

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

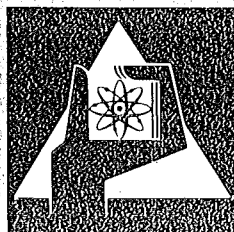
Mai 1975

KFK 2147

Institut für Material- und Festkörperforschung

Sintereisenlegierungen durch „in-situ“-Zersetzung von CrSi_2 , Si_3N_4
und Cr_2N in Eisenpulver

D. Sienel



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2147

Institut für Material- und Festkörperforschung

SINTEREISENLEGIERUNGEN DURCH "IN SITU"-ZERSETZUNG VON CrSi_2 , Si_3N_4

UND Cr_2N IN EISENPULVER ^{x)}

von

Dieter SieneI

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

x) Von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität (TH) Karlsruhe genehmigte
Dissertation

Zusammenfassung:

Es werden Herstellung, Sinterverhalten, mechanische Eigenschaften und Homogenisierungsvorgänge von Sinterstählen mit Silizium und/oder Chrom beschrieben. Diese Elemente werden in Form spezieller Verbindungen, nämlich Si_3N_4 , Cr_2N und CrSi_2 in die Matrix Eisen eingebracht. Dabei müssen sich diese Verbindungen unter Sinterbedingungen zersetzen, damit eine möglichst vollständige Reaktion mit dem Eisen erfolgen kann. Für die Nitridzusätze Si_3N_4 , Cr_2N bedeutet dies Abdissoziation des Stickstoffs. Erst nach weitgehender Stickstoff-Abdissoziation ist eine stärkere Mischkristallbildung möglich. Es ergab sich eine ausgeprägte Abhängigkeit von Sintertemperatur, -zeit und -atmosphäre.

Im Gegensatz zu den Mischungen mit Si_3N_4 , wo nur Sinterschwindung erhalten wurde, können mit CrSi_2 , Cr_2N nahezu maßstabile Sinterkörper hergestellt werden, da hier das Sinterverhalten bei bestimmten Konzentrationen und Sinterbedingungen durch den Übergang von Schwellung zu Schwindung charakterisiert ist.

Allen Zusätzen gemeinsam ist eine zum Teil beträchtliche Steigerung der Zugfestigkeit gegenüber dem unlegierten Eisen bei gleicher Porosität. Ausführliche Homogenisierungsuntersuchungen in allen Systemen lieferten Beweglichkeitskoeffizienten der Legierungspartner in Eisen sowie deren Temperaturabhängigkeit. Der Zerfall der Phase CrSi_2 wurde sichtbar gemacht. Ferner wird der Einfluß des in den chromhaltigen Systemen zusätzlich eingebrachten Siliziumanteils auf die Diffusionsgrößen diskutiert.

Eine Abschätzung der zur vollständigen Legierungsbildung benötigten Homogenisierungsdauer wird gegeben.

Sintered iron alloys which are formed during the "in situ" - decomposition of CrSi_2 , Si_3N_4 and Cr_2N in iron powder

Abstract:

Preparation, sintering behaviour, mechanical properties and homogenisation of sintered chromium and/or silicon steels are described. These elements are introduced as compounds, namely CrSi_2 , Si_3N_4 and Cr_2N in the iron matrix. These compounds have to be decomposed under sintering conditions, so that almost complete reaction can take place with iron. For the nitrides this means release of nitrogen. Here a distinct influence of sintering temperature, -time and -atmosphere was found.

In contrast to the powder mixtures with Si_3N_4 , where no shrinkage was observed, there could be prepared as nearly dimensionally stable compacts with CrSi_2 and Cr_2N . Here the sintering behaviour is characterized by initial swelling followed by shrinkage.

The tensile strength is considerably improved by the additives compared with the unalloyed iron at the same porosity.

Detailed homogenisation investigations in all systems supplied diffusion coefficients of the alloy partners in iron as well as their temperature dependence. The decomposition of the phase CrSi_2 was studied by hot stage metallography. The influence of additional silicon on diffusion data on CrSi_2 -Fe-system is discussed.

An estimation of the necessary homogenisation time for alloy formation is given.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Literaturübersicht	2
2.1 Legierungen mit Chrom und Silizium	2
2.2 Verwendung intermetallischer (intermediärer) Phasen in einer (Eisen-) Grundmatrix	4
Eigene Untersuchungen	
3. Eigenschaften der Ausgangspulver und deren Mischungen	6
3.1 Ausgangspulver	6
3.2 Mischungen der Ausgangspulver	8
3.2.1 Homogenität der Pulvermischungen	9
3.2.2 Fließverhalten und Fülldichte der Pulvermischungen mit WP-150	10
3.2.3 Preßverhalten der Pulvermischungen mit WP-150	10
a) Eigene Untersuchungen	10
b) Vergleich mit Literaturdaten	13
3.3 Einfluß der Legierungspartner auf die theoretische Dichte	16

	Seite	
4.	Untersuchungen zum Sinterverhalten der Pulvermischungen	16
4.1	Laboruntersuchungen zum Sinterverhalten der Rechteckstäbe	18
4.1.1	Untersuchungen an Pulvermischungen auf der Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.)	18
4.1.2	Untersuchungen an Pulvermischungen auf der Basis WP-150	22
4.2	Untersuchungen zum Sinterverhalten der MPA-Stäbe unter praxisnahen Bedingungen	27
4.2.1	Einfluß der Sintertemperatur	27
4.2.2	Einfluß der Sinterzeit und metallogra- fische Untersuchungen	30
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Sinter- verhalten und Vergleich mit Literaturdaten	42
4.3.1	Zusammenfassung	42
4.3.2	Vergleich mit Literaturdaten	48
5.	Untersuchungen zum Stickstoff-Verlust der Nitridzusätze während des Sinterns	52
5.1	System Fe + Si ₃ N ₄	53
5.2	System Fe + Cr ₂ N	57
5.3	Zusammenfassung und Diskussion	59
6.	Mechanische Eigenschaften der Sinterkörper	60
6.1	Einfluß der Sintertemperatur auf die mechanischen Eigenschaften	60

	Seite	
6.2	Einfluß der Sinterdauer auf die mechanischen Eigenschaften	67
6.3	Zusammenfassende Darstellung der mechanischen Eigenschaften	80
6.4	Vergleich der experimentellen Zugfestigkeiten mit Literaturdaten und Diskussion	90
7.	Untersuchungen zur Homogenisierung	96
7.1	Einführung und erste qualitative Abschätzungen	96
7.2	Zur Durchführung der Homogenisierungsversuche	105
7.3	Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten im System Fe + 6 % Si(CrSi ₂)	110
7.3.1	Anmerkungen zum Diffusionsbeginn	110
7.3.2	Bestimmung des gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten nach Wurzelzeitgesetz	111
7.3.3	Überlegungen zum partiellen Beweglichkeitskoeffizienten von Chrom in Eisen	116
7.4	Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten im System Fe + 6 % Si(Si ₃ N ₄)	120
7.5	Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten in den Systemen Fe + 14 % Cr(Cr ₂ N) und Fe + 14 % Cr(CrSi ₂)	131
7.5.1	Bestimmung des gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten nach Wurzelzeitgesetz im System Fe + 14 % Cr(Cr ₂ N)	131
7.5.2	Bestimmung des partiellen Beweglichkeitskoeffizienten im α -Gebiet von Chrom in Eisen	137

	Seite	
7.5.3	Untersuchungen zum Beweglichkeits- koeffizienten nach Wurzelzeitgesetz im System Fe + 14 % Cr(CrSi ₂)	140
7.6	Abschätzung der Homogenisierungsdauer	143
8.	Zusammenfassende Diskussion	148
9.	Zusammenfassung	151
10.	Literaturverzeichnis	155

1. Einführung

Wie auf vielen Gebieten der Werkstofftechnik steigen die Anforderungen auch an die Erzeugnisse der Eisenpulvermetallurgie. Verbesserte mechanische Eigenschaften von Sinterstählen konnten einmal durch Verringerung der Restporosität, zum anderen aber im wesentlichen durch systematische Untersuchungen auf dem Gebiete der Legiertechnik erzielt werden. Dabei wurden in neuerer Zeit - neben anderen - die Legierungselemente Chrom und Silizium stark beachtet. Neben ihrer guten Festigkeitssteigerung gegenüber reinem Eisen stabilisieren sie das $\text{krz-}\alpha$ -Gebiet. Hier sind wegen erhöhter Atombeweglichkeit bei gleicher Temperatur kürzere Homogenisierungszeiten als in der $\text{kfz-}\gamma$ -Phase zu erwarten /1/.

Im allgemeinen bestehen die für Legierungen verwendeten Ausgangsmischungen aus Elementar- und/oder Vorlegierungs-, teillegierten sowie fertiglegierten Pulvern. In der vorliegenden Arbeit aber werden die Legierungselemente Chrom und Silizium in Form bestimmter Verbindungen, nämlich CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N in die Matrix Eisen eingebracht. Dabei müssen notwendigerweise die in Frage kommenden Verbindungen unter Sinterbedingungen zumindest teilweise mit Eisen unter Bildung fester Lösungen reagieren. Dieses unkonventionelle Verfahren könnte besonders für oxidationsempfindliche Legierungselemente wie z. B. Chrom und Silizium vorteilhaft sein, da die Ausgangsstoffe CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N wesentlich unempfindlicher gegenüber Oxidation sind als die reinen Elemente oder die Vorlegierungen. Neben der oben erwähnten Sinterförderung durch Chrom und insbesondere Silizium allein, könnte darüberhinaus eine Erhöhung der Sintergeschwindigkeit durch die Bildung frischer und damit sinterfreudiger Oberflächen stattfinden, die während der "in situ"-Zersetzung der Verbindungen unter Sinterbedingungen gebildet werden.

Allerdings zeigte es sich in /1, 2/, daß die Vorteile eines Siliziumzusatzes mit einem großen Sinterschwund erkauft werden müssen, was seine Einführung in die pulvermetallurgische Praxis sehr erschwert. Durch den Einsatz bestimmter Verbindungen, wie CrSi_2 und Si_3N_4 erscheint es prinzipiell möglich, der für Formteile erwünschten Maßhaltigkeit auch mit dem Legierungselement Silizium möglichst nahe zu kommen.

Somit ist es von großem wissenschaftlichen und technologischen Interesse, Sinterverhalten, Eigenschaften sowie die Homogenisierung von Eisensinterlegierungen mit Chrom und/oder Silizium zu untersuchen, die durch die "in situ"-Zersetzung von CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N entstehen.

2. Literaturübersicht

Systematische Eigenschaftsuntersuchungen neueren Datums sowie eine Erfassung früherer Ergebnisse über den Einfluß von Chrom und Silizium auf deren Legierungen mit Eisen liegen bei /1/ und /3/ vor. In Abb. 1 sind die erhaltenen Festigkeitswerte wichtiger Systeme nach /1/ dargestellt.

2.1 Legierungen mit Chrom und Silizium

Einige Härte- und Oxidationseigenschaften einer Fe-6%Cr-Legierung sind in /4/ beschrieben. Darüberhinaus fanden komplexe Chromstähle Beachtung, die zusätzlich weitere Legierungselemente wie Kohlenstoff, Nickel, Mangan, Molybdän, Silizium enthielten. Neben dem Sinterverhalten /5, 6/ wurden auch Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften /7/ untersucht. Die maximal erreichte Zugfestigkeit betrug 1300 N/mm^2 ($\rho = 7,5 \text{ g/cm}^3$) bei der Le-

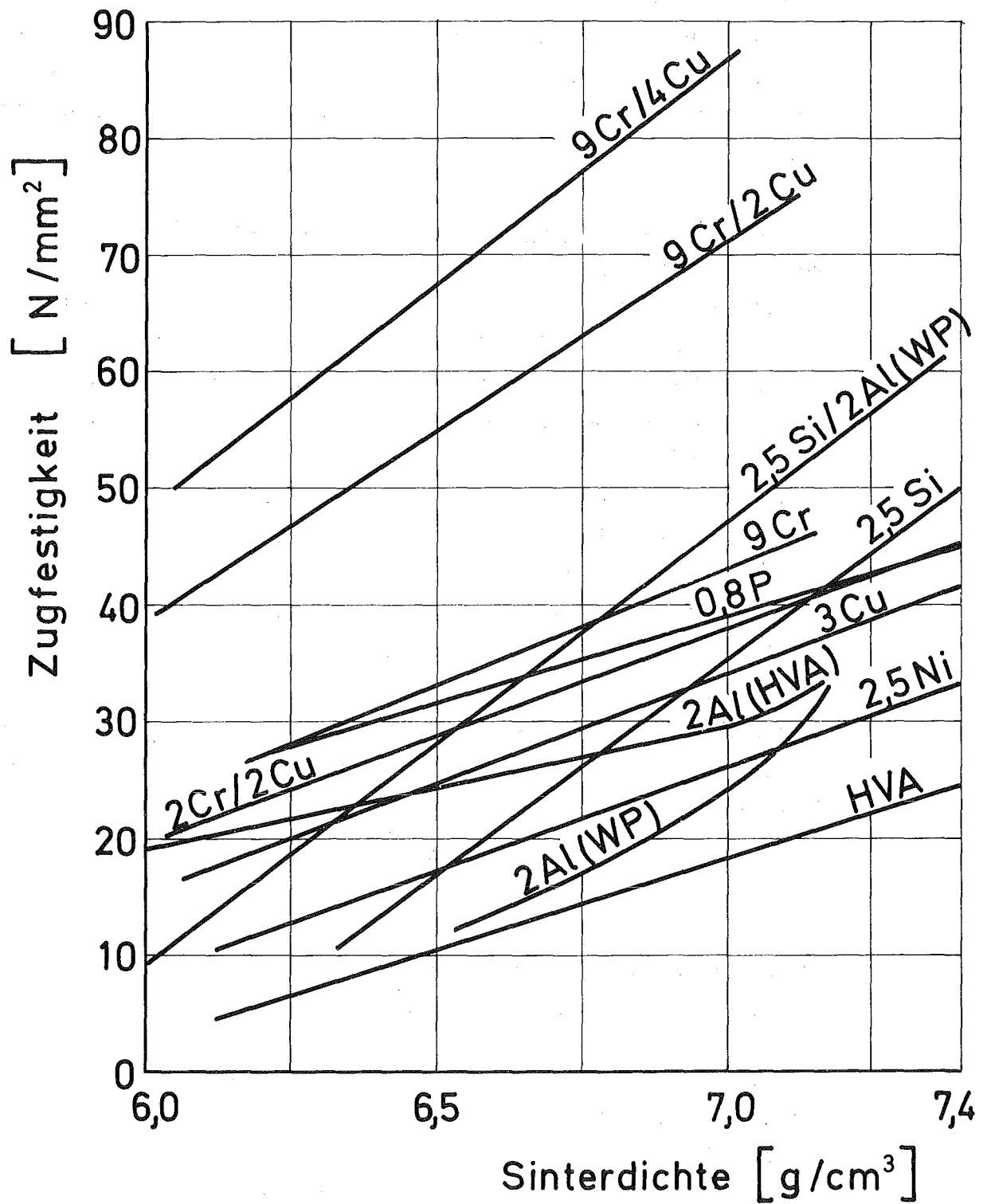


Abb. 1: Zugfestigkeit verschiedener Sinter Eisenlegierungen in Abhängigkeit der Sinterdichte (nach /1/)

gierung Fe-5%Cr-0,5%C-3%Ni /7/. Der Vollständigkeit halber sei auch ein mit Al_2O_3 dispersionsgehärteter 12%-Cr-Stahl mit verbesserter Kriechfestigkeit erwähnt, der infolge Ferrotitanzusatzes mit flüssiger Phase gesintert wird /8, 9/.

Bei den Fe-Si-Legierungen wurden magnetische /10/ und mechanische Eigenschaften /11, 12/ untersucht, wobei durch Zusatz von Wolfram und Molybdän ein Übergang auf ternäre Systeme erfolgte /11/. Hier erreichte die Legierung Fe-3%Si-3%W eine Zugfestigkeit von 560 N/mm^2 mit einer Bruchdehnung von 19 % bei einer Dichte von $7,55 \text{ g/cm}^3$ /11/.

Neben dem System Fe-Si ist die Konstitution der ternären Systeme teilweise bekannt, so das System Fe-Cr-Si /13-16/, das pseudobinäre System FeSi_2 - CrSi_2 /17/ und das ternäre Fe-Cr-N auf der eisenreichen Seite bis 40 % Chrom und 1 % Stickstoff /18/. Ferner wurden Mikrostrukturen sowie Lösungs- und Ausscheidungsverhalten von Chromnitriden in diesem System untersucht /19-22/. Ebenso findet man Angaben über Phasenausscheidungen im System Fe-Si-N für Stickstoff-Gehalte kleiner 0,01 % /23/ sowie über die Stickstoff-Löslichkeit in Fe-Si-Legierungen /24/.

2.2 Verwendung intermetallischer (intermediärer) Phasen in einer (Eisen-) Grundmatrix

Der in der Literatur bislang beschriebene Einsatz von Phasen in einer Matrix zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften beruht im wesentlichen auf ihrer Dispersionsverfestigung. Zum Beispiel wurden vereinzelt Hartstoffe, zu denen auch die Verbindungen CrSi_2 , Si_3N_4 , Cr_2N gerechnet werden können, zur Erhöhung der Festigkeit und Verschleißigenschaften benutzt /26-29/. Ebenso finden Sulfide /30-34/ und niedrigschmelzende intermetallische Verbindungen /35/ in Legierungen auf Eisenbasis

als eigenständige Komponenten Verwendung zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften. In diesem Zusammenhang wurden Reaktionen einiger Sulfide mit dem Eisen unter Sinterbedingungen betrachtet /31, 32, 34/, wobei auch durch Sulfidersetzung eine Legierungsbildung mit der Matrix eintreten kann. Direkt zur Herstellung von Eisenbasislegierungen wurden bisher nur Phosphide, nämlich Cu_3P /2/, Ni_3P /36/ und CuP , NiP , FeP /37/ als Legierungszusätze eingesetzt, nicht hingegen das hier verwendete CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N .

Es existieren genügend Angaben in der Literatur über die benutzten Verbindungen als solche, so zum Beispiel thermodynamische Daten von Chromsiliziden /38-41/, von Si_3N_4 /42-44/ und Chromnitriden /45-49/ u. a. Solche Daten besitzen aber für die vorliegende Arbeit nur eine geringe Relevanz, da mit ihnen keine eindeutigen Vorhersagen über eine für die Legierungsbildung notwendige Zersetzung dieser Verbindungen in Gegenwart von Eisen getroffen werden können. Angaben über ihr Verhalten gegenüber Eisen sind aber in der Literatur nur spärlich vorhanden. Im Zuge des steigenden Interesses an Si_3N_4 wurde vereinzelt dessen Reaktion mit festem und flüssigem Eisen untersucht. Es stellte sich dabei heraus, daß Eisen ab 700°C Si_3N_4 zersetzt /50/ und daß Schmelzen von Übergangsmetallen - also auch Eisen - Si_3N_4 unter Bildung von Siliziden zerstören /51/. In Untersuchungen zur Stabilität von in Diborid-, Disilizid-, Karbid-, Nitrid- und Oxidpulvern eingebetteten Eisen- (bzw. Nickel-) Tabletten, die bis 1400°C aufgeheizt wurden, fand man zwar keinen Hinweis auf CrSi_2 und Cr_2N , jedoch auf Si_3N_4 /52/. Es erfolgte ab 1400°C ein Anschmelzen diffusionsbedingt entstandener Phasen im System $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$.

Da es sich i. a. nur um qualitative Angaben handelt, muß es eigenen Untersuchungen vorbehalten bleiben, die für die

Legierungsbildung notwendige Zersetzung von CrSi_2 , Si_3N_4 , Cr_2N in Gegenwart von Eisen und unter Sinterbedingungen festzustellen sowie Untersuchungen zur Legierungsbildung durchzuführen.

Eigene Untersuchungen

3. Eigenschaften der Ausgangspulver und deren Mischungen

3.1 Ausgangspulver

Als Ausgangspulver für die Untersuchungen wurden verwendet:

1. Elektrolyteisenpulver, Marke "George Cohen, Sintrex Electrolytic Iron Powder, 100 mesh-annealed" (bezogen vom Sintermetallwerk GmbH Krebsöge). Da dieses Pulver nur für die Laboruntersuchungen diente, wurde es als einziges nicht in handelsüblicher Form eingesetzt, sondern einer Nachreduktion ($T = 500^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$) mit gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff unterzogen.
2. Wasserverdüstes Eisenpulver WP-150 (bezogen vom Sintermetallwerk GmbH Krebsöge)
3. Chromdisilizid (CrSi_2), handelsüblich, -325 mesh
4. Dichromnitrid (Cr_2N), handelsüblich, -325 mesh
5. Siliziumnitrid (Si_3N_4), handelsüblich, -100 mesh, α - β -Mischphase.
(Die Zusätze 3 - 5 wurden von der Fa. Hermann C. Starck, Goslar, bezogen).
6. Siliziumnitrid (Si_3N_4), typically, -325 mesh, (bezogen von der Fa. Cerac/Pure, USA)
Dieses Si_3N_4 -Pulver kam nur für die im Kapitel 6.3 beschriebenen Stichversuche zum Einsatz.

Die wichtigsten Daten der Ausgangspulver sind in Abb. 2 dargestellt.

Pulver	G. Cohen	WP-150	CrSi ₂	Cr ₂ N	Si ₃ N ₄ (Starck)	Si ₃ N ₄ (Cerac)	
Chem. Zusammensetzung	[%] Cr	0,007	0,06	46,7	86,6	-	-
	Si	< 0,01	0,1	51	0,32	57,7	57,8
	N	0,014	< 0,02	< 0,02	10,1	35,4	39,1
	C	0,007	0,012	0,036	-	-	-
	P	0,002	0,003	-	-	-	-
	S	0,018	0,014	-	-	-	-
	O	0,27	0,31	0,36	0,3	4,1	0,7
		nachreduziert 0,10					
P _{th} [g/cm ³]	7,87	7,87	4,90 [25]	6,51 [25]	3,18	3,18	
Rückstand in Gew.-% Teilchen- größe in μ							
Teilchen- form							

Abb. 2: Charakteristik der verwendeten Ausgangspulver

3.2 Mischungen der Ausgangspulver

Alle untersuchten Pulvermischungen mit WP-150 wurden mit 0,7 Gew.-% Zinkstearat als Preßhilfe versetzt mit Ausnahme der höchsten Legierungsanteile (1 Gew.-%). Im Gegensatz dazu wurden die Mischungen mit nachreduziertem Elektrolyteisen G. Cohen ohne Gleitmittelzusatz hergestellt. Dafür erfolgte eine Schmierung der Matrizenwände.

Die Verbindungen CrSi_2 und Si_3N_4 wurden mengenmäßig so gewählt, daß die Legierungskonzentration der Endmischung 2,5, 4 und 6 Gew.-% Silizium betrug. Bei diesen Zusammensetzungen ist es gewährleistet, nach erfolgter Homogenisierung im α -Gebiet zu sintern.

Um beim Chromzusatz Untersuchungen im γ -, ($\alpha + \gamma$ -) sowie unter bestimmten Bedingungen /18/ im α -Gebiet durchführen zu können, erfolgte die Auswahl der Chrom-Konzentrationen in der Endmischung zu 3, 6 und 14 % Chrom des Zusatzes Cr_2N .

Tabelle 1 zeigt den notwendigen Mengenanteil der Verbindungen für die gewünschten Konzentrationen der Endmischungen.

Konzentration in der Endmischung /Gew.-%/	CrSi_2	Si_3N_4	Cr_2N
2,5 Si	4,9 (Cr:2,3)	4,4	-
4 Si	7,9 (Cr:3,7)	7,0	-
6 Si	11,8 (Cr:5,5)	10,5	-
3 Cr	-	-	3,5
6 Cr	-	-	6,9
14 Cr	-	-	16,2

Tabelle 1: Mengenanteil der Zusätze der verwendeten Pulvermischungen

3.2.1 Homogenität der Pulvermischungen

Die Herstellung der Pulvermischungen erfolgte in einem Labormischer. Ihre Homogenität, charakterisiert durch den Verteilungsgrad v_g , wurde mit Hilfe chemischer Analyse nach der schon in /1/ erwähnten Beziehung berechnet:

$$v_g = 1 - \frac{|f|}{x_s} \quad (3.2.1)$$

$$f = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - x_s)^2} \quad (3.2.2)$$

- Dabei bedeutet:
- v_g : Verteilungsgrad
 - x_s : Konzentration der idealen Mischung
 - N : Anzahl der untersuchten Proben
 - x_i : Konzentration der Einzelproben

Die Ergebnisse solcher chemischen Analysen sind von der gewählten Einwaage (hier: 0,25 g) abhängig. In der Tabelle 2 ist der Verteilungsgrad v_g für die maximale Legierungskonzentration der jeweiligen Pulvermischungen angegeben. Man erkennt das ausgezeichnete Mischungsverhalten der Ausgangspulver.

v_g der Mischungen mit	Mischungsdauer /min/				
	5	15	30	45	60
CrSi ₂	0,973	0,973	0,995	0,965	0,965
Si ₃ N ₄	0,972	0,975	0,976	0,983	0,977
Cr ₂ N	0,970	0,992	0,995	0,964	0,988

Tabelle 2: Verteilungsgrad v_g der Pulvermischungen in Abhängigkeit der Mischungsdauer

3.2.2 Fließverhalten und Fülldichte der Pulvermischungen mit WP-150

Das Fließverhalten wurde mit einem standardisierten Meßtrichter mit 5 mm-Bohrung (siehe Stahl-Eisen-Prüfblatt Nr. 82) bestimmt. Tabelle 3 zeigt die ermittelten Werte. Man erkennt das gute Fließverhalten der Pulvermischungen, das mit steigendem Zusatz nur wenig abnimmt.

Die Fülldichte (siehe Stahl-Eisen-Prüfblatt Nr. 83) ist ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt. Bei den Mischungen mit CrSi_2 und Cr_2N ändert sich die Fülldichte kaum mit der Menge des Zusatzes. Bei Cr_2N bewirkt allerdings beim höchsten Legierungszusatz der Feinanteil des Pulvers eine deutliche Erhöhung der Fülldichte. Diese nimmt dagegen bei den Mischungen mit Si_3N_4 leicht ab, was auf den Grobanteil des verwendeten Si_3N_4 -Pulvers zurückzuführen ist.

3.2.3 Preßverhalten der Pulvermischungen mit WP-150

a) Eigene Untersuchungen:

Das Preßverhalten der verwendeten Pulvermischungen ist in Abb. 3 als Funktion des Preßdruckes dargestellt. Die maximal mögliche Raumerfüllung wurde mit Hilfe der Mischungsregel aus den theoretischen Dichten der entsprechenden Pulver berechnet. Erwartungsgemäß nimmt die Preßdichte der Pulvermischungen mit wachsendem Legierungszusatz ab. Dennoch kann man insbesondere bei den Pulvermischungen mit Cr_2N und CrSi_2 von einem sehr guten bis guten Preßverhalten sprechen, was wahrscheinlich auf eine günstige Teilchengrößenverteilung der beiden Verbindungen gegenüber Si_3N_4 zurückzuführen ist.

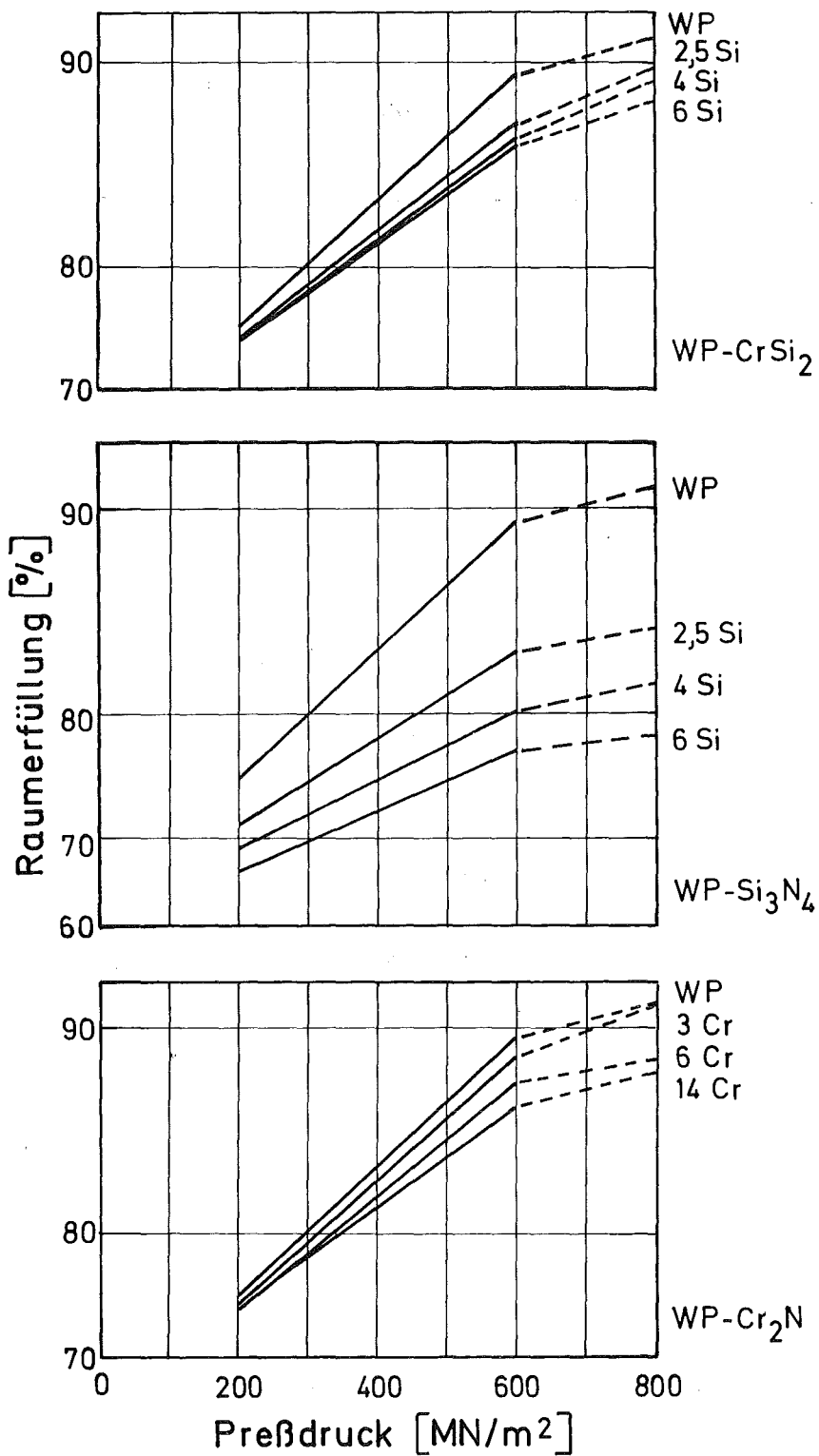


Abb. 3: Raumerfüllung von Preßkörpern der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit des Preßdruckes

Pulver- mischung	Leg. / % /	Fließdauer		Fülldichte /g/cm ³ /	Preßlingsdichte /g/cm ³ / p = 600 MN/m ²
		t _F	5,0 /sec/50g/		
WP-150	0		5,3	3,38	7,04
+	2,5		5,7	3,38	6,75
CrSi ₂	4		6,0	3,33	6,65
	6		6,2	3,34	6,53
WP-150	2,5		5,9	3,16	6,37
+	4		6,2 ⁺	2,99	6,01
Si ₃ N ₄	6		6,2	3,00	5,73
WP-150	3		5,3	3,35	6,92
+	6		5,4	3,37	6,83
Cr ₂ N	14		6,3	3,49	6,66

⁺: fließt nur durch einmaliges Anstoßen

Tabelle 3: Fließdauer, Fülldichte und Preßlingsdichte von Zerreißstäben (Preßdruck p = 600 MN/m²) der Pulvermischungen mit WP-150

Selbst bei der Mischung 14 % Cr(Cr₂N) ist die Raumerfüllung deutlich größer als bei der von 2,5 % Si(Si₃N₄). Ein wesentlich schlechteres Preßverhalten weisen dagegen die Pulvermischungen mit Si₃N₄ auf, wobei dessen Grobkörnigkeit und Sprödigkeit eine wesentliche Rolle spielt. Dazu kommt noch, daß wegen der geringeren theoretischen Dichte von Si₃N₄ verglichen mit Cr₂N wesentlich größere Mengen an Si₃N₄ gegenüber Cr₂N benötigt werden, um die gleiche Legierungskonzentration zu erzielen (s. dazu Abb. 1 und Tabelle 1).

Ein weiterer Nachteil ist das mehr oder minder starke Auffedern der Preßkörper nach ihrer Entnahme aus der Matrize. Dies erschwert die Doppelpreßtechnik oder macht

ihre Anwendung unmöglich. Dennoch konnten selbst die Preßlinge der 6 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ -Pulvermischung fehlerfrei dem Preßwerkzeug entnommen und problemlos handgehabt werden.

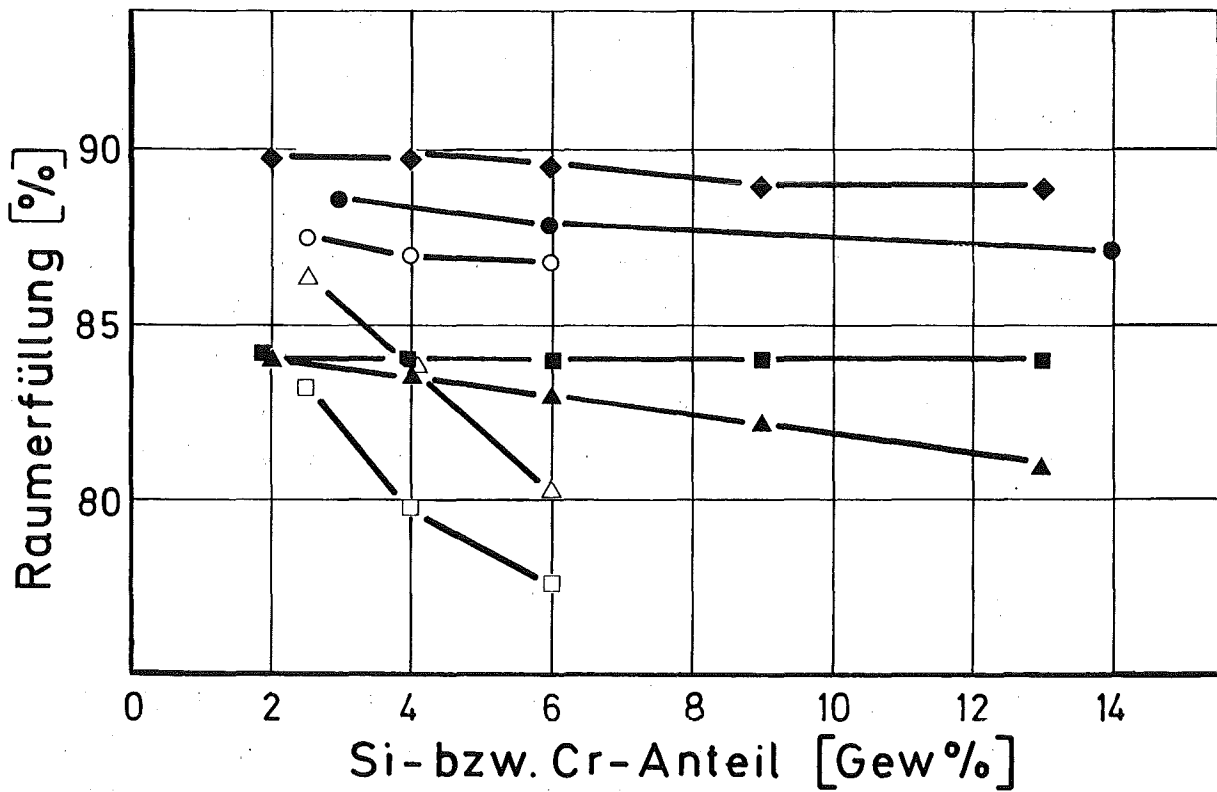
Da sich die Pulvermischungen in ihrem Preßverhalten teilweise erheblich unterscheiden, wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen ein konstanter Preßdruck von 600 MN/m^2 gewählt. Die bei diesem Druck erzielten Dichten, gewonnen an Zerreißstäben nach Stahl-Eisenprüfblatt Nr. 0088-53, sind in der Tabelle 3 mit aufgeführt.

b) Vergleich mit Literaturdaten

In der Abb. 4 ist das Preßverhalten der Mischungen mit CrSi_2 , Si_3N_4 , Cr_2N denen mit herkömmlichen Chrom- bzw. Silizium-Quellen /3/ bzw. /1/ gegenübergestellt, und zwar für den Preßdruck 600 MN/m^2 bei vergleichbarer Gleitmittelzusatzmenge.

Sieht man einmal von dem geglühten Elektrolyteisen und von den Mischungen mit Ferrochrom $< 100 \mu\text{m}$ ab, die im Gegensatz zu den anderen Pulvern einer Nachbehandlung unterzogen wurden, so ergeben sich teilweise deutliche Vorteile der vorliegenden Zusätze bezüglich des für die Praxis so wichtigen Preßverhaltens.

Bemerkenswert ist die geringe Abnahme der Preßbarkeit mit zunehmendem Legierungsanteil der chromhaltigen Mischungen, also auch derjenigen mit CrSi_2 . Demgegenüber fallen die Mischungen mit Si_3N_4 stark ab. Dieser Sachverhalt allein dürfte jedoch deren praktischen Einsatz nicht verhindern, da durch technologische Optimierung von Si_3N_4 -Pulverkenndaten wahrscheinlich noch eine Verbesserung des Preßverhaltens erreicht werden könnte.



- WP-150+CrSi₂
 - △ WP-150+Fe₃Si [1]
 - WP-150+Si₃N₄
 - WP-150+Cr₂N
 - MH100/24+Ferro-Chrom <100μ
 - ▲ RZ-150+Ferro-Chrom <100μ
 - ◆ Geglühtes Elektrolyt-Fe+Ferro-Chrom <100μ
- [3]

Preßdruck ≈ 600 MN/m²

Abb. 4: Vergleich des Preßverhaltens einiger Pulvermischungen mit verschiedenen Silizium- und Chrom-Quellen in Abhängigkeit des Siliziums- bzw. Chrom-Anteils

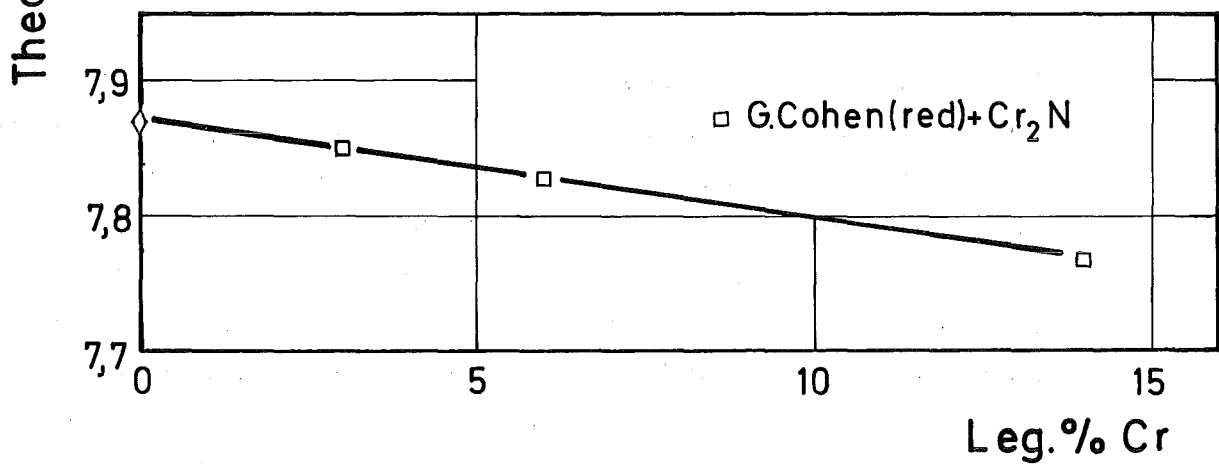
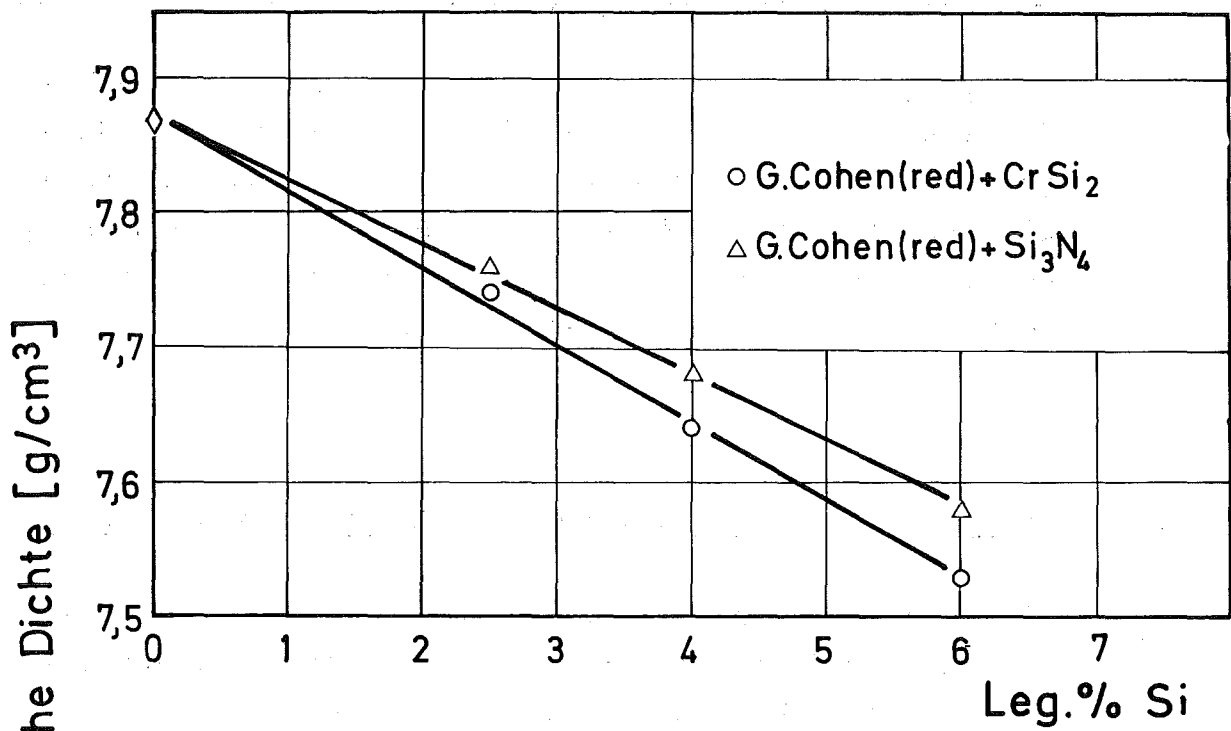


Abb. 5: Theoretische Dichte von Fe-Si- und Fe-Cr-Legierungen in Abhängigkeit des Legierungsgehaltes

3.3 Einfluß der Legierungspartner auf die theoretische Dichte

In Abb. 5 ist die theoretische Dichte der untersuchten Systeme als Funktion der Legierungskonzentration dargestellt. Diese wurden von Schmelzproben auf der Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.) durch Auftriebsmessung bestimmt. Erwartungsgemäß erfolgt nur eine geringe Abnahme mit wachsenden Legierungsgehalten.

4. Untersuchungen zum Sinterverhalten der Pulvermischungen

Sinteruntersuchungen wurden einmal unter Laborbedingungen - am Institut für Werkstoffkunde II -, zum anderen auch unter praxisnahen Bedingungen im Sintermetallwerk GmbH Krebsöge durchgeführt, um einen möglichen technologischen Einsatz der vorliegenden Zusätze abzuschätzen.

Die Laborversuche wurden unter sauberen Bedingungen durchgeführt, besonders was Temperaturkonstanz und Reinheit der Schutzgas-Atmosphäre anbetrifft. Als Probenkörper wurden Rechteckstäbe (35 x 7 x \approx 4 mm, Preßdruck = 500 MN/m², gepreßt in Schwebematrize) verwendet, die in einem Rohrofen (Fa. Leybold-Heraeus) gesintert wurden. Dabei befanden sich die Proben innerhalb eines Quarz- (für $T \leq 1100^{\circ}\text{C}$) bzw. Al₂O₃-Rohres (für $T = 1100^{\circ}\text{C}$ bis $T = 1300^{\circ}\text{C}$). Als Schutzgas diente zusätzlich gereinigter und getrockneter Reinstwasserstoff (H₂), zum Teil auch Vakuum ($< 10^{-4}$ Torr).

Während im Labor beide Eisenpulver - handelsübliches WP-150 und nachreduziertes Elektrolyteisen G. Cohen (red.) - eingesetzt wurden, erfolgten die Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen nur von Mischungen mit WP-150.

Hier wurden als Probenkörper ausschließlich Normzerreistbe (Preßdruck = 600 MN/m²) verwendet - im folgenden nur kurz MPA-Stäbe (Metal-Powder-Association Standard) genannt -, die in einem gasdurchströmten Rohrofen gesintert wurden. Dabei kam als Schutzgas gespaltener Ammoniak ("NH₃") und handelsüblicher Wasserstoff (H₂^x) ohne Reinigung und Trocknung zum Einsatz, wobei die Gefahr der Probenoxidation durch Gettermaterial verringert wurde.

Die Sinteruntersuchungen verfolgen nicht das Ziel sinterkinetischer Studien. Deshalb soll die Charakterisierung des Sinterverhaltens nicht durch den sogenannten Verdichtungsparameter P

$$P = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{th} - \rho_0} \cdot 100 \quad \text{/\%} \quad (4.1)$$

mit ρ = Dichte der Sinterkörper

ρ_{th} = theoretische Dichte der Legierungen

ρ_0 = Dichte der Prekrper bzw. Dichte zu Beginn der isothermen Schwindung

erfolgen, sondern durch die prozentuale Längenänderung

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad \text{/\%} \quad (4.2)$$

mit l_0 = Länge des Probenkörper vor dem Sintern

l = Länge des Probenkörper nach dem Sintern

beschrieben werden. Sinterschwellung wird danach durch positive, Sinterschwund durch negative Werte charakterisiert. Die dabei auftretende Fehlerbreite beträgt $\leq 0,1$ %. Durch die Größe $\Delta l/l_0$ werden auch Effekte, die außerhalb des isothermen Sinterns auftreten, wie zum Beispiel Homogenisierungsschwellung während der Aufheizung, hinreichend erfaßt.

Es sei erwähnt, daß die Sinterung zum Teil unter Masseverlust (Stickstoff u. a.) vonstatten geht. Daher ist der Verdichtungsparameter P definiert nach der Beziehung (4.1) nicht anwendbar, da hier die Masse konstant bleiben bzw. ρ_{th} über den gesamten Sinterprozeß eindeutig definiert sein muß.

4.1 Laboruntersuchungen zum Sinterverhalten der Rechteckstäbe

Alle Sinterungen der Rechteckstäbe wurden bei einer isothermen Sinterzeit von $t = 5$ h durchgeführt mit Variation von Sintertemperatur ($1000 \leq T \leq 1300^{\circ}\text{C}$), Atmosphäre, Eisenpulver und Legierungskonzentration. Zur Bestimmung der prozentualen Längenänderung wurden mindestens 3 Proben zugrunde gelegt.

4.1.1 Untersuchungen an Pulvermischungen auf der Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.)

In den Abb. 6 und 7 ist das Sinterverhalten aller Pulvermischungen in Abhängigkeit der Sintertemperatur für die Atmosphären Wasserstoff und Vakuum dargestellt.

Allen Legierungszusätzen gemeinsam ist die Verbesserung der Sinterfähigkeit (= Vergrößerung der Schwindung) gegenüber dem reinen Eisen mit wachsender Legierungskonzentration, jedoch beeinflussen die einzelnen Verbindungen das Sinterverhalten recht unterschiedlich. Die größten Schwundmaße werden erwartungsgemäß von den siliziumhaltigen Legierungen mit CrSi_2 und Si_3N_4 erzielt wegen der schon früher erwähnten verbesserten Sinterung im α -Gebiet nach hinreichender Homogenisierung. Jedoch tritt mit der Verbindung Si_3N_4 eine deutliche Sinterförderung erst oberhalb $T = 1100^{\circ}\text{C}$ bei Wasserstoff bzw. $T = 1200^{\circ}\text{C}$ bei Vakuum ein.

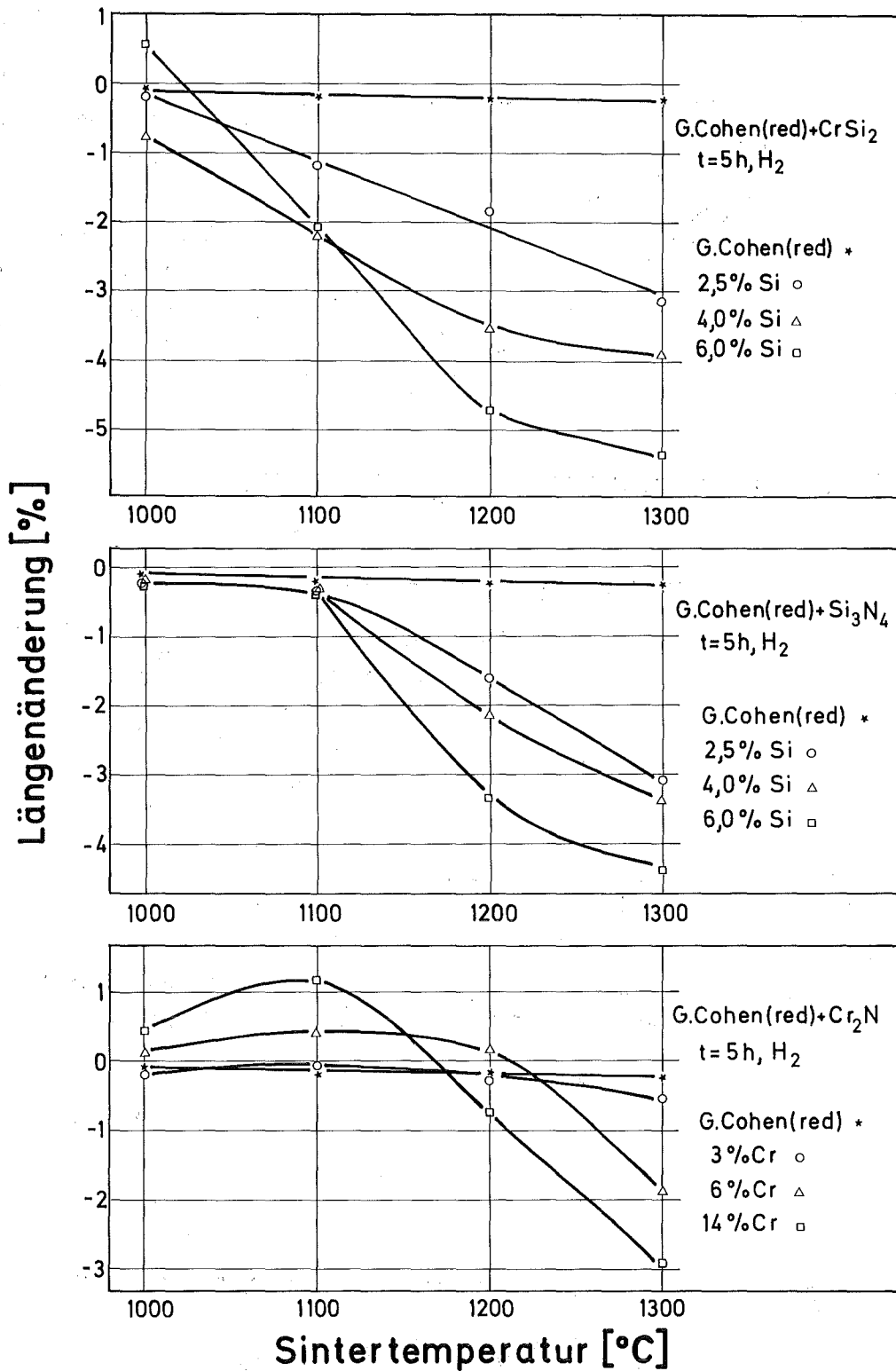


Abb. 6: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit Elektrolyteisen G. Cohen (red.) in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Laboruntersuchungen, Rechteckproben)

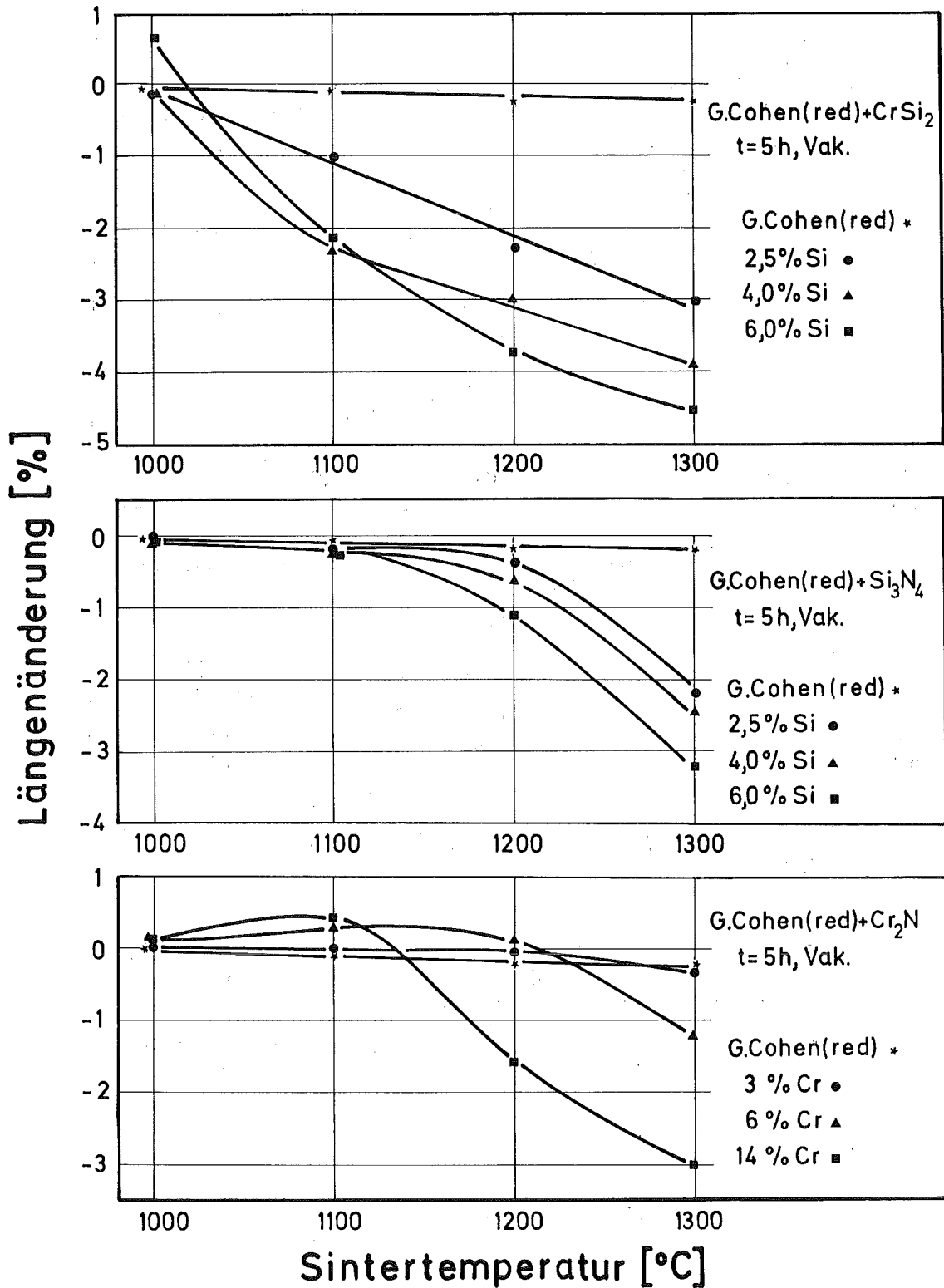


Abb. 7: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit Elektrolyteisen G. Cohen (red.) in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Laboruntersuchungen, Rechteckproben)

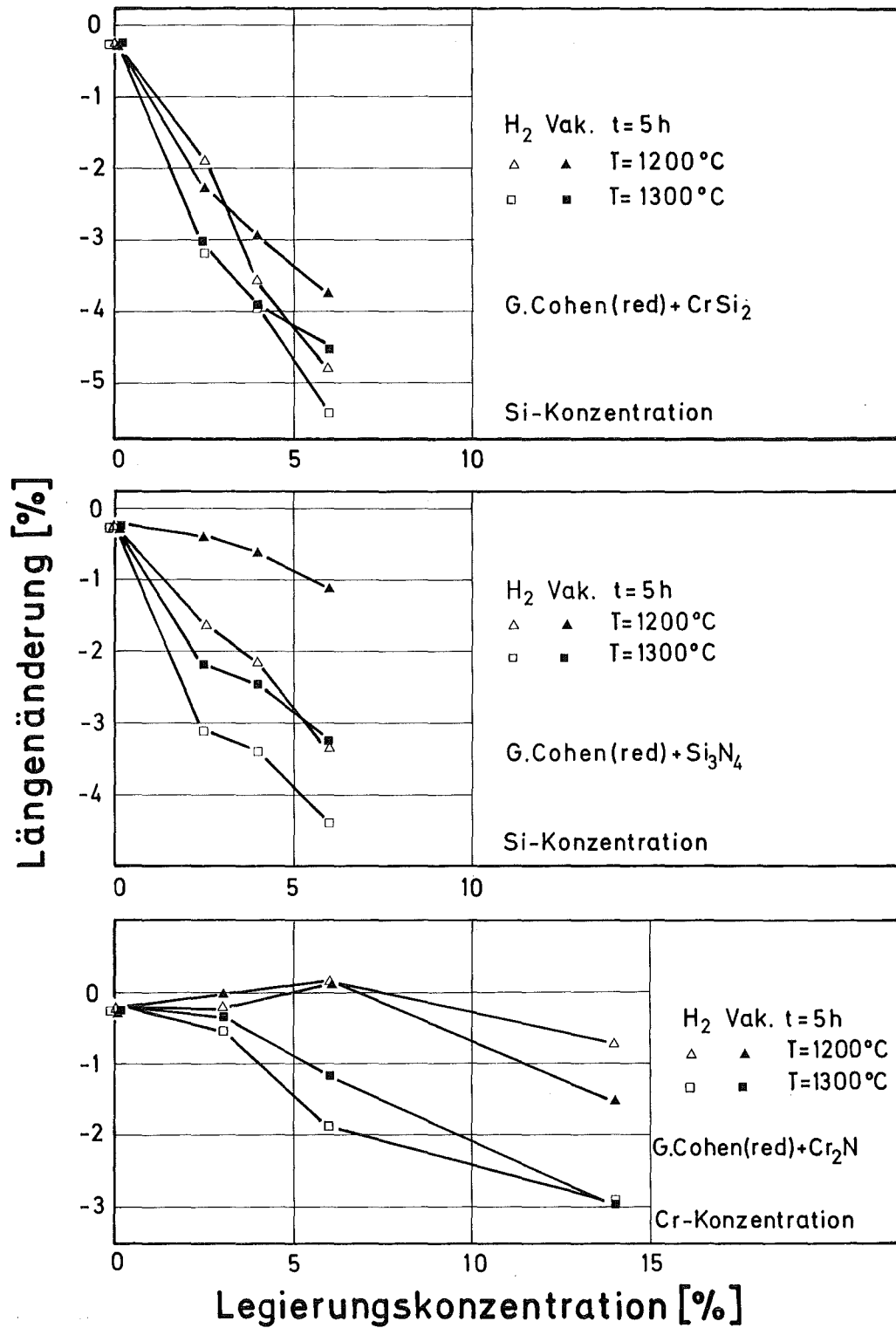


Abb. 8: Einfluß der Sinteratmosphäre auf die prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit Elektrolyt-eisen G. Cohen (red.) für verschiedene Sintertemperaturen (Laboruntersuchungen, Rechteckproben)

Eine deutliche Silizium-Diffusion in das Eisen ist erst nach mindestens teilweiser Entfernung des Stickstoffs aus Si_3N_4 möglich, was erst bei höheren Temperaturen eintritt. Da die Stickstoff-Abgabe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Silizium-Diffusion ist und hier relativ langsam erfolgt, dürfte dies ein Hinweis sein, warum im Gegensatz zu den Verbindungen CrSi_2 und Cr_2N keine Homogenisierungsschwellung beobachtet wird. Eine genauere Besprechung der Stickstoff-Abgabe der Systeme $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$ und $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{N}$ erfolgt im Kapitel 5.

Das verbesserte Sinterverhalten der Legierung mit 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ gegenüber den kleineren Konzentrationen dürfte darauf zurückzuführen sein, daß je nach Stickstoff-Gehalt die Sinterung ein und derselben Probe zeitabhängig im γ -, ($\alpha + \gamma$)- und α -Gebiet erfolgt. Dagegen sintern die Legierungen 3 % und 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ ausschließlich im γ -Bereich /18/.

Abb. 8 zeigt den Atmosphäreneinfluß auf das Sinterverhalten. Sieht man von den Legierungen mit Cr_2N ab, wo keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Atmosphäre festzustellen ist, werden insbesondere mit Si_3N_4 -Zusatz bei Sinterung unter Wasserstoff größere Schwundmaße als unter Vakuum erzielt. Dies mag zwar bei den Legierungen mit CrSi_2 auf eine zusätzliche Reduktion von Oxidschichten zurückzuführen sein, jedoch dürfte bei Zusatz von Si_3N_4 die unter Wasserstoff verbesserte Stickstoffabgabe entscheidend sein.

4.1.2 Untersuchungen an Pulvermischungen auf der Basis WP-150

In den Abb. 9 und 10 ist entsprechend das Sinterverhalten der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur für Wasserstoff und Vakuum dargestellt (t = 5 h).

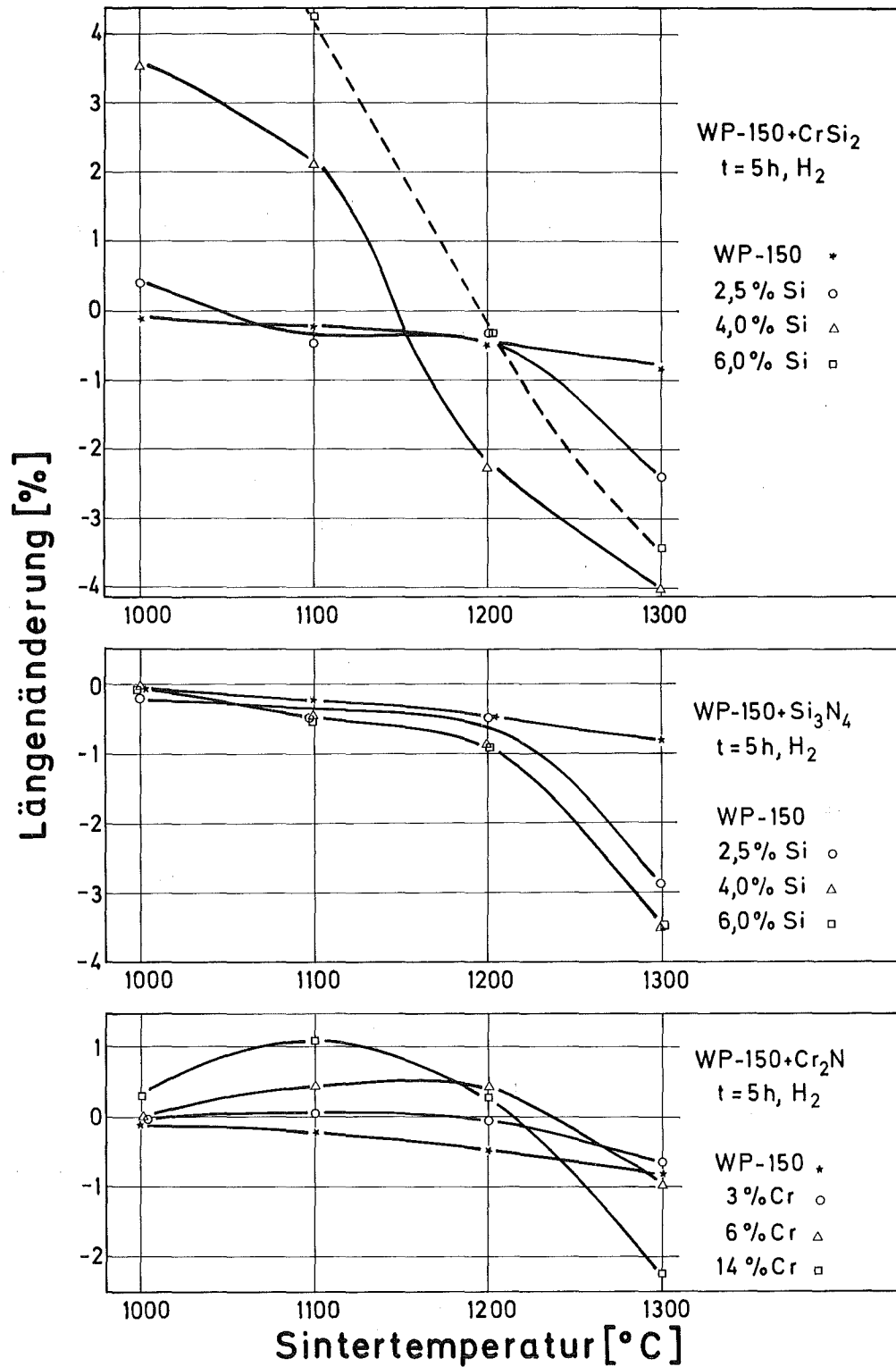


Abb. 9: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Laboruntersuchungen, Rechteckproben)

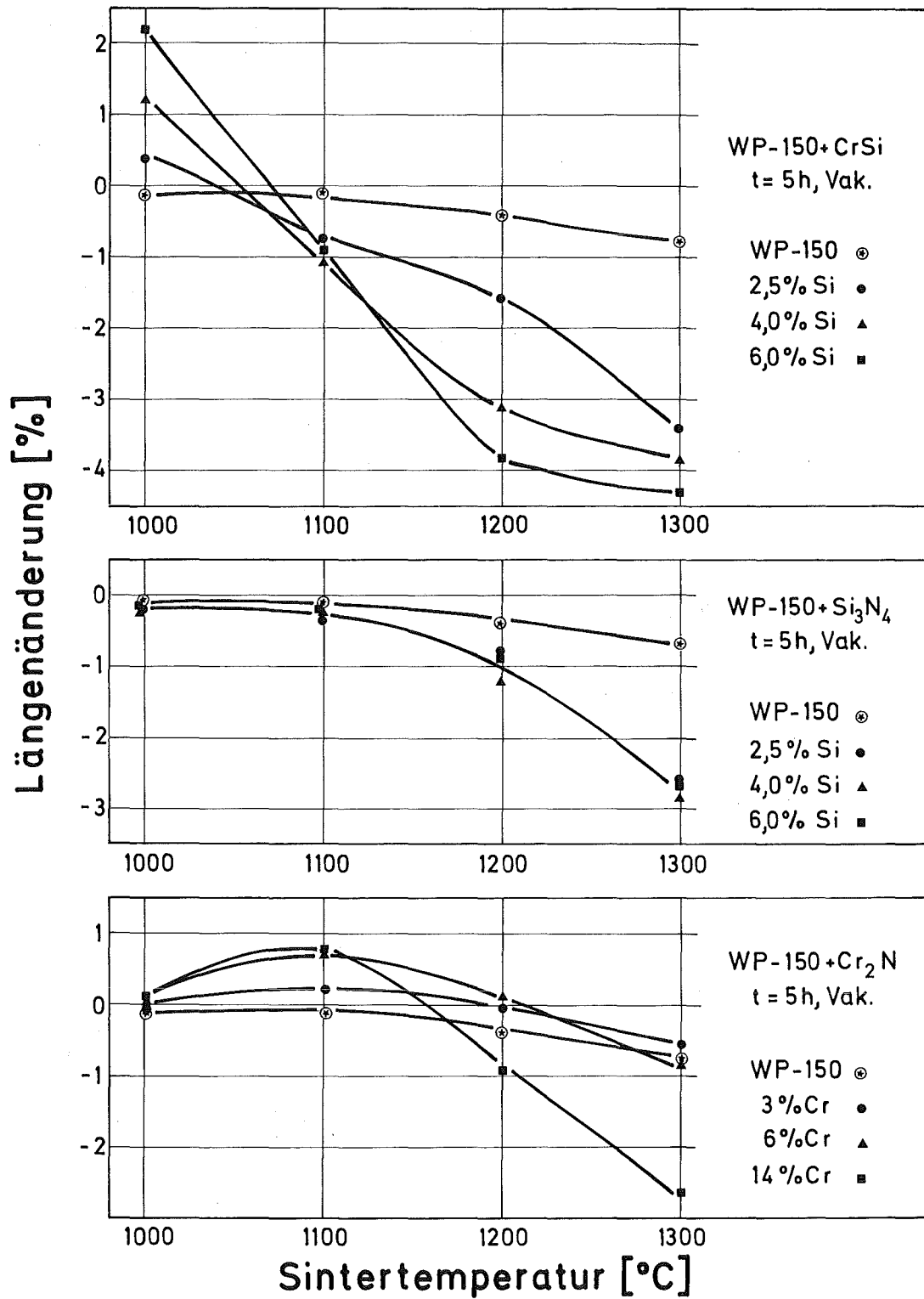


Abb. 10: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Laboruntersuchungen, Rechteckproben)

Prinzipiell unterscheiden sich hier nur die Mischungen mit CrSi_2 gegenüber denen auf der Basis Elektrolyteisenpulver G. Cohen (red.). Hier treten bedeutende Homogenisierungsschwellungen - unter Zerfall der Phase CrSi_2 - auf, die unter Wasserstoff noch größer als unter Vakuum sind. Der Grund dafür mag im wesentlichen auf die Morphologie des WP-150 bei gleichzeitigem Einfluß von Wasserstoff zurückzuführen sein.

Durch diesen Übergang von Schwellung zu Schwindung eröffnet sich aber die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von Sintertemperatur und -zeit maßhaltige Sinterkörper herzustellen.

Auf die in diesem Zusammenhang während der Homogenisierung auftretenden unverhältnismäßig großen Streubreiten wird später (Kapitel 4.3) eingegangen.

Im Gegensatz zu den anderen beiden Legierungsklassen (Si_3N_4 und Cr_2N) werden hier nicht die Schwindungen von Elektrolyteisen G. Cohen (red.) mit CrSi_2 erreicht. Dies dürfte neben dem höheren Sauerstoffanteil des WP-150 hauptsächlich an einer teilweisen - irreversiblen - Zerstörung von Sinterkontakten durch die Homogenisierungsschwellung bei der Probenaufheizung liegen. Ein Indiz dafür ist ebenfalls, daß bei Zusatz CrSi_2 hier unter Vakuum größere Schwindungswerte erzielt werden und diese mit geringeren Homogenisierungsschwellungen einhergehen (Abb. 11).

Diese Abb. 11, in der wieder der Einfluß von Wasserstoff und Vakuum auf das Schwindungsverhalten gegenübergestellt ist, verdeutlicht noch einmal die bei $T = 1100^\circ\text{C}$ ausgeprägte Atmosphärenabhängigkeit im Sinterverhalten des Zusatzes CrSi_2 . Darüberhinaus ist der eher günstige Einfluß von Vakuum gegenüber Wasserstoff im Gegensatz zu Elektrolyteisen G. Cohen (red.) zu erkennen. Auch mit Si_3N_4 ist hier das Sinterverhalten unter Wasserstoff weniger verbessert und nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit der Schwindung zu beobachten.

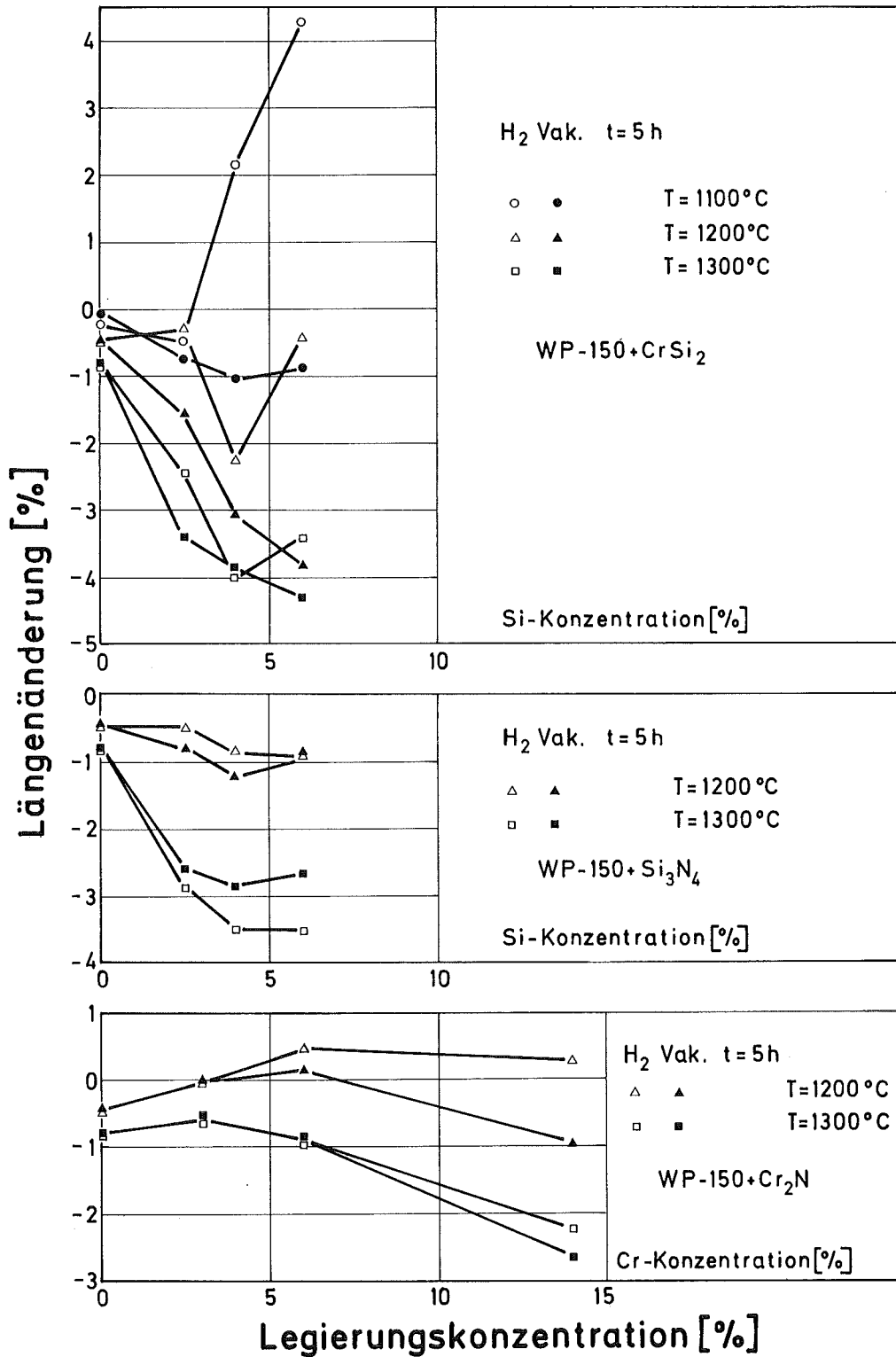


Abb. 11: Einfluß der Sinteratmosphäre auf die prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 für verschiedene Sintertemperaturen (Laboruntersuchungen)

Ferner werden mit der Verbindung Cr_2N insbesondere bei $T = 1200^\circ\text{C}$ größere Längenänderungen unter Vakuum erzielt, trotz der zusätzlichen Reduktion von Oxidschichten mit Wasserstoff. Dies deutet auf eine verbesserte Stickstoff-Abgabe unter Vakuum hin.

4.2 Untersuchungen zum Sinterverhalten der MPA-Stäbe unter praxisnahen Bedingungen

Die Sinterungen der MPA-Stäbe wurden mit Variation von Sintertemperatur bei konstanter Sinterzeit bzw. von Sinterdauer bei konstanter Temperatur und verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Zur Bestimmung der prozentualen Längenänderung wurden mindestens 7 Proben verwendet.

4.2.1 Einfluß der Sintertemperatur

Der Einfluß der Sintertemperatur auf das Sinterverhalten der Mischungen mit CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N ist in den Abb. 12 und 13 für gespaltenen Ammoniak und handelsüblichen Wasserstoff bei einer konstanten Sinterzeit von $t = 2 \text{ h}$ dargestellt.

Da unter den praxisnahen Bedingungen entsprechende Zusammenhänge erhalten werden wie bei den Laboruntersuchungen, erübrigt sich eine detaillierte Besprechung der Ergebnisse. Es sei lediglich vermerkt, daß das Sinterverhalten als Funktion der Sintertemperatur (bei $t = 2 \text{ h} = \text{const}$) durch keinen eindeutigen Atmosphären-einfluß geprägt wird. Dies steht im Gegensatz zum nachfolgenden Kapitel 4.2.2, in dem die Zeitabhängigkeit des Sinterverhaltens besprochen wird.

Es lassen sich - wie schon früher angedeutet - auch unter praxisnahen Bedingungen maßhaltige Sinterkörper von $\text{WP-150} + \text{CrSi}_2$ herstellen, zum Beispiel bei $T = 1120^\circ\text{C}$,

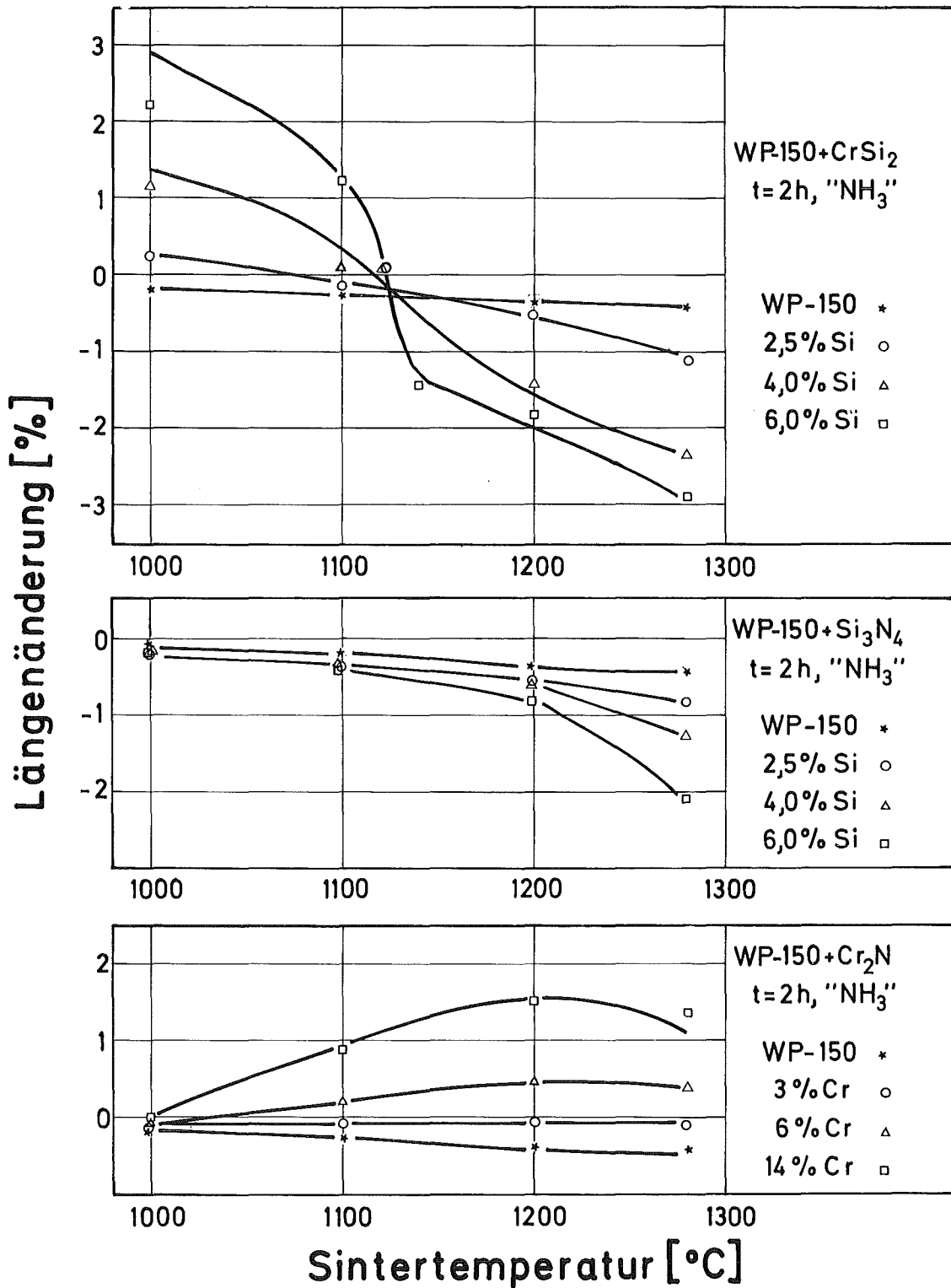


Abb. 12: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur (praxisnahe Untersuchungen, MPA-Stäbe)

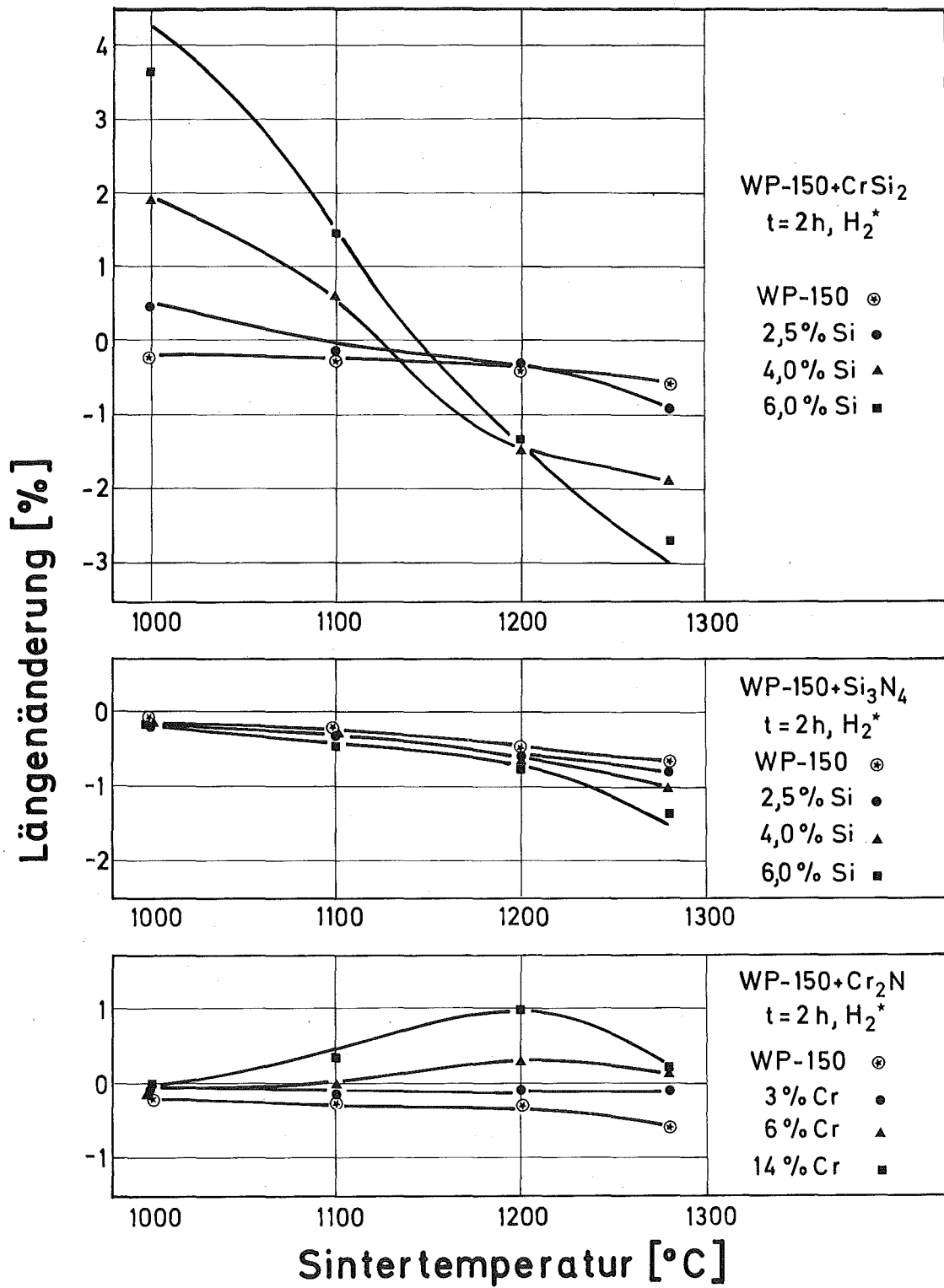


Abb. 13: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur (praxisnahe Untersuchungen, MPA-Stäbe)

$t = 2$ h, gespaltener Ammoniak. Darüberhinaus findet man ebenso bei 3 % und 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ die gewünschte Maßhaltigkeit bzw. nur geringe, tolerierbare Abweichungen. Gegenüber den Laboruntersuchungen wird hier selbst bei 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ keine Schwindung erzielt, was einmal an der geringeren Sinterdauer, zum anderen an einer veränderten Stickstoffabgabe unter gespaltenem Ammoniak und handelsüblichem Wasserstoff liegt.

4.2.2 Einfluß der Sinterzeit und metallografische Untersuchungen

Der Einfluß der Sinterzeit auf das Sinterverhalten der Pulvermischungen ist für eine konstante Sintertemperatur von $T = 1280^\circ\text{C}$ und für die Atmosphären gespaltener Ammoniak bzw. handelsüblicher Wasserstoff in den Abb. 14 bzw. 15 dargestellt. Es verhalten sich wieder die Konzentrationen innerhalb der einzelnen Pulvermischungen ähnlich.

Deutlich wird durch Zusatz von CrSi_2 der Sinterschwund gegenüber dem des reinen Eisens mit wachsendem Silizium-Anteil gesteigert. Darüberhinaus erkennt man besonders bei den Zusammensetzungen 4 % und 6 % Silizium (CrSi_2), daß der Übergang zu größeren Zeiten ($t = 4,8$ h) keine wesentlich stärkere Sinterschwindung bewirkt. Die Sinterung kann nach $t = 2$ bis 4 h im technologischen Sinne als praktisch abgeschlossen betrachtet werden. Es wird also die Erwartung relativ kurzer Sinterzeiten - wegen der Sinterung im α -Gebiet nach hinreichender Homogenisierung - durch Zusatz von CrSi_2 erfüllt.

Im Gegensatz dazu stehen die Mischungen mit Si_3N_4 . Hier wurde innerhalb der untersuchten Zeiten kein praktisches Sinterende festgestellt. Es nimmt die Schwindung mit wachsender Legierungskonzentration und Sinterdauer - selbst bei langen Zeiten - deutlich zu. Dies ist auf

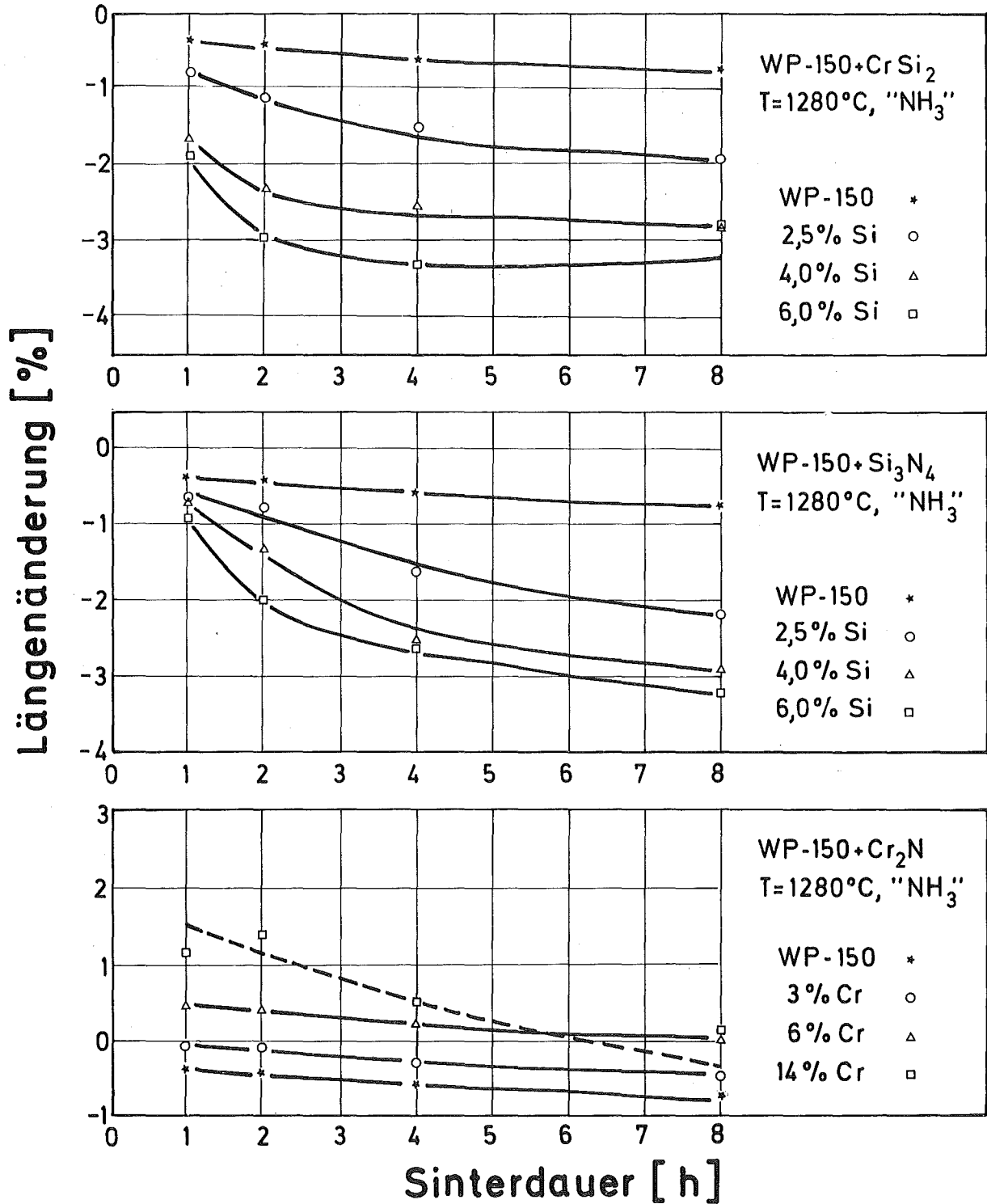


Abb. 14: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer (praxisnahe Untersuchungen, MPA-Stäbe)

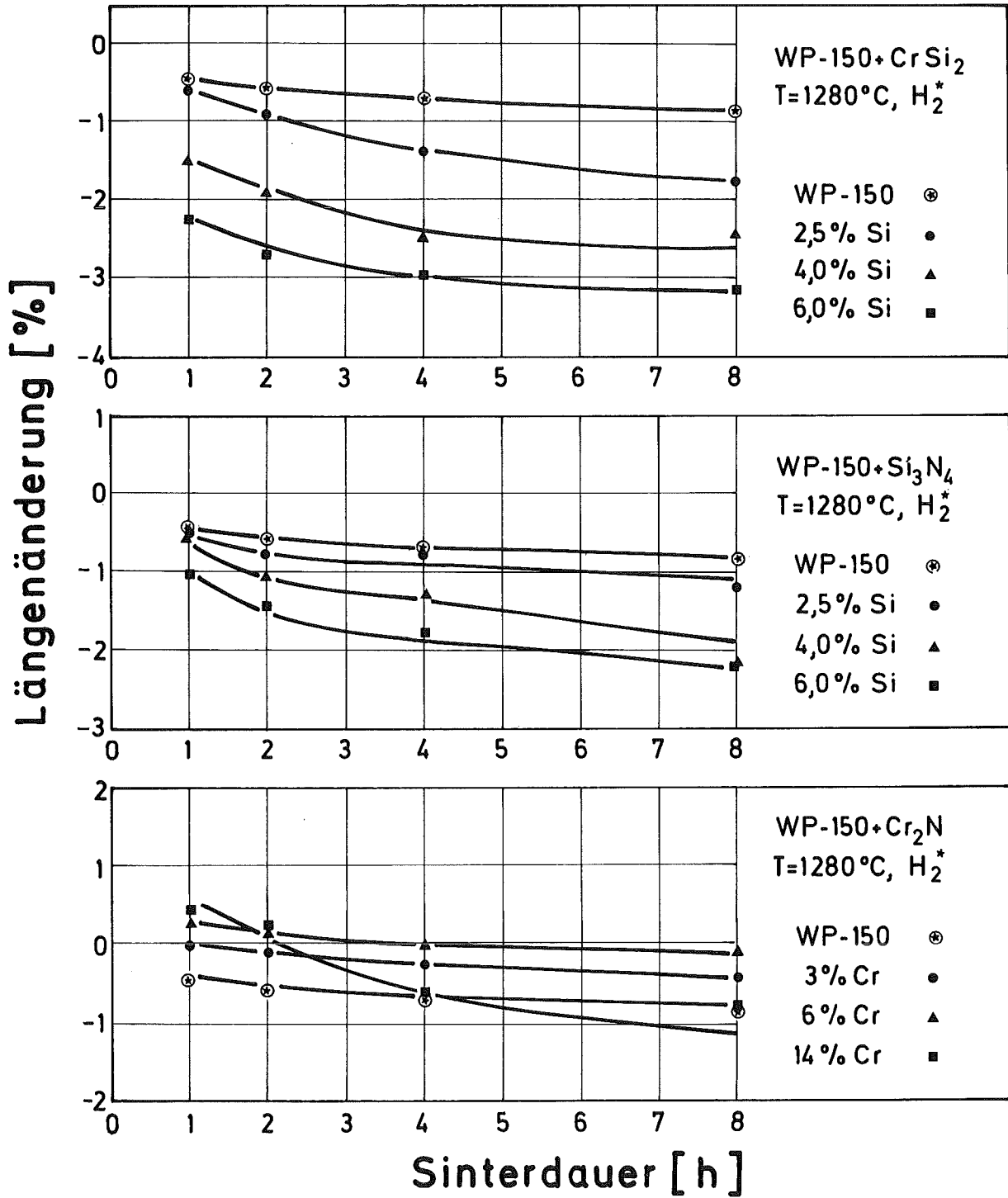


Abb. 15: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer (praxisnahe Untersuchungen, MPA-Stäbe)

die zeitabhängige Stickstoff-Abgabe zurückzuführen, die unter den vorliegenden Bedingungen nur langsam abläuft und somit - wie schon früher erwähnt - den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. So werden von 6 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ bei gleicher Sintertemperatur $T = 1280^\circ\text{C}$ Zeiten von $t = 8$ h benötigt, um dieselben Schwundmaße zu erzielen, die man bei 6 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$ schon nach $t = 2$ h erreicht.

Die Legierungen mit Cr_2N liefern dagegen nur geringe Maßänderungen, die nur wenig zeitabhängig sind. Abgesehen von 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$, $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 4,8$ h, handelsüblicher Wasserstoff, erreichen die geringen Maßänderungen nicht einmal die Schwindungswerte des unlegierten Eisens. Dies ist von großem praktischen Interesse.

Das Schwindungsverhalten dieser Mischungen wird durch eine Überlagerung von Homogenisierungsvorgängen unter Stickstoff-Abgabe und Sinterschwindung bestimmt.

Den Einfluß der Atmosphäre auf das Sinterverhalten zeigt für $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 4$ h und 8 h die Abb. 16.

Allein bei den Mischungen mit CrSi_2 ist keine Atmosphärenabhängigkeit und nur eine geringe Zunahme der prozentualen Längenänderung bei Übergang von 4 % auf 6 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$ festzustellen.

Im folgenden soll nur über die Ergebnisse der metallografischen Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen berichtet werden, da bei den Versuchen im Labor - im Gegensatz zu den praxisnahen - keine oder höchstens nur vereinzelt Oxide gefunden wurden.

So entdeckte man im System WP-150 + CrSi_2 Oxideinschlüsse, die als SiO_2 identifiziert wurden, das evtl. noch eisen- und/oder chromhaltig ist. Der Nachweis erfolgte einmal ungeätzt mit gekreuzten Nicols /53/, zum anderen nach Niessner /54/ mit einer Borsäure-Karminlösung, wonach das SiO_2 unter gekreuzten Nicols eine Rosafärbung aufweist (siehe Abb. 17 a, c).

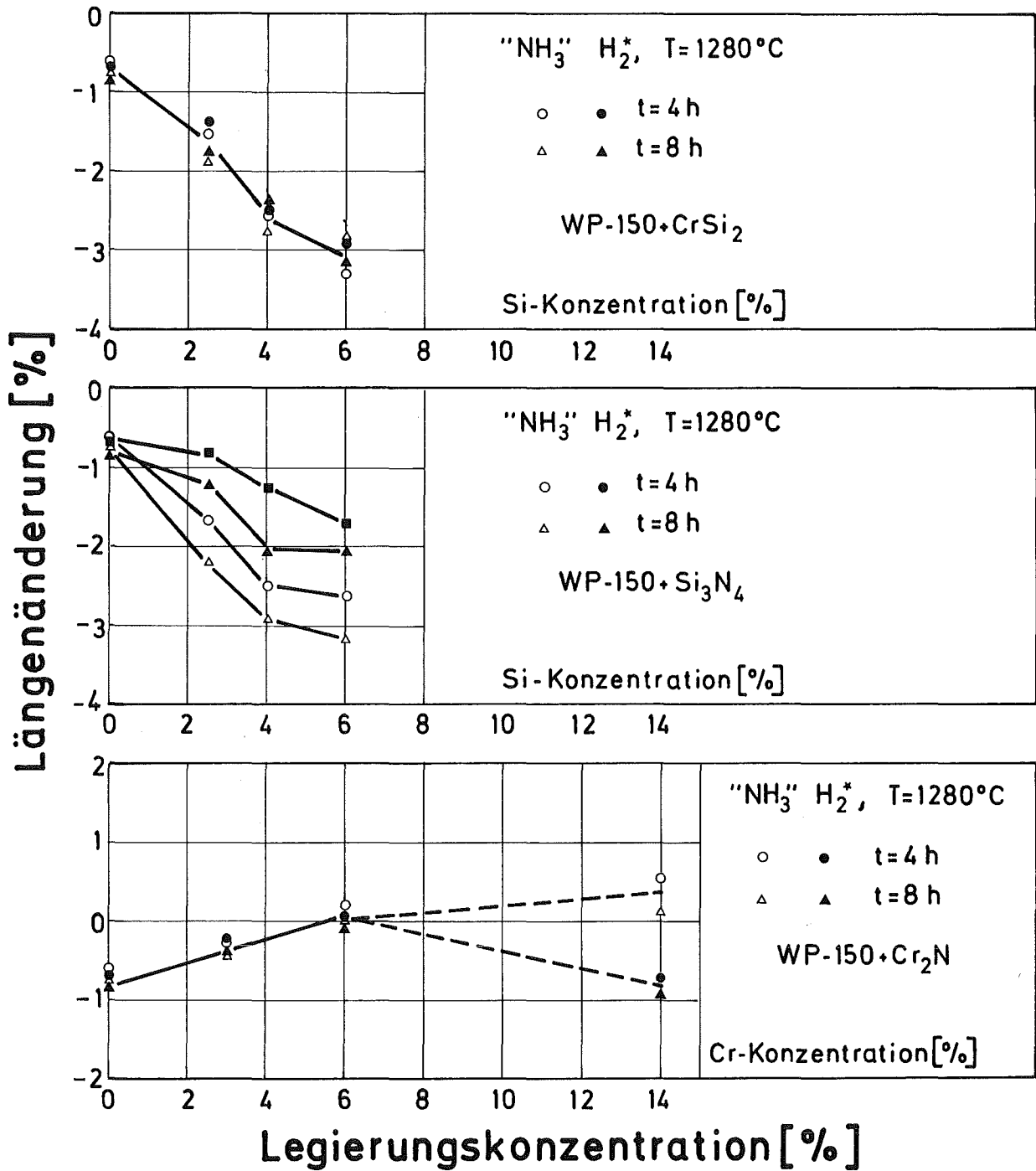
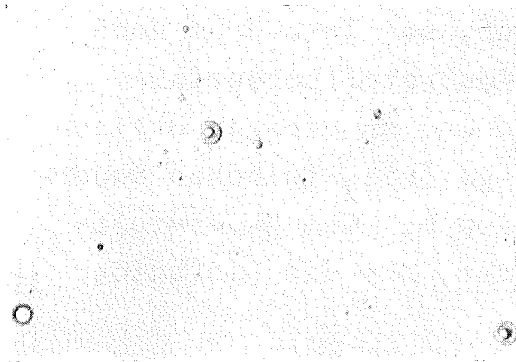


Abb. 16: Einfluß der Sinteratmosphäre auf die prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 für verschiedene Sinterzeiten (praxisnahe Untersuchungen, MPA-Stäbe)

Nachweis von SiO_2 im System

WP-150+6% Si (CrSi_2)

T=1280°C, t=8h, "NH₃"

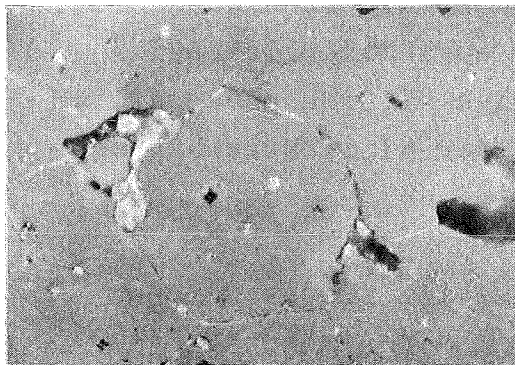


ungeätzt



gekreuzte Nicols ungeätzt

10µm



gekreuzte Nicols geätzt



geätzt

20µm

Abb. 17: Metallografische Untersuchungen in Legierungen mit WP-150 + CrSi_2 (praxisnahe Untersuchungen)

Daß es sich im wesentlichen um SiO_2 handelt und keine Chromoxide nachgewiesen wurden, dürfte daran liegen: Bei Zerfall der Phase CrSi_2 beginnt Chrom schon während der Aufheizung in extrem schneller Weise in die Matrix zu diffundieren (siehe Kapitel 7.3.1) und entgeht somit der Oxidation. Das zurückbleibende Silizium, dessen Diffusion erst bei höheren Temperaturen merklich einsetzt, ist aber dann besonders sauerstoffempfindlich.

Diese SiO_2 -Einschlüsse traten unter gespaltenem Ammoniak und handelsüblichem Wasserstoff auf, bei letzterem noch zahlreicher wegen seines höheren Sauerstoffpotentials. Abb. 17 b zeigt ein weiteres Phänomen. An einigen Stellen der Proben haben sich über ehemalige CrSi_2 -Teilchen Sauerstoffschichten (SiO_2) durch Reaktion mit dem Sauerstoffanteil der Sinteratmosphäre gebildet, die die Diffusion erheblich behindern.

Abschließend sei noch auf die zahlreichen Oxide an den Korngrenzen hingewiesen (Abb. 17 b), deren negativer Einfluß auf die Eigenschaften von Sinterkörpern bekannt ist. Ferner wurden ganz vereinzelt und ausschließlich bei Sinterung unter gespaltenem Ammoniak Nitride - vermutlich auf Chrombasis - gefunden infolge der Nitrierwirkung der Atmosphäre.

Bei den Mischungen mit Si_3N_4 -Zusatz ist trotz größerer Streuungen ein verbesserter Einfluß der Atmosphäre gespaltenen Ammoniak gegenüber handelsüblichem Wasserstoff zu erkennen (Abb. 16). Dies liegt einmal an der verbesserten Stickstoff-Abgabe unter gespaltenem Ammoniak gegenüber handelsüblichem Wasserstoff (siehe Kapitel 5.1), was mit einer erhöhten Silizium-Diffusion gleichbedeutend ist. Zum anderen erfolgt wegen des schon erwähnten höheren Sauerstoffanteils im handelsüblichen Wasserstoff gegenüber gespaltenem Ammoniak hier mit der Zeit ein verstärkter Sauerstofftransport - trotz Gettermaterials - an die Proben. So wurden bei $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ h}$ unter handelsüblichem Wasserstoff gesinterten Zusammensetzungen von

6 % Si(Si₃N₄) bedeutend höhere Sauerstoffgehalte gefunden als bei den unter gespaltenem Ammoniak gesinterten.

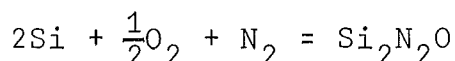
Beispiel:

gespaltenen Ammoniak	Probe 34	O = 0,55 %
handelsüblicher Wasserstoff	Probe 72	O = 0,91 %

Diese Aufoxidation der Proben bedeutet gleichzeitig eine Verringerung des Angebotes an diffusionsfähigen Silizium-Atomen und Sinterhemmung.

Auch die metallografische Untersuchung bestätigte den größeren Sauerstoffanteil der in handelsüblichem Wasserstoff gesinterten Proben. Allein hier fand man wieder glasartige Einschlüsse, die wie bei den Legierungen mit CrSi₂ als SiO₂ (evtl. eisenhaltig) identifiziert wurden (Abb. 18 a, b). Ihre Häufigkeit ist allerdings bei Zusatz von Si₃N₄ wesentlich geringer als bei CrSi₂. Darüberhinaus wurden weitere Oxide insbesondere unter gespaltenem Ammoniak beobachtet, die wahrscheinlich komplexer Natur sind. Aus der Abb. 18 c erkennt man (neben Nitridausscheidungen) an den ursprünglichen Si₃N₄-Teilchen die Bildung von SiO₂, unter Umständen auch komplexer Oxide.

Zwar wäre prinzipiell das Vorhandensein des Oxinitrids Si₂N₂O denkbar, jedoch tritt es nur bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken auf, die wesentlich geringer als die in den verwendeten Atmosphären vorhandenen sein dürften. Die Abb. 19 zeigt den Zusammenhang zwischen den Phasen im System Si-O-N, dargelegt an einer Fe - 14 % Si-Legierung bei T = 1294°C /55/. Anzumerken ist allerdings, daß obige Beziehung streng nur für die Reaktion:

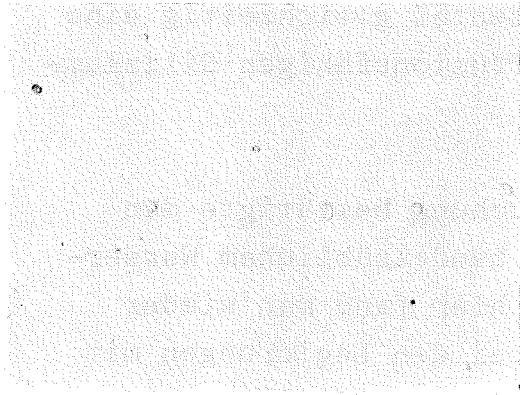


gilt.

Metallographische Untersuchungen im System

WP-150+6% Si (Si_3N_4)

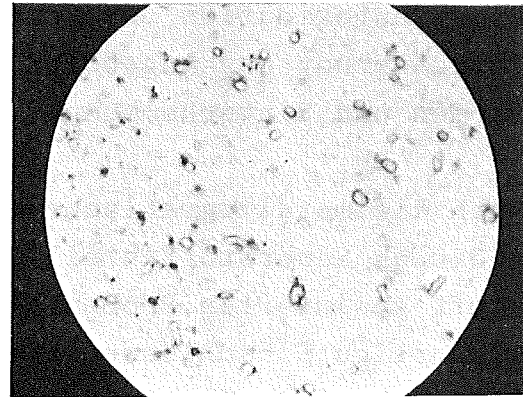
$T=1280^\circ\text{C}$, $t=8\text{h}$, H_2^*



a

5 μm

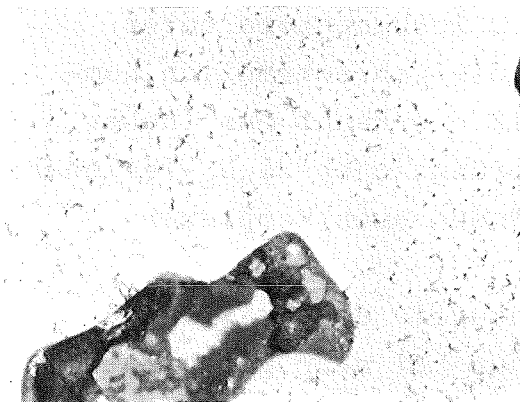
ungeätzt



b

10 μm

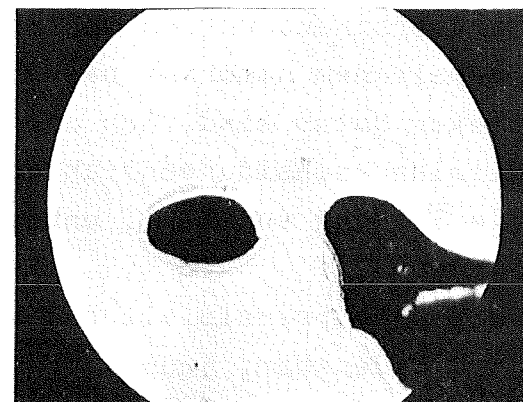
thermisch geätzt



c

10 μm

geätzt



d

10 μm

thermisch geätzt

Abb. 18: Nachweis von Oxiden (SiO_2) - thermisch geätzt - und Nitriden - geätzt nach Fry - in Legierungen mit WP-150 + Si_3N_4 (praxisnahe Untersuchungen)

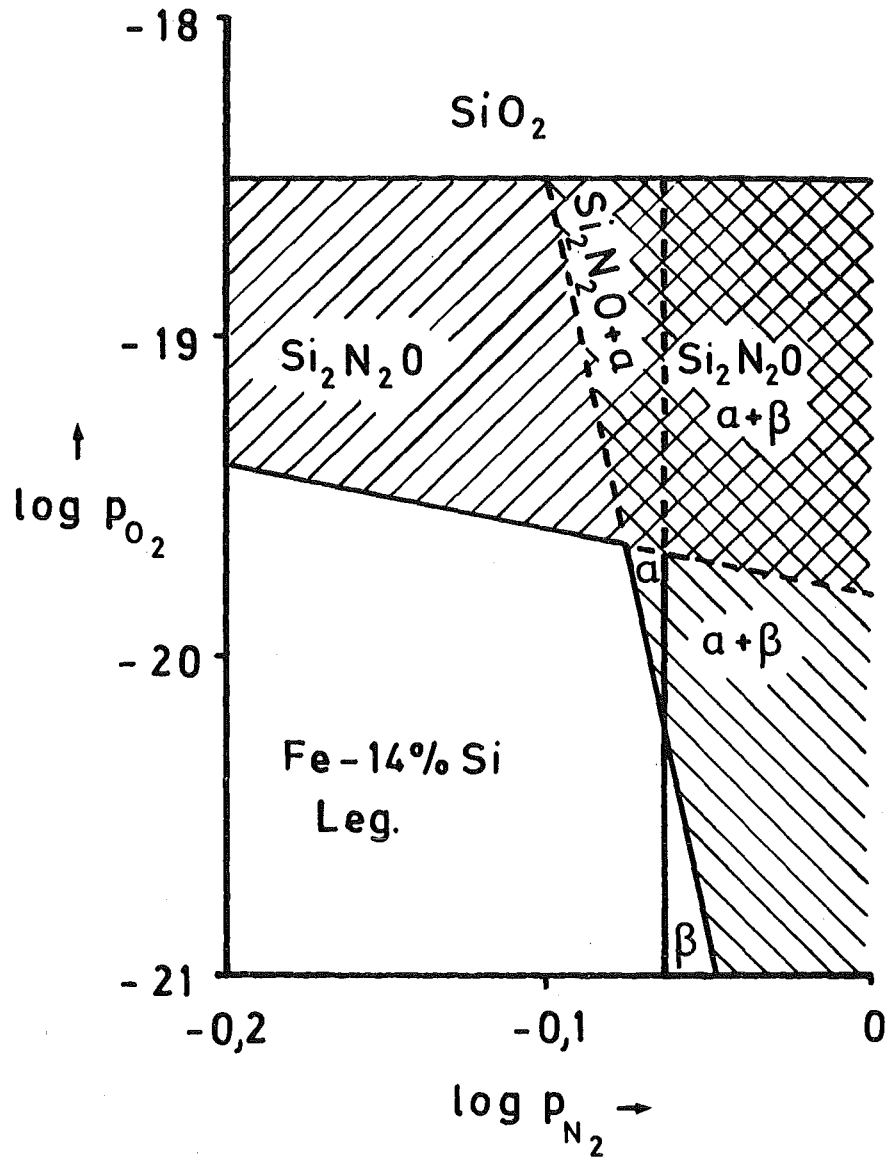


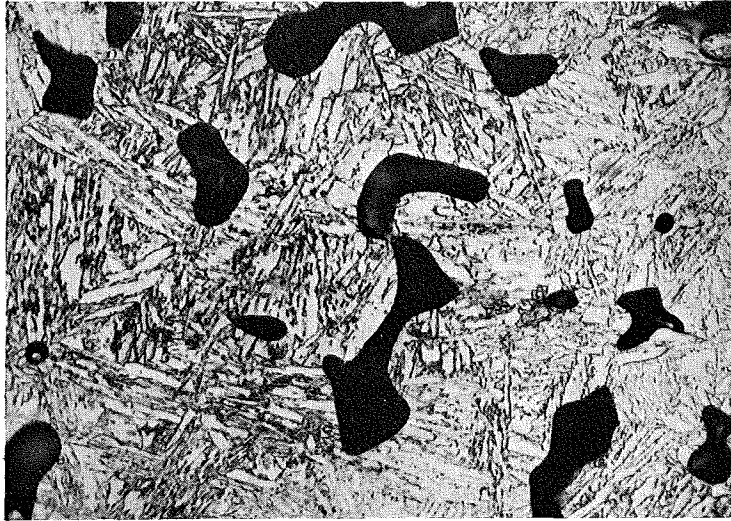
Abb. 19: Zusammenhang zwischen den Phasen im System Si-O-N bei $T = 1294^\circ C$ (nach /55/)

Ferner wurde durch thermische Ätzung ($T = 900^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, Wasserstoff) ein Oxidrand um ursprüngliche Si_3N_4 -Partikel nachgewiesen (Abb. 18 d), der als Diffusionsbarriere und damit sinterhemmend wirkt.

Neben dem Auftreten dieser Oxide konnten ebenfalls Nitridausscheidungen sowohl bei Sinterung unter handelsüblichem Wasserstoff als auch unter gespaltenem Ammoniak nachgewiesen werden (Abb. 18 b), deren Häufigkeit vom Stickstoffgehalt der Proben abhängt.

Ganz im Gegensatz zu den Legierungen mit Si_3N_4 ist bei den Mischungen mit Cr_2N bis 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ kein, bei 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ wegen sehr großen Streuungen (siehe Kapitel 4.3) kein eindeutiger Atmosphäreneinfluß feststellbar. Jedoch dürfte eine Tendenz zu größerer Schwindung auf Grund verbesserter Stickstoff-Abgabe unter handelsüblichem Wasserstoff vorhanden sein. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die geringe Oxidationsempfindlichkeit dieser Mischungen. Zwar wurden auch hier Oxide - hauptsächlich bei 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ - gefunden, jedoch ist deren Anzahl weit geringer als bei den Silizium-Legierungen. Metallografische Untersuchungen in diesem System dienten im wesentlichen zur Klärung der Frage, in welcher Form der verbleibende Reststickstoff-Gehalt bei Raumtemperatur vorliegt. Dabei wurden Nitridausscheidungen festgestellt und bei den Legierungen mit 6 % und 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ durch Polarisation als Cr_2N - wegen dessen hexagonaler Struktur - metallografisch identifiziert (siehe Abb. 20). Dies steht im Einklang mit früheren Ergebnissen /18/.

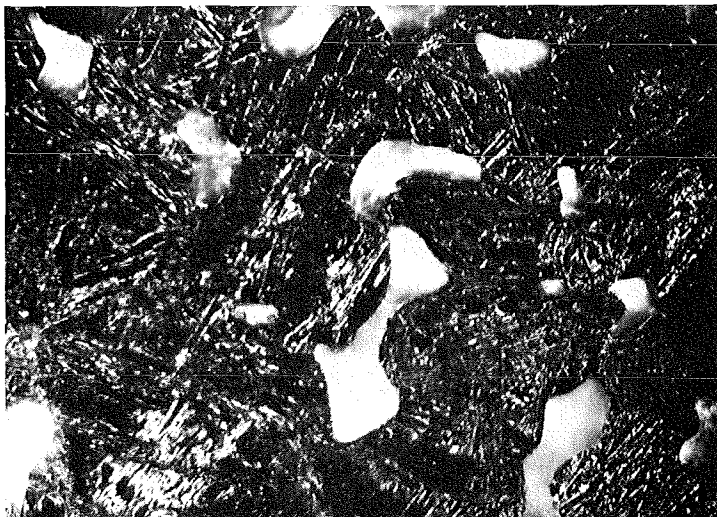
Nachweis von Cr_2N im System
WP-150+14% Cr (Cr_2N)
T=1280°C, t= 2 h, " NH_3 "



20 μm

nicht polarisiert

geätzt



20 μm

polarisiert

geätzt

Abb. 20: Metallografische Untersuchungen in
Legierungen mit WP-150 + Cr_2N (praxis-
nahe Untersuchungen)

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Sinterverhalten und Vergleich mit Literaturdaten

4.3.1 Zusammenfassung

Das Sinterverhalten der untersuchten Pulvermischungen ist für die verschiedenen Sinterbedingungen in den Tabellen 4 zusammengefaßt. Hier sind neben den Mittelwerten auch die Standardabweichungen aufgeführt. Ihre Angabe dient weniger statistischen Zwecken - dazu wurden zu wenig Proben genommen -, sondern sollen im wesentlichen auf auftretende Schwierigkeiten im Sinterverhalten der einzelnen Pulvermischungen hinweisen. Es müßte weiteren Untersuchungen, die nicht Zweck dieser Arbeit sein können, vorbehalten bleiben, vorhandene Streuungen durch Verfeinerung des Sinterverfahrens in der Praxis zu minimalisieren.

Bei den Laboruntersuchungen traten dank nahezu idealer Sinterbedingungen nur geringe Standardabweichungen auf. Lediglich im System WP-150 + CrSi₂ wurden bei den höheren Silizium-Anteilen und niederen Temperaturen (T = 1000, 1100°C, t = 5 h, Wasserstoff) unverhältnismäßig große Streuungen gefunden. Hier wird einmal durch die große Schwellrate zum Teil die Probengeometrie verändert, so daß Fehler beim Ausmessen auftreten. Darüberhinaus dürften Unregelmäßigkeiten während der Homogenisierung, hervorgerufen durch unterschiedlich schnelle Reaktion von CrSi₂ mit der Matrix (Einfluß von Oxidschichten, Atmosphäre, Kontaktflächen usw.) eine weitere wichtige Rolle spielen.

Wie erwartet sind die Standardabweichungen bei den praxisnahen Untersuchungen größer, jedoch treten keine grundsätzlichen Unterschiede mit Ausnahme von WP-150 + 14 % Cr (Cr₂N) bei langen Zeiten auf. Dies dürfte von Unregelmäßigkeiten in der Stickstoff-Abgabe und dadurch verändertem Sinterverhalten sowie weiteren Sekundäreinflüs-

sen wie Probenoxidation usw. herrühren. Im allgemeinen dürften die etwas größeren Streuungen auf schlechtere Sinterbedingungen wie weniger definierte Sinteratmosphäre, unkontrollierte Temperaturgradienten selbst innerhalb der Probenbehälter, Ofenundichtigkeiten usw. zurückzuführen sein.

Die Möglichkeit, Maßstabilität bei gleichzeitig nur geringen Streuungen zu erzielen, ist auch bei dem System WP-150 + CrSi_2 mit der Legierung 2,5 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$ oder sogar noch kleineren Silizium-Konzentrationen in der Praxis mit kurzen Sinterzeiten zu erreichen. Höhere Legierungsanteile bedürften weiterer technologischer Untersuchungen, um deren praktische Einsatzmöglichkeiten zu überprüfen.

Im Gegensatz zu den relativ stark schwindenden Legierungen mit Si_3N_4 erhält man bei 3,6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ nur sehr kleine bis geringe Maßänderungen bei gleichzeitig kleinen Streuungen. Dies ist für einen möglichen praktischen Einsatz der Verbindung Cr_2N von großem Vorteil.

Darüberhinaus ist für alle Verbindungen von praktischem und wirtschaftlichen Interesse, daß die Sinteratmosphäre gespaltener Ammoniak keine Verschlechterung sondern eher eine Verbesserung der Eigenschaften gegenüber handelsüblichem Wasserstoff bewirkt.

Längenänderung / % / ----- Zusammensetzung	T = 1000°C, t = 5 h		T = 1100°C, t = 5 h		T = 1200°C, t = 5 h		T = 1300°C, t = 5 h	
	H ₂	Vak.	H ₂	Vak.	H ₂	Vak.	H ₂	Vak.
G. Cohen (red.)	-0,10 [±] 0,02	-0,06 [±] 0,03	-0,20 [±] 0,00	-0,08 [±] 0,03	-0,23 [±] 0,00	-0,24 [±] 0,02	-0,25 [±] 0,03	-0,20 [±] 0,08
G. Cohen (red.) + CrSi ₂								
2,5 % Si	-0,17 [±] 0,03	-0,07 [±] 0,02	-1,20 [±] 0,03	-0,98 [±] 0,12	-1,87 [±] 0,03	-2,24 [±] 0,16	-3,17 [±] 0,07	-2,99 [±] 0,27
4 % Si	-0,79 [±] 0,13	-0,07 [±] 0,04	-2,21 [±] 0,17	-2,28 [±] 0,10	-3,54 [±] 0,03	-2,96 [±] 0,26	-3,96 [±] 0,06	-3,87 [±] 0,20
6 % Si	-0,55 [±] 0,19	-0,63 [±] 0,08	-2,10 [±] 0,04	-2,11 [±] 0,26	-4,78 [±] 0,00	-3,73 [±] 0,35	-5,39 [±] 0,22	-4,50 [±] 0,32
G. Cohen (red.) + Si ₃ N ₄								
2,5 % Si	-0,25 [±] 0,02	-0,03 [±] 0,00	-0,30 [±] 0,02	-0,18 [±] 0,03	-1,60 [±] 0,06	-0,41 [±] 0,03	-3,08 [±] 0,03	-2,19 [±] 0,15
4 % Si	-0,24 [±] 0,02	-0,15 [±] 0,02	-0,42 [±] 0,02	-0,24 [±] 0,04	-2,16 [±] 0,03	-0,63 [±] 0,06	-3,41 [±] 0,20	-2,47 [±] 0,19
6 % Si	-0,17 [±] 0,00	-0,12 [±] 0,02	-0,38 [±] 0,03	-0,25 [±] 0,04	-3,36 [±] 0,10	-1,13 [±] 0,23	-4,37 [±] 0,09	-3,23 [±] 0,10
G. Cohen (red.) + Cr ₂ N								
3 % Cr	-0,19 [±] 0,02	0,04 [±] 0,06	-0,04 [±] 0,02	0,00 [±] 0,00	-0,23 [±] 0,00	-0,03 [±] 0,05	-0,56 [±] 0,01	-0,35 [±] 0,06
6 % Cr	0,12 [±] 0,04	0,14 [±] 0,00	0,40 [±] 0,00	0,31 [±] 0,03	0,14 [±] 0,08	0,13 [±] 0,07	-1,90 [±] 0,03	-1,20 [±] 0,36
14 % Cr	0,43 [±] 0,03	0,13 [±] 0,02	1,18 [±] 0,03	0,42 [±] 0,02	-0,75 [±] 0,16	-1,56 [±] 0,04	-2,95 [±] 0,11	-3,01 [±] 0,19

Tabelle 4 a: Prozentuale Längenänderung der Mischungen mit Elektrolyteisen G. Cohen (red.) in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (Laboruntersuchungen)

Längenänderung / % / Zusammensetzung	T = 1000°C, t = 5 h		T = 1100°C, t = 5 h		T = 1200°C, t = 5 h		T = 1300°C, t = 5 h	
	H ₂	Vak.	H ₂	Vak.	H ₂	Vak.	H ₂	Vak.
WP-150	-0,11 [±] 0,05	-0,12 [±] 0,03	-0,23 [±] 0,00	-0,07 [±] 0,03	-0,48 [±] 0,11	-0,43 [±] 0,03	-0,83 [±] 0,05	-0,78 [±] 0,04
WP-150 + CrSi ₂								
2,5 % Si	0,41 [±] 0,02	0,38 [±] 0,09	-0,47 [±] 0,09	-0,73 [±] 0,03	-0,32 [±] 0,09	-1,56 [±] 0,07	-2,42 [±] 0,09	-3,40 [±] 0,03
4 % Si	3,56 [±] 0,99	1,24 [±] 0,11	2,13 [±] 0,39	-1,06 [±] 0,04	-2,26 [±] 0,13	-3,07 [±] 0,22	-3,98 [±] 0,04	-3,86 [±] 0,21
6 % Si	8,61 [±] 0,66	2,22 [±] 0,32	4,28 [±] 0,58	-0,87 [±] 0,03	-0,43 [±] 0,37	-3,79 [±] 0,03	-3,41 [±] 0,17	-4,29 [±] 0,21
WP-150 + Si ₃ N ₄								
2,5 % Si	-0,19 [±] 0,06	-0,19 [±] 0,02	-0,47 [±] 0,02	-0,37 [±] 0,03	-0,48 [±] 0,06	-0,79 [±] 0,24	-2,87 [±] 0,10	-2,61 [±] 0,13
4 % Si	-0,06 [±] 0,00	-0,22 [±] 0,07	-0,44 [±] 0,02	-0,26 [±] 0,00	-0,85 [±] 0,05	-1,19 [±] 0,05	-3,50 [±] 0,14	-2,85 [±] 0,02
6 % Si	+0,01 [±] 0,02	-0,08 [±] 0,02	-0,55 [±] 0,04	-0,12 [±] 0,03	-0,89 [±] 0,07	-0,90 [±] 0,12	-3,49 [±] 0,20	-2,66 [±] 0,14
WP-150 + Cr ₂ N								
3 % Cr	-0,06 [±] 0,03	-0,01 [±] 0,03	0,05 [±] 0,04	0,19 [±] 0,12	-0,04 [±] 0,07	-0,05 [±] 0,04	-0,64 [±] 0,04	-0,55 [±] 0,03
6 % Cr	0,02 [±] 0,02	0,02 [±] 0,10	0,45 [±] 0,07	0,69 [±] 0,15	0,44 [±] 0,06	0,12 [±] 0,02	-0,98 [±] 0,30	-0,86 [±] 0,30
14 % Cr	0,31 [±] 0,03	0,10 [±] 0,04	1,10 [±] 0,03	0,81 [±] 0,03	0,27 [±] 0,10	-0,94 [±] 0,20	-2,26 [±] 0,11	-2,63 [±] 0,09

Tabelle 4 b: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (Laboruntersuchungen)

Längenänderung / % /	T = 1000°C, t = 2 h		T = 1100°C, t = 2 h		T = 1200°C, t = 2 h	
	"NH ₃ "	H ₂ ^x	"NH ₃ "	H ₂ ^x	"NH ₃ "	H ₂ ^x
WP-150	-0,15 [±] 0,03	-0,19 [±] 0,05	-0,23 [±] 0,05	-0,26 [±] 0,03	-0,37 [±] 0,03	-0,38 [±] 0,05
WP-150 + CrSi ₂						
2,5 % Si	0,25 [±] 0,21	0,50 [±] 0,12	-0,15 [±] 0,11	-0,12 [±] 0,18	-0,47 [±] 0,14	-0,28 [±] 0,23
4 % Si	1,23 [±] 0,56	1,95 [±] 0,90	0,07 [±] 0,69	0,57 [±] 0,65	-1,40 [±] 0,35	-1,45 [±] 0,39
6 % Si	2,27 [±] 1,19	3,65 [±] 2,19	1,25 [±] 0,53	1,46 [±] 0,83	-1,84 [±] 0,51	-1,30 [±] 0,78
WP-150 + Si ₃ N ₄						
2,5 % Si	-0,22 [±] 0,04	-0,21 [±] 0,05	-0,37 [±] 0,08	-0,33 [±] 0,06	-0,54 [±] 0,06	-0,58 [±] 0,06
4 % Si	-0,21 [±] 0,05	-0,20 [±] 0,03	-0,35 [±] 0,02	-0,34 [±] 0,07	-0,62 [±] 0,06	-0,62 [±] 0,05
6 % Si	-0,21 [±] 0,05	-0,14 [±] 0,05	-0,39 [±] 0,07	-0,39 [±] 0,10	-0,80 [±] 0,18	-0,68 [±] 0,14
WP-150 + Cr ₂ N						
3 % Cr	-0,08 [±] 0,03	-0,07 [±] 0,02	-0,08 [±] 0,03	-0,15 [±] 0,03	-0,04 [±] 0,03	-0,08 [±] 0,05
6 % Cr	-0,10 [±] 0,02	-0,11 [±] 0,00	0,19 [±] 0,05	-0,03 [±] 0,06	0,46 [±] 0,04	0,30 [±] 0,07
14 % Cr	0,00 [±] 0,00	-0,02 [±] 0,03	0,89 [±] 0,16	0,35 [±] 0,18	1,53 [±] 0,10	0,98 [±] 0,33

Tabelle 4 c: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (praxisnahe Untersuchungen)

Längenänderung / % /	T = 1280°C, t = 1 h		T = 1280°C, t = 2 h		T = 1280°C, t = 4 h		T = 1280°C, t = 8 h	
	"NH ₃ "	H ₂ ^x	"NH ₃ "	H ₂ ^x	"NH ₃ "	H ₂ ^x	"NH ₃ "	H ₂ ^x
WP-150	-0,38 [±] 0,05	-0,44 [±] 0,03	-0,44 [±] 0,05	-0,57 [±] 0,05	-0,59 [±] 0,05	-0,69 [±] 0,02	-0,76 [±] 0,06	-0,84 [±] 0,02
WP-150 + CrSi ₂								
2,5 % Si	-0,77 [±] 0,21	-0,59 [±] 0,24	-1,12 [±] 0,30	-0,89 [±] 0,25	-1,54 [±] 0,30	-1,38 [±] 0,32	-1,88 [±] 0,47	-1,78 [±] 0,28
4 % Si	-1,56 [±] 0,25	-1,49 [±] 0,30	-2,34 [±] 0,24	-1,88 [±] 0,32	-2,54 [±] 0,21	-2,51 [±] 0,54	-2,77 [±] 0,20	-2,42 [±] 0,60
6 % Si	-1,92 [±] 0,16	-2,26 [±] 0,64	-2,88 [±] 0,43	-2,68 [±] 0,79	-3,31 [±] 0,17	-2,92 [±] 0,91	-2,83 [±] 0,15	-3,17 [±] 0,42
WP-150 + Si ₃ N ₄								
2,5 % Si	-0,66 [±] 0,10	-0,57 [±] 0,03	-0,82 [±] 0,18	-0,80 [±] 0,05	-1,64 [±] 0,48	-0,82 [±] 0,16	-2,21 [±] 0,34	-1,23 [±] 0,39
4 % Si	-0,73 [±] 0,18	-0,64 [±] 0,09	-1,27 [±] 0,27	-1,01 [±] 0,28	-2,50 [±] 0,24	-1,24 [±] 0,28	-2,93 [±] 0,12	-2,04 [±] 0,39
6 % Si	-0,91 [±] 0,33	-0,99 [±] 0,11	-2,11 [±] 0,16	-1,35 [±] 0,31	-2,62 [±] 0,43	-1,72 [±] 0,45	-3,17 [±] 0,34	-2,06 [±] 0,44
WP-150 + Cr ₂ N								
3 % Cr	-0,05 [±] 0,03	-0,02 [±] 0,03	-0,07 [±] 0,06	-0,11 [±] 0,04	-0,28 [±] 0,08	-0,24 [±] 0,07	-0,46 [±] 0,06	-0,43 [±] 0,03
6 % Cr	0,44 [±] 0,07	0,30 [±] 0,05	0,40 [±] 0,05	0,16 [±] 0,07	0,21 [±] 0,15	0,03 [±] 0,15	0,02 [±] 0,21	-0,10 [±] 0,13
14 % Cr	1,13 [±] 0,39	0,47 [±] 0,14	1,40 [±] 0,46	0,23 [±] 0,17	0,56 [±] 0,12	-0,73 [±] 0,39	0,13 [±] 0,92	-0,92 [±] 0,49

Tabelle 4 d: Prozentuale Längenänderung der Pulvermischungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (praxisnahe Untersuchungen)

4.3.2 Vergleich mit Literaturdaten

In der Abb. 21 ist das Sinterverhalten von Pulvermischungen auf Elektrolyteisenbasis mit verschiedenen Silizium-Quellen für einige Sinterbedingungen dargestellt. Obwohl die Ergebnisse unter gleichen Laborbedingungen und an gleichen Rechteckproben gewonnen wurden, wird ein wesentlich größerer Schwund mit einer früher untersuchten Legierungstechnik /1/ bei derselben Temperatur erzielt. Lediglich Sinterung mit CrSi_2 liefert bei $T = 1200^\circ\text{C}$ (gegenüber $T = 1150^\circ\text{C}$), Wasserstoff, ähnliche Maßänderungen.

Einen entsprechenden Sachverhalt für Zerreißstäbe zeigt Abb. 22. Hier sind noch weitere Silizium-Legierungen verschiedener siliziumhaltiger Ausgangsstoffe mit aufgeführt /2, 11/. Auch werden bei gleicher Sinterzeit die Maßänderungen der bisherigen Legierungstechnik erst bei höheren Temperaturen - wenn überhaupt - erreicht.

Den Einfluß einiger dritter Legierungselemente auf das Schwindungsverhalten von Silizium-Legierungen findet man in Abb. 23. Auch hier liegen die Werte der Silizium-Legierungen mit CrSi_2 und Si_3N_4 - selbst bei verdoppeltem Silizium-Anteil - unter denen anderer Autoren mit zusätzlichen Wolfram- und Molybdän-Gehalten /11/. Darüberhinaus ist anzumerken, daß das Schwindungsverhalten im wesentlichen durch die Silizium-Grundlegierung bestimmt wird und nur in sehr geringem Maße von Wolfram und Molybdän beeinflusst wird. Die bei der Mischung mit 88 % Cu 12 % Si auftretenden Schwellungen sind ausschließlich auf den hohen Kupfer-Anteil zurückzuführen wegen des zu geringen Silizium-Anteiles. Der Vollständigkeit halber ist in dieser Abb. 23 noch der Zusatz Si_3N_4 eingetragen. Jedoch tritt hier der hohe Stickstoff-Gehalt weniger als eigentliche Legierungskomponente auf, sondern dürfte im wesentlichen noch in Nitridform vorhanden sein.

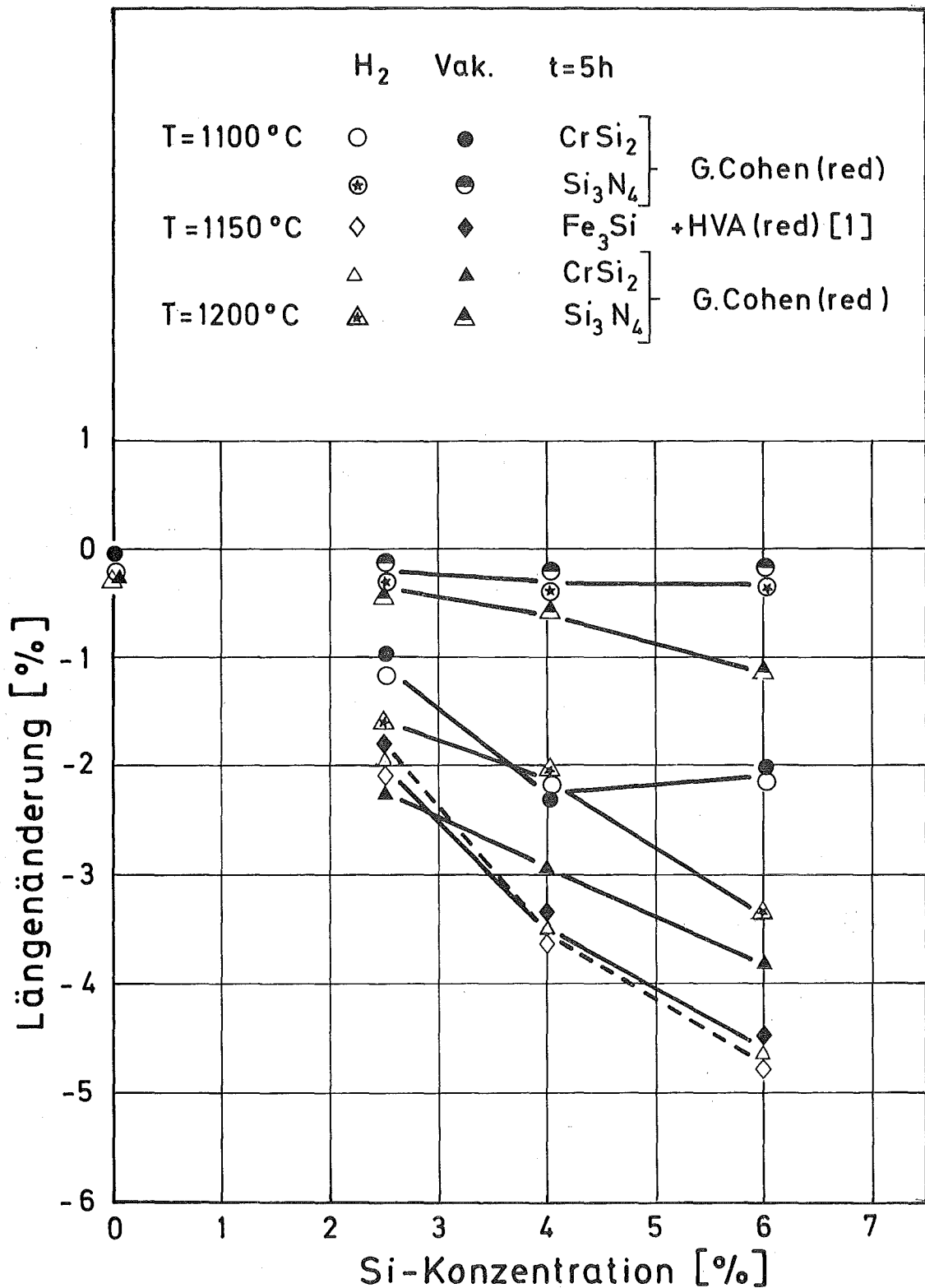


Abb. 21: Vergleich des Schwindungsverhaltens einiger siliziumhaltiger Pulvermischungen unterschiedlicher Silizium-Quellen für verschiedene Sinterbedingungen (Laboruntersuchungen, Rechteckproben, Elektrolyteisen G. Cohen (red.) und HVA (red.))

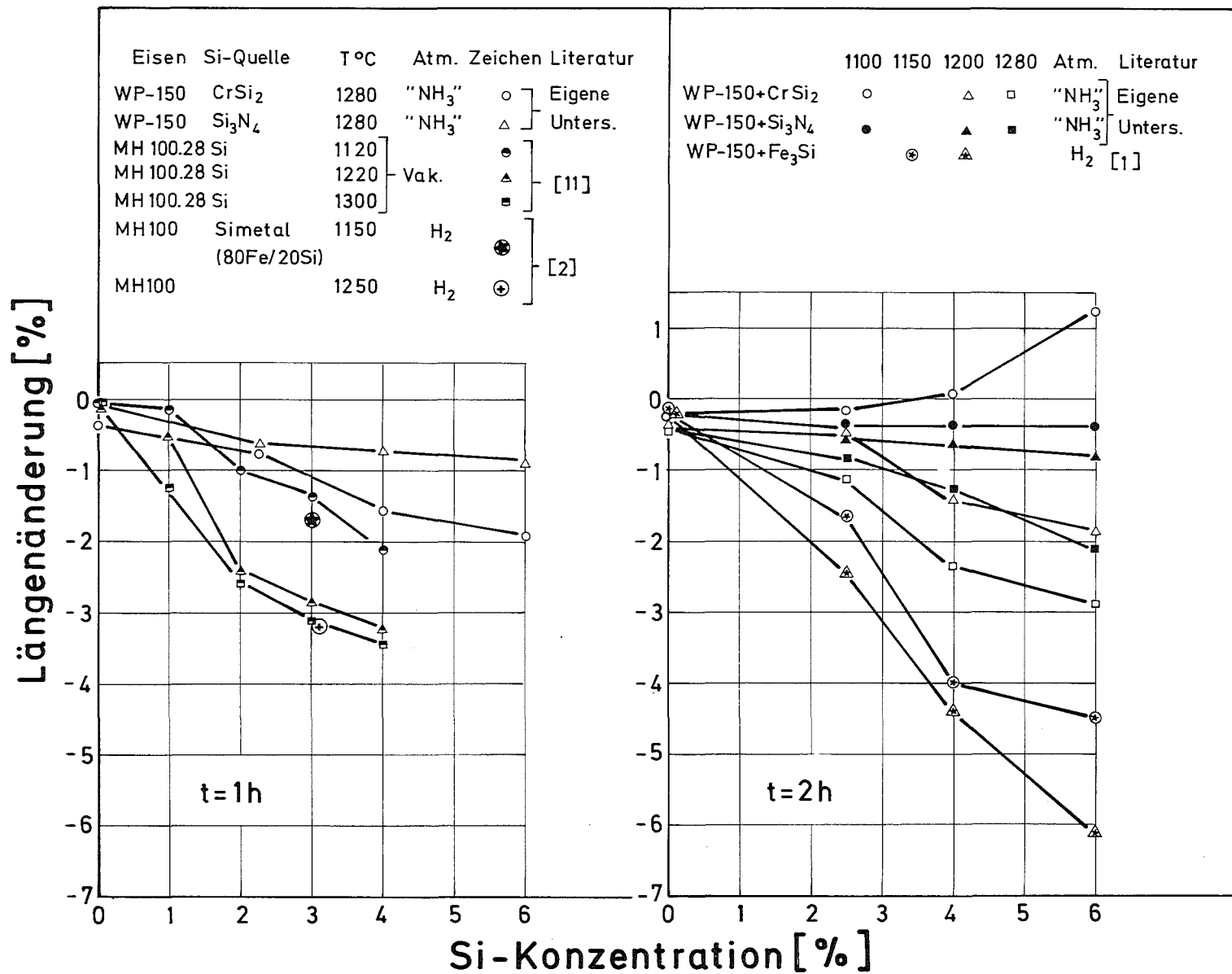


Abb. 22: Vergleich des Schwindungsverhaltens einiger siliziumhaltiger Pulvermischungen unterschiedlicher Silizium-Quellen für verschiedene Sinterbedingungen (MPA-Stäbe)

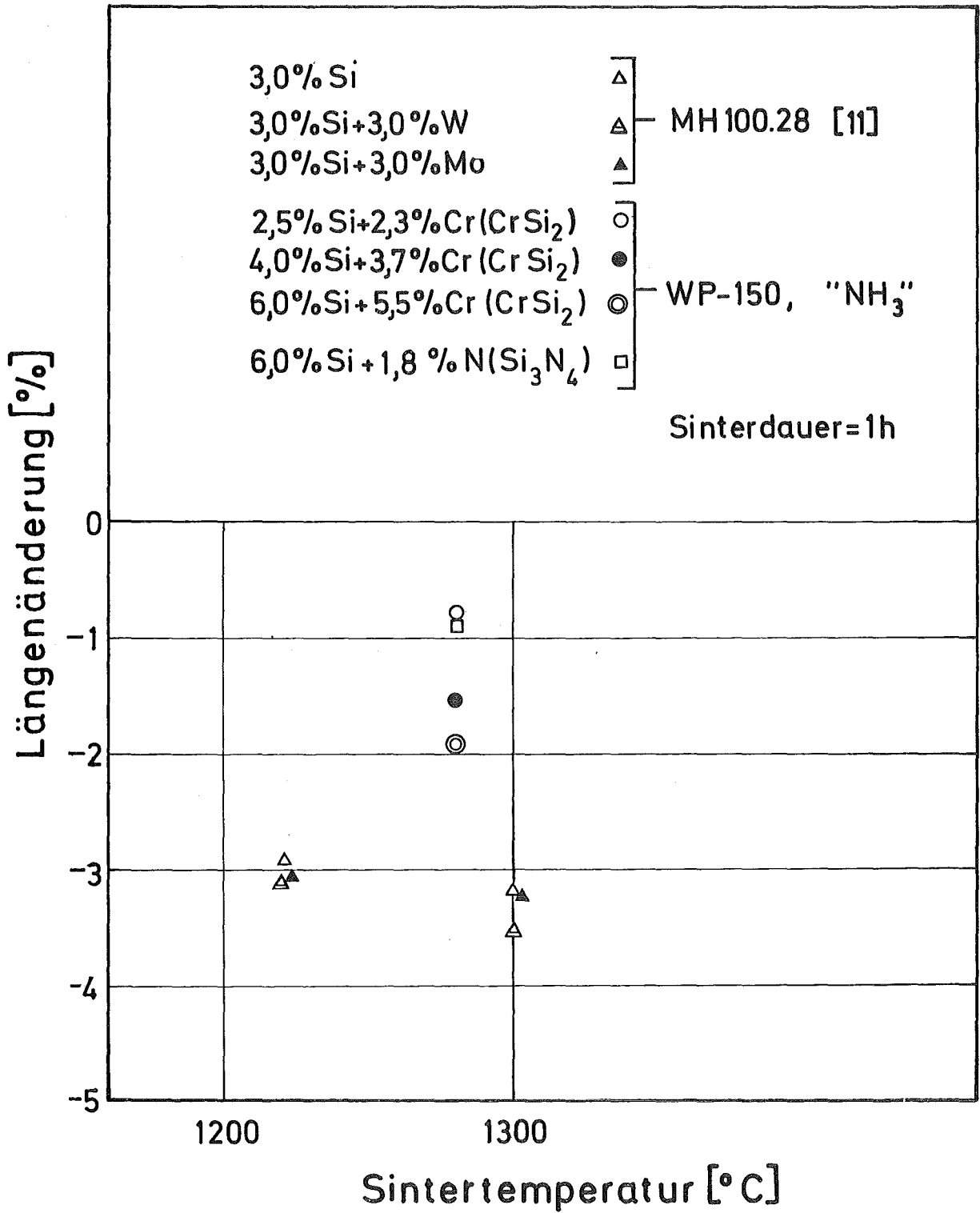


Abb. 23: Einfluß eines dritten Legierungselementes auf das Schwindungsverhalten einiger Silizium-Pulvermischungen bei verschiedenen Sintertemperaturen

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß mit bisher verwendeten Silizium-Zusätzen (zum Beispiel Fe-Si-Vorlegierungen) eine stärkere Sinterförderung, d. h. Schwindung, bei vergleichbaren Bedingungen erhalten wird. Dies jedoch erschwert gerade den praktischen Einsatz von Silizium als Legierungselement - trotz zum Teil erheblicher Verbesserung der mechanischen Eigenschaften -, so daß sich damit für die hier verwendeten Phasen echte Einsatzchancen eröffnen könnten.

5. Untersuchungen zum Stickstoff-Verlust der Nitridzusätze während des Sinterns

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist eine notwendige Bedingung für den Einsatz von intermetallischen Phasen in der Legierungstechnik deren Zersetzung und deren zumindest teilweisen Reaktion mit der Matrix, hier: Eisen. Für die Zusätze Si_3N_4 und Cr_2N bedeutet dies Entfernung von Stickstoff aus dem Nitrid, damit die festen Lösungen von Silizium bzw. Chrom mit Eisen gebildet werden können. Da vorhandene thermodynamische Daten keinen Aufschluß über die Reaktionen im System $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$ bzw. $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{N}$ und deren Beeinflussung durch verschiedene Sinterbedingungen liefern, sollten eigene Experimente mit geeigneter Parametervariation diesen Vorgang erhellen.

Die Messung dieser Stickstoff-Abgabe erfolgte durch chemische Bestimmung des nach der Glühung vorhandenen Reststickstoff-Gehaltes. Die Untersuchungen unter Laborbedingungen wurden mit zylindrischen Probenkörpern ($h \approx d = 10 \text{ mm}$, $p = 600 \text{ MN/m}^2$) auf Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.), die unter praxisnahen Bedingungen mit MPA-Stäben auf Basis WP-150 durchgeführt. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 3 Proben herangezogen, von denen nur kleine Einwaagen ($\leq 1 \text{ g}$) für die chemische Analyse

verwendet wurden. Die Kurven, deren genaue Lage durch Verwendung weiterer Proben noch verbessert werden könnte, sind der Schlüssel zum Verständnis der Ergebnisse zum Sinterverhalten, zu den mechanischen Eigenschaften sowie zum Homogenisierungsverhalten der Zusätze Si_3N_4 und Cr_2N .

5.1 System Fe + Si_3N_4

Es ist bekannt, daß Si_3N_4 oberhalb $T = 700^\circ\text{C}$ von Eisen zersetzt wird /50/. Dennoch muß hier die Wechselwirkung des Si_3N_4 mit der Atmosphäre mitentscheidend sein. In Abb. 24 ist der restliche Stickstoff-Gehalt der Pulvermischungen Elektrolyteisen G. Cohen (red.) + 6 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ bzw. WP-150 + 6 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ für verschiedene Sinterbedingungen in Abhängigkeit der Sinterdauer aufgetragen. Folgendes ist festzustellen:

Ein bedeutender Stickstoff-Anteil ist schon während der Aufheizung und den ersten 30 Minuten Sinterzeit abdissoziiert. Seine Menge ist für $T = 1000^\circ\text{C}$, 1150°C , Wasserstoff (konstanter Durchfluß $\approx 70 \text{ cm}^3/\text{min}$) und Vakuum ($\geq 10^{-4}$ Torr) ungefähr gleich groß. Hier dürfte das Si_3N_4 maßgeblich durch das Eisen zersetzt werden.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse liefert ab $t = 0,5 \text{ h}$ für Wasserstoff und Vakuum unterschiedliche Zeitabhängigkeiten. Es wurde für $T = 1000^\circ\text{C}$, Wasserstoff, und für $T = 1000^\circ\text{C}$, 1150°C , Vakuum ab $t = 0,5 \text{ h}$ kein Einfluß der Sinterzeit gefunden. Im Gegensatz dazu wird jedoch bei $T = 1150^\circ\text{C}$, Wasserstoff, ein erhöhter Stickstoff-Verlust als Funktion der Zeit beobachtet. Die Stickstoff-Abgabe ist hier also unter fließendem Wasserstoff gegenüber einem dynamischen Vakuum begünstigt.

Eine plausible Erklärung für diese Zeitunabhängigkeit (ab $t = 0,5 \text{ h}$) kann nicht gegeben werden. Die erwähnte Möglichkeit, daß das Eisen allein Si_3N_4 zersetzt, müßte

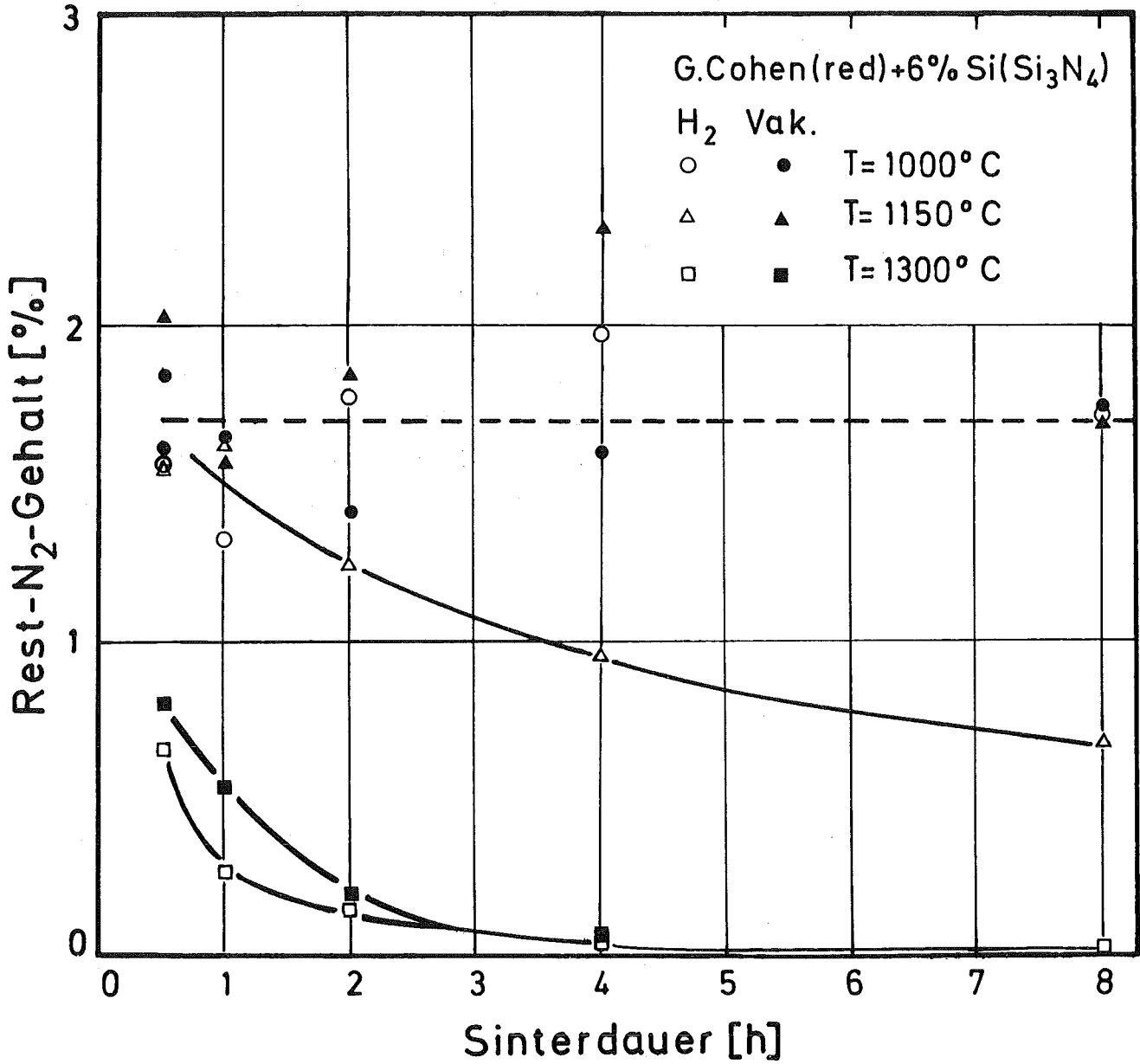


Abb. 24: Restlicher Stickstoff-Gehalt der Legierung Elektrolyteisen G. Cohen (red.) + 6 % Si(Si₃N₄) in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Sinterbedingungen; Stickstoff-Gehalt vor der Sinterung: 3,7 % (Laboruntersuchungen)

so lange zur Freisetzung von Silizium führen, bis die Löslichkeitsgrenze von Silizium in Eisen bei der jeweiligen Temperatur erreicht ist. Dann aber müßte bei den vorliegenden Verhältnissen der gesamte Stickstoff abgegeben werden. Es scheint daher die Vermutung naheliegend, daß im untersuchten Zeitbereich eine Reaktionshemmung vorliegt.

Um den Stickstoff-Gehalt im System $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$ unter Laborbedingungen auf nahezu Null zu reduzieren, benötigt man eine Temperatur von ungefähr $T = 1300^\circ\text{C}$ und eine Zeit von $t = 4$ h sowohl bei Wasserstoff- als auch bei Vakuum-Sinterung. Zwar liegen die Reststickstoff-Gehalte unter Vakuum immer noch etwas oberhalb denen von Wasserstoff selbst nach $t = 5$ h (Wasserstoff: $\text{N}_2 \approx 80$ ppm; Vakuum: $\text{N}_2 \approx 150$ ppm), jedoch sind die Unterschiede gegenüber $T = 1150^\circ\text{C}$ wesentlich geringer geworden.

Eine entsprechende - nur langsamere - Stickstoff-Abgabe erhält man mit $\text{WP-150} + 6\% \text{ Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ bei $T = 1280^\circ\text{C}$ unter praxisnahen Bedingungen als Funktion der Sinterdauer (Abb. 25). Dies mag zwar mit der etwas niedrigeren Sintertemperatur gegenüber $T = 1300^\circ\text{C}$ zusammenhängen, hauptsächlich aber durch die hier verwendeten Sinteratmosphären bestimmt sein. Ferner dürften noch zusätzliche Einflüsse wie anderes Eisenpulver, schlechtere Temperaturkonstanz im Ofen usw. eine Rolle spielen. Bemerkenswert ist ebenfalls die Tendenz erhöhter Stickstoff-Abgabe unter gespaltenem Ammoniak gegenüber handelsüblichem Wasserstoff. Das erhöhte Sauerstoff-Potential des Wasserstoffs dürfte hier eine vermehrte SiO_2 -Bildung an den Si_3N_4 -Teilchen bewirken gegenüber gespaltenem Ammoniak und somit die Stickstoff-Abdissoziation negativ beeinflussen. Dies steht im Einklang mit den metallografischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.2.2).

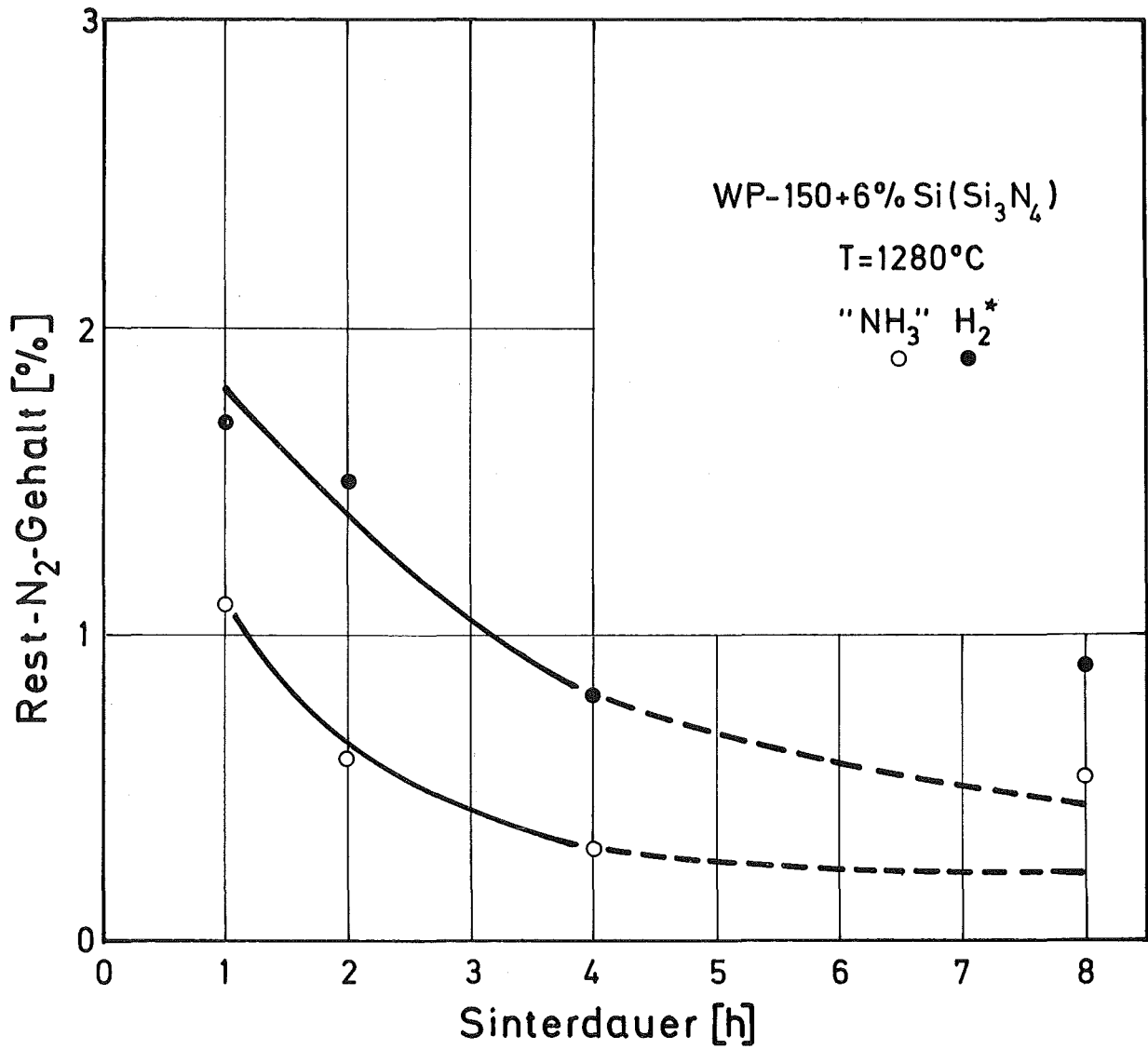


Abb. 25: Restlicher Stickstoff-Gehalt der Legierung WP-150 + 6 % Si(Si₃N₄) in Abhängigkeit der Sinterzeit; Stickstoff-Gehalt vor der Sinterung: 3,7 % (praxisnahe Untersuchungen)

5.2 System Fe + Cr₂N

Abb. 26 zeigt den zeitlichen Verlauf des restlichen Stickstoff-Gehaltes im System Elektrolyteisen G. Cohen (red.) + 14 % Cr(Cr₂N) für verschiedene Sinterbedingungen nach den Laboruntersuchungen. Es ergeben sich gegenüber dem System Fe + Si₃N₄ folgende Unterschiede:

Die Abdissoziation des Stickstoffs beginnt hier schon bei niederen Temperaturen und verläuft schneller.

Es ist nur ein geringer Atmosphäreneinfluß vorhanden. Jedoch wird eine leicht verbesserte Stickstoff-Abgabe unter Vakuum gefunden.

Erwartungsgemäß liegen unter praxisnahen Bedingungen ähnliche Verhältnisse vor. Die Ergebnisse sind auf Grund der Kleinheit ihrer Werte nicht in Abb. 26 eingetragen, sondern in Tabelle 5 zusammengefaßt und mit entsprechenden Laborversuchen verglichen.

Zeit /h/	G. Cohen (red.) + 14 % Cr(Cr ₂ N)		WP-150 + 14 % Cr(Cr ₂ N)	
	T = 1300°C		T = 1280°C	
	H ₂ /%/		H ₂ ^X /%/	"NH ₃ " /%/
1	< 0,01		0,05	0,08
2	< 0,01		0,02	0,13
4	< 0,01		0,03	0,07
8	< 0,01		0,03	0,06

Tabelle 5: Restlicher Stickstoff-Gehalt der Legierung 14 % Cr(Cr₂N) als Funktion der Sinterdauer für verschiedene Sinterbedingungen. Stickstoff-Gehalt vor der Sinterung: 1,63 %.

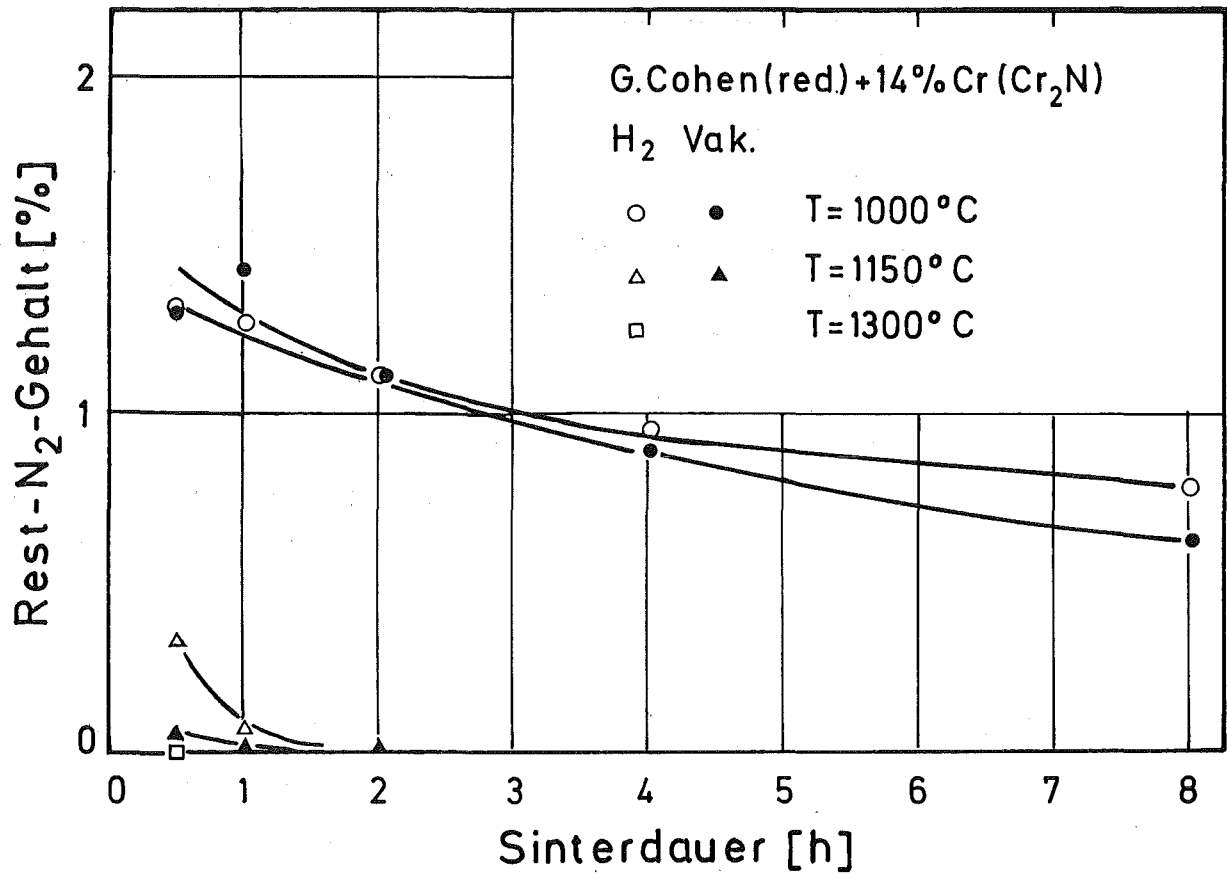


Abb. 26: Restlicher Stickstoff-Gehalt der Legierung Elektrolyt-eisen G. Cohen (red.) + 14 % Cr(Cr₂N) in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Sinterbedingungen; Stickstoff-Gehalt vor der Sinterung: 1,63 % (Laboruntersuchungen)

Die Werte sind nahezu unabhängig von der Sinterdauer und höher als die Laborergebnisse, was wieder auf die veränderten Sinterbedingungen zurückzuführen ist. Im Hinblick auf Kapitel 6, in dem die mechanischen Eigenschaften beschrieben werden, muß besonders auf die ungefähr verdoppelten Rest-Stickstoff-Anteile unter gespaltener Ammoniak- gegenüber handelsüblicher Wasserstoff-Sinterung hingewiesen werden. Dies ist auf den höheren Stickstoff-Partialdruck des gespaltenen Ammoniaks gegenüber dem handelsüblichen Wasserstoff zurückzuführen.

5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Stickstoff-Abgabe im System $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$ unterscheidet sich gegenüber $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{N}$ bezüglich Zeit-, Temperatur- und Atmosphärenabhängigkeit, wobei eine langsamere Stickstoff-Abdissoziation unter praxisnahen Bedingungen beiden Systemen gemeinsam ist.

Eine wesentliche Rolle ist bei sonst gleichen Verhältnissen der verwendeten Sinteratmosphäre zuzuschreiben.

Generell aber dissoziiert der Stickstoff bei $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{N}$ schon bei niederen Temperaturen und verstärkter als bei $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$. Dadurch wird die ausgeprägte Zeitabhängigkeit des Sinterverhaltens sowie der mechanischen Eigenschaften besonders mit Si_3N_4 -Zusatz verständlich.

Ferner dürfte die Stickstoff-Abgabe im System $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{N}$ nicht durch eine eventuelle Schichtbildung behindert werden, die auf eine Reaktion des Sauerstoff-Anteiles der Atmosphäre mit Cr_2N beruhen würde, wie es im Falle des Systems $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ist.

6. Mechanische Eigenschaften der Sinterkörper

Die untersuchten mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Rockwellhärte wurden ausschließlich an unter praxisnahen Bedingungen hergestellten Proben - also auf Basis WP-150 - gewonnen. Es wird der Einfluß von Sinter-temperatur, Sinterzeit und Sinteratmosphäre behandelt, wobei das Hauptgewicht auf die Zugfestigkeit gelegt wird. Ferner folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und deren Vergleich mit Literaturdaten.

Bei den Diagrammen in Kapitel 6.1 und 6.2, die stets für eine konstante Sinterdauer ($t = 2 \text{ h}$) bzw. konstante Sinter-temperatur ($T = 1280^\circ\text{C}$) gelten, muß darauf geachtet werden, daß für jede Legierungskonzentration die Dichten unterschiedlich sind (Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$). Somit ist es zum Beispiel möglich, bei derselben Sinterbedingung eine höhere Festigkeit bei unlegiertem WP-150 als bei einer Legierung zu erhalten.

6.1 Einfluß der Sinter-temperatur auf die mechanischen Eigenschaften

Die Abb. 27 bzw. 28 zeigen den Einfluß der Sinter-temperatur unter gespaltenem Ammoniak bzw. handelsüblichem Wasserstoff auf die Zugfestigkeit der drei Legierungsklassen. Allen Legierungen gemeinsam ist, daß die größten Festigkeiten erst bei $T = 1280^\circ\text{C}$ erzielt werden.

Eine deutliche Abhängigkeit mit CrSi_2 -Zusatz findet man erst bei höheren Sinter-temperaturen. Während sich die Legierungsanteile hier untereinander ähnlich verhalten, ist mit Si_3N_4 kein Einfluß der Silizium-Konzentration feststellbar. Beachtenswert ist die große Festigkeitszunahme der Zusammensetzung 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ oberhalb $T = 1200^\circ\text{C}$, was schon auf ihre herausragende Stellung hindeutet.

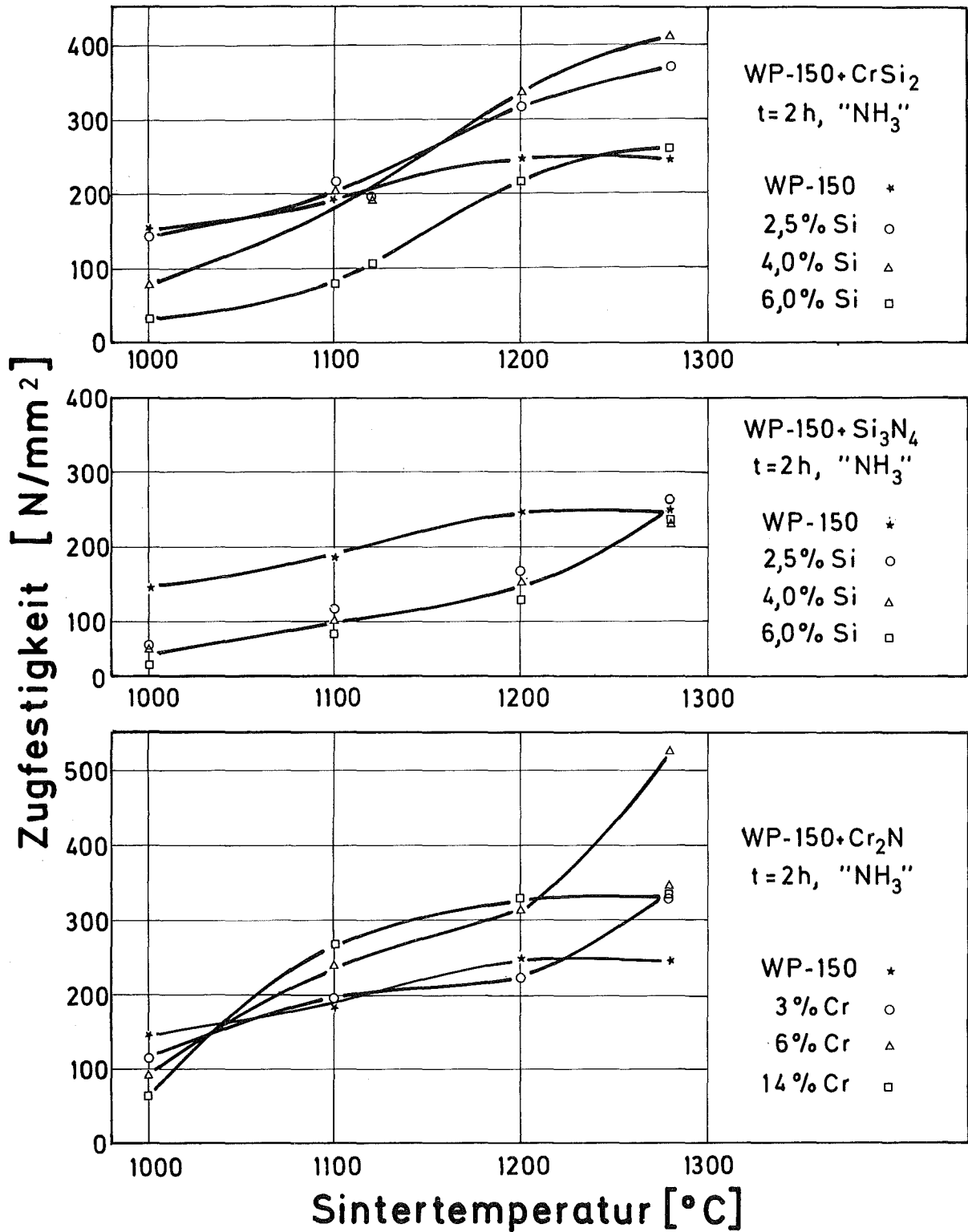


Abb. 27: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur

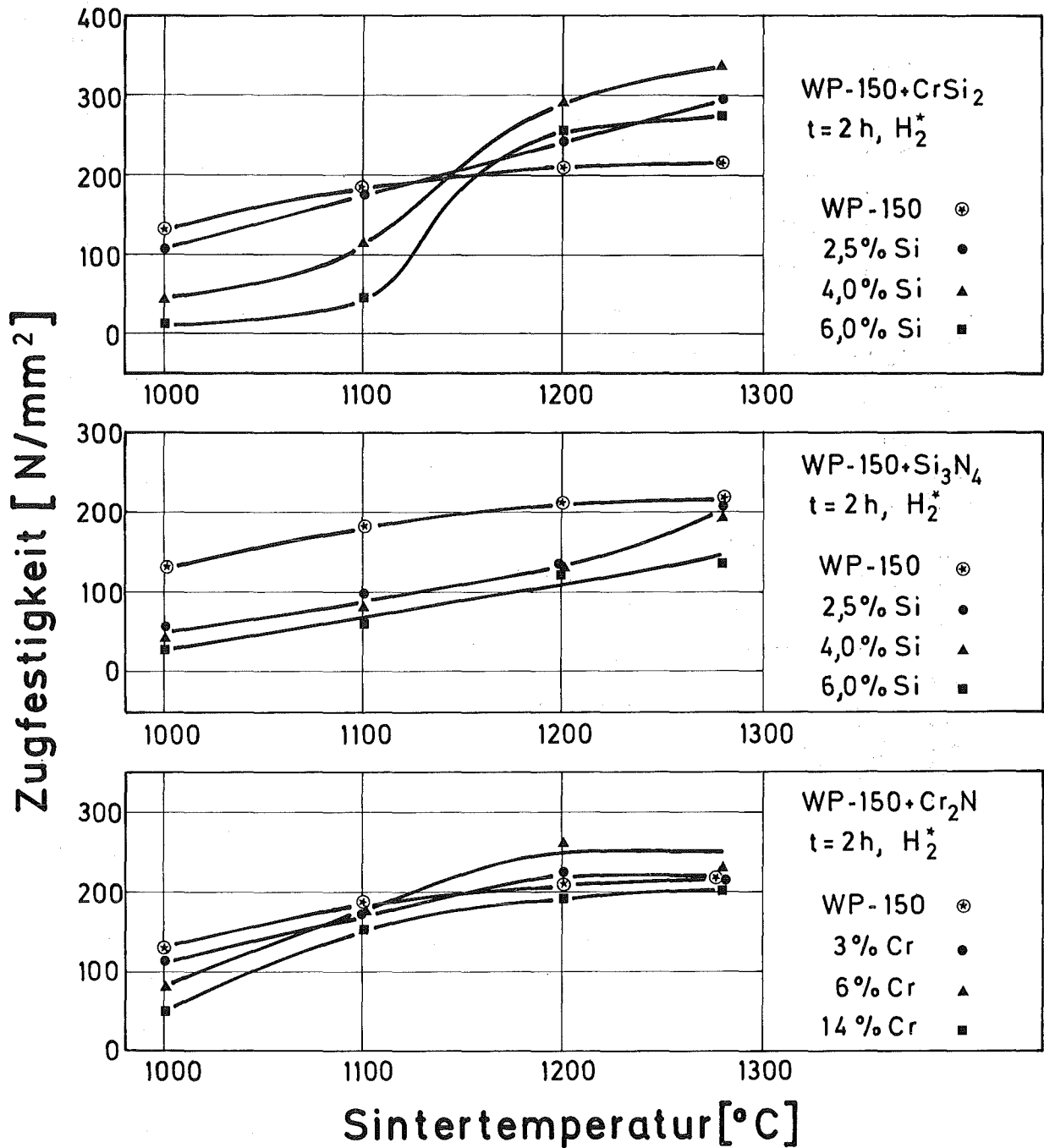


Abb. 28: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur

Der Atmosphäreneinfluß ist mit den Zusätzen CrSi_2 und Si_3N_4 wenig ausgeprägt. Die etwas geringeren Festigkeiten unter handelsüblichem Wasserstoff sind entsprechend wie beim Sinterverhalten auf erhöhte Sauerstoff-Zufuhr zurückzuführen. Eine ausgeprägte Atmosphärenabhängigkeit aber ergibt sich mit Cr_2N , wo gegenüber handelsüblichem Wasserstoff die Werte unter gespaltenem Ammoniak verdoppelt werden können. Dies liegt an den Cr_2N -Ausscheidungen, die bei gespaltenem Ammoniak-Sinterung begünstigt werden (siehe Abb. 20).

Der Einfluß der Sintertemperatur auf die Bruchdehnung ist in Abb. 29 jeweils nur für die kleinsten Legierungskonzentrationen dargestellt, weil bei den größeren keine oder nur eine sehr geringe Abhängigkeit festzustellen ist. Ferner sind in dieser Abb. 29 einige inkonsistente Meßpunkte mit einem Fragezeichen versehen. Die Abweichungen dürften auf die praxisnahen Versuchsbedingungen und den daraus resultierenden schwer definierbaren Einflüssen zurückzuführen sein.

Die starke Zunahme der Bruchdehnung von 2,5 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$ oberhalb $T = 1100^\circ\text{C}$ unter gespaltenem Ammoniak wird bei höheren Temperaturen nicht mehr gesteigert. Bei 2,5 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ wird analog der Zugfestigkeit erst ab $T = 1200^\circ\text{C}$ eine überproportionale Dehnungszunahme beobachtet. Dagegen bleibt bei 3 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ die Bruchdehnung ab $T = 1100^\circ\text{C}$ konstant.

Abgesehen von 2,5 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$ ergeben sich für die Bruchdehnungen der beiden anderen Systeme ähnliche Kurvenverläufe bei handelsüblichem Wasserstoff und gespaltenem Ammoniak. Jedoch werden bei 3 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$, handelsüblicher Wasserstoff, höhere Werte wegen verminderter Cr_2N -Ausscheidungen erhalten.

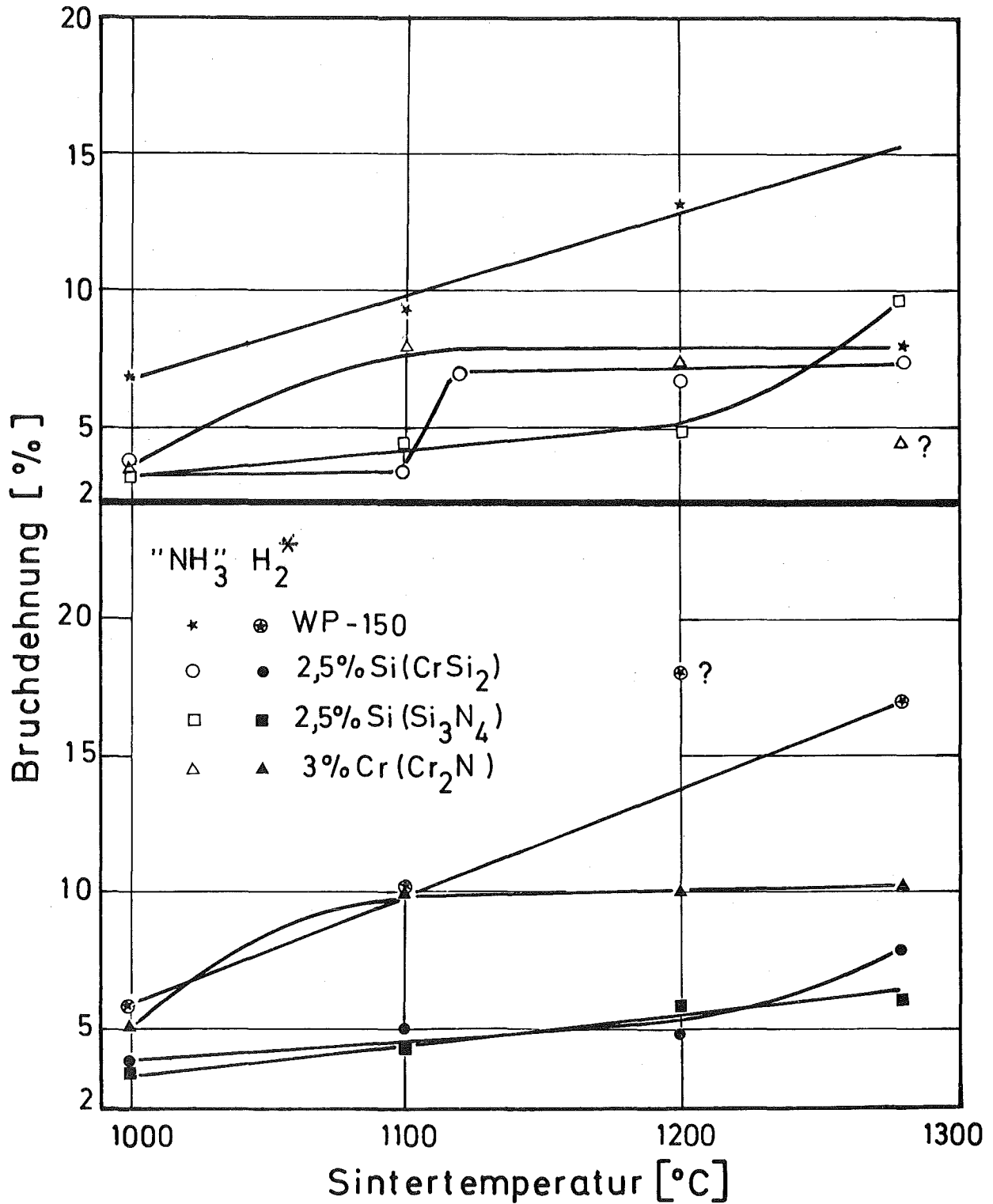


Abb. 29: Bruchdehnung einiger Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Vergleich: gespaltenen Ammoniak - handelsüblicher Wasserstoff)

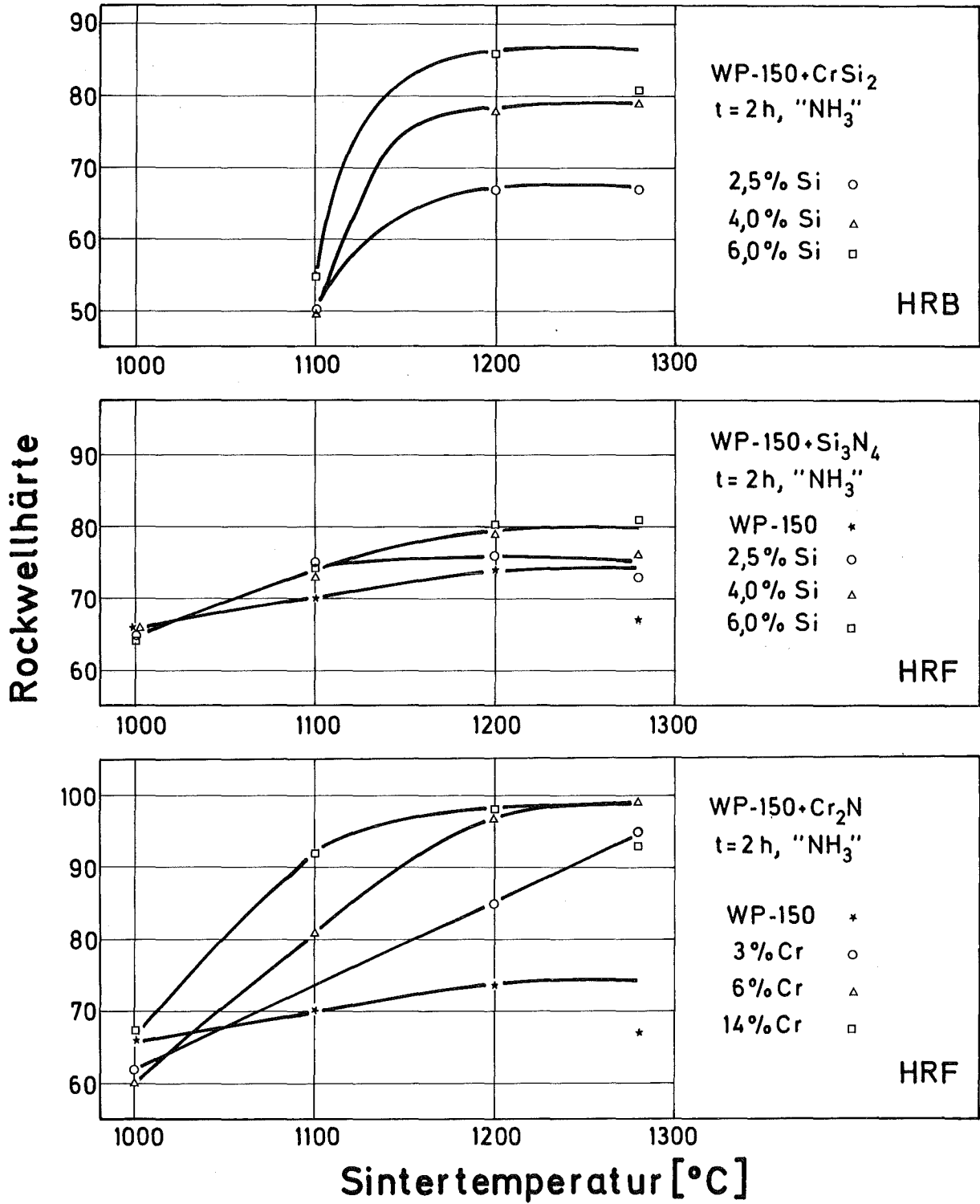


Abb. 30: Rockwellhärte der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur

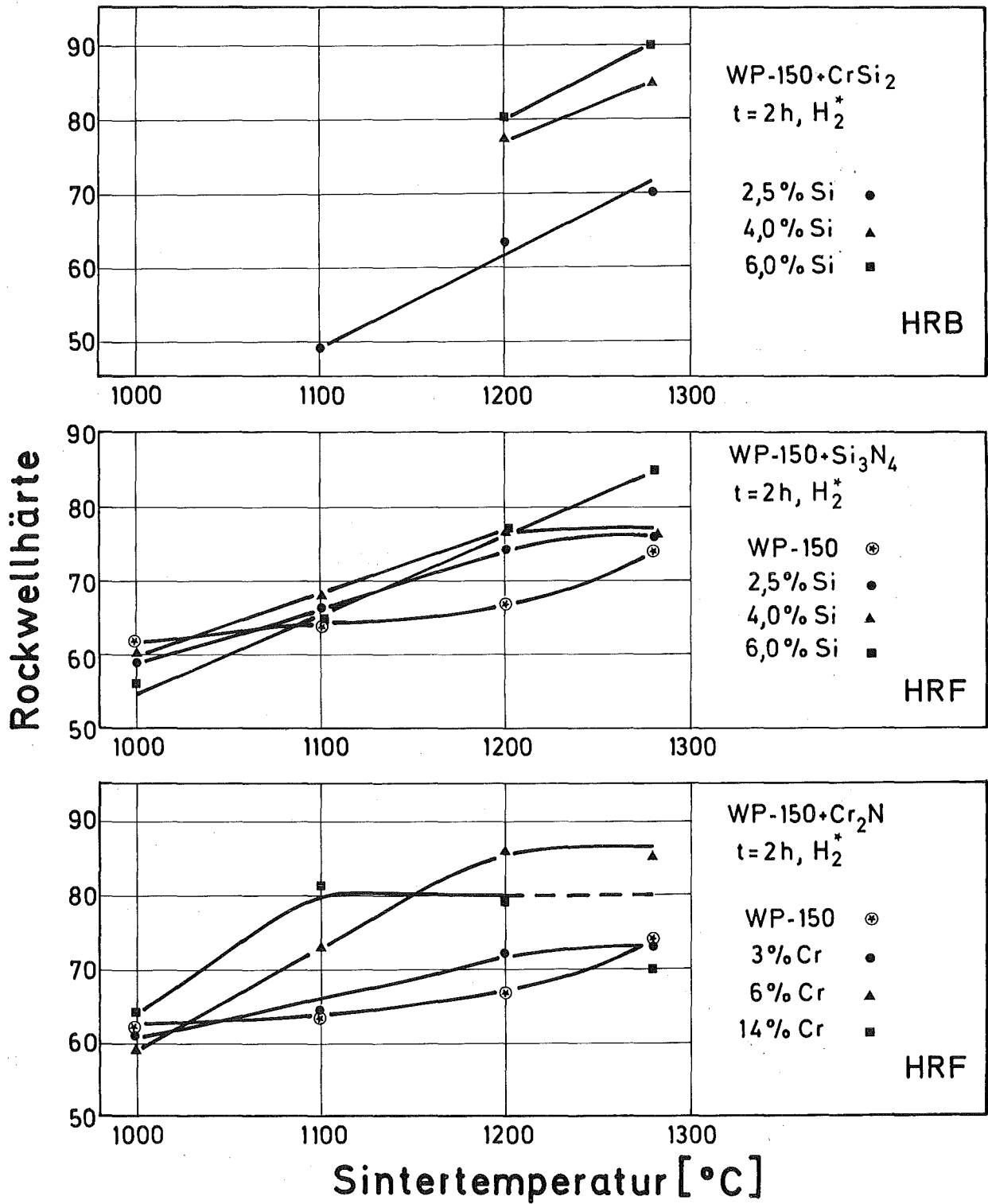


Abb. 31: Rockwellhärte der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sintertemperatur

Der Vollständigkeit halber wurde auch die Härte als technisch wichtige Größe (zum Beispiel für die Kalibrierbarkeit von Sinterfertigteilen) gemessen, obwohl ihre wissenschaftliche Bedeutung nur gering ist. In den Abb. 30 bzw. 31 sind die Rockwellhärten als Funktion der Sintertemperatur für gespaltenen Ammoniak bzw. handelsüblichen Wasserstoff aufgeführt.

Erwartungsgemäß werden hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Zugfestigkeit gefunden, so daß sich eine genauere Besprechung erübrigt. Es sei lediglich darauf hingewiesen, daß wegen unterschiedlicher Härte bei den Legierungen mit CrSi_2 auf HRB übergegangen werden mußte im Gegensatz zu denen mit den Nitridzusätzen (HRF). Deshalb sind nur die Legierungen mit Si_3N_4 und Cr_2N direkt miteinander vergleichbar.

6.2 Einfluß der Sinterdauer auf die mechanischen Eigenschaften

Die Abb. 32 bis 37 zeigen die untersuchten mechanischen Eigenschaften der Legierungen mit CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N unter gespaltenem Ammoniak bzw. handelsüblichem Wasserstoff für $T = 1280^\circ\text{C}$ als Funktion der Sinterdauer.

Der Einfluß der Sinterzeit auf die Zugfestigkeit (Abb. 32, 33) ist relativ klein für die Legierungen 2,5 % und 4 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$. Dieser Vorteil ist der hauptsächlichlichen Sinterung im α -Gebiet (nach hinreichender Homogenisierung) zuzuschreiben. Analoges dürfte auch für 6 % $\text{Si}(\text{CrSi}_2)$ gelten trotz auftretender größerer Streubreiten ($\pm 50 \text{ N/mm}^2$).

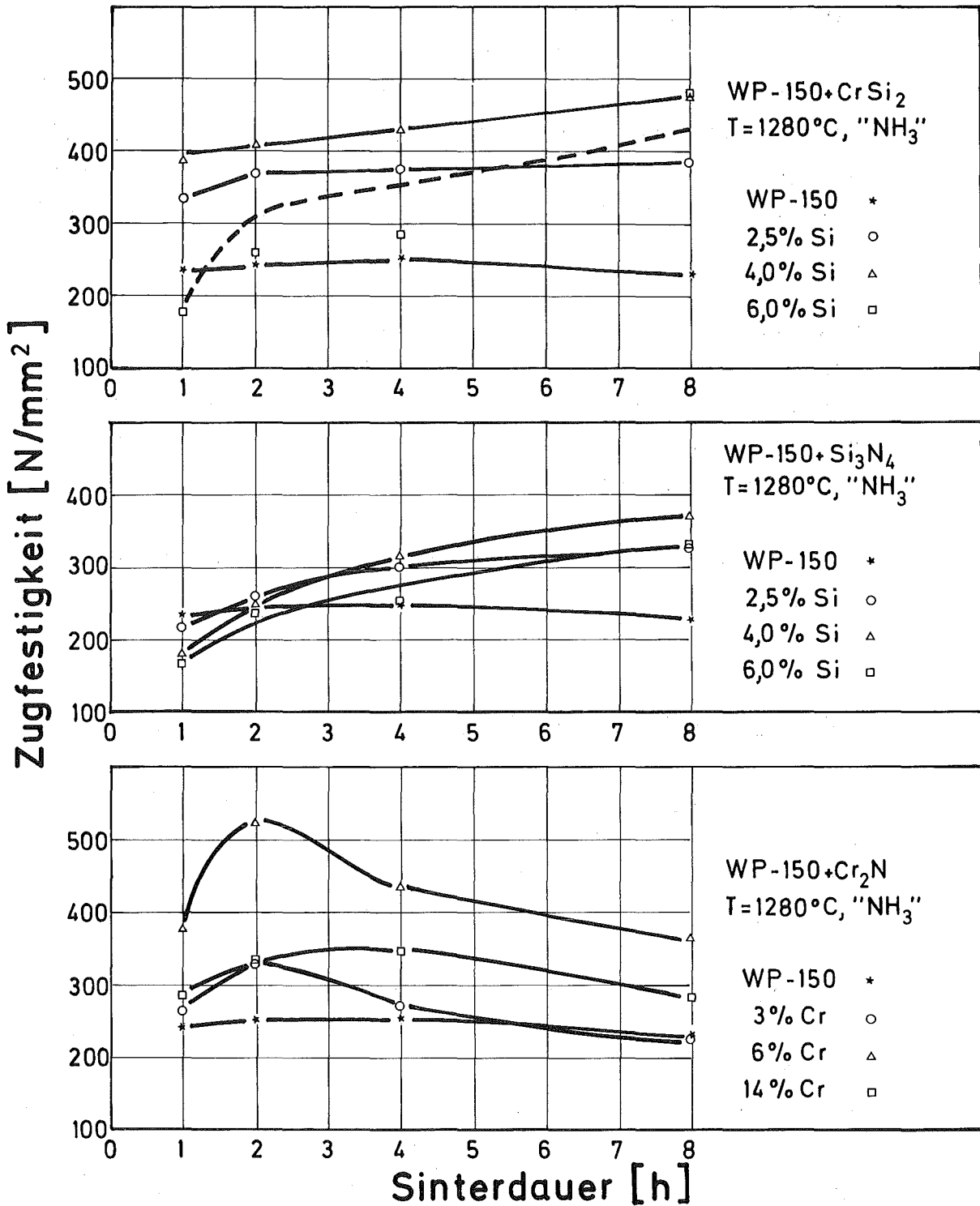


Abb. 32: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer

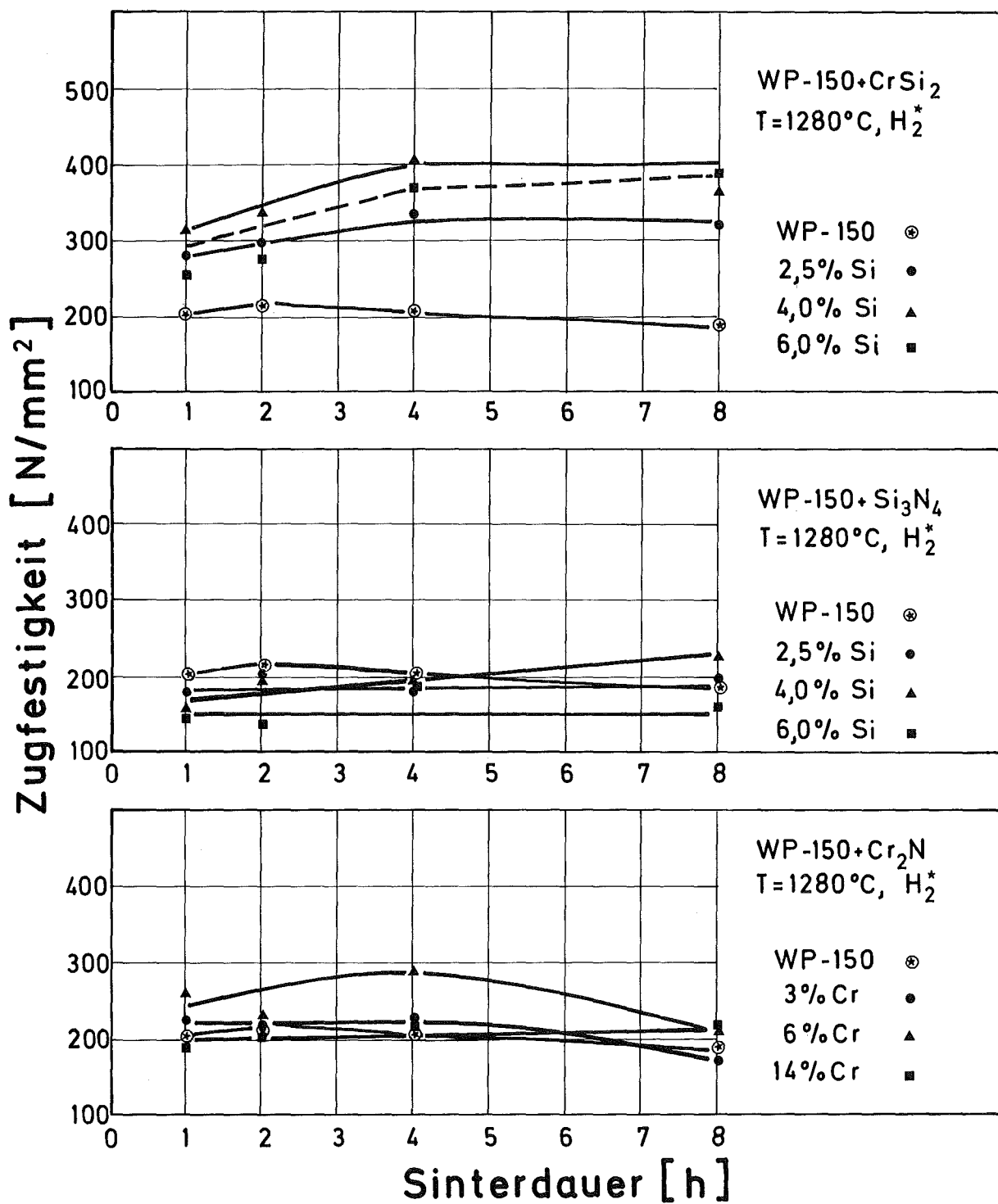


Abb. 33: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer

Dagegen findet man mit Zusatz Si_3N_4 eine stärkere Festigkeitszunahme unter gespaltenem Ammoniak in Abhängigkeit der Zeit wegen der relativ langsamen Stickstoff-Abgabe. Im Gegensatz zu dem CrSi_2 -Zusatz ist der Atmosphären-einfluß mit den Nitridzusätzen deutlicher ausgeprägt. Zum Beispiel ist nach $t = 8 \text{ h}$ die Zugfestigkeit der Legierung $6 \% \text{ Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$, handelsüblicher Wasserstoff, merklich geringer als unter gespaltenem Ammoniak, trotz ungefähr gleichen Rest-Stickstoff-Gehalten. Dies ist wiederum der zeitabhängigen Oxidation unter handelsüblichem Wasserstoff zuzuschreiben, wie aus folgendem ersichtlich ist:

Legierung $6 \% \text{ Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$, gesintert bei $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ h}$ in gespaltenem Ammoniak, Probe 34:

$$\sigma_b = 286 \text{ N/mm}^2$$

$$\text{O} = 0,55 \% ; \quad \text{N} = 0,35 \%$$

in handelsüblichem Wasserstoff, Probe 72:

$$\sigma_b = 137 \text{ N/mm}^2$$

$$\text{O} = 0,91 \% ; \quad \text{N} = 0,36 \%$$

Mit Zusatz Cr_2N tritt insbesondere bei der Zusammensetzung $6 \% \text{ Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ in gespaltenem Ammoniak eine deutliche Zeitabhängigkeit auf (Abb. 32). Die Werte durchlaufen hier ein ausgeprägtes Maximum. Die Festigkeitsabnahme - auch in handelsüblichem Wasserstoff nach $t = 4 \text{ h}$ - kann im wesentlichen wieder auf eine verringerte Anzahl von Cr_2N -Ausscheidungen zurückgeführt werden. Es scheint also ein optimaler restlicher Stickstoff-Gehalt zu existieren, der durch geeignete Sinterbedingungen eingestellt werden kann. Dieser Stickstoff tritt - wie schon erwähnt - in Form von lamellaren Nitridausscheidungen auf. Ferner dürfte noch zusätzlich die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Rolle spielen.

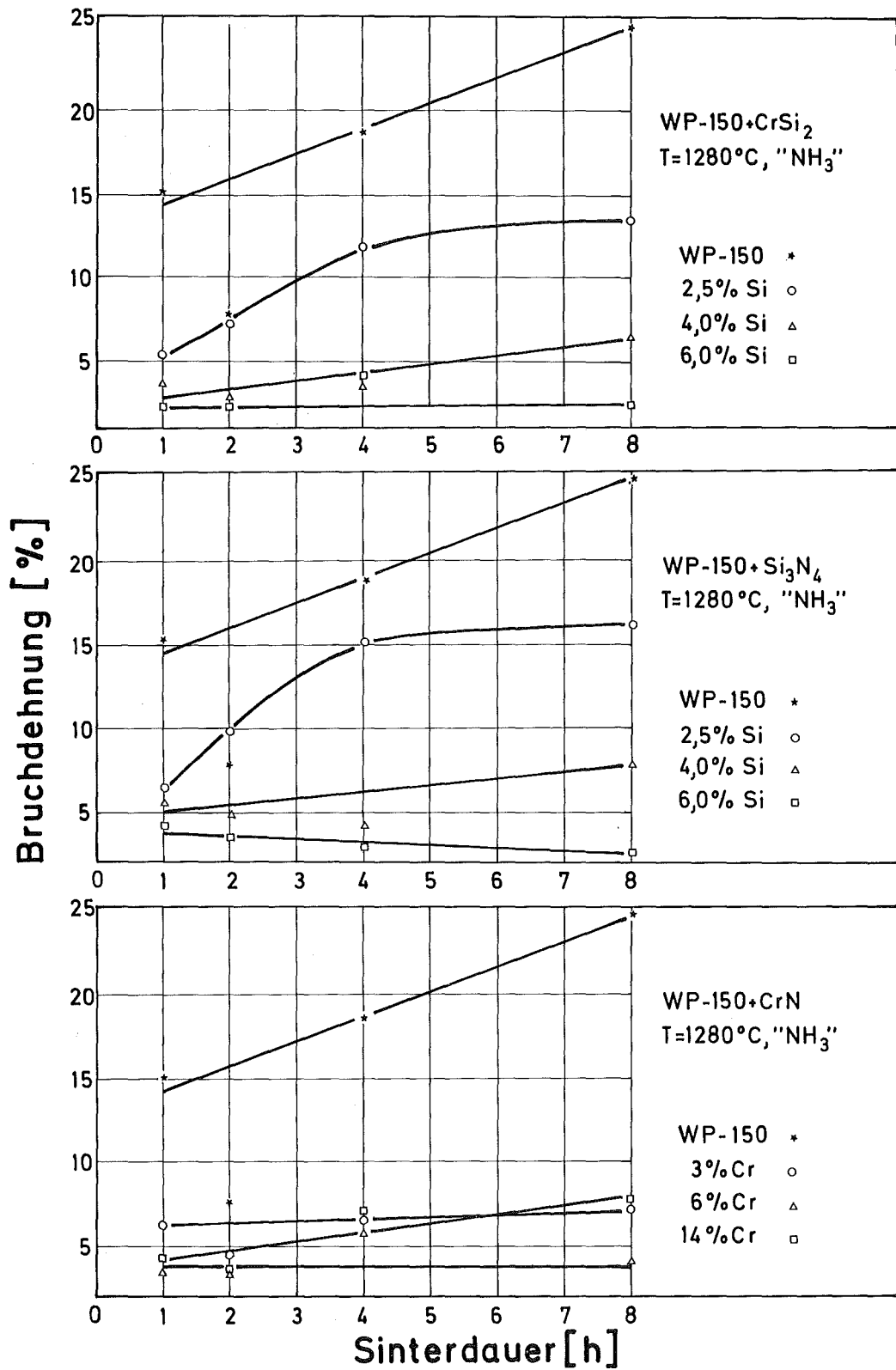


Abb. 34: Bruchdehnung einiger Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer

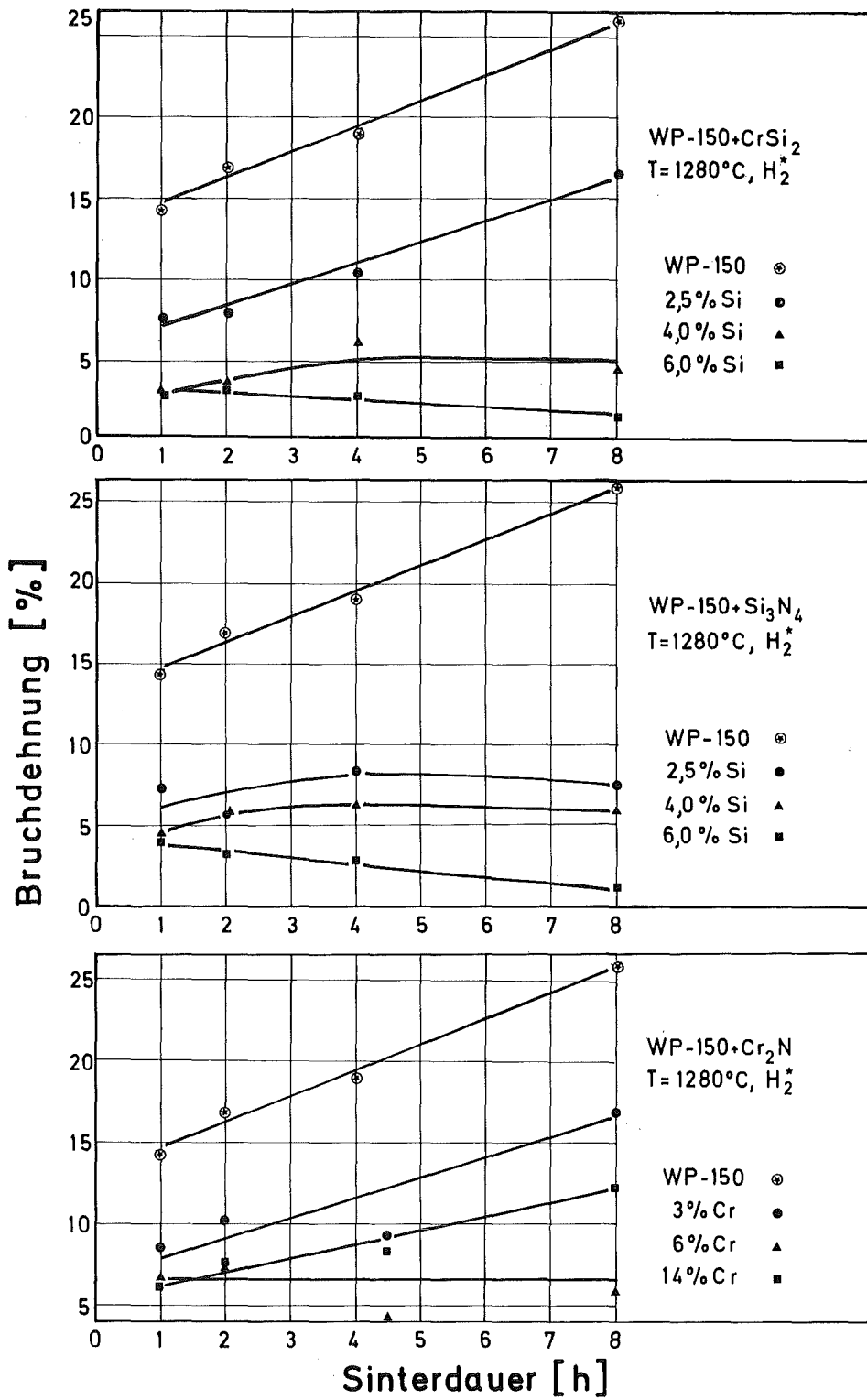


Abb. 35: Bruchdehnung einiger Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer

Die Werte für die Bruchdehnung sind in den Abb. 34 und 35 dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt sie im allgemeinen mit der Zeit zu. Jedoch findet man unter gespaltenem Ammoniak bei den Legierungen 6 % Si(CrSi₂) eine konstante, bei 6 % Si(Si₃N₄) sogar eine leicht fallende Tendenz. Da dieser Effekt unter handelsüblicher Wasserstoff-Sinterung noch verstärkt wird (Abb. 35), dürfte er auf eine verstärkte Oxidbildung zurückzuführen sein.

Ähnliches - nur umgekehrt - gilt auch für die Legierungen mit Cr₂N. Hier werden mit handelsüblichem Wasserstoff wesentlich höhere Bruchdehnungen beobachtet wegen der geringeren Anzahl von Nitridausscheidungen.

Analoges gilt ebenfalls für die Rockwellhärte (Abb. 36 und 37). Unter handelsüblichem Wasserstoff werden bei den siliziumhaltigen Legierungen infolge verstärkter Oxidbildung höhere Härten nach t = 8 h Sinterzeit erhalten als unter gespaltenem Ammoniak. Mit Cr₂N jedoch liegen die Werte generell unter denen von gespaltenem Ammoniak wegen verringerten Nitridausscheidungen.

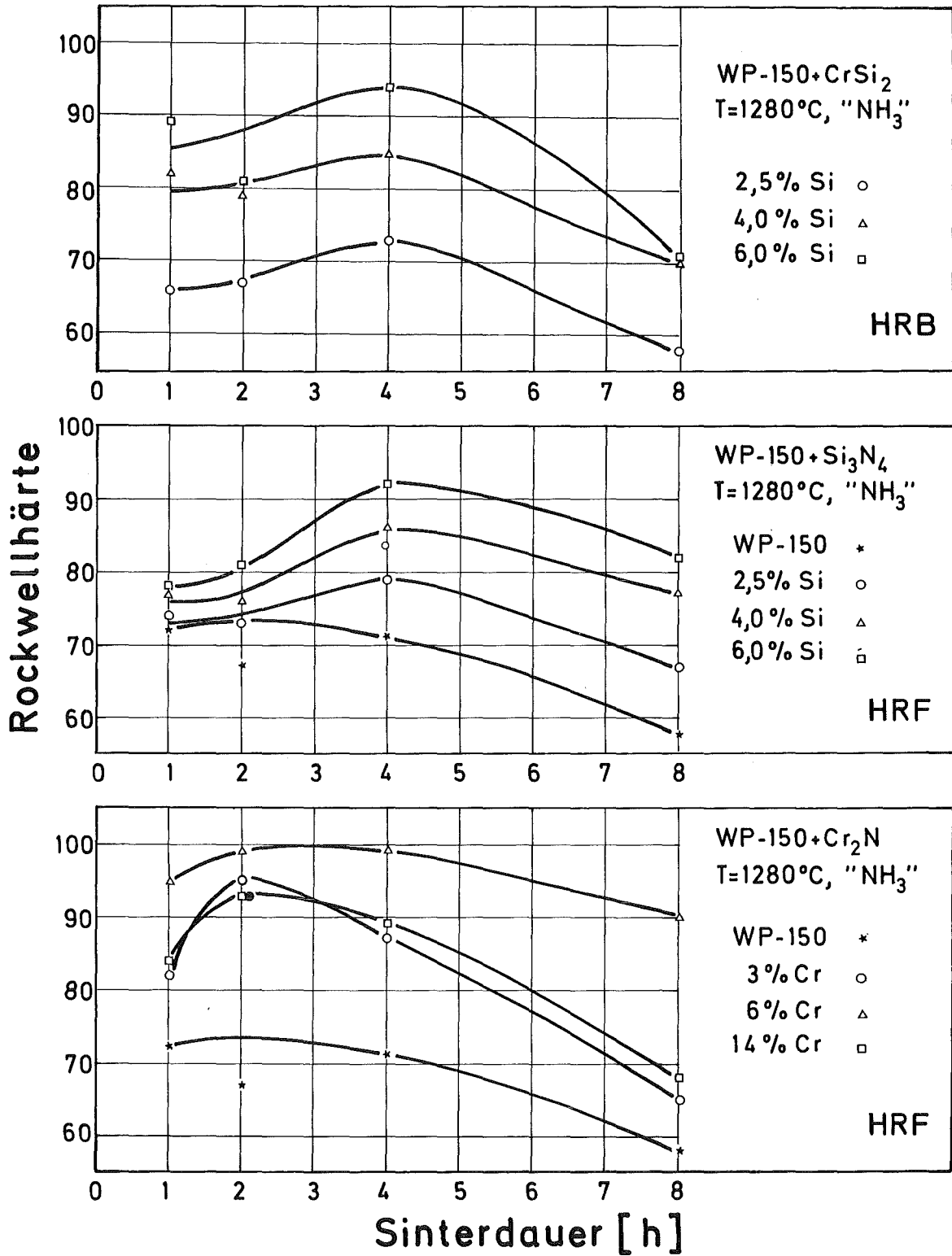


Abb. 36: Rockwellhärte der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer

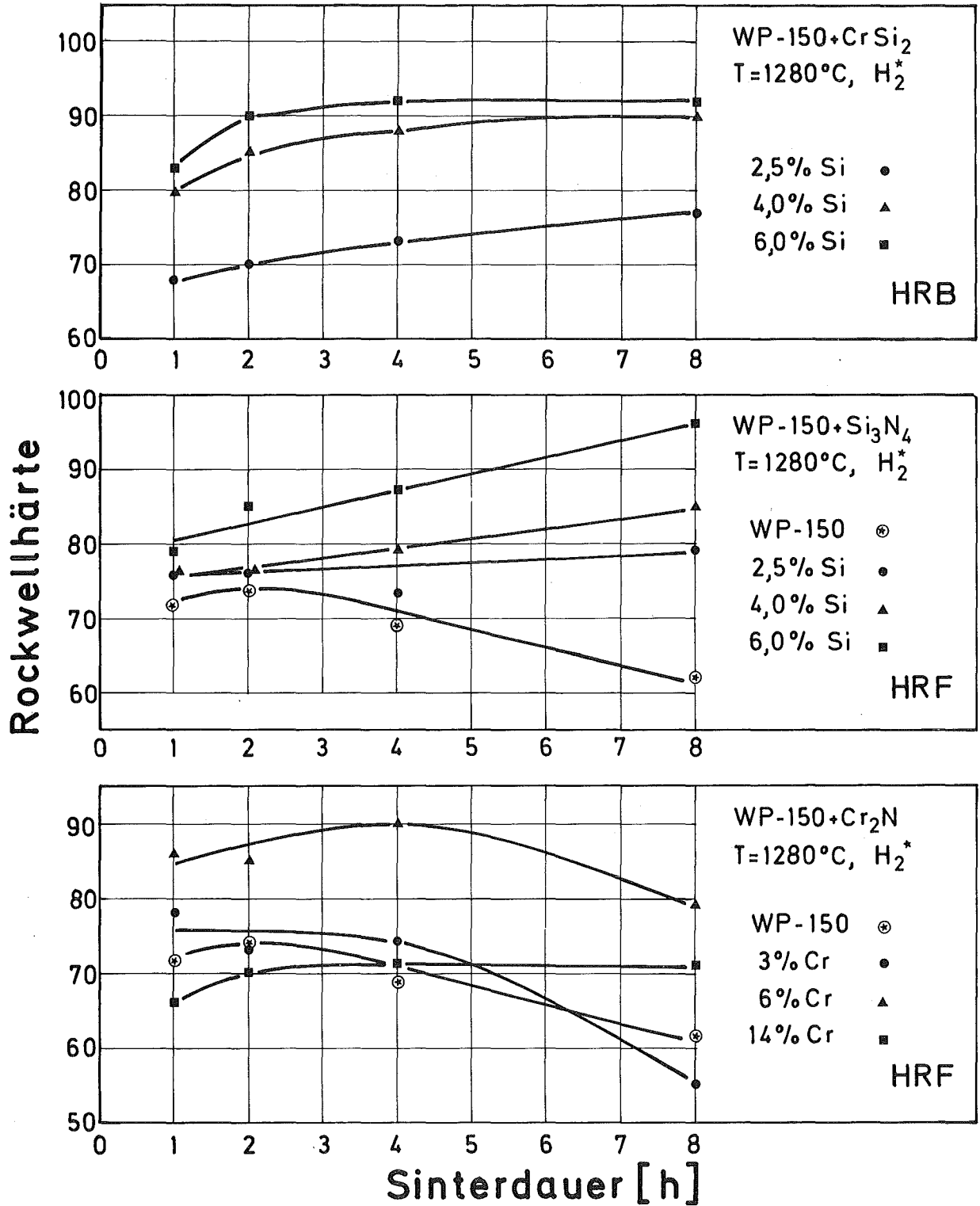


Abb. 37: Rockwellhärte der Legierungen mit WP-150 in Abhängigkeit der Sinterdauer

Legierung	T = 1000°C, 2 h = t				T = 1100°C, 2 h = t				T = 1200°C, 2 h = t			
	ρ /g/cm ³ /	σ_h /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B
WP-150	7,01	148	6,9	66	7,04	188	9,3	70	7,07	245	13,0	74
CrSi ₂												
2,5 % Si	6,64	139	3,8	44(B)	6,77	213	3,4	50(B)	6,90	314	6,7	67(B)
4 % Si	6,07	76	2,7	-	6,52	199	2,2	50(B)	6,86	335	4,0	78(B)
6 % Si	5,38	31	3,6	-	5,87	78	2,5	55(B)	6,65	215	2,3	86(B)
Si ₃ N ₄												
2,5 % Si	6,43	70	3,2	65	6,44	114	4,3	75	6,44	165	4,8	76
4 % Si	5,97	66	3,4	66	6,00	103	2,8	73	6,03	153	5,0	79
6 % Si	5,66	42	2,3	64	5,67	85	3,4	74	5,76	129	4,2	80
Cr ₂ N												
3 % Cr	6,95	116	3,6	62	6,95	196	8,3	-	6,92	222	7,4	85
6 % Cr	6,84	93	3,8	60	6,77	240	4,5	81	6,74	312	4,4	97
14 % Cr	6,59	62	2,9	67	6,42	268	2,7	92	6,26	327	4,1	98

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (gespaltener Ammoniak, Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$)

a) Nach Sinterung bei T = 1000°C - 1200°C t = 2 h

Legierung	T = 1280°C, 1 h = +				T = 1280°C, 2 h = +				T = 1280°C, 4 h = +				T = 1280°C, 8 h = +			
	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B
WP-150	7,09	235	15,1	72	7,11	245	7,8	67	7,15	249	18,7	71	7,20	228	25,0	58
CrSi ₂																
2,5 % Si	7,00	334	5,3	66(B)	7,12	371	7,2	67(B)	7,19	377	11,8	73(B)	7,28	384	13,4	58(B)
4 % Si	7,00	388	3,7	82(B)	7,10	409	2,9	79(B)	7,20	429	3,4	85(B)	7,28	474	6,4	70(B)
6 % Si	6,79	180	2,3	89(B)	6,91	261	2,2	81(B)	6,96	285	4,1	94(B)	7,03	477	2,4	71(B)
Si ₃ N ₄																
2,5 % Si	6,43	218	6,4	74	6,42	259	9,8	73	6,65	299	15,2	79	6,74	325	16,2	67
4 % Si	5,98	181	5,5	77	6,08	247	4,8	76	6,32	316	4,1	86	6,48	369	7,9	77
6 % Si	5,79	168	4,2	78	5,93	239	3,5	81	6,00	253	2,9	92	6,13	330	2,6	82
Cr ₂ N																
3 % Cr	6,90	265	6,2	82	6,92	329	4,4	95	6,95	273	6,5	87	6,99	224	7,2	65
6 % Cr	6,70	381	3,3	95	6,71	525	3,2	99	6,73	435	5,7	99	6,74	364	4,1	90
14 % Cr	6,23	286	4,1	84	6,25	333	3,6	93	6,55	349	7,0	89	6,65	283	7,8	68

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (gespaltener Ammoniak, Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$)

b) Nach Sinterung bei T = 1280°C für verschiedene Zeiten

Legierung	T = 1000°C, 2 h = t				T = 1100°C, 2 h = t				T = 1200°C, 2 h = t			
	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b /%/	HR _F ^B
WP-150	7,02	129	5,8	62	7,06	180	9,8	64	7,08	209	17,8	67
CrSi ₂												
2,5 % Si	6,53	107	3,7	30(B)	6,65	176	4,9	49(B)	6,84	242	4,7	63(B)
4,0 % Si	5,77	46	3,2	46	6,23	113	3,3	65	6,83	290	3,3	77(B)
6,0 % Si	4,96	13	-	-	5,36	46	2,6	63	6,56	252	3,0	80(B)
Si ₃ N ₄												
2,5 % Si	6,32	54	3,2	59	6,32	95	4,2	66	6,37	135	5,7	74
4,0 % Si	6,00	43	2,6	60	6,06	79	4,0	68	6,11	131	5,1	77
6,0 % Si	5,64	28	4,1	56	5,72	61	2,9	64	5,72	124	3,2	77
Cr ₂ N												
3 % Cr	6,85	111	5,0	61	6,90	173	9,8	64	6,90	225	9,9	72
6 % Cr	6,87	80	3,6	59	6,83	181	8,1	73	6,75	260	5,6	86
14 % Cr	6,60	51	2,5	64	6,51	152	4,3	81	6,33	193	5,3	79

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit der Sinterbedingungen (handelsüblicher Wasserstoff, Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$)
a) Nach Sinterung bei $T = 1000^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ $t = 2 \text{ h}$

Legierung	T = 1280°C, 1 h = t				T = 1280°C, 2 h = t				T = 1280°C, 4 h = t				T = 1280°C, 8 h = t			
	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b / % /	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b / % /	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b / % /	HR _F ^B	ρ /g/cm ³ /	σ_b /N/mm ² /	δ_b / % /	HR _F ^B
WP-150	7,05	203	14,3	72	7,13	216	16,8	74	7,14	204	19,0	69	7,20	187	25,8	62
CrSi ₂																
2,5 % Si	6,86	278	7,5	68(B)	6,95	296	7,8	70(B)	7,13	330	10,3	73(B)	7,17	317	16,3	77(B)
4 % Si	6,92	316	3,1	80(B)	6,98	337	3,6	85(B)	7,03	405	6,0	88(B)	7,03	365	4,4	90(B)
6 % Si	6,66	253	2,9	83(B)	6,80	275	3,3	90(E)	6,95	368	2,7	92(B)	6,88	385	1,6	92(B)
Si ₃ N ₄																
2,5 % Si	6,43	176	7,2	76	6,45	204	5,9	76	6,44	175	8,2	73	6,57	190	7,5	79
4 % Si	6,07	155	4,5	76	6,13	192	5,9	76	6,27	198	6,3	79	6,40	219	6,0	85
6 % Si	5,65	146	4,1	79	5,76	136	3,2	85	5,80	185	2,9	87	5,88	157	1,2	96
Cr ₂ N																
3 % Cr	6,91	222	8,4	78	6,90	216	10,1	73	6,89	223	9,2	74	6,99	169	16,7	55
6 % Cr	6,72	258	6,6	86	6,79	231	7,2	85	6,74	287	4,2	90	6,72	207	5,8	79
14 % Cr	6,36	184	6,2	66	6,44	202	7,5	70	6,58	210	8,3	71	6,73	210	12,3	71

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit der Sinterbedingungen
(handelsüblicher Wasserstoff, Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$)

b) Nach Sinterung bei T = 1280°C für verschiedene Zeiten

6.3 Zusammenfassende Darstellung der mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt. Dabei muß mit folgenden mittleren Fehlerbreiten gerechnet werden:

Zugfestigkeit:	±	25 N/mm ²
Bruchdehnung:	±	1,5 %
Rockwellhärte:	±	4

Zusätzlich ist die Zugfestigkeit im allgemeinen unter gespaltener Ammoniak-Sinterung als Funktion der Sinterdichte in den Abb. 38 bis 40 dargestellt. In diesem Fall wurden zusätzlich niedrigere ($p = 350 \text{ MN/m}^2$) und höhere ($p = 800 \text{ MN/m}^2$) Preßdrücke als der übliche ($p = 600 \text{ MN/m}^2$) angewendet, um eine Abhängigkeit von der Dichte zu erreichen. Dies wurde hauptsächlich für die Nitridzusätze wegen der Schwierigkeit notwendig, den gewünschten Dichtebereich allein durch Temperaturvariation zu erzielen, auf Grund der temperaturabhängigen Stickstoff-Abgabe. Deshalb ist auch die Auftragung Zugfestigkeit über Sinterdichte für die Nitridzusätze problematisch. Es ist nämlich möglich, sehr unterschiedliche Ergebnisse bei fast derselben Dichte entsprechend der jeweiligen Sinterbedingung zu erhalten. Im allgemeinen sind die gemessenen Höchstwerte (Mittelwerte des Streubandes) für eine bestimmte Sinterdichte in den Abb. 39, 40 eingezeichnet.

Abb. 38 zeigt die Zugfestigkeit der Legierungen mit CrSi_2 in Abhängigkeit der Sinterdichte. Man erkennt die ähnlichen Kurvenverläufe der drei Zusammensetzungen, jedoch nimmt die Festigkeit nur schwach mit wachsender Legierungskonzentration zu. Deshalb erscheint es technologisch sinnvoll, sich auf niedrige Silizium-Anteile - evtl. noch kleiner als 2,5 % Si(CrSi_2) - zu beschränken, zumal sich hier auch die Schwindung besser kontrollieren läßt.

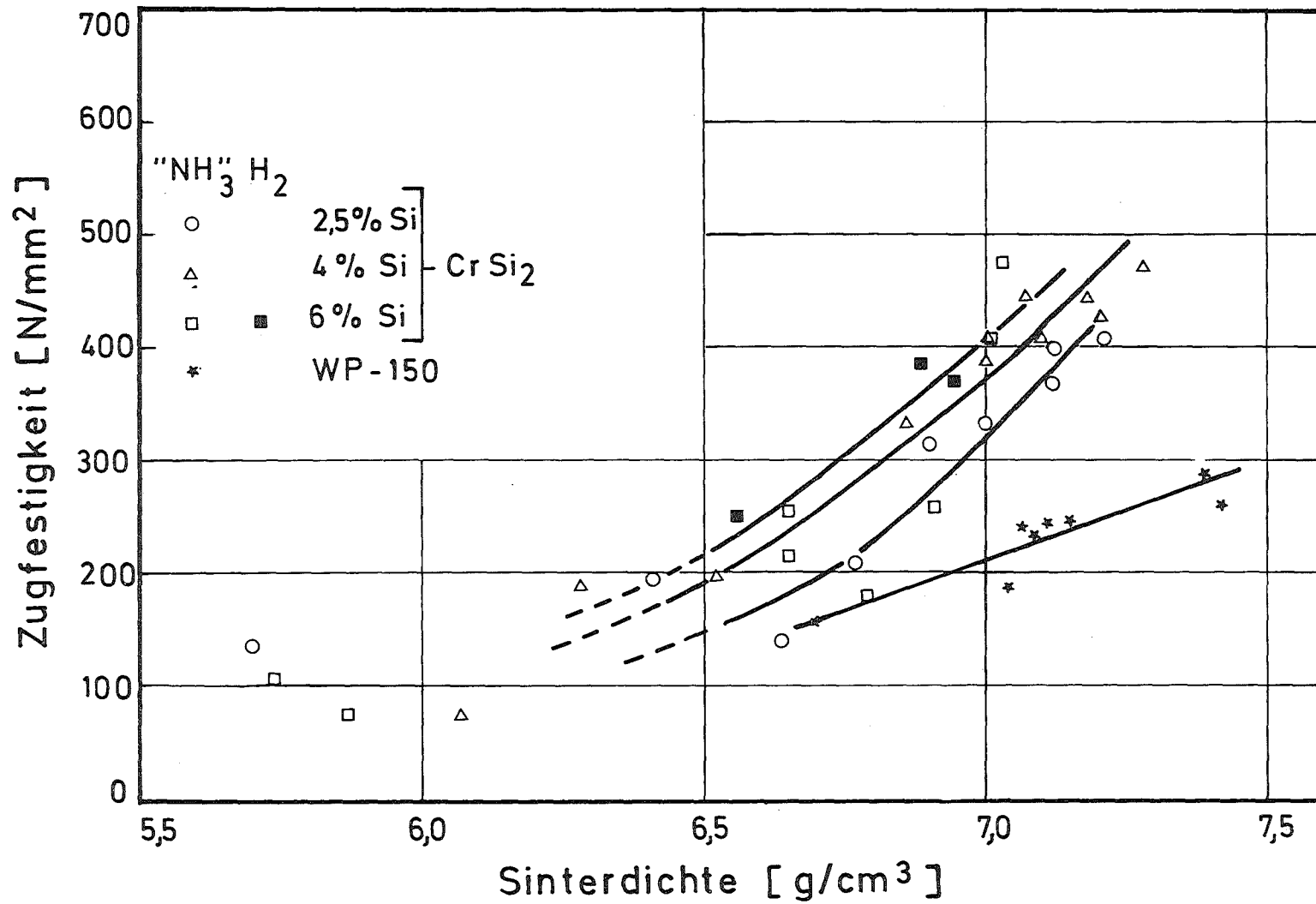


Abb. 38: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 + CrSi₂ in Abhängigkeit der Sinterdichte

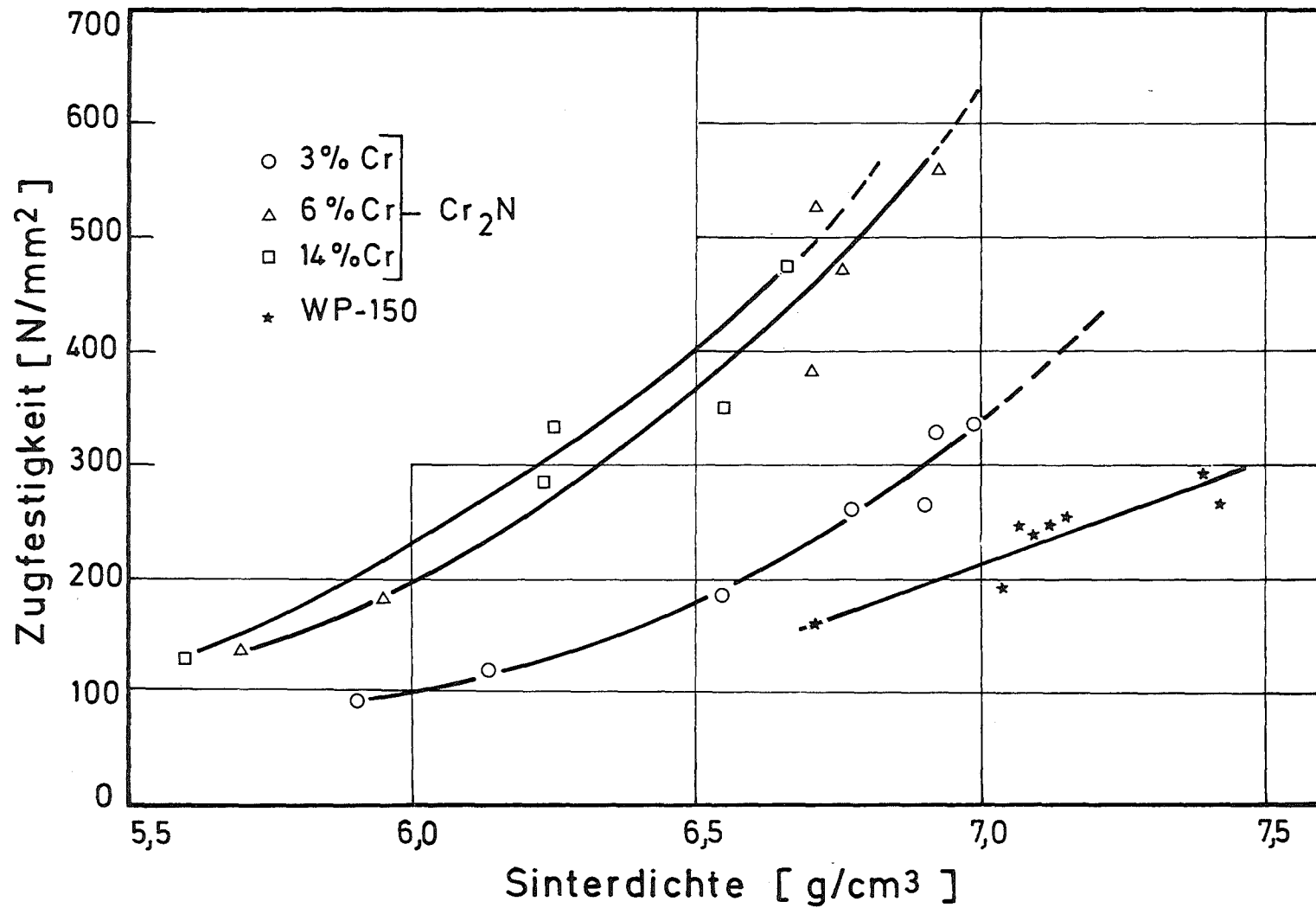


Abb. 39: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 + Cr₂N in Abhängigkeit der Sinterdichte

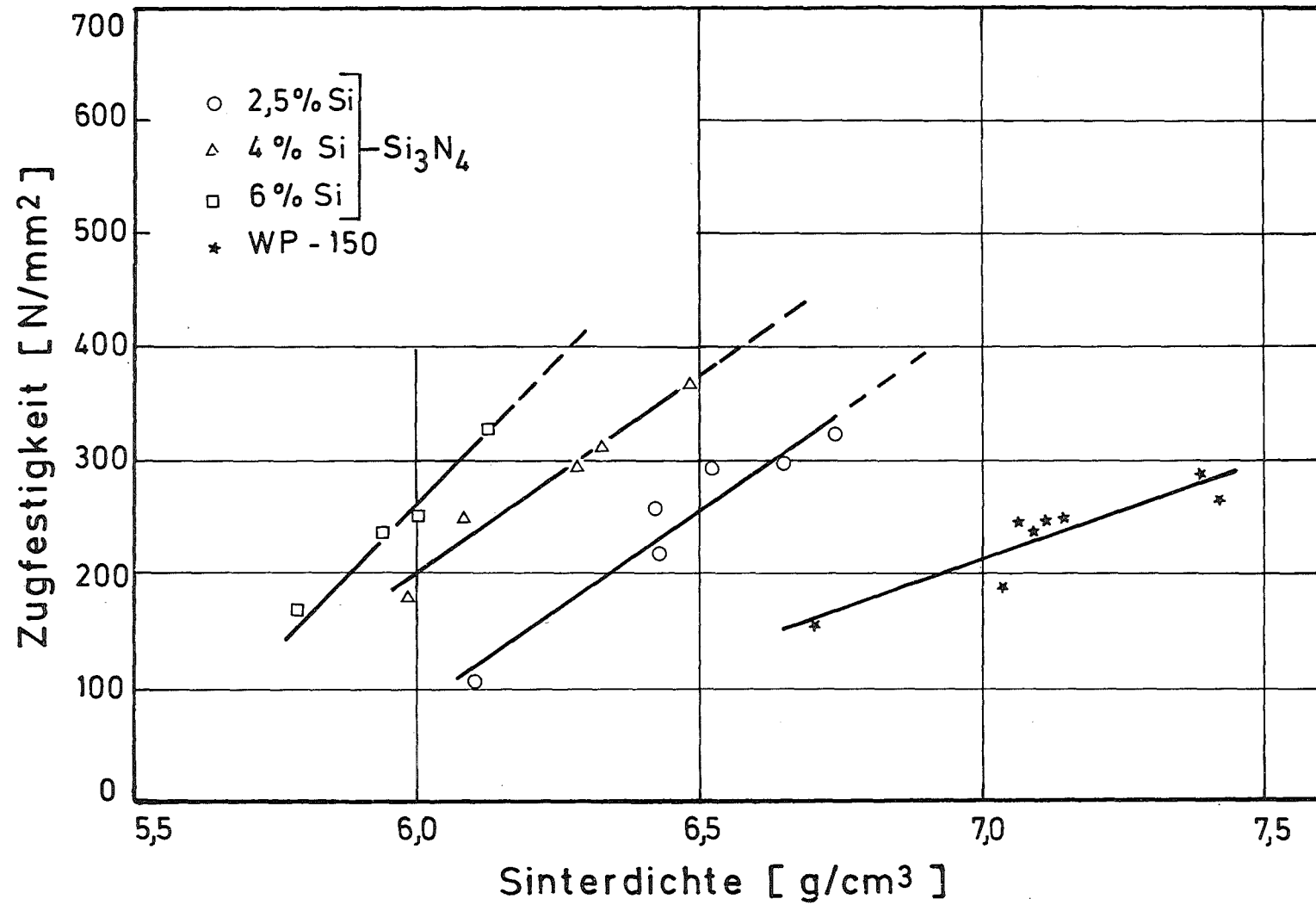


Abb. 40: Zugfestigkeit der Legierungen mit WP-150 + Si_3N_4 in Abhängigkeit der Sinterdichte

Aus Abb. 39 scheint sich ein beachtliches Potential von Legierungen mit Cr_2N , besonders für 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$, zu ergeben. Der Übergang zu noch höheren Chrom-Gehalten 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ bewirkt keine größere zusätzliche Festigkeitssteigerung, da die Nitridausscheidungen nicht erhöht werden.

Mit Zusatz Si_3N_4 (Abb. 40) existiert im untersuchten Dichtebereich, der durch das schlechte Preßverhalten beschränkt ist, ein linearer Zusammenhang. Berücksichtigt man die geringe Dichte, so werden beachtliche Festigkeitswerte erzielt. Ferner erfolgt eine deutliche Festigkeitssteigerung mit wachsender Legierungskonzentration.

Zur Erreichung noch besserer Eigenschaften von Legierungen mit Si_3N_4 wurde für 2,5 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ ein Stichversuch bei $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, gespaltener Ammoniak, durchgeführt, um den Einfluß von Teilchengröße und Reinheit des Si_3N_4 abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurde Si_3N_4 (Starck) kleiner $45 \mu\text{m}$ ausgesiebt und Si_3N_4 (Cerac) entsprechend Abb. 2 verwendet. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Si_3N_4 -Pulver	ρ /g/cm ³ /	$-\Delta l/l$ /°/°	δ_b /N/mm ² /	δ /°/	HRF
Si_3N_4 (Starck, normal)	6,42	0,82 [±] 0,18	259	9,8	73
Si_3N_4 (Starck, < 45 μm)	6,61	2,16 [±] 0,20	302	18	77
Si_3N_4 (Cerac)	6,46	1,12 [±] 0,30	232	13,5	71

Tabelle 8: Vergleich verschiedener Si_3N_4 -Zusätze für die Legierung WP-150 + 2,5 % $\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_4)$, $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, gespaltener Ammoniak, $p = 600 \text{ MN/m}^2$

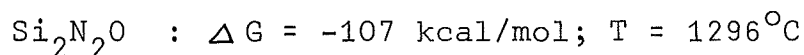
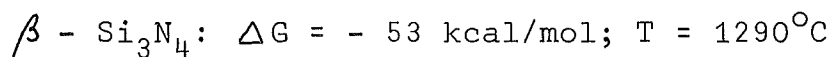
Erstaunlicherweise werden nur mit dem ausgesiebten Si_3N_4 (Starck, < 45 μm) alle Kenndaten des "Normals" zum Teil beträchtlich übertroffen, was auf eine verbesserte Stickstoff-Abgabe infolge kleinerer Teilchen zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist die hohe Bruchdehnung bei relativ niedriger Dichte. Mit dem reinen Si_3N_4 (Cerac)-Pulver jedoch erfolgt - abgesehen von der Bruchdehnung - keine Steigerung der mechanischen Werte.

Es scheint also der hohe Sauerstoff-Anteil des handelsüblichen Si_3N_4 -Produktionspulvers die Legierungsbildung zu begünstigen. Eine röntgenografische Bestimmung der Phasenanteile (α -, β - Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) sollte diesen Effekt zu erklären suchen. Um die Parameter Teilchengröße und Teilchenverteilung auszuschneiden, wurde die Untersuchung an den Pulvern Si_3N_4 (Starck, $< 45 \mu\text{m}$) und Si_3N_4 (Cerac) durchgeführt. Man erhielt:

Si_3N_4 (Starck, $< 45 \mu\text{m}$):	10 %	α - Si_3N_4
	: 70 %	β - Si_3N_4
	: 20 %	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$
Si_3N_4 (Cerac)	: 10 %	α - Si_3N_4
	: 90 %	β - Si_3N_4
	: 0 %	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Die freien Bildungsenthalpien aus den Elementen als thermodynamisches Stabilitätskriterium betragen /55/:



Danach müßten gerade mit dem Pulver Si_3N_4 (Cerac) - im Gegensatz zum experimentellen Tatbestand - bessere Ergebnisse erhalten werden. Jedoch beschreiben diese thermodynamischen Daten nicht die komplexen Verhältnisse und Reaktionsmöglichkeiten im tatsächlich vorliegenden System $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$. Auf Grund der Ergebnisse zum Sinterverhalten und der mechanischen Eigenschaften scheint jedoch der hohe $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Anteil des Pulvers Si_3N_4 (Starck, $< 45 \mu\text{m}$) die Stabilität des Systems $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$ zu verringern.

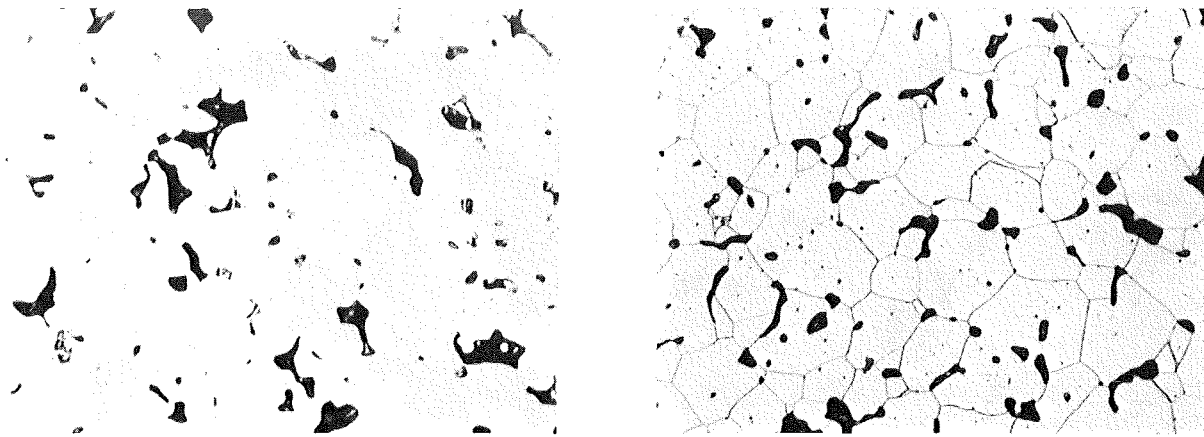
Es ist also erwartungsgemäß möglich, durch Spezifikationsänderungen des Si_3N_4 -Pulvers sowohl Eigenschaften der Legierungen als auch deren Herstellungsbedingungen zu modifizieren, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher behandelt wird.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen die Abb. 41, 42, 43 beispielhaft für charakteristische Sinterbedingungen und mechanische Eigenschaften einen Eindruck über entsprechende Gefügestände der jeweiligen Systeme vermitteln.

Bei Zusatz CrSi_2 (Abb. 41) ist im Gegensatz zu Si_3N_4 (Abb. 42) Homogenität schon nach $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, erreicht. Längere Sinterzeiten bewirken jedoch in beiden Systemen - trotz starkem Kornwachstum - eine zusätzliche Festigkeits- und Dehnungssteigerung, die im Falle von Si_3N_4 durch Verbesserung der Homogenität erreicht wird. Abb. 43 zeigt schließlich, wie mit Verringerung der Cr_2N -Ausscheidungen mit wachsender Sinterzeit bei $T = 1280^\circ\text{C}$ eine Abnahme der Zugfestigkeit einhergeht.

System WP-150+4%Si(CrSi₂)

T=1280°C, "NH₃"



ungeätzt

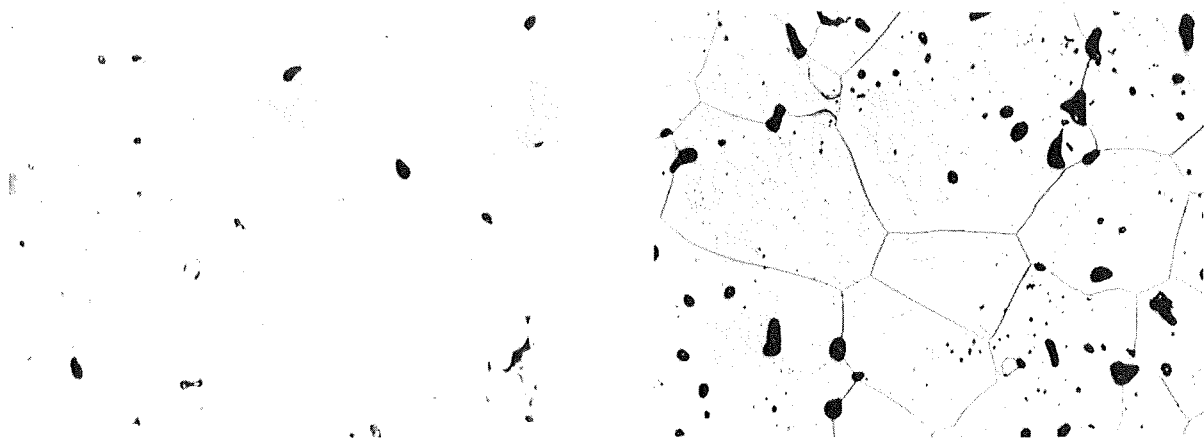
2h

geätzt

2h

$\sigma_b = 409 \text{ N/mm}^2$, $\delta = 2,9\%$, HRB=79, $\rho = 7,10 \text{ g/cm}^3$

—
100µm



ungeätzt

8h

geätzt

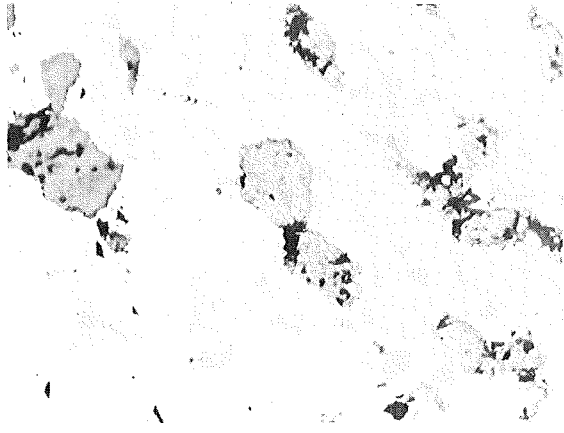
8h

$\sigma_b = 474 \text{ N/mm}^2$, $\delta = 6,4\%$, HRB=70, $\rho = 7,28 \text{ g/cm}^3$

Abb. 41: Gefüge zu charakteristischen mechanischen Eigenschaften von Legierungen mit WP-150 + CrSi₂

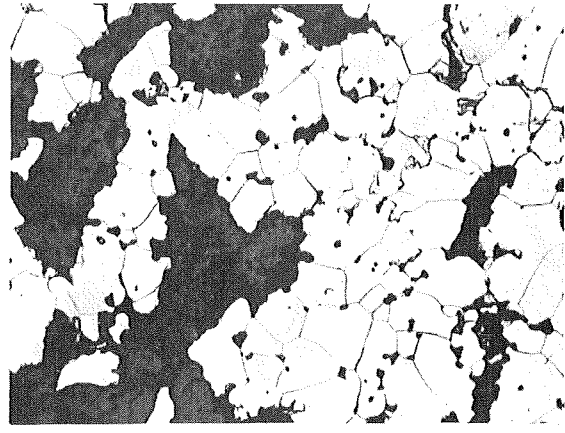
System WP-150+4%Si(Si₃N₄)

T=1280°C, "NH₃"



ungeätzt

2 h

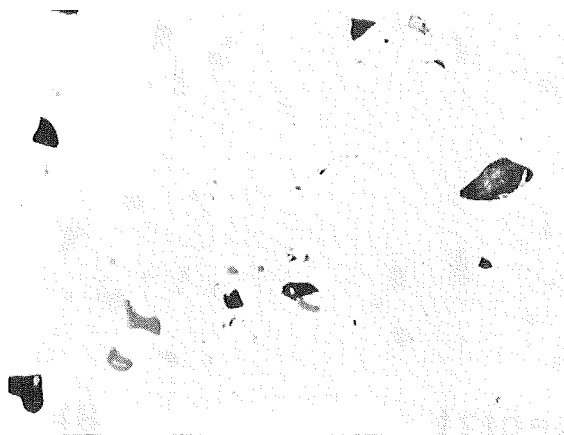


geätzt

2 h

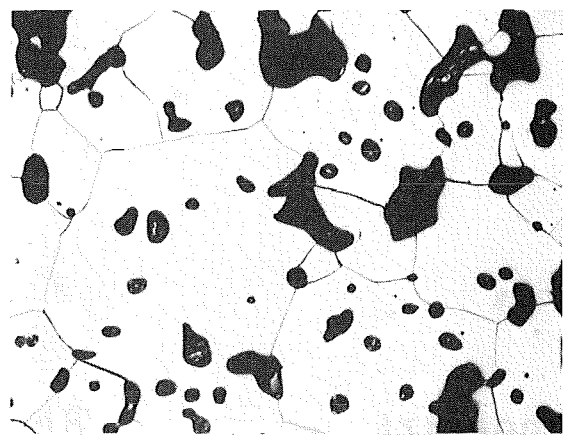
$\sigma_b = 247 \text{ N/mm}^2$, $\delta = 4,8\%$, HRF=76, $\rho = 6,08 \text{ g/cm}^3$

100µm



ungeätzt

8 h



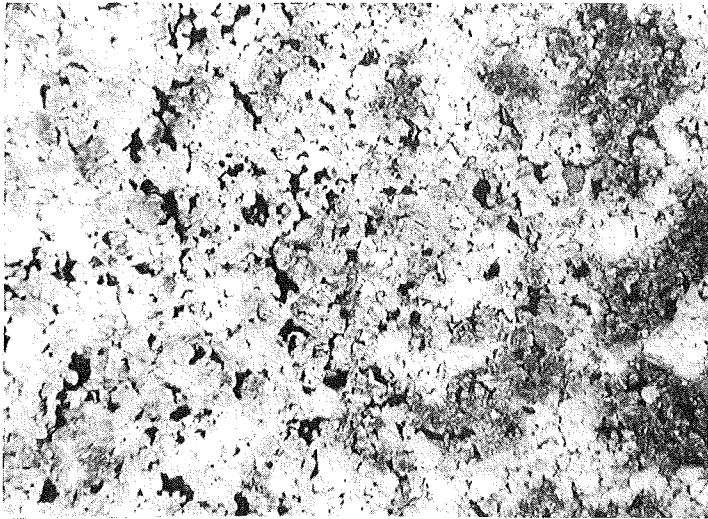
geätzt

8 h

$\sigma_b = 369 \text{ N/mm}^2$, $\delta = 7,9\%$, HRF=77, $\rho = 6,48 \text{ g/cm}^3$

Abb. 42: Gefüge zu charakteristischen mechanischen Eigenschaften von Legierungen mit WP-150 + Si₃N₄

System WP-150+6%Cr(Cr₂N)
T=1280°C, "NH₃"



t = 2 h

$\sigma_b = 525 \text{ N/mm}^2$

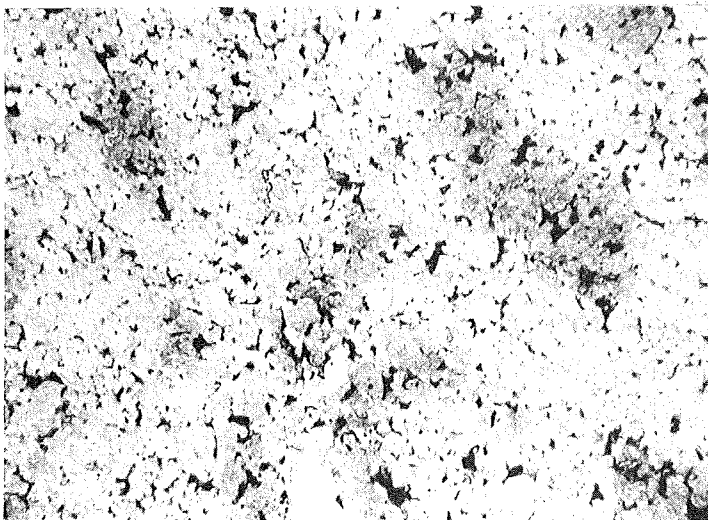
$\delta = 3,2\%$

HRF = 99

$\rho = 6,71 \text{ g/cm}^3$

geätzt

—
200µm



t = 8 h

$\sigma_b = 364 \text{ N/mm}^2$

$\delta = 4,1\%$

HRF = 90

$\rho = 6,74 \text{ g/cm}^3$

geätzt

—
200µm

Abb. 43: Gefüge zu charakteristischen mechanischen Eigenschaften von Legierungen mit WP-150 + Cr₂N

6.4 Vergleich der experimentellen Zugfestigkeiten mit Literaturdaten und Diskussion

Um eine direkte Vergleichsmöglichkeit der Legierungen untereinander sowie mit Literaturdaten zu erhalten und den Einfluß eines dritten Legierungselementes auf die Festigkeit abzuschätzen, wurde eine Auftragung über der Porosität - statt der Dichte - gewählt. Wegen unterschiedlichem Einfluß der Legierungselemente und deren Menge auf die theoretische Dichte sind die einzelnen Kurvenverläufe bei der Dichteabhängigkeit im allgemeinen nicht mit denen der Porositätsabhängigkeit identisch.

Für die Porositätsberechnung wurden die in Abb. 5 dargestellten theoretischen Dichten für Fe-Cr-Si- und Fe-Si-, Fe-Cr-Legierungen ohne Stickstoff-Anteil herangezogen. Da aber in den gesinterten Proben stets ein bestimmter, je nach Bedingung verschiedener Stickstoff-Gehalt vorhanden ist, müßte dieser eigentlich stets bei der Bestimmung der theoretischen Dichte berücksichtigt werden, was aber hier unterlassen wurde. Diese Vereinfachung erscheint jedoch im Rahmen der hier geforderten Genauigkeit vertretbar zu sein.

Die Abb. 44, 45 zeigen nun die Zugfestigkeit einiger Legierungen verschiedener Silizium-Quellen als Funktion der Porosität bis zur mittleren Legierungskonzentration. Abgesehen vom Zusatz CrSi_2 erkennt man einen günstigen Einfluß mit wachsendem Silizium-Anteil. Wegen der schlechten Preßbarkeit und der damit zusammenhängenden höheren Endporosität nach der Sinterung werden mit Si_3N_4 -Zusatz nicht so hohe Zugfestigkeiten verglichen mit CrSi_2 und den anderen siliziumhaltigen Ausgangsstoffen erzielt (Abb. 44, 45). Im gemeinsam überstrichenen Porositätsbereich liegen jedoch die Werte mit Si_3N_4 deutlich oberhalb denen mit CrSi_2 und "herkömmlichen" Zusätzen.

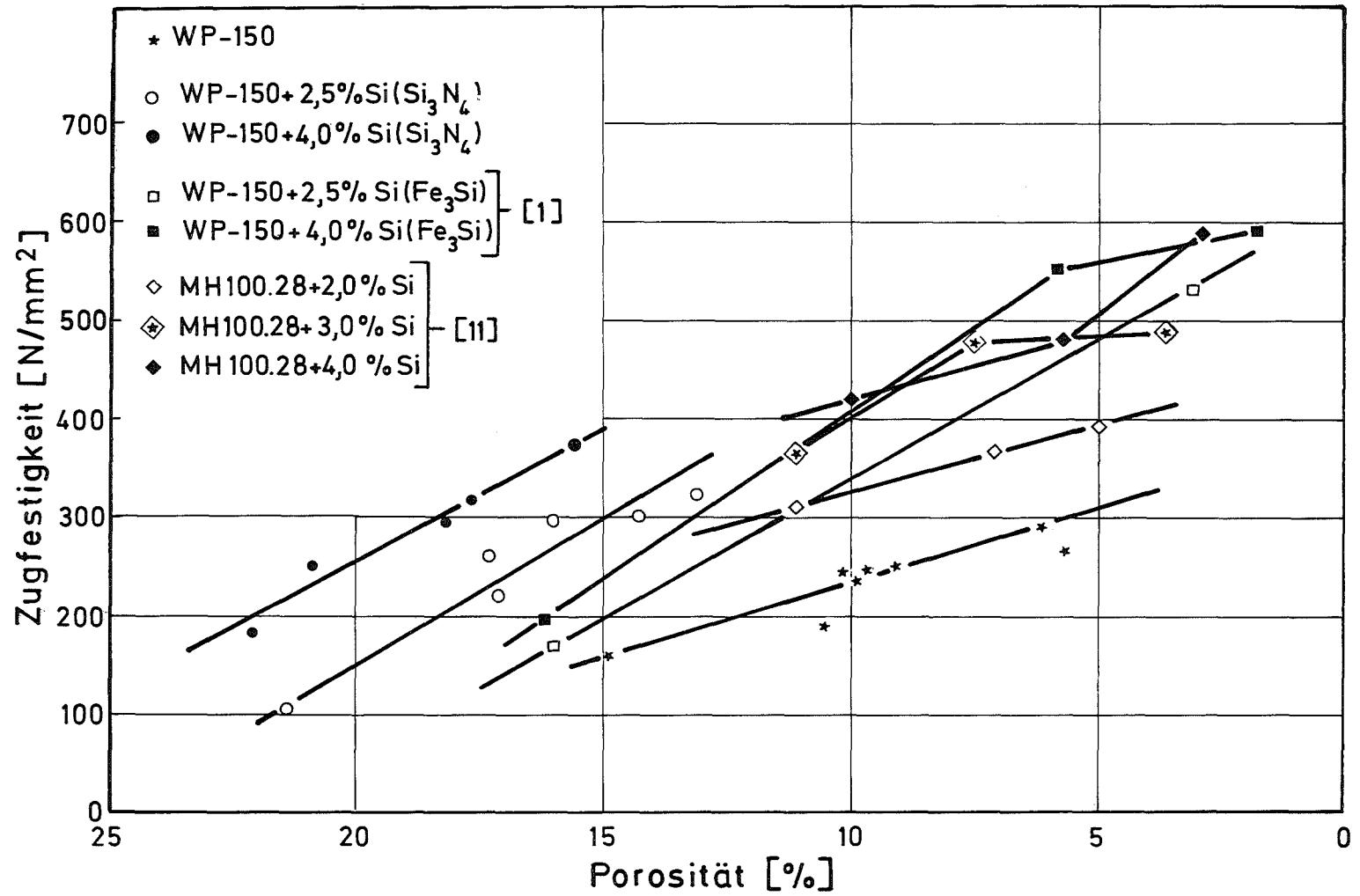


Abb. 44: Zugfestigkeit einiger Silizium-Legierungen in Abhängigkeit der Porosität (Vergleich)

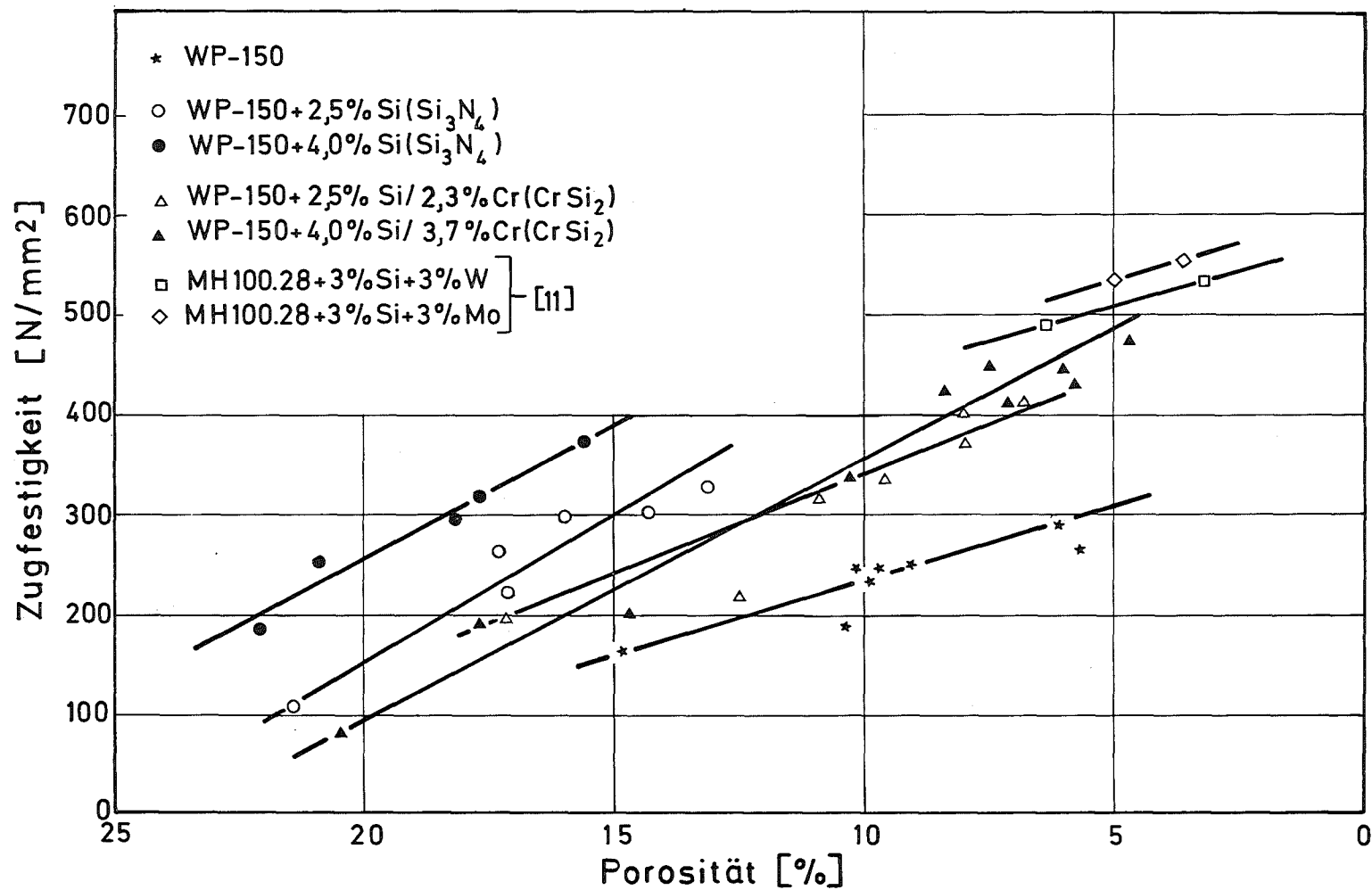


Abb. 45: Zugfestigkeit einiger ternärer siliziumhaltiger Legierungen in Abhängigkeit der Porosität (Vergleich)

In Abb. 45 ist der Einfluß eines weiteren Legierungselementes auf die Festigkeit von Silizium-Legierungen dargestellt. Es wird keine entscheidende Verbesserung durch ein weiteres Zusatzelement bewirkt. Im vorliegenden Fall kann der Einfluß des dritten Partners in etwa folgend angegeben werden:

Einfluß auf die Zugfestigkeit: $\text{Cr} < \text{W} < \text{Mo}$

Entsprechend ist in Abb. 46 die Festigkeit einiger Fe-Cr-Legierungen für verschiedene Chrom-Quellen miteinander verglichen. Man erkennt die herausragende Stellung des Zusatzes Cr_2N , wo bis zu mittleren Chrom-Konzentrationen gute bis sehr gute Festigkeiten erzielt werden. Deutlich liegen die Werte von 6 % Cr(Cr_2N) selbst über der Zusammensetzung 9 % Cr(Ferrochrom), allerdings werden sie noch von der hochlegierten Zusammensetzung 9 % Cr/2 % Cu übertroffen.

Schlußfolgend kann zusammengefaßt werden: Alle Zusätze bewirken eine deutliche Festigkeitssteigerung gegenüber dem unlegierten Eisen. Der Übergang von mittleren zu höheren Legierungsgehalten bewirkt - mit Ausnahme von Si_3N_4 - keine wesentliche Festigkeitszunahme. Ebenso ist für den praktischen Einsatz die Tatsache wertvoll, daß - insbesondere bei den Nitridzusätzen - bessere Ergebnisse unter gespaltenem Ammoniak als unter handelsüblichem Wasserstoff erzielt werden. Dies wird einmal durch den niedrigeren Tau-Punkt des gespaltenen Ammoniaks ($\approx -10^\circ\text{C}$) verglichen mit dem handelsüblichen Wasserstoff ($\approx +20^\circ\text{C}$) bewirkt, zum anderen durch Wechselwirkungen zwischen den Nitriden und der Sinteratmosphäre gespaltenen Ammoniaks.

Während die guten Ergebnisse mit Si_3N_4 verglichen mit den herkömmlichen Silizium-Quellen /1, 11/ bei hohen Sinter Temperaturen und relativ langen Sinterzeiten erkaufte werden müssen, ist dies mit Cr_2N nicht der Fall. Hier werden die besseren Ergebnisse bei vergleichbaren Temperaturen und Zeiten erreicht /3/.

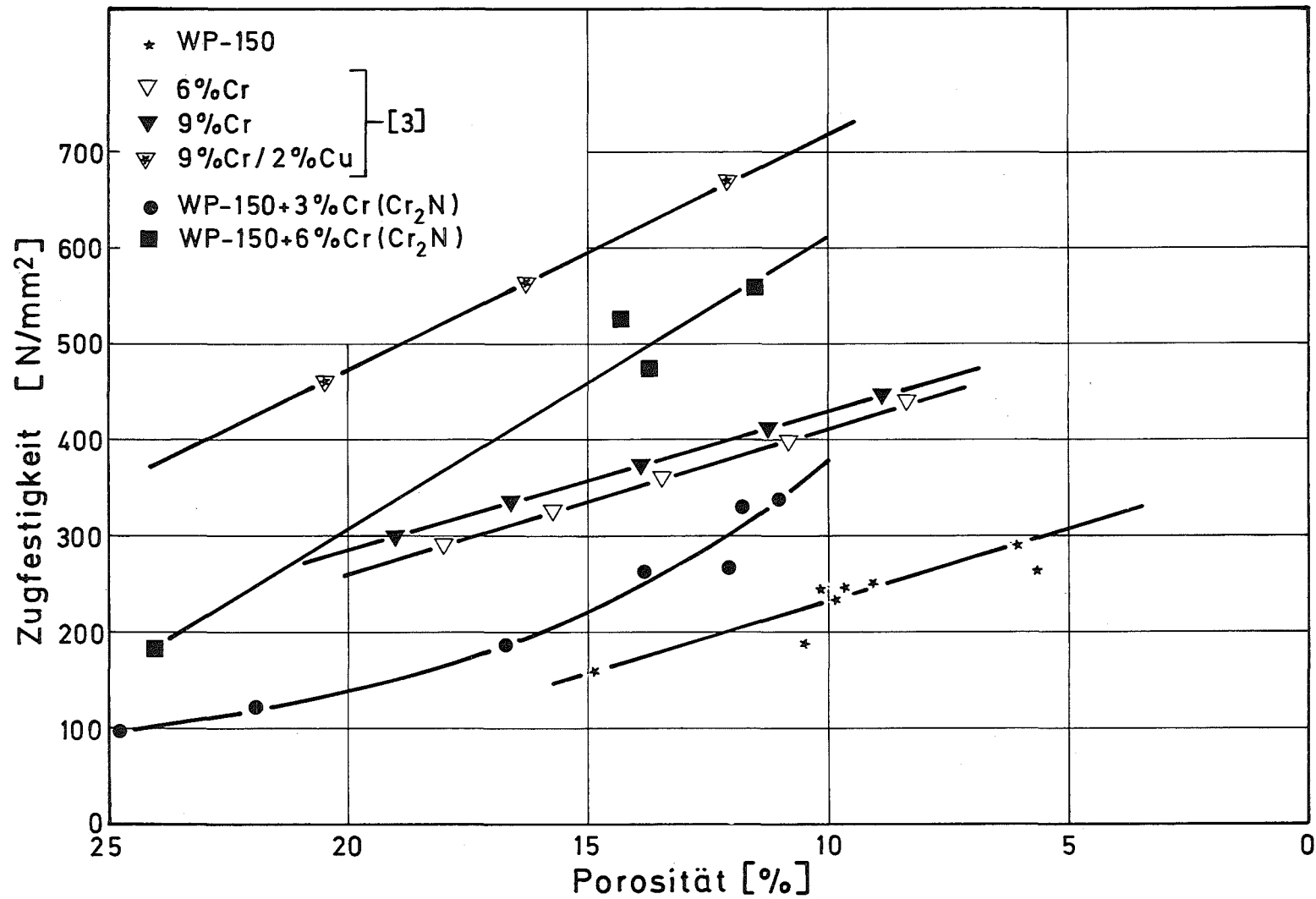
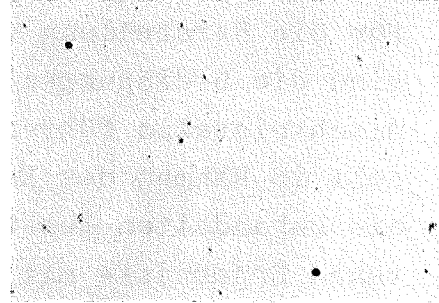
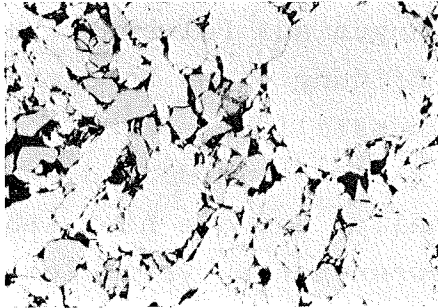


Abb. 46: Zugfestigkeit einiger Chrom-Legierungen in Abhängigkeit der Porosität (Vergleich)

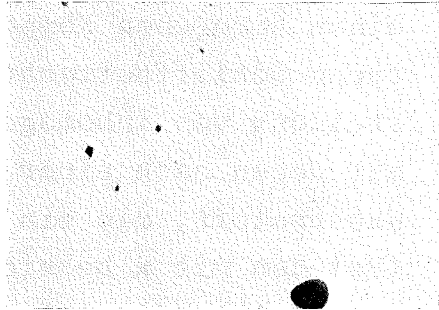
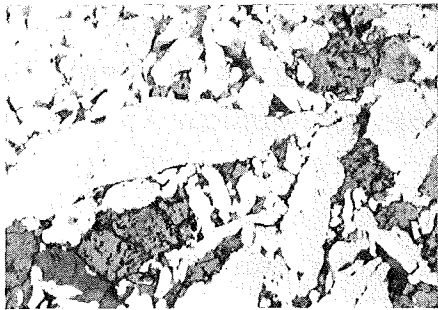
inhomogen
gepreßt $p=600 \text{ MN/m}^2$

homogen
 $T=1300^\circ\text{C}$, $t=8\text{h}$, H_2

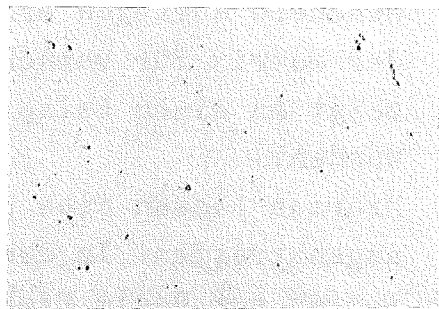
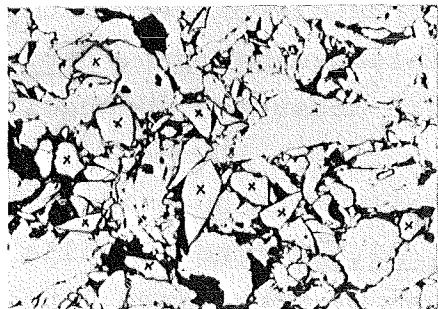
ungeätzt



G. Cohen(red)+ 6% Si (CrSi_2)



G. Cohen(red)+ 6% Si (Si_3N_4)



G. Cohen(red)+ 14% Cr (Cr_2N)

50 μm

20 μm

Abb. 47: Vergleich von ungesinterten inhomogenen mit gesinterten homogenen Körpern

7. Untersuchungen zur Homogenisierung

7.1 Einführung und erste qualitative Abschätzungen

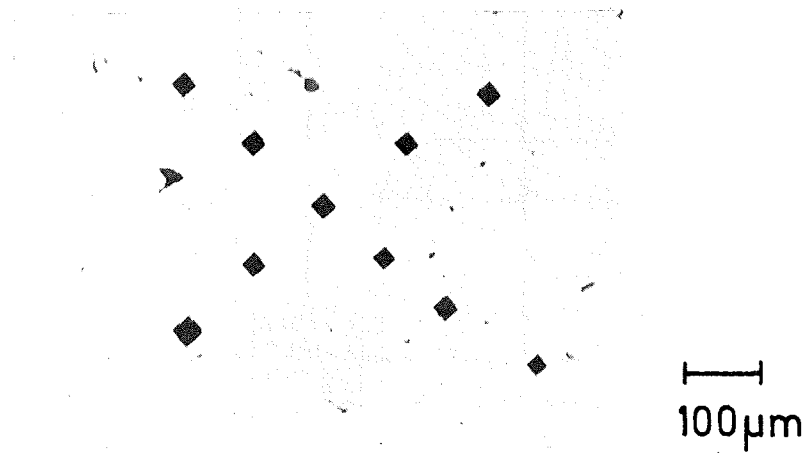
Für die Herstellung von Legierungen aus Pulvermischungen sind die Bedingungen, die zur Bildung eines homogenen Mischkristalls führen, von grundsätzlicher Bedeutung. Es soll im Rahmen des Kapitels 7 versucht werden, diese für die behandelten Zusätze zu erhellen und die hier erhaltenen Ergebnisse mit früher gewonnenen zu vergleichen /1, 3/.

Einen Anhaltspunkt, ob eine bestimmte Sinterbedingung zu einem homogenen Körper führt, erhält man durch eine einfache Schliffbetrachtung. Abb. 47 zeigt eine Gegenüberstellung von inhomogenen, gepreßten Körpern ($p = 600 \text{ MN/m}^2$) mit denen nach einer Sinterung von $T = 1280^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ h}$, Wasserstoff, die ein homogenes Erscheinungsbild liefern. (Bei den mit x bezeichneten Teilchen handelt es sich um Cr_2N). Allerdings liefert dieses Verfahren keine Hinweise auf ablaufende Diffusionsvorgänge.

Genauere Aussagen erhält man durch Mikrohärtemessungen in der Matrix für verschiedene Sinterbedingungen. Abb. 48 zeigt an einem Beispiel, wie die Messungen durchgeführt wurden.

Hieraus lassen sich gegebenenfalls auch quantitative Aussagen treffen. In den Abb. 49, 51, 53 sind für alle Legierungen auf Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.) und WP-150 die Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit der Sintertemperatur dargestellt ($t = 5 \text{ h}$, Wasserstoff, Vakuum). Da diese Abb. 49, 51, 53 allein keine vollständige Aussagefähigkeit besitzen, sind in den Abb. 50, 52, 54 für charakteristische Sintertemperaturen entsprechende Gefügebilder angegeben. Bei Korrelation von Gefüge mit Mikrohärtmessungen lassen sich dann erste Aussagen über Homogenisierungsvorgänge treffen.

Zur Bestimmung des Homogeni- tätsgrades mit Hilfe der Mikro- härtemessung



G. Cohen (red) + 14% Cr (Cr₂N)

T=1100°C, t=5h

Abb. 48: Beispiel zur Durchführung der Mikrohärt-
messungen in der Matrix für die Abschätzung
von Homogenisierungsvorgängen

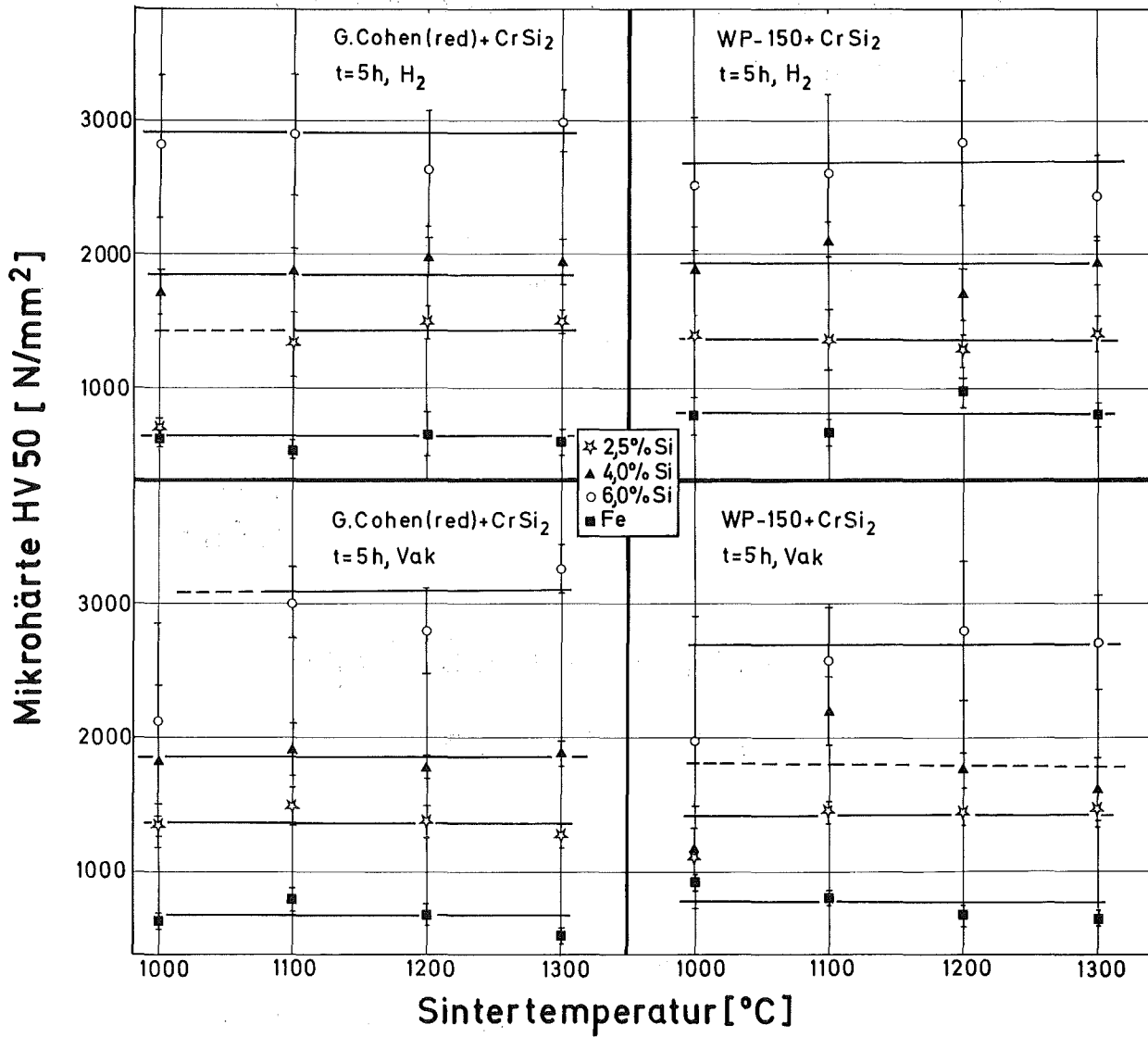
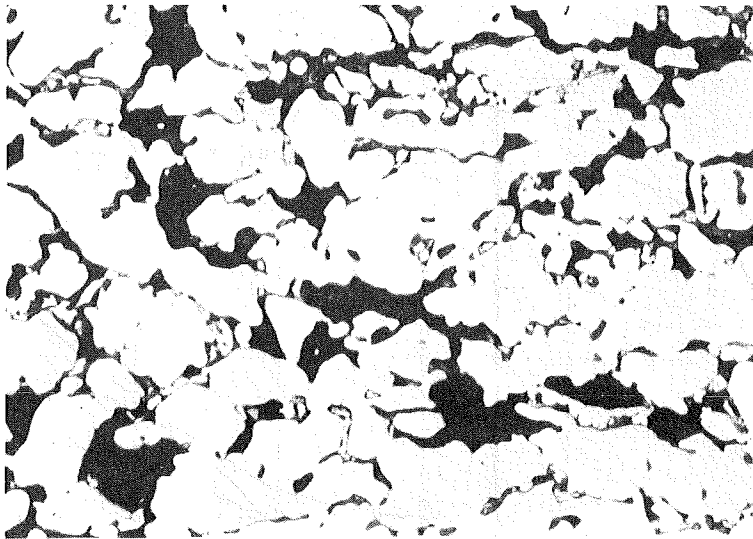


Abb. 49: Mikrohärte der Legierungen mit CrSi₂ in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Abschätzung von Homogenisierungsvorgängen)

Zur Mikrohärtigkeit im System G. Cohen(red)+6%Si(CrSi₂), t=5h

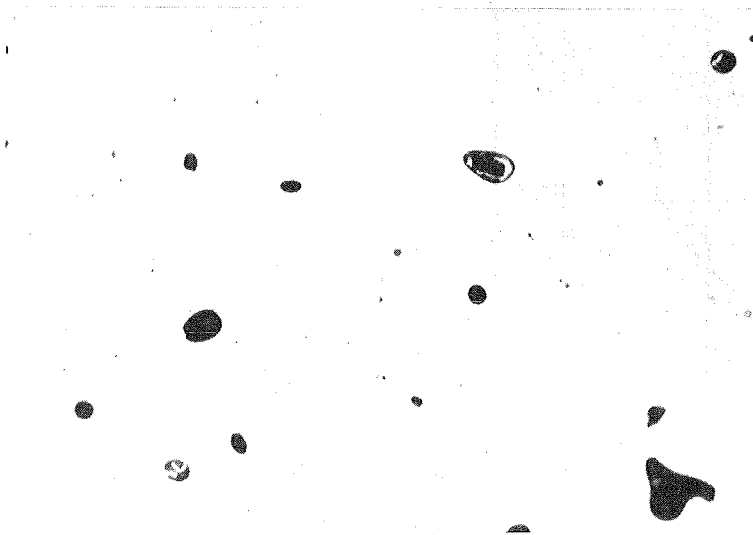


T = 1000°C

z.Tl. homogen

ungeätzt

50µm



T = 1300°C

homogen

ungeätzt

50µm

Abb. 50: Korrelation charakteristischer Gefüge (Beispiel) zu gemessenen Mikrohärtigkeiten für verschiedene Sinterbedingungen in Legierungen mit CrSi₂ (Abschätzung von Homogenisierungsvorgängen)

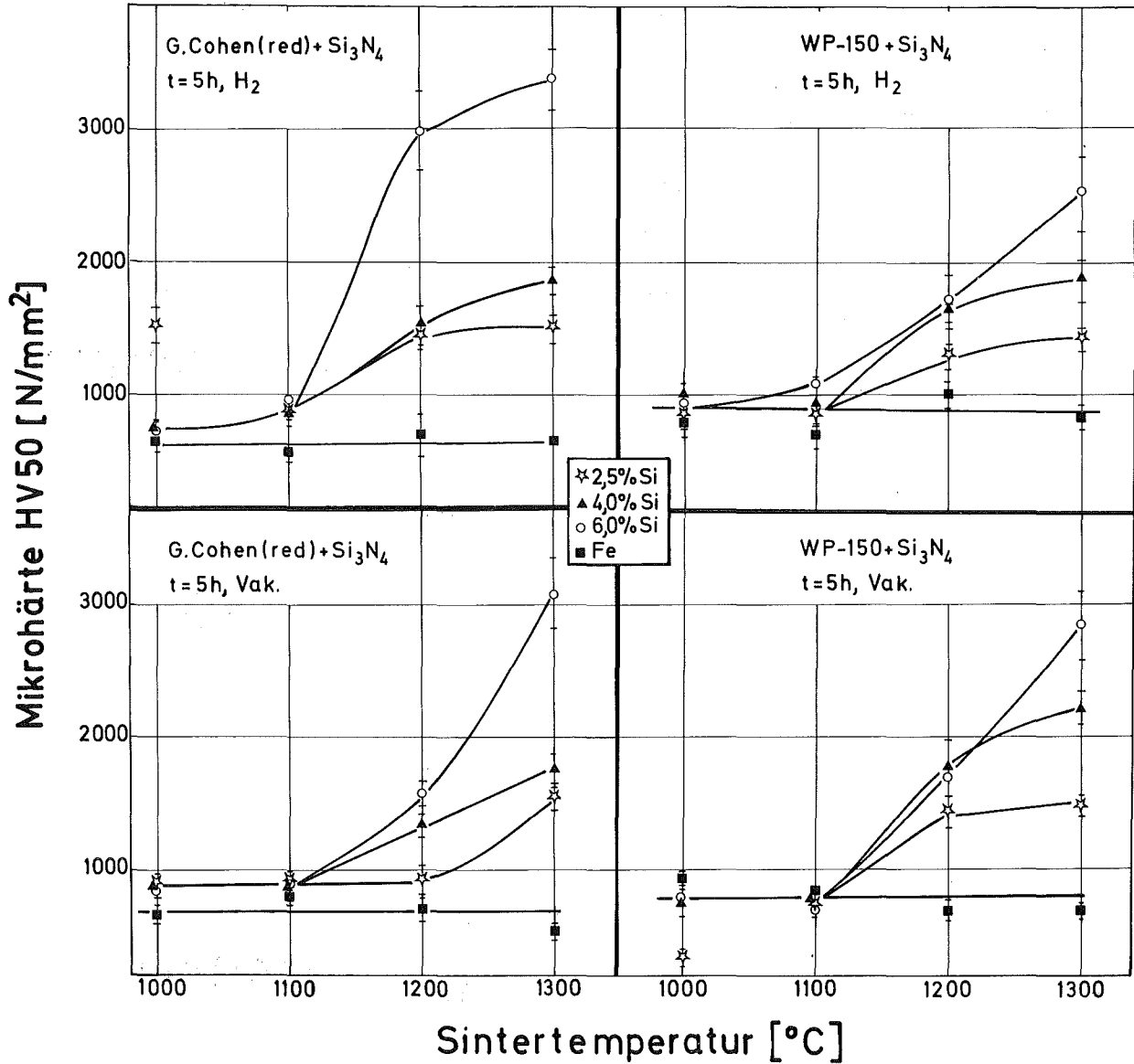
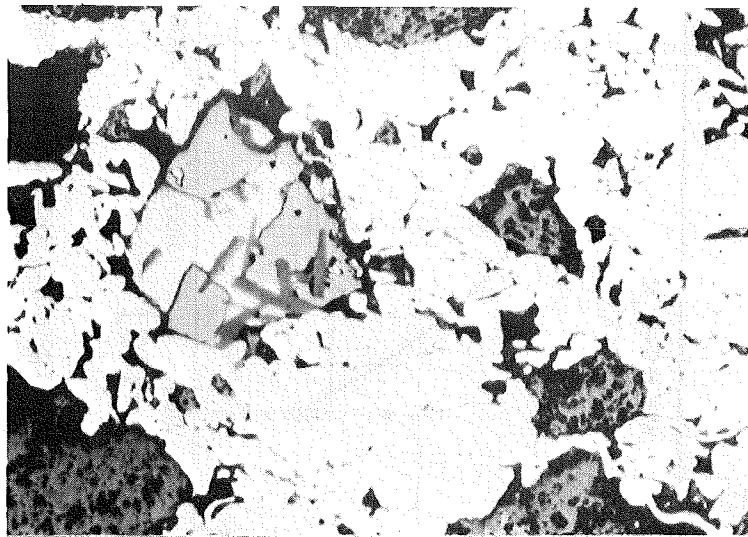


Abb. 51: Mikrohärtigkeit der Legierungen mit Si₃N₄ in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Abschätzung von Homogenisierungsvorgängen)

Zur Mikrohärtigkeit im System
G.Cohen(red)+6%(Si₃N₄), t=5h



T=1000°C

inhomogen

ungeätzt

50µm



T=1300°C

homogen

ungeätzt

50µm

Abb. 52: Korrelation charakteristischer Gefüge (Beispiel) zu gemessenen Mikrohärtigkeiten für verschiedene Sinterbedingungen in Legierungen mit Si₃N₄ (Abschätzung von Homogenisierungsvorgängen)

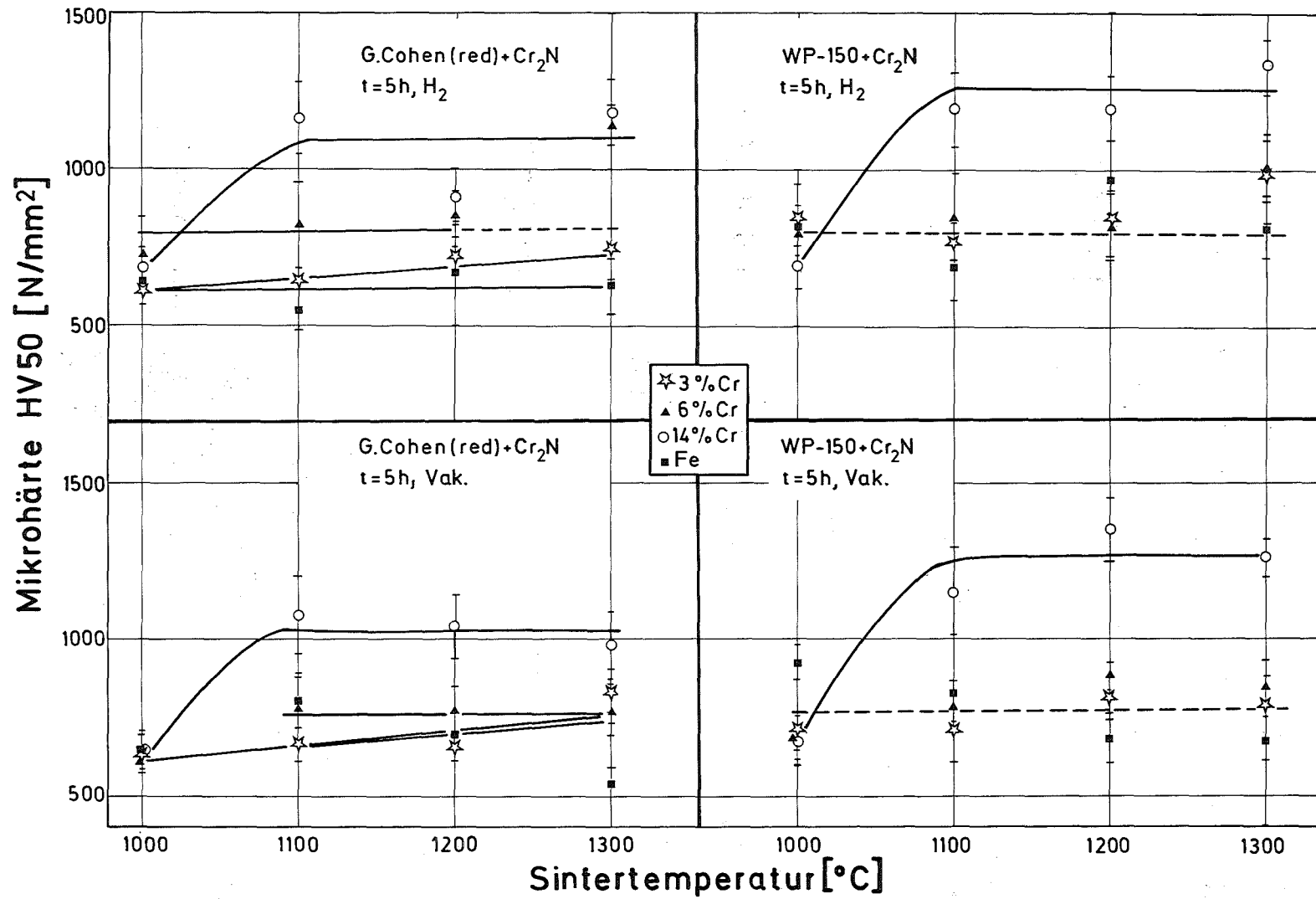
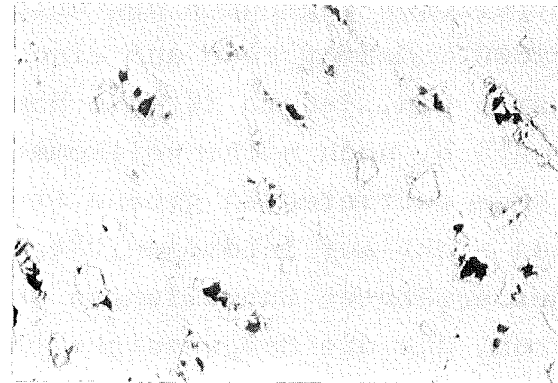


Abb. 53: Mikrohärtete der Legierungen mit Cr₂N in Abhängigkeit der Sintertemperatur (Abschätzung von Homogenisierungsvorgängen)

Zur Mikrohärtigkeit im System
G.Cohen(red)+14%Cr(Cr₂N), t=5h

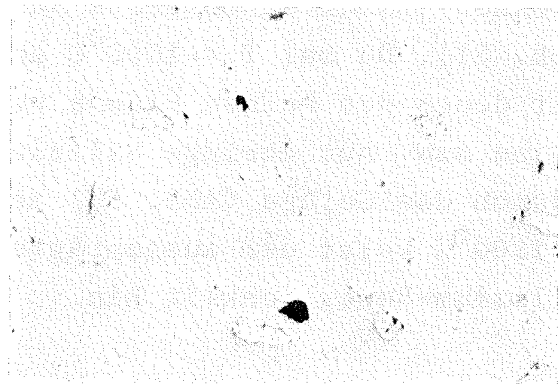


T=1000°C

inhomogen

ungeätzt

50µm

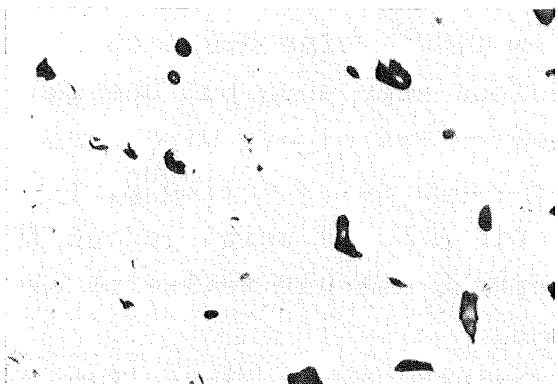


T=1100°C

z.Tl. homogen

ungeätzt

50µm



T=1300°C

homogen

ungeätzt

50µm

Abb. 54: Korrelation charakteristischer Gefüge (Beispiel) zu gemessenen Mikrohärtigkeiten für verschiedene Sinterbedingungen in Legierungen mit Cr₂N (Abschätzung von Homogenisierungsvorgängen)

Bei Zusatz von CrSi_2 ist für die durchgeführten Sinterbedingungen keine Temperatur festzulegen, bei der ein Homogenisierungsbeginn eintritt. Die im allgemeinen größere Härte aller Konzentrationen gegenüber dem unlegierten Eisen schon bei $T = 1000^\circ\text{C}$ deutet zwar auf eine frühere nennenswerte Diffusion hin, jedoch ist die Homogenisierung nach $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 5$ h, noch nicht vollkommen abgeschlossen (Abb. 49, 50). Die auftretenden großen Streubreiten sind im wesentlichen nicht auf Inhomogenitäten, sondern auf die schon früher erwähnten Schwellungen der Probenkörper zurückzuführen, die die Meßgenauigkeit stark beeinflussen.

Mit Si_3N_4 -Zusatz können jedoch schon erste Aussagen getroffen werden (Abb. 51). Da bei $T = 1000^\circ\text{C}$ und $T = 1100^\circ\text{C}$ die Mikrohärtens mit denen des reinen Eisens vergleichbar sind, fand hier keine bzw. nur geringe Silizium-Diffusion statt. Dies wird durch das Gefüge (Abb. 52) bestätigt. Erst oberhalb $T = 1100^\circ\text{C}$ weist der ausgeprägte Anstieg auf eine höhere Silizium-Beweglichkeit hin.

Mit Zusatz Cr_2N sind bis 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ die Härten mit denen des Eisens über den gesamten Temperaturbereich vergleichbar (Abb. 53). Jedoch ist bei der Zusammensetzung 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$ ab $T = 1100^\circ\text{C}$ eine deutlich höhere Härte festzustellen. Da diese aber auch bei Übergang auf $T = 1300^\circ\text{C}$ nicht weiter gesteigert wird, scheint hier die Homogenisierung schon bei $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 5$ h, abgeschlossen zu sein. Die Abb. 54 zeigt jedoch für diese Sinterbedingung ein Gefüge, das nur teilweise als homogen betrachtet werden kann.

Bei den kleineren Chrom-Konzentrationen kann wegen der geringen Härtesteigerung durch Chrom und wegen überlappender Streubreiten mit dem unlegierten Eisen keine eindeutige Aussage über Beginn von Diffusionsvorgängen auf Grund der Mikrohärtmessungen getroffen werden. Es ergeben sich jedoch entsprechende Verhältnisse wie bei 14 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$.

In Tabelle 9 sind für die verschiedenen Sintertemperaturen ($t = 5$ h) der entsprechende Homogenitätsgrad der drei Legierungsklassen qualitativ zusammengefaßt.

Zusatz	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
CrSi ₂	o	+	++	++
Si ₃ N ₄	-	-	o	++
Cr ₂ N	-	o	++	++

Tabelle 9: Qualitative Zusammenfassung des Homogenitätsgrades der 3 Legierungsklassen für verschiedene Sintertemperaturen ($t = 5$ h)

- ++ vollkommen homogen
- + weitgehend homogen
- o zum Teil homogen
- inhomogen

Übliche Sinterproben können also bei einer Kombination von Mikrohärtemessungen mit Gefügaufnahmen zwar erste Hinweise auf Beginn und evtl. auch Geschwindigkeit der Homogenisierung liefern, jedoch ist ihre Aussagekraft begrenzt. Dieses Verfahren ist zwar zum Beispiel durch geeignete Wahl von Sinterbedingungen weiter verbesserungsfähig, jedoch dürften Untersuchungen an Diffusionsproben genauere und relevantere Ergebnisse zum Homogenisierungsverhalten liefern.

7.2 Zur Durchführung der Homogenisierungsversuche

Ziel der eigentlichen, nun folgenden Untersuchungen war die Bestimmung eines Beweglichkeitskoeffizienten der Legierungselemente in Eisen, der unter den Bedingungen eines sinternden Körpers gewonnen wurde. Die dabei ermittelten Werte können durchaus von solchen abweichen, die auf Grund "klassischer" Diffusionsuntersuchungen an massiven Körpern erhalten werden. Ferner wurde die zur vollständigen Mischkristall- (=Legierungs-) Bildung be-

nötigte Glühdauer abgeschätzt.

Die dazu erforderlichen Proben wurden aus den Ausgangspulvermischungen mit der jeweils höchsten Legierungskonzentration zusammen mit Eisen nach dem Modell der beidseitig unendlichen Halbräume hergestellt und der Konzentrationsverlauf der Legierungspartner in Grenzflächennähe für verschiedene Glühtemperaturen und -Zeiten bestimmt.

Die Herstellung der zylinderförmigen Diffusionsproben ($h \approx d = 10 \text{ mm}$) erfolgte in zwei Schritten:

1. Schritt: Pressen des Elektrolyteisenpulvers G. Cohen (red.) mit Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$
2. Schritt: Daraufpressen der jeweiligen Legierungsmischung auf Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.) ebenfalls mit Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$

Die Glühungen der Proben unter gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff wurden in einem Temperaturbereich von $T = 1000^\circ\text{C}$ bis 1300°C bei Zeiten von $t = 0,5 \text{ h}$ bis 15 h Dauer durchgeführt. Zur Versuchsauswertung stellte man Schliffe parallel zur Probenachse her und zog stets 3 Proben zur Mittelwertbildung eines jeden Meßpunktes heran.

Wegen der stark erhöhten Beweglichkeit in der krz- α -Phase gegenüber der kfz- γ -Phase tritt an dieser Phasengrenze ein ausgeprägter Konzentrationsabfall auf. Deshalb kann diese Phasengrenze durch geeignete metallografische Ätzung (1-2 % alkoholische HNO_3) unmittelbar sichtbar gemacht werden.

Es hat sich nun im System Fe-Cr, Fe-Cr-Cu /3/ gezeigt, daß die für die Homogenisierung benötigten Glühzeiten in starkem Maße von der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Phasengrenze abhängt. Ebenfalls im System Fe-Al, Fe-Si /1/

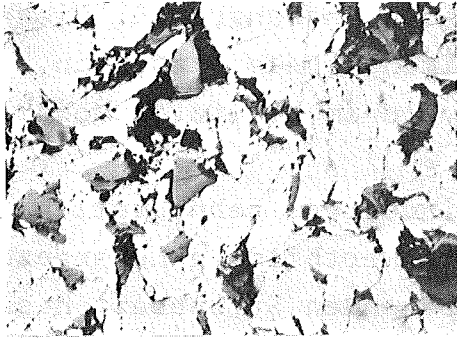
lieferte dieses Verfahren eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Homogenisierungszeiten. Deshalb wurde auch hier die Auswertung über das Wurzelzeitgesetz ($x = \sqrt{2Dt}$) durchgeführt. Dabei bedeutet x die für eine bestimmte Bedingung gemessene Eindringtiefe der Phasengrenze. Dieses Gesetz gilt streng nur für eindimensionale Diffusion, d. h. für ebene Geometrien, wie sie im benutzten Modell vorliegen.

Jede der drei Proben wurde an mindestens zehn Stellen ausgemessen und ihre Werte zur Mittelwertbildung herangezogen. Die bei den Messungen auftretenden Streubreiten sind in den Diagrammen mit aufgeführt.

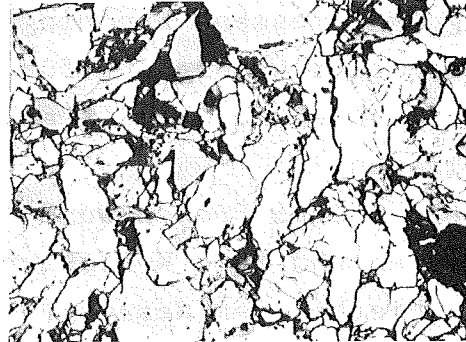
Bei der Versuchsdurchführung achtete man stets darauf, daß die Proben für jede Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit auf- bzw. abgeheizt wurden. Es findet also im Prinzip sowohl bei der Aufheizung als auch bei der Abkühlung schon bzw. noch Diffusion statt. Diese wurde - falls notwendig - durch einen "Nullversuch" ($t = 0$ h) für jede Temperatur unter den gleichen Aufheiz- und Abkühlungsbedingungen festgestellt und durch Ermittlung der jeweiligen Eindringtiefe von der Phasengrenze für alle anderen Zeiten korrigiert.

Darüberhinaus wurden noch von einigen Proben Konzentrations-Orts-Kurven über Mikrosondenanalysen bestimmt. Mit Hilfe von Standardproben der jeweiligen Legierungen wurde die Konzentration als Funktion des Ortes über eine Relativmessung ermittelt.

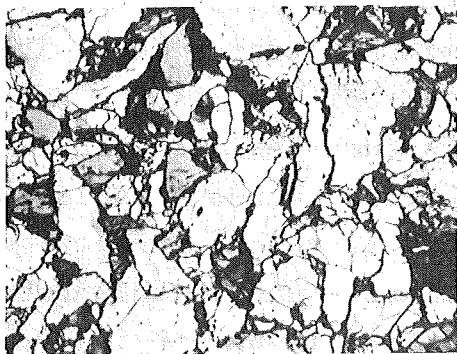
Diffusionsbeginn im System G.Cohen(red)+6% Si (CrSi_2)



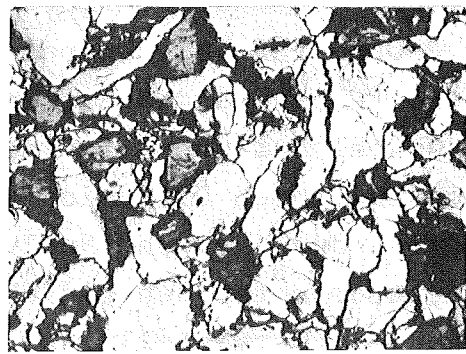
Raumtemp



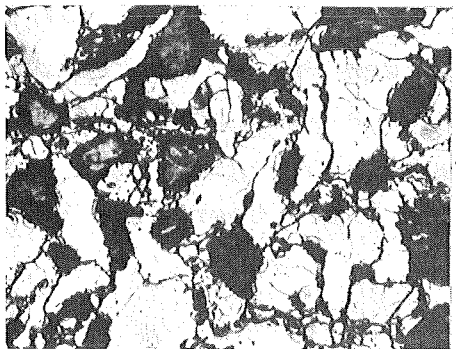
T=750°C



T=825°C



T=880°C



T=900°C

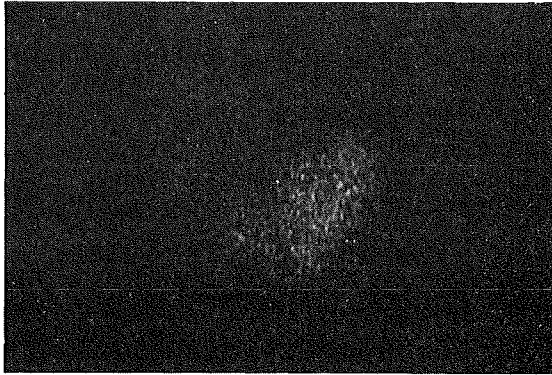


T=1000°C

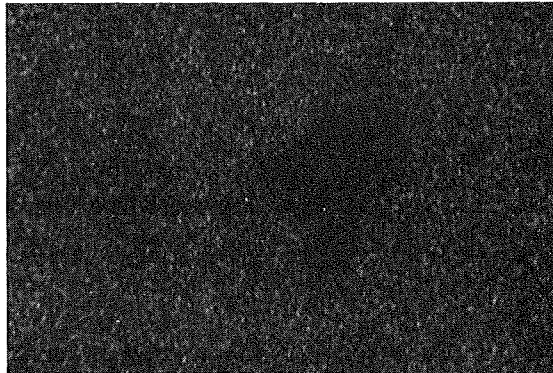
—
50µm

Abb. 55: Heitztisch-Untersuchungen zum Zerfall von CrSi_2 in Gegenwart von Eisen (Atmosphäre: Vakuum)

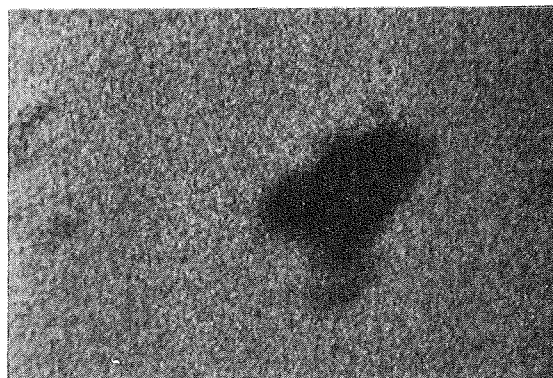
Elektronenbilder im System
G.Cohen(red) + 2,5% Si (CrSi_2)
 $T=950^\circ\text{C}$, $t=8\text{h}$, H_2



Siliziumverteilung



Chromverteilung



Eisenverteilung

Abb. 56: Diffusionsbeginn im System $\text{Fe} + \text{CrSi}_2$.

7.3 Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten im System Fe + 6 % Si(CrSi₂)

7.3.1 Anmerkungen zum Diffusionsbeginn

Während bei den Zusätzen Si₃N₄ und Cr₂N wegen ihrer langsamen Stickstoff-Abgabe kein schneller Zerfall feststellbar war, konnte die Zersetzung im Falle CrSi₂ optisch sichtbar gemacht werden.

Um den Zerfallsbeginn abzuschätzen und die während der Homogenisierung auftretende Schwellung kenntlich zu machen, wurde eine Zylinderprobe (Preßdruck $p = 600 \text{ MN/m}^2$, $h \approx d = 10 \text{ mm}$) der Zusammensetzung Elektrolyteisen G. Cohen (red.) + 6 % Si(CrSi₂) während der Aufheizung mit einem Heitzischmikroskop beobachtet. Die Temperaturmessung erfolgte in Probenmitte und als Atmosphäre wurde Vakuum ($< 10^{-5} \text{ Torr}$) verwendet.

Während sich bis $T = 750^\circ\text{C}$ gegenüber Raumtemperatur nichts ändert, erkennt man, daß bei $T = 825^\circ\text{C}$ schon eine Zersetzung von CrSi₂-Teilchen (ohne Eisen: $T_z = 1475^\circ\text{C}$; siehe Phasendiagramm Cr-Si /67/) stattgefunden und somit die Diffusion eingesetzt hat (Abb. 55). Erwartungsgemäß ist dieser Effekt bei kleineren Teilchen stärker ausgeprägt als bei größeren. Diese Zersetzung wird bei $T = 880^\circ\text{C}$ und 900°C weiter verstärkt, bis ein beträchtlicher CrSi₂-Anteil bei $T = 1000^\circ\text{C}$ "verschwunden" ist. Parallel zu dem Zerfall tritt eine Porositätszunahme auf, die sich oberhalb $T = 900^\circ\text{C}$ stark und rasch steigert.

Neben dem Beginn der Zersetzung von CrSi₂ in Gegenwart von Eisen interessiert die Frage, welches der beiden Legierungselemente Chrom und Silizium zuerst diffundiert. Das Elektronenbild (Abb. 56) zeigt ein ehemaliges CrSi₂-Teilchen in einer Legierung Elektrolyteisen G. Cohen (red.) + 2,5 % Si(CrSi₂) nach einer Sinterung von $T = 950^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ h}$, Wasserstoff. Während in der Umgebung dieses

Teilchens eine homogene Chrom- und natürlich Eisenverteilung vorliegt, hat noch keine erkennbare Silizium-Diffusion in die Matrix eingesetzt. Daraus folgt, daß zuerst Chrom und erst danach Silizium diffundiert. Leider können diese Verhältnisse nicht an Hand von echten Diffusionskonstanten von Chrom bzw. Silizium in γ -Eisen für $T = 1000^{\circ}\text{C}$ erhärtet werden:

$$D_{\text{Cr}} = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad /68/; \quad D_{\text{Cr}} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad /72/$$
$$D_{\text{Si}} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad /68/; \quad D_{\text{Si}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad /56/$$

Wahrscheinlich dürften in diesem Zusammenhang schwer zu erfassende Sekundäreffekte eine Rolle spielen, die im interessierenden Temperaturbereich die Siliziumdiffusion erschweren.

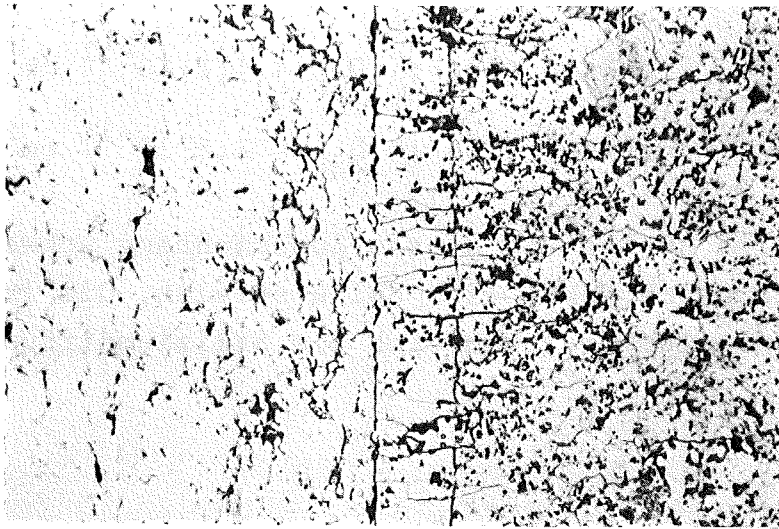
7.3.2 Bestimmung des gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten nach Wurzelzeitgesetz

Abb. 57 zeigt typische Diffusionszonen, aus denen die Eindringtiefe der Phasengrenze für verschiedene Bedingungen in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühzeit bestimmt wurde.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes nach einer gewissen Inkubationszeit ist für den untersuchten Temperatur- und Zeitbereich aus Abb. 58 zu erkennen. Diese Inkubationszeit ergibt sich aus den Schnittpunkten der Geraden mit der Abszisse und nimmt mit steigender Temperatur ab. Ihr Vorhandensein ist darauf zurückzuführen, daß mit der Zersetzung von CrSi_2 die Legierungsbildung im wesentlichen mit all ihren Effekten auf der Seite " $\text{Fe} + \text{CrSi}_2$ " stattfinden muß, bevor die Legierungspartner in die Seite des reinen Eisens diffundieren und die Phasengrenze sichtbar gemacht werden kann.

Phasengrenzwanderung im System
G.Cohen(red) + 6% Si (CrSi_2)

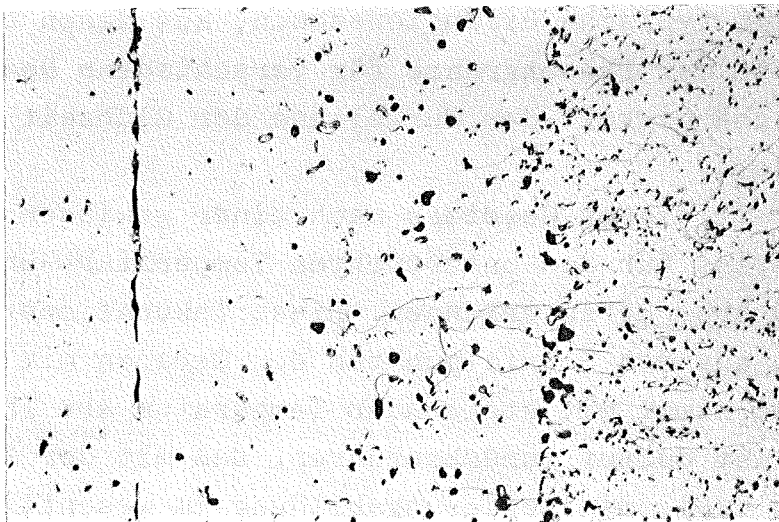
$T=1300^\circ\text{C}$, $t=1/2\text{ h}$ (a), 15 h (b), H_2



200 μm

a

geätzt



200 μm

b

geätzt

Abb. 57: Typische Diffusionszonen im System
 $\text{Fe} + 6\% \text{ Si}(\text{CrSi}_2)$; Ätzung 2% alkoholische HNO_3

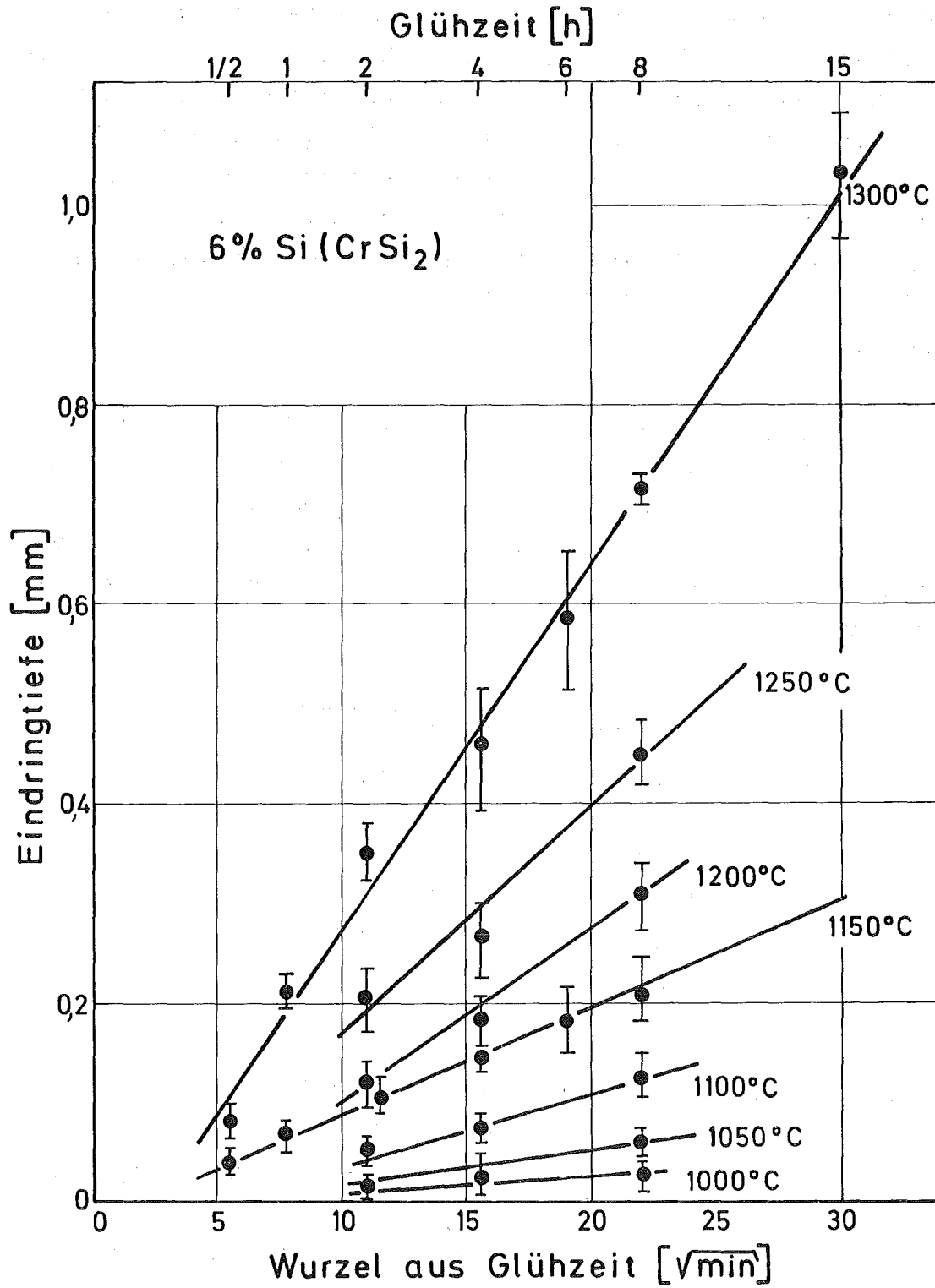


Abb. 58: Eindringtiefe der Phasengrenze in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühzeit im System Fe + 6 % Si(CrSi₂)

Aus der Steigung der Geraden, die mit wachsender Temperatur sich vergrößern muß, läßt sich der gemeinsame Beweglichkeitskoeffizient der Legierungspartner in Eisen bestimmen. Zwar kann die Steigung prinzipiell grafisch ermittelt werden, jedoch erschien es hier sinnvoll, sie direkt der Geradengleichung zu entnehmen, da ein Ausgleich nach Gauß für die Meßpunkte durchgeführt wurde. Diese analytische Methode dürfte auch genauere Werte liefern.

In Tabelle 10 sind die so berechneten Beweglichkeitskoeffizienten im untersuchten Temperaturbereich zusammengefaßt. Dabei dürfte die Genauigkeit der bei $T = 1150$ und $T = 1300^{\circ}\text{C}$ ermittelten Werte größer als die der übrigen sein, da hier mehr als drei Meßpunkte zugrunde gelegt wurden.

<u>T /°C/</u>	<u>D /cm²/sec/</u>
1000	$1,80 \cdot 10^{-10}$
1050	$9,76 \cdot 10^{-10}$
1100	$4,37 \cdot 10^{-9}$
1150	$8,84 \cdot 10^{-9}$
1200	$3,02 \cdot 10^{-8}$
1250	$4,44 \cdot 10^{-8}$
1300	$1,14 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 10: Gemeinsamer Beweglichkeitskoeffizient im System Fe + 6 % Si(CrSi₂) für verschiedene Temperaturen bestimmt nach Wurzelzeitgesetz

Ein für diese Werte durchgeführter Geradenausgleich ergibt den temperaturabhängigen gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten zu

$$D = 4,73 \cdot 10^4 \exp(-83000/RT) \quad /cm^2/sec/ \quad (7.3.2.1)$$
$$1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1300^{\circ}\text{C}$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$.

Eine Gegenüberstellung dieser Werte mit denen von Silizium und Chrom einzeln in Eisen ist in Tabelle 15 bzw. 17 erfolgt.

Ein direkter Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit entsprechenden Literaturdaten, die ebenfalls die gemeinsame Atombeweglichkeit von Silizium, Chrom und Eisen beinhalten, war leider nicht möglich. Es wurden nur die in Tabelle 11 aufgeführten Aktivierungsenergien der gleichzeitigen Diffusion von Si, Cr, Mn, Mo in reines Eisen einer Fe-Cr(2at%)-Mn(2at%)-Mo(2at%)-Si(2at%)-Ti(2at%)-Legierungsquelle gefunden /56/.

Element /at%/	T /°C/	Q /cal/g-atom/
2 % Si		48 000
2 % Cr	1177	82 000
	bis	
2 % Mn	1327	75 000
2 % Mo		60 000

Tabelle 11: Aktivierungsenergie der Diffusion verschiedener Elemente in reines Eisen bei gleichzeitiger Diffusion aus einer gemeinsamen Quelle /56/

Man erkennt, daß die im untersuchten System Fe-Cr-Si gefundene Aktivierungsenergie $Q = 83\ 000\ \text{cal/mol}$ des gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten mit dem nach /56/ für Chrom angegebenen Wert $Q = 82\ 000\ \text{cal/mol}$ übereinstimmt. Die hier bestimmte Aktivierungsenergie würde demnach dem Wert von Chrom entsprechen.

7.3.3 Überlegungen zum partiellen Beweglichkeitskoeffizienten von Chrom in Eisen

Neben der Auswertung der Phasengrenzwanderung wurden auch von zwei Proben ($T = 1150^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$ und $T = 1300^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$) Konzentrations-Orts-Kurven mit Hilfe der Mikrosondenanalyse aufgenommen. Die im folgenden angestellten Rechnungen und Überlegungen erheben keinen Anspruch auf große Genauigkeit. Wegen der geringen Anzahl untersuchter Proben, Ungenauigkeiten bei der Mikrosondenauswertung und stark vereinfachter Annahmen, können lediglich Anhaltspunkte für die physikalischen Größen geliefert werden.

Die 2. Ficksche Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (7.3.3.1)$$

(hier mit konzentrations-, d. h. wegunabhängigem Diffusionskoeffizienten) verknüpft die Größen Konzentration c , Ortskoordinate x und Zeit t miteinander. Die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung erfolgt je nach dem verwendeten Diffusionsmodell, wobei jeweils die Randbedingungen angepaßt werden müssen. Auf eine explizite Lösungsdarstellung soll hier verzichtet werden, da diese in der einschlägigen Literatur, zum Beispiel in /57/, ausführlich beschrieben ist.

Für das verwendete Modell zweier unendlicher Halbräume, bei dem die diffundierende Stoffmenge von dem einen in den anderen Halbraum wandert, wird

$$\frac{c}{c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7.3.3.2)$$

Für gegebenes c/c_0 -Verhältnis (c_0 = Ausgangskonzentration) können die entsprechenden Argumentwerte der Beziehung (7.3.3.2) aus Tabellen entnommen und damit der zugehörige Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

T = 1150°C			T = 1300°C		
$x^2 \cdot 10^8$ /cm ² /	c/c _o	D _{Cr} /cm ² /sec/	$x^2 \cdot 10^8$ /cm ² /	c/c _o	D _{Cr} /cm ² /sec/
81	0,11	2,20 · 10 ⁻¹¹	81	0,24	4,08 · 10 ⁻¹¹
324	0,10	8,22 · 10 ⁻¹¹	324	0,22	1,49 · 10 ⁻¹⁰
729	0,09	1,76 · 10 ⁻¹⁰	729	0,23	3,50 · 10 ⁻¹⁰
1296	0,08	2,93 · 10 ⁻¹⁰	1296	0,25	6,86 · 10 ⁻¹⁰
2025	0,07	4,29 · 10 ⁻¹⁰	2025	0,20	8,49 · 10 ⁻¹⁰
2916	0,07	6,18 · 10 ⁻¹⁰	4556	0,18	1,75 · 10 ⁻⁹
3969	0,06	7,79 · 10 ⁻¹⁰	8930	0,19	3,59 · 10 ⁻⁹
5184	0,05	9,45 · 10 ⁻¹⁰	14762	0,19	5,93 · 10 ⁻⁹

Tabelle 12: Partieller Beweglichkeitskoeffizient D_{Cr} in Eisen berechnet nach dem Modell zweier unendlicher Halbräume (7.3.3.2)

Bei dem Modell der momentanen Punktquelle für lineare Systeme erhält man die Lösung:

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.3.3.3)$$

Bei diesem Diffusionsmodell befindet sich die diffundierende Stoffmenge in einer dünnen Schicht an der Stirnseite eines einfach unendlichen Halbraumes. Durch Logarithmieren von (7.3.3.3) erhält man die Gerade

$$\ln c = A - \frac{x^2}{4Dt} \quad (7.3.3.4)$$

aus deren Steigung sofort der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient berechenbar ist.

Zur Bestimmung des Beweglichkeitskoeffizienten von Chrom in Eisen wurden beide Modelle herangezogen. Einige Werte des (konzentrationsunabhängigen) Beweglichkeitskoeffizienten, berechnet nach dem Modell zweier unendlicher Halbräume (7.3.3.2), sind für die beiden Proben in Tabelle 12 zusammengestellt.

Wenn die Chrom-Diffusion nach diesem Modell verlaufen würde, müßte für jedes x bzw. x^2 ein zumindest annähernd konstanter Wert gelten. Man erkennt jedoch, daß mit wachsendem Abstand von der Grenzfläche der Beweglichkeitskoeffizient größer wird (Tabelle 12). Der Grund dafür, daß die Diffusion nicht dem Modell zweier unendlicher Halbräume entspricht, dürfte im wesentlichen auf Änderungen an der Grenzfläche wie Porenbildung zurückzuführen sein, die die Diffusion stören.

Eine entsprechende Rechnung nach dem Modell der momentanen Punktquelle (7.3.3.4) liefert für den (konzentrationsunabhängigen) Beweglichkeitskoeffizienten von Chrom in Eisen:

$$T = 1150^\circ\text{C}: D = 6,92 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (7.3.3.5)$$

$$T = 1300^\circ\text{C}: D = 1,77 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

und für dessen Temperaturabhängigkeit

$$D = 1,32 \cdot 10^{-4} \exp(-27850/RT) \quad /cm^2/sec/ \quad (7.3.3.6) \\ 1150^\circ C \leq T \leq 1300^\circ C$$

Vergleicht man diese Werte mit den in Tabelle 12 aufgeführten, so wird deutlich, daß sich die nach dem Modell zweier unendlicher Halbräume berechneten Beweglichkeitskoeffizienten dem der momentanen Punktquelle mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche annähern. Für genügend große Abstände von der Grenzfläche (relativ lange Glühzeiten) macht man also keinen allzu großen Fehler, wenn man das eine oder das andere Modell zur Berechnung des (konzentrationsunabhängigen) partiellen Beweglichkeitskoeffizienten heranzieht. Dennoch scheint für die hier untersuchten Systeme eher eine Behandlung nach dem Modell der momentanen Punktquelle angebracht zu sein, da bei den vorliegenden Verhältnissen im allgemeinen mit Störung der Diffusion durch Porenbildung zu rechnen ist. Nur unter solchen Bedingungen, bei denen die Diffusion ungestört verläuft, dürfte eine Behandlung nach dem Modell zweier unendlicher Halbräume gerechtfertigt sein. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde schon früher in /69/ gefunden. Dort wurde auch der jeweilige Gültigkeitsbereich der beiden Modelle explizit nachgewiesen.

Schließlich ist anzumerken, daß die in (7.3.3.6) dargestellte Aktivierungsenergie bedeutend kleiner ist als die in Tabelle 11 für Chrom angegebene Größe. Ein wesentlicher Grund dafür dürften die völlig andersartigen Ausgangsverhältnisse wie unterschiedliche Chrom-Quelle und Ausgangskonzentration sein.

In der Tabelle 13 sind die nach dem Wurzelzeitgesetz bestimmten Beweglichkeitskoeffizienten D (siehe Tabelle 10) mit dem von Chrom in Eisen (D_{Cr}) nach (7.3.3.6) berechneten verglichen.

T /°C/	D /cm ² /sec/	D _{Cr} /cm ² /sec/
1150	8,84 · 10 ⁻⁹	6,96 · 10 ⁻⁹
1200	3,02 · 10 ⁻⁸	9,73 · 10 ⁻⁹
1250	4,44 · 10 ⁻⁸	1,33 · 10 ⁻⁸
1300	1,14 · 10 ⁻⁷	1,78 · 10 ⁻⁸

Tabelle 13: Vergleich des gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten D, berechnet nach Wurzelzeitgesetz, mit dem des Chroms in Eisen (D_{Cr}), berechnet nach der Beziehung (7.3.3.6)

Bei allen Temperaturen ist der gemeinsame Beweglichkeitskoeffizient D größer als der partielle D_{Cr}, jedoch sind sie bis T = 1200°C in derselben Größenordnung. Bei T = 1300°C aber liegt der Beweglichkeitskoeffizient D um eine Größenordnung über D_{Cr}. Berücksichtigt man weiter, daß die partiellen Beweglichkeitskoeffizienten D_{Cr}, berechnet nach dem Modell der momentanen Punktquelle, unter Umständen zu hohe Werte annehmen, so ist im System Fe + CrSi₂ im betrachteten Temperaturbereich die Silizium-Diffusion stets maßgeblich beteiligt und bei höheren Temperaturen dominierend.

7.4 Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten im System Fe + 6 % Si(Si₃N₄)

In diesem System wurde nur der gemeinsame Beweglichkeitskoeffizient D nach der Wurzelzeitbeziehung bestimmt. Zusätzliche Mikrosondenanalysen zur Herstellung von Konzentrations-Orts-Profilen scheiterten an der geringen Silizium-Konzentration. Diese war unter den gegebenen Verhältnissen nicht vom Untergrund zu trennen.

Phasengrenzwanderung im System
G.Cohen (red.) + 6% Si(Si₃N₄)
T=1300°C, t=1/2h(a), 1h(b), 15h(c), H₂

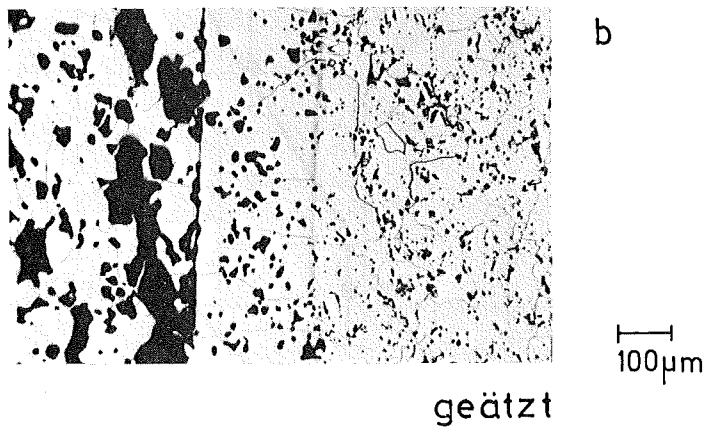
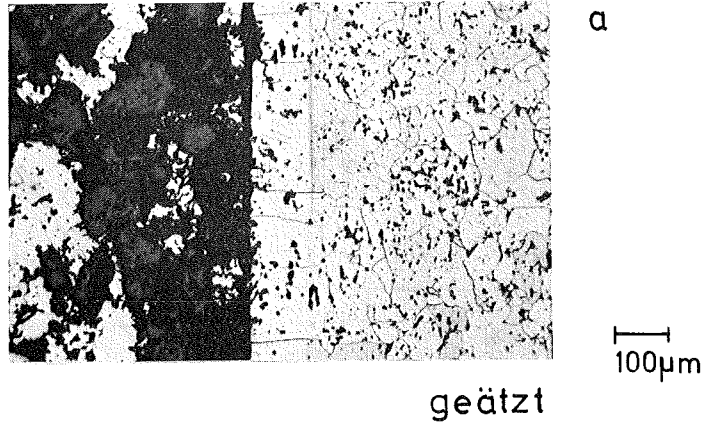


Abb. 59: Typische Diffusionszonen im System
Fe + 6 % Si(Si₃N₄);
Ätzung: 1 % alkoholische HNO₃

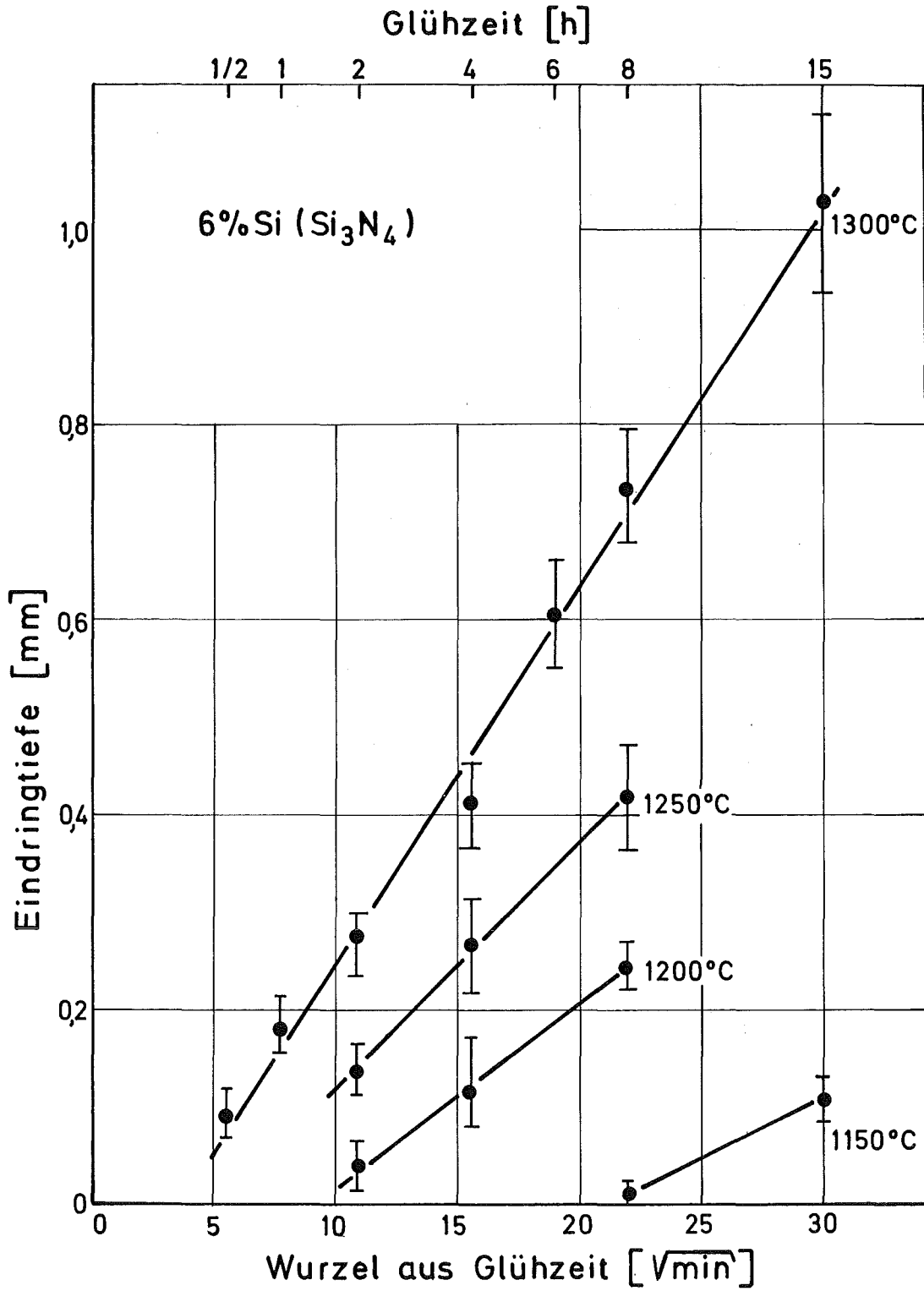


Abb. 60: Eindringtiefe der Phasengrenze in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühzeit im System Fe + 6 % Si(Si_3N_4)

Typische Diffusionszonen dieses Systems zeigt die Abb. 59. Die Wanderung der Phasengrenze in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühdauer ist entsprechend für verschiedene Temperaturen in Abb. 60 dargestellt. Im untersuchten Zeitbereich konnte erst ab $T = 1150^{\circ}\text{C}$ eine Eindringtiefe der Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \gamma$ nachgewiesen werden. Ferner fallen die zum Teil beträchtlichen Inkubationszeiten ($T = 1150^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ink}} \approx 8 \text{ h}$) auf, die sich aber mit zunehmender Glüh Temperatur stark verringern. Beide Merkmale sind im wesentlichen auf die temperatur- und zeitabhängige Stickstoff-Abgabe zurückzuführen (siehe Kapitel 5.1), die zu Beginn der Legierungsbildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Erst nach fortgeschrittener Stickstoff-Abdissoziation und nach Aufbau einer genügend hohen Silizium-Konzentration auf der Seite des reinen Eisens, die die α - γ -Umwandlung erzwingt, gilt die Wurzelzeitbeziehung.

Eine geringere Si_3N_4 -Teilchengröße dürfte also die Phasengrenzwanderung besonders bei niederen Temperaturen beeinflussen, wo die Stickstoff-Abgabe wegen verbesserter Kontaktqualität und Kontaktzahl, im wesentlichen aber auf Grund vergrößerter spezifischer Oberfläche und damit erhöhter Aktivität verstärkt wird. Die Bestätigung dafür liefert die Abb. 61, in der für $T = 1150^{\circ}\text{C}$ und $T = 1300^{\circ}\text{C}$ die Standardteilchengröße (siehe Abb. 2) des Si_3N_4 -Pulvers mit einer Teilchengröße $< 45 \mu\text{m}$ verglichen ist. Hier ist auch die Phasengrenzwanderung einer 16 % $\text{Si}(\text{Fe}_3\text{Si})$ Silizium-Quelle nach /1/ für vergleichbare Temperaturen eingetragen. Deutlich liegen diese Werte bei $T = 1150^{\circ}\text{C}$ über denen mit Si_3N_4 -Zusatz bzw. ähnliche Eindringtiefen werden schon bei niederen Temperaturen erzielt. Eine Aussage über den Einfluß der Teilchengröße auf den Beweglichkeitskoeffizienten ist damit jedoch nicht gegeben. Seine Bestimmung liefert die in Tabelle 14 zusammengestellten Werte für die beiden Teilchengrößen.

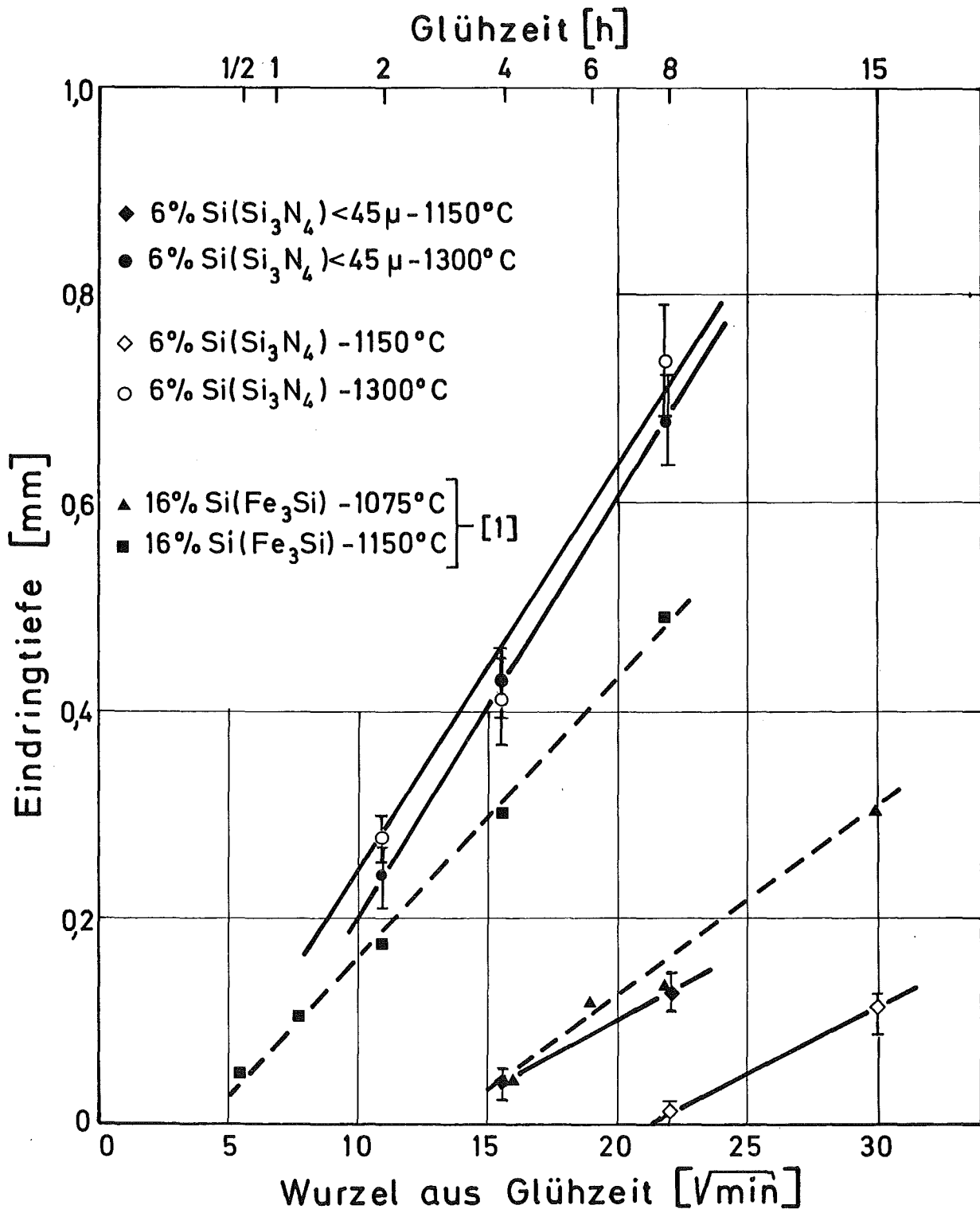


Abb. 61: Eindringtiefe der Phasengrenze in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühzeit für verschiedene Silizium-Quellen

T /°C/	D /cm ² /sec/ d = Standard	D /cm ² /sec/ d < 45 μm
1150	1,26 · 10 ⁻⁸	1,57 · 10 ⁻⁸
1200	2,97 · 10 ⁻⁸	-
1250	5,36 · 10 ⁻⁸	-
1300	1,24 · 10 ⁻⁷	1,33 · 10 ⁻⁷

Tabelle 14: Gemeinsamer Beweglichkeitskoeffizient im System Fe + 6 % Si(Si₃N₄) bestimmt nach Wurzelzeitgesetz

Erwartungsgemäß ist kein deutlicher Einfluß der unterschiedlichen Teilchengröße auf den Beweglichkeitskoeffizienten feststellbar.

Für die Standardteilchengröße läßt sich seine Temperaturabhängigkeit ausdrücken zu:

$$D = 203 \cdot \exp(-66400/RT) \quad /cm^2/sec/ \quad (7.4.1)$$

$$1150^\circ C \leq T \leq 1300^\circ C$$

und der Vollständigkeit halber auch für die Teilchengröße < 45 μm:

$$D = 117 \cdot \exp(-64300/RT) \quad /cm^2/sec/ \quad (7.4.2)$$

$$1150^\circ C \leq T \leq 1300^\circ C$$

Letztere Beziehung dürfte wegen der Verwendung nur zweier Meßpunkte eine geringere Genauigkeit aufweisen. Trotzdem ergeben sich erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede.

Im folgenden sollen nun die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen werden.

Gemessene Diffusionsgrößen von Silizium in Eisen sind in Tabelle 15 zusammengestellt und eine direkte Vergleichsmöglichkeit liefert Abb. 62.

Gew.% Si	Methode	T /°C/	D ₀ /cm ² /sec/	Q /cal/mol/	D /cm ² /sec/	Lit.
21	-	960 1150			7,5 · 10 ⁻⁹ 1,45 · 10 ⁻⁷	/57/
2,3-3,7	-	1095-1347	0,44	48000		/58/
3,8	Ritz-Methode	1050-1350	1,4	53000		/59/
3,6		1130-1220	0,16	44000		
	Konzentration aus Mikrohärt- messungen	1130 1150 1175 1200 1220			1,8 · 10 ⁻⁸ 2,5 · 10 ⁻⁸ 3,2 · 10 ⁻⁸ 4,7 · 10 ⁻⁸ 5,4 · 10 ⁻⁸	/60/
0-2,4	Matano (Mikro- sondenanalyse)	900-1450	0,7-1,2	52500		/61/
4,9	Matano (Mikro- sondenanalyse)	900-1100	1,6	50800		/62/
16 % Si (Fe ₃ Si)	Wurzelzeitgesetz der Phasengrenz- wanderung	1075-1175	1,9	48500		/1/
6 % Si (Si ₃ N ₄)	"	1150-1300	203	66400		eigene Unters.
6 % Si (CrSi ₂)	"	1000-1300	4,73 · 10 ⁴	83000		"

Tabelle 15: Übersicht der Volumendiffusion von Silizium in Eisen

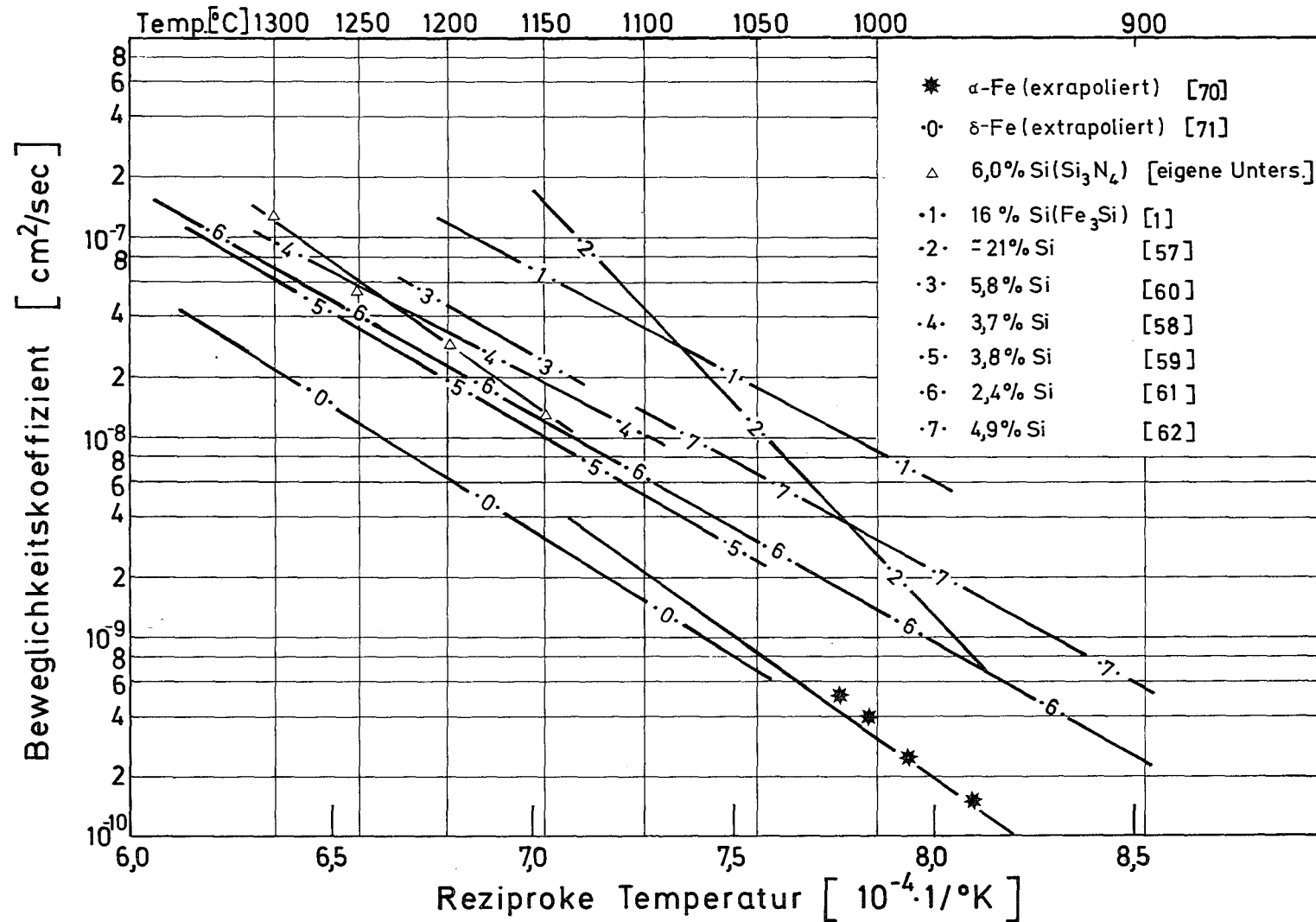


Abb. 62: Beweglichkeitskoeffizient von Silizium in Eisen (Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren)

Man erkennt, daß der im System Fe + 6 % Si(Si₃N₄) gewonnene Beweglichkeitskoeffizient recht gut mit früheren Daten übereinstimmt und über dem mit eingezeichneten (extrapolierten) Selbstdiffusionskoeffizienten von δ -Eisen liegt.

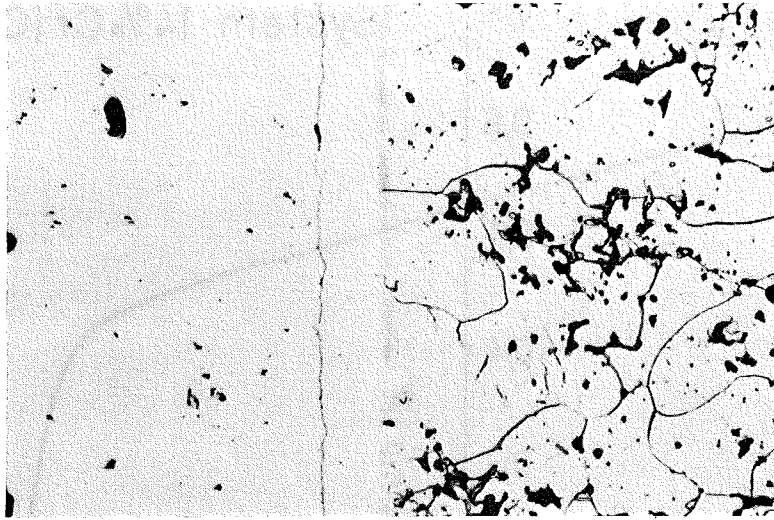
Ein direkter Vergleich zwischen den beiden Beweglichkeitskoeffizienten von Silizium in Eisen in pulvermetallurgischen Systemen - gemessen nach Wurzelzeitgesetz - ergibt, daß der in /1/ bestimmte Wert beträchtlich höher liegt. Dies dürfte im wesentlichen auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Silizium-Diffusion zurückzuführen sein. Der Trend zu höherer Beweglichkeit mit wachsendem Silizium-Anteil ist einmal aus Abb. 62 zu erkennen, zum anderen schon früher /60, 61, 62/ erwähnt worden. Besonders bei Übergang von 6 % auf 16 % Silizium dürfte die Konzentrationsabhängigkeit beträchtlich sein.

Bemerkenswert ist ferner die in den eigenen Untersuchungen gefundene höhere Aktivierungsenergie, verglichen mit den anderen Ergebnissen. Dies dürfte auf die Besonderheit des Systems Fe + Si₃N₄ zurückzuführen sein. Auch hier spielt die temperatur- und zeitabhängige Stickstoff-Abgabe wahrscheinlich die entscheidende Rolle. Bei niederen Temperaturen, wo die Stickstoff-Abdissoziation nur langsam verläuft und somit nur relativ geringe Silizium-Gehalte zur Diffusion bereitgestellt werden, könnte sich wegen des konzentrationsabhängigen Beweglichkeitskoeffizienten ein zu kleiner Wert einstellen, verglichen damit, wenn alle Silizium-Atome gleichzeitig diffundierten. Ein zu geringer Beweglichkeitskoeffizient bei niederen Temperaturen bewirkt aber eine erhöhte Aktivierungsenergie. Es handelt sich - wie bei allen hier behandelten Systemen - also nicht um eine "echte" Aktivierungsenergie, sondern mehr um eine rechnerische Größe, in der die Stabilität der Verbindung mit eingeht.

Phasengrenzwanderung im System

G.Cohen (red) + 14% Cr (Cr_2N)

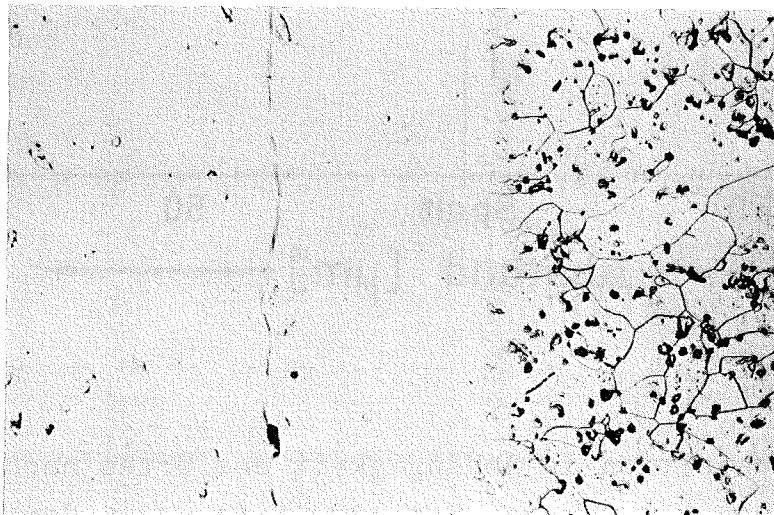
$T=1300^\circ\text{C}$, $t=1/2\text{ h}$ (a), 15 h (b), H_2



50 μm

a

geätzt



100 μm

b

geätzt

Abb. 63: Typische Diffusionszonen im System
 $\text{Fe} + 14\% \text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$;
Ätzung: 1,5 % alkoholische HNO_3

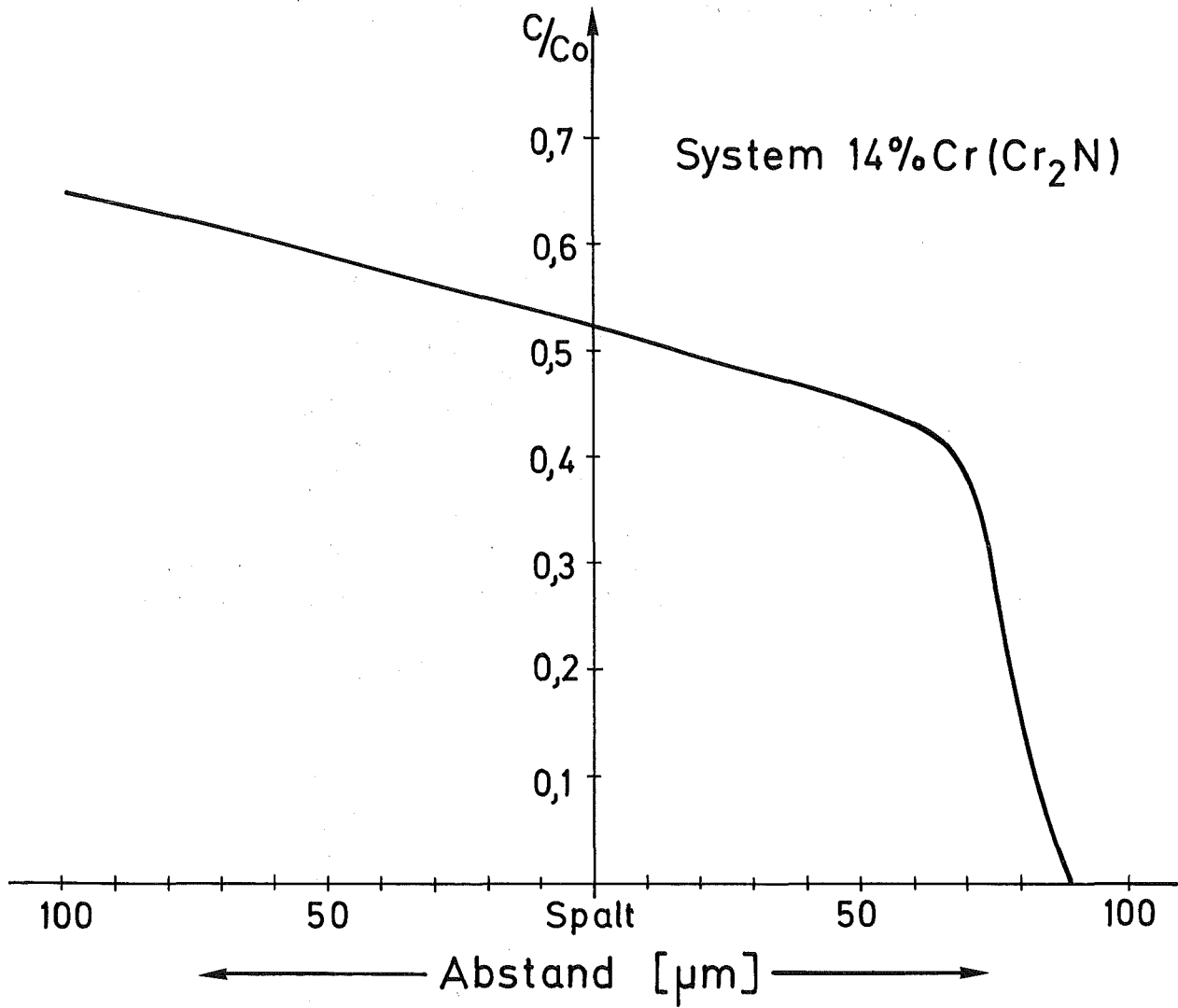


Abb. 64: Chrom-Konzentration in Abhängigkeit des Ortes nach Sinterung von $t = 2 \text{ h}$ bei $T = 1300^\circ\text{C}$ ($c_0 = 14 \text{ Gew.}\% \text{ Cr}$)

7.5 Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten in den Systemen Fe + 14 % Cr(Cr₂N) und Fe + 14 % Cr(CrSi₂)

7.5.1 Bestimmung des gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten nach Wurzelzeitgesetz im System Fe + 14 % Cr(Cr₂N)

Abb. 63 zeigt wieder zwei typische Diffusionszonen in diesem System. Es ist eine schmale graue Randzone an der Eisen-seite zu erkennen, in der die Chrom-Konzentration von der maximalen Löslichkeit im α -Gebiet innerhalb einer sehr kleinen Strecke in der Probe auf Null abfällt. Dies konnte für $T = 1300^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, an Hand der Abb. 64 nachgewiesen werden, die gleichzeitig ein Beispiel für eine Konzentrations-Orts-Kurve darstellt.

Die entsprechende Wanderung der Phasengrenze ist in Abb. 65 dargestellt. Auch in diesem System konnte erst bei höheren Temperaturen ($T = 1200^{\circ}\text{C}$) die Phasenumwandlungsgrenze $\alpha \rightarrow \gamma$ sichtbar gemacht werden. Erwartungsgemäß findet man Inkubationszeiten, die sich wieder mit steigender Temperatur verringern. Der Grund für ihr Auftreten könnte prinzipiell an der zeit- und temperaturabhängigen Stickstoff-Abgabe liegen, die gegenüber Si_3N_4 -Zusatz schneller verläuft. Primär jedoch dürfte die zur Bildung der α -Phase benötigte Chrom-Menge für die Inkubationszeiten verantwortlich sein. Da sich mit zunehmender Temperatur - entsprechend dem Phasendiagramm - die zur Stabilisierung des α -Gebietes notwendige Chrom-Konzentration vermindert, damit sich das Verhältnis von "angebotenen" zu "erforderlichen" Chrom-Atomen verbessert und deren Beweglichkeit gleichzeitig erhöht wird, verringert sich die Inkubationszeit so weit, daß ab $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$, eine Phasengrenze festgestellt wird.

Bemerkenswert ist, daß von allen untersuchten Systemen nur hier - bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$ - eine Abweichung von der Wurzelzeitbeziehung eintrat. Dennoch wurde eine Ausgleichsgerade

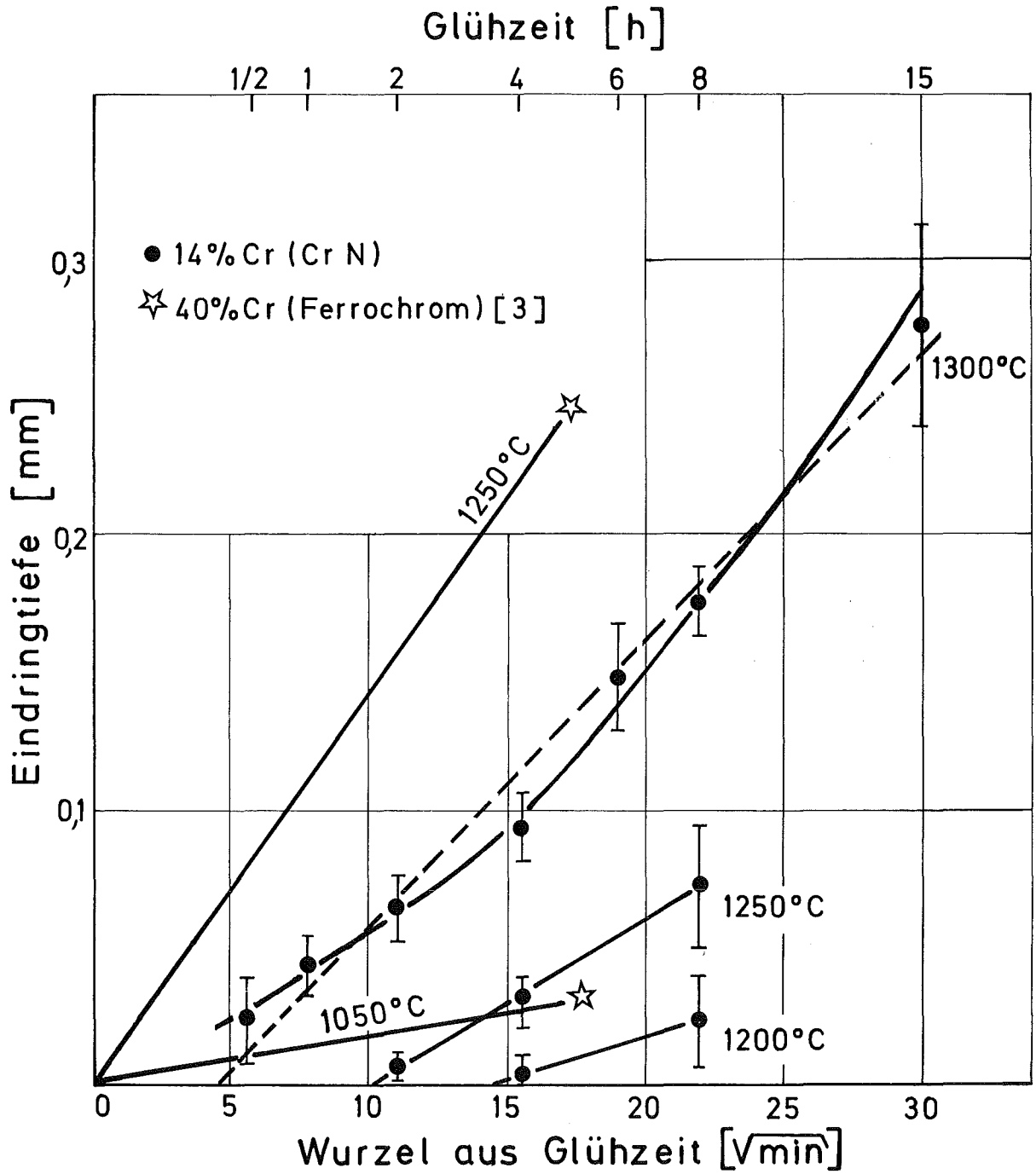


Abb. 65: Eindringtiefe der Phasengrenze in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühzeit für zwei Chrom-Quellen

- gestrichelt - durch die Meßpunkte gelegt, um für diese Temperatur einen einzigen Beweglichkeitskoeffizienten berechnen zu können, der über den untersuchten Zeitbereich konstant ist.

In der Abb. 65 sind ferner die Ergebnisse einer anderen Chrom-Quelle von 40 % Cr(Ferrochrom) /3/ für zwei Temperaturen mitaufgeführt. Hier wurde allerdings die Phasewanderung nicht metallografisch gemessen, sondern die Umwandlungsgrenze $\alpha \rightarrow \gamma$ mit der Mikrosonde bestimmt. Die Extrapolation der beiden Geraden durchläuft den Nullpunkt, so daß selbst bei kleinen Glühzeiten das Wurzelzeitgesetz für die Phasengrenzwanderung gilt. In diesem Fall liegt nämlich bei hohen Temperaturen keine chemische Verbindung, sondern ein reiner Mischkristall vor. Deshalb tritt kein "Freisetzungproblem" auf, da sich der Bindungszustand des Chroms bei Übergang von Ferrochrom zu Sinterstahl nicht ändert.

Die aus der Steigung berechneten Beweglichkeitskoeffizienten sind in Tabelle 16 zusammengefaßt und mit denen aus /3/ verglichen.

T /°C/	D /cm ² /sec/	^{+) D /cm²/sec/}
	14 % Cr(Cr ₂ N)	40 % Cr(Ferrochrom)
1050		7,66 · 10 ⁻¹¹
1200	7,38 · 10 ⁻¹⁰	
1250	3,0 · 10 ⁻⁹	8,4 · 10 ⁻⁹
1300	8,7 · 10 ⁻⁹	

Tabelle 16: Gemeinsamer Beweglichkeitskoeffizient nach Wurzelzeitgesetz für verschiedene Chrom-Quellen (^{+) nach /3/)}

Zwar liegen die Beweglichkeitskoeffizienten bei $T = 1250^{\circ}\text{C}$ in derselben Größenordnung, jedoch gibt /3/ einen etwas höheren Wert an. Diese Abweichung könnte auf unterschiedliche Auswertverfahren, im wesentlichen aber auf eine höhere Chrom-Ausgangskonzentration und damit verbesserter Nachlieferung der eindiffundierenden Chrom-Atome zurückzuführen sein.

Die Temperaturabhängigkeit des Beweglichkeitskoeffizienten im System Fe + 14 % Cr(Cr_2N) wird schließlich:

$$D = 66,5 \cdot 10^6 \cdot \exp(-114100/RT) \quad / \text{cm}^2 / \text{sec} / \\ 1200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1300^{\circ}\text{C}$$

Auch in diesem System ergibt sich mit der Aktivierungsenergie $Q = 114 \text{ kcal/mol}$ ein höherer Wert als in /3/ gefunden ($Q = 94,3 \text{ kcal/mol}$). Die auf Seite 128 dargelegten Bemerkungen bezüglich der Aktivierungsenergie als rechnerische Größe gelten auch hier.

Vergleicht man diese Größen mit den in Tabelle 17 bzw. Abb. 66 zusammengestellten Diffusionsdaten, so liegen die nach dem Wurzelzeitgesetz in beiden pulvermetallurgischen Systemen gefundenen Aktivierungsenergien deutlich über denen der "konventionellen" Diffusionsuntersuchungen. In Abb. 66 fällt auf, daß die nach dieser Beziehung bestimmten Beweglichkeitskoeffizienten bei niederen Temperaturen in etwa dem partiellen Diffusionskoeffizienten von Chrom in der γ -Phase entsprechen, bei hohen Temperaturen sich jedoch dem in der α -Phase nähern. Der Grund liegt in der Eigenart der Wanderung der Phasengrenze. Das Fortschreiten der α -Phase wird einmal durch die Nachlieferung der Chrom-Atome bestimmt, wobei ihre Beweglichkeit in der α -Phase eine maßgebende Rolle spielt. Zum anderen hängt die Phasengrenzwanderung von der Geschwindigkeit ab, mit der die Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ fortschreitet. Diese wird aber von der Maximallöslichkeit im γ -Gebiet und des darin herrschenden Diffusionskoeffizienten beeinflußt. Bei relativ niederen Temperaturen ist die zur $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung benötigte Chromkonzentration verhältnismäßig hoch und die Beweglichkeit

Gew.% Cr	Methode	T /°C/	D ₀ /cm ² /sec/	Q /cal/mol/	D, D _{Cr} ^{α,γ} /cm ² /sec/	Lit.
10,3	Probenzerteilung in Schichten	823			D _{Cr} ^α { 1,7 · 10 ⁻¹¹ 1,42 · 10 ⁻⁹ 1,22 · 10 ⁻⁷ 1,53 · 10 ⁻⁷	/63/
14,1		1050				
5		1415				
5		1440				
40	Mikrosonden- analyse	1050			D _{Cr} ^α { 1,9 · 10 ⁻⁹ 3,2 · 10 ⁻⁸ 1,7 · 10 ⁻⁷	/3/
Ferro- chrom		1250				
		1410				
		1050				
		1250			D _{Cr} ^γ { 4,2 · 10 ⁻¹¹ 4,6 · 10 ⁻¹⁰	
	Tracer (Cr ⁵¹)	ca. 800-900	8,52	59900	} D _{Cr} ^α	/64/
	Tracer (Cr ⁵¹)	ca. 950-1400	10,8	69700		
	Mikrosonden- analyse	ca. 950-1400	4,08	68500		
	Tracer (Cr ⁵¹)	900			2,5 · 10 ⁻¹³ 3 · 10 ⁻¹² 2 · 10 ⁻¹¹	/65/
		1000				
		1100				
9,4	Probenzerteilung in Schichten	823-1440	1,48	54900	D _{Cr} ^α D _{Cr} ^γ	/63/
			950-1150	7,1 · 10 ⁻⁵		
40	Phasengrenzwan- derung nach Wurzel- zeitgesetz	1050			7,66 · 10 ⁻¹¹ 8,4 · 10 ⁻⁹	/3/
Ferro- chrom		1250		94300		
14 % Cr (Cr ₂ N)	"	1200-1300	66,5 · 10 ⁶	114100		eigene Unters.
14 % Cr (CrSi ₂)	"	1000-1200	404 · 10 ⁶	105800		"

Tabelle 17: Übersicht der Volumendiffusion von Chrom in Eisen

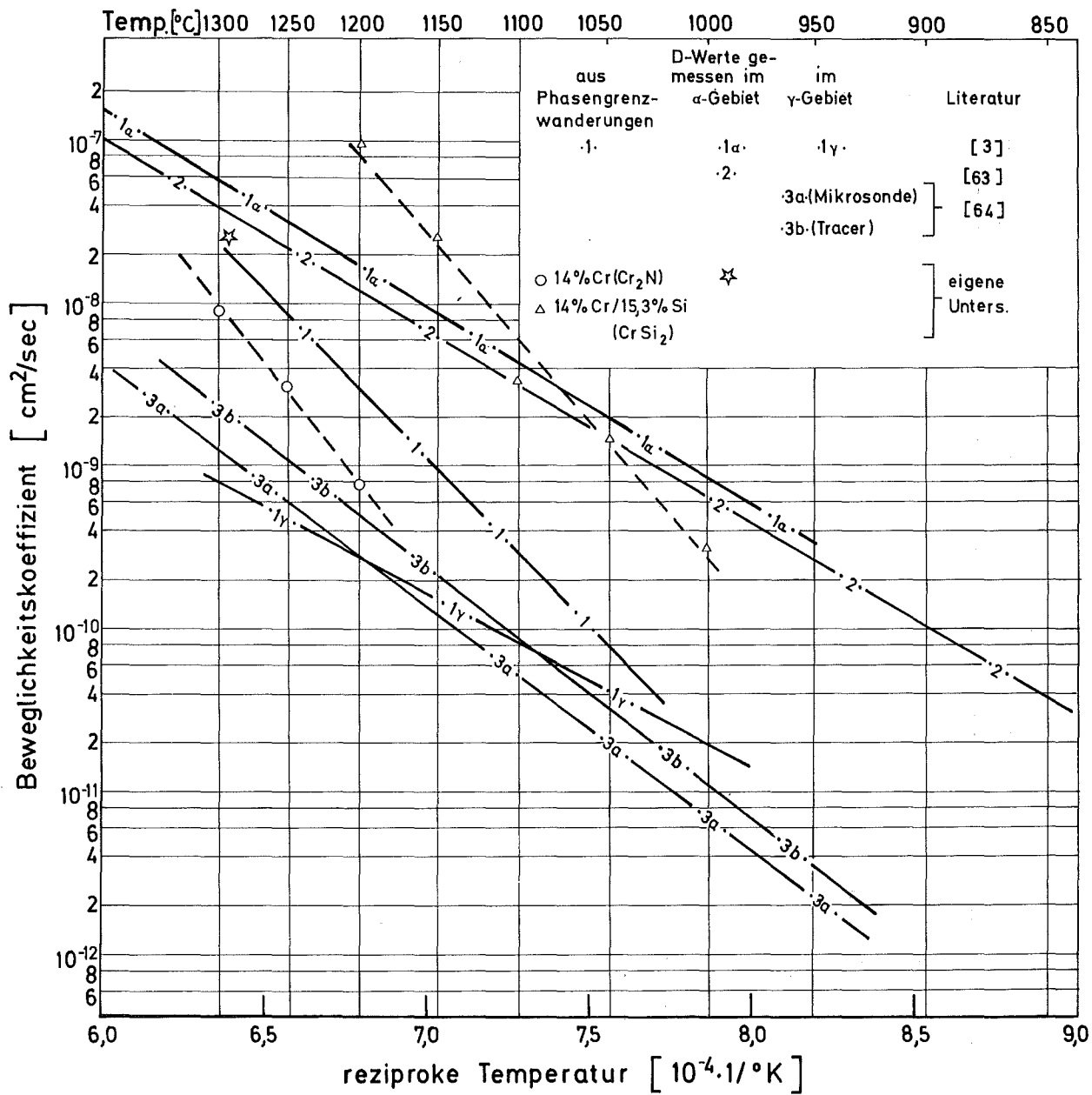


Abb. 66: Beweglichkeitskoeffizient von Chrom in Eisen
 (Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren)

in der γ -Phase entscheidend. Bei relativ hohen Temperaturen jedoch ist die zur $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung benötigte Chromkonzentration niedrig und die Diffusion im α -Gebiet maßgebend.

7.5.2 Bestimmung des partiellen Beweglichkeitskoeffizienten im α -Gebiet von Chrom in Eisen

Neben der Auswertung der Phasengrenzwanderung wurde zusätzlich von einer Probe ($T = 1300^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$) eine Konzentrations-Orts-Kurve mit Hilfe der Mikrosondenanalyse durchgeführt (Abb. 64). Die Bestimmung des partiellen Beweglichkeitskoeffizienten von Chrom in Eisen wurde entsprechend Abschnitt 7.3.3 einmal nach dem Modell zweier unendlicher Halbräume - Beziehung (7.3.3.2) -, zum anderen nach dem Modell der momentanen Punktquelle - Beziehung (7.3.3.4) - ausgewertet. Die dort dargelegten Einschränkungen auf die Genauigkeit des angegebenen Beweglichkeitskoeffizienten gelten hier ebenso.

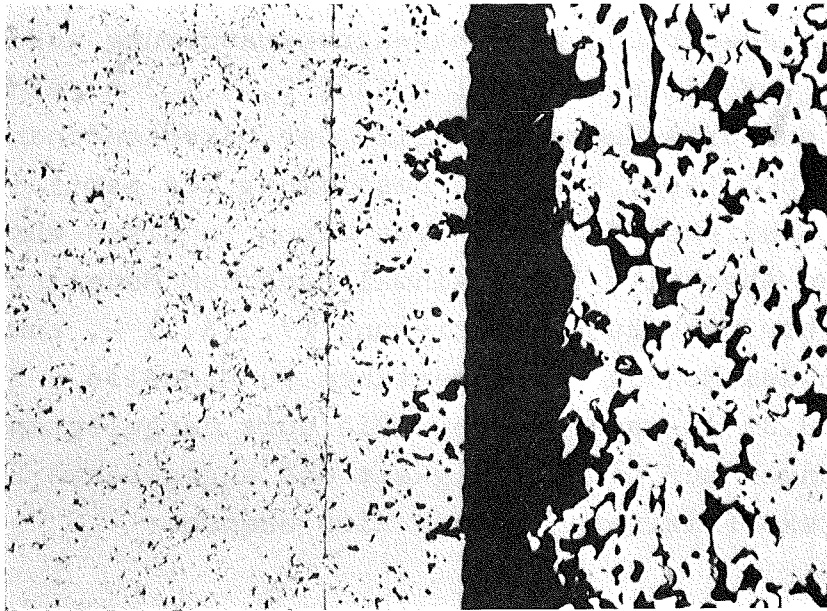
Wie im System $\text{Fe} + 6 \% \text{ Si}(\text{CrSi}_2)$ nimmt mit wachsendem Abstand von der Grenzfläche der partielle Beweglichkeitskoeffizient - berechnet nach Gleichung (7.3.3.2) - zu, das Modell zweier unendlicher Halbräume also nicht zutrifft. Der Grund ist wieder auf Änderungen an der Grenzfläche zurückzuführen.

Eine entsprechende Rechnung nach dem Modell der momentanen Punktquelle liefert für den (konzentrationsunabhängigen) partiellen Beweglichkeitskoeffizienten im α -Gebiet

$$D = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Dieser Wert stimmt recht gut mit Literaturdaten überein (Abb. 66).

Phasengrenzwanderung im System
G.Cohen(red) + 14 % Cr (CrSi_2)
 $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 4\text{ h}$, H_2



200 μm

geätzt

Abb. 67: Typische Diffusionszone im System
 $\text{Fe} + 14\% \text{Cr}(\text{CrSi}_2)$;
Ätzung: 2 % alkoholische HNO_3

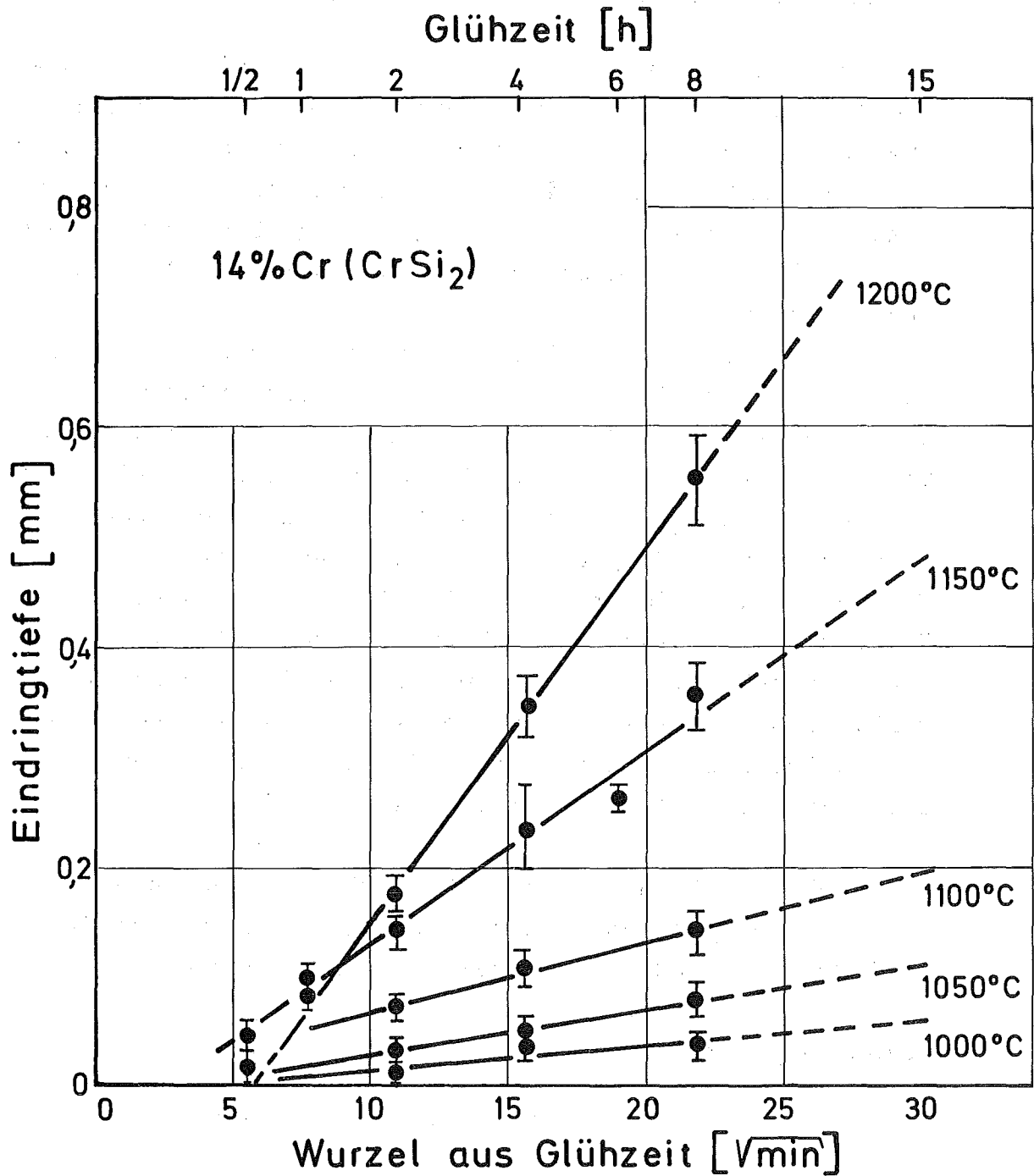


Abb. 68: Eindringtiefe der Phasengrenze in Abhängigkeit der Wurzel aus der Glühzeit im System Fe + 14 % Cr(CrSi₂)

7.5.3 Untersuchungen zum Beweglichkeitskoeffizienten nach Wurzelzeitgesetz im System Fe + 14 % Cr(CrSi₂)

In diesem Abschnitt soll der Einfluß verschiedener Chrom-Quellen auf den gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten abgeschätzt werden. Dazu wurde das System Fe + 14 % Cr(CrSi₂) (Silizium-Anteil: 15,3 %) ebenfalls mit der Methode der Phasengrenzwanderung untersucht, um gegenüber dem System Fe + 14 % Cr(Cr₂N) Aussagen über den Silizium-Einfluß treffen zu können.

Es war allerdings nur möglich, Untersuchungen bei Glüh-temperaturen kleiner als $T = 1200^{\circ}\text{C}$ durchzuführen, da schon bei $T = 1250^{\circ}\text{C}$ ein Schmelzen der "Fe + 14 % Cr(CrSi₂)"-Seite stattfand. In Abb. 67 ist eine typische Diffusionszone und in Abb. 68 entsprechend die Phasengrenzwanderung im untersuchten Temperaturbereich dargestellt.

Überraschenderweise tritt ab $T = 1150^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Inkubationszeit auf. Dies dürfte auf Verschlechterung der Kontaktverhältnisse an der Grenzfläche (zum Beispiel Porenbildung) infolge der Homogenisierungsschwellung zurückzuführen sein, die während der Legierungsbildung auf der Seite "Fe + 14 % Cr(CrSi₂)" stattfindet.

Die Rechnung für den Beweglichkeitskoeffizienten ergibt die in Tabelle 18 angegebenen Werte, die denen der Systeme 14 % Cr(Cr₂N) und 6 % Si(CrSi₂) gegenübergestellt sind.

Seine Temperaturabhängigkeit ergibt sich zu

$$D = 404 \cdot 10^6 \cdot \exp(-105800/RT) \quad / \text{cm}^2 / \text{sec} / \\ 1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$$

T /°C/	D /cm ² /sec/ 14 % Cr(CrSi ₂)= 15,3 % Si(")	D /cm ² /sec/ 14 % Cr(Cr ₂ N)	D /cm ² /sec/ 6 % Si(CrSi ₂)= 5,5 % Cr(")
1000	3,18 · 10 ⁻¹⁰		1,8 · 10 ⁻¹⁰
1050	1,45 · 10 ⁻⁹		9,76 · 10 ⁻¹⁰
1100	3,25 · 10 ⁻⁹		4,37 · 10 ⁻⁹
1150	2,55 · 10 ⁻⁸		8,84 · 10 ⁻⁹
1200	9,63 · 10 ⁻⁸	7,38 · 10 ⁻¹⁰	3,02 · 10 ⁻⁸
1250		3,01 · 10 ⁻⁹	4,44 · 10 ⁻⁸
1300		8,70 · 10 ⁻⁹	1,14 · 10 ⁻⁷

Tabelle 18: Vergleich des Beweglichkeitskoeffizienten unterschiedlicher Chrom-Quellen

Bei Vergleich der drei Systeme untereinander läßt sich anmerken:

Der gemeinsame Beweglichkeitskoeffizient im System Fe + 14 % Cr(CrSi₂) liegt bei T = 1200°C um zwei Größenordnungen über dem des Systems Fe + 14 % Cr(Cr₂N). Die gleichzeitige Anwesenheit von Silizium bewirkt also eine beträchtliche Steigerung der Atombeweglichkeit. Die Geschwindigkeit der Phasengrenzwanderung wird nämlich entscheidend dadurch bestimmt, daß das Silizium unabhängig vom Chrom-Gehalt schon nach geringen Konzentrationen (≤ 2,5 % Si) die α-Phase stabilisiert (Abb. 69) und hier deshalb die bedeutende Steigerung des Beweglichkeitskoeffizienten bewirkt.

Vergleicht man die beiden CrSi₂-Systeme, so erkennt man, daß ab T = 1150°C bei 14 % Cr(CrSi₂) zwar höhere Werte erzielt werden, die gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten jedoch in der gleichen Größenordnung liegen. Es wird also kein prinzipieller Unterschied festgestellt.

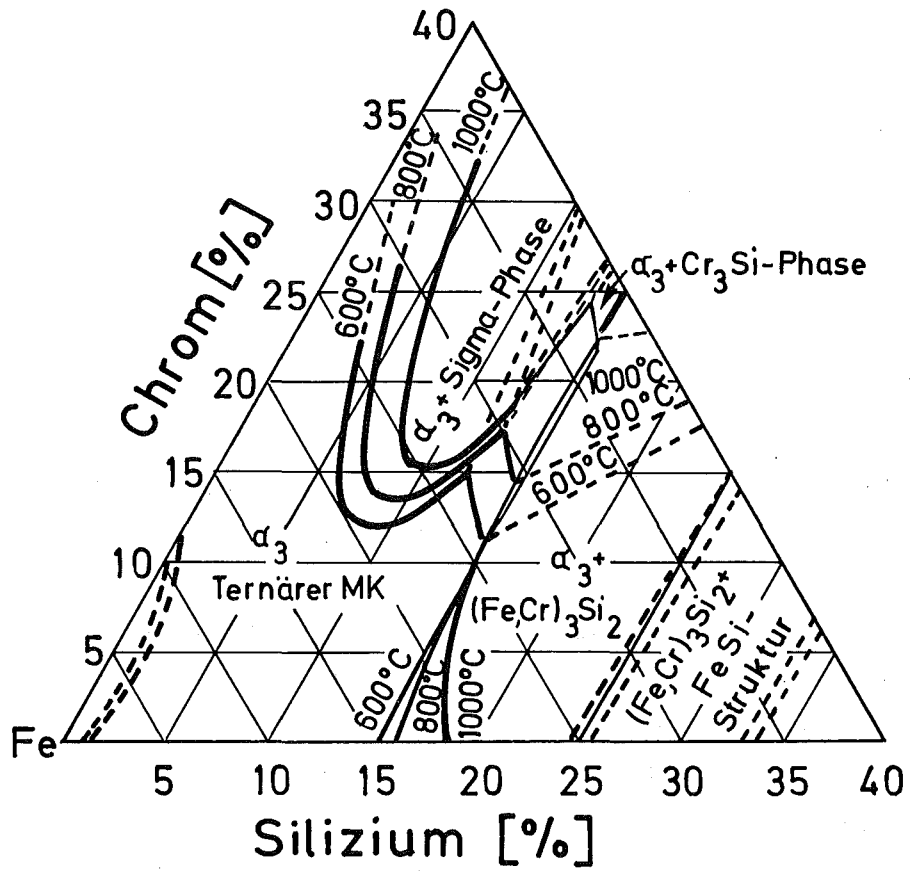


Abb. 69: Das ternäre System Fe-Cr-Si (nach /14/)

7.6 Abschätzung der Homogenisierungsdauer

Bei der Abschätzung der zur vollständigen Mischkristallbildung erforderlichen Glühzeit wurde eine sehr einfache Beziehung nach /66/ angewendet. Diese muß nicht mit einem Computerprogramm gelöst werden, wie es bei den früher benutzten Gleichungen /1, 3/ sinnvollerweise nötig war. Als Grundlage für die Herleitung der Gleichung dient folgendes Modell (Abb. 70)

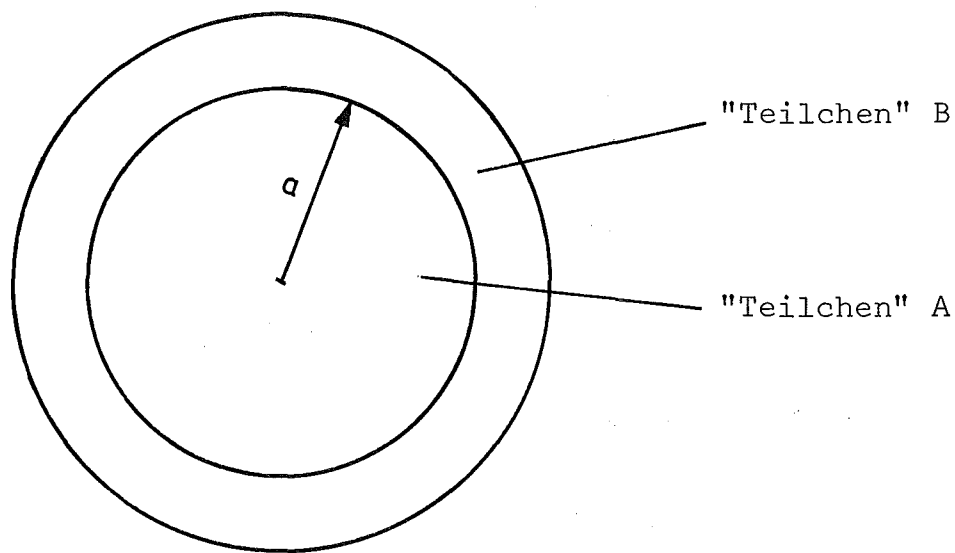


Abb. 70: Modell Kugel-Schale für Homogenisierungsvorgänge

Es geht von der Vorstellung aus (für die in einigen Fällen experimentelle Indizien vorliegen), daß die Teilchen bestrebt sind, sich in der Weise zu orientieren bzw. zu verhalten (zum Beispiel durch Oberflächendiffusion), daß maximale Diffusion möglich ist. Daraus folgt die Annahme, daß die Diffusion beginnt, indem die Matrix-Teilchen (A) von dem darin zu lösenden Stoff (B) eingehüllt werden. Die Atome dieser Matrix-Teilchen (A) liegen also jeweils innerhalb einer Kugel (Radius a) und der zu lösende Stoff (B) in einer Kugelschale darum (Abb. 70).

Da in /66/ die Herleitung der Beziehung für die benötigte Homogenisierungsdauer genau beschrieben ist, sollen hier nur die wesentlichsten Punkte wiederholt werden.

Für das oben genannte Modell lautet das 2. Ficksche Gesetz bei Einführung von Kugelkoordinaten

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (7.6.1)$$

Mit der Substitution $u = cr$ wird

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) \quad (7.6.2)$$

und daraus die Lösung

$$U = \sum_1^{\infty} (A_n \cdot \text{cos} k_n r + B_n \cdot \text{sin} k_n r) \exp(-k_n^2 Dt) \quad (7.6.3)$$

Mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} U &= 0 && \text{bei } r = 0 && \text{für alle } t \\ U &= 0 && \text{bei } r = a && \text{für alle } t \text{ (da } C = 0 \text{ bei } r = a) \\ U &= C_0 r && \text{bei } t = 0 && \text{für } 0 < r < a \end{aligned}$$

erhält man aus (7.6.3)

$$C = - \frac{2aC_0}{\pi r} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \text{sin} \frac{\pi n r}{a} \cdot \exp(-n^2 \pi^2 Dt/a^2) \quad (7.6.4)$$

mit $n = \text{natürlicher Zahl}$

Da die Glieder dieser unendlichen Reihe mit wachsendem n rasch abnehmen, scheint es für praktische Zwecke gerechtfertigt, die Reihe nach dem ersten Glied abubrechen. Man erhält dann für lange Zeiten die Näherungsgleichungen

$$C = \frac{2aC_0}{\pi r} \text{sin} \frac{\pi r}{a} \exp(-\pi^2 Dt/a^2) \quad (7.6.5)$$

und

$$\log\left(\frac{2C_0}{C}\right)_{r \rightarrow 0} = \frac{\pi^2 D t}{a^2} \quad (7.6.6)$$

und nach Logarithmieren schließlich

$$t = \frac{a^2}{\pi^2 D} \log\left(\frac{2C_0}{C}\right) \quad (7.6.7)$$

Dabei bedeutet C_0 die Ausgangskonzentration, bei der alle verfügbaren Plätze innerhalb der Kugel mit derselben Atomart besetzt sind. Es ist also $C_0 = 100 \text{ at\%}$, bevor die Diffusion in die Kugel einsetzt. Bei Diffusionsbeginn dringen B-Atome in die Kugel und ändern deren Zusammensetzung (an A-Atomen). Dies wird durch die Konzentration C ausgedrückt.

Beispiel: 6 % Si(Si_3N_4) = 11,3 at% Si(Si_3N_4)

$$C = 88,7 \text{ at\%}$$

Mit den in den vorherigen Abschnitten bestimmten Beweglichkeitskoeffizienten erhält man für $T = 1300^\circ\text{C}$ Homogenisierungszeiten, die für die Systeme

Fe + 6 % Si(CrSi_2) um 1 min

Fe + 6 % Si(Si_3N_4) um 1 min

Fe + 14% Cr(Cr_2N) um 15 min

betragen. Hierbei wurde eine Teilchengröße des Eisens (entspricht a) von ca. $150 \mu\text{m}$ zugrunde gelegt.

Die errechneten Zeiten sind zu optimistisch und wurden nicht durch das Experiment bestätigt. In der Abb. 71 sind für $T = 1300^\circ\text{C}$ und geringe Sinterzeiten entsprechende Gefüge dargestellt. Abgesehen von den Proben mit Si_3N_4 -Zusatz erhält man ein homogenes Erscheinungsbild. Diese Homogenität wurde auch durch Mikrohärtmessungen bestätigt.

Die Gründe für die Diskrepanz Modellrechnung - Experiment könnten auf folgende Punkte zurückzuführen sein:

Es ist unwahrscheinlich, daß jedes Eisenteilchen von den zu lösenden Atomen (hier: Chrom, Silizium) vollständig umgeben ist. Immerhin dürfte es umso besser zutreffen, je feiner die B-Teilchen (bei groben A-Teilchen) sind, da dann jedenfalls zahlreiche B-Teilchen ein A-Teilchen umlagern, wenn auch nicht nach Art der Abb. 70 mit vollständigem Kontakt umhüllen. Somit ist dieses Modell ein Grenzfall, der nur dann zutrifft, wenn der vollständige Kontakt durch Prozesse wie Beschichtung oder starke Oberflächendiffusion gewährleistet wird.

Bei den in der Arbeit behandelten Systemen muß - bevor Diffusion einsetzen kann - erst die Zersetzung der Phasen begonnen haben.

Es wird vereinfacht angenommen, daß der Diffusionskoeffizient bis zum völligen Konzentrationsausgleich stets unabhängig von der Konzentration ist.

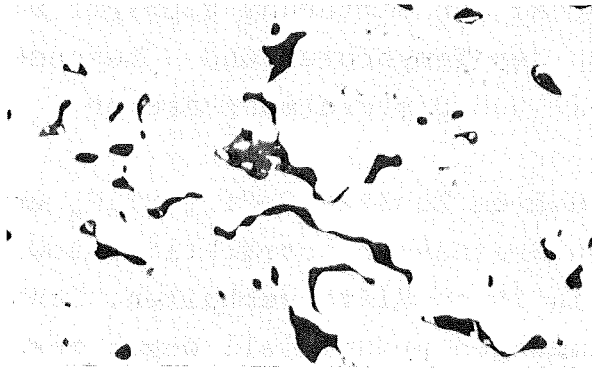
Ferner muß beachtet werden, daß das Modell prinzipiell nur sinnvolle Homogenisierungszeiten liefern kann, wenn ein gemeinsamer Diffusionskoeffizient in Gleichung (7.6.7) eingesetzt wird, der die wechselseitige Diffusion Kugel - Schale berücksichtigt. Im Beispiel von /66/, das eine Bestätigung der abgeleiteten Beziehung lieferte, scheint jedoch ein partieller Diffusionskoeffizient eingesetzt worden zu sein. Unterscheiden sich partieller und gemeinsamer Diffusionskoeffizient nicht sehr, wird allerdings kein großer Fehler begangen.

Man kann also feststellen, daß mit der Beziehung (7.6.7) sehr einfach Homogenisierungszeiten berechenbar sind. Sie liefert jedoch - zumindest für die behandelten Systeme - zu optimistische Werte. Immerhin wurden Zeiten errechnet, die größenordnungsmäßig durch das Experiment bestätigt wurden (Abb. 71).

Zur Homogenisierungsdauer

$T=1300^{\circ}\text{C}$, H_2

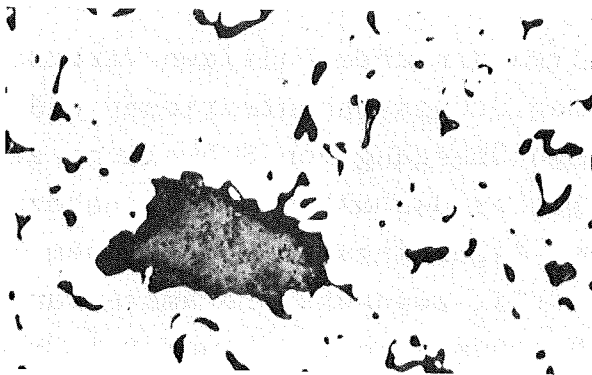
a) $t=5\text{ min}$, b) $t=12\text{ min}$, c) $t=35\text{ min}$



a)

50 μm

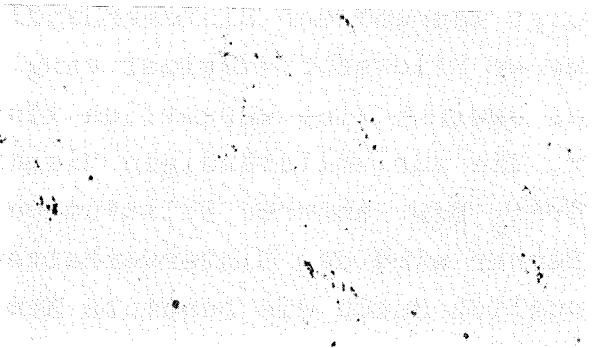
G.Cohen(red) + 6% Si (CrSi_2)



b)

50 μm

G.Cohen(red) + 6% Si (Si_3N_4)



c)

50 μm

G.Cohen(red) + 14% Cr (Cr_2N)

Abb. 71: Gefüge der jeweiligen Legierungs-
klassen (Beispiele) für verschiedene
Sinterbedingungen

8. Zusammenfassende Diskussion

Alle untersuchten Eigenschaften wie Sinter-, Homogenisierungsverhalten und mechanische Eigenschaften der Mischungen mit Si_3N_4 und Cr_2N werden durch die Abdissoziation des Stickstoffs während der Sinterung geprägt. Diese hängt im wesentlichen von der Temperatur und - besonders mit Si_3N_4 - auch von der Zeit und Sinteratmosphäre ab.

Die drei untersuchten Zusätze CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N unterscheiden sich untereinander beträchtlich sowohl in ihrem Preß- als auch in ihrem Sinterverhalten. Dennoch dürfte keine der Verbindungen prinzipiell wegen besonders schlechtem Einfluß auf das Pressen für einen praktischen Einsatz ausgeschlossen werden.

Das Sinterverhalten der chromhaltigen Verbindungen wird bei bestimmten Legierungskonzentrationen und Sinterbedingungen durch einen Übergang von Schwellung zu Schwindung bestimmt. Hier ist es deshalb möglich, nahezu Maßstabilität zu erreichen. Allerdings sind in diesem Zusammenhang die Systeme mit CrSi_2 gegenüber Parametervariation empfindlicher als die Mischungen mit 3 % und 6 % $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{N})$.

Interessant ist ebenfalls das Verhalten der Mischungen mit Si_3N_4 . Hier erfolgt während der Sinterbehandlung ein wesentlich langsamerer Stickstoff-Verlust verglichen mit Cr_2N -Zusatz. Dies bewirkt eine wesentlich längere Homogenisierungszeit, die zur vollständigen Mischkristallbildung gegenüber CrSi_2 bzw. anderen Silizium-Quellen /1/ notwendig ist. Ferner wird das Sinterverhalten der Mischungen mit Si_3N_4 deutlich durch die benutzte Atmosphäre beeinflusst.

Die an den untersuchten Mischungen erhaltenen Ergebnisse hängen ebenfalls von der Teilchencharakteristik der benutzten Phasen ab. Dies wurde an Hand von Eigenschaften

des Systems mit Si_3N_4 deutlich. Selbstverständlich gilt dies auch für das Sinterverhalten. Der hier besprochene Übergang von Schwellung zu Schwindung gilt streng nur für die verwendete Pulvercharakteristik. Es besteht also prinzipiell die Möglichkeit, durch Änderung der Teilchengröße von den Zusätzen das Sinterverhalten und ebenfalls die anderen Eigenschaften zu beeinflussen.

Die Zugfestigkeit wird durch die Zusätze, verglichen mit dem unlegierten Eisen, beträchtlich gesteigert. Der Übergang von mittleren zu höheren Legierungsgehalten bewirkt - mit Ausnahme von Si_3N_4 - keine wesentliche Festigkeitserhöhung. Dies ist, vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit aus betrachtet, ein Vorteil. Für einen praktischen Einsatz ist es ebenfalls wertvoll, daß - besonders für die Nitride - bessere Ergebnisse unter gespaltenem Ammoniak als mit handelsüblichem Wasserstoff erzielt worden sind. Dies hängt einmal mit dem niedrigeren Taupunkt des gespaltenen Ammoniaks zusammen, zum anderen von Wechselwirkungen zwischen Nitrid und Sinteratmosphäre.

Eine Zusammenstellung aller Beweglichkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur berechnet nach dem Wurzelzeitgesetz ($x = \sqrt{2Dt}$) ist für die Systeme Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Cr-Si in Abb. 72 durchgeführt. Es wurden gegenüber früheren Untersuchungen /1, 3/ in den binären Systemen mit Silizium und Chrom niedrigere Werte gefunden. Dies dürfte im wesentlichen auf andersartige Quellen der diffundierenden Elemente sowie auf unterschiedliche Ausgangskonzentrationen zurückzuführen sein. Im ternären System Fe-Cr-Si hat es sich gezeigt, daß wegen der Stabilisierung des α -Gebietes schon mit kleinen Silizium-Gehalten der gemeinsame Beweglichkeitskoeffizient gegenüber dem System Fe-Cr bedeutend erhöht und der Silizium-Einfluß in bestimmten Temperaturbereichen dominierend ist.

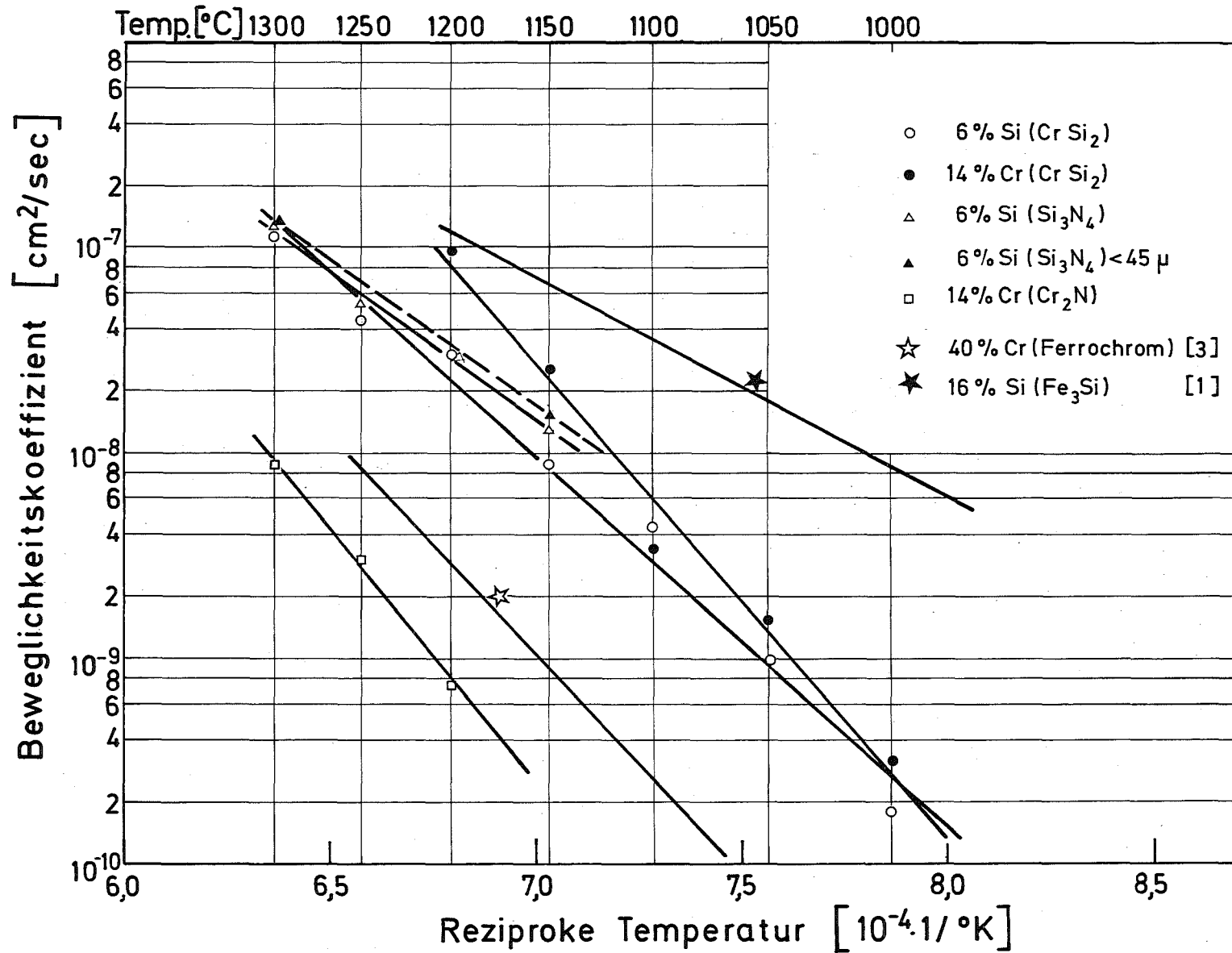


Abb. 72: Gemeinsame Beweglichkeitskoeffizienten bestimmt nach der Methode "Wanderung der Phasengrenze" (Vergleich)

Insgesamt läßt sich feststellen, daß sich mit Hilfe der "in situ"-Zersetzung der Verbindungen CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N in Gegenwart von Eisen Sinterlegierungen mit guten Festigkeitseigenschaften herstellen lassen. Ihre Homogenisierung ist in relativ kurzen Zeiten abgeschlossen, so daß die zur Verdichtung erforderlichen Sinterzeiten hierdurch keinesfalls verlängert werden müssen.

9. Zusammenfassung

1. Die Herstellung und Eigenschaften von Sinterlegierungen mit Silizium und Chrom durch eine neuartige Legierungstechnik wird beschrieben. Sie beruht auf der "in situ"-Zersetzung spezieller Verbindungen, nämlich CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_2N in Gegenwart von Eisen.
2. Die Experimente wurden einmal unter sauberen Labor- und teilweise auch unter praxisnahen Bedingungen zum Vergleich durchgeführt. Es kamen zwei Eisenpulver (Elektrolyteisen G. Cohen (red.) und WP-150) sowie verschiedene Sinteratmosphären (Labor: Reinst-Wasserstoff, Vakuum; praxisnahe Bedingungen: handelsüblicher Wasserstoff, gespaltener Ammoniak) zum Einsatz.
3. Die behandelten Systeme zeichnen sich durch gute Mischbarkeit und Verarbeitbarkeit aus. Bemerkenswert ist die relativ geringe Abnahme der Preßbarkeit mit zunehmender Legierungskonzentration der Mischungen mit CrSi_2 und Cr_2N .
4. Die Sinterfähigkeit wird gegenüber dem unlegierten Eisen bei allen Systemen mit wachsender Legierungskonzentration verbessert. Größere Schwindungen werden auf Basis Elektrolyteisen G. Cohen (red.) gegenüber WP-150 und bei den Laborbedingungen gegenüber den

praxisnahen gefunden. Die Aktivierung des Sintervorganges wird erwartungsgemäß mit den siliziumhaltigen Verbindungen (CrSi_2 , Si_3N_4) erzielt, da hier nach hinreichender Homogenisierung die Sinterung im α -Gebiet erfolgt.

5. Bei den Systemen mit CrSi_2 und Cr_2N ist das Sinterverhalten bei bestimmten Konzentrationen und Sinterbedingungen durch den Übergang von Schwellung zu Schwindung charakterisiert. Deshalb können hier nahezu maßstabile Sinterkörper hergestellt werden.
6. Die Mischungen mit Si_3N_4 unterscheiden sich davon einmal dadurch, daß unter allen Verhältnissen Sinterschwindungen auftreten. Zum anderen findet man hier eine wesentlich stärker ausgeprägte Atmosphärenabhängigkeit.
7. Alle Eigenschaften und Homogenisierungsvorgänge der Legierungen mit Si_3N_4 und Cr_2N werden entscheidend durch die Stickstoff-Abgabe bestimmt. Diese ist besonders bei Si_3N_4 -Zusatz sehr atmosphärenabhängig und nimmt bei beiden Zusätzen mit wachsender Temperatur und Zeit zu. Ferner erfolgt im System $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{N}$ eine raschere Stickstoff-Abdissoziation als im System $\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4$.
Unter praxisnahen Bedingungen werden entsprechende Ergebnisse erhalten. Jedoch erfolgt hier die Stickstoff-Abgabe langsamer.
8. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften wurden nur auf Basis WP-150 und unter praxisnahen Bedingungen gewonnen.
Alle Zusätze steigern die Zugfestigkeit gegenüber dem unlegierten Eisen bei gleicher Porosität. Es wurden bessere Ergebnisse unter gespaltenem Ammoniak als unter handelsüblichem Wasserstoff erzielt. Hier wirkt sich einmal das erhöhte Sauerstoff-Potential des handelsüblichen

Wasserstoffs und zum anderen bei den Nitridzusätzen der höhere Stickstoff-Partialdruck bei Sinterung unter gespaltenem Ammoniak aus.

9. Bei den siliziumhaltigen Legierungen erhält man mit CrSi_2 und früher untersuchten Silizium-Quellen eine größere Festigkeit - wegen Erreichen geringerer Restporosität - als mit Si_3N_4 . Im gemeinsam überstrichenen Porositätsbereich werden jedoch mit Si_3N_4 höhere Werte erzielt.

Beispiel: Porosität $P = 15 \%$

WP-150 + 2,5 % Si(CrSi_2)	$\sigma_b \approx 240 \text{ N/mm}^2$
WP-150 + 2,5 % Si(Si_3N_4)	$\sigma_b \approx 300 \text{ N/mm}^2$
WP-150 + 2,5 % Si(Fe_3Si)	$\sigma_b \approx 200 \text{ N/mm}^2$

Allerdings müssen diese guten Ergebnisse mit Si_3N_4 -Zusatz - neben relativ großem Schwund - mit vergleichsweise hohen Sintertemperaturen und -zeiten erkauft werden.

10. Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen mit Cr_2N werden durch das Auftreten von Cr_2N -Ausscheidungen geprägt. Die größten Festigkeitswerte (überhaupt) bei gleichzeitig nur geringen Maßänderungen werden - verglichen auch mit einer anderen Chrom-Quelle - mit der Zusammensetzung 6 % Cr(Cr_2N) erreicht.

Beispiel: Porosität $P = 14 \%$

WP-150 + 6 % Cr(Cr_2N)	$\sigma_b \approx 500 \text{ N/mm}^2$
WP-150 + 6 % Cr(Ferrochrom)	$\sigma_b \approx 350 \text{ N/mm}^2$

Dabei werden keine höheren Sintertemperaturen bzw. -zeiten benötigt.

11. Diffusionsuntersuchungen - zur Erhellung von Homogenisierungsvorgängen - ergaben für jedes System einen gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten. Dieser wurde

aus der Wanderung der α - γ -Umwandlungsfront bestimmt. Gegenüber früheren Untersuchungen wurden in denselben Systemen geringere Beweglichkeitskoeffizienten errechnet. Dies dürfte auf andersartige Ausgangsquellen der diffundierenden Elemente sowie auf geringere Ausgangskonzentrationen zurückzuführen sein.

12. Es wurde die Wirkung von Silizium auf den gemeinsamen Beweglichkeitskoeffizienten im ternären System Fe-Cr-Si gegenüber dem binären Fe-Cr abgeschätzt. Bei den untersuchten Bedingungen konnte ein Silizium-Einfluß stets festgestellt werden und er ist zumindest in bestimmten Temperaturbereichen dominierend.
13. Die zur vollständigen Homogenisierung benötigte Glühdauer wurde nach einer einfachen Beziehung abgeschätzt, die auf einem Modell Kugel - Schale beruht. Es ergaben sich für die behandelten Systeme zu optimistische Werte. Auf die möglichen Ursachen dafür wird eingegangen.

10. Literaturverzeichnis

- /1/ G. Hoffmann
Dissertation Universität (TH) Karlsruhe, 1970
- /2/ G. Bockstiegel
Ber. II. Int. Pulvermet. Tagung, Eisenach 1.-3.6.1961;
in Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Mathematik, Physik und Technik, 1 (1962) S. 461
- /3/ M. E. M. Ahmed
Dissertation Universität (TH) Karlsruhe, 1968
- /4/ E. T. Denisenko, S. G. Napara-Volgina, Yu. A. Panfilov,
I. D. Radomysel'skii, I. M. Fedorchenko
Poroshkovaya Met. 8, 56, (1967) S. 28
- /5/ I. D. Radomysel'skii, N. A. Arakelyan
Poroshkovaya Met. 3, 51, (1967) S. 24
- /6/ V. N. Antsiferov, T. G. Cherepanova
Poroshkovaya Met. 11, 107, (1971) S. 26
- /7/ T. Kawakita, S. Kabayama, K. Motoyoshi
Sumitomo Electric Technical Review 14 (Nov. 1970)
S. 116
- /8/ T. Daikoku, F. Masuyama, T. Mori
J. Japan Soc. Powder Met. 2, 19, (1972), S. 50
- /9/ T. Daikoku, M. Ikenago
J. Japan Soc. Powder Met. 8, 18, (1972) S. 307
- /10/ I. D. Radomysel'skii, O. A. Panasyuk, A. B. Mirzoyan
Poroshkovaya Met. 2, 122, (1973) S. 93

- /11/ J. Shibata, S. Tanabe
J. Japan Soc. Powder Met. 2, 19, (1972) S. 13
- /12/ Ermakov, Reznikov
Tr. Leningrad. Politechn. Inst. 296 (1969) S. 61
- /13/ W. Denecke
Zeitschrift f. anorg. Chemie 154 (1926) S. 178
- /14/ A. G. H. Andersen, E. R. Jette
Trans. Am. Soc. Met. 24 (1936) S. 375
- /15/ E. I. Gladyshevskii, L. K. Borusevich (L'vov)
Izvestiya Akademii nauk SSSR-Metally- 1 (1966) S. 159
- /16/ J. C. M. Wethmar, D. D. Howat, P. R. Jochens,
O. A. W. Strydom
J. S. A. Inst. Min. Met. 6, 73, (1973). S. 181
- /17/ L. B. Dubrovskaya, P. V. Gel'd
Russian J. of Inorg. Chemistry 1, 7, (1962) S. 73
- /18/ Y. Imai, T. Masumoto, K. Maeda
1299th report of the Research Institute for Iron,
Steel and Other Metals, Tokyo University, 1967
- /19/ R. Rawlings, T. B. Koshal
AD-Nr. 275094
- /20/ K. Soeno, M. Tuchiya
J. Japan Inst. Metals 30 (1966) S. 1011
- /21/ Y. Imai, T. Masumoto, K. Maeda
1298th report of the Research Institute for Iron,
Steel and Other Metals, Tokyo University, 1967

- /22/ B. Mortimer, P. Grieveson, K. H. Jack
Scandinavian J. Met. 1 (1972) S. 203
- /23/ B. V. Molotilov, T. N. Yanovskaya, E. S. Lyalin
Sbornik Trudov. Tsentr. Nauchno-Issled. Inst.
Chern. Met. 78 (1971) S. 64
- /24/ I. N. Milinskaya, I. A. Tomilin
Bulletin of the Academy of Science of the USSR,
Phys. Series 2, 34, (1970) S. 224
- /25/ R. Kieffer, F. Benesovsky
Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien, 1963
- /26/ USA-Patent: 3 547 712
- /27/ USA-Patent: 3 494 774
- /28/ Patent: 1 291 259, Dunlop Holdings Ltd., London
- /29/ D. Thibaudon, M. Roubin, R. A. Paris
J. Less Common Metals 1, 32, (1973) S. 47
- /30/ L. Jenicek, I. Nedbal, V. Dufek
Powder Met. 12, 24, (1969) S. 283
- /31/ L. M. Korkh, L. I. Pugina, A. V. Perepelkin,
I. M. Fedorchenko
Poroshkovaya Met. 1, 97, (1971) S. 18
- /32/ L. F. Kolesnichenko, P. V. Trushko, L. I. Pugina,
V. S. Ageeva, V. V. Pushkarev
Poroshkovaya Met. 7, 115, (1972) S. 56
- /33/ I. G. Slys', A. V. Perepelkin, I. M. Fedorchenko
Poroshkovaya Met. 9 (1973) S. 24

- /34/ Y. Tsua, H. Shimura, M. Matsuna
Am. Soc. of Lubrication Engineers, Techn. Preprint
73AM-3C-1, 28th Annual Meeting, 30.4.-3.5.1973,
Chicago, III. 1973, S. 10
- /35/ W. Hohmann
Powder Met. Intern. 4, 5, (1973) S. 191
- /36/ H. Mitani, K. Shoji
J. Japan Soc. Powder Met. 14 (1967) S. 77
- /37/ I. Kalning, M. von Ruthendorf
Neue Hütte 10, 17, (1972) S. 598
- /38/ Y. A. Chang
Transactions of the Met. Soc. AIME 242 (1968) S. 1509
- /39/ G. I. Kalischevitsch, P. V. Gel'd, Yu. V. Putinzev
Trudy. Uralskij Politechničeskij Institut im. Kirova
167 (1968) S. 152
- /40/ V. N. Eremenko, G. M. Lukashenko, V. R. Sidorko,
A. M. Khar'kova
Poroshkovaya Met. 7, 115, (1972) S. 61
- /41/ J. P. Riegert, A. Vermandé, I. Ansara
High Temperatures - High Pressures 5 (1973) S. 231
- /42/ E. A. Ryklis, A. S. Bolgar, V. V. Fesenko
Poroshkovaya Met. 1, 73, (1969) S. 92
- /43/ H. D. Batha, E. D. Whitney
J. Am. Ceramic Soc. 7, 56, (1973) S. 365
- /44/ R. D. Pehlke, J. F. Elliott
Transactions of the Met. Soc. of AIME 215 (1959)
S. 781

- /45/ T. Mills
Department of Supply, Australian Defence Scientific
Service, Aeronautical Research Laboratories,
Metallurgy Report 66
- /46/ T. Mills
ibido, Metallurgy Report 69
- /47/ T. Mills
ibido, Metallurgy Report 68
- /48/ T. Mills
J. Less Common Metals 2, 26, (1972) S. 223
- /49/ J. P. De Luca, J. M. Leitnaker
J. of the Am. Ceramic Soc. 3, 56, (1973) S. 126
- /50/ O. Glemser, K. Beltz, P. Naumann
Zeitschrift f. anorg. und allg. Chemie 291 (1957)
S. 50
- /51/ H. Feld, E. Gugel, H. G. Nitzsche
Werkstoffe und Korrosion 7, 20, (1969) S. 571
- /52/ O. S. Yurchenko
Poroshkovaya Met. 1, 97, (1971) S. 45
- /53/ H. Schumann
Metallografie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie, Leipzig, (1969) S. 345
- /54/ -
Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstraße, Bd. 15, Teil B, S. 137

- /55/ S. Wild, P. Grieveson, K. H. Jack
Special Ceramics 5; Proceedings of the 5th Symposium
on Special Ceramics held by the British Ceramic
Association at Queens Road, Penkhull, Stoke-on-Trent,
14.-16.7.1970, S. 271
- /56/ -
Diffusion Data; Diffusion Information Center,
22447 Lake Road 205 D, Cleveland, Ohio 44116,
3 (1969) S. 271 bzw. S. 278
- /57/ K. Hauffe
Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Aufl.,
Springer-Verlag, Wien, 1966
- /58/ W. Batz, H. W. Mead, C. E. Birchenall
J. Metals 4 (1952) S. 1070
- /59/ W. S. Young, H. Mikara
Acta Met. 13 (1965) S. 449
- /60/ H. Mitani, M. Omishi, T. Shikano
J. Japan Inst. Metals 30 (1966) S. 56
- /61/ R. J. Borg, D. Y. F. Lai
J. appl. Physics 41 (1970) S. 5193
- /62/ H. V. M. Mirani, P. Maaskant
phys. stat. sol. (a) 14 (1972) S. 521
- /63/ Th. Heumann, H. Böhmer
Arch. Eisenhüttenwesen 12, 31, (1960) S. 749
- /64/ A. W. Bowen, G. M. Leak
Met. Transactions 1 (1970) S. 1695

- /65/ A. M. Huntz
Mém. Scientifiques Rev. Métallurg. LXX, 2, (1973) S. 81
- /66/ Arunsingh, Bisheshwar Dayal
Zeitschrift f. Metallkunde 4, 61, (1970) S. 298
- /67/ F. A. Shunk
Constitution of Binary Alloys, Second Suppl.
McGraw-Hill Book Company (1969) S. 279
- /68/ H.-J. Eckstein
Wärmebehandlung von Stahl, VEB Deutscher Verlag
für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970, S. 92
- /69/ O. Götzmann
Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, 1968
- /70/ E. Birchenall, R. Borg
J. Metals 11 (1959) S. 572
- /71/ D. W. James, G. M. Leak
Phil. Mag. 14 (1966) S. 701
- /72/ -
Diffusion Data, 4, 1970, S. 312