



KfK 2801
Dezember 1979

Untersuchungen an Sintereisenlegierungen mit Siliziden als Mischungskomponenten

V. Gemenetis
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2801

UNTERSUCHUNGEN AN SINTEREISENLEGIERUNGEN MIT SILIZIDEN ^{x)}
ALS MISCHUNGSKOMPONENTEN

Vasilios Gemenetzis

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

Kurzzusammenfassung

GEMENETZIS, VASILIOS

UNTERSUCHUNGEN AN SINTEREISENLEGIERUNGEN MIT SILIZIDEN
ALS MISCHUNGSKOMPONENTEN.

Unter Labor- und praxisnahen Bedingungen wurden das Sinterverhalten und die mechanischen Eigenschaften von Elektrolyt- und wasserverdünnten Eisenpulvern mit den disiliziden MoSi_2 , MnSi_2 , NiSi_2 als Mischungskomponenten untersucht. Der Si-Gehalt wurde von 1,5 Gew.% bis 6 Gew.% variiert, was einen Übergang vom γ -Fe zum α -Fe bei der Sinterung zur Folge hat. Wegen des größeren Selbstdiffusionskoeffizienten im α -Fe erfolgt die Sinterung der Mischungen mit einer größeren Geschwindigkeit als im γ -Fe. Außerdem werden auf Grund des ebenfalls größeren chemischen Diffusionskoeffizienten der Legierungspartner im α -Fe viel kleinere Zeiten zur Homogenisierung benötigt. Dieses Zeitersparnis ist vor allem für die Elemente Mn und Ni ausgeprägt, die unter anderen Bedingungen das γ -Fe stabilisieren und eine viel längere Zeit zur Homogenisierung benötigen. Die unterschiedlichen partiellen Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Elemente einerseits und des Fe andererseits führen zur Bildung einer Diffusionsporosität, die unter bestimmten Bedingungen die Zerstörung von Kontakten zwischen den Pulverpartikeln mit zusätzlicher Volumenvergrößerung zur Folge haben. Diese Homogenisierungsschwellung wird von der Partikelform und -verteilung der Fe-Matrix und Mischungskomponenten sowie von der Atmosphäre beeinflusst, was zur Herstellung von maßhaltigen Sinterkörpern benutzt werden kann. Bei gegebener Matrixteilchengröße kann die Partikelgröße der Mischungskomponenten im Hinblick auf eine minimale Homogenisierungszeit optimiert werden. Eine weitere Verkürzung der Homogenisierungszeit ist darüber hinaus durch Verkleinerung der Matrixteilchen möglich, denen eine kleinere optimale Größe der Mischungskomponenten entspricht.

Abstract

GEMENETZIS, VASILIOS

INVESTIGATIONS ON SINTERED STEELS WITH SILICIDE ADDITIONS

The sintered and mechanical properties of electrolytic and water-atomized iron powder with the addition of the silicides MoSi_2 , MnSi_2 , NiSi_2 were studied under laboratory and industrial conditions. The Si-content was varied from 1.5 wt. % to 6 wt. % to obtain the transition from γ -Fe to α -Fe during sintering. The larger self diffusion coefficient in α -Fe accelerates the sintering process. Because of the larger diffusion coefficient of the alloying elements in α -Fe the time required for homogenization was largely reduced. This saving in time is very pronounced for the elements Mn and Ni, which under other conditions stabilize the γ -Fe and thereby require a much longer homogenisation time. The different partial diffusion coefficients of the diffusing elements and of the iron cause the formation of diffusion porosity which under certain conditions destroy the contacts between powder particles often associated with an increase in volume of the specimen. This expansion is influenced by the particle shape and size distribution, the iron matrix, the additions and the atmosphere. These parameters may thus be varied to obtain dimensionally stable sintered parts. For a particular size of the matrix particles, the particle size of the silicide additive may be optimised for a minimum time for homogenisation. This time may be further reduced by using smaller iron particles, which would result in a smaller optimum size of the alloying additives.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	5
2. Literaturübersicht	6
3. Material und Methodik	7
3.1. Materialcharakterisierung	7
3.1.1. Ausgangspulver	7
3.1.2. Schutzgase	7
3.1.3. Verwendete Mischungen	9
3.1.4. Fließverhalten	9
3.1.5. Preßverhalten	12
3.1.6. Theoretische Dichte der Mischungen	12
3.2. Methodik	16
3.2.1. Preßkörper und Sinterung	16
3.2.2. Auswertung	17
3.2.2.1. Sinterverhalten	17
3.2.2.2. Dichte und mechanische Eigenschaften	18
4. Sinterverhalten	18
4.1. Laboruntersuchungen	18
4.1.1. Einfluß der Sintertemperatur	18
4.1.2. " der Si-Konzentration	21
4.1.3. " des Fe-Pulvers	26
4.1.4. " der Atmosphäre	26
4.1.5. " der Sinterzeit	28
4.1.6. Zusammenfassung der Laborversuche	31
4.2. Praxisnahe Versuche	31
4.2.1. Einfluß der Sintertemperatur	31
4.2.2. " der Si-Konzentration	31
4.2.3. " der Sinterzeit	33
4.2.4. " des Preßdruckes	33
4.2.5. Zusammenfassung der praxisnahen Versuche	35
4.3. Vergleich der Schwindungswerte mit Literatur-Daten	35

	Seite
5. Reaktionen und Volumeneffekte beim Sintern	38
5.1. Beginn der Auflösung	38
5.2. Homogenisierungsschwellung	38
5.2.1. Allgemeines	38
5.2.2. Homogenisierungsschwellung und ihre Anisotropie	41
5.2.3. Einfluß der Atmosphäre und des O ₂ -Gehaltes des Fe-Pulvers	44
6. Metallographische Untersuchungen	48
6.1. Gefüge-Untersuchungen	48
6.2. Oxidanteile	52
6.2.1. Allgemeines	52
6.2.2. Nachweis der Oxide	52
7. Mechanische Eigenschaften	55
7.1. Einfluß der Sintertemperatur und -atmosphäre	55
7.2. " der Sinterzeit	58
7.3. Dichteabhängigkeit der Zugfestigkeit	58
7.4. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften	58
7.5. Vergleich mit Literatur-Daten	62
8. Diffusions- und Homogenisierungsprozesse	66
8.1. Diffusionsprozesse	68
8.1.1. Systeme mit Phasenumwandlungen	68
8.1.2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	71
8.1.2.1. Lösung der Differentialgleichungen für unendliche Halbräume	71
8.1.2.2. Vereinfachte Lösung der Differentialgleichungen für unendliche Halbräume	73
8.1.3. Diffusionsmodellbeschreibung und Diffusionsprozesse	77
8.1.4. Experimentelle Werte der Diffusionskoeffizienten und Vergleich mit Literaturdaten	85
8.2. Homogenisierungsprozesse	91
8.2.1. Allgemeines	91
8.2.2. Die Homogenisierungsmodelle	92
8.2.3. Die Differentialgleichungen des Homogenisierungsprozesses in endlichen Räumen und ihre numerische Lösung	94

	Seite
8.2.4. Phänomenologische Beschreibung der Homogenisierungsprozesse	96
8.2.5. Optimale Teilchengröße der Mischungs- komponenten	106
8.2.6. Homogenisierungszeit der verwendeten Mischungen	110
8.2.7. Bemerkungen zu den Homogenisierungs- prozessen	117
9. Diskussion	120
10. Zusammenfassung	123
11. Literaturverzeichnis	125
12. Anhang I Zusammenfassung der Laboruntersuchungen	130
13. Anhang II Zusammenfassung der praxisnahen Versuche	135
14. Anhang III Zusammenfassung der Praxisversuche	140
15. Anhang IV Numerische Lösung der Differentialgleichungen zu den Homogenisierungsprozessen	142
16. Anhang V Liste der Symbole	146

1. Einleitung

Die klassische Legierungstechnik mit der Verwendung von Vorlegierungen, teil- und fertiglegierten Pulvern hat bereits beträchtliche Erfolge in der Pulvermetallurgie erzielt. Die steigenden Anforderungen an Produkte mit größeren Festigkeiten und gleichzeitig guter Zähigkeit und mit einer guten Maßhaltigkeit bei der Sinterung führten zu der Verwendung von verschiedenen intermetallischen Phasen als Mischungskomponenten zum Eisenpulver [1,2]. Die geeignete Wahl der Komponenten dieser Phasen und die "in situ" Zersetzung dieser Phasen kann zu beachtenswerten Ergebnissen führen [1,2]. Die kleinere Sauerstoffaffinität dieser Phasen gegenüber den metallischen Komponenten und die leichte Herstellbarkeit von Pulvern aus diesen meist spröden Verbindungen ergeben weitere technologische Vorteile.

Bekanntlich ist der Diffusionskoeffizient in α -Fe größer als derjenige in γ -Fe. Die Verwendung von Elementen, die α -Fe stabilisieren, führt somit zu einer Sinterförderung [3,61,64], und es sind kürzere Homogenisierungszeiten notwendig.

Silizium stabilisiert die α -Phase und die Folge davon ist die Aktivierung des Sintervorgangs [3]. Das Einbringen eines Metalls als Silizid zum Fe bringt neben der metallischen Komponente noch die Vorteile des Si mit sich, so daß die Silizide als eine interessante Gruppe von Mischungskomponenten zum Sinter-eisen angesehen werden können.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden nach Vorversuchen mit mehreren Siliziden die Disilizide MoSi_2 , MnSi_2 , NiSi_2 ausgewählt und einer systematischen Untersuchung unterzogen. Dabei wurden die Mischungsanteile mit steigendem Si-Gehalt von 1,5 Gew.% bis zu 6 Gew.% gewählt, damit ein Übergang der Sinterung vom γ -Fe zum α -Fe erfolgen kann.

Bei diesen Systemen wurden das Sinterverhalten, die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Bruchdehnung unter Labor- und praxisnahen Bedingungen, sowie die kinetischen Prozesse der Auflösung der Phasen in der Fe-Matrix untersucht.

Messungen der Diffusionskoeffizienten und die Bestimmung der Homogenisierungszeit durch Modellrechnungen schließen sich an.

2. Literaturübersicht

Der Einfluß einzelner Legierungselemente auf Herstellung und Eigenschaften von Sintereisen ist in vielen Arbeiten untersucht worden [z.B. 3,6-10]. In diesen Arbeiten finden sich weitere Literaturangaben zum genannten Thema.

Die Arbeiten bezüglich der Verwendung intermetallischen Phasen wurden im Institut für Werkstoffkunde II, Universität Karlsruhe, in Zusammenarbeit mit dem Sintermetallwerk Krebsöge, Rheinland, systematisch durchgeführt.

Der Einfluß verschiedener Karbide auf Fe wurde in [1,5] untersucht. Cr_3C_2 hat hervorragende Ergebnisse erbracht, unter anderem wegen der gegebenen Möglichkeit der Wärmebehandlung. In konsequenter Weiterentwicklung gingen daraus Vorlegierungen mit C in Form komplexer Karbide mit der Bezeichnung MVM, MCM (Mn, V, Mo, C- bzw. Mn, Cr, Mo, C-Vorlegierung) hervor [11,12,13]. Damit werden mit relativ kleinen Mischungsanteilen sehr hohe Festigkeiten erzielt. Phosphide wie Cu_3P [10], Ni_3P [14], CuP , NiP u. FeP [15] wurden ebenfalls für die Herstellung von Sinterstahl benutzt. Der Einsatz von Nitriden (Cr_2N , Si_3N_4) wurde in [2,4] untersucht.

Obwohl verschiedene Silizide für oxidationsbeständige Schichten oft Anwendung gefunden haben [16,17], liegen zu deren Verwendung bei der Herstellung von Sinterstahl nur vereinzelte Angaben vor. Unter Labor- und praxisnahen Bedingungen wurde CrSi_2 in [2] untersucht.

Weitere Angaben über Literaturdaten im Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit werden während der Arbeit zusammenfassend dargestellt und diskutiert.

3. Material und Methodik

In Vorversuchen wurden zu Elektrolyteisenpulver folgende Silizide zugemischt:

Cu_5Si , Ni_3Si , NiSi_2 , CoSi_2 , MnSi_2 , MoSi_2 , V_3Si , VSi_2
und die Mischungen unter verschiedenen Bedingungen gesintert.
Dabei haben MoSi_2 , MnSi_2 , NiSi_2 die besten technologischen Eigenschaften erbracht und wurden deshalb für genauere Untersuchungen herangezogen.

3.1. Materialcharakterisierung

3.1.1. Ausgangspulver

- a. Elektrolyteisenpulver, Marke "George Cohen, Sintrex Electrolytic Iron Powder, 100 mesh, annealed". Dieses Pulver wurde nur für die Laboruntersuchungen eingesetzt. Das Pulver wurde mit gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff bei 773 K, 5 h nachreduziert. Chemische Zusammensetzung und andere Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Im folgenden wird dieses Pulver mit Fe(GC) bezeichnet.
- b. Wasserverdüstertes Eisenpulver der Fa. Demag-Meer, Typ: WP-150 (s. Tab. 1), im folgenden mit Fe(WP) bezeichnet.
- c. MoSi_2 Reinheit 99,5 %, - 325 mesh
- d. MnSi_2 " 99,5 %, - 325 mesh
- e₁. NiSi_2 " 99,0 %, - 325 mesh
- e₂. NiSi_2 " 99,0 %, - 80 mesh

Das Silizid NiSi_2 , - 80 mesh, wird begrenzt eingesetzt, und es wird mit (NiSi_2 -g) bezeichnet (g = grob).

Alle Silizide wurden von der Fa. Cerac/Pure, USA, bezogen. Die Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

3.1.2. Schutzgase

- a. Das meist verwendete Schutzgas in Laborversuchen ist H_2 (99,999 %) (Fa. Messer-Griesheim). Vor der Zuleitung zum Ofen wurde es gereinigt und mit P_2O_5 getrocknet (Taupunkt 180 K).

Pulver	Fe (GC)	Fe (WP)	MoSi ₂	MnSi ₂	NiSi ₂ (-325 mesh)	NiSi ₂ (-80 mesh)	
Chem. Zusammensetzung [Gew.-%]	Me	Rest	Rest	62,20	49,20	50,60	50,60
	Cr	0,007	0,06	-	0,002	0,003	0,003
	Si	0,01	0,10	37,18	50,30	48,41	48,41
	N	0,14	0,02	0,095	0,02	0,02	0,02
	C	0,007	0,012	0,15	0,07	0,11	0,11
	P	0,002	0,003	-	-	-	-
	S	0,018	0,014	-	-	-	-
	O	0,1 (0,27*)	0,31	0,33	0,80	0,45	0,45
		* vor der Reduktion					
ρ ₀ [g·cm ⁻³]	7,86	7,86	6,07	4,76	4,63	4,63	
Rückstand [Gew.-%]							
	Teilchengröße [µm]						

Tabelle 1. Charakteristik der verwendeten Ausgangspulver.

- b. Ar, N₂ (99,999 %) (Fa. Messer-Grießheim) mit P₂O₅ getrocknet.
- c. Gespaltenes Ammoniak (75 % H₂, 25 % N₂), im folgenden mit "NH₃" bezeichnet. Es wurde in Versuchen unter praxisnahen Bedingungen eingesetzt und ohne irgendeine Behandlung dem Ofen zugeleitet (Taupunkt 243 K).

3.1.3. Verwendete Mischungen

Die Silizide MoSi₂, MnSi₂, NiSi₂ wurden mengenmäßig so gewählt, daß die Siliziumkonzentration in der Endmischung 1,5 Gew. %, 2,5 Gew. %, 4 Gew. %, 6 Gew. % beträgt. Das hat einen Übergang der Sinterung vom γ -Fe bzw. γ - + α -Fe zum α -Fe zur Folge. Die Mischungsanteile und die erreichten Konzentrationen der Endmischungen gibt Tabelle 2 wieder.

In dieser Arbeit werden diese Mischungen folgendermaßen bezeichnet: Neben den Gew. % des Si wird das entsprechende Silizid in Klammern gesetzt; z.B. 2,5 (MoSi₂) bedeutet eine Mischung von Fe mit MoSi₂, wobei der Si-Anteil 2,5 Gew. % beträgt.

Bei den Versuchen unter praxisnahen Bedingungen wurde den Mischungen 0,7 Gew. % Zinkstearat als Preßhilfsmittel zugesetzt, bei den Laborversuchen dagegen nicht.

3.1.4. Fließverhalten

Das Fließverhalten wurde mit Hilfe eines standardisierten Meßtrichters mit 5 mm-Bohrung bestimmt [18]. Die ermittelten Werte und die erreichte Füllichte der in praxisnahen Versuchen eingesetzten Mischungen mit Fe(WP) + 0,7 Gew. % Zinkstearat gibt die Tabelle 3 wieder.

Höhere Silizidanteile bewirken eine Verschlechterung des Fließverhaltens. Dagegen verbessert sich die Füllichte, weil die Hohlräume zwischen den Eisenpartikeln mit den feinen Teilchen der Silizide aufgefüllt werden.

Typische Zusammensetzung	Si		Me		Fe		Silizid
	Gew. %	At. %	Gew. %	At. %	Gew. %	At. %	Gew. %
1,5 (MoSi ₂)	1,5	3,0	2,5	1,4	96,0	95,6	4,0
2,5 (MoSi ₂)	2,5	4,9	4,2	2,4	93,3	92,6	6,7
4 (MoSi ₂)	4,0	7,9	6,7	3,8	89,2	88,2	10,8
6 (MoSi ₂)	6,0	11,7	10,0	5,7	83,9	82,5	16,1
1,5 (MnSi ₂)	1,5	2,9	1,5	1,5	97,0	95,6	3,0
2,5 (MnSi ₂)	2,5	4,8	2,4	2,4	95,0	92,7	5,0
4 (MnSi ₂)	4,0	7,6	3,9	3,8	92,0	88,4	8,0
6 (MnSi ₂)	6,0	11,3	5,9	5,6	88,1	83,1	11,9
1,5 (NiSi ₂)	1,5	2,9	1,6	1,5	96,9	95,6	3,1
2,5 (NiSi ₂)	2,5	4,9	2,6	2,4	94,8	92,6	5,2
4 (NiSi ₂)	4,0	7,7	4,2	3,9	91,7	88,4	8,3
6 (NiSi ₂)	6,0	11,3	6,3	5,7	87,6	82,9	12,4

Tabelle 2. Zusammensetzung der verwendeten Mischungen.

Typische Zusammensetzung	Fließdauer [s]	Fülldichte [g·cm ⁻³]	Gründichte [g·cm ⁻³] bei 500 MN·m ⁻²	Gründichte [g·cm ⁻³] bei 600 MN·m ⁻²
Fe(WP-150)	5,3	3,38	6,99	7,10
2,5 (MoSi ₂) + Fe(WP)	5,5	3,53	6,85	6,96
4 (MoSi ₂) + Fe(WP)	5,6	3,56	6,75	6,87
6 (MoSi ₂) + Fe(WP)	6,9**	3,63	6,63	6,71
2,5 (MnSi ₂) + Fe(WP)	5,4	3,60	6,76	6,90
4 (MnSi ₂) + Fe(WP)	5,6	3,66	6,65	6,75
6 (MnSi ₂) + Fe(WP)	6,3	3,73	6,49	6,53
2,5 (NiSi ₂) + Fe(WP)	5,4	3,80	6,73	6,85
4 (NiSi ₂) + Fe(WP)	5,7*	3,84	6,53	6,64
6 (NiSi ₂) + Fe(WP)	7,0**	3,87	6,31	6,41
* fließt nur durch einmaliges Anstoßen				
** fließt nur durch mehrmaliges Anstoßen				

Tabelle 3. Fließdauer, Fülldichte und Dichte der Preßlinge der Pulvermischungen mit Fe(WP) + 0,7 Gew. % Zinkstearat.

3.1.5. Preßverhalten

Die Raumerfüllung (Raumerfüllung = Gründichte/theoretisch mögliche Dichte in %) als Funktion des Preßdruckes der in Laborversuchen eingesetzten Mischungen wird in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Den Mischungen wurde kein Preßhilfsmittel zugesetzt. Das Preßverhalten der in praxisnahen Versuchen eingesetzten Mischungen mit 0,7 Gew. % Zinkstearat bei einem Druck von 500 und 600 MN·m⁻² ist in der Abb. 3 und Tabelle 3 zu ersehen. Im allgemeinen ist die Tendenz zu erkennen, daß höhere Silizidanteile die Preßbarkeit verschlechtern, wobei der Unterschied relativ klein ist.

Fe(GC)-Mischungen zeigen ein besseres Preßverhalten als die Mischungen mit Fe(WP). Fe(WP) + 0,7 Gew. % Zinkstearat-Mischungen zeigen ebenfalls eine höhere Preßbarkeit als die Mischungen mit Fe(WP) ohne Zinkstearat.

3.1.6. Theoretische Dichte der Mischungen

In der Tabelle 4 ist die theoretische Dichte der verwendeten Zusammensetzungen wiedergegeben. Bei 1473 K, 20 h unter Verwendung von Fe(GC) gesinterte Proben wurden im Lichtbogenofen geschmolzen und an diesen durch Auftrieb die Dichte bestimmt.

Typische Zusammensetzung	$\rho_{th} [g \cdot cm^{-3}]$		
	MoSi ₂	MnSi ₂	NiSi ₂
1,5 Gew. % Si	7,81	7,76	7,78
2,5 Gew. % Si	7,77	7,69	7,73
4 Gew. % Si	7,73	7,59	7,65

Tabelle 4. Theoretische Dichte der verwendeten Mischungen

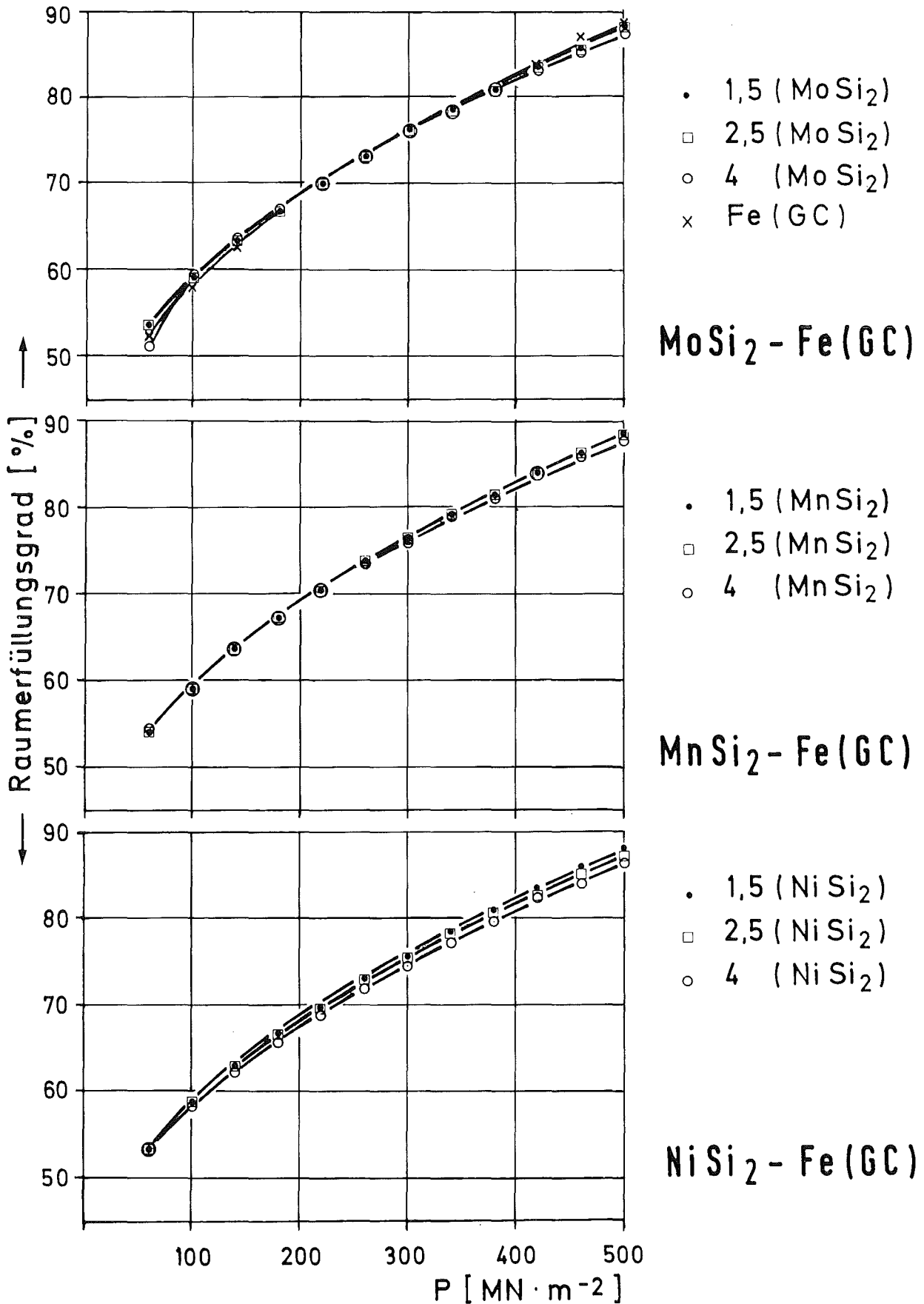


Abb. 1. Preßverhalten der Pulvermischungen mit Elektrolyt-eisenpulver Fe(GC) ohne Preßhilfsmittel.

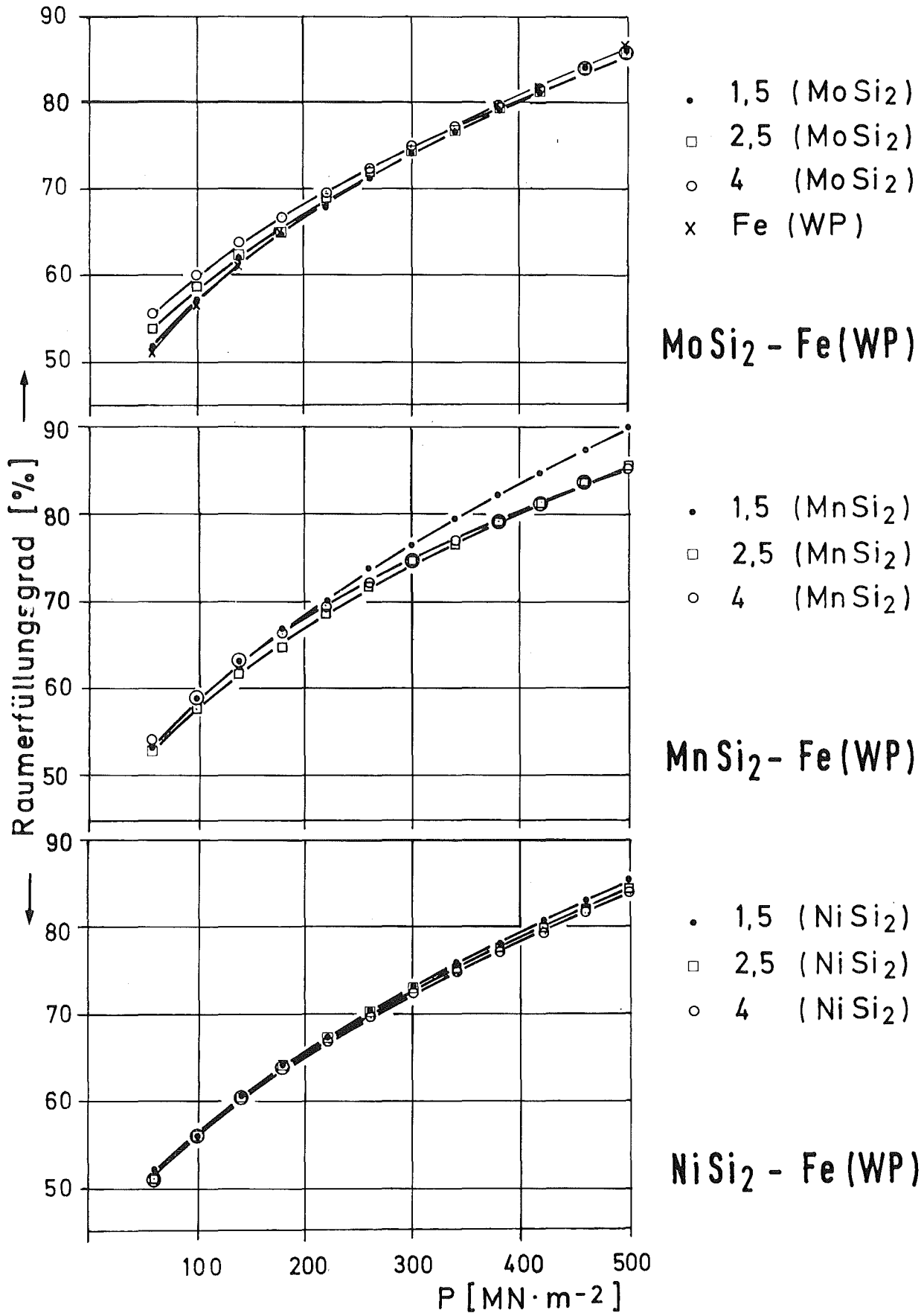


Abb. 2. Preßverhalten der Pulvermischungen mit wasserverdüstetem Eisenpulver Fe(WP) ohne Preßhilfsmittel.

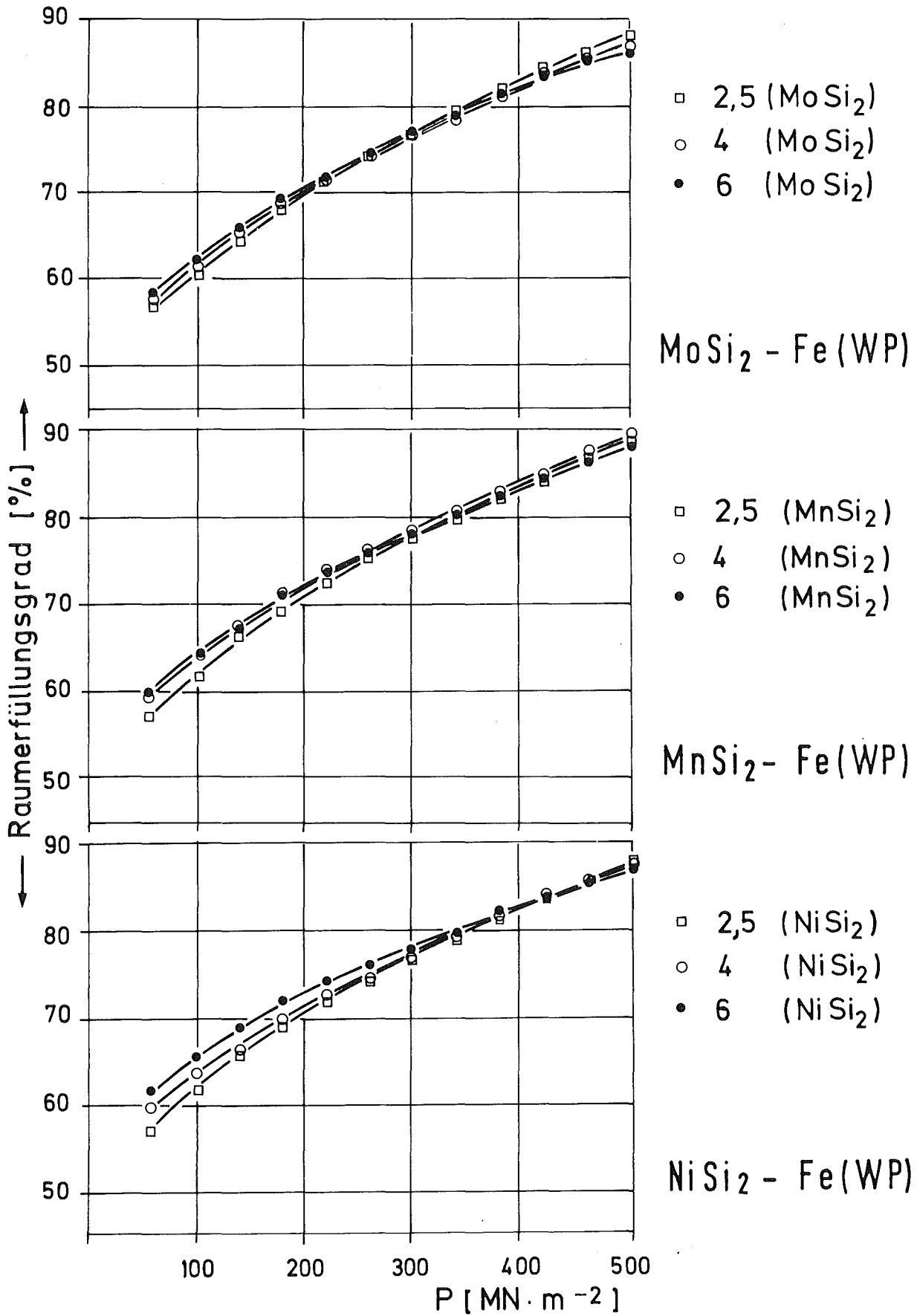


Abb. 3. Preßverhalten der Pulvermischungen mit Fe(WP) + 0,7 Gew. % Zinkstearat.

3.2. Methodik

3.2.1. Preßkörper und Sinterung

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Preßkörpern durchgeführt:

1. Rechteckstäbe: $h \times b \times l \approx 5 \times 7,1 \times 35,1 \text{ mm}$
2. " , kurz: $h \times b \times l \approx 5 \times 7 \times 12 \text{ mm}$
3. Zylinder: $h \times d \approx 10 \times 10 \text{ mm}$
4. MPA-Stäbe (Metal-Powder-Associations Standard), welche in den praxisnahen Versuchen eingesetzt wurden.

Alle Preßkörper wurden in einer Schwebematrize doppelseitig gepreßt (Abb. 4). Der verwendete Preßpunkt P war $500 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$, in einzelnen Fällen $600 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$.

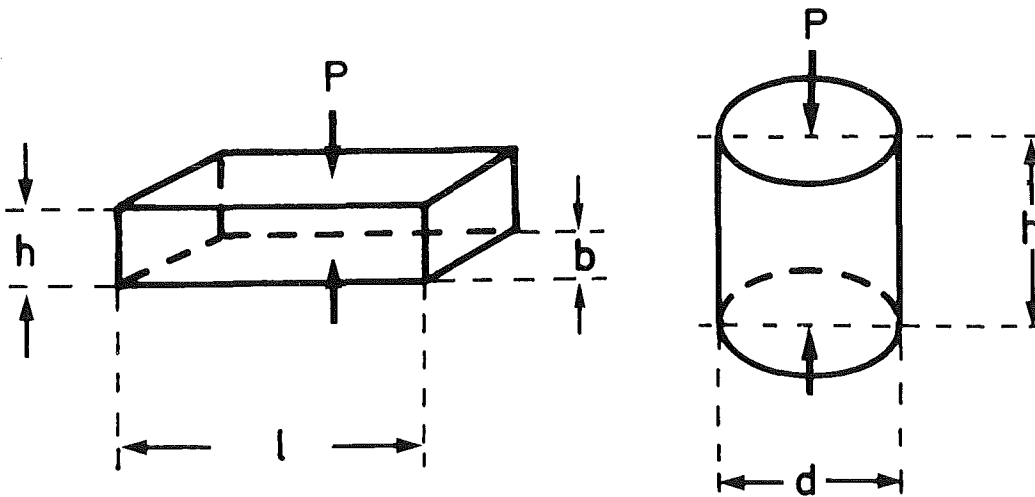


Abb. 4. Preßrichtung der verwendeten Preßkörper

Für die Sinterung im Labor wurde verwendet:

1. Rohrofen Typ ROK 70 der Fa. Heraeus. Die Proben waren innerhalb eines Schutzrohres aus Quarz oder Al_2O_3 . Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten waren in der Regel $\text{ca. } 50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.
2. Dilatometer der Fa. Netsch/Selb (Typ: 402 E). Die Aufheizgeschwindigkeit war meistens $50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ und die Abkühlgeschwindigkeit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

3. Gereinigte und mit P_2O_5 getrocknete Schutzgase (Taupunkt 180 K).

4. Das verwendete Vakuum war $< 10^{-4}$ Torr.

Bei den praxisnahen Versuchen im Sintermetallwerk Krebsöge wurden eingesetzt:

1. Gasdurchströmter Rohrofen der Fa. Degussa, Typ SOMO. Die Proben waren in einem Schiffchen mit keramischem Granulat (Al_2O_3) eingepackt. Nach Durchschieben des Schiffchens durch die heiße Zone erfolgte die Abkühlung in einer wassergekühlten Zone mit ca. $100 K \cdot min^{-1}$.

2. Als Schutzgas diente gespaltenes Ammoniak (Taupunkt 243 K ÷ 233 K).

3. Die Proben wurden mit einer Legierung von 8 Gew. % Al, 92 Gew. % Fe (Fa. Demag-Meer) gegettert.

4. Für Vakuumversuche wurde ein Vakuum-Ofen der Fa. Balzers eingesetzt. Vakuum: $< 10^{-4}$ Torr.

Praxisversuche wurden in einem Hubbalkenofen der Fa. Elinco durchgeführt. Die Temperatur war 1553 K, die Zeit ca. 50 min, die Atmosphäre gespaltenes Ammoniak.

3.2.2. Auswertung

3.2.2.1. Sinterverhalten

Für die Charakterisierung des Sinterverhaltens wurde die prozentuale Änderung der zur Preßrichtung senkrecht stehenden Dimension l vor und nach der Sinterung genommen $[\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \%]$, bei MPA-Stäben die längste Dimension, die ebenfalls senkrecht zur Preßrichtung steht. Bei den dilatometrischen Untersuchungen wurden teils die kurzen Rechteckstäbe, teils die Zylinder benutzt (s.Kap. 3.2.1., Nr. 2). Bei den Rechteckstäben wurde ebenfalls die senkrecht zur Preßrichtung stehende Dimension l , bei den Zylindern die parallel zur Preßrichtung stehende Dimension h genommen. Bei der Aufheizung und der isothermen Sinterung wurde die Auswertung folgendermaßen dargestellt:

$$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \% \Bigg|_{\text{Sinter/Dil.}} = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \% \Bigg|_{\substack{\text{Prüfkörper} \\ \text{bei} \\ \text{Temperatur}}} - \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \% \Bigg|_{\substack{\text{Fe-rein} \\ \text{bei gleicher} \\ \text{Temperatur}}}$$

Die thermische Ausdehnung des reinen Eisens wurde dilatometrisch an massivem Material unter gleichen Bedingungen gemessen. Damit ist die thermische Ausdehnung des Fe abgezogen und das Sinterverhalten tritt ungestörter in Erscheinung. Der damit begangene Fehler, hervorgerufen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von reinem Fe und Prüfkörper, ist unterhalb der Meßfehler und wurde damit vernachlässigt.

3.2.2.2. Dichte und mechanische Eigenschaften

Die Dichte wurde durch die Auftriebsmethode bestimmt, bei den Rechteckstäben teilweise über Gewichtsbestimmung und Ausmessen der Dimensionen. Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden im Zugversuch mit einer Prüfmaschine der Fa. Frank bestimmt, welche mit einem konstanten Vorschub von $2,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ gefahren wurde (Verformungsgeschwindigkeit: $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Abweichungen von den oben genannten Bedingungen und weitere eingesetzte Geräte werden bei der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse genannt.

4. Sinterverhalten

In diesem Kapitel werden die beim Sintern auftretenden Effekte beschrieben. Ihre Diskussion und Deutung erfolgt erst in Kapitel 5.

4.1. Laboruntersuchungen

4.1.1. Einfluß der Sintertemperatur

In den Abb. 5 und 6 ist das Sinterverhalten aller Mischungen mit Fe(GC) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für H_2 und Vakuum dargestellt.

Bei MoSi_2 -Zusätzen haben wir bei allen Mischungen eine weitgehende Sinterung schon bei 1473 K. Si und Mo stabilisieren die α -Phase, so daß auch mit geringem Legierungszusatz eine große Sinterförderung zustande kommt.

Bei MnSi_2 -Zusatz, entsprechend 1,5 und 2,5 Gew. % Si, beobachtet man erst oberhalb 1473 K eine starke Schwindung. Bei

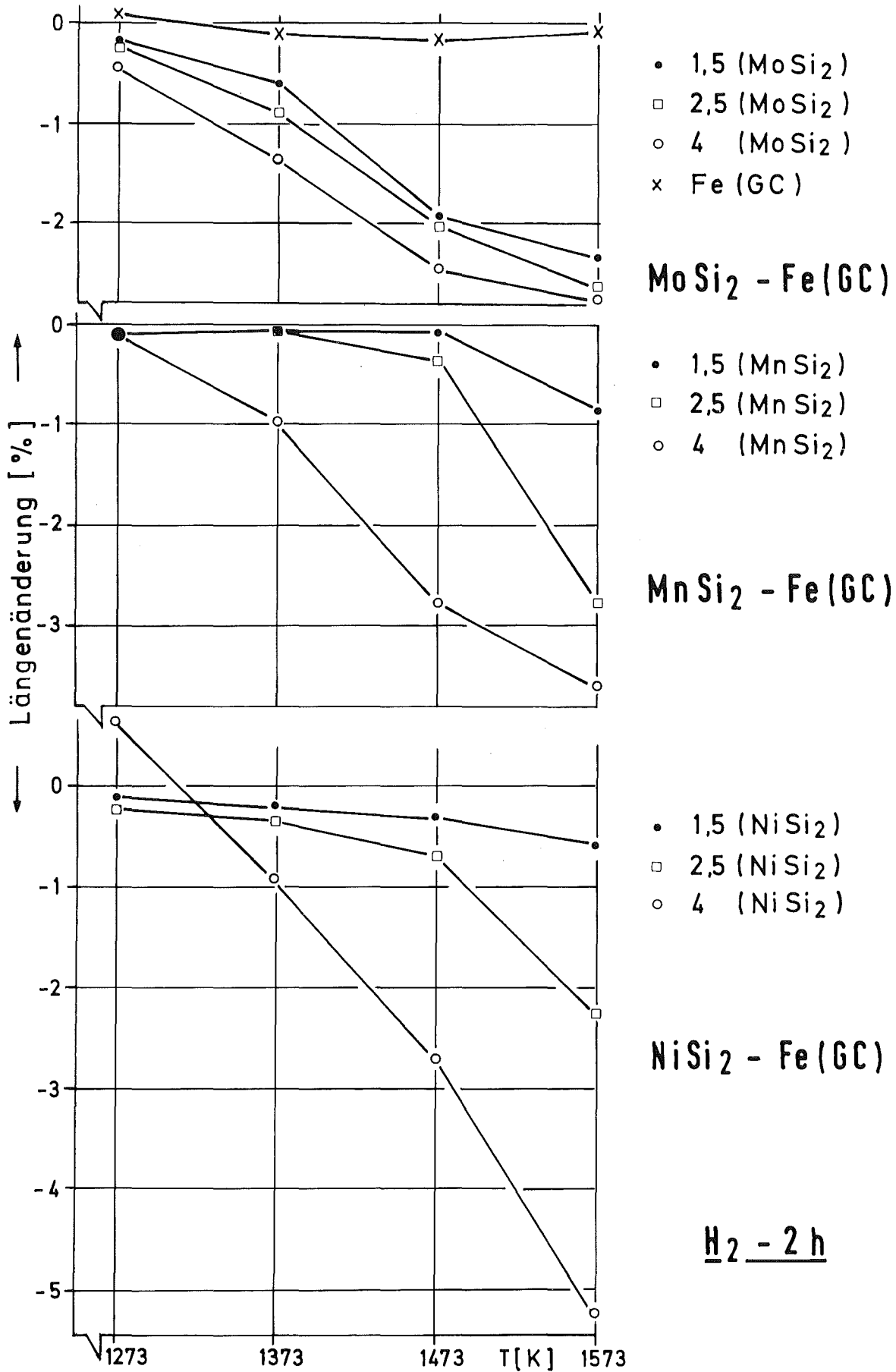


Abb. 5. Prozentuale Längenänderung von Fe(GC)-Mischungen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Laborbedingungen, H₂).

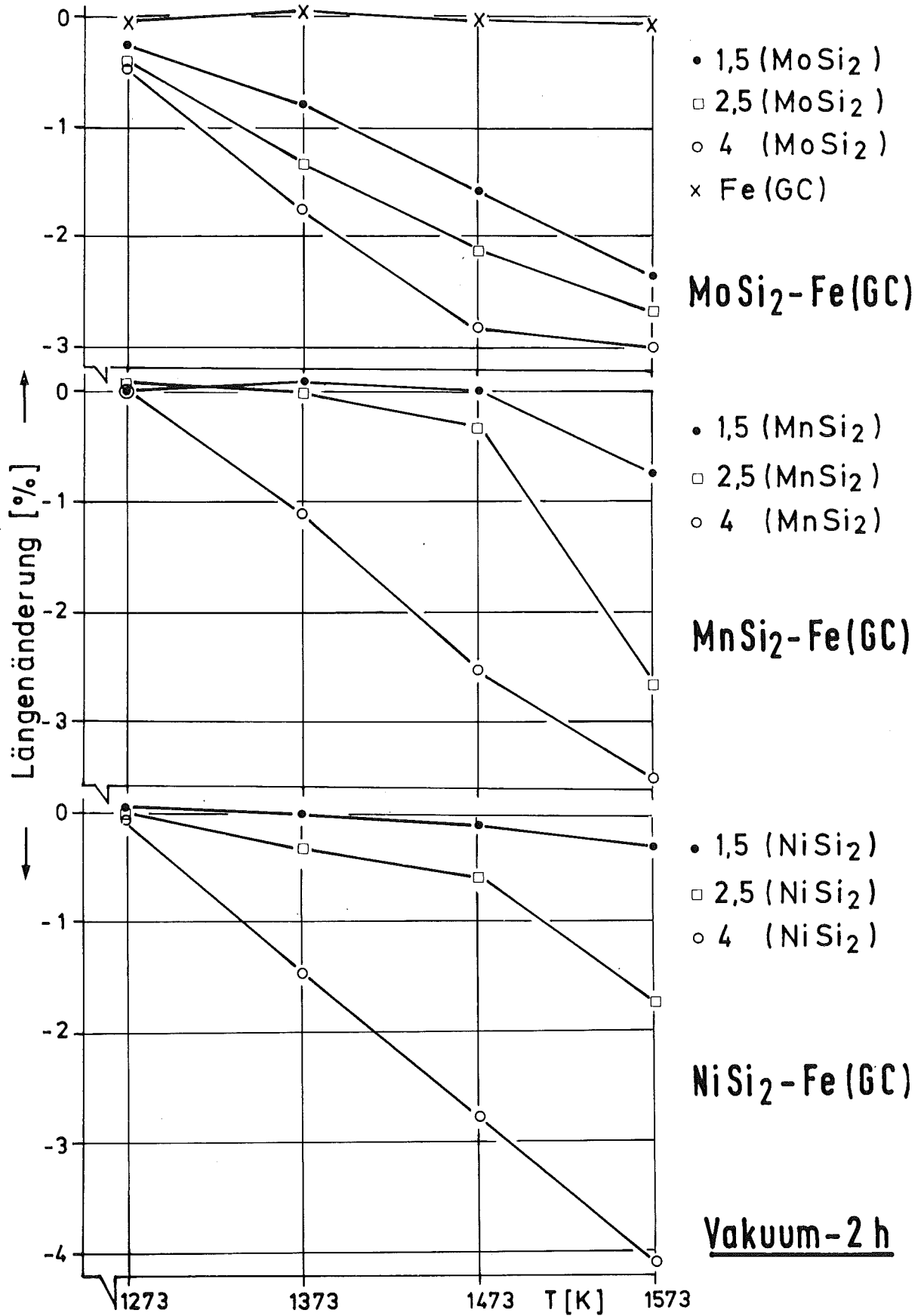


Abb. 6. Prozentuale Längenänderung von Fe(GC)-Mischungen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Laborbedingungen, Vakuum).

4 Gew. % Si dagegen beginnt eine merkliche Sinterung wegen der Stabilisierung der α -Phase schon bei niedrigeren Temperaturen (s. Kap. 8.2.6.).

NiSi₂-Zusätze ergeben einen ähnlichen Verlauf wie MnSi₂. Zwischen Vakuum und H₂ als Sinteratmosphäre ist kein wesentlich unterschiedlicher Verlauf festzustellen. Nur bei 4 Gew. % Si ist in H₂, nicht jedoch im Vakuum, bei 1273 K eine auftretende Homogenisierungsschwellung zu beobachten. Weiterhin zeigen NiSi₂-Zusätze bei 1573 K in H₂ die größte Schwindung gegenüber Vakuum und den anderen Siliziden (s. Kap. 4.1.4. u. 5.2.).

Abb. 7 und 8 zeigen das Sinterverhalten der Mischungen mit wasserverdüstertem Pulver WP-150. Hier sind die gleichen Feststellungen zu treffen wie bei Fe(GC)-Mischungen. Bei 4 (MnSi₂), 2,5 (NiSi₂) und noch stärker bei 4 (NiSi₂) ist bei tiefen Temperaturen eine Homogenisierungsschwellung zu beobachten (s. Kap. 4.1.4. u. 5.2.).

4.1.2. Einfluß der Si-Konzentration

Abb. 9 und 10 zeigen das Sinterverhalten als Funktion des Si-Gehaltes. Bei 1573 K Sintertemperatur gibt es eine starke Abhängigkeit der Maßänderungen vom Si-Gehalt. Das ist besonders ausgeprägt bei MnSi₂- und NiSi₂-Zusätzen, bei denen der wachsende Gehalt des Si die Sinterung in α -Fe hervorruft mit der Folge einer größeren Schwindung (s. Kap. 6.1. u. 8.2.6.).

Bei MoSi₂-Zusätzen ist die Abhängigkeit vom Si-Gehalt zwar ebenfalls eindeutig, aber nicht so ausgeprägt, weil Mo ebenfalls die α -Phase stabilisiert, so daß schon kleinere Gehalte an Silizid eine Förderung der Sinterung bereits bei tieferen Temperaturen bewirken. Sintern im Vakuum zeigt keinen eindeutigen Unterschied gegenüber H₂.

Bei 1273 K ist keine Abhängigkeit vom Si-Gehalt zu erkennen, außer bei 4 (MnSi₂)-Fe(WP) und 4 (NiSi₂) in H₂, bei denen die Homogenisierungsschwellung zu ersehen ist (s. Kap. 5.2.2.). Dies bedeutet, daß eine weitgehende Auflösung der Silizide und Sinterung bereits bei relativ niedriger Temperatur erfolgt (s. Kap. 5.1.).

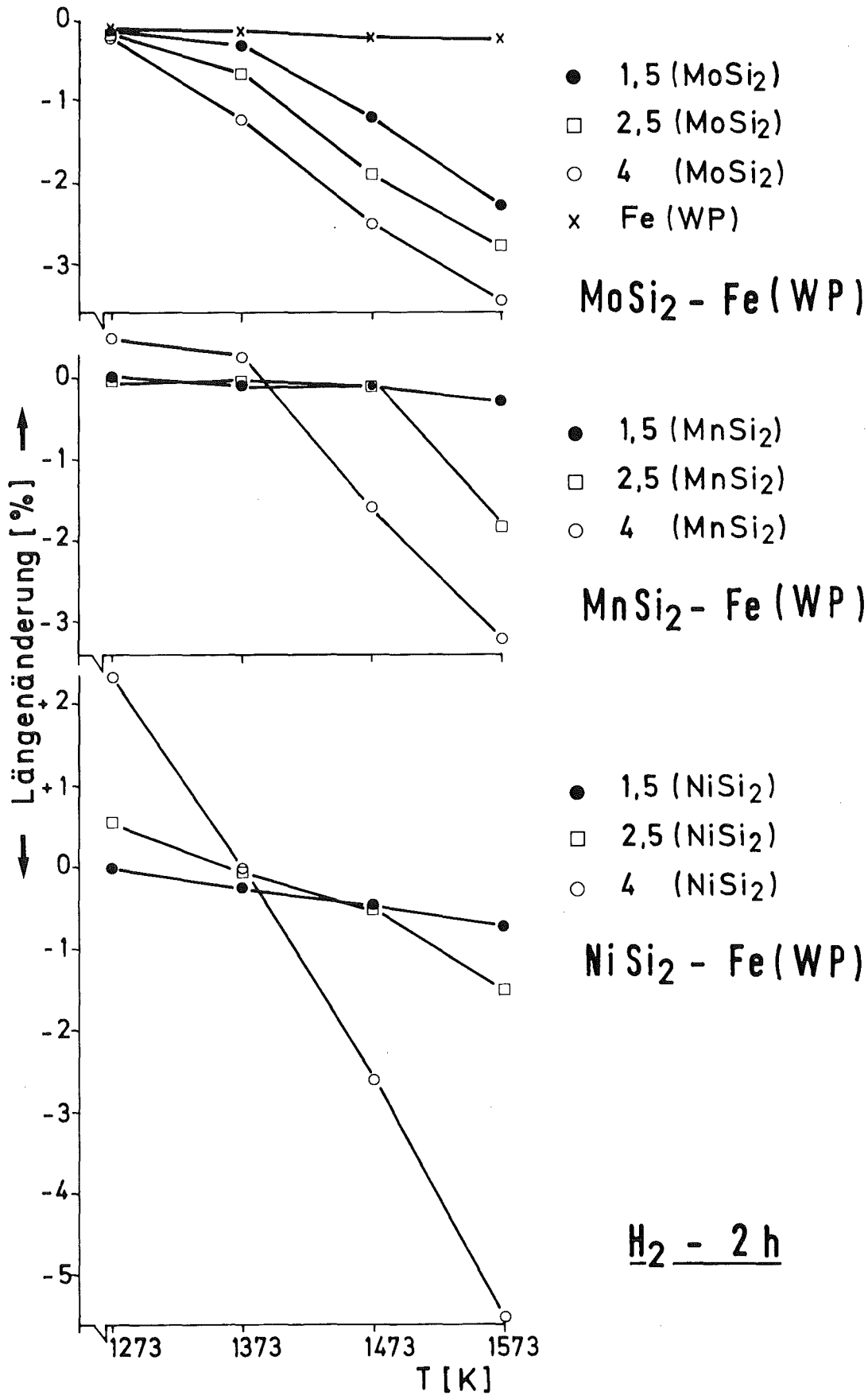


Abb. 7. Prozentuale Längenänderung von Fe(WP-150)-Mischungen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Laborbedingungen, H₂).

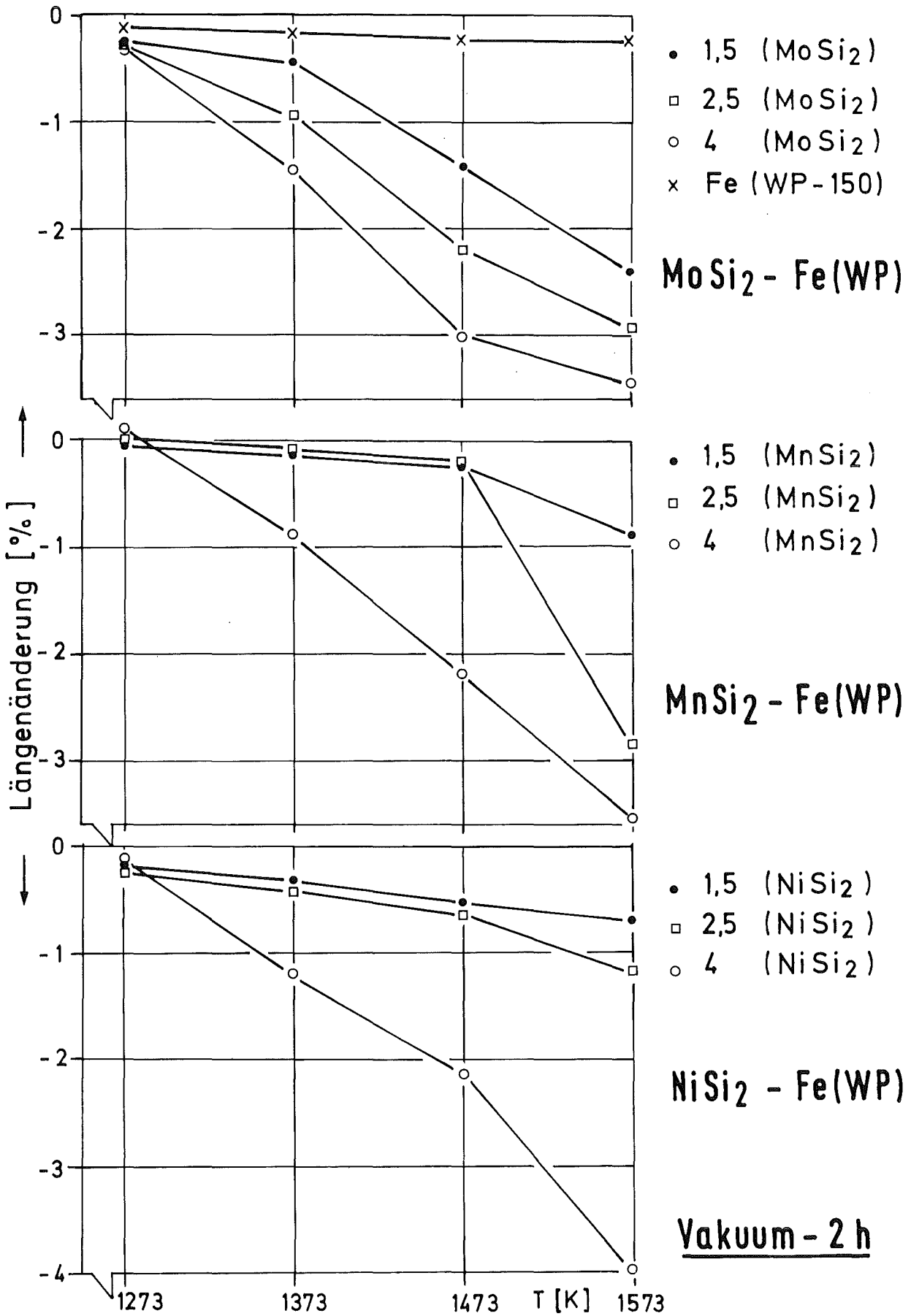


Abb. 8. Prozentuale Längenänderung von Fe(WP-150)-Mischungen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (Laborbedingungen, Vakuum).

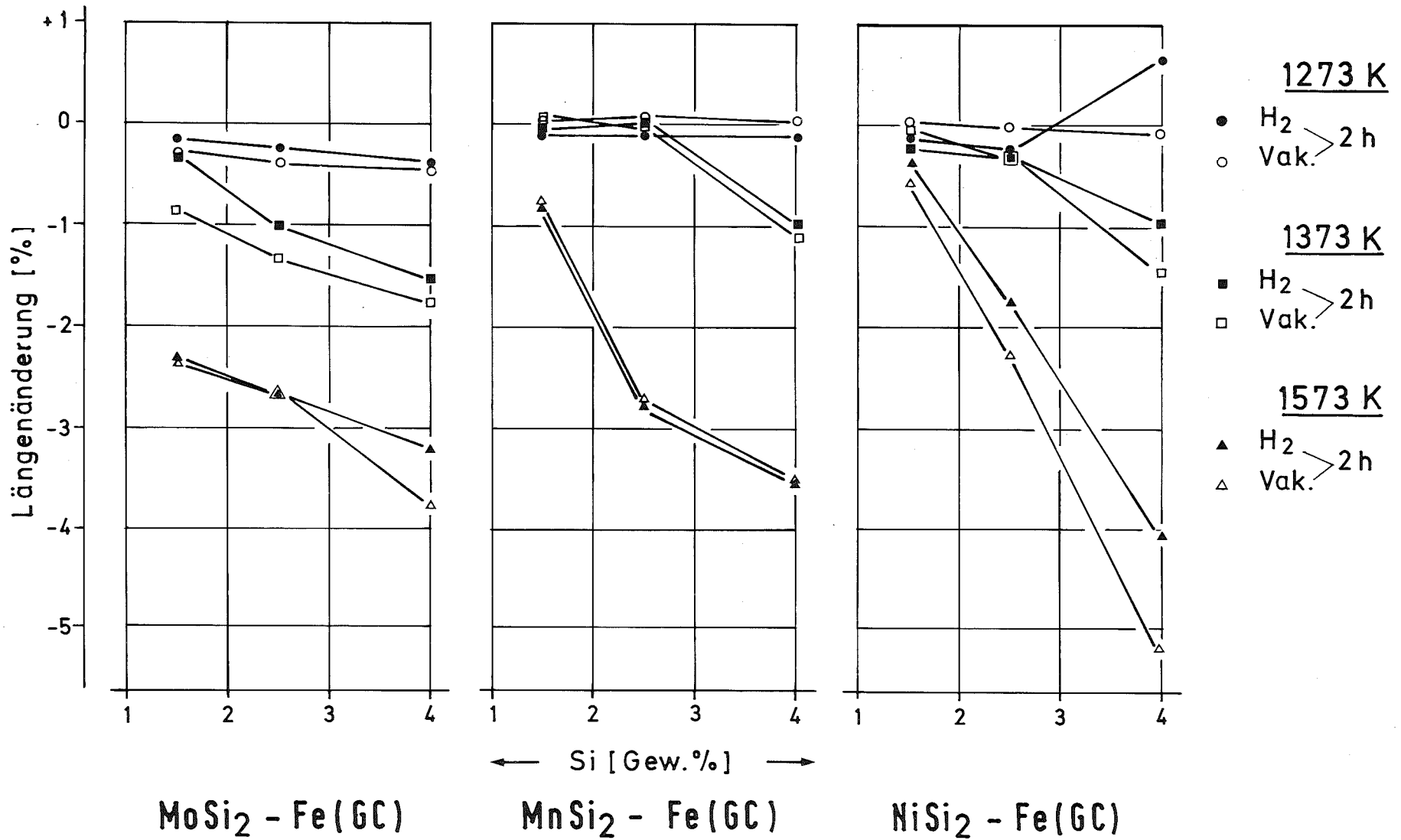


Abb. 9. Prozentuale Längenänderung als Funktion der Si-Konzentration der Systeme mit Elektrolyteisenpulver Fe(GC) (Laborversuche).

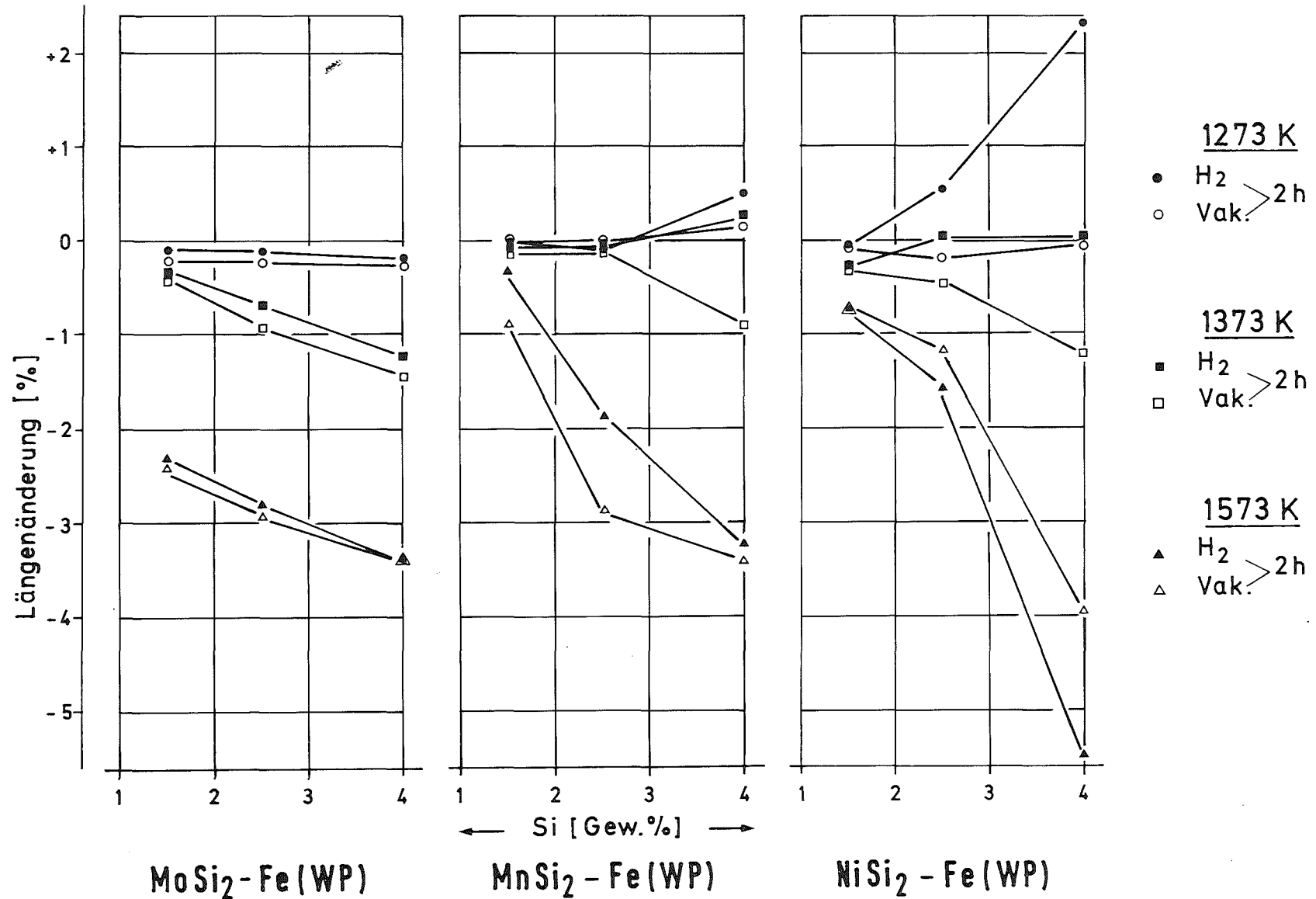


Abb. 10. Prozentuale Längenänderung als Funktion der Si-Konzentration der Systeme mit Fe(WP-150) (Laborversuche).

4.1.3. Einfluß des Fe-Pulvers

Aus den Abb. 5, 6, 7, 8 und 11 kann man folgendes über den Einfluß des Fe-Pulvers folgern: Bei MoSi_2 -Zusatz gibt es keinen signifikanten Unterschied. Bei MnSi_2 ist erst beim Auftreten der Homogenisierungsschwellung in H_2 ein Unterschied zwischen Fe(GC) und Fe(WP) zu beobachten. Fe(WP) zeigt dabei eine größere Schwellung als Fe(GC). Bei fortgeschrittenen Stadien des Sinterns wird der Unterschied wieder geringer. NiSi_2 -Mischungen zeigen beim Sintern in H_2 -Atmosphäre unterschiedliches Sinterverhalten zwischen Fe(WP) und Fe(GC) auf Grund unterschiedlich stark ausgeprägter Homogenisierungsschwellung. Das ist unter anderem auf die kleinere Grünfestigkeit und unterschiedliche Partikelform der Fe(WP)-Mischungen gegenüber Fe(GC)-Mischungen zurückzuführen. Nämlich auf Grund der auftretenden Diffusionsporosität (s. Kap. 5.2.) werden Kontakte zwischen den Eisenpartikeln zerrissen, was sich unterschiedlich in verschiedenen Richtungen und bei unterschiedlichen Eisen-Qualitäten auswirkt.

Bei 4 (NiSi_2 -g) + Fe(WP) in H_2 (Abb. 12) tritt eine große irreversible Zerstörung der Kontakte auf, und kann dadurch das Material nicht weiter schwinden. Die Folge davon ist die sehr unterschiedliche Schwindung zwischen Fe(WP) und Fe(GC) in H_2 .

4.1.4. Einfluß der Atmosphäre

Aus den Abb. 5 und 11 kann folgendes über den Einfluß der Atmosphäre entnommen werden: Bei MoSi_2 -Zusatz ist eine Tendenz zu erkennen, daß unter Vakuum eine größere Schwindung als in H_2 auftritt. Das gleiche gilt für MnSi_2 . Bei tiefen Temperaturen, großem Si-Gehalt und Fe(WP) ist im Vakuum eine größere Schwindung zu beobachten wegen der im H_2 ausgeprägten Erscheinung der Homogenisierungsschwellung. NiSi_2 -Zusatz zeigt bei tiefen Temperaturen in H_2 ebenfalls eine größere Schwellung als im Vakuum. Bei 1573 K ist eine größere Schwindung unter H_2 zu beobachten (s. Kap. 5.2.3.).

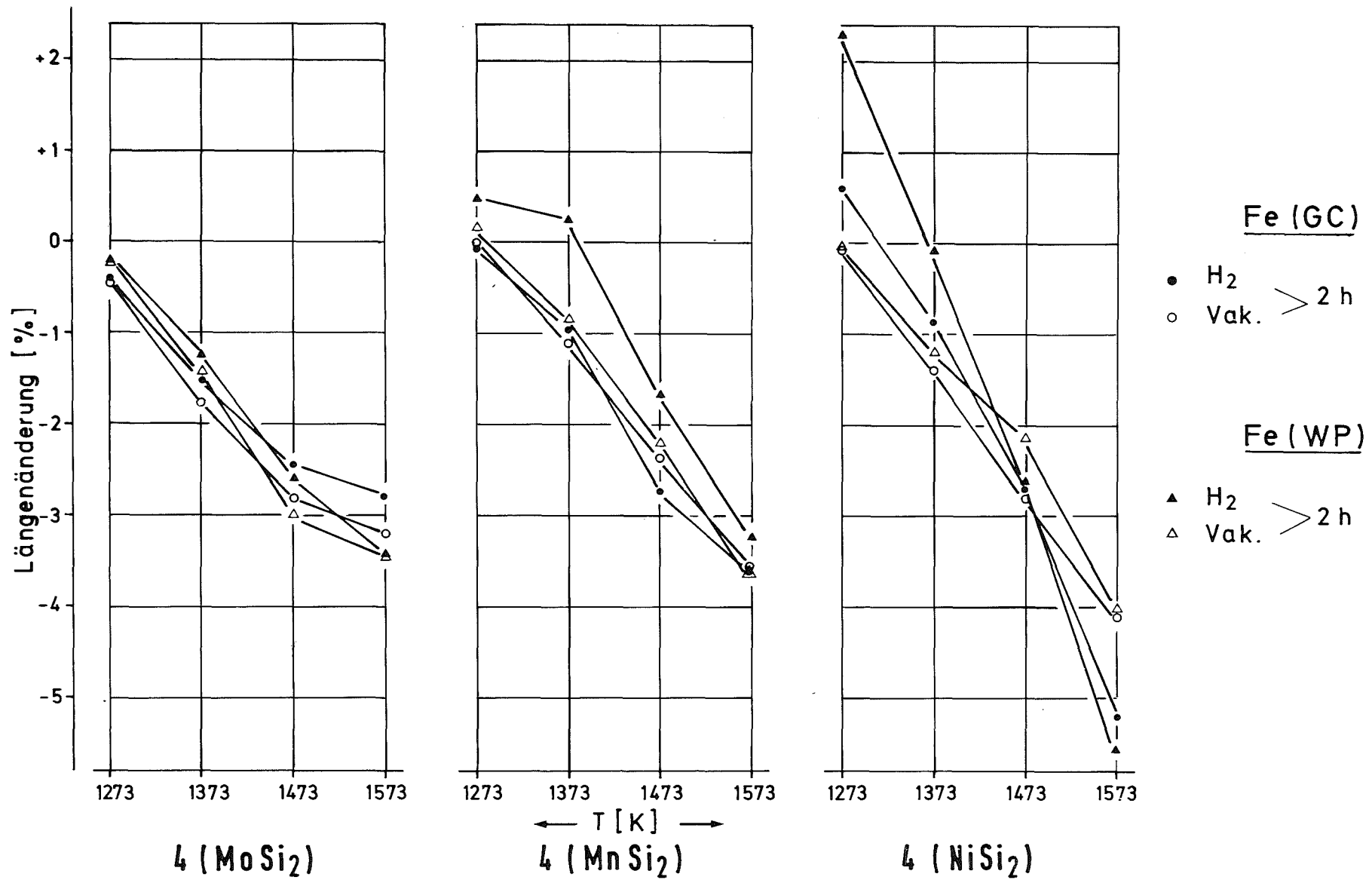


Abb. 11. Prozentuale Längenänderung als Funktion der Sintertemperatur bei Mischungen mit 4 Gew. % Si (Laborbedingungen).

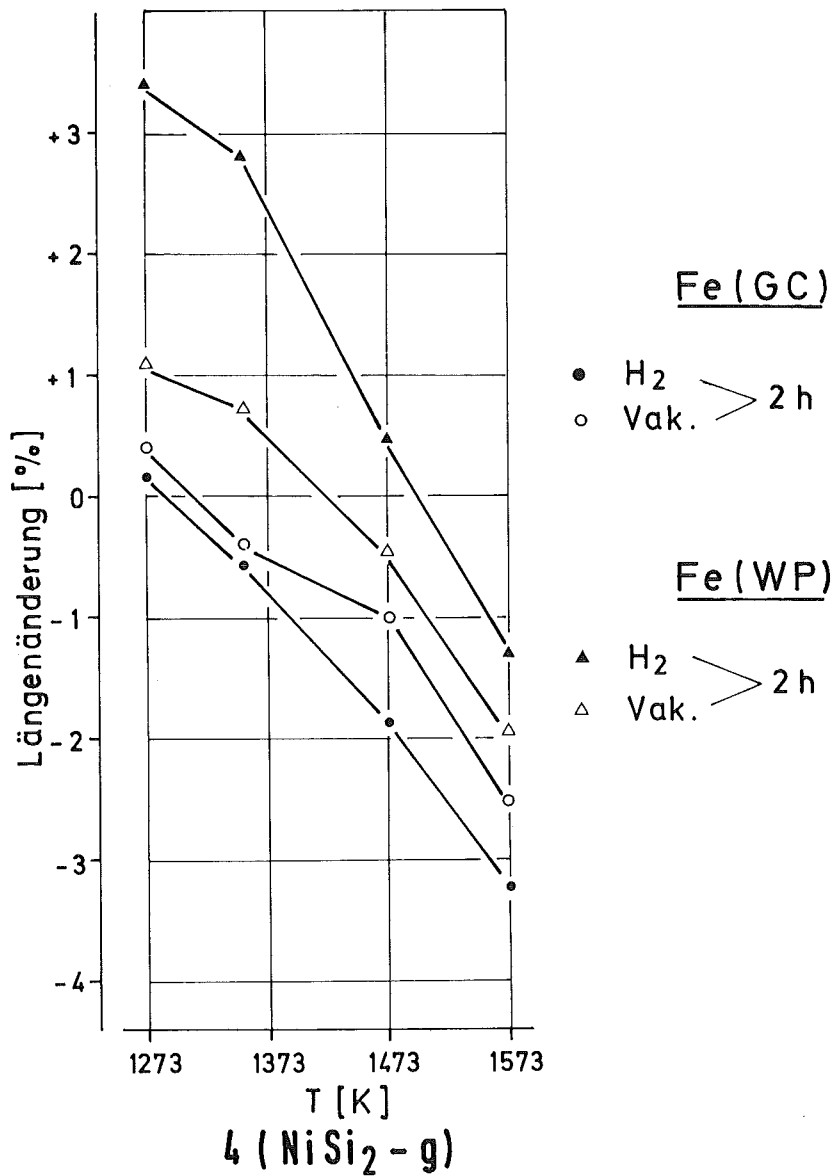


Abb. 12. Prozentuale Längenänderung als Funktion der Sintertemperatur bei Mischungen mit 4 (NiSi₂-g) (Laborbedingungen).

4.1.5. Einfluß der Sinterzeit

Abb. 13 und 14 zeigen den Einfluß der Sinterzeit bei 1373 K und 1573 K. In diesen Diagrammen wurde die Längenänderung bis 1 h dilatometrisch aufgenommen und die Aufheizphase mit dargestellt. Die 2- und 5 h-Werte wurden aus Versuchen im Laboratoriumsofen an Rechteckstäben gewonnen und in das gleiche Diagramm eingetragen. Der Verlauf zeigt, daß bei Zeiten bis 1 h die Schwindung fast ihren

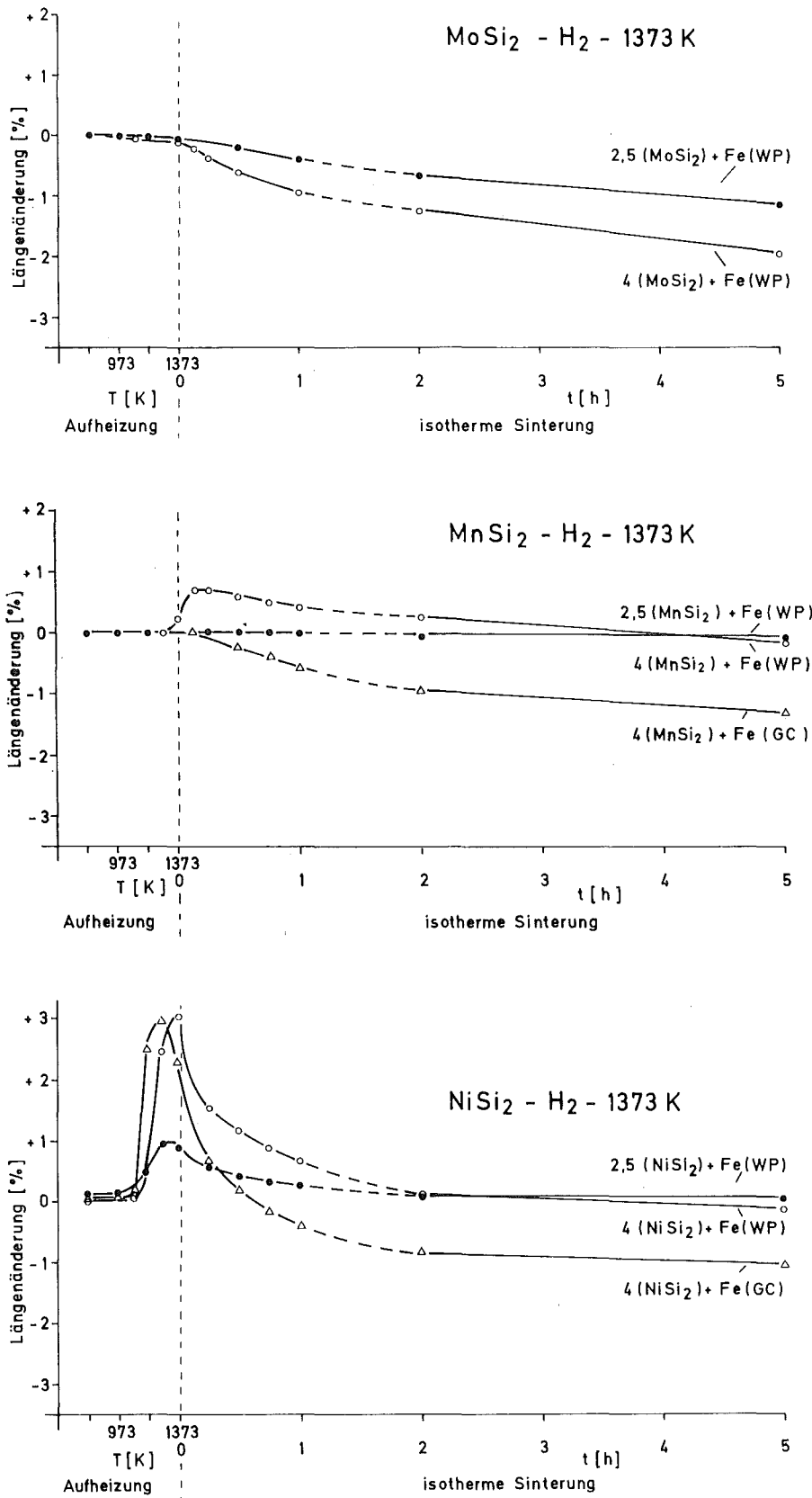


Abb. 13. Prozentuale Längenänderung als Funktion der Zeit bei 1373 K (Laborversuche, H₂)

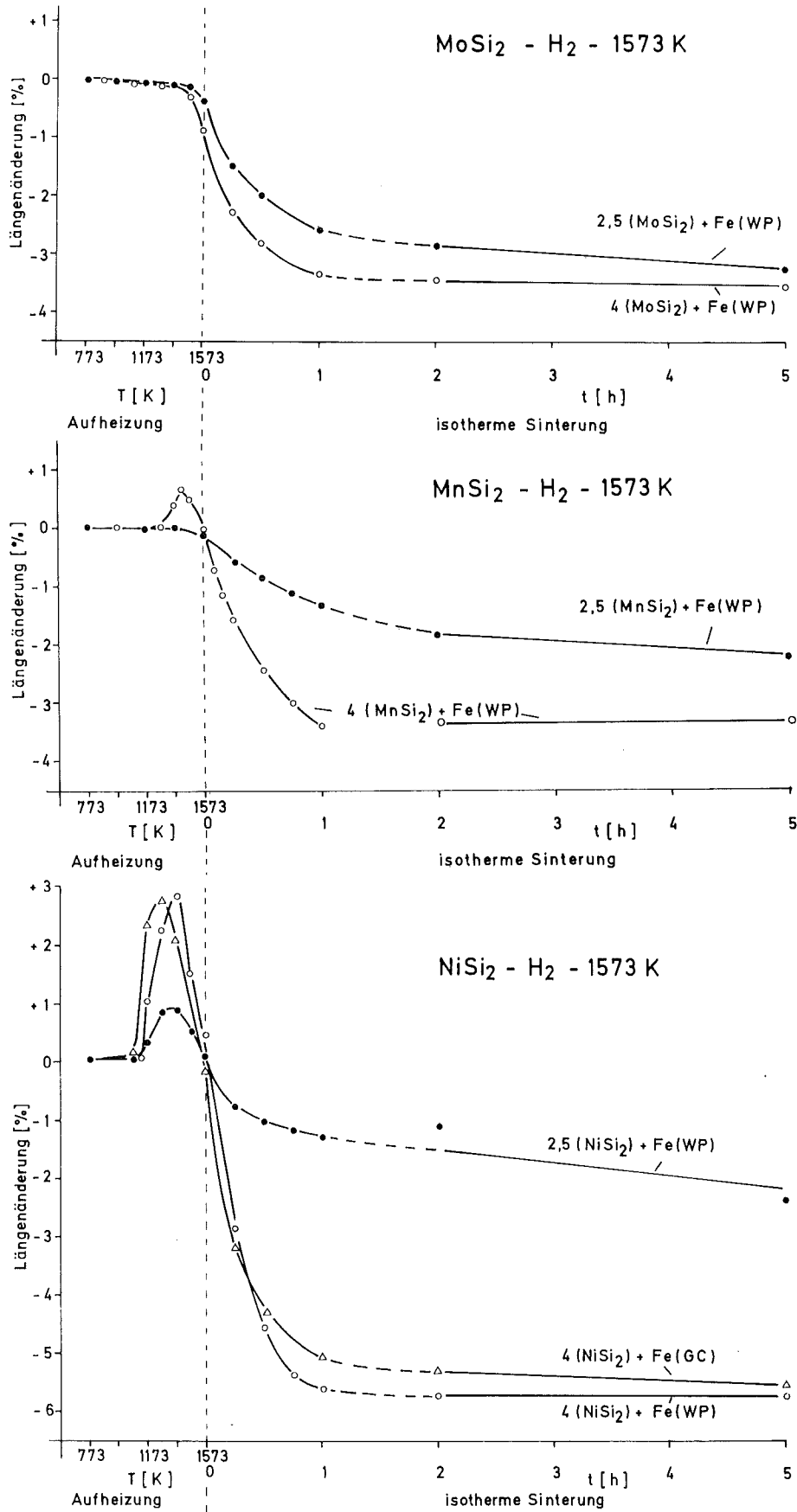


Abb. 14. Prozentuale Längenänderung als Funktion der Zeit bei 1573 K (Laborversuche, H₂)

Endwert angenommen hat. Das kommt besonders bei einer Sinter-temperatur von 1573 K zum Ausdruck.

Bei 4 (MnSi_2) - Fe(WP) tritt in der Aufheizphase eine stärkere Schwellung auf, die bei 1573 K sehr schnell in Schwindung übergeht. NiSi_2 -Zusätze zeigen ebenfalls eine, jedoch wesentlich größere Schwellung, die sehr schnell in Schwindung übergeht. Diese Schwellung ist, wie schon erwähnt, mit der Zerstörung der Kontakte verbunden und nimmt deshalb sehr große Werte an.

4.1.6. Zusammenfassung der Laborversuche

Eine tabellarische Zusammenstellung der Meßdaten der Laborversuche ist im Anhang I gegeben.

4.2. Praxisnahe Versuche

Abb. 15, 16 und 17 zeigen das Sinterverhalten bei praxisnahen Versuchen mit MPA-Stäben.

4.2.1. Einfluß der Sinter-temperatur

Abb. 15 zeigt das Sinterverhalten als Funktion der Temperatur. Der Verlauf der Kurven unterscheidet sich nicht von dem der Laborversuche (s. Kap. 4.1.1.). Aus Abb. 15 und 7 geht hervor, daß die Laborversuche mit Fe(WP) im allgemeinen etwas größere Schwindung zeigen. Das ist wahrscheinlich auf den O_2 -Gehalt der Sinteratmosphäre bei den praxisnahen Versuchen zurückzuführen, wodurch eine erhöhte SiO_2 -Bildung mit sinterhemmender Wirkung erfolgt (s. Kap. 6.2.).

4.2.2. Einfluß der Si-Konzentration

Abb. 16 zeigt den Einfluß des Si, wobei steigender Si-Gehalt eine größere Schwindung hervorruft (vgl. Kap. 4.1.2.).

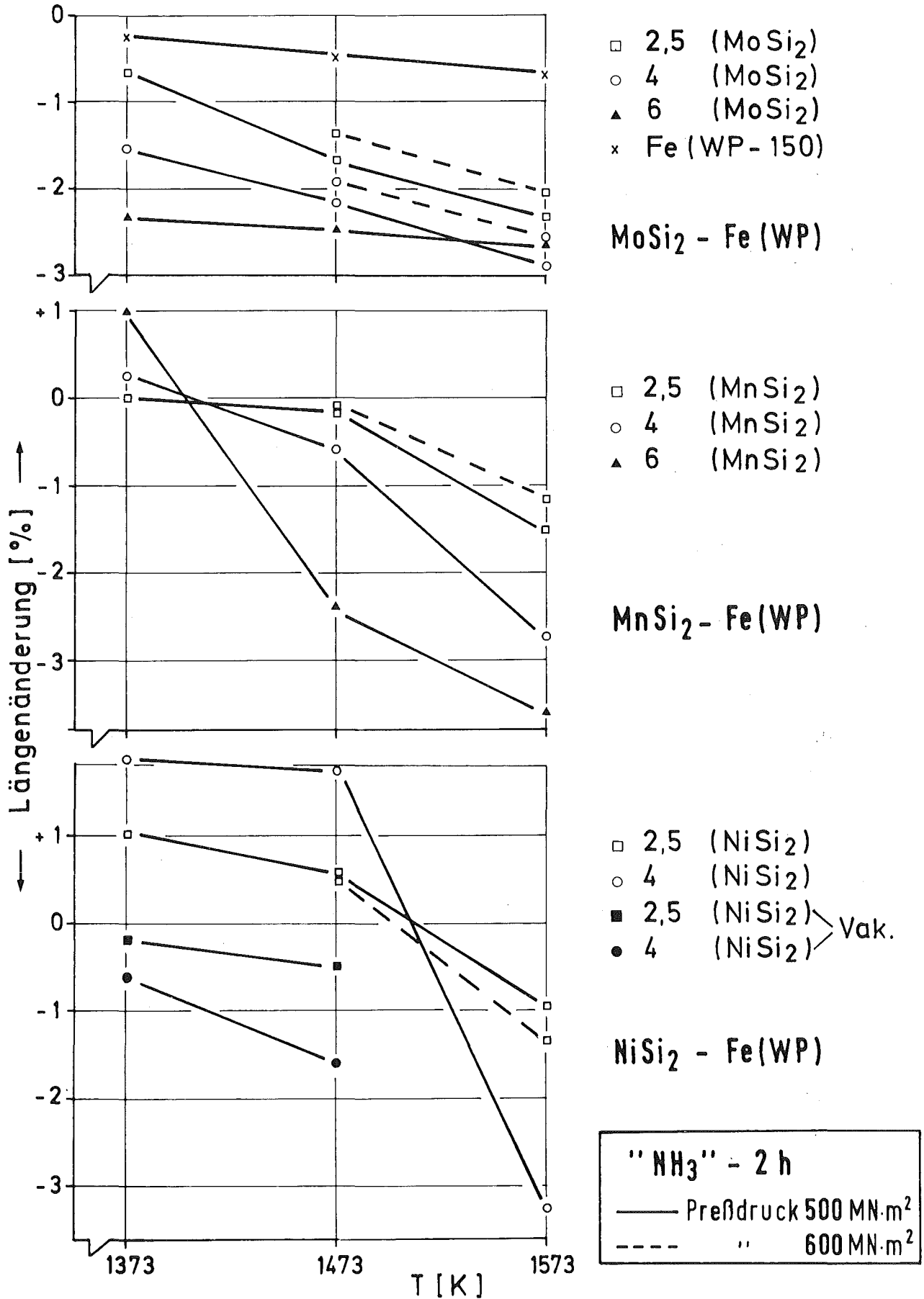


Abb. 15. Prozentuale Längenänderung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (praxisnahe Versuche, "NH₃").

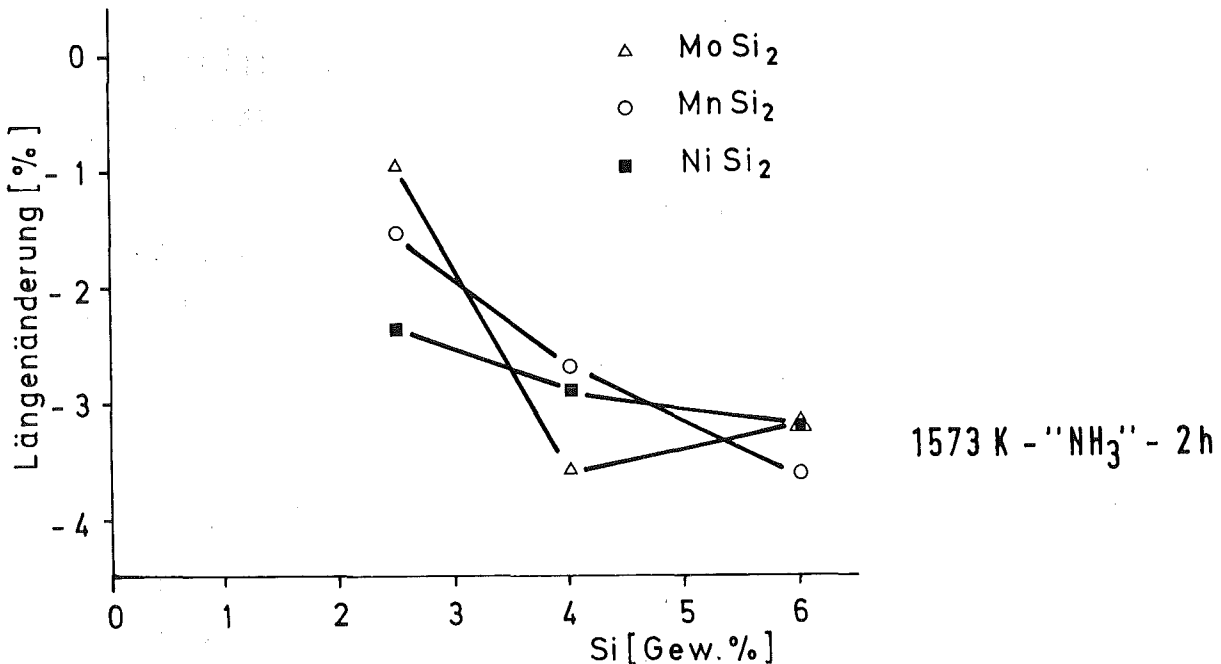


Abb. 16. Prozentuale Längenänderung in Abhängigkeit von der Si-Konzentration bei 1573 K, 2 h (praxisnahe Versuche, "NH₃").

4.2.3. Einfluß der Sinterzeit

Aus Abb. 17 geht hervor, daß nach 1 Stunde Sinterzeit keine wesentliche Verdichtung erfolgt. Eine Überschreitung dieser Zeit erscheint also nicht notwendig. Die gleiche Feststellung wurde auch in Kap. 4.1.5. getroffen. Bei NiSi₂-Zusätzen ist diese Zeit jedoch länger einzuschätzen, und zwar wegen der größeren notwendigen Zeit, um die Homogenisierungsschwellung rückgängig zu machen.

4.2.4. Einfluß des Preßdruckes

In Bild 15 sind neben den Proben mit einem Preßdruck von $500 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ auch solche mit $600 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ eingetragen. Erwartungsgemäß zeigten MoSi₂- und MnSi₂-Mischungen mit höherem Preßdruck eine kleinere Schwindung. NiSi₂-Mischungen dagegen zeigen nach Pressen mit höherem Druck eine größere Schwindung. Das hängt damit zusammen, daß bei $600 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ das Material eine höhere Grünfestigkeit als mit $500 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ hat. Dadurch werden bei der Homogenisierungsschwellung weniger Kontakte zerstört, was

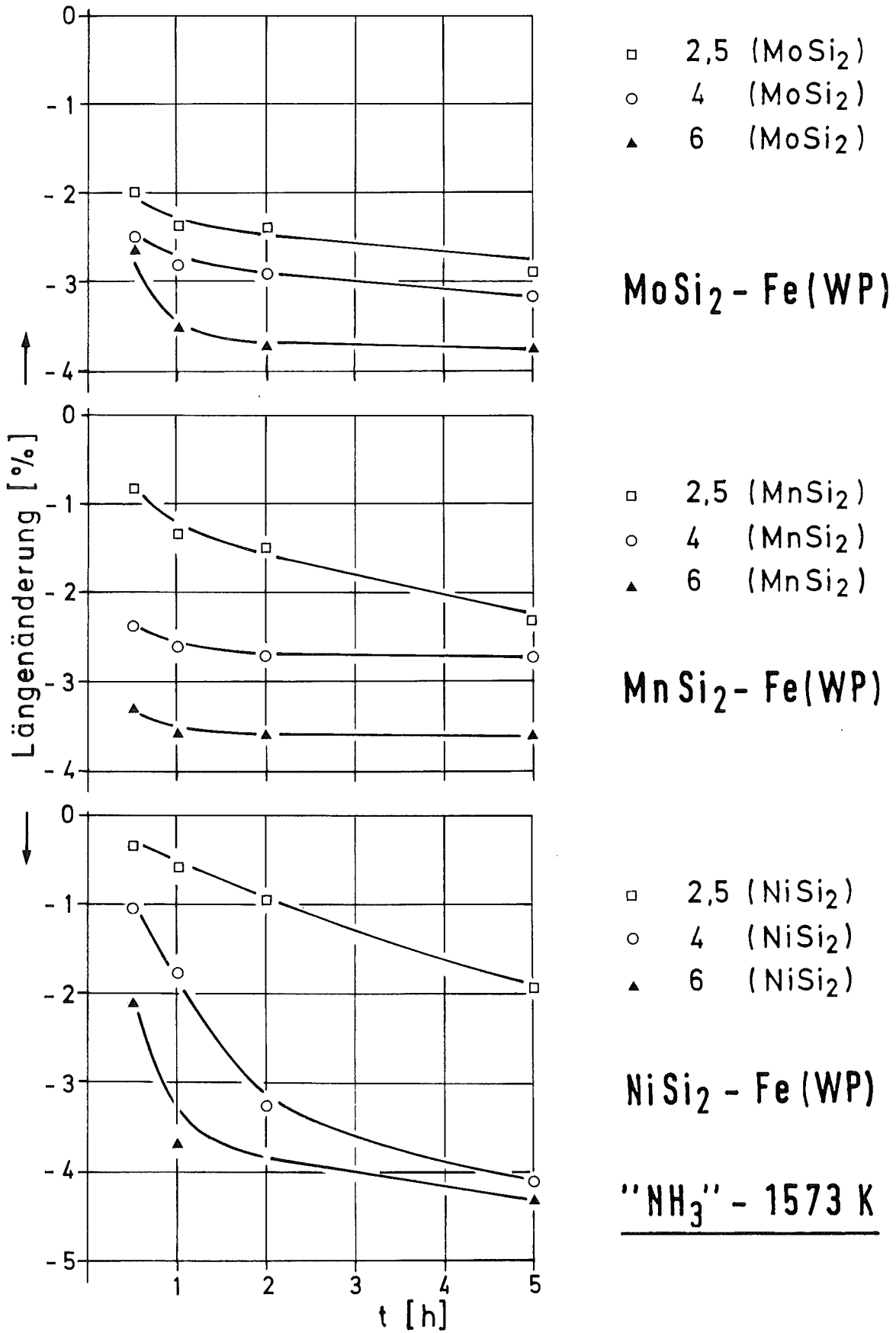


Abb. 17. Prozentuale Längenänderung in Abhängigkeit von der Zeit bei 1573 K (praxisnahe Versuche, "NH₃").

schließlich zur größeren Schwindung führt.

4.2.5. Zusammenfassung der praxisnahen Versuche

Im Anhang II sind die Ergebnisse unter praxisnahen Bedingungen, unter gespaltenem Ammoniak und Vakuum tabellarisch zusammengestellt. Anhang III zeigt die Ergebnisse der Praxis-Versuche im Hubbalkenofen der Fa. Elinco.

4.3. Vergleich der Schwindungswerte mit Literaturdaten

Abb. 18 stellt die Ergebnisse unter Laborbedingungen mit Elektrolyteisenpulver für verschiedene Si-Quellen zusammen. Fe + Fe₃Si [3] zeigt eine starke Schwindung gegenüber anderen Mischungen. Bei den Silizid-Zusätzen mit 2,5 Gew. % Si-Gehalt bei 1573 K ähneln sich die Werte. Bei den Siliziden mit 4 Gew. % Si dagegen gibt es große Unterschiede, wobei vor allem NiSi₂-Mischungen auffallen. Deren Verhalten ist auf eine unterschiedliche Schwindung in verschiedenen Richtungen als Folge der starken Homogenisierungsschwellung zurückzuführen.

Abb. 19 zeigt die Ergebnisse unter praxisnahen Bedingungen. Elementares Si und Ferrosilizium rufen größere Schwindung hervor als Silizium-Verbindungen. Bei Fe + 3 Gew. % Si + 5 Gew. % Mo [19] gibt es ebenfalls größere Schwindung als bei den vergleichbaren MoSi₂-Mischungen.

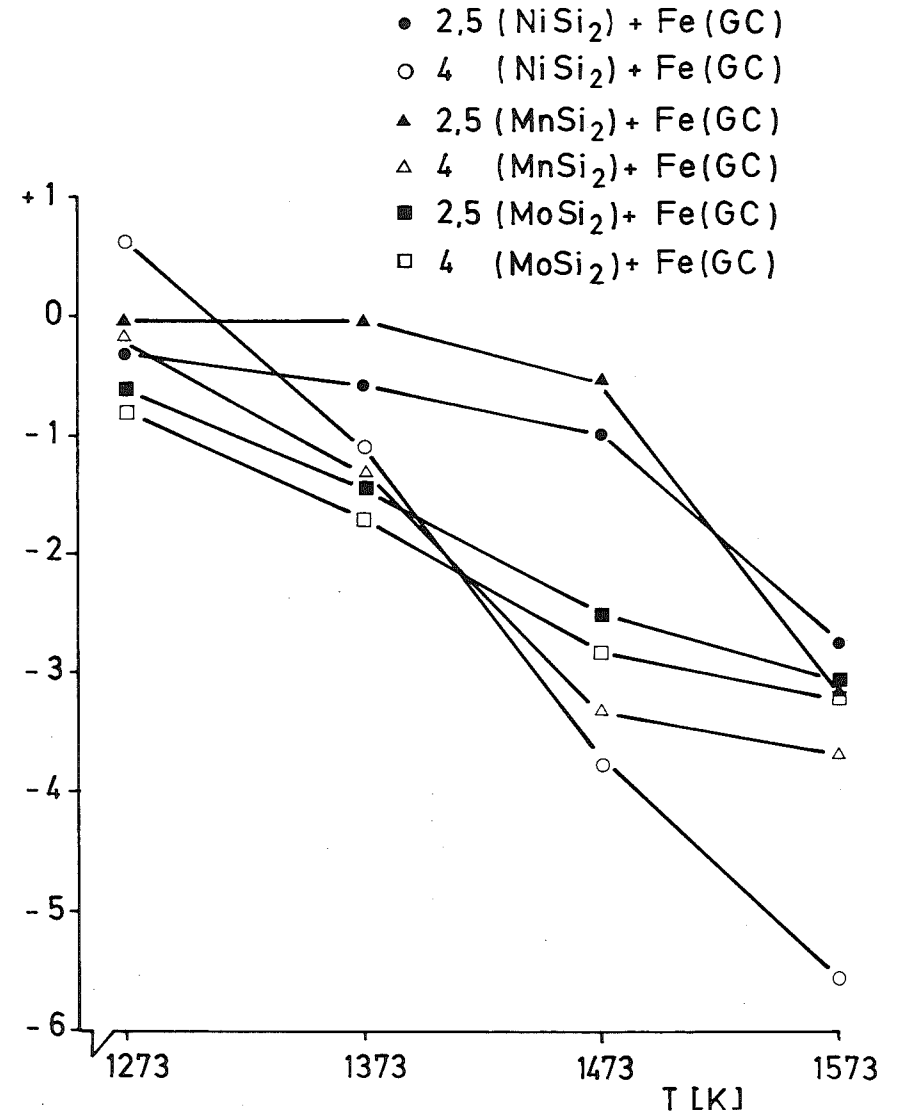
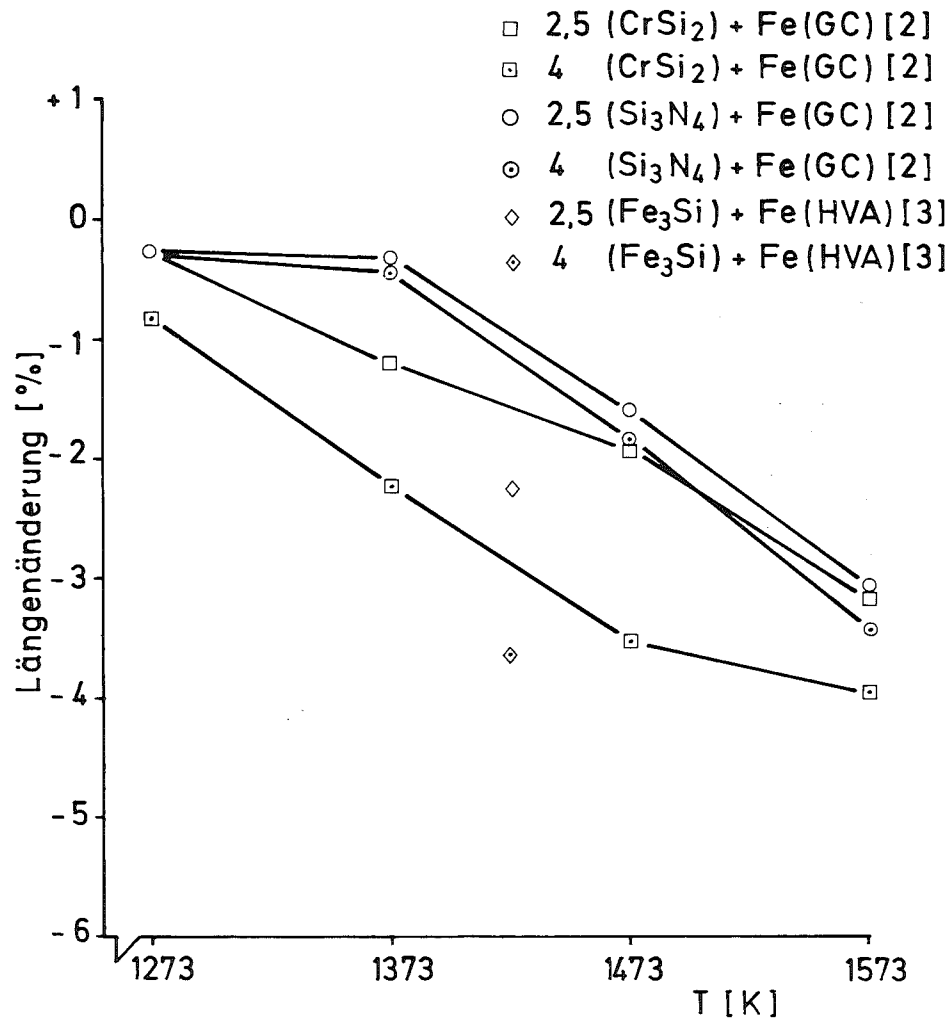


Abb. 18. Prozentuale Längenänderung für verschiedene Si-Quellen, Laborbedingungen, H₂, 5 h (Literatur und eigene Werte).

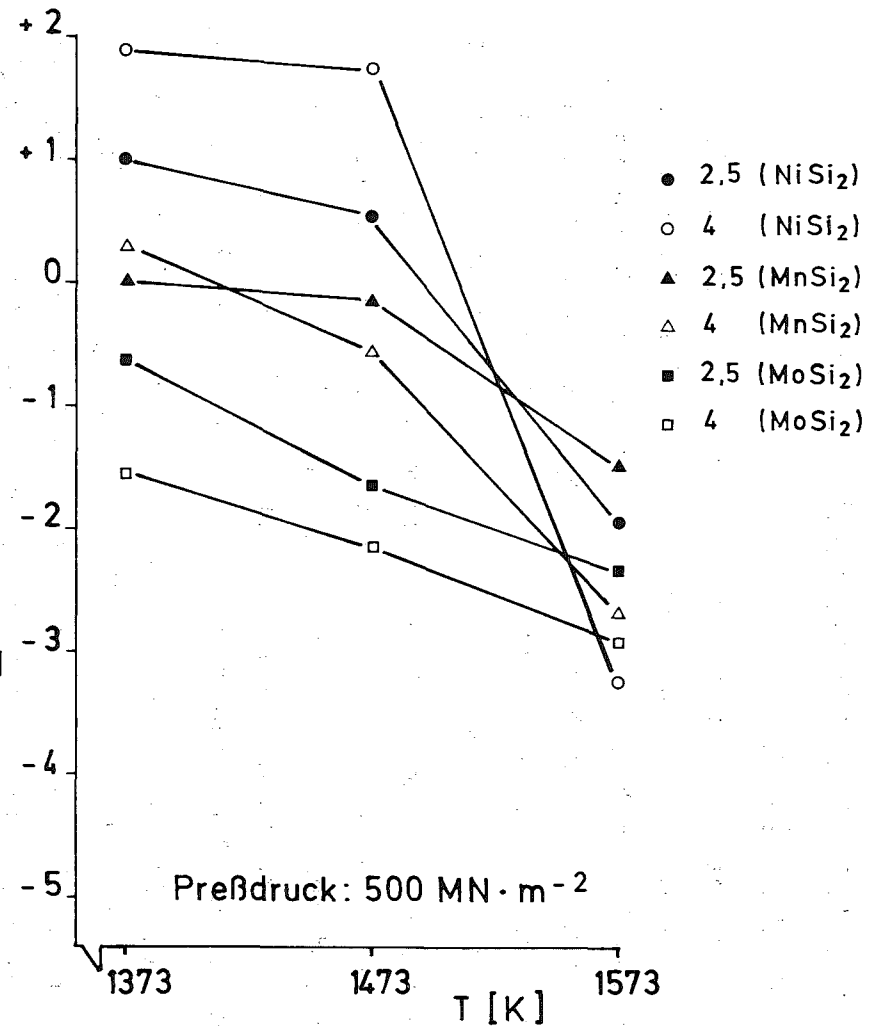
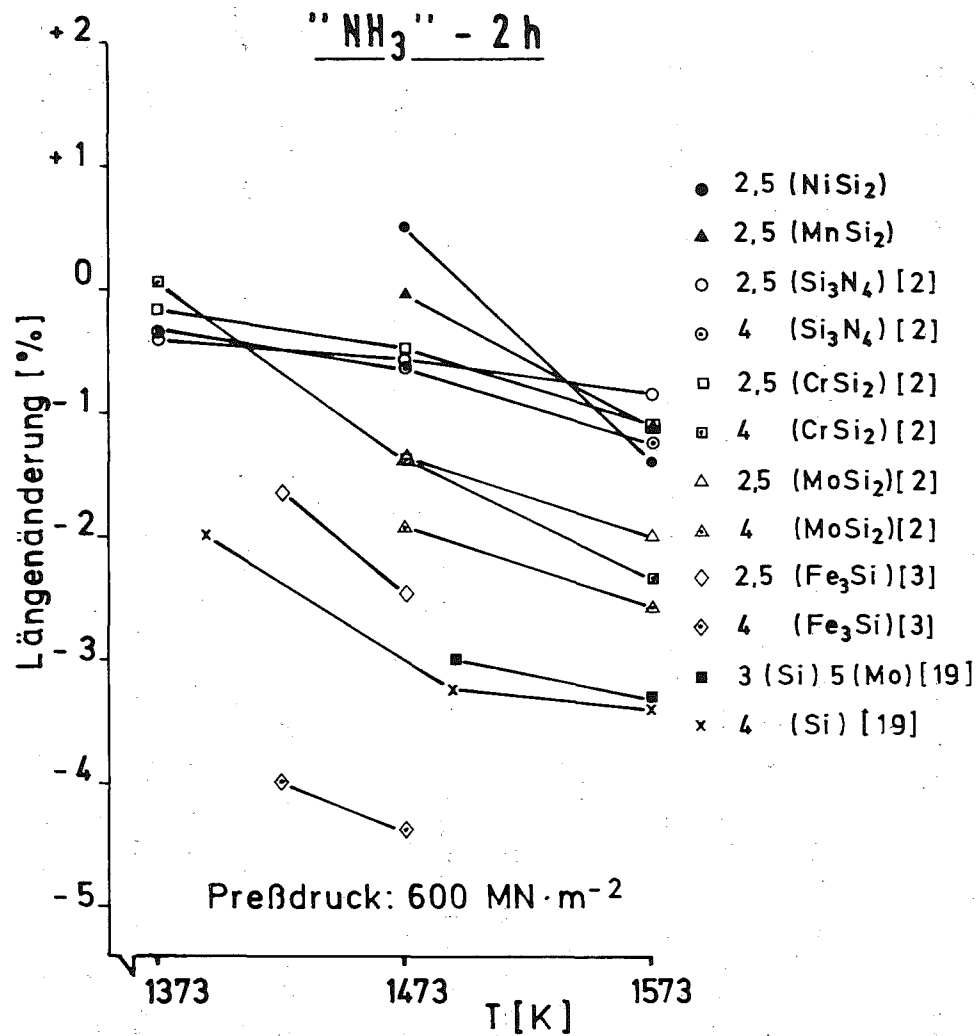


Abb. 19. Prozentuale Längenänderung für verschiedene Si-Quellen, praxisnahe Versuche (Literatur- und eigene Daten).

5. Reaktionen und Volumeneffekte beim Sintern

5.1. Beginn der Auflösung

Mittels eines im Vakuum betriebenen Heiztisches (Fa. Reichert) konnte der Beginn der Auflösung der Silizide in der Fe-Matrix beobachtet werden. Dies tritt in Erscheinung durch Schwarzwerden der Kontaktfläche zwischen Silizid und Fe-Matrix (Abb. 20). Im einzelnen kann folgendes bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. $50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ beobachtet werden:

Bei MoSi_2 -Mischungen ist die erste Reaktion bei 1273 K zu beobachten. Bei dieser Temperatur ergeben sich meßbare Dimensionsänderungen erst bei längeren Zeiten (2 h u. 5 h); ab 1373 K erfolgt schnellere Auflösung (Abb. 20), was mit einer deutlichen Schwindung verbunden ist (Abb. 21, Anhang I).

Bei MnSi_2 -Mischungen kann der Beginn bei 1173 K festgesetzt werden. Ab 1273 K - 1323 K (Abb. 20) geschieht die Auflösung schnell. In diesem Temp.-Bereich tritt eine Homogenisierungsschwellung bei Fe(WP)-Mischungen (s. Kap. 5.2.) auf, die bei höheren Temperaturen in Schwindung übergeht (Abb. 21 u. 7).

Bei NiSi_2 -Mischungen beginnt die Auflösung bei 1053-1073 K, die schon relativ schnell abläuft und mit einer sehr starken Homogenisierungsschwellung verbunden ist (s. Kap. 5.2.). Sie geht bei höheren Temperaturen in Schwindung über (Abb. 21 u. 7).

5.2. Homogenisierungsschwellung

5.2.1. Allgemeines

Infolge unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten zweier Diffusionspartner können zwischen diesen folgende Phänomene ausgelöst werden [20]:

- a. Eine Schweißebeneverschiebung zur Seite des schneller diffundierenden Partners [21], wobei unter bestimmten Randbedingungen keine Änderung des Volumens auftritt.
- b. Eine Leerstellenanhäufung mit folgender Porenbildung auf der Seite des schnelleren Partners (Diffusionsporosität [22]), bei dem unter bestimmten Randbedingungen keine Verschiebung der

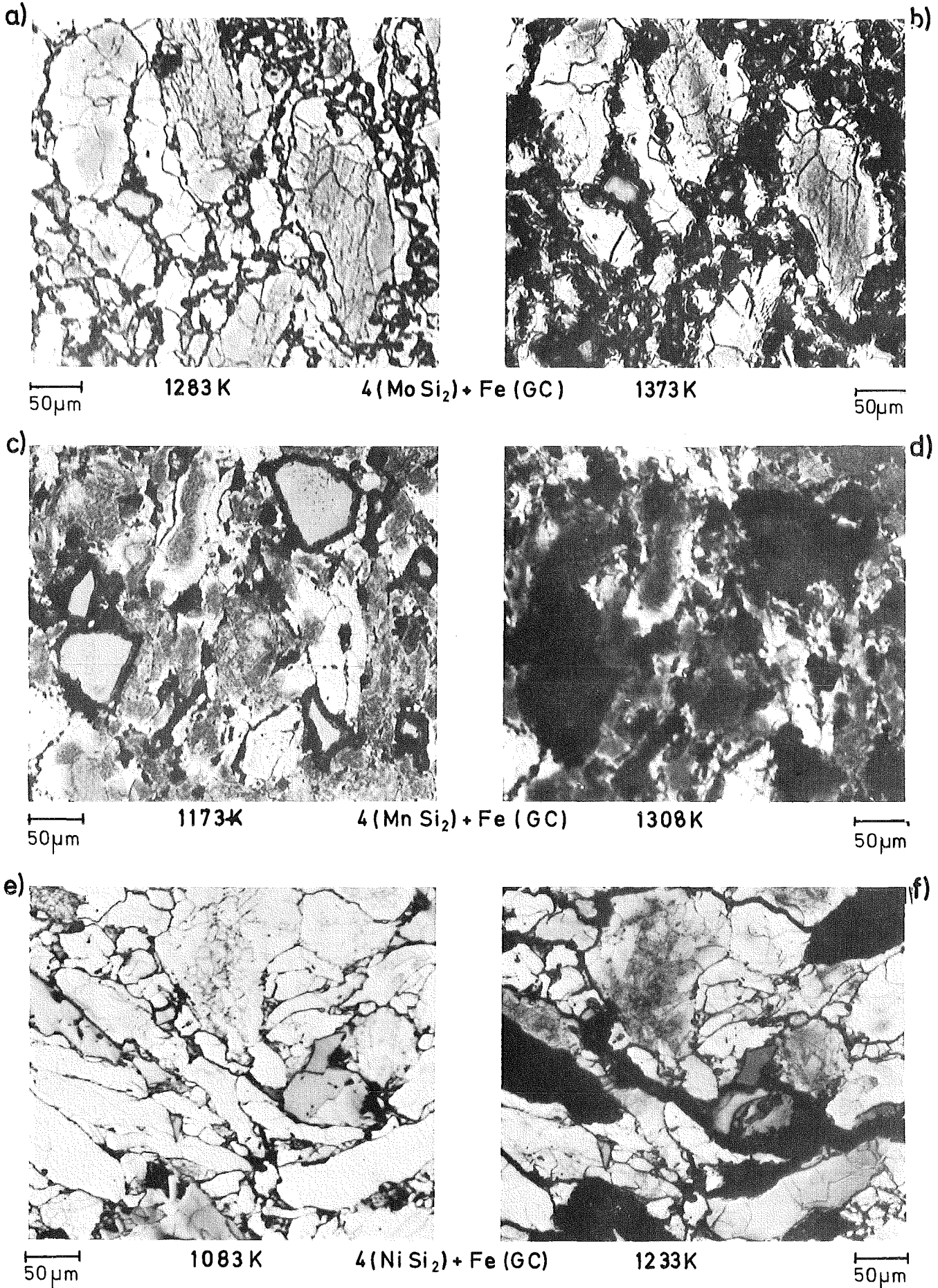


Abb. 20. Zustand verschiedener Fe-Silizid-Mischungen während der Erwärmung im Vakuum.

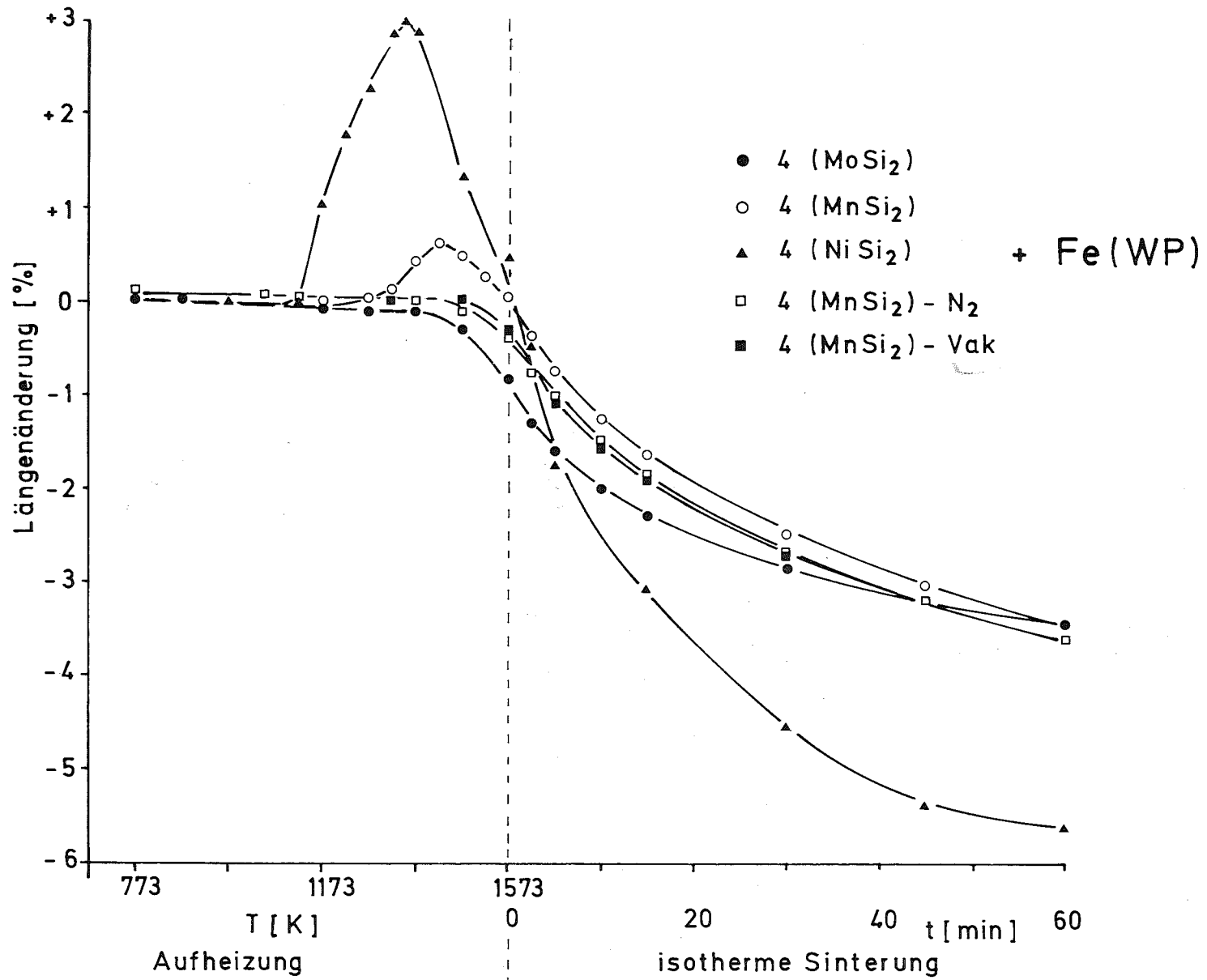


Abb. 21. Prozentuale Längenänderung während der Aufheizung und bei isothermer Sinterung bei 1573 K (Dilatometrische Untersuchungen).

Schweißebene stattfindet und eine Volumen-Vergrößerung auftritt.

Experimentell wurden beide Effekte getrennt erhalten [23, 24]. In der Praxis treten allerdings beide als miteinander konkurrierende Effekte auf.

Abb. 22 zeigt die erzeugte Diffusionsporosität bei der Auflösung von NiSi_2 in der Seite des Eisens [vgl. 25 bis 28]. Die Auflösung des NiSi_2 im Eisen erfolgt unter Freigabe von Energie, die eine Erhöhung der Temperatur des Körpers bewirkt [vgl. 26, 29]. Dadurch wird der Prozeß weiter beschleunigt.

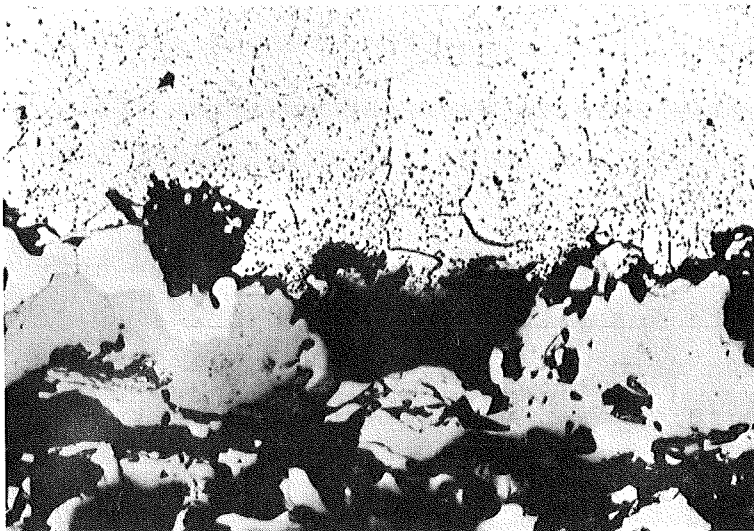
5.2.2. Homogenisierungsschwellung und ihre Anisotropie

Die lokale Vergrößerung des Volumens durch die Diffusionsporosität kann zur Folge haben, daß benachbarte Kontakte zerrissen werden. Grund dafür ist die noch kleine Festigkeit der Kontakte bei diesen relativ niedrigen Temperaturen. Die so entstandenen Risse vergrößern das Volumen des Körpers zusätzlich zur Diffusionsporosität.

Das Pressen in axialer Richtung führt zu einer unterschiedlichen Deformation der Eisenpartikel in Preßrichtung bzw. senkrecht dazu. Zusätzlich kann die Rückfederung der Matrize und des Preßlings zu einer Teilzerstörung der Kontakte führen, die ebenfalls richtungsabhängig ist. Diese führt zu einer unterschiedlichen Schwindung in beiden Richtungen [30]. Bei Verwendung von Pulvermischungen kommt eine unterschiedliche Beschaffenheit der Reaktionsfläche zwischen Eisenpartikel und Mischungs-komponente hinzu, und zwar im Hinblick auf ihre Größe und die Zerstörung der Oxidfilme. Unterschiedliche Reaktionsflächen, die unterschiedlich große Diffusionsporositäten erzeugen, und unterschiedliche Festigkeiten der Kontakte parallel und senkrecht zur Preßrichtung, können zu verschieden ausgeprägten Homogenisierungsschwellungen in diesen Richtungen führen.

Im Fall von NiSi_2 -Mischungen ergibt sich dadurch parallel zur Preßrichtung eine viel größere Schwellung als senkrecht dazu, so daß die entstandenen Risse senkrecht zur Preßrichtung sichtbar werden (Abb. 23, 20f, 24, 25). Durch isostatisches Pressen⁺ nimmt die Schwellung Mittelwerte zwischen denjenigen

⁺Isostatisches Pressen wurde ausschließlich in dem hier diskutierten Zusammenhang benutzt.

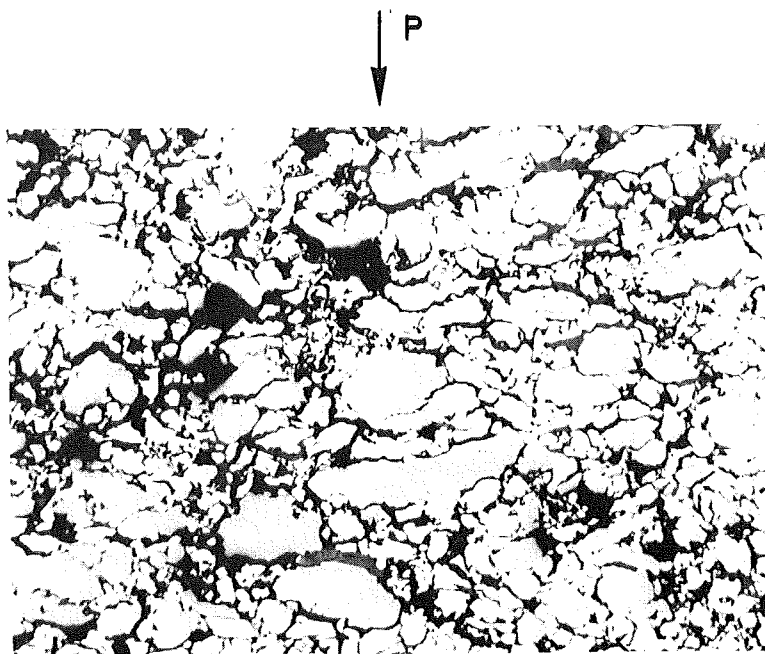


← Fe (erschmolzen)

← Ni Si₂ (gesintert)

20 μm

Abb. 22. Diffusionsporosität bei der Auflösung von NiSi₂ in Fe (1173 K, 93 h, Vak.).



100 μm

Abb. 23. Risse senkrecht zur Preßrichtung infolge starker Homogenisierungsschwellung in 4 (NiSi₂) + Fe(GC)-Mischungen (1273 K, 2 h, H₂).

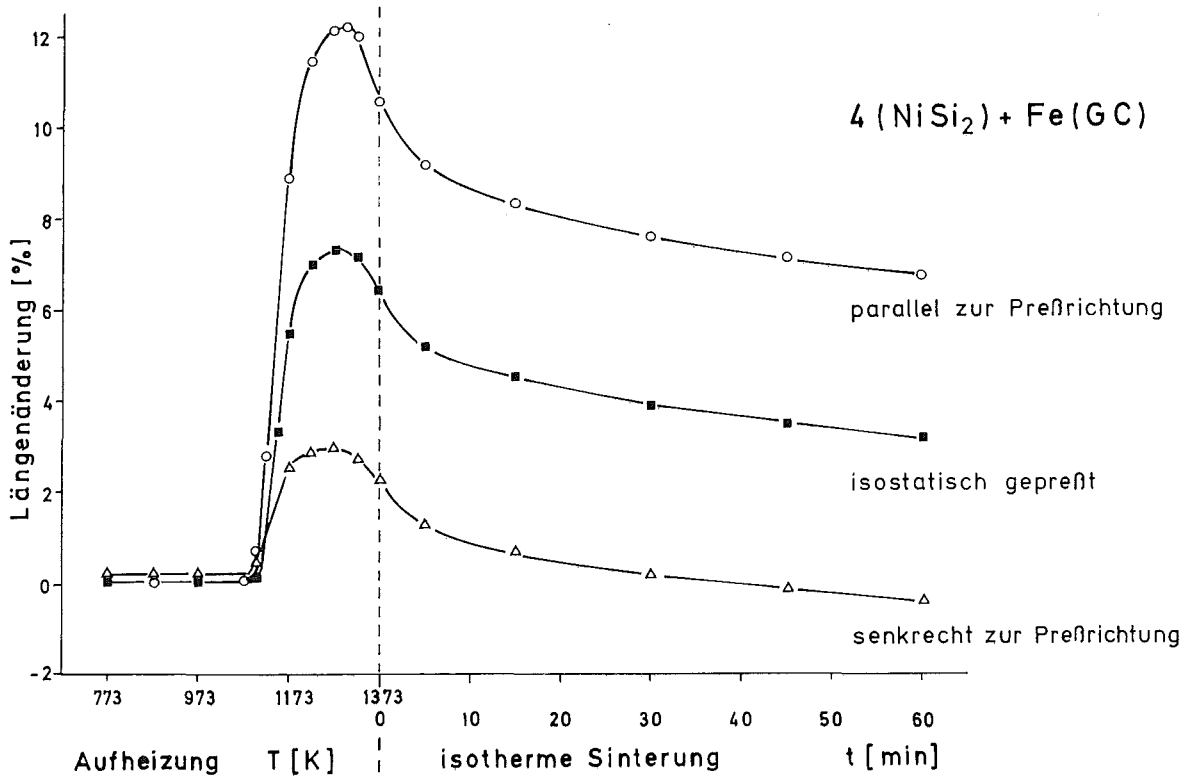


Abb. 24. Homogenisierungsschwellung parallel und senkrecht zur Preßrichtung und bei isostatisch gepreßten 4 (NiSi₂) + Fe(GC)-Mischungen (Dilatometer, H₂).

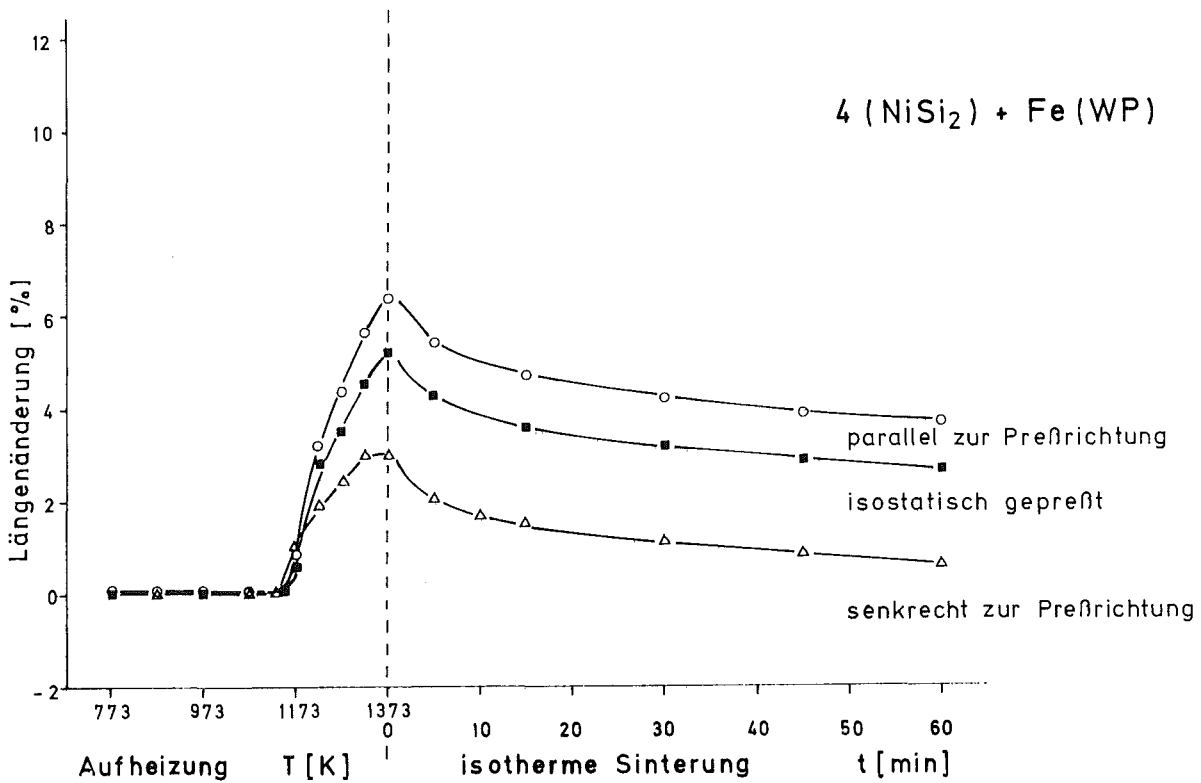


Abb. 25. Homogenisierungsschwellung parallel und senkrecht zur Preßrichtung und bei isostatisch gepreßten 4 (NiSi₂) + Fe(WP)-Mischungen (Dilatometer, H₂)

parallel und senkrecht zur Preßrichtung (Abb. 24, 25) an. Als Folge davon ist dann bei höheren Temperaturen auch die Schwindung unterschiedlich. Senkrecht zur Preßrichtung gibt es immer eine größere Schwindung. Der Unterschied bewegt sich in der Größenordnung von einigen Prozenten.

Kontakt-Qualität und Schwellung sind ferner von der Morphologie und Größe der Fe-Partikel und der Mischungskomponenten abhängig. Deswegen gibt es weitere Unterschiede zwischen Fe(WP)- und Fe(GC)-Mischungen (vgl. Abb. 24,25 u. Kap. 4.1.3.) und zwischen Mischungskomponenten mit unterschiedlicher Teilchengröße. Diese Unterschiede sind durch folgende Vorstellung zu erklären:

Fe(GC) hat eine spratzige Partikelform. Bei feinem NiSi_2 wird das Silizid um die Fe-Partikel herum verteilt, so daß eine besonders große Zahl von Fe- NiSi_2 -Kontakten und somit auch eine größere Kontakt-Zerstörung auftritt. Benutzt man grobes NiSi_2 , sind die Silizid-Partikel mit großem Abstand voneinander gelagert. Die dazwischenliegenden Kontakte sind silizidfrei und dadurch tritt eine kleinere Zerstörung und damit kleinere Schwellung auf. Bei Fe(WP) wird wegen der kugeligen Form der Teilchen feines NiSi_2 in Form von Anhäufungen in den Zwischenräumen der Fe-Teilchen gelagert. Diese Verteilung unterscheidet sich im Ganzen nicht zu sehr von derjenigen eines groben Silizids. Deswegen unterscheiden sich die Schwellungswerte zwischen Fe(WP) mit feinem bzw. grobem Silizid nur wenig (s. Tabelle I-1, Abb. 24,25).

CoSi_2 , CrSi_2 und MnSi_2 im Fe zeigen in ähnlicher Weise wie NiSi_2 diese Anisotropien; MnSi_2 + Fe-Mischungen aber nicht so stark (s. Anhang I).

5.2.3. Einfluß der Atmosphäre und des O_2 -Gehaltes des Fe-Pulvers

Die schnelle Auflösung von NiSi_2 zum Fe setzt voraus, daß direkter Kontakt zwischen NiSi_2 und Fe existiert. Oxidschichten auf den Pulverpartikeln verhindern diesen Kontakt, der durch eine Reduktion der Fe-Oxide verbessert werden kann. So zeigen Vakuum und andere nichtreduzierende Atmosphären (N_2 , Ar) keine so große Homogenisierungsschwellung wie H_2 -Atmosphäre (Abb. 26 und 21). Dieser Unterschied ist auch im Kapitel 4.1.4. festge-

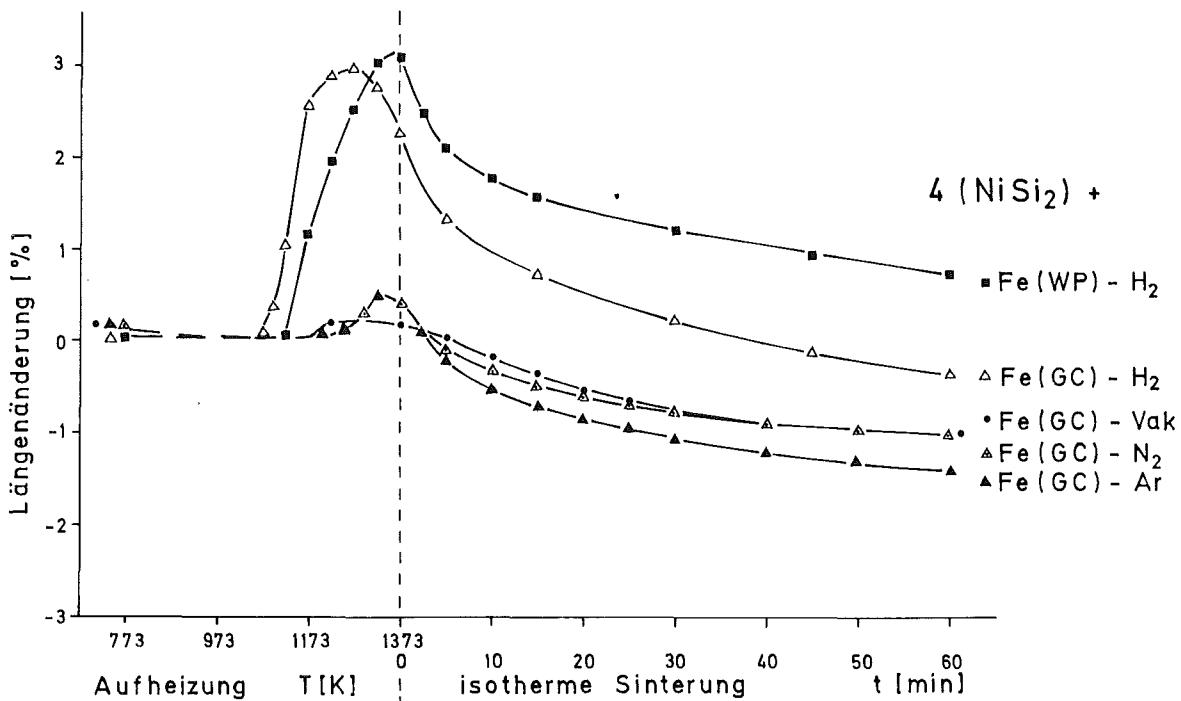


Abb. 26. Abhängigkeit der Homogenisierungsschwellung von der Atmosphäre bei 4 (NiSi₂) + Fe-Mischungen.

stellt worden.

Eine weitere Folge dessen ist, daß der in Kapitel 5.2.2. besprochene Unterschied der Schwindung senkrecht und parallel zur Preßrichtung bei in Vakuum gesinterten Mischungen nicht mehr so ausgeprägt ist. Weil in paralleler Richtung in H₂ eine größere Schwellung erzeugt wird, zeigen gesinterte Proben in senkrechter Richtung in H₂ eine größere Schwindung als im Vakuum. Dies gilt vor allem bei höheren Temperaturen. Entsprechend sind die Schwindungswerte von in Vakuum gesinterten Proben parallel zur Preßrichtung größer als die bei H₂ (Tabelle 5).

Die unterschiedlichen O₂-Gehalte des nachreduzierten Fe(GC) (0,1 Gew. % O₂) und des handelsüblichen wasserverdüsterten Fe(WP) (0,3 Gew. % O₂) setzen unterschiedliche Zeiten für die Reduktion voraus. So bilden Fe(GC)-Mischungen schneller und bei tieferen Temperaturen oxidfreie Flächen als Fe(WP)-Mischungen mit dem Erfolg, daß Fe(GC) + NiSi₂-Mischungen bei gleichbleibenden anderen Bedingungen die Homogenisierungsschwellung bei tieferen Temperaturen zeigen. So wurde bei 4 (NiSi₂)-Mischungen der Anfang

der Schwellung beobachtet:

bei Fe(GC) bei 1063 K (s. Abb. 26)
 bei Fe(WP) bei 1121 K (s. Abb. 26)

Abb. 27 zeigt die Temperatur des Beginns der Homogenisierungsschwellung als Funktion des O_2 -Gehaltes des dafür extra oxidierten Fe(GC)-Pulvers und als Parameter die Aufheizgeschwindigkeit. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, bei der die zur Reduktion vorhandene Zeit größer ist als bei $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, liegt die Anfangstemperatur der Schwellung stets tiefer als bei $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Werte nähern sich bei kleineren O_2 -Gehalten, weil die zur Reduktion von niedrigen O_2 -Gehalten benötigte Zeit geringer ist.

	Fe Pulver	$\frac{l}{l_0} \cdot 100 \%$	$\frac{h}{h_0} \cdot 100 \%$
		Senkrecht zur Preßrichtung	Parallel zur Preßrichtung
1300 - 2 h Vak.	Fe(GC)	- 4,17	- 5,05
	Fe(WP)	- 3,99	- 4,29
1300 - 2 h H_2	Fe(GC)	- 5,22	- 2,40
	Fe(WP)	- 5,55	- 2,34

Tabelle 5. Anisotropie der Schwindung bei $4 \text{ (NiSi}_2\text{)} + \text{Fe}$ parallel und senkrecht zur Preßrichtung.

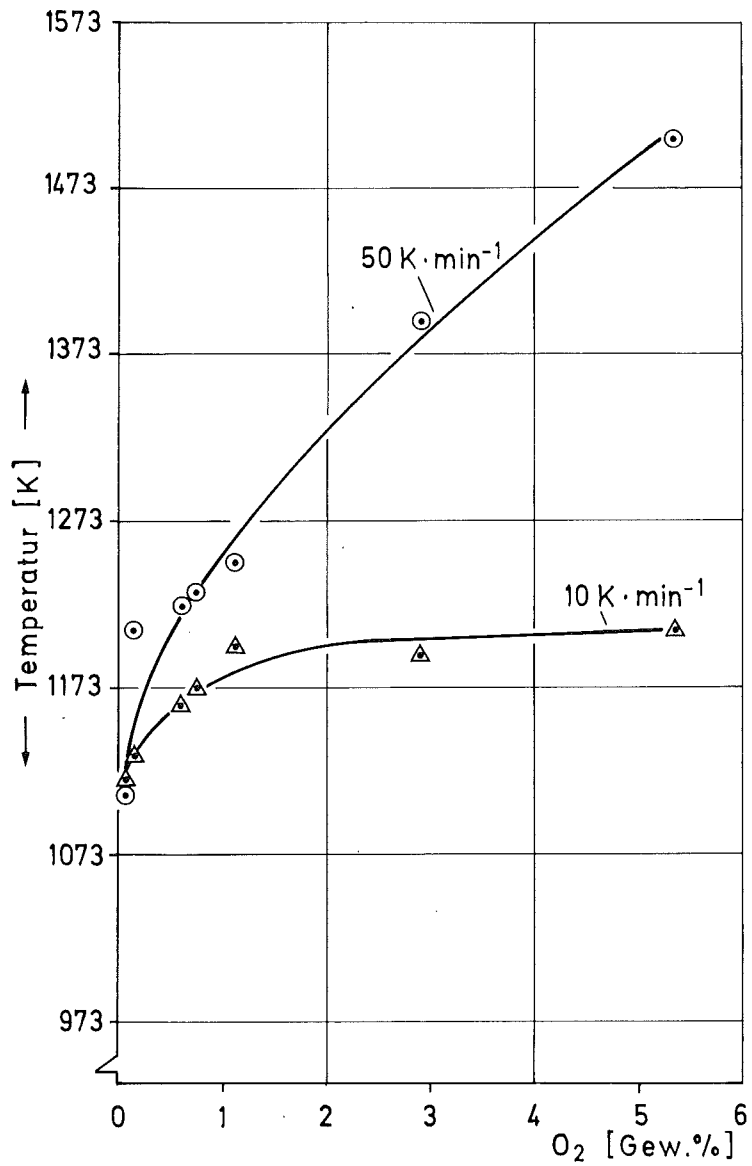


Abb. 27. Beginn der Homogenisierungsschwellung als Funktion des O₂-Gehaltes des Fe-Pulvers bei 4 (NiSi₂) + Fe(GC)-Mischungen bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten.

6. Metallographische Untersuchungen

6.1. Gefüge-Untersuchungen

MoSi_2 + Fe-Mischungen zeigen im homogenisierten Zustand bis 3 Gew % Si einen homogenen Mischkristall. Ab 3 Gew. % Si gibt es Ausscheidungen, die sich an den Korngrenzen und im Inneren der Körner befinden (Abb. 28). Dabei handelt es sich um die λ_1 -Phase (Abb. 29) [31]. Die Phase λ_1 besitzt hexagonales Gitter mit der Struktur $D^{4h}P6_3/mcm$, Typ MgZn_2 . Bei konstant bleibendem Mo-Gehalt (33 At % Mo) kann der Si-Gehalt variiert werden. Die Änderung der Gitterparameter vom Si-Gehalt ist in der Abb. 30 wiedergegeben [31]. Bei 6 (MoSi_2) + Fe hat die λ_1 -Phase ca. 28 At % Si, wie durch Mikrosonden-Analyse festgestellt wurde.

Bei 1373 K ist die Auflösung des MoSi_2 nicht weit genug fortgeschritten, so daß die Mischung 4 (MoSi_2) + Fe nach Sintern bei dieser Temperatur keine Ausscheidungen im Korninnern zeigt. Man beobachtet jedoch einzelne Ausscheidungen an den Korngrenzen, bei denen wegen der schnelleren Korngrenzen-Diffusion eine höhere Konzentration der aufzulösenden Komponenten vorliegt. Dies führt zu den Ausscheidungen. Ab 1473 K ist die Homogenisierung weitgehend fortgeschritten, und die Ausscheidungen liegen überall vor. Das Ausscheiden der λ_1 -Phase kann durch Abschrecken von höherer Temperatur verhindert werden.

Abb. 31 zeigt Ausschnitte des Dreistoffsystems Fe-Mn-Si [32]. Bei 4 (MnSi_2) + Fe liegt bei den angewandten Sintertemperaturen α -Fe vor, ebenso bei Raumtemperatur. 2,5 (MnSi_2) + Fe-Legierungen liegen im γ - bzw. $\alpha+\gamma$ -Gebiet, wobei der Übergang von γ -Fe zum α -Fe dilatometrisch festgestellt wurde.

Abb. 32 zeigt einen Ausschnitt des Dreistoffsystems Fe-Ni-Si [33,34]. NiSi_2 + Fe-Legierungen stabilisieren sich bei den angewandten Sintertemperaturen im γ - bzw. $\alpha+\gamma$ -Gebiet. Bei der Abkühlung wurde dilatometrisch die Phasenumwandlung festgestellt. Bei Raumtemperatur sollte α -MK vorliegen. Allerdings zeigt das Gefüge dieser Legierungen die charakteristische Struktur der Fe-Ni-Legierungen (Abb. 33). Das ist auf eine Inhomogenität der Ni-Verteilung zurückzuführen [35,36].

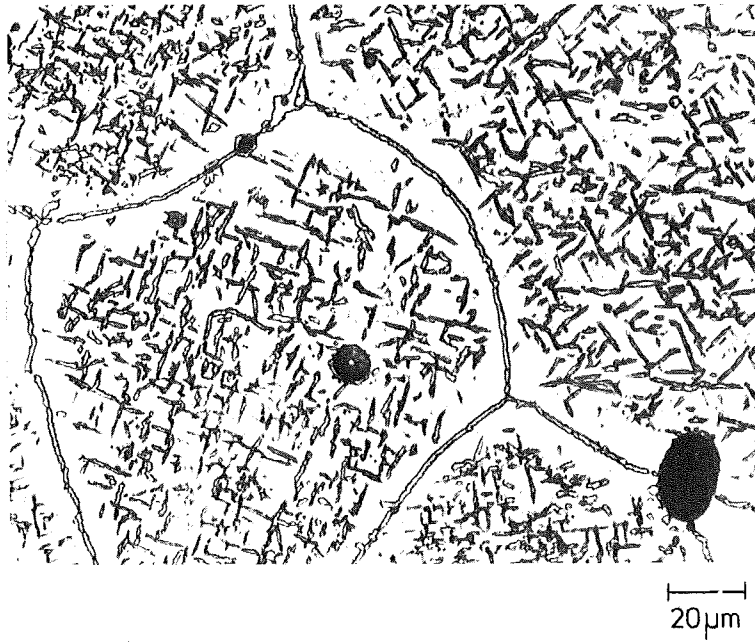


Abb. 28. Ausscheidungen in 4 (MoSi₂) + Fe(GC)-Legierungen (1573 K, 2 h, H₂).

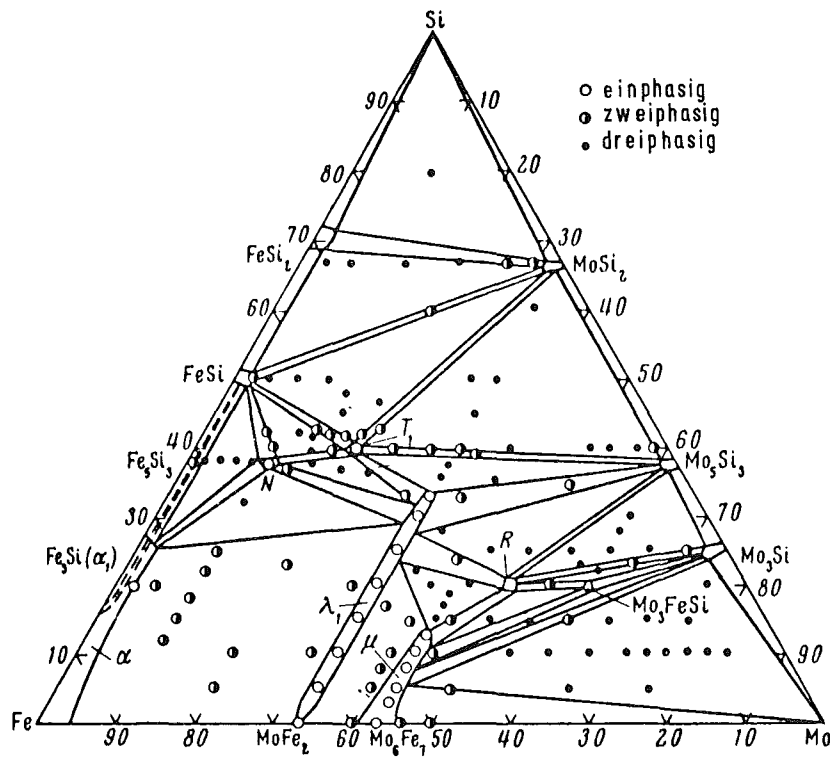


Abb. 29. Fe-Si-Mo-Phasendiagramm. Schnitt bei 1073 K [31].

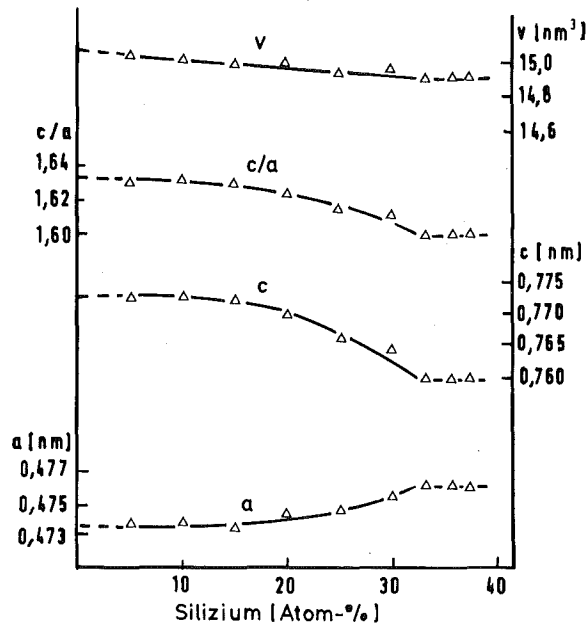


Abb. 30. Änderung der Gitterparameter der λ_1 -Phase in Abhängigkeit vom Si-Gehalt [31].

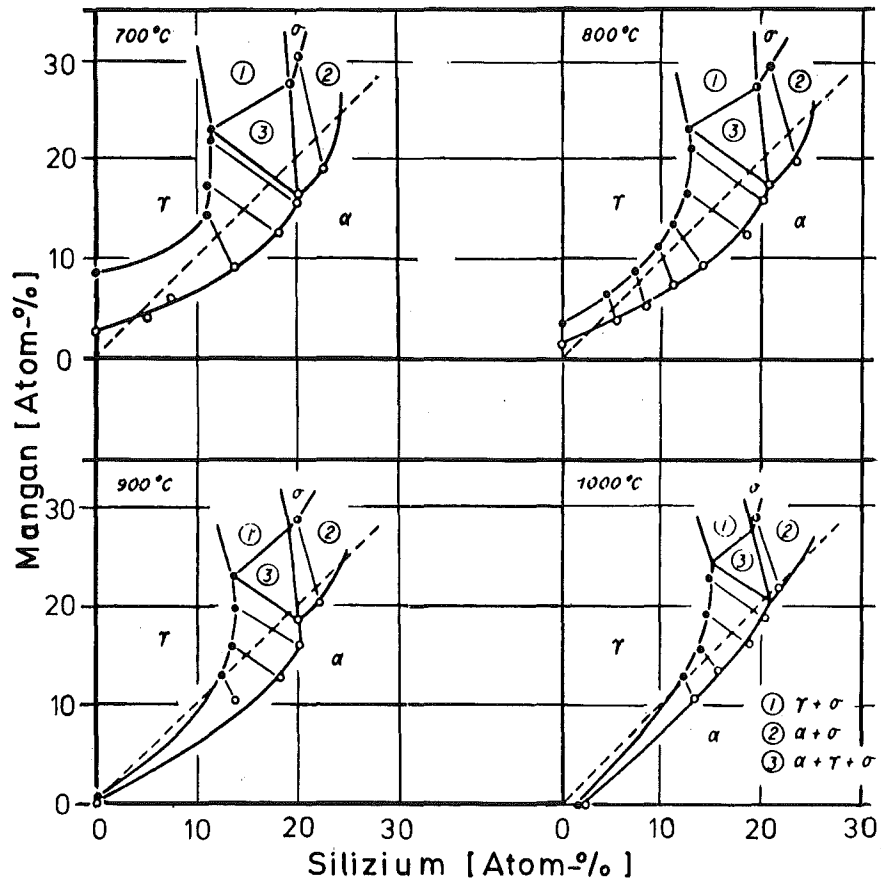


Abb. 31. Ausschnitte aus dem Fe-Si-Mn-Phasendiagramm [32].

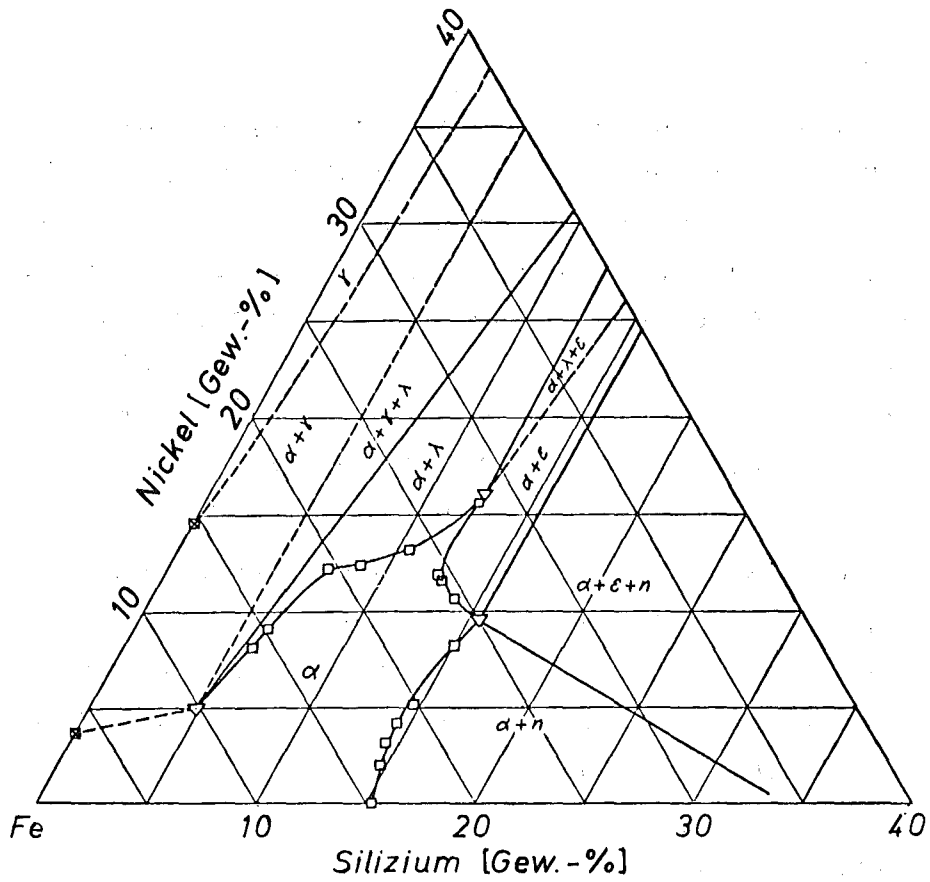


Abb. 32. Ausschnitt des Fe-Ni-Si-Phasendiagramms bei 873 K [33].

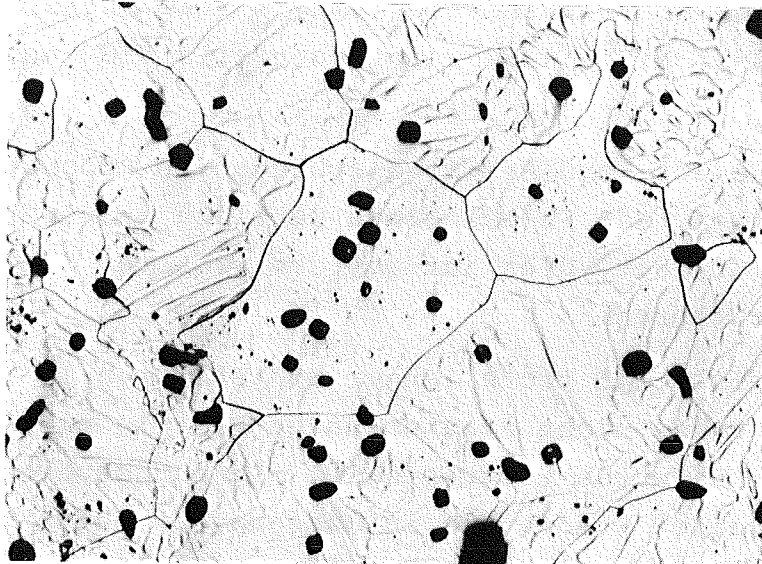


Abb. 33. Inhomogenität der Ni-Verteilung in einer 4 (NiSi₂) + Fe(GC)-Legierung bei 1573 K, 5 h, H₂.

6.2. Oxidanteile

6.2.1. Allgemeines

Abb. 34 zeigt das gerechnete Reduktionsgleichgewicht von SiO_2 in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre als Funktion der Temperatur [3,37]. Bei 1373 K ist ein Taupunkt < 203 K notwendig, damit thermodynamisch eine Reduktion des SiO_2 möglich ist. Der berechnete Taupunkt der Gas-Atmosphäre in Laborversuchen ist zwar kleiner als der notwendige, aber in der Praxis ist es schwierig, diese Werte zu erreichen. Außerdem wird in der Nähe der Reaktion wegen des verzögerten Gastransportes zum Werkstoffinnern eine vollständige Reduktion des SiO_2 nicht erreicht.

Eine Reduktion der Fe-Oxide von den Oberflächen der Fe-Partikel ist nur bei tieferen Temperaturen möglich. Bei höheren Temperaturen wird diese Reduktion nicht weiter fortgesetzt, weil das Si des Silizids mit dem Sauerstoff der Fe-Oxide unter Bildung des stabileren SiO_2 reagiert.

6.2.2. Nachweis der Oxide

Abb. 35 zeigt Oxide in gesinterten Mischungen mit Fe(WP). SiO_2 ist bei gekreuzten Nicols [38] in polarisiertem Licht sichtbar. Weiter wurden andere Oxide durch Gasätzung nachgewiesen [39]. $\text{MoSi}_2 + \text{Fe}$ zeigt überwiegend SiO_2 . $\text{MnSi}_2 + \text{Fe}$ enthält neben SiO_2 Mn-Si-Mischoxide. $\text{NiSi}_2 + \text{Fe}$ zeigt ebenfalls SiO_2 und Ni-Si-Mischoxide.

Zwischen Fe(GC)- und Fe(WP)-Mischungen in Laborbedingungen ist festzustellen, daß Fe(WP) einen deutlich größeren Anteil an Oxiden als Fe(GC) hat. Dies ist auf den größeren O_2 -Gehalt des Fe(WP) zurückzuführen.

Es zeigt sich, daß trotz langer Sinterzeiten (5 h) eine Reduktion der Oxide nicht stattgefunden hat. In praxisnahen Versuchen mit Fe(WP) wurde festgestellt, daß in gespaltenem Ammoniak mehr Oxide gebildet wurden als in Wasserstoff. Dies ist auf eine zusätzliche Oxidation des Si aufgrund des höheren Taupunktes zurückzuführen.

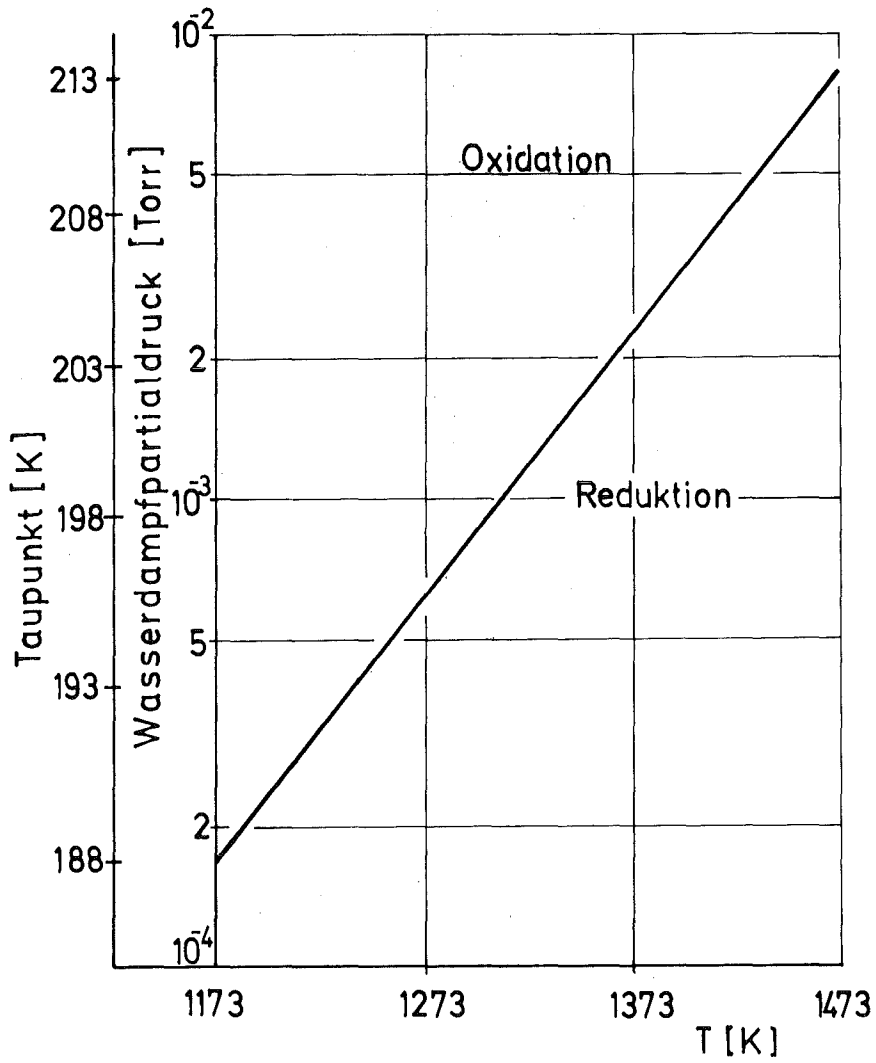


Abb. 34. Reduktionsgleichgewicht von Siliziumdioxid in H₂/H₂O-Gemischen als Funktion der Temperatur [3].

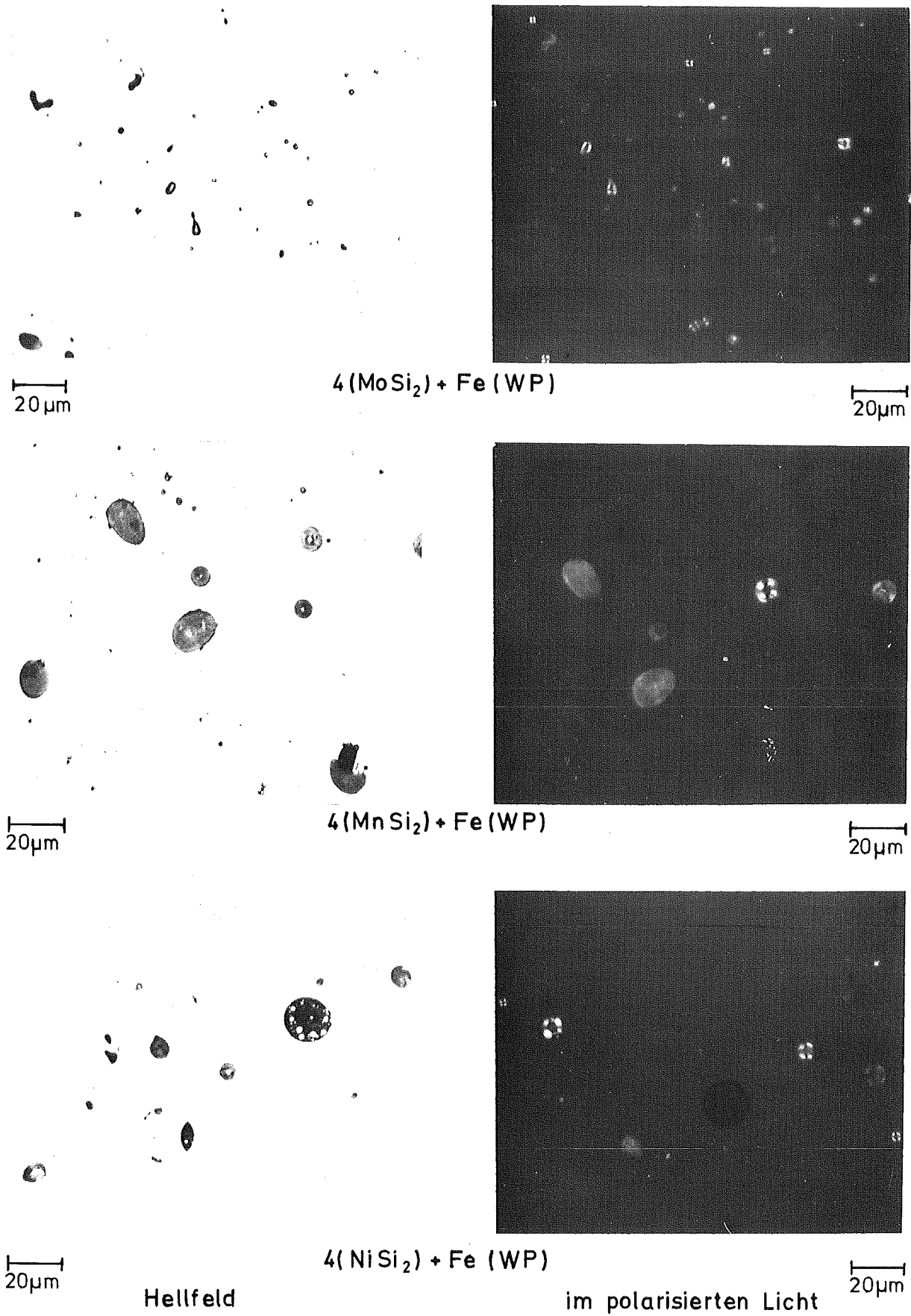


Abb. 35. Oxidpartikel in Fe(WP) + Silizid-Mischungen bei 1573 K, 5 h in H_2 gesintert.

7. Mechanische Eigenschaften

Als mechanische Eigenschaften wurden die Zugfestigkeit (σ_B) und die plastische Bruchdehnung (δ) ermittelt. Diese Eigenschaften wurden aus MPA-Stäben, die unter praxisnahen Bedingungen gesintert wurden, ermittelt.

7.1. Einfluß der Sintertemperatur und -atmosphäre

Abb. 36 und 37 zeigen den Einfluß der Sintertemperatur auf Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Mit steigender Sintertemperatur steigt allgemein die Zugfestigkeit (Abb. 36). Ein großer Anstieg zwischen 1473 K und 1573 K ist bei 4 (NiSi₂) zu verzeichnen. Der Anstieg der Dehnung mit der Temperatur ist im allgemeinen deutlicher (Abb. 37). Ein Anstieg des Preßdruckes auf 600 MN·m⁻² bewirkt eine Erhöhung sowohl der Zugfestigkeit als auch der Bruchdehnung.

Eine Vakuum-Sinterung bringt gegenüber Wasserstoff bei MoSi₂-Mischungen keine Änderung der Werte; bei MnSi₂-Mischungen ist ein geringer Abfall der Festigkeit und eine Steigung der Bruchdehnung zu verzeichnen. Bei NiSi₂-Mischungen bringt die Sinterung unter Vakuum deutliche Verbesserung der Eigenschaften bei tieferen Temperaturen, da in H₂-haltiger Atmosphäre eine erhöhte Homogenisierungsschwellung auftritt (s. Kap. 5.2.). Deshalb sind die Festigkeitswerte vor allem bei niedrigen Temperaturen und Zeiten sogar kleiner als die entsprechenden Werte des reinen Fe(WP). Bei höheren Temperaturen (1573 K) mit einer weitgehenden Sinterung sind nur geringe Unterschiede feststellbar.

Der Übergang auf 6 Gew. % Si ist allgemein mit einer Abnahme der Zugfestigkeit und Bruchdehnung verbunden. Im Fall von 6(MnSi₂) und 6(NiSi₂) ist diese Abnahme auf eine erhöhte Homogenisierungsschwellung zurückzuführen; im Fall von 6(MoSi₂) auf die ab 3(MoSi₂) auftretenden Ausscheidungen (s. Kap. 6.1.).

Legierungen mit 2,5(MoSi₂) besitzen deutlich bessere Bruchdehnungen als 4(MoSi₂) und 6(MoSi₂), was offenbar auf das Nichtauftreten von Ausscheidungen zurückzuführen ist.

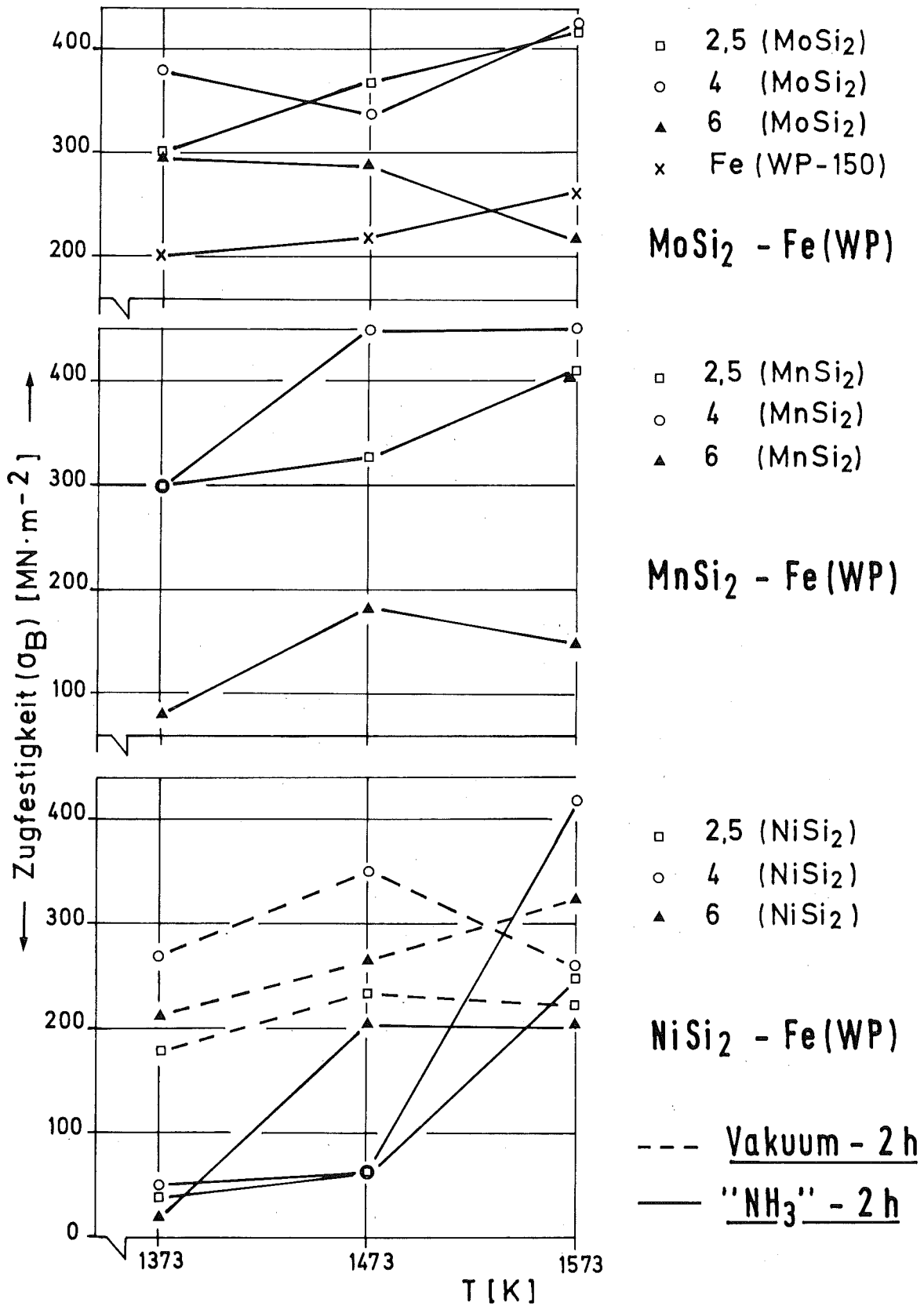


Abb. 36. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (praxisnahe Versuche).

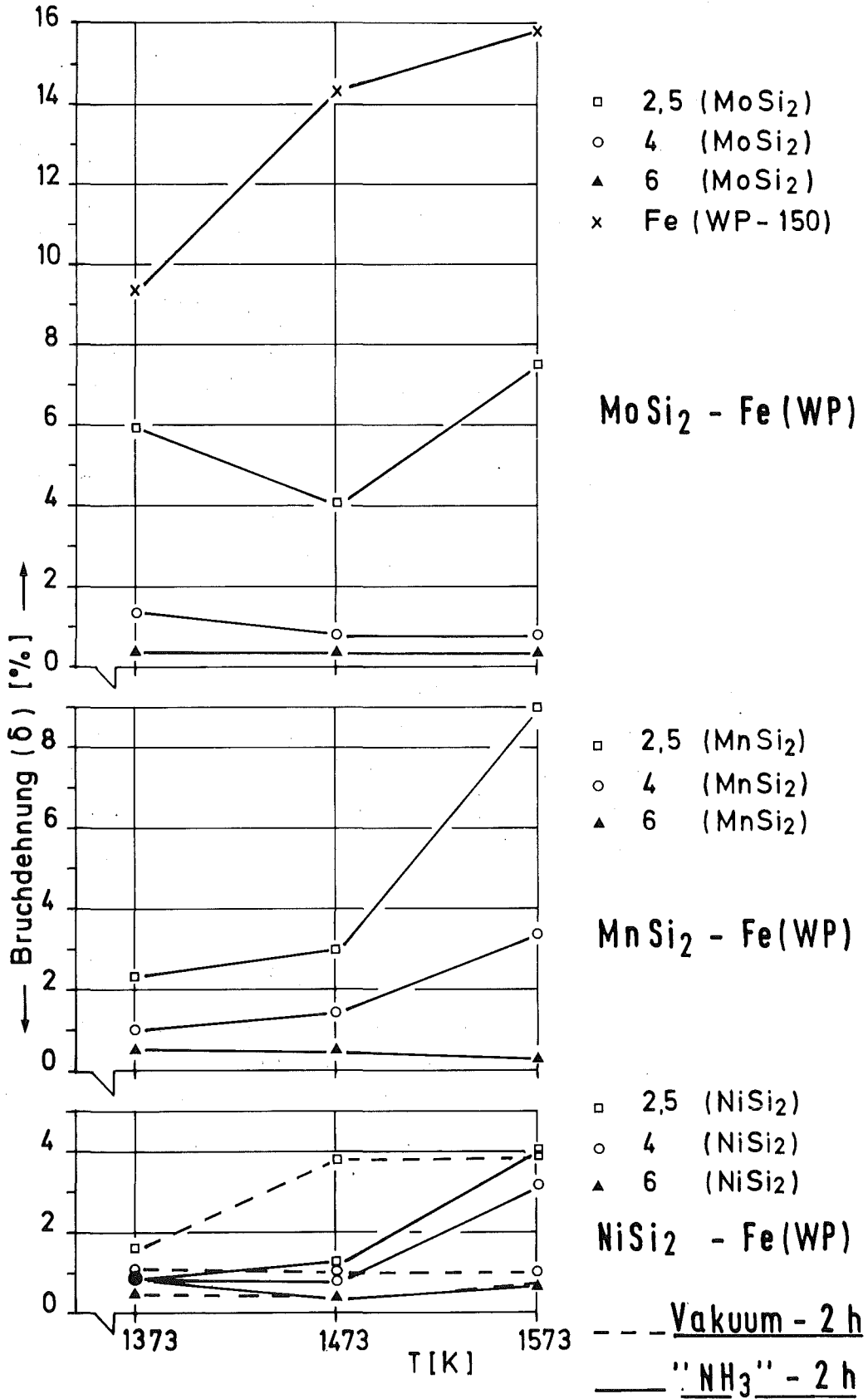


Abb. 37. Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Sinter-
 temperatur (praxisnahe Versuche).

7.2. Einfluß der Sinterzeit

Der Einfluß der Sinterzeit bei 1573 K auf Festigkeit und Bruchdehnung ist in den Abb. 38 und 39 wiedergegeben. Für die Zugfestigkeit (Abb. 38) ist bei MoSi_2 -haltigen Mischungen keine große Abhängigkeit von der Zeit festzustellen. Bei MnSi_2 erscheint eine kurze Sinterzeit von 0,5 h am günstigsten (vgl. Kap. 4.1.5.), da bei längeren Zeiten stärkeres Kornwachstum auftritt. Bei NiSi_2 ist der Einfluß der Zeit deutlich, weil die Verbesserung der Festigkeit wegen der in den Anfangsstadien auftretenden Homogenisierungsschwellung längere Zeit benötigt (vgl. Kap. 4.2.3.).

Die Bruchdehnung (Abb. 39) steigt allgemein bei längeren Sinterzeiten, was einerseits auf einen weiteren Abbau der Porosität und zum anderen auf eine Änderung der Porenkonfiguration zurückzuführen ist.

7.3. Dichteabhängigkeit der Zugfestigkeit

Abb. 40 stellt den Einfluß der Dichte auf die Zugfestigkeit dar. Es ist allgemein ein gleichsinniger Einfluß festzustellen. Bei 4 (MnSi_2) ist bei höheren Dichten der Verlauf jedoch umgekehrt. MnSi_2 -Zusätze zeigen bei gleichen Dichten die größten Festigkeitswerte.

7.4. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften

Im Anhang II und III sind die Ergebnisse aus Versuchen unter praxisnahen Bedingungen tabellarisch zusammengefaßt. Dabei gibt Anhang III die Ergebnisse von Sinterungen in einem Produktions-Hubbalkenofen der Fa. Elinow wieder. Die Sintertemperatur war 1553 K, die Sinterzeit ca. 50 min, die Atmosphäre gespaltenes Ammoniak.

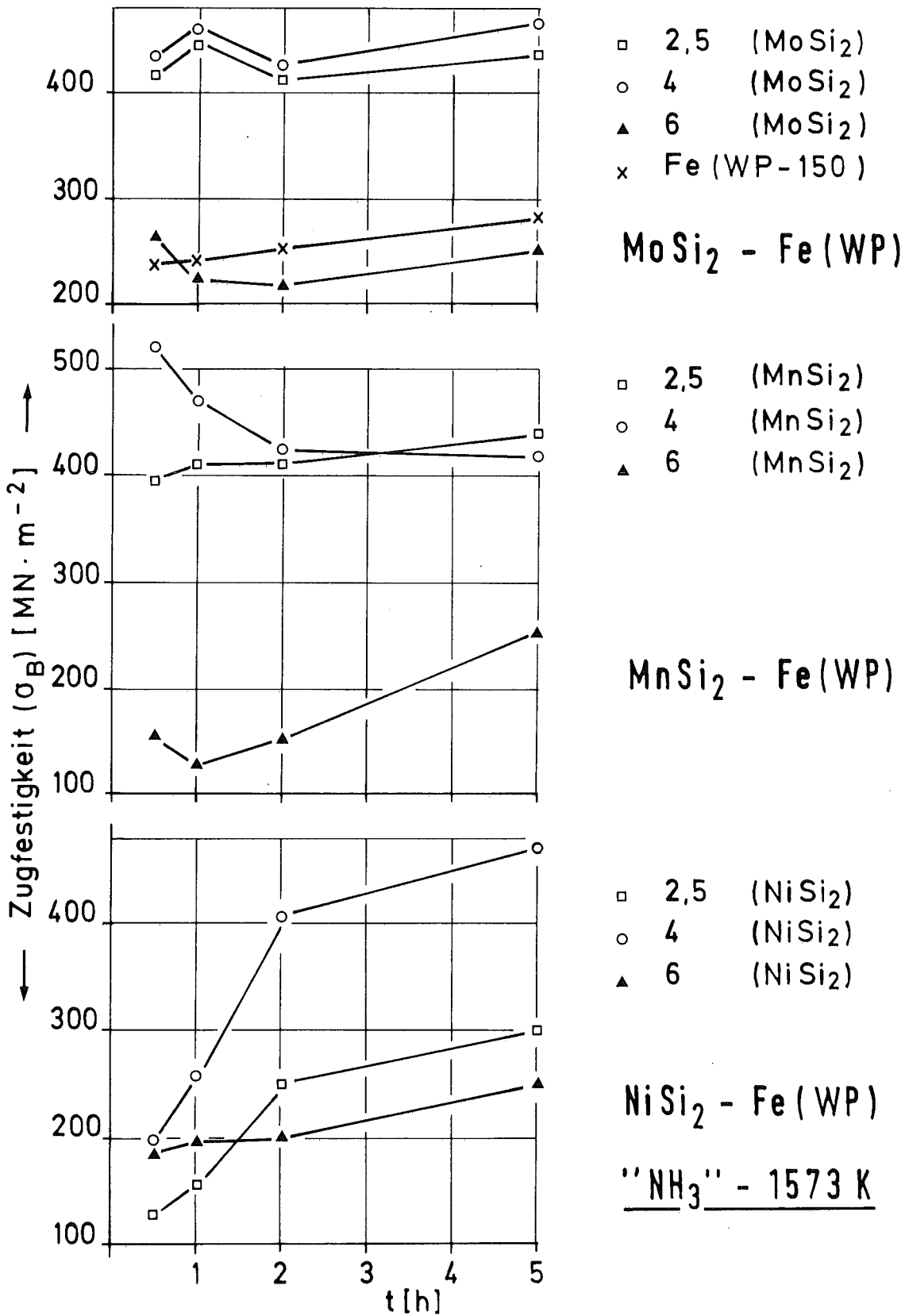


Abb. 38. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei 1573 K (praxisnahe Versuche).

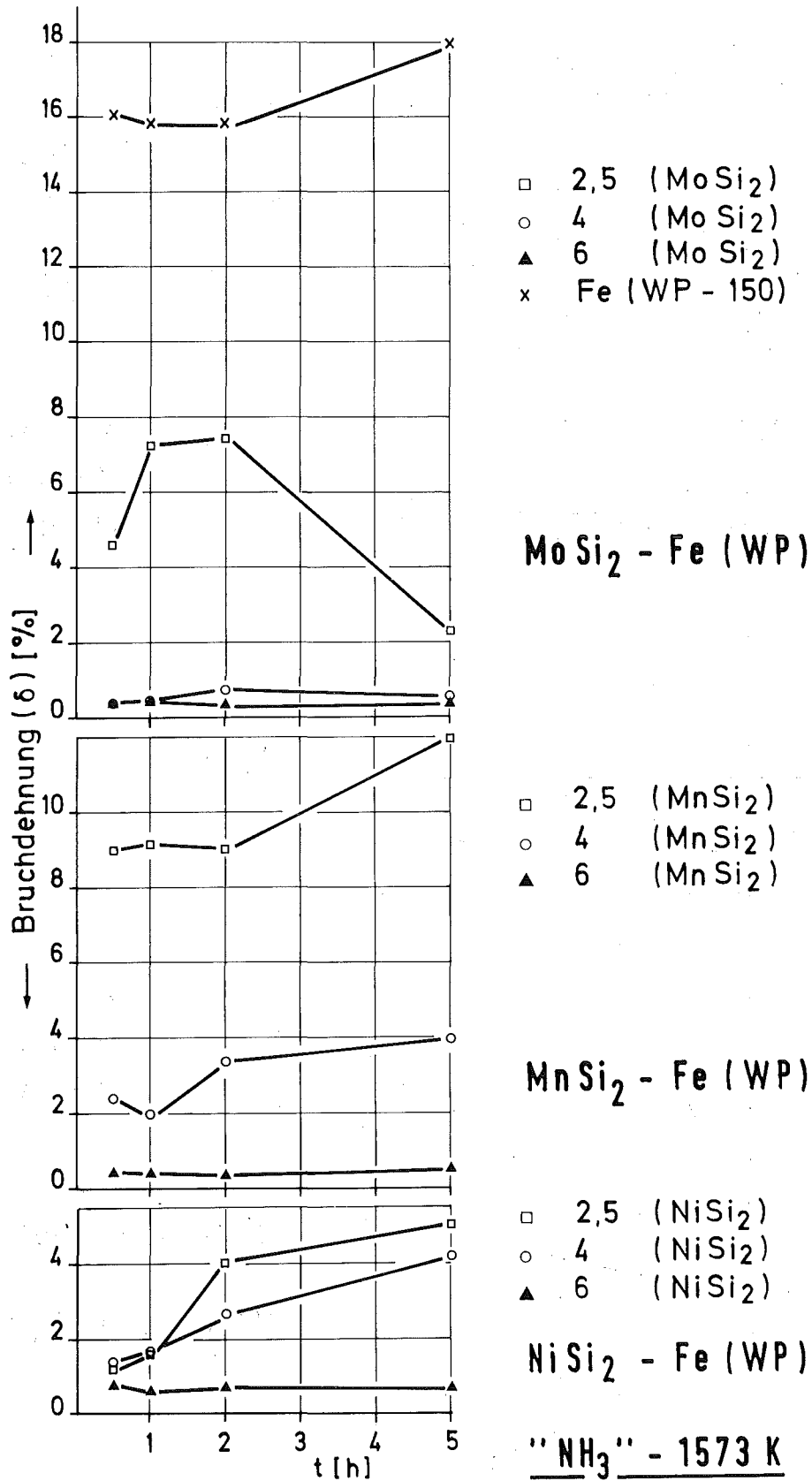


Abb. 39. Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei 1573 K (praxisnahe Versuche).

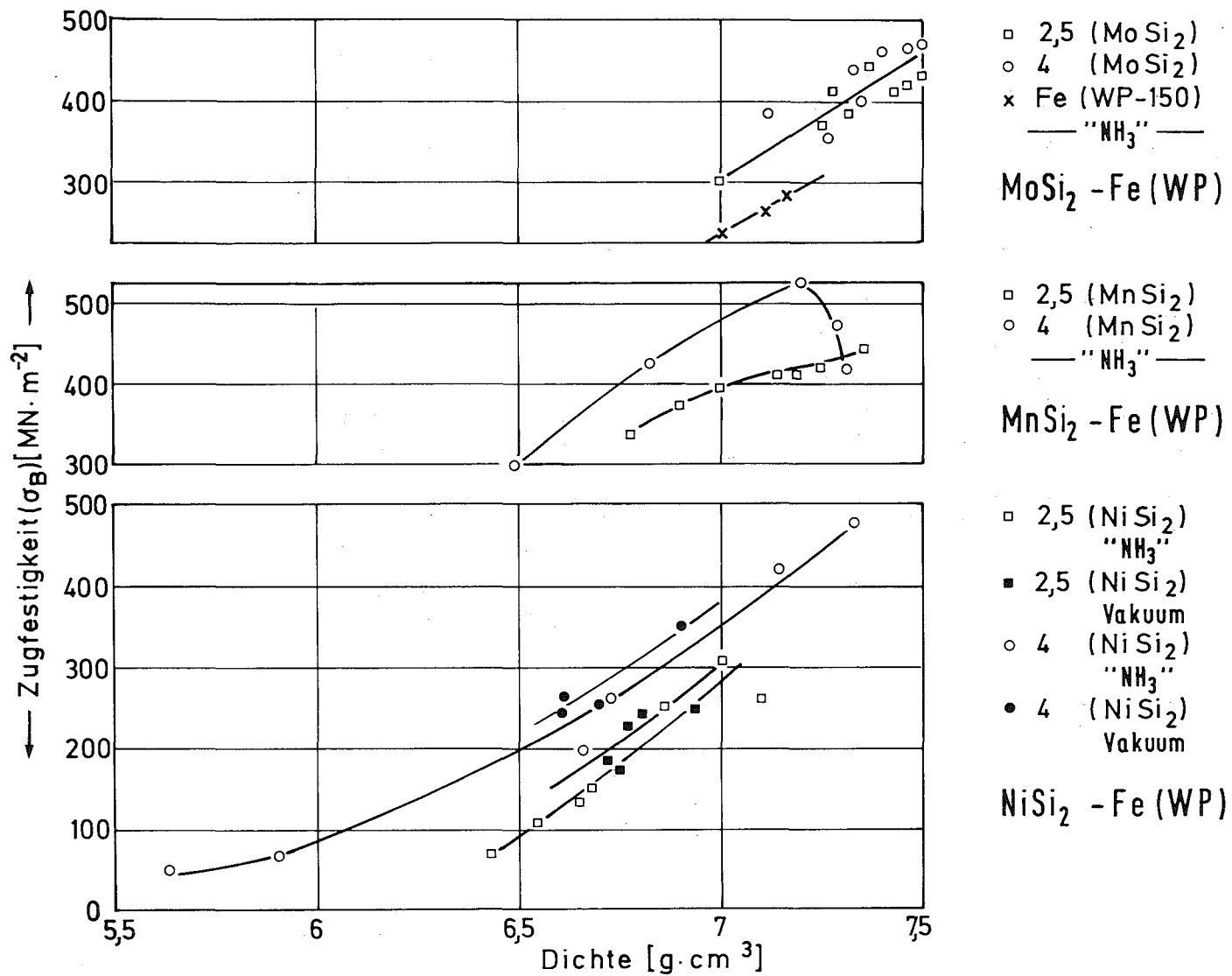


Abb. 40. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Sinterdichte.

7.5. Vergleich mit Literaturdaten

Abb. 41 und 42 zeigen die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Porosität für Mischungen mit verschiedenen Siliziden und anderen Siliziumquellen. Man erkennt, daß Mangan eine zusätzliche Verbesserung der Festigkeit bei gleicher Dichte gegenüber anderen Verbindungen mit sich bringt. Im allgemeinen kann man aber sagen, daß das zusätzliche Element keine wesentliche Differenzierung der Festigkeiten bringt. Dies gilt trotz der festigkeitssteigenden Wirkung des Zusatzelements [vgl. 40] und ist wahrscheinlich auf andere Einflüsse, z.B. der Porenkonfiguration auf die Festigkeit, zurückzuführen. Einen großen Teil dazu trägt die Homogenisierungsschwellung bei.

Abb. 43 zeigt die Zugfestigkeitswerte der Sinterkörper von Mischungen der Metalle, die in dieser Arbeit als Silizide genommen wurden. Silizid-Mischungen ergeben insgesamt höhere Festigkeiten und höhere Dichten. Ni und Mn stabilisieren γ -Fe, was beim Sintern zur langsameren Diffusion führt (vgl. Kap. 8.1.4.). Dagegen wirkt die Siliziumkomponente in Richtung der Stabilisierung des α -Eisens mit höherer Sintergeschwindigkeit. Mo-Zusatz zeigt Werte in der gleichen Größenordnung wie MoSi_2 . Das ist wahrscheinlich auf die ungünstige Wirkung der λ_1 -Ausscheidungen an den Korngrenzen bei der Verwendung von MoSi_2 -Zusätzen zurückzuführen (Kap. 6.1.).

Si und Mo aus separaten Quellen verbessern die Eigenschaften in geringerem Maße als MoSi_2 -Mischungen. Si und Ni sowie Si und Mn, ebenfalls aus separaten Quellen zum Fe, bringen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber MnSi_2 - und NiSi_2 -Mischungen [19].

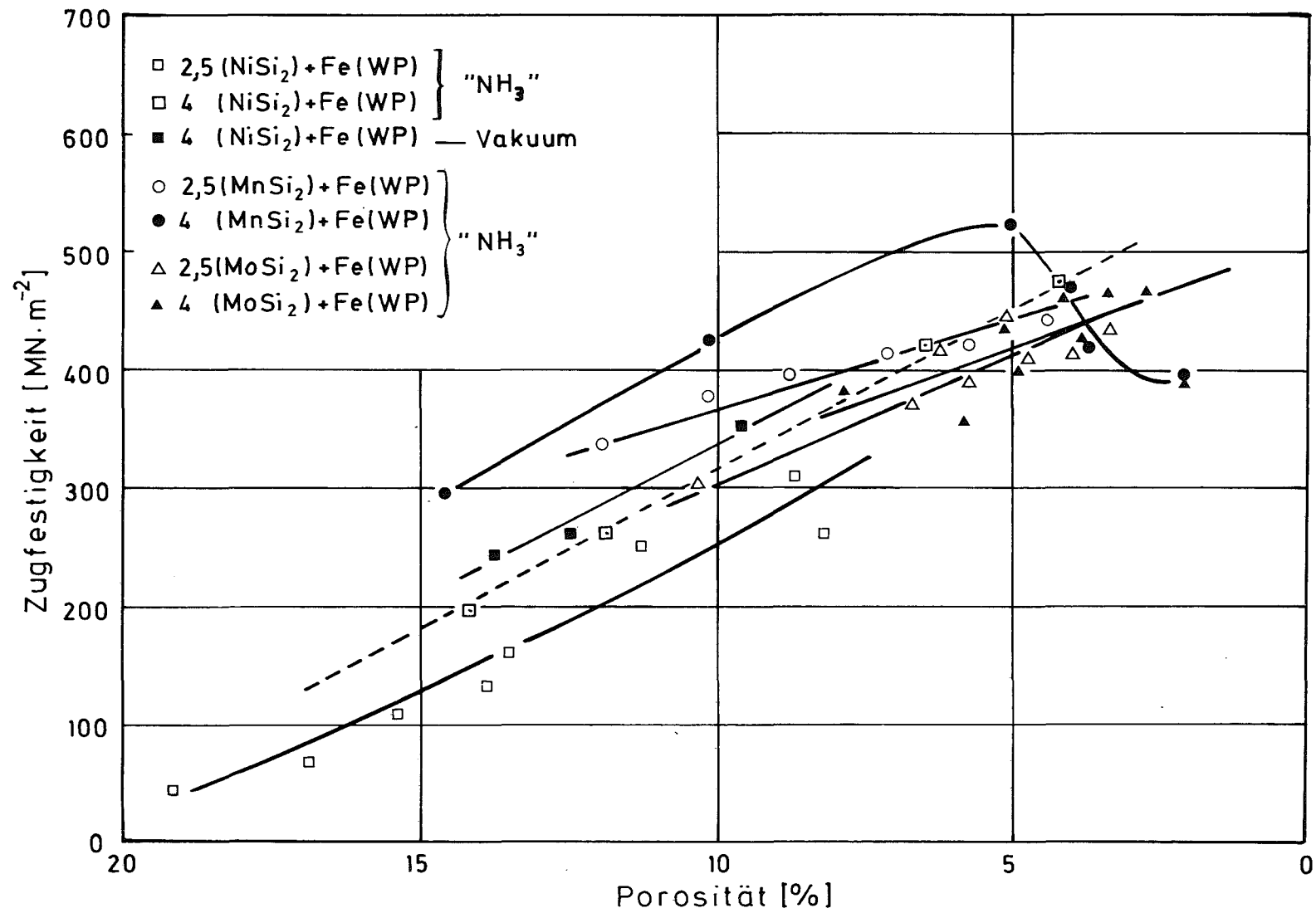


Abb. 41. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Porosität.

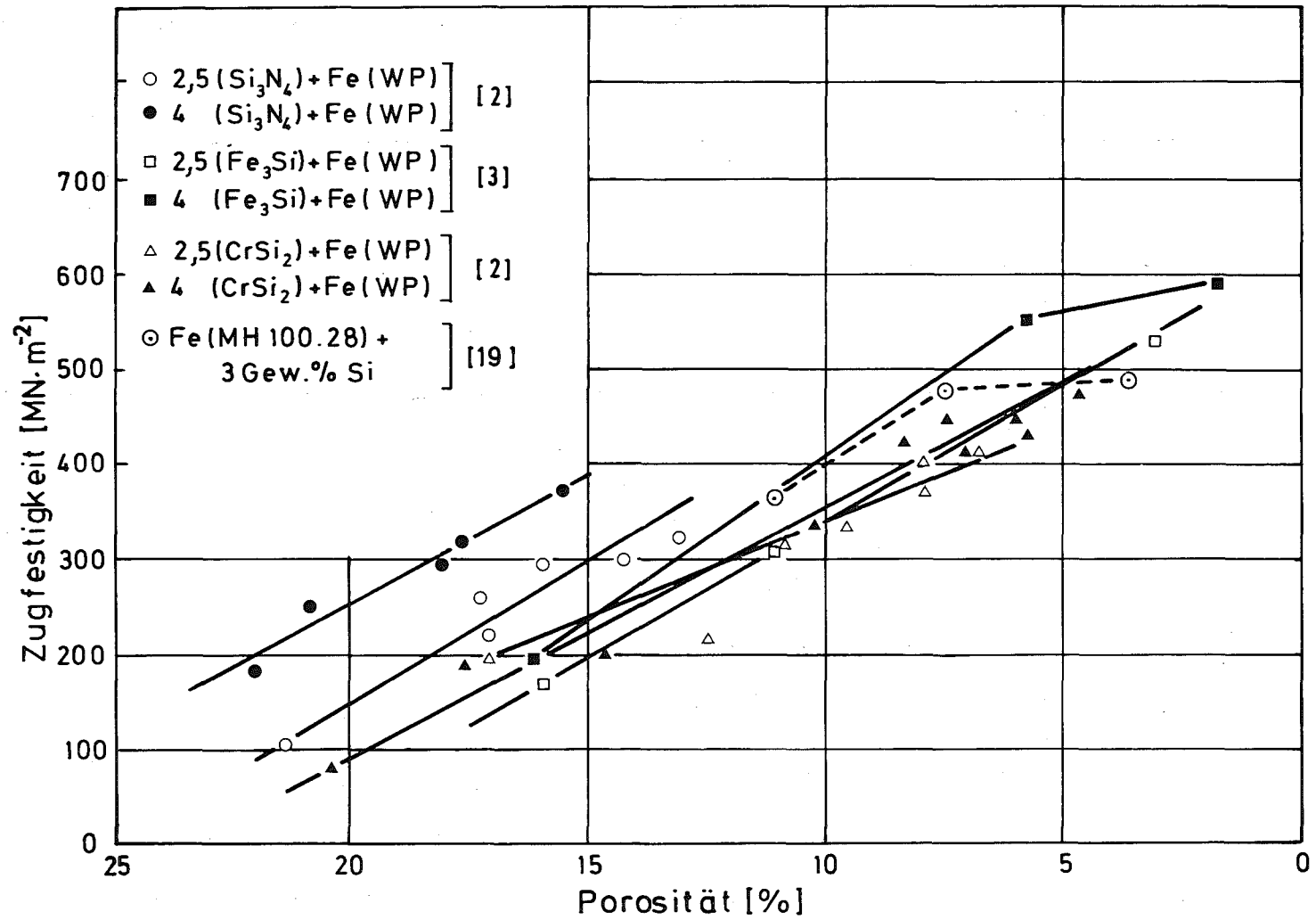


Abb. 42. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Porosität.

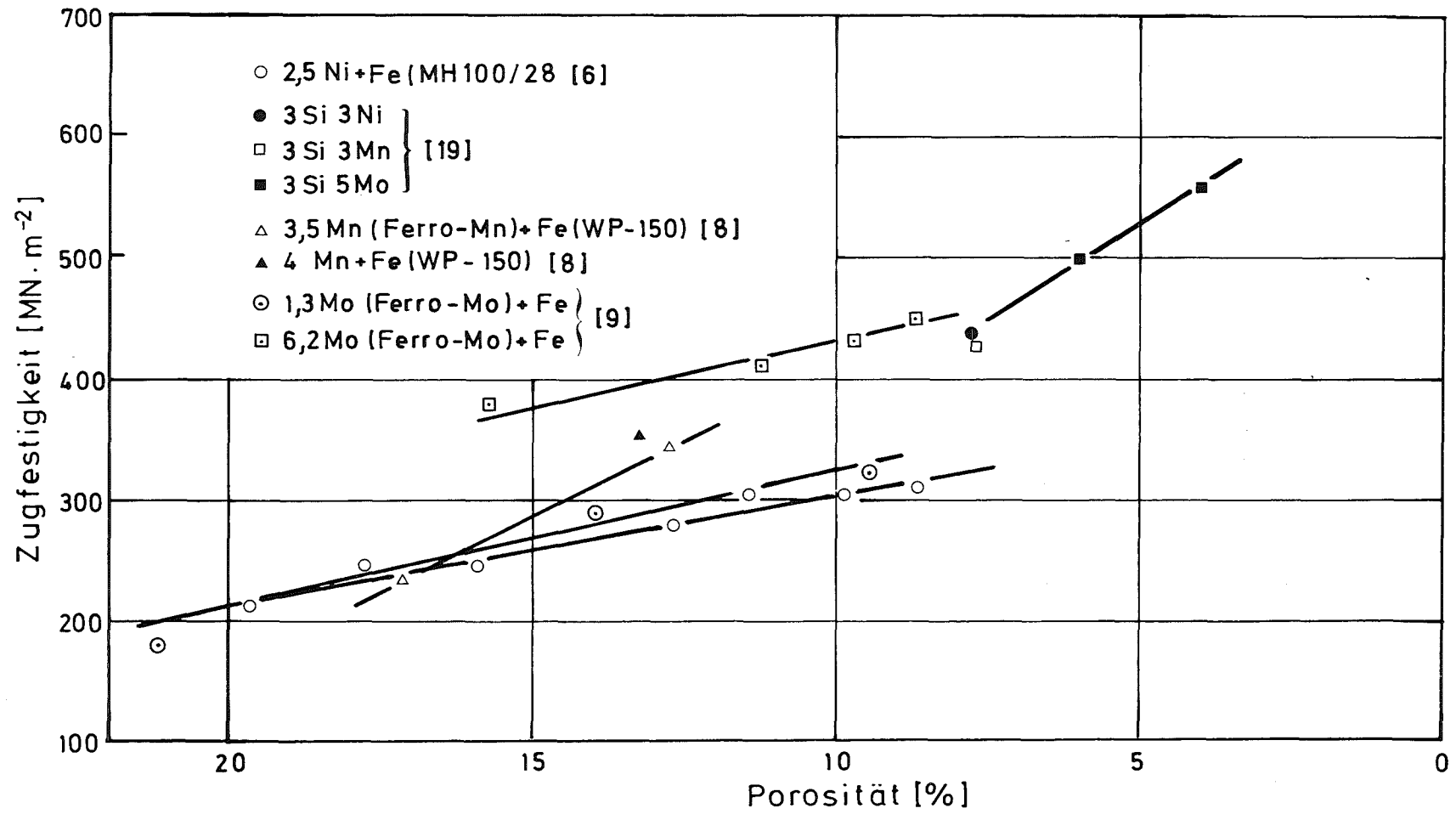


Abb. 43. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Porosität.

8. Diffusions- und Homogenisierungsprozesse

Die Verwendung von fertiglegierten Pulvern für die Sinter-
teilherstellung hat im Prinzip unter anderem folgende Nachteile:

- a. Wegen der hohen Festigkeit dieses Pulvers ist seine Preß-
barkeit schlecht und der Verschleiß der Werkzeuge groß.
- b. Wegen der jeweils speziellen Herstellung und der größeren
Oxidationsgefahr bei der Pulverisierung der meist oxida-
tionsempfindlichen Legierungskomponenten sind damit höhere
Herstellungskosten verbunden.
- c. Die Flexibilität des Herstellers von Sinterteilen wird gerin-
ger, was den ökonomischen Einsatz von Legierungskomponenten
für den jeweiligen Verwendungszweck anbetrifft.

Aus diesen Gründen hat die Zugabe der Legierungszusätze als
Mischungskomponenten zum Fe-Pulver die größere Anwendung gefun-
den. Diese diffundieren während der Sinterung in die Fe-Matrix
in Anwesenheit oder Abwesenheit einer flüssigen Phase. Die dif-
fundierenden Elemente geben die gewünschten Eigenschaften zum
Fe-Gitter. Bei Verwendung von Elementen, die das α -Fe stabili-
sieren, ergibt sich darüber hinaus bei den technischen Sintertem-
peraturen eine höhere Sintergeschwindigkeit auf Grund der größe-
ren Atombeweglichkeit im α -Fe.

Neben den Kenntnissen des Einflusses der Legierungselemente
auf die Verfestigung [40] ist die Kenntnis der Homogenisierungs-
prozesse sehr wichtig, etwa im Hinblick auf die Bestimmung der
dafür notwendigen Zeit.

Durch die Streuung der Mikrohärtigkeit eines Gefüges kann der
Homogenisierungsgrad abgeschätzt werden. Solche Messungen sind
in der Abb. 44 dargestellt. Es handelt sich um unter Laborbe-
dingungen gesinterte Mischungen mit Fe(GC) und Siliziden mit
4 Gew % Si. Aus der Abbildung geht hervor, daß mit steigender
Sinter Temperatur die Streuung der Werte, dargestellt durch den
mittleren Fehler, kleiner wird, was auf eine steigende Homoge-
nität hinweist. Die Bestimmung der Konzentration eines oder
mehrerer Elemente durch Mikroprobenanalyse als "linear scan"
liefert das gleiche Ergebnis. Das ist richtig bei im Gleichge-
wicht einphasigen Werkstoffen. Bei zwei- oder mehrphasigen

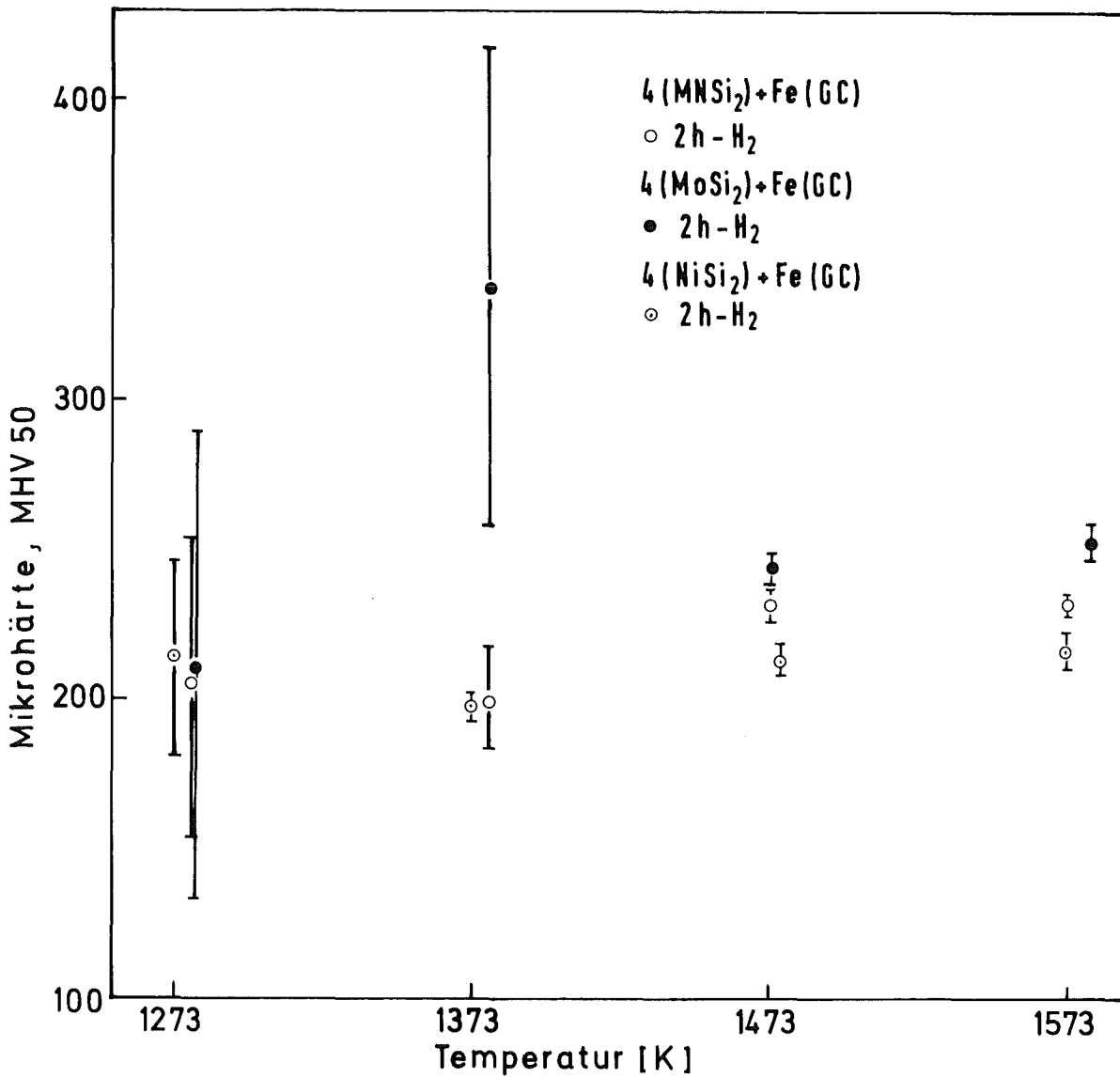


Abb. 44. Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Werkstoffen dagegen werden naturgemäß Inhomogenitäten festgestellt, obwohl der Homogenisierungsprozeß abgeschlossen ist. Solche Inhomogenitäten entstehen nicht nur, wenn ein mehrphasiges Gefüge bei Raumtemperatur stabil ist, sondern auch je nach Abkühlgeschwindigkeit, wenn bei höheren Temperaturen ein zweiphasiges Gebiet vorliegt, das bei Raumtemperatur im Gleichgewicht einphasig ist. Die Sinterung der technischen Fe-Mischungen erfolgt meist bei Temperaturen zwischen 1373 K und

1573 K im γ -Gebiet. Wird als Mischungskomponente ein α -Fe-Stabilisator, wie z.B. Si, verwendet, so wird seine Diffusion in das Fe das γ -Fe zum α -Fe umwandeln. Wenn seine Menge zur vollständigen Umwandlung nicht ausreicht, werden bei abgeschlossener Homogenisierung α -Fe und γ -Fe im Gleichgewicht stehen. Natürlich liegt in den beiden Phasen eine unterschiedliche Si-Konzentration vor. Bei der Abkühlung wird das γ -Fe in α -Fe umgewandelt, jedoch bleibt dort je nach Abkühlgeschwindigkeit und der Größe der Bereiche (s. Kap. 8.2.4.) eine niedrigere Konzentration im ursprünglichen γ -Fe an Si, so daß trotz einphasigem Gefüge bei Raumtemperatur eine Inhomogenität der Si-Verteilung erhalten bleibt. Deswegen können Inhomogenitäten selbst bei unter Sinterbedingungen abgeschlossenen Homogenisierungsprozessen vorliegen.

Im Kapitel 8.2. werden Homogenisierungsprozesse für den Fall analytisch behandelt, daß Zusatzelemente eine Phasenumwandlung hervorrufen.

8.1. Diffusionsprozesse

8.1.1. Systeme mit Phasenumwandlung

Vorausgesetzt, wir haben zwei Körper A und B (Abb. 45), die eine Anfangskonzentration C_{a0} bzw. C_{b0} einer Komponente ϕ haben und sich bei Temperatur T in der a- bzw. b-Phase⁺ befinden. In der a- und b-Phase ist der chemische Diffusionskoeffizient (Interdiffusionskoeffizient) der Komponente ϕ D_a bzw. D_b . Bei Zusammenbringen dieser Körper beginnt die Diffusion der Komponente ϕ vom Körper A zum Körper B, sofern in B eine niedrigere Konzentration existiert ($C_{a0} > C_{b0}$). Eine umgekehrte ("up hill") Diffusion sei hier ausgeschlossen. Dabei soll eine Phasenumwandlung stattfinden, und die Phasengrenzenebene befindet sich in der Zeit t an der Stelle ξ .

Wir nehmen an, daß ein konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient in beiden Phasen existiert. Daher lautet das zweite Fick'sche Gesetz:

⁺Für die allgemeinen Betrachtungen wurden die beiden Phasen mit a u. b bezeichnet, da im Realfall, je nach Modell, die a- als auch die b-Phase durch α -Fe oder γ -Fe ersetzt werden kann (vgl. Kap. 8.2.2. und 8.2.5.).

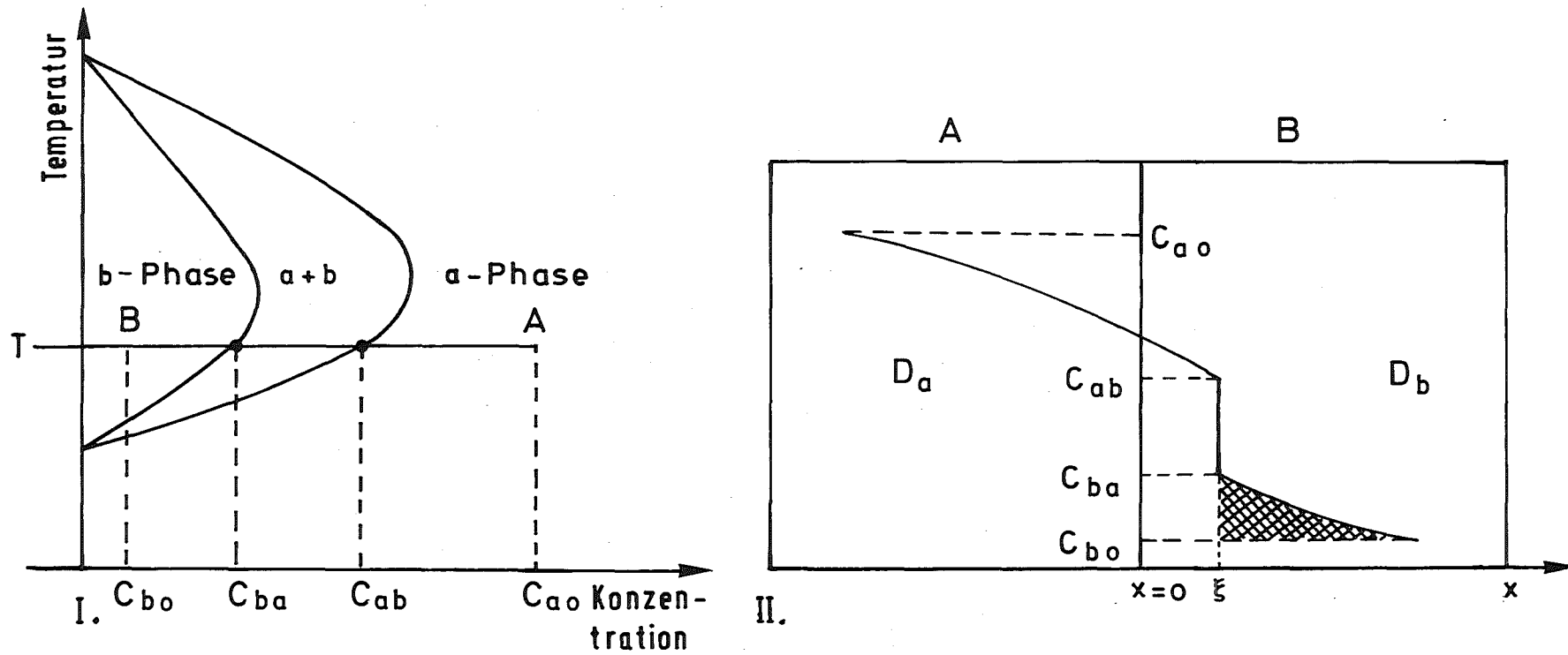


Abb. 45. Konzentrationsverlauf (schematisch) bei Diffusion mit Phasenumwandlung
 (I: Phasendiagramm, II: Diffusionsprobe).

a-Phase

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{für } x < \xi \quad (1)$$

b-Phase

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{für } x > \xi \quad (2)$$

Das erste Fick'sche Gesetz liefert für die a-Phase an der Stelle $\xi=0$ folgenden Strom:

$$J_a = - D_a \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{\xi=0} \quad (3)$$

Entsprechend gilt für die b-Phase an der Stelle $\xi=0$

$$J_b = - D_b \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{\xi=0} \quad (4)$$

Die Differenz der Diffusionsströme 3 und 4 liefert den Massenstrom durch die Verschiebung der Phasengrenze. Danach gilt [vgl. 27,28,41,42,43]:

$$(C_{ab} - C_{ba}) \frac{d\xi}{dt} = + D_b \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{\xi=0} - D_a \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{\xi=0} \quad (5)$$

Das Gleichungssystem (1), (2) und (5) beschreibt die Diffusionsvorgänge bei Diffusion mit Phasenumwandlung. Die Geschwindigkeit der Phasengrenze $\frac{d\xi}{dt}$ ist von der Relation der Diffusionsströme J_a und J_b abhängig. Bei $J_a = J_b$ ist $\frac{d\xi}{dt} = 0$, das heißt, in diesem Fall gibt es keine Phasenverschiebung. Bei $J_a > J_b$ ist $\frac{d\xi}{dt} > 0$, was bedeutet, daß die Phasengrenze nach rechts wandert, bei $J_a < J_b$ ist $\frac{d\xi}{dt} < 0$, d.h. die Phasengrenze wandert nach links. Da die Ströme J_a, J_b während eines Diffusionsvorgangs sich ändern, ändert sich auch die Geschwindigkeit $\frac{d\xi}{dt}$, die positive und negative Werte sowie den Wert Null annehmen kann. Alle drei Fälle sind möglich, obwohl ein diffundierender Massenstrom in einer Richtung existiert.

Die Lösung dieser Differenzialgleichungen wird mit den jeweiligen Randbedingungen während dieser Arbeit erfolgen.

8.1.2. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde das Modell mit zwei unendlichen Halbräumen gewählt. Dieses Modell erlaubt eine einfache Lösung der Gleichungen (1), (2) und (5). Die Bewegung der Phasengrenze erfolgt parabolisch nach der Gleichung:

$$\xi = a \cdot \sqrt{t} \quad \text{wo} \quad a = \text{Konstante} \quad (6)$$

so daß die Bewegung ξ über \sqrt{t} eine Gerade ergibt und die Bestimmung von a leicht möglich ist.

8.1.2.1. Lösung der Differentialgleichungen für unendliche Halbräume

Die Lösung der Gleichungen (1), (2), (5) erfolgt in Anlehnung an die Darstellung bei [42]⁺.

Für die Gleichungen (1), (2) und (5) gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen:

$$\begin{aligned} C &= C_{ao} & \text{für} & \quad x < 0 & \text{und} & \quad t = 0 \\ C &= C_{bo} & \text{für} & \quad x > 0 & \text{und} & \quad t = 0 \\ \xi &= 0 & \text{für} & & & \quad t = 0 & (7) \\ C &= C_{ab} & \text{für} & \quad x = \xi - 0 \\ C &= C_{ba} & \text{für} & \quad x = \xi + 0 \\ C &= C_{ao} & \text{für} & \quad x = -\infty & \text{und} & \quad t > 0 \\ C &= C_{bo} & \text{für} & \quad x = +\infty & \text{und} & \quad t > 0 \end{aligned}$$

Für die Gleichungen (1) und (2) werden folgende Hilfsgleichungen benutzt werden:

$$C(x,t) = C_{ao} - B_1 \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_a t}} \right) \right\} \text{ für } x \leq \xi \quad (8)$$

$$C(x,t) = C_{bo} + B_2 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_b t}} \right) \right\} \text{ für } x \geq \xi \quad (9)$$

⁺Hierbei wurde jedoch ein Fehler entdeckt und berichtigt, der dadurch entstanden ist, daß in den Formeln (5.109) und (5.110) auf S. 405 des genannten Buches der durch eine Verschiebung der Phasengrenze hervorgerufene Anteil des Materiestromes unberücksichtigt blieb.

Gleichungen (8) und (9) unter den Randbedingungen (7) erhalten die Form:

$$C_{ab} = C_{ao} - B_1 \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{2 \cdot \sqrt{D_a t}} \right) \right\} \quad (10)$$

$$C_{ba} = C_{bo} + B_2 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{2 \cdot \sqrt{D_b t}} \right) \right\} \quad (11)$$

Nach [44] gilt:

$$\xi = 2 \cdot b \cdot \sqrt{D_a} \cdot \sqrt{t} \quad \text{wo } b = \text{Konstante} \quad (12)$$

wir setzen weiter:

$$\phi = \frac{D_a}{D_b} \quad (13)$$

Aus (10), (11), (12) und (13) erhalten wir:

$$B_1 = \frac{C_{ao} - C_{ab}}{1 + \operatorname{erf}(b)} \quad (14)$$

$$B_2 = \frac{C_{ba} - C_{bo}}{1 - \operatorname{erf}(b \cdot \sqrt{\phi})} \quad (15)$$

Unter Benutzung der Gleichungen (14), (15) erhalten die Gleichungen (8), (9) die Form, welche die Lösung ermöglicht:

$$C_{(x,t)} = C_{ao} - \frac{C_{ao} - C_{ab}}{1 + \operatorname{erf}(b)} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_a t}} \right) \right\} \quad \text{für } x \leq \xi \quad (16)$$

$$C_{(x,t)} = C_{bo} + \frac{C_{ba} - C_{bo}}{1 - \operatorname{erf}(b \cdot \sqrt{\phi})} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_b t}} \right) \right\} \quad \text{für } x \geq \xi \quad (17)$$

Durch Differenzieren von (16) und (17) und Einsetzen in Gleichung (5) erhalten wir:

$$C_{ab} - C_{ba} = \frac{C_{ao} - C_{ab}}{\sqrt{\pi} \cdot b \cdot e^{b^2} [1 + \operatorname{erf}(b)]} - \frac{C_{ba} - C_{bo}}{\sqrt{\pi} \cdot b \sqrt{\phi} \cdot e^{b^2 \cdot \phi} [1 - \operatorname{erf}(b \sqrt{\phi})]} \quad (18)$$

Bei Bestimmung von ξ und eines Wertes der Konzentration $C_{(x,t)}$ an der Stelle x und nach der Zeit t erfolgt die Bestimmung von D_a und D_b .

Die Gleichungen (16) und (17) an der Stelle $x = 0$, die auch die Matano-Ebene darstellt, erhalten die Form:

$$C_{(o,t)} = C_{ao} - \frac{C_{ao} - C_{ab}}{1 + \operatorname{erf}(b)} \quad \text{für } \xi > 0 \quad (19)$$

$$C_{(o,t)} = C_{bo} + \frac{C_{ba} \cdot C_{bo}}{1 - \operatorname{erf}(b)} \quad \text{für } \xi < 0 \quad (20)$$

Aus (19) oder (20) kann b errechnet werden, aus (12) D_a und aus (18) weiter D_b .

8.1.2.2. Vereinfachte Lösung der Differenzialgleichungen für unendliche Halbräume

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach Kap. 8.1.2.1. benötigt die Kenntnis der C-x-Kurve, was eine präzise Meßtechnik voraussetzt.

Wegen des Konzentrationssprunges an der Phasengrenze kann die Diffusionszone der a-Phase leicht durch metallographische Ätzmethoden sichtbar gemacht werden. Durch Markierung der Ebene bei $x = 0$ kann die Größe ξ für die entsprechende Zeit t ermittelt werden. Durch Messungen zu verschiedenen Zeiten kann man die Gerade $\xi = a \cdot \sqrt{t}$ bestimmen. Solche Geraden sind in den Abbildungen 46, 47, 48 für die untersuchten Systeme dargestellt.

Für die Steigung der Geraden a gilt aus Gleichung 12

$$a = 2 \cdot b \cdot \sqrt{D_a} \quad (21)$$

Die Bestimmung der Konstante b erfolgt durch folgende Vereinfachung.

Wir nehmen an: daß $D_b \ll D_a$ d.h. $\phi \gg 1$ und $C_{ba} - C_{bo} \approx 0$. Dadurch kann der Strom J_b gegenüber J_a vernachlässigt werden und die Gleichung 5 bekommt die Form:

$$(C_{ab} - C_{bo}) \frac{d\xi}{dt} = - D_a \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{\xi=0} \quad (22)$$

Die Lösung erfolgt wie in Kap. 8.3.1., so daß wir erhalten:

$$\frac{C_{ao} - C_{ab}}{C_{ab} - C_{bo}} = \sqrt{\pi} \cdot b \cdot e^{b^2} \cdot [1 + \operatorname{erf}(b)] \quad (23)$$

Aus (23) bestimmen wir b und aus (21) oder (12) D_a .

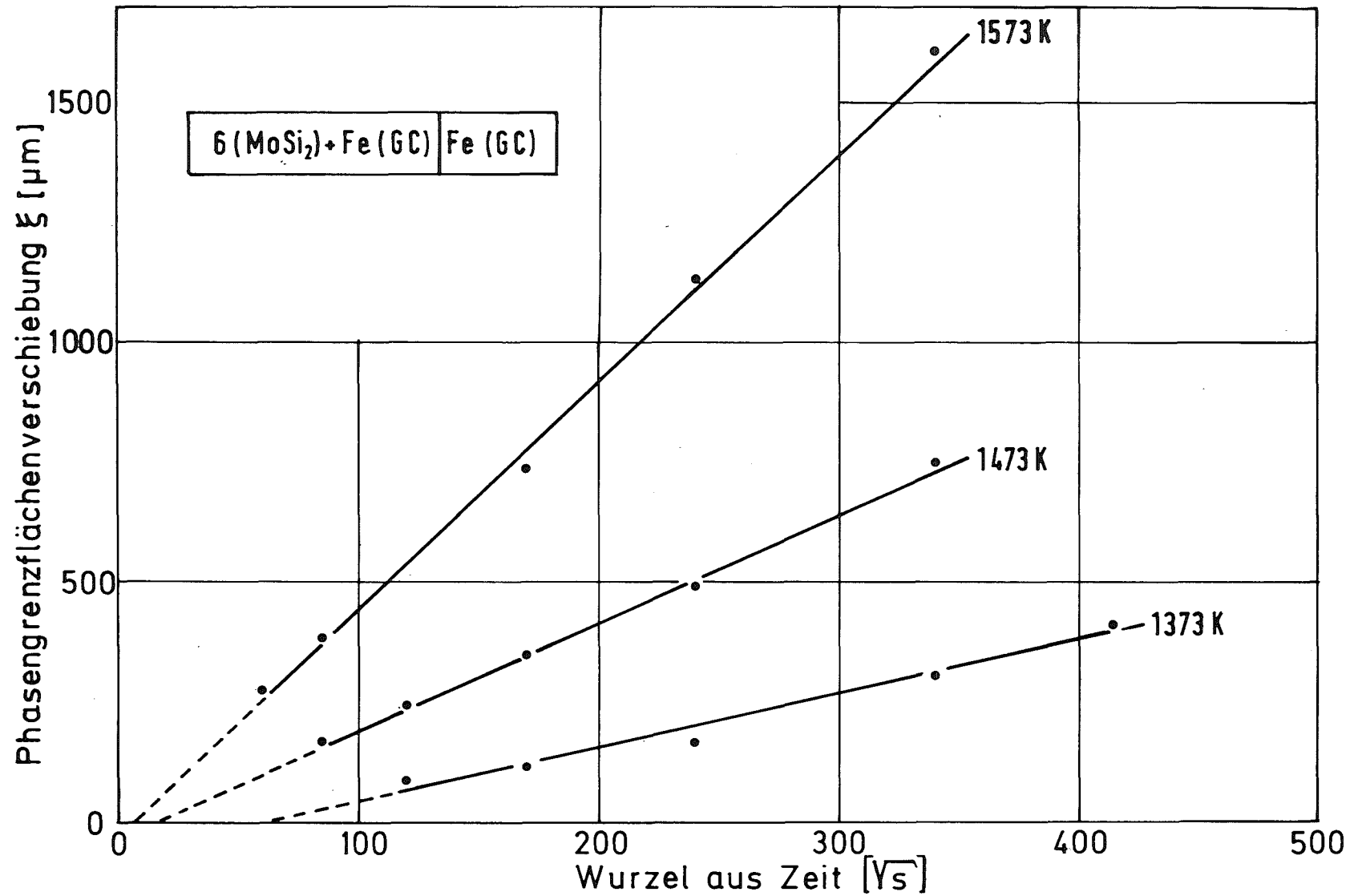


Abb. 46. Phasengrenzflächenverschiebung ξ als Funktion der Zeit.

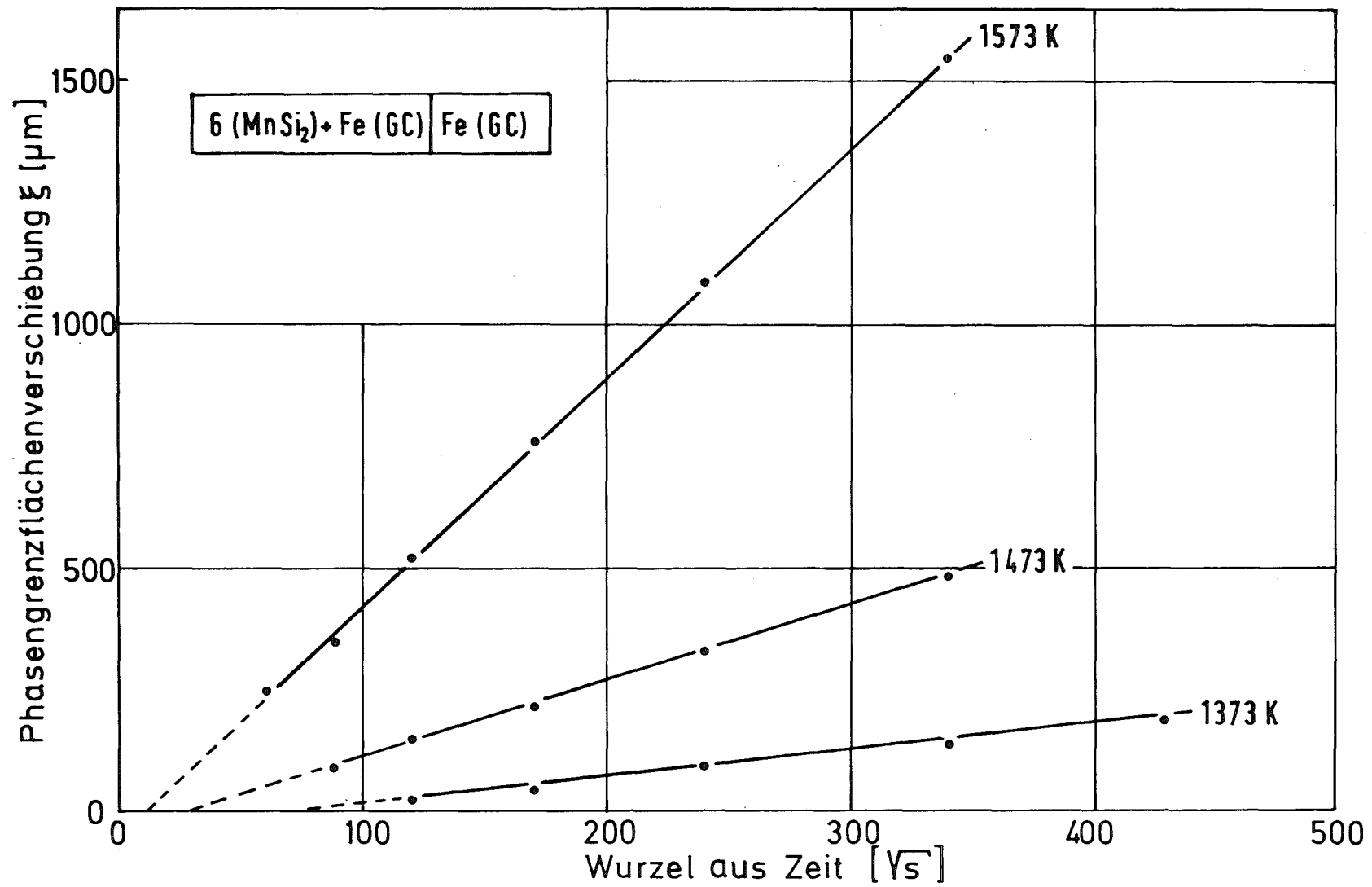


Abb. 47. Phasengrenzflächenverschiebung ξ als Funktion der Zeit.

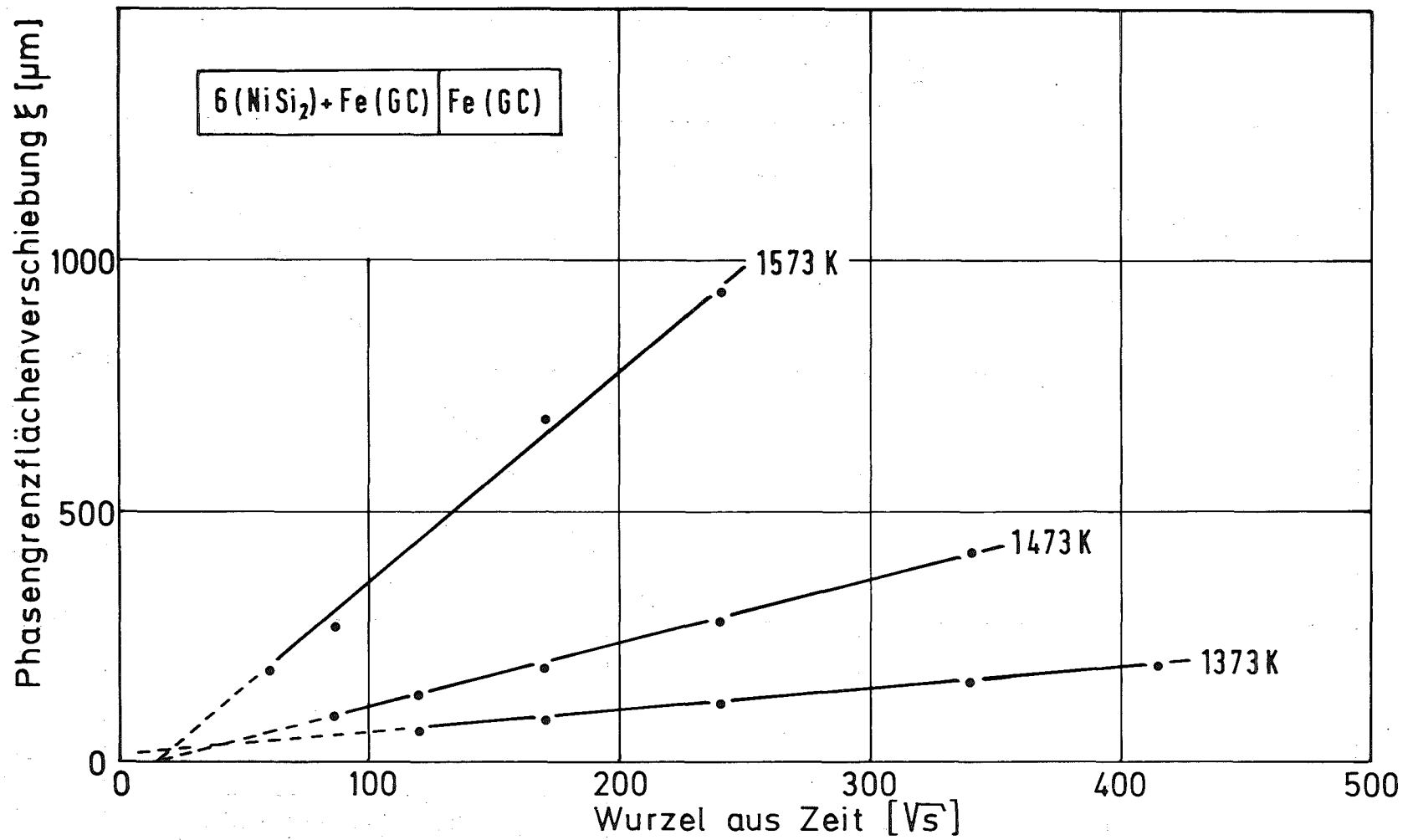


Abb. 48. Phasengrenzflächenverschiebung ξ als Funktion der Zeit.

8.1.3. Diffusionsmodell und Diffusionsprozesse

Als Körper A (Abb. 45, 49) wurde eine Mischung von Fe(GC) + Silizid mit 6 Gew. % Si genommen. Auf einen vorgepreßten Körper aus den Fe(GC)-Silizid-Mischungen wurde Fe(GC)-Pulver aufgepreßt

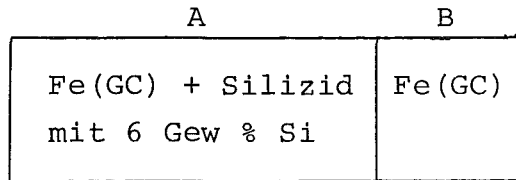


Abb. 49. Diffusionsmodell

und der Preßling anschließend entformt. Dadurch wird eine gute Kontaktqualität zwischen A und B hergestellt.

Bei Diffusionstemperatur bildet der Körper A eine Silizium-Quelle mit 6 Gew % Si und eine Metallquelle des entsprechenden Metalls mit der Konzentration nach der Tabelle 2. Bei der Versuchstemperatur (1373 bis 1573 K) liegt im Gleichgewicht im Körper A α -Fe und im Körper B γ -Fe vor, entsprechend der a- bzw. b-Phase des Modells in Abb. 45.

Die Glühungen erfolgten in einem Rohrofen unter H_2 (s. Kap. 3.2.1.). Si und Metall diffundieren gemeinsam in den Körper B und wandeln das γ -Fe in das α -Gitter um mit dem erwähnten Konzentrationsprung an der Phasengrenze.

Abb. 50, 51, 52 zeigen die Konzentrationsprofile der Legierungselemente gemäß dem Diffusionsmodell der Abb. 49 für die Silizide $MoSi_2$, $MnSi_2$, $NiSi_2$. In α -Fe ist die Beweglichkeit der Komponenten hoch, in γ -Fe dagegen gering. Deswegen ist die diffundierende Masse im γ -Fe gering. Sie entspricht der Fläche zwischen der C-x-Kurve und der C_{b0} -Konzentration (schraffierte Fläche der Abb. 45.II). Das ist leicht an der Kurvenform der Sprungstelle in Abb. 50, 51, 52 zu erkennen und zu bestätigen.

Dieser Konzentrationsprung ist leicht metallographisch festzustellen. Bei Raumtemperatur liegt über die ganze Probe α -Fe vor, aber die Trennebene der ehemaligen γ -Phase wird durch unterschiedliche Ätzung metallographisch sichtbar. Solche Diffusionszonen der α -Phase sind in der Abb. 53, 54, 55 dargestellt. Die Stengelform der gewachsenen Kristalle im Diffusionsstrom ist zu erkennen [25]. Durch Messung der Länge dieser Zone kann das ξ der Gleichung (12) bestimmt werden und durch Auftragung

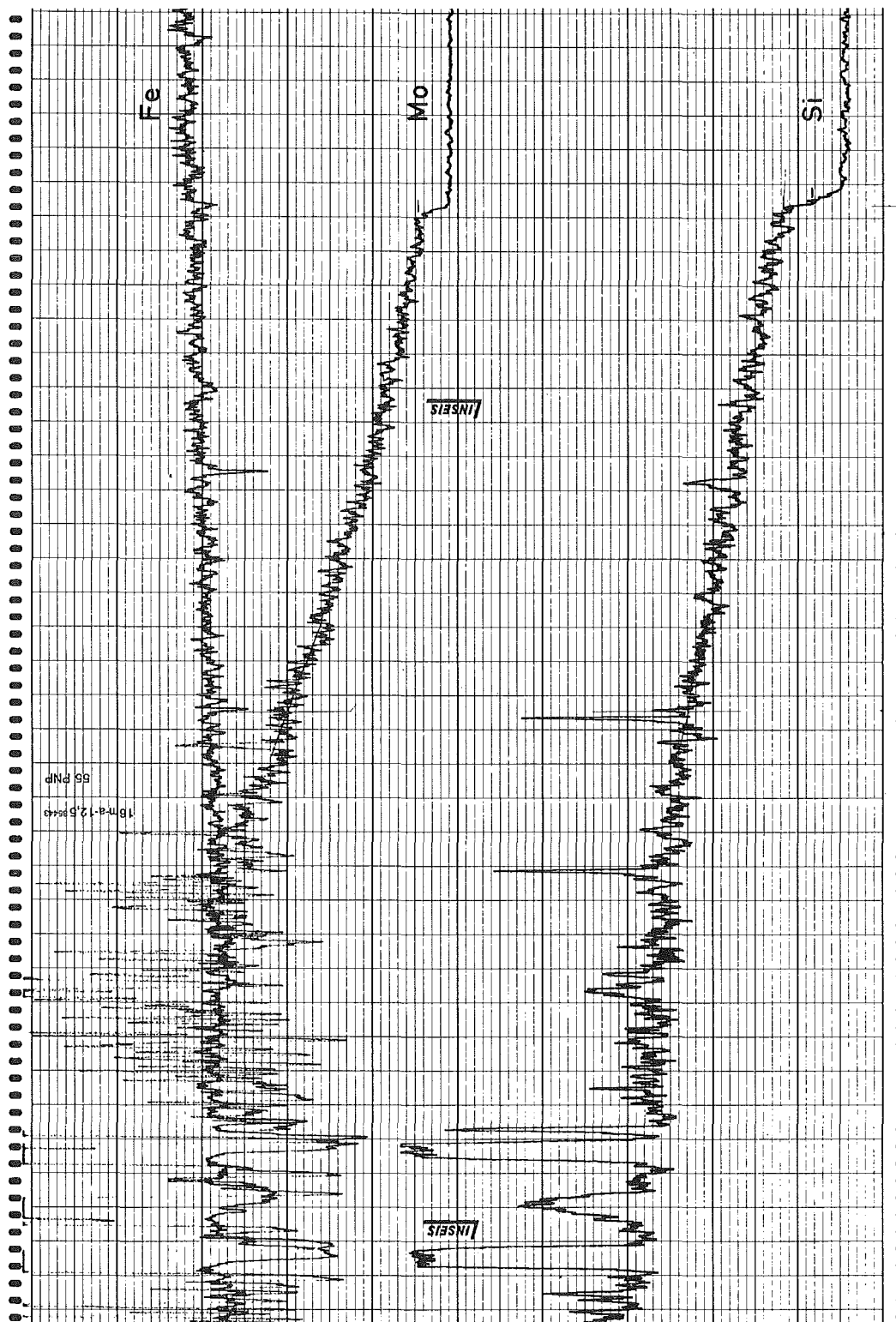


Abb. 50. Konzentrationsprofile von Si, Mo und Fe nach Glühung bei 1373 K / 48 h.

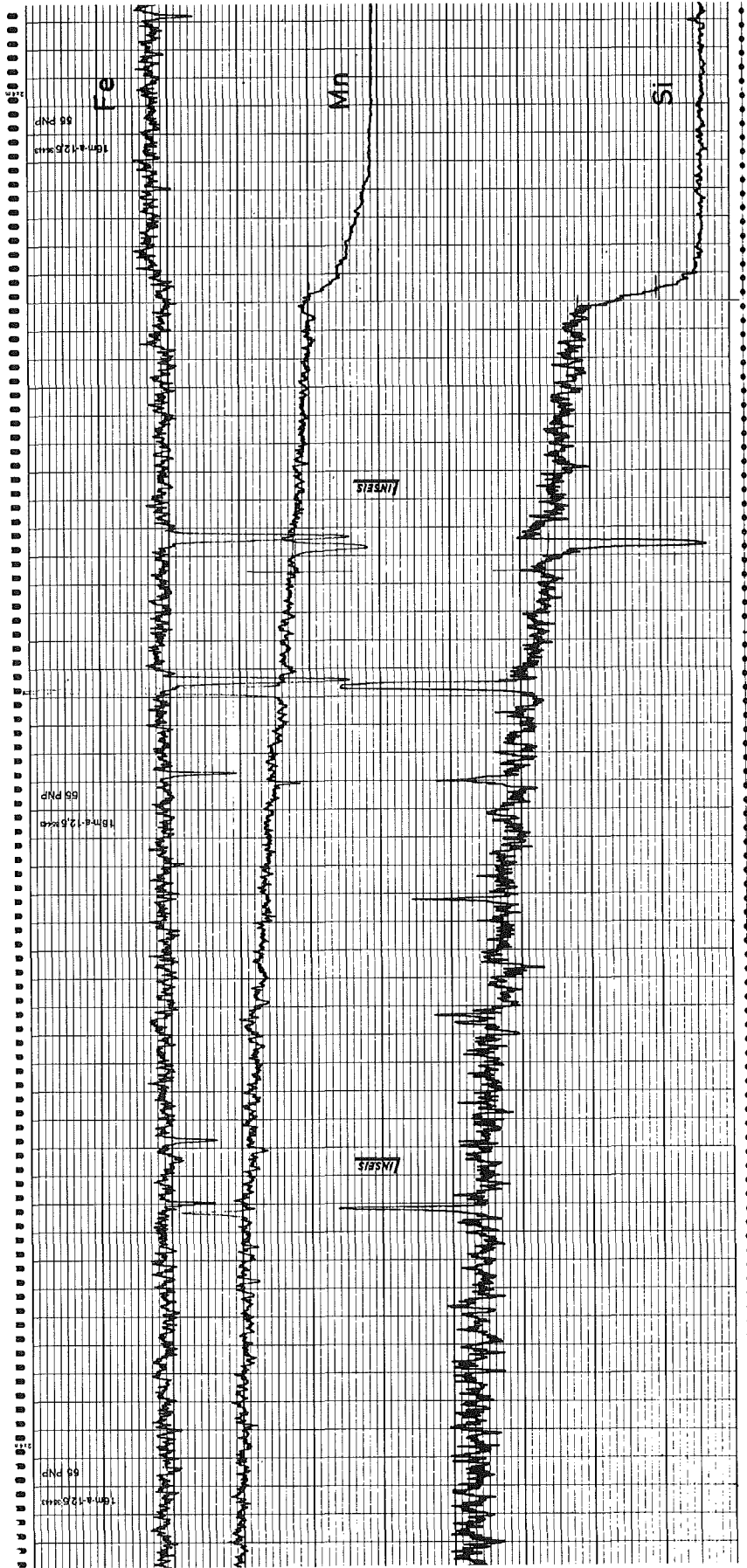


Abb. 51. Konzentrationsprofile von Si, Mn und Fe nach Glühung bei 1473 K / 32 h.

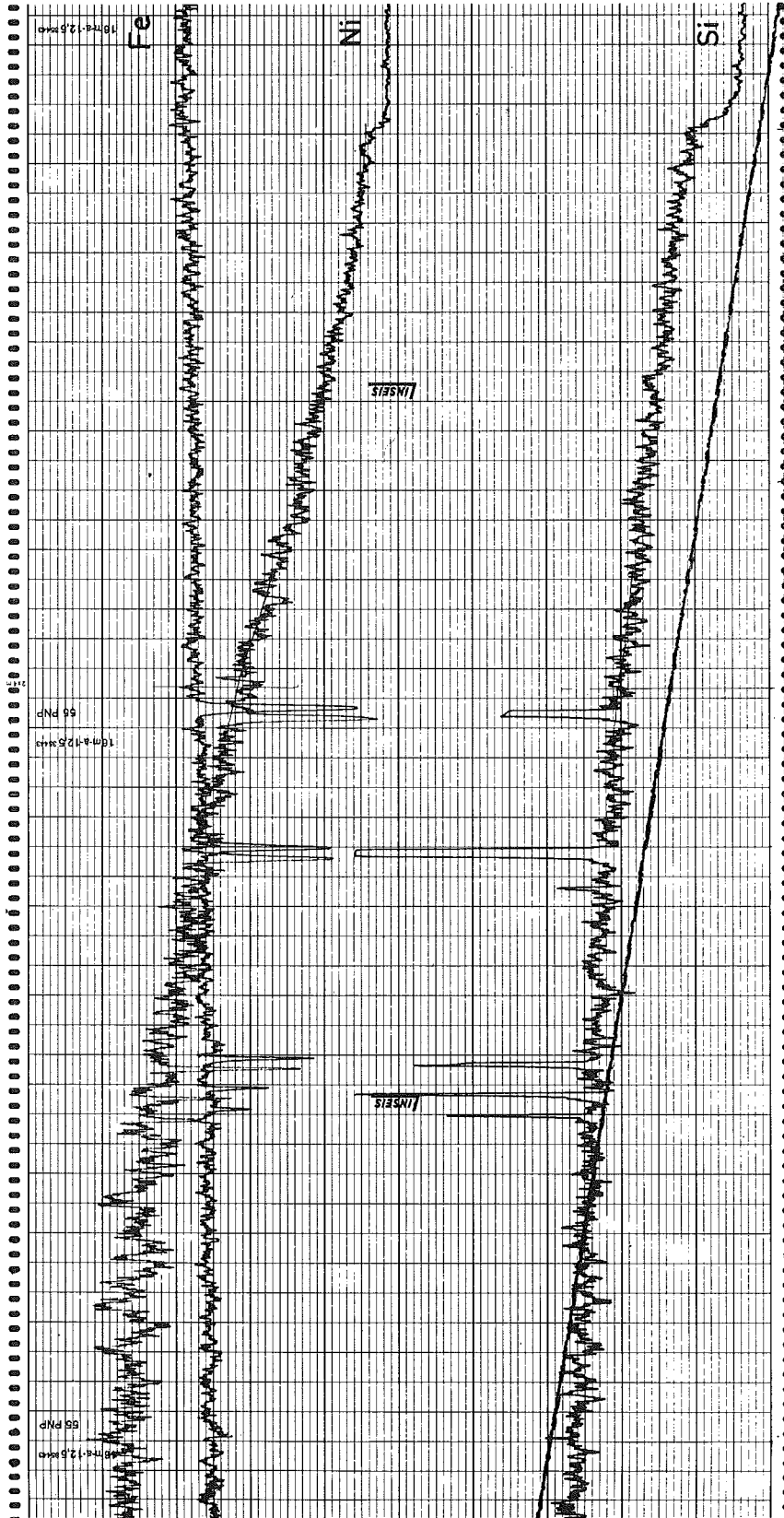
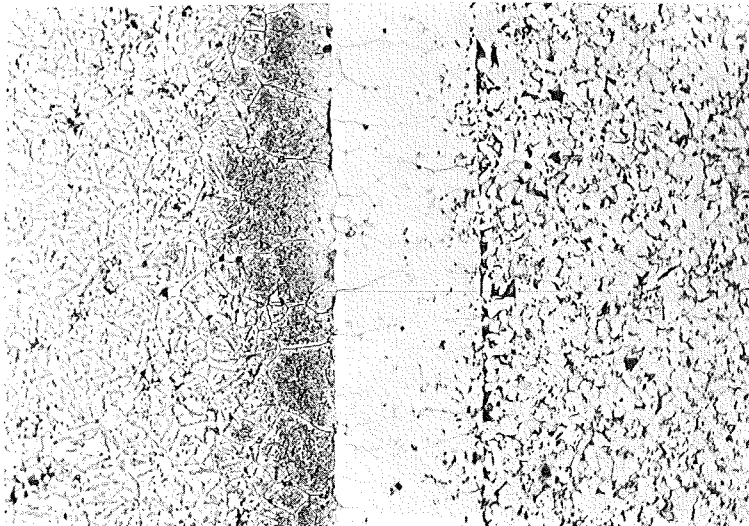
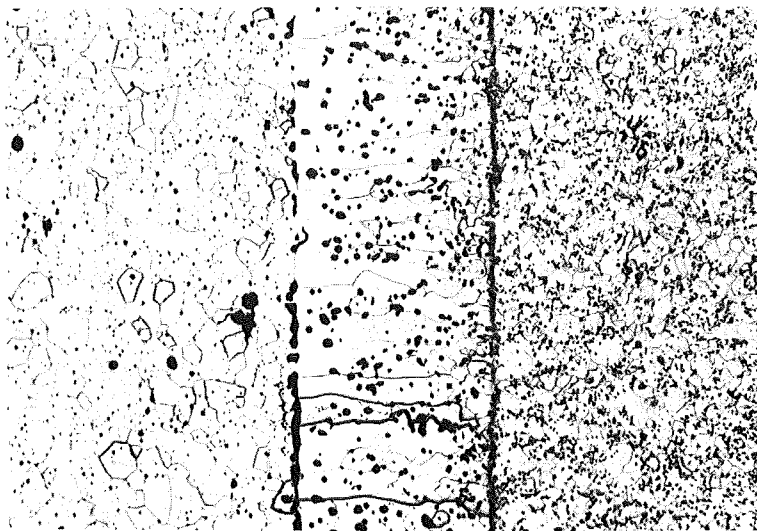


Abb. 52. Konzentrationsprofile von Si, Ni und Fe nach Glühung bei 1573 K / 16 h.



6(MoSi₂) + Fe(GC) Fe(GC)
200 μm

Abb. 53. α -Fe-Zone bei 6 (MoSi₂) + Fe(GC)
(1573 K / 2 h).



6(MnSi₂) + Fe(GC) Fe(GC)
450 μm

Abb. 54. α -Fe-Zone bei 6 (MnSi₂) + Fe(GC)
(1573 K / 16 h).

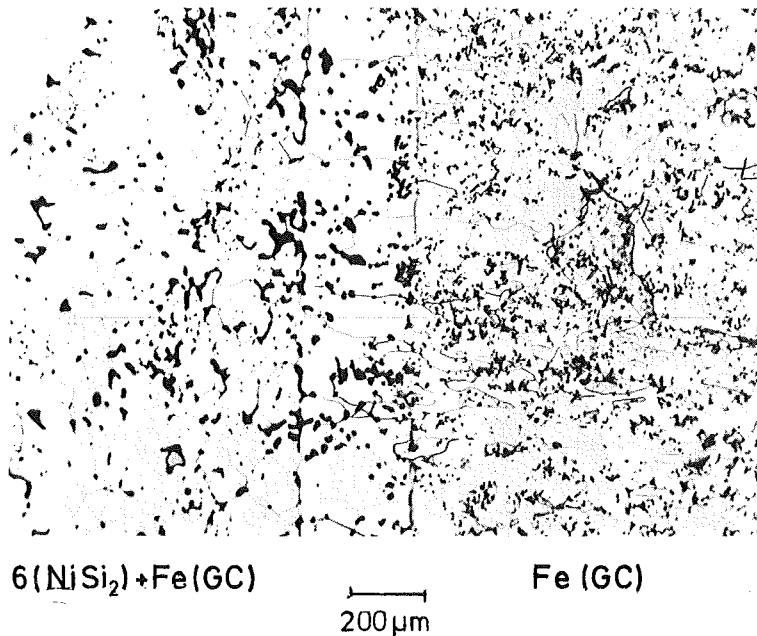


Abb. 55. α -Fe-Zone bei 6 (NiSi₂) + Fe(GC)
(1573 K / 2 h).

über \sqrt{t} können die Ausgleichsgeraden der Abbildungen 46, 47, 48 gewonnen werden.

Voraussetzung für die Richtigkeit der Messungen ist eine gute Kontaktqualität an der Fläche $x = 0$. Sie wurde durch Mikrosonden-Untersuchungen überprüft, wobei sich ein stetiges Konzentrationsprofil ergeben soll. Allerdings konnte bei NiSi₂ bei 1373 K eine gute Kontaktqualität nicht hergestellt werden, weil auf der 6 (NiSi₂) + Fe-Seite eine große Homogenisierungsschwelung (s. Kap. 5.2.) und damit eine teilweise Zerstörung des Kontaktes auftritt (vgl. Kap. 8.2.7.). Trotz Sinterung unter geringem äußeren Druck wurden keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt, so daß die Werte bei 1373 K mit NiSi₂ ungenau sind.

Bei diesen Modellmessungen wurde eine niedrige Konzentration an Silizid gewählt (entsprechend 6 Gew. % Si), damit die Messungen der Diffusionskoeffizienten im Bereich kleiner Konzentrationsgradienten erfolgen und somit die Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten zutrifft.

Aus den Abb. 46, 47, 48 geht hervor, daß die Ausgleichsgerade zwischen den Meßwerten nicht durch den Nullpunkt läuft. Grund dafür ist, daß die Diffusion in den Körper B nicht bei $t = 0$ beginnt, sondern erst nach Aufbau einer hinreichenden Si-Konzentration im Fe-reichen Mischkristall. Das braucht eine gewisse Zeit. Eine merkliche Diffusion findet erst dann statt, wenn die Konzentration des Si bzw. des Metalls im Fe im Körper A Werte merklich oberhalb der Konzentration $C_{\alpha\gamma}$ erreicht hat. Es tritt offenbar eine Inkubationszeit für die Wanderung der der Phasengrenzfläche ξ auf unter Zugrundelegung der Gültigkeit von Gleichung 12. Damit die Messungen nicht von dieser Zeit beeinflusst werden, wurden die Werte erst bei längeren Zeiten genommen, so z.B. bei 1373 K : $t > 4$ h, bei 1473 K : $t > 2$ h und bei 1573 K : $t > 1$ h.

Zur Diffusion und zur Sprungstelle ist noch folgendes zu beachten: Bei der Diffusion des Si und Me wird, wie erwähnt, das γ - in α -Fe umgewandelt, wonach im α -Fe der Diffusionskoeffizient größer ist. Damit haben wir auch einen schnelleren Transport des Me. Die Konzentration $C_{\alpha\gamma}$ für Si ergibt sich aus der Löslichkeitsgrenze des Si in der α -Phase in Anwesenheit der Konzentration $C_{\alpha\gamma}$ des Metalls. Diese $C_{\alpha\gamma}$ -Konzentrationen können während des Prozesses durch Variation der Konzentration der dritten Komponente geändert werden, allerdings werden sie hier annähernd als konstant angenommen und wurden experimentell gemessen (Tab. 6). Die Konzentration $C_{\gamma\alpha}$ des Si ergibt sich ebenfalls aus der Löslichkeit des Si im γ -Fe in Anwesenheit der $C_{\gamma\alpha}$ -Konzentration des Me. Weil Ni und Mn das γ -Fe stabilisieren, kann die Löslichkeitsgrenze des Mn und Ni in γ -Fe groß sein. Sie kann aber nicht größer als $C_{\alpha\gamma}$ dieses Metalls sein. In diesem Fall haben wir eine Diffusion des Me, bei der kein Sprung der Konzentration stattfindet, sondern wo an der Stelle ξ eine Änderung des Diffusionskoeffizienten von $D_{\alpha\text{Me}}$ zu $D_{\gamma\text{Me}}$ erfolgt. Weil $D_{\gamma\text{Me}}$ ebenfalls sehr viel kleiner als $D_{\alpha\text{Me}}$ ist, haben wir einen raschen Konzentrationsabfall im γ -Fe. $D_{\alpha\text{Me}}$ kann näherungsweise mit den Gleichungen des Kap. 8.1.2.2 errechnet werden.

Die $C_{\alpha O}$, $C_{\alpha \gamma}$, $C_{\gamma \alpha}$ und $C_{\gamma O}$ -Werte wurden durch Messungen bestimmt und in der Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Werte $C_{\gamma \alpha}$ konnten nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden.

Auf Grund dieser Messungen werden nach den Gleichungen des Kap. 8.1.2.1. und 8.1.2.2. die chemischen Diffusionskoeffizienten des Si in Anwesenheit des Me errechnet.

		1373 K		1473 K		1573 K	
		Si	Me	Si	Me	Si	Me
MoSi ₂	$C_{\alpha O}$	6,0	10,0	6,0	10,0	6,0	10,0
	$C_{\alpha \gamma}$	1,6	1,8	1,8	1,2	1,7	0,3
	$C_{\gamma \alpha}$	0,6	-	0,7	-	0,8	-
	$C_{\gamma O}$	0	0	0	0	0	0
MnSi ₂	$C_{\alpha O}$	6,0	5,9	6,0	5,9	6,0	5,9
	$C_{\alpha \gamma}$	3,7	3,2	3,3	2,8	2,1	1,8
	$C_{\gamma \alpha}$	0,9	-	1,1	-	0,7	-
	$C_{\gamma O}$	0	0	0	0	0	0
NiSi ₂	$C_{\alpha O}$	6,0	6,3	6,0	6,3	6,0	6,3
	$C_{\alpha \gamma}$	2,4	0,5	2,9	1,2	1,8	0,7
	$C_{\gamma \alpha}$	0,7	-	1,0	-	0,8	-
	$C_{\gamma O}$	0	0	0	0	0	0

Tabelle 6. Anfangs- und Sprungstellenkonzentration (in Gew. %) der untersuchten Systeme.

8.1.4. Experimentelle Werte der Diffusionskoeffizienten
und Vergleich mit Literaturdaten

Durch Mikrosondenanalysen wurden die Konzentrations-Abstandsverläufe ermittelt. Aus der gemessenen Konzentration $C(o,t)$ an der Stelle $x = 0$, der Phasengrenzflächenverschiebung ξ und den Werten der Tabelle 6 wurden die Diffusionskoeffizienten im α - und γ -Fe für das Si ermittelt. Dafür wurden die Gleichungen des Kap. 8.1.2.1. verwendet. Diese Werte sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

	Temp [K]	$D_{\alpha} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$D_{\gamma} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$\phi = \frac{D_{\alpha}}{D_{\gamma}}$
6 (MoSi ₂) + Fe(GC) und Fe(GC)	1373	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	39
	1473	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	54
	1573	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	1,1
	Q [KJ·mol ⁻¹]	199,13	511,11	-
	D _o [cm ² ·s ⁻¹]	0,339	$3,2 \cdot 10^{-9}$	-
6 (MnSi ₂) + Fe(GC) und Fe(GC)	1373	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	290
	1473	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	27
	1573	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	62
	Q [KJ·mol ⁻¹]	185,69	330,40	-
	D _o [cm ² ·s ⁻¹]	0,147	258,00	-
6 (NiSi ₂) + Fe(GC) und Fe(GC)	1573	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$	43

Tabelle 7. Gemessene Diffusionskoeffizienten von Si in α - bzw. γ -Fe (Auswertung gemäß Kap. 8.1.2.1.).

Allerdings sind die Werte aus einer kleinen Anzahl von Konzentrationsprofilen gemessen worden und sind statistisch nicht so sicher wie die unten aufgeführten Werte.

Durch Verwendung der Gleichungen des Kap. 8.1.2.2. und aus der Steigung der Geraden der Abb. 46, 47, 48 sowie den Werten der Tabelle 6 wurden die Diffusionskoeffizienten für das Si

und das Me im α -Fe ermittelt. Diese Näherungswerte entsprechen den tatsächlichen, weil $\phi = \frac{D_\alpha}{D_\gamma} \gg 1$, wie aus den Tabellen 7 und 10 ersichtlich ist. Diese Werte sind in der Tabelle 8 zusammengefaßt.

Die genaue Rechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgte schließlich durch Verwendung der numerischen Lösung der Differentialgleichungen (1), (2) und (5) (s. Kap. 8.2.3. und Anhang IV). Man verwendete dafür das Rechenprogramm folgendermaßen: Als Randwerte der Konzentrationen wurden wieder die Werte der Tabelle 6 benutzt. Als $\phi = \frac{D_\alpha}{D_\gamma} = \frac{D_\alpha}{D_\beta}$ Werte wurden die experimentell gemessenen Werte der Tabelle 7 eingegeben. Weiterhin wurde die Ebenegeometrie des Programms benutzt. Die Länge der beiden Diffusionsräume wurde so gewählt, daß die Randbedingung (7) der unendlichen Halbräume erfüllt ist, d.h. die Gleichung $\xi = a \cdot \sqrt{t}$ Gültigkeit hat (s. Kap. 8.2.4. und Abb. 58, 59, 60). Durch Anpassung der berechneten Geraden $\xi = \alpha \cdot \sqrt{t}$ an die gemessenen (Abb. 46, 47, 48), wurden die Diffusionskoeffizienten im α - bzw. γ -Fe für das Si berechnet. Diese Werte sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt. Als Maß der Genauigkeit der numerischen Rechnung wurde dabei der Faktor "SCV" gegeben (s. Anhang V). Er stellt das Verhältnis der gerechneten zu der gegebenen Masse des diffundierenden Stoffes in jedem Zeitpunkt dar. Seine Abweichung vom Wert 100 ist ein Maß für eine ungenaue Rechnung. In allen Fällen der Tabelle 9 haben wir eine Massenverschiebung kleiner als 1,2 %.

Die Werte der Tabellen 8 und 9 unterscheiden sich wenig voneinander, was auch die Richtigkeit der Annahme des Kap. 8.1.2.2. beweist.

Bei $\text{MoSi}_2 / 1573 \text{ K}$ und $\text{MnSi}_2 / 1373 \text{ K}$ (Tabelle 7) ist ein ϕ -Wert von 1,1 bzw. 300 gemessen worden. Der Vergleich mit den anderen gemessenen und den Literatur-Werten besagt, daß der Unterschied auf eine ungenaue Messung zurückzuführen ist. Auf Grund der Annahme, daß hier auch das Verhältnis von $\phi = 50$ vorliegt, wurden die D_α -, D_γ -Werte entsprechend dazu berechnet und in der Tabelle 9 dargestellt. Diese Werte weichen wenig von denen der Tabelle 8 ab.

Temperatur [K]	MoSi ₂		MnSi ₂		NiSi ₂	
	D _{Si} ^α [cm ² ·s ⁻¹]	D _{Mo} ^α [cm ² ·s ⁻¹]	D _{Si} ^α [cm ² ·s ⁻¹]	D _{Mn} ^α [cm ² ·s ⁻¹]	D _{Si} ^α [cm ² ·s ⁻¹]	D _{Ni} ^α [cm ² ·s ⁻¹]
1373	7,4·10 ⁻⁹	5,1·10 ⁻⁹	1,3·10 ⁻⁸	7,6·10 ⁻⁹	(2,3·10 ⁻⁹)	(4,1·10 ⁻¹⁰)
1473	3,8·10 ⁻⁸	1,5·10 ⁻⁸	6,4·10 ⁻⁸	4,2·10 ⁻⁸	2,9·10 ⁻⁸	7,2·10 ⁻⁹
1573	1,6·10 ⁻⁷	2,9·10 ⁻⁸	2,1·10 ⁻⁷	1,6·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁷	4,7·10 ⁻⁸
Q [KJ·mol ⁻¹]	276,07	156,72	250,32	274,02	289,13	361,54
D ₀ [cm ² ·s ⁻¹]	232,6	4,87·10 ⁻³	44,5	205,3	514,3	4,7·10 ⁻⁴

Tabelle 8. Gemessene Diffusionskoeffizienten von Si und Me in α-Fe (Auswertung gemäß Kap. 8.1.2.2.).

	Temperatur [K]	D α [cm ² ·s ⁻¹]	D γ [cm ² ·s ⁻¹]	ϕ	SCV	D α [cm ² ·s ⁻¹]	D γ [cm ² ·s ⁻¹]	ϕ	SCV
MoSi ₂	1373	6,6·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻¹⁰	38,8	101,2	6,6·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻¹⁰	38,8	101,2
	1473	3,4·10 ⁻⁸	6,1·10 ⁻¹⁰	56,0	101,1	3,4·10 ⁻⁸	6,1·10 ⁻¹⁰	56,0	101,1
	1573	2,2·10 ⁻⁷	1,9·10 ⁻⁷	1,2	100,1	1,4·10 ⁻⁷	2,9·10 ⁻⁹	48	101,2
	Q [KJ·mol ⁻¹]	314,00	620,36	-	-	274,39	253,84	-	-
	Do [cm ² ·s ⁻¹]	5,4·10 ⁻³	3,1·10 ⁻¹³	-	-	1,80	0,71	-	-
MnSi ₂	1373	9,5·10 ⁻⁹	3,2·10 ⁻¹¹	29,5	101,2	1,2·10 ⁻⁸	2,5·10 ⁻¹⁰	48	100,4
	1473	6,5·10 ⁻⁸	2,1·10 ⁻⁹	30,9	100,5	6,5·10 ⁻⁸	2,1·10 ⁻⁹	30,9	100,5
	1573	1,9·10 ⁻⁷	3,2·10 ⁻⁹	59,0	100,8	1,9·10 ⁻⁷	3,2·10 ⁻⁹	59,0	100,8
	Q [KJ·mol ⁻¹]	270,37	420,69	-	-	248,94	232,11	-	-
	Do [cm ² ·s ⁻¹]	201,3	5,4·10 ⁻⁵	-	-	37,66	0,213	-	-
NiSi ₂	1373	(2,1·10 ⁻⁹)	(4,2·10 ⁻¹¹)	50	101,1	-	-	-	-
	1473	2,7·10 ⁻⁸	5,4·10 ⁻¹⁰	50	101,1	-	-	-	-
	1573	1,2·10 ⁻⁷	2,5·10 ⁻⁹	48	101,4	-	-	-	-
	Q [KJ·mol ⁻¹]	287,45	295,32	-	-	-	-	-	-
	Do [cm ² ·s ⁻¹]	418,0	15,9	-	-	-	-	-	-

Tabelle 9. Gemessene Diffusionskoeffizienten von Si in α - bzw. γ -Fe (Auswertung gemäß Kap. 8.2.3.).

In der Tabelle 10 sind die Werte aus der Literatur für α - und γ -Fe dargestellt. Der chemische Diffusionskoeffizient für Si liegt in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte. Allerdings sind die eigenen Werte etwas größer, was auf einen gewissen Einfluß der Grenzflächendiffusion auf Grund der großen Oberfläche der Pulverpartikel gegenüber kompaktem Material zurückzuführen wäre. Die $D_{\alpha\text{Mo}}$ -Werte liegen ebenfalls in der gleichen Größenordnung. Der große Gewinn an Beweglichkeit ist mit Mn und Ni erzielt worden. Mn und Ni stabilisieren γ -Fe bei den technischen Sintertemperaturen, und der Diffusionskoeffizient ist sehr klein. Mit der γ - α -Umwandlung, die durch das Si hervorgerufen wird, wird die Beweglichkeit um den Faktor 250 - 500 erhöht und sie unterscheidet sich wenig von derjenigen des Si. Dadurch wird eine wesentliche Verkürzung der Homogenisierungsdauer, auch des entsprechenden Metalls, erreicht. Diese Homogenisierungsdauer wäre sonst im γ -Fe ca. um den gleichen Faktor länger.

Tabelle 10 beinhaltet auch einige Werte des Tracer-Diffusionskoeffizienten von Fe in γ - bzw. in α -Fe, der für den Selbstdiffusionskoeffizienten angenommen werden kann. Fe-Atome in α -Fe haben eine größere Beweglichkeit als in γ -Fe. Eine Umwandlung durch das Si zum α -Fe hat zur Folge, daß der Selbstdiffusionskoeffizient z.B. bei 1473 K um den Faktor 150 erhöht wird. Diese Erhöhung des Selbstdiffusionskoeffizienten bewirkt auch eine höhere Sintergeschwindigkeit, weil unter anderem das Kontakt-Wachstum von dem Selbstdiffusionskoeffizienten abhängt [61 bis 64].

Der Gewinn ist also ein doppelter: neben der Erhöhung des chemischen Diffusionskoeffizienten, der eine große Verkürzung der Homogenisierungsdauer hervorruft (s. Kap. 8.2.4. und 8.2.6.), wird auch eine Erhöhung der Sintergeschwindigkeit durch die Phasenumwandlung erzielt.

Grundmetall	Zusatzelement	Konzentr. [At %]	Tracer	Phase	Temperatur K	Q [KJ·mol ⁻¹]	Do [cm ² ·s ⁻¹]	D [cm ² ·s ⁻¹]	Literatur
Fe	Si	0,0-2,0	-	γ-Fe	1479	-	-	4·10 ⁻¹⁰	51
"	"	"	-	"	1566	-	-	1,7·10 ⁻⁹	"
"	"	4,5-7,1	-	α-Fe	1475	-	-	3,2·10 ⁻⁸	"
"	"	"	-	"	1573	-	-	9,0·10 ⁻⁸	"
"	"	"	-	"	1368-1620	200,93	0,44	-	"
"	"	0-9,4	-	-	1073-1473	198,84	0,70	-	41
"	"	7,3	-	α-Fe	1323-1623	219,97	1,40	-	52
Fe+8% Si	"	-	-	"	1073-1673	248,65	35	-	53
Fe	Mo	0,0-0,55	-	γ-Fe	1424-1536	246,97	0,068	-	54
"	"	1,9-3,6	-	α-Fe	1200-1523	241,53	3,47	-	"
"	Mn	4,1	-	γ-Fe	1333-1723	277,11	0,57	-	55
"	Ni	0-19,4	-	"	1323-1723	282,56	0,34+0,12%Konz.		56
"	Si	5,6	Fe ⁵⁹	α-Fe	1240-1689	218,93	0,44	-	57
"	-	-	Fe ⁵⁵⁺⁵⁹	"	993-1183	306,42	2300	-	58
"	-	-	"	"	1082-1178	249,90	5,8	-	59
"	-	-	Fe ⁵⁹	"	973-1173	277,53	120	-	60
"	-	-	Fe ⁵⁵⁺⁵⁹	γ-Fe	1243-1630	310,60	5,8	-	58
"	-	-	"	"	1337-1666	284,23	0,58	-	59
"	-	-	Fe ⁵⁹	"	1173-1473	297,21	3,6	-	60

Tabelle 10. Chemischer- und Tracer-Diffusionskoeffizient aus Literatur-Daten.

8.2. Homogenisierungsprozesse

8.2.1. Allgemeines

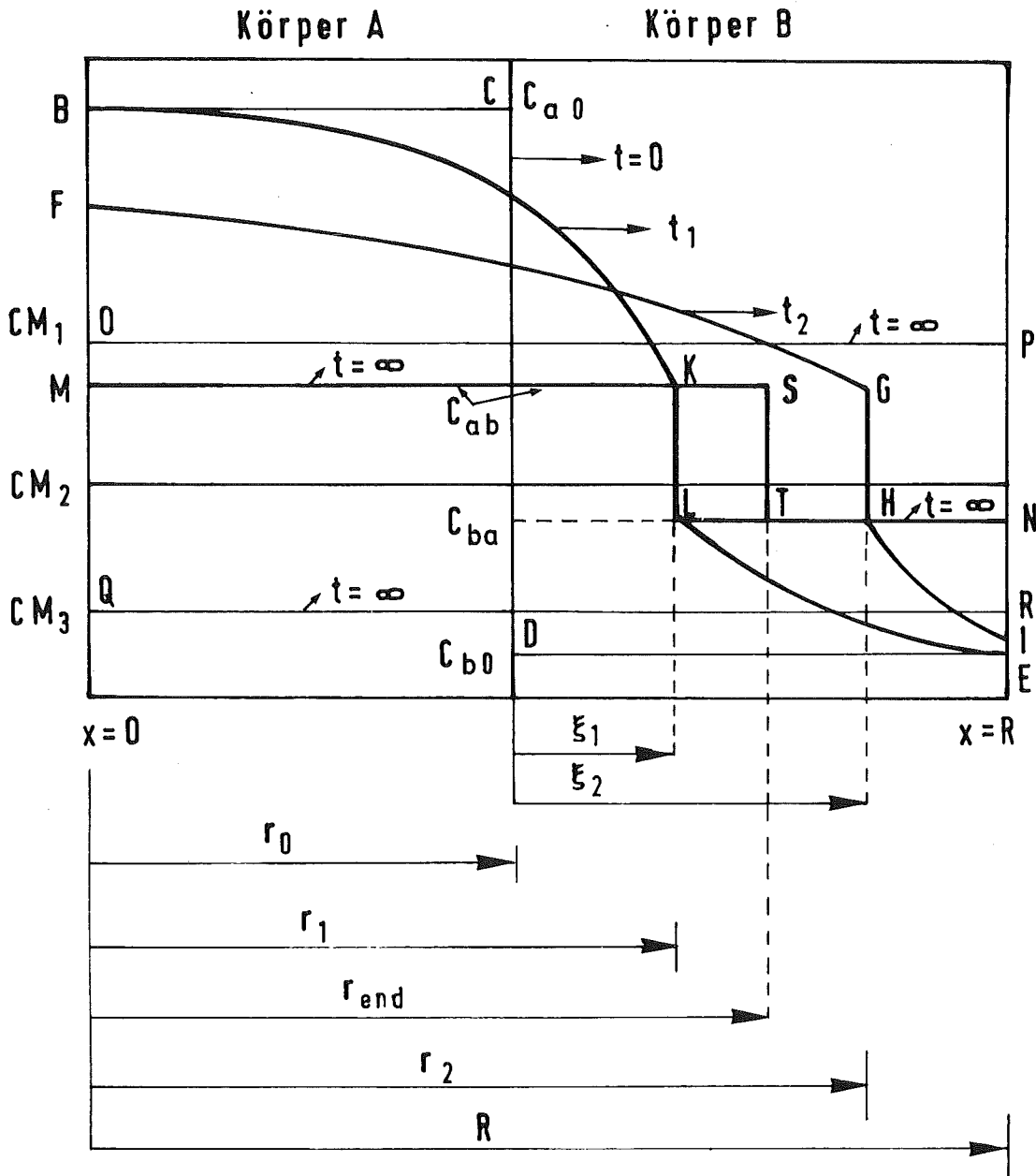


Abb. 56. Schematische Darstellung der Homogenisierungsvorgänge.

Die Teilchen der Mischungskomponenten und des Fe bilden miteinander ein endliches Diffusionssystem. Das bedeutet, daß die Konzentrationen sich während des Prozesses stark ändern und daß nach der Zeit $t = \infty$ keine Konzentrationsgradienten mehr in den einzelnen Phasen vorliegen.

In der Abb. 56 ist ein solches endliches System schematisch dargestellt, bei dem der Körper A mit der Anfangskonzentration C_{a0} in der a-Phase vorliegt, und der Körper B mit C_{b0} in b-Phase. In der Zeit $t = 0$ existiert das Konzentrationsprofil BCDE. In einer kurzen Zeit t_1 bildet sich das Profil BKLE, bei dem noch die Randbedingungen der unendlichen Halbräume gelten (s. Kap. 8.1.2.1.). In der Zeit $t_2 > t_1$ liegt das Profil FGHI vor. Es ist zu sehen, daß an den Stellen $x = 0$ und $x = R$ die Konzentration unterschiedliche Werte von C_{a0} und C_{b0} annimmt, und zwar an der Stelle $x = 0$ nimmt sie in diesem Fall ab und an der Stelle $x = R$ nimmt sie zu.

Bei wachsender Zeit hängt die Form des Profils von der Größe der mittleren Konzentration CM über den beiden Körpern A und B ab. Für den Fall von $CM > C_{ab}$ nach der Zeit $t = \infty$ erreicht die Phasengrenze mit Ortskoordinate $x = r$ den Wert R und es herrscht das Profil OP. In diesem Fall herrscht überall die a-Phase.

Für den Fall, daß $CM < C_{ba}$ ist, nach der Zeit $t = \infty$ erreicht die Phasengrenze r den Wert $x = 0$ und es besteht das Profil QR. In diesem Fall ist überall die b-Phase.

Für den Fall, daß $C_{ab} > CM > C_{ba}$ ist, erreicht die Phasengrenze r in der Zeit $t = \infty$ den Wert $x = r_{end}$, und wir haben das Profil MSTN. In diesem Fall liegt ein zweiphasiges Gefüge vor. Die Materie, die vom r_{end} begrenzt ist, liegt in der a-Phase, die Materie in dem Raum zwischen $R - r_{end}$ liegt in der b-Phase vor.

In allen Fällen, in denen $t = \infty$ ist, gibt es keinen Konzentrationsgradienten in den einzelnen Phasen mehr, der Homogenisierungsprozeß ist abgeschlossen und es kann ein ein- oder zweiphasiges Gefüge vorliegen.

8.2.2. Die Homogenisierungsmodelle

Die Homogenisierungsprozesse können in Ebene-, Zylinder- und Kugelgeometrie stattfinden. Abb. 57 zeigt die entsprechenden Modelle.

Für Ebenegeometrie kann das Modell eine Platte A, die eine Schicht B trägt, darstellen oder kann als Segment einer Reihen-

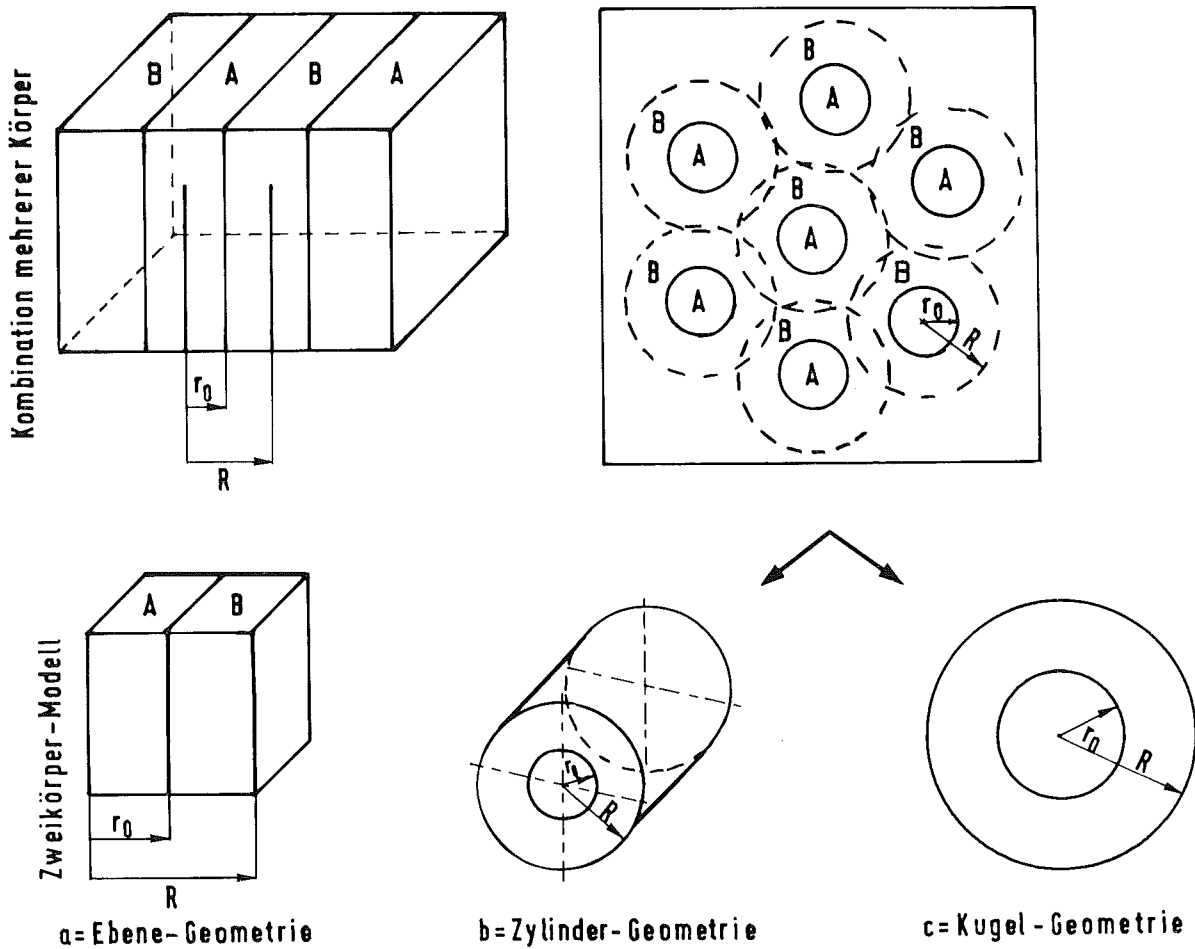


Abb. 57. Die Homogenisierungsmodelle.

folge von mehreren Körpern A, B, A, B auftreten. Eine zylindrische Anordnung kann erzeugt werden durch Beschichten eines drahtförmigen Materials A mit dem Material B oder Einbetten dünner Drähte A in einer Matrix B. Eine kugelsymmetrische Anordnung kann jedoch entstehen, wenn Kugeln A mit B beschichtet oder Kugeln A in eine Matrix B eingebettet werden.

Die meisten Homogenisierungsprozesse in der Pulvermetallurgie können mit der Kugelgeometrie beschrieben werden. Allerdings ist zu unterscheiden, ob die Mischungskomponenten die innere Kugel oder die äußere Schale darstellen. Diese Darstellung ist von der Teilchengröße der Mischungskomponenten und der Matrix abhängig.

Liegen z.B. sehr feine Teilchen der Mischungskomponenten vor, dann kann angenommen werden, daß diese Teilchen die Partikel der Matrixkomponenten überziehen, so daß die Mischungskomponenten

komponente die Schale B des Modells (Abb. 57c) und die Matrix die innere Kugel A darstellt. Sind dagegen größere Teilchen der Mischungskomponenten vorhanden, dann werden diese zwischen den Partikeln der Matrix angeschlossen, so daß sie in diesem Fall die innere Kugel A des Modells (Abb. 57c) und die Matrix die äußere Schale B bilden (s. Kap. 8.2.5.).

8.2.3. Die Differentialgleichungen des Homogenisierungsprozesses in endlichen Räumen und ihre numerische Lösung

Der Homogenisierungsprozeß für die Modelle der Abb. 57 in Ebene-, Zylinder- und Kugelgeometrie wird in der Bezeichnung der Abb. 56 durch folgende Gleichungen beschrieben [41,48,50].

Die Diffusionsgleichungen:

in der a-Phase:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{1}{x^m} \cdot \frac{\partial}{\partial x} (x^m \cdot D_a \cdot \frac{\partial C_a}{\partial x}) \quad 0 \leq x \leq r \quad (24)$$

in der b-Phase:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{1}{x^m} \cdot \frac{\partial}{\partial x} (x^m \cdot D_b \cdot \frac{\partial C_b}{\partial x}) \quad r \leq x \leq R \quad (25)$$

(m = 0 Ebene-, m = 1 Zylinder-, m = 2 Kugelgeometrie).

Die Massenbilanzgleichung an der Sprungstelle:

$$(C_{ab} - C_{ba}) \frac{\partial r}{\partial t} = D_b \frac{\partial C_b}{\partial x} \Big|_{x=r+0} - D_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \Big|_{x=r-0} \quad (26)$$

Die Randbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_a}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 & \frac{\partial C_b}{\partial x} \Big|_{x=R} &= 0 \\ C_a \Big|_{x=r-0} &= C_{ab} & C_b \Big|_{x=r+0} &= C_{ba} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Die Anfangsbedingungen:

$$C_a|_{t=0} = C_{a0} \quad 0 < x < r_0 = r|_{t=0}$$

$$C_b|_{t=0} = C_{b0} \quad r_0 < x < R.$$

x: Ortskoordinate, t: Zeitkoordinate,
r: die x-Koordinate der Sprungstelle.

(27)

C_a bzw. C_b Konzentration in den Phasen a bzw. b.

D_a bzw. D_b Diffusionskoeffizienten in den Phasen a bzw. b.

C_{ab} , C_{ba} Sprungkonzentrationen.

Die Diffusionskoeffizienten werden konzentrationsunabhängig, die Sprungkonzentrationen zeitunabhängig und die Molvolumina der beiden Phasen konzentrationsunabhängig ($R = \text{konst}$) angenommen.

Die mittlere Konzentration C_M ergibt sich, bei Berücksichtigung der Massenbilanz, aus der Gleichung

$$\left(\frac{r_0}{R}\right)^{m+1} = \frac{C_M - C_{b0}}{C_{a0} - C_{b0}} \quad (28)$$

Die numerische Lösung des Differentialgleichungssystems erfolgte nach [48,49]:

Zur Diskretisierung der Gleichungen werden über die Intervalle der Phasen a und b je ein äquidistantes Maschennetz gelegt, an dessen Maschenpunkten die Konzentrationen für jeden Zeitschritt berechnet werden. Die expliziten Gleichungen zeigen (s. Anhang IV), daß sich die Konzentrationen zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ rekursiv aus den Konzentrationen zum Zeitpunkt t ergeben. Um die sich mit der Bewegung ändernden Maschengrößen ungefähr konstant zu halten, wurde von Zeit zu Zeit die Maschenzahl der einen Phase um 1 erhöht und entsprechend die der anderen Phase um 1 vermindert, wobei die Konzentrationen an den neuen Stützstellen durch Interpolation erhalten werden. Reduziert sich der zweiphasige Homogenisierungsvorgang zu einem einphasigen, wird dieser durch eine der Gleichungen (24), (25) mit den Randbedingungen (27) an den beiden Enden beschrieben. Der Rechenablauf wird anhand der Erhaltung der Gesamtkonzentration kontrolliert. Die Rechnung wird beendet, wenn die relative maximale Abweichung der Konzentration von der mittleren Konzentration unter einer vorgegebenen Grenze liegt.

8.2.4. Phänomenologische Beschreibung der Homogenisierungsprozesse

Wie schon im Kapitel 8.1.1. kurz besprochen wurde, geht aus der Gleichung (5) hervor, daß die Geschwindigkeit der Phasengrenze von der Differenz der zwei Diffusionsströme J_a und J_b und von der Sprunghöhe $\delta = C_{ab} - C_{ba}$ abhängig ist. Aus Gleichungen (3) und (4) ist zu ersehen, daß der Diffusionsstrom von dem Diffusionskoeffizienten und dem Konzentrationsgradienten abhängig ist. Bezüglich des Einflusses der einzelnen Parameter (s. Kap. 8.2.3.) auf die Diffusionsströme und schließlich auf ξ , wurden Modellrechnungen vorgenommen, deren Ergebnisse in den Abb. 58 bis 63 dargestellt sind. Diese sind mit einem konstanten Wert $D_a = 2,0 \cdot 10^{-7} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ gerechnet und bei allen Körpern ist: $R - r_0 = 0,24 \text{ cm}$. Es wurde die Ebenegeometrie gewählt, damit im Verlauf der Homogenisierungsprozesse der Einfluß der Geometrie keine zusätzliche Rolle spielt.

Zuerst betrachten wir den Prozeß bei den Randbedingungen der unendlichen Halbräume (Gleichung (7)). Dabei gilt die Gleichung (6) bzw. (12). Das heißt, daß die Phasengrenzenverschiebung ξ linear zur Wurzel aus der Zeit verläuft. Das ist aus allen Kurven der Abb. 58, 59, 60 zu ersehen, deren erster Teil eine Gerade bildet, sowie aus den experimentell ermittelten Ergebnissen in Abb. 46, 47 und 48. Bei diesen Geraden gelten die Randbedingungen der unendlichen Halbräume (Gleichungen (7)). Ein Profil unter diesen Randbedingungen stellt die Kurve 1 der Abb. 61 dar. Das ist das Profil zu der Zeit, bei der in der Kurve 5, Abb. 60 entsprechend ihrem geradlinigen Teil noch das parabolische Gesetz 6 gilt.

In Abb. 58 sind alle Größen konstant geblieben und D_b wird ständig kleiner, das bedeutet, der Faktor $\phi = \frac{D_a}{D_b}$ nimmt Werte von 1 bis 100 an. Bei abnehmendem D_b nimmt die Geschwindigkeit, d.h. die Steigung der Kurve zu.

Bei den Kurven der Abb. 59 ist der Einfluß der Sprunghöhe $\delta = C_{ab} - C_{ba}$ bzw. C_{ab} und C_{ba} dargestellt. Eine Zunahme der Sprunghöhe durch Abnahme der Konzentration C_{ba} bewirkt eine Zunahme der Geschwindigkeit (Kurven 1,4,5, Abb. 59). Eine Zu-

nahme der Sprunghöhe δ durch Zunahme der C_{ab} -Konzentration bewirkt eine Abnahme der Geschwindigkeit (Kurven 4,7, Abb. 59). Bei gleichbleibendem δ und Erhöhung von C_{ab} und C_{ba} gibt es eine weitere Abnahme der Geschwindigkeit (Kurven 1,6, Abb. 59).

Wenn alle anderen Größen und auch das Verhältnis $\phi = \frac{D_a}{D_b}$ konstant bleiben, ist die Geschwindigkeit $\frac{d\xi}{dt}$ direkt umgekehrt proportional zu D_a bzw. D_b . Daraus resultiert, daß die zum Erreichen eines Zustandes notwendige Zeit direkt umgekehrt proportional zu den Diffusionskoeffizienten ist.

Trotz relativ eindeutiger Aussagen über den Einfluß verschiedener Faktoren bei Gültigkeit der Randbedingungen der unendlichen Halbräume, ändert sich die Situation sehr stark bei den folgenden Betrachtungen im Bereich der endlichen Räume, d.h. unter Bedingungen, unter denen in der Praxis die Homogenisierungsprozesse stattfinden. Aus den Abb. 58, 59 und 60 ist zu ersehen, daß die Kurven über ihren Geraden-Anteil hinaus in der unterschiedlichsten Weise laufen. Aus Abb. 59 (Kurven 1,4,5) ist zu entnehmen, daß bei längeren Zeiten eine Beschleunigung der Phasengrenzwanderung auftritt. So erreicht die sich zuerst langsam bewegendende Phasengrenze der Kurve 5 in früherer Zeit das R ($\xi = 0,24$ cm) als die sich zuerst schneller bewegendende Grenze der Kurve 4. Als Beschleunigung ist die Abweichung von der Geraden $\xi = a \cdot \sqrt{t}$ zu verstehen. Wenn man die Geschwindigkeit der Phasengrenze $\frac{d\xi}{dt} = \frac{a}{2\sqrt{t}}$ im Bereich, wo $\xi = a \cdot \sqrt{t}$ gilt, betrachtet, gibt es einen ständigen Abfall des $\frac{d\xi}{dt}$ mit der Zeit t . Aus Abb. 60 ist zu sehen, daß nicht nur eine Beschleunigung, sondern auch eine Verzögerung (Kurve 8) oder sogar eine Umkehrung der Bewegung $\frac{d\xi}{dt}$ (Kurven 9,10) eintreten kann. Der Grund dafür ist die Ausbildung des Konzentrationsprofils, das stark von der mittleren Konzentration C_M bzw. vom r_0 , R und ϕ abhängig ist.

Abb. 61, 62, 63 zeigen die Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten für die Kurven der Abb. 60. Die Pfeile an der Phasengrenze zeigen deren Bewegungsrichtung.

Der Abb. 61 entspricht die Kurve 5 der Abb. 60 mit $C_M = 0,036 > C_{ab} = 0,02$. Dabei erreicht in der Zeit $t = \infty$ die Phasengrenze den Punkt R, d.h. der ganze Körper B wird in a-Phase umgewandelt. Das Konzentrationsprofil erhält die Form der Kurve 5 in Abb. 61.

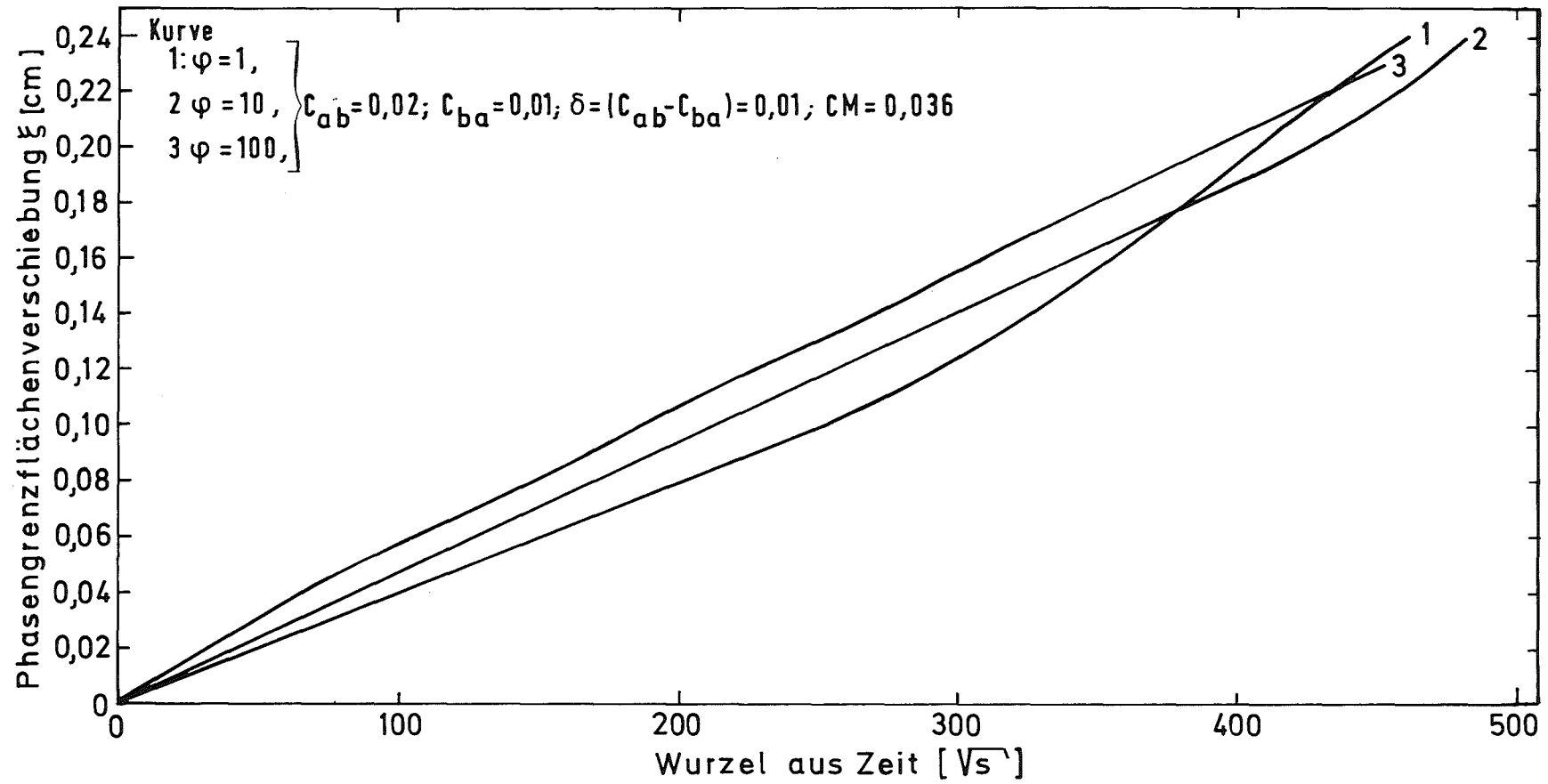


Abb. 58. Gerechnete Phasengrenzflächenverschiebung ξ als Funktion der Zeit (Ebene-Geometrie).

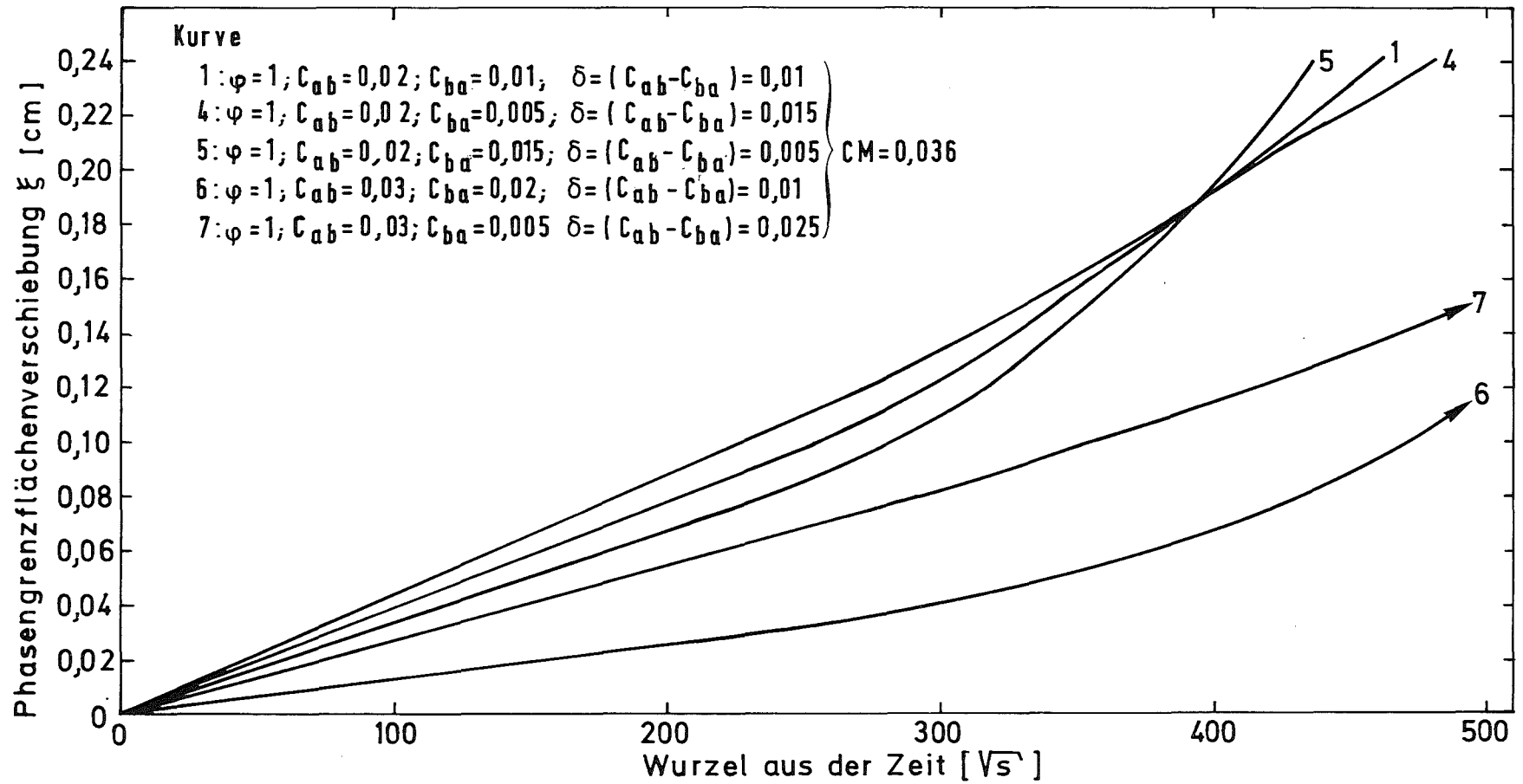


Abb. 59. Gerechnete Phasengrenzflächenverschiebung ξ als Funktion der Zeit (Ebene-Geometrie).

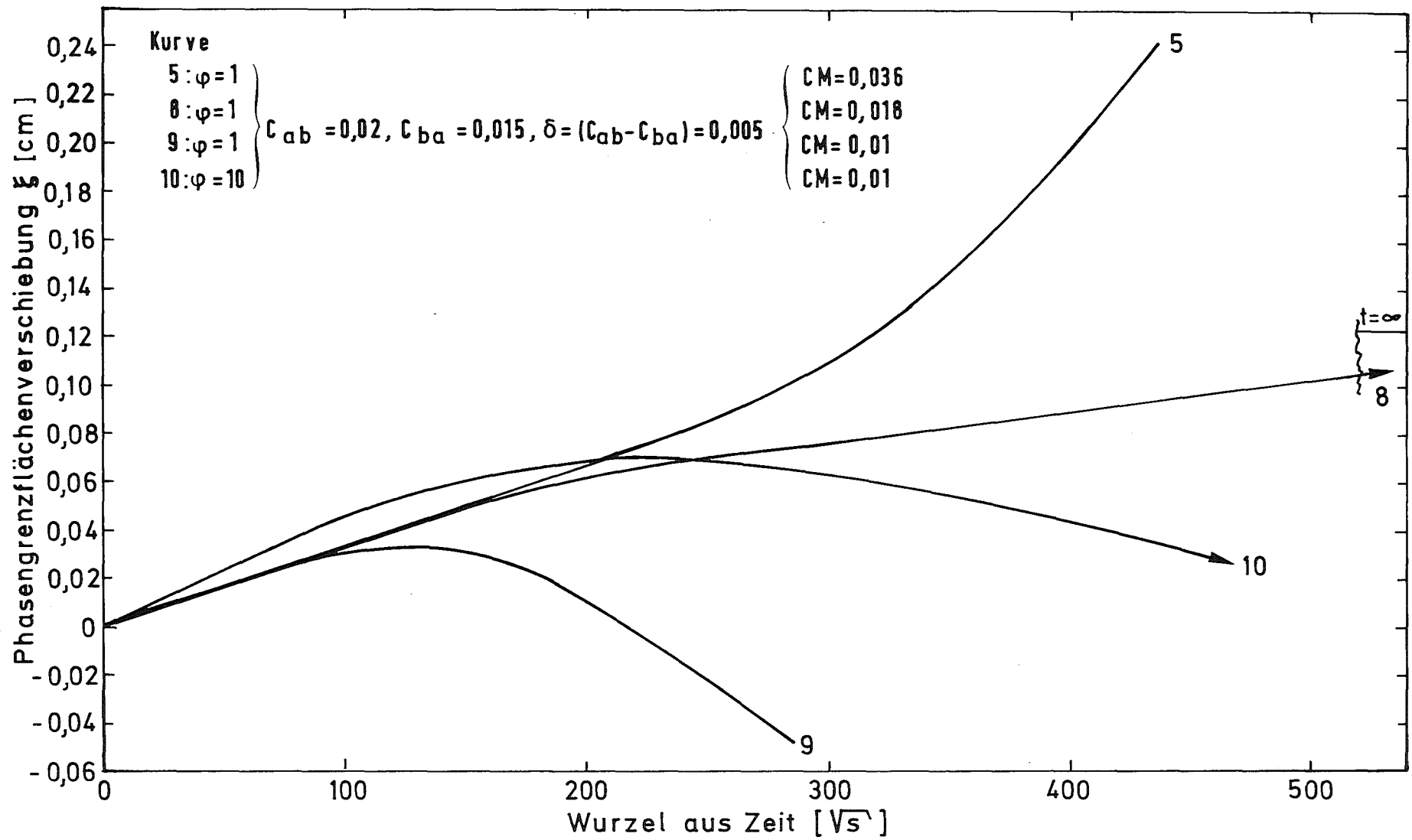


Abb. 60. Gerechnete Phasengrenzflächenverschiebung ξ als Funktion der Zeit (Ebene-Geometrie).

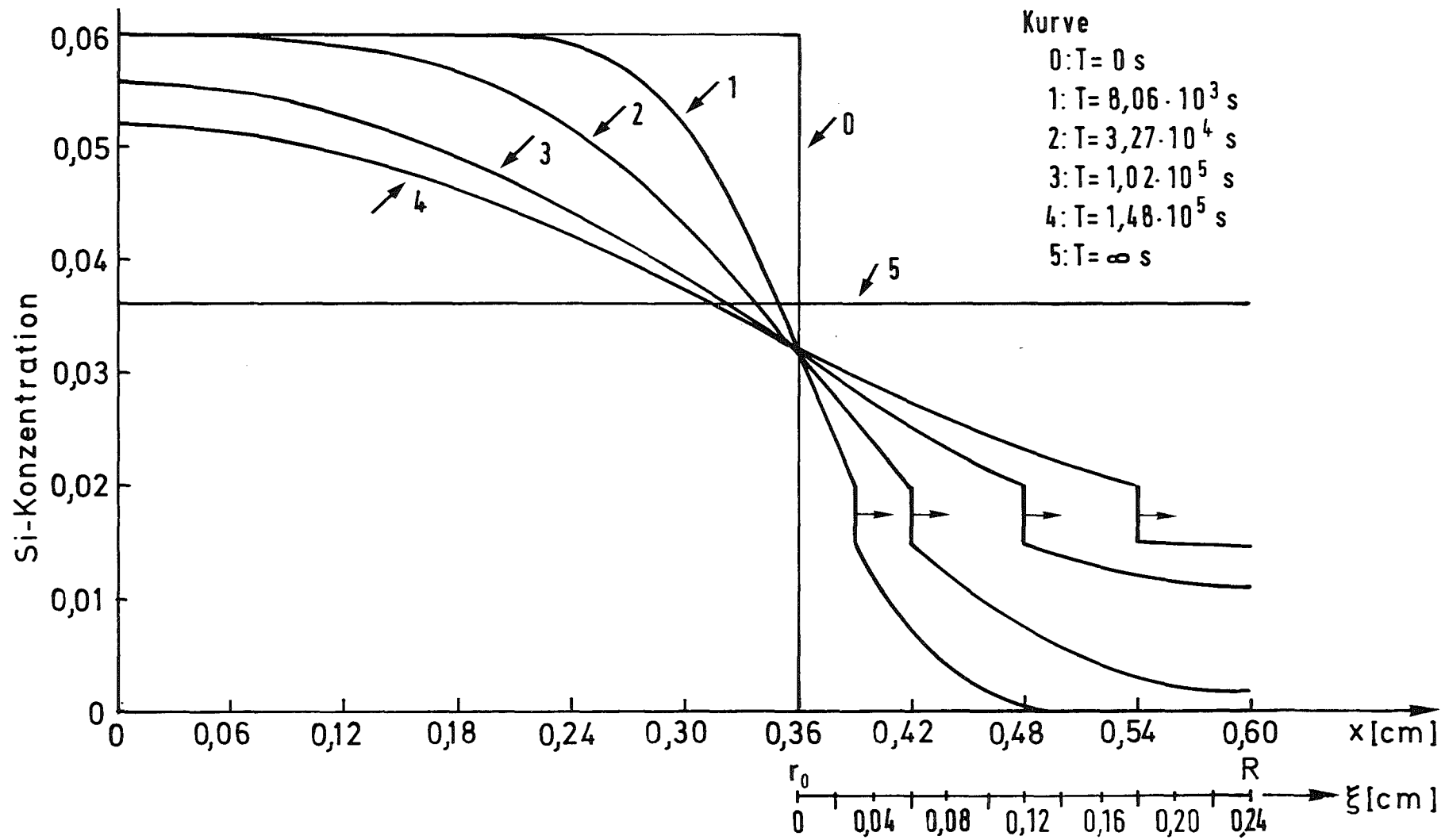


Abb. 61. Konzentrationsprofile nach verschiedenen Zeiten für den zur Kurve 5, Abb. 60 gehörenden Körper.

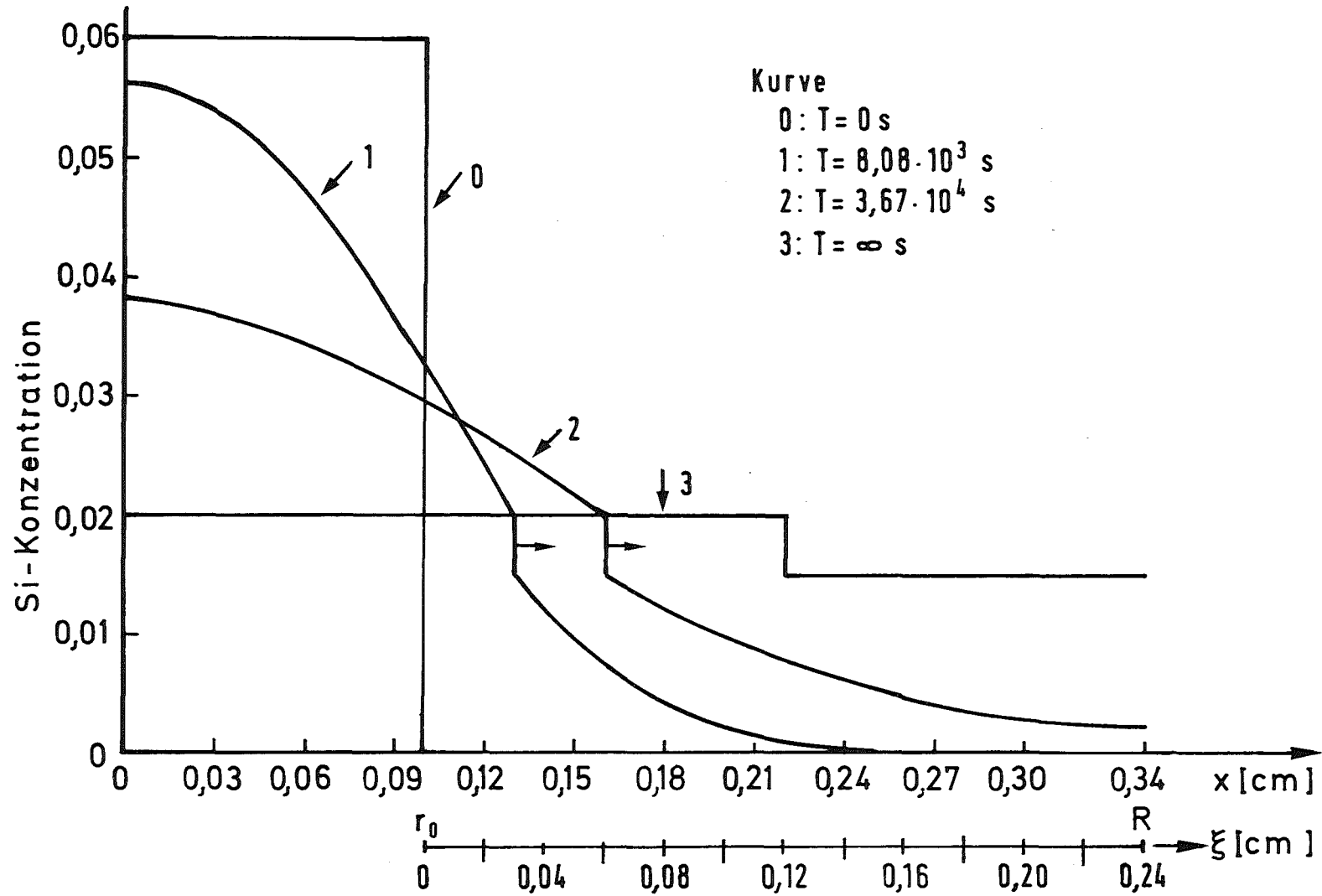


Abb. 62. Konzentrationsprofile nach verschiedenen Zeiten für den zur Kurve 8, Abb. 60 gehörenden Körper.

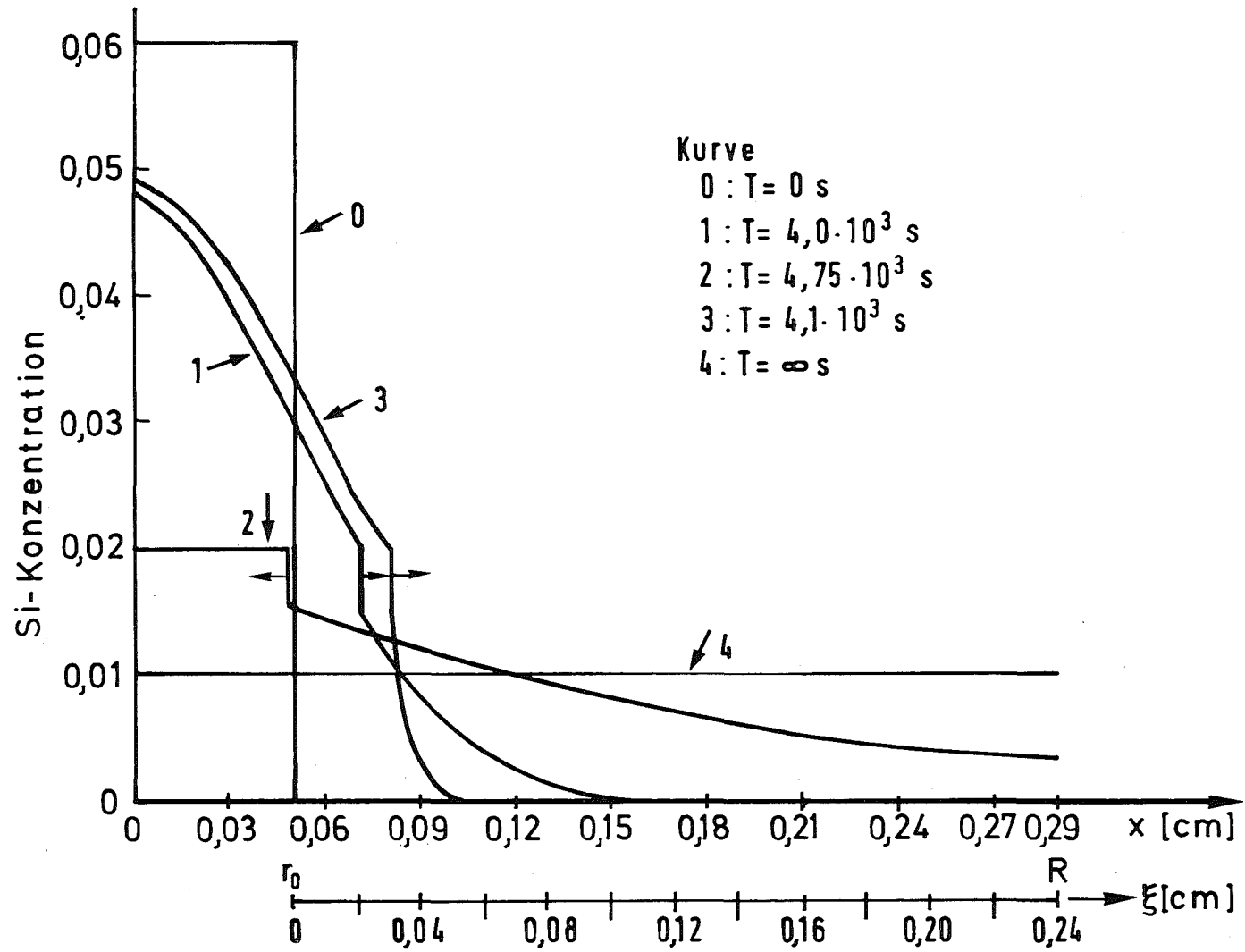


Abb. 63. Konzentrationsprofile nach verschiedenen Zeiten für die zur Kurve 9, Abb. 60 (Kurven 0,1,2,4) und zur Kurve 10, Abb. 60 (Kurven 0,3,4) gehörenden Körper.

Nach der Zeit $T = 8,06 \cdot 10^3$ s herrscht das Profil 1, das die Randbedingungen der Gleichung (7) erfüllt. Die Kurve 5 der Abb. 60 ist zu dieser Zeit eine Gerade. Bei wachsender Zeit bekommt das Profil die Form der Kurven 2, 3, 4 (Abb. 61). Aus Profil 3 und 4 geht hervor, daß die Konzentration an der Stelle R stark zunimmt, so daß der Konzentrationsgradient $\left. \frac{\partial C_b}{\partial x} \right|_{r+0}$ der Gleichung (4) stark abfällt, der Strom J_b stärker abnimmt als J_a und auf diese Weise die beschleunigende Wirkung der Phasengrenzenverschiebung zustande kommt.

Bei wachsendem ϕ wird die Konzentration an der Stelle R kleiner. Einen Vergleich des Konzentrationsprofils für ein $\phi = 1$ bzw. $\phi = 10$ in der Phase b liefern die Kurven 1 und 3 der Abb. 63. Ein wachsendes ϕ bewirkt ein späteres Einsetzen des Beginns der Beschleunigung der Phasengrenzenverschiebung (Abb. 58, Kurven 1, 2, 3). Durch das wachsende ϕ kann sogar eine Verzögerung eintreten. Weiterhin wirken sich die Größen δ , C_{ab} , C_{ba} ebenfalls unterschiedlich auf die Beschleunigung der Bewegung der Phasengrenzfläche (Abweichung von der Gerade) aus.

Abb. 62 zeigt die Profile der Kurve 8 der Abb. 60. Hier ist $C_{ab} = 0,02 > CM = 0,018 > C_{ba} = 0,015$. Dadurch erreicht nach der Zeit $t = \infty$ ξ den Wert 0,12 cm und der Körper ist zweiphasig, die a-Phase mit der Konzentration C_{ab} und die b-Phase mit der Konzentration C_{ba} . Das Profil bekommt die Kurve 3 (Abb. 62). Aus den Profilen 1 und 2 (Abb. 62) ist zu ersehen, daß der Konzentrationsgradient in der a-Phase stärker abfällt als in der b-Phase, was mit einer stärkeren Abnahme des J_a Stromes gegenüber J_b zusammenhängt, so daß eine Verzögerung eintritt. Die gesamte Geschwindigkeit fällt so stark ab, daß die Phasengrenze ihre Endstelle $\xi = 0,12$ cm asymptotisch erreicht (Kurve 8, Abb. 60).

Abb. 63 zeigt die Profile der Kurven 9 und 10 der Abb. 60. Hier ist $CM = 0,01 < C_{ba} = 0,015$. Dadurch erreicht in der Zeit $t = \infty$ die Phasengrenze den Wert $x = 0$, d.h. die a-Phase verschwindet. Es herrscht überall die b-Phase und das Konzentrationsprofil bekommt die Kurve 4. Betrachten wir zuerst die Kurve 9 der Abb. 60. Am Anfang, wo die Randbedingungen der un-

endlichen Halbräume gelten, ist die Kurve eine Gerade. Es herrscht Profil 1, Abb. 63 und wie im Fall der Kurve 8, ergibt sich eine Verlangsamung der Bewegung. Bei fortgeschrittener Zeit fällt der Konzentrationsgradient in der a-Phase stark ab, so daß das Profil die Kurve 2 (Abb. 63) erreicht. In diesem Zustand ist der Diffusionsstrom J_a sehr klein gegenüber J_b . Daraus resultiert eine umgekehrte Bewegung der Phasengrenze, obwohl der Massenstrom nach rechts läuft. Die Phasengrenze erreicht dann ihren Endwert $\xi = -0,048$ cm ($x=0$ cm) (Kurve 9, Abb. 60).

Die Kurve 9 ist mit einem Diffusionskoeffizienten-Verhältnis $\phi = 1$ erstellt, Kurve 10 (Abb. 60) dagegen mit $\phi = 10$. Das bewirkt einen kleineren Diffusionsstrom in der b-Phase. Dies zeigen die Profile 1 und 3 der Abb. 63. Die Wirkung auf die Bewegung ist folgende: am Anfang bewegt sich die Phasengrenze schneller (größere Steigung der Kurven 9 und 10, Abb. 60, vgl. dazu Abb. 58). Als Folge daraus erreicht in der gleichen Zeit bei $\phi = 10$ die Phasengrenze ein größeres ξ (Kurven 1 und 3, Abb. 63 gelten etwa für die gleiche Zeit). Eine Umkehrung der Bewegung erfolgt bei größerem ξ und längerer Zeit. Da die Bewegung nach links überwiegend durch den J_b -Strom bewirkt wird, ist die dafür notwendige Zeit bei $\phi = 10$ entsprechend viel länger (vgl. Kurven 9 und 10, Abb. 60). Einen unterschiedlichen Einfluß hat auch die Größe ϕ in dem Fall, wo $C_{ba} < C_M < C_{ab}$ gilt (vgl. Kurve 8, Abb. 60). Bei wachsendem ϕ kann sogar die Phasengrenze ihren Endwert überschreiten. Sie kehrt anschließend um und erreicht den Endwert asymptotisch (s. Abb. 67, Kurve 1).

Bei der Sinterung von Fe-Mischungen, die bei mittleren Si-Konzentrationen nach unendlich langer Sinterzeit ($t \rightarrow \infty$) auf γ -Fe bzw. α - + γ -Fe führen, wächst zuerst die α -Phase um die Teilchen relativ schnell, ihr Rücklauf, d.h. die Verringerung ihres Volumenanteiles, jedoch beansprucht viel mehr Zeit wegen des viel kleineren Diffusionskoeffizienten im γ -Fe als im α -Fe (α -Fe bzw. γ -Fe entspricht der Bezeichnung a- bzw. b-Phase der allgemeinen Betrachtungen, vgl. Fußnote S. 68).

Aus dem oben beschriebenen Vorgang der Homogenisierung geht hervor, daß die ganze Bewegung der Materie von den Anfangs- und Sprungkonzentrationen und auch von den Diffusionsströmen J_a und

und J_b abhängt, die in endlichen Räumen eine sehr starke Änderung während des Prozesses erfahren. Diese Änderungen sind nicht nur von den Anfangs- und Sprungkonzentrationen sowie den Diffusionskoeffizienten und deren Verhältnis abhängig, sondern auch von der jeweiligen Geometrie, d.h. ob eine Ebene-, Zylinder- oder Kugelgeometrie vorliegt (Abb. 57). Die Erfassung aller dieser Faktoren ist nur durch die numerische Lösung und mit Hilfe des erstellten Rechenprozesses möglich.

Allerdings ist bei jeder Geometrie und bei gleichbleibenden anderen Faktoren die notwendige Zeit zum Erreichen eines Homogenisierungszustandes umgekehrt proportional zu den Diffusionskoeffizienten.

8.2.5. Optimale Teilchengröße der Mischungskomponenten

Eine Verkleinerung der Teilchengröße der Mischungskomponenten bringt eine Abkürzung der Diffusionswege und damit eine Verkürzung der Homogenisierungszeit mit sich. Für die Radien der inneren Kugel und der äußeren Schale des kugelsymmetrischen Modells, das für die weiteren Betrachtungen angewendet wird, gilt die Beziehung:

$$R = r_o \cdot \sqrt[3]{\frac{C_{a0} - C_{b0}}{C_M - C_{b0}}} \quad ++ \quad (29)$$

Bei vorgegebenen Anfangskonzentrationen und mittlerer Konzentration ist R direkt proportional zum r_o . Bei kleingewähltem r_o wird R entsprechend klein. Das ist aber nur bis zu einer gewissen Größe möglich. Grund dafür ist folgender: Die feinen Teilchen lagern sich in den Partikelzwischenräumen der Matrix und im Falle einer sprazigen Form der Matrix-Teilchen ordnen sie sich um diese herum an. Wird das Modell in der Weise benutzt, daß die Mischungskomponenten die inneren Kugeln darstellen, so werden sich aus Gleichung 29 bei sehr kleinem r_o R -Werte ergeben, die nicht den tatsächlichen Diffusionswegen L (Abb. 64) entsprechen. Aufgrund des vorgegebenen Massenverhältnisses und der Geometrie des Modells, werden bestimmte Volumina der Matrixteilchen zweifach als Homogenisierungsbereiche (Radien R) erfaßt (doppelt schraffierte Flächen der Abb. 64). Diese mehrfach erfaßten Volumina entsprechen dem Volumen der Matrix, das überhaupt nicht in einer R -Kugel erfaßt ist. Eine solche Modelldar-

⁺⁺ Gleichung 29 ergibt sich aus Gleichung 28 für Kugelgeometrie ($m = 2$).

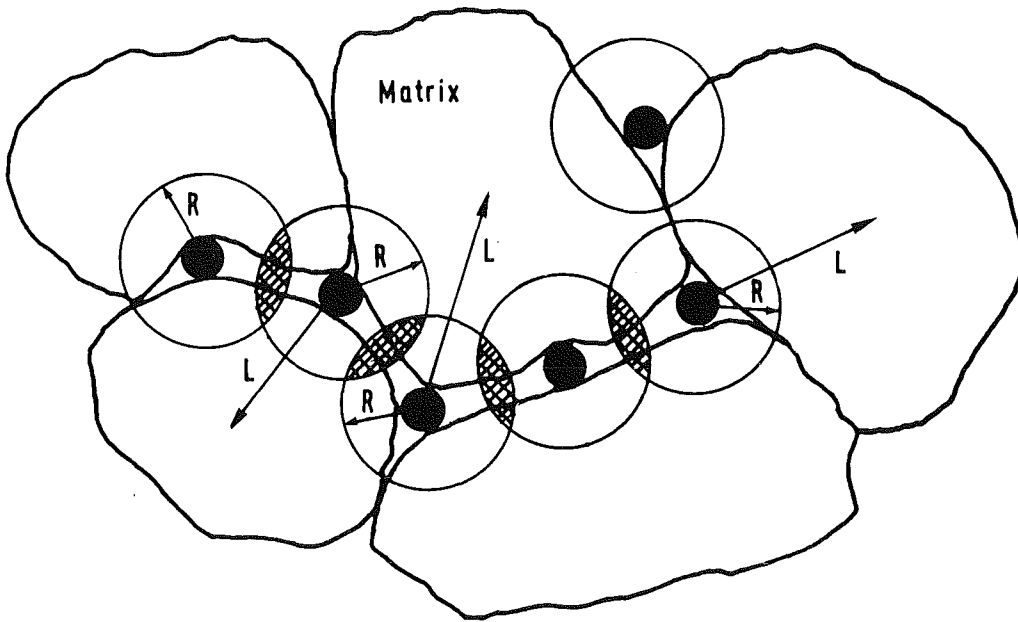


Abb. 64. Modellhafte Darstellung der Homogenisierung von Pulverteilchen.

stellung ist jedoch nicht zulässig. Bei sehr feinen Teilchen muß das Modell somit in umgekehrter Weise benutzt werden, d.h. die Matrix-Partikel bilden die innere Kugel der Abb. 57c. Ideal wird die Form, für $r_0 \rightarrow 0$. Dabei ergibt sich die kürzeste Homogenisierungszeit.

Abb. 65 gibt die Homogenisierungszeit in Abhängigkeit vom Radius r_0 der Mischungskomponente im Quadrat. Die Abbildung zeigt Werte, berechnet durch Verwendung des Rechenprogramms für Kugelgeometrie für den folgenden Fall:

Diffusionskoeffizienten in α - bzw. γ -Fe:

$$D_{\alpha} = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad D_{\gamma} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Anfangs- und Sprungkonzentrationen:

$$C_{a0} = C_{\alpha 0} = 0,503, \quad C_{b0} = C_{\gamma 0} = 0,0, \quad C_{ab} = C_{\alpha\gamma} = 0,033, \quad C_{ba} = C_{\gamma\alpha} = 0,011.$$

Mittlere Konzentration:

$$CM = 0,04.$$

Homogenisierungsgrad: Konzentrationsgradient zwischen den Stellen $x = 0$, $x = R$ 1 % von CM.

Die Ergebnisse dieser Darstellung zeigt die Kurve ABC.

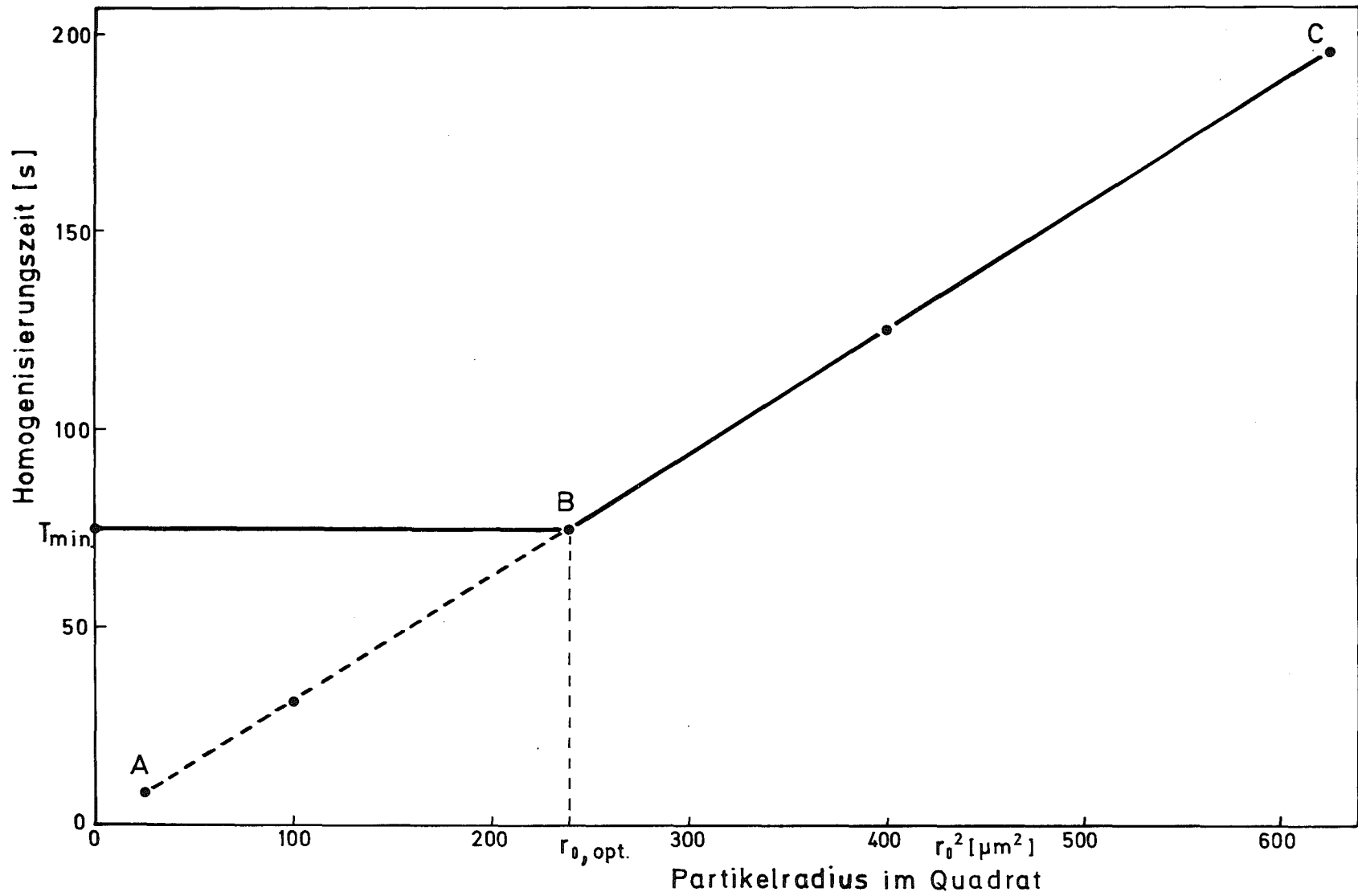


Abb. 65. Homogenisierungszeit in Abhängigkeit vom Partikelradius r_0 der Mischungskomponente bei gleichem Homogenisierungsgrad ($\Delta C = 0,01 \cdot \text{CM}$).

Bei $r_o \rightarrow 0$ bilden die Matrix-Teilchen die innere Kugel des Modells der Abb. 57c. Dann gilt $r_o' = r_{oFe}$, $C_{ao} = C_{\gamma o} = 0,0$, $C_{bo} = C_{\alpha o} = 0,503$, $C_{ab} = C_{\gamma\alpha} = 0,011$, $C_{ba} = C_{\alpha\gamma} = 0,033$ und als r_{oFe} wurde der gemessene mittlere Radius des verwendeten Fe-Pulvers genommen mit $r_{oFe} = 35 \mu\text{m}$. Die resultierende Zeit ist in der Abb. 65 mit T_{\min} bezeichnet.

Im Bereich BC der Kurve der Abb. 65 steigt die Homogenisierungszeit mit steigendem r_o . Bei $r_o = r_{o,opt}$ beträgt die Zeit den Wert T_{\min} . Eine Verkleinerung des Radius $r_o < r_{o,opt}$ bringt zwar rechnerisch eine kürzere Zeit, sie hat aber keine physikalische Bedeutung, so daß mit $r_o < r_{o,opt}$ der Homogenisierungsprozeß in praxi nicht verkürzt wird. Deshalb sollen bei der Berechnung der Homogenisierungszeit bei einem Teilchen-Radius des Mischungskomponenten mit $r_o > r_{o,opt}$ diese Teilchen die innere Kugel des Modells bilden, bei $r_o' < r_{o,opt}$ sollen die Matrix-Teilchen die innere Kugel bilden mit $r_o' = r_{oFe}$.

Unter der Annahme, daß die Mischungskomponente und die Matrix aus kugelförmigen Teilchen mit gleichen Radien bestehen, wird dieser optimale Radius $r_{o,opt}$, unter Berücksichtigung der Geometrie, durch die Formel

$$r_{o,opt} = \frac{r_{o,matrix}}{\sqrt[3]{\frac{C_{ao} - C_{bo}}{C_M - C_{bo}} - 1}} \quad (30)$$

gegeben.

Allerdings setzen diese Betrachtungen weiterhin voraus, daß ein vollständiger Kontakt zwischen den Partikeln herrscht und keine Porosität vorhanden ist. Auch im Fall $r_o > r_{o,opt}$ wird vorausgesetzt, daß die Matrix-Teilchen die Partikel der Mischungskomponenten umgeben. Im Falle der Fe-Pulvermetallurgie kann ohne Befürchtung angenommen werden, daß das relativ weiche Fe beim Preßvorgang deformiert wird und den Raum um das Teilchen einnimmt. Damit hat die Beziehung (30) ihre Gültigkeit. Benutzt man dagegen harte Materialien wie Hartstoffe oder keramische Stoffe, bei denen eine Deformation nur begrenzt möglich ist, dann dienen sehr feine Partikel der Mischungskomponenten mit $r_o \rightarrow 0$ zu guter Kontaktqualität und zum Ausfüllen der Hohlräume. Dadurch bilden beim Homogenisierungsmodell die Teilchen der Mischungskomponenten die äußere Schale, und die resultierende Zeit ist ebenfalls minimal. In diesem Fall kann es kein $r_{o,opt}$ gemäß Gleichung (30) geben.

Im Falle duktiler Matrix-Materialien hat also die Formel (30) Gültigkeit und eine Verkleinerung der Partikelgröße der Mischungskomponenten bringt keine Verkürzung der Homogenisierungszeit. Dagegen wird bei einer solchen Verkleinerung der Partikel die Sauerstoffaufnahme erhöht. Deswegen müssen bei der Pulverisierung besondere Maßnahmen ergriffen werden. Wegen der unvermeidlichen Sauerstoffaufnahme und der damit verbundenen Bildung von Oxidfilmen, wird die Kontakt-Qualität sogar weiter verschlechtert.

Eine Verkleinerung von $r_{o,opt}$ und damit der Homogenisierungszeit wird nur durch die Verkleinerung der Größe der Fe-Partikel ($r_{o,matrix}$) erzielt.

8.2.6. Homogenisierungszeit der verwendeten Mischungen

Wie im Kap. 8.2.4. und 8.2.5. beschrieben, kann der Homogenisierungsprozeß mit einer bestimmten Zeit nicht angegeben werden. Eine vollständige Homogenisierung braucht eine sehr lange Zeit und bei vorgegebenem Homogenisierungsgrad ist die Zeit sehr unterschiedlich, wenn als Endzustand ein α -Fe, γ -Fe oder ein α - und γ -Fe stabilisiert wird.

Im folgenden werden die Homogenisierungszeiten der verwendeten Mischungen unter Anwendung der Kugelgeometrie des Rechenprogramms gerechnet. Tabelle 1 sind folgende mittlere Radien zu entnehmen:

Fe(GC) = 35 μm , Fe(WP) = 39 μm , MoSi₂ = 7,5 μm ,
MnSi₂ = 14,0 μm , NiSi₂ = 5,8 μm .

Tabellen 11 und 12 geben Rechenbeispiele für die angewandten Mischungen mit den gemessenen Diffusionskoeffizienten der Tabelle 9 an. Der Radius r_o wurde so gewählt, daß bei $r_o > r_{o,opt}$ der gemessene Wert des Radius genommen wurde und bei $r_o < r_{o,opt}$ $r_{o,opt}$ nach der Gleichung (30) ermittelt wurde. Der genommene Radius ist in den Tabellen angegeben.

In der Tabelle 11 werden die Homogenisierungszeiten für die Mischungen mit einer mittleren Konzentration von 4 Gew % Si angegeben, bei denen die α -Fe-Phase stabilisiert wird. Dabei wurde als Homogenisierungsgrad eine noch vorhandene maximale Konzentrationsabweichung von 1 % des CM-Wertes vorgegeben. Der Faktor "TV" zeigt das Verhältnis der Zeit, bis zu der Zweiphasigkeit vorliegt, zur Gesamtzeit T.

	Temper. [K]	T [s]	TV %	α -Fe	γ -Fe	r_0 [μm]	$D\alpha$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$D\gamma$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Fe + MoSi ₂	1373	695	18,7	+	-	17,3	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
	1473	135	20,0	+	-	"	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$
	1573	21	19,4	+	-	"	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
	"	33	18,9	+	-	"	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
Fe + MnSi ₂	1373	508	43,6	+	-	15,5	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
	"	431	54,7	+	-	"	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
	1473	75	41,1	+	-	"	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
	1573	24	23,3	+	-	"	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Fe + NiSi ₂	1373	(2209)	27,7	+	-	15,7	$(2,1 \cdot 10^{-9})$	$(4,2 \cdot 10^{-11})$
	1473	175	33,5	+	-	"	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
	1573	38	20,9	+	-	"	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 11. Homogenisierungszeit T bei CM = 4 Gew. % Si, bei einem Konzentrationsgradient (Homogenitätsabweichung) von 1 % von CM (berechnet).

	Temper. [K]	T [s]	TV [%]	DXV [%]	α -Fe	γ -Fe	r_0 [μm]	D_α [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	D_γ [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Fe + MoSi ₂	1373	697	27,7	-	+	-	14,6	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
	1473	135	29,8	-	+	-	"	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$
	1573	21	32,4	-	+	-	"	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
	"	33	27,2	-	+	-	"	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
Fe + MnSi ₂	1373	222	-	7,34	+	+	14,0	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
	1473	212	-	2,65	+	+	"	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
	1573	29	41,3	-	+	-	"	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Fe + NiSi ₂	1373	(2363)	49,8	-	+	-	13,3	$(2,1 \cdot 10^{-9})$	$(4,2 \cdot 10^{-11})$
	1473	258	-	6,7	+	+	"	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
	1573	38	29,7	-	+	-	"	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 12. Homogenisierungszeit T bei CM = 2,5 Gew.% Si, bei einem Konzentrationsgradient (Homogenitätsabweichung) von 1 % von CM (berechnet).

Wegen der gemeinsamen Diffusion von Si und entsprechendem Metall können diese Zeiten auch für den gleichen Homogenisierungsgrad des Metalls angenommen werden.

Tabelle 12 gibt entsprechende Werte für Mischungen mit einer mittleren Si-Konzentration von $C_M = 2,5 \%$. Für $MnSi_2$ bei 1373 und 1473 K und für $NiSi_2$ / 1473 K, bei denen ein α - + γ -Fe-Gebiet erhalten bleibt, ist die Zeit T bei bestimmten DXV-Werten angegeben. Die Größe "DXV" gibt die Abweichung der Sprungstelle von ihrer Endstelle in der Zeit $t = \infty$ in Prozenten des Radius R an.

Abb. 67 zeigt den Homogenisierungsvorgang bei $MnSi_2$ bei 1473 K mit einem $C_M = 2$ Gew % an Si. In relativ kurzer Zeit überschreitet die Phasengrenze den (sich nach längeren Zeiten einstellenden) Endwert, läuft dann zurück und nähert sich ihrem Endwert asymptotisch. Die Kurve 2 zeigt die Konzentration des Si an der Stelle $x = R$ prozentual zu ihrem Endwert bei der Zeit $t = \infty$. Sie erreicht auch asymptotisch ihren Endwert. In der α -Phase haben wir wegen des großen Diffusionskoeffizienten schon nach 100 s einen Gradienten von 1 % von C_M ; dieser Gradient ist mit der Bezeichnung "CAV" dargestellt (s. Anh. V)...

Entsprechende Werte für 1,5 ($MoSi_2$) + Fe und 1,5 ($NiSi_2$) + Fe sind in den Abb. 66 und 68 angegeben.

Aus diesen Werten geht hervor, daß das Wachstum der α -Phase relativ schnell, dagegen dasjenige der γ -Phase sehr langsam erfolgt. Ursache dafür ist der kleine Diffusionsstrom

$J_\gamma = -D_\gamma \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$ auf Grund des kleinen D_γ -Wertes und des kleinen Konzentrationsgefälles $\frac{\partial C}{\partial x}$ in der γ -Phase wegen des kleinen Wertes von $C_{\gamma\alpha}$.

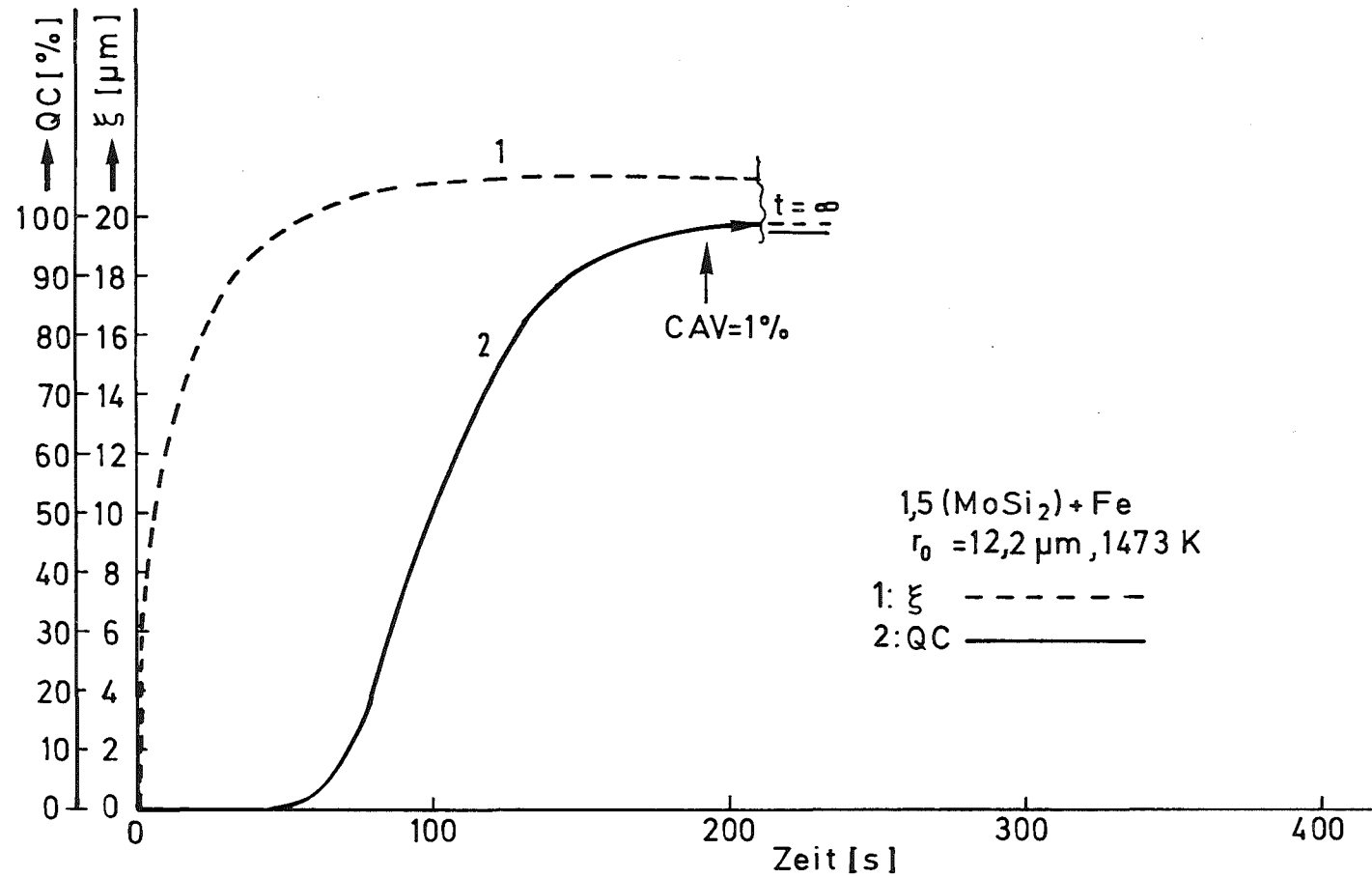


Abb. 66. Phasengrenzflächenverschiebung ξ und relative Konzentration (QC) des Si an der Stelle $x = R$ für $1,5 (\text{MoSi}_2) + \text{Fe}$ bei 1473 K (berechnet).

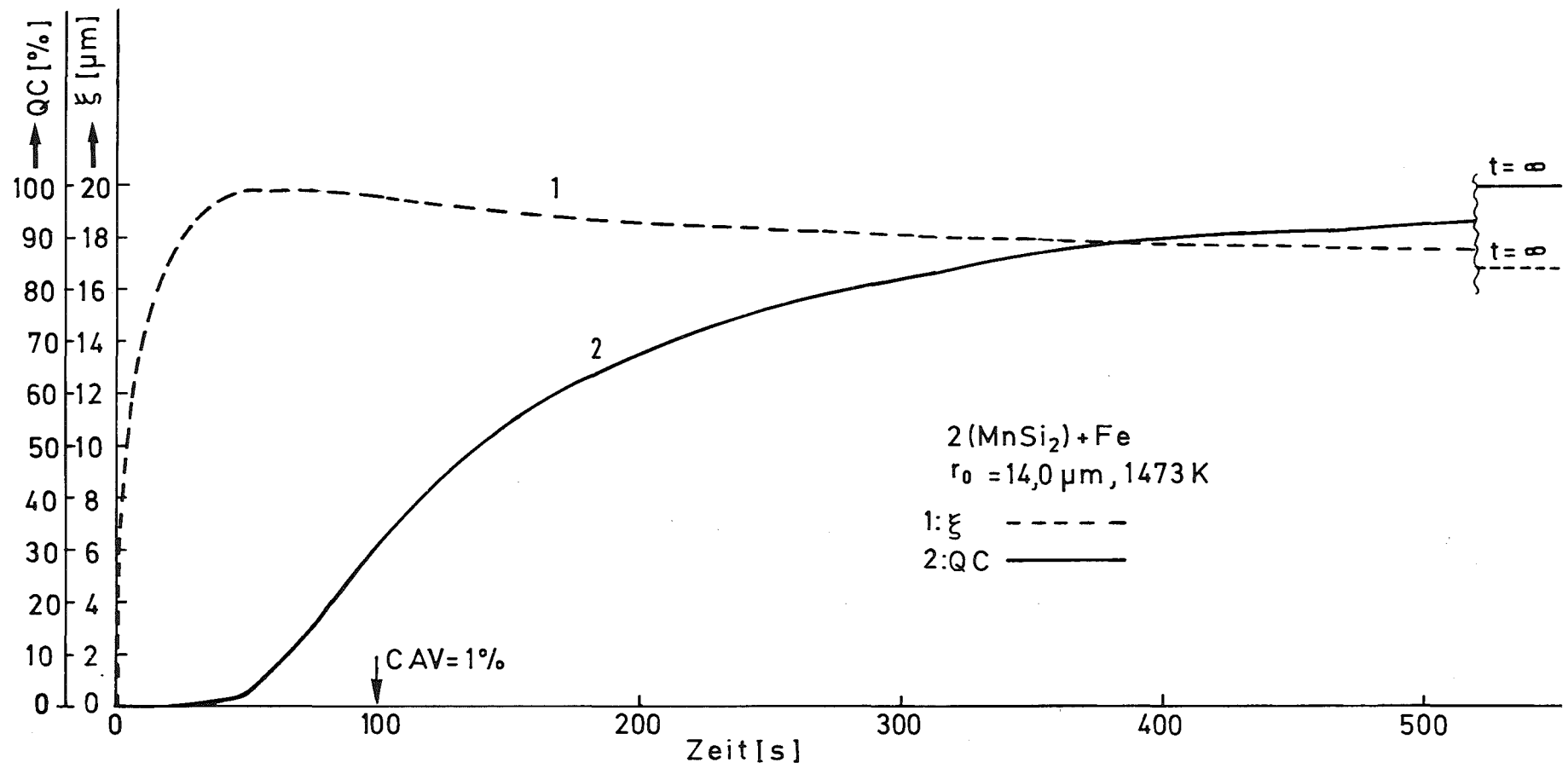


Abb. 67. Phasengrenzflächenverschiebung ξ und relative Konzentration (QC) des Si an der Stelle $x = R$ für $2(\text{MnSi}_2) + \text{Fe}$ bei 1473 K (berechnet).

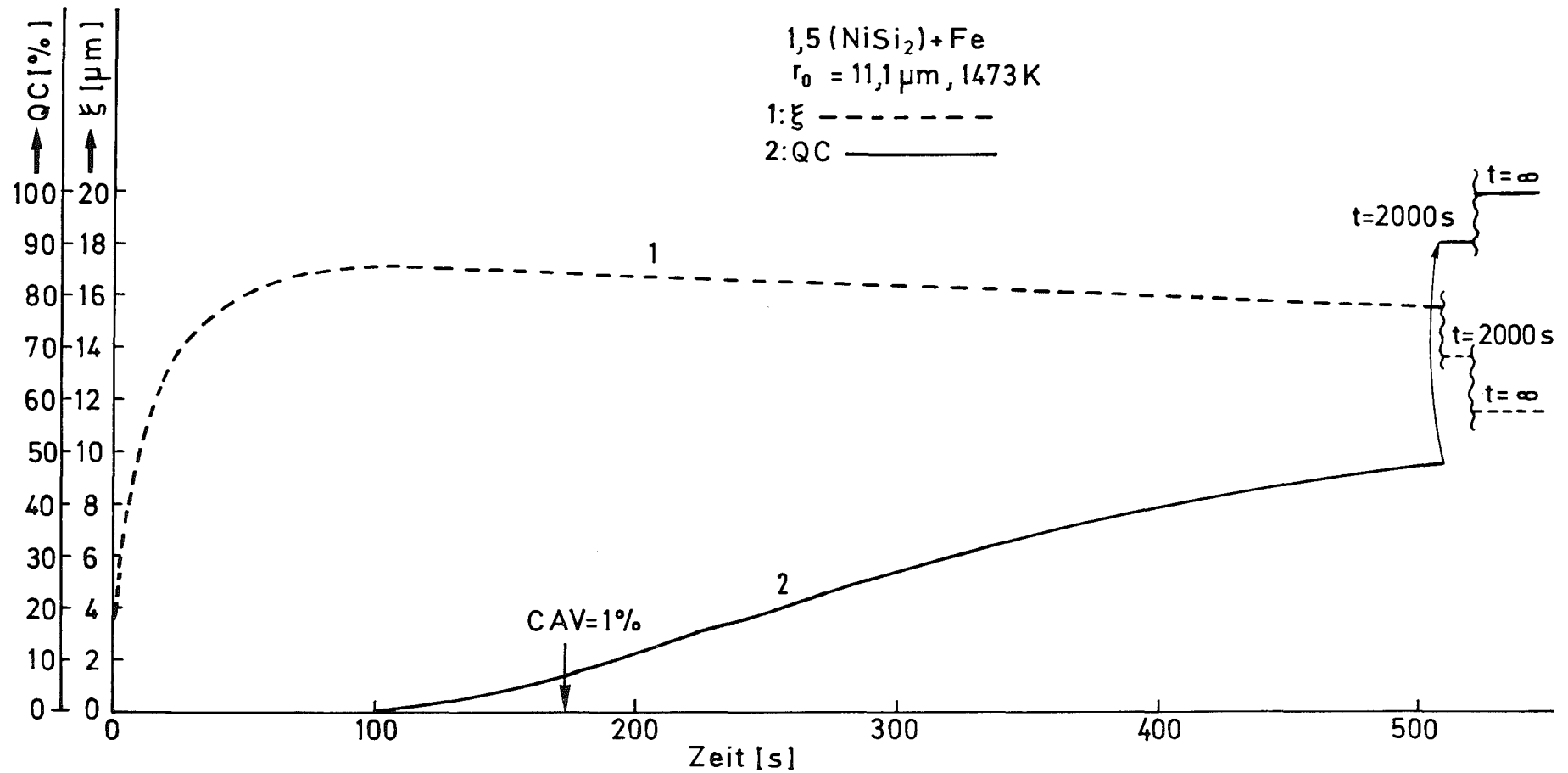


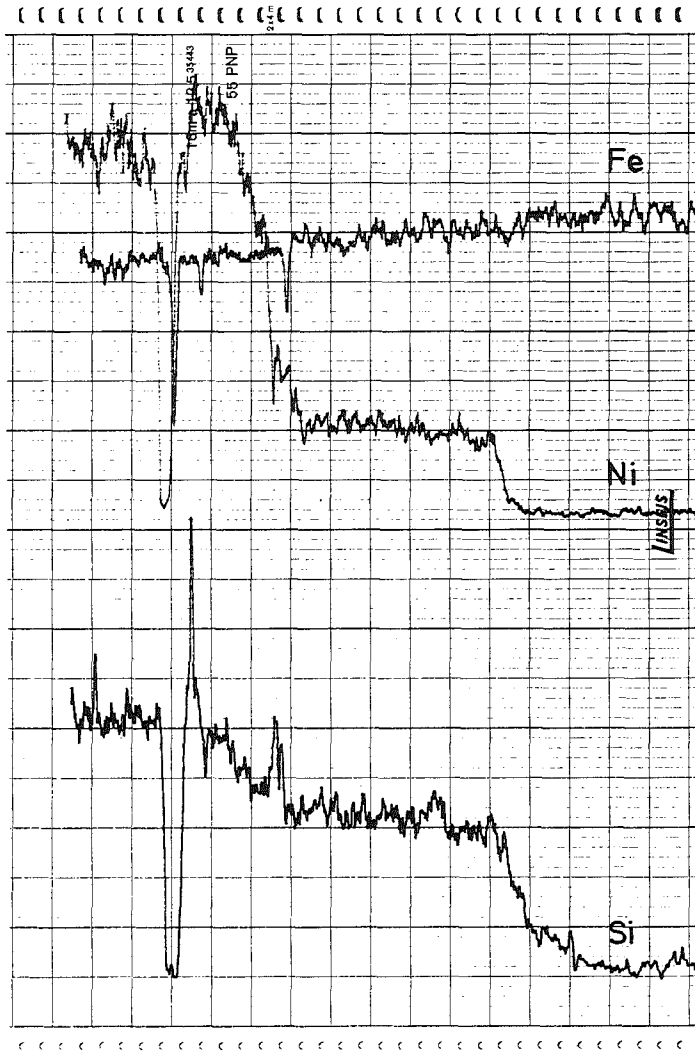
Abb. 68. Phasengrenzflächenverschiebung ξ und relative Konzentration (QC) des Si an der Stelle $x = R$ für $1,5 (\text{NiSi}_2) + \text{Fe}$ bei 1473 K (berechnet).

8.2.7. Bemerkungen zu den Homogenisierungsprozessen

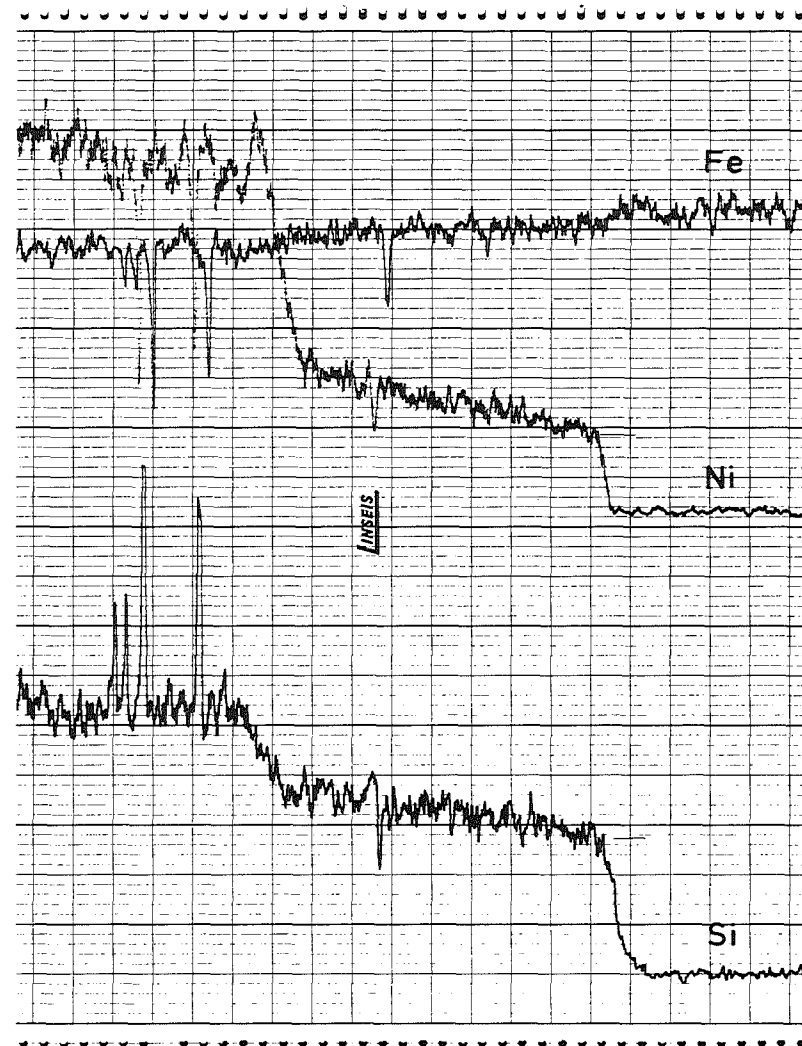
Die beschriebenen analytischen Betrachtungen der Homogenisierungsprozesse setzen voraus, daß die Diffusion den zeitbestimmenden Prozeß darstellt. Ist der Körper A der Abb. 45 oder 56 eine Verbindung, dann muß die Reaktion der Zersetzung schneller als die Diffusion sein, d.h. die Zahl der freiwerdenden Atome soll größer sein als diejenigen, die durch Diffusion wegtransportiert werden. Wenn ein solcher Vorgang nicht stattfindet, dann ist der Diffusionsstrom $J_a = -D_a \frac{\partial C_a}{\partial x}$ zwangsweise kleiner als der Wert, den J_a annehmen könnte und wird durch die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt. Da aber die Beweglichkeit in der a-Phase gleich bleibt (D_a : groß), muß $\frac{\partial C}{\partial x}$ klein sein und das bedeutet, daß die Phasengrenzflächenverschiebung, wenn eine solche erzeugt wird, in einem kleineren Konzentrationsgefälle stattfindet. Auf Grund des guten Auflösungsvermögens der experimentellen Methoden kann diese Zone mit konstanter Konzentration erfaßt werden. Diese Konzentration ist C_{ab} . Durch dieses kleine Gefälle können die Diffusionsströme $J_a = -D_a \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{r=0}$ und $J_b = -D_b \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{r=0}$ gleich werden und damit erfolgt keine Phasengrenzenverschiebung. Die Relation der zwei Diffusionsströme J_a und J_b hängt in diesem Fall nicht nur vom $\phi = \frac{D_a}{D_b}$ und den Anfangs- und Sprungkonzentrationen, sondern auch von der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Bei $J_b > J_a$ kann $\xi = 0$ bleiben und die aus der Zersetzung freiwerdenden Atome fließen praktisch direkt in b-Phase (bzw. γ -Fe).

Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn an der Stelle $x = 0$ (Abb. 45) kein guter Kontakt zwischen Körper A und B existiert. Wegen den geringen Berührungsflächen wird der Massenstrom stark reduziert und wirkt in der gleichen Weise wie bei einer kleinen Zersetzungsgeschwindigkeit.

Abb. 69 zeigt die Konzentrationsprofile aus einer Diffusionsprobe mit NiSi_2 (s. Kap. 8.1.3.), bei der eine schlechte Kontaktqualität existiert. An Stellen, wo der Kontakt schlecht ist, wird in der α -Phase ein fast konstantes Konzentrationsprofil der Elemente mit dem Wert $C_{\alpha\gamma}$ registriert (Abb. 69I). An anderen Stellen der gleichen Probe dagegen, wo ein besserer Kontakt



I. schlechte Kontaktqualität



II. bessere Kontaktqualität

Abb. 69. Konzentrationsgradient von Si und Ni in einer Diffusionsprobe $6 \text{ (NiSi}_2\text{)} + \text{Fe} / \text{Fe}$ mit unterschiedlicher Kontaktqualität an der Schweißebene ($x = 0$).

vorhanden ist, wird ein relativ großes Konzentrationsgefälle aufgebaut und dadurch auch eine längere α -Fe-Phase gebildet (Abb. 69II).

Bei der Feststellung eines solchen Konzentrationsprofils besteht also die Möglichkeit, daß diese fast konstante Konzentration von einer schlechten Kontaktqualität oder einer kleinen Zersetzungsgeschwindigkeit herrührt (vgl. 1, S. 98).

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß bei diesen Betrachtungen konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten und konstante Sprungkonzentrationen (Löslichkeitsgrenzen der a- und b-Phase) angenommen wurden. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Si siehe [46,47]. Weiterhin muß in der Praxis mit längeren Homogenisierungszeiten wegen des nicht vollständigen Kontaktes der Körper A und B auf Grund der vorhandenen Oxide gerechnet werden.

Eine Weiterentwicklung der analytischen und kinetischen Betrachtung der Homogenisierungsprozesse könnte dadurch erreicht werden, indem in den Rechenprozeß konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten, variable konzentrationsabhängige Sprungkonzentrationen sowie die Zersetzungskinetik der verwendeten oder sich bildenden Phasen aufgenommen würden.

9. Diskussion

Das Kontaktwachstum bei der Sinterung eines Materials wird unter anderem durch den Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt [61 bis 64], die Homogenisierungsprozesse dagegen von den chemischen Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Stoffe. Sowohl die Selbstdiffusion als auch die chemische Diffusion sind im α -Fe größer als im γ -Fe (s. Tab. 10). Das hat zur Folge, daß bei der Homogenisierung von Mischungen, die bei den technischen Sintertemperaturen das γ -Fe zum α -Fe umwandeln, nicht nur ein deutlicher Gewinn bei der Homogenisierungszeit erfolgt, sondern auch eine beschleunigte Sinterung.

Unter diesem Aspekt soll das Sinterverhalten der verwendeten Mischungen etwas näher betrachtet werden. Aus Tab. 11 geht hervor, daß alle Mischungen mit 4 Gew. % Si vollständig die α -Phase stabilisieren. Die notwendigen Homogenisierungszeiten sind kurz und wegen des hohen Selbstdiffusionskoeffizienten im α -Fe zeigen diese Mischungen bei allen Temperaturen (1373, 1473, 1573 K) eine große Sintergeschwindigkeit und damit große Schwindungswerte. Die Kurven mit 4 Gew. % Si haben fast den gleichen Verlauf, solange keine Homogenisierungsschwellung auftritt (s. Abb. 6). Allerdings ist der Verlauf unterschiedlich bei kleineren Konzentrationen. MoSi_2 stabilisiert wegen des in gleicher Richtung wirkenden Mo schon bei kleineren Konzentrationen die α -Phase. Dies ist den Homogenisierungszeiten der Tabellen 11, 12 und Abb. 66 zu entnehmen. Die Folge davon ist, daß selbst kleine Konzentrationen des Zusatzes eine weitgehende Sinterung hervorrufen (Abb. 6). MnSi_2 und NiSi_2 stabilisieren, wie es aus Abb. 67, 68 und Tabelle 12 hervorgeht, noch bei 1473 K ein Zwei-Phasen-Gebiet. Sie benötigen zur Homogenisierung eine längere Zeit. Aus diesen Gründen gibt es bis 1473 K noch keine große Schwindung (Abb. 6). Bei 1573 K haben wir nur α -Phase (s. Tab. 12), eine kurze Homogenisierungszeit und dadurch eine große Schwindung.

Die Verhältnisse verschieben sich beim Auftreten der Homogenisierungsschwellung. Die entstandene Diffusionsporosität zerstört die vorhandenen Kontakte und es tritt eine sogar anisotrope Volumenvergrößerung auf. Ursache dieser Anisotropie ist die unterschiedliche, durch den Preßvorgang gegebene

Kontakt-Qualität. Daraus resultiert eine unterschiedliche Schwindung parallel und senkrecht zur Preßrichtung.

Der große Unterschied in der auftretenden Schwellung zwischen reduzierender und nicht reduzierender Atmosphäre hat seine Ursache in der Beschaffenheit einer oxidfreien, die Diffusion nicht störenden Kontaktfläche nach Reduktion der Oxidfilme. Der O_2 -Gehalt des Fe-Pulvers und die Sinteratmosphäre könnten prinzipiell zur Kontrolle der Homogenisierungsschwellung, d.h. der Maßhaltigkeit des Sinterkörpers herangezogen werden. Allerdings besteht die Gefahr, daß der O_2 durch das Si unter Bildung des stabilen SiO_2 gebunden wird. Somit muß die Reduktion der Fe-Oxide bei tieferen Temperaturen erfolgen, bei der noch keine Reaktion mit dem Si des Silizids möglich ist.

Betrachtet man die Werte der Schwellung von Fe(GC) mit feinem und grobem $NiSi_2$ (Abb. 11, 12), dann ist festzustellen, daß die Teilchengröße und Größenverteilung der Mischungskomponenten einen großen Einfluß auf die Homogenisierungsschwellung haben. Sehr feines Pulver wird überall zwischen dem sprazigen Fe(GC) Platz finden. Die in diesem Fall entstehende Diffusionsporosität zerstört sehr viele Kontakte. Gröberes Pulver als Mischungszusatz hat diesen Einfluß nicht. Durch eine entsprechende Fraktionierung der Mischungskomponente und Auswahl der Partikelform des Fe-Pulvers wird eine gesteuerte Plazierung der Teilchen ermöglicht und dadurch eine Steuerung der Maßhaltigkeit. Diese Maßnahme hat keinen Einfluß auf die Homogenisierungsdauer, solange die Teilchen der Fraktion einen Radius nicht größer als $r_{o,opt}$ haben. Die Größe dieses - in dieser Hinsicht - optimalen Radius liegt z.B. für 2,5 ($MnSi_2$) bei $r_{o,opt} = 14 \mu m$ ($d_{o,opt} = 28 \mu m$), d.h. das Pulver der Mischungskomponente muß nicht besonders feinteilig sein. Dieser $r_{o,opt}$ -Wert gilt jedoch nur bei Benutzung des verwendeten Eisenpulvers mit einer Teilchengröße von ca. $d=75 \mu m$. Bei Eisenpulvern mit anderen Teilchengrößen gelten auch andere $r_{o,opt}$ -Werte für die Mischungskomponente.

Über eine solche Optimierung der Teilchengröße und Größenverteilung der Mischungskomponente hinaus soll eine Feinmahlung vermieden werden. Das gilt für eine Zumischung der duktilen Pulver, die im Preßling die Matrix bilden werden und bei denen

infolge hinreichender plastischer Verformung eine gute Kontaktqualität garantiert wird. Dies ist für Fe bei den meistverwendeten Preßdrücken der Fall. Eine solche Feinmahlung bringt nicht nur technologische Nachteile mit sich (Maßnahmen gegen Sauerstoffaufnahme, Energiebedarf), sondern auch Nachteile in sinterkinetischer Hinsicht. Diese bestehen in einem Anteil unvermeidlicher Sauerstoffaufnahme mit verschlechterter Kontaktqualität, verzögerter Homogenisierung und Sinterung.

Auf Grund der gemessenen mechanischen Eigenschaften des Sinterkörpers und seines Sinterverhaltens ist die Überschreitung der Sinterzeit von 0,5 h bei 1573 K bei MoSi_2 - und MnSi_2 -Zusatz nicht notwendig. Für NiSi_2 wird eine längere Zeit benötigt wegen der anfänglich großen Homogenisierungsschwelung. Diese Zeit ist unterschiedlich für verschiedene Temperaturen und abhängig von dem stabilisierten Phasengebiet. Ein wichtiger Faktor dafür sind die Kenntnisse der Homogenisierungsprozesse.

Faktoren, welche die Homogenisierung beeinflussen, sind die Anfangs- und Phasengrenzflächenkonzentration, die mittlere Konzentration, die Diffusionskoeffizienten in den zwei Phasen und die geometrische Form des Diffusionssystems (Ebene-, Zylinder-, Kugelgeometrie). Mit kleiner werdendem Radius der Mischungskomponente wird die Homogenisierungsdauer kürzer, bis zu einem optimalen Radius, dessen Unterschreitung den Prozeß zeitlich nicht weiter verkürzt. Eine weitere Verkürzung kann nur durch Verfeinerung der Matrixteilchen, welche direkt proportional zur $r_{0,\text{opt}}$ sind, ermöglicht werden. Die Phasengrenzflächenverschiebung, d.h. das Wachstum der einer Phase zu Lasten der anderen, wird schließlich von der Relation der zwei Diffusionsströme in den beiden Phasen bestimmt.

Eine Stabilisierung des α -Fe bei der Sintertemperatur ergibt eine deutliche Verkürzung der Homogenisierungs- und Sinterprozesse gegenüber einer Sinterung im γ -Fe.

10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Herstellung und Eigenschaften von Sinterlegierungen mit Zusätzen der Silizide MoSi_2 , MnSi_2 , NiSi_2 untersucht. Es wurde Elektrolyteisenpulver der Marke G. Cohen mit einer sprazigen Partikel-Form und wasserverdüstes Fe-Pulver der Fa. Demag-Meer, Typ WP-150 mit einer kugeligen Teilchen-Form verwendet.

Das Sinterverhalten wurde unter Laborbedingungen und praxisnahen Bedingungen untersucht. Dabei erfolgte die Sinterung unter Laborbedingungen in H_2 , Vakuum und anderen neutralen Atmosphären wie Ar und N_2 und bei den praxisnahen Versuchen in gespaltenem Ammoniak.

Der Unterschied im Sinterverhalten zwischen den Fe-Pulvern einerseits und den Sinteratmosphären andererseits ist nicht sehr groß, solange keine Homogenisierungsschwellung auftritt. Beim Auftreten der Homogenisierungsschwellung gibt es jedoch deutliche Unterschiede bezüglich der Parameter, die diese Schwellung beeinflussen. Die Entstehung der Homogenisierungsschwellung beruht auf der Zerstörung von Kontakten im sinternden Fe-Pulver auf Grund der lokal auftretenden Diffusionsporosität, die eine Volumenvergrößerung verursacht. Faktoren, die diese Schwellung beeinflussen, sind die Fe-Teilchen-Geometrie, die Teilchengröße und die Größenverteilung der Mischungskomponenten, der Sauerstoffgehalt des Fe-Pulvers und die Sinteratmosphäre, insoweit sie reduzierend auf die Fe-Oxide wirkt.

Die Auflösung der Silizide beginnt bei relativ tiefen Temperaturen und die Diffusion der Legierungskomponenten erfolgt unter Umwandlung des γ -Fe zu α -Fe. Diese Umwandlung gibt dem diffundierenden Metall des Silizids (Mn, Ni) auch eine große Beweglichkeit, die sich wenig von der des Si unterscheidet.

NiSi_2 und MnSi_2 bilden Mischkristalle. Bei MoSi_2 ab 3 Gew. % Si gibt es die λ_1 -Ausscheidungen hexagonaler Struktur. Ihr Auscheiden kann durch Abschrecken aus hoher Temperatur verhindert werden.

Die mechanischen Eigenschaften, d.h. die Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden an Normstäben ermittelt, die mittels einfacher Sintertechnik hergestellt wurden. Maximale Zugfestigkeitswerte sind die folgenden:

MoSi_2 -Zusatz = $470 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2}$, MnSi_2 = $520 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2}$, NiSi_2 = $470 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2}$.
 MnSi_2 -Zusatz zeigt die größten Werte bei relativ kleinen Sinterdichten.

Für die Messung der Diffusionskoeffizienten der Legierungspartner wurde das Modell der zwei unendlichen Halbräume für Ebenegeometrie verwendet. Dafür wurden einerseits die Phasengrenzflächenverschiebung metallographisch gemessen und andererseits das Konzentrationsprofil durch Mikrosonde bestimmt. Analytische Gleichungen und numerische Lösungen wurden zur Auswertung benutzt.

Für die kinetische Betrachtung der Homogenisierungsprozesse wurden die Fick'schen Gesetze für den Fall einer Phasenumwandlung diskretisiert und mit Hilfe eines Rechenprogramms der Homogenisierungsvorgang numerisch erfaßt. Faktoren, die den Prozeß beeinflussen, sind die Anfangskonzentrationen, die Sprungkonzentrationen (Löslichkeitsgrenzen in den beiden Phasen), die mittlere Konzentration nach vollständiger Homogenisierung, die Diffusionskoeffizienten in den beiden Phasen, die Teilchengröße und schließlich die geometrische Form der in Homogenisierung befindlichen Teilchen (z.B. Plättchen-, Faser- oder Kugelform).

Die in der Pulvermetallurgie des Fe meist verwendeten Mischungen können mit einem kugelgeometrischen Modell erfaßt werden. Bedingt durch die Teilchenanordnung und die dadurch vorgegebenen Diffusionswege ergibt sich eine optimale Teilchengröße der Mischungskomponenten, bei der die Homogenisierungszeit ihren minimalen Wert erreicht. Weitere Verfeinerung der Partikel der Mischungskomponente bringt keine Vorteile, sondern es werden im Gegenteil durch einen erhöhten eingebrachten Sauerstoffanteil die Homogenisierung und Sinterung negativ beeinflusst.

Neben der Sinterförderung bringt eine Sinterung in der α -Phase eine deutliche Verkürzung des Homogenisierungsprozesses.

11. Literaturverzeichnis

1. L. Albano-Müller
Dissertation Universität Karlsruhe, 1973
2. D. Siemel
Dissertation Universität Karlsruhe, 1975
3. G. Hoffmann
Dissertation Universität Karlsruhe, 1971
4. D. Siemel, F. Thümmeler, G. Zapf
Powder Metallurgy, Vol. 17, No. 33, 1974, S. 206
5. L. Albano-Müller, F. Thümmeler, G. Zapf
Powder Metallurgy, Vol. 16, No. 32, 1973, S. 237
6. G. Zapf, U. Völker, R. Reinstadler
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1403,
Westdeutscher Verlag - Köln und Opladen, 1965.
7. G. Zapf, J. Niessen
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2277,
Westdeutscher Verlag, Opladen, 1973.
8. G. Zapf, F. Gernand
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2431,
Westdeutscher Verlag, Opladen, 1975.
9. M.G. Andreyan
Poroshkovaya Metallurgiya, No. 7 (103), S. 1-5, July 1971.
10. G. Bockstiegel
Ber. II. Int. Pulvermt. Tagung, Eisenach, 1.-3.6.1961
in Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Klasse für Mathematik, Physik und Technik, 1962,
Nr. 1, S. 461.
11. G. Zapf, G. Hoffmann, K. Dalal
Zeitschrift für Werkstofftechnik, 6. Jahrg. 1975/Nr. 11, S. 384.
12. H.J. Retelsdorf, R.M. Fichte, G. Hoffmann, K. Dalal
Metall 10, 1002/1006 (1975).
13. V. Gemenetzis, F. Thümmeler, G. Zapf u.a.
5. Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie, Stockholm,
Juni 1978.

14. H. Mitani, K. Shoji
J. Japan Soc. Powder Met. 14 (1967) S. 77.
15. I. Kalning, M. von Ruthendorf
Neue Hütte 10, 17 (1972) S. 598.
16. E. Fitzner, J. Schlichting
Planseeberichte für Pulvermetallurgie, Band 20, Nr. 2,
Juni 1972, S. 110.
17. E. Fitzner, W. Nowak, H.J. Mäurer
Arch. Eisenhüttenwes. 49 (1978), 4, S. 211.
18. Stahl-Eisen-Prüfblatt Nr. 82, 1969.
19. J. Shibata, S. Tanabe
J. Japan Soc. Powder Met. 2, 19 (1972) S. 13.
20. Ja.E. Geguzin
Physik des Sinterns.
VEB Deutscher Verlag für Grundindustrie, Leipzig 1973.
21. A.D. Smigelskas, F.O. Kirkendall
Trans. AIME 171 (1947) 130.
22. Yu.V. Naidich, I.A. Laurinenko
Poroshkovaya Metallurgiya 9 (1967) S. 32.
23. Ja.E. Geguzin
DAN SSSR 106 (1956) S. 839.
24. Ja.E. Geguzin, Ju.V. Bojko, L.N. Poriskaja
DAN SSSR 173 (1967) 2, S. 323.
25. E. Fitzner
Archiv Eisenhüttenwesen 25 (1954) S. 455/63.
26. E. Fitzner
Zeitschrift für Metallkunde 44 (1953) S. 462/72.
27. W. Seith
Diffusion in Metallen.
Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955.
28. W. Jost
Diffusion in Solids, Liquids and Gases.
Academic Press Inc. Pub. New York 1960.

29. E. Fitzer, M. Nießner
In: Metallkundliche Berichte Bd. 23, 1951, S. 3/35.
30. J.H. Moon, W.J. Huppmann
Powder Metallurgy International, Vol. 6, No. 3 (1974).
31. R.V. Skolozdra, E.I. Gladyshevskii
Inorganic Materials, Vol. 2, No. 5, May 1966, S. 1237.
Translated from Investiga Akademii Nauk SSSR,
Neorganicheskie Materialy, Vol. 2, No. 8, pp. 1448-1453,
August 1966.
32. K. Ishida, K. Shibuya, T. Nishizawa
Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 37, No. 1
(1973) S. 1305.
33. E.R. Greiner, E.R. Jette
Transaction of the Amer. Institut of Min., Met., Eng.
1943, 152, 48.
34. S. Takeda, Y. Iwana, A. Sakakura
Journal of the Japan Institute of Metals 24 (1960) S. 534.
35. N.P. Allen, C.C. Earley
J. Iron Steel Inst. Vol. 166 (1950) S. 281.
36. E. Houdremont
Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Aufl., Springer-Verlag
1956.
37. Handbook of Chemistry and Physics.
Ed. R.C. Weast. CRC-Press, Cleveland, Ohio, 55th Edition,
1974 - 1975.
38. H. Schumann
Metallographie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie, Leipzig (1969) S. 345.
39. G. Ondracek, K. Spieler
Praktische Metallographie X-6 (1973) S. 324.
40. M.E. Kassem, V. Gemenetzis,
(in Vorbereitung)
41. Y. Adda, J. Philibert
La Diffusion dans les Solides.
Presses Universitaires de France, Paris, 1966.

42. K. Hauffe
Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Aufl.
Springer-Verlag, Wien, 1966.
43. W. Jost, K. Hauffe
Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung.
Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1972.
44. C. Wagner
unveröffentlicht, vgl. [28],[45].
45. H. Bückle, J. Descamps
Rev. Met. 48, 569 (1951)
46. Diffusion Data.
Diffusion Information Center, 22447 Lake Road 205 D,
Cleveland, Ohio 44116, Vol. 3, 1969, S. 138.
47. M. Onishi, M. Mitani
Kinzoku Hyomen Gijutsu, 19, No. 4 (1968) 146-53.
48. R.A. Tanzili, R.W. Heckel
Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968) 2313.
49. D. Murray, F. Landis
Trans. ASME (D) 81 (1959) 106.
50. H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler
J. Appl. Phys. Vol.41 (1970) 4404.
51. W. Batz, H.W. Mead, T.E. Birchenall
J. Metals 4 (1952) 1070.
52. N.S. Young, H. Mykura
Acta Met. 13 (1965) 449.
53. A. Vignes, J. Philibert, M. Badia, J. Levasseur
Trans. 2nd Natl. Conf. Electron Microprobe Analysis,
Boston 1967, Paper No. 20
54. J.L. Ham
Trans. Amer. Soc. Metals 35 (1945) 331.
55. C. Wells, R.F. Mehl
Trans. AIME 145 (1941) 315.

56. C. Wells, R.F. Mehl
Trans. AIME 145 (1941) 329.
57. B. Mills, G.K. Walker, G.M. Leak
Phil. Mag. 12 (1965) 939.
58. C.E. Birchenall, R.F. Mehl
Trans. AIME 188 (1950) 144.
59. F.S. Buffington, I.D. Bakalar, M. Cohen
Phys. Powder Metallurgy (1951) 92,
J. Metals 4 (1952) 859.
60. I.B. Borisov, Golikov, Tcherbedinski
Fiz. Metal. Metallovd 6 (1964) 881.
61. G.C. Kuczynski
J. Metals 1 (1949) 169.
62. F. Thümmeler
Wiss. Zeitschr. TH Dresden 1954/55, 4, 1045.
63. F. Thümmeler, W. Thomma
Modern developments in powder metallurgy, Vol. 1, S. 361,
Plenum Press, New York 1966.
64. F. Thümmeler, W. Thomma
Met. Rev. 12 (1967) 115.
(in: Metals and Materials 1 (1967) 69).

12. A N H A N G I

Zusammenfassung der Laboruntersuchungen

Die Tabellen I-1 bis I-4 geben zusammenfassend die Ergebnisse zum Sinterverhalten bei den Laborversuchen jeweils mit dem mittleren Fehler wieder.

Zu der Längenänderung $\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$ ist auch in einigen Fällen die Höhenänderung $\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$ hinzugefügt.

		1273 K (1000 °C)							
		H ₂				Vakuum			
		G. Cohen		WP-150		G. Cohen		WP-150	
		2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h
Fe		0,09±0,06	-0,10±0,01	-0,15±0,01	-0,13±0,02	-0,07±0,02	-0,03±0,05	-0,14±0,01	-0,14±0,01
1,5 (MoSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,17±0,01	-0,24±0,01	-0,10±0,01	-0,15±0,01	-0,28±0,02	-0,49±0,01	-0,24±0,02	-0,22±0,01
2,5 (MoSi ₂)		-0,22±0,01	-0,39±0,01	-0,10±0,01	-0,19±0,03	-0,39±0,01	-0,66±0,01	-0,22±0,01	-0,30±0,01
		-0,42±0,01	-0,84±0,02	-0,22±0,07	-0,54±0,04	-0,46±0,04	-0,80±0,01	-0,24±0,02	-0,39±0,01
4 (MoSi ₂)	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-1,07±0,02	-1,58±0,03	-0,33±0,21	-0,88±0,08	-0,31±0,02	-0,84±0,05	-0,29±0,03	-0,58±0,05
1,5 (MnSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,08±0,01	-0,07±0,01	-0,01±0,01	-0,07±0,01	0,02±0,01	0,03±0,01	-0,03±0,01	-0,01±0,01
2,5 (MnSi ₂)		-0,07±0,01	-0,04±0,01	-0,06±0,01	-0,07±0,01	0,07±0,03	0,08±0,02	0,04±0,01	0,06±0,01
		-0,08±0,02	-0,13±0,02	0,51±0,05	0,39±0,03	0,03±0,04	-0,26±0,02	0,17±0,01	0,23±0,01
4 (MnSi ₂)	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	0,31±0,11	-0,08±0,06	2,37±0,14	1,95±0,13	0,20±0,15	-0,62±0,40	0,72±0,04	0,71±0,08
1,5 (NiSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,11±0,01	-0,11±0,03	-0,04±0,06	0,05±0,04	0,05±0,02	0,04±0,01	-0,13±0,02	-0,15±0,01
2,5 (NiSi ₂)		-0,25±0,02	-0,33±0,04	0,58±0,21	0,46±0,26	-0,02±0,03	-0,18±0,04	-0,22±0,10	-0,25±0,07
		0,67±0,47	0,31±0,77	2,33±1,90	2,68±1,74	-0,07±0,15	-0,57±0,17	-0,05±0,12	-0,42±0,17
4 (NiSi ₂)	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	11,62±0,53	6,91±0,06	9,55±0,88	7,58±0,12	3,12±0,09	1,96±0,29	1,21±0,11	0,63±0,09
4 (NiSi ₂ -g)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	0,14±0,03	0,00±0,05	3,48±0,28	3,50±0,24	0,36±0,09	0,37±0,09	1,17±0,06	0,95±0,10
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	5,98±0,62	5,92±0,84	11,58±1,25	12,25±0,59	4,58±0,44	4,95±0,46	5,13±0,18	4,90±0,11

Tabelle I-1. Dimensionsänderungen beim Sintern unter Laborbedingungen.

		1373 K (1100 °C)							
		H ₂				Vakuum			
		G. Cohen		WP-150		G. Cohen		WP-150	
		2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h
Fe		-0,10±0,01	-0,20±0,05	-0,12±0,03	-0,18±0,02	0,05±0,06	-0,08±0,01	-0,16±0,01	-0,21±0,01
1,5 (MoSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,31±0,03	-0,76±0,03	-0,31±0,02	-0,50±0,02	-0,83±0,03	-1,31±0,04	-0,43±0,04	-0,72±0,06
2,5 (MoSi ₂)		-0,95±0,04	-1,47±0,02	-0,66±0,06	-1,12±0,07	-1,30±0,06	-1,83±0,04	-0,91±0,07	-1,28±0,04
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-1,52±0,03	-2,10±0,05	-1,23±0,05	-1,93±0,11	-1,76±0,06	-2,35±0,07	-1,44±0,04	-1,98±0,04
4 (MoSi ₂)		-2,76±0,09	-3,30±0,10	-1,80±0,09	-2,42±0,09	-2,64±0,08	-3,23±0,12	-1,93±0,05	-2,37±0,08
1,5 (MnSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,02±0,01	-0,02±0,01	-0,09±0,01	-0,10±0,01	0,06±0,02	0,04±0,01	-0,13±0,01	-0,17±0,01
2,5 (MnSi ₂)		0,01±0,01	-0,01±0,01	-0,01±0,01	-0,02±0,02	-0,01±0,03	-0,18±0,03	-0,10±0,02	-0,18±0,01
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-0,95±0,07	-1,28±0,06	0,30±0,04	-0,13±0,04	-1,10±0,05	-1,76±0,08	-0,86±0,08	-1,09±0,09
4 (MnSi ₂)		-1,36±0,07	-1,76±0,08	2,04±0,10	1,05±0,17	-1,39±0,24	-2,17±0,04	-0,90±0,10	-1,26±0,04
1,5 (NiSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,21±0,02	-0,28±0,01	-0,29±0,01	-0,42±0,01	-0,06±0,01	-0,13±0,02	-0,35±0,02	-0,42±0,02
2,5 (NiSi ₂)		-0,33±0,04	-0,59±0,10	0,05±0,21	0,04±0,15	-0,31±0,04	-0,37±0,01	-0,41±0,02	-0,47±0,04
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-0,90±0,55	-1,09±0,34	0,04±0,92	-0,16±0,83	-1,43±0,17	-1,40±0,01	-1,21±0,03	-1,39±0,03
4 (NiSi ₂)		10,87±0,30	9,33±0,25	6,46±0,07	6,16±0,09	1,47±1,09	-0,25±0,09	-1,22±0,01	-1,35±0,06
4 (NiSi ₂ -g)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,59±0,02	-0,98±0,05	2,82±0,03	2,14±0,11	-0,18±0,03	-0,49±0,01	0,36±0,04	0,10±0,08
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	1,58±0,13	0,84±0,29	10,53±0,38	8,94±0,28	3,45±0,09	2,87±0,04	3,15±0,16	2,65±0,22

Tabelle I-2. Dimensionsänderungen beim Sintern unter Laborbedingungen.

		1473 K (1200 °C)							
		H ₂				Vakuum			
		G. Cohen		WP-150		G. Cohen		WP-150	
		2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h
Fe		-0,14±0,05	-0,21±0,07	-0,20±0,02	-0,31±0,06	-0,05±0,06	-0,24±0,02	-0,24±0,08	-0,32±0,09
1,5 (MoSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-1,93±0,08	-2,44±0,03	-1,39±0,06	-2,14±0,03	-1,63±0,04	-2,19±0,02	-1,42±0,09	-1,73±0,12
2,5 (MoSi ₂)		-2,05±0,06	-2,54±0,04	-1,88±0,07	-2,58±0,05	-2,12±0,04	-2,58±0,02	-2,06±0,02	-2,69±0,05
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-2,45±0,06	-2,84±0,03	-2,53±0,14	-3,22±0,19	-2,82±0,03	-3,21±0,02	-3,02±0,07	-3,59±0,05
4 (MoSi ₂)		-3,76±0,11	-4,01±0,07	-2,99±0,18	-3,61±0,18	-3,89±0,04	-4,36±0,01	-3,46±0,03	-4,00±0,11
1,5 (MnSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,06±0,01	-0,16±0,01	-0,08±0,01	-0,23±0,02	0,02±0,01	-0,06±0,01	-0,22±0,01	-0,38±0,03
2,5 (MnSi ₂)		-0,32±0,05	-0,51±0,01	-0,08±0,03	-0,16±0,02	-0,30±0,04	-0,63±0,07	-0,18±0,01	-0,50±0,04
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-2,76±0,08	-3,30±0,06	-1,63±0,13	-2,58±0,15	-2,56±0,03	-3,31±0,03	-2,18±0,05	-3,24±0,05
4 (MnSi ₂)		-3,45±0,03	-3,91±0,08	-1,42±0,17	-2,48±0,10	-3,21±0,07	-3,84±0,03	-2,59±0,12	-3,47±0,28
1,5 (NiSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,34±0,02	-0,43±0,01	-0,45±0,01	-0,59±0,01	-0,19±0,01	-0,24±0,02	-0,51±0,02	-0,60±0,03
2,5 (NiSi ₂)		-0,69±0,01	-1,01±0,05	-0,46±0,13	-0,60±0,13	-0,61±0,01	-0,81±0,01	-0,60±0,03	-0,76±0,03
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-2,73±0,19	-3,82±0,40	-2,62±0,39	-3,71±0,89	-2,77±0,04	-3,19±0,09	-2,14±0,01	-2,57±0,03
4 (NiSi ₂)		3,66±0,13	1,94±0,23	3,08±0,09	1,11±0,15	-2,80±0,13	-3,34±0,05	-2,50±0,03	-2,88±0,03
4 (NiSi ₂ -g)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-1,89±0,04	-2,41±0,07	0,49±0,10	-0,37±0,09	-0,98±0,04	-1,41±0,08	-0,42±0,03	-0,65±0,04
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-0,68±0,35	-1,17±0,31	7,38±0,33	6,39±0,10	1,17±0,16	0,65±0,11	0,56±0,13	0,39±0,09

Tabelle I-3. Dimensionsänderungen beim Sintern unter Laborbedingungen.

		1573 K (1300 °C)							
		H ₂				Vakuum			
		G. Cohen		WP-150		G. Cohen		WP-150	
		2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h	2 h	5 h
Fe		-0,07±0,07	-0,24±0,04	-0,23±0,04	-0,32±0,08	-0,08±0,05	-0,18±0,08	-0,26±0,08	-0,32±0,09
1,5 (MoSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-2,35±0,06	-2,80±0,07	-2,30±0,04	-2,97±0,09	-2,37±0,04	-2,81±0,04	-2,42±0,06	-2,95±0,08
2,5 (MoSi ₂)		-2,67±0,10	-3,08±0,07	-2,80±0,01	-3,28±0,02	-2,67±0,02	-3,00±0,02	-2,91±0,07	-3,47±0,04
4 (MoSi ₂)	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-2,74±0,08	-3,18±0,10	-3,44±0,07	-3,54±0,09	-3,23±0,04	-3,36±0,03	-3,43±0,10	-3,57±0,02
		-3,99±0,15	-4,65±0,05	-3,93±0,12	-4,05±0,09	-4,37±0,06	-4,44±0,07	-3,87±0,08	-4,04±0,06
1,5 (MnSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,83±0,31	-1,35±0,49	-0,31±0,03	-0,53±0,05	-0,71±0,18	-1,14±0,30	-0,88±0,08	-1,27±0,20
2,5 (MnSi ₂)		-2,77±0,05	-2,96±0,05	-1,84±0,25	-2,24±0,08	-2,69±0,08	-3,25±0,04	-2,86±0,10	-3,14±0,10
4 (MnSi ₂)	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-3,58±0,03	-3,62±0,03	-3,30±0,07	-3,29±0,02	-3,55±0,05	-3,74±0,03	-3,58±0,09	-3,63±0,06
		-4,32±0,07	-4,39±0,05	-3,12±0,12	-3,56±0,07	-4,31±0,09	-4,54±0,13	-3,56±0,08	-3,77±0,21
1,5 (NiSi ₂)	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-0,55±0,01	-0,76±0,01	-0,73±0,01	-1,06±0,04	-0,37±0,02	-0,56±0,03	-0,74±0,01	-1,09±0,02
2,5 (NiSi ₂)		-2,25±0,04	-2,78±0,07	-1,56±0,06	-2,18±0,04	-1,76±0,01	-2,08±0,04	-1,17±0,03	-1,53±0,04
4 (NiSi ₂)	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-5,22±0,39	-5,62±0,18	-5,55±0,33	-5,72±0,33	-4,17±0,06	-4,37±0,02	-3,99±0,01	-4,20±0,08
		-2,40±0,05	-3,00±0,12	-2,34±0,34	-2,55±0,32	-5,05±0,06	-5,45±0,12	-4,29±0,07	-4,55±0,17
4 (NiSi _{2-g})	$\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	-3,23±0,04	-3,61±0,01	-1,30±0,15	-2,36±0,26	-2,47±0,05	-3,03±0,07	-1,95±0,05	-2,76±0,04
	$\frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100$	-2,90±0,11	-3,33±0,10	4,96±0,36	3,41±0,50	-1,57±0,07	-2,32±0,12	-1,02±0,26	-1,81±0,32

Tabelle I-4. Dimensionsänderungen beim Sintern unter Laborbedingungen.

13. A N H A N G II

Zusammenfassung der praxisnahen Versuche

Die Tabellen II-1 bis II-4 geben zusammenfassend die Ergebnisse der unter praxisnahen Bedingungen gesinterten Fe(WP-150)-Mischungen jeweils mit dem mittleren Fehler wieder.

	Preß- druck [MN·m ⁻²]	1373 K (1100 °C)				1473 K (1200 °C)			
		2 h				2 h			
		ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]	ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]
Fe (WP)	500	7,03	-0,27±0,01	204±3	9,4±0,4	7,08	-0,48±0,01	239±2	14,4±0,6
2,5 (MoSi ₂)	500	6,97	-0,66±0,12	299±5	5,9±0,4	7,26	-1,66±0,03	370±7	4,1±0,4
	600	-	-	-	-	7,33	-1,38±0,06	387±12	5,0±0,7
4 (MoSi ₂)	500	7,12	-1,54±0,02	383±6	1,3±0,2	7,23	-2,14±0,08	357±11	0,8±0,2
	600	-	-	-	-	7,35	-1,89±0,04	400±12	0,7±0,2
6 (MoSi ₂)	500	7,15	-2,31±0,03	293±9	0,3±0,1	7,38	-2,41±0,04	288±15	0,4±0,1
2,5 (MnSi ₂)	500	6,77	0,00±0,01	300±10	2,5±0,2	6,77	-0,14±0,02	335±13	3,0±0,3
	600	-	-	-	-	6,91	-0,06±0,01	376±18	4,7±0,4
4 (MnSi ₂)	500	6,49	0,29±0,02	295±9	0,97±0,13	6,82	-0,57±0,09	425±10	1,5±0,2
6 (MnSi ₂)	500	6,03	1,01±0,13	78±5	0,6±0,09	6,93	-2,44±0,14	184±9	0,6±0,2
2,5 (NiSi ₂)	500	6,25	1,03±0,03	42±2	0,8±0,12	6,43	0,57±0,06	69±3	1,2±0,2
	600	-	-	-	-	6,54	0,54±0,09	109±4	1,1±0,1
4 (NiSi ₂)	500	5,63	1,91±0,15	53±3	0,8±0,1	5,91	1,76±0,16	66±6	0,8±0,1
6 (NiSi ₂)	500	5,07	2,68±0,79	40±5	0,9±0,2	6,70	-2,16±0,14	213±17	0,3±0,1

Tabelle II-1. Eigenschaften der unter praxisnahen Bedingungen in gespaltenem Ammoniak gesinterten Fe (WP-150)-Mischungen.

	Preß- druck [MN·m ⁻²]	1573 K (1300 °C)							
		0,5 h				1 h			
		ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]	ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]
Fe (WP)	500	7,07	-0,49±0,01	236±2	16,0±0,6	7,09	-0,54±0,01	241±2	15,8±0,5
2,5 (MoSi ₂)	500	7,28	-1,99±0,02	415±7	4,6±0,7	7,37	-2,35±0,01	447±7	7,2±0,6
	600	-	-	-	-	-	-	-	-
4 (MoSi ₂)	500	7,33	-2,47±0,04	434±8	0,3±0,2	7,41	-2,78±0,01	462±9	0,5±0,1
	600	-	-	-	-	-	-	-	-
6 (MoSi ₂)	500	7,30	-2,63±0,06	264±10	0,3±0,1	7,34	-2,55±0,05	227±19	0,1±0,1
2,5 (MnSi ₂)	500	7,02	-0,82±0,07	394±12	9,0±1,1	7,15±	-1,36±0,12	412±12	9,7±1,5
	600	-	-	-	-	-	-	-	-
4 (MnSi ₂)	500	7,21	-2,37±0,05	522±11	2,4±0,6	7,29	-2,61±0,04	470±9	1,8±0,3
6 (MnSi ₂)	500	7,20	-3,30±0,05	158±8	0,5±0,1	7,26	-3,57±0,04	125±8	0,4±0,1
2,5 (NiSi ₂)	500	6,66	-0,35±0,23	132±30	1,2±0,2	6,69	-0,52±0,24	158±23	1,6±0,2
	600	-	-	-	-	-	-	-	-
4 (NiSi ₂)	500	6,57	-1,08±0,30	197±42	1,4±0,1	6,74	-1,76±0,32	258±35	1,6±0,2
6 (NiSi ₂)	500	6,74	-2,10±0,36	185±12	0,8±0,3	6,93	-3,66±0,22	196±29	0,6±0,2

Tabelle II-2. Eigenschaften der unter praxisnahen Bedingungen in gespaltenem Ammoniak gesinterten Fe(WP-150)-Mischungen.

	Preß- druck [MN·m ⁻²]	1573 K (1300 °C)							
		2 h				5 h			
		ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]	ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]
Fe (WP)	500	7,11	-0,64±0,01	265±4	15,8±0,8	7,17	-0,85±0,01	283±5	17,9±1,0
2,5 (MoSi ₂)	500	7,40	-2,36±0,03	411±14	7,5±1,8	7,51	-2,88±0,03	433±10	2,2±0,3
	600	7,46	-2,04±0,04	420±10	6,7±1,7	-	-	-	-
4 (MoSi ₂)	500	7,44	-2,91±0,04	424±15	0,7±0,1	7,52	-3,18±0,02	467±12	0,6±0,1
	600	7,47	-2,57±0,05	465±14	0,6±0,1	-	-	-	-
6 (MoSi ₂)	500	7,41	-2,74±0,06	218±10	0,4±0,1	7,44	-2,75±0,12	252±17	0,4±0,1
2,5 (MnSi ₂)	500	7,20	-1,50±0,13	413±8	9,0±1,0	7,35	-2,32±0,08	442±10	12,1±2,8
	600	7,25	-1,16±0,15	420±13	10,1±1,2	-	-	-	-
4 (MnSi ₂)	500	7,30	-2,69±0,04	429±8	3,4±0,5	7,31	-2,72±0,04	417±15	4,0±0,9
6 (MnSi ₂)	500	7,27	-3,60±0,03	153±13	0,3±0,1	7,27	-3,56±0,04	251±29	0,5±0,2
2,5 (NiSi ₂)	500	6,86	-0,95±0,30	250±34	4,0±2,2	7,06	-1,96±0,28	309±29	5,0±1,5
	600	7,10	-1,38±0,32	260±42	5,7±2,7	-	-	-	-
4 (NiSi ₂)	500	7,16	-3,26±0,05	417±12	3,2±0,7	7,34	-4,08±0,08	473±9	4,2±1,3
6 (NiSi ₂)	500	7,07	-3,16±0,26	202±39	0,7±0,2	7,24	-4,27±0,36	253±42	0,7±0,2

Tabelle II-3. Eigenschaften der unter praxisnahen Bedingungen in gespaltenem Ammoniak gesinterten Fe(WP-150)-Mischungen.

	Preß- druck [MN·m ⁻²]	1373 K (1100 °C)				1473 K (1200 °C)			
		2 h				2 h			
		ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]	ρ [g·cm ⁻³]	Δl/l ₀ ·100 [%]	σ _B [MN·m ⁻²]	δ [%]
2,5 (MoSi ₂)	500	-	-	-	-	7,33	-1,92±0,05	314±10	4,0±0,64
4 (MoSi ₂)	500	-	-	-	-	7,45	-2,79±0,04	378±11	0,9±0,16
6 (MoSi ₂)	500	-	-	-	-	7,45	-3,36±0,04	303±17	0,3±0,12
2,5 (MnSi ₂)	500	-	-	-	-	6,80	-0,08±0,02	254±9	8,4±1,0
4 (MnSi ₂)	500	-	-	-	-	7,06	-1,44±0,05	330±6	0,7±0,06
6 (MnSi ₂)	500	-	-	-	-	7,18	-3,03±0,12	249±12	0,3±0,07
2,5 (NiSi ₂)	500	6,72	-0,20±0,01	180±2	1,6±0,19	6,81	-0,53±0,03	239±4	3,8±0,53
	600	-	-	-	-	6,94	-0,48±0,02	245±7	3,7±0,71
4 (NiSi ₂)	500	6,61	-0,61±0,03	267±4	1,1±0,13	6,91	-1,58±0,10	350±8	1,1±0,15
6 (NiSi ₂)	500	6,97	-3,01±0,02	214±9	0,6±0,11	7,30	-1,21±0,09	267±20	0,4±0,08

Tabelle II-4. Eigenschaften der unter praxisnahen Bedingungen in Vakuum gesinterten Fe(WP-150)-Mischungen.

14. A N H A N G III

Zusammenfassung der Praxisversuche

Tabelle III-1 gibt die Ergebnisse der unter Produktionsofen-Bedingungen gesinterten Fe(WP-150)-Mischungen jeweils mit dem mittleren Fehler.

Ofentyp: Elino-Hubbalkenofen
Temperatur: 1553 K
Atmosphäre: gespaltenes Ammoniak
Sinterzeit: ca. 50 min.

	ρ [g·cm ⁻³]	$\Delta l/l_0 \cdot 100$ [%]	σ_B [MN·m ⁻²]	δ [%]
Fe (WP-150)	7,19	-0,33±0,01	218± 3	15,7±0,8
2,5 (MoSi ₂)	7,20	-1,00±0,09	374± 5	5,5±0,3
4 (MoSi ₂)	7,22	-1,55±0,07	421± 2	0,4±0,2
6 (MoSi ₂)	7,02	-2,00±0,21	310± 2	0,5±0,1
2,5 (MnSi ₂)	6,91	-0,04±0,02	380± 9	6,8±0,8
4 (MnSi ₂)	7,02	-0,91±0,08	402± 7	1,1±0,2
6 (MnSi ₂)	6,95	-1,96±0,13	180± 1	0,5±0,1
2,5 (NiSi ₂)	6,64	0,25±0,03	171± 2	1,6±0,1
4 (NiSi ₂)	6,32	0,71±0,05	143± 4	1,5±0,1
6 (NiSi ₂)	6,76	-1,85±0,23	279± 2	0,9±0,1

Tabelle III-1. Eigenschaften der unter Produktionsofen-Bedingungen gesinterten Fe(WP-150)-Mischungen (gespaltenes Ammoniak, 1553 K, Preßdruck 600 MN·m⁻²).

15. ANHANG IV

Numerische Lösung der Differenzialgleichungen zu den Homogenisierungsprozessen

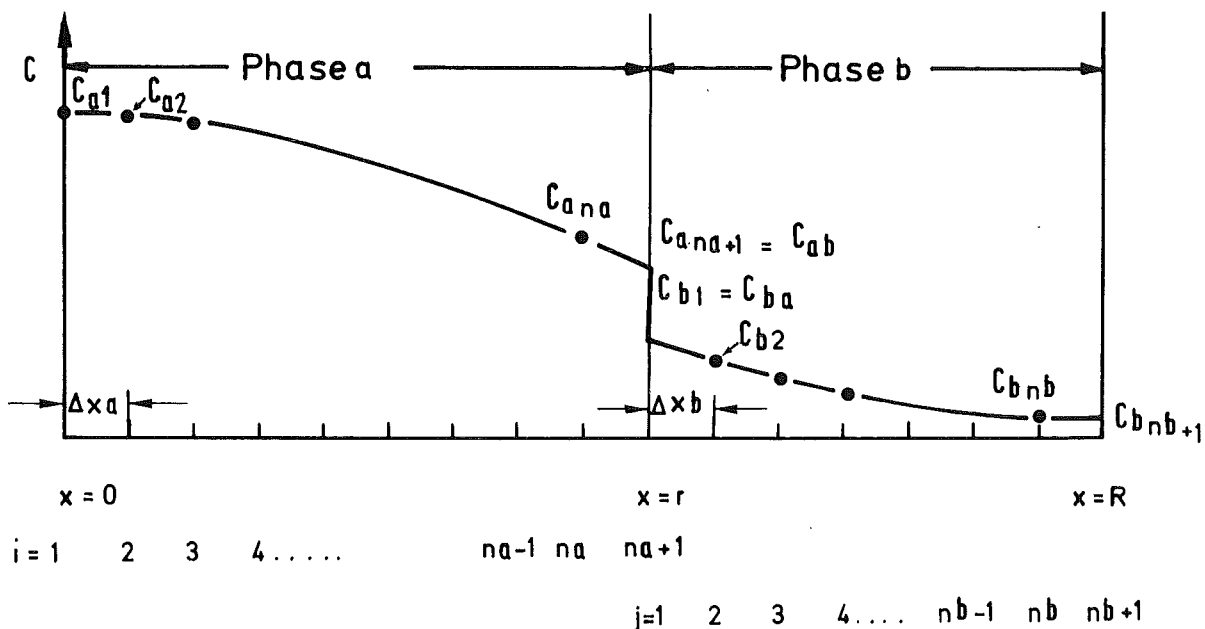


Abb. IV-1. Maschennetz in den Phasen a und b und seine Indizierung.

Das Gleichungssystem (24), (25), (26) wird wie folgt diskretisiert [48, 49]:

Über das Intervall der Phase a wird ein Maschennetz von n_a und über das Intervall der Phase b ein Maschennetz von n_b gleich großen Maschen gelegt. Die Maschenpunkte

$$x_{a_i} = \Delta x_a \cdot (i-1), \quad \Delta x_a = r/n_a \quad i = 1, 2, \dots, n_a, n_a + 1$$

$$x_{b_j} = r + \Delta x_b \cdot (j-1), \quad \Delta x_b = (R-r)/n_b \quad j = 1, 2, \dots, n_b, n_b+1$$

bewegen sich daher mit der Sprungstelle nach den Gleichungen:

$$\frac{dx_{ai}}{dt} = \frac{x_{ai}}{r} \cdot \frac{dr}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dx_{bj}}{dt} = \frac{R - x_{bj}}{R - r} \cdot \frac{dr}{dt}$$

woraus

$$\frac{dC_{ai}}{dt} = \frac{\partial C_{ai}}{\partial x_{ai}} \cdot \frac{dx_{ai}}{dt} + \frac{\partial C_{ai}}{\partial t} = \frac{\partial C_{ai}}{\partial x_{ai}} \cdot \frac{x_{ai}}{r} \cdot \frac{dr}{dt} + \frac{\partial C_{ai}}{\partial t}$$

$$\frac{dC_{bj}}{dt} = \frac{\partial C_{bj}}{\partial x_{bj}} \cdot \frac{dx_{bj}}{dt} + \frac{\partial C_{bj}}{\partial t} = \frac{\partial C_{bj}}{\partial x_{bj}} \cdot \frac{R - x_{bj}}{R - r} \cdot \frac{dr}{dt} + \frac{\partial C_{bj}}{\partial t}$$

woraus

$$\frac{\partial C_{ai}}{\partial t} \approx \frac{C_{ai}^{\tau+1} - C_{ai}^{\tau}}{\Delta t} - \frac{C_{ai+1} - C_{ai-1}}{2\Delta x_a} \cdot \frac{\Delta x_a^{(i-1)}}{\Delta x_a \cdot n_a} \cdot \frac{dr}{dt}$$

$$\frac{\partial C_{bj}}{\partial t} \approx \frac{C_{bj}^{\tau+1} - C_{bj}^{\tau}}{\Delta t} - \frac{C_{bj+1} - C_{bj-1}}{2\Delta x_b} \cdot \frac{\Delta x_b^{(n_b+1-j)}}{\Delta x_b \cdot n_b} \cdot \frac{dr}{dt}$$

(τ : Nummer des Zeitschritts)

Damit ergibt sich aus den Gleichungen (24), (25) mit

$$\Delta t \leq 0,25 \min \left(\frac{(\Delta x_a)^2}{D_a}, \frac{(\Delta x_b)^2}{D_b} \right) \quad \text{in Ebene-Geometrie (m=0):}$$

$$\frac{C_{ai}^{\tau+1} - C_{ai}^{\tau}}{\Delta t} = \frac{i-1}{n_a} \cdot \frac{C_{ai+1} - C_{ai-1}}{2\Delta x_a} \cdot \frac{dr}{dt} + D \frac{C_{ai-1}^{\tau} - 2C_{ai}^{\tau} + C_{ai+1}^{\tau}}{(\Delta x_a)^2} \quad i=2, \dots, n_a$$

$$\frac{C_{bj}^{\tau+1} - C_{bj}^{\tau}}{\Delta t} = \frac{n_b+1-j}{n_b} \cdot \frac{C_{bj+1} - C_{bj-1}}{2\Delta x_b} \cdot \frac{dr}{dt} + D_b \frac{C_{bj-1}^{\tau} - 2C_{bj}^{\tau} + C_{bj+1}^{\tau}}{(\Delta x_b)^2} \quad j=2, \dots, n_b$$

in Zylinder-Geometrie (m=1):

$$\frac{C_{ai}^{\tau+1} - C_{ai}^{\tau}}{\Delta t} = \frac{i-1}{n_a} \cdot \frac{C_{ai+1}^{\tau} - C_{ai-1}^{\tau}}{2\Delta x_a} \cdot \frac{dr^{\tau+1}}{dt} + D_a \frac{1}{(i-1)\Delta x_a} \cdot \frac{C_{ai+1}^{\tau} - C_{ai-1}^{\tau}}{2\Delta x_a} +$$

$$+ D_a \frac{C_{ai-1}^{\tau} - 2C_{ai}^{\tau} + C_{ai+1}^{\tau}}{(\Delta x_a)^2} \quad i=2, \dots, n_a$$

$$\frac{C_{bj}^{\tau+1} - C_{bj}^{\tau}}{\Delta t} = \frac{n_b+1-j}{n_b} \cdot \frac{C_{bj+1}^{\tau} - C_{bj-1}^{\tau}}{2\Delta x_b} \cdot \frac{dr^{\tau+1}}{dt} + D_b \frac{1}{r^{\tau} + (j-1)\Delta x_b} \cdot \frac{C_{bj+1}^{\tau} - C_{bj-1}^{\tau}}{2\Delta x_b} +$$

$$+ D_b \frac{C_{bj-1}^{\tau} - 2C_{bj}^{\tau} + C_{bj+1}^{\tau}}{(\Delta x_b)^2} \quad j=2, \dots, n_b$$

in Kugel-Geometrie (m=2):

$$\frac{C_{ai}^{\tau+1} - C_{ai}^{\tau}}{\Delta t} = \frac{i-1}{n_a} \cdot \frac{C_{ai+1}^{\tau} - C_{ai-1}^{\tau}}{2\Delta x_a} \cdot \frac{dr^{\tau+1}}{dt} + D_a \frac{2}{(i-1)\Delta x_a} \cdot \frac{C_{ai+1}^{\tau} - C_{ai-1}^{\tau}}{2\Delta x_a} +$$

$$+ D_a \frac{C_{ai-1}^{\tau} - 2C_{ai}^{\tau} + C_{ai+1}^{\tau}}{(\Delta x_a)^2} \quad i=2, \dots, n_a$$

$$\frac{C_{bj}^{\tau+1} - C_{bj}^{\tau}}{\Delta t} = \frac{n_b+1-j}{n_b} \cdot \frac{C_{bj+1}^{\tau} - C_{bj-1}^{\tau}}{2\Delta x_b} \cdot \frac{dr^{\tau+1}}{dt} + D_b \frac{2}{r^{\tau} + (j-1)\Delta x_b} \cdot \frac{C_{bj+1}^{\tau} - C_{bj-1}^{\tau}}{2\Delta x_b} +$$

$$+ D_b \frac{C_{bj-1}^{\tau} - 2C_{bj}^{\tau} + C_{bj+1}^{\tau}}{(\Delta x_b)^2} \quad j=2, \dots, n_b$$

An den Rand- und Sprungstellen gelten die Gleichungen :

$$\frac{C_{a1}^{\tau+1} - C_{a1}^{\tau}}{\Delta t} = D_a \frac{2(m+1)(-C_{a1}^{\tau} + C_{a2}^{\tau})}{(\Delta x_a)^2}$$

$$C_{ana+1}^{\tau+1} = C_{ab}$$

$$C_{b1}^{\tau+1} = C_{ba}$$

$$\frac{C_{bnb+1}^{\tau+1} - C_{bnb+1}^{\tau}}{\Delta t} = D_b \frac{2(C_{bnb}^{\tau} - C_{bnb+1}^{\tau})}{(\Delta x_b)^2}$$

Die Geschwindigkeit der Sprungstelle ergibt sich aus der Massenbilanzgleichung (26) in der Sprungstelle:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r^{\tau+1} - r^{\tau}}{\Delta t} = \frac{1}{C_{ab} - C_{ba}} \left(-D_a \frac{C_{ana-1}^{\tau} - 4C_{ana}^{\tau} + 3C_{ab}}{2\Delta x} + D_b \frac{-3C_{ba} + 4C_{b2}^{\tau} - C_{b3}^{\tau}}{2\Delta x_b} \right)$$

16. ANHANG V

Liste der Symbole

ρ : Dichte

ρ_{th} : theoretische Dichte

P : Preßdruck

$h_{\gamma b}, l, d$: Dimensionen der Preßkörper (Abb. 4)

Fe(GC) : Elektrolyteisenpulver (marke G. Cohen)

Fe(WP) : Wasserverdüstes Fe-Pulver (WP-150)

D_a : Diffusionskoeffizient in der a-Phase

D_{α} : Diffusionskoeffizient im α -Fe

D_b : Diffusionskoeffizient in der b-Phase

D_{γ} : Diffusionskoeffizient im γ -Fe

$$\phi = \frac{D_a}{D_b} \quad \text{bzw.} \quad \frac{D_{\alpha}}{D_{\gamma}}$$

$D_{\alpha\phi}, D_{\gamma\phi}$: Diffusionskoeffizient der Komponente
 ϕ im α - bzw. γ -Fe

J_a, J_b : Diffusionsstrom in der a- bzw. b-Phase

J_{α}, J_{γ} : Diffusionsstrom im α -Fe bzw. γ -Fe

a, b, m : Konstanten

C_a, C_{α} : Konzentration in der a-Phase bzw. α -Fe

$C_{a0}, C_{\alpha0}$: Anfangskonzentration " " "

C_b, C_{γ} : Konzentration in der b-Phase bzw. γ -Fe

$C_{b0}, C_{\gamma0}$: Anfangskonzentration " " "

$C_{ab}, C_{\alpha\gamma}$: Löslichkeitsgrenze in der a-Phase bzw. α -Fe

$C_{ba}, C_{\gamma\alpha}$: " " " in der b-Phase bzw. γ -Fe

$$\delta = C_{ab} - C_{ba} = C_{\alpha\gamma} - C_{\gamma\alpha}$$

$C(x, t)$: Konzentration an der Stelle x und Zeit t

CM : Durchschnittskonzentration

$$QC = \frac{C_b}{C_{ba}} \Big|_{x=R} = \frac{C_{\gamma}}{C_{\gamma\alpha}} \Big|_{x=R}$$

x : Ortskoordinate

t : Zeitkoordinate

ξ : x-Koordinate der Sprungstelle (Phasengrenzflächenverschiebung) im Koordinatensystem der unendlichen Halbräume (Abb. 45b)

r : x-Koordinate der Sprungstelle im Koordinatensystem der endlichen Räume (Abb. 56 u. Abb. IV-1)

r_0 : Länge bzw. Radius der a-Phase (Abb. 56, 57)

R : Gesamtlänge bzw. -radius der a- und b-Phase (Abb. 56, 57)

$r_{0,opt}$: Optimaler Radius der Teilchen der Mischungs-komponenten

T : Gesamt-Homogenisierungszeit für einen bestimmten Homogenisierungsgrad bzw. Konzentrationsgradienten

TV : Verhältnis der Zeit der Zweiphasigkeit zur Gesamtzeit

DXE : Abweichung der Sprungstelle (Phasengrenzflächen-verschiebung) von ihrer Endstelle

DXV : $DXV = \frac{DXE}{R} \cdot 100$ [%]

CAV : Konzentrationsgradient in Prozent von CM in der a-Phase bzw. α -Fe

$$CAV = \frac{C_{a,links} - C_{a,rechts}}{CM} \cdot 100$$
 [%]

CBV : Konzentrationsgradient in Prozent von CM in der b-Phase bzw. γ -Fe

$$CBV = \frac{C_{b,links} - C_{b,rechts}}{CM} \cdot 100$$
 [%]

SAO : Integral über die Konzentration im Intervall A zur Zeit $T = 0$

SBO : Integral über die Konzentration im Intervall B zur Zeit $T = 0$

SCO : $SCO = SAO + SBO$

SA : Numerisches Integral über die Konzentration im Intervall A

SB : Numerisches Integral über die Konzentration im Intervall B

SC : $SC = SA + SB$

SCV : $SCV = \frac{SC}{SCO} \cdot 100$ [%]