



Entwicklung von Stahl-Keramik Verbunden mit verminderter Dichte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Gregor Arth

am Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der montanistischen Wissenschaften



Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde an der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie und der voestalpine Stahl GmbH, im Rahmen eines Projekts mit der Projektnummer 823398, finanziert von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft GmbH., verfasst.

Ich möchte an dieser Stelle besonders Herrn **Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Bernhard** danken, dass er mir diese Arbeit nach Beendigung meines Masterstudiums überhaupt erst ermöglicht und mich im Zuge des Projekts motiviert und geführt hat, aber auch zu bremsen wusste wenn ich drohte, über das Ziel hinauszuschießen.

Ebenfalls danke ich hier Herrn **Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. Christian Weiß**, der mir in zahlreichen Gesprächen auch andere Blickwinkel von der Metallurgie zeigen, und mir auch die Aspekte und Herausforderungen der Verfahrenstechnik näher bringen konnte.

Ein großer Dank gilt auch meinen Ansprechpartnern bei der voestalpine AG, **Dr. Andrej Samoilov** und **Dr. Ludovic Samek**, die mir auch ausserhalb der Projektmeetings mit Rat und Tat zur Seite standen.

Weiters möchte ich an dieser Stelle auch Herrn **Matthias Taferner** für die Unterstützung bei meinen Versuchstätigkeiten und die Hilfe bei der Auswertung der Ergebnisse danken.

Mein Dank richtet sich auch an Herrn **Siegfried Schider**, der mir mehr als nur einmal durch sein umfangreiches Wissen und seine Erfahrung bei der Konzipierung und Organisation meiner Versuche geholfen hat.

Mein besonderer Dank gilt jedoch meinen **Eltern**, die mir nicht nur das Leben geschenkt, sondern auch das Studium an der Montanuniversität, und damit auch diese Dissertation ermöglicht haben.

An dieser Stelle möchte ich noch meiner wundervollen Frau **Jasmin** danken, dass sie meine seelischen „Hochs“, aber vor allem auch meine „Tiefs“ während dieser Zeit verstanden, und auch mit mir durchgestanden hat.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner übrigen **Familie**, meinen **Freunden** und **Kollegen**, sowie allen hier nicht namentlich erwähnten Personen bedanken, die mich fachlich oder privat unterstützt haben.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung von Stahl-Keramik-Verbundwerkstoffen mit dem Ziel der Dichtereduktion bei gleichbleibender oder verbesserter Steifigkeit gegenüber Stahl. Der Literaturteil beinhaltet vier Themengebiete:

- Einen Überblick über Herstellwege für Werkstoffverbunde mit dem Schwerpunkt Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe (MMC),
- die Selektion geeigneter Partikel und die Definition von erfolgsversprechenden Rahmenbedingungen für die Umsetzung in Laborversuchen,
- die Eigenschaften von Flüssig/Fest-Systemen in Hinblick auf Thixoforming und – casting, und
- die Benetzbarkeit zwischen Metall und Keramik sowie deren Beeinflussung durch Legierungselemente.

Der gewählte Versuchsaufbau basiert auf einem pulvermetallurgischen Konzept. Die Erschmelzung der Metall-Keramik-Pulvermischung erfolgt in einem Tammann-Ofen unter inerter Atmosphäre. Bei diesen Versuchen wird das Verhalten unterschiedlicher Volumenanteile von Keramikpartikeln in einer flüssigen Eisen(bzw. Stahl-)matrix untersucht. Die Beurteilung der Homogenität der erstarrten Proben erfolgt über die lichtmikroskopische Bestimmung der Partikelverteilung in der Matrix.

Es zeigt sich, dass sogar Oxide zur Herstellung von Verbunden verwendet werden können wenn die gleichmäßige Dispersion der Partikel zusätzlich gefördert wird. Dies erfolgt durch die Verbesserung der Benetzbarkeit mittels Zugabe von Legierungselementen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Verminderung des Benetzungswinkels durch

Legierungselemente zu einer eindeutigen Verminderung der schädlichen Agglomeration und einer Verbesserung der Dispersion führt.

Die Verbunde zeigen oberhalb der Liquidustemperatur des Matrixwerkstoffs deutliche Merkmale eines thixotropen Verhaltens. Basierend auf dieser Beobachtung wurden auch Umformversuche im so genannten Pseudo-Semi-Solid-State durchgeführt.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wird in der Zusammenfassung auf die bestehenden Möglichkeiten zur Herstellung von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe mit Stählen als Matrixwerkstoff und die mögliche großtechnische Umsetzung eingegangen.

Abstract

The present PhD work deals with the production of metal-matrix-composites with the aim to reduce the density with an unchanging or even higher stiffness compared to steel. The literature survey consists of four main parts:

- An overview on technologies for the production of composites with focus on metal-matrix-composites (MMC),
- the selection of particles and the definition of promising boundary conditions for the realization of laboratory experiments,
- the properties of liquid/solid-systems with regard to thixoforming and thixocasting and finally the
- wetting behaviour in iron/ceramic systems and related influencing parameters.

The chosen experimental concept bases on a powder-metallurgical approach. MMC powder mixtures with different volume content in ceramic particles are charged into a Tammann-furnace and heated above liquidus temperature of the matrix material (steel). The evaluation of the homogeneity of the sample is done by automated microscopical measurement of the particle size and particle distribution in the matrix.

It turns out that even oxides seem to be promising to form sufficiently fine dispersed composites as long as the wetting of the particles by the liquid steel is increased through alloying elements. The decrease of the wetting angle due to alloying elements reduces the tendency towards the undesired agglomeration of the particles significantly and improves the fine dispersion of the particles.

Above the liquidus temperature of the matrix steel the composite shows clearly a thixotropic characteristic which is why also some simplified thixoforming tests were performed in the laboratory scale.

ABSTRACT

Finally and based on the results of the experimental investigations and theoretical considerations the work gives an outlook on most promising ways for the future production of metal-matrix-composites at the industrial scale.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Dipl.-Ing. Gregor ARTH

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Eidesstattliche Erklärung	VII
Inhaltsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Verbundwerkstoffe	3
2.1 Einteilung der Verbundwerkstoffe	4
2.2 Unterteilung der Verbunde in dieser Arbeit	10
2.3 Zusammenfassung der Herstellungswege	16
3 Lightweight Steels	17
3.1 Überblick über verfügbare Materialien	18
3.2 Auswahl des Herstellweges	21
3.3 Auswahl der keramischen Phase.....	22
3.3.1 Wertung der Kennwerte für die Auswahl der Keramiken	27
3.3.2 Selektierungsprozess	29
3.4 Zusammenfassung Lightweight Steels.....	40
4 Semi-Solid-Metalforming	41
4.1 Überblick und Nomenklatur des Semi-Solid-Metalforming	42
4.2 Theorie des Semi-Solid-Metalforming	46
4.2.1 Anforderungen für das Semi-Solid-Metalforming	49
4.3 Anwendung des Semi-Solid-Metalforming	52
4.3.1 SSM für Nicht-Eisen-Metalle und deren Legierungen	53
4.3.2 SSM für Stähle.....	55

4.3.3	SSM für Verbundwerkstoffe.....	59
4.4	Zusammenfassung des SSM.....	64
5	Benetzbarkeit.....	66
5.1	Theorie der Benetzbarkeit.....	67
5.2	Einfluß der Benetzbarkeit auf metallurgische Prozesse.....	70
5.3	Einfluss oberflächenaktiver Elemente auf die Benetzbarkeit.....	72
5.4	Zusammenfassung der Benetzbarkeit.....	76
6	Zusammenfassung der Literatur & Motivation.....	78
7	Versuchsdurchführung.....	80
7.1	Randbedingungen.....	80
7.2	Herausforderungen an die Versuchsanordnung.....	81
7.2.1	Verfahrenstechnische Lösungen.....	82
7.3	Untersuchte und verworfene Konzepte.....	84
7.4	Gewähltes Versuchskonzept.....	86
7.4.1	Verwendete Materialien.....	86
7.4.2	Probenherstellung PM-MMC's.....	88
7.5	Metallographische Probenpräparation.....	90
7.6	Bestimmung der Partikeldispersion.....	91
8	Ergebnisse.....	96
8.1	Verhalten von oxidischen Keramiken in den PM-MMC's.....	98
8.1.1	Al ₂ O ₃	99
8.1.2	MgO.....	101
8.1.3	SiO ₂	103
8.1.4	ZrO ₂	105
8.1.5	Cr ₂ O ₃	107
8.2	Verbunde mit TiC und TiB ₂	109
8.2.1	TiC.....	109
8.2.2	TiB ₂	111
8.3	Zusammenfassung zur Tendenz der Verbundbildung.....	113
8.4	Einfluß von oberflächenaktiven Elementen auf die Dispersion.....	117
8.4.1	Einfluss von Titan.....	119
8.4.1.1	Korrelation der Ergebnisse – Vergleich REM / LOM.....	122
8.4.2	Einfluss von Aluminium.....	125
8.4.3	Einfluss von Niob.....	126

8.4.4	Einfluss von Kupfer	127
8.4.5	Einfluss von Bor	128
8.4.6	Einfluss von Schwefel, Phosphor und Cerium	130
8.4.7	Dispersion von 20 Vol.-% Al ₂ O ₃ in einer Legierung	131
8.5	Zusammenfassung - Verbesserung der Dispersion	132
8.6	SSM von Verbundwerkstoffen	135
8.6.1	Versuchskonzept Extrusion	138
8.6.2	Versuchskonzept Schmieden	142
8.7	Zusammenfassung – SSM von Verbundwerkstoffen	147
9	Zusammenfassung	148
9.1	Zusammenfassung der Literatur	148
9.2	Zusammenfassung der praktischen Ergebnisse	150
9.2.1	Vergleich der Keramiken untereinander	150
9.2.2	Verbesserung der Dispersion	151
9.2.3	Umformung der Verbunde	152
10	Diskussion und Ausblick	154
10.1	Geometrie der keramischen Phase	154
10.2	Verfahren zur Herstellung der Verbunde	156
11	Anhang	159
11.1	Sphäroidisierung von keramischen Partikeln in einem Plasma	159
11.1.1	Ermittlung der Partikelgeschwindigkeit	162
11.1.2	Ermittlung der Partikeltemperatur	165
11.1.3	Zusammenfassung der Simulation	171
	Akronyme/Glossar	174
	Literaturverzeichnis	177

1 Einleitung

Metalle, Keramiken und Polymere bilden die 3 großen Werkstoffgruppen mit den jeweiligen Vorteilen und Nachteilen bei den Festigkeitswerten, thermischen oder chemischen Stabilitäten oder einfach gesprochen den physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Wo ein Werkstoff einer Werkstoffgruppe bei seinen mechanischen Eigenschaften an Grenzen stößt, kann ein Verbund aus zwei oder mehr Werkstoffen derselben Gruppe, aber auch ein Verbund von Werkstoffen aus unterschiedlichen Gruppen Abhilfe schaffen. Diese Verbundwerkstoffe müssen unterschiedlichsten Ansprüchen genügen, wobei eine erhöhte Abriebfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit oder Bioverträglichkeit nur als Beispiele möglicher Anforderungen genannt werden sollen.

Durch die stetige Forderung nach sinkenden Emissionen im Automobilsektor zielt die Industrie auf eine stetige Erweiterung des Werkstoffspektrums im Kfz-Bereich ab. Entwicklungen für alternative Antriebsmöglichkeiten, effizientere Motoren und sinkende Bauteilgewichte sind lediglich Beispiele für die unterschiedlichen Forschungstrends, die durch die Forderungen nach Emissionsverringern vorangetrieben werden.

Um ein sinkendes Bauteilgewicht zu erreichen kann die Forschung den unterschiedlichsten Ansätzen folgen. So steigt der Ersatz von Stahl im Automobil durch Leichtmetalle wie Aluminium und Magnesium bzw. deren Legierungen seit mehreren Jahren stetig an. Die Stahlindustrie stellt diesem Trend Stähle mit erhöhter Bauteilfestigkeit bei gleichzeitig reduzierter Dicke entgegen, um so das Gewicht zu senken. Spezielle Legierungskonzepte (Fe-Al-Legierungen, TWIP-Stähle, ...) aber auch Verbundwerkstoffe sind ebenfalls Teil der Forschungen zur Emissionsreduktion im Automobilsektor.

Die Forschungsaktivität in dieser Arbeit zielt auf Verbundwerkstoffe aus einer Stahlmatrix mit einer verstärkenden keramischen Komponente zur Reduktion der Bauteildichte ab. Als übergeordnetes Ziel ist die großindustrielle Herstellung von Verbundwerkstoffe in die Überlegungen miteinbezogen.

Zu Beginn wird auf das komplexe Thema der Verbundwerkstoffe, deren Einteilung nach unterschiedlichsten Ansätzen und Anwendungen bzw. Forschungsaktivitäten auf dem Metallsektor eingegangen.

Als Randbedingung für den Verbundwerkstoff wird ein Anteil von maximal 20 Vol.-% der keramischen Komponente in der Matrix gewählt. Die Keramik selbst soll eine annähernd globulare Geometrie bei einer Größe von kleiner 10 μm besitzen. In einem eigenen Unterpunkt dieser Arbeit wird der Auswahlprozess der passenden Keramiken mittels spezieller Auswahlkriterien erörtert.

Der Einfluss der Benetzung zwischen Keramik und Metall auf die Ausbildung eines Verbundwerkstoffes sowie die Möglichkeit der Umformung des Verbundes im sogenannten Pseudo-Semi-Solid-State wird unter der Berücksichtigung des verwendeten Versuchsprogrammes erörtert.

Das Verhalten der unterschiedlichen keramischen Phasen in der Matrix wird über ein pulvermetallurgisches Versuchskonzept betrachtet und die Verteilung der Keramik in Abhängigkeit von der Zugabe unterschiedlicher Legierungselemente bewertet.

2 Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe zielen durch Kombination aus zwei oder mehr Materialien darauf ab, die günstigen Werkstoffeigenschaften dieser Materialien in einem einzigen Werkstoff zu vereinen. Diese günstigen Eigenschaften beschränken sich jedoch nicht nur auf die mechanischen, sondern auch auf die ökonomischen Eigenschaften wie Verfügbarkeit und Rohstoffpreis bzw. Produktionskosten des Werkstoffes. So führen knapper werdende Ressourcen und ständig steigende Rohstoffpreise auch unweigerlich zur Kombination aus günstigen Werkstoffen mit schlechten bis mäßigen mechanischen Eigenschaften, und teureren Werkstoffen mit guten mechanischen Eigenschaften. Die gewünschten Verbesserungen sind jedoch nicht immer dieselben sondern hängen stark vom späteren Verwendungszweck des Produktes ab. So nennt Krainer ^[1] beispielsweise für Leichtmetallverbunde ein mögliches Verbesserungspotential betreffend einer:

- Steigerung der Streckgrenze und Zugfestigkeit unter Beibehaltung eines Mindestmaßes an Zähigkeit,
- Erhöhung der Kriechbeständigkeit und Ermüdungsfestigkeit bei erhöhten Temperaturen,
- Steigerung der Thermoschock- und/oder Korrosionsbeständigkeit,
- Verringerung der thermischen Ausdehnung,
- Erhöhung des E-Moduls, ...

Diese Verbunde stellen aber nur einen Teil des möglichen Verbundspektrums dar und so können auch andere Eigenschaften für spezielle Werkstoffgruppen angestrebt werden: ^[1]

- Erhöhung der Abriebfestigkeit,
- Verbesserung der magnetischen Eigenschaften,

- Biokompatibilität, ...

Polymere, Keramiken und Metalle bilden die 3 großen Werkstoffgruppen welche sowohl untereinander als auch miteinander zu Verbunden kombiniert werden können. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung eines Stahl-Keramik-Verbundwerkstoffes zur Reduktion der Dichte bei gleichbleibender oder verbesserter Steifigkeit. In **Kapitel 2.1** wird auf die grundsätzlichen Einteilungsmöglichkeiten von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen, kurz MMC, und die in dieser Arbeit gewählte Einteilung eingegangen.

2.1 Einteilung der Verbundwerkstoffe

Metall-Matrix-Verbunde finden in den unterschiedlichsten Bereichen Anwendung. So sind beispielsweise Kupfer-Kohlenstoff Verbunde als Schleif-Kontakte in Generatoren und Motoren im Einsatz. MMC's mit Leichtmetallen als Matrix werden primär im Automobilbereich und Transportwesen als Bremsscheiben und Kolben verwendet. Schneidwerkzeuge mit hoher Lebensdauer können durch hohe Karbidanteile in einer Stahlmatrix erreicht werden, was ebenfalls als Verbund interpretiert werden kann. ^[1] Schon anhand dieser wenigen Beispiele wird deutlich, dass eine Einteilung der Verbundwerkstoffe an sich über eine Vielzahl an Parametern wie z.B. die Herstellrouten, die Geometrie der verstärkenden Phase oder das Matrixmetall getroffen werden kann. So unterteilt Krainer ^[1] die Verbunde nach Form der verstärkenden Phase bei gleichzeitiger grober Einteilung des Herstellprozesses. Chawla ^[2] trifft dagegen eine Einteilung nur über die Geometrie der verstärkenden Phase. Eine schematische Darstellung dieser Geometrien ist in **Abbildung 1** gegeben. Die zugehörigen Formfaktoren können **Tabelle 1** entnommen werden.

Tabelle 1: Beispiele für Form, Größe und Art der verstärkenden Phase in MMC's in Anlehnung an ^[1].

Verstärkung	Seitenverhältnis	Durchmesser [μm]	Beispiele
Partikel	1 – 4	1 – 25	SiC, Al ₂ O ₃ , BN, B ₄ C, WC
Fasern (kurz), Whisker	10 – 10000	1 – 5	C, SiC, Al ₂ O ₃ , SiO ₂
Fasern (lang)	> 1000	3 - 150	SiC, Al ₂ O ₃ , C, B, W

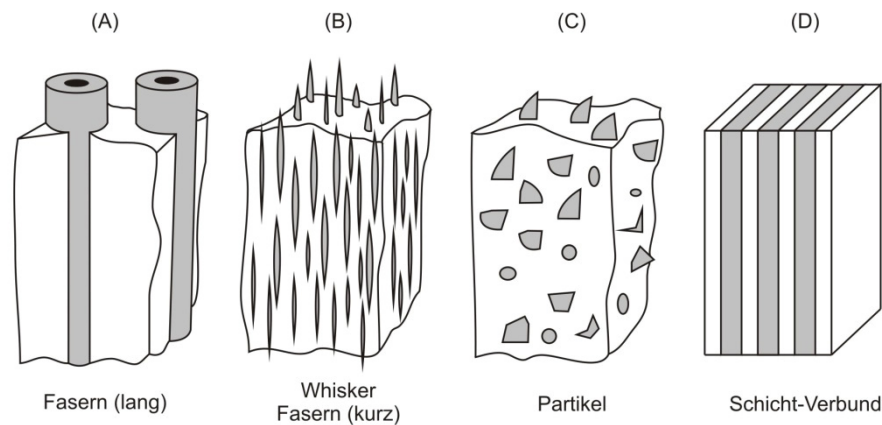


Abbildung 1: Form und Geometrie der verstärkenden Phase in Anlehnung an ^[1].

Die Menge der verstärkenden Phase ist streng genommen auch noch für die Bezeichnung des Verbundes an sich ausschlaggebend. So ist definitionsgemäß ein MMC ein Werkstoff mit einem Metallanteil >50%, bei einem Metallanteil <50% spricht man von einem Keramik-Matrix-Verbund (Ceramic Matrix Composite, CMC). ^[3] In der Literatur wird eine derart strikte Trennung jedoch nicht eingehalten und so können auch Verbundwerkstoffe mit einem hohen Keramikanteil (z.B. 55 oder 70 Vol.-%, ^[4]) unter dem Begriff MMC gefunden werden.

Der gewünschte Anteil der verstärkenden Phase in der Matrix bestimmt in weiterer Folge auch die Herstellrouten. Evans et al. ^[5] unterscheidet bei den Herstellrouten:

- Flüssig-Phasen Prozesse (z.B. Einrühren in eine Schmelze).
- Fest-Phasen Prozesse (z.B. Pulvermetallurgie).
- Zwei-Phasen Prozesse (z.B. Rheocasting).
- Gas-Phasen Prozesse (z.B. Beschichtungen).

Das Aufbringen von Schichten zur Erhöhung der Abriebfestigkeit ist die am weitest verbreitete Anwendung der Gas-Phasen Prozesse. Hierzu zählen:

- PVD- und CVD-Verfahren,
- Elektrolytisches Beschichten,
- Plasmaspritzen oder Flamspritzen, ...

Das Beschichten von Fasern zur Bildung von Faserpaketen über eine darauffolgende Diffusionsbindung ist eine weitere Möglichkeit für die Anwendung von Gas-Phasen-Prozessen. ^[6-8] Eine Übersicht über die gängigen Herstellrouten für Flüssig-Phasen, Fest- und Zwei-Phasen Prozesse ist in **Abbildung 4**, in Anlehnung an Evans et al. ^[5] gegeben. Da die Gas-Phasen Prozesse für die vorliegende Arbeit keine nennenswerte Rolle spielen wird in weiterer Folge auf eine Detailbetrachtung verzichtet.

Bei Fest-Phasen Prozessen werden die benötigten Komponenten in den gewünschten Anteilen entsprechend der Zielzusammensetzung gemischt, wobei eine Zugabe von organischen Bindemitteln je nach Verfahren erforderlich ist. Der Anteil und die Größe der verstärkenden Phase können hierbei beliebig bis hin zum CMC Bereich verändert werden. Auf diesem Weg ist die Herstellung sowohl dichter als auch offenporiger Verbunde (z.B. Schäume aus einem mit ZrO_2 verstärktem TRIP Stahl ^[9,10]) bei einer großen Variationsmöglichkeit auch am Matrixwerkstoff möglich. Die Route über die Pulvermetallurgie ist das bekannteste Beispiel für Fest-Phasen Prozesse. Diese gilt jedoch als die teuerste Methode zur Herstellung von Verbunden und wird nur für kleine Dimensionen im Kilogramm-Bereich eingesetzt.

Die zwei am häufigsten angewandten Routen bei den Flüssig-Phasen Prozessen sind das Einrühren (Abbildung 2, links) von keramischen Partikeln in eine flüssige Schmelze und die Infiltration von keramischen Vorformen (Abbildung 2, rechts; Abbildung 3).

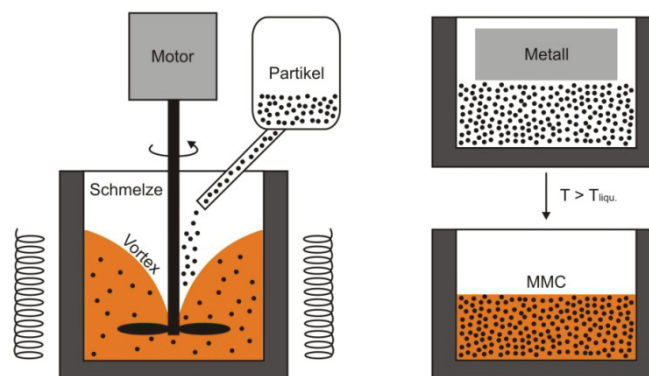


Abbildung 2: Links: Einrühren von Partikeln in einen Vortex; Rechts: Infiltration ohne zusätzlichen Druck; In Anlehnung an ^[2] .

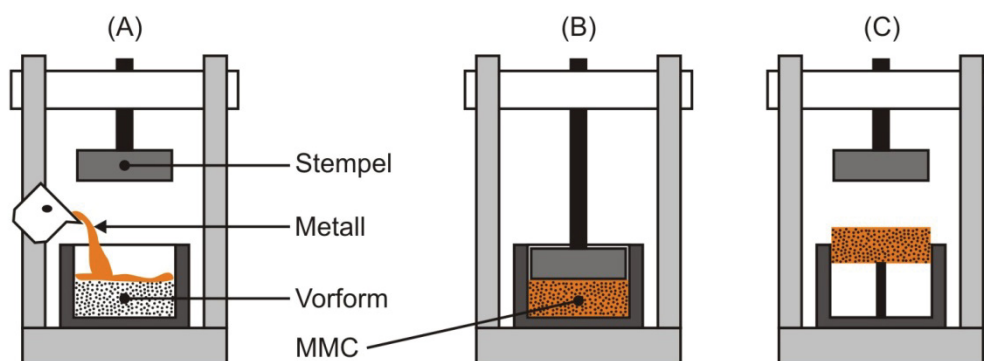
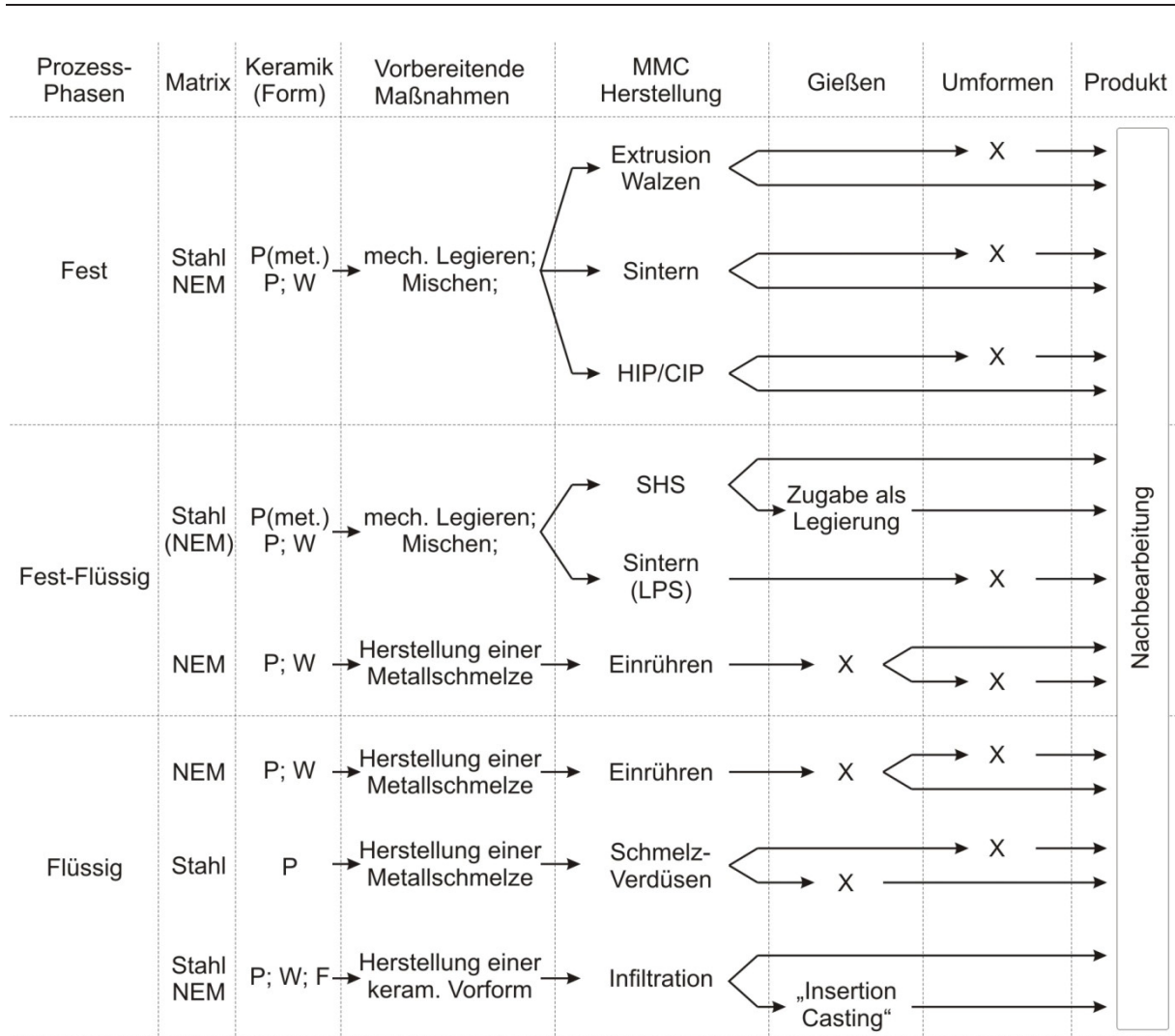


Abbildung 3: Infiltration unter Druck („squeeze casting“); In Anlehnung an ^[2] .



Verstärkende Phase: P = Partikel; W = Whisker; F = Fasern;
 NEM = Nicht-Eisen-Metalle; met. = metallisch; LPS = Liquid Phase Sintering

Abbildung 4: Herstellwege für MMC, in Anlehnung an Evans et al. [5]. Begriffserklärungen sind dem Glossar zu entnehmen.

Die Infiltration von keramischen Vorformen wird sowohl im Stahl- als auch im Nicht-Eisen-Metall-Bereich (NEM) angewendet und kann sowohl unter Einwirkung eines äußeren Drucks als auch ohne Druck bzw. im Vakuum erfolgen. Mögliche Kombinationen aus unterschiedlichen Matrixmetallen und keramischen Verstärkungsphasen sind in **Tabelle 3** angeführt. Als Probleme gelten wiederum Porositäten, eine mangelnde Infiltrationstiefe und eine Beschädigung der Vorform durch den aufgebrauchten Druck. Ein Vergleich der Daten aus **Tabelle 2** und **Tabelle 3** zeigt sehr deutlich eine klare Grenze zwischen der Anwendung des Rührens und der Infiltration zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes. Während der Anteil der verstärkenden Phase beim Rühren bzw. Einrühren klar unterhalb von 20 Vol.-% liegt, beginnt die Anwendung der Infiltrationsmetallurgie erst bei einem Anteil von etwa 20-30

Vol.-% und erstreckt sich bis 90 Vol.-%. Den limitierenden Faktor stellt beim Rühren die sinkende Viskosität der Schmelze bzw. des dispersiven Fluids dar.

Bei der Infiltration dagegen steht zu Beginn des Verfahrens meist die Herstellung eines keramischen Grundgerüsts, welches eine gewisse Festigkeit und Stabilität aufweisen muss um den vorherrschenden Infiltrationsdrücken standhalten zu können. Um dies zu gewährleisten ist somit eine gewisse Mindestmenge an Keramik die Voraussetzung für den Erfolg dieses Verfahrens. Nach oben hin wird die Anwendbarkeit der Infiltration durch die schwindende Porosität bzw. Durchlässigkeit dieser Vorform begrenzt.

Tabelle 2: Beispiele für das Einrühren unterschiedlicher Phasen in eine flüssige Matrix. Begriffserklärungen sind dem Glossar zu entnehmen.

Keramik	Matrix	Vol.-%	Details	Lit.	
Al ₂ O ₃	Al-Leg.	2.5, 5 (Gw.-%)	Einrühren (mech.); Graphit Rührer	[11]	
		10, 20, 30 (Gw.-%)		[12]	
5,10,15,20		[13,14]			
Al ₂ O ₃ ; SiC		11.3, 12, 21	Einrühren (mech.); (k.A.)	[15]	
		5, 10 (Gw.-%)		[16]	
SiC		10		[17]	
		15		[18]	
		5, 10, 12		Einrühren (mech.); Graphit Rührer	[19]
		0.1-0.5		"Syntalco"-Verfahren; Rühren (induktiv); Einblasen	[20]
		8, 12, 18		Einrühren (mech.); (k.A.)	[21,22]
	Mg	<20		Einrühren (RCM –„Rotation-Cylinder-Method“)	[23]
	Fe-Wolle	Al		5 (Gw.-%)	Einrühren (mech.); Graphit Rührer

Tabelle 3: Beispiele für Herstellung von Verbundwerkstoffen über unterschiedliche Routen der Infiltration. Begriffserklärungen sind dem Glossar zu entnehmen.

Keramik	Matrix	Vol.-%	Details	Lit.
Al ₂ O ₃	Al Al-Leg.	50-65	Infiltration (Druck, mech.) oder "Centrifugal Casting" mit losen Pulvern	[25]
	Al-Leg.	60-90	Vorform Herstellung, Sintern, Squeeze Casting	[26]
	Stahl; Ni	(30-40)	Vorform Herstellung, Infiltration (ohne Druck, Ti-aktiviert);	[27]
	Stahl			[28]
		40-47		[29]
Al ₂ O ₃ , B ₄ C	Al	40-45	Infiltration (Druck, pneum.) von losen Pulvern;	[30,31]
Al ₂ O ₃ , SiC, MgAl ₂ O ₃	Mg-Leg. Al-Leg.	(50-60)	Vorform Herstellung, Sintern, Infiltration (Druck, k.A.)	[32]
Al ₂ O ₃ (F)*, Y ₂ O ₃	NiAl; TiAl	20-25 (Al ₂ O ₃ (F)); 0.5-7.5 (Y ₂ O ₃)	Aufgießen auf Al ₂ O ₃ - Fasern (F)*; Mech.Legieren, Extrusion (Y ₂ O ₃)	[33]
C (F)*	Al-Leg.	60	(k.A. zur Vorbereitung), Squeeze Casting	[34]
SiC	Al	(k.A.)	Infiltration (Druck, mech.) von losen Pulvern;	[35]
	Fe	(45)	Herstellung eines SiC Schwammes, Infiltration (ohne Druck, Vakuum)	[36]
ZrO ₂	TRIP	(~20)	Herstellung eines ZrO ₂ Schwammes, Aufgießen des Stahls in einer Kokille	[37]
		(k.A.); 5 (PM)	Vorform über Extrusion, Aufgießen des Stahls in einer Kokille; Konduktives Sintern einer Pulvermischung (PM)	[38]
TiC, WC, TiB ₂ , ZrB ₂	Fe-40Al	30-60 (LPS); 60-90 (MI)	Pressen einer Mischung aus Fe-Al und Keramik Pulvern, LPS; Pressen der Keramik Pulver und Infiltration (MI) durch die Schmelze (ohne Druck)	[39-42]

Einzelne der zuvor genannten Probleme beim Rühren (Flüssig-Phasen-Prozesse) oder der Pulvermetallurgie (Fest-Phasen-Prozesse) können durch die Wahl eines Zwei-Phasen Prozesses minimiert werden. So wird beispielsweise durch das Rühren einer Aluminium Legierung im Zwei-Phasen Gebiet die Flotation von SiC Partikeln erschwert und, bei optimaler Rührergeschwindigkeit, die Ausbildung von Porositäten verringert. ^[43] **Tabelle 4** gibt einen Auszug aus Anwendungsbeispielen für die Ausnutzung des SSS (Semi-Solid-State) beim Einrühren der verstärkenden Phase. Der Anteil an der verstärkenden Phase beträgt abermals bis maximal 20 Vol.-%. Wie bereits auch zuvor aus **Tabelle 2** ersichtlich, ist das Rühren derzeit nur auf den Nichteisenmetallsektor beschränkt und wird vor allem für Aluminium und Magnesium bzw. deren Legierungen angewendet.

Tabelle 4: Beispiele für das Ausnutzen des Fest-Flüssig Zustandes der Matrix für das Einbringen von der verstärkenden Phase.

Keramik	Matrix	Vol.-%	Details	Lit.
SiC	Al-Leg.	10.8, 20	1) Einrühren (manuell) im SSS; 2) Rühren (mech.) in flüssigem Zustand	[44]
		10	Matrix & SiC gleichzeitig chargiert und geschmolzen; Rühren und Kühlen bis SSS; Rührer = Stahl	[43,45]
			Einrühren (mech.) im SSS; Rührer = Graphit	[46]
Al ₂ O ₃		1.5, 2.5, 3.5, 5, 10	Einrühren (induktiv) im SSS;	[47]
		<20 (Gw.-%)	Einrühren im SSS	[48]

2.2 Unterteilung der Verbunde in dieser Arbeit

In **Kapitel 2.1** wurde ein allgemeiner Überblick über mögliche Einteilungen der Verbundwerkstoffe auf Basis einer Literaturrecherche gegeben. Als am sinnvollsten erscheint die Unterteilung über die Herstellrouten der Verbundwerkstoffe. Um die Auswahl möglicher Verbunde bzw. der verstärkenden Phase für diese Arbeit abermals ein wenig zu verkleinern, wurde zusätzlich eine Einteilung der Herstellwege über die Entstehung der verstärkenden Phase getroffen:

- Exogen (die Keramik wird von außen zur Matrix zugegeben)
- Endogen (die keramische Phase entsteht als Ausscheidung)

Grundsätzlich werden im Eisen- und Stahlsektor als mögliche verstärkende Phasen vor allem Carbide, Boride und Oxide verwendet. Die Verstärkung der Matrix mit Oxiden wie Al₂O₃ und ZrO₂ wurde bisher vor allem über die exogene Route verfolgt. Carbide und Boride finden primär in Werkstücken Anwendung wo eine hohe Verschleißbeständigkeit vorausgesetzt wird und können sowohl exogen zugegeben als auch endogen erzeugt werden. Die Kriterien für die Auswahl der Verstärkungskomponenten wird in **Kapitel 3.3** genauer erläutert.

Bei den bisher beschriebenen Verfahren (Pulvermetallurgie, Schmelz-Infiltration und das Einrühren in eine Schmelze) wird die verstärkende Phase hauptsächlich exogen zugegeben. Bei Verbundwerkstoffen über die hier definierte endogene Route entsteht die verstärkende Phase durch Ausscheidung im Flüssigen bzw. während der Erstarrung.

Als Beispiel für die endogene Route kann eine Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) genannt werden. Bei einer SHS, aber auch über eine konventionelle Schmelzroute, kann die verstärkende Phase über die Reaktion zweier oder mehrerer Elemente entstehen. Zu Beginn einer SHS steht die Vermengung der Ausgangsmaterialien wie bei den Fest-Phasen Prozessen, wobei als Ausgangsmaterialien nur die Elemente an sich verwendet werden können. Eisen, Titan, Kohlenstoff und Bor, aber auch Verbindungen wie B_4C und $FeTi$ können bei der SHS Anwendung finden. Anders als bei der Pulvermetallurgie, wo nach der Vermengung eine Kompaktierung der Mischung, eine Entgasung usw. anschließen, erfolgt bei der SHS eine thermische Zündung der Synthese, welche dann selbständig, ähnlich einer Thermitreaktion, abläuft. Als mögliche Anwendung der SHS kann das Aufbringen einer verschleißfesten Beschichtung (TiC , TiB_2 , Fe_2B) auf eine Oberfläche über eine Flamm-spritzapparatur genannt werden. ^[49] Eine andere Möglichkeit nutzten Degnan et al.. Diese Autoren nutzten eine SHS zur Herstellung eines Stahls mit einem Karbidanteil von 5–17 Vol.-% durch Auflösen eines Cermets mit 70 Vol.-% $Fe(W,Ti)C$ in einer Stahlschmelze. Der Cermet wurde dabei zuvor über eine SHS hergestellt. ^[50-53]

Als ein Vorteil für Verbunde über die endogene Route wird der günstige Preis der Vormaterialien gegenüber dem teils sehr teuren Preis der, dafür extra in gewissen Geometrien hergestellten, keramischen Partikel oder Fasern gesehen. Die Form der Ausscheidungen wird bei den endogenen Phasen dagegen über die Kristallstruktur bei der Erstarrung bzw. Ausscheidung bestimmt und kann nur betreffend der Größe modifiziert werden. Es ist folglich unerlässlich, die Kinetik der Ausscheidung dieser Phasen im Flüssigen und Festen zu kennen und das Verfahren selbst dahingehend zu optimieren, ein übermäßiges Wachstum dieser Phasen, bzw. die Ausscheidung möglicher unerwünschter Phasen, zu verhindern. So fanden Degnan et al. heraus, dass die Ausscheidung von sprödem und niedrigschmelzenden Fe_2B durch eine überstöchiometrische Zugabe von Ti unterdrückt, und ein MMC nur mit TiC und TiB_2 (also ohne Fe_2B) hergestellt werden kann. ^[50-53]

Die **Tabellen 5 - 7** geben einen Überblick über bisherige Forschungsaktivitäten im Eisen- und Stahlsektor über die exogene und endogene Route. Es können in der Literatur noch zahlreiche weitere Beispiele gefunden werden, wobei diese Tabellen vor allem zur Darstellung der Vielzahl unterschiedlicher Versuchsvariationen, und dem erreichbaren Volumenanteil der Keramik über die jeweiligen Routen dienen sollen.

Es zeigt sich, dass vor allem über die Pulvermetallurgie bzw. über eine Schmelzinfiltration ein Verbund über die exogene Route in fast jedem Volumenanteil möglich ist. Das Einbringen der verstärkenden Phase über ein Einblasen oder Einrühren, wie es in der

Aluminium-Industrie häufig der Fall ist, wird lediglich in einem Patent von Weiß et al. zur Verstärkung eines TRIP Stahls mit bis zu 30 Vol.-% erwähnt. ^[54] Das Einbringen der Partikel erfolgte während des Gießens der Schmelze direkt über ein Einblasen der Partikel in den Gießstrahl, wobei es sich hier um ein Schleudergussverfahren handelte.

Auch über die endogene Route werden Verbunde zumeist über eine pulvermetallurgische Route hergestellt. Es ist aus den **Tabellen 5 - 7** jedoch ebenfalls ersichtlich, dass alternativ dazu Untersuchungen existieren, bei denen Karbid- und Boridverstärkte Verbunde über die Ausscheidung aus einer flüssigen Schmelze hergestellt werden können. ^[55,56]

Als pseudo-exogene Route könnte man das Einbringen von Vormaterial in eine Gießform definieren, womit durch das Auflösen dieses Vormaterials mit hohem Volumenanteil, und der damit verbundenen Dispersion der Keramik, ein MMC mit niedrigerem Anteil erzeugt werden kann. ^[57-59] Der Anteil der Keramik im Endprodukt beläuft sich bei einem gegossenem MMC meistens im Bereich kleiner 20 Vol.-%.

Für Beschichtungen oder ein Vormaterial kann sich der Anteil ähnlich wie bei den exogen hergestellten Verbunden bis in den CMC Bereich bewegen. **Abbildung 5** zeigt ein Anwendungsbeispiel und ein mögliches Gefüge für einen MMC mit 30 Vol.-% TiB₂.

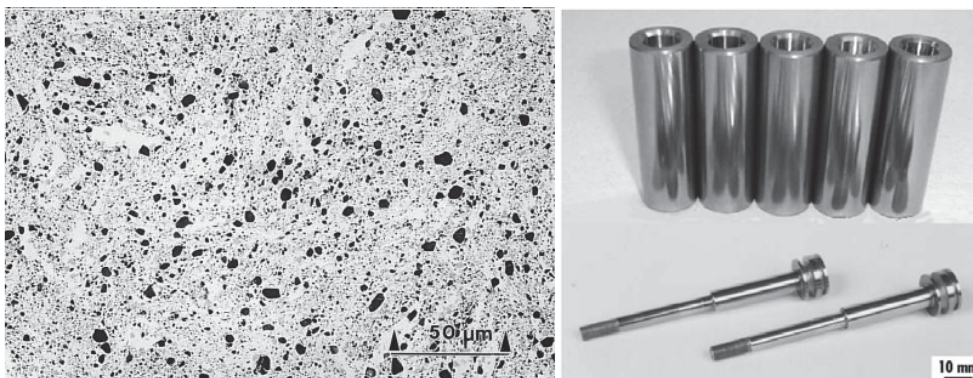


Abbildung 5: Links: Gefüge eines Stahl-Verbundwerkstoffes mit 30 Vol.-% TiB₂ nach Kulikovski et al. ^[60] ; Rechts: Anwendungsbeispiel für einen Stahl-Verbundwerkstoff mit 30 Vol.-% TiB₂ im Automobil Sektor nach Cantor et al. ^[61]

Tabelle 5: Überblick über Eisen- und Stahl-Verbundwerkstoffe mit einer exogen eingebrachten verstärkenden Phase (I).

Keramik	Matrix	Vol.-%	Herstellung	Untersuchungen/Ergebnisse	Lit.
TiB ₂	Rostfrei	5, 10, 15, 20	PM (= Mischen der Pulver in speziellen Mischern); HIP	Rm [Mpa], Rp _{0.2} [Mpa], A[%]; HV; Verschleißbeständigkeit	[62]
	Fe	15		E-Modul [Gpa], Rp _{0.2} [Mpa], A[%]; Risswachstum	[63]
	Rostfrei	15		stat./dyn. Zugversuche und Druckprüfungen; Prallversuche	[64]
	Fe; Rostfrei	15, 30		E-Modul [Gpa]; Rm [Mpa], Rp _{0.2} [Mpa], A[%]; Dichte	[60]
TiB ₂ ; TiC; WC;	Fe; Ni; TiAl	70-92	mech. Legieren; HIP	HV; Bruchzähigkeit;	[65]
	Fe-40Al	5, 20, 40, 60, 80	LPS (5-60); Infiltration (80)	HRC; Biegefestigkeit; Bruchzähigkeit; Oxidationsverhalten	[40-42, 66]
		10	LPS	HV; Verschleißbeständigkeit	[67]
TiC; WC- W ₂ C	WKZ-Stahl	10, 30	PM; "canning"; Extrudieren	Verschleißbeständigkeit	[68]
		35, 45	PM; CIP; Sintern	Ermüdungsverhalten (zykl.)	[69]
TiC	Fe	50-85	PM; Uniaxial Pressen; LPS / SHS	Vergleich und Machbarkeit SHS / LPS;	[70]
Al ₂ O ₃	WKZ-Stahl	10.5, 20 (Fasern)	mech. Legieren; Uniaxial Pressen; Sintern	Dichte; HV; Verschleißbeständigkeit	[71]
		40-47	Infiltration (Ti-aktiviert)	Dichte; E-Modul [Gpa]; Biegefestigkeit; Verschleißbeständigkeit	[29]

VERBUNDWERKSTOFFE

Tabelle 6: Überblick über Eisen- und Stahl-Verbundwerkstoffe mit einer exogen eingebrachten verstärkenden Phase (II).

Keramik	Matrix	Vol.-%	Herstellung	Untersuchungen/Ergebnisse	Lit.
ZrO ₂	Rostfrei	2,5, 5, 10	PM; SPS (vac.); Pressen	Druckprüfung; Vgl. mit TRIP Stahl	[72]
	Rostfrei; TRIP	5	PM; Kalt Uni-ax. Pressen; Sintern	Mikrostruktur; Phasenbestimmung	[73]
	TRIP	5	PM; SPS (vac.); Pressen	stat. Druckprüfungen; Vgl. mit Al ₂ O ₃ -TRIP Stahl;	[74]
	Rostfrei	5	PM; Sintern	stat./dyn. Zugversuche; Vgl. mit TRIP und Rostfreiem Stahl	[75]
	TRIP	5, 10	PM + Binder; Extrudieren; Sintern	Herstellung Honeycomb; stat. Druckprüfungen	[76]

Tabelle 7: Überblick über Eisen- und Stahl-Verbundwerkstoffe mit einer endogenen verstärkenden Phase (I).

Keramik	Matrix	Vol.-%	Herstellung	Untersuchungen/Ergebnisse	Lit.
Al ₂ O ₃	Fe	-	PM (Fe ₂ O ₃ , Al; Fe) Pressen; SPS / SHS	Schaum-MMC Herstellung; Bestimmung der Porosität	[77]
VC, TiC	mart. Stahl	<11	"Spray-Forming"	Mikrostruktur; Dichte; Kinetik	[78]
TiC	Rostfrei	3	(Vormaterial PM; Pressen) Zugabe zu einer Schmelze; Gießen; ESU; Schmieden; Walzen	Einfluss der ESU auf MMC; Zugversuche; HV; Mikrostruktur; Kriechverhalten; Verschleißbeständigkeit	[79]
	Fe	4-8 (Ziel 15)	PM (Al-Hütten Rückstand); SHS (Aluminothermisch); Abgießen in eine Kokille	Mikrostruktur; HV; Kerbschlagzähigkeit; Verschleißbeständigkeit (Einfluss einer Wärmebehandlung)	[80,81]
	LC Stahl	8 (70)	FeC-Schmelze + Ti Draht (Vormaterial 70 Vol.-% über SHS); Zugabe zu einer Schmelze; Gießen	Mikrostruktur Mikrostruktur	[56]
				Mikrostruktur; Verschleißbeständigkeit - Variation der Temperatur, Last	[53]

Tabelle 8: Überblick über Eisen- und Stahl-Verbundwerkstoffe mit einer endogenen verstärkenden Phase (II).

Keramik	Matrix	Vol.-%	Herstellung	Untersuchungen/Ergebnisse	Lit.	
TiB ₂	Fe (2.9C, 18Cr)	8	PM (Oxide+Elemente); SHS (Aluminothermisch); Abgießen in eine Kokille	HV; Verschleißbeständigkeit; Herstellbarkeit über Aluminothermie	[82]	
	LC Stahl	10-15	(Vormaterial 70 Vol.-% über SHS) Zugabe zu einer Schmelze; Gießen; Walzen	Zugversuche; 3-Punkt-Biegeversuch	[57]	
	Fe-Al	30-80	PM (Elemente); Pressen; SHS mit/ohne Druck	HV; Dichte; Einfluss von Druck auf die Porosität und HV nach der SHS	[83]	
	Fe (Cr, Ti)	10-45	In-Situ aus einer Schmelze (Fe-Cr-B; Fe-Ti-B)	Einfluss von Ferrit-Bildnern auf die Phasenbildung (TiB ₂ ; Fe ₂ B)	[55]	
	Fe	12-37	PM (FeTi/FeB/Fe); Pressen; Sintern	HV; Mikrostruktur; Einfluss der Sinterdauer auf die Phasenbildung	[84]	
		31-33	PM (FeB, FeTi, FeW...) Beschichtung (GTAW)		[85]	
	Fe (2.9C, 18Cr)	10-70	PM (Elemente); Pressen; Als Vormaterial in Kokille platziert; SHS durch Kontakt mit	HV; Verschleißbeständigkeit; Einfluss von Fe auf Phasenbildung	[58]	
		60-90	Stahlguß		[59]	
	TiC, TiB ₂	Rostfrei	55, 70	mech. Legieren; Pressen; Sintern	HRA; Dichte; Mikrostruktur	[4]

2.3 Zusammenfassung der Herstellungswege

Im Zuge der Literaturrecherche wurde ein Überblick über gängige Herstellwege für MMCs über die Flüssig-, Fest- und Zwei-Phasen-Prozesse gegeben. Die Einteilung der Metall-Keramik Verbundwerkstoffe erfolgte über die Entstehung der keramischen Phase, wobei das Einbringen von außen als exogene Route, die Entstehung der Phase über Ausscheidungen als endogene Route definiert wurde.

Die Herstellung von Verbunden im Nicht-Eisen-Metall-Sektor erfolgt zum Großteil über einen exogenen Weg. Hierzu zählen primär das Einrühren von Partikeln in eine Schmelze und unterschiedliche Infiltrationsverfahren. Als wichtigster Vertreter können Verbunde einer Aluminiumlegierung mit SiC Partikeln genannt werden.

Die Ausgangsprodukte für Verbundwerkstoffe über den exogenen oder endogenen Weg bilden im Eisen- und Stahlsektor meistens Pulvermischungen, die aus Elementen und/oder Vorlegierungen bestehen können. Die Route rein über die Flüssig-Phase wird eher selten verfolgt und wenn, dann wird die verstärkende Phase über einen endogenen Weg im Verbund erzeugt. Untersuchungen betreffend der endogenen Route zielen neben dem Finden einer geeigneten Herstellmethode auf die Vermeidung unerwünschter ausgeschiedener Phasen ab.

Karbide und Boride kommen als verstärkende Phase sowohl exogen als auch endogen erzeugt zum Einsatz. TiB_2 und TiC verstärkte Verbunde bilden hierbei den Hauptteil der in der Literatur auffindbaren Forschungen im Eisen- und Stahlsektor.

Oxide werden primär exogen über einen pulvermetallurgischen Weg in den Verbund gebracht. Aktuelle Studien beschäftigen sich derzeit mit der Erforschung von ZrO_2 verstärkten TRIP-Stählen und deren Anwendungen.

3 Lightweight Steels

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung eines Stahl-Keramik-Verbundwerkstoffes zur Reduktion der Dichte bei gleichbleibendem oder verbessertem E-Modul. Als übergeordnetes Ziel ist die großtechnische Herstellung von Verbundwerkstoffen anzustreben. In **Kapitel 2.2** wurde als vorbereitender Schritt für diesen Abschnitt eine Einteilung der Verbundwerkstoffe durchgeführt und zwischen exogenen und endogenen Herstellungsverfahren unterschieden. Anhand dieser Betrachtung wird auch klar, dass nicht jeder keramische Werkstoff aufgrund seiner thermischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften für eine beliebige Herstellroute gewählt werden kann.

Einfacher dargestellt und speziell auf Leichtstähle bezogen ist es selbsterklärend, dass z.B. WC (Wolframcarbid) mit einer Dichte größer als Stahl nicht zur Herstellung eines leichteren Werkstoffes herangezogen werden kann, auch wenn der E-Modul von WC erheblich zur Steigerung der Steifigkeit des Verbundes beitragen könnte. Das exogene Einbringen (z.B. Einrühren) einer keramischen Phase in flüssigen Stahl zur Herstellung eines Verbundes dürfte sich als unwirtschaftlich erweisen, wenn diese Phase oberhalb der Liquidustemperatur thermodynamisch instabil ist und sich folglich auflöst. Als eine sinnvollere und wahrscheinlich wirtschaftlichere Route dürfte sich bei diesem Beispiel eine endogene Erzeugung der verstärkenden Phase, schon alleine aufgrund der niedrigeren Vormaterial-Preise, erweisen. Es zeigt sich anhand dieses Beispiels, dass natürlich auch der wirtschaftliche Aspekt bei der Auswahl einer geeigneten Keramik Berücksichtigung finden muss.

3.1 Überblick über verfügbare Materialien

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird das jeweilige Potential der Keramiken zur Dichtereduktion bei gleichem oder erhöhtem E-Modul unter anderem anhand eines Material-Index bewertet. Dieser Material-Index wurde von Ashby ^[86] definiert und ist von der Dimension des Bauteils und dessen Beanspruchung abhängig. In **Abbildung 6** sind unterschiedliche Materialklassen entsprechend ihrem E-Modul und ihrer Dichte aufgetragen. Hier zeigt sich bereits sehr deutlich, dass eine Erhöhung des E-Moduls, in Verbunden mit einer Matrix aus Metall, nur durch Zugabe geeigneter Keramiken erzielt werden kann.

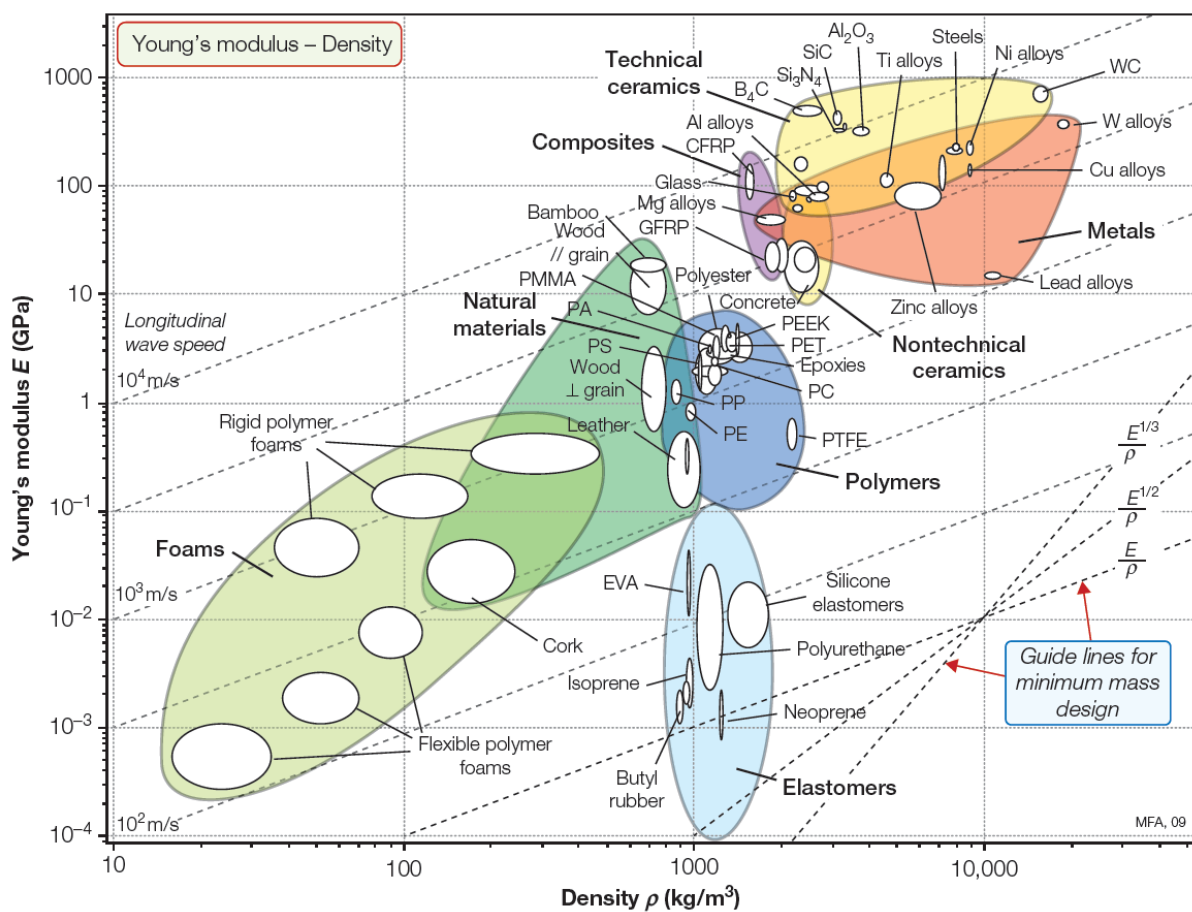


Abbildung 6: E-Modul vs. Dichte unterschiedlicher Material-Klassen nach Ashby. ^[86]

Die strichlierten Linien in **Abbildung 6** beschreiben den Material-Index und sollen als Entscheidungshilfen bei der Wahl geeigneter Materialien dienen. Alle Materialien oberhalb der jeweiligen Linie für einen definierten Material-Index sind positiv, unterhalb dieser Linien negativ zu bewerten. ^[86] Je höher der Material-Index, desto positiver ist das Material zu werten.

Der Material-Index basiert auf der Belastung (Biegesteifigkeit) und der Geometrie des Produkts, womit sich für Flachprodukte ein anderer Index ergibt als für beispielsweise Knüppel- bzw. Blockformate. Der Unterschied basiert hier auf den unterschiedlichen Flächenträgheitsmomenten dieser Geometrien. Details zur Herleitung der Material-Indizes für unterschiedliche Geometrien können dem Werk von Ashby ^[86] entnommen werden.

Da in dieser Arbeit ein Flachprodukt als Vormaterial für ein späteres Werkstück im Automobil gesehen wurde (z.B. B-Säule), erfolgte die Berechnung des Material-Index nach Formel (3-1).

$$M_{MMC} = \frac{\sqrt[3]{E_{MMC}}}{\rho_{MMC}} \quad (3-1)$$

Würde als Vormaterial ein Knüppel gewählt werden, ergibt sich aufgrund der veränderten Geometrie, und damit dem anderen Flächenträgheitsmoment, ein anderer Material-Index nach Formel (3-2):

$$M_{MMC} = \frac{\sqrt{E_{MMC}}}{\rho_{MMC}} \quad (3-2)$$

Wie bereits zuvor erwähnt kann eine erhöhte Steifigkeit beim Verbund vor allem durch eine Kombination der Metallmatrix mit Keramiken erreicht werden. Da diese jedoch meist teurer sind als das Matrix-Metall steigen auch die Kosten für diesen Werkstoff. Ashby definiert somit einen weiteren Index zur Bewertung der Kosten für den jeweiligen Verbund und ersetzt in den bereits bekannten Formeln die Dichte durch einen spezifischen Kosten-Faktor $C_{v,R}$ (**Abbildung 7**). ^[86]

Ashby errechnet diesen Kosten-Faktor nach Formel (3-3) und erhält somit den Kosten-Index aus Formel (3-4). ^[86]

$$C_{v,R} = \frac{\frac{\text{€}_{MMC}}{\text{kg}_{MMC}} \cdot \rho_{MMC}}{\frac{\text{€}_{Stahl}}{\text{kg}_{Stahl}} \cdot \rho_{Stahl}} \quad (3-3)$$

$$M_{MMC} = \frac{\sqrt[3]{E_{MMC}}}{C_{v,R}} \quad (3-4)$$

Sind Verbunde mit niedriger Dichte bei gleichzeitig niedrigen Kosten gesucht, werden wiederum Werkstoffe oberhalb der Index-Linie positiv, unterhalb dieser Linie negativ

gewertet. Anwendung finden diese Faktoren in **Kapitel 3.3.2**. Die Werte zur Berechnung des Kosten-Faktors in **Kapitel 3.3.2** wurden ebenfalls dem Werk von Ashby entnommen.

Da Keramiken, speziell keramische Partikel oder Fasern, grundsätzlich erheblich teurer sind als Stähle, verschieben sich die Kosten somit immer zu höheren Werten. Je höher der Volumenanteil gewählt wird, desto höher sind dann auch die Kosten für diesen Werkstoff.

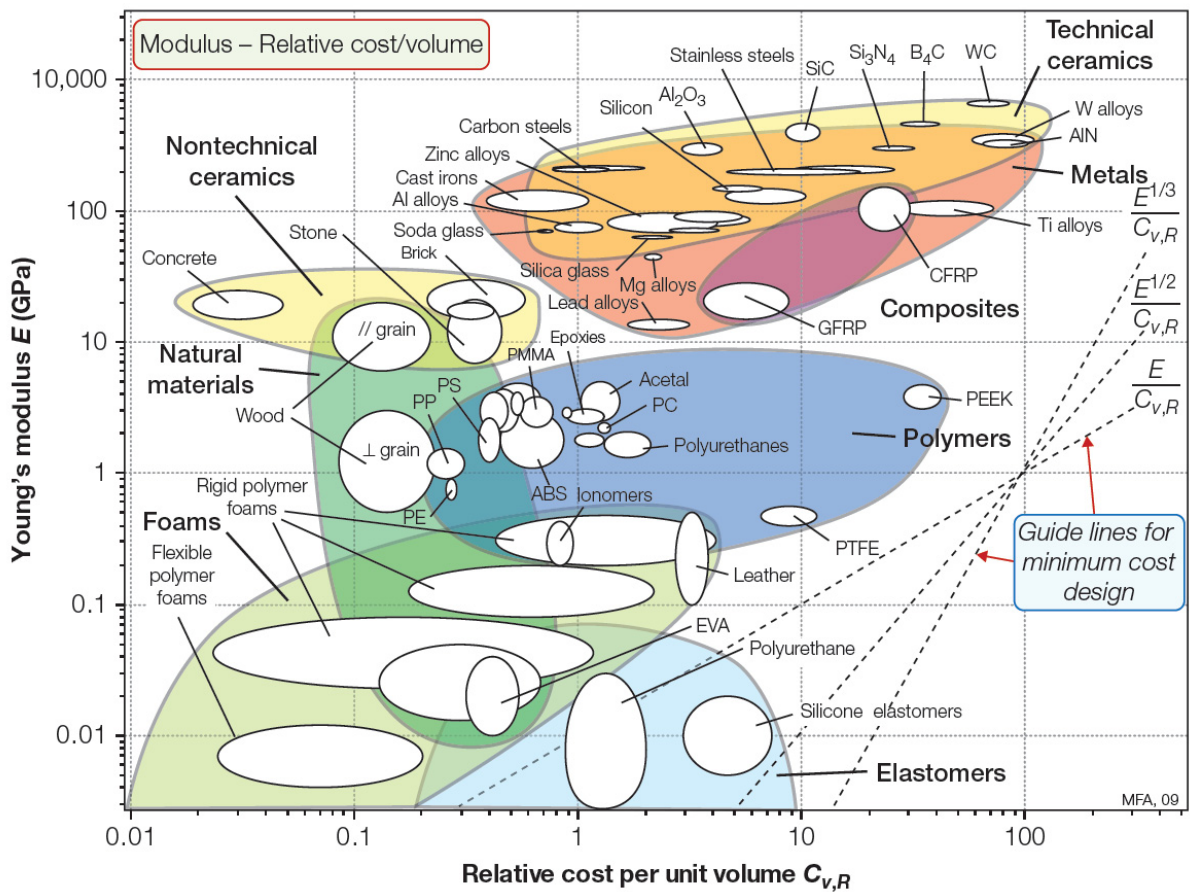


Abbildung 7: E-Modul vs. den spezifischen Kosten für den Verbund nach Ashby. [86]

3.2 Auswahl des Herstellweges

Zu Beginn dieser Arbeit musste noch vor der Auswahl geeigneter keramischer Phasen eine Entscheidung über die Herstellroute getroffen werden. In **Kapitel 2.2** erfolgte eine Unterteilung in endogene und exogene Verfahren mit einer Aufzählung der wichtigsten Merkmale. Obwohl aus der Literaturrecherche hervorgeht, dass eine Herstellung über den endogenen Weg möglich sein kann (SHS, LPS, ...), werden für diesen Weg der Herstellung folgende Nachteile gesehen:

- Um einen Keramikanteil von bis zu 20 Vol.-% zu erreichen müssen die Elementgehalte dieser Keramik (z.B. Ti und C für TiC) in der Ausgangslegierung entsprechend hoch gewählt werden, um während der Ausscheidung im Flüssigen oder während der Erstarrung den gewünschten Anteil zu erreichen.
Als Beispiel dient wiederum ein Verbund mit 20 Vol.-% TiC: Unter der Annahme, dass sich das gesamte Titan mit dem Kohlenstoff zu TiC verbindet, müsste somit ein Titangehalt von etwa 12.5 Gew.-% und ein Kohlenstoffgehalt von ca. 3.1 Gew.-% im noch flüssigen Matrixmetall eingestellt werden. Unter Berücksichtigung der angedachten Zielzusammensetzung der Matrix (0.08 %C, siehe **Kapitel 7.1**), wäre die endogene Herstellung in dieser Arbeit somit nicht zielführend, da hierfür fast der gesamte Kohlenstoff mit Titan abgebunden werden, und sich das dadurch entstehende TiC zusätzlich in der entsprechenden Größe ausscheiden müsste.
- Es muss die Ausscheidung von etwaigen Nebenprodukten (z.B. Fe_2B bei TiB_2) unterdrückt werden, was teils nur mit erheblichem Aufwand zu erreichen ist (z.B. überstöchiometrische Zugabe von Ti, ^[50-53]).
- Das Kühlprogramm, welches die Bildung der Ausscheidungen und deren Größe beeinflusst muss entsprechend gestaltet werden. Da das übergeordnete Ziel die großtechnische Herstellung (z.B. Stranggießen) große Werkstückgeometrien zur Folge hat, ist eine gleichmäßige Abkühlung über den gesamten Querschnitt unwahrscheinlich, was unterschiedlich große Ausscheidungen zur Folge hätte.
- Die Form der ausgeschiedenen Keramik entspricht der Kristallstruktur und kann nicht modifiziert werden. Da sich aus der Kristallstruktur jedoch meist eckige Partikelgeometrien ergeben (hexagonal, kubisch, ...), und diese Formen sowohl für die späteren mechanischen Eigenschaften schädlich (Kerbwirkung, ...), als auch bezüglich der Umformung im Semi-Solid-State (siehe **Kapitel 4**) hinderlich sein können, sollten diese Geometrien in Verbunden eher zu vermeiden werden.

Aufgrund der angeführten Probleme erscheint dieser Weg für die vorgegebenen Randbedingungen als wenig erfolgversprechend. Als Vorteile für den somit gewählten exogenen Weg können folgende Punkte genannt werden:

- Die Größe und Form der keramischen Phase (Partikel) kann entsprechend den Spezifikationen des Lieferanten der Keramik eingestellt werden.
- Die Geometrie der Keramik kann vor dem Einbringen über entsprechende Verfahren in eine sphärische oder globulare Form überführt werden.
- Bei thermischer und chemischer Stabilität der Phase in der flüssigen Matrix ist eine Veränderung der Stahlanalyse ausgeschlossen und unerwünschte Phasen können vermieden werden.

Als mögliche Probleme für den exogenen Weg stehen den Vorteilen gegenüber:

- Zumeist schlechte Benetzung zwischen Stahl und Keramik.
- Damit verbunden ein erschwertes Einbringen der Keramik in den Stahl (z.B. Infiltration nur unter Druck möglich; Überwinden der Oberflächenspannung der Schmelze erforderlich).
- Schlechte Haftung zwischen Matrix und verstärkender Phase.

Es zeigt sich, dass die zuvor genannten Probleme primär in einer mangelnden Benetzung zwischen der Keramik und der Matrix begründet zu sein scheinen. Auch wird in der Literatur die Benetzung als kritischer Faktor in der Herstellung von Verbundwerkstoffen gesehen. Die Pulvermetallurgie umgeht diesen Faktor indem flüssige Phasen beim Herstellungsprozess vermieden werden. Im Nichteisenmetallsektor hilft man sich teilweise durch das Einbringen der Keramik beim Einrühren in eine Schmelze im Zwei-Phasen-Gebiet, was ein Mitreißen der Keramik in die teilerstarzte Schmelze zur Folge hat und nebenbei noch ein Aufsteigen der Keramik aufgrund eines Dichteunterschieds verhindert. In einem späteren Kapitel dieser Arbeit wird auf die Beeinflussbarkeit der Benetzbarkeit im Detail eingegangen. Es geht daraus hervor, dass diese in gewissen Grenzen zum Positiven hinverändert werden kann. Aufgrund der oben genannten Vorteile und der Beeinflussbarkeit der Benetzung wurde in dieser Arbeit ein exogener Weg zur Herstellung des Verbundes gewählt.

3.3 Auswahl der keramischen Phase

Schon aus der allgemeinen Betrachtung der möglichen Verbundwerkstoffe in **Kapitel 2** und der Unterteilung der Herstellungswege in **Kapitel 2.1** und **2.2** geht hervor, dass eine Vielzahl an möglichen Kombinations- und Variationsmöglichkeiten für Verbunde existieren.

Die Unterteilung entsprechend den Herstellwegen und die Aufspaltung in einen exogenen und endogenen Weg in dieser Arbeit war der nächste Schritt, um die Auswahl möglicher Werkstoffverbunde weiter einzugrenzen. Durch die Wahl der exogenen Route folgt nun die Auswahl einer keramischen Phase, welche primär den Anforderungen für eine Dichtereduktion und einer Erhöhung der Steifigkeit des Verbundes gerecht werden soll.

Grundsätzlich steht am Beginn der exogenen Prozesse die Auswahl einer geeigneten Keramik betreffend:

- Geometrie und Größe (Fasern, Partikel; μm oder nm ; ...).
- Physikalische Kennwerte (E-Modul, Härte, Dichte, ...).
- Preis und Verfügbarkeit.
- Chemische Stabilität der verstärkenden Phase in der Matrix.

Bei der Herstellung von Verbunden mit einer aus der Matrix ausgeschiedenen keramischen Phase wären des Weiteren noch die Kenntnis der

- Phasengleichgewichte (z.B. Fe-Ti; Fe-TiB₂;...), der
- Verfügbarkeit und des Preises des Vormaterials (z.B. FeB, FeTi,...), und der
- Reaktions- und Ausscheidungskinetik erforderlich.

Diese letztgenannten 3 Punkte müssen durch die Wahl des exogenen Weges nicht im Detail betrachtet werden. Aufgrund der Berechnung der thermodynamischen Stabilität der Keramiken in flüssigem Stahl mit der Software FactSage wird dennoch auch dieser Aspekt der Auswahl parallel berücksichtigt.

Als verstärkende Phasen können Verbindungen aus zwei Elementen wie Oxide, Karbide, Nitride, Boride und Sulfide aber auch Verbindungen aus mehreren Elementen wie Oxisulfide oder Spinelle zum Einsatz kommen. Da über den exogenen Weg die verstärkende Phase von außen in die Matrix eingebracht wird und zuvor erst hergestellt bzw. angeschafft werden muss, ist die Auswahl der Keramiken auf die Angebotspalette der Hersteller beschränkt. Dasselbe gilt für die Geometrie und Größe bzw. Größenverteilung der Partikel. Als erste Schritte der Auswahl möglicher Partikel standen in dieser Arbeit:

- Eine Literaturrecherche über verfügbare keramische Partikel ohne Berücksichtigung der Geometrie, Größenverteilung, Preis oder Stabilität in einer Stahlschmelze.
- Eine Literaturrecherche über die physikalischen Eigenschaften der verfügbaren keramischen Partikel.

- Ein Abgleich der physikalischen Eigenschaften, wenn unterschiedliche Daten aus der Literatur hervorgehen (E-Modul für ein poröse Keramik entspricht nicht dem E-Modul einer dicht gesinterten Keramik, usw.)

Besonderes Augenmerk wurde auf den zuletzt genannten Punkt gelegt, da es zu erheblichen Unterschieden in den weiteren Betrachtungen und Auswahlkriterien kommen kann, wenn die Grundlage zu solchen Betrachtungen auf falschen oder unvollständigen Datensätzen basiert. So spielen sowohl die Reinheit der Keramik als auch die Vorgeschichte der Keramik (dicht gesintert, porös usw.) vor der Überprüfung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften eine Rolle.

Da es sich bei den Partikeln um dichte Werkstoffe handelt wurde bei der Auswahl der Datensätze darauf geachtet, mechanische und physikalische Kennwerte dieser Keramiken anhand dicht gesintertter Prüflinge für die nachfolgenden Betrachtungen heranzuziehen. Aus der Recherche ergaben sich folgende Keramiken als verfügbar (**Tabelle 9**):

Tabelle 9: Aus der Literaturrecherche - für die Selektion potentieller verstärkender Phasen - ausgewählte Keramiken.

Oxide	Al ₂ O ₃ ; Al ₂ TiO ₅ ; BaO ; BeO ; CaO ; Ce ₂ O ₃ ; Cr ₂ O ₃ ; MgO ; SiO ₂ ; SrO TiO ₂ ; Y ₂ O ₃ ; ZrO ₂ ;
Karbide	B ₄ C ; BC ; Cr ₃ C ₂ ; Mo ₂ C ; NbC ; SiC ; TaC ; TiC ; UC ; VC ; WC ; ZrC
Boride	CrB ₂ ; TiB ₂ ; ZrB ₂
Nitride	AlN ; BN (hex) ; BN (kub) ; Si ₃ N ₄ ; TiN ; ZrN
Sulfide	Ce ₂ S ₃ ; Cu ₂ S ; CuS ; MnS ; Y ₂ S ₃

Sind die meisten dieser Keramiken wie Al₂O₃ oder TiC bereits aus den vorhergegangenen Kapiteln bekannt, so wurden der Vollständigkeit halber auch exotische Stoffe wie SrO oder UC bei der Literaturrecherche berücksichtigt. In **Tabelle 10** und **Tabelle 11** sind die wichtigsten mechanischen und physikalischen Eigenschaftender verfügbaren Keramiken - sofern der Literatur entnehmbar - sowie der Preis pro Gramm, bereits nach Abgleich der Datensätze, zusammengefasst.

Bei Betrachtung von **Tabelle 10** und **Tabelle 11** wird deutlich, dass zwar eine Vielzahl an Keramiken bekannt und/oder verfügbar, die physikalischen oder mechanischen Kennwerte aber bei weitem nicht vollständig vorhanden oder erforscht sind.

Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Keramiken (I).

	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	E [GPa]	HV	θ [°]	€/g
Al₂O₃	3.9 [87]	2050 [88]	380 [87]	1900 [87]	135-144 [89]	0.150 [90]
Al₂TiO₅	3.3 [87]	1894 [91]	30 [92]	250 [87]	-	0.313 [93]
AlN	3.3 [87]	2760 [94]	310 [87]	1230 [94]	130 (NH ₃) [95]	0.160 [90]
B₄C / BC	2.5 [94]	2720 [94]	450 [94]	3200 [94]	-	1.310 [93]
BaO	5.7 [96]	1923 [97]	-	200 [96]	-	1.430 [93]
BeO	3.0 [94]	2843 [94]	300 [94]	1490 [94]	-	7.939 [93]
BN (hex)	2.2 [98]	2966 [99]	90 [92]	1000 [87]	112 (1550) [89]	0.200 [90]
BN (kub)	3.4 [98]	2966 [99]	680 [92]	-	112 (1550) [89]	36.700 [100]
CaO	3.3 [101]	2580 [96]	-	418 [96]	132 [89]	0.068 [93]
Ce₂O₃	6.2 [102]	2230 [99]	-	-	105 (1550) [95]	0.280 [93]
Ce₂S₃	5.2 [103]	1890 [99]	-	-	-	11,76 [100]
Cr₂O₃	5.2 [94]	2573 [94]	314 [104]	2915 [94]	88 [89]	0.040 [93]
Cr₃C₂	6.7 [94]	1890 [94]	370 [94]	1350 [94]	-	0.490 [93]
CrB₂	5.6 [105]	1550 [106]	211 [105]	-	-	-
Cu₂S	5.6 [107]	1130 [99]	-	-	-	20.780 [93]
CuS	4.6 [108]	-	-	-	-	10.500 [93]
HfC	12.3 [94]	3890 [94]	350 [94]	3910 [94]	-	2.680 [93]
MgO	3.4 [109]	3073 [94]	250 [109]	745 [94]	96 [95]	0.220 [90]
MnS	4.0 [110]	1610 [110]	103	-	-	7.880 [93]
Mo₂C	9.2 [94]	2410 [94]	530 [94]	1500 [94]	-	-
NbC	7.6 [94]	3500 [94]	390 [94]	1960 [94]	-	-

Tabelle 11: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Keramiken (II).

	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	E [GPa]	HV	θ [°]	€/g
Si₃N₄	3.2 [94]	1900 [94]	300 [94]	1500 [94]	-	0.220 [93]
SiC	3.2 [94]	2500 [94]	410 [92]	3500 [94]	82 [95]	0.090 [93]
SiO₂	2.4 [111]	1702 [96]	72 [111]	-	110-115 [89]	0.100 [90]
SrO	4.7 [112]	2430 [96]	-	-	-	3.750 [93]
TaC	14.5 [94]	3880 [94]	285 [94]	1600 [94]	-	5.180 [93]
TiB₂	4.5 [94]	2980 [94]	530 [94]	3300 [94]	42-92 (1550°C) [113]	0.758 [93]
TiC	4.9 [94]	3150 [94]	450 [94]	3000 [94]	60 (1550°C) [95]	0.170 [90]
TiN	5.4 [94]	3200 [94]	250 [94]	1990 [94]	132 (1550°C) [89]	0.150 [90]
TiO₂	4.2 [114]	1775 [96]	283 [115]	1121 [115]	84 [89]	0.400 [93]
UC	13.0 [94]	2310 [94]	-	920 [94]	-	-
VC	5.4 [94]	2810 [94]	420 [94]	2095 [94]	-	-
WC	15.7 [94]	2720 [94]	700 [94]	1780 [94]	-	1.230 [93]
Y₂O₃	5.0 [116]	2430 [117]	150 [117]	-	-	1.186 [93]
Y₂S₃	3.8 [118]	1925 [118]	-	-	-	35,32 [100]
ZrB₂	6.1 [94]	3040 [94]	345 [94]	2250 [94]	102 (1550°C) [113]	2.000 [90]
ZrC	6.7 [94]	3530 [94]	350 [94]	2930 [94]	-	1.210 [93]
ZrN	7.1 [94]	2980 [94]	-	1520 [94]	-	1.310 [93]
ZrO₂	5.9 [96]	2680 [96]	210 [92]	1300 [96]	119-122 [89]	0.104 [93]
TiSi₂	4.4 [94]	1530 [94]	260 [94]	890 [94]	-	-
MoSi₂	6.3 [94]	2030 [94]	260 [94]	1200 [94]	-	-

3.3.1 Wertung der Kennwerte für die Auswahl der Keramiken

Entsprechend dem Primärziel der Dichtereduktion und dem Sekundärziel des gleichbleibenden oder erhöhten E-Moduls unter Berücksichtigung der verfügbaren Daten wurde den Kennwerten folgende Gewichtung gegeben.

Dichte der Keramik, ρ [g/cm³]

Durch die heutzutage weit fortgeschrittenen Messmethoden kann für so ziemlich jede Art von Festkörper, egal ob dicht, porös oder als Pulver vorliegend die Dichte bestimmt werden. Daraus folgt, dass die Werte für die jeweiligen Dichten aus **Tabelle 10** und **Tabelle 11** in der Literatur keine großen Unterschiede aufweisen und für die folgenden Auswahlvorgänge der Keramiken herangezogen werden können. Da die Dichtereduktion das Primärziel dieser Arbeit ist wird den Dichtewerten eine große Bedeutung beigemessen.

E-Modul der Keramik, E [GPa]

Der E-Modul beschreibt den Zusammenhang von Spannung und Dehnung bei Verformung eines festen Körpers im linear elastischen Bereich entsprechend dem Hook'schen Gesetz. Bei kristallinen Körpern wie Keramiken ist dieser Wert jedoch von der Kristallorientierung abhängig und die Werte aus der Literatur variieren dementsprechend stark. Da die Bestimmung des E-Moduls eine gewisse Probengröße und Probengeometrie voraussetzt, manche Keramiken diese Anforderungen aber nicht erfüllen können, sind die Datensätze in **Tabelle 10** und **Tabelle 11** entsprechend lückenhaft. Die hier verwendeten Werte gelten für Einkristalle oder dicht gesinterte Werkstoffe. Der E-Modul wird für die Berechnung der Steifigkeit des Werkstoffes, in weiterer Folge definiert über den Material-Index (siehe später), benötigt und steht bei der Auswahl der Keramik an zweiter Stelle.

Benetzungswinkel zwischen Keramik und Stahl, θ [°]

Aus der Literatur bezüglich der Herstellung von Verbunden geht klar hervor, dass der Benetzung zwischen der Matrix und der verstärkenden Phase eine hohe Bedeutung geschenkt werden muss. Gibt es bei den mechanischen Eigenschaften wie E-Modul oder auch der Härte der Werkstoffe in der Literatur schon große Differenzen, so ist der Abgleich der Datensätze für den Benetzungswinkel - das Maß für die Benetzbarkeit - ungleich komplizierter. Als Einflussfaktoren auf den Benetzungswinkel können die Reinheit der Keramik und deren Oberflächenrauheit, die Stahlzusammensetzung, die Atmosphäre, die Temperatur und die Wechselwirkungen zwischen Stahl und Keramik gesehen werden. Ein grundlegender Überblick über das Thema der Benetzbarkeit wird noch in einem späteren Kapitel dieser Arbeit gegeben. Die hier angegebenen Werte für den Winkel zwischen

Keramik und Eisen beziehen sich auf Versuchsbedingungen bei einer Temperatur von 1600°C unter einer Argon-Atmosphäre. Abweichungen von diesen Bedingungen sind gegebenenfalls angegeben. Da der Winkel in gewissen Grenzen laut Literatur – siehe das spätere Kapitel – beeinflusst werden kann, wird dieser Faktor zu Beginn der Partikelwahl nur begrenzt berücksichtigt.

Schmelzpunkt, T_m [°C]

Da Keramiken grundsätzlich einen zumeist viel höheren Schmelzpunkt als Eisen aufweisen ist dieser Wert eher als informativ zu sehen. Bei der Auswahl der Keramiken wird der Schmelzpunkt nicht berücksichtigt.

Härte nach Vickers, [HV]

Die Härtewerte von Keramiken sind in der Literatur meist über die Härte nach Vickers, Rockwell oder Brinell angegeben. Hier existiert die gleich Problematik wie bei der Ermittlung des E-Moduls. Zum einen ergeben sich unterschiedliche Werte für dichte oder poröse Keramiken, zum anderen können die benötigten Prüfkörpergeometrien aus den Keramiken nicht hergestellt werden, was die fehlenden Werte in **Tabelle 10** erklärt. Da die Härte aber nur einen untergeordneten Einfluss auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs hat und nur der Vollständigkeit wegen angeführt wurde, wird diesem Faktor bei der Auswahl der Keramiken keine Bedeutung beigemessen.

Preis der Keramik, [€/g]

Der Preis der Keramik, im Speziellen der Keramikpartikel oder –pulver, kann je nach Größe, Geometrie und Reinheit sehr stark je nach Anbieter variieren. Die hier angegebenen Preise sind die jeweils günstigsten für die zugehörige Keramik entsprechend den vorgegebenen Spezifikationen, die später in **Kapitel 7.1** noch einmal genau definiert werden. Da auch die wirtschaftliche Seite bei der Herstellung eines Verbundes Berücksichtigung finden muss ist der Preis der Keramik, selbst wenn der Preis bei der großtechnischen Herstellung günstiger wird als bei Mengen für den Labormaßstab, dennoch ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der verstärkenden Phase. So erscheint die Verwendung von kubischem Bornitrid, welches fast denselben Einkaufspreis besitzt wie festes Gold, selbst für den Laborbedarf im Gramm-Bereich als eindeutig unwirtschaftlich.

Sonstige Kennwerte

Da die mechanischen Kennwerte des Verbundes in dieser Arbeit nur sekundär von Bedeutung sind, werden z.B. ein thermischer Ausdehnungskoeffizient aber auch die elektrische oder thermische Leitfähigkeit dieser Keramiken nicht berücksichtigt.

3.3.2 Selektierungsprozess

Für die Auswahl der Keramiken wurde ein Vorgehen in 2 Stufen gewählt:

1. Ausmustern einzelner Keramiken entsprechend den oben genannten Kriterien wie Dichte, E-Modul und Preis bzw. Verfügbarkeit.
2. Bestimmung der erzielbaren Dichte bzw. dem E-Modul des Verbundes bei 10 und 20 Vol.-% verstärkender Phase. Errechnung des vermutlichen Material-Index (M_{MMC}) bei gleichzeitigem Potential zur Dichtereduktion unter Berücksichtigung der thermodynamischen Stabilität der keramischen Phase in flüssigem Stahl.

Die Ausmusterung gewisser Keramiken ist der erste logische Schritt vor der Anwendung von Stufe 2, wobei sich hier die parallele Betrachtung aller Materialkennwerte als sinnvoller erweist als die Betrachtung jedes Kennwertes im Einzelnen. Eine Ausnahme bildet die höhere Dichte einer Keramik als die Dichte der Matrix, da ein Beimengen dieser Partikel in eine Matrix auf keinen Fall zu einer Dichtesenkung führen kann ($\rho_{\text{Keramik}} > \rho_{\text{Eisen/Stahl}}$):

- HfC ; Mo₂C ; TaC ; UC ; WC

Alle verbleibenden Keramiken führen aufgrund der niedrigeren Dichte als Stahl zu einer mehr oder weniger starken Dichtereduktion, wodurch das Kriterium der Dichte fürs Erste nicht mehr für eine weitere Selektion Verwendung findet.

Eine weitere Ausnahme bilden die folgenden Partikel, welche nicht in den gewünschten Spezifikationen erhältlich sind (fehlender Wert in der Spalte „€/g“ in Tabelle 10) und dadurch aus der Wahl möglicher Partikel fallen:

- CrB₂ ; NbC ; VC ; MoSi₂ ; TiSi₂

Unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit wurde ein Kriterium eingeführt, wodurch alle Keramiken mit einem Preis kleiner als 1.5 €/g in der Auswahl verbleiben, was etwa $\frac{3}{4}$ der Keramiken betrifft. Dieses Kriterium wurde unter der Berücksichtigung getroffen, dass für die ausscheidenden Keramiken in der Literatur auch teils keine gültigen Werte für den E-Modul gefunden werden können:

- BeO ; BN_{kub} ; Ce₂S₃ ; Cu₂S ; CuS ; MnS ; SrO ; Y₂S₃ ; ZrB₂

Für BeO und kubisches Bornitrid finden sich in der Literatur zwar hohe Werte für den E-Modul, das K.O. Kriterium für diese beiden Keramiken stellt aber auf jeden Fall der Preis pro Gramm dar.

Da für die Anwendung von Stufe 2 die Berechnung des Material-Index benötigt wird, können folgende Keramiken aufgrund eines fehlenden Wertes für den E-Modul ausgemustert werden:

- BaO ; CaO ; Ce₂O₃ ; ZrN

Für den weiteren Selektierungsprozess wurde der zu erwartende Material-Index von den, in **Tabelle 12** angegebenen Keramiken, nach Formel (3-5) (siehe **Kapitel 3.1**) berechnet.

$$M_{MMC} = \frac{\sqrt[3]{E_{MMC}}}{\rho_{MMC}} \quad (3-5)$$

Die Berechnung der Dichte für einen Verbundwerkstoff erfolgt nach Formel (3-6)

$$\rho_{MMC} = f_p \cdot \rho_p + (1 - f_p) \cdot \rho_M \quad (3-6)$$

Mit: ρ_{MMC} ... *Dichte des Verbundes*

f_p ... *Volumenanteil an der verstärkenden Phase*

ρ_p ... *Dichte des Partikel – Werkstoffs*

ρ_M ... *Dichte des Matrix – Werkstoffs*

Der E-Modul eines Verbundes kann mit Formel (3-7) abgeschätzt werden

$$E_{MMC} = \frac{E_m \cdot E_p}{f_p \cdot E_m + (1 - f_p) \cdot E_p} \quad (3-7)$$

Mit: E_{MMC} ... *E – Modul des Verbundes*

E_m ... *E – Modul des Matrix – Werkstoffs*

E_p ... *E – Modul des Partikel – Werkstoffs*

Tabelle 12: Verbleibende Keramiken nach Anwendung des ersten Selektionsprozesses.

	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	E [GPa]	HV	θ [°]	€/g
Al₂O₃	3.9 [87]	2050 [88]	380 [87]	1900 [87]	135-144 [89]	0.150 [90]
Al₂TiO₅	3.3 [87]	1894 [91]	30 [92]	250 [87]	-	0.313 [93]
AlN	3.3 [87]	2760 [94]	310 [87]	1230 [94]	130 (NH ₃) [95]	0.160 [90]
B₄C / BC	2.5 [94]	2720 [94]	450 [94]	3200 [94]	-	1.310 [93]
BN (hex)	2.2 [98]	2966 [99]	90 [92]	1000 [87]	112 (1550°C) [89]	0.200 [90]
Cr₂O₃	5.2 [94]	2573 [94]	314 [104]	2915 [94]	88 [89]	0.040 [93]
Cr₃C₂	6.7 [94]	1890 [94]	370 [94]	1350 [94]	-	0.490 [93]
MgO	3.4 [109]	3073 [94]	250 [109]	745 [94]	96 [95]	0.220 [90]
Si₃N₄	3.2 [94]	1900 [94]	300 [94]	1500 [94]	-	0.220 [93]
SiC	3.2 [94]	2500 [94]	410 [92]	3500 [94]	82 [95]	0.090 [93]
SiO₂	2.4 [111]	1702 [96]	72 [111]	-	110-115 [89]	0.100 [90]
TiB₂	4.5 [94]	2980 [94]	530 [94]	3300 [94]	42-92 (1550°C) [113]	0.758 [93]
TiC	4.9 [94]	3150 [94]	450 [94]	3000 [94]	60 (1550°C) [95]	0.170 [90]
TiN	5.4 [94]	3200 [94]	250 [94]	1990 [94]	132 (1550°C) [89]	0.150 [90]
TiO₂	4.2 [114]	1775 [96]	283 [115]	1121 [115]	84 [89]	0.400 [93]
Y₂O₃	5.0 [116]	2430 [117]	150 [117]	-	-	1.186 [93]
ZrC	6.7 [94]	3530 [94]	350 [94]	2930 [94]	-	1.210 [93]
ZrO₂	5.9 [96]	2680 [96]	210 [92]	1300 [96]	119-122 [89]	0.104 [93]

Die Werte für den Matrix-Werkstoff (Eisen bzw. Stahl) sind in **Tabelle 13** dargestellt.

Tabelle 13: Referenzwerte für den Matrix-Werkstoff in dieser Arbeit.

Dichte [g/cm ³]	7.80
E-Modul [GPa]	210

Die berechneten Werte für die Dichte, den E-Modul und den Material-Index möglicher Werkstoffverbunde aus Stahl und keramischen Partikeln sind für die, in **Tabelle 12** angegebenen Keramiken, in **Tabelle 14** gegeben.

Bei Betrachtung der graphischen Darstellung aller Werte aus **Tabelle 14** in **Abbildung 8** wird klar, dass Al₂TiO₅ aufgrund eines zu geringen E-Moduls des späteren Verbundes aus der Wahl fällt. Die horizontal unterbrochene Linie definiert den E-Modul vom Matrixwerkstoff, welcher durch Zugabe einer Keramik nicht unterschritten werden sollte. Auch wenn das sekundäre Ziel einen gleichbleibenden oder erhöhten E-Modul fordert, so wurde in dieser Arbeit die Verwendung von BN, SiO₂ und Y₂O₃ aufgrund des höheren Material-Index als Stahl nicht ausgeschlossen.

Da die Berechnung der thermodynamischen Stabilität der Keramiken in flüssigem Stahl mit hohem Aufwand verbunden ist, wurde dieser Schritt ans Ende des Selektionsprozesses gestellt um die Anzahl der nötigen Kalkulationen auf ein Minimum zu beschränken.

Das Einbringen der Keramik von außen in die Matrix wurde in **Kapitel 2.2** als exogenes Verfahren definiert und in **Kapitel 0** als Herstellweg für diese Arbeit gewählt. Unter der Annahme, dass das Einbringen als "Rühren" oder "Einblasen" erfolgen kann, wurde mit der Berechnung der thermodynamischen Stabilität der Keramiken in flüssigem Stahl bei 1600°C begonnen und, durch sukzessives Absenken der Temperatur, in weiterer Folge die Stabilität auch in der erstarrten Matrix berechnet. Die Berechnung der thermodynamischen Stabilität im Gleichgewichtszustand erfolgte unter Zuhilfenahme der Software FactSage™.

Tabelle 14: Theoretische Werte für Dichte, E-Modul und den Material-Index eines Verbunds aus Stahl mit 10 Vol.-% und 20 Vol.-% keramischer Phase.

	10 Vol.-%			20 Vol.-%		
	ρ_{MMC}	E_{MMC}	M_{MMC}	ρ_{MMC}	E_{MMC}	M_{MMC}
	[g/cm ³]	[Gpa]	[GPa ^{1/3} /g*cm ⁻³]	[g/cm ³]	[Gpa]	[GPa ^{1/3} /g*cm ⁻³]
Al ₂ O ₃	7.41	219.83	0.814	7.02	230.64	0.874
Al ₂ TiO ₅	7.35	131.25	0.691	6.90	95.45	0.662
AlN	7.35	217.00	0.818	6.90	224.48	0.881
B ₄ C / BC	7.27	221.83	0.833	6.74	235.07	0.916
BN _{hex}	7.24	185.29	0.787	6.68	165.79	0.822
Cr ₂ O ₃	7.54	217.19	0.797	7.28	224.90	0.835
Cr ₃ C ₂	7.69	219.49	0.784	7.58	229.88	0.808
MgO	7.36	213.41	0.812	6.92	216.94	0.868
Si ₃ N ₄	7.34	216.49	0.818	6.88	223.40	0.882
SiC	7.34	220.77	0.823	6.88	232.70	0.894
SiO ₂	7.26	176.22	0.772	6.73	151.81	0.793
TiB ₂	7.47	223.49	0.812	7.14	238.84	0.869
TiC	7.51	221.83	0.806	7.22	235.07	0.855
TiN	7.56	213.41	0.790	7.32	216.94	0.821
TiO ₂	7.44	215.56	0.805	7.09	221.42	0.854
Y ₂ O ₃	7.52	201.92	0.780	7.24	194.44	0.800
ZrC	7.69	218.75	0.784	7.58	228.26	0.806
ZrO ₂	7.61	210.00	0.781	7.42	210.00	0.801

Folgende Vorgehensweise wurde in FactSage™ gewählt:

- Eingabe der Matrix-Zusammensetzung und Zugabe der jeweiligen Keramik in unterschiedlichen Gehalten.
- Auswahl der zu verwendenden Datenbanken und der Priorität der Datenbanken untereinander.
 - FSSSteel > FToxid > FACT53
- Auswahl aller thermodynamisch möglichen Phasen in den Produkten.
- Berechnung der Stabilität primär in flüssigem Stahl bei 1600°C, sekundär in bereits erstarrtem Metall bei 1200°C und 800°C.
- In manchen Fällen wurde eine Berechnung von 1600°C bis zur Raumtemperatur in Temperaturschritten von 100°C unter gleichzeitiger Berechnung von Ausscheidungstemperaturen durchgeführt.

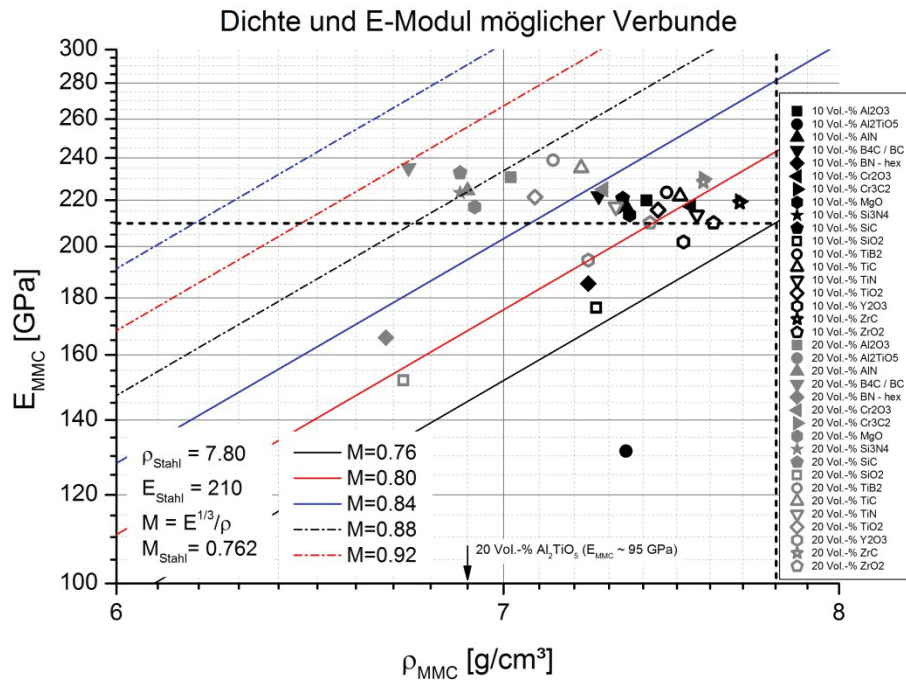


Abbildung 8: Gegenüberstellung der Dichte und des E-Moduls möglicher Verbunde.

Als thermodynamische Instabilität einer Keramik wurde das vollständige Auflösen in einer flüssigen Stahlschmelze bei 1600°C definiert, wobei die Berechnungen mit Keramik-Anteilen von bis zu 20 Vol.-% durchgeführt wurden. Die Berechnung mit FactSage™ zeigte die Instabilität folgender Keramiken in flüssigem Stahl bei 1600°C :

- B_4C ; BC ; Si_3N_4 ; SiC ; TiO_2 ; ZrC und Cr_3C_2

Als thermodynamisch stabil dagegen wurden diejenigen Keramiken definiert, welche im Gleichgewicht noch zu mehr als 99% als feste Phase - in der gleichen Zusammensetzung wie eingebracht - in der flüssigen Schmelze vorhanden waren:

- Al_2O_3 ; MgO ; ZrO_2 ; SiO_2

BN und AlN zeigten eine leichte Tendenz zur Bildung von gasförmigem Stickstoff bei Kontakt mit flüssigem Stahl, während das Einbringen von Cr_2O_3 zu einer Spinellbildung aus Eisen und Cr_2O_3 führen kann.

Aus der Betrachtung der Herstellwege von Verbundwerkstoffen in **Kapitel 2** und den dort genannten Beispielen für Verbunde geht hervor, dass TiB_2 - und TiC -verstärkte Werkstoffe einen Großteil der Forschungen auf dem Gebiet der Werkstoffverbunde darstellen. Da die Herstellung dieser Verbunde auch über den endogenen Weg erfolgen kann ist es nicht verwunderlich, dass die Berechnung mit FactSage™ eine Instabilität von TiB_2 und TiC in flüssigem Stahl liefert.

So bleiben bei Zugabe von 20 Vol.-% TiB_2 zu flüssigem Eisen etwa 70% der eingebrachten Keramik in ihrer ursprünglichen Geometrie und festem Zustand, 30% des zugegebenen TiB_2 lösen sich in der flüssigen Matrix. Dies spiegelt sich in der theoretischen Analyse der Matrix wider (FactSage), die sich beim Auflösen der Partikel in der Matrix (Eisen) ändert und durch eine Erhöhung des Gehalts an Titan und Bor in der flüssigen Phase erkannt werden kann. Bei TiC beträgt der stabile Anteil nur etwas mehr als 50%, was sich dann in einem hohen Kohlenstoff- und Titangehalt in der Matrix bei 1600°C widerspiegelt.

Eine graphische Übersicht der verbleibenden Keramiken für die Herstellung eines Verbundes ist in **Abbildung 9** dargestellt.

Da in allen Fällen der Material-Index oberhalb des Index von Stahl liegt, kann somit jede dieser Keramiken als verstärkende Phase herangezogen werden. Um die Anzahl an Versuchen zu Beginn dieser Arbeit jedoch möglichst gering zu halten musste ein weiteres Kriterium eingeführt werden, wodurch das Potential zur Dichtereduktion bei Zugabe von 10 und 20 Vol.-% der verbleibenden Keramiken berücksichtigt wurde.

Entsprechend **Abbildung 10** kann man erkennen, dass durch die Zugabe von 20 Vol.-% Al_2O_3 , AlN , MgO , TiB_2 und TiC bereits ein Material-Index von mehr als 0.84 erreicht werden kann. BN und SiO_2 erreichen zwar nicht den E-Modul von Stahl, da aber extrem niedrige Dichtewerte erzielt werden können, und der Material-Index dennoch höher als der von Stahl ist, wurden diese beiden Keramiken ebenfalls ausgewählt. Da durch Zugabe von 20 Vol.-% ZrO_2 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 und TiN gerade einmal die Werte für die Verbunde mit 10 Vol.-% Al_2O_3 , AlN , MgO , TiB_2 und TiC erzielt werden können, wurden diese als optionale Keramiken für spätere Versuche definiert.

Es ergeben sich somit 7 Keramiken, die in dieser Arbeit zur Herstellung von Verbunden verwendet wurden und deren Kennwerte in **Tabelle 15** gegeben sind. Da laut Literatur die Benetzbarkeit zwischen Stahl und Keramik in gewissen Grenzen beeinflusst werden kann, wurde dieses Kriterium bei der Auswahl nicht als wesentlicher Faktor berücksichtigt.

Tabelle 16 zeigt die verbleibenden Keramiken, welche zwar das Potential für einen Verbundwerkstoff besitzen, zu Beginn dieser Arbeit aber noch keine Verwendung finden.

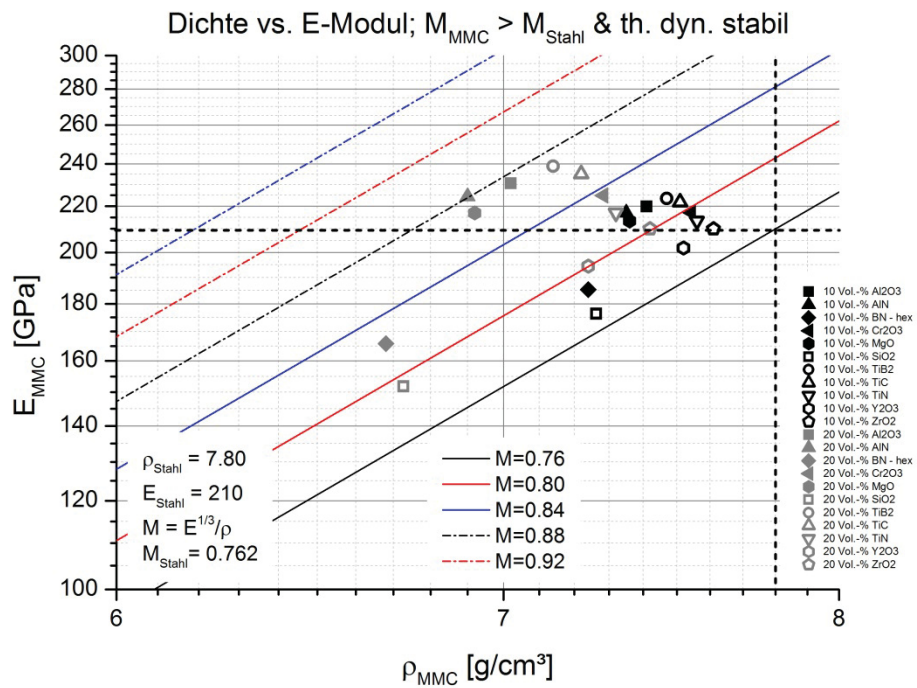


Abbildung 9: Mögliche Keramiken für die Herstellung eines Verbundes zur Dichtereduktion über eine exogene Route.

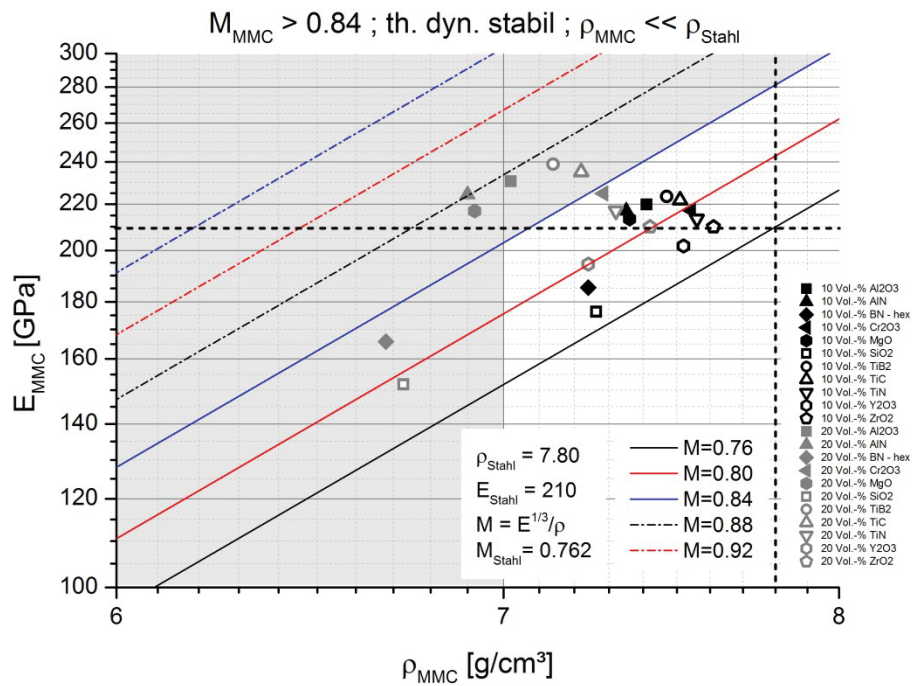


Abbildung 10: Gewählte Keramiken (20 Vol.-%; grau unterlegt) und optionale Keramiken.

Tabelle 15: Gewählte keramische Partikel für die Herstellung eines Verbundes in dieser Arbeit.

	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	E [GPa]	HV	θ [°]	€/g
Al₂O₃	3.9 [87]	2050 [88]	380 [87]	1900 [87]	135-144 [89]	0.150 [90]
AlN	3.3 [87]	2760 [94]	310 [87]	1230 [94]	130 (NH ₃) [95]	0.160 [90]
BN (hex)	2.2 [98]	2966 [99]	90 [92]	1000 [87]	112 (1550°C) [89]	0.200 [90]
MgO	3.4 [109]	3073 [94]	250 [109]	745 [94]	96 [95]	0.220 [90]
SiO₂	2.4 [111]	1702 [96]	72 [111]	- [94]	110-115 [89]	0.100 [90]
TiB₂	4.5 [94]	2980 [94]	530 [94]	3300 [94]	42-92 (1550°C) [113]	0.758 [93]
TiC	4.9 [94]	3150 [94]	450 [94]	3000 [94]	60 (1550°C) [95]	0.170 [90]
ZrO₂	5.9 [96]	2680 [96]	210 [92]	1300 [96]	119-122 [89]	0.104 [93]

Tabelle 16: Optionale Keramiken zur Herstellung eines Verbundes mit reduzierter Dichte.

	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	E [GPa]	HV	θ [°]	€/g
Cr₂O₃	5.2 [94]	2573 [94]	314 [104]	2915 [94]	88 [89]	0.040 [93]
TiN	5.4 [94]	3200 [94]	250 [94]	1990 [94]	132 (1550°C) [89]	0.150 [90]
Y₂O₃	5.0 [116]	2430 [117]	150 [117]	- [94]	- [95]	1.186 [93]
ZrO₂	5.9 [96]	2680 [96]	210 [92]	1300 [96]	119-122 [89]	0.104 [93]

Um einen Vergleich zu anderen Werkstoffen zu erhalten wurden die theoretischen Werte für den E-Modul, die Dichte und die spezifische Kosten der Stahl-MMC's den Literaturwerten für Al-Legierungen und Al-MMC's gegenübergestellt (**Abbildung 11** und **Abbildung 12**).

Die zuvor gewählten Keramiken für die Stahl-MMC's befinden sich im grau unterlegten Bereich in **Abbildung 11** ($\rho_{MMC} < 7\text{g/cm}^3$ und/oder $M_{MMC} > 0.84$). Die schwarz gezogene Linie markiert den konstanten Wert des Material-Index von Stahl. Man kann gut erkennen, dass mit Al-Legierungen und Al-SiC Verbunden weitaus niedrigere Werte für die Dichte, bei einem gleichzeitig erheblich höheren Material-Index erreicht werden können, als mit den Stahl-MMC's dieser Arbeit. ^[86] Der erhebliche Nachteil dieser Werkstoffe ist jedoch nach wie vor der geringe E-Modul, welcher aber ein wesentliches Kriterium für den späteren Verbund darstellt.

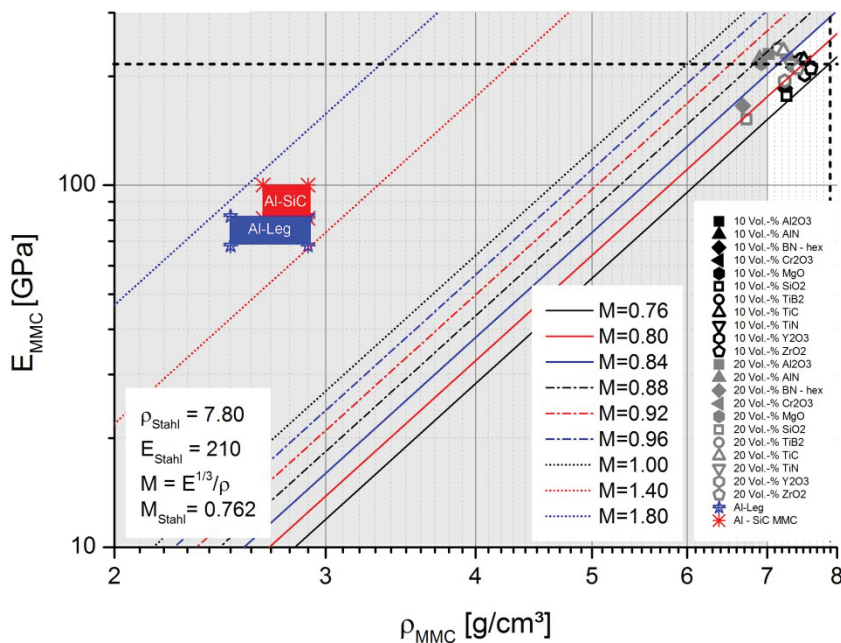


Abbildung 11: E-Modul vs. Dichte von Stahl-MMC's im Vergleich zu Al-Legierungen und Al-MMC's.

Abbildung 12 zeigt eine Gegenüberstellung des E-Moduls mit den spezifischen Kosten $C_{v,R}$ von Stahl-MMC's, Al-Legierungen und Al-MMC's. Der Schnittpunkt der schwarz strichlierten Linien (horizontal bzw. vertikal verlaufend) markiert den Wert für Stahl. Die rot punktiert-strichlierte Linie läuft durch diesen Punkt und markiert diesen Material-Index. Abermals gilt, dass Werte oberhalb dieser Linie positiv zu bewerten sind. Da keramische

Partikel teurer sind als Stahl, verschieben sich die Werte für $C_{v,R}$ mit zunehmendem Anteil an der Keramik immer weiter nach rechts.

Abermals zeigt sich im Vergleich zu den Al-MMC's der höhere E-Modul der hier untersuchten Stahl-MMC's, wobei die Kosten einiger Stahl-Keramik-Verbunde etwa im gleichen Bereich liegen wie die Al-SiC Verbunde.

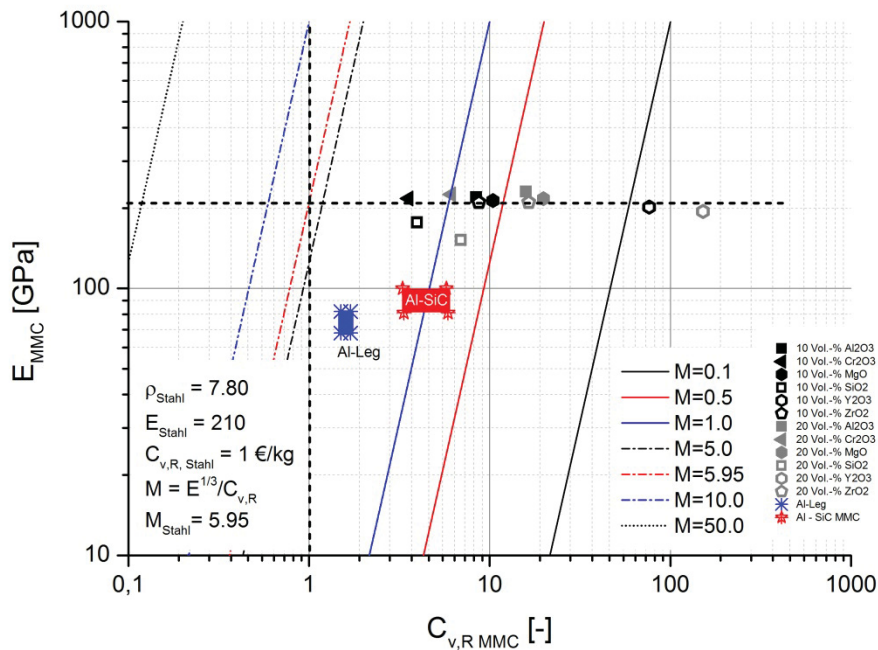


Abbildung 12: E-Modul vs. spezifische Kosten von Stahl-MMC's im Vergleich zu Al-Legierungen und Al-MMC's.

Anhand der beiden Gegenüberstellungen E-Modul/Dichte und E-Modul/spezifische Kosten zeigt sich hier sehr klar der Vorteil des höheren E-Moduls bei Stahl-Keramik-Verbunden, wohingegen Al-Verbunde bzw. -Legierungen in Bezug auf die Dichte deutlich den Stahl-Keramik-Verbunden überlegen sind.

3.4 Zusammenfassung Lightweight Steels

Die Ergebnisse der Literaturrecherche über mögliche Herstellungswege für Verbundwerkstoffe in **Kapitel 2** zeigen, dass die Forschungsschwerpunkte im Eisen- und Stahlsektor vor allem auf dem Gebiet der TiB_2 - und TiC -verstärkten Werkstoffe liegen. Die Ziele dieser Forschungen sind meist die Erhöhung der Festigkeiten oder Abriebfestigkeiten. Eine Reduktion der Dichte und/oder die Anwendung von Oxiden, Nitriden oder Sulfiden sind weit weniger stark vertreten.

Um eine Auswahl geeigneter Keramiken für Leichtstähle zu erhalten wurde in **Kapitel 3** zunächst eine weitere Recherche über verfügbare Keramiken in gewissen Spezifikationen durchgeführt. Als Kriterien galten:

- Keramische Partikel mit möglichst globularer Geometrie.
- Partikel mit einem Durchmesser kleiner $10\ \mu m$.

Um das Ziel einer reduzierten Dichte des Verbunds bei gleichem oder erhöhten Material-Index zu erreichen, wurde besonders Augenmerk auf folgende Parameter gelegt:

- Dichte der Keramiken (je niedriger desto besser)
- E-Modul der Keramiken (je höher desto besser)

Als weitere Kriterien wurden der Preis der Keramiken pro Gramm, die thermodynamische Stabilität der Keramiken in flüssigem Stahl und das Potential zur Dichtereduktion und ein möglichst hoher Material-Index bei Zugabe von 10 oder 20 Vol.-% gewählt. Es zeigt sich bei Betrachtung von **Tabelle 15** und **Tabelle 16** in **Kapitel 3.3**, dass für die Herstellung von Verbunden mit reduzierter Dichte über den exogenen Weg vor allem Oxide Anwendung finden können. Diese Oxide zeigen allgemein eine hohe thermodynamische Stabilität, einen niedrigen Preis und oft einen hohen E-Modul. Als Nachteil kann die schlechte Benetzbarkeit gesehen werden, welche laut Literatur aber in gewissen Grenzen beeinflusst werden kann. TiB_2 und TiC wurden trotz der beschränkten thermodynamischen Stabilität für erste Versuche herangezogen um:

- Einen Vergleich zu den Forschungsaktivitäten in der Literatur zu ermöglichen.
- Einem möglichen Aufsteigen der Partikel in flüssigem Stahl aufgrund des Dichteunterschieds entgegenzuwirken. (TiB_2 und TiC besitzen die höchsten Dichten aller gewählten Partikel)
- Einen möglichen positiven Einfluss eines niedrigen Benetzungswinkels zu untersuchen.

4 Semi-Solid-Metalforming

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Handhabung von Werkstoffen, die zu einem Zeitpunkt teils flüssig, teils fest sind. Eine Emulsion aus Sand und Wasser ist ein einfaches Beispiel aus der Natur. Für einen Metallurgen kann hierfür der Zustand einer Legierung zwischen der Solidus- und Liquiduslinie, also im Zweiphasengebiet Flüssig/Fest genannt werden.

Flüssiger Stahl besitzt oberhalb der Liquiduslinie eine vergleichbare Viskosität wie Wasser und kann somit leicht vergossen werden, wenn man von den stark erhöhten Temperaturen und der damit verbundenen Anfälligkeit des Stahls für Oxidation einmal absieht. Fester Stahl hingegen kann nur umgeformt, und nicht vergossen werden. Für die Umformung des festen Werkstoffs werden hohe Kräfte benötigt, die jedoch mit steigender Werkstofftemperatur bis hin zur Solidustemperatur abnehmen. Die Umformung von Metallen im Zwei-Phasen-Gebiet, dem Semi-Solid-State (SSS), erfolgt zwischen der Solidus- und der Liquidustemperatur und wird in der Literatur als Semi-Solid-Metalforming definiert. Ist das Fließverhalten des Werkstoffs oberhalb der Liquiduslinie noch vergleichbar mit Wasser, so ändert sich bei der Unterschreitung dieser Linie die Viskosität in Abhängigkeit des Feststoffanteils.

In **Kapitel 0** wurde für diese Arbeit die Herstellung von Verbunden über einen exogenen Weg gewählt. Das Einbringen der verstärkenden Phase erfolgt somit von außen in eine flüssige Schmelze. Selbst wenn sich diese Schmelze zum Zeitpunkt des Einbringens einer keramischen Phase in einem komplett flüssigen Zustand befindet, so wird durch die Zugabe fester Teilchen lediglich der Festkörperanteil in der Schmelze erhöht, die Schmelze an sich bleibt in einem flüssigen Zustand. In dieser Arbeit soll durch die Zugabe keramischer Partikel von bis zu 20 Vol.-% ein Verbund erzeugt werden, womit sich diese „Emulsion“ zum Zeitpunkt des Einbringens in einem festen und zugleich flüssigen Zustand befindet. Da die

feste Phase jedoch ein anderer Werkstoff ist als die flüssige Phase, wird dieser Zustand sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit als der sogenannte Pseudo-Semi-Solid-State definiert.

4.1 Überblick und Nomenklatur des Semi-Solid-Metalforming

Die ersten Beobachtungen über das rheologische Verhalten einer erstarrenden Metallschmelze wurden während Versuchen zur Untersuchung des Heißbrissverhaltens einer Pb-Sn-Schmelze von Spencer im Laufe seiner Dissertation Anfang der 1970er Jahre festgehalten. Spencer konnte durch eine Rührbehandlung, beginnend oberhalb der Liquidustemperatur, und langsames Absenken der Temperatur ins Zwei-Phasen-Gebiet eine Abhängigkeit der Viskosität vom Festkörperanteil, der Scherrate und der zeitlichen bzw. thermischen Vorgeschichte des Ausgangsmaterials feststellen. Entgegen den Erwartungen einer dendritisch erstarrten Mikrostruktur konnten vor allem globulare Körner in den metallographischen Schlifften vorgefunden werden. ^[119,120] Ein Beispiel für die Unterschiede in der Mikrostruktur ist in **Abbildung 13** gegeben.

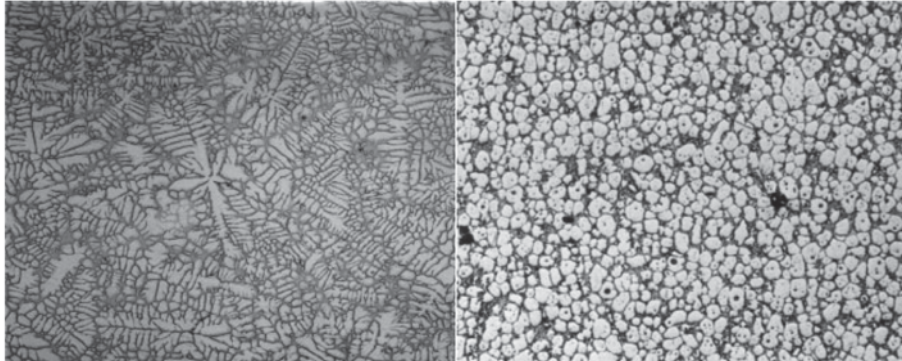


Abbildung 13: (a) dendritische Mikrostruktur; (b) globulare Mikrostruktur einer Probe, hergestellt über das Semi-Solid-Metalforming. ^[121]

Diese Ergebnisse wurden später von mehreren Autoren bestätigt und die Abhängigkeiten in weiteren Versuchen verfeinert. Die Untersuchungen selbst wurden mit Rheometern durchgeführt und beschränkten sich vor allem auf Pb-Sn Schmelzen, da die Arbeitsbereiche gerade einmal bei 200°C liegen und sich die Anlagentechnik somit recht einfach gestaltet. Ein ausführlicher Rück- und Überblick über die ersten 20 Jahre dieser Forschung kann in einer Veröffentlichung von Kirkwood gefunden werden. ^[122] Darin werden sowohl die wichtigsten Erkenntnisse der Abhängigkeit der Viskosität von den unterschiedlichsten Parametern, als auch die Grundlagen über die Entstehung der globularen Körner gegeben.

Für das grundlegende Verständnis des SSM werden Auszüge daraus in **Kapitel 4.2** etwas genauer erklärt.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit bei konstanter Scherrate wird auch als Thixotropie bezeichnet, was wiederum namensgebend für unterschiedliche Herstellverfahren ist. Für das Arbeiten im Semi-Solid-Bereich können in der älteren Literatur somit auch folgende Bezeichnungen gefunden werden:

- Thixoforming, Thixocasting, Thixomolding, ...
- Rheoforming, Rheocasting, Rheo-...

Die Begriffe „Thixo-“ und „Rheo-“, weisen auf die Herstellung des Vormaterials für die spätere Gieß- oder Umformtechnik im SSS hin. Werden die Untersuchungen der Viskosität meist mittels Rotationsviskosimeter durchgeführt, so hat sich auch die Herstellung von Semi-Solid-Schmelzen über eine Rührbehandlung bewährt. Wird diese Schmelze im SSS dann direkt vergossen (-casting) oder geschmiedet (-forging), so verwendet man für diese Verfahren die Bezeichnung „Rheo-“. Wird ein Werkstoff aus dem festen Zustand in den SSS wiedererwärmt und danach weiterverarbeitet, so kommt der Begriff „Thixo-“, zum Einsatz. Eine Übersicht über diese Verfahren ist in **Abbildung 14** gegeben.

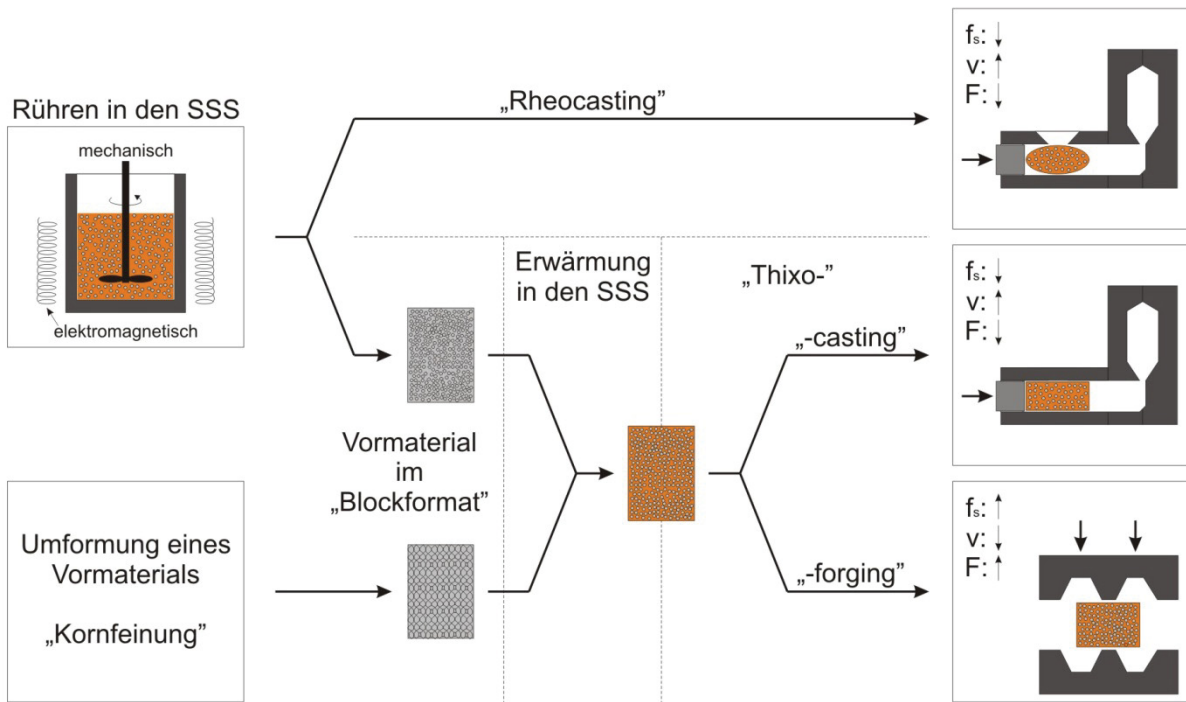


Abbildung 14: "Rheo-" vs. "Thixo-". Darstellung der gängigen Herstellrouten für Eisen- und Nicht-Eisen-Metalle.

Eine Rührbehandlung einer Schmelze, mechanisch oder elektromagnetisch, ist nicht der einzige Weg um ein Vormaterial für das Thixoforming herzustellen. Wird ein Vormaterial durch entsprechende Umformungsschritte ausreichend in der Korngröße gefeint, so kann dieser Vorblock mit den kleinen Körnern ebenfalls in den SSS wiedererwärmt und danach mit den Vorteilen des SSM weiterverarbeitet werden.

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von thixotropen Materialien sind z.B. das Gießen mit einer niedrigen Überhitzungstemperatur, das Gießen über eine gekühlte Gießrinne oder das Einbringen von Gasblasen in die Schmelze über einen Diffusor. ^[119]

Als prozesstechnische und wirtschaftliche Vorteile des SSS werden in der Literatur folgende Punkte genannt:

- Werkstoffe ab einem gewissen Festkörperanteil im SSS können beim Transport wie feste Körper gehandhabt werden. da sie eine entsprechende Formstabilität aufweisen (**Abbildung 15**).
- Durch die Anwesenheit einer festen Phase ändern sich das Fließverhalten, und damit auch das Formfüllungsverhalten beim Gießen oder Umformen.
 - Kann es beim Gießen, im Speziellen beim Druckgießen einer flüssigen Schmelze zu Verwirbelungen der Schmelze und damit auch zum Einsaugen von Fremdluft kommen, so fließt die breiartige Schmelze im SSS weniger turbulent und die Form wird gleichmäßiger ausgefüllt.
 - Da bereits feste Körner in der Schmelze vorhanden sind kommt es bei der Erstarrung der Schmelze in der Gießform zu einer geringeren Schrumpfung und die Maßgenauigkeit des Werkstücks ist somit näher am Endprodukt.
- Durch die Anwesenheit einer flüssigen Phase sind die nötigen Umformkräfte erheblich niedriger als für die Umformung eines komplett festen Werkstücks.
- Das Gießen im SSS erfolgt bei niedrigeren Temperaturen als beim konventionellen Gießen, womit der benötigte Energieeintrag zur Werkstückerwärmung geringer ausfällt und die Kosten im Vergleich niedriger sind.

Der Überblick über das Semi-Solid-Metalforming in **Abbildung 14** zeigt auch die beiden wichtigsten Verfahren zur Bauteilherstellung über den SSS, nämlich das „-casting“ und „-forging“. Die Grenze zwischen diesen beiden Herstellrouten und sogar der Bereich des SSM selbst werden in der Literatur unterschiedlich definiert. Beispiele hierfür sind in **Tabelle 17** gegeben.

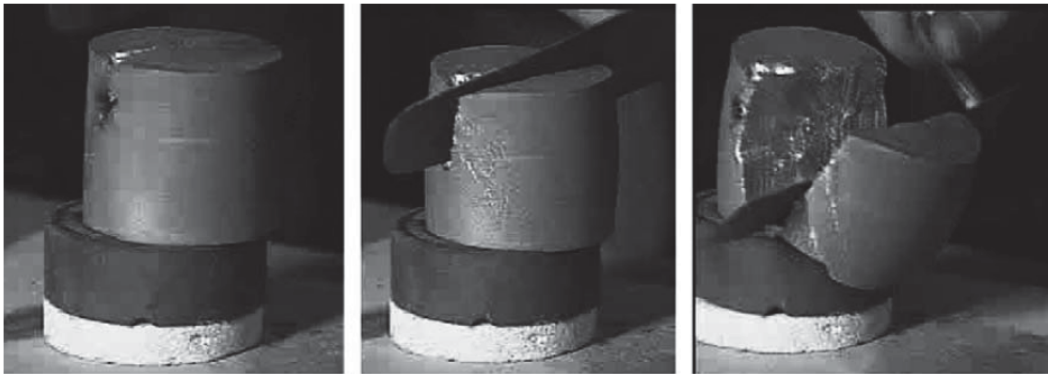


Abbildung 15: Probe einer Aluminium-Legierung im SSS (links); Zerteilung der Probe im SSS mit einem Spatel(mitte und rechts).^[123]

Tabelle 17: Anteile an fester Phase für das SSM (reine Legierungen, kein MMC) nach unterschiedlichen Autoren.

Anteil an fester Phase (fraction of solid) f_s			Lit.
SSM allg.	„-casting“	„-forging“	
0.3 – 0.7	0.4 – 0.6		[124]
0.2 – 0.9	$f_s < 0.6$	$f_s > 0.6$	[125]
0.5 – 0.8			[126]
0.6 – 0.8			[127]
0.6 – 0.85			[128]
0.35 – 0.65			[129]
	0.4 – 0.6	0.75 – 0.9	[130]
	0.4 – 0.6	0.6 – 0.7	[119]
	0.3 – 0.5	0.6 – 0.8	[119]

Es ist bei all diesen unterschiedlichen Definitionen aus der Literatur dennoch ersichtlich, dass die Grenze zwischen dem Gießen und dem Schmieden bei einem Festkörperanteil von etwa 0.6 liegt. Allgemein gültige Aussagen über die Ober- bzw. Untergrenzen der jeweiligen Herstellwege betreffend ihren Anteilen an festen und flüssigen Phasen gestalten sich schwierig, wobei die jeweiligen Arbeitsbereiche möglicherweise so begründet werden können:

- Das Gießen im SSS, ähnlich dem Druckgießen flüssiger Metalle aber mit einer niedrigeren Geschwindigkeit, kann ab einem Festkörperanteil von etwa 0.2

erfolgen. Darunter dürfte der Festkörperanteil zu niedrig und somit die Formstabilität für den Transport des Vormaterials nicht gewährleistet sein. Weiters wird für das laminare Fließverhalten thixotroper Schmelzen ein entsprechender globularer Festkörperanteil benötigt.

- Das Schmieden im SSS wird bis zu einem Festkörperanteil von 0.8, in Ausnahmefällen bis zu einem Anteil von 0.9 angewendet. Oberhalb dieser Werte dürften sich die Umformkräfte wieder zu sehr denen des Schmiedens im komplett festen Zustand annähern, und der geringe Anteil an flüssiger Phase nicht mehr ausreichen, um die benötigten Fließeigenschaften des Werkstoffes zu gewährleisten.

4.2 Theorie des Semi-Solid-Metalforming

Die Theorie über die Entstehung globularer Körner, welche möglichst klein sein sollen, ist für die Interpretation der später präsentierten Ergebnisse dieser Arbeit grundsätzlich nicht relevant und wird hier nicht näher erörtert. Es wird an dieser Stelle das Buch von Hirt G. und Kopp R. mit dem Titel „Thixoforming“ empfohlen. ^[119] Für das bessere Verständnis jedoch werden in diesem Kapitel die wichtigsten Punkte für diese Arbeit kurz zusammengefasst.

Bei sogenannten Newton'schen Fluiden (z.B. Wasser, Öl, Luft, ...) gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Scherrate (oder –geschwindigkeit). Die Proportionalitätskonstante hierfür ist die Viskosität. Das bedeutet auch, dass sich die Viskosität z.B. bei einer Verdoppelung der Schergeschwindigkeit ebenfalls verdoppelt.

Nicht-Newton'sche Fluide (z.B. Wasser mit Stärke) zeigen diesen linearen Zusammenhang dagegen nicht, sondern verfügen über ein Scherraten-abhängiges Verhalten. Hierbei kann mit zunehmender Scherrate entweder eine steigende Viskosität (Dilatanz, z.B. Gips), oder eine abnehmende Viskosität des Fluids (Strukturviskosität, z.B. Ketchup, Lacke) beobachtet werden. Für eine steigende Viskosität bei zunehmender Scherrate kann auch der Begriff „shear thickening“, für eine abnehmende Viskosität der Begriff „shear thinning“ in der Literatur gefunden werden. Zwei übliche Darstellungen hierfür sind in **Abbildung 16** und **Abbildung 17** gegeben.

Meist findet sich in der Literatur in diesen Zusammenhang neben den soeben erwähnten Begriffen auch noch die sogenannte „Viskoelastizität“. Hierbei können Fluide etwas von der mechanisch eingebrachten Energie als elastische Energie speichern (z.B. Knete).

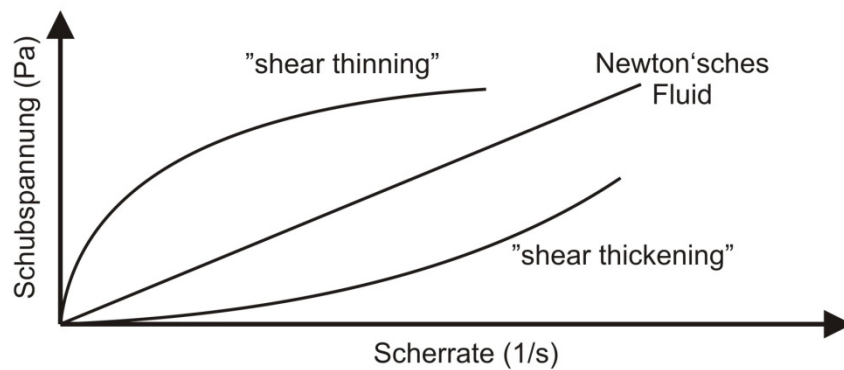


Abbildung 16: Schubspannung vs. Scherrate für unterschiedliche Fluide.

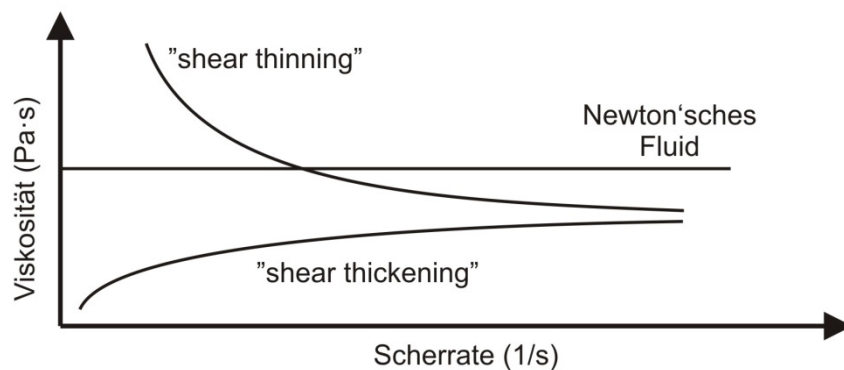


Abbildung 17: Viskosität vs. Scherrate für unterschiedliche Fluide.

Metallische Schmelzen können im SSS ein sogenanntes thixotropes Verhalten zeigen, sofern die festen Phasen als globulare Partikel in der flüssigen Phase vorliegen. Liegt ein Metall in diesem thixotropen Zustand vor und wird es keiner äußeren Kraft ausgesetzt („Ruhephase“, **Abbildung 18**), so beginnen die festen Partikel zu koagulieren, bilden eine Struktur und halten das Metall in einem quasi-festen Zustand, obwohl noch eine flüssige Phase vorhanden ist. Das Metall bleibt also in Form. Das Gegenteil hierzu stellt die sogenannte Rheopexie dar. Eine graphische Darstellung dieser beiden Verhaltensweisen ist in **Abbildung 18** gegeben. Da hier ein Zeitfaktor berücksichtigt wird, wird in der Literatur auch von einer zeitabhängigen Viskosität gesprochen. Auch wenn die Gründe für die Thixotropie bis heute noch nicht gänzlich geklärt sind, so wird vor allem den Oberflächenkräften bzw. Grenzflächenspannungen eine hohe Bedeutung beigemessen. Auf dieses Thema wird in **Kapitel 5** genauer eingegangen.

Wie bereits in den Vorteilen des SSM in **Kapitel 4.1** erwähnt können diese thixotropen Stoffe somit wie Festkörper gehandhabt werden. Wird der Werkstoff anschließend einer Kraft ausgesetzt („Scherphase“, **Abbildung 18**) und eine entsprechende Scherspannung

überschritten, so bricht dieses Netzwerk zusammen und der Werkstoff beginnt zu fließen. Da jedoch eine feste Phase noch vorhanden ist zeigt sich ein laminares Fließverhalten, was sich für Gießprozesse mit komplexen Geometrien als Vorteil erwiesen hat, siehe **Kapitel 4.1**.

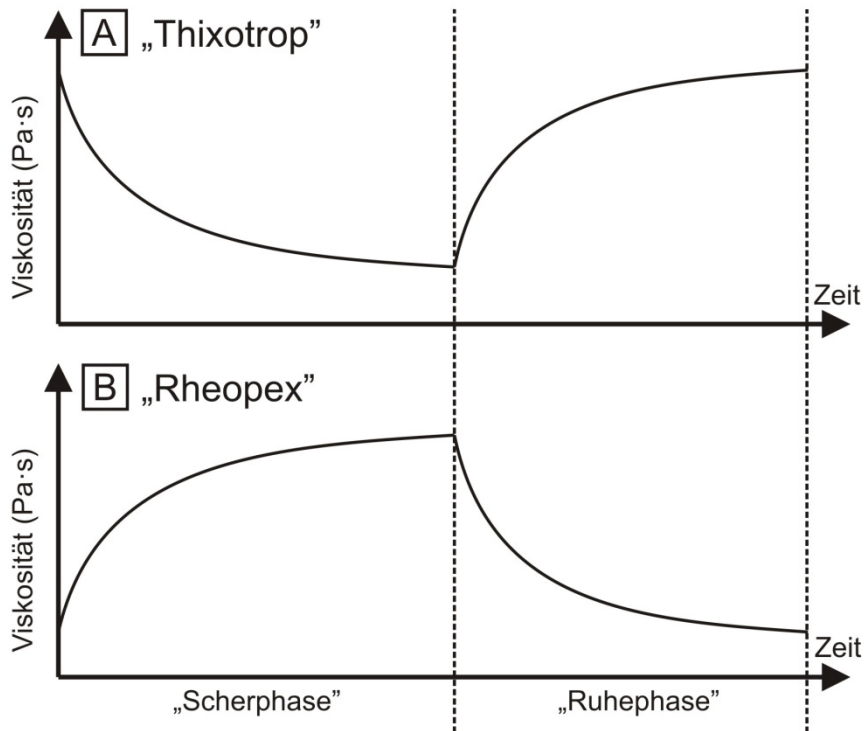


Abbildung 18: Thixotropie (A) und Rheopexie (B).

Um den Ergebnissen dieser Arbeit etwas vorzugreifen sei an dieser Stelle festgehalten, dass sich die Verbundwerkstoffe in dieser Arbeit oberhalb der Liquidustemperatur der Matrix ebenfalls in dem bereits zuvor definierten Pseudo-Semi-Solid-State befinden. Die Partikel sollen von der Geometrie her näherungsweise globulitisch und sehr klein sein, was eine Parallele zu den üblichen thixotropen Metallen zieht. Ebenso zeigt sich in großen Teilen der Ergebnisse, dass auch bei diesen Verbunden mit einem Festkörperanteil von bis zu 0.2 ein Halten der Probegeometrie beobachtet werden kann.

Die hier sehr kurz angeführten Inhalte deuten bereits auf die Vielzahl der unterschiedlichen Themengebiete im SSM hin. Hirt gibt in seinem Buch einen Überblick sowohl über das Thema der Simulation des Strömungsverhaltens, als auch der Viskosität von Metallen im SSS.^[119] Auch eine Veröffentlichung von Flemings fasst, ähnlich wie die bereits erwähnte Publikation von Kirkwood, die Grundlagen auf dem Gebiet des SSM gut zusammen und kann als Nachschlagewerk dienen.^[122,131] Da die Abhandlung dieses Themenkreises den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, wird in einem nachfolgenden Kapitel anhand von

Forschungsergebnissen aus der Literatur ein Überblick über die gängigen Probleme und deren Lösungsansätze gegeben.

4.2.1 Anforderungen für das Semi-Solid-Metalforming

Spricht man vom Verarbeiten im Semi-Solid-State so ist meist von Nicht-Eisen- oder Eisen-Metallen und deren Legierungen die Rede. Da sich diese Metalle jedoch im Zwei-Phasen-Gebiet befinden und die Festkörperanteile je nach Herstellverfahren genau eingestellt werden müssen, sind nur jene Legierungen für die Verarbeitung auf diesem Weg geeignet, die auch ein breites Zwei-Phasen-Gebiet aufweisen. Eine gängige Methode ist die Ermittlung des Schmelzintervalls über eine Differential-Thermo-Analyse (DTA). Püttgen et al. untersuchten so mehrere Stähle auf ihre Verwendbarkeit für das Semi-Solid-Metalforming.^[130] Aus **Abbildung 19** und entsprechend der Forderung nach einem breiten Erstarrungsintervall können somit ein HS6-5-3 (1.3344) und ein X210CrW12 (1.2434) als günstige Stähle für das Thixocasting angesehen werden.

Als weiteres Kriterium können bei Stählen auch niedrige Schmelztemperaturen gelten, was im Nicht-Eisen-Bereich bei Al-Si Legierungen oder bei Mg, aufgrund der an sich niedrigen Schmelztemperaturen, weniger bis gar nicht berücksichtigt werden muss. Niedrigere Temperaturverluste durch Strahlung, weniger Verzunderung und geringere Anforderungen an die Umformwerkzeuge (siehe später) können als Gründe angeführt werden.

Ist es bei Aluminium und Magnesium noch möglich, Werkzeuge und Behältnisse aus Stahl für die Verarbeitung zu verwenden, so kommen für flüssigen Stahl vor allem keramische, oder zumindest keramisch beschichtete Werkstoffe zum Einsatz. Durch die hohen thermischen und abrasiven Beanspruchungen beim Schmieden oder Gießen, und um eine Reaktion mit dem Metall zu vermeiden sind hohe Anforderungen an die Keramiken gestellt. Neben Al₂O₃- und ZrO₂-Beschichtungen^[119] hat sich vor allem Si₃N₄^[132] als günstiger Werkstoff erwiesen. Temperaturwechselbeständigkeit und Abriebfestigkeit sind hierbei die wichtigsten Eigenschaften zur Gewährleistung einer hohen Lebensdauer.

Mit den hohen Temperaturen (>1200°C) ist auch die Zunderanfälligkeit der Stähle verbunden. Eine Inertisierung der Atmosphäre während der Verarbeitung kann hier Abhilfe schaffen, was die Handhabung für Stähle jedoch wiederum schwieriger und kostenintensiver gestaltet. Ein weiteres Problem beim SSM von Stählen ist der rasche Temperaturverlust des Vormaterials durch Strahlung, ebenfalls bedingt durch die hohen Temperaturen.

Für die Gieß- bzw. Umformprozesse müssen die Vormaterialien im Idealfall auch eine homogene Temperatur über den gesamten Querschnitt besitzen, was in der Realität

wiederum, durch die Strahlungsverluste bedingt, so gut wie unmöglich ist. Um das Vormaterial auf die Zieltemperatur zu bekommen bzw. auf dieser Temperatur zu halten, kann eine konvektive oder induktive Heizung zum Einsatz kommen. Hirt et al. berichtet über die Anwendung mehrerer, in Serie geschalteter induktiver Spulen unterschiedlicher Bauart, welche die Vormaterialien schrittweise auf die Zieltemperatur erhitzen sollen und über einen Roboterarm bzw. ein Karussell manipuliert werden. Alternativ dazu kann auch mit einer einzigen Induktionsspule, wie auch beim Aluminium-SSM gearbeitet werden, was die Temperaturkontrolle des Vormaterials und die Steuerung zwar erheblich vereinfacht, jedoch eine niedrigere Produktivität zur Folge hat. [119]

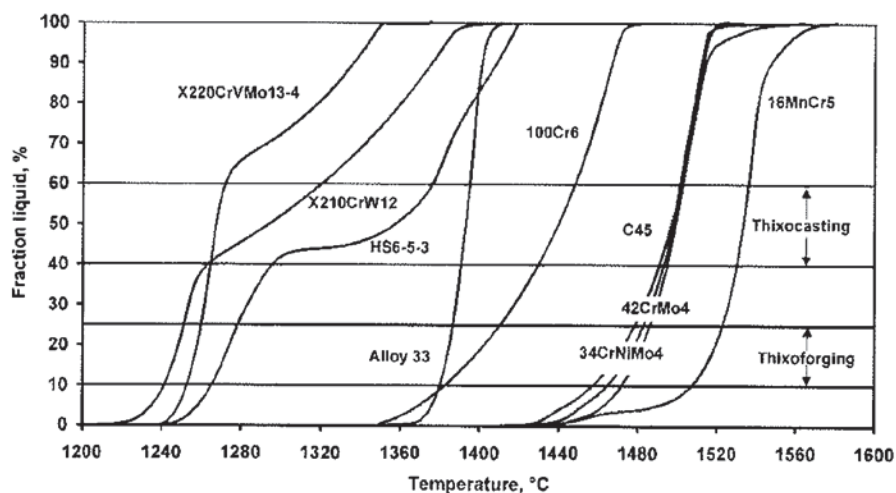


Abbildung 19: Eignung unterschiedlicher Stähle für das SSM. [130]

Die Auslegung der Vorwärm- bzw. Heiztechnik ist folglich aus mehreren Gründen ein wesentliches Kriterium für die Anwendbarkeit des SSM bei hochschmelzenden Metallen wie Stahl. Zum einen müssen Strahlungsverluste minimiert, zum anderen die Entstehung von Oxidschichten um das Material verhindert, und weiters auch das Material auf eine homogene Temperatur gebracht und dort gehalten werden. Bedingt durch diese Einflüsse kann es auch innerhalb des Materials zu erheblichen Änderungen in der Mikrostruktur mit schwerwiegenden Auswirkungen auf das Umformverhalten kommen.

Für diese Mikrostruktur sind vor allem kleine, runde Körner im Vormaterial erwünscht, da sonst die Rotation und das Gleiten der Körner, und somit die thixotropen Eigenschaften des Materials nicht mehr gewährleistet sind. Durch eine falsche Erwärmung bzw. Handhabung des Vormaterials kann es zu einer Vergrößerung der Körner und zu einem Aufbau eines derart stabilen Netzwerks kommen, dass diese Struktur durch die aufgebrachten Kräfte beim Gießen oder Schmieden nicht mehr zerstört werden kann. Es resultiert daraus beim Umformen ein Auspressen der flüssigen Phase aus der festen Struktur und somit eine Trennung Fest-Flüssig. Dieser Vorgang erinnert an das Auspressen eines Schwammes,

warum er im englischen auch „sponge effect“ genannt wird. Die Trennung der flüssigen von der festen Phase ist ein in der Literatur häufig zu findendes Problem und kann während dem Gießen und Umformen, auch aus anderen Gründen als dem zuvor genannten, auftreten.

Eine Beschreibung unterschiedlichster physikalischer Modelle zur Simulation des rheologischen Verhaltens thixotroper Schmelzen ist in einer Publikation von Atkinson zusammengefasst. ^[123] In den meisten Veröffentlichungen über die Umformung thixotroper Schmelzen wird aber meist nur am Rande auf die mathematischen Hintergründe eingegangen. Um die Effekte relativ einfach beschreiben zu können vergleicht man die Fest-Flüssig-Trennung mit der Infiltration und/oder Durchströmung poröser Materialien unter Zuhilfenahme des Gesetzes von Darcy. Garcia-Cordovilla et al. ^[133] untersuchten in ihrer Publikation die Einflüsse unterschiedlichster Parameter auf das Infiltrationsvermögen von Nicht-Eisen-Metalllegierungen in eine Schüttung aus keramischen Partikeln. Als theoretischen Hintergrund werden sowohl das Gesetz von Darcy, als auch Kapillarität bzw. Oberflächenreaktionen, also die Benetzbarkeit berücksichtigt. Noll et al. ^[134] bedienten sich ebenfalls des Gesetzes von Darcy in Kombination mit der Kapillaritätsgleichung von Carman-Kozeny, um eine Simulation über diese Seigerungseffekte (Trennung Fest-Flüssig) mit praktischen Ergebnissen zu vergleichen.

Als Einflüsse auf die Trennung Fest-Flüssig fassen diese Autoren wie folgt zusammen:

- Qualität bzw. Zusammensetzung des Ausgangsproduktes.
- Temperatur während und nach der Erwärmung auf die Umformtemperatur.
- Verhältnis f_l/f_s .
- Chemische Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase.
- Morphologie/Geometrie der Körner bzw. Partikel, falls vorhanden.
- Verteilung der Körner bzw. Partikel.
- Art des Umformprozesses (Gießen, Schmieden, Extrusion, ...)
- Werkzeug-
 - Temperatur,
 - Werkstoff bzw. Beschichtung,
 - Geometrie.
- Geschwindigkeit der Umformung.
- Zeitfaktor bei der Handhabung des SSM (Automatisierung).

Bereits Hirt verweist auf die, in der Metallurgie doch recht häufig anzutreffende, „Trial and Error“ Vorgehensweise, um diese Seigerungserscheinungen zu reduzieren. Es ist somit nicht verwunderlich, dass in der Literatur viele praktische Ansätze zur Lösung des Problems, von Verfahren zu Verfahren meist mit leichten Unterschieden, vorgeschlagen werden

(Tabelle 18). Es zeigt sich hier anhand dieser Beispiele, dass die zuvor von Noll et al. und Garcia-Cordovilla et al. zusammengefassten Gründe auch hier von anderen Autoren gefunden werden können.

Tabelle 18: Gründe für die Trennung Fest-Flüssig und Gegenmaßnahmen.

Verfahren	Trennung f_s/f_l	Lösungsvorschlag	Lit.
Allgemein	f_s zu gering; Lokales Aufbrechen der Schale um des Vormaterial	-	[119]
Thixocasting	Zu hohe Geschwindigkeiten; Zu hohe Fließlängen	-	
TSC	$f_s \sim 0.3$	$f_s > 0.7$	[135]
Thixoforging	$f_s \sim 0.8$	$f_s > 0.8$ v_f erhöhen T_{Werkzeug} erhöhen	[136]
	k.A.	v_f erhöhen	[137]
Rheoforging	Begründung in der Korngröße	Korngröße reduzieren	[138]
Rückwärts- fließpressen	15-35% immer ausgepresst;	Geschwindigkeit abstimmen; Temperatur abstimmen	[139]
	k.A.	Dünne, lange Vorproben; Werkzeugdruckmesser ver- ringern; v_f erhöhen	[140]
Extrusion im SSM	v_e zu hoch, damit turbulente Strömung; v_e zu niedrig, damit „sponge effect“	Geschwindigkeit abstimmen	[141]

4.3 Anwendung des Semi-Solid-Metalforming

Wurden in den ersten Jahren nach den Ergebnissen von Spencer vor allem Untersuchungen mit niedrigschmelzenden Metallen durchgeführt, so hat sich heute das SSM auch für Stähle bis hin zu Pilotanlagen etabliert. In diesem Abschnitt sollen anhand von Beispielen die unterschiedlichen Herstellwege, Werkzeuge und Forschungsinhalte auf dem Gebiet des SSM nur für Metalle dargestellt werden. Die Erläuterungen werden für das SSM von Nicht-Eisen-Metallen und Stählen kurz gehalten, da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf Verbunden liegt. Die erstellten Tabellen sollen als Zusammenfassung und Überblick über die Forschungsaktivitäten dienen.

4.3.1 SSM für Nicht-Eisen-Metalle und deren Legierungen

Ähnlich wie schon in **Kapitel 2.2** soll die nachfolgende **Tabelle 19** einen Überblick über die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet geben. Der Hauptteil der Forschungen liegt bei Al und den Al-Legierungen, wobei auch hochschmelzende Metalle wie Cu, Ti und Co ^[142] auf ihre Eignung zum SSM untersucht werden. Wurden bisher vor allem das Druckgießen und das Schmieden im SSS erwähnt, so sind hier auch andere Verfahren wie die Extrusion, das Rückwärtsfließpressen oder im Fall des Mg, das Thixomolding ^[124] zur Herstellung von Bauteilen im Einsatz.

Haga et al. ^[143] nutzten die Formfestigkeit und die reduzierten Umformkräfte einer thixotropen Aluminiumschmelze für das Verformen eines Bandes im Zwei-Walzen-Gießverfahren (TSC). Wie bereits bei den Anforderungen für das SSM in **Kapitel 4.2.1** erwähnt, hat auch hier die Trennung Fest-Flüssig einen Einfluss auf die Produktqualität.

Einen Hauptteil der Forschungsziele stellt nach wie vor die Untersuchung der Mikrostruktur und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften dar. Diese Versuche werden nach wie vor auch zum Feststellen geeigneter Prozessparameter, zur Vermeidung der Fest-Flüssig-Trennung, durchgeführt.

Auch bei der Herstellung des Vormaterials kommen unterschiedliche Verfahren zur Anwendung. So ist das Gießen über eine Kühlrinne und die induktive Wiedererwärmung festen Vormaterials sehr häufig bei Untersuchungen im Labormaßstab anzutreffen. Das Rühren einer Schmelze im SSS zur Herstellung einer globulitischen Mikrostruktur wird sowohl mechanisch als auch elektromagnetisch angewendet. Ein Verfahren, welches auch zur Herstellung von Verbunden immer mehr an Interesse gewinnt, ist das sogenannte "Spray-Forming". Im Prinzip wird eine flüssige Metallschmelze verdüst und die noch flüssigen Tropfen treffen auf eine rotierende Platte, wo sie als Block mit globulitischer Struktur erstarren

Tabelle 19: Anwendung des SSS für Nicht-Eisen-Metalle und deren Legierungen.

Metall	f_s -Metall	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte/Ergebnisse	Lit.
Al-Leg.	(k.A.)	Induktive Erwärmung; In Form Pressen	Pressen (Graphit Stempel)	Spray-Forming Legierung als Vormaterial	[144]
	0.05-0.25	Gießen von Barren. Wiedererwärmung	Thixocasting	Variation der Scherkräfte. Mikrostruktur. Zugversuche	[145]
	<0.5	Gießen über eine Kühlrinne	Rheocasting	Mikrostruktur. Zugversuche	[146]
	0.05-0.1	Gießen über eine Kühlrinne	TSC im SSS	Mikrostruktur. Biegeversuche	[143]
	(k.A.)	Rühren (EMS) in den SSS	-	Einfluss Rührzeit auf die Mikrostruktur	[147]
	0.05	Gießen über eine Kühlrinne (Rheocasting) und TSC	Rheocasting	Zugversuche. Mikrostruktur	[148]
	0.88	Extrusion eines Vorblocks zu einem Zylinder	Pressen im SSS	Mikrostruktur. Zugversuche	[136]
	(k.A.)	HPDC oder Gießen über eine Kühlrinne	Pressen im SSS (exkl. & inkl. nachfolgender WB)	Mikrostruktur, Härte (HB), Abriebfestigkeit	[149]
	0-0.9	(k.A.)	Erwärmung (Konduktiv); Walzen über horizontales TSC	Einfluss von f_s auf das Walzgefüge und die Walzkräfte	[150]
	(k.A.)	Spray-Casting; Wiedererwärmung; Extrusion	Thixocasting oder Thixoforming; Rheocasting;	Überblick SSM für hochschmelzende Elemente	[142]
Al-Leg. Mg-Leg.	(k.A.)	Gießen (Rheocasting). Wiedererwärmung; Thixomoulding (Mg)	Thixocasting. Thixoforming; Rheocasting; Thixomoulding	Vergleich der Herstellrouten; Eignung der Prozesse für welches Metall (Legierung)	[124]
Mg-Leg.	0.46-0.54	Erschmelzen (ind.) in den SSS	HPDC	Mikrostruktur, Zugversuche	[151]
Mg-Leg.	0.2-0.6	Erschmelzen (ind.) in den SSS	Extrusion im SSS	Einfluss f_s auf Mikrostruktur	[152]
Pb-Sn-Leg.	(k.A.)	Gießen über eine Kühlrinne (Rheocasting) und TSC	Rheocasting (-rolling)	Einfluss Gießgeschwindigkeit, Rollenabstand	[153]
Zn-Leg.	(k.A.)	Rühren (mech.) in den SSS	Rückwärtsfließpressen im SSS	Einfluss Umformparameter auf Mikrostruktur & Seigerung	[140]

4.3.2 SSM für Stähle

In **Kapitel 4.2.1** wurde genauer auf die Anforderungen des SSM für Stähle eingegangen. Ein wesentliches Kriterium stellt ein breites Zwei-Phasen-Gebiet dar, um die Anteile an fester und flüssiger Phase genau einstellen zu können.

Die **Tabellen 20 - 22** stellen eine Zusammenfassung der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet des SSM für Stähle dar. Püttgen et al. ermittelten mittels DTA die Eignung von Stählen für das SSM und untersuchten in weiterer Folge aufgrund des großen Zwei-Phasen-Gebiets die Stähle HS6-5-3 (1.3344) und X210CrW12 (1.2434).^[130] Aus der Literatur geht hervor, dass sich die Forschung vor allem auf Werkzeugstähle (WKZ-Stähle), Wälzlagerstähle, Rostfreie Stähle und Federstähle, aber auch Gußeisen konzentriert. Meist erfolgt in der Literatur die Benennung des Werkstoffs, sofern vorhanden, nach unterschiedlichen Normen. Für die Darstellung in den **Tabellen 20 - 22** wurden alle Werkstoffe aus der Literatur mit den Werkstoffnummern nach EN 10027 angegeben.

Die Inhalte der Forschung betreffen ähnlich wie bei den Nicht-Eisen-Metallen die Untersuchung der Mikrostruktur in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter, die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften, die Trennung Fest-Flüssig und die Werkstoffe für geeignete Umformwerkzeuge. Mit wenigen Ausnahmen wird derzeit bei Stählen der Weg über die Wiedererwärmung in den SSS gearbeitet. Song et al. ^[120,154,155] setzten z.B. ein elektromagnetisches Rührwerk ein, um den Stahl in den SSS zu überführen und vergossen den Stahl nach dem Zwei-Walzen-Gießverfahren. Auch der Weg über Pulvermetallurgie ^[156], das „Spray-Forming“ ^[157,158] und der Weg über eine Kornfeinung ^[159] ist Gegenstand der Forschungen.

Tabelle 20: Anwendung des SSS bei Stählen (I).

Metall	f_s -Metall	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte der Forschung	Lit.
1.6565	0.23-0.61	Block Aufschmelzen (kont.) Flüssiges Metall rinnt in ein Rheometer; Wird gegossen	-	Viskosität vs. Scherrate, Rührerleistung, Kühlrate	[160]
1.0906 1.4541	0.2, 0.5	Rühren bis zum SSS (EMS)	TSC im SSS	Mikrostruktur, Trennung f_s/f_i	[154]
1.0601 C38 1.1525	0.6-0.9	(k.A.)	Erwärmung (Induktiv), Thixoforming	Eignung von keramischen Werkzeugen	[132]
1.6974	0.2-0.5	Wiedererwärmung von zyl. Proben in SSS, Abschrecken (Ermittlung Gefüge)	Wiedererwärmung (ind.), Thixoforming	Mikrostruktur, Einfluss Umformparameter	[161]
1.4301 1.4016 1.4841	(k.A.)	Erwärmung (Induktiv)	Thixoforming	Mikrostruktur in Abhängigkeit der Umformparameter	[162]
1.5027 1.4541	0.05-0.65	Rühren in einer speziellen Kokille bis zum SSS während einem kontinuierlichen Gießen	Walzen im SSS (TSC)	Mikrostruktur, Zugversuche	[120]
C38	(k.A.)	Induktive Erwärmung eines Zylinders im Werkzeug	Extrusion im SSS	Mikrostruktur, Härte (HV), Zugversuche; Variation der Umformparameter	[163]
	0.4	Rühren (mech. Al_2O_3) bis zum SSS, Abschrecken in Wasser od. Gießen in eine Kokille	-	Ermittlung f_i/f_s ; Einfluss der Rührzeit, Geschwindigkeit.	[164]
Güßeisen	0-0.9	(k.A.)	Erwärmung (Konduktiv); Walzen über horizontales TSC	Einfluss von f_s auf das Walzgefüge und die Walzkräfte	[150]
	0.4, 0.6, 0.8	Mischen von 2 Metallpulvern mit unterschiedlichem Schmelzpunkt, Pressen, Glühen im Eutektikum	-	Mikrostruktur	[156]
	< 0.35	Gießen über Kühlrinne in den SSS	-	Fluiditäts-Messung, Härte (HB), Mikrostruktur	[165]

Tabelle 21: Anwendung des SSS bei Stählen (II).

Metall	f_s -Metall	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte der Forschung	Lit.
1.6974	0.2 - 0.5	Umschmelzen. Warmwalzen & WB	Thixoforming	Mikrostruktur, Kraft-Weg Messungen, Viskosität	[159]
1.3341	0.22, 0.33	Schmieden zu Zylindern & WB	Thixoforming	Zugversuche; Härtemessung; Mikrostruktur;	[157]
	0.8-0.95	Rekristallisationsglühen und Erwärmen in den SSS; Spray Forming („Osprey“)	Schmieden (Graphit Stempel)		
1.4314 1.3544 1.3341	0.64-0.73	Spray-Casting, Wiedererwärmung, Extrusion	Schmieden (Keramik Stempel)	Überblick SSM für hochschmelzende Elemente	[158]
	(k.A.)		Thixocasting od. -forming; Rheocasting;		
1.3505	(k.A.)	(k.A.)	Erwärmung (Induktiv). Thixoforming; Thixojoining	Mikrostruktur, Härte (HRC)	[166]
	0.5-1	Schmelze im VIM, Gießen (ESP mit LCR)	-	Mikrostruktur, Einfluss der LCR, Einfluss f_i auf Gefüge	[127]
1.3505	(k.A.)	Herstellung von Stahl-Zylindern	Erwärmung (Induktiv). Thixoforming	Eignung von keramischen Werkzeugen	[167]
	0.7	(k.A.)	Schmieden; Rückwärtsfließ-pressen	Trennung f_s/f_i	[168]
1.3505 1.2436	0.7-0.75	Erschmelzen (ind.). Gießen über eine Kühlrinne in ein Stahlgefäß	Umformung inkl. Stahlgefäß im SSS (Rheoforging)	Entwicklung eines Gießverfahrens, Umformbarkeit im SSS	[169]
1.3505 1.2436 1.7045	0.35-0.65	Erwärmung (Induktiv)	Thixocasting (HPDC)	Fließlängen des Materials, Mikrostruktur	[129]
1.3505 1.2436	0.7-0.75	Erschmelzen (ind.), Gießen über eine Kühlrinne in ein Stahlgefäß	Umformung inkl. Stahlgefäß im SSS (Rheoforging)	Entwicklung eines Gießverfahrens. Umformbarkeit im SSS	[138]

Tabelle 22: Anwendung des SSS bei Stählen (III).

Metall	$f_{s\text{-Metall}}$	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte der Forschung	Lit.
1.2436	0.7	(k.A.)	Erwärmung (Induktiv), Thixocasting (HPDC)	Fließlängen des Materials, Mikrostruktur, Einfluss des Werkzeugs	[170,171]
	0.7	Wiedererwärmung von zyl. Proben in den SSS	Thixojoining	Mikrostruktur	[172]
	0.45	Erwärmung (konv.) in den SSS	Extrusion im SSS	Mikrostruktur	[173]
	0.5	Erwärmung (k.A.) in den SSS	Pressen im SSS	Mikrostruktur, Härte (HV)	[174]

4.3.3 SSM für Verbundwerkstoffe

Bereits Flemings und Kirkwood verweisen in ihren Veröffentlichungen in den 90er Jahren auf die Möglichkeit, den SSS für die Herstellung von Verbundwerkstoffen zu nutzen.^[122,131] So sind Schmelzen im SSS durch ihre Viskosität sehr gut geeignet, eine feste Phase in sich aufzunehmen, welche z.B. über das Rühren eingebracht wird. Ein Aufsteigen oder Absinken aufgrund eines Dichteunterschiedes wird dadurch be- bzw. verhindert. Auch wenn, wie bereits aus **Kapitel 1.1** bekannt ist, das Einrühren in eine komplett flüssige Schmelze ebenfalls zur Herstellung eines Verbundes (z.B. Al-SiC) führt, so kann durch das Rühren bzw. Einrühren in den SSS die Benetzbarkeit und die Verteilung der Partikel in der Matrix beeinflusst werden. Ebenfalls wird in diesen Veröffentlichungen auch der positive Einfluss mancher Legierungselemente auf das Einbringen bzw. Verweilen der keramischen Partikel erwähnt, worauf in **Kapitel 5.3** genauer eingegangen wird.

Flemings berichtet auch über ein thixotropes Verhalten von MMC-Schmelzen ähnlich dem Verhalten von reinen Metallschmelzen im SSS. Moon et al.^[175] und Quaak et al.^[176] fanden in ihren Arbeiten über Al-SiC-Verbunde heraus, dass Schmelzen im SSS - mit einer zusätzlichen keramischen Phase - eine niedrigere Viskosität aufweisen, als Schmelzen im SSS ohne eine keramische Phase, aber mit gleichem metallischem Festkörperanteil. Flemings führt als möglichen Grund hierfür an, dass die keramischen Partikel eine Agglomeration metallischer Partikel möglicherweise verhindern und somit mehr kleine, globulitische Körner vorhanden sind.

Die Anwendung des SSS für die Herstellung von Verbunden ist für Nicht-Eisen-Metalle in der Literatur bereits oft Inhalt von Untersuchungen. **Tabelle 23** gibt einen Überblick über die Forschungen auf dem Gebiet der Al-Legierungen und Sn-Pb-Schmelzen, in die eine verstärkende, keramische Phase über ein mechanisches oder elektromagnetisches Rührwerk eingebracht wird. Gibt es auch wenige Ausnahmen, wo ein Keramikanteil von bis zu 30 Vol.-%^[135] oder sogar 40 Vol.-%^[122] einbracht wird, so ist das Einrühren meist doch nur auf maximal 20 Vol.-% begrenzt. Auf dem Gebiet der Nicht-Eisen-Metalle kommen derzeit vor allem Carbide, und nur vereinzelt Oxide zum Einsatz. Dies ist ebenfalls ein Ergebnis der Studie über die Herstellwege für Verbunde aus **Kapitel 2**.

Als Grund für diese Obergrenze an keramischen Partikeln könnte eine verschlechterte Vergießbarkeit sein. So findet sich auch in der Arbeit von Kirkwood, dass das Druckgießen nur bis zu einer maximalen Beladung von 20 Vol.-% kantiger Partikel durchgeführt werden kann.^[122] Schon in **Kapitel 4.2.1** wurde auf die Anforderungen für die Anwendbarkeit des SSM eingegangen. Garcia et al.^[133] und Noll et al.^[134] führten mehrere Einflussfaktoren an,

welche die Vergießbarkeit im positiven und negativen beeinflussen können. Orientiert man sich an dieser Zusammenfassung, so könnte eine Änderung der Geometrie bzw. des Formfaktors hin zu globulitischen Partikeln als möglicher Schritt zur Erhöhung dieses Beladungsmaximums gewertet werden. Dass thixotrope Eigenschaften von Metallen globulare, kleine Körner als Kriterium voraussetzen, bestätigt diese Theorie.

Selbst wenn das SSM für Nicht-Eisen-Metalle derzeit auf eine scheinbar maximale keramische Beladung von 20 Vol.-% beschränkt ist, so zeigt sich in vielen Arbeiten doch die Kombination von fester Metallphase und Keramik im SSM. Dies könnte auf eine niedrigere Viskosität, bzw. verbesserte thixotrope Eigenschaften dieser Schmelzen durch die Anwesenheit der Keramik deuten, was sich in den Ergebnissen von Moon et al. ^[175] und Quaak et al. ^[176] zeigt.

Um die Ergebnisse der Literaturstudie besser darzustellen wurde bei der Anwendung des SSM für Verbundwerkstoffe eine Übersicht in drei Tabellen gewählt. Das Einrühren von außen in eine Schmelze ist Inhalt von **Tabelle 23**. **Tabelle 24** zeigt einen Überblick über die Forschungsaktivitäten, welche das Rühren vor allem zur Verbesserung der Phasenverteilung in der Schmelze nutzen. Herstellungswege von Verbunden im SSS ohne ein mechanisches oder elektromagnetisches Rührwerk sind in **Tabelle 25** zusammengefasst.

Es zeigt sich auch an den Beispielen in **Tabelle 24**, dass unterschiedlichste Wege zur Herstellung von Verbunden und deren Weiterverarbeitung im Einsatz sind, das Rühren zur Verbesserung der Dispersion aber auch einen wichtigen Stellenwert besitzt. Auch Untersuchungen mit Boriden und Oxiden, und Nicht-Eisen-Metalle wie Cu oder TiAl-Schmelzen sind Inhalte der Forschungsaktivitäten. ^[177]

Interessant ist hier vor allem das Einblasen der Keramiken mittels eines Plasmabrenners zur Herstellung eines Verbundes, mit anschließend kontinuierlichem Gießen der Schmelze unter elektromagnetischem Rühren. ^[20] Als positiver Effekt kann das Einformen der Keramiken zu runden Körnern durch den Brenner gesehen werden, was wiederum für die thixotropen Eigenschaften von Vorteil sein kann. Auch wenn hier recht niedrige Keramikanteile eingestellt und Al-Legierungen untersucht werden, so ist dieses Verfahren dennoch als Ansatz zur großtechnischen Herstellung von Verbunden zu sehen. Ohne die Verwendung einer Rührbehandlung muss die homogene Verteilung der keramischen Phase auf anderem Weg erreicht werden. Neben der Pulvermetallurgie kann dies durch die Infiltration von Vorformen erreicht werden. Ähnlich dem zuvor genannten Einblasen mittels eines Plasmabrenners dürfte sich hier aber das „Spray-Forming“ als kostengünstigere Lösung zur Pulvermetallurgie erweisen.

Tabelle 23: Einrühren einer verstärkenden Phase im SSS.

Metall	Keramik	f _s -Metall	Vol.-% Keramik	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte / Ergebnisse	Lit.
Al-Leg.	Al ₂ O ₃ ; SiC; C (F)	(k.A.)	<30	Einrühren in den SSS (Partikel, Fasern).	Extrusion oder Schmieden im SSS; "Plattieren" im SSS	Darstellung der Herstellwege	[135]
	SiC	(k.A.)	10, 18, 30; 10 (F)	Rühren oder Comopocasting, Extrusion auf den gewünschten Vol.-%	(k.A.)	Viskosität vs. Vol.-% Keramik; Mikrostruktur	[176]
	SiC	0.2, 0.3, 0.4	15	Rühren (mech.), Gießen	Extrusion	Untersuchung einzelner Extrusionsparameter	[178]
	C.		3-60				
	C (F)		5-20	Einrühren in den SSS (Partikel, Fasern), Gießen	Thixoforging oder ein gegossenes Material mit einer Al-Leg. verdünnen bzw. Mischen; Gießen	Mikrostruktur bzw. Verteilung der Phasen, Zugversuche	[179]
	SiC	(k.A.)	5-30				
	TiO ₂		5				
	SiC	(k.A.)	5-15	Einrühren von SiC (mech. & EMS), Gießen	Thixoforging	Induktion-Design für Wiedererwärmung; Zugversuche	[180]
	SiC	0.2	5	Einrühren von SiC od. SiC-Al od. SiC-Al-Mg, abkühlen in den SSS	Gießen in eine Stahlkockille im SSS	Mikrostruktur, Härte	[181]
	TiC	0-0.6	40	Rühren (EMS); Thixomoulding	Schmieden; Druckgießen	Überblick SSM; Viskosität vs. fs	[122]
Sn-Pb	SiC	0-0.6	15				

Tabelle 24: Anwendung des Rührens im SSS zur Verteilung der verstärkenden Phase in der Matrix.

Metall	Keramik	$f_{s\text{-Metall}}$	Vol.-% Keramik	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte / Ergebnisse	Lit.
Al-Leg	SiC	(k.A.)	10, 20, 30	Grünlinge (50 Vol.-%); Infiltration; Rühren auf gewünschte Vol.-%; Viskositätsmessung	(k.A.)	Viskosität vs. Vol.-% Keramik; Mikrostruktur	[175]
Al-Leg.	TiC _x N _y O _z	(k.A.)	0.1-0.5	"Syntalco"; Einblasen mittels Plasma-Brenner in eine flüssige Metall-schmelze; Gießen	Kont. Gießen bei gleichzeitigem Rühren (EMS)	Mikrostruktur. Zugversuche	[20]
Cu; TiAl	TiC, VC, NbC, WC, SiC, TaC, TaB ₂ , VB, TiN, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	0.5	0.5-30 (Gew.-%)	Chargieren eines Cu-Blockes & Partikel; Schmelzen; Rühren im SSS; Chargieren von Ti und Al Chips & Partikel; Schmelzen; Rühren im SSS	Rheocasting; Hot-Extrusion	Leitfähigkeit; Mikrostruktur; Härtemessung; Einfluss einer Wärmebehandlung; Zugversuche	[177]
Al-Leg.	TiB ₂	0.7	5	Rühren (k.A.); Ausscheidung TiB ₂ ; Gießen in eine Stahlkockille	Wieder-erwärmung im WB-Ofen; Walzen im SSS	Mikrostruktur. Härte. Abriebfestigkeit	[182]
Al- Leg.-Zn- Leg.	SiC	(k.A.)	0.5-2 Gw. %	Erschmelzen (ind.); Zugabe SiC; Ultraschall-Behandlung	Abgießen für Zugversuche od. SSS und Gießen	Mikrostruktur. Zugversuche. Einfluss SiC	[183]

Tabelle 25: Anwendung des SSS ohne eine Rührbehandlung zur Probenherstellung.

Metall	Keramik	$f_{s-Metall}$	Vol.-% Keramik	Herstellung	Verarbeitung	Inhalte / Ergebnisse	Lit.
Al-Leg.	Al ₂ O ₃	(k.A.)	0.6	PM - Herstellung des MMC	Thixoforming	Mikrostruktur. Härte. Biegeversuch	[137]
	SiC	0.7	45.8, 55.9, 66.3	Mischen der Pulver	Pressen der Pulvermischung im SSS	Mikrostruktur. Härte. Dichtemessung	[184]
	CNT	0.93, 0.88, 0.7	1 Gew.-% Vorkompaktieren				[185]
	SiC, Al ₂ O ₃	0.4 -0.5	-	Beschichten von Faserplatten, Pressen zu Paketen	Thixoforging	Biegeversuch	[6]
Mg-Leg.	SiC	(k.A.)	8, 17	Spray-Forming zur Herstellung eines Schichtverbundes	Extrusion zu Zylindern. Thixoforming	Strömungsverhalten beim Thixoforming. Zähigkeit	[186]
	SiC	0-1	15	(k.A.)	Rückwärts-fließpressen im SSS	Mikrostruktur bzw. Verteilung der Phasen	[139]
	SiC (F)	(k.A.)	20	Infiltration einer Vorform (Squeeze Casting)	Anschleiß-ende Extrusion des MMC im SSS	Zugversuche. Faserverteilung & -orientierung	[187]

4.4 Zusammenfassung des SSM

Auf dem Gebiet des SSM wird nun seit mehr als 40 Jahren geforscht und noch lange sind nicht alle Fragestellungen beantwortet oder die Probleme, wie die Trennung Fest-Flüssig, zur Gänze gelöst. Wurden zu Beginn noch Viskositätsmessungen an niedrigschmelzenden Legierungen durchgeführt, so existieren heute schon vereinzelt kleine Pilotanlagen zur Verarbeitung von Stahl im SSM. Als Vorteile des SSM werden gesehen:

- Niedrigere Umformkräfte beim Schmieden.
- Geringerer Energieeinsatz beim Gießen aufgrund der niedrigeren Temperaturen.
- Laminares Fließverhalten beim Gießen und weniger Oxideinbringung durch weniger Turbulenzen.
- Geringere Schrumpfung aufgrund der bereits vorhandenen festen Phase.
- Weniger Nachbearbeitungsschritte bzw. Umformschritte.
- ...

Demgegenüber stehen die Herausforderungen einer Minimierung

- der Trennung Fest-Flüssig beim Umformen bzw. Gießen,
- einer unvollständigen Formfüllung, der Porositäten und Heißrisse,
- der Bildung von Oxidhäuten durch eine unsaubere Atmosphäre, besonders bei den hohen Temperaturen bei der Stahlherstellung,
- der Einziehungen von Oxiden bzw. Oxidhäuten,
- ...

Gerade im Eisen- und Stahlsektor ist die Anwendung des SSM für Verbundwerkstoffe noch selten anzutreffen. Die Herstellung erfolgt, wie bereit aus **Kapitel 1.1** bekannt, meist über einen pulvermetallurgischen Weg oder über eine Infiltration. Das Einrühren ist eher bei Nicht-Eisen-Metallen in Verwendung und dürfte für Stahl aufgrund der hohen Prozesstemperaturen und dem apparativen Aufwand, bzw. den hohen Anforderungen an die Werkstoffe der Werkzeuge, derzeit nicht kosteneffektiv sein.

Auch wenn die Eigenschaften von Verbunden im SSS in der Literatur mit denen thixotroper Schmelzen vergleichbar sind, so gilt es hier sogar noch mehr Einflussparameter zu berücksichtigen. Kann z.B. bei reinen Metallschmelzen die Morphologie der Körner durch Prozessparameter eingestellt werden, so sind die Geometrien der keramischen Phasen meist vorgegeben und nur durch hohen apparativen Aufwand (z.B. Plasmabrenner) modifizierbar.

Auch kommen für Verbundwerkstoffe im SSM aufgrund der veränderten Fließeigenschaften keine üblichen Gießverfahren wie das Stranggießen zur Anwendung. Als kostengünstigerer Weg als die pulvermetallurgische Herstellung eines Vormaterials scheint sich das „Spray-Forming“ von Verbunden, auch für Stahl-Keramik-Verbunde abzuzeichnen, was man auch als eine Art des SSM bezeichnen kann. ^[78,188]

5 Benetzbarkeit

Ein ausschlaggebendes Kriterium für den späteren Verbund stellt die Grenzfläche zwischen den einzelnen Materialien dar. Diese muss je nach Werkstoffverbund unterschiedlichen Anforderungen genügen. Zielt man bei Verbunden aus zwei weichen Polymeren auf eine hohe Bindungsstärke bzw. Festigkeit ab, so soll die Grenzfläche zwischen zwei harten aber spröden Keramiken dagegen duktil sein. Die Vermeidung von Reaktionen zwischen der Verstärkungskomponente und der Matrix kann bei metallischen Verbundwerkstoffen eine Anforderung an die Grenzfläche sein. Bei Implantaten andererseits soll ein gewisses Maß an Reaktion, z.B. eine gute Benetzbarkeit zwischen dem Gewebe und dem Werkstoff, zur besseren Akzeptanz des Werkstoffes im Körper führen. ^[189]

In **Kapitel 3.3.2** wurde für die Wahl der Keramik auch eine Berechnung der Steifigkeit aus E-Modul und Dichte der zu kombinierenden Werkstoffe durchgeführt. Diese Berechnung setzt ein ideales Verhalten der Partikel in der Matrix betreffend der Chemie (keine Reaktion mit der Matrix) und der mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche voraus. Streng genommen, beeinflussen jedoch auch chemische Reaktionen zwischen Matrix und verstärkender Phase die Grenzfläche, somit auch die mechanischen Eigenschaften und die Adhäsion. Gerade auch eine veränderte Grenzschicht mit einer anderen Zusammensetzung kann einen großen Einfluss auf den späteren Verbundwerkstoff und dessen Eigenschaften haben. Die Adhäsion beider Phasen wird üblicherweise über die Wechselwirkung zwischen ihnen bestimmt. Verknüpft mit der Adhäsion kommt bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen, beispielsweise über eine Infiltrationsroute, auch die Benetzbarkeit zum tragen. ^[1]

Wie bereits aus den vorhergegangenen Kapiteln bekannt, wird in der Literatur auch von anderen Autoren die Benetzbarkeit als wesentliches Kriterium für die Herstellung eines Verbundes gesehen. [2,95,119,122,131]

5.1 Theorie der Benetzbarkeit

Der Begriff „Benetzung“ beschreibt den Vorgang, der Begriff „Benetzbarkeit“ die Eigenschaft, wie sich eine Flüssigkeit bei Kontakt mit einer Festkörperoberfläche verhält. [190] Die Benetzbarkeit definiert sich also durch das Ausmaß der Bildung einer Grenzfläche zwischen der flüssigen und der festen Phase. Die energetischen Verhältnisse, welche sich durch die Eigenschaften der beiden Komponenten ergeben, führen zur Ausbildung eines Tropfens. Die Oberflächenspannung [mN/m] der flüssigen Phase (σ_{lg}), der festen Phase (σ_{sg}) und der Grenzflächenspannung [mN/m] zwischen der flüssigen und festen Phase (σ_{sl}) stehen miteinander derart im Gleichgewicht, dass die Energie des Systems ein Minimum erreicht.

Am Triplepunkt wird eine Tangente an die Tropfenoberfläche gelegt. Der Winkel zwischen dieser Tangente und der horizontalen Unterlage wird durch die flüssige Phase gemessen und als Kontaktwinkel θ [°] definiert. Dieser Kontaktwinkel θ wird als Maß für die Benetzbarkeit eines festen Körpers durch eine Flüssigkeit verwendet. Ein Beispiel für einen liegenden Tropfen mit guter Benetzbarkeit ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) ist in **Abbildung 20** gegeben.

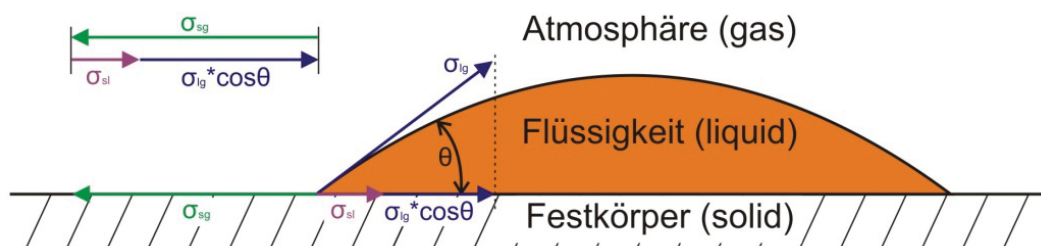


Abbildung 20: Definition des Benetzungswinkels.

Die physikalische Verknüpfung zwischen den Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung und dem Benetzungswinkel ergibt sich durch die Young'sche Gleichung (5-1)

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (5-1)$$

Diese Gleichung gilt als grundlegende Beziehung für alle Benetzungsvorgänge. Das Verhältnis dieser Kräfte definieren die Materialeigenschaften der beteiligten Stoffe, womit sich auch der Kontaktwinkel aus dieser Formel (5-2) errechnen lässt:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (5-2)$$

In der Literatur haben sich folgende Definitionen, siehe **Tabelle 26** und **Abbildung 21**, durchgesetzt:

Tabelle 26: Definitionen der Benetzbarkeit.

Spreitung	$\theta = 0^\circ$
Gute Benetzbarkeit	$0^\circ < \theta < 90^\circ$
Übergang	$\theta = 90^\circ$
Schlechte Benetzbarkeit	$90^\circ < \theta < 180^\circ$
Keine Benetzbarkeit	$\theta = 180^\circ$

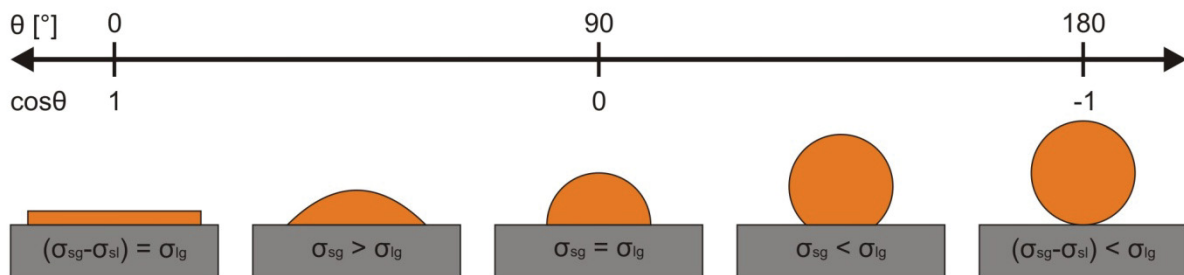


Abbildung 21: Graphische Darstellung der Definitionen der Benetzbarkeit.

Als Kriterium für die Benetzbarkeit einer flüssigen Phase mit einer festen Phase wird in der Literatur auch die Adhäsionsarbeit W_a [mN/m] genannt. Errechnet wird sie über die Duprè-Gleichung, welche die Grenzflächen- und Oberflächenspannung miteinander folgendermaßen verknüpft:

$$W_a = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl} \quad (5-3)$$

Die Adhäsionsarbeit, oder auch Haftarbeit, ist die Arbeit die nötig ist, um die Kontaktfläche zwischen flüssiger und fester Phase um eine definiert Fläche zu reduzieren, und dadurch gleichzeitig eine neue Oberfläche der flüssigen und der festen Phase mit der umgebenden Atmosphäre zu schaffen. Kombiniert man die Young'sche Gleichung mit der Gleichung von Duprè so wird klar, dass bei Kenntnis der Oberflächenspannung der flüssigen Phase und dem Benetzungswinkel, die Adhäsionsarbeit über folgende Gleichung errechnet werden kann:

$$W_a = \sigma_{lg} \cdot (\cos \theta + 1) \quad (5-4)$$

Unter der Berücksichtigung, dass man nur von einem benetzenden System spricht wenn $\cos\theta > 0$ (z.B. $\sigma_{sg} > \sigma_{sl}$), kann eine treibende Kraft F [mN/m] für die Benetzung nach Delannay et al. definiert werden: ^[191]

$$F = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (5-5)$$

Wenn diese Kraft der Oberflächenspannung der flüssigen Phase entspricht oder diesen Wert übersteigt, kommt es zur Spreitung. Kombiniert man Gleichung (5-5) mit der Duprè-Gleichung (5-3) so erhält man:

$$F = W_a - \sigma_{lg} \quad (5-6)$$

Es zeigt sich somit, dass im Prinzip nur die Oberflächenspannung der Schmelze und die Stärke der Bindungskräfte zwischen Schmelze und Keramik einen Einfluß auf die Benetzbarkeit haben. Die Stärke dieser Bindungskräfte wiederum ist beeinflusst durch physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen. Delannay et al. zeigen auch, dass die Benetzung einer festen Phase durch ein flüssiges Metall nicht durch physikalische Kräfte (vor allem Dispersionskräfte) allein, sondern nur in Anwesenheit einer chemischen Interaktion stattfinden kann. ^[191]

Einen Einfluss auf die Oberflächen- bzw. auch Grenzflächenspannung (somit auch W_a) haben im Wesentlichen die Temperatur und die Anwesenheit oberflächenaktiver Elemente, was später in dieser Arbeit behandelt wird. ^[192]

Auf den Kontaktwinkel hat, neben den bereits erwähnten Parametern, auch die Oberflächenrauheit der festen Phase einen Einfluß. Erweist sich die Oberfläche eines benetzten Körpers infolge einer Rauheit als „a“-mal größer als geometrisch messbar, so ändert sich die Young'schen Gleichung zu (5-7) bzw. (5-8): ^[193]

$$\cos\theta_{rauh} = a \cdot \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (5-7)$$

$$\cos\theta_{rauh} = a \cdot \cos\theta \quad (5-8)$$

Bei einem Winkel größer als 90° vergrößert sich θ durch eine Aufrauung der Oberfläche noch weiter, ist der Winkel jedoch kleiner als 90° verbessert sich die Benetzbarkeit. ^[192]

5.2 Einfluß der Benetzbarkeit auf metallurgische Prozesse

Wie bereits zuvor erwähnt, wird der Benetzbarkeit in der Literatur auch betreffend der Herstellung von Verbundwerkstoffen eine hohe Bedeutung zugewiesen. Die Benetzbarkeit hat jedoch auch auf anderen Gebieten der Metallurgie noch Einfluss: ^[95]

- Abscheiden von nichtmetallischen Einschlüssen aus der Schmelze (Flotation; Filtration).
- Bei den Gießprozessen von Metallen (Kokillenmaterial,...).
- Clogging-Verhalten beim Stranggießen von Stahl.
- Infiltration und Erosion von Feuerfest-Baustoffen.
- Elektronenstrahlschweißen von Metallen.

In dieser Arbeit wird über das Legieren unterschiedlicher Elemente zur Matrix eine Möglichkeit untersucht, die Benetzbarkeit zwischen den keramischen Partikeln und der Matrix zu verbessern und damit auch die Dispersion zu beeinflussen. Als guter theoretischer Vergleich kann hierfür das Clogging-Verhalten von Einschlüssen während des Stranggießens von Stahl, oder auch das Abscheiden von Einschlüssen aus der Schmelze herangezogen werden.

Folgende Maßnahmen werden zum Abscheiden von nichtmetallischen Einschlüssen in der Literatur vorgeschlagen: ^[194-199]

- Verringerung der Benetzbarkeit zwischen Stahl und Einschluss ($\theta > 90^\circ$).
- Erhöhung der Oberflächenspannung des Stahls.
- Verringerung der Oberflächenspannung der Einschlüsse.
- Anstreben möglichst großer Einschlüsse.
- Einstellen einer niedrigen Viskosität der Schlacke (leichte Aufnahme der Partikel).

Es zeigt sich an den ersten 3 zuvor genannten Punkten, dass hier genau das Gegenteil der Herstellung eines Werkstoffverbundes verfolgt und die Benetzbarkeit gezielt verschlechtert wird. Das Anstreben möglichst großer Einschlüsse ist auf die damit verbundenen, stärkeren Auftriebskräfte zurückzuführen. Bei Verbunden dagegen wird gezielt versucht die Partikel in der Schmelze zu halten und ein Aufsteigen zu verhindern. Zusätzlich sollen die Partikel klein gehalten und eine Agglomeration verhindert werden, um die mechanischen Eigenschaften gewährleisten zu können.

Um die Agglomerationsneigung zu verringern kann wiederum die Benetzbarkeit als Einflußparameter dienen. Als Erklärung hierfür wird ein Modell in Anlehnung an Valentin et

al. ^[200] verwendet (**Abbildung 22**). In dem Beispiel von Valentin et al. für das Cloggingverhalten werden für den Werkstoff des Eintauchausgusses (Nozzle) und den Einschluß unterschiedliche Oberflächenspannungen und Wechselwirkungen mit dem Stahl angenommen. Nach Valentin et al. ^[200] entsteht die Neigung zum Clogging (bzw. zur Adhäsion), wenn gilt:

$$(\sigma_{sg,NMI} + \sigma_{sg,Nozzle}) < (\sigma_{sl,NMI} + \sigma_{sl,Nozzle}) \quad (5-9)$$

Da es sich in dieser Arbeit bei den Partikeln immer um denselben Werkstoff handelt reduziert sich das Kriterium auf:

$$\sigma_{sg} < \sigma_{sl} \quad (5-10)$$

Um nun der Agglomeration entgegenzuwirken ist es somit notwendig das Gegenteil anzustreben, folglich einen Benetzungswinkel kleiner 90°:

$$\sigma_{sg} > \sigma_{sl} \quad (5-11)$$

Abbildung 22 soll dies graphisch genauer erklären. Im Fall „A“ ist die Benetzung schlecht und es kommt dadurch zum Fall „B“, wo sich zur Verringerung der Energie die Schmelze vom Partikel zurückzieht und eine geringere Kontaktfläche anstrebt. Die Partikel werden dadurch stärker zusammengedrückt und die Agglomeration wird dadurch forciert. Die Ausbildung dieses Gasspaltes, der im Zuge der Agglomeration entsteht, konnte bei metallographischen Untersuchungen in dieser Arbeit gefunden werden.

Im Fall „C“ liegt eine gute Benetzbarkeit vor und es kommt dadurch im Fall „D“ zu einer Verringerung der Energie, indem die Kontaktfläche zwischen Stahl und Partikel erhöht wird. Eine Agglomeration wird dadurch erschwert bzw. verhindert und die Partikel werden von einander weggedrückt.

Im Falle des Clogging wird es auch so erklärt, dass vor dem Clogging zwei Möglichkeiten existieren. Der Partikel (Einschluss) nähert sich an den Eintauchausguss an und wird dann entweder angezogen (Clogging), oder auch wieder abgestoßen. ^[200]

Die Benetzbarkeit ist somit für die Herstellung eines Verbundwerkstoffes essentiell. Einerseits bezüglich des Einbringens der Partikel in eine Schmelze, da die Oberflächenspannung der Schmelze überwunden werden muss, andererseits auch um die Dispersion der Partikel zu gewährleisten und eine Agglomeration zu vermeiden. Ebenso können aus einer guten Benetzbarkeit auch hohe Bindungskräfte zwischen Matrix und verstärkender Phase resultieren, somit bessere mechanische Eigenschaften im Produkt. Genau diese mechanischen Eigenschaften verschlechtern sich auch bei Anwesenheit von

großen Einschlüssen bzw. Agglomerationen. Durch die zuletzt genannten Punkte wird nun auch deutlich, warum in der Literatur die Benetzbarkeit als Schlüsselkriterium für die Herstellung von Verbunden genannt wird.

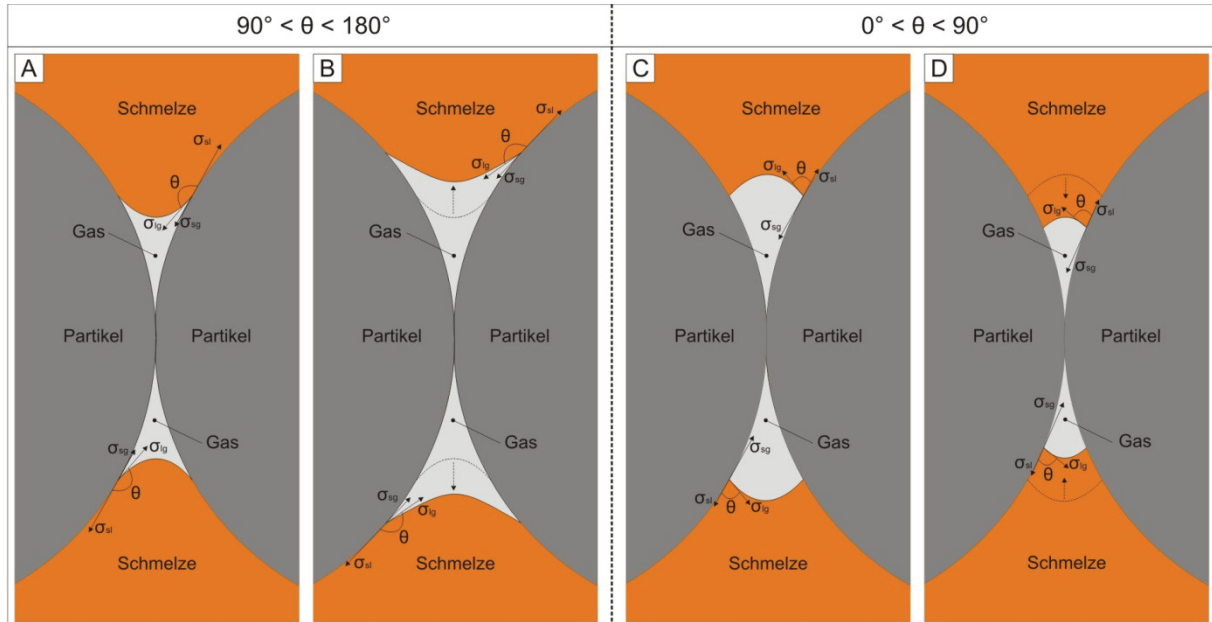


Abbildung 22: Verstärkung der Agglomerationsneigung durch eine schlechte Benetzbarkeit (A, B); Verringerung der Agglomerationsneigung durch eine gute Benetzbarkeit (C, D); in Anlehnung an Valentin et al. [200]

5.3 Einfluss oberflächenaktiver Elemente auf die Benetzbarkeit

Einschlüsse im Stahl sind nicht nur bei der Herstellung von Verbunden sondern in der gesamten Metallurgie ein bestimmendes Thema. Einschlüsse, vor allem Oxide oder Sulfide, können bereits vor der Erstarrung der Schmelze entstehen. Es ist also auch essentiell, die Morphologie und Verteilung der Einschlüsse, und somit auch die Grenzflächeneigenschaften Keramik-Stahl zu kontrollieren. Üblicherweise ist gerade bei Oxiden die Grenzflächenspannung σ_{sl} groß und die Benetzbarkeit somit schlecht, was zu Agglomerationen führen kann, wie bereits aus **Kapitel 5.1** bekannt ist. Es hat sich gezeigt, dass die Benetzbarkeit durch die Zugabe von sogenannten „oberflächenaktiven“ Elementen verbessert werden kann. Dies wird in der Literatur auch unter dem Begriff „reactive wetting“ bezeichnet, wobei dieser Begriff meist auch irrtümlich verwendet wird und deshalb eine genaue Definition später in dieser Arbeit gegeben wird. Suzuki et al. nennt als Grund für diese Verbesserung zwei mögliche Mechanismen: [201]

- Die Bildung von einem Reaktionsprodukt an der Grenzfläche Fest-Flüssig, welches mit der Schmelze besser benetzt.
- Die Verringerung der Energie ausgehend von der Reaktion mit den Elementen selbst, was zu einer verbesserten Benetzung führt.

Die Modellvorstellung zur Bildung des Reaktionsproduktes basieren auf der Affinität von Metallen zu Sauerstoff, Details können den Arbeiten von Delannay et al. ^[191] und Eustathopoulos et al. ^[202] entnommen werden.

Eustathopoulos et al. unterscheiden das „reactive wetting“ und das „non-reactive wetting“ folgendermaßen:

Tabelle 27: "reactive wetting" vs. "non-reactive wetting".

<p>„non-reactive wetting“ (inert)</p>	<p>Die Reaktion zwischen Schmelze und Keramik führt zwar zu Auflöseerscheinungen von Teilen der Keramik in Stahl (z.B. Al bei Al_2O_3), der Anteil beläuft sich aber nur auf wenige ppm. Es kommt zu keiner Bildung einer neuen Phase/Zwischenschicht.</p>
<p>„reactive wetting“</p>	<p>Die Benetzung an sich, ein chemische Interaktion zwischen den Reaktionspartner und eine Anreicherung/Verarmung von Phasen an der Reaktionsfläche treten simultan auf. Es kommt zur Ausbildung einer neuen Phase/Zwischenschicht.</p>

Eustathopoulos et al. vermerken in ihrer Arbeit auch, dass bei einem „non-reactive wetting“ der Benetzungswinkel nur in Ausnahmefällen auf maximal 60° verringert werden kann. Üblicherweise betragen die Werte für den Winkel im Beispiel von Fe/ Al_2O_3 110 bis 140° . Um die Benetzbarkeit weiter zu verbessern muss der Schmelze ein „oberflächenaktives“ Element beigemischt werden, um ein „reactive wetting“ zu erzeugen. Dieses „reactive wetting“ ist meist bei Metall-Keramik-Kombinationen bei hohen Temperaturen anzutreffen.

Suzuki et al. führten Benetzungsversuche von Stahl mit unterschiedlichen Gehalten an Titan, Aluminium, Niob und Mangan auf Al_2O_3 - und MgO-Substraten durch. Vor allem Titan trägt bei beiden Keramiken zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit bei. Al, Nb und Mn beeinflussen die Benetzbarkeit von Stahl auf MgO wenig oder gar nicht. Titan hat den Ergebnissen von Suzuki et al. zur Folge einen höheren Einfluss bei Al_2O_3 als bei MgO. Basierend auf diesen Ergebnissen aus Kontaktwinkelmessungen wurden auch Versuche betreffend einer Al_2O_3 -Partikelverteilung mit 2 Vol.-% Al_2O_3 durchgeführt. Titan führt aus den,

in dieser Arbeit zuvor genannten Gründen, auch zur besseren Dispersion der Partikel in der Probe.

Bei der Auswertung der Kontaktwinkelmessungen Fe-Ti/MgO konnte eine Dicke der Reaktionsschicht von 0,2 μm , bei einem Gehalt von 5% Ti im Stahl, gefunden werden. Im Vergleich dazu wurde eine 2 μm (5% Ti; 1 μm bei 2% Ti) dicke Schicht bei den Versuchen mit Al_2O_3 gefunden. ^[201] In diesem Fall kann von einem starken „reactive wetting“ gesprochen werden. In der hier vorliegenden Arbeit konnten bei den Ergebnissen mit Al_2O_3 -verstärkten Stählen, selbst bei Zugabe von 5% Titan keine solche Schicht auf den Partikeln gefunden werden.

Auch Hasegawa et al. ^[203] entdeckten in den Forschungen über ODS-Stähle (Oxid-dispersionsverstärkte Stähle), dass durch Zugabe von Elementen wie Niob, Chrom, Vanadium und Cobalt die Dispersion verbessert und die Größe der oxidischen Partikel verringert werden kann. Hasegawa et al. stellten die Vermutung auf, dass dies aufgrund der Absorption der Desoxidationselemente auf den oxidischen Partikeln, und durch eine Reaktion zwischen den Oxiden und den Legierungselementen stattfindet.

Bernhard et al. ^[204] fanden eine Verringerung der Größe der Al_2O_3 Einschlüsse mit steigendem Titangehalt der Schmelze, ersichtlich in **Abbildung 23 (links)**. Auch eine erhebliche Reduzierung des Benetzungswinkels konnte durch Zugabe von Titan, bei Versuchen auf einer Tropfenkonturanalyse, beobachtet werden (**Abbildung 23 (rechts)**). Dies weist eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen Ueda et al. ^[205] und Kishimoto et al. (entnommen aus ^[206]) auf. Andere Autoren dagegen finden in ihren Ergebnissen, dass der Einfluss von Ti, Nb und B auf die Benetzung von Stahl nur gering oder auch vernachlässigbar klein ist, siehe **Abbildung 24**. ^[206,207]

Auch der Einfluß von Phosphor wurde von Bernhard et al. untersucht, wobei sich der Einfluß von Phosphor auf den Benetzungswinkel als geringer erweist als bei Titan. Beide Elemente in Kombination führten zu keiner additiven Verbesserung. Es zeigte sich, dass Titan als das „oberflächenaktivere“ Element wirkt. ^[204]

Die zuvor aufgezeigten Beispiele sind bei weitem nicht vollständig sondern sollen vor allem aufzeigen, dass zwar der Trend der oberflächenaktiven Elemente generell in Richtung einer Verbesserung der Benetzbarkeit geht, die Effizienz jedoch unterschiedlich bewertet wird. Auch zeigt sich ein Einfluß der Wechselwirkungen der Elemente untereinander. So ist zwar im Beispiel Fe-Ti-P/ Al_2O_3 die Wirkung der Elemente zwar nicht additiv, der Phosphor erhöht jedoch die Aktivität des Titans, senkt die Viskosität des Stahls und trägt auch so zu einer verbesserten Benetzbarkeit bei. ^[204]

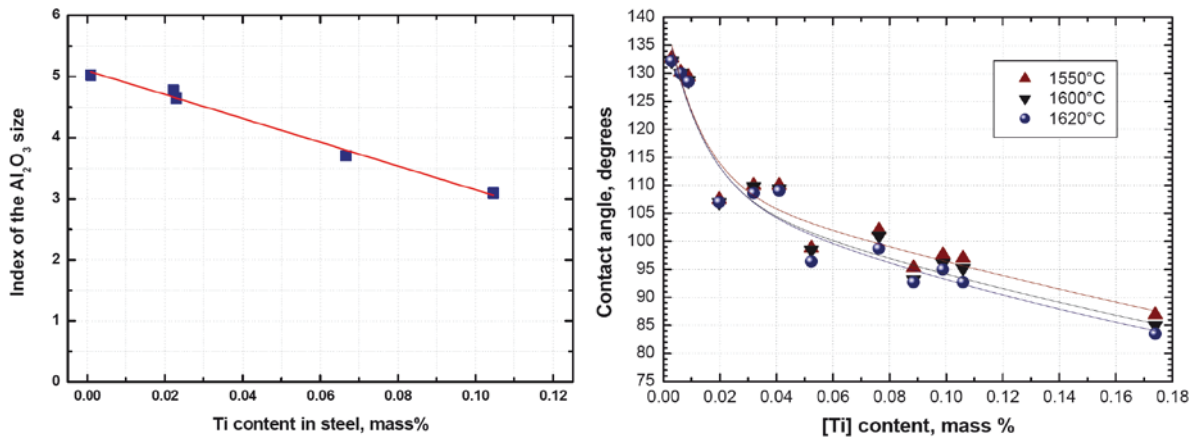


Abbildung 23: Links: Änderung der Größe von Al₂O₃-Einschlüssen mit steigendem Ti-Gehalt in der Schmelze. Rechts: Änderung des Benetzungswinkels. [204]

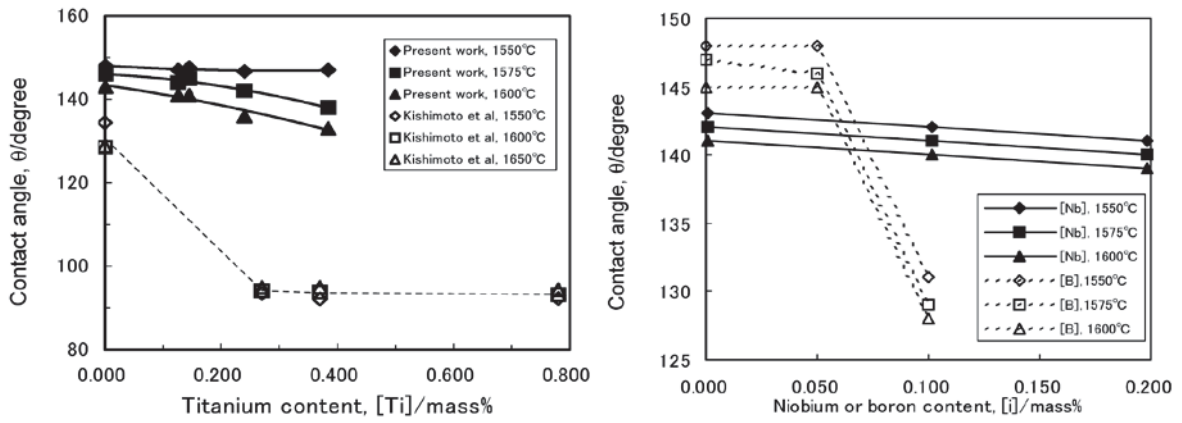


Abbildung 24: Einfluss von Ti (links) und Nb bzw. B (rechts) auf die Benetzbarkeit von Al₂O₃.

[206]

5.4 Zusammenfassung der Benetzbarkeit

Auch wenn die Benetzbarkeit in der Literatur meist als Schlüsselkriterium zur Herstellung von Verbunden, dem Abscheiden von Einschlüssen aus der Schmelze oder auch zur Vermeidung des Cloggings genannt wird, so sind die Hintergründe und genauere Erklärungen meist nicht ganz so offensichtlich dargestellt. Basierend auf einer Literaturrecherche wurde ein kurzer Überblick über das Prinzip der Benetzung, der Triebkraft für eine Benetzung und der Adhäsionsarbeit gegeben.

Für das Beispiel in dieser Arbeit, die Herstellung von Stahl-MMC's mit keramischen Partikeln als verstärkende Phase, geht aus der Literatur allgemein die Verbesserung der Benetzbarkeit zwischen Stahl und Partikel ($\theta < 90^\circ$) hervor. Im Detail ergeben sich folgende Kriterien:

- Absenken der Oberflächenspannung des Stahls σ_{lg} .
- Erhöhung der Oberflächenspannung der Partikel σ_{sg} .
- Verringerung der Grenzflächenspannung σ_{sl} .
- Erhöhung der Adhäsionsarbeit W_a .

Die ersten drei Punkte sind über die Young'sche Gleichung verknüpft, siehe Formel (5-1). Eine Veränderung der Oberflächenspannung der festen Phase σ_{sg} wird in der Literatur teils nur theoretisch behandelt und bedeutet meist eine Reinigung der Oberfläche (z.B. Plasma-behandlung). Da dieser Effekt aber eher auf Keramik-Wasser Systeme beschränkt untersucht wird, und auch dort nur für eine gewisse Zeit effektiv wirkt, ^[208] kann in einem Metall-Keramik System von einem konstanten Wert ausgegangen werden. Somit bleiben als Einflussparameter lediglich die Oberflächenspannung des Stahls σ_{lg} und die Grenzflächenspannung σ_{sl} übrig. Beides kann am Besten durch die Zugabe von sogenannten „oberflächenaktiven“ Elementen beeinflusst werden, wobei deren Wirkung meist unterschiedlich bewertet wird und auch von den sonstigen Legierungsbestandteilen der Schmelze abhängt.

In einer Veröffentlichung von Cornie et al. findet sich beispielsweise eine Berechnung der dort definierten „work of immersion, W_i “, womit die benötigte Energie zum Einbringen eines globularen Partikels in eine Schmelze definiert wird. Es geht daraus hervor, dass diese benötigte Arbeit „ W_i “ für das Einbringen negativ wird, sobald beispielsweise $\sigma_{sl} < \sigma_{sg}$ wird, was wiederum durch einen Benetzungswinkel kleiner 90° erreicht werden kann. ^[209]

Die Elementgehalte in der Schmelze bzw. Matrix belaufen sich bei den Untersuchungen in der Literatur auf meist kleiner als 0.5% (Gew.-%), in den seltensten Fällen finden sich Versuche oberhalb dieser Werte. Gerade bei den hohen Gehalten kann das sogenannte „reactive wetting“ sogar makroskopisch als Reaktionsschicht zwischen der Schmelze und der Keramik beobachtet werden, was ansonsten in der Literatur eher seltener gefunden wird. Natürlich muss ein Vergleich der Literatur immer sehr kritisch beurteilt werden, da die Massen- und Oberflächenverhältnisse zwischen Schmelze und Keramik gerade bei Laborversuchen (z.B. Tropfenkonturanalyse) und dem tatsächlichen Prozess (Pfanne in der Sekundärmetallurgie) unterschiedlich sein können.

Der Vollständigkeit halber soll hier noch als weiteres Beispiel die Titan-aktivierte Infiltration zur Herstellung eines Verbundes, unter der Ausnutzung einer besseren Benetzbarkeit der Vorform in Anwesenheit von Titan, gegeben sein. Die Vorformen werden aus Al_2O_3 mit einer Beschichtung von bis zu 20 % (Gew.-%) Titan hergestellt, um eine Infiltration mit Stahl zu erleichtern. ^[27,28,210]

In der Nichteisenmetallurgie, im Bereich der Verbundherstellung, kann als Vergleich dazu die Beschichtung von Kohlefasern (CNT, carbon nanotubes) mit einem Metall genannt werden, welches von der Matrix besser benetzt wird. ^[211]

In den beiden zuletzt genannten Beispielen wird also die Reaktion der Schmelze mit der verstärkenden Phase verhindert, die Benetzbarkeit jedoch indirekt durch eine vorhergegangenen Beschichtung ausgenutzt.

Schlussfolgerung

Basierend auf der Literaturrecherche über die Benetzbarkeit wurde festgelegt, dass vor allem eine Beeinflussung von σ_{sg} und σ_{sl} angestrebt werden muss. Als geeigneter Weg hierfür wurde die Zugabe von oberflächenaktiven Elementen zum Matrixmetall gesehen.

Die Erhöhung der Oberflächenspannung der festen Phase durch eine thermische Vorbehandlung wurde angedacht und wird im Ausblick dieser Arbeit berücksichtigt.

6 Zusammenfassung der Literatur & Motivation

In **Kapitel 2** wurde ein Überblick über den aktuellen Stand der Technik in Bezug auf die Herstellung von Verbunden, vor allem im Eisen- und Stahlsektor, auf Basis einer Literaturrecherche gegeben. Die Einteilung der Herstellwege erfolgte in eine endogene und eine exogene Route betreffend des Einbringens der verstärkenden Phase in die Matrix. Für Borid- und Karbid-MMC's werden sowohl endogene als auch exogene Verfahren angewendet. Oxide dagegen werden vor allem über exogene Verfahren, wie der Pulvermetallurgie, eingebracht.

Eine Sammlung von Werkstoffdaten für mögliche Keramiken, welche grundsätzlich zur Herstellung von Verbunden angewendet werden können bzw. in der Literatur erwähnt werden, ist in **Kapitel 3** dargestellt. Basierend auf diesen Daten wurde ein Auswahlprozess zum Finden jener Keramiken durchgeführt, die zur Herstellung eines Verbundes mit einer niedrigeren Dichte als Stahl bei gleicher oder verbesserter Steifigkeit dienen können. Als mögliche Keramiken für die Herstellung über einen exogenen Weg wurden erachtet:

- Al_2O_3 ; MgO ; ZrO_2 ; Cr_2O_3 ; Y_2O_3 ; SiO_2 ; TiC ; TiB_2 ; TiN ; BN ; AlN

Kapitel 4 hatte die Beschreibung des Zustandes von diesen Verbunden, oberhalb der Liquidustemperatur der Matrix, zum Inhalt. Durch die Anwesenheit einer festen Phase in der flüssigen Schmelze kommt es zu einer Änderung im Fließverhalten dieser Werkstoffe, und somit zu anderen Anforderungen an die Gieß- oder Umformtechnik. Es wurde eine Übersicht über mögliche Verfahren im Eisen- und Stahl-, aber auch Nichteisensektor gegeben. Um diese Werkstoffe in diesem Zustand zu einem Werkstück zu formen bedarf es der genauen Kontrolle der Atmosphäre, Temperatur und Umformparameter.

Als wesentliches Kriterium zur Herstellung von Verbunden wird in der Literatur die Benetzbarkeit genannt, worüber ein Überblick in **Kapitel 5** gegeben wurde. Die Benetzbarkeit ist sowohl ein Schlüssel zum Einbringen der keramischen Partikel in die flüssige Schmelze, als auch um die Verteilung der Partikel in der Matrix und die Bindungskräfte zwischen Matrix und Partikel zu beeinflussen. Eine gute Benetzbarkeit kann durch die Zugabe von „oberflächenaktiven“ Elementen wie z.B. Titan, Aluminium oder auch Niob erreicht werden kann.

Basierend auf diesen Betrachtungen unterschiedlichster Fachgebiete wurden Arbeitspakete zur Beurteilung der unterschiedlichen Keramiken in einer Stahlmatrix erarbeitet. Als Ziele wurden gesetzt:

- Konzeptentwicklung zur Herstellung von Verbunden an den Aggregaten am LfM.
- Beurteilung des Verhaltens der ausgewählten Keramiken in einer flüssigen bzw. festen Eisenmatrix.
- Verbesserung der Dispersion der keramischen Partikel durch Beeinflussung der Benetzbarkeit mit „oberflächenaktiven“ Elementen.
- Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nach einem geeigneten Um- oder Urformverfahren.

7 Versuchsdurchführung

7.1 Randbedingungen

Für die Herstellung des Verbundwerkstoffes wurden die Größe der keramischen Phase, der Anteil der keramischen Phase und die Zielzusammensetzung des Verbundes (**Tabelle 28**) vom Industriepartner vorgegeben.

- Anteil an der keramischen Phase < 20 Vol.-%
- Größe der keramischen Phase < 10 µm

Als Geometrie der keramischen Phase wurden Partikel mit möglichst globularer Form als zielführend erachtet, um eine mögliche Kerbwirkung während der späteren Umformung, aufgrund von Ecken und Kanten bei der Partikelform, zu vermeiden.

Die maximale Größe von $d = 10 \mu\text{m}$ basierte auf der Annahme, dass dadurch die wirkenden Auftriebskräfte minimiert werden und es zu keiner beschleunigten Trennung Fest-Flüssig aufgrund des Dichteunterschiedes kommt. Der Anteil von maximal 20 Vol.-% sollte, nach Angabe des Industriepartners, eine ausreichende Warmumformbarkeit gewährleisten.

Tabelle 28: Zielzusammensetzung des Verbundes [%].

Fe	C	Mn	Si	Al	S	N
Bal.	0.08	0.5 – 1.0	0.2	0.02 – 0.04	0.003	0.005

Die Forderung nach einer Dichtereduktion und gleichbleibendem oder erhöhten E-Modul des Werkstoffes führten in weiterer Folge auf möglichst leichte Keramiken mit hohem E-

Modul, was in **Kapitel 3.3** beim Auswahlverfahren der Keramiken berücksichtigt wurde. Hierbei konnte, in Anlehnung an Ashby, ein Material-Index zur besseren Beurteilbarkeit des Potentials möglicher keramischer Materialien herangezogen werden. Dieser Material-Index setzt als Vormaterial ein Flachprodukt (z.B. ein Stahlblech) voraus und errechnet sich durch Formel (7-1):

$$M_{MMC} = \frac{\sqrt[3]{E_{MMC}}}{\rho_{MMC}} \quad (7-1)$$

Es gilt: Je höher der Material-Index, desto besser.

7.2 Herausforderungen an die Versuchsanordnung

Aus der Literaturrecherche über die unterschiedlichen Herstellwege für Verbunde geht hervor, dass das Einbringen der verstärkenden Phase von außen in die Matrix derzeit nur über die Fest-Phasen-Prozesse erfolgt. Da bei diesen Verfahren die Prozesstemperatur unterhalb der Liquidustemperatur der Matrix liegt, können damit Probleme wie das Aufsteigen oder Absinken der verstärkenden Phase umgangen, aber auch der Einfluss von Oberflächenspannungen, sprich der Benetzbarkeit, vermindert werden.

Für das homogene Einbringen einer festen Phase in eine Schmelze scheinen folgende Forderungen notwendig:

- Vorwärmen der verstärkenden Phase, um eine vorzeitige Erstarrung der Schmelze durch zu hohen Wärmeentzug zu vermeiden.
- Definierter Feststofftransport (Keramik) zur Oberfläche der metallischen Schmelze (Verhältnis Feststoff/Gasphase, Vermeiden von Agglomerationsbildung der festen Phase während der Förderung, keine Pfpöfenförderung, ...)
- Benötigte Zeit zum Einbringen der festen Phase, bis zur optimalen Dispersion und zum gewünschten Volumenanteil.
- Damit verbunden die verfügbare Zeit für ein mögliches Aufsteigen oder Absinken der festen Phase.

Nach Hashim et al. ^[212] treten nur bei Partikeln mit einem Durchmesser größer als 10 µm Seigerungserscheinungen, also ein Aufsteigen oder Absinken der Partikel, auf. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit dem bereits zuvor festgelegten maximalen Partikeldurchmesser von 10 µm, wo unterhalb dieses Werts die Auftriebskräfte vernachlässigbar klein werden. Da es jedoch auch zu Agglomerationen von Partikeln

kommen kann, wie es später in den Ergebnissen dieser Arbeit auch gezeigt wird, kann die Größe dieser Agglomerationen natürlich 10 µm übersteigen, womit sich die Seigerungsneigung wieder erhöht.

Es ist somit zwar wichtig, die exogenen Partikel mit einer entsprechenden Größe kleiner 10 µm anzuschaffen, die Vermeidung von Agglomerationen und das Anstreben einer homogenen Dispersion ist jedoch nicht minder relevant. Auch die Geometrie der Partikel kann neben der Partikelgröße einen Einfluss auf das Seigerungsverhalten haben. ^[212]

7.2.1 Verfahrenstechnische Lösungen

Eine verfahrenstechnische Lösung gegen die Trennung der flüssigen Matrix von der festen keramischen Phase kann nach einem Patent von Weiß et al. ^[54] erreicht werden. Hierbei werden von beim Schleudergießen einer Stahlschmelze die keramischen Partikel von außen auf den Gießstrahl aufgegeben. Eine Trennung Fest-Flüssig wird hier durch die beschleunigte Erstarrung beim Schleuderguss minimiert.

Kimura et al. nutzen die beschleunigte Erstarrung dagegen beim Zwei-Walzen-Gießverfahren um einen Verbundwerkstoff herzustellen, indem die verstärkte Phase in den Gießstrahl direkt oberhalb der Walzen eingeblasen wird. ^[213,214]

Martin et al. ^[215] konnten in Laborversuchen, durch Zugabe von Partikel aus einem Schnellarbeitsstahl, ein partikelverstärktes Stahlfeinblech ebenfalls über das Zwei-Walzen-Gießverfahren herstellen. Hier steht nicht das Vermeiden der Trennung Stahl-Stahl im Vordergrund, jedoch wird durch die beschleunigte Erstarrung auch ein Aufschmelzen der verstärkenden Phase vermieden und somit wiederum ein verfahrenstechnischer Vorteil dieses Prozesses genutzt.

Andere Autoren ^[78,188,216,217] vermeiden die Seigerung der festen Phase durch die Anwendung des sogenannten „Spray-Formings“. Hierbei wird eine metallische Schmelze, bei gleichzeitigem Einbringen einer verstärkenden Phase (z.B. keramische Partikel) in die Zone der fliegenden Schmelztröpfchen, verdüst. Diese verdüστε Schmelze und die eingebrachte keramische Phase können dann als Verbundblock (siehe **Abbildung 25**) oder als Beschichtung eines Blechs oder eines Rohres erstarren. ^[218] Da auch hier die Wärme der flüssigen Stahltröpfchen an die Umgebung abtransportiert wird, kann auch hier von einem Verfahren mit beschleunigter Erstarrung gesprochen werden.

Anhand der soeben genannten Beispiele wird nun auch deutlich, dass über das Verfahren zur Herstellung von Verbunden an sich zumindest schon einmal folgende Herausforderungen gelöst werden können:

- Die Trennung der verstärkenden Phase von der Matrix durch eine beschleunigte Erstarrung, und die
- Vermeidung von (möglicherweise unerwünschten) Reaktionen zwischen Matrix und verstärkender Phase aufgrund der fehlenden, zur Verfügung stehenden Reaktionszeit.
- Benötigte Nachbearbeitungs- bzw. Umformschritte werden durch diese endabmessungsnahen Verfahren reduziert.

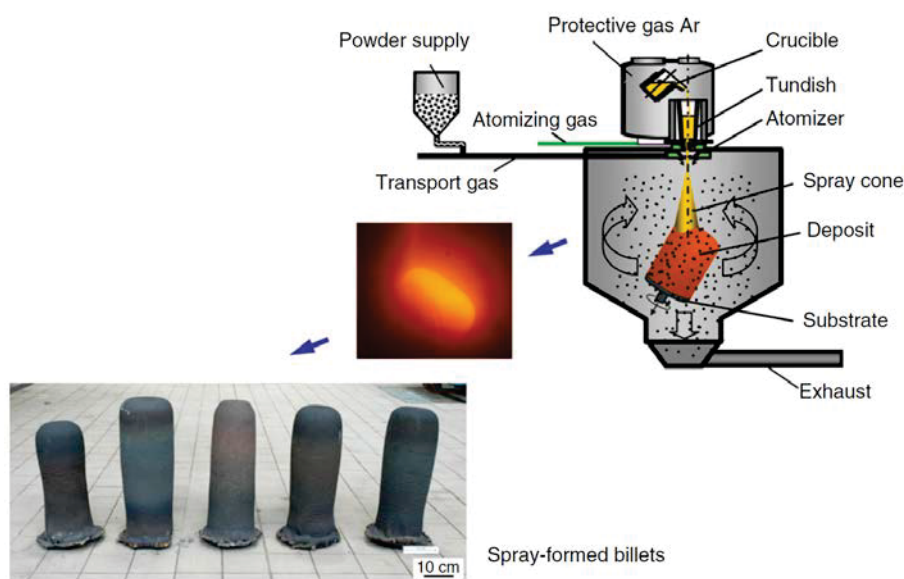


Abbildung 25: Spray-forming eines Verbundblockes nach Cui et al. [78]

Kritische Betrachtung des Faktors „beschleunigte Erstarrung“

Ab einem bestimmten Anteil an fester Phase in einem Fluid darf die Absink- oder Auftriebsgeschwindigkeit nicht mehr für nur einen einzigen Partikel berechnet werden. Da sich die einzelnen Partikel gegenseitig beim Aufsteigen oder Absinken behindern, verringert sich diese Geschwindigkeit und es muss mit der sogenannten „Schwarmgeschwindigkeit“ gerechnet werden (ab einem Volumenanteil von etwa 0.05). Diese ist erheblich niedriger als die Geschwindigkeit für einen einzelnen Partikel, welche sich rein aus der Auftriebskraft, der Widerstandskraft und der Gewichtskraft errechnet.

Die Forderung nach einem Herstellverfahren mit beschleunigter Erstarrung für Verbundwerkstoffe relativiert sich dementsprechend wieder. Bei hohen Volumenanteilen keramischer Partikel in der flüssigen Matrix kann es nach Hashim et al., aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung der Partikel untereinander, sogar zur Verhinderung der erwähnten Seigerungsneigung kommen. [212]

- Reaktionen zwischen Matrix und verstärkender Phase können, um beispielsweise ausreichende Bindungskräfte zu erhalten, unter gewissen Umständen sogar erwünscht sein (siehe **Kapitel 5**). Verfahren, welche aufgrund der beschleunigten Erstarrung zu wenig Zeit für die benötigten Reaktionen liefern, sind demnach möglicherweise nicht mehr geeignet.

Schlussfolgerung

Basierend auf den Ergebnissen der Literaturrecherche und den hier zuletzt aufgezeigten Problemstellungen wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass die Herstellung von Verbunden in eine verfahrenstechnische und eine metallurgische Herausforderung unterteilt werden muss. Es zeigte sich bereits in **Kapitel 2** und den zuletzt genannten Beispielen, dass es eine Vielzahl an Verfahrensvarianten zur Herstellung von Verbunden gibt. Diese wiederum können durch die Variation der einzelnen Prozessparameter und der Versuchsanordnung an sich für die jeweiligen Anforderungen der Verbundherstellung modifiziert werden. Da es sich in dieser Arbeit um die Untersuchung der Grundlagen der Verbundherstellung über eine exogene Route handelt, wurde eine weitere Schlussfolgerung getroffen:

- Selbst wenn die Verfahrenstechnik viele prozesstechnische Lösungsansätze zur Verbundherstellung liefern kann so ist es dennoch unerlässlich, zuvor die metallurgisch günstigen Randbedingungen für einen guten Verbund Matrix-Keramik zu schaffen. Entsprechend den Anforderungen an den späteren Verbund muss somit vor der Prozessauswahl die Lösung der metallurgischen Herausforderungen, wie z.B. der Benetzbarkeit Keramik-Metall, stehen.

7.3 Untersuchte und verworfene Konzepte

Zu Beginn dieser Arbeit wurden mehrere Möglichkeiten zum Einbringen der keramischen Partikel in die flüssige Matrix untersucht. Diese Versuchsanordnungen orientierten sich vor allem an der zuvor durchgeführten Literaturrecherche aus **Kapitel 2** und umfassten folgende Konzepte:

- Infiltration einer losen Pulvermischung aus keramischen Partikeln durch Reineisen ohne zusätzlich aufgebrachten äußeren Druck.
- Infiltration von keramischen Schaumwerkstoffen ohne zusätzlich aufgebrachten äußeren Druck.

- Einbringen und/oder Verteilen der keramischen Partikel durch eine Rührbehandlung.
- Einbringen der keramischen Partikel über das Einspulen eines mit Partikeln gefüllten Schweißdrahts in eine Stahlschmelze vor und während dem Abgießen.

All diese Versuche wurden im Labormaßstab an unterschiedlichen Aggregaten des LfM durchgeführt, wobei keines dieser Konzepte zu einem befriedigenden Ergebnis führte. Als Gründe hierfür können genannt werden:

- Vor dem Erreichen der Liquidustemperatur der Matrix kam es aufgrund der hohen Temperatur bereits zu einem Zusammensintern der losen Pulvermischung, womit eine Infiltration behindert wurde.
- Die Infiltration der Schaumwerkstoffe konnte aufgrund des fehlenden äußeren Drucks nicht stattfinden. Als Lösung wurde das Anlegen eines Vakuums angedacht um die flüssige Schmelze durch den Unterdruck in die Porositäten zu zwingen, was aber aufgrund fehlender Anlagentechnik verworfen werden musste.
- Die Verwendung eines dichtgesinterten keramischen Stabes als Rührer führte aufgrund der Temperaturdifferenz Stahl-Umgebung, und der damit verbundenen Thermospannung im Rührerwerkstoff selbst, zu einem Bruch des Rührers. Versuche mit einem beschichteten Rührer aus einer Faserkeramik scheiterten aufgrund der geringen Festigkeit des Rührers und der hohen Viskosität bzw. Festigkeit des Verbundes, selbst oberhalb der Liquidustemperatur der Matrix (MMC im Semi-Solid-State).
- Da bereits im gefüllten Schweißdraht nur eine geringe Menge an keramischen Partikeln enthalten war, und nur wenig Zeit für das Einspulen in die Schmelze bzw. den Gießstrahl zur Verfügung stand, konnte keine nennenswerte Anzahl an Partikeln in den Gießblock eingebracht werden. Ein reines Umschmelzen des Schweißdrahtes zeigte eine sehr inhomogene Verteilung der Partikel im erstarrten Block.

Da all diese Verfahren grundsätzlich am Aufbau bzw. am Verfahren im Labormaßstab scheiterten musste ein alternatives Versuchskonzept erdacht werden, siehe **Kapitel 7.4**.

7.4 Gewähltes Versuchskonzept

Um die Herausforderungen des Einbringens der keramischen Phase in eine flüssige Metallschmelze zu umgehen wurde eine Abwandlung der pulvermetallurgischen Herstellung für Verbundwerkstoffe gewählt. Die Probenherstellung umfasst folgende Schritte:

- Mischen von metallischem und keramischem Pulver in den gewünschten Gewichts- bzw. Volumenanteilen in einem speziellen Mischer, der extra für die Vermengung von Pulvern unterschiedlicher Dichte ausgelegt ist (Schüttelmischer „Turbular[®]System Schatz Typ T2 C“).
- Einfüllen der Pulvermischung in keramische Tiegel aus Aluminiumoxid.
- Erhitzen der Pulvermischungen oberhalb der Liquidustemperatur der Matrix auf bis zu 1600°C unter inerter Atmosphäre.
- Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur nach einer kurzen Verweilzeit von etwa 10 Minuten auf 1600°C.
- Metallographische Probenpräparation zur Untersuchung der Dispersion der Keramik in der ehemals flüssigen Stahlmatrix.

Folgende Unterschiede ergeben sich dadurch zu der üblichen pulvermetallurgischen Verbundherstellung:

- Die Matrix befindet sich in einem flüssigen Zustand, da die Prozesstemperatur oberhalb der Liquidustemperatur des metallischen Pulvers eingestellt wird. Dadurch ist es möglich das Verhalten der festen Partikel in einer flüssigen Schmelze betreffend chemischer Wechselwirkungen und der Bildung von Agglomerationen zu untersuchen.
- Die Pulvermischung wird aufgrund fehlender Anlagentechnik vor bzw. während dem Erschmelzen nicht kompaktiert oder evakuiert. Es kommt dadurch zu einem erhöhten Auftreten von Porositäten. Der Vorgang an sich wird später in dieser Arbeit gezeigt.

7.4.1 Verwendete Materialien

Zu Beginn dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Auswahl geeigneter keramischer Werkstoffe für die Herstellung von Stahl-Keramik-Verbundwerkstoffen durchgeführt. Basierend auf den vorgegebenen Randbedingungen aus **Kapitel 7.1** wurden möglichst runde keramische Partikel mit einem mittleren Durchmesser kleiner 10 µm, über die Firma ABCR (als Vertreter von H.C.Starck), angeschafft. In weiterer Folge werden die in dieser

Arbeit verwendeten keramischen Partikel betreffend ihrer Größe (**Tabelle 29**) und Geometrie (**Abbildung 26**) dargestellt. Da nur d_{50} - Werte in den Spezifikationen enthalten sind kann hier keine genaue Größenverteilung festgehalten werden. Die Größenangabe „mesh“ gibt hier eine Information über die Maschenweite des verwendeten Siebs (-325 mesh bedeutet in etwa $d < 44 \mu\text{m}$).

Tabelle 29: Daten der keramischen Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie (lt. REM)
Al_2O_3	-	5.0 - 7.0	-	-325 mesh	99.3%	Plattenförmig
MgO	-	-	-	-325 mesh	99.5%	Eckig, fein
SiO_2	-	-	-	3.0 μm	98%	Eckig, grob
ZrO_2	-	-	-	-325 mesh	99%	Eckig, grob
Cr_2O_3	-	-	-	-325 mesh	98%	Eckig, fein
TiB_2	-	3.5 - 6.0	-	-	98.9%	Eckig
TiC	-	1.0 - 3.0	-	-	99%	Eckig, fein
BN	-	4.0 - 7.5	-	-	99%	Plattenförmig
AlN	-	7.0 - 11.0	-	-	99%	Eckig, fein

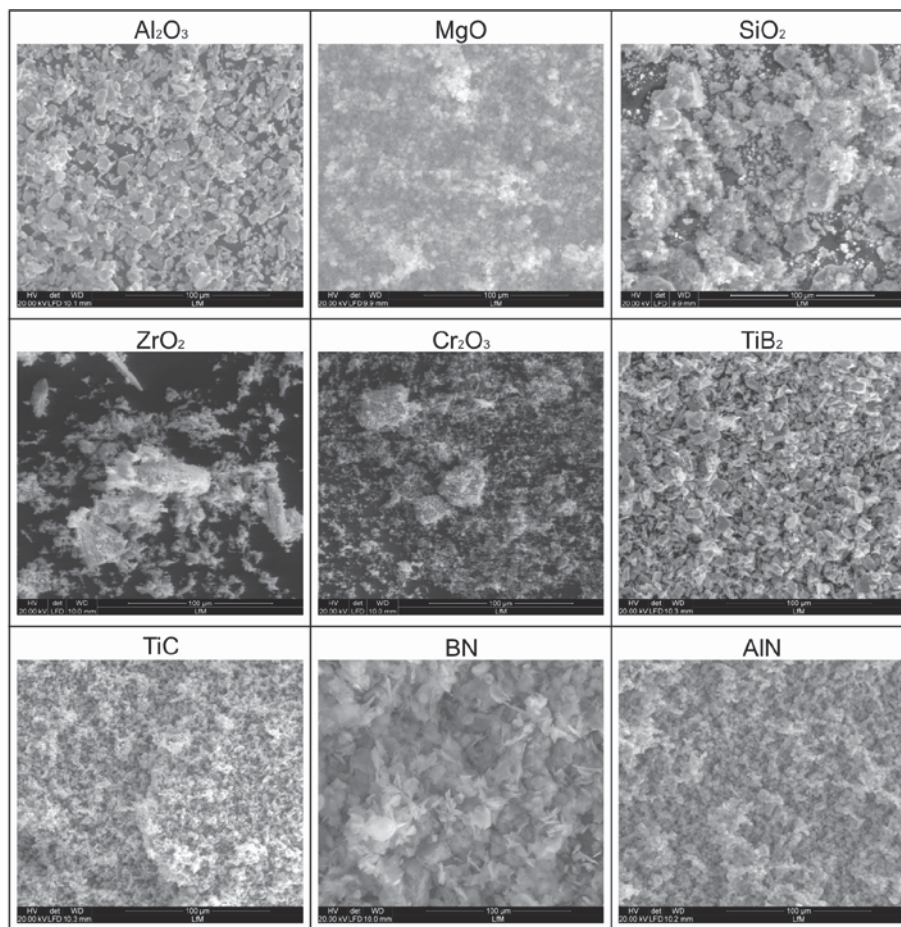


Abbildung 26: REM-Aufnahmen der angeschafften keramischen Pulver.

Als Matrix wurde möglichst reines Eisenpulver der Firma Alfa Aesar angeschafft. Die Spezifikationen sind in **Tabelle 30** angegeben.

Tabelle 30: Kennwerte des Eisenpulvers (Matrix-Metall).

Fe [%]	C [%]	d ₅₀ [µm]	Reinheit	Kommentar
99.6-99.7	0.03-0.07	5.0 - 6.0	99.9+% (metal basis)	Graues Pulver

7.4.2 Probenherstellung PM-MMC's

Das Einbringen der Keramiken von außen in eine flüssige Matrix (exogener Weg) konnte aufgrund fehlender Anlagentechnik nicht durchgeführt werden. Um das Verhalten der Keramiken in der Schmelze dennoch beurteilen zu können, wurden Pulvermischungen in entsprechenden Volumenanteilen an den jeweiligen Keramiken hergestellt und an einem Tammann-Ofen am LfM erschmolzen. Ein Querschnitt des Ofens mit dem speziell konzipierten Versuchsaufbau ist in **Abbildung 27** dargestellt. Ein typischer Temperaturverlauf für die Herstellung der Verbunde in dieser Arbeit ist in **Abbildung 28** gegeben.

Bei einem Tammann-Ofen handelt es sich um einen elektrischen Hochtemperatur-Ofen, der mittels Widerstandsheizung mit bis zu 2000°C betrieben werden kann. Die für den Betrieb notwendigen Heiz- und Schutzrohre aus Kohlenstoff führen durch die Reaktion des Restsauerstoffs aus dem Inertgas (Argon 5.0) zu extrem geringem Restsauerstoffgehalt (0,001 ppm) im Ofengefäß. Aufgrund der Baugröße des Ofens lassen sich Versuchslegierungen mit bis zu 500g herstellen. Ebenso ist eine Behandlung der Schmelze (Desoxidation, Schlacken, Legierungszugabe) sowie eine Probennahme möglich. In dieser Arbeit konnte aufgrund der Verwendung von Pulvermischungen, und dem Fehlen einer vorhergehenden Kompaktierung oder Evakuierung, ein maximales Probengewicht von lediglich 200g hergestellt werden.

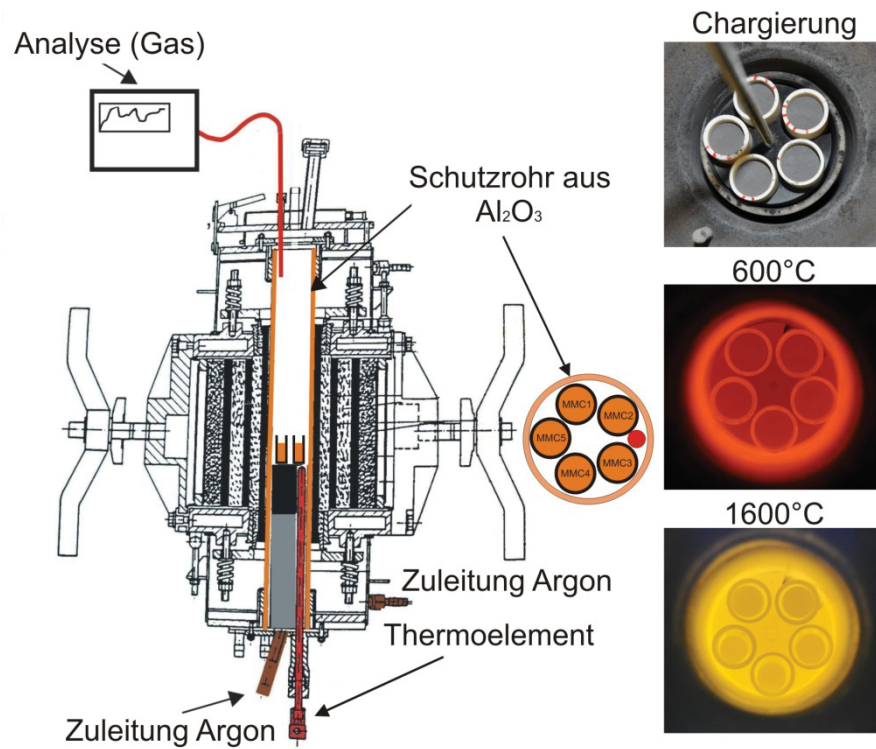


Abbildung 27: links: Versuchsanordnung zur Herstellung der Verbunde; rechts: Aufnahmen der Chargierung und des Aufheizens auf 1600°C.

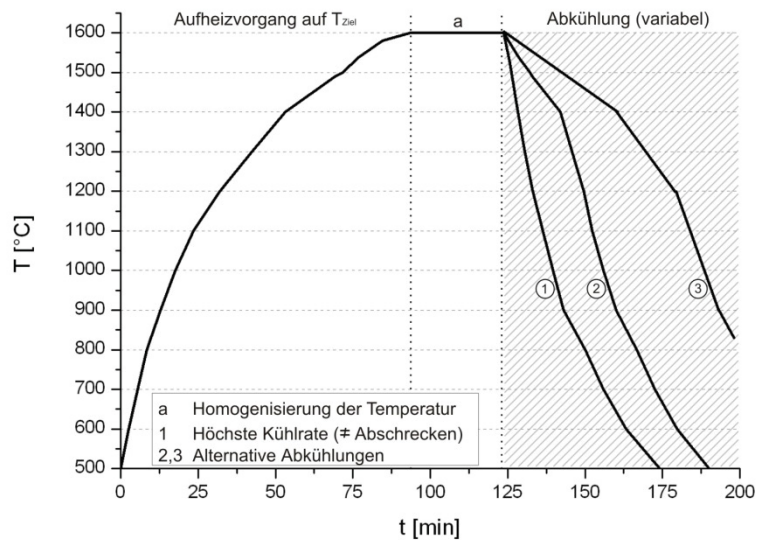


Abbildung 28: Temperaturverlauf für die Herstellung der Verbunde in dieser Arbeit.

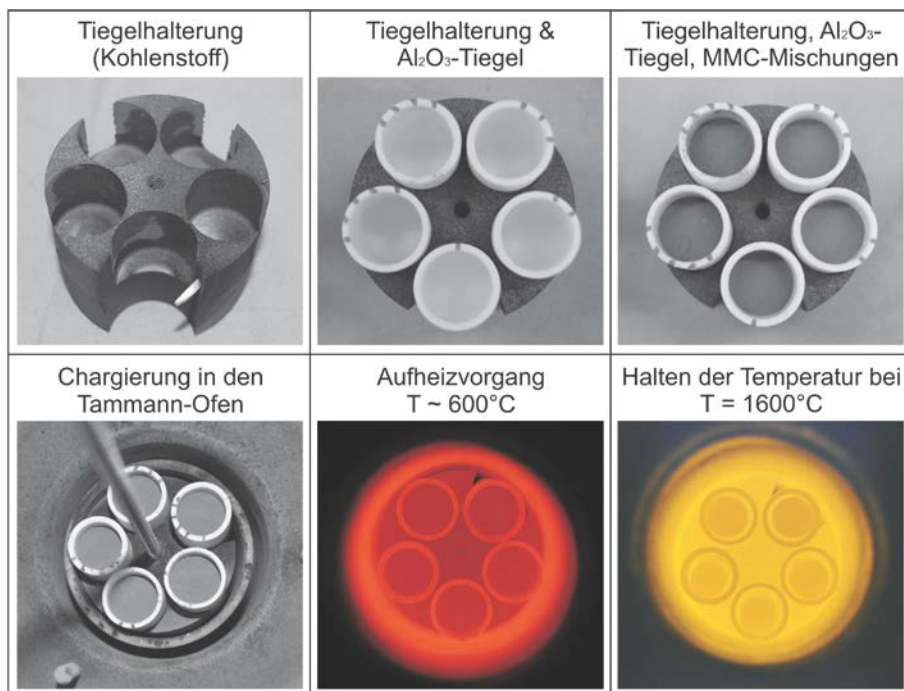


Abbildung 29: Konzept der Chargierung der MMC-Proben für den Tammann-Ofen.

Um die Anzahl an Proben pro Aufheizvorgang zu erhöhen wurden mehrere kleinere Tiegel aus Aluminiumoxid (99.7%, dicht) der Firma GTS (Gieß-Technische Sonderkeramik GmbH & Co.KG) chargiert. **Abbildung 29** zeigt die speziell konzipierte Halterung zur gleichzeitigen Erschmelzung von bis zu 5 MMC-Proben im Tammann-Ofen. Die damit erhaltenen Proben können bis zu maximal 20g wiegen.

7.5 Metallographische Probenpräparation

Da in den Laborversuchen, wie in **Abbildung 29** bereits gezeigt, kleine runde Tiegel mit einem (Außen-)Durchmesser von etwa 20 mm verwendet wurden, ergab sich nach dem Abkühlen eine annähernd zylindrische Probengeometrie. Die Aufbereitung der Proben zu einem metallographischen Schliff ist mit den jeweiligen Einzelschritten in **Abbildung 30** dargestellt. Die Proben werden entlang der Zentrumsachse in 2 Hälften geteilt (Präzisionstrennmaschine ATM Brillant 221) und über eine Warmeinbettpresse (ATM Opal 450) für das Schleifen und Polieren vorbereitet. Sowohl das Zerschneiden der Probe als auch das Schleifen erfolgt aufgrund der hohen Härte der Keramiken mittels Diamant- oder CBN-Scheiben (kubisches Bornitrid, CBN). Die Details sind **Abbildung 30** zu entnehmen.

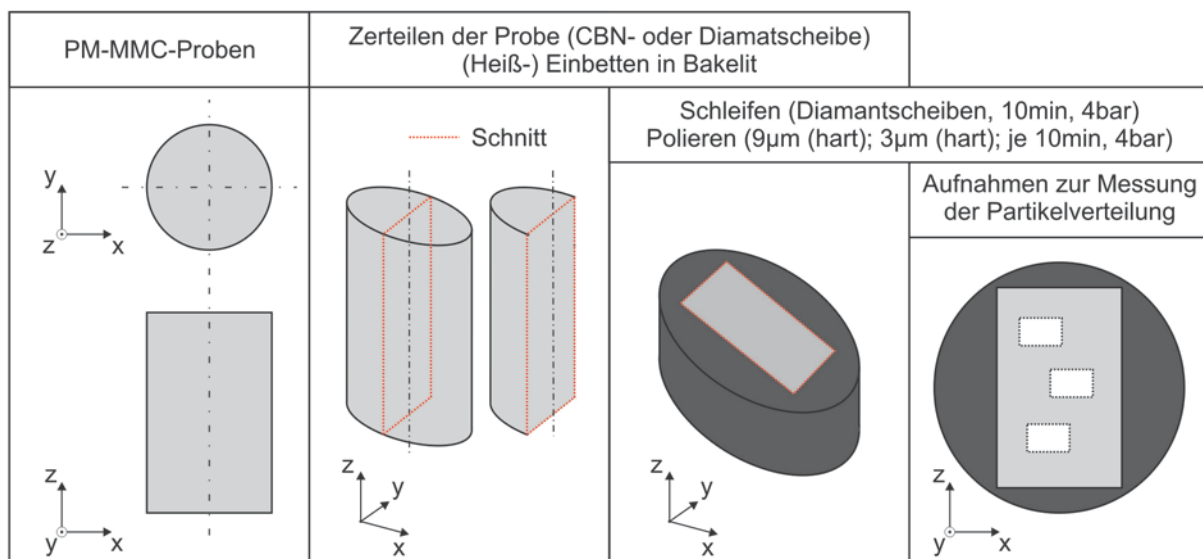


Abbildung 30: Prinzip der metallographischen Probenpräparation.

Nach dem Polieren werden jeweils 3 Einzelbilder (für die Berechnung des Mittelwertes inkl. Standardabweichung) zur Bestimmung der Partikelverteilung in dem Verbundwerkstoff über ein Lichtmikroskop (Polyvar Pol) aufgenommen. Um einen Überblick über die Homogenität der Probe im gesamten Querschnitt zu erhalten werden zuvor auf einem weiteren Lichtmikroskop (Nikon MM 40), entsprechend einem vordefinierten Raster, automatisiert Einzelaufnahmen der gesamten Schlieffläche genommen und zu einem Gesamtbild zusammengefügt.

Es ist bereits aus den vorherigen Kapiteln bekannt, dass es während der Herstellung von Verbundwerkstoffen und bei Schmelzen im SSS zu Seigerungserscheinungen bzw. zur Trennung Fest-Flüssig kommen kann. So konnten auch bei diesen Laborversuchen, wie es später im Ergebnisteil auch gezeigt wird, Seigerungen, Agglomerationsbildungen und Bereiche mit unterschiedlichen Partikelverteilungen gefunden werden. Die zuvor erwähnten 3 Einzelbilder zur Auswertung der Dispersion wurden jeweils in dem Bereich aufgenommen, der den größten Flächenanteil des Schliffes einnimmt.

7.6 Bestimmung der Partikeldispersion

Die Bestimmung der Verteilung der keramischen Partikel in der Matrix erfolgt über eine optische Bildanalyse (Clemex Vision 4.0) der zuvor aufgenommenen 3 Einzelbilder. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen kann über die Einstellung eines Grauwertes der Kontrast

zwischen Matrix und Keramik zur Auszählung der vorhandenen Partikel bzw. Poren ausgenutzt werden. Als wesentliches Kriterium für die Bestimmung der Dispersion gilt:

- Alle Bilder müssen mit denselben Einstellungen am Mikroskop aufgenommen werden (Vergrößerung, Helligkeit, Kontrast, ...)
- Die Einstellung des Grauwerts für einen besseren Kontrast zwischen Matrix und Keramik muss für alle Aufnahmen eines Schliffes gleich gewählt werden.

Wurden die vorhergehenden Punkte eingehalten, kann eine automatisierte Vermessung der keramischen Partikel über die Software gestartet werden. Hierbei werden die keramischen Partikel entsprechend dem Grauwert mit einer zuvor definierten Farbe eingefärbt. Die somit entstehenden farbigen Flächen werden vermessen und dieser Wert zu einem äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) umgerechnet. Die Ausgabe der gewünschten Werte erfolgt in Tabellenform, wobei in dieser Arbeit folgende Einstellungen gewählt wurden:

- Poren werden zur Partikel- bzw. Agglomerationsfläche gerechnet. Dies erfolgt unter der Annahme, dass sich aufgrund der schlechten Benetzung der Keramiken mit der Matrix primär Poren an den Partikeln oder Agglomerationen bilden. Während der späteren Probenpräparation (Trennen, Schleifen, Polieren) besteht die Möglichkeit, dass die keramischen Partikel aus den Agglomerationen, aber auch aus Poren mit sich darin befindenden Partikeln, entfernt bzw. „ausgewaschen“ werden.
- Es werden nur der ECD und die entsprechende Fläche der Partikel ausgelesen.
- Alle Werte mit einem ECD kleiner als 1 μm fließen nicht in die Auswertung mit ein, da durch die Auflösung in der Lichtmikroskopie unterhalb dieses Wertes ein keramischer Partikel nicht mehr klar als solcher identifiziert werden kann.

Anhand von Proben mit 10 Vol.-% Keramik soll in **Abbildung 31** das Verhalten der Partikel und deren Geometrie gezeigt werden. Die eingezeichneten Kreise sollen Beispiele der Anordnungen der Partikel in der Matrix bei 10 Vol.-% Keramik zeigen, welche unterteilt werden können in:

- Einzelne Partikel, die komplett vom Matrixmetall umschlossen sind (durchgezogene Linie).
- Einzelne bzw. wenige Partikel, welche zum Teil gemeinsam mit einer Pore zu finden sind und somit nicht gänzlich vom Matrixmetall benetzt sind (punktierte Linie).
- Agglomerationen von Partikeln, die immer in Kombination mit Poren auftreten und eine große Fläche einnehmen (strichlierte Linie).

- Schleifrückstände (Matrixmetall) aus der Metallographie, die durch die Probenpräparation in die Vertiefungen von Poren gedrückt wurden und nicht vermieden werden können (Quadrat, durchgezogene Linie).

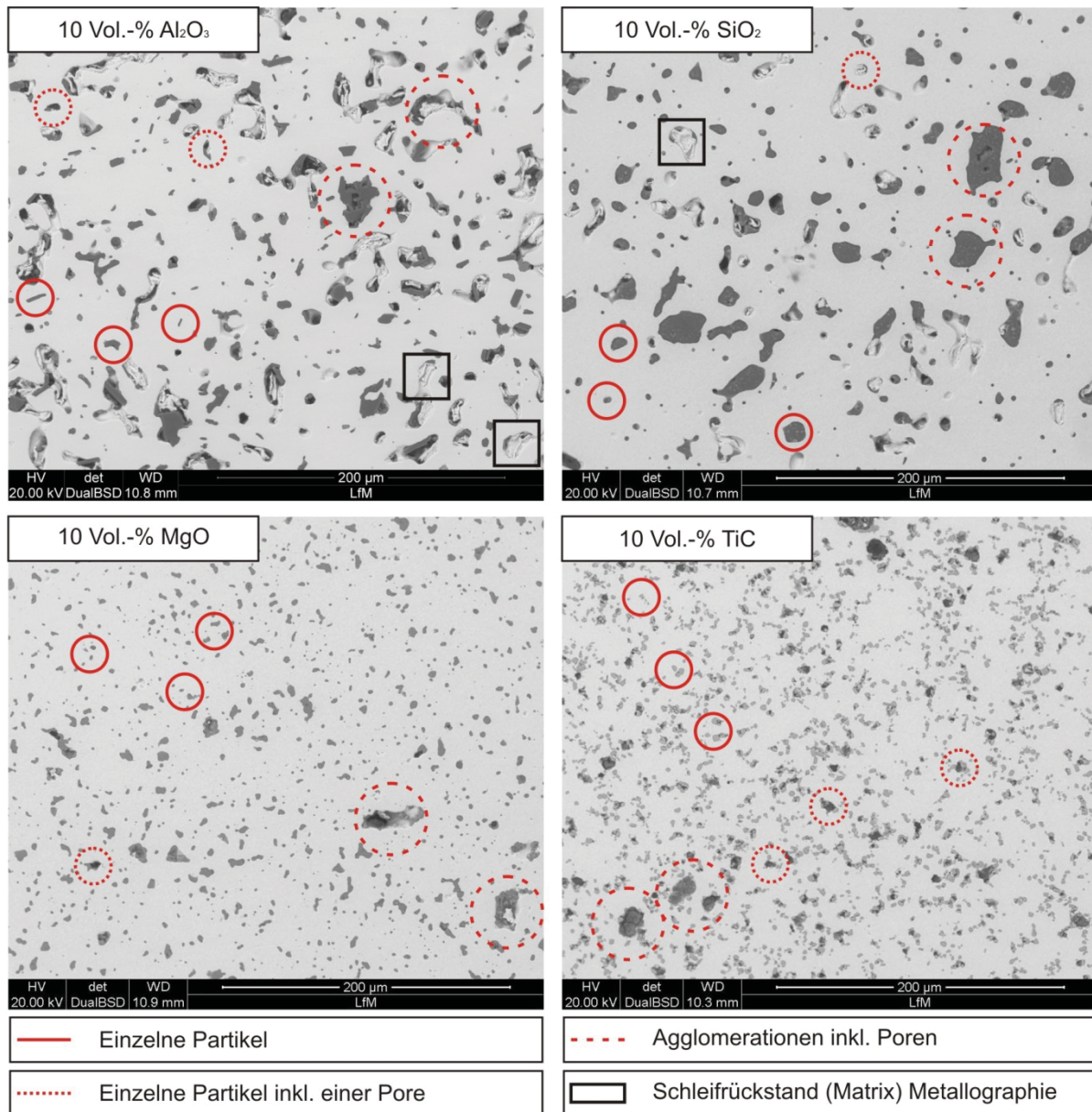


Abbildung 31: Vergleich der Geometrien der keramischen Partikel in der Matrix, Agglomerations-Verhalten und Porenaufkommen.

Für Al₂O₃ zeigt sich sehr gut die Übereinstimmung der gefundenen Partikelgeometrie (Plättchen) mit den zuvor gezeigten REM-Aufnahmen der Keramikpulver aus **Abbildung 26**. Bei SiO₂ finden sich sphärische bis runde Partikel in der Matrix, sowohl vereinzelt als auch als Agglomerationen. Sowohl bei Al₂O₃ als auch bei SiO₂ ist eine hohe Anzahl an Porositäten

zu finden, was auf eine schlechte Benetzbarkeit mit der Matrix (entsprechend **Abbildung 22** aus **Kapitel 5**) zurückgeführt werden kann. Für Verbunde mit MgO und TiC findet sich eine homogene Verteilung kleiner runder oder eckiger Partikel mit einer geringen Anzahl an Poren bzw. Agglomerationen.

Um die Qualität der Dispersion der Partikel beurteilen zu können wurde auf eine Einteilung in 2 Klassen getroffen. Da die Verbundwerkstoffe nur Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 10 μm enthalten sollen, wurde diese Größe als Grenzwert zwischen den Klassen gesetzt. Somit sind die später dargestellten Ergebnisse in den Diagrammen folgendermaßen zu interpretieren:

- Die Anzahl an Partikel mit einem ECD zwischen 1 μm und 10 μm soll möglichst hoch sein. Damit soll auch die Fläche, die alle diese Partikel in Summe auf der vermessenen Fläche einnehmen, ebenfalls einen hohen Wert einnehmen. Dies soll anhand der Fälle (A), (B) und (C) in **Abbildung 32** dargestellt werden.
- Alle Partikel, oder auch Agglomerationen von einzelnen Partikeln, mit einem ECD größer als 10 μm werden als schädigend für das Produkt gesehen. Hierbei sind Szenario (A) und (B) aus **Abbildung 32** für den Werkstoff als am besten zu interpretieren.
 - Der Anteil der Fläche der Agglomerationen > 10 μm soll möglichst klein sein. Die Anzahl dieser Agglomerationen soll dagegen möglichst hoch sein, um die durchschnittliche Größe dieser Defekte möglichst gering zu halten. Dies ist in den Fällen (B) und (C) zu erkennen.
- Im Fall (D) sind die Anzahl der Partikel kleiner 10 μm und der daraus resultierende Flächenanteil sehr gering. Zwar ist auch die Anzahl an Agglomerationen (bzw. Partikel mit einem ECD größer 10 μm) gering, der Flächenanteil ist jedoch hoch, womit auf wenige große Partikel rückgeschlossen werden kann.
- Szenario (E) ist der „worst case“ des Verbundes. Hierbei sind keine Partikel mit einem ECD kleiner 10 μm vorhanden und die Schlifffläche ist nur mit Agglomerationen belegt. Der Flächenanteil, den Partikel mit einem ECD größer als 10 μm einnehmen, kann sogar erheblich größere Werte als theoretisch möglich einnehmen, da in diesen Agglomerationen auch Matrixmetall eingeschlossen sein kann oder aber auch vermehrt Poren anzufinden sind.

Aus den soeben angeführten Beispielen resultiert das anzustrebende Szenario (F) aus **Abbildung 32**, welches im Idealfall zu einer homogenen Verteilung von Partikeln mit einem ECD kleiner 10 μm führt, und damit zu Fall (A) aus **Abbildung 32**.

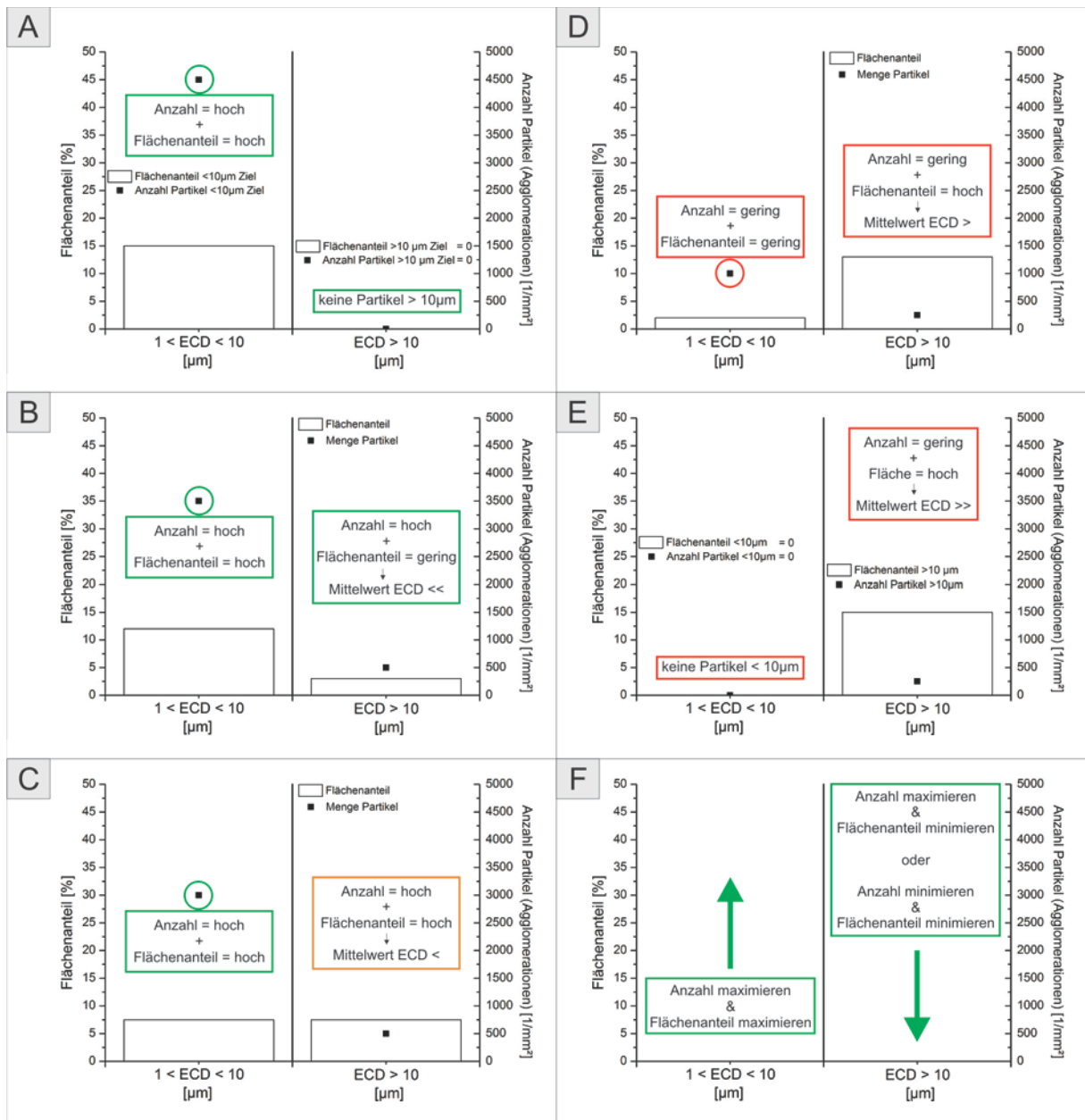


Abbildung 32: Wertung und Beurteilung der Dispersion.

8 Ergebnisse

In diesem Kapitel wird auf die Dispersion der Keramiken in den jeweiligen Verbundwerkstoffen mit variierendem Volumenanteil eingegangen. Um die Anzahl an Proben gering zu halten wurde zu Beginn der Versuche der maximal anzustrebende Anteil von 20 Vol.-% untersucht. Im Verlauf der weiteren Versuche bezüglich der Verbesserung der Dispersion wurden noch Verbunde mit 10 Vol.-% und 5 Vol.-% keramischer Partikel hergestellt. **Abbildung 33** soll schematisch die 3 unterschiedlichen Szenarien für die Wechselwirkung der Keramiken mit der Matrix anhand der Endgeometrie darstellen.

Zu Beginn der Versuche befindet sich die Pulvermischung (Eisen-Keramik) in einer losen Schüttung in einem Tiegel aus Aluminiumoxid. Während dem Aufheizen der Proben im Tammann-Ofen kommt es zu einer ersten Kontraktion der Pulvermischung durch Sintervorgänge. Diese Schrumpfung konnte für alle untersuchten Mischungen beobachtet werden. Ab dem ersten Auftreten einer flüssigen Phase konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

Fall A:

Die Pulvermischung beginnt nicht zu fließen sondern behält dieselbe Geometrie wie nach dem Sintervorgang bei, auch wenn eine Verweilzeit von 10 Minuten auf 1600°C eingehalten wurde. Als Begleiterscheinung konnte teilweise lokales Ausfließen von flüssigem Matrixmetall aus dem Verbund beobachtet werden. Dieses Verhalten konnte bei mehreren Keramiken in unterschiedlichen Volumenanteilen beobachtet werden, siehe auch **Abbildung 33**.

Fall B:

Die Pulvermischung behält die Geometrie nach dem Sintervorgang nicht bei, beginnt oberhalb der Liquidustemperatur zu fließen und bildet so die Innengeometrie des Tiegels nach. Auch hier kann teilweise eine Trennung von flüssigem Matrixmetall vom Verbund beobachtet werden, jedoch bleibt der Großteil der Probe homogen. Es kommt zu keiner kompletten Trennung der festen von der flüssigen Phase. Keramiken, welche ein solches Verhalten bei den entsprechenden Volumenanteilen aufweisen, sind in **Abbildung 33** aufgezählt.

Fall C:

Es kommt zu einer kompletten Trennung der festen von der flüssigen Phase und zu keiner Bildung eines Verbundwerkstoffs. Die keramische Phase scheidet sich als Schlacke (TiO_2 , CaO) oder als Pulver (BN) an der Oberfläche ab.

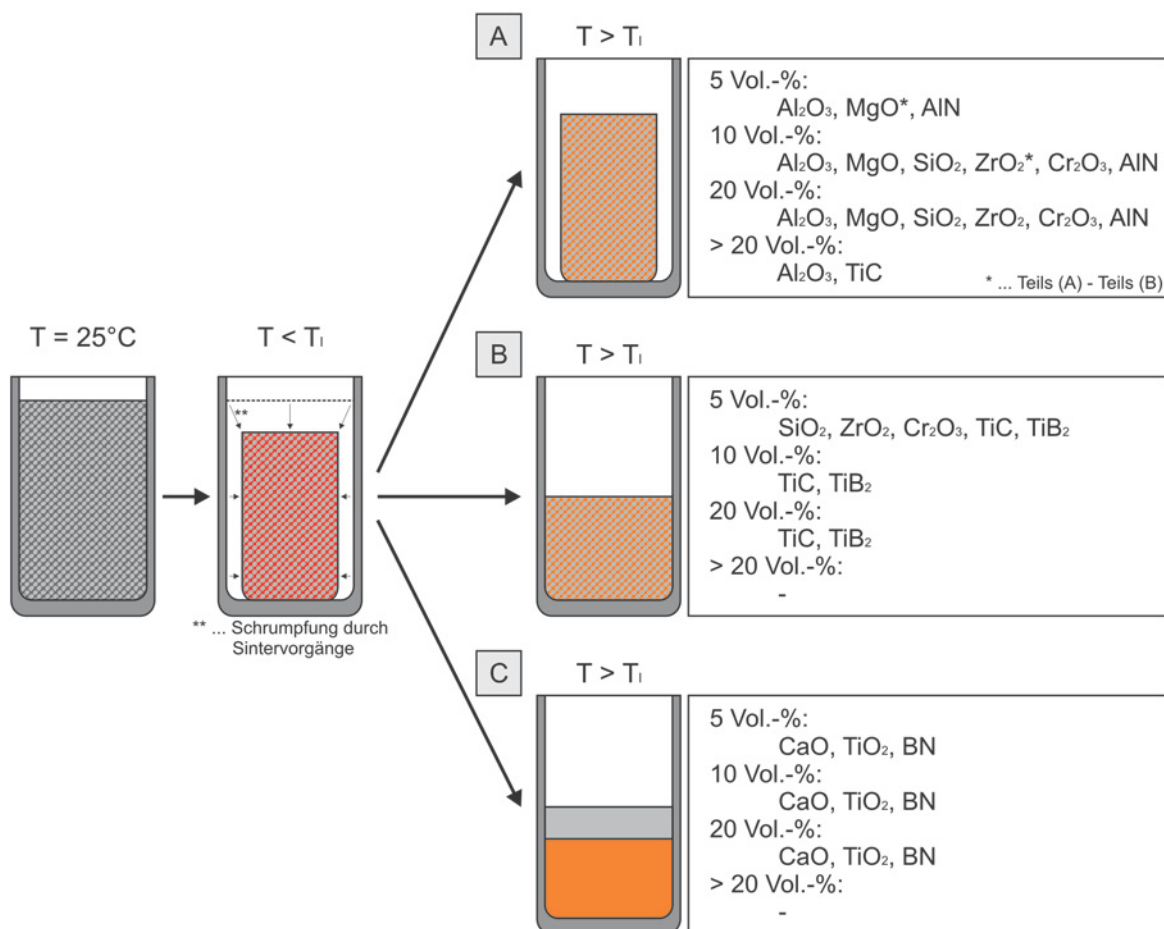


Abbildung 33: Schema für die Wechselwirkung der jeweiligen Keramiken mit der flüssigen Matrix basierend auf der Endgeometrien der PM-MMC's.

Fall (C) aus **Abbildung 33** zeigt, dass mit den Keramiken CaO, TiO₂ und BN über einen schmelzmetallurgischen Weg kein Verbundwerkstoff erzeugt werden kann. Die Verwendung von AlN führt aufgrund einer leichten Reaktivität mit der Schmelze zur Bildung von gasförmigem Stickstoff (FactSage 6.2) und damit zu einem erhöhten Auftreten von Porositäten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden diese 4 Keramiken nicht weiter im Detail untersucht.

Die verbleibenden Keramiken lassen sich grundsätzlich in reaktive und nicht-reaktive (bzw. wenig-reaktive) Keramiken unterteilen. Alle untersuchten Oxide können als nicht-reaktive Keramiken angesehen werden, wogegen TiC und TiB₂ als reaktive Keramiken klassifiziert werden. In weiterer Folge werden zuerst die Ergebnisse von Verbunden mit oxidischen Keramiken, danach zum Vergleich Verbunde mit TiC und TiB₂ erläutert.

Da bei Verbunden mit TiC und TiB₂ unterschiedlich große Anteile dieser Keramiken in der Matrix gelöst und während der Erstarrung wieder ausgeschieden werden, dies aber zu einer Veränderung der Matrix führt, wurden weitere Untersuchungen bezüglich der Verbesserung der Dispersion auf oxidische Verbunde eingeschränkt.

8.1 Verhalten von oxidischen Keramiken in den PM-MMC's

In diesem Abschnitt sollen einerseits die Unterschiede der einzelnen oxidischen Keramiken bei variierenden Volumenanteilen dargestellt, andererseits die oxidischen Keramiken untereinander verglichen werden.

Oxidische Keramiken führen entsprechend den Ergebnissen, zuvor bereits schematisch dargestellt in **Abbildung 33**, zu einer Formstabilität meist oberhalb von 10 Vol.-%. Als Begleiterscheinungen können noch genannt werden:

- Hohe Anzahl an Porositäten, meist in Kombination mit Partikeln und/oder Agglomerationen.
- Teilweise eine lokale (Oberseite oder Unterseite der Probe) Trennung der festen von der flüssigen Phase.
- Daraus resultieren Bereiche mit unterschiedlichen Dispersionen. Der Bereich mit dem größten Anteil an der Gesamtfläche wurde für die Auswertung herangezogen.

Die zugehörigen Literaturstellen zu den Eckdaten der einzelnen Keramiken können den **Tabellen 10 - 11** in **Kapitel 3.1** entnommen werden.

8.1.1 Al₂O₃

Eine Zusammenfassung der Eckdaten für die hier verwendeten Al₂O₃ Partikel sind in **Tabelle 31** gegeben.

Tabelle 31: Eckdaten der Al₂O₃ Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d ₅₀ [µm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm ³]	Benetzungswinkel [°]
Al ₂ O ₃	5.0 - 7.0	-325 mesh	99.3%	Plattenförmig	3.9	135-144

Es konnte bereits zuvor in **Abbildung 31** gezeigt werden, dass die Geometrie der Al₂O₃-Partikel aus den REM-Aufnahmen der Pulver (Plättchen) auch im Verbund gefunden werden kann. In **Abbildung 34** ist ein Überblick über die Anordnung der Partikel in der Matrix anhand von Aufnahmen mithilfe eines Lichtmikroskops gegeben. Die Ergebnisse der Auszählung für die Ermittlung der Partikeldispersion sind zu **Abbildung 35** entnehmen. Folgende Punkte können bezüglich dem Verhalten der Keramik in der Matrix festgehalten werden:

- Schon ab einem Anteil von 5 Vol.-% ist ein Halten der Geometrie (Form) der Probe im Tiegel oberhalb der Liquidustemperatur zu beobachten (**Abbildung 33**).
- Die flache, plättchenförmige Geometrie der Pulver findet sich auch in den metallographischen Schlifften wieder.
- Die Partikeldispersion ist für 10 Vol.-% Al₂O₃, sowohl für einen ECD kleiner als auch größer als 10 µm, etwas besser als für 5 Vol.-%. Es finden sich wenige Agglomerationen, dafür jedoch eine hohe Anzahl an kleinen Poren in Kombination mit keramischen Partikeln, was bereits in **Abbildung 31** dargestellt wurde.
- Die Partikeldispersion verschlechtert sich erheblich bei einem Anteil von 20 Vol.-%. Die Anzahl der Partikel kleiner 10µm und der Flächenanteil nehmen stark ab, wogegen die Agglomerationen und die damit eingenommen Fläche ansteigen. Dies ist auch graphisch in **Abbildung 34** zu beobachten.
- Agglomerationen treten immer zusammen mit Poren auf, was auf die schlechte Benetzbarkeit der Keramik mit der Matrix zurückgeführt werden kann, und in guter Übereinstimmung mit der Theorie, entsprechend **Abbildung 22** aus **Kapitel 5**, ist.
- Poren ohne keramische Partikel konnten nicht gefunden werden.

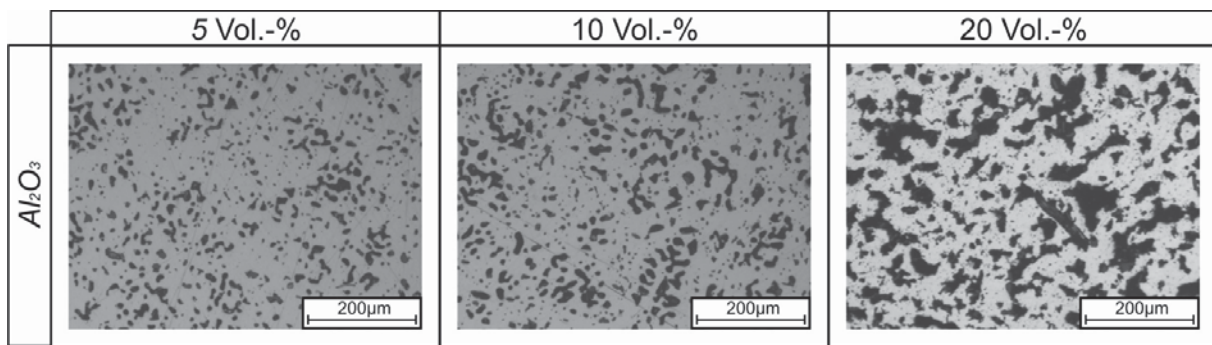


Abbildung 34: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% Al_2O_3 .

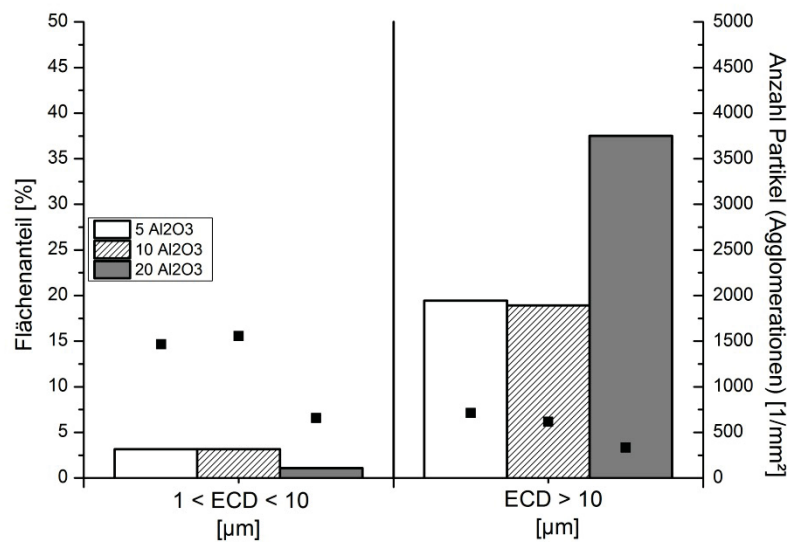


Abbildung 35: Beurteilung der Partikeldispersion von 5, 10 und 20 Vol.-% Al_2O_3 im Verbund.

Anhand dieser Ergebnisse wurden folgende Schlussfolgerungen für Al_2O_3 getroffen:

- Die mangelhafte Benetzbarkeit zwischen Keramik und Matrix führt zu Poren und Agglomerationen bei 5, 10 und 20 Vol.-%.
- Ein Anteil von 20 Vol.-% Al_2O_3 bei gleichzeitig schlechtem Benetzungsverhalten hat eine verstärkte Neigung der Partikel zur Agglomeration als Folge.

Basierend auf diesen Überlegungen wurden für 20 Vol.-% Al_2O_3 Versuche zur Verbesserung der Dispersion durchgeführt, deren Ergebnisse später in **Kapitel 8.4** dargestellt werden.

8.1.2 MgO

Selbst wenn keine definierte Größenverteilung für die Partikel aus MgO vom Hersteller zur Verfügung gestellt werden konnte, so zeigt sich an den Aufnahmen am REM (**Abbildung 26**) eine geringere Partikelgröße als bei Al₂O₃. Die Partikel selbst haben eine runde bis eckige Geometrie, die übrigen Eckdaten sind **Tabelle 32** zu entnehmen.

Tabelle 32: Eckdaten der MgO Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d ₅₀ [µm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm ³]	Benetzungswinkel [°]
MgO	-	-325 mesh	99.5%	rund bis eckig	3.4	96

Es kann schon aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen in **Abbildung 36** geschlossen werden, dass eine wesentlich feiner Verteilung der Partikel in der Matrix, im Vergleich zu den Verbunden mit Al₂O₃, vorliegt. Gleichzeitig ist eine erheblich niedrigere Anzahl an Poren bei 5 und 10 Vol.-% zu erkennen.

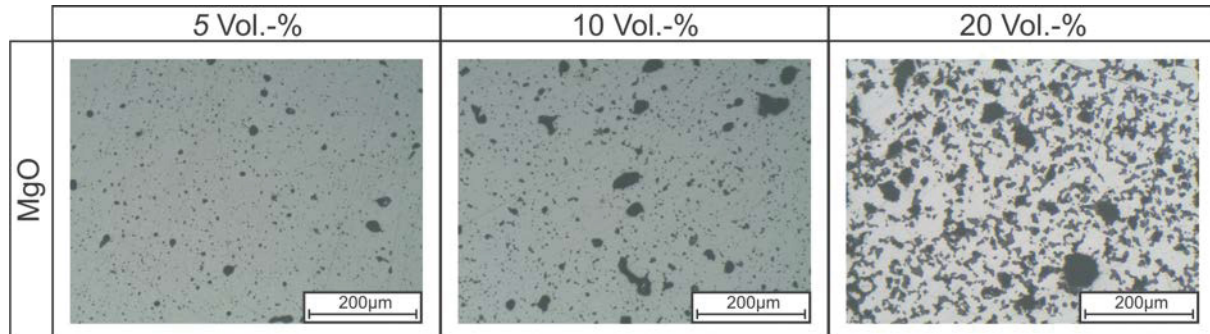


Abbildung 36: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% MgO.

Die Ergebnisse zusammengefasst sind wie folgt:

- Ein Halten der Geometrie (Form) der Probe im Tiegel oberhalb der Liquidustemperatur ist bei einem Anteil von 10 Vol.-% und darüber zu beobachten (**Abbildung 33**). Es konnte bei MgO eine erhöhte Neigung zur Trennung der festen von der flüssigen Phase beobachtet werden.
- Entsprechend der Aufnahmen des keramischen Pulvers im REM zeigt sich auch in der Matrix eine gute Verteilung von nahezu runden Partikeln.
- Die Partikeldispersion für 5 und 10 Vol.-% MgO ist erheblich besser als für die gleichen Anteile von Al₂O₃ im Verbund.

- Auch wenn die Anzahl an Partikeln mit einem ECD kleiner 10 μm bei Erhöhung von 5 auf 10 Vol.-% noch ansteigt, so zeigt sich bereits hier eine Steigerung der Anzahl an Agglomerationen und Poren.
- Wie es zuvor schon bei 20 Vol.-% Al_2O_3 zu beobachten war verschlechtert sich auch bei MgO die Partikeldispersion bei einem Anteil von 20 Vol.-% (**Abbildung 37**). Im direkten Vergleich mit Al_2O_3 zeigt sich jedoch allgemein eine bessere Verteilung bei MgO, sowohl bei einem Anteil von 5 und 10 Vol.-%, als auch bei 20 Vol.-%.

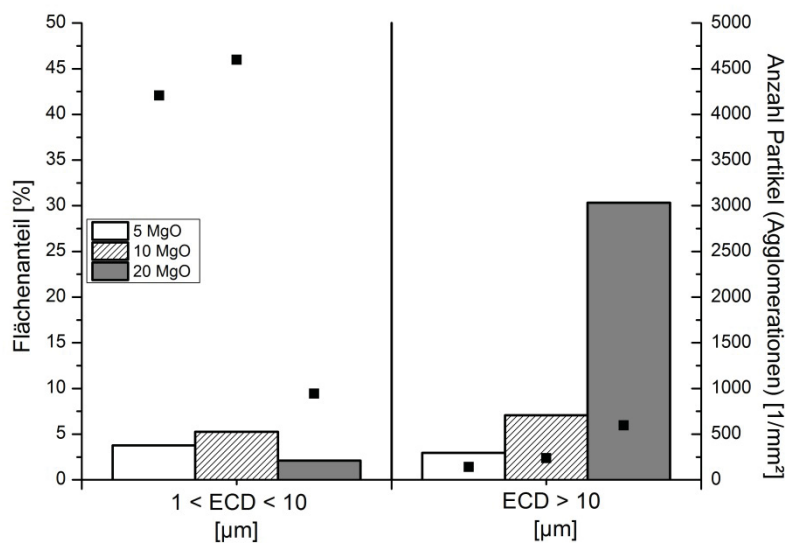


Abbildung 37: Beurteilung der Partikeldispersion von 5, 10 und 20 Vol.-% MgO im Verbund.

Für MgO können zusammenfassend folgende Punkte genannt werden:

- Auch wenn keine definierte Größenverteilung der gelieferten MgO Partikel vorliegt, so scheint sich eine geringe Partikelgröße, optisch in **Abbildung 26** zu erkennen, auch in der Auswertung der Dispersion wiederzuspiegeln. Ein weiterer Grund für die gute Verteilung könnte auch in der besseren Benetzbarkeit von MgO durch die Matrix zu finden sein.
- Auch wenn die Benetzbarkeit von MgO Kontaktwinkelmessungen (Literatur) zur Folge besser als die von Al_2O_3 ist, so zeigt sich dennoch bei einem Anteil von 20 Vol.-% eine verstärkte Neigung zur Agglomeration.

8.1.3 SiO₂

Die Verwendung von SiO₂ zur Herstellung eines Verbundes mit geringerer Dichte als Stahl ist aufgrund der sehr niedrigen Dichte des SiO₂ naheliegend, auch wenn durch den kleinen E-Modul (~ 70 GPa) die Steifigkeit des Werkstoffs sogar reduziert wird. Anhand der Aufnahmen in **Abbildung 26** zeigt sich eine eckige Geometrie der Partikel und eine gröbere Körnung als bei MgO und Al₂O₃, obwohl die Größe laut Hersteller bei etwa 3 µm liegt (**Tabelle 33**).

Tabelle 33: Eckdaten der SiO₂ Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d ₅₀ [µm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm ³]	Benetzungswinkel [°]
SiO ₂	-	3.0 µm	98%	eckig	2.4	110-115

In **Abbildung 38** sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Verbunde mit SiO₂ dargestellt. Anhand dieser metallographischen Schlitte und der Verteilungsmessung (**Abbildung 39**) der Partikel kann hier zusammengefasst werden:

- Eine Formstabilität der Probe im Tiegel oberhalb der Liquidustemperatur ist bei einem Anteil von 10 Vol.-% und darüber zu beobachten (**Abbildung 33**). Bei 10 Vol.-% SiO₂ und darüber konnte, anders als bei 5 Vol.-%, keine Trennung der festen von der flüssigen Phase beobachtet werden.
- Die Geometrie der Partikel in der Matrix ist überwiegend sphärisch bzw. rund.
- Die Partikeldispersion für alle untersuchten Volumenanteile an SiO₂ liegt zwischen den Ergebnissen von Al₂O₃ und MgO. Ein direkter Vergleich folgt in der Zusammenfassung dieses Abschnitts.
- Aus den Aufnahmen in **Abbildung 31** und der Auswertung der Partikelverteilung zeigt sich eine etwas geringere Anzahl an Poren bzw. Agglomerationen als bei Al₂O₃.
- Die Agglomerationen von SiO₂ Partikeln können jedoch nicht eindeutig als solche identifiziert werden, da keine klare Grenze zwischen den ehemaligen einzelnen Partikeln erkannt werden kann. Basierend auf den Aufnahmen des Partikelpulvers in **Abbildung 26** könnten die hier erfassten Agglomerationen bereits durch den Lieferzustand des Pulvers bedingt vorhanden sein.
- Es zeigt sich auch bei 20 Vol.-% SiO₂, wie schon zuvor bei Al₂O₃ und MgO, eine verschlechterte Partikeldispersion im Vergleich zu niedrigeren Volumenanteilen.

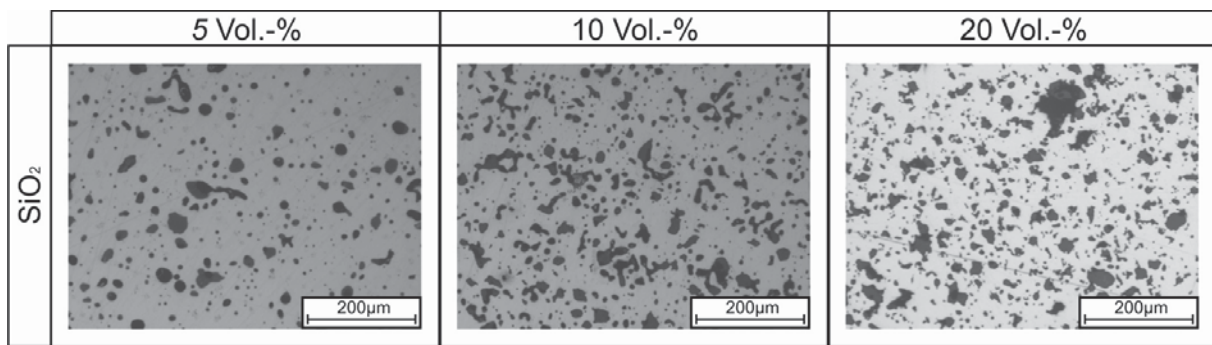


Abbildung 38: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% SiO₂.

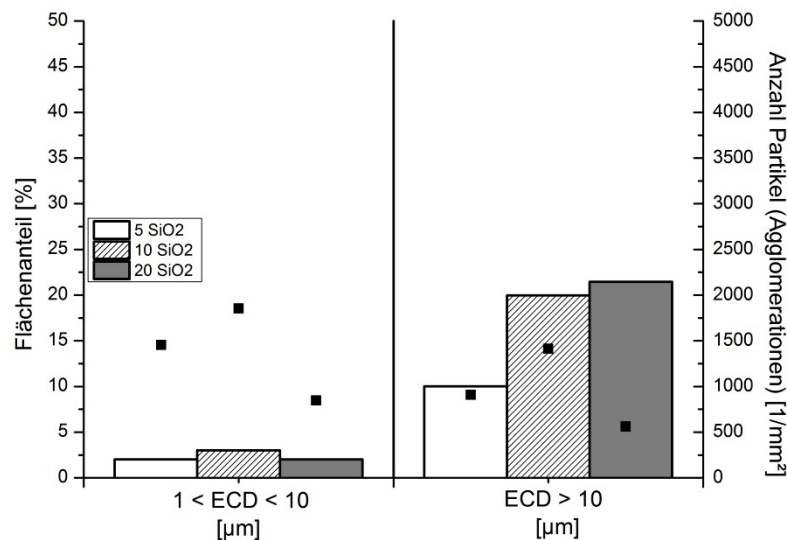


Abbildung 39: Beurteilung der Partikeldispersion von 5, 10 und 20 Vol.-% SiO₂ im Verbund.

Vergleicht man die Anzahl der Partikel mit einem ECD < 10 µm mit der zugehörigen Fläche, dann zeigt sich sowohl bei 5 als auch bei 10 Vol.-% eine sehr niedrige, durchschnittliche Partikelgröße (Fläche dividiert durch Anzahl; siehe auch **Abbildung 32**). Dasselbe gilt auch für die Werte oberhalb von 10 µm. Allgemein lässt sich für Verbunde mit SiO₂ somit folgendes festhalten:

- Die geringere Tendenz zur Agglomeration als bei Al₂O₃ und die etwas niedrigere Porenanzahl könnte auf eine bessere Benetzbarkeit des SiO₂ zurückzuführen sein.
- Zeigen die Ergebnisse für 5 und 10 Vol.-% SiO₂ eine gute Dispersion und eine geringe durchschnittliche Partikelgröße, so ist die Verteilung bei 20 Vol.-% wie schon bei MgO und Al₂O₃ abermals schlechter.

8.1.4 ZrO₂

ZrO₂ wurde im Auswahlprozess in **Kapitel 3** wie auch Cr₂O₃ als optionale Keramik für Verbunde mit Stahl definiert. Nach den ersten Versuchen über das abgewandelte pulvermetallurgische Konzept, aus denen vor allem Oxide als taugliche verstärkende Phasen hervorgingen, wurden ZrO₂ Partikeln mit den Spezifikationen entsprechend **Tabelle 34** angeschafft. Die Dispersion der Partikel ist anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen in **Abbildung 40** dargestellt. Die Ergebnisse der Partikelverteilung sind **Abbildung 41** zu entnehmen.

Tabelle 34: Eckdaten der ZrO₂ Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d ₅₀ [µm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm ³]	Benetzungswinkel [°]
ZrO ₂	-	-325 mesh	99%	eckig	5.9	119-122

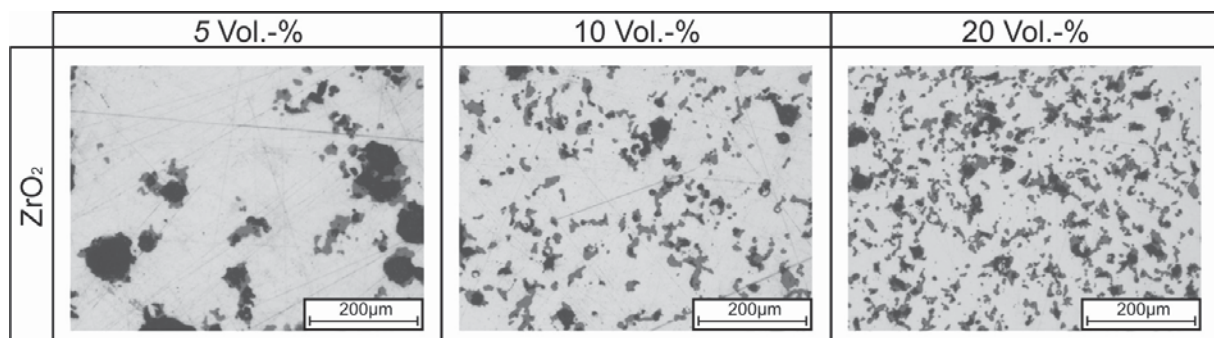


Abbildung 40: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% ZrO₂.

Für Stahl-ZrO₂ Verbunde folgen aus den Ergebnissen:

- Ein Halten der Geometrie (Form) der Probe im Tiegel oberhalb der Liquidustemperatur konnte erst bei einem Anteil von 20 Vol.-% beobachtet werden. Da bei 10 Vol.-% bereits eine Tendenz zur Stabilisierung der Form erkennbar ist, dürfte sich der kritische Anteil an Keramik zwischen 10 und 20 Vol.-% befinden.
- Die Partikel liegen in der Matrix meist als Agglomerationen mit sphärischer bis nahezu runder Geometrie vor.
- Anders als bei den bisher untersuchten Keramiken zeigt sich bei ZrO₂ ein ständiger Anstieg der Werte für den Flächenanteil und die Anzahl der Partikel, sowohl für Partikel mit einem ECD < 10 µm als auch darüber, wenn der Anteil von 5 auf 10 und 20 Vol.-% erhöht wird.

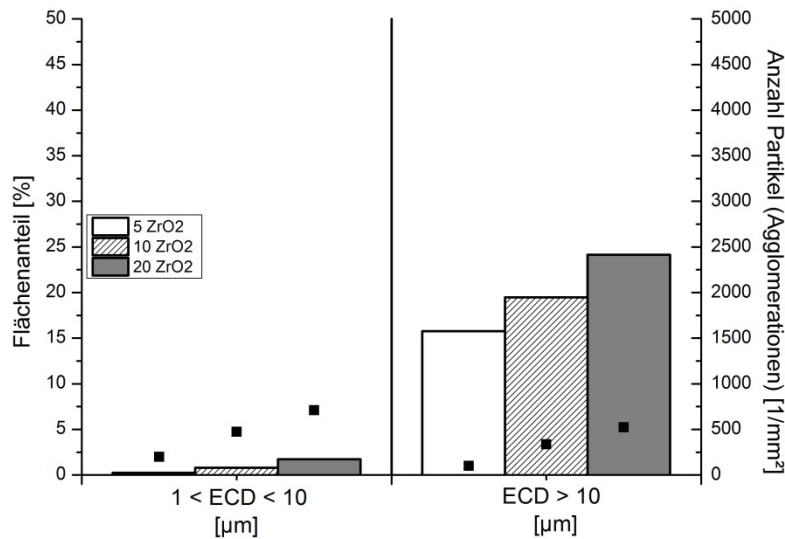


Abbildung 41: Beurteilung der Partikeldispersion von 5, 10 und 20 Vol.-% ZrO₂ im Verbund.

Bereits bei 5 Vol.-% ZrO₂ in der Matrix finden sich wenige, dafür aber große Agglomerationen bzw. Poren. Eine Erhöhung des Volumenanteils hat keine wesentliche Verbesserung dieses Verhaltens zur Folge. Bei 20 Vol.-% finden sich zwar mehr vereinzelte Partikel, ein Großteil der eingebrachten Partikel bildet aber Agglomerationen.

Vergleicht man die Literaturwerte für den Benetzungswinkel, dann reiht sich ZrO₂ (119°-122°) zwischen SiO₂ (110°-115°) und Al₂O₃ (135°-144°) ein. Überträgt man dies auf die Ergebnisse für die Dispersion, so trifft es nur auf Verbunde mit 20 Vol.-% zu. Da jedoch für ZrO₂, anders als bei Al₂O₃, SiO₂ und MgO, nur eine einzige Probe je Volumenanteil untersucht wurde, und auch in der Literatur die Werte für den Benetzungswinkel stark schwanken können, ist gerade hier ein Vergleich schwer. Zusammenfassend lässt sich für ZrO₂ festhalten:

- Die Tendenz zur Bildung von Verbunden mit Eisen als Matrix ist für ZrO₂ eher gering anzusehen. Da jedoch auch das verwendete Versuchskonzept Einschränkungen unterworfen ist, kann die großtechnische Verwendung zur Herstellung von Verbunden über ein anderes Verfahren nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der relativ hohen Dichte, was eine Flotationsneigung minimiert, und der mangelnden Formstabilität, könnte gerade mit einem niedrigen Volumenanteil ein Gießverfahren für eine großtechnische Verwendung in Betracht gezogen werden.

8.1.5 Cr₂O₃

Cr₂O₃ wurde wie schon ZrO₂ als optionale Keramik definiert. Aufgrund des, der Literatur zur Folge, niedrigen Benetzungswinkels (**Tabelle 35**), der niedrigen Dichte und des hohen E-Moduls (314 GPa) bei gleichzeitig günstigem Anschaffungspreis, wurden ergänzend zu den restlichen Oxiden auch Versuche mit dieser Keramik durchgeführt.

Tabelle 35: Eckdaten der Cr₂O₃ Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d ₅₀ [µm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm ³]	Benetzungswinkel [°]
Cr ₂ O ₃	-	-325 mesh	98%	rund - eckig	5.2	88

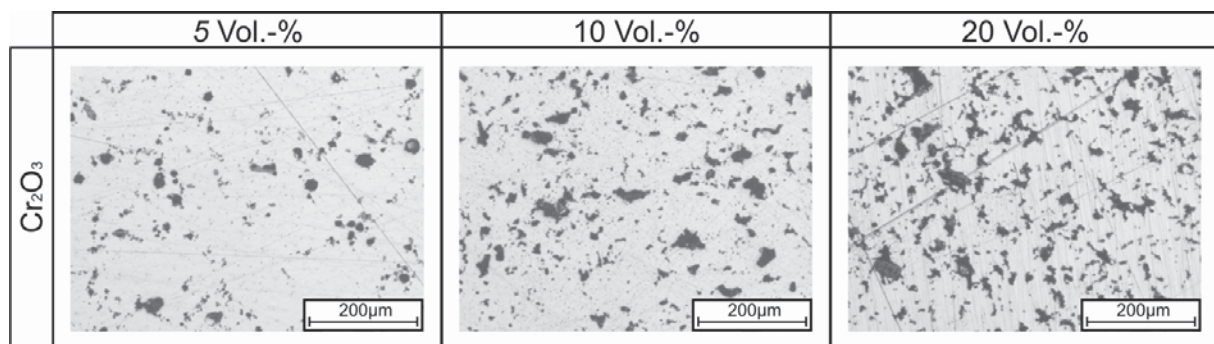


Abbildung 42: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% Cr₂O₃.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können zusammengefasst werden in:

- Ab 10 Vol.-% Cr₂O₃ kann eine Formstabilität im Tiegel beobachtet werden.
- Die Anzahl an Partikeln mit einem ECD < 10 µm ist für alle untersuchten Volumenanteile annähernd konstant. Es zeigt sich jedoch ab 10 Vol.-% eine starke Erhöhung der Agglomerationsfläche, wobei die Anzahl an Agglomerationen nur schwach steigt.
- Obwohl sich der Anteil an keramischen Partikeln von 10 auf 20 Vol.-% verdoppelt, so kann dennoch keine wesentliche Veränderung des Ergebnisses beobachtet werden. Dies könnte in der nicht definierten Größenverteilung und dem Lieferzustand begründet liegen, da bereits im gelieferten Pulver große Agglomerationen von Cr₂O₃ gefunden werden konnten. Da diese Agglomerationen einen Großteil der Probenfläche bedecken und somit auch einen großen Volumenanteil einnehmen, kann es dadurch zu einer verfälschten Partikelverteilung kommen.

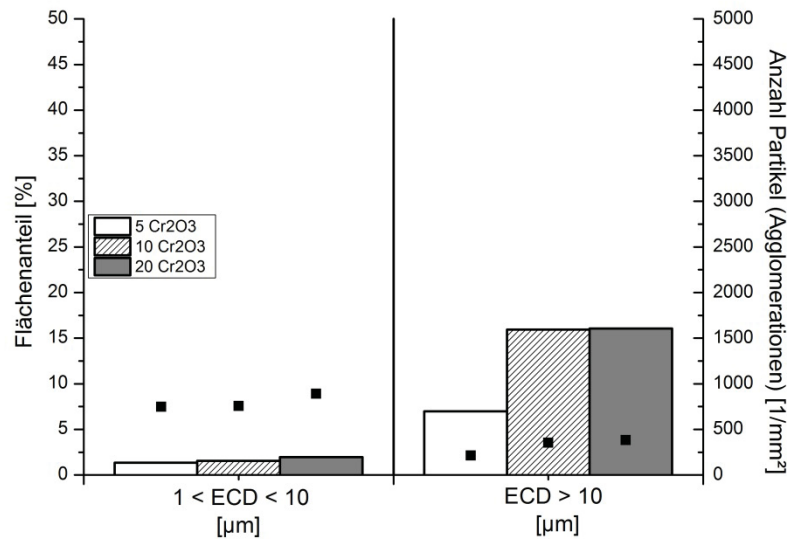


Abbildung 43: Beurteilung der Partikeldispersion von 5, 10 und 20 Vol.-% Cr₂O₃ im Verbund.

Auch wenn die Ergebnisse für Verbunde mit Cr₂O₃ aufgrund des Lieferzustandes nur mit begrenzter Aussagekraft zu sehen sind, so können daraus dennoch folgende Schlüsse gezogen werden:

- Bereits bei Zugabe von 5 Vol.-% zeigt sich eine gute Dispersion der Partikel mit geringer Tendenz zur Agglomeration.
- Da dieser Verbund mit 5 Vol.-% keine Formstabilität aufweist könnte gerade diese Kombination aus Matrix und Keramik auch für großtechnische Herstellverfahren in Betracht gezogen werden.
- Bei geeigneter Vorbereitung der keramischen Phase betreffend Größe und Geometrie kann, basierend auf den Ergebnissen für 5 Vol.-% und den bisherigen Betrachtungen bei anderen oxidischen Keramiken, auch auf gute Ergebnisse bei höheren Gehalten (z.B. bis 10 Vol.-%) geschlossen werden.

Da es sich bei den Untersuchungen mit ZrO₂ und Cr₂O₃ nur um ergänzende Versuche handelt, wurden diese Möglichkeiten jedoch nicht weiter verfolgt.

8.2 Verbunde mit TiC und TiB₂

Im Zuge der Versuchstätigkeiten über das abgewandelte pulvermetallurgische Konzept konnte eine Formstabilität bei oxidischen Verbunden ab einem entsprechenden Volumenanteil beobachtet werden. Bei niedrigen Volumenanteilen trat diese Stabilität zwar nur tendenziell oder gar nicht auf, eine Neigung zur Flotation der keramischen Partikel in der Schmelze konnte jedoch nur bei einer thermodynamischen Instabilität bzw. hohen Reaktivität der Keramik, in Kontakt dem Matrixmetall, beobachtet werden (TiO₂, BN, CaO).

Da zu Beginn dieser Arbeit dieses Verhalten noch gänzlich unbekannt war wurden als verstärkende Keramiken zuallererst TiC und TiB₂ verwendet. Durch die relativ hohen Werte für die Dichte und der guten Benetzbarkeit (**Tabelle 36** und **Tabelle 37**) wurde die Flotationsneigung als sehr gering angesehen. Auch wenn bei Verbunden mit TiC und TiB₂ keine Formstabilität bei den untersuchten Volumenanteilen beobachtet werden konnte (**Abbildung 33**), so zeigte sich jedoch auch keine Anreicherung der leichteren Phase im Bereich nahe der Oberfläche der Schmelze.

8.2.1 TiC

TiC wurde in bereits geringer Korngröße mit nahezu runder Geometrie angeschafft, was sich auch in der Verteilung der Karbide in der Matrix in **Abbildung 44** widerspiegelt. Bereits zuvor in **Abbildung 31** konnte, im Vergleich zu den oxidischen Verbunden mit Al₂O₃, MgO und SiO₂, eine sehr homogene Verteilung bei geringer Anzahl an Poren und Agglomerationen gefunden werden. Die Ergebnisse der Versuche mit TiC sind wie folgt:

- Eine Formstabilität der Probe im Tiegel ist bei keinem der Volumenanteile (5, 10 oder 20 Vol.-%) zu beobachten (**Abbildung 33**).
- Die Verbunde zeigen alle eine homogene Verteilung der Partikel in der Matrix. Der Anteil an Poren und Agglomerationen ist gering.
- Die Geometrie der Partikel in der Matrix ist überwiegend sphärisch bis rund. Die Größe der Partikel im Lieferzustand spiegelt sich in den Ergebnissen wider.
- Die Partikeldispersion für alle untersuchten Volumenanteile ist deutlich besser als für Verbunde mit oxidischen Keramiken (Maximalwert für die rechte Y-Skala in **Abbildung 44** musste für die Darstellung verdoppelt werden).
- Trotz der erheblich besseren Dispersion der Karbide zeigt sich, wie schon zuvor bei den Oxiden, eine Verschlechterung der Werte bei einem Anteil von 20 Vol.-%. Vor allem ein Ansteigen der Agglomerationsfläche ist deutlich erkennbar.

Tabelle 36: Eckdaten der TiC Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d_{50} [μm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm^3]	Benetzungswinkel [$^\circ$]
TiC	1.0 - 3.0	-	99%	rund - eckig	4.9	60

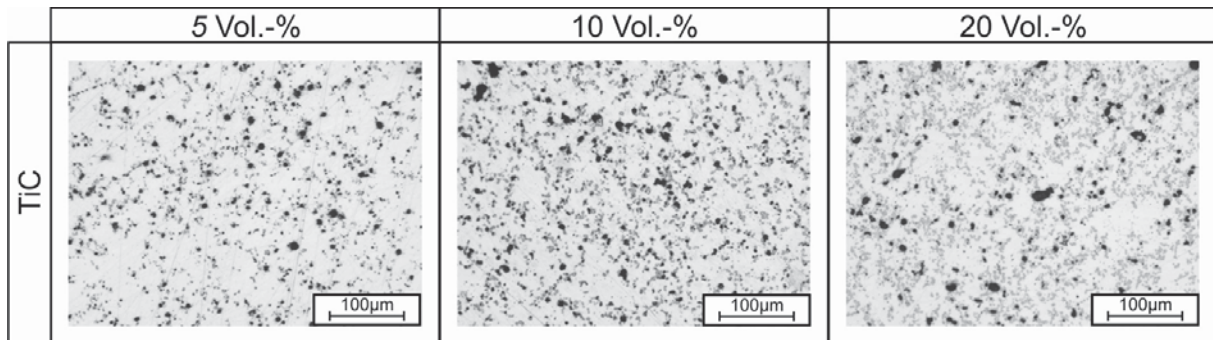


Abbildung 44: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% TiC.

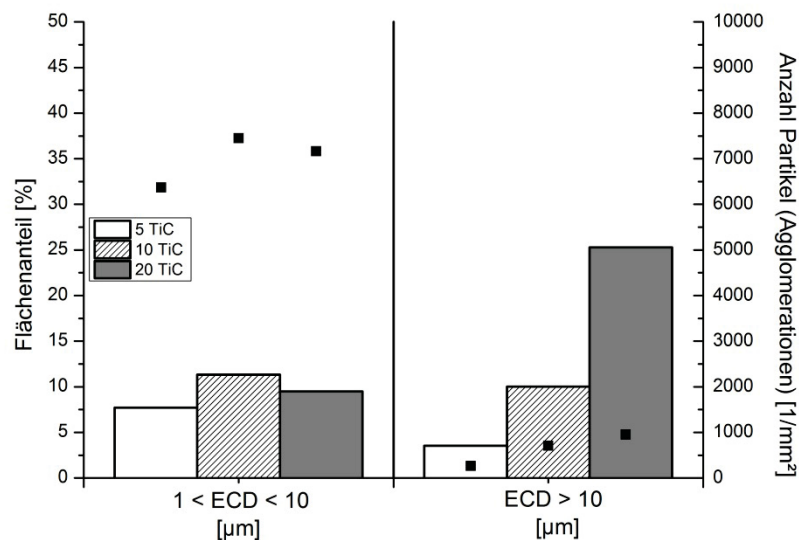


Abbildung 45: Beurteilung der Partikeldispersion von 5, 10 und 20 Vol.-% TiC im Verbund.

Die fehlende Formstabilität bei den untersuchten Volumenanteilen mit TiC kann durch die Löslichkeit im Eisen erklärt werden. So sind bei 1600°C laut den Berechnungen mit FactSage nur etwas mehr als 11 Vol.-%, von den angestrebten 20 Vol.-%, noch als festes Karbid vorhanden. Durch das Auflösen der Keramik in der Matrix kommt es auch zu einer

Anreicherung an Ti und C, was eine Änderung der Liquidus- und Solidustemperatur der Matrix und auch eine Änderung der späteren mechanischen Eigenschaften zur Folge hat.

Folgende Schlussfolgerungen können für Fe-TiC Verbunde getroffen werden:

- Die Dispersion der Karbide in der Matrix ist erheblich besser als für Oxide, dennoch ergeben sich für 20 Vol.-% TiC wiederum schlechtere Ergebnisse als für 5 und 10 Vol.-%.
- Durch die Löslichkeit von TiC in flüssigem Eisen kommt es zu einer Änderung der Matrixzusammensetzung. Bei der Abkühlung des Verbundes scheidet sich TiC zwar wieder aus, durch die Änderung der Zusammensetzung ändern sich aber sowohl schmelzmetallurgische Parameter für die Herstellung, als auch die späteren mechanischen Eigenschaften, was für die spätere Verwendung berücksichtigt werden muss. Da im späteren Verbund auch andere Legierungselemente zugegeben werden, und nicht nur reines Eisen als Matrix Verwendung finden dürfte, ist auch eine Wechselwirkung dieser Elemente mit der Keramik bzw. den gelösten Anteilen zu berücksichtigen.

Stahl-TiC Verbunde finden primär für Bauteile Anwendung, wo hohe Festigkeiten und Abriebfestigkeiten gefordert werden, und sind in hohen Anteilen oberhalb von 60 Vol.-% für Cermets bzw. Schneidwerkzeuge in Verwendung. Da es auch zu einer Verfälschung der Legierung durch die Auflösung von TiC kommt, wurden weitere Versuche zur Herstellung eines Verbundes mit niedrigerer Dichte als Eisen, mit bis zu 20 Vol.-% TiC, eingestellt.

In einem späteren Kapitel dieser Arbeit wurden für die Untersuchung der Umformung von Verbunden im SSS noch Proben mit höheren Anteilen (> 30 Vol.-%) an TiC hergestellt. Bei diesen Verbunden konnte eine Formstabilität bereits ab 30 Vol.-% beobachtet werden. Auf die Ergebnisse dieser Arbeit wird aber erst in **Kapitel 0** eingegangen.

8.2.2 TiB₂

Bereits im Überblick über die Herstellwege von Verbundwerkstoffen in **Kapitel 2** wurde die Verwendung sowohl von TiC als auch TiB₂ als verstärkende Phase in Verbunden aufgezeigt. Hierbei finden sowohl exogene als auch endogene Verfahrensrouten Anwendung, da bei beiden Keramiken eine Löslichkeit in der Matrix vorhanden ist. TiB₂ wurde wie auch TiC aus den bereits für TiC zuvor genannten Gründen zu Beginn dieser Arbeit untersucht. Die Eckdaten sind in **Tabelle 37**, die Lichtmikroskopischen Aufnahmen der Verbunde mit TiB₂ in **Abbildung 46** gezeigt.

Tabelle 37: Eckdaten der TiB_2 Partikel in dieser Arbeit.

Keramik	d_{50} [μm]	Alternative Größenangabe	Reinheit	Geometrie	Dichte [g/cm^3]	Benetzungswinkel [$^\circ$]
TiB_2	3.5 - 6.0	-	98.9%	eckig	4.5	42-92

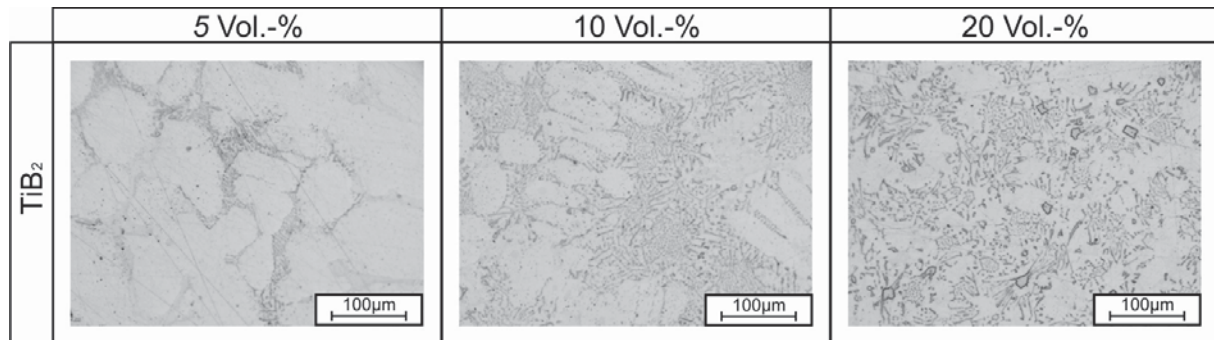


Abbildung 46: Werkstoffverbund mit 5, 10 und 20 Vol.-% TiB_2 .

Für Verbunde mit TiB_2 können die Ergebnisse zusammengefasst werden in:

- Eine Formstabilität der Probe im Tiegel ist bei keinem der Volumenanteile (5, 10 oder 20 Vol.-%) zu beobachten (**Abbildung 33**).
- Partikel in derselben Geometrie wie im Lieferzustand (eckig) können nur teilweise bei einem Anteil von 20 Vol.-% gefunden werden. Stattdessen treten eine interdendritische, plättchenförmige Ausscheidung von TiB_2 und eine eutektische Fe_2B Phase in allen untersuchten Volumenanteilen auf.
- Da diese plättchenförmigen Ausscheidungen meist ein Netzwerk bilden bzw. der Kontrast zur Matrix auf den Aufnahmen nicht klar erfasst werden kann, konnte keine Auswertung der Partikeldispersion durchgeführt werden.

Durch das Auflösen von TiB_2 in der Matrix kommt es zu einer niedrigschmelzenden Phase bei etwa $1425^\circ C$, welche aus Eisen und Bor besteht. Auch wenn die Verteilung der TiB_2 Ausscheidungen über die gesamte Schliifffläche sehr homogen vorliegt, so ist doch gerade die eutektische Fe_2B Phase extrem hart und spröde, und damit für den Verbund schädlich (siehe auch **Kapitel 2**). Die Vermeidung dieser Phase kann, der Literatur zur Folge, z.B. durch eine überstöchiometrische Zugabe von Titan erreicht werden, was für die Verwendung in dieser Arbeit als ungeeignet erscheint. Da es zu einer derartigen Änderung der Matrix und der Geometrie der Partikel kommt, wurden weitere Versuche mit TiB_2 eingestellt.

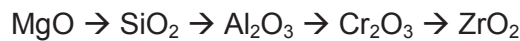
8.3 Zusammenfassung zur Tendenz der Verbundbildung

Generell zeigt sich beim Vergleich der Volumenteile (5, 10, 20 Vol.-%) der Keramiken für sich, dass es bei allen Oxiden, mit Ausnahme von ZrO_2 , erst oberhalb von 10 Vol.-% zu einer verstärkten Agglomeration der keramischen Partikel kommt. Dies konnte auch bei Verbunden mit TiC beobachtet werden, auch wenn die Partikeldispersion erheblich bessere Werte einnimmt als bei den Oxiden.

- Die Anzahl an Partikeln mit einem ECD kleiner als 10 μm nimmt bei 20 Vol.-% rapide ab, damit auch der Flächenanteil.
- Durch die Agglomeration der Partikel kommt es so zu einem starken Anstieg des Flächenanteils der Partikel/Agglomerationen mit einem ECD größer als 10 μm . Meist sinkt auch die Anzahl an diesen Agglomerationen bei gleichzeitig steigendem Anteil, was zwar wenige, dafür aber umso größere Agglomerationen bedeutet.

Im direkten Vergleich der oxidischen Keramiken für die unterschiedlichen Anteile in der Schmelze kann die Tendenz zur Bildung eines Eisen-Keramik Verbundes mit guter Dispersion folgendermaßen gewertet werden:

5 Vol.-% Keramik in der Matrix (**Abbildung 47**):



(hierbei gilt MgO = beste Dispersion, ZrO_2 = schlechteste Dispersion)

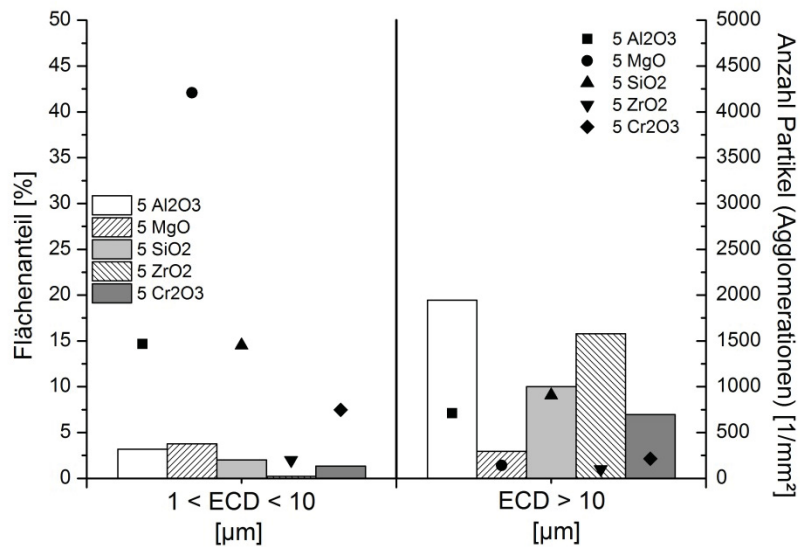
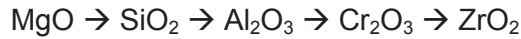


Abbildung 47: Vergleich der Dispersion oxidischer Verbunde mit 5 Vol.-%.

10 Vol.-% Keramik in der Matrix (Abbildung 48):



(hierbei gilt MgO = beste Dispersion, ZrO_2 = schlechteste Dispersion)

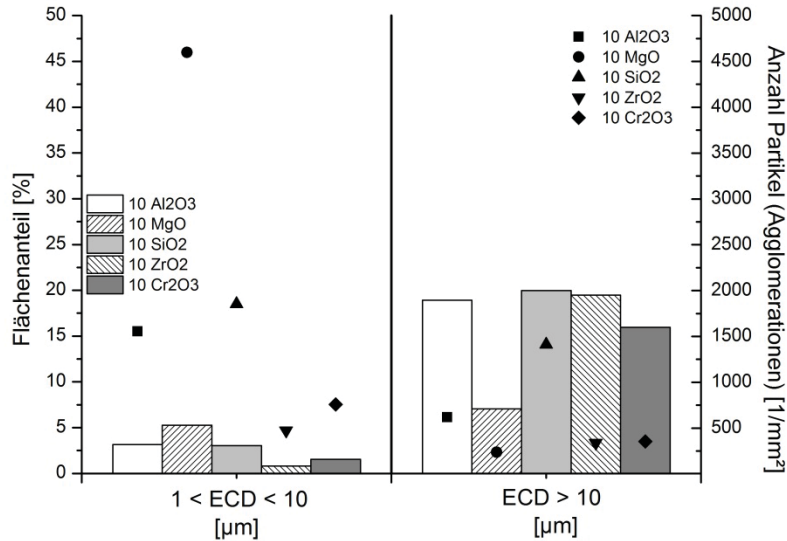


Abbildung 48: Vergleich der Dispersion oxidischer Verbunde mit 10 Vol.-%.

20 Vol.-% Keramik in der Matrix (Abbildung 49):



(hierbei gilt MgO = beste Dispersion, Al_2O_3 = schlechteste Dispersion)

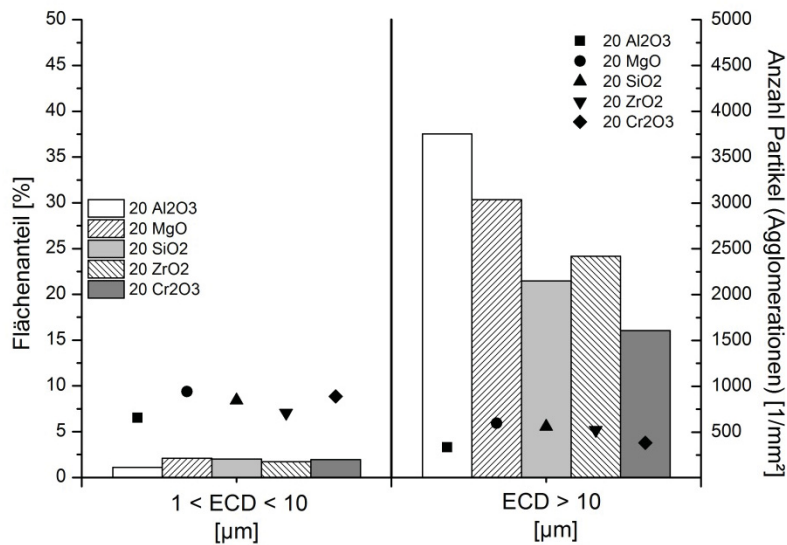


Abbildung 49: Vergleich der Dispersion oxidischer Verbunde mit 20 Vol.-%.

Sind die Unterschiede zwischen den oxidischen Keramiken bei 5 und 10 Vol.-% noch eindeutig zu erkennen, so zeigen sich diese bei 20 Vol.-%, dem maximalen Zielgehalt in dieser Arbeit, nicht mehr ganz so deutlich. **Abbildung 50** zeigt die Tendenz zur Bildung eines Verbundes mit 20 Vol.-% für die jeweiligen Keramiken, wobei der Benetzungswinkel aus der Literatur die X-Achse bildet, die Reaktivität bzw. Löslichkeit der Keramik in der Matrix qualitativ auf der Y-Achse aufgetragen ist.

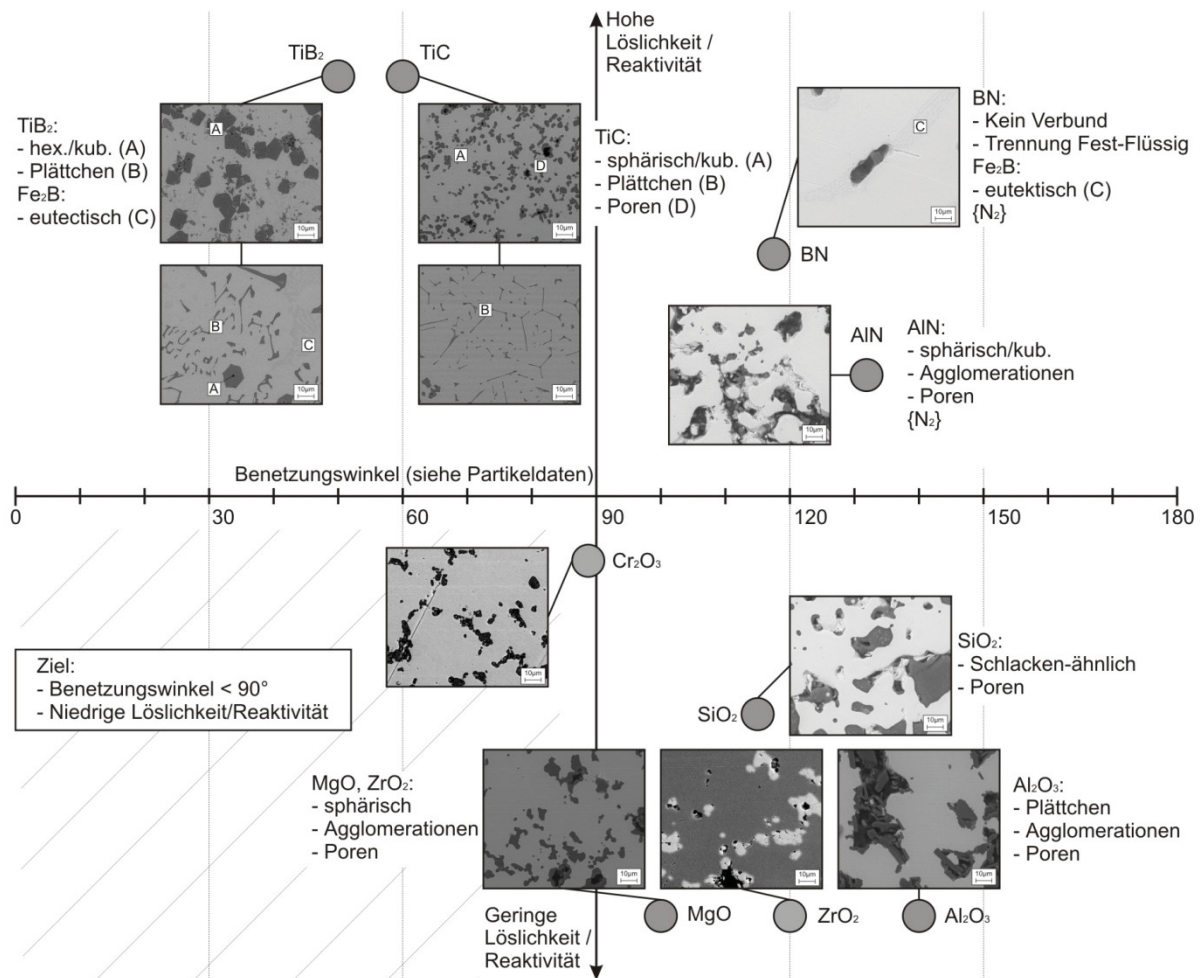


Abbildung 50: Überblick über die Tendenz unterschiedlicher Keramiken zur Bildung eines Verbundwerkstoffes mit Stahl. Aufnahmen entsprechen Verbunden mit 20 Vol.-% Keramik.

Ein optischer Vergleich der Dispersionen bei oxidischen Keramiken für 5, 10 und 20 Vol.-% ist **Abbildung 51** zu entnehmen. Da es in dieser Arbeit auch um die Beeinflussung der Benetzbarkeit geht, welche auch entsprechend den zuvor gezeigten Ergebnissen einen großen Einfluss auf die Dispersion hat, wurden für 20 Vol.-% Al₂O₃ in einer weiteren Versuchsserie unterschiedliche oberflächenaktiven Elemente betreffend ihres Verbesserungspotentials untersucht. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden **Kapitel 8.4** erläutert.

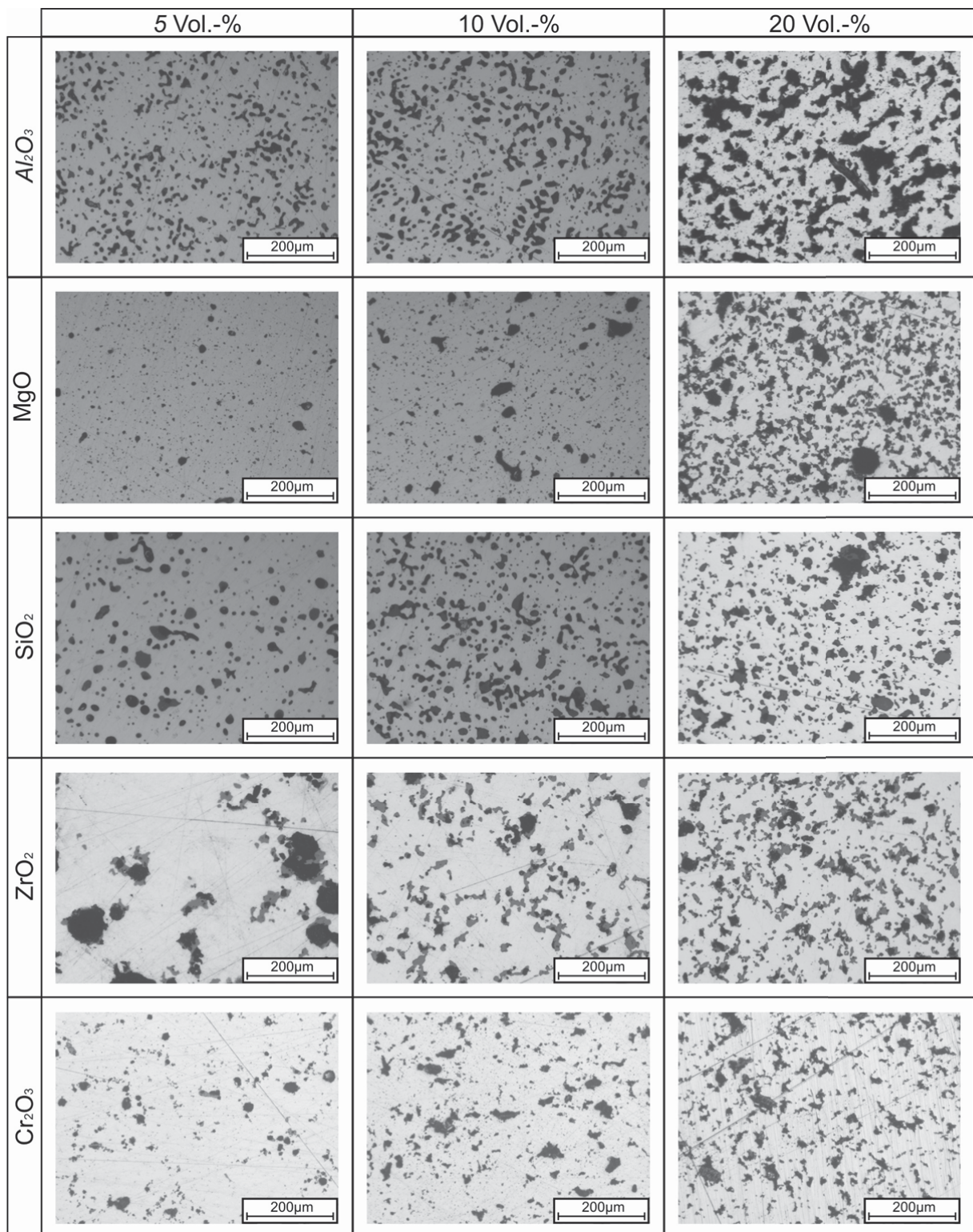


Abbildung 51: Überblick über die Partikeldispersion der oxidischen Keramiken anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen.

8.4 Einfluß von oberflächenaktiven Elementen auf die Dispersion

Im Zuge der Literaturrecherche wurde in **Kapitel 2** und **3** gezeigt, dass die Benetzbarkeit von metallischen Schmelzen mit keramischen Werkstoffen als Schlüsselkriterium für die Herstellung eines Verbundwerkstoffes gesehen wird. Auch die Herstellung von Verbunden über den SSS nutzt unter Anderem den Vorteil einer besseren Benetzbarkeit, siehe **Kapitel 4**. In **Kapitel 5** wurden die Grundzüge und die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Benetzbarkeit anhand von Beispielen (**Abbildung 23** und **Abbildung 24**) erklärt. Die Ergebnisse aus **Kapitel 8.1** zeigten deutlich, dass eine mangelhafte Benetzbarkeit der keramischen Partikel mit der Matrix zu Agglomerationen und vermehrter Porenbildung führt, was auch in guter Übereinstimmung mit dem, in **Kapitel 5** gezeigten Prinzip des Cloggings aus **Abbildung 22**, ist.

Bei niedrigen Volumenanteilen von 5 oder 10 Vol.-% zeigen sich im Vergleich zu 20 Vol.-% deutlich weniger Agglomerationen, was auf die geringere Anzahl an Partikeln und damit einen höheren, durchschnittlichen Abstand der Partikel zueinander zurückgeführt werden kann. Bei höheren Anteilen dagegen ist dieser Abstand geringer und es kann dadurch, und bedingt durch eine schlechte Benetzbarkeit, zu einer verstärkten Agglomeration der Partikel bei gleichzeitig erhöhtem Auftreten von Porositäten kommen. Auch wenn die Unterschiede zwischen den Keramiken bei 20 Vol.-% recht gering erscheinen, so kann dennoch die Tendenz abgeleitet werden, dass mit steigender Benetzbarkeit auch die Dispersion einzelner Partikel steigt und die Agglomerationsfläche abnimmt (**Abbildung 49**).

Da gerade für Al_2O_3 die größte Anzahl an Agglomerationen bzw. die größte Agglomerationsfläche gefunden werden konnte, und diese Keramik bezüglich ihrer Benetzbarkeit mit Eisen in der Literatur gut erforscht ist, wurde anhand dieses Beispielen die Verbesserung der Benetzbarkeit über die Zugabe von oberflächenaktiven Elementen untersucht. Das Prinzip dazu ist in **Abbildung 52** dargestellt.

Hierbei stehen die dunkelgrau gefärbten Kreise für Verbunde mit Oxiden, bei denen keine Reaktion mit der Matrix laut Factsage auftritt. Hellgrau eingefärbte Kreise stehen für Verbunde mit Keramiken, die eine partielle Reaktivität mit der Matrix aufweisen. Weiße Kreise zeigen diejenigen Keramiken, mit denen auf schmelzmetallurgischem Weg kein Verbund mit Eisen oder Stahl hergestellt werden kann.

Basierend auf der Literatur aus **Kapitel 5** und nach Absprache mit dem Industriepartner wurden folgende Elemente aus **Tabelle 38** in den entsprechenden Anteilen, zur Verbesserung der Dispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 untersucht.

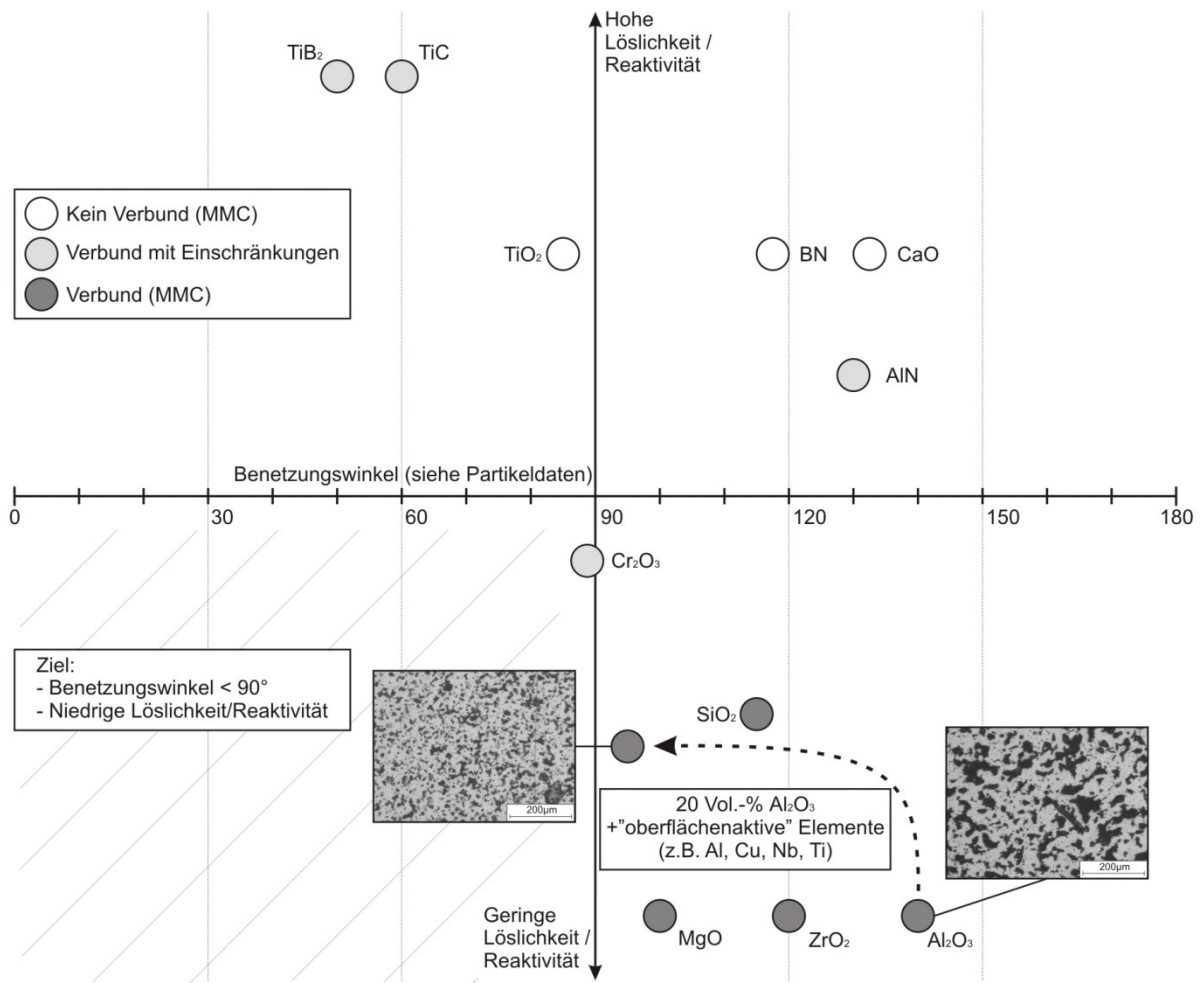


Abbildung 52: Prinzip der Verbesserung der Benetzbarkeit bzgl. der Partikeldispersion in den, in dieser Arbeit hergestellten, Verbundwerkstoffen.

Tabelle 38: Oberflächenaktive Elemente und deren Gehalt [%] zur Verbesserung der Dispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃.

Element	Gehalt [%]
Titan (Ti)	0.20 ; 0.40 ; 1.00 ; 2.00 ; 4.00
Aluminium (Al)	0.05 ; 0.10 ; 1.00 ; 2.50 ; 5.00
Niob (Nb), Kupfer (Cu)	0.20 ; 0.40
Bor (B)	0.10 ; 0.20 ; 0.40
Phosphor (P), Schwefel (S)	0.01 ; 0.05 ; 0.10
Cerium (Ce)	0.01 ; 0.025 ; 0.05

Die Zugabe dieser Elemente erfolgte ebenfalls in Pulverform. Hierfür wurden sowohl die Legierungselemente aus Ferrolegierungen (FeTi, FeB, FeP, FeNb) als auch Stücke von Cerium zermahlen und in unterschiedlichen Korngrößen klassifiziert. Die maximale

Korngröße der zugegeben Elemente betrug $\sim 44 \mu\text{m}$, was der kleinsten Maschenweite des am LfM vorhandenen Siebes darstellt. Elemente wie Cu, S und Al wurden als reine Pulver zugegeben und mussten nicht extra präpariert werden.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt, wie bereits bei der Betrachtung der Volumenanteile in **Kapitel 8.1**, durch ein Beispiel aus lichtmikroskopischen Aufnahmen und ein Diagramm über die Ergebnisse der Auswertung.

8.4.1 Einfluss von Titan

Bereits aus der Literaturrecherche in **Kapitel 5.3** geht hervor, dass Titan in unterschiedlichen Gehalten zur Beeinflussung der Benetzbarkeit angewendet wird. Anhand von Ergebnissen aus Benetzungswinkelmessungen (**Abbildung 24**) wurden die Zugabemengen von 0.2 % und 0.4 % Titan gewählt. Um auch ein etwaiges Verbesserungspotential zu untersuchen und über die üblichen Gehalte im Stahl hinauszugehen, wurden auch höhere Gehalte von 1.0 % bis 4.0 % Titan eingestellt.

Abbildung 53 zeigt die Verteilungen der Al_2O_3 Partikel durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an Titan zu einer Eisenmatrix. Sind ohne Zugabe von Titan noch wenige große schwarze Flächen, also Agglomerationen (inkl. Poren), zu erkennen, so wird die Dispersion der dunklen Bereiche auf den Bildern durch Zugabe von unterschiedlichen Gehalten an Titan deutlich feiner.

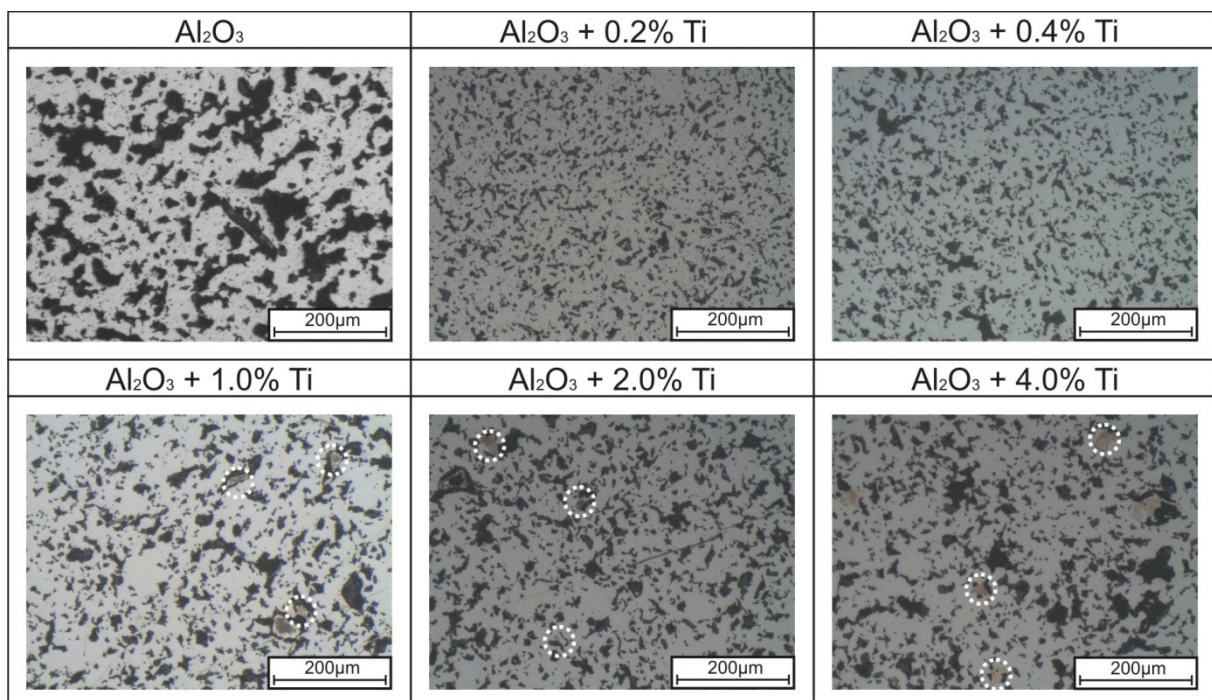


Abbildung 53: Einfluss von Titan auf die Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 .

Die Ergebnisse der Auswertung sind in **Abbildung 54** dargestellt. Durch Zugabe von 0.2 % Ti kann die Anzahl feiner Partikel mit einem ECD < 10µm nahezu verdreifacht werden, während die Agglomerationsfläche deutlich abnimmt, bei gleichzeitigem Anstieg der Anzahl der Partikel mit einem ECD > 10µm. Damit wird die durchschnittliche Agglomerationsgröße deutlich geringer, was auch optisch leicht nachvollziehbar ist und sich in einer homogenen Dispersion widerspiegelt.

Durch die Erhöhung des Gehaltes auf 0.4 % Ti ergibt sich keine wesentliche Verbesserung dieses Zustandes, wohingegen bei weiterer Erhöhung auf bis zu 4.0 % sogar eine Verringerung der Anzahl von Partikeln mit einem ECD < 10 µm auftritt. Die Agglomerationsfläche bzw. Anzahl der Agglomerationen bleibt über alle Zugabemengen an Titan dagegen nahezu konstant.

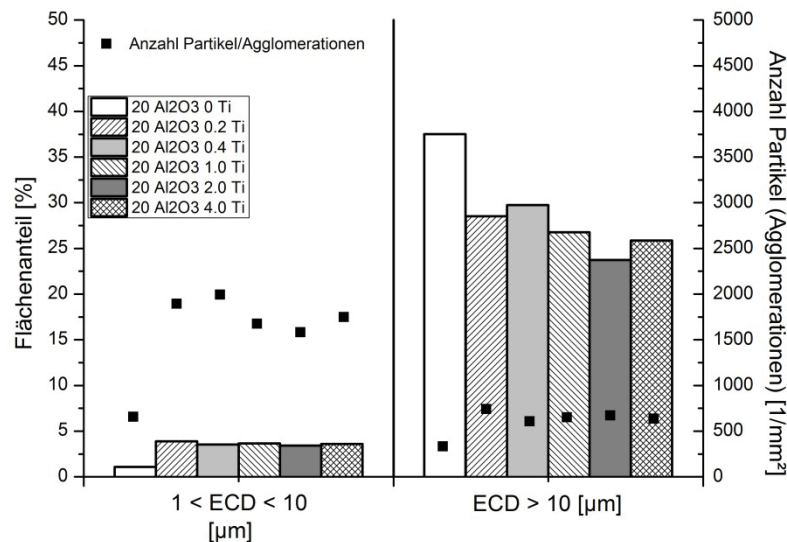


Abbildung 54: Beurteilung der Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ mit unterschiedlichen Gehalten von Titan in der Matrix.

Es zeigt sich schon in den lichtmikroskopischen Aufnahmen, dass durch Zugabe von Titan eine Änderung der Einschlusslandschaft stattfindet. Konnten bei 5 bis 20 Vol.-% Al₂O₃ bisher nur schwarze bis dunkelgraue Flächen, also Partikel bzw. Agglomerationen und Poren, beobachtet werden, so zeigen sich ab einer Zugabe von etwa 1.0 % Ti vereinzelt rosa-färbige Einschlüsse in der Matrix, gekennzeichnet durch die weiß-punktierten Kreise in **Abbildung 53**.

Diese Einschlüsse können über die Analyse am REM nicht eindeutig klassifiziert werden, jedoch zeigt sich anhand der Farbe an den Aufnahmen am Lichtoptischen Mikroskop (LOM),

dass es sich um Titanitride handelt. Ein Beispiel hierfür ist in **Abbildung 55** gegeben. Hier wurde ein Partikel sowohl am REM analysiert und als auch am Lichtmikroskop aufgenommen. Anhand der Analyse und der Farbe am LOM lässt es sich leicht erkennen, dass es sich hier um zwei (plättchenförmige) Al_2O_3 -Partikel handelt.

Um die vorhandenen Partikel besser einteilen zu können wurden für 20 Vol.-% Al_2O_3 ohne Titan, mit 0.2 % Titan und 4.0 % Titan automatisierte Analysen am REM von etwa jeweils 5000 Partikeln durchgeführt. Die Ergebnisse sind in tenären System in **Abbildung 56** dargestellt.

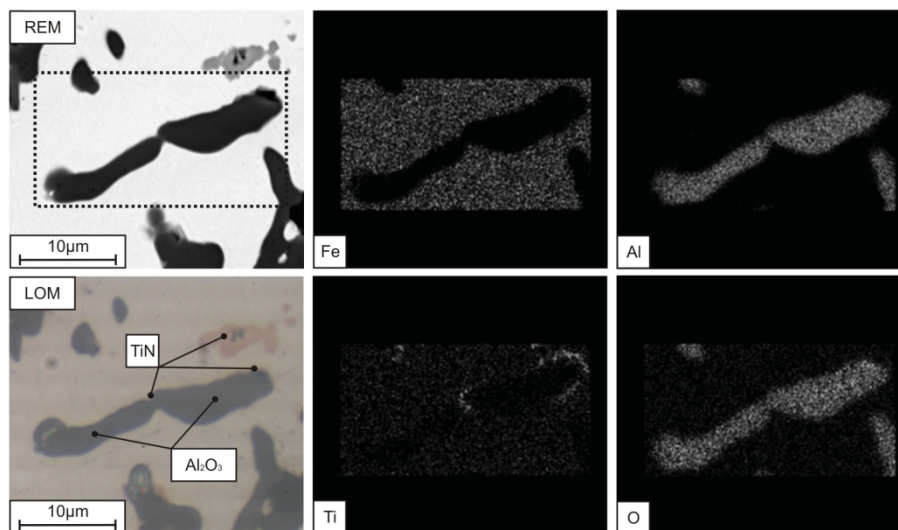


Abbildung 55: Analyse eines Al_2O_3 Partikels bei Zugabe von 4.0 % Ti.

Anhand der Ergebnisse des REM zeigt sich, dass die Partikel prinzipiell entsprechend den Analysen in 4 Kategorien eingeteilt werden können:

- A: Reine Al_2O_3 Partikel ($\% \text{Ti} = 0$)
- B: Al_2O_3 mit Anteilen an Titan; ($\% \text{Al} \gg \% \text{Ti}$)
- C: TiN mit Anteilen an Al_2O_3 ; ($\% \text{Ti} \gg \% \text{Al}$)
- D: Großteils Partikel mit einem ECD $< 2 \mu\text{m}$, damit verbunden hohe Anteile an Eisen in der Analyse, dadurch auch geringere Anteile an Titan, Aluminium und Sauerstoff.

Entsprechend dieser Klassifizierung lassen sich bei geringen Gehalten an Titan ($0\% < \text{Ti} < 0.4\%$) fast nur Partikel der Kategorie A und B finden. Der analysierte Partikel aus **Abbildung 55** ist demnach in Kategorie A einzustufen. Steigt der Anteil an Titan in der Matrix so finden sich auch vermehrt Agglomerationen aus Al_2O_3 und TiN. Je nach Größe dieser Partikel fallen diese dann in Kategorie C oder D.

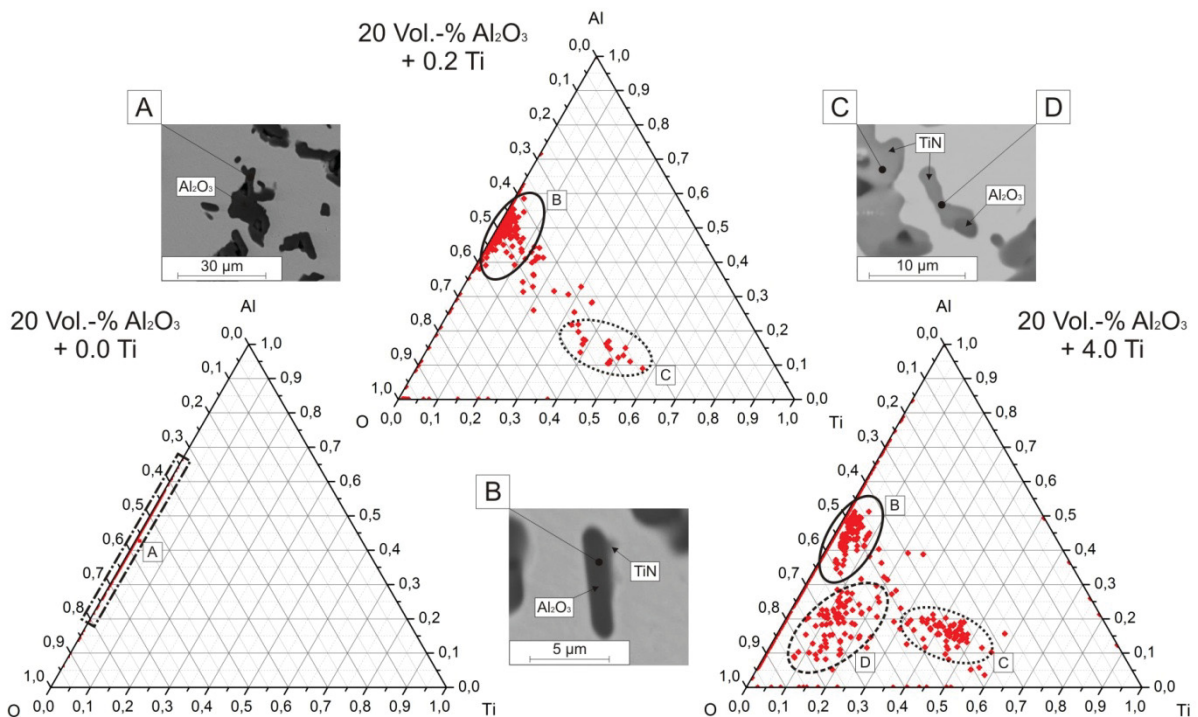


Abbildung 56: Analysen der am REM erfassten Einschlüsse bei Verbunden mit 20 Vol.-% Al_2O_3 mit unterschiedlichen Gehalten an Titan.

Im direkten Vergleich zwischen 0.2 % Ti und 4.0 % Titan ergab sich aus dieser Auswertung am REM zusätzlich, dass die erhebliche Steigerung des Titangehalts zu keiner erhöhten Anzahl an Titanitriden oder Aluminiumoxid-Titanitrid-Agglomerationen führte.

Basierend auf diesen Ergebnissen kann somit festgehalten werden, dass der optimale Gehalt an Titan bei etwa 0.2 % liegt, da eine weitere Steigerung zu keiner zusätzlichen Verbesserung der Partikeldispersion führt.

8.4.1.1 Korrelation der Ergebnisse – Vergleich REM / LOM

Da es in der Lichtmikroskopie zu Problemen mit dem Kontrast zwischen Keramik und Matrix kommen kann, wie es z.B. bei TiC der Fall ist, wurden 2 Möglichkeiten als Alternative gesehen:

- Auswertung über das Prinzip aus **Kapitel 7.6** aber unter Verwendung von Aufnahmen aus dem REM, um einen besseren Kontrast zwischen Matrix und Keramik zu erhalten.
- Automatisierte Detektion und Analyse der Partikel am REM.

Abbildung 57 zeigt einen Vergleich der Auswertung von 20 Vol.-% Al_2O_3 mit 0% Ti und 4% Ti über das LOM, mit Aufnahmen aus dem REM unter Verwendung des Prinzips aus

Kapitel 7.6 (im Diagramm mit „GW“ bezeichnet), und aus einer automatisierten Analyse am REM. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse sowohl für Partikel mit einem ECD kleiner als auch größer 10 μm , wobei die Werte des REM meist gerade an der Grenze der Standardabweichung des LOM liegen. Für die Auswertung des REM wurde nur ein einziges Bild herangezogen, wodurch Werte für die Standardabweichung bzw. einen Mittelwert fehlen. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass bei mehreren Bildern die Werte am REM ebenfalls streuen, dürften die Werte bei einer detaillierteren Auswertung somit sogar noch besser übereinstimmen.

Zusätzlich ist natürlich die Einstellung des Grauwertes vor allem für die Auswertung am LOM entscheidend für das Ergebnis. So können durch eine leichte Änderung der Einstellungen (siehe auch Anforderungen an die Auswertung in **Kapitel 7.6**) die Anzahl bzw. die Größe der Partikel ungewollt erhöht oder verringert werden. Da die Aufnahmen am REM automatische einen guten Kontrast zwischen Partikel und Matrix aufweisen, ist hier die Einstellung des Grauwertes weniger kritisch.

Da in **Abbildung 57** keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Werten erkennbar sind, kann von einer guten Einstellung des Grauwertes bei der Auswertung über das LOM ausgegangen werden.

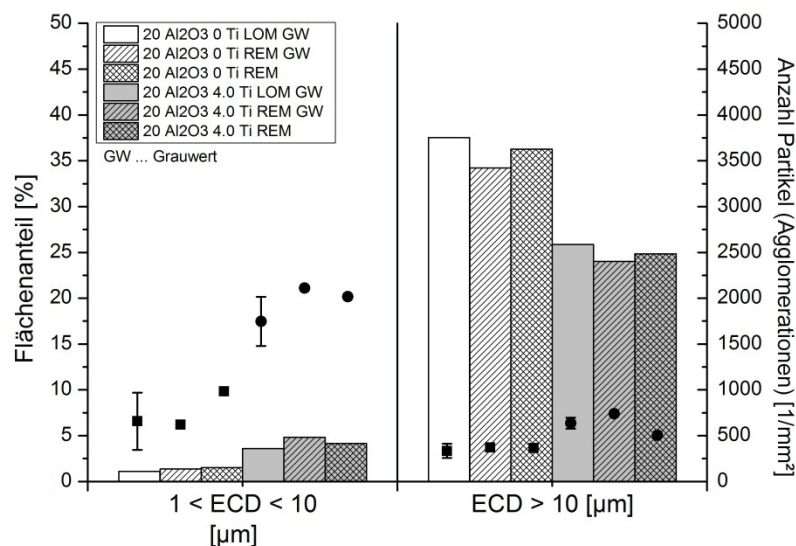


Abbildung 57: Vergleich der Ergebnisse REM/LOM über das Verfahren aus Kapitel 7.6 (GW) und eine automatisierte Detektion am REM.

Es zeigte sich bereits in den Auswertungen in **Kapitel 8.1** eine tendenzielle Abhängigkeit des Flächenanteils von der Anzahl der Partikel bzw. Agglomerationen. Da auch ein Vergleich

zwischen möglichen Auswertemethoden durchgeführt wurde, dargestellt in **Abbildung 57**, wurden auch diese Ergebnisse in die Darstellung der Korrelation dieser Werte miteinbezogen (**Abbildung 58**).

Abermals wurden Werte für 20 Vol.-% Al₂O₃ ohne Titan und mit 4% Titan für diese Darstellung verwendet, da auch Ergebnisse aus dem REM einfließen. Für beide Klassen, also Partikel mit einem ECD kleiner 10 µm und größer 10 µm, ergibt sich eine mehr oder minder gute Korrelation zwischen Flächenanteil und Partikelanzahl.

Sehr deutlich zeigt sich die höhere Partikelanzahl durch Zugabe von Titan zur Matrix, mit dem damit verbundenen erhöhten Flächenanteil bei Partikeln mit einem ECD < 10µm, dargestellt durch die Kreise (A) und (B) in **Abbildung 58**. Gerade hier resultiert daraus auch ein hoher, positiver Korrelationskoeffizient zwischen der Anzahl an Partikeln und dem Flächenanteil.

Auch finden sich bei Zugabe von Titan deutlich mehr Partikel mit einem ECD > 10 µm, jedoch verbunden mit einem niedrigeren gesamten Flächenanteil, was somit kleinere Agglomerationen bedeutet als bei keiner Titanzugabe, dargestellt durch die Kreise (C) und (D). Da sich die Agglomerationsfläche durch Erhöhung der Anzahl verringert ergeben sich negative Korrelationskoeffizienten. Die nur mäßige Korrelation für die Werte von 4 % Ti ($r_{AN} = -0.55$) ist auf die Ergebnisse des REM zurückzuführen, bei der nur ein Bild zur Auswertung herangezogen wurde.

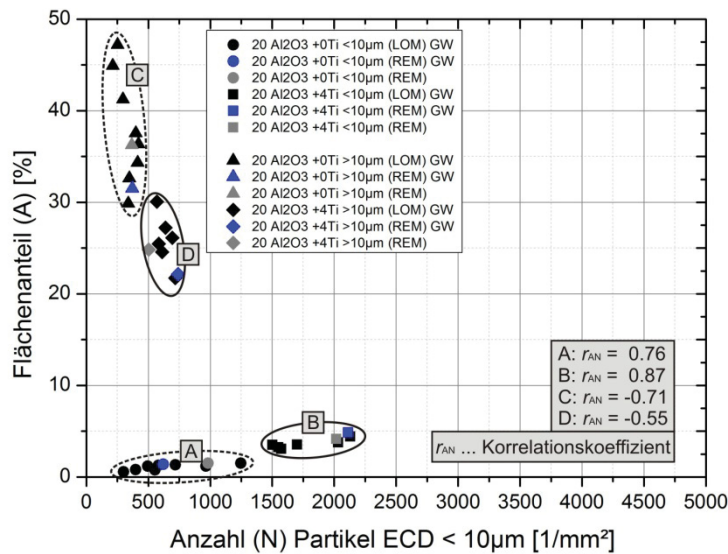


Abbildung 58: Abhängigkeit des Flächenanteils von der Partikelmenge bzw. Korrelation der Ergebnisse.

8.4.2 Einfluss von Aluminium

Um das Verbesserungspotential von Al auf die Dispersion von Al_2O_3 zu bestimmen wurden 5 Legierungsgehalte eingestellt. Da in vielen Stählen geringe Gehalte an Aluminium üblich sind, wurden die Mengen von 0.05% und 0.1% Al in der Matrix gewählt. Da in dieser Arbeit vor allem eine Dichtereduktion angestrebt wird, wurden auch höhere Gehalte von 1 bis 5% Aluminium legiert, um durch die erhöhte Menge an Aluminium in der Matrix eine zusätzliche Reduktion der Dichte zu bewirken und den Einfluss auf die Dispersion zu untersuchen.

In **Abbildung 59** sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen für die gewählten Aluminiumgehalte bei 20 Vol.-% Al_2O_3 dargestellt. Die Ergebnisse der Auszählung zeigt **Abbildung 59**.

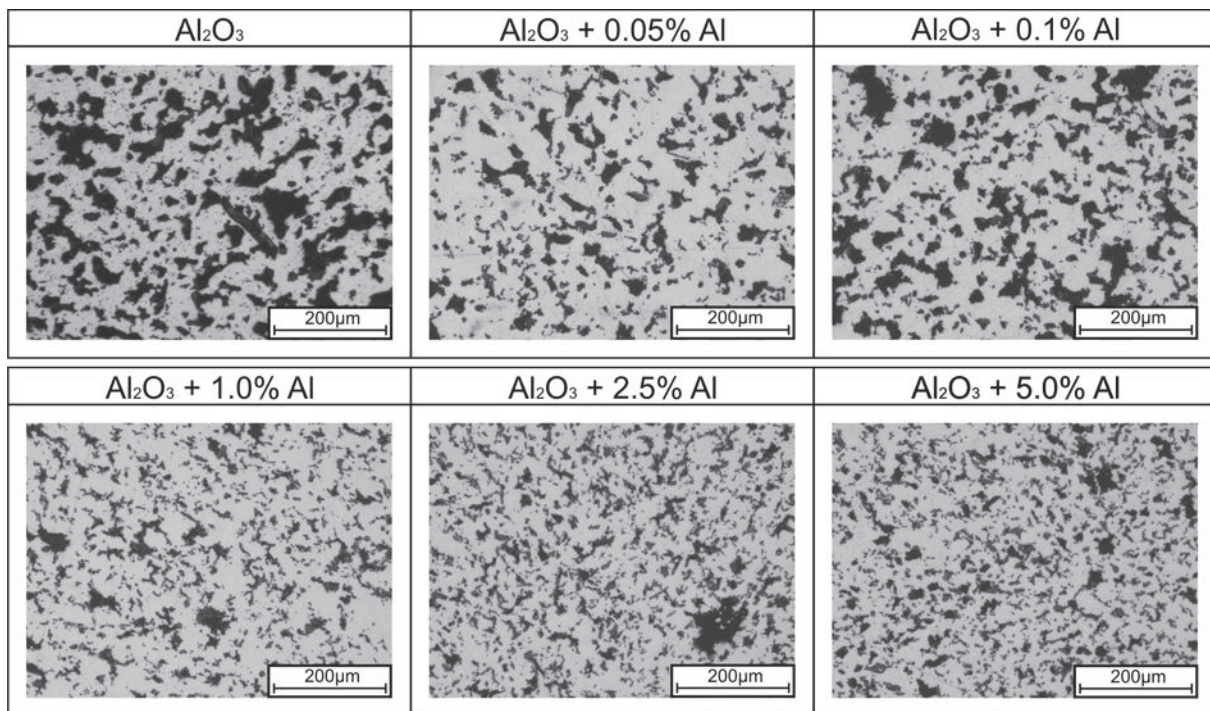


Abbildung 59: Einfluss von Aluminium auf die Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 .

Eine deutliche Verbesserung der Dispersion zeigt sich erst bei Zugabe von 1% Al oder darüber. Die Anzahl an Partikeln mit einem ECD $< 10 \mu\text{m}$ wird dadurch mehr als verdoppelt, während die durchschnittliche Agglomerationsgröße deutlich abnimmt (sinkender Flächenanteil bei steigender Anzahl an Agglomerationen). Haben die geringen Mengen an Aluminium (0.05% und 0.1%) auch keinen nennenswerten positiven Effekt zur Folge, so konnte zumindest keine Verschlechterung der Dispersion beobachtet werden.

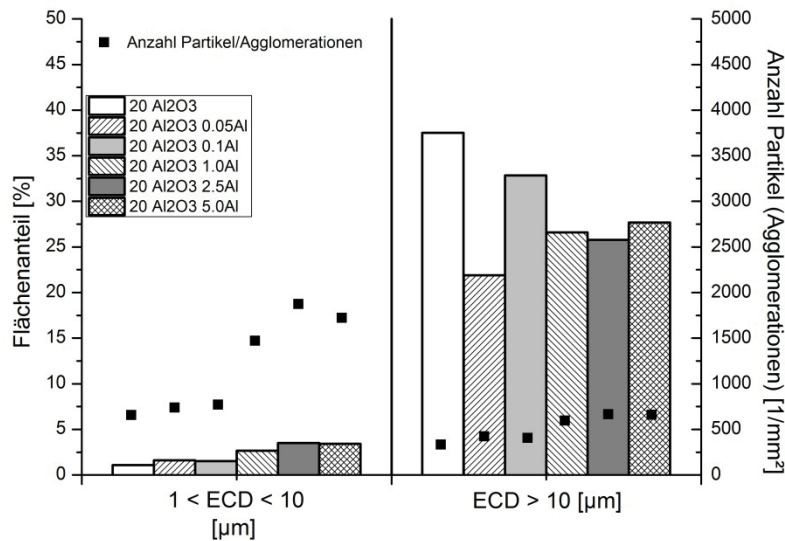


Abbildung 60: Beurteilung der Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ mit unterschiedlichen Gehalten von Aluminium in der Matrix.

8.4.3 Einfluss von Niob

Der Einfluss von Niob auf die Benetzbarkeit zwischen Aluminiumoxid und Eisen wurde schon anhand eines Beispiels in **Kapitel 5.3**, neben dem Effekt von Bor und Titan gezeigt. Die hier gewählten Werte orientieren sich an diesen Daten aus der Literatur. **Abbildung 61** zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Verbunde mit einer Nb-legierten Matrix.

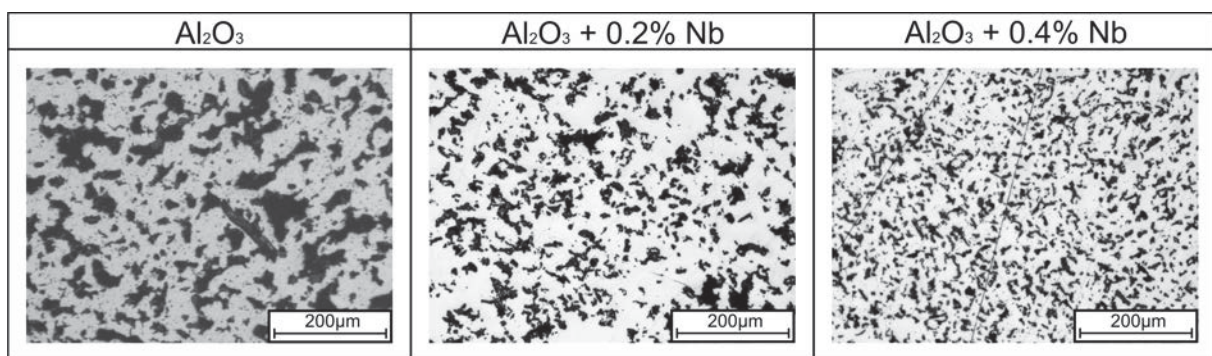


Abbildung 61: Einfluss von Niob auf die Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃.

Ist der positive Effekt des Nb bereits in **Abbildung 61** deutlich erkennbar, so spiegeln dies auch die Ergebnisse der Auszählung in **Abbildung 62** wider. Durch Zugabe von 0.4% Nb kann der Anteil feiner Partikel (ECD < 10 µm) verdoppelt werden bei gleichzeitiger Reduzierung der Agglomerationsfläche auf etwas mehr als die Hälfte.

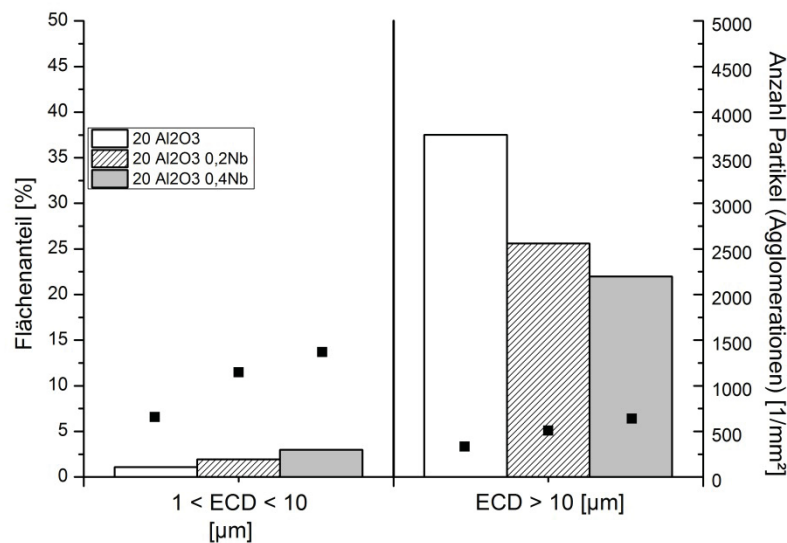


Abbildung 62: Beurteilung der Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ mit unterschiedlichen Gehalten von Niob in der Matrix.

8.4.4 Einfluss von Kupfer

Durch die stetig steigenden Mengen an Schrott aus dem Elektronikbereich und Automobilsektor steigen auch die Gehalte an Kupfer im Stahl. Kupfer ist in den untersuchten Anteilen im Stahl eher unerwünscht, wenn die Herstellung über eine konventionelle Route wie das Stranggießen erfolgt. In Kombination mit Schwefel kommt es bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten bzw. langen Glühzeiten zu Seigerungserscheinungen und bei der nachfolgenden Umformung zu erhöhter Fehlerbildung (Kantenbereich) im Produkt. Durch eine Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit und optimierte Gießbedingungen bzw. Umformparameter sind diese erhöhten Gehalte (in Kombination mit Schwefel) dagegen sogar erwünscht. ^[219]

Da es sich schon in der Literaturrecherche und den ersten Ergebnissen gezeigt hat, dass die Herstellung von Verbunden über die konventionellen Herstellwege schwer bis gar nicht möglich ist und somit alternative Routen gesucht werden müssen, wurden eben genau diese Anteile an Kupfer in der Matrix eingestellt.

Abbildung 63 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Proben, die Auswertung der Dispersion ist in **Abbildung 64** gegeben. Durch die Zugabe von Kupfer ergibt sich ein erheblicher Anstieg der Anzahl an Partikeln kleiner 10 µm, dessen Maximum bei 0.4% erreicht wird. Selbst wenn eine starke Verbesserung der Dispersion bei Erhöhung

von 0.2% auf 0.4% erreicht werden kann, so zeigt sich hier jedoch auch ein größerer Wert für die Fläche der entstehenden Agglomerationen.

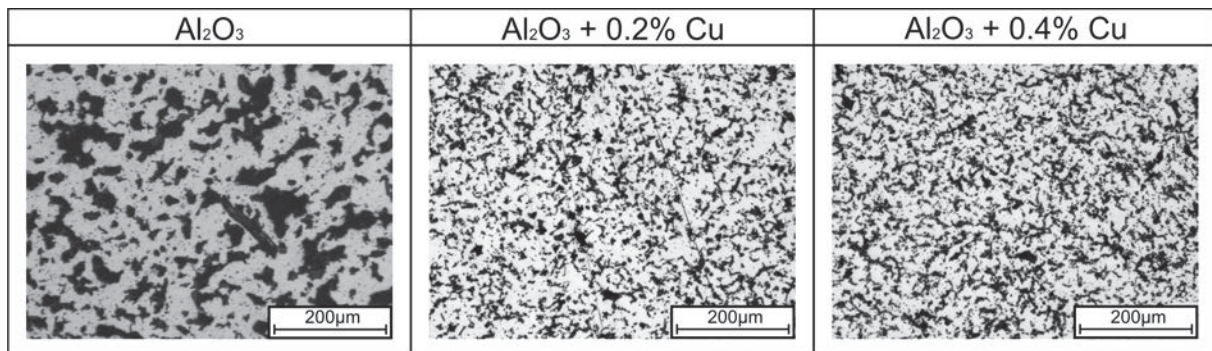


Abbildung 63: Einfluss von Kupfer auf die Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 .

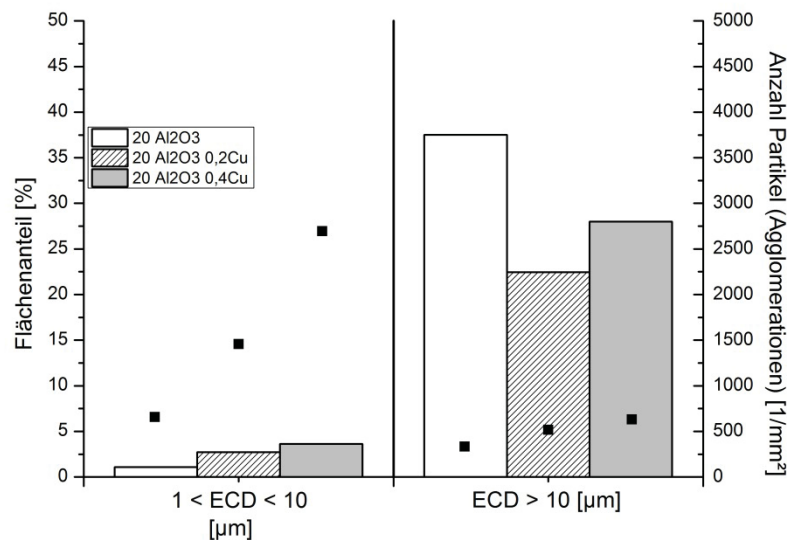


Abbildung 64: Beurteilung der Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 mit unterschiedlichen Gehalten von Kupfer in der Matrix.

8.4.5 Einfluss von Bor

Bereits aus den Ergebnissen der Verbunde mit TiB_2 zeigte sich, dass durch zu hohe Gehalten an Bor im Stahl eine niedrigschmelzende Phase (Fe_2B , $T_m \sim 1421^\circ\text{C}$) im Verbund entsteht. Diese ist sehr spröde und in den meisten Fällen im Werkstoff unerwünscht.

Schade et al. ^[220] verwendeten die niedrigschmelzende Phase mit Bor dagegen, um über einen Flüssig-Phasen-Sinterprozess einen dichteren Werkstoff (Rostfreier Stahl) zu erzeugen. Die hierbei verwendeten Anteile an Bor belaufen sich auf 0.05%, 0.15% und

0.25%. Schade et al. beobachteten eine deutlich reduzierte Anzahl an Porositäten im Vergleich zu nicht-Bor-legierten rostfreien Stählen.

Ergebnisse von Mukai et al. ^[221] zeigten eine starke Verringerung des Benetzungswinkels bei Zugabe von 0.1% Bor, also bei erheblich geringeren Werten als bei Verbunden mit TiB₂. Basierend auf diesen beiden zuletzt genannten Beispielen wurden Anteile an Bor von 0.1%, 0.2% und 0.4% in der Matrix eingestellt.

Da bei einem Gehalt von 0.4% eine fast gänzliche Trennung zwischen flüssiger und fester Phase aufgetreten ist, sind hier nur die Ergebnisse für 0.1% und 0.2% Bor in **Abbildung 65** und **Abbildung 66** dargestellt.

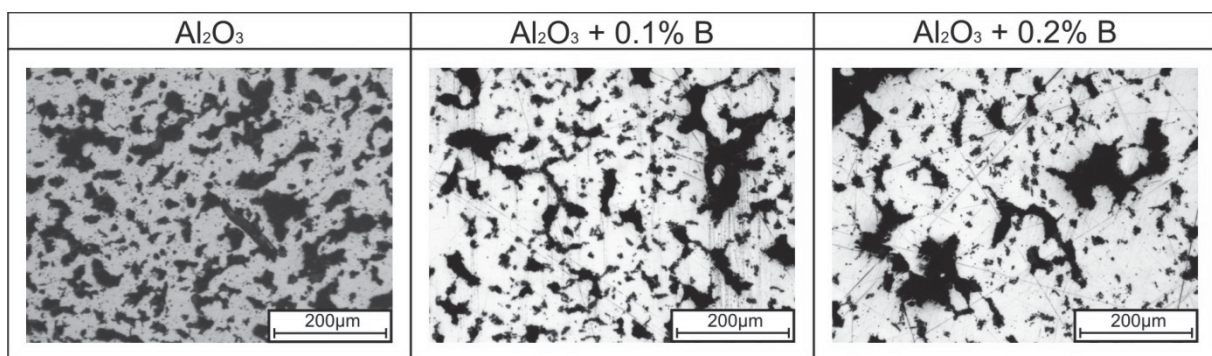


Abbildung 65: Einfluss von Bor auf die Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃.

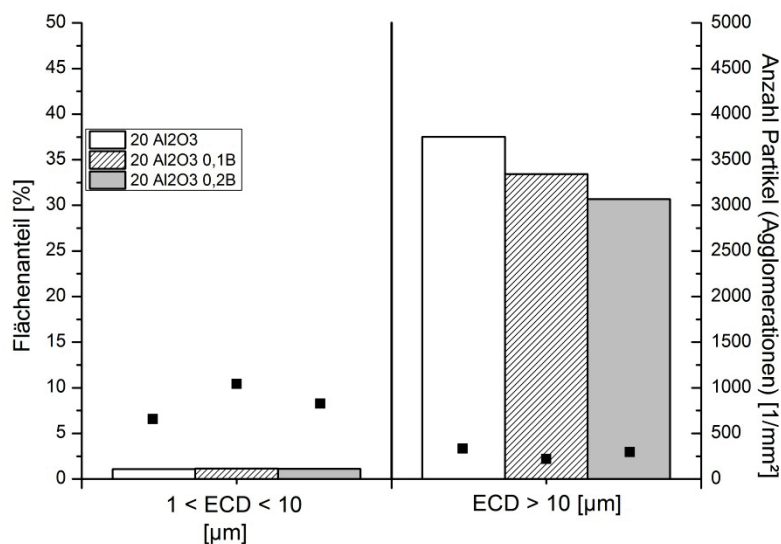


Abbildung 66: Beurteilung der Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ mit unterschiedlichen Gehalten von Bor in der Matrix.

Durch die Zugabe von 0.1% Bor konnte eine leichte Verbesserung der Dispersion erzielt werden. Durch weitere Erhöhung der Mengen an Bor ist eine Verschlechterung der Dispersion bis hin zur fast vollständigen Trennung Fest-Flüssig bei 0.4% zu beobachten. Es zeigt sich auch lediglich eine leichte Erhöhung der Anzahl an Partikeln mit einem $ECD < 10 \mu\text{m}$ bei nur geringer reduzierter Agglomerationsfläche bei 0.1% Bor. Durch diese geringe Änderung in der Agglomerationsfläche, die sich ja aus Partikeln und Poren zusammensetzt, kann eher von einem Einfluss des Bor auf die Benetzbarkeit als auf ein verbessertes Porenfüllvermögen (Schade et. al) ausgegangen werden.

8.4.6 Einfluss von Schwefel, Phosphor und Cerium

Um auch die üblichen Begleitelemente des Stahls zu untersuchen wurden die Elemente Schwefel und Phosphor, auch in etwas exotischeren Anteilen, untersucht. Cerium wurde als Vertreter der seltenen Erden als Informationsgewinn untersucht. **Abbildung 67** zeigt die Aufnahmen der metallographischen Schlitte der Proben, die Ergebnisse der Auszählung sind der Zusammenfassung dieses Abschnittes zu entnehmen.

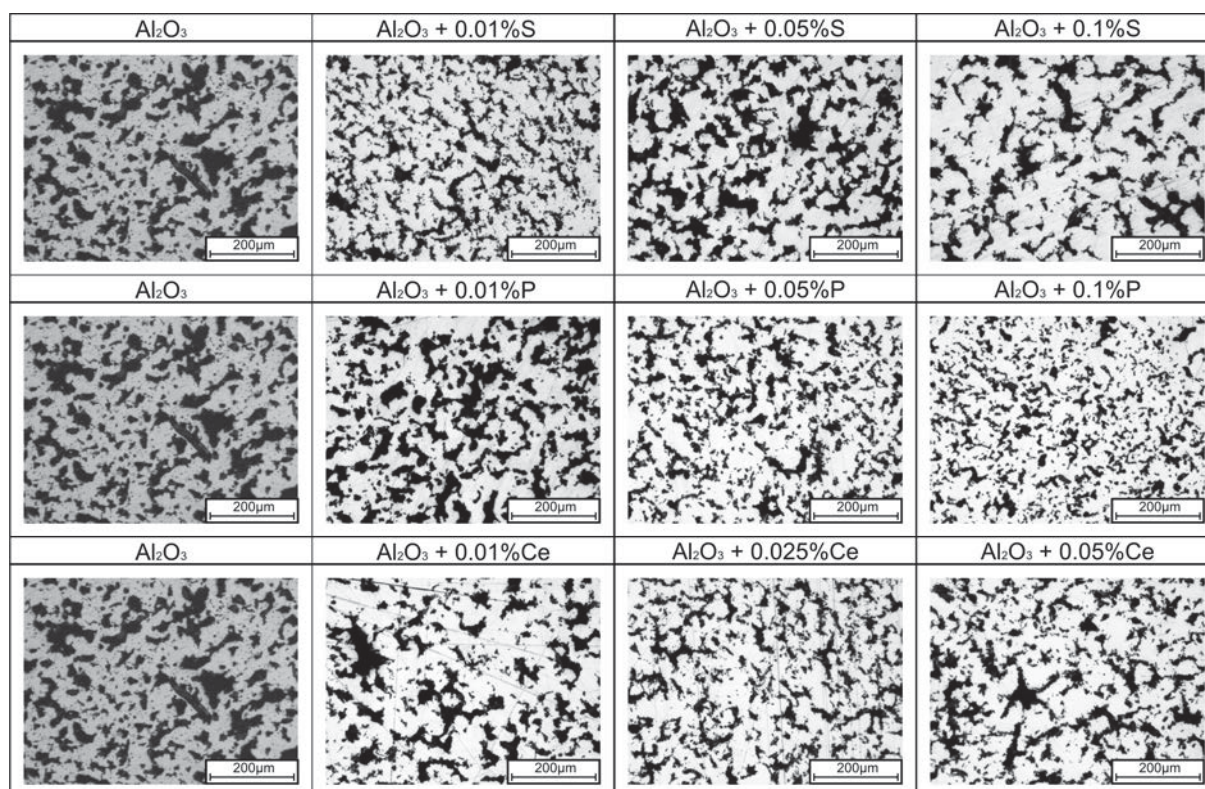


Abbildung 67: Einfluss von S, P und Ce auf die Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 .

An den Aufnahmen aus **Abbildung 67** geht hervor, dass Schwefel bei einem Gehalt von 0.01% die besten Resultate bewirkt. Durch Zugabe von Phosphor kann bis zu einem Anteil

von 0.1% eine stetige Verbesserung der Dispersion beobachtet werden, während Cerium lediglich bei 0.025% einen positiven Effekt erzielt.

8.4.7 Dispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ in einer Legierung

Die bisherigen Resultate zeigten nur den Einfluss von jeweils einem einzelnen Legierungselement auf die Partikeldispersion. Da ein Großteil dieser Elemente im Stahl jedoch meist gemeinsam vorkommt, wurde als erster Schritt zu einem möglichen Legierungsdesign hin, eine Versuchsserie mit 3 verschiedenen Legierungen durchgeführt. Die Aufnahmen der Proben sind in **Abbildung 68** dargestellt. Die Zusammensetzungen der Legierungen und die Auswertung der Dispersion sind in **Abbildung 69** gegeben.

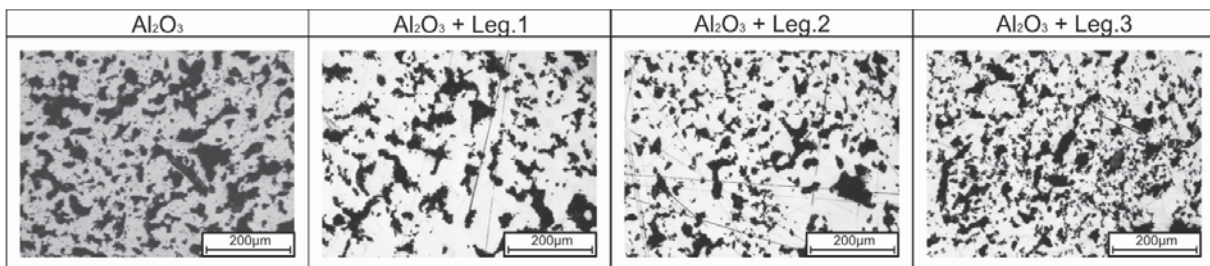


Abbildung 68: Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ in 3 definierten Zusammensetzungen der Matrix.

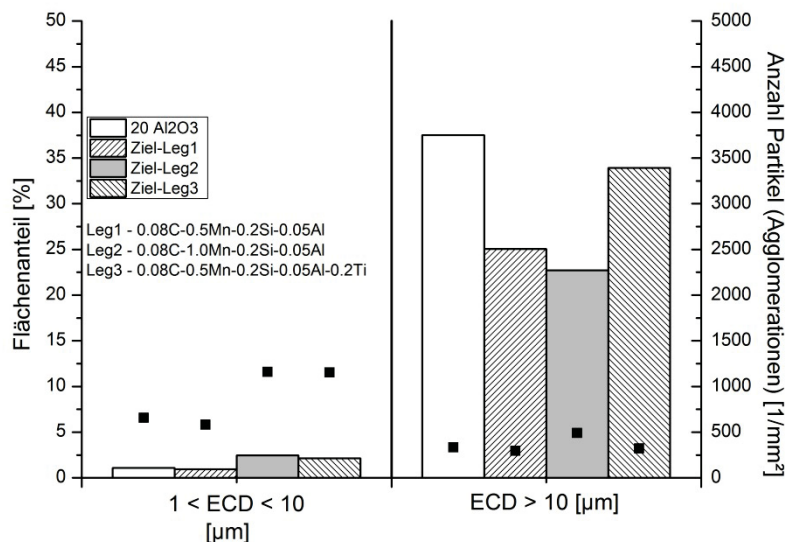


Abbildung 69: Beurteilung der Partikeldispersion von 20 Vol.-% Al₂O₃ mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Matrix-Legierung.

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass auch eine Kombination unterschiedlicher Elemente zu einer leichten oder starken Verbesserung der Partikelverteilung führen kann. So wird durch die Legierung 1 („Leg1“ in **Abbildung 69**) zwar keine Erhöhung der Partikelanteile mit einem ECD < 10 µm erreicht, jedoch zeigt sich eine deutliche Reduktion der Agglomerationsfläche.

Durch die Erhöhung des Mangangehalts von 0.5% auf 1.0%, wodurch die Zusammensetzung von Legierung 2 erreicht wird, kann die Partikelanzahl mit einem ECD < 10 µm dagegen verdoppelt werden und es kommt zu deutlich kleineren Agglomerationen (Fläche dividiert durch Anzahl).

Durch Zugabe von 0.2% Titan zu Legierung 1 erhält man Legierung 3. Die Ergebnisse für Partikel mit einem ECD < 10 µm sind annähernd gleich gut wie für Legierung 2, die Anzahl an Agglomerationen entspricht dagegen eher den Ergebnissen einer reinen Eisenmatrix.

Die genauen Hintergründe hinter diesem Verhalten aus den zuletzt genannten Beispielen sind noch unklar, jedoch kann von unterschiedlichen Wechselwirkungen sowohl der Elemente miteinander, als auch der Elemente mit den Partikeln ausgegangen werden. Es zeigt sich jedoch schon bei Betrachtung der Beispiele mit Leg1 und Leg2, dass auch hier durch Erhöhung eines einzelnen Elements in der Legierung eine Verbesserung erreicht werden kann. Man kann also davon ausgehen, dass bei Verwendung einer Basislegierung durch gezieltes Einstellen definierter Gehalte an oberflächenaktiven Elementen, die Partikeldispersion basierend auf der Theorie der Benetzbarkeit wesentlich beeinflusst werden kann.

8.5 Zusammenfassung - Verbesserung der Dispersion

Schon aus den Ergebnissen aus **Kapitel 8.3** geht hervor, dass bei Zugabe von 20 Vol.-% eine große Menge an Agglomerationen der zugegebenen Partikel zu verzeichnen ist. Verstärkt wird diese Neigung durch die durchwegs mangelhafte Benetzbarkeit der keramischen Partikel durch die Matrix. Als Begleiterscheinung ist eine erhöhte Anzahl an Porositäten zu erkennen, wobei die Poren immer in Kombination mit Partikeln bzw. Agglomerationen auftreten.

Ziel der Versuche, deren Ergebnisse zuvor in **Kapitel 8.4** erläutert wurden war es, den Einfluss der Benetzbarkeit auf die Dispersion von keramischen Partikeln in Verbundwerkstoffen zu verifizieren und das Verbesserungspotential einzelner Elemente zu beurteilen. Neben der Betrachtung der Elemente im Einzelnen wurden auch 3

unterschiedliche Stahlzusammensetzungen und ihr Einfluss auf die Verteilung der Partikel untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für Partikel mit einem ECD kleiner 10 µm ist in **Abbildung 70** gegeben.

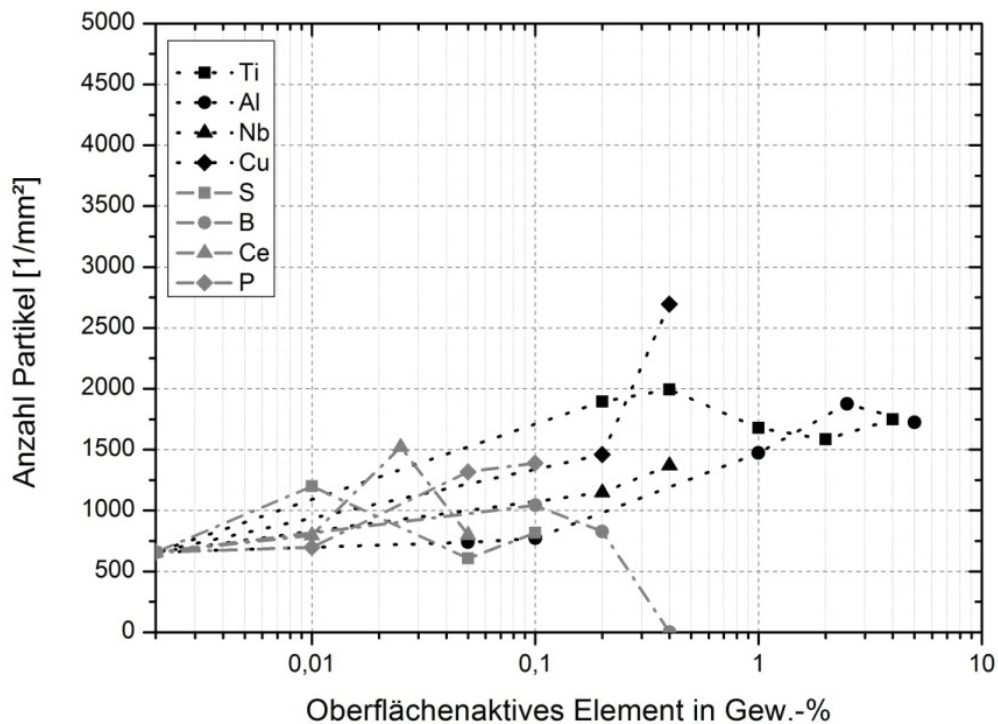


Abbildung 70: Zusammenfassung des Verbesserungspotentials der, in dieser Arbeit untersuchten, oberflächenaktiven Elemente.

Die Ergebnisse haben grundsätzlich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur, siehe auch die Ergebnisse von Mukai et al. ^[221] betreffend Ti, Nb und B. Gerade bei Bor zeigt sich aber auch, dass es durch die Zugabe dieses Elements zum Auftreten einer weiteren, in diesem Fall niedrigschmelzenden Phase kommen kann, welche ab einem entsprechenden Gehalt an Bor zu einem negativen Effekt führt.

Anhand der Aufnahmen am REM und der Analyse der Partikel bei Zugabe von Titan bis hin zu Gehalten von 4% zeigt sich auch, dass es sich anscheinend bei allen Ergebnissen um das Resultat einer „nicht-reaktiven“ Benetzung handelt. Diese Schlussfolgerung basiert darauf, dass bei keinem der analysierten Partikel eine charakteristische Grenzschicht mit erhöhtem Titangehalt um die Partikel gefunden werden konnte. Es konnten lediglich ab einer Zugabe von 1% Titan vereinzelt Titanitride in Kombination mit Al₂O₃ oder alleine detektiert werden.

Die Ergebnisse aus den Verbunden mit 3 unterschiedliche Zusammensetzungen der Matrix unterstreichen die Erkenntnis, dass durch gezieltes Legieren eines bestimmten Elementes die Partikeldispersion stark optimiert werden kann (Leg1 → Leg2; Erhöhung des Mangangehalts).

Kritische Betrachtung dieser Ergebnisse

Der Einfluss der oberflächenaktiven Elemente auf den Benetzungswinkel Stahl-Keramik wurde im Literaturteil ausführlich diskutiert. Es zeigt sich, dass durch die Zugabe der Benetzungswinkel teils stark verringert werden kann. Auch in diesen Ergebnissen spiegelt sich der positive Einfluss dieser Elemente auf die Benetzbarkeit in einer verbesserten Partikeldispersion wider (z.B. durch Kupfer; ~600 Partikel je mm^2 → ~2700 Partikel je mm^2).

Andererseits kann auch den Detailergebnissen aus **Kapitel 8.4** entnommen werden, dass der Flächenanteil dieser Partikel mit einem Durchmesser kleiner 10 μm gerade einmal etwa 3.5 % beträgt. In der Theorie entspricht üblicherweise der Volumenanteil auch in etwa dem Flächenanteil, womit auch der Flächenanteil in dieser Arbeit theoretisch 20 % betragen müsste. ^[222] Es zeigt sich aber, dass der Großteil der Fläche nach wie vor von Agglomerationen, oder zumindest von Partikeln größer 10 μm bedeckt ist.

In Anlehnung an die Arbeit von Takahashi et al. ^[222] wurde die maximal mögliche Partikelanzahl pro mm^2 für einen gemittelten Partikeldurchmesser von 5 μm errechnet. Am Beispiel von 20 Vol.-% Al_2O_3 (+Cu) kann man eine Anzahl von maximal 2700 Partikel je mm^2 erkennen, wohingegen die theoretisch maximal mögliche Anzahl etwa 24000 Partikel je mm^2 beträgt.

Selbst wenn man anhand der Ergebnisse dieser Arbeit einen sehr positiven Einfluss der Legierungselemente beobachten konnte, so zeigt sich aber an diesem vereinfachten Vergleich, dass die theoretisch maximal mögliche Anzahl fast um einen Faktor 10 höher liegt. Als Grund hierfür kann der hohe Anteil an Agglomerationen und den damit verbundenen Porositäten genannt werden.

Es ergibt sich somit weiterhin der Bedarf, die Anzahl der Partikel kleiner 10 μm zu erhöhen, wobei dies nur durch eine Vermeidung von Agglomerationen erreicht werden kann, und damit auch der Flächenanteil von kleinen Partikeln erhöht wird. Als weiteren positiven Effekt wird hier noch eine sehr genau definierte Anfangsverteilung der Korngröße vor dem Herstellen des Verbundes gesehen, bei gleichzeitig globularer Partikelgeometrie.

8.6 SSM von Verbundwerkstoffen

Basierend auf den Ergebnissen der **Kapitel 8.1** und **8.4** wurde ein Konzept zur Umformung der oxidischen Verbunde entwickelt. Da ein Großteil der Proben oberhalb eines Anteils der keramischen Partikel in der Matrix von 10 Vol.-%, den Ergebnissen der Schmelzversuche zur Folge, formstabil ist, wurde ein Gießkonzept aufgrund der offensichtlich mangelnden Fließfähigkeit als nicht zielführend erachtet.

Schon aus dem Überblick über die Literatur betreffend dem SSS in **Kapitel 4** geht hervor, dass diese Formstabilität nur durch ein Aufbringen einer entsprechenden Belastung überwunden werden kann. Als mögliche Umformprozesse im SSS wurden folgende Konzepte betreffend ihrer Durchführbarkeit am LfM betrachtet:

- Schmieden im SSS.
- Extrusion im SSS (durch eine Matrize).
- Rückwärts-Fließpressen im SSS.
- Druckgießen im SSS.

Die übliche Vorgehensweise zur Umformung im SSS von Nichteisenmetallen, Verbunden und Stählen, über das Druckgießen oder Schmieden wurde bereits in **Abbildung 14 (Kapitel 4)** schematisch dargestellt. Um eines der zuvor genannten Verfahren am LfM durchführen zu können wurden übliche Werte für die Umformparameter aus der Literaturrecherche gesammelt und die Übertragbarkeit auf die Anlagen des LfM überprüft. Basierend auf dieser Recherche (siehe **Tabelle 19 - 25** in **Kapitel 4**) ergeben sich damit folgende, je nach Verfahren benötigte, Umformgeschwindigkeiten in **Tabelle 39**. Die Geschwindigkeit wurde als entscheidendes Kriterium für die Wahl des späteren Umformverfahrens gewählt, da dieser Parameter als Haupteinflussfaktor auf die Trennung der festen von der flüssigen Phase bei diesen Prozessen gesehen wird.

Tabelle 39: Umformgeschwindigkeiten für unterschiedliche Verfahren im SSS.

Verfahren	Geschwindigkeit v [mm/s]
„Druckgießen“ im SSS	$v > 100$ (bis 2000 möglich)
Schmieden im SSS	$v \sim 50 - 500$
Extrusion im SSS	$v < 10$
Rückwärts-Fließpressen im SSS	$v < 1200$

Da für das Druckgießen hohe Geschwindigkeiten der Umformwerkzeuge benötigt werden und am LfM keine Aggregate zur Verfügung stehen, wurde dieses Verfahren nicht weiter als

mögliches Konzept gewertet. Erste Versuche zur Überprüfung der Machbarkeit einer Umformung im SSS wurden am Tammann-Ofen des LfM durchgeführt. Das Konzept und Aufnahmen der Umformwerkzeuge sind in **Abbildung 71** gegeben. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 72** dargestellt.

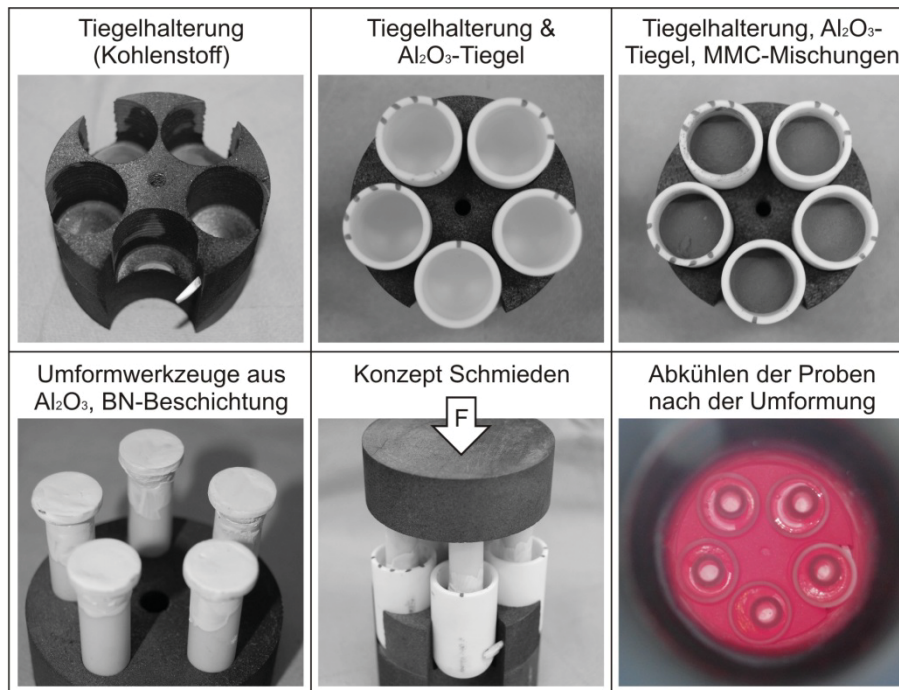


Abbildung 71: Konzept des Schmiedens von Verbunden am Tammannofen.

Es wurde dieselbe Versuchsanordnung gewählt wie bei der üblichen Probenherstellung am Tammannofen. Als Presswerkzeuge dienten selbst hergestellte Stempel aus Al_2O_3 mit einer Beschichtung aus Bornitrid. Diese Stempel wurden vor dem Chargieren in den Ofen bereits auf den Pulvermischungen platziert. Um die später aufgebrauchte Kraft F gleichmäßig auf alle Proben zu verteilen wurde eine Kohlenstoffmatrize auf den Stempeln positioniert. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur von 1600°C wurde die Kohlenstoffmatrize von oben mit einer Gewichtskraft beaufschlagt. Die Belastung je Probe betrug etwa 10 Newton und wurde über 10 Minuten gehalten. Danach erfolgte, unter weiter andauernder Belastung, die Abkühlung der Proben, zu sehen im rechten unteren Bild in **Abbildung 71**.

Die Ergebnisse aus **Abbildung 72** zeigen eine deutliche Trennung der flüssigen Eisenphase von der festen keramischen Phase in allen untersuchten Mischungen. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit der in **Kapitel 4** behandelten Theorie des SSM. Durch die niedrigen Kräfte und die langsame Umformgeschwindigkeit dürfte es hier zum sogenannten „sponge-effect“ gekommen sein, also ein Auspressen der flüssigen Phase aus der festen Phase.

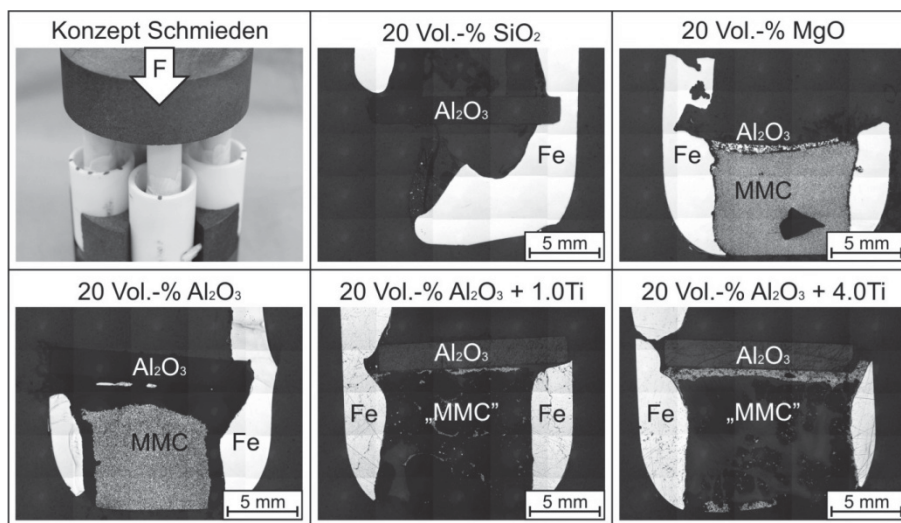


Abbildung 72: Ergebnisse der Umformversuche am Tammanofen

Ein weiterer Versuch am Tammanofen mit dem Ziel des Rückwärtsfließpressens, unter vergleichbaren Bedingungen wie die zuletzt gezeigten Versuche, zeigte ebenfalls den „sponge-effect“ und führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Die Versuche am Tammanofen wurden danach aufgrund einer fehlenden Anlagentechnik für eine definierte Umformung im Ofen, und aufgrund eines mangelnden Platzes im Ofen für ein alternatives Umformkonzept eingestellt.

Um ausreichend Platz für die Umformung der Proben im SSS zu schaffen wurden zusätzliche Versuche an einem Kammerofen am LfM durchgeführt. Hierbei wurden Verbunde, zuvor am Tammanofen hergestellt, mit einer Schlichte zum Schutz vor Oxidation beschichtet und im Kammerofen in einem Aluminiumoxid-Tiegel auf 1600°C erhitzt. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wurde ein Tiegel aus dem Ofen auf eine starre, feuerfeste Auflage befördert. Die Umformung erfolgte über einen Stempel aus Stahl. Die Kraft wurde manuell durch einen Hammerschlag aufgebracht. Auch diese Versuche mussten abgebrochen werden, da aufgrund der schnellen Abkühlung der Proben während des Transports eine verfrühte Erstarrung erfolgte und eine Umformung dadurch nicht mehr möglich war.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden 2 Konzepte an einem Induktionsofen am LfM erstellt, welche in den nächsten Kapiteln erklärt werden und das Schmieden oder die Extrusion im SSS zum Ziel haben.

8.6.1 Versuchskonzept Extrusion

Um eine konstante Umformgeschwindigkeit bei definierter Probertemperatur zu erreichen wurde ein Konzept für die Extrusion an einem Induktionsofen am LfM entwickelt. Die Extrusion wurde als erstes Konzept gewählt, da die üblichen Stempelgeschwindigkeiten bei der Extrusion meist weniger als 10 mm/s betragen. Als Umformaggregat wurde die IMC-T (In Situ Material Characterisation Test) Apparatur des LfM genutzt, welche üblicherweise für Untersuchungen der Werkstoffeigenschaften während und nach der Erstarrung bis hin zum zweiten Duktilitätstief verwendet wird. Die maximal mögliche Umformgeschwindigkeit beträgt bei dieser Anlage 5 mm/s, was für die Extrusion im SSS in dieser Arbeit als ausreichend gesehen wurde. Das Versuchskonzept für die Extrusion ist schematisch in **Abbildung 73** dargestellt.

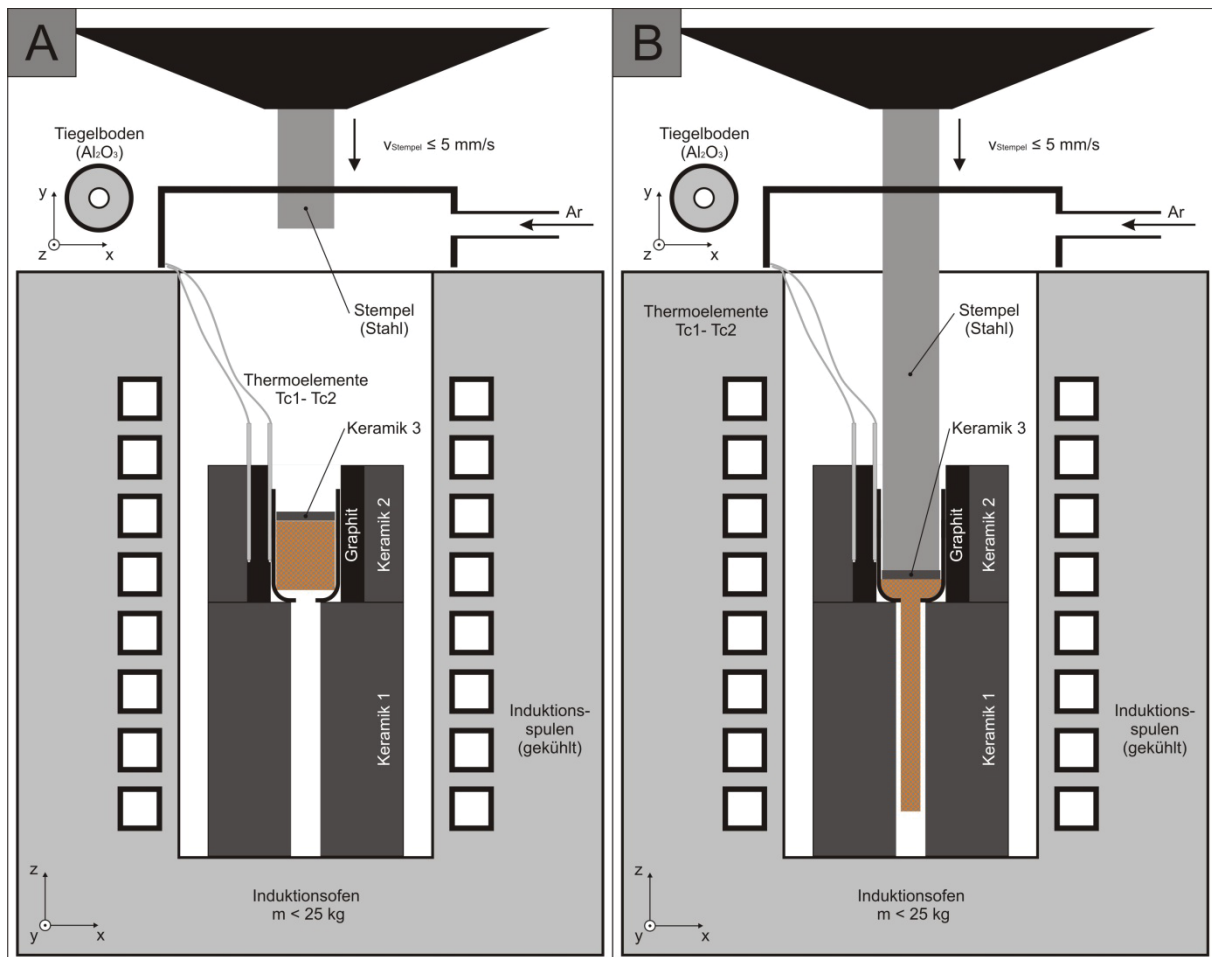


Abbildung 73: Konzept der Extrusion von Verbunden am Induktionsofen

Zur Erwärmung der Verbunde diente ein Induktionsofen mit einer maximalen Schmelzkapazität von etwa 20 kg. Die Umformwerkzeuge für die Extrusion (Stempel)

wurden aus einem Rundstahl (1.0570) gefertigt. Als Extrusionsmatrize wurde in den Boden eines Al_2O_3 -Tiegels eine kreisrunde Öffnung mit einem Durchmesser von 10 mm geschliffen. Ziel dieser Anordnung war es, die Verbundprobe direkt im Tiegel zu erschmelzen und beim Erreichen der Zieltemperatur die Probe mit definierter Geschwindigkeit durch diese Öffnung zu extrudieren.

Da die Proben zuvor im Tammannofen hergestellt werden mussten und lediglich über einen Durchmesser von etwa 30 mm und einer Höhe von 35-40 mm verfügten, wurde um den Tiegel herum ein Rohr aus Kohlenstoff (Graphit, **Abbildung 73**) platziert. Dieses Rohr sollte durch die Induktion des Ofens ebenfalls erwärmt werden, damit die Strahlungsverluste des Tiegels mindern und für zusätzliche Wärme sorgen. Da die Erwärmung der Probe durch die Induktionswirkung des Ofens auch nicht gleichmäßig erfolgt, und es zu einem starken Temperaturgradienten innerhalb der Probe kommt, sollte dieses Rohr aus Kohlenstoff auch zu einer homogenen Erwärmung der Probe führen. Die Abstrahlung des Kohlenstoffrohrs nach außen hin sollte durch ein weiteres äußeres Keramikrohr (Keramik 2, **Abbildung 73**) erreicht werden.

Um die Strahlungsverluste nach oben hin zu mindern wurde auf der Probe ein etwa 4 mm dickes Plättchen aus Al_2O_3 positioniert. Zusätzlich sollte dieses Plättchen auch die Wärmeabfuhr über das Presswerkzeug (Stahl, Raumtemperatur) während der Umformung minimieren. Unterhalb des Tiegels wurde eine zweigeteilte Form aus Keramik zur Aufnahme des extrudierten Materials positioniert (Keramik 1, **Abbildung 73**). Aus Vorversuchen zeigte sich trotz der ergriffenen Maßnahmen zur Gewährleistung einer möglichst homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Probe, dass es zwischen Mitte und Rand der Probe zu einer Differenz von bis zu 100°C kommen kann.

Die Temperaturmessung erfolgte an der Kontaktfläche zwischen dem Tiegel und dem Kohlenstoffrohr (Tc1, **Abbildung 73**) bzw. dem Kohlenstoff- und dem Keramikrohr (Tc2, **Abbildung 73**). Bei Erreichen der Zieltemperatur am Thermoelement Tc1 wurde die IMC-T Apparat abgesehen und die Extrusion durchgeführt.

Die verwendeten Werkzeuge für die Extrusion sind in **Abbildung 74** dargestellt. **Abbildung 75** zeigt die Versuchsanordnung der Extrusion eines Verbunds mit 20 Vol.-% Al_2O_3 und 0.2% Ti, vor und nach der Extrusion. Die Bilder aus der metallographischen Auswertung sind in **Abbildung 76** gegeben.

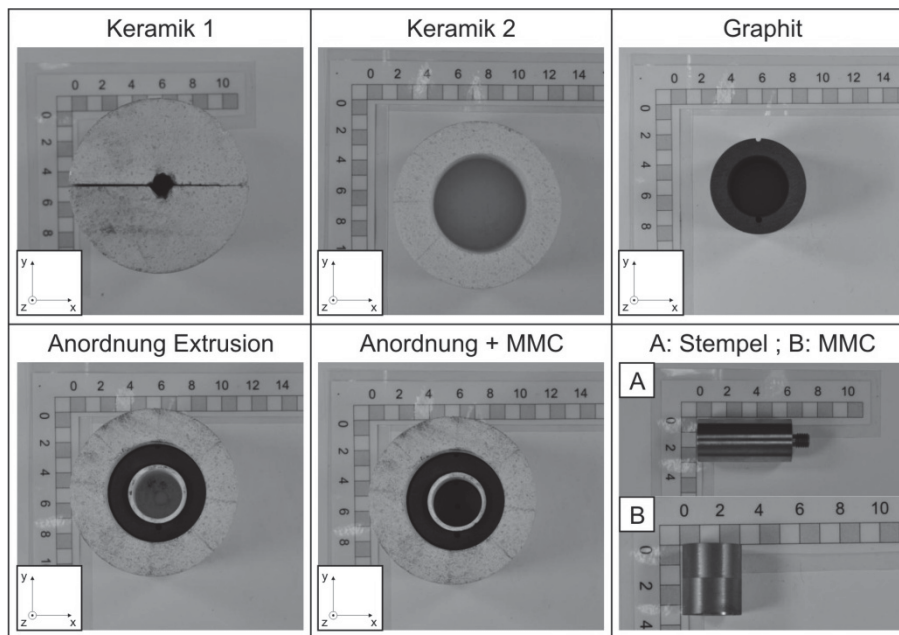


Abbildung 74: Werkzeuge für die Extrusion am Induktionsofen.

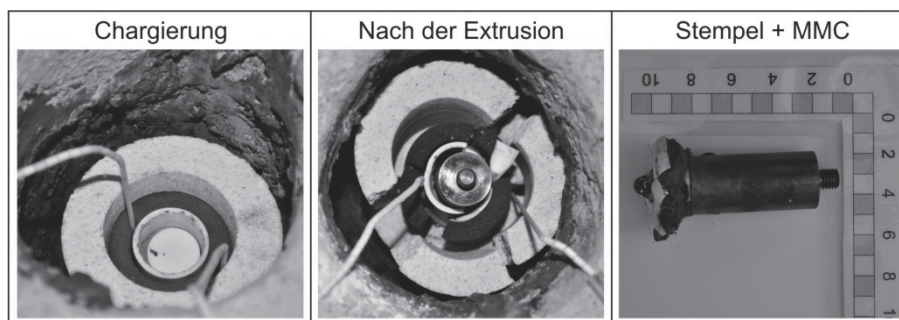


Abbildung 75: Versuchsanordnung Extrusion - Aufnahmen vor und nach der Extrusion im Induktionsofen.

Aus den Aufnahmen in **Abbildung 75** geht hervor, dass die wirkenden Extrusionskräfte zur Zerstörung des Tiegels, des Kohlenstoff- und des Keramikrohrs geführt haben. In den metallographischen Schlibfbildern aus **Abbildung 76** kann aus dem Übersichtsbild „G“ im Zentrum leicht erkannt werden, dass es zu einer erheblichen Trennung der festen von der flüssigen Phase gekommen ist. Im Bereich unterhalb des Al_2O_3 Plättchens ist eine Umformung des festen Verbundwerkstoffes zu erkennen. Der Grund hierfür dürfte eine starke Wärmeabfuhr über das Umformwerkzeug während der Extrusion sein. Das Gefüge in diesem Bereich ist Bild „B“ zu entnehmen, diese Zone ist in jedem weiteren Bild auch mit „c)“ gekennzeichnet. Hier spiegelt sich auch die gute Dispersion der Oxide wieder, welche durch die Zugabe von 0.2% Ti entsteht und bereits aus den Ergebnissen in **Kapitel 8.4.1** bekannt ist.

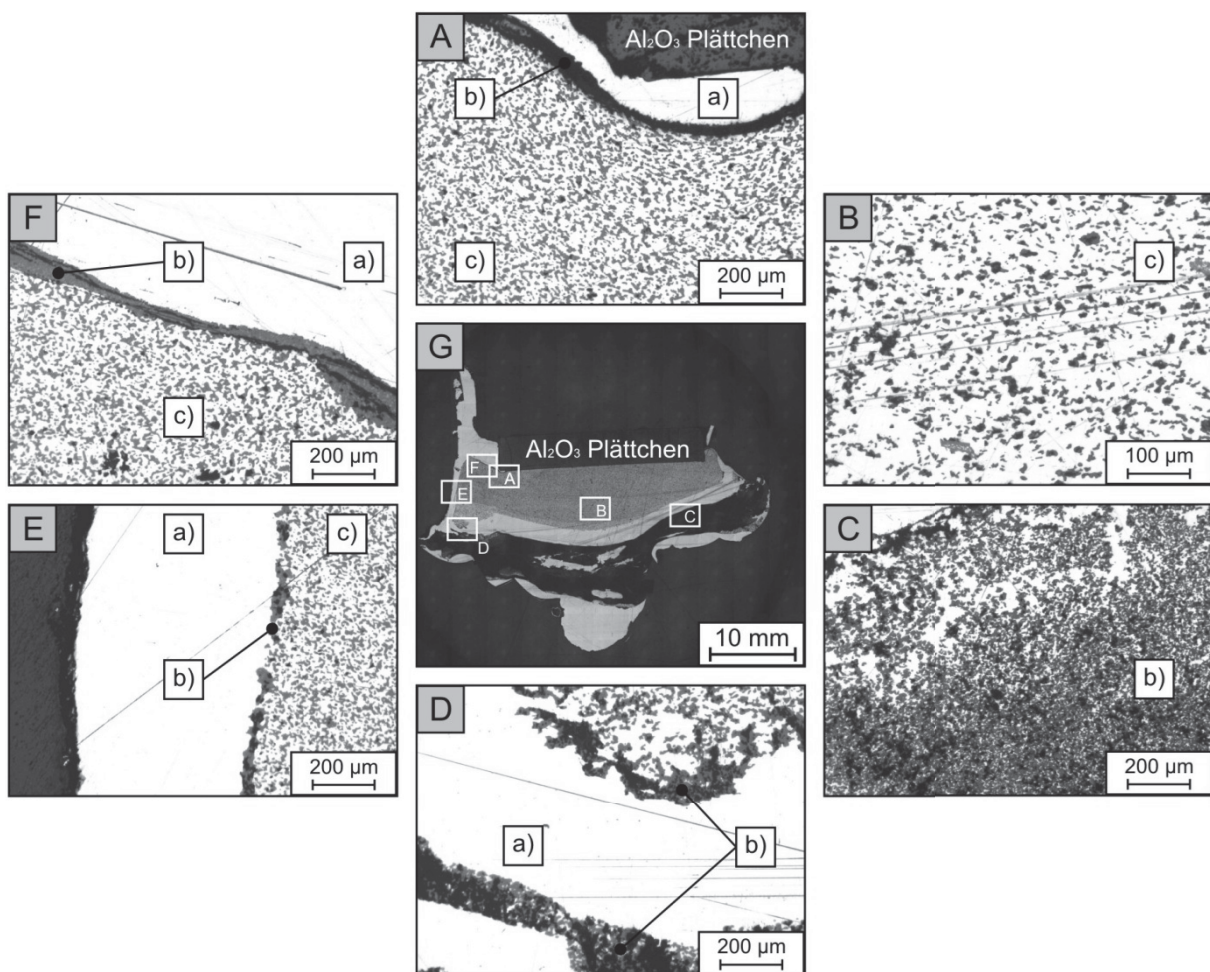


Abbildung 76: Ergebnisse der Extrusion von 20 Vol.-% Al_2O_3 mit 0.2% Ti, $v = 5 \text{ mm/s}$.

Es kann den Bildern A und D-F entnommen werden, dass zwischen den Bereichen „a)“ und „c)“ in nahezu allen Fällen eine Grenzschicht „b)“ vorhanden ist, die vor allem aus agglomerierten Aluminiumoxiden besteht. Hierbei stellt der Bereich „a)“ das Matrixmetall dar, das durch bzw. während der Extrusion aus dem Verbund gepresst wurde.

Der Grund für diese Trennung Fest-Flüssig dürfte in der Versuchsanordnung selbst, aber vor allem auch in der inhomogenen Temperaturverteilung innerhalb der Probe zu finden sein. Folgendes Szenario wird vom Autor als das wahrscheinlichste angesehen:

- Durch die Inhomogenität der Temperatur und örtliche Hot-Spots kommt es gerade im Bereich um die Extrusionsmatrize zu einer frühen Trennung Fest-Flüssig, wodurch ein Bereich mit vermehrten Agglomerationen entsteht. Stoßen diese Agglomerationen zusammen kommt es aufgrund der hohen Temperaturen zur Bildung von Sinterbrücken und es entsteht ein festes Netzwerk, welches bei Belastung nur mehr komprimiert werden kann und die flüssige Matrix weiter ausgepresst wird. Dies spiegelt auch den „sponge-effect“ wieder. Selbst bei

korrekter Einstellung der Umformparameter kann es durch diese Inhomogenität der Temperaturverteilung zu diesem Effekt kommen, was ein Scheitern des Versuchs zur Folge hat.

Folgende Schlussfolgerungen wurden auf diesen Ergebnissen basierend getroffen:

- Bei ausreichender Isolierung bzw. Dämmung nach allen Seiten kann, trotz der geringen Probedimensionen, eine Erwärmung im Induktionsofen auf 1600°C erreicht werden.
- Temperaturinhomogenitäten innerhalb der Probe sind unvermeidbar. Die Trennung der festen von der flüssigen Phase durch lokale Temperaturunterschiede muss vermieden werden, um einen möglichen „sponge-effect“ zu vermeiden.
- Aufgrund der Komplexität der Versuchsanordnung für die Extrusion ist eine Versuchsdurchführung aufwendig. Durch falsches Justieren der IMC-T Anlage kann es zu Beschädigungen an den Werkzeugen oder auch den Anlagen (Induktionsofen und IMC-T) kommen. Eine vereinfachte Versuchsanordnung mit geringern Gefahren für die verwendeten Aggregate ist anzustreben.

Trotz der aufgetretenen Probleme bei der Extrusion im SSM konnte doch die Machbarkeit mit den verwendeten Anlagen bestätigt werden. Um eine vereinfachte Versuchsanordnung zu erhalten wurden die Extrusion abgebrochen und ein Schmiedekonzept, unter Beibehaltung der Anlagentechnik, entwickelt.

8.6.2 Versuchskonzept Schmieden

Während der Extrusion wurde durch das Auftreten des „sponge-effects“ eine Trennung der festen von der flüssigen Phase hervorgerufen, was wiederum eine Zerstörung der Umformwerkzeuge bewirkte. Durch die Verdichtung der Partikel zu Agglomerationen und in weiterer Folge zu einer festen Keramiksicht wurde eine weitere Umformung verhindert. Es konnte im Zuge der Versuchsdurchführung auch die Gefahr einer Beschädigung der verwendeten Anlagen erkannt werden. Um dies bei weiteren Versuchen zu vermeiden wurde die Anforderung an das Konzept gestellt, für die zu verformenden Proben genug Platz während der Umformung zu gewährleisten. Das Konzept des Schmiedens ist hierfür bestens geeignet, wie in **Abbildung 77** zu erkennen ist.

Der Versuchsaufbau besteht aus einem soliden Keramikzylinder (Keramik 1, **Abbildung 77**) auf dem wieder ein Rohr aus Kohlenstoff platziert wird, um die Verbundprobe im Inneren homogener zu erwärmen bzw. den Wärmeverlust der Probe zu verringern. Da ein keramischer Tiegel als Probenaufnehmer bei diesem Konzept fehlt, die Inhomogenitäten der

Temperatur in der Probe jedoch nicht vermieden werden können, wird ein Quarzsilikatrohr um die Probe positioniert. Diese Idee wurde der Literatur für das SSM von einem niedrigschmelzenden Stahl entnommen, auf hochschmelzende Verbundwerkstoffe in dieser Arbeit übertragen und soll die Trennung Fest-Flüssig verhindern, siehe auch **Abbildung 78**. Die verwendeten Werkzeug und der Versuchsaufbau für das Schmieden im SSS sind in **Abbildung 79** dargestellt.

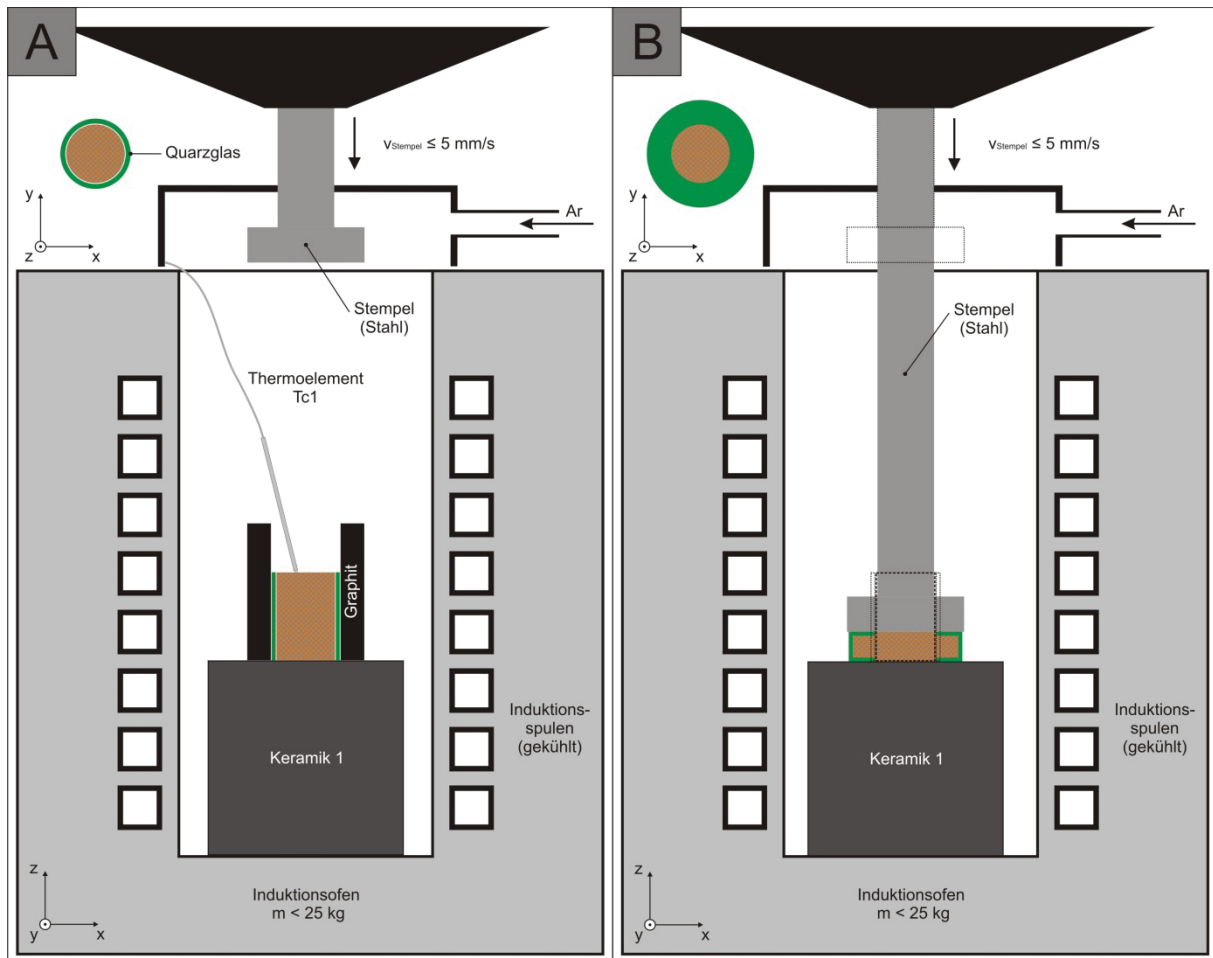


Abbildung 77: Konzept des Schmiedens von Verbunden am Induktionsofen

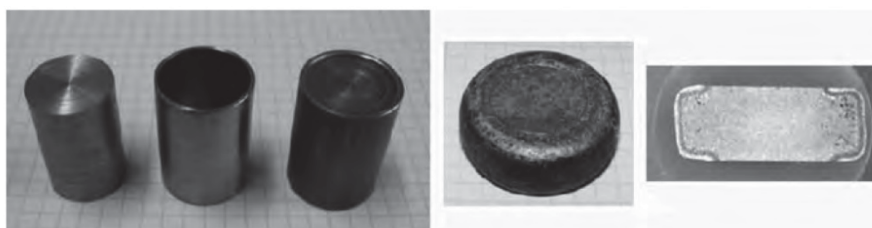


Abbildung 78: SSM für einen Stahl mit niedrigem Schmelzpunkt. Verwendung einer höherschmelzenden Hülse zur Vermeidung der Trennung Fest-Flüssig.^[119]

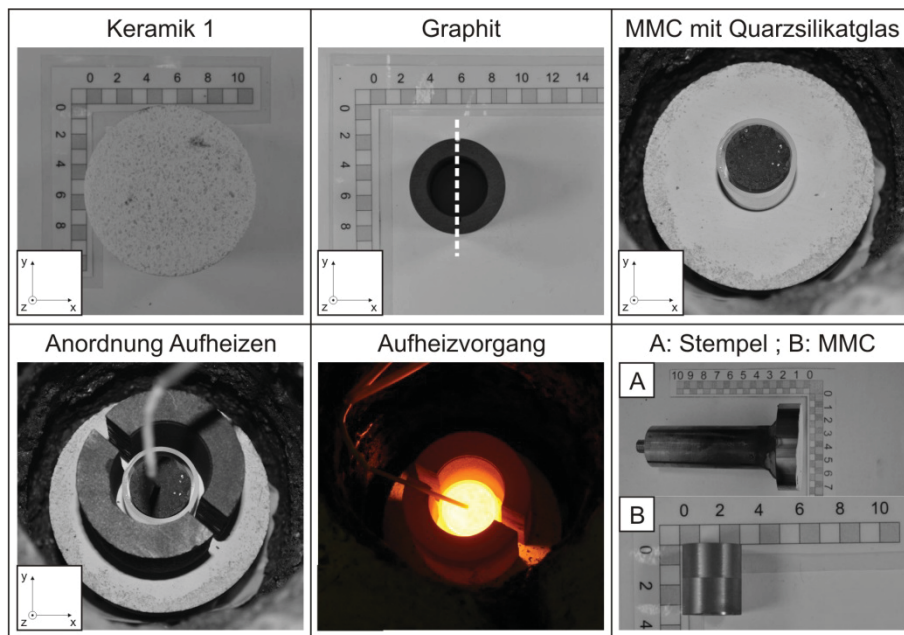


Abbildung 79: Werkzeuge für das Schmieden am Induktionsofen.

Für das Schmieden wurde auch die Geometrie des Presswerkzeuges verändert, siehe auch Bild A in **Abbildung 79**. Um ausreichend Platz für die Umformung zu schaffen musste vor dem Schmieden das Kohlestoffrohr entfernt werden. Dieses wurde entlang der Zentrumsachse halbiert, um eine leichte Entnahme der Einzelstücke vor dem Umformprozess zu ermöglichen. Es wurden folgende Versuche über das Konzept des Schmiedens am Induktionsofen durchgeführt:

Tabelle 40: Durchgeführte Versuche mit dem Konzept des Schmiedens.

Versuch Nr.	Keramik	Vol.-%	v [mm/s]	Kommentar
1	TiC	50	5	
2	TiC	40	5	
3	TiC	50	5	Ohne Quarzsilikatglas
4	TiC	40	5	Ohne Quarzsilikatglas
5	Al ₂ O ₃	20	5	+ 0.2% Ti

Es wurden Verbunde mit 40 und 50 Vol.-% TiC als Vorversuche für das Schmieden gewählt, da die keramischen Partikel annähernd rund, sehr klein und homogen verteilt in der Matrix vorliegen. Extra dafür zuvor durchgeführte Versuche zeigten eine Formstabilität beginnend bei 30 Vol.-%. Da in der Literatur meist von Festkörperanteilen von 0.4-0.6 gesprochen wird, wurden für dieses Konzept als Machbarkeitsstudie Versuche mit TiC mit 40 und 50 Vol.-% durchgeführt. Weiters sollten so die optimalen Versuchsparameter für die Umformung von 20 Vol.-% Al₂O₃ ermittelt werden um an Probenmaterial zu sparen.

In Versuch 1 wurde die Probe um weniger als 10 mm gepresst. Folgende Erkenntnisse konnten aus diesem Versuch gewonnen werden:

- Die maximal gemessene Temperatur an der Oberfläche betrug weniger als 1400°C. Gleichzeitig konnte aber ab einem geschätzten Abstand von ca. 2 mm unterhalb dieser Oberfläche, aufgrund der Probenfärbung, eine weit höhere Temperatur beobachtet werden.
- Bei Kontakt des Umformwerkzeuges mit der Probenoberfläche wurde die Verformung durch das noch feste Quarzsilikatglas verhindert. Erst bei dem Überschreiten der Druckspannung des Glases kam es zum Bruch und die Probe wurde stoßartig verformt.
- Das Gefüge nach der Umformung war homogen, jedoch konnte eine starke Verzunderung beobachtet werden. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen des Versuchs 2, weshalb nur diese dargestellt werden.

Für Versuch 2 wurde eine Probe mit geringerem TiC Anteil gewählt und auf eine höhere Umformung abgezielt. Als Endhöhe der Probe nach der Umformung wurden etwa 15 mm angestrebt. Folgende Punkte konnten beobachtet werden:

- Es zeigten sich selbige Temperaturverhältnisse wie bei Versuch 1, also eine niedrige Oberflächentemperatur bei erhöhter Temperatur im Inneren der Probe.
- Das Quarzsilikatglas behinderte ab dem ersten Kontakt des Stempels mit der Probenoberfläche die Verformung, bis zur Überschreitung der Druckspannung des Glases. Danach wurde die Probe impulsartig verformt. Durch ein Nachfedern der IMC-T Apparatur wurde eine geringere Endhöhe von etwa 10 mm erreicht.

Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in **Abbildung 80** dargestellt. Abermals durch „a“ ist z.B. in Bild A oder C eine herausgepresste flüssige Phase definiert. Agglomerationen sind durch „b“, eine homogene Verteilung des Verbundes mit „c“ markiert. In Bild D können Poren erkannt werden („d“), die im Bereich der Auflagefläche der Probe auf der Keramik vorkommen und wahrscheinlich durch die dort wirkenden, hohen Scherkräfte erklärt werden können. Da die Argonspülung während den Versuchen entfernt werden musste kam es zum Auftreten von zwei neuen Phasen. Bei Phase „e“ dürfte es sich hauptsächlich, basierend auf der Färbung, um TiN handeln. Zunder ist mit „f“ markiert. Beide zuletzt genannten Phasen dürften im Fehlen einer inerten Atmosphäre begründet liegen.

Bild F zeigt eine Aufnahme der Probe nach der Verformung. Diese wurde mit einer Diamantscheibe in der Mitte getrennt, die Aufnahme der Schnittfläche über ein Lichtmikroskop ist in Bild G dargestellt. Bild B zeigt das Gefüge, wie es hauptsächlich in der gesamten Probenfläche vorliegt. In Bild C und E ist selbiges Phänomen wie bei der Extrusion

zu beobachten, dass nämlich eine Trennung Fest-Flüssig immer mit dem Auftreten einer festen, dünnen Agglomerationschicht gekoppelt ist.

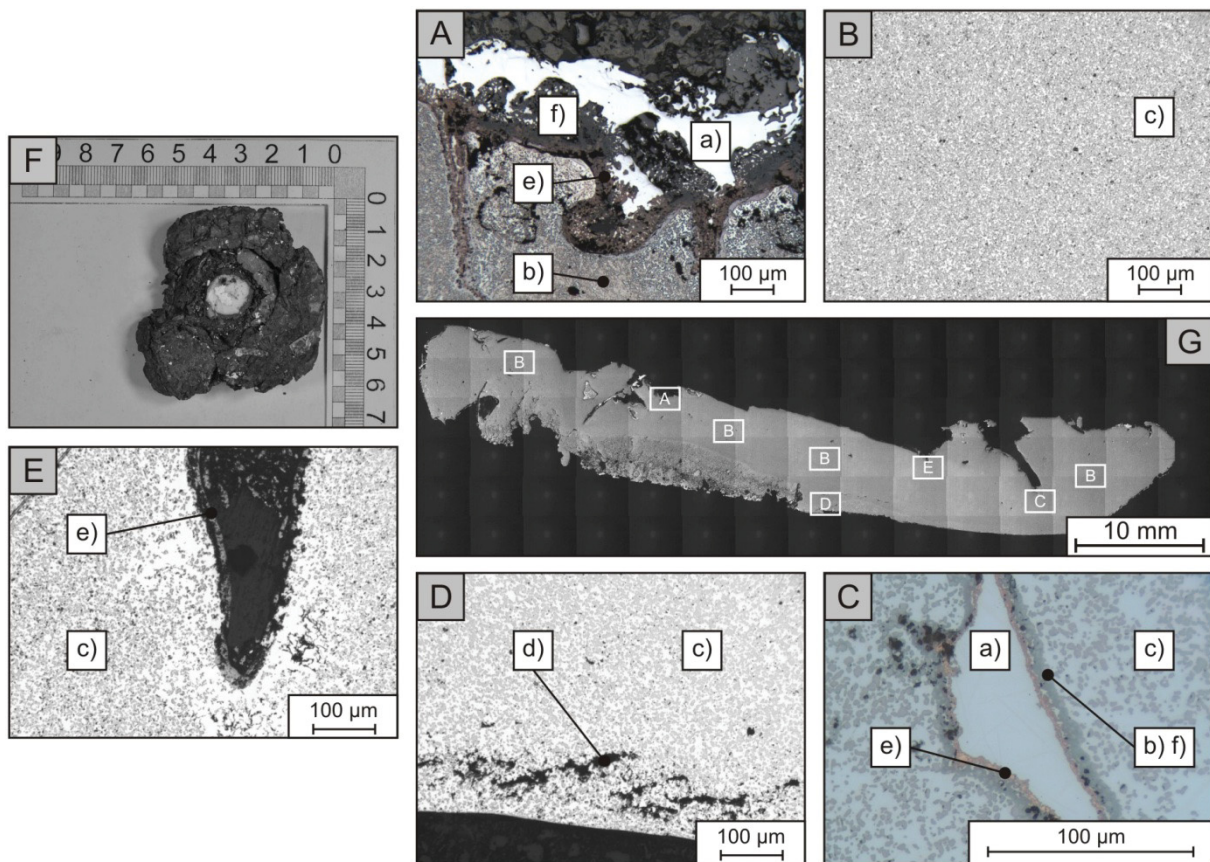


Abbildung 80: Ergebnisse des Schmiedens von 40 Vol.-% TiC, $v = 5 \text{ mm/s}$.

Da die Anwesenheit des Quarzsilikatglases eine impulsartigen Verformung der Probe bewirkte, wurden 2 weitere Versuche ohne Quarzsilikatglas mit 40 und 50 Vol.-% TiC durchgeführt. Diese Versuche 3 und 4 lieferten kein Ergebnis, da durch das Fehlen des Glases die Temperatur im Inneren der Probe nicht mehr erreicht werden konnte und damit eine Verformung unmöglich wurde.

Ein letzter Versuch (5) wurde mit 20 Vol.-% Al_2O_3 mit 0.2% Titan mit vorhandenem Quarzsilikatglas durchgeführt. Hier zeigte sich jedoch, dass die Zieltemperatur von 1600°C nicht erreicht werden konnte bzw. überhaupt keine flüssige Phase vorhanden war. Dadurch konnte keine Umformung stattfinden und die Versuche des SSM mussten abgebrochen werden. Da es durch die impulsartigen Verformungen bzw. beim Auftreten einer festen Phase zur Beschädigungen an der IMC-T Anlage und dem Induktionsofen kommen kann, liegt ein weiterer Grund für den Abbruch auch in der Sicherheit für Anlage und Techniker.

8.7 Zusammenfassung – SSM von Verbundwerkstoffen

Mit dem Ziel, Vormaterial für die Bestimmung mechanischer Eigenschaften herzustellen, wurden mehrere Ansätze zur Umformung der Verbunde dieser Arbeit im SSS untersucht. Es zeigte sich, dass eine zu geringe Umformgeschwindigkeit zu einer Trennung der festen von der flüssigen Phase führt. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit der Theorie des „sponge-effects“ aus **Kapitel 4**. Diese Versuche am Tammannofen des LfM hatten eine definierte Probentemperatur als Vorteil, wohingegen der mangelnde Platz für eine Umformung und das Fehlen definierter Umformparameter starke Nachteile bildeten.

Um ausreichend Platz für eine Umformung zu gewährleisten wurden auch Versuche an einem Kammerofen durchgeführt. Hier zeigte sich jedoch eine starke Verzunderung der Probe durch das Fehlen einer inerten Atmosphäre. Zusätzlich kam es während dem Transport der Probe aus dem Ofen zu den Umformwerkzeugen zu einer starken Abkühlung der kleinen Proben. Da die Proben zum Zeitpunkt der Umformung bereits erstarrt waren, konnte über die manuelle Deformation (Hammerschlag) keine Verformung erreicht werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden 2 weitere Konzepte für eine induktive Erwärmung der Probe und der Umformung mit definierten Parametern entwickelt. Als Umformaggregat sollte die IMC-T Apparatur, zur Erwärmung ein Induktionsofen des LfM dienen. Als Erstes wurde auf eine Extrusion von Verbunden mit 20 Vol.-% Al_2O_3 (+ 0.2% Ti) mit einer Umformgeschwindigkeit von 5 mm/s abgezielt. Dies stellt gleichzeitig die maximal mögliche Geschwindigkeit der IMC-T Apparatur dar und liegt im üblichen Parameterfeld der Extrusion im SSS. Beim Versuch der Verformung kam es aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung innerhalb der Probe jedoch zu einer Trennung Fest-Flüssig, was auch zu einer Zerstörung der Umformwerkzeuge führte.

Um etwaige Schäden an den Anlagen zu vermeiden und das Konzept zu vereinfachen wurden weitere Versuche über einen Schmiedeprozess im SSS geplant. Aufgrund der vereinfachten Anordnung und dem Fehlen ausreichender Isolation konnte die Zieltemperatur von 1600°C jedoch in keinem der 5 Versuche erreicht werden. Lediglich für Proben mit 40 und 50 Vol.-% TiC konnten erfolgreich Verformungen durchgeführt werden, da eine flüssige Phase bereits ab 1435°C anzutreffen ist (FactSage 6.2).

Die Ergebnisse zeigen über die gesamte Fläche der verformten Probe ein homogenes Gefüge. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das SSM für Verbunde, bei optimaler Versuchsanordnung, als machbar anerkannt.

9 Zusammenfassung

Um der Forderung nach Verbundwerkstoffen mit einer niedrigeren Dichte als Stahl gerecht zu werden, wurde zu Beginn dieser Arbeit ein Überblick über 4 unterschiedliche, und dennoch zusammenhängende Themen aus der Literatur gegeben. Hierzu zählten die generelle Einteilung der Verbunde und deren Herstellwege, ein Auswahlprozess für eine geeignete keramische Phase, das Verhalten von Werkstoffen im Zwei-Phasen-Gebiet und ein allgemeiner Überblick über die Benetzbarkeit von Stahl auf Keramik.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschreibt die Herstellung von Verbunden über ein abgewandeltes pulvermetallurgisches Konzept. Hierbei wurde eine Eisen-Matrix mit variierenden Anteilen an keramischen Partikeln vermengt um das Potential zur Bildung eines Verbundwerkstoffes zu beurteilen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Verbesserungspotential zur Vergleichmäßigung der Dispersion von 20 Vol.-% Al_2O_3 durch Zugabe unterschiedlicher Elemente in einer eigenen Versuchsserie bestimmt. Ein mangelndes Fließvermögen dieser Werkstoffe oberhalb der Liquidustemperatur in einem großen Teil der untersuchten Proben deutet auf thixotrope Eigenschaften hin. Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich deshalb mit der Umformung dieser Proben im sogenannten Semi-Solid-State (SSS), um ein Vormaterial zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften über einen Zugversuch zu erhalten.

9.1 Zusammenfassung der Literatur

In **Kapitel 2** wurde auf den aktuellen Stand der Technik bei der Herstellung von Verbunden vor allem im Eisen- und Stahlsektor eingegangen. Die Einteilung der

Herstellwege für Verbunde erfolgt in der Literatur auf unterschiedliche Weise: So findet eine Unterteilung nach Art und Geometrie der verstärkenden Phase, aber auch über den Aggregatzustand der Matrix während der Herstellung Anwendung. Für diese Arbeit hat sich eine Unterscheidung in endogene und exogene Routen für das Einbringen der keramischen Phase in die Matrix bewährt. Exogen bezeichnet hierbei das Einbringen der Keramik von außen in die Matrix, wohingegen endogen für die Entstehung der Keramik über einen Ausscheidvorgang steht. Für Borid- und Karbid-MMC's werden sowohl endogene als auch exogene Verfahren angewendet. Oxide dagegen werden vor allem über exogene Verfahren, wie beispielsweise der Pulvermetallurgie, eingebracht.

Der Auswahlprozess einer geeigneten keramischen Phase wurde in **Kapitel 3** erklärt. Als Grundlage diente eine Sammlung von Werkstoffdaten für mögliche Keramiken, die grundsätzlich zur Herstellung von Verbunden verwendet werden können. Nach einer Wertung der Auswahlkriterien wurden geeignete Keramiken zur Herstellung von Verbunden mit niedrigerer Dichte als Stahl bei gleicher oder besserer Steifigkeit bestimmt. Neben der thermodynamischen Stabilität in einer flüssigen Eisenmatrix wurden vor allem die Dichte und der E-Modul aus der Literatur berücksichtigt, und in der folgenden Zielfunktion, dem so definierten Material-Index, zusammengefasst:

$$M_{MMC} = \frac{\sqrt[3]{E_{MMC}}}{\rho_{MMC}} \quad (9-1)$$

Als mögliche Keramiken für die Herstellung über einen exogenen Weg wurden erachtet:

- Al_2O_3 ; MgO ; ZrO_2 ; Cr_2O_3 ; Y_2O_3 ; SiO_2 ; TiC ; TiB_2 ; TiN ; BN ; AlN

Werden die Verbundwerkstoffe über einen exogenen Weg erzeugt, so liegt oberhalb der Solidustemperatur der Matrix ein teils fester, teils flüssiger Zustand vor. **Kapitel 4** hatte die Beschreibung dieses Zustandes zum Inhalt. Metallische Schmelzen können oberhalb der Liquidustemperatur auf konventionellem Weg vergossen, metallische Feststoffe unterhalb der Solidustemperatur konventionell umgeformt werden. Liegen runde erstarrte Metallpartikel zwischen diesen beiden Temperaturen, also im Zwei-Phasen-Gebiet, ab einem Volumenanteil von etwa 20 Vol.-% vor, so ändert sich das Fließverhalten der Schmelze. Dies kann auch dann beobachtet werden, wenn sich die Matrix selbst in komplett flüssigem Zustand befindet, aber Partikel einer festen keramischen Phase mit definierter Geometrie, homogen verteilt in dieser Schmelze vorhanden sind. Dadurch ergibt sich eine Notwendigkeit für neue Umform- bzw. Gießtechniken. Eine Übersicht in **Kapitel 4** über mögliche Verfahren sowohl im Eisen- und Stahlsektor, als auch im Nichteisenbereich zeigte, dass für den Erfolg

dieser Verfahren eine genaue Kontrolle der Atmosphäre, der Temperatur und der Umformparameter erforderlich ist.

Kapitel 5 diente zur Erläuterung des Kriteriums der Benetzbarkeit von Keramik durch Stahl und den Einfluss auf die Herstellung von Verbundwerkstoffen. Die Benetzbarkeit wird in der Literatur zum einen als Schlüssel für die gleichmäßige Verteilung der keramischen Partikel in der flüssigen Schmelze gesehen. Zum anderen dient die Benetzbarkeit aber auch als Hebel zur Beeinflussung der Dispersion der Partikel in der Matrix und der Bindungskräfte zwischen Matrix und Partikel. Es geht aus der Literatur für Stähle hervor, dass eine gute Benetzbarkeit durch die Zugabe von „oberflächenaktiven“ Elementen wie z.B. Titan, Aluminium oder auch Niob erreicht werden kann.

9.2 Zusammenfassung der praktischen Ergebnisse

Die Herstellung der Verbundwerkstoffe erfolgte in dieser Arbeit über das Vermengen von Eisen- und Keramikpulvern in unterschiedlichen Volumenanteilen. Diese Pulvermischungen wurden in Al_2O_3 -Tiegel gefüllt, in einen Tammannofen chargiert und auf 1600°C erhitzt. Nach einer kurzen Verweilzeit von etwa 10 Minuten fand die Abkühlung der Proben mit einem anschließenden Trennvorgang der Probe entlang der Zentrumsachse statt. Aus den metallographisch präparierten Schnittflächen konnten über die Lichtmikroskopie Aufnahmen der Oberfläche erhalten und daraus, über eine Grauwertanalyse, die Dispersion der keramischen Partikel, hier definiert durch die Größe und Verteilung der Partikel in der Matrix, bestimmt werden.

9.2.1 Vergleich der Keramiken untereinander

In der ersten Serie von Experimenten wurden mehrere Keramiken in unterschiedlichen Volumenanteilen (5, 10, 20 Vol.-%) mit dem Matrixmetall vermengt und anschließend aufgeschmolzen. In allen umgeschmolzenen Proben finden sich eine hohe Anzahl an Porositäten, immer gemeinsam mit Partikeln oder Partikel-Agglomerationen. Der Grund hierfür dürfte das Versuchskonzept an sich sein das auf losen, unkompaktierten und nicht evakuierten Pulvermischungen basiert. Generell zeigte sich beim Vergleich der Volumenteile, dass es bei allen Oxiden, mit Ausnahme von ZrO_2 , erst oberhalb von 10 Vol.-% zu einer verstärkten Agglomeration der keramischen Partikel kommt. Trotz der guten Benetzbarkeit der Partikel mit der Schmelze im Fall von TiC, konnte auch hier eine verstärkte

Agglomeration bei 20 Vol.-% beobachtet werden, auch wenn sich die Teilchen besser verteilen als bei den Oxiden.

Mit TiO_2 , CaO , BN und AlN konnten überhaupt kein Verbund hergestellt werden. TiC und TiB_2 bilden zwar Verbunde, durch die partielle Löslichkeit der Partikel in der Matrix kommt es jedoch zur Veränderung der Zusammensetzung der Matrix, zur Änderung der Geometrie der Partikel und zu unerwünschten Phasen wie beispielsweise Fe_2B .

MgO zeigt grundsätzlich die beste Dispersion der keramischen Partikel. Eine gute Verteilung kleiner Partikel findet sich bei 5 und 10 Vol.-%, durch eine Erhöhung auf 20 Vol.-% kommt es, wie bei allen anderen Keramiken auch, zur Agglomeration und zu einer Verschlechterung des Ergebnisses. SiO_2 liegt bei 5 und 10 Vol.-% hinter MgO an zweiter Stelle. Sind die Werte von Al_2O_3 bei 5 und 10 Vol.-% noch vergleichbar mit denen von SiO_2 , so ist die Dispersion von Al_2O_3 bei 20 Vol.-% am schlechtesten. ZrO_2 liegt in der Wertung, außer bei 20 Vol.-%, immer an letzter Stelle. Cr_2O_3 zeigt unterschiedlich gute Dispersionen, wobei die beste Verteilung sogar bei 20 Vol.-% erreicht werden konnte und sich bei diesem Anteil zwischen den Ergebnissen mit MgO und SiO_2 einreicht. Diese Reihung kann im Detail der Zusammenfassung aus **Kapitel 8.3** entnommen werden.

Generell kann von einer erhöhten Neigung zur Bildung von Agglomerationen bei 20 Vol.-% gesprochen werden, womit der optimale Anteil an keramischen Partikeln im Regelfall unterhalb dieses Anteils liegen dürfte. Gerade bei diesen 20 Vol.-% zeigt sich auch, dass die Dispersion der Keramiken vom Benetzungsverhalten abhängt. Je geringer der Benetzungswinkel, also je besser die Benetzbarkeit, desto besser auch die Verteilung der Partikel in der Matrix.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Versuche durchgeführt, um die Verteilung von Al_2O_3 -Partikeln bei einem Anteil von 20 Vol.-% zu verbessern. Als Grundlage dienten Literaturwerte für Kontaktwinkelmessungen von Stahl auf Al_2O_3 mit unterschiedlichen Gehalten an oberflächenaktiven Elementen.

9.2.2 Verbesserung der Dispersion

Es ergaben sich bei 5 und 10 Vol.-% große Unterschiede in der Dispersion der Keramiken untereinander, die jedoch bei 20 Vol.-% deutlich geringer ausfielen. Bei diesem hohen Anteil konnte eine große Menge an Agglomerationen der zugegebenen Partikel selbst bei sehr guter Benetzbarkeit verzeichnet werden. Verstärkt wird diese Neigung grundsätzlich durch die durchwegs mangelhafte Benetzbarkeit der keramischen, vor allem der oxidischen Partikel durch die Matrix. Als Begleiterscheinung ist eine erhöhte Anzahl an Porositäten zu

erkennen, wobei die Poren immer in Kombination mit Partikeln bzw. Agglomerationen auftreten.

Durch die Zugabe sogenannter oberflächenaktiven Elemente sollte die Anzahl an Agglomerationen bzw. deren Flächenanteil verringert und die Dispersion einzelner Partikel verbessert werden, basierend auf der Theorie einer verbesserten Benetzbarkeit durch die Matrix. Um das Verbesserungspotential der Elemente zu bestimmen wurden diese jeweils für sich im Einzelnen untersucht, wobei die Zugabemengen zur Matrix auf den Werten aus der Literatur für Kontaktwinkelmessungen beruhten. Neben der Betrachtung der Elemente im Einzelnen wurden auch 3 unterschiedliche Stahlzusammensetzungen und ihr Einfluss auf die Verteilung der Partikel untersucht.

Als zu untersuchende Elemente wurden Ti, Al, Nb, Cu, B, S, P und Ce in unterschiedlichen Anteilen gewählt. Gerade für Ti, Nb und B zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur (Mukai et al. ^[221]). Bei der Zugabe von Bor konnte zusätzlich ein Auftreten einer weiteren, in diesem Fall niedrigschmelzenden Phase (Fe_2B) beobachtet werden. Für nahezu alle Elemente konnte ein positiver Effekt auf die Dispersion beobachtet werden, wobei dieser auch stark von der Zugabemenge abhängig zu sein scheint. Die Details können **Kapitel 8.4** mit einem Vergleich in **Kapitel 8.5** entnommen werden.

Auch die Ergebnisse aus Verbunden mit 3 unterschiedlichen Zusammensetzungen der Matrix unterstreichen die Erkenntnis, dass durch gezieltes Legieren eines bestimmten Elementes die Partikeldispersion stark optimiert werden kann. Es kann aus diesen Beobachtungen abgeleitet werden, dass die mechanischen Eigenschaften zwar über die Zugabe einer entsprechenden Keramik definiert werden können, die Verteilung der Partikel in der Matrix und die Bindungsstärke zwischen Matrix und Keramik jedoch von den zulegierten Elementen, und somit von der Benetzbarkeit abzuhängen scheinen.

9.2.3 Umformung der Verbunde

Das letzte Kapitel des experimentellen Teils dieser Arbeit hatte das Umformen der erhaltenen Verbunde zur Aufgabe. Aufgrund der veränderten Fließeigenschaften durch die Anwesenheit keramischer Partikel mussten alternative Gieß- bzw. Umformkonzepte entwickelt werden, wobei diese zur besseren Vergleichbarkeit an Beispiele für das SSM aus der Literatur angelehnt wurden. Gleichzeitig hatten diese Versuche zum Ziel, ein Vormaterial für die Bestimmung mechanischer Eigenschaften (z.B. Zugversuche) herzustellen.

Es zeigte sich, dass eine zu geringe Umformgeschwindigkeit eine Trennung der festen von der flüssigen Phase als Folge hat. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit der Theorie

des „sponge-effects“ aus **Kapitel 4**. Eine starke Verzunderung, durch das Fehlen einer inerten Atmosphäre bedingt, und eine zu geringe Proben­temperatur führten nur zu einer mangelhaften Umformung. Ein weiteres Konzept zur Extrusion von 20 Vol.-% Al_2O_3 , unter Verwendung einer induktiven Erwärmung der Proben an einem Induktionsofen, führte neben dem Auftreten des „sponge-effects“ zu einer Zerstörung der Umformwerkzeuge.

Als letztes Konzept wurde die Umformung von Proben mit 40 und 50 Vol.-% TiC und 20 Vol.-% Al_2O_3 (+0.2% Ti) über einen Schmiedeprozess im Induktionsofen angestrebt. Durch den starken Wärmeverlust während der Erwärmung der Proben konnte die Zieltemperatur von 1600°C nicht erreicht werden, die Umformung von Proben mit 20 Vol.-% Al_2O_3 erwies sich somit als nicht durchführbar.

Durch die überwiegend sehr kleinen und runden TiC Partikel im Verbund, was eine Voraussetzung für die Durchführbarkeit des SSM darstellt, und durch das erste Auftreten einer flüssigen Phase bei Verbunden mit TiC bereits ab 1435°C, konnten zumindest zwei Proben über einen einfachen Schmiedeprozess im SSS umgeformt werden. Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, dass über den gesamten Querschnitt der Proben eine homogene Verteilung erreicht werden konnte.

Da jedoch nicht mehr ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand, und auch eine Beschädigung der verwendeten Aggregate zu vermeiden war, ausserdem die Anlagentechnik des LfM nicht für Umformungen in diesem Temperatur- bzw. Kräftebereich ausgelegt ist, wurden auch die Versuche für das Schmieden im SSS eingestellt.

Basierend auf den Beobachtungen bei der Umformung mit TiC-Verbunde wird die Machbarkeit des SSM für Werkstoffverbunde jedoch als validiert angesehen. Auf das Optimierungspotential wird im Diskussionsteil dieser Arbeit eingegangen.

10 Diskussion und Ausblick

Die stetige Forderung nach Werkstoffen mit einem erweiterten Eigenschaftsspektrum treibt die Werkstoffforschung auf dem Stahlsektor voran. Auch die Forderung nach einer Gewichtsreduktion von Bauteilen, beispielsweise im Automobilsektor, kann über mehrere Lösungswege erreicht werden: So kann über die Erhöhung der Festigkeit der Werkstoffe auch eine Reduktion der Bauteildicke erreicht werden, was wiederum zu einer Gewichtseinsparung führen kann. Die Entwicklung von press-härtenden Stählen oder von Komplexphasenstählen sind Beispiele für diesen Trend.

Eine andere Möglichkeit der Gewichtsreduktion ist die Verminderung der Dichte des Werkstoffs bei gleichbleibender Steifigkeit. Die Dichtereduktion kann bei Stählen durch eine Beimengung von ausreichend leichten, keramischen Partikeln erzielt werden, man spricht von Werkstoffverbunden oder Metall-Matrix-Kompositwerkstoffen (MMC). Neben der Dichte und den mechanischen Eigenschaften spielen auch die Kosten und im Besonderen die Herstellkosten eine wichtige Rolle für das Zukunftspotential von MMC's. Möglichen Herstellwegen für MMC's wird deshalb in dieser Arbeit breiter Raum gegeben.

10.1 Geometrie der keramischen Phase

Eine zentrale Rolle bei der Erzielung feindisperser MMC's spielen die Grenzflächeneigenschaften der keramischen Partikel. Betrachtet man beispielsweise die Form der Al_2O_3 Partikel in dieser Arbeit, so zeigt sich vorwiegend eine plättchenförmige Geometrie. Diese Geometrie führt, gekoppelt mit der schlechten Benetzbarkeit der Keramik mit Stahl, zu einer erhöhten Agglomerationsfläche und einer hohen Anzahl an Poren. Die

Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Benetzbarkeit durch Zulegen oberflächenaktiver Elemente in gewissen Grenzen beeinflusst werden kann und sich damit die Dispersion verbessert. Nicht behandelt dagegen ist bisher der Einfluss des Formfaktors auf die Umformung des Verbundes oder die Dispersion der Partikel in der Matrix.

Es ist allgemein bekannt, dass spitze Kanten bzw. Ecken von Nichtmetallischen Einschlüssen vermehrt Auslöser für Fehler wie beispielsweise Risse im Werkstoff dienen können. Im Idealfall hat ein Einschluss im Stahl dagegen eine nahezu runde Form, agglomeriert nicht mit anderen Einschlüssen, stört somit nicht bei der Umformung und führt nicht zum Versagen des Bauteils aufgrund mangelnder Werkstoffeigenschaften. Natürlich spielen in diesem Zusammenhang auch andere Eigenschaften, wie beispielsweise die thermische Kontraktion, der E-Modul, die Härte und die Größe der nichtmetallischen Einschlüsse eine große Rolle. Es sind für gegebene Einschlüsse somit eine definierte Größe mit möglichst runder Geometrie im Stahl anzustreben, um die mechanischen Eigenschaften durch die Zugabe der Keramik zum Matrixwerkstoff nicht zu verschlechtern.

Die runde Form der Partikel hat zusätzlich den Vorteil, dass diese auch eine Voraussetzung für die Durchführbarkeit des SSM darstellt. Durch die globulare Geometrie können die Partikel während der Verformung rotieren und an einander abgleiten, während die flüssige Phase mehr oder weniger als Schmiermittel fungiert. Durch die Anwesenheit von eckigen oder plättchenförmigen Partikeln ändert sich das Fließverhalten bzw. die Viskosität des Verbundes, was die Umformung wiederum erschwert. ^[119] So könnte auch die Formstabilität bei Verbunden mit 5 Vol.-% Al_2O_3 erklärt werden, da hier vorwiegend plättchenförmige Partikel vorliegen.

Wie bereits in **Kapitel 4** erwähnt definiert Kirkwood ^[122] eine Beladung kantiger Partikel von 20 Vol.-% in der Matrix als oberes Maximum. Oberhalb dieser Grenze erweist sich der Verbund als zu viskos zum Umformen. Dagegen wird von der Umformbarkeit bei einem Anteil von bis zu 40 Vol.-% berichtet, sofern die Partikel kleiner 10 μm sind und möglichst rund vorliegen. Es ist also unerlässlich, dass die keramische Phase in einer nahezu runden Geometrie in der Matrix vorliegt. Da im Zuge der Anschaffung der Keramiken keine globularen Partikel gefunden werden konnten, wird derzeit als einzige Möglichkeit die Einformung der Partikel in einem Zwischenschritt, vor dem Einbringen der Keramik in die Matrix, über einer thermische Behandlung gesehen.

Als mögliches Verfahren könnte hierfür die Einformung über die Flamme eines Plasmabrenners gesehen werden. Durch das Einblasen in die heiße Zone kommt es zum Aufschmelzen der Keramik, durch den Flug der Partikel und den vorherrschenden Oberflächenspannungen zur Einformung. ^[223-228] Da sich flüssige bzw. teilflüssige Partikel

durch eine gute Benetzbarkeit auszeichnen ist diesem Schritt besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Als weiterer Vorteil hierbei kann, bei Durchführung dieser Verfahren in inerter Atmosphäre, die Reinigung der Oberfläche von adsorbierten Sauerstoffmolekülen oder Verschmutzungen gesehen werden. Dies hätte zusätzlich positiven Einfluss auf die Benetzbarkeit der Keramik zur Folge.^[229]

Um den zuletzt genannten positiven Effekt nutzen zu können, muss die solcherart hergestellte globulare Keramik möglichst rasch in die Matrix eingebracht werden. Dies stellt somit auch die Brücke zu einem möglichen Herstellverfahren dar.

10.2 Verfahren zur Herstellung der Verbunde

Es wurde in den Literaturkapiteln dieser Arbeit gezeigt, dass die Herstellung von Verbundwerkstoffen beispielsweise über die Pulvermetallurgie bereits Stand der Technik ist. Die Produktion über eine endogene Route, z.B. eine Synthesereaktion (SHS), ist nach wie vor in Entwicklung, wobei auch hier eher TiC und TiB₂ als verstärkende Phase zum Einsatz kommen. Erst vor kurzem konnte jedoch auch über das Vergießen eines austenitischen Stahl im Labormaßstab, durch gezieltes Ansteuern des Eutektikums, ein Verbund mit etwa 13.7 Vol.-% TiB₂ hergestellt werden.^[230] Die Herstellung von Verbunden mit Oxiden dagegen konnte in großtechnischem Maßstab nach wie vor nicht realisiert werden.

In den Ergebnissen dieser Arbeit konnte auch ein begrenztes Fließverhalten der Verbunde oberhalb der Liquidustemperatur der Matrix beobachtet werden. Meist tritt dieses Verhalten bei Oxiden erst oberhalb von einem Volumenanteil von etwa 10 Vol.-% auf, im Fall der plättchenförmigen Al₂O₃ Partikel sogar schon bei 5 Vol.-%. Das Vergießen dieser Werkstoffe ist aufgrund der mangelhaften Fließfähigkeit auf konventionellem Weg nicht durchführbar und alternative Konzepte müssen erdacht werden. Der Weg über das Semi-Solid-Metalforming (SSM) bietet mehrere mögliche Verfahrenswege. Diese wiederum sind von der maximalen und/oder minimalen Beladung der Matrix mit der keramischen Phase abhängig (Schmieden vs. Druckgießen im SSS). Aber auch hier ist nach wie vor Entwicklungs- bzw. Forschungsbedarf gegeben, da Probleme wie die Trennung Fest-Flüssig nach wie vor nicht vollständig verstanden bzw. gelöst sind.

Vor diesen Umformprozessen jedoch gilt es zuerst auch einmal ein geeignetes Vormaterial herzustellen. Da die Pulvermetallurgie nur für die Herstellung im Kilogrammereich ausgelegt bzw. kosteneffizient ist, und das Gießen auf konventionellem Weg sich als schwierig herausstellt, muss somit ein Konzept zwischen diesen Verfahren gefunden

werden. Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Weg, das „Spray-Forming“ wurde bereits zuvor in **Kapitel 7.1** angedeutet.

Über das sogenannte „Spray-Forming“ wird eine metallische Schmelze verdüst, bei gleichzeitigem Einbringen einer verstärkenden Phase (z.B. keramische Partikel) in die Zone der fliegenden Schmelztröpfchen. ^[78,188,216,217] Die Erstarrung erfolgt dann entweder als Beschichtung auf Bändern oder Rohren, oder es wird ein solider Block aus dem Verbundwerkstoff hergestellt. (siehe **Abbildung 81**) ^[218]

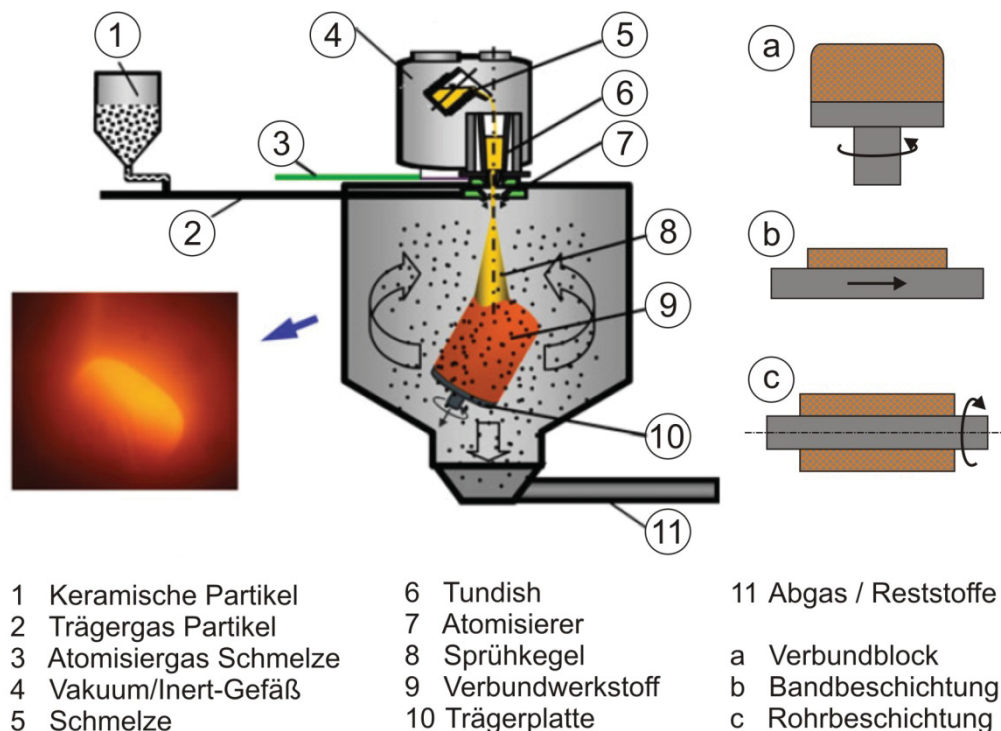


Abbildung 81: Spray-Forming mit möglichen Anwendungen, in Anlehnung an Cui et al. ^[78]

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt auch in der globulitischen Erstarrungsstruktur, die wiederum eine Voraussetzung für das Semi-Solid-Metalforming darstellt. ^[122] Als sinnvolle Reihung für die Herstellung eines Verbundwerkstoffs mit runden keramischen Partikeln wird hier vorgeschlagen:

1. Einformen der keramischen Phase zu einer globularen Geometrie durch die Verwendung eines Plasmas (siehe Anhang).
2. Spray-Forming einer definierten Legierung unter gleichzeitigem Einbringen der globularen keramischen Partikel im gewünschten Volumenanteil.
3. Umformen des Vorblockes im Semi-Solid-State.

Die Entwicklung von konkurrenzfähigen Stahl-Keramik-Kompositwerkstoffen wird noch viele Jahre in Anspruch nehmen. Diese Arbeit konnte zeigen, dass bestimmte Oxide sich unter dem Aspekt der Dichteverminderung und unter Zuhilfenahme benetzungsfördernder Legierungselemente im Stahl auf pulvermetallurgischen Weg, und anschließend Thixocasting oder –forging, herstellen lassen.

Die hohen Herstellkosten lassen eine Anwendung für konventionelle Bauteile wie beispielsweise im Automobilbau als unwirtschaftlich erscheinen. Die Suche nach ökonomisch sinnvollen Anwendungen der Stahl-Oxid-Werkstoff-Komosite sollte den nächsten Schritt auf dem Weg zur großtechnischen Umsetzung darstellen.

11 Anhang

11.1 Sphäroidisierung von keramischen Partikeln in einem Plasma

Die Geometrie der verstärkenden Phase hat einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundes und ist auch ein wesentliches Kriterium für die Durchführbarkeit der Umformung im Semi-Solid-State. Da die keramischen Partikel lediglich in kantigen Geometrien bei den Lieferanten in einem angemessenen Preis/Leistungsverhältnis verfügbar sind, muss die Einformung der Partikel in einem gesonderten Schritt stattfinden. Die Sphäroidisierung dieser Keramiken über ein thermisches Verfahren wurde bereits zuvor in dieser Arbeit mehrfach vorgeschlagen. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer einfachen Simulation dieses Verfahrens für 5 oxidische Keramiken vorgestellt.

Ziel dieser Simulation ist ein Informationsgewinn über die Einflussparameter auf die Einformung der keramischen Partikel und auf die Grenzen dieses Verfahrens. Die verwendeten Daten der Keramiken für die Simulation sind in **Tabelle 41** dargestellt. Sowohl die Werte für die Wärmekapazitäten der festen und flüssigen Keramiken, als auch für die Schmelzenthalpie wurden der Software FactSage 6.2 entnommen.

Das Prinzip einer Anlage zur Sphäroidisierung von keramischen Partikeln ist in **Abbildung 82** dargestellt. ^[227] Um die Einformung auf einem einfachen Weg nachzusimulieren wurde ein Temperaturverlauf mit dem zugehörigen Geschwindigkeitsverlauf des Plasmas, in Anlehnung an die Arbeit von Zhang et al. ^[225] in **Abbildung 83**, vorgegeben.

Die Temperatur des Plasmas (Gas) T_g an der Düsenöffnung wurde mit 10000K vorgegeben und fällt exponentiell mit dem Abstand zur Düsenöffnung hin. Die

Anfangsgeschwindigkeit v_g des Plasmas beträgt 1000 m/s bei $T_g=10000\text{K}$ und fällt ebenfalls exponentiell mit dem Abstand zur Düsenöffnung. Zhang et al. untersuchten die Flugbahn, Geschwindigkeit und Temperatur der Partikel bei einer Zugabe von außen in den Plasmastrahl, ersichtlich an den drei gepunkteten Verläufen in **Abbildung 83**. In dieser Arbeit hier wird dagegen angenommen, dass die Partikel direkt im Zentrum des Plasmas zugegeben werden, siehe auch **Abbildung 82**. Um die Ergebnisse besser unterscheiden zu können wird in weiterer Folge der Index „g“ für das Plasmagas, der Index „p“ für die Partikel in den Formeln verwendet.

Tabelle 41: Verwendete Daten der untersuchten Keramiken.

	ρ_p [kg/m ³]	T_m [K]	C_{p_p} [J/kg*K] solid	H_p [J/kg] Fusion	C_{p_p} [J/kg*K] liquid
Al₂O₃	3940	2327.15	1330.32	1161296	1887.62
TiO₂	4240	2048.15	961.22	576267	1257.31
ZrO₂	5900	2953.15	616.80	706420	713.05
SiO₂	2400	1975.15	1311.03	159465	1427.53
MgO	3400	3346.15	1377.32	1920435	1660.96

Da keine Werte für die Dichte und die Wärmekapazität des Gases in der Literatur gefunden werden konnten, wurden für die Dichte ein konstanter Wert von $\rho=0.03$ [kg/m³] ^[225], für die Wärmekapazität ein konstanter Wert von $C_{p_g}=520.32642$ [J/kg*K] (Argon; FactSage 6.2) über das gesamte Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld angenommen.

Als zu bestimmende Werte über die Simulation wurden gewählt:

- Geschwindigkeit des Partikels.
- Temperatur des Partikels.

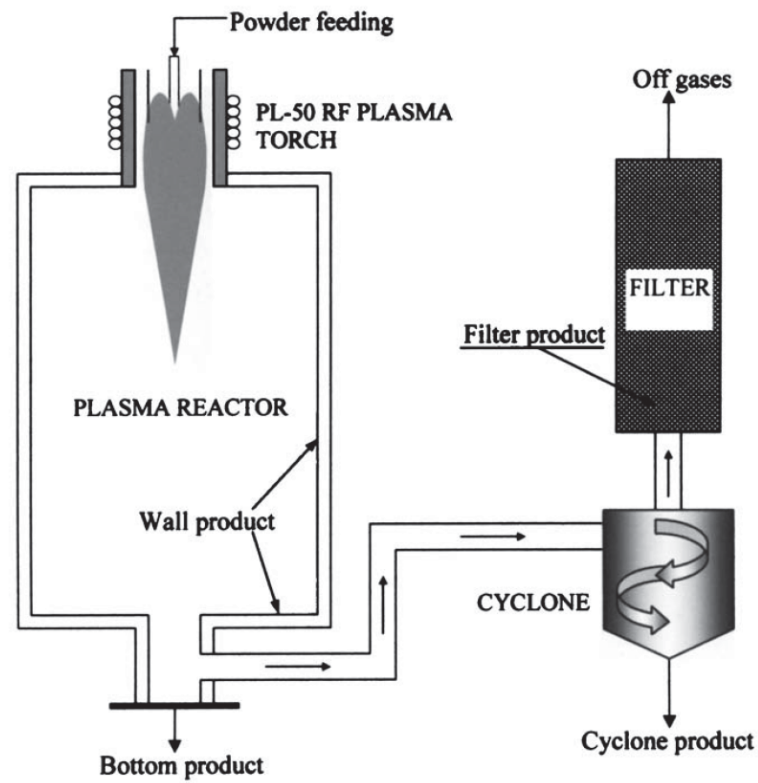


Abbildung 82: Schematische Darstellung einer Anlage zur Sphäroidisierung von keramischen Partikeln, nach Ye et al.^[227]

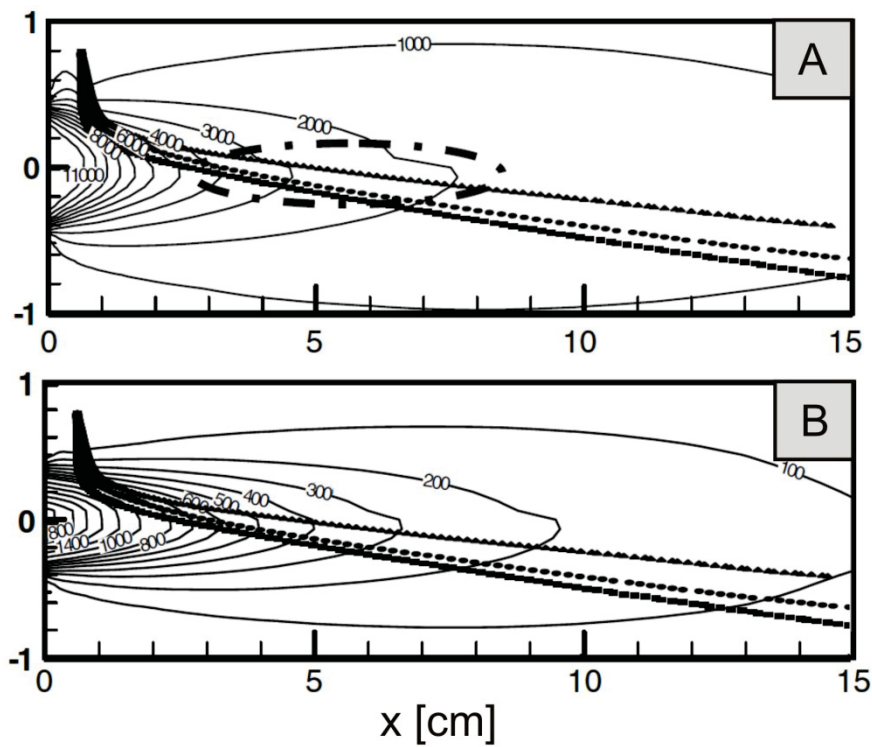


Abbildung 83: Temperaturfeld (A) und Geschwindigkeitsfeld (B) nach Zhang et al.^[225]

11.1.1 Ermittlung der Partikelgeschwindigkeit

Um die Geschwindigkeit der keramischen Partikel zu ermitteln wurde ein Ansatz über die Impulsgleichung gewählt. Mit dem 2ten Newton'schen Gesetz

$$m \cdot a = F \quad (11-1)$$

und

$$a = \frac{dv}{dt} \quad (11-2)$$

ergibt sich die Impulsgleichung (11-3)

$$m_p \cdot \frac{dv_p}{dt} = \sum F \quad (11-3)$$

Für die hier durchgeführte Simulation wurde lediglich die Widerstandskraft F_w als wirksam gesehen. Die Gewichtskraft wurde aufgrund der geringen Partikelgröße und der hohen Gasgeschwindigkeit v_g als vernachlässigbar angenommen. Somit lautet die Impulsgleichung für ein Partikel mit konstanter Masse m_p

$$m_p \cdot \frac{dv_p}{dt} = F_w \quad (11-4)$$

mit

$$F_w = C_w \cdot A_{Anström} \cdot \frac{\rho_g \cdot |v_g - v_p| \cdot (v_g - v_p)}{2} \quad (11-5)$$

Die Anströmfläche des Partikels ergibt sich aus Formel (11-6):

$$A_{Anström} = \frac{d_p^2 \cdot \pi}{4} \quad (11-6)$$

Die Masse des kugelförmigen Partikels kann aus (11-7) und (11-8) errechnet werden:

$$m_p = \rho_p \cdot V_p \quad (11-7)$$

$$V_p = \frac{d_p^3 \cdot \pi}{6} \quad (11-8)$$

Kombiniert man die Formeln (11-4) bis (11-8) so erhält man Gleichung (11-9):

$$\frac{d_p^3 \cdot \pi}{6} \cdot \rho_p \cdot \frac{dv_p}{dt} = C_w \cdot \frac{d_p^2 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{\rho_g \cdot |v_g - v_p| \cdot (v_g - v_p)}{2} \quad (11-9)$$

Diese kann vereinfacht dargestellt werden als Formel (11-10):

$$\frac{dv_p}{dt} = C_w \cdot \frac{3 \cdot \rho_g \cdot |v_g - v_p| \cdot (v_g - v_p)}{4 \cdot d_p \cdot \rho_p} \quad (11-10)$$

Da auch Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 100µm untersucht werden sollten wurde für den Widerstandsbeiwert C_w folgende Gleichung verwendet:

$$C_w = \frac{24}{\text{Re}_p} + \frac{4}{\sqrt{\text{Re}_p}} + 0.4 \quad (11-11)$$

Die Partikel-Reynoldszahl Re_p errechnet sich aus:

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot |v_g - v_p|}{\eta_g} \quad (11-12)$$

Um die Berechnung der Partikelgeschwindigkeit mithilfe der Software Microsoft® Excel durchführen zu können wurde ein iterativer Ansatz nach (11-13) gewählt.

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{\Delta v_p}{\Delta t} \quad (11-13)$$

Da die Anfangsgeschwindigkeit des Plasmas bei der Düsenöffnung 1000 m/s beträgt musste ein sehr kleiner Zeitschritt Δt von 10 ns gewählt werden, um auch die starken Beschleunigungen der kleinen Partikel ($d = 1\mu\text{m}$) abbilden zu können. Daraus resultierten wiederum eine hohe Anzahl an Zeilen von bis zu 150000 Stück, um gerade einmal eine Zeitspanne von etwas mehr als $6 \cdot 10^{-4}$ Sekunden abbilden zu können. Die Ergebnisse der Berechnungen der Partikelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Durchmessers sind am Beispiel von ZrO_2 in **Abbildung 84** dargestellt.

Die vorgegebene Plasmageschwindigkeit „v_{gas}“ wurde in Anlehnung an die Arbeit von Zhang et al. erstellt. Es zeigt sich deutlich, dass sehr kleine Partikel ($d=1\mu\text{m}$; $d=2.5\mu\text{m}$) innerhalb kürzester Zeit stark beschleunigt werden, wohingegen große Partikel aufgrund der höheren Masse, und somit durch die Trägheit, wesentlich flachere Steigungen in den Geschwindigkeitskurven besitzen. Gerade diese Trägheit ist es auch die dazu führt, dass die Partikel nach dem Erreichen der vorherrschenden Gasgeschwindigkeit sogar über eine höhere Geschwindigkeit als das Gas verfügen, die jedoch über die Zeit bzw. den zurückgelegten Weg wieder abnimmt und sich der Gasgeschwindigkeit annähert.

Diese Tendenz der Geschwindigkeitenverläufe findet sich auch in den Ergebnissen der anderen untersuchten Keramiken wieder. Vergleicht man die Verläufe der Keramiken untereinander für einen einzigen Partikeldurchmesser, so zeigt sich ein deutlicher Einfluss

der Dichte auf das sich einstellende Geschwindigkeitsfeld der Partikel. Ein Beispiel hierfür ist in **Abbildung 85** für einen Durchmesser von $5\mu\text{m}$ gegeben.

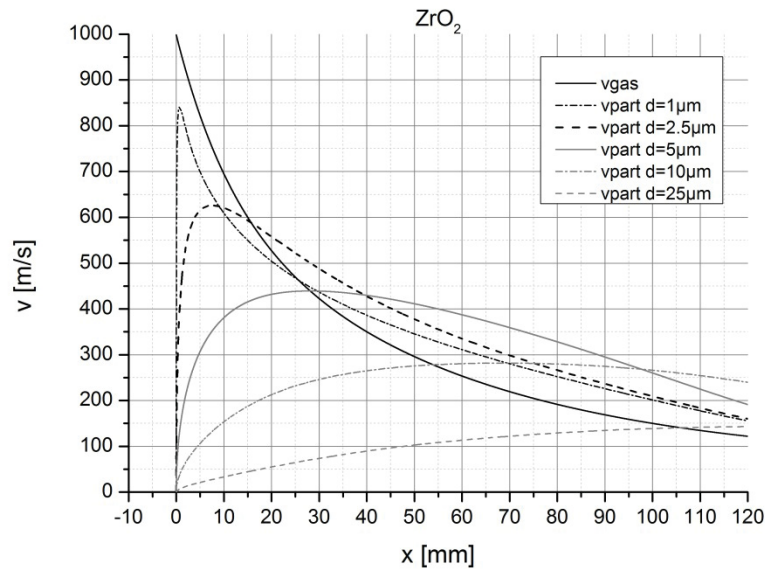


Abbildung 84: Partikelgeschwindigkeiten über den Abstand zur Düsenöffnung am Beispiel für ZrO_2 .

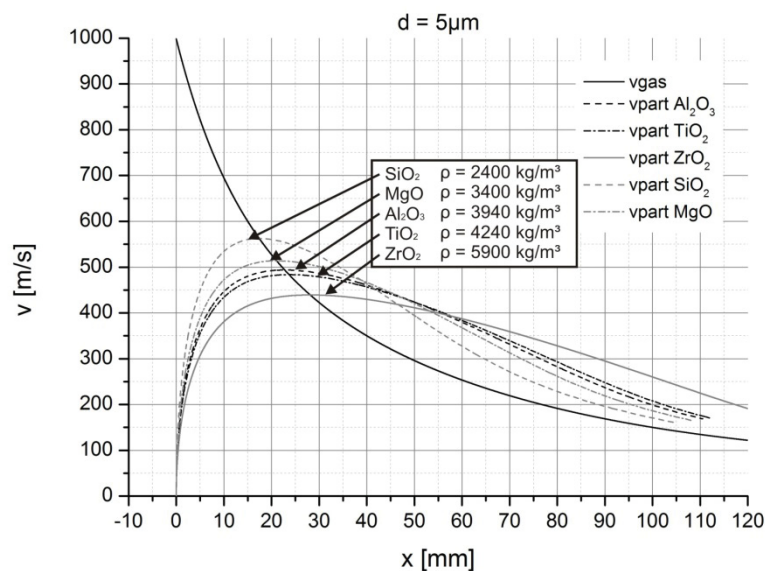


Abbildung 85: Einfluss der Keramikdichte auf den Verlauf der Geschwindigkeit der Partikel.

Je höher die Dichte des Partikels, also je höher auch die Masse, desto träger verhält sich die Keramik. SiO_2 verfügt über den geringsten Wert der Dichte, beschleunigt somit am schnellsten, erreicht die höchste Maximalgeschwindigkeit, und nähert sich aufgrund der

geringsten Trägheit auch am schnellsten wieder der Gasgeschwindigkeit an. Diese Tendenzen finden sich auch in allen anderen untersuchten Partikeldurchmessern wieder.

11.1.2 Ermittlung der Partikeltemperatur

Da die Verläufe der Gastemperatur und –geschwindigkeit über den Abstand veränderlich gewählt wurden, ergeben sich für das (Plasma-)Gas auch veränderliche Werte für die Viskosität und Wärmeleitfähigkeit. Diese werden wiederum benötigt um den Wärmeübergang Gas-Partikel in Abhängigkeit der Gastemperatur berechnen zu können, und damit letztendlich die Partikeltemperatur in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Abstands zur Düsenöffnung zu erhalten. Um die Temperatur zu bestimmen wurde der Ansatz von Zhang et al. herangezogen:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{6 \cdot H'}{d_p \cdot \rho_p \cdot C_{p_p}} \cdot (v_g - v_p) \quad (11-14)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient Gas-Partikel H' lässt sich aus (11-15) ermitteln:

$$H' = \frac{\lambda \cdot Nu}{d_p} \quad (11-15)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ des Plasmas wurde wie auch die Viskosität η , in Abhängigkeit von der Gastemperatur, in Anlehnung an die Werte aus der Arbeit von Schubert ^[231] berechnet. Die Verläufe wurden als annähernd linear angenommen und sind in **Abbildung 86** mit einer roten, punkt-strichlierten Linie eingezeichnet.

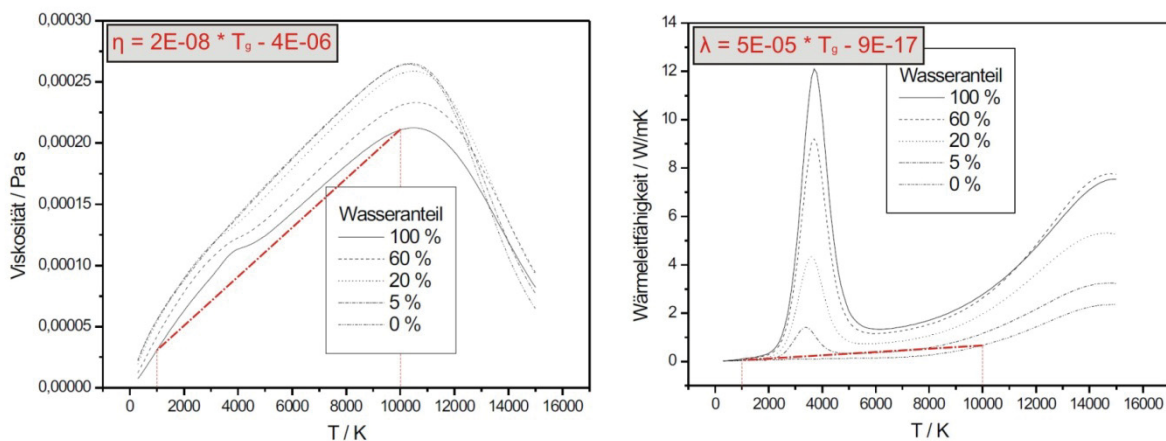


Abbildung 86: Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des Argonplasmas. ^[231]

Der Wärmeübergang wird über die Nusselt-Zahl, und somit über Gleichung (11-16) bestimmt:

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{0.33} \quad (11-16)$$

Die Reynolds-Zahl und Prantl-Zahl errechnen sich aus (11-17) und (11-18):

$$Re_g = \frac{\rho_g \cdot d_p \cdot |v_g - v_p|}{\eta_g} \quad (11-17)$$

$$Pr = \frac{\eta_g \cdot Cp_g}{\lambda_g} \quad (11-18)$$

Auch hier wurde für die Berechnung in Microsoft® Excel ein iterativer Ansatz nach (11-19) verwendet:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\Delta T_p}{\Delta t} \quad (11-19)$$

Vor der Darstellung der Partikeltemperaturen wird an dieser Stelle noch ein interessantes Phänomen am Beispiel von ZrO_2 mit einem Partikeldurchmesser von $5\mu m$ gezeigt (**Abbildung 87**), was sich aber auch in allen anderen Ergebnissen widerspiegelt. Da die Nusselt-Zahl von der Reynolds- und Prantl-Zahl abhängig ist, und die Reynolds-Zahl bei einer Relativgeschwindigkeit ($v_g - v_p$)=0 ebenfalls Null wird, ergibt sich an dieser Stelle ein Minimum der Nusselt-Zahl von 2. Hiermit kommt es lediglich zu einem diffusiven Wärmeaustausch ohne jegliche konvektive Anteile.

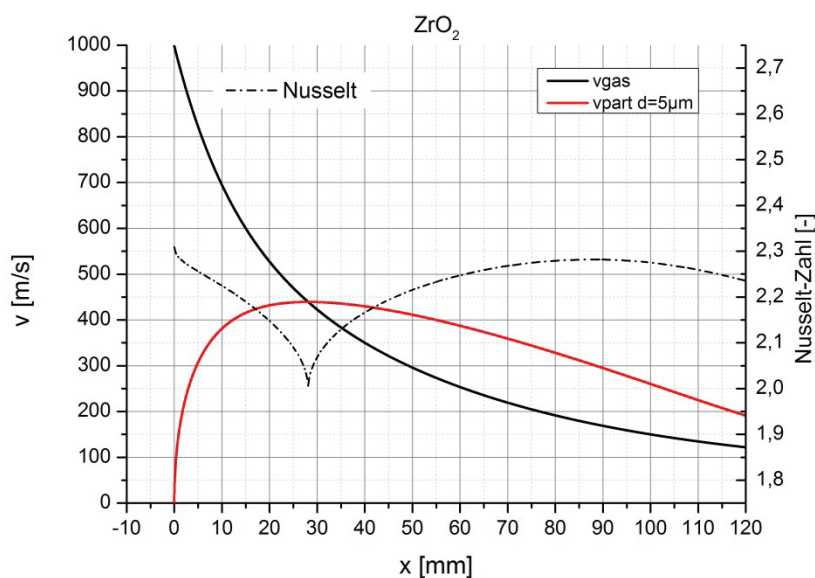


Abbildung 87: Verlauf der Nusselt-Zahl für ZrO_2 bei $d=5\mu m$.

Basierend auf den Berechnungen der Partikeltemperaturen wurden auch gleichzeitig die schrittweise zugeführten Enthalpiewerte bestimmt. Erreicht man im Zuge des Aufheizvorganges den Schmelzpunkt der Keramik ergibt sich ein Plateau im Temperaturverlauf. Um einen Partikel vollständig zu verflüssigen muss die sogenannte Schmelzenthalpie (bzw. –wärme) zugeführt werden. Während diesem Vorgang bleibt die Temperatur des Partikels konstant. Erst nach der vollständigen Verflüssigung des Partikels kann durch eine weitere Zuführung von Wärme die Temperatur des Tropfens erneut erhöht werden.

Reicht die zugeführte Wärme ab einem entsprechenden Zeitpunkt nicht mehr aus um die Temperatur weiter zu erhöhen, wird vom Schmelztropfen wiederum Wärme an das umgebende Medium (Plasmagas) abgegeben und die Temperatur sinkt bis zur Erstarrung des Tropfens. Wird dieser (Erstarrungs-) Punkt erreicht kommt es abermals zum Halten der Temperatur, da die Erstarrungswärme, die zuvor als Schmelzwärme zugeführt werden musste, wieder an die Umgebung abgegeben wird. Da hier jedoch bereits das Gas über eine wesentlich niedrigere Temperatur als beim Erhitzen verfügt, und dadurch auch die Wärmeleitfähigkeit deutlich niedriger ist, kommt es zu einem längeren Halten der Temperatur bzw. zu einem längeren Plateau.

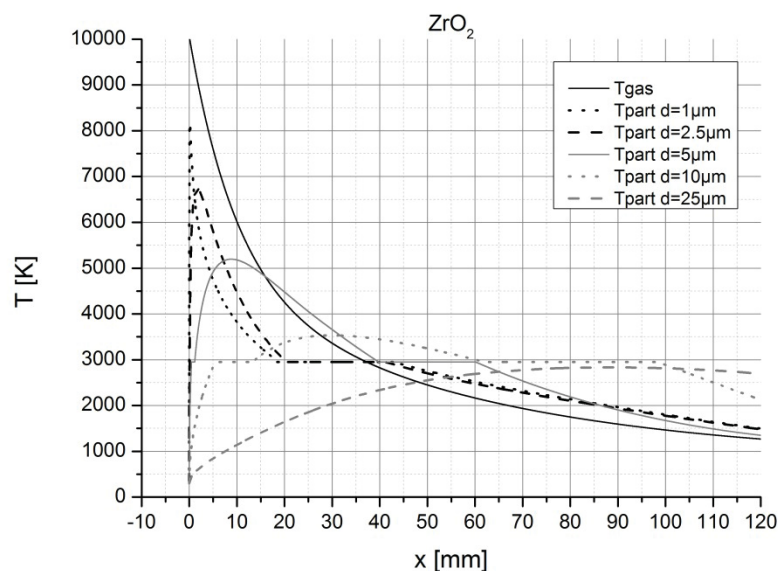


Abbildung 88: Temperaturverläufe von Partikel aus ZrO_2 mit unterschiedlichem Durchmesser.

Je größer der Partikel ist, desto mehr Wärme muss für das Erhitzen und Erschmelzen zugeführt werden, was sich in längeren Haltezeiten bei der Schmelztemperatur

widerspiegelt. Diese zuletzt genannten Phänomene sind am Beispiel von ZrO_2 für unterschiedliche Partikeldurchmesser in **Abbildung 88** dargestellt. Hier kann man auch erkennen, dass ein Partikel mit einem Durchmesser von $25\mu m$ den Schmelzpunkt der Keramik gar nicht erreicht, es zu keiner Verflüssigung, und damit zu keiner Sphäroidisierung kommt.

Die 5 untersuchten Keramiken verfügen alle über unterschiedliche Schmelztemperaturen und thermodynamische Daten (z.B. C_p , ΔH). Dies spiegelt sich auch in den nachfolgenden Diagrammen in **Abbildung 89** und **Abbildung 90** wider. **Abbildung 89** zeigt sehr deutlich die Lage der Schmelzpunkte der untersuchten Keramiken und die damit verbundenen Haltepunkte bzw. Haltezeiten, die natürlich auch von den jeweiligen Schmelzenthalpien abhängig sind, für das Einbringen oder Abgeben der Schmelzwärme.

Für SiO_2 und TiO_2 , die über sehr niedrige Schmelzpunkte verfügen, kann aufgrund der großen verfügbaren Wärmemenge, die zu diesem Zeitpunkt vom Gas zugeführt werden kann, gar kein Plateau beim Erwärmen erkannt werden. Auch die Haltezeiten für Al_2O_3 , ZrO_2 und MgO sind beim Erhitzen im Vergleich zu den zugehörigen Erstarrungszeiten sehr kurz.

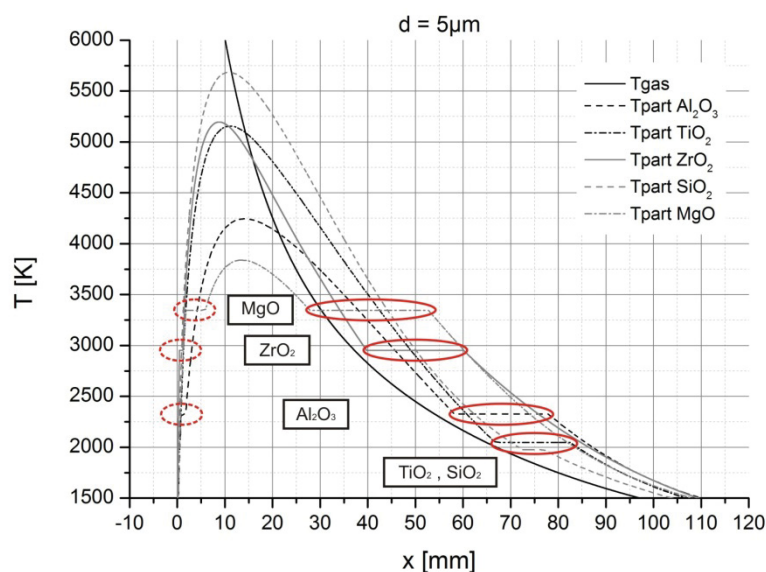


Abbildung 89: Vergleich der Partikeltemperaturen verschiedener oxidischer Keramiken mit einem Partikeldurchmesser von $5\mu m$.

Kommt es bei Partikeln mit einem Durchmesser von $5\mu m$ noch in allen Fällen zu einer Sphäroidisierung, so zeigt sich bei einer Erhöhung des Durchmessers auf $10\mu m$ bereits ein Beispiel für eine unvollständige Erschmelzung (**Abbildung 90**). Wird ein MgO Partikel mit $d=10\mu m$ den vorgegebenen Temperatur- und Geschwindigkeitsverläufen ausgesetzt, so

kann zwar der Schmelzpunkt erreicht werden und es zeigt sich ein Plateau für das Aufschmelzen der Keramik, da jedoch keine weitere Steigerung der Temperatur erfolgt und das Plateau direkt in ein Temperaturgefälle endet, dürfte die Erschmelzung unvollständig sein. Ist MgO bei diesem Durchmesser noch ein Einzelfall, so konnte bei einem Durchmesser von $25\mu\text{m}$ bei lediglich einer Keramik, nämlich TiO_2 , eine Erschmelzung errechnet werden.

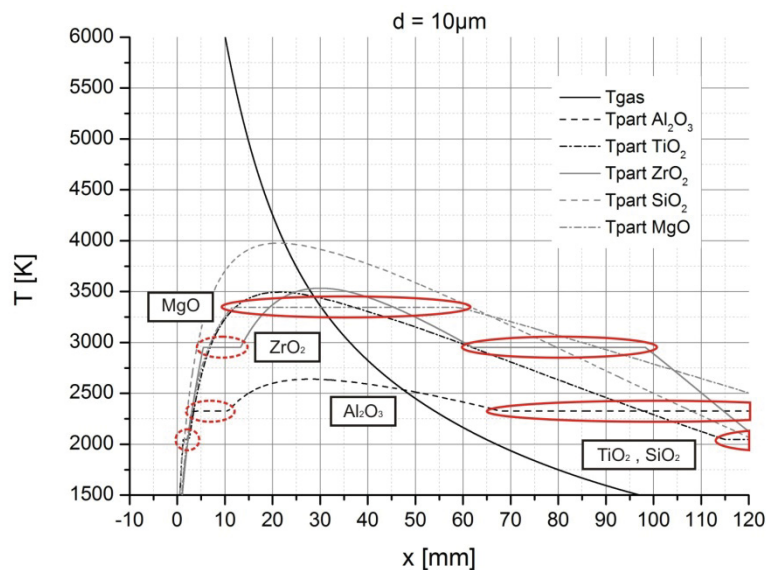


Abbildung 90: Vergleich der Partikeltemperaturen verschiedener oxidischer Keramiken mit einem Partikeldurchmesser von $10\mu\text{m}$.

In weiterer Folge sind diese 2D – Darstellungen der Temperaturverläufe mit der Software Origin® in einer Isometrischen Ansicht (links), und einer Draufsicht (rechts) in **Abbildung 91** und **Abbildung 92** dargestellt. In der Draufsicht wurden die Haltezeiten (Plateaus) mittels schwarzer Balken bei den jeweiligen Durchmessern eingetragen, sofern diese erkennbar waren. Gerade bei den Haltepunkten während dem Aufheizen musste diese Markierung ausgespart bleiben, da diese meist weder in den 2D noch in den 3D Diagrammen gut erkennbar sind und auch durch die Balken nicht besser dargestellt werden können.

Es kann grundsätzlich sehr gut die Tendenz bei allen Keramiken erkannt werden, dass mit steigendem Partikeldurchmesser auch die Zeit für die Abgabe der Erstarrungswärme an die Umgebung immer mehr zunimmt, was auf den höheren Wärmeinhalt des Partikels zurückzuführen ist. Aufgrund der Farbkodierung für die Temperatur kann auch recht einfach die jeweilige Schmelztemperatur der Keramiken erkannt und miteinander verglichen werden.

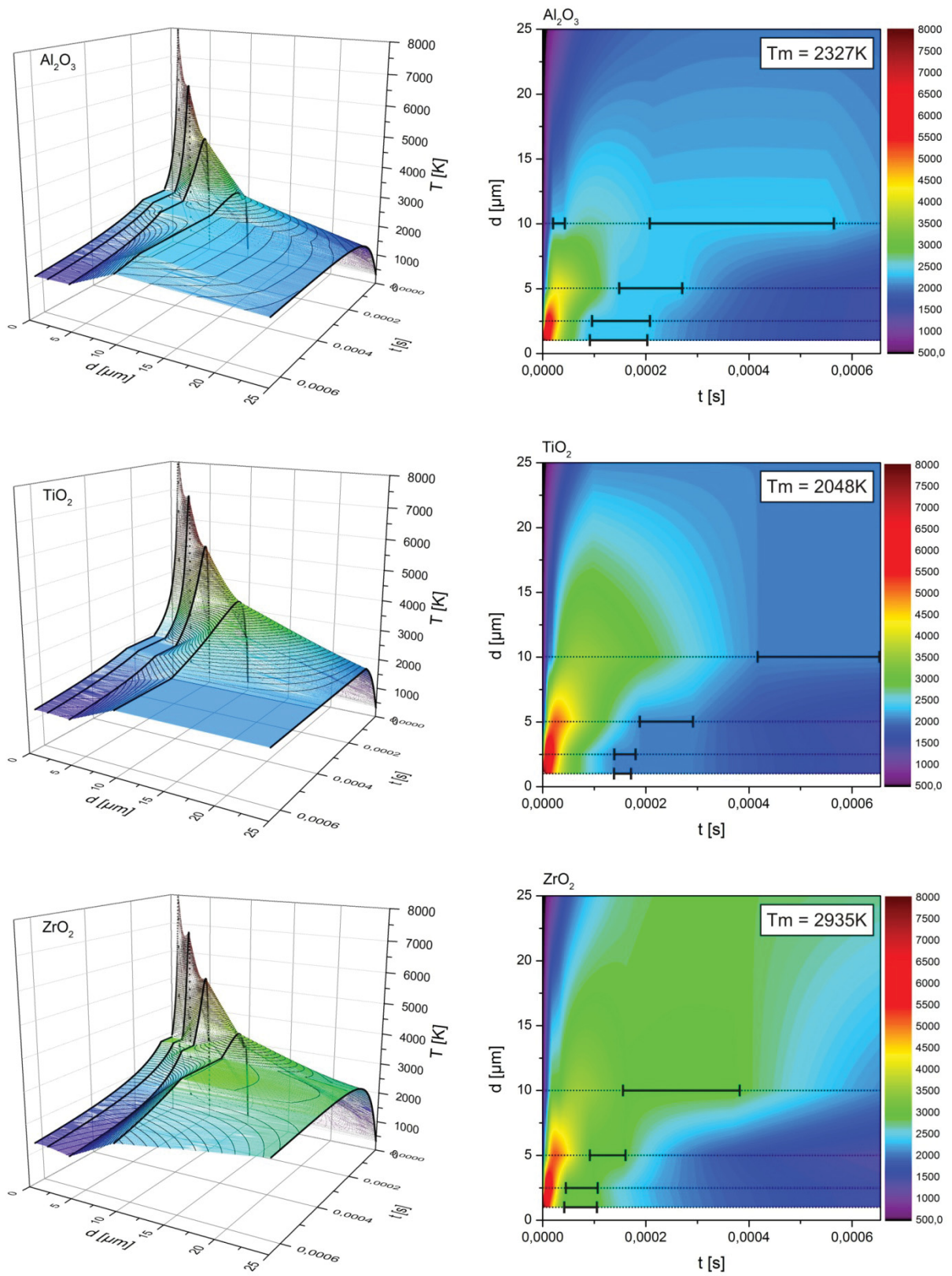


Abbildung 91: Darstellung der Temperaturprofile über den Durchmesser der Partikel (I).

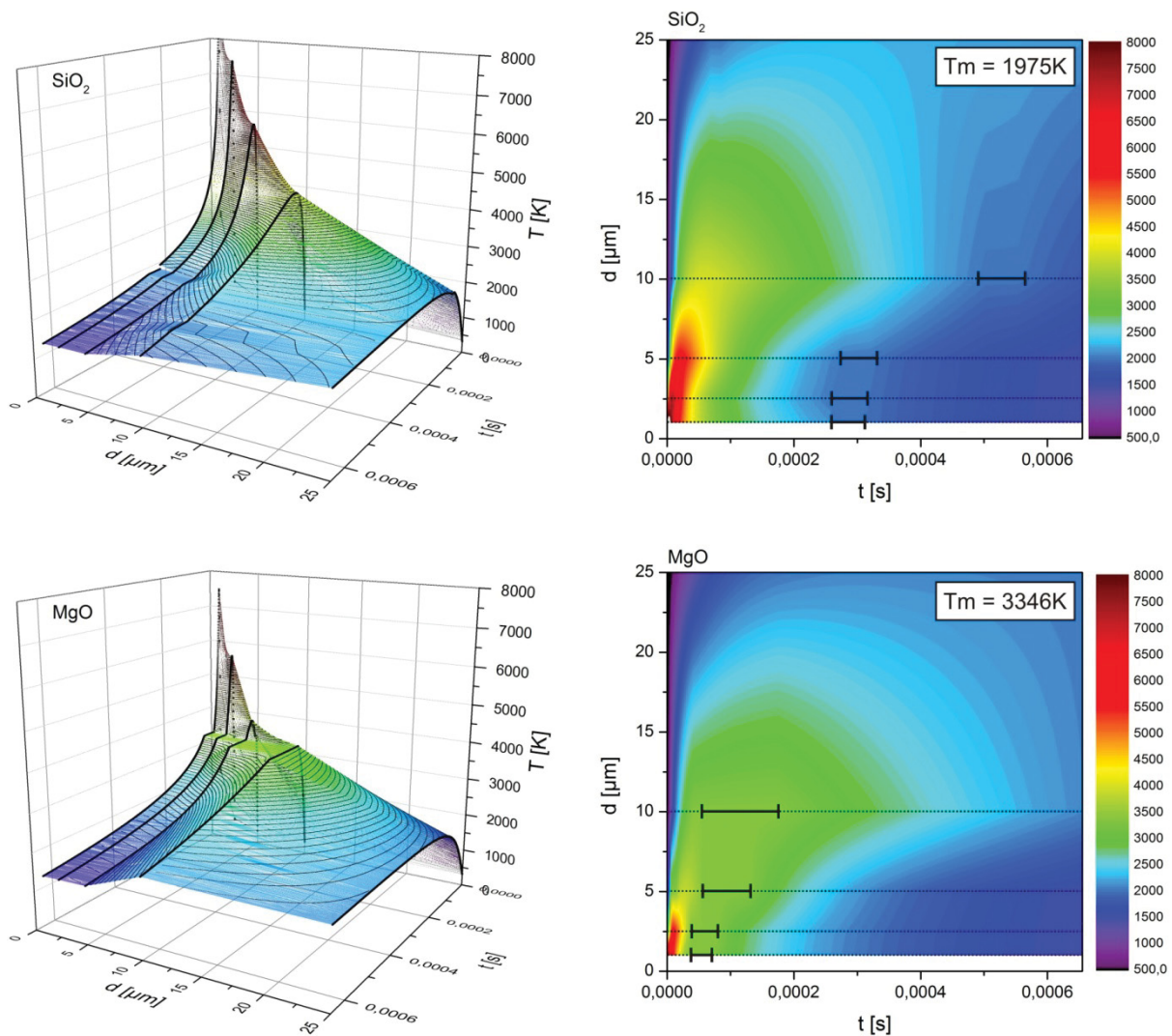


Abbildung 92: Darstellung der Temperaturprofile über den Durchmesser der Partikel (II).

11.1.3 Zusammenfassung der Simulation

Die Einförmigkeit von keramischen Partikeln zu einer sphärischen Geometrie wird nicht nur theoretisch in der Literatur abgehandelt sondern kann auch mit praktischen Ergebnissen aufwarten. Basierend auf mehreren Arbeiten aus der Literatur wurde über das Programm Microsoft® Excel eine einfache iterative Berechnung von Partikelgeschwindigkeiten und –temperaturen durchgeführt. Die grundlegenden Erkenntnisse sind wie folgt:

- Der Durchmesser, damit verbunden die angeströmte Fläche und die Masse der Partikel haben einen wesentlichen Einfluss auf das Geschwindigkeitsprofil. Je geringer die Teilchengröße, desto schneller erfolgt der Anstieg der

Geschwindigkeit, je größer die Partikel sind, desto träger verhalten sie sich bei der Beschleunigung.

- Je höher die Dichte der Keramik, und je höher damit auch die Masse der Partikel ist, desto träger verhält sich die Keramik.
- Aus den Temperaturkurven kann abgelesen werden, dass bei kleinen Partikeln der Schmelzpunkt rasch erreicht wird und extrem hohe Temperaturen erreicht werden können. Die Haltezeiten sind beim Aufheizen kaum zu erkennen und werden erst während der Abkühlung sichtbar.
- Je höher die Teilchengröße, umso ausgeprägter sind diese Haltezeiten bei den jeweiligen Schmelzpunkten der Keramiken. Grund hierfür sind die höheren Wärmeinhalte der Partikel mit steigender Masse.

Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass es über einfache iterative Ansätze möglich ist, eine Simulation einer Sphäroidisierung über einfache Modelle nachzubilden. Als Verbesserungspotential kann noch gesehen werden:

- Verwendung geeigneterer Programme als Excel zur Lösung der Gleichungen zur Bestimmung der Geschwindigkeit und Temperatur. (MatLab, Calcosoft, Fortran, ...)
- Bessere Aufteilung der Zeitschritte. Zu Beginn der Simulation, also bei der Beschleunigung der Teilchen und der hohen Temperatur ist eine hohe Auflösung, mit fortschreitender Simulationsdauer sind immer gröbere Zeitschritte zu wählen.
- Genauere Abbildung der Stoffdaten für das Plasma.
- Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder variabel auslegen, um Flugzeiten und – wege besser bestimmen zu können.
- Teilchendurchmesser variabel gestalten.
- Berücksichtigung der Wärmeabstrahlung.

Das vorgeschlagene Konzept, basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit und den Ergebnissen der Simulation ist graphisch in **Abbildung 93** dargestellt.

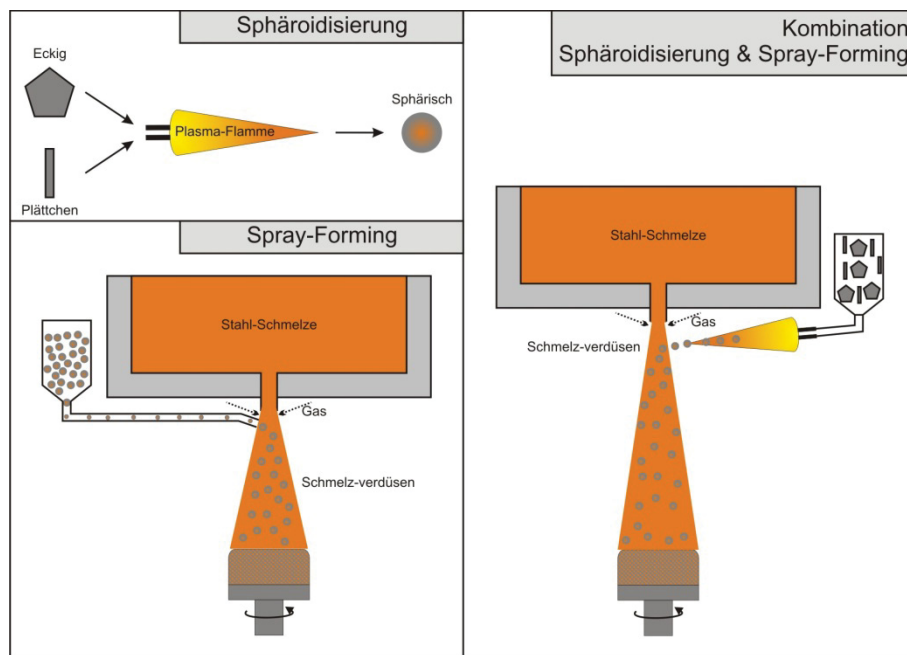


Abbildung 93: Links: 2-Stufiges Verfahren zur Verbundherstellung; Rechts: Kombiniertes Verfahren.

Akronyme/Glossar

LfM	Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
TWIP	Induzierte Plastizität durch Zwillingsbildung (Twinning Induced Plasticity).
TRIP	Umwandlungsbedingte Plastizität (Transformation Induced Plasticity).
WKZ-Stähle	Werkzeugstähle
MMC	Metall-Matrix-Verbund (Metal-Matrix-Composite).
CMC	Keramik-Matrix-Verbund (Ceramic-Matrix-Composite)
PMC	Polymer-Matrix-Verbund (Polymer-Matrix-Composite).
ODS	Oxid-Dispersionverstärkte Stähle (Oxide Dispersion strengthened steels); Die Oxide haben meist eine Größe von wenigen Nanometern.
Cermets	Verbundwerkstoffe mit hohem keramischem Anteil (>80%; meist TiC, TiB ₂ oder WC als Keramik). Metalle bilden die Matrixphase.
Vol.-%	Volumenprozent.
Gew.-%	Gewichtsprozent.
PVD	Physikalische Abscheidung einer festen Phase aus der Gasphase (Physical Vapor Deposition).
CVD	Chemische Abscheidung einer festen Phase aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition).
NEM	Nicht-Eisen-Metalle.

RCM	„Rotation Cylinder Method“. Rotierendes Rohr, welches in eine flüssige Metallschmelze eingetaucht wird. Durch das Innere des Rohres kann Legierungsmaterial oder ähnliches über eine Rotationsbewegung in die Schmelze eingebracht werden kann.
SHS	„Self-Propagation High-Temperature Synthesis“. Vermengung von mehreren Einzelkomponenten (z.B. Pulvern) und thermische Zündung des Gemisches. Durch die Reaktion der Komponenten entsteht ein neuer Werkstoff.
Mech. Legieren	Herstellung eines Verbundes durch mechanisches „Kneten“ von 2 oder mehreren Komponenten, z.B. ODS-Legierungen.
Sintern (MMC)	Herstellen eines Verbundes bei erhöhten Temperaturen (unterhalb der Liquidustemperatur) ohne/mit Aufbringen eines zusätzlichen Druckes über eine Diffusionsbindung.
LPS	„Liquid Phase Sintering“. Sintern bei gleichzeitigem Auftreten einer flüssigen Phase (Vorteil: Verringerung der Porosität).
Extrusion	Pressen eines Vormaterials durch eine Matrize.
HIP	Heißisostatisches Pressen (Hot-Isostatic-Pressing).
CIP	Kaltisostatisches Pressen (Cold-Isostatic-Pressing).
Insertion casting	Vor dem Vergießen eine Schmelze in eine Kokille wird ein Verbundwerkstoff in dieser Kokille platziert. Man erhält ein lokal verstärktes Werkstück.
Centrifugal casting	Infiltration einer Vorform unter Zuhilfenahme der Zentrifugalkraft.
MI	Infiltration durch eine flüssige Metallschmelze (Melt Infiltration)
Squeeze casting	Variante der Infiltrationsverfahren unter Zuhilfenahme von mechanisch aufgebrachtem Druck.
k.A.	„Keine Angabe“.
SSS	Zustand im Zwei-Phasen bzw. Fest-Flüssig Gebiet (Semi Solid State).
Rheo-	Abkühlen einer Schmelze in das Zwei-Phasen-Gebiet (SSS) mit anschließender Umformung im Zwei-Phasen-Gebiet.
Thixo-	Wiedererwärmung eines festen Vormaterials in das Zwei-Phasen-Gebiet mit anschließender Umformung im Zwei-Phasen-Gebiet.

SSM	Überbegriff für alle Gieß- oder Umformverfahren im Semi-Solid-State (Semi-Solid-Metalforming).
-forging	Schmieden; Hohe Umformkräfte bei niedrigen Geschwindigkeiten; Im Fall des SSM gekoppelt mit hohen Anteilen an fester Phase ($f_s > 0.6$)
-casting	Gießen; Niedrige Umformkräfte bei hohen Geschwindigkeiten; Im Fall des SSM gekoppelt mit geringen Anteilen an fester Phase ($f_s < 0.6$).
HPDC	Druckgießen (High-Pressure-Die-Casting).
PM	Pulvermetallurgie (Powder Metallurgy).
TSC	Dünnbandgießen nach dem Zwei-Rollen-Verfahren (Thin Strip Casting).
IMC-T	In Situ Material Characterisation Test
ESU	Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren.
GTAW	Wolfram-Inertgasschweißen (Gas Tungsten Arc Welding)
DTA	Differenz-Thermoanalyse.
CNT	Kohlefasern im Nanometerbereich (Carbon Nanotubes).
HV	Härte nach Vickers
HR	Härte nach Rockwell (HRA – Härte nach Rockwell A).
HB	Brinellhärte.
ECD	Äquivalenter Kreisdurchmesser (Equivalent Circle Diameter).
GW	Grauwert
μm	Mikrometer ($1 \mu\text{m} == 10^{-6} \text{ m} == 0.001 \text{ mm}$).
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} == 10^{-9} \text{ m} == 1000 \text{ ppm}$).
Mesh	Definition für die Größe von Siebgut; "Maschenweite" des Siebs
T _c	Thermoelement (Thermocouple)
T _l	Liquidustemperatur [°C]
T _s	Solidustemperatur [°C]
T	Temperatur [°C]

Literaturverzeichnis

- [1] Krainer K.U.: *Metal Matrix Composites*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [2] Chawla N., K.K. Chawla: *Metal Matrix Composites*, Springer, New York, 2006.
- [3] Rogowski D.: *Verfahren zur Herstellung von Preforms für Metal-Matrix-Composites*, (2009), DE 10 2008 054 561 A1, pp.1-7.
- [4] Farid A., S. Guo, F. Cui, et al.: *TiB₂ and TiC stainless steel matrix composites*, *Materials Letters* 61 (2007), pp. 189-191.
- [5] Evans A., C. San Marchi und A. Mortensen: *Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey*, Springer-Verlag GmbH, Berlin-Heidelberg, 2003.
- [6] Gadow R., K. von Niessen und P. Unseld: *Fiber reinforced light metal composites by thixoforging of thermally sprayed prepregs*, *Semi- Solid Processing of Alloys and Composites* 116-117 (2006), pp. 370-374.
- [7] Wenzelburger M., M.N. Alsina, K. von Niessen, et al.: *Thermal spray manufacturing of semi-finished parts for thixoforging of fibre and particle reinforced metal matrix composites*, *Semi- Solid Processing of Alloys and Composites* 116-117 (2006), pp. 375-378.
- [8] Wenzelburger M., M. Silber und R. Gadow: *Manufacturing of Light Metal Matrix Composites by Combined Thermal Spray and Semisolid Forming Process – Summary of the Current State of Technology*, *Trends in Composite Materials and their Design* (2010), pp. 217-244.
- [9] Aneziris C.G., H. Berek, M. Hasterok, et al.: *Novel TRIP-Steel/Mg-PSZ Composite-Open Cell Foam Structures for Energy Absorption*, *Advanced Engineering Materials* 12 (2010), 3, pp. 197-204.

- [10] Sieber T., U. Mühlich, T. Liedke, et al.: *Deformation and Failure of Open-Cell Foams Made of TRIP-Steel-ZrO₂-Composite Materials: Experimental Observations Versus Numerical Simulations*, Steel Research International 82 (2011), 9, pp. 1004-1016.
- [11] Schultz B.F., J.B. Ferguson und P.K. Rohatgi: *Microstructure and hardness of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al–Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing*, Materials Science and Engineering: A 530 (2011), pp. 87-97.
- [12] Sahin Y., M. Kok und H. Celik: *Tool wear and surface roughness of Al₂O₃ particle-reinforced aluminium alloy composites*, Journal of Materials Processing Technology 128 (2002), pp. 280-291.
- [13] Emamy M., A. Razaghian, H.R. Lashgari, et al.: *The effect of Al–5Ti–1B on the microstructure, hardness and tensile properties of Al₂O₃ and SiC-containing metal–matrix composites*, Materials Science and Engineering: A 485 (2008), 1–2, pp. 210-217.
- [14] Emamy M., A. Razaghian, S. Kaboli, et al.: *Statistical analysis of tensile properties of cast A357/Al₂O₃ MMCs*, Materials Science and Technology 26 (2010), 2, pp. 149-156.
- [15] Samuel A.M., A. Gotmare und F.H. Samuel: *Effect of solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al–Si–Mg (359) alloy*, Composites Science and Technology 53 (1995), pp. 301-315.
- [16] Sakthivel A., R. Palaninathan, R. Velmurugan, et al.: *Production and mechanical properties of SiCp particle-reinforced 2618 aluminum alloy composites*, Journal of Material Science 43 (2008), 22, pp. 7047-7056.
- [17] Karamis M.B. und F. Nair: *Effects of reinforcement particle size in MMCs on extrusion die wear*, Wear 265 (2008), pp. 1741-1750.
- [18] Seo Y.H. und C.G. Kang: *The effect of applied pressure on particle-dispersion characteristics and mechanical properties in melt-stirring squeeze-cast*, Journal of Materials Processing Technology 55 (1995), pp. 370-379.
- [19] Gupta R.K., S.P. Mehrotra und S.P. Gupta: *Evaluation and optimization of metal matrix composite strip produced by single roll continuous strip casting method*, Materials Science and Engineering: A 465 (2007), 1-2, pp. 116-123.
- [20] Borisov V.G.: *Aluminium Composite Materials with Thixotropic Structure*, Proceedings of the 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1998), pp. 539-548.
- [21] Bauri R. und M.K. Surappa: *Processing and properties of Al–Li–SiCp composites*, Science and Technology of Advanced Materials (2007), pp. 494-502.
- [22] Bauri R. und M.K. Surappa: *Processing and compressive strength of Al–Li–SiCp composites fabricated by a compound billet technique*, Journal of materials processing technology 209 (2009), pp. 2077-2084.

- [23] Kim S.K. und Y.-. Kim, *Advantages of rotation cylinder method for production of particle reinforced magnesium composites*, Materials Science and Technology 18 (2002), 12, pp.1504-1506.
- [24] Mandal D., B.K. Dutta und S.C. Panigrahi: *Influence of coating and alloy additions on distribution of fibres and hardness of cast aluminium base short steel fibre reinforced composites*, Materials Science and Technology 26 (2010), 2, pp. 157-163.
- [25] Taha M.A. und N.A. El-Mahallawy: *Metal-matrix composites fabricated by pressure-assisted infiltration of loose ceramic powder*, Journal of Materials Processing Technology 73 (1998), pp. 139-146.
- [26] Chou S.N., H.H. Lu, D.F. Lii, et al.: *Investigation of residual stress effects in an alloy reinforced ceramic/metal composite*, Journal of Alloys and Compounds 470 (2009), pp. 117-122.
- [27] Lemster K., T. Graule und J. Kuebler: *Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys*, Materials Science and Engineering: A 393 (2005), 1-2, pp. 229-238.
- [28] Lemster K., T. Graule, T. Minghetti, et al.: *Mechanical and machining properties of X38CrMoV5-1/Al2O3 metal matrix composites and components*, Materials Science and Engineering A 420 (2006), pp. 296-305.
- [29] Wittig D., C.G. Aneziris, T. Graule, et al.: *Mechanical properties of three-dimensional interconnected alumina/steel metal matrix composites*, Journal of Materials Science 44 (2009), 2, pp. 572-579.
- [30] Kouzeli M., L. Weber, C. San Marchi, et al.: *Quantification of microdamage phenomena during tensile straining of high volume fraction particle reinforced aluminium*, Acta Materialia 49 (2001), 3, pp. 497-505.
- [31] Hauert A., A. Rossoll und A. Mortensen: *Fracture of high volume fraction ceramic particle reinforced aluminium under multiaxial stress*, Acta Materialia 58 (2010), pp. 3895-3907.
- [32] Scherm F., R. Völkl, S. van Smaalen, et al.: *Microstructural characterization of interpenetrating light weight metal matrix composites*, Materials Science and Engineering A 518 (2009), pp. 118-123.
- [33] Antonova A., K. Povarova und A. Drozdov: *Composite materials with an intermetallic matrix based on nickel and titanium monoaluminides hardened by oxide particles or fibers*, Russian Metallurgy (Metally) 2011 (2011), 9, pp. 853-864.
- [34] Zhang Y.H. und G.H. Wu: *Experimental study on effect of temperature on mechanical properties of graphite fibre reinforced Al matrix composites*, Materials Science and Technology 26 (2010), 2, pp. 184-187.

- [35] Lee J.C. und H.I. Lee: *Alloy Design and Processing of Thixoformable Wrought Al Alloy Composites reinforced with SiC*, Proceedings of the 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1998), pp. 597-604.
- [36] Li J., H. Ru, H. Yang, et al.: *Liquid Solid Reactions and Microstructure of SiC-5120 Steel Composite Brake Material*, Metallurgical and Materials Transactions A 43 (2012), 2, pp. 658-664.
- [37] Hasterok M., C. Wenzel, C.G. Aneziris, et al.: *Processing of Ceramic Preforms for TRIP-Matrix-Composites*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 1032-1039.
- [38] Schärfl W., H. Berek, C.G. Aneziris, et al.: *Phase Composition of Mg-PSZ in Manganese Alloyed TRIP-Steel MMC Processed via Steel Casting and Conductive Sintering*, Advanced Engineering Materials 13 (2011), 6, pp. 480-486.
- [39] Subramanian R., J.H. Schneibel, K.B. Alexander, et al.: *Iron aluminate-titanium carbide composites by pressureless melt infiltration — Microstructure and mechanical properties*, Scripta Materialia 35 (1996), 5, pp. 583-588.
- [40] Subramanian R. und J.H. Schneibel: *Processing iron-Aluminide Composites Containing Carbides or Borides*, JOM (1997), pp. 50-68.
- [41] Subramanian R. und J.H. Schneibel: *Intermetallic bonded WC-based cermets by pressureless melt infiltration*, Intermetallics 5 (1997), 5, pp. 401-408.
- [42] Subramanian R. und J.H. Schneibel: *FeAl-TiC and FeAl-WC composites-melt infiltration processing, microstructure and mechanical properties*, Materials Science and Engineering A 244 (1998), pp. 103-112.
- [43] Naher S., D. Brabazon und L. Looney: *Development and assessment of a new quick quench stir caster design for the production of metal matrix composites*, Journal of Materials Processing Technology 166 (2005), 3, pp. 430-439.
- [44] Zhou W. und Z.M. Xu: *Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites*, Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites 63 (1997), pp. 358-363.
- [45] Naher S., D. Brabazon und L. Looney: *Computational and experimental analysis of particulate distribution during Al-SiC MMC fabrication*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38 (2007), 3, pp. 719-729.
- [46] Jamaati R., S. Amir Khanlou, M.R. Toroghinejad, et al.: *CAR process: A technique for significant enhancement of as-cast MMC properties*, Materials Characterization 62 (2011), 12, pp. 1228-1234.
- [47] Sarmasti A.B., M. Yazdanirad, M. Nouri Khezrabad, et al.: *Effect of alumina particle size and thermal condition of casting on microstructure and mechanical properties of stir cast Al-Al₂O₃ composites*, Materials Science and Technology 27 (2011), 11, pp. 1653-1656.

- [48] Ghosh P.K. und S. Ray: *Influence of Process Parameters on Particle Incorporation in Compcast Al(Mg)-Al₂O₃ Composites*, Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1990).
- [49] Jones M., A.J. Horlock, P.H. Shipway, et al.: *Microstructure and abrasive wear behaviour of FeCr–TiC coatings deposited by HVOF spraying of SHS powders*, *Wear* 249 (2001), pp. 246-253.
- [50] Degnan C.C. und P.H. Shipway: *A comparison of the reciprocating sliding wear behaviour of steel based metal matrix composites processed from self-propagating high-temperature synthesised Fe–TiC and Fe–TiB₂ masteralloys*, *Wear* (2002), 252, pp. 832-841.
- [51] Degnan C.C. und P.H. Shipway: *Influence of reinforcement volume fraction on sliding wear behaviour of SHS derived ferrous based metal matrix composite*, *Materials Science and Technology* 18 (2002), pp. 1156-1162.
- [52] Degnan C.C. und P.H. Shipway: *The Incorporation of Self-Propagating, High-Temperature Synthesis–Formed Fe-TiB₂ into Ferrous Melts*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), pp. 2973-2983.
- [53] Degnan C.C., P.H. Shipway und J.V. Wood: *Elevated temperature sliding wear behaviour of TiC-reinforced steel matrix composites*, *Wear* 251 pp. 1444-1451.
- [54] Weiß A.: *Verfahren zur Herstellung eines hochfesten, zäh-duktilen Stahl-Dispersionswerkstoffes und seine Verwendung als Bau-und Konstruktionsteil*, (2009), DE 10 2008 013 092 B3, pp. 1-5.
- [55] Tanaka K. und T. Saito: *Phase Equilibria in TiB₂-Reinforced High Modulus Steel*, *Journal of Phase Equilibria* 20 (1999), 3, pp. 207-214.
- [56] Parashivamurthy K.I., M.N. Chandrasekharaiah, P. Sampathkumaran, et al.: *Casting of TiC-Reinforced Steel Matrix Composite*, *Materials and Manufacturing Processes* 21 (2006), pp. 473-478.
- [57] Hadjem-Hamouche Z., J. Chevalier, Y. Cui, et al.: *Deformation Behavior and Damage Evaluation in a New Titanium Diboride (TiB₂) Steel-Based Composite*, *steel research international* 83 (2012), 6, pp. 538-545.
- [58] Wang Y., Z.Q. Zhang, H.Y. Wang, et al.: *Effect of Fe content in Fe-Ti-B system on fabricating TiB₂ particulate locally reinforced steel matrix composites*, *Materials Science & Engineering A* 422 (2006), pp. 339-345.
- [59] Zhang Z., P. Shen, Y. Wang, et al.: *Fabrication of TiC and TiB₂ locally reinforced steel matrix composites using a Fe–Ti–B4C–C system by an SHS-casting route*, (2007), pp. 8350-8356.

- [60] Kulikowski Z., A. Wisbey, T.M.T. Godfrey, et al.: *Mechanical properties of high performance lightweight steels*, Materials Science and Technology 16 (2003), pp. 925-928.
- [61] Cantor B., F. Dunne und I. Stone: *Metal and Ceramic Matrix Composites*, Institute of Physics Publishing, 2004.
- [62] Tjong S.C. und K.C. Lau: *Abrasion resistance of stainless-steel composites reinforced with hard TiB₂ particles*, Composites Science and Technology 60 (2000), pp. 1141-1146.
- [63] Yang N. und I. Sinclair: *Fatigue Crack Growth in a Particulate TiB₂-Reinforced Powder Metallurgy Iron-Based Composite*, Metallurgical and Materials Transactions A 34 (2003), pp. 2017-2024.
- [64] Nahme H., E. Lach und A. Tarrant: *Mechanical property under high dynamic loading and microstructure evaluation of a TiB₂ particle-reinforced stainless steel*, Journal of Material Science 44 (2009), 2, pp. 463-468.
- [65] Sanchez J.M., I. Azcona und F. Castro: *Mechanical properties of titanium diboride based cermets*, Journal of Material Science 35 (2000), pp. 9-14.
- [66] Subramanian R. und J.H. Schneibel: *FeAl-TiC cermets-melt infiltration and mechanical properties*, Materials Science and Engineering A 240 (1997), pp. 633-639.
- [67] Weber S., J.R. Li und W. Theisen: *Microstructure and wear properties of novel sintered cold work steel and related particle reinforced composite materials*, Materials Science and Technology 26 (2010), 12, pp. 1494-1502.
- [68] Karlsohn M., S. Weber, S.R.A. Zaree, et al.: *Manufacturing, microstructure and wear resistance of novel hot extruded Fe based metal matrix composites*, Powder Metallurgy 51 (2008), 1, pp. 31-37.
- [69] Srivatsan T.S., R. Annigeri und A. Prakash: *An investigation of cyclic plastic strain response and fracture behavior of steel-based metal-matrix composites*, Engineering Fracture Mechanics 56 (1997), 4, pp. 451-481.
- [70] Persson P., A.E.W. Jarfors und S. Savage: *Self-propagating high-temperature synthesis and liquid-phase sintering of TiC/Fe composites*, Journal of Materials Processing Technology 127 (2002), pp. 131-139.
- [71] Sueyoshi H., K. Kume, R. Kurose, et al.: *Preparation and wear properties of discontinuous ceramic fibre reinforced iron alloy by low isostatic press sintering*, Materials Science and Technology 27 (2011), 8, pp. 1347-1352.
- [72] Krüger L., S. Decker, R. Ohser-Wiedemann, et al.: *Strength and Failure Behaviour of Spark Plasma Sintered Steel-Zirconia Composites Under Compressive Loading*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 1017-1021.

- [73] Berek H., A. Yanina, C. Weigelt, et al.: *Determination of the Phase Distribution in Sintered TRIP-Matrix / Mg-PSZ Composites using EBSD*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 1094-1100.
- [74] Martin S., S. Richter, S. Decker, et al.: *Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 1133-1140.
- [75] Weidner A., A. Yanina, S. Guk, et al.: *Microstructure and Local Strain Fields in a High-Alloyed Austenitic Cast Steel and a Steel-Matrix Composite Material after in situ Tensile and Cyclic Deformation*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 990-997.
- [76] Ehinger D., L. Krüger, U. Martin, et al.: *Strain Rate Effect on Material Behavior of TRIP-Steel/Zirconia Honeycomb Structures*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 1048-1056.
- [77] Babakhani A., E. Zahabi und H.Y. Mehrabani: *Fabrication of Fe/Al₂O₃ composite foam via combination of combustion synthesis and spark plasma sintering techniques*, Journal of Alloys and Compounds 514 (2012), 0, pp. 20-24.
- [78] Cui C., A. Schulz, V. Uhlenwinkel, et al.: *Spray-Formed Stainless Steel Matrix Composites with Co-Injected Carbide Particles*, Metallurgical and Materials Transactions A 42 (2011), pp. 2442-2455.
- [79] Ni Z., Y. Sun, F. Xue, et al.: *Evaluation of electroslag remelting in TiC particle reinforced 304 stainless steel*, Materials Science and Engineering A 528 (2011), pp. 5664-5669.
- [80] Bandyopadhyay T.K., S. Chatterjee und K. Das: *Synthesis and characterization of TiC-reinforced iron-based composites*, Journal of Material Science 39 (2004), pp. 5735-5742.
- [81] Bandyopadhyay T.K. und K. Das: *Synthesis and characterization of TiC-reinforced iron-based composites Part II on mechanical characterization*, Journal of Material Science 39 (2004), pp. 6503-6508.
- [82] Anal A., T.K. Bandyopadhyay und K. Das: *Synthesis and characterization of TiB₂-reinforced iron-based composites*, Journal of Materials Processing Technology 172 (2006), pp. 70-76.
- [83] Matsuura K., Y. Obara und M. Kudoh: *Fabrication of TiB₂ Particle Dispersed FeAl-based Composites by Self-propagating High-temperature Synthesis*, ISIJ International 46 (2006), 6, pp. 871-874.
- [84] Yilmaz S.O., E. Evin und Ö Güler: *In situ synthesis of titanium diboride composites through volume combustion*, Materials Science and Technology 27 (2011), 7, pp. 1123-1130.
- [85] Yilmaz S.O., M. Ozenbas und M. Yaz: *Synthesis of TiB₂-reinforced iron-based composite coating*, Tribology International 42 pp. 1220-1229.

- [86] Ashby M.F.: *Materials Selection in Mechanical Design*, Butterworth Heinemann, Burlington, 2010.
- [87] www.ceramdis.ch entnommen: 2010/07/13.
- [88] www.hightech-ceram.de entnommen: 2010/07/13.
- [89] Nakashima K. und K. Mori: *Interfacial Properties of Liquid Iron Alloys and Liquid Slags Relating to Iron- and Steel making Processes*, ISIJ International 32 (1992), 1, pp. 11-18.
- [90] <http://212.172.204.219/abcrestore/Default.aspx> entnommen: 2010/07/13.
- [91] Jianu A., L. Stanciu, J.R. Groza, et al.: *In situ analysis of phase transformation in sol-gel cogelified nanopowder mixture of Al₂O₃ and TiO₂ using synchrotron X-ray radiation diffraction experiments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 199 (2003), pp. 44-48.
- [92] Kollenberg W.: *Technische Keramik*, Vulkan-Verlag, Essen, 2004.
- [93] <http://www.sigmaaldrich.com/austria.html> entnommen: 2010/07/13.
- [94] Schatt W., K.P. Wieters und B. Kieback: *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2006.
- [95] Verein deutscher Eisenhüttenleute: *Slag Atlas (Schlackenatlas)*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1981.
- [96] <http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:24511> entnommen: 2010/07/13.
- [97] <http://www.alfa.com/de/GP100w.pgm?DSSTK=044440> entnommen: 2012/10/25.
- [98] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/BN/mechanic.html> entnommen: 2010/07/13.
- [99] <http://www.factsage.com/> entnommen: 2010/07/10.
- [100] <http://www.alfa.com/de/gh100w.pgm> entnommen: 2010/07/13.
- [101] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2853017.htm entnommen: 2012/10/29.
- [102] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5242913_EN.htm entnommen: 2012/10/29.
- [103] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5106581_EN.htm entnommen: 2012/10/29.
- [104] Richard C.S., J. Lu, G. Bäranger, et al.: *Study of Cr₂O₃ coatings Part I: Microstructures and modulus*, Journal of Thermal Spray Technology 4 (1995), 4, pp. 342-346.

- [105] <http://www.memsnet.org/material/chromiumboridecrb2bulk/> entnommen: 2012/10/29.
- [106] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5106581_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [107] Eagleson M.: *Concise encyclopedia chemistry*, de Gruyter Verlag, Berlin, 1994.
- [108] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6765538_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [109] http://www.keramik-rs.de/ksuche/k_frame.asp?h=600&w=850 entnommen:
2012/10/29.
- [110] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7216608_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [111] <http://www.memsnet.org/material/silicondioxidesio2film/> entnommen: 2012/10/29.
- [112] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8738918_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [113] Passerone A., M.L. Muolo und D. Passerone: *Wetting of Group IV diborides by liquid metals*, Journal of Materials Science 41 (2006), 16, pp. 5088-5098.
- [114] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4461625_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [115] <http://www.memsnet.org/material/titaniumoxidetio2bulk/> entnommen: 2012/10/29.
- [116] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2780546_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [117] Ivanic R., V. Breternitz, V. Tvarozek, et al.: *Properties of Y2O3 Thin Films Applicable in Micro-electrochemical Cells*, Journal of Electrical Engineering 54 (2003), 3/4, pp. 83-87.
- [118] http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6490191_EN.htm
entnommen: 2012/10/29.
- [119] Hirt G., R. Kopp: *Thixoforming*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [120] Song R.B., Y.L. Kang und A.M. Zhao: *Semi-solid rolling process of steel strips*, Journal of Materials Processing Technology 198 (2008), 1-3, pp. 291-299.
- [121] Atkinson H.V.: *Semisolid processing of metallic materials*, Materials Science and Technology 26 (2010), 12, pp. 1401-1413.
- [122] Kirkwood D.H., *Semisolid metal processing*, International Materials Reviews 39 (1994), 5, pp.173-189.

- [123] H.V. A.: *Modelling the semisolid processing of metallic alloys*, Progress in Materials Science 50 (2005), 3, pp. 341-412.
- [124] Aguilar J., M. Fehlbier, T. Grimmig, et al.: *Semi-solid processing of metal alloys*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 492-505.
- [125] Modigell M., L. Pape und M. Hufschmidt: *The rheological behaviour of metallic suspensions*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 506-512.
- [126] Omar M.Z., H.V. Atkinson, E.J. Palmiere, et al.: *Microstructural development of HP9/4/30 steel during partial remelting*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 552-560.
- [127] Bulte R. und W. Bleck: *Effects of pre-processing on thixoformability of steel grade 100Cr6*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 588-592.
- [128] Robelet M., A. Rassili und D. Fischer: *Steel grades adapted to the thixoforging process: metallurgical structures and mechanical properties*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 712-716.
- [129] Kütke F., C. Afrath und A. Bührig-Polaczek: *Steels with different carbon content for high pressure die casting in semisolid state*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 708-711.
- [130] Puttgen W. und W. Bleck: *DTA-measurements to determine the thixoformability of steels*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 531-536.
- [131] Flemings M.C.: *Behavior of Metal Alloys in the Semisolid State*, Metallurgical Transactions A 22A (1991), 5, pp. 957-981.
- [132] Behrens B.A., B. Haller und D. Fischer: *Thixoforging of steel using ceramic tool materials*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 561-568.
- [133] Garcia-Cordovilla C., E. Louis und J. Narciso: *Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals*, Acta Materialia 47 (1999), 18, pp. 4461-4479.
- [134] Noll T., B. Friedrich, M. Hufschmidt, et al.: *Evaluation and Modeling of Chemical Segregation Effects for Thixoforging Processing*, Advanced Engineering Materials 5 (2003), 3, pp. 156-160.
- [135] Kiuchi M. und M. Sugiyama: *Manufacturing of Metal-Ceramic Composites by Mashy-State Processings*, Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1990).
- [136] Vaneetveld G., A. Rassili, J. Lecomte-Beckers, et al.: *Thixoforging of 7075 aluminium alloys at high solid fraction*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 762-765.

- [137] Du Z., Y. Cheng und S. Luo: *High volume fraction Al₂O₃/Al composite thixoforging in pseudo-solid state*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 725-729.
- [138] Seidl I. und R. Kopp: *Semi-solid rheoforging of steel*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 545-551.
- [139] Unterweger E., *Semi - solid Umformung einer monolithischen und einer partikelverstärkten Aluminiumlegierung - Untersuchung der mikrostrukturellen Änderungen*, Diplomarbeit (2002), pp.1-77.
- [140] Mola J., H. Aashuri und B. Shalchi: *Phase Segregation Susceptibility of ZA27 Alloy at Different Shear Rates*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 225-230.
- [141] Muenstermann S., K. Uibel, T. Tonnesen, et al.: *Semi-solid extrusion of steel grade X210CrW12 under isothermal conditions using ceramic dies*, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009), 7, pp. 3640-3649.
- [142] Kirkwood D.H.: *Semisolid processing of high melting point alloys*, Proceedings of the 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1996), pp. 320-325.
- [143] Haga T.: *Semisolid strip casting using a twin roll caster equipped with a cooling slope*, Journal of Materials Processing Technology 130 (2002), pp. 558-561.
- [144] Kapranos P., D.H. Kirkwood und C.M. Sellars: *The Development of Thixoforging*, Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1990).
- [145] Basner T., *Rheocasting of Semi-Solid A357 Aluminum*, SAE technical paper series (2000), pp.1-5.
- [146] Haga T. und P. Kapranos: *Simple rheocasting processes*, Journal of Materials Processing Technology 131 (2002), pp. 594-597.
- [147] Lee D.Y., K.B. Kim und D.H. Kim: *Influence of the electromagnetic stirring on globularization of primary solid phase in solid-liquid region*, Materials Science Forum 486-487 (2005), pp. 550-553.
- [148] Haga T., H. Inui, H. Watari, et al.: *Semisolid Roll Casting of Aluminium Alloy Strip and its Properties*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 379-382.
- [149] Birol Y. und F. Birol: *Wear properties of high-pressure die cast and thixoformed aluminium alloys for connecting rod applications in compressors*, Wear 265 (2008), 5-6, pp. 590-597.
- [150] Kiuchi M. und M. Sugiyama: *Mashy-State Rolling of Al-Alloys and Cast irons*, Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1990).

- [151] Wagener W.: *Advanced processing and properties of thixotropic formed components based on partially melted magnesium*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 607-610.
- [152] Miwa K., R.S. Rachmat und T. Tamura: *Effect of Solid Fraction on Microstructure and Casting Faults of AZ91D in New Type Semi-Solid Injection Process*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 441-444.
- [153] Lima Filho A.d.P. und M.I. Yamasaki: *Evaluation of strip rolling directly from the semi-solid state*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 433-436.
- [154] Song R.B., Y.L. Kang, J.L. Sun, et al.: *Investigation of the microstructure of rolled semi-solid steel*, Journal of Materials Science & Technology 18 (2002), 3, pp. 281-282.
- [155] Song R., Y. Kang, J. Sun, et al.: *Investigation of the Microstructure of Rolled Semi-Solid Steel*, Mater. Sci. Technol. 18 (2002), 3, pp. 281-282.
- [156] Tsujikawa M., K. Tanaka, C. Ushigome, et al.: *Semi-Solid alloy slurries with fine solid particles by powder compaction method*, Proceedings of the 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1996), pp. 165-168.
- [157] Kapranos P., D.H. Kirkwood und C.M. Sellars: *Semi-solid processing of tool steel*, Journal de Physique IV 3 (1993), pp. 835-840.
- [158] Kapranos P., D.H. Kirkwood und C.M. Sellars: *Thixoforming high melting point alloys into non-metallic dies*, Proceedings of the 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1996), pp. 306-311.
- [159] Omar M.Z., H.V. Atkinson und P. Kapranos: *Thixotropy in Semisolid Steel Slurries under Rapid Compression*, Metallurgical and Materials Transactions A 42 (2011), pp. 2807-2819.
- [160] Bye R.L., *Rheocasting in low alloy Steel*, Diplomarbeit (1979), pp.1-73.
- [161] Omar M.Z., E.J. Palmiere, A.A. Howe, et al.: *Thixoforming of a high performance HP9/4/30 steel*, Materials Science and Engineering: A 395 (2005), 1-2, pp. 53-61.
- [162] Li J., S. Sugiyama und J. Yanagimoto: *Microstructural Evolution and Deformation Behavior of Stainless Steel in Semi-Solid state*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 381-385.
- [163] Becker E., R. Bigot, L. Langlois, et al.: *Metallurgical and mechanical analysis from thixoforging steel shape*, International Journal of Material Forming 1 (2008), pp. 977-980.
- [164] Pahlevani F. und M. Nili-Ahmadabadi: *Development of semi-solid ductile cast iron*, International Journal of Cast Metals Research 17 (2004), 3, pp. 157-161.

- [165] Ramadan M., N. El-Bagoury, N. Fathy, et al.: *Microstructure, fluidity, and mechanical properties of semi-solid processed ductile iron*, 46 (2011), pp. 4013-4019.
- [166] Kopp R., J. Kallweit, T. Möller, et al.: *Forming and joining of commercial steel grades in the semi-solid state*, Journal of Materials Processing Technology 130 (2002), pp. 562-568.
- [167] Kopp R., H. Shimahara, J.M. Schneider, et al.: *Characterization of steel thixoforming tool materials by high temperature compression tests*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 569-576.
- [168] Valette E., P. Secordel und J. LeCoze: *Behavior of High Carbon Steel during High Velocity deformation tests*, Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1990).
- [169] Knauf F., I. Seidl und G. Hirt: *Rheoforging of steel*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 464-467.
- [170] Bramann H., C. Afrath, T. Grimmig, et al.: *Casting of high alloy steels in the mushy state*, Steel Research International 75 (2004), 8-9, pp. 537-544.
- [171] Bramann H., M. Fehlbier, P.R. Sahn, et al.: *Casting of a cold work steel alloy in semi-solid state*, Journal of Materials Processing Technology 155–156 (2004), pp. 1357-1364.
- [172] Baadjou R., H. Shimahara und G. Hirt: *Automated Semi-Solid Forging of Steel Components by means of Thixojoining*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 383-386.
- [173] Münstermann S. und R. Telle: *Ceramic Tool Concepts for the Semi-Solid Processing of Steel Alloys*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 37 (2006), 4, pp. 324-328.
- [174] Jirková H., A. David und M. Bohuslav: *Unconventional structure of X210Cr12 steel obtained by thixoforming*, Journal of Alloys and Compounds 504 (2010), 1, pp. 500-503.
- [175] Moon H.K., J.A. Cornie und M.C. Flemings: *Rheological Behavior of Sic Particulate (Al-6.5wt-Percent-Si) Composite Slurries at Temperatures Above the Liquidus and within the Liquid + Solid Region of the Matrix*, Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 144 (1991), pp. 253-265.
- [176] Quaak C.J. und W.H. Kool: *Properties of semisolid aluminium matrix composites*, Materials Science and Engineering: A 188 (1994), 1–2, pp. 277-282.
- [177] Ichikawa K.: *Production and Properties of Copper-Matrix and Intermetallic-Matrix Composite Materials by Rheocasting*, Proceedings of the 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1998), pp. 565-572.
- [178] Laplante S., N. Legros, F. Ajersch, et al.: *Extrusion of thixocast semi-solid A356-15 SiCp cylindrical sections*, Proceedings of the 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1996), pp. 301-305.

- [179] Pai B.C., R.M. Pillai und K.G. Satyanarayana: *Semi-Solid Processed Aluminium Alloy Matrix Composites*, Proceedings of the 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (1998), pp. 423-430.
- [180] Kang C., S. Youn und P. Seo: *Reheating process of metal matrix composites for thixoforming and their inductive coil design*, Journal of Materials Engineering and Performance 11 (2002), 2, pp. 152-165.
- [181] Amir Khanlou S. und B. Niroumand: *Fabrication and characterization of Al356/SiCp semisolid composites by injecting SiCp containing composite powders*, Journal of Materials Processing Technology 212 (2012), 4, pp. 841-847.
- [182] Herbert M.A., R. Maiti, R. Mitra, et al.: *Microstructural evolution and Wear properties of In-situ Al-4.5Cu-5TiB2 Composite Processed in Mushy State*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 217-220.
- [183] De Cicco M., L.S. Turng, X.C. Li, et al.: *Semi-Solid Casting of Metal Matrix Nanocomposites*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 478-483.
- [184] Wu Y., G.-. Kim, I.E. Anderson, et al.: *Fabrication of Al6061 composite with high SiC particle loading by semi-solid powder processing*, Acta Materialia 58 (2010), pp. 4398-4405.
- [185] Wu Y. und G.-. Kim: *Carbon nanotube reinforced aluminum composite fabricated by semi-solid powder processing*, Journal of Materials Processing Technology 211 (2011), pp. 1341-1347.
- [186] McLelland A.R.A., H.V. Atkinson und P.R.G. Anderson, *Thixoforming of a novel layered metal matrix composite*, Materials Science and Technology 15 (1999), 8, pp.939-945.
- [187] Lianxi H., Y. Yuan und L. Shoujing: *Fabrication, microstructure and mechanical properties of a SiCw/ZK51A Mg composite by semi-solid extrusion directly following liquid infiltration*, Semi- Solid Processing of Alloys and Composites 116-117 (2006), pp. 354-357.
- [188] Cui C., A. Schulz, V. Uhlenwinkel, et al.: *Spray forming of stainless steel matrix composites with injection of hard particulates. Sprühkompaktieren von Edelstahl-Matrix-Verbundwerkstoffen mit der Injektion von harten Partikeln*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 41 (2010), 7, pp. 524-531.
- [189] Krenkel W.: *Verbundwerkstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [190] Zielke P.C., *Experimentelle Untersuchungen der Bewegung von Tropfen auf Festkörperoberflächen mit einem Gradienten der Benetzbarkeit*, Dissertation (2008).

- [191] Delannay F., L. Froyen und A. Deruyttere: *The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites*, Journal of Materials Science (1987), 22, pp. 1-16.
- [192] Schoneberg U., *Bestimmung der Grenz- und Oberflächenspannung von Stahl und Schlacke unterschiedlicher Zusammensetzung im Hinblick auf Verfahrensschritte bei der Stahlherstellung*, Dissertation (1991).
- [193] Al-Taie M., *Das Benetzungsverhalten von Metallen und Schlacken auf feuerfesten Materialien nach der Methode des liegenden Tropfens*, Dissertation (1971).
- [194] Emi T., H. Shibata und H. Yin: *Interfacial phenomena in refining and casting of steel melt*, The Belton Memorial Symposium Proceedings (2000), pp. 195-207.
- [195] Apelian D., S. Luk, T. Piccone, et al.: *Removal of liquid and solid inclusions from steel melts*, Steelmaking Conference Proceedings 69 (1986), pp. 957-867.
- [196] Strandh J., K. Nakajima, R. Eriksson, et al.: *Solid inclusion transfer at a steel-slag interface with focus on tundish conditions*, ISIJ International Vol. 45 (2005), No. 11, pp. 1597-1606.
- [197] Uemura K.I., M. Takahashi, S. Koyama, et al.: *Filtration Mechanism of Non-metallic Inclusions in Steel by Ceramic Loop Filter*, ISIJ International 32 (1992), 1, pp. 150-156.
- [198] Hassal G. und K. Mills, *Fundamental studies related to the mechanisms of inclusion removal from steel*, Technical report, European Commission, Luxembourg (1998).
- [199] Kozakevitch P. und M. Olette: *Role of surface phenomena in the mechanism used for eliminating solid inclusions*, Revue de Metallurgie 68 (1971), 10, pp. 635-646.
- [200] Valentin P., A. Heinen, S. Landa, et al., *Improvement of cleanliness and grain size in Ca-treated and Al-deoxidized steels with high S-contents in billet and bloom casting*, Technical report, European Commission (2001).
- [201] Suzuki T. und T. Koseki: *Effect of Steel Composition on the Dispersion of Oxide Inclusions in Steel Melts*, Proceedings of the 7th International Conference on Trends in Welding Research (2005), pp. 981-983.
- [202] Eustathopoulos N. und B. Drevet, *Relationship between reactivity and wettability in metal/oxide systems*, Composite Interfaces 2 (1994), 1, pp.29-42.
- [203] Hasegawa M. und K. Takeshita: *Strengthening of Steel by the Method of Spraying Oxide Particles into Molten Steel Stream*, Metallurgical and Materials Transactions B 9 (1978), B, pp. 383-388.
- [204] Bernhard C., G. Xia, A. Karasangabo, et al.: *Investigating the influence of Ti and P on the clogging of ULC steels in the continuous casting process*, European Conference Continuous Casting of Steel 7 (2011), 17, pp. 1-12.

- [205] Ueda S., H. Shi, X. Jiang, et al.: *The Contact Angle between Liquid Iron and a Single Crystal, Alumina Substrate at 1873 K: Effects of Oxygen and Droplet Size*, Metallurgical and Materials Transactions B 34 (2003), pp. 503-508.
- [206] Mukai K., L. Zhong und M. Zeze: *Interfacial Properties of Molten Low Carbon Steel Containing Ti, Nb or B in Relation to the Behavior of Fine Particles in Continuous Casting Process*, ISIJ International 46 12, pp. 1810-1816.
- [207] Zhong L.C., M. Zeze und K. Mukai: *Surface tension of molten IF steel containing Ti and it's interfacial properties with solid alumina*, Acta Metallurgica Sinica 17 (2004), 6, pp. 795-804.
- [208] Park J.Y., Y.S. Jung, Y.A. Ermakov, et al.: *A stationary plasma thruster for modification of polymer and ceramic surfaces*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 239 (2005), pp. 440-450.
- [209] Cornie J.A., H.K. Moon und M.C. Flemings: *A review of semi-solid slurry processing of Al Matrix composites*, Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Conference Proceedings (1990), pp. 63-78.
- [210] Wenzel C. und C.G. Aneziris: *Development of Porous Ceramic Preforms Based on Magnesia Partially Stabilised Zirconia with Additions of MgAl₂O₄, MgO, Al₂O₃ and Ti*, steel research international 82 (2011), 9, pp. 1057-1063.
- [211] Chen W.X., J.P. Tu, L.Y. Wang, et al.: *Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites*, Carbon 41 (2003), 2, pp. 215-222.
- [212] Hashim J., L. Looney und M.S.J. Hashmi: *Particle distribution in cast metal matrix composites—Part I*, Journal of Materials Processing Technology 123 (2002), 2, pp. 251-257.
- [213] Kimura H.: *Verfahren zu Herstellung einer superabgeschreckten Legierung mit darin dispergierten Sekundärphasen-Teilchen*, DE 34 240 61 A1 (1985), pp. 1-36.
- [214] Kimura H.: *Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus einem im wesentlichen glasartigen Metall als Matrixlegierung mit darin dispergierten Sekundärphasen-Teilchen*, DE 34 240 61 C2 (1987), pp. 1-13.
- [215] Martin M., S. Weber, W. Theisen, et al.: *Fundamental investigation of interfaces in particle reinforced steel sheets processed by thin strip casting*, 40 (2009), 11, pp. 813-819.
- [216] List J.: *A Metal Matrix Composite based on boron-steel*, WO 01/48256 A1 (2001), pp. 1-20.
- [217] Zhang J.S., X.J. Liu, H. Cui, et al.: *Ageing behaviour of spray-deposited 18Ni(250) maraging steel + 10 vol.% Al₂O₃ particulate-reinforced metal matrix composites*, Materials Science and Engineering: A 225 (1997), 1-2, pp. 96-104.

-
- [218] Grant P.S.: *Spray forming*, Progress in Materials Science 39 (1995), 4–5, pp. 497-545.
- [219] Linzer B., G. Eckerstorfer, G. Hohenbichler, et al.: *Cu-haltige HSLA Legierung*, (2010), AT 2010 E 115 71.
- [220] Schade C. und J. Schaberl: *Pre-alloyed Boron in powdered Metal (P/M) stainless steels*, International Conference on Powder Metallurgy (2005).
- [221] Mukai K., L. Zhong und M. Zeze, *Interfacial properties of molten Low Carbon Steel containing Ti, Nb or B in relation to the behavior of fine particles in continuous casting process*, 46 (2006), 12, pp.1810-1816.
- [222] Takahashi J. und H. Suito: *Effect of omitting small sectioned particles with limited cross-sectional area on characterisation of secondary phase particles*, Materials Science and Technology (2002), 18, pp. 103-110.
- [223] Fazilleau J., C. Delbos, V. Rat, et al.: *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 1: Suspension Injection and Behavior*, Plasma Chem Plasma Process 26 (2006), pp. 371-391.
- [224] Delbos C., J. Fazilleau, V. Rat, et al.: *Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation*, Plasma Chem Plasma Process 26 (2006), pp. 393-414.
- [225] Zhang W., L.L. Zheng, H. Zhang, et al.: *Study of Injection Angle and Carrier Gas Flow Rate Effects on Particles In-Flight Characteristics in Plasma Spray Process: Modeling and Experiments*, Plasma Chem Plasma Process 27 (2007), pp. 701-716.
- [226] Vardelle A., P. Fauchais, B. Dussoubs, et al., *Heat Generation and Particle Injection in a Thermal Plasma Torch*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 18 (1998), 4, pp.551-574.
- [227] Ye R., T. Ishigaki, J. Jurewicz, et al.: *In-Flight Spheroidization of Alumina Powders in Ar-H₂ and Ar-N₂ Induction Plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 24 (2004), 4, pp. 555-571.
- [228] Ma J., S.C.M. Yu und H.W. Ng, *The Particle In-Flight Characteristics in Plasma Spraying Process Measured by Phase Doppler Anemometry (PDA)*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 25 (2005), 1, pp.55-86.
- [229] Santos F., E. Campos, M. Costa, et al., *Superficial Modifications in TiO₂ and Al₂O₃ Ceramics*, Materials Research 6 (2003), 3, pp.353-367.
- [230] Cha L., S. Lartigue-Korinek, M. Walls, et al.: *Interface structure and chemistry in a novel steel-based composite Fe-TiB₂ obtained by eutectic solidification*, Acta Materialia 60 (2012), 18, pp. 6382-6389.
- [231] Schubert H., *Spektroskopische Untersuchung und Modellierung einer zur Erzeugung von ZrO₂-Nanopartikeln verwendeten HF-Entladung*, Dissertation (2003), pp.1-124.
-