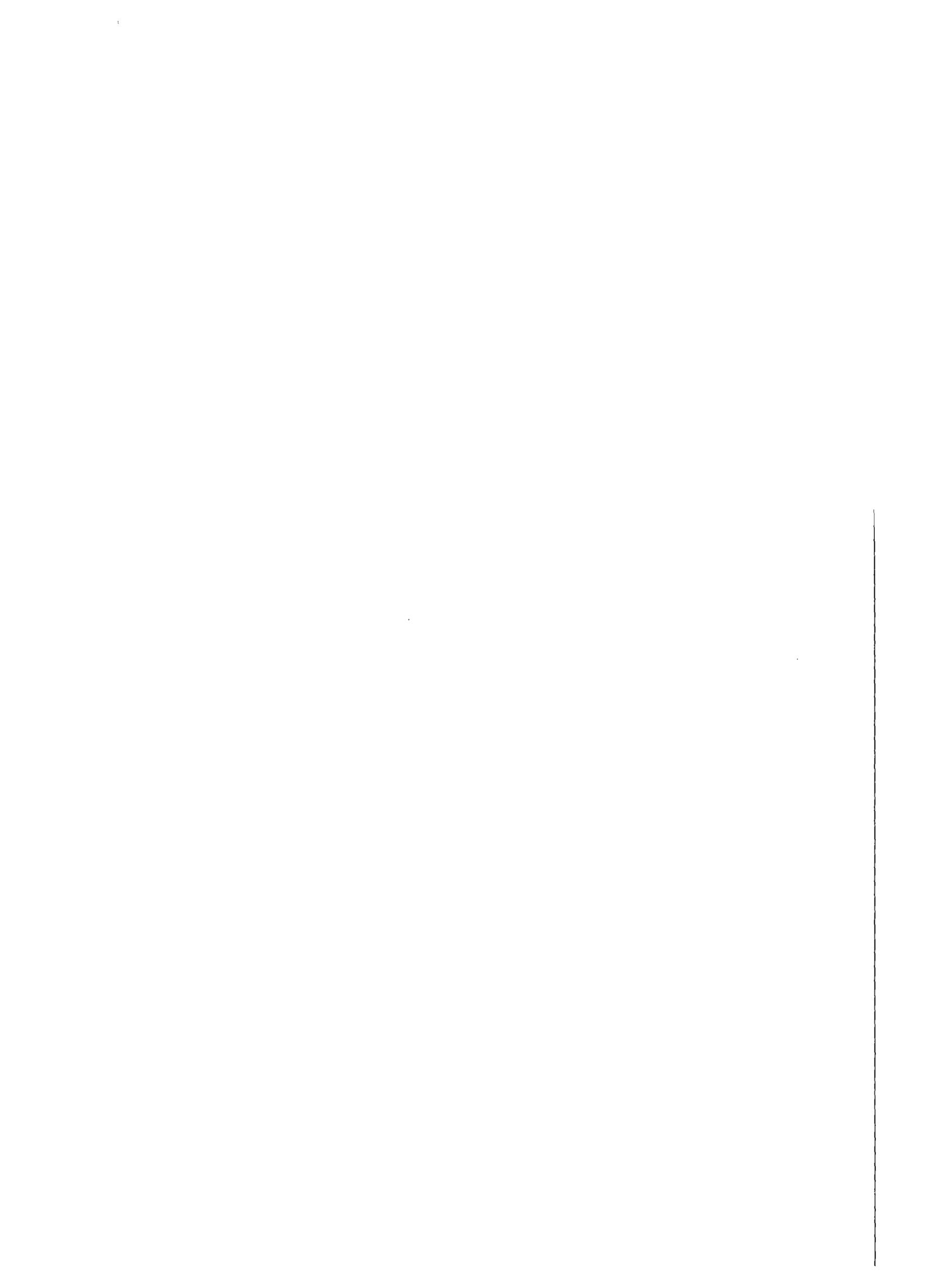


KfK 2855
August 1979

Untersuchungen zur Eigenschaftsoptimierung an mehrfach legierten Sinterstählen

G. Schlieper
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2855

UNTERSUCHUNGEN ZUR EIGENSCHAFTSOPTIMIERUNG
AN MEHRFACH LEGIERTEN SINTERSTÄHLEN ^{x)}

Georg Schlieper

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

A b s t r a c t

SCHLIEPER, GEORG:

UNTERSUCHUNGEN ZUR EIGENSCHAFTSOPTIMIERUNG AN MEHRFACH LEGIERTEN SINTERSTÄHLEN

Die Verwendung der sauerstoffaffinen Legierungselemente Mn, Cr und V in der Pulvermetallurgie gelingt mit Hilfe von zwei schwer oxidierbaren Vorlegierungen, die die Elemente Fe-Mn-Cr-Mo-C (MCM) bzw. Fe-Mn-V-Mo-C (MVM) enthalten. Die phasenmäßige Zusammensetzung der Vorlegierungen wird mit verschiedenen Untersuchungsverfahren ermittelt. An Hand von Diffusionsversuchen wird die Homogenisierung der Legierungselemente im Sinterstahl untersucht und die Ergebnisse werden zu der Phasenzusammensetzung in Beziehung gesetzt. Während MCM, das zum größten Teil aus einer einzigen Phase besteht, dem Komplexkarbid $(Cr, Mn, Fe, Mo)_7C_3$, ein gleichmäßiges Homogenisierungsverhalten aller Elemente zeigt, bestehen bei MVM auf Grund der Mehrphasigkeit wesentliche Unterschiede. Die Auflösung von V verläuft sehr zögernd, da das Karbid VC bis zur Sintertemperatur stabil ist und V eine sehr geringe Löslichkeit im γ -Eisen besitzt.

Die Härtebarkeit von Sinterstählen wird durch die untersuchten Vorlegierungen wesentlich verbessert, so daß derartige Sinterstähle für eine Wärmebehandlung geeignet sind. Die im Zugversuch ermittelten mechanischen Eigenschaften von Legierungen mit bis zu 2% Vorlegierungsanteil werden sowohl im Sinterzustand als auch im vergüteten Zustand angegeben, wobei zweifach gesinterte und sintergeschmiedete Proben zur Auswertung kommen. Vergütungsschaubilder geben einen Überblick über die durch Wärmebehandlung erreichbaren mechanischen Eigenschaften. Bei optimaler Wärmebehandlung können mit einem geringen Legierungsaufwand sehr hohe Festigkeiten erzielt werden. Weiterführende Versuche mit einem besonders feinkörnigen MVM-Pulver zeigen, daß die Eigenschaften der V-haltigen Legierungen noch verbessert werden können, wenn das VC bei der Sinterung vollständig aufgelöst wird.

A b s t r a c t

SCHLIEPER, GEORG:

OPTIMIZING THE PROPERTIES OF MULTIPLE ALLOYED SINTERED STEELS

The use of alloying elements with a high affinity for oxygen, e.g. Mn, Cr, and V, in powder metallurgy has been accomplished by using the master alloys MCM and MVM. These contain the elements Fe-Mn-Cr-Mo-C and Fe-Mn-V-Mo-C, respectively. The phase compositions of these master alloys have been established using various testing methods. The homogenization of the alloying elements in the sintered steels has been investigated by means of diffusion experiments and the results have been put in relation to the phase compositions of the master alloys. While MCM, which consists mostly of a single phase the complex carbide $(Cr, Mn, Fe, Mo)_7C_3$, exhibits an even homogenization behaviour, MVM alloys, due to the multi-phase composition of the master alloy, show significant differences. The dissolution of V proceeds very slowly because the carbide VC is stable at the sintering temperature and the solubility of V in γ -iron is very small.

The hardenability of these sintered steels is significantly enhanced by these master alloys, so that these steels may be easily heat-treated. The mechanical properties of alloys containing up to 2% of the master alloys have been established by tensile testing in the sintered as well as in the heat-treated condition for both double-sintered and sinter-forged steels. A survey of the mechanical properties obtainable by heat treatment has been presented in the form of diagrams of mechanical properties versus annealing temperature. With an optimal heat treatment very high strengths can be achieved by using small amounts of the master alloy powder. Further experiments with a particularly fine-grained MVM powder have shown that the properties of alloys containing V can be improved when the VC is completely dissolved during sintering.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	5
2. Charakterisierung der verwendeten Vorlegierungen	9
2.1. Die Vorlegierung MCM	10
2.1.1. Physikalische Eigenschaften	10
2.1.2. Röntgenographie	13
2.1.3. Metallographie	16
2.1.4. Elektronenstrahl-Mikroanalyse	21
2.2. Die Vorlegierung MVM	25
2.2.1. Physikalische Eigenschaften	25
2.2.2. Röntgenographie	27
2.2.3. Elektronenstrahl-Mikroanalyse	32
2.2.4. Metallographie	35
3. Diffusion der Vorlegierungen im Eisen	41
3.1. Herstellung der Diffusionsproben	43
3.2. Die Diffusionszone	45
3.3. Die Matano-Auswertung	49
3.4. Die Diffusionskoeffizienten	52
3.5. Homogenisierung gesinterter Proben	57
4. Die Herstellung von Sinterstählen	62
4.1. Charakterisierung der verwendeten Pulver und Pulvermischungen	62
4.2. Die Einfachsintertechnik	66
4.3. Die Zweifachsintertechnik	67
4.4. Die Sinterschmiedetechnik	67
5. Die Wärmebehandlung der Sinterstähle	69
5.1. Auswahl der Legierungen	70
5.2. Festlegung der Austenitisierungstemperatur	71
5.3. Härbarkeit	75

	Seite
5.4. Mechanische Eigenschaften	78
5.4.1. Nicht vergütete Sinterstähle	79
5.4.2. Vergütete Sinterstähle	81
5.5. Charakterisierung des Gefüges	96
5.5.1. Nicht vergütete Legierungen	96
5.5.2. Das Härtegefüge	103
5.5.3. Das Anlaßgefüge	108
5.6. Versuche mit einem besonders feinkörnigen MVM-Pulver	115
5.6.1. Mechanische Eigenschaften	117
5.6.2. Gefügeuntersuchungen	119
6. Diskussion	125
7. Zusammenfassung	128
8. Literatur	130

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Ziel der pulvermetallurgischen Forschung und Entwicklung ist es seit langem, hochfeste Sinterwerkstoffe für die Herstellung von Formteilen mit starker mechanischer Belastung zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit des Instituts für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe und der Sintermetallwerk Krebsöge GmbH eine Reihe von Dissertationen angefertigt, deren vorläufig letzte die vorliegende Arbeit ist. Um diese in die Reihe der vorangegangenen Arbeiten einzuordnen, sei die bisherige Entwicklung kurz skizziert.

Reines Sintereisen hat bei einer Dichte von 7.2 g/cm^3 etwa eine Zugfestigkeit von 250 N/mm^2 . Um höhere Festigkeiten zu erreichen, ist es notwendig, Legierungselemente zuzusetzen. Mit 4.5 % Kupferzusatz läßt sich die Festigkeit auf 450 N/mm^2 steigern, ein weiterer Zusatz von 5 % Nickel bewirkt eine Festigkeitssteigerung auf 680 N/mm^2 . Die Pulvermetallurgie der Legierungssysteme Eisen-Kupfer, Eisen-Nickel und Eisen-Kupfer-Nickel wurde von Zapf und Mitarbeitern eingehend untersucht [1,2,3].

Bei einem Legierungsgehalt von 4.5 % Cu, 5 % Ni und 0.5 % Mo können mit den kohlenstofffreien Eisenlegierungen maximale Festigkeiten von 800 N/mm^2 erreicht werden, darüber hinaus scheint eine wesentliche Steigerung jedoch nicht mehr möglich. Der Einsatz von Kohlenstoff eröffnet die Möglichkeit der Wärmebehandlung, wodurch die Festigkeit noch weiter erhöht werden kann. Gleichzeitig kann der Kupfer- und Nickelgehalt gesenkt werden. Ein Stahl mit 1.5 % Cu, 1.75 % Ni, 0.5 % Mo und 0.5 % C erreicht im gesinterten Zustand 700 N/mm^2 und im vergüteten Zustand über 1200 N/mm^2 Zugfestigkeit.

Die Anwendung der Werkstoffe im Vierstoffsystem Fe-Cu-Ni-Mo wurde durch die in Schweden entwickelten diffusionsgebundenen Eisenpulver erleichtert, bei denen die Legierungselemente durch eine Glühung der fertigen Pulvermischung in

reduzierender Atmosphäre an das Eisen anlegiert werden [4,5]. Dadurch wird die gute Kompressibilität des Eisenpulvers erhalten und gleichzeitig eine Entmischung der Pulver bei Transport und Verarbeitung verhindert. Sie finden heute in großem Maße Anwendung bei der Herstellung von stark beanspruchten Formteilen. Allerdings ist der Legierungsaufwand für diese Werkstoffe recht erheblich, zumal auch die anlegierten Pulver ziemlich teuer sind.

Eine weitere Entwicklung betrifft den Einsatz von Silizium, das die α -Phase des Eisens bei der Sintertemperatur stabilisiert und dadurch den Sintervorgang beschleunigt. Hoffmann [6] untersuchte die Systeme Fe-Al, Fe-Si, Fe-Si-Cu und Fe-Si-Al, Siemel [7,8] das System Fe-Cr-Si und Gemenetzis [9] die Systeme Fe-Mn-Si, Fe-Mo-Si und Fe-Ni-Si. Die Siliziumlegierungen zeigen ein gutes Homogenisierungsverhalten, allerdings werden bisher kaum Festigkeiten über 500 N/mm^2 erreicht.

Die Einführung der in der konventionellen Stahlherstellung besonders wichtigen Legierungselemente Mangan, Chrom und Vanadium in die pulvermetallurgische Legierungstechnik bereitet wegen der Sauerstoffaffinität dieser Elemente Schwierigkeiten. Sie sind deshalb in reiner Form kaum zu verarbeiten, sondern müssen in Form einer Vorlegierung mit weniger oxidationsempfindlichen Elementen verwendet werden, wobei ihre eigene Oxidationsempfindlichkeit herabgesetzt wird.

Ahmed [10,11,12] erreichte unter Verwendung von Ferrochrom im System Fe-Cr-Cu Festigkeiten von über 700 N/mm^2 , wobei allerdings der Legierungsaufwand so groß war, daß diese Werkstoffe nicht zur praktischen Anwendung kamen. Gernand [13] erzielte im System Fe-Mn Festigkeiten bis zu 550 N/mm^2 . Diese Legierungen sind vor allem wegen des niedrigen Manganpreises interessant.

Albano-Müller [14,15] setzte zum ersten Mal Karbide der Übergangsmetalle als Legierungsträger ein und erreichte mit Chromkarbid im System Fe-Cr-C Festigkeiten von 800

N/mm^2 im Sinterzustand und 1200 N/mm^2 im vergüteten Zustand. Die Einführung von Karbiden als Legierungsträger bietet mehrere Vorteile. Einerseits wird die Oxidation der Legierungsmetalle verhindert, da die Karbide sehr stabil sind, andererseits ist der Kohlenstoff als weiteres Legierungselement sehr willkommen, da durch ihn eine Vergütung ermöglicht wird.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Albano-Müller entwickelte die Gesellschaft für Elektrometallurgie Nürnberg zusammen mit dem Sintermetallwerk Krebsöge Basislegierungspulver für die Herstellung von legierten Sinterstählen [16,17,18]. Diese Vorlegierungen sollten

- möglichst viel Kohlenstoff in Karbidform enthalten,
- bis zur Sintertemperatur nicht zerfallen,
- bei der Sintertemperatur schnell in Lösung gehen,
- wirtschaftlich herstellbar sein,
- die Elemente Mn, Cr und/oder V enthalten.

Das Ergebnis der Entwicklungsarbeit waren zwei Vorlegierungen, die aus den Elementen Fe, Mn, Cr, Mo, C bzw. Fe, Mn, V, Mo, C erschmolzen und mit den Abkürzungen MCM bzw. MVM bezeichnet wurden. Da die mit ihnen hergestellten Sinterstähle hervorragende Festigkeitseigenschaften besaßen und die Herstellungskosten günstiger waren als die der Cu-Ni-Mo-Stähle, wurden die Basislegierungen sehr schnell in die pulvermetallurgische Praxis übernommen. Sie finden heute Anwendung bei der Herstellung von hochbelasteten Getriebeteilen für die Automobilindustrie, in der Hochdruckhydraulik und in Teilen von Heimwerkermaschinen.

Bisher wurden allerdings weder die Basislegierungen selbst noch die damit hergestellten Sinterstähle gründlich untersucht, insbesondere über die Wärmebehandlungsmöglichkeit liegen nur wenige Angaben vor. Diese Lücke soll mit der vorliegenden Arbeit geschlossen werden, indem die Vorlegierungen und ihr Einfluß als Legierungszusatz untersucht

werden.

Das zweite Kapitel enthält die Charakterisierung der Vorlegierungen MCM und MVM. Neben einigen physikalischen Eigenschaften wird die Phasenzusammensetzung ermittelt. Das dritte Kapitel enthält Untersuchungen über die Diffusion der Legierungselemente im Eisen und über die Homogenisierung von Sinterstählen, die unter Verwendung der Vorlegierungen hergestellt wurden. Im vierten Kapitel werden die verwendeten Ausgangspulver charakterisiert und einige technische Verfahren zur Herstellung von Sinterstählen beschrieben, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden.

Das fünfte Kapitel enthält Untersuchungen zur Wärmebehandlung der Sinterstähle. Neben der Ermittlung der Härtebarkeit im Stirnabschreckversuch steht die Aufstellung von Vergütungsschaubildern, mit denen die mechanischen Eigenschaften dargestellt werden, und die Untersuchung der auftretenden Gefügestände. Es schließen sich Versuche mit einem besonders feinkörnigen MVM-Pulver an, die zeigen, daß die Eigenschaften der MVM-Legierungen noch verbessert werden können. Im sechsten Kapitel werden einige kapitelübergreifende Gesichtspunkte diskutiert, und im siebten Kapitel werden die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit in knapper Form zusammengefaßt.

2. Charakterisierung der verwendeten Vorlegierungen

Die Basislegierungen MCM und MVM werden in Vakuum-Induktionsöfen aus handelsüblichen, zum Teil hochgeköhlten Ferrolegierungen erschmolzen und anschließend mit verschiedenen Mahlverfahren zerkleinert [16]. Bei der Feinmahlung muß unter Luftabschluß gearbeitet werden, um den Sauerstoffgehalt der Basislegierungen zu begrenzen.

Die Bestimmung der Phasen der Vorlegierungen wurde mit Hilfe von Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen, metallographischen Untersuchungen, Mikrohärtmessungen und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse durchgeführt. Für die röntgenographischen Untersuchungen stand ein Röntgen-Diffraktometer mit Proportionalzählrohr zur Verfügung. Besonders Augenmerk mußte dabei dem Umstand gelten, daß auf Grund der vielen vorhandenen Elemente eine starke Fluoreszenzstrahlung auftritt, die schwache Linien überdecken kann. Die besten Verhältnisse von Linien zu Untergrund wurden mit Mo-Strahlung und mit Cu-Strahlung bei Verwendung eines verstärkten Ni-Filters erzielt. Die Grundlagen der Röntgen-Feinstrukturanalyse sind z.B. in [19,20,21] dargestellt.

Während die röntgenographischen Untersuchungen direkt am Basislegierungspulver durchgeführt werden konnten, mußten zur Herstellung von metallographischen Schliffen gesinterte Proben der Basislegierungen verwendet werden. Da die Legierungen erschmolzen wurden, ist die Gefahr relativ gering, daß es während der Sinterung noch zu einer Phasenveränderung kommt. Um ganz sicher zu gehen, wurden die gesinterten Proben zur Kontrolle ebenfalls röntgenographisch untersucht, wobei sich keine wesentliche Änderung zeigte.

Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die Karbidphasen bei der Sinterung größere Kristalle bilden, die sich metallographisch leichter identifizieren lassen.

2.1. Die Vorlegierung MCM

2.1.1. Physikalische Eigenschaften

Die Vorlegierung MCM enthält die Elemente Mn, Cr, Mo und Fe etwa im gleichen Gewichtsverhältnis und zusätzlich 7 % C. Die genaue Zusammensetzung geht aus Tabelle 1 hervor. Da der Kohlenstoffgehalt recht hoch ist und die übrigen Legierungselemente alle mehr oder weniger starke Karbidbildner sind, liegt der größte Teil der Basislegierung in Karbidform vor.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Vorlegierung MCM

	Mn	Cr	Mo	Fe	C	O
Gew.-%	25	23	22	22	7	0.18
At.-%	22	21	11	19	27	0.6

Der Sauerstoffgehalt ist mit weniger als 0.2 % O erfreulich niedrig. Bei längerer Lagerung nimmt er jedoch zu. So wurde an einem MCM-Pulver, das mehr als 2 Jahre in einer Plastikflasche aufbewahrt worden war, ein Sauerstoffgehalt von 0.35 % festgestellt.

Eine weitere wichtige Größe ist der Schmelzpunkt, der sowohl für die Herstellung als auch für die Sinterung von Bedeutung ist. Eine Glühung bei 1280°C, der Sinter-temperatur der MCM-Legierungen, zeigt, daß der größte Teil von MCM bei dieser Temperatur bereits flüssig ist. Die Probe war nach der Glühung stark auseinandergeflossen und enthielt keine Poren mehr.

Um den Schmelzpunkt oder Schmelzbereich genauer zu ermitteln, wurde eine Differential-Thermo-Analyse (DTA) durchgeführt (Abb. 1). Eine MCM-Probe wurde zusammen mit einer neutralen Probe (Al_2O_3) gleicher Größe an Luft aufgeheizt und die Temperaturdifferenz beider Proben registriert.

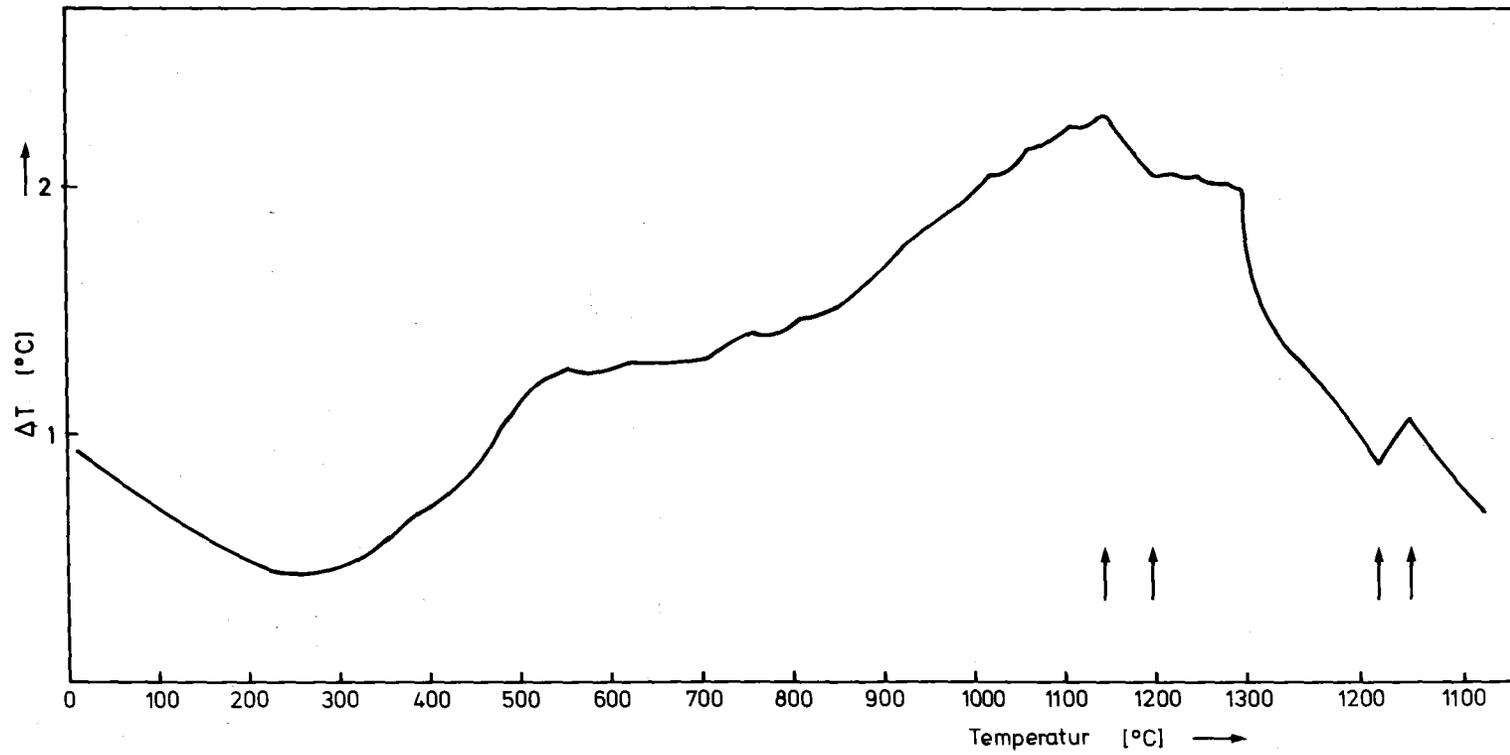


Abb. 1: Differential-Thermo-Analyse von MCM

Das Diagramm läßt sich ohne zusätzliche Informationen nicht im einzelnen interpretieren, es läßt sich jedoch eine starke endotherme Reaktion zwischen 1150°C und 1190°C erkennen, die offenbar den Schmelzvorgang anzeigt. Beim Abkühlen tritt in demselben Temperaturbereich die Umkehrung des Vorgangs auf, also die Erstarrung, bei der die Schmelzwärme wieder frei wird.

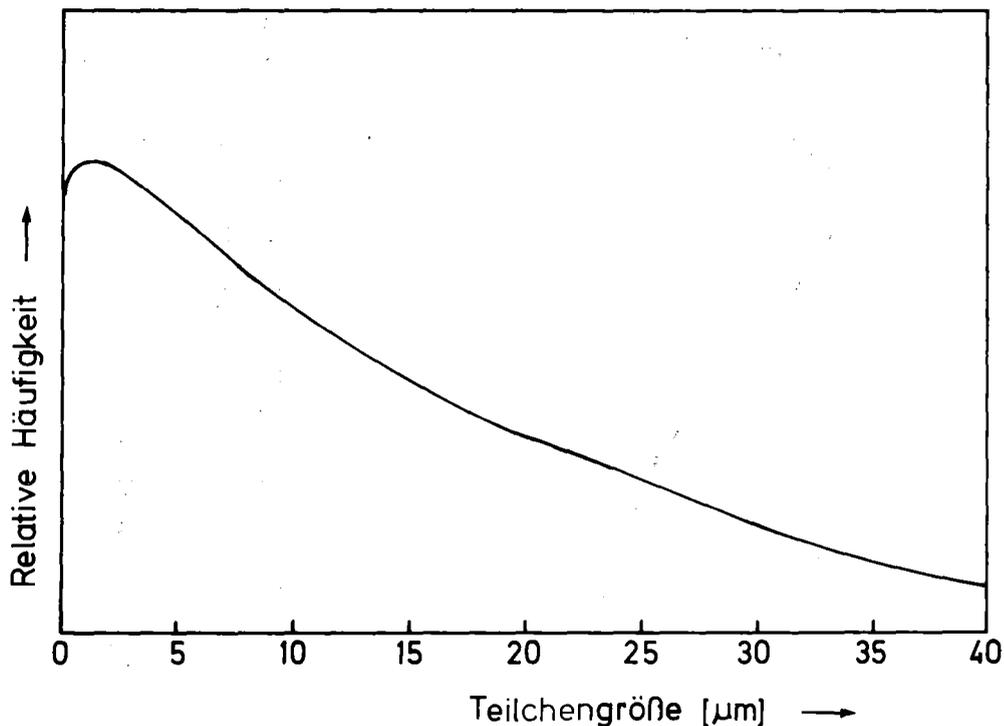


Abb. 2: Teilchengrößenverteilung von MCM

Die Verteilung der Teilchengrößen wurde an der Sedimentationswaage gemessen (Abb. 2). Obwohl das Maximum der Verteilung bei sehr kleinen Teilchengrößen in der Gegend von $1\ \mu\text{m}$ liegt, sind auch Teilchen bis $40\ \mu\text{m}$ noch in beträchtlicher Menge vorhanden.

Auch die Stoffdichte des Vorlegierungspulvers ist eine wichtige Größe, weil bei großen Dichteunterschieden zum Eisen die Gefahr einer Entmischung bei der Verarbeitung besteht. Sie wurde mit einem Pyknometer gemessen und beträgt bei MCM-Pulver etwa $7.4\ \text{g}/\text{cm}^3$, ist also nur um wenig kleiner als die Dichte von Eisen ($\rho_{\text{Fe}} = 7.86\ \text{g}/\text{cm}^3$).

2.1.2. Röntgenographie

Die röntgenographische Untersuchung von MCM war ziemlich schwierig, da die Intensitäten der Reflexe relativ schwach waren, eine große Anzahl von Reflexen auftrat, die sich teilweise überlappten, und das Pulver im Anlieferungszustand Linienverbreiterungen zeigte, die erst nach mehrstündigem Glühen bei 1100°C und langsamer Abkühlung weitgehend verschwanden. Abb. 3 zeigt das Röntgenspektrum von MCM, das mit Mo-Strahlung aufgenommen wurde. Trotz der häufigen Linienüberlappungen konnten durch Vergleich von Aufnahmen mit Cu- und Mo-Strahlung 37 Interferenzlinien festgestellt und ihre Lage und Intensität vermessen werden.

Die vollständige Indizierung gelang mit Hilfe von zwei Kristallgittern, nämlich mit

- dem hexagonalen Gitter von Cr_7C_3 mit den Gitterkonstanten $a = 14.06 \text{ \AA}$ und $c = 4.54 \text{ \AA}$ und
- dem kubisch-flächenzentrierten Gitter von $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ mit $a = 11.04 \text{ \AA}$.

Außer diesen beiden Karbiden enthält das Interferenzspektrum auch die Linien von $\alpha\text{-Fe}$. Diese Linien sind in den Spektren der beiden Karbide jedoch schon enthalten, so daß die Existenz von $\alpha\text{-Fe}$ durch die röntgenographische Untersuchung nicht bewiesen wird.

Da die beiden Karbide Cr_7C_3 und $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ verschiedene Metalle in ihr Gitter einbauen können und auch die Verhältnisse der Metalle untereinander variabel sind, d.h. sie bilden Komplexkarbide, werden sie im Folgenden mit M_7C_3 und M_6C bezeichnet. Dabei steht der Buchstabe M allgemein für ein Metallatom.

Die gemessenen Interferenzlinien und ihre Indizierung enthält Tabelle 2.

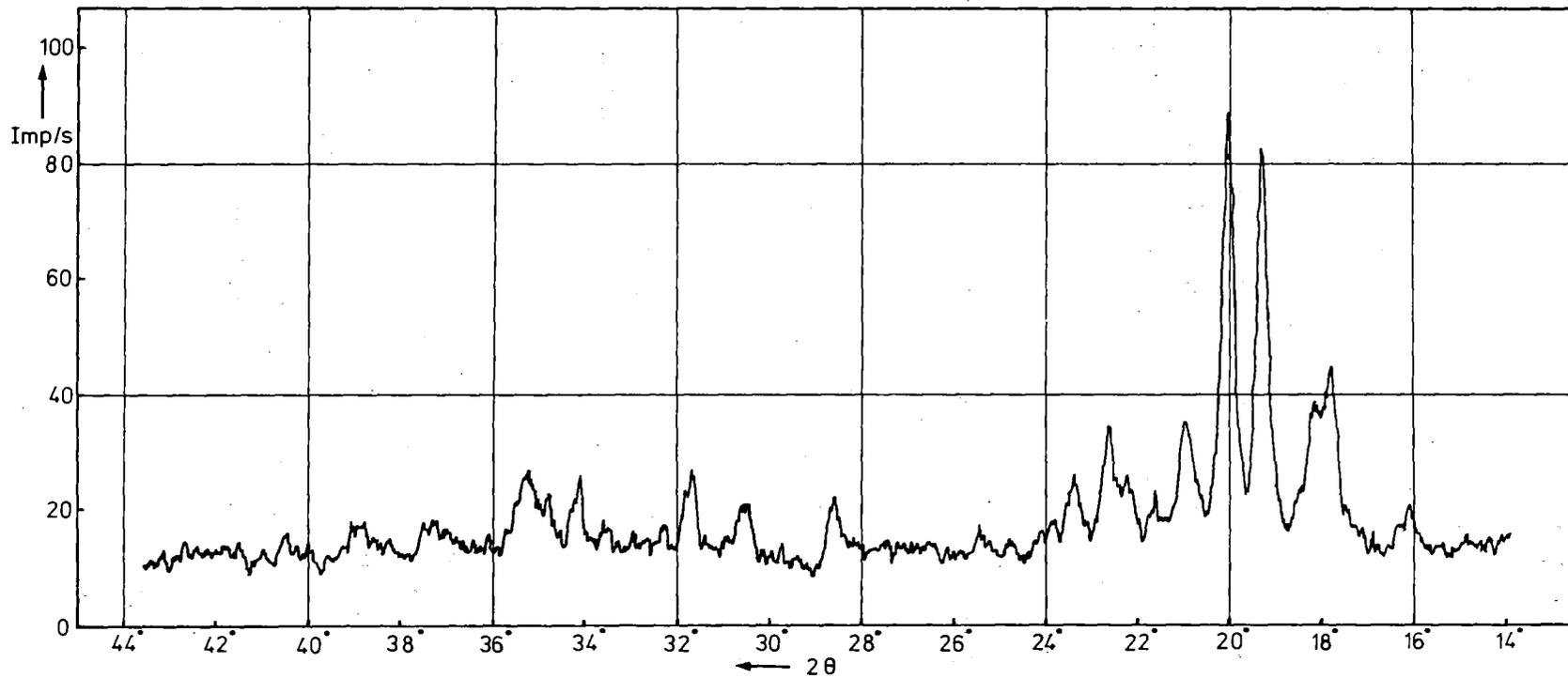


Abb. 3: Röntgen-Interferenzlinien von MCM-Pulver, aufgenommen mit Mo-K α -Strahlung

Tabelle 2: Indizierung der Röntgen-Interferenzlinien von MCM

Nr.	d[Å]	I/I ₀	M ₇ C ₃ hex. a=14.06 Å, c=4.54 Å			M ₆ C kfz a = 11.04 Å			α-Fe krz a = 2.87 Å		
			hkl	I/I ₀	d[Å]	hkl	I/I ₀	d[Å]	hkl	I/I ₀	d[Å]
1	2.76	3				400	80	2.76			
2	2.72	3	311	20	2.71						
3	2.54	13	401	20	2.53	331	80	2.53			
4	2.38	7	321	20	2.38						
5	2.30	38	420	70	2.30						
6	2.25	35				422	80	2.25			
7	2.23	6	102	50	2.23						
8	2.12	91	202	70	2.13	{ 333 511	100	2.13			
9	2.05	100	421	100	2.05						
10	2.03	6	600	50	2.03				110	100	2.03
11	1.97	6	511	70	1.97						
12	1.95	28				440	80	1.95			
13	1.905	11	222	50	1.907	442	40	1.893			
14	1.846	17	601	60	1.853						
15	1.814	28	402	80	1.820						
16	1.790	6	521	50	1.792						
17	1.752	18	440	20	1.758	620	20	1.746			
18	1.716	10	611	60	1.719						
19	1.661	3				622	40	1.664			
20	1.616	6	531	60	1.624						
21	1.550	4				{ 551 711	60	1.546			
22	1.517	1	602	50	1.513						
23	1.439	7	801	70	1.443	{ 553 731	60	1.437	200		1.435
24	1.351	10	622	80	1.355	733	80	1.349			
25	1.330	1	820		1.329						
26	1.298	18				{ 660 822	100	1.301			
27	1.275	7				{ 555 751	60	1.275			
28	1.209	18	603		1.213	{ 753 911	40	1.212			
29	1.186	16	642		1.190						
30	1.171	22	660		1.172				211		1.172
31	1.109	14				{ 755 771	80	1.110			
32	1.067	7				{ 666 1022	20	1.062			
33	1.025	4				{ 864 1040	20	1.025			
34	0.985	1	<u>1022</u>		0.985						
35	0.949	3				{ 866 1060		0.947			
36	0.911	6				{ 777 1151		0.911	310		0.908
37	0.841	12				<u>1066</u>		0.842			

2.1.3. Metallographie

Da röntgenographisch nur zwei Phasen nachgewiesen werden konnten, mußte besonderes Gewicht auf die metallographischen Untersuchungen gelegt werden. Es wurde eine unter Argon bei 1500°C erschmolzene und im Ofen abgekühlte Probe verwendet. Die Probe war größtenteils porenfrei. Der polierte Schliff wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht, wobei außer Linienverbreiterungen, die vermutlich auf zu schnelle Abkühlung zurückzuführen sind, keine Unterschiede zum Pulver zu erkennen waren.

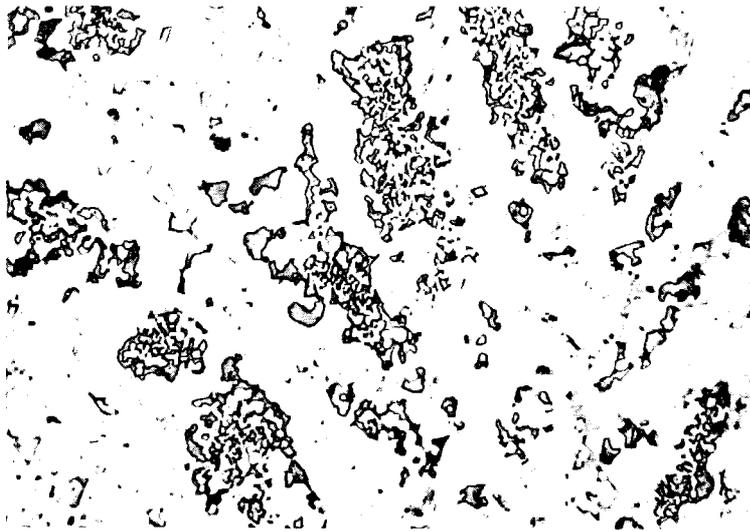


Abb. 4: MCM, ätzpoliert mit Fe_{III} -Chloridlösung
V = 500 x

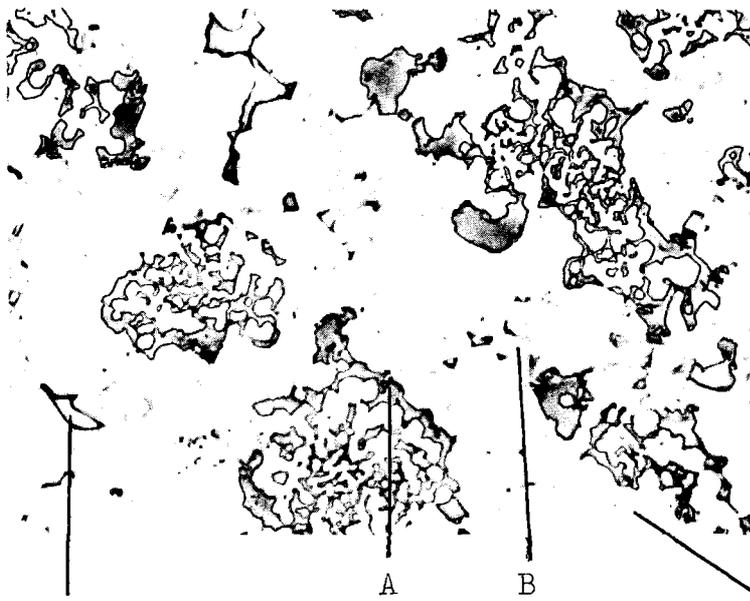
Eine erste Ätzung mit 2 %iger alkoholischer Salpetersäure (Nital) griff den größten Teil des Gefüges nicht an, sondern umrandete lediglich eine metallische Phase. Durch Ätzpolieren mit Fe_{III} -Chloridlösung, einem Kornflächenätzmittel für Ferrit, wurde diese Phase dunkel gefärbt (Abb. 4). Die Mikrohärtigkeit beträgt $\text{MHV}_5 = 142$, ein Wert, wie er für Ferrit zu erwarten ist. Es handelt sich also wahrscheinlich um einen ferritischen Mischkristall.

Die Ätzung mit alkalischer Permanganatlösung gilt als empfindlichster Karbidnachweis [22,23]. Bei dieser Ätzung

Abb. 5: MCM, geätzt mit alkalischer Permanganatlösung 2 s, RT



a) $V = 500 \times$

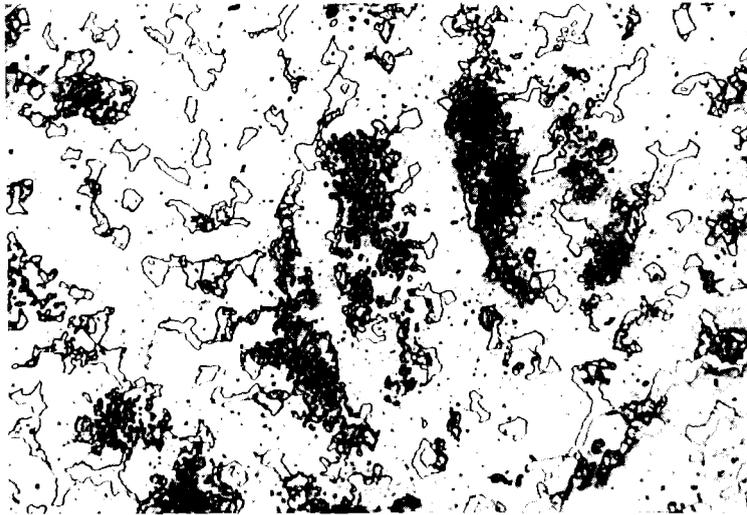


Metallphase eingelagerte Karbide Matrix

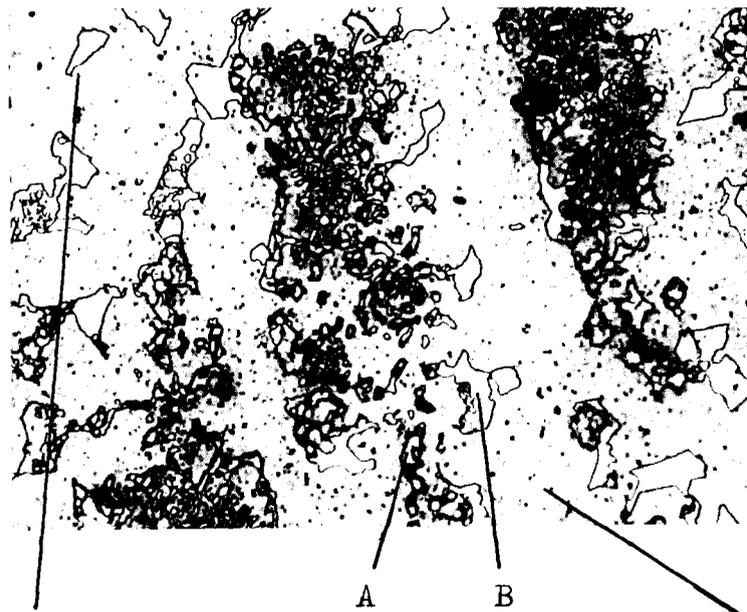
b) $V = 1000 \times$

wird das Gefüge der MCM-Basislegierung entwickelt (Abb. 5). Es besteht aus einer schwach geätzten Matrixphase mit zwei unterschiedlich stark geätzten eingelagerten Karbidphasen, die vorläufig mit A und B bezeichnet werden sollen. Die ferritische Phase wird ebenfalls angegriffen. Dasselbe Ätzmittel mit Zusatz von Weinsäure greift nur

Abb. 6: MCM, geätzt mit alkalischer Permanganatlösung + Weinsäure 30 s, 60°C



a) V = 500 x



Metallphase eingelagerte Karbide Matrix

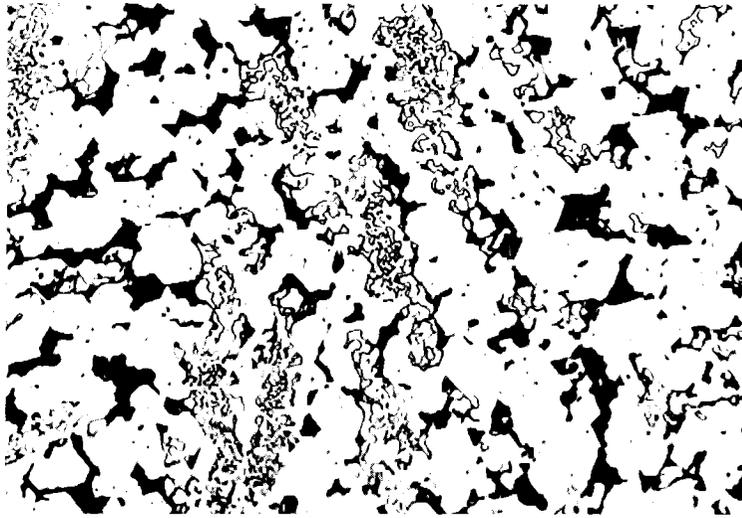
b) V = 1000 x

die Karbide der Struktur M_7C_3 , M_6C und $M_{23}C_6$ bei Gegenwart von Fe sowie M_3C bei Gegenwart von Cr an [22].

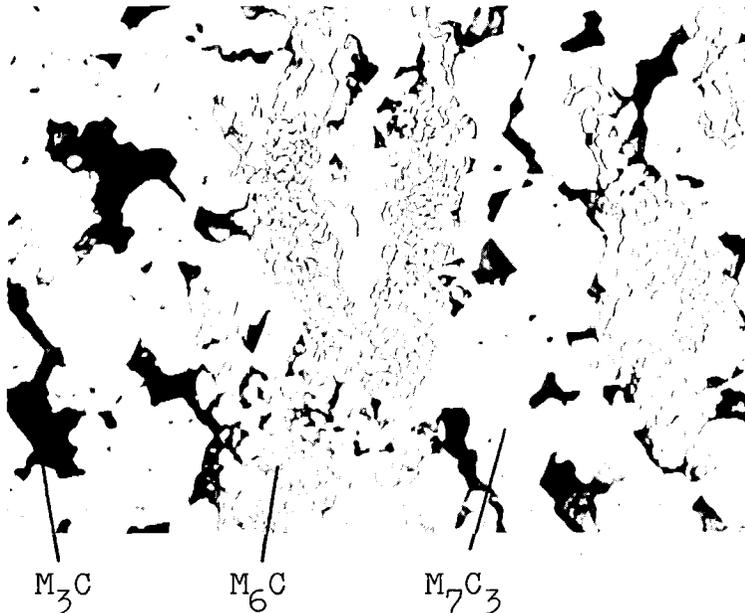
Abb. 6 zeigt, daß nun die Karbidphase B nicht mehr geätzt wird. Die Aufnahme wurde an derselben Stelle wie Abb. 5 gemacht.

Da die Elektronenstrahl-Mikroanalyse zeigte, daß die

Abb. 7: MCM, geätzt mit kochender alkalischer Natriumpikratlösung 3 min



a) V = 500 x



b) V = 1000 x

Phase B Fe-reich ist und kein Cr enthält, handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um M_3C . Die anderen Karbidphasen müssen dann M_6C und M_7C_3 sein, wobei M_7C_3 , das nach der röntgenographischen Auswertung den größten Anteil stellt, die Matrix bildet und M_6C die Karbidphase A.

Ein sehr gebräuchliches Zementitätzmittel ist kochende alkalische Natriumpikratlösung [21]. Sie färbt Fe_3C mit

bis zu 10 % Cr dunkel, mit höheren Cr-Gehalten nicht.

M_7C_3 und $M_{23}C_6$ werden nicht gefärbt [24]. Abb. 7 zeigt, daß nach 3 min die Karbidphase B stark angegriffen wird, eine weitere Bestätigung für die Struktur des Zementits M_3C . Die M_7C_3 -Matrix wird, wie zu erwarten, nicht angegriffen, M_6C wird nur umrandet.

Ein Ätzpolieren mit Tonerde vermischt mit Murakamilösung, wodurch Mo_2C schwarz gefärbt wird, erbrachte keine Färbung, so daß das Vorhandensein von Molybdänkarbid ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 3: Angriff verschiedener Ätzmittel auf die Phasen der Basislegierung MCM

Ätzmittel	M_7C_3	M_6C	M_3C	Ferrit
Fe _{III} -Chlorid	nicht	nicht	nicht	stark
Alk. Permanganat 2 sec, RT	schwach	stark	mittel	stark
Alk. Permanganat + Weinsäure 3 min/60°C	mittel	stark	nicht	stark
Na-Pikrat kochend 3 min	nicht	schwach	stark	stark

Die Mikrohärtigkeit der Karbide konnte wegen der geringen Korngröße nicht exakt gemessen werden. Sie weicht anscheinend nicht stark von der Härte der Matrix ab und liegt bei $MHV_5 \sim 500$ für alle drei Karbidphasen.

Bis jetzt ist es gelungen, mit röntgenographischen und metallographischen Mitteln die MCM-Phasen zu erkennen und ihre Kristallstruktur zu ermitteln. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Ätzmittel und ihr Angriff auf die einzelnen Phasen noch einmal zusammengefaßt. Die erste Ätzung mit Fe_{III}-Chlorid diente zur Erkennung von metallischen Einschlüssen. Karbide werden dadurch nicht angegriffen. Mit Permanganatlösung, einem sehr empfindlichen Karbidätzmittel, wird das Gefüge entwickelt. Die letzten beiden Ätz-

ungen dienten zum Nachweis des Zementits, der ja röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnte.

2.1.4. Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Neben der Kristallstruktur ist auch die chemische Zusammensetzung der Phasen von Interesse. Diese kann mit der Mikrosonde wenigstens qualitativ ermittelt werden.

Vor der Untersuchung wurde die Probe mit alkalischer Permanganatlösung + Weinsäure kurz vorgeätzt, um die einzelnen Phasen sichtbar zu machen. Im Elektronenbild (Abb 8a) sind größere Vertiefungen zu erkennen, wo die ferritische Phase teilweise herausgelöst wurde. Das schwächer angegriffene M_6C -Netzwerk ist ebenfalls gut zu erkennen. M_3C erscheint hellgrau, M_7C_3 dunkelgrau.

Abb. 8b und c zeigen die Konzentrationsprofile der in MCM enthaltenen Elemente entlang der in Abb. 8a eingezeichneten Linie und Abb. 8d die Verteilungen der Elemente auf der Oberfläche an Hand der Röntgenbilder. Alle Elemente sind relativ homogen verteilt, was bei der Bildung von Komplexkarbiden nicht verwunderlich ist. Das Matrixkarbid M_7C_3 nimmt alle vorhandenen Elemente auf. Das Karbid M_3C enthält dagegen nur sehr wenig Cr und Mn, und auch die Molybdänkonzentration ist gegenüber der Umgebung etwas verringert, es ist also sehr eisenreich. Auch diese Zusammensetzung ist ein weiterer Hinweis auf die Struktur des Zementits, denn welche Struktur sollte ein eisenreiches Karbid sonst annehmen?

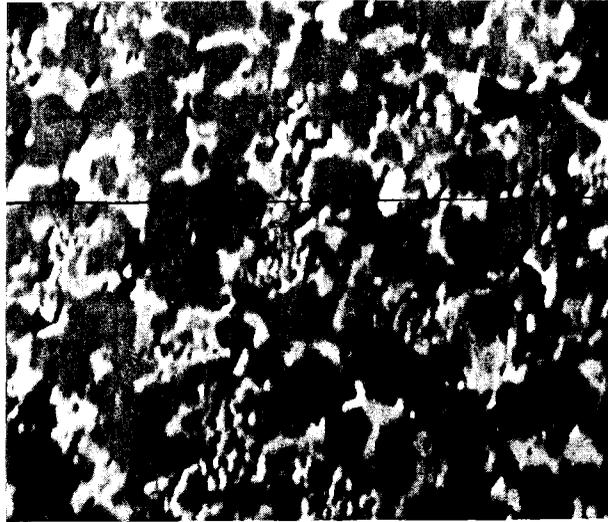
Das Fehlen von Cr in M_3C ist mit den unterschiedlichen Bildungsenthalpien von Cr_7C_3 und Fe_3C erklärbar. Während Cr_7C_3 mit -44100 cal/mol eine sehr stark negative Bildungsenthalpie hat und damit ein energetisch günstiger Zustand ist, besitzt das metastabile Fe_3C mit $+5980$ cal/mol eine positive Bildungsenthalpie [42]. Es ist daher einleuchtend, daß Cr bevorzugt die Karbidform M_7C_3 annimmt.

Die Zusammensetzung von M_6C und Ferrit läßt sich nicht

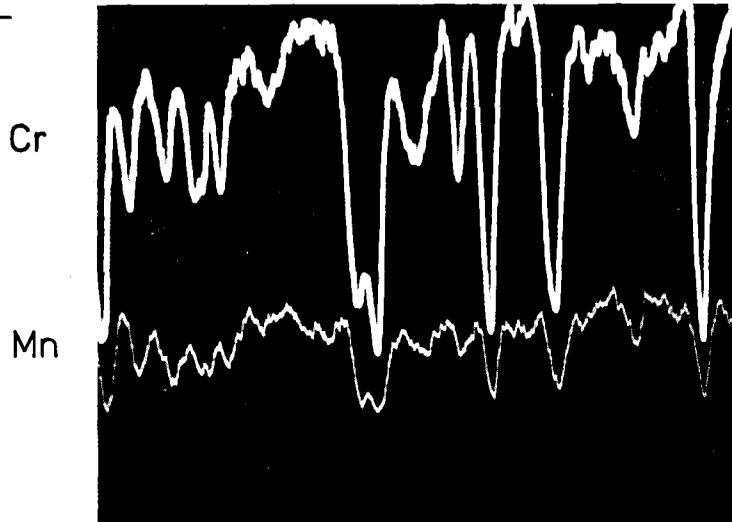
Abb. 8: Verteilung der Elemente in MCM

Elektronenstrahl-Mikroanalyse V = 750 x

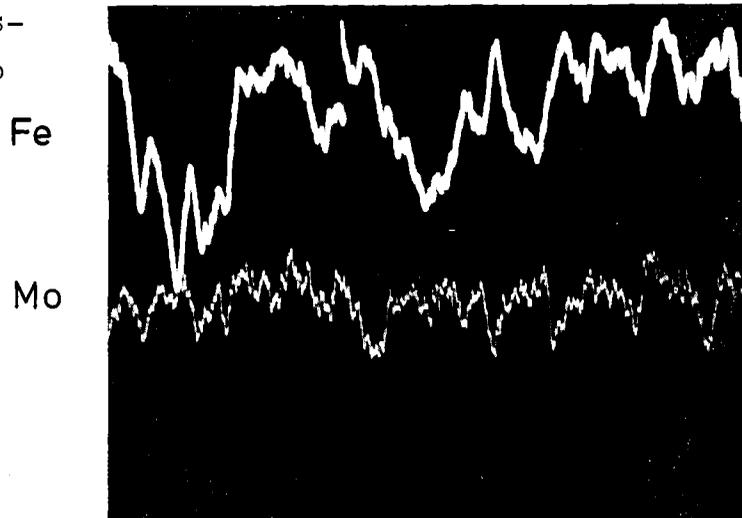
a) Elektronenbild
mit Lage der
Konzentrations-
profile

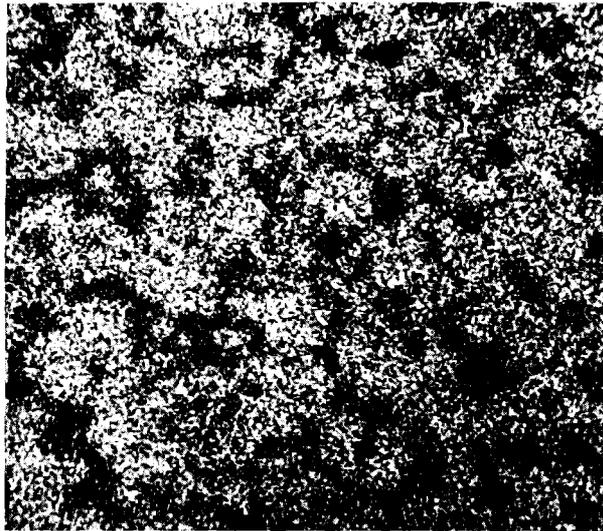


b) Konzentrations-
profile Cr, Mn

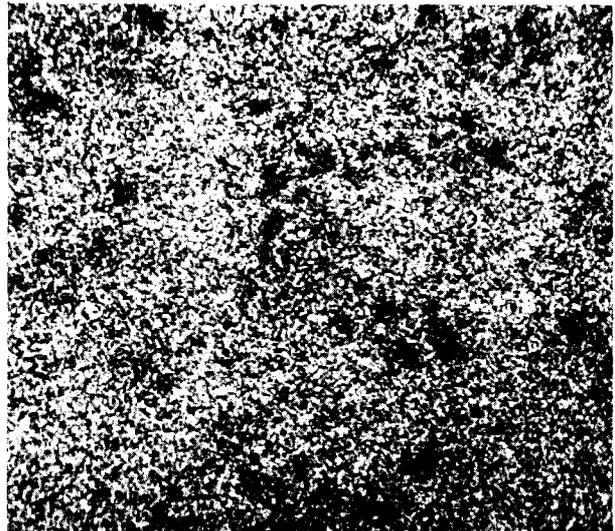


c) Konzentrations-
profile Fe, Mo

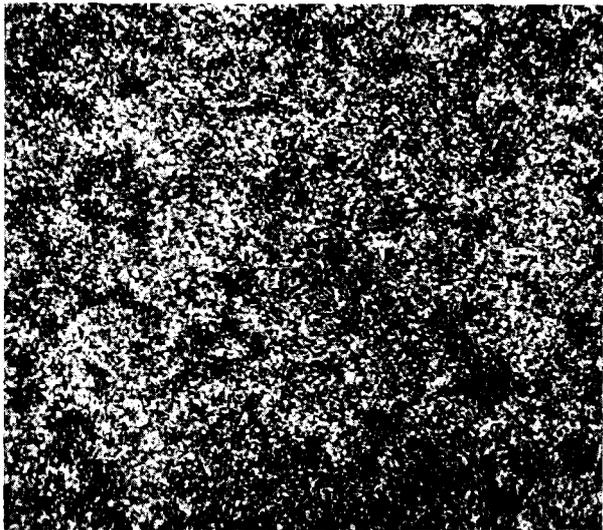




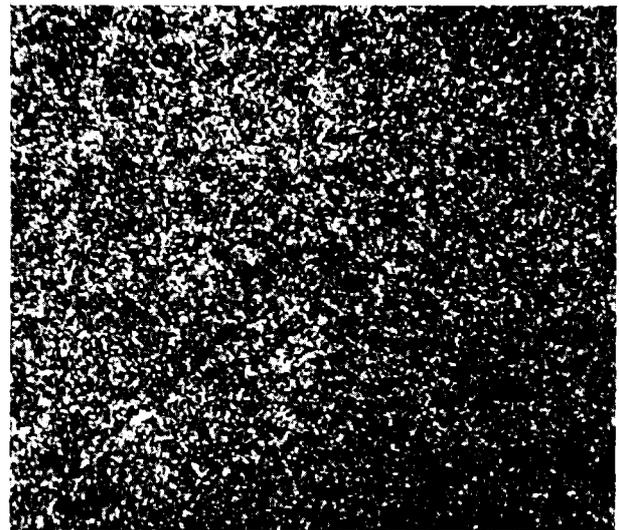
Cr



Fe



Mn



Mo

20 μm

d) Röntgenbilder der Elemente Cr, Fe, Mn, Mo in MCM

Tabelle 4: Phasenzusammensetzung und Kohlenstoffbilanz von MCM

Phase	Vol.-Anteil [%]	C-Gehalt [At.-%]	C _{ges} [At.-%]
$(Cr, Mn, Fe, Mo)_7C_3$	80	30	24
$(Fe, Mo, Cr, Mn)_6C$	10	14	1.4
$(Fe, Mo, Mn)_3C$	5	25	1.25
$\alpha-(Fe, Mn, Cr, Mo)$	5	-	-

direkt ablesen, da beide durch die Ätzung angegriffen wurden. Es ist allerdings zu vermuten, daß M_6C , das im allgemeinen die Formel Fe_3Mo_3C hat, reich an Fe und Mo ist und daß der Ferrit ein eisenreicher Mischkristall ist.

Die in MCM enthaltenen Komplexkarbide können jetzt mit den Formeln $(Cr, Mn, Fe, Mo)_7C_3$, $(Fe, Mo, Cr, Mn)_6C$ und $(Fe, Mo, Mn)_3C$ bezeichnet werden, wobei die Metalle in der Reihenfolge abnehmender Konzentration angeordnet sind. Zu etwa 80 % besteht MCM aus M_7C_3 , zu 10 % aus M_6C und zu je etwa 5 % aus M_3C und Ferrit.

Um nachzuprüfen, ob der vorhandene Kohlenstoff ausreicht, um alle diese Karbide zu bilden, kann man eine Überschlagsrechnung durchführen, wie sie in Tabelle 4 wiedergegeben ist. Neben den Phasen und ihrem geschätzten Volumenanteil am Gesamtgefüge ist der absolute C-Gehalt jeder Phase und der daraus resultierende C-Anteil am Gesamtgefüge C_{ges} angegeben. Als Summe der Spalte C_{ges} ergibt sich der gesamte Kohlenstoffgehalt von MCM zu 26.65 At.-% C, was gut mit dem Wert 27 At.-% C aus Tabelle 1 übereinstimmt.

2.2. Die Vorlegierung MVM

2.2.1. Physikalische Eigenschaften

Die Vorlegierung MVM enthält je etwa 20-25 % der Elemente Fe, Mn, V und Mo, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist. Der Kohlenstoffgehalt ist mit 5 % etwas geringer als bei MCM. Der Sauerstoffgehalt des untersuchten MVM-Pulvers betrug 0.86 %, bei einem über 2 Jahre gelagerten Pulver betrug er sogar 2.4 %. Dabei ist zu berücksichtigen, daß keine Maßnahmen ergriffen wurden, um den Sauerstoffgehalt zu begrenzen. Wenn die Vorlegierung bei der Verarbeitung nur kurze Zeit mit Luft in Berührung kommt, läßt sich der Sauerstoffgehalt sicher wesentlich niedriger halten.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Vorlegierung MVM

	Mn	V	Mo	Fe	C	O
Gew.-%	25.5	23	25.5	20	5	0.86
At.-%	23	22	13	18	21	3

Um festzustellen, ob MVM bis zur Sintertemperatur schmilzt, wurde eine aus reinem MVM-Pulver gepreßte Probe bei 1280°C geglüht. Nach der Abkühlung war sie leicht zusammengesackt, hatte ihre äußere Form aber recht gut behalten. Sie enthielt kreisrunde Poren von etwa 40 µm Durchmesser.

Aus diesem Befund ist zu schließen, daß ein Teil der Vorlegierung schmilzt, während der Rest als festes Gerüst stehenbleibt. Die Schmelze füllt die Kapillaren und kleinen Hohlräume aus und hinterläßt die großen runden Poren, da sie den ganzen Raum nicht ausfüllen kann.

Die Differential-Thermo-Analyse (Abb. 9) zeigt während der Aufheizung drei endotherme Reaktionen bei 1010°C, 1065°C und 1100°C. Zwischen 1120°C und 1300°C findet keine

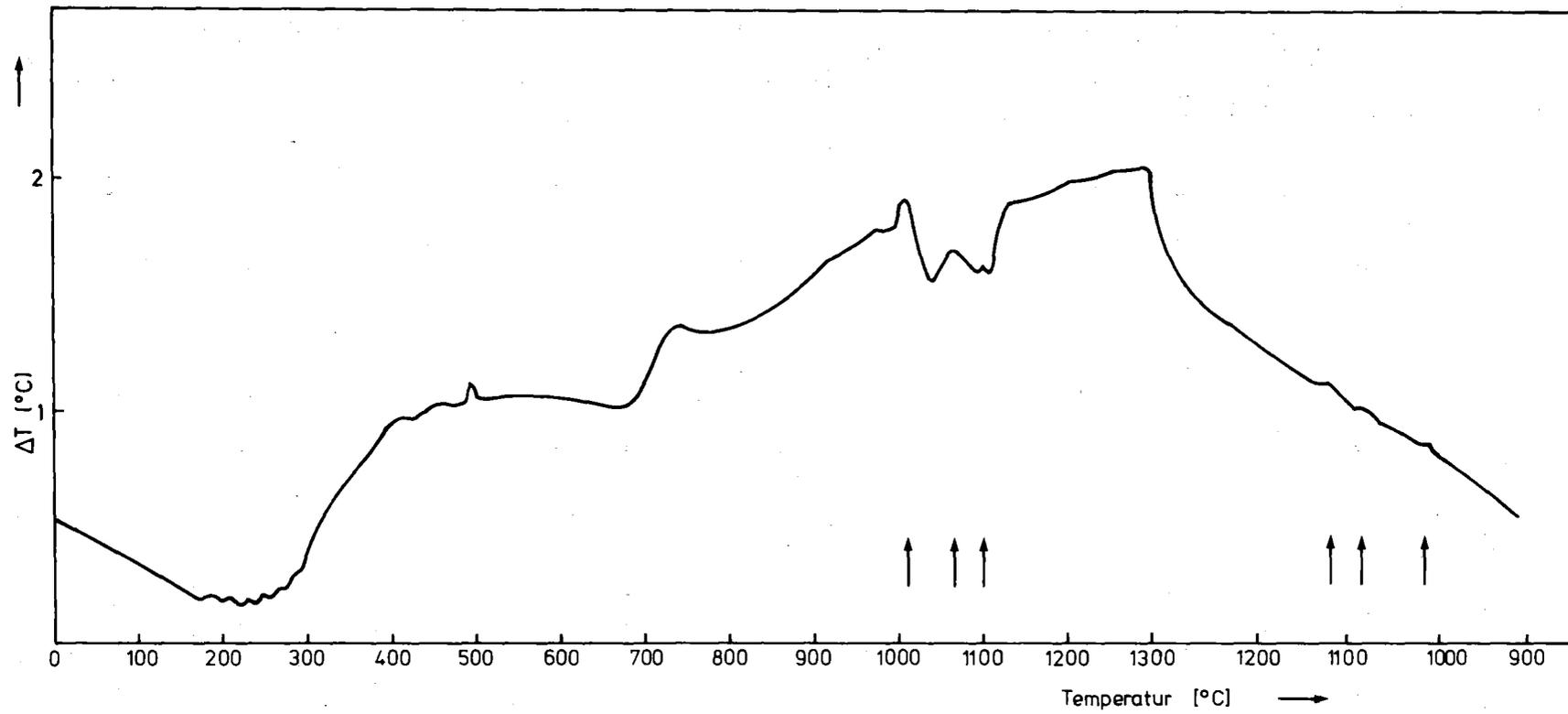


Abb. 9: Differential-Thermo-Analyse von MVM

Reaktion statt. Es ist nicht klar, welche Reaktion die Bildung einer flüssigen Phase anzeigt, sie ist aber sicher bis 1120°C abgeschlossen. Leider ist die Erstarrung nicht so deutlich sichtbar. Bei der Abkühlung zeigt die DTA-Kurve lediglich drei kleine Zacken.

Abb. 10 zeigt die Teilchengrößenverteilung von MVM, die mit der Sedimentationswaage gemessen wurde. Hier liegt das Maximum bei $5\ \mu\text{m}$, also etwas höher als bei MCM. Auch der Anteil größerer Teilchen ist etwas höher.

Die Stoffdichte von MVM ist mit $6.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ etwas niedriger als die von MCM.

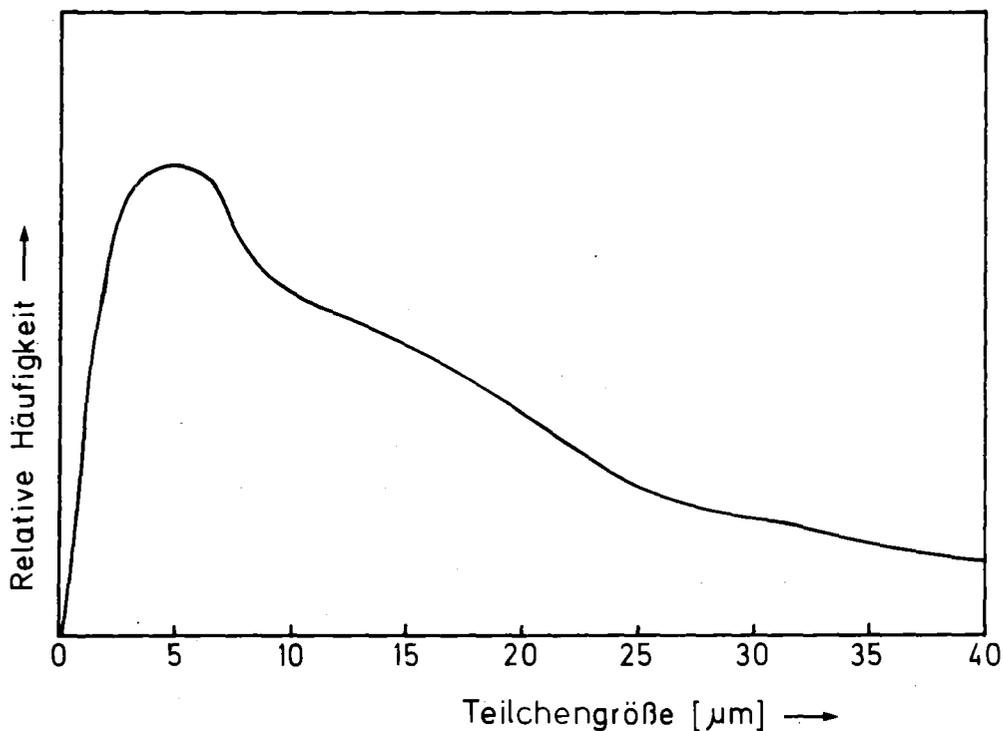


Abb. 10: Teilchengrößenverteilung von MVM

2.2.2. Röntgenographie

Die röntgenographische Untersuchung von MVM war wesentlich einfacher als die von MCM, da die Fluoreszenzstrahlung schwächer war und die Interferenzlinien relativ schmal. Dadurch wurde das Verhältnis von Linien zu Untergrund ver-

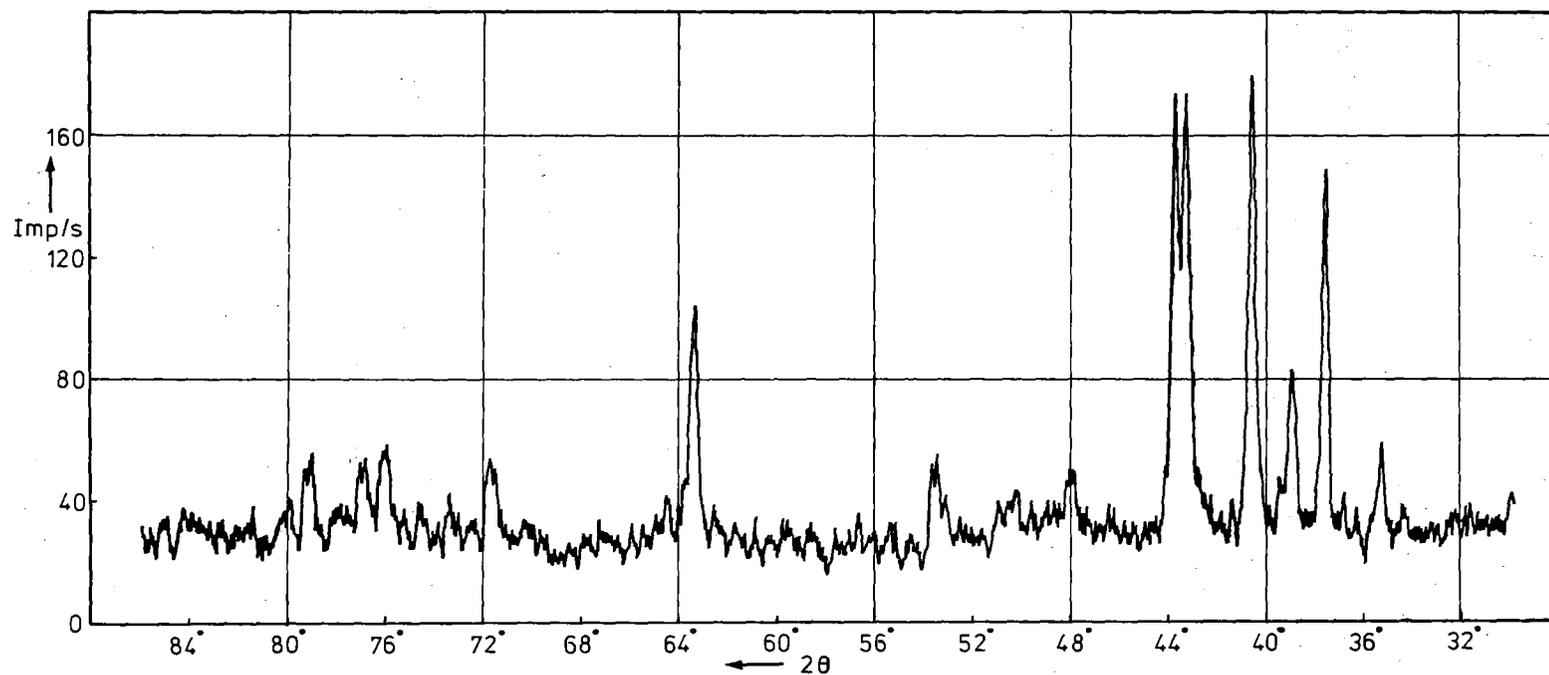


Abb. 11: Röntgen-Interferenzlinien von MVM, aufgenommen mit Cu-K α -Strahlung

größert. Abb. 11 zeigt einen Teil des Interferenzspektrums, das mit Cu-K α -Strahlung gemessen wurde.

Eine weitere Erleichterung für die Indizierung bildete der Umstand, daß kaum Linienüberlappungen vorkamen. Die drei Kristallgitter, mit deren Hilfe alle 33 Linien indiziert werden konnten, sind

- das kubisch-flächenzentrierte Gitter von VC ($a = 4.16 \text{ \AA}$, NaCl-Typ)
- ein hexagonal dicht gepacktes Gitter ($a = 2.94 \text{ \AA}$, $c = 4.64 \text{ \AA}$), dessen Gitterkonstanten genau zwischen denen von V_2C ($a = 2.885 \text{ \AA}$, $c = 4.565 \text{ \AA}$) und $\beta\text{-Mo}_2C$ ($a = 3.012 \text{ \AA}$, $c = 4.733 \text{ \AA}$) liegen, und
- das kubisch-raumzentrierte Gitter von $\alpha\text{-Mn}$ ($a = 8.91 \text{ \AA}$).

Tabelle 6 enthält die gemessenen Peaks und ihre Indizierung. Die Formeln VC, $\alpha\text{-Mn}$ und $(V,Mo)_2C$ sollen dabei zunächst noch nichts über die Zusammensetzung der Phasen aussagen, die ja noch mit der Mikrosonde festzustellen ist. Sie bezeichnen lediglich Stoffe, die die gemessenen Kristallgitter bilden. Es ist jedoch durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, daß diese Stoffe nicht in reiner Form vorliegen, sondern mit den anderen vorhandenen Elementen Mischkristalle bilden, wie es bei MCM ja auch der Fall ist.

Ehe die Beschreibung der Untersuchungen fortgesetzt wird, seien noch einige Anmerkungen aus der Literatur angefügt. In [25] wurde das Dreistoffsystem V-Mo-C eingehend untersucht. V_2C und $\beta\text{-Mo}_2C$ bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, in deren Verlauf sich die Gitterparameter nahezu linear ändern. Die gemessenen Gitterkonstanten $a = 2.94 \text{ \AA}$, $c = 4.64 \text{ \AA}$ entsprechen einer Zusammensetzung von 45 Mol.-% Mo_2C und 55 Mol.-% V_2C . Dieses Verhältnis kann sich durch Mischkristallbildung mit anderen Elementen natürlich wieder verschieben.

Das Monokarbid VC zeichnet sich durch sehr große Härte und Stabilität aus ($HV \sim 2000$) und findet deshalb auch in Hartmetallen Verwendung. Es neigt zu unterstöchiometri-

Tabelle 6: Indizierung der Röntgen-Interferenzlinien von MVM

Nr.	d[Å] I/I ₀		VC kfz			α-Mn krz			(V,Mo) ₂ C hex.		
			a = 4.16 Å			a = 8.91 Å			a=2.94 Å, c=4.64 Å		
			hkl	I/I ₀	d[Å]	hkl	I/I ₀	d[Å]	hkl	I/I ₀	d[Å]
1	2.55	13							100	20	2.55
2	2.40	70	111	100	2.40						
3	2.32	55							002	30	2.32
4	2.24	75							101	100	2.23
5	2.10	100				{ 330 411	100	2.10			
6	2.08	55	200	100	2.08						
7	1.90	21				332	20	1.90			
8	1.819	13				422	10	1.82			
9	1.748	8				{ 431 510	16	1.75			
10	1.714	22							102	16	1.71
11	1.471	34	220	50	1.47						
12	1.466	17							110	12	1.47
13	1.322	20							103	18	1.32
14	1.286	4				444	7	1.29			
15	1.260	8				{ 543 550	10	1.26			
16	1.255	26	311	25	1.25						
17	1.243	5							112	16	1.24
18	1.229	9							201	8	1.23
19	1.212	20				{ 552 633	28	1.21			
20	1.201	8	222	10	1.20						
21	1.159	6							004	2	1.16
22	1.048	2				{ 660 822	6	1.05			
23	1.041	2	400	5	1.04						
24	0.983	2				910	2	0.98	203	2	0.98
25	0.955	7	331	5	0.95						
26	0.942	2				{ 930 851	3	0.94	211	4	0.94
27	0.930	12	420	10	0.93						
28	0.910	9							114	4	0.91
29	0.889	2							212	2	0.89
30	0.871	9							105	2	0.87
31	0.849	22	422	5	0.85				300	2	0.85
32	0.817	11				961	2	0.82	213	4	0.82
33	0.800	?	{ 511 333	3	0.80						

schem C-Gehalt, weshalb auch die Formel VC_{1-x} üblich ist [26]. Die Gitterkonstante ist abhängig vom C-Gehalt und beträgt $a = 4.136 \text{ \AA}$ für $VC_{0.75}$ bis $a = 4.182 \text{ \AA}$ für $VC_{0.96}$ [27].

Das entsprechende Molybdänkarbid $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ist nur bei sehr hohen Temperaturen stabil und kann nur unter extremen Abschreckbedingungen bis auf Raumtemperatur unterkühlt werden [25]. Seine Gitterkonstante beträgt, extrapoliert auf Raumtemperatur, $a = 4.281 \text{ \AA}$. Bei normaler Abkühlung wandelt es sich in hexagonales Mo_3C_2 um ($a = 3.006 \text{ \AA}$, $c = 14.61 \text{ \AA}$), dessen Struktur dem NaCl-Typ des MoC_{1-x} verwandt ist [28], denn es gelten die Beziehungen

$$a_{Mo_3C_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{MoC_{1-x}}$$

$$c_{Mo_3C_2} = 2\sqrt{3} a_{MoC_{1-x}}$$

Abb. 12 zeigt zur Veranschaulichung dieser Beziehung die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle von MoC_{1-x} innerhalb der hexagonalen Elementarzelle von Mo_3C_2 , die allerdings

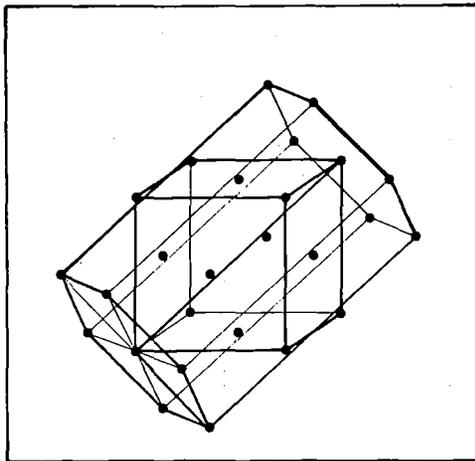


Abb. 12: Verwandtschaft von kubischer und hexagonaler Elementarzelle

in Wahrheit die doppelte Höhe hat. Die a -Achse des hexagonalen Gitters ist die halbe Flächendiagonale des kubischen Gitters, und die c -Achse des hexagonalen Gitters ist die doppelte Raumdiagonale des kubischen Gitters.

Aus diesem Grund bilden VC und Mo_3C_2 Mischkristalle vom NaCl-Typ, deren maximale Löslichkeit bei 70 Mol.-% Mo_3C_2 liegt. Der gemessenen Gitterkonstanten $a = 4.16 \text{ \AA}$ entspricht nach [25] ein Verhältnis von 20 Mol.-% $MoC_{0.65}$ zu 80 Mol.-% $VC_{0.75}$, wobei auch hier die obige Bemerkung zu beachten ist, daß sich diese Konzentrationsverhältnisse

bei Mischkristallbildung mit anderen Elementen ändern können.

Es können also allein aus der röntgenographischen Analyse schon sehr weitgehende Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der beiden Karbidphasen $(V,Mo)C$ und $(V,Mo)_2C$ gezogen werden, die natürlich noch durch die Mikrosonde abgesichert werden müssen. An den Intensitäten der stärksten Röntgenpeaks läßt sich außerdem ablesen, daß beide Karbide etwa den gleichen Anteil am Gefüge haben (vgl. Tabelle 6).

2.2.3. Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Für die Elektronenstrahl-Mikroanalyse und die anschließende metallographische Untersuchung wurde eine Probe herangezogen, die bei $1450^{\circ}C$ unter Argon gesintert worden war. Dabei war ein großer Teil der Probe geschmolzen, und es hatten sich die schon erwähnten großen Poren gebildet.

Das Elektronenbild (Abb. 13a) des ungeätzten Schliffs zeigt neben den großen Poren, die als schwarze Vertiefungen plastisch zu erkennen sind, eine helle, plättchenförmige Phase und eine dunklere, kugelförmige Phase, eingebettet in eine Matrixphase. Bei näherem Hinsehen erkennt man am Rand der Poren noch eine vierte Phase.

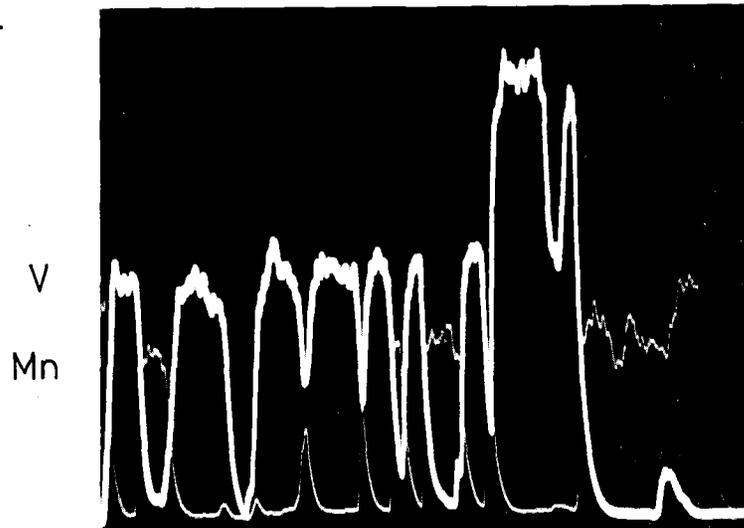
Die Konzentrationsprofile (line scans), die entlang der in Abb. 13a eingezeichneten Linie aufgenommen wurden, sind in Abb. 13b und c wiedergegeben. Noch deutlicher ist die Verteilung der Elemente auf die einzelnen Phasen aus den Röntgenbildern zu ersehen (Abb. 13d). Vanadium ist am stärksten in der kugelförmigen Phase konzentriert und auch in der plättchenförmigen Phase enthalten, während die Matrix kaum V enthält. Fe und Mn sind dagegen nur in der Matrix enthalten, nicht aber in den V-haltigen Phasen. Molybdän ist in allen Phasen vorhanden und zeigt nur geringe Konzentrationsschwankungen. Somit ergibt sich der erstaunliche Befund, daß sich in MVM kein weitgehender Konzentrationsausgleich eingestellt hat wie in MCM, son-

Abb. 13: Verteilung der Elemente in MVM
Elektronenstrahl-Mikroanalyse V = 250 x

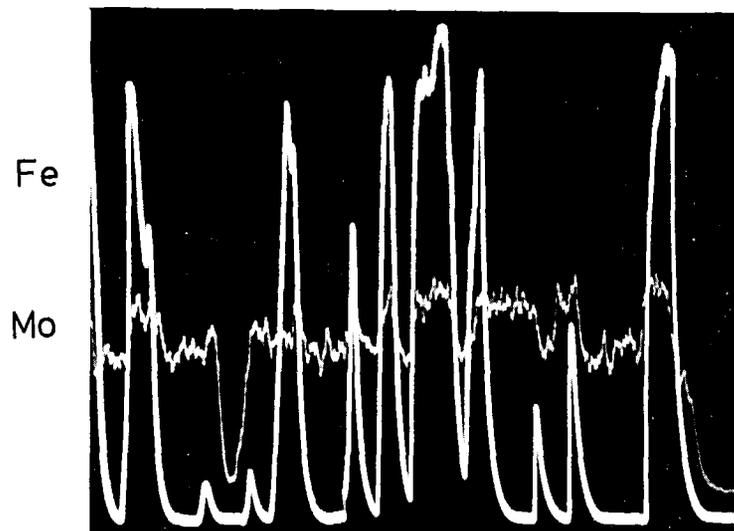
a) Elektronenbild
mit Lage der
Konzentrations-
profile

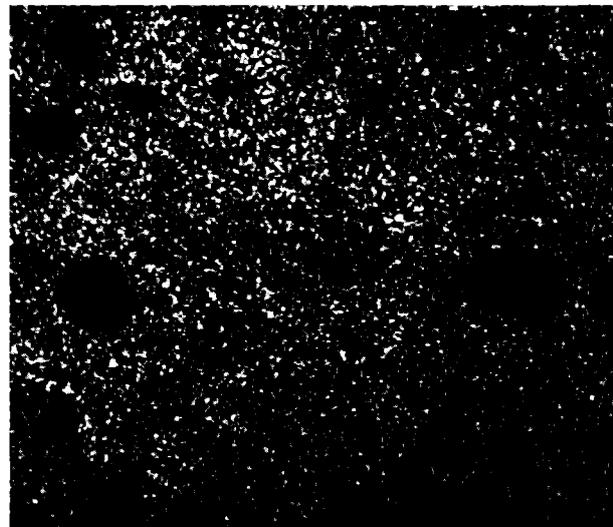
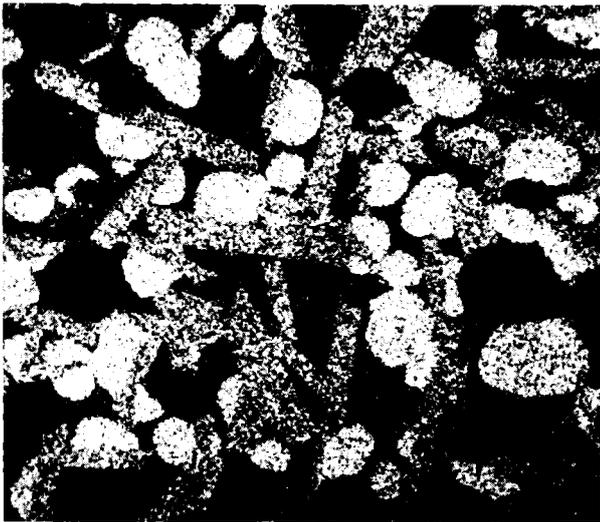


b) Konzentrations-
profile V, Mn



c) Konzentrations-
profile Fe, Mo





Mn

Mo

40 μ m

d) Röntgenbilder der Elemente V, Fe, Mn, Mo in MVM

dern daß die einzelnen Phasen große Konzentrationsunterschiede aufweisen. Da V und Mo die stärksten Karbidbildner sind, binden sie den größten Teil des Kohlenstoffs in Form der Karbide $(V,Mo)C$ und $(V,Mo)_2C$. Diese Karbide nehmen weder Fe noch Mn in Lösung, wodurch die großen Konzentrationsunterschiede erklärbar sind [26].

Die kugelförmige Phase ist wegen des größeren V-Gehalts

und wegen der größeren Härte (vgl. Abschn. 2.2.4.) das Karbid $(V,Mo)C$ und die plättchenförmige $(V,Mo)_2C$.

Die Zusammensetzung der Matrix wird erst im Zusammenhang mit der metallographischen Untersuchung erklärbar. Bisher wurde festgestellt, daß sie die Elemente Fe, Mn, Mo und C enthält, wahrscheinlich metallisch ist und im Gitter des α -Mangans kristallisiert.

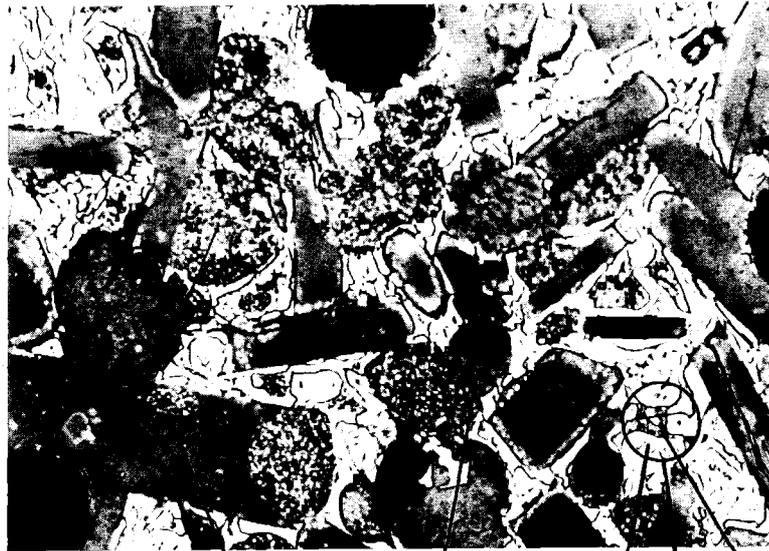
Die vierte, am Rand der Poren festgestellte Phase ist auf Grund der Röntgenbilder manganreich und enthält etwas Mo, aber weder V noch Fe.

2.2.4. Metallographie

In Abb. 14 ist das Gefüge der Vorlegierung MVM zusammen mit den Vickers-Mikrohärten mit 50 p und 10 p Auflagekraft (MHV_{50} bzw. MHV_{10}) der verschiedenen MVM-Anteile dargestellt. Die beiden härtesten Phasen sind die Karbide $(V,Mo)C$ mit $MHV_{50} = 1750$ und $(V,Mo)_2C$ mit $MHV_{50} = 1312$. Die Matrix erweist sich als zweiphasig, wobei die Mikrohärten der beiden Bestandteile nur mit 10 p Auflage getrennt gemessen werden können. Mit 50 p mißt man einen Mittelwert $MHV_{50} = 303$. Deshalb wurden alle Messungen mit 10 p wiederholt, obwohl damit im lastabhängigen Bereich gemessen wird.

Die relativ geringe Härte der Matrix spricht dafür, daß beide Matrixphasen metallisch sind. Die Phase am Rand der Poren ist mit $MHV_{10} = 427$ deutlich härter, wenn auch nicht so hart wie die Karbide. Mit Hilfe einer Gasätzung mit Stahlkathode konnte festgestellt werden, daß es sich bei dieser Phase um ein Oxid handelt, wie die charakteristische Blaufärbung deutlich anzeigt (Abb. 15). Der Zusammensetzung nach ist es MnO , das etwas Molybdän enthält.

Die oxidische Phase war bei der röntgenographischen Untersuchung nicht nachgewiesen worden. Es stellte sich daher die Frage, ob sie während der Sinterung entstanden war. In der gesinterten Probe konnte jedoch röntgenographisch ebenfalls kein Oxid nachgewiesen werden, während



MHV ₅₀	1750	1312		303	
MHV ₁₀	1178	786	427	372	144

Abb. 14: Gefüge von MVM (gesintert 1450°C, Argon)
mit Angabe der Mikrohärten, vorgeätzt 2 % Nital,
gasgeätzt Al-Kathode 0.9 kV/O₂/45 min V = 500 x

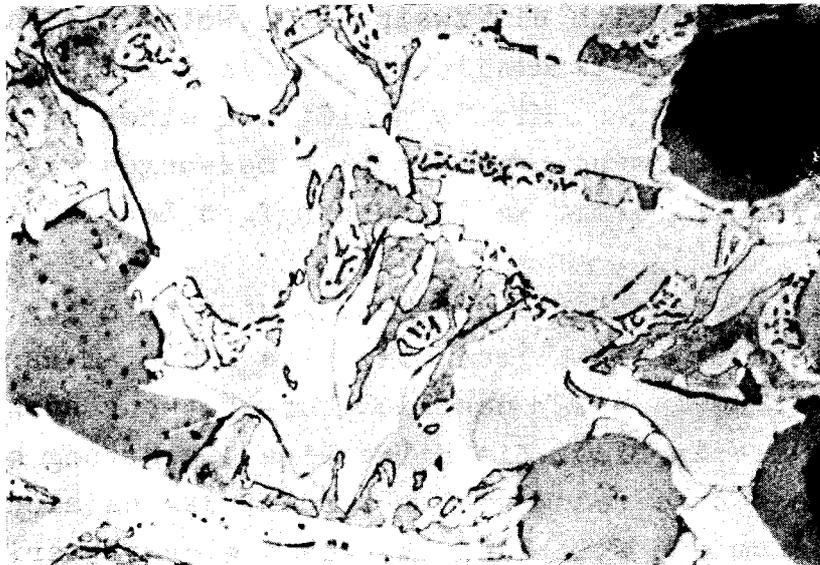


Abb. 15: MVM, gasgeätzt Stahlkathode 1.2 kV/O₂/5 min
V = 500 x

die anderen Phasen wie im MVM-Pulver vorhanden waren. Es ist daher anzunehmen, daß auch das MVM-Pulver einen be-

trächtlichen Oxidanteil enthält, was auch in dem hohen Sauerstoffgehalt zum Ausdruck kommt.

Die beiden folgenden Ätzungen zeigen, daß die $(V,Mo)_2C$ -Plättchen durch Karbidätzmittel wesentlich schneller angegriffen werden als das stabilere $(V,Mo)C$. Eine elektrolytische Ätzung mit verdünntem Ammoniak färbte die Plättchen blau bis braun, während die beiden Matrixphasen hellbraun gefärbt wurden. Nach einer anschließenden kurzen Ätzung mit 2 % Nital erschien die härtere Matrixphase wieder weiß, die weichere Matrixphase wurde noch stärker angegriffen (Abb. 16). $(V,Mo)C$ wurde in beiden Fällen nicht angegriffen.



Abb. 16: MVM, elektrolytisch geätzt mit verdünntem Ammoniak, anschließend 2 % Nital $V = 500 \times$

Auch die Ätzung mit Murakamilösung (alkalische Kaliumhexacyanoferratlösung) zeigte einen starken Angriff auf $(V,Mo)_2C$, während das stabilere $(V,Mo)C$ nur leicht getönt wurde (Abb. 17). Mit dieser Ätzung werden auch nadelförmige Ausscheidungen in der Matrix sichtbar, die ihrer Form nach und wegen des schnellen Angriffs vermutlich wie die Plättchen Mo_2C -Mischkristalle sind.

Von den beiden Matrixphasen muß auf Grund der röntgenographischen Analyse eine die α -Mn-Struktur haben. Die zweite Phase könnte die Struktur von γ -Fe haben, denn die Rönt-



Abb. 17: MVM, ätzpoliert mit Tonerde + Murakamilösung
V = 500 x



Abb. 18: MVM, geätzt mit kochender Natrium-
pikratlösung V = 500 x

gen-Interferenzlinien von γ -Fe bilden eine Substruktur von α -Mn, da beide Gitter verwandt sind ($a_{\alpha\text{-Mn}} = \sqrt{6} a_{\gamma\text{-Fe}}$). Es besteht also die Möglichkeit, das Vorhandensein einer austenitischen Phase neben α -Mn-Mischkristallen anzunehmen, ohne in Widerspruch zu der röntgenographischen Analyse zu geraten.

Zum Vergleich und zum Beweis, daß γ -Fe und α -Mn neben-

einander existieren können, wurde eine Probe aus 60 % Mn und 40 % Fe gesintert, die beide Mischkristalle enthielt. Die Mikrohärtigkeiten waren bei α -(Mn,Fe) $MHV_{10} = 210$ und bei γ -(Fe,Mn) $MHV_{10} = 95$. Daher dürfte die härtere Matrixphase ein α -Mn-Mischkristall sein und die weichere ein γ -Fe-Mischkristall. Die größeren Mikrohärtigkeiten der beiden Matrixphasen $MHV_{10} = 372$ und 144 sind durch fein verteilte Karbidausscheidungen erklärbar.



Abb. 19: MVM, geätzt mit 12.5 % Nital, $V = 1000 \times$

Eine Ätzung mit kochender Natriumpikratlösung erzeugt auf dem Grundgefüge hochlegierter Manganstähle (Fe-Mn-C-Mischkristall) eine Deckschicht, deren Stärke von der Mangankonzentration abhängt [22]. Karbide werden dagegen nicht mit einer Deckschicht versehen und erscheinen daher sehr kontrastreich. Abb. 18 zeigt, daß auf den beiden Matrixphasen von MVM eine dunkle Deckschicht erzeugt wird. Auf den α -Mn-Mischkristallen ist sie jedoch dicker und erscheint daher etwas dunkler. Innerhalb der α -Mn-Mischkristalle sind nadelförmige Mo_2C -Ausscheidungen sichtbar (vgl. auch Abb. 17). Auch die austenitische Phase enthält anscheinend feinverteilte karbidische Ausscheidungen, da die Deckschicht durchbrochen ist. Der schnelle Angriff auf diese Phase durch alkoholische Salpetersäure (Nital) ist ebenfalls nur so zu erklären.

Abb. 19 zeigt eine Ätzung mit 12.5 % Nital, einem Ätzmittel für manganhaltige Karbide. Die Ausscheidungen in der γ -Phase werden wiederum angegriffen. Vermutlich handelt es sich bei diesen Ausscheidungen um Zementit mit der Formel $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mo})_3\text{C}$.

Tabelle 7: Phasenzusammensetzung und Kohlenstoffbilanz von MVM

Phase	Vol.-Anteil [%]	C-Gehalt [At.-%]	C _{ges} [At.-%]
$(\text{V},\text{Mo})\text{C}$	25	43	10.75
$(\text{V},\text{Mo})_2\text{C}$	25	33	8.25
α - $(\text{Mn},\text{Fe},\text{Mo})$ + Mo_2C	20	~5	1.0
γ - $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mo})$ + $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mo})_3\text{C}$	20	~5	1.0
MnO	10	-	-

Zum Abschluß dieses Kapitels seien noch einmal die Ergebnisse zusammengefaßt. Die Vorlegierung MVM besteht zu je etwa 25 % aus den Karbiden $(\text{V},\text{Mo})\text{C}$ und $(\text{V},\text{Mo})_2\text{C}$. Die α - $(\text{Mn},\text{Fe},\text{Mo})$ -Mischkristalle mit Mo_2C -Ausscheidungen und die γ - $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mo})$ -Mischkristalle mit $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mo})_3\text{C}$ -Ausscheidungen stellen jeweils rund 20 % des Gefüges und je nach Sauerstoffgehalt des Pulvers kann der Gehalt an MnO bis zu 10 % betragen.

Die Kohlenstoffbilanz ist in Tabelle 7 wiedergegeben, wobei die oben angegebenen, geschätzten Mengenanteile der Phasen zugrundegelegt wurden. Als Summe der Spalte C_{ges} ergibt sich 21 At.-% C in Übereinstimmung mit Tabelle 5, so daß auch hier der Kohlenstoff zur Bildung der Karbide aufgebraucht wird.

3. Diffusion der Vorlegierungen im Eisen

Da die Homogenisierung von gesinterten Legierungen im festen Zustand durch Diffusionsvorgänge bestimmt wird, ist die Kenntnis dieser Vorgänge und der Diffusionskoeffizienten (DK) von großer Wichtigkeit. Deshalb soll in diesem Kapitel die Diffusion der Vorlegierungen MCM und MVM im Eisen qualitativ und quantitativ untersucht werden. Die Grundzüge der Diffusion werden hier nur sehr knapp behandelt. Ausführlichere Darstellungen dieser Thematik geben z.B. [29-33].

Sind in einem Kristall Fremdatome inhomogen gelöst, so findet ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion in Richtung des Konzentrationsgradienten statt, der durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben wird.

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Das Gesetz sagt aus, daß der Diffusionsstrom J , das ist die Menge, die pro Sekunde durch einen Querschnitt von 1 cm^2 hindurchtritt, proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ ist. Das Minuszeichen bedeutet, daß die Diffusion in Richtung abnehmender Konzentration verläuft. Die Proportionalitätskonstante D ist der Diffusionskoeffizient. Er ist stark von der Temperatur abhängig und in manchen Fällen auch von der Konzentration c .

Das zweite Ficksche Gesetz läßt sich aus dem ersten ableiten und lautet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2)$$

Die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes erkennt man, wenn man Gl.(1) in (2) einsetzt.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (3)$$

Gl.(3) bedeutet, daß eine örtliche Änderung des Diffu-

sionsstroms eine zeitliche Änderung der Konzentration zur Folge hat. Man kann sich das mit der folgenden Vorstellung klar machen. Wenn in ein Volumenelement $q\Delta x$ von links mehr Atome hineinströmen als rechts wieder austreten, so bedeutet das eine Abnahme des Diffusionsstroms in x-Richtung. Gleichzeitig bedeutet es aber auch, daß die Teilchenzahl in dem Volumenelement zunimmt, d.h. einen Anstieg der Konzentration mit der Zeit.

Die Temperaturabhängigkeit des DK wird durch eine Arrheniusgleichung von der Form

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

ausgedrückt, wobei Q die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Die Aktivierungsenergie ist ein Maß für den Energiewall, den ein Atom überwinden muß, um sich im Kristallgitter zu bewegen.

Neben der normalen Volumendiffusion im Kristallgitter gibt es auch die Diffusion an Korngrenzen, Oberflächen oder Versetzungen. Alle diese Prozesse haben verschiedene Aktivierungsenergien, die um so kleiner sind, je stärker das Kristallgitter gestört ist. Auf Grund der verschiedenen Diffusionsarten hängt die Größe des DK von den Bedingungen ab, unter denen er gemessen wurde. Im Einkristall gibt es nur die Volumendiffusion und die Diffusion an Versetzungen. Im polykristallinen Material tritt die Korngrenzen-diffusion hinzu, und in einem porösen gesinterten Material schließlich noch die Diffusion an inneren Oberflächen.

3.1. Herstellung der Diffusionsproben

Die Diffusionsversuche wurden nach der Methode der unendlichen Halbräume durchgeführt. Dazu waren zylindrische Proben herzustellen, die auf einer Seite reines Eisen und auf der anderen Seite die Basislegierung enthielten. Beide Seiten mußten durch eine ebene Grenzfläche getrennt sein. Aus dieser Forderung ergeben sich Bedingungen, die bei der Herstellung der Proben berücksichtigt werden müssen.

Wenn zunächst reine Proben der Vorlegierung und des Eisens getrennt gesintert und erst bei der Diffusionsglühung an polierten Oberflächen in Kontakt gebracht werden, entsteht zwar eine glatte Grenzfläche, aber es ist unmöglich, auf diese Weise einen so engen Kontakt zu schaffen, daß die Diffusion an der Grenzfläche nicht behindert wird. Deshalb wurde der Versuch unternommen, die gewünschte Probenform preßtechnisch herzustellen und dann als Ganzes zur Diffusionsglühung zu bringen.

Da die Grünfestigkeit von Preßlingen aus den reinen Vorlegierungspulvern sehr gering ist, wurde es nötig, statt dessen eine Mischung mit Eisenpulver zu verwenden. Dadurch wurde nicht nur die Grünfestigkeit, sondern auch die Haftung an der Grenzfläche zum reinen Eisen verbessert. Außerdem erhöhte sich der Schmelzpunkt der Mischung soweit, daß die Proben bei der Glühung nicht auseinanderflossen.

Eine Mischung von 30 % Vorlegierungspulver mit Eisen hatte die gewünschten Eigenschaften. Bei dieser Mischung beträgt die Ausgangskonzentration der einzelnen Elemente etwa 6 %, genug, um Konzentrationsbestimmungen mit der Mikrosonde zu erlauben. Der Preßvorgang begann damit, daß das Pulvergemisch mit einem Druck von 100 MPa vorgepreßt wurde. Dann wurde das Preßwerkzeug mit reinem Eisenpulver aufgefüllt und die Proben mit 600 MPa fertiggepreßt. Die Proben hatten eine gute Grünfestigkeit und ausreichende Haftung an der Grenzfläche, um bei nicht zu schneller

Aufheizung gut zusammenzusintern. Bei zu schneller Aufheizung durch Einbringen in einen vorgeheizten Ofen wurden allerdings durch Wärmespannungen die Kontakte an der Grenzfläche zerstört, so daß die Diffusion behindert wurde.

Die Frage, ob durch diese Herstellungsmethode wirklich eine ebene Grenzfläche und damit exakte Anfangsbedingungen geschaffen werden, kann sicher nicht uneingeschränkt mit ja beantwortet werden. Zum einen ist die die Vorlegierung enthaltende Seite von vornherein inhomogen, so daß am Anfang der Glühung eine Homogenisierung dieser Seite stattfindet. Es sind daher erst dann reproduzierbare Ergebnisse zu erwarten, wenn die Glühzeit größer ist als die Homogenisierungszeit dieser Probenhälfte. Dieses Problem wird im nächsten Abschnitt an Hand der Diffusionszonen weiter untersucht.

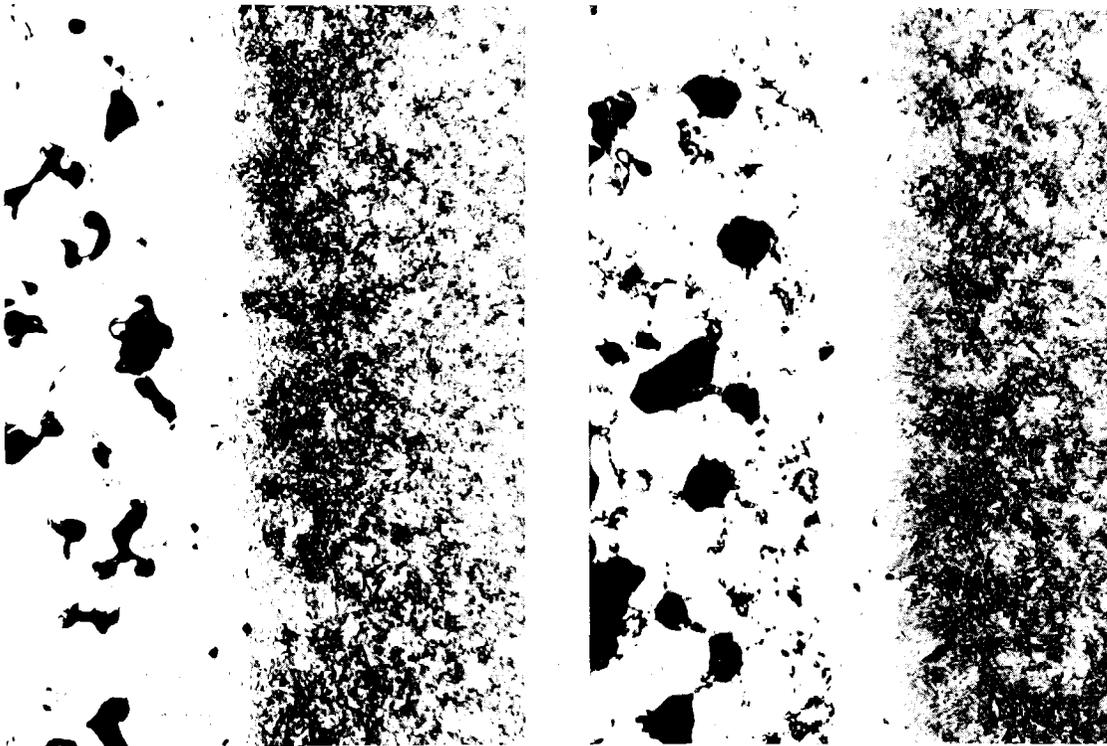
Zur Diffusionsglühung wurden die Preßlinge in den kalten Ofen gelegt und zusammen mit dem Ofen aufgeheizt, um Wärmespannungen zu vermeiden. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug am Anfang etwa $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und fiel mit steigender Temperatur allmählich ab, bis sie kurz vor Erreichen der Endtemperatur noch rund $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ betrug. Der gesamte Aufheizevorgang dauerte weniger als zwei Stunden. Der Beginn der Glühzeit wurde 20 min vor Erreichen der Endtemperatur angesetzt, um die Diffusionsvorgänge mit zu erfassen, die sich bis zum Erreichen der Endtemperatur ereignen. Die Glühtemperaturen und -zeiten betragen $1300^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$, $1255^{\circ}\text{C}/18\text{ h}$, $1200^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$ und $1140^{\circ}\text{C}/48\text{ h}$. Je länger die Sinterzeit ist, um so geringer ist der Einfluß der Vorgänge vor dem Erreichen der Glühtemperatur.

Am Ende der Glühung wurden die Proben in Öl abgeschreckt, um Wiederausscheidungen von gelösten Karbiden zu vermeiden, die möglicherweise die Auswertung erschweren oder das Ergebnis verfälschen würden.

3.2. Die Diffusionszone

Nach der Diffusionsglühung wurden von den Proben Schlitze senkrecht zur Diffusionszone hergestellt, die sowohl metallographisch als auch mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Mikrosonde) untersucht wurden. An den Schliffbildern (Abb. 20a und b) erkennt man, daß die Diffusionszone gleichmäßig ausgebildet ist und gerade verläuft. Offenbar war die Glühzeit lang genug, damit die anfänglichen Inhomogenitäten abgebaut und eine ebene Diffusionsfront ausgebildet werden konnte. Es ist daher festzustellen, daß die im vorigen Abschnitt aufgeworfene Frage bezüglich der Anfangsbedingungen nach hinreichend langer Glühzeit keine entscheidende Rolle mehr spielt.

Abb. 20: Diffusionszone nach Glühung $1300^{\circ}\text{C}/6\text{ h}/\text{Öl}$
geätzt 1 % Nital, $V = 200 \times$



a) Fe + 30 % MCM - Fe

b) Fe + 30 % MVM - Fe

Auf der Eisenseite enthalten beide Proben ein Mischgefüge aus feinstlamellarem Perlit und Bainit. Der Kohlenstoff, den das Eisen aufgenommen hat, stammt aus der Vorlegierung. Er ist auf Grund seines großen DK schon sehr viel weiter vorgedrungen als die anderen Legierungselemente. Im Verlauf der Diffusionszone ätzt sich das Gefüge mit wachsendem Vorlegierungsgehalt immer schwächer an, bis schließlich kein Ätzangriff mehr beobachtet wird. Das Gefüge geht hier zunächst in Martensit und dann in Austenit über. Der Austenit wurde auch röntgenographisch nachgewiesen. Da bei Glühtemperaturen zwischen 1140°C und 1300°C auch die Eisenseite als Austenit vorliegt, erfolgt die Diffusion im γ -Mischkristall, ohne daß dabei eine Phasengrenze vorhanden ist. Die noch zu bestimmenden DK gelten somit für die Diffusion im γ -Eisen.

Während MCM auch bei einer Konzentration von 30 % eine homogene Legierung mit dem Eisen eingeht, enthält die MVM-haltige Probe noch beträchtliche Rückstände der Vorlegierung. Bei diesen Rückständen handelt es sich um das Karbid $(\text{V},\text{Mo})\text{C}$, das nur in sehr geringem Maße im Eisen löslich ist, wie ein Blick auf das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Fe-V-C zeigt [26]. Bei 1300°C beträgt der V-Gehalt des austenitischen Grundgefüges weniger als 2 %, womit offensichtlich die Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Bei den anderen Glühtemperaturen ist die Löslichkeit noch geringer.

Beide Proben sind auf der vorlegierungshaltigen Seite stark porös, wodurch die Bestimmung der DK aber nur unwesentlich behindert wird.

In Abb. 21 und 22 sind die Konzentrationsprofile nachgezeichnet, die an den bei 1300°C geblühten Proben mit der Mikrosonde gemessen wurden. Die Konzentrationsprofile der MCM-haltigen Probe zeigen eine gute Homogenisierung auf der Vorlegierungsseite und einen gleichmäßigen Konzentrationsabfall in der Diffusionszone, wenn man von der angeschnittenen Pore absieht. Die Abwesenheit von Konzentrationsprüngen bestätigt die Feststellung, daß die Diffu-

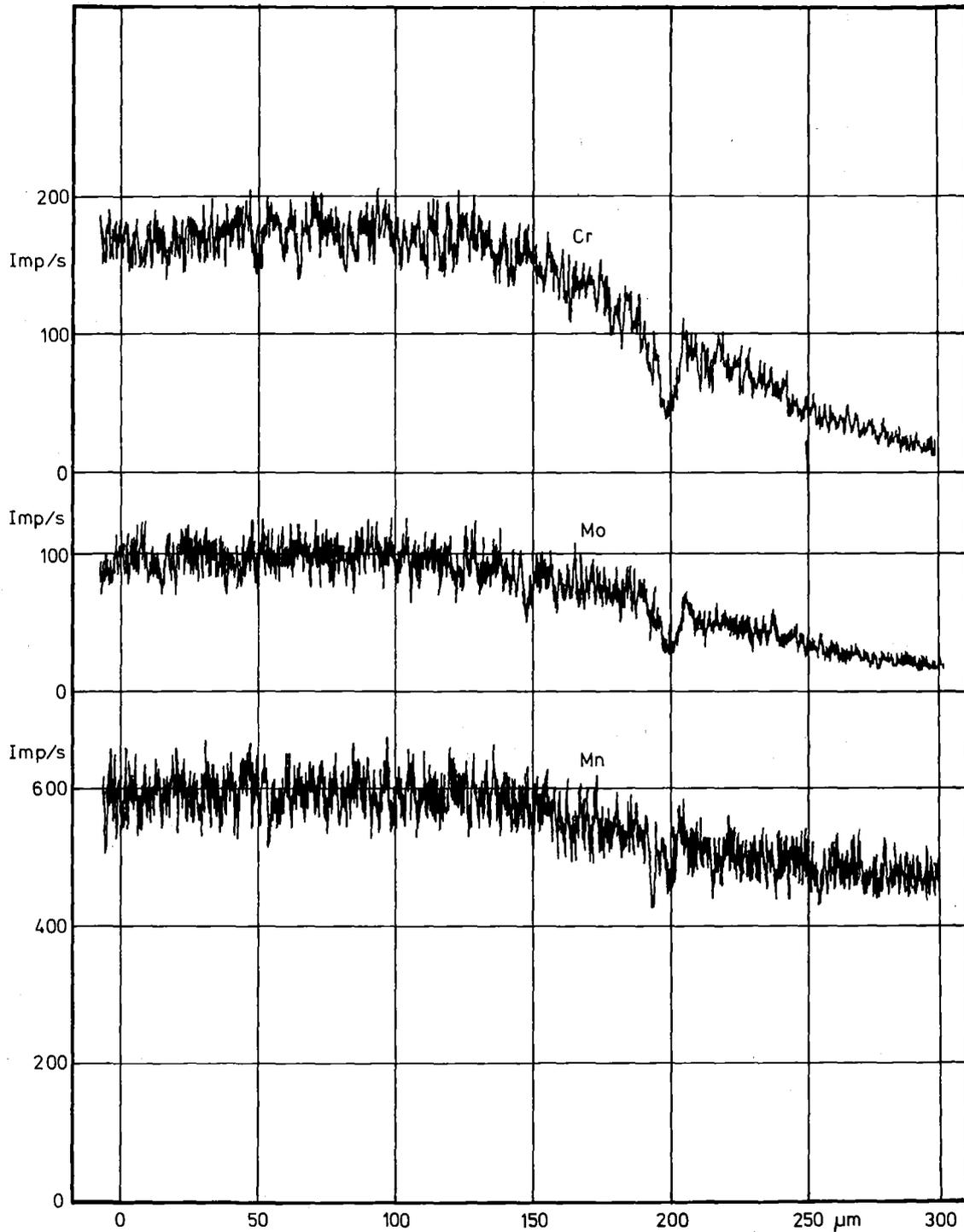


Abb. 21: Konzentrationsprofile der Elemente Cr, Mo, Mn
in MCM, Glühung $1300^{\circ}\text{C}/6 \text{ h}/\text{Öl}$

sion in einem einphasigen γ -Mischkristall stattgefunden hat.

Während der Untergrund bei Cr und Mo sehr gering ist, ist er bei der Mn-Linie sehr groß. Das wird dadurch be-

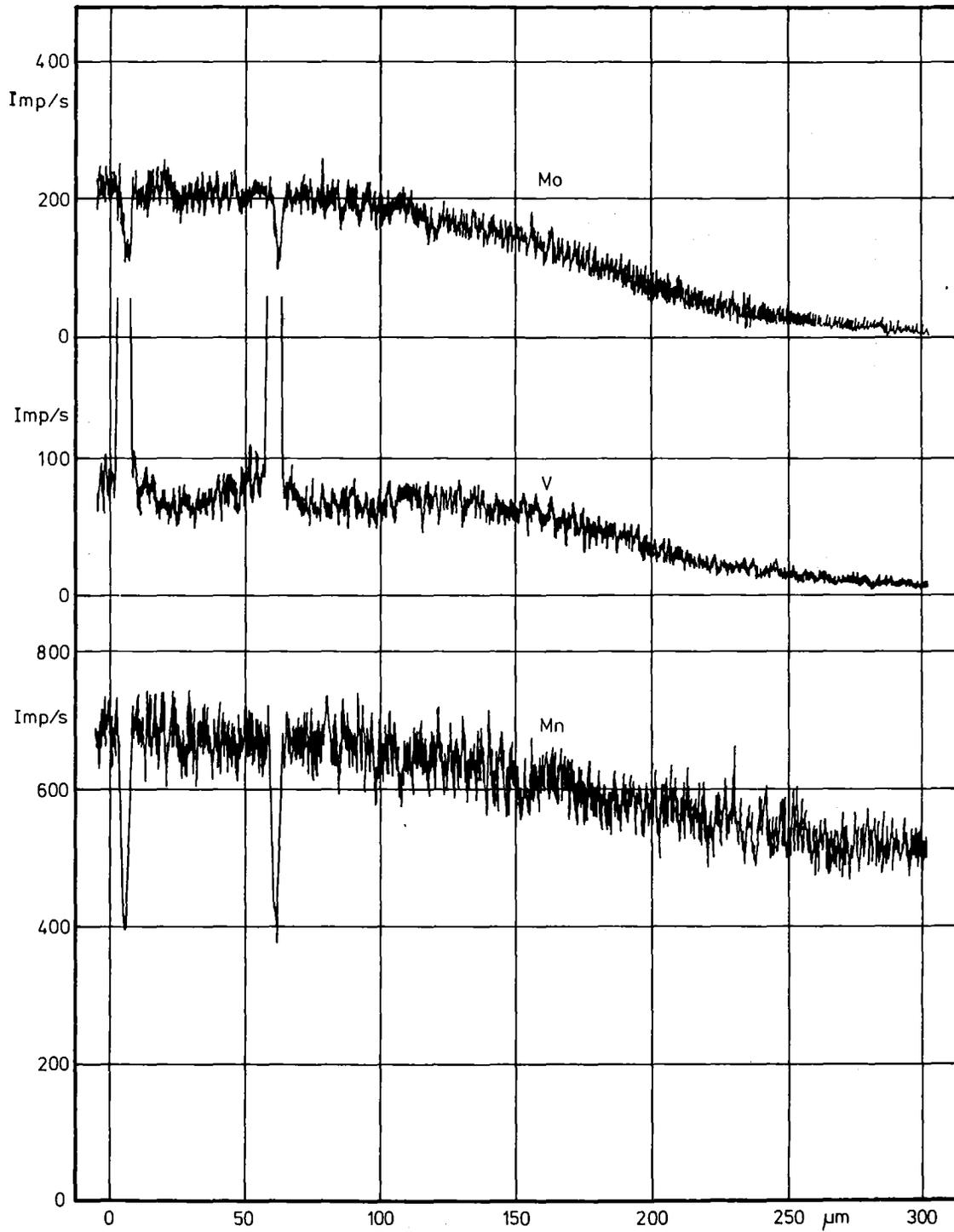


Abb. 22: Konzentrationsprofile der Elemente Mo, V, Mn in MVM, Glühung $1300^{\circ}\text{C}/6\text{ h}/\text{Öl}$

dingt, daß die Mn-K α -Linie von der Fe-K β -Linie überlagert wird, so daß auf Grund der hohen Eisenkonzentration die Impulsrate stark erhöht wird. Da sich auch die Eisenkonzentration in der Diffusionszone ändert, und zwar in um-

gekehrter Richtung wie die Mangankonzentration, wird dadurch die Differenz zwischen dem höchsten und tiefsten Mn-Niveau verkleinert. Ob das auch einen Einfluß auf die Größe des gemessenen DK hat, läßt sich nicht ohne weiteres abschätzen. Mit Sicherheit wird aber die Meßgenauigkeit beeinträchtigt, und zwar erstens durch die geringere Niveaudifferenz und zweitens durch den größeren statistischen Fehler, der mit der Wurzel aus der Impulsrate zunimmt.

Die Konzentrationsprofile der in MVM enthaltenen Elemente zeigen grundsätzlich dasselbe Verhalten wie die der MCM-haltigen Probe. Auch hier ist der Untergrund der Mn-K α -Linie durch die Fe-K β -Linie stark erhöht. Die Rückstände von (V,Mo)C sind als starke Peaks der V-Linie sichtbar. Dennoch zeigt das Grundgefüge auf der MVM-Seite eine homogene Verteilung der gelösten Elemente.

3.3. Die Matano-Auswertung

Für die Berechnung der partiellen Diffusionskoeffizienten der in den Basislegierungen enthaltenen Elemente aus den gemessenen Konzentrations-Orts-Kurven wurde die Matano-Auswertung angewandt, weil sie eine Konzentrationsabhängigkeit des DK zuläßt. Diese Methode soll im Folgenden beschrieben werden, wobei im Wesentlichen die Darstellung von W. Jost zugrundegelegt wird [31].

Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten besteht in dem Auffinden einer Lösung für das zweite Ficksche Gesetz, die durch geeignete Anfangs- und Randbedingungen an die experimentellen Bedingungen angepaßt ist. Das zweite Ficksche Gesetz für konzentrationsabhängigen DK hat die Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen der Versuche, die wie erwähnt nach der Methode der unendlichen Halbräume durch-

geführt wurden, lauten in mathematischer Schreibweise:

Anfangsbedingungen	Randbedingungen	
$c = c_0$ für $x < 0$, $t = 0$	$c = c_0$ für $x = -\infty$	(6)
$c = 0$ für $x > 0$, $t = 0$	$c = 0$ für $x = +\infty$	

Durch die Substitution $y = \frac{x}{\sqrt{t}}$ läßt sich die Diffusionsgleichung auf eine gewöhnliche Differentialgleichung mit einer Variablen reduzieren.

$$y = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial y} \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial y}{\partial t} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{-x}{2\sqrt{t}^3} \frac{\partial}{\partial y} = -\frac{y}{2t} \frac{\partial}{\partial y} \quad (9)$$

Durch Einsetzen von (8) und (9) in (5) erhält man

$$\frac{d}{dy} \left(D(c) \frac{dc}{dy} \right) = -\frac{y}{2} \frac{dc}{dy} \quad (10)$$

Eine erste Integration dieser Gleichung liefert

$$D(c) = -\frac{1}{2} \frac{dy}{dc} \int_{c_0}^c y \, dc. \quad (11)$$

Wenn jetzt durch Einsetzen von $x = \sqrt{t} y$ die Substitution wieder rückgängig gemacht wird, ergibt sich

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_{c_0}^c x \, dc. \quad (12)$$

Jetzt wird noch die zusätzliche Bedingung

$$\int_0^c x \, dc = 0 \quad (13)$$

eingeführt. Diese Bedingung legt den Nullpunkt der x-Achse so fest, daß die Flächen, die rechts und links von der Konzentrations-Orts-Kurve eingeschlossen werden, gleich groß

sind. Das bedeutet physikalisch, daß genauso viele Atome aus der linken Hälfte heraus- wie in die rechte Hälfte hineindiffundieren. Die Ebene bei $x = 0$ heißt Matano-Ebene. Sie kann während des Diffusionsversuchs ihre Lage ändern und muß nicht mit der ursprünglichen Grenzfläche übereinstimmen.

Unter Verwendung von (13) kann man statt (12) auch schreiben

$$D(c) = - \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c x dc. \quad (14)$$

Nach dieser Gleichung ist der DK graphisch aus der gemessenen Kurve $c(x)$ zu bestimmen. Dabei ist $\frac{dx}{dc}$ der reziproke Anstieg der Kurve und $\int_0^c x dc$ die Fläche zwischen der Kurve $c(x)$ und der Matano-Ebene.

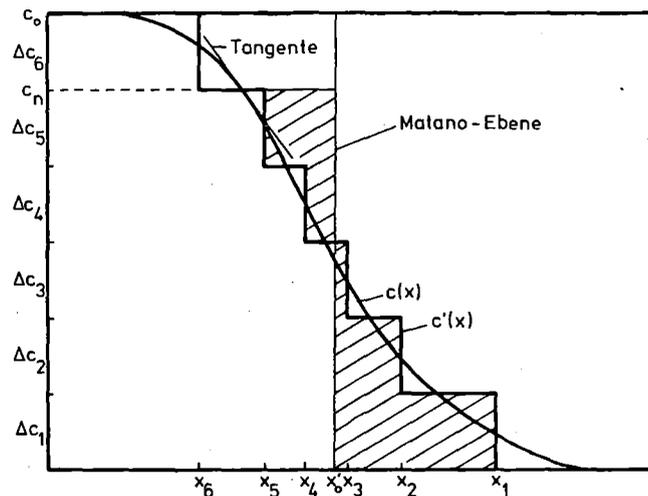


Abb. 23: Zur Matano-Auswertung

Zur graphischen Auswertung von Gl.(14) wird zunächst die gemessene Kurve $c(x)$ wie in Abb. 23 aufgezeichnet und durch eine Stufenfunktion $c'(x)$ derart approximiert, daß die Flächen unter beiden Kurven ungefähr gleich sind. Das Integral $\int_0^c x dc$ läßt sich dann schrittweise graphisch ermitteln, denn es ist

$$\int_0^{c_n} x dc \approx \sum_{i=1}^n x_i \Delta c_i. \quad (15)$$

Die Genauigkeit der graphischen Auswertung läßt sich beliebig verbessern, wenn nur die Zahl der Stufen von $c'(x)$ genügend erhöht wird. Die Lage der Matano-Ebene x'_0 wird so ermittelt, daß man zunächst einen beliebigen Punkt der x-Achse als Nullpunkt wählt und die graphische Integration über der c-Achse ausführt.

$$\int_0^{c_0} x' dc \approx \sum_{i=1}^N x'_i \Delta c_i, \quad c_0 = \sum_{i=1}^N \Delta c_i \quad (16)$$

Als Lage der Matano-Ebene x'_0 wird der Punkt

$$x'_0 = \frac{1}{c_0} \sum_{i=1}^N x'_i \Delta c_i \quad (17)$$

gewählt. Das Rechteck $x'_0 c_0$ hat dann dieselbe Fläche wie das Integral (16).

Wenn jetzt die x-Skala um x'_0 verschoben wird, also $x = x' - x'_0$ gesetzt wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_0^{c_0} x dc &= \int_0^{c_0} (x' - x'_0) dc \\ &= \int_0^{c_0} x' dc - x'_0 \int_0^{c_0} dc \\ &\approx \sum_{i=1}^N x'_i \Delta c_i - x'_0 c_0 = 0 \end{aligned}$$

Damit ist also die Bedingung (13) erfüllt. Jetzt werden mit den neuen x-Werten Punkt für Punkt die Integrale und Steigungen der Konzentrations-Orts-Kurve ermittelt und D nach Gl.(14) berechnet.

3.4. Die Diffusionskoeffizienten

Bei den MCM-haltigen Diffusionsproben wurde keine Konzentrationsabhängigkeit des DK festgestellt. Die DK der einzelnen Elemente sind in Abb. 24 eingezeichnet zusammen mit Vergleichsdaten aus der neueren Literatur nach Eckstein [32]. Außer bei 1255°C stimmen die DK der verschie-

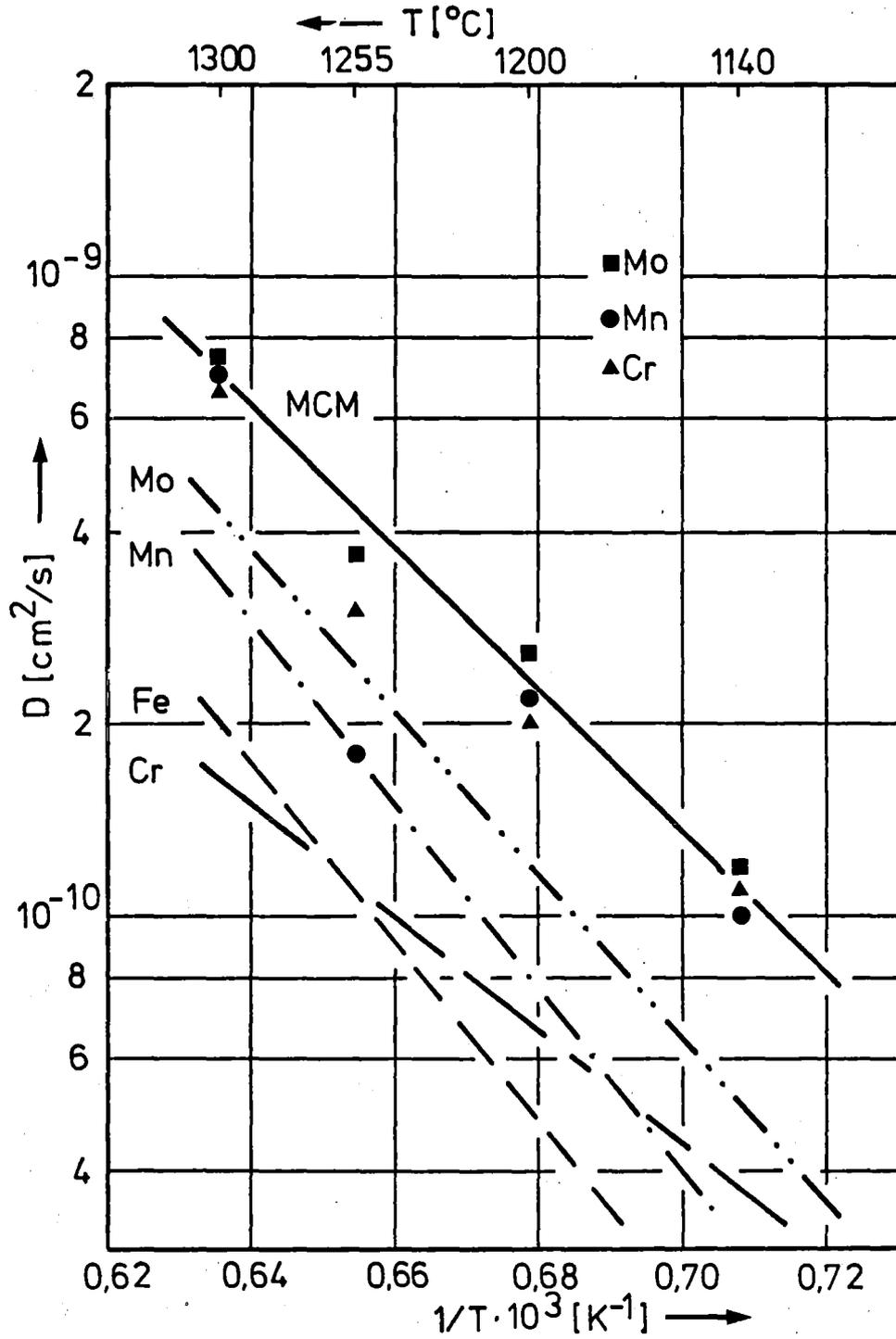


Abb. 24: Diffusionskoeffizienten der Elemente Mn, Cr und Mo in γ -Fe. Vergleich von eigenen Messungen an MCM mit Literaturwerten nach Eckstein [32]

denen Elemente sehr gut überein. Sie lassen sich durch eine einzige Ausgleichsgerade verbinden. Die Diffusion der Legierungselemente in MCM verläuft also gemeinsam und kann durch einen gemeinsamen DK beschrieben werden.

$$D_{\text{MCM}} = 8.76 \cdot 10^{-3} \exp \left(- \frac{51\,000}{RT} \right)$$

Vergleichswerte aus der Literatur [32] für die Diffusion im γ -Eisen lauten:

$$D_{\text{Mn}} = 0.486 \exp \left(- \frac{66\,000}{RT} \right)$$

$$D_{\text{Cr}} = 7.1 \cdot 10^{-5} \exp \left(- \frac{40\,600}{RT} \right)$$

$$D_{\text{Mo}} = 0.068 \exp \left(- \frac{59\,000}{RT} \right)$$

$$D_{\text{V}} = 0.25 \exp \left(- \frac{63\,100}{RT} \right)$$

$$D_{\text{Fe}} = 0.18 \exp \left(- \frac{64\,500}{RT} \right)$$

Abgesehen von Chrom, das ein abweichendes Verhalten zeigt, hat die Diffusion der einzelnen Elemente eine höhere Aktivierungsenergie als der gemeinsame DK in MCM. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei gemeinsamer Diffusion der Legierungselemente erklärt sich aus der Mischkristallbildung während der Diffusion. Dabei werden Verspannungen im Eisengitter erzeugt, die eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bewirken. Das erklärt auch, warum die Diffusion der Elemente gemeinsam verläuft, denn wenn ein Element schneller diffundiert, erleichtert es durch Mischkristallbildung die Diffusion der anderen Elemente.

Auch der Kohlenstoff trägt durch Mischkristallbildung vermutlich zur Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei (vgl. [32]). Ein weiterer Grund für die gemeinsame Diffusion der Legierungselemente besteht darin, daß MCM zum größten Teil aus einer einzigen Phase besteht, dem Komplexkarbid M_7C_3 , so daß alle Elemente zu gleicher Zeit in

Lösung gehen.

Der Schmelzvorgang, der bei reinem MCM zwischen 1150°C und 1190°C stattfindet, scheint bei längeren Glühzeiten keinen wesentlichen Einfluß auf die Diffusion zu haben. Offenbar verläuft er so langsam, daß während der Aufheizung die gebildete Schmelze durch Legierungsbildung nach kurzer Zeit wieder in den festen Zustand übergeht, denn bei 1140°C zeigt sich keine Abweichung des DK gegenüber den höheren Glüh-temperaturen. Es findet daher keine ausgesprochene Flüssigphasensinterung statt.

Bei der Diffusion von MVM sind die Verhältnisse erheblich komplizierter, wie ein Vergleich der gemessenen DK zeigt (Abb. 25). Man kann hier nicht von einem gemeinsamen DK sprechen. Den eingezeichneten Geraden entsprechen die folgenden Zahlenwerte.

$$D_{Mn}(\text{MVM}) = 9 \exp \left(- \frac{70\,800}{RT} \right)$$

$$D_{Mo}(\text{MVM}) = 0.29 \exp \left(- \frac{62\,300}{RT} \right)$$

$$D_V(\text{MVM}) = 1.3 \cdot 10^{-4} \exp \left(- \frac{39\,800}{RT} \right)$$

Diese Werte sind nur durch die besonderen Verhältnisse bei MVM erklärbar und daher nicht mit anderen Werten zu vergleichen. Der hohe DK von Mangan entsteht wahrscheinlich durch die Bildung einer flüssigen Phase des Fe-Mn-C-Eutektikums während der Aufheizung. In dieser Phase verläuft die Diffusion des Mangans sehr rasch. Wenn durch Legierungsbildung die flüssige Phase aufgebraucht ist, verläuft die Diffusion wieder normal. Ein Anzeichen hierfür ist die Beobachtung, daß einige Konzentrationsprofile bei geringen Mn-Konzentrationen einen sehr flachen Auslauf zeigten und dann bei zunehmender Konzentration einen wesentlich steileren Anstieg. Das bedeutet die Überlagerung von zwei Diffusionsprozessen, einem mit großem und einem mit kleinem DK. Es wurde nur der kleinere DK ausgewertet,

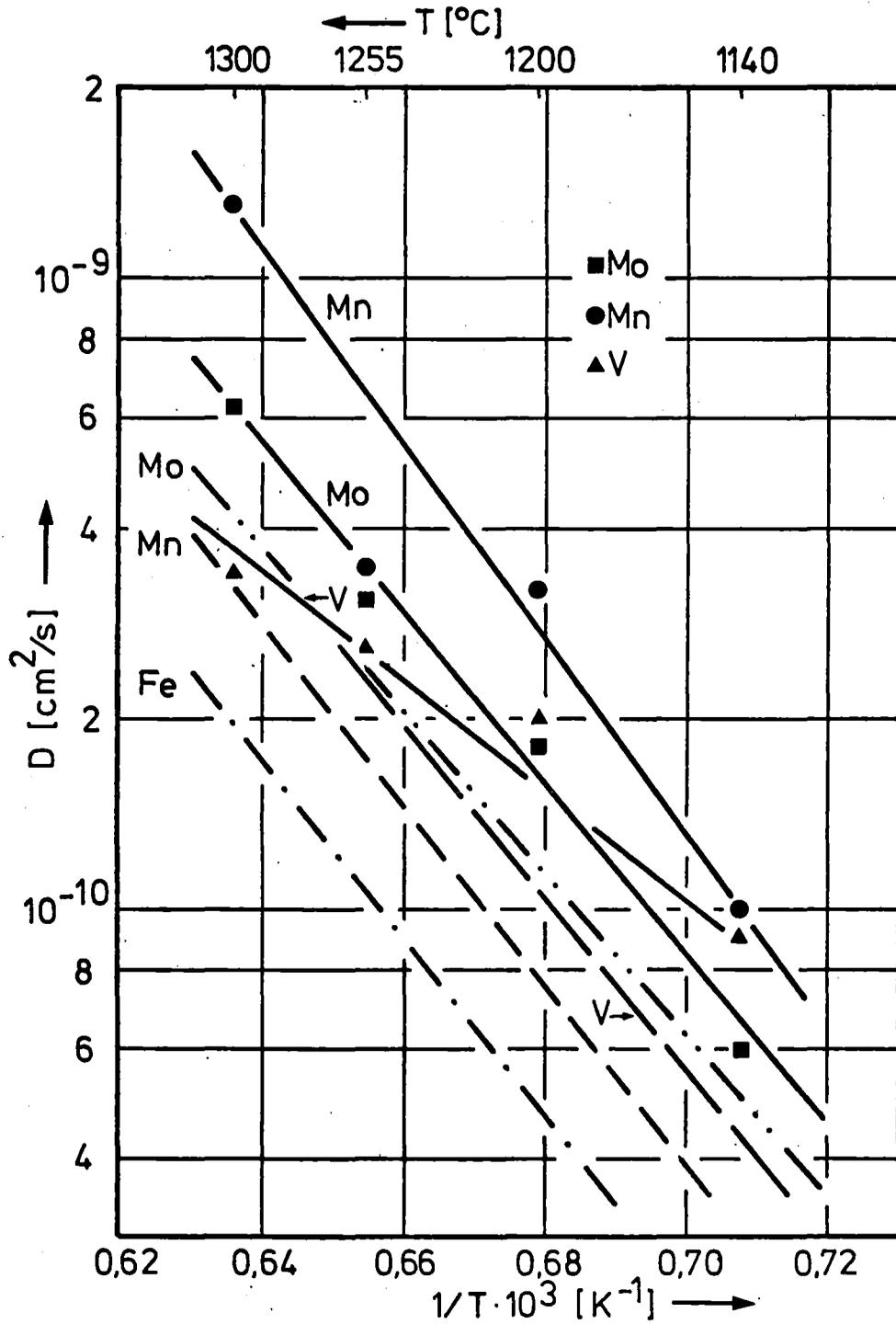


Abb. 25: Diffusionskoeffizienten der Elemente Mn, V und Mo in γ -Fe. Vergleich von eigenen Messungen an MVM mit Literaturwerten nach Eckstein [32]

aber ein Einfluß durch die flüssige Phase ist wahrscheinlich dennoch vorhanden.

Der DK von Molybdän liegt etwas höher als der Literaturwert und ist daher ohne Weiteres mit denselben Argumenten zu erklären, die für die Diffusion von MCM vorgebracht wurden. Der DK von Vanadium zeigt dagegen ein vollkommen anderes Verhalten, das möglicherweise durch die geringe Löslichkeit im Eisen beeinflusst wird. Bei 1300°C ist der DK relativ klein, bei 1200°C etwa so groß wie der von Molybdän und bei 1140°C sogar fast so groß wie der von Mangan.

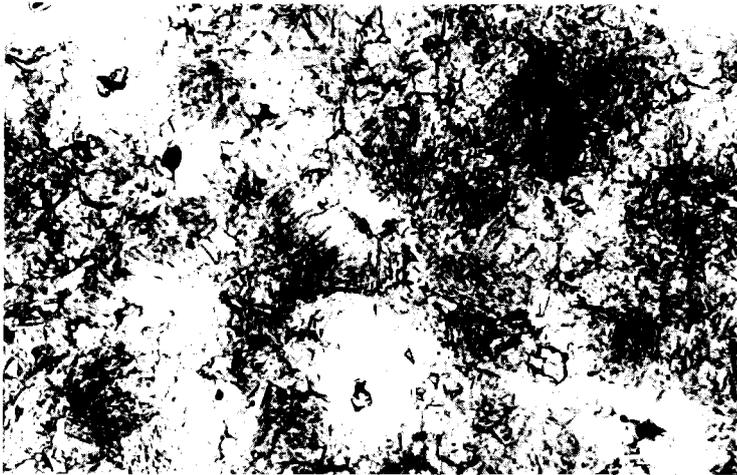
Die unterschiedliche Diffusion der Elemente in MVM ist hauptsächlich durch die Mehrphasigkeit der Vorlegierung bedingt. Die karbidischen Phasen lösen sich schlecht auf und behindern deshalb die Diffusion des Vanadiums, während die metallischen Phasen, die das Mangan enthalten, sich gut auflösen. Die Diffusion des Molybdäns nimmt deshalb einen Mittelwert ein, weil es in allen Phasen enthalten ist.

3.5. Homogenisierung gesinterter Proben

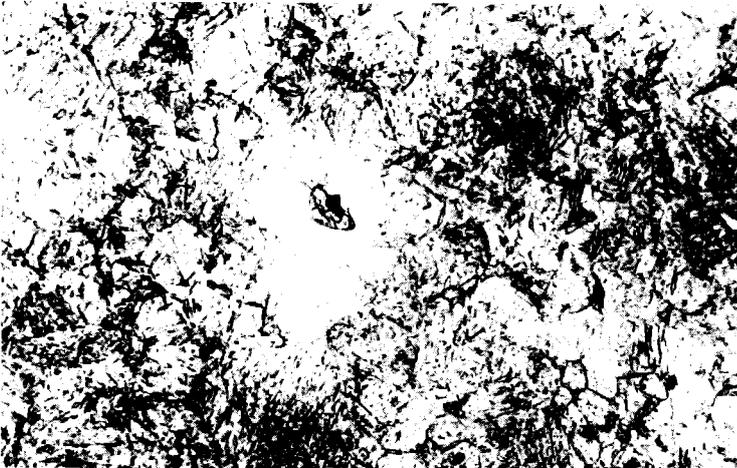
Um die Homogenisierung der MCM- und MVM-Legierungen bei Sintertemperatur zu untersuchen, wurden Proben, die 2 % der Vorlegierung und 0.6 % C_{ges} enthielten, verschieden lang bei 1300°C gesintert und dann in Öl abgeschreckt. Die Sinterzeiten betragen 0, 15, 30, 60, 120 und 240 min, wobei 0 min so zu verstehen ist, daß die Proben bis 1300°C aufgeheizt und beim Erreichen der Sintertemperatur sofort abgeschreckt wurden. Es hat also auch bei diesen Proben schon ein Sintervorgang während der Aufheizung stattgefunden.

Abb. 26 zeigt Gefügebilder der MCM-Legierung nach einer Sinterzeit von 0 min, 60 min und 120 min. Schon bei 0 min Sinterzeit haben sich die MCM-Teilchen vollständig aufge-

Abb. 26: Gefüge der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges}
Sintertemperatur 1300°C, in Öl abgeschreckt
Ätzung: 1 % Nital



a) Sinterzeit: 0 min V = 200 x

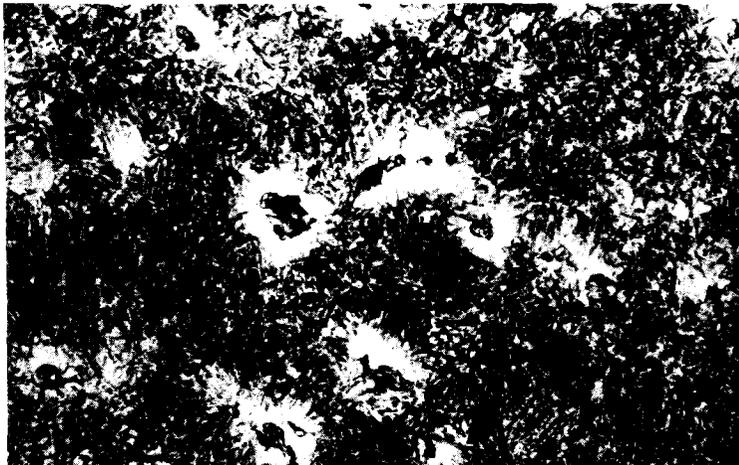


b) Sinterzeit: 60 min V = 200 x

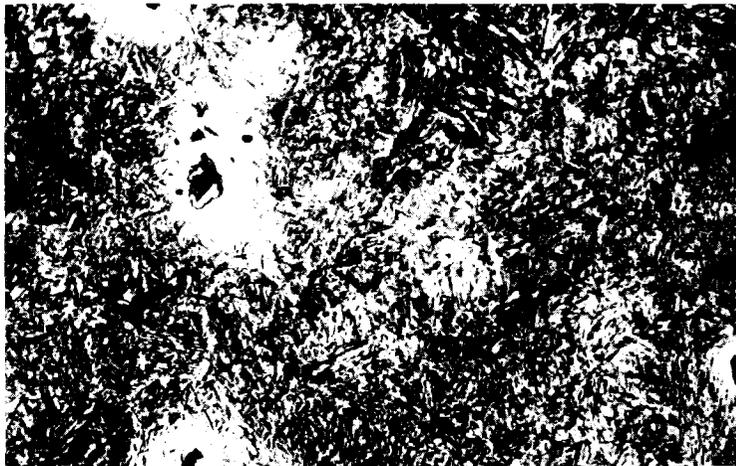


c) Sinterzeit: 120 min V = 200 x

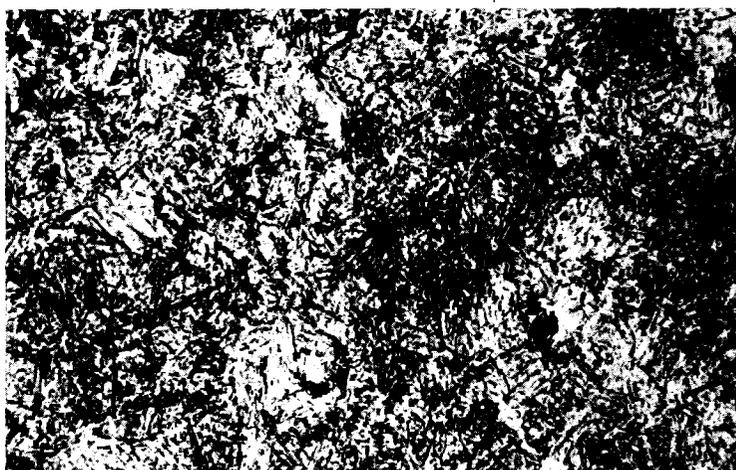
Abb. 27: Gefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges}
Sintertemperatur 1300°C, in Öl abgeschreckt
Ätzung: 1 % Nital



a) Sinterzeit: 0 min V = 200 x



b) Sinterzeit: 30 min V = 200 x



c) Sinterzeit: 60 min V = 200 x

löst und bilden helle Inseln im Gefüge. Diese Inseln vergrößern sich mit zunehmender Sinterzeit allmählich, sind aber auch nach 60 min noch zu erkennen. Erst nach 120 min ist das Gefüge weitgehend homogen.

Die MVM-haltige Probe enthält nach 0 min Sinterzeit noch beträchtliche Rückstände von $(V,Mo)C$, aber der Rest der Vorlegierung hat sich aufgelöst (Abb. 27). Die hellen Inseln, die den Bereich der Legierungsbildung kenntlich machen, sind zunächst kleiner als bei der MCM-Legierung, dennoch ist das Grundgefüge schon nach 60 min weitgehend homogen.



Abb. 28: MVM-Rückstände in der Sinterlegierung
2 % MVM, 0.6 % C_{ges} , gesintert 1300°C/
240 min/ in Öl abgeschreckt, ungeätzt
V = 500 x

Das Vanadiumkarbid löst sich nur sehr langsam auf, selbst nach 240 min sind noch vereinzelt Reste zu erkennen (Abb. 28). Diese extrem langsame Auflösung läßt sich nicht allein durch den kleineren DK von Vanadium erklären, vielmehr muß man die geringe Löslichkeit im Eisen mit berücksichtigen. Wenn nämlich die maximale V-Konzentration in der Umgebung der $(V,Mo)C$ -Teilchen weniger als zwei Prozent beträgt und im Innern der Teilchen 30 - 40 %, so wirkt die Löslichkeitsgrenze wie ein enges Tor, durch

das nur eine geringe Zahl V-Atome gleichzeitig hindurch kann.

Diese Überlegungen zeigen, daß der Einsatz eines Legierungselementes mit geringer Löslichkeit in der Phase, die bei Sintertemperatur vorherrscht, Schwierigkeiten bereitet, sobald es in einer Konzentration zugeführt wird, die wesentlich über der Löslichkeitsgrenze liegt.

4. Die Herstellung von Sinterstählen

Die Herstellung pulvermetallurgischer Werkstoffe erfordert mindestens drei Arbeitsgänge: das Mischen der pulverförmigen Komponenten, das Pressen und das Sintern. Eventuell ist auch noch eine Nachbearbeitung erforderlich. Beim Mischen wird außer den Legierungsbestandteilen auch ein pulverförmiges Gleitmittel, z.B. Zinkstearat oder Microwax, zugesetzt, das beim Pressen die Reibung zwischen den Pulverteilchen und der Wand des Preßwerkzeugs verringert. Dadurch werden höhere Preßdichten erzielt und die Lebensdauer der Preßwerkzeuge erhöht.

Für die Herstellung von Formteilen aus Sinterstahl mit hoher Dichte und Festigkeit kommen drei Herstellungsverfahren in Betracht, die im Folgenden vorgestellt werden. Dies sind die Einfachsintertechnik, die Zweifachsintertechnik und die Sinterschmiedetechnik. Die zur Ermittlung der folgenden Ergebnisse und insbesondere der mechanischen Eigenschaften benutzten Proben wurden unter industriellen Fertigungsbedingungen nach einem dieser drei Verfahren hergestellt.

4.1. Charakterisierung der verwendeten Pulver und Pulvermischungen

Aus der großen Zahl der auf dem Markt angebotenen Eisenpulver wurde das wasserverdünnte ASC 100.29 der schwedischen Firma Höganäs AB ausgewählt wegen seiner großen Reinheit und sehr guten Kompressibilität. Für alle Versuche wurde nur dieses eine Eisenpulver verwendet. Als

Legierungszusätze dienen die Vorlegierungen MCM und MVM sowie handelsübliches Graphitpulver (UF_2 -Graphit), da der Kohlenstoffgehalt der Vorlegierungen allein nicht ausreicht. Der UF_2 -Graphit hat eine Teilchengröße $< 5 \mu m$ und eine mittlere Teilchengröße von etwa $2 \mu m$.

Tabelle 8

Siebanalyse ASC 100.29	
> 0.2 mm	-
> 0.15 mm	7.5 %
> 0.10 mm	16.9 %
> 0.071 mm	23.8 %
> 0.045 mm	29.3 %
< 0.045 mm	22.4 %
	<hr/>
	99.9 %

Durch den Graphitzusatz kann der Kohlenstoffgehalt unabhängig vom Vorlegierungsgehalt variiert werden. Als Gleitmittel wurde allen Pulvermischungen 0.7 % Microwax zugesetzt.

Das Eisenpulver ASC 100.29 enthält über 99.8 % Fe und weniger als 0.2 % Verunreinigungen. Die Teilchengrößenverteilung geht aus der Siebanalyse (Tabelle 8) hervor.

Die weiteren Pulverkenndaten

(Tabelle 9) wurden an den folgenden 6 Pulvermischungen bestimmt, wobei der Graphitgehalt so gewählt wurde, daß die Pulver 2-6 einen einheitlichen Kohlenstoffgehalt von 0.6 % C_{ges} enthalten.

Pulver 1: ASC 100.29 + 0.7 % Microwax

Pulver 2: ASC 100.29 + 0.6 % Graphit + 0.7 % Microwax

Pulver 3: ASC 100.29 + 1 % MCM + 0.53 % Graphit
+ 0.7 % Microwax

Pulver 4: ASC 100.29 + 2 % MCM + 0.46 % Graphit
+ 0.7 % Microwax

Pulver 5: ASC 100.29 + 1 % MVM + 0.55 % Graphit
+ 0.7 % Microwax

Pulver 6: ASC 100.29 + 2 % MVM + 0.5 % Graphit
+ 0.7 % Microwax

Die Preßbarkeit von ASC 100.29 ist außerordentlich gut

Tabelle 9: Pulverkenndaten der verwendeten Pulvermischungen

Pulver	1	2	3	4	5	6
Fülldichte [g/cm ³]	3.12	2.97	3.02	3.04	2.99	2.98
Fließvermögen ¹ [s/50g]	33.0	34.0	33.8	34.1	33.9	34.1
Gründichte [g/cm ³]	7.16	7.06	7.10	7.09	7.08	7.09
Grünbiegefest. [N/mm ²]	10.0	5.9	6.3	7.2	6.7	7.2
Sinterdichte EST [g/cm ³]	7.25	7.16	7.16	7.10	7.13	7.10
Sinterschwund EST [%]	0.38	0.35	0.19	-0.03	0.19	0.01
Sinterdichte ZST [g/cm ³]	7.54	7.48	7.36	7.27	7.31	7.26
Sinterschwund ZST [%]	0.17	0.23	-0.04	-0.21	0.01	-0.1

¹) Trichteröffnung 2.54 mm

(Abb. 29). Bei einem Preßdruck von 600 MPa erhält man eine Gründichte von 7.16 g/cm^3 . Bei Zusatz von 0.6 % Graphit erniedrigt sich die Gründichte auf $7,06 \text{ g/cm}^3$ und steigt bei MCM- und MVM-Zusatz mit abnehmendem Graphitanteil wieder leicht an.

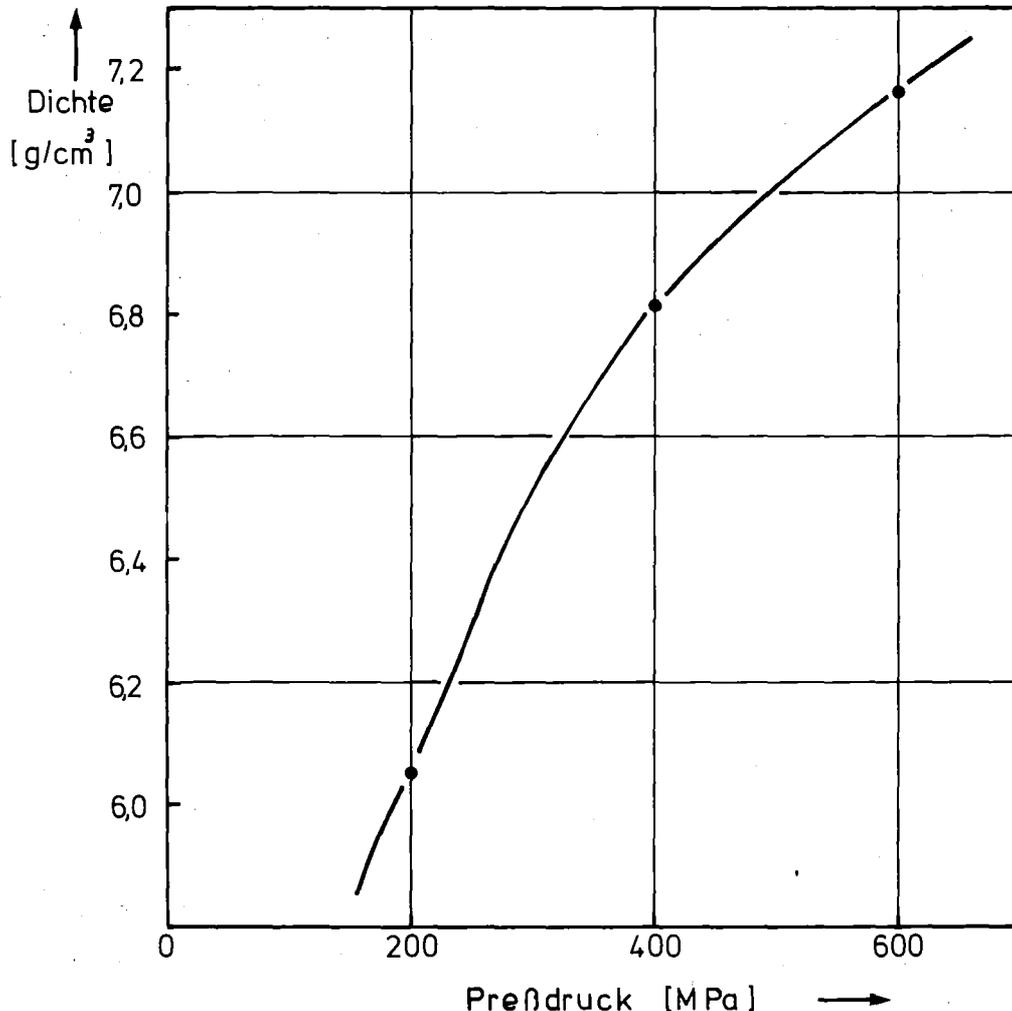


Abb. 29: Preßbarkeit des Eisenpulvers ASC 100.29

Die Füllichte aller Pulvermischungen beträgt etwa 3.0 g/cm^3 und ist damit etwas geringer als die Füllichte des reinen Eisenpulvers. Das Fließvermögen der Pulvermischungen ist mit rund 34 s/50 g ebenfalls etwas schlechter als das des reinen Pulvers. Die Grünbiegefestigkeit wird gegenüber reinem Eisen sowohl durch Graphitzusatz als auch durch die Vorlegierungen verschlechtert. Eine genauere Aussage läßt sich schwer treffen, da die Meßwerte große Schwankungen zeigen.

Nach der Sinterung in Einfachsintertechnik (EST) erreichen die Sinterkörper eine höhere Dichte als im gepreßten Zustand. Als Sinterschwund wird die prozentuale Längenänderung im Vergleich zum Grünling angegeben. Ein positiver Sinterschwund bedeutet dabei eine Verkürzung des Sinterkörpers und ein negativer Sinterschwund eine Verlängerung. Es zeigt sich, daß bei Anwendung der Einfachsintertechnik die Pulver 4 und 6 praktisch keinen Sinterschwund haben und somit maßstabile Sinterkörper gewährleisten.

Mit der Zweifachsintertechnik (ZST) erreichen die Legierungen 3-6 Dichten um 7.3 g/cm^3 . Jetzt zeigen die Mischungen 3 und 5 ein maßstabiles Verhalten, während bei den Pulvern 4 und 6 eine Schwellung eintritt. Die Längenänderung ist auch bei der Zweifachsintertechnik auf den Grünling bezogen.

4.2. Die Einfachsintertechnik

Die Einfachsintertechnik ist die wirtschaftlichste Methode zur Erzeugung von Sinterteilen.

Die Pulvermischungen werden mit einem Preßdruck von 600 MPa zu Standard-Zugproben verpreßt und in Hubbalkenöfen mit kontinuierlichem Durchsatz bei 1280°C gesintert. Die Teile durchlaufen den Ofen in etwa 7 Stunden, befinden sich aber nur etwa 40 Minuten in der Sinterzone, wo die Temperatur tatsächlich 1280°C beträgt.

Um eine Oxidation des Sinterguts zu verhindern, muß in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert werden. Das Schutzgas bestand aus gespaltenem Ammoniakgas, sogenanntem Spaltgas, das 75 % H_2 und 25 % N_2 enthält.

Durch den hohen Wasserstoffgehalt werden die meisten Metalloxide bei der Sintertemperatur reduziert. Es gibt jedoch Metalloxide, z.B. MnO , die selbst in reinem Wasserstoff nicht reduzierbar sind. Außerdem kann der in den Proben enthaltene Kohlenstoff durch Spuren von Sauerstoff

oder Wasserdampf im Schutzgas zu CO oxidiert werden, was zu einer Randentkohlung der Proben führt. Um das zu verhindern, wurden die Proben mit Fe-8 % Al-Gettermaterial der Firma Demag-Meer Pulvermetall bedeckt, das eine große Sauerstoffaffinität hat und daher den Restsauerstoff im Schutzgas bindet, bevor er das Sintergut erreicht.

4.3. Die Zweifachsintertechnik

Zum Erzielen höherer Sinterdichten als sie mit der Einfachsin-
tertechnik möglich sind kommt die Zweifachsinter-
technik in Frage. Dabei werden die Proben nach dem Pressen
mit 600 MPa erst einmal 30 min lang bei 900°C unter Spalt-
gas vorgesintert. Diese Glühung dient zum Ausbrennen des
Gleitmittels und zum Abbau der beim Pressen entstandenen
Verfestigung, jedoch noch nicht zur Diffusion der Legie-
rungsbestandteile im Sinterkörper.

Auch beim Vorsintern werden die Sinterteile aus den oben
genannten Gründen mit Fe-Al-Gettermaterial bedeckt. Nach
dem Vorsintern werden die Teile langsam abgekühlt, an-
schließend in Öl getaucht und mit einem Druck von 600 MPa
nachverdichtet. Durch diesen zweiten Preßvorgang werden
die höheren Dichten erreicht. Danach folgt die Hauptsin-
terung wie bei der Einfachsin-
tertechnik im Hubbalkenofen
bei 1280°C.

4.4. Die Sinterschmiedetechnik

Mit der Sinterschmiedetechnik wird praktisch die Dichte
von erschmolzenem Material erreicht, ohne daß bei dem Ver-
fahren eine Schmelze gebildet wird. Zur Erzeugung dieser
hohen Dichte ist ein Warmverdichtungsprozeß notwendig.

Zunächst beginnt das Verfahren wie die Einfachsin-
tertechnik. Die Pulvermischungen werden mit einem Druck von
250 MPa zu Vorformlingen von etwa 6.3 g/cm^3 Dichte ver-

preßt und im Hubbalkenofen bei 1280°C gegettert unter Spaltgas gesintert. Anschließend folgt der Schmiedevorgang. Die Vorformlinge werden unter einem Gasgemisch von Propan und Spaltgas noch einmal auf ca. 1050°C erhitzt, bei dieser Temperatur aus dem Ofen in die Presse gebracht und zu einer Dichte $> 7.7 \text{ g/cm}^3$ warm nachverdichtet. Nach dem Austritt aus der Presse folgt die langsame Abkühlung unter reinem Stickstoff [37,38,39].

Bei dem Preßvorgang kommen die Teile zwangsläufig mit Luft in Berührung, so daß eine Randentkohlung unvermeidlich ist. Daher erfordern sintergeschmiedete Teile eine mechanische Nachbearbeitung, um die entkohlte Schicht wieder zu entfernen. Eine Ausnahme besteht allenfalls dann, wenn die Teile so groß sind, daß die Dicke der entkohlten Schicht gegen den Querschnitt des Teils vernachlässigt werden kann.

5. Die Wärmebehandlung der Sinterstähle

Die Anwendung der Basislegierungen MCM und MVM als Legierungszusatz für Sinterstähle ermöglicht die Einführung der sauerstoffaffinen Elemente Mangan, Chrom und Vanadium in die pulvermetallurgische Legierungstechnik. Einem Einsatz dieser Elemente in der industriellen Fertigung stand bisher ihre leichte Oxidierbarkeit im Wege. Wie im zweiten Kapitel dargelegt wurde, liegen sie - außer Mangan in MVM - in den Vorlegierungen in Karbidform vor und sind deshalb ausreichend gegen Oxidation geschützt. Das Zulegieren von Kohlenstoff eröffnet neben einer weiteren Festigkeitssteigerung die Möglichkeit der Wärmebehandlung. Die möglichen Wärmebehandlungen und die dabei entstehenden Gefüge stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels.

Die Vergütung von Stahl wird dadurch ermöglicht, daß das γ -Eisen eine wesentlich größere Löslichkeit für Kohlenstoff hat als das α -Eisen, denn das kubisch-flächenzentrierte γ -Eisen bietet den Kohlenstoffatomen mehr Platz als das kubisch-raumzentrierte α -Eisen. Wird nun ein Stahl sehr schnell aus dem γ -Gebiet auf Raumtemperatur abgeschreckt, so entsteht ein an Kohlenstoff übersättigtes α -Eisen, da der Kohlenstoff so schnell nicht ausgeschieden werden kann. Der im α -Eisen eingefrorene Kohlenstoff führt zu einer tetragonalen Verzerrung des raumzentrierten Gitters. Dieses tetragonal verzernte α -Eisen heißt Martensit, es ist sehr hart und spröde und enthält starke innere Spannungen. Da vor allem die Sprödigkeit unerwünscht ist, wird der Stahl nach dem Abschrecken angelassen, wobei die Eigenspannungen abgebaut werden und die Zähigkeit zunimmt. Gleichzeitig nehmen allerdings die Härte und Zugfestigkeit ab.

Die Vorgänge beim Anlassen verlaufen in verschiedenen Anlaßstufen. Zwischen 80°C und 160°C wandelt sich der tetragonale Martensit in kubischen Martensit um, d.h. die im Martensitgitter eingefrorenen Kohlenstoffatome diffundieren auf Zwi-

schengitterplätze, die ein größeres Leervolumen haben. In der zweiten Anlaßstufe, zwischen 200°C und 300°C , wird etwa vorhandener Restaustenit ebenfalls in kubischen Martensit umgewandelt, gleichzeitig beginnt die Ausscheidung von feinverteiltem ϵ -Karbid. Bis 400°C wird der gesamte Kohlenstoff in Form von Zementit ausgeschieden, auch das ϵ -Karbid wandelt sich in Zementit um. Erst zwischen 400°C und 600°C wird die Beweglichkeit der Substitutionsatome groß genug, um Ausscheidungen von Sonderkarbiden zu bilden. Die Ausscheidung von Zementit und Sonderkarbiden erfolgt also wegen der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff und Substitutionsatomen in getrennten Anlaßstufen [23].

5.1. Auswahl der Legierungen

Die ersten Untersuchungen an MCM- und MVM-Legierungen zeigten, daß ohne Graphitzusatz mit 7 % MCM maximale Zugfestigkeiten erreicht werden [17]. Wenn man durch Graphitzusatz einen Gesamtkohlenstoffgehalt von jeweils 0.6 % C_{ges} einstellt, genügen schon 4 % MCM bzw. 3 % MVM zur Erzielung der höchsten Zugfestigkeiten. Höhere Legierungszusätze führen zur Versprödung der Werkstoffe, die die Zugfestigkeit wieder absinken läßt. Für eine in Zweifachsinter-technik hergestellte Legierung mit 4 % MCM, 0.6 % C_{ges} wird eine Zugfestigkeit von 700 N/mm^2 angegeben bei allerdings nur 1 % Bruchdehnung [34,35].

Über die Wärmebehandlungsmöglichkeit dieser Legierungen existieren erst einige wenige Werte [16]. Mit der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} wurden nach einer Anlaßbehandlung bei $200^{\circ}\text{C}/1 \text{ h/Luft}$ in Einfachsintertechnik 1000 N/mm^2 und in Sinterschmiedetechnik 1700 N/mm^2 Zugfestigkeit erreicht. Mit 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} betrug die maximale Zugfestigkeit nach Wärmebehandlung in Einfachsintertechnik 1200 N/mm^2 . Da bei höheren Vorlegierungsgehalten mit Versprödung gerechnet werden muß, wurden die Legierungen mit 1 %

und 2 % MCM bzw. MVM ausgewählt. Der Gesamtkohlenstoffgehalt betrug 0.45 % C_{ges} und 0.6 % C_{ges}.

Das sind acht Legierungen, deren mechanische Eigenschaften im gesinterten und im vergüteten Zustand ermittelt wurden. Es wurden sowohl in Zweifachsintertechnik (ZST) als auch in Sinterschmiedetechnik (SST) hergestellte Proben untersucht. Um den Einfluß der Vorlegierungen ermessen zu können, wurden zusätzlich die reinen Kohlenstoffstähle mit 0.45 % C und 0.6 % C sowie der konventionelle Vergütungsstahl Ck 45 in die Untersuchungen einbezogen.

Tabelle 10: Zusammensetzung der verwendeten Pulvermischungen

Legierung	MCM	MVM	Graphit	Microwax	Fe
0.45 % C	-	-	0.45 %	0.7 %	Rest
0.6 % C	-	-	0.60 %	0.7 %	Rest
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1 %	-	0.38 %	0.7 %	Rest
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1 %	-	0.53 %	0.7 %	Rest
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	2 %	-	0.31 %	0.7 %	Rest
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	2 %	-	0.46 %	0.7 %	Rest
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	-	1 %	0.40 %	0.7 %	Rest
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	-	1 %	0.55 %	0.7 %	Rest
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	-	2 %	0.35 %	0.7 %	Rest
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	-	2 %	0.50 %	0.7 %	Rest

5.2. Festlegung der Austenitisierungstemperatur

Wichtigster Bestandteil jeder Vergütungsbehandlung von Stahl ist die Austenitisierung. Sie besteht in einer Glühung im γ -Gebiet und hat den Zweck, möglichst den gesamten Kohlenstoff im γ -Eisen zu lösen. Bei untereutektoiden Stählen soll die Austenitisierungstemperatur etwa 30 - 50°C oberhalb der Linie GOS im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm

liegen. Wird die Austenitierungstemperatur zu hoch gewählt, so besteht die Gefahr, daß die Austenitkörner wachsen, was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt.

Da der gemeinsame Einfluß der Legierungselemente Mn, Mo und Cr bzw. V auf die Lage der Linie GOS nicht genau bekannt ist - einige Elemente erweitern das γ -Gebiet, andere schnüren es ab -, erschien es wünschenswert, nachzuprüfen, welche Auswirkungen die Wahl der Austenitierungstemperatur hat.

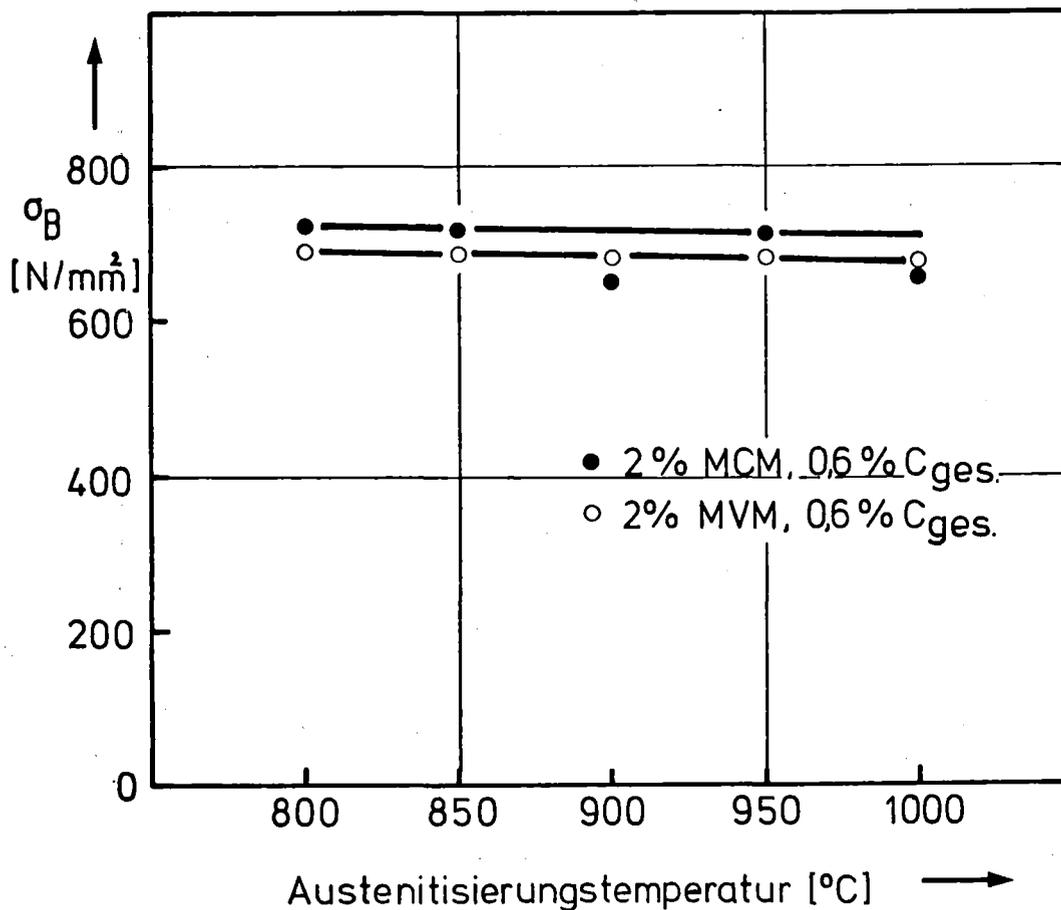


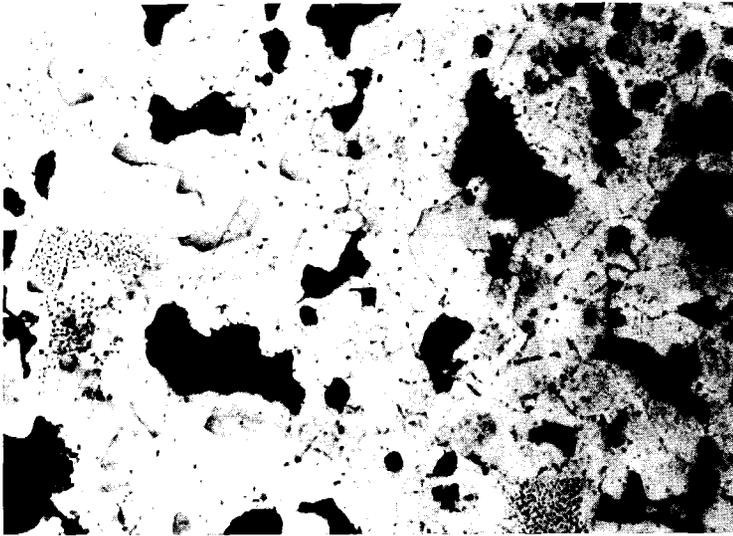
Abb. 30: Einfluß der Austenitierungstemperatur auf die Zugfestigkeit, Einfachsintertechnik

Es wurden Proben der Legierungen 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} und 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} in Einfachsintertechnik hergestellt, bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C jeweils 30 min lang austenitisiert, in Öl abgeschreckt und bei 400°C 2 h

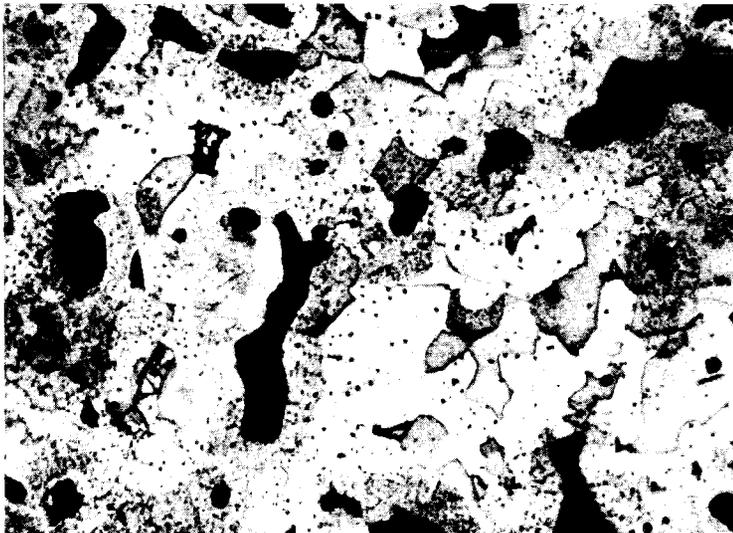
Abb. 31: Austenitkorngröße der Legierung 2 % MCM, 0.6 %

C_{ges} EST

Ätzung: 10 ml HCl, 3 ml HNO₃, 80 ml Methylalkohol



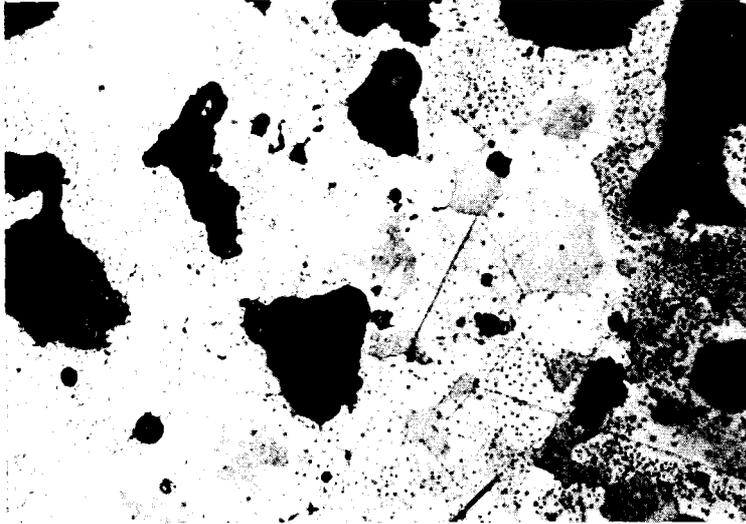
a) Austenitisiert 800°C/30 min V = 500 x



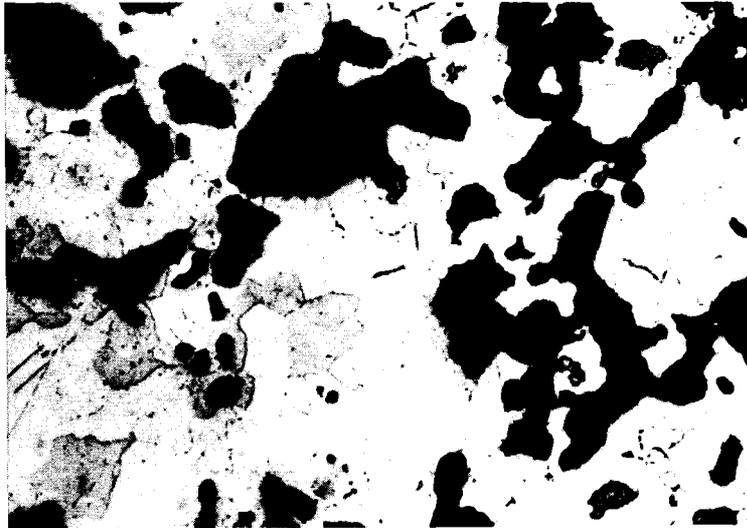
b) Austenitisiert 1000°C/30 min V = 500 x

lang angelassen. Abb. 30 zeigt die Zugfestigkeiten dieser Proben in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur. Sie nehmen mit wachsender Temperatur nur in sehr geringem Maße ab. Die Dichte dieser Proben betrug nur 6.3 g/cm³, so daß die Zugfestigkeiten relativ klein sind. Da die Dichte

Abb. 32: Austenitkorngröße der Legierung 2 % MVM,
0.6 % C_{ges} EST
Ätzung: 10 ml HCl, 3 ml HNO₃, 80 ml Methylalkohol



a) Austenitisiert 800°C/30 min V = 500 x



b) Austenitisiert 1000°C/30 min V = 500 x

jedoch bei allen Proben gleich war, hat das keinen Einfluß auf die Aussage, daß die Zugfestigkeit durch die Wahl der Austenitierungstemperatur kaum beeinträchtigt wird.

Die Austenitkorngrößen dieser Proben wurden ebenfalls bestimmt, um festzustellen, ob hier ein Einfluß der Austenitierungstemperatur vorliegt. Dazu wurde ein von

R. Riedl [36] vorgeschlagenes Verfahren benutzt. Dabei werden die polierten Schlitze noch einmal an Luft austenitisiert und in Wasser abgeschreckt. Dann wird die entstandene Zunderschicht vorsichtig abgeschliffen, bis das blanke Metall sichtbar wird. In dieser Zone sind die Austenitkorngrenzen durch den Sauerstoff angegriffen und lassen sich anätzen. Man darf nicht zu weit schleifen, weil sonst die Ätzung nicht mehr gelingt. Abb. 31 und 32 zeigen das auf Austenitkorngrenzen geätzte Gefüge, auf dem noch Reste der Zunderschicht sichtbar sind. Zwischen 800°C und 1000°C ist weder bei der MCM- noch bei der MVM-Legierung ein Kornwachstum festzustellen. Die Korngröße ist mit Größe 8 auf der ASTM-Skala sehr klein.

Die Austenitisierungstemperatur ist also für die Vergütung von MCM- und MVM-Legierungen eine unkritische Größe. Sie betrug bei allen Wärmebehandlungen 850°C .

5.3. Härtebarkeit

Die Härtebarkeit von Stählen wird mit dem Jominy-Test bestimmt [40]. Eine zylindrische Probe von 25 mm Durchmesser und 100 mm Länge wird austenitisiert und anschließend mit einem Wasserstrahl von einer Stirnseite her abgeschreckt. Dadurch nimmt die Abkühlgeschwindigkeit von der abgeschreckten Stirnseite her entlang der Probenachse kontinuierlich ab. Nach dem Versuch schleift man die Probe an zwei gegenüberliegenden Seiten an, um eine eventuelle Randentkohlungsschicht zu entfernen, und mißt die Rockwell-C-Härte in Abständen von jeweils 5 mm. Die Härte wird in Abhängigkeit von dem Abstand von der abgeschreckten Stirnfläche in ein Diagramm eingetragen.

Die Stirnabschreckproben wurden in Zweifachsintertechnik hergestellt. Wegen des großen Verhältnisses von Länge zu Durchmesser müssen die Proben isostatisch mit einem Druck von 6000 bar gepreßt werden, ansonsten ist das Herstel-

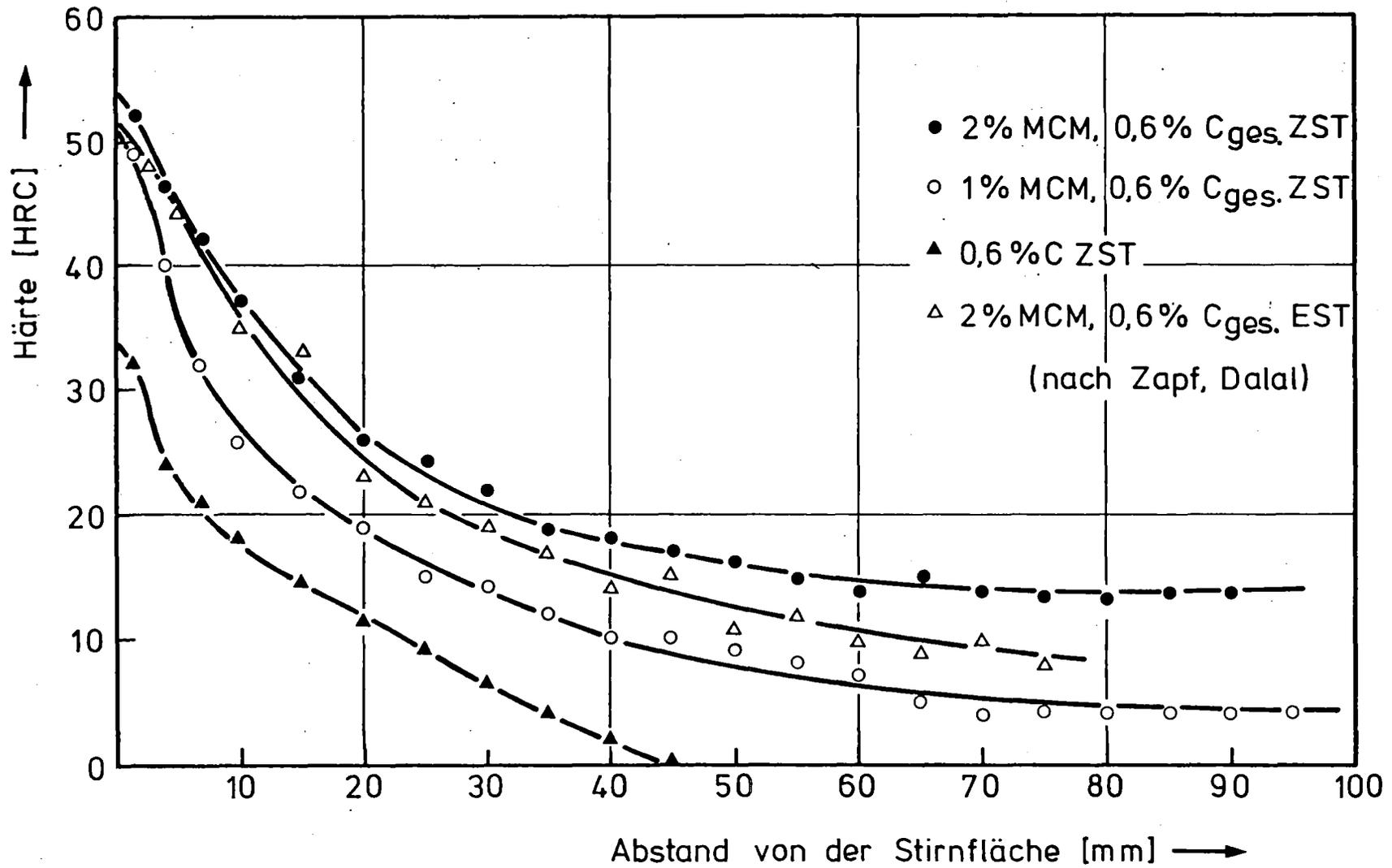


Abb. 33: Härtbarkeit von MCM-Legierungen

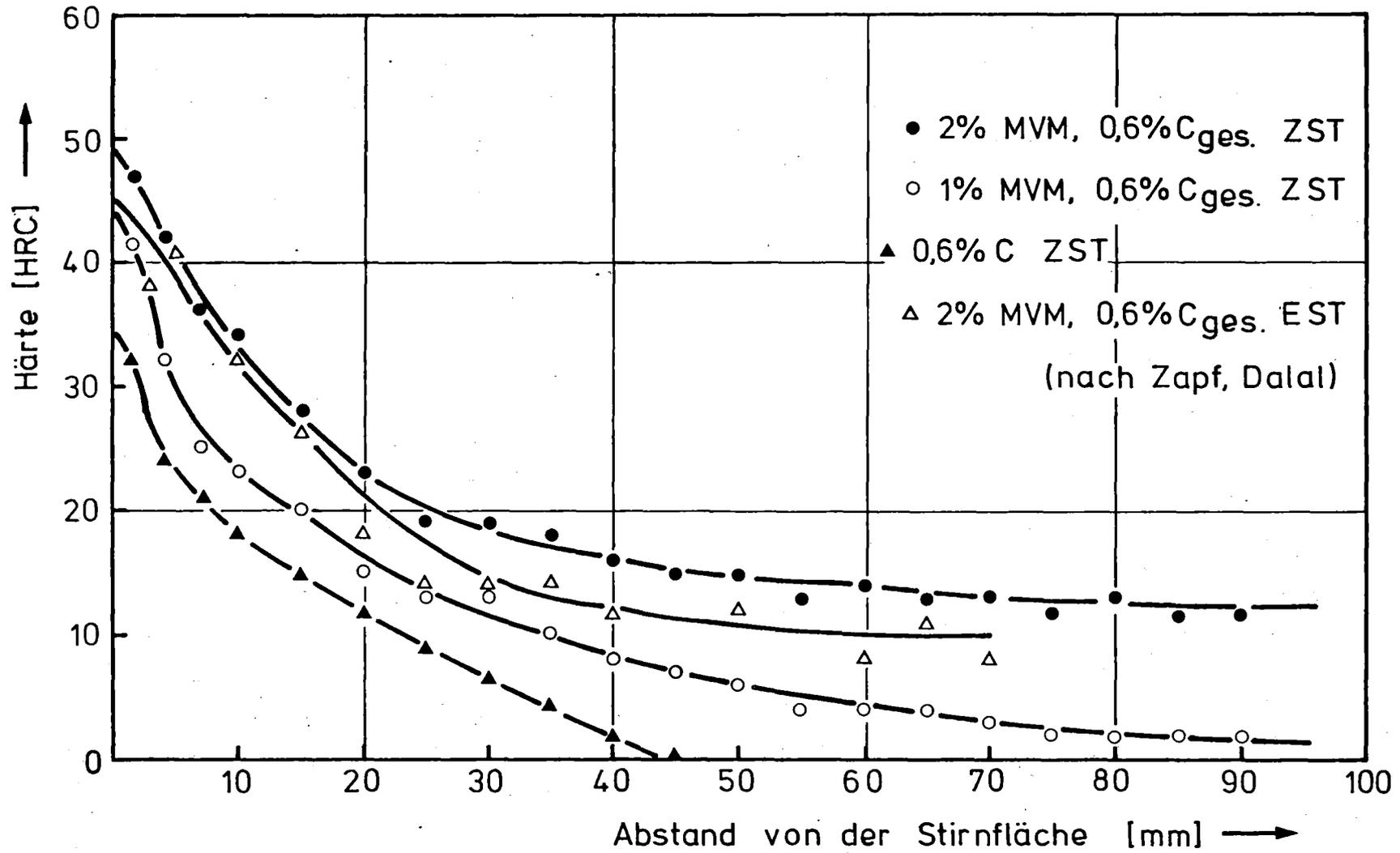


Abb. 34: Härtbarkeit von MVM-Legierungen

lungsverfahren mit dem in Abschnitt 4.3. beschriebenen identisch. Die Dichten der Proben betragen etwa 7.3 g/cm^3 . Von jeder Legierung kamen zwei Proben zur Auswertung.

Die an MCM-Legierungen gemessenen Härtekurven zeigt Abb. 33. Verglichen mit der reinen Kohlenstofflegierung 0.6 % C ZST ergibt sich eine beträchtliche Steigerung durch den Einsatz von MCM. Zum Vergleich wurde außerdem eine von Zapf und Dalal [17] an einfach gesinterten Proben gemessene Kurve mit in das Diagramm aufgenommen. Die höhere Dichte der zweifach gesinterten Proben bewirkt noch einmal eine leichte Erhöhung der Härte.

Die Härte der MVM-Legierungen ist deutlich schlechter als die der MCM-Legierungen (Abb. 34). Insbesondere die Legierung 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} zeigt nur eine geringe Verbesserung gegenüber der reinen Kohlenstofflegierung. Wie an Hand der Gefügeuntersuchungen deutlich wird, ist das auf die schlechte Homogenität der unter industriellen Fertigungsbedingungen hergestellten MVM-Legierungen zurückzuführen.

5.4. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen wurden an genormten Zugproben ermittelt. Für die in Zweifachsintertechnik hergestellten Werkstoffe wurden die Zugproben der American Metal Powder Association (MPA-Stäbe) nach ISO-Norm 2740 verwendet (Abb. 35). Die MPA-Stäbe lassen sich preßtechnisch besonders einfach herstellen und sind daher sehr preisgünstig, wenn große Stückzahlen benötigt werden. Sie werden heute allgemein in der pulvermetallurgischen Werkstoffentwicklung verwendet. Es wird dabei in Kauf genommen, daß die Meßwerte auf Grund des rechteckigen Querschnitts nicht ohne weiteres mit an Rundzugproben ermittelten Daten verglichen werden können.

Schmiedetechnisch wurden Rechteckstäbe von ca. 13 mm x

14 mm Querschnitt und 90 mm Länge hergestellt, aus denen Rundzugproben nach DIN 50125, Form C herausgedreht wurden (Abb. 36). Dieses Verfahren ist relativ aufwendig, aber notwendig, um die beim Schmieden entstandene Randentkohlungsschicht zu entfernen.

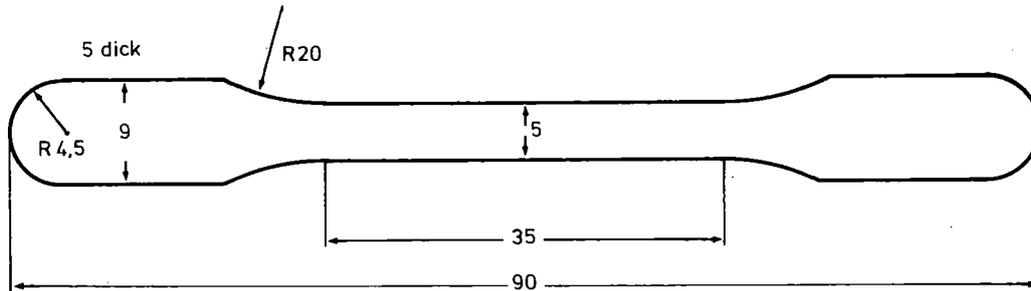


Abb. 35: MPA-Stab nach ISO-Norm 2740

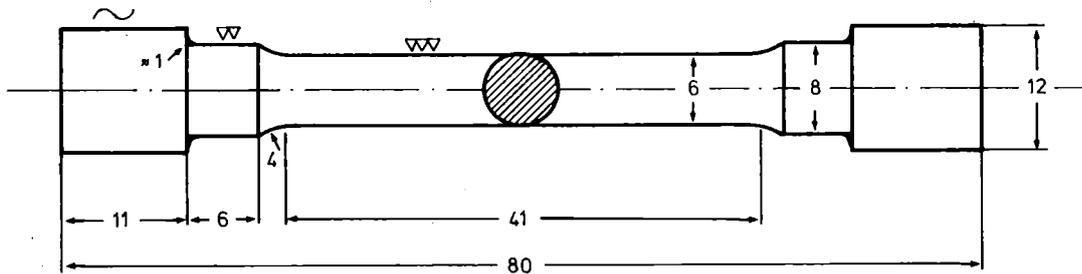


Abb. 36: Rundzugprobe nach DIN 50125, Form C

5.4.1. Nicht vergütete Sinterstähle

Bevor die Eigenschaften vergüteter Sinterstähle untersucht werden, sollen zunächst einmal die Werte betrachtet werden, die ohne eine Wärmebehandlung erreicht werden. Tabelle 11 enthält die mit der Zweifachsintertechnik und Tabelle 12 die mit der Sinterschmiedetechnik hergestellten Sinterstähle.

Die MVM-Legierungen zeigen im nicht vergüteten Zustand deutlich höhere Zugfestigkeiten und Streckgrenzen als die MCM-Legierungen. Die Härte nimmt entsprechend der Zugfestigkeit zu, während die Bruchdehnung abnimmt. Die höchste Zugfestigkeit und Streckgrenze wird mit 2 % MVM, 0,6 % C_{ges} erreicht. Die Festigkeit des Ck 45 ist wesentlich geringer

Tabelle 11: Mechanische Eigenschaften nicht vergüteter Sinterstähle, Zweifachsintertechnik

Legierung	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRB	E [N/mm ²]
0.45 % C	421	247	10.5	65	184 000
0.6 % C	451	254	8.8	70	197 000
1% MCM, 0.45 % C _{ges}	453	259	7.4	71	181 000
1% MCM, 0.6 % C _{ges}	520	307	6.9	74	178 000
2% MCM, 0.45 % C _{ges}	560	307	5.8	81	186 000
2% MCM, 0.6 % C _{ges}	679	432	5.3	87	184 000
1% MVM, 0.45 % C _{ges}	529	350	5.5	80	169 000
1% MVM, 0.6 % C _{ges}	599	410	5.2	85	196 000
2% MVM, 0.45 % C _{ges}	592	409	3.7	85	173 000
2% MVM, 0.6 % C _{ges}	730	542	2.8	89	180 000

Tabelle 12: Mechanische Eigenschaften nicht vergüteter Sinterstähle, Sinterschmiedetechnik

Legierung	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRB	E [N/mm ²]
0.45 % C	571	354	29.0	74	207 000
0.6 % C	643	384	19.6	85	199 000
1% MCM, 0.45 % C _{ges}	707	407	21.9	84	210 000
1% MCM, 0.6 % C _{ges}	847	511	16.2	91	214 000
2% MCM, 0.45 % C _{ges}	890	468	13.4	88	195 000
2% MCM, 0.6 % C _{ges}	961	590	12.0	98	211 000
1% MVM, 0.45 % C _{ges}	803	580	17.8	90	213 000
1% MVM, 0.6 % C _{ges}	973	697	13.9	97	205 000
2% MVM, 0.45 % C _{ges}	960	717	14.1	94	208 000
2% MVM, 0.6 % C _{ges}	1053	768	10.5	24 HRC	208 000
Ck 45 normalisiert	717	423	25.3	90	208 000

als die der geschmiedeten Legierungen, dafür ist die Bruchdehnung bedeutend größer.

Der Elastizitätsmodul E ist weitgehend unabhängig vom Legierungsgehalt. Er streut bei den zweifach gesinterten Legierungen zwischen 170 000 N/mm² und 195 000 N/mm² und bei den geschmiedeten Legierungen zwischen 195 000 N/mm² und 215 000 N/mm².

5.4.2. Vergütete Sinterstähle

Die Wärmebehandlung der Proben bestand aus der Austenitisierung, die 20 min lang bei 850°C unter Spaltgas durchgeführt wurde, der anschließenden Härtung in einem auf ca. 60°C vorgewärmten Ölbad und der Anlaßbehandlung an Luft bei Temperaturen bis zu 600°C. Die Anlaßbehandlung dauerte jeweils zwei Stunden.

Die an den Zugproben ermittelten mechanischen Kennwerte Zugfestigkeit σ_B , 0.1 %-Streckgrenze $\sigma_{0.1}$, Bruchdehnung δ und Härte wurden in Diagrammen gegen die Anlaßtemperatur aufgetragen. Diese sogenannten Vergütungsschaubilder geben einen Überblick über die durch Vergütung erreichbaren Eigenschaften der Legierungen. Dichte und E-Modul werden durch die Wärmebehandlung nicht meßbar verändert.

Beim Betrachten der Vergütungsschaubilder (Abb. 38 - 43) fällt zunächst die erhebliche Steigerung der Zugfestigkeit gegenüber dem Sinterzustand auf. Die Festigkeit der vergüteten MCM-Legierungen ist im allgemeinen höher als die der MVM-Legierungen, was besonders bemerkenswert ist, da die Verhältnisse im nicht vergüteten Zustand umgekehrt sind. Die Gründe hierfür werden noch zu untersuchen sein, zunächst werden jedoch einige Aspekte diskutiert, die bei allen Vergütungsschaubildern in mehr oder weniger starkem Maße auftreten.

Die meisten Diagramme zeigen ein Maximum der Zugfestigkeit, das etwa bei 200°C liegt. Bei höheren Anlaßtemperaturen fällt die Zugfestigkeit ab, wie es normalerweise auf Grund des fortschreitenden Martensitzerfalls zu erwarten ist. Aber auch bei kleineren Anlaßtemperaturen nimmt die Zugfestigkeit ab, oft sogar sehr stark. Das liegt an der Sprödigkeit des Martensits, die verhindert, daß lokale Spannungsspitzen, die meistens an der Einspannvorrichtung der Zugprüfmaschine auftreten, durch plastische Verformung ausgeglichen werden. Es bilden sich dann Risse, die den wirksamen Querschnitt der Probe verringern und

zum vorzeitigen Bruch führen.

Der Wert der Zugfestigkeit liegt bei 300°C häufig niedriger als es bei einem glatten Kurvenverlauf zu erwarten wäre, so daß die Kurven einen Sattelpunkt enthalten. An der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} ZST (Abb. 4ob) wurden Kontrollwerte ermittelt, die zeigen sollten, wie gut die Werte reproduzierbar sind. Sie sind in das Vergütungs-schaubild mit eingetragen. Dabei ergaben sich geringe Abweichungen nach unten, der Sattelpunkt konnte nicht reproduziert werden.

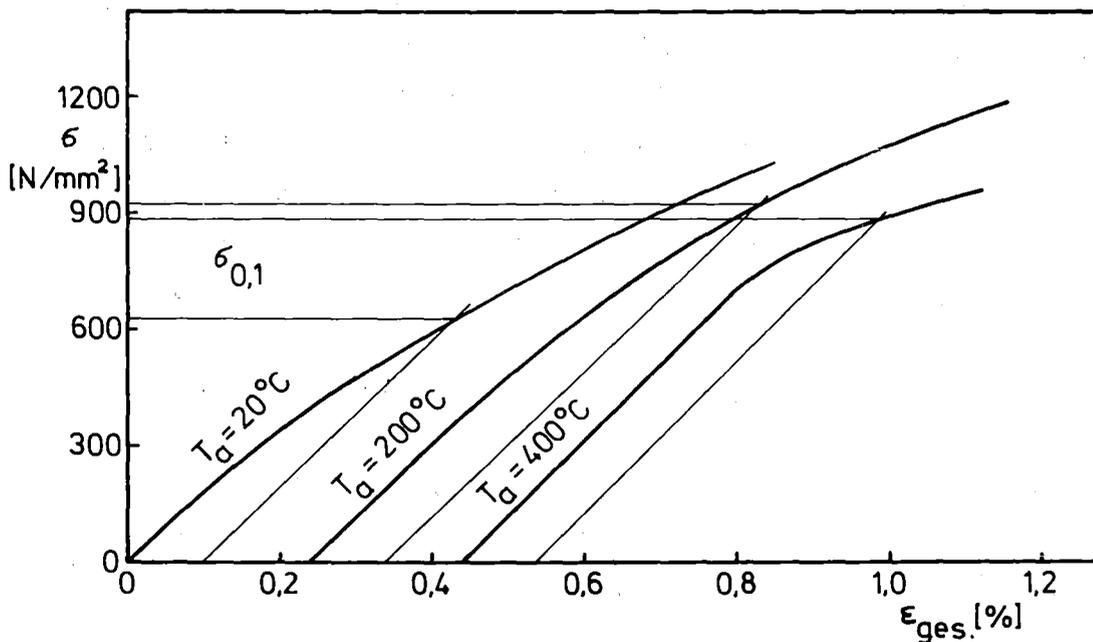


Abb. 37: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Legierung 1 % MCM, 0.45 % C_{ges} ZST bei verschiedenen Anlaßtemperaturen

Auch die Streckgrenze hat bei den meisten Legierungen ein Maximum, das im allgemeinen nicht an derselben Stelle liegt wie das der Zugfestigkeit, sondern bei höheren Anlaßtemperaturen, etwa zwischen 300°C und 400°C . Das Absinken der Streckgrenze entsteht durch die Form der Spannungs-Dehnungs-Diagramme. Während bei höheren Temperaturen angelassene Proben einen ausgedehnten Hookeschen Bereich

zeigen und daran anschließend eine Zone der elastisch-plastischen Deformation, ist der Hookesche Bereich bei niedrigeren Anlaßtemperaturen meist nur sehr kurz und fehlt zuweilen fast ganz. Die plastische Verformung setzt schon bei sehr kleinen Spannungen ein, ihr Betrag ist allerdings sehr gering. Abb. 37 zeigt dieses Verhalten am Beispiel der in Zweifachsintertechnik hergestellten Legierung 1 % MCM, 0.45 % C_{ges}.

Die Bruchdehnung der zweifach gesinterten Stähle ist fast unabhängig von der Wärmebehandlung, sie beträgt bei den meisten Legierungen ein bis zwei Prozent. Bei Anlaßtemperaturen unter 200°C wird diese Dehnung durch die Bildung von Rissen im Martensit hervorgerufen. Selbst die gehärteten Legierungen enthalten Bainitbereiche, die sich plastisch verformen können, während der spröde Martensit bricht. Erst oberhalb 400°C, wenn der Martensit vollständig zerfallen ist, kann die Bruchdehnung einer plastischen Verformung des gesamten Gefüges zugeschrieben werden. Da außerdem die Fehlerbreite bei der Messung kleiner Bruchdehnungen sehr groß ist, haben Bruchdehnungen unter 2 % keine große Aussagekraft über die Duktilität des Werkstoffs. Wegen der geringen Bruchdehnungen sind zweifach gesinterte, vergütete Sinterstähle nur für statische, nicht aber für starke dynamische Belastungen geeignet.

Die Härte zeigt in allen Diagrammen den erwarteten Verlauf, sie nimmt mit steigender Anlaßtemperatur ab. Die Streuungen der Härte sind relativ groß, was durch die begrenzte Anzahl der Proben bedingt ist.

Die reinen Kohlenstofflegierungen (Abb. 38) haben nur sehr schlechte Vergütungseigenschaften, was sich in einem flachen Verlauf von Zugfestigkeit und Streckgrenze äußert. Auch die absoluten Werte der Zugfestigkeiten und Härten sind nicht sehr hoch, dafür werden allerdings beträchtliche Bruchdehnungen erreicht.

Bei einem Zusatz von nur 1 % MCM ändert sich dieses Bild drastisch (Abb. 39). Mit dieser Legierung werden in Zweifachsintertechnik Zugfestigkeiten bis zu 1300 N/mm² er-

reicht, in Sinterschmiedetechnik sogar 1800 N/mm^2 . Bemerkenswert ist, daß mit dem kleineren Kohlenstoffgehalt etwas höhere Zugfestigkeiten erreicht werden, was offenbar durch die größere Zähigkeit bedingt wird. Die Streckgrenze wächst leider nicht im selben Maße, sie erreicht aber immerhin die beachtlichen Werte von 1000 N/mm^2 (ZST) bzw. 1400 N/mm^2 (SST).

Mit einem Legierungsgehalt von 2 % MCM werden Zugfestigkeit und Streckgrenze noch weiter gesteigert (Abb. 40). Die maximalen Zugfestigkeiten betragen 1400 N/mm^2 in ZST und bis zu 2000 N/mm^2 in SST. Das sind die höchsten Zugfestigkeiten, die bisher mit Sinterwerkstoffen unter produktionsmäßigen Herstellungsbedingungen erreicht wurden. Die maximalen Streckgrenzen liegen bei 1000 N/mm^2 in ZST und 1550 N/mm^2 in SST. Die Bruchdehnungen der zweifach gesinterten MCM-Werkstoffe überschreiten kaum 2 %, obwohl durch die Anlaßbehandlung natürlich ein gewisses Maß an Zähigkeit gewonnen wird.

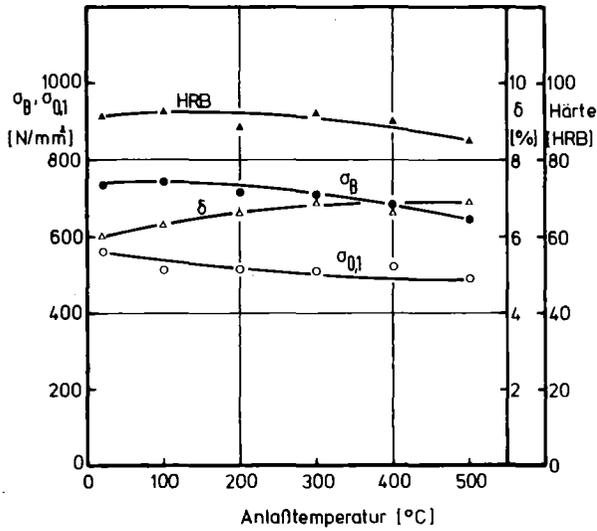
Die Legierungen mit 1 % MVM haben keine besonders guten Vergütungseigenschaften (Abb. 41). Die Eigenschaften der reinen Kohlenstofflegierungen werden nur wenig übertroffen und teilweise nicht einmal erreicht. Das ist durch die schlechte Homogenität dieser Legierungen bedingt.

Mit 2 % MVM werden die Vergütungseigenschaften dennoch stark verbessert, wenn auch nicht so stark wie bei den MCM-Legierungen (Abb. 42). Die Legierungen, die 2 % MVM enthalten, sind etwas spröder als diejenigen mit 2 % MCM, was besonders an den geringeren Bruchdehnungen der sintergeschmiedeten Materialien deutlich wird.

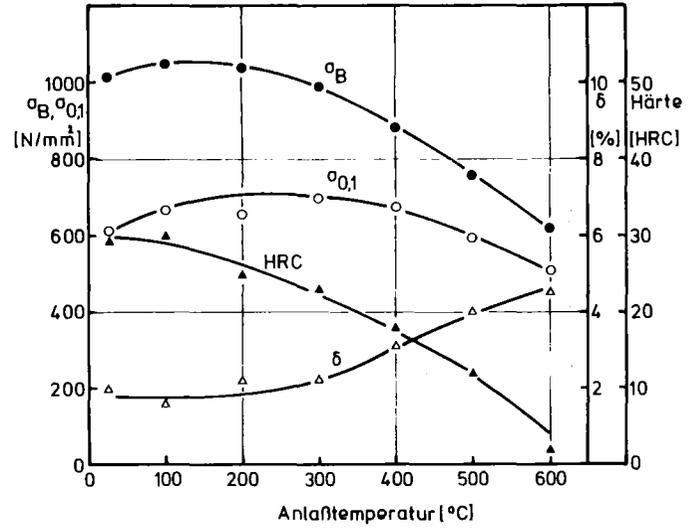
Die geschmiedeten Legierungen mit 2 % MCM- oder MVM-Zusatz sind in ihren Eigenschaften mit dem konventionell hergestellten Vergütungsstahl Ck 45 durchaus vergleichbar (Abb. 43). Die maximale Zugfestigkeit dieses Stahles liegt mit 1800 N/mm^2 etwas niedriger, die maximale Streckgrenze mit 1550 N/mm^2 und die Härte mit 50 HRC sind etwa gleich groß. Lediglich die Bruchdehnung des Ck 45 ist etwa doppelt so groß wie die der Sinterlegierungen. Es ist also

durchaus möglich, den Ck 45 durch einen sintergeschmiedeten Stahl zu ersetzen.

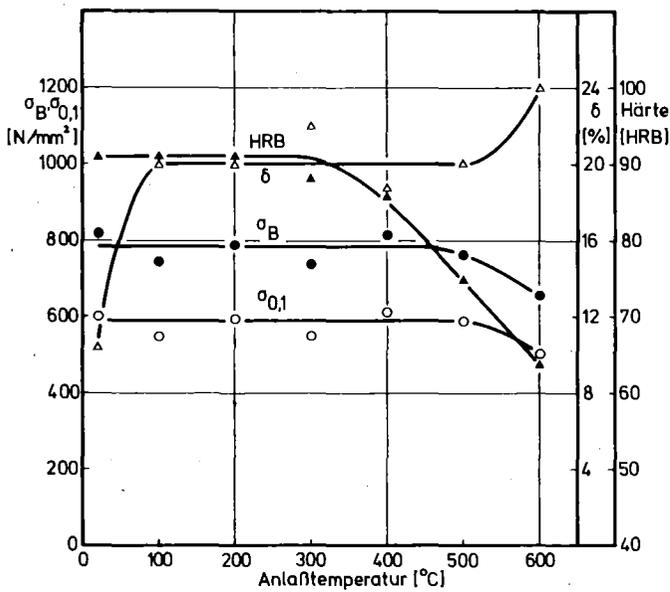
Abb. 38: Vergütungsschaubilder der reinen Kohlenstofflegierungen



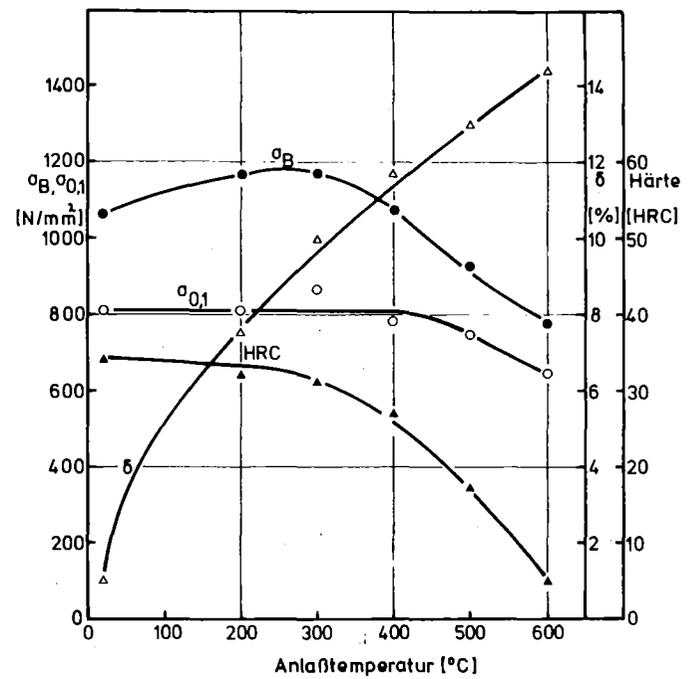
a) 0.45 % C ZST



b) 0.6 % C ZST

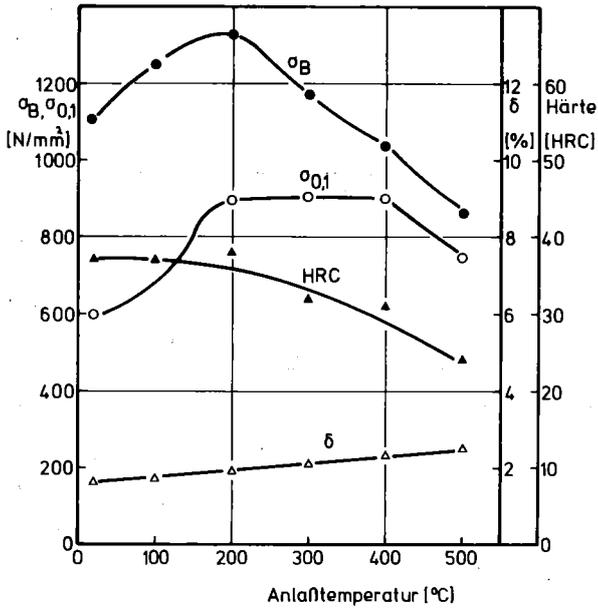


c) 0.45 % C SST

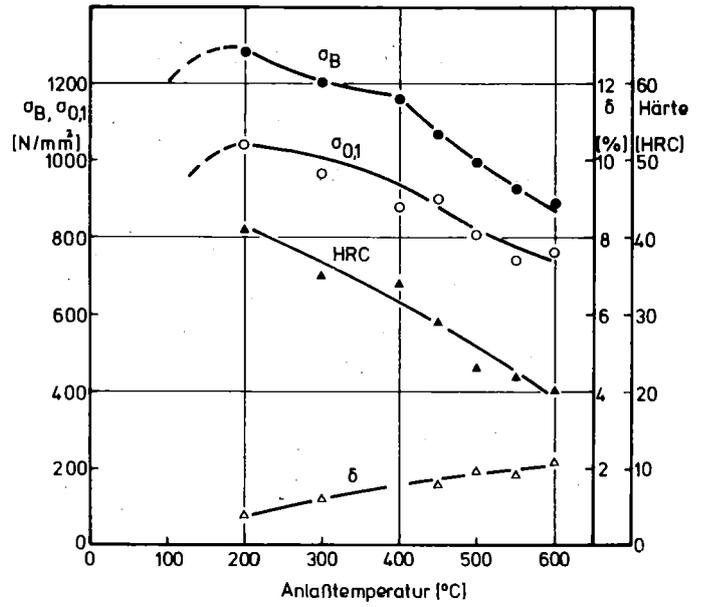


d) 0.6 % C SST

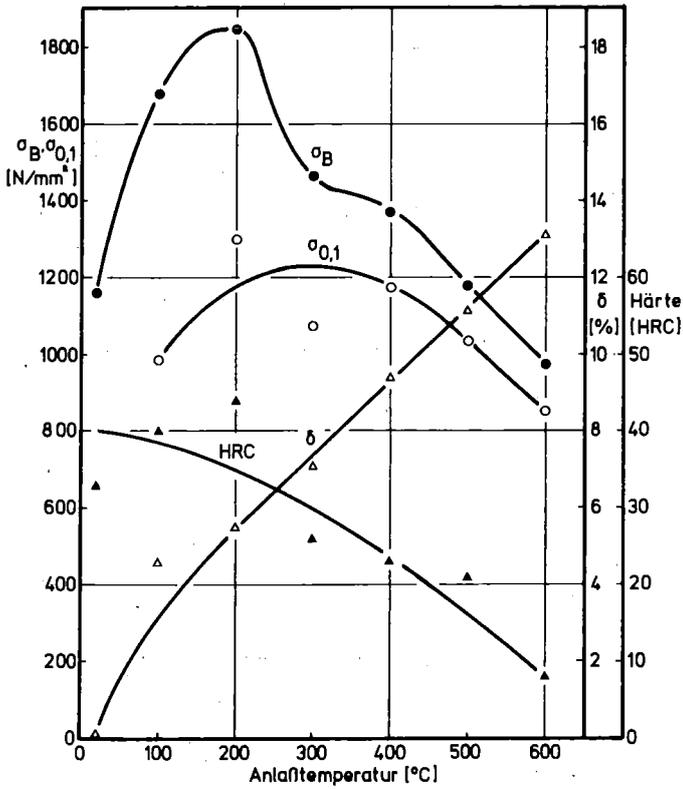
Abb. 39: Vergütungsschaubilder der Sinterlegierungen mit 1 % MCM



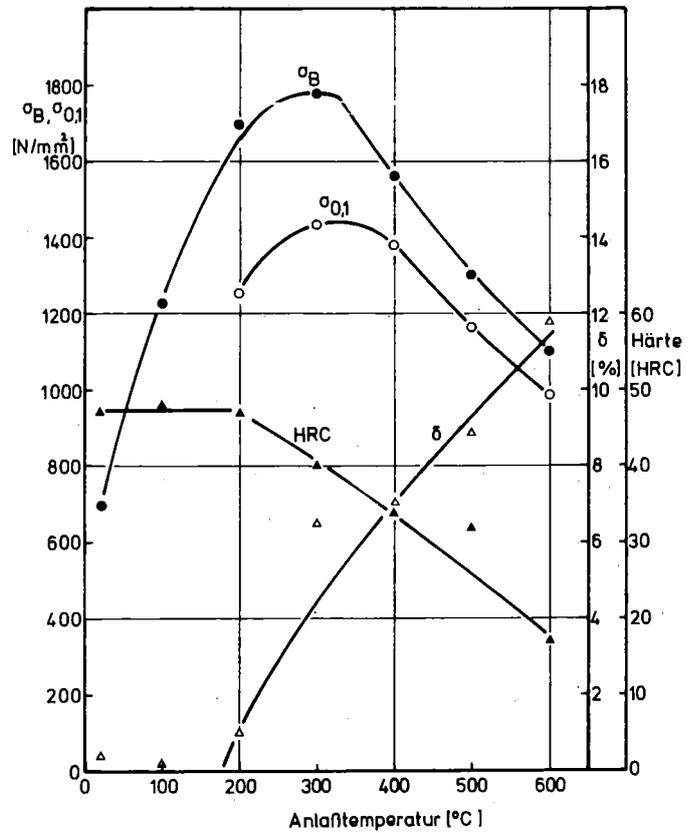
a) 1 % MCM, 0.45 % C_{ges} ZST



b) 1 % MCM, 0.6 % C_{ges} ZST

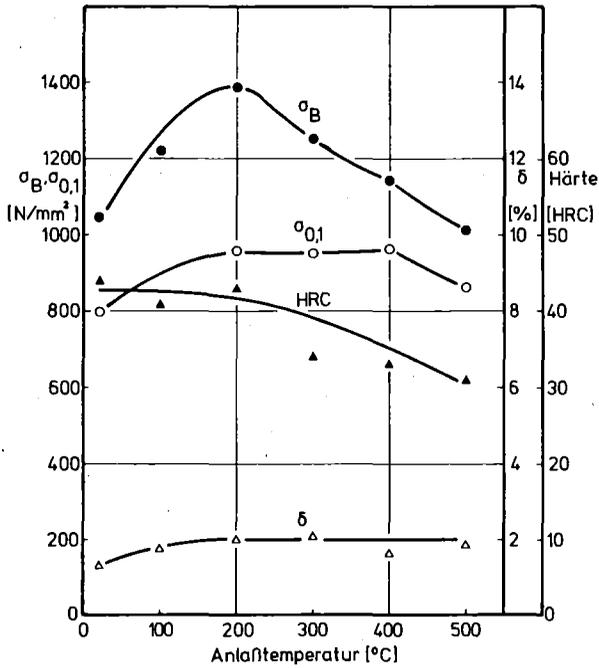


c) 1 % MCM, 0.45 % C_{ges} SST

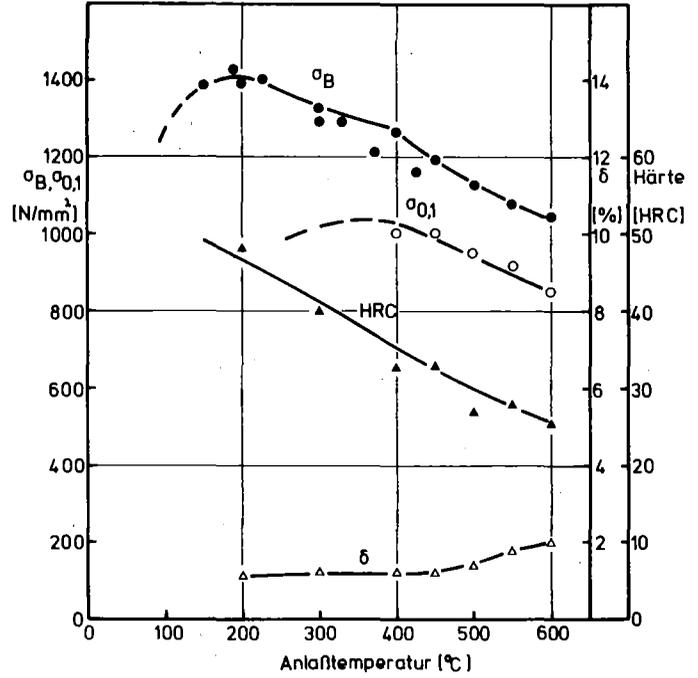


d) 1 % MCM, 0.6 % C_{ges} SST

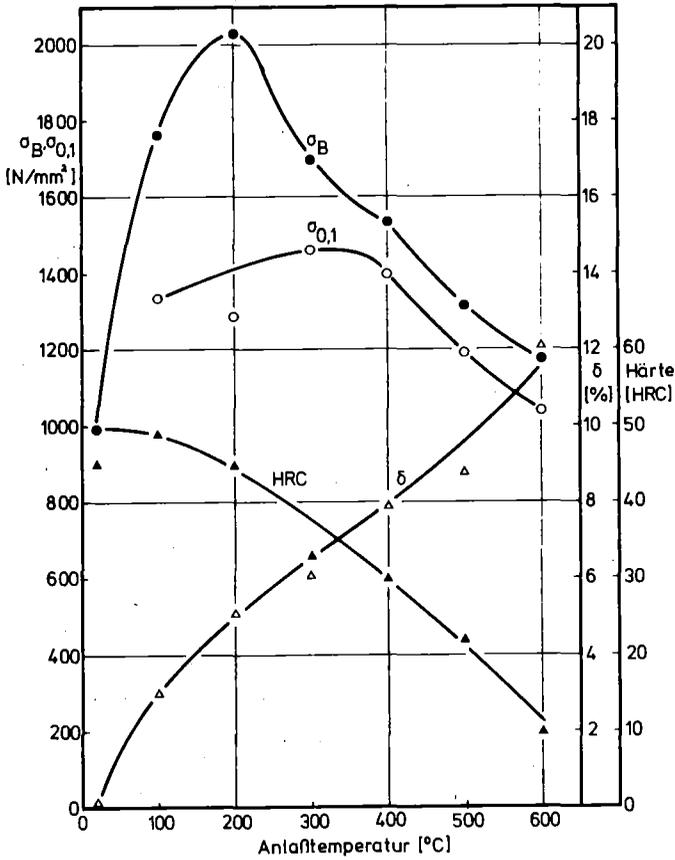
Abb. 4o: Vergütungsschaubilder der Sinterlegierungen mit 2 % MCM



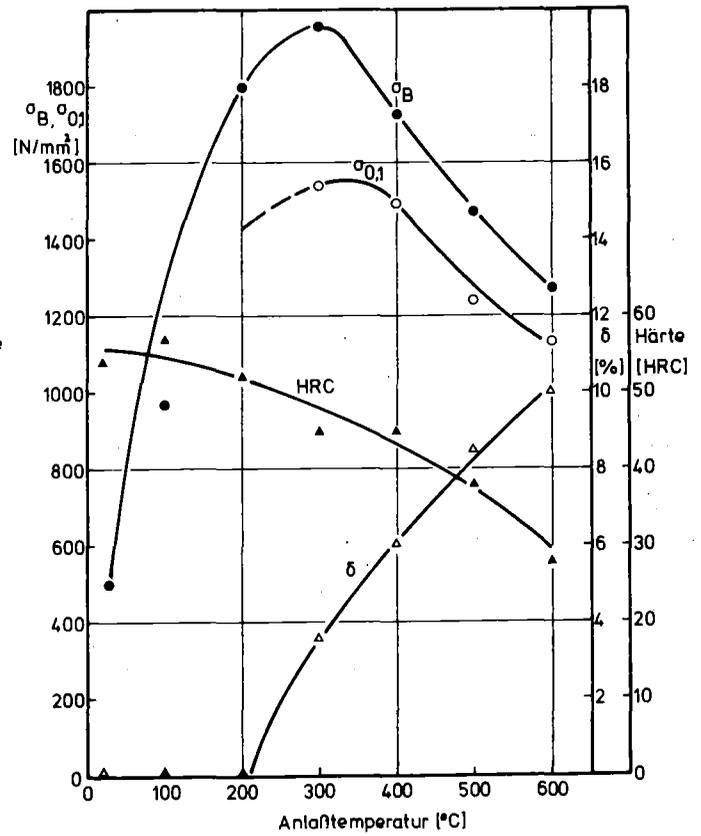
a) 2 % MCM, 0.45 % C_{ges} ZST



b) 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} ZST

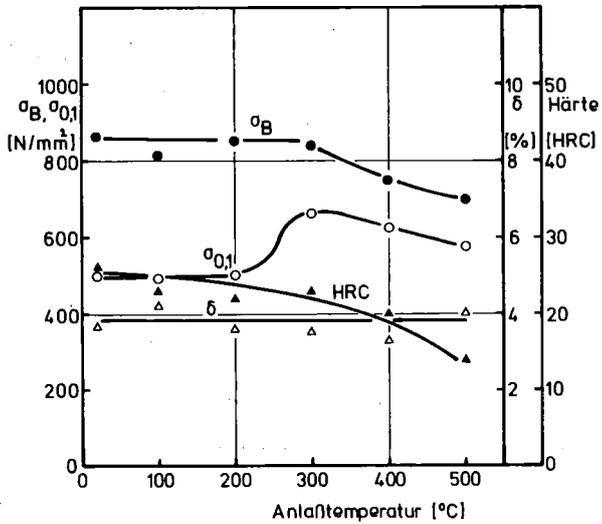


c) 2 % MCM, 0.45 % C_{ges} SST

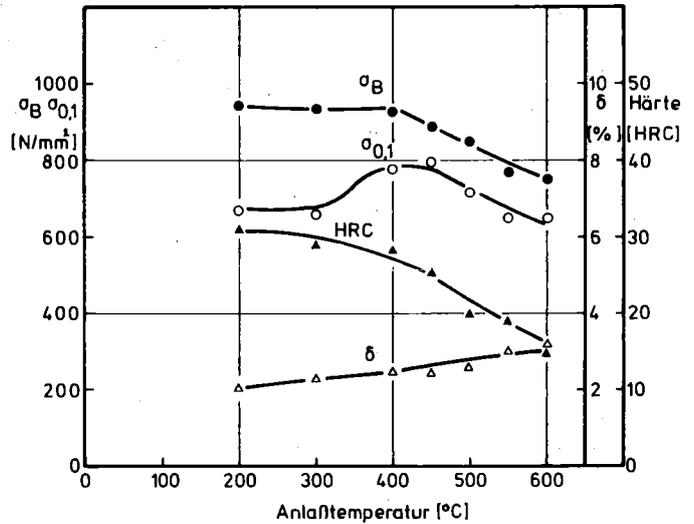


d) 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} SST

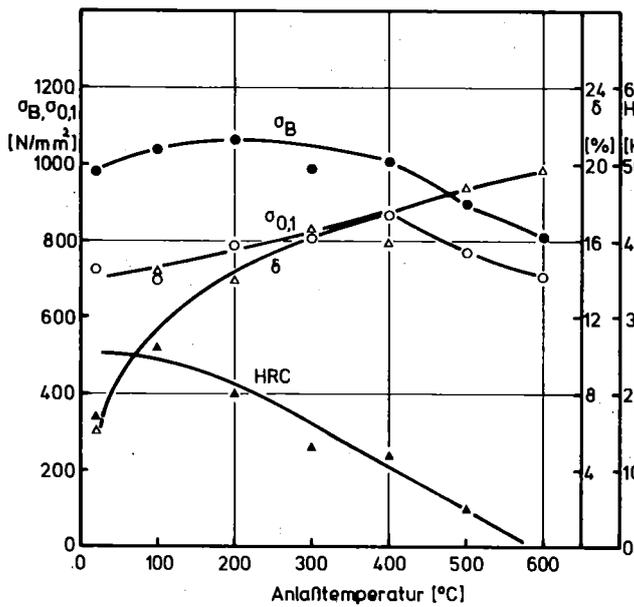
Abb. 41: Vergütungsschaubilder der Sinterlegierungen mit 1 % MVM



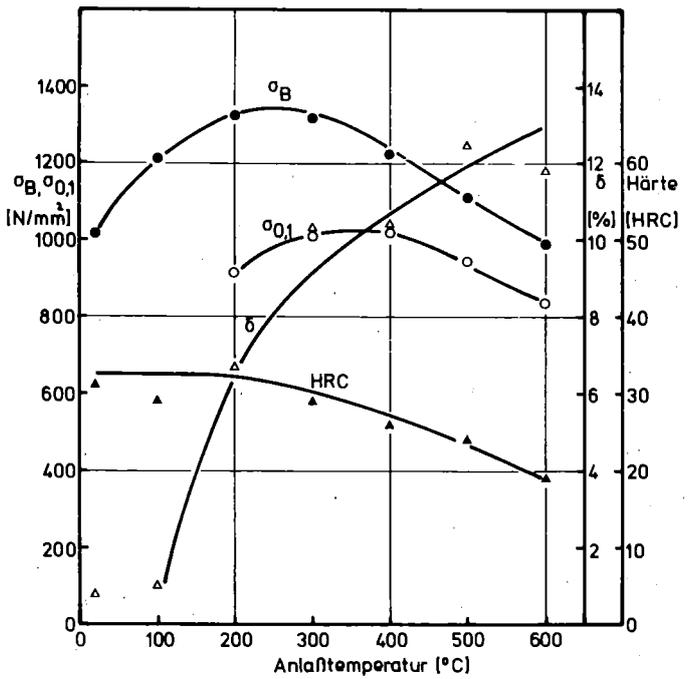
a) 1 % MVM, 0.45 % C_{ges} ZST



b) 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST

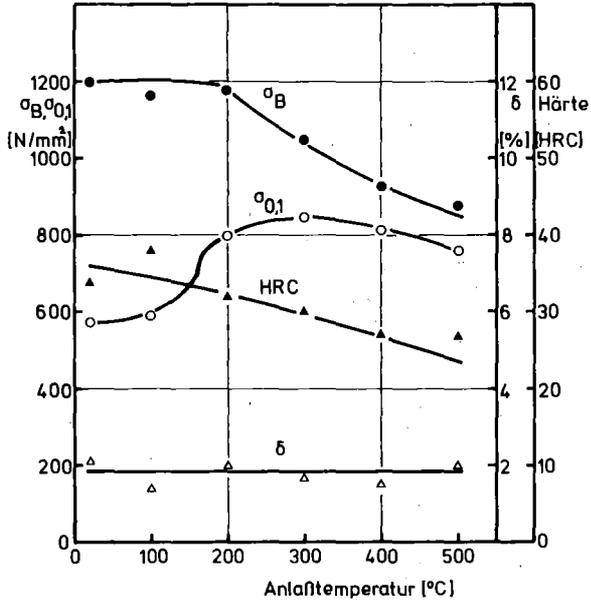


c) 1 % MVM, 0.45 % C_{ges} SST

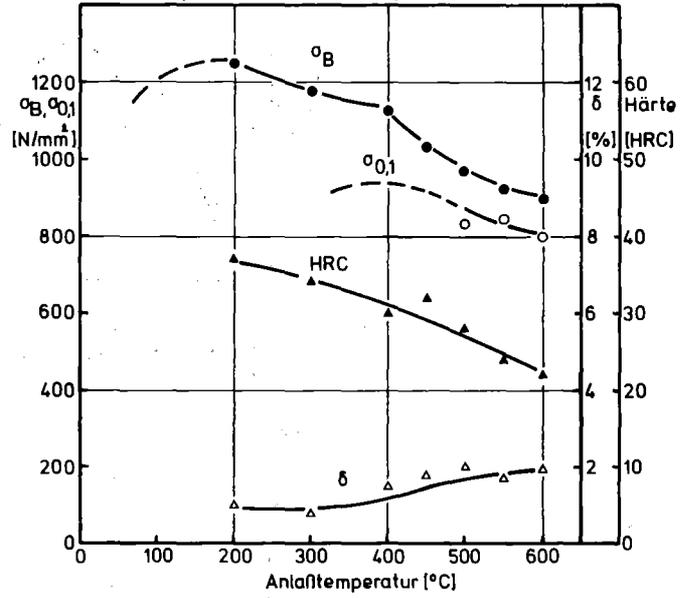


d) 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} SST

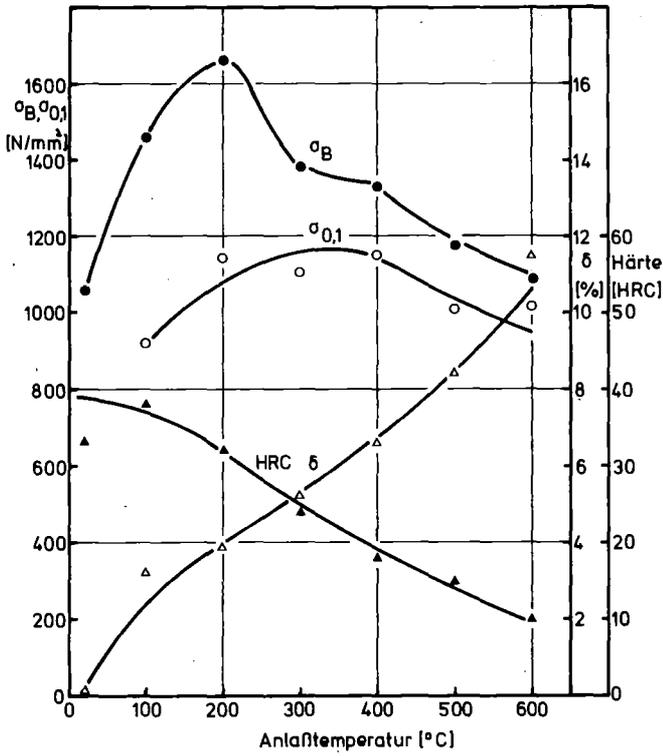
Abb. 42: Vergütungsschaubilder der Sinterlegierungen mit 2 % MVM



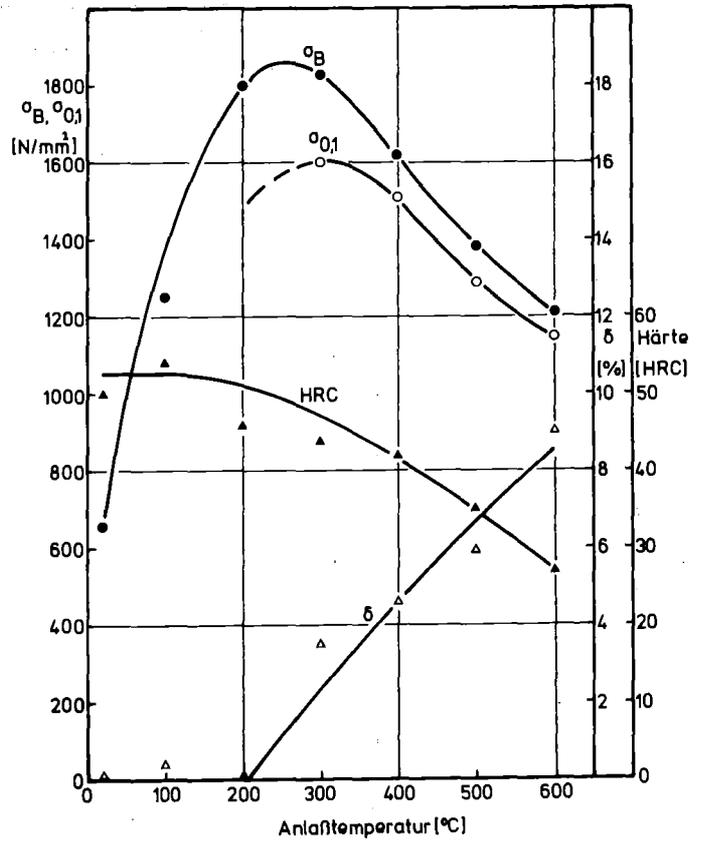
a) 2 % MVM, 0.45 % C_{ges} ZST



b) 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST



c) 2 % MVM, 0.45 % C_{ges} SST



d) 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} SST

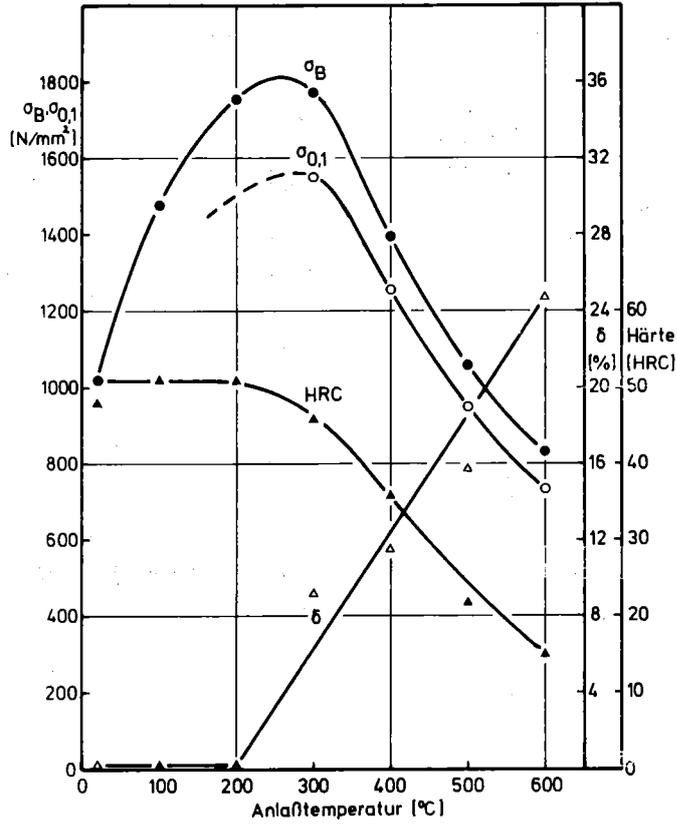


Abb. 43: Vergütungsschaubild des Vergütungsstahls Ck 45

Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften vergüteter Sinterstähle
 Angelassen 200°C/2 h

Legierung	Zweifachsintertechnik				Sinterschmiedetechnik			
	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC
0.45 % C	715	516	6.6	89 HRB	787	595	20.0	91 HRB
0.6 % C	1031	656	2.2	25	1171	810	7.5	32
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1330	896	1.9	38	1850	1303	5.5	44
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1284	1040	0.8	41	~1700	1255	1.0	47
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1392	960	2.0	43	2029	1287	5.1	45
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1400	-	1.1	48	~1800	-	0	52
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	854	604	3.6	22	1067	787	13.9	20
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	942	678	2.0	31	1331	916	6.7	34
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	1176	800	2.0	32	1663	1145	3.9	32
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	1246	-	1.0	37	~1800	-	0	46
Ck 45					~1755	-	0	51

Tabelle 14: Mechanische Eigenschaften vergüteter Sinterstähle
 Angelassen 300°C/2 h

Legierung	Zweifachsintertechnik				Sinterschmiedetechnik			
	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC
0.45 % C	708	514	6.9	92 HRB	733	550	22.0	88 HRB
0.6 % C	987	698	2.2	23	1173	868	10.0	31
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1169	907	2.1	32	1468	1074	7.1	26
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1200	967	1.2	35	1777	1435	6.5	40
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1254	953	2.1	34	1697	1463	6.1	33
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1296	-	1.2	40	1955	1540	3.6	45
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	838	663	3.5	23	987	803	16.6	13
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	930	659	2.3	29	1310	1010	10.3	29
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	1048	845	1.7	30	1382	1106	5.2	24
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	1175	-	0.8	34	1828	1600	3.5	44
Ck 45					1775	1551	9.2	46

Tabelle 15: Mechanische Eigenschaften vergüteter Sinterstähle
 Angelassen 400°C/2 h

Legierung	Zweifachsintertechnik				Sinterschmiedetechnik			
	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC
0.45 % C	684	521	5.4	90 HRB	816	613	18.8	86 HRB
0.6 % C	884	676	3.1	18	1073	781	11.7	27
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1035	899	2.3	31	1370	1174	9.4	23
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1162	881	1.6	34	1564	1380	7.1	34
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1144	967	1.7	33	1536	1400	7.9	30
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1266	~1000	1.2	33	1731	1490	6.0	45
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	748	625	3.3	20	1008	868	15.9	12
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	932	778	2.5	28	1230	1023	10.4	26
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	924	810	1.5	27	1330	1153	6.6	18
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	1124	-	1.5	30	1616	1509	4.6	42
Ck 45					1395	1257	11.5	36

Tabelle 16: Mechanische Eigenschaften vergüteter Sinterstähle
 Angelassen 500°C/2 h

Legierung	Zweifachsintertechnik				Sinterschmiedetechnik			
	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC
0.45 % C	644	490	6.9	85 HRB	766	593	20.1	75 HRB
0.6 % C	755	596	4.0	12	924	744	13.0	17
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	865	748	2.5	24	1180	1036	11.2	21
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	996	813	2.0	23	1300	1168	8.9	32
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	1011	867	1.9	31	1319	1192	8.8	22
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1126	950	1.4	27	1465	1240	8.5	38
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	700	577	4.0	14	897	771	18.7	5
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	852	715	2.0	20	1110	945	12.5	24
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	873	757	2.0	27	1174	1012	8.4	15
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	974	829	2.0	28	1382	1285	5.9	35
Ck 45					1060	952	15.8	22

Tabelle 17: Mechanische Eigenschaften vergüteter Sinterstähle
 Angelassen 600°C/2 h

Legierung	Zweifachsintertechnik				Sinterschmiedetechnik			
	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC
0.45 % C	-	-	-	-	659	504	24.0	64 HRB
0.6 % C	622	511	4.5	2	777	643	14.4	5
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	-	-	-	-	975	854	13.1	8
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	888	761	2.2	20	1105	987	11.8	17
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	-	-	-	-	1173	1040	12.1	10
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	1042	850	2.0	26	1274	1132	10.0	28
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	-	-	-	-	812	706	19.7	0
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	753	647	3.1	15	992	836	11.8	19
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	-	-	-	-	1088	1020	11.5	10
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	900	799	1.9	22	1205	1144	9.0	27
Ck 45					833	735	24.7	15

5.5. Charakterisierung des Gefüges

Die Gefügearten, die sich in Stahl ausbilden, hängen eng mit der Diffusion des Kohlenstoffs zusammen. Bei langsamer Abkühlung aus dem Austenitbereich bildet sich Perlit, ein lamellares Gefüge aus Ferrit und Zementit. Wird die Diffusion des Kohlenstoffs durch Legierungselemente behindert oder die Abkühlungsgeschwindigkeit soweit erhöht, daß sich keine Zementitlamellen mehr bilden können, so scheidet sich der Zementit in Form von kleinen, regellos verteilten Kügelchen oder Plättchen aus. Dieses Gefüge heißt Bainit. Bei sehr rascher Abkühlung wird schließlich die Zementitausscheidung ganz unterbunden, und es bildet sich Martensit.

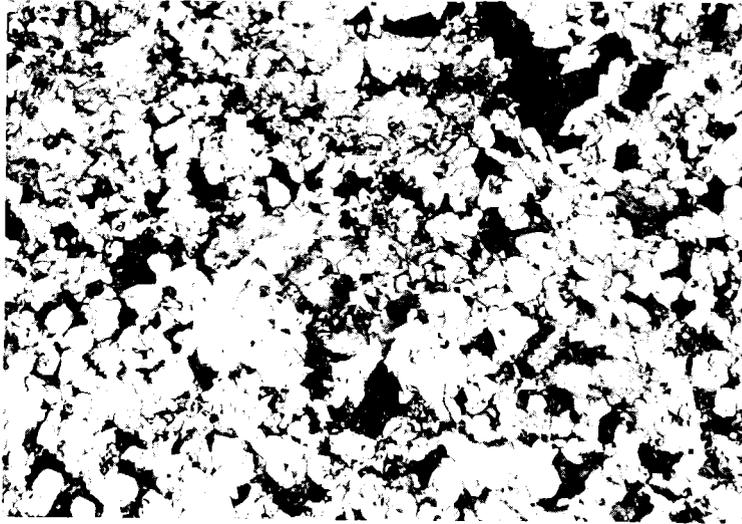
Beim Anlassen des Martensits scheidet sich der Zementit kugelförmig aus. Das entstehende Anlaßgefüge ist dem Bainit sehr ähnlich.

5.5.1. Nicht vergütete Legierungen

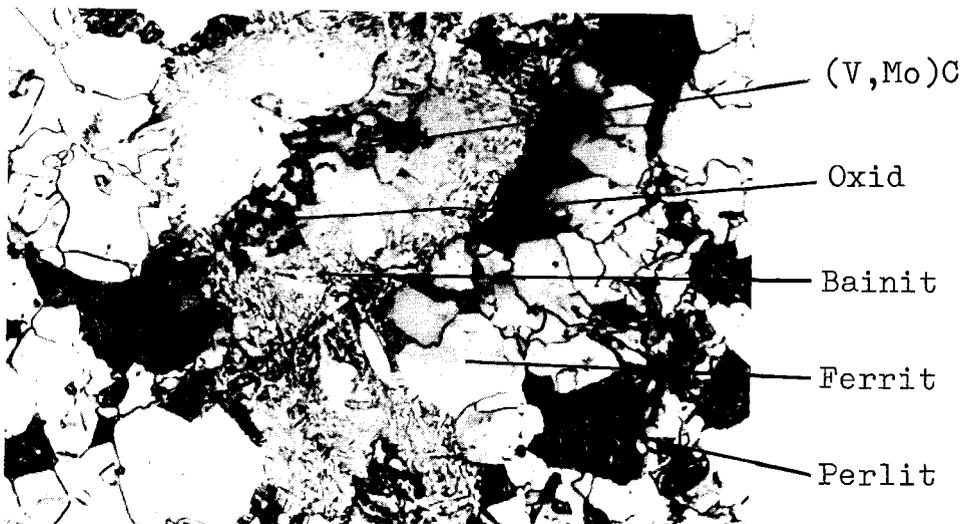
Das Gefüge der nicht vergüteten Legierungen enthält Ferrit, Perlit und Bainit, wobei die bainitischen Bereiche den größten Teil der Legierungselemente enthalten. Dies wird besonders deutlich am Beispiel der MVM-Legierungen, bei denen die Bainit-Inseln häufig noch einen Rest $(V,Mo)C$ enthalten, der bei der Sinterung nicht aufgelöst wurde (Abb. 44b). Das $(V,Mo)C$ -Teilchen bezeichnet den Ort, wo sich vor Beginn der Sinterung ein MVM-Teilchen befunden hat. Die gelösten Legierungselemente sind nach der Sinterung in der Umgebung des Teilchens angereichert und bewirken bei der Abkühlung die Bainitbildung, indem sie die Diffusion des Kohlenstoffs behindern.

Die Struktur der Gefügebestandteile läßt sich elektronenmikroskopisch sehr gut sichtbar machen. Abb. 45a zeigt den Ferrit als glatte, strukturlose Fläche, die parallelen

Abb. 44: Gefüge der Legierung 2 % MVM, 0.45 % C_{ges} ZST
Sinterzustand



a) V = 200 x

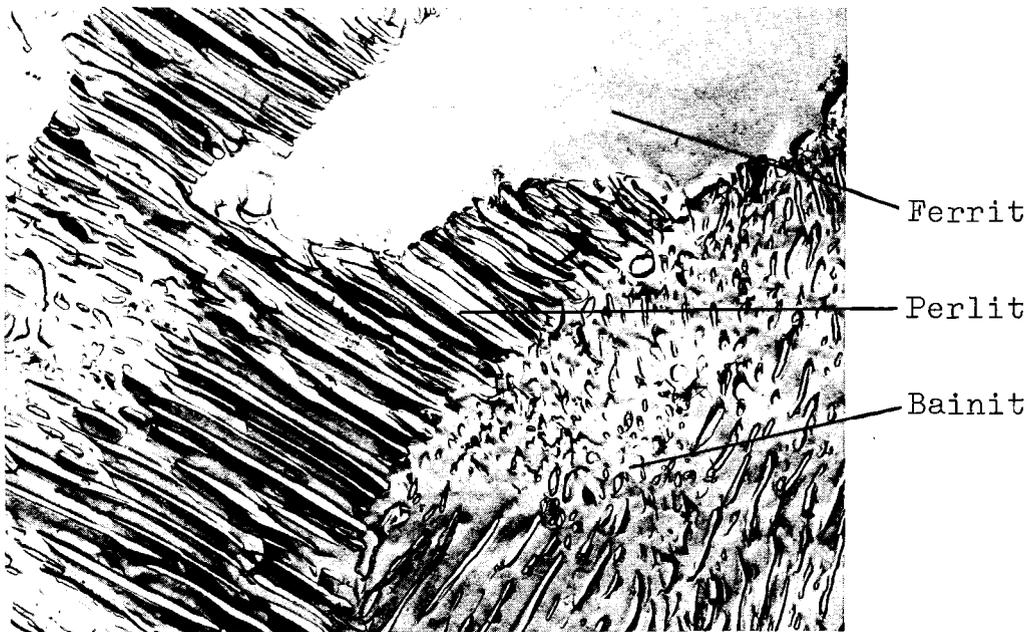


b) V = 500 x

und dicht beieinanderliegenden Zementitlamellen des Perlits und den Bainit, der in einer ferritischen Grundmasse verschieden große, unzusammenhängende und nur näherungsweise parallele Zementitplättchen enthält. Den Bainit in einer MCM-Legierung zeigt Abb. 45b. Er unterscheidet sich nicht von dem Bainit der MVM-Legierung.

Die Menge des Bainits wurde visuell abgeschätzt, da die Gefügebestandteile sich nicht deutlich genug unterscheiden, um den Einsatz der quantitativen Metallographie zu erlauben.

Abb. 45: Gefüge nicht vergüteter Sinterstähle
Transmissions-Elektronenmikroskop



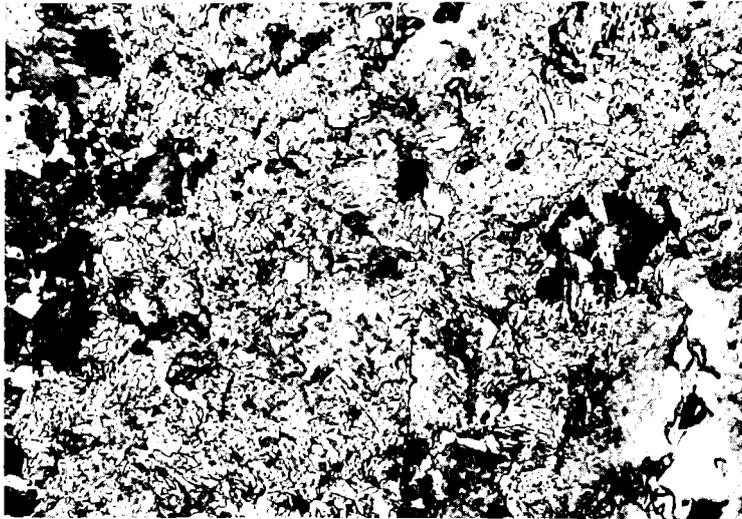
a) 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} SST V = 6000 x



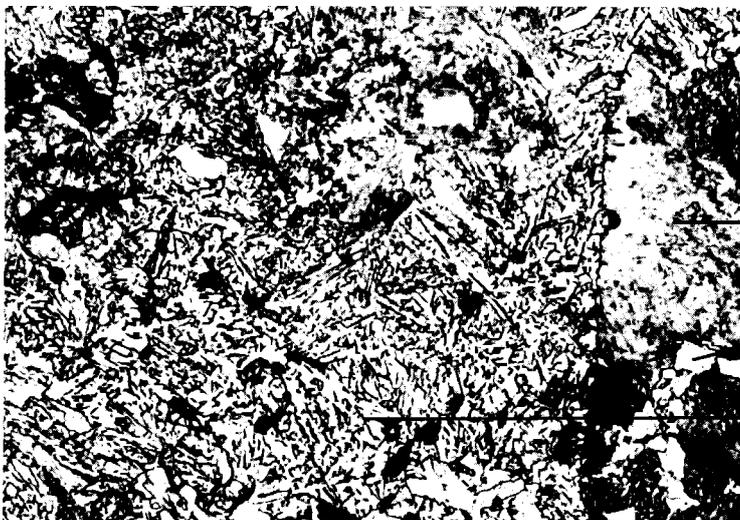
b) 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} SST V = 6000 x

Die zweifach gesinterten Legierungen mit 0.45 % C und 0.6 % C ohne Vorlegierungszusatz enthalten keinen Bainit, sind also rein ferritisch-perlitisch. Die Legierungen mit 1 % MCM enthalten rund 15 % Bainit, die mit 2 % MCM schon etwa 70 %. Bei den MVM-Legierungen liegt der Bainitgehalt

Abb. 46: Gefüge der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} ZST
Sinterzustand



a) V = 200 x



b) V = 500 x

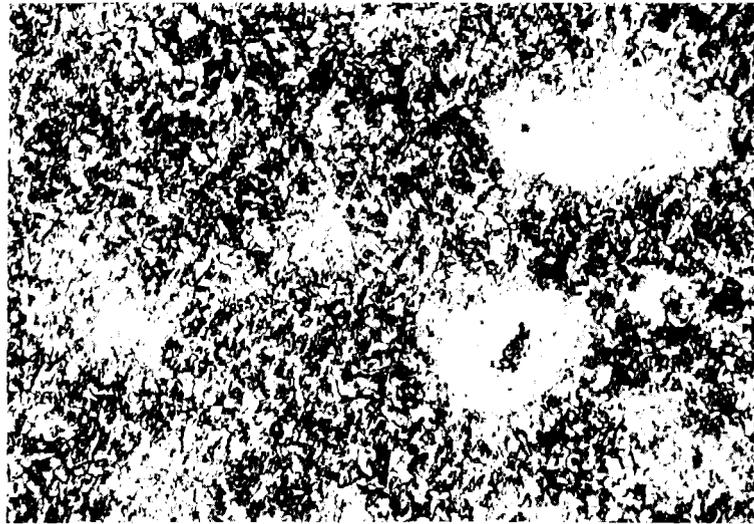
deutlich niedriger, nämlich bei 10 % mit 1 % MVM und bei 25 % mit 2 % MVM. Die Legierungen mit 0.6 % C_{ges} haben in der Tendenz einen etwas höheren Bainitgehalt als die Legierungen mit 0.45 % C_{ges}, quantitativ ist der Einfluß des Kohlenstoffgehalts jedoch ohne quantitative Metallographie nicht abzuschätzen. Der Rest des Gefüges ist ferritisch-perlitisch.

Der Kohlenstoffgehalt des ferritisch-perlitischen Gefüges

Abb. 47: Gefüge nicht vergüteter MVM-Legierungen

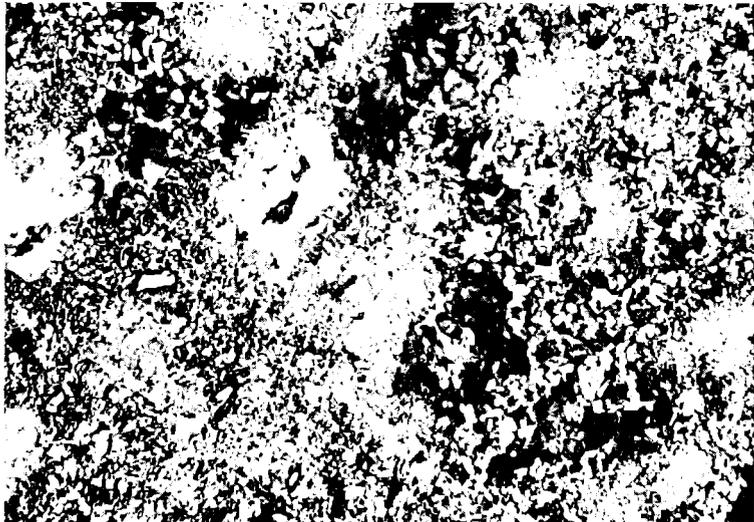
a) 1 % MVM,
0.6 % C_{ges} SST

V = 200 x



b) 2 % MVM,
0.6 % C_{ges} SST

V = 200 x



c) 2 % MVM,
0.6 % C_{ges} SST

V = 500 x

Bainit

(V,Mo)C

Perlit

Ferrit

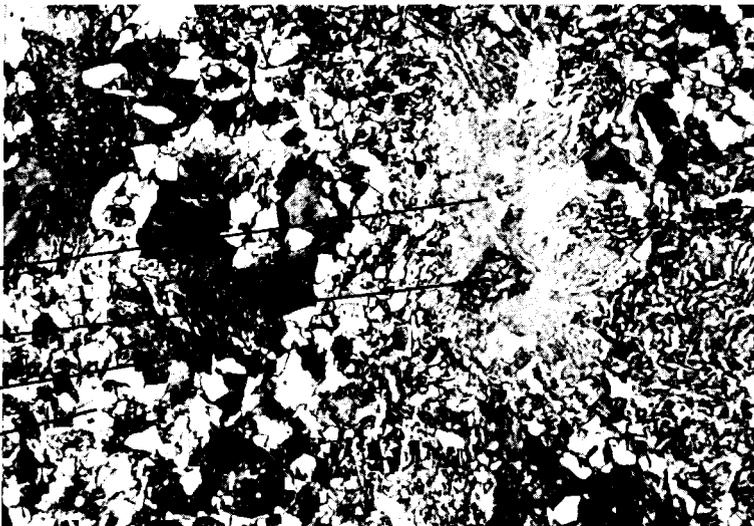
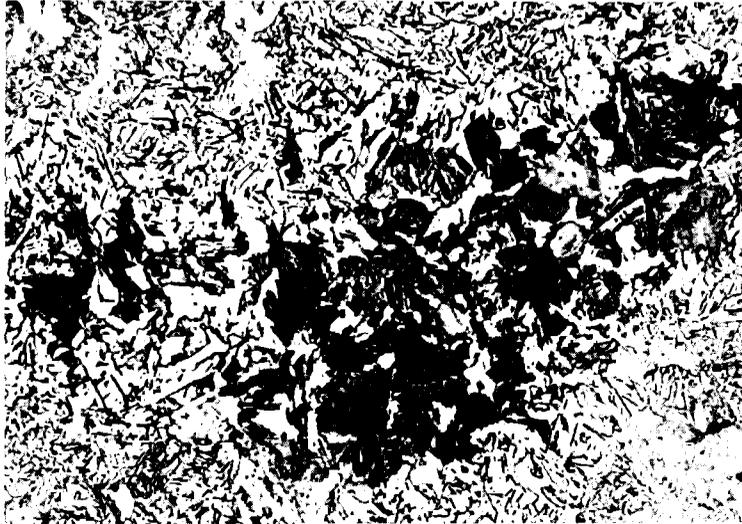


Abb. 48: Gefüge nicht vergüteter MCM-Legierungen



a) 1 % MCM, 0.45 % C_{ges} SST V = 500 x



b) 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} SST V = 500 x

läßt sich an Hand des Perlitanteils abschätzen. Bei den Legierungen mit 0.45 % C_{ges} beträgt er 50 - 60 % und bei 0.6 % C_{ges} etwa 70 - 80 %, das entspricht also ungefähr dem Gesamtkohlenstoffgehalt. Die Korngröße beträgt bei den Legierungen mit 0.45 % C_{ges} etwa 8 auf der ASTM-Skala, die Legierungen mit 0.6 % C_{ges} sind mit Korngröße 9 noch etwas feinkörniger. Ein Einfluß des Vorlegierungsgehalts auf die Korngröße des ferritisch-perlitischen Gefüges ist nicht festzustellen. Das ist nicht überraschend, denn die

Legierungselemente sind ja größtenteils im Bainit enthalten. Der Bainit enthält keine Korngrenzen.

Der Bainitgehalt der geschmiedeten Proben liegt etwas höher als bei den zweifach gesinterten, was auf eine schnellere Abkühlung nach dem Schmieden zurückzuführen ist. Bei 1 % MCM beträgt er rund 30 %, bei 2 % MCM 75 %, bei 1 % MVM 15 % und bei 2 % MVM 40 % Bainit. Das ferritisch-perlitische Gefüge ist extrem feinkörnig, es hat die Korngröße 10 - 11 (vgl. Abb. 47,48).

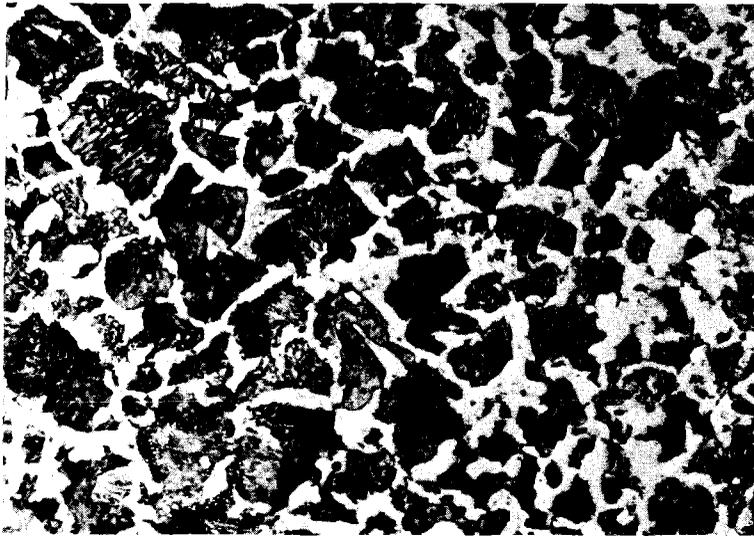


Abb. 49: Gefüge des Vergütungsstahls Ck 45
nicht vergütet V = 500 x

Das Gefüge des Ck 45 zeigt Abb. 49 zum Vergleich. Es enthält keinen Bainit, sondern ist rein ferritisch-perlitisch mit Korngröße 10.

Die MVM-Legierungen enthalten stärkere Inhomogenitäten als die MCM-Legierungen. Das beweisen die isolierten Bainit-Inseln im Gefüge und die Reste von ungelöstem (V,Mo)C sowie gelegentliche Einschlüsse von Manganoxid (Abb. 44b,50). Daß dennoch die Festigkeit der MVM-Legierungen im nicht vergüteten Zustand höher ist als die der MCM-Legierungen, läßt sich mit dem höheren Bainitgehalt der MCM-Legierungen erklären. Ein feinstreifiger Perlit hat nämlich eine

höhere Festigkeit als ein relativ grober Bainit, obwohl der Bainit mehr Legierungselemente enthält. Möglicherweise führt auch die schnelle Diffusion des Mangans in den MVM-Legierungen zu einer Erhöhung der Festigkeit, die gefügemäßig nicht sichtbar ist. Die (V,Mo)C- und MnO-Einschlüsse wirken sich dagegen festigkeitsmindernd aus, da sie dem Gefüge Legierungselemente entziehen.

5.5.2. Das Härtingsgefüge

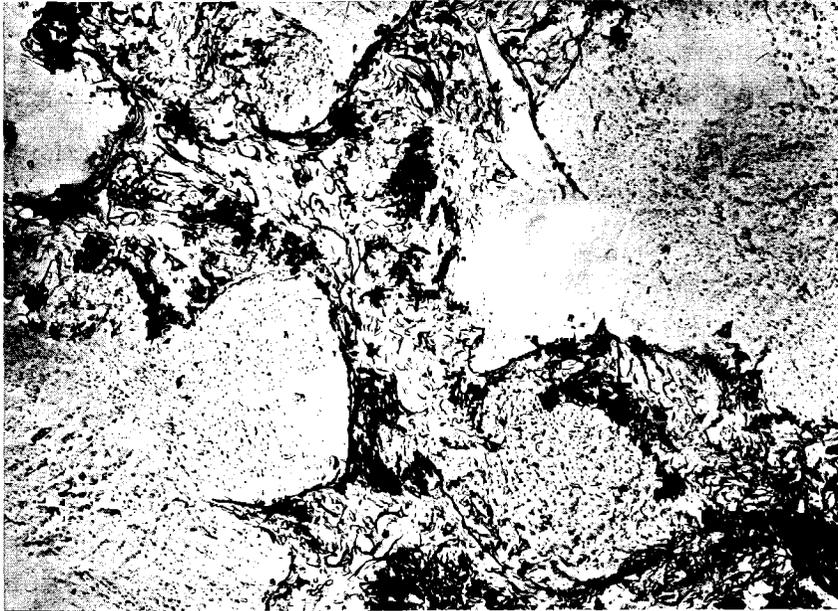
Bei der Ölhärtung der Proben wurde nur ein Teil des Gefüges martensitisch umgewandelt, der Rest des Gefüges besteht aus Bainit. Die beiden Gefügebestandteile lassen sich metallographisch sehr gut unterscheiden, denn der Bainit wird schnell dunkel gefärbt, während der Martensit wesentlich langsamer angeätzt wird.



Abb. 50: Gefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} SST
gehärtet V = 500 x

Daß es sich bei dem dunklen Gefügebestandteil tatsächlich um Bainit und nicht um feinstlamellaren Perlit handelt, läßt sich mit dem Elektronenmikroskop zeigen. Das Gefüge

Abb. 51: Gefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} SST gehärtet, Transmissions-Elektronenmikroskop



a) V = 6000 x



b) V = 22 500 x

unterscheidet sich nicht grundsätzlich von dem Bainit in den nicht vergüteten Legierungen, jedoch sind die Zementitteilchen wesentlich kleiner und feiner verteilt (Abb. 51). Die schwarzen Teilchen auf dem Probenabdruck sind Schmutz und gehören nicht zum Gefüge.

Auf Abb. 51 ist zu erkennen, daß auch der Martensit an vielen Stellen kleine Zementitteilchen enthält. Das sind

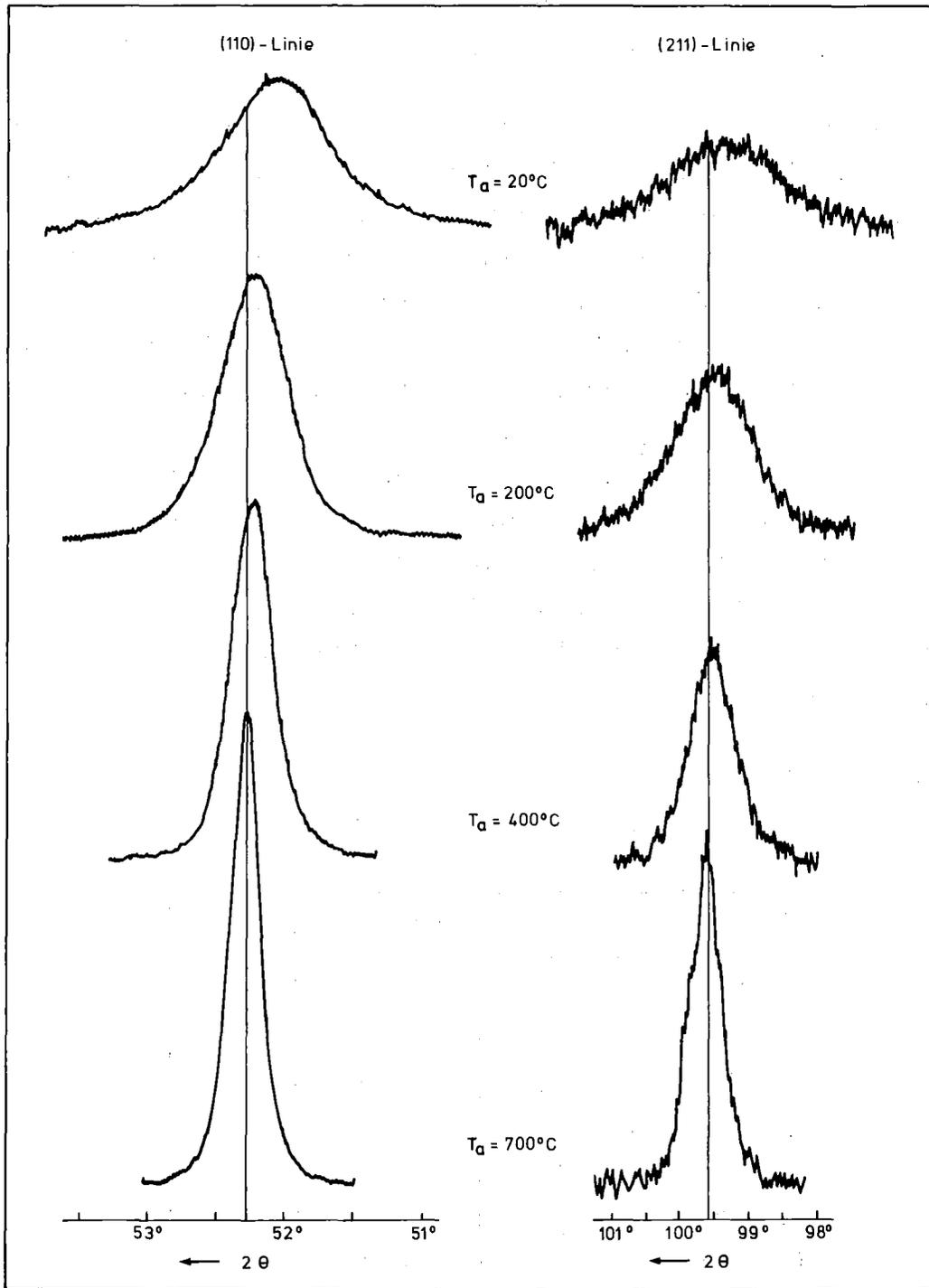


Abb. 52: (110)- und (211)-Linie des α -Eisens, gemessen an vergüteten Proben der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} mit Co- $K\alpha$ -Strahlung

Anlaßerscheinungen, die auf eine zu langsame Abkühlungsgeschwindigkeit zurückzuführen sind. Offenbar war die Abschreckung nicht schroff genug, um diese Ausscheidungen zu verhindern.

Röntgenographisch wurde die Kristallstruktur des Martensits an Proben mit 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} untersucht, um festzustellen, ob bei der Härtung kubischer oder tetragonaler Martensit gebildet wurde. Beim tetragonalen Martensit ist die (211)-Linie des α -Eisens in zwei Linien aufgespalten, während beim kubischen Martensit diese Aufspaltung fehlt. Abb. 52 zeigt keine Aufspaltung im gehärteten Zustand ($T_a = 20^\circ\text{C}$), die Probe enthält also kubischen Martensit. Durch den eingelagerten Kohlenstoff und die anderen Legierungselemente ist das Gitter verspannt, was sich in einer Verbreiterung und leichten Verschiebung des Maximums der Interferenzlinien äußert. Mit wachsender Anlaßtemperatur werden diese Verspannungen wieder rückgängig gemacht.

Tabelle 18: Geschätzte Anteile von Martensit und Bainit im Härtingsgefüge

Legierung	Martensit	Bainit
0.45 % C	-	100 %
0.6 % C	-	100 %
1 % MCM, 0.45 % C _{ges}	60 %	40 %
1 % MCM, 0.6 % C _{ges}	80 %	20 %
2 % MCM, 0.45 % C _{ges}	95 %	5 %
2 % MCM, 0.6 % C _{ges}	95 %	5 %
1 % MVM, 0.45 % C _{ges}	20 %	80 %
1 % MVM, 0.6 % C _{ges}	20 %	80 %
2 % MVM, 0.45 % C _{ges}	50 %	50 %
2 % MVM, 0.6 % C _{ges}	75 %	25 %
Ck 45	95 %	5 %

Abb. 53: Härtingsgefüge

a) 1 % MVM,
0.45 % C_{ges} SST

V = 200 x

Bainit

Martensit

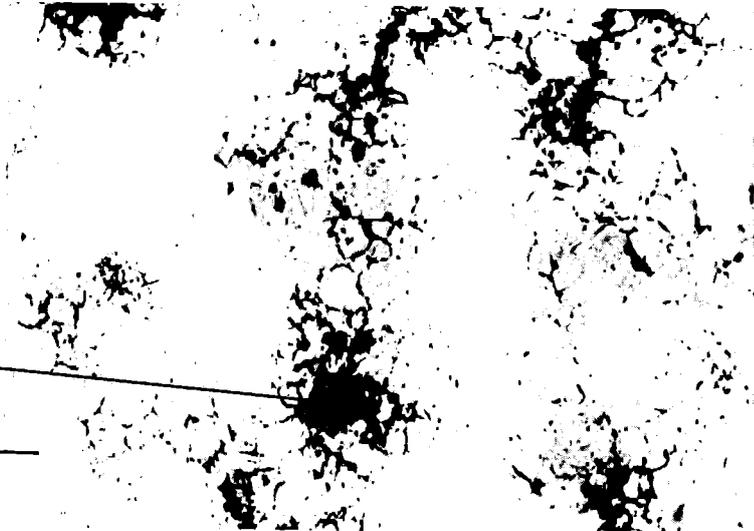


b) 1 % MCM,
0.6 % C_{ges} SST

V = 200 x

Bainit

Martensit

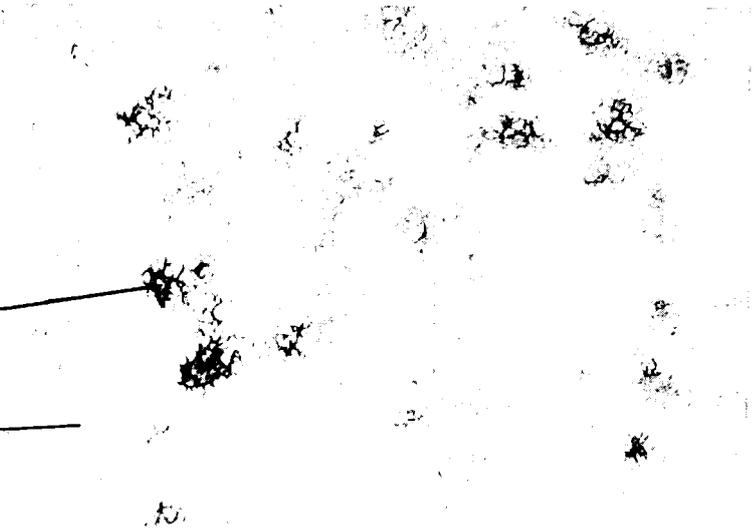


c) 2 % MCM,
0.45 % C_{ges} SST

V = 200 x

Bainit

Martensit



Da die Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} , die die beste Härtebarkeit aller untersuchten Legierungen besitzt, kubischen Martensit enthält, wurde auch bei den anderen Legierungen kubischer Martensit gebildet.

Der Martensitanteil des Härtingsgefüges ist bestimmend für die Festigkeit des Vergütungsgefüges. Tabelle 18 enthält die geschätzten Gefügeanteile des Härtingsgefüges. Bemerkenswert ist der hohe Martensitgehalt der Legierungen mit 1 % und 2 % MCM, der die hohen Festigkeiten erklärt. Der Martensitgehalt der MVM-Legierungen liegt wesentlich niedriger. Hier macht sich die schlechte Homogenität besonders deutlich bemerkbar. Das Härtingsgefüge einiger Legierungen zeigen Abb. 53 und 54.

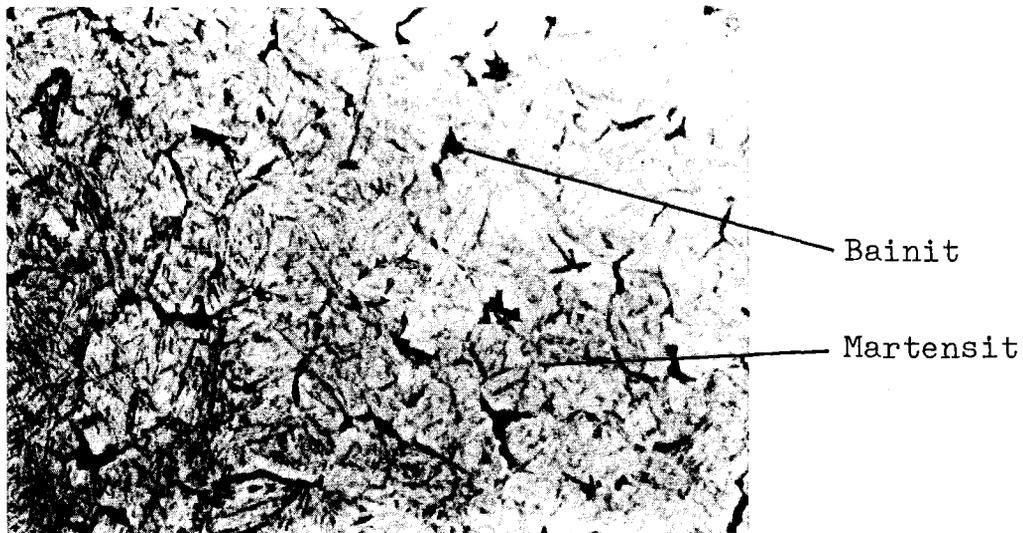


Abb. 54: Härtingsgefüge des Vergütungsstahls Ck 45

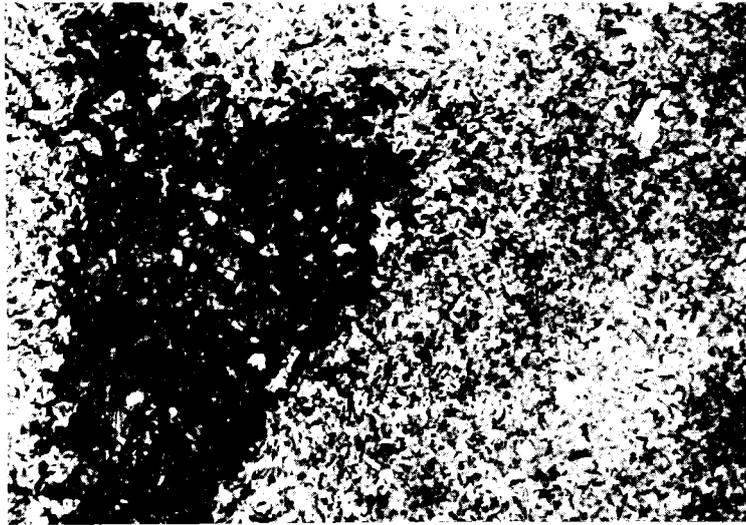
V = 500 x

5.5.3. Das Anlaßgefüge

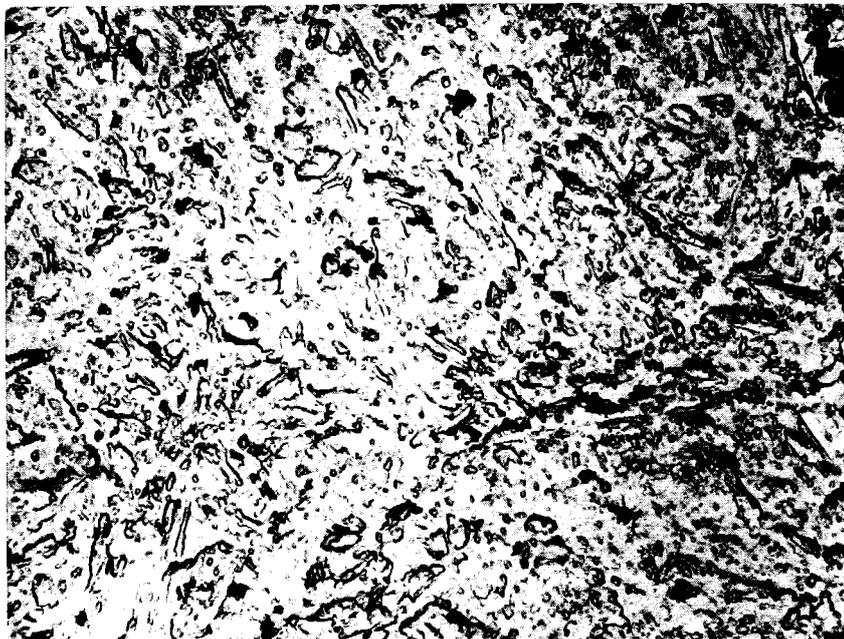
Die Vorgänge, die beim Anlassen eines gehärteten Stahls auftreten, wurden zu Beginn dieses Kapitels (Abschn. 5.) angesprochen. Jetzt sollen die dabei entstehenden Gefüge untersucht werden.

Abb. 50 zeigt das Härtingsgefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} , das kubischen Martensit und Bainit enthält.

Abb. 55: Anlaßgefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges}
SST, angelassen 200°C/2 h



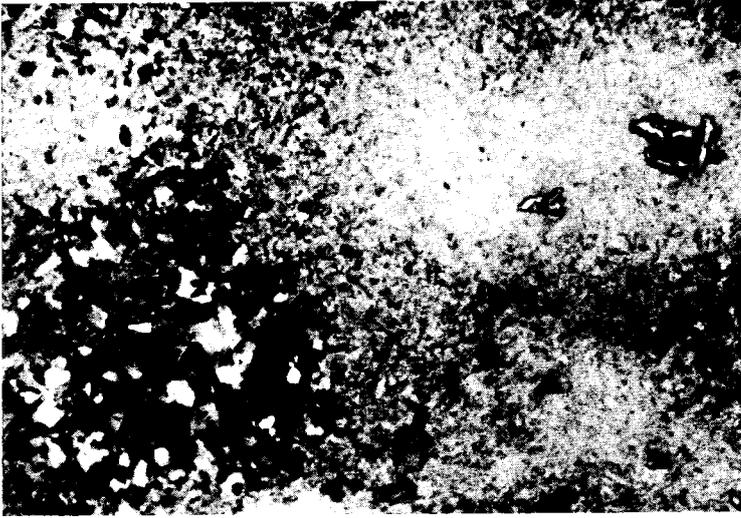
a) V = 500 x



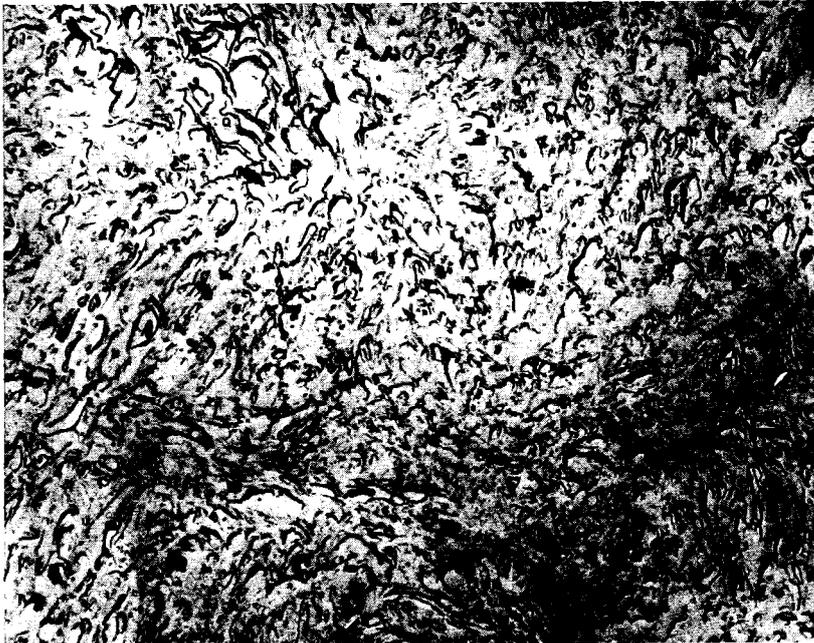
b) V = 12000 x

Dieses Gefüge war in Abb. 51 auch in elektronenmikroskopischer Vergrößerung gezeigt worden. Bei einer Anlaßtemperatur von 200°C ist der Martensit bereits weitgehend zerfallen. Es hat sich das Anlaßgefüge Sorbit gebildet, das in einer ferritischen Grundmasse kleine, feinverteilte Zementitteilchen enthält (Abb. 55). Dieses Gefüge hat

Abb. 56: Anlaßgefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges}
SST, angelassen 300°C/2 h



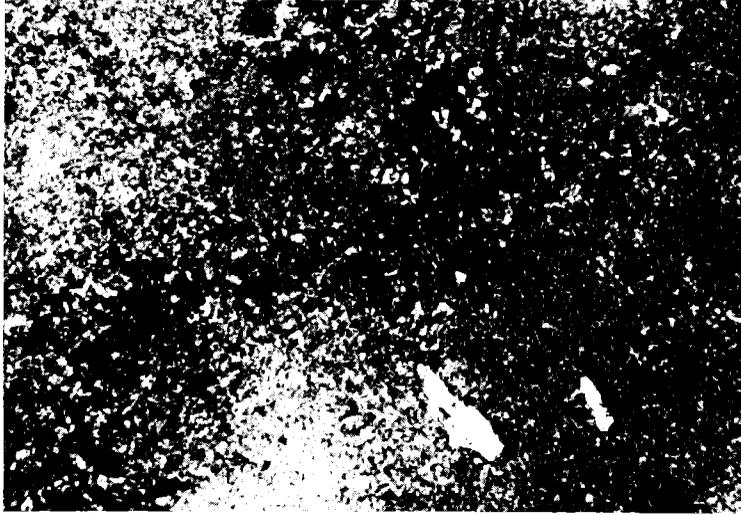
a) V = 500 x



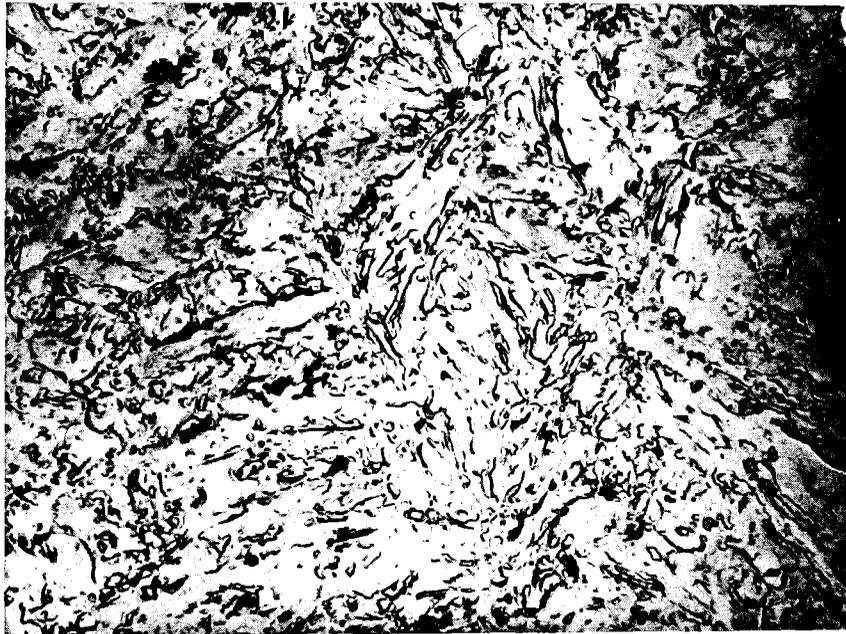
b) V = 12000 x

eine hohe Festigkeit und Zähigkeit. Mit steigender Anlaßtemperatur nimmt die Größe der Zementitteilchen allmählich zu (Abb. 56,57) Bei 500°C sind die Zementitteilchen so groß geworden, daß sie sich lichtmikroskopisch unterscheiden lassen (Abb. 58). Wo ursprünglich Bainit war, haben sich kleine Ferritkörner gebildet.

Abb. 57: Anlaßgefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} SST, angelassen 400°C/2 h



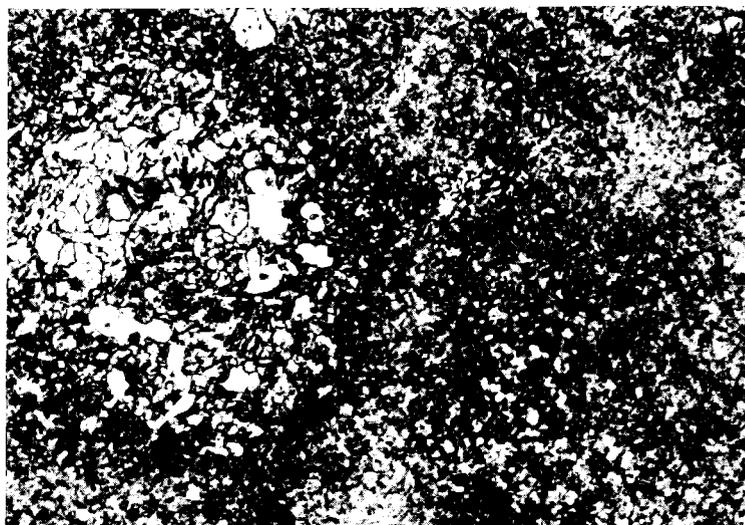
a) V = 500 x



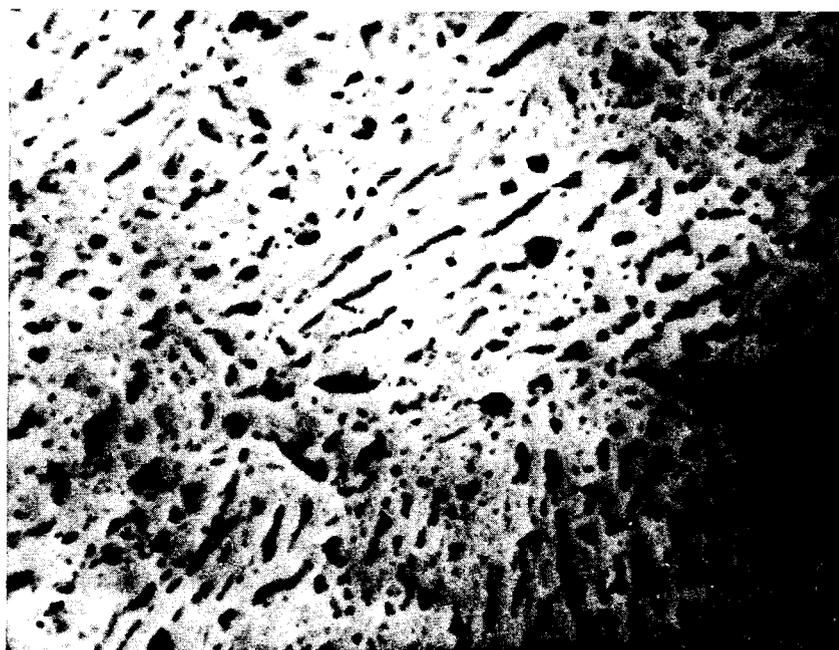
b) V = 12000 x

Bei der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges} SST verlaufen die Ausscheidungsvorgänge beim Anlassen etwas langsamer. Schon das Härtingsgefüge (Abb. 59a) zeigt einen nadeligen und zementitfreien Martensit. Bei 200°C ist der Martensitzerfall noch nicht sehr weit fortgeschritten, aber die nadelige Struktur ist nicht mehr zu erkennen. Bei

Abb. 58: Anlaßgefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges}
SST, angelassen 500°C/2 h



a) V = 500 x



b) V = 12000 x

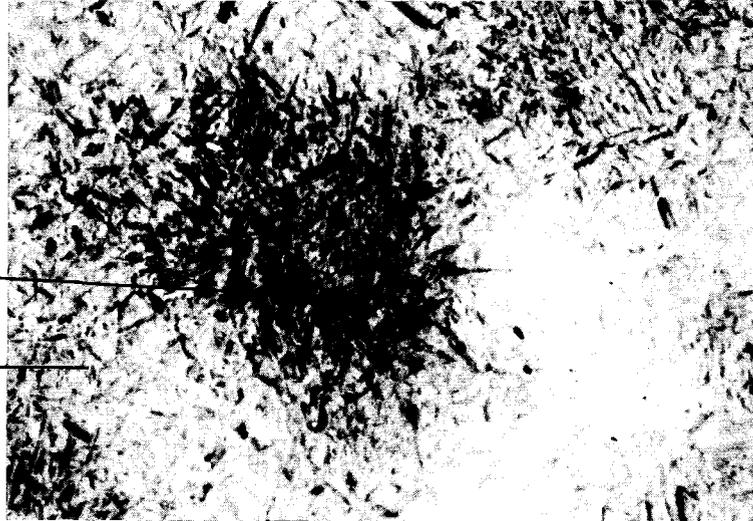
300°C hat sich Sorbit gebildet, der mit steigender Anlaßtemperatur allmählich gröber wird. Bei 600°C ist ein Anlaßgefüge mit mikroskopisch erkennbaren Zementitteilchen entstanden. Die ursprünglichen Gefügebestandteile Martensit und Bainit sind nicht mehr zu unterscheiden (Abb. 59a-e).

Abb 59: Anlaßgefüge der Legierung 2 % MCM, 0.6 % C_{ges}
SST

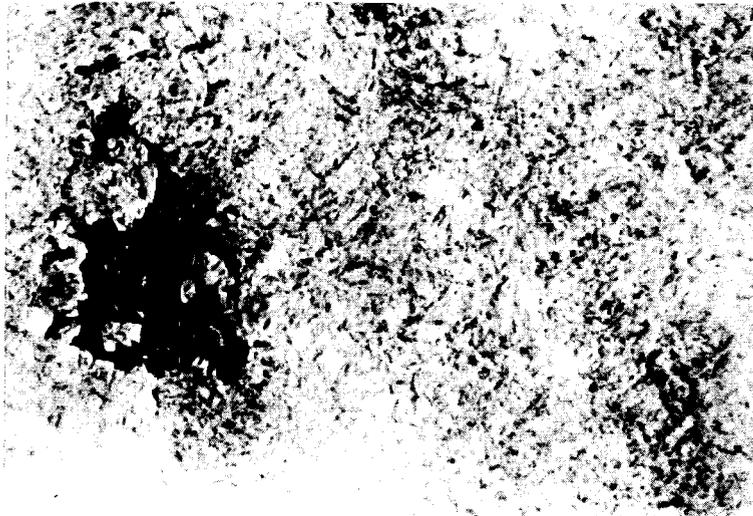
a) Härtingsgefüge
V = 500 x

Bainit

Martensit

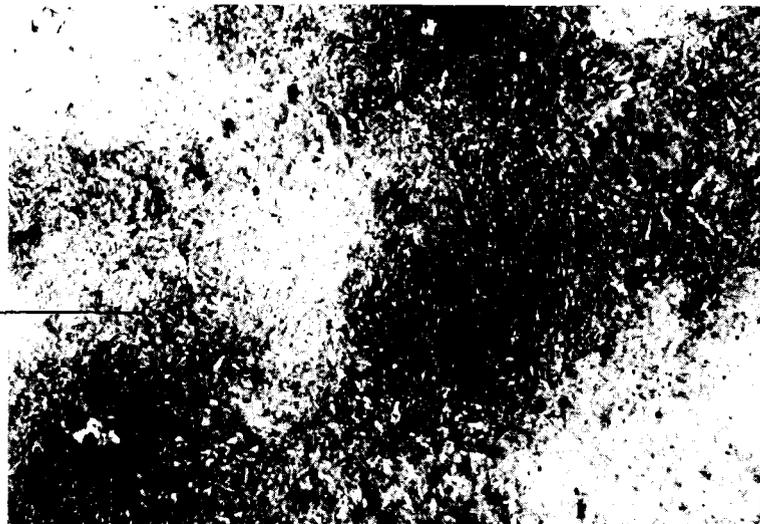


b) Angelassen
200°C/2 h
V = 500 x



c) Angelassen
300°C/2 h
V = 500 x

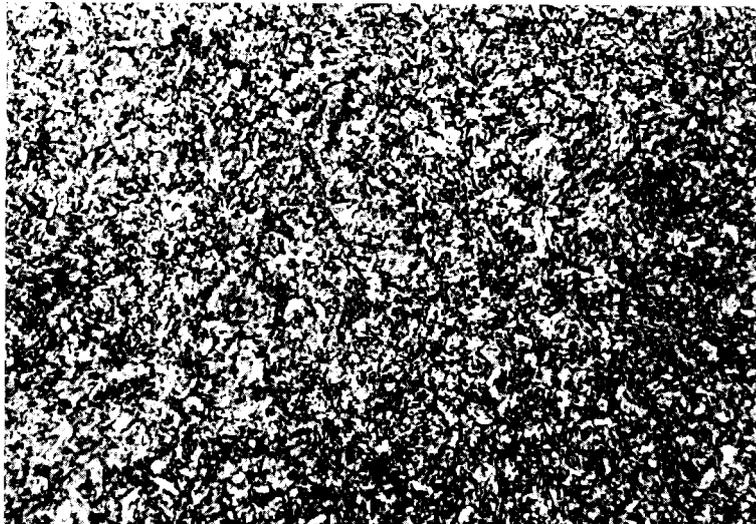
Sorbit



d) Angelassen
400°C/2 h
V = 500 x



e) Angelassen
600°C/2 h
V = 500 x



5.6. Versuche mit einem besonders feinkörnigen MVM-Pulver

Die schlechte Homogenität der MVM-Legierungen beruht zum großen Teil auf der geringen Löslichkeit des VC im Eisen. Die VC-Teilchen im Gefüge tragen nicht zur Festigkeitssteigerung bei und binden Vanadium und Kohlenstoff, zwei wichtige Legierungselemente. Deshalb wurde der Versuch unternommen, durch Verwendung eines besonders feinkörnigen MVM-Pulvers die Homogenisierung zu erleichtern und damit die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

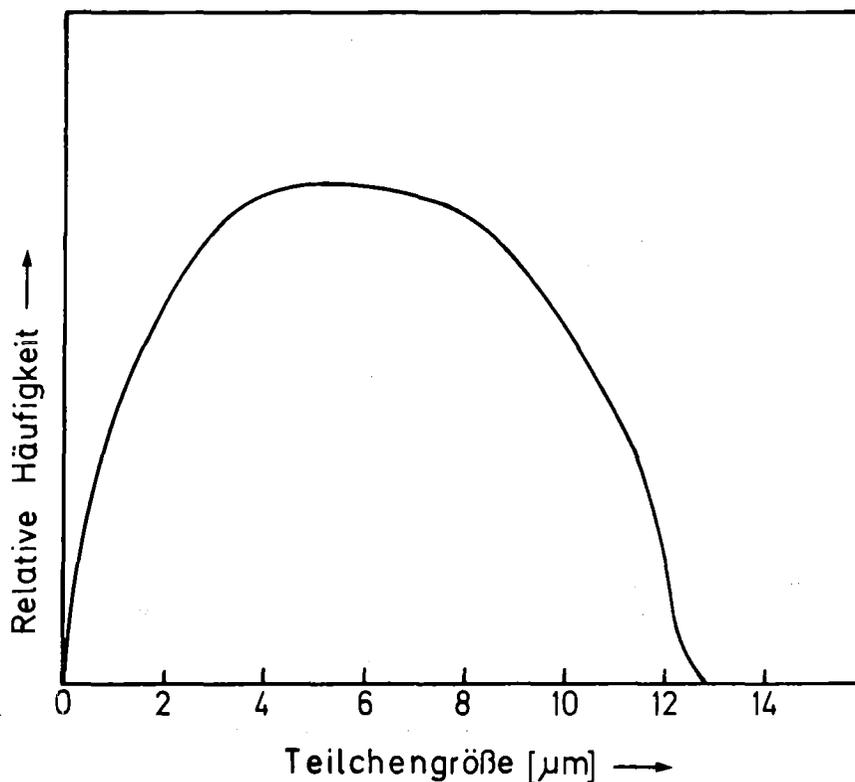


Abb. 60: Teilchengrößenverteilung des windgesichteten MVM-Pulvers

Das feinkörnige MVM-Pulver wurde mit Hilfe eines Wind-sichters gewonnen, in dem die Teilchen durch einen Luftstrom getrennt werden. In dem Sichtraum werden die Pulverteilchen in schnelle Rotation versetzt und dabei durch die Zentrifugalkraft nach außen getrieben. Gleichzeitig übt ein von außen zum Zentrum gerichteter Luftstrom Rei-

bungskräfte auf die Teilchen aus. Da die Reibungskraft proportional zum Teilchendurchmesser ist, die Zentrifugalkraft jedoch proportional zum Volumen und damit zur dritten Potenz des Durchmessers, werden unter stationären Bedingungen, d.h. konstanter Rotations- und Luftgeschwindigkeit, Teilchen mit kleinem Durchmesser zum Zentrum und solche mit großem Durchmesser nach außen getrieben. Auf diese Weise lassen sich die feinen Pulvertailchen bis zu einem bestimmten Grenzdurchmesser abtrennen.

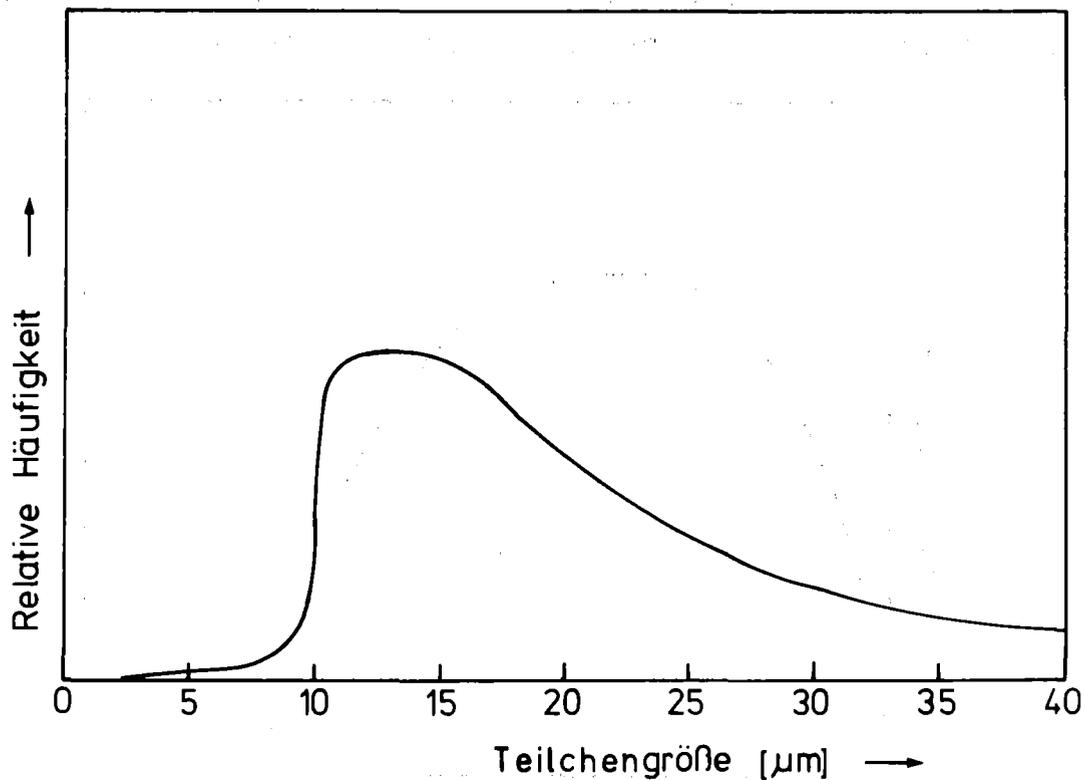


Abb. 61: Teilchengrößenverteilung der grobkörnigen Fraktion des MVM-Pulvers nach der Windsichtung

Die Teilchengrößenverteilungen der aus dem ursprünglichen MVM-Pulver durch Windsichtung erhaltenen beiden Fraktionen wurden mit der Sedimentationswaage gemessen und sind in Abb. 60 und 61 dargestellt. Man sieht, daß die Trennung sehr gut gelungen ist. Die feinkörnige Fraktion enthält nur Teilchengrößen $\leq 12 \mu\text{m}$, die Ausbeute betrug etwa 50 %. Die Sauerstoffanalyse ergab bei dem feinkörnigen Pulver einen O-Gehalt von 1.26 %, bei dem grobkörnigen 0.50 % gegenüber 0.86 % im Ausgangspulver.

5.6.1. Mechanische Eigenschaften

Unter Verwendung der feinkörnigen Fraktion des windgesichteten MVM-Pulvers wurden zweifach gesinterte MPA-Zugproben mit 1 % und 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} hergestellt und die mechanischen Eigenschaften ermittelt. Im Sinterzustand wird die Festigkeit der Legierung 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} deutlich erhöht, die der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} jedoch nicht mehr. Hier nimmt die Streckgrenze und Bruchdehnung sogar ab. Offenbar ist der Legierungsgehalt schon so hoch, daß eine Versprödung einsetzt (Tabelle 19).

Tabelle 19: Vergleich der mechanischen Eigenschaften, die mit handelsüblichem und windgesichtetem MVM-Pulver in Zweifachsintertechnik erzielt werden

Legierung	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRB	E [N/mm ²]
1 % MVM handelsüblich, 0.6 % C_{ges}	599	410	5.2	86	196 000
1 % MVM windgesichtet, 0.6 % C_{ges}	657	424	4.0	89	173 000
2 % MVM handelsüblich, 0.6 % C_{ges}	730	542	2.8	89	180 000
2 % MVM windgesichtet, 0.6 % C_{ges}	734	518	2.1	95	155 000

Der E-Modul der mit dem windgesichteten Pulver hergestellten und somit besser homogenisierten Proben ist wesentlich kleiner als bei den Proben, die mit dem handelsüblichen Pulver hergestellt wurden. Bei Zusatz von 2 % windgesichtetem MVM-Pulver liegt er deutlich unter dem Streubereich der übrigen Legierungen. Möglicherweise wird hier ein negativer Einfluß der Vorlegierung sichtbar, der mit dem erhöhten Sauerstoffgehalt zusammenhängen könnte. Ein Einfluß der Dichte ist jedenfalls auszuschließen, denn diese stimmt exakt mit der Dichte der MVM-Legierungen überein, die mit dem handelsüblichen Pulver hergestellt wurden (vgl. Tabelle 9).

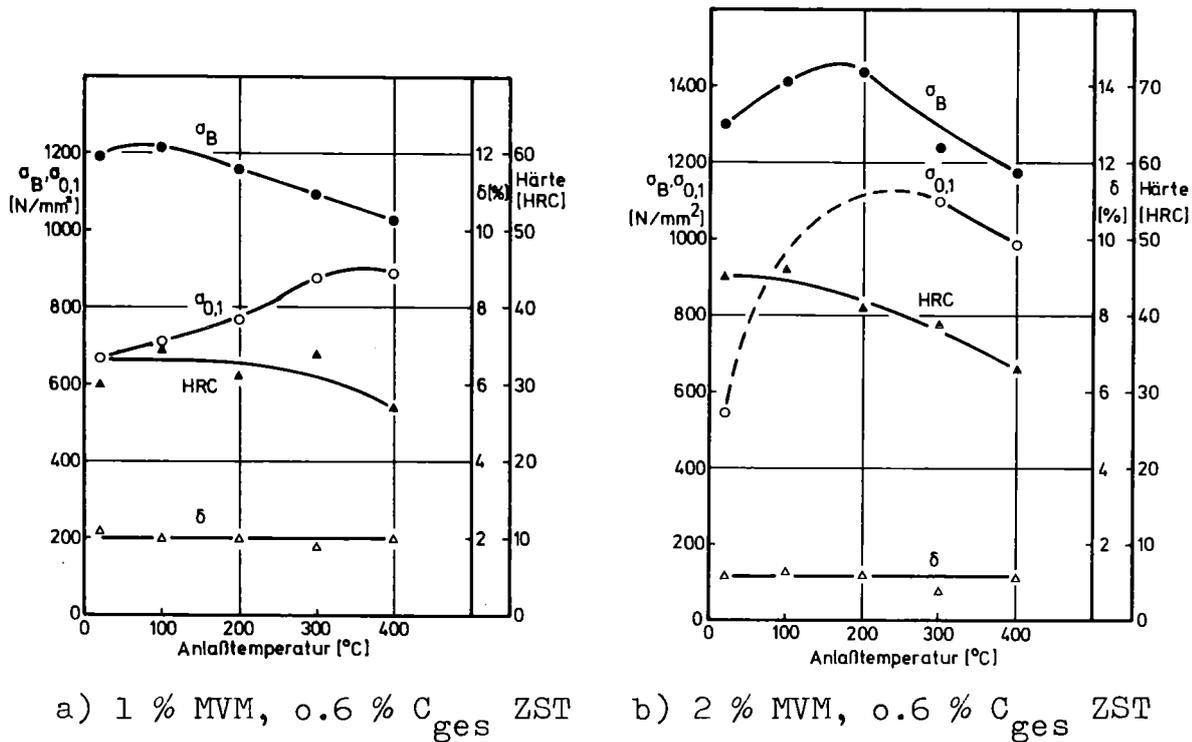
Die Vergütungs-schaubilder (Abb. 62) zeigen eine deutliche

Tabelle 2o: Mechanische Eigenschaften vergüteter MVM-Legierungen,
windgesichtetes MVM-Pulver

Anlaßtemperatur [°C]	1 % MVM, 0.6 % C _{ges} ZST				2 % MVM, 0.6 % C _{ges} ZST			
	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC	σ_B [N/mm ²]	$\sigma_{0.1}$ [N/mm ²]	δ [%]	HRC
100	1222	710	2.0	35	1412	-	1.3	46
200	1161	770	2.0	31	1438	-	1.2	41
300	1097	880	1.8	34	1243	~1100	0.8	39
400	1032	890	2.0	27	1174	988	1.1	33

Verbesserung der Vergütbarkeit gegenüber den Proben, die mit dem handelsüblichen MVM-Pulver hergestellt wurden. Hier wirkt sich die bessere Homogenität positiv aus. Die maximalen Zugfestigkeiten und Streckgrenzen liegen bei 1200 N/mm^2 bzw. 900 N/mm^2 mit 1 % MVM und bei 1450 N/mm^2 bzw. 1100 N/mm^2 mit 2 % MVM. Sie übertreffen teilweise sogar die mit MCM erreichten Werte. Tabelle 20 enthält die mechanischen Eigenschaften der vergüteten Legierungen.

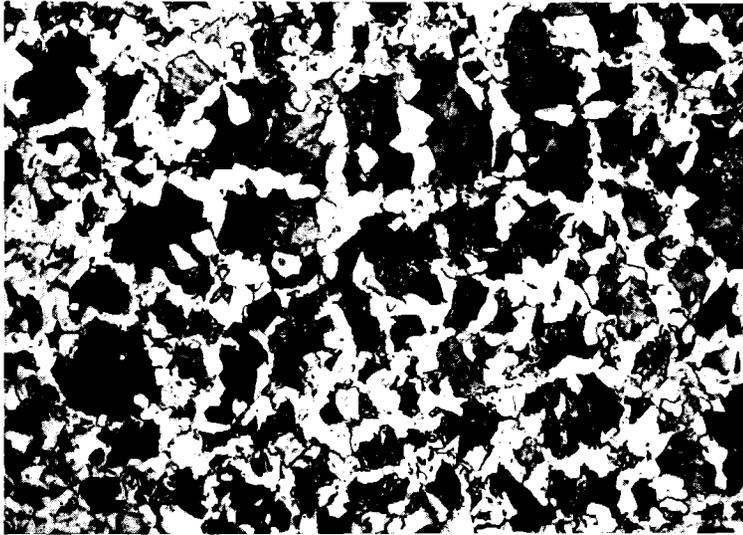
Abb. 62: Vergütungsschaubilder von MVM-Legierungen, windgesichtetes MVM-Pulver, ZST



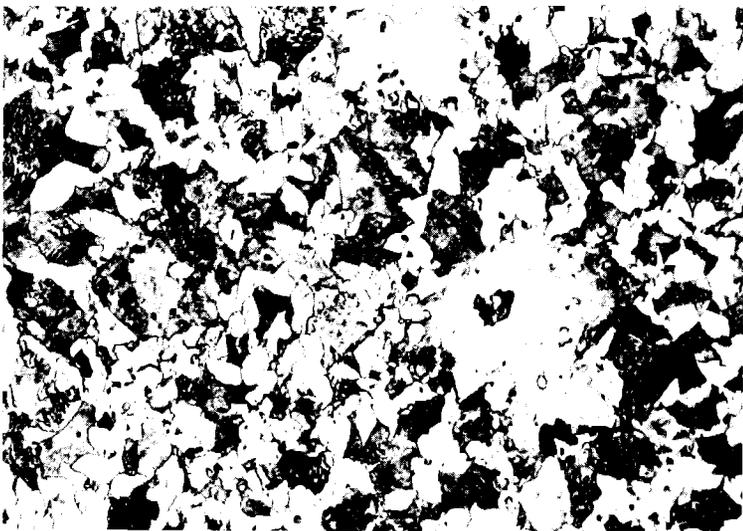
a) 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST b) 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST

Diese Versuche zeigen, daß die Vorlegierung MVM ein großes Vergütungspotential hat, das auf Grund der schlechten Homogenität der industriell hergestellten MVM-Legierungen jedoch nicht voll ausgeschöpft wird. Bei den nicht vergüteten Legierungen kann der Vorlegierungsgehalt gesenkt werden, wenn es gelingt, die Homogenität zu verbessern.

Abb. 63: Gefüge der Legierung 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST
nicht vergütet Ätzung: 1 % Nital



a) Windgesichtetes MVM-Pulver V = 200 x

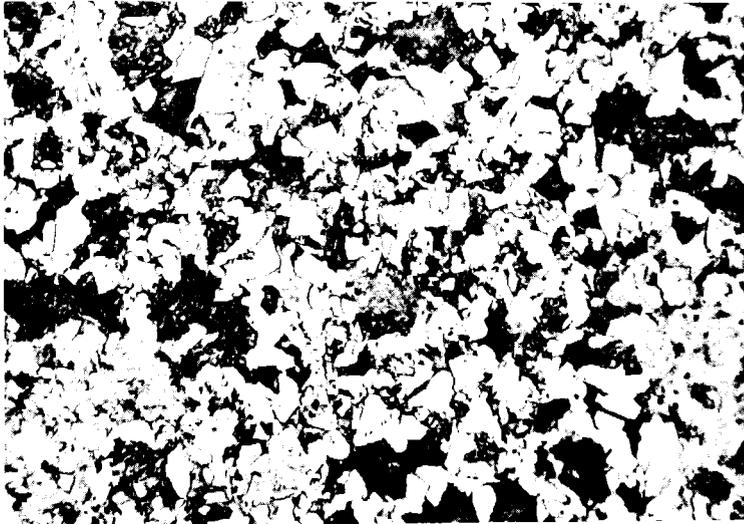


b) Handelsübliches MVM-Pulver V = 200 x

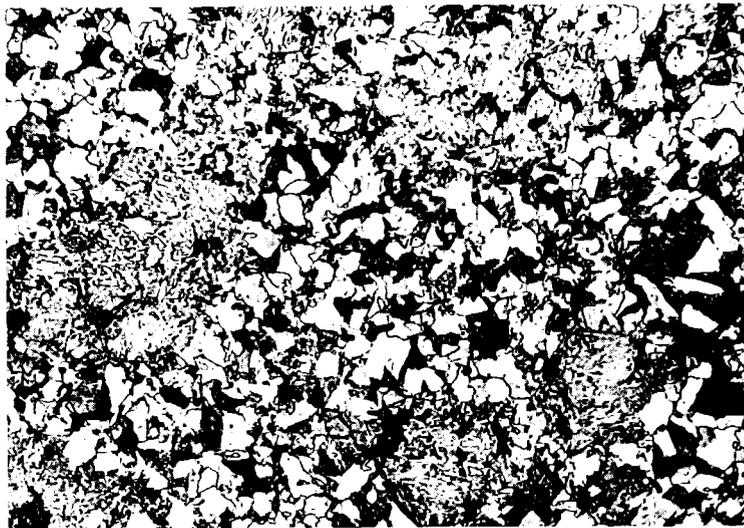
5.6.2. Gefügeuntersuchungen

Das Gefüge der nicht vergüteten Proben unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Gefüge der Proben, die mit dem handelsüblichen MVM-Pulver hergestellt wurden. Der Bainitgehalt und die Korngröße sind unverändert, aller-

Abb. 64: Gefüge der Legierung 2 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST
nicht vergütet Ätzung: 1 % Nital



a) Windgesichtetes MVM-Pulver V = 200 x

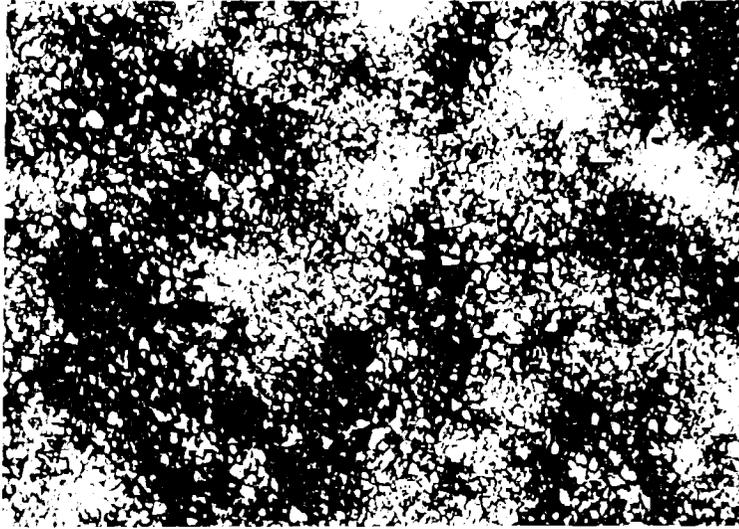


b) Handelsübliches MVM-Pulver V = 200 x

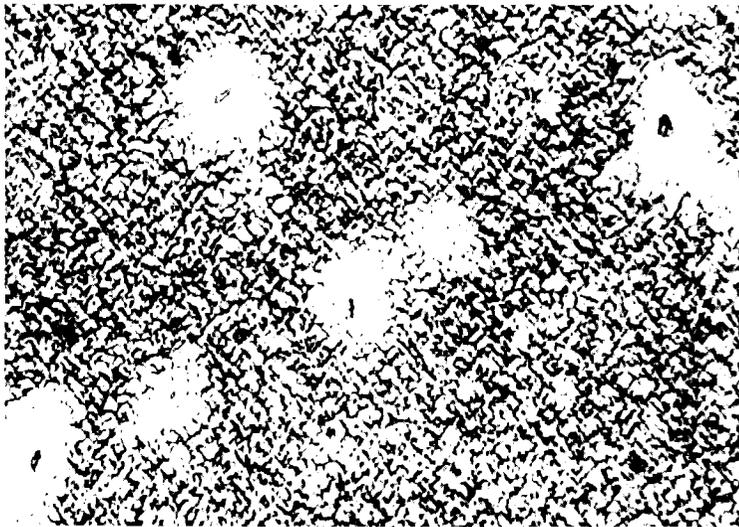
dings finden sich nur vereinzelt sehr kleine Rückstände von (V,Mo)C. Die bessere Auflösung des (V,Mo)C dürfte entscheidend für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sein.

Die Beobachtung, daß trotz der besseren Homogenität der Proben der Bainitgehalt nicht zugenommen hat, ist so zu verstehen, daß das Vanadium nach der Sinterung in Form von feinverteilten VC-Teilchen ausgeschieden wird. Es beein-

Abb. 65: Gefüge der Legierung 1 % MVM, 0.6 % C_{ges} ZST
gehärtet Ätzung: 1 % Nital



a) Windgesichtetes MVM-Pulver V = 200 x



b) Handelsübliches MVM-Pulver V = 200 x

flußt daher das Umwandlungsverhalten des Eisens nicht wesentlich [26].

Die gehärteten Proben zeigen eine deutliche Steigerung des Martensitanteils, was die bessere Homogenität bestätigt. Bei 1 % MVM beträgt er 40 % gegenüber 20 % bei Verwendung des handelsüblichen Pulvers, bei 2 % MVM sogar rund 95 % gegenüber 75 % bei dem handelsüblichen Pulver.

MCM-Pulver schon sehr gute Eigenschaften erzielt werden. Bei 2 % MCM-Zusatz werden bei der Ölhärtung auch schon 95 % des Gefüges martensitisch umgewandelt. Wenn man durch Verbesserung der Homogenität eine 100 %ige martensitische Umwandlung erreicht, bedeutet das nur eine geringe Zunahme des Martensits.

6. Diskussion

Die Anforderungen, die in der Einleitung an die Vorlegierungen gestellt wurden, erfüllt MCM in sehr hohem Maße. Da es zu 95 % aus Komplexkarbiden besteht und nur etwa 5 % Metallphase enthält, sind die Legierungselemente verhältnismäßig gut gegen Oxidation geschützt. Metallographisch konnten weder in der Vorlegierung noch in den gesinterten Proben Oxide nachgewiesen werden. Der niedrige Schmelzpunkt wirkt sich im Anfangsstadium der Sinterung günstig auf die Homogenisierung aus, eine vollkommene Homogenisierung wird jedoch erst nach sehr langen Sinterzeiten erreicht, da die Diffusion in der γ -Phase erfolgt. Lindskog und Skoglund [41] weisen darauf hin, daß Werkstoffe mit einer gewissen Inhomogenität höhere Festigkeiten erreichen können als vollkommen homogene Werkstoffe. Die Überlegenheit der Sinterlegierungen im nicht vergüteten Zustand gegenüber dem Ck 45 scheint dies zu bestätigen. Im übrigen beweisen die hohen Festigkeiten, die mit den MCM-Legierungen erreicht werden, daß die Inhomogenitäten keinen wesentlichen Einfluß haben.

Die Tatsache, daß MCM zu etwa 80 % aus einer einzigen Phase besteht, dem Komplexkarbid M_7C_3 , wirkt sich positiv auf die Eigenschaften der MCM-Legierungen aus, da sie die gemeinsame Diffusion der Legierungselemente begünstigt. Eine Verbesserung der Vorlegierung wäre allenfalls noch durch eine Steigerung des M_7C_3 -Anteils denkbar.

Da der Chromgehalt der MCM-Legierungen zu einem beträchtlichen Bainitgehalt des Gefüges im Sinterzustand führt, der die Festigkeit beeinträchtigt, scheinen diese Legierungen vor allem für eine Wärmebehandlung geeignet, denn dabei können die Eigenschaften des Chroms optimal ausgenutzt werden. Das beweisen die gute Härbarkeit und die extrem hohen Festigkeiten der vergüteten MCM-Legierungen. Da die Legierungen mit 1 % MCM nicht wesentlich geringere Festigkeiten haben als die mit 2 % MCM, wird man in

vielen Fällen den geringeren Legierungsgehalt wählen. Es sollen hier jedoch keine Angaben bezüglich einer optimalen Legierung oder Wärmebehandlung gemacht werden, diese Auswahl bleibt dem Anwender überlassen. Die Vergütungsschaubilder und die Tabellen mit den mechanischen Eigenschaften geben dafür eine Grundlage.

Da die Vorlegierung MVM fünf verschiedene Phasen enthält, zwei karbidische, zwei metallische und eine oxidische, entspricht sie den Anforderungen an eine Vorlegierung nicht in optimaler Weise. Insbesondere der dritte Punkt, der die schnelle Auflösung bei der Sintertemperatur betrifft, wird von dem Karbid $(V,Mo)C$ nicht erfüllt. Außerdem wird die Oxidation des Mangans nicht ausreichend verhindert.

Daß trotz teilweiser Oxidation das Mangan, oder wenigstens der größte Teil, schnell in Lösung geht, liegt an der Bildung einer flüssigen Phase. Deshalb wirkt sich das Oxid nicht negativ auf die Homogenisierung des Mangans aus. Auch die hohen Festigkeiten der MVM-Legierungen im Sinterzustand sind zum Teil auf den Mangangehalt zurückzuführen. Der negative Einfluß sowohl des Manganoxids als auch des ungelösten Vanadiumkarbids beruht darin, daß sie dem Gefüge Legierungselemente entziehen, die somit nicht für die Festigkeitssteigerung zur Verfügung stehen. Die schlechte Homogenität der MVM-Legierungen wirkt sich nachteilig auf die Vergütbarkeit aus.

Wie die Versuche mit dem windgesichteten MVM-Pulver gezeigt haben, ist das Vergütungspotential dieser Vorlegierung beträchtlich. Bemühungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften müssen darauf abzielen, die Homogenität der MVM-Legierungen zu verbessern. Das kann mit Hilfe einer feineren Mahlung geschehen, aber auch durch eine Veränderung der Vorlegierung selbst. Möglicherweise läßt sich das Vanadium über die intermetallische Phase FeV leichter in Lösung bringen.

Auch durch eine Erhöhung der Sintertemperatur kann die Homogenität verbessert werden. Man darf sich davon aber

nicht allzuviel versprechen, denn die Löslichkeitsgrenze für V wird dadurch nicht wesentlich angehoben.

Mit der Härtung in einem vorgewärmten Ölbad sollten produktionsähnliche Bedingungen simuliert werden, denn bei einer serienmäßigen Härtung wird das Öl durch die Teile ebenfalls erwärmt. Dabei wurden die legierungsarmen Gefügebestandteile nicht martensitisch umgewandelt und die legierungsreicheren Bestandteile bildeten lediglich kubischen und keinen tetragonalen Martensit. Der Martensit zeigte teilweise schon im gehärteten Zustand deutliche Anlaßerscheinungen.

Eine Verbesserung der Härtung läßt sich durch Abschrecken im Wasserbad erreichen, wobei allerdings die Gefahr besteht, daß durch die starken auftretenden Eigenspannungen Risse in den Teilen gebildet werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Teile direkt von der Sintertemperatur in einem Ölbad abzuschrecken, wodurch die Austenitisierungsglühung eingespart werden könnte. Außerdem würde die Ausscheidung von Sonderkarbiden während der Ofenabkühlung verhindert, die bei der Austenitisierung nicht wieder vollständig in Lösung gehen. Die Teile könnten dann allerdings bei der Sinterung nicht in Gettermaterial verpackt werden, so daß wieder andere unabsehbare Probleme entstehen.

7. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen.

1. Die Vorlegierung MCM besteht zu etwa 80 % aus dem Komplexkarbid $(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo})_7\text{C}_3$ und enthält außerdem die Karbide $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Mn})_6\text{C}$ und $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Mn})_3\text{C}$ sowie einen kleinen Rest einer metallischen Phase.
2. Die Diffusion der Elemente Mn, Cr und Mo im Eisen verläuft gemeinsam. Durch den niedrigen Schmelzpunkt der Vorlegierung wird der Sintervorgang gefördert.
3. Unter industriellen Fertigungsbedingungen können mit MCM maßstabile Formteile mit ausreichender Homogenität hergestellt werden.
4. Im Sinterzustand ist die Festigkeit der MCM-Legierungen auf Grund des hohen Bainitgehalts relativ gering.
5. Durch geeignete Wärmebehandlung werden mit den MCM-Legierungen Festigkeiten bis zu 1400 N/mm^2 bei Anwendung der Zweifachsintertechnik und bis zu 2000 N/mm^2 bei Anwendung der Sinterschmiedetechnik erreicht. Die Vergütungsschaubilder geben dem Anwender die Möglichkeit, die für seine Zwecke geeignete Wärmebehandlung auszuwählen.
6. Die Vorlegierung MVM enthält die Karbide $(\text{V}, \text{Mo})\text{C}$ und $(\text{V}, \text{Mo})_2\text{C}$ zu je etwa 25 %, je 20-25 % α -Mn- und γ -Fe-Mischkristalle und je nach Sauerstoffgehalt bis zu 10 % Manganoxid.

7. Die Diffusion der Elemente Mn, V und Mo im Eisen verläuft getrennt. Mangan diffundiert sehr schnell, Vanadium sehr langsam und Molybdän nimmt eine Mittelstellung ein.
8. Unter industriellen Fertigungsbedingungen hergestellte MVM-Legierungen sind maßstabil, aber sie sind sehr schlecht homogenisiert.
9. Trotz der schlechten Homogenität erreichen die MVM-Legierungen im Sinterzustand beträchtliche Festigkeiten, die diejenigen der MCM-Legierungen übertreffen.
10. Die durch Wärmebehandlung erreichbaren Festigkeiten betragen 1250 N/mm^2 bei Anwendung der Zweifachsinter-technik und 1800 N/mm^2 bei Anwendung der Sinterschmiedetechnik.
11. Bei Verwendung eines besonders feinkörnigen MVM-Pulvers wird die Homogenität verbessert und dadurch die Vergütbarkeit erheblich gesteigert.

8. Literatur

- [1] Zapf, G., Völker, U., Reinstädler, R.: Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr.1403. Opladen: Westdeutscher Verlag 1965
- [2] Zapf, G., Niessen, J.: Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr.2106. Opladen: Westdeutscher Verlag 1970
- [3] Zapf, G., Niessen, J.: Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr.2270. Opladen: Westdeutscher Verlag 1973
- [4] Lindskog, P.: The Effect of Phosphorus Additions on the Tensile, Fatigue, and Impact Strength of Sintered Steels Based on Sponge Iron Powder and High-purity Atomized Iron Powder. Powder Metallurgy, 16 (1973), No.32 S.374-86
- [5] Lindskog, P.: Höganäs PM Iron Powder Information No.PM 74-2 (1974)
- [6] Hoffmann, G.: Sintern von Eisen-Mischkristallen der Systeme Fe-Al, Fe-Si, Fe-V. Dissertation Universität Karlsruhe 1971
- [7] Siemel, D.: Sintereisenlegierungen durch "in-situ"-Zersetzung von CrSi_2 , Si_3N_4 und Cr_3N in Eisenpulver. Dissertation Universität Karlsruhe 1973 und KFK 2174 (Mai 1975)
- [8] Siemel, D., Thümmeler, F., Zapf, G.: Sintered Iron-base Alloys with High Strength Using Selected Nitrides and Silicides. Powder Metallurgy, 17 (1974) No.33 S. 202-06
- [9] Gemenetzis, V.: Untersuchungen an Sintereisenlegierungen mit Siliziden als Mischungskomponenten. Dissertation Universität Karlsruhe 1979
- [10] Ahmed, M.: Untersuchungen an Eisen-Chrom-Kupfer-Sinterlegierungen. Dissertation Universität Karlsruhe 1968
- [11] Ahmed, M., Thümmeler, F., Zapf, G.: Pulvermetallurgie binärer Eisen-Chrom und ternärer Eisen-Chrom-Kupfer-Legierungen. Arch. Eisenhüttenwesen, 41 (1970) Nr.7 S.621-28
- [12] Ahmed, M., Thümmeler, F., Zapf, G.: Metallkundliche Untersuchungen an pulvermetallurgisch hergestellten Eisen-Chrom-Kupfer-Legierungen. Arch. Eisenhüttenwesen, 41 (1970) Nr.8 S.797-803

- [13] Gernand, F.: Untersuchungen an Sinterlegierungen aus dem binären System Eisen-Mangan und dem ternären System Eisen-Mangan-Kupfer. Dissertation Techn. Universität Berlin 1971
- [14] Albano-Müller, L.: Karbide der Übergangsmetalle als Legierungselemente in Sinterstahl. Dissertation Universität Karlsruhe 1973
- [15] Albano-Müller, L., Thümmler, F., Zapf, G.: High-strength Sintered Iron-base Alloys by Using Transition Metal Carbides. Powder Metallurgy, 16 (1973) No.32 S.236-56
- [16] Retelsdorf, H.-J., Fichte, R.M., Hoffmann, G., Dalal, K.: Basislegierungspulver für die Herstellung von legierten Sinterstählen. Metall, 29 (1975) Nr.10 S.1002-06
- [17] Zapf, G., Dalal, K.: Introduction of High Oxygen Affinity Elements Manganese, Chromium, and Vanadium in the Powder Metallurgy of P/M Parts. In: Hausner, H.H., Taubenblatt, P.W. (Hrsg.): Modern Developments in Powder Metallurgy. Princeton: MPIF, Vol.10 (1977) S.129-52
- [18] Zapf, G., Hoffmann, G., Dalal, K.: Effect of Additional Alloying Elements on the Properties of Sintered Manganese Steels. Powder Metallurgy, 18 (1975) No.35 S.214-36
- [19] Neff, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstrukturanalyse. München: Verlag R. Oldenbourg 1962
- [20] Cullity, B.D.: Elements of X-ray Diffraction. Reading, Mass.-London: Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1959
- [21] Glocker, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1958
- [22] Beckert, M., Klemm, H.: Handbuch der metallographischen Ätzverfahren. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1976
- [23] Schumann, H.: Metallographie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1975
- [24] Petzow, G.: Metallographisches Ätzen. Berlin-Stuttgart: Verlag Gebrüder Borntraeger 1976
- [25] Rudy, E., Rudy, Elis., Benesovski, F.: Untersuchungen im System Vanadin-Molybdän-Kohlenstoff. Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 10 (1962) S.42-64

- [26] Houdremont, E.: Handbuch der Sonderstahlkunde. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1956
- [27] Pearson, W.B.: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford-London-New York-Paris-Braunschweig: Pergamon Press 1964
- [28] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik. Gruppe III, Band 6. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag 1971
- [29] Askill, J.: Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides. New York-Washington-London:IFI/Plenum 1970
- [30] Seith, W.: Diffusion in Metallen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1955
- [31] Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York: Academic Press Inc. 1965
- [32] Eckstein, H.-J.: Wärmebehandlung von Stahl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1970
- [33] Adda, Y., Philibert, J.: La Diffusion dans les Solides. Paris: Presses Universitaires de France 1966
- [34] Zapf, G., Hoffmann, G., Dalal, K.: Eigenschaften betrieblich hergestellter manganlegierter Sinterstähle. Arch. Eisenhüttenwesen, 46 (1975) Nr.4 S.287-94
- [35] Zapf, G., Hoffmann, G., Dalal, K.: Mit einer Vorlegierung hergestellte hochfeste und vergütbare manganlegierte Sinterstähle. Arch. Eisenhüttenwesen, 46 (1975) Nr.5 S.347-52
- [36] Riedl, R.: Ein Vorschlag zur einheitlichen Bestimmung der Austenitkorngröße. Praktische Metallographie, 15 (1978) S.536-41
- [37] Zapf, G., Hoffmann, G., Dalal, K.: Entwicklung mit Hilfe des Warmpreßverfahrens hergestellter Sinterstähle mit optimaler Warmstreckgrenze, Dauerfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit. Zeitschr.f.Werkstofftechnik, 6 (1975) Nr.11 S.384-90 und Nr.12 S.424-32
- [38] Hoffmann, G., Dalal, K.: Optimierung warmgepreßter Sinterstähle - Mechanische Eigenschaften, Bruchverhalten und Wirtschaftlichkeit. Zeitschr.f.Werkstofftechnik, 7 (1976) Nr.11 S.393-408

- [39] Hoffmann, G., Dalal, K.: Correlation Between Individual Mechanical Properties and Fracture Analysis of Hot Formed P/M Steels. In: Hausner, H.H., Taubenblatt, P.W. (Hrsg.): Modern Developments in Powder Metallurgy. Princeton: MPIF, Vol.10 (1977) S.171-98
- [40] Stahl-Eisen Prüfblatt 1650-61
- [41] Lindskog, P., Skoglund, G.: Alloying Practice in the Production of Sintered Steels. Powder Metallurgy, Third European Powder Metallurgy Symposium 1971, Conf. Supplement Part I, S.375-96
- [42] Elliott, J.F., Gleiser, M.: Thermochemistry for Steel-making. Reading, Mass.-London: Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1960