht wurde, ist es notwendig einen Wert für die Streckgrenze σ_y anzunehmen. Es wurde ein aus anderen Untersuchungen von BÖHLER ermittelter Wert von 2800 MPa für σ_y in Glg. 6-1 und 6-2 angenommen. Weiters kann unter der Annahme eines geraden Risses in einer unendlich großen Probe der Geometriefaktor Y als 1 angenommen werden.

Die Tabelle 6.3 fasst die im Versuch gemessenen makroskopischen Ergebnisse mit den aus Gefügebildern ermittelten und theoretisch nach Glg. 6-1 und 6-2 errechneten mikroskopischen Gefügekenwerten zusammen:

Tabelle 6.3: Zusammenhang zwischen den gemessenen makroskopischen Eigenschaften (Härte und Bruchzähigkeit) und den Gefügeparametern (mittlerer Karbidabstand, Größe der plastischen Zone und kritische Fehlergröße) einiger Pulverfraktionen

Pulverklasse	Herstellroute	Härte [HRC]	Bruchzähigkeit [$\text{MPa m}^{1/2}$]	mittlerer Abstand zum nächsten Nachbarn: MC / M_6C [μm]	r_p [μm]	a_c [μm]
< 56 μm	PM – geschmiedet	68.3	9.2	1.3 / 1.9	0.6	3.4
S290	PM – gewalzt	68.8	8.5	0.8 / 1.8	0.5	2.9
> 75 μm	PM – geschmiedet	67.4	8.8	0.9 / 2.0	0.5	3.1
> 75 μm	PM – gewalzt	69.0	8.8	0.9 / 1.9	0.5	3.1
> 355 μm	PM – geschmiedet	68.8	8.5	0.9 / 3.0	0.5	2.9

Wie im Literaturteil dargestellt wurde, sind Karbide sehr harte und entsprechend spröde Phasen. Der Abstand zwischen den Karbiden, also der Bereich verhältnismäßig zäher Matrix, ist daher für die Bruchzähigkeit von großer Bedeutung. Die angelassene martensitische Matrix kann zumindest einen Teil der beim Risswachstum frei werdenden Energie durch plastische Verformung dissipieren [18]. Der etwas größere mittlere Karbidabstand der MC Karbide im Gefüge der Probe < 56 μm könnte daher für die leicht erhöhte Bruchzähigkeit dieser Fraktion verantwortlich sein (siehe Tabelle 6.3).

Es ist bekannt, dass Primärkarbide aufgrund ihrer hohen Sprödigkeit bereits brechen, noch bevor die Rissspitze das Karbid tatsächlich erreicht hat [80]. Verantwortlich dafür ist die plastische Zone vor der Rissspitze. Durch die großen internen Spannungen, verursacht durch die äußere Kraftaufbringung, kann es auch zur Ablösung der Karbide von der Matrix kommen (siehe Kap. 3.5.3.1).

Bei dem Vergleich der errechneten Größe der plastischen Zone vor der Rissspitze (r_p) mit den mittleren Karbidabständen fällt auf, dass beide Werte in der gleichen Größenordnung liegen. Wird weiters berücksichtigt, dass die angegebenen mittleren Karbidabstände sich jeweils auf den kürzesten Abstand zu einem gleichartigen Karbidtyp beziehen und daher der kürzeste Abstand zum anderen Karbidtyp noch geringer ist, kann festgestellt werden, dass die Größe der plastischen Zone vor der Rissspitze mit dem mittleren Karbidabstand vergleichbar ist (Abb. 6.6). Diese Aussage ist aber für alle Pulverfraktionen gültig, denn die mittleren Karbidabstände sowie der Karbidgehalt sind weitgehend identisch (Tabelle 6.3).

Das bedeutet, dass es im K_{IC} - Versuch unmittelbar nach dem Aufbringen der Last, ausgehend von dem eingebrachten Ermüdungsanriss, zur Rissinitiierung in mehreren Karbiden gekommen sein muss. Da zwischen den Karbiden nur sehr kleine Matrixbereiche liegen, hat der mögliche Karbidbruch zum sofortigen Versagen der Probe durch spröden Bruch geführt. Diese Theorie wurde durch die Analyse mehrerer Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop bestätigt. Wie an der Bruchfläche (Abb. 6.5) zu erkennen ist, gibt es kaum plastische Verformung.

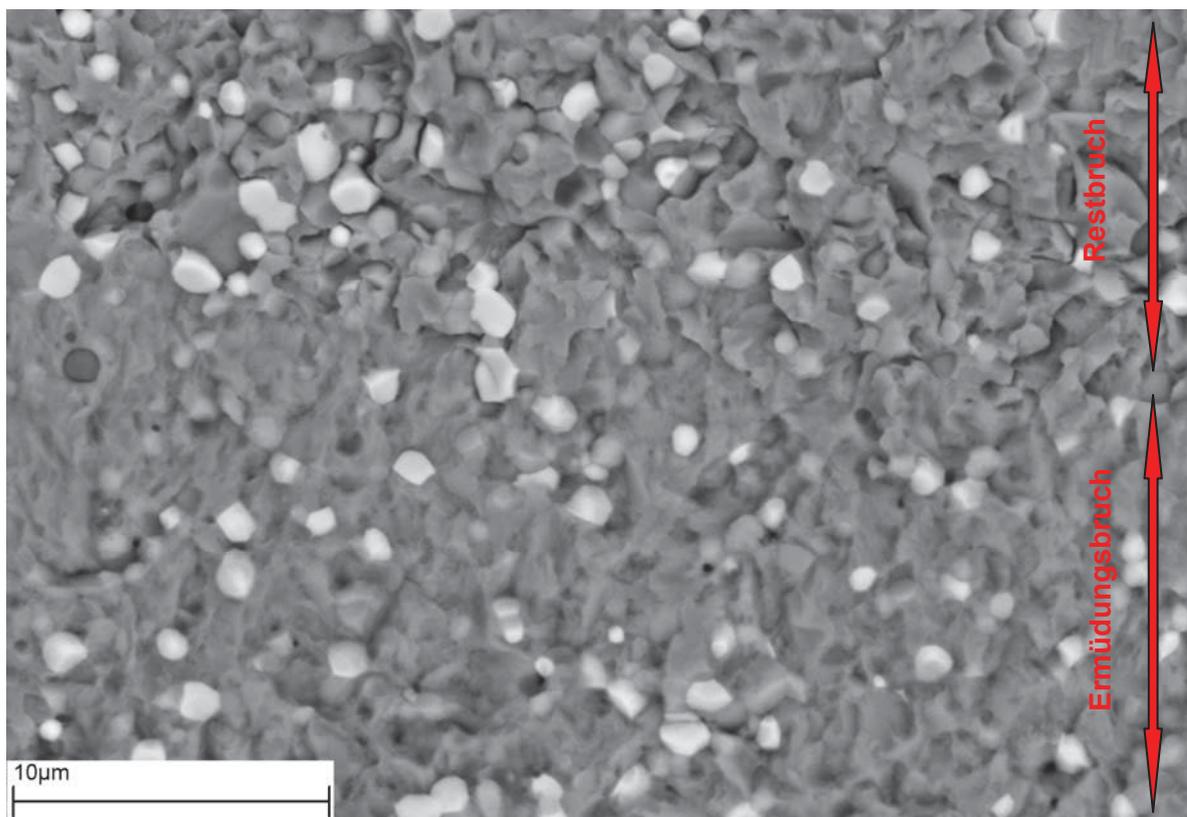


Abb. 6.5: Bruchfläche der K_{IC} - Probe der Pulverfraktion $< 56 \mu\text{m}$. Im unteren Teil des Bildes ist der Ermüdungsbruch ersichtlich und darüber beginnt der Restbruch. (REM Aufnahme: Rückstreuelektronen)

Die Berechnung der kritischen Fehlergröße entsprechend Glg. 6-1 ergibt Werte zwischen ca. 3 μm und 3.5 μm (siehe Tabelle 6.3). Das bedeutet, die kritische Defektgröße ist größer als der Durchmesser einzelner Karbide. Die ermittelten Karbidgrößenverteilungen (Abb. 5.16 und Abb. 5.24) berücksichtigen aber keine Karbidcluster, welche aus verschiedenen Typen von Karbiden in direktem Kontakt zueinander aufgebaut sind. Wie Abb. 6.6 beweist, treten die MC und M_6C Karbide des S290PM jedoch häufig in direktem Kontakt miteinander auf und bilden Karbidpaare oder Cluster. Diese Karbidcluster wurden unabhängig von der Pulverfraktion, sowohl im gehipten als auch im gehärteten und angelassenen Zustand, beobachtet.

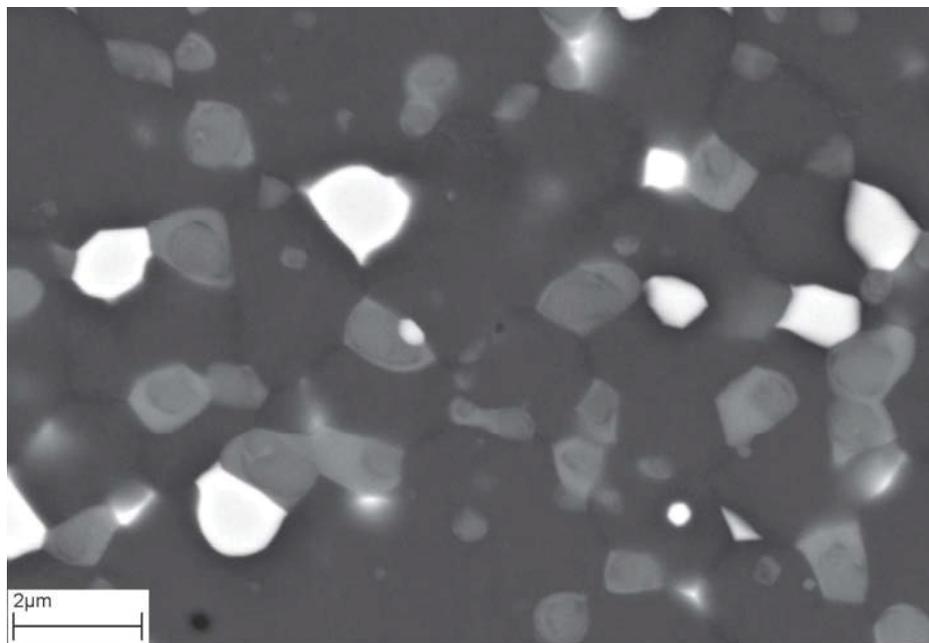


Abb. 6.6: Einzelne Karbide und Karbidcluster bestehend aus MC (hellgrau) und M_6C Karbiden (weiß) im vergüteten Zustand (S290 Standard). REM - Bild (Aufnahmemodus: Rückstreuelektronen)

Um die Karbidcluster aus gleichen und/oder verschiedenartigen Karbiden im Gefüge verschiedener Pulverklassen vergleichen zu können, wurde der Großteil der sichtbaren Cluster im Gefügebild des Standards und der Klasse $> 355 \mu\text{m}$ schwarz eingefärbt. Die dadurch entstandenen Gefügebilder zeigt Abb. 6.7.

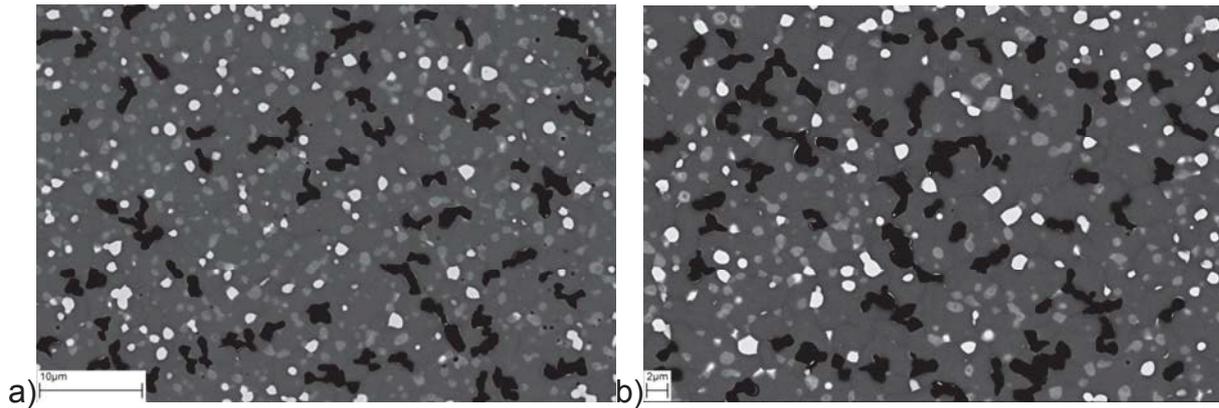


Abb. 6.7: Gefügebilder der vergüteten Stähle der Klasse (a) S290 Standard (b) > 355 µm. Die Karbidcluster wurden zur besseren Sichtbarkeit schwarz eingefärbt. Beide Bilder haben 2000-fache Vergrößerung im Originalbild 9x13 cm²

Aus Abb. 6.7 geht hervor, dass das Gefüge des Stahls aus dem gröberen Pulver die größeren Einzelkarbide und Karbidcluster enthält. Der mittlere Abstand zum nächsten Karbidcluster ist aber in beiden Stählen vergleichbar hoch. So wurde im S290 Standard ein mittlerer Abstand zwischen den Karbidclustern von ca. 3 µm gemessen. Im Stahl der Klasse > 355 µm ist dieser Wert nur um 0.5 µm kleiner.

Die Abmessungen der Karbidcluster übersteigen in den Stählen aller Pulverfraktionen die kritische Fehlergröße bei weitem. So hat der größte vermessene Karbidcluster im S290 Standard einen maximalen Durchmesser von 6.3 µm und jener im Stahl der Klasse > 355 µm sogar ca. 8 µm. Ausgehend von einem Stahl absoluter Reinheit wären in allen Stählen, unabhängig von der Pulverfraktion, die Karbidcluster als kritische Defekte zu betrachten.

Die Ursachen für die geringen Unterschiede der Bruchzähigkeit der Stähle verschiedener Pulverfraktionen sind daher:

- Die Abstände der Karbide und Karbidcluster zum nächsten Nachbarn sind in den Stählen aller Pulverfraktionen weitgehend identisch.
- Der Karbidgehalt ist in allen Stählen vergleichbar hoch.
- Identische Wärmebehandlung und die Herstellung aus der selben Schmelze führen, abgesehen von möglichen Mikroseggregationen, zu vergleichbarem Gefügezustand und Härte.
- In allen Stählen finden sich Karbidcluster deren Abmessungen weit über die kritische Fehlergröße hinausgehen.

- Da die Größe der plastischen Zone vor der Rissspitze (0.5 - 0.6 μm) viel kleiner als die Korngröße ist, hat die Korngröße nur eine untergeordnete Bedeutung für die Bruchzähigkeit (vgl. Kap. 3.5)

Aus den obigen Ausführungen folgt demnach, dass im speziellen Fall des S290PM der Karbidabstand in Proben verschiedener Pulverfraktion aber vergleichbarem Karbidgehalt, einen größeren Einfluss auf die Bruchzähigkeit ausübt, als die Größe der Karbide und Karbidcluster.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der kommerziell erhältliche pulvermetallurgisch hergestellte, ledeburitische Schnellarbeitsstahl S290PM der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG hinsichtlich der möglichen Auswirkungen verschiedener Pulverfraktionen auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde das mechanische Verhalten des S290PM, welcher aus 7 verschiedenen Pulverfraktionen ($< 56 \mu\text{m}$, $> 56 \mu\text{m}$, $> 75 \mu\text{m}$, $> 125 \mu\text{m}$, $> 212 \mu\text{m}$, $> 355 \mu\text{m}$ und Standardpulver) hergestellt wurde, mit Hilfe von Zugversuchen, Bruchzähigkeitsbestimmungen und Härte - Anlasskurven ermittelt und verglichen. Dabei wurden ausgehend vom Pulver bis hin zum vergüteten Stahl Beziehungen zwischen dem Gefüge und den Eigenschaften hergestellt.

Das durch Verdüsen mit Stickstoff gewonnene Stahlpulver wurde nach dem Aussieben in Pulverfraktionen in Stahlkapseln gefüllt und im HIP - Prozess bei hoher Temperatur und Druck zu einem Festkörper kompaktiert. Diese gehipten Blöcke aus verschiedenen Pulverfraktionen wurden dann durch Schmieden oder in einigen Fällen durch Walzen weiter umgeformt und bildeten das Ausgangsmaterial für die Probenfertigung.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Karbidstruktur der Pulverteilchen sehr stark vom Teilchendurchmesser und der damit in Zusammenhang stehenden Abkühlrate beeinflusst wird. Sehr grobe Ausgangspulver (z.B. $> 355 \mu\text{m}$) führen im Vergleich zum Standardpulver oder den deutlich feineren Pulvern ($< 56 \mu\text{m}$, $> 56 \mu\text{m}$, $> 75 \mu\text{m}$), bereits im gehipten Zustand zu signifikant größeren Karbiden. Davon betroffen sind vor allem die M_6C Karbide. Die Härte im gehipten Zustand und auch das Härte - Anlassverhalten bleibt dadurch aber unbeeinflusst und ist somit unabhängig von der Pulverfraktion.

Die mechanischen Prüfungen (Zugversuch und Bruchzähigkeit) brachten folgende Ergebnisse: Im Zugversuch wurde ein möglicher Einfluss der Pulverfraktion auf die mechanischen Eigenschaften durch unterschiedlich große Werkstoffdefekte (Poren, nichtmetallische Einschlüsse) überdeckt. Dafür zeigte sich, dass das zur Herstellung des Halbzeugs verwendete Umformverfahren (Schmieden und Walzen) einen großen Einfluss auf die Bruchfestigkeit ausübt. Tatsächlich erreichten die Proben der geschmiedeten Pulverklassen durch das Auftreten großer Poren ($> 200 \mu\text{m}$) eine geringere Bruchfestigkeit als die Proben des gewalzten Stahls, bei denen keine Poren, sondern kleinere nichtmetallische Einschlüsse als bruchauslösende Defekte festgestellt wurden. Da Werkstoffdefekte dieser Größe im S290PM normalerweise

nicht vorkommen, hat sich hier die Unterbrechung des großtechnisch weitgehend abgeschlossenen Herstellprozesses durch das Aussieben des Pulvers negativ auf das Endprodukt ausgewirkt.

Die Bruchzähigkeitsprüfung brachte das Ergebnis, dass die Bruchzähigkeit weitgehend von der Pulverfraktion unabhängig ist. Die Unterschiede in der gemessenen Bruchzähigkeit (maximal $0.7 \text{ MPa m}^{1/2}$) sind zu gering, um einen Trend in der Veränderung der Bruchzähigkeit mit der Pulverfraktion angeben zu können. Über einen bruchmechanischen Ansatz wurde gefunden, dass die Größe der plastischen Zone vor der Riss Spitze in der Größenordnung der Karbidabstände liegt und daher die Größe der Karbide und Karbidcluster keinen nennenswerten Einfluss auf die Bruchzähigkeit ausüben.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften, im konkreten Fall des S290PM, weniger durch feineres Pulver, sondern viel mehr durch eine konsequente Verringerung und Verkleinerung der Werkstoffinhomogenitäten (Poren, nichtmetallische Einschlüsse usw.) im Endprodukt optimiert werden. Erst wenn es gelingt, die Abmessungen aller Fehlstellen im Stahl in die Größenordnung der Karbide zu bringen, wird es möglich sein über eine feinere Verteilung kleinerer Karbide eine Erhöhung der Zähigkeit zu erzielen.

8 Literaturverzeichnis

-
- [1] 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, S. 180 - 202
- [2] Böhler Produktprospekt: „Böhler S290 Microclean“, <http://www.boehler-edelstahl.com/files/S290DE.ZIP>, April 2007
- [3] S. Marsoner, R. Ebner, R. Minichmayr: „Material behaviour of powder-metallurgically processed tool steels in tensile and bending tests“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels - experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 169 - 178
- [4] R. Ebner, H. Leitner, D. Caliskanoglu, S. Marsoner, F. Jeglitsch: „Methods for Characterising the Precipitation of Nanometer - Sized Secondary Hardening Carbides and Related Effects in Tool Steels“, Zeitschrift für Metallkunde 92, Carl Hanser Verlag, München 2001, S. 820 - 829
- [5] D. Viale, J. Béguinot u. A.: „Optimizing microstructure for high toughness cold-work tool steels“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels- experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 253 - 268
- [6] S. Wilmes, H. Berns, O. Braumann, H. H. Domalski u. A.: „Werkstoffkunde der gebräuchlichen Stähle“, Teil 2 – Entwicklung der Stahlsorten, ihre Vereinheitlichung und Normung, Herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf 1977, S.200 - 232
- [7] H. Waschull: „Präparative Metallographie“, 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart 1993
- [8] 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 (Eds.), Euro PM2004, European Powder Metallurgy Association 2004, S. 753 - 760
- [9] F. Rapatz, H. Krainer, J. Frehser: „Die Edelstähle“, Springer-Verlag, 5. Auflage, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962
- [10] I. Maili, R. Rabitsch, W. Liebfahrt, H. Makovec, E. Putzgruber: „New powder metallurgy high speed steel with excellent hot hardness“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels- experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 317 - 323

-
- [11] S. Karagöz, R. Riedl, M. R. Gregg, H. Fischmeister: „Die Rolle des M_2C -Karbides in Schnellarbeitsstählen“, in: G. Petzow (Ed.), Fortschritte in der Metallographie – Sonderband der praktischen Metallographie No. 14, Dr. Riederer-Verlag GmbH Stuttgart, Deutschland 1983, S. 369 - 382
- [12] G. Pöckl: „Karbidfeinung und nichtmetallische Einschlüsse in ledeburitischen Werkzeugstählen insbesondere Schnellarbeitsstählen“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben 2000
- [13] S. Karagöz, H. -O. Andrén: „Secondary Hardening in High Speed Steels“, in: G. Petzow, P. Haasen, P. P. Schepp (Eds.), Zeitschrift für Metallkunde, Carl Hanser Verlag, München 1992, S. 386 - 394
- [14] G. Lichtenegger: „Entstehung und Stabilität des M_2C - Eutektikums in Schnellarbeitsstählen“, Dissertation, Textband, Montanuniversität Leoben, Leoben 1995
- [15] R. Riedl: „Erstarrungsverlauf bei Schnellarbeitsstählen“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben 1984
- [16] E. Pippel, J. Woltersdorf, G. Pöckl, G. Lichtenegger: „Microstructure and Nanochemistry of Carbide Precipitates in High-Speed Steel S 6-5-2-5“, Materials Characterisation 43, 1999, S. 41 - 55
- [17] H. Berns: „Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe“, Springer-Verlag Berlin, Deutschland 1998
- [18] J. Blaha, C. Kremaszky, E. A. Werner, W. Liebfahrt: „Carbide distribution effects in cold work tool steels“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels- experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 245 - 246
- [19] S. Wilmes, H. J. Becker, R. Krumpholz, W. Verderber: „Werkzeugstähle“, in: W. Jäniche, W. Dahl (Eds.) u. A., Werkstoffkunde Stahl, Band 2: Anwendung, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1985, S. 305 - 377
- [20] H. Brandis, E. Haberling, R. Ortmann, H. Weigand: „Einfluss des Siliciumgehaltes 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, S. 81 - 99
- [21] A. Kulmburg, K. Swoboda: „Untersuchungen über Karbidausscheidungen in maßänderungsarmen, niedrig legierten Kaltarbeitsstählen“, Härtereitechn.-Mitt. 26, 1971, S 34 - 41
- [22] G. L. Dunlop, W. Rong: „Development of Microstructure during Heat Treatment of High Speed Steels“, in: G. Hackl, B. Hribernik (Eds.), Proceedings – First International High Speed Steel Conference, Montanuniversität Leoben, Leoben 1990, S. 33 - 40

-
- [23] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy: „Tool Steels“ – fifth edition, ASM International, Materials Park, Ohio 1998
- [24] W. M. Liebfahrt: „Möglichkeiten der Beeinflussung der Gefügestruktur und der mechanischen Eigenschaften von pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstählen“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben 2003
- [25] O. Grinder: „PM HSS and Tool Steels – Present State of the Art and Development Trends“, in: F. Jeglitsch, R. Ebner, H. Leitner (Eds.), Tool Steels in the Next Century, Proceedings of the 5th International Conference on Tooling, Montanuniversität Leoben, Leoben 1999, S. 39 - 45
- [26] C. Tornberg, P. Billgren: „Gas Atomized High Speed Steel Powder“, in: G. Hackl, B. Hribernik (Eds.), Proceedings – First International High Speed Steel Conference, Montanuniversität Leoben, Leoben 1990, S. 107 - 114
- [27] C. Tornberg, A. Fölzer: „New optimised manufacturing route for PM tool steels and high speed steels“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels- experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 305 - 316
- [28] W. Schatt: „Pulvermetallurgie – Technologie und Werkstoffe“, Springer Verlag, Berlin, Deutschland 2007
- [29] A. Lawley: „Atomization: The Production of Metal Powders“, Metal Powder Industries Federation, Princeton 1992
- [30] H. Gahm, K. D. Löcker, H. Fischmeister, S. Karagöz u. A.: „Morphologie, Sekundärdendritenarmabstand und Kühlrate von gasverdünsten 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
- [31] R. M. German: „Powder metallurgy science“, Metal Powder Industries Federation, New York 1994
- [32] R. Gerling, H. Clemens, F. P. Schimansky: „Powder Metallurgical Processing of Intermetallic Gamma Titanium Aluminides“, Advanced Engineering Materials, 2004, S. 23 - 38
- [33] A. Yule, J. Dunkley: „Atomization of Melts - For powder production and spray deposition“, in: J. Crookall, M. Shaw, N. Suh (Eds.), Oxford series on advanced manufacturing, Clarendon Press, Oxford 1994
- [34] G. Hackl, R. Ebner, F. Jeglitsch: „Beitrag zur Entwicklung hochlegierter Schnellarbeitsstähle“, Zeitschrift für Metallkunde 83, Carl Hanser Verlag, München 1992, S. 368 - 378
- [35] O. Grinder: „PM Production and Applications of HSS“, www.hssforum.com/Aachen/05_Grinder.pdf, April 2007

-
- [36] M. Rosso, D. Ugues, M. A. Grande: „The challenge of PM tool steels for the innovation”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volume 18, 2006, S. 175 - 178
- [37] D. Liedtke: Merkblatt 450, Wärmebehandlung von Stahl – Härten, Anlassen, Vergüten, Bainitisieren, Ausgabe 2005, Stahl-Informations-Zentrum, Düsseldorf 2005
- [38] S. Marsoner: „Gefügeeinfluss auf statische und zyklische Eigenschaften von PM – Werkzeugstahl“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben 2002
- [39] R. A. Mesquita, C. A. Barbosa: „High speed steel produced through conventional casting, spray forming and powder metallurgy“, in J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), *The use of tool steels- experience and research*, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 325 - 337
- [40] S. Zamberger: „Charakterisierung von Sekundärhärtekarbiden in pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung und Rasterkraftmikroskopie – Vergleich der drei Methoden“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 2003
- [41] R. Sierlinger: „Untersuchungen zum Härte- und Anlaßverhalten von schmelzmetallurgischen, pulvermetallurgischen und laserlegierten Schnellarbeitsstählen“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 1997
- [42] S. Wilmes, G. Kientopf: „Carbide dissolution rate and carbide contents in usual high alloyed tool steels at austenitizing temperatures between 900°C and 1250°C”, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), *The use of tool steels- experience and research*, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 445 - 456
- [43] H. Schumann, H. Oettl: „Metallografie“, Wiley VCH Deutschland, Weinheim 2005
- [44] G. Lichtenegger: „Aufsticken pulvermetallurgisch hergestellter Schnellarbeitsstähle“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 1991
- [45] N. Mebarki, P. Lamesle, D. Delagnes, C. Levailant, F. Delmas: „Relationship between microstructure and mechanical properties of a 5% Cr hot work tool steel”, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), *The use of tool steels: experience and research*, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 2, Karlstad, Schweden 2002, S. 617 - 632
- [46] R. Ebner, H. Leitner, F. Jeglitsch, D. Caliskanoglu: „Methods of property oriented tool steel design“, in: F. Jeglitsch, R. Ebner, H. Leitner (Eds.), *Tool Steels in the next Century – 5th International Conference on Tooling*, Montanuniversität Leoben, Leoben 1999, S. 3 - 24

-
- [47] H. Leitner, R. Ebner, B. Major, G. Pöckl: „Investigations on the Thermodynamics and Kinetics of Secondary Hardening Carbides in High Speed Steels“, in: F. Jeglitsch, R. Ebner, H. Leitner (Eds.), Tool Steels in the Next Century, Proceedings of the 5th International Conference on Tooling, Montanuniversität Leoben, Leoben 1999, S. 369 - 381
- [48] V. M. Strobl: „Warmhärteprüfung von Schnellarbeitsstählen und Laserlegierungen“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 1998
- [49] S. Karagöz, H. F. Fischmeister, H.-O. Andrén, G.-J. Cai, Metall. Trans. A 23, 1992, S. 631
- [50] R. Bürgel: „Handbuch Hochtemperatur Werkstofftechnik“, 2. Auflage, Vieweg Verlag, Deutschland, Braunschweig 2001
- [51] D. Caliskanoglu, I. Siller, R. Ebner, H. Leitner u. A.: „Thermal Fatigue and Softening Behaviour of Hot Work Tool Steels“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels- experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 2, Karlstad, Schweden 2002, S. 591 - 601
- [52] M. Bischof, P. Staron, D. Caliskanoglu, H. Leitner, C. Scheu, H. Clemens: „On the overaging behaviour of tool steel X38 CrMoV 5-3“, Mater. Sci. Eng. A, 2007, in Druck.
- [53] L.-Å. Norström, N. Öhrberg, Metals Technology 727, 1981, S. 22 - 26
- [54] C. Højerslev: „Tool Steels“, 2001, http://risoe-staged.risoe.dk/Knowledge_base/publications/Reports/ris-r-1244.aspx, März 2007
- [55] V. Leskovšek, B. Ule: „Influence of vacuum heat-treatment on microstructure and mechanical properties of high speed steel“, in: J. Bergström, G. Fredriksson u. A. (Eds.), The use of tool steels- experience and research, 6th Int. Tooling Conference, Vol. 1, Karlstad, Schweden 2002, S. 355 - 364
- [56] C. Broeckmann: „Microstructure and Mechanical Properties of Tool Steels“, in: F. Jeglitsch, R. Ebner, H. Leitner (Eds.), Tool Steels in the Next Century, Proceedings of the 5th International Conference on Tooling, Montanuniversität Leoben, Leoben 1999, S. 49 - 57
- [57] V. Leskovšek, B. Ule, B. Liščić: „Relations between fracture toughness, hardness and microstructure of vacuum heat-treated high-speed-steel“, Journal of Materials Processing Technology 127 (2002), S. 298 - 308

-
- [58] H. Fischmeister, J. Paul, S. Karagöz: „Versuch einer Bildanalytischen Charakterisierung der zähigkeitsbestimmenden Defekte in Schnellarbeitsstählen“, in: F. Jeglitsch, G. Petzow, Fortschritte der Metallographie, Sonderbände der praktischen Metallographie, Berichte der VII. Internationalen Metallographie-Tagung Leoben, Dr. Riederer-Verlag GmbH, Stuttgart 1987, S.179 - 190
- [59] H. Grabner: „Charakterisierung des Eigenschaftsprofils von pulvermetallurgisch hergestellten Kaltarbeitsstahlvarianten“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 2000
- [60] 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, Montanuniversität Leoben, Leoben 1990, S. 73 - 80
- [61] G. T. Hahn, A. R. Rosenfield: „Metallurgical factors affecting fracture toughness of aluminium alloys“, Metallurgical Transactions A 6 (1975), 653 - 668
- [62] J. Pacyna, A. Mazur: „Relations between grain size and fracture toughness of tool steel“, Steel Res. 57 (11), 1986, S. 577 - 585
- [63] B. Cullity: „Elements of X-ray Diffraction“, Addison – Wesley Publishing Company Inc., USA 1978
- [64] J. M. Lackner: „Entwicklung eines Zugversuches für höchstfeste Werkzeugstähle“, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben 2001
- [65] H. Czichos: „Hütte – die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften“, Springer Verlag, 32. Auflage, Berlin 2004, S. D82 - D83
- [66] G. Geier, Th. Pabel, G. Schindelbacher, Computertomographie, <http://www.ogi.at/de/Computertomographie.pdf>, Juni 2007
- [67] J. Dunkley: „Anti-Satelliting for Powders Produced by Inert Gas Atomisation“, Materials World Vol. 10 no. 7, 2002, S. 24 - 25
- [68] T. Srivatsan, T. Sudrashan: „Rapid Solidification Technology“, Technomic Publishing Company, USA, Lancaster, Pennsylvania 1993
- [69] M. Boccalini, H. Goldenstein: „Solidification of high speed steels“, International Materials Reviews, Vol. 46, 2001, S. 92 - 108
- [70] H. Berns: „Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen“, 3. Auflage, Springer Verlag, Deutschland, Berlin 2006
- [71] M. Wießner, H. Emminger, M. Leisch, A. Kulmburg: „Phase transformation study of a high speed steel powder by high temperature x-ray diffraction“, Böhler interne Untersuchung
- [72] D. G. Morris, Met. Sci. 16, 457 (1982)

-
- [73] T. A. Neumeyer, A. Kasak: „Grain Size of High-Speed Tool Steels“, Metallurgical Transactions, Volume 3, Metallurgical Society of AIME and American Society for Metals, New York 1972, S. 2281 - 2287
- [74] L. L`Estrade, H. Hallén, R. Ljunggren: „Internal Porosity of Gas Atomized Powders“, in: U. Gummeson, D. Gustafson, Modern Developments in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, Volume 20, Princeton 1988, S. 187 - 203
- [75] J. S. Dunning, R. C. Doan: „Microstructural characteristics and gas content of rapidly solidified powders“, Journal of Materials Science 29 (1994), S. 4268 - 4272.
- [76] G. Wegmann, R. Gerling, F. P. Schimansky: „Temperature induced porosity in hot isostatically pressed gamma titanium aluminide alloy powders“, Acta Materialia, 2002, S. 741 - 752
- [77] R. Gerling, R. Leitgeb, F. P. Schimansky: „Porosity and argon concentration in gas atomized γ -TiAl powder and hot isostatically pressed compacts“, Materials Science and Engineering A, 1998, S. 239 - 247
- [78] F. Meurling, A. Melander, M. Tidesten, L. Westin: „Influence of carbide and inclusion contents on the fatigue properties of high speed steels and tool steels“, International Journal of Fatigue 23, 2001, S. 215 - 224
- [79] T. L. Anderson: „Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications“, Third Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida 2005
- [80] P. Muro, S. Gimenez, I. Iturriza: „Sintering behaviour and fracture toughness characterisation of D2 matrix tool steel, comparison with wrought and PM D2“, Scripta Materialia 46, 2002, S. 369 - 373