

# OPTIMIERUNG DES HERSTELLUNGSVORGANGES VON CHROMKARPID-SINTERLEGIERUNGEN MIT HILFE MATHEMATISCHER MODELLE

Von

L. VALDMA und J. PIRSO

Polytechnisches Institut, Tallin

Eingegangen am Oktober 17. 1975.

Vorgelegt von Prof. Dr. Gy. BÉDA

Unter den gegenwärtig angewandten Hartlegierungen bilden die Chromkarbid-Legierungen mit Nickelbindemittel aussichtsreiche Werkstoffe für Elemente, die unter den Bedingungen gleichzeitiger abrasiver Erosion und Korrosion arbeiten. Andererseits bleiben der Komplex mechanischer Eigenschaften und die Verschleißfestigkeit bei abrasiver Erosion hinter denen der Wolframkarbid-Legierungen zurück.

Die Wege zur Verfeinerung dieses Werkstoffes sind die Verbesserung ihres Herstellungsverfahrens und das Legieren.

## 1. Zusammenhänge zwischen technologischen Faktoren und den Eigenschaften der Chromkarbid-Legierungen

Der Herstellungsvorgang der Chromkarbid-Sinterlegierungen wird von über 30 qualitativen und quantitativen Faktoren beeinflusst. Die meisten dieser Faktoren üben keinen wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Legierung aus. Es gibt jedoch auch Faktoren, die die Eigenschaften der Legierung in weiten Grenzen ändern können. Von der Untersuchung gerade solcher Faktoren wird in der gegebenen Arbeit berichtet. Die Vielzahl der starkwirkenden Faktoren gestattet es nicht, nach traditionellen Methoden eine optimale Technologie auszuarbeiten, da in jeder Versuchsreihe nur eine Veränderliche variiert wird. Deshalb wandten wir eine mathematische Planung des Versuchs an, bei der gleichzeitig alle zu untersuchenden Veränderlichen variiert werden. Nach einigen apriorischen Angaben wurden sieben Faktoren gewählt: Nickelgehalt, Sinterdauer, Mahldauer, Sintertemperatur, Abkühlungsgeschwindigkeit, Aufheizgeschwindigkeit und Graphitgehalt in dem Ansatz, in entsprechenden Variationsintervallen, deren Einfluß bekannt oder fragwürdig ist (Tafel I). Selbst bei einer geringen Faktorenzahl läßt sich kein vollständiger Faktorenversuch durchführen, da die Versuche einen zu großen Arbeitsaufwand verlangen würden. Darum wurde in der ersten Etappe 1/16 des ganzen Faktorenplans vom Typ 27 mit zwei Versuchsreihen im Planzentrum

**Tafel 1**  
Herstellungsfaktoren, Variationsintervalle, Planungsmatrix

Faktoren	Ni-Gehalt %	Sinterdauer min	Mahldauer St.	Sintertemperatur °C		Abkühlungs- geschwindigkeit °/min	Anheiz- geschwindigkeit °/min	Graphitgehalt in dem Ansatz %
				10% Ni	30% Ni			
Variationsintervalle								
unteres (-)	10	10	24	1280	1200	10	2	0
Grundniveau (0)	20	55	48	1320	1240	70	12	5
oberes (+)	30	100	72	1360	1280	130	22	10
Seriennummer	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$		$X_5$	$X_6$	$X_7$
1	-	-	-	-		-	-	-
2	+	-	+	-		+	-	+
3	-	+	+	-		-	+	+
4	+	+	-	-		+	+	-
5	-	-	-	+		+	+	-
6	+	-	+	+		-	+	+
7	-	+	+	+		+	-	-
8	+	+	-	+		-	-	+
9	0	0	0	0		0	0	0
10	0	0	0	0		0	0	0
11	+	+	+	+		+	+	+
12	-	+	-	+		-	+	-
13	+	-	-	+		+	-	-
14	-	-	+	+		-	-	+
15	+	+	+	-		-	-	+
16	-	+	-	-		+	-	-
17	+	-	-	-		-	+	+
18	-	-	+	-		+	+	-

durchgeführt. Zur Erhöhung der Modellgenauigkeit wurden zusätzlich 8 Versuchsreihen nach demselben Plan mit umgekehrten Zeichen angestellt. Da Hartmetalle eigentlich spröde Werkstoffe sind, deren Eigenschaften in bedeutendem Maße streuen, wurden zur Erhöhung der Bestimmtheit der Optimierungsparameter in jeder Serie 5 bis 20 Probekörper untersucht. Das ermöglicht eine Kontrolle der Streuungsgleichartigkeit und des Verteilungsgesetzes der Ergebnisse. Da unter Betriebsbedingungen an die Eigenschaften der Werkstoffe gleichzeitig verschiedenartige Anforderungen gestellt werden, wurden folgende Optimierungsparameter gewählt: Korngröße der Karbidphase, Biegefestigkeit, Härte, Elastizitätsmodul, Verschleiß im Sandstrahl bei Angriffs-

Tafel 2

Die Eigenschaften der zu untersuchenden Legierungen

Eigenschaften Seriennummer	Korngröße d $\mu$ m	Biegefestig- keit $\sigma$ kp/mm <sup>2</sup>	Härte HRA	Elastizitäts- modul E $\times 10^3$ kp/mm <sup>2</sup>	Verschleiß K		
					30° mm <sup>3</sup> /kg	60° mm <sup>3</sup> /kg	90° mm <sup>3</sup> /kg
1	6,23	37,0	89,0	36,2	17,2	49,8	63,3
2	4,03	102,8	82,5	31,8	27,3	79,4	111,5
3	14,62	33,7	85,2	30,9	208,8	400,4	547,7
4	6,56	85,2	83,1	33,0	27,1	94,3	142,8
5	4,18	68,2	89,1	37,6	11,6	29,0	35,8
6	4,66	96,4	82,0	34,0	30,5	78,8	131,2
7	18,27	27,9	85,0	29,5	205,6	412,2	637,0
8	14,50	65,2	82,4	31,7	117,6	209,8	325,2
9	6,70	60,6	85,0	32,9	23,5	89,0	142,0
10	9,21	56,5	84,2	32,8	45,3	110,3	163,5
11	7,95	79,7	82,3	33,4	52,1	102,0	118,3
12	23,21	17,9	84,2	35,1	282,0	902,1	921,4
13	9,13	108,9	84,0	31,2	42,3	84,2	105,1
14	14,32	26,7	86,2	33,3	161,2	304,1	340,3
15	5,07	86,1	83,0	31,5	35,4	69,3	94,1
16	15,80	24,3	85,0	32,1	171,2	548,4	582,3
17	9,30	107,1	83,9	33,0	29,3	65,1	84,3
18	5,34	67,4	88,7	31,8	14,2	36,2	43,4
Zahl der Messungen	100	20	10	20	5	5	5

winkeln von 30°, 60°, 90° (Tafel 2). Alle Versuchskörper waren in Wasserstoff gesintert. Aufgrund der Versuchsergebnisse wurden mit Hilfe des elektronischen Rechners „Minsk 22“ Regressionsgleichungen der Zusammenhänge zwischen Herstellungsfaktoren, chemischer Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften aufgestellt:

$$d = 9,21 - 3,1X_1 + 3,78X_2 + 0,8X_3 + 1,84X_4 - 1,5X_5$$

$$\sigma = 64,5 + 26,9X_1 - 12,5X_2 - 3,0X_4 + 5,7X_5$$

$$\text{HRA} = 84,7 - 2,4X_1 - 0,8X_2 - 0,4X_4 + 0,2X_5 - 0,3X_7$$

$$E = 32600 - 1450X_1 - 1930X_2 + 500X_5.$$

Es sei gesagt, daß die Wirkung des Nickelgehalts und der Herstellungstechnologie auf die Intensität des Verschleißes durch keine lineare Funktion beschrieben wird. Der Aufbau der Funktionen zweiter und dritter Potenz

**Tafel 3**  
Korrelationskoeffizienten

	d	$\sigma$	HRA	E	$K_{80}^{30^\circ}$	$K_{80}^{60^\circ}$	$K_{80}^{90^\circ}$
d	1	$\frac{-0,81}{-0,82}$	$\frac{-0,59}{-0,38}$	$\frac{-0,91}{-0,38}$	$\frac{0,97}{0,94}$	$\frac{0,98}{0,97}$	$\frac{0,99}{0,96}$
$\sigma$	$\frac{-0,81}{-0,82}$	1	$\frac{0,19}{0,07}$	$\frac{0,69}{0,20}$	$\frac{-0,76}{-0,60}$	$\frac{-0,76}{-0,64}$	$\frac{-0,75}{-0,63}$
HRA	$\frac{-0,59}{-0,38}$	$\frac{0,19}{0,07}$	1	$\frac{0,84}{0,81}$	$\frac{-0,53}{-0,64}$	$\frac{-0,59}{-0,57}$	$\frac{-0,62}{-0,55}$
E	$\frac{-0,91}{-0,38}$	$\frac{0,69}{0,20}$	$\frac{0,84}{0,81}$	1	$\frac{-0,85}{-0,53}$	$\frac{-0,89}{-0,53}$	$\frac{-0,91}{-0,47}$
$K_{80}^{30^\circ}$	$\frac{0,97}{0,94}$	$\frac{-0,76}{-0,60}$	$\frac{-0,53}{-0,64}$	$\frac{-0,85}{-0,53}$	1	$\frac{1,0}{0,99}$	$\frac{0,99}{0,99}$
$K_{80}^{60^\circ}$	$\frac{0,98}{0,97}$	$\frac{-0,76}{-0,64}$	$\frac{-0,59}{-0,57}$	$\frac{-0,89}{-0,53}$	$\frac{1,0}{0,99}$	1	$\frac{1,0}{1,0}$
$K_{80}^{90^\circ}$	$\frac{0,99}{0,96}$	$\frac{-0,75}{-0,63}$	$\frac{-0,62}{-0,55}$	$\frac{-0,91}{-0,47}$	$\frac{0,99}{0,99}$	$\frac{1,0}{1,0}$	1

verlangt eine starke Ausweitung der Versuche, was in Anbetracht des recht großen Arbeitsaufwandes praktisch unzweckmäßig ist. Zur indirekten Schätzung wurde deshalb neben den auf die Verschleißfestigkeit wirkenden technologischen Faktoren die Korrelationsanalyse angewandt (Tafel 3). Die Korrelationskoeffizienten sind getrennt für die nickelarmen (obere Nummer) und für die nickelreichen (untere Nummer) Legierungen berechnet.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, besteht ein enger linearer Zusammenhang zwischen der Korngröße der Karbidphase und der Intensität des Verschleißes bei allen Angriffswinkeln, ungeachtet der Nickelmenge.

Auf Grund der erhaltenen regressiven Gleichungen kann darauf geschlossen werden, daß:

1. die feinkörnigen Legierungen die besten mechanischen Eigenschaften sowie Verschleißfestigkeiten besitzen;
2. die Sinterdauer auf das Gefüge, insbesondere bei geringem Nickelgehalt, einen großen Einfluß ausübt.

## 2. Das Legieren von Chromkarbid-Legierungen

Der Zusatz von Phosphor zeigt [1], daß durch etwa 0,4% Phosphor die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul um ungefähr 10% erhöht werden. Leider vergrößert sich bei allen Angriffswinkeln der Verschleiß im Schleif-

Tafel 4

Zusammensetzung und Eigenschaften der Legierung 80% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—19,8% Ni—0,2% P

	Zusammensetzung						Eigenschaften										
	WC (X <sub>1</sub> )		TiC (X <sub>1</sub> )		Mo <sub>2</sub> C (X <sub>2</sub> )		Korngröße d	σ	Härte	Kerbschlagzähigkeit α <sub>k</sub>	Elastizitätsmodul E · 10 <sup>9</sup>	Verschleiß K					
	%	Kode	%	Kode	%	Kode						Quarzsand			Eisenoxyd		
							30°	60°	90°	30°	60°	90°					
						mk	$\frac{kp}{mm^2}$	HRA	$\frac{kp}{cm}$	$\frac{kp}{mm^2}$	$\frac{mm^3}{kg}$	$\frac{mm^3}{kg}$	$\frac{mm^3}{kg}$	$\frac{mm^3}{kg}$	$\frac{mm^3}{kg}$	$\frac{mm^3}{kg}$	
1	4	1	—	—	—	—	4,81	92	84,2	21	34,3	24	67	64	1,0	1,4	1,8
2	—	—	4	1	—	1	5,38	87	83,0	19	31,9	32	113	77	1,0	1,2	1,4
3	—	—	—	—	4	1	5,22	102	83,4	30	33,9	22	57	63	0,9	1,3	1,7
4	2	1/2	2	1/2	—	—	5,21	86	81,9	19	31,8	25	95	84	1,2	1,7	2,0
5	2	1/2	—	—	2	1/2	5,42	98	83,7	23	32,1	28	92	65	0,8	1,6	1,9
6	—	—	2	1/2	2	1/2	4,51	87	83,8	18	32,9	31	105	85	1,0	1,5	1,9
7	1,3	1/3	1,3	1/3	1,3	1/3	4,53	88	84,2	19	32,7	32	89	79	0,8	1,5	2,2
Zahl der Messungen							100	20	10	20	20	5	5	5	5	5	5

mittelstrahl. Die Untersuchungen haben außerdem gezeigt, daß der Phosphorgehalt von 0,4% auf die Größe des Karbidkorns keine Wirkung hat.

Andererseits ist es gelungen, interessante Angaben über den Einfluß des teilweisen Austausches von Chromkarbid durch hochschmelzende Karbide der Gruppen IV und V: Wolfram, Titan, Tantal, Niobium, Vanadium, Molybdän, auf das Gefüge der gesinterten Chromkarbid-Legierung zu gewinnen [2–6].

Es wurde die Wirkung von Wolfram-, Titan-, Molybdänkarbidzusätzen auf die Eigenschaften der Chromkarbid- (80%), Nickel- (19,8%), Phosphor- (0,2%)-Legierungen untersucht. Die Zusammensetzungen der Bestandteile der Legierungen wurden nach dem Simplex-Zentrodeplan [7] variiert. Die Planungsmatrix und Eigenschaften der untersuchten, mit hochschmelzenden Karbiden legierten Chromkarbid-Legierungen sind auf Tafel 4 angegeben.

Als Ergebnis wurden folgende adäquate Gleichungen erhalten, die die Wirkung der Wolfram-, Titan-, Molybdänkarbidzusätze auf die Eigenschaften der Legierung 80% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – 19,8% Ni – 0,2% P kennzeichnen.

$$\sigma = 92X_1 + 87X_2 + 102X_3 - 16X_1X_2 + 5X_1X_3 - 29X_2X_3$$

$$\text{HRA} = 84,2X_1 + 83,0X_2 + 83,4X_3 - 6,6X_1X_2 - 0,3X_1X_3 + 2,7X_2X_3 + 31,4X_1X_2X_3$$

$$a_k = 21X_1 + 19X_2 + 30X_3 - 5X_1X_2 - 10X_1X_3 - 25X_2X_3$$

$$E = 10^3(34,3X_1 + 31,9X_2 + 33,8X_3 - 5,1X_1X_2 - 7,9X_1X_3 + 0,4X_2X_3 + 21,9X_1X_2X_3)$$

Die Intensität des Verschleißes im Sandstrahl

$$K^{30} = 24X_1 + 32X_2 + 22X_3 - 10X_1X_2 + 21X_1X_3 + 15X_2X_3$$

$$K^{60} = 67X_1 + 113X_2 + 57X_3 + 38X_1X_2 + 101X_1X_3 + 37X_2X_3 - 342X_1X_2X_3$$

$$K^{90} = 64X_1 + 77X_2 + 63X_3 + 52X_1X_2 + 5X_1X_3 + 61X_2X_3 - 60X_1X_2X_3$$

$$d = 4,81X_1 + 5,38X_2 + 5,22X_3 + 0,53X_1X_2 - 6,24X_1X_3 - 7,17X_2X_3$$

Aus der erhaltenen Gleichung geht hervor, daß die Molybdänkarbid-Legierung über die beste statische und dynamische Festigkeit verfügt. Das Legieren erhöht die Biegefestigkeit um 7%, die Kerbschlagzähigkeit um 9%, die Verschleißfestigkeit im Sandstrahl wächst auf das Doppelte. Die Größe der Karbidkörner ist bei allen Legierungen praktisch die gleiche.

### Schlußfolgerungen

1. Chromkarbid-Sinterlegierungen mit feinkörnigem Gefüge, die bei kurzer Sinterdauer entstehen, besitzen die besten mechanischen Eigenschaften sowie Verschleißfestigkeiten.
2. Das Legieren mit Phosphorzusätzen erhöht die statische und dynamische Festigkeit. Dabei verschlechtert sich die Verschleißfestigkeit im Schleifmittelstrahl.
3. Bei gleichzeitiger Zugabe von 0,2% P (CZ in Gewichtsprozenten) und 4% Mo<sub>2</sub>C (in Volumenprozenten von Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) steigen statische und dynamische Festigkeit um 20 bis 30%, ohne die Verschleißfestigkeit und Härte zu ändern.

### Zusammenfassung

Die bekannten Hartlegierungen auf Chromkarbidbasis weisen einen relativ guten Erosions- und Korrosionswiderstand auf, jedoch sind ihre mechanischen Eigenschaften nicht für alle Anwendungszwecke ausreichend und auch die Verschleißigenschaften bleiben gegenüber denen der Wolframkarbid-Legierungen zurück.

Zur Weiterentwicklung dieser Legierungen zwecks Erreichen günstigerer mechanischer und Verschleißigenschaften wurden Untersuchungen über den Einfluß der verschiedenen Herstellungsparameter und verschiedener zusätzlicher Legierungszusätze auf die vorgenannten Eigenschaften durchgeführt. Wegen der Vielzahl der möglichen Versuchsvarianten und den verschiedenartigen Anforderungen gegenüber den entwickelten Legierungen mußte ein Rechenprogramm aufgestellt werden, bei dem mit Hilfe von Regressionsgleichungen die optimalen Parameter der Herstellungstechnologie und der Legierungszusätze aufgrund der kleinstmöglichen Anzahl von Untersuchungsvarianten ausgewählt werden konnte.

### Literatur

1. VALDMA L.—PIRSO J. IV. internationale pulvermetallurgische Tagung in der ČSSR. Sammelband II, 1974, 81—93.
2. CECH B. Neue Hütte 3, 1958, Nr. 5. 300—302.
3. CECH B. Hutnicke listu, 13, 1958, No. 10, 955—960.
4. CECH B. Pokroky praskove metalurgie, No. 4, 1964, 3—77.
5. SCHEFFE H.—ROY I. Statist. Soc. 1325, 2, 1963, 235.

Leo VALDME }  
Jan PIRSO } Polytechnisches Institut Tallin (UdSSR)